

Aula 17

**Estrutura Atômica
(Átomos Hidrogenóides)
Parte 2**

Resolução da Equação de Schrödinger: Funções de Onda

As funções de onda que descrevem um elétron num átomo hidrogenóide designam-se por **orbitais**. Possuem, como referido anteriormente, uma parte radial e uma parte angular:

$$\psi(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r)Y_{l,m_l}(\theta, \phi) \quad \text{Orbital hidrogenóide} \quad (17.1)$$

Função de onda angular

Função de onda radial

Diz-se que **um electrão ocupa uma dada orbital** se é descrito pela função de onda correspondente.

Conforme já mencionado (Aula 16) as restrições impostas às funções de onda pela existência de condições fronteira conduzem ao aparecimento de 3 **números quânticos** de que elas dependem:

- Número quântico **principal** ($n = 1, 2, \dots$) associado apenas à energia E no caso de átomos hidrogenóides (e só neste caso)

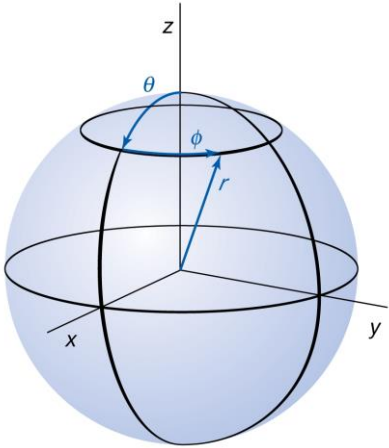
$$E_n = -hcR_N Z^2/n^2$$

- Número quântico de **momento angular** ($l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$), associado ao momento angular total, J

$$J = \hbar\sqrt{l(l+1)}$$

- Número quântico magnético ($m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$) associado à projeção do momento angular segundo o eixo dos z , J_z .

$$J_z = \hbar m_l$$



Resolução da Equação de Schrödinger: Funções de Onda

Conclusões:

$R_{n,l}(r)$ depende apenas de n e $l \Rightarrow$

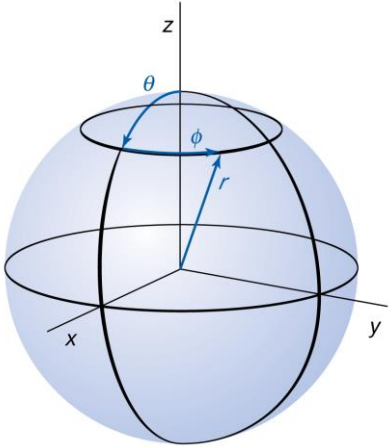
Todas as orbitais com os mesmos valores de n e l possuem a **mesma dependência radial**, independentemente do valor de m_l que as caracteriza.

$Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$ depende apenas de l e $m_l \Rightarrow$

Todas as orbitais com os mesmos valores de l e m_l possuem a **mesma forma angular**, independentemente do valor de n que as caracteriza.

Embora sejam necessários 3 números quânticos para especificar as orbitais, no caso de átomos hidrogenóides (e só neste caso), a energia apenas depende de n .

Assim, para átomos hidrogenóides, todas as **orbitais com o mesmo valor de n** têm a mesma energia. independentemente dos valores de l e m_l , isto é **são degeneradas**.



Exemplos de funções de onda que descrevem um eletrão num átomo hidrogenóide

Orbital	$R_{n,l}(r)$	$Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$
1s	$2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$	$\frac{1}{\sqrt{\pi}}$
2s	$\frac{1}{4\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-Zr/2a_0}$	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$
2p _z	$\frac{1}{24\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{a_0} \right) e^{-Zr/2a_0}$	$\frac{1}{2} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/2} \sin\theta \cos\phi$
2p _y		$\frac{1}{2} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/2} \sin\theta \sin\phi$
2p _x		$\frac{1}{2} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/2} \cos\theta$
3s	$\frac{2}{243\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(3 - \frac{2Zr}{a_0} + \frac{2Z^2 r^2}{9a_0^2} \right) e^{-Zr/3a_0}$	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$
3p _z	$\frac{2}{486\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{3a_0} \right) \left(\frac{Zr}{3a_0} \right) e^{-Zr/3a_0}$	$\frac{1}{2} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/2} \sin\theta \cos\phi$
3p _y		$\frac{1}{2} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/2} \sin\theta \sin\phi$
3p _x		$\frac{1}{2} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/2} \cos\theta$
3d _{xy}	$\frac{1}{2430\sqrt{5}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(\frac{2Zr}{3a_0} \right)^2 e^{-Zr/3a_0}$	$\frac{1}{4} \left(\frac{15}{\pi} \right)^{1/2} \sin^2\theta \sin 2\phi$
3d _{yz}		$\frac{1}{2} \left(\frac{15}{\pi} \right)^{1/2} \cos\theta \sin\theta \sin\phi$
3d _{xz}		$\frac{1}{2} \left(\frac{15}{\pi} \right)^{1/2} \cos\theta \sin\theta \cos\phi$
3d _{x^2-y^2}		$\frac{1}{4} \left(\frac{15}{\pi} \right)^{1/2} \sin^2\theta \cos 2\phi$
3d _{z^2}		$\frac{1}{4} \left(\frac{5}{\pi} \right)^{1/2} (3 \cos^2\theta - 1)$

$a_0 = 4\pi\epsilon_0\hbar^2 / m_e e^2$ é o raio de Bohr; Todas as orbitais da mesma sub-camada têm a mesma função de onda radial $R_{n,l}(r)$

Distância Média de um Electrão ao Núcleo

Uma vez conhecidas as expressões matemáticas para as orbitais é possível concluir que a distância média de um electrão ao núcleo, numa orbital com números quânticos n e l (qualquer que seja o valor de m_l) é dada por:

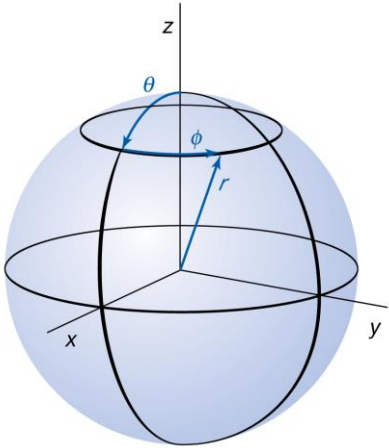
$$\bar{r}_{n,l,m_l} = \frac{n^2 a_0}{Z} \left[1 + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{l(l+1)}{n^2} \right) \right] \quad (17.2)$$

onde $a_0 = 53.9177$ pm é o raio de Bohr

Deduz-se da equação (17.2) que:

- **A distância média ao núcleo aumenta com n** , tal como seria de esperar pois quanto maior a energia maior a probabilidade de encontrar o electrão longe do núcleo.
- Para um dado par de valores n e l **a distância diminui com Z** , uma vez que o electrão é tanto mais atraído para o núcleo quanto maior a carga deste.
- Electrões em orbitais com o **mesmo n estão aproximadamente à mesma distância** do núcleo. Embora a distância também dependa de l (orbitais com l elevado estão mais próximos do núcleo) essa dependência é fraca pois o termo em l está dividido por n^2 . Por exemplo, para $n = 3$:

n	l	\bar{r}_{n,l,m_l}
3	0	$27a_0/(2Z)$
	1	$25a_0/(2Z)$
	2	$21a_0/(2Z)$



Camadas e Sub-Camadas Eletrónicas

Electrões em orbitais com o mesmo valor de n (mesma energia e aproximadamente à mesma distância do núcleo) pertencem à mesma **camada**. As camadas designam-se por letras maiúsculas:

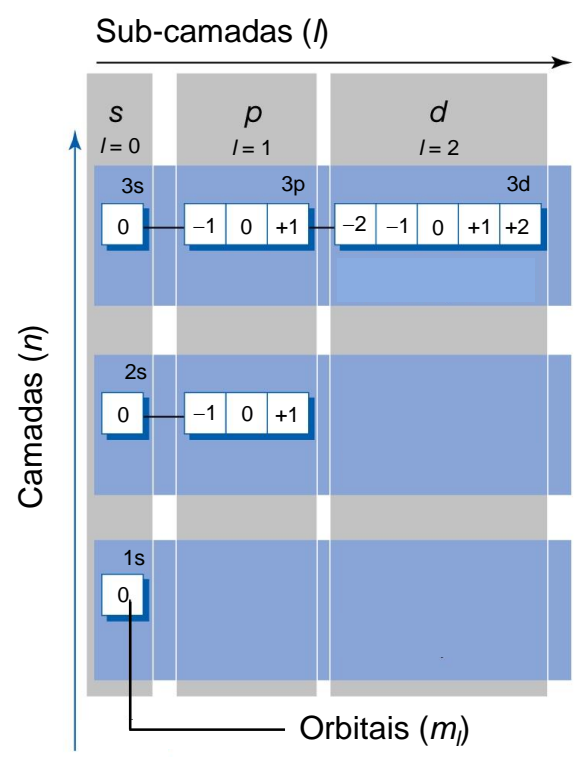
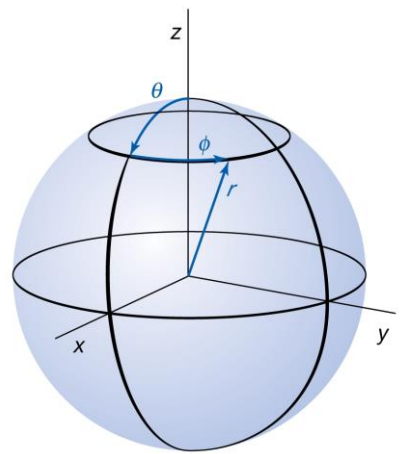
n	1	2	3	4 ...
	K	L	M	N ...

Orbitais com o mesmo valor de n e diferentes valores de l pertencem a **sub-camadas** diferentes. As sub-camadas designam-se por letras minúsculas:

l	0	1	2	3	4 ...
	s	p	d	f	g ...

Só as quatro primeiras camadas é que são importantes na prática. Como m_l pode tomar $2l+1$ valores, o número de orbitais em cada sub-camada é:

s	p	d	f	g ...
1	3	5	7	9 ...



Orbitais s

A expressão matemática para a orbital 1s (a função de onda com $n = 1$, $l = 0$ e $m_l = 0$) é:

$$\psi_{1s} = \cancel{2} \underbrace{\sqrt{\frac{1}{a_0^3}} e^{-r/a_0}}_{R_{1,0}} \underbrace{\frac{1}{\cancel{2}\sqrt{\pi}}}_{Y_{0,0}} = \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0} \quad (17.3)$$

sendo a_0 o raio de Bohr definido por:

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} \quad (17.4)$$

onde ϵ_0 é a permissividade no vácuo, m_e a massa do electrão e e a carga elementar.

- ψ_{1s} está **normalizada**, para que a probabilidade de encontrar o electrão em todo o espaço seja unitária:

$$P = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^2 dV = 1$$

Para um volume pequeno ΔV : $P \sim \psi_{1s}^2 \Delta V$

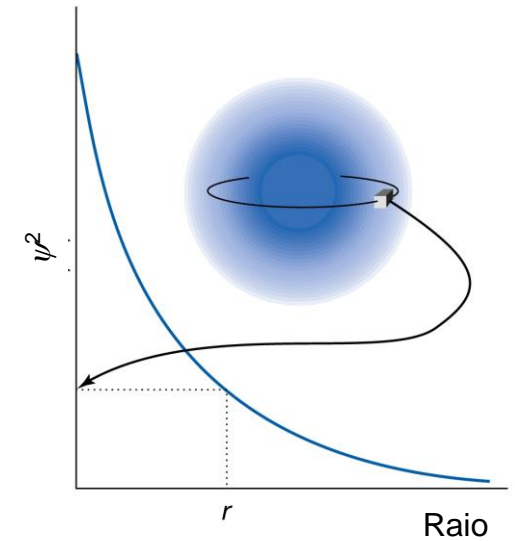
Orbitais s

A análise da expressão (17.3)

$$\psi_{1s} = \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0} \quad (17.3)$$

mostra que ψ_{1s} **depende apenas de r** . Assim no caso da orbital 1s:

- A **probabilidade de encontrar o electrão em todos os pontos do espaço com a mesma distância r é igual**, independentemente dos ângulos θ e ϕ , ou seja, independentemente da orientação (isto acontece porque a parte radial de ψ_{1s} é constante: $Y_{0,0} = 1/2(\pi)^{1/2}$)
- A orbital 1s é **esfericamente simétrica**
- ψ_{1s} decai exponencialmente para zero a partir do seu valor máximo que corresponde a $r = 0$.
- Consequentemente, a **densidade de probabilidade**, a probabilidade de encontrar o eletrão por unidade de volume (proporcional a ψ_{1s}^2) é máxima no núcleo.



Função de Distribuição Radial

A função e distribuição radial, $P(r)$, dá a probabilidade de encontrar o electrão à distância r do núcleo independentemente da direcção.

$$\text{Probabilidade} = P(r)dr \quad (17.5)$$

$$P(r) = 4\pi r^2 \psi^2 = 4\pi r^2 \left(\sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0} \right)^2 = \frac{4r^2}{a_0^3} e^{-2r/a_0} \quad (17.6)$$

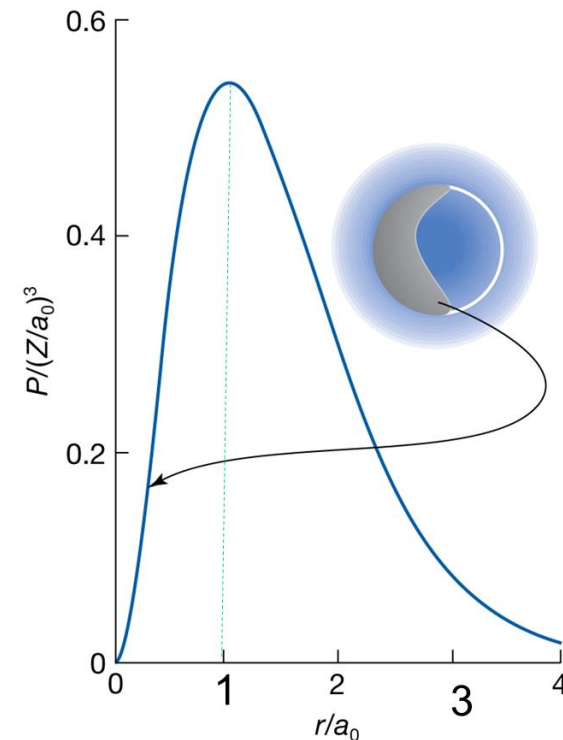
ou

$$P(r) = r^2 R(r)^2 \quad (17.7)$$

onde $R(r)$ é a função de onda radial.

A expressão (17.6) permite concluir que:

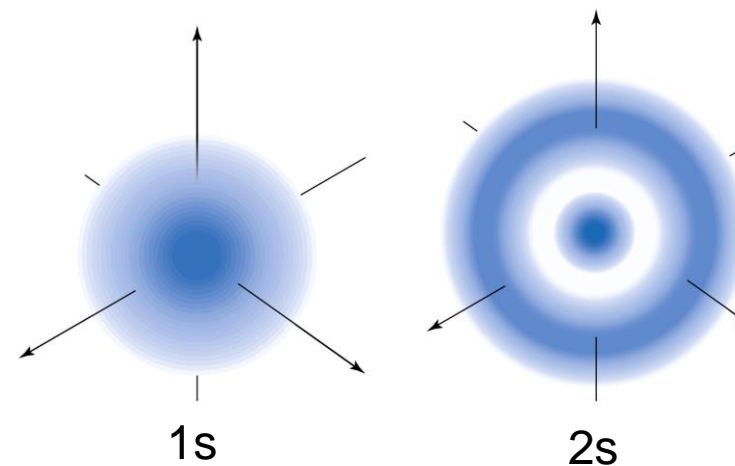
- À medida que r aumenta partir de 0, r^2 aumenta mas, ψ_{1s}^2 diminui exponencialmente para 0. Por isso, $P(r)$ toma inicialmente o valor 0, depois aumenta (domínio do termo r^2), passa por um máximo e, subsequentemente, decai para 0 (domínio do termo e^{-2r/a_0}).
- A localização do máximo marca o raio mais provavel a que o electrão pode ser encontrado em torno do núcleo.
- Para a orbital 1s do hidrogénio esse máximo corresponde ao raio de Bohr a_0 .



Tamanho e Forma de Orbitais s

É costume definir o tamanho e forma das orbitais com base na **superfície limitante**, que corresponde à superfície que captura 90% da probabilidade de encontrar o electrão no espaço.

- Orbital 1s ($n = 1, l = 0, m_l = 0$): superfície limitante é uma superfície esférica centrada no núcleo.
- Orbital 2s ($n = 2, l = 0, m_l = 0$): superfície limitante é também uma superfície esférica centrada no núcleo, mas:
 - O raio é maior do que para 1s, uma vez que um electrão 2s possui maior energia que um 1s e pode afastar-se mais do núcleo.
 - A dependência radial é diferente da 1s pois contém um nodo radial
- Orbital 3s ($n = 3, l = 0, m_l = 0$): 2 nodos radiais
- Orbital 4s ($n = 4, l = 0, m_l = 0$): 3 nodos radiais



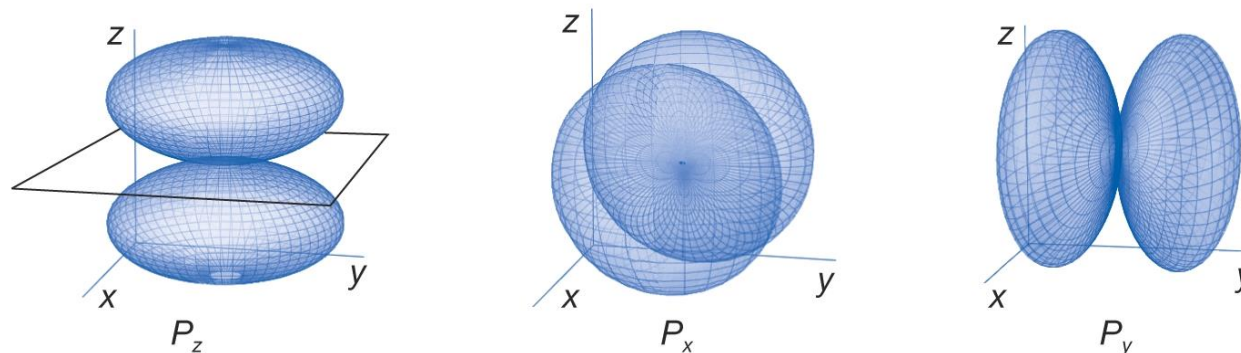
Orbitais p

Para orbitais p: $n = 2$; $l = 1$; $m_l = 0, +1, -1$

- Há, por isso, 3 orbitais p, que são normalmente representados pelas superfícies limitantes ilustradas na figura.
- Todas as orbitais p têm dois lobos separados por um plano nodal.
- A densidade de probabilidade é zero para um elétron no plano nodal
- Tomando como exemplo a orbital $2p_z$

$$\psi_{2p_z} = \underbrace{\frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{6a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0}}_{R_{2,1}} \underbrace{\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta}_{Y_{1,0}} = \sqrt{\frac{1}{32\pi a_0^5}} r \cos \theta e^{-r/2a_0}$$

- $\psi = 0$ no núcleo ($r = 0$) devido ao fator multiplicativo $r \Rightarrow$ **probabilidade nula de encontrar o elétron no núcleo**
- ψ não passa pelo valor zero quando $r = 0$, pois r não assume valores negativos. Mas há um plano nodal através do núcleo devido à dependência angular pois o termo $\cos \theta$ muda de sinal quando θ ultrapassa 90° .



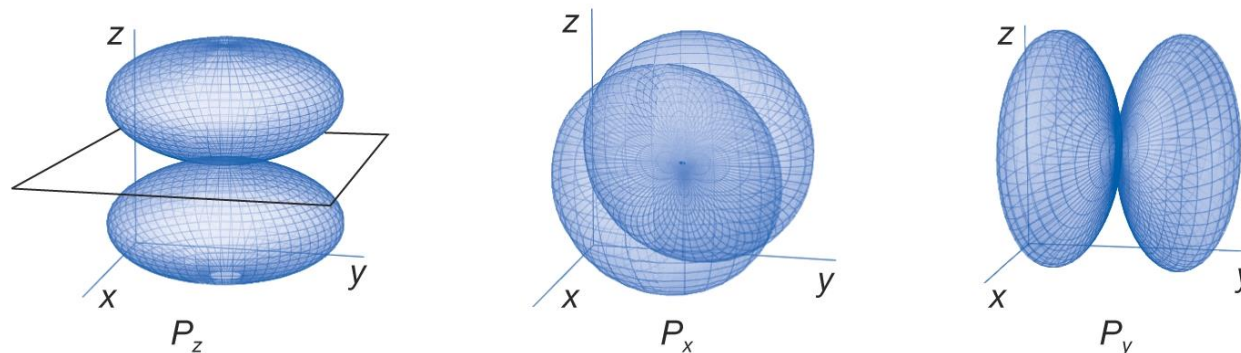
Orbitais p

A exclusão do electrão do núcleo é uma característica comum de todas as orbitais atómicas, excepto as s

A origem desta observação está relacionada com o momento angular.

- Para uma orbital s, $l = 0$ e, conseqüentemente, $J = \hbar[l(l+1)]^{1/2} = 0$. Logo, em termos clássicos o electrão não circula em torno do núcleo.
- Para uma orbital p, $l = 1$ e $J = 2^{1/2} \hbar$. Logo, em termos clássicos um electrão p é afastado do núcleo pela força centrífuga.
- O mesmo efeito verifica-se para todas as orbitais com $l > 1$ (p, d, f...) que conseqüentemente possuirão planos nodais.

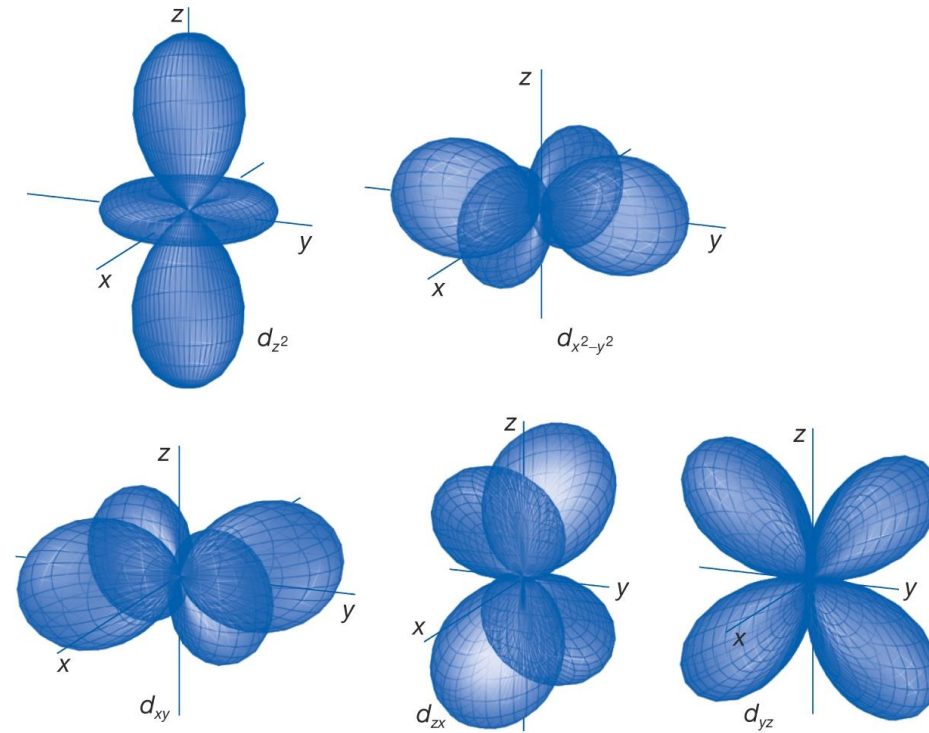
À medida que n aumenta os orbitais p tornam-se maiores e apresentam $n - 2$ planos nodais.



Orbitais d

Para orbitais d: $n = 3$; $l = 2$; $m_l = 0, +1, -1, +2, -2$

- Há, por isso, 5 orbitais d, cujas superfícies limitantes estão ilustradas na figura.



Problema 8A.3 (p. 359)

Especifique o número de orbitais correspondente a $n = 3$ e o conjunto de números quânticos que os caracterizam

Atendendo a que para um dado valor de n :

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

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$$

conclui-se que para $n = 3$ há 9 orbitais, caracterizados pelos seguintes números quânticos.

n	l	m_l
3	0	0
	1	0
		+1
		-1
	2	0
		+1
		-1
		+2
		-2

Problema 8A.4 (p. 362)

Especifique quais as sub-camadas e orbitais correspondentes à camada N




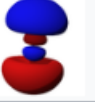
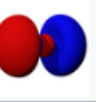




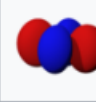
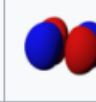
















A camada N corresponde a $n = 4$. Atendendo a que para um dado valor de n :

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

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$$

conclui-se que para $n = 4$ há 16 orbitais, caracterizados pelos seguintes números quânticos.

Camada	n	4															
Sub-camada	l	0	-1	0	+1	-2	-1	0	+1	+2	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3
Orbital	m_l	0	-1	0	+1	-2	-1	0	+1	+2	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3

	$s (l = 0)$	$p (l = 1)$			$d (l = 2)$					$f (l = 3)$						
	$m = 0$	$m = 0$	$m = \pm 1$		$m = 0$	$m = \pm 1$		$m = \pm 2$		$m = 0$	$m = \pm 1$		$m = \pm 2$		$m = \pm 3$	
	s	p_z	p_x	p_y	d_{z^2}	d_{xz}	d_{yz}	d_{xy}	$d_{x^2-y^2}$	f_{z^3}	f_{xz^2}	f_{yz^2}	f_{xyz}	$f_{z(x^2-y^2)}$	$f_{x(x^2-3y^2)}$	$f_{y(3x^2-y^2)}$
$n = 1$	•															
$n = 2$	•															
$n = 3$	•															
$n = 4$																

Problema 8A.5 (p. 363)

Qual a probabilidade de encontrar um electrão 1s do hidrogénio num volume $\Delta V = 1 \text{ pm}^3$, situado à distância do raio de Bohr, a_0 ?

$$\psi_{1s} = \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}$$

$$P = \psi_{1s}^2 \Delta V = \left(\sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0} \right)^2 \Delta V = \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-2r/a_0} \Delta V$$

Se $r = a_0$ da equação anterior vem:

$$P = \frac{1}{\pi a_0^3 e^2} \Delta V = \frac{1}{\pi (52.9 \times 10^{-12})^3 e^2} (1 \times 10^{-12})$$

$$P = \boxed{2.91 \times 10^{-7}} \quad \text{O que corresponde a 1 em 3.4 milhões de observações}$$

Problema 8A.6 (p. 364)

Considere um electrão numa orbital 2s de um átomo hidrogenóide com número atómico Z . Qual a probabilidade de encontrar esse electrão numa camada esférica limitada pelas distâncias ao núcleo a_0 e a_0+1 pm (a_0 representa o raio de Bohr)? Assuma que sendo a camada muito fina a probabilidade no seu interior pode ser considerada constante ($a_0+1 \sim a_0$, dispensando o processo de integração).

$$P = \psi_{2s}^2 \Delta V = \psi_{2s}^2 \cdot 4\pi r^2 \Delta r$$

$$\psi_{2s} = \underbrace{\frac{1}{\sqrt{8a_0^3}} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right)}_{R_{2,0}} \underbrace{\frac{1}{\sqrt{2\pi}}}_{Y_{0,0}}$$

$$P = \frac{1}{\sqrt{8a_0^3}} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} 4\pi r^2 \Delta r$$

$$= \frac{r^2}{8a_0^3} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right)^2 e^{r/a_0} \Delta r$$

$$P = \frac{a_0^2}{8a_0^3} \left(2 - \frac{a_0}{a_0}\right)^2 e^{-a_0/a_0} \Delta r = \frac{1}{8a_0} \Delta r$$

$$P = \frac{1 \times 10^{-12}}{8 \times 5.29 \times 10^{-11}} e = \boxed{8.69 \times 10^{-4}}$$

Problema 8A.7 (p. 365)

Quantos nodos radiais tem uma orbital 3p de um átomo hidrogenóide com número atômico Z ? Quais os correspondentes valores de r ?

Nodos são os pontos em que a função de onda passa por zero. Os nodos radiais podem ser encontrados igualando a 0 e resolvendo a função de onda radial para a orbital 3p.

$$R_{3p} = \frac{2}{\sqrt{486}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{3a_0} \right) \left(\frac{Zr}{3a_0} \right) e^{-Zr/3a_0} = 0$$

Dividindo ambos os membros pela constante de normalização $[2/(486)^{1/2}/(Z/a_0)^{3/2}]$ vem:

$$\left(2 - \frac{Zr}{3a_0} \right) \left(\frac{Zr}{3a_0} \right) e^{-Zr/3a_0} = 0$$

É de esperar que a solução possa ser encontrada resolvendo independentemente cada um dos fatores que compõem a equação anterior

$$2 - Zr / 3a_0 = 0 \Rightarrow r = 6a_0 / Z$$

$$Zr / 3a_0 = 0 \Rightarrow r = 0$$

$$e^{-Zr/3a_0} = 0 \Rightarrow r = \infty$$

As duas últimas são soluções triviais. Conclui-se assim, que existe apenas 1 nodo radial cujo valor de r depende da natureza (Z) do átomo hidrogenóide em causa

$$r = \frac{6a_0}{Z}$$

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}$$