

Box 1

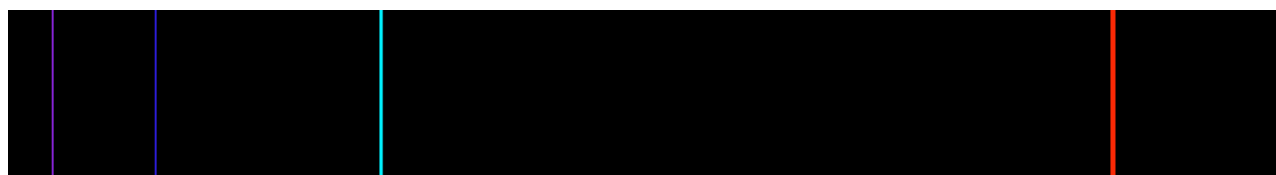
Introdução sobre a descrição probabilística do átomo

Antes de abordarmos as várias formas sob as quais a ligação química se apresenta, precisamos fazer uma rápida incursão pelo modelo de átomo adotado aproximadamente desde a década de 1920.

Após a proposição do modelo nuclear de átomo por Ernst Rutherford em 1908, tendo um núcleo positivo pequeno (raio de $\sim 10^{-15}$ m) e os elétrons localizados a uma distância grande (raio médio do átomo é de $\sim 10^{-12}$ m), um dos desafios para a Física Clássica era o de explicar a estabilidade do átomo. Se as partículas positivas e negativas forem supostas estarem inicialmente paradas, a atração eletrostática entre as partículas de cargas opostas levará ao aniquilamento das partículas, com a liberação de energia, e o átomo será instável. Para tentar evitar este problema, foi proposto o Modelo Planetário do Átomo por Perrin, semelhante ao que explica a estabilidade do sistema Sol-Terra. No modelo de Perrin os prótons ocupariam uma posição central semelhante a do Sol, e os elétrons, como a Terra em torno do Sol, estariam descrevendo um movimento circular uniforme ao redor do núcleo. Novamente este sistema não é estável, como preconizado pelos princípios da Física Clássica. Segundo a Eletrodinâmica, uma partícula acelerada num campo elétrico emite energia continuamente (lembre-se que um objeto descrevendo um movimento circular uniforme, com velocidade de módulo constante, como o suposto para o elétron negativo em torno do núcleo positivo, está acelerado; embora o módulo da velocidade não mude, seu sentido e direção variam continuamente). Logo, assim que o elétron iniciasse um movimento circular uniforme ao redor do núcleo, com raio inicial r , ele estaria emitindo energia, e o raio da sua órbita diminuiria constantemente, até colidir com o núcleo, levando novamente à aniquilação do átomo. Isto é o que hoje se conhece como a “**espiral da morte do elétron**”.

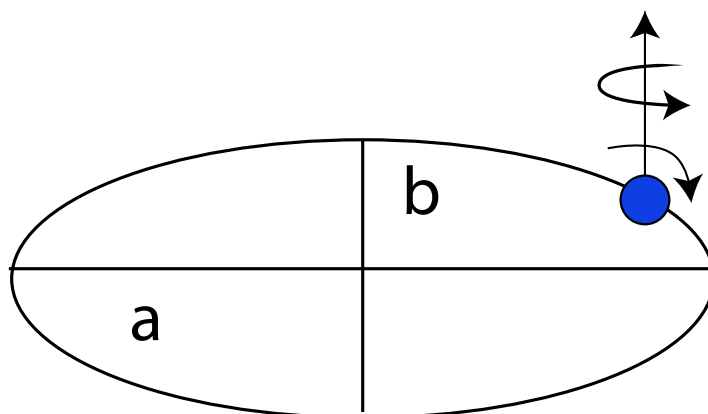
Para resolver esta incapacidade da Física Clássica para descrever e explicar a estabilidade de sistemas subatômicos, como o elétron ligado ao núcleo do átomo, foi preciso ocorrer uma quebra dos paradigmas reinantes na época. Os princípios da Física Clássica que permitem descrever com sucesso o movimento dos planetas, os fenômenos elétricos, as radiações eletromagnéticas, dentre outros, não era capaz de explicar a estabilidade do átomo! Na Física Clássica, um dos **paradigmas** principais é o do contínuo associado à energia. Assim, todos os valores de energia são permitidos, e as variações de energia de um estado para outro, são contínuas, passando por todos os valores intermediários possíveis.

Para resolver o problema foi necessário incorporar o conceito de quantização, proposto inicialmente por Max Planck em 1900, na descrição do átomo. Para explicar a estabilidade do átomo de hidrogênio, Niels Bohr propôs em 1913 que os raios das órbitas ocupados pelos elétrons, r , seriam quantizados. Essa quantização foi introduzida por Bohr através do momento angular L do elétron, com $L = m v r$, onde m e v são a massa e a velocidade do elétron, respectivamente, duas constantes. As órbitas de raios r permitidas seriam aquelas para as quais seus momentos angulares são dadas pela relação $L = m v r = n \frac{h}{2\pi}$, onde: i) $h/2\pi$ é o **quantum de energia**, e h é a constante de ação de Planck, tendo valor igual a $6,6 \times 10^{-34}$ J.s. e, ii) n é um número quântico, que só pode assumir valores inteiros e não-nulo, $n = 1, 2, 3, 4, \dots, \infty$. Nas órbitas permitidas o elétron não emitiria ou absorveria energia, o que explicaria a estabilidade do átomo. Para passar de uma órbita permitida para outra órbita permitida, estaria envolvida a emissão ou absorção de uma quantidade de energia, exatamente igual à diferença de energia entre as duas órbitas. Com esses postulados, além da estabilidade do átomo de H, Bohr foi capaz de explicar o espectro de emissão do átomo de H, cuja principal característica é se apresentar na forma de raias discretas.



Apesar do sucesso do seu modelo atômico, ele apresentava várias inconsistências, tais como: i) o átomo postulado é plano, num mundo que é nitidamente tridimensional e, ii) principalmente, o fato da condição de quantização do raio das órbitas permitidas ter sido introduzida de modo inteiramente arbitrário (mas lógico, e que reproduzia os valores das grandezas físicas medidas experimentalmente!) por Bohr.

Por isto, seu modelo sofreu várias modificações, como a proposta pelo físico alemão Arnold Sommerfeld (1868-1951), de que o elétron se moveria em órbitas elípticas ao redor do núcleo, e a introdução dos conceitos de momentos magnéticos associados ao movimento do elétron em sua órbita e ao redor de seu próprio eixo.



Modelo atômico de Bohr - Sommerfeld

● elétron

a - semieixo maior da elipse

b - semieixo menor da elipse

Com este quadro, e com a associação de um número quântico a cada uma das coordenadas do sistema [semi-eixo maior (a) e semi-eixo menor da elipse (b), momento magnético orbital e momento magnético de spin], chegou-se ao quadro clássico para a descrição do átomo em termos de quatro números quânticos, n , ℓ , m_ℓ e m_s . Os valores permitidos desses números quânticos e suas relações são mostrados na tabela que se segue.

Número Quântico	Nome do número quântico	Valores permitidos	Relação entre os números quânticos	Grandeza quantizada pelo número quântico
n	Número quântico principal	n = 1, 2, 3, 4, ..., ∞	Independente	Energia da órbita = - constante/n ²
ℓ	Número quântico secundário	0, 1, 2, 3, 4, ..., (n-1)	ℓ = 0, 1, 2, 3, 4, ... (n-1)	momento magnético orbital L = $\sqrt{\ell(\ell+1)} \hbar$
m _ℓ		m _ℓ = +4, +3, +2, +1, 0, -1, -2, -3, -4	+ℓ a -ℓ, passando por zero, e com valores consecutivos diferindo de uma unidade	Projeção do momento magnético orbital L na direção z, L _z , com valores dados por m _ℓ ℏ
s	Número quântico de spin	1/2	Independente	momento magnético de spin S = $\sqrt{s(s+1)} \hbar$
m _s		+ 1/2, - 1/2	de +s a -s, com valores consecutivos diferindo pela unidade	Projeção do momento magnético de spin S na direção z, S _z , com valores dados por m _s ℏ

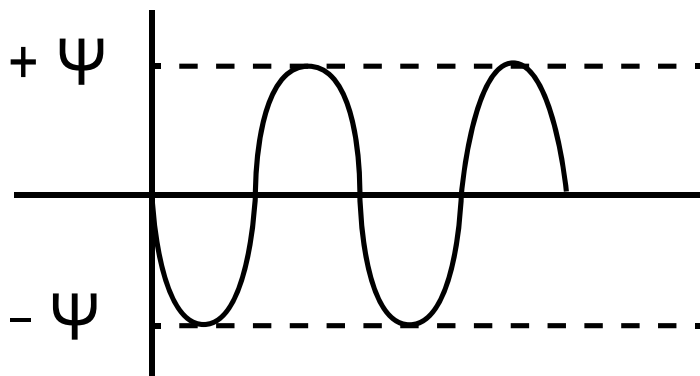
Esse quadro é o que se conhece como Física Quântica Clássica, onde todas as equações clássicas para expressar as grandezas físicas são mantidas (velocidade, momento angular, forças elétrica e magnética, etc), com a única diferença que são introduzidas condições de quantização à cada grandeza física. No entanto, as condições de quantização são introduzidas de um modo inteiramente arbitrário, com base no ajuste empírico com os valores medidos experimentalmente. Apesar do seu relativo sucesso para explicar várias propriedades determinadas experimentalmente, o modelo era filosoficamente insatisfatório, exatamente devido ao modo arbitrário que as condições de quantização foram introduzidas!

Duas descobertas mudaram o panorama do modelo atômico: i) a **Dualidade Partícula-Onda** proposta pelo físico francês Louis De Broglie, em 1924, e verificado experimentalmente pelo famoso **experimento de Davisson e Germer** em 1927 e; 2) o **Princípio da Incerteza** proposto em 1927 pelo físico alemão Werner Karl Heisenberg (1901 - 1976).

Em 1905 o físico alemão Albert Einstein (1879-1955), para explicar o **efeito fotoelétrico**, postulou que a **radiação eletromagnética** (“luz”) é quantizada, sendo composto de um número inteiro de quanta de luz, denominado fóton. Esta descrição é conhecida como a “natureza corpuscular da luz”. Por analogia, De Broglie propôs que partículas em movimento deveriam também ter comportamento de onda associado. Os experimentos de Davisson e Germer, utilizando feixes de elétrons com energia conhecida, provaram que as idéias de De Broglie estavam corretas! Aliás, é importante destacar que a utilização do princípio da dualidade partícula-onda permitiu a construção dos atuais microscópios eletrônicos, que ao invés da luz visível utilizada nos microscópios óticos, utilizam feixes de elétrons como meio de visualização dos objetos. Como os comprimentos de onda associados ao feixe de elétrons podem ser modulados, e serem de comprimentos de onda muito menores que a da luz visível, um microscópio eletrônico permite a visualização de objetos inacessíveis ao microscópio comum, como por exemplo, um vírus!

O Princípio da Incerteza postulado por Heisenberg diz que a determinação de duas grandezas associadas, como, por exemplo, a posição e a velocidade de uma partícula, não podem ser determinadas simultaneamente com precisão absoluta! No nosso mundo macroscópico, envolvendo massas grandes e velocidades baixas, o Princípio da Incerteza não tem qualquer consequência prática. Assim, mesmo um satélite se deslocando a 36.000 km/h, devido à sua massa elevada e baixa velocidade, pode ter sua posição e velocidade determinadas simultaneamente com precisão absoluta, limitadas apenas pela precisão dos instrumentos utilizados para medi-las! Já no mundo submicroscópico (mundo dos átomos e moléculas), as pequenas massas envolvidas (um elétron tem massa de aproximadamente $9,1 \times 10^{-31}$ kg), e as altas velocidades (na faixa da velocidade da luz, 10^6 - 10^8 m/s, uma fração da velocidade da luz) a determinação simultânea das duas grandezas com precisão absoluta é impossível! Se a posição de um elétron for determinada com precisão absoluta num dado instante, nada se pode dizer sobre sua velocidade! Deste modo, na descrição dos elétrons ligados a um núcleo, formando um átomo, só podem ser descritos em termos de probabilidade (se uma medida for repetida um número muito grande de vezes, poderá ser determinada qual a probabilidade de encontrar o elétron em cada ponto do espaço)!

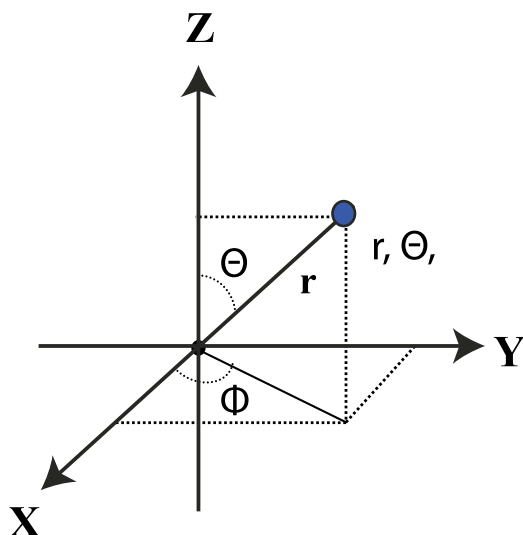
Tendo em vista o Princípio da Incerteza, e como o **comportamento ondulatório** detectado para partículas pelos físicos americanos Clinton Davisson (1881-1958) e Lester Germer (1896-1971) tem um caráter probabilístico associado [lembre-se que um sistema descrito por uma onda de amplitude máxima Ψ (ver esquema a seguir), pode se encontrar em qualquer ponto entre $+\Psi$ e $-\Psi$, com probabilidades diferentes de ser encontrado em cada um desses pontos], o elétron num átomo passou a ser descrito pela onda associada a ele em cada ponto do espaço, representada pela letra grega Ψ (psi), denominada “função de onda associada ao elétron”.



O significado físico atribuído a Ψ , por analogia com uma onda clássica, é que Ψ^2 é proporcional à probabilidade de se encontrar um elétron num dado ponto do espaço entre o núcleo e o infinito.

Agora o elétron ligado ao núcleo num átomo de Hidrogênio, é descrito em termos probabilísticos por uma onda associada Ψ , com Ψ^2 expressando a probabilidade de o elétron ser encontrado em cada ponto do espaço entre o núcleo do átomo e o infinito. Há mais de uma abordagem equivalente para resolver o sistema, mas iremos apenas mencionar em termos gerais a solução em termos de equações diferenciais desenvolvidas pelo físico austríaco Erwin Schrödinger (1901 - 1976). O átomo de H é representado por um sistema de coordenadas tridimensional esquematizado a seguir, com o núcleo do átomo ocupando o ponto central do

sistema de coordenadas e o elétron num ponto geral do espaço, com coordenadas cartesianas (x, y, z) , ou coordenadas polares (r, θ, ϕ) .



A única suposição feita sobre a natureza do elétron ligado ao núcleo do átomo de H, é que ele é descrito por um comportamento ondulatório, com onda associada Ψ dada pela equação de De Broglie. A partir dessa única suposição e das restrições puramente matemáticas referentes às funções matemáticas Ψ que são solução do sistema, de modo a garantir que as soluções matemáticas tenham também significado físico - isto é, que sejam contínuas, finitas e unívocas (cada ponto do espaço tem um único valor) - são obtidos os mesmos números quânticos e as mesmas equações que governam as grandezas físicas para o átomo de hidrogênio, já obtidas anteriormente pelo Modelo Quântico Clássico!

Agora, no modelo que descreve os sistemas subatômicos em termos de probabilidades, descrições quânticas clássicas como o modelo planetário do elétron partícula descrevendo órbitas circulares fechadas ao redor do núcleo, órbitas planas, raios das órbitas, etc, perdem completamente o significado! Agora o nosso átomo é um sistema tridimensional (como o mundo em que vivemos!), no qual o elétron ligado ao núcleo é descrito em termos de probabilidades, e o antigo raio da órbita do elétron no átomo de Bohr agora representa a distância do núcleo onde é mais provável encontrar o elétron quando um número grande de medidas é feito.

A esta altura alguém poderia perguntar: se os resultados são os mesmos obtidos anteriormente, por que complicar a descrição do átomo, que anteriormente era feito através de um modelo mais palpável, que descrevia o elétron como uma partícula, e sua substituição por um modelo mais abstrato e matematicamente mais complexo, que é o da descrição probabilística do elétron?

A resposta é óbvia: no modelo quântico clássico, todas as restrições quânticas são impostas **arbitrariamente**, para que haja concordância com os valores determinados experimentalmente para as grandezas físicas, enquanto que no modelo probabilístico a única suposição feita sobre o comportamento do elétron é que ele é descrito pela função de onda associada, Ψ . Na abordagem probabilística, os números quânticos surgem naturalmente das restrições matemáticas sobre cada coordenada - r , θ e ϕ -, dando origem aos números quânticos n , ℓ , m_ℓ com os mesmos valores e relações entre si obtidos pela abordagem quântica clássica.

Se voltarmos à tabela fornecida anteriormente para os números quânticos determinados pelo modelo quântico clássico, veremos que há um quarto número quântico, o número quântico de spin, que não surge da descrição do átomo de H feita por Schrödinger. O quarto número quântico surgiu pela consideração de que, no seu movimento ao redor do núcleo o elétron tem velocidades variáveis, conforme está numa posição mais próxima ou mais afastada do núcleo. Segundo a Teoria da Relatividade de Einstein, a massa de uma partícula que se desloca com velocidades v da ordem de grandeza da velocidade da luz ($c = 3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$), tem sua massa m_v diferente da que tem em repouso, m_0 . A relação é dada pela equação que se segue.

$$m_v = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}}$$

Deste modo, a massa variável do elétron passou a ser a quarta variável que, como as outras três, está associada a um número quântico, que controla os valores permitidos da grandeza física a ele associada. Esta abordagem foi desenvolvida pelo físico inglês Paul Adrian Dirac (1902-1984), que determinou uma propriedade fundamental do elétron, o seu **spin**. Segundo a abordagem desenvolvida por Dirac, o spin do elétron tem o número quântico de spin, $s = \frac{1}{2}$, associado a ele. O número quântico s quantiza o momento magnético de spin, cuja equação obtida teoricamente por Dirac é exatamente igual à postulada arbitrariamente pela Teoria Quântica Clássica. Este momento magnético pode assumir duas orientações possíveis, associadas aos números quânticos $m_s = +\frac{1}{2}$ e $-\frac{1}{2}$. Embora as relações numéricas e equações encontradas por Dirac para exprimir o spin sejam as mesmas estabelecidas arbitrariamente no modelo quântico clássico, o spin não tem o significado físico atribuído no modelo do elétron como partícula (energia associada ao elétron no giro ao redor de seu próprio eixo)! Posteriormente mostrou-se que o spin é uma propriedade física fundamental associada a todas as partículas do mundo submicroscópico!

Com isto temos agora um modelo filosoficamente satisfatório, pois nenhuma relação foi estabelecida arbitrariamente, e ao mesmo tempo, cuja solução para o átomo de hidrogênio é matematicamente correta! Infelizmente, a extensão deste modelo aos átomos polieletrônicos não permite a obtenção de soluções exatas, pois a presença de mais de um elétron dá origem a interações de repulsão elétron-elétron não existente no átomo de H, que impossibilitam a obtenção de soluções matematicamente exatas.

Apesar disto, há vários métodos aproximados de obtenção de soluções aproximadas para os átomos polieletrônicos que fornecem concordância muito boa entre as previsões teóricas e os valores medidos de grandezas físicas de átomos polieletrônicos. A abordagem destes métodos está além dos objetivos de um curso deste tipo, e será abordado apenas um dos modelos que é útil ao químico, que é a **abordagem orbital**. Primeiramente vamos abordar o conceito de orbital, utilizando soluções exatas obtidas para o átomo de hidrogênio para exemplificar.

Conceito de Orbital Atômico para o Átomo de Hidrogênio

A resolução da equação de ondas associada ao elétron num átomo de hidrogênio embora não seja uma tarefa fácil, envolve técnicas matemáticas usuais, e vamos apenas analisar uma das soluções obtidas pelos matemáticos.

Quando $n=1$, o único valor possível para ℓ e m_ℓ é igual a zero [ℓ varia de 0 até $(n-1)=1-1=0$, e m_ℓ de $+\ell$ a $-\ell=0$]. A solução da equação de onda para esta solução particular para o átomo de H é dada pela equação que se segue.

$$\Psi_{(R,\theta,\phi)} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{r}{a_0}}$$

onde $a_0 = \text{constante} = 0,529 \times 10^{-10} \text{ m}$

Analisando a solução, fica evidente a vantagem de se usar coordenadas polares: é possível desmembrar a equação em duas partes independentes, uma dependente só de r , e outra só dependente de θ e ϕ , como se vê a seguir.

$$\Psi_{(R,\theta,\phi)} = R(r) Y(\theta,\phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{r}{a_0}}$$

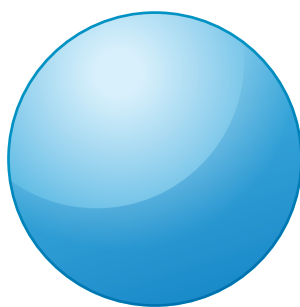
$R(r)$ = parte radial da função de onda Ψ =
 $Y(\theta, \phi)$ = parte angular da função de onda Ψ

$$\text{Assim, } R(r) = e^{-\frac{r}{a_0}} \quad Y(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}$$

Analisando a parte angular da função de onda associada ao elétron, $Y(\theta, \phi)$, verifica-se facilmente que ela não depende de θ e ϕ , isto é, ela é uma **constante** para qualquer valor que θ e ϕ assumam. Consideremos um ângulo $\phi = \text{constante}$, que coloque o elétron no plano YZ (ver sistema de coordenada fornecido anteriormente). Se agora o ângulo θ for variado, de modo que o elétron descreva uma volta completa no plano YZ, como o valor de $Y(\theta, \phi)$ é constante, isto dará origem a um círculo no plano em questão, com raio igual .

$$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}}$$

Agora, se o ângulo ϕ , que se localiza no plano XY for variado de modo a completar um giro de 360° , o círculo gerado anteriormente no plano YZ dará origem a uma esfera. Esta é a representação da parte angular da função de onda Ψ , e está associada ao número quântico $\ell = 0$, que é esquematizada a seguir.



Representação do diagrama de Contorno de orbital 1s

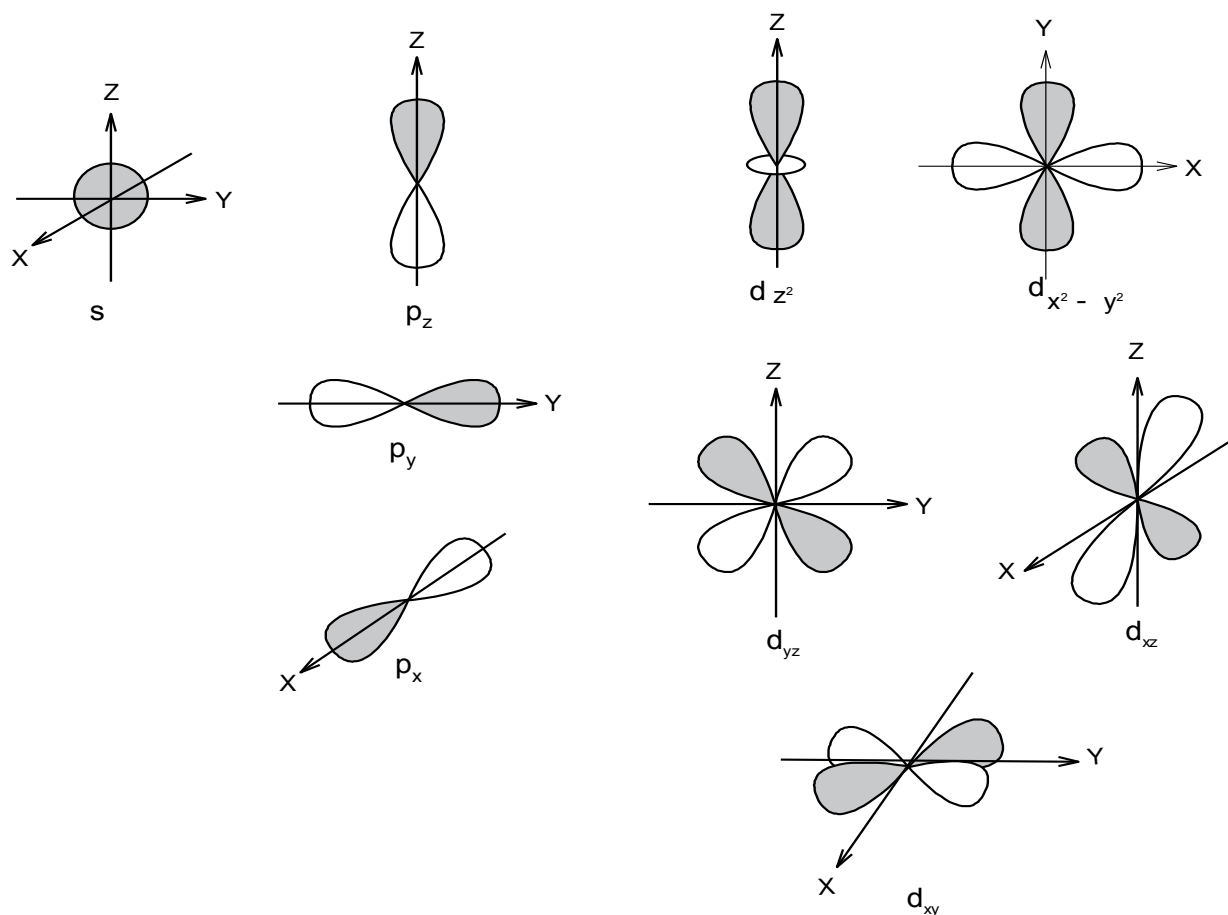
Note que a equação de onda global tem também uma parte radial, que não estamos levando em consideração em nossa análise simplificada, de modo que a superfície gerada não é simplesmente uma casca esférica oca! No entanto, para a maior parte das abordagens teóricas de fenômenos associados à química, esses **diagramas de contorno**, e o conceito derivado de **orbital**, são suficientes.

Orbital atômico agora é definido como sendo a porção delimitada do espaço ao redor do núcleo do átomo, na qual a probabilidade de encontrar o elétron é elevada! No caso específico que abordamos em que $\ell = 0$, denominamos a superfície de contorno que caracteriza este orbital atômico de **orbital s**!

Estendendo o mesmo tipo de análise feito para funções de ondas de níveis superiores, embora as equações matemáticas que representam as partes angulares das funções sejam mais complexas que a tomada como exemplo, pode-se determinar com relativa facilidade as formas das superfícies de contorno geradas pelas funções angulares nos casos em que $\ell = 1, 2$ e 3 , que dão origem aos subníveis atômicos **p**, **d** e **f**, respectivamente. Para cada subnível caracterizado por um número quântico secundário ℓ pode haver uma, ou mais orientações possíveis, governadas pelo número números quânticos magnéticos orbitais, m_ℓ , cujos valores podem variar de $[+\ell, +(\ell-1), +(\ell-2), \dots, 0, -1, -2, \dots, -\ell]$, num total de $(2\ell + 1)$ orientações possíveis. Essas orientações caracterizam exatamente os **orbitais atômicos** associados a cada tipo de subnível do átomo. Esses dados são resumidos na tabela que se segue.

Nº Quântico Principal n	Nºs. Quânticos Secundários ℓ	Nºs. Quânticos Magnéticos Orbitais m_ℓ	Nº de Orbitais Associados $(2\ell + 1)$	Orbitais Atômicos
1	0	0	1	1s
2	0	0	1	2s
3	1	1, 0, -1	3	2p _x , 2p _y , 2p _z
	0	0	1	3s
4	1	1, 0, -1	3	3p _x , 3p _y , 3p _z
	2	2, 1, 0, -1, -2	5	3d _{z²} , 3d _{x²-y²} , 3d _{xy} , 3d _{xz} , 3d _{yz}
	0	0	1	4s
5	1	1, 0, -1	3	4p _x , 4p _y , 4p _z
	2	2, 1, 0, -1, -2	5	4d _{z²} , 4d _{x²-y²} , 4d _{xy} , 4d _{xz} , 4d _{yz}
	3	3, 2, 1, 0, -1, -2, -3	7	4f _{z³} , 4f _{xz²} , 4f _{yz²} , 4f _{xyz} , 4f _{z(x²-y²)} , 4f _{x(x²-3y²)} , 4f _{y(3x²-y²)}

Para os números quânticos principais maiores que 4, poderiam, em princípio, existir outros subníveis, correspondentes a $\ell = 4, 5, \text{ e } 6$. No entanto, como veremos posteriormente para o caso dos átomos polieletrônicos, só são necessários os subníveis **s**, **p**, **d** e **f** para representar as configurações eletrônicas de todos os elementos naturais e artificiais conhecidos! Os formatos dos orbitais **s**, **p** e **d** são representados a seguir.

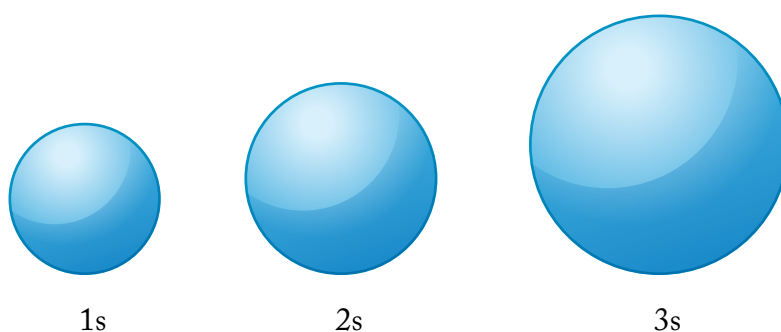


orbital s
 $\ell = 0$

orbital p
 $\ell = 1$

orbital d
 $\ell = 2$

Se analisarmos os diagramas de contorno de um mesmo tipo de orbital em diferentes níveis quânticos principais - por exemplo, os do tipo **ns**, o que se pode notar é que todos os orbitais do tipo **s** têm o mesmo diagrama de contorno! Isto é explicado pelo fato de que as soluções das partes angulares dos orbitais **ns** são sempre iguais a uma constante, embora os valores das constantes para cada valor de **n** sejam diferentes. Os diagramas de contorno são função apenas do valor de ℓ , e independem do valor de **n**! Ao se ir de **1s** para **2s**, de **2s** para **3s**, e assim sucessivamente, observa-se que as superfícies externas são todas esféricas, diferindo apenas no tamanho, que cresce com o aumento do número quântico principal **n**, pois a função radial associada varia com **n**, fazendo com que os diagramas de contorno esféricos tenham raios médios maiores, à medida que **n** cresce. Os orbitais do tipo **ns** são esquematizados a seguir, sem respeito às proporções.



No entanto, os interiores de cada uma dessas superfícies esféricas de contorno não são idênticos, pois as partes radiais das funções de onda variam com **n**. Detalhamentos maiores sobre esse assunto não fazem parte de nossos objetivos, uma vez que podemos discutir teoricamente a maior parte dos fenômenos químicos, usando apenas o conceito de orbital! Conclusões semelhantes são obtidas sobre os outros tipos de orbitais, **np**, **nd** e **nf**, isto é, os diagramas de contorno de cada um desses tipos de orbitais independem do valor de **n**.

Uma das dificuldades de se representar os formatos dos orbitais no plano é que eles são formas geométricas tridimensionais, que sofrem a limitação de terem de ser representados em apenas duas dimensões. É importante destacar que as cores empregadas nos lobos dos orbitais representam fases da onda associada ao elétron. Em alguns textos, ao invés de cores são empregados os sinais + e -, simbolizando fases diferentes, que não devem ser associados a cargas elétricas; **a carga elétrica do elétron é sempre negativa!** Assim, os orbitais **s** têm apenas uma fase em toda a superfície esférica que o representa; os orbitais **p** têm um lobo do orbital com uma fase e o outro lobo com fase oposta; os orbitais **d** têm um grupo de dois lobos opostos com a mesma fase, por exemplo, **fase +**, e outro grupo de dois lobos opostos, alternado com o primeiro grupo, em que seus lobos têm agora sinais de **fase -**.

Os orbitais são as representações gráficas das componentes angulares das funções de onda do átomo monoelétrônico de hidrogênio, e nesse caso, como já dito anteriormente, são soluções exatas do sistema. O passo seguinte seria o de estender o tratamento teórico empregado para o átomo de hidrogênio para átomos polieletrônicos. No entanto, agora surge uma dificuldade que não existia no átomo de hidrogênio, em que a única interação existente é a atração eletrostática entre o núcleo positivo e o elétron negativo: já no átomo seguinte, o de hélio, com dois elétrons na camada de valência, além da atração entre cada elétron e o núcleo, surge agora a **repulsão intereletrônica** entre os dois elétrons! Esta complicação já é suficiente para tornar impossível obter soluções exatas para o sistema! Portanto, todos os resultados teóricos obtidos para átomos polieletrônicos são baseados nas soluções exatas das funções de onda do átomo de hidrogênio, nas quais se introduzem correções para levar em conta as repulsões elétron-elétron. Há vários métodos para fazer estes cálculos aproximados, todos fora do nosso alcance e objetivo, que nas últimas décadas têm se beneficiado enormemente do aumento da velocidade de processamento dos computadores. Embora todos os resultados obtidos para átomos polieletrônicos sejam aproximados, a excelente concordância entre previsões teóricas e medidas experimentais fez com que esses métodos sejam aceitos e intensamente utilizados pela comunidade científica. Pode-se dizer que a descrição probabilística da matéria é responsável

por todo o entendimento que se tem atualmente sobre sistemas submicroscópicos, envolvendo átomos e moléculas, sendo um dos grandes fatores do grande desenvolvimento científico que se iniciou na Física e na Química no século XX, a partir de aproximadamente 1930.

Configurações Eletrônicas de Átomos Polieletrônicos

Como dito anteriormente, o tratamento teórico dos átomos polieletrônicos fornece resultados apenas aproximados. Ele é baseado nas funções de ondas monoelétrônicas do átomo de H, sobre as quais se introduz correções para incluir as repulsões interelétrônicas existentes nos átomos polieletrônicos, mas inexistente no átomo de H.

Como consequência deste tratamento, há semelhanças e diferenças entre os resultados obtidos para o átomo de H e os átomos polieletrônicos, que são apontadas a seguir:

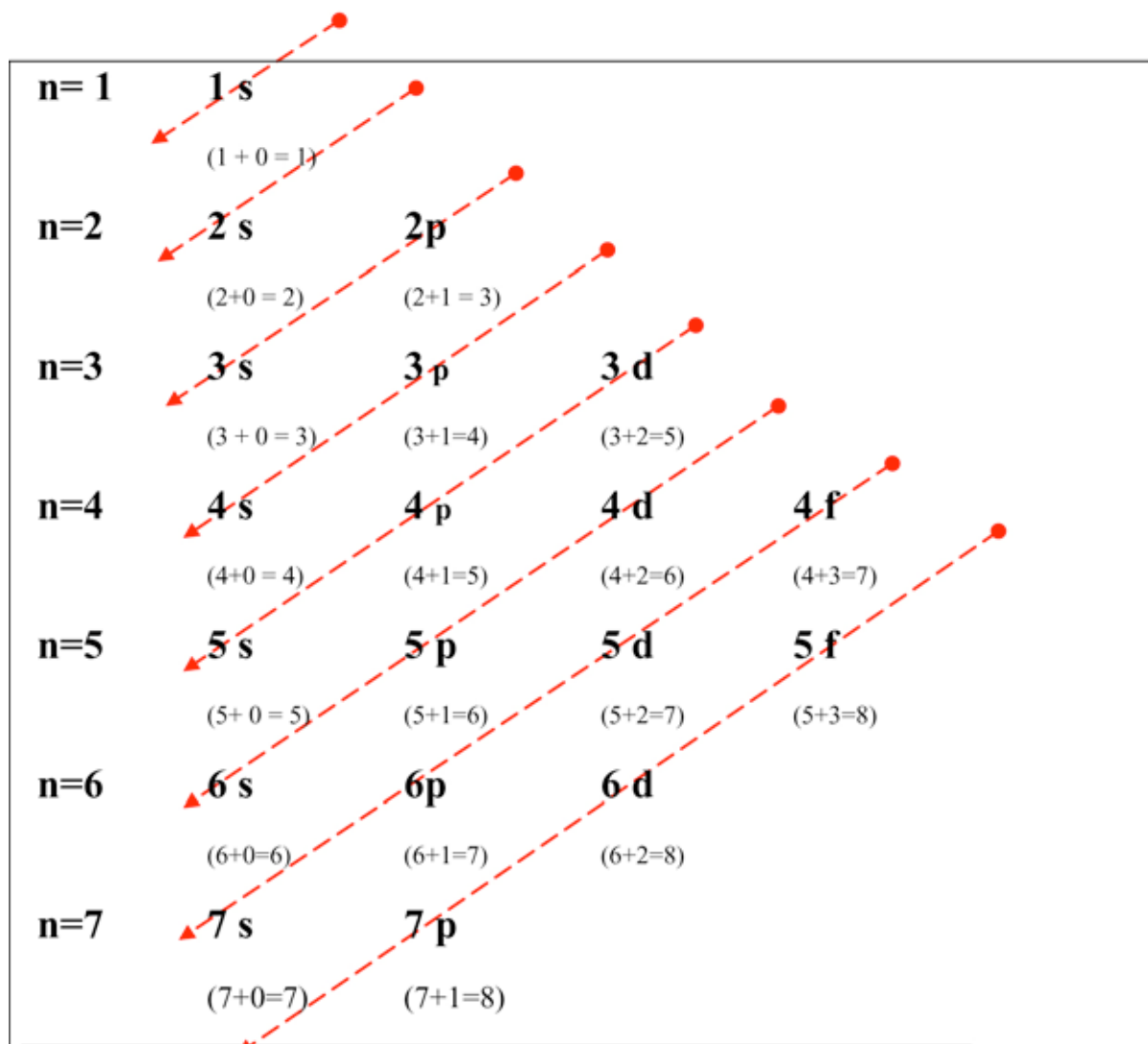
- Os orbitais do átomo de H e dos átomos polieletrônicos têm os mesmos diagramas de contorno. A diferença é que para os átomos polieletrônicos, por eles terem carga nuclear maior que a do átomo de H, os seus orbitais atômicos estão mais próximos ao núcleo que no átomo de H.
- As energias dos níveis energéticos, que no átomo de H é regida apenas pelo número quântico principal n , pela equação $E = - \text{constante}/n^2$, no caso dos átomos polieletrônicos segue aproximadamente a relação $(n + \ell)$.
- Outra diferença refere-se à ordem de energia dos subníveis possíveis de existir em cada nível quântico principal n . Como consequência dos níveis energéticos do átomo de H dependerem apenas do valor de n , quando num nível quântico principal n houver a possibilidade de existir vários subníveis, todos os subníveis terão as mesmas energias (diz-se que os subníveis são **degenerados!**). Por exemplo, quando um elétron do átomo de H ocupa o nível $n=4$ (obviamente este não é o nível fundamental de menor energia do átomo, e o elétron só poderá ocupar momentaneamente este nível se for fornecida

a energia necessária para promovê-lo do nível fundamental $n=1$ para o nível excitado $n=4$), estão disponíveis os subníveis **4s**, **4p**, **4d** e **4f** para alojar o elétron promovido, correspondendo aos valores permitidos de $\ell = 0, 1, 2$ e **3**, respectivamente. Neste caso, é indiferente qual dos subníveis degenerados será ocupado pelo elétron promovido, pois todos terão a mesma energia principal!

- Se estivermos tratando de um átomo polieletrônico em que um elétron ocupa o nível $n=4$, os subníveis **4s**, **4p**, **4d** e **4f**, disponíveis para alojar o elétron, não mais têm a mesma energia, pois a ordem de suas energias agora é dada pela relação $(n + \ell)$. Com isto, a ordem de energia dos subníveis do nível 4 é governada pelo valor de ℓ , sendo $4s < 4p < 4d < 4f$. Assim, neste caso, o elétron ocupará o subnível 4s, de menor energia.

Com base na relação $(n + \ell)$ é montado o que normalmente se apresenta como o **Diagrama de Pauling**, apresentado a seguir, utilizado para a determinação das configurações eletrônicas dos níveis fundamentais de energia de átomos polieletrônicos. Neste diagrama estão colocados na horizontal os números quânticos principais n , com seus respectivos subníveis, destacado em negrito, e abaixo do símbolo de cada subnível está a soma $(n + \ell)$ para cada um deles. A ordem de energia dos subníveis segue a ordem crescente de $(n + \ell)$. Quando dois subníveis com diferentes números quânticos principais n têm a mesma soma para $(n + \ell)$, prevalece aquele subnível que tem o menor valor de n . É o que acontece, por exemplo, entre os subníveis **3p** e **4s**, ambos com $(n + \ell = 3 + 1 = 4$ e $n + \ell = 4 + 0 = 4)$. Neste caso o subnível **3p** precede o **4s**, pelo fato de **3s** ter $n=3$, menor que $n=4$ em **4s**!

Um meio prático de aplicar o diagrama é seguir as linhas paralelas que cruzam diagonalmente a listagem dos subníveis, iniciando pelo ponto vermelho da seta antes de **1s**, e seguindo a direção da seta até sua ponta. Ao chegar na ponta da primeira seta, retorne à parte superior da seta paralela seguinte, marcado por novo ponto vermelho, e siga até sua ponta, listando os subníveis que estão sob a seta, e assim sucessivamente. Pode-se notar facilmente que a ordem de subníveis resultantes segue exatamente a ordem de $(n + \ell)$ crescente e da precedência do valor de n quando a soma é igual para diferentes subníveis. A ordem crescente de energia dos subníveis é:



Para se atribuir elétrons a cada um dos orbitais permitidos em cada subnível, e assim obter as configurações eletrônicas dos estados fundamentais dos átomos, resta ainda a observação de outro princípio quântico, o Princípio de Exclusão de Pauli, postulado pelo físico austríaco Wolfgang Ernst Pauli (1900-1958). A discussão da origem deste princípio, um dos postulados fundamentais da teoria quântica da matéria, está fora do alcance e dos objetivos de nosso curso. Expresso da maneira mais simples possível, o Princípio de Exclusão de Pauli diz que um elétron num orbital atômico não pode ter os quatro números quânticos iguais. Consideremos, por exemplo, o subnível **1s**, que só comporta um orbital, o **1s**. Se colocarmos um elétron no

orbital **1s**, ele terá os seguintes números quânticos: $n=1$, $\ell = 0$, $m_{\ell} = 0$ e $m_s = +\frac{1}{2}$ (atribuído arbitrariamente). Se um segundo elétron for adicionado ao orbital **1s**, a única maneira de obedecer o Princípio da Exclusão de Pauli, é ter o valor de $m_s = -\frac{1}{2}$! Supondo que fosse possível adicionar um terceiro elétron ao orbital, qualquer que fosse o valor de m_s que lhe fosse atribuído, haveria dois elétrons com o mesmo conjunto dos quatro números quânticos, violando assim o Princípio de Exclusão de Pauli. Logo, como consequência do Princípio de Exclusão de Pauli, cada orbital atômico só pode acomodar 2 elétrons, um tendo $m_s = +\frac{1}{2}$, e outro $m_s = -\frac{1}{2}$!

Conhecendo as relações entre cada tipo de subnível e os orbitais associados a cada um deles, podemos facilmente determinar a capacidade máxima de elétrons que podem ser acomodados em cada um deles. Os resultados estão expressos na tabela que se segue.

Nº. Quântico secundário ℓ	Nº de Orbitais Associados ($2\ell + 1$)	Tipo de Orbital Atômico	Número máximo de elétrons no orbital
0	1	s	2
1	3	p	6
2	5	d	10
3	7	f	14

Agora já temos todas as informações para distribuímos os elétrons de um átomo nos orbitais, em ordem crescente de energia, determinando assim as configurações eletrônicas dos estados fundamentais de energia dos átomos. A sequência de preenchimento é a prevista pelo Diagrama de Pauli, resultando na sequência que segue:



Analisando esta sequência de preenchimento de orbitais atômicos, podemos fazer algumas generalizações:

- Os orbitais **nd** são preenchidos com um período de atraso, só após estar completo o orbital $(n+1)s^2$. Por exemplo, na sequência de preenchimento dada acima pode-se ver que, quando aparece pela primeira vez o orbital d em $n=3$, ele só começa a ser preenchido após estar completo o orbital **4s²**.
- Os orbitais **nf** são preenchidos com dois períodos de atraso, só após estar completa o orbital $(n+2)s^2$. Isto pode ser verificado quando aparece pela primeira vez o orbital f ($\ell = 3$) quando $n=4$. Pela sequência de preenchimento, **4f** só começa a ser preenchido quando foi preenchido o orbital **6s²**!

Aplicamos agora as regras para a determinação das configurações eletrônicas do estado fundamental de alguns átomos neutros. Começamos pelo átomo mais simples, o de hidrogênio, com um próton no núcleo e um elétron na eletrosfera. Para acomodar o único elétron do átomo de H, o orbital **1s** é suficiente, e sua configuração eletrônica é representada como **1s¹**. Passando para o átomo seguinte, o ${}_2\text{He}$, com dois prótons no núcleo e dois elétrons na camada de valência, o orbital **1s** ainda pode acomodar um segundo elétron, com spin oposto ao do primeiro adicionado, levando à configuração **1s²**. Este processo hipotético de construção de átomos a partir do átomo anterior, pela adição de um próton ao seu núcleo e um elétron à sua camada de valência, recebe o nome de “Aufbau” (construção, em alemão). A configuração eletrônica do novo átomo formado nesse processo é determinada pela aplicação das regras de preenchimento de orbitais.

Consideremos a seguir a adição de mais um próton ao núcleo de hélio, e um elétron à sua eletrosfera, formando o átomo de ${}_3\text{Li}$. Ao determinar a configuração eletrônica do novo átomo, não será possível acomodar o terceiro elétron no nível $n=1$, pois ele só tem o orbital **1s**, que só comporta 2 elétrons. Logo, a configuração de ${}_3\text{Li}$ será **1s²2s¹**.

Passemos agora para a determinação da configuração eletrônica do gás nobre ${}_{10}\text{Ne}$. Aplicando as regras de preenchimento teremos a seguinte configuração eletrônica para seu estado fundamental de energia: **1s² 2s² 2p⁶**.

O elemento seguinte, o sódio ${}_{11}\text{Na}$, terá a configuração eletrônica **1s² 2s² 2p⁶ 3s¹**. Se compararmos a configuração do sódio com a de ${}_3\text{Li}$, veremos que ambos os elementos tem configu-

ração eletrônica da camada de valência do tipo ns^1 , apresentando propriedades comuns (como a de reagir com a água, despreendendo hidrogênio e gerando o hidróxido correspondente). Os dois elementos pertencem ao grupo dos metais alcalinos, caracterizados por terem configuração do tipo $(ns)^1$, o que lhes assegura propriedades químicas semelhantes.

Consideremos agora o elemento cálcio, de número atômico 20, ${}_{20}\text{Ca}$. Aplicando as regras de preenchimento de orbitais, podemos obter a configuração $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$. Em princípio, o nível 3 tem disponível os orbitais $3s$, $3p$ e $3d$ ($l = 0, 1$ e 2), e poderia acomodar até 18 elétrons. No entanto, segundo as regras de preenchimento, para que $3d$ comece a ser preenchido, o orbital $4s$ deve estar preenchido! Deste modo, embora o terceiro período pudesse em princípio acomodar 18 elétrons, ele só acomoda 8 elétrons, e a partir daí começa o preenchimento do 4º período! O orbital $3d$ só começará a ser preenchido no 4º período (1 período atrasado!), após ter sido preenchido $4s^2$. Isto ocorre com o elemento seguinte da Tabela Periódica, com número atômico 21, o escândio, ${}_{21}\text{Sc}$. Sua configuração eletrônica será $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$!

A Tabela Periódica montada inicialmente por Mendeleev, tendo a massa atômica como fator de periodicidade dos elementos e a reunião dos elementos em função de apresentarem propriedades químicas semelhantes, atualmente foi reinterpretada em termos da configuração eletrônica das camadas de valência dos elementos. A posição de um elemento em um grupo da Tabela Periódica está associada ao fato de apresentarem configurações eletrônicas do mesmo tipo. Alguns grupos de elementos e as configurações eletrônicas que os caracterizam, são listados a seguir.

Número do Grupo na Tabela Periódica: () – convenções antigas	Nome do Grupo	Configuração eletrônica da camada de valência	Elementos
1 (I, IA)	Metais alcalinos	ns^1	Li, Na, K, Rb e Cs
2 (II, IIA)	Metais Alcalinos terrosos	ns^2	Be, Mg, Ca, Sr, Ba
13 (III, IIIA)		$ns^2 np^1$	B, Al,
14 (IV, IVA)		$ns^2 np^2$	C, Si