

# Orbitais Atômicos do Átomo de Hidrogênio

## Química Geral Teórica

Prof. Guilherme Duarte, Ph. D.

### 1 As funções de onda átomo de hidrogênio

Conforme vimos em aulas anteriores, Niels Bohr conseguiu encontrar uma expressão que refletia bem os níveis de energia, mas não conseguiu explicar porque o átomo de hidrogênio é estável. De acordo com a física clássica, o elétron deveria emitir radiação eletromagnética e colapsar em direção ao núcleo, o que não acontece. Em 1926, Erwin Schrödinger publicou sua equação homônima aplicada ao problema do átomo de hidrogênio e conseguiu explicar o surgimento da quantização dos níveis de energia assim como conseguiu criar um modelo compatível com o princípio da incerteza de Heisenberg (Equação 1).

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2} \quad (1)$$

Da mesma forma que uma partícula confinada em uma “caixa”, os átomos podem ser entendidos como elétrons confinados (Figura 1) em um campo de energia potencial atrativa criado pelo núcleo (Equação 2). Esse potencial e a simetria esférica do átomo tornam a solução da equação de Schrödinger bastante especial.

$$V(r) = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (2)$$

Enquanto a partícula na caixa que estudamos é um problema unidimensional, o átomo de hidrogênio

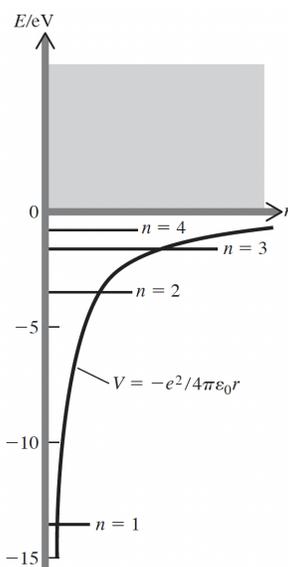


Figura 1: Os níveis de energia eletrônica do átomo de hidrogênio. Observe que para  $E > 0$ , o elétron tem energia contínua (região cinza), indicando que é uma partícula livre. O potencial criado pelo núcleo é representado pela curva de cor preta no quadrante inferior.

é um problema que envolve três dimensões e as suas funções de onda dependem de três números

quânticos:  $n$ , número quântico principal;  $\ell$ , o número quântico de momentum angular;  $m_\ell$ , o número quântico magnético:

$$\psi_{\text{átomo de hidrogênio}} = \psi_{n,\ell,m_\ell}. \quad (3)$$

$n$  é chamado de **número quântico principal** porque as energias dos níveis eletrônicos do átomo de hidrogênio, na ausência de perturbações externas, depende apenas dele:

$$E_n = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} \frac{1}{n^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (4)$$

A energia eletrônica mais baixa é obtida com  $n = 1$  e chamamos o estado definido por esse número quântico de **estado fundamental**.

$\ell$  é chamado de **número quântico de momentum angular** pois ele está relacionado à quantidade de movimento do elétron “orbitando” ao redor do núcleo. Quanto maior  $\ell$ , maior o momentum angular, o que implica que a distância entre o elétron e o núcleo tenderá a ser maior.  $m_\ell$ , por sua vez, é chamado de **número quântico magnético** pois ele tem um papel importante na estrutura eletrônica do átomo de hidrogênio na presença de campos magnéticos.

Ao resolver a equação de Schrödinger verifica-se algumas características para os números quânticos. O número quântico principal,  $n$  pode assumir os seguintes valores:

$$n = 1, 2, 3, 4, \dots \quad (5)$$

assim como previu Niels Bohr em seu modelo. O número quântico de momentum angular,  $\ell$ , por sua vez, é limitado aos seguintes valores:

$$\ell = 0, 1, \dots, n - 1. \quad (6)$$

Se estamos falando de uma função de onda com  $n = 3$ , então os valores possíveis de  $\ell$  serão 0, 1 e 2. O número quântico magnético,  $m_\ell$ , por sua vez, também possui restrições aos seus valores:

$$m_\ell = -\ell, -\ell + 1, \dots, \ell - 1, \ell \quad (7)$$

assim, uma função de onda com  $\ell = 2$  pode ter um de três valores possíveis de  $m_\ell$ :  $-1, 0, +1$ . Como os números quânticos magnéticos podem ser negativos, é costume sempre colocar o sinal  $-$  positivo ou negativo  $-$  junto ao seu valor.

## 2 Os orbitais atômicos

As funções de onda de elétrons em átomos são chamadas de **orbitais atômicos** e receberam esse nome para destacar a diferença com relação às órbitas clássicas. Devido ao caráter ondulatório, não temos uma trajetória do elétron ao redor do núcleo, mas sim uma **amplitude de probabilidade** de encontrar o elétron em determinada posição ao redor do núcleo. Como o átomo de hidrogênio é um sistema definido por uma energia potencial nuclear de simetria esférica (isto é, depende apenas da distância entre a origem/núcleo e o elétron), a função de onda é descrita em termos de três coordenadas: ao invés de  $x$ ,  $y$  e  $z$ , usa-se  $r$  (a distância entre o núcleo e um ponto no espaço),  $\theta$  (a colatitude, isto é, o ângulo entre o sentido positivo do eixo  $z$  e a latitude) e  $\phi$  (a “longitude”), como mostra a Figura 2.

$$\psi_{n,\ell,m_\ell} = \psi_{n,\ell,m_\ell}(r, \theta, \phi) \quad (8)$$

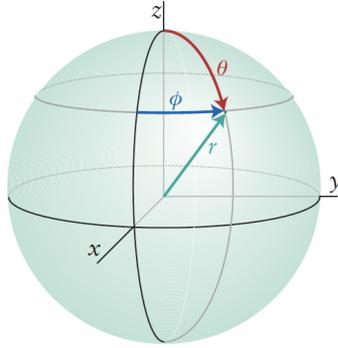


Figura 2: Coordenadas usadas para descrever a posição do elétron no átomo de hidrogênio. O núcleo está na origem.

Por conta disso, é usual escrever a função de onda como um produto de uma parte radial ( $R(r)$ ) e uma parte angular ( $Y(\theta, \phi)$ ):

$$\psi_{n,\ell,m_\ell}(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi). \quad (9)$$

$R(r)$ , a componente radial, depende de  $n$  e  $\ell$ .  $Y(\theta, \phi)$ , por sua vez, depende de  $\ell$  e  $m_\ell$ . Esses números têm papel importante na definição da forma do orbital atômico porque:

- (I)  $n$  está relacionado ao tamanho e à energia do orbital.
- (II)  $\ell$  está relacionado ao formato do orbital.
- (III)  $m_\ell$  está relacionado à orientação do orbital no espaço

Ao invés de chamar o orbital de  $\psi_{n,\ell,m_\ell}$ , em química normalmente usamos a chamada notação espectroscópica:

$$n \text{ símbolo}(\ell)_{m_\ell} \quad (10)$$

onde símbolo( $\ell$ ) corresponde a uma letra correspondente a um valor de  $\ell$ : Assim, uma função de

Valor de $\ell$	0	1	2	3 ...
Tipo de orbital	s	p	d	f ...

onda  $\psi_{1,0,0}$  corresponde ao orbital  $1s$ ;  $\psi_{2,1,-1}$ , ao orbital  $2p_{-1}$  etc. Observe que um nível eletrônico  $n$  contém  $n^2$  orbitais. Por exemplo, o nível  $n = 2$  contém os orbitais  $2s$ ,  $2p_{-1}$ ,  $2p_0$  e  $2p_{+1}$ , totalizando quatro orbitais atômicos. O nível  $n = 3$ , por sua vez, contém os orbitais  $3s$ ,  $3p_{-1}$ ,  $3p_0$ ,  $3p_{+1}$ ,  $3d_{-2}$ ,  $3d_{-1}$ ,  $3d_0$ ,  $3d_{+1}$  e  $3d_{+2}$ , totalizando nove orbitais atômicos. Dizemos que  $n$  define a camada eletrônica,  $\ell$  define a subcamada eletrônica e  $m_\ell$  define os orbitais dentro de uma subcamada eletrônica. Ainda assim, no caso do átomo de hidrogênio, todos os orbitais de um mesmo  $n$  têm a mesma energia. Chamamos estados quânticos de mesma energia de **degenerados**.

### 3 A natureza dos orbitais atômicos

Cada combinação dos três números quânticos especifica um orbital e agem de forma análoga ao de um endereço: ao saber  $n$ ,  $\ell$  e  $m_\ell$ , você deve saber suas características principais. A maneira a qual o

orbital se dispõe com relação à distância do núcleo é informada pela parte radial da função de onda,  $R(r)$  (Figura 3). Observe que à medida que  $n$  cresce o orbital tem maior presença em distâncias

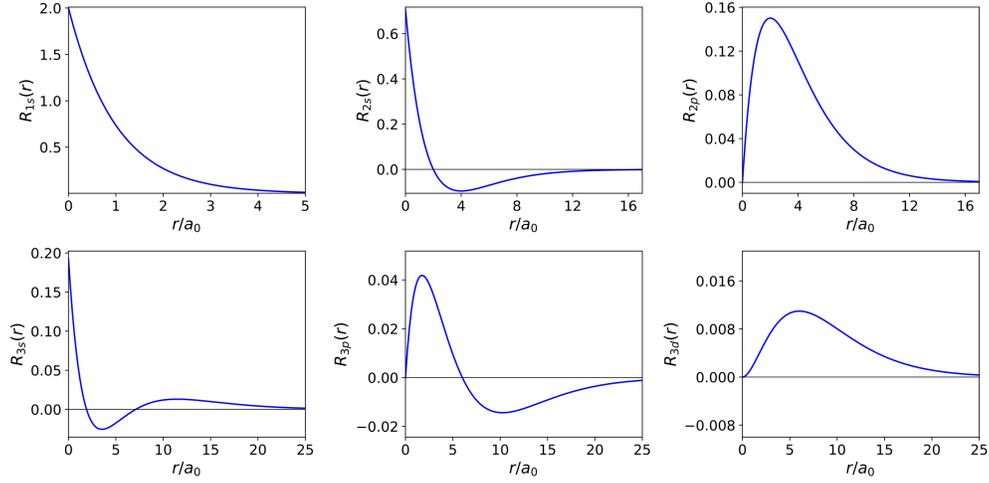


Figura 3: Funções radiais dos orbitais  $1s$ ,  $2s$ ,  $2p$ ,  $3s$ ,  $3p$ ,  $3d$ .  $a_0$  é chamado de raio de Bohr e é a distância esperada entre o elétron e o núcleo no modelo atômico de Bohr. Observe que as funções de onda se tornam menores do que zero em alguns dos casos. Os pontos onde a função radial é igual a zero são chamados de **nós radiais**.

mais longínquas do núcleo, indicando que elétrons localizados nesses orbitais tenderão a ficar mais distantes. Os pontos em que  $R = 0$  são chamados de nós radiais e são pontos em que ocorre a inversão de fase do orbital, tal qual ocorre com uma onda. O ponto  $r = 0$  não é considerado um nó radial, entretanto. Uma função de onda radial de número quântico principal  $n$  tem:

$$\text{número de nós radiais} = n - \ell - 1. \quad (11)$$

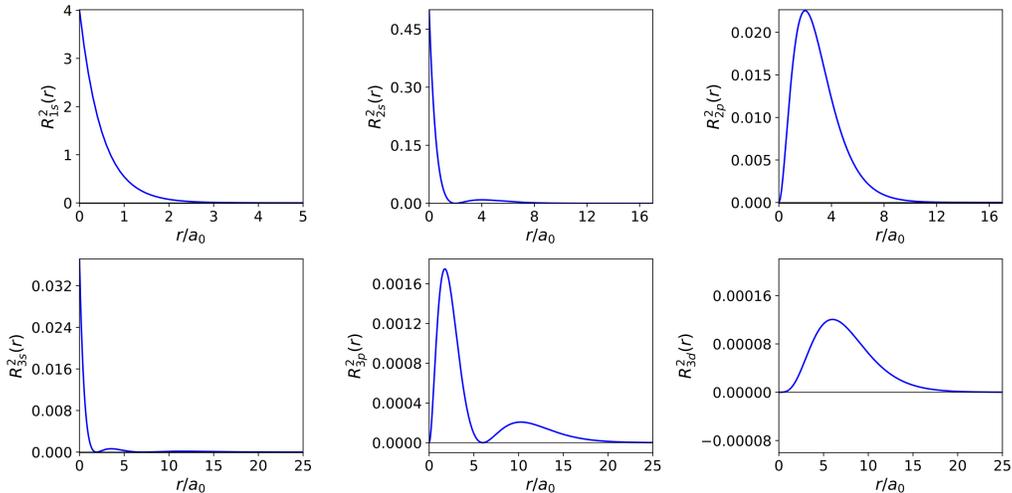


Figura 4: Distribuições de probabilidade dos orbitais  $1s$ ,  $2s$ ,  $2p$ ,  $3s$ ,  $3p$ ,  $3d$ .

Sabemos que se  $R(r)$  carrega a informação da amplitude de probabilidade,  $R^2(r)$  (Figura 4) é a densidade de probabilidade de localizar o elétron. Observe que a densidade de probabilidade de

encontrar os elétrons no núcleo é não nula para orbitais do tipo  $s$ . Um elétron em um orbital  $s$  tem sempre uma probabilidade de estar próximo ao núcleo, enquanto orbitais do tipo  $p$ ,  $d$  etc têm probabilidade zero devido ao seu momentum angular.

$R^2(r)$  permite que você faça inferências sobre a probabilidade de encontrar o elétron em uma dada região distante em  $r$  do núcleo, mas se você quiser levar em consideração todas as orientações, deve usar a função de distribuição radial (RDF) (Figura 5).

$$\text{RDF}(r) = r^2 R^2(r) \quad (12)$$

Os pontos de máximo nas RDFs correspondem às distâncias mais prováveis de encontrar o elétron

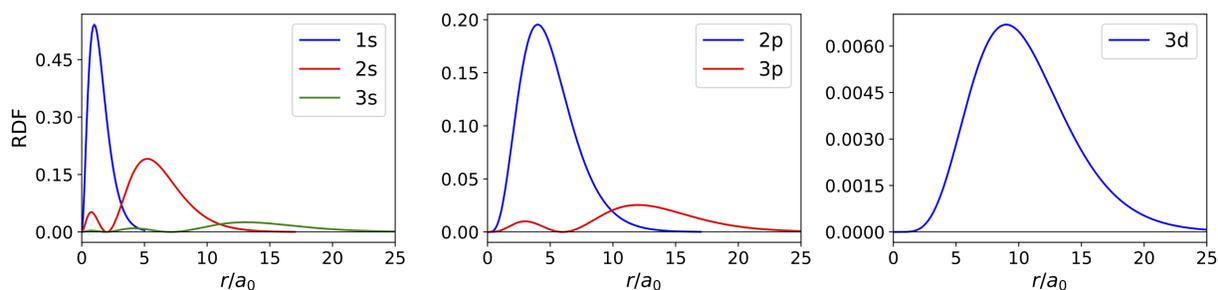


Figura 5: RDFs de orbitais  $1s$ ,  $2s$  e  $3s$  no primeiro quadro,  $2p$  e  $3p$  no segundo e  $3d$  no terceiro.

ocupando os orbitais em questão. No caso do orbital  $1s$ , a probabilidade de encontrar o elétron é máxima em  $r = a_0$ , demonstrando que a aproximação de Bohr concorda com a teoria quântica mais robusta nesse caso. Observe que, quanto maior for  $n$ , mais distante o ponto de máximo está do núcleo. Além disso, perceba que quanto maior  $n$ , mais os orbitais se espalham pelo espaço, tornando-os mais difusos. Isso pode ser identificado pela análise dos valores no eixo vertical dos gráficos das Figuras 3, 4 e 5.

## 4 O formato e a orientação espacial dos orbitais atômicos

A função de onda radial nos informa sobre como a densidade eletrônica varia com respeito à distância entre elétron e núcleo, mas essa informação, sozinha, não nos ajuda a explicar a diversidade de formas de organização de moléculas e outras espécies químicas. A parte angular da função de onda ( $Y(\theta, \phi)$ ) é essencial para entender como essa densidade eletrônica se apresenta e se orienta no espaço e pode ser separada em mais duas componentes:

$$Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi), \quad (13)$$

em que  $\Theta(\theta)$  determina o formato do orbital e  $\Phi(\phi)$  determina sua orientação no espaço.

O formato do orbital é dependente do número quântico de momentum angular,  $\ell$ . Cada valor permitido de  $\ell$  ( $\ell = 0, 1, \dots, n - 1$ ) corresponde a um formato distinto, como mostra a Figura 6.  $\Theta(\theta)$  corresponde a componente “latitudinal” do orbital atômico, então os orbitais assumirão uma forma que aproximadamente corresponde aos formatos como os da Figura 6. Note que cada unidade de  $\ell$  faz surgir uma linha no gráfico que reparte a figura em lóbulos distintos: se  $\ell = 0$ , a função de

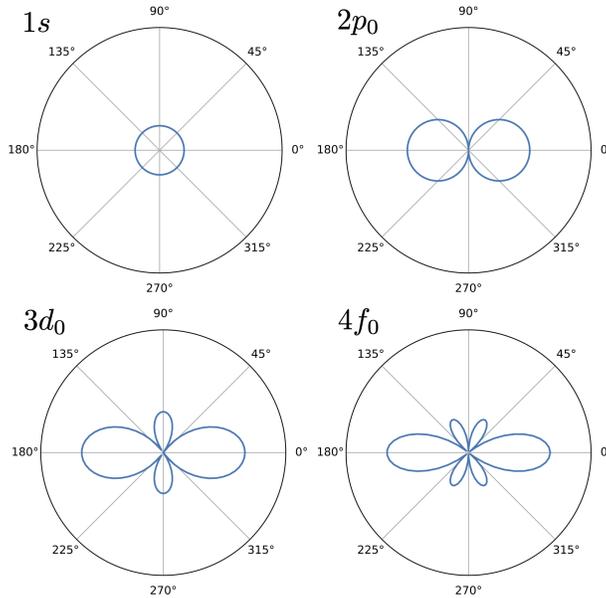


Figura 6: Gráfico de  $\Theta(\theta)$ ,  $0^\circ \leq \theta < 360^\circ$ , mostrando os formatos principais dos orbitais atômicos  $s$ ,  $p$ ,  $d$  e  $f$ , respectivamente  $\ell = 0, 1, 2$  e  $3$ .

onda angular não é zero em nenhum valor, por isso o formato circular de  $\Theta(\theta)$ . Se  $\ell = 1$ , a função de onda angular necessariamente tem que ser zero em todo  $\theta = 90^\circ$  e  $270^\circ$ ; dizemos que esses ângulos determinam uma superfície nodal no espaço tridimensional. Se  $\ell = 2$ , a função de onda angular necessariamente tem que ser zero em todo  $\theta = 45^\circ, 135^\circ, 225^\circ$  e  $315^\circ$ , também definindo superfícies nodais que garantem o formato característico dos orbitais. Essas características se tornam mais claras quando consideramos a orientação no espaço, como podemos ver na Figura 7. A função de

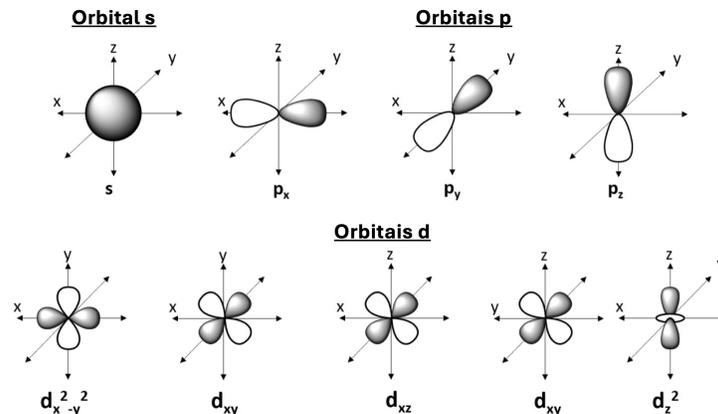


Figura 7: Representação gráfica dos orbitais atômicos por meio de superfícies de fronteira. Observe que os orbitais  $p$  e  $d$  podem se orientar de diversas formas no espaço. Na figura, os orbitais estão orientados em relação aos eixos cartesianos para facilitar a visualização e compreensão.

onda  $\Phi(\phi)$  determina a orientação do momentum angular do orbital. Se  $m_\ell = 0$ , todo o momentum angular é perpendicular ao eixo  $z$ , indicando que o orbital se concentra nessa direção. Valores distintos indicam que o momentum angular está em outras direções e definem outras orientações

para os orbitais. Na Figura 7, vemos os orbitais orientados em relação aos eixos cartesianos, a representação mais comum em química, que são algumas das formas pelas quais os orbitais de uma subcamada podem ser orientados.

Observe que os orbitais  $p$  contêm um plano separando seus dois lóbulos. No caso do orbital  $p_x$ , o plano  $yz$  atua como um **plano nodal**; nos orbitais  $p_y$  e  $p_z$ , os planos  $xz$  e  $xy$  têm esse papel respectivamente. Observações semelhantes podem ser feitas com relação aos orbitais  $d$ , com atenção especial ao orbital  $d_{z^2}$ , que tem duas superfícies nodais cônicas. É importante notar, também, que o número de superfícies nodais é igual a  $\ell$ . Podemos dizer, então, que a quantidade total de nós em um orbital é:

$$\text{total de nós} = n - 1. \quad (14)$$

## 5 Exercícios de Fixação

1. Liste todos os orbitais possíveis para o nível de energia definido por  $n = 5$ . Caracterize cada um pelo seu conjunto de três números quânticos  $n$ ,  $\ell$ ,  $m_\ell$  e pela notação química usual.

2. Quantos nós radiais têm os seguintes orbitais:

(i) Orbital  $3d$ : \_\_\_\_\_

(ii) Orbital  $6f$ : \_\_\_\_\_

(iii) Orbital  $5s$ : \_\_\_\_\_

3. Quantos nós têm os orbitais a seguir? Identifique quantos de cada tipo.

(i) Orbital  $3p$ : \_\_\_\_\_

(ii) Orbital  $7d$ : \_\_\_\_\_

(iii) Orbital  $4f$ : \_\_\_\_\_

4. Organize os orbitais a seguir em ordem crescente de distância mais provável entre elétron e núcleo. Justifique.

Orbitais:  $5p$ ,  $3p$ ,  $7p$ ,  $2p$ .

5. Considere os orbitais  $3s$ ,  $3p$  e  $3d$  e responda:

(i) Qual desses orbitais é caracterizado por uma maior energia cinética? Por quê?

(ii) Qual desses orbitais é mais penetrante, isto é, tem maior densidade de probabilidade perto do núcleo?