

Spin e Configuração Eletrônica

Química Geral Teórica

Prof. Guilherme Duarte, Ph. D.

1 O spin eletrônico

A Equação de Schrödinger representou um grande avanço com relação às teorias atômicas do passado, mas ainda assim não é de todo precisa. Pequenas divergências na predição de linhas espectrais exigiam uma explicação que foi dada por Samuel Goudsmit e George Uhlenbeck, que propuseram que o elétron se comporta como uma esfera girando ao redor de si mesma, como a rotação de um planeta ao redor de si mesmo. Para essa propriedade deram o nome de **spin**. Como o giro de uma esfera ao redor do eixo contendo o seu diâmetro pode ter dois sentidos, o elétron teria dois estados de **spin**, e a sua inclusão no modelo ajudou a sanar o problema preditivo da teoria quântica de Schrödinger. Os estados estão associados a um quarto número quântico, o **número quântico magnético de spin**, m_s , muitas vezes chamado erroneamente apenas de “spin”, que pode ter dois valores:

$$m_s = \pm \frac{1}{2} \quad (1)$$

O spin foi detectado experimentalmente por Otto Stern e Walter Gerlach. Como cargas elétricas em movimento geram um campo magnético (lei da indução de Faraday) e acreditava-se que o spin era gerado pela rotação do elétron, Stern e Gerlach imaginaram que o elétron deveria se comportar como um pequeno ímã. Ao submeter um feixe de átomos de prata (Ag), que contém um elétron desemparelhado, à influência de um campo magnético, Stern e Gerlach observaram a divisão do feixe em duas partes, correspondendo aos dois estados de spin.

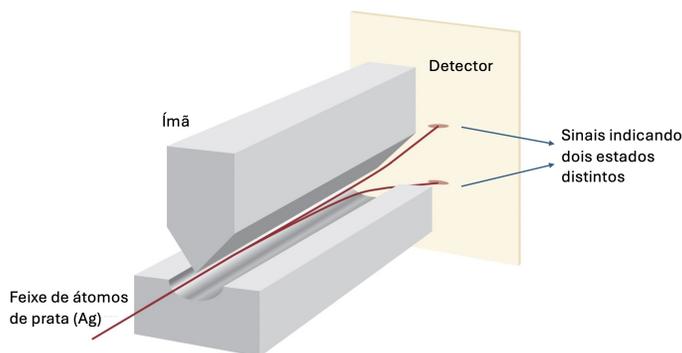


Figura 1: Experimento de Stern-Gerlach.

Na realidade, o spin não é uma propriedade associada a uma rotação do elétron ao redor de si mesmo, mas é uma propriedade quântica intrínseca da matéria. Prótons, nêutrons, fótons, partículas elementares: todas têm um spin associado. Spin é uma forma de **momentum angular intrínseco** que surge naturalmente de modelos mais sofisticados da estrutura da matéria que levam em consideração fenômenos relativísticos, como a Equação de Dirac. O número quântico magnético de spin, m_s , é um análogo do número quântico magnético, m_l , e está relacionado ao número quântico de spin, S do elétron, que é sempre $1/2$. Partículas com spin inteiro ($S = 0, 1, 2, \dots$)

são chamadas de **bósons**; partículas com spin meio-inteiro ($S = 1/2, 3/2, 5/2, \dots$), como elétrons, prótons e nêutrons, são chamadas de **fêrmions**.

Devido a existência do spin eletrônico, a descrição de um estado eletrônico depende não só de n , ℓ e m_ℓ , mas também de m_s . Assim, podemos descrever completamente um estado eletrônico por meio de n , ℓ , m_ℓ e m_s . Considerando o átomo de hidrogênio no estado fundamental, dizemos que o elétron “ocupa” o orbital $1s$, ou seja, tem os números quânticos $n = 1$, $\ell = 0$, $m_\ell = 0$ e $m_s = \pm 1/2$. Se o elétron receber energia e passar a ocupar um nível mais elevado, digamos, um orbital $3p_0$, então ele será descrito pelos números quânticos $n = 3$, $\ell = 1$, $m_\ell = 0$ e $m_s = \pm 1/2$. Note o spin pode estar “para cima” ($m_s = +1/2$) ou “para baixo” ($m_s = -1/2$) sem afetar a energia do sistema.

2 Estrutura eletrônica de átomos

A equação de Schrödinger permite encontrar uma solução exata para o átomo de hidrogênio, mas não faz o mesmo para átomos multieletrônicos, isto é, com dois ou mais elétrons. Químicos e físicos usam, como uma primeira aproximação razoavelmente bem-sucedida, os orbitais atômicos análogos aos do hidrogênio para descrever os níveis atômicos dos demais átomos. Para isso, são necessárias algumas considerações. Em primeiro lugar, a energia potencial (V) é mais complexa que a do átomo de hidrogênio:

$$V \propto \sum_{i=1}^{N_{e^-}} \frac{-Ze^2}{r_i} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{N_{e^-}} \sum_{k=1}^{N_{e^-}} \frac{e^2}{r_{jk}}, \quad j \neq k, \quad (2)$$

em que N_{e^-} representa o número total de elétrons, r_i a distância entre o elétron i e o núcleo, r_{jk} , a distância entre os elétrons j e k e Z o número atômico do núcleo. A Equação 2 merece atenção. O primeiro termo se refere à atração entre o núcleo (carga $+Ze$) e os diversos elétrons (cada um com carga $-e$). O segundo termo se refere à repulsão entre os elétrons, em que o fator $1/2$ serve para descontar a contagem dobrada nos somatórios, e, por isso, tem o sinal positivo. Termos atrativos têm o sinal negativo por indicar uma diminuição da energia; termos repulsivos têm o sinal positivo por indicar aumento de energia.

O átomo de hidrogênio, que contém apenas um elétron e não sofre com a repulsão intereletrônica, possui todos os orbitais de uma camada (isto é, mesmo n) degenerados (mesma energia). A presença de repulsão intereletrônica associada às diferenças entre as propriedades de cada tipo de orbital causa a **quebra da degenerescência** entre os orbitais dentro de uma mesma camada. Considere as funções de onda dos orbitais atômicos do átomo de hidrogênio (Figura 2) como uma primeira aproximação aos orbitais atômicos de átomos com mais de um elétron. Se um elétron ocupa um subnível $2s$, ele pode se aproximar mais do núcleo do que um elétron em um orbital $2p$. O elétron no orbital $2s$ blinda o elétron no orbital $2p$ (mais distante) da atração total do núcleo devido à repulsão intereletrônica. Podemos generalizar essa observação afirmando que um elétron ocupando orbitais de n e ℓ menores blindam elétrons ocupando orbitais de n e ℓ maiores. Elétrons em orbitais de momentum angular mais baixo são mais **penetrantes**.

Outro fator importante de ser considerado é que, segundo a equação de Schrödinger para átomos “hidrogênicos” (isto é, com somente um elétron), a energia é dada por:

$$E_n = -\frac{Z^2}{n^2} \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} = Z^2 E_H(n). \quad (3)$$

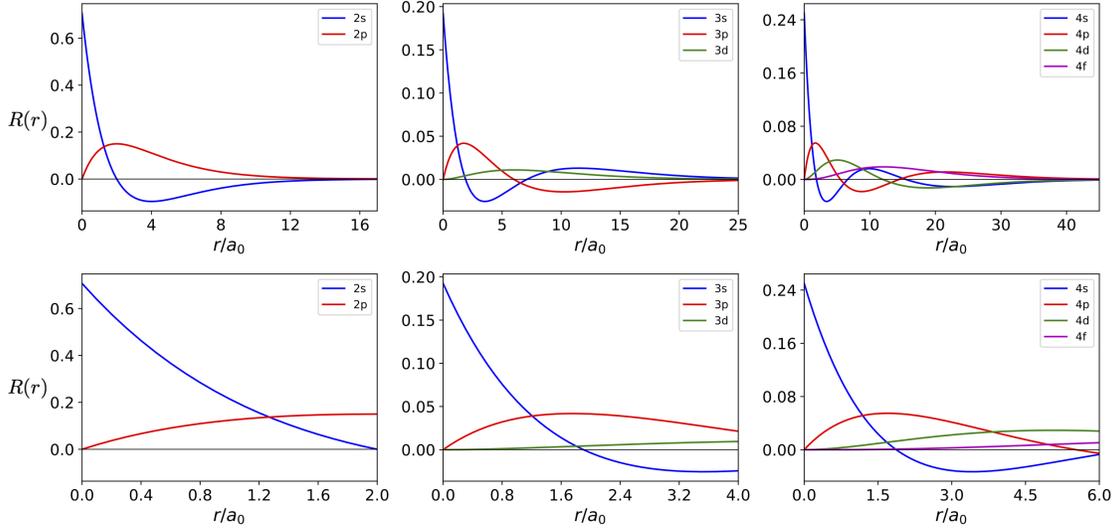


Figura 2: Funções de onda radiais de orbitais atômicos do átomo de hidrogênio. Na primeira linha, as funções de onda em grande extensão. Na linha de baixo, apenas as regiões próximas do núcleo. Veja que quanto menor ℓ , maior é o valor absoluto de $R(r)$ (e logo maior a densidade de probabilidade) nas vizinhanças do núcleo.

em que $E_H(n)$ é a energia dos níveis eletrônicos do átomo de hidrogênio. A Equação 3 significa que, de forma geral, quanto maior for o número atômico, Z , mais baixos serão os níveis de energia em comparação aos níveis de energia do hidrogênio. Ao se adicionar elétrons a essas espécies, os elétrons em orbitais mais externos são progressivamente mais **blindados**. A energia de um único elétron em um átomo multieletrônico pode ser aproximada de forma grosseira para:

$$E_n \approx -\frac{Z_{\text{efetivo}}^2}{n^2} \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0}, \quad (4)$$

em que Z_{efetivo} é o número atômico efetivo, que é menor do que o número atômico real devido à blindagem eletrônica presente. É importante enfatizar que os elétrons não bloqueiam a influência do núcleo sobre os elétrons no processo de blindagem, mas que provém interações repulsivas adicionais que se contrapõem à atração do núcleo.

Os efeitos da penetratividade e da blindagem podem ser grandes. Um elétron em um orbital $4s$ geralmente tem a energia bem menor do que um elétron em um orbital $4p$ ou $4d$; em alguns casos, pode até mesmo ter uma energia menor que a de um elétron em um orbital $3d$! Em um átomo multieletrônico, devido a esses efeitos, a ordem de energia dos orbitais dentro de uma mesma camada é:

$$s < p < d < f. \quad (5)$$

3 Distribuição eletrônica

A estrutura eletrônica de um átomo determina as suas propriedades químicas. Por essa razão, é bastante importante saber descrever essa estrutura por meio de uma **configuração eletrônica**, isto

é, uma lista de todos os orbitais ocupados com o número de elétrons que ocupam cada um deles. Para fazê-lo, precisamos de um pressuposto importante, o **Princípio da Exclusão de Pauli**:

Não mais do que dois elétrons podem ocupar um orbital. Se dois elétrons ocupam um orbital, seus spins devem estar emparelhados.

Chamamos de spins emparelhados quando um é \uparrow e o outro é \downarrow . Por convenção, \uparrow corresponde a $m_s = +1/2$ e \downarrow corresponde a $m_s = -1/2$. Sabendo disso, podemos escrever o princípio de Pauli de uma forma mais geral:

Dois elétrons **não podem** ter o mesmo conjunto de quatro números quânticos (n , ℓ , m_ℓ e m_s) em um mesmo átomo.

O átomo de hélio, He, possui $Z = 2$ e dois elétrons em sua forma neutra. Dizemos que sua configuração eletrônica no estado fundamental é $1s^2$. Como não há outros tipos de orbitais com $n = 1$, dizemos que o hélio tem a **camada fechada**. O elemento seguinte na tabela periódica, o lítio, Li, tem $Z = 3$ e três elétrons, logo sua configuração eletrônica é $1s^2 2s^1$. Note que a configuração do lítio em seu estado fundamental não pode ser $1s^1 2p^1$ porque em átomos multieletrônicos orbitais ns tem energia menor que orbitais np , conforme dita a Equação 5. Podemos representar a configuração eletrônica do lítio como $[\text{He}]2s^1$ significando que o lítio contém um “caroço” que corresponde à configuração do hélio mais um elétron em um orbital $2s$. A forma geral de determinação da configuração eletrônica segue o **princípio de Aufbau**:

No estado fundamental de um átomo ou um íon, elétrons ocupam as subcamadas disponíveis de menor energia antes de ocuparem as subcamadas de maior energia.

Esse princípio pode ser resumido em duas regras:

- (I) Adicione os elétrons segundo a ordem de energia sem jamais colocar mais do que dois elétrons por orbital (Figura 3).
- (II) Se mais de um orbital em uma subcamada estiver disponível, adicione elétrons com spins paralelos em orbitais distintos dentro dessa subcamada.

A regra (I) é simples; basta seguir o diagrama da Figura 3b (vulgo **diagrama de Linus Pauling**) que se obtém a configuração eletrônica correta. A regra (II), também chamada de **regra de Hund** é importante porque ao se colocar spins paralelos em orbitais distintos dentro da mesma subcamada, diminui-se a repulsão eletrônica (Figura 4). Considere o átomo de neônio (Ne), $Z = 10$. Seguindo o princípio de Aufbau, sua configuração eletrônica é $1s^2 2s^2 2p^6$. Assim como o hélio, o neônio tem a camada fechada; os átomos que contém todas as suas subcamadas preenchidas são chamados de **gases nobres** e são bastante inertes em comparação a outros elementos químicos. Estudaremos mais as propriedades dos diferentes elementos químicos e sua relação com a estrutura eletrônica nas próximas aulas.

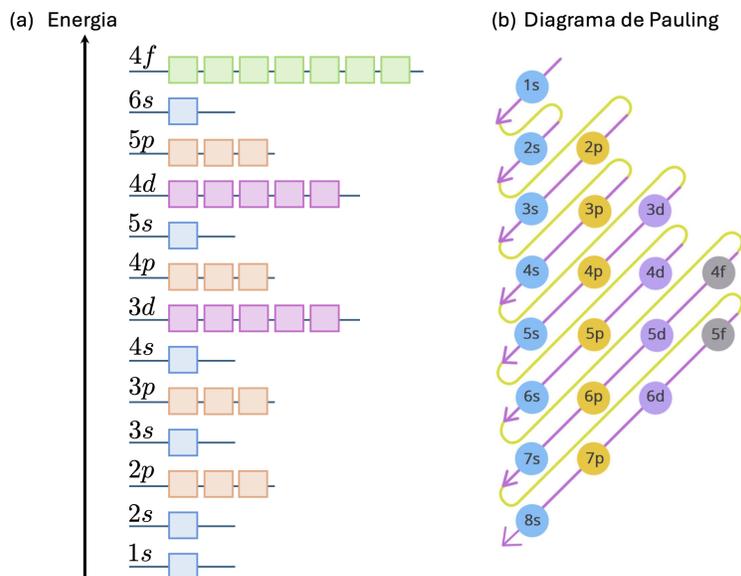


Figura 3: O princípio de Aufbau diz que os orbitais devem ser preenchidos em ordem crescente de energia (a). O diagrama de Linus Pauling (b) é uma forma visualmente simples e intuitiva de seguir esse princípio na distribuição de elétrons em átomos e íons.



Figura 4: Aplicação da regra de Hund.

As configurações eletrônicas de outros átomos podem ser entendidas como um “caroço” de gás nobre envolto por uma **camada de valência**. Por camada de valência entende-se a camada mais externa ocupada por elétrons. Considere o átomo de nitrogênio, N, $Z = 7$. Sua configuração eletrônica é $1s^2 2s^2 2p^3$ (Figura 5a). Observe que, segundo a **regra de Hund**, a configuração eletrônica mais estável é aquela em que os três elétrons de valência estão desemparelhados, um em cada orbital distinto. Outro casos de distribuição eletrônica merecem atenção especial. Do hidrogênio (H, $1s^1$) até o cálcio (Ca, $[Ar]4s^2$) a distribuição eletrônica somente contempla a ocupação de orbitais s e p . Do escândio (Sc, $Z = 21$) até o zinco (Zn, $Z = 30$) preenchem-se os orbitais $3d$ antes do preenchimento dos orbitais $4p$ (Figura 5b). Note que, a partir do Sc, os elétrons em orbitais $4s$ passam a ser escritos depois dos orbitais $4d$ (Sc: $[Ar]3d^1 4s^2$). Isso ocorre porque os orbitais $3d$ são mais internos e repelem os orbitais $4s$, invertendo a ordem da energia. Elementos que deveriam ter configuração $(n-1)d^4 ns^2$ e $(n-1)d^9 ns^2$ são exceções notáveis ao princípio de Aufbau e possuem configurações $(n-1)d^5 ns^1$ e $(n-1)d^{10} ns^1$. Isso ocorre devido a um efeito quântico que estabiliza o átomo quando todos os orbitais $(n-1)d$ estão ou completamente preenchidos ou parcialmente preenchidos com um elétron em cada, com spins paralelos (Figuras 5c e 5d). À medida que os átomos se tornam mais pesados, mais exceções ao princípio de Aufbau surgem devido à proximidade maior da energia dos orbitais. Níveis de energia muito próximos respondem por cerca de 25% dos desvios, mas a capacidade preditiva com relação à maioria dos átomos ainda tornam o princípio um dos principais norteadores da estrutura eletrônica de átomos.

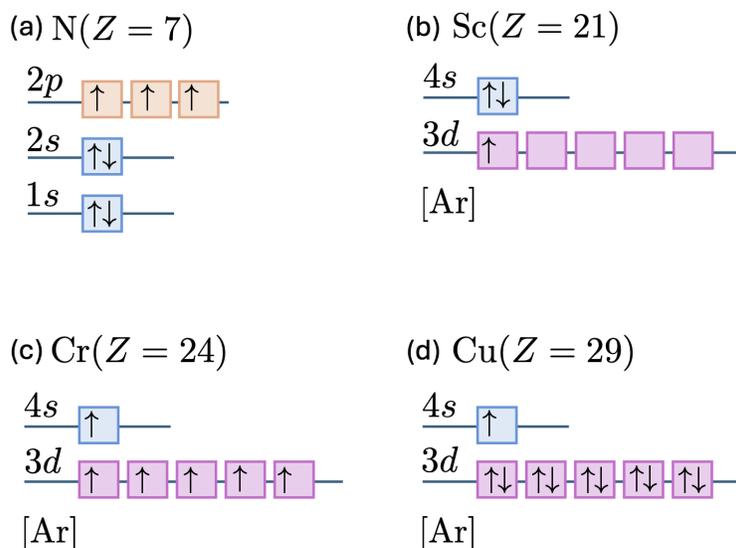


Figura 5: Distribuição eletrônica dos átomos de (a) nitrogênio, (b) escândio, (c) cromo e (d) cobre.

4 Exercícios de Fixação

1. Considere os seguintes conjuntos de quatro números quânticos (n, ℓ, m_ℓ, m_s) . Diga quais são permitidos e quais são proibidos e o porquê da permissão ou proibição.

(i) $(2, 1, -1, +1/2)$

(ii) $(5, 5, 0, -1/2)$

(iii) $(3, 2, -2, 0)$

2. O isótopo ^1H tem spin nuclear igual a $1/2$ enquanto o isótopo ^2H tem spin nuclear igual a 1. Qual é a razão dessa diferença?

3. A energia dos orbitais de valência do átomo de oxigênio ($Z = 8$) é -15.85 eV enquanto a energia dos orbitais de valência do flúor ($Z = 9$) é igual a -18.65 eV. As cargas nucleares efetivas sentidas pelos elétrons de valência desses átomos são, respectivamente, $+4.45e$ e $+5.10e$. Há uma relação entre a carga nuclear efetiva e a energia dos orbitais de valência?

4. Dê a configuração eletrônica do estado fundamental dos seguintes átomos:

(i) Ag

(ii) Y

(iii) Te