

ESCOLA SUPERIOR DE TECNOLOGIA DE TOMAR
INSTITUTO POLITÉCNICO DE TOMAR

CURSO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE CONSTRUÇÃO CIVIL

Texto de apoio à disciplina de

QUÍMICA

(1º ano/ 1º semestre)

Valentim M.B. Nunes

Tomar, 1996

CAPÍTULO I

ESTRUTURA ATÓMICA E TABELA PERIÓDICA

1.1. A evolução dos modelos atómicos

A noção de átomo tem os seus primórdios no filósofo grego **Demócrito** que, no séc. IV a.c., e contra as idéias dominantes de Aristóteles, considerava a matéria composta de partículas indivisíveis, os **átomos**.

Só em 1808 um cientista inglês, **Dalton**, formulou uma definição precisa acerca dos átomos. As suas hipóteses foram as seguintes:

↗ Os elementos são constituídos por partículas extremamente pequenas, chamados átomos. Todos os átomos de um dado elemento são idênticos, têm o mesmo tamanho, massa e propriedades químicas. Os átomos de um elemento são diferentes dos átomos de outro elemento qualquer.

↗ Os compostos são constituídos por átomos de mais do que um elemento. Em qualquer composto a razão entre o número de átomos de qualquer dos elementos é um número inteiro, ou uma fracção simples.

↗ Uma reacção química envolve apenas separação, combinação ou rearranjo dos átomos. Não resulta na sua criação ou destruição.

Dalton imaginava o átomo como uma unidade indivisível, mas na realidade este possui uma estrutura interna de partículas subatómicas: **electrões, protões e neutrões**.

A descoberta do electrão deve-se à invenção do tubo de raios catódicos (vide figura 1.1.)

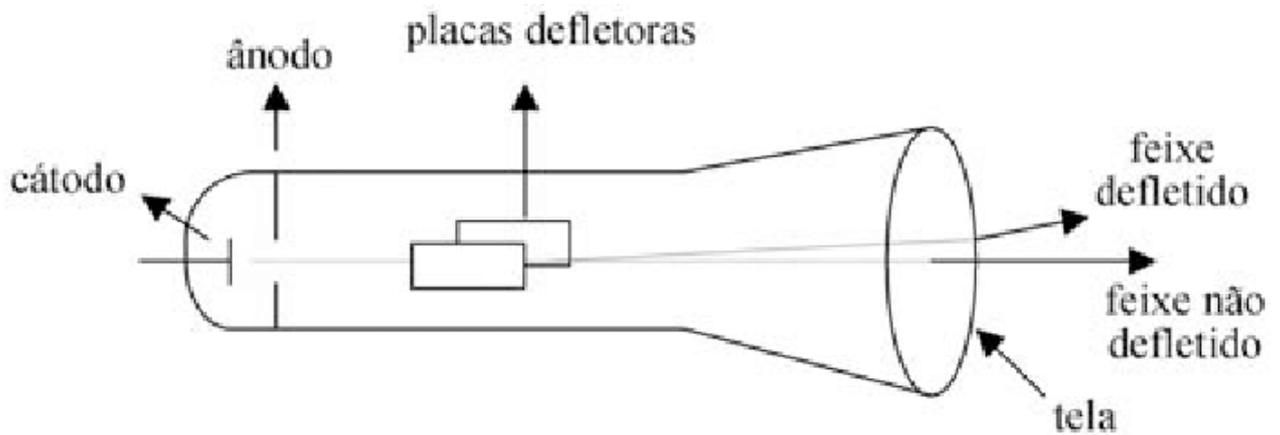


Figura 1.1. Deflecção de raios catódicos por meio de um campo eléctrico.

Partículas emitidas pelo cátodo são dirigidas para o ânodo. Um orifício permite que estas partículas o atravessem, originando o raio catódico. Este raio vai posteriormente atingir uma placa fluorescente. Colocando um campo eléctrico no caminho do raio catódico, este é atraído pelo prato possuindo carga positiva e repelido pelo prato possuindo carga negativa, o que indica tratarem-se de partículas carregadas negativamente: os electrões.

Os átomos, contendo electrões, são contudo electricamente neutros, pelo que cada átomo deveria conter igual número de cargas positivas e de cargas negativas.

Segundo **Thomson**, o átomo seria como um “bolo de passas”, ou seja os electrões “embebidos” numa esfera uniforme e positiva.

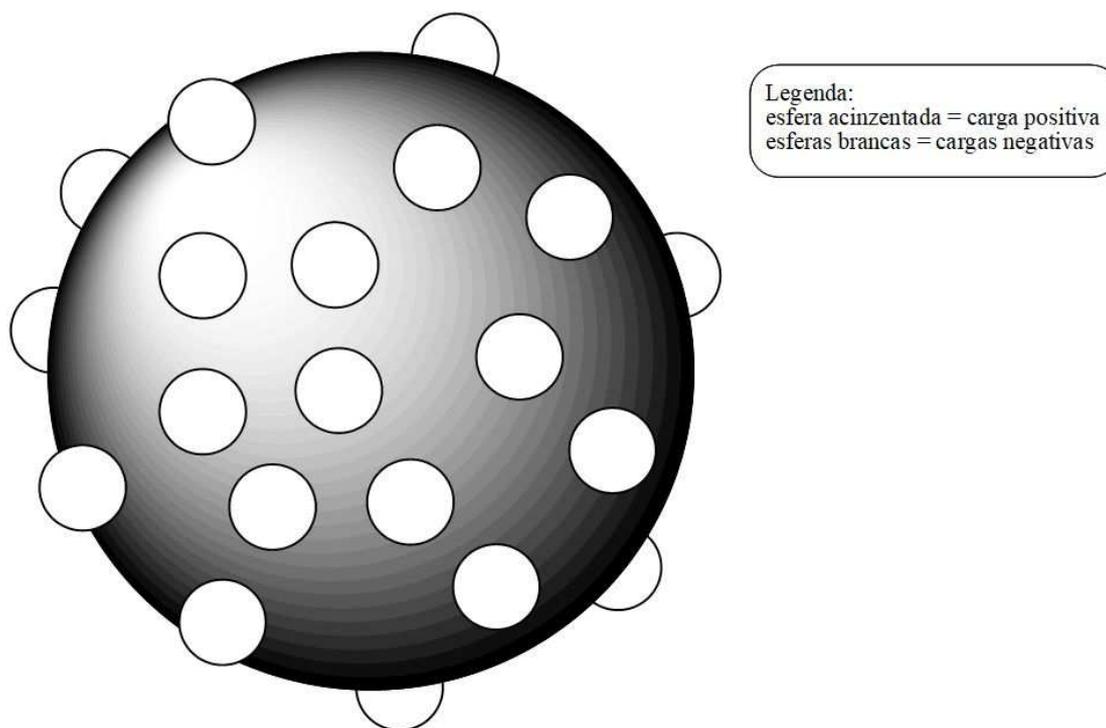


Figura 1.2. Modelo de Thomson para o átomo.

Em 1910, **Rutherford** decide usar partículas α (emitidas por átomos radioactivos) para provar a estrutura do átomo. Para isso bombardeou finas películas de ouro com estas partículas, sendo os resultados surpreendentes: a maioria das partículas atravessava a película, algumas mudavam de direcção, as outras voltavam para trás.

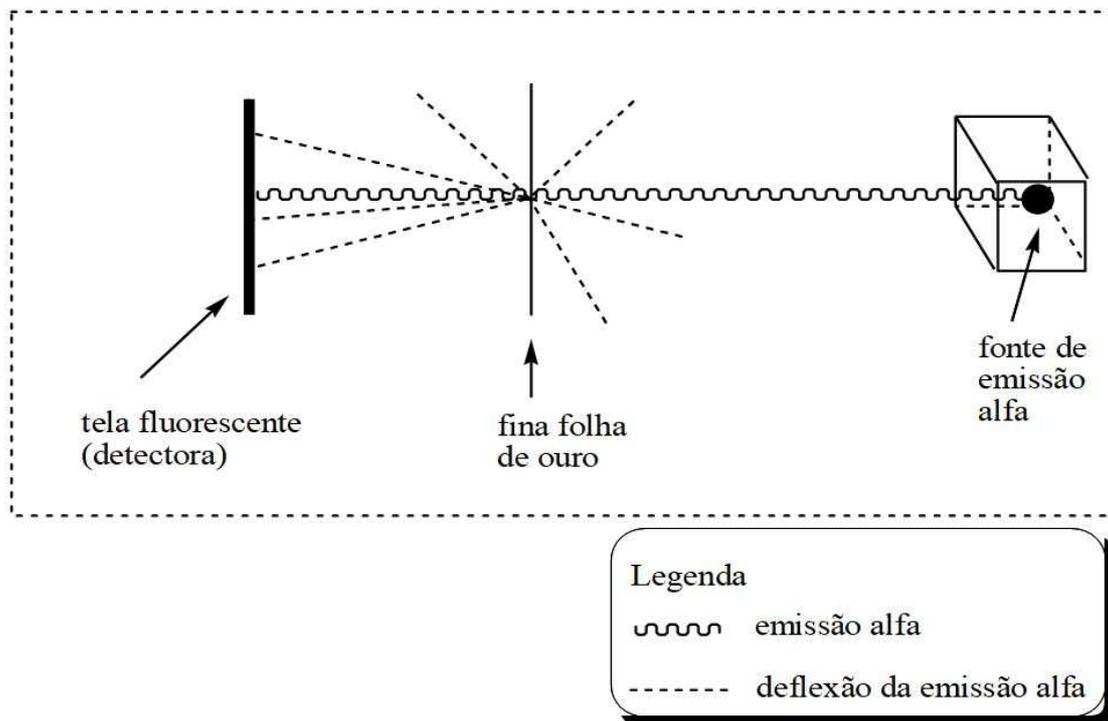


Figura 1.3. Experiência de Rutherford; maioria das partículas α atravessa uma película de ouro, apenas algumas mudam de direcção.

Rutherford propôs assim, que as cargas positivas estavam concentradas num **núcleo**, na parte central do átomo.

As cargas positivas no núcleo são chamadas de prótons. Cada um tem uma massa de $\approx 1.67252 \times 10^{-24}$ g, ou seja cerca de 1840 vezes a massa de um electrão. O átomo é cerca de 10000 vezes maior do que o seu respectivo núcleo.

Apesar do sucesso de Rutherford, na tentativa de explicar a estrutura do átomo, continuavam muitos aspectos por explicar. Por exemplo, sabia-se que o hidrogénio continha um próton e o hélio 2 prótons, mas a relação de massas não era de 2:1 mas sim de 4:1 (despreza-se a massa dos electrões que é muito pequena comparada com a dos prótons).

Isto só foi resolvido com a descoberta do neutrão por **Chadwick**, em 1932, o neutrão.

Com esta descoberta, a constituição do átomo ficou definitivamente estabelecida: os átomos são constituídos por núcleos muito pequenos e muito densos, cercados por “nuvens” de electrões a relativamente grandes distâncias do núcleo. Todos os núcleos contêm protões. Núcleos de todos os átomos, excepto o hidrogénio, contêm também neutrões.

Na tabela seguinte sumarizam-se a massa e carga das três partículas subatómicas importantes em química:

Partícula	Massa (g)	Carga (C)	unid. de carga
electrão	9.1095×10^{-28}	$- 1.6022 \times 10^{-19}$	- 1
protão	1.67252×10^{-24}	1.6022×10^{-19}	+ 1
neutrão	1.67495×10^{-24}	0	0

1.2. Número atómico, número de massa e isótopos

Todos os átomos podem ser identificados pelo número de protões e de neutrões que os constituem.

O **número atómico** (Z) é o número de protões no núcleo de cada átomo de um elemento. Num átomo neutro, o número de protões é igual ao número de electrões, pelo que o número atómico indica também o número de electrões no átomo.

Só o hidrogénio tem 1 protão, só o hélio tem 2 protões, só o lítio tem 3 protões, etc. Facilmente se conclui que o número atómico indica-nos imediatamente de que elemento se trata.

O **número de massa** (A) é o número total de neutrões e protões presentes no núcleo de um átomo. Daqui pode concluir-se que o número de neutrões é dado por $A - Z$.

A forma de representar o **nuclido** de um átomo é ${}^A_Z X$. Exemplos são o ${}^7_3\text{Li}$, ${}^{23}_{11}\text{Na}$, etc.

Em muitos casos, átomos de um mesmo elemento não têm todos a mesma massa. Isto deve-se a existirem átomos com o mesmo número de protões, mas diferente número de neutrões. Átomos com o mesmo número atómico mas diferente número de massa são chamados **isótopos**.

Um exemplo de isótopos é os dois isótopos do urânio:



Outro exemplo é os três isótopos do hidrogénio: o hidrogénio, o deutério e o trítio: ${}^1_1\text{H}$, ${}^2_1\text{H}$ e ${}^3_1\text{H}$.

As propriedades químicas de um elemento são determinadas sobretudo pelo número de protões e electrões no átomo. Neutrões não entram em reacções químicas, em condições normais, logo isótopos de um mesmo elemento têm propriedades químicas semelhantes.

1.3. Estrutura electrónica dos átomos

1.3.1. Radiação electromagnética

Como sabemos, a luz solar é constituída pela sobreposição de radiações de diferentes cores, desde o vermelho ao violeta, sendo o conjunto dessas radiações designado por **espectro visível**.

De facto, desde os trabalhos de **Newton** que se sabia que, embora a luz do sol seja branca, quando um feixe dessa luz atravessa certos meios transparentes origina uma série de cores, que vão do vermelho ao violeta. A luz branca é constituída por uma série contínua de radiações que podem ser separadas num prisma, dando origem ao espectro visível.

Existem também outras radiações, para além do visível, que se manifestam de outra forma, como as radiações no infravermelho, ultravioleta, ondas de rádio, raios X, etc.

Durante muito tempo discutiu-se a natureza dessas radiações. Surgiram as teorias corpuscular (Newton) e ondulatória (**Huygens**), acabando por vencer esta última pois explicava todos os fenómenos até então conhecidos, como a reflexão, difracção, interferências, etc.

Em 1864 **Maxwell** estabeleceu que qualquer radiação visível ou invisível era a propagação de um campo eléctrico e de um campo magnético vibratórios, constantemente normais entre si. Esta propagação dá-se com uma velocidade constante, **c**, que no vazio tem o mesmo valor para todas as radiações: $c = 3 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$.

As principais características de uma radiação são o seu **comprimento de onda**, λ , que é a distância entre dois pontos consecutivos na mesma fase de vibração, e a **frequência**, ν , que é o número de vibrações produzidas na unidade de tempo. A relação entre ambas vem:

$$\lambda = \frac{c}{\nu}$$

O espectro electromagnético estende-se das ondas de rádio (baixa frequência) até aos raios γ (alta frequência).

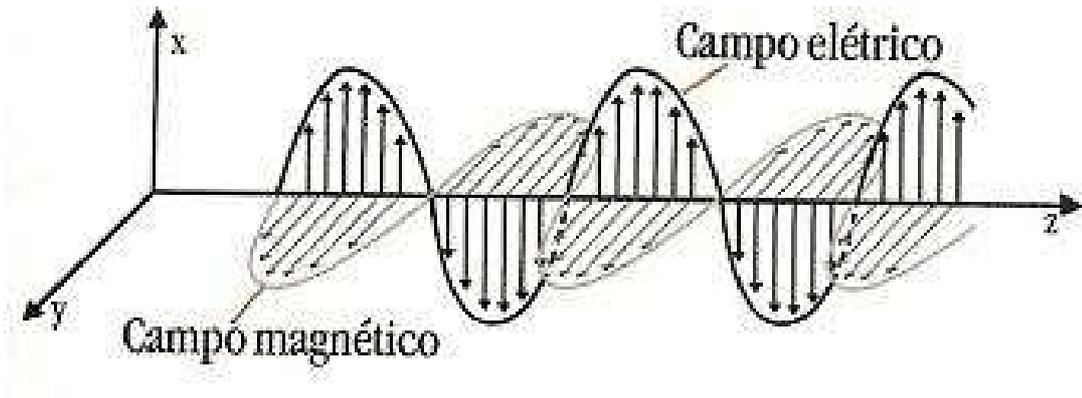


Figura 1.4. Raio luminoso polarizado; o campo eléctrico E vibra num plano perpendicular ao campo magnético H.

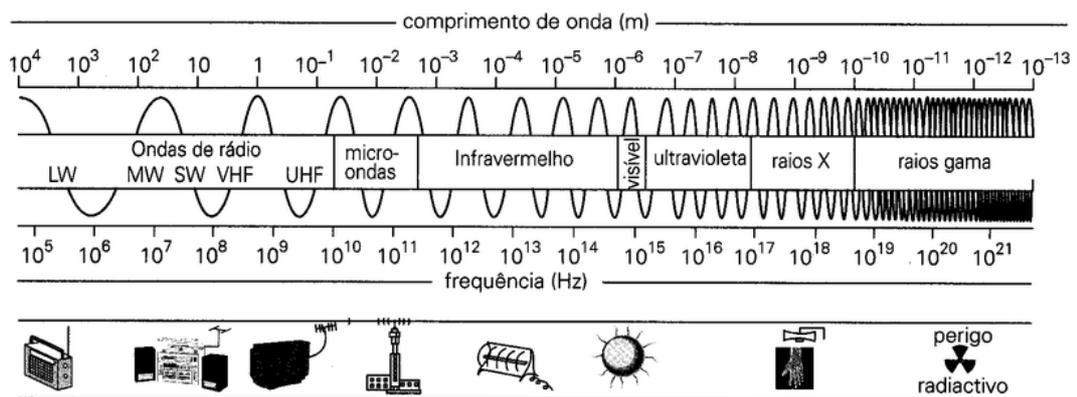


Figura 1.5. Espectro das radiações electromagnéticas. A luz visível é apenas uma pequena fracção do espectro, com comprimentos de onda entre os 400 e os 700 nm

1.3.2. Radiação como forma de energia (teoria de Planck)

Vimos que a radiação electromagnética tem características ondulatórias. Contudo, qualquer radiação transporta energia. Podemos apercebermo-nos disso quando um corpo aquece por acção da luz solar, ou quando esta é utilizada na fotossíntese.

Quando sólidos são aquecidos emitem radiações, com vários comprimentos de onda (por exemplo o fio de tungsténio das lâmpadas).

Em 1900, **Planck** descobriu que a energia das radiações emitidas (ou absorvidas) por átomos e moléculas só poderia assumir quantidades discretas, isto é, um oscilador atómico só poderia ter energias dadas pela expressão fundamental:

$$E = nh\nu$$

onde ν é a frequência, n é um número inteiro e h é uma constante, a **constante de Planck**, cujo valor é:

$$h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}$$

Planck deu o nome de **quantum** à mais pequena quantidade de energia que pode ser emitida ou absorvida e que é dada por $h\nu$.

De acordo com a teoria de Planck, a energia é sempre emitida ou absorvida em múltiplos de $h\nu$, isto é, $h\nu$, $2h\nu$, $3h\nu$, etc., mas nunca $1.67 h\nu$, ou $3.48h\nu$, por exemplo. Esta teoria rompeu com as idéias clássicas da física e inaugurou a física moderna.

Com base nesta teoria, **Einstein** explicou o **efeito fotoeléctrico** (emissão de electrões por metais sob acção de luz incidente), supondo que a luz é constituída por corpúsculos, os **fotões**, de energia $h\nu$ cada, e que se propagam no espaço como uma “saraivada de projecteis com a velocidade da luz”. No entanto há propriedades da luz, como as interferências, que só podem ser explicadas supondo que a luz é uma onda! De facto a luz apresenta um comportamento dual de partícula-onda, como veremos adiante.

A interpretação do efeito fotoelétrico, e do espectro do **hidrogénio** (como veremos a seguir) provaram a autenticidade da hipótese, revolucionária para a época, de Planck.

1.3.3. Espectros de emissão

Os trabalhos de Einstein ajudaram a resolver outro dos mistérios da época: os espectros de emissão das substâncias.

Com efeito, sólidos incandescentes, líquidos e gases a alta pressão emitem radiação dando origem a espectros contínuos. Contudo, quando uma descarga eléctrica atravessa uma amostra de gás rarefeito, este emite radiação apenas a comprimentos de onda específicos, dando origem a **espectros de riscas**.

Por exemplo, se aquecermos um sal de sódio na chama, este emite radiação que corresponde a uma risca amarela, na região do visível.

Cada elemento tem o seu espectro de emissão único, o que é um meio de identificar esse elemento.

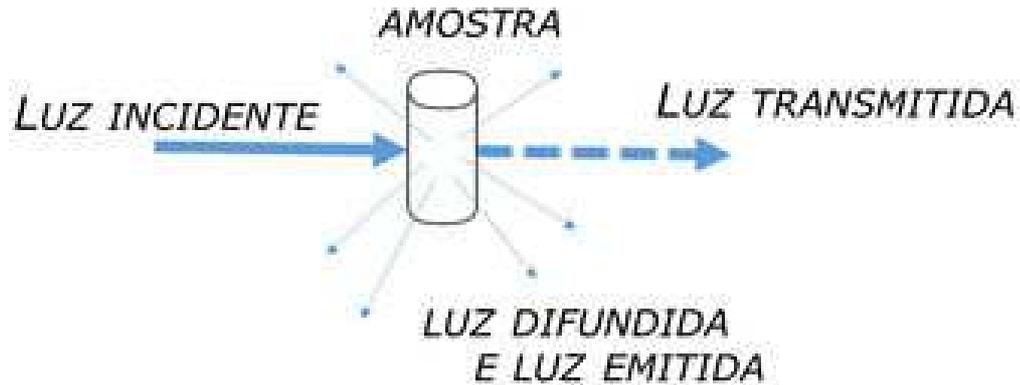


Figura 1.6. Montagem experimental para estudar o espectro de emissão de átomos e moléculas.

1.3.4. Espectro do hidrogénio e teoria de Bohr

Se introduzirmos hidrogénio rarefeito numa ampola de vidro e fizermos passar uma descarga eléctrica através da ampola, haverá emissão de luz. Se analisarmos essa luz com um espectrógrafo, verificaremos que esse espectro é **descontínuo**, isto é, constituído por diversas riscas.

Em 1885, **Balmer** mostrou que o inverso do comprimento de onda, λ , ou número de onda, ν , de qualquer banda do espectro visível do hidrogénio podia ser dado pela fórmula empírica:

$$\nu = \frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

onde R é a **constante de Rydberg** e $n = 3, 4, 5$, etc.

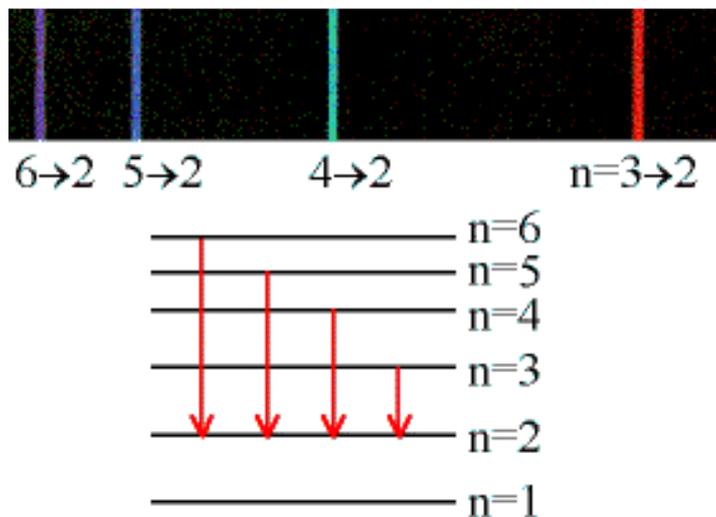


Figura 1.7. Espectro do hidrogénio na região do visível (série de Balmer)

No entanto, o hidrogénio não emite apenas na região do visível, mas também na zona do ultravioleta e do infravermelho.

As riscas do espectro do hidrogénio agrupam-se em séries, sendo as principais conhecidas pelo nome dos cientistas que as descobriram: **Lyman**, **Balmer**, **Prashen**, **Brackett** e **Pfund**.

Verificou-se que para todas as séries a expressão de Balmer era válida, na forma genérica:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Na tabela seguinte mostra-se um quadro resumo para o espectro do hidrogénio.

Série	Região do espectro	n_1 e n_2
Lyman	ultravioleta	$n_1=1, n_2=2,3,4\dots$
Balmer	visível/ultravioleta	$n_1=2, n_2=3,4,5\dots$
Pashen	infravermelho	$n_1=3, n_2=4,5,6\dots$
Brackett	infravermelho	$n_1=4, n_2=5,6,7\dots$
Pfund	infravermelho	$n_1=5, n_2=6,7,8\dots$

Os factos descritos não podiam ser explicados em termos de uma teoria clássica. Os trabalho de Rutherford (que vimos atrás) não deixaram dúvidas de que os átomos eram constituídos por um núcleo de carga positiva (onde se localizava a massa do átomo) em torno do qual giravam os electrões.

Como o átomo de hidrogénio é constituído por um protão e um electrão, teríamos segundo o modelo de Rutherford o seguinte:

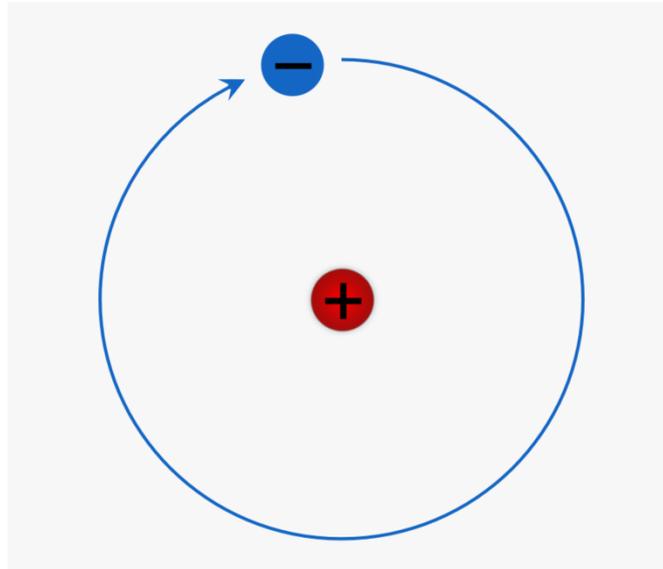


Figura 1.8. Modelo de Rutherford para o átomo de hidrogénio

Uma carga eléctrica girando em torno do núcleo tem evidentemente um movimento periódico caracterizado por uma dada frequência, ou seja, o electrão girando em torno do núcleo não é mais do que um oscilador

eléctrico. Se admitirmos um comportamento clássico para esse oscilador, haveria então emissão de radiação electromagnética. Mas se assim fosse, o electrão aproximar-se-ia sucessivamente do núcleo, até que colidiria com o núcleo, perdendo o átomo a sua individualidade (ver figura).

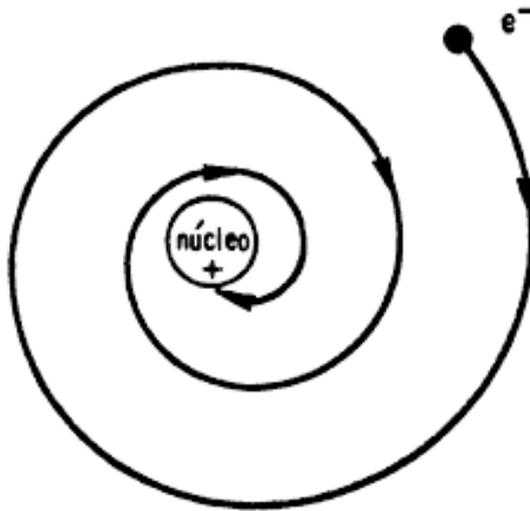


Figura 1.9. Emissão de radiação electromagnética pelo átomo de hidrogénio, segundo as ideias clássicas.

Ao aproximar-se do núcleo, o electrão percorreria uma gama contínua de frequências. Portanto, segundo o modelo de Rutherford, o átomo não era estável, e emitia um espectro contínuo. Tais conclusões são contrárias às evidências experimentais.

Bohr, baseado no modelo de Rutherford, avançou com alguns postulados, revolucionários para a época, e que lhe valeram o prémio Nobel da Física em 1922, justamente por ter explicado o espectro do átomo de hidrogénio.

Bohr imaginava o átomo à semelhança do sistema solar. Os electrões moviam-se em torno do núcleo sendo atraídos por este, através da atracção mútua de partículas carregadas de sinal contrário, o que era balanceado pela aceleração centrífuga, devida ao deslocamento dos electrões a alta velocidade.

Os postulados de Bohr foram os seguintes:

↪ Os electrões movem-se em torno do núcleo descrevendo órbitas circulares estacionárias (isto é, não variam com o tempo).

↪ A energia dos electrões numa dada órbita permanece constante, quer dizer, os electrões movem-se numa dada órbita sem emitir ou absorver energia.

↪ Fornecendo-se energia a um electrão ele poderá “saltar” para uma órbita mais externa e portanto mais energética. A energia recebida é a diferença entre a energia da órbita inicial e a energia da órbita final.

↪ Os electrões podem “saltar” de uma órbita de energia E_f , para outra de menor energia, E_i , sendo a diferença de energias emitida sob a forma de radiação, de frequência ν , dada pela equação:

$$\Delta E = E_f - E_i = h\nu$$

↪ As órbitas **permitidas** estão relacionadas com um número inteiro, n , e são aquelas para as quais o produto da massa do electrão, m , pela sua velocidade, v , e pelo raio da órbita, r , é múltiplo de $h/2\pi$, isto é:

$$mvr = n \frac{h}{2\pi}$$

Dado o electrão descrever uma órbita sem emitir energia, a cada órbita deve corresponder uma energia constante, que será a soma da energia cinética e da energia potencial (fórmula de Coulomb), isto é:

onde e é a carga do electrão.

No entanto, para que o electrão se mantenha na órbita é necessário que a força de Coulomb (atração) seja igual mas de sinal contrário à força centrífuga, logo:

$$\frac{e^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r} \Leftrightarrow \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2} \frac{e^2}{r}$$

Substituindo na expressão para a energia total obtemos:

$$E_{total} = \frac{1}{2} \frac{e^2}{r} - \frac{e^2}{r} = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{r}$$

Pelos postulados de Bohr, os raios das órbitas permitidas são dados pela expressão:

$$r = \frac{nh}{mv2\pi}$$

Elevando ambos os membros da expressão ao quadrado, obtemos:

$$r^2 = \frac{n^2 h^2}{m^2 v^2 4\pi^2}$$

Como $mv^2 = e^2/r$, podemos substituir na equação anterior sendo que o raio das órbitas vem dado por:

$$r = \frac{n^2 h^2}{me^2 4\pi^2}$$

Finalmente, substituindo o valor de r na expressão para a energia total, obtemos as energias permitidas para o electrão no átomo de hidrogénio:

$$E_{total} = -\frac{2\pi^2 me^4}{n^2 h^2}$$

Para $n = 1$, teremos a órbita permitida mais próxima do núcleo a que corresponde a energia mais baixa. A órbita $n = 1$ caracteriza o **estado fundamental do átomo**.

Para $n = 2, 3, 4$, etc., teremos estados de energia mais elevados, isto é, **estados excitados do átomo**.

Bohr assumiu então que o átomo emitirá um fóton quando o electrão transitar de uma órbita para outra mais interna. Consideremos a órbita mais interna designada por n_1 e a mais externa por n_2 . Quando o electrão transitar de n_2 para n_1 será emitido um fóton, cuja energia é dada por:

$$h\nu = \frac{2\pi^2 me^4}{n_1^2 h^2} - \frac{2\pi^2 me^4}{n_2^2 h^2}$$

correspondente à diferença de energia entre as duas órbitas. Uma vez que a frequência é dada por $\nu = c/\lambda$, podemos escrever:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{2\pi^2 me^4}{ch^3} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Esta expressão é análoga à equação empírica de Balmer, sendo a constante de Rydberg dada por $2\pi^2 me^4/ch^3$. O valor experimental de R é 109737 cm^{-1} , o que está em boa concordância com o valor teórico de $109677.58 \text{ cm}^{-1}$.

A teoria de Bohr explica pois com sucesso o espectro do átomo de hidrogénio. As diferentes riscas no espectro correspondem a transições electrónicas entre os vários níveis energéticos, que por sua vez

correspondem a transições entre as diferentes órbitas do átomo, como se observa na figura seguinte:

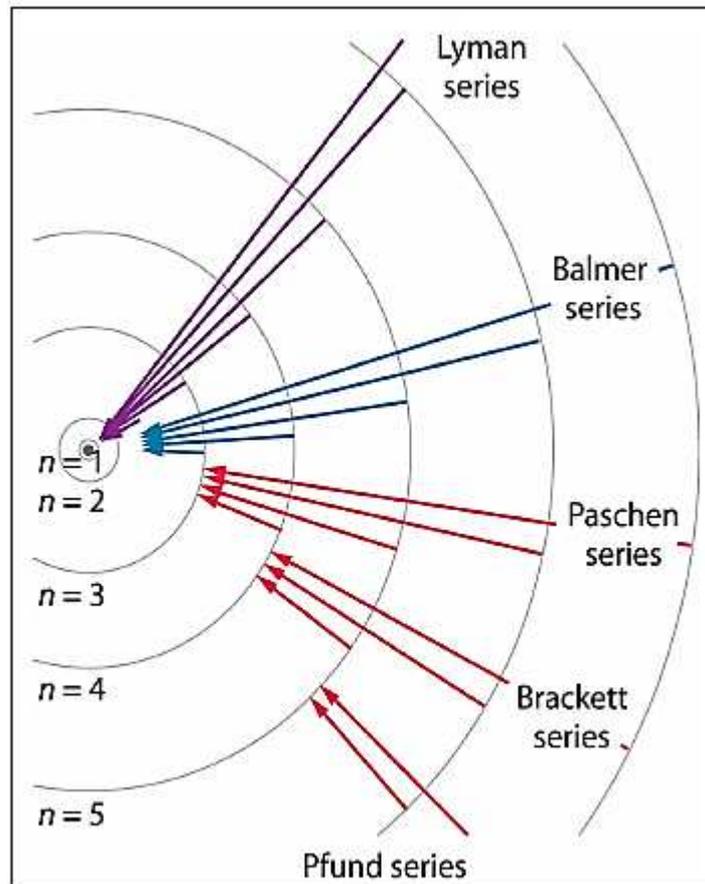


Figura 1.10. Níveis de energia no átomo de hidrogênio e séries de emissão. Cada nível de energia corresponde à energia associada com o movimento do elétron numa órbita, como postulado por Bohr

Resumindo, a emissão de energia pelos átomos ocorre quando estes passam de estados excitados para estados de mais baixa energia. A frequência da radiação emitida é proporcional à energia libertada, de acordo com a equação de Planck: $\Delta E = h\nu$.

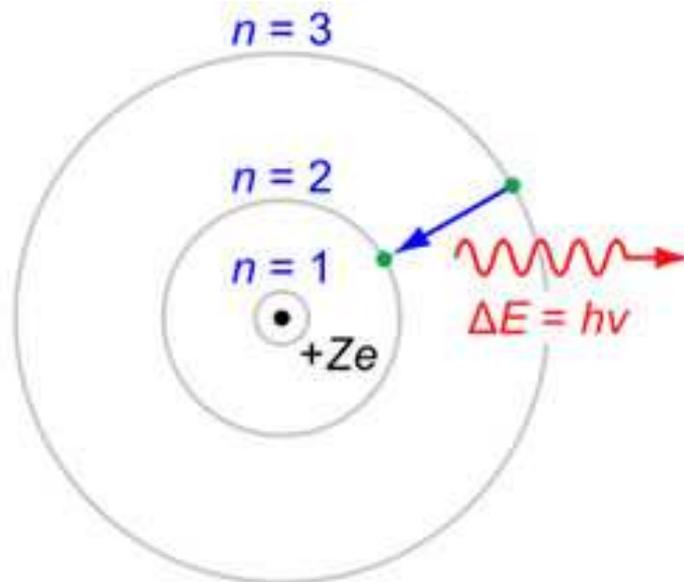


Figura 1.11. Processo de emissão de acordo com a teoria de Bohr: o electrão de um átomo de hidrogénio originalmente numa órbita para a qual $n = 3$ passa para uma órbita $n = 2$, emitindo um fóton de energia $h\nu$.

Se os átomos só podem emitir radiações de frequência ν_1 , ν_2 , etc., bem definidas, é porque só podem apresentar estados de energia bem determinados. Podemos comparar esta situação com uma esfera que cai ao longo de alguns degraus. Podemos encontrar a esfera em vários degraus, mas nunca entre eles.

O modelo de Bohr quando aplicado a átomos com mais do que 1 electrão já não consegue explicar os dados experimentais. Da mesma forma, a teoria de Bohr não consegue explicar a estrutura das moléculas ou a reactividade química. Isto não significa que as ideias expostas sejam abandonadas, pois com efeito trata-se de um passo fundamental no desenvolvimento da moderna **Teoria Quântica**, como veremos de seguida.

As ideias básicas de Bohr, como a existência de estados estacionários e de transições entre estados têm sido confirmadas pela experiência e pela moderna teoria quântica.

1.3.5. A dualidade partícula-onda

O passo fundamental para o estabelecimento da teoria quântica foi dado por **Louis de Broglie**, em 1924.

Vimos que para interpretar o fenómeno fotoelétrico, Einstein considerou um quantum de energia como um corpúsculo chamado fotão, ou seja assumiu a equivalência:

$$E_{\text{fotão}} = h\nu$$

Também notamos que fenómenos de interferência e difracção só podem ser explicados admitindo uma natureza ondulatória para a radiação.

Será que os dois aspectos são irreconciliáveis? Cerca de 20 anos antes, Einstein através da teoria da relatividade estabeleceu a equivalência massa-energia:

$$E = mc^2$$

onde E é a energia de um corpo de massa m , e c é a velocidade da luz. O significado físico desta expressão é que uma dada quantidade de energia E corresponde a uma massa m , e vice-versa.

Por outro lado, a energia do fotão é dada por $E = h\nu$. Assim, segundo Einstein, a energia corresponderá a uma massa m , tal que:

$$mc^2 = h\nu$$

Por outro lado, $v = c/\lambda$, pelo que se obtém facilmente:

$$\lambda = \frac{h}{mc}$$

A expressão anterior é a célebre **relação de De Broglie**, e que relaciona claramente o aspecto ondulatório e corpuscular da radiação. De Broglie estabeleceu de forma irrefutável que as partículas subatómicas apresentam um carácter dual de partícula-onda, tendo por isso muito justamente recebido o prémio Nobel da Física em 1929.

O trabalho de De Broglie veio responder a uma questão que nem o próprio Bohr conseguia explicar. Porque estaria a energia do electrão num átomo de hidrogénio quantizada? Por outras palavras, porque estaria o electrão condicionado a certas órbitas a distâncias fixas do núcleo?

A resposta deu-a De Broglie. Se o electrão se comporta como uma onda estacionária, o perímetro da órbita deve ser um múltiplo do comprimento de onda, caso contrário as ondas cancelar-se-iam em órbitas sucessivas. Isto implica que:

$$2\pi r = n\lambda$$

Mas, como vimos atrás, $\lambda = h/mv$. Substituindo na equação anterior obtemos:

$$mvr = \frac{nh}{2\pi}$$

que é precisamente a expressão do postulado de Bohr!

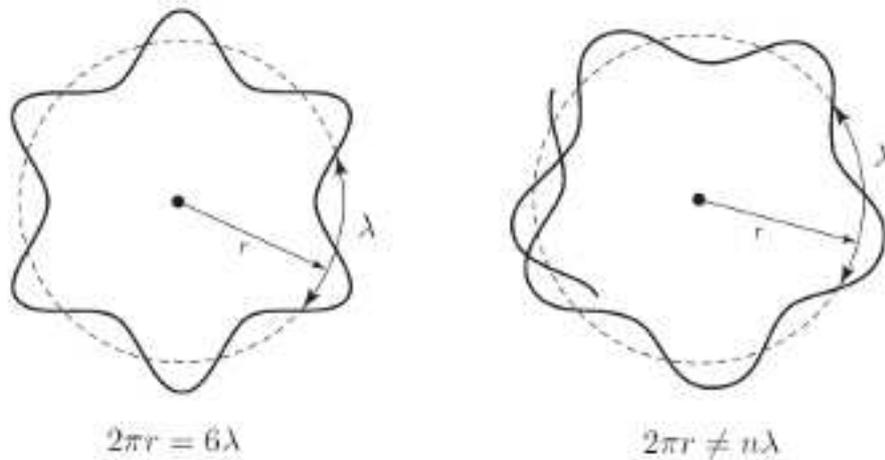


Figura 1.12. (a) Perímetro da órbita deve ser igual a um número inteiro de comprimentos de onda. Esta é uma órbita permitida. (b) Órbita não permitida pois em sucessivas órbitas as ondas anular-se-iam.

Assim, também o electrão apresenta um carácter dual partícula-onda. Dois anos antes da teoria de De Broglie ter sido apresentada, **Davisson** e **Germer** do Bell Telephone Laboratory demonstraram a difracção de electrões por um cristal de níquel. Este comportamento é uma característica importante das ondas. Mostra claramente que os electrões têm propriedades ondulatórias. Uma das aplicações é os modernos microscópios electrónicos.

1.3.6. Fundamentos da teoria quântica moderna: princípio da incerteza de Heisenberg

Como os electrões têm comportamento ondulatório quando se movem em dimensões da ordem de grandeza do λ a ele associado ($\sim 10^{-10}$ m), e como esta é a ordem de grandeza da dimensão dos átomos, é obvio que o comportamento dos electrões nos átomos é fundamentalmente ondulatório. Isto quer dizer que a mecânica clássica não é adequada para descrever os electrões num átomo. Surge assim a teoria quântica ou **Mecânica Quântica**.

De Broglie sugerira que se o electrão tem um comportamento ondulatório, tem um λ a ele associado. Contudo, uma onda pura de comprimento de onda λ é infinitamente extensa. Por outro lado, a partícula é uma entidade localizada no espaço. Parece não existir qualquer tipo de compatibilidade entre estes dois conceitos!

Uma das mais importantes consequências da dualidade partícula-onda é o **princípio da incerteza de Heisenberg**. Heisenberg estabeleceu que é impossível determinar simultaneamente o momento linear, p ($p = mv$), e a posição, x , de uma partícula, para além de uma incerteza dada por:

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{h}{4\pi}$$

onde Δx é a incerteza na posição e Δp a incerteza no momento linear.

A dedução desta expressão está para além do âmbito deste curso. Heisenberg foi um dos fundadores da mecânica quântica, tendo por isso recebido o prémio Nobel da Física em 1932.

A expressão anterior significa que quanto maior a precisão na localização do electrão, menor a precisão na determinação da sua velocidade. Isto rompe com a teoria de Bohr, pois não podemos saber simultaneamente a posição e velocidade do electrão.

De acordo com o princípio da incerteza de Heisenberg temos de abandonar a primitiva ideia de que os electrões podem ser encontrados em órbitas. Deixa-se de falar em órbitas, mas sim em **orbitais**, isto é, zonas em torno do núcleo onde é elevada a **probabilidade** de encontrar um electrão com uma dada energia.

Para os químicos, a noção de **orbital atómico** é extremamente importante.

A descrição satisfatória do átomo nestes termos é a **equação de Schrodinger**. Os movimentos dos electrões passam a ser descritos por uma função de onda, Ψ , e a probabilidade de encontrar um electrão num ponto do espaço de coordenadas x,y,z é $\Psi^2(x,y,z)$.

1.3.7. A equação de Schrodinger

A equação de Schrodinger é bastante complicada, e de muito difícil resolução. Schrodinger foi um físico austriaco genial, tendo recebido o prémio Nobel da Física em 1933.

Não sendo objectivo deste curso a sua resolução, apresenta-se aqui de forma ilustrativa o estabelecimento da equação, bem como as soluções que se obtêm, o que é o mais importante para nós.

Para uma onda estacionária (por exemplo uma corda em vibração), de comprimento de onda λ , e cuja amplitude em qualquer ponto ao longo de x pode ser descrita por uma função $f(x)$, demonstra-se que:

$$\frac{d^2 f(x)}{dx^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} f(x)$$

Considerando-se o electrão como uma onda, movendo-se a uma direcção temos:

$$\frac{d^2 \Psi}{dx^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \Psi$$

Como o electrão pode mover-se segundo três dimensões, x,y e z , a expressão acima escreve-se:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \Psi$$

Substituindo as três derivadas parciais pelo símbolo ∇ , obtemos:

$$\nabla^2 \Psi = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \Psi$$

A teoria de De Broglie estabelece que $\lambda = h/mv$, pelo que substituindo na equação anterior vem:

$$\nabla^2 \Psi + \frac{4\pi^2 m^2 v^2}{h^2} \Psi = 0$$

A energia total do sistema, E , é constituída pela energia cinética, dada por $\frac{1}{2} mv^2$ e pela energia potencial, V , logo:

$$E = \frac{1}{2} mv^2 + V \Leftrightarrow \frac{1}{2} mv^2 = E - V$$

ou

$$v^2 = \frac{2}{m}(E - V)$$

Introduzindo o valor de v^2 na equação atrás, obtemos a equação de Schrodinger:

$$\nabla^2 \Psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \Psi = 0$$

Aplicando a equação de Schrodinger ao átomo de hidrogénio, verifica-se que há várias funções de onda que são soluções possíveis da equação, Ψ_1 , Ψ_2 , etc., a que correspondem energias E_1 , E_2 , etc.

Estas funções de onda são dadas pela expressão geral:

$$\Psi(x, y, z, n, l, m, t) = \phi(x, y, z, n, l, m) e^{-iE(n)t/\hbar}$$

onde ϕ é uma função real, x, y e z são coordenadas espaciais, t é o tempo, E é a energia, \hbar é a constante de Planck reduzida, isto é $\hbar = h/2\pi$, e l é o número imaginário.

Os símbolos n, l e m são os chamados **números quânticos**.

A mecânica quântica diz-nos pois que são necessários 3 números quânticos para descrever o electrão num átomo de hidrogénio. O mesmo se aplica a outros átomos. Estes números são derivados da resolução matemática da equação de Schrodinger, e são designados por **número quântico principal**, n , **número quântico secundário ou de momento angular**, l , e **número quântico magnético**, m .

1.3.8. Números quânticos

1.3.8.1. Número quântico principal, n

Pode ter valores de $n = 1, 2, 3, \dots$, etc., e corresponde ao número n da equação de Bohr. No átomo de hidrogénio determina a energia do electrão (noutros átomos isso não é verdade). Quanto maior n maior a energia e maior a distância do electrão ao núcleo.

1.3.8.2. Número quântico secundário

A utilização de espectroscópios potentes (de melhor resolução) na análise de radiações emitidas por átomos polieletrónicos, mostra que dentro de cada nível de energia existem sub-níveis de energia bastante próximos.

Para caracterizar cada um dos sub-níveis é necessário considerar o número quântico secundário.

Este número indica-nos a “forma” da região do espaço que o electrão ocupa. Os valores possíveis de l são, para cada n , de 0 a $n-1$. Se $n = 1$, então só há um valor possível de $l = 0$. Se $n = 2$ existem dois valores possíveis, $l = 0$ e $l = 1$. Se $n = 3$, existem três valores possíveis de $l = 0$, $l = 1$ e $l = 2$. Os valores de l são designados por letras, como consta no quadro seguinte:

l		0	1	2	3	4	5
nome	do	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>
subnível							

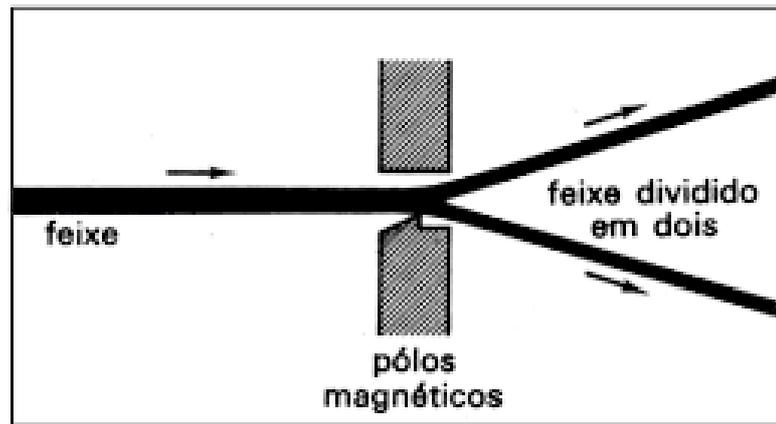
A energia não depende só do valor de n , mas também do sub-nível em que o electrão se encontra.

1.3.8.3 Número quântico magnético, m

Este número está relacionado com a orientação da orbital no espaço. Os valores de m vão de $-l, \dots, 0, \dots, +l$. Se $l = 0$, então $m = 0$. Se $l = 1$, podem existir 3 valores de m ($-1, 0$ e $+1$). Existem pois 3 regiões do espaço, chamadas **orbitais atômicas** associadas ao sub-nível l . São designadas por orbitais p_x , p_y e p_z .

1.3.8.4. Número quântico de spin, m_s

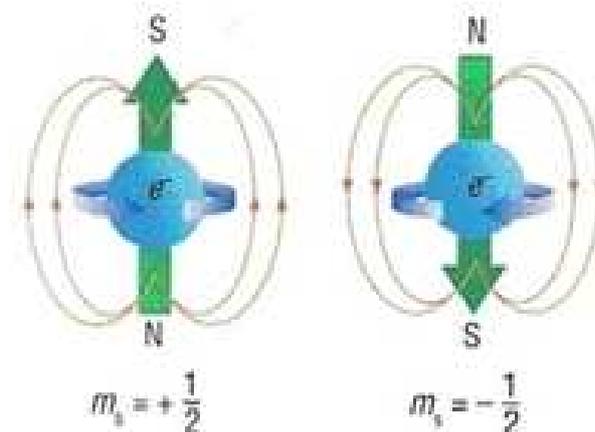
Experiências com átomos de hidrogénio e de sódio indicaram a necessidade de um quarto n° quântico, o número quântico de spin. Estas experiências indicaram que um feixe de átomos de hidrogénio, ao passar por um campo magnético forte era dividido em dois, com igual intensidade.



Átomos de hidrogênio com electrões de diferente *spin* são diferentemente desviados por um campo magnético não homogêneo.

Figura 1.13. Dispositivo experimental para estudar o movimento de spin dos electrões.

Isto deve-se aos electrões possuírem um movimento de rotação (*spin* em inglês) em torno de si próprios, e serem carregados electricamente. Os valores possíveis para m_s são $+\frac{1}{2}$ e $-\frac{1}{2}$. A diferença está no sentido de rotação do electrão, como mostra a figura seguinte:



Movimento de rotação do electrão e campo magnético.

Figura 1.14. Dois electrões com spin diferentes, $-\frac{1}{2}$ e $+\frac{1}{2}$.

1.3.9. Orbitais atômicos

Os números quânticos permitem descrever completamente os orbitais atômicos, em átomos polieletrônicos. Na tabela seguinte mostra-se a relação entre os números quânticos e os orbitais atômicos.

n	l	m	nº de orbitais	designação
1	0	0	1	1s
2	0	0	1	2s
	1	-1, 0 e +1	3	2p _x , 2p _y e 2p _z
3	0	0	1	3s
	1	-1, 0 e +1	3	3p _x , 3p _y e 3p _z
	2	-2, -1, 0, +1 e +2	5	3d _{xy} , 3d _{yz} , 3d _{xz} , 3d _{x²-y²} e 3d _{z²}
etc.				

Uma das questões que se colocará agora é saber qual é o aspecto físico de uma orbital. Em verdade, uma orbital não tem uma forma bem definida, pois a função de onda que a caracteriza estende-se até ao infinito. Por outro lado, é importante pensarmos nas orbitais em termos de uma forma específica, nomeadamente para melhor compreender a **ligação química** (que estudaremos no capítulo II). Este é um aspecto bastante importante para os químicos.

Retomemos as soluções da equação de Schrodinger. As funções de onda $\Psi(x,y,z,n,l,m,t)$ descrevem os estados de movimento do electrão no átomo. Essas funções de onda não podem ser quaisquer umas, mas apenas as que correspondem aos valores possíveis dos números quânticos n, l e m. Quer isto dizer que os movimentos do electrão correspondem a estados bem determinados.

A cada função de onda corresponde um valor de energia, E , que, para o caso do átomo de hidrogénio é função apenas do número quântico principal, n . Isto quer dizer que para cada movimento do electrão corresponde um valor fixo de energia. Por outro lado, e embora o electrão se mova, a energia permanece constante, e logo não há emissão de energia. Os estados descritos pela função de onda designam-se por **estados estacionários**.

Quando o sistema transita de um estado estacionário para outro há emissão ou absorção de energia, $h\nu$. Repare-se como as idéias de Bohr, nomeadamente os primeiros postulados permanecem válidos!

Vimos pelo princípio da incerteza de Heisenberg que a posição e quantidade de movimento do electrão não podem ser definidas simultaneamente no mesmo instante, t . No entanto **Max Born** demonstrou que $\Psi^2 dx dy dz$ nos dá a probabilidade de encontrar o electrão num elemento de volume dv em torno de um ponto de coordenadas x, y, z .

Podemos então representar Ψ^2 graficamente e determinar quais as regiões do espaço em torno do núcleo onde a **probabilidade** de encontrar o electrão é máxima. Tais regiões de probabilidade máxima são designadas por **orbitais atómicos**.

Não interessa no âmbito deste curso a forma das funções de onda Ψ , mas apenas a representação gráfica da função Ψ^2 , isto é, a forma das orbitais. Para cada estado de movimento corresponderá um orbital atómico, o qual é identificado pelos números quânticos. Assim, para $n = 1$, só teremos um orbital atómico designado **orbital 1s** (ver tabela atrás). O orbital 1s, e todos orbitais s têm **simetria esférica**.

Na figura seguinte mostra-se a forma da orbital 1s, bem como a variação da densidade electrónica total em função da distância ao núcleo.

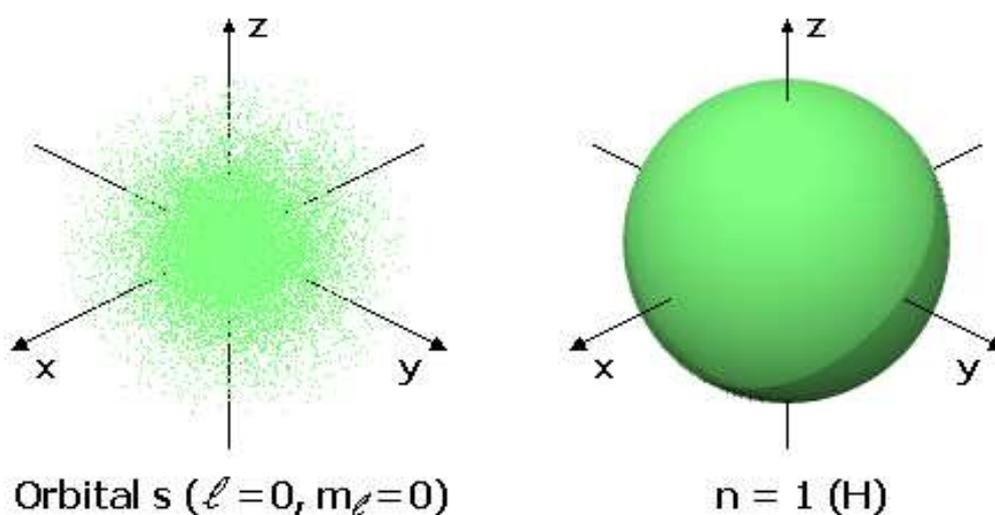


Figura 1.15. (a) Representação da densidade electrónica na orbital 1s do hidrogénio, em função da distância ao núcleo.(b) Diagrama de superfície para a orbital 1s.

As representações das orbitais é possível porque desenhamos a superfície de forma a englobar aproximadamente 90% da densidade electrónica total da orbital. Significa isto, que o electrão tem 90% de probabilidade de se encontrar naquela região do espaço.

Na figura seguinte mostra-se a distribuição da densidade electrónica com o raio, para as orbitais 1s, 2s e 3s.

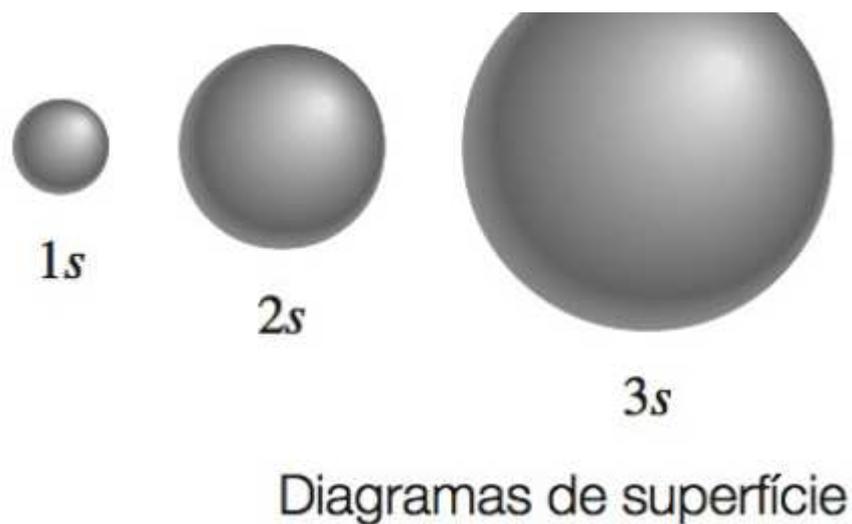


Figura 1.16. Distribuição da densidade eletrônica para as orbitais 1s, 2s e 3s.

Os orbitais p surgem com o número quântico $n = 2$. Existem 3 orbitais 2p, isto é, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$. Estas três orbitais são idênticas em tamanho, forma e energia, diferindo apenas na orientação espacial, como mostra a figura seguinte:

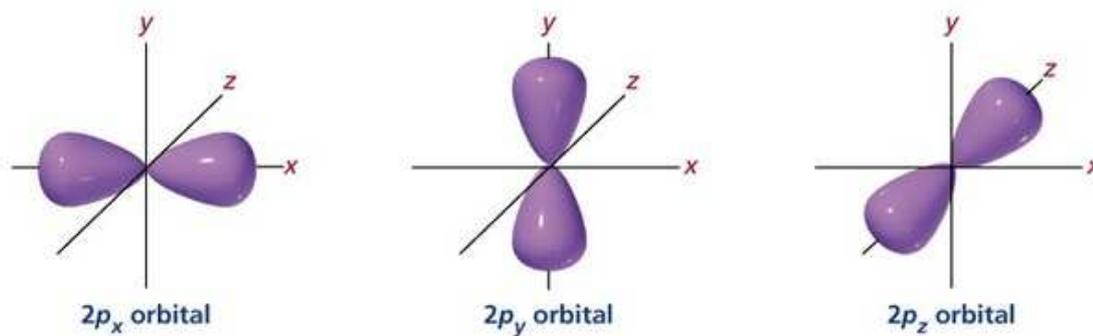


Figura 1.17. Orbitais $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$.

Na figura 1.18. mostram-se as 3 orbitais 2p em conjunto:

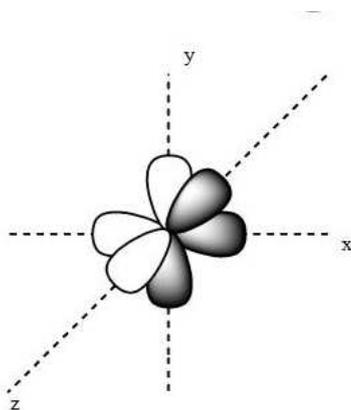


Figura 1.18. Conjunto das orbitais 2p

Quando $l = 2$ existem cinco valores possíveis de m , que correspondem a 5 orbitais d, como mostra a figura 1.19.

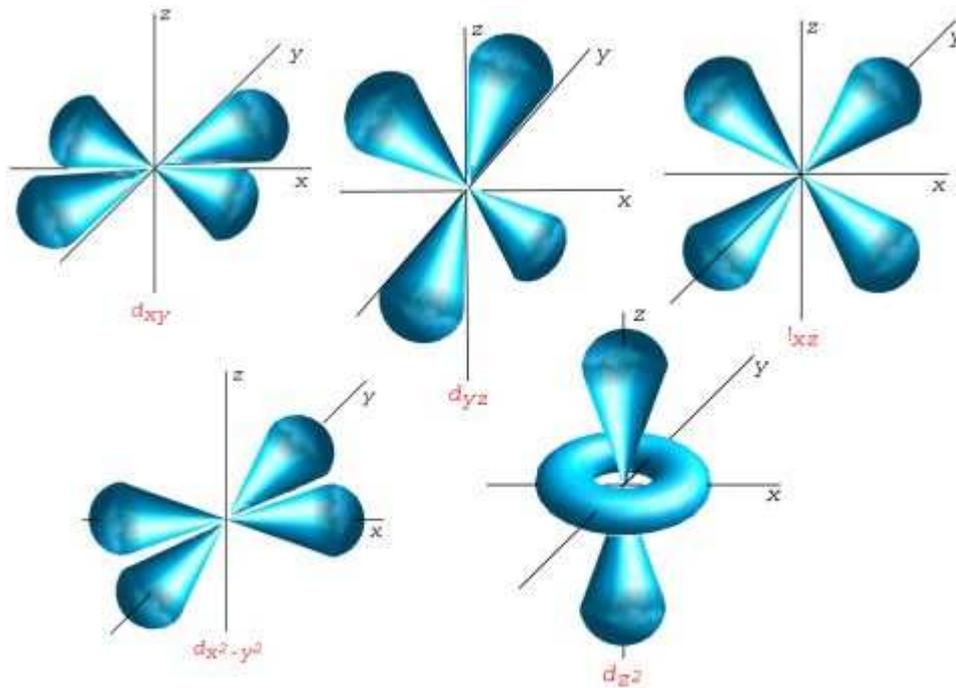


Figura 1.19. Orbitais $3d_{x^2-y^2}$, $3d_{z^2}$, $3d_{xy}$, $3d_{xz}$ e $3d_{yz}$.

A forma das orbitais f, g e h, de mais alta energia, é de difícil representação mas, para os objectivos deste curso podem ser por agora ignoradas.

1.3.10. Configuração electrónica dos átomos

A função de onda para um átomo descreve simultaneamente todos os electrões num átomo. A equação de Schrodinger é muito mais complicada para átomos polieletrónicos relativamente ao átomo de hidrogénio. No entanto, podemos continuar a pensar em termos de orbitais identificadas do mesmo modo que para o átomo de hidrogénio.

A **nuvem electrónica** de um átomo é assumida como a sobreposição dos vários orbitais para os electrões individuais.

No átomo de hidrogénio a energia é determinada apenas pelo número quântico principal, isto é, a energia dos orbitais aumenta do seguinte modo:

$$1s < 2s = 2p < 3s = 3p = 3d < 4s = 4p = 4d = 4f < \dots$$

Contudo, em átomos polieletrónicos, a energia depende não só do número quântico principal, mas também do número quântico secundário. Isto significa que, por exemplo, as orbitais $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$ já têm energia diferente da orbital $2s$.

Então, quando temos um átomo com o n° atómico z , como se distribuem os z electrões pelas diferentes camadas de orbitais? O arranjo electrónico que vamos descrever para cada átomo é a chamada **configuração electrónica do estado fundamental**. Isto corresponde ao átomo isolado no seu estado de menor energia.

Para escrever a configuração electrónica de um átomo vamos usar o **princípio de Aufbau**: Cada átomo é “construído” da seguinte forma: (1) adicionando o número apropriado de protões e neutrões especificados pelos números atómico e de massa e (2) adicionando o número necessário de electrões, de modo a obter a energia total mínima possível, para o átomo.

A ordem de energias das orbitais num átomo é ilustrada no diagrama de energias da figura 1.20.

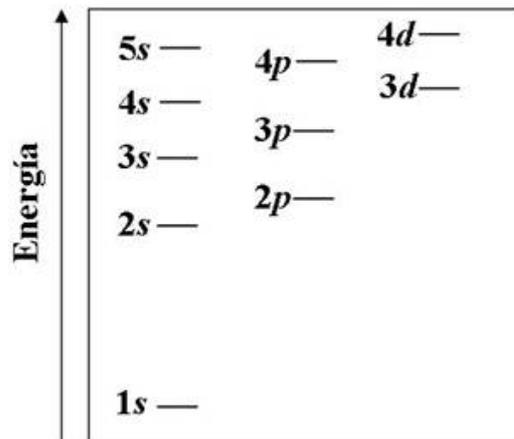


Figura 1.20. Diagrama de níveis de energia para os orbitais de um átomo polieletrónico.

Repare-se que, por exemplo, a orbital $4s$ tem menor energia que as orbitais $3d$.

Para o preenchimento das orbitais é bastante útil a mnemónica da figura abaixo, que mostra a ordem de menor energia das orbitais:

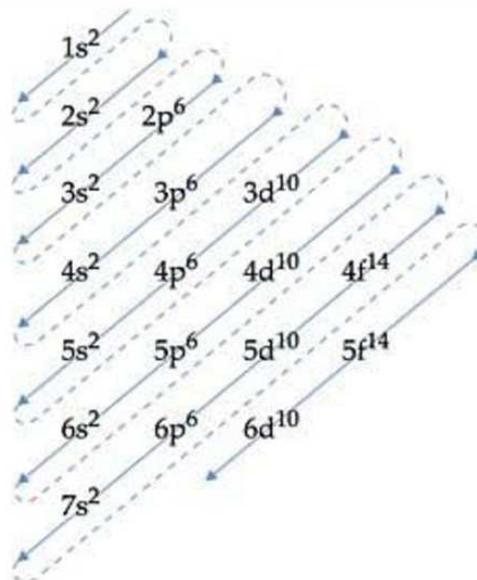
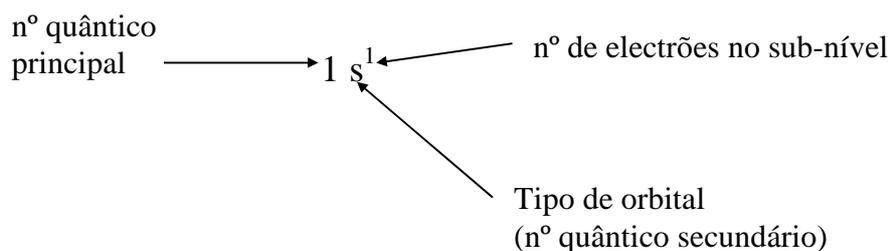


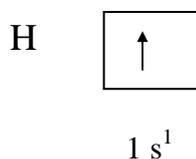
Figura 1.21. Ordem de preenchimento dos orbitais num átomo polieletrónico

Assim, os electrões são distribuídos pelas orbitais com menor energia. No caso do átomo de hidrogénio, se o electrão se encontrar na orbital 1s diz-se no estado fundamental. Em qualquer outra orbital está num estado excitado.

A configuração do hidrogénio no estado fundamental é pois:



A configuração electrónica pode ainda ser mostrada num diagrama de orbitais, mostrando o spin do electrão (a direcção da seta indica uma das possibilidades)



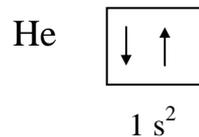
1.3.10.1. Princípio da exclusão de Pauli

E quanto a átomos com mais do que 1 electrão? A estrutura destes átomos é determinada pelo **princípio da exclusão de Pauli**. Este princípio afirma o seguinte: não podem existir num átomo dois electrões que possuam os mesmos 4 números quânticos. Dito de outra forma, apenas podem existir 2 electrões por orbital e estes devem ter spins opostos.

Dois electrões na mesma orbital dizem-se **emparelhados**. O princípio da exclusão de Pauli é um dos princípios fundamentais da mecânica quântica e Pauli, um dos fundadores, recebeu o prémio Nobel da Física em 1945.

1.3.10.2. Diamagnetismo e paramagnetismo

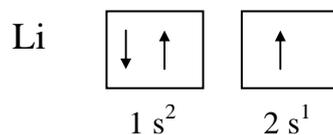
O átomo mais simples a seguir ao hidrogénio é o hélio, que tem 2 electrões. A configuração electrónica do hélio é:



O princípio da exclusão de Pauli é, como referimos, um dos princípios fundamentais da mecânica quântica e pode ser testado por simples observação da experiência. Se os dois electrões no hélio tivessem os mesmos quatro números quânticos, ou seja o mesmo spin (o que quer dizer spins **paralelos**), o campo magnético total era a soma devida aos dois electrões. Assim o hélio seria **paramagnético**. Substâncias paramagnéticas são aquelas que são atraídas por um ímã. Por outro lado se os spins forem **antiparalelos** os campos magnéticos cancelam-se e a substância é **diamagnética**. Substâncias diamagnéticas são levemente repelidas por um ímã.

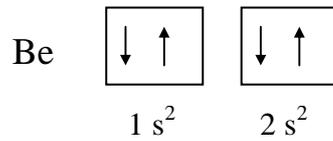
A experiência mostra que o hélio é diamagnético, o que está de acordo com o princípio de Pauli.

O lítio tem 3 electrões, logo a configuração electrónica será:



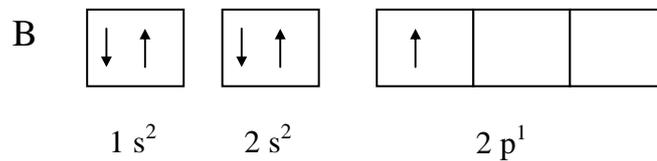
O lítio é de facto paramagnético! Mas porque é a orbital 2s de menor energia que as 2p? Isto deve-se ao facto de a orbital 2p ter menor densidade electrónica junto ao núcleo, logo não sofre tanto o efeito de blindagem dos electrões da orbital 1s (ver em detalhe o item 1.4.4.1).

O elemento seguinte, com 4 electrões, é o berílio. A sua configuração electrónica é:



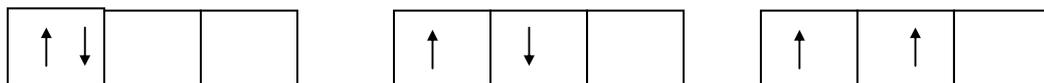
O berílio é diamagnético, como seria de esperar.

O boro tem 5 electrões e é paramagnético, de acordo com a sua configuração electrónica:

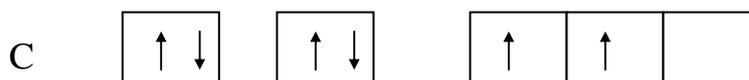


1.3.10.3. A regra de Hund

A configuração electrónica do próximo elemento, o carbono, é $1s^2 2s^2 2p^2$, logo existem as seguintes possibilidades para o preenchimento electrónico do sub-nível 2p:

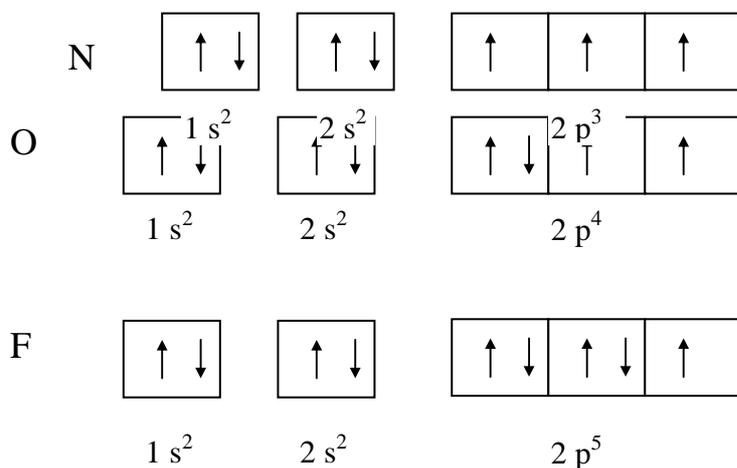


Nenhuma das três hipóteses viola o princípio da exclusão de Pauli. Assim, qual delas é a mais estável? A resposta está na **regra de Hund**, que diz que o arranjo mais estável é aquele com maior número de **spins paralelos**. Logo, para a configuração electrónica do carbono vem:

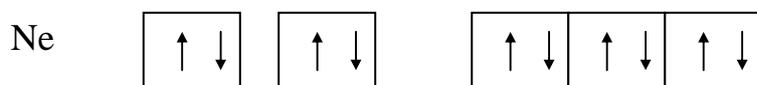




O carbono é de facto paramagnético! Os próximos elementos são o azoto, o oxigénio e o flúor, cujas configurações se mostram de seguida:



O Neon tem as 3 orbitais p completamente preenchidas:



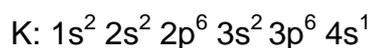
O Neon é de facto um elemento diamagnético!

Por este processo e seguindo o princípio de Aufbau, poderíamos ir preenchendo todos os orbitais para os diferentes elementos.

Com base na configuração electrónica dos elementos podemos compreender muitas das suas propriedades. Notemos desde já que os gases nobres têm a última camada completamente preenchida, o que lhes confere grande estabilidade, e logo reduzida reactividade química.

Na tabela seguinte encontra-se a configuração electrónica de todos os elementos conhecidos.

A configuração electrónica do potássio é:



Como $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ é a configuração electrónica do gás nobre Argon, podemos simplificar a configuração electrónica do potássio para:

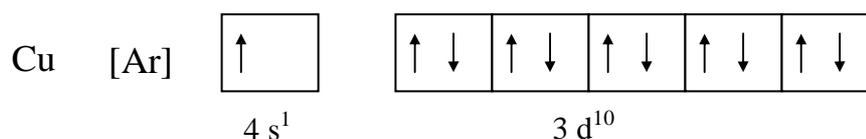


Exemplos semelhantes encontram-se na tabela.

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

Repare-se que existem algumas exceções das regras enunciadas. Considerem-se os elementos do escândio ($Z = 21$) ao cobre ($Z = 28$). A configuração do crómio é $[\text{Ar}] 4s^1 3d^5$ e não $[\text{Ar}] 4s^2 3d^4$. Da mesma forma a configuração do cobre é $[\text{Ar}] 4s^1 3d^{10}$ e não $[\text{Ar}] 4s^2 3d^9$. A razão destas irregularidades é que uma ligeira estabilidade é obtida com subníveis d completamente preenchidos, ou metade preenchidas.

Assim, a configuração electrónica do cobre é:



1.4. Classificação periódica dos elementos: a Tabela Periódica

No último item aplicámos o princípio de Aufbau para escrever as configurações electrónicas do estado fundamental dos elementos. Como veremos adiante, elementos com configurações electrónicas da última camada semelhantes, têm um comportamento químico semelhante.

Em 1869, o químico russo **Mendeleev** propôs a primeira classificação dos elementos de forma regular, tendo inclusive previsto a existência de alguns elementos não descobertos à data. Este trabalho é considerado um dos passos fundamentais da química nos fins do século passado.

As primeiras propostas, em que os elementos eram dispostos de acordo com a massa atômica tinham inconsistências óbvias. A massa atômica do Árgon (39.95 u.m.a) é maior do que a do potássio (39.10 u.m.a). Se os elementos forem ordenados de acordo com a massa atômica, o árgon aparece no lugar do potássio, na tabela periódica actual. No entanto nenhum químico colocará o árgon, um gás inerte, no mesmo grupo que o lítio e sódio, dois metais bastante reactivos.

De facto, *as propriedades dos elementos são funções periódicas do seu número atômico.*

1.4.1. Classificação periódica

Na figura seguinte encontra-se um esquema da tabela periódica, mostrando a classificação dos elementos de acordo com o tipo de orbital a ser preenchida com electrões.

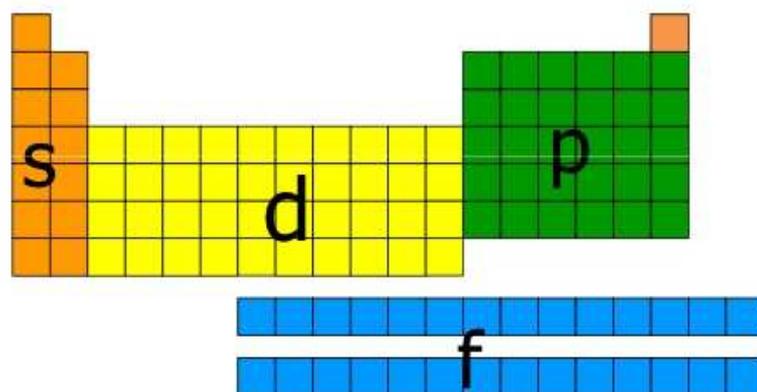


Figura 1.22. Classificação dos elementos de acordo com o tipo de subcamada a ser preenchida com electrões.

De acordo com o tipo de subcamada a ser preenchida, os elementos podem ser divididos em várias categorias: os **elementos representativos**, com subcamadas s e p incompletas, os **gases nobres**, que têm a última camada preenchida, e os **elementos de transição**, que têm subcamadas d incompletas.

Existem ainda os **lantanídeos** e **actanídeos**, ou **elementos de transição interna**, que têm subcamadas f a ser preenchidas.

A tabela periódica actual é a seguinte:

A tabela periódica atual é apresentada com as seguintes classificações:

- Elementos representativos:** Grupos 1A, 2A, 3A, 4A, 5A, 6A, 7A, 8A, 9A, 10A, 11A, 12A.
- Elementos de transição externa:** Grupos 3B, 4B, 5B, 6B, 7B, 8B, 9B, 10B, 11B, 12B.
- Elementos de transição interna:** Série dos lantanídeos e Série dos actinídeos.

1A												18A						
1	2	Elementos de transição externa										13	14	15	16	17	18	
H	He											B	C	N	O	F	Ne	
3	4	5	6	7	8	9	10	11	12									
Li	Be											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
Na	Mg	3B	4B	5B	6B	7B	8B	9B	10B	11B	12B	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Cs	Ba	Série dos lantanídeos																
Fr	Ra	Série dos actinídeos																
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

Figura 1.23. Tabela periódica actual, com as diferentes notações utilizadas para designar os grupos.

As séries horizontais são designadas por **períodos**. Ao longo de cada período o número atômico vai aumentando uma unidade.

As séries verticais são designadas por **grupos**, onde os elementos têm propriedades químicas semelhantes. Isto deve-se à configuração electrónica ser semelhante, isto é, são os electrões mais “exteriores” que exercem influência sobre as propriedades dos elementos.

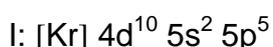
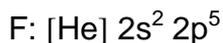
Consideremos por exemplo o grupo 1A, ou grupo dos **metais alcalinos**:





Todos os elementos deste grupo têm a configuração electrónica dos gás nobre anterior, acrescido de ns^1 .

Tomemos também como exemplo o grupo 7B, ou dos **halogéneos**:



A todos falta um electrão para completar a última camada, ou seja, a última orbital p.

Os electrões da última camada de um átomo são designados por **electrões de valência**.

Ao longo de um período a variação das propriedades é bastante acentuada. No entanto essa variação é maior entre os elementos representativos do que entre os elementos de transição.

Como grupo, os gases nobres têm todos um comportamento muito idêntico. São bastante inertes e não-reactivos. Isto deve-se à sua configuração electrónica, com a última camada preenchida, condição que representa grande estabilidade.

1.4.2. Utilização da tabela

A classificação dos elementos, tal como a conhecemos actualmente, tem menos de 1 século. De entre as tabelas actuais a mais popularizada em

Portugal será a Sargent-Welch. Na figura seguinte encontram-se os dados que constam dos dois lados desta tabela periódica:

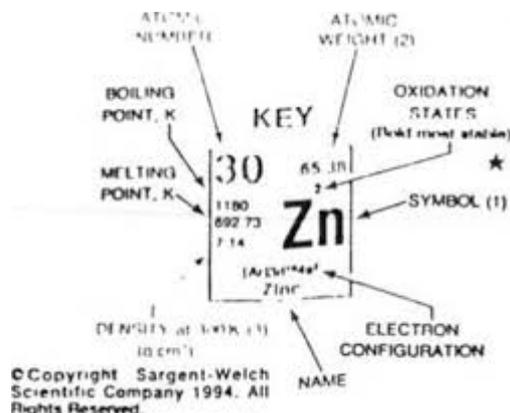


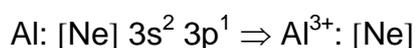
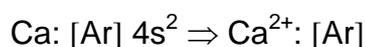
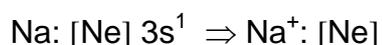
Figura 1.24. Dados que constam na tabela periódica Sargent-Welch.

Com base na tabela periódica, e conhecendo as propriedades de um elemento de um grupo, é possível prever as propriedades aproximadas de outro elemento desse grupo, ou de grupos vizinhos.

1.4.3. Configuração electrónica de aniões e catiões.

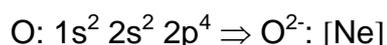
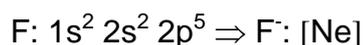
Muitos compostos iónicos são constituídos por **aniões** e **catiões** monoatómicos. É pois importante conhecer a configuração electrónica destes iões.

Na formação de um catião a partir de um átomo neutro, um ou mais electrões são removidos da última camada, dando origem a uma configuração mais estável. Por exemplo:



Repare-se que todos os iões possuem a configuração electrónica de um gás nobre!

Para a formação de um anião a partir de um átomo neutro, um ou mais electrões são adicionados à última camada:



Em relação aos metais de transição, estes formam sempre catiões, podendo ter cargas diferentes, e não terem a configuração de gases nobres.

1.4.4. Propriedades periódicas

Vejamos o que acontece com três elementos com números atómicos consecutivos, como por exemplo o cloro, árgon e o potássio. Na tabela seguinte mostram-se algumas características destes elementos:

Elemento	Z	Massa atómica (u.m.a)	Estado físico
cloro	17	35.45	gás
árgon	18	39.95	gás
potássio	19	39.10	sólido

A diferença entre os átomos é aparentemente pequena, no que se refere ao número de protões e de electrões. No entanto, as suas propriedades são muito diferentes. O cloro é um gás, e tem tendência a captar electrões, sendo muito reactivo. O árgon é um gás nobre, monoatómico, e muito pouco reactivo. O potássio é um sólido, com propriedades metálicas, bastante reactivo, e com tendência para captar 1 electrão.

Vamos de seguida analisar a variação de algumas propriedades físicas dos elementos, em função da sua localização na tabela periódica.

1.4.4.1. Raio atômico e raio iónico

O **raio atômico** de um elemento pode definir-se como metade da distância entre dois núcleos de dois átomos numa molécula diatómica particular ou, para os metais, como metade da distância entre núcleos de dois átomos adjacentes. Na figura seguinte, mostra-se o cálculo do raio atômico para o cloro, a partir da distância entre os núcleos na molécula de Cl_2 :

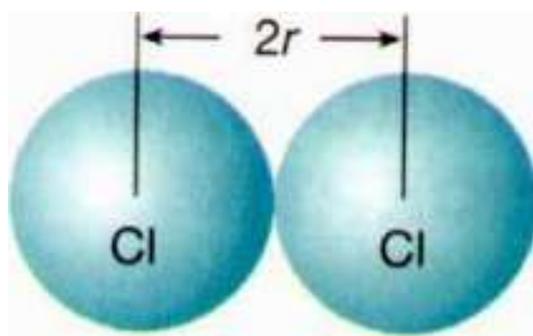


Figura 1.25. Cálculo do raio atômico r , para um átomo de cloro.

Na figura seguinte encontra-se a variação do raio de alguns átomos de elementos representativos, com o seu número atômico. É evidente a periodicidade.

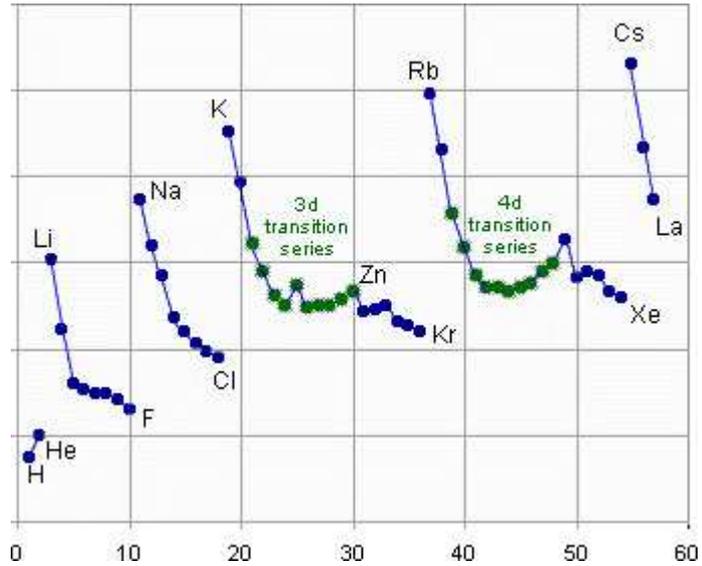


Figura 1.26. Variação do raio atômico com o número atômico ao longo de vários períodos

Na figura abaixo encontra-se o tamanho relativo de alguns átomos de elementos representativos:

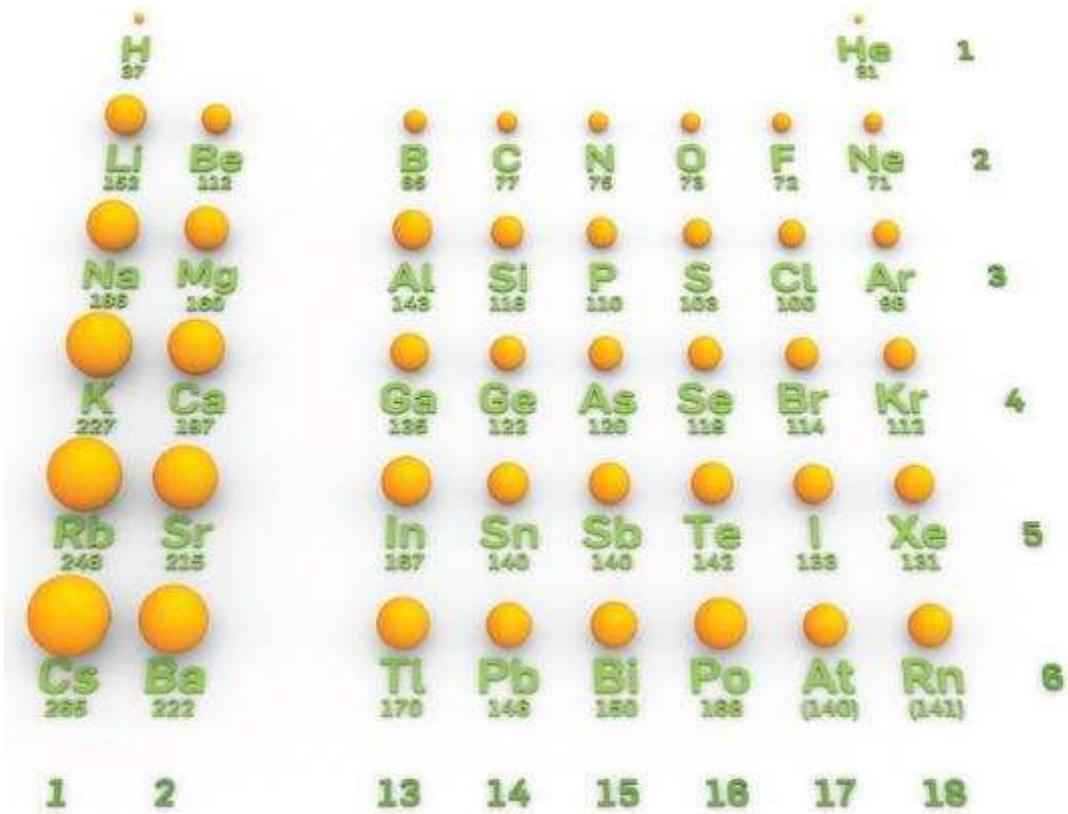


Figura 1.27. Variação do raio atômico ao longo dos grupos e períodos. O raio atômico encontra-se em pm ($1 \text{ pm} = 1 \times 10^{-12} \text{ m}$).

Vejam os como podemos explicar esta variação. Já referimos no ponto 1.3.10.2. o **efeito de blindagem** que os electrões mais internos do átomo exercem em relação aos mais externos. Isto conduz a que os electrões mais externos não “sintam” o efeito de toda a carga nuclear, Z , mas sim uma carga nuclear efectiva, Z^* , dada por:

$$Z^* = Z - S$$

onde S é a **constante de blindagem**.

Slater propôs regras empíricas para calcular essa constante de blindagem que, embora aproximadas, nos ajudam a entender a variação de algumas propriedades físicas dos átomos. Assim, para calcular S para um electrão numa orbital np ou ns temos:

↪ Escreve-se a configuração electrónica na ordem seguinte, e fazendo os agrupamentos indicados: (1s) (2s,2p) (3s,3p) (3d) (4s,4p) (4d) (4f) (5s,5p) etc.

↪ Os electrões em qualquer grupo à direita do grupo para o qual queremos calcular o efeito de blindagem não contribuem para a constante de blindagem.

↪ Todos os electrões no grupo (ns,np) contribuem com 0.35 cada para a constante de blindagem (excepto para a orbital 1s onde este valor é 0.30).

↪ Todos os electrões na camada (n - 1) contribuem com 0.85 cada para a constante de blindagem.

↪ Todos os electrões na camada (n - 2) ou inferior exercem um efeito de blindagem completo, isto é, contribuem com 1.0 cada.

Para calcular S para um electrão numa orbital nd ou nf aplicam-se as regras anteriores, substituindo as duas últimas por:

↗ Todos os electrões para a esquerda de nd ou nf contribuem com 1.0 cada.

Como exemplo, o efeito de blindagem, e conseqüente carga nuclear efectiva que se exerce no electrão na orbital $3s$ do sódio, cuja configuração electrónica é $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$, vem:

$$S = 8 \times 0.85 + 2 \times 1.0 = 8.8$$

$$Z^* = 11 - 8.8 = 2.2$$

Para um electrão $3d$ do Ferro, cuja configuração electrónica é $1s^2 2s^2 2p^6 3d^5 4s^2$, temos:

$$S = 4 \times 0.35 + 18 \times 1.0 = 19.4$$

$$Z^* = 26 - 19.4 = 6.6$$

Podemos assim explicar porque os átomos aumentam de tamanho quando se desce num grupo da tabela periódica. De facto, num grupo Z^* aumenta ligeiramente, mas por outro lado o n° quântico principal, n , aumenta, ou seja, os electrões estão mais distantes do núcleo. Isto pode ser observado, por exemplo, para o grupo IA:

	H	Li	Na	K	Rb
Z^*	1.0	1.3	2.2	2.2	2.2

Dentro de um mesmo período, no entanto, o número quântico principal não varia, e a carga nuclear efectiva aumenta, visto que os electrões se adicionam à mesma camada. Os electrões na mesma camada exercem um efeito de blindagem diminuto uns nos outros. Consideremos um exemplo:

	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Z^*	1.3	1.95	2.6	3.25	3.9	4.55	5.20	5.85

Neste caso verifica-se uma contracção no tamanho dos átomos da esquerda para a direita.

Resumindo, o raio atómico é determinado pela força com que os electrões de valência são atraídos pelo núcleo. Consideremos o exemplo anterior, o período do lítio até ao néon. Ao longo deste período os átomos vão ter um a carga nuclear cada vez maior. A este aumento da carga nuclear efectiva corresponde o aumento da força atractiva entre o núcleo e os electrões, com a consequente aproximação destes, e diminuição do tamanho do átomo. O aumento da repulsão entre os electrões não compensa a atracção nuclear, ou seja, o efeito da carga nuclear é dominante.

Ao longo de um grupo (por exemplo do lítio ao cézio) o raio atómico aumenta, pois as sucessivas camadas estão mais afastadas do núcleo.

Genericamente, a variação dos raios atómicos ao longo da tabela periódica é da figura abaixo:

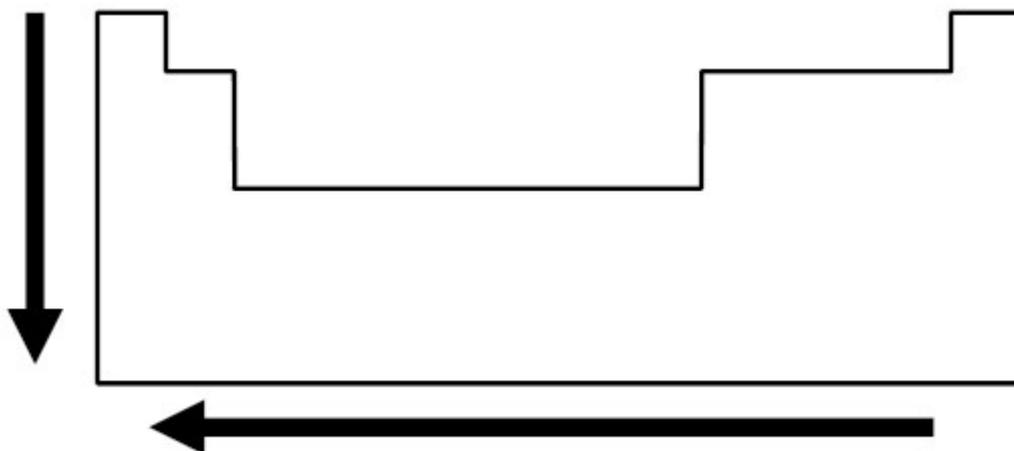


Figura 1.28. Variação genérica dos raios atómicos ao longo da tabela periódica.

Nos elementos de transição ocorrem irregularidades. Nos primeiros elementos de um período predomina o efeito da carga nuclear, e o raio atômico diminui com Z . Quando o número de electrões é elevado, e devido ao efeito de blindagem, o raio aumenta com Z .

O **raio iônico** é o raio de um catião ou anião. Num cristal iônico, a distância entre os núcleos dos iões de carga diferente é igual à soma do raio do catião e do anião.

Um anião é sempre maior que o átomo neutro respectivo, e um catião é sempre menor. Na figura seguinte encontra-se a relação entre o raio atômico e raio iônico para os metais alcalinos e os halogéneos.

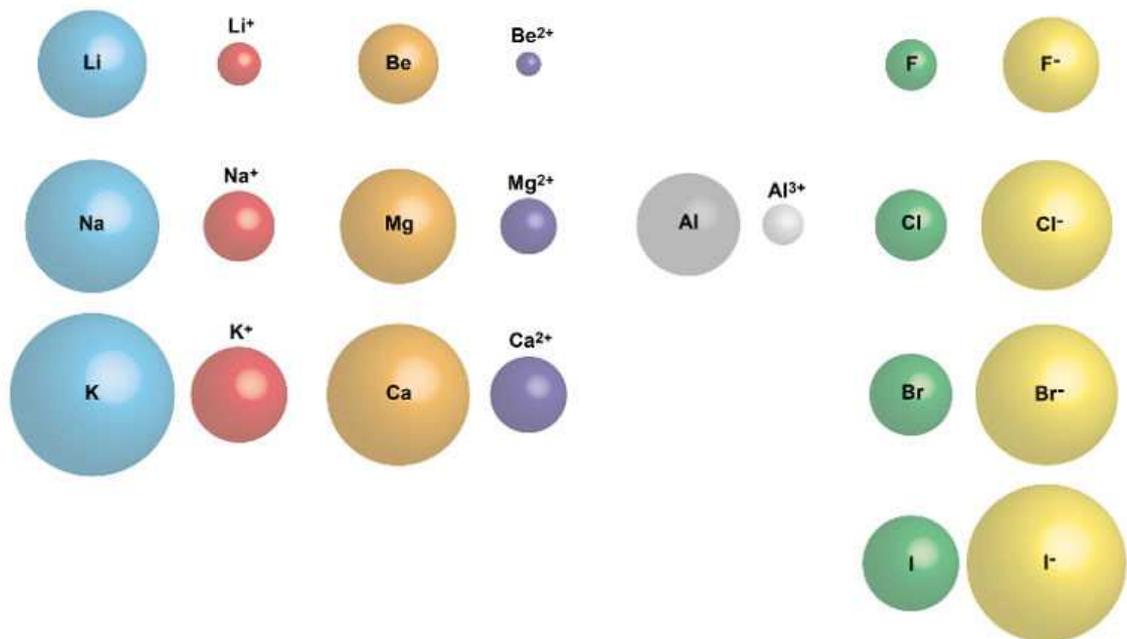
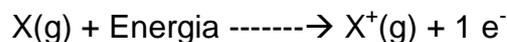


Figura 1.29. Comparação do raio iônico com o raio atômico para a) os metais alcalinos e b) os halogéneos.

1.4.4.2. Energia de ionização

A **energia de ionização** de um elemento, é a energia necessária para remover um electrão de um átomo isolado desse elemento, no estado gasoso. O processo é:

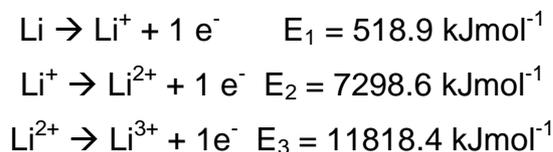


Esta propriedade mede a maior ou menor facilidade de um átomo perder electrões.

A energia necessária para retirar o primeiro electrão, que se encontra na camada de valência, designa-se por **energia de 1ª ionização**. Para o 2º electrão temos a 2ª energia de ionização, etc. A relação entre ambas é a seguinte:

$$E_1 < E_2 < E_3 < \text{etc.}$$

À medida que vamos retirando electrões do átomo, a atracção exercida pelo núcleo é obviamente maior. Por exemplo para o lítio temos:



Na tabela seguinte encontram-se as energias de ionização para os primeiros 20 elementos da tabela periódica (em kJmol^{-1}).

Energias de Ionização (kJ/mol) dos Primeiros 20 Elementos							
Z	Elemento	Primeira	Segunda	Terceira	Quarta	Quinta	Sexta
1	H	1312					
2	He	2373	5251				
3	Li	520	7180	11 815			
4	Be	899	1757	14 850	21 005		
5	B	801	2430	5 660	25 000	51 820	
6	C	1086	2350	4 620	6 220	38 000	47 261
7	N	1400	2860	4 580	7 500	9 400	53 180
8	O	1314	3380	5 300	7 470	11 000	19 180
9	F	1680	3370		6 050	8 400	11 600
10	Ne	2080	3950		6 120	9 370	12 500
11	Na	495,9	4560		6 900	9 540	12 400
12	Mg	738,1	1450		7 730	10 500	13 600
13	Al	577,9	1820		2 750	11 600	14 800
14	Si	786,3	1580		1 790	4 360	16 000
15	P	1012	1904		2 910	4 960	6 2 40
16	S	999,5	2250		3 350	4 600	6 900
17	Cl	1250	2297		3 820	5 160	6 5 40
18	Ar	1 520	2666		3 900	5 770	7 3 40
19	K	418,7	2052		4 410	5 900	8 0 00
20	Ca	589,5	1145		4 970	6 500	8 1 00

Na figura seguinte mostra-se a variação da 1ª energia de ionização, em função do número atômico:

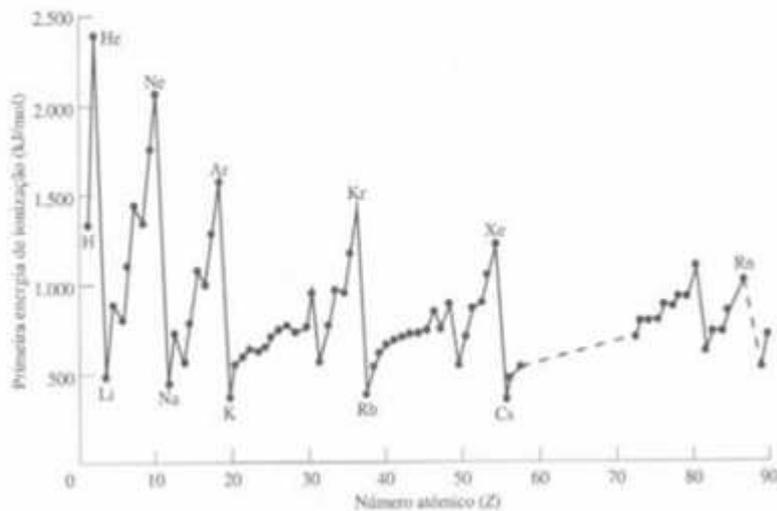


Figura 1.30. Variação da 1ª energia de ionização com o número atômico.

Note-se que, aparte pequenas irregularidades, as energias de ionização num período aumentam com o número atômico, atingindo um máximo para os gases nobres.

As energias de ionização mais baixas são as dos metais alcalinos, de onde é fácil “arrancar” um electrão, pois este encontra-se isolado na camada de valência do átomo.

Resumindo, a energia de ionização é tanto maior quanto maior for a carga nuclear, quanto menor for o tamanho do átomo (electrões de valência mais próximos do átomo), e quanto menor for a protecção nuclear ou blindagem. A variação genérica na tabela periódica é a seguinte:



Figura 1.31. Variação genérica da 1ª energia de ionização ao longo da tabela periódica.

1.4.4.3. Afinidade electrónica

A **afinidade electrónica** é a energia posta em jogo quando um átomo X isolado e no estado gasoso capta um electrão, correspondendo ao processo:



De acordo com a convenção utilizada em termodinâmica, quando a energia é libertada atribui-se-lhe um valor negativo. Muitos livros de texto utilizam a convenção contrária!

Deste modo, quanto mais negativa a afinidade electrónica maior a tendência do átomo para aceitar um electrão. Na tabela seguinte encontram-

se os valores da afinidade electrónica dos elementos representativos (em kJ mol^{-1})

Z	Elemento	AE, KJ mol^{-1}	Z	Elemento	AE, KJ mol^{-1}
1	H	-73	19	K	-48,36
2	He	0	20	Ca	-2
3	Li	-60	31	Ga	-30
4	Be	0	32	Ge	-115
5	B	-27	33	As	-77
6	C	-122	34	Se	-195
7	N	7	35	Br	-325
8	$\text{O} \rightarrow \text{O}^-$	-141	36	Kr	0
	$\text{O}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$	798	37	Rb	-47
9	F	-328	38	Sr	-5
10	Ne	0	49	In	-30
11	Na	-53	50	Sn	-120
12	Mg	0	51	Sb	-100
13	Al	-44	52	Te	-190
14	Si	-134	53	I	-295
15	P	-72	54	Xe	0
16	$\text{S} \rightarrow \text{S}^-$	-200			
	$\text{S}^- \rightarrow \text{S}^{2-}$	640			
17	Cl	-349			
18	Ar	0			

Repare-se nos valores positivos para os metais alcalino-terrosos (Be, Mg, Ca, Sr e Ba), o que indica ser necessário fornecer energia para que estes aceitem um electrão.

Os halogéneos têm afinidades electrónicas muito elevadas, pois ao capatarem um electrão ficam com a configuração electrónica de um gás nobre, sendo por isso bastante estáveis.

Genericamente, a afinidade electrónica varia de acordo com a figura abaixo:

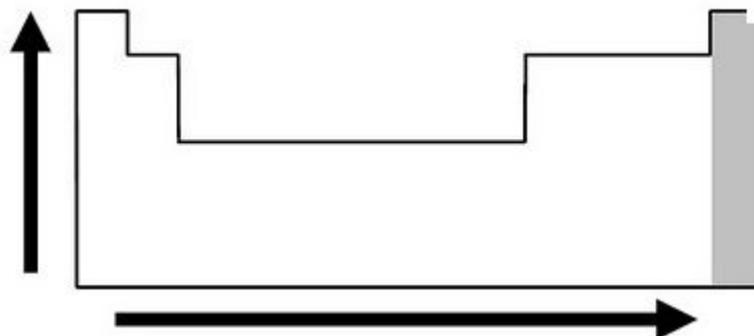


Figura 1.32. Variação genérica da afinidade electrónica ao longo da tabela periódica.

1.4.4.4. Electronegatividade

A **electronegatividade** de um elemento é uma medida da tendência relativa dos seus átomos para atrair electrões para si, quando estão *quimicamente ligados a outros átomos* (isto vai ser importante no estudo da **ligação química**).

A electronegatividade dos elementos é expressa através de uma escala arbitrária, estabelecida por **Linus Pauling**. Este químico americano foi prémio Nobel da Química em 1954, pelos seus trabalhos sobre ligação química, e prémio Nobel da Paz em 1962.

Na figura seguinte mostra-se a variação da electronegatividade com o número atómico, para alguns períodos.

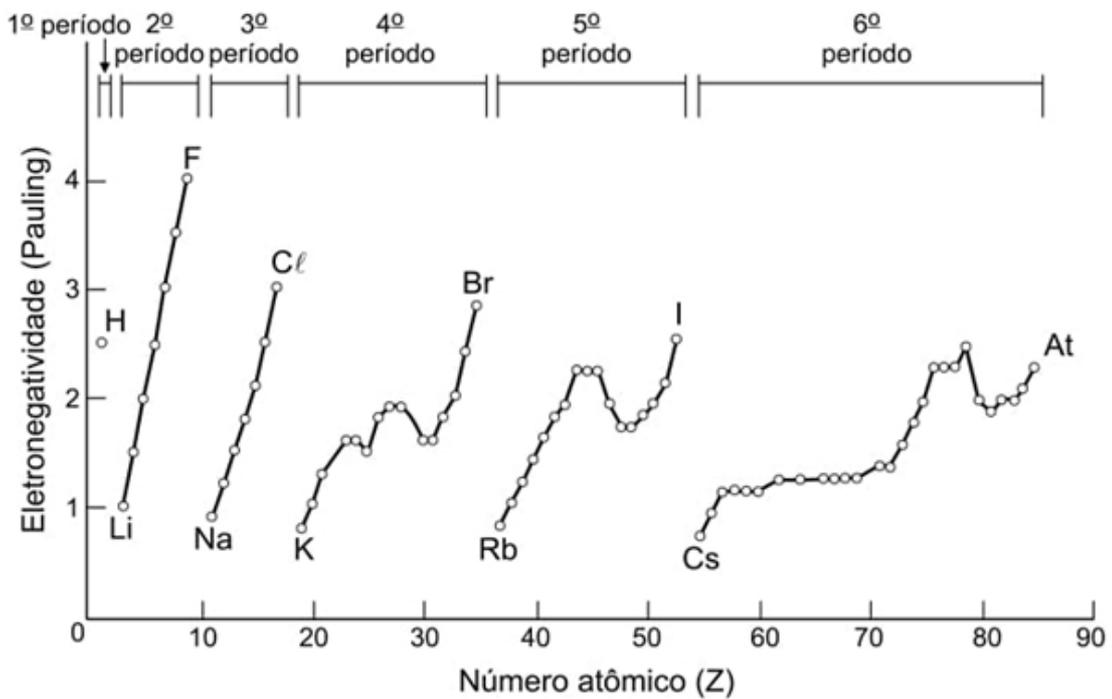


Figura 1.33. Variação da eletronegatividade com o número atômico ao longo de vários períodos.

O *fluor* possui o valor mais elevado de eletronegatividade, 4.0. Isto diz-nos que o *fluor*, quando está ligado a outros elementos, tem uma grande tendência para atrair a si a densidade electrónica numa ligação química. O *oxigénio* é o segundo elemento mais eletronegativo.

Na figura seguinte encontram-se os valores de eletronegatividade dos vários elementos, bem como a variação ao longo da tabela periódica.

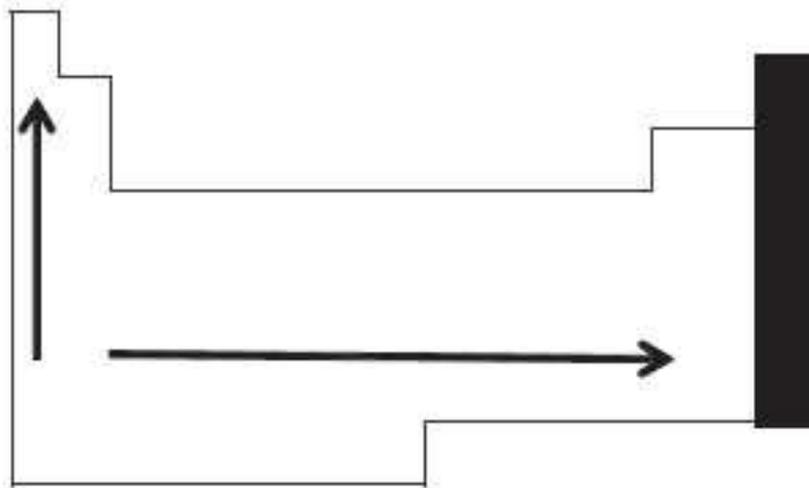


Figura 1.34. Variação da electronegatividade dos elementos.

Embora a escala de electronegatividades tenha sido estabelecida de uma forma arbitrária, podemos utilizá-la para prever o tipo de ligação química. Dois elementos com grande diferença de electronegatividades têm tendência a formar *ligações iônicas*. Dois elementos com electronegatividades semelhantes tendem a formar *ligações covalentes*. Este é o assunto do Capítulo II deste curso.