

41.6 ÁTOMOS COM MUITOS ELÉTRONS E O PRINCÍPIO DE EXCLUSÃO

Até o momento, nossa análise da estrutura atômica centrou-se no átomo de hidrogênio. Isso é natural; o hidrogênio neutro, que possui apenas um elétron, é o átomo mais simples. Agora que aprendemos sobre o átomo de hidrogênio, vamos aplicar esse conhecimento no caso mais complexo dos átomos com muitos elétrons.

Geralmente, quando um átomo está em seu estado normal (eletricamente neutro), ele possui Z elétrons e Z prótons. Lembre-se de que, na Seção 41.3, chamamos Z de *número atômico*. A carga elétrica total desse átomo é igual a zero porque o nêutron é neutro e o número de prótons é igual ao número de elétrons — cargas de mesmo módulo, porém sinais contrários.

Para obtermos um completo entendimento de um átomo tão geral, é necessário conhecer a função de onda que descreve o comportamento de todos os Z de seus elétrons. Como essa função de onda depende das $3Z$ coordenadas (três para cada elétron), sua complexidade aumenta muito rapidamente com o aumento de Z . Além disso, cada um dos Z elétrons interage não só com o núcleo, mas também com os demais elétrons. A energia potencial, portanto, é uma função complexa de $3Z$ coordenadas e a equação de Schrödinger contém derivadas de segunda ordem em relação a todas essas variáveis. O problema matemático de obter uma solução para esse tipo de equação é tão complexo que ainda não foi resolvido completamente nem para o átomo de hélio neutro, que possui apenas dois elétrons.

Felizmente, existem diversos esquemas disponíveis. A aproximação mais simples consiste em desprezar todas as interações entre os elétrons e considerar cada elétron submetido à ação apenas do núcleo (tomado como uma carga puntiforme). Nessa aproximação, escrevemos uma função de onda separada para cada elétron *individual*. Cada função é como a usada para o átomo de hidrogênio, especificada por quatro números quânticos (n, l, m_l, m_s) . A carga do núcleo é Ze em vez de e . Isso exige a substituição do fator e^2 na função de onda e nos níveis de energia por Ze^2 . Em particular, os níveis de energia são obtidos substituindo o fator e^4 por Z^2e^4 na Equação 41.21:

$$E_n = -\frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{m_r Z^2 e^4}{2n^2 \hbar^2} = -\frac{Z^2}{n^2} (13,6 \text{ eV}) \quad (41.43)$$

A aproximação anterior é bastante drástica; quando existem muitos elétrons, suas interações mútuas são tão importantes quanto a interação com o núcleo. Portanto, esse modelo não é útil para fazer previsões quantitativas.

A aproximação de campo central

Uma aproximação menos drástica e mais útil consiste em imaginar que todos os elétrons constituem uma nuvem eletrônica que, na média, é *esfericamente simétrica*. A seguir, imaginamos que cada elétron se move sob a ação do campo elétrico resultante da soma do campo elétrico do núcleo com o campo elétrico médio da nuvem eletrônica dos outros elétrons. Existe uma função correspondente esfericamente simétrica $U(r)$ para a energia potencial. Essa descrição, conhecida como **aproximação de campo central**, proporciona um ponto inicial útil para entender a estrutura atômica.

Na aproximação de campo central, novamente podemos considerar a função de onda de apenas um elétron. A equação de Schrödinger difere da usada no problema do átomo de hidrogênio, que vimos na Seção 41.3, apenas no fato de que a energia potencial com fator $1/r$ é substituída por uma energia potencial $U(r)$ diferente. Contudo, as equações 41.20 mostram que $U(r)$ não entra na equação diferencial para $\Theta(\theta)$ nem para $\Phi(\phi)$, de modo que as funções angulares são exatamente as mesmas que usamos para o problema do átomo de hidrogênio, e os *estados* do momento angular orbital são idênticos aos anteriores. Portanto, os números quân-

tos l , m_l e m_s possuem os mesmos significados que os anteriores, e os módulos e componentes z dos momentos angulares orbitais são novamente dados pelas equações 41.22 e 41.23.

As funções de onda radiais e as probabilidades são diferentes do problema do átomo de hidrogênio porque $U(r)$ é diferente; logo, os níveis de energia não são mais dados pela Equação 41.21. Ainda podemos identificar os estados usando os quatro números quânticos (n, l, m_l, m_s) . Em geral, a energia de um estado agora depende de n e de l , em vez de n , como no caso do átomo de hidrogênio. (Em razão dos efeitos de estrutura fina, a energia também pode depender do número quântico do momento angular total j . Entretanto, como esses efeitos normalmente são pequenos, nós os ignoramos para este estudo.) As restrições sobre os números quânticos são as mesmas usadas anteriormente:

Valores permitidos dos números quânticos para funções de onda de um elétron:

$n \geq 1$	$0 \leq l \leq n - 1$	$ m_l \leq l$	$m_s = \pm \frac{1}{2}$	(41.44)
------------	-----------------------	----------------	-------------------------	---------

Número quântico principal \rightarrow n
 Número quântico orbital \rightarrow l
 Número quântico magnético orbital \rightarrow m_l
 Número quântico magnético do spin \rightarrow m_s

O princípio de exclusão

Para entender a estrutura de átomos com muitos elétrons, precisamos de uma regra adicional, conhecida como *princípio de exclusão*. Para saber por que esse princípio é necessário, vamos considerar o estado com energia mais baixa, ou *estado fundamental*, de um átomo com muitos elétrons. Nos estados de um único elétron no modelo da aproximação de campo central, existe um estado com energia mais baixa (correspondente ao estado $n = 1$ do átomo de hidrogênio). Poderíamos esperar que, no estado fundamental de um átomo complexo, *todos* os elétrons estivessem no estado com energia mais baixa. Nesse caso, deveríamos observar uma variação gradual das propriedades físicas e químicas quando examinássemos os átomos à medida que o número de elétrons (Z) fosse aumentando.

No entanto, essa variação gradual *não* é observada. Em vez disso, as propriedades dos elementos variam fortemente de um elemento para o seguinte, cada um deles distinguindo-se em suas características. Por exemplo, os elementos flúor, neônio e sódio possuem, respectivamente, 9, 10 e 11 elétrons por átomo. O flúor ($Z = 9$) é um *halogênio* e tende a formar compostos nos quais cada átomo de flúor ganha um elétron extra. O sódio ($Z = 11$) é um *metal alcalino* e tende a formar compostos nos quais cada átomo de sódio *perde* um elétron. O neônio ($Z = 10$) é um *gás nobre* e não forma absolutamente nenhum composto. Tais observações mostram que, no estado fundamental de um átomo complexo, os elétrons *não podem* ocupar simultaneamente todos os estados com energias mais baixas. Mas por que não?

A chave para a solução desse enigma, descoberta pelo físico austríaco Wolfgang Pauli (Figura 41.20) em 1925, denomina-se **princípio de exclusão**. Esse princípio afirma que **dois elétrons não podem ocupar o mesmo estado quântico** em um dado sistema. Ou seja, **dois elétrons não podem ter os mesmos valores para os quatro números quânticos (n, l, m_l, m_s)** . Cada estado quântico corresponde a uma determinada distribuição de elétrons em uma dada “nuvem” no espaço. Portanto, o princípio também afirma, efetivamente, que não mais que dois elétrons com valores opostos do número quântico m_s podem ocupar o mesmo estado quântico no espaço. Não devemos encarar a última afirmação com muita rigidez, pois a função de probabilidade espacial não possui fronteiras definidas. Contudo, o princípio de exclusão impõe um limite para a superposição das funções de onda dos elétrons. Imagine essa regra como uma analogia da mecânica quântica da regra de colocar apenas um aluno em cada cadeira nas escolas. Esse mesmo princípio de exclusão se aplica a todas as partículas de meio *spin*, não apenas aos elétrons. (Veremos, no Capítulo 43, que os prótons e nêutrons também são partículas de meio *spin*.)

Figura 41.20 A chave para entender a tabela periódica dos elementos foi a descoberta do princípio de exclusão por Wolfgang Pauli (1900-1958), o que lhe rendeu o Prêmio Nobel de física em 1945. Esta foto mostra Pauli (à esquerda) e Niels Bohr observando a física de um pião de brinquedo girando no chão — uma analogia macroscópica de um elétron microscópico com *spin*.



Conseqüentemente, o princípio de exclusão desempenha um importante papel na estrutura dos núcleos atômicos.)

ATENÇÃO O significado do princípio de exclusão Não confunda o princípio de exclusão com a repulsão elétrica entre elétrons. Embora ambos tendam a manter dois elétrons separados, são efeitos de caráter completamente diferente. Dois elétrons sempre podem se aproximar quando fornecemos uma energia suficiente para superar a repulsão entre os elétrons; contudo, não existe *nenhuma* força capaz de fazer que dois elétrons ocupem um estado com os quatro números quânticos iguais.

A **Tabela 41.2** mostra uma listagem dos números quânticos para estados do elétron em átomos. Ela é semelhante à Tabela 41.1 (Seção 41.3), porém adicionamos o número de estados de cada camada e subcamada. Em virtude do princípio de exclusão, o “número de estados” corresponde ao número *máximo* de elétrons que podem existir naqueles estados. Para cada estado, m_s só pode ser igual a $+\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$.

Assim como no caso da função de onda do átomo de hidrogênio, diferentes estados correspondem a diferentes distribuições espaciais dos elétrons; os elétrons pertencentes a valores maiores de n estão concentrados em regiões situadas a distâncias mais elevadas do núcleo. A Figura 41.8 (Seção 41.3) mostra esse efeito. Quando um átomo possui mais de dois elétrons, eles não podem ficar agrupados no estado de mais baixa energia, $n = 1$, porque esse nível comporta no máximo dois elétrons; o princípio de exclusão proíbe a ocupação múltipla de um estado. Alguns elétrons são forçados a passar para regiões mais afastadas do núcleo com energias mais elevadas. Cada valor de n corresponde aproximadamente a uma região do espaço que forma uma *camada* esférica. Portanto, dizemos que a camada K corresponde a uma região ocupada pelos dois elétrons dos estados com $n = 1$, a camada L corresponde a $n = 2$ e assim por diante. Estados com o mesmo n , mas com valores de l diferentes, formam *subcamadas*, como a $3p$.

TABELA 41.2 Estados quânticos de elétrons nas quatro primeiras camadas.

n	L	m_l	Notação espectroscópica	Número de estados	Camada
1	0	0	1s	2	K
2	0	0	2s	2	L
2	1	-1, 0, 1	2p	6	
3	0	0	3s	2	M
3	1	-1, 0, 1	3p	6	
3	2	-2, -1, 0, 1, 2	3d	10	
4	0	0	4s	2	N
4	1	-1, 0, 1	4p	6	
4	2	-2, -1, 0, 1, 2	4d	10	
4	3	-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3	4f	14	

A tabela periódica

Podemos usar o princípio de exclusão para deduzir as características mais importantes da estrutura e das propriedades químicas dos átomos com muitos elétrons, inclusive a tabela periódica dos elementos. Vamos imaginar a construção de um átomo neutro, partindo de um núcleo puro com Z prótons sem nenhum elétron e, a seguir, adicionando Z elétrons, um de cada vez. Para obter o estado fundamental do átomo como um todo, começamos completando os níveis de energia mais baixos (os mais próximos do núcleo, com os menores valores de n e de l) e a seguir adicionamos estados com energias cada vez mais elevadas até colocar todos os elétrons no átomo. As propriedades químicas dos átomos são determinadas principalmente pelos elétrons da camada mais externa, chamados de elétrons de *valência*, de modo que é particularmente conveniente aprender como esses elétrons são distribuídos.

Vamos descrever a configuração eletrônica do estado fundamental dos primeiros átomos (em ordem crescente de Z). Para o hidrogênio, o estado fundamental é $1s$; o único elétron está no estado $n = 1, l = 0, m_l = 0$ e $m_s = \pm \frac{1}{2}$. No átomo de hélio ($Z = 2$), *ambos* os elétrons estão nos estados $1s$, com *spins* opostos; um com $m_s = -\frac{1}{2}$ e o outro com $m_s = +\frac{1}{2}$. O estado fundamental do hélio é designado por $1s^2$ (o índice superior 2 não é um expoente; a notação $1s^2$ indica que existem dois elétrons na subcamada $1s$. Além disso, quando o índice superior é 1, não é necessário escrevê-lo, como em $2s$.) No hélio, a camada K está completamente cheia e todas as outras estão vazias. O hélio é um gás nobre — não tem nenhuma tendência a perder ou ganhar elétrons e não forma nenhum composto.

O lítio ($Z = 3$) possui três elétrons. Em seu estado fundamental, existem dois elétrons na subcamada $1s$ e o terceiro está no estado $2s$, portanto o estado fundamental do lítio é designado por $1s^2 2s$. Na média, o elétron $2s$ está consideravelmente mais longe do núcleo que os elétrons $1s$ (**Figura 41.21**). De acordo com a lei de Gauss, a carga líquida no interior da esfera Q_{int} que atrai o elétron $2s$ está mais próxima de $+e$ que do valor $+3e$ que ela teria caso não existissem os dois elétrons $1s$. Por isso, o elétron $2s$ é fracamente ligado; para removê-lo, basta uma energia igual a 5,4 eV comparada à energia de 30,6 eV fornecida pela Equação 41.43 para $Z = 3$ e $n = 2$. Do ponto de vista químico, o lítio é um *metal alcalino*. Ele forma um composto iônico no qual cada átomo de lítio perde um elétron e possui valência +1.

A seguir vem o berílio ($Z = 4$); a configuração eletrônica de seu estado fundamental é dada por $1s^2 2s^2$, com seus dois elétrons de valência preenchendo a subcamada s da camada L . O berílio é o primeiro dos elementos *alcalino-terrosos* que formam compostos iônicos nos quais a valência dos átomos é +2.

A **Tabela 41.3** mostra a configuração eletrônica do estado fundamental dos 30 primeiros elementos da tabela periódica. A camada L comporta no máximo

Figura 41.21 Representação esquemática da distribuição de cargas de um átomo de lítio. A carga do núcleo é $+3e$.

Em média, o elétron em $2s$ está consideravelmente mais longe do núcleo que os elétrons em $1s$. Portanto, ele sofre a ação de uma carga nuclear total de aproximadamente $+3e - 2e = +e$ (em vez de $+3e$).

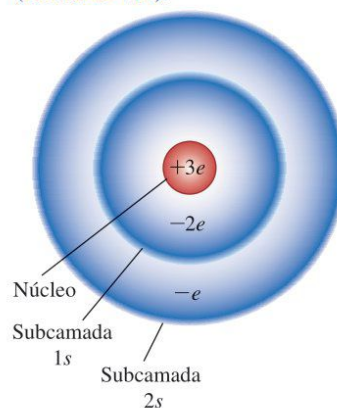


TABELA 41.3 Configuração eletrônica do estado fundamental dos elementos.

Elemento	Símbolo	Número atômico (Z)	Configuração eletrônica
Hidrogênio	H	1	$1s$
Hélio	He	2	$1s^2$
Lítio	Li	3	$1s^2 2s$
Berílio	Be	4	$1s^2 2s^2$
Boro	B	5	$1s^2 2s^2 2p$
Carbono	C	6	$1s^2 2s^2 2p^2$
Nitrogênio	N	7	$1s^2 2s^2 2p^3$
Oxigênio	O	8	$1s^2 2s^2 2p^4$
Flúor	F	9	$1s^2 2s^2 2p^5$
Neônio	Ne	10	$1s^2 2s^2 2p^6$
Sódio	Na	11	$1s^2 2s^2 2p^6 3s$
Magnésio	Mg	12	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$
Alumínio	Al	13	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p$
Silício	Si	14	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$
Fósforo	P	15	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$
Enxofre	S	16	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$
Cloro	Cl	17	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$
Argônio	Ar	18	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$
Potássio	K	19	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s$
Cálcio	Ca	20	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$
Escândio	Sc	21	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d$
Titânio	Ti	22	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$
Vanádio	V	23	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^3$
Cromo	Cr	24	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$
Manganês	Mn	25	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$
Ferro	Fe	26	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$
Cobalto	Co	27	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^7$
Níquel	Ni	28	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^8$
Cobre	Cu	29	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$
Zinco	Zn	30	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$

Figura 41.22 O sal (cloreto de sódio, NaCl) dissolve-se facilmente na água, tornando a água do mar salgada, graças às configurações eletrônicas do sódio e do cloro. O sódio tende a perder um elétron com facilidade para formar um íon Na^+ , e o cloro tem propensão a ganhar um elétron para formar um íon Cl^- . Esses íons são mantidos em solução porque são atraídos pelas extremidades polares das moléculas de água (veja a Figura 21.30a).



BIO Aplicação Configurações do elétron e radioterapia no câncer ósseo

As áreas laranja nesta imagem de raio X colorido são tumores de câncer ósseo. Um método de tratamento do câncer ósseo é injetar um isótopo radioativo de estrôncio (^{89}Sr) na veia do paciente. O estrôncio é quimicamente semelhante ao cálcio, pois, nos átomos dos dois elementos, os dois elétrons mais externos estão em um estado s (as estruturas são $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2$ para o estrôncio e $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$ para o cálcio). Então o estrôncio é rapidamente absorvido pelos tumores, onde a reposição de cálcio é mais rápida que no osso saudável. A radiação do estrôncio ajuda a destruir os tumores.



oito elétrons. Para $Z = 10$, tanto a camada K quanto a L estão cheias e não existe nenhum elétron na M . Portanto, esperamos que o elemento com essa configuração eletrônica particularmente estável não mostre nenhuma tendência a perder nem a ganhar elétrons. Esse elemento é o neônio, um gás nobre que não possui nenhum composto. O elemento depois do neônio é o sódio ($Z = 11$), no qual tanto a camada K quanto a L estão cheias, e existe apenas um elétron na M . Sua estrutura “de gás nobre mais um elétron” é semelhante à estrutura do lítio; ambos são metais alcalinos. O elemento *antes* do neônio é o flúor, com $Z = 9$. Ele possui uma vacância na camada L e necessita de um elétron externo para completar essa camada. O flúor forma compostos iônicos com valência -1 . Seu comportamento é característico dos *halogênios* (flúor, cloro, bromo, iodo e astatínio), todos com configuração eletrônica “de gás nobre menos um elétron” (**Figura 41.22**).

Prosseguindo na lista, podemos verificar, com base na configuração eletrônica, as regularidades do comportamento químico característico exibido pelos elementos indicados na **tabela periódica dos elementos** (Apêndice D). A semelhança entre os elementos de cada *grupo* (elementos da mesma coluna) da tabela periódica decorre da semelhança da configuração eletrônica de cada elemento da coluna. Todos os gases nobres (hélio, neônio, argônio, criptônio, xenônio e radônio) apresentam camadas cheias ou camadas cheias com subcamadas p cheias. Todos os metais alcalinos (lítio, sódio, potássio, rubídio, célio e frâncio) possuem configuração eletrônica “de gás nobre mais um elétron”. Todos os metais alcalino-terrosos (berílio, magnésio, cálcio, estrôncio, bário e rádio) possuem configuração eletrônica “de gás nobre mais dois elétrons” e todos os halogênios (flúor, cloro, bromo, iodo e astatínio) têm configuração eletrônica “de gás nobre menos um elétron”.

Uma leve complicação surge nas subcamadas M e N , porque os níveis das subcamadas $3d$ e $4s$ ($n = 3, l = 2$ e $n = 4, l = 0$, respectivamente) possuem energias semelhantes. (Na próxima subseção, vamos explicar a razão desse efeito.) O argônio ($Z = 18$) tem todas as subcamadas $1s, 2s, 2p, 3s$ e $3p$ preenchidas; contudo, no potássio ($Z = 19$), o elétron adicional ocupa o estado $4s$ em vez do $3d$ (pois o estado $4s$ possui energia ligeiramente menor que a energia do estado $3d$).

Os vários elementos seguintes apresentam um ou dois elétrons na subcamada $4s$ e números crescentes na subcamada $3d$. Esses elementos são todos metálicos, com propriedades físicas e químicas bastante semelhantes; eles formam a primeira *série dos elementos de transição*, que começa com o escândio ($Z = 21$) e termina com o zinco ($Z = 30$), em que todas as subcamadas $4s$ e $3d$ estão preenchidas.

Algo semelhante ocorre para os elementos desde $Z = 57$ até $Z = 71$, que possuem um ou dois elétrons na subcamada $6s$, mas subcamadas $4f$ e $5d$ parcialmente preenchidas. Tais elementos são as *terras raras*, em que todos possuem propriedades físicas e químicas bastante semelhantes. Outra dessas séries, chamada série dos *actínídeos*, começa com $Z = 91$.

Blindagem

Já mencionamos que, no modelo do campo central, os níveis de energia dependem de n e de l . Vamos tomar como exemplo o sódio ($Z = 11$). Se dez dos seus elétrons preencherem as camadas K e L , verifica-se experimentalmente que algumas energias disponíveis para o elétron restante serão:

Estados $3s$:	$-5,138 \text{ eV}$
Estados $3p$:	$-3,035 \text{ eV}$
Estados $3d$:	$-1,521 \text{ eV}$
Estados $4s$:	$-1,947 \text{ eV}$

Os estados $3s$ correspondem aos estados de mais baixa energia (os mais negativos); um deles será ocupado pelo décimo primeiro elétron do sódio. As energias dos estados $3d$ são bastante próximas das energias do estado $n = 3$ do átomo de

hidrogênio. A surpresa é que a energia do estado $4s$ está $0,426 \text{ eV}$ *abaixo* da energia do estado $3d$, embora o estado $4s$ possua um valor de n maior.

Podemos explicar esses resultados com base na lei de Gauss (Seção 22.3). Para qualquer distribuição de cargas com simetria esférica, o módulo do campo elétrico a uma distância r do centro é dado por $Q_{\text{int}}/4\pi\epsilon_0 r^2$, onde Q_{int} é a carga total no interior da esfera de raio r . Imagine a remoção dos elétrons da camada externa (elétrons de valência) de um átomo de sódio. Os elétrons que sobram constituem um conjunto esfericamente simétrico de 10 elétrons (que preenchem as camadas K e L) com o núcleo contendo 11 prótons; portanto, $Q_{\text{int}} = -10e + 11e = +e$. Imaginando que o décimo primeiro elétron esteja completamente fora dessa coleção de cargas, ele será atraído por uma carga efetiva igual a $+e$, e não $+11e$. Esse é um exemplo mais extremo do efeito retratado na Figura 41.21.

Esse efeito denomina-se **blindagem**; os 10 elétrons *blindam* 10 dos 11 prótons no núcleo do sódio, deixando uma carga efetiva líquida igual a $+e$. Do ponto de vista do décimo primeiro elétron, isso é equivalente a reduzir o número de prótons no núcleo de $Z = 11$ para um *número atômico efetivo* menor Z_{ef} . Se o décimo primeiro elétron do átomo de sódio estiver *completamente* fora da distribuição de carga dos outros 10 elétrons, então $Z_{\text{ef}} = 1$. Como a distribuição de probabilidade do décimo primeiro elétron se estende um pouco para as dos outros elétrons, na verdade, Z_{ef} é maior que 1 (mas ainda muito menor que 11). Em geral, quando um elétron permanece todo o tempo completamente fora de uma distribuição positiva de carga $Z_{\text{ef}}e$, ele possui níveis de energia dados pela expressão dos níveis de energia do átomo de hidrogênio substituindo-se e^2 por $Z_{\text{ef}}e^2$. De acordo com a Equação 41.43, isso é

$$E_n = -\frac{Z_{\text{ef}}^2}{n^2}(13,6 \text{ eV}) \quad (41.45)$$

Número atômico efetivo (blindado)

Níveis de energia de um elétron com blindagem

Número quântico principal

ATENÇÃO Equações diferentes para átomos diferentes As equações 41.21, 41.43 e 41.45 fornecem valores de E_n em termos de $(13,6 \text{ eV})/n^2$, porém, em geral, elas não se aplicam aos mesmos tipos de átomo. A Equação 41.21 se aplica *somente* ao átomo de hidrogênio. A Equação 41.43 só se aplica quando não existe nenhuma interação com outros elétrons (e, portanto, só é precisa quando o átomo possui apenas um elétron), e a Equação 41.45 é válida quando um elétron é blindado do núcleo pelos outros elétrons.

Vamos agora usar as funções de probabilidade radial mostradas na Figura 41.8 para explicar por que a energia do estado $3d$ do sódio é aproximadamente igual à energia correspondente a $n = 3$ do átomo de hidrogênio, $-1,51 \text{ eV}$. A distribuição para o estado $3d$ (em que l apresenta o valor máximo $n - 1$) apresenta um pico, e seu raio mais provável está *fora* das posições do elétron com $n = 1$ ou $n = 2$. (Esses elétrons também são mais atraídos para o núcleo que no hidrogênio porque são menos eficientemente blindados da carga positiva $11e$ do núcleo.) Portanto, no sódio, um elétron $3d$ permanece a maior parte do tempo bastante afastado dos estados $n = 1$ e $n = 2$ (correspondentes às camadas K e L). Os 10 elétrons dessas camadas blindam a atração de quase todos os 11 prótons, deixando uma carga líquida aproximadamente igual a $Z_{\text{ef}}e = (1)e$. Então, de acordo com a Equação 41.45, a energia correspondente é aproximadamente igual a $-(1)^2(13,6 \text{ eV})/3^2 = -1,51 \text{ eV}$. Essa aproximação está muito próxima do valor experimental de $-1,521 \text{ eV}$.

Examinando novamente a Figura 41.8, vemos que a densidade de probabilidade radial para o estado $3p$ (em que $l = n - 2$) apresenta dois picos e, para o estado $3s$ (em que $l = n - 3$), três picos. Para o sódio, o primeiro pico pequeno da distribuição $3p$ fornece ao elétron $3p$ uma probabilidade maior (em comparação com o estado $3d$) de estar *dentro* da distribuição de cargas para elétrons nos estados $n = 2$. Ou seja, um elétron $3p$ é menos completamente blindado do núcleo que um elétron no

DADOS MOSTRAM

Átomos de muitos elétrons e os estados do elétron

Quando os alunos recebiam um problema sobre estados mecânicos quânticos em átomos de muitos elétrons, mais de 32% davam uma resposta incorreta.

Erros comuns:

- **Confusão sobre números quânticos.** Há limites nos valores dos quatro números quânticos n , l , m_l e m_s . Para um determinado valor de n , l pode não ser maior que $n - 1$; para um determinado valor de l , m_l pode não ser maior que l e não ser menor que $-l$; e m_s tem apenas dois valores possíveis: $+\frac{1}{2}$ e $-\frac{1}{2}$.
- **Confusão sobre subcamadas do elétron.** Uma *subcamada* corresponde a um determinado valor de n e l . O número total de elétrons que podem estar presentes em uma determinada subcamada é $2(2l + 1)$; ou seja, dois valores possíveis de m_s multiplicados por $2l + 1$ valores possíveis de m_l , de l a $-l$, passando por 0.

estado $3d$, já que ele passa parte de seu tempo no interior das camadas cheias K e L . Portanto, para os elétrons $3p$, Z_{ef} é maior que um. De acordo com a Equação 41.45, a energia $3p$ é mais baixa (mais negativa) que a energia $3d$ igual a $-1,521$ eV. Seu valor efetivo é $-3,035$ eV. Um elétron $3s$ permanece um tempo ainda maior dentro das camadas eletrônicas internas que um elétron $3p$, fornecendo um valor de Z_{ef} ainda maior e uma energia ainda mais negativa.

Essa análise mostra que os níveis de energia fornecidos pela Equação 41.45 dependem tanto do número quântico principal n quanto do número quântico orbital l . Isso ocorre porque o valor de Z_{ef} é diferente para o estado $3s$ ($n = 3, l = 0$), o estado $3p$ ($n = 3, l = 1$) e o estado $3d$ ($n = 3, l = 2$).

EXEMPLO 41.9 DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DE Z_{ef}

O valor medido da energia do estado $3s$ do sódio é igual a $-5,138$ eV. Calcule o valor de Z_{ef} .

SOLUÇÃO

IDENTIFICAR E PREPARAR: o sódio possui um único elétron na camada M externa às camadas K e L já preenchidas. Os 10 elétrons das camadas K e L blindam parcialmente o único elétron da camada M contra a carga $+11e$ do núcleo; nosso objetivo é determinar a extensão dessa blindagem. Como temos $n = 3$ e $E_n = -5,138$ eV, podemos usar a Equação 41.45 para determinar Z_{ef} .

EXECUTAR: resolvendo a Equação 41.45 em função de Z_{ef} , obtemos

$$Z_{\text{ef}}^2 = -\frac{n^2 E_n}{13,6 \text{ eV}} = -\frac{3^2(-5,138 \text{ eV})}{13,6 \text{ eV}} = 3,40$$

$$Z_{\text{ef}} = 1,84$$

AVALIAR: a carga efetiva que atrai o elétron no estado $3s$ é igual a $1,84e$. Os 11 prótons do sódio são blindados por uma média de $11 - 1,84 = 9,16$ elétrons em vez de 10 elétrons, porque o elétron $3s$ passa mais tempo dentro das camadas internas (K e L). Cada metal alcalino (lítio, sódio, potássio, rubídio e célio) possui um elétron a mais que o gás nobre correspondente (hélio, neônio, argônio, criptônio e xenônio). Esse elétron extra permanece a maior parte do tempo fora das camadas e subcamadas internas cheias. Portanto, todos os metais alcalinos apresentam um comportamento semelhante ao do sódio.

EXEMPLO 41.10 ENERGIAS PARA UM ELÉTRON DE VALÊNCIA

O elétron de valência no potássio possui um estado fundamental $4s$. Calcule a energia aproximada do estado $n = 4$ com o menor valor de Z_{ef} e discuta as energias relativas dos estados $4s$, $4p$, $4d$ e $4f$.

SOLUÇÃO

IDENTIFICAR E PREPARAR: o estado com o menor Z_{ef} é aquele que passa a maior parte do tempo fora das camadas e subcamadas internas preenchidas, de modo a receber uma blindagem mais eficiente contra a carga do núcleo. Uma vez que determinarmos qual estado possui o menor Z_{ef} , poderemos usar a Equação 41.45 para calcular a energia desse estado.

EXECUTAR: um estado $4f$ possui $n = 4$ e $l = 3 = 4 - 1$. Logo, ele corresponde ao estado de maior momento angular orbital para $n = 4$ e, portanto, o estado no qual o elétron permanece a maior parte do tempo fora das camadas e subcamadas internas cheias. Isso faz que o valor de Z_{ef} para o estado $4f$ seja aproximadamente igual a 1. A Equação 41.45 então fornece

$$E_4 = -\frac{Z_{\text{ef}}^2}{n^2}(13,6 \text{ eV}) = -\frac{1}{4^2}(13,6 \text{ eV}) = -0,85 \text{ eV}$$

Essa aproximação está de acordo com a energia medida dentro dos limites da precisão fornecida.

Um elétron no estado $4d$ permanece um pouco mais de tempo dentro das camadas internas e, portanto, deve ter uma energia um pouco mais negativa (o valor medido é igual a $-0,94$ eV). Pela mesma razão, um elétron no estado $4p$ apresenta uma energia ainda menor (o valor medido é igual a $-2,73$ eV), e o estado com energia mínima corresponde ao estado $4s$ (o valor medido é igual a $-4,339$ eV).

AVALIAR: podemos estender nosso raciocínio aos *alcalino-terrosos que perderam um único elétron formando os íons*: Be^+ , Mg^+ , Ca^+ , Sr^+ e Ba^+ . Para qualquer valor permitido de n , o valor máximo do estado l ($l = n - 1$) do elétron externo restante sente o efeito de uma carga efetiva aproximadamente igual a $+2e$, de modo que, nesses estados, $Z_{\text{ef}} = 2$. Por exemplo, um estado $3d$ do Mg^+ possui energia aproximadamente igual a $-2^2(13,6 \text{ eV})/3^2 = -6,0$ eV.

TESTE SUA COMPREENSÃO DA SEÇÃO 41.6 Se os elétrons não obedecessem ao princípio de exclusão, seria mais fácil ou mais difícil remover o primeiro elétron do sódio? **I**