

Seção 6.6.) O valor de  $l$  para determinado orbital é normalmente assinalado pelas letras  $s$ ,  $p$ ,  $d$  e  $f$ <sup>1</sup>, correspondendo aos valores de  $l$  de 0, 1, 2 e 3, respectivamente, como resumido aqui\*.

Valor de $l$	0	1	2	3
Letra usada	$s$	$p$	$d$	$f$

3. *número quântico magnético, pode ter valores inteiros entre  $l$  e  $-l$ , inclusive zero. Esse número quântico descreve a orientação do orbital no espaço, como abordaremos na Seção 6.6.*

O conjunto de orbitais com o mesmo valor de  $n$  é chamado **nível eletrônico**. Por exemplo, todos os orbitais que têm  $n = 3$  chamados terceiro nível. Além disso, o conjunto de orbitais que têm os mesmos valores de  $n$  e  $l$  é chamado **subnível**. Cada subnível é designado por um número (o valor de  $n$ ) e uma letra ( $s$ ,  $p$ ,  $d$  ou  $f$ , correspondendo ao valor de  $l$ ). Por exemplo, os orbitais que têm  $n = 3$  e  $l = 2$  são chamados orbitais  $3d$  e estão no subnível  $3d$ .

TABELA 6.2 Relação entre os valores de  $n$ ,  $l$  e  $m_l$  até  $n = 4$

$n$	Valores possíveis de $l$	Designação do subnível	Valores possíveis de $m_l$	Número de orbitais no subnível	Número total de orbitais no nível
1	0	1s	0	1	1
2	0 1	2s 2p	0 1, 0, -1	1 3	4
3	0 1 2	3s 3p 3d	0 1, 0, -1 2, 1, 0, -1, -2	1 3 5	9
4	0 1 2 3	4s 4p 4d 4f	0 1, 0, -1 2, 1, 0, -1, -2 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3	1 3 5 7	16

A Tabela 6.2 resume os possíveis valores dos números quânticos  $l$  e  $m_l$  para os valores de  $n$  até  $n = 4$ . As restrições aos possíveis valores dos números quânticos dão origem às seguintes observações mais importantes:

1. O nível com o número quântico principal  $n$  consistirá em exatamente  $n$  subníveis. Cada subnível corresponde a um valor permitido diferente de  $l$  de 1 a  $n - 1$ . Portanto, o primeiro nível ( $n = 1$ ) consiste em apenas um subnível, o 1s ( $l = 0$ ); o segundo nível ( $n = 2$ ) consiste em dois subníveis, o 2s ( $l = 0$ ) e o 2p ( $l = 1$ ); o terceiro nível consiste em três subníveis, 3s, 3p e 3d, e assim por diante.
2. Cada subnível consiste em um número específico de orbitais. Cada orbital corresponde a diferentes valores permitidos de  $m_l$ . Para determinado valor de  $l$ , existem  $2l + 1$  valores permitidos de  $m_l$ , variando de  $-l$  a  $+l$ . Portanto, cada subnível s ( $l = 0$ ) consiste de um orbital; cada subnível p ( $l = 1$ ) consiste em três orbitais; cada subnível d ( $l = 2$ ) consiste em cinco orbitais, e assim por diante.
3. O número total de orbitais em um subnível é  $n^2$ , onde  $n$  é o número quântico principal do nível. O número de orbitais resultantes para os subníveis — 1, 4, 9, 16 — está relacionado com um padrão observado na tabela periódica: vemos que o número de elementos em uma de suas linhas — 2, 8, 18 e 32 — é igual a duas vezes esses números. Discutiremos essa relação mais tarde na Seção 6.9.

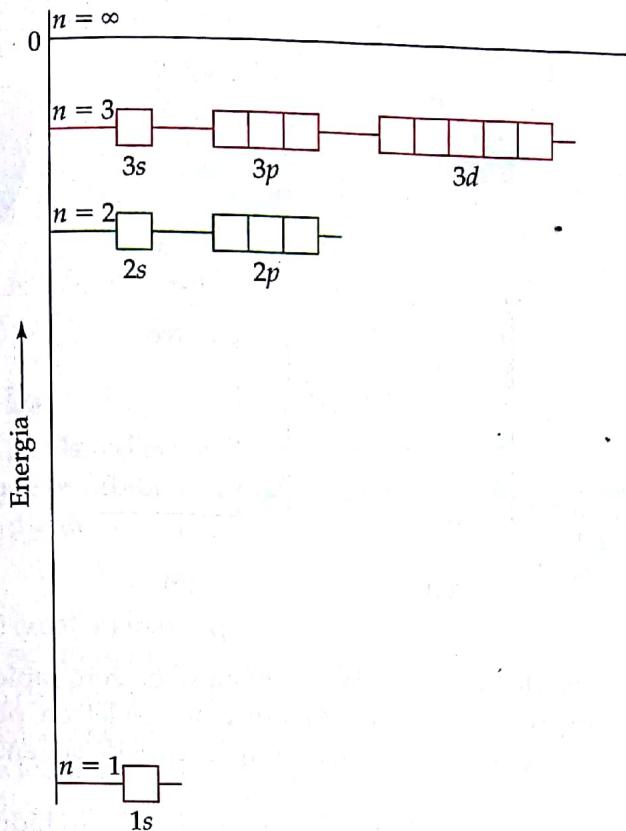
A Figura 6.17 mostra as energias relativas dos orbitais do átomo de hidrogênio até  $n = 3$ . Cada quadrícula representa um orbital; os orbitais de mesmo subnível, como os do 2p, estão agrupados juntos. Quando o elétron está em um orbital de energia mais baixa (o orbital 1s), diz-se que o átomo de hidrogênio está no seu *estado fundamental*. Quando o elétron está em qualquer outro orbital, o átomo está em *estado excitado*. A temperaturas ordinárias prati



ATIVIDADE  
Números quânticos

1 As letras  $s$ ,  $p$ ,  $d$  e  $f$  vêm das palavras 'sharp' (estreita), principal, difusa e fundamental, que foram usadas para descrever certas características do espectro antes do desenvolvimento da mecânica quântica.

\* Uma vez que  $l$  varia de 0 a  $n - 1$  e  $n$  varia de 1 a infinito,  $l$  pode assumir valores superiores a 3. Nesse caso continuaremos usando letras para representar os subníveis, ou seja  $l = 4$  (g), 5 (h) e assim por diante, em ordem alfabética (N. do T.).



**Figura 6.17** Níveis de energia dos orbitais para o átomo de hidrogênio. Cada quadrícula representa um orbital. Observe que todos os orbitais com o mesmo valor para o número quântico principal,  $n$ , têm a mesma energia. Isso se aplica apenas a sistemas de um elétron.

camente todos os átomos de hidrogênio estão em seus estados fundamentais. O elétron pode ser excitado para um orbital de mais alta energia pela absorção de um fóton de energia apropriada.

### COMO FAZER 6.6

(a) Sem consultar a Tabela 6.2, determine o número de subníveis no quarto nível, isto é, para  $n = 4$ . (b) Dê nome para cada um desses subníveis. (c) Quantos orbitais existem em cada um desses subníveis?

**Solução** (a) Existem 4 subníveis no quarto nível, correspondendo a cinco valores de  $l$  (0, 1, 2 e 3).

(b) Esses subníveis são chamados  $4s$ ,  $4p$ ,  $4d$  e  $4f$ . O número dado na designação de um subnível é o número quântico principal,  $n$ ; a letra seguinte designa o valor do número quântico azimutal,  $l$ .

(c) Existe um orbital  $4s$  (quando  $l = 0$ , há apenas um valor possível para  $m_l$ ; 0). Existem três orbitais  $4p$  (quando  $l = 1$  há três valores possíveis para  $m_l$ ; 1, 0 e -1). Existem cinco orbitais  $4d$  (quando  $l = 2$ , há quatro valores possíveis para  $m_l$ ; 2, 1, 0, -1, -2). Existem sete orbitais  $4f$  (quando  $l = 3$ , há sete valores possíveis para  $m_l$ ; 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3).

### PRATIQUE

(a) Qual é a designação para o subnível  $n = 5$  e  $l = 1$ ? (b) Quantos orbitais existem nesse subnível? (c) Indique os valores de  $m_l$  para cada um desses orbitais.

**Respostas:** (a)  $5p$ ; (b) 3; (c) 1, 0, -1.

## 6.6 Representações de orbitais

Na discussão sobre orbitais enfatizamos até agora suas energias. No entanto a função de onda também fornece informações sobre a localização do elétron no espaço quando ele está em estado específico de energia permitido. Vamos examinar as maneiras pelas quais podemos visualizar os orbitais.

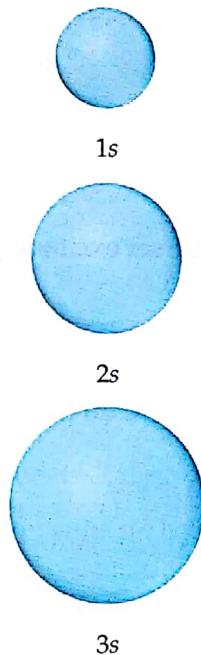
### Orbitais s

O orbital de mais baixa energia, o  $1s$ , é esférico, como mostrado na Figura 6.16. As figuras desse tipo, mostrando a densidade eletrônica, é um dos vários modos usados para auxílio na visualização dos orbitais. Essa figura indica que a probabilidade de encontrar o elétron diminui à medida que nos afastamos do núcleo em qualquer direção específica. Quando a função de probabilidade,  $\psi^2$ , para o orbital  $1s$  é colocada em um gráfico como função

**Figura 6.18** Distribuição de densidade eletrônica nos orbitais  $1s$ ,  $2s$  e  $3s$ . A parte inferior da figura mostra como a densidade eletrônica, representada por  $\psi^2$ , varia como função da distância  $r$  ao núcleo. Nos orbitais  $2s$  e  $3s$  a função de densidade eletrônica cai para zero a certas distâncias do núcleo. As superfícies ao redor do núcleo nas quais  $\psi^2$  é zero são chamadas **nós**.



**ANIMAÇÃO**  
Distribuição eletrônica radial

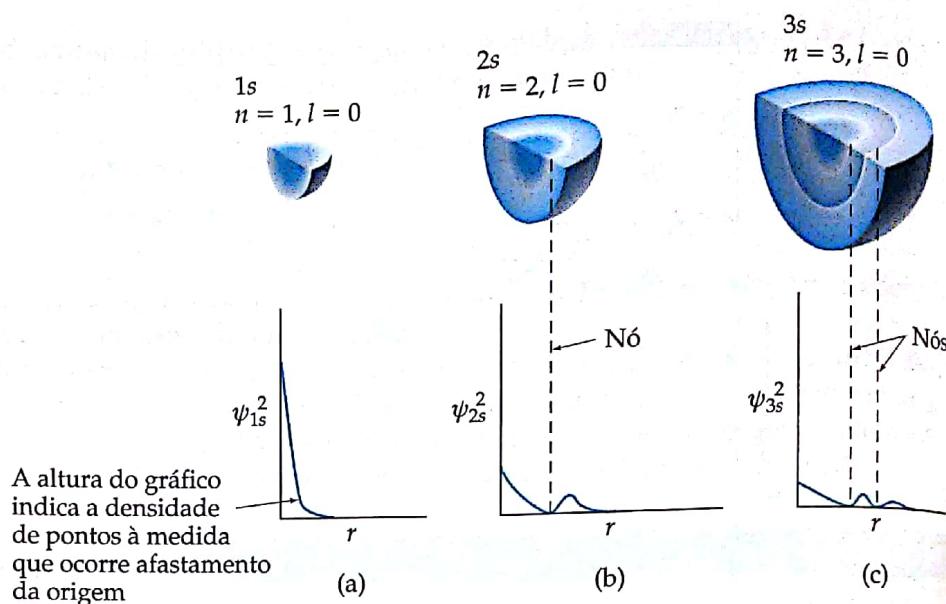


**Figura 6.19** Representações de superfícies limite para os orbitais  $1s$ ,  $2s$  e  $3s$ . Os raios relativos das esferas correspondem à probabilidade de 90% de se encontrar o elétron dentro de cada esfera.

### Orbitais $p$

A distribuição da densidade eletrônica para um orbital  $2p$  é mostrada na Figura 6.20 (a). Como podemos ver a partir dessa figura, a densidade eletrônica não está distribuída de forma esférica como em um orbital  $s$ . Em vez disso, a densidade eletrônica está concentrada em duas regiões em ambos os lados do núcleo, separadas por um nó no núcleo. Dizemos que esse orbital na forma de halteres tem dois *lóbulos*. É útil lembrar que não estamos fazendo afirmações de como o elétron está se movendo dentro do orbital; a Figura 6.20 (a) retrata a distribuição *média* da densidade eletrônica em um orbital  $2p$ .

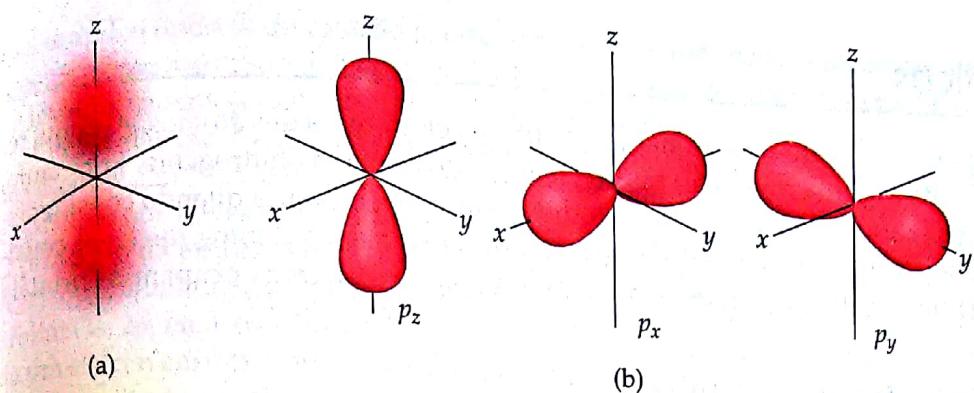
Cada nível começando com  $n = 2$  tem três orbitais; portanto, existem três orbitais  $2p$ , três orbitais  $3p$ , e assim por diante. Os orbitais de determinado valor de  $n$  (isto é, de determinado subnível) têm o mesmo tamanho e forma, mas diferem entre eles na orientação espacial. Geralmente representamos os orbitais  $p$  desenhando o formato e a orientação de suas funções de onda, como mostrado na Figura 6.20 (b). É conveniente rotulá-los como



da distância a partir do núcleo,  $r$ , ela aproxima-se de zero rapidamente, como mostrado na Figura 6.18 (a). Esse efeito indica que o elétron, puxado em direção ao núcleo por forças eletrostáticas, é improvável de ser encontrado longe do núcleo.

Se considerarmos analogamente os orbitais  $2s$  e  $3s$  do hidrogênio, descobriremos que eles são também esfericamente simétricos. Na realidade, *todos* os orbitais  $s$  são esfericamente simétricos. A maneira pela qual a função de probabilidade,  $\psi^2$ , varia com  $r$  para os orbitais  $2s$  e  $3s$  é mostrada na Figura 6.18 (b) e (c). Observe que para o orbital  $2s$ ,  $\psi^2$  vai para zero e depois aumenta de novo em valor antes de finalmente se aproximar de zero a um maior valor de  $r$ . As regiões intermediárias onde  $\psi^2$  é zero são chamadas **nós**. O número de nós aumenta com a elevação do valor do número quântico principal,  $n$ . O orbital  $3s$  possui dois nós, como ilustrado na Figura 6.18 (c). Observe também que à medida que  $n$  aumenta, é cada vez mais provável que o elétron seja encontrado distante do núcleo. Isto é, o tamanho do orbital aumenta com o aumento de  $n$ .

Um método muito utilizado para representar orbitais é mostrar uma superfície limite que inclui alguma porção substancial, digamos 90%, da densidade eletrônica total para o orbital. Para os orbitais  $s$ , essas representações de contorno são simplesmente esferas. As representações de superfície limite ou de contorno dos orbitais  $1s$ ,  $2s$  e  $3s$  estão mostradas na Figura 6.19. Elas têm o mesmo formato, mas diferem no tamanho. Apesar de os detalhes de como a densidade eletrônica varia dentro da superfície se perderem nessas representações, essa não é uma desvantagem séria. Para a maioria das abordagens qualitativas, as mais importantes características dos orbitais são os tamanhos relativos e os formatos. Essas características são adequadamente mostradas pelas representações de superfície limite.



**Figura 6.20** (a) Distribuição de densidade eletrônica de um orbital  $2p$ . (b) Representações dos três orbitais  $p$ . Observe que o índice inferior nos símbolos dos orbitais indica o eixo ao longo do qual o orbital se encontra.

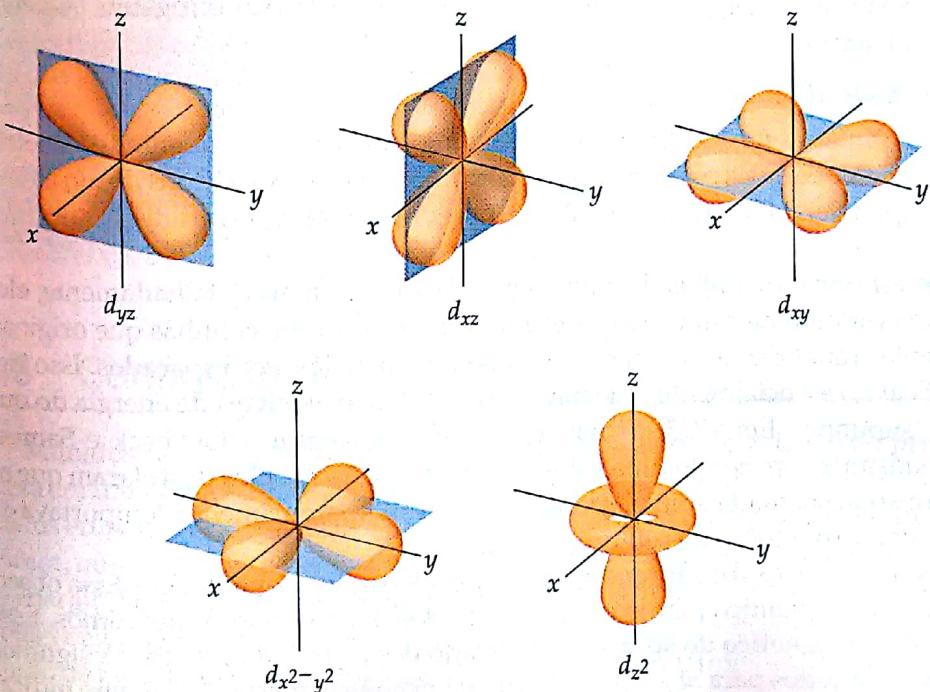
orbitais  $p_x$ ,  $p_y$  e  $p_z$ . Os índices inferiores de letras indicam o eixo ao longo do qual o orbital está orientado.<sup>2</sup> Do mesmo modo que os orbitais  $s$ , os orbitais  $p$  aumentam de tamanho quando passamos de  $2p$  para  $3p$ , deste para  $4p$ , e assim por diante.

### Orbitais $d$ e $f$

Quando  $n$  é igual ou maior que 3, encontramos os orbitais  $d$  (para o qual  $l = 2$ ). Existem cinco orbitais  $3d$ , cinco orbitais  $4d$  etc. Os diferentes orbitais  $d$  em determinado nível têm diferentes formatos e orientações no espaço, como mostrado na Figura 6.21. Quatro das superfícies limite dos orbitais  $d$  têm formato de ‘trevo de quatro folhas’ e cada uma se encontra principalmente em um plano. Os  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$  situam-se nos planos  $xy$ ,  $xz$  e  $yz$ , respectivamente, como os lóbulos orientados entre os eixos. Os lóbulos do orbital  $d_{x^2-y^2}$  também se situam no plano  $xy$ , mas os lóbulos localizam-se ao longo dos eixos  $x$  e  $y$ . O orbital  $d_{z^2}$  tem aspecto muito diferente dos outros quatro: dois lóbulos ao longo do eixo  $z$  e uma ‘rosquinha’ no plano  $xy$ . Mesmo que o orbital  $d_{z^2}$  pareça diferente, ele tem a mesma energia que os outros quatro orbitais  $d$ . As representações na Figura 6.21 são normalmente utilizadas independentemente do número quântico principal.

Quando  $n$  é maior ou igual a 4, existem sete orbitais  $f$  equivalentes (para os quais  $l = 3$ ). As formas dos orbitais  $f$  são ainda mais complicadas do que as dos orbitais  $d$ . Não apresentaremos as formas dos orbitais  $f$ . Entretanto, como veremos na próxima seção, devemos estar informados sobre os orbitais  $f$  à medida que consideramos a estrutura eletrônica dos átomos da parte de baixo da tabela periódica.

Em muitos casos que serão apresentados posteriormente neste livro descobriremos que saber o número e a forma dos orbitais atômicos ajuda no entendimento da química em nível molecular. Dessa forma, você descobrirá que é útil memorizar os formatos dos orbitais mostrados nas figuras 6.19 a 6.21.

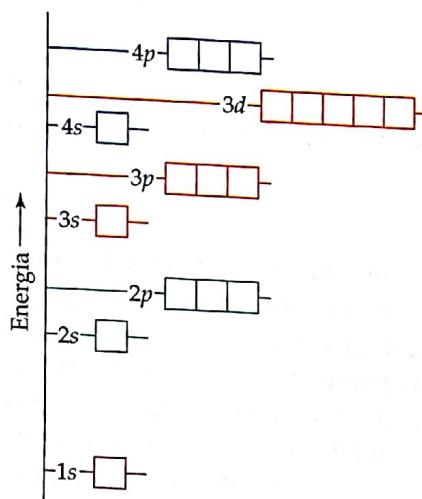


**Figura 6.21** Representações dos cinco orbitais  $d$ .

<sup>2</sup> Não podemos fazer uma simples correspondência entre os índices inferiores ( $x$ ,  $y$  e  $z$ ) e os valores permitidos de  $m_l$  (1, 0 e -1). Explicar o porquê estaria além dos objetivos deste livro, de caráter introdutório.

## 6.7 Átomos polieletônicos

Um de nossos objetivos neste capítulo tem sido determinar as estruturas eletrônicas dos átomos. Até aqui temos visto que a mecânica quântica conduz a uma descrição muito elegante do átomo de hidrogênio. Entretanto, ele tem apenas um elétron. Como nossa descrição da estrutura eletrônica atômica mudaria quando considerássemos átomos com dois ou mais elétrons (um átomo polieletônico)? Para descrever esses átomos, devemos considerar não apenas a natureza dos orbitais e suas energias, mas também como os elétrons ocupam os orbitais disponíveis.



**Figura 6.22** Disposição de níveis de energia do orbital em átomos polieletônicos, até os orbitais 4p. Como na Figura 6.17, que mostra os níveis de energia dos orbitais para o átomo de hidrogênio, cada quadricula representa um orbital. Note que os orbitais em diferentes subníveis diferem em energia.

subnível (como os orbitais 3d) ainda têm todos a mesma energia. Em um átomo polieletônico, entretanto, a repulsão elétron-elétron faz com que os diferentes subníveis estejam em diferentes níveis de energia, como mostrado na Figura 6.22. Por exemplo, o subnível 2s é mais baixo em energia que o subnível 2p. Para entender o porquê disso, temos de considerar as forças entre os elétrons e como estas são afetadas pelas formas dos orbitais. Por enquanto adiaremos essa análise até o Capítulo 7.

A idéia importante é esta: *em um átomo polieletônico, para certo valor de n, a energia de um orbital aumenta com o aumento do valor de l*. Você pode ver isso ilustrado na Figura 6.22. Observe, por exemplo, que os orbitais com  $n = 3$  aumentam sua energia na ordem  $s < p < d$ . A Figura 6.22 é um diagrama de níveis de energia *qualitativo*; as energias exatas e suas diferenças de espaçamento diferem de um átomo para outro. Observe que todos os orbitais de determinado

subnível (como os orbitais 3d) ainda têm todos a mesma energia da mesma forma que no átomo de hidrogênio. Dizemos que os orbitais com a mesma energia são **degenerados**.

### Spin eletrônico e o princípio da exclusão de Pauli

Acabamos de ver que podemos usar orbitais semelhantes aos do hidrogênio para descrever átomos polieletônicos. Entretanto, o que determina os orbitais nos quais os elétrons se situam? Isto é, como os elétrons de um átomo polieletônico preenchem os orbitais disponíveis? Para responder a essa pergunta, devemos considerar uma propriedade adicional do elétron.

Quando os cientistas estudaram os espectros de linhas de átomos polieletônicos mais detalhadamente, eles observaram uma característica muito intrigante: eram as linhas que originalmente eram tidas como únicas, na realidade pares pouco espaçados. Isso significava, essencialmente, que havia duas vezes mais níveis de energia do que se ‘supunha’. Em 1925, os físicos holandeses George Uhlenbeck e Samuel Goudsmit propuseram uma solução para esse dilema. Eles postularam que os elétrons tinham uma propriedade intrínseca, chamada spin eletrônico. O elétron aparentemente comportava-se como se fosse uma esfera minúscula rodando em torno de seu próprio eixo.

A essa altura provavelmente não é surpresa para você aprender que o spin eletrônico é quantizado. Essa observação levou à atribuição de um novo número quântico para o elétron, além dos  $n$ ,  $l$  e  $m_l$ , que já discutimos. Esse novo número quântico, o **número quântico magnético de spin**, é simbolizado por  $m_s$  (o índice inferior  $s$  significa *spin*). Apenas dois valores possíveis são permitidos para  $m_s$ ,  $+\frac{1}{2}$  ou  $-\frac{1}{2}$ , que foi primeiro interpretado como indicador dos dois sentidos opostos nos quais o elétron pode girar. Uma carga giratória produz um campo magnético. Os

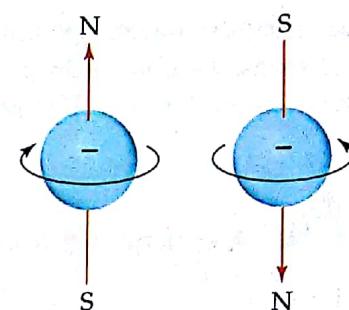
#### ATIVIDADE

Espectro de linhas do sódio



dois sentidos opostos de rotação produzem campos magnéticos diretamente opostos, como mostrado na Figura 6.23.<sup>3</sup> Esses dois campos magnéticos opostos levam à separação das linhas espectrais em pares muito próximos.

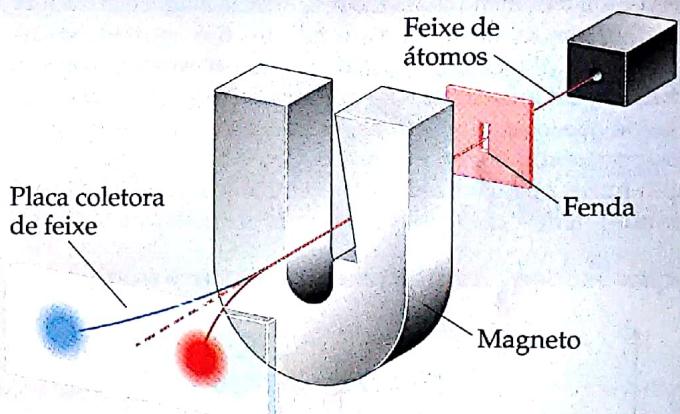
O spin eletrônico é crucial para o entendimento das estruturas eletrônicas dos átomos. Em 1925, o físico austríaco Wolfgang Pauli (1900–1958) descobriu o princípio que governa a distribuição dos elétrons em átomos polieletônicos. O princípio da exclusão de Pauli afirma que *dois elétrons em um átomo não podem ter o conjunto de quatro números quânticos  $n, l, m_l$  e  $m_s$  iguais*. Para um dado orbital ( $1s, 2p_z$  etc.), os valores de  $n, l$  e  $m$  são fixos. Se quisermos colocar mais de um elétron em um orbital e satisfazer o princípio da exclusão de Pauli, nossa única escolha é assinalar diferentes valores de  $m_s$  para os elétrons. Como existem apenas dois desses valores, concluímos que *um orbital pode receber o máximo de dois elétrons, e eles devem ter spins opostos*. Essa restrição permite-nos relacionar os elétrons em um átomo, dando seus números quânticos e definindo a região no espaço onde cada elétron é mais provável de ser encontrado. Ela fornece também o segredo para um dos grandes problemas da química — entender a estrutura dos elementos da tabela periódica. Abordaremos essas questões nas duas próximas seções.



**Figura 6.23** O elétron se comporta como se estivesse girando em volta de um eixo através de seu centro, dessa forma gerando um campo magnético cuja direção depende do sentido da rotação. As duas direções para o campo magnético correspondem aos dois valores possíveis para o número quântico de spin,  $m_s$ .

### Uma olhar mais de perto Evidência experimental do spin eletrônico

Mesmo antes do spin eletrônico ser proposto, havia evidências experimentais de que os elétrons tinham uma propriedade adicional que necessitava explicações. Em 1921, Otto Stern e Walter Gerlach obtiveram sucesso ao separar um feixe de átomos neutros em dois grupos, passando-os através de um campo magnético não-homogêneo. Seu experimento está esboçado na Figura 6.24. Suponhamos que eles usaram um feixe de átomos de hidrogênio (na realidade, eles utilizaram átomos de prata, que contêm somente um elétron desemparelhado). Normalmente esperaríamos que átomos neutros não fossem afetados por um campo magnético. No entanto, o campo magnético que surge a partir do spin do elétron interage com o campo do magneto, desviando o átomo de seu caminho retilíneo. Como mostrado na Figura 6.24, o campo magnético separa o feixe em dois, sugerindo que há dois (e somente dois) valores equivalentes para o campo magnético do próprio elétron. O experimento Stern-Gerlach pôde ser prontamente interpretado quando se percebeu que existem exatamente dois valores para o spin eletrônico. Esses valores produzirão campos magnéticos iguais que são opostos em direção.



**Figura 6.24** Ilustração do experimento Stern-Gerlach. Átomos nos quais o número quântico de spin eletrônico ( $m_s$ ) dos elétrons desemparelhados é  $+\frac{1}{2}$  são desviados em um sentido, e aqueles nos quais  $m_s$  é  $-\frac{1}{2}$ , no outro.

## 6.8 Configurações eletrônicas

Munidos do conhecimento das energias relativas dos orbitais e do princípio da exclusão de Pauli, estamos agora em uma posição para abordar a distribuição dos elétrons nos átomos. A maneira na qual os elétrons são distribuídos entre os vários orbitais de um átomo é chamada configuração eletrônica. A mais estável configuração eletrônica, ou estado fundamental, de um átomo é aquela na qual os elétrons estão nos estados mais baixos possíveis de energia. Se não existissem restrições nos possíveis valores para os números quânticos dos elétrons, todos os elétrons se aglomerariam no orbital  $1s$  porque é o mais baixo em energia (Figura 6.22). Entretanto, o princípio da exclusão de Pauli nos diz que pode haver no máximo dois elétrons em um único orbital. Assim, os orbitais são preenchidos

<sup>3</sup> Como discutimos anteriormente, o elétron tem propriedades tanto de partícula como ondulatórias. Assim, a figura de um elétron como esfera carregada em rotação é, especificamente falando, apenas uma representação útil pelas figuras que nos ajudam a entender os dois sentidos do campo magnético que um elétron possui.

em ordem crescente de energia, com não mais que dois elétrons por orbital. Por exemplo, considere o átomo de lítio, que tem três elétrons. (Lembre-se de que o número de elétrons em um átomo neutro é igual ao seu número atômico.) O orbital 1s pode acomodar dois elétrons. O terceiro elétron vai para o próximo orbital de mais baixa energia, o 2s.



## A química e a vida Spin nuclear e imagem de ressonância magnética

Um grande desafio para o diagnóstico médico é ver o interior do corpo humano a partir do exterior. Até recentemente, isso era alcançado primariamente pelo uso de raios X para se obter a imagem dos ossos, músculos e órgãos humanos. No entanto, existem várias desvantagens no uso de raios X para imagens com fim de utilização médica. Primeiro, raios X não fornecem imagens bem determinadas de estruturas fisiológicas sobrepostas. Além disso, uma vez que o tecido doente ou danificado freqüentemente produz a mesma imagem que um tecido sadio, os raios X quase sempre falham na detecção de doenças ou ferimentos. Finalmente, os raios X são radiação de alta energia que podem causar danos fisiológicos, mesmo que em pequenas doses.

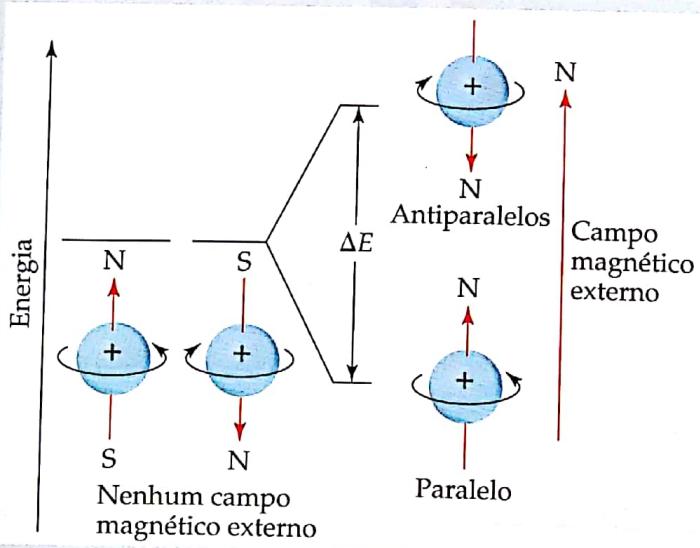
Nos anos 80 uma nova técnica chamada *imagem por ressonância magnética* (IRM) alcançou o primeiro plano no cenário da tecnologia de imagem para utilização médica. A base da IRM é um fenômeno chamado ressonância magnética nuclear (RMN), que foi descoberta em meados dos anos 40. Atualmente, a RMN tornou-se um dos métodos espectroscópicos mais importantes usados na química. É baseada na observação de que, como os elétrons, os núcleos de muitos elementos possuem um spin intrínseco. Como o spin eletrônico, o spin nuclear é quantizado. Por exemplo, o núcleo de  $^1\text{H}$  (um próton) tem dois possíveis números quânticos de spin

nuclear magnético,  $+\frac{1}{2}$  e  $-\frac{1}{2}$ . O núcleo do hidrogênio é o mais comumente estudado por RMN.

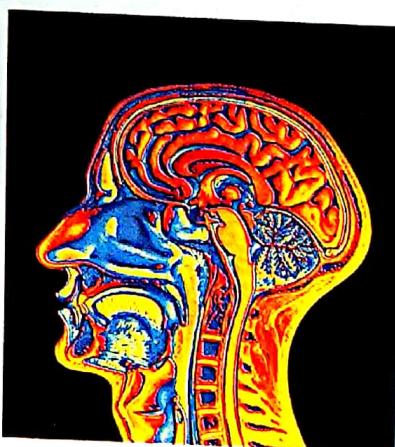
Um núcleo de hidrogênio girando atua como um pequeno ímã. Na ausência de efeitos externos, os dois estados de spin têm a mesma energia. No entanto, quando os núcleos são colocados em um campo magnético externo, eles podem se alinhar paralela ou contrariamente (antiparalelo) ao campo, dependendo de seus spins. O alinhamento paralelo é mais baixo em energia do que o antiparalelo por uma certa quantidade,  $\Delta E$  (Figura 6.25). Se os núcleos são irradiados com fótons com energia igual a  $\Delta E$ , o spin dos núcleos pode ser ‘movido’, isto é, excitado do alinhamento paralelo para o antiparalelo. A detecção do movimento de núcleos entre os dois estados de spin leva a um espectro de RMN. A radiação utilizada em um experimento de RMN está na faixa radiofreqüencial de, normalmente, 100 a 500 MHz.

Uma vez que o hidrogênio é um importante constituinte dos fluidos aquosos do corpo e do tecido gorduroso, o núcleo do hidrogênio é o mais conveniente para o estudo através de IRM. No IRM, o corpo de uma pessoa é colocado em um forte campo magnético. Com a irradiação no corpo de pulsos de radiação de radiofreqüência e utilizando sofisticadas técnicas de detecção, o tecido pode ser visto em imagens em profundidades específicas dentro do corpo, fornecendo imagens com nível de detalhes espetacular (Figura 6.26). A habilidade para fornecer amostras em diferentes profundidades permite aos médicos construir uma imagem tridimensional do corpo.

A IRM não tem nenhuma das desvantagens dos raios X. Tecidos doentes aparecem de forma bem diferente do tecido sadio; a determinação de estruturas superpostas em diferentes profundidades no corpo é muito mais fácil, e a radiação de radiofreqüência não é prejudicial a humanos nas dosagens utilizadas. A maior desvantagem do IRM é o custo: a utilização de um aparelho novo de IRM para aplicações clínicas está na faixa de mais de 1,5 milhão de dólares.

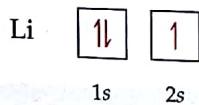


**Figura 6.25** Como o spin eletrônico, o spin nuclear cria um pequeno campo magnético e tem dois valores permitidos; na ausência de um campo magnético externo (esquerda), os dois estados de spin têm a mesma energia. Se um campo magnético externo é aplicado (à direita), o alinhamento paralelo do campo magnético nuclear é mais baixo em energia do que o alinhamento antiparalelo. A diferença de energia,  $\Delta E$ , está na porção de radiofreqüência do espectro eletromagnético.



**Figura 6.26** Imagem de IRM de uma cabeça humana, mostrando as estruturas de um cérebro normal, canais respiratórios e tecidos faciais.

Podemos resumir qualquer configuração eletrônica escrevendo o símbolo para cada subnível ocupado e adicionando um índice superior para *indicar* o número de elétrons em cada subnível. Por exemplo, para o lítio escrevemos  $1s^2 2s^1$  (lê-se '1s dois, 2s um'). Podemos também mostrar a distribuição dos elétrons como

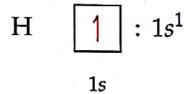


Nesse tipo de representação, que chamaremos *configuração de quadrículas*, cada orbital é representado por uma quadrícula e cada elétron, por uma meia-seta. Uma meia-seta apontando para cima (↑) representa um elétron com número quântico magnético de spin positivo ( $m_s = +\frac{1}{2}$ ) e a meia-seta apontando para baixo (↓) representa um elétron com número quântico magnético de spin negativo ( $m_s = -\frac{1}{2}$ ). Essa representação por figuras do spin do elétron é bastante conveniente. De fato, químicos e físicos geralmente se referem aos elétrons como 'spin para cima' e 'spin para baixo' em vez de especificar o valor de  $m_s$ .

Dizemos que os elétrons que possuem spins contrários são *emparelhados* quando estão em um mesmo orbital (↑↓). Um *elétron desemparelhado* não está acompanhado por um companheiro de spin contrário. No átomo de lítio os dois elétrons no orbital 1s estão emparelhados, e o elétron no orbital 2s está desemparelhado.

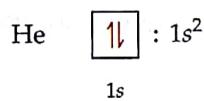
### Regra de Hund

Considere agora como as configurações eletrônicas dos elementos variam à medida que passamos de um elemento para outro ao longo da tabela periódica. O hidrogênio tem um elétron, que ocupa o orbital 1s em seu estado fundamental.



Aqui, a escolha de um elétron de spin  $+\frac{1}{2}$  é arbitrária; poderíamos igualmente mostrar o estado fundamental com um elétron de spin  $-\frac{1}{2}$  no orbital 1s. Entretanto, é habitual mostrar os elétrons desemparelhados com seus spins para cima.

O próximo elemento, o hélio, tem dois elétrons. Uma vez que dois elétrons com spins contrários podem ocupar um orbital, ambos os elétrons do hélio estão em um orbital 1s.



Os dois elétrons presentes no hélio completam o primeiro nível. Essa distribuição representa uma configuração muito estável, como é evidenciado pela inatividade química do hélio.

As configurações eletrônicas do lítio e de vários elementos posteriores a ele na tabela periódica são mostradas na Tabela 6.3. Para o terceiro elétron do lítio, a mudança no número quântico principal representa um salto largo na energia e um salto correspondente na distância média do elétron ao núcleo. Ela representa o início de um novo nível de elétrons. Como podemos observar pelo exame da tabela periódica, o lítio começa um novo período da tabela periódica. Ele é o primeiro membro dos metais alcalinos (grupo 1A).

O elemento posterior ao lítio é o berílio; sua configuração eletrônica é  $1s^2 2s^2$  (Tabela 6.3). O boro, número atômico 5, tem configuração eletrônica  $1s^2 2s^2 2p^1$ . O quinto elétron deve ser colocado em um orbital  $2p$  porque o orbital 2s está preenchido. Como todos os três orbitais  $2p$  estão com energias iguais, não importa qual orbital  $2p$  é ocupado.

Com o próximo elemento, o carbono, deparamos com uma situação nova. Sabemos que o sexto elétron tem de ir para um orbital  $2p$ . Entretanto, esse novo elétron vai para o orbital  $2p$ , que já tem um elétron, ou para um dos outros? Essa pergunta é respondida pela **regra de Hund**, que afirma que *para orbitais degenerados, a menor energia será obtida quando o número de elétrons com o mesmo spin for maximizado*. Isso significa que os elétrons ocuparão individualmente os orbitais até a máxima extensão possível, com o mesmo número quântico magnético de spin. Diz-se que os elétrons distribuídos dessa forma têm *spins paralelos*. Portanto, para um átomo de carbono atingir sua energia mais baixa, os dois elétrons  $2p$  terão o mesmo spin. Para que isso aconteça, os elétrons devem estar em orbitais  $2p$  diferentes.



#### ATIVIDADE

Configurações eletrônicas

rentes, como mostrado na Tabela 6.3. Assim, um átomo de carbono em seu estado fundamental tem dois elétrons desemparelhados. Da mesma forma, para o nitrogênio em seu estado fundamental, a regra de Hund requer que os três elétrons  $2p$  ocupem individualmente cada um dos três orbitais  $2p$ . Essa é a única maneira com a qual todos os três elétrons terão o mesmo spin. Para o oxigênio e o flúor, colocamos quatro e cinco elétrons, respectivamente, nos orbitais  $2p$ . Para conseguir isso, emparelhamos os elétrons nos orbitais  $2p$ , como veremos em "Como fazer 6.7".

TABELA 6.3 Configurações eletrônicas de vários elementos mais leves

Elemento	Total de elétrons	Configuração de quadrículas	Configuração eletrônica
Li	3	1s 2s 2p 3s	$1s^2 2s^1$
Be	4	1s 2s 2p 3s	$1s^2 2s^2$
B	5	1s 2s 2p 3s	$1s^2 2s^2 2p^1$
C	6	1s 2s 2p 3s	$1s^2 2s^2 2p^2$
N	7	1s 2s 2p 3s	$1s^2 2s^2 2p^3$
Ne	10	1s 2s 2p 3s	$1s^2 2s^2 2p^6$
Na	11	1s 2s 2p 3s	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

A regra de Hund é baseada em parte no fato de que os elétrons se repelem. Ocupando orbitais diferentes, os elétrons permanecem tão afastados quanto possível um do outro, assim minimizando as repulsões elétron–elétron.

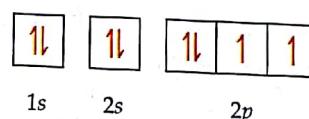
### COMO FAZER 6.7

Faça a configuração de quadrículas para o oxigênio, número atômico 8. Quantos elétrons desemparelhados o átomo de oxigênio possui?

#### Solução

**Análise e Planejamento:** uma vez que o oxigênio tem número atômico 8, o átomo tem 8 elétrons. A Figura 6.22 mostra a ordem dos orbitais. Os elétrons (representados por setas) são colocados nos orbitais (representados por quadrículas), começando com o orbital  $1s$  de mais baixa energia. Cada orbital pode comportar um máximo de dois elétrons (o princípio da exclusão de Pauli). Como os orbitais  $2p$  são degenerados, colocamos um elétron em cada um desses orbitais (spins para cima) antes de emparelhar qualquer elétron (regra de Hund).

**Resolução:** dois pares de elétrons vão para os orbitais  $1s$  e  $2s$  com seus spins emparelhados. Com isso sobram quatro elétrons para os três orbitais degenerados  $2p$ . Seguindo a regra de Hund, colocamos um elétron em cada orbital  $2p$  até todos os três terem um cada. O quarto elétron é emparelhado com um dos três que já estão em um orbital  $2p$ , de tal modo que a representação seja:



A configuração eletrônica correspondente é escrita  $1s^2 2s^2 2p^4$ . O átomo tem dois elétrons desemparelhados.

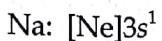
#### PRATIQUE

(a) Escreva a configuração eletrônica do fósforo, elemento 15. (b) Quantos elétrons desemparelhados um átomo de fósforo possui?

**Respostas:** (a)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ ; (b) três.

## Configurações eletrônicas condensadas

O preenchimento do subnível  $2p$  está completo no neônio (Tabela 6.3), que tem configuração estável com oito elétrons (*um octeto*) em nível mais externo. O próximo elemento, o sódio, número atômico 11, marca o início de um novo período da tabela periódica. O sódio tem um único elétron  $3s$  além da configuração estável do neônio. Podemos abreviar a configuração eletrônica do sódio como a seguir:



O símbolo  $[\text{Ne}]$  representa a configuração eletrônica dos dez elétrons do neônio,  $1s^2 2s^2 2p^6$ . Escrever a configuração eletrônica dessa maneira ajuda a focalizar a atenção nos elétrons mais externos do átomo. Eles são os principais responsáveis pelo comportamento químico de um elemento.

Ao escrever a *configuração eletrônica condensada* de um elemento, a configuração eletrônica do gás nobre de menor número atômico mais próximo é representada por seu símbolo químico entre colchetes. Por exemplo, podemos escrever a configuração eletrônica do lítio como:



Referimo-nos aos elétrons representados pelo símbolo de um gás nobre como o cerne de gás nobre de um átomo. Mais habitualmente, esses níveis mais internos são chamados meramente **elétrons internos**. Os elétrons listados depois do cerne de gás nobre são chamados elétrons mais externos, ou **elétrons de valência**.

Comparando a configuração eletrônica do lítio com a do sódio, podemos estimar por que esses dois elementos são tão quimicamente similares: eles têm o mesmo tipo de configuração eletrônica mais externa. De fato, todos os membros do grupo dos metais alcalinos (1A) têm um único elétron  $s$  além da configuração do gás nobre.

## Metais de transição

O elemento gás nobre argônio marca o final do período iniciado pelo sódio. A configuração do argônio é  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ . O próximo elemento após o argônio na tabela periódica é o potássio (K), número atômico 19. Em todas as suas propriedades químicas, o potássio é claramente um membro do grupo dos metais alcalinos. Os fatos experimentais sobre as propriedades do potássio não deixam dúvidas de que o elétron mais externo desse elemento ocupa um orbital  $s$ . Mas isso significa que o elétron de mais alta energia não foi para um orbital  $3d$ , como esperaríamos que fosse. Aqui a ordem dos níveis de energia é tal que o orbital  $4s$  é mais baixo em energia do que o  $3d$  (Figura 6.22). Naturalmente, a configuração condensada do potássio é:



Após o preenchimento completo do orbital  $4s$  (isso ocorre no átomo de cálculo), o próximo conjunto de orbitais equivalentes a serem preenchidos é o  $3d$ . (Você descobrirá que é útil, à medida que prosseguirmos, recorrer com frequência à tabela periódica que se encontra no encarte deste livro.) Começando com o escândio e estendendo até o zinco, os elétrons são adicionados aos cinco orbitais  $3d$  até que eles estejam completamente preenchidos. O quarto período da tabela periódica tem dez elementos a mais que os dois anteriores. Esses dez elementos são conhecidos como **elementos de transição, ou metais de transição**. Observe a posição deles na tabela periódica.

De acordo com a regra de Hund, os elétrons são adicionados individualmente aos orbitais  $3d$  até que os cinco orbitais tenham um elétron cada. Os elétrons adicionais são colocados nos orbitais  $3d$  com spins emparelhados até que o nível esteja completamente preenchido. As representações de configurações eletrônicas condensadas e configurações de quadrículas correspondentes de dois elementos de transição são como seguem:

	4s	3d				
Mn: $[\text{Ar}]4s^2 3d^5$ ou $[\text{Ar}]$	$\boxed{\text{1}}$	$\boxed{\text{1}}$	$\boxed{\text{1}}$	$\boxed{\text{1}}$	$\boxed{\text{1}}$	$\boxed{\text{1}}$
Zn: $[\text{Ar}]4s^2 3d^{10}$ ou $[\text{Ar}]$	$\boxed{\text{1}}$	$\boxed{\text{1}}$	$\boxed{\text{1}}$	$\boxed{\text{1}}$	$\boxed{\text{1}}$	$\boxed{\text{1}}$

Após a série de transição  $3d$  estar completa, os orbitais  $4p$  começam a ser ocupados até que o octeto dos elétrons externos ( $4s^2 4p^6$ ) seja atingido no criptônio (Kr), número atômico 36, outro gás nobre. Recorra outra vez à tabela periódica na contracapa. Observe que o período é em todos os aspectos semelhante ao anterior, exceto quanto ao valor de  $n$ , que é maior em 1.

## Lantanídeos e actinídeos

O sexto período da tabela periódica começa de maneira similar ao anterior: um elétron no orbital 6s do césio (Cs) e dois elétrons no orbital 6s do bálio (Ba). Observe, entretanto, que a tabela periódica tem uma quebra, e o conjunto subsequente de elementos (elementos 57–70) é colocado abaixo da parte principal da tabela. É o local em que começamos a encontrar um novo conjunto de orbitais, os 4f.

Existem sete orbitais degenerados 4f, correspondendo aos sete valores permitidos de  $m_l$ , variando de 3 a -3. Assim, são necessários 14 elétrons para preencher completamente os orbitais 4f. Os 14 elementos 4f são conhecidos como lantanídeos (ou terras raras). Os lantanídeos são colocados abaixo dos outros elementos para evitar seja feita uma tabela injustificavelmente extensa. As propriedades dos lantanídeos são todas bastante similares e eles são encontrados juntos na natureza. Por muitos anos era virtualmente impossível separá-los.

Em virtude das energias dos orbitais 4f e 5d serem muito próximas, as configurações eletrônicas de alguns lantanídeos envolvem elétrons 5d. Por exemplo, o elemento lântano (La), cério (Ce) e praseodímio (Pr) têm as seguintes configurações:



La, que tem um único elétron 5d, é algumas vezes colocado abaixo do ítrio (Y) como o primeiro membro da terceira série dos elementos de transição, e Ce, como o primeiro membro dos lantanídeos. Entretanto, baseado em sua química, La pode ser considerado o primeiro elemento na série dos lantanídeos. Distribuídos dessa forma, existem aparentemente menos exceções ao preenchimento regular dos orbitais 4f entre os membros posteriores da série.

**TABELA 6.4** Configurações eletrônicas dos elementos do grupo 2A e 3A

### Grupo 2A

Be	[He]2s <sup>2</sup>
Mg	[Ne]3s <sup>2</sup>
Ca	[Ar]4s <sup>2</sup>
Sr	[Kr]5s <sup>2</sup>
Ba	[Xe]6s <sup>2</sup>
Ra	[Rn]7s <sup>2</sup>

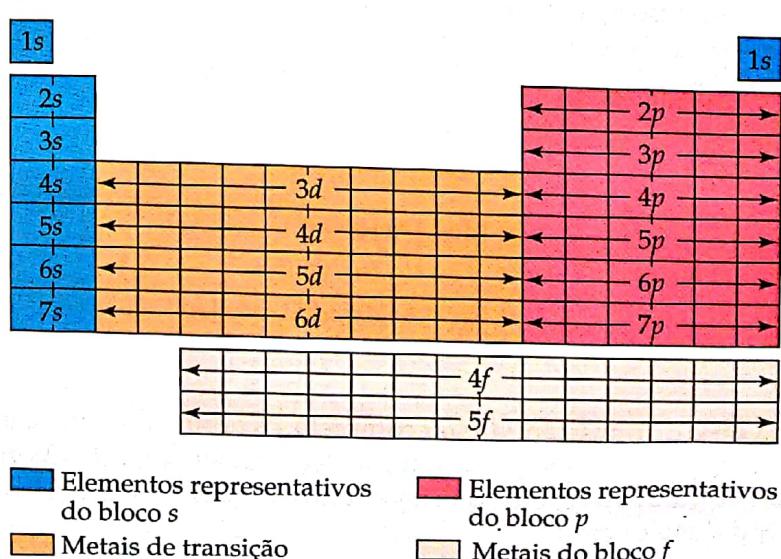
### Grupo 3A

B	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>
Al	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>
Ga	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>1</sup>
In	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>1</sup>
Tl	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>1</sup>

Depois da série dos lantanídeos, a terceira série dos elementos de transição é completada pelo preenchimento dos orbitais 5d, seguido pelo preenchimento dos orbitais 6p. Isso nos trás ao radônio (Rn), o mais pesado dos gases nobres conhecidos. O último período da tabela periódica começa com o preenchimento do orbital 7s. Os actinídeos, dos quais o urânio (U, elemento 92) e o plutônio (Pu, elemento 94) são os mais conhecidos, são então constituídos pelo preenchimento dos orbitais 5f. Os actinídeos são radioativos, e a maioria deles não é encontrada na natureza.

## 6.9 Configurações eletrônicas e a tabela periódica

O levantamento um tanto breve das configurações eletrônicas dos elementos nos levou até a tabela periódica. Vimos que as configurações eletrônicas dos elementos estão relacionadas com a respectiva localização na tabela periódica. A tabela periódica é estruturada de forma que os elementos com o mesmo padrão de configurações eletrônicas de níveis mais externos (valência) estejam distribuídos em colunas. Por exemplo, as configurações eletrônicas para os elementos nos grupos 2A e 3A são dadas na Tabela 6.4.



**Figura 6.27** Diagrama de bloco da tabela periódica mostrando a disposição dos elementos de acordo com o tipo de orbital sendo preenchido pelos elétrons.

Vemos que todos os elementos da 2A têm configuração mais externa  $ns^2$ , enquanto os elementos da 3A têm configurações  $ns^2np^1$ .

Anteriormente, na Tabela 6.2, dissemos que o número total de orbitais em cada nível era igual a  $n^2$ : 1, 4, 9 ou 16. Como cada orbital pode comportar dois elétrons, cada nível pode acomodar até  $2n^2$  elétrons: 2, 8, 18 ou 32. A estrutura da tabela periódica reflete essa estrutura de orbital. O primeiro período pode comportar dois elementos, o segundo e o terceiro períodos têm oito elementos, o quarto e quinto, 18, e o sexto período tem 32 elementos (incluindo os lantanídeos). Alguns dos números se repetem porque atingimos o final de um período da tabela periódica antes de preencher completamente um nível. Por exemplo, o terceiro período tem oito elementos, o que corresponde a preencher os orbitais 3s e 3p. Os orbitais restantes do terceiro nível, os 3d, não começam a ser preenchidos até o quarto período da tabela periódica (e depois do orbital 4s estar preenchido). Da mesma forma, os orbitais 4d não começam a ser preenchidos até o quinto período da tabela, e os 4f não começam a ser preenchidos até o sexto período.

Todas essas observações são evidentes na estrutura da tabela periódica. Por essa razão, enfatizamos que *a tabela periódica é seu guia para a ordem na qual os orbitais são preenchidos*. Você pode facilmente escrever a configuração eletrônica de um elemento com base em sua localização na tabela periódica. O padrão está resumido na Figura 6.27. Observe que os elementos podem ser agrupados pelos tipos de orbital dentro dos quais os elétrons são colocados. À esquerda estão duas colunas de elementos. Esses elementos, conhecidos como metais alcalinos (grupo 1A) e metais alcalinos terrosos (grupo 2A), são aqueles nos quais os orbitais s do nível mais externo são preenchidos. À direita está um bloco de seis colunas. Esses são os elementos nos quais os orbitais p mais externos são preenchidos. Os blocos s e p da tabela periódica contêm os elementos representativos (ou grupo principal). No meio da tabela está um bloco de dez colunas que contém os metais de transição. Esses são os elementos nos quais os orbitais d são preenchidos. Abaixo da parte principal da tabela estão dois períodos contendo 14 colunas. Esses elementos são normalmente chamados metais do bloco f porque são aqueles nos quais os orbitais f são preenchidos. Lembre-se de que os números 2, 6, 10 e 14 são exatamente o número de elétrons que podem preencher os subníveis s, p, d e f, respectivamente. Lembre-se também de que o subnível 1s é o primeiro subnível s, o 2p é o primeiro subnível p, o 3d é o primeiro subnível d e o 4f, o primeiro subnível f.

### COMO FAZER 6.8

Qual é a configuração eletrônica característica do nível mais externo dos elementos do grupo 7A, os halogênios?

#### Solução

**Análise e Planejamento:** primeiro localizamos os halogênios na tabela periódica, escrevemos as configurações eletrônicas para os dois primeiros elementos e, a seguir, determinamos a similaridade geral entre eles.

**Resolução:** o primeiro membro do grupo dos halogênios é o flúor, número atômico 9. A forma abreviada da configuração eletrônica para o flúor é F: [He]2s<sup>2</sup>2p<sup>5</sup>

Igualmente, a forma abreviada da configuração eletrônica para o cloro, o segundo halogênio, é Cl: [Ne]3s<sup>2</sup>3p<sup>5</sup>

A partir desses dois exemplos, vemos que a configuração eletrônica característica do nível mais externo de um halogênio é  $ns^2np^5$ , onde n varia de 2 no caso do flúor até 6 no caso do astatíno.

#### PRATIQUE

Qual família de elementos é caracterizada por ter uma configuração  $ns^2np^2$  para o nível mais externo?

**Resposta:** grupo 4A.

### COMO FAZER 6.9

(a) Escreva a configuração eletrônica completa para o bismuto, elemento número 83. (b) Escreva a configuração eletrônica condensada para esse elemento, mostrando o cerne de gás nobre apropriado. (c) Quantos elétrons desemparelhados o átomo de bismuto possui?

**Solução** (a) Escrevemos a configuração completa simplesmente passando pela tabela periódica um período de cada vez e escrevendo a ocupação dos orbitais correspondente a cada período (recorra à Figura 6.27).

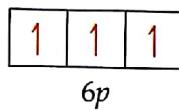
Primeiro período	$1s^2$
Segundo período	$2s^2 2p^6$
Terceiro período	$3s^2 3p^6$
Quarto período	$4s^2 3d^{10} 4p^6$
Quinto período	$5s^2 4d^{10} 5p^6$
Sexto período	$6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^3$
Total:	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^3$

Observe que 3 é o menor valor possível que  $n$  pode ter para um orbital  $d$  e que 4 é o menor valor possível de  $n$  para um orbital  $f$ .

A soma dos números dos índices superiores deve ser igual ao número atômico do bismuto, 83. Os elétrons podem ser listados, como mostrado aqui, em ordem crescente do número quântico principal. Entretanto, é igualmente correto relacionar os orbitais em uma configuração eletrônica na ordem na qual eles foram interpretados a partir da tabela periódica:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^3$ .

(b) Podemos usar a tabela periódica para escrever a configuração eletrônica condensada de um elemento. Primeiro localizamos o elemento de interesse (nesse caso o elemento 83) e, então, movemos para trás até o primeiro gás nobre que é encontrado (nesse caso Xe, elemento 54). Assim o cerne de gás nobre é [Xe]. Os elétrons mais externos são interpretados a partir da tabela periódica como anteriormente. Passando do Xe para o Cs, elemento 55, nos encontramos no sexto período. Movendo através desse período até o Bi nos dá os elétrons mais externos. Assim a configuração eletrônica abreviada é a seguinte: [Xe] $6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^3$ .

(c) Podemos ver a partir da configuração abreviada que o único subnível parcialmente preenchido é o  $6p$ . A representação de configuração de quadrículas para esse subnível é como segue:



De acordo com a regra de Hund, os três elétrons  $6p$  ocupam individualmente três orbitais  $6p$ , como seus spins paralelos. Dessa forma, existem três elétrons desemparelhados em cada átomo de bismuto.

#### PRATIQUE

Use a tabela periódica para escrever as configurações condensadas para os seguintes átomos: (a) Co (número atômico 27); (b) Te (número atômico 52).

**Respostas:** (a) [Ar] $4s^2 3d^7$  ou [Ar] $3d^7 4s^2$ ; (b) [Kr] $5s^2 4d^{10} 5p^4$  ou [Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^4$

A Figura 6.28 fornece a configuração eletrônica do estado fundamental do nível mais externo dos elementos. É possível usar essa figura para conferir suas respostas à medida que você pratica escrevendo as configurações eletrônicas. Escrevemos essas configurações com os orbitais em ordem crescente de número quântico principal. Como vimos no "Como fazer 6.9", os orbitais podem também ser relacionados em ordem de preenchimento, como eles seriam interpretados a partir da tabela periódica.

#### Configurações eletrônicas anômalas

Se você fizer uma inspeção cuidadosa na Figura 6.28, verá que as configurações eletrônicas de determinados elementos parecem violar as regras que acabamos de abordar. Por exemplo, a configuração eletrônica do cromo é [Ar] $3d^5 4s^2$  em vez de [Ar] $3d^4 4s^2$ , como esperaríamos. Analogamente, a configuração do cobre é [Ar] $3d^{10} 4s^1$  em vez de [Ar] $3d^9 4s^2$ . Esse comportamento anômalo é basicamente uma consequência da proximidade entre as energias dos orbitais  $3d$  e  $4s$ . Ela ocorre freqüentemente quando existem elétrons suficientes para fazer com que orbitais de gerados tornem-se parcialmente preenchidos (como no cromo) ou totalmente preenchidos (como no cobre). Existem poucos casos similares entre os metais de transição mais pesados (aqueles com orbitais  $4d$  ou  $5d$  parcialmente preenchidos) e entre os metais do bloco  $f$ . Apesar de esses pequenos desvios da expectativa serem interessantes, eles não têm grande relevância química.

	1A 1 H $1s^1$	2A 2											8A 18 He $1s^2$					
Cerne																		
[He]	3 Li $2s^1$	4 Be $2s^2$																
[Ne]	11 Na $3s^1$	12 Mg $3s^2$	3B 3	4B 4	5B 5	6B 6	7B 7	8	9	10	1B 11	2B 12	8B					
[Ar]	19 K $4s^1$	20 Ca $4s^2$	21 Sc $3d^14s^2$	22 Ti $3d^24s^2$	23 V $3d^34s^2$	24 Cr $3d^54s^1$	25 Mn $3d^54s^2$	26 Fe $3d^64s^2$	27 Co $3d^74s^2$	28 Ni $3d^84s^2$	29 Cu $3d^{10}4s^1$	30 Zn $3d^{10}4s^2$	31 Ga $3d^{10}4s^2$	32 Ge $3d^{10}4s^2$	33 As $3d^{10}4s^2$	34 Se $3d^{10}4s^2$	35 Br $3d^{10}4s^2$	36 Kr $3d^{10}4s^2$
[Kr]	37 Rb $5s^1$	38 Sr $5s^2$	39 Y $4d^15s^2$	40 Zr $4d^25s^2$	41 Nb $4d^35s^2$	42 Mo $4d^55s^1$	43 Tc $4d^55s^2$	44 Ru $4d^75s^1$	45 Rh $4d^85s^1$	46 Pd $4d^{10}$	47 Ag $4d^{10}5s^1$	48 Cd $4d^{10}5s^2$	49 In $4d^{10}5s^2$	50 Sn $4d^{10}5s^2$	51 Sb $4d^{10}5s^2$	52 Te $4d^{10}5s^2$	53 I $4d^{10}5s^2$	54 Xe $4d^{10}5s^2$
[Xe]	55 Cs $6s^1$	56 Ba $6s^2$	71 Lu $4f^{14}5d^1$	72 Hf $4f^{14}5d^2$	73 Ta $4f^{14}5d^3$	74 W $4f^{14}5d^4$	75 Re $4f^{14}5d^5$	76 Os $4f^{14}5d^6$	77 Ir $4f^{14}5d^7$	78 Pt $4f^{14}5d^9$	79 Au $4f^{14}5d^{10}$	80 Hg $4f^{14}5d^{10}$	81 Tl $4f^{14}5d^{10}$	82 Pb $4f^{14}5d^{10}$	83 Bi $4f^{14}5d^{10}$	84 Po $4f^{14}5d^{10}$	85 At $4f^{14}5d^{10}$	86 Rn $4f^{14}5d^{10}$
[Rn]	87 Fr $7s^1$	88 Ra $7s^2$	103 Lr $5f^{14}6d^1$	104 Rf $5f^{14}6d^2$	105 Db $5f^{14}6d^3$	106 Sg $5f^{14}6d^4$	107 Bh $5f^{14}6d^5$	108 Hs $5f^{14}6d^6$	109 Mt $5f^{14}6d^7$	110	111	112		114		116		
[Xe]	Série dos lantanídeos		57 La $5d^16s^2$	58 Ce $4f^15d^1$	59 Pr $4f^36s^2$	60 Nd $4f^76s^2$	61 Pm $4f^56s^2$	62 Sm $4f^66s^2$	63 Eu $4f^76s^2$	64 Gd $4f^75d^1$	65 Tb $4f^96s^2$	66 Dy $4f^{10}6s^2$	67 Ho $4f^{11}6s^2$	68 Er $4f^{12}6s^2$	69 Tm $4f^{13}6s^2$	70 Yb $4f^{14}6s^2$		
[Rn]	Série dos actinídeos		89 Ac $6d^17s^2$	90 Th $6d^27s^2$	91 Pa $5f^26d^1$	92 U $5f^36d^1$	93 Np $5f^46d^1$	94 Pu $5f^67s^2$	95 Am $5f^77s^2$	96 Cm $5f^76d^1$	97 Bk $5f^97s^2$	98 Cf $5f^{10}7s^2$	99 Es $5f^{11}7s^2$	100 Fm $5f^{12}7s^2$	101 Md $5f^{13}7s^2$	102 No $5f^{14}7s^2$		

 Metais     Metalóides     Não-metais

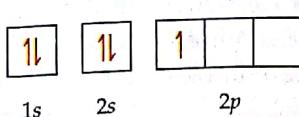
Figura 6.28 Configurações eletrônicas dos níveis mais externos no estado fundamental

### COMO FAZER ESPECIAL: Interligando os conceitos

O boro de número atômico 5, ocorre na natureza como dois isótopos,  $^{10}\text{B}$  e  $^{11}\text{B}$ , com abundâncias de 19,9% e 80,1%, respectivamente. (a) Qual a diferença entre os dois isótopos? As configurações eletrônicas do  $^{10}\text{B}$  e do  $^{11}\text{B}$  são diferentes? (b) Desenhe a representação pela configuração de quadrículas completa para um átomo de  $^{11}\text{B}$ . Quais são os elétrons de valência (os envolvidos nas reações químicas)? (c) Indique três diferenças principais entre os elétrons 1s e 2s do boro. (d) O boro elementar reage com o flúor para formar  $\text{BF}_3$ , um gás. Escreva a equação química balanceada para a reação do boro sólido com o gás flúor. (e) O  $\Delta H^\circ$ , para  $\text{BF}_3(g)$  é  $-1.135,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Calcule a variação de entalpia padrão na reação do boro com o flúor. (f) Quando o  $\text{BCl}_3$ , também um gás à temperatura ambiente, entra em contato com água reage formando ácido clorídrico e ácido bórico,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , um ácido muito fraco em água. Escreva a equação iônica simplificada e balanceada para essa reação.

**Solução** (a) Os dois nuclídeos de boro diferem no número de nêutrons no núcleo. (Seções 2.3 e 2.4) Cada um dos nuclídeos contém cinco prótons, mas  $^{10}\text{B}$  contém cinco nêutrons, enquanto  $^{11}\text{B}$  contém seis. Os dois isótopos do boro têm configurações eletrônicas idênticas,  $1s^22s^22p^1$ , uma vez que cada um tem cinco elétrons.

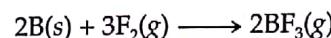
(b) A configuração de quadrículas completa é:



Os elétrons de valência são os do nível mais externo, os elétrons 2s<sup>2</sup> e 2p<sup>1</sup>. Os elétrons 1s<sup>2</sup> constituem os elétrons de cerne, que representamos como [He] quando escrevemos a configuração eletrônica condensada, [He]2s<sup>2</sup>2p<sup>1</sup>.

(c) Os orbitais  $1s$  e  $2s$  são ambos esféricos, mas eles diferem-se em três aspectos importantes: em primeiro lugar, o orbital  $1s$  é de mais baixa energia que o orbital  $2s$ . Em segundo lugar, a distância média dos elétrons  $2s$  ao núcleo é maior que a dos elétrons  $1s$ ; logo, o orbital  $1s$  é menor que o  $2s$ . Em terceiro lugar, o orbital  $2s$  tem um nó radial, enquanto o orbital  $1s$  não tem nós (Figura 6.18).

(d) A equação química balanceada é a seguinte:



(e)  $\Delta H^\circ = 2(-1.135,6) - [0 + 0] = -2.271,2 \text{ kJ}$ . A reação é extremamente exotérmica.

(f)  $\text{BCl}_3(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{H}_3\text{BO}_3(\text{aq}) + 3\text{H}^+(\text{aq}) + 3\text{Cl}^-(\text{aq})$ . Observe que uma vez que  $\text{H}_3\text{BO}_3$  é um ácido muito fraco, sua fórmula química é escrita na forma molecular, como discutido na Seção 4.4.

## Resumo e termos-chave

**Introdução e Seção 6.1 A estrutura eletrônica de um átomo** descreve as energias e os arranjos dos elétrons ao redor do átomo. Muito do que se sabe sobre a estrutura eletrônica dos átomos foi obtido pela observação da interação da luz com a matéria. A luz visível e outras formas de **radiação eletromagnética** (também conhecida como luz radiante) propagam-se no vácuo à velocidade da luz,  $c = 3,00 \times 10^8 \text{ m/s}$ . A radiação eletromagnética tem componentes tanto elétricos quanto magnéticos que variam periodicamente sua feição ondulatória. As características ondulatórias da energia radiante permite que ela seja descrita em termos de **comprimento de onda**,  $\lambda$ , e **freqüência**,  $v$ , que são interrelacionados:  $\lambda v = c$ .

**Seção 6.2 Planck** propôs que a quantidade mínima de energia radiante que um objeto pode ganhar ou perder está relacionada com a freqüência da radiação:  $E = hv$ . Essa menor quantidade de energia é chamada **quantum de energia**. A constante  $h$  é chamada **constante de Planck**, sendo  $h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ Js}$ . Na teoria quântica, a energia é quantizada, o que significa que ela pode ter certos valores permitidos. Einstein usou a teoria quântica para explicar o **efeito fotoelétrico**, a emissão de elétrons a partir da superfície de metais pela luz. Ele supôs que a luz se comporta como se consistisse de pacotes de energia quantizada chamados **fótons**. Cada fóton possui  $E = hv$  de energia.

**Seção 6.3 A dispersão da radiação** em seus comprimentos de onda componentes produz um **espectro**. Se o espectro contém todos os comprimentos de onda, é chamado **espectro contínuo**; se contiver apenas certos comprimentos de onda específicos é chamado **espectro de linhas**. A radiação emitida pelos átomos de hidrogênio excitados forma um espectro de linhas; as freqüências observadas no espectro seguem uma relação matemática simples que envolve pequenos números inteiros.

Bohr propôs um modelo para o átomo de hidrogênio que explica o espectro de linhas. Nesse modelo, a

energia do átomo de hidrogênio depende do valor de um número  $n$ , chamado **número quântico**. O valor de  $n$  deve ser um número inteiro positivo ( $1, 2, 3, \dots$ ), e cada valor de  $n$  corresponde a uma energia diferente,  $E_n$ . A energia do átomo aumenta à medida que  $n$  aumenta. A energia mais baixa é atingida quando  $n = 1$ ; a isso dá-se o nome de **estado fundamental** do átomo de hidrogênio. Outros valores de  $n$  correspondem aos **estados excitados** do átomo. A luz é emitida quando o elétron sai de um estado de energia mais elevado para um mais baixo; a luz deve ser absorvida para excitar o elétron de um estado de energia mais baixo para um mais alto. A freqüência da luz emitida ou absorvida deve ser tal que  $hv$  seja igual à diferença de energia entre os dois estados permitidos do átomo.

**Seção 6.4 De Broglie** propôs que a matéria, como o elétron, deve exibir propriedades ondulatórias; essa hipótese de **ondas de matéria** foi provada experimentalmente pela observação da difração de elétrons. Um objeto tem comprimento de onda característico que depende de sua **cinética**,  $mv$ :  $\lambda = h/mv$ . A descoberta das propriedades ondulatórias do elétron levou ao **princípio da incerteza** de Heisenberg, que afirmou existir um limite próprio para a exatidão com a qual a posição e a energia cinética de uma partícula podem ser medidas simultaneamente.

**Seção 6.5 No modelo da mecânica quântica do átomo de hidrogênio**, o comportamento do elétron é descrito por funções matemáticas chamadas **funções de onda**, representadas pela letra grega  $\psi$ . Cada função de onda permitida tem uma energia precisamente conhecida, mas a localização do elétron não pode ser determinada com exatidão; mais precisamente, a probabilidade de ele estar em um ponto específico no espaço é dada pela **densidade de probabilidade**,  $\psi^2$ . A distribuição de densidade eletrônica é um mapa da probabilidade de encontrar o elétron em todos os pontos do espaço.

As funções de onda permitidas do átomo de hidrogênio são chamadas **orbitais**. Um orbital é descrito pela combinação de um número inteiro e uma letra, correspondendo aos valores de três números quânticos para o orbital. O número quântico principal,  $n$ , é indicado pelos números inteiros 1, 2, 3, ... Esse número quântico diz respeito de maneira mais direta ao tamanho e à energia do orbital. O número quântico azimutal ou secundário,  $l$ , é indicado pelas letras  $s, p, d, f$ , e daí por diante, correspondendo aos valores de 0, 1, 2, 3, ... O número quântico  $l$  define a forma do orbital. Para determinado valor de  $n, l$  pode ter valores inteiros variando de 0 a  $n - 1$ . O número quântico magnético,  $m_l$ , diz respeito à orientação do orbital no espaço. Para determinado valor de  $l, m_l$  pode ter valor inteiro variando de  $-l$  a  $l$ . As legendas cartesianas podem ser usadas para rotular as orientações dos orbitais. Por exemplo, os três orbitais  $3p$  são indicados como  $3p_x, 3p_y, 3p_z$ , com os índices inferiores indicando o eixo ao longo do qual o orbital está orientado.

Um **nível eletrônico** é o conjunto de orbitais com o mesmo valor de  $n$ , como  $3s, 3p$  e  $3d$ . No átomo de hidrogênio todos os orbitais em um mesmo nível eletrônico têm a mesma energia. Um **subnível** é o conjunto de um ou mais orbitais que têm os mesmos valores de  $n$  e  $l$ ; por exemplo,  $3s, 3p$  e  $3d$  são, cada um, subníveis do nível  $n = 3$ . Existe um orbital em um subnível  $s$ , três em um subnível  $p$ , cinco em um subnível  $d$  e sete em um subnível  $f$ .

**Seção 6.6** Diagramas de superfície limite são úteis para visualizar as características (formas) dos orbitais. Representados dessa forma, os orbitais  $s$  aparecem como esferas que aumentam de tamanho à medida que  $n$  aumenta. A função de onda para cada orbital  $p$  tem dois lóbulos em lados opostos ao núcleo. Eles são orientados ao longo do eixos  $x, y$  e  $z$ . Quatro dos orbitais  $d$  têm formas com quatro lóbulos ao redor do núcleo; o quinto, o orbital  $d_{z^2}$ , é representado com dois lóbulos ao longo do eixo  $z$  e uma 'rosquinha' no plano  $xy$ . As regiões nas quais a função de onda é zero são chamadas **nós**. A probabilidade de o elétron ser encontrado em um nó é zero.

**Seção 6.7** Em átomos polieletrônicos (átomos com muitos elétrons), os diferentes subníveis de mesmo nível eletrônico têm diferentes energias. A energia dos subníveis aumenta na ordem  $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, \dots$

Os orbitais no mesmo subnível ainda são **degenerados**, ou seja, eles possuem a mesma energia.

Os elétrons têm uma propriedade intrínseca chamada **spin eletrônico**, que é quantizado. O número quântico magnético de spin,  $m_s$ , pode assumir dois va-

lores possíveis,  $+\frac{1}{2}$  e  $-\frac{1}{2}$ , que podem ser vistos como os dois sentidos de rotação de um elétron ao redor de certo eixo. O princípio da exclusão de Pauli afirma que dois elétrons em um átomo não podem ter os mesmos valores para  $n, l, m_l$  e  $m_s$ . Esse princípio coloca um limite de dois para o número de elétrons que podem ocupar qualquer orbital atômico. Esses dois elétrons diferem em seus valores de  $m_s$ .

**Seções 6.8 e 6.9** A configuração eletrônica de um átomo descreve como os elétrons são distribuídos entre os orbitais do átomo. As configurações eletrônicas do estado fundamental são geralmente obtidas colocando-se os elétrons nos orbitais atômicos de mais baixa energia possível com a restrição de que cada orbital não pode comportar mais de dois elétrons. Quando os elétrons ocupam um subnível com mais do que um orbital degenerado, como o subnível  $2p$ , a **regra de Hund** afirma que a energia mais baixa é atingida pela maximização do número de elétrons de mesmo spin eletrônico. Por exemplo, na configuração eletrônica do estado fundamental do carbono, os elétrons  $2p$  têm o mesmo spin e têm de ocupar dois orbitais  $2p$ .

Os elementos em qualquer grupo determinado na tabela periódica têm o mesmo tipo de arranjo eletrônico em seus níveis mais externos. Por exemplo, as configurações eletrônicas dos halogênios flúor e cloro são  $[He]2s^22p^5$  e  $[Ne]3s^23p^5$ , respectivamente. Os níveis eletrônicos mais externos, os que se localizam além dos orbitais ocupados no elemento gás nobre anterior, são chamados **elétrons de valência**, enquanto os elétrons nos níveis mais internos são chamados **elétrons internos**.

A tabela periódica é dividida em três tipos diferentes de elementos, baseados em configurações eletrônicas. Os elementos nos quais o subnível mais externo é um subnível  $s$  ou  $p$  são chamados **elementos representativos** (ou **grupo principal**). Os metais alcalinos (grupo 1A), halogênios (grupo 7A) e gases nobres (grupo 8A) são elementos representativos. Aqueles elementos nos quais um subnível  $d$  é preenchido são chamados **elementos de transição** (ou **metais de transição**). Os elementos nos quais o subnível  $4f$  é preenchido são chamados **lantanídeos**. Os **actinídeos** são aqueles nos quais o subnível  $5f$  é preenchido. O conjunto dos elementos lantanídeos e actinídeos são chamados **metais do bloco f**. Esses elementos são mostrados como duas linhas de 14 elementos abaixo da parte principal da tabela periódica. A estrutura da tabela periódica, resumida na Figura 6.27, permite-nos escrever a configuração eletrônica de um elemento a partir de sua posição na tabela periódica.