

A teoria de Hartree

Vimos, na aula 4, a proposta de Hartree:
tratamento autoconsistente

Ou seja, $V(r)$ obtido a posteriori, a partir das distribuições de carga dos e^- , deve concordar com o $V(r)$ usado para resolver a equação de Schrödinger.

$$1) \quad 1^{\text{a}} \text{ aproximação: } V(r) = \begin{cases} -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}, & \text{se } r \rightarrow 0 \\ -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}, & \text{se } r \rightarrow \infty \end{cases} \quad \begin{array}{l} + \text{ uma} \\ \text{interpolação} \\ \text{razoável no} \\ \text{meio.} \end{array}$$

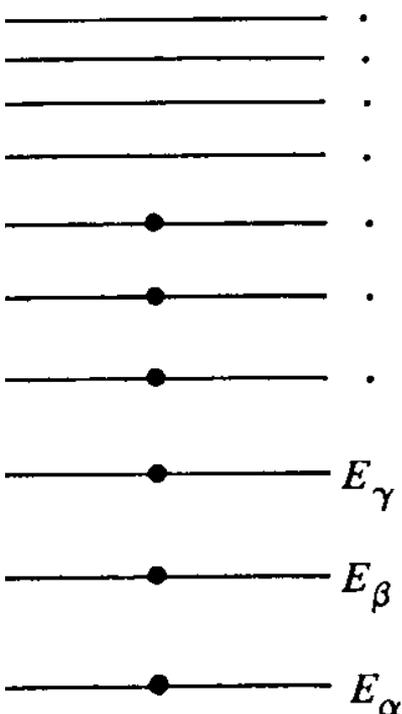
2) Resolve-se a eq. de Schrödinger para $1e^-$, usando $V(r)$ de 1). Com isso obtém-se as autofunções dos vários estados possíveis:

$\psi_\alpha(r, \theta, \phi); \psi_\beta(r, \theta, \phi); \psi_\gamma(r, \theta, \phi); \dots$ com energias totais: $E_\alpha; E_\beta; E_\gamma; \dots$ sendo que $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ representam cada conjunto de 4 números quânticos.

3) Estado fundamental do átomo: os estados quânticos são preenchidos de maneira a minimizar a energia total do sistema, obedecendo à condição fraca do princípio de exclusão.

Assim, teremos: $\psi_\alpha(r_1, \theta_1, \phi_1); \psi_\beta(r_2, \theta_2, \phi_2); \dots$

4) Calcula-se a distribuição de carga eletrônica $-e\psi^*\psi$ para cada um dos e^- e soma-se a contribuição dos $(Z - 1)$ outros e^- à contribuição do núcleo (Ze), para definir a distribuição de carga vista por 1 determinado e^- .



5) Eletrodinâmica \Rightarrow calcula-se novo $V(r)$ e faz-se a comparação com o $V(r)$ de 1). Se estiver igual (dentro de uma precisão estipulada) \Rightarrow FIM. Se não \Rightarrow volta para o 2).

Depois de alguns ciclos o potencial deve convergir e a solução final está determinada.

Atenção para o fato de Hartree usar a condição fraca do princípio de exclusão. Não são usadas autofunções totais antissimétricas.

Autofunção total antissimétrica $\Rightarrow Z!$ termos ($Z = 18 \Rightarrow 6,4 \times 10^{15}$ termos).

Algumas mudanças, por causa das forças de troca \Rightarrow alguns e^- ficariam mais próximos, outros mais distantes, mas, na média, a distribuição seria muito parecida.

Fock → cálculos de funções de onda totais antissimétricas, para comparar com resultados de Hartree. Diferenças pequenas, mas significativas. O que é relevante é que só é necessário antisimetrizar a parte da autofunção total que descreve os e^- do que veremos ser uma “sub-camada parcialmente cheia”.

Resultados

As autofunções obtidas pela teoria de Hartree são muito próximas às obtidas para um átomo monoelétrico, pois ambas se baseiam em potenciais com simetria esférica:

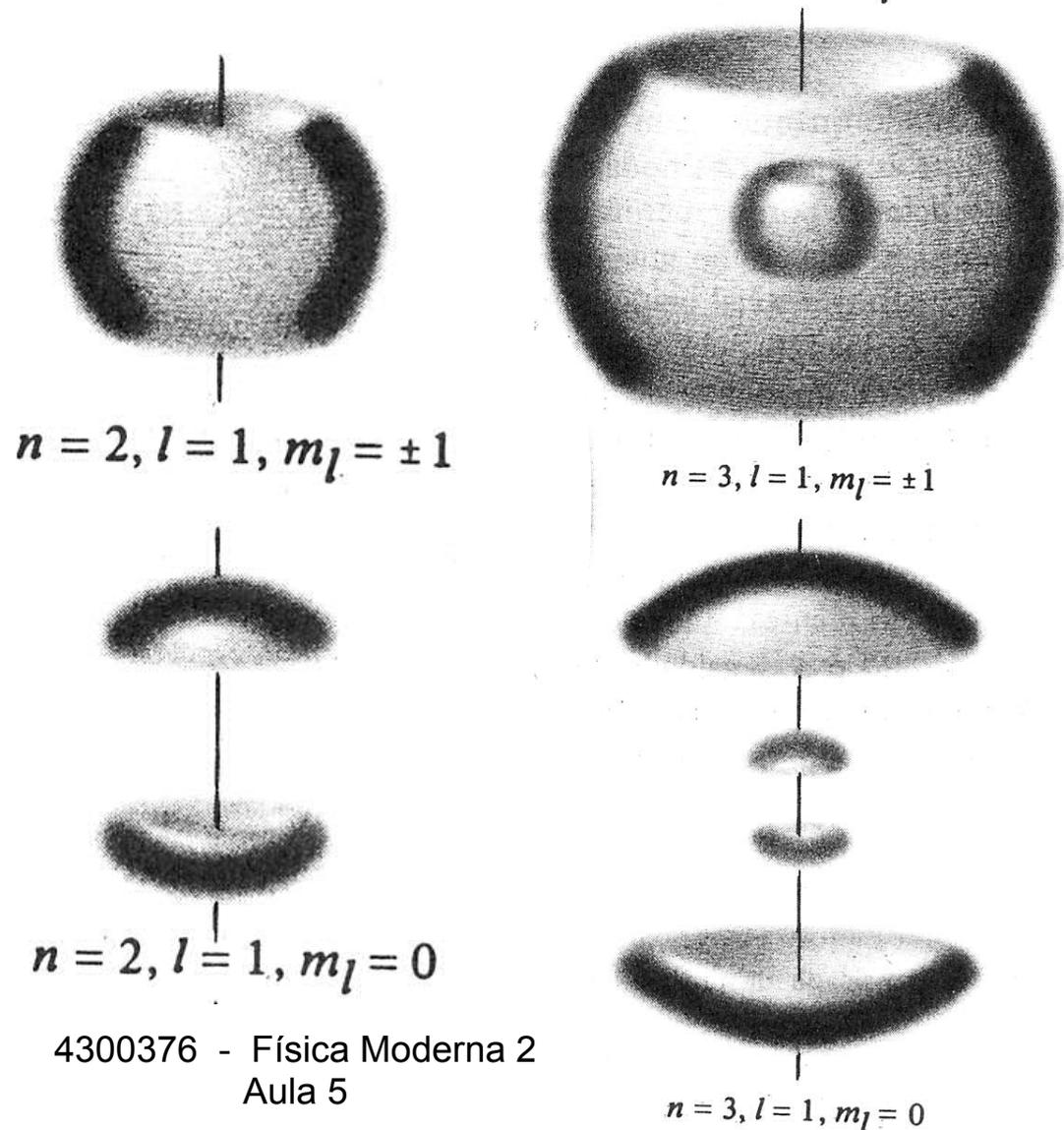
$$\psi_{nlm_\ell m_s} = R_{nl}(r) \Theta_{\ell m_\ell}(\theta) \Phi_{m_\ell}(\varphi) [m_s]$$

As autofunções de spin e angulares são exatamente as mesmas que no caso mono e^- , pois a simetria esférica foi mantida.

Portanto toda a discussão sobre as propriedades angulares e dependências em θ e φ continuam válidas.

(Moderna 1!!).

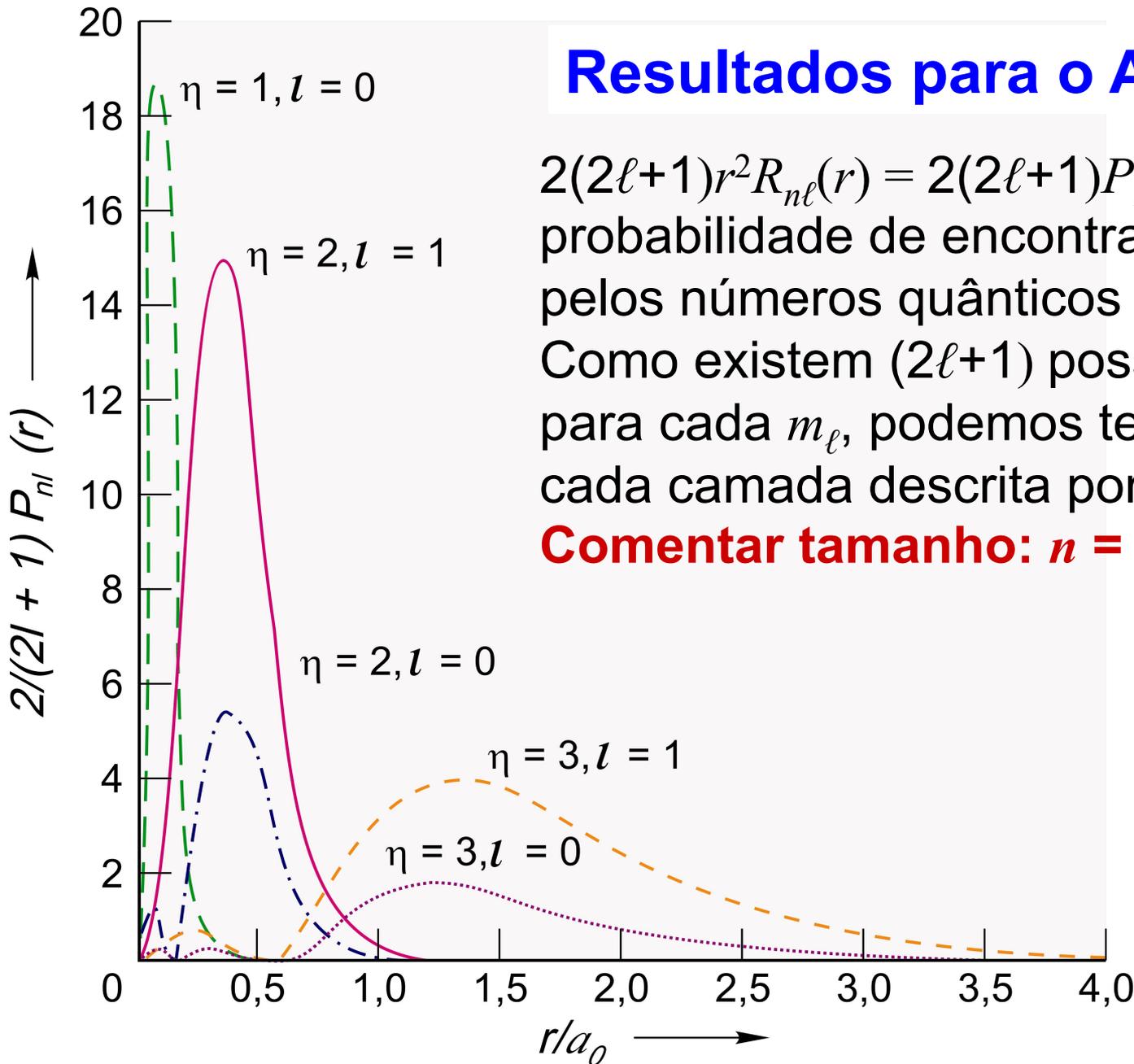
Sub-camadas preenchidas \Rightarrow densidade de carga com simetria esférica \Rightarrow só os e^- mais externos é que produzirão carga assimétrica.



Já a dependência em r é diferente daquela do átomo mono e^- , por causa do $V(r)$ diferente.

Assim, $R_{n\ell}(r)$ não tem a mesma dependência com r .

Resultados para o Argônio, $Z = 18$



$2(2\ell+1)r^2R_{n\ell}(r) = 2(2\ell+1)P_{n\ell}(r) \rightarrow$
 probabilidade de encontrar um e^- descrito
 pelos números quânticos n e ℓ em r .

Como existem $(2\ell+1)$ possíveis m_ℓ e $2m_s$
 para cada m_ℓ , podemos ter $2(2\ell+1)$ e^- em
 cada camada descrita por ℓ .

Comentar tamanho: $n = 3 \Rightarrow \langle r \rangle \approx 1,5a_0$

No Ar:

$$n = 1, \ell = 0 \Rightarrow 2 e^-$$

$$n = 2, \ell = 0 \Rightarrow 2 e^-$$

$$n = 2, \ell = 1 \Rightarrow 6 e^-$$

$$n = 3, \ell = 0 \Rightarrow 2 e^-$$

$$n = 3, \ell = 1 \Rightarrow 6 e^-$$

$P(r) \rightarrow$ densidade de probabilidade total. Soma sobre n e ℓ dos $P_{n\ell}(r) \times n^0$ de e^- em cada camada. Assim, $P(r)$ dá a probabilidade de se encontrar algum e^- a uma certa distância r do núcleo.

A curva $Z(r)$ mostra a dependência radial da carga efetiva que dá origem ao potencial $V(r)$.

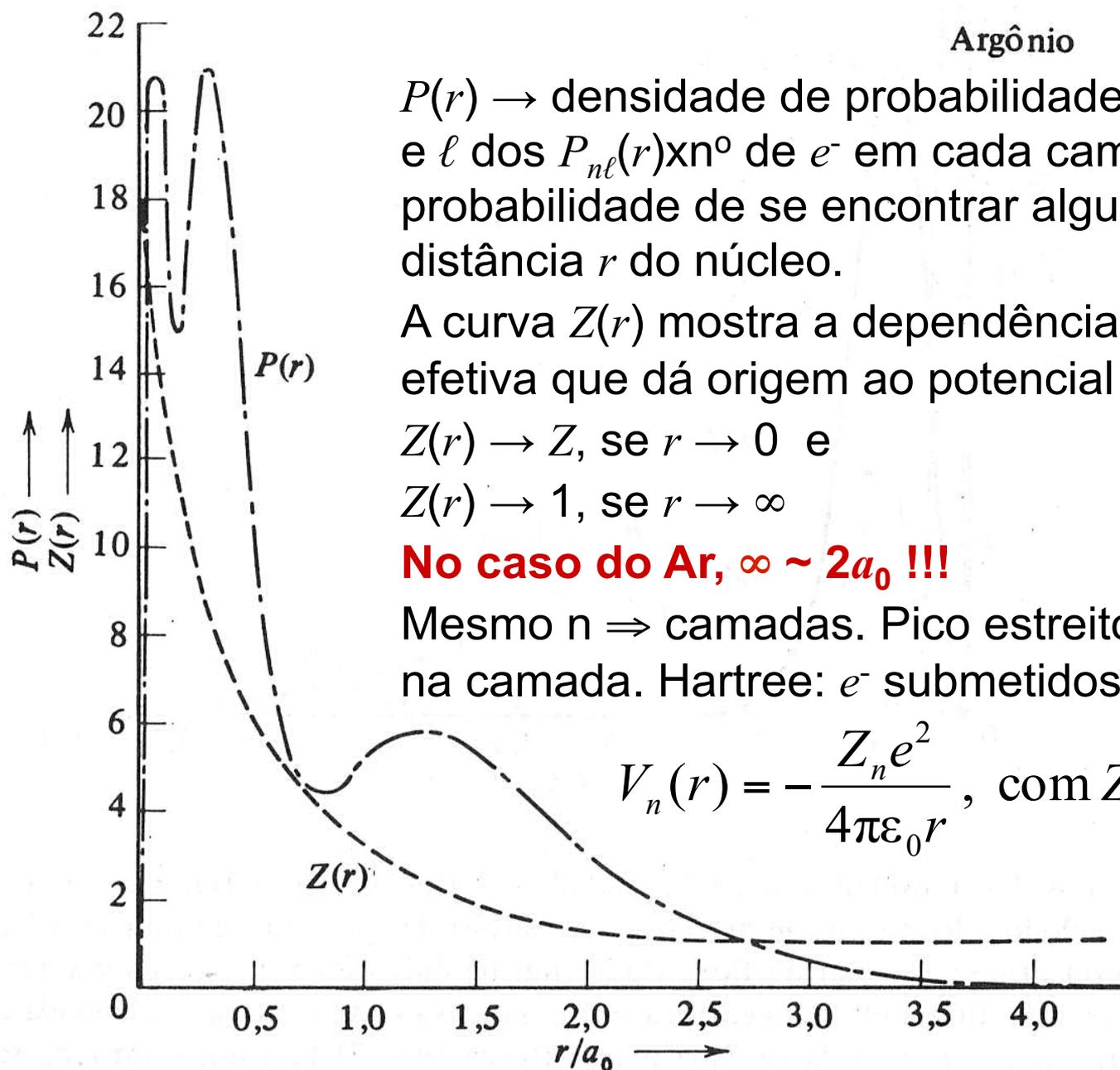
$Z(r) \rightarrow Z$, se $r \rightarrow 0$ e

$Z(r) \rightarrow 1$, se $r \rightarrow \infty$

No caso do Ar, $\infty \sim 2a_0$!!!

Mesmo $n \Rightarrow$ camadas. Pico estreito $\Rightarrow Z(r)$ bem definido na camada. Hartree: e^- submetidos a um potencial:

$$V_n(r) = -\frac{Z_n e^2}{4\pi\epsilon_0 r}, \text{ com } Z_n = Z(r) \text{ na camada}$$



EXEMPLO 9-5

Determine os valores de Z_n para o átomo de argônio, e use estes valores para estimar a energia total dos elétrons nas três camadas populadas no estado fundamental do átomo.

Estimando, na figura 9-11, os valores médios de r associados às camadas populadas, obtendo os valores de $Z(r)$ para esses r na mesma figura, e igualando os Z_n a esses valores de $Z(r)$, encontramos para o átomo de argônio com $Z = 18$

$$Z_1 \approx 16 \quad \text{e} \quad Z_2 \approx 8 \quad \text{e} \quad Z_3 \approx 3$$

Como indicado anteriormente, podemos usar a fórmula de energia para átomos monoelétrônicos, (7-22), com $Z = Z_n$

$$E \approx -\frac{\mu Z_n^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2 n^2} = -\left(\frac{Z_n}{n}\right)^2 \times 13,6 \text{ eV}$$

para estimar as energias eletrônicas fornecidas por cálculos usando a teoria de Hartree. Fazendo isto, obtemos

$$E_1 \approx -\left(\frac{16}{1}\right)^2 \times 13,6 \text{ eV} = -3500 \text{ eV}$$

$$E_2 \approx -\left(\frac{8}{2}\right)^2 \times 13,6 \text{ eV} = -220 \text{ eV}$$

$$E_3 \approx -\left(\frac{3}{3}\right)^2 \times 13,6 \text{ eV} = -14 \text{ eV}$$

Átomos multieletrônicos

Os resultados de Hartree permitem conclusões de caráter geral sobre alguns comportamentos dos átomos. A descrição com Z efetivo é simplificada, mas fornece os comportamentos gerais.

Vimos no Ex. 9-5 que Z_1 (Z da camada mais interna) para o Ar é ~ 16 .

Hartree: **todos os átomos têm $Z_1 \sim Z - 2$** . Porque na camada $n = 1$, a densidade de carga dos outros e^- , interna a r_1 , é $\sim -2e$.

Camada mais externa, $Z_n \sim n$ (no caso do Ar, $n = 3$).

Em relação ao raio, podemos dizer que, para os e^- internos: $\langle r \rangle \approx \langle r_H \rangle \div (Z - 2)$.

Vimos que, para um átomo mono e^- :

$$\langle r \rangle \cong \frac{n^2 a_0}{Z} \Rightarrow \langle r \rangle \cong \frac{\langle r \rangle_H}{Z_1} = \frac{\langle r \rangle_H}{Z - 2} \quad e^- \text{ internos}$$

Para os e^- externos: $\langle r \rangle \approx n a_0$. Mesmo argumento anterior, trocando Z_1 por Z_n :

$$\langle r \rangle \cong \frac{n^2 a_0}{Z_n} \approx \frac{n^2 a_0}{n} = n a_0 \quad (\text{superestima por um fator } \sim 2) \quad e^- \text{ externos}$$

Raio dos maiores átomos (Z alto) ~ 3 vezes maiores que o do H

No caso da energia, para os e^- internos: $E \sim (Z - 2)^2 E_H$ (cuidado com os efeitos relativísticos quando Z é elevado). A energia para um átomo mono e^- é:

$$E = -\frac{\mu Z^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2 n^2} \quad \text{substituindo o valor de } Z: E = Z_1^2 E_H = (Z - 2)^2 E_H$$

e^- internos

No caso dos e^- externos, a energia é essencialmente a mesma que a do H, pois $Z \sim Z_n \sim n$:

$$E = -\frac{\mu Z^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2 n^2} = -\frac{\mu n^2 e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2 n^2} = E_H \quad \text{e}^- \text{ externos}$$

Átomos mono e^- : E degenerada em ℓ (por causa do potencial variar com $1/r$).

Nos multie e^- : potencial resultante não varia com $1/r \Rightarrow E$ depende também de ℓ

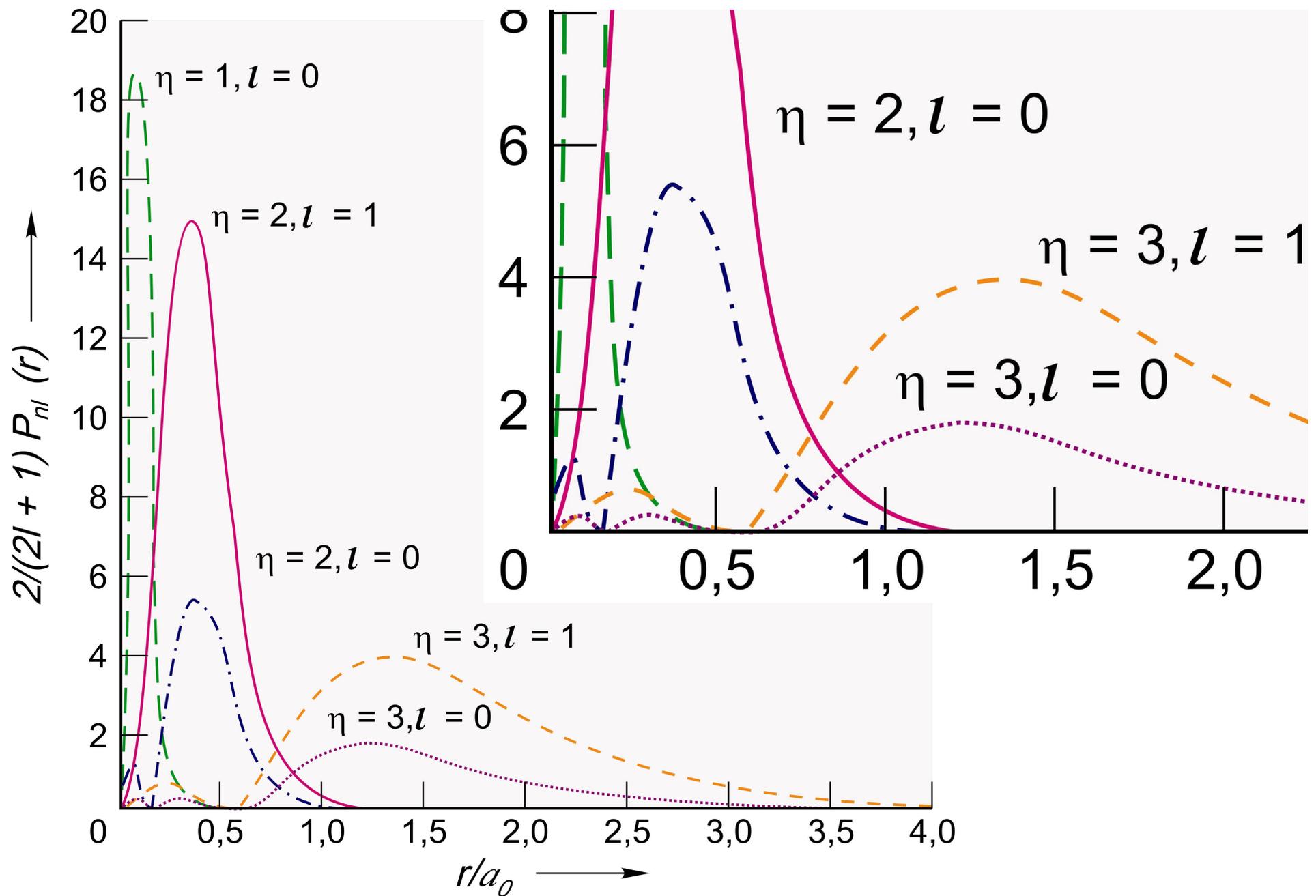
E é um pouco mais negativa que o sugerido por Hartree, com diferença maior

no caso $\ell = 0$, diminuindo para ℓ maiores.

Motivo: comportamento de $P(r)$ para $r \rightarrow 0$. Vimos que $\psi^* \psi \propto r^{2\ell}$. Assim,

$P_{\ell=0}(r) \gg P_{\ell=1}(r)$, quando $r \rightarrow 0$, pois, nesse caso, $r^0 \gg r^2$.

Limitação do cálculo de E supondo camadas.



Potencial não varia linearmente com $r \Rightarrow$ se $r < r_{\text{camada}} \Rightarrow V$ é + atrativo; mas se $r > r_{\text{camada}} \Rightarrow V \sim$ constante. Como a probabilidade do e^- ir para $r < r_{\text{camada}}$ é maior para ℓ menor $\Rightarrow E_{n\ell}$ é mais negativa para $\ell = 0$ do que para $\ell = 1$, etc. Resumindo: na aproximação de Hartree, todos os e^- de uma mesma camada têm $P(r) \sim$ iguais na região da camada, mas \neq para $r \rightarrow 0 \Rightarrow$ dependência de E com ℓ . Consideramos, então, cada camada constituída de sub-camadas, uma para cada ℓ . Mesma sub-camada \Rightarrow mesmos n e $\ell \Rightarrow$ mesma $E_{n\ell}$.

Átomos multi-eletrônicos e a tabela periódica

Muitas propriedades dos elementos químicos são funções periódicas de Z . Mendeleev (1869) produziu a 1ª tabela periódica dos elementos, mostrando isso com mais clareza.

Elementos com propriedades comuns \Rightarrow mesma coluna.

1ª coluna \rightarrow alcalinos (valência +1)

última coluna \rightarrow gases nobres (valência 0)

Vamos interpretar essas propriedades em termos da teoria de Hartree, relacionando-as com a população de e^- nas várias sub-camadas.

Closed shells

Alkalies

Alkaline earths

Rare Halogens gases

Groups:

1

2

13

14

15

16

17

18

Tabela Periódica dos elementos

1	H
$1s$	
3	Li
$1s^2$	Be
$2s^1$	$2s^2$
11	Na
$2s^2 2p^6$	Mg
$3s^1$	$3s^2$
19	K
$3s^2 3p^6$	Ca
$4s^1$	$4s^2$
37	Rb
$3d^{10} 4s^2 4p^6$	Sr
$5s^1$	$5s^2$
55	Cs
$4d^{10} 5s^2 5p^6$	Ba
$6s^1$	$6s^2$
87	Fr
$4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^6$	Ra
$7s^1$	$7s^2$

Transition elements										
3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	
$3d^1 4s^2$	$3d^2 4s^2$	$3d^3 4s^2$	$3d^5 4s^1$	$3d^5 4s^2$	$3d^6 4s^2$	$3d^7 4s^2$	$3d^8 4s^2$	$3d^{10} 4s^1$	$3d^{10} 4s^2$	
39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	
$4d^1 5s^2$	$4d^2 5s^2$	$4d^4 5s^1$	$4d^5 5s^1$	$4d^6 5s^1$	$4d^7 5s^1$	$4d^8 5s^1$	$4d^{10}$	$4d^{10} 5s^1$	$4d^{10} 5s^2$	
57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	
$5d^1 6s^2$	$4f^{14} 5d^2 6s^2$	$4f^{14} 5d^3 6s^2$	$4f^{14} 5d^4 6s^2$	$4f^{14} 5d^5 6s^2$	$4f^{14} 5d^6 6s^2$	$4f^{14} 5d^7 6s^2$	$4f^{14} 5d^9 6s^1$	$4f^{14} 5d^{10} 6s^1$	$4f^{14} 5d^{10} 6s^2$	
89	104	105	106	107	108	109	110	111	112	
Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt				
$6d^1 7s^2$	$5f^{14} 6d^2 7s^2$	$5f^{14} 6d^3 7s^2$	$5f^{14} 6d^4 7s^2$	$5f^{14} 6d^5 7s^2$	$5f^{14} 6d^6 7s^2$	$5f^{14} 6d^7 7s^2$	$5f^{14} 6d^9 7s^1$	$5f^{14} 6d^{10} 7s^1$	$5f^{14} 6d^{10} 7s^2$	

5	6	7	8	9	10
B	C	N	O	F	Ne
$2s^2 2p^1$	$2s^2 2p^2$	$2s^2 2p^3$	$2s^2 2p^4$	$2s^2 2p^5$	$2s^2 2p^6$
13	14	15	16	17	18
Al	Si	P	S	Cl	Ar
$3s^2 3p^1$	$3s^2 3p^2$	$3s^2 3p^3$	$3s^2 3p^4$	$3s^2 3p^5$	$3s^2 3p^6$
31	32	33	34	35	36
Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
$3d^{10} 4s^2 4p^1$	$3d^{10} 4s^2 4p^2$	$3d^{10} 4s^2 4p^3$	$3d^{10} 4s^2 4p^4$	$3d^{10} 4s^2 4p^5$	$3d^{10} 4s^2 4p^6$
49	50	51	52	53	54
In	Sn	Sb	Te	I	Xe
$4d^{10} 5s^2 5p^1$	$4d^{10} 5s^2 5p^2$	$4d^{10} 5s^2 5p^3$	$4d^{10} 5s^2 5p^4$	$4d^{10} 5s^2 5p^5$	$4d^{10} 5s^2 5p^6$
81	82	83	84	85	86
Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
$4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^1$	$4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$	$4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$	$4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^4$	$4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^5$	$4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^6$

Lanthanides

Actinides

58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
$4f^2 6s^2$	$4f^3 6s^2$	$4f^4 6s^2$	$4f^5 6s^2$	$4f^6 6s^2$	$4f^7 6s^2$	$4f^7 6s^2 5d^1$	$4f^9 6s^2$	$4f^{10} 6s^2$	$4f^{11} 6s^2$	$4f^{12} 6s^2$	$4f^{13} 6s^2$	$4f^{14} 6s^2$	$4f^{14} 5d^1 6s^2$
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
$6d^2 7s^2$	$5f^2 6d^1 7s^2$	$5f^3 6d^1 7s^2$	$5f^4 6d^1 7s^2$	$5f^6 7s^2$	$5f^7 7s^2$	$5f^7 6d^1 7s^2$	$5f^8 6d^1 7s^2$	$5f^{10} 7s^2$	$5f^{11} 7s^2$	$5f^{12} 7s^2$	$5f^{13} 7s^2$	$5f^{14} 7s^2$	$5f^{14} 6d^1 7s^2$

TABELA 9-2. Ordenação em Energia das Subcamadas Populadas Mais Externas

Só para elas!

Números Quânticos n, l	Nome da Subcamada	Capacidade da Subcamada $2(2l + 1)$
—	—	—
—	—	—
6,2	6d	10
5,3	5f	14
7,0	7s	2

6,1	6p	6
5,2	5d	10
4,3	4f	14
6,0	6s	2

5,1	5p	6
4,2	4d	10
5,0	5s	2

4,1	4p	6
3,2	3d	10
4,0	4s	2

3,1	3p	6
3,0	3s	2

2,1	2p	6
2,0	2s	2

1,0	1s	2

Dependência em l da energia das sub-camadas pode ser + importante do que a de n . Mas só para as sub-camadas externas com n elevado.

Atenção no externa

Inversão 3d 4s

↑
Energia crescente (menos negativa)

Regra: para um dado n , a subcamada externa de menor l tem menor E . Para um dado l , a subcamada externa de menor n tem menor E .

$np \rightarrow (n+1)s$

Esse efeito se acentua quando n cresce: $7s < 5f$

← Menor energia (mais negativa)

Closed shells

Alkalies

Alkaline earths

Rare Halogens gases

Groups:

1

2

13

14

15

16

17

18

1 H $1s$	
3 Li $1s^2 2s^1$	4 Be $2s^2$
11 Na $2s^2 2p^6 3s^1$	12 Mg $3s^2$
19 K $3s^2 3p^6 4s^1$	20 Ca $4s^2$
37 Rb $3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^1$	38 Sr $5s^2$
55 Cs $4d^{10} 5s^2 5p^6 6s^1$	56 Ba $6s^2$
87 Fr $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^6 7s^1$	88 Ra $7s^2$

Transition elements

	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
21 Sc $3d^1 4s^2$	22 Ti $3d^2 4s^2$	23 V $3d^3 4s^2$	24 Cr $3d^5 4s^1$	25 Mn $3d^5 4s^2$	26 Fe $3d^6 4s^2$	27 Co $3d^7 4s^2$	28 Ni $3d^8 4s^2$	29 Cu $3d^{10} 4s^1$	30 Zn $3d^{10} 4s^2$	
39 Y $4d^1 5s^2$	40 Zr $4d^2 5s^2$	41 Nb $4d^4 5s^1$	42 Mo $4d^5 5s^1$	43 Tc $4d^5 5s^2$	44 Ru $4d^7 5s^1$	45 Rh $4d^8 5s^1$	46 Pd $4d^{10}$	47 Ag $4d^{10} 5s^1$	48 Cd $4d^{10} 5s^2$	
57 La $5d^1 6s^2$	72 Hf $4f^{14} 5d^2 6s^2$	73 Ta $4f^{14} 5d^3 6s^2$	74 W $4f^{14} 5d^4 6s^2$	75 Re $4f^{14} 5d^5 6s^2$	76 Os $4f^{14} 5d^6 6s^2$	77 Ir $4f^{14} 5d^7 6s^1$	78 Pt $4f^{14} 5d^9 6s^1$	79 Au $4f^{14} 5d^{10} 6s^1$	80 Hg $4f^{14} 5d^{10} 6s^2$	
89 Ac $6d^1 7s^2$	104 Rf $5f^{14} 6d^2 7s^2$	105 Db $5f^{14} 6d^3 7s^2$	106 Sg $5f^{14} 6d^4 7s^2$	107 Bh $5f^{14} 6d^5 7s^2$	108 Hs $5f^{14} 6d^6 7s^2$	109 Mt $5f^{14} 6d^7 7s^2$	110 Uu $5f^{14} 6d^8 7s^1$	111 Uu $5f^{14} 6d^{10} 7s^1$	112 Uu $5f^{14} 6d^{10} 7s^2$	

5 B $2s^2 2p^1$	6 C $2s^2 2p^2$	7 N $2s^2 2p^3$	8 O $2s^2 2p^4$	9 F $2s^2 2p^5$	10 Ne $2s^2 2p^6$
13 Al $3s^2 3p^1$	14 Si $3s^2 3p^2$	15 P $3s^2 3p^3$	16 S $3s^2 3p^4$	17 Cl $3s^2 3p^5$	18 Ar $3s^2 3p^6$
31 Ga $3d^{10} 4s^2 4p^1$	32 Ge $3d^{10} 4s^2 4p^2$	33 As $3d^{10} 4s^2 4p^3$	34 Se $3d^{10} 4s^2 4p^4$	35 Br $3d^{10} 4s^2 4p^5$	36 Kr $3d^{10} 4s^2 4p^6$
49 In $4d^{10} 5s^2 5p^1$	50 Sn $4d^{10} 5s^2 5p^2$	51 Sb $4d^{10} 5s^2 5p^3$	52 Te $4d^{10} 5s^2 5p^4$	53 I $4d^{10} 5s^2 5p^5$	54 Xe $4d^{10} 5s^2 5p^6$
81 Tl $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^1$	82 Pb $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$	83 Bi $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$	84 Po $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^4$	85 At $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^5$	86 Rn $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^6$

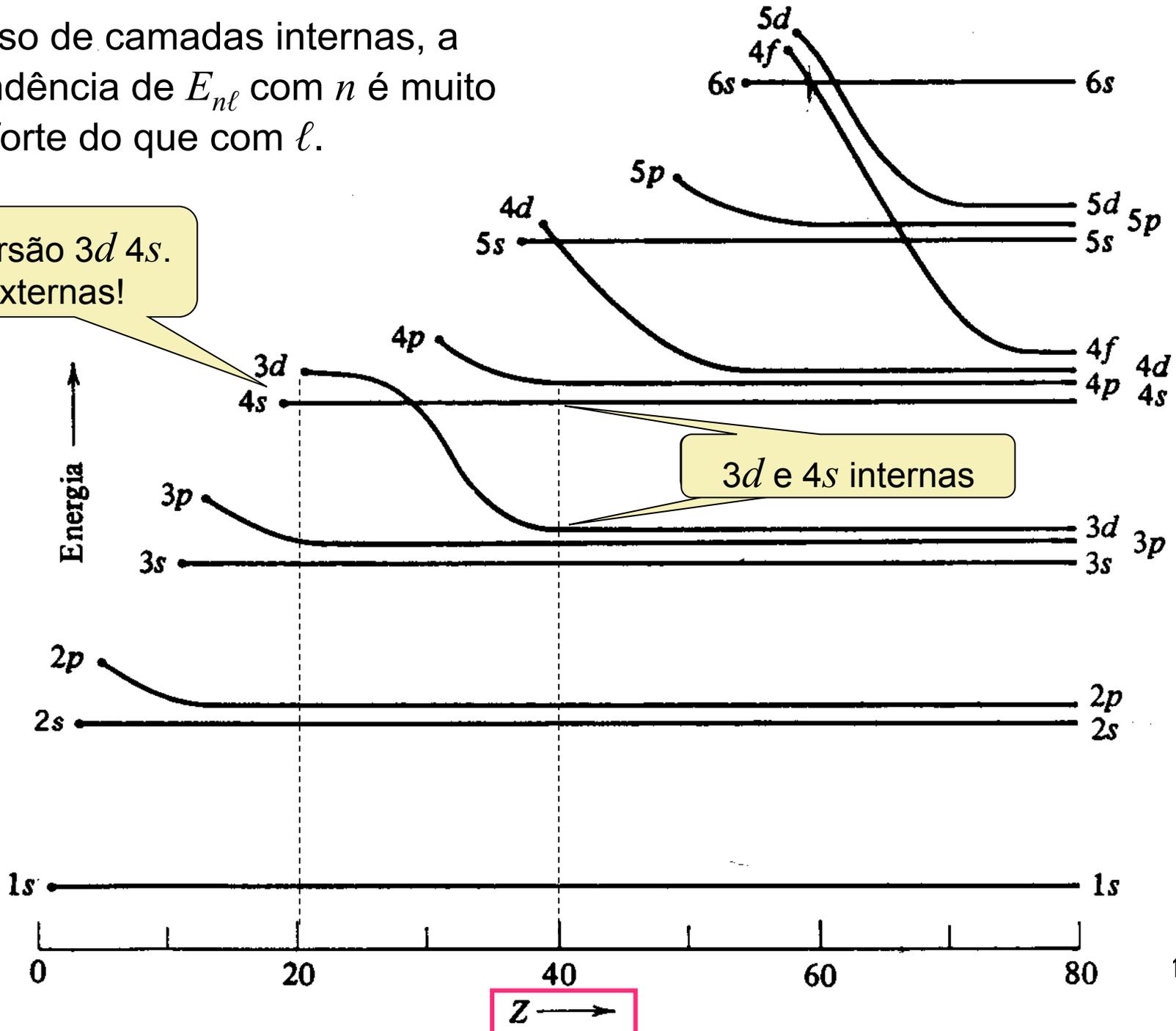
Lanthanides

Actinides

58 Ce $4f^2 6s^2$	59 Pr $4f^3 6s^2$	60 Nd $4f^4 6s^2$	61 Pm $4f^5 6s^2$	62 Sm $4f^6 6s^2$	63 Eu $4f^7 6s^2$	64 Gd $4f^7 6s^2 5d^1$	65 Tb $4f^9 6s^2$	66 Dy $4f^{10} 6s^2$	67 Ho $4f^{11} 6s^2$	68 Er $4f^{12} 6s^2$	69 Tm $4f^{13} 6s^2$	70 Yb $4f^{14} 6s^2$	71 Lu $4f^{14} 5d^1 6s^2$
90 Th $6d^2 7s^2$	91 Pa $5f^2 6d^1 7s^2$	92 U $5f^3 6d^1 7s^2$	93 Np $5f^4 6d^1 7s^2$	94 Pu $5f^6 7s^2$	95 Am $5f^7 7s^2$	96 Cm $5f^7 6d^1 7s^2$	97 Bk $5f^8 6d^1 7s^2$	98 Cf $5f^{10} 7s^2$	99 Es $5f^{11} 7s^2$	100 Fm $5f^{12} 7s^2$	101 Md $5f^{13} 7s^2$	102 No $5f^{14} 7s^2$	103 Lr $5f^{14} 6d^1 7s^2$

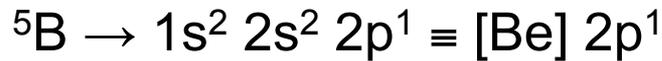
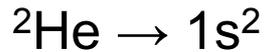
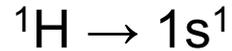
No caso de camadas internas, a dependência de E_{nl} com n é muito mais forte do que com ℓ .

Inversão 3d 4s.
Externas!



Características do átomo dependem do comportamento dos $e^- \Rightarrow 4 n^{os}$ quânticos. Mas aproximação de Hartree \Rightarrow só 2 (n e ℓ). Nesse caso, a configuração do átomo se dá pela especificação de n e ℓ para todos os e^- . Camadas são preenchidas segundo a tab. 9-2, sem exceder a capacidade

$$2(2\ell + 1):$$

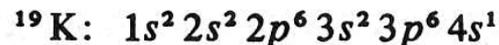


⋮

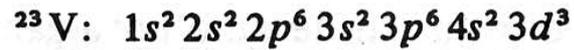
EXEMPLO 9-6

Escreva as configurações para os estados fundamentais de ${}^{19}\text{K}$, ${}^{23}\text{V}$, ${}^{24}\text{Cr}$, ${}^{43}\text{Tc}$, ${}^{44}\text{Ru}$, ${}^{46}\text{Pd}$, ${}^{57}\text{La}$, ${}^{58}\text{Ce}$ e ${}^{59}\text{Pr}$.

Como nada está escrito embaixo do símbolo ${}^{19}\text{K}$ na tabela periódica da figura 9-13, concluímos que nada há de excepcional com essa configuração. A configuração é então obtida observando a tabela periódica e listando em ordem as subcamadas de menor energia, com suas populações, para os 19 elétrons do átomo. Ela é



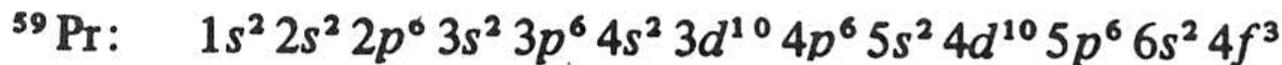
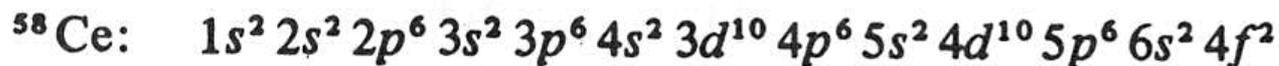
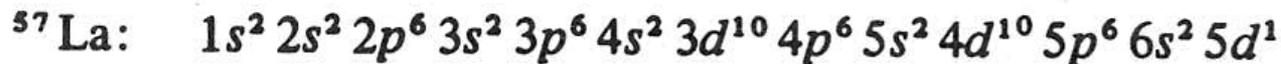
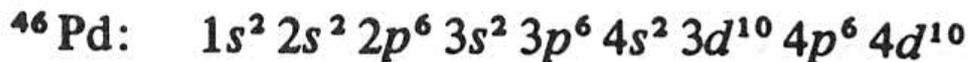
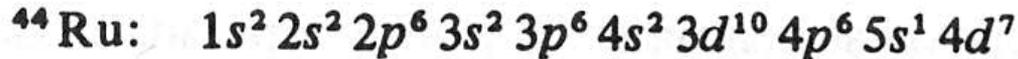
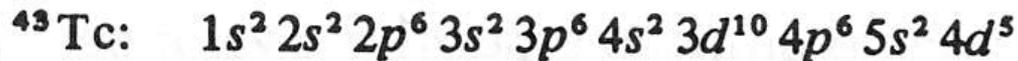
Os primeiros 18 elétrons preenchem completamente as subcamadas de menor energia, e o último elétron preenche parcialmente a subcamada 4s. Acrescentando mais quatro elétrons para obter o ^{23}V preenche-se completamente a subcamada 4s e três elétrons ocupam a subcamada 3d, que é a próxima de energia superior. A configuração é



Na figura 9-13, embaixo do símbolo ^{24}Cr , está escrito $4s^1 3d^5$, o que significa que a configuração desse átomo não termina por $4s^2 3d^4$, como seria esperado, sendo na realidade



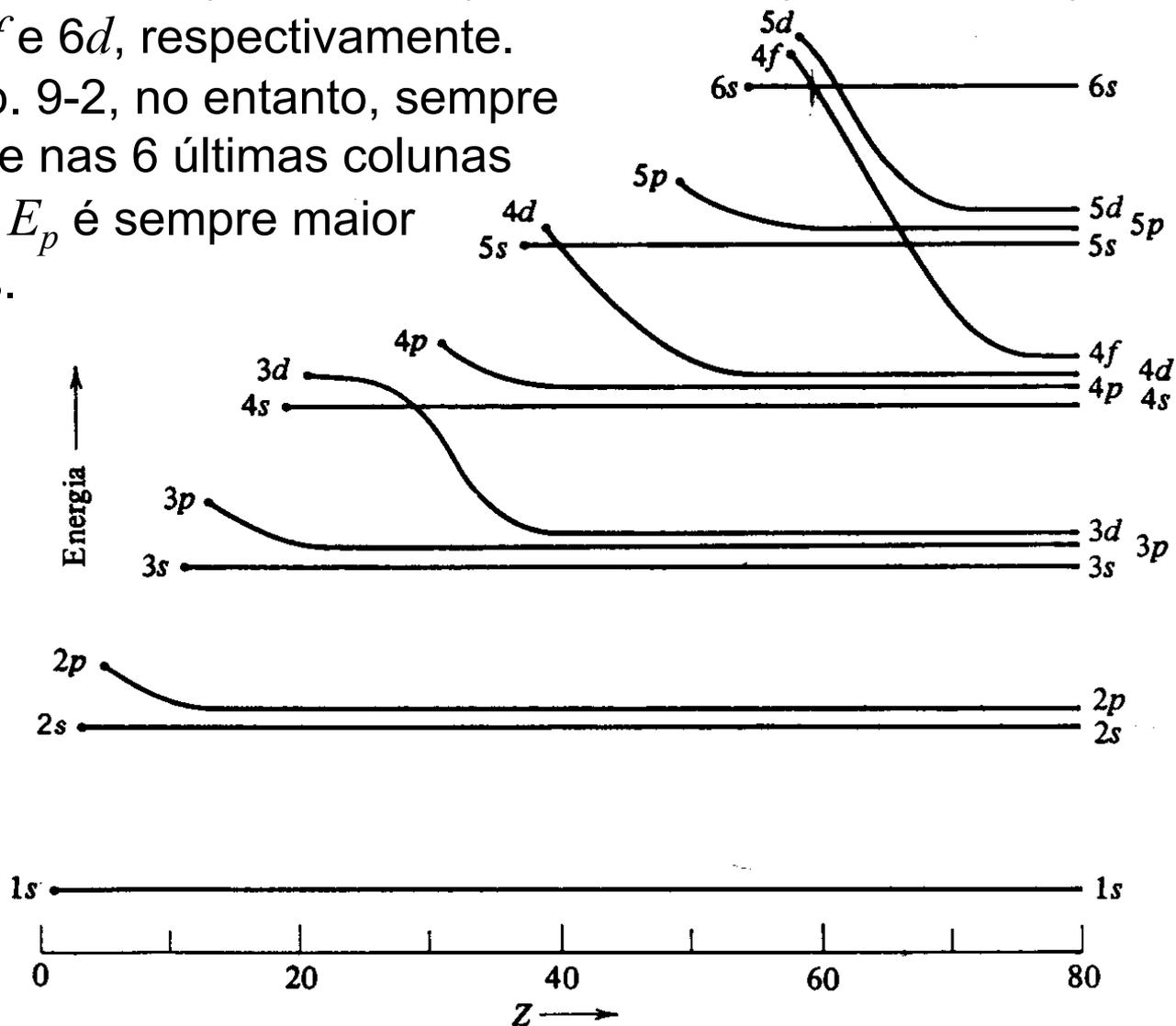
A razão para esse comportamento será explicada mais tarde. Por inspeção obtêm-se as configurações dos outros átomos de interesse:



Existem trocas de configuração entre $3d$ e $4s$, entre $4d$ e $5s$ (^{43}Tc e ^{45}Rh) e entre $5d$ e $6s$. Diferenças de energia devem ser tão pequenas que outros fatores (spin-órbita, etc.) podem ter influência e haver troca da ordem em relação à da tab. 9-2. Terras raras ($Z = 58$ a 71) e actinídeos ($Z = 90$ a 103) têm trocas de $4f$ e $5d$ e $5f$ e $6d$, respectivamente.

Algumas previsões da tab. 9-2, no entanto, sempre acertam: nas 2 primeiras e nas 6 últimas colunas não existem inversões $\Rightarrow E_p$ é sempre maior que E_s ou E_d precedentes.

Vimos, também, que depois de uma np vem sempre uma $(n+1)s$, com $E_{(n+1)s} > E_{(n)p}$, sempre, com diferenças de energia bastante grandes (ver fig.). Com isso, $r_{(n+1)s} > r_{np} \Rightarrow V(r)$ menor $\Rightarrow e^-$ menos ligado.



Consequências: ^{10}Ne , ^{18}Ar , ^{36}Kr , ^{54}Xe e ^{86}Rn têm camada p que acabou de fechar \Rightarrow 1º estado excitado bem acima do fundamental \Rightarrow difícil excitação. Além disso, camada completa \Rightarrow simetria esférica $\Rightarrow \nexists \vec{E}$ fora do átomo.

Também não produzem campo magnético para fora, pois todos os momentos angulares e de spin se anulam.

Por conta disso tudo eles interagem muito pouco com outros átomos e apresentam pontos de fusão e evaporação muito baixos (apelidados, no final do séc. XIX, de gases nobres). O He também se enquadra, pois a 1ª camada disponível também é uma s e, assim, a energia de excitação é alta.

O ^{40}Ca tem camadas completas, mas não é nobre. Isso porque o 1º estado excitado é um $3d$ e apresenta diferença de energia pequena \Rightarrow fácil de excitar.

Alcalinos: 1 e^- na sub-camada s . Pouco ligado, fácil de perder. e^- de valência.

Halogênios: falta 1 e^- para completar a sub-camada p .

Apresentam alta afinidade eletrônica, tendem a capturar e^- para completar a sub-camada.

Nas 3 1^{as} linhas da tabela periódica, propriedades químicas bem definidas. Na 4^a linha, a partir da 3^a coluna, começa a bagunça. Do ^{21}Sc ao ^{28}Ni temos os elementos de transição, com propriedades químicas semelhantes e energias de ionização próximas. Isso porque $3d$ sendo preenchida com a $4s$ (de raio maior) já completa.

Energia de ionização

Energia para ionizar o átomo \Rightarrow produzir sistema $X^+ + e^-$

