

Teoria da Ligação Química

Lic. em Química Aplicada

e

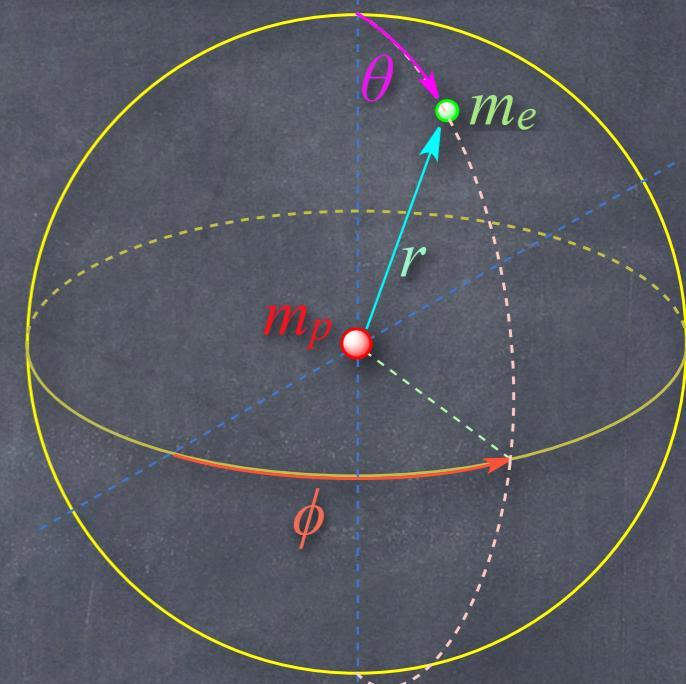
M.I. em Eng. Química e
Bioquímica

Aula 5

Teoria atómica

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

$$\Psi(n,l,m_l) = R_{n,l}(r)Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$$

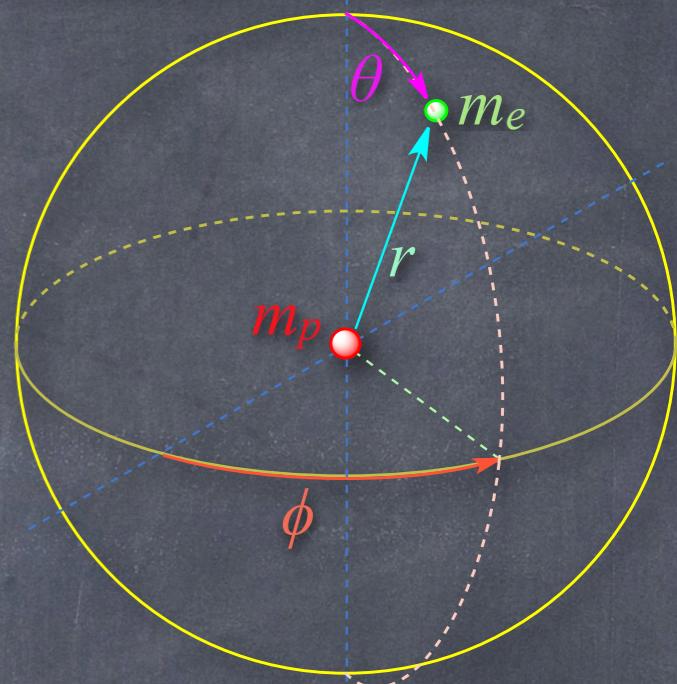


- A equação de Schrödinger só pode ser resolvida de forma exata para o átomo de hidrogénio, ou para átomos hidrogenóides (átomos com apenas um electrão).
- Em átomos polieletrónicos, a correlação de movimentos entre as diferentes partículas, torna impossível a resolução da equação de forma exata. No entanto, como veremos, há diversas formas aproximadas para resolver a equação de Schrödinger, com aproximações mais ou menos rigorosas, em função da exigência pretendida.

Teoria atómica

$$\hat{H} \Psi = E \Psi$$

$$\Psi(n,l,m_l) = R_{n,l}(r)Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$$



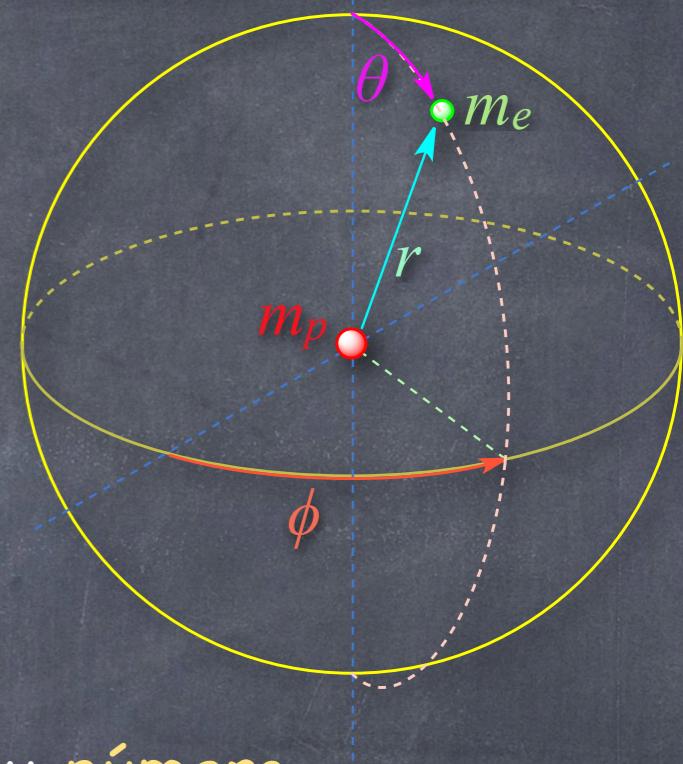
- A resolução da equação de Schrödinger para o átomo de hidrogénio origina uma série de soluções - funções de onda - (em número infinito) dependentes dos números quânticos. Cada uma destas soluções terá associado um valor de energia.
- A energia de cada uma das funções só depende do seu número quântico principal (n). Por isso é designado como número quântico da energia.

$$E = -\frac{k}{n^2} \quad k = \frac{m_e e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2} = 2.18 \times 10^{-18} J = 13.6 eV$$

Teoria atómica

$$\hat{H} \Psi = E \Psi$$

$$\Psi(n,l,m_l) = R_{n,l}(r)Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$$



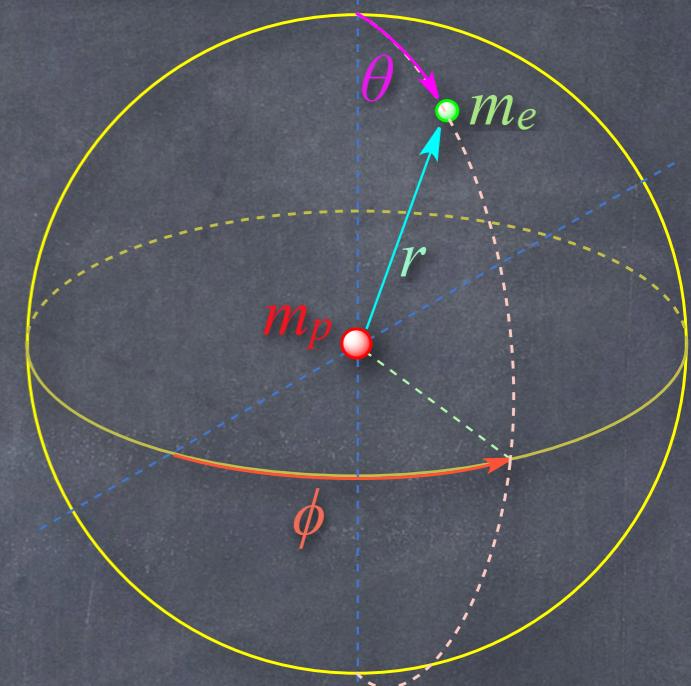
- A energia de cada uma das funções só depende do seu número quântico principal (n). Por isso é designado como número quântico da energia.
- Evidentemente, a expressão da energia para o átomo de hidrogénio é igual à obtida pela teoria de Bohr, uma vez que esta teoria funciona bem para este átomo.

$$E = -\frac{k}{n^2} \quad k = \frac{m_e e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2} = 2.18 \times 10^{-18} J = 13.6 eV$$

Teoria atómica

$$\hat{H} \Psi = E \Psi$$

$$\Psi(n,l,m_l) = R_{n,l}(r)Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$$



- Então, quando $n = 1$ (primeira solução da equação), obtemos uma função de onda cuja energia é igual a -13.6 eV, e cuja expressão é:

$$\psi_{n=1} = N \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} e^{-r/a_0} \quad \text{em que} \quad N = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \quad \text{e} \quad a_0 = 52.9 \text{ pm}$$

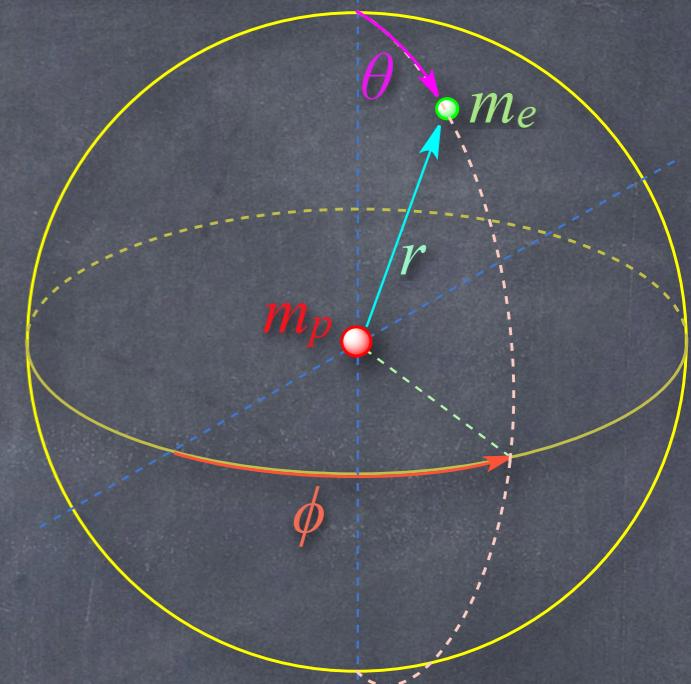
- N é uma constante de normalização que garante que a probabilidade de encontrar o eletrão em todo o espaço é igual a 1 (um). Matematicamente, e se a função for real, normalizar a função implica que:

$$\int \psi^2 dv = 1$$

Teoria atómica

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

$$\Psi(n,l,m_l) = R_{n,l}(r)Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$$



- Então, quando $n = 1$ (primeira solução da equação), obtemos uma função de onda cuja energia é igual a -13.6 eV, e cuja expressão é:

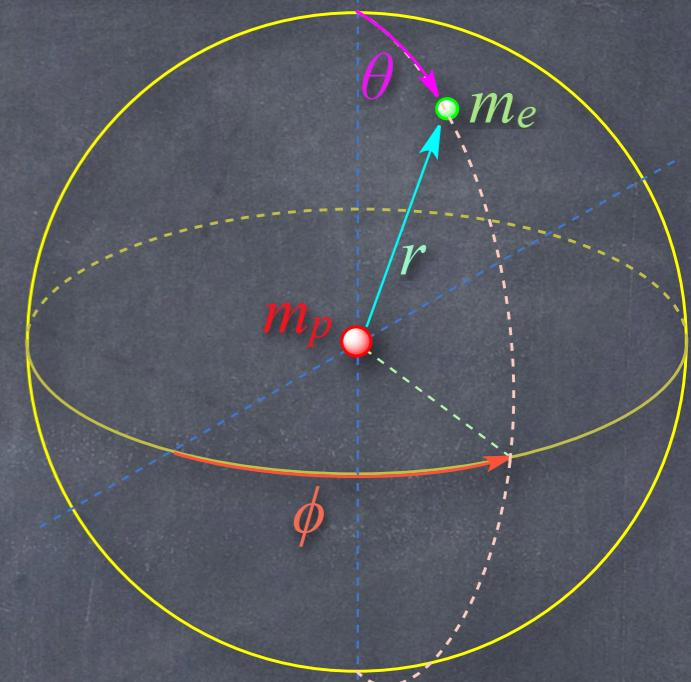
$$\psi_{n=1} = N \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} e^{-r/a_0} \quad \text{em que} \quad N = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \quad \text{e} \quad a_0 = 52.9 \text{ pm}$$

- a_0 é o raio de Bohr. Já veremos o que significa esta grandeza nas funções obtidas pela teoria de Schrödinger.

Teoria atómica

$$\hat{H} \Psi = E \Psi$$

$$\Psi(n,l,m_l) = R_{n,l}(r)Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$$



- Se escrevermos a função em unidades atómicas, isto é, em múltiplos de a_0 , obteremos uma expressão mais simples:

$$\Psi_{n=1} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r}$$

- Entretanto, de modo a mantermos a coerência com as funções de $n > 1$, vamos separar a função acima em duas partes, uma radial e outra angular, como na função geral no topo do slide:

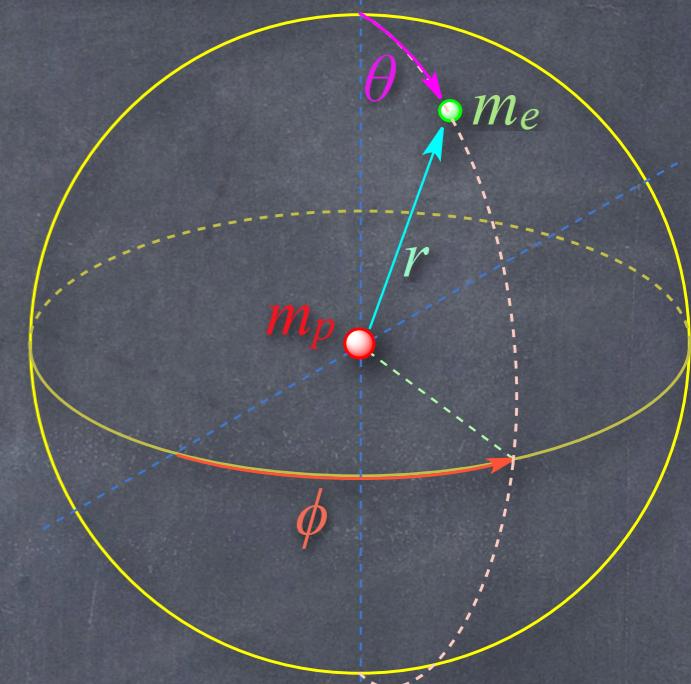
$$\Psi_{n=1_{radial}} = 2e^{-r}$$

$$\Psi_{n=1_{angular}} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}$$

Teoria atómica

$$\hat{H} \Psi = E \Psi$$

$$\Psi(n,l,m_l) = R_{n,l}(r)Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$$



- Como podemos ver, a função radial diminui com o aumento da distância ao **núcleo**, anulando-se para $r = \infty$.

$$\Psi_{n=1_{radial}} = 2e^{-r} \quad \Psi_{n=1_{angular}} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}$$

- Por outro lado, a função angular é constante. Ou seja, o seu valor não depende dos ângulos θ e ϕ . Isto é o mesmo que dizer que a função terá de ser esférica, decaindo exponencialmente de intensidade com o aumento da distância ao **núcleo**.

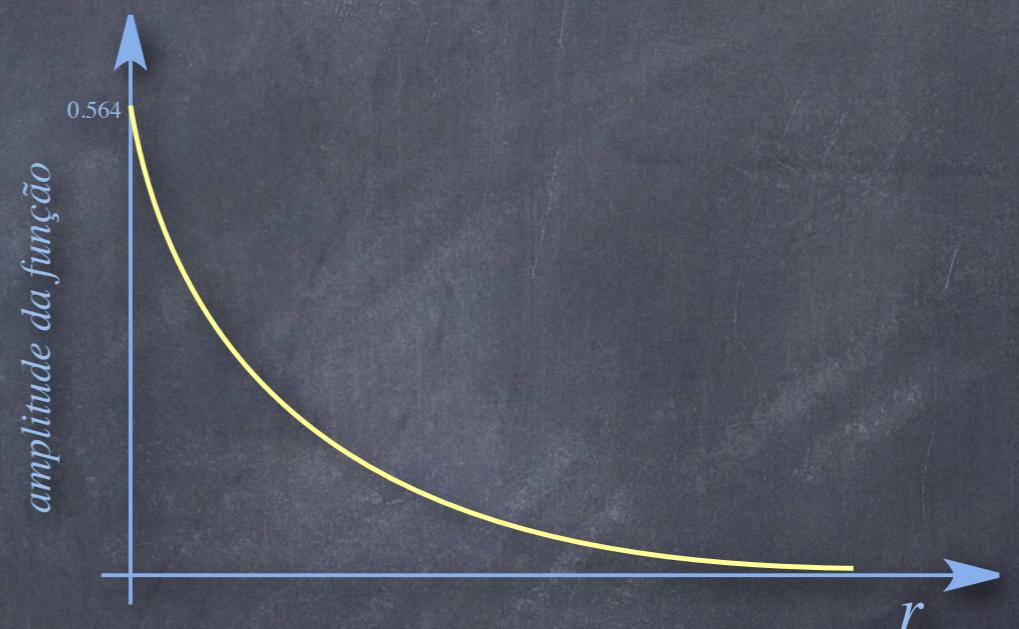
Teoria atómica

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

- Se representarmos a amplitude da função com a distância ao núcleo, obtemos o gráfico seguinte:

$$\psi_{n=1} = \left(2e^{-r}\right) \left(\frac{1}{2\sqrt{\pi}}\right)$$

Componente radial Componente angular



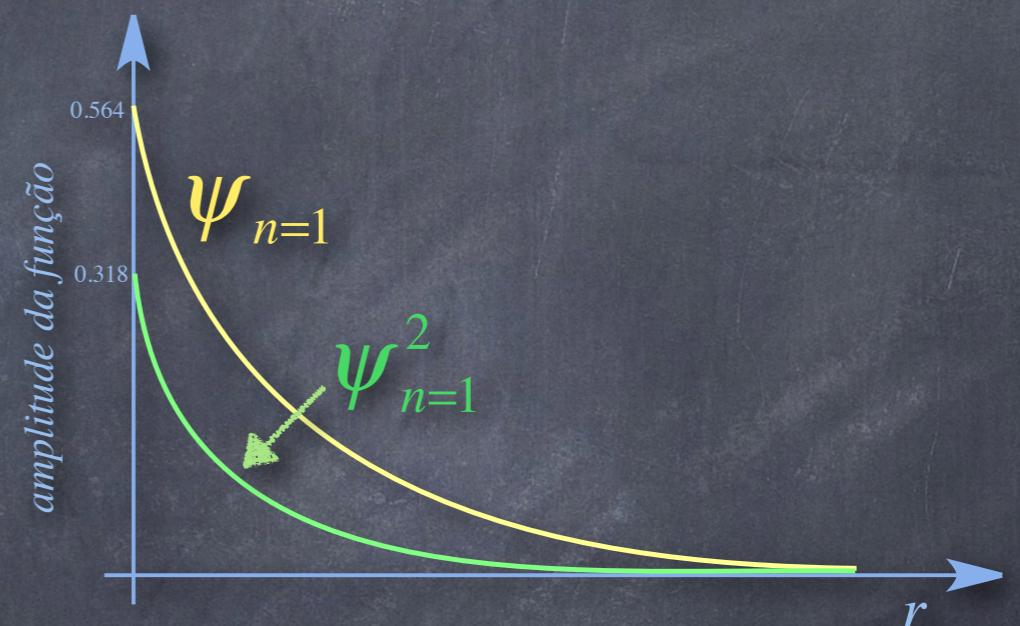
Teoria atómica

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

- Se representarmos a amplitude da função com a distância ao núcleo, obtemos o gráfico seguinte:

$$\Psi_{n=1} = \left(2e^{-r}\right) \left(\frac{1}{2\sqrt{\pi}}\right)$$

Componente radial Componente angular



- Por outro lado, já vimos que o quadrado da função de onda (ψ^2) indica a probabilidade de encontrarmos o eletrão a uma determinada distância do núcleo (não esquecer que a probabilidade angular é constante).
- Olhando para a função acima (verde), concluímos que a probabilidade máxima é no núcleo!

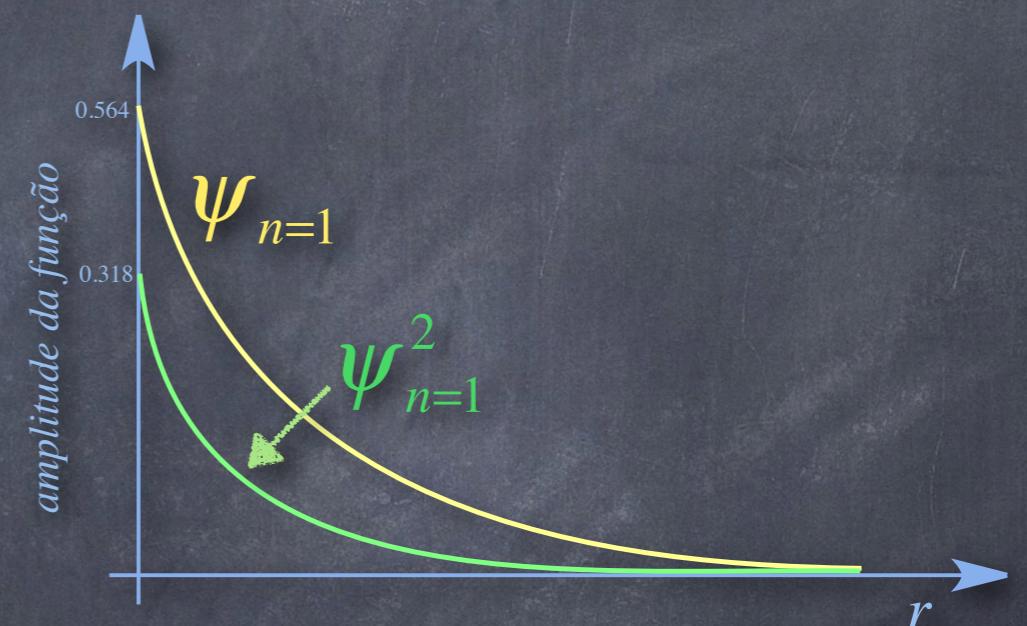
Teoria atómica

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

- Olhando para a função abaixo (verde), concluímos que a probabilidade máxima é no núcleo!

$$\Psi_{n=1} = \left(2e^{-r}\right) \left(\frac{1}{2\sqrt{\pi}}\right)$$

Componente radial Componente angular



- No entanto, se nos lembarmos que a probabilidade de encontrarmos o eletrão a uma determinada distância do núcleo corresponde, na realidade, à probabilidade de encontrarmos o eletrão na superfície duma esfera a essa distância do núcleo, quanto menor for a distância, menor a superfície da esfera. Para $r = 0$, a área da superfície será também igual a zero.

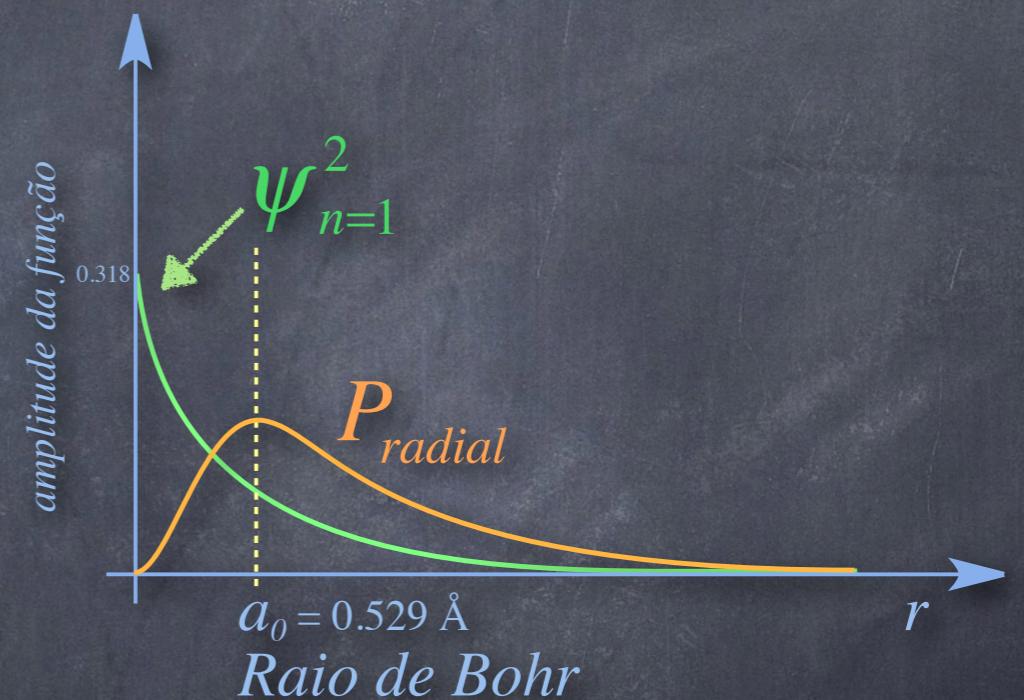
Teoria atómica

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

- Olhando para a função abaixo (verde), concluímos que a probabilidade máxima é no núcleo!

$$\psi_{n=1} = \left(2e^{-r}\right) \left(\frac{1}{2\sqrt{\pi}}\right)$$

Componente radial Componente angular



- Ou seja, a probabilidade radial é, de facto, o produto de ψ^2 pela área da esfera ($A = 4\pi r^2$), e origina a curva a laranja, que tem probabilidade nula no núcleo.

$$P_{radial} = 4\pi r^2 \psi_{n=1}^2$$

Teoria atómica

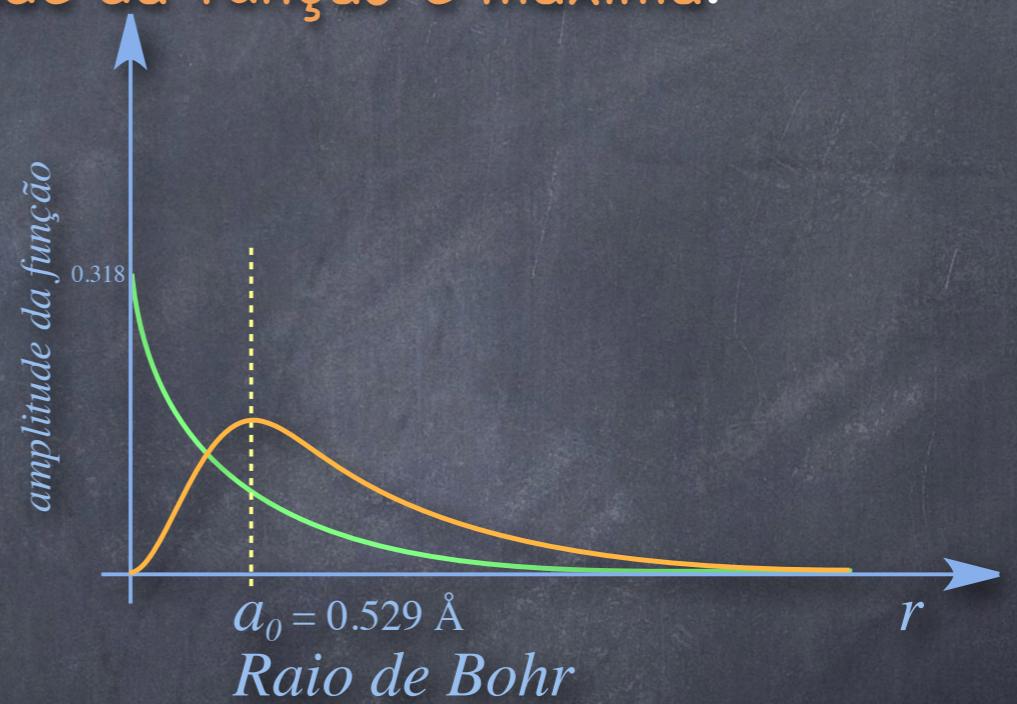
$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

- E agora, o raio de Bohr passa a ter um significado muito preciso: É a distância ao núcleo onde a probabilidade da função é máxima.

$$\psi_{n=1} = \left(2e^{-r}\right) \left(\frac{1}{2\sqrt{\pi}}\right)$$

Componente radial Componente angular

$$P_{radial} = 4\pi r^2 \psi_{n=1}^2$$



- Ao contrário da teoria de Bohr, que assumia órbitas bem definidas para o movimento eletrónico, na teoria de Schrödinger obtemos funções de onda difusas, que designamos por orbitais. O quadrado dessas funções difusas corresponde a uma função de probabilidade.

Teoria atómica

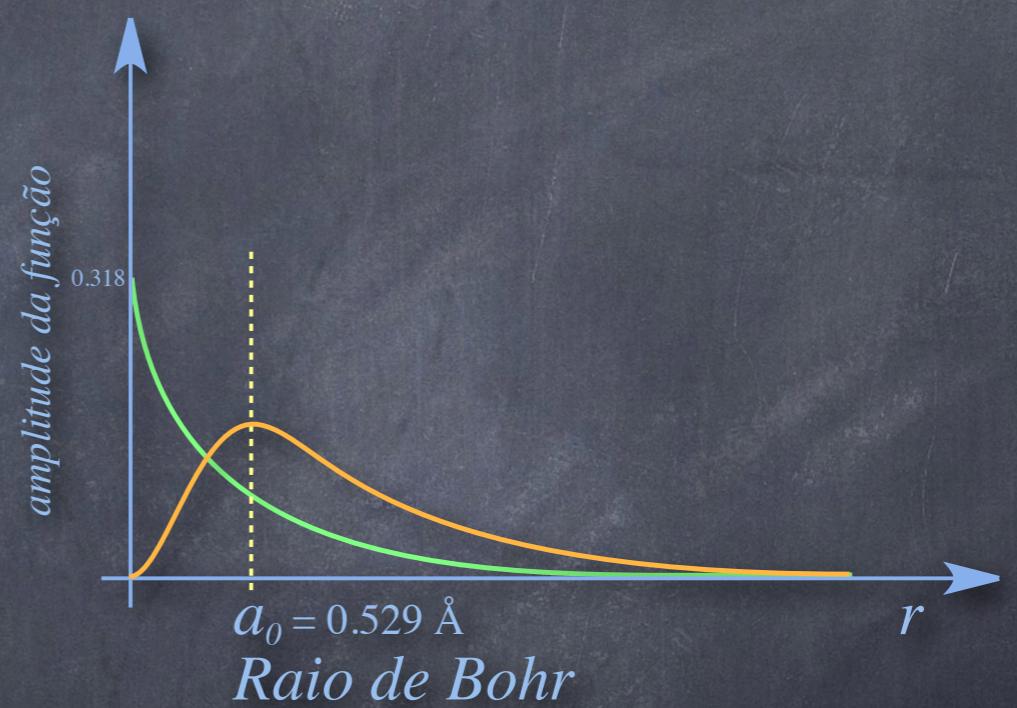
$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

- O gráfico abaixo é muito útil, mas dá-nos apenas a variação unidimensional da função de onda.

$$\psi_{n=1} = \left(2e^{-r}\right) \left(\frac{1}{2\sqrt{\pi}}\right)$$

Componente radial Componente angular

$$P_{radial} = 4\pi r^2 \psi_{n=1}$$



- Caso queiramos uma representação multidimensional, teremos de recorrer a outro tipo de representações.

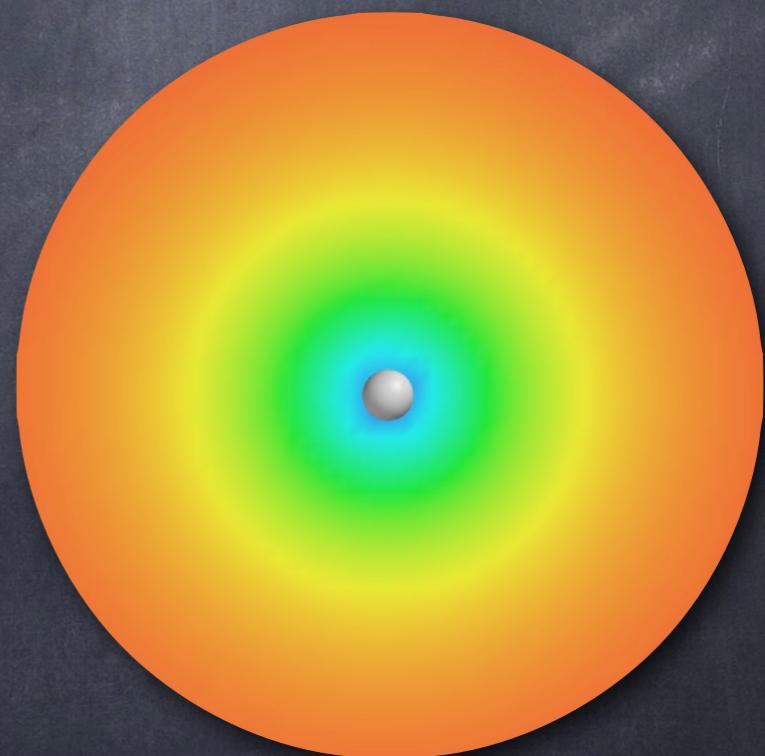
Teoria atómica

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

- Por exemplo, a função de onda ψ pode ser visualizada bidimensionalmente, como havíamos feito para o caso da partícula numa caixa bidimensional, utilizando um esquema de cores. Antes utilizámos a variação da densidade da cor, agora estamos a usar uma sequência de cores, onde o azul representa a maior amplitude da função e o laranja representa a menor amplitude.
- No entanto, mesmo esta representação é limitativa, porque a função de onda (orbital) é esférica.

$$\Psi_{n=1} = \left(2e^{-r}\right) \left(\frac{1}{2\sqrt{\pi}}\right)$$

Componente radial Componente angular



Teoria atómica

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

- Representar uma função esférica implica a utilização das três dimensões espaciais, como no modelo ao lado.
- Como a representação implica escolher uma amplitude arbitrária do valor da função de onda (como fizemos antes para a representação das funções que descrevem o comportamento dumha partícula numa caixa tridimensional), o tamanho da esfera é totalmente arbitrário.

$$\psi_{n=1} = \left(2e^{-r}\right) \left(\frac{1}{2\sqrt{\pi}}\right)$$

Componente radial Componente angular



Representação
tridimensional

Teoria atómica

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

- Representar uma função esférica implica a utilização das três dimensões espaciais, como no modelo ao lado.
- Como a representação implica escolher uma amplitude arbitrária do valor da função de onda (como fizemos antes para a representação das funções que descrevem o comportamento dumha partícula numa caixa tridimensional), o tamanho da esfera é totalmente arbitrário. No caso da figura ao lado, escolhemos um isovalor de 0.082 au (unidades atómicas).

$$\psi_{n=1} = \left(2e^{-r}\right) \left(\frac{1}{2\sqrt{\pi}}\right)$$

Componente radial Componente angular



Isosuperfície
a 0.082 au

Teoria atómica

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

- Representar uma função esférica implica a utilização das três dimensões espaciais, como no modelo ao lado.
- Como a representação implica escolher uma amplitude arbitrária do valor da função de onda (como fizemos antes para a representação das funções que descrevem o comportamento dumha partícula numa caixa tridimensional), o tamanho da esfera é totalmente arbitrário. Por outro lado, no caso da figura ao lado, escolhemos um isovalor de 0.032 au (unidades atómicas).

$$\psi_{n=1} = \left(2e^{-r}\right) \left(\frac{1}{2\sqrt{\pi}}\right)$$

Componente radial Componente angular



Isosuperfície
a 0.032 au

Teoria atómica

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

- Como dissemos antes, para a partícula numa caixa tridimensional, comparar superfícies tridimensionais só tem sentido se garantirmos que estamos a utilizar os mesmo valores para a isoamplitude, ou isodensidade, caso estejamos a usar o quadrado da função de onda.

$$\psi_{n=1} = \left(2e^{-r}\right) \left(\frac{1}{2\sqrt{\pi}}\right)$$

Componente radial Componente angular



Isosuperfície
a 0.082 au



Isosuperfície
a 0.032 au

Teoria atómica

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

- Temos estado a analisar a primeira função de onda (primeira solução), obtida pela resolução da equação de Schrödinger para o átomo de hidrogénio.
- Esta função está associada ao número quântico da energia $n = 1$.
- Claro que, para $n = 1$, o valor de l terá de ser nulo, sendo nulo também o valor de m_l . Ou seja, para $n = 1$ só existe uma solução possível. Esta solução define o primeiro nível de energia do átomo, ou a primeira camada eletrónica (expressão que só tem sentido quando falamos de átomos polieletrónicos, como veremos mais tarde).

$$\Psi_{n=1} = \left(2e^{-r}\right) \left(\frac{1}{2\sqrt{\pi}}\right)$$

Componente radial Componente angular

Teoria atómica

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

- Claro que, para $n = 1$, o valor de l terá de ser nulo, sendo nulo também o valor de m_l . Ou seja, para $n = 1$ só existe uma solução possível. Esta solução define o primeiro nível de energia do átomo, ou a primeira camada eletrónica (expressão que só tem sentido quando falamos de átomos polieletrónicos, como veremos mais tarde).
- No entanto, se $n = 2$, teremos a possibilidade de $l = 0, 1$. Ou seja, temos dois tipos de funções radiais. Não esquecer a equação acima, que indica que os números quânticos n e l definem a componente radial da orbital.

Teoria atómica

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

- Poderemos então definir as diversas funções atómicas utilizando os três números quânticos, sendo que o primeiro nível energético terá uma única função, cuja expressão é:

$$\Psi_{1,0,0} = \left(2e^{-r}\right) \left(\frac{1}{2\sqrt{\pi}}\right)$$

- No segundo nível energético poderemos ter 4 funções distintas, dadas pelas combinações possíveis de números quânticos, a saber:

$$\Psi_{2,0,0} \quad \Psi_{2,1,-1} \quad \Psi_{2,1,0} \quad \Psi_{2,1,1}$$

- Apesar destas designações estarem corretas, usam-se, por razões históricas, outro tipo de designações.

Teoria atómica

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

- Apesar destas designações estarem corretas, usam-se, por razões históricas, outro tipo de designações.
- De facto, a correlação das transições eletrónicas com os espectros de emissão atómica de diversos elementos, motivou a classificação das orbitais atómicas com a designação utilizada nessas riscas. Assim, como as riscas eram classificadas como *sharp*, *principal*, *diffuse* e *fundamental*, as funções de onda atómicas com elas relacionadas passaram a ser designadas por *s*, *p*, *d* e *f*, respetivamente. Esta designação é hoje genericamente utilizada, sendo que orbitais *s* possuem sempre números quânticos *l* e *m_l* nulos. Por exemplo:

$$\psi_{1,0,0} = \psi(1s)$$

$$\psi_{2,0,0} = \psi(2s)$$

$$\psi_{3,0,0} = \psi(3s)$$

Teoria atómica

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

- Por outro lado, quando o número quântico $l = 1$ teremos funções do tipo p . Por exemplo:

$$\psi_{2,1,0} = \psi(2p_z) \quad \psi_{2,1,1} = \psi(2p_{x(y)}) \quad \psi_{3,1,0} = \psi(3p_z)$$

- Veja-se que as funções do tipo p existem sempre em número de 3, uma vez que m_l pode ser $-1, 0, +1$. Como veremos de seguida, estas funções são geometricamente iguais, diferindo apenas na sua orientação espacial.
- Quando $, l = 2$ teremos funções do tipo d . Existem em número de 5, visto que $m_l = -2, -1, 0, +1, +2$.

$$\psi_{3,2,0} = \psi(3d_{z^2}) \quad \psi_{3,2,1} = \psi(3d_{xz(yz)}) \quad \psi_{3,2,2} = \psi(3d_{x^2-y^2(xy)})$$

Teoria atómica

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

- Quando o número quântico $l = 3$ teremos funções do tipo f . Como $m_l = -3, \dots, +3$, teremos 7 funções f em cada nível energético onde elas podem existir (a partir do nível energético 4).

Teoria atómica

$$\hat{H} \Psi = E \Psi$$

- Analisemos então a primeira solução (orbital) para o segundo nível energético no átomo de hidrogénio ($n = 2$). Como $l = 0$ teremos uma função do tipo s . Neste caso, $2s$, que terá a forma:

$$\psi(2s) = \left(\frac{1}{2\sqrt{2}} (r - 2) e^{-r/2} \right) \left(\frac{1}{2\sqrt{\pi}} \right)$$

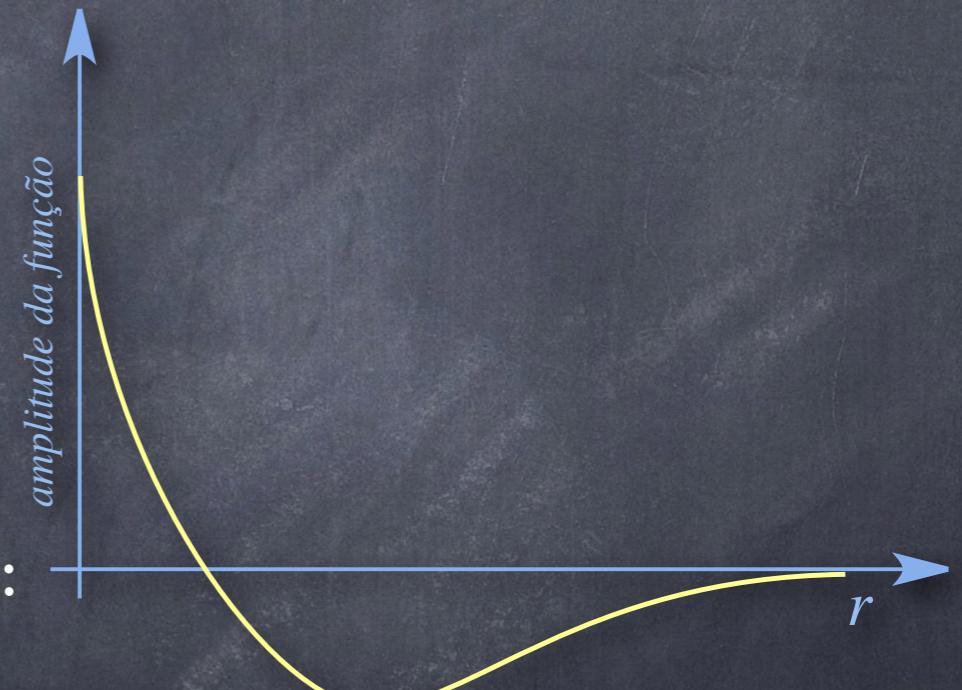
Teoria atómica

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

- Analisemos então a primeira solução (orbital) para o segundo nível energético no átomo de hidrogénio ($n = 2$). Como $l = 0$ teremos uma função do tipo s . Neste caso, $2s$, que terá a forma:

$$\psi(2s) = \left(\frac{1}{2\sqrt{2}} (r - 2) e^{-r/2} \right) \left(\frac{1}{2\sqrt{\pi}} \right)$$

- E, em modo gráfico, numa única dimensão:



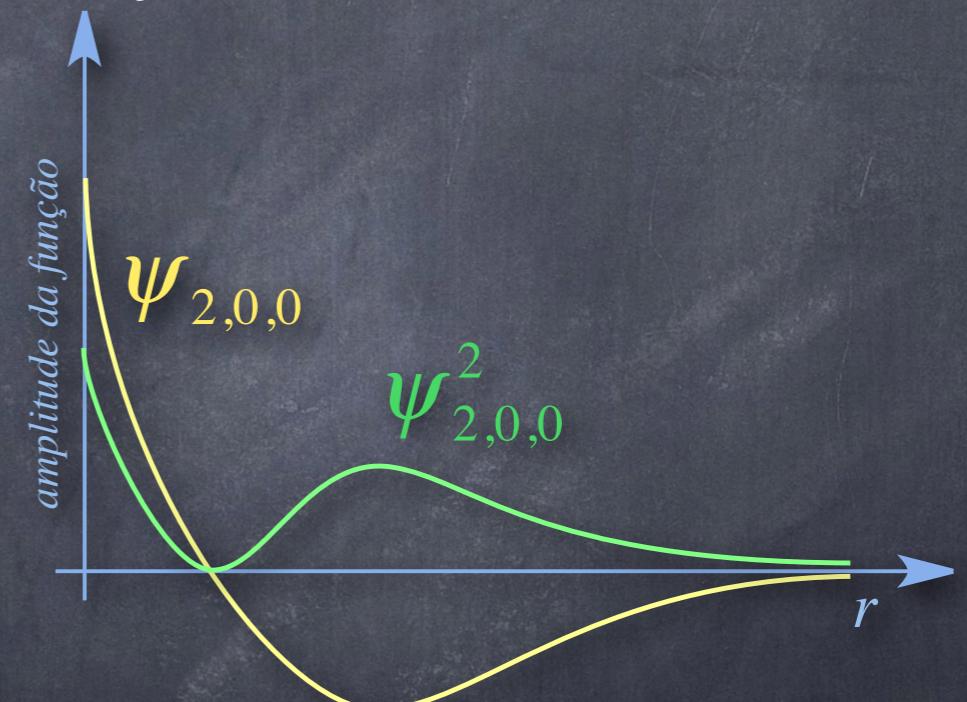
Teoria atómica

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

- Analisemos então a primeira solução (orbital) para o segundo nível energético no átomo de hidrogénio ($n = 2$). Como $l = 0$ teremos uma função do tipo s . Neste caso, $2s$, que terá a forma:

$$\psi(2s) = \left(\frac{1}{2\sqrt{2}} (r - 2) e^{-r/2} \right) \left(\frac{1}{2\sqrt{\pi}} \right)$$

- A densidade é dada pelo quadrado da função (curva a verde).



Teoria atómica

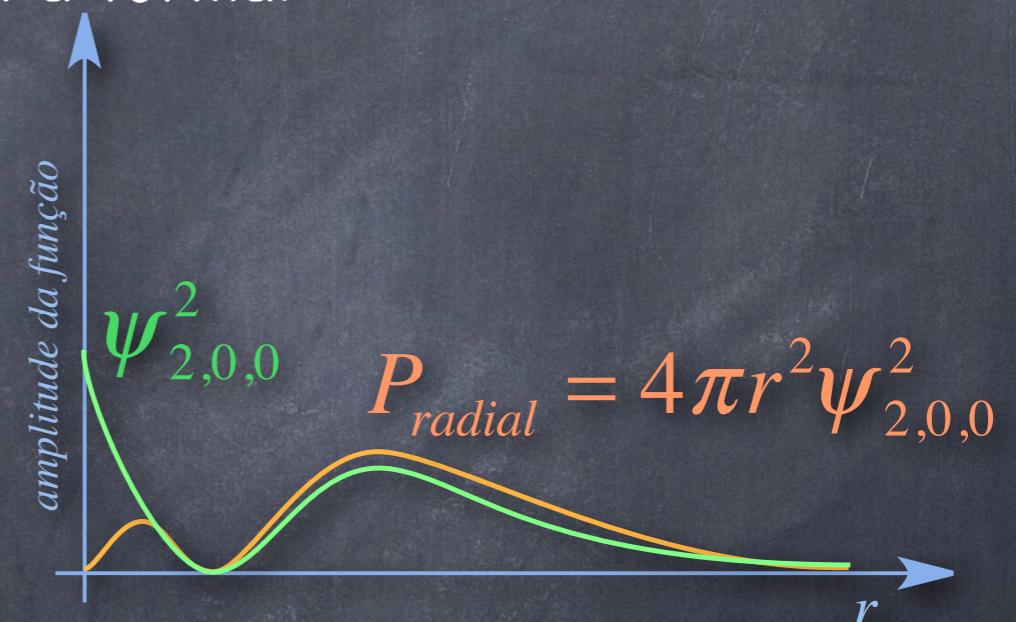
$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

- Analisemos então a primeira solução (orbital) para o segundo nível energético no átomo de hidrogénio ($n = 2$). Como $l = 0$ teremos uma função do tipo s . Neste caso, $2s$, que terá a forma:

$$\psi(2s) = \left(\frac{1}{2\sqrt{2}} (r - 2) e^{-r/2} \right) \left(\frac{1}{2\sqrt{\pi}} \right)$$

- A densidade é dada pelo quadrado da função (curva a verde).
 - E a probabilidade radial é dada pela curva laranja.

$$P_{radial} = 4\pi r^2 \psi^2(2s)$$

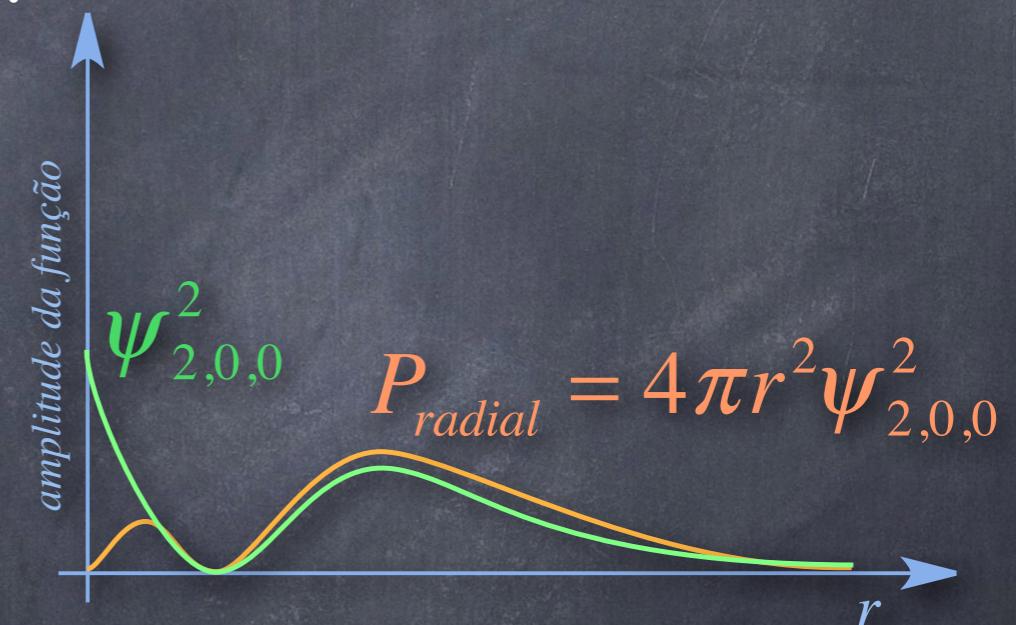


Teoria atómica

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

- Da mesma forma que para a orbital $1s$, também agora, para a orbital $2s$, a componente angular é constante, pelo que a orbital será esférica (todas as orbitais do tipo s são esféricas).

$$\psi(2s) = \left(\frac{1}{2\sqrt{2}} (r - 2) e^{-r/2} \right) \left(\frac{1}{2\sqrt{\pi}} \right)$$



Teoria atómica

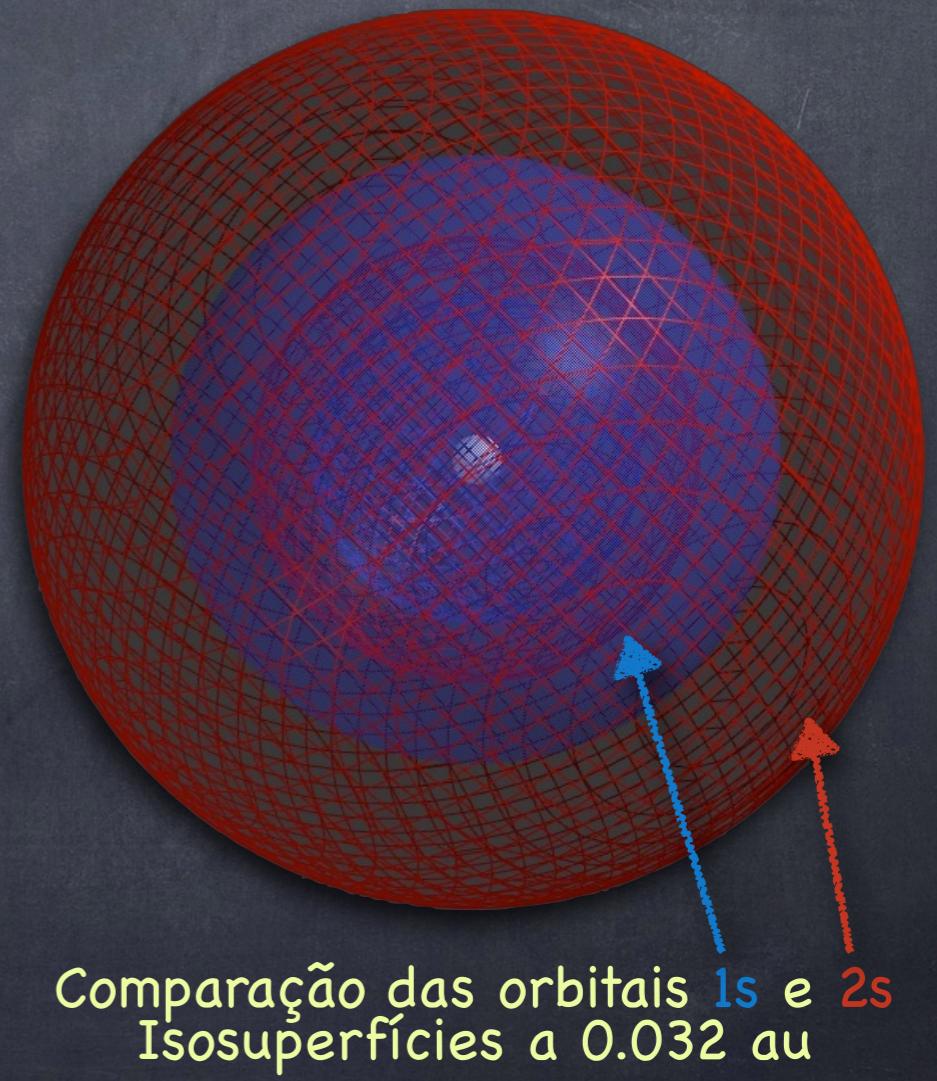
$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

- Da mesma forma que para a orbital $1s$, também agora, para a orbital $2s$, a componente angular é constante, pelo que a orbital será esférica (todas as orbitais do tipo s são esféricas).

$$\psi(2s) = \left(\frac{1}{2\sqrt{2}} (r - 2)e^{-r/2} \right) \left(\frac{1}{2\sqrt{\pi}} \right)$$

Componente radial Componente angular

- No entanto a orbital $2s$ distingue-se da orbital $1s$, tanto em tamanho como no decaimento radial. Ao lado comparam-se os tamanhos das duas orbitais, considerando o mesmo valor de isoprobabilidade, sendo evidente o volume maior da orbital $2s$.



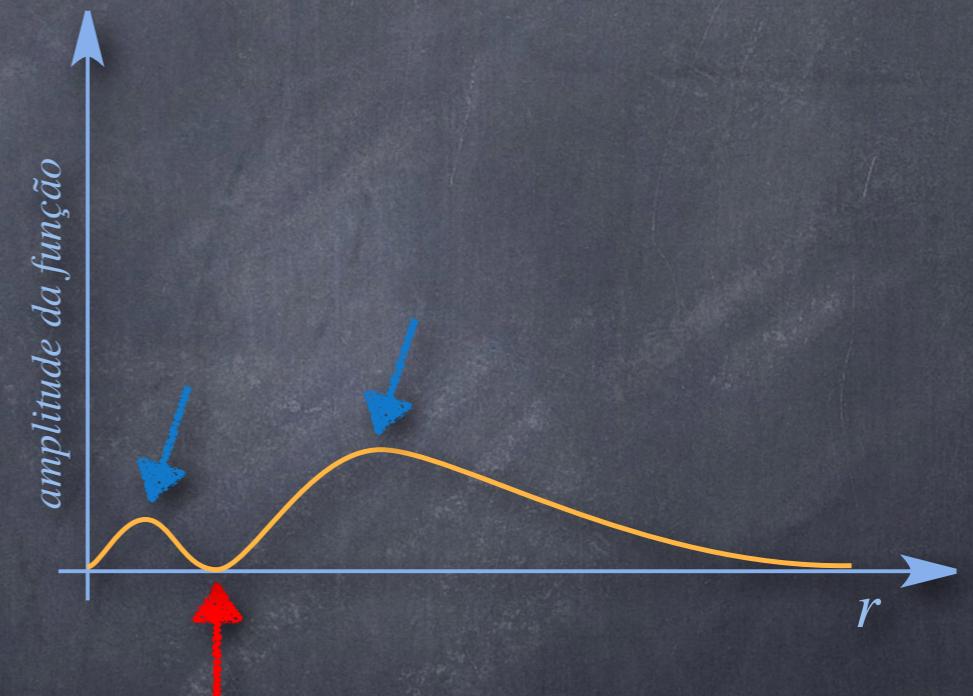
Teoria atómica

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

- Quanto ao decaimento radial, a orbital $1s$, possui apenas um máximo, enquanto que a orbital $2s$, possui 2 máximos, separados por uma superfície nodal (ver gráfico abaixo).

$$\psi(2s) = \left(\frac{1}{2\sqrt{2}} (r - 2) e^{-r/2} \right) \left(\frac{1}{2\sqrt{\pi}} \right)$$

Componente radial Componente angular

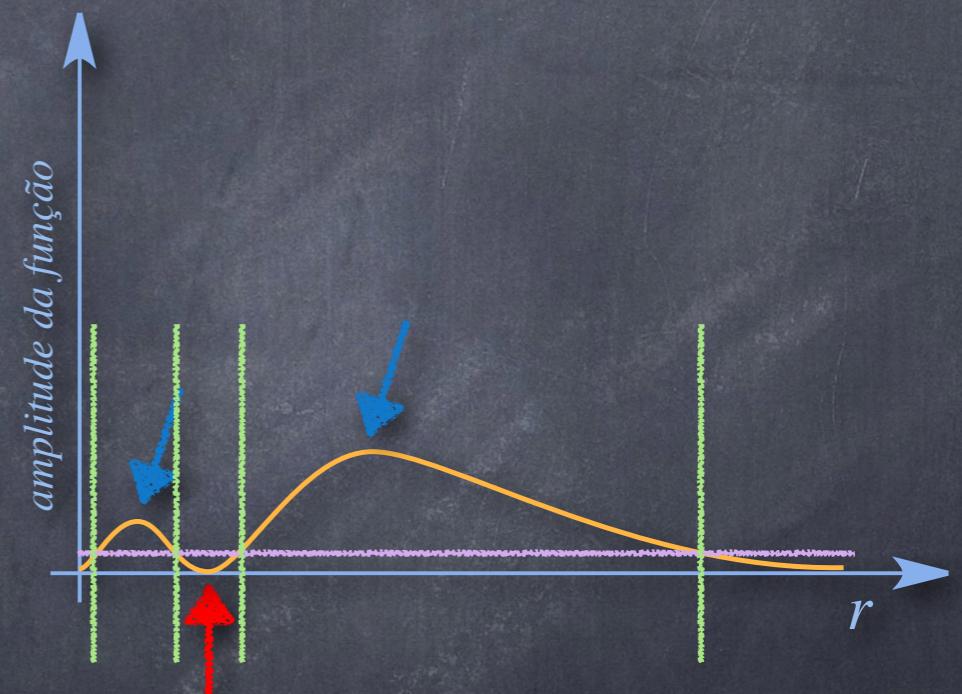


Teoria atómica

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

- Quanto ao decaimento radial, a orbital $1s$, possui apenas um máximo, enquanto que a orbital $2s$, possui 2 máximos, separados por uma superfície nodal (ver gráfico abaixo).

- Como a visualização tridimensional implica escolhermos um valor arbitrário para a isodensidade (marcado a roxo no gráfico ao lado), vemos que, na função $2s$, teremos 4 zonas de corte (marcadas a verde), que originam 4 esferas concêntricas na representação tridimensional.



Teoria atómica

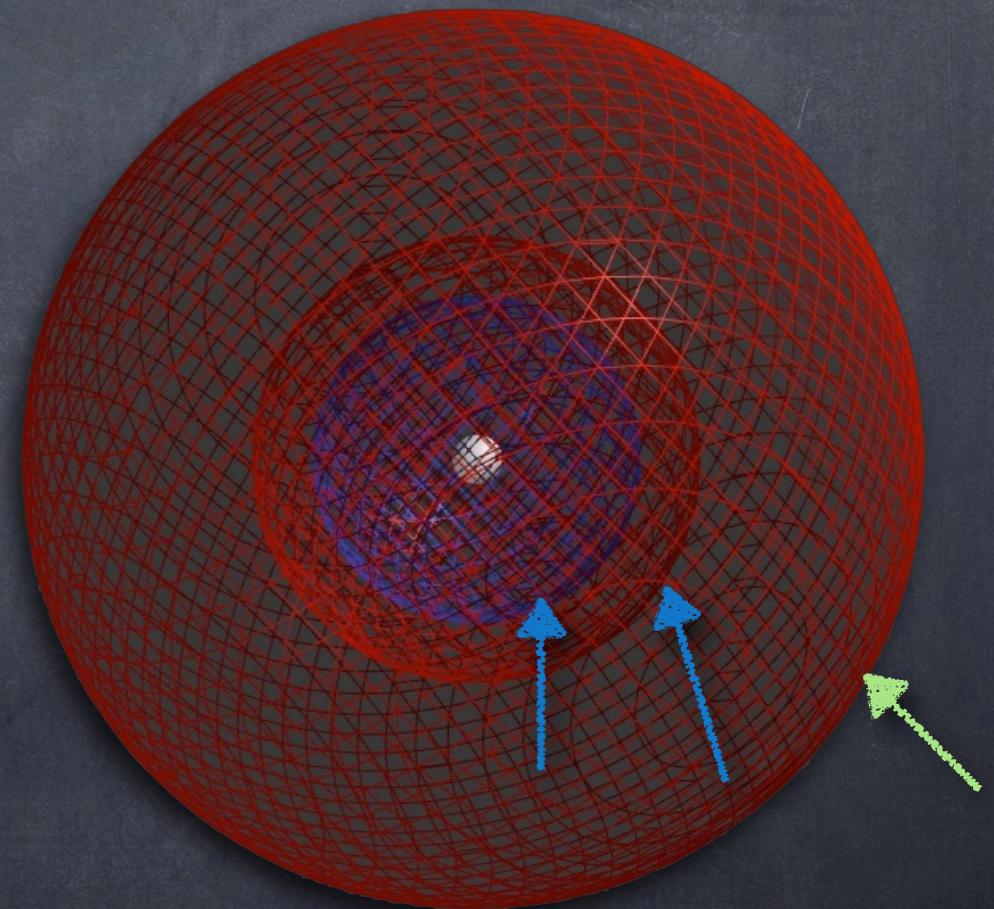
$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

- Quanto ao decaimento radial, a orbital $1s$, possui apenas um máximo, enquanto que a orbital $2s$, possui 2 máximos, separados por uma superfície nodal (ver gráfico no slide anterior).

$$\psi(2s) = \left(\frac{1}{2\sqrt{2}} (r - 2)e^{-r/2} \right) \left(\frac{1}{2\sqrt{\pi}} \right)$$

Componente radial Componente angular

- Como a visualização tridimensional implica escolhermos um valor arbitrário para a isodensidade, na função $2s$, teremos 4 zonas de corte, que originam 4 esferas concéntricas na representação tridimensional.



Superfícies de igual isodensidade (0.032 au) na orbital $2s$

Teoria atómica

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

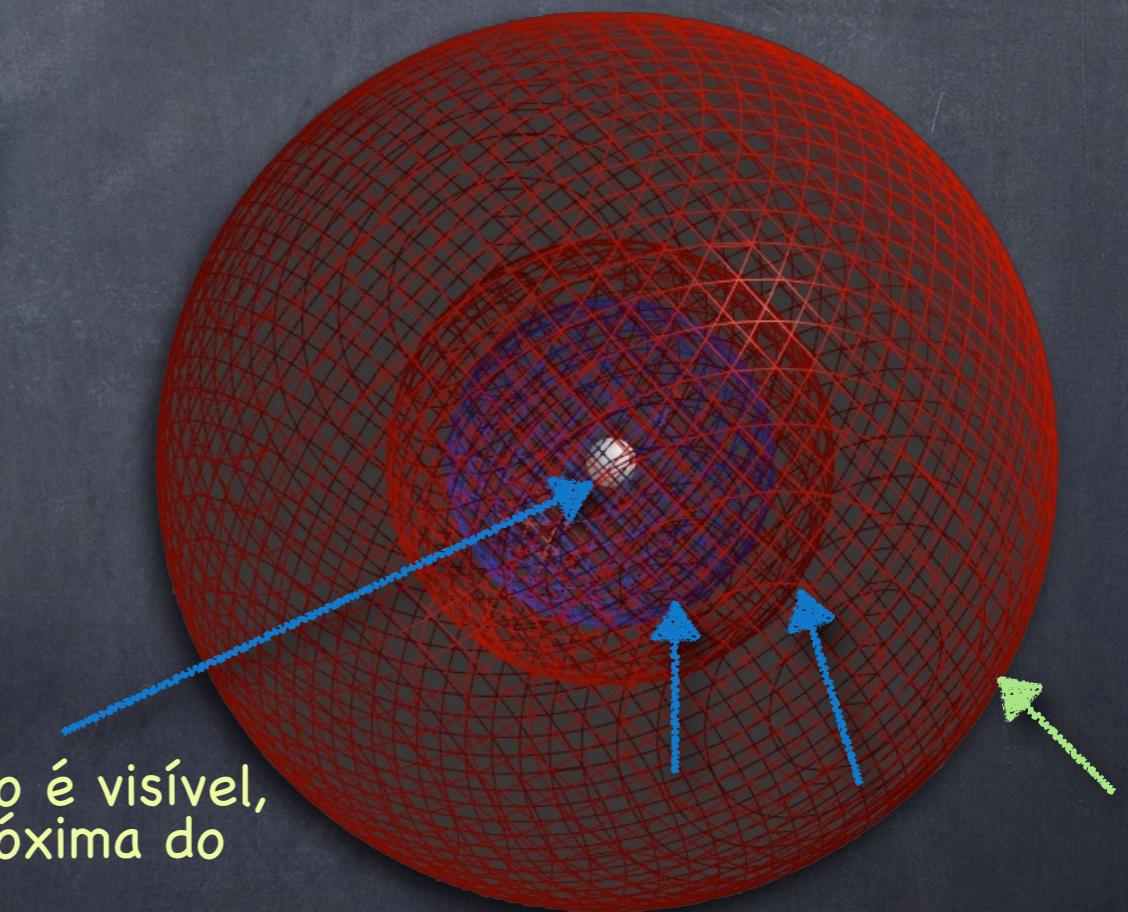
- Veja-se que no modelo abaixo, a zona compreendida entre as duas setas a azul, terá densidade nula. Mas isso só acontece devido a termos definido o valor de isodensidade superior a zero.

$$\psi(2s) = \left(\frac{1}{2\sqrt{2}} (r - 2) e^{-r/2} \right) \left(\frac{1}{2\sqrt{\pi}} \right)$$

Componente radial

Componente angular

A 4^a zona de corte não é visível, porque está muito próxima do núcleo



Superfícies de igual isodensidade (0.032 au) na orbital 2s

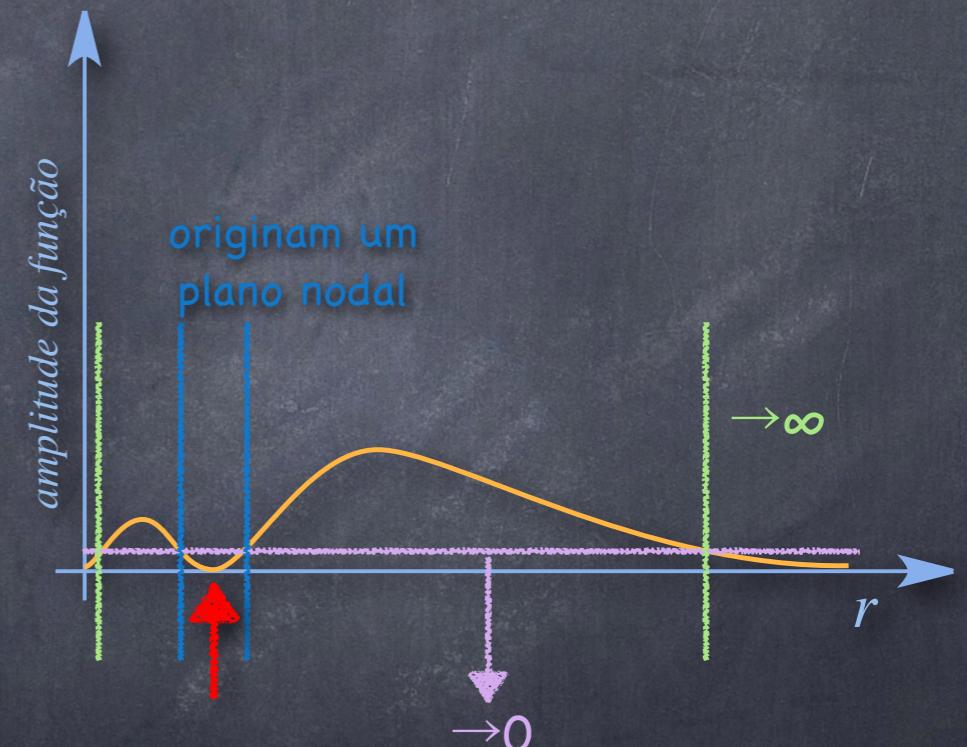
Teoria atómica

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

- No modelo do slide anterior, a zona compreendida entre as duas setas a azul, terá densidade nula. Mas isso só acontece devido a termos definido o valor de isodensidade superior a zero.

$$\psi(2s) = \left(\frac{1}{2\sqrt{2}} (r - 2) e^{-r/2} \right) \left(\frac{1}{2\sqrt{\pi}} \right)$$

- Caso a isodensidade tenda para zero (linha roxa), o raio da esfera exterior tenderia para infinito (a verde - seria impossível de representar), enquanto que as duas linhas a azul se juntariam no plano nodal.



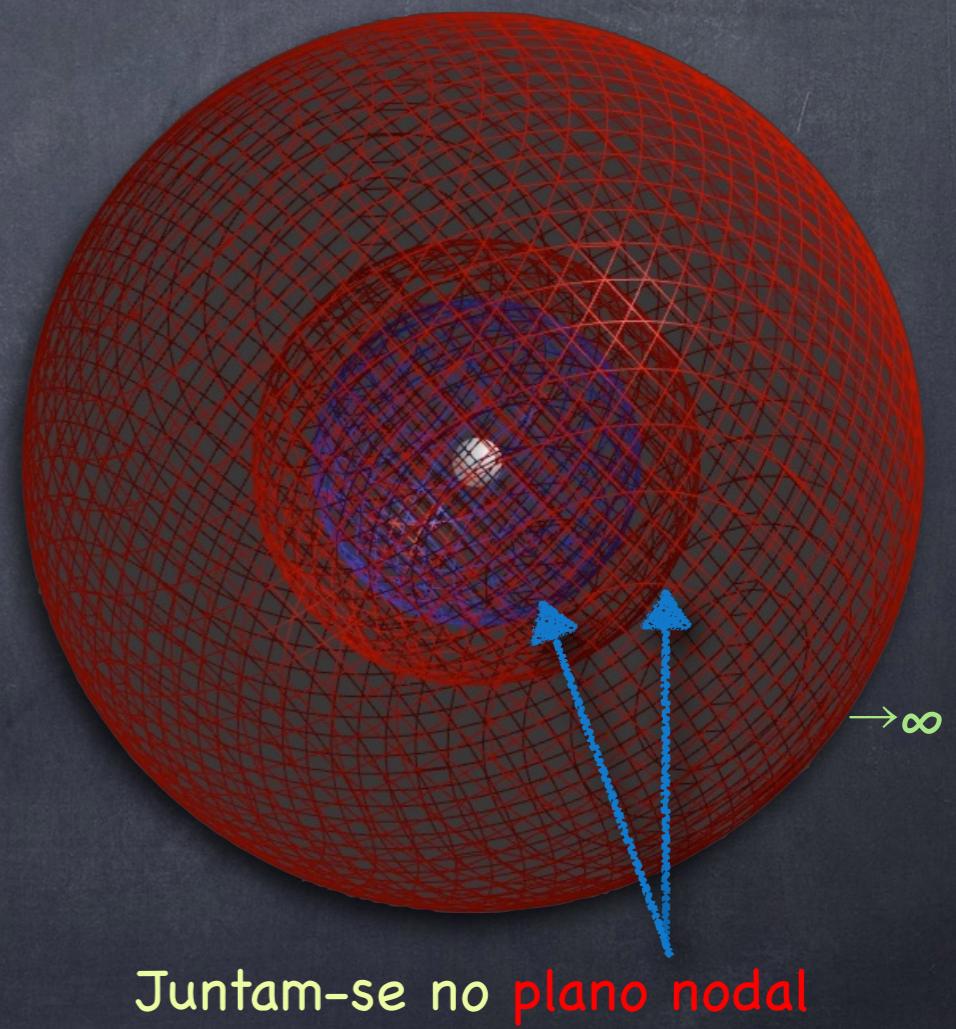
Teoria atómica

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

- No modelo abaixo, a zona compreendida entre as duas setas a azul, terá densidade nula. Mas isso só acontece devido a termos definido o valor de isodensidade superior a zero.

$$\psi(2s) = \left(\frac{1}{2\sqrt{2}} (r - 2) e^{-r/2} \right) \left(\frac{1}{2\sqrt{\pi}} \right)$$

- Caso a isodensidade tenda para zero, o raio da esfera exterior tenderia para infinito (**a verde** - seria impossível de representar), enquanto que as duas superfícies marcadas a azul se juntariam no **plano nodal**.



Teoria atómica

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

- Analisemos agora as restantes soluções para o segundo nível energético no átomo de hidrogénio ($n = 2$). Como $l = 1$ haverá três funções do tipo p ($m_l = -1, 0, +1$, logo teremos funções p_x, p_y, p_z).

- Na expressão acima, $m_l = -1$ ou $+1$, e a orbital tanto poderia ser a $2p_x$ como a $2p_y$. Seria apenas necessário trocar a coordenada na expressão.
 - Se $m_l = 0$, a orbital será a $2p_z$. A expressão será igual à acima, trocando a coordenada x pela coordenada z . É assim, porque estamos a apresentar as funções em coordenadas cartesianas.

Teoria atómica

$$\hat{H} \Psi = E \Psi$$

- Em coordenadas cartesianas, as três funções p_x, p_y, p_z são idênticas, variando apenas a coordenada. Ou seja, são três funções polarizadas, em cada um dos eixos cartesianos (ver slide anterior).

$$\psi(2p) = \left(\frac{1}{2\sqrt{6}} r e^{-r/2} \right)$$

Componente radial

$$\psi(2p_x) = \left(\frac{\sqrt{3}(\sin \theta \cos \phi)}{2\sqrt{\pi}} \right)$$

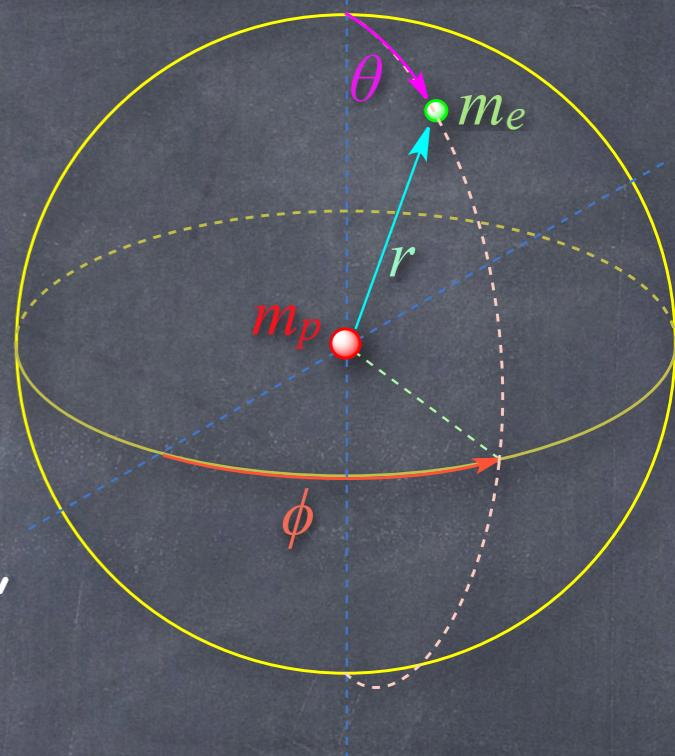
Componente angular

$$\psi(2p_y) = \left(\frac{\sqrt{3}(\sin \theta \sin \phi)}{2\sqrt{\pi}} \right)$$

Componente angular

$$\psi(2p_z) = \left(\frac{\sqrt{3}(\cos \theta)}{2\sqrt{\pi}} \right)$$

Componente angular



- No entanto, se exprimirmos a parte angular das funções em coordenadas esféricas (como acima), serão todas diferentes. É fácil compreender as expressões, se considerarmos o sistema de coordenadas esféricas (acima; à direita).

Teoria atómica

$$\hat{H} \Psi = E \Psi$$

- Representando as funções $2p$ (coordenadas cartesianas) numa única dimensão, teremos:

- Repare-se que as funções $2p_y$ e $2p_z$ seriam idênticas, alterando-se apenas o eixo de coordenadas.

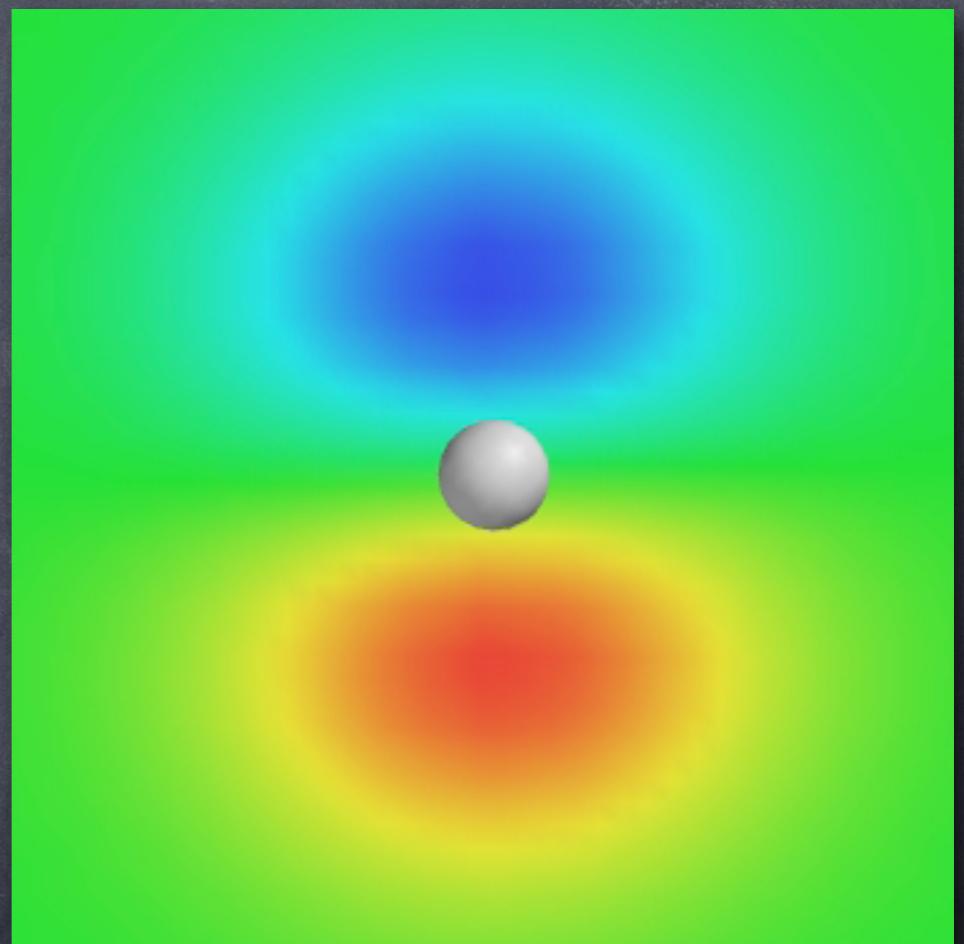
Teoria atómica

$$\hat{H} \Psi = E \Psi$$

- Representando as funções $2p$ em duas dimensões, teremos:

$$\psi(2p_z) = \left(\frac{1}{2\sqrt{6}} r e^{-r/2} \right) \left(\frac{\sqrt{3}(z/r)}{2\sqrt{\pi}} \right)$$

- Repare-se que as funções $2p_x$ e $2p_y$ seriam idênticas, alterando-se apenas o eixo de coordenadas.



Teoria atómica

$$\hat{H} \Psi = E \Psi$$

- Finalmente, a representação tridimensional das funções $2p$ origina:

- ☞ Repare-se que as funções $2p_x$ e $2p_y$ seriam idênticas, alterando-se apenas o eixo de coordenadas.

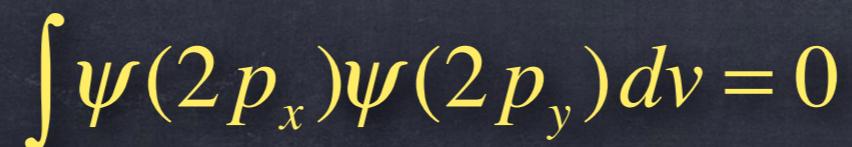
Teoria atómica

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

- Finalmente, a representação tridimensional das funções $2p$ origina:

$$\psi(2p_z) = \left(\frac{1}{2\sqrt{6}} r e^{-r/2} \right) \left(\frac{\sqrt{3}(z/r)}{2\sqrt{\pi}} \right)$$

- Repare-se que as funções $2p_x$ e $2p_y$ seriam idênticas, alterando-se apenas o eixo de coordenadas.
 - As três funções são ortogonais, o que significa que, por exemplo:



Teoria atómica

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

- Finalmente, a representação tridimensional das funções $2p$ origina:

$$\psi(2p_z) = \left(\frac{1}{2\sqrt{6}} r e^{-r/2} \right) \left(\frac{\sqrt{3}(z/r)}{2\sqrt{\pi}} \right)$$

- Repare-se que as funções $2p_x$ e $2p_y$ seriam idênticas, alterando-se apenas o eixo de coordenadas.
 - As três funções são ortogonais, o que significa que, por exemplo:

$$\int \psi(2p_x)\psi(2p_y)dv = 0$$

Teoria atómica

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

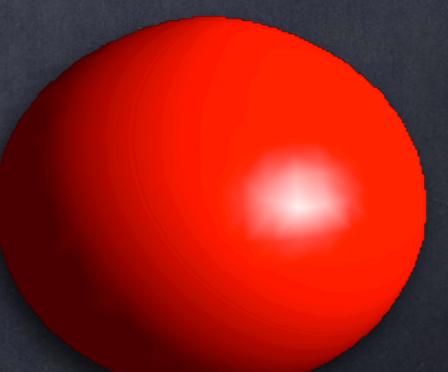
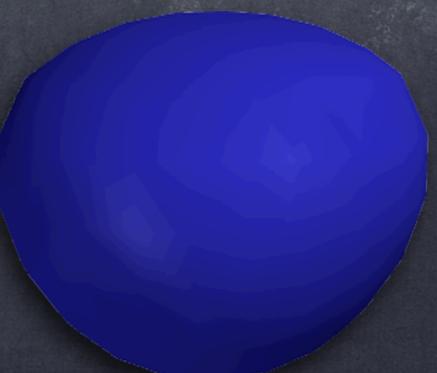
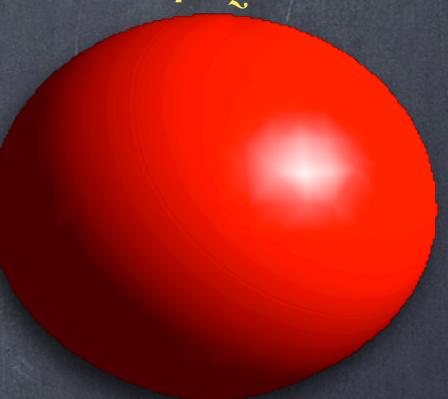
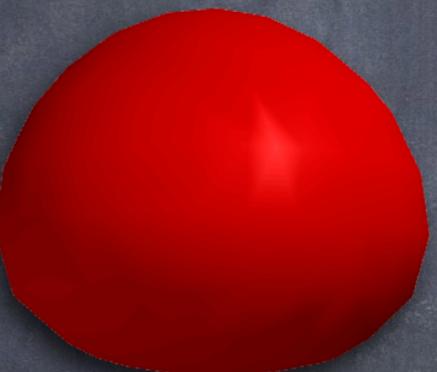
- As três funções são ortogonais, o que significa que, por exemplo:

$$\int \psi(2p_x)\psi(2p_y)dv = 0$$

- No entanto, o somatório dos quadrados das três funções (probabilidade), origina uma distribuição esférica, com probabilidade nula no centro.
- Veja-se, ao lado, a função em p_z e o seu quadrado (densidade).

$$\psi_z$$

$$\psi_z^2$$



Teoria atómica

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

- As três funções são ortogonais, o que significa que, por exemplo:

$$\int \psi(2p_x)\psi(2p_y)dv = 0$$

- No entanto, o somatório dos quadrados das três funções (probabilidade), origina uma distribuição esférica, com probabilidade nula no centro.
- Agora veja-se a soma das densidades em x e y .

$$\psi_x^2 + \psi_y^2$$



Teoria atómica

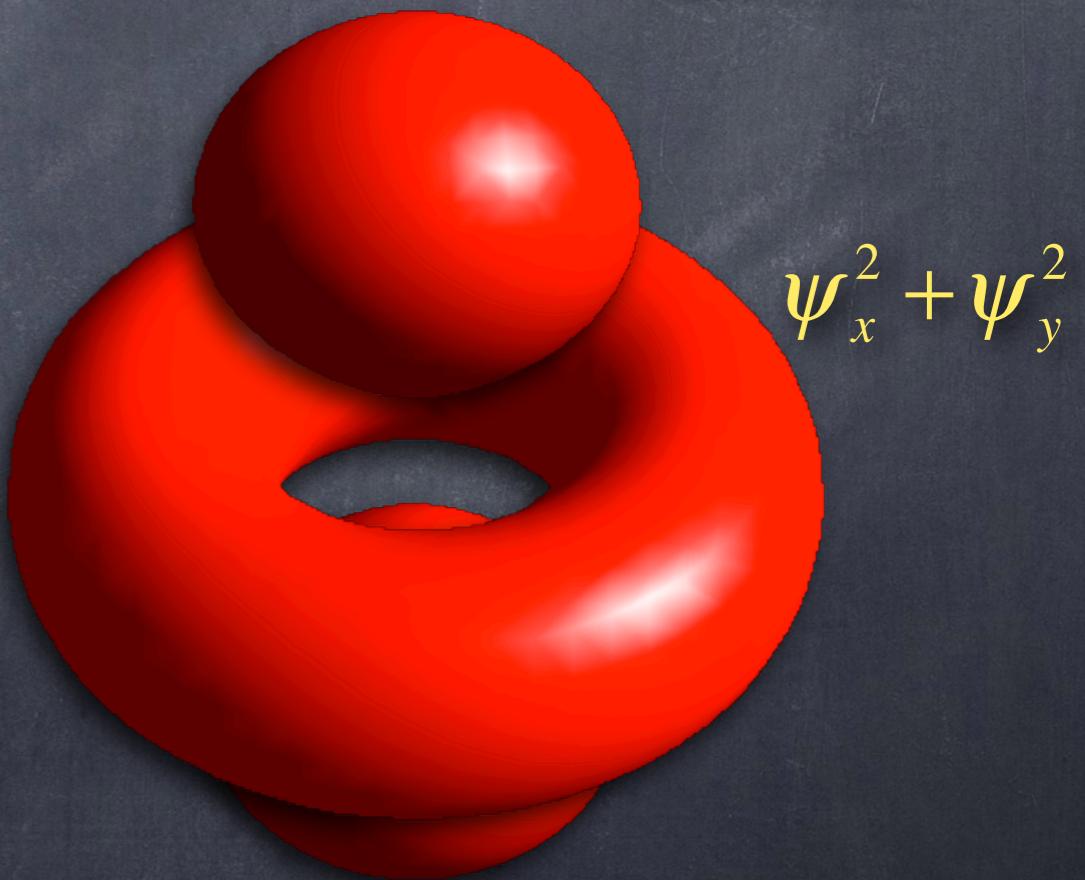
$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

- As três funções são ortogonais, o que significa que, por exemplo:

$$\int \psi(2p_x)\psi(2p_y)dv = 0$$

$$\psi_z^2$$

- No entanto, o somatório dos quadrados das três funções (probabilidade), origina uma distribuição esférica, com probabilidade nula no centro.
- Se visualizarmos a soma das densidades em x e y com a densidade em z , é fácil concluir que a sua soma originaria uma esfera oca no centro.



Teoria atómica

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

- O segundo nível de energia no átomo de hidrogénio ($n = 2$) está assim completo, sendo formado por 4 funções (orbitais), todas com a mesma energia (energeticamente degeneradas), sendo uma esférica ($2s$) e as outras polarizadas nos três eixos ($2p_x, 2p_y, 2p_z$).
- No entanto, o somatório das três densidades obtidas das funções p origina também uma distribuição esférica.
- Isto é assim porque os átomos são esféricos. Por isso, o somatório das 5 densidades correspondentes às orbitais d (que vamos ver a seguir) origina também uma distribuição esférica. O mesmo acontece para as 7 orbitais f .

Teoria atómica

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

- No terceiro nível energético no átomo de hidrogénio ($n = 3$), $l = 0, 1, 2$. Se $l = 0$, $m_l = 0$, pelo que teremos uma função s . Neste caso, $3s$. A sua expressão encontra-se abaixo (coordenadas cartesianas):

$$\psi(3s) = \left(\frac{2}{81\sqrt{3}} (27 - 18r + 2r^2) e^{-r/3} \right) \left(\frac{1}{2\sqrt{\pi}} \right)$$

Componente
radial

Componente
angular

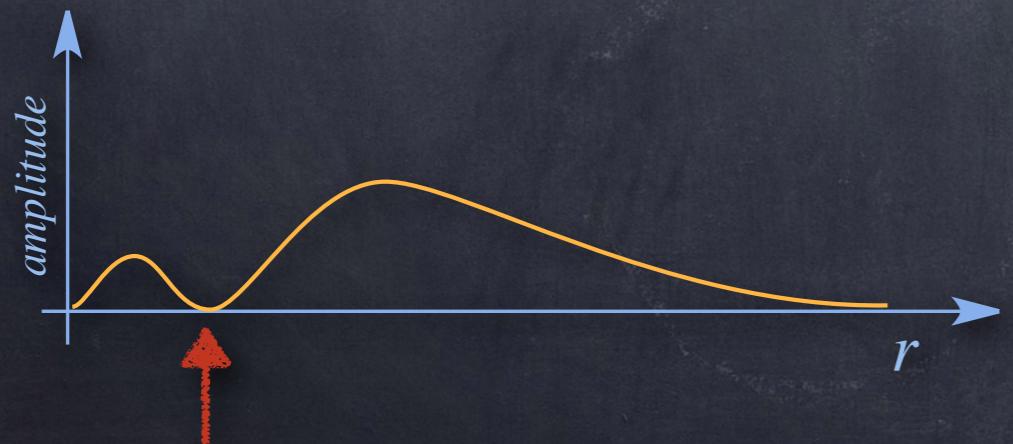
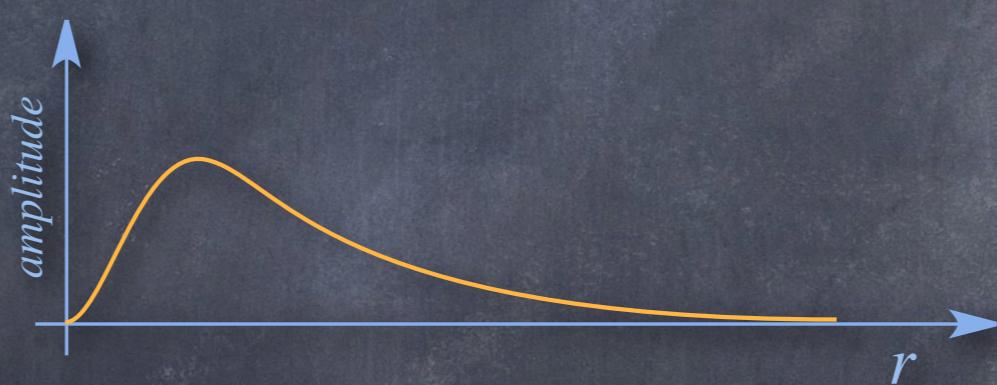
- E o quadrado da função (probabilidade) encontra-se representado graficamente, a uma dimensão, no diagrama ao lado.



Teoria atómica

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

- Então, para $n = 1$ e $l = 0$ temos uma orbital $1s$, que não apresenta planos nodais. Para $n = 2$ e $l = 0$ temos uma orbital $2s$, que apresenta um plano nodal. Para $n = 3$ e $l = 0$ temos uma orbital $3s$, que apresenta dois planos nodais. Ou seja, a orbital $3s$ será formada por três esferas concéntricas.



Teoria atómica

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

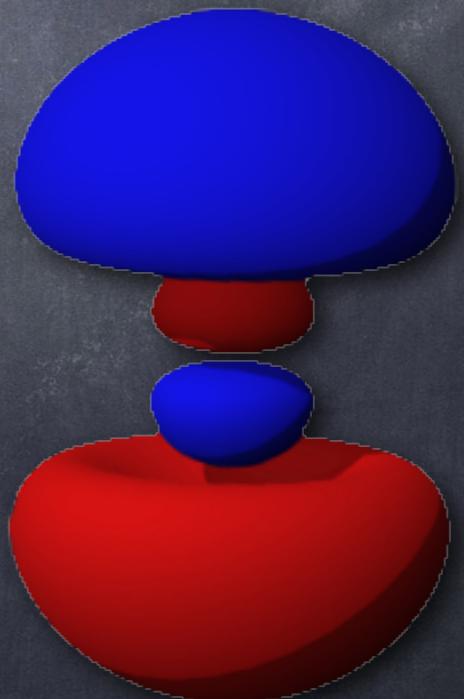
- Então, para $n = 1$ e $l = 0$ temos uma orbital $1s$, que não apresenta planos nodais. Para $n = 2$ e $l = 0$ temos uma orbital $2s$, que apresenta um plano nodal. Para $n = 3$ e $l = 0$ temos uma orbital $3s$, que apresenta dois planos nodais. Ou seja, a orbital $3s$ será formada por três esferas concéntricas.
- Genericamente, a função do nível 1 não tem planos nodais. As funções do nível 2 apresentam um plano nodal. As funções do nível 3 apresentam dois planos nodais, e assim sucessivamente (comparar com a partícula numa caixa).
- Significa isto que as funções $3p$ também apresentam dois planos nodais.
- Vejamos a expressão matemática e a representação tridimensional da orbital $3p_z$.

Teoria atómica

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

- Vejamos a expressão matemática (em coordenadas cartesianas) e a representação tridimensional da orbital $3p_z$ ($n = 3$, $l = 1$ e $m_l = 0$).

$$\psi(3p_z) = \left(-\frac{4}{81\sqrt{6}} (r^2 - 6r) e^{-r/3} \right) \left(\frac{\sqrt{3}(z/r)}{2\sqrt{\pi}} \right)$$



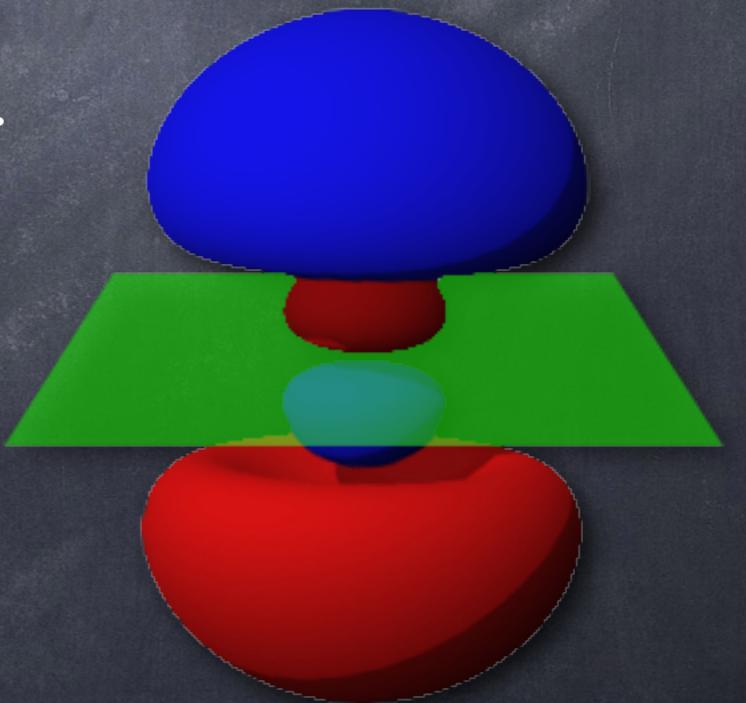
Teoria atómica

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

- Vejamos a expressão matemática (em coordenadas cartesianas) e a representação tridimensional da orbital $3p_z$ ($n = 3$, $l = 1$ e $m_l = 0$).

$$\psi(3p_z) = \left(-\frac{4}{81\sqrt{6}} (r^2 - 6r) e^{-r/3} \right) \left(\frac{\sqrt{3}(z/r)}{2\sqrt{\pi}} \right)$$

- O primeiro plano nodal corresponde ao plano x,y .



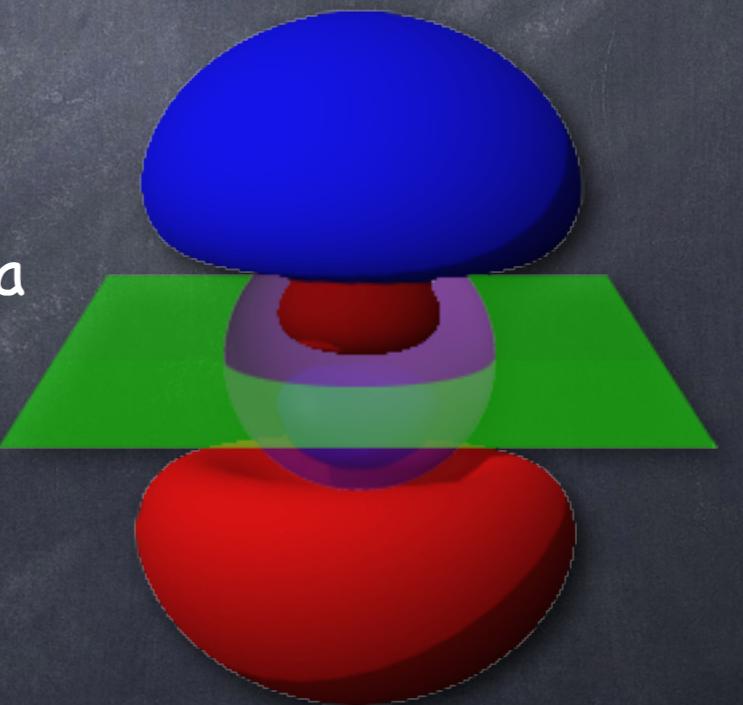
Teoria atómica

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

- Vejamos a expressão matemática (em coordenadas cartesianas) e a representação tridimensional da orbital $3p_z$ ($n = 3$, $l = 1$ e $m_l = 0$).

$$\psi(3p_z) = \left(-\frac{4}{81\sqrt{6}} (r^2 - 6r) e^{-r/3} \right) \left(\frac{\sqrt{3}(z/r)}{2\sqrt{\pi}} \right)$$

- O primeiro plano nodal corresponde ao plano x,y .
- O segundo plano nodal corresponde a uma esfera centrada no núcleo do átomo.



Teoria atómica

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

- Vejamos a expressão matemática (em coordenadas cartesianas) da orbital $3p_z$ ($n = 3$, $l = 1$ e $m_l = 0$).

$$\psi(3p_z) = \left(-\frac{4}{81\sqrt{6}} (r^2 - 6r) e^{-r/3} \right) \left(\frac{\sqrt{3}(z/r)}{2\sqrt{\pi}} \right)$$

- O primeiro plano nodal corresponde ao plano x,y .
- O segundo plano nodal corresponde a uma esfera centrada no núcleo do átomo.
- O somatório do quadrado das três funções $3p$ origina também uma distribuição esférica. Ao lado temos a geometria da soma do quadrado das funções $3p_x$ e $3p_y$.

