

# Aula 3

## ORBITAIS ATÔMICOS E DISTRIBUIÇÃO ELETRÔNICA

### **META**

Aplicar os conceitos de mecânica quântica aos orbitais atômicos;  
Descrever a distribuição dos elétrons nos átomos.

### **OBJETIVOS**

Ao final desta aula, o aluno deverá:  
Definir os conceitos de números quânticos e estabelecer suas relações;  
Representar a distribuição dos elétrons nos orbitais.

### **PRÉ-REQUISITOS**

Conceitos da hipótese quântica de Max Planck e sua aplicação nos estudos dos espectros atômicos;  
Os postulados de Bohr e suas principais implicações.

**Eliana Midori Sussuchi**  
**Danilo Oliveira Santos**

## INTRODUÇÃO

Nossa próxima tarefa é combinar as propriedades ondulatórias dos elétrons com o modelo nuclear dos átomos e explicar o diagrama de níveis de energia observado experimentalmente no átomo de hidrogênio. Em primeiro lugar, iremos desenvolver um modelo mecânico-quântico do átomo de hidrogênio. Em seguida, usaremos o modelo para explicar as estruturas dos átomos que tem mais de um elétron (átomos multieletrônicos), para ver como algumas ideias simples explicam não apenas os espectros atômicos, mas também os números quânticos e a distribuição eletrônica dos átomos.

Veremos que as maneiras como os elétrons estão distribuídos nos átomos é descrita pela mecânica quântica em termos de orbitais. O conhecimento das energias dos orbitais, bem como algumas características fundamentais dos elétrons permite-nos determinar os modos pelos quais os elétrons estão distribuídos entre vários orbitais em um átomo.

## NÚMEROS QUÂNTICOS E ORBITAIS ATÔMICOS

Cada elétron, num átomo, é descrito por quatro números quânticos diferentes, três dos quais ( $n$ ,  $l$  e  $m_l$ ) especificam a função de onda do elétron (que são obtidas da resolução da equação de Schrödinger). As **funções de onda** de um elétron num átomo é chamado de **orbital atômico**. Um orbital atômico pode ser imaginado como a descrição qualitativa das regiões do espaço onde é elevada a probabilidade de se encontrar elétrons.

O modelo de Bohr introduziu um único número quântico,  $n$ , para descrever certa órbita. O modelo da mecânica quântica usa três números quânticos,  $n$ ,  $l$  e  $m_l$ , para descrever um orbital, e um quarto número quântico ( $m_s$ ). Consideremos quais informações podemos obter a partir de cada um desses e como eles estão relacionados entre si.

**1) Número Quântico Principal ( $n$ ):** este número quântico é o que determina, em grande parte, a energia do elétron no átomo. Pode ter qualquer valor inteiro positivo: 1, 2, 3, .... Quanto menor  $n$ , mais baixa a energia. O tamanho do orbital também depende de  $n$ . Quanto maior for o valor de  $n$ , maior será o orbital. Os orbitais que têm o estado quântico com o mesmo  $n$  constituem uma camada. As camadas são identificadas pelas letras:

Letra:	K	L	M	N.....
n:	1	2	3	4.....

**2) Número Quântico Momento Angular Orbital ( $l$ ):** Este número quântico caracteriza orbitais que têm o mesmo  $n$ , mas formas diferentes; pode ter qualquer valor inteiro entre 0 e  $n-1$ . Dentro de cada camada com o

número quântico  $n$  há  $n$  diferentes espécies de orbitais, cada qual com uma forma bem definida, caracterizado pelo número quântico  $l$ . Por exemplo, se um elétron tem o número quântico principal 3, os valores possíveis de  $l$  são: 0, 1 e 2. Assim, dentro da camada 3 há três espécies de orbitais. Os orbitais com o mesmo  $n$ , mas diferentes  $l$ , pertencem a diferentes subcamadas de uma dada camada. As diferentes subcamadas são identificadas por letras:

<b>Letra:</b>	s	p	d	f	g.....
<b>l:</b>	0	1	2	3	4.....

Para identificar uma subcamada numa certa camada escreve-se o valor do número quântico  $n$  da camada seguido pela identificação da subcamada. Assim, 2p identifica a subcamada com os números quânticos  $n = 2$  e  $l = 1$ .

**3) Número Quântico Orbital Magnético ( $m_l$ ):** este número quântico diferencia orbitais com o mesmo  $n$  (energia) e mesmo  $l$  (forma), mas tendo orientações diferentes no espaço. Os valores permitidos são inteiros desde  $-l$  até  $+l$ .

Para  $l = 0$  (subcamada s), o número quântico permitido  $m$  é apenas 0, isto é, só há um orbital na subcamada s. Para  $l = 1$  (subcamada p),  $m_l = -1, 0, +1$ , há três orbitais. Cada orbital, numa mesma subcamada, têm a mesma energia.

**4) Número Quântico Magnético de Spin ( $m_s$ ):** este número quântico refere-se a duas orientações possíveis para o eixo do spin de um elétron. Os valores possíveis são:  $+1/2$  e  $-1/2$ . Estes valores indicam o sentido de rotação do elétron sobre o seu próprio eixo.

O conjunto de orbitais com o mesmo valor de  $n$  é chamado **nível eletrônico**. Por exemplo, todos os orbitais que têm  $n = 3$  chamado terceiro nível. Além disso, o conjunto de orbitais que têm os mesmos valores de  $n$  e  $l$  é chamado **subnível**. A Tabela 1 resume os possíveis valores dos números quânticos  $l$  e  $m_l$  para os valores de  $n$  até  $n = 4$ .

**Tabela 1:** Relação entre os valores de  $n$ ,  $l$  e  $m_l$  até  $n = 4$ .

$n$	Valores possíveis de $l$	Designação do subnível	Valores possíveis de $m_l$	Número de orbitais no subnível	Número total de orbitais no nível
1	0	1s	0	1	1
2	0	2s	0	1	4
	1	2p	1, 0, -1	3	
3	0	3s	0	1	9
	1	3p	1, 0, -1	3	
	2	3d	2, 1, 0, -1, -2	5	
4	0	4s	0	1	16
	1	4p	1, 0, -1	3	
	2	4d	2, 1, 0, -1, -2	5	
	3	4f	3, 2, 1, 0, -1, -2, -3	7	

A Figura 1 mostra as energias relativas dos orbitais do átomo de hidrogênio até  $n = 3$ . Cada quadrícula representa um orbital; os orbitais de mesmo subnível, como os do 2p, estão agrupados juntos. Quando o elétron está em um orbital de energia mais baixa (o orbital 1s), diz-se que o átomo de hidrogênio está no seu *estado fundamental*. Quando o elétron está em qualquer outro orbital, o átomo está em *estado excitado*. As temperaturas ordinárias praticamente todos os átomos de hidrogênio estão em seus estados fundamentais. O elétron pode ser excitado para um orbital de mais alta energia pela absorção de um fóton de energia apropriada.

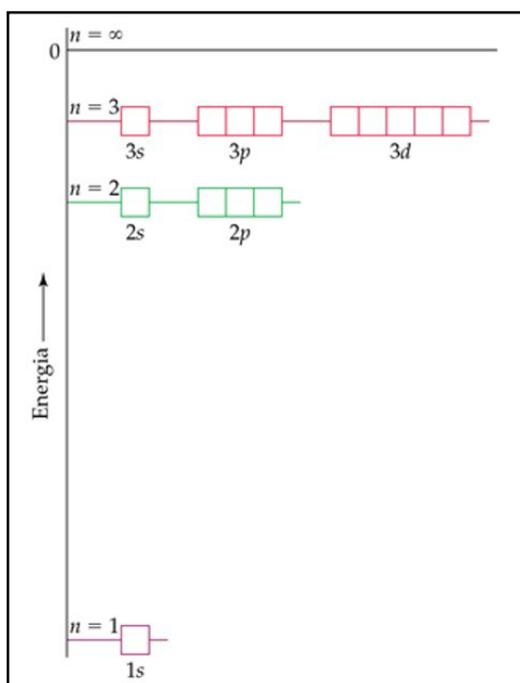


Figura 1: Níveis de energia dos orbitais para o átomo de hidrogênio. Cada quadrícula representa um orbital. Observe que todos os orbitais com o mesmo valor para o número quântico principal,  $n$ , têm a mesma energia. Isso se aplica apenas a sistemas de um elétron. (Fonte: Bibliografia 6)

## FORMAS DOS ORBITAIS ATÔMICOS

Na discussão sobre orbitais enfatizamos até agora suas energias. No entanto a função de onda também fornece informações sobre a localização do elétron no espaço quando ele está em estado específico de energia permitido. Vamos examinar as maneiras pelas quais podemos visualizar os orbitais.

## Orbital s

O orbital de mais baixa energia, o 1s, é esférico, como mostrado nas Figuras 2 e 3. As figuras desse tipo, mostrando a densidade eletrônica, é um dos vários modos usados para auxílio na visualização dos orbitais. Essa figura indica que a probabilidade de encontrar o elétron diminui à medida que nos afastamos do núcleo em qualquer direção específica. Quando a função de probabilidade,  $\Psi^2$ , para o orbital 1s é colocado em um gráfico como função da distância a partir do núcleo,  $r$ , ela aproxima-se de zero rapidamente, como mostrado na Figura 3. As regiões intermediárias onde  $\Psi^2$  é zero são chamados **nós**.

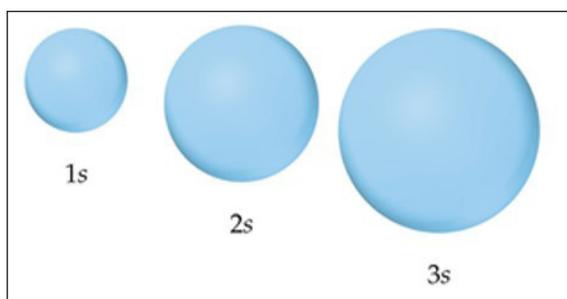


Figura 2: Representações de superfícies limite para os orbitais 1s, 2s e 3s. Os raios relativos das esferas correspondem à probabilidade de 90% de se encontrar o elétron dentro de cada esfera. (Fonte: Bibliografia 6)

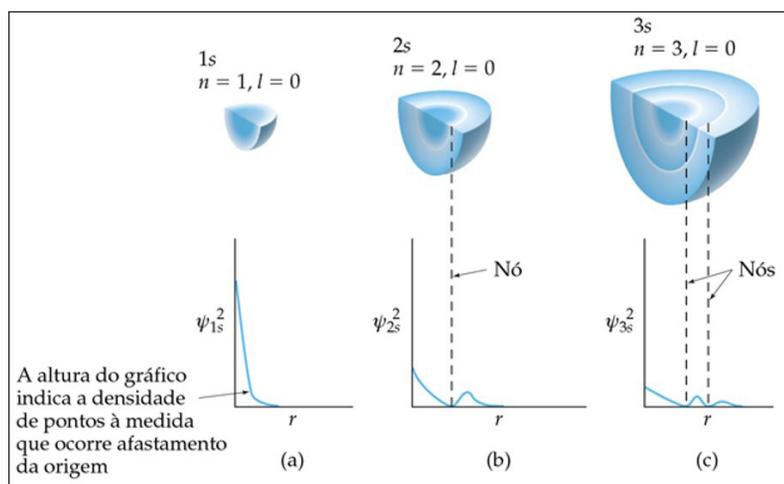


Figura 3: Distribuição de densidade eletrônica nos orbitais 1s, 2s e 3s. A parte inferior da figura mostra como a densidade eletrônica, representada por  $\Psi^2$ , varia como função da distância  $r$  ao núcleo. Nos orbitais 2s e 3s a função de densidade eletrônica cai para zero a certas distâncias do núcleo. As superfícies ao redor do núcleo nas quais  $\Psi^2$  é zero são chamados *nós*.

(Fonte: Bibliografia 6)

## Orbital p

A distribuição da densidade eletrônica para um orbital 2p é mostrado na Figura 4(a). Como podemos ver a partir dessa figura, a densidade eletrônica não está distribuída de forma esférica como em um orbital s. Em vez disso, a densidade eletrônica está concentrada em duas regiões em ambos os lados do núcleo, separadas por um nó no núcleo. Dizemos que esse orbital na forma de halteres tem dois *lóbulos*. É útil lembrar que não estamos fazendo afirmações de como o elétron está se movendo dentro do orbital; a Figura 4(b) retrata a distribuição média da densidade eletrônica em um orbital 2p.

Geralmente representamos os orbitais p desenhando o formato e a orientação de suas funções de onda, como mostrado na Figura 4(b). É conveniente rotulá-los como orbitais  $p_x$ ,  $p_y$  e  $p_z$ . Estes três orbitais são ortogonais entre si, como o sistema ortogonal de eixos  $x$ ,  $y$  e  $z$ .

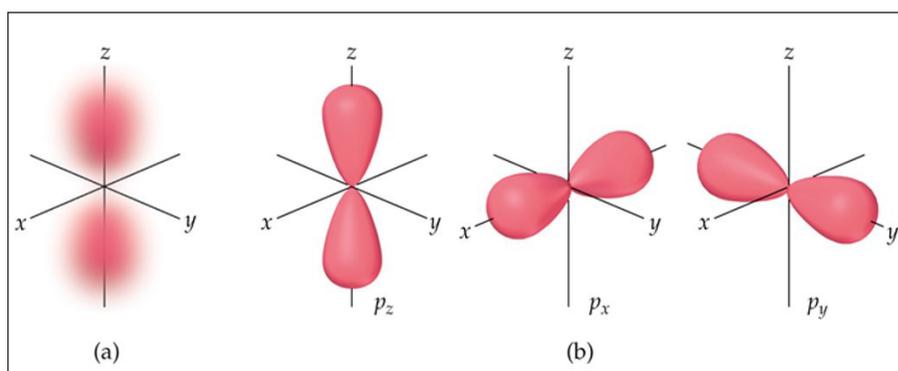


Figura 4: (a) Distribuição de densidade eletrônica de um orbital 2p. (b) Representações dos três orbitais p. Observe que o índice inferior nos símbolos dos orbitais indica o eixo ao longo do qual o orbital se encontra.

(Fonte: Bibliografia 6)

## Orbitais d e f

Quando  $n$  é igual ou maior que 3, encontramos os orbitais  $d$  (para o qual  $l = 2$ ). Existem cinco orbitais 3d, cinco orbitais 4d, etc. Os diferentes orbitais  $d$  em determinado nível têm diferentes formatos e orientações no espaço, como mostrado na Figura 5. Quatro das superfícies limites dos orbitais  $d$  têm formato de 'trevo de quatro folhas' e cada uma se encontra principalmente em um plano. O  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$ , situam-se nos planos  $xy$ ,  $xz$  e  $yz$ , respectivamente, como os lóbulos orientados entre os eixos. Os lóbulos do orbital  $d_{x^2-y^2}$  também se situam no plano  $xy$ , mas os lóbulos localizam-se ao longo dos eixos. O orbital  $d_{z^2}$  é um pouco diferente, dois lóbulos ao longo do eixo  $z$  e uma 'rosquinha' no plano  $xy$ .

Quando  $n$  é maior ou igual a 4, existem sete orbitais  $f$  equivalentes (para os quais  $l = 3$ ). As formas dos orbitais  $f$  são ainda mais complicadas do que as dos orbitais  $d$ . Não apresentaremos as formas dos orbitais  $f$ .

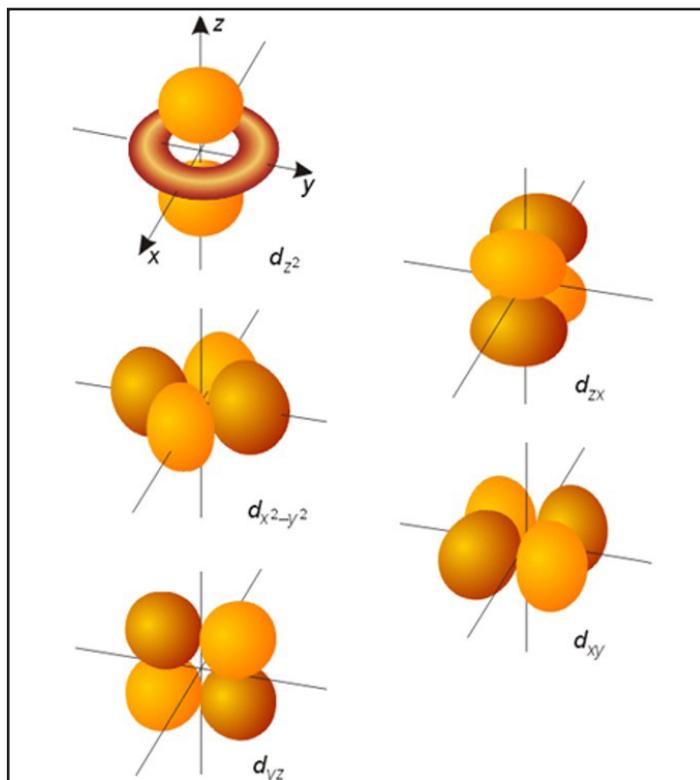


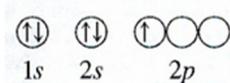
Figura 5: Representações dos cinco orbitais d.  
(Fonte: Bibliografia 2)

## CONFIGURAÇÕES ELETRÔNICAS

Vimos então que um elétron, num átomo, é representado por quatro números quânticos  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  e  $m_s$ . Os três primeiros caracterizam o orbital que descreve a região do espaço onde é mais provável encontrar o elétron. Dizemos que o elétron ocupa o orbital. O número quântico magnético de spin ( $m_s$ ) descreve a rotação do elétron.

A configuração eletrônica de um átomo é a distribuição dos elétrons entre as subcamadas (ou subníveis) disponíveis. Por exemplo, a configuração eletrônica do átomo de lítio (número atômico 3), com dois elétrons na subcamada 1s e um elétron na 2s é:  $1s^2s^1$ .

É conveniente um diagrama para mostrar a ocupação, pelos elétrons, dos orbitais da camada. Este diagrama é um *diagrama de orbitais*. O orbital é representado por um círculo. Cada grupo de orbitais de uma subcamada é identificado pelo símbolo da subcamada. Cada elétron num orbital é simbolizado por uma pequena seta, apontada para cima quando  $m_s = +1/2$  e para baixo, quando  $m_s = -1/2$  (por convenção). Assim, a representação abaixo:



mostra a estrutura eletrônica de um átomo que tem dois elétrons na subcamada, ou orbital, 1s (um deles com  $m_s = +1/2$  e outro com  $-1/2$ ); dois elétrons a subcamada 2s ( $m_s = +1/2$  e  $m_s = -1/2$ ) e um elétron na subcamada 2p ( $m_s = +1/2$ ). A configuração eletrônica é  $1s^2 2s^2 2p^1$ .

Na próxima aula iremos aprender um pouco mais sobre as configurações eletrônicas dos elementos da tabela periódica moderna e suas propriedades atômicas.

### CONCLUSÃO

No modelo da mecânica quântica do átomo de hidrogênio, o comportamento do elétron é descrito por funções matemáticas chamadas de funções de onda ( $\Psi$ ) e a probabilidade de ele estar em um ponto específico no espaço é dada pela densidade de probabilidade ( $\Psi^2$ ). As funções de onda permitidas do átomo de hidrogênio são chamadas de orbitais, que podem ser representados pelos **números quânticos**.



### RESUMO

No modelo da mecânica quântica cada função de onda permitida tem uma energia precisamente conhecida, mas a localização do elétron não pode ser determinada com exatidão; mais precisamente, a probabilidade de ele estar em um ponto específico no espaço é dada pela densidade de probabilidade ( $\Psi^2$ ). As funções de onda permitidas do átomo de hidrogênio são chamadas de orbitais. Um orbital é descrito pela combinação de um número inteiro e uma letra, correspondendo aos valores de três números quânticos para o orbital e o número quântico magnético de spin. Diagramas de superfície de limite são úteis para visualizar as características (formas) dos orbitais. Os orbitais no mesmo subnível são degenerados, ou seja, eles possuem a mesma energia.

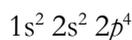


### ATIVIDADES

1) Faça a configuração eletrônica para o oxigênio, número atômico 8. Quantos elétrons desemparelhados o átomo de oxigênio possui?

Resolução: Os elétrons são colocados nos orbitais, começando com o orbital 1s de mais baixa energia. Cada orbital pode comportar no máximo de dois elétrons. Então, dois pares de elétrons vão para os orbitais 1s e 2s

com seus spins emparelhados. Com isso sobram quatro elétrons para os três orbitais degenerados  $2p$ . Seguindo a regra de Hund, colocamos um elétron em cada orbital  $2p$  até todos os três terem um cada um. O quarto elétron é emparelhado com um dos três que já estão em um orbital  $2p$ , de tal modo que a representação seja:



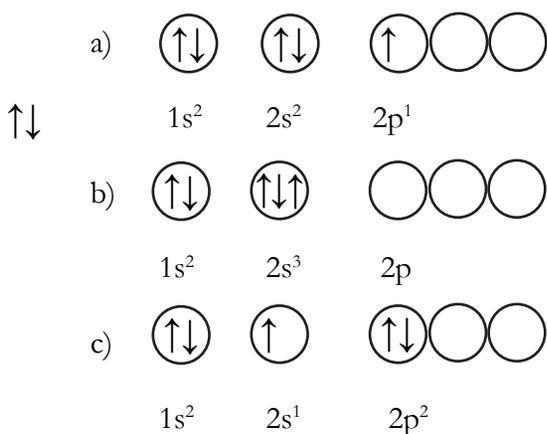
### COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

Portanto o átomo tem dois elétrons desemparelhados.



### AUTO-AVALIAÇÃO

- 1) 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 localizados?
- 2) Qual dos números quânticos governa (a) a forma de um orbital; (b) a energia de um orbital; (c) a propriedades de spin de um elétron; (d) a orientação espacial do orbital?
- 3) Entre os seguintes diagramas de orbitais ou de configurações eletrônicas, quais são possíveis e quais impossíveis, de acordo com o princípio de exclusão de Pauli? Justifique.



- 4) 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 localizados?

- 5) (a) Qual é a designação para o subnível  $n=5$  e  $l=1$ ? (b) Quantos orbitais existem nesse subnível? (c) Indique os valores de  $m_l$  para cada um desses orbitais.
- 6) Qual dos números quânticos governa (a) a forma de um orbital; (b) a energia de um orbital; (c) a propriedades de spin de um elétron; (d) a orientação espacial do orbital?
- 7) Qual é o número máximo de elétrons que podem ocupar cada um dos seguintes subníveis: (a)  $3d$ ; (b)  $4s$ ; (c)  $2p$ ; (d)  $4f$ .
- 8) (a) Escreva a configuração eletrônica do fósforo, elemento com número atômico 15. (b) Quantos elétrons desemparelhados um átomo de fósforo possui?
- 9) Escreva a configuração eletrônica de um átomo de arsênio no estado fundamental.
- 10) As seguintes configurações eletrônicas representam estados excitados. Identifique o elemento e escreva sua configuração eletrônica condensada para o estado fundamental. (a)  $1s^2 2s^2 3p^2 4p^1$ ; (b)  $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1 4p^4 5s^1$ ; (c)  $[\text{Kr}] 4d^6 5s^2 5p^1$ .



### PRÓXIMA AULA

A distribuição eletrônica e as propriedades periódicas dos elementos constituem a base fundamental para o entendimento das teorias de ligação química.

### REFERÊNCIAS

1. MAHAN, B. M.; MYERS, R. J. **Química um curso universitário**. 4ª Edição, São Paulo, Editora Edgard Bücher LTDA, 1995.
2. SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; LANGFORD, C. H. **Inorganic Chemistry**. 2ª edition, Oxford, Oxford University Press. 1994.
3. BARROS, H.L.C. **Química inorgânica, uma introdução**. Belo Horizonte: SEGRAC, 1995.
4. LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão concisa**. 5ª Edição, Editora Edgard Blücher, 1997.
5. ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química. Questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 3ª Edição, Editora Bookman, 2006.
6. BROWN, T. L.; LEMAY Jr, H. E.; BURSTEN, B. E.; BURDGE, J. R. **Química, A Ciência Central**. 9ª Edição, Editora Pearson Prentice Hall, São Paulo, 2005.