

# QUÍMICA INORGÂNICA II

Prof. Sofia Nikolaou

Descrição quântica do átomo polieletrônico

Referências para essa aula:

- G. L. Miessler, P. J. Fischer, D. A. Tarr, Inorganic Chemistry, 5<sup>o</sup> Edição
- H. Orofino, S. P. Machado, R. B. Faria, Quimica Nova, 2013, Vol. 36, No. 6, p. 894
- W. H. Eugen Schwarz, Journal of Chemical Education, 2010, Vol. 87 No. 4, p. 444

# Começando do mais simples: o átomo de hidrogênio

## O Hamiltoniano

$$H = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \sum \nabla_i^2 - \frac{\sum Z_n e^2}{r_{n-e}}$$

$E_c$                        $E_p$

- H = operador Hamiltoniano
- os operadores descrevem OPERAÇÕES MATEMÁTICAS sobre funções, que podem transformá-las em outras. Exemplos: adição, subtração, divisão, etc
- os operadores implicam que podemos incluir termos para melhorar a descrição do sistema em questão.

## O átomo de hidrogênio

Então.....aplicamos o operador Hamiltoniano sobre uma função de onda. O resultado é um NÚMERO ESCALAR, multiplicado pela própria função de onda

### Equação de Schrodinger

$$\text{operador} \rightarrow \hat{H}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$$

autofunções

autovalores

autofunções

A energia é o  
“observável”  
dessa  
equação

$\Psi$  = função de onda que descreve **um elétron no sistema**;

$\Psi$  = função matemática cujos valores variam com a posição!!!

$\Psi$  = descreve o sistema em termos de sua distribuição temporal e espacial (portanto precisa de um SISTEMAS DE COORDENADAS!!!);

# O átomo de hidrogênio

- A equação de Schrodinger é uma **equação diferencial**;
- matematicamente, há VÁRIAS funções de onda que são soluções da equação
- **nem todas** as funções de onda que resolvem a equação matematicamente são soluções **com SENTIDO FÍSICO!!!**
- as funções de onda  $\Psi$  que são soluções da equação devem seguir algumas condições de contorno:
  1. Elas devem ser contínuas e diferenciáveis em todos os pontos do espaço de integração
  2. Elas apresentam um valor finito em todos os pontos do espaço x,y e z.
  3. **DEVEM SER ORTOGONAIS E NORMALIZADAS**

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^*(x)\psi_j(x)dx = 0 \text{ para } i \neq j$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^*(x)\psi_j(x)dx = 1 \text{ para } i = j \rightarrow P = |\psi(x)|^2 dx$$

4. Se a probabilidade de encontrar um elétron em um elemento de espaço  $d\tau$  é  $|\Psi|^2$  então é claro que a integração desse valor deve ser 1 (ou 100%)

# O átomo de hidrogênio

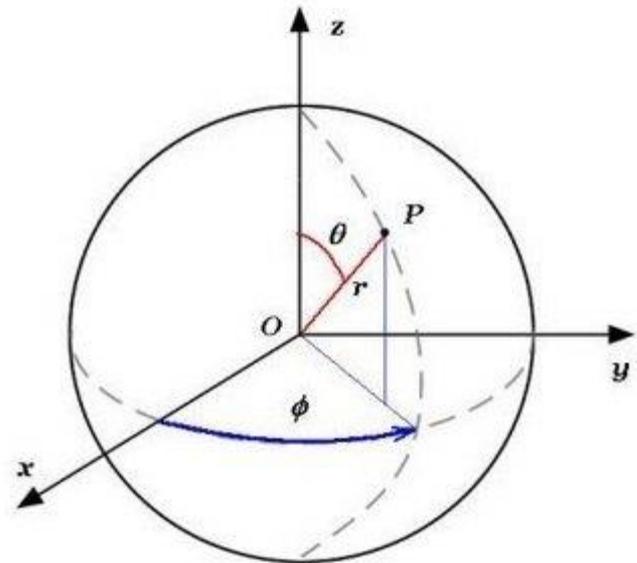
## Sistema de coordenadas esféricas

$$x = r \sin\theta \cos\phi$$

$$y = r \sin\theta \sin\phi$$

$$z = r \cos\theta$$

conversão p/coordenadas  
cartesianas



Fonte: <http://www.commonswiki.org/>

Para a solução da equação de Schrodinger, a função de onda deve ser dividida em duas porções:

- **parte radial**: descreve o comportamento da função de onda em termos do raio do átomo, ou seja, da distância elétron-núcleo. Relacionada ao **número quântico principal n**.
  - \* O aumento de n se reflete como uma **expansão radial** da função de onda
  - \* O número n também determina o **número de regiões nodais**, pontos onde a função de onda se anula
- **parte angular**: descreve a distribuição espacial da função de onda (a forma do orbital!). Relacionada com o número quântico l.
  - \* O número l também determina o **número de regiões nodais**, pontos onde a função de onda se anula

## O átomo de hidrogênio

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right)\psi(r, \theta, \phi) = E\psi(r, \theta, \phi)$$

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi):$$

$R(r)$ : função radial

$Y(\theta, \phi)$ : harmônicos esféricos

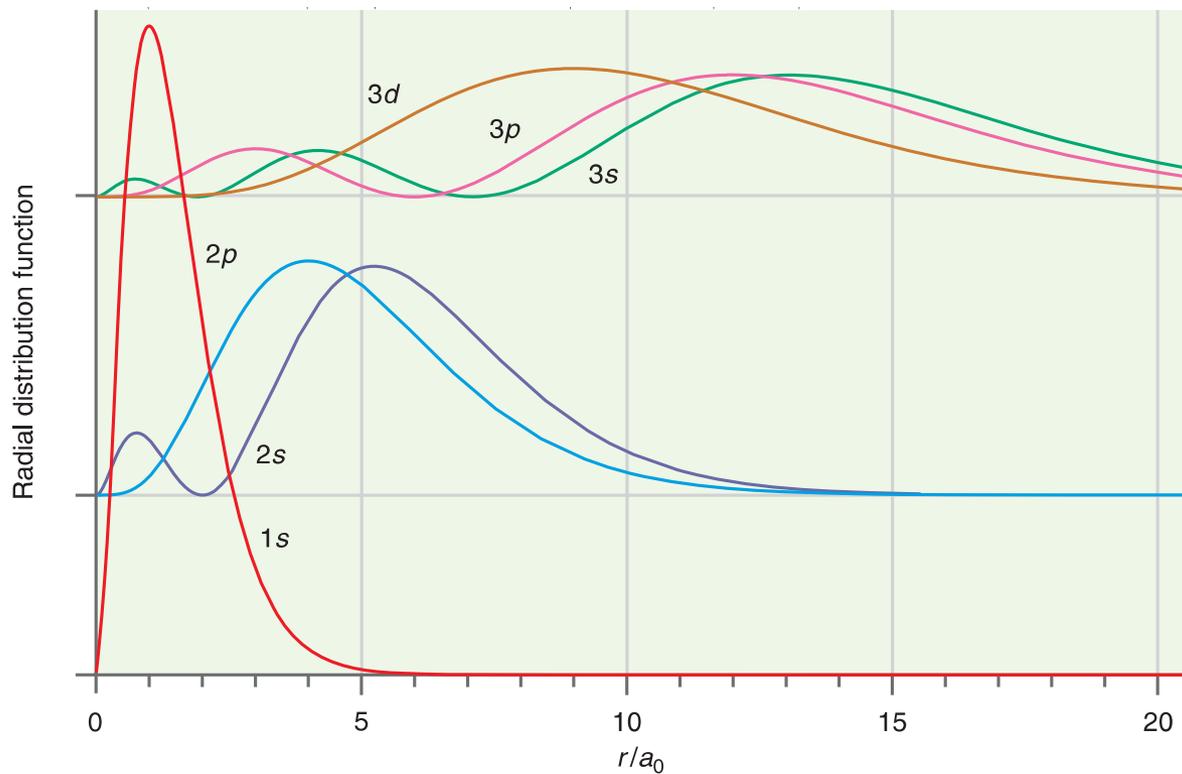
# O átomo de hidrogênio

## Funções radiais

$R(r)$ : depende dos números quânticos  $n$  e  $l$  (*é zero para o H*).

$n$  é um número quântico principal  $n = 1, 2, 3 \dots$

$l$ : número quântico momento angular  $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$



Número de nós radiais:  
 $n - l - 1$

## O átomo de hidrogênio

**Equação radial - autovalores:** Fornece os níveis de energia para os estados ligados

$$E_n = - \frac{m_e e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2 n^2}$$

Para  $n = 1, 2, 3, \dots$

$n$  é um número quântico principal

**A energia dos níveis depende apenas do número quântico principal**

$n$ .



**DEGENERESCÊNCIA**

No átomo de H, o nível com  $n = 2$  é quatro vezes degenerado, todos os estados (funções de onda)  $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$  têm a mesma energia.



A degenerescência de um determinado nível ( $n$ ) é  $n^2$

## O átomo de hidrogênio

**Harmônicos esféricos**,  $Y(\theta, \phi)$ , são soluções da equação angular

$Y(\theta, \phi)$  dependem de dois números quânticos:

$l$  : número quântico momento angular

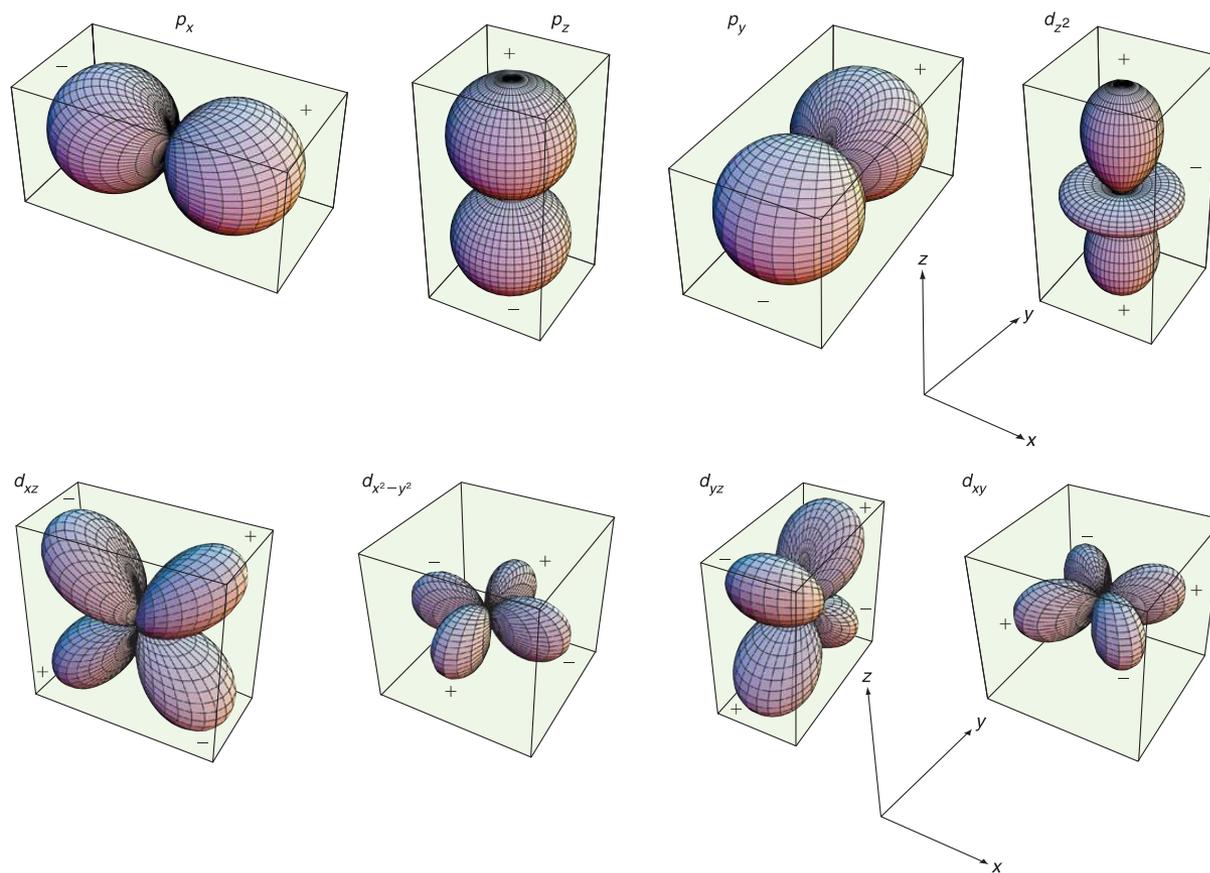
$$l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$$

$m_l$ : número quântico magnético

$$m_l = -l, -l + 1, \dots, l - 1, l$$

Estão associadas a  
“forma” e “orientação”  
dos orbitais do átomo  
de H.

# O átomo de hidrogênio

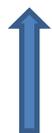


Gráficos tridimensionais das combinações lineares  $p$  e  $d$  dos harmônicos esféricos. O sinal das funções nos diferentes lobos é indicado pelos sinais de mais e menos.

**Tabela 3.1 – Funções de onda radiais ( $R_{nl}$ ) e angulares ( $Y_{lm}$ ) para átomos do tipo do hidrogênio**

$n$	$l$	$m$	$R_{nl}(r)$	$Y_{lm}(\theta, \phi)$	Orbital
1	0	0	$2(Z/a)e^{-Zr/a}$	$(1/4\pi)^{1/2}$	1s
2	0	0	$(Z/2a)^{3/2}(2-Zr/a)e^{-Zr/2a}$	$(1/4\pi)^{1/2}$	2s
2	1	0	$(1/3)^{1/2}(Z/a)^{3/2}(Zr/a)e^{-Zr/2a}$	$(3/4\pi)^{1/2}\cos\theta$	$2p_z$
2	1	1	$(1/3)^{1/2}(Z/a)^{3/2}(Zr/a)e^{-Zr/2a}$	$(3/4\pi)^{1/2}\sin\theta\sin\phi$	$2p_x$
2	1	-1	$(1/3)^{1/2}(Z/a)^{3/2}(Zr/a)e^{-Zr/2a}$	$(3/4\pi)^{1/2}\sin\theta\cos\phi$	$2p_y$
3	2	0	$[4/27(10)^{1/2}](Z/3a)^{3/2}(Zr/a)^2e^{-Zr/3a}$	$(5/16\pi)^{1/2}(3\cos^2\theta-1)$	$3d_z^2$
3	2	1	$[4/27(10)^{1/2}](Z/3a)^{3/2}(Zr/a)^2e^{-Zr/3a}$	$(15/4\pi)^{1/2}\sin\theta\cos\theta\cos\phi$	$3d_{xz}$
3	2	-1	$[4/27(10)^{1/2}](Z/3a)^{3/2}(Zr/a)^2e^{-Zr/3a}$	$(15/4\pi)^{1/2}\sin\theta\cos\theta\sin\phi$	$3d_{yz}$
3	2	2	$[4/27(10)^{1/2}](Z/3a)^{3/2}(Zr/a)^2e^{-Zr/3a}$	$(15/16\pi)^{1/2}\sin^2\theta\sin 2\phi$	$3d_{xy}$
3	2	-2	$[4/27(10)^{1/2}](Z/3a)^{3/2}(Zr/a)^2e^{-Zr/3a}$	$(15/16\pi)^{1/2}\sin^2\theta\cos 2\phi$	$3d_{x^2-y^2}$

$a$  = raio do átomo de Bohr = 0,529 Å (0,0529 nm);  $Z$  = número atômico



Essas soluções descrevem regiões no espaço, com TAMANHO (**n**), FORMA (**l**) e orientação (**ml**)

- Função de onda  $\Psi \rightarrow$  descreve um elétron

$\Psi^2 \rightarrow$  probabilidade de se encontrar o elétron em uma região do espaço = ORBITAL

- Números quânticos: descrevem um elétron (função de onda)

**n**: número quântico principal atribuído a um elétron; designa a camada eletrônica que esse elétron ocupa.  $n = 1, 2, 3 \dots$ ; ***diz respeito à energia do elétron em termos de sua distância com o núcleo.*** TAMANHO DO ORBITAL

**l**: número quântico secundário ou momento angular; se refere ao ***número de subcamadas*** de uma determinada camada; relacionado com a distribuição espacial da função de onda. FORMA DO ORBITAL

Varia:  $l = 0, 1, \dots, n-1$  (ou **s, p, d, f** ....). Carrega informação sobre o ***movimento dos elétrons.***

Notação s, p, d e f...vem da classificação das linhas espectrais atômicas

s = sharp      p = principal      d = diffuse      f = fundamental

**ml** = número quântico magnético, se refere ao **número de orbitais que correspondem a uma determinada subcamada**. Relacionado com a orientação espacial dos orbitais. **SINAL DOS LÓBULOS DOS ORBITAIS**

\*Cada subcamada contém  **$2l + 1$**  orbitais.

Ex. subcamada s ( $l = 0$ ,  $2 \cdot 0 + 1 = 1$  orbital s)

Subcamada p ( $l = 1$ ,  $2 \cdot 1 + 1 = 3$  orbitais p)

Varia:  **$ml = l, l-1, l-2, \dots, -l$**

Ex. subcamada p ( $l = 1$ ), contém 3 orbitais p com  **$ml = 1, 0, -1$**

## O átomo polieletrônico

$$H = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \sum \nabla_i^2 - \frac{\sum Z_n e^2}{r_{n-e}} + \frac{\sum e^2}{r_{ij}}$$

$E_c$                        $E_p$                        $E_{\text{rep}}$

Diferentemente do átomo de H, as energias orbitais dependem de  $l$ ; **as repulsões intereletrônicas removem a degenerescência**  $2s2p$ ,  $3s3p3d$ , etc.

Para um dado  $n$ :  $s < p < d < f$

$$2s < 2p$$

**Razão: penetração e blindagem**

$$3s < 3p < 3d$$

# O átomo polieletrônico

## Planos nodais, energia dos orbitais e sua “localização” em relação ao núcleo

- Planos nodais: região onde a probabilidade de se encontrar um elétron é nula. Os **nodos radiais** são dados pela expressão:

$$n - l - 1$$

Garante que cada orbital de menor energia em cada classificação não tenha plano nodal radial

$n$  → raio máximo, tamanho do orbital

$l$  → momento angular: movimento do elétron em uma região ao longo do tempo

Um plano nodal separa duas regiões com máximos de probabilidade de encontrar o elétron

Quanto maior o número de regiões nodais, maior o número de regiões de probabilidade de encontrar o elétron próximo ao núcleo

- Elétron mais próximos ao núcleo são considerados elétrons mais estabilizados, pois sofrem maior atração pelo núcleo; tem **MAIOR** energia de atração

- **consequência: > número de planos nodais > energia de estabilização**

- Elétron mais externos são blindados, portanto sentem uma **CARGA NUCLEAR EFETIVA** menor do que a carga real do núcleo

Exemplo:

Elétron	$3s = 3 - 0 - 1 = 2$	$n - l - 1$
	$3p = 3 - 1 - 1 = 1$	
	$3d = 3 - 2 - 1 = 0$	

Apresentam máximos de probabilidade mais próximos ao núcleo do que os elétrons d!!!

**BLINDAGEM**

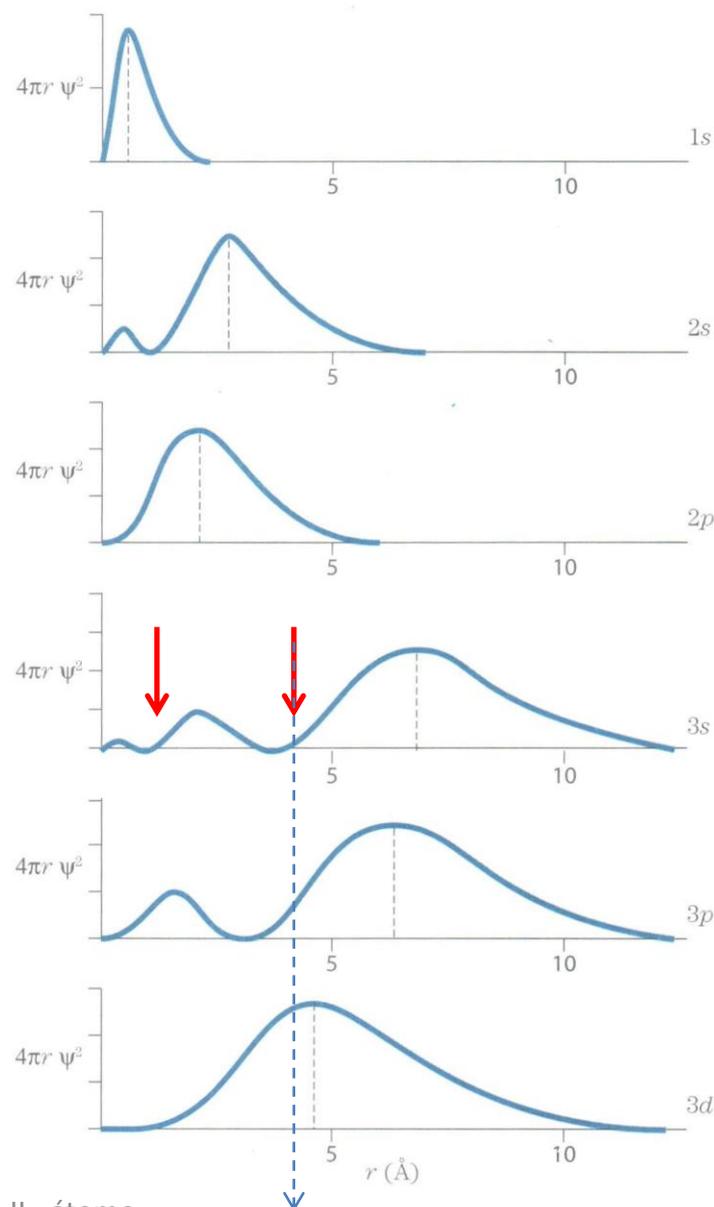


Gráfico em termos de unidade de volume

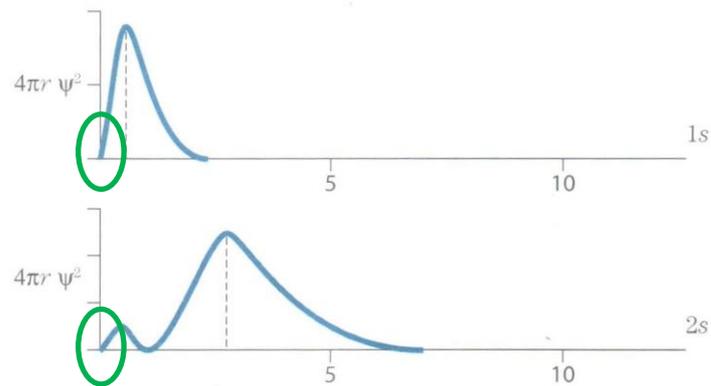
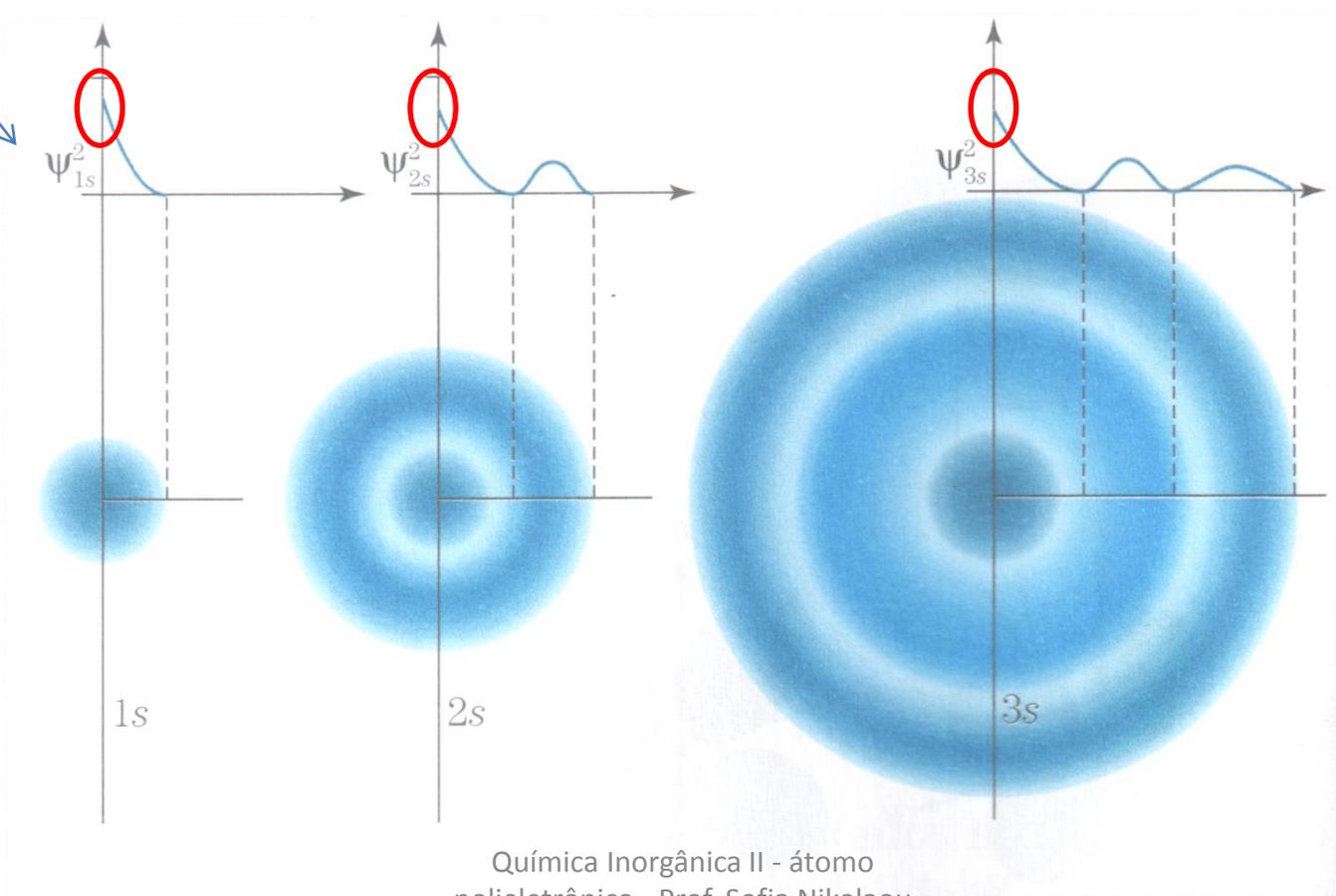
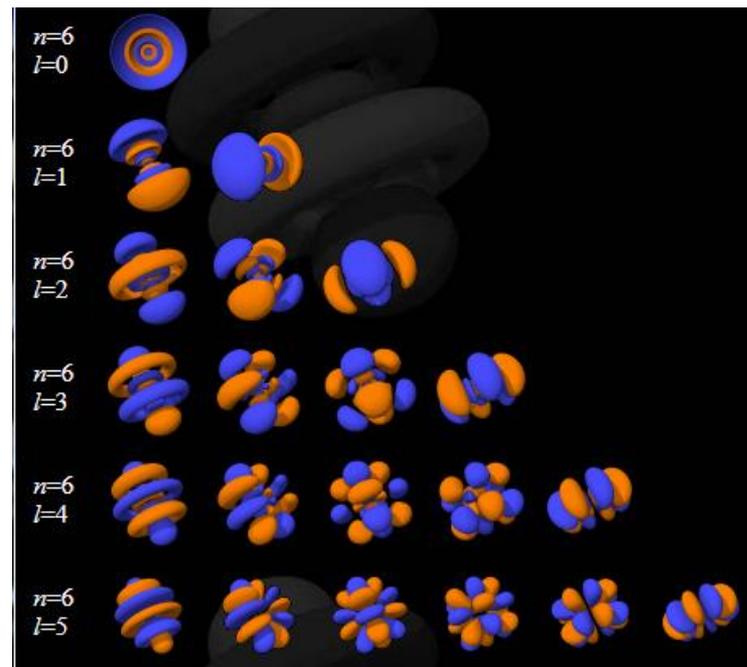
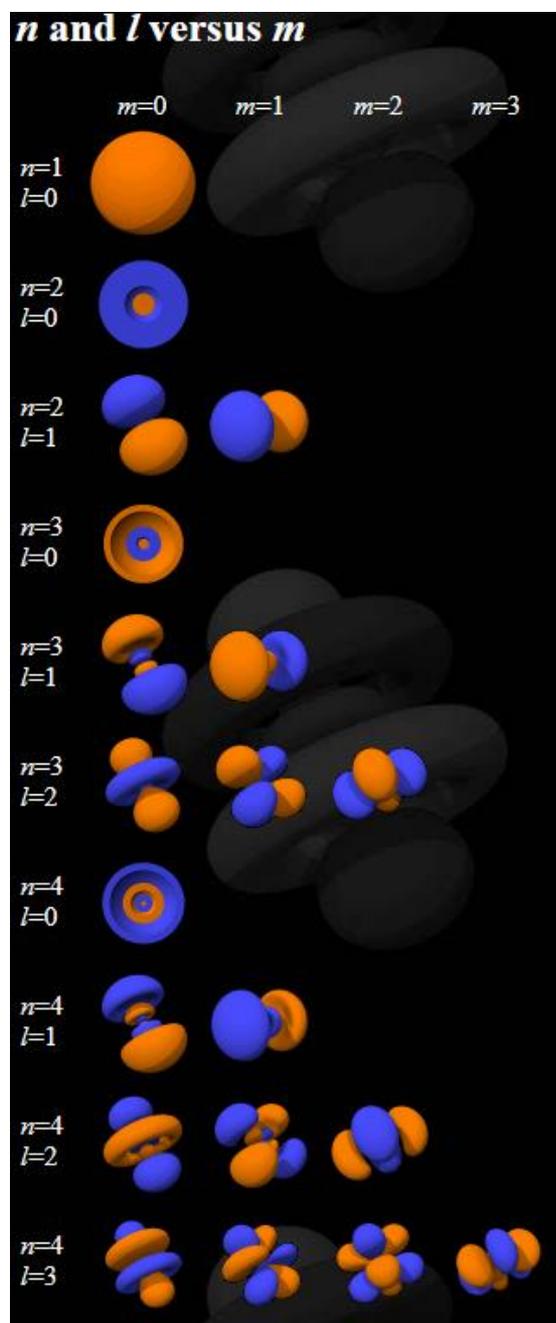


Gráfico em termos de probabilidade

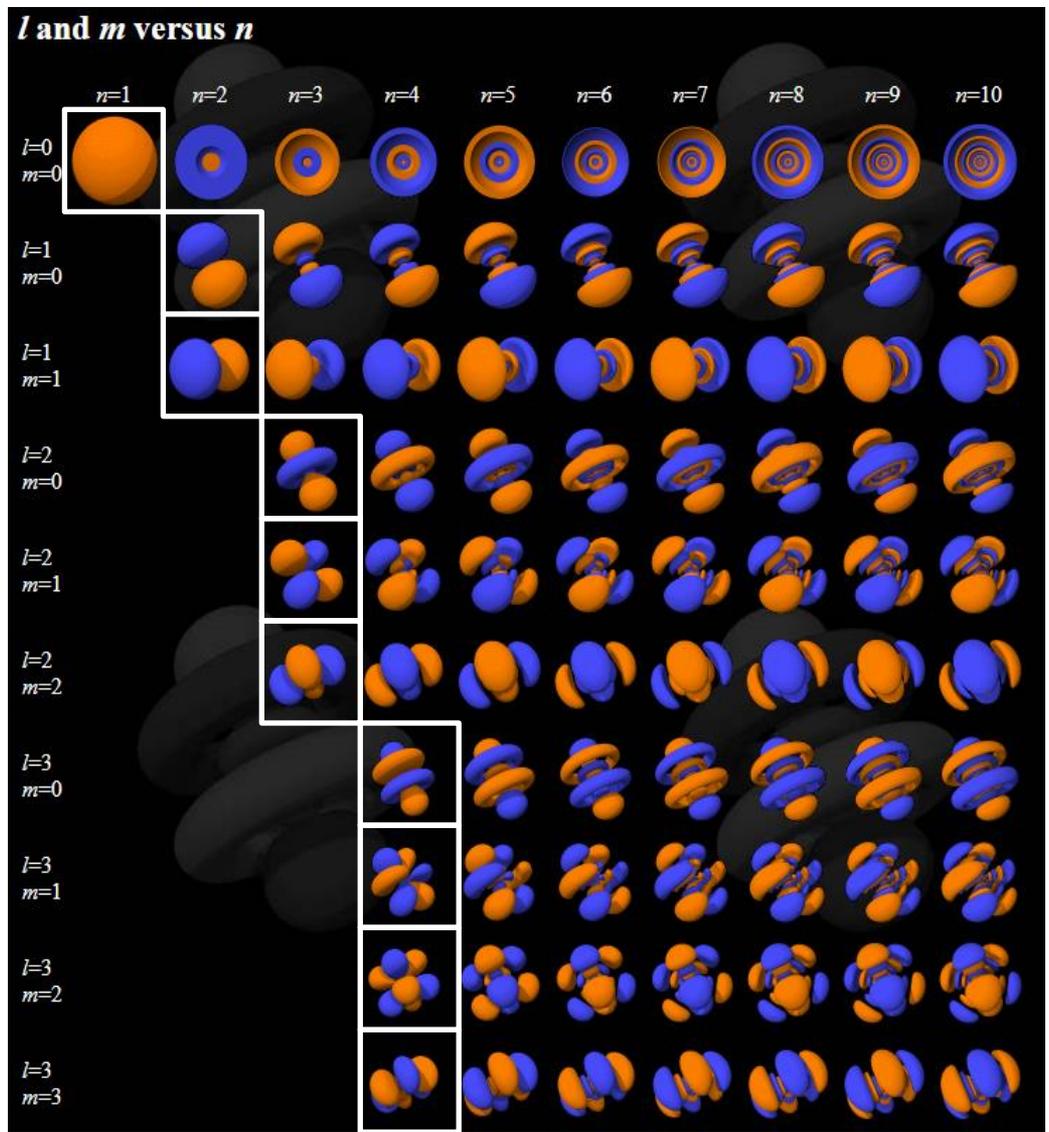


Orbitais com os  
quais os químicos  
estão familiarizados



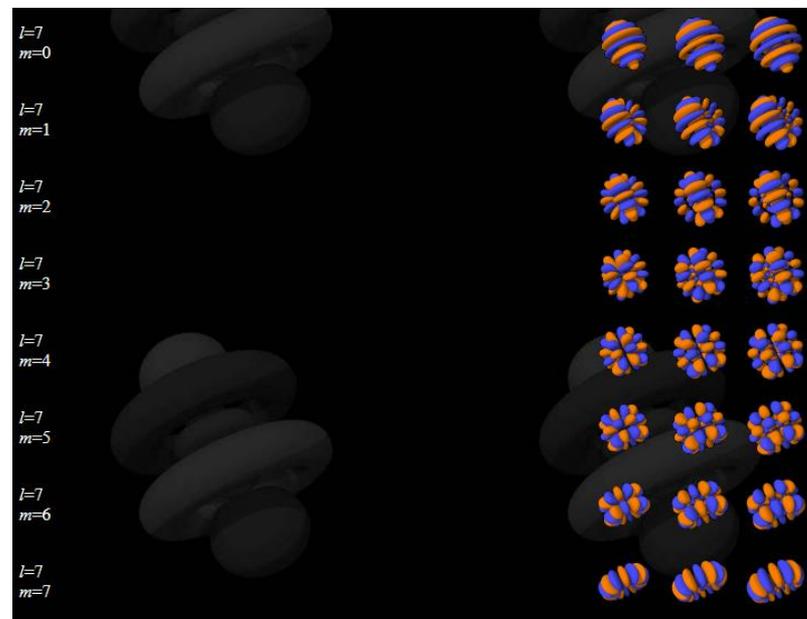
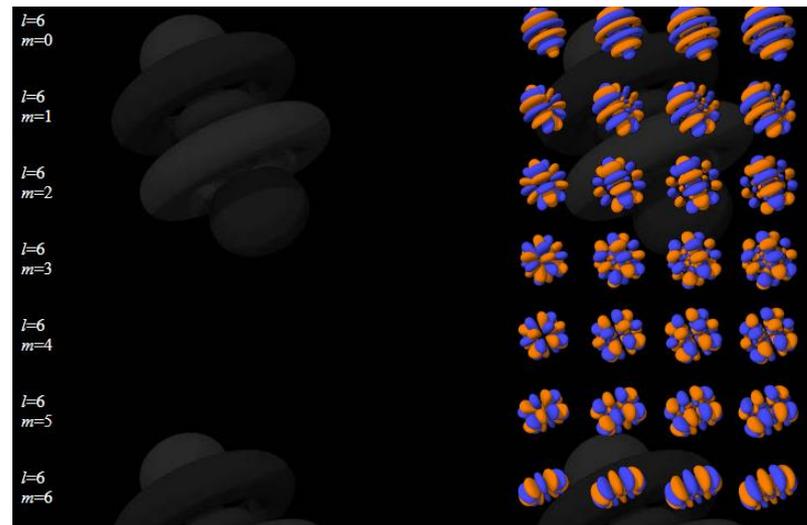
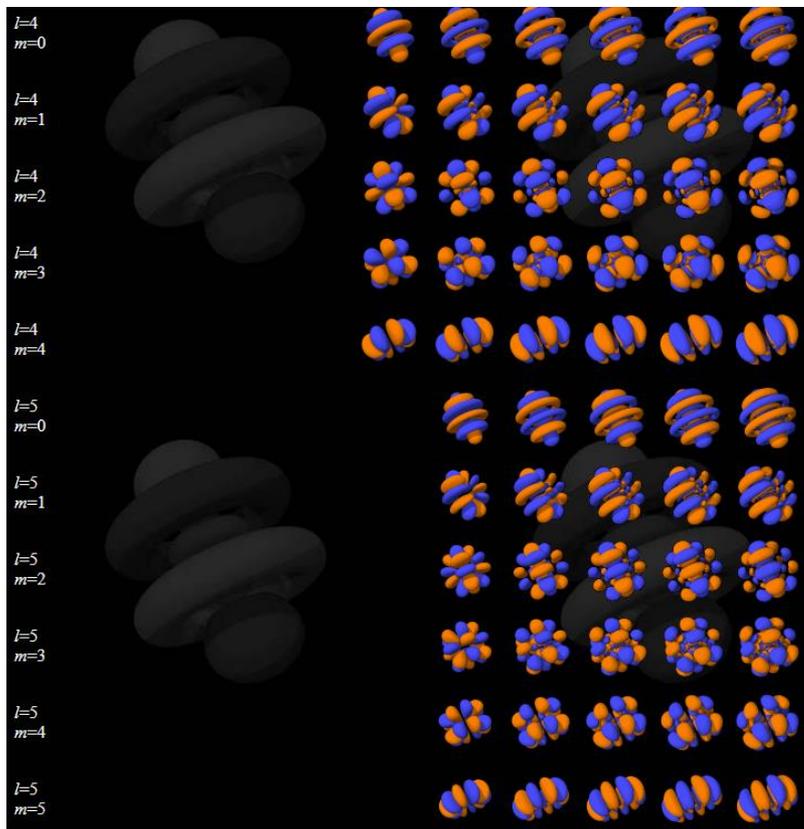
Outras soluções  
matematicamente  
verdadeiras para a  
equação de  
schrodinger

Orbitais com os  
quais os químicos  
estão familiarizados



Outras soluções  
matematicamente  
verdadeiras para a  
equação de  
schrodinger

E mais...



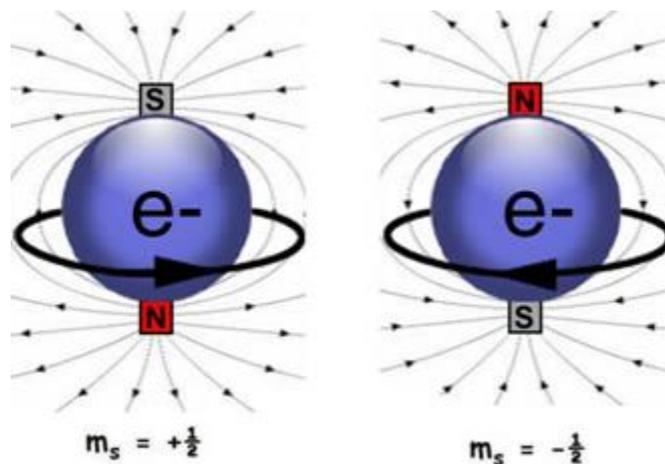
Etc, etc, etc....

# Do átomo monoelétrônico para o polieletrônico...SPIN

Base física: elétron tem momento magnético

$m_s$  = momento de spin. Varia  $\frac{1}{2}$  e  $-\frac{1}{2}$ .

Visão intuitiva do spin: uma bolinha (no caso o elétron), girando em torno de seu próprio eixo.



Como se trata de uma partícula carregada em movimento, tem um campo magnético associado. Os dois “estados” rotacionais podem ser identificados pela quebra de degenerescência que ocorre na presença de um campo magnético.

# O átomo polieletrônico

Mas...

o elétron, por ser definido como uma partícula PUNTIFORME, não pode girar em torno de eixo!!!!

\*A ideia de “rotação” se relaciona à forma como pares de elétrons respondem a operações de simetria que envolvem rotação (mudança de orientação no espaço – **OPERADOR MOMENTO ANGULAR**)

- originalmente, o hamiltoniano opera apenas sobre a parte eletrônica da função de onda, sem considerar o spin. Lembrando que originalmente foi desenvolvido para **o átomo monoelétrônico de hidrogênio**

# Átomos polieletrônicos - PRINCÍPIO DE PAULI

- É necessário agora levar em conta a parte de spin na descrição do elétron
- Nova energia a ser considerada: **repulsão inter-eletrônica!**
- Enunciados do princípio de Pauli em um “crescendo” de complexidade (começando na regra de HUND...)

Regra de Hund: de todas as possibilidades de distribuição eletrônica em uma dada configuração, primeiramente distribuímos um elétron por orbital com spins paralelos para, em seguida, iniciar o emparelhamento de elétrons

Dois elétrons só podem ocupar o mesmo orbital se apresentarem spins antiparalelos

Não pode haver dois elétrons descritos com o mesmo conjunto de números quânticos, pelo menos *ms* deve ser diferente

**A troca de posição de dois elétrons em orbitais degenerados ou a troca de seus spins é propriedade antissimétrica**

**Energia de troca e correlação de spin**

# PRINCÍPIO DE PAULI

Princípio da antissimetria da função de onda

a troca de posição de dois elétrons em orbitais degenerados ou a troca de seus spins é propriedade antissimétrica

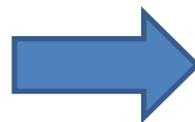


Muda o sinal da função de onda

Ou seja: como os elétrons são partículas indistinguíveis, se tivermos um elétron (1) em um orbital  $\Psi_1$  e um elétron (2) em um orbital  $\Psi_2$ , *ambos com o mesmo spin*, **a simples troca de posição muda o sinal da função de onda**. **A PERMUTA AFETA A ENERGIA GLOBAL DO SISTEMA POIS A DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL IMPLICA EM MAIS OU MENOS REPULSÃO INTERELETRÔNICA!!!!**

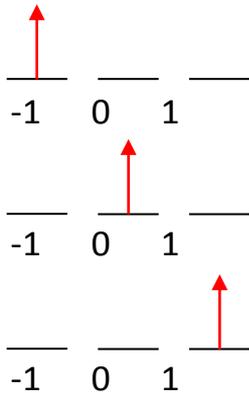


Qualitativamente: a possibilidade de permutar posições de elétrons *de mesmo spin* diminui globalmente a **repulsão intereletrônica**



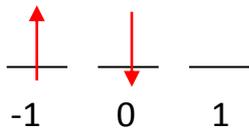
Integral de troca K

# PRINCÍPIO DE PAULI

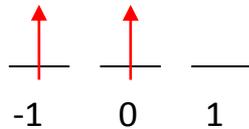


Em um átomo polieletrônico, embora pareça equivalente, em termos energéticos a resultante pode não ser equivalente em função da repulsão com os demais elétrons

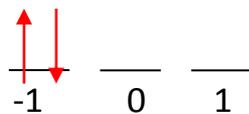
**Configuração eletrônica  $p^2$ :** quais as maneiras possíveis de posicionar os elétrons em termos de  $m_s$  e  $m_l$ ?



← Diferentes  $m_s$  e  $m_l$ ; situação intermediária



← Diferente  $m_l$  e mesmo  $m_s$ ; situação onde a repulsão é mínima

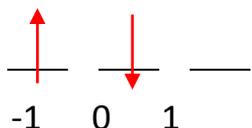


← Mesmo  $m_l$  e diferente  $m_s$ ; situação onde a repulsão é máxima

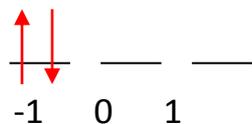
Observação importante:  
reparam que “configuração eletrônica” dá pouca informação sobre a situação real do sistema?

# REGRA DE HUND

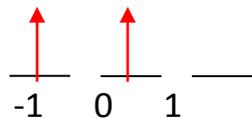
**Configuração eletrônica  $p^2$ :** quais as maneiras possíveis de posicionar os elétrons em termos de  $m_s$  e  $m_l$ ?



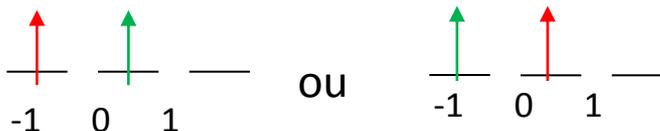
Nessa situação, não há energia de emparelhamento nem energia de troca



Nessa situação, há aumento de energia por conta da energia de emparelhamento



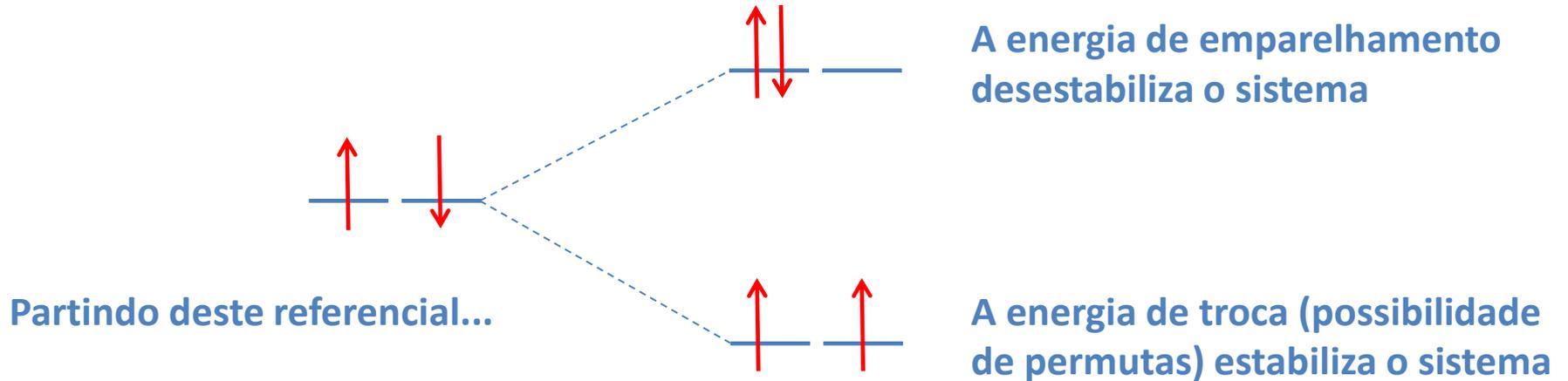
Nessa situação, há diminuição de energia por conta da energia de troca (permuta entre os elétrons)



**Energia de emparelhamento:** repulsão entre elétrons de spins diferentes em um mesmo orbital. **É uma energia de desestabilização, portanto desfavorável (expressa pela integral coulômbica J)**

**Energia de troca:** a possibilidade de permutar posições de elétrons de mesmo spin diminui globalmente a **repulsão intereletrônica (expressa pela integral de troca K).**

# REGRA DE HUND



**Por causa da energia de emparelhamento**, a colocação de elétrons em diferentes orbitais é mais vantajosa energeticamente do que em um mesmo orbital

**Por causa da energia de troca**, a colocação de elétrons com spins paralelos em orbitais degenerados é mais vantajosa energeticamente

Qualitativamente: MINIMIZAR A REPULSÃO INTERELETRÔNICA pela possibilidade de permuta de posições.

Esse fato nos leva à regra de HUND que, em um enunciado mais elaborado, pode ser escrita como:

a configuração eletrônica do estado fundamental (mais estável!) é aquela com maior **multiplicidade de spin**

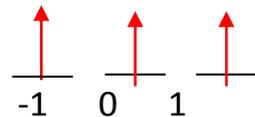
$$2S + 1$$

**Maximização de spin:** mesmo que vc tenha muitos elétrons em orbitais da mesma “categoria” (p, d ou f), o que levaria à um aumento na energia de repulsão intereletrônica, o maior número de possibilidades de permuta (**distinção pelo ml**) diminui globalmente a energia do sistema



Explica a estabilidade atípica das camadas semipreenchidas e cheias!!!

Dentro da lógica de que  $>$  número de permutas  $\rightarrow >$  estabilização

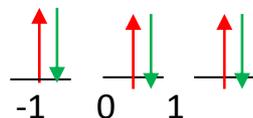


## CAMADA SEMIPREENCHIDA

$p^3$ ,  $d^5$  e  $f^7 \rightarrow$  maior número de permutas possível em termos de ***ml*** sem introduzir a integral de emparelhamento

## CAMADA CHEIA

$p^6$ ,  $d^{10}$  e  $f^{14} \rightarrow$  embora haja a integral de emparelhamento, número ***máximo*** de permutas possível em termos de ***ml*** (dois grupos com número máximo de elétrons permutáveis)

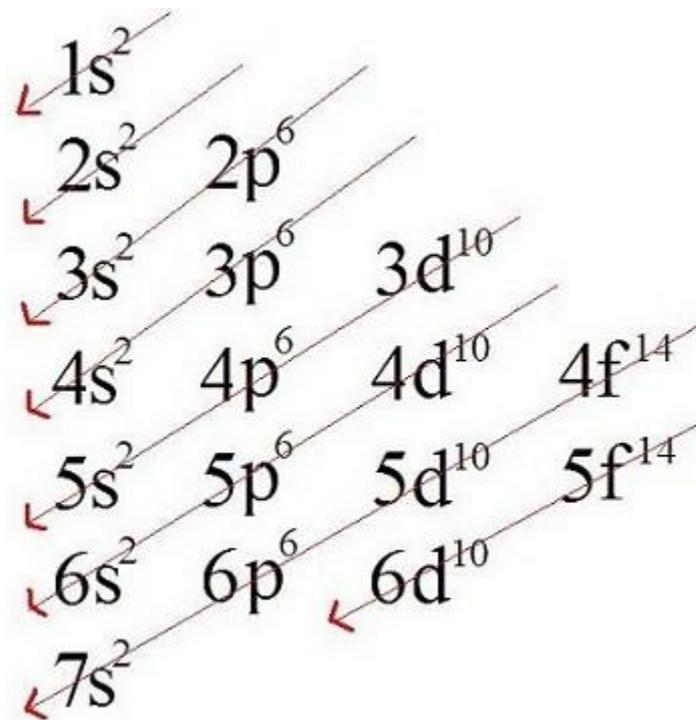


# Distribuição eletrônica segundo o “princípio da construção (aufbau)”

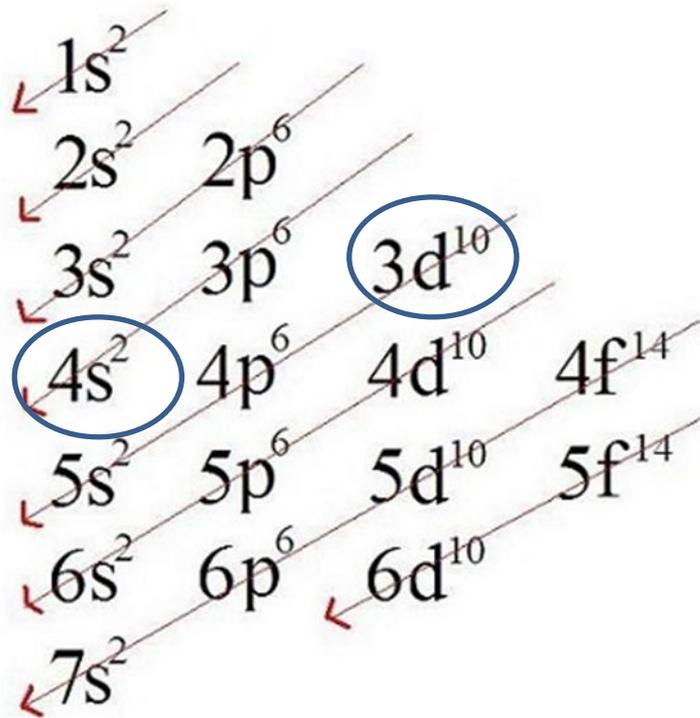
Leva em consideração:

- Energia dos orbitais em termos de  $n$  (parte radial da função de onda)
- Número máximo de ocupação eletrônica para cada orbital
- Efeito de blindagem (planos nodais)
- Princípio de Pauli

~~Diagrama de  
Linus Pauling~~



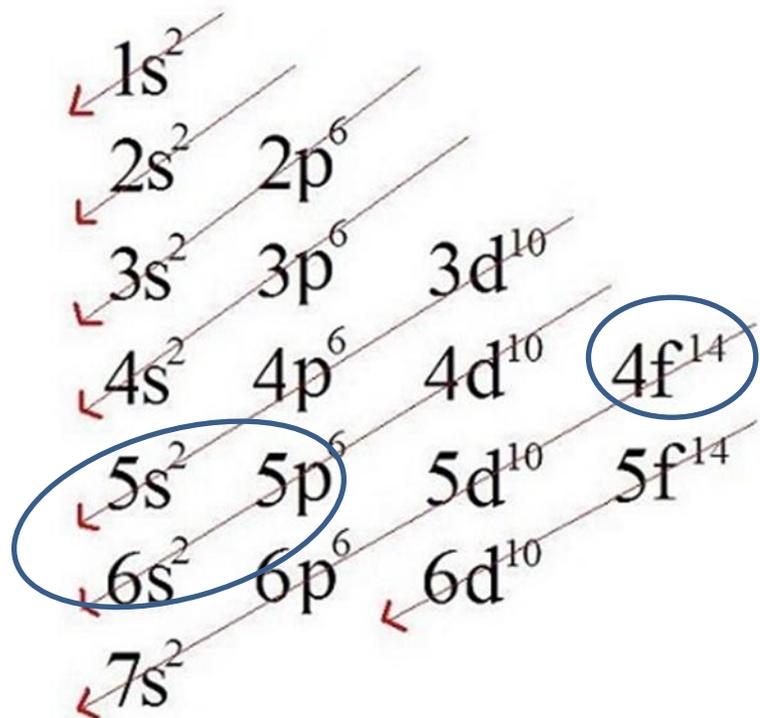
A resultante de todos esses efeitos explica por que a distribuição é feita na diagonal e não na direção horizontal ditada pelo número n



Do ponto de vista de “tamanho” (número quântico n), um orbital 3d deveria ser preenchido ANTES dos orbitais 4s. No entanto:

- o orbital 4s tem 3 planos nodais (radiais)
- enquanto o orbital 3d não tem nenhum plano nodal (radial), ou seja:
- os elétrons 4s tem mais atração pelo núcleo, sua colocação é mais favorável do ponto de vista energético

Na mesma linha de raciocínio....



Elétron 6s = 5 planos nodais  
Elétron 5s = 4 planos nodais  
Elétron 5p = 3 planos nodais  
Elétron 4f = nenhum plano nodal

- Orbitais f são mais internos, não participam das ligações químicas
- Os elétrons de valência dos elementos do bloco f encontram-se no nível (n-1) e não nos orbitais f
- por conta disso, sua química está mais identificada com os elementos representativo, do que com os elementos de transição

Configuração eletrônica do elemento:  $(n-2)f^x (n-1)s^2 p^6 ns^2$

**Ou seja: preenche-se primeiro orbitais que proporcionam a maior estabilidade para seus elétrons**

# Influência do Princípio de Pauli – configurações preferenciais

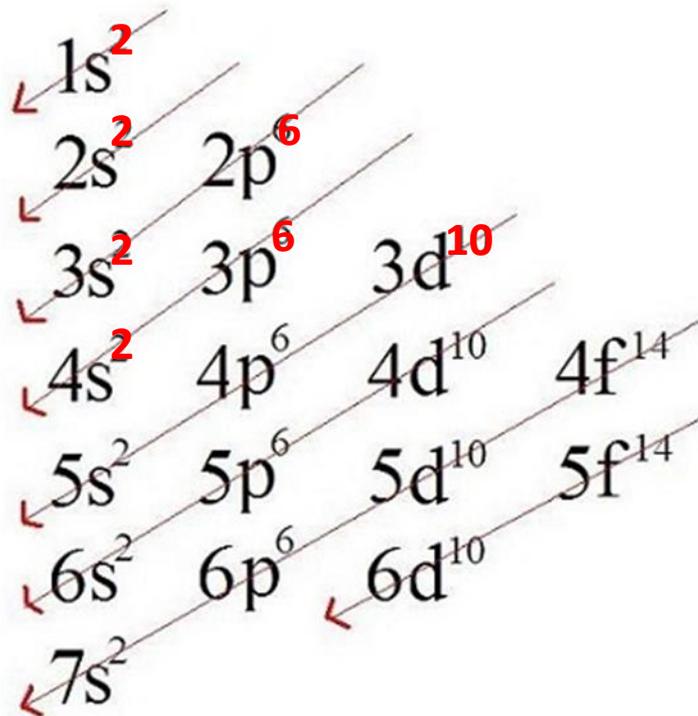
## Exemplos Cr e Cu

Cr<sup>0</sup> previsto pelo princípio da construção:  $3d^4 4s^2$   
observado:  $3d^5 4s^1$   
(estado de oxidação +1 é comum para o íon Cr)

Cu<sup>0</sup> previsto pelo princípio da construção:  $3d^9 4s^2$   
observado:  $3d^{10} 4s^1$   
(estado de oxidação +1 é comum para o íon Cu)

Formação de camada semi-cheia e cheia, excepcionalmente estáveis em função da integral de troca!

## Para pensar...Formação de íons



- o preenchimento é determinado pela estabilização dos elétrons
- a formação de íons é dada pela distância em relação ao núcleo do elétron que será perdido?

Qual a configuração eletrônica do cátion Zn<sup>2+</sup>? (Zn Z = 30)

para a formação do cátion Zn<sup>2+</sup> a partir do elemento Zn (Z = 30), quais elétrons são perdidos? Dois elétrons que ocupam o subnível 4s ou 3d?

A configuração da camada de valência do Zn<sup>2+</sup> é **3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 3d<sup>10</sup>**



# O que explica essas “irregularidades”?

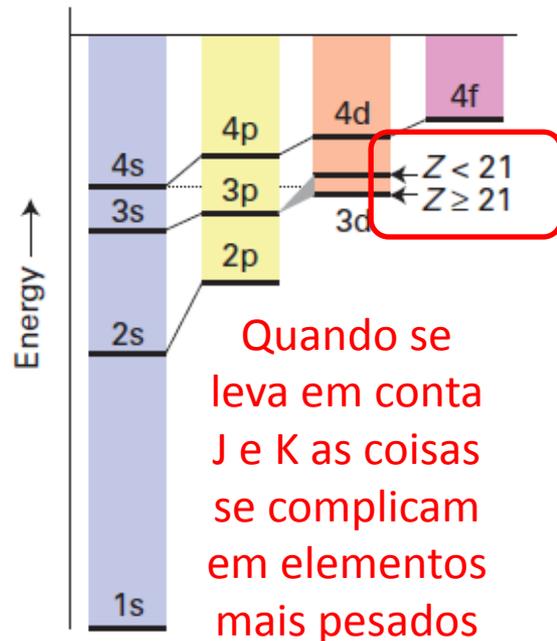
- a energia de um nível eletrônico (consequentemente de um elétron) é uma resultante **complexa** de uma variedade de fatores

O princípio da construção só funciona até elementos de número atômico 20!

## Tabela periódica

3	Li	— número atômico
6,94	— símbolo químico	
	— nome	
	— peso atômico (para atômico relativo)	

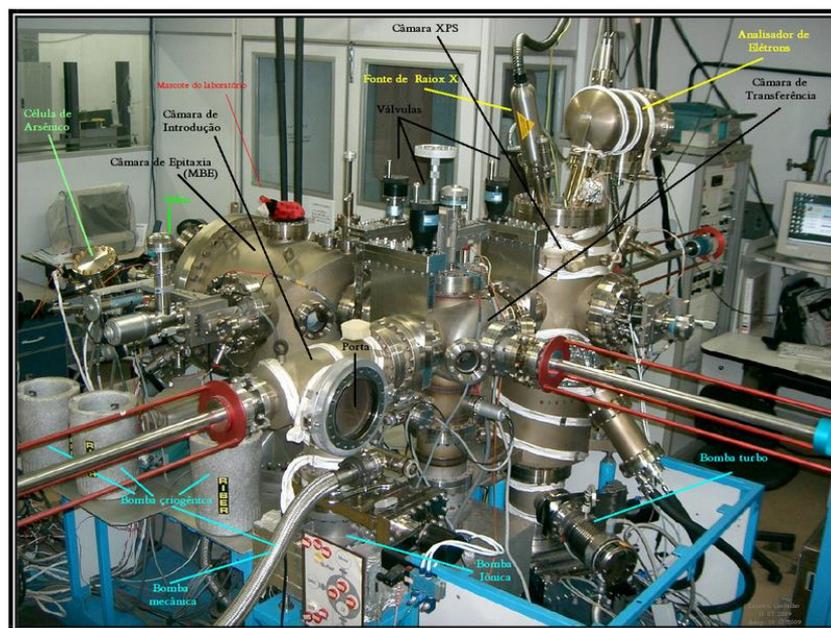
1	2											18					
1 H hidrogênio 1,008																2 He hélio 4,0026	
3 Li lítio 6,94	4 Be berílio 9,0122																10 Ne neônio 20,180
11 Na sódio 22,990	12 Mg magnésio 24,305																18 Ar argônio 39,96
19 K potássio 39,098	20 Ca cálcio 40,078(4)	21 Sc escândio 44,956	22 Ti titânio 47,867	23 V vanádio 50,942	24 Cr cromio 51,996	25 Mn manganês 54,938	26 Fe ferro 55,845(2)	27 Co cobalto 58,933	28 Ni níquel 58,693	29 Cu cobre 63,546(3)	30 Zn zinco 65,38(2)	31 Ga gálio 69,723	32 Ge germânio 72,630(8)	33 As arsênio 74,922	34 Se selênio 78,971(8)	35 Br bromo 79,904	36 Kr criptônio 83,798(2)
37 Rb rubídio 85,468	38 Sr estrôncio 87,62	39 Y ítrio 88,906	40 Zr zircônio 91,224(2)	41 Nb nióbio 92,906	42 Mo molibdênio 95,96	43 Tc tecnécio	44 Ru rútenio 101,07(2)	45 Rh ródio 102,91	46 Pd paládio 106,42	47 Ag prata 107,87	48 Cd cádmio 112,41	49 In índio 114,82	50 Sn estanho 118,71	51 Sb antimônio 121,76	52 Te telúrio 127,60(3)	53 I iodo 126,90	54 Xe xenônio 131,29
55 Cs césio 132,91	56 Ba bário 137,33	57 a 71	72 Hf hafnínio 178,486(3)	73 Ta tântalo 180,95	74 W tungstênio 183,84	75 Re rênio 186,21	76 Os ósio 190,23(3)	77 Ir íridio 192,22	78 Pt platina 195,08	79 Au ouro 196,97	80 Hg mercúrio 200,59	81 Tl talio 204,38	82 Pb chumbo 207,2	83 Bi bismuto 208,98	84 Po polônio	85 At astato	86 Rn radônio
87 Fr frâncio	88 Ra rádio	89 a 103	104 Rf rutherfordio	105 Db dúbnio	106 Sg seabórgio	107 Bh bóhrio	108 Hs hásio	109 Mt meitnério	110 Ds darmstadtio	111 Rg roentgenio	112 Cn copernício	113 Nh nihônio	114 Fl fleróvio	115 Mc moscóvio	116 Lv livermório	117 Ts tennesso	118 Og oganessônio
57 La lantânio 138,91	58 Ce césio 140,12	59 Pr praseodímio 140,91	60 Nd neodímio 144,24	61 Pm promécio	62 Sm samário 150,36(2)	63 Eu europeo 151,96	64 Gd gadolínio 157,25(3)	65 Tb térbio 158,93	66 Dy disprósio 162,50	67 Ho hólio 164,93	68 Er érbio 167,26	69 Tm tulio 168,93	70 Yb itérbio 173,05	71 Lu lutécio 174,97			
89 Ac actínio 227,04	90 Th tório 232,04	91 Pa protactínio 231,04	92 U urânio 238,03	93 Np neptúlio	94 Pu plutônio	95 Am américio	96 Cm cúrio	97 Bk berquélio	98 Cf califórnio	99 Es einsteinio	100 Fm fêrmio	101 Md mendelévio	102 No nobélio	103 Lr lawrêncio			



\* Há configurações “anômalas”, que não podem ser explicadas pela estabilidade de camadas semi-cheias e cheias.

- Mas elas podem ser conhecidas... **DUAS ESTRATÉGIAS**

**ESPECTROSCOPIA FOTOELETRÔNICA NO VÁCUO:**  
podemos conhecer **EXPERIMENTALMENTE** a energia dos elétrons de um elemento químico

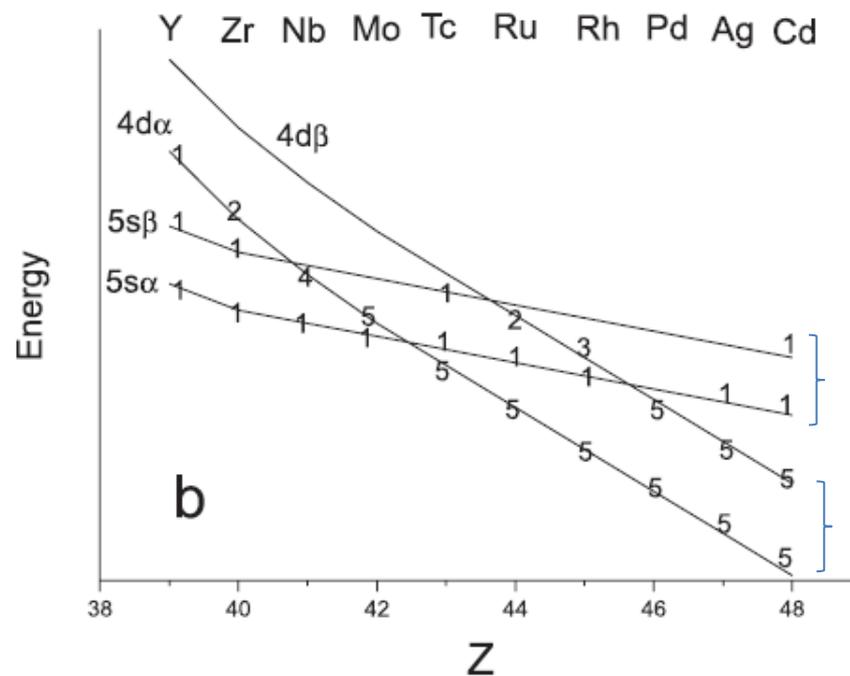
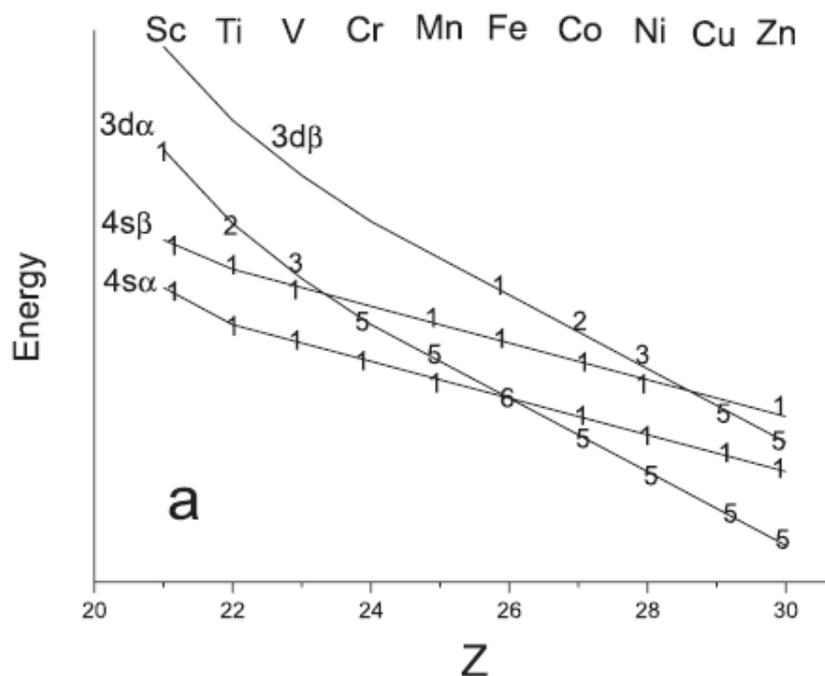


**MODELAGEM  
MOLECULAR**, que pode prever através de cálculos *ab initio*, a energia de elétron a elétron nos orbitais de um elemento químico

## Estratégia da modelagem molecular

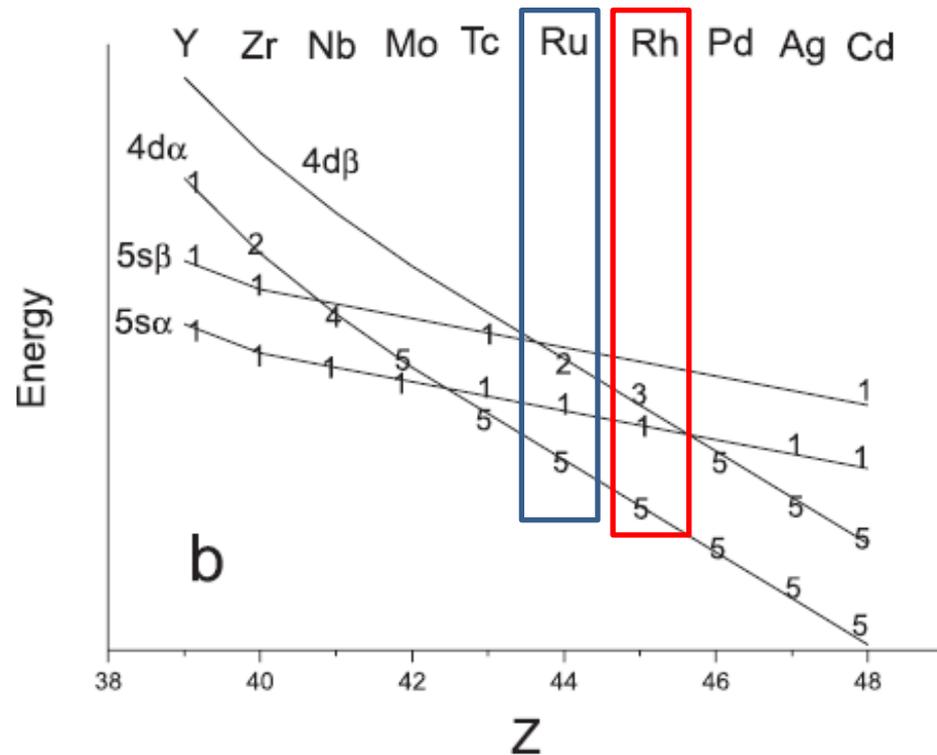
- na natureza **não existem dois elétrons degenerados**, mesmo que ocupem um orbital s!!! (lembrar sobre a integral de repulsão intereletrônica).

### Diagramas de Rich-Suter



Energia de emparelhamento  
(relacionada à integral coulômbica J)

# Diagramas de Rich-Suter



$$Z_{\text{Ru}} = 44$$

Camada de valência pelo princípio da construção:  $4d^6 5s^2$

Verificado experimentalmente:  $4d^7 5s^1$

$$Z_{\text{Rh}} = 45$$

Camada de valência pelo princípio da construção:  $4d^7 5s^2$

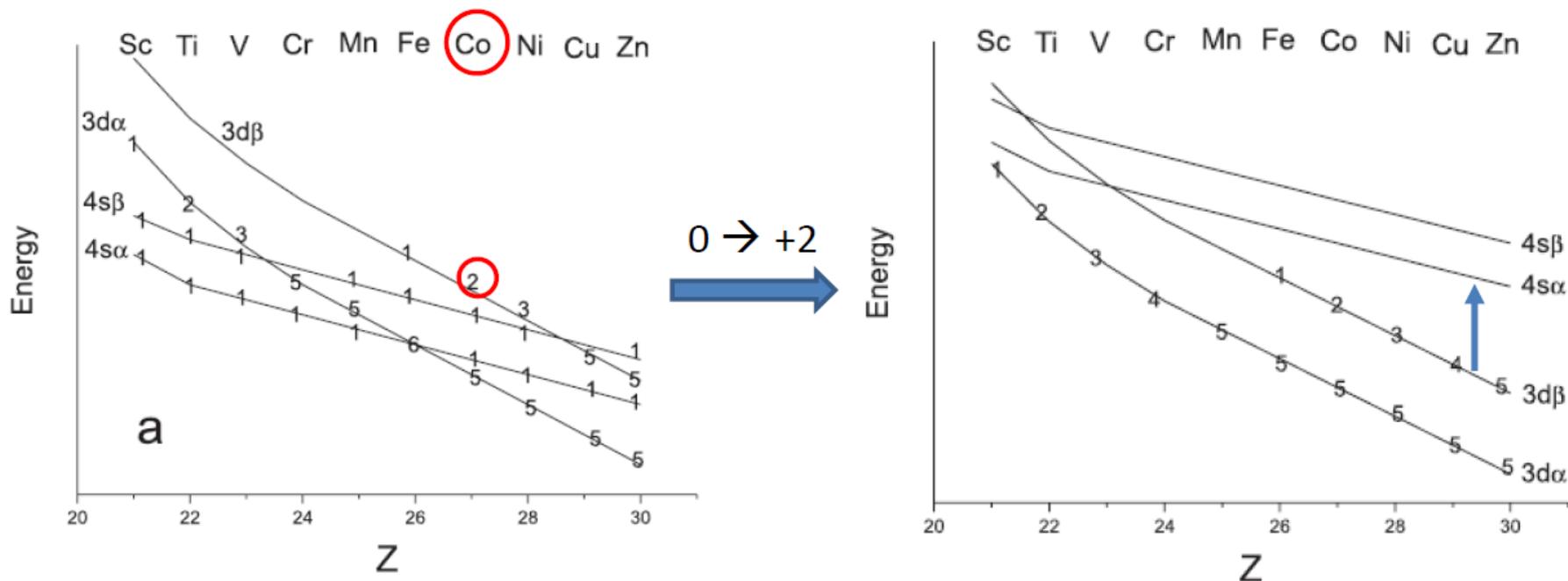
Verificado experimentalmente:  $4d^8 5s^1$

# Diagrama de Rich-Suter, exemplo: formação do íon $\text{Co}^{2+}$

Configuração eletrônica dada pelo princípio da construção:  $3d^7 4s^2$ ; **quais elétrons são perdidos na formação do íon?**

**Inicialmente perde dois elétrons d, que são os menos estabilizados!**

**Após a formação do íon**, o aumento de  $Z_{\text{ef}}$  modifica a energia dos níveis eletrônicos do íon em relação ao elemento original, e os elétrons se rearranjam para minimizar a energia do sistema, DANDO A IMPRESSÃO DE QUE OS DOIS ELÉTRONS PERDIDOS FORAM OS DOIS ELÉTRONS s!

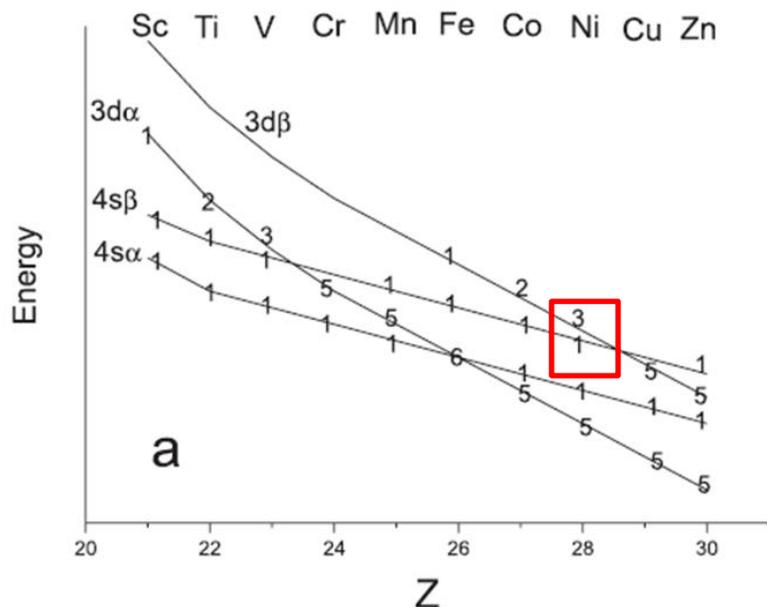


Elimina a aparente tensão entre a ordem de preenchimento e a formação de cátions sugerida pelo princípio da construção

## Estratégia experimental – o caso do Níquel

Configuração eletrônica prevista pelo princípio da construção E por Rich-Sutter:  
 $3s^2 3p^6 4s^2 3d^8$

Configuração medida experimentalmente:  $3s^2 3p^6 4s^1 3d^9$



Resultantes de efeitos de penetração, blindagem, energia de emparelhamento e energia de troca são muito complexas para serem previstas por modelos “simplistas”

Free Atom	Group	Period	Ground Configuration	Configuration of $^{2S+1}L$ Ground Term <sup>a</sup>
Ni	10	4	$d^9s^1$	$d^9s^1 (^3D)$

A configuração eletrônica  $4s^2 3d^8$  é cerca de 100 kJ/mol mais energética