

Estrutura atômica e as propriedades dos elementos

AULA 13

Metas da aula

Discutir a estrutura da tabela periódica e a sua relação com a estrutura eletrônica dos elementos; relacionar a estrutura eletrônica dos elementos com propriedades tais como: potencial de ionização, afinidade eletrônica, raio atômico, caráter metálico; estabelecer uma relação entre a valência de um elemento e sua configuração eletrônica.

objetivos

Espera-se que, após estudar o conteúdo desta aula, você seja capaz de:

- determinar a configuração eletrônica associada ao estado de menor energia do átomo neutro e de seus íons;
- identificar a diferença entre os orbitais atômicos de um átomo neutro e os correspondentes dos seus íons;
- prever a variação do potencial de ionização dos átomos, ao longo da tabela periódica, em função das configurações eletrônicas;
- fazer previsões sobre a afinidade eletrônica dos elementos, em função das configurações eletrônicas;
- reconhecer como a valência de um elemento está ligada à sua configuração eletrônica e que fatores determinam a valência do elemento.

INTRODUÇÃO

Na Aula 11, desenvolvemos um *modelo aproximado* para descrever a estrutura eletrônica dos átomos, baseado na equação de Schroedinger. Esse modelo nos possibilitou, entre outras coisas, estabelecer, *ainda que de forma aproximada*, a maneira como os elétrons se distribuem em torno do núcleo atômico. A partir dessa informação e com o auxílio do *princípio da exclusão de Pauli*, fomos capazes de construir as *configurações eletrônicas* de todos os elementos da tabela periódica.

Descobrimos também que podíamos agrupar os átomos de acordo com as suas configurações eletrônicas, colocando, numa mesma linha, aqueles que possuem orbitais preenchidos com o maior valor do número quântico n . E, ao fazer isso, verificamos que esse procedimento acabava por agrupar os elementos de acordo com as suas propriedades químicas, tal como na tabela periódica. Na verdade, descobrimos ser possível *construir a tabela periódica a partir das configurações eletrônicas*.

Na Aula 12, discutimos o desenvolvimento de várias idéias e conceitos, que acabaram por conduzir à elaboração da tabela periódica, por Mendeleev. Como vimos, a construção da tabela foi feita de forma *totalmente empírica*, classificando os elementos em ordem crescente de massas atômicas, mas de forma a fazer com que os elementos químicos com propriedades similares ficassem em uma mesma linha. Em versões posteriores, os elementos com propriedades similares foram dispostos numa mesma coluna da tabela.

Após estudar o material das duas últimas aulas, creio que você irá concordar comigo que não estamos diante de uma pura coincidência. O fato de podermos construir a tabela periódica, a partir das configurações eletrônicas dos átomos dos elementos, é uma clara indicação de que *as propriedades de um elemento são definidas pela estrutura eletrônica do seu átomo*.

Nesta aula, veremos que as propriedades químicas (e físicas) de um elemento estão intimamente ligadas à estrutura eletrônica dos átomos. Vamos poder também entender como (e por quê) o valor de uma determinada propriedade (potencial de ionização, por exemplo) varia ao longo de uma família (coluna) e de um período (linha) da tabela periódica. Mais importante ainda, vamos começar a entender por que um átomo de carbono, por exemplo, pode se ligar a vários outros, enquanto o de hidrogênio só pode se ligar a um único outro átomo. Em outras palavras, vamos começar a entender como a *estrutura eletrônica* de um átomo pode definir a sua *capacidade de combinação* com outros átomos.

Gostaria de enfatizar, antes de prosseguir, que qualquer discussão com base no conceito de configuração eletrônica é essencialmente *qualitativa*. Isso significa dizer que estaremos preocupados em entender o *comportamento* de uma determinada propriedade dos elementos, ao longo de uma família ou período, mas sem nos preocuparmos em determinar o *valor* dessa propriedade. Por outro lado, gostaria também de lembrar que a Mecânica Quântica nos permite calcular, de forma rigorosa, o valor das propriedades de um elemento. Entretanto, esses cálculos fogem aos objetivos do nosso curso e não serão discutidos.

A ESTRUTURA DA TABELA PERIÓDICA

Antes de iniciar a nossa discussão sobre a possível relação entre a periodicidade das propriedades dos elementos e as configurações eletrônicas, vejamos como as tabelas modernas estão organizadas.

Na **Figura 13.1**, mostramos um exemplo de tabela periódica. Os elementos com propriedades semelhantes estão nas *colunas* da tabela e formam as famílias ou *grupos de elementos químicos*. As linhas horizontais formam os *períodos* da tabela e são numeradas, como já vimos, de acordo com o valor do maior número quântico n , que aparece na configuração eletrônica dos elementos do período.

Com relação aos grupos, há duas maneiras distintas de designá-los. Na primeira, os grupos são numerados, de 1 a 8, da esquerda para a direita, e cada número é acrescido da letra A ou B. Usando este sistema, os grupos designados pela letra A (1A-8A) formam os *grupos dos elementos principais*, enquanto os designados pela letra B formam os *grupos dos elementos de transição*. Os números podem ser arábicos ou romanos.

A outra maneira consiste em numerá-los seqüencialmente, da esquerda para a direita, de 1 a 18. Assim, o elemento sódio (Na), de acordo com a primeira convenção, pertence ao grupo 1A e ao terceiro período. Pela segunda convenção, ele é um elemento do grupo 1 e do terceiro período. Já o elemento mercúrio (Hg) pertence ao grupo 2B (sexto período), pela primeira convenção, ou ao grupo 12, pela segunda. Na discussão que se segue, *usaremos a segunda convenção*. Mais adiante, examinaremos em detalhe as principais características dos elementos de cada um dos 18 grupos.

A tabela periódica pode também ser dividida em várias regiões, de acordo com as propriedades dos elementos. Por exemplo, na **Figura 13.1**, as células dos elementos que se comportam como *metais*, têm as seguintes cores: rosa-claro, verde-claro, azul-claro, roxo-claro, roxo-escuro e amarelo-claro. Os elementos *não-metálicos* aparecem nas células de cores tijolo, azul-escuro e verde-escuro. À medida que passamos da esquerda para a direita, os elementos vão gradualmente perdendo seu caráter metálico. Na fronteira entre essas duas regiões da tabela periódica, existem alguns elementos que apresentam certas características de um metal e outras de um não-metal. Esses elementos são chamados coletivamente de *metalóides*. Na **Figura 13.1**, eles correspondem aos elementos das células rosa-escuras.

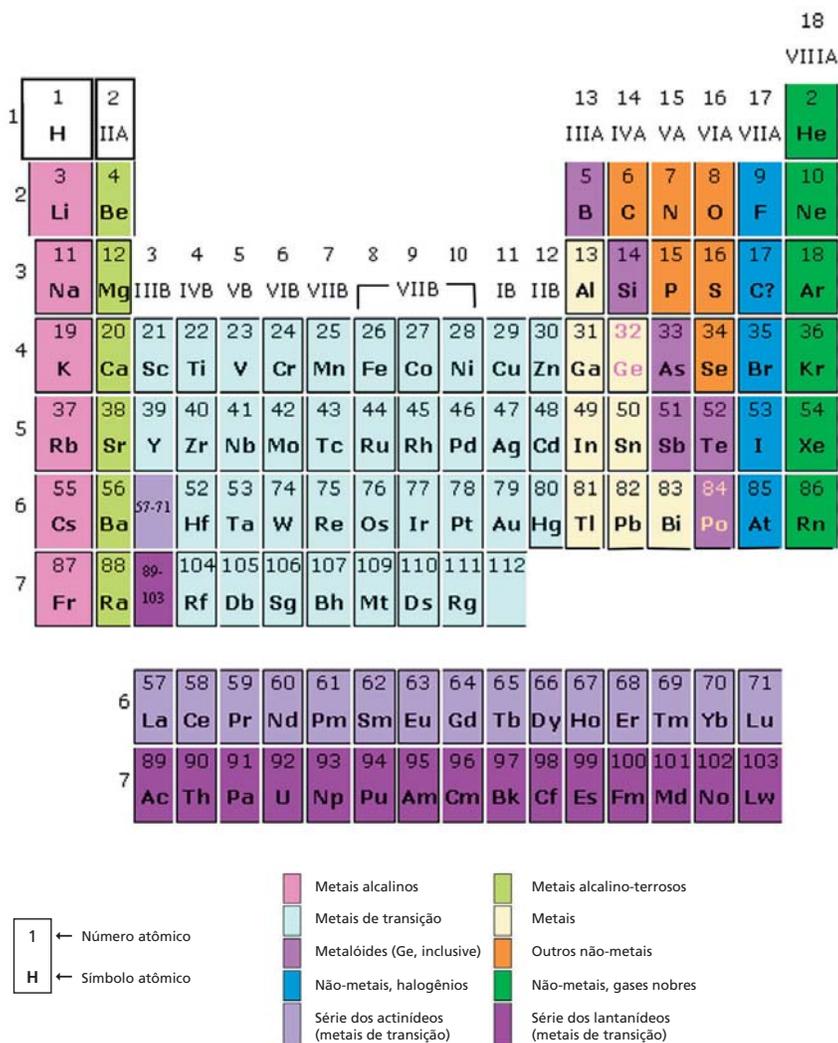


Figura 13.1: Tabela periódica dos elementos químicos.

Não sei se você reparou, mas há uma coisa fascinante, e aparentemente misteriosa, com relação à distribuição dos elementos pela tabela periódica. Todos os elementos *metálicos estão à esquerda e no meio* da tabela periódica, enquanto os *não-metálicos se situam à direita* da tabela. Convicções à parte, deve haver uma razão muito especial para este tipo de distribuição. Além disso, como não poderia deixar de ser, existe também uma turma em cima do muro, os *metalóides*, que se posicionam ao longo de uma banda diagonal, entre os metais e os não-metais. A beleza da análise microscópica que estamos desenvolvendo é que ela nos permite, entre muitas outras coisas, compreender a razão para tal distribuição e desfazer o aparente mistério.

Bem, falamos de metais, não-metais e metalóides. Mas o que realmente distingue os elementos dessas três categorias?

METAIS, NÃO-METAIS E METALÓIDES

Talvez você não saiba enumerar todas as propriedades que um elemento deve exibir para ser classificado como um *metal*. Por outro lado, certamente conhece algumas das propriedades dos metais, em função do seu contato direto e diário com muitos deles. Com exceção do mercúrio (Hg), que é líquido, todos os metais são sólidos em condições ambientes de temperatura e pressão (25°C e 1 atmosfera). Os metais *conduzem eletricidade*, têm *brilho característico* (brilho metálico), são *dúcteis e maleáveis*. Metais também podem formar *ligas*, que, como vimos na Aula 3, são soluções sólidas, de dois ou mais metais.

Um material é dúctil quando ele pode ser estirado em forma de fio ou tubo fino (*ducto* em latim quer dizer tubo). Um material maleável é aquele que pode ser laminado ou moldado em diferentes formas. Os fios elétricos da sua casa são todos de cobre, um metal bastante dúctil e excelente condutor de eletricidade. O alumínio é facilmente laminado, e suas folhas são muito empregadas para acondicionar alimentos ou proteger peças metálicas contra oxidação.

**ATIVIDADE****1. Metais dúcteis e maleáveis**

Usando o conhecimento que você já tem sobre metais, dê outro exemplo de metal dúctil e de metal maleável, indicando uma possível aplicação de cada um deles.

COMENTÁRIO

Não há uma única resposta para esta atividade. Porém, um metal que certamente chamaria a sua atenção é o ferro, muito aplicado na construção civil e em diversos outros setores das atividades industriais. Outro exemplo é o ouro, muito dúctil e maleável, que aparece em diversas formas de jóias, por exemplo.

Os *não-metais* apresentam uma grande variedade de propriedades. Em condições ambientes de temperatura e pressão (25°C e 1 atmosfera), alguns são sólidos, o bromo (Br) é líquido e outros são gasosos. Com a exceção do carbono, sob a forma de grafite, esses elementos não conduzem eletricidade. Além disso, esses elementos não são dúcteis nem maleáveis. Os não-metais estão posicionados à direita de uma linha diagonal (imaginária), que vai do elemento boro (B) até o telúrio (Te), na tabela periódica. Na nossa tabela, eles ocupam as células cor de tijolo, azul-escuras e verde-escuras.

Alguns elementos, próximos à linha diagonal imaginária, apresentam propriedades que dificultam a sua classificação como metal ou não-metal. Eles têm a aparência de um metal e algumas propriedades físicas dos metais, mas quimicamente se comportam como não-metais. O elemento antimônio (Sb), por exemplo, conduz eletricidade tão bem quanto vários metais, mas seu comportamento químico é parecido com o do elemento fósforo (P), um não-metal. Por apresentarem esse tipo de comportamento, eles são chamados de *metalóides*, ou semimetais.

Exatamente por apresentarem esse comportamento ambíguo, a decisão sobre que elementos devem ser considerados como metalóides não é unânime entre os químicos. Por exemplo, o elemento polônio (Po) pode aparecer como metalóide ou como metal, dependendo da tabela periódica que você consultar. Na nossa tabela, os metalóides ocupam células rosa-escuras. O polônio ocupa uma célula dessa cor, mas seu

número atômico e seu símbolo estão na cor amarelo-claro, que é a cor das células dos metais próximos a ele.

UM POUCO MAIS SOBRE CONFIGURAÇÕES ELETRÔNICAS

Após essa breve introdução à estrutura da tabela periódica, podemos prosseguir na nossa tentativa de entender as propriedades dos elementos e, por conseguinte, a estrutura da tabela periódica, a partir das configurações eletrônicas dos átomos.

Como vimos na Aula 11, a não ser para os casos nos quais todos os orbitais estão duplamente ocupados, *a configuração eletrônica do átomo não define o seu estado*. Por outro lado, as propriedades normalmente listadas nas tabelas periódicas referem-se aos valores para o *estado fundamental do átomo* do elemento. Portanto, se pretendemos analisar o comportamento dessas propriedades a partir das configurações eletrônicas, seria importante dispor de uma maneira prática de descobrir qual arranjo de elétrons, nos orbitais atômicos, corresponderia ao estado de menor energia.

Isso não é difícil. Na Aula 11, usamos as curvas de distribuição radial para ordenar os orbitais atômicos em ordem crescente de energia. A partir dessa ordenação, obtivemos as configurações eletrônicas, distribuindo os elétrons nos orbitais, começando com o de mais baixa energia e levando em consideração o princípio da exclusão de Pauli.

Até aí, tudo bem. Os problemas surgem quando temos mais de uma maneira de dispor os elétrons em orbitais equivalentes. Você se lembra do caso do átomo de carbono, cuja configuração eletrônica de mais baixa energia é $1s^2 2s^2 2p^2$? Pois é, na Aula 11 vimos que existem *quinze maneiras diferentes* de dispormos os dois elétrons nos três orbitais 2p. É possível prever qual delas estaria associada ao estado fundamental?

A resposta é sim, e já fizemos esse exercício (ou seria atividade?) na Aula 11, de forma rigorosa. Existe uma maneira mais simples? *Sim, existe, mas que nem sempre conduz ao resultado correto*. Apesar disso, devido à sua simplicidade, vamos exemplificar seu uso, tanto para átomos neutros como para seus íons.

Átomos neutros

Dado o número atômico do elemento, sabemos quantos elétrons seu átomo neutro possui. A partir dessa informação, começamos a distribuir os elétrons pelos orbitais, seguindo a ordem de energia e respeitando o princípio da exclusão. Entretanto, sempre que estivermos preenchendo orbitais com $l \neq 0$ (orbitais p, d, f etc.), devemos lembrar que existem $(2l+1)$ orbitais equivalentes. Nesses casos, vamos colocar *um único elétron* em cada um desses orbitais, antes de colocar um segundo elétron. Isso não é difícil de entender. Afinal, como elétrons se repelem, se eles estiverem em orbitais equivalentes, mas diferentes, a repulsão entre eles será menor do que se estiverem em um mesmo orbital.

Finalmente, se o átomo não possuir um número de elétrons suficiente para que cada um desses orbitais equivalentes fique duplamente ocupado, *atribuímos o mesmo valor de m_s* para todos os elétrons em orbitais monoocupados. Essa escolha já não é tão simples de se explicar de maneira qualitativa.

Esse procedimento, para selecionar a configuração de menor energia, equivale a usar a *regra de Hund*, que eu apresentei, sem demonstração, na Aula 11. Vejamos alguns exemplos. No caso do átomo de carbono, teríamos $Z = 6$ e, portanto, seis elétrons. Seguindo a ordem de energia dos orbitais, os quatro primeiros elétrons vão ocupar os orbitais 1s e 2s: $1s^2 2s^2$. Os dois últimos elétrons terão de ocupar os orbitais 2p. Mas temos três orbitais do tipo 2p para acomodar os dois elétrons restantes. Usando a regra de Hund, as possibilidades seriam:

- a. $(2p_{-1})^1 (2p_0)^1 (2p_{+1})^0 \quad (-1^+, 0^+)$
- b. $(2p_{-1})^1 (2p_0)^0 (2p_{+1})^1 \quad (-1^+, +1^+)$
- c. $(2p_{-1})^0 (2p_0)^1 (2p_{+1})^1 \quad (0^+, +1^+)$

Note que normalmente *não* incluímos os orbitais não ocupados em uma configuração eletrônica. Assim, por exemplo, a primeira configuração seria simplesmente $(2p_{-1})^1 (2p_0)^1$. Para fins de comparação com os resultados obtidos na Aula 11, as três configurações estão também representadas na notação usada na tabela de estados mostrada naquela aula.

Adotando esse procedimento simplificado, fomos capazes de rapidamente determinar as três maneiras (dentre quinze possíveis) de distribuir os elétrons nos orbitais $2p$, de forma a gerar os estados de menor energia do átomo. Não é coincidência o fato de termos achado três maneiras distintas de fazer a distribuição. Elas certamente estão associadas aos *três estados* 3P (3P_0 , 3P_1 e 3P_2) que encontramos na Aula 11. Entretanto, para lhe mostrar como essa associação é feita, eu precisaria usar a teoria de momento angular em Mecânica Quântica, e isso foge aos objetivos do curso.

É claro que esta análise simplificada não nos permite dizer qual dos três estados é o de menor energia. Entretanto, lembre-se de que o nosso objetivo é tentar compreender as propriedades dos elementos e a estrutura da tabela periódica em termos das configurações eletrônicas. Para isso, qualquer das três configurações acima pode ser utilizada.

Usando esse mesmo procedimento para o átomo de oxigênio ($Z = 8$), teríamos:

- a. $(2p_{-1})^2 (2p_0)^1 (2p_{+1})^1$
- b. $(2p_{-1})^1 (2p_0)^2 (2p_{+1})^1$
- c. $(2p_{-1})^1 (2p_0)^1 (2p_{+1})^2$

Portanto, para analisarmos as propriedades desse átomo, podemos usar a configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^2 2p^1 2p^1$, lembrando que os elétrons nos orbitais $2p$ monoocupados têm o mesmo valor de m_s .



ATIVIDADE

2. Configuração eletrônica

Para o átomo de nitrogênio, ache a configuração eletrônica associada ao estado de menor energia.

RESPOSTA COMENTADA

O átomo de nitrogênio tem $Z = 7$. Se usarmos o mesmo raciocínio dos exemplos anteriores, chegaremos à configuração $1s^2 2s^2 2p^1$.

ÍONS ATÔMICOS

Íons atômicos são formados quando um átomo neutro perde ou ganha um ou mais elétrons. No primeiro caso, são formados *íons positivos, ou cátions*. No segundo caso, formam-se *íons negativos, ou ânions*.

O procedimento simplificado para determinar a configuração eletrônica de *cátions* é também muito fácil. Em primeiro lugar, escrevemos a configuração eletrônica do átomo neutro. Se o maior valor do número quântico principal na configuração eletrônica for n , o primeiro elétron deverá ser retirado dos orbitais np . Retirados todos esses elétrons, os próximos devem sair do orbital ns , e finalmente os elétrons nos orbitais $(n-1)d$. *Agora, muita atenção!* Se na configuração eletrônica do átomo neutro houver orbitais equivalentes, mono e duplamente ocupados, o elétron sairá preferencialmente do orbital duplamente ocupado.

ATIVIDADE



3. Um ponto importante

Explique por quê, no caso de haver orbitais equivalentes, monoocupados e duplamente ocupados, o elétron sairá preferencialmente do orbital duplamente ocupado.

RESPOSTA COMENTADA

No caso de o orbital estar duplamente ocupado, haverá maior repulsão entre os elétrons que ocupam este orbital do que entre elétrons ocupando orbitais diferentes. Portanto, se um elétron de um orbital duplamente ocupado for retirado, o íon resultante ficará num estado mais estável do que se for retirado um elétron de orbital monoocupado.

Veja este exemplo. No caso do átomo de oxigênio, cuja configuração de menor energia pode ser escrita como $1s^2 2s^2 (2p)^2 (2p)^1 (2p)^1$, o primeiro elétron sairá do orbital duplamente ocupado, e a configuração eletrônica do cátion O^+ será: $1s^2 2s^2 (2p)^1 (2p)^1 (2p)^1$.

No caso do ferro, cuja configuração de menor energia é $[\text{Ar}] 4s^2 3d^6$, o maior valor de n é 4. Portanto, os primeiros elétrons deveriam ser retirados dos orbitais 4p. Mas, como não há elétrons nesses orbitais, podemos retirar elétrons do orbital 4s. Esgotados esses elétrons, os próximos a serem retirados seriam os dos orbitais 3d. Assim, teríamos:



Não se esqueça de que os *seis elétrons 3d* devem estar assim distribuídos, pelos *cinco orbitais 3d*, de acordo com a regra de Hund: $3d^2 3d^1 3d^1 3d^1 3d^1$. Lembre-se também de que os elétrons nos quatro orbitais 3d monoocupados têm todos o mesmo *spin*.

Para criar o cátion Fe^{3+} , temos de retirar um elétron de um dos cinco orbitais 3d. De qual deles? Daquele que está duplamente ocupado. A configuração eletrônica associada ao estado fundamental do cátion Fe^{3+} será então: $[\text{Ar}] 3d^5$, com um elétron em cada um dos orbitais 3d, todos com o mesmo *spin*.

ATIVIDADE



4. Configuração eletrônica de cátions

Determine a configuração eletrônica associada ao estado fundamental dos seguintes cátions: Mn^{2+} , Mn^{5+} , In^{3+} .

RESPOSTA COMENTADA

Mn tem $Z = 25$, logo sua configuração será $[\text{Ar}] 4s^2 3d^5$. Portanto, o cátion Mn^{2+} terá configuração $[\text{Ar}] 3d^5$, enquanto o cátion Mn^{5+} terá configuração $[\text{Ar}] 3d^2$. No caso do In , $Z = 49$. A configuração eletrônica desse átomo é $[\text{Kr}] 5s^2 4d^{10} 5p^1$. Neste caso, o primeiro elétron sairá do orbital 5p e os dois seguintes sairão do orbital 5s. Logo, a configuração de In^{3+} será $[\text{Kr}] 4d^{10}$.

O procedimento para *ânions* é mais simples ainda. A partir da configuração eletrônica associada ao estado fundamental do átomo, vamos adicionando elétrons aos orbitais que não estão duplamente ocupados. No caso de existirem orbitais equivalentes monoocupados e vazios, esses últimos devem ser primeiramente preenchidos. Além disso, ao final do processo de adição dos elétrons, devemos atribuir o mesmo *spin* a todos os elétrons em orbitais monoocupados.

Por exemplo, no caso do átomo de carbono, a adição do primeiro elétron deve ser feita no orbital 2p ainda vazio. A configuração eletrônica associada ao estado fundamental do ânion C⁻ seria, portanto, 1s²2s²2p¹2p¹2p¹. Os três elétrons nos orbitais 2p têm o mesmo *spin*. No caso do átomo de oxigênio, o primeiro elétron teria de ser adicionado a um dos orbitais 2p já ocupados, fornecendo a seguinte configuração eletrônica para o ânion O⁻: 1s²2s²2p²2p²2p¹.

ATIVIDADE



5. Configuração eletrônica de ânions

Determine a configuração eletrônica associada ao estado fundamental dos seguintes ânions: H⁻, He⁻, F⁻.

RESPOSTA COMENTADA

H tem configuração eletrônica 1s¹. Logo, H⁻, que tem um elétron a mais, terá configuração 1s². He tem configuração 1s². O elétron adicional do He⁻ terá de entrar no nível 2s, pois o nível 1s já tem o número máximo de elétrons. Assim, a configuração será 1s²2s¹. F tem configuração eletrônica 1s²2s²2p⁵. Portanto, F⁻ terá configuração 1s²2s²2p⁶.

ORBITAIS ATÔMICOS DE CÁTIONS E ÂNIONS

Antes de encerrarmos esse tópico, relativo às configurações eletrônicas de *cátions* e *ânions*, eu gostaria de discutir brevemente algumas das características dos *orbitais atômicos* dessas espécies.

Na verdade, essa discussão não é essencial para o nosso objetivo atual, que é tentar entender as propriedades dos elementos e a estrutura da tabela periódica, a partir das configurações eletrônicas. Por outro lado, parece-me uma boa oportunidade de pelo menos levantar algumas questões e tentar despertar a sua curiosidade para outras.

Você deve se lembrar da nossa discussão sobre o modelo de partículas independentes. Naquela ocasião, fiz questão de enfatizar que o fato de estarmos usando a notação $1s$, $2s$, $2p$ etc., para representar os orbitais do átomo de hélio, não significava dizer que esses orbitais eram os mesmos do átomo de hidrogênio. Faz sentido, pois, afinal, os átomos são diferentes. E no caso dos cátions e ânions de um elemento? Agora os átomos são de um mesmo elemento, não é? E os orbitais, são os mesmos? Pense um pouco antes de responder.

A resposta é *não*! E por que não? Ora, embora a carga nuclear seja a mesma, o fato de termos menos elétrons nos cátion, ou mais elétrons nos ânions, fará com que cada um dos elétrons das espécies carregadas sinta uma *carga nuclear efetiva* diferente daquela no átomo neutro. Além disso, o potencial efetivo que atua sobre cada elétron seria também diferente daquele no átomo neutro. Conseqüentemente, os orbitais das espécies carregadas serão diferentes.



Bem, se você não lembra o que são potencial efetivo e carga nuclear efetiva, releia o material das Aulas 10 e 11 antes de prosseguir.

Que modificações poderíamos esperar nos orbitais atômicos dos cátions e dos ânions de um dado elemento, em relação aos orbitais atômicos do elemento neutro? As modificações podem ser grandes ou pequenas, e vão depender de de *qual orbital* (n) e de que *tipo de orbital* (s , p , d , f etc.) retiramos ou colocamos elétrons. Vejamos alguns exemplos.

Se retirarmos um elétron do átomo de carbono, obteremos o cátion C^+ . Mas o átomo de carbono tem seis elétrons, e a energia do cátion formado vai depender de de qual orbital o elétron é retirado. Na seção anterior, vimos como obter a configuração eletrônica associada ao estado fundamental do cátion, a partir da configuração eletrônica associada ao estado fundamental do átomo neutro. Portanto, partindo

da configuração $1s^2 2s^2 2p^1 2p^1$ e retirando um elétron de um dos orbitais $2p$, obtemos a configuração do estado fundamental do cátion: $1s^2 2s^2 2p^1$. Sabemos, das curvas de distribuição radial (ver Aula 10), que elétrons nos orbitais do tipo p não penetram em regiões próximas ao núcleo e que, portanto, têm pouco poder de blindagem. Isso significa dizer que o elétron no orbital $2p$ do cátion vai sentir uma carga nuclear efetiva muito parecida com aquela do átomo neutro. Portanto, não devemos esperar grandes diferenças entre os orbitais $2p$ dos *estados fundamentais* do átomo de carbono neutro e do cátion C^+ .

E se retirarmos um dos elétrons do orbital $2s$ do átomo neutro? A configuração eletrônica do cátion será agora $1s^2 2s^1 2p^1 2p^1$. Essa configuração corresponde a um *estado excitado* do cátion C^+ . A situação agora é bastante diferente, porque os elétrons nos orbitais $2s$ penetram em regiões muito próximas do núcleo e exercem um poder de blindagem sobre os elétrons mais externos. Assim, ao retirarmos um dos elétrons $2s$, estaremos desblindando o núcleo, e os elétrons $2p$ serão mais fortemente atraídos pelo núcleo do que no caso do átomo neutro, e mais fortemente ligados ao átomo. Em consequência disso, a probabilidade de encontrá-lo muito longe do núcleo diminui, enquanto aumenta a probabilidade de encontrá-lo em regiões mais próximas do núcleo. Ou seja, o *máximo da curva de distribuição radial* ficará a uma distância bem mais próxima do núcleo do que no caso do átomo neutro, e tenderá para *zero a uma distância menor* do que no átomo neutro. Quando isso acontece, dizemos que o orbital atômico *foi contraído*.

ATIVIDADE



6. Responda

Se retirarmos um elétron do orbital $1s$ do átomo de carbono, como ficarão os orbitais $1s$, $2s$ e $2p$ do cátion, em relação aos respectivos orbitais do átomo neutro?

RESPOSTA COMENTADA

Como o orbital $1s$ é aquele mais localizado em torno do núcleo, o elétron ocupando esse orbital blindará efetivamente os demais elétrons. Se um elétron $1s$ for retirado, os demais elétrons sofrerão uma forte atração pelo núcleo. Então, os orbitais $1s$, $2s$ e $2p$ do cátion sofrerão uma grande contração, ou seja, seus máximos de distribuição radial serão encontrados mais próximos do núcleo, se comparados aos mesmos valores do átomo neutro.

O ânion mais simples que podemos formar é o do elemento hidrogênio, H^- . Para isso, basta colocar mais um elétron no orbital $1s$ do estado fundamental. Dessa forma, certamente obteremos a configuração eletrônica do estado fundamental do ânion, já que o orbital $1s$ do átomo neutro é o de menor energia possível. A configuração eletrônica associada ao estado fundamental do ânion H^- será $1s^2$. Neste caso particular, essa configuração eletrônica *define o estado eletrônico* do ânion, porque não há orbitais monoocupados.

Muito bem. Quão diferentes seriam os orbitais $1s$ do átomo neutro e do seu ânion? Pense um pouco, antes de responder. Veja só. Ao colocarmos um segundo elétron, mas sem aumentar a carga do núcleo, cada um dos elétrons do ânion H^- será *mais fracamente atraído pelo núcleo* do que o elétron no átomo neutro. Por quê? Ora, porque cada um dos elétrons $1s$ vai blindar um pouco o núcleo e, por conta disso, cada um deles vai *sentir uma carga nuclear efetiva menor do que 1*.

Esse efeito é exatamente o inverso do que encontramos no caso dos cátions. Portanto, em consequência da blindagem, o orbital $1s$ do ânion hidreto (H^-) será mais *difuso* do que o orbital $1s$ do átomo de hidrogênio. Mais difuso significa dizer que o máximo na curva de distribuição radial do orbital $1s$ do hidreto estará a uma distância muito maior do núcleo do que o correspondente do orbital $1s$ do átomo neutro. Além disso, a curva de distribuição radial do orbital $1s$ do íon hidreto tenderá para zero mais lentamente do que a do átomo neutro.



ATIVIDADE

7. Para você explicar

A configuração eletrônica associada ao estado fundamental do ânion C^- é $1s^2 2s^2 2p^1 2p^1$. Explique as diferenças entre esses orbitais e os correspondentes do átomo neutro.

RESPOSTA COMENTADA

A presença de um outro elétron deve tornar os orbitais mais difusos, principalmente os orbitais 2p, pois o novo elétron ocupará aquele orbital 2p que estava vazio no átomo neutro. A presença de mais um elétron aumenta a repulsão eletrônica e diminui a carga efetiva do núcleo devido ao aumento da blindagem, o que resulta em elétrons mais fracamente atraídos pelo núcleo e, portanto, mais difusos. Os orbitais 2p devem sentir mais este efeito do que os orbitais 2s e 1s. Neste último, o efeito deve ser menor do que no 2s, pois o orbital 2s está na mesma camada dos orbitais 2p.

Em resumo, podemos dizer que, embora usemos a mesma notação para designar os orbitais do átomo neutro e dos seus cátions e ânions, *esses orbitais são diferentes*. No caso dos ânions, eles são sempre muito diferentes. No caso dos cátions, a diferença será maior ou menor, dependendo de qual orbital retiramos o elétron para formar o cátion.

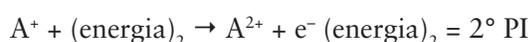
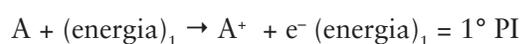
Vou finalizar esta seção com uma pergunta para você. Podemos retirar todos os elétrons de um átomo neutro? E quantos elétrons podemos adicionar a um átomo neutro?

POTENCIAL DE IONIZAÇÃO

Vamos finalmente iniciar a nossa discussão sobre configuração eletrônica e propriedades periódicas dos elementos. A primeira propriedade a examinar é o potencial de ionização.

Por definição, o *potencial de ionização (PI)* de um átomo é igual à energia necessária para remover um elétron do átomo neutro, ou seja,

para formar um cátion. Mas, à exceção do hidrogênio, qualquer átomo tem mais de um elétron, o que significa dizer que ele pode ter vários potenciais de ionização. Isto é verdade. Vamos então definir o *primeiro potencial de ionização* como a energia necessária para remover o *elétron mais fracamente ligado ao átomo*. Analogamente, podemos definir o *segundo potencial de ionização* como sendo igual à energia necessária para remover o *elétron mais fracamente ligado ao cátion do elemento*, e assim sucessivamente. Podemos representar esses processos como reações químicas, da seguinte maneira:



Na **Figura 13.2**, mostramos como varia o *primeiro potencial de ionização* dos elementos ao longo da tabela periódica. Olhando para essa figura, fica difícil acreditar que ela possa ser entendida com base nas configurações eletrônicas dos átomos dos elementos. Bem, seu ceticismo é compreensível, mas vou decepcioná-lo, pelo menos em parte.

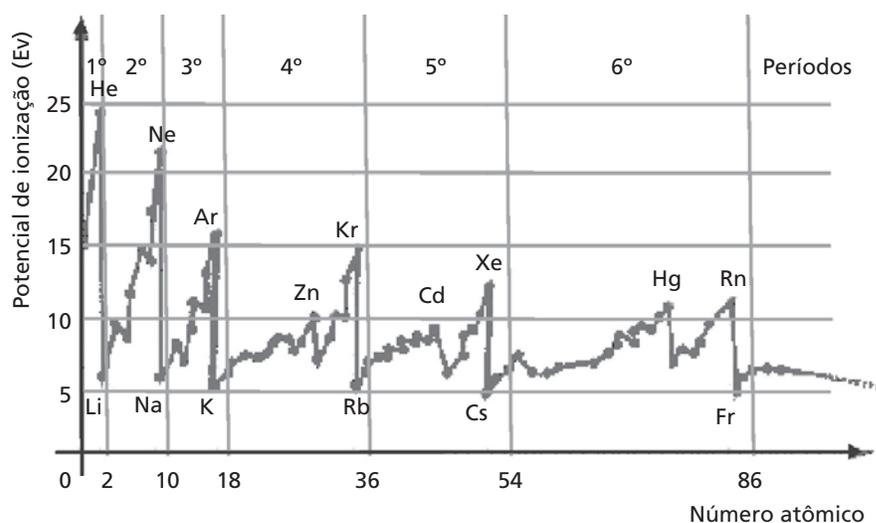


Figura 13.2: Primeiro potencial de ionização em função do número atômico. A unidade de energia é elétron-volt (eV).

Antes de prosseguirmos, gostaria de esclarecer que *elétron-volt* (eV) é a unidade tradicionalmente usada para expressar o potencial de ionização. Ela não pertence a nenhum sistema de unidades, mas é quase

sempre usada. Mais adiante, vou defini-la e relacioná-la com outras unidades de medida de energia.

Examine com atenção a **Figura 13.2** e tente achar alguma regularidade. Por mais confusa que ela possa parecer, existe sim certa regularidade, pelo menos nos três primeiros períodos. Achou? Não? Então vamos examiná-la juntos.

No *primeiro período* (H e He), o PI cresce bastante, do hidrogênio para o hélio. No *segundo período* (Li-Ne), ele despenca do He para o Li e a partir do Li observamos a seguinte seqüência: aumenta (Be), diminui (B), aumenta (C), aumenta (N), diminui (O), aumenta (F) e aumenta novamente (Ne). Entretanto, o PI do hélio, que é o maior dentre os elementos do primeiro período, é maior do que o do neônio. Lembre-se de que He e Ne são dois elementos do grupo dos gases nobres, mas de períodos diferentes.

Se você examinar com atenção o comportamento do PI ao longo do *terceiro período*, vai perceber que ele varia exatamente da mesma maneira que no segundo período. Novamente, o maior PI é o do Ar, outro membro do grupo dos gases nobres. Porém, o PI do Ar é menor do que o do Ne, que é menor do que o do He.

Se olharmos para os demais períodos, o comportamento do PI já difere bastante daquele dos períodos anteriores, mas ainda assim apresenta certa similaridade, no início e no final do período. Por exemplo, *o PI do metal alcalino é sempre o menor do período e o do gás nobre é sempre o maior.*

A variação do PI dos metais alcalinos e dos gases nobres parece indicar que o PI diminui com o aumento da carga nuclear, ao longo de um grupo de elementos. Bem, isso é verdade para vários outros grupos de elementos.



A primeira conclusão geral que podemos tirar dessa nossa análise é a seguinte: *o primeiro potencial de ionização dos elementos de um grupo tende a diminuir com o aumento do número atômico.*



Com relação à variação do PI ao longo de um período, o que podemos concluir? Embora o comportamento seja irregular (aumenta, diminui, aumenta etc.), a conclusão geral que podemos tirar é que *o primeiro potencial de ionização cresce, do início para o final de cada período.*

É possível *prever* o comportamento do PI, ao longo dos grupos e períodos da tabela periódica, por meio das configurações eletrônicas? Vejamos. O primeiro potencial de ionização refere-se ao processo de retirada do elétron *mais externo* (o mais *fracamente ligado*) do átomo. Sabemos que esse elétron externo está mais fracamente ligado porque o efeito de blindagem do núcleo, pelos demais elétrons, faz com que ele sinta uma carga nuclear efetiva muito menor do que a carga nuclear real do átomo. Podemos, então, representar a presença dos elétrons internos por uma constante de blindagem (S) e imaginar que o elétron externo move-se como num átomo hidrogenóide, mas sendo atraído por uma carga nuclear efetiva, dada por $Q = Z - S$.

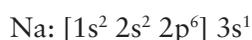
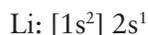
Na Aula 10, vimos que a energia de um átomo hidrogenóide é dada por $En = (-Z^2/n^2) (e^2/2a_0)$, onde Z é a carga nuclear, n o número quântico principal, e é a carga do elétron e a_0 é o raio de Bohr. Como essa é a energia que mantém o elétron ligado ao átomo, para removê-lo temos de fornecer ao átomo, no mínimo, esse mesmo valor de energia. Como essa energia mínima, por definição, é o potencial de ionização, temos que:

$$PI = (Z^2/n^2) (e^2/2a_0) \quad (1).$$

No nosso modelo aproximado, vamos substituir os *elétrons internos por uma constante de blindagem e a carga nuclear real por uma carga efetiva*. Assim, podemos dizer que o primeiro potencial de ionização de um átomo polieletrônico qualquer será aproximadamente igual a:

$$PI \cong (Q^2/n^2) (e^2/2a_0) \quad (2).$$

Usando a fórmula (2), vamos analisar o comportamento do PI ao longo de um *grupo*, ou seja, ao longo de uma coluna da tabela periódica. Descendo a coluna, aumentamos tanto o valor de n quanto o de Z . Entretanto, n^2 aumenta mais rapidamente que Q^2 , porque, embora Z aumente, aumenta também o número de elétrons blindando aquele mais externo:



O aumento da constante de blindagem causa uma variação mais lenta de Q , ao longo de um grupo. Assim, à medida que *descemos uma coluna, o potencial de ionização tende a diminuir*, porque a razão (Q^2/n^2) tende a diminuir.

Ao longo de um período, o valor de n não varia, a não ser para os elementos de transição. Entretanto, à medida que Z aumenta, a carga efetiva tende a aumentar. Portanto, como regra geral, podemos dizer que *o PI aumenta, do início para o final de um período da tabela periódica*.

Mas será que dá também para entender o sobe-e-desce, no valor do IP, dentro de um mesmo período? Podemos tentar. Para isso, listamos na **Tabela 13.1** as configurações eletrônicas de todos os elementos dos dois primeiros períodos

Tabela 13.1: Configurações eletrônicas associadas ao estado fundamental dos átomos dos dois primeiros períodos

H 1s ¹							He 1s ²
Li 1s ² 2s ¹	Be 1s ² 2s ²	B 1s ² 2s ² 2p ¹	C 1s ² 2s ² 2p ²	N 1s ² 2s ² 2p ³	O 1s ² 2s ² 2p ⁴	F 1s ² 2s ² 2p ⁵	Ne 1s ² 2s ² 2p ⁶

Quando passamos do hidrogênio para o hélio, *dobramos* a carga nuclear e colocamos mais um elétron num orbital do tipo 1s. Embora os dois elétrons nesse orbital blindem um ao outro, o aumento da carga nuclear efetiva é muito grande, o que causa um grande aumento no potencial de ionização (de ~ 13,6 eV H para ~ 24,6 eV He). Repare que esse é o único caso em que o aumento de Z , de uma unidade, faz dobrar a carga nuclear do átomo. Portanto, a diferença de PIs entre esses dois elementos (H e He) deveria ser a maior possível, entre dois elementos consecutivos da tabela periódica. Essa observação está de inteiro acordo com os dados experimentais.

Passando para o segundo período, a carga nuclear aumenta de uma unidade e o elétron adicional vai para um orbital do tipo 2s. Embora um elétron num orbital desse tipo tenha um pequeno poder de penetração em regiões próximas ao núcleo, em média, ele está a uma distância muito maior do núcleo do que os dois elétrons no orbital 1s.

Esses dois elétrons exercem uma forte blindagem sobre o elétron mais externo, no orbital $2s$. Como consequência, a carga nuclear efetiva para esse elétron é pequena. Assim, quando vamos do átomo de He para o de Li, n aumenta e a carga nuclear efetiva diminui. Com ambos os fatores contra, o PI deveria diminuir bastante, como observado. Repare que *essa situação se repetirá sempre que mudarmos de período*.

Do lítio para o berílio, Z aumenta de uma unidade e o elétron adicional vai para um orbital $2s$. Em termos da blindagem, a única novidade seria a blindagem dos elétrons no orbital $2s$, um sobre o outro. Mas, como esses elétrons estão, em média, muito distantes do núcleo, o poder de blindagem deles é muito pequeno. Portanto, a blindagem (S) sobre os elétrons mais externos é quase exclusivamente devida aos dois elétrons no orbital $1s$, ou seja, praticamente igual à blindagem do elétron no orbital $2s$ do lítio. Por outro lado, como a carga nuclear aumentou de uma unidade, a carga nuclear efetiva ($Q = Z - S$) será maior e o PI aumentará, como observado.

Seguindo no período, temos o boro (B), com o elétron adicional em um orbital do tipo $2p$. Da curva de distribuição radial, sabemos que elétrons neste tipo de orbital não têm poder de penetração em regiões próximas ao núcleo. Por outro lado, esse elétron mais externo terá quatro outros, mais internos, blindando o núcleo. O aumento da blindagem compensa o aumento da carga nuclear, causando uma diminuição da carga nuclear efetiva e consequentemente do PI, como observado. Essa diminuição não deveria ser grande, já que os elétrons nos orbitais $2s$ não são muito efetivos na blindagem do núcleo.

Como regra geral, exceto para os elétrons $1s$, que estão muito próximos do núcleo, *elétrons em orbitais de uma mesma subcamada* (com o mesmo valor de n e de l) *não se blindam muito bem*, já que estão, em média, a uma mesma distância do núcleo.

Em seguida, temos o elemento *carbono*, com um elétron adicional em um orbital $2p$. Os dois elétrons em orbitais do tipo $2p$ praticamente não se blindam. Portanto, a blindagem será devida aos quatro elétrons mais internos ($1s^2 2s^2$), ou seja, muito parecida com a do átomo de boro. Como Z aumentou de uma unidade e S praticamente não variou, a carga nuclear efetiva aumentou. Logo, o PI também aumenta.

Do carbono para o *nitrogênio*, Z aumenta de uma unidade e um terceiro elétron irá ocupar o orbital $2p$ vazio. A situação é similar à do

átomo de carbono, ou seja, Z aumenta, mas S praticamente não varia. Portanto, a carga nuclear efetiva aumenta e também o PI.

Em seguida vem o oxigênio, com configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^2 2p^1$. Essa é uma situação distinta de todas as demais já examinadas. Temos três orbitais de um mesmo tipo, sendo dois monoocupados e um duplamente ocupado. Da nossa discussão anterior, sabemos que os elétrons mais fracamente ligados ao átomo são aqueles que estão no orbital duplamente ocupado. Eles têm energia maior do que os outros dois, porque a repulsão eletrônica é maior entre os elétrons em um mesmo orbital. Em termos da blindagem, praticamente nada muda. Embora a carga nuclear seja maior do que no nitrogênio, a repulsão entre os elétrons pode cancelar esse efeito e fazer como que o PI diminua. Lembre-se de que a nossa discussão é qualitativa. Portanto, não temos como avaliar a importância relativa do efeito do aumento de carga nuclear (estabilizante) e da repulsão eletrônica (desestabilizante). Porém, podemos levantar a hipótese de que o PI seja menor do que o do nitrogênio. Experimentalmente, uma ligeira queda é observada [$PI(N) = 14,54 \text{ eV}$; $PI(O) = 13,61 \text{ eV}$].

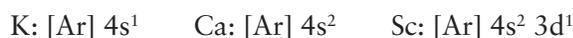
O próximo elemento é o *flúor*, com configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^2 2p^2 2p^1$. Em relação ao nitrogênio, temos um aumento de duas unidades na carga nuclear, mas passamos a ter dois orbitais $2p$ duplamente ocupados. Com relação à blindagem, não devemos esperar nenhuma mudança significativa. Portanto, a carga nuclear efetiva será bem maior do que para os elétrons $2p$ dos átomos de nitrogênio e oxigênio. Por outro lado, vimos que o efeito desestabilizante da repulsão eletrônica entre os elétrons em um orbital $2p$ duplamente ocupado não causou um grande abaixamento do PI do oxigênio (primeiro átomo onde esse efeito está presente) em relação ao do nitrogênio. Assim sendo, devemos esperar que o aumento significativo da carga nuclear efetiva supere o efeito desestabilizante das repulsões entre os elétrons nos dois orbitais $2p$ duplamente ocupados. Portanto, devemos esperar um aumento do PI para o átomo de flúor.

Finalmente, chegamos ao último elemento do período, o *neônio*, de configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^2 2p^2 2p^2$. Uma análise similar à desenvolvida para o átomo de flúor nos permite concluir que o PI do neônio será maior do que o do flúor, conforme observado.

Você pode fazer esse mesmo tipo de análise para os elementos do terceiro período. O comportamento do PI ao longo do período será o mesmo do período anterior. Entretanto, há uma diferença importante. Os elétrons mais externos dos elementos desse período estão muito mais blindados do que aqueles do período anterior. Como consequência, podemos *prever* que os PIs desses elementos serão menores do que os dos elementos do período anterior. Essa diminuição do valor dos PIs, quando nos deslocamos do primeiro para o terceiro períodos, é claramente observada na **Figura 13.2**.

Do quarto período em diante, a única regularidade aparente no comportamento do PI é que ele cresce, do início para o final do período. Entretanto, fica muito difícil analisar o sobe-e-desce do valor do PI com base na equação (2), conforme fizemos para os elementos dos três primeiros períodos. Você consegue entender a razão dessa dificuldade? Vou lhe dar uma pista. Compare as configurações eletrônicas dos elementos, digamos, do terceiro e do quarto períodos. Que diferença marcante existe entre elas? Conseguiu ver?

A diferença é que, para os três primeiros períodos, quando nos deslocamos da esquerda para a direita na tabela periódica, estamos preenchendo orbitais com o mesmo número quântico principal, n . Entretanto, do quarto período em diante, quando entramos *na região dos metais de transição*, começamos a preencher orbitais com valores diferentes de n . Por exemplo, para os primeiros três elementos do quarto período, temos:



Mas a fórmula (2) só pode ser aplicada se n for constante, ao longo do período. Por outro lado, após saturarmos os orbitais 3d, o que acontece para o átomo de zinco (Zn: [Ar] $4s^2 3d^{10}$), os demais orbitais a serem preenchidos voltam a ter o mesmo valor de n :



Esse fato sugere que, se analisarmos o PI ao longo de um subconjunto desse período, formado pelos elementos K, Ca, Ga, Ge, As, Se, Br e Kr, deveríamos observar o mesmo tipo de comportamento

encontrado para os elementos dos três primeiros períodos. Volte à Figura 13.2 e veja se não é exatamente isso que se observa.

ATIVIDADE



8. Variação de PI

O segundo potencial de ionização de um elemento é igual à energia necessária para remover um elétron do estado fundamental do seu cátion. Você seria capaz de prever o comportamento do segundo PI ao longo de um período? E ao longo de um grupo? Mostre, em um gráfico, como deve variar o segundo PI dos metais alcalinos.

RESPOSTA COMENTADA

Podemos seguir a mesma linha de raciocínio que antes. Vimos que, quando passamos de berílio ($1s^2 2s^2$) para boro ($1s^2 2s^2 2p^1$), o aumento da blindagem não é compensado pelo aumento da carga nuclear, o que provoca uma pequena diminuição do PI. No caso dos cátions, podemos continuar raciocinando em termos das configurações eletrônicas. Deste modo, o cátion B^+ terá configuração ($1s^2 2s^2$) e o cátion C^+ terá configuração ($1s^2 2s^2 2p^1$). Portanto, o comportamento do segundo PI deve ser semelhante ao primeiro, porém deslocado para a direita, ou seja, o que ocorre com o átomo com número atômico Z no primeiro PI deve ocorrer com o cátion de número atômico $Z+1$ no segundo PI. Deste modo, teremos uma figura semelhante à **13.2**, porém deslocada para a direita de uma unidade de número atômico. O segundo PI dos metais alcalinos deve variar de forma semelhante ao primeiro PI dos gases nobres.

**ATIVIDADE****9. Mais uma pergunta**

O segundo PI de um elemento deve ser maior ou menor do que o primeiro?
Por quê?

RESPOSTA COMENTADA

O segundo PI deve ser muito maior que o primeiro, pois o número de elétrons será menor do que o número de prótons, logo a atração nuclear será muito mais forte no cátion do que no átomo neutro correspondente devido à diminuição da blindagem no cátion.

Na **Tabela 13.2**, mostramos os segundos PIs para alguns elementos químicos. Como você poderá facilmente perceber, à medida que retiramos um elétron do átomo, fica cada vez mais difícil retirar um outro. Essa observação nos remete à pergunta colocada ao final da seção anterior: quantos elétrons podemos retirar de um átomo neutro? Creio que agora você estará em melhores condições de respondê-la.

Tabela 13.2: Primeiro, segundo, terceiro e quarto potenciais de ionização para os elementos sódio, magnésio e alumínio (eV)

	1° PI	2° PI	3° PI	4° PI
Na	5,14	47,29	71,64	98,90 ³
Mg	7,65	15,03	80,14	109,24
Al	5,98	18,83	28,45	119,99



ATIVIDADE

10. Desafio

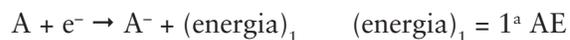
Tente relacionar a carga máxima de um cátion com a posição do elemento na tabela periódica.

RESPOSTA COMENTADA

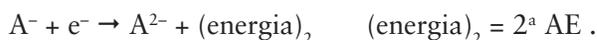
Conforme foi visto, é sempre mais fácil retirar um elétron mais externo. Assim, os metais alcalinos (grupo 1) que têm somente um elétron em sua última camada devem apresentar carga +1. Já os alcalinos terrosos (grupo 2) possuem dois elétrons na última camada, portanto apresentando carga +2. Os elementos da primeira fila de transição têm dois elétrons no orbital 4s, podendo apresentar carga +2. Eles podem apresentar cargas maiores, em certas circunstâncias, devido à perda de elétrons dos orbitais 3d. O mesmo vale para as demais linhas de transição. Já os não-metais têm potenciais de ionização muito altos, não sendo, portanto, facilmente encontrados com carga positiva.

AFINIDADE ELETRÔNICA

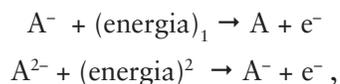
Outra importante propriedade de um elemento é a sua *afinidade eletrônica (AE)*. Por definição, a afinidade eletrônica de um átomo neutro é igual à energia liberada no processo de formação do seu ânion. Esse processo pode também ser representado como uma reação química:



Analogamente, podemos definir a segunda AE como sendo a energia liberada no processo de formação do ânion A^{2-} , e assim sucessivamente:



Se olharmos os processos inversos,



fica evidente que a afinidade eletrônica pode também ser definida como o *potencial de ionização do ânion*. Assim, a primeira afinidade eletrônica é igual ao potencial de ionização do ânion A^- ; a segunda afinidade eletrônica é igual ao potencial de ionização do ânion A^{2-} , e assim sucessivamente.

Que *previsões* poderíamos fazer a respeito do comportamento dessa propriedade, ao longo de um grupo ou período da tabela periódica? E sobre os valores relativos dos potenciais de ionização e das afinidades eletrônicas? As respostas a essas perguntas podem ser mais facilmente obtidas analisando-se o processo de perda de elétrons nos ânions.

Quando adicionamos um elétron a um átomo neutro, ele irá ocupar um dos orbitais mais externos do átomo. Portanto, ele estará fortemente blindado e sentirá uma carga nuclear efetiva bem menor que os demais elétrons do átomo. Assim sendo, ele estará mais fracamente ligado ao átomo e poderá ser mais facilmente removido do que o elétron mais externo do átomo neutro. Conseqüentemente, a afinidade eletrônica deve ser menor do que o potencial de ionização do elemento. Na **Tabela 13.3**, comparamos o valores dos PIs e das AEs de alguns elementos, para que você tenha uma idéia de quanto eles diferem.

Tabela 13.3: Valores (em eV) de PI e AE de elementos dos dois primeiros períodos da tabela periódica

Elemento	PI	AE
H	13,6	0,75
He	24,6	
Li	5,4	0,6
Be	9,3	
B	8,3	0,3
C	11,2	1,25
N	14,5	
O	13,6	1,46
F	17,4	3,4
Ne	21,5	

Quanto à primeira pergunta, temos de levar em conta, além do efeito de blindagem, o fato de que, ao colocarmos mais um elétron no átomo, estamos aumentando a energia de repulsão. E esta energia de repulsão será tanto maior quanto menor for a distância média entre os elétrons do átomo neutro e o elétron adicional. Essa distância média será tanto menor quanto menor for o volume disponível para os elétrons do átomo. Ora, das curvas de distribuição radial (Aula 10), sabemos que o volume do átomo aumenta com o número quântico principal, n .

Ao longo de um grupo, essa repulsão será sempre maior para o primeiro dos elementos. À medida que descemos uma coluna da tabela periódica, esse efeito de repulsão vai se tornando menor, mas a blindagem vai aumentando e o elétron adicional vai ocupando um orbital cada vez maior, tornando-se, portanto, mais fracamente ligado ao átomo e mais facilmente ionizável. Portanto, *exceto para o primeiro elemento de cada grupo, a primeira afinidade eletrônica deve exibir o mesmo tipo de comportamento do primeiro potencial de ionização*. Essa previsão está em perfeito acordo com os resultados das medidas experimentais, com se pode ver na **Figura 13.3**:

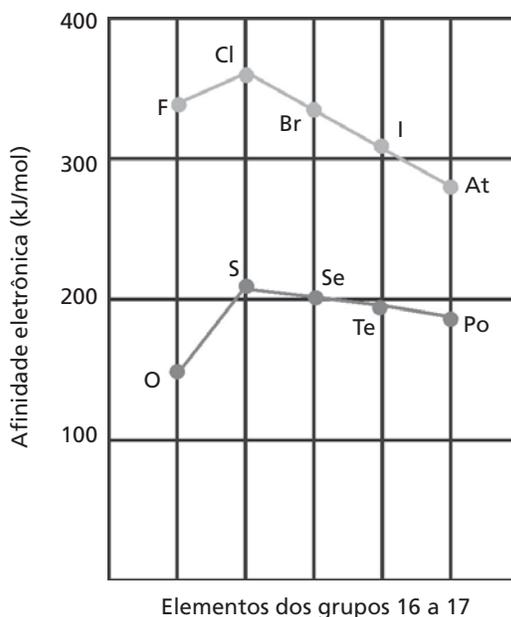


Figura 13.3: Variação da afinidade eletrônica ao longo dos grupos 16 e 17 da tabela periódica.



Portanto, como regra geral, podemos dizer que *ao longo de um grupo a primeira afinidade eletrônica aumenta, do primeiro elemento para o segundo, e depois decresce, para os demais elementos do grupo.*

As afinidades eletrônicas na **Figura 13.3** estão expressas no Sistema Internacional (SI, ver Aula 2) de unidades. Para sua referência, $1\text{eV} = 96,485\text{ kJ/mol}$.

A análise do comportamento da 1ª AE ao longo de um período pode ser feita de maneira análoga à utilizada para o potencial de ionização. A única diferença é que, ao adicionarmos um elétron ao átomo neutro para formar um ânion, *estaremos sempre aumentando a repulsão eletrônica, contrariamente ao caso da remoção de um elétron, para formar um cátion.*

Quando passamos do íon hidreto ($1s^2$) para o íon He- ($1s^2 2s^1$), a carga efetiva aumenta, mas n^2 aumenta mais rapidamente e o potencial de ionização do ânion, ou seja, a afinidade eletrônica do He deve diminuir substancialmente em relação à do H (ver equação 2). Essa queda na PI poderia também ser *prevista* considerando que, para formar o ânion He-, temos de colocar o elétron adicional em um orbital de *energia muito maior* ($n = 2$) do que no caso da formação do H-.

Seguindo o período, temos o ânion Li- ($1s^2 2s^2$). Em relação ao He-, a carga nuclear aumenta e a blindagem é praticamente a mesma, já que o elétron adicional vai também para um orbital do tipo 2s. Assim, como a carga nuclear efetiva aumenta e n não varia, a afinidade eletrônica (que é igual ao PI do ânion) também aumenta, ou seja, a afinidade eletrônica do Li deve ser maior do que o do He.



ATIVIDADE

11. Afinidade eletrônica

Seguindo essa linha de raciocínio, você esperaria que a afinidade eletrônica do Be fosse maior ou menor do que a do Li?

RESPOSTA COMENTADA

No caso do Be^- ($1s^2 2s^2 2p^1$), há um aumento de carga nuclear, porém o elétron a mais está num orbital p que tem pouca penetração na região próxima ao núcleo e, deste modo, deve ser efetivamente blindado pelos demais elétrons. Se seguirmos o mesmo raciocínio que fizemos para os átomos neutros com esta configuração, teremos uma pequena diminuição na energia necessária para tirar este elétron. Portanto, a afinidade eletrônica deve diminuir.

Poderíamos continuar essa análise, mas vejamos se as previsões, até o momento, estão de acordo com o que é observado experimentalmente. Na **Figura 13.4**, mostramos a variação da 1ª AE ao longo dos dois primeiros períodos da tabela periódica.

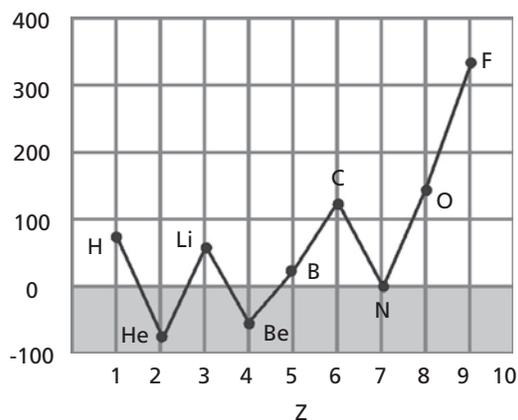


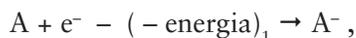
Figura 13.4: Variação da afinidade eletrônica ao longo dos dois primeiros períodos da tabela periódica.

Embora o comportamento seja o esperado, há alguns resultados curiosos, que não tínhamos como prever, pois qualquer análise baseada nas configurações eletrônicas é *essencialmente qualitativa*. Veja só. Do H para o He e do Li para o Be, as quedas são tão bruscas que as afinidades tornam-se negativas! A do nitrogênio é praticamente zero. Qual o significado disso?

Do ponto de vista quantitativo, uma equação química é como uma equação matemática. Podemos transpor qualquer coisa que estiver do lado dos produtos para o lado dos reagentes, e vice-versa, desde que mudemos o sinal. Por exemplo, o processo de formação de um ânion pode também ser representado como:



Porém, se a afinidade eletrônica do elemento A for negativa, teremos:



ou seja,



Segundo a equação anterior, para formar o ânion desse elemento, o átomo neutro precisaria de um elétron adicional, é claro, mas também de certa quantidade de energia (igual à afinidade eletrônica) para mantê-lo ligado ao átomo. Ou seja, *os elementos com AE negativa não têm como manter o elétron adicional ligado ao átomo*, a menos que forneçamos externamente uma quantidade de energia, no mínimo igual à afinidade eletrônica. Em suma, *os ânions dos elementos com AE negativa não são estáveis*. Isso significa dizer que, mesmo que eles pudessem ser formados, esses ânions imediatamente eliminariam o elétron adicional, para formar o átomo neutro, mais estável. Essa é a razão pela qual os valores das AEs dos elementos He, Be, N e Ne não aparecem na **Tabela 13.3**.



Voltemos ao comportamento da AE ao longo de um período. A análise qualitativa baseada nas configurações eletrônicas indica *que a AE deve se comportar exatamente como o primeiro Pl, desde que desloquemos a curva dos Pls de uma unidade de Z para a esquerda.*

Por exemplo, volte à **Figura 13.2** e no lugar do He coloque o elemento H (Z^{-1}), no lugar do Li coloque o elemento He, e assim sucessivamente. Compare a figura resultante com a **Figura 13.4** e você verá que elas exibem o mesmo comportamento.

Lembre-se de que, a partir do quarto período, uma análise baseada nas configurações eletrônicas e na equação (2) só se aplica para o subconjunto dos elementos formado pela exclusão dos metais de transição.

RAIO ATÔMICO E VOLUME ATÔMICO

O raio atômico é uma outra propriedade dos elementos que exibe certa periodicidade. Em princípio, como já vimos, o valor dessa propriedade pode ser estimada a partir das curvas de distribuição radial (Aula 10). Para um átomo hidrogenóide, não é difícil mostrar que o valor da distância do elétron ao núcleo, correspondente ao máximo da distribuição radial, vale:

$$r_{max} = (n^2/Z) a_0.$$

Para um átomo polieletrônico, a exemplo do que fizemos para o potencial de ionização e afinidade eletrônica, podemos usar um modelo aproximado, substituindo *os elétrons internos por uma constante de blindagem e a carga nuclear real por uma carga efetiva*. Assim, de acordo com esse modelo, podemos dizer que o raio atômico de um átomo polieletrônico qualquer será aproximadamente igual a:

$$r \cong (n^2/Z_{ef}) a_0 \quad (3),$$

onde Z_{ef} é a carga nuclear efetiva sentida pelo elétron mais externo, ou seja, a carga real do núcleo menos a blindagem exercida por todos os demais elétrons do átomo. É evidente que esse tipo de análise estará sujeito

às mesmas restrições encontradas anteriormente, quando investigamos o comportamento do potencial de ionização e da afinidade eletrônica, ao longo da tabela periódica.

Uma análise baseada na equação (3) nos *permite* prever que, como *regra geral*, o raio atômico deve *aumentar ao longo de um grupo e diminuir, da esquerda para a direita, ao longo de um período da tabela periódica*. Os volumes atômicos seguiriam essa mesma tendência, se considerarmos os átomos esféricos, de volume igual a $(4/3) \pi r^3$.

O problema é que não há como medir o máximo de uma curva de distribuição radial para testar essa previsão. Experimentalmente, há diferentes maneiras de medir alguma propriedade que pode ser relacionada com o raio atômico. Por exemplo, os átomos de um elemento podem se juntar para formar um sólido (como os metais) ou uma molécula (como os não-metais). Como veremos mais adiante, existem maneiras de determinar a distância entre dois átomos, seja em um sólido ou em uma molécula. Assim, uma possibilidade seria definir *o raio atômico como sendo a metade da distância entre dois átomos vizinhos do elemento*.

O problema com essa definição é que muitos elementos podem formar diferentes estruturas sólidas ou mesmo diferentes moléculas. Por exemplo, átomos de carbono podem se juntar para formar grafite, diamante, fulerenos e nanotubos de carbono. Em cada um desses materiais, a distância entre dois átomos de carbono vizinhos é diferente. O elemento oxigênio, por exemplo, pode formar as moléculas de O_2 e O_3 (ozônio). E, novamente, as distâncias entre dois átomos vizinhos de oxigênio serão diferentes. Portanto, quando você consultar tabelas de valores de raios atômicos, não estranhe o fato de alguns valores diferirem, mas não muito, de uma tabela para outra. Essas diferenças só expressam o fato de que não há uma maneira única de definir raio atômico. Além disso, não há também uma maneira única de medir alguma propriedade que possa ser relacionada com o raio atômico.

Na **Figura 13.5**, mostramos como o raio atômico varia ao longo da tabela periódica. De uma maneira geral, o comportamento observado é o *previsto* pela análise baseada nas configurações eletrônicas (equação 3), com as devidas ressalvas, já mencionadas, para os metais de transição.

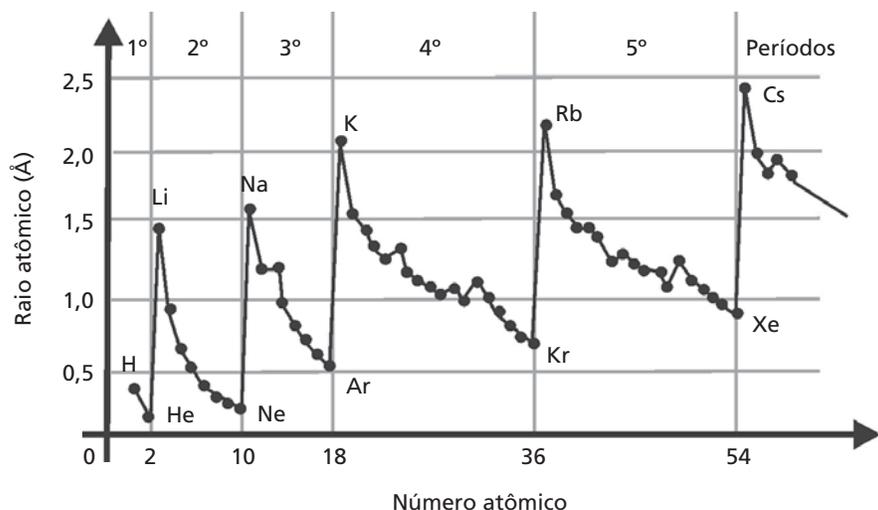


Figura 13.5: Variação do raio atômico (Å) com o número atômico.

METAL, NÃO-METAL OU METALÓIDE?

Creio que, a esta altura, eu tenha conseguido lhe convencer de que é possível entender algumas das propriedades dos elementos a partir das configurações eletrônicas. Até onde poderíamos ir com esse tipo de análise? Por exemplo, será que já estaríamos em posição de tentar entender por que todos os elementos *metálicos estão à esquerda e no meio* da tabela periódica, enquanto os não-metálicos se situam à direita da tabela? Vamos tentar.

A principal característica dos metais é a de serem bons condutores de eletricidade. Ora, isto implica dizer que esses elementos devem possuir *um ou mais elétrons fracamente ligados ao núcleo*, isto é, *facilmente ionizáveis*. De acordo com a nossa análise dos potenciais de ionização, sabemos que os menores PIs são observados quando os elétrons mais facilmente ionizáveis (os mais externos) estão nas subcamadas ns ($n > 1$) ou np parcialmente preenchidas. Por outro lado, os elétrons mais dificilmente ionizáveis estão nas subcamadas np totalmente ou quase totalmente preenchidas.

Se você examinar com atenção a configuração eletrônica dos elementos da tabela periódica, irá verificar que aqueles que satisfazem à condição de serem bons condutores de eletricidade estão todos situados *à esquerda e no meio* da tabela periódica. Por outro lado, aqueles que

não devem ser condutores de eletricidade, os *não-metálicos*, se situam à *direita* da tabela. Pronto, desfeito o mistério.

Além disso, o número de elementos metálicos deve ser muito maior do que o de não-metais. Isso é uma consequência do fato de os elementos de transição, que formam o maior subgrupo da tabela, terem seus elétrons mais externos em orbitais *ns*, monoocupados ou duplamente ocupados (ns^1 ou ns^2).

Examine agora as configurações eletrônicas dos elementos considerados como metalóides. Todos têm seus elétrons mais externos em orbitais *np*, mas a ocupação da subcamada varia de 1 ($2p^1$ no B) até 4 ($5p^4$ no Te e $6p^4$ no Po). Em termo dos PIs, os primeiros metalóides deveriam exibir um comportamento mais próximo do metálico, enquanto os últimos deveriam exibir um comportamento mais típico de um não-metal. Entretanto, esse não é necessariamente o comportamento observado. Para distinguir esses elementos dos metais e não-metais, teríamos de considerar outras propriedades, além do potencial de ionização.

VALÊNCIA E CONFIGURAÇÃO ELETRÔNICA

Por definição, a valência de um elemento mede a capacidade de seu átomo de se combinar com outros átomos para formar moléculas. Por exemplo, se o átomo de um dado elemento só consegue se combinar com outro átomo, esse elemento é dito monovalente. Se o átomo pode se combinar com até dois outros, o elemento é dito divalente, e assim sucessivamente.

Que tal ousar um pouco mais? Será que poderíamos também *prever* a valência de um elemento a partir da sua configuração eletrônica? Se conseguirmos entender como a valência depende da configuração eletrônica, poderemos explicar, por exemplo, por que só existem duas substâncias distintas formadas por dois átomos do elemento carbono, um do elemento oxigênio e seis do elemento hidrogênio. Isso está ficando bom, não é?

Vamos começar a nossa exploração. Em aulas passadas, eu lhe adiantei alguns resultados em relação à valência dos átomos. Então, você já sabe que o elemento hidrogênio é monovalente. Que relação poderia existir entre esse fato e a configuração eletrônica do elemento? Bem, ele só tem um elétron. É verdade, mas o elemento carbono tem seis elétrons

e você também já sabe que ele se combina, no máximo, a quatro outros átomos. O elemento oxigênio tem oito elétrons, mas só se combina com até dois outros átomos. Bem, esse não parece ser o caminho certo.

Por outro lado, sabemos que os elementos estão dispostos na tabela periódica de acordo com as suas propriedades químicas. Ou seja, os elementos de um mesmo grupo ou família exibem *propriedades químicas semelhantes*. Isso significa dizer que devem formar os mesmos tipos de substâncias, ao se combinarem com outros átomos e, portanto, devem ter *valências semelhantes*. Vejamos, então, o que há de comum entre as suas configurações eletrônicas.

Os metais alcalinos têm todos configuração eletrônica do tipo $[] ns^1$, ou seja, todos possuem um único elétron no orbital mais externo. Já os alcalino-terrosos têm configuração eletrônica $[] ns^2$. Os elementos do grupo do boro (grupo 13) têm configuração $[] ns^2np^1$. Na **Tabela 13.4**, mostramos as configurações eletrônicas dos elementos de todos os grupos, exceto os dos metais de transição. Mais adiante, eles também entrarão na nossa análise.

Tabela 13.4: Configurações eletrônicas dos elementos de alguns grupos da tabela periódica

Grupo 1	Grupo 2	Grupo 13	Grupo 14	Grupo 15	Grupo 16	Grupo 17	Grupo 18
$[] ns^1$	$[] ns^2$	$[] ns^2np^1$	$[] ns^2np^2$	$[] ns^2np^3$	$[] ns^2np^4$	$[] ns^2np^5$	$[] ns^2np^6$

Antes de continuar, preciso lhe pedir um grande favor. Não tenho idéia do que você sabe, não sabe, ou acha que sabe a respeito de como a configuração eletrônica de um elemento relaciona-se com a sua valência. Então, para prosseguir com a nossa discussão, eu lhe pediria para tentar esquecer (ou para tentar não se lembrar) das coisas que você já ouviu falar a esse respeito. Por favor, não me entenda mal. Eu não quero com isso dizer que tudo que você já sabe (ou acha que sabe) está errado. Só quero que possamos, juntos, examinar esse problema, sem preconceito algum. Assim procedendo, poderemos tirar conclusões muito mais gerais e que nos permitirão fazer previsões, muito além do que você poderia imaginar. De acordo?

Já que estamos de acordo, vou lhe pedir para olhar a **Tabela 13.4** como quem nunca tivesse procurado relacionar configuração eletrônica com valência. O elemento hidrogênio tem configuração eletrônica $1s^1$ e

é sabidamente monovalente. Os metais alcalinos, com configuração ns^1 , também são todos monovalentes. Ah! Então, a relação não é com o número de elétrons do átomo, mas sim com o número de elétrons mais externos. Será isso? Vamos prosseguir. Os metais alcalinos terrosos são *bivalentes* e todos têm dois elétrons mais externos. Ótimo! Os do grupo do boro (grupo 13) têm três elétrons nos orbitais *mais externos e são trivalentes*. Continuamos bem. Os do grupo do carbono (grupo 14) têm quatro elétrons nos orbitais *mais externos e são tetravalentes*. Maravilha!

Em seguida, temos o grupo do nitrogênio (grupo 15), com cinco elétrons nos orbitais mais externos, mas, *pelo que sabemos até hoje*, o nitrogênio é trivalente. Os elementos do grupo do oxigênio (grupo 16) têm seis elétrons nos orbitais mais externos, mas o oxigênio é *divalente*. Já os halogênios (grupo 17), com sete elétrons mais externos, parecem ser *todos monovalentes*. Finalmente, os elementos do grupo 18, com oito elétrons mais externos, são chamados de nobres porque aparentemente não se misturam com a plebe, ou seja, não se combinam com nenhum outro átomo. Teriam, portanto, valência nula.

Interessante! Até o grupo do carbono, tudo parecia indicar que a valência era dada pelo número de elétrons mais externos do átomo. Por que será que do carbono para o nitrogênio a valência do elemento foi de 4 para 3? E por que ela caiu para 2, quando passamos do nitrogênio para o oxigênio, e para 1, no caso do flúor? Finalmente, por que os gases nobres têm valência nula?

Se conseguirmos entender por que os gases nobres têm valência nula, que é o caso mais extremo, talvez possamos esclarecer todas as outras dúvidas. Assim, vamos começar pela última pergunta: por que os gases nobres têm valência nula?

Essa resposta você tem na ponta da língua, e não vai conseguir segurar, não é? Os gases nobres têm valência nula, ou seja, não se combinam com nenhum outro átomo, porque possuem uma estrutura de “camada fechada”, isto é, com todos os orbitais duplamente ocupados. Certo? *Não! Errado!* “Como, errado? Eu sempre ouvi falar...” Lamento se você ouviu falar, mas essa resposta está errada. Tudo bem que os elétrons estão todos em orbitais duplamente ocupados, mas isso não explica a inércia química desses elementos.

Olhe novamente para a **Tabela 13.4** e você verá que, nos metais alcalino-terrosos, todos os orbitais estão duplamente ocupados e nem por isso eles são quimicamente inertes. Ao contrário, são bastante reativos. Os elementos do grupo do boro têm um dos orbitais mais externos duplamente ocupado. Apesar disso, eles se combinam preferencialmente com três outros átomos, embora também formem compostos binários. O mesmo acontece com os elementos do grupo do zinco (grupo 12) que, mesmo com configuração eletrônica $[] (n-1)d^{10}ns^2$, apresentam uma química bastante variada. O paládio tem configuração $[] 4s^24p^64d^{10}$ e também é bastante reativo.

Bem, creio que já lhe dei um número suficiente de contra-exemplos para que você se convença de que a sua resposta está errada. Qual seria, então, a razão da inércia química desses elementos?

Na sua resposta à pergunta do parágrafo anterior, sobre a inércia química dos gases nobres, está implícita a idéia de que, para que um átomo se ligue a outro, ele deve possuir elétrons desemparelhados. Supondo que essa seja uma condição necessária para a formação de uma ligação entre dois átomos, vejamos quão difícil seria, comparativamente, “abrir” a camada dos gases nobres e a dos demais elementos citados como contra-exemplo.

Existem duas maneiras possíveis de se “abrir” uma camada “fechada”. Uma delas seria *criar um estado excitado, promovendo um elétron do orbital duplamente ocupado para um orbital desocupado*. Outra maneira seria *retirar do átomo (ionizar) um dos elétrons do orbital duplamente ocupado*. Vamos começar pelo primeiro processo. Na **Tabela 13.5**, você encontrará a energia de transição para o *primeiro estado excitado* de vários dos elementos mencionados na nossa discussão, ou seja, a energia necessária para que o átomo seja levado do seu estado fundamental ao primeiro estado excitado.

Tabela 13.5: Energias de transição (eV) para o primeiro estado excitado de menor energia de alguns elementos

He 19,8	Ne 16,6	Ar 11,5	Kr 9,9	Xe 8,3	Rn 6,8
Be 2,7	Mg 2,7	Ca 1,9	Sr 1,8	Ba 1,1	Ra 1,6
B 3,5	Al 3,6	Ga 4,7			
	Zn 4,0	Cd 3,7	Hg 4,7		

Assim, enquanto para a transição $[] 2s^2 \rightarrow [] 2s^1 2p^1$ no berílio, precisamos fornecer 2,7eV ao átomo, para a transição $1s^2 \rightarrow 1s^1 2p^1$ no hélio, precisaríamos fornecer 19,8eV ao átomo! Considerando que a energia liberada na formação de uma ligação química varia na faixa entre 2-6 eV, seria impossível formar uma ligação que compensasse o excesso de energia do átomo, proveniente da excitação eletrônica, necessária à “abertura” da camada. Por outro lado, fica fácil entender por que os elementos citados como contra-exemplos podem formar moléculas. A energia necessária para “abrir” a camada é facilmente compensada pela formação de uma ou mais ligações químicas. No caso do paládio, a energia para provocar a transição $[] 4d^{10} \rightarrow [] 4d^9 5s^1$ é de apenas 0,8 eV.

Antes de prosseguir, vamos examinar rapidamente o segundo processo de “abertura” de uma camada por meio do processo de ionização. Isso ajudaria os gases nobres? Claro que não. Da nossa discussão anterior, já aprendemos que os gases nobres possuem os maiores potenciais de ionização. Por exemplo, o PI do hélio (24,6 eV) é maior ainda do que a energia necessária para criar o estado excitado de menor energia.



Concluindo esta primeira parte da nossa discussão, podemos dizer que a inércia química dos gases nobres *não se deve à estrutura de “camada fechada”, mas à grande quantidade de energia necessária para “abrir” a camada, seja por um processo de excitação eletrônica ou por ionização.*

Tudo indica que agora entendemos como determinar a valência de um elemento a partir da sua configuração eletrônica. Seguindo o critério que acabamos de estabelecer, vejamos se é possível entender a variação da valência observada quando passamos do carbono (4) para o nitrogênio (3), oxigênio (2) e flúor (1). Na **Tabela 13.6**, estão listadas as energias para excitar um dos elétrons do orbital duplamente ocupado, de mais alta energia, na configuração eletrônica desses átomos.

Tabela 13.6: Energias de transição (eV)

C 4,18	N 10,92	O 9,14	F 12,7
--------	---------	--------	--------

Ora, de acordo com esses valores de energia de transição, fica fácil entender por que no átomo de C é possível excitar um dos elétrons do orbital duplamente ocupado, para gerar um estado excitado, com quatro elétrons desemparelhados, ao contrário dos demais elementos.

Ótimo! Parece então que temos um critério bem-definido para prever a valência de um elemento a partir da sua configuração eletrônica. Vamos testá-lo. Será que ao longo de um grupo a valência pode variar? Bem, a valência está claramente ligada ao número de elétrons nos orbitais mais externos do átomo, mas também à dificuldade de excitar os elétrons dos orbitais duplamente ocupados. Na **Tabela 13.7**, listamos as energias de transição para excitar um dos elétrons em orbital duplamente ocupado, nos elementos dos grupos do nitrogênio, oxigênio e do flúor (grupos 15, 16 e 17).

Tabela 13.7: Energias de transição (eV)

Grupo 15	Grupo 16	Grupo 17
N 10,92	O 9,14	F 12,7
P 7,38	S 6,52	Cl 8,92
As 6,84	Se 5,97	Br 7,86
		I 6,7

Veja que coisa mais interessante. À medida que vamos descendo a coluna do grupo, a energia necessária para excitar um elétron de um orbital duplamente ocupado vai diminuindo. Isso nos permite *prever* que a valência pode aumentar ao longo de um grupo. Será que essa previsão está de acordo com o conhecimento de que dispomos sobre a química desses elementos? Vamos ver.

Como já mencionado, *pelo que sabemos até hoje*, o nitrogênio é trivalente. Porém, como a energia de transição é bem menor para o fósforo e ainda menor para o arsênio, é bem provável que esses elementos possam formar compostos onde eles se combinariam com até cinco outros átomos. *Essa previsão está absolutamente correta!* Por exemplo, tanto o fósforo quanto o arsênio formam tricloreto e pentacloretos (PCl_3 , PCl_5 , AsCl_3 e AsCl_5), enquanto o nitrogênio só forma o tricloreto. Os demais elementos desse grupo, estanho (Sn) e bismuto (Bi), também apresentam valência igual a 3 e 5.

Olhando para o grupo do oxigênio, podemos fazer previsão idêntica para os elementos enxofre (S), selênio (Se) e telúrio (Te). Enquanto o oxigênio só liga a outros dois átomos, os demais elementos do seu grupo poderiam se ligar a dois, quatro e até a seis outros átomos. Novamente, *essa previsão está absolutamente correta.*

Agora você vai estar em melhores condições de avaliar porque eu lhe pedi, antes de iniciarmos toda esta discussão, para tentar esquecer tudo que você sabia ou pensava que sabia sobre valência e configuração eletrônica. Eu queria que você se livrasse do preconceito da “camada fechada”, sem o que jamais estaria preparado para dar o passo seguinte, que nos revelará uma química fantástica e inesperada.

Volte à **Tabela 13.7** e compare as energias de transição dos dois últimos halogênios com os dois últimos elementos dos grupos do nitrogênio e do oxigênio. O que essa comparação lhe sugere? Nada? Então, olhe bem, sem medo de ousar. O que os números nos dizem é que excitar um elétron de um orbital duplamente ocupado, nos elementos P, As, S e Se, custa mais ou menos a mesma coisa do que provocar esse tipo de excitação nos elementos Br e I! É isso mesmo? Então quer dizer que os halogênios poderiam se combinar com mais de um átomo? Por que não? Mas e a regra do octeto? Que regra de octeto que nada! Regras desse tipo atrapalham muito mais do que ajudam. Bem, para encurtar essa história, que eu vou lhe contar em detalhe nas próximas aulas, há uma grande variedade de compostos de iodo, nos quais ele se liga a até sete outros átomos, como no IF_7 . Outros compostos, tais como BrF_3 , BrF_5 , ClF_3 etc. são também bem conhecidos e caracterizados.

Agora, vamos ao último mito que nos falta derrubar. Volte à **Tabela 13.5** e compare as energias de transição do xenônio (Xe) e do radônio (Rn) com as dos elementos da **Tabela 13.7**. É óbvio que essa comparação nos sugere que esses dois gases nobres poderiam também formar moléculas. E formam! Por exemplo, são bem conhecidas as moléculas de XeF_2 , XeF_4 e XeF_6 . A partir de 1962, essas moléculas começaram a ser sintetizadas por químicos que não se guiavam por preconceitos, mas sim por *conceitos* derivados de modelos solidamente estabelecidos. Os compostos de gases nobres serão também objeto de estudo de aulas futuras.



Concluindo esta seção, podemos dizer que a valência de um átomo está diretamente ligada ao número de elétrons nos orbitais mais externos da sua configuração eletrônica. Esses elétrons são chamados, coletivamente, de elétrons de valência, e os orbitais que eles ocupam são os orbitais de valência. O número máximo de elétrons que efetivamente participa da formação de ligações depende da energia necessária para excitar os elétrons dos orbitais externos duplamente ocupados.

Eu gostaria de encerrar esta aula com uma pergunta. Quando eu lhe convidei, algumas aulas atrás, a fazer uma viagem pelo mundo microscópico, em busca dessas entidades, invisíveis e intocáveis, você imaginou que poderíamos chegar tão longe quanto chegamos? Responda com toda a honestidade: sim ou não? Não se preocupe se sua resposta for não. Creio que a maioria das pessoas não acreditaria nessa possibilidade. Por outro lado, espero que *você tenha se convencido* de que dispomos de um modelo extremamente poderoso de análise do mundo microscópico. Repare que, embora ao longo do texto eu possa ter expressado meu desejo de convencê-lo de alguma coisa, a minha função não é de convencê-lo de nada, mas sim de fornecer todos os elementos para que *você se convença da possibilidade de entender a natureza a partir do comportamento de átomos e moléculas*.

Bem, chegamos à primeira escala da nossa viagem. Ao partir, iremos à busca das moléculas. Aos incrédulos, um aviso: vamos não só poder entender como as moléculas se formam, como também, mesmo sem vê-las, determinar suas estruturas. Aguarde.

ATIVIDADE FINAL

Uma última pergunta

Uma das perguntas formuladas ao longo do texto foi: quantos elétrons podemos adicionar a um átomo neutro? Acho que você já pode respondê-la.

RESPOSTA COMENTADA

Vimos que a primeira afinidade eletrônica é normalmente pequena. Em alguns casos, ela é negativa, o que mostra que o ânion formado não é estável. Nesse último caso, portanto, não podemos adicionar elétrons ao átomo neutro. Nos casos em que a primeira AE é positiva, dificilmente a segunda AE o será, pois se o átomo já mostrou pequena tendência a adquirir um elétron, muito menor será tendência de adquirir um segundo elétron, de modo que dificilmente poderemos adicionar mais de um elétron a um átomo neutro.

RESUMO

A tabela periódica de elementos está diretamente associada às configurações eletrônicas dos átomos que a constituem. Podemos, a partir da estrutura eletrônica, explicar o comportamento de propriedades tais como potencial de ionização, afinidade eletrônica, raio atômico e caráter metálico. A configuração eletrônica está também relacionada ao importante conceito de valência. Por valência de um elemento, entendemos a capacidade de seu átomo de se combinar com outros átomos para formar moléculas. Por exemplo, se o átomo de um dado elemento só consegue se combinar com um outro átomo, esse elemento é dito monovalente. Se o átomo pode se combinar com até dois outros, o elemento é dito divalente, e assim sucessivamente. A valência de um átomo está diretamente ligada ao número de elétrons nos orbitais mais externos de sua configuração eletrônica. Esses elétrons são chamados, coletivamente, de elétrons de valência, e os orbitais que eles ocupam são os orbitais de valência. O número máximo de elétrons que efetivamente participa da formação de ligações depende da energia necessária para excitar os elétrons dos orbitais externos duplamente ocupados.