

**ipt**



Instituto Politécnico de Tomar

# ESTRUTURA ATÓMICA E TABELA PERIÓDICA

Valentim Maria Brunheta Nunes

Tomar (2013)

## ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO .....	3
2. A evolução dos modelos atómicos .....	5
3. Número atómico, número de massa e isótopos.....	9
4. Estrutura electrónica dos átomos.....	11
4.1. Radiação electromagnética.....	11
4.2. Radiação como forma de energia .....	12
4.3. Espectros de emissão .....	14
4.4. Espectro do hidrogénio e teoria de Bohr .....	15
4.5. A dualidade partícula-onda .....	21
4.6. Fundamentos da teoria quântica moderna: princípio da incerteza.....	23
4.7. A equação de Schrodinger .....	24
4.8. Números quânticos .....	26
4.8.1. Número quântico principal.....	26
4.8.2. Número quântico secundário .....	27
4.8.3. Número quântico magnético.....	27
4.8.4. Número quântico de spin .....	28
4.9. Orbitais atómicos.....	28
4.10. Configuração electrónica dos átomos.....	32
4.10.1. Princípio da exclusão de Pauli .....	34
4.10.2. Diamagnetismo e paramagnetismo .....	35
4.10.3. A regra de Hund.....	36
5. Classificação periódica dos elementos: a Tabela Periódica.....	39
5.1. Classificação periódica.....	39
5.2. Utilização da tabela .....	41

5.3. Configuração electrónica de aniões e catiões.....	42
5.4. Propriedades periódicas .....	42
5.4.1. Raio atómico e raio iónico .....	43
5.4.2. Energia de ionização.....	47
5.4.3. Afinidade electrónica .....	49
5.4.4. Electronegatividade.....	50
6. Bibliografia Geral.....	53



## 1. INTRODUÇÃO

Desde os primórdios da civilização que o Homem se interroga sobre a constituição da matéria. De que são feitos os nossos corpos, o ar que respiramos? Hoje sabemos de forma muito clara que a matéria é constituída por **átomos**, moléculas (elas próprias agregados de átomos) e iões. Estas espécies participam em todos os fenómenos químicos que podemos observar, como a combustão de uma vela ou a dissolução de um sal. Contudo este tipo de compreensão, só começou a ganhar forma a partir do séc. XIX graças ao trabalho de atomistas como Dalton. E foi preciso esperar pelo séc. XX para que pudéssemos compreender qual a estrutura destas entidades: os átomos. Este texto destina-se aos alunos de 1º ano de Química Geral, e pretende mostrar como evoluiu o conceito de átomo, e sua constituição, desde a Antiguidade até aos nossos dias, e a forma como podemos dispô-los de uma forma coerente e lógica numa das principais ferramentas de um Químico: a Tabela Periódica.



## 2. A EVOLUÇÃO DOS MODELOS ATÔMICOS

A noção de átomo tem a sua gênese no filósofo grego **Demócrito** que, no séc. IV AC, e contra as ideias dominantes de **Aristóteles**, considerava a matéria composta de partículas indivisíveis, os átomos.

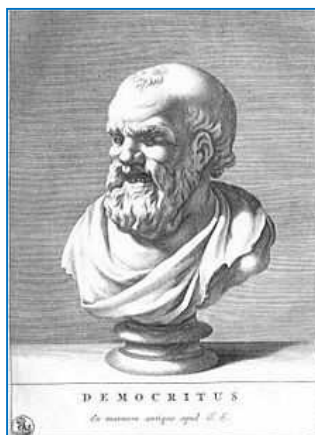


Figura 1: Busto de Demócrito de Abdera

A noção de atomismo enfrentou diversos obstáculos ao longo dos séculos que se seguiram. Durante cerca de 2 mil anos pouco se avançou sobre esta ideia original. A primeira prova experimental sobre a existência de átomos deve-se a **Robert Boyle** que explicou as relações entre pressão e volume de um gás admitindo que os gases eram constituídos por “átomos”. Estabeleceu a sua Lei de Boyle em 1661.

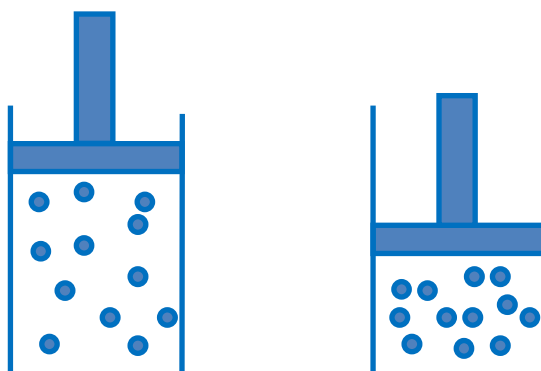


Figura 2: Reduzindo o volume de um gás a metade a pressão do gás duplica devido ao número de colisões dos átomos duplicar.

Só em 1808 um cientista inglês, **John Dalton**, formulou uma teoria 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:

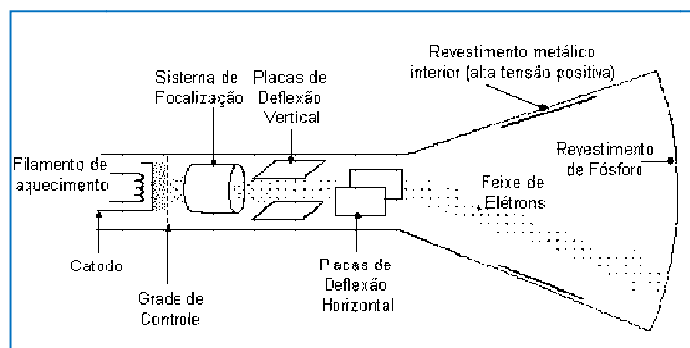


Figura 3. Deflexão de raios catódicos por meio de um campo eléctrico.

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 repellido 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.

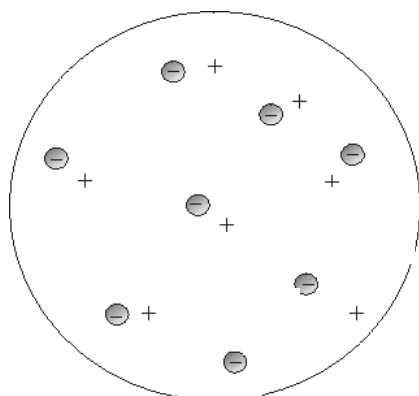


Figura 4. Modelo de Thomson para o átomo.

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

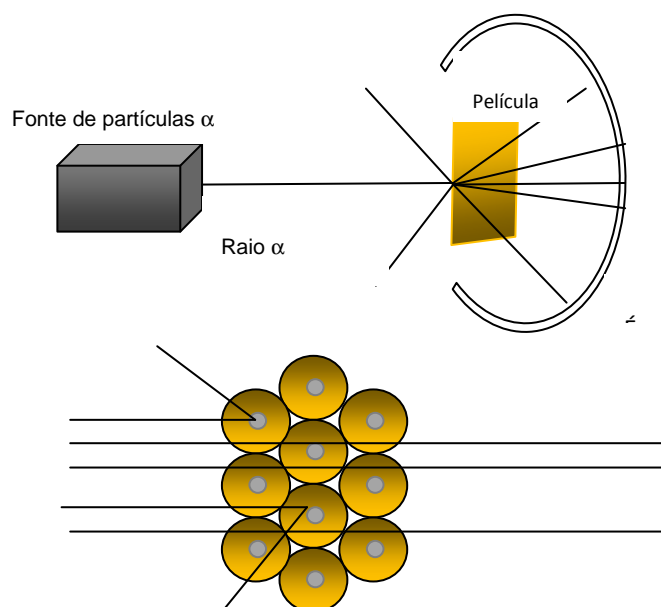


Figura 5. Experiência de Rutherford; maioria das partículas  $\alpha$  atravessa uma película de ouro, apenas algumas mudam de direcção.



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 esclarecer. 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. Chadwick bombardeou uma película de berílio com partículas  $\alpha$ , e o metal emitia uma radiação altamente energética, constituída por partículas neutras, e com uma massa ligeiramente superior à do próton: 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 prótons. Núcleos de todos os átomos, excepto o hidrogénio, contêm também neutrões. Na tabela seguinte resumem-se os dados relativos à massa e carga destas três partículas subatómicas:

Tabela 1: Massa e carga das partículas subatómicas

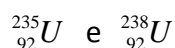
Partícula	Massa (g)	Carga (C)	Unidade de carga
electrão	$9.1095 \times 10^{-28}$	$- 1.6022 \times 10^{-19}$	- 1
próton	$1.67252 \times 10^{-24}$	$1.6022 \times 10^{-19}$	+ 1
neutrão	$1.67495 \times 10^{-24}$	0	0

### 3. NÚMERO ATÓMICO, NÚMERO DE MASSA E ISÓTOPOS

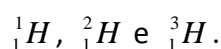
Todos os átomos podem ser identificados pelo número de prótons e de neutrões que os constituem. O número atómico (Z) é o número de prótons no núcleo de cada átomo de um elemento. Num átomo neutro, o número de prótons é igual ao número de electrões, pelo que o número atómico indica também o número de electrões no átomo. Só o hidrogénio tem 1 próton, só o hélio tem 2 prótons, só o lítio tem 3 prótons, etc. Conclui-se portanto que o número atómico nos indica imediatamente de que elemento se trata.

O número de massa (A) é o número total de neutrões e prótons 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 prótons, 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:



As propriedades químicas de um elemento são determinadas sobretudo pelo número de prótons e electrões no átomo. Neutrões não entram em reacções químicas, em condições normais, logo isótopos de um mesmo elemento têm propriedades químicas semelhantes. Contudo as propriedades físicas de uma substância podem ser afectadas pela substituição isotópica. Por exemplo, a água sólida (gelo) é menos densa que a água líquida, no ponto de fusão, mas a água pesada (em que o hidrogénio é substituído pelo deutério,  $\text{D}_2\text{O}$ ) é mais densa.

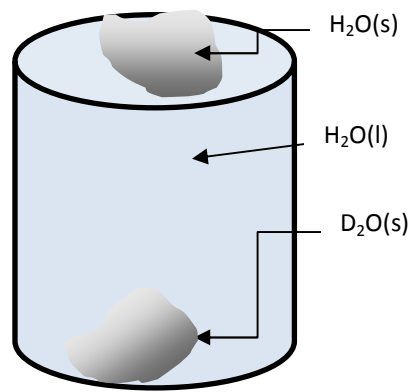


Figura 6. A densidade do gelo contendo deutério é mais elevada que a água.

## 4. ESTRUTURA ELECTRÓNICA DOS ÁTOMOS

### 4.1. 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 a teoria 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 consiste na 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:  $c = 3 \times 10^8$  m.s<sup>-1</sup>. As principais características de uma radiação são o seu comprimento de onda,  $\lambda$ , que é a distância entre dois pontos consecutivos na mesma fase de vibração, e a frequência,  $\nu$ , 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  $\gamma$  (alta frequência).

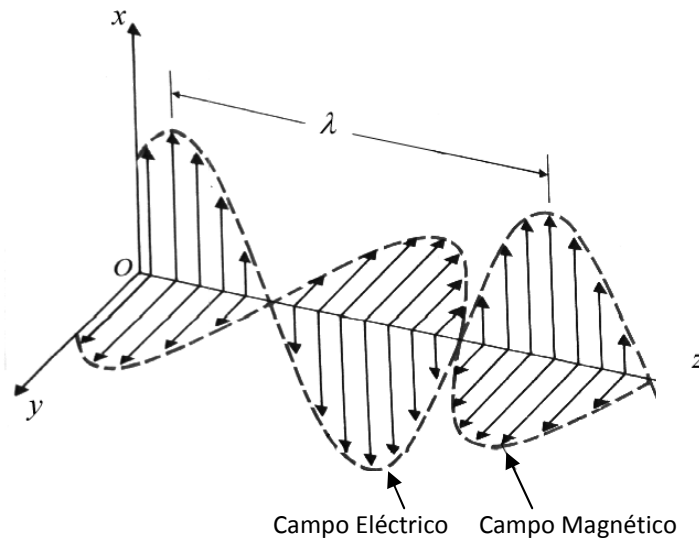


Figura 7. Raio luminoso polarizado; o campo eléctrico vibra num plano perpendicular ao campo magnético.

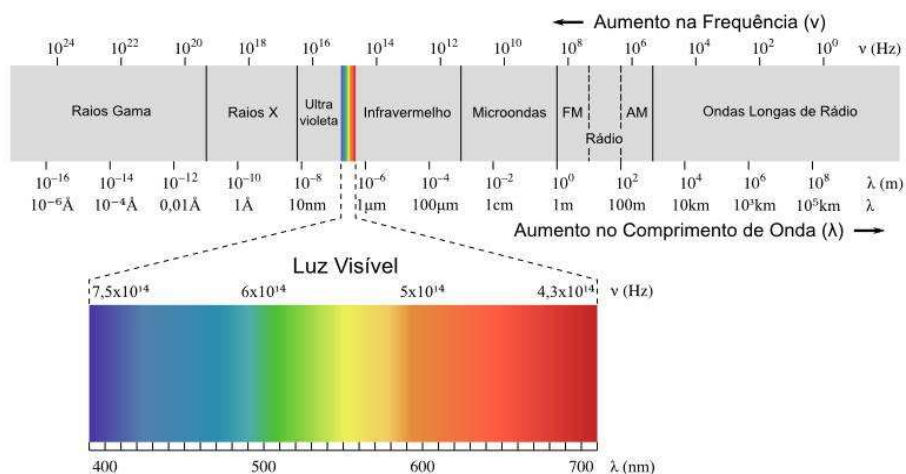


Figura 8. Espectro das radiações electromagnéticas. A luz visível é apenas uma pequena fracção do espectro, com comprimentos de onda entre os 400 e os 700 nm

#### 4.2. RADIAÇÃO COMO FORMA DE ENERGIA

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  $\nu$  é a frequência,  $n$  é um número inteiro e  $h$  é uma constante, a constante de Planck, cujo valor é:

$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J.s}$$

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 ideias clássicas da física e inaugurou a física moderna.

Com base nesta teoria, **Einstein** explicou o efeito fotoelétrico (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”.

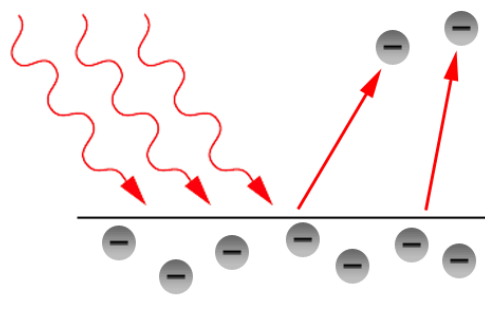


Figura 9. Efeito fotoelétrico

Se a frequência da radiação for superior a um determinado limiar, libertam-se electrões com uma energia cinética,  $EC$ , dada por:

$$EC = h\nu - EL$$

onde  $EL$  é a energia de ligação do electrão ao metal.

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 fotoeléctrico, e do espectro do hidrogénio (como veremos a seguir) provaram a autenticidade da hipótese, revolucionária para a época, de Planck.

#### 4.3. 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 constitui um meio de identificar esse elemento.

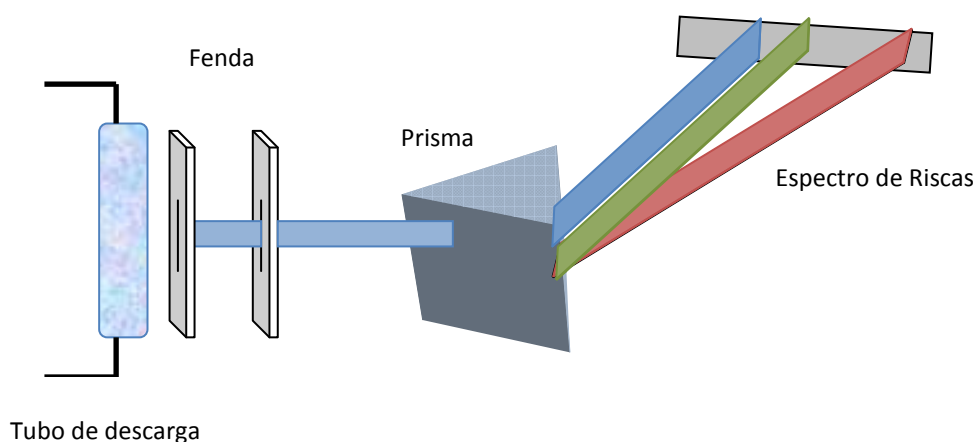


Figura 10. Montagem experimental para estudar espectros de emissão.

#### 4.4. 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,  $1/\lambda$ , ou número de onda,  $\bar{\nu}$ , de qualquer banda do espectro visível do hidrogénio podia ser dado pela fórmula empírica:

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

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

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.



Tabela 2. Séries do espectro de emissão 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 trabalhos 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:

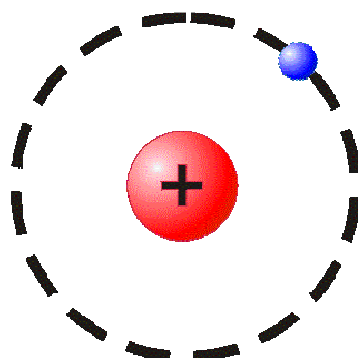


Figura 11. Modelo de Rutherford para o átomo de hidrogénio

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).

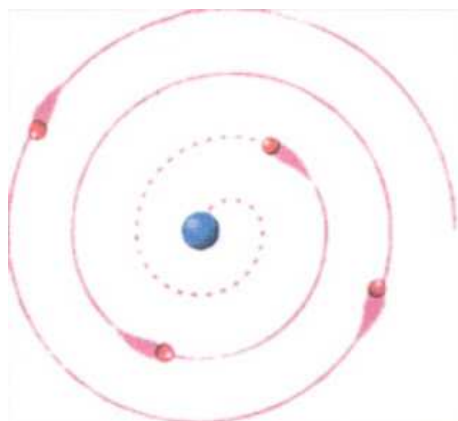


Figura 12. Falha do modelo de Rutherford

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  $\nu$ , 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:

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

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 fotão 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 fotão, cuja energia é dada por:

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

Esta 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  $109737 \text{ cm}^{-1}$ , 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:

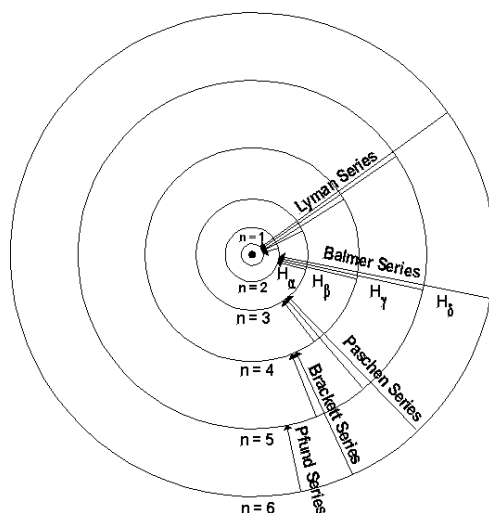


Figura 13. Níveis de energia no átomo de hidrogénio e séries de emissão. Cada nível de energia corresponde à energia associada com o movimento do electrão numa órbita, como postulado por Bohr

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,  $\Delta E = h\nu$ .

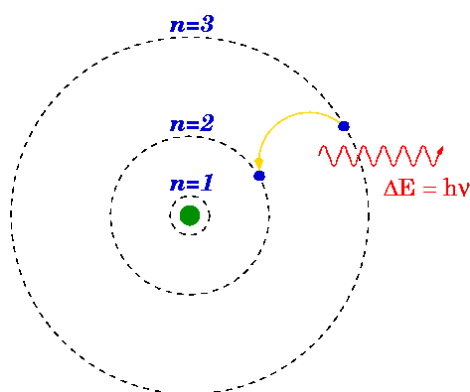


Figura 14. Processo de emissão de acordo com a teoria de Bohr: o electrão de um átomo de hidrogénio originalmente numa órbita para a qual  $n = 3$  passa para uma órbita  $n = 2$ , emitindo um fóton de energia  $h\nu$ .

Se os átomos só podem emitir radiações de frequência  $\nu_1, \nu_2$ , 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.

#### 4.5. 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 fotoeléctrico, Einstein considerou um quantum de energia como um corpúsculo chamado fóton, ou seja assumiu a equivalência:

$$E_{\text{fóton}} = h\nu$$

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 fóton 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,  $\nu = c/\lambda$ , 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.

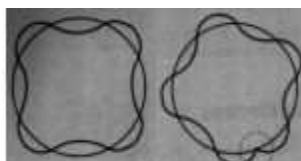


Figura 15. (a) Perímetro da órbita deve ser igual a um número inteiro de comprimentos de onda. Esta é uma órbita permitida. (b) Órbita não permitida pois em sucessivas órbitas as ondas anular-se-iam.

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.

#### 4.6.FUNDAMENTOS DA TEORIA QUÂNTICA MODERNA: PRINCÍPIO DA INCERTEZA

Como os electrões têm comportamento ondulatório quando se movem em dimensões da ordem de grandeza do  $\lambda$  a ele associado ( $\sim 10^{-10}$  m), e como esta é a ordem de grandeza da dimensão dos átomos, é óbvio 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  $\lambda$  a ele associado. Contudo, uma onda pura de comprimento de onda  $\lambda$  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  $\Delta x$  é a incerteza na posição e  $\Delta p$  a incerteza no momento linear.



A dedução desta expressão está para além do âmbito deste texto. 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,  $\Psi$ , e a probabilidade de encontrar um electrão num ponto do espaço de coordenadas  $x,y,z$  é  $\Psi^2(x,y,z)$ .

#### 4.7. A EQUAÇÃO DE SCHRODINGER

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

Não sendo meta deste texto 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 os nossos objectivos.

Para uma onda estacionária (por exemplo uma corda em vibração), de comprimento de onda  $\lambda$ , 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  $\nabla$ , 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,  $\Psi_1, \Psi_2$ , etc., a que correspondem energias  $E_1, E_2$ , etc. Estas funções de onda são dadas pela expressão geral:

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

onde  $\phi$  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  $i$  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,  $m_l$ .

## 4.8. NÚMEROS QUÂNTICOS

### 4.8.1. NÚMERO QUÂNTICO PRINCIPAL

O número quântico principal 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.

#### 4.8.2. 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:

Tabela 3. Designação dos sub-níveis de orbitais atómicas

$l$	0	1	2	3	4	5
nome do sub-nível	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>

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

#### 4.8.3. NÚMERO QUÂNTICO MAGNÉTICO

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

#### 4.8.4. NÚMERO QUÂNTICO DE SPIN

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

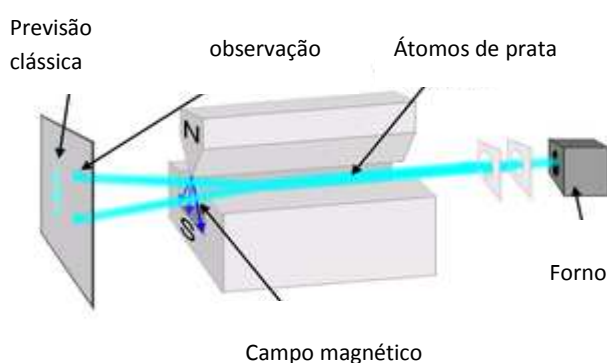


Figura 17. Dispositivo experimental para estudar o movimento de spin dos electrões.

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:



Figura 18. Dois electrões com spin diferentes,  $-\frac{1}{2}$  e  $+\frac{1}{2}$ .

#### 4.9. ORBITAIS ATÓMICOS

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

Tabela 4. Designação das várias orbitais atómicas

$n$	$l$	$m_l$	número de orbitais	designação
1	0	0	1	1s
2	0	0	1	2s
	1	-1, 0 e +1	3	2p <sub>x</sub> , 2p <sub>y</sub> e 2p <sub>z</sub>
3	0	0	1	3s
	1	-1, 0 e +1	3	3p <sub>x</sub> , 3p <sub>y</sub> e 3p <sub>z</sub>
	2	-2, -1, 0, +1 e +2	5	3d <sub>xy</sub> , 3d <sub>yz</sub> , 3d <sub>xz</sub> , 3d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> e 3d <sub>z<sup>2</sup></sub>
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 veremos adiante). 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 ideias de Bohr, nomeadamente os primeiros postulados permanecem válidas.

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 **Born** demonstrou que  $\Psi^2 dx dy dz$  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  $\Psi^2$  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 texto a forma das funções de onda  $\Psi$ , mas apenas a representação gráfica da função  $\Psi^2$ , isto é, a forma das orbitais. Para cada estado de movimento corresponderá uma orbital atómica, a qual é identificada pelos números quânticos. Assim, para  $n = 1$ , só teremos uma orbital atómica designada orbital 1s (ver tabela atrás). A orbital 1s, e todas as 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.

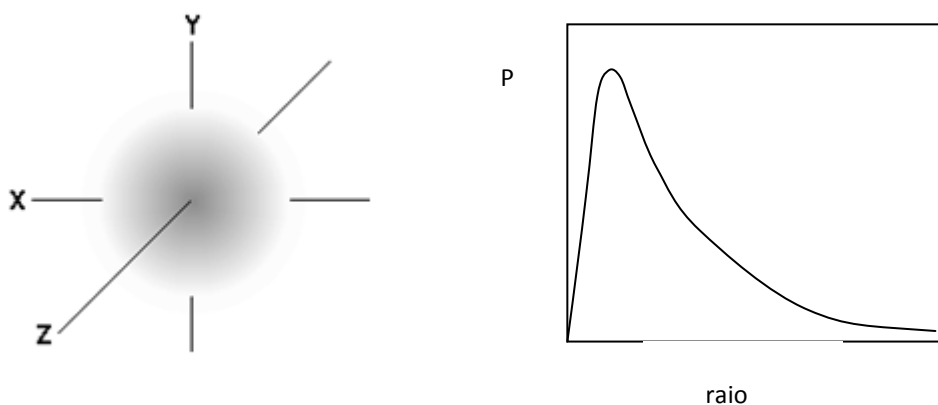


Figura 19. (a) Representação da densidade electrónica na orbital 1s do hidrogénio, em função da distância ao núcleo. (b) Diagrama de superfície para a orbital 1s.

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 e 2s.

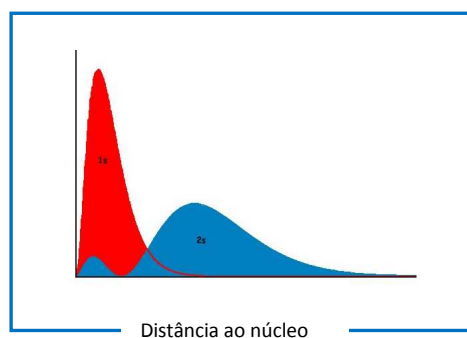


Figura 20. Distribuição da densidade electrónica para as orbitais 1s e 2s

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:

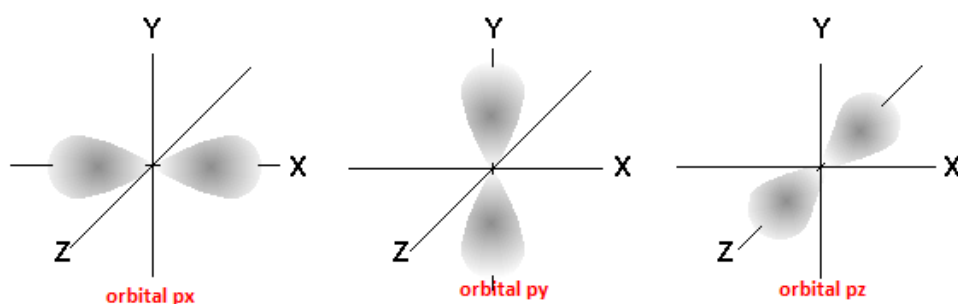


Figura 21. Orbitais  $2p_x$ ,  $2p_y$  e  $2p_z$ .

Na figura 22 mostram-se as 3 orbitais  $2p$  em conjunto:

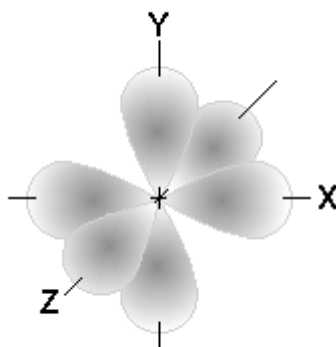


Figura 22. Conjunto das orbitais  $2p$



Quando  $l = 2$  existem cinco valores possíveis de  $m_l$ , que correspondem a 5 orbitais d, como mostra a figura 1.20:

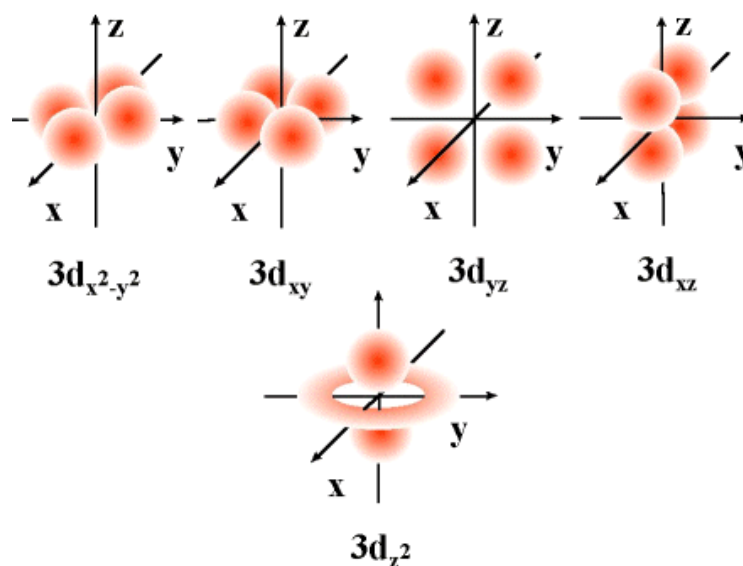


Figura 23. Orbitais  $3d_{x^2-y^2}$ ,  $3d_{z^2}$ ,  $3d_{xy}$ ,  $3d_{xz}$  e  $3d_{yz}$ .

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

#### 4.10. 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 número atómico  $Z$ , como se distribuem os 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 24.

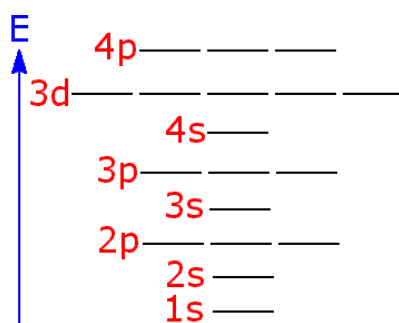


Figura 24. Diagrama de níveis de energia para os orbitais de um átomo polieletrónico.

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:

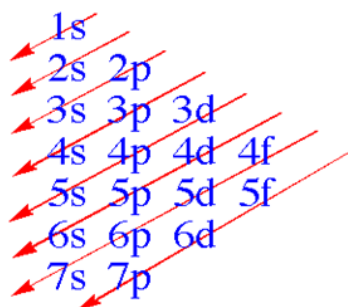
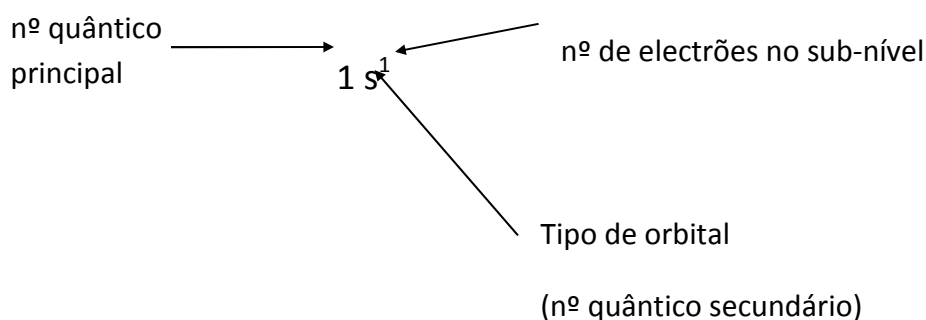


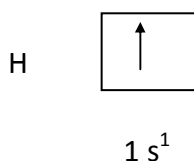
Figura 25. Ordem de preenchimento dos orbitais num átomo polieletrónico

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):



---

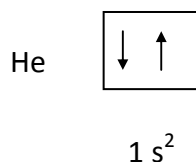
#### 4.10.1. PRINCÍPIO DA EXCLUSÃO DE PAULI

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.

#### 4.10.2. DIAMAGNETISMO E PARAMAGNETISMO

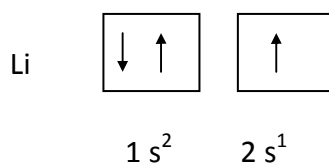
O átomo mais simples a seguir ao hidrogénio é o hélio, que tem 2 electrões. A configuração electrónica do hélio é:



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 magnete. Por outro lado se os spin forem antiparalelos os campos magnéticos cancelam-se e a substância é diamagnética. Substâncias diamagnéticas são levemente repelidas por um magnete.

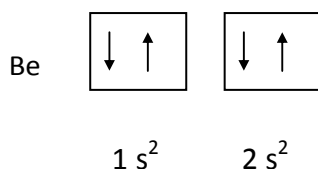
A experiência mostra que o hélio é diamagnético, o que está de acordo com o princípio de Pauli.

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



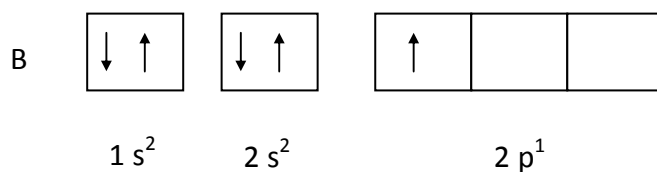
O lítio é de facto paramagnético. Mas porque é a orbital 2s de menor energia que as 2p? Isto deve-se ao facto de a orbital 2p ter menor densidade electrónica junto ao núcleo, logo não sofre tanto o efeito de blindagem dos electrões da orbital 1s (ver em detalhe o item 5.4.1).

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



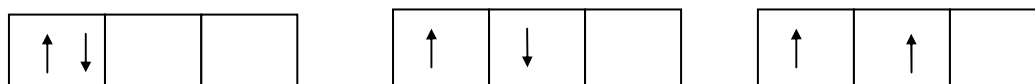
O berílio é diamagnético, como seria de esperar.

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

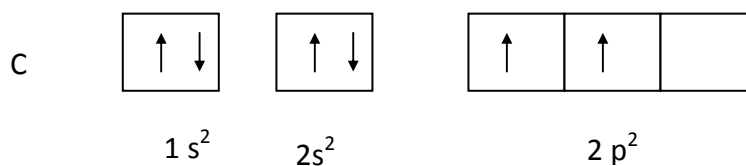


#### 4.10.3.A REGRA DE HUND

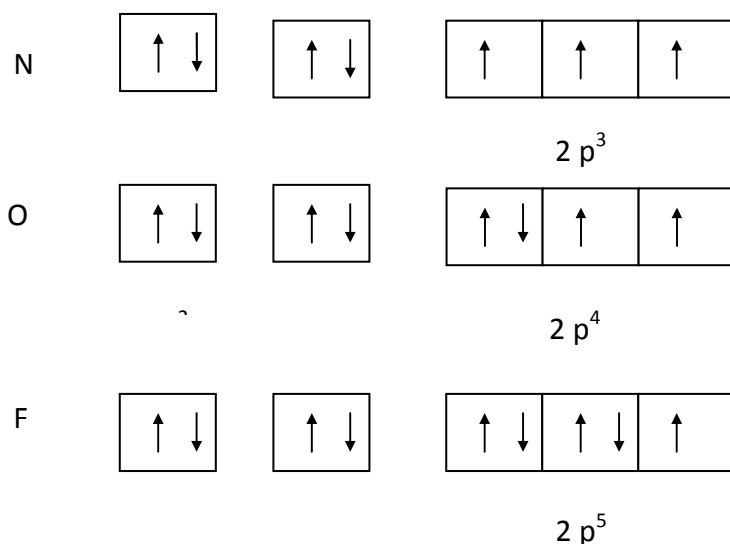
A configuração electrónica do próximo elemento, o carbono, é  $1s^2 2s^2 2p^2$ , logo existem as seguintes possibilidades para o preenchimento electrónico do sub-nível 2p:



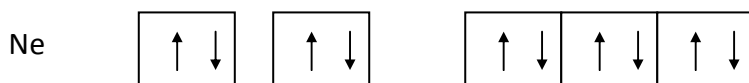
Nenhuma das três hipóteses viola o princípio da exclusão de Pauli. Assim, qual delas é a mais estável? A resposta está na regra de Hund, que diz que o arranjo mais estável é aquele com maior número de spins paralelos. Logo, para a configuração electrónica do carbono vem:



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



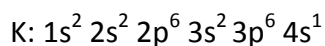
O Néon tem as 3 orbitais p completamente preenchidas:



O Néon 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 periódica (que veremos adiante) encontra-se a configuração electrónica dos elementos conhecidos. A configuração electrónica do potássio é:

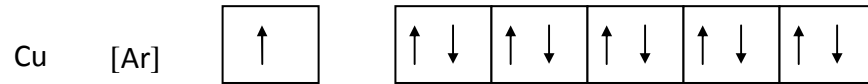


Como  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$  é a configuração electrónica do gás nobre Argon, podemos simplificar a configuração electrónica do potássio para:  $\text{K: } [\text{Ar}] 4s^1$ .

Repare-se que existem algumas excepções 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 sub-níveis d completamente preenchidos, ou semi preenchidos.

Assim, a configuração electrónica do cobre é:



## 5. 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 XIX.

As primeiras propostas, em que os elementos eram dispostos de acordo com a massa atómica tinham inconsistências óbvias. A massa atómica 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 atómica, 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 atómico.

### 5.1. 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.

1s						1s
2s						2p
3s						3p
4s			3d			4p
5s			4d			5p
		* 4f	5d			6p
7s		* 5f	6d			

Figura 26. Classificação dos elementos de acordo com o tipo de sub camada a ser preenchida com electrões.



De acordo com o tipo de sub camada a ser preenchida, os elementos podem ser divididos em várias categorias: os elementos representativos, com sub camadas s e p incompletas, os gases nobres, que têm a última camada preenchida, e os elementos de transição, que têm sub camadas d incompletas. Existem ainda os lantanídeos e actanídeos, ou elementos de transição interna, que têm sub camadas f a ser preenchidas. A tabela periódica actual é a seguinte:

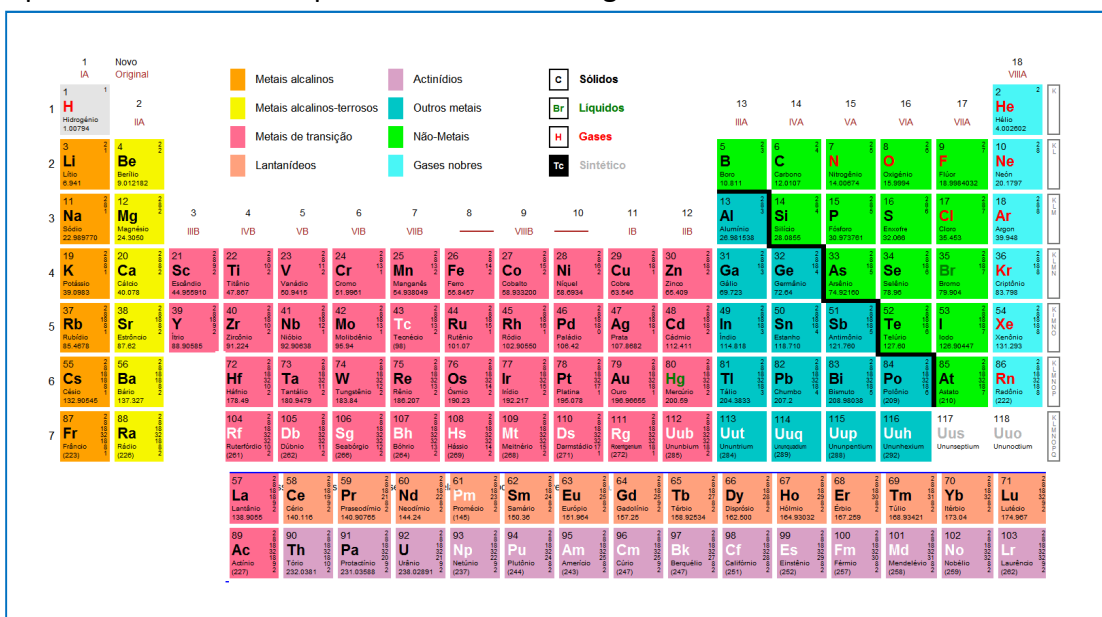
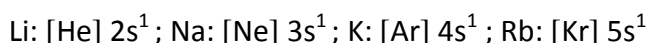


Figura 27. Tabela periódica actual, com as diferentes notações utilizadas para designar os grupos.

As séries horizontais são designadas por períodos. Ao longo de cada período o número atómico 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 do gás nobre anterior, acrescido de  $ns^1$ .

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

F: [He] 2s<sup>2</sup> 2p<sup>5</sup> ; Cl: [Ne] 3s<sup>2</sup> 3p<sup>5</sup> ; Br: [Ar] 3d<sup>10</sup> 4s<sup>2</sup> 4p<sup>5</sup>; I: [Kr] 4d<sup>10</sup> 5s<sup>2</sup> 5p<sup>5</sup>

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 todo 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.

## 5.2. UTILIZAÇÃO DA TABELA

A classificação dos elementos, tal como a conhecemos actualmente, tem menos de um século. De entre as tabelas actuais a mais popularizada em Portugal será a Sargent-Welch. Existem igualmente bons exemplos de tabelas periódicas baseadas na Web. Na figura seguinte encontram-se alguns dos dados que constam numa tabela periódica:

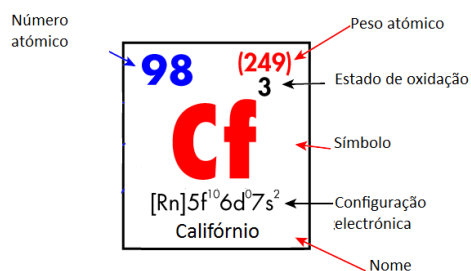


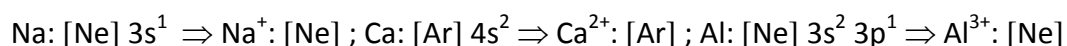
Figura 28. Dados que constam numa tabela periódica.

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.

### 5.3.CONFIGURAÇÃO ELECTRÓNICA DE ANIÕES E CATIÕES.

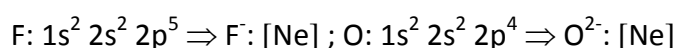
Muitos compostos iónicos são constituídos por aniões e catiões monoatômicos. É pois importante conhecer a configuração electrónica destes iões.

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.

### 5.4.PROPRIEDADES PERIÓDICAS

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

Tabela 5. Algumas características de elementos com números atômicos consecutivos

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 prótons 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 libertar 1 electrão.

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

#### 5.4.1. RAIÃO ATÓMICO E RAIÃO IÓNICO

O raio atómico 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 atómico para o cloro, a partir da distância entre os núcleos na molécula de Cl<sub>2</sub> e para o carbono, a partir da distância entre dois átomos:

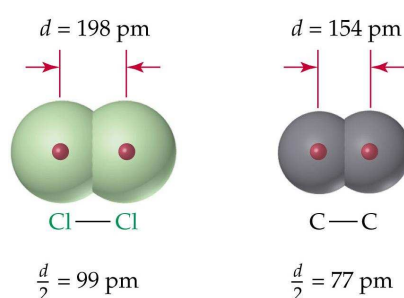


Figura 29. Cálculo do raio atómico  $r$ , para um átomo de cloro e de carbono.

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

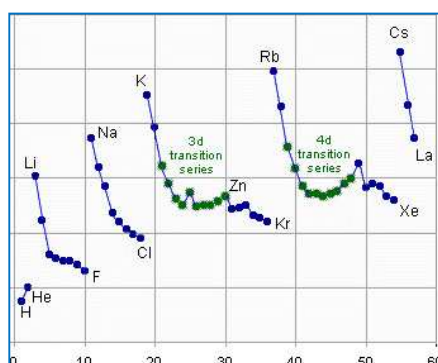


Figura 30. Variação do raio atómico com o número atómico ao longo de vários períodos.

Na figura 31 encontra-se o tamanho relativo de alguns átomos de elementos representativos:

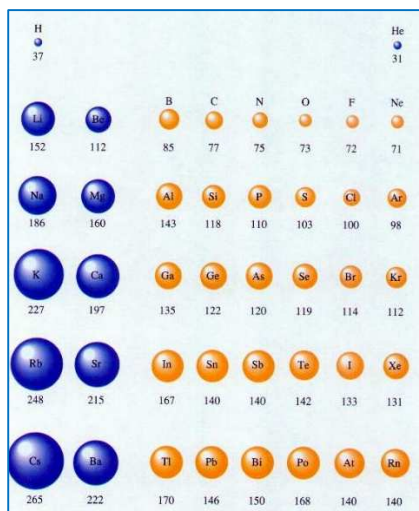


Figura 31. Variação do raio atômico ao longo dos grupos e períodos. O raio atômico encontra-se em pm ( $1 \text{ pm} = 1 \times 10^{-12} \text{ m}$ ).

Vejamos como podemos explicar esta variação. Já referimos no ponto 4.10.2. 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 consequente 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 número 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 uma 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:

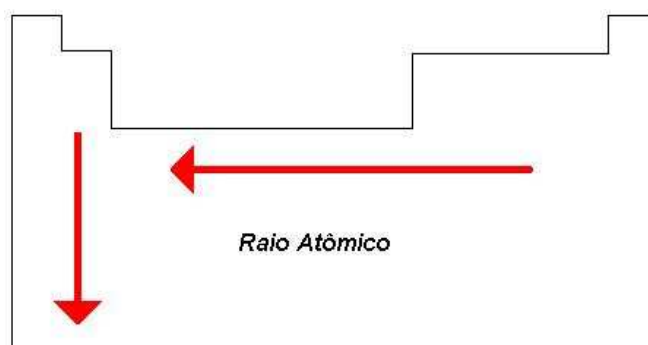


Figura 32. Variação genérica dos raios atómicos ao longo da tabela periódica.

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 iónico é o raio de um catião ou anião. Num cristal iónico, 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 iónico para alguns elementos metálicos e não metálicos.

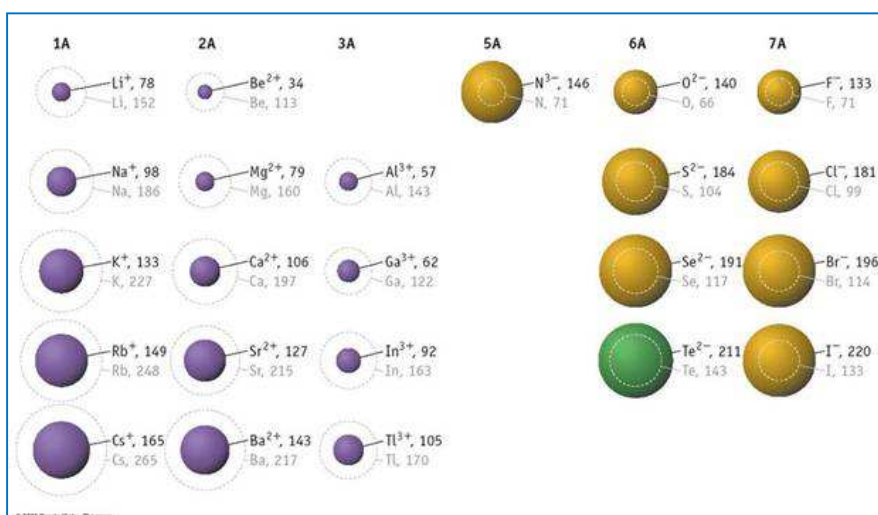
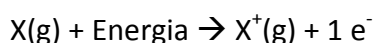


Figura 33. Comparação do raio iónico com o raio atômico para alguns elementos metálicos e não metálicos.

#### 5.4.2. 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:



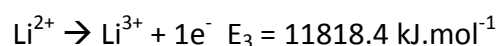
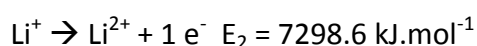
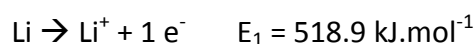
Esta propriedade mede a maior ou menor facilidade de um átomo perder electrões.



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

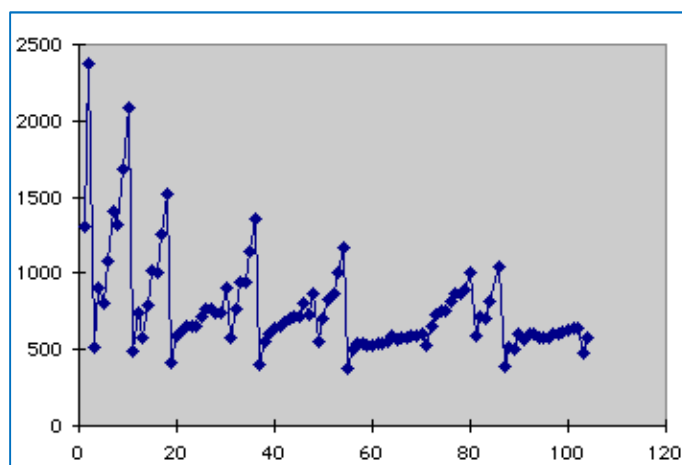


Figura 34. Variação da 1ª energia de ionização (em kJ/mol) com o número atómico.

Note-se que, aparte pequenas irregularidades, as energias de ionização num período aumentam com o número atómico, 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:

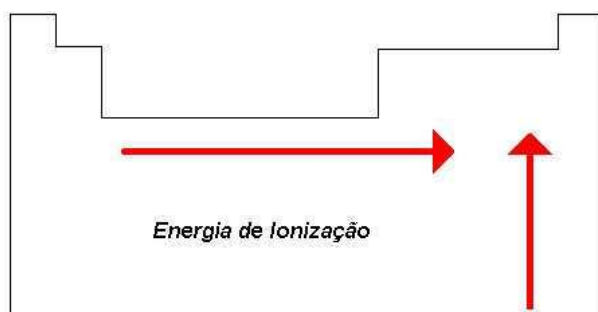
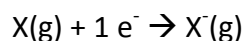


Figura 35. Variação genérica da 1ª energia de ionização ao longo da tabela periódica.

#### 5.4.3. 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. Os valores são 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 captarem 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 seguinte:

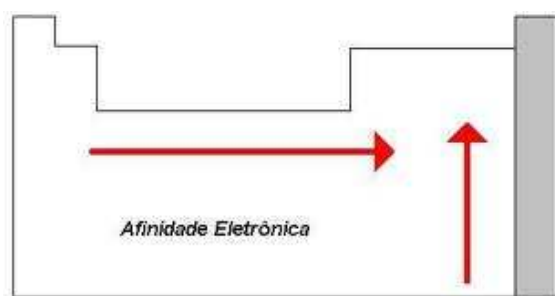


Figura 36. Variação genérica da afinidade electrónica ao longo da tabela periódica.

#### 5.4.4. 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 genérica da electronegatividade ao longo da tabela periódica:

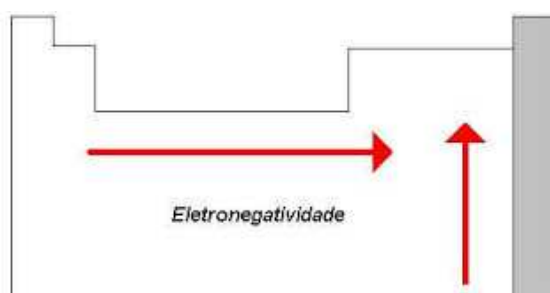


Figura 37. Variação da electronegatividade ao longo da tabela periódica

O fluor possui o valor mais elevado de electronegatividade, 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 electronegativo.

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

1																	18
H																	He
2.2																	-
2																	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
1.0	1.6											2.0	2.6	3.0	3.4	4.0	-
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
0.9	1.3											1.6	1.9	2.2	2.6	3.2	-
3	4	5	6	7	8	9	10	11	12								
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
0.8	1.0	1.4	1.5	1.6	1.7	1.6	1.8	1.9	1.9	1.9	1.7	1.8	2.0	2.2	2.6	3.0	-
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
0.8	1.0	1.2	1.3	1.6	2.2	2.1	2.2	2.3	2.2	1.9	1.7	1.8	2.0	2.1	2.1	2.7	2.6
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
0.8	0.9	1.1-1.3	1.3	1.5	1.7	1.9	2.2	2.2	2.2	2.4	1.9	1.8	1.8	1.9	2.0	2.2	-
Fr	Ra	Ac-Lr	104	105	106	107	108	109	110	111	112						
0.7	0.9	1.1-1.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-						

©1997 Encyclopaedia Britannica, Inc.

Figura 38. Electronegatividade dos elementos.

Embora a escala de electronegatividades tenha sido estabelecida de uma forma empírica, podemos utilizá-la para prever o tipo de ligação química. Dois elementos com grande diferença de electronegatividades têm tendência a formar ligações iónicas. Dois elementos com electronegatividades semelhantes tendem a formar ligações covalentes. Este é o assunto para discutir no âmbito do estudo da Ligação Química.

Uma nota final: Linus Pauling para além de um cientista brilhante, foi igualmente um activista pela Paz. A Segunda Guerra Mundial produziu uma grande alteração na vida de Pauling. Em 1946 juntou-se ao Emergency Committee of Atomic Scientists, dirigido por Albert Einstein, cuja missão era esclarecer a opinião pública acerca dos perigos associados ao desenvolvimento de armas atómicas. O seu activismo político levou os EUA a negarem-lhe um Visa em 1952 quando havia sido convidado para uma Conferência em Londres, mas o seu passaporte foi-lhe devolvido em 1954, pouco tempo depois da cerimónia em Estocolmo onde recebeu o seu primeiro prémio Nobel.



Figura 39. Pauling mostrando o seu Prémio Nobel da Paz.

## 6. BIBLIOGRAFIA GERAL

Chang, R., **Química**, 11ª ed., McGraw-Hill, Lisboa, 2013 (Este é um livro de texto “best-seller” mundial e que recomendo a todo os meus alunos de Química Geral)

Atkins & Jones, **Chemistry: Molecules, Matter and Change**, 4th ed., Freeman&Co., 1997 (Também um excelente livro de Química Geral)

Kotz & Treichel, **Chemistry & Chemical Reactivity**, 5th ed., Thomson Books, 2003 (Um excelente texto de Química e que segue, no essencial, o mesmo alinhamento de matérias que costumo seguir nas minhas aulas teóricas)

Rómulo de Carvalho, **História do Átomo**, Atlântida, Coimbra, 1976 (Um “livrinho” que acompanhou a minha infância, escrito por um extraordinário Professor de Físico-Químicas e enorme poeta, sob o pseudónimo de António Gedeão)

Atkins, P.W., **O Reino dos Elementos**, Temas e Debates, Lisboa, 2001 (Um pequeno livro, escrito por um dos melhores divulgadores da Química contemporâneos, e que descreve a Tabela Periódica de uma forma divertida e original)