

Átomos: O Mundo Quântico

Quais São as Idéias Importantes? A matéria é composta de átomos. A estrutura dos átomos pode ser entendida por meio da teoria conhecida como mecânica quântica, na qual as propriedades das partículas e ondas são consideradas simultaneamente.

Por que Precisamos Estudar Este Assunto? Os átomos são os componentes fundamentais da matéria. Eles são o ponto central da química, no sentido de que quase todos os fenômenos químicos podem ser explicados em termos das propriedades dos átomos. Veremos, neste capítulo, a estrutura dos átomos e algumas de suas propriedades e como elas variam periodicamente. A mecânica quântica está no centro da discussão porque ela explica a estrutura dos átomos e, em consequência, suas propriedades.

O que Devemos Saber para Entender o Capítulo? É preciso ter familiaridade com o modelo nuclear do átomo e com a organização geral da Tabela Periódica (Seção B dos Fundamentos). Será preciso usar, também, os conceitos de energia cinética e energia potencial (Seção A).

É preciso imaginação para pensar como um químico. Imaginação química significa que quando olhamos um objeto da vida cotidiana ou uma amostra de um produto químico, podemos imaginar os átomos que o formam. Mas isso não basta, é preciso usar a imaginação e mergulhar nos átomos para descobrir sua estrutura interna. Para entendê-la e poder relacioná-la às propriedades químicas dos elementos, é preciso compreender a **estrutura eletrônica** de um átomo, isto é, como os elétrons se arranjam em torno de seu núcleo.

Assim que iniciarmos nossa exploração do átomo, encontraremos uma característica inusitada de nosso mundo. Quando Rutherford propôs, no começo do século XX, um modelo nuclear para o átomo (Seção B), ele esperava poder usar a **mecânica clássica**, isto é, as leis de movimento propostas por Newton, no século XVII, para descrever a estrutura dos elétrons. Afinal, a mecânica clássica tinha obtido enorme sucesso na descrição do movimento de objetos visíveis, como bolas e planetas, por exemplo. Entretanto, logo ficou claro que a mecânica clássica falhava quando aplicada aos elétrons dos átomos. Novas leis, que passaram a ser conhecidas como **mecânica quântica**, tiveram de ser desenvolvidas.

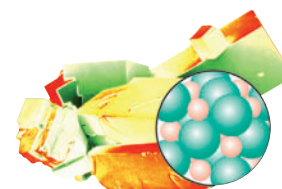
As seções iniciais deste capítulo descrevem o desenvolvimento da mecânica quântica e do modelo nuclear moderno do átomo. Veremos, inicialmente, como alguns experimentos levaram aos conceitos que temos atualmente sobre a natureza da matéria e da radiação. Depois, examinaremos outros experimentos que conduziram a uma alteração profunda do modelo de Dalton de um átomo como uma esfera indivisível e esclareceram a estrutura do modelo nuclear do átomo proposto por Rutherford (Seção B).

OBSERVAÇÃO DOS ÁTOMOS

Para investigar a estrutura interna de objetos do tamanho dos átomos é preciso observá-los indiretamente, por meio das propriedades da radiação eletromagnética que eles emitem. Em seguida, é preciso construir um modelo da estrutura do átomo que explique essas propriedades. A análise da radiação eletromagnética emitida ou absorvida por substâncias é um ramo da química conhecido como **espectroscopia**. Veremos como usar a espectroscopia atômica – a espectroscopia aplicada aos átomos – para determinar sua estrutura.

1.1 Características da Radiação Eletromagnética

Um feixe de **radiação eletromagnética** é o produto de campos elétricos e magnéticos **oscilantes** (isto é, que variam com o tempo) que atravessam o vácuo a $3,00 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, ou cer-



OBSERVAÇÃO DOS ÁTOMOS

- 1.1 Características da Radiação Eletromagnética
- 1.2 Radiação, Quanta e Fótons
- 1.3 Dualidade Onda-Partícula da Matéria
- 1.4 Princípio da Incerteza
- 1.5 Funções de Onda e Níveis de Energia
- 1.6 Espectros Atômicos e Níveis de Energia

MODELOS ATÔMICOS

- 1.7 Número Quântico Principal
- 1.8 Orbitais Atômicos
- 1.9 Spin do Elétron
- 1.10 Estrutura Eletrônica do Hidrogênio

A ESTRUTURA DOS ÁTOMOS COM MUITOS ELÉTRONS

- 1.11 Energias dos Orbitais
- 1.12 Princípio da Construção
- 1.13 Estrutura Eletrônica e Tabela Periódica

A PERIODICIDADE DAS PROPRIEDADES DOS ÁTOMOS

- 1.14 Raio Atômico
- 1.15 Raio Iônico
- 1.16 Energia de Ionização
- 1.17 Afinidade Eletrônica
- 1.18 O Efeito do Par Inerte
- 1.19 Relações Diagonais

O IMPACTO SOBRE OS MATERIAIS

- 1.20 Elementos dos Grupos Principais
- 1.21 Metais de Transição

Como vimos na Seção A, podemos pensar em um *campo* como uma região de influência, como o campo gravitacional da Terra.

Os valores das constantes fundamentais podem ser encontrados na contracapa posterior do livro. Um valor mais preciso para a velocidade da luz é $2,998 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-4}$.

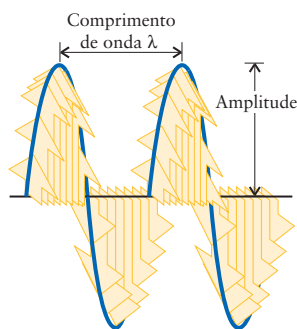


FIGURA 1.1 O campo elétrico de uma radiação eletromagnética oscila no espaço e no tempo. O diagrama corresponde a uma “foto” de uma onda eletromagnética em um dado instante. O comprimento de uma seta em qualquer ponto representa o valor da intensidade que o campo exerce, nesse ponto, sobre uma partícula carregada. A distância entre dois picos (máximos) é o comprimento de onda da radiação e a altura da onda é a amplitude.

ca de 1.080 milhões de quilômetros por hora. Essa velocidade tem o símbolo c e é chamada de “velocidade da luz”. A luz visível é uma forma de radiação eletromagnética, como também o são as ondas de rádio, as microondas e os raios X. Todas essas formas de radiação transferem energia de uma região do espaço para outra. O calor que sentimos ao sol é uma fração ínfima da radiação que ele emite e que nos é transmitida através do espaço como radiação eletromagnética.

Uma das razões pelas quais a radiação eletromagnética é um bom veículo para estudar os átomos é que um campo elétrico afeta partículas carregadas, como os elétrons. Quando um feixe de luz encontra um elétron, seu campo elétrico empurra o elétron primeiro em uma direção, depois na direção oposta, periodicamente (Fig. 1.1). Em outras palavras, o campo oscila em direção e intensidade. O número de ciclos (isto é, a mudança completa de direção e intensidade até voltar à direção e intensidade iniciais) por segundo é chamado de **frequência**, ν (a letra grega nu), da radiação. A unidade de frequência, 1 hertz (1 Hz), é definida como 1 ciclo por segundo:

$$1 \text{ Hz} = 1 \text{ s}^{-1}$$

Isso significa que a radiação eletromagnética de frequência 1 Hz empurra uma carga em uma direção, a seguir na direção oposta e retorna à direção original uma vez a cada segundo. A frequência da radiação eletromagnética que percebemos como luz visível é de cerca de 10^{15} Hz, isto é, seu campo magnético muda de direção cerca de mil trilhões (10^{15}) de vezes por segundo ao passar por um determinado ponto.

Uma fotografia instantânea de uma onda eletromagnética que viaja pelo espaço seria semelhante à Figura 1.1. A onda se caracteriza pela amplitude e pelo comprimento de onda. A **amplitude** é a altura da onda em relação à linha central. O quadrado da amplitude determina a intensidade, ou brilho, da radiação. O **comprimento de onda**, λ (a letra grega lambda), é a distância entre dois máximos sucessivos. O comprimento de onda da luz visível é da ordem de 500 nm. Embora 500 nm seja somente a metade de um milésimo de milímetro (talvez você possa *tentar* imaginar isto), este número é muito maior do que o diâmetro dos átomos, cujo tamanho típico é de cerca de 0,2 nm.

Comprimentos de onda diferentes correspondem a regiões diferentes do espectro eletromagnético (veja a Tabela 1.1). Nossos olhos detectam a radiação eletromagnética de comprimento de onda entre 700 nm (luz vermelha) e 400 nm (luz violeta). Nesse intervalo, a radiação é chamada de **luz visível** e a frequência da luz determina sua cor. A chamada luz branca, que inclui a luz do sol, é a mistura de todos os comprimentos de onda da luz visível.

Imagine, agora, a onda da Fig. 1.1 aproximando-se de um ponto em sua velocidade real, a velocidade da luz, c . Se o comprimento de onda da luz é muito pequeno, um número muito grande de oscilações completas chegam ao ponto a cada segundo (Fig. 1.2a). Se o comprimento de onda é grande, a luz ainda viaja na velocidade c , porém um número muito menor de oscilações completas chegam ao ponto a cada segundo (Fig 1.2b). Um comprimento de onda curto corresponde, portanto, a uma radiação de alta frequência; um comprimento de onda longo, a uma radiação de baixa frequência. A relação precisa é

TABELA 1.1 Cor, Frequência e Comprimento de Onda da Radiação Eletromagnética

Tipo de radiação	Frequência (10^{14} Hz)	Comprimento de onda (nm, 2 fs)*	Energia por fóton (10^{-19} J)
raios X e raios γ	$\geq 10^3$	≤ 3	$\geq 10^3$
ultravioleta	8,6	350	5,7
luz visível			
violeta	7,1	420	4,7
azul	6,4	470	4,2
verde	5,7	530	3,8
amarelo	5,2	580	3,4
laranja	4,8	620	3,2
vermelho	4,3	700	2,8
infravermelho	3,0	1.000	2,0
microondas e ondas de rádio	$\leq 10^{-3}$	$\geq 3 \times 10^6$	$\leq 10^{-3}$

*A abreviação fs corresponde ao número de figuras significativas dos dados. As frequências, comprimentos de onda e energias são valores típicos que não devem ser considerados precisos.

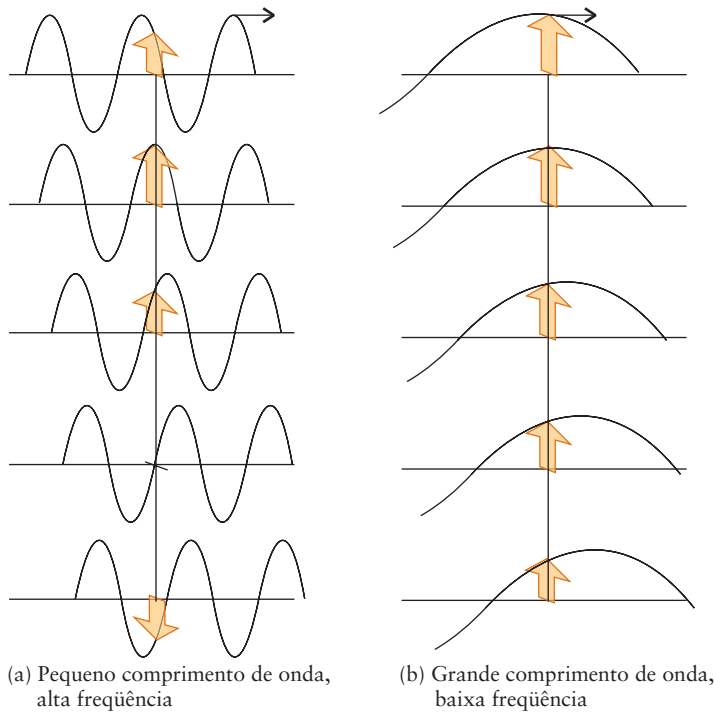


FIGURA 1.2 (a) Radiação de pequeno comprimento de onda: a seta vertical mostra como o campo elétrico muda acentuadamente em cada um dos cinco instantes sucessivos. (b) Para os mesmos cinco instantes, o campo elétrico da radiação de grande comprimento de onda muda muito menos. As setas horizontais que aparecem nas imagens bem ao alto mostram que, em cada caso, a onda percorreu a mesma distância. A radiação de pequeno comprimento de onda tem alta frequência, enquanto que a radiação de grande comprimento de onda tem baixa frequência.

$$\text{Comprimento de onda} \times \text{frequência} = \text{velocidade da luz, ou } \lambda \nu = c \quad (1)^*$$

Como exemplo, suponha que queremos determinar o comprimento de onda da luz azul, de frequência $6,4 \times 10^{14}$ Hz.

$$\text{Como } \lambda = \frac{c}{\nu}, \lambda = \frac{2,998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}{6,4 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}} = \frac{2,998 \times 10^8}{6,4 \times 10^{14}} \text{ m} = 4,7 \times 10^{-7} \text{ m}$$

ou cerca de 470 nm. A luz azul, que tem frequência relativamente alta, tem comprimento de onda menor do que a luz vermelha, cujo comprimento de onda é de cerca de 700 nm.

TESTE 1.1A Calcule os comprimentos de onda das luzes de trânsito. Suponha que as frequências sejam: verde, $5,75 \times 10^{14}$ Hz; amarelo, $5,15 \times 10^{14}$ Hz; vermelho, $4,27 \times 10^{14}$ Hz.

[Resposta: Verde: 521 nm; amarelo: 582 nm; vermelho: 702 nm]

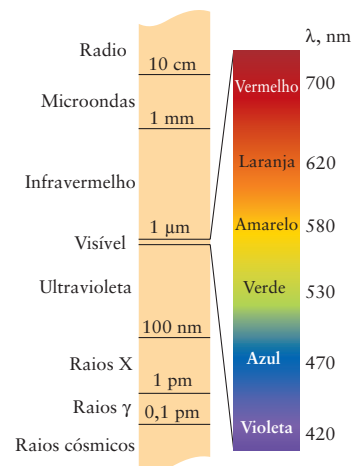
TESTE 1.1B Qual é o comprimento de onda utilizado por uma estação de rádio que transmite em 98,4 MHz?

Até onde sabemos, não existem limites superior ou inferior para os comprimentos de onda da radiação eletromagnética (Fig. 1.3). A **radiação ultravioleta** tem frequência mais alta do que a violeta. Seu comprimento de onda é inferior a 400 nm. Este é o componente da radiação do Sol que causa danos e é responsável pelas queimaduras e bronzeamento da pele, porém esse tipo de radiação é parcialmente bloqueado pela camada de ozônio e apenas uma fração muito pequena atinge a superfície da Terra. A **radiação infravermelha**, a radiação que conhecemos como calor, tem frequência menor (comprimento de onda maior) do que a luz vermelha. O comprimento de onda é superior a 800 nm. As microondas, que são utilizadas em radares e fornos de cozinha, têm comprimentos de onda na faixa de milímetro a centímetro.

A cor da luz depende de sua frequência ou comprimento de onda. A radiação de grande comprimento de onda tem frequência menor do que a radiação de pequeno comprimento de onda.

FIGURA 1.3 Espectro eletromagnético e nomes das principais regiões. A região a que chamamos “luz visível” ocupa um intervalo muito pequeno de comprimentos de onda. As regiões não estão em escala.

As teorias modernas sugerem que nosso conceito de espaço se perde na escala de 10^{-34} m; logo, este valor pode ser um limite inferior para os comprimentos de onda da radiação eletromagnética.



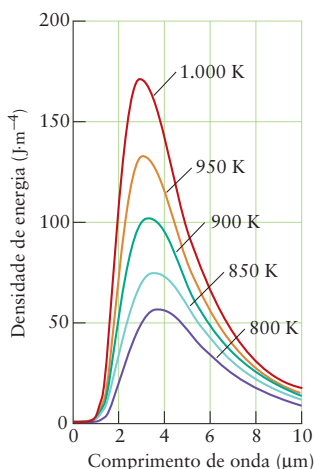


FIGURA 1.4 Intensidade da radiação emitida por um corpo negro aquecido em função do comprimento de onda. Com o aumento da temperatura, a energia total emitida (a área sob a curva) cresce rapidamente e o máximo da intensidade da emissão desloca-se para comprimentos de onda menores. (Para obter a energia em um volume V e nos comprimentos de onda λ e $\lambda + \Delta\lambda$, multiplique a densidade de energia por V e $\Delta\lambda$.)

O nome *Lei de Stefan-Boltzmann* é uma homenagem à contribuição teórica de Ludwig Boltzmann.

1.2 Radiação, Quanta e Fótons

Quando um objeto é aquecido, ele brilha com maior intensidade – o fenômeno da **incandescência** – e a cor da luz emitida passa sucessivamente do vermelho ao laranja e ao amarelo, até chegar ao branco. Estas são observações *qualitativas*. Para estudar o efeito *quantitativamente*, os cientistas tiveram de medir a intensidade da radiação em cada comprimento de onda e repetir as medidas em várias temperaturas diferentes. Esses experimentos provocaram uma das maiores revoluções ocorridas na ciência. A Figura 1.4 mostra alguns resultados experimentais. O “objeto quente” é conhecido como **corpo negro** (embora ele esteja emitindo a cor branca porque está muito quente!). O nome significa que o objeto não tem preferência em absorver ou emitir um determinado comprimento de onda em especial. As curvas na Figura 1.4 mostram a variação da intensidade da **radiação do corpo negro** conforme a temperatura, isto é, a radiação emitida por um corpo negro em diferentes comprimentos de onda quando a temperatura varia.

Duas informações experimentais cruciais para o desenvolvimento de um modelo para a radiação do corpo negro foram descobertas no fim do século XIX. Em 1879, Josef Stefan investigava o aumento do brilho de um corpo negro quando um objeto era aquecido e descobriu que a intensidade total emitida em todos os comprimentos de onda aumentava com a quarta potência da temperatura (Fig. 1.5). Esse resultado quantitativo é hoje conhecido como a **lei de Stefan-Boltzmann**, usualmente escrita como

$$\frac{\text{Potência emitida}}{\text{Área superficial}} = \text{constante} \times T^4 \quad (2)$$

watts
metro²

em que T é a temperatura absoluta, isto é, a temperatura indicada na escala Kelvin (Apêndice 1B). O valor experimental da constante é $5,67 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$, em que W está em watts ($1 \text{ W} = 1 \text{ J} \cdot \text{s}^{-1}$). Poucos anos depois, em 1893, Wilhelm Wien examinou a mudança da cor da radiação do corpo negro com o aumento da temperatura e descobriu que o comprimento de onda que corresponde ao máximo de intensidade, λ_{max} , é inversamente proporcional à temperatura, isto é, $\lambda_{\text{max}} \propto 1/T$; logo, $\lambda_{\text{max}} \times T$ é constante (Fig. 1.6). Esse resultado quantitativo é conhecido como **lei de Wien**, normalmente escrita como

$$T\lambda_{\text{max}} = \frac{1}{3}c_2 \quad (3)$$

em que c_2 é conhecido como **segunda constante de radiação**. O valor empírico (experimental) de c_2 é $1,44 \times 10^{-2} \text{ K} \cdot \text{m}$.

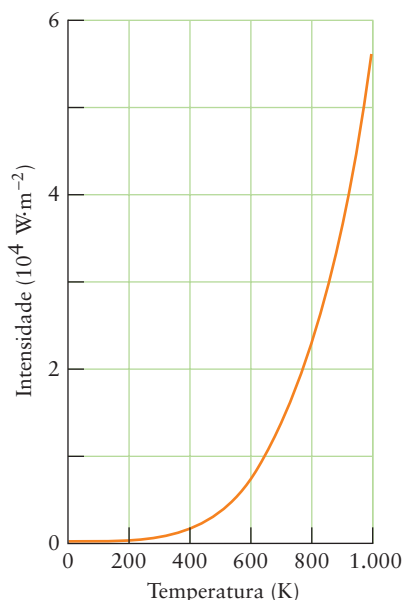


FIGURA 1.5 A intensidade total da radiação emitida por um corpo negro aquecido aumenta com a quarta potência da temperatura. Por isso, um objeto em 1.000 K emite cerca de 120 vezes mais energia do que o mesmo objeto em 300 K.

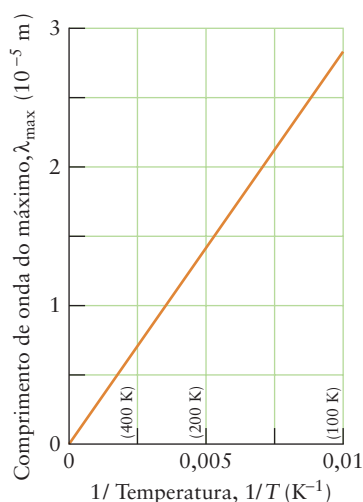


FIGURA 1.6 Quando a temperatura aumenta ($1/T$ decresce), o comprimento de onda de emissão máxima desloca-se para valores menores.

EXEMPLO 1.1 Amostra de exercício: Uso da Lei de Wien para determinar a temperatura da superfície de uma estrela.

A intensidade máxima de radiação solar ocorre a 490 nm. Qual é a temperatura da superfície do Sol?

SOLUÇÃO Podemos usar a lei de Wien para determinar a temperatura da superfície das estrelas, que podem ser tratadas como corpos negros quentes:

$$\text{Como } T\lambda_{\max} = \frac{1}{5}c_2 \text{ escrito como } T = \frac{c_2}{5\lambda_{\max}},$$

$$T = \frac{1,44 \times 10^{-2} \text{ K} \cdot \text{m}}{5 \times 4,90 \times 10^{-7} \text{ m}} = \frac{1,44 \times 10^{-2}}{5 \times 4,90 \times 10^{-7}} \text{ K} = 5,88 \times 10^3 \text{ K}$$

Isto é, a temperatura da superfície do Sol é de cerca de 6.000 K.

TESTE 1.2A Descobriu-se, em 1965, que o universo é atravessado por radiação eletromagnética com o máximo em 1,05 mm (na região das microondas). Qual é a temperatura do “vácuo”?
[Resposta: 2,74 K]

TESTE 1.2B Uma gigante vermelha é uma estrela que está nos estágios finais de evolução. O comprimento de onda máximo médio da radiação é 700 nm, o que mostra que as gigantes vermelhas esfriam quando estão morrendo. Qual é a temperatura média da superfície das gigantes vermelhas?

Os cientistas do século XIX tentaram explicar as leis da radiação do corpo negro construindo o modelo óbvio da radiação eletromagnética em termos de ondas e usando a física clássica para derivar suas características. Eles, entretanto, descobriram, com muita surpresa, que as características deduzidas não estavam de acordo com as observações experimentais. O pior de tudo era a **catástrofe do ultravioleta**: a física clássica previa que qualquer corpo negro que estivesse em uma temperatura diferente de zero deveria emitir radiação ultravioleta intensa, além de raios X e raios γ ! De acordo com a física clássica, qualquer objeto muito quente deveria devastar a região em volta dele com suas radiações de alta frequência. Até mesmo o corpo humano, em 37°C, deveria brilhar no escuro. Não existiria, de fato, a escuridão.

A solução para o problema foi apresentada em 1900 pelo físico alemão Max Planck, que defendeu a idéia de que a troca de energia entre a matéria e a radiação ocorre em **quanta**, isto é, em pacotes de energia. Planck focalizou sua atenção nos átomos quentes do corpo negro, que oscilavam rapidamente. Sua idéia central era que, ao oscilar na frequência ν , os átomos só poderiam trocar energia com sua vizinhança em pacotes de magnitude igual a

$$E = h\nu \tag{4)*}$$

A constante h , hoje conhecida como **constante de Planck**, é igual a $6,626 \times 10^{-34}$ J·s. Se os átomos, ao oscilar, transferem a energia E para a vizinhança, detecta-se radiação de frequência $\nu = E/h$.

A hipótese de Planck aponta que radiação de frequência ν só pode ser gerada se um oscilador com essa frequência tem a energia mínima suficiente para começar a oscilar. Em temperaturas baixas, não existe energia suficiente para estimular a oscilação em frequências muito altas, e o objeto não pode gerar radiação ultravioleta, de alta frequência. Em consequência, as curvas de intensidade da Figura 1.4 caem drasticamente nas frequências mais altas (menores comprimentos de onda), o que evita a catástrofe do ultravioleta. Na física clássica, ao contrário, considerava-se que um objeto poderia oscilar com qualquer energia e, portanto, mesmo em temperaturas baixas, os osciladores de alta frequência poderiam contribuir para a radiação emitida. A hipótese é *quantitativamente* bem-sucedida, também, porque Planck conseguiu usá-la para deduzir as leis de Stefan-Boltzmann e de Wien. Ele pôde calcular, também, a variação da intensidade com o comprimento de onda e obteve curvas que combinam quase exatamente com as experimentais.

Para desenvolver essa teoria de sucesso, Planck teve de descartar a física clássica, que não restringe a quantidade de energia que pode ser transferida de um objeto para outro. Ele propôs descrever a transferência de energia em termos de pacotes discretos. A física clássica não coloca restrições a pequenas energias serem transferidas de um objeto para outro. Para justificar uma revolução tão drástica, no entanto, outras evidências eram necessárias. Uma

O termo *quantum* vem do latim “Quanto?”

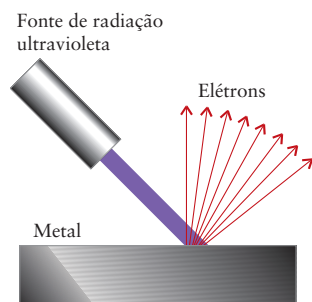


FIGURA 1.7 Quando um metal é iluminado com radiação ultravioleta, ejeta elétrons se a frequência está acima de uma frequência-limite característica do metal.

Dizemos que uma propriedade y varia linearmente com x , se a relação entre y e x pode ser escrita como $y = b + mx$, em que b e m são constantes. Veja o Apêndice 1E

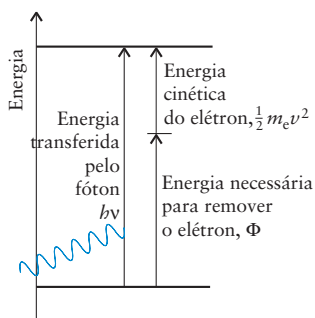


FIGURA 1.8 No efeito fotoelétrico, um fóton com energia $h\nu$ atinge a superfície de um metal e sua energia é absorvida por um elétron. Se a energia do fóton é maior do que a função de trabalho, Φ , do metal, o elétron absorve energia suficiente para se libertar do metal. A energia cinética do elétron ejetado é a diferença entre a energia do fóton e a função de trabalho, $\frac{1}{2}m_e v^2 = h\nu - \Phi$.

Tenha cuidado em distinguir o símbolo de velocidade, v , do símbolo de frequência, ν (a letra grega nu).

delas vem do **efeito fotoelétrico**, a ejeção de elétrons de um metal quando sua superfície é exposta à radiação ultravioleta (Fig 1.7). As observações experimentais são:

- 1 Nenhum elétron é ejetado até que a radiação tenha frequência acima de um determinado valor, característico do metal.
- 2 Os elétrons são ejetados imediatamente, por menor que seja a intensidade da radiação.
- 3 A energia cinética dos elétrons ejetados aumenta linearmente com a frequência da radiação incidente.

Einstein encontrou uma explicação para essas observações e, no processo, modificou profundamente nossa concepção do campo eletromagnético. No seu entendimento, a radiação eletromagnética é feita de partículas, que, mais tarde, foram chamadas de **fótons**. Cada fóton pode ser entendido como um pacote de energia, e a energia do fóton relaciona-se com a frequência da radiação pela Eq. 4 ($E = h\nu$). Assim, por exemplo, os fótons da luz ultravioleta têm mais energia do que os fótons da luz visível, que têm frequências menores. De acordo com este modelo de fótons para a radiação eletromagnética, pode-se visualizar um feixe de luz vermelha como um feixe de fótons com uma dada energia, a luz amarela como um feixe de fótons de energia maior e a luz verde como um feixe de fótons de energia mais alta ainda. É importante notar que a intensidade da radiação é uma indicação do número dos fótons presentes e que $E = h\nu$ é uma medida da energia de cada fóton, tomado individualmente. Por exemplo, a energia de um único fóton de luz azul, de frequência $6,4 \times 10^{14}$ Hz, é

$$E = (6,626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}) \times (6,4 \times 10^{14} \text{ Hz}) = 4,2 \times 10^{-19} \text{ J}$$

Para obter esse valor, usamos $1 \text{ Hz} = 1 \text{ s}^{-1}$, então $(\text{J} \cdot \text{s}) \times \text{Hz} = (\text{J} \cdot \text{s}) \times \text{s}^{-1} = \text{J}$

TESTE 1.3A Qual é a energia de um fóton de luz amarela de frequência $5,2 \times 10^{14}$ Hz? [Resposta: $3,4 \times 10^{-19}$ J]

TESTE 1.3B Qual é a energia de um fóton de luz laranja de frequência $4,8 \times 10^{14}$ Hz?

As características do efeito fotoelétrico são facilmente explicadas se considerarmos a radiação eletromagnética em termos de fótons. Se a radiação incidente tem frequência ν , ela é formada por um feixe de fótons de energia $h\nu$. Essas partículas colidem com os elétrons do metal. A energia necessária para remover um elétron da superfície de um metal é chamada de **função de trabalho** do metal e representada por Φ (fi maiúsculo). Se a energia do fóton é inferior à energia necessária para remover um elétron do metal, não ocorrerá a ejeção do elétron, independentemente da intensidade da radiação. Se a energia do fóton, $h\nu$, é maior do que Φ , então um elétron com energia cinética $E_K = \frac{1}{2}m_e v^2$, igual à diferença de energia do fóton e a função de trabalho, $E_K = h\nu - \Phi$, é emitido (Fig. 1.8). Segue-se que

$$\frac{1}{2}m_e v^2 = h\nu - \Phi$$

energia cinética do elétron ejetado energia fornecida pelo fóton energia necessária para ejetar o elétron

Essa expressão nos diz que um gráfico da energia cinética dos elétrons ejetados contra a frequência da radiação deveria ser uma linha reta de inclinação igual a h , que é a mesma para todos os metais e com interseção com o eixo vertical em $-\Phi$, característica do metal. A interseção com o eixo horizontal (que corresponde a um elétron ejetado com energia cinética igual a zero) é igual a Φ/h .

Agora, podemos interpretar os resultados experimentais do efeito fotoelétrico à luz da teoria de Einstein.

- 1 Um elétron só pode ser expelido do metal se receber uma quantidade mínima de energia, Φ , do fóton durante a colisão. Assim, a frequência da radiação deve ter um valor mínimo para que elétrons sejam ejetados. Essa frequência mínima depende da função de trabalho, logo, da natureza do metal (Fig. 1.9).
- 2 Se o fóton tem energia suficiente, a cada colisão observa-se a ejeção imediata de um elétron.

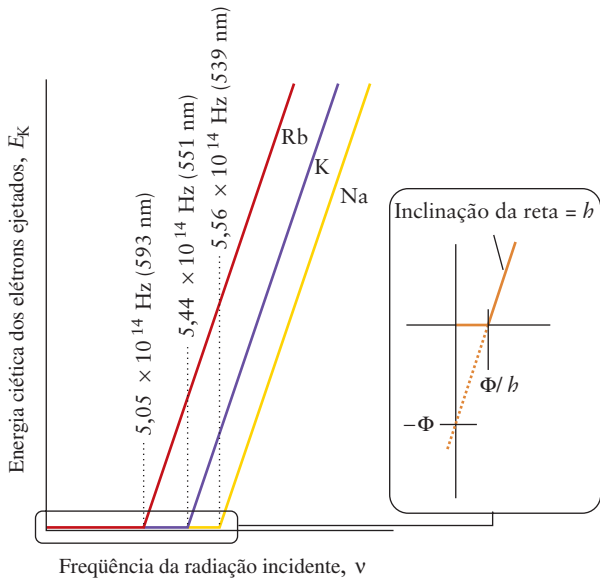


FIGURA 1.9 Quando fótons atingem um metal, não ocorre emissão de elétrons a menos que a radiação incidente tenha frequência superior a um determinado valor, característico do metal. A energia cinética dos elétrons ejetados varia linearmente com a frequência da radiação incidente. A expansão mostra a relação entre a inclinação da reta e as duas interseções com os parâmetros da equação 5.

3 A energia cinética do elétron ejetado do metal aumenta linearmente com a frequência da radiação incidente, de acordo com a Eq. 5.

O efeito fotoelétrico dá forte suporte à visão de que a radiação eletromagnética consiste de fótons que se comportam como partículas. Entretanto, existem muitas outras evidências que mostram que a radiação eletromagnética comporta-se como ondas! A evidência mais contundente é a **difração**, o padrão de intensidades máximas e mínimas geradas por um objeto colocado no caminho de um feixe de luz (Fig. 1.10). Um padrão de difração é obtido quando máximos e mínimos de ondas que viajam por um caminho interferem com máximos e mínimos de ondas que viajam por outro caminho. Se os máximos coincidem, a amplitude da onda (sua altura) aumenta e dizemos que ocorre **interferência construtiva** (Fig. 1.11a). Se os máximos de uma onda coincidem com os mínimos de outra onda, a amplitude da onda diminui e dizemos que ocorre **interferência destrutiva** (Fig. 1.11b). Este efeito é a base física de uma das técnicas mais importantes de estudar a matéria. Assim, por exemplo, a difração de raios X é uma das mais importantes ferramentas para o estudo da estrutura de moléculas (veja Técnica Principal 3, após o Capítulo 5).

Vamos rever as evidências que temos sobre a natureza da radiação eletromagnética. Os resultados de alguns experimentos (o efeito fotoelétrico) nos levam a ver a radiação eletromagnética como algo semelhante a partículas. Os de outros experimentos (difração) nos levam a vê-la como ondas. Isto nos conduz ao coração da física moderna. Os experimentos nos obrigam a aceitar a **dualidade onda-partícula** da radiação eletromagnética, que combina os conceitos de ondas e de partículas. No modelo de ondas, a intensidade da radiação é proporcional ao quadrado da amplitude da onda. No modelo de partículas, a intensidade é proporcional ao número de fótons presentes em cada instante.

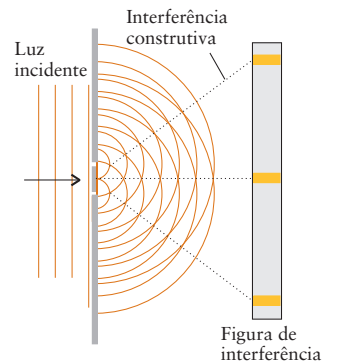


FIGURA 1.10 Nesta ilustração, os máximos das ondas de radiação eletromagnética são representados por linhas de cor laranja. Quando a radiação que vem da esquerda (as linhas verticais) passa através de duas ondas componentes. O comprimento de onda da radiação não é modificado pela interferência, somente a amplitude. (b) Interferência destrutiva. As duas ondas componentes estão “fora de fase”, ou seja, os máximos de uma coincidem com os mínimos da outra. A onda resultante tem amplitude muito menor.

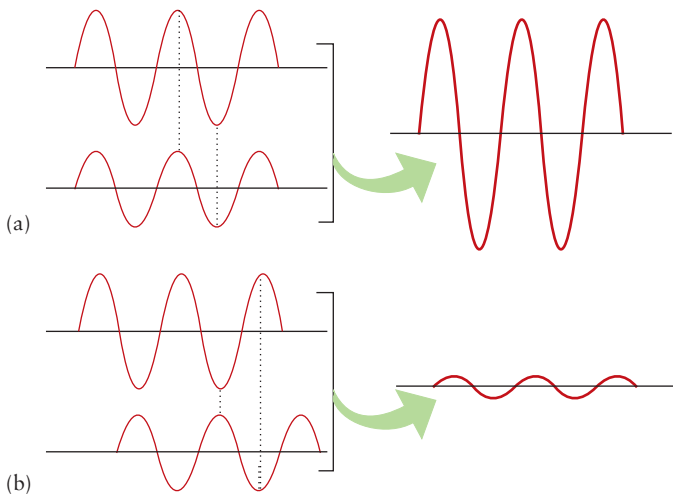


FIGURA 1.11 (a) Interferência construtiva. As duas ondas componentes (à esquerda) estão “em fase”, isto é, os máximos e os mínimos coincidem. A resultante (à direita) tem amplitude igual à soma das amplitudes das ondas componentes. O comprimento de onda da radiação não é modificado pela interferência, somente a amplitude. (b) Interferência destrutiva. As duas ondas componentes estão “fora de fase”, ou seja, os máximos de uma coincidem com os mínimos da outra. A onda resultante tem amplitude muito menor.

EXEMPLO 1.2 A interpretação de um feixe de luz em termos de fótons

Uma lâmpada de descarga de 25 W ($1 \text{ W} = 1 \text{ J}\cdot\text{s}^{-1}$) emite luz amarela de comprimento de onda 580 nm. Quantos fótons de luz amarela são gerados pela lâmpada em 1,0 s?

ESTRATÉGIA Deve-se esperar um grande número de fótons porque a energia de um único fóton é muito pequena. O número de fótons gerado em um determinado espaço de tempo é igual à energia total emitida dividida pela energia de um único fóton. Podemos calcular a energia de um fóton usando a Eq. 1, que converte o comprimento de onda em frequência, e a Eq. 4, que converte frequência em energia. Para reduzir erros de arredondamento, é melhor fazer a maior parte do trabalho utilizando símbolos e só introduzir os números no último estágio possível.

SOLUÇÃO

Etapa 1 Determine a frequência da luz a partir da Eq. 1.

$$\text{Como } \lambda\nu = c, \quad \nu = \frac{c}{\lambda}$$

Etapa 2 Calcule a energia, $E_{\text{fóton}}$, de cada fóton de comprimento de onda λ

$$\text{Como } E = h\nu, \quad E_{\text{fóton}} = \frac{hc}{\lambda}$$

Etapa 3 Divida a energia total, E_{total} , pela energia de um fóton para encontrar o número de fótons, N , que corresponde à energia total.

$$\text{Como } N = \frac{E_{\text{total}}}{E_{\text{fóton}}}, \quad N = \frac{E_{\text{total}}}{(hc / \lambda)} = \frac{\lambda E_{\text{total}}}{hc}$$

Etapa 4 A energia total emitida pela lâmpada é sua potência (P em watts ou joules por segundo) multiplicada pelo tempo, t , em que ela permanece acesa.

$$\text{Substituindo } E_{\text{total}} = P \times t: \quad N = \frac{\lambda Pt}{hc}$$

Etapa 5 Expresse o comprimento de ondas em metros e insira os números.

$$\begin{aligned} N &= \frac{(5,80 \times 10^{-7} \text{ m}) \times (25 \text{ J} \cdot \text{s}^{-1}) \times (1,0 \text{ s})}{(6,626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}) \times (3,00 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1})} \\ &= \frac{5,80 \times 10^{-7} \times 25 \times 1,0}{6,626 \times 10^{-34} \times 3,00 \times 10^8} \\ &= 7,3 \times 10^{19} \end{aligned}$$

Este resultado significa que, quando você acende a lâmpada, ela gera cerca de 10^{20} fótons de luz amarela a cada segundo. Como esperado, é um número muito grande.

TESTE 1.4A Outra lâmpada de descarga produz 5,0 J de energia por segundo na região azul do espectro. Quantos fótons de luz azul (470 nm) serão gerados pela lâmpada após 8,5 s?

[Resposta: $1,0 \times 10^{20}$]

TESTE 1.4B Em 1,0 s, uma lâmpada que produz 25 J de energia por segundo em uma certa região do espectro emite $5,5 \times 10^{19}$ fótons de luz nessa região. Qual é o comprimento de onda da luz emitida?

Estudos da radiação do corpo negro levaram à hipótese de Planck da quantização da radiação eletromagnética. O efeito fotoelétrico evidencia a natureza de partícula da radiação eletromagnética. A difração evidencia sua natureza ondulatória.

1.3 Dualidade Onda-Partícula da Matéria

Se a radiação eletromagnética, que por longo tempo foi interpretada apenas como ondas, tem caráter dual, será que a matéria, que desde a época de Dalton foi entendida como sendo constituída por partículas, poderia ter propriedades de ondas? Em 1925, o cientista francês Louis de Broglie sugeriu que todas as partículas deveriam ser entendidas como tendo propriedades de ondas. Ele propôs, também, que o comprimento de onda associado à “onda da partícula” é inversamente proporcional à massa da partícula, m , e à velocidade, v , e que

$$\lambda = \frac{h}{mv} \tag{6a}$$

O produto da massa pela velocidade é chamado de **momento linear**, p , de uma partícula e, então, essa expressão pode ser escrita de forma mais simples, a chamada **relação de Broglie**:

$$\lambda = \frac{h}{p} \tag{6b)*}$$

É simples verificar por que as propriedades de onda das partículas não são facilmente detectadas. De acordo com a relação de de Broglie, uma partícula de massa 1 g viajando a $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ tem comprimento de onda igual a

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} = \frac{6,626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}}{(1 \times 10^{-3} \text{ kg}) \times (1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1})} = 7 \times 10^{-31} \frac{\text{kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}}{\text{kg}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-1}} \\ &= 7 \times 10^{-10} \text{ m} \end{aligned}$$

Esse comprimento de onda é muito pequeno para ser detectado. O mesmo se aplica a qualquer objeto macroscópico (visível) que viaje em velocidades normais.

O caráter ondulatório dos elétrons pôde ser observado quando foi demonstrado que eles sofrem difração. O experimento foi realizado em 1925 por dois cientistas norte-americanos, Clinton Davisson e Lester Germer, que focalizaram um feixe de elétrons rápidos em um monocristal de níquel. O arranjo regular dos átomos do cristal, cujos núcleos estão separados por 250 pm, funciona como uma rede que difrata as ondas e eles observaram um padrão de difração (Fig. 1.12). A difração de elétrons é agora uma técnica importante na determinação da estrutura de moléculas e na exploração na estrutura de superfícies sólidas.

EXEMPLO 1.3 Comprimento de onda de uma partícula

Estime o comprimento de onda de (a) um próton que se move a 1/100 da velocidade da luz, (b) uma bola de gude de massa 5,00 g que viaja a $1,00 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

ESTRATÉGIA Use a relação de de Broglie, Eq. 6a. A massa do próton e a velocidade da luz são fornecidas na contracapa posterior. A expectativa é de que o objeto macroscópico, a bola de gude, tenha comprimento de onda muito pequeno. Lembre-se de expressar todas as quantidades em quilogramas, metros e segundos, e use $1 \text{ J} = 1 \text{ kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2}$.

SOLUÇÃO (a) A massa do próton é $1,673 \times 10^{-27} \text{ kg}$ e, a velocidade da luz, $2,998 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, então,

$$\begin{aligned} \text{Como } \lambda &= \frac{h}{mv}, \quad \lambda = \frac{6,626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}}{(1,673 \times 10^{-27} \text{ kg}) \times (2,998 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}) / 100} \\ &= 1,32 \times 10^{-13} \frac{(\text{kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2}) \times \text{s}}{\text{kg} \times (\text{m}\cdot\text{s}^{-1})} = 1,32 \times 10^{-13} \text{ m} \end{aligned}$$

Esse comprimento de onda corresponde a 0,132 pm. (b) A massa da bola de gude é $5,00 \times 10^{-3} \text{ kg}$; então,

$$\lambda = \frac{6,626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}}{(5,00 \times 10^{-3} \text{ kg}) \times (1,00 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1})} = 1,33 \times 10^{-31} \text{ m}$$

Como era esperado, o comprimento de onda da bola de gude é muito pequeno para ser detectado. Entretanto, o comprimento de onda de um próton rápido não é muito menor do que o diâmetro de um átomo (cerca de 200 pm).

TESTE 1.5A Calcule o comprimento de onda de um elétron que viaja a 1/1.000 da velocidade da luz.

[Resposta: 2,43 nm]

TESTE 1.5B Calcule o comprimento de onda de uma bala de espingarda de massa 5,0 g que viaja a uma velocidade duas vezes superior à do som (a velocidade do som é $331 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$).

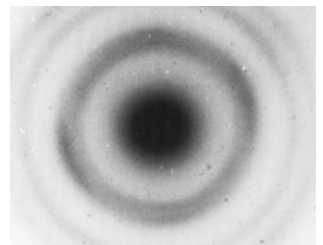


FIGURA 1.12 Davisson e Germer mostraram que elétrons produzem um padrão de difração quando refletidos em um cristal. G. P. Thomson, trabalhando em Aberdeen, Escócia, mostrou que eles também fornecem um padrão de difração quando atravessam uma folha muito fina de ouro. Este último resultado é mostrado aqui. G. P. Thomson era filho de J. J. Thomson, que identificou o elétron (Seção B). Ambos receberam o Prêmio Nobel: J. J. Thomson por mostrar que o elétron é uma partícula e G. P. por mostrar que o elétron é uma onda.

Os elétrons (e a matéria, em geral) têm características de onda e de partícula.

1.4 Princípio da Incerteza

A dualidade onda-partícula não somente mudou nossa compreensão da radiação eletromagnética e da matéria, como também abalou as fundações da física clássica. Na mecânica clássica, uma partícula tem uma **trajetória** definida, isto é, segue um caminho em que a localização e o momento linear são especificados a cada instante. Por outro lado, não é possível especificar a localização precisa de uma partícula se ela se comporta como onda. Imagine uma onda em uma corda de violão, que se espalha por toda a corda, sem se localizar em um ponto determinado. Uma partícula com um momento linear determinado tem comprimento de onda determinado, mas, como não faz sentido falar da localização de uma onda, não é possível especificar a localização da partícula que tem um momento linear determinado.

Esta dificuldade não pode ser resolvida. A dualidade onda-partícula elimina a possibilidade de descrever a localização se o momento linear é conhecido e não se pode especificar a trajetória das partículas. Se soubermos que a partícula está *aqui* neste instante, não podemos dizer *nada* sobre onde ela estará um instante depois! A impossibilidade de conhecer a posição com precisão arbitrariamente grande se o momento linear é precisamente conhecido é um aspecto da **complementaridade** de posição e momento, isto é, se uma propriedade é conhecida, a outra não o pode ser. O **princípio da incerteza de Heisenberg** expressa quantitativamente essa complementaridade ao estabelecer que se a localização de uma partícula é conhecida com incerteza Δx , então, o momento linear paralelo ao eixo x somente pode ser conhecido com incerteza Δp , em que

$$\Delta p \Delta x \geq \frac{1}{2} \hbar \quad (7)^*$$

O símbolo \hbar , que é lido como “h barrado”, significa $h/2\pi$, uma combinação útil, encontrada freqüentemente na mecânica quântica. Pode-se ver, na contracapa posterior, que $\hbar = 1,05457 \times 10^{-34}$ J·s. A Equação 7 diz que se a incerteza na posição é muito pequena (Δx muito pequeno), então a incerteza no momento linear deve ser muito grande, e vice-versa (Fig. 1.13). O princípio da incerteza não tem conseqüências práticas importantes para objetos macroscópicos, mas é crucial para os elétrons dos átomos e para o entendimento científico da natureza.

EXEMPLO 1.4 Utilização do princípio da incerteza

Estime a incerteza mínima em (a) a posição de uma bola de gude de massa 1,0 g, sabendo que sua velocidade é conhecida no intervalo $\pm 1,0 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ e (b) a velocidade de um elétron confinado em um diâmetro de um átomo típico (200. pm).

ESTRATÉGIA Deve-se esperar que a incerteza na posição de um objeto pesado, como uma bola de gude, seja muito pequena, mas que a incerteza da velocidade de um elétron, que é muito leve e está confinado em uma região de diâmetro pequeno, seja muito grande. Em cada caso, certifique-se de que as unidades usadas concordam com as de \hbar . (a) Pode-se calcular a incerteza de Δp a partir de $m\Delta v$, em que Δv é a incerteza da velocidade. Usa-se, então, a Eq. 7 para estimar a incerteza Δx sobre a posição, ao longo da direção da trajetória, assumindo $\Delta p \Delta x = \frac{1}{2} \hbar$ (o menor valor do produto das incertezas). Como a incerteza da velocidade é dada como mais ou menos um dado valor, a incerteza na velocidade, Δv , é igual a duas vezes esse valor. (b) Pode-se assumir que Δx é o diâmetro de um átomo e usar a Eq. 7 para estimar Δp . Com a massa do elétron dada na Tabela B.1, pode-se achar Δv a partir de $m \Delta v = \Delta p$.

SOLUÇÃO (a) Primeiro escreva a massa e a velocidade usando a base de unidades SI. A massa, m , é $1,0 \times 10^{-3}$ kg e a incerteza da velocidade, Δv , é $2 \times (1,0 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1})$. A incerteza mínima na posição, Δx , é

$$\text{Como } \Delta p \Delta x \geq \frac{1}{2} \hbar, \quad \Delta x = \frac{\hbar}{2m\Delta v}$$

A introdução de números leva a

$$\begin{aligned} \Delta x &= \frac{1,05457 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{2 \times (1,0 \times 10^{-3} \text{ kg}) \times (2,0 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1})} \\ &= \frac{1,05457 \times 10^{-34}}{2 \times 1,0 \times 10^{-3} \times 2,0 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}} = 2,6 \times 10^{-29} \text{ m} \end{aligned}$$

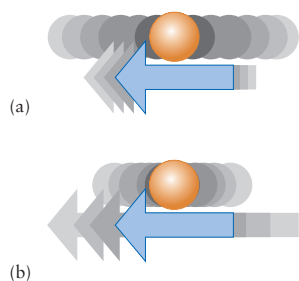


FIGURA 1.13 Representação do princípio da incerteza. (a) A localização da partícula está mal definida; assim, o momento da partícula (representado pela flecha) pode ser especificado com precisão razoável. (b) A localização da partícula está bem definida e, assim, o momento não pode ser especificado com muita precisão.

Note que na última etapa usamos $1\text{ J} = 1\text{ kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2}$. Como previsto, essa incerteza é muito pequena.

(b) A massa de um elétron obtida da Tabela B.1 é $9,109 \times 10^{-31}\text{ kg}$. O diâmetro do átomo é $200 \times 10^{-12}\text{ m}$, ou $2,00 \times 10^{-10}\text{ m}$. A incerteza da velocidade, Δv , é igual a $\Delta p/m$:

$$\begin{aligned} \text{Como } \Delta p \Delta x &\geq \frac{1}{2}\hbar, & \Delta v &= \frac{\Delta p}{m} = \frac{\hbar}{2m\Delta x} \\ & & \Delta v &= \frac{1,05457 \times 10^{-34}\text{ J}\cdot\text{s}}{2 \times (9,109 \times 10^{-31}\text{ kg}) \times (2,00 \times 10^{-10}\text{ m})} \\ & & &= \frac{1,05457 \times 10^{-34}\text{ J}\cdot\text{s}}{2 \times 9,109 \times 10^{-31} \times 2,00 \times 10^{-10}\text{ kg}\cdot\text{m}} \\ & & &= 2,89 \times 10^5\text{ m}\cdot\text{s}^{-1} \end{aligned}$$

Como se esperava, a incerteza da velocidade do elétron é muito grande, cerca de $\pm 150\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$.

TESTE 1.6A Um próton é acelerado em um ciclotron até uma velocidade muito alta, que é conhecida dentro de $3,0 \times 10^2\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$. Qual é a incerteza mínima de sua posição?

[Resposta: 0,10 pm]

TESTE 1.6B A polícia acompanha um automóvel de massa 2,0 t ($1\text{ t} = 10^3\text{ kg}$) em uma rodovia. Os guardas só têm certeza da localização do veículo dentro de 1 m. Qual é a incerteza mínima da velocidade do veículo?

A localização e o momento de uma partícula são complementares. Em outras palavras, ambos não podem ser conhecidos simultaneamente com precisão arbitrária. A relação quantitativa entre a precisão de cada medida é descrita pelo princípio da incerteza de Heisenberg, Eq. 7.

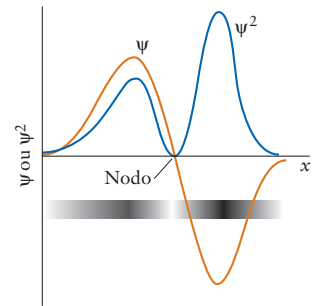


FIGURA 1.14

Interpretação de Born da função de onda. A densidade de probabilidade (a linha azul) é dada pelo quadrado da função de onda e representada como uma variação da densidade do sombreado da banda. Observe que a densidade de probabilidade é zero em um nodo. Um nodo é um ponto em que a função de onda passa pelo zero, não meramente se aproxima do zero.

1.5 Funções de Onda e Níveis de Energia

Os cientistas do século XX tiveram que refazer sua descrição da matéria para levar em conta a dualidade onda-partícula. Um dos primeiros a formular uma teoria bem-sucedida foi o cientista austríaco Erwin Schrödinger, em 1927.

Como as partículas têm propriedades de onda, não podemos esperar que elas se comportem como objetos pontuais que se movem em trajetórias precisas. A abordagem de Schrödinger foi substituir a trajetória precisa da partícula por uma **função de onda**, ψ (a letra grega psi), uma função matemática com valores que variam com a posição. Não há nada de misterioso sobre a forma das funções de onda. Elas são funções matemáticas, como $\sin x$, uma função que varia como uma onda, e e^{-x} , uma função que decai exponencialmente até zero.

O físico alemão Max Born propôs uma interpretação física para a função de onda. Na **interpretação de Born** da função de onda, a *probabilidade de encontrar uma partícula em uma região é proporcional ao valor de ψ^2* (Fig. 1.14). Para ser mais preciso, ψ^2 é uma **densidade de probabilidade**, isto é, a probabilidade de que a partícula esteja em uma pequena região do espaço dividida pelo volume da região ocupada. Assim, para calcular a probabilidade de que a partícula esteja em uma pequena região do espaço, é preciso multiplicar ψ^2 pelo volume da região. Por exemplo, se $\psi^2 = 0,1\text{ pm}^{-3}$ em um ponto, então a probabilidade de encontrar a partícula em uma região de volume 2 pm^3 localizada nesse ponto será $(0,1\text{ pm}^{-3}) \times (2\text{ pm}^3) = 0,2$ isto é, 1 chance em 5. De acordo com a interpretação de Born, quando ψ^2 é grande, a partícula tem alta densidade de probabilidade e, quando ψ^2 é pequeno, a partícula tem baixa densidade de probabilidade.

Como o quadrado de qualquer número é sempre positivo, não temos de nos preocupar com o fato de ψ ter sinal negativo em algumas regiões do espaço (como também acontece com uma função como $\sin x$), porque a densidade de probabilidade nunca é negativa. Quando ψ e, conseqüentemente, ψ^2 , é 0, a densidade de probabilidade é zero para a partícula. A região do espaço em que ψ é 0 é um **nodo** da função de onda e podemos dizer que a partícula tem densidade de probabilidade zero nos nodos da função de onda.

A **equação de Schrödinger** é usada para calcular as funções de onda. Pode-se ver, na Figura 1.15, a equação saindo da cabeça de Schrödinger. Do ponto de vista formal, a equação para uma partícula de massa m que se move com energia potencial $V(x)$ é

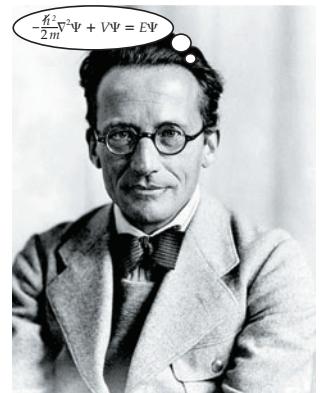


FIGURA 1.15 Erwin Schrödinger (1887 – 1961) pensando na sua equação.

Note o “passa pelo zero”. Atingir o valor zero não é suficiente para ser considerado um nodo.

Para representar energia potencial neste contexto, usa-se comumente V e não E_p .

As derivadas são revistas no Apêndice 1F.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x)\psi = E\psi \quad (8a)$$

A equação de Schrödinger é uma “equação diferencial”, isto é, uma equação que relaciona as derivadas de uma função (neste caso, a segunda derivada de ψ , $d^2\psi/dx^2$) com o valor da função em cada ponto. É impossível resolvê-la exatamente, exceto em alguns casos muito simples. No presente texto, porém, só precisaremos usar a forma de algumas das suas soluções, sem levar em conta como foram obtidas. O lado esquerdo da equação de Schrödinger é usualmente escrito como $H\psi$, em que H é chamado de **hamiltoniano** do sistema, e a equação toma a forma aparentemente simples

$$H\psi = E\psi \quad (8b)^*$$

Um dos exemplos mais simples de função de onda é o de uma partícula de massa m confinada entre duas paredes rígidas separadas por uma distância L , sistema conhecido como **partícula em uma caixa** (Fig. 1.16). As formas das funções de onda desse sistema unidimensional, algumas das quais aparecem na ilustração, fazem sentido quando vemos a partícula como uma onda. Somente alguns comprimentos de onda podem existir na caixa, exatamente como ocorre com uma corda esticada, que só aceita certas frequências. Pense na corda de um violão. Como ela está presa em cada extremidade, só pode adotar formas como as mostradas na Fig. 1.16. As formas das funções de onda são idênticas às das vibrações de um fio esticado e suas formas matemáticas obedecem à descrição de uma onda estacionária:

$$\psi_n(x) = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \quad n = 1, 2, \dots \quad (9)$$

O número inteiro n determina as funções de onda e é chamado de “número quântico”. Em geral, um **número quântico** é um inteiro (algumas vezes, a metade de um número inteiro) que determina a função de onda e especifica um estado. Ele pode ser usado para calcular o valor de uma propriedade do sistema. Pode-se, por exemplo, usá-lo para encontrar uma expressão para as energias associadas a cada função de onda.

COMO FAZEMOS ISSO (NÍVEL 1)?

A energia cinética de uma partícula de massa m relaciona-se com sua velocidade, v , por $E_K = \frac{1}{2}mv^2$. Podemos associar essa energia ao comprimento de onda da partícula, lembrando que o momento linear é $p = mv$ e usando a relação de Broglie (Eq. 6b):

$$E_K = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m} = \frac{h^2}{2m\lambda^2}$$

A energia potencial da partícula é zero em qualquer lugar dentro da caixa e, então, a energia total, E , é dada pela expressão de E_K , acima. Levando em conta que somente o conjunto dos múltiplos inteiros da metade do comprimento de onda pode existir na caixa (veja a Fig. 1.16: as ondas têm um antinodo (máximos e mínimos), dois antinodos, três antinodos, e assim por diante, cada antinodo correspondendo a uma meia onda). Em outras palavras, para uma caixa de comprimento L ,

$$L = \frac{1}{2}\lambda, \lambda, \frac{3}{2}\lambda, \dots = n \times \frac{1}{2}\lambda, \text{ com } n = 1, 2, \dots$$

Assim, os comprimentos de onda permitidos são

$$\lambda = 2L/n, \text{ com } n = 1, 2, \dots$$

Quando esses valores de λ são inseridos na expressão da energia, tem-se

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$$

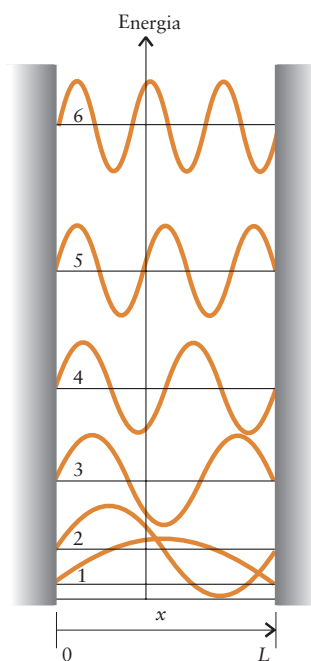


FIGURA 1.16 Arranjo conhecido como “partícula em uma caixa”, na qual uma partícula de massa m é confinada entre duas paredes impenetráveis, separadas pela distância L . As primeiras seis funções de onda e suas energias são mostradas. Os números à esquerda são os valores do número quântico n . Observe que existe uma energia do ponto zero porque n não pode ser zero.



Gráfico Animado
Figura 1.16 Funções de onda partícula em uma caixa

COMO FAZEMOS ISSO (NÍVEL 2)?

A maneira mais exata – e mais geral – de encontrar os níveis de energia da partícula em uma caixa é resolver a equação de Schrödinger. Em primeiro lugar, devemos lembrar que a energia potencial da partícula é zero em qualquer ponto dentro da caixa. Assim, $V(x) = 0$ e a equação que devemos resolver é

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi$$

Essa equação admite as soluções

$$\psi(x) = A \sin kx + B \cos kx$$

em que A , B e k são constantes, como pode ser verificado pela substituição das soluções na equação diferencial e o uso de $d(\sin kx)/dx = k \cos kx$ e $d(\cos kx)/dx = -k \sin kx$. Então, como

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{d^2}{dx^2}(A \sin kx + B \cos kx) = -k^2(A \sin kx + B \cos kx) = -k^2\psi$$

podemos concluir, pela substituição dessa relação na equação de Schrödinger, que

$$E = \frac{k^2 \hbar^2}{2m} = \frac{k^2 h^2}{8\pi^2 m}$$

Temos agora de encontrar o valor das constantes A , B e k . O primeiro ponto a observar é que a função de onda é zero fora da caixa, mas deve ser contínua. Portanto, para uma caixa de comprimento L , $\psi(x)$ deve ser zero nas paredes da caixa, em $x = 0$ e $x = L$. Costuma-se chamar essas restrições de “condições de contorno”. Portanto, ao fazer $x = 0$, $\sin 0 = 0$ e $\cos 0 = 1$ em $\psi(x) = A \sin kx + B \cos kx$, encontramos $\psi(0) = B$. Entretanto, $\psi(0) = 0$; logo, $B = 0$ e a função de onda é

$$\psi(x) = A \sin kx$$

Essa expressão já se parece com a Eq. 9. Para encontrar o valor de k , devemos usar a segunda condição de contorno, isto é, $\psi(L) = 0$. Assim,

$$\psi(L) = A \sin kL = 0$$

A não pode ser zero, porque $\psi(x)$ seria zero em qualquer ponto, isto é, a partícula não estaria dentro da caixa. Por isso, para garantir que $\psi(L) = 0$, devemos usar as relações $\sin n\pi = 0$ e $kL = n\pi$, com $n = 1, 2, \dots$. Temos, agora, que

$$\psi(x) = A \sin \frac{n\pi x}{L} \text{ com } n = 1, 2, \dots$$

Para encontrar a última constante, A , temos de usar o fato de que a probabilidade de encontrar a partícula em uma região de comprimento dx em x é $\psi(x)^2 dx$, e que a probabilidade total de encontrar a partícula entre $x = 0$ e $x = L$ é a soma (integral) dessas probabilidades e deve ser igual a um (a partícula deve estar em algum lugar dentro da caixa). Portanto,

$$\int_0^L \psi(x)^2 dx = A^2 \int_0^L \sin^2 \frac{n\pi x}{L} dx = 1$$

O valor da integral é $L/2$, logo $A = (2/L)^{1/2}$ e a forma final da função de onda é a que já foi apresentada na Eq. 9. Além disso, como k está limitado aos valores $n\pi/L$, segue-se que a energia da partícula está limitada a

$$E = \frac{(n\pi/L)^2 h^2}{8\pi^2 m} = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$$

exatamente como encontramos no nível 1. Podemos observar que a quantização da energia (veja adiante) é uma consequência direta da imposição das condições de contorno sobre a função

de onda, a que ψ deve obedecer para ser aceitável. Neste exemplo, as condições de contorno são que ψ deve ser igual a zero nas duas paredes da caixa. Que a origem da quantização seja uma consequência da imposição de condições de contorno sobre a função de onda é um resultado geral para qualquer sistema.

Vimos que as energias permitidas para uma partícula de massa m em uma caixa em uma dimensão de comprimento L são

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} \quad (10)^*$$

Uma das mais surpreendentes conclusões desta equação é que a energia da partícula é **quantizada**, isto é, ela é restrita a uma série de valores discretos chamados de **níveis de energia**. De acordo com a mecânica clássica, um objeto pode ter qualquer energia total – alta, baixa ou qualquer valor intermediário. Assim, por exemplo, uma partícula em uma caixa poderia, do ponto de vista clássico, saltar de uma parede à outra com qualquer velocidade e, portanto, com qualquer energia cinética. De acordo com a mecânica quântica, porém, a energia é quantizada, isto é, somente certos comprimentos de onda podem ser admitidos para a partícula em uma caixa. A quantização é como despejar água em um balde. A água parece ser um fluido contínuo que pode ser transferido em qualquer quantidade, grande ou pequena. Entretanto, a menor quantidade que conseguimos transferir é uma molécula de H_2O . A energia aparenta ser irrestrita na escala macroscópica, mas na escala subatômica, podemos somente transferir quantidades discretas para a partícula em uma caixa, que, por sua vez, só pode perder energia em quantidades discretas que correspondem às diferenças entre os níveis de energia. Como vimos na derivação da Eq. 10, a quantização é uma consequência das **condições de contorno**, isto é, das restrições colocadas sobre as funções de onda a que elas devem satisfazer em pontos diferentes do espaço (tal como caber exatamente na caixa).

Podemos usar a Eq. 10 para calcular a separação de energia entre dois níveis adjacentes com números quânticos n e $n+1$:

$$E_{n+1} - E_n = \frac{(n+1)^2 h^2}{8mL^2} - \frac{n^2 h^2}{8mL^2} = \frac{(2n+1)h^2}{8mL^2} \quad (11)$$

Pode-se ver que quando m ou L crescem, a separação entre os níveis de energia adjacentes decresce (Fig. 1.17). Essa é a razão pela qual ninguém notou que a energia era quantizada até que foram investigados sistemas muito pequenos, como um elétron em um átomo de hidrogênio. A separação entre os níveis é tão pequena, no caso de partículas de tamanhos comuns em recipientes de tamanhos comuns, que ela não pode ser detectada. Podemos ignorar completamente a quantização do movimento dos átomos de um gás em um frasco de tamanho comum.

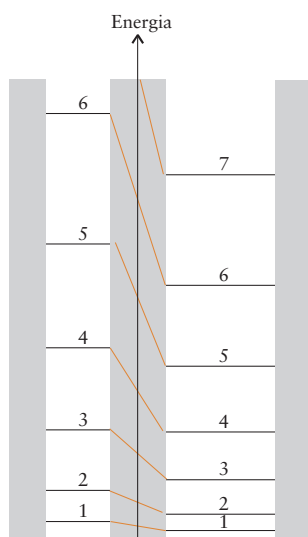


FIGURA 1.17 Quando a largura da caixa aumenta (compare as caixas à direita e à esquerda), os níveis de energia caem e ficam mais próximos.

EXEMPLO 1.5 Cálculo das energias de uma partícula em uma caixa

Imagine um átomo de hidrogênio como uma caixa unidimensional de comprimento 150 pm (o diâmetro aproximado do átomo) contendo um elétron e prediga o comprimento de onda da radiação emitida quando o elétron cai de um nível de energia mais alto para o nível de energia imediatamente abaixo.

ESTRATÉGIA No nível de energia mais baixo, $n = 1$, e podemos usar a Eq. 11, com $n = 1$ e $m = m_e$, a massa do elétron. A diferença de energia é emitida como um fóton de radiação, logo, podemos considerar a diferença de energia igual a $h\nu$ e expressar ν em termos do comprimento de onda correspondente usando a Eq. 1 ($\lambda = c/\nu$). Como já mencionamos, é melhor trabalhar o problema usando símbolos e introduzir os valores numéricos nas últimas etapas do cálculo.

SOLUÇÃO De acordo com a Eq. 11, com $n = 1$:

$$h\nu = E_2 - E_1 = \frac{[(2 \times 1) + 1]h^2}{8m_e L^2} = \frac{3h^2}{8m_e L^2}$$

Segue-se que,

$$\text{de } h\nu = \frac{3h^2}{8m_e L^2} \quad \nu = \frac{3h}{8m_e L^2}$$

$$\text{e de } \lambda\nu = c, \quad \lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{8m_e c L^2}{3h}$$

Inserindo, agora, os números:

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{8 \times (9,109 \times 10^{-31} \text{ kg}) \times (2,998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}) \times (1,50 \times 10^{-10} \text{ m})}{3 \times (6,626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})} \\ &= 2,47 \times 10^{-8} \frac{\text{kg} \times (\text{m} \cdot \text{s}^{-1}) \times \text{m}^2}{(\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}) \times \text{s}} = 2,47 \times 10^{-8} \text{ m} \end{aligned}$$

Observe sempre o tratamento de uma coleção complicada de unidades: chegar às unidades corretas na resposta final é sinal de que você montou a equação corretamente. Esse comprimento de onda corresponde a 24,7 nm. O valor experimental para um elétron de um átomo de hidrogênio é 122 nm. Embora haja uma grande discrepância, o fato de o comprimento de onda predito ter aproximadamente a mesma ordem de grandeza do valor experimental sugere que uma teoria quântica do átomo baseada em um modelo tridimensional mais realista deveria levar a uma boa concordância.

TESTE 1.7A Use o mesmo modelo para o hélio, mas suponha que a caixa tem largura igual a 100 pm, porque o átomo é menor. Estime o comprimento de onda da mesma transição.

[Resposta: 11,0 nm]

TESTE 1.7B Use o mesmo modelo para o hidrogênio e estime o comprimento de onda da transição do nível de energia $n = 3$ para o nível $n = 2$.

Outra consequência surpreendente da Eq. 10 é que *uma partícula confinada não pode ter energia igual a zero*. Como o menor valor de n é 1 (que corresponde a uma onda de meio comprimento de onda), a energia mais baixa é $E_1 = h^2/8mL^2$. Este é o menor nível de energia possível e é chamado de **energia do ponto zero**. A existência de uma energia do ponto zero significa que, de acordo com a mecânica quântica, uma partícula nunca pode estar perfeitamente imóvel quando confinada entre duas paredes: ela possui sempre energia – neste caso, energia cinética – no mínimo igual a $h^2/8mL^2$. Esse resultado é consistente com o princípio da incerteza. Quando uma partícula está confinada entre duas paredes, a incerteza na posição não pode ser maior do que a distância entre as duas paredes. Como a posição não é *completamente* incerta, o momento linear deve ser também incerto e não podemos dizer que a partícula está imóvel. A partícula deve, portanto, ter alguma energia cinética. A energia de ponto zero é um fenômeno puramente quântico e é muito pequena para sistemas macroscópicos. Uma bola de bilhar em uma mesa de jogo, por exemplo, tem energia do ponto zero desprezível, cerca de 10^{-67} J.

Por fim, a forma das funções de onda da partícula em uma caixa também fornece algumas informações interessantes. Vejamos as duas funções de onda de energia mais baixa, que correspondem a $n = 1$ e $n = 2$. A Figura 1.18 mostra, através da densidade do sombreado, a probabilidade de encontrar uma partícula. Pode-se ver que, quando a partícula é descrita pela função de onda ψ_1 (e tem energia $h^2/8mL^2$), ela tem maior probabilidade de ser encontrada no centro da caixa. Já a partícula descrita pela função de onda ψ_2 (com energia $h^2/2mL^2$) tem maior probabilidade de ser encontrada nas regiões entre o centro e as paredes, e menor probabilidade de ser encontrada no centro da caixa. Lembre-se de que as funções de onda não têm, por si só, significado físico: é preciso tomar o quadrado de ψ para poder interpretá-las em termos da probabilidade de encontrar a partícula em algum lugar.

EXEMPLO 1.6 Gráfico das funções de onda da partícula em uma caixa

(a) Use os Gráficos Animados do *site* deste livro na Web para lançar em gráfico a função de onda da partícula em uma caixa de $n = 2$ e $L = 1$ m. (b) Quantos nodos tem a função de onda? Qual é sua localização? (c) Repita as partes (a) e (b) para $n = 3$. (d) Que conclusão geral pode ser tirada sobre a relação entre n e o número de nodos da função de onda? (e) Converta o grá-

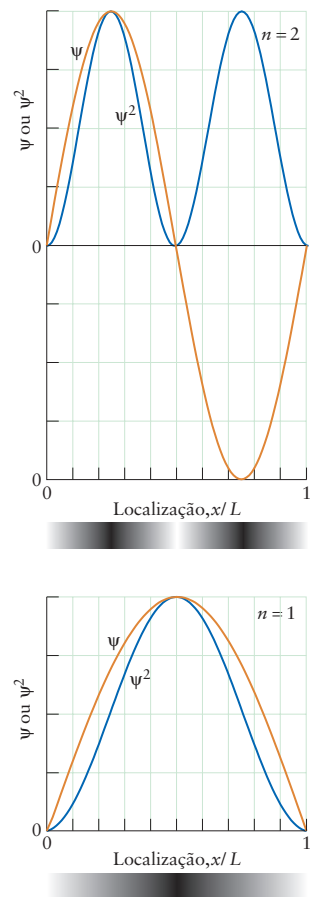
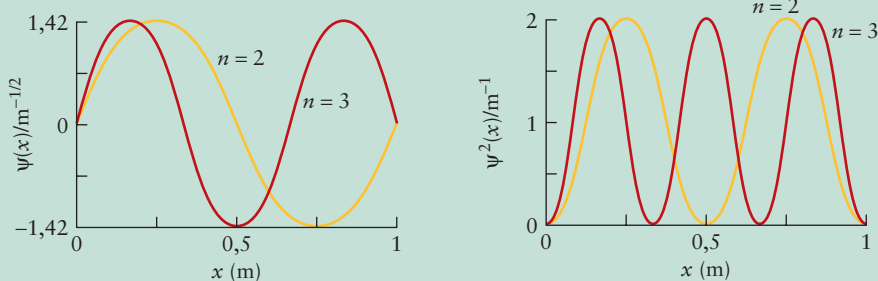


FIGURA 1.18 As duas funções de onda de energia mais baixa (ψ , laranja) para a partícula em uma caixa e as densidades de probabilidade correspondentes (ψ^2 , azul). As densidades de probabilidade também são evidenciadas pela densidade do sombreado das bandas na parte inferior de cada função de onda.

fico de $n = 2$ em uma função de distribuição de densidade de probabilidades. Em que valores de x deve ser mais provável encontrar a partícula? (f) repita a parte (e) para $n = 3$.

ESTRATÉGIA As funções de onda da partícula em uma caixa são dadas pela Eq. 9. Use o Gráfico Animado *Particle-in-a-Box Wavefunctions*, no sítio deste livro na Web para lançar os gráficos. (a) Para lançar o gráfico da função de onda, use os parâmetros $L = 1$ m e $n = 2$, estabeleça a faixa correspondente a toda a caixa ($x = 0$ a 1 m), marque a caixa $f(x)$ e pressione Novo Gráfico. (b) Os nodos estão no ponto em que a curva passa pelo zero. Para encontrar o valor de x , pressione o gráfico neste ponto. (c) Crie um novo gráfico, como anteriormente, mas use $n = 3$. (d) Procure uma regularidade entre o número de nodos e o valor do número quântico n . (e) Repita a parte (a) com a caixa $f^2(x)$ marcada e procure os máximos da função de densidade de probabilidade. (f) Repita a parte (e) para $n = 3$.

SOLUÇÃO (a)



(b) O gráfico de $n = 2$ tem um nodo em $x = 0,500$ m. (c) O gráfico de $n = 3$ tem dois nodos em $x = 0,333$ m e $x = 0,667$ m. (d) O número de nodos é igual a $n - 1$. (e) Os máximos ocorrem em $x = 0,25$ m e $x = 0,75$ m. (f) Os máximos ocorrem em $x = 0,17$ m, $x = 0,50$ m e $x = 0,83$ m.

TESTE 1.8A Verifique a conclusão da parte (d) do Exemplo 1.6 lançando a função de onda para $n = 4$ e determinando o número de nodos.

[Resposta: três nodos]

TESTE 1.8B Verifique a conclusão da parte (d) do Exemplo 1.6 lançando a função de onda para $n = 5$ e determinando o número de nodos.

A densidade de probabilidade de uma partícula estar em uma determinada posição é proporcional ao quadrado da função de onda nesse ponto. A função de onda é encontrada com a solução da equação de Schrödinger para a partícula. Quando isso é feito e as condições de contorno são adequadas, verifica-se que a partícula só pode ter certas energias discretas.

1.6 Espectros Atômicos e Níveis de Energia

Fortes evidências da validade da mecânica quântica vieram de sua capacidade de explicar os espectros atômicos. Quando uma corrente elétrica passa através de uma amostra de gás hidrogênio em baixa pressão, a amostra emite luz. A corrente elétrica, que é semelhante a uma tempestade de elétrons, quebra as moléculas de H_2 e excita os átomos de hidrogênio livres a energias mais altas. Esses átomos excitados descarregam rapidamente o excesso de energia através da emissão de radiação eletromagnética. Em seguida, eles se recombinam para formar moléculas de H_2 .

Quando a luz branca atravessa um prisma, obtém-se um espectro contínuo de luz (Fig. 1.19a). Quando, porém, a luz emitida pelos átomos de hidrogênio excitados passa pelo prisma, verifica-se que a radiação tem um certo número de componentes ou **linhas espectrais** (Fig. 1.19b). A linha mais intensa (em 656 nm) é vermelha e é possível observar que os átomos excitados do gás brilham com esta cor. Os átomos de hidrogênio excitados também emitem radiação ultravioleta e infravermelha, que são invisíveis a olho nu, mas podem ser detectadas eletrônica e fotograficamente.

A série de linhas discretas que formam o espectro dos átomos de hidrogênio foi um enigma para os espectroscopistas da época. Eles se perguntavam como um átomo podia emitir exclusivamente certas frequências de radiação eletromagnética e não todas simultaneamente. A única res-

Os componentes de frequências ou comprimentos de onda diferentes são chamados de *linhas* porque nos primeiros experimentos de espectroscopia, a radiação proveniente da amostra era passada através de uma fenda e depois por um prisma. A imagem da fenda era então focalizada em uma chapa fotográfica, onde aparecia como uma linha.

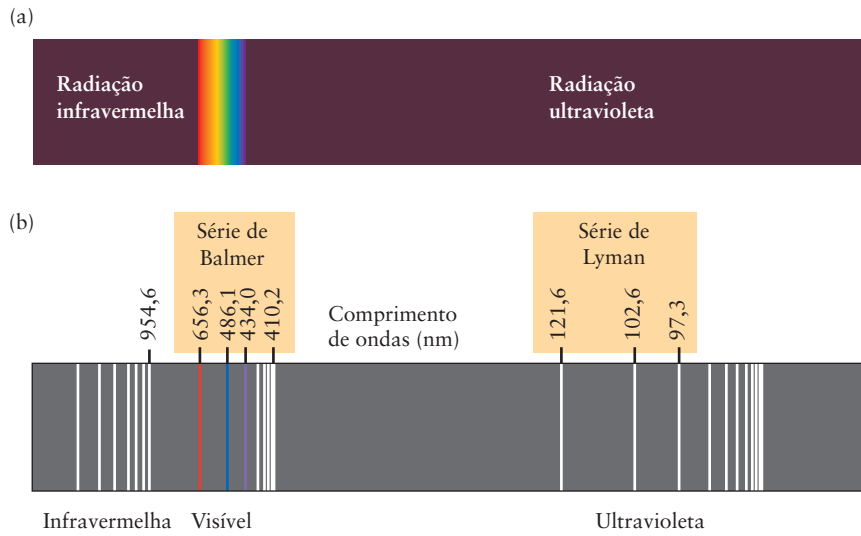


FIGURA 1.19 (a) Espectro visível. (b) Espectro completo do átomo de hidrogênio. As linhas espectrais foram distribuídas em vários grupos, chamados de séries, duas das quais são mostradas com seus nomes.

posta possível é que um átomo só pode perder energia em certas quantidades discretas. Esta resposta, por sua vez, sugere que um elétron *só pode existir em uma série de níveis discretos*, exatamente como a partícula em uma caixa. Quando um elétron sofre uma **transição**, isto é, uma mudança de estado, ele muda de um nível de energia mais alto para outro, mais baixo, e a diferença de energia, $\Delta E = E_{\text{superior}} - E_{\text{inferior}}$, é emitida como um fóton. Como a energia do fóton é $h\nu$, em que h é a constante de Planck, a frequência ν de uma linha de um espectro se relaciona com a diferença de energia entre os dois níveis (Figura 1.20):

$$h\nu = E_{\text{superior}} - E_{\text{inferior}} \tag{12}^*$$

Essa relação é chamada de **condição de frequência de Bohr**. Cada linha espectral vem de uma transição específica. A análise do espectro permite construir um diagrama de níveis de energia para o átomo, que é chamado de **diagrama de níveis de energia** (Fig 1.21).

A primeira pessoa a identificar um padrão nas linhas na região visível do espectro foi Joseph Balmer, um professor suíço. Ele observou, em 1885, que as frequências de todas as linhas conhecidas até então podiam ser geradas pela expressão

$$\nu \propto \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \quad n=3,4,\dots \tag{13}$$

Com o avanço das técnicas experimentais, outras linhas foram descobertas. Coube ao espectroscopista sueco Johann Rydberg verificar que elas podiam ser previstas pela expressão

$$\nu = \mathcal{R} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad n_1 = 1, 2, \dots \quad n_2 = n_1 + 1, n_1 + 2, \dots \tag{14}^*$$

Aqui, \mathcal{R} é uma constante empírica (determinada experimentalmente), hoje conhecida como **constante de Rydberg**. Seu valor é $3,29 \times 10^{15}$ Hz. Esta fórmula empírica para as linhas, juntamente com a condição de frequência de Bohr, sugerem fortemente que os níveis de energia são proporcionais a \mathcal{R}/n^2 . A **série de Balmer** corresponde ao conjunto de linhas com $n_1 = 2$ (e $n_2 = 3, 4, \dots$). A **série de Lyman**, um conjunto de linhas na região do ultravioleta do espectro, tem $n_1 = 1$ (e $n_2 = 2, 3, \dots$) (Fig. 1.22).

Outra consequência da quantização é que um átomo só pode *absorver* radiação em certas frequências. A energia do fóton que se aproxima excita os elétrons de um nível quântico para outro. Se fizermos passar luz através de um vapor formado pelos átomos de um elemento, veremos seu *espectro de absorção*, isto é, uma série de linhas escuras sobre um fundo contínuo (Fig. 1.23). As linhas do espectro de absorção têm as mesmas frequências das linhas do espectro de emissão. Os espectros de absorção são usados pelos astrônomos para identificar elementos na superfície das estrelas.

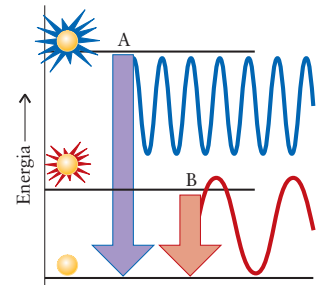


FIGURA 1.20 Quando um átomo sofre uma transição de um estado de energia mais alta para um estado de energia mais baixa, ele perde energia que é emitida como um fóton. Quanto maior for a energia perdida, maior será a frequência (e menor o comprimento de onda) da radiação emitida.

Os componentes de diferentes frequências ou comprimento de onda são chamados *linhas* porque, nos recentes experimentos espectroscópicos, a radiação da amostra era passada por uma fenda e então por um prisma; a imagem da fenda era então focada em uma chapa fotográfica, onde aparecia como uma linha.

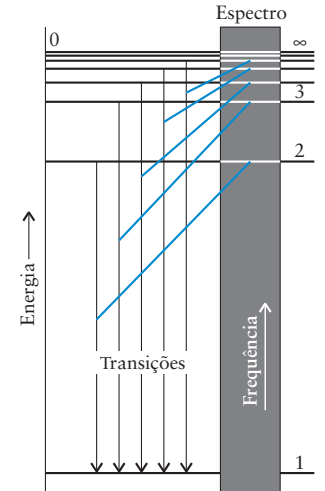


FIGURA 1.21 O espectro do átomo de hidrogênio (reproduzido acima) mostra o arranjo dos níveis de energia do átomo, porque cada linha provém da transição de elétrons entre dois estados específicos. A frequência da radiação emitida em uma transição é proporcional à diferença de energia entre os dois níveis de energia envolvidos. O zero de energia corresponde à separação completa entre o próton e o elétron. Os números à direita identificam os níveis de energia: eles são exemplos de números quânticos.

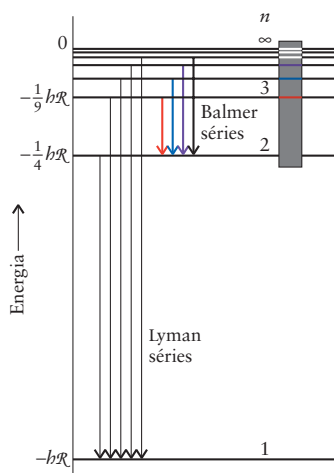


FIGURA 1.22 Níveis de energia permitidos para o átomo de hidrogênio segundo a Eq. 14. Os níveis são nomeados pelo número quântico n , que varia de 1 (para o estado mais baixo) até o infinito (para a separação total entre o próton e o elétron).

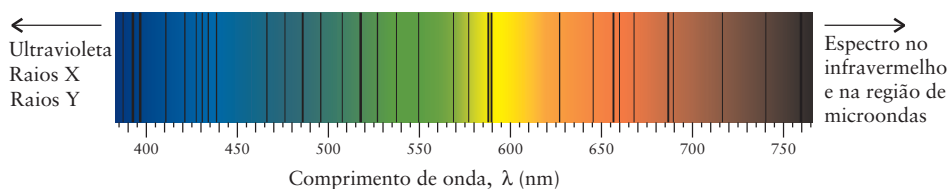


FIGURA 1.23 Quando a luz branca passa através de átomos vaporizados, a radiação é absorvida em frequências que correspondem às energias de excitação dos átomos. Mostramos uma pequena seção do espectro do sol, no qual átomos das camadas externas absorvem a radiação que vem da parte interna da estrela. Muitas das linhas são atribuídas ao hidrogênio, mostrando que as camadas mais externas e mais frias do sol contêm hidrogênio.

EXEMPLO 1.7 Identificação de uma linha do espectro do hidrogênio

Calcule o comprimento de onda da radiação emitida por um átomo de hidrogênio na transição de um elétron entre os níveis $n_2 = 3$ e $n_1 = 2$. Identifique na Figura 1.19b a linha espectral produzida por essa transição.

ESTRATÉGIA A frequência da linha provocada por uma transição é dada pela Eq. 14. Converta a frequência em comprimento de onda usando a Eq. 1. O comprimento de onda deveria corresponder a uma das linhas da série de Balmer mostrada na Fig. 1.19b.

SOLUÇÃO Para a transição de um nível $n_2 = 3$ para um nível $n_1 = 2$ podemos usar a Eq. 14, com $n_1 = 2$ e $n_2 = 3$,

$$\nu = \mathcal{R} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right) = \frac{5}{36} \mathcal{R}$$

Como $\lambda \nu = c$,

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{c}{(5/36)\mathcal{R}} = \frac{36c}{5\mathcal{R}}$$

Substituindo os valores de c e \mathcal{R}

$$\lambda = \frac{36 \times (2,998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1})}{5 \times (3,29 \times 10^{15} \text{ s}^{-1})} = \frac{36 \times 2,998 \times 10^8}{5 \times 3,29 \times 10^{15}} \text{ m} = 6,57 \times 10^{-7} \text{ m}$$

Este comprimento de onda, 657 nm, corresponde à linha vermelha da série de Balmer. Luz com este comprimento de onda é absorvida quando o elétron é promovido do nível $n = 2$ para o nível $n = 3$ e emitida quando o elétron retorna ao nível $n = 2$.

TESTE 1.9A Repita o cálculo para a transição do estado $n = 4$ ao estado $n = 2$ e identifique a linha espectral na Figura 1.19b.

[Resposta: 486 nm, linha azul]

TESTE 1.9B Repita o cálculo para a transição do estado $n = 5$ ao estado $n = 2$ e identifique a linha espectral na Figura 1.19b.

A observação de linhas espectrais discretas sugere que um elétron em um átomo pode assumir somente determinadas energias. As transições entre esses níveis de energia geram ou absorvem fótons obedecendo à condição de frequência de Bohr.

MODELOS ATÔMICOS

Nossa próxima tarefa é combinar as propriedades ondulatórias dos elétrons com o modelo nuclear dos átomos e explicar o estranho diagrama de níveis de energia observado experimentalmente no átomo de hidrogênio. Agiremos em duas etapas. Em primeiro lugar, iremos desenvolver um modelo quantomecânico do átomo de hidrogênio. Em seguida, usaremos o modelo para explicar as estruturas dos átomos que têm mais de um elétron, para ver como algumas idéias simples explicam não apenas os espectros atômicos mas também a estrutura da Tabela Periódica.

1.7 Número Quântico Principal

Um elétron em um átomo é como a partícula em uma caixa, no sentido de que ele está confinado ao átomo pela ação do núcleo. Podemos, portanto, esperar que as funções de onda do elétron obedecem a algumas condições de contorno, como as que encontramos ao ajustar uma onda às paredes de um vaso. Como observamos no caso da partícula em uma caixa, essas restrições resultam na quantização da energia e na existência de níveis discretos de energia.

Para encontrar os níveis de energia de um elétron em um átomo de hidrogênio, é necessário resolver a equação de Schrödinger apropriada. Para escrever a equação, é preciso inserir na Eq. 8 a expressão apropriada da energia potencial, V . No caso de um elétron em um átomo de hidrogênio, a energia potencial de Coulomb do elétron, com carga $-e$ (Seção A), varia conforme a distância, r , do núcleo, com carga $+e$, como segue (já sabemos que prefere-se usar V e não E_p neste contexto):

$$V(r) = \frac{(-e)(+e)}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (15)$$

Resolver a equação de Schrödinger para uma partícula com essa energia potencial é difícil, mas Schrödinger o conseguiu em 1927. Ele descobriu que os níveis de energia permitidos para um elétron em um átomo de hidrogênio são

$$E_n = -\frac{h\mathcal{R}}{n^2} \quad \mathcal{R} = \frac{m_e e^4}{8h^3 \epsilon_0^2} \quad n=1,2,\dots \quad (16a)^*$$

Esses níveis de energia têm exatamente a forma sugerida pelos comprimentos de onda das linhas medidas espectroscopicamente, mas agora temos uma expressão para \mathcal{R} em termos de constantes mais fundamentais. Quando os valores adequados das constantes são inseridos na expressão de \mathcal{R} , o valor obtido é $3,29 \times 10^{15}$ Hz, o mesmo valor determinado experimentalmente. Essa harmonia foi um triunfo para a teoria de Schrödinger e para a mecânica quântica. Uma expressão muito semelhante se aplica a outros íons com um elétron, como He^+ e C^{5+} , com número atômico Z :

$$E_n = -\frac{Z^2 h\mathcal{R}}{n^2} \quad (16b)$$

Quanto maior for o valor de Z , mais fortemente o elétron estará ligado ao núcleo; logo, essas energias são sucessivamente mais negativas para os átomos pesados, a partir do átomo de hidrogênio.

A Figura 1.22 mostra os níveis de energia calculados pela Eq. 16. Os sinais negativos na Figura 1.22 e na Eq. 16 significam que a energia de um elétron em um átomo de hidrogênio é sempre menor do que a de um elétron livre. O **número quântico principal**, n , é um inteiro que indica os níveis de energia, de $n = 1$ para o primeiro nível (mais baixo, mais negativo), $n = 2$ para o segundo, e assim por diante, até o infinito. O nível de energia mais baixo possível para o elétron em um átomo de hidrogênio, $-h\mathcal{R}$, corresponde a $n = 1$. Este estado de energia mais baixo é conhecido como **estado fundamental** do átomo. Um átomo de hidrogênio é normalmente encontrado em seu estado fundamental, com o elétron no nível $n = 1$. A energia do elétron ligado aumenta no diagrama de níveis de energia quando n aumenta. Ele alcança o topo do diagrama, que corresponde a $E = 0$, quando n chega ao infinito e liberta-se. Nesse ponto, o elétron já não está mais ligado ao átomo. Esse processo é chamado de **ionização**. A diferença de energia entre o estado fundamental e o estado ionizado é a energia necessária para remover um elétron de um átomo neutro em seu estado fundamental.

A energia de ionização é discutida em detalhes na Seção 1.16.

Os níveis de energia de um átomo de hidrogênio, Eq. 16, são definidos pelo número quântico principal, $n = 1, 2, \dots$, e formam uma série convergente, como mostra a Fig. 1.22.

1.8 Orbitais Atômicos

As funções de onda de elétrons em átomos são chamadas de **orbitais atômicos**. O nome foi escolhido para sugerir alguma coisa menos definida do que uma “órbita” de um elétron em torno de um núcleo e também para considerar a natureza de onda do elétron. As expressões ma-

temáticas dos orbitais atômicos – que são soluções da equação de Schrödinger – são mais complicadas do que as funções seno da partícula em uma caixa, mas as suas características essenciais são relativamente simples. Por outro lado, nunca devemos perder de vista a interpretação de que o *quadrado* da função de onda é proporcional à densidade de probabilidade do elétron em cada ponto. Para visualizar essa densidade de probabilidade, imaginamos uma nuvem centrada no núcleo. A densidade da nuvem em cada ponto representa a probabilidade de encontrar o elétron naquele ponto. As regiões mais densas da nuvem, portanto, correspondem às posições em que a probabilidade de encontrar o elétron é maior.

Para interpretar a informação contida em cada orbital atômico precisamos saber como identificar a localização de cada ponto em torno de um núcleo. É muito útil descrever estas posições em termos de **coordenadas esféricas polares**, em que cada ponto é representado por três coordenadas

- r , a distância ao centro do átomo;
- θ (teta), o ângulo relativo à parte positiva do eixo z (o “pólo norte”), que podemos relacionar à “latitude”; e
- ϕ (fi), o ângulo relativo ao eixo z , a “longitude”.

As latitudes geográficas são medidas a partir do equador, não dos pólos.

A Fig. 1.24 mostra a definição dessas coordenadas. A função de onda, que, em geral, varia a cada ponto, pode ser escrita como uma função das coordenadas, $\psi(r, \theta, \phi)$. Por outro lado, é possível escrever a função de onda como o produto de duas funções; uma que depende somente de r e outra que depende somente dos ângulos θ e ϕ . Ou seja,

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi) \quad (17)^*$$

A função $R(r)$ é chamada de **função de onda radial**, e a função $Y(\theta, \phi)$ de **função de onda angular**. Assim, a função de onda que corresponde ao estado fundamental do átomo de hidrogênio é

$$\psi(r, \theta, \phi) = \frac{\overbrace{2e^{-r/a_0}}^{R(r)}}{a_0^{3/2}} \times \frac{\overbrace{1}^{Y(\theta, \phi)}}{2\pi^{1/2}} = \frac{e^{-r/a_0}}{(\pi a_0^3)^{1/2}} \quad a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}$$

No modelo de átomo de hidrogênio proposto por Niels Bohr, o elétron se deslocava em uma órbita circular de raio a_0 em torno do núcleo. O princípio da incerteza fez com que esse modelo fosse descartado.

Veremos adiante que, com exceção do estado fundamental, existe mais de uma função de onda para cada nível de energia.

A quantidade a_0 é chamada de **raio de Bohr**. Ao inserir os valores das constantes fundamentais, vê-se que $a_0 = 52,9$ pm. Para esta função de onda, a função de onda angular Y é uma constante, $1/2\pi^{1/2}$, independentemente dos ângulos, e a função de onda radial R decai exponencialmente a 0 quando r aumenta. Uma das funções de onda do nível de energia imediatamente acima (a $E_2 = -\frac{1}{4}E_1$) é

$$\begin{aligned} \psi(r, \theta, \phi) &= \frac{\overbrace{1}^{R(r)}}{2\sqrt{6}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} r e^{-r/2a_0} \times \frac{\overbrace{\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2}}^{Y(\theta, \phi)}}{\text{sen}\theta\text{cos}\phi} \\ &= \frac{1}{4} \left(\frac{1}{2\pi a_0^3}\right)^{1/2} r e^{-r/2a_0} \text{sen}\theta\text{cos}\phi \end{aligned}$$

Observe a dependência dessa função de onda em relação aos ângulos θ e ϕ .

A Tabela 1.2a mostra as funções de alguns dos outros orbitais atômicos para R e a Tabela 1.2b, para Y . Para entender estas tabelas, é necessário saber que cada função de onda está associada a três números quânticos, n , l e m_l . Como veremos, n está relacionado ao *tamanho* e à *energia* do orbital, l , a sua *forma* e m_l , a sua *orientação* no espaço.

Já encontramos o número quântico principal, n , que especifica a energia do orbital (pela Eq.16). Em um átomo de hidrogênio, todos os orbitais atômicos com o mesmo valor de n têm a mesma energia e diz-se que eles pertencem à mesma **camada** do átomo.

O segundo número quântico necessário para especificar um orbital é l , o **número quântico do momento angular do orbital**. Esse número quântico pode ter os valores

$$l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$$

Existem n valores diferentes de l para cada valor de n . Para $n = 3$, por exemplo, l pode assumir qualquer um de três valores, 0, 1 e 2. Os orbitais de uma camada com número quântico prin-

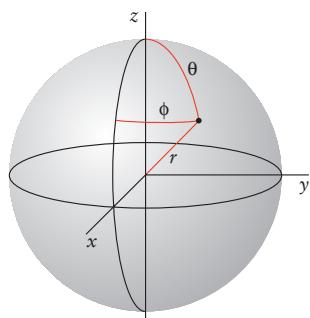


FIGURA 1.24 Coordenadas esféricas polares: r é o raio, θ é a latitude, e ϕ é o ângulo azimutal.

TABELA 1.2 Funções de Onda do Hidrogênio (Orbitais Atômicos), $\psi = RY$

(a) Funções de onda radiais, $R_n(r)$			(b) Funções de onda angulares, $Y_{lm_l}(\theta, \phi)$		
n	l	$R_n(r)$	1	" m_l "*	$Y_{lm_l}(\theta, \phi)$
1	0	$2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$	0	0	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$
2	0	$\frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-Zr/2a_0}$	1	x	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \text{sen}\theta\text{cos}\phi$
	1	$\frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{a_0}\right) e^{-Zr/2a_0}$		y	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \text{sen}\theta\text{sen}\phi$
3	0	$\frac{1}{9\sqrt{3}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(3 - \frac{2Zr}{a_0} + \frac{2Z^2r^2}{9a_0^2}\right) e^{-Zr/3a_0}$	2	z	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \text{cos}\theta$
	1	$\frac{2}{27\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{3a_0}\right) e^{-Zr/3a_0}$		xy	$\left(\frac{15}{16\pi}\right)^{1/2} \text{sen}^2\theta\text{cos}2\phi$
	2	$\frac{4}{81\sqrt{30}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2 e^{-Zr/3a_0}$		yz	$\left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \text{cos}\theta\text{sen}\theta\text{sen}\phi$
			zx	$\left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \text{cos}\theta\text{sen}\theta\text{cos}\phi$	
			$x^2 - y^2$	$\left(\frac{15}{16\pi}\right)^{1/2} \text{sen}^2\theta\text{sen}2\phi$	
			z^2	$\left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3\text{cos}^2\theta - 1)$	

Nota: Em cada caso $a_0 = 4\pi\epsilon_0^2/m_e e^2$, ou próximo a 52,9 pm. Para o hidrogênio, $Z = 1$.
 *Em todos os casos, exceto $m_l = 0$, os orbitais são somas e diferenças de orbitais com valores determinados de m_l .

cipal n , portanto, caem em n grupos (cada qual identificado por um valor diferente de l), que são chamados de **subcamadas**. Existe somente uma subcamada no nível $n = 1$ ($l = 0$), duas no nível $n = 2$ ($l = 0$ e 1), três no nível $n = 3$ ($l = 0, 1$ e 2), e assim por diante. Todos os orbitais com $l = 0$ são chamados de **orbitais s**; os de $l = 1$ são chamados de **orbitais p**; os de $l = 2$ são chamados de **orbitais d**; e os de $l = 3$ são chamados de **orbitais f**. Embora valores maiores de l (que correspondem aos orbitais g, h, \dots) sejam possíveis, os valores menores (0, 1, 2 e 3) são os únicos que os químicos precisam na prática.

Assim como os valores de n podem ser usados para calcular a energia de um elétron, os valores de l permitem o cálculo de outra propriedade física. Como o nome sugere, l nos dá o **momento angular do orbital** do elétron, uma medida da velocidade com que o elétron circula em redor do núcleo.

$$\text{Momento angular do orbital} = \{l(l+1)\}^{1/2} \hbar \tag{18)*}$$

Um elétron s , para o qual $l = 0$, tem momento angular do orbital igual a zero. Isso significa que deveríamos imaginar o elétron não como se estivesse circulando em redor do núcleo, mas simplesmente distribuído em volta dele. Um elétron em um orbital p tem momento angular diferente de zero (de magnitude $2^{1/2}\hbar$); logo, pode-se imaginá-lo como se estivesse circulando em redor do núcleo. Um elétron em um orbital d tem momento angular maior, $6^{1/2}\hbar$; um elétron em um orbital f tem momento angular ainda maior, $12^{1/2}\hbar$, e assim por diante.

Os nomes vem da classificação antiga, em inglês, das linhas espectroscópicas, como "sharp" (estreita), "principal" (principal), "diffuse" (difusa) e "fundamental" (fundamental).

Um aspecto importante do átomo de hidrogênio é que todos os orbitais de uma mesma camada têm a mesma energia, independentemente do valor do momento angular (pode-se ver na Eq. 16 que l não aparece na expressão da energia). Dizemos que os orbitais de uma camada de um átomo de hidrogênio são **degenerados**, isto é, têm a mesma energia. Essa degenerescência só é verdadeira no caso do átomo de hidrogênio e dos íons de um elétron (como He^+ e U^{91+}).

O terceiro número quântico necessário para especificar um orbital é m_l , o **número quântico magnético**, que distingue entre si os orbitais de uma subcamada. Este número quântico pode assumir os valores

$$m_l = l, l - 1, \dots, -l$$

Existem $2l + 1$ valores diferentes de m_l para cada valor de l e, portanto, $2l + 1$ orbitais em uma subcamada de número quântico l . Assim, quando $l = 1$, $m_l = +1, 0, -1$ (observe que um sinal $+$ é sempre utilizado para valores positivos de m_l); logo, existem três orbitais p em uma dada camada. Podemos dizer, de outra maneira, que uma subcamada com $l = 1$ tem três orbitais.

O número quântico magnético nos dá a *orientação* do movimento orbital do elétron. Mais especificamente, ele nos diz que o momento angular do orbital em torno de um eixo arbitrário é igual a $m_l \hbar$, enquanto o resto do movimento orbital (para completar a quantidade $\{l(l + 1)\}^{1/2} \hbar$) está em torno de outros eixos. Assim, por exemplo, se $m_l = +1$, então o momento angular do orbital do elétron em torno do eixo arbitrário é $+\hbar$, enquanto que se $m_l = -1$, o momento angular do orbital do elétron em torno do mesmo eixo arbitrário é $-\hbar$. Se $m_l = 0$, então o elétron não está circulando em torno do eixo arbitrário selecionado. As diferenças de sinal significam que a direção do movimento dos ponteiros se inverte, isto é, o elétron em um estado circula no sentido do movimento do relógio e o elétron no outro estado circula no sentido anti-horário.

A Fig. 1.25 e a Tabela 1.3 resumem a hierarquia das camadas, subcamadas e orbitais. Cada combinação possível dos três números quânticos especifica um orbital. Assim, o elétron no estado fundamental de um átomo de hidrogênio tem a especificação $n = 1, l = 0, m_l = 0$. Como $l = 0$, a função de onda do estado fundamental é um exemplo de orbital s e é conhecida como $1s$. Cada camada tem um orbital s e o orbital s da camada com número quântico n é chamado de **orbital ns** .

Os orbitais s são independentes dos ângulos θ e ϕ , e, por isso, dizemos que eles são **esfericamente simétricos** (Fig. 1.26). A densidade de probabilidade de um elétron no ponto (r, θ, ϕ) quando ele está em um orbital $1s$ é obtida a partir da função de onda do estado fundamental do átomo de hidrogênio:

$$\psi^2(r, \theta, \phi) = \frac{e^{-2r/a_0}}{\pi a_0^3} \quad (19)$$

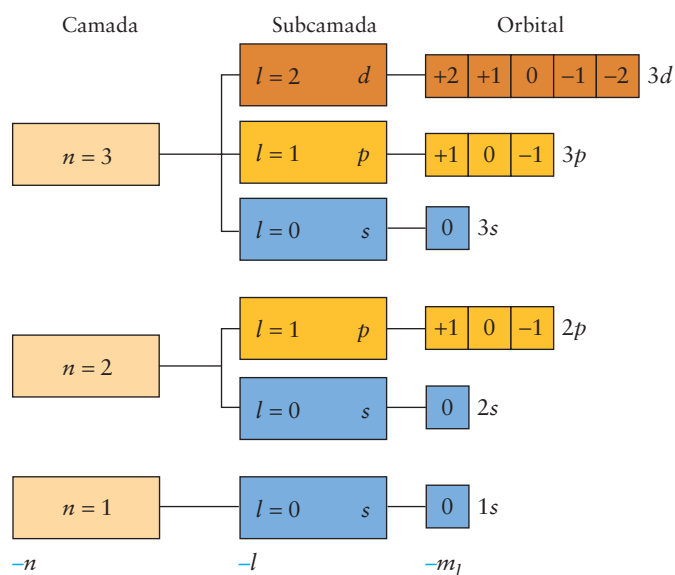


FIGURA 1.25 Sumário do arranjo das camadas, subcamadas e orbitais em um átomo e os números quânticos correspondentes. Note que o número quântico m_l é uma caracterização alternativa dos orbitais individuais: em química, é mais comum usar x , y e z , como será mostrado nas Figs. 1.31 – 1.33.

TABELA 1.3 Números Quânticos dos Elétrons nos Átomos

Nomes	Símbolo	Valores	Especifica	Indica
principal	n	1, 2, ...	camadas	tamanho
momento orbital angular*	l	0, 1, ..., $n - 1$	subcamada $l = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$ s, p, d, f, g, \dots	forma
magnético	m_l	$l, l - 1, \dots, -l$	orbitais de subcamada	orientação
magnético de spin	m_s	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	estado de spin	direção do spin

* Também chamado de *número quântico azimutal*.

Em princípio, a nuvem nunca chega ao valor zero, mesmo quando r tende a um valor muito grande. Por isso, poderíamos imaginar o átomo maior do que a Terra! Como, entretanto, a chance de encontrar um elétron a uma distância da ordem de 250 pm a partir do núcleo é praticamente nula, os átomos têm, na realidade, um volume muito pequeno. Como a alta densidade da nuvem no núcleo mostra, o elétron em um orbital s tem uma probabilidade diferente de zero de ser encontrado no núcleo: como $l = 0$, não existe momento angular do orbital para retirar o elétron do núcleo.

EXEMPLO 1.8 Amostra de exercício: Cálculo da probabilidade de encontrar um elétron em uma determinada posição

Qual é a probabilidade de encontrar o elétron em um pequeno volume colocado a uma distância a_0 do núcleo em relação à probabilidade de encontrá-lo em um volume de mesmo tamanho localizado no núcleo?

SOLUÇÃO Devemos calcular a razão entre os quadrados das funções de onda nos dois pontos:

$$\frac{\text{Densidade de probabilidade em } r = a_0}{\text{Densidade de probabilidade em } r = 0} = \frac{\psi(a_0, \theta, \phi)}{\psi(0, \theta, \phi)} = \frac{e^{-2a_0/a_0} / \pi a_0^3}{1 / \pi a_0^3} = \frac{e^{-2} / \pi a_0^3}{1 / \pi a_0^3} = e^{-2} = 0,14$$

Ou seja, a probabilidade de encontrar um elétron em um pequeno volume a uma distância a_0 do núcleo representa somente 14% da probabilidade de encontrar um elétron em um mesmo volume localizado no núcleo.

TESTE 1.10A Calcule a mesma razão, mas em um ponto mais distante, em $r = 2a_0$, a partir do núcleo.

[Resposta: 0,018]

TESTE 1.10B Calcule a mesma razão, mas em um ponto situado à distância $3a_0$ do núcleo.

A **função de distribuição radial**, P , está intimamente relacionada à função de onda $\psi = RY$ e é dada por

$$P(r) = r^2 R(r)^2 \tag{20a}$$

Para os orbitais s , essa expressão equivale a

$$P(r) = 4\pi r^2 \psi(r)^2 \tag{20b}^*$$

é a forma geralmente utilizada. Ela só se aplica, entretanto, aos orbitais s , enquanto a Eq. 20a se aplica a qualquer tipo de orbital. A função de distribuição radial tem significado especial: ela nos dá a *probabilidade de encontrar o elétron segundo um determinado eixo, independentemente da direção*. Mais especificamente, a probabilidade de encontrar o elétron em uma camada de raio r e espessura δr é dada por $P(r)\delta r$ (Fig. 1.27). Tenha cuidado em distinguir a função de distribuição radial da função de onda e seu quadrado, a densidade de probabilidade:

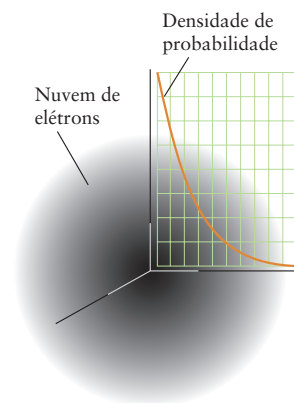


FIGURA 1.26 Nuvem eletrônica tridimensional correspondente a um elétron em um orbital 1s do hidrogênio. A densidade da sombra representa a probabilidade de encontrar o elétron em um determinado ponto. O gráfico superposto mostra como a probabilidade varia conforme a distância do ponto ao núcleo, ao longo de qualquer raio.

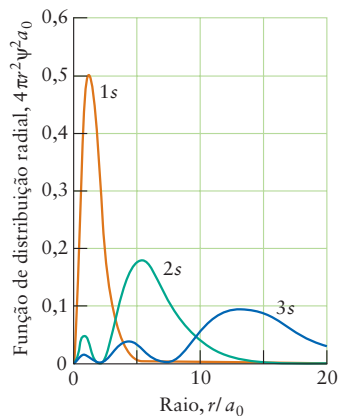
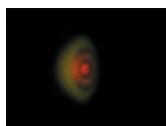


FIGURA 1.27 A função de distribuição radial mostra a densidade de probabilidade de encontrar um elétron em uma dada distância do núcleo, independentemente da direção. O gráfico mostra a função de distribuição radial dos orbitais 1s, 2s e 3s do hidrogênio. Observe que o raio mais provável (que corresponde ao maior máximo) aumenta quando n aumenta.



Qual é a aparência, em três dimensões, de um orbital s?

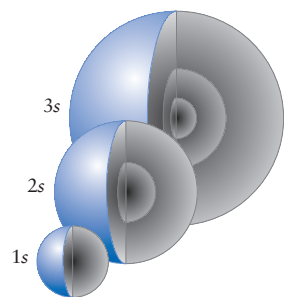


FIGURA 1.28 Os três orbitais s de energia mais baixa. A maneira mais simples de desenhar um orbital atômico é como uma superfície limite, uma superfície dentro da qual existe uma alta probabilidade (tipicamente 90%) de encontrar o elétron. Usaremos azul para os orbitais s, mas a cor é usada somente para auxiliar a identificação. O sombreado das superfícies limite é uma indicação aproximada da densidade de elétrons em cada ponto.



Não existe relação *direta* entre os valores de m_l e a designação dos orbitais x, y, z: os orbitais marcados com os eixos são combinações de orbitais de número quântico m_l .

A função de onda nos dá, através de $\psi(r)^2\delta V$, a probabilidade de encontrar o elétron no pequeno volume δV localizado em uma posição determinada (especificada por r , ϕ e θ).

A função de distribuição radial nos dá, através de $P(r)\delta r$, a probabilidade de encontrar o elétron na faixa de raio δr , em um dado valor do raio, independentemente de θ e ϕ .

A função de distribuição radial da população da terra, por exemplo, é zero até cerca de 6.400 km do centro da Terra, cresce muito rapidamente, e, então, cai novamente até quase zero (para levar em conta o pequeno número de pessoas que mora nas montanhas ou está voando em aviões).

Observe que para *todos* os orbitais, não somente os orbitais s, P é zero no núcleo, porque a camada na qual estamos procurando o elétron reduziu-se ao volume zero. (A densidade de probabilidade para um orbital s é diferente de zero no núcleo, mas aqui estamos multiplicando esta grandeza por um volume que se reduz a zero no núcleo.) Quando r aumenta, o valor de $4\pi r^2$ também aumenta (a camada está ficando maior), mas, para um orbital 1s, o quadrado da função de onda, $\psi(r)^2$, tende a zero. Como resultado, o produto de $4\pi r^2$ e $\psi(r)^2$ começa em zero, passa por um máximo e tende novamente a zero. O valor de P é um máximo em a_0 , o raio de Bohr. Assim, o raio de Bohr corresponde ao raio em que um elétron de um orbital 1s tem a maior probabilidade de ser encontrado.

Ao invés de desenhar o orbital s como uma nuvem, os químicos usualmente desenham sua **superfície limite**, isto é, a superfície que inclui as regiões mais densas da nuvem. Entretanto, embora a superfície limite seja mais facilmente desenhada, ela não é a melhor representação do átomo, porque ele não tem limites pronunciados e não é tão localizado como a superfície limite sugere. É na superfície limite do orbital que o elétron tem probabilidade máxima de ser encontrado. Um orbital s tem superfície limite esférica (Fig. 1.28), porque a nuvem eletrônica é esférica. Os orbitais s que têm energias mais altas, têm superfícies limite esféricas de diâmetro progressivamente maior. Sua variação radial é também mais complicada, com nodos em certas posições que podem ser encontradas através das funções de onda (Fig. 1.29).

Uma subcamada com $l = 1$ tem três orbitais p. Um orbital p tem dois lobos de sinais opostos (Fig. 1.30). Os dois lobos são separados por uma região plana chamada de **plano nodal**, que passa pelo núcleo e na qual $\psi = 0$. Um elétron p nunca será encontrado neste plano, de modo que nunca será encontrado no núcleo. Essa diferença em relação aos orbitais s, que será da maior importância para o entendimento da estrutura da Tabela Periódica, tem origem no fato de que um elétron no orbital p tem momento angular diferente de zero, o que o afasta do núcleo. Existem três orbitais p em cada subcamada, que correspondem aos números quânticos $m_l = +1, 0, -1$. Entretanto, os químicos referem-se comumente aos orbitais relacionando-os com os eixos que correspondem aos lobos que eles acompanham. Assim, preferimos nos referir aos orbitais como p_x, p_y e p_z (Fig. 1.31).

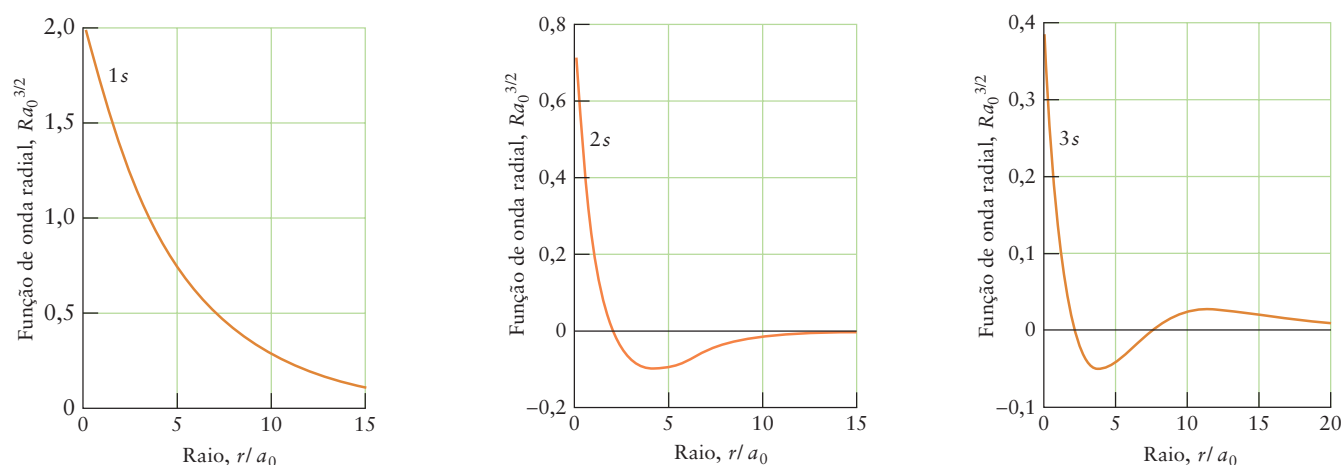


FIGURA 1.29 Funções de onda radiais dos três primeiros orbitais s de um átomo de hidrogênio. Observe que o número de nodos radiais cresce (como $n - 1$) com a distância média do elétron ao núcleo (compare com a Fig. 1.27). Como a densidade de probabilidade é dada por ψ^2 , todos os orbitais s têm densidade de probabilidade diferente de zero no núcleo.



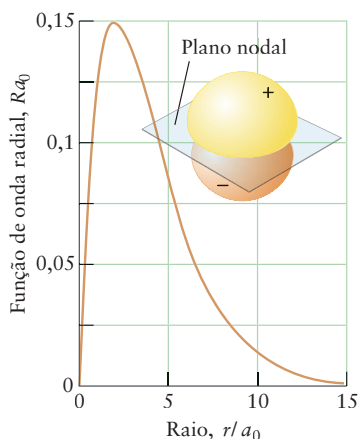
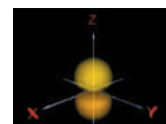
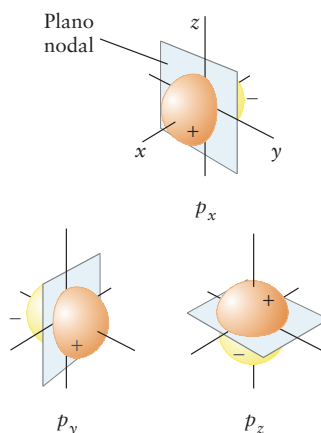


FIGURA 1.30 Superfície limite e variação radial de um orbital $2p$ colocado no eixo z (vertical). Todos os orbitais p têm superfícies limite com formas semelhantes, incluindo um plano nodal. Note que o orbital tem sinais opostos (destacado pela diferença progressiva de cor) de cada lado do plano nodal.



Qual é a diferença entre estes três orbitais p ?

FIGURA 1.31 Existem três orbitais p de mesma energia que ficam ao longo de três eixos perpendiculares. Usaremos amarelo para indicar os orbitais p : amarelo escuro para o lobo positivo e amarelo claro para o lobo negativo.

[Animação](#) [Figura 1.31](#) Orbitais p

Uma subcamada com $l = 2$ tem cinco orbitais d . Cada orbital d tem quatro lobos, exceto o orbital chamado de d_{z^2} , que tem forma mais complexa (Fig. 1.32). Uma camada com $l = 3$ tem sete orbitais f com formas ainda mais complicadas (Fig. 1.33).

O número total de orbitais em uma camada com número quântico principal n é n^2 . Para confirmar esta regra é preciso lembrar que l tem valores inteiros de zero a $n - 1$ e que o número de orbitais em uma subcamada é $2l + 1$ para um dado valor de l . Assim, por exemplo, para $n = 4$, existem quatro subcamadas com $l = 0, 1, 2, 3$, isto é, um orbital s , três orbitais p , cinco orbitais d e sete orbitais f , respectivamente. Existem, portanto, $1 + 3 + 5 + 7 = 16$, ou 4^2 , orbitais na camada $n = 4$ (Fig. 1.34)

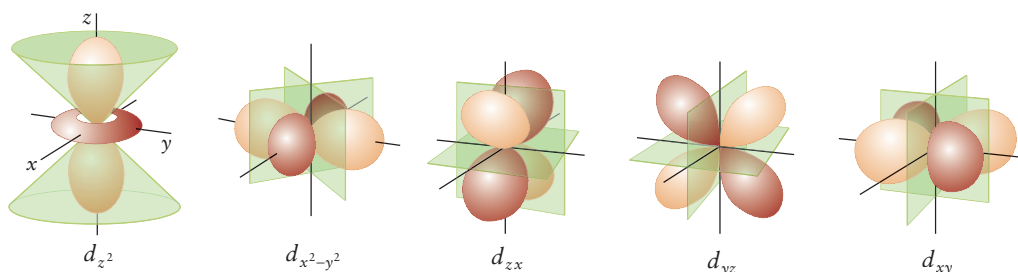
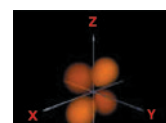


FIGURA 1.32 A superfície limite de um orbital d é mais complicada do que a dos orbitais s e p . Existem cinco orbitais d de uma dada energia. Quatro deles têm quatro lobos e o último é ligeiramente diferente. Em nenhum caso, um elétron que ocupa um orbital d será encontrado no núcleo. Usaremos a cor laranja para indicar os orbitais d : laranja escuro para os lobos positivos e laranja claro para os lobos negativos.



Que orbitais d têm densidade eletrônica significativa no plano xy ?

[Animação](#) [Figura 1.32](#) Orbitais d

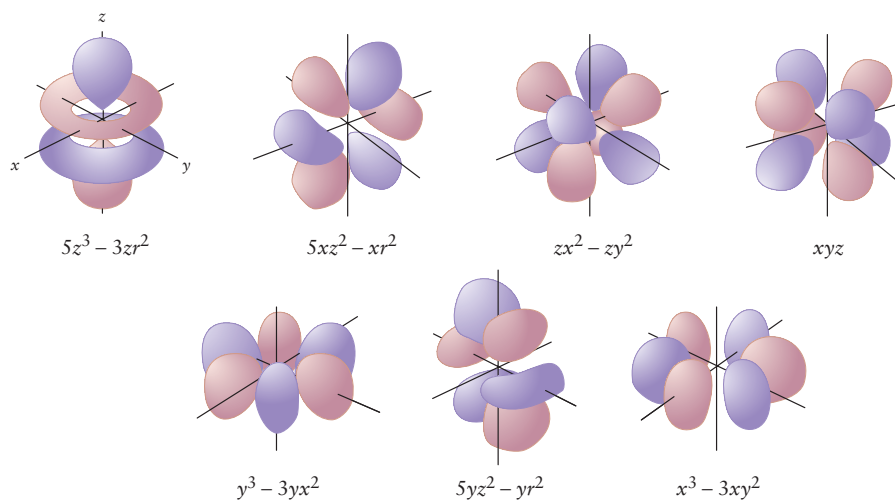


FIGURA 1.33 Os sete orbitais f de uma camada (com $n = 3$) têm aparência muito complexa. Suas formas detalhadas não serão usadas novamente neste texto. Entretanto, sua existência é importante para o entendimento da Tabela Periódica, da presença dos lantanídeos e actinídeos e das propriedades dos últimos elementos do bloco d . A cor mais escura mostra o lobo positivo e a cor mais clara, o lobo negativo.

4f	+3	+2	+1	0	-1	-2	-3
4d	+2	+1	0	-1	-2		
4p	+1	0	-1				
4s	0						16

FIGURA 1.34 Existem 16 orbitais na camada $n = 4$, cada um dos quais pode aceitar dois elétrons (veja a Seção 1.12), no total de 32 elétrons.

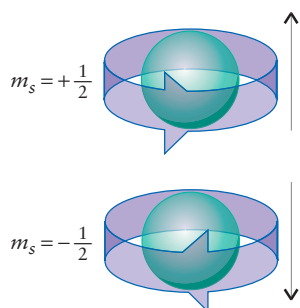


FIGURA 1.35 Os dois estados de spin de um elétron podem ser representados como rotações horária e anti-horária em torno de um eixo que passa pelo elétron. Os dois estados são identificados pelo número quântico m_s e representados pelas setas mostradas à direita.

A localização de um elétron em um átomo é descrita por uma função de onda conhecida como orbital atômico. Os orbitais atômicos são designados pelos números quânticos n , l e m_l , e organizam-se em camadas e subcamadas, como resumido na Fig. 1.25.

1.9 Spin do Elétron

O cálculo de Schrödinger das energias dos orbitais do hidrogênio foi um marco no desenvolvimento da teoria atômica moderna. Entretanto, as linhas espectrais observadas não tinham exatamente a frequência prevista por ele. Em 1925, dois físicos holandeses, naturalizados americanos, Samuel Goudsmit e George Uhlenbeck, propuseram uma explicação para essas pequenas diferenças. Eles sugeriram que um elétron podia se comportar, de certo modo, como uma esfera que gira, algo parecido com um planeta em torno de seu eixo. Esta propriedade é chamada de **spin**.

De acordo com a mecânica quântica, um elétron tem dois estados de spin, representados pelas setas \uparrow e \downarrow ou pelas letras gregas α e β . Pode-se imaginar o elétron girando no sentido anti-horário a uma dada velocidade (o estado \uparrow) ou no sentido horário, exatamente na mesma velocidade (o estado \downarrow). Esses dois estados de spin são distinguidos por um quarto número quântico, o **número quântico magnético de spin**, m_s . Este número quântico só pode assumir dois valores: $+\frac{1}{2}$ indica um elétron \uparrow e $-\frac{1}{2}$ indica um elétron \downarrow (Fig. 1.35). O Quadro 1.1 descreve um experimento que confirma essas propriedades do spin do elétron.

Um elétron tem a propriedade de spin. O número quântico m_s descreve o spin, que pode ter um de dois valores.

QUADRO 1.1 Como Sabemos... que um Elétron tem Spin?

O spin do elétron foi primeiro detectado experimentalmente por dois cientistas alemães, Otto Stern e Walter Gerlach, em 1920. Eles aproveitaram o fato de que uma carga elétrica em movimento gera um campo magnético e, por isto, um elétron com spin deveria se comportar como um pequeno ímã.

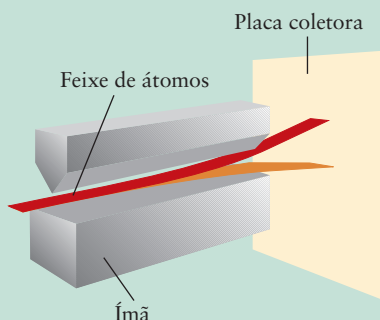
Para executar seu experimento (veja a ilustração), Stern e Gerlach removeram todo o ar de um vaso e fizeram passar por ele um campo magnético muito pouco homogêneo. Eles, então, injetaram um feixe fino de átomos de prata pelo vaso na direção de um detector. Pelas razões explicadas na Seção 1.12, os átomos de prata têm 46 elétrons emparelhados e um elétron desemparelhado, o que faz com que o átomo compor-

te-se como um elétron desemparelhado que se desloca sobre uma plataforma pesada, o resto do átomo.

Se o elétron tem spin e se comporta como uma bola que gira, o eixo de giro poderia apontar em qualquer direção. O elétron, então, deveria comportar-se como um ímã que poderia adotar qualquer orientação em relação ao campo magnético aplicado. Neste caso, uma faixa larga de átomos de prata deveria aparecer no detector, porque o campo atrairia os átomos de prata diferentemente, de acordo com a orientação do spin. Foi exatamente isso que Stern e Gerlach observaram quando fizeram o experimento pela primeira vez.

Esse resultado inicial era enganador. O experimento é difícil porque os átomos colidem um com o outro no feixe. Um átomo que se move em uma direção pode ser facilmente empurrado pelos vizinhos em outra direção. Quando Stern e Gerlach refizeram o experimento, eles usaram um feixe de átomos muito menos denso, reduzindo assim o número de colisões entre os átomos. Nessas condições, eles viram duas bandas estreitas. Uma banda era formada pelos átomos que passavam pelo campo magnético com uma orientação de spin e a outra, pelos átomos de spin contrário. As duas bandas estreitas confirmaram que um elétron tem spin e também que ele pode adotar somente duas orientações.

O spin do elétron é a base da técnica experimental chamada de *ressonância paramagnética do elétron* (EPR), que é usada para estudar as estruturas e movimentos de moléculas e íons que têm elétrons desemparelhados. A técnica baseia-se na detecção da energia necessária para fazer passar um elétron de uma das orientações de spin para a outra. Como o experimento de Stern e Gerlach, ela só funciona com íons ou moléculas que têm elétrons desemparelhados.



Representação esquemática do aparelho utilizado por Stern e Gerlach. No experimento, um feixe de átomos divide-se em dois ao passar entre os polos de um ímã. Os átomos de um feixe têm um elétron desemparelhado na orientação \uparrow , e os do outro, na orientação \downarrow .

1.10 Estrutura Eletrônica do Hidrogênio

Vamos rever o que já sabemos do átomo de hidrogênio imaginando o que acontece com seu elétron quando o átomo adquire energia. Inicialmente, o elétron está no menor nível de energia, isto é, o estado fundamental do átomo, em que $n = 1$. O único orbital com essa energia é o orbital $1s$; logo, dizemos que o elétron **ocupa** um orbital $1s$ ou que ele é um “elétron $1s$ ”. O elétron do átomo de hidrogênio no estado fundamental é descrito por quatro números quânticos cujos valores são:

$$n = 1 \quad l = 0 \quad m_l = 0 \quad m_s = +\frac{1}{2} \text{ ou } -\frac{1}{2}$$

Ambos os estados de spin são permitidos.

Quando um átomo adquire energia suficiente (pela absorção de um fóton de radiação, por exemplo) para que seu elétron atinja a camada em que $n = 2$, ele pode ocupar qualquer um de quatro orbitais. Nessa camada, existem um orbital $2s$ e três orbitais $2p$, e todos devem ter a mesma energia. Quando um elétron é descrito por uma destas funções de onda, dizemos que ele “ocupa” um orbital $2s$ ou um orbital $2p$, ou, então, que ele é um elétron $2s$ ou $2p$. A distância média de um elétron ao núcleo quando ele ocupa um dos orbitais da camada $n = 2$, é maior do que quando $n = 1$. Podemos, então, imaginar que o átomo aumenta de tamanho quando é excitado energeticamente. Se o átomo adquire mais energia ainda, o elétron move-se para a camada em que $n = 3$ e o átomo torna-se ainda maior. Nesta camada, o elétron pode ocupar qualquer um de nove orbitais (um $3s$, três $3p$ e cinco $3d$). Quando o átomo absorve mais energia, ainda, o elétron move-se novamente para mais longe ainda do núcleo e ocupa a camada em que $n = 4$, na qual 16 orbitais estão disponíveis (um $4s$, três $4p$, cinco $4d$ e sete $4f$).

O estado do elétron em um átomo de hidrogênio é definido por quatro números quânticos n , l , m_l e m_s . Quando o valor de n aumenta, o tamanho do átomo aumenta.

TESTE 1.11A Em um determinado estado, os três números quânticos do elétron de um átomo de hidrogênio são $n = 4$, $l = 2$ e $m_l = -1$. Em que tipo de orbital esse elétron está localizado?

[Resposta: $4d$]

TESTE 1.11B Em um determinado estado, os três números quânticos do elétron de um átomo de hidrogênio são $n = 3$, $l = 1$ e $m_l = -1$. Em que tipo de orbital esse elétron está localizado?

A ESTRUTURA DOS ÁTOMOS COM MUITOS ELÉTRONS

Todos os átomos neutros, exceto o hidrogênio, têm mais de um elétron. Um átomo neutro de um elemento com número atômico $Z > 1$ têm Z elétrons. Esses átomos são conhecidos como **átomos com muitos elétrons**, ou átomos com mais de um elétron. Aproveitaremos, nas próximas três seções, o que já aprendemos sobre o átomo de hidrogênio para ver como a presença de mais de um elétron afeta a energia dos orbitais atômicos. As estruturas eletrônicas que resultam são a chave das propriedades periódicas dos elementos e da capacidade dos átomos em formar ligações químicas.

Os átomos com muitos elétrons são também chamados de “átomos polieletrônicos”.

1.11 Energias dos Orbitais

Os elétrons em átomos de muitos elétrons ocupam orbitais semelhantes aos do átomo de hidrogênio. Entretanto, as energias desses orbitais são não iguais às do átomo de hidrogênio. O núcleo de um átomo com muitos elétrons tem um número maior de cargas do que o núcleo do hidrogênio e atrai os elétrons mais fortemente, diminuindo sua energia. Entretanto, os elétrons também se repelem uns aos outros, o que aumenta sua energia. No caso do átomo de hélio, por exemplo, em que a carga do núcleo é $+2e$, a energia potencial total é dada por três termos:

$$V = -\overbrace{\frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1}}^{\text{atração}} - \overbrace{\frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2}}^{\text{atração}} + \overbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}}^{\text{repulsão}} \quad (21)$$

em que r_1 é a distância do elétron 1 ao núcleo, r_2 é a distância do elétron 2 ao núcleo, e r_{12} é a distância entre os dois elétrons. Os dois termos com sinal negativo (que indica que a energia diminui quando r_1 ou r_2 diminuem) correspondem à atração entre o núcleo e cada um dos dois

Juntamente com os decifradores de códigos e os meteorologistas, os químicos estão entre os maiores usuários de computadores, que eles utilizam para calcular estruturas eletrônicas detalhadas de átomos e moléculas.

elétrons. O termo com sinal positivo (que indica que a energia aumenta quando r_{12} diminui) corresponde à repulsão entre os dois elétrons. Com essa energia potencial, a equação de Schrödinger não pode ser resolvida exatamente, mas soluções numéricas muito acuradas podem ser obtidas com o auxílio de computadores.

O número de elétrons afeta as propriedades do átomo. No átomo de hidrogênio, com um elétron, não ocorre repulsão elétron-elétron. Vimos que todos os orbitais de uma determinada camada têm a mesma energia. Assim, por exemplo, o orbital $2s$ e os três orbitais $2p$ têm a mesma energia. Nos átomos com muitos elétrons, entretanto, o resultado de experimentos espectroscópicos e de cálculos mostra que as repulsões elétron-elétron fazem com que a energia dos orbitais $2p$ seja mais alta do que a de um orbital $2s$. O mesmo ocorre na camada $n = 3$, em que os três orbitais $3p$ ficam mais altos do que o orbital $3s$, e os cinco orbitais $3d$ ficam ainda mais altos (Fig. 1.36). Como podemos explicar essas diferenças de energia?

Assim como é atraído pelo núcleo, cada elétron é repelido pelos demais elétrons. Como resultado, ele está menos fortemente ligado ao núcleo do que estaria sem a influência dos outros elétrons. Dizemos que cada elétron está **blindado** pelos demais para a atração total do núcleo. A blindagem reduz efetivamente a atração entre o núcleo e os elétrons. A **carga nuclear efetiva**, $Z_{ef}e$, experimentada pelo elétron é sempre menor do que a carga nuclear real, Ze , porque as repulsões elétron-elétron trabalham contra a atração do núcleo. Uma aproximação *grosseira* da energia de um elétron em um átomo com muitos elétrons é uma versão da Eq. 16b em que o número atômico verdadeiro é substituído pelo número atômico efetivo:

$$E_n = -\frac{Z_{ef}^2 h^2 R}{n^2} \quad (22)$$

Observe que os demais elétrons não “bloqueiam” a influência do núcleo. Eles simplesmente providenciam uma interação repulsiva coulombiana adicional que corrige parcialmente a atração do núcleo sobre os elétrons. A atração do núcleo sobre os elétrons no átomo de hélio, por exemplo, é menor do que a que a carga +2 deveria exercer, mas é maior do que a carga +1 que seria esperada se cada elétron balanceasse exatamente uma carga positiva.

Um elétron s de qualquer das camadas pode ser encontrado em uma região muito próxima do núcleo (lembre-se de que, para um orbital s , ψ^2 é diferente de zero no núcleo), e podemos dizer que ele pode **penetrar** através das camadas internas. Um elétron p penetra muito menos, porque o momento angular do orbital impede a aproximação entre o elétron e o núcleo (Fig. 1.37). Vimos que sua função de onda tem um nodo que atravessa o núcleo; logo, a densidade de probabilidade do elétron é zero no núcleo para um elétron p . Como o elétron p penetra me-

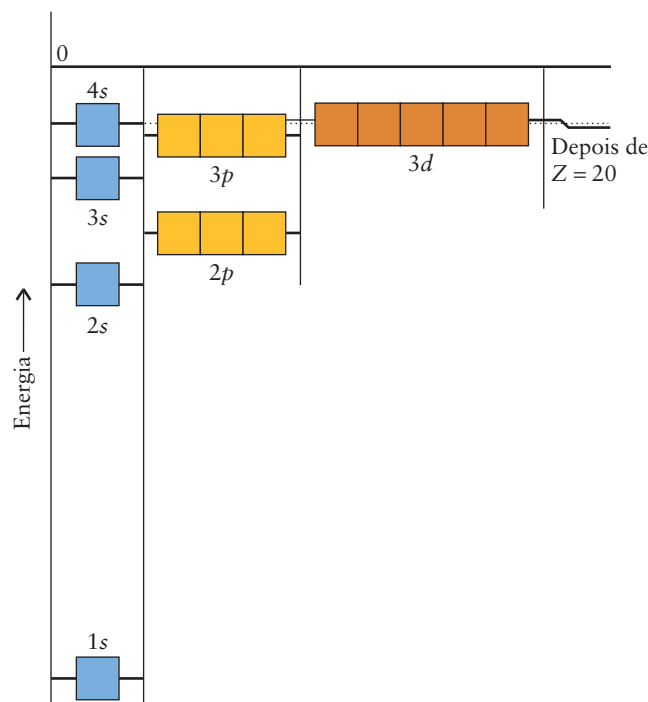


FIGURA 1.36 Energias relativas das camadas, subcamadas e orbitais de átomos de muitos elétrons. Cada uma das caixas pode ser ocupada por dois elétrons, no máximo. Note a mudança na ordem de energias dos orbitais $3d$ e $4s$ após $Z = 20$.

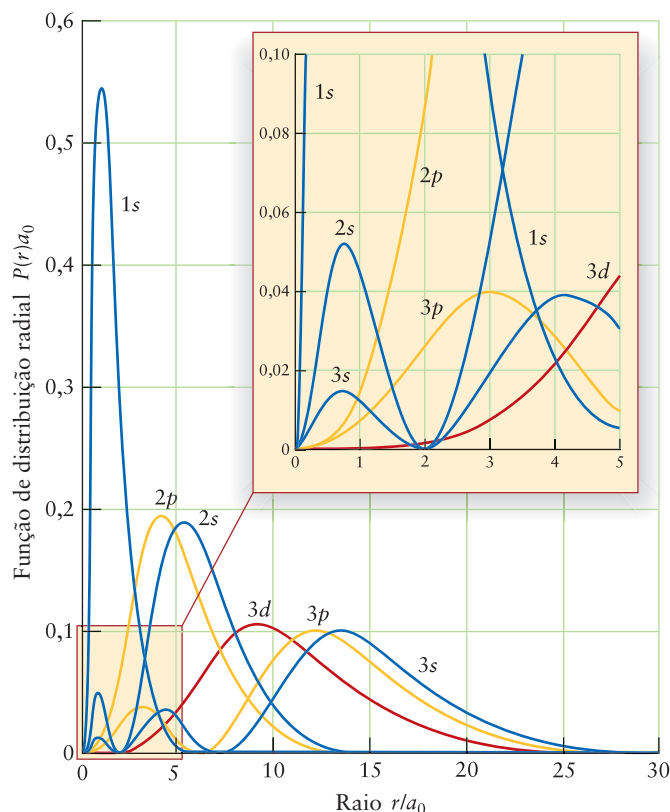


FIGURA 1.37 Funções de distribuição radial dos orbitais s , p e d das primeiras três camadas do átomo de hidrogênio. Observe que os máximos de probabilidade dos orbitais de uma mesma camada estão próximos uns dos outros. Note, entretanto, que um elétron em um orbital ns tem probabilidade mais alta de ser encontrado perto do núcleo do que um elétron em um orbital np ou nd .

nos que um elétron s através das camadas internas do átomo, ele está mais efetivamente blindado em relação ao núcleo e por isso experimenta uma carga efetiva menor do que a que um elétron s experimenta. Em outras palavras, um elétron s está mais firmemente ligado ao núcleo do que um elétron p e tem energia ligeiramente menor (mais negativa). Um elétron d está menos firmemente ligado ao núcleo do que um elétron p da mesma camada, porque é menos capaz ainda de se aproximar do núcleo. Isto é, os elétrons d têm energia mais alta do que os elétrons p da mesma camada, que por sua vez, têm energia mais alta do que os elétrons s daquela camada.

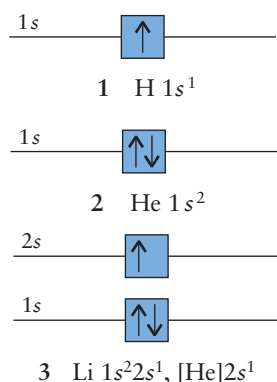
Os efeitos da penetração e da blindagem podem ser grandes. Um elétron $4s$ pode ter energia muito mais baixa do que um elétron $4p$ ou $4d$. Ele pode ter até energia inferior à de um elétron $3d$ do mesmo átomo (veja a Figura 1.36). A ordem precisa da energia dos orbitais depende do número de elétrons no átomo, como veremos na próxima seção.

Por causa dos efeitos da penetração e da blindagem, a ordem das energias dos orbitais em uma dada camada em um átomo com muitos elétrons é, tipicamente, $s < p < d < f$.

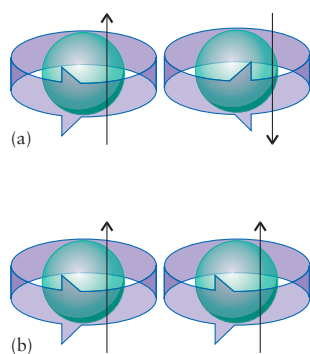
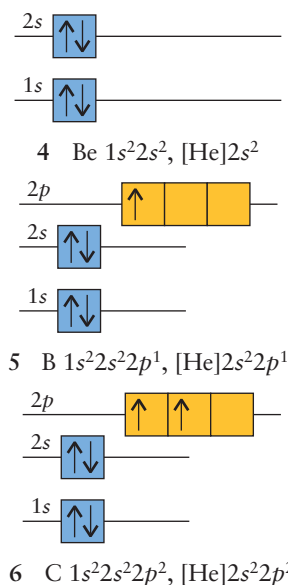
1.12 Princípio da Construção

A estrutura eletrônica de um átomo determina suas propriedades químicas e, por isso, é necessário poder descrever essa estrutura. Para isso, escrevemos a **configuração eletrônica** do átomo – uma lista de todos os orbitais ocupados, com o número de elétrons que cada um contém. No estado fundamental de um átomo com muitos elétrons, os elétrons ocupam os orbitais atômicos disponíveis, de modo a tornar a energia total do átomo a menor possível. À primeira vista, poderíamos esperar que um átomo tivesse a menor energia quando todos os seus elétrons estivessem no orbital de menor energia (o orbital $1s$), mas, exceto para o hidrogênio e o hélio, isso não pode acontecer. Em 1925, o cientista austríaco Wolfgang Pauli descobriu uma regra geral e fundamental sobre os elétrons e orbitais, conhecida hoje como **princípio da exclusão de Pauli**:

- Dois elétrons, no máximo, podem ocupar um dado orbital. Quando dois elétrons ocupam um orbital, seus spins devem estar emparelhados.



Os elétrons mais externos são usados na formação das ligações químicas (Capítulo 2). A teoria da formação da ligação é chamada de *teoria de valência*. Daí o nome desses elétrons.



Diz-se que os spins de dois elétrons estão **emparelhados** se um é ↑ e o outro ↓ (Fig. 1.38). Os spins emparelhados são representados como ↑↓ e os elétrons têm números quânticos magnéticos de spin de sinais opostos. Como um orbital atômico é determinado por três números quânticos (n , l e m_l) e os dois estados de spin são especificados por um quarto número quântico, m_s , uma outra forma de expressar o princípio da exclusão de Pauli é:

- Dois elétrons em um átomo não podem ter o mesmo conjunto de quatro números quânticos.

O princípio da exclusão determina que cada orbital atômico não pode ser ocupado por mais de dois elétrons.

O átomo de hidrogênio tem, no estado fundamental, um elétron no orbital $1s$. Para representar esta estrutura, colocamos uma seta no orbital $1s$ de um diagrama que mostra cada orbital como uma “caixa” que pode conter no máximo dois elétrons (veja o diagrama 1), na margem, que é um fragmento da Figura 1.36). Dizemos que esta configuração é $1s^1$ (“um s um”). No estado fundamental do átomo de hélio ($Z = 2$), os dois elétrons estão em um orbital $1s$, que é descrito como $1s^2$ (“um s dois”). Como pode-se ver no diagrama (2), os dois elétrons estão emparelhados. Nesse ponto, o orbital $1s$ e a camada $n = 1$ estão completamente ocupados. Diz-se que o átomo de hélio tem a **camada fechada**, isto é, uma camada em que o número de elétrons é o máximo permitido pelo princípio da exclusão.

O lítio ($Z = 3$) tem três elétrons. Dois elétrons ocupam o orbital $1s$ e completam a camada $n = 1$. O terceiro elétron deve ocupar o próximo orbital de mais baixa energia disponível, o orbital $2s$ (veja a Fig. 1.36). O estado fundamental de um átomo de lítio é, então, $1s^2 2s^1$ (diagrama 3). Podemos imaginar este átomo sendo formado por uma parte central, o caroço, correspondente a uma camada fechada semelhante ao átomo de hélio, o caroço $1s^2$, que representamos por [He], rodeado por uma camada externa que contém um elétron de energia mais alta. Assim, a configuração do lítio é [He] $2s^1$. Os elétrons da camada mais externa são chamados de **elétrons de valência**. Em geral, somente os elétrons de valência podem ser perdidos nas reações químicas porque os elétrons do caroço (os que estão nos orbitais internos, de menor energia) estão muito fortemente ligados. Isso significa que o lítio perde somente um elétron ao formar compostos, isto é, ele forma íons Li^+ , em vez de íons Li^{2+} ou Li^{3+} .

O elemento com $Z = 4$ é o berílio, Be, com quatro elétrons. Os primeiros 3 elétrons formam a configuração $1s^2 2s^1$, como o lítio. O quarto elétron emparelha-se com o elétron $2s$, para dar a configuração $1s^2 2s^2$ ou, mais simplesmente [He] $2s^2$ (diagrama 4). Um átomo Be tem, então, um caroço semelhante ao hélio, rodeado por uma camada de valência com dois elétrons emparelhados. Como o lítio – e pela mesma razão –, um átomo Be pode perder somente seus elétrons de valência nas reações químicas. Então, ele perde ambos os elétrons $2s^2$ para formar o íon Be^{2+} .

O boro ($Z = 5$) tem cinco elétrons. Dois ocupam o orbital $1s$ e completam a camada $n = 1$. Dois ocupam o orbital $2s$. O quinto elétron ocupa um orbital da próxima subcamada disponível, que, segundo a Figura 1.36, é um orbital $2p$. Este arranjo de elétrons corresponde à configuração $1s^2 2s^2 2p^1$ ou [He] $2s^2 2p^1$ (diagrama 5).

Temos de tomar uma decisão no caso do carbono ($Z = 6$): o sexto elétron pode ficar junto ao anterior no orbital $2p$ ou deve ocupar um orbital $2p$ diferente? (Lembre-se de que existem três orbitais $2p$ na subcamada, todos com a mesma energia.) Para responder essa questão, é preciso reconhecer que os elétrons estão mais longe um do outro e se repelem menos quando ocupam orbitais p diferentes do que quando ocupam o mesmo orbital. Portanto, o sexto elétron vai para um dos orbitais p vazios e o estado fundamental do carbono é $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ (diagrama 6). Escreveremos todos os orbitais, como neste caso, somente quando quisermos enfatizar que os elétrons ocupam diferentes orbitais da mesma subcamada. Usaremos, geralmente, a forma compacta, como em [He] $2s^2 2p^2$. Observe que, no diagrama de orbitais, colocamos os dois elétrons $2p$ com **spins paralelos** (↑↑), indicando que eles têm o mesmos números quânticos magnéticos de spin. Por razões baseadas na mecânica quântica, consequência da repulsão entre dois elétrons com spins paralelos que tendem a se repelir, esse arranjo tem energia ligeiramente menor do que a do arranjo com elétrons emparelhados. Entretanto, esse tipo de arranjo só é possível quando os elétrons ocupam orbitais diferentes.

FIGURA 1.38 (a) Diz-se que dois elétrons estão emparelhados se eles têm spins opostos (um horário, o outro anti-horário). (b) Dois elétrons são classificados como paralelos se seus spins estão na mesma direção; no caso, ambos ↑.

O procedimento que usamos é chamado de **princípio da construção**. Ele pode ser resumido em duas regras. Para prever a configuração do estado fundamental de um elemento com o número atômico Z :

- 1 Adicione elétrons, um após o outro, aos orbitais, na ordem da Figura 1.39, porém não coloque mais de dois elétrons em cada orbital.
- 2 Se mais de um orbital em uma subcamada estiver disponível, adicione elétrons com spins paralelos aos diferentes orbitais daquela subcamada até completá-la, antes de emparelhar dois elétrons em um dos orbitais.

A primeira regra leva em conta o princípio da exclusão de Pauli. A segunda regra é conhecida como **regra de Hund**, em lembrança do espectroscopista alemão Friedrich Hund, que a propôs. Esse procedimento dá a configuração do átomo que corresponde à energia total mais baixa, levando em conta a atração dos elétrons pelo núcleo e a repulsão dos elétrons. Quando os elétrons de um átomo estão em estados de energia mais altos do que os previstos pelo princípio da construção dizemos que ele está em um **estado excitado**. A configuração eletrônica $[\text{He}]2s^12p^3$, por exemplo, representa um estado excitado de um átomo de carbono. Um estado excitado é instável e emite um fóton quando o elétron retorna ao orbital que restabelece o estado de energia mínima do átomo.

Podemos imaginar que um átomo de qualquer elemento seja, em geral, formado por um caroço de gás nobre rodeado pelos elétrons da **camada de valência**, a camada ocupada mais externa, isto é, a camada ocupada com o maior valor de n .

A organização básica da Tabela Periódica descrita na Seção B começa a ficar mais clara. A camada de valência de todos os átomos dos elementos do grupo principal, em determinado período, têm o mesmo número quântico principal, que, por sua vez, é igual ao número do período. Assim, a camada de valência dos elementos do Período 2 (do lítio ao neônio) é a camada de $n = 2$. Logo, todos os átomos de um período têm o mesmo caroço. Os átomos do período 2 têm o caroço $1s^2$, semelhante ao hélio, e os elementos do Período 3 têm o caroço $1s^22s^22p^6$, semelhante ao neônio, representado por $[\text{Ne}]$. Todos os átomos de determinado grupo (em particular, nos grupos principais) têm configurações de elétrons de valência análogas, que só diferem no valor de n . Todos os membros do Grupo 1, por exemplo, têm configuração de valência ns^1 e todos os membros do Grupo 14/IV têm configuração de valência ns^2np^2 .

Tendo sempre em mente esses pontos, continuemos a construir a configuração eletrônica dos elementos do Período 2. O nitrogênio tem $Z = 7$ e mais um elétron do que o carbono, o que dá $[\text{He}] 2s^22p^3$. Cada elétron p ocupa um orbital diferente, e os três tem spins paralelos

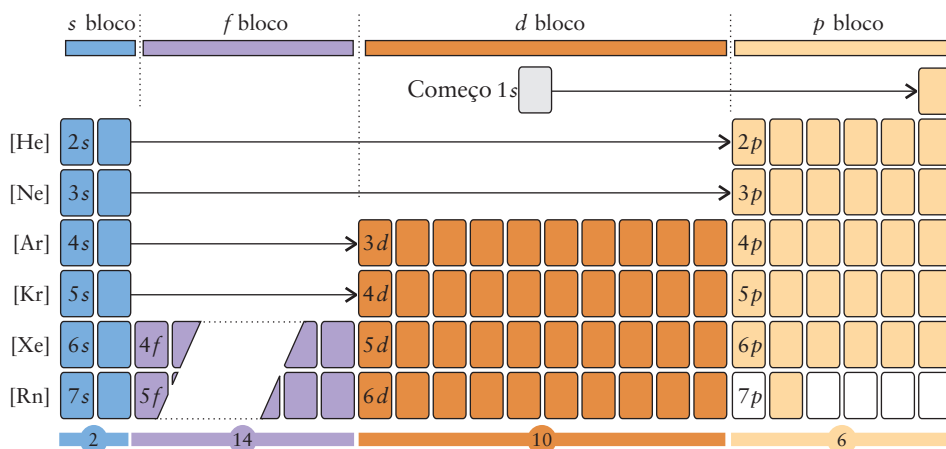
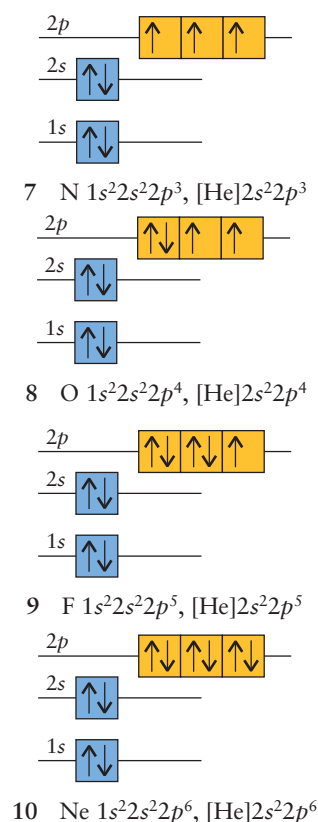


FIGURA 1.39 Ordem na qual os orbitais atômicos são ocupados de acordo com o princípio da construção. Sempre que adicionar um elétron, mova-se um lugar à direita até que todos os elétrons (Z elétrons para um elemento de número atômico Z) tenham sido acomodados. No fim de uma camada, mova-se para o começo da próxima camada, abaixo. Os nomes dos blocos da Tabela Periódica indicam a última subcamada ocupada de acordo com o princípio da construção. O número de elétrons que cada tipo de orbital pode acomodar é dado pelos números localizados no pé da tabela. As cores dos blocos combinam com as cores que estamos usando para os orbitais correspondentes.



los (7). O oxigênio tem $Z = 8$ e mais um elétron do que o nitrogênio; logo, sua configuração é $[\text{He}]2s^2 2p^4$ (8), e dois dos elétrons $2p$ estão emparelhados. O flúor, por sua vez, com $Z = 9$ e mais um elétron do que o oxigênio, tem configuração $[\text{He}] 2s^2 2p^5$ (9), com um elétron desemparelhado. O neônio, com $Z = 10$, tem mais um elétron do que o flúor. Esse elétron completa a subcamada $2p$, levando a $[\text{He}]2s^2 2p^6$ (10). De acordo com a Figs. 1.36 e 1.39, o próximo elétron ocupa o orbital $3s$, o orbital de menor energia na próxima camada. A configuração do sódio é, então, $[\text{He}]2s^2 2p^6 3s^1$, ou de forma mais resumida, $[\text{Ne}]3s^1$, em que $[\text{Ne}]$ é um caroço semelhante ao neônio.

TESTE 1.12A Prediga a configuração do átomo de magnésio no estado fundamental.

[Resposta: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ ou $[\text{Ne}]3s^2$]

TESTE 1.12B Prediga a configuração do átomo de alumínio no estado fundamental.

Os orbitais s e p da camada $n = 3$ já estarão completos quando chegarmos ao argônio, $[\text{Ne}]3s^2 3p^6$, um gás incolor, sem cheiro, não-reativo, que lembra o neônio. O argônio completa o terceiro período. De acordo com a Fig. 1.36, a energia do orbital $4s$ é ligeiramente menor do que a dos orbitais $3d$. Isto faz com que o quarto período comece com o preenchimento do orbital $4s$ (veja a Fig. 1.39). Então, as duas próximas configurações eletrônicas são $[\text{Ar}]4s^1$ para o potássio, e $[\text{Ar}]4s^2$ para o cálcio, em que $[\text{Ar}]$ representa um caroço semelhante ao argônio. Neste ponto, entretanto, os orbitais $3d$ começam a ser ocupados e o ritmo da Tabela Periódica se altera.

Em concordância com a ordem do aumento da energia (veja a Fig. 1.36), os próximos 10 elétrons (do escândio, com $Z = 21$, até o zinco, com $Z = 30$) ocupam os orbitais $3d$. A configuração eletrônica do estado fundamental do escândio, por exemplo, é $[\text{Ar}]3d^1 4s^2$, e a de seu vizinho titânio é $[\text{Ar}]3d^2 4s^2$. Observe que, a partir do escândio, escrevemos os elétrons $4s$ depois dos elétrons $3d$: se contiverem elétrons, os orbitais $3d$ terão menor energia do que os orbitais $4s$ (reveja a Fig. 1.36). A mesma relação é verdadeira entre os orbitais nd e $(n + 1)s$ nos períodos seguintes. Entretanto, existem duas exceções: a configuração da subcamada semipreenchida d^5 e a configuração de subcamada completa d^{10} têm energia mais baixa do que a indicada pela teoria simples. Como resultado, pode-se alcançar uma energia total mais baixa quando um elétron ocupa um orbital $3d$ em vez de um orbital $4s$, se este arranjo completa uma semicamada, ou uma camada completa. Assim, por exemplo, a configuração eletrônica experimental do cromo é $[\text{Ar}]3d^5 4s^1$ e não $[\text{Ar}]3d^4 4s^2$ e a do cobre é $[\text{Ar}]3d^{10} 4s^1$ e não $[\text{Ar}]3d^9 4s^2$. Outras exceções podem ser encontradas na lista completa de configurações eletrônicas, no Apêndice 2C e na Tabela Periódica, na contracapa anterior.

Como é possível prever pela estrutura da Tabela Periódica (veja a Fig. 1.39), os elétrons só ocupam os orbitais $4p$ se os orbitais $3d$ estiverem completos. A configuração do germânio, $[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2 4p^2$, por exemplo, é obtida pela adição de dois elétrons aos orbitais $4p$ depois de completar a subcamada $3d$. O quarto período da Tabela Periódica contém 18 elementos, porque os orbitais $4s$ e $4p$ podem acomodar um total de 8 elétrons e os orbitais $3d$ podem acomodar 10 elétrons. O Período 4 é o primeiro período extenso da Tabela Periódica.

O próximo da fila para ocupação no início do Período 5 é o orbital $5s$, seguido pelos orbitais $4d$. Como no Período 4, a energia do orbital $4d$ cai abaixo da do orbital $5s$ após a acomodação de dois elétrons no orbital $5s$. Um efeito semelhante ocorre no Período 6, mas agora um outro conjunto de orbitais internos, os orbitais $4f$, começa a ser ocupado. O cério, por exemplo, tem configuração $[\text{Xe}]4f^1 5d^1 6s^2$. Os elétrons continuam a ocupar os sete orbitais $4f$, que se completam após a adição de 14 elétrons, no itérbio, $[\text{Xe}]4f^{14} 6s^2$. Em seguida, os orbitais $5d$ são ocupados. Os orbitais $6p$ só são ocupados depois que os orbitais $6s$, $4f$ e $5d$ estão completos, no mercúrio. O tálio, por exemplo, tem configuração $[\text{Xe}]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^1$. A Caixa de ferramentas 1.1 descreve um procedimento para escrever a configuração eletrônica de um elemento pesado.

EXEMPLO 1.9 Amostra de exercício: Predição da configuração do estado fundamental de um átomo pesado

Prediga a configuração do estado fundamental de (a) um átomo de vanádio e (b) de um átomo de chumbo.

SOLUÇÃO (a) O vanádio está no Período 4 e, assim, tem o caroço de argônio. Dois elétrons preenchem o orbital $4s$ e, assim, os três últimos elétrons entram em dois orbitais $3d$ diferen-

CAIXA DE FERRAMENTAS 1.1

COMO PREDIZER A CONFIGURAÇÃO ELETRÔNICA DO ESTADO FUNDAMENTAL DE UM ÁTOMO

CONCEITOS BÁSICOS

Os elétrons ocupam orbitais de modo a reduzir ao mínimo a energia total do átomo, maximizando atrações e minimizando repulsões segundo o princípio da exclusão de Pauli e a regra de Hund.

PROCEDIMENTO

Use as seguintes regras de construção para obter a configuração do estado fundamental de um elemento de número atômico Z :

- 1 Adicione Z elétrons, um após o outro, aos orbitais na ordem mostrada nas Figs. 1.36 e 1.39. Não coloque mais de dois elétrons em um mesmo orbital (Princípio da exclusão de Pauli).
- 2 Se mais de um orbital de uma subcamada estiver disponível, adicione elétrons aos diferentes orbitais antes de completar qualquer um deles.
- 3 Escreva as letras que identificam os orbitais na ordem crescente de energia, com um sobrescrito que informa o número de elétrons daquele orbital. A configuração de uma camada fechada é representada pelo símbolo do gás nobre que tem aquela configuração, como em [He] para $1s^2$.

- 4 Ao desenhar um diagrama de caixas, mostre os elétrons em orbitais diferentes da mesma camada com spins paralelos. Elétrons que partilham um orbital têm spins emparelhados.

Este procedimento dá a configuração eletrônica do estado fundamental de um átomo. Qualquer outro arranjo corresponde a um estado excitado do átomo. Observe que podemos usar a estrutura da Tabela Periódica para prever a configuração eletrônica da maior parte dos elementos se soubermos quais orbitais estão sendo preenchidos em cada bloco da Tabela (veja a Fig. 1.39).

Um procedimento rápido para elementos com um grande número de elétrons é escrever a configuração eletrônica a partir do número do grupo, que dá o número de elétrons de valência no estado fundamental do átomo, e o número do período que dá o valor do número quântico principal da camada de valência. O caroço tem a configuração do gás nobre precedente, juntamente com quaisquer subcamadas d e f preenchidas.

O Exemplo 1.9 mostra como aplicar estas regras (principalmente o procedimento rápido).

tes. A configuração eletrônica é $[\text{Ar}]3d^34s^2$. (b) O chumbo pertence ao Grupo 14/IV e ao Período 6. Por isso, ele tem 4 elétrons na camada de valência, dois no orbital $6s$ e dois em orbitais $6p$ diferentes. O átomo tem as subcamadas $5d$ e $4f$ completas e o gás nobre precedente é o xenônio. A configuração eletrônica do chumbo, portanto, é $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$.

TESTE 1.13A Escreva a configuração de um átomo de bismuto no estado fundamental.

[Resposta: $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$]

TESTE 1.13B Escreva a configuração de um átomo de arsênio no estado fundamental.

Explicamos a configuração eletrônica do estado fundamental de um átomo usando o princípio da construção juntamente com a Fig. 1.36, o princípio da exclusão de Pauli e a regra de Hund.

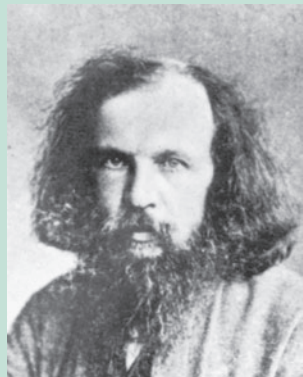
1.13 Estrutura Eletrônica e Tabela Periódica

A Tabela Periódica (Seção B) foi construída empiricamente, através do relacionamento de dados experimentais (Quadro 1.2), muito antes de que fossem conhecidas as estruturas dos átomos. Entretanto, para entender a organização da Tabela Periódica, é necessário levar em conta as configurações eletrônicas dos elementos. A Tabela é dividida em blocos s , p , d e f , nomes das últimas subcamadas ocupadas, de acordo com o princípio da construção (como pode-se ver na Fig. 1.36). Dois elementos são exceções. A rigor, o hélio está no bloco s , mas é mostrado no bloco p . É um gás cujas propriedades são semelhantes às dos gases nobres do Grupo 18/VIII, e não às dos metais reativos do Grupo 2. Sua colocação no Grupo 18/VIII justifica-se pelo fato de que, como os demais elementos do Grupo 18/VIII, ele tem a camada de valência completa. O hidrogênio ocupa uma posição única na Tabela Periódica. Ele tem um elétron s ; logo, pertence ao Grupo 1. Mas sua configuração tem menos um elétron do que a configuração de um gás nobre e, assim, pode agir como um membro do Grupo 17/VII. Como o hidrogênio tem este caráter especial, ele não pertence a nenhum grupo. Você encontrará o hidrogênio colocado no Grupo 1 ou no Grupo 17/VII, e, às vezes, em ambos.

Os blocos s e p formam os grupos principais da Tabela Periódica. As configurações eletrônicas semelhantes dos elementos do mesmo grupo principal são a causa das propriedades semelhantes desses elementos. O número do grupo nos diz quantos elétrons estão presentes na camada de valência. No bloco s , o número do grupo (1 ou 2) é igual ao número de elétrons de

QUADRO 1.2 O Desenvolvimento da Tabela Periódica

A Tabela Periódica é uma das realizações mais notáveis da química porque ela ajuda a organizar o que de outra forma seria um arranjo confuso de propriedades dos elementos. O fato de que a estrutura da Tabela corresponde à estrutura eletrônica dos átomos, entretanto, era desconhecido para seus descobridores. A Tabela Periódica foi desenvolvida exclusivamente a partir das propriedades físicas e químicas dos elementos.



Dmitri Ivanovich Mendeleev
(1834-1907)

Em 1860, o Congresso de Karlsruhe reuniu muitos químicos importantes para tentar resolver questões como a existência de átomos e as massas atômicas corretas. Uma das novas idéias apresentadas foi o *princípio de Avogadro* – estabelecendo que o número de moléculas em amostras de gases diferentes de mesmo volume, pressão e temperatura é o mesmo (veja Seção 4.6). Este princípio permitiu que as massas atômicas relativas dos gases pudessem ser determinadas. Dois dos cientistas que participaram do Congresso, o alemão Lothar Meyer e o russo Dmitri Mendeleev, partiram levando cópias do trabalho

de Avogadro. Em 1869, Meyer e Mendeleev descobriram, independentemente, que os elementos caíam em famílias com propriedades semelhantes quando eles eram arranjados na ordem crescente das massas atômicas. Mendeleev chamou essa observação de *lei periódica*.

A intuição química de Mendeleev levou-o a deixar espaços para elementos que seriam necessários para completar as tendências observadas, mas eram desconhecidos na época. Quando, mais tarde, eles foram descobertos, viu-se que Mendeleev estava correto (na maior parte dos casos). A organização que ele sugeriu, por exemplo, exigia um elemento, a que ele chamou de “eka-silício”, sob o silício e entre o gálio e o arsênio. Ele predisse que o elemento deveria ter massa atômica relativa de 72 (fazendo a massa do hidrogênio igual a 1) e propriedades semelhantes às do silício. Essa predição levou o químico alemão Clemens Winkler, em 1886, a procurar o eka-silício, que ele eventualmente descobriu e denominou germânio. O novo elemento tinha a massa atômica relativa de 72,59 e propriedades semelhantes às do silício, como pode-se ver na tabela abaixo.

Um dos problemas com a Tabela de Mendeleev era que alguns elementos pareciam fora de lugar. Quando o argônio foi isolado, sua massa não correspondia aparentemente com sua posição na Tabela. Sua massa atômica relativa é 40, a mesma do cálcio, mas o argônio é um gás inerte e o cálcio é um metal reativo. Essas anomalias levaram os cientistas a questionar o uso das massas atômicas relativas como a base de organização dos elementos. Quando Henry Moseley examinou os espectros de raios X dos elementos no começo do século XX, ele percebeu que poderia inferir o número atômico. Cedo percebeu-se que os elementos têm a organização uniformemente repetida da Tabela Periódica se forem organizados por número atômico e não pela massa atômica.

Exercício relacionado: 1.100

Predições de Mendeleev para o Eka-Silício (Germânio)

Propriedade	Eka-silício, E	Germânio, Ge
massa molar	72 g·mol ⁻¹	72,59 g·mol ⁻¹
densidade	5,5 g·cm ⁻³	5,32 g·cm ⁻³
ponto de fusão	alto	937°C
aparência	cinza escuro	cinza-claro
óxido	EO ₂ ; sólido branco, anfotérico, densidade 4,7 g·cm ⁻³	GeO ₂ ; sólido branco, anfotérico, densidade 4,23 g·cm ⁻³
cloreto	ECl ₄ ; ferve acima de 100°C; densidade 1,9 g·cm ⁻³	GeCl ₄ ; ferve acima de 84°C; densidade 1,84 g·cm ⁻³

valência. Essa relação se mantém em todos os grupos principais quando se usa os números romanos (I a VIII) para indicar os grupos. Quando se usa os números arábicos 1–18, porém, é preciso subtrair, no bloco *p*, 10 unidades do número do grupo para encontrar o número de elétrons de valência. O flúor, por exemplo, do Grupo 17/VII, tem sete elétrons de valência.

Cada novo período corresponde à ocupação da camada com o número quântico principal mais alto do que o da anterior. Esta correspondência explica as diferenças de tamanho dos períodos. O Período 1 inclui somente dois elementos, H e He, no qual o orbital 1s da camada *n* = 1 é preenchida com até dois elétrons. O Período 2 contém oito elementos, do Li ao Ne, nos quais um orbital 2s e três orbitais 2p são progressivamente preenchidos com mais oito elétrons. No Período 3 (do Na ao Ar), os orbitais 3s e 3p vão sendo ocupados por mais oito elétrons. No Período 4, os oito elétrons dos orbitais 4s e 4p são adicionados e, também, os 10 elétrons dos orbitais 3d. Existem, então, 18 elementos no Período 4.

Os elementos do Período 5 adicionam outros 18 elétrons, com o preenchimento dos orbitais $5s$, $4d$ e $5p$. No Período 6, mais 32 elétrons são adicionados, porque também são adicionados os 14 elétrons dos sete orbitais $4f$. Os elementos do bloco f têm propriedades químicas muito semelhantes, porque sua configuração eletrônica difere somente na população dos orbitais f internos e estes elétrons participam pouco da formação de ligação.

Os blocos da Tabela Periódica são nomeados segundo o último orbital que é ocupado de acordo com o princípio da construção. Os períodos são numerados de acordo com o número quântico principal da camada de valência.

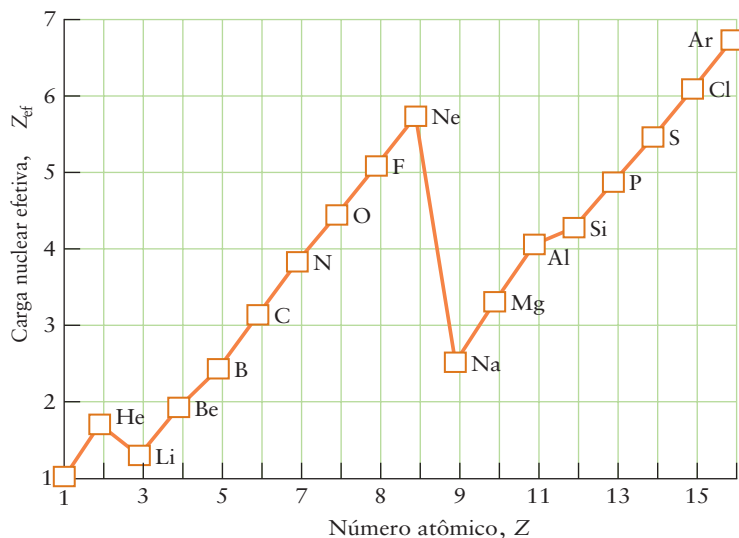
A PERIODICIDADE DAS PROPRIEDADES DOS ÁTOMOS

A Tabela Periódica pode ser usada na previsão de muitas propriedades, muitas das quais são cruciais para a compreensão dos materiais (Seções 1.20 e 1.21) e das ligações químicas (Capítulos 2 e 3), e para a organização dos elementos de acordo com essas propriedades (Capítulos 14 a 16). A variação da carga nuclear efetiva na Tabela Periódica tem papel importante na explicação das tendências da periodicidade. A Figura 1.40 mostra a variação da carga efetiva nos três primeiros períodos. Ela cresce da esquerda para a direita em cada período e cai rapidamente na passagem de um período para o outro.

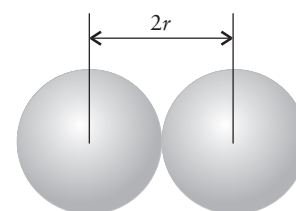
1.14 Raio Atômico

As nuvens de elétrons não têm fronteiras bem definidas; logo, não é possível medir o raio exato de um átomo. Entretanto, quando os átomos se organizam como sólidos e moléculas, seus centros encontram-se em distâncias definidas uns dos outros. O **raio atômico** de um elemento é definido como sendo a metade da distância entre os núcleos de átomos vizinhos (11). Se o elemento é um metal, o raio atômico é a metade da distância entre os centros de átomos vizinhos em uma amostra sólida. Por exemplo, como a distância entre os núcleos vizinhos do cobre sólido é 256 pm, o raio atômico do cobre é 128 pm. Se o elemento é um não-metal ou um metalóide, usamos a distância entre os núcleos de átomos unidos por uma ligação química. Esse raio é também chamado de **raio covalente** do elemento. Como exemplo, a distância entre os núcleos de uma molécula de Cl_2 é 198 pm; logo, o raio covalente do cloro é 99 pm. Se o elemento é um gás nobre, nós usamos o **raio de van der Waals**, que é a metade da distância entre os centros de átomos vizinhos em uma amostra do gás sólido. Os raios atômicos dos gases nobres listados no Apêndice 2 são todos raios de van der Waals. Como os átomos de uma amostra de gás nobre não estão ligados quimicamente, os raios de van der Waals são, em geral, muito maiores do que os raios covalentes, e é melhor não incluí-los em nossa discussão das tendências de periodicidade.

A Figura 1.41 mostra alguns raios atômicos e a Figura 1.42 mostra a variação do raio atômico com o número atômico. Observe a periodicidade, isto é, o padrão dentado na segunda. O **raio atômico geralmente decresce da esquerda para a direita ao longo de um período e cresce com o valor de n em cada grupo.**



As propriedades atômicas dos elementos estão listadas no Apêndice 2D



11 Raio iônico

Johannes van de Waals foi um cientista holandês que estudou as interações entre moléculas. Veja o Capítulo 4.

FIGURA 1.40

Varição da carga nuclear efetiva do elétron de valência mais externo com o número atômico. Observe que a carga nuclear efetiva aumenta da esquerda para a direita no período, mas cai quando o elétron mais externo ocupa uma nova camada. (A carga nuclear efetiva é, na verdade, $Z_{ef}e$, porém Z_{ef} é comumente chamado de carga)

FIGURA 1.41 Os raios atômicos (em picômetros) dos elementos do grupo principal. Os raios decrescem da esquerda para a direita em um período e crescem de cima para baixo em um grupo. As cores usadas aqui e adiante representam a magnitude geral das propriedades, como indicado à direita na escala. Os raios atômicos, inclusive os dos elementos do bloco *d*, estão listados no Apêndice 2D.

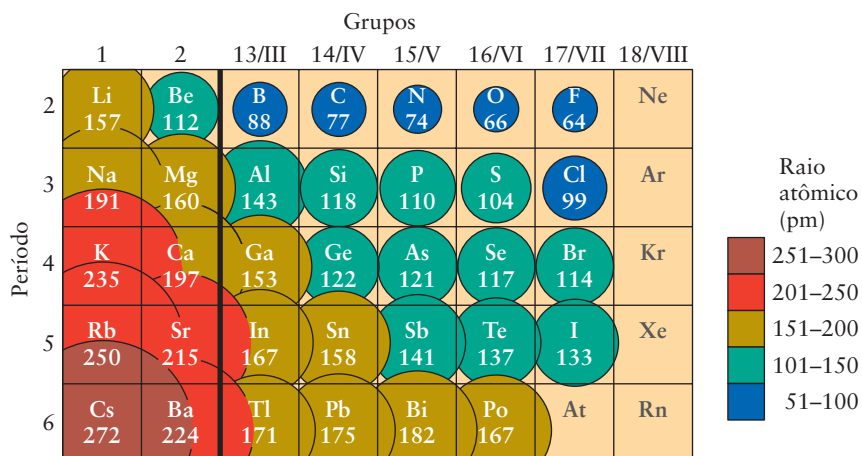
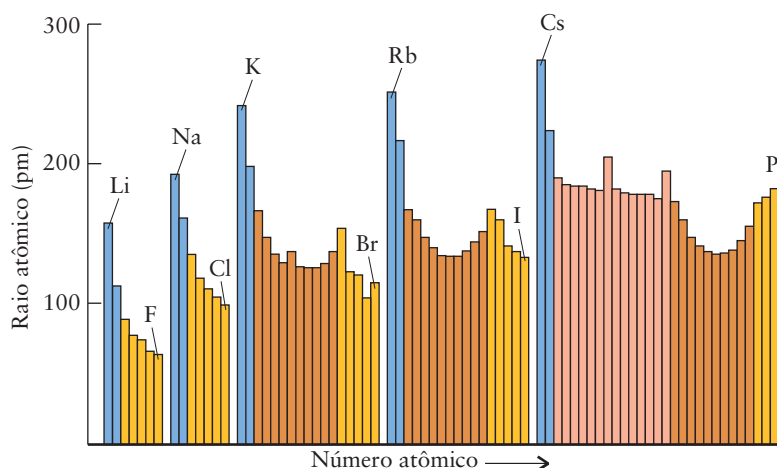


FIGURA 1.42 Variação periódica dos raios atômicos dos elementos. A variação em um período pode ser explicada pelo efeito do aumento da carga nuclear efetiva. A variação no grupo, pela ocupação das camadas, com o aumento do número quântico principal.



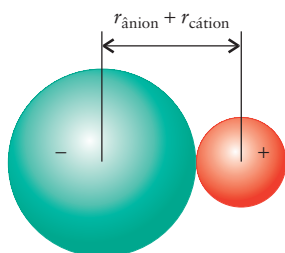
O aumento em cada grupo, como do Li para o Cs, por exemplo, faz sentido: a cada novo período, os elétrons mais externos ocupam uma camada mais distante do núcleo. O decréscimo em cada período, como do Li para o Ne, por exemplo, é surpreendente a princípio, porque o número de elétrons cresce com o número de prótons. A explicação é que os novos elétrons estão na mesma camada e estão tão próximos do núcleo como os demais elétrons da mesma camada. Como eles estão espalhados, a blindagem da carga nuclear sobre um elétron pelos demais não é muito eficiente e a carga nuclear efetiva cresce ao longo do período. A carga nuclear efetiva crescente atrai o elétron para o núcleo e, como resultado, o átomo é mais compacto.

Os raios atômicos geralmente decrescem da esquerda para a direita em cada período devido ao aumento do número atômico efetivo, e crescem em cada grupo quando camadas sucessivas são ocupadas.

1.15 Raio Iônico

O **raio iônico** de um elemento é a sua parte da distância entre íons vizinhos em um sólido iônico (12). Em outras palavras, a distância entre os centros de um cátion e um ânion vizinhos é a soma dos dois raios iônicos. Na prática, tomamos o raio do íon óxido como sendo 140 pm e calculamos o raio dos outros íons com base neste valor. Assim, como a distância entre os centros dos íons vizinhos Mg^{2+} e O^{2-} no óxido de magnésio é 212 pm, o raio do íon Mg^{2+} é $212 \text{ pm} - 140 \text{ pm} = 72 \text{ pm}$.

A Figura 1.43 mostra as tendências de periodicidade dos raios iônicos e a Figura 1.44 mostra os tamanhos relativos de alguns íons e de seus átomos originais. Todos os cátions são menores do que os átomos originais, porque os átomos perdem um ou mais elétrons para formar o cátion e expõe seu caroço, que é, geralmente, muito menor do que o átomo neutro. O raio



12 Raio iônico

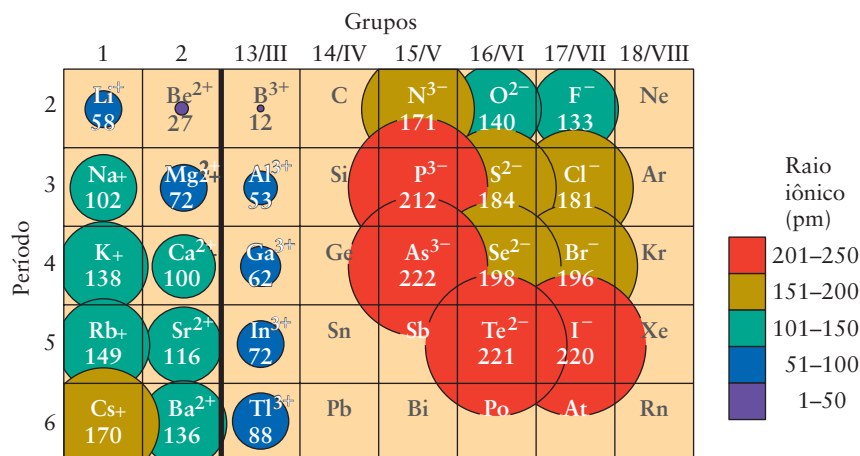


FIGURA 1.43 Raios iônicos (em picômetros) dos íons dos elementos do grupo principal. Observe que os cátions são tipicamente menores do que os ânions – e, em alguns casos, muito menores.

atômico do Li, por exemplo, que tem configuração $1s^2 2s^1$, é 157 pm, mas o raio iônico do Li^+ , o caroço $1s^2$, semelhante ao hélio, do átomo original é somente 58 pm. Esta diferença de tamanho pode ser comparada à encontrada entre uma cereja e seu caroço. Como no caso dos raios atômicos, os raios dos cátions crescem em cada grupo, porque os elétrons ocupam camadas com números quânticos principais sucessivamente maiores.

A Figura 1.44 mostra que os ânions são maiores do que os átomos originais. Isso pode ser atribuído ao aumento do número de elétrons da camada de valência do ânion e aos efeitos de repulsão que os elétrons exercem uns sobre os outros. A variação dos raios dos ânions mostra a mesma tendência diagonal observada nos átomos e nos cátions, que são menores no extremo superior à direita da Tabela Periódica, perto do flúor.

Os átomos e íons que têm o mesmo número de elétrons são chamados de **isoeletrônicos**. Assim, por exemplo, Na^+ , F^- e Mg^{2+} são isoeletrônicos. Esses três íons têm a mesma configuração eletrônica, $[\text{He}]2s^2 2p^6$, porém seus raios são diferentes, porque eles têm diferentes cargas nucleares (veja a Fig. 1.43). O íon Mg^{2+} tem a maior carga nuclear; logo, a atração do núcleo sobre os elétrons é maior e, portanto, ele tem o menor raio. O íon F^- tem a menor carga nuclear, dentre os três íons isoeletrônicos, e, como resultado, tem o maior raio.

EXEMPLO 1.10 Amostra de exercício: Decisão dos tamanhos relativos dos íons

Arranje cada um dos seguintes pares de íons na ordem crescente do raio iônico: (a) Mg^{2+} e Ca^{2+} ; (b) O^{2-} e F^- .

SOLUÇÃO O menor membro de um par de íons isoeletrônicos é um íon do elemento que está mais à direita no período. Se os dois íons estão, no mesmo grupo, o menor íon é o do elemento que está mais alto no grupo. (a) Como Mg está acima de Ca no Grupo 2, Mg^{2+} tem o raio iônico menor (os valores experimentais são 72 pm e 100 pm, respectivamente). (b) Como F está à direita de O no Período 2, F^- tem o menor raio iônico (os valores experimentais são 133 pm para F^- e 140 pm para O^{2-}).

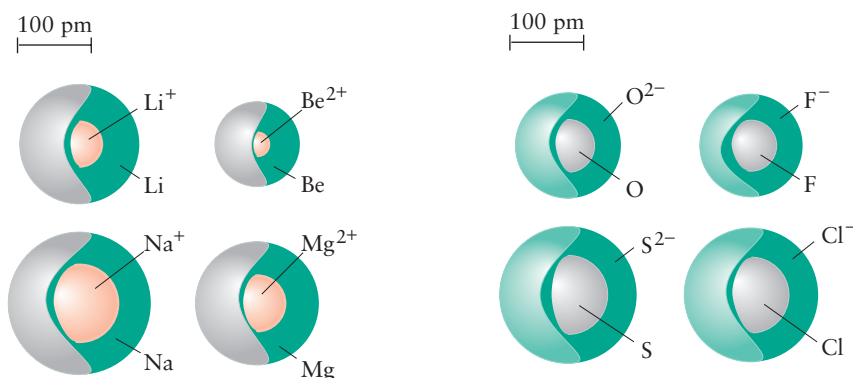


FIGURA 1.44 Tamanhos relativos de alguns cátions e ânions, e dos átomos, originais. Observe que os cátions (rosa) são menores do que os átomos originais (cinza). Os ânions (verde) são maiores.

TESTE 1.14A Arranje cada um dos seguintes pares de íons na ordem crescente de raios iônicos: Mg^{2+} e Al^{3+} ; (b) O^{2-} e S^{2-} .

[Resposta: (a) $r(\text{Al}^{3+}) < r(\text{Mg}^{2+})$; (b) $r(\text{O}^{2-}) < r(\text{S}^{2-})$]

TESTE 1.14B Arranje cada um dos seguintes pares de íons na ordem crescente de raios iônicos: Ca^{2+} e K^+ ; (b) S^{2-} e Cl^- .

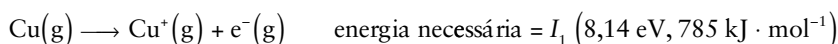
Os raios iônicos geralmente crescem com o valor de n em um grupo e decrescem da esquerda para a direita em um período. Os cátions são menores e os ânions são maiores do que os átomos originais.

1.16 Energia de Ionização

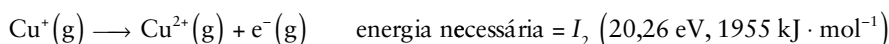
Veremos no Capítulo 2 que a formação de uma ligação depende da remoção de um ou mais elétrons de um átomo e sua transferência para um outro átomo. A energia necessária para remover elétrons de um átomo é, portanto, de importância fundamental para a compreensão de suas propriedades químicas. A **energia de ionização** é a energia necessária para remover um elétron de um átomo na fase gás.



A energia de ionização é normalmente expressa em elétron-volts (eV) para um átomo isolado e em joules por mol de átomos ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$). A **primeira energia de ionização**, I_1 , é a energia necessária para remover um elétron de um átomo neutro na fase gás. Por exemplo, para o cobre,



A **segunda energia de ionização**, I_2 , de um elemento é a energia necessária para remover um elétron de um cátion com carga unitária na fase gás. Para o cobre,



A Figura 1.45 mostra que a primeira energia de ionização geralmente decresce em um grupo. Isso significa que é necessário menos energia para remover um elétron de um átomo de célio do que de um átomo de sódio, por exemplo. A Figura 1.46 mostra a variação da primeira energia de ionização com o número atômico. Pode-se ver um padrão dentado como o encontrado no caso dos raios atômicos. Com poucas exceções, a primeira energia de ionização cresce da esquerda para a direita no período e cai para valores mais baixos no início do período seguinte. Os menores valores ocorrem na parte inferior à esquerda da Tabela Periódica (próximo ao célio) e o mais alto na parte superior à direita (próximo ao hélio). Elementos com baixa energia de ionização devem formar cátions facilmente e devem conduzir eletricidade no estado sólido. Elementos com energias de ionização altas não devem formar cátions facilmente ou conduzir eletricidade.

Período	Grupos							18/VIII
	1	2	13/III	14/IV	15/V	16/VI	17/VII	He
2	Li 519	Be 900	B 799	C 1090	N 1400	O 1310	F 1680	Ne 2080
3	Na 494	Mg 736	Al 577	Si 786	P 1011	S 1000	Cl 1255	Ar 1520
4	K 418	Ca 590	Ga 577	Ge 784	As 947	Se 941	Br 1140	Kr 1350
5	Rb 402	Sr 548	In 556	Sn 707	Sb 834	Te 870	I 1008	Xe 1170
6	Cs 376	Ba 502	Tl 590	Pb 716	Bi 703	Po 812	At 1037	Rn 1036

Energia de ionização ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

- 2001–2500
- 1501–2000
- 1001–1500
- 501–1000
- 1–500

FIGURA 1.45 Primeiras energias de ionização dos elementos do grupo principal, em quilojoules por mol. Em geral, os valores baixos são encontrados na parte inferior à esquerda da tabela e, os valores altos, no topo à direita.

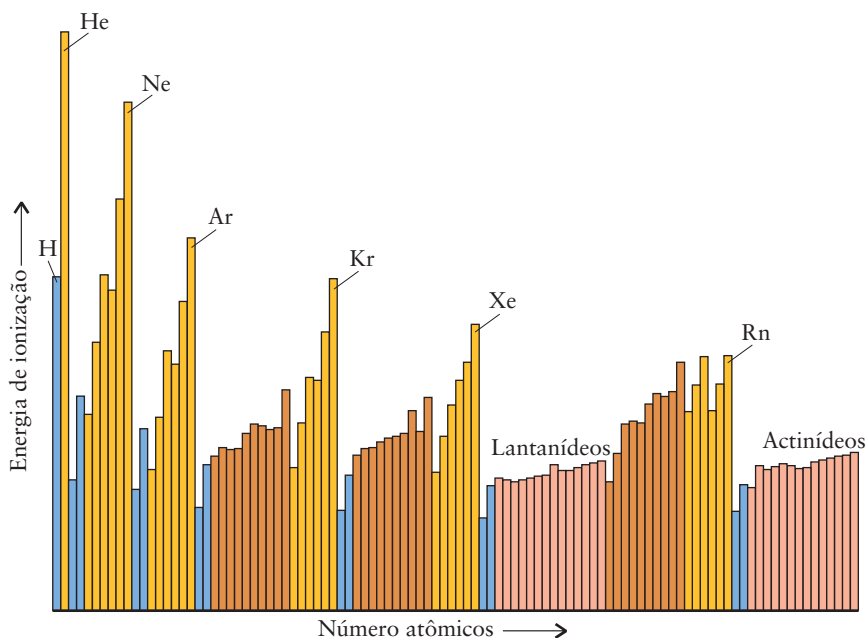


FIGURA 1.46 Variação periódica da primeira energia de ionização dos elementos.

As energias de ionização decrescem com o aumento de n em um grupo porque, nos períodos sucessivos, o elétron mais externo ocupa uma camada afastada do núcleo e, portanto, a ligação com o núcleo é mais fraca. Entretanto, a carga nuclear efetiva cresce da esquerda para a direita em um período. Como resultado, em cada período as energias de ionização geralmente crescem porque o elétron mais externo está mais preso. Pequenos desvios dessas tendências podem usualmente ser atribuídos às repulsões entre os elétrons, particularmente os que ocupam o mesmo orbital.

A Figura 1.47 mostra que a segunda energia de ionização de um elemento é sempre maior do que a primeira energia de ionização. Mais energia é necessária para remover um elétron de um íon com carga positiva do que de um átomo neutro. Para os elementos do Grupo 1, a segunda energia de ionização é consideravelmente maior do que a primeira, mas, no Grupo 2, as duas energias de ionização têm valores semelhantes. Essa diferença é razoável, porque os elementos do Grupo 1 têm configuração ns^1 na camada de valência. Embora a retirada do primeiro elétron requeira pouca energia, o segundo elétron deve sair de um caroço de gás nobre. Os elétrons do caroço têm números quânticos principais menores e estão muito mais próximos do núcleo. Eles são fortemente atraídos por ele e muita energia é necessária para removê-los.

TESTE 1.15A Explique o pequeno decréscimo da primeira energia de ionização entre o berílio e o boro.

[Resposta: No boro, o elétron perdido vem de uma subcamada de maior energia do que no caso do berílio.]

TESTE 1.15B Explique a grande diminuição da terceira energia de ionização entre o berílio e o boro.

As baixas energias de ionização dos elementos da parte inferior, à esquerda, da Tabela Periódica explicam seu caráter de metal. Um bloco de metal é uma coleção de cátions do elemento rodeado por elétrons de valência não ligados perdidos pelos átomos (Fig. 1.48). Somente os elementos com baixas energias de ionização – os membros do bloco s , do bloco d , do bloco f e os da parte inferior, à esquerda, do bloco p – podem formar sólidos metálicos, porque somente eles podem perder elétrons facilmente.

A primeira energia de ionização é maior para os elementos próximos do hélio e menor para os próximos do célio. A segunda energia de ionização é maior do que a primeira energia de ionização (do mesmo elemento) e a diferença é muito maior se o segundo elétron for retirado de uma camada fechada. Os metais são encontrados na parte inferior, à esquerda, da Tabela Periódica porque esses elementos têm baixa energia de ionização e podem perder elétrons facilmente.

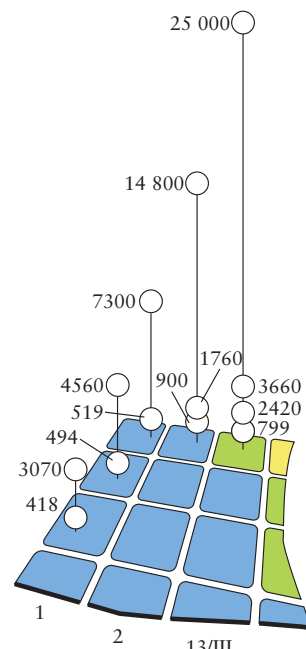
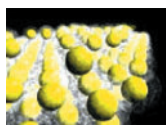


FIGURA 1.47 Sucessivas energias de ionização de parte dos elementos do grupo principal. Observe o grande aumento da energia necessária para remover um elétron da camada mais interna. Em cada caso, a primeira energia de ionização é o valor inferior.

Em alguns livros, você encontrará a afinidade eletrônica definida com o sinal oposto. Aqueles valores são na verdade as entalpias do ganho de elétrons.



Será que os íons Cu^+ estão em contato uns com os outros?

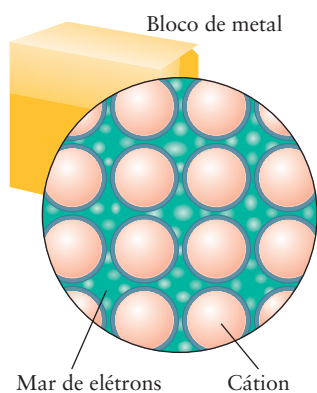
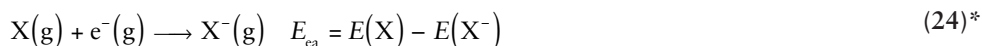


FIGURA 1.48 Um bloco de metal é um arranjo de cátions (as esferas) rodeado por um mar de elétrons. A carga do mar de elétrons cancela a carga dos cátions. Os elétrons do mar são móveis e passam de cátion a cátion facilmente, conduzindo uma corrente elétrica.

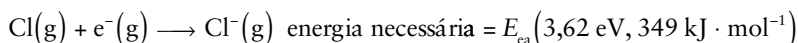


1.17 Afinidade Eletrônica

Para prever algumas propriedades químicas é necessário saber como a energia muda quando um elétron *se liga* a um átomo. A **afinidade eletrônica**, E_{ea} , de um elemento é a energia *liberada* quando um elétron se liga a um átomo na fase gás. Uma alta afinidade eletrônica significa que grande quantidade de energia é liberada quando um elétron se liga a um átomo na fase gás. Uma afinidade eletrônica negativa significa que é necessário fornecer energia para fazer com que um elétron se ligue a um átomo. Esta convenção está de acordo com a definição usual do termo “afinidade”. Mais formalmente, a afinidade eletrônica de um elemento X é definida como



em que $E(\text{X})$ é a energia do átomo X na fase gás e $E(\text{X}^-)$ a energia do ânion na fase gás. Por exemplo, a afinidade do cloro é a energia liberada no processo



A Figura 1.49 mostra a variação da afinidade eletrônica nos grupos principais da Tabela Periódica. Ela é muito menos periódica do que a variação do raio e da energia de ionização. Entretanto, uma tendência é claramente visível: *as afinidades eletrônicas são maiores na parte direita superior* da Tabela Periódica, perto do oxigênio, do enxofre e dos halogênios. Nesses átomos, o elétron adicionado ocupa um orbital *p* próximo do núcleo, com carga efetiva elevada, e sofre forte atração. Os gases nobres têm afinidades eletrônicas negativas porque qualquer elétron adicionado deve ocupar um orbital na exterior de uma camada completa e distante do núcleo: esse processo requer energia e, portanto, a “energia liberada” é negativa.

Quando um elétron entra na única vaga da camada de valência de um átomo do Grupo 17/VII, a camada se completa e qualquer elétron adicional deve iniciar uma nova camada. Nesta camada, ele não somente está longe do núcleo como também sente a repulsão da carga negativa já presente. Como resultado, a segunda afinidade eletrônica do flúor é fortemente negativa, o que significa que muita energia é consumida para formar F^{2-} a partir de F^- . Os compostos iônicos dos halogênios utilizam, por isso, íons com carga unitária como o F^- e nunca íons com duas cargas como o F^{2-} .

Um átomo do Grupo 16/VI, como O ou S, tem duas vagas nos orbitais *p* da camada de valência e pode acomodar dois elétrons adicionais. A primeira afinidade eletrônica é positiva, porque energia é liberada quando um elétron se adiciona a O ou S. A colocação do segundo elétron, entretanto, *requer* energia por causa da repulsão provocada pela carga negativa já presen-

Período	Grupo							18/VIII	Afinidade eletrônica (kJ·mol ⁻¹)
	1	2	13/III	14/IV	15/V	16/VI	17/VII	He <0	
2	Li +60	Be ≤0	B +27	C +122	N -7	O +141 -844	F +328	Ne <0	>300
3	Na +53	Mg ≤0	Al +43	Si +134	P +72	S +200 -532	Cl +349	Ar <0	200-300
4	K +48	Ca +2	Ga +29	Ge +116	As +78	Se +195	Br +325	Kr <0	100-200
5	Rb +47	Sr +5	In +29	Sn +116	Sb +103	Te +190	I +295	Xe <0	0-100
6	Cs +46	Ba +14	Tl +19	Pb +35	Bi +91	Po +174	At +270	Rn <0	<0

FIGURA 1.49 Variação da afinidade eletrônica em quilojoules por mol dos elementos do grupo principal. Quando dois valores são fornecidos, o primeiro refere-se à formação do íon com carga unitária e, o segundo, à energia adicional necessária para produzir um ânion com duas cargas. Os sinais negativos dos segundos valores indicam que é necessária energia para adicionar um elétron a um ânion com uma carga unitária. A variação é menos sistemática do que aquela para a energia de ionização, mas altos valores tendem a ser encontrados perto do flúor (mas não para os gases nobres).

te em O^- ou S^- . Diferentemente do caso dos halogênios, porém, a camada de valência do ânion pode acomodar o elétron adicional. Por isso, podemos esperar que a energia necessária para fazer O^{2-} a partir de O^- seja menor do que para fazer F^{2-} a partir de F^- , onde não existe vacância. De fato, $141 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ são liberados quando o primeiro elétron é adicionado ao átomo neutro para formar O^- , mas $844 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ devem ser fornecidos para adicionar o segundo elétron e formar O^{2-} . Assim, a energia total requerida para fazer O^{2-} a partir de O é $703 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Como veremos no Capítulo 2, essa energia pode ser adquirida em reações químicas, e os íons O^{2-} são típicos de óxidos de metais. Entretanto, nenhum ânion com duas cargas é estável a menos que esteja rodeado de cátions ou de moléculas de solvente.

EXEMPLO 1.11 Amostra de exercício: Predição das tendências da afinidade eletrônica

A afinidade eletrônica do carbono é maior do que a do nitrogênio. Na verdade, a afinidade eletrônica do nitrogênio é negativa. Sugira uma explicação para isto.

SOLUÇÃO Espera-se a liberação de mais energia quando um elétron se adiciona a um átomo de nitrogênio porque ele é menor do que um átomo de carbono e seu núcleo tem carga maior: a carga nuclear efetiva sobre os elétrons mais externos *dos átomos neutros* é 3,8 para N e 3,1 para C (Fig.; 1.50). Entretanto, o oposto é observado e, portanto, devemos considerar também as cargas nucleares efetivas experimentadas pelos elétrons de valência dos ânions. Quando C^- se forma a partir de C, o elétron adicional ocupa um orbital $2p$ vazio (veja 6). O elétron adicional está bem separado dos demais elétrons p e, por isso, experimenta *mais ou menos* a mesma carga nuclear efetiva. Quando N^- se forma a partir de N, o elétron adicional deve ocupar um orbital $2p$ que já está parcialmente cheio (veja 7). A carga nuclear efetiva nesse íon é, portanto, muito menor do que a do átomo neutro, e, por isso, é necessário energia para a formação de N^- , e a afinidade eletrônica do nitrogênio é menor do que a do carbono.

TESTE 1.16A Explique o grande decréscimo da afinidade eletrônica entre o lítio e o berílio.

[Resposta: No Li, o elétron adicional entra no orbital $2s$; e, no Be, em um orbital $2p$. Um elétron $2s$ está mais firmemente ligado ao núcleo do que um elétron $2p$.]

TESTE 1.16B Explique o grande decréscimo de afinidade eletrônica entre o flúor e o neônio.

Os elementos dos Grupos 16/VI e 17/VII têm afinidades eletrônicas mais altas.

1.18 Efeito do Par Inerte

Embora o alumínio e o índio estejam ambos no Grupo 13/III, o alumínio forma íons Al^{3+} , enquanto que o índio forma íons In^{3+} e In^+ . A tendência a formar íons com carga duas unidades mais baixa do que a esperada para o número do grupo é conhecida como **efeito do par inerte**. Outro exemplo do efeito do par inerte é encontrado no Grupo 14/IV: o estanho forma óxido de estanho(IV) quando aquecido ao ar, mas o átomo de chumbo, mais pesado, perde somente seus dois elétrons p e forma óxido de chumbo(II). O óxido de estanho(II) pode ser preparado, mas se oxida rapidamente a óxido de estanho(IV) (Fig. 1.51).

O efeito do par inerte é devido, em parte, às energias relativas dos elétrons de valência s e p . Nos períodos mais tardios da Tabela Periódica, os elétrons de valência s têm energia muito bai-

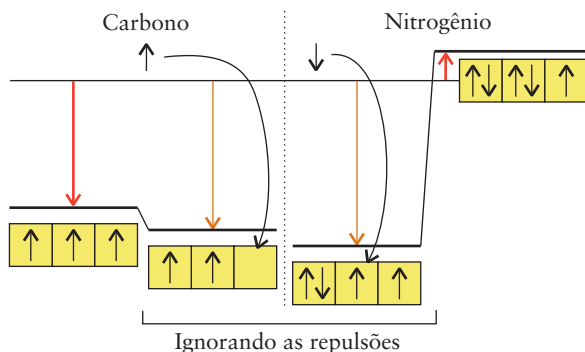


FIGURA 1.50 Mudanças de energia que ocorrem quando um elétron é adicionado a um átomo de carbono e a um átomo de nitrogênio. As ilustrações centrais ignoram a repulsão elétron-elétron e sugerem que a afinidade eletrônica do nitrogênio é maior do que a do carbono (setas nas caixas douradas). As ilustrações das extremidades mostram, entretanto, que, quando as repulsões elétron-elétron são levadas em consideração, o elétron que está chegando experimenta tanta repulsão daqueles que já estão no nitrogênio que a afinidade eletrônica deste último (seta vermelha pequena, à direita) é menor do que a do carbono (setas vermelhas grandes, à esquerda). Na verdade, ela é negativa.



FIGURA 1.51 Quando óxido de estanho(II) é aquecido ao ar, ele se torna incandescente porque forma óxido de estanho(IV). Mesmo sem ser aquecido, ele fica em brasa e pode arder.

xa por causa de sua boa penetração e da baixa capacidade de blindagem dos elétrons d . Os elétrons de valência s podem, então, permanecer ligados ao átomo durante a formação do íon. O efeito do par inerte é mais pronunciado nos átomos pesados de um grupo, onde a diferença de energia entre os elétrons s e p é maior (Fig. 1.52). Ainda assim, o par de elétrons s pode ser removido de um átomo sob condições suficientemente vigorosas. Um par inerte poderia ser chamado de “par preguiçoso” de elétrons.

O efeito do par inerte é a tendência de formar íons de carga duas unidades menor do que o esperado pelo número do grupo. Isso é mais pronunciado nos elementos mais pesados do bloco p .

1.19 Relações Diagonais

As **relações diagonais** são semelhanças de propriedades entre vizinhos diagonais nos grupos principais da Tabela Periódica (Figura 1.53). Uma parte do porquê desta semelhança pode ser vista nas Figuras 1.41 e 1.45, observando-se as cores que mostram as tendências gerais dos raios atômicos e das energias de ionização. As bandas coloridas de valores semelhantes ocorrem em faixas diagonais ao longo da tabela. Como essas características afetam as propriedades químicas de um elemento, não é surpresa verificar que os elementos de uma faixa diagonal têm propriedades químicas semelhantes (Fig. 1.54). As relações diagonais são úteis na predição das propriedades dos elementos e de seus compostos.

A banda diagonal dos metalóides que divide os metais dos ametais é um bom exemplo de uma relação diagonal (Seção B). O mesmo acontece com a semelhança química do lítio e magnésio e do berílio e alumínio. Por exemplo, o lítio e o magnésio reagem diretamente com o nitrogênio para formar nitretos. Como o alumínio, o berílio reage com ácidos e bases. Veremos muitos exemplos dessa semelhança diagonal quando estudarmos os elementos dos grupos principais em detalhe nos Capítulos 14 e 15.

Os pares de elementos com relação diagonal mostram, com freqüência, propriedades químicas semelhantes.

O IMPACTO SOBRE OS MATERIAIS

Estamos agora em um ponto em que podemos começar a usar a Tabela Periódica como fazem os químicos e cientistas de materiais, para prever as propriedades dos elementos e verificar como eles podem ser usados para criar os materiais que nos rodeiam e para projetar novos materiais para as tecnologias de amanhã.

		Al	Si	P	S		
Zn	Ga	Ge	As	Se			
In ⁺	Sn ²⁺	Sb ³⁺					
C	In ³⁺	Sn ⁴⁺	Sb ⁵⁺				
H	Tl ⁺	Pb ²⁺	Bi ³⁺				
	Tl ³⁺	Pb ⁴⁺	Bi ⁵⁺				

FIGURA 1.52 Os íons típicos formados pelos elementos pesados dos Grupos 13/III a 15/V mostram a influência do par inerte – a tendência a formar compostos nos quais os números de oxidação diferem de 2 unidades.

							18/VIII
1	2	13/III	14/IV	15/V	16/VI	17/VII	
2	Li	Be	B	C	N		
3	Na	Mg	Al	Si	P		
4	K	Ca	Ga	Ge	As		
5							
6							
7							

FIGURA 1.53 Os pares de elementos representados pelas caixas laranja claro e laranja escuro mostram uma forte relação diagonal entre eles.



FIGURA 1.54 O boro (acima) e o silício (abaixo) têm uma relação diagonal. Ambos são sólidos brilhantes, com alto ponto de fusão. Eles também têm várias semelhanças químicas.

1.20 Elementos dos Grupos Principais

A utilidade dos elementos dos grupos principais está relacionada com suas propriedades, que podem, por sua vez, ser preditas a partir da periodicidade. Assim, por exemplo, um elemento do bloco *s* tem baixa energia de ionização, o que significa que os seus elétrons mais externos podem ser perdidos facilmente. Um elemento do bloco *s* muito provavelmente será um metal reativo com todas as características que o nome *metal* envolve (Fig. 1.55, Tabela 1.4). Como as energias de ionização são menores na parte inferior de cada grupo e os elementos dessas posições perdem seus elétrons de valência com muito mais facilidade, os elementos pesados césio e bário reagem mais vigorosamente do que os demais elementos do bloco *s*. Eles devem ser guardados fora do contato com ar e água. Os metais alcalinos têm pouco uso direto como materiais, mas seus compostos são muito importantes.

Os elementos do bloco *p* localizados à esquerda, especialmente os elementos mais pesados, têm energias de ionização baixas o suficiente para que eles tenham algumas das propriedades metálicas dos membros do bloco *s*. Entretanto, as energias de ionização dos metais do bloco *p* são muito mais altas e, por isso, eles são menos reativos do que os do bloco *s*. Os elementos alumínio, estanho e chumbo, que são importantes materiais de construção, ficam todos nessa área da Tabela Periódica (Fig. 1.56).

Os elementos do bloco *p* localizados à direita têm afinidades eletrônicas caracteristicamente altas: eles tendem a ganhar elétrons para completar a camada. Exceto os metalóides telúrio e polônio, os membros dos Grupos 16/VI e 17/VII são não-metais (Fig. 1.57). Eles formam, tipicamente, compostos moleculares entre si. Eles reagem com metais para formar



FIGURA 1.55 Todos os metais alcalinos são macios, reativos e têm cor prateada. O sódio é guardado em óleo mineral para que fique protegido do contato com o ar. Uma superfície recentemente cortada cobre-se rapidamente com óxido.



TABELA 1.4 Características dos Metais e Não-Metais

Metais	Não-metais
Propriedades físicas	
bons condutores de eletricidade	maus condutores de eletricidade
maleáveis	não maleáveis
dúcteis	não dúcteis
lustrosos	não lustrosos
tipicamente:	tipicamente:
sólido	sólido, líquido ou gás
alto ponto de fusão	baixos pontos de fusão
bons condutores de calor	maus condutores de calor
Propriedades químicas	
reagem com ácidos	não reagem com ácidos
formam óxidos básicos (que reagem com ácidos)	formam óxidos ácidos (que reagem com bases)
formam cátions	formam ânions
formam halogenetos iônicos	formam halogenetos covalentes



FIGURA 1.56 Elementos do Grupo 14/IV. Da esquerda para a direita: carbono (como grafita), silício, germânio, estanho e chumbo.



FIGURA 1.57 Elementos do Grupo 16/VI. Da esquerda para a direita: oxigênio, enxofre, selênio e telúrio. Observe a tendência de não-metal a metalóide.

ânions em compostos iônicos e, por isso, ocorrem em muitos dos minerais que nos rodeiam, como o calcário e o granito, que contêm ânions formados por não-metais, como S^{2-} , CO_3^{2-} e SO_4^{2-} . Uma grande parte da indústria de metais está envolvida com o problema da extração de metais a partir de suas combinações com não-metais.

Todos os elementos do bloco s são metais reativos que formam óxidos básicos. Os elementos do bloco p tendem a ganhar elétrons para completar a camada. Eles vão dos metais até os não-metais, passando pelos metalóides.

1.21 Metais de Transição

Todos os elementos do bloco *d* são metais (Fig. 1.58). Suas propriedades são intermediárias entre os elementos do bloco *s* e os do bloco *p*, o que explica seu nome alternativo, *metais de transição*. Como os metais de transição de um mesmo período diferem principalmente no número de elétrons *d*, e estes elétrons estão em camadas internas, suas propriedades são muito semelhantes.

Quando um átomo de um metal *d* perde elétrons para formar um cátion, ele primeiro perde os elétrons *s* externos. A maior parte dos metais de transição, porém, forma íons com diferentes estados de oxidação, porque os elétrons *d* têm energias muito próximas e um número variável de elétrons pode ser perdido na formação de compostos. O ferro, por exemplo, forma Fe^{2+} e Fe^{3+} e o cobre forma Cu^+ e Cu^{2+} . Embora o cobre seja semelhante ao potássio porque o elétron mais externo é um elétron *s*, o potássio só forma K^+ . A diferença entre o cobre e o potássio pode ser compreendida comparando-se as segundas energias de ionização, que são $1958 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para o cobre e $3051 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para o potássio. Para formar Cu^{2+} , um elétron é removido da subcamada *d* do $[Ar]3d^{10}$, mas para formar K^{2+} , o elétron teria de ser retirado do *ca-roço* do potássio, que é semelhante ao argônio.

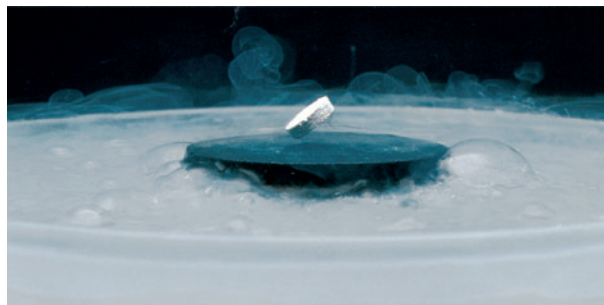
A disponibilidade dos orbitais *d* e a semelhança dos raios atômicos dos metais do bloco *d* têm impacto significativo em muitas áreas que nos afetam. A disponibilidade dos orbitais *d* é, em grande parte, responsável pela ação dos metais de transição como catalisadores (substâncias que aceleram as reações mas não são consumidas no processo) na indústria química. Assim, o ferro é usado na manufatura da amônia; o níquel, na conversão de óleos vegetais em óleos comestíveis; a platina, na manufatura de ácido nítrico; o óxido de vanádio(V), na manufatura de ácido sulfúrico, e o titânio, na manufatura de polietileno. A capacidade de formar íons com diferentes cargas é importante porque facilita as reações delicadas que ocorrem em organismos vivos. Assim, o ferro está presente como ferro(II) na hemoglobina, a proteína que transporta oxigênio no sangue dos mamíferos; o cobre, nas proteínas responsáveis pelo transporte de elétrons, e o manganês, nas proteínas responsáveis pela fotossíntese. A semelhança de seus raios atômicos é em grande parte responsável pela capacidade dos metais de transição em formar as misturas conhecidas como ligas, especialmente a grande variedade de aços que tornam possível a moderna engenharia.

O conceito de valência variável é tratado na Seção 2.4

FIGURA 1.58 Elementos na primeira linha do bloco *d*. Acima (da esquerda para a direita): escândio, titânio, vanádio, cromo e manganês. Abaixo: ferro, cobalto, níquel, cobre e zinco.



FIGURA 1.59 Amostra de um supercondutor de alta temperatura, produzido primeiramente em 1987, resfriado na temperatura do nitrogênio líquido. E, aqui, um pequeno ímã mantém-se suspenso pelo efeito do supercondutor. Se a montagem fosse desligada, o ímã flutuaria na parte inferior, mais ou menos à mesma distância.



Dificuldades em separar e isolar os lantanídeos retardaram seu uso tecnológico. Entretanto, hoje em dia, eles são intensamente estudados, porque os materiais supercondutores com frequência contêm lantanídeos (Fig. 1.59). Todos os actinídeos são radioativos. Nenhum dos elementos que estão depois do plutônio na Tabela Periódica tem abundância natural significativa na Terra. Como eles são fabricados somente em reatores nucleares ou em aceleradores de partículas, só estão disponíveis em pequenas quantidades.

Todos os elementos do bloco d são metais com propriedades intermediárias entre as dos metais do bloco s e as dos metais do bloco p. Muitos elementos do bloco d formam cátions com mais de um estado de oxidação.

CONHECIMENTOS QUE VOCÊ DEVE DOMINAR

- 1 Calcular o comprimento de onda ou a frequência da luz, a partir da relação $l v = c$ (Seção 1.1).
- 2 Usar a lei de Wien para estimar a temperatura (Exemplo 1.1).
- 3 Usar a relação $E = h\nu$ para calcular a energia, a frequência ou o número de fótons emitidos por uma fonte de luz (Exemplo 1.2).
- 4 Estimar o comprimento de onda de um objeto (Exemplo 1.3).
- 5 Estimar a incerteza na posição ou na velocidade de uma partícula (Exemplo 1.4).
- 6 Calcular as energias e descrever as funções de onda da partícula em uma caixa (Exemplos 1.5 e 1.6).
- 7 Explicar a origem das linhas do espectro de um elemento e correlacioná-las com as energias de transição específicas (Exemplo 1.7).
- 8 Estimar a probabilidade relativa de encontrar um elétron em uma determinada distância do núcleo de um átomo (Exemplo 1.8).
- 9 Nomear e explicar a relação de cada um dos quatro números quânticos com as propriedades e energias relativas dos orbitais atômicos (Seções 1.7 a 1.10).
- 10 Descrever os fatores que afetam as energias de um elétron em um átomo com muitos elétrons (Seção 1.11).
- 11 Escrever a configuração do átomo de um elemento no estado fundamental (Caixa de Ferramentas 1.1 e Exemplo 1.9).
- 12 Explicar as tendências periódicas dos raios atômicos, das energias de ionização e das afinidades eletrônicas (Exemplos 1.10 e 1.11).

EXERCÍCIOS

Os exercícios marcados com um  exigem cálculo.

Observação dos Átomos

- 1.1 Arranje, em ordem crescente de *energia*, os seguintes tipos de fótons de radiação eletromagnética: raios γ , raios X, luz visível, radiação ultravioleta, microondas.
- 1.2 Arranje, em ordem crescente de *frequência*, os seguintes tipos de fótons de radiação eletromagnética: ondas de rádio, radiação infravermelha, luz visível, radiação ultravioleta.
- 1.3 (a) A radiação infravermelha tem comprimentos de onda entre 800 nm e 1 mm. Qual é a frequência da radiação 925 nm? (b) Microondas, como as que são usadas em radares e para aquecer comida em fornos de microondas, têm comprimento de onda superior a cerca de 3 mm. Qual a frequência da radiação de 4,15 mm?
- 1.4 (a) A luz de frequência $7,1 \times 10^{14}$ Hz está na região violeta do espectro visível. Qual é o comprimento de onda (em nanômetros) dessa frequência de luz? (b) Quando um feixe de elétrons choca-se com um bloco de cobre são emitidos raios X com frequência $2,0 \times 10^{18}$ Hz. Qual é o comprimento de onda (em picômetros) desses raios X?

Teoria Quântica

- 1.5 A temperatura do ferro derretido pode ser estimada pela lei de Wien. Se o ponto de fusão do ferro é 1.540°C , qual será o comprimento de onda (em nanômetros) que corresponde à intensidade máxima da radiação quando uma peça de ferro funde?
- 1.6 Um astrônomo descobre uma nova estrela vermelha e deduz que a intensidade máxima ocorre em $\lambda = 715$ nm. Qual é a temperatura da superfície da estrela?
- 1.7 As lâmpadas de vapor de sódio usadas na iluminação pública emitem luz amarela de comprimento de onda 589 nm. Quanta energia é emitida por (a) um átomo de sódio excitado quando ele gera um fóton, (b) 5,00 mg de átomos de sódio que emitem luz nesse comprimento de onda, (c) 1,00 mol de átomos de sódio que emitem luz nesse comprimento de onda?
- 1.8 Quando um feixe de elétrons choca-se com um bloco de cobre, são emitidos raios X com frequência $1,2 \times 10^{17}$ Hz. Quanta energia é emitida por (a) um átomo de cobre excitado quando ele gera um fóton de raios X, (b) 2,00 mols de átomos de cobre excitados, (c) 2,00 g de átomos de cobre?
- 1.9 Os fótons de raios γ emitidos durante o decaimento nuclear de um átomo de tecnécio-99 usado em produtos radiofarmacêuticos têm energia igual a 140,511 keV. Calcule a energia de um fóton desses raios γ .
- 1.10 Uma mistura de argônio e vapor de mercúrio usada em sinais azuis de advertência emite luz de comprimento de onda 470 nm. Calcule a mudança de energia resultante da emissão de 1,00 mol de fótons nesse comprimento de onda.
- 1.11 Analise as seguintes afirmações sobre a radiação eletromagnética e determine se são verdadeiras ou falsas. Se forem falsas, corrija-as. (a) A intensidade total da radiação emitida por um corpo negro na temperatura absoluta T é diretamente proporcional à temperatura. (b) Quando a temperatura de um corpo negro aumenta, a intensidade no comprimento de onda máximo diminui. (c) Os fótons da radiação de radiofrequência têm energia mais alta do que os fótons da radiação ultravioleta.
- 1.12 Analise as seguintes afirmações sobre a radiação eletromagnética e determine se são verdadeiras ou falsas. Se forem falsas, corrija-as (a) Os fótons da radiação ultravioleta têm energia menor do que os fótons da radiação infravermelha. (b) A energia cinética de um elétron ejetado da superfície de um metal, quando ela é iluminada com radiação ultravioleta, é independente da frequência da radiação. (c) A energia de um fóton é inversamente proporcional ao comprimento de onda da radiação.
- 1.13 A velocidade de um elétron emitido pela superfície de um metal iluminada por um fóton é $3,6 \times 10^3$ km.s⁻¹. Qual é o comprimento de onda do elétron emitido? (b) A superfície do metal não emite elétrons até que a radiação alcance $2,50 \times 10^{16}$


Hz. Quanta energia é necessária para remover o elétron da superfície do metal? (c) Qual é o comprimento de onda da radiação que causa a fotoemissão do elétron? (d) Que tipo de radiação eletromagnética foi usada?

- 1.14 A função de trabalho do metal crômio é 4,37 eV. Que comprimento de radiação deve ser usado para provocar a emissão de elétrons com a velocidade de $1,5 \times 10^3 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$?
- 1.15 Uma bola de beisebol pesa entre 145,00 e 149,00 gramas. Qual é o comprimento de onda de uma bola de 145,75 gramas arremessada a $147,2 \text{ km}\cdot\text{h}^{-1}$?
- 1.16 Um certo automóvel de massa 1.550 kg viaja em uma rodovia da Alemanha à velocidade de $200 \text{ km}\cdot\text{h}^{-1}$. Qual é o comprimento de onda do automóvel?
- 1.17 Qual é a velocidade de um nêutron de comprimento de onda 100 pm?
- 1.18 A velocidade média de um átomo de hélio em 25°C é $1,23 \times 10^3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Qual é o comprimento de onda médio de um átomo de hélio nessa temperatura?
- 1.19 Os níveis de energia de uma partícula de massa m em uma caixa quadrada de duas dimensões de lado L são dados por $(n_1^2 + n_2^2)h^2/8mL^2$. Existe algum nível degenerado? Se existir, encontre os valores dos números quânticos n_1 e n_2 dos três primeiros casos para os quais essas degenerescências ocorrem.
- 1.20 Reveja o Exercício 1.19. Se um lado da caixa é o dobro do outro, os níveis de energia são dados por $(n_1^2 + \frac{1}{4}n_2^2) \times h^2/8mL^2$. Existe algum nível degenerado? Se existir, quais são os estados degenerados do nível mais baixo que mostram degenerescência?
- 1.21 O comprimento de onda de uma partícula em uma caixa unidimensional é dado pela Eq. 9. (a) Confirme que a probabilidade de encontrar a partícula na metade esquerda da caixa é $\frac{1}{2}$, independentemente do valor de n . (b) Será que a probabilidade de encontrar a partícula no primeiro terço à esquerda da caixa depende de n ? Se for o caso, qual é a probabilidade? *Sugestão:* a integral indefinida de $\sin^2 ax$ é $\frac{1}{2}x - (1/4a)\sin(2ax) + \text{constante}$.
- 1.22 A série de Humphreys é um conjunto de linhas do espectro de emissão do hidrogênio atômico que termina no quinto estado excitado. Se um átomo emite um fóton de radiação de comprimento de onda 5.910 nm, a que linha espectral da série de Humphreys corresponde esse fóton (isto é, a linha espectral de mais baixa energia, a segunda em energia, a terceira em energia, etc.) Justifique sua resposta com um cálculo.

Espectros Atômicos

- 1.23 (a) Use a fórmula de Rydberg para o hidrogênio atômico e calcule o comprimento de onda da transição entre $n = 4$ e $n = 2$. (b) Qual é o nome dado à série espectroscópica a que esta linha pertence? (c) Use a Tabela 1.1 para determinar a região do espectro na qual a transição é observada. Se a transição ocorre na região visível do espectro, que cor é emitida?
- 1.24 (a) Use a fórmula de Rydberg para o hidrogênio atômico e calcule o comprimento de onda da transição entre $n = 5$ e $n = 1$. (b) Qual é o nome dado à série espectroscópica a que esta linha pertence? (c) Use a Tabela 1.1 para determinar a região do espectro na qual a transição é observada. Se a transição ocorre na região visível do espectro, que cor é emitida?
- 1.25 Os níveis de energia dos íons hidrogenóides, com um elétron e número atômico Z , diferem dos níveis de energia do hidrogênio por um fator igual a Z^2 . Prediga o comprimento de onda da transição $2s \rightarrow 1s$ do He^+ .
- 1.26 Alguns léiseres funcionam pela excitação de átomos de um elemento e colisão posterior entre os átomos excitados e átomos de outro elemento com transferência de energia. A transferência é mais eficiente quando a separação dos níveis de energia é a mesma nas duas espécies. Dada a informação do Exercício 1.25, existe alguma transição do He^+ (incluindo transições de seus estados excitados) que poderia ser excitada pela colisão com um átomo de hidrogênio de configuração $2s^1$?
- 1.27 (a) Use o modelo da partícula em uma caixa para o átomo de hidrogênio, tratando o elétron em uma caixa unidimensional de comprimento 150 pm, e prediga o comprimento de onda da radiação emitida quando o elétron passa do nível $n = 3$ ao nível $n = 2$. (b) Repita o cálculo para a transição entre os níveis $n = 4$ e $n = 2$.
- 1.28 (a) Qual é o fóton de mais alta energia que pode ser absorvido por um átomo de hidrogênio no estado fundamental sem causar ionização? (b) Qual é o comprimento de onda dessa radiação? (c) Em que região do espectro eletrônico observa-se esse fóton?
- 1.29 No espectro do hidrogênio atômico, muitas linhas são classificadas como pertencendo a uma série (por ex., série de Balmer, série de Lyman, série de Paschen), como mostrado na Figura 1.22. O que as linhas de uma série têm em comum que torna lógico juntá-las em um grupo?
- 1.30 No espectro do hidrogênio atômico, observa-se uma linha violeta em 434 nm. Determine os níveis de energia inicial e final da emissão de energia que corresponde a essa linha espectral.

Modelos Atômicos

- 1.31 (a) Faça um desenho da superfície limite que corresponde aos orbitais $1s$, $2p$ e $3d$. (b) O que se entende por um nodo? (c) Quantos nodos radiais e superfícies nodais angulares tem cada orbital? (d) Diga quantos planos nodais são esperados para um orbital $4f$?
- 1.32 Localize as posições dos nodos radiais de (a) um orbital $3s$, (b) um orbital $4d$.
- 1.33 Descreva a orientação dos lobos dos orbitais px , py e pz em relação aos eixos cartesianos.
-  1.34 Descreva a diferença em orientação dos orbitais d_{xy} e $d_{x^2-y^2}$ em relação aos eixos cartesianos de referência. Você talvez queira olhar a animação dos orbitais atômicos que aparece no sítio da rede feito para este texto.
- 1.35 Avalie a probabilidade de encontrar um elétron em uma pequena região do orbital $1s$ do hidrogênio, a uma distância $0,55a_0$ do núcleo, em relação à probabilidade de encontrá-lo em uma região de mesmo volume localizada no núcleo.
- 1.36 Avalie a probabilidade de encontrar um elétron em uma pequena região do orbital $1s$ do hidrogênio, a uma distância $0,65a_0$ do núcleo, em relação à probabilidade de encontrá-lo em uma região de mesmo volume localizada no núcleo.
- 1.37 Mostre que a distribuição dos elétrons é esfericamente simétrica para um átomo em que um elétron pode ocupar cada um dos três orbitais p de uma dada camada.
- 1.38 Mostre que, se a função de distribuição radial é definida como $P = r^2 R^2$, então a expressão de P para um orbital s é $P = 4\pi r^2 \psi^2$.
- 1.39 Qual é a probabilidade de encontrar um elétron em uma pequena esfera de raio (a) a_0 ou (b) $2a_0$ no estado fundamental de um átomo de hidrogênio?
- 1.40 A que distância do núcleo é mais provável encontrar o elétron se ele ocupa (a) um orbital $3d$ ou (b) um orbital $4s$ de um átomo de hidrogênio?

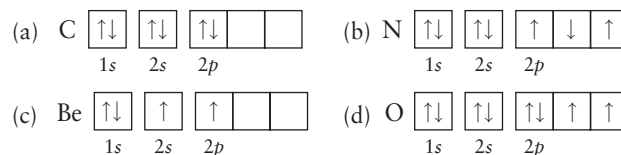
- 1.41 Quantos orbitais existem em subcamadas com l igual a (a) 0, (b) 2, (c) 1, (d) 3?
- 1.42 (a) Quantas subcamadas existem para o número quântico principal $n = 5$? (b) Identifique as subcamadas na forma $5s$, etc.. (c) Quantos orbitais existem na camada com $n = 5$?
- 1.43 (a) Quantos valores do número quântico l são possíveis quando $n = 7$? (b) Quantos valores de m_l são permitidos para um elétron na subcamada $6d$? (c) Quantos valores de m_l são permitidos para um elétron em uma subcamada $3p$? (d) Quantas subcamadas existem na camada com $n = 4$?
- 1.44 (a) Quantos valores do número quântico l são possíveis quando $n = 6$? (b) Quantos valores de m_l são permitidos para um elétron na subcamada $5f$? (c) Quantos valores de m_l são permitidos para um elétron em uma subcamada $2s$? (d) Quantas subcamadas existem na camada com $n = 3$?
- 1.45 Quais são os números quânticos principal e de momento angular do orbital, para cada um dos seguintes orbitais: (a) $6p$; (b) $3d$; (c) $2p$; (d) $5f$?
- 1.46 Quais são os números quânticos principal e de momento angular do orbital, para cada um dos seguintes orbitais: (a) $2s$; (b) $6f$; (c) $4d$; (d) $5p$?
- 1.47 Para cada um dos orbitais listados no Exercício 1.45, dê os valores possíveis do número quântico magnético.
- 1.48 Para os orbitais do Exercício 1.46, dê os valores possíveis do número quântico magnético.
- 1.49 Quantos elétrons, no total, podem ocupar (a) os orbitais $4p$; (b) os orbitais $3d$; (c) o orbital $1s$; (d) os orbitais $4f$?
- 1.50 Quantos elétrons podem ocupar uma subcamada com l igual a (a) 0, (b) 1, (c) 2, (d) 3?
- 1.51 Escreva a notação da subcamada ($3d$, por exemplo) e o número de orbitais que têm os seguintes números quânticos: (a) $n = 5, l = 2$; (b) $n = 1, l = 0$; (c) $n = 6, l = 3$; (d) $n = 2, l = 1$.
- 1.52 Escreva a notação da subcamada ($3d$, por exemplo) e o número de elétrons que podem ter os seguintes números quânticos, se todos os orbitais da subcamada estão preenchidos: (a) $n = 3, l = 2$; (b) $n = 5, l = 0$; (c) $n = 7, l = 1$; (d) $n = 4, l = 3$.
- 1.53 Quantos elétrons podem ter os seguintes números quânticos em um átomo? (a) $n = 2, l = 1$; (b) $n = 4, l = 2, m_l = -2$; (c) $n = 2$; (d) $n = 3, l = 2, m_l = +1$
- 1.54 Quantos elétrons podem ter os seguintes números quânticos em um átomo? (a) $n = 3, l = 1$; (b) $n = 5, l = 3, m_l = -1$; (c) $n = 2, l = 1, m_l = 0$; (d) $n = 7$.
- 1.55 Quais das seguintes subcamadas não podem existir em um átomo? (a) $2d$; (b) $4d$; (c) $4g$; (d) $6f$
- 1.56 Quais das seguintes subcamadas não podem existir em um átomo? (a) $2d$; (b) $3f$; (c) $5g$; (d) $6i$

Estruturas dos Átomos com muitos Elétrons

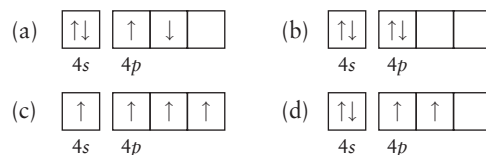
- 1.57 (a) Escreva uma expressão para a energia potencial total de Coulomb para um átomo de lítio. (b) O que representa cada um dos termos?
- 1.58 (a) Escreva uma expressão para a energia potencial total de Coulomb para um átomo de berílio. (b) Se Z é o número de elétrons de um átomo, escreva uma expressão geral que represente o número total de termos que estará presente na equação da energia potencial total de Coulomb.
- 1.59 Quais das seguintes afirmações são verdadeiras para os átomos com muitos elétrons? Se falsas, explique por quê. (a) A carga nuclear efetiva, Z_{ef} , é independente do número de elétrons presentes em um átomo. (b) Os elétrons de um orbital s

são mais efetivos em blindar da carga nuclear os elétrons de outros orbitais, porque um elétron em um orbital s pode penetrar o núcleo de um átomo. (c) Elétrons com $l = 2$ são mais efetivos na blindagem do que elétrons com $l = 1$. (d) Z_{ef} de um elétron em um orbital p é menor do que o de um elétron em um orbital s da mesma camada.

- 1.60 Decida, para os elétrons em um átomo de carbono no estado fundamental, quais das afirmações são verdadeiras. Se falsas, explique por quê. (a) Z_{ef} de um elétron de um orbital $1s$ é igual ao Z_{ef} de um elétron de um orbital $2s$. (b) Z_{ef} de um elétron de um orbital $2s$ é o igual ao Z_{ef} de um elétron de um orbital $2p$. (c) Um elétron de um orbital $2s$ tem a mesma energia que um elétron de um orbital $2p$. (d) Dois elétrons nos orbitais $2p$ têm números quânticos magnéticos de spin, m_s , com sinais opostos. (e) Os elétrons do orbital $2s$ têm o mesmo valor do número quântico m_s .
- 1.61 Determine se as seguintes configurações eletrônicas representam o estado fundamental ou um estado excitado do átomo em questão.



- 1.62 As seguintes configurações de camada de valência são possíveis para um átomo neutro. Que elemento e que configuração correspondem ao estado fundamental?



- 1.63 Dentre os conjuntos de quatro números quânticos $[n, l, m_l, m_s]$, identifique os que são proibidos para um elétron em um átomo e explique por quê: (a) $\{4, 2, -1, +1/2\}$; (b) $\{5, 0, -1, +1/2\}$; (c) $\{4, 4, -1, +1/2\}$.
- 1.64 Dentre os conjuntos de quatro números quânticos $[n, l, m_l, m_s]$, identifique os que são proibidos para um elétron em um átomo e explique por quê: (a) $\{2, 2, -1, +1/2\}$; (b) $\{6, 0, 0, +1/2\}$; (c) $\{5, 4, +5, +1/2\}$.
- 1.65 Qual é a configuração do estado fundamental esperada para cada um dos seguintes elementos: (a) prata; (b) berílio; (c) antimônio; (d) gálio; (e) tungstênio; (f) iodo?
- 1.66 Qual é a configuração do estado fundamental esperada para cada um dos seguintes elementos: (a) enxofre; (b) célio; (c) polônio; (d) paládio; (e) rênio; (f) vanádio?
- 1.67 Que elementos têm as seguintes configurações eletrônicas de estado fundamental: (a) $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^4$; (b) $[\text{Ar}]3d^34s^2$; (c) $[\text{He}]2s^22p^2$; (d) $[\text{Rn}]7s^26d^2$?
- 1.68 Que elementos têm as seguintes configurações eletrônicas de estado fundamental: (a) $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^1$; (b) $[\text{Ne}]3s^1$; (c) $[\text{Kr}]5s^2$; (d) $[\text{Xe}]4f^76s^2$?
- 1.69 Para cada um dos seguintes átomos no estado fundamental, prediga o tipo de orbital (por exemplo, $1s, 2p, 3d, 4f$, etc.) do qual um elétron poderia ser removido para torná-lo um íon $+1$: (a) Ge; (b) Mn; (c) Ba; (d) Au.

- 1.70 Para cada um dos seguintes átomos no estado fundamental, prediga o tipo de orbital (por exemplo, $1s$, $2p$, $3d$, $4f$, etc.) do qual um elétron poderia ser removido para torná-lo um íon +1: (a) Zn; (b) Cl; (c) Al; (d) Cu.
- 1.71 Prediga o número de elétrons de valência de cada um dos seguintes átomos: (a) N; (b) Ag; (c) Nb; (d) W.
- 1.72 Prediga o número de elétrons de valência de cada um dos seguintes átomos: (a) Bi; (b) Ba; (c) Mn; (d) Zn.
- 1.73 Quantos elétrons *desemparelhados* são preditos para a configuração do estado fundamental de cada um dos seguintes átomos: (a) Bi; (b) Si; (c) Ta; (d) Ni
- 1.74 Quantos elétrons *desemparelhados* são preditos para a configuração do estado fundamental de cada um das seguintes espécies: (a) Pb; (b) Ir; (c) Y; (d) Cd?
- 1.75 Dê a notação da configuração da camada de valência (incluindo os elétrons d mais externos) dos (a) metais alcalinos; (b) elementos do Grupo 13/III; (c) metais de transição do Grupo 5; (d) metais de “cunhagem” (Cu, Ag, Au).
- 1.76 Dê a notação da configuração da camada de valência (incluindo os elétrons d mais externos) dos (a) halogênios; (b) calcogênios (elementos do Grupo 16/VI); (c) metais de transição do Grupo 5; (d) elementos do Grupo 14/IV.

Periodicidade das Propriedades Atômicas

- 1.77 Use seu conhecimento da periodicidade e coloque cada um dos seguintes conjuntos de elementos na ordem *decrecente* de energia de ionização. Explique sua escolha. (a) Selênio, oxigênio, telúrio; (b) ouro, tântalo, ósmio; (c) chumbo, bário, cério.
- 1.78 (a) Geralmente, a primeira energia de ionização de um *período* cresce da esquerda para a direita com o aumento do número atômico. Por quê? (b) Examine os dados dos elementos do bloco p dados na Figura 1.45. Anote quaisquer exceções da regra dada na parte (a). Como você explica essas exceções?
- 1.79 Verifique no Apêndice 2D os valores dos raios atômicos da primeira linha dos metais de transição. Explique as tendências observadas quando se vai da esquerda para a direita ao longo do período.
- 1.80 Explique por que a energia de ionização do potássio é menor do que a do sódio, ainda que a carga nuclear efetiva do sódio seja menor.

- 1.81 Identifique, dentre os seguintes elementos, quais experimentam o efeito do par inerte e escreva as fórmulas dos íons que eles formam: (a) Sb, (b) As, (c) Tl, (d) Ba.
- 1.82 Organize os elementos dos seguintes conjuntos na ordem *decrecente* do raio atômico: (a) enxofre, cloro, silício, (b) cobalto, titânio e crômio, (c) zinco, mercúrio, cádmio, (d) antimônio, bismuto, fósforo.
- 1.83 Coloque os seguintes íons na ordem *crecente* do raio iônico: S^{2-} , Cl^- , P^{3-} .
- 1.84 Qual dos íons de cada par tem o *maior* raio atômico: (a) Ca^{2+} , Ba^{2+} ; (b) As^{3-} , Se^{2-} ; (c) Sn^{2+} , Sn^{4+} ?
- 1.85 Que elemento em cada um dos seguintes pares tem a *maior* afinidade eletrônica: (a) oxigênio ou flúor; (b) nitrogênio ou carbono; (c) cloro ou bromo; (d) lítio ou sódio?
- 1.86 Que elemento em cada um dos seguintes pares tem a *maior* afinidade eletrônica: (a) alumínio ou índio, (b) bismuto ou antimônio, (c) silício ou chumbo?
- 1.87 (a) O que é uma relação diagonal? (b) Qual é a sua origem? (c) Dê dois exemplos que ilustrem este conceito.
- 1.88 Use o Apêndice 2D para encontrar os valores dos raios atômicos do germânio e do antimônio, bem como os raios iônicos do Ge^{2+} e do Sb^{3+} . O que esses valores sugerem a respeito das propriedades químicas destes dois íons?
- 1.89 Quais dos seguintes pares de elementos têm uma relação diagonal: (a) N e S, (b) Li e Mg, (c) Ca e Al, (d) F e S?
- 1.90 Quais dos seguintes pares de elementos *não* têm uma relação diagonal: (a) Ga e Si, (b) Be e Al, (c) As e Sn, (d) Na e Ca?

Impacto nos Materiais

- 1.91 Por que os metais do bloco s são mais reativos do que os metais do bloco p ?
- 1.92 Quais dos seguintes elementos são metais de transição: (a) rádio, (b) radônio, (c) háfnio, (d) nióbio?
- 1.93 Identifique os seguintes elementos como metais, não-metais ou metalóides: (a) chumbo, (b) enxofre, (c) zinco, (d) antimônio, (f) cádmio.
- 1.94 Identifique os seguintes elementos como metais, não-metais ou metalóides: (a) alumínio, (b) carbono, (c) germânio, (d) arsênio, (e) selênio, (f) telúrio.

EXERCÍCIOS INTEGRADOS

- 1.95 A espectroscopia de infravermelho é uma importante ferramenta para o estudo das vibrações das moléculas. Da mesma forma que um átomo pode absorver um fóton de energia apropriada para mover um elétron de um estado eletrônico para outro, uma molécula pode absorver um fóton de radiação eletromagnética na região do infravermelho para mover-se de um nível de energia *vibracional* para outro. Na espectroscopia de infravermelho, é comum expressar a energia em termos de ν/c , cuja unidade é cm^{-1} (lea *centímetros recíprocos*). (a) Se uma absorção ocorre no espectro infravermelho em 3600 cm^{-1} , qual é frequência da radiação que corresponde a esta absorção? (b) Qual é a energia, em joules (J), desta absorção? (c) Quanta energia seria absorvida por $1,00 \text{ mol}$ de moléculas que absorve em 3600 cm^{-1} ?
- 1.96 A *difração* da radiação eletromagnética por átomos e moléculas ocorre quando o comprimento de onda da radiação eletromagnética é da mesma ordem de grandeza da partícula que causa a difração – neste caso, átomos ou moléculas. (a) Usando $2,0 \times 10^2 \text{ pm}$ como o diâmetro de um átomo, determine que tipo(s) de radiação eletromagnética pode(m) dar origem à difração quando passa por uma amostra de átomos ou moléculas. Feixes de elétrons e nêutrons podem também ser usados em experimentos de difração devido a suas altas velocidades e à relação de de Broglie. Calcule a velocidade de (b) um elétron e (c) um nêutron, necessária para gerar comprimentos de onda comparáveis ao diâmetro do átomo.
- 1.97 As configurações de estado fundamental do Cr e do Cu não são as previstas pelo princípio da construção. Forneça as configurações eletrônicas e explique por que ocorrem essas diferenças.
- 1.98 As energias de ionização geralmente crescem da esquerda para a direita na Tabela Periódica. A energia de ionização do oxigênio, entretanto, é menor do que a do nitrogênio e a do flúor. Explique essa anomalia.



1.99 O tálio é o mais pesado dos elementos do Grupo 13/III. O alumínio é também um membro desse grupo e sua química é dominada pelo estado de oxidação +3. O tálio, porém, é encontrado mais usualmente no estado de oxidação +1. Examine essa diferença, lançando o gráfico da primeira, segunda e terceira energias de ionização dos elementos do grupo 13/III contra os números atômicos (veja o Apêndice 2D ou a Tabela Periódica encontrada no sítio da rede eletrônica deste texto). Explique as tendências observadas.

1.100 O físico alemão Lothar Meyer observou periodicidade nas propriedades físicas dos elementos aproximadamente ao mesmo tempo em que Mendeleev estava trabalhando nas propriedades químicas. Algumas das observações de Meyer podem ser reproduzidas lançando em gráfico os volumes molares dos elementos sólidos contra os números atômicos. Calcule os volumes molares dos elementos dos Períodos 2 e 3 a partir das densidades dos elementos dadas no Apêndice 2D e as seguintes densidades de sólidos ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$): nitrogênio, 0,88; flúor, 1,11; neônio, 1,21. Lance seus resultados em gráfico em função do número atômico e descreva as variações que você observar.

1.101 Na técnica espectroscópica conhecida como espectroscopia fotoeletrônica (PES), a radiação ultravioleta é dirigida para um átomo ou molécula. Elétrons são ejetados da camada de valência e suas energias cinéticas são medidas. Como a energia dos fótons ultravioleta incidentes é conhecida e a energia cinética do elétron ejetado é medida, a energia de ionização, I , pode ser deduzida porque a energia total é conservada. (a) Mostre que a velocidade, v , do elétron ejetado e a frequência, ν , da radiação incidente estão relacionadas por

$$E = h\nu = I + \frac{1}{2}m_e v^2$$

(b) Use essa relação para calcular a energia de ionização de um átomo de rubídio, sabendo que a luz de comprimento de onda de 58,4 nm produz elétrons com velocidade de $2.450 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$. Lembre-se de que $1 \text{ J} = 1 \text{ kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2}$.

1.102 Nos elementos mais pesados da série de transição, especialmente lantanídeos e actinídeos, existem numerosas exceções no preenchimento regular previsto pelo princípio da construção. Explique por que mais exceções são observadas para esses elementos.

1.103 As Tabelas Periódicas modernas algumas vezes diferem nos elementos colocados imediatamente à direita do bário e do rádio. Em alguns casos, os elementos são o lantânio e o actínio; em outros, o lutécio e o laurêncio. Justifique as duas opções.

1.104 As funções de onda que correspondem a estados de energia diferente da partícula em uma caixa são mutuamente “orto-

gonais”, no sentido que se as duas funções de onda são multiplicadas, uma pela outra, e, então, integradas sobre a dimensão da caixa, o resultado é zero. (a) Confirme que as funções de onda de $n = 1$ e $n = 2$ são ortogonais. (b) Demonstre, sem fazer cálculos, que todas as funções de onda com n ímpar são ortogonais a todas as funções com n par. *Sugestão:* Pense na área sob o produto de quaisquer dessas duas funções.



1.105 (a) Calcule a probabilidade (relativa ao mesmo volume pequeno localizado no núcleo) de encontrar um elétron em uma pequena região de um orbital $2s$ de hidrogênio a distâncias de zero a $3a_0$ em incrementos de $0,10a_0$. (b) Com o auxílio de gráficos de computador ou uma planilha de cálculo, como o Function Plotter, que pode ser encontrado no sítio da rede deste texto, faça o gráfico dos dados calculados na parte (a). (c) Onde aparece o nodo radial?

1.106 O princípio da incerteza é desprezível para objetos macroscópicos. As partes eletrônicas estão, entretanto, sendo fabricadas em escalas cada vez menores e as propriedades das nanopartículas, partículas com tamanhos entre alguns poucos nanômetros e algumas centenas de nanômetros, podem ser diferentes das partículas maiores em consequência de fenômenos quântomecânicos. (a) Calcule a incerteza mínima na velocidade de um elétron confinado em uma nanopartícula de diâmetro 200. nm e compare essa incerteza com a de um elétron confinado em um fio de comprimento 1,00 mm. (b) Calcule a incerteza mínima na velocidade de um íon Li^+ confinado em uma nanopartícula com 200. nm de diâmetro, composta de um derivado de lítio pelo qual os íons de lítio podem se deslocar em temperaturas elevadas (condutor iônico). (c) Qual das duas poderia ser medida com mais acurácia em uma nanopartícula, a velocidade de um elétron ou a velocidade de um íon Li^+ ?

1.107 As funções de onda são “normalizadas” a 1. Isso significa que a probabilidade de encontrar um elétron no sistema é 1. Verifique esta afirmação para uma função de onda da partícula em uma caixa (Eq. 9).

1.108 A intensidade de uma transição entre os estados n e n' de uma partícula em uma caixa é proporcional ao quadrado da integral I , em que

$$I_{nn'} = \int_0^L \psi_n(x) x \psi_{n'}(x) dx$$

(a) Será que pode ocorrer uma transição entre estados com números quânticos 3 e 1? (b) Considere a transição entre dois estados com números quânticos 2 e 1. A intensidade diminui ou aumenta quando a dimensão da caixa aumenta?