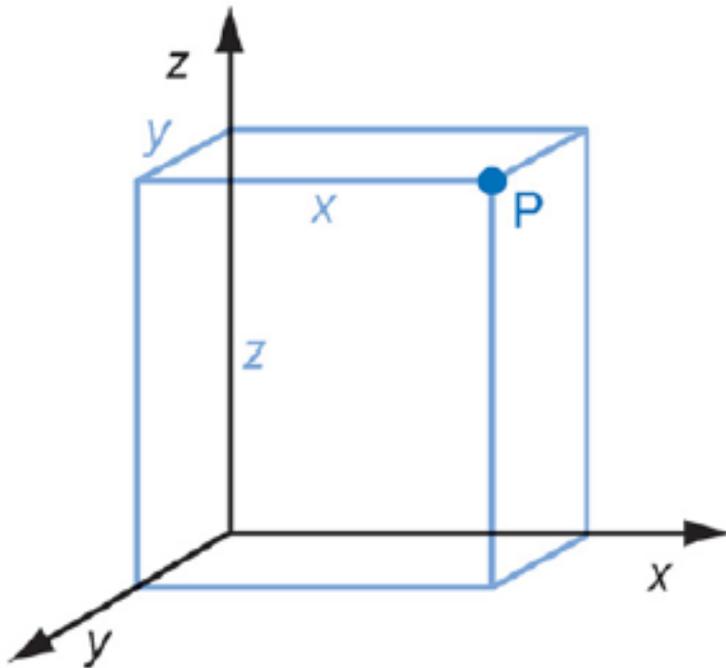


Orbitais atômicos

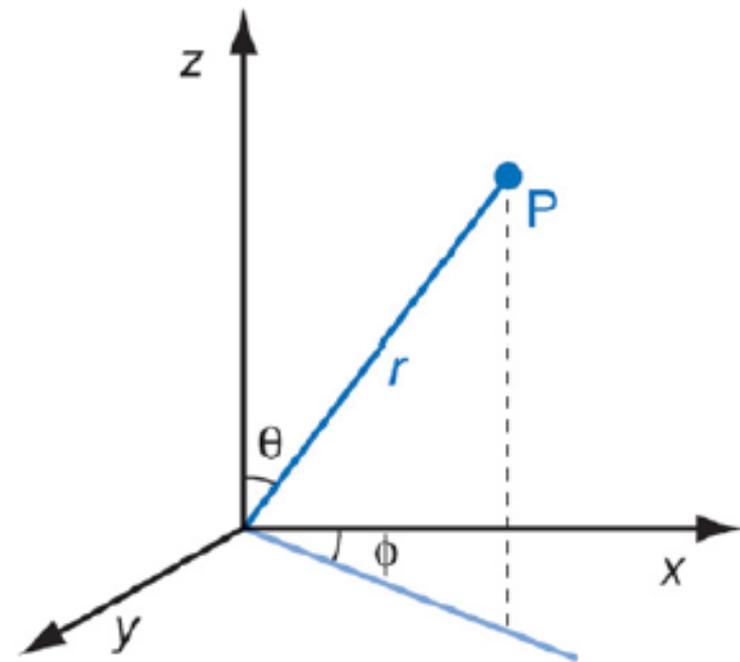
Átomos Polieletrônicos

Coordenadas cartesianas



A posição do ponto P é definida em termos de x , y e z

Coordenadas esféricas



A posição do ponto P é definida em termos da distância r e dos ângulos θ e ϕ

Figura 2.14 Coordenadas cartesianas e esféricas.

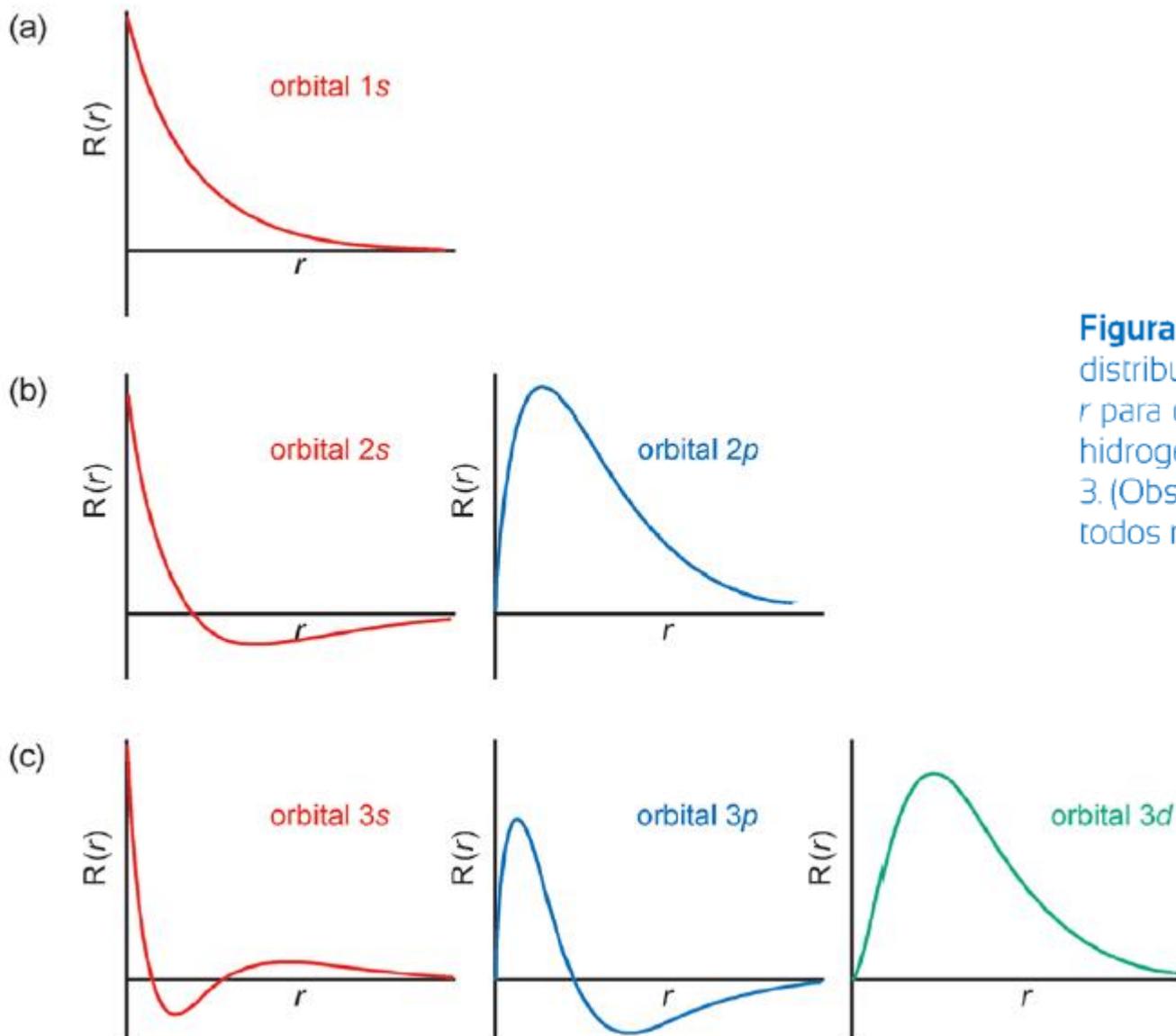
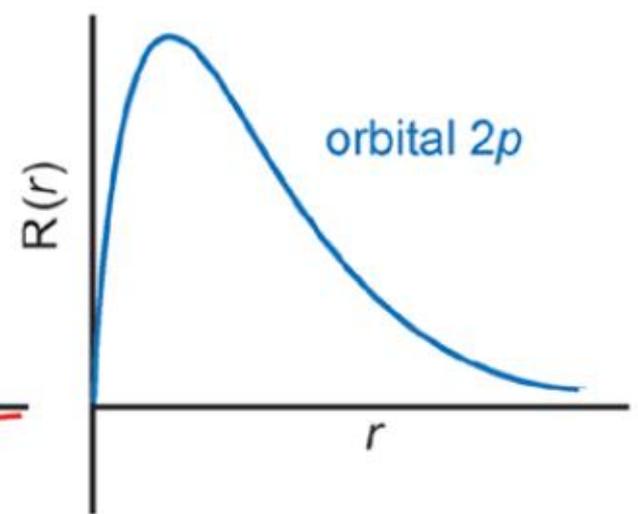
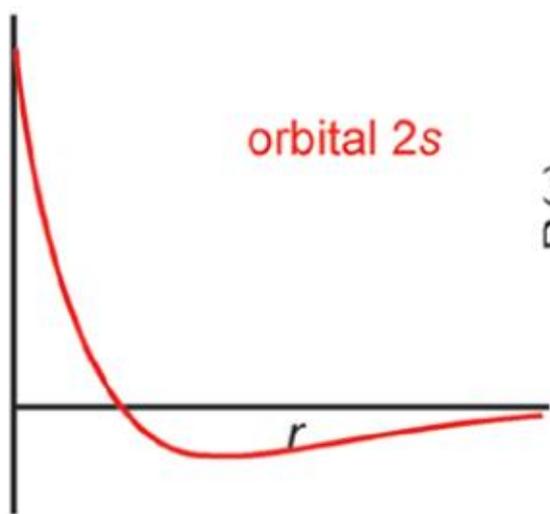
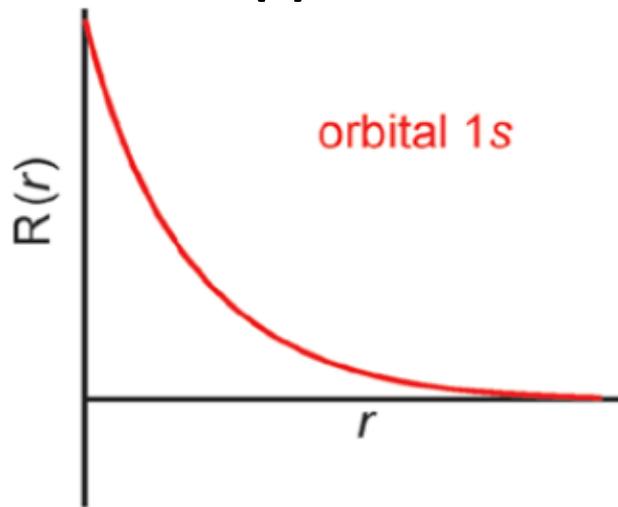
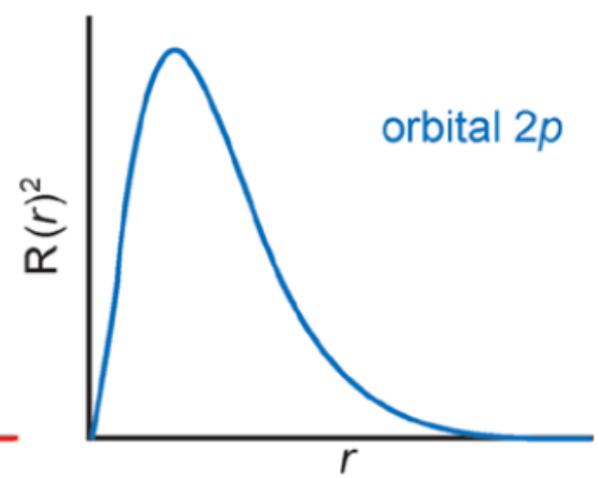
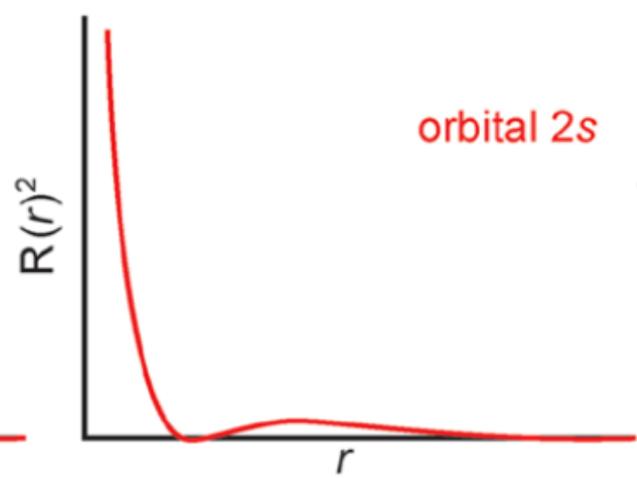
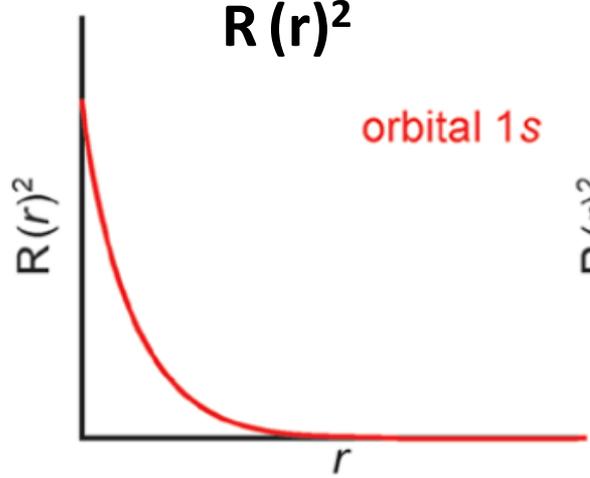


Figura 2.15 Gráficos das funções de distribuição radiais $R(r)$ em função de r para orbitais atômicos do átomo de hidrogênio (a) $n = 1$, (b) $n = 2$, (c) $n = 3$. (Observe que os gráficos não estão todos na mesma escala.)

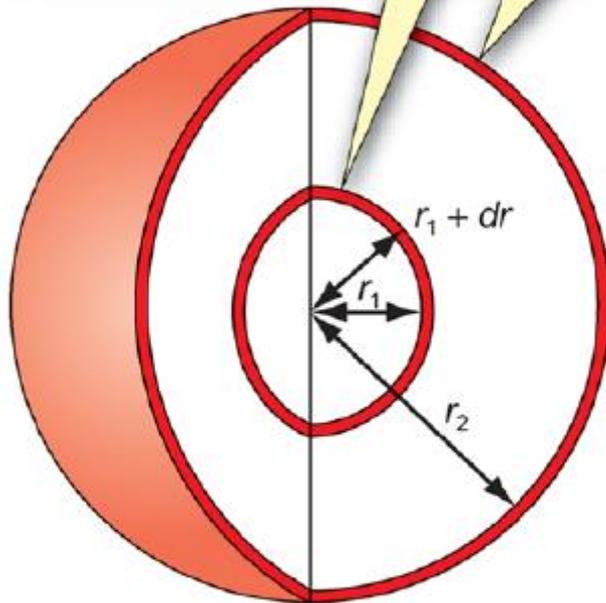
R(r)



R(r)²



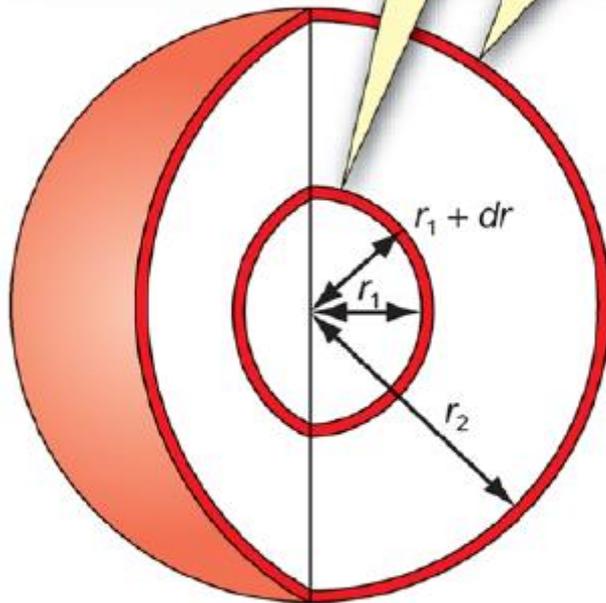
A espessura da casca esférica é dr



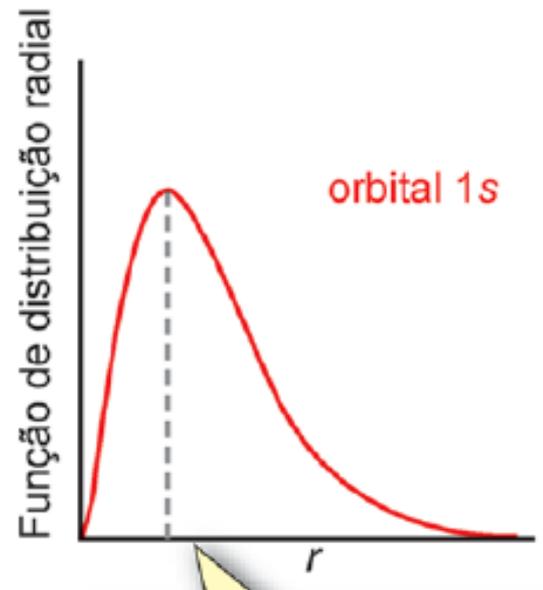
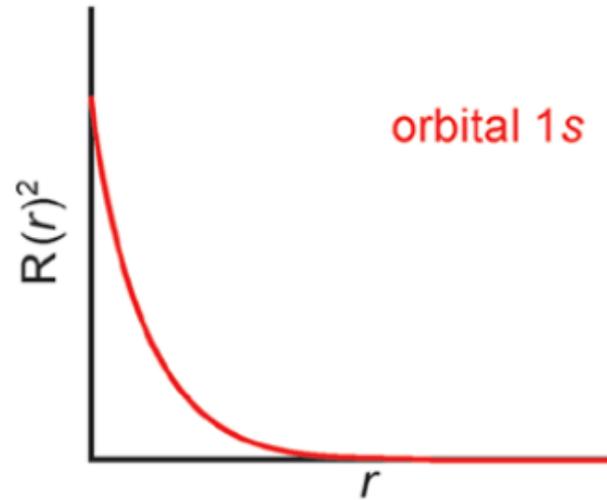
Volume de uma casca esférica muito fina de espessura dr localizada a uma distância radial $r =$
área superficial da esfera $\times dr =$
 $4\pi r^2 dr$

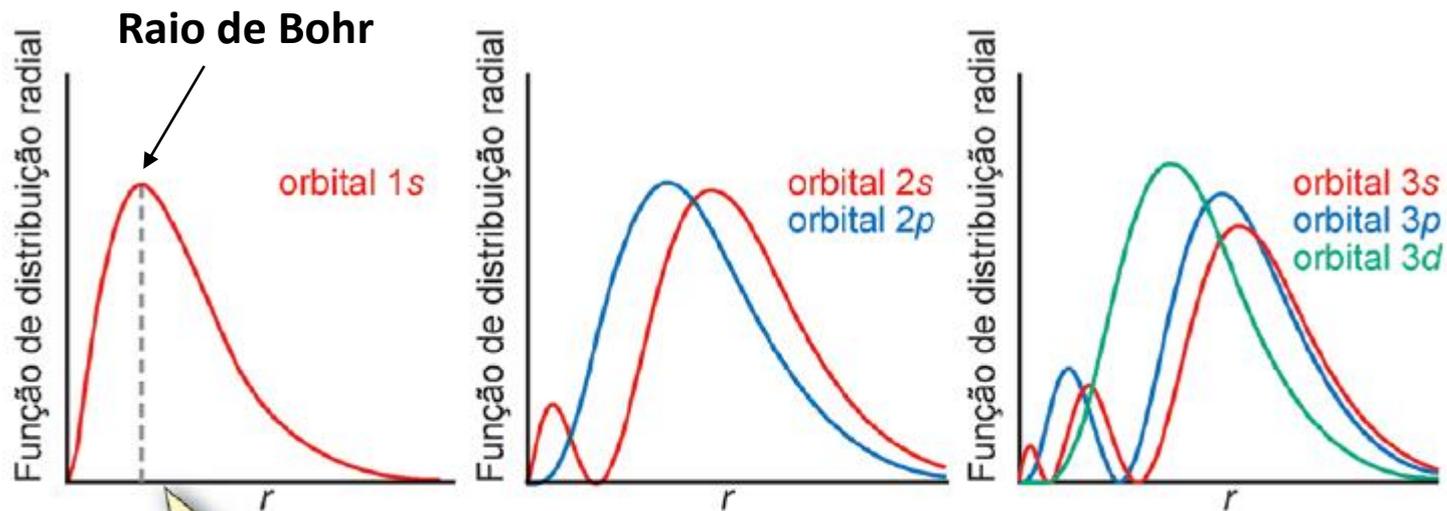
Figura 2.17 O volume de uma casca esférica muito fina a uma distância radial r_2 é maior do que a uma distância radial r_1 .

A espessura da casca esférica é dr



Volume de uma casca esférica muito fina de espessura dr localizada a uma distância radial $r =$
área superficial da esfera $\times dr = 4\pi r^2 dr$

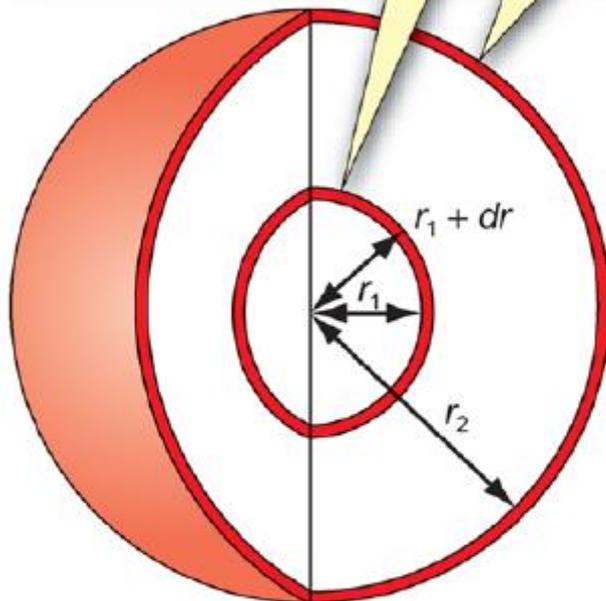




O valor do máximo da função de distribuição radial corresponde à distância mais provável de se encontrar o elétron, em relação ao núcleo.

Figura 2.18 Gráficos das funções de distribuição radial em função de r dos orbitais atômicos do átomo de hidrogênio para $n = 1, 2$ e 3 .

A espessura da casca esférica é dr



Volume de uma casca esférica muito fina de espessura dr localizada a uma distância radial $r =$
área superficial da esfera $\times dr = 4\pi r^2 dr$

Figura 2.17 O volume de uma casca esférica muito fina a uma distância radial r_2 é maior do que a uma distância radial r_1 .

Os orbitais s são esféricos e apresentam o mesmo sinal para a função de onda em toda a superfície de contorno

1s



2s



A seção retirada do orbital 2s mostra a presença de um nó esférico. Essa função de onda apresenta sinais opostos em cada lado do nó.

Figura 2.19 As superfícies de contorno dos orbitais 1s e 2s do hidrogênio. O corte mostra o nó radial do orbital 2s.

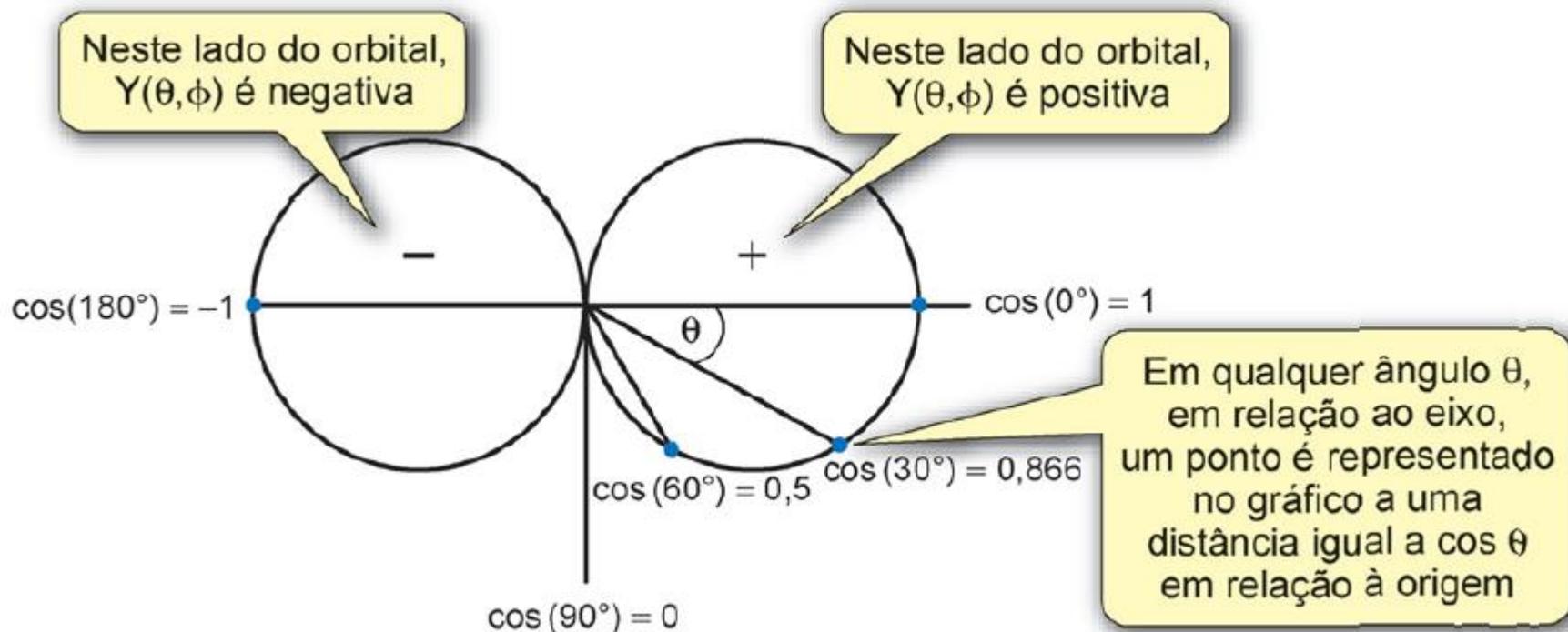


Figura 2.20 A função de onda angular $Y(\theta, \phi)$ de um orbital p . O gráfico mostra $\cos \theta$ versus θ , de modo que para cada ângulo θ marcamos um ponto que apresenta uma distância, em relação à origem, igual ao valor do $\cos \theta$. A forma mais familiar dos orbitais p decorre quando eles descrevem a densidade eletrônica, a qual está relacionada a $\cos^2 \theta$.

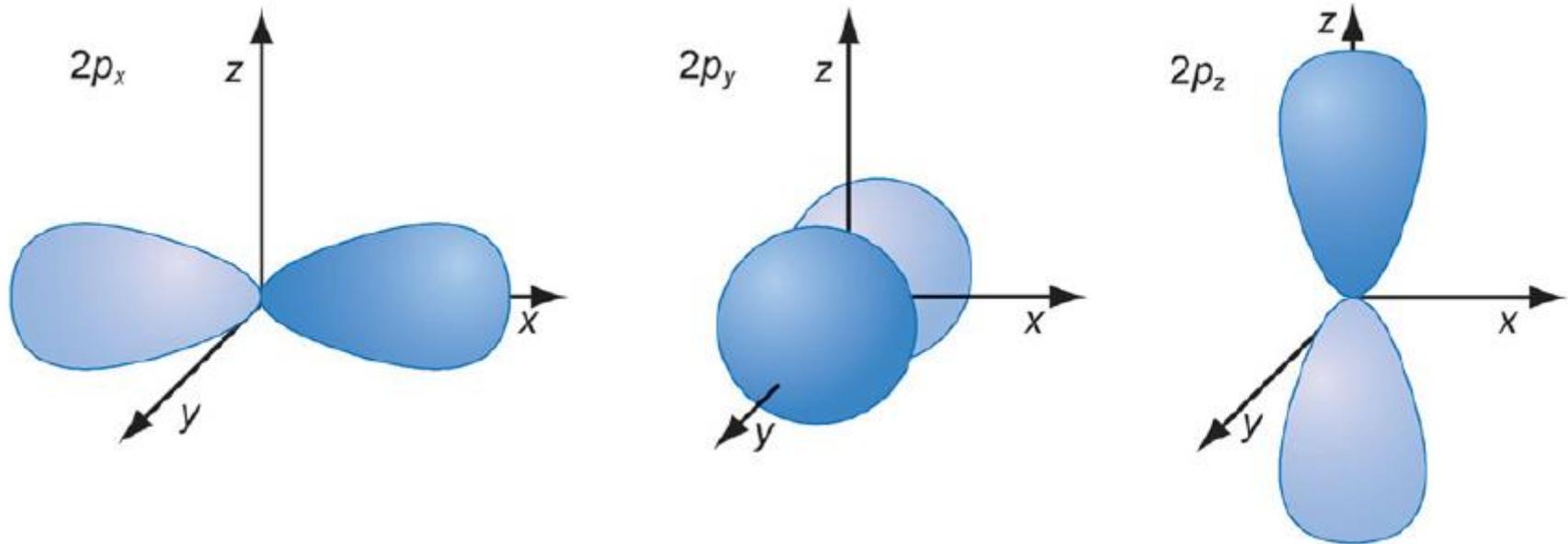


Figura 2.21 Superfícies de contorno para os três orbitais $2p$ do hidrogênio. O orbital $2p_y$ tem a mesma forma que o orbital $2p_x$ e é mostrado saindo da página do livro.

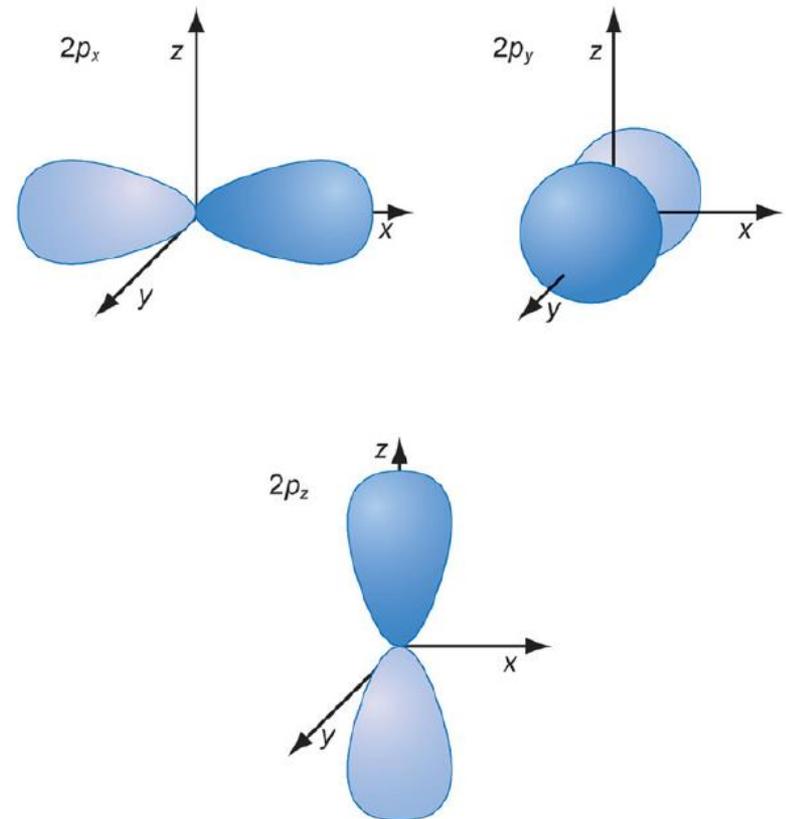
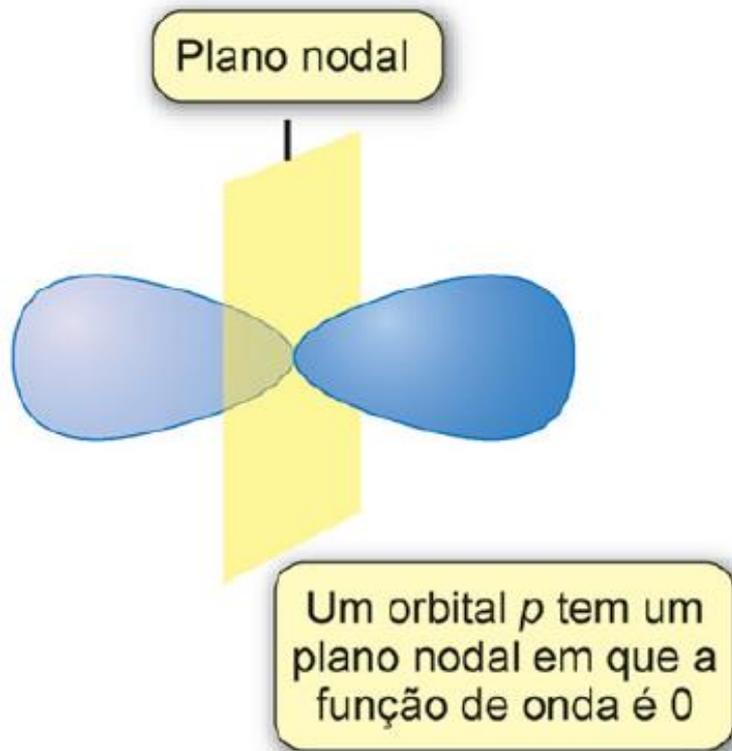


Figura 2.22 A superfície de contorno para um orbital mostrando a posição do plano nodal.

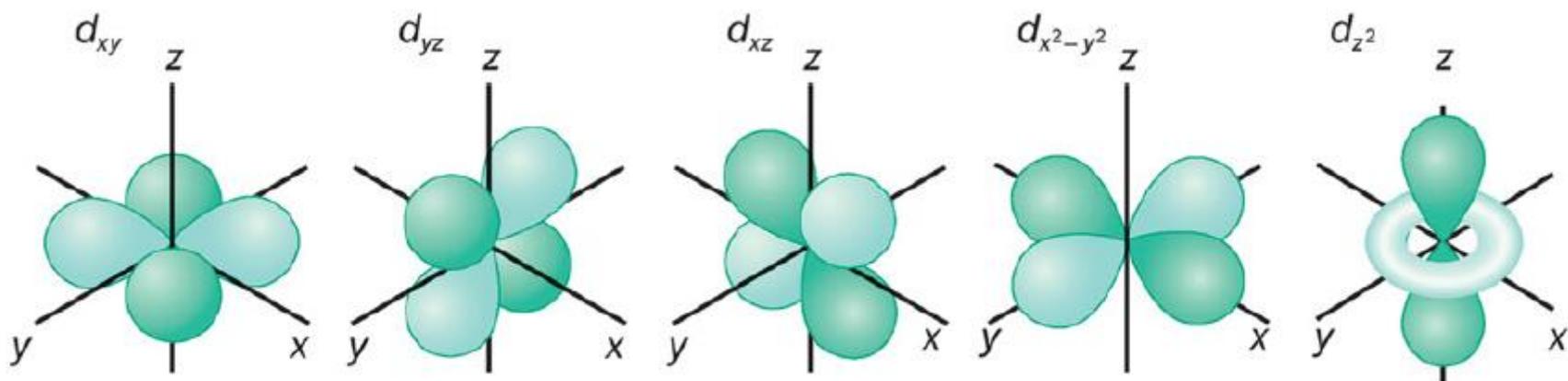


Figura 2.23 Superfícies de contorno para os cinco orbitais $3d$.

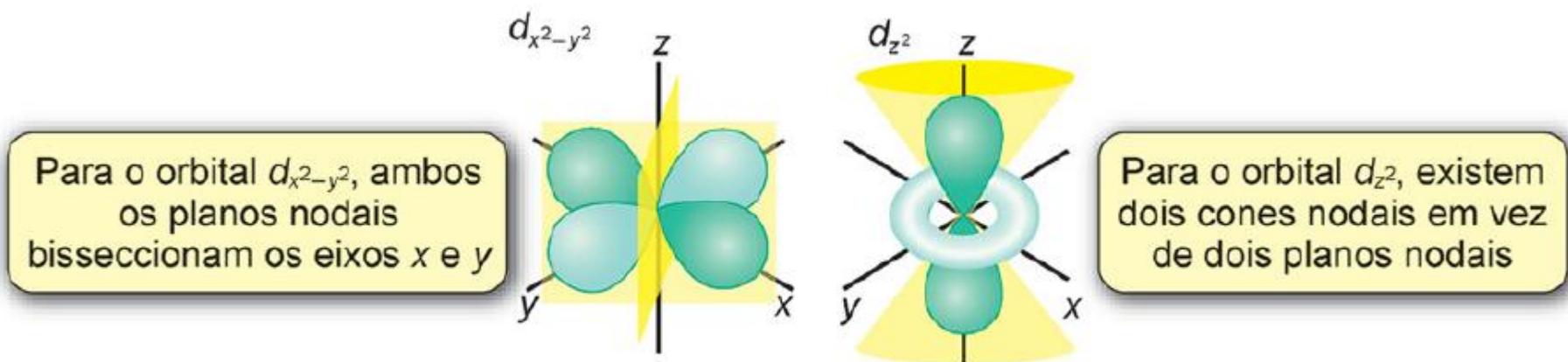
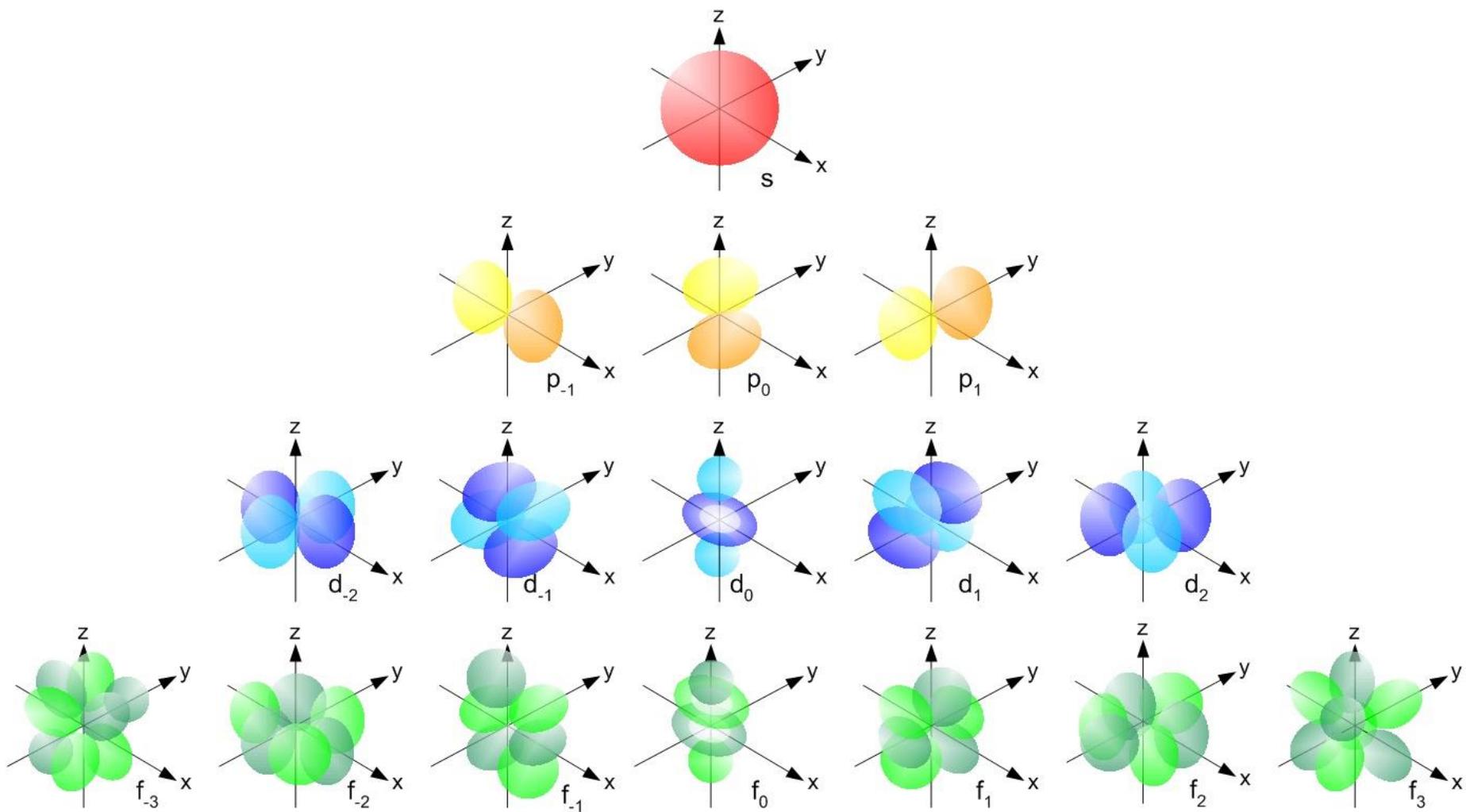
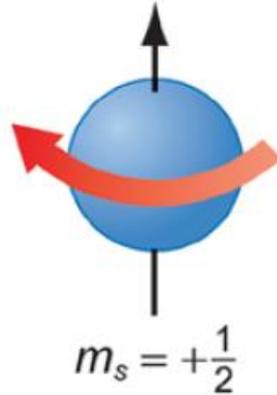


Figura 2.24 Superfícies de contorno para os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} do hidrogênio mostrando as posições dos nós angulares.



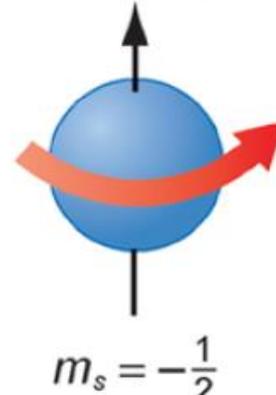
Rotação no sentido horário em torno do eixo do elétron



$$m_s = +\frac{1}{2}$$

Isto é representado por \uparrow

Rotação no sentido anti-horário em torno do eixo do elétron



$$m_s = -\frac{1}{2}$$

Isto é representado por \downarrow

Figura 2.26 Os dois números quânticos magnéticos de spin, $m_s = +\frac{1}{2}$ e $-\frac{1}{2}$, podem ser representados por uma rotação no sentido horário e uma rotação no sentido anti-horário em torno do eixo do elétron.

Átomos polieletrônicos

- Até agora, estávamos tratando do átomos hidrogenóides, que possuem o núcleo e 1 elétron;
- Para átomos polieletrônicos (mais de 1 elétron), é preciso usar aproximações.
- A principal: aproximação orbital

Para o H, a energia depende apenas do número quântico n , enquanto para os polieletrônicos, não. Para eles há também dependência de l (quanto maior l , maior a energia)

Por quê?

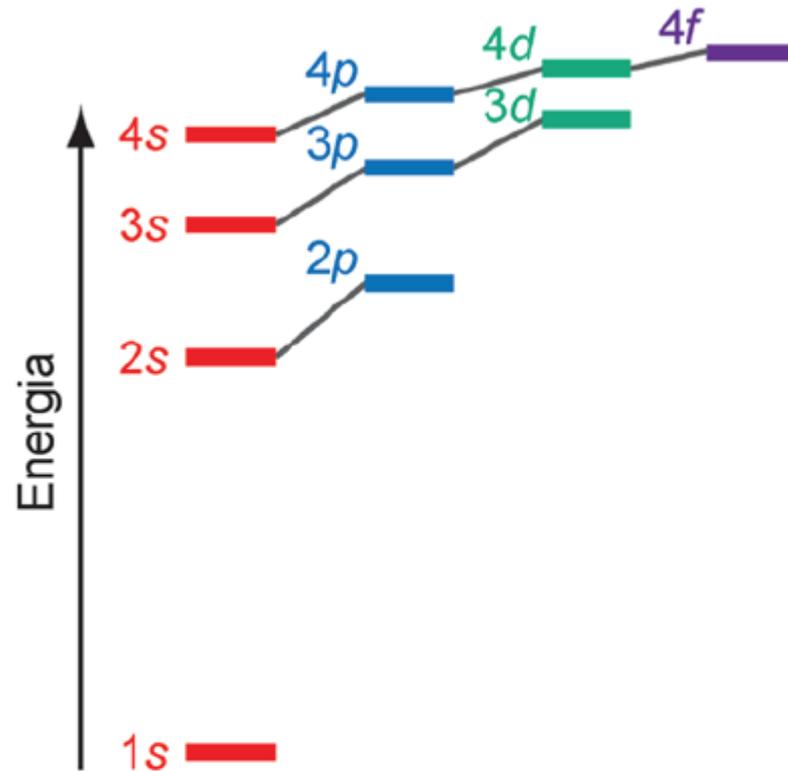
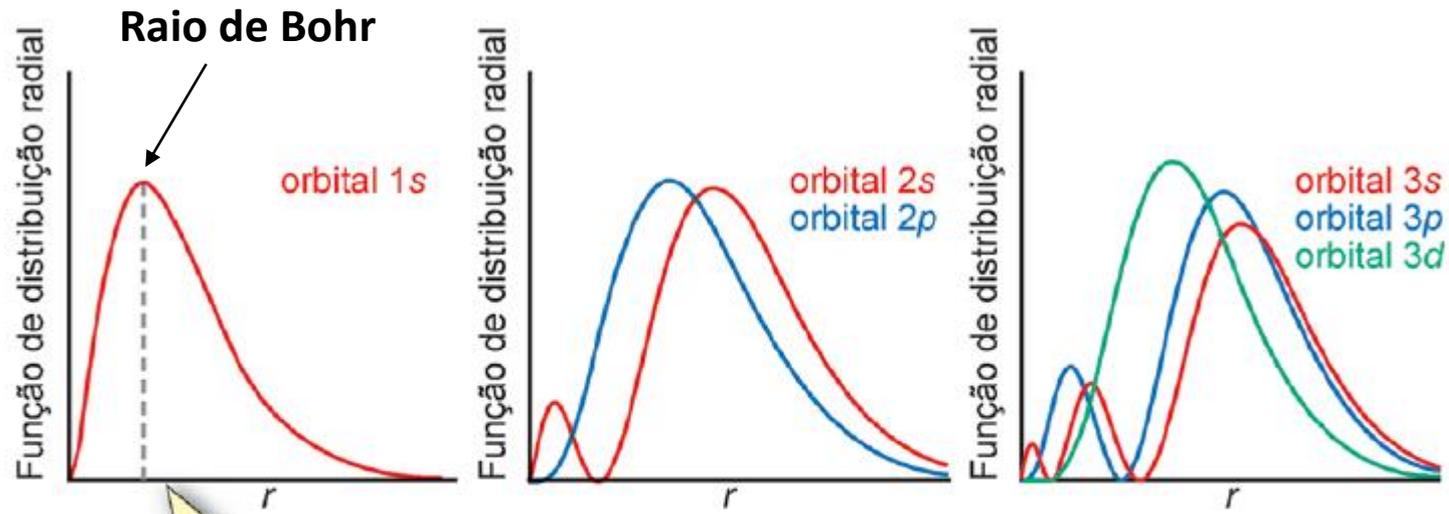


Figura 2.25 A ordem das energias dos orbitais atômicos para átomos polieletrônicos. A energia de um orbital não depende somente de n como no caso do hidrogênio, ela também é afetada pelo valor de l .

Blindagem e penetração



O valor do máximo da função de distribuição radial corresponde à distância mais provável de se encontrar o elétron, em relação ao núcleo.

Figura 2.18 Gráficos das funções de distribuição radial em função de r dos orbitais atômicos do átomo de hidrogênio para $n = 1, 2$ e 3 .

Tudo depende da carga nuclear efetiva!!!!

Preenchimento dos orbitais atômicos

- Princípio do Aufbau (em alemão, construir)

Preenchimento dos orbitais atômicos

- Princípio do Aufbau (em alemão, construir)
- Princípio de exclusão de Pauli

Preenchimento dos orbitais atômicos

- Princípio do Aufbau (em alemão, construir)
- Princípio de exclusão de Pauli
- Regra de Hund

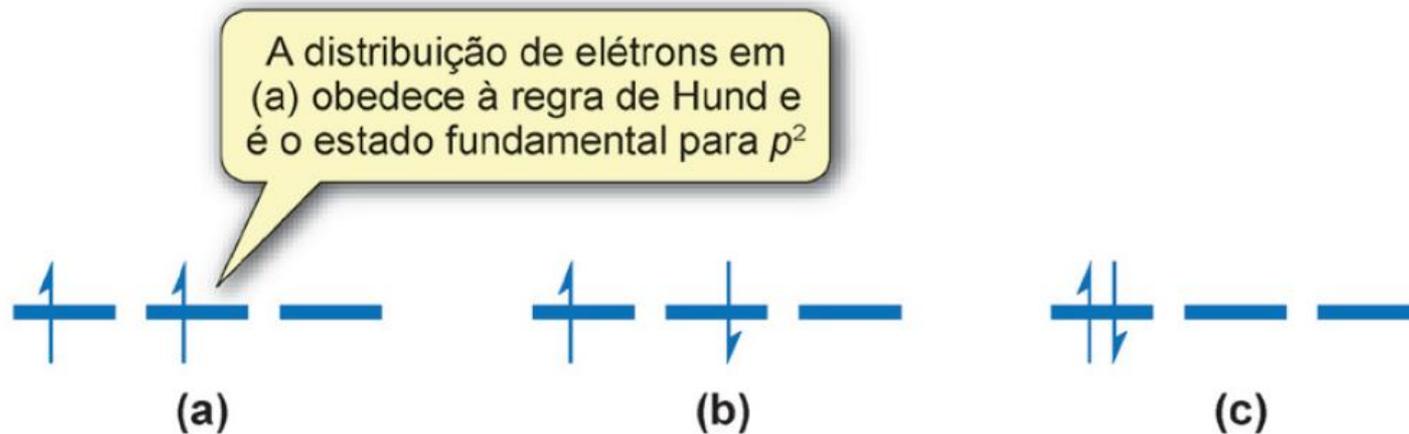


Figura 2.27 As distribuições (a), (b) e (c) representam três maneiras possíveis de se distribuírem dois elétrons nos orbitais p . Usando a regra de Hund, chega-se à conclusão de que (a) tem a menor energia, pois ela tem o maior número de spins de elétrons paralelos.

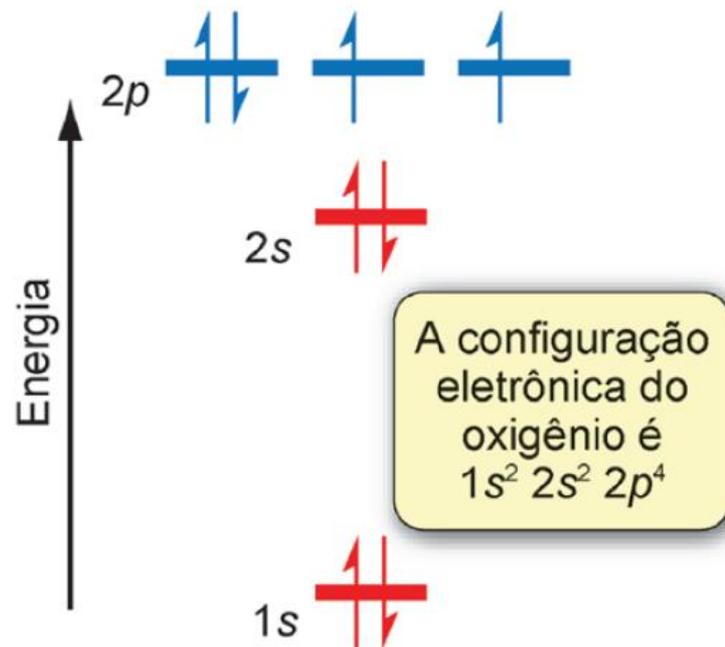
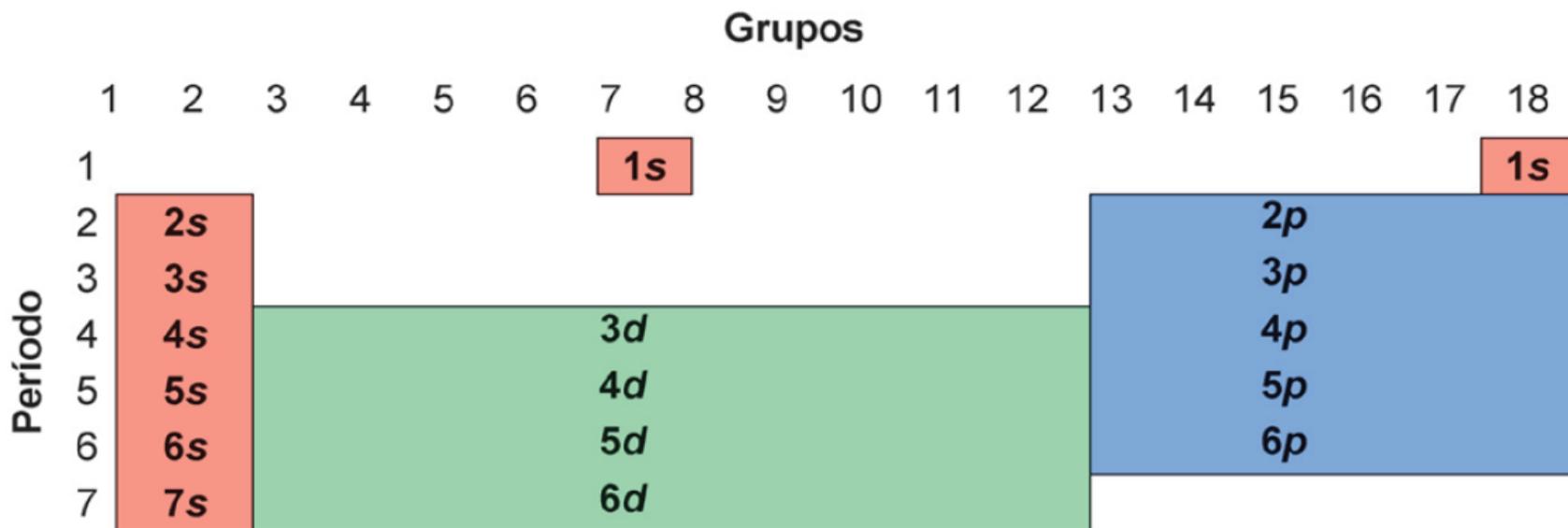


Figura 2.28 A configuração eletrônica do estado fundamental do átomo de oxigênio. O átomo tem dois elétrons desemparelhados.

Tabela 2.5 Configurações eletrônicas dos elementos com $Z = 1$ até $Z = 20$

Z	Elemento	Configuração completa	Configuração simplificada
1	H	$1s^1$	$1s^1$
2	He	$1s^2$	$1s^2$
3	Li	$1s^2 2s^1$	[He] $2s^1$
4	Be	$1s^2 2s^2$	[He] $2s^2$
5	B	$1s^2 2s^2 2p^1$	[He] $2s^2 2p^1$
6	C	$1s^2 2s^2 2p^2$	[He] $2s^2 2p^2$
7	N	$1s^2 2s^2 2p^3$	[He] $2s^2 2p^3$
8	O	$1s^2 2s^2 2p^4$	[He] $2s^2 2p^4$
9	F	$1s^2 2s^2 2p^5$	[He] $2s^2 2p^5$
10	Ne	$1s^2 2s^2 2p^6$	[He] $2s^2 2p^6$
11	Na	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$	[Ne] $3s^1$
12	Mg	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$	[Ne] $3s^2$
13	Al	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$	[Ne] $3s^2 3p^1$
14	Si	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$	[Ne] $3s^2 3p^2$
15	P	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$	[Ne] $3s^2 3p^3$

(a)



Os elementos do bloco *f* normalmente são mostrados, por conveniência, na parte de baixo da tabela

Carga nuclear efetiva

- Como consequência da blindagem e da penetração, os elétrons não sentem a carga nuclear da mesma forma!
- Carga nuclear efetiva (Z_{ef}) $\neq Z$
- Regra de Slater: $Z_{ef} = Z - S$
 - S é uma constante de blindagem

Regra de Slater

- $Z_{\text{ef}} = Z - S$

(1s) (2s,2p) (3s,3p) (3d) (4s,4p) (4d) (4f) (5s,5p) (5d) etc.

Se o elétron mais externo é um elétron *s* ou *p*:

- cada um dos outros elétrons no mesmo grupo (*ns, np*) contribui com 0,35 para *S*;
- cada um dos elétrons na camada (*n - 1*) contribui com 0,85 para *S*;
- cada um dos elétrons na camada (*n - 2*) ou menor contribui com 1,0 para *S*.

Se o elétron mais externo está em um orbital *d* ou *f*:

- cada um dos outros elétrons no grupo (*nd*) ou (*nf*) contribui com 0,35 para *S*;
- cada um dos elétrons nos grupos à esquerda contribui com 1,0 para *S*.

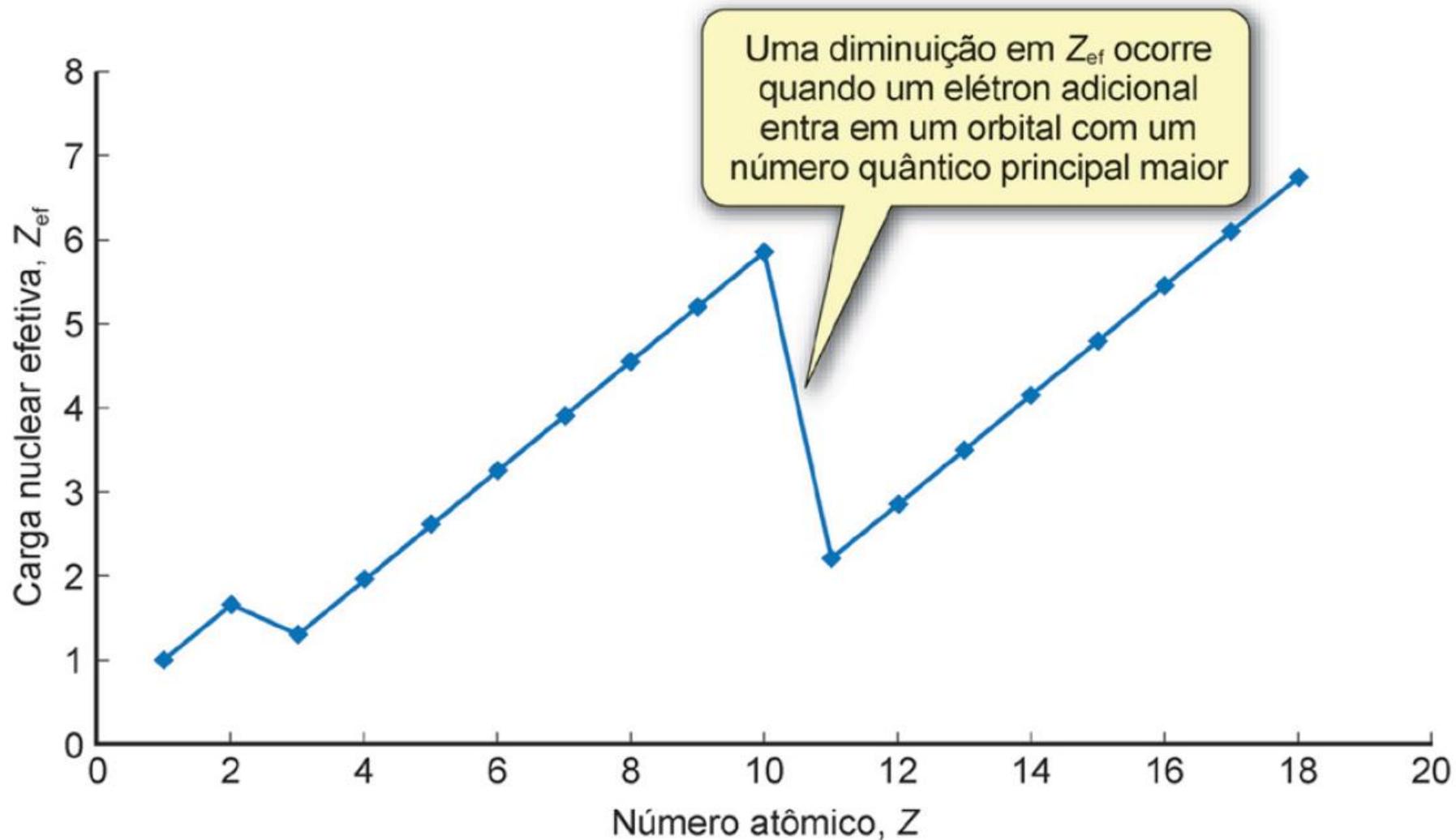


Figura 2.30 A variação da carga nuclear efetiva (Z_{ef}) para os elementos do hidrogênio até o argônio. Os valores são calculados usando-se as regras de Slater.

Raio atômico/pm

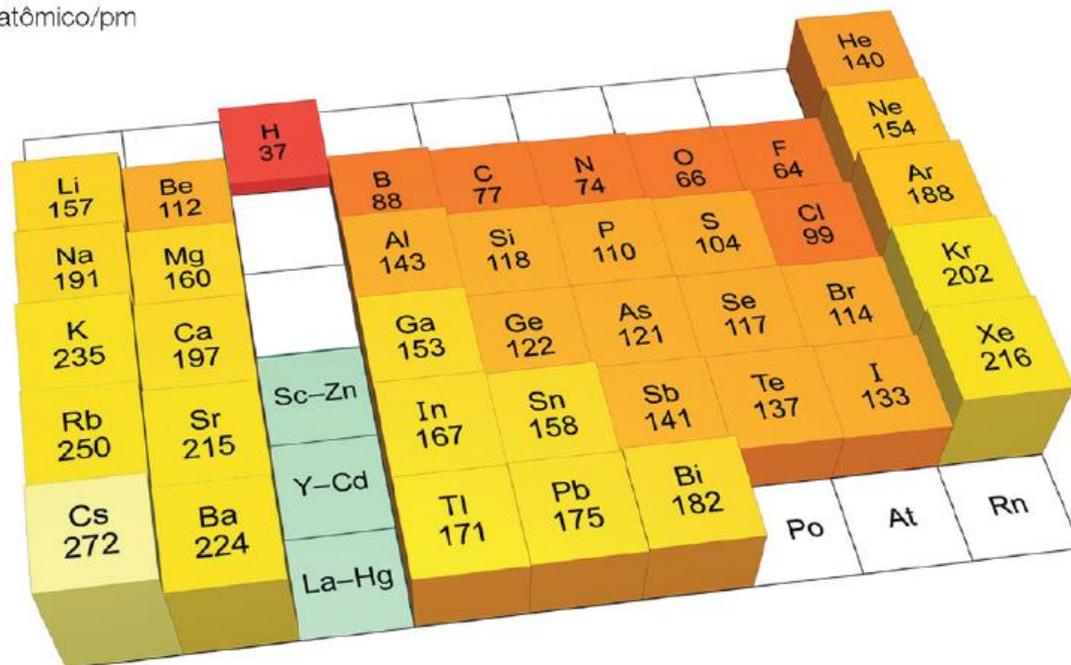


Figura 2.31 Os raios atômicos dos elementos do bloco *s* e do bloco *p*.

Primeira energia de ionização,
 I_1/kJmol^{-1}

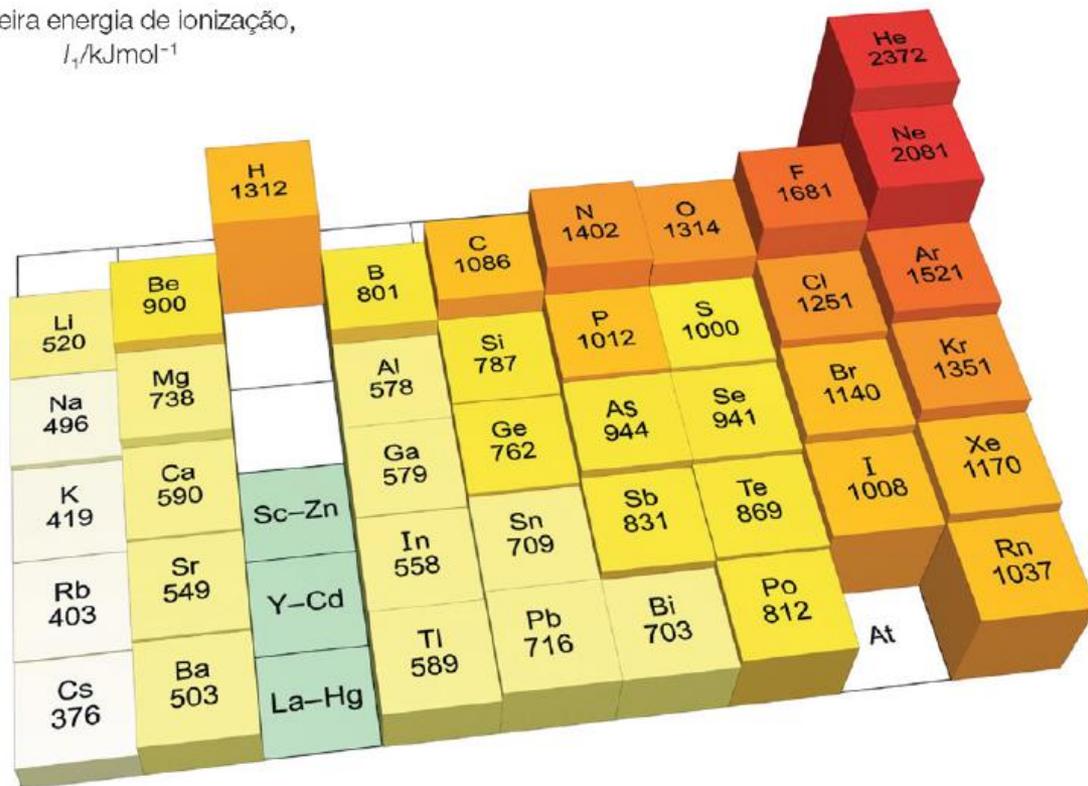


Figura 2.32 As primeiras energias de ionização para os elementos do bloco s e do bloco p.

Tabela 2.6 Energias de ionização (kJ mol^{-1}) para os elementos com $Z = 1$ até $Z = 20$. Para um determinado átomo, a linha vermelha representa a remoção de um elétron da camada mais baixa, daí o grande salto no valor observado de I .

Elemento	I_1	I_2	I_3	I_4	I_5	I_6	I_7	I_8
H	1312							
He	2372	5251						
Li	520	7298	11815					
Be	900	1757	14849	21007				
B	801	2427	3660	25026	32827			
C	1086	2353	4620	6223	37831	47277		
N	1402	2856	4578	7475	9445	53567	64360	
O	1314	3389	5300	7469	10990	13327	71331	84078
F	1681	3374	6050	8408	11023	15164	17868	92038
Ne	2081	3952	6122	9371	12177	15238	19999	23070
Na	496	4562	6910	9543	13354	16613	20117	25496
Mg	738	1451	7733	10543	13630	18020	21711	25661
Al	578	1817	2745	11577	14842	18379	23326	27466
Si	787	1577	3232	4356	16091	19806	23780	29287
P	1012	1907	2914	4964	6274	21267	25431	29872
S	1000	2252	3357	4556	7004	8496	27107	31720
Cl	1251	2298	3822	5159	6540	9362	11018	33604
Ar	1521	2666	3931	5771	7238	8781	11995	13842
K	419	3052	4420	5877	7975	9590	11343	14944
Ca	590	1145	4972	6491	8153	10496	12270	14206

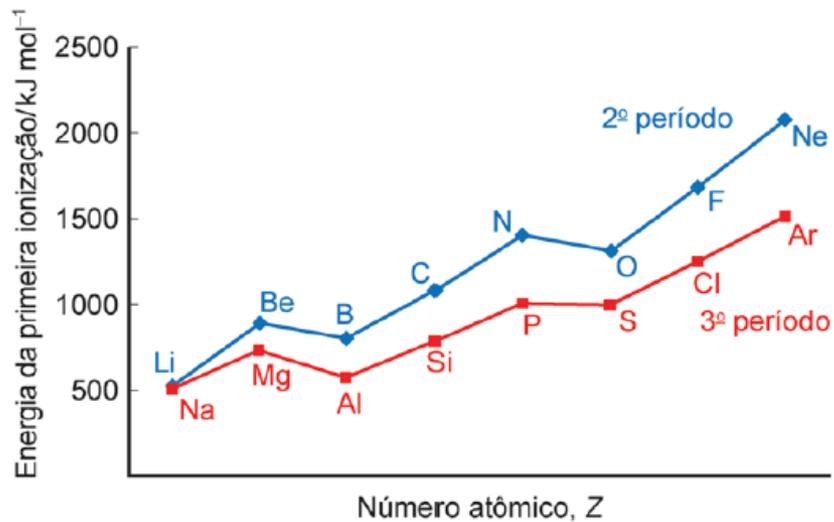


Figura 2.33 A variação da primeira ionização para os elementos do segundo e terceiro períodos.

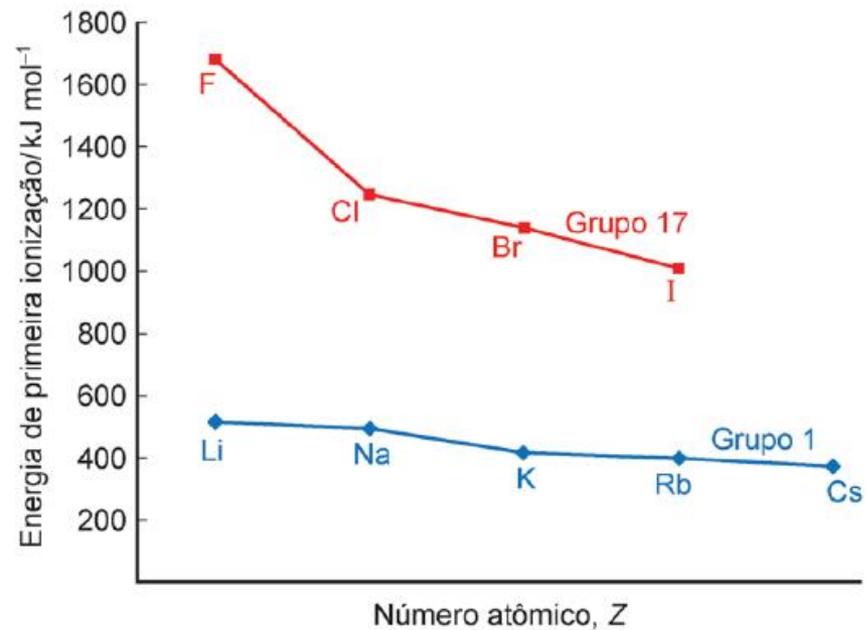


Figura 2.34 A variação das primeiras energias de ionização para os elementos dos Grupos 1 e 17.

Primeiras energias de ganho de elétrons, $E_{ge}/\text{kJ mol}^{-1}$

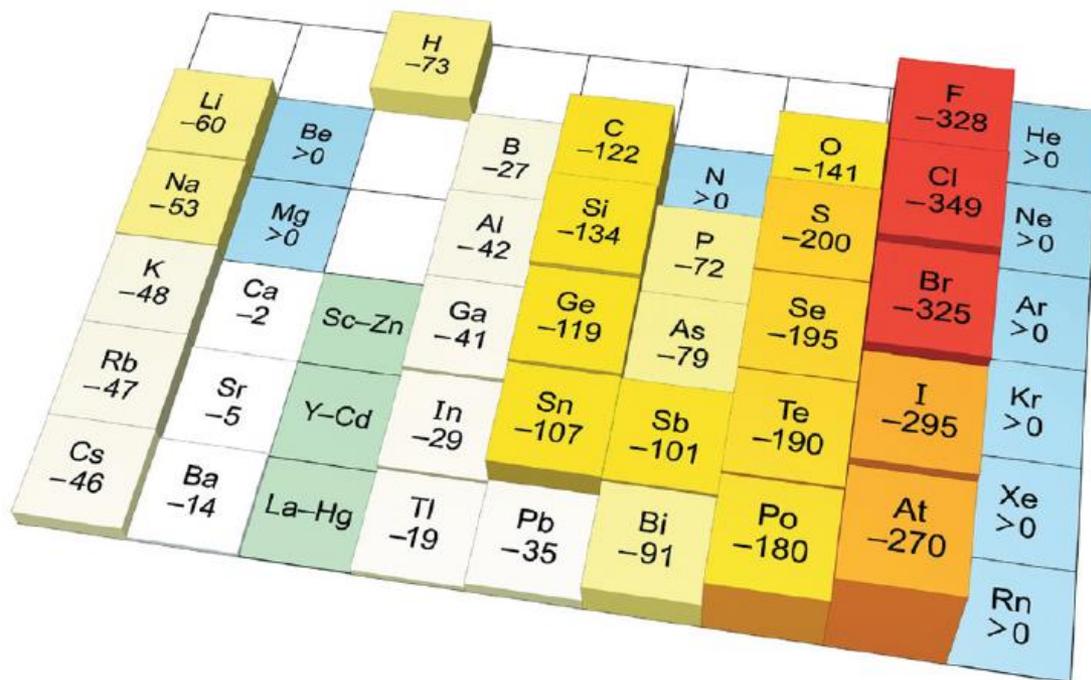


Figura 2.35 As primeiras energias de ganho de elétrons para os elementos do bloco *s* e do bloco *p*. Para os elementos com valores endotérmicos, E_{ge} não é conhecida com exatidão.