

Números quânticos e configurações eletrônicas

Ayumi Matsumoto



1 Introdução

O mundo químico do começo do século 20 acabava de sair de uma grande inovação: o modelo atômico de Böhr, proposto em 1913, no qual as órbitas era de energia e raio quantizados.



Figura 1: Neils Böhr e Arnold Sommerfeld em 1919

Alguns anos depois, um cientista alemão, Sommerfeld, apresentou um novo modelo atômico no qual um nível de energia n seria formado por 1 órbita circular e $n-1$ órbitas elípticas. Esse era o início da descoberta dos números quânticos.

2 Números quânticos

O físico austríaco Erwin Schrödinger, em 1927, apresentou uma equação matemática Ψ , que apresentava funções de onda para descrever matematicamente os **orbitais**, regiões de probabilidade máxima de encontrar elétrons. Ele percebeu que existia um grupo de valores numéricos que eram soluções para sua equação e esses foram chamados de **números quânticos**. Foram encontrados três tipos de soluções:

2.1 N° quântico principal (n) :

Fornece o nível de energia e a distância média dos elétrons ao núcleo, sendo que quanto mais afastado o elétron estiver maior será seu n , conseqüentemente, maior será sua energia. Também podem ser chamados de camada K ($n=1$), camada L ($n=2$), camada M ($n=3$), e assim por diante.

Sua variação é: $1 \leq n \leq \infty$

2.2 N° quântico secundário (l) :

Pode ser chamado de **azimutal** ou até **número quântico do momento angular**. Define a energia do subnível e descreve a forma geométrica do orbital.

Sua variação é: $0 \leq l \leq n-1$

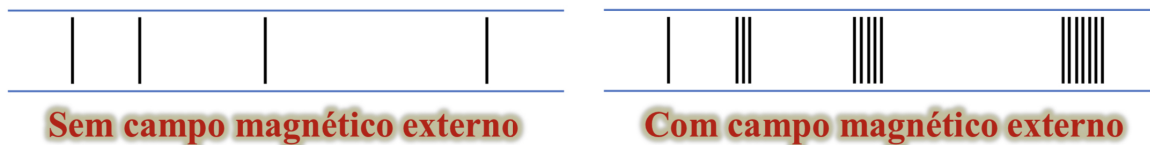
Ex.:

Se $n=1$: $\{l=0 \rightarrow \text{subnível s}\}$

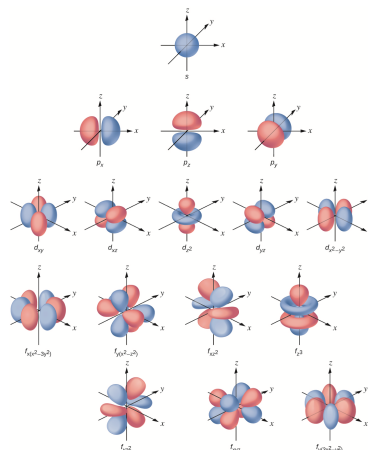
$$\begin{aligned}
 \text{Se } n=2: & \begin{cases} l=0 \rightarrow \text{subnível s} \\ l=1 \rightarrow \text{subnível p} \end{cases} \\
 \text{Se } n=3: & \begin{cases} l=0 \rightarrow \text{subnível s} \\ l=1 \rightarrow \text{subnível p} \\ l=2 \rightarrow \text{subnível d} \end{cases} \\
 \text{Se } n=4: & \begin{cases} l=0 \rightarrow \text{subnível s} \\ l=1 \rightarrow \text{subnível p} \\ l=2 \rightarrow \text{subnível d} \\ l=3 \rightarrow \text{subnível f} \end{cases} \\
 \text{Se } n=5: & \begin{cases} l=0 \rightarrow \text{subnível s} \\ l=1 \rightarrow \text{subnível p} \\ l=2 \rightarrow \text{subnível d} \\ l=3 \rightarrow \text{subnível f} \\ l=4 \rightarrow \text{subnível g} \end{cases}
 \end{aligned}$$

Obs₁: Subníveis

Cada nível apresenta n subníveis, compostos por orbitais com formas características. Isso é atestado pelo experimento de Pieter Zeeman (1902), no qual foram observadas as raias espectrais de diversos átomos, isso é, a luz emitida pela forma gasosa de um elemento atravessava um prisma e era decomposta, formando uma sequência de linhas, denominadas raias espectrais. No entanto, quando era aplicado um campo magnético externo, essas linhas se desdobravam.



Isso acontece porque os orbitais de um subnível em um átomo gasoso isolado possuem a mesma energia (são degenerados), porém, com a aplicação do campo magnético, os orbitais passam a ter energia diferentes, perdendo sua degeneração. O orbital s não tem desdobramento de sua raia pois tem formato esférico, enquanto os outros subníveis são degenerados pois seus orbitais possuem diferentes orientações espaciais.



2.3 N° quântico magnético (m ou m_l)

Define a orientação espacial de um orbital e é observado a partir do desdobramento das raiais espectrais.

Sua variação é: $-l \leq m \leq +l$

Ex:

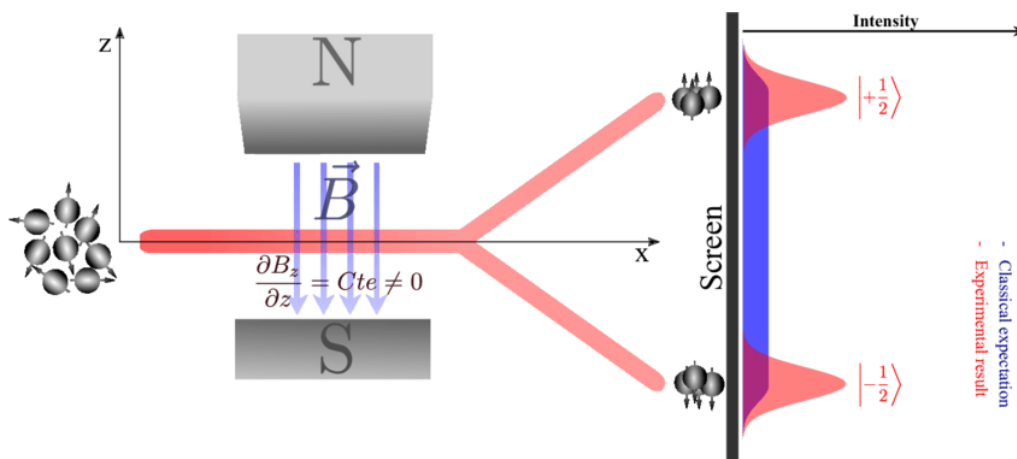
s									
	0								
p									
	-1	0	+1						
d									
	-2	-1	0	+1	+2				
f									
	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3		

2.4 N° quântico de spin (s ou m_s)

Estabele o sentido de rotação do elétron e possui dois valores: $-1/2$ ou $+1/2$, descrito como uma meia seta para cima ou para baixo.

*Não é resultado da equação de Schrödinger

• **Curiosidade: Experimento de Stern e Gerlach (1922)** Esse experimento confirmou a existência de apenas dois únicos spins eletrônicos. Nele, um feixe de átomos neutros gasosos de prata se divide em dois feixes ao passar por um forte campo magnético, devido às duas direções de rotação presentes nos elétrons.



Obs₂: Princípios fundamentais

Alguns princípios que não podem ser contrariados e que ajudaram na formação das ideias de regiões de probabilidade de encontrar os elétrons e da distribuição eletrônica.

• Dualidade de De Broglie



O elétron pode se comportar como uma partícula ou como uma onda eletromagnética. Toda partícula em movimento aceitará um comprimento de onda associado a esse movimento:

$$\lambda = \frac{h}{m.v}$$

• Incerteza de Heisemberg

Não se pode determinar com precisão a posição e a velocidade do elétron ao mesmo tempo. Isso ajuda a explicar os números quânticos principais e por que n não pode ser 2,5, por exemplo. Deve haver um número inteiro de comprimentos de onda (n) para que um elétron mantenha uma onda estacionária. Se houvesse ondas parciais, as ondas inteiras e parciais se anulariam e a partícula não se moveria. Se a partícula estivesse em repouso, então a sua posição e momento seriam certos.

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

Δx : incerteza na posição; Δp : incerteza no momento linear; m : massa do elétron; v = velocidade de elétron; h = constante de Planck.

• Exclusão de Pauli

No mesmo átomo, dois elétrons **não** podem possuir os 4 números quânticos iguais. Explicando porque dois elétrons em um mesmo subnível de um orbital, com o mesmo m_l , precisam ter spins diferentes.

3 Configuração eletrônica

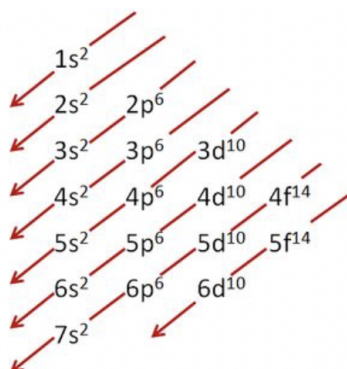
Pelo modelo atômico de Schrödinger, sabe-se que $E_{sub} \propto (n+l)$, já que l está associado com a penetrabilidade do orbital, isso é, a probabilidade de encontrar o elétron perto do núcleo. Logo, quanto maior o l , mais alongado deve ser o orbital (menor penetrabilidade) e maior a energia. Quando a soma para dois orbitais for igual, assume-se que o com o maior número quântico principal deve ter maior energia.

Ex.:

$$E_{4p} > E_{3d} \begin{cases} 3d \rightarrow 3+2=5 \\ 4p \rightarrow 4+1=5 \end{cases}$$

$$E_{3d} > E_{4s} \begin{cases} 3d \rightarrow 3+2=5 \\ 4s \rightarrow 4+0=4 \end{cases}$$

Essa ordem crescente de energia pode ser dada pelo diagrama de Linus Pauling, que segue o **Princípio de Aufbau** (os elétrons devem preencher os níveis de energia mais baixa primeiro que os de energia mais alta):





Ex.: ${}_{15}\text{P}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$

- A configuração pode ser abreviada pelo cerne do gás nobre anterior ao átomo:

${}_{15}\text{P}$: $[\text{Ne}] 3s^2 3p^3$

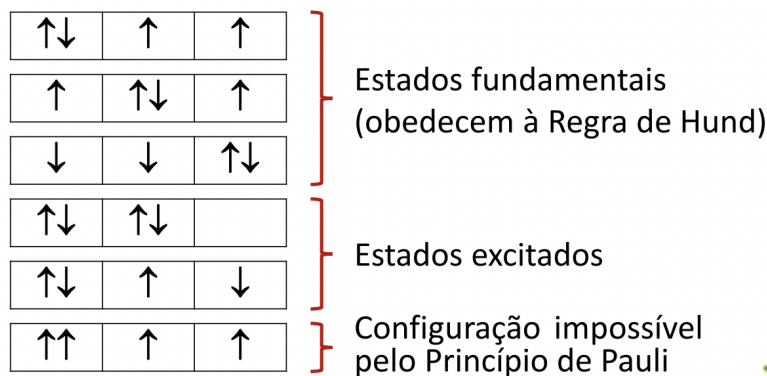
- Ou ainda por camadas:

${}_{15}\text{P}$: K2-L8-M5

Obs₃: Regra de Hund (ou da máxima multiplicidade)

O preenchimento de um subnível eletrônico é feito de tal modo que haja o maior número possível de elétrons desemparelhados. Veja:

Configuração p^4



Observe que esse não é um princípio fundamental, podendo ser contrariado, como nos quarto e quinto casos, que, apesar de não seguirem a regra de Hund, não apresentam uma configuração incorreta, apenas um estado excitado.

3.1 Configuração eletrônica em íons

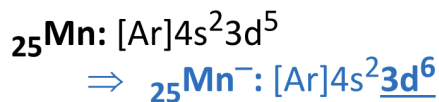
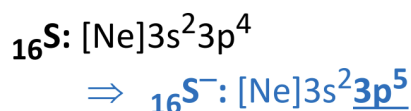
3.1.1 CÁTIONS

São removidos inicialmente os elétrons da última camada

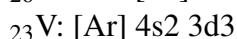
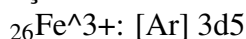


3.1.2 ÂNIONS

São adicionados seguindo o diagrama de Linus Pauling.

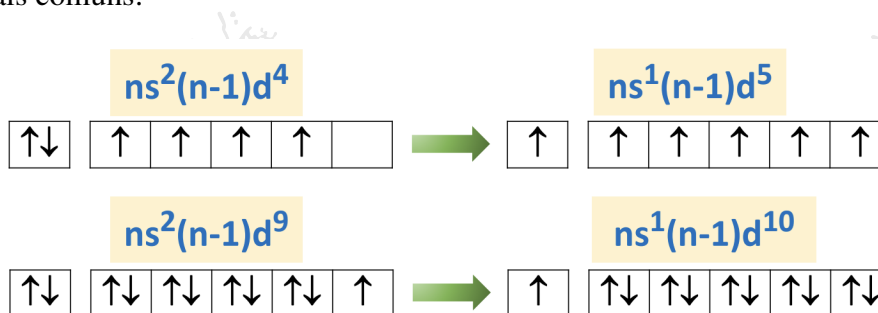


Obs₄: Nem todas espécies isoeletrônicas (mesmo número de elétrons) apresentam a mesma configuração.



3.2 Configurações eletrônicas irregulares

- Casos mais comuns:



Essas situações "anômalas" ocorrem por causa do aumento da atração nuclear, devido ao aumento do número atômico, o que comprime os orbitais e diminui suas energias. Essa redução de energia, no entanto, é percebida mais fortemente pelas camadas mais internas, gerando "ultrapassagens" nos gráficos de energia:

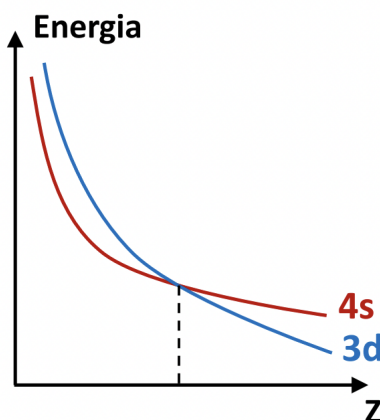
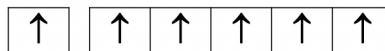
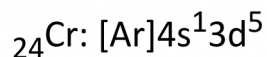
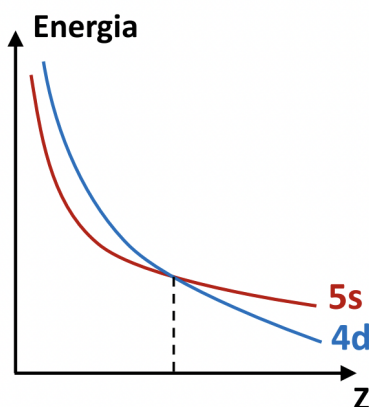


Figura 2: A partir de $Z=28$, a energia do subnível 3d torna-se maior que a do 4s

Mas, para $Z=24$ até $Z=28$, as energias de 3d e 4s são tão próximas que os subníveis são preenchidos juntos:

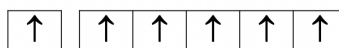
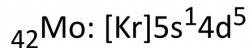


Outra inversão de energia surge entre os subníveis 4d e 5s:

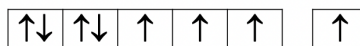
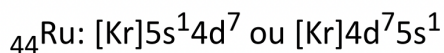


Com as seguintes observações:

- Entre $Z=41$ e $Z=43$, 4d e 5s são preenchidos juntos:



- Para $Z=44$ e $Z=45$, as energias de 4d e 5s continuam próximas, porém a do 4d é ligeiramente menor (e o subnível é preenchido antes):



- A partir de $Z=46$, ocorre a inversão completa e o subnível 4d é preenchido completamente antes do 5s:

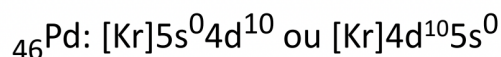


Figura 3: Note que o paládio está no 5º período sem uma 5ª camada

Obs₅: Propriedades magnéticas das substâncias

- Paramagnéticos: possuem pelo menos 1 elétron desemparelhado. Magnetizam-se na presença de um campo magnético externo, mas, com a remoção do campo, a magnetização é perdida.

Ex.: O_2 , NO_2 , Ag, etc.



•Diamagnéticos: possuem todos os elétrons emparelhados e não se magnetizam na presença de um ímã, na verdade, sofrem leve repulsão por eles.

Ex.: N_2 , Ne, etc.

•Ferromagnéticos: apresentam paramagnetismo cerca de 1 milhão de vezes mais acentuado, magnetizam-se pela ação do campo magnético externo e mantém essa magnetização por longos períodos de tempo (novos ímãs).

Ex.: Fe, Ni, Co, Gd e Dy.

Vale ressaltar que nem toda molécula par é diamagnética, mas toda diamagnética deve ser par, valendo o mesmo para moléculas ímpares e paramagnéticas.

4 Considerações finais

Nos tópicos desse capítulo, aprendemos sobre os números quânticos e a distribuição eletrônica, assim como uma revisão de alguns tópicos da atomística (muito importante para esse conteúdo).f. Essa matéria se relacionará com diversos conteúdos futuros, como a formação de ligações, propriedades químicas e físicas diversas, entre muitos outros.

