



Aspectos Qualitativos do Modelo Orbital

Noemí Marta Torres *

nmtorres@movi.com.ar

Cátedra de Química, Ciclo Básico Común, Universidad de Buenos Aires

Tradução por Aline René Coscione

Informações do Artigo

Histórico do Artigo

Criado em Maio de 2000

Palavras-Chaves

Modelo de Hartree-Fock
Modelo orbital
Energia orbital
Princípio de Aufbau
Número quântico
Configuração eletrônica

Resumo

A complexidade matemática envolvida na teoria quântica excede o nível de cursos de química geral e tem levado à realização de simplificações excessivas. Embora esta situação venha sendo discutida na literatura durante os últimos 20 anos, ainda se encontra com frequência, não só em livros de química geral mas também em livros de físico - química, uma abordagem discordante dos princípios da teoria quântica e das observações experimentais, mesmo destacando a importância da equação de Schrödinger. Conceitos fundamentais como função de onda, orbital, níveis de energia e energia orbital são empregados incorretamente ou de maneira imprecisa. A aplicação de idéias incorretas origina dificuldades posteriores como por exemplo, as observadas na interpretação de espectros atômicos e moleculares. O presente artigo pretende dar uma contribuição para o ensino dos conceitos fundamentais necessários para a construção de um modelo qualitativo para átomos contendo diversos elétrons (ou polieletrônicos). Para tal, discutem-se a seguir os fundamentos e as limitações do modelo orbital e analisam-se as principais concepções errôneas detectadas, destacando-se a origem das mesmas.

Chemkeys. Licenciado sob Creative Commons (BY-NC-SA)

Fundamentos e limitações do modelo

O átomo de hidrogênio é o único sistema que permite uma solução matemática exata para a equação de Schrödinger. No caso de átomos polieletrônicos, a partir do hélio com 2 elétrons, é impossível resolver a equação de Schrödinger, devido ao termo de repulsão intereletrônica, sendo necessário realizar aproximações.

Estas aproximações podem ser feitas em níveis distintos de complexidade. A mais simples é o modelo de Hartree-

Fock, também conhecido como modelo do campo autoconsistente ou SCF (do inglês Self-Consistent Field). Esta aproximação consiste em incluir os efeitos das repulsões intereletrônicas no modelo orbital como um valor médio (energia média de interação de repulsão). Desta forma, não considera-se a posição instantânea dos elétrons, que movimentam-se mantendo a maior distância possível entre si. Tais movimentos não são independentes um do outro, estando correlacionados, e por isso diz-se que o modelo de Hartree-Fock não considera a correlação eletrônica. Os efeitos decorrentes da correlação eletrônica manifestam-se em diversas propriedades atômicas. Uma

* Autor para contato

destas é a polarizabilidade, ou seja, a facilidade com a qual pode ser distorcida a densidade eletrônica de um átomo neutro. De forma geral, quanto maior o número de elétrons e o volume ocupado por eles no átomo, maior será sua polarizabilidade. Esta propriedade permite explicar porque gases formados por átomos neutros (por exemplo He) são capazes de condensar-se.

No modelo orbital, a densidade de carga eletrônica total de um átomo polieletrônico (função de onda) aproxima-se por meio de superposição das densidades de carga monoelétrônicas (orbitais). Estas possuem alguma semelhança com as densidades de carga correspondentes dos estados quânticos no átomo de hidrogênio. A superposição de orbitais é representada pelas configurações eletrônicas. Nos livros, a apresentação freqüente de tabelas de configurações eletrônicas é comum, sem que seja enfatizada a natureza aproximada desta classificação.

Para incluir os efeitos da correlação eletrônica, já que diversas propriedades moleculares dependem fortemente dela, é preciso abandonar a aproximação utilizada para o modelo orbital, não sendo mais possível representar o estado do átomo por uma configuração eletrônica particular. Existem outros métodos que levam em conta de maneira eficaz a correlação eletrônica, mas seu formalismo matemático complexo impede qualquer interpretação física simples. Neste sentido, o modelo orbital fornece uma aproximação consideravelmente boa, que permite racionalizar uma parte importante do conhecimento sobre a estrutura e constituição dos elementos e consiste num bom ponto de partida para a interpretação dos espectros de átomos polieletrônicos. Ainda que claramente não seja aconselhável abandonar o modelo, é necessário apontar suas limitações.

Concepções Errôneas

Embora o método de cálculo de Hartree-Fock para átomos polieletrônicos baseie-se em muitos aspectos na solução não relativística da equação de Schrödinger, esta solução apresenta diferenças consideráveis para o átomo de hidrogênio. As principais concepções errôneas presentes em muitos livros de química geral resultam da extensão das soluções obtidas para o átomo de hidrogênio para átomos polieletrônicos.

No caso do átomo de hidrogênio a solução da equação de Schrödinger permite obter os estados quânticos

estacionários descritos pelas chamadas funções de onda, simbolizadas como 1s, 2s, 2p, ... e suas respectivas energias.

Os níveis de energia assim obtidos consideram o átomo como um sistema isolado (Figura 1).

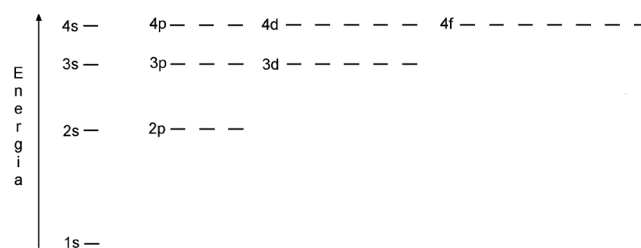


Figura 1 – Níveis de energia do átomo de hidrogênio

Na descrição de átomos polieletrônicos é freqüente o uso de um diagrama como o mostrado na Figura 2

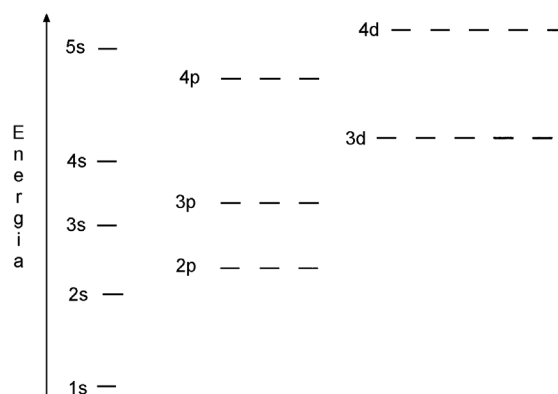


Figura 2 – Níveis de energia dos orbitais de um átomo polieletrônico.

Este diagrama é usualmente comparado com o diagrama da Figura 1, correspondente ao dos níveis de energia obtidos para o átomo de hidrogênio. Considera-se no caso de átomos polieletrônicos que, devido à repulsão inter-eletrônica, a degenerescência dos níveis de energia originalmente observada, como no átomo de hidrogênio, é destruída e propõem-se a ordem mostrada na Figura 2, na qual “a energia do nível 4s é menor do que a do nível 3d”.

A primeira objeção a esta consideração deve-se ao fato de que de acordo com a teoria quântica somente sistemas isolados, como o átomo de hidrogênio, possuem níveis de energia e funções de onda associados [1]. Um elétron em um átomo polieletrônico com certeza não é um sistema isolado.

A energia de um elétron em um dado orbital recebe o nome de energia orbital ($\epsilon_{1s}, \epsilon_{2s},$ etc...) e leva em conta 3 formas de contribuição deste elétron para a energia total

do átomo: a energia cinética do elétron, a energia potencial da interação do elétron com o núcleo e a energia potencial devida a repulsão entre o elétron e o campo gerado pelos demais elétrons.

O significado físico da energia orbital no modelo Hartree-Fock é fornecido pelo teorema de Koopmans, que demonstra que as energias orbitais são aproximadamente iguais as energias de ionização obtidas experimentalmente.

No caso de átomos polieletrônicos, como se determinam os níveis de energia permitidos?

A energia total de um átomo com N elétrons não é a soma das N energias orbitais, como se poderia supor erroneamente a partir de uma leitura rápida da explicação apresentada acima para a energia orbital. Isso deve-se à contribuição da energia média de interação de repulsão de um elétron com os demais $N - 1$ elétrons do átomo, na energia orbital. Por exemplo, a energia orbital do elétron 1 inclui a energia média de interação de repulsão entre este elétron e os demais elétrons 2, 3, ..., N . A energia orbital do elétron 2 inclui a energia média de interação de repulsão deste elétron e dos elétrons 1, 3, ..., N . Pode-se verificar desta forma, que a interação entre os elétrons 1 e 2 é contada 2 vezes. O mesmo ocorre com os outros elétrons do sistema. Desta forma, a simples soma das energias orbitais estaria contando a repulsão intereletrônica 2 vezes. Logo, a energia total do átomo é calculada através da equação abaixo, escrita simbolicamente como:

$$E = F - G = \sum_i^N \epsilon_{ii} - G \quad (1)$$

em que: F representa a soma das energias orbitais e G representa a repulsão inter-eletrônica média, uma vez.

Os valores de E correspondem as energias eletrônicas totais caracterizadas pelos orbitais ocupados e não devem ser confundidos com as energias dos próprios orbitais.

A idéia de que as energias orbitais são níveis de energia é uma concepção errada que os alunos adquirem muito fácil e abandonam com dificuldade. Esta idéia aparece pela primeira vez com o estudo do átomo de hidrogênio, de onde começa o estudo da teoria quântica e da espectroscopia e é essencialmente correta, como mostrado pela Figura 1.

Porém, sua extensão para átomos polieletrônicos, sem dúvida, não é consistente com a mecânica quântica. Quando, por exemplo, deseja-se explicar a frequência de uma transição espectroscópica entre os estados de um

átomo ($\Delta E = h\nu$), não deve - se utilizar diagramas que mostrem a promoção do elétron de um orbital para outro. A responsável pela frequência observada na transição é a diferença de energia eletrônica total do átomo proveniente de diferentes arranjos eletrônicos envolvidos nesta transição e não a diferença das energias orbitais ($\Delta\epsilon$).

A segunda objeção relacionada ao uso da Figura 2 é a de que a ordem proposta para as energias orbitais é incorreta. Os cálculos Hartree-Fock demonstram que ϵ_{4s} é maior do que ϵ_{3d} em todas as configurações em que ambos os orbitais estão ocupados [1-3], portanto a Figura 2 não deve ser usada como um diagrama de energias. A ordem proposta nesta figura, $1s2s2p3s3p4s3d\dots$, corresponde a ordem de preenchimento dos orbitais na configuração do estado fundamental de grande parte dos elementos ou esquema de Aufbau.

O uso incorreto da Figura 2 tem levado a concepção equivocada de que o princípio de Aufbau é determinado pelas energias orbitais, ocupando-se primeiro os orbitais de menor energia. Se ϵ_{4s} fosse menor do que ϵ_{3d} , não seria possível explicar os dados experimentais de ionização, como verifica-se ao considerar a primeira série dos metais de transição.

Princípio de Aufbau

O problema que se apresenta ao explicar as configurações eletrônicas da primeira série de transição é bem conhecido. De acordo com a espectroscopia atômica, os átomos destes metais adotam no estado fundamental a configuração (Ar) $(4s)^2 (3d)^n$, com exceção de Cr e Cu que adotam a configuração (Ar) $(4s)^1 (3d)^{n+1}$. Ao avançar nesta série, há pelo menos um elétron no orbital 4s, quando ainda existem orbitais 3d vazios, indicando que a ordem de preenchimento é 4s antes de 3d.

Os íons dipositivos correspondentes adotam em toda a série a configuração (Ar) $(3d)^n$. Isto sugere que os elétrons em 3d estão ligados mais fortemente ao núcleo que os em 4s, sendo mais estáveis e portanto de menor energia, em concordância com os cálculos teóricos. Com ϵ_{4s} maior do que ϵ_{3d} , o paradoxo aparente estaria em obter-se um estado de menor energia ocupando orbitais de maior energia.

Em vários livros a discussão qualitativa desta situação baseia-se em um diagrama que mostra o aumento da

energia orbital ϵ_{4s} e ϵ_{3d} em função da carga nuclear Z para átomos neutros (Figura 3).

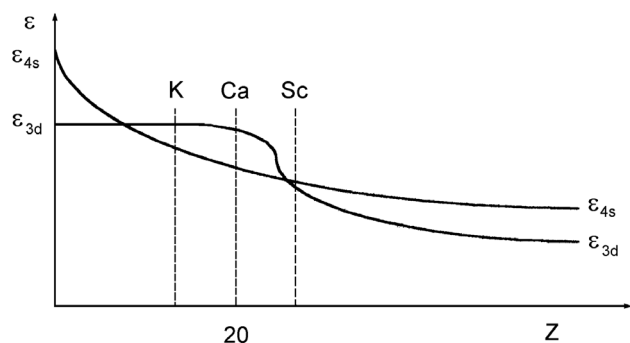


Figura 3 – Evolução das energias orbitais

Para os elementos do quarto período a explicação é a seguinte: no potássio, o orbital 4s tem energia menor que o orbital 3d e portanto deve ser ocupado primeiro. No cálcio ocorre o mesmo e completa-se o orbital 4s com 2 elétrons. Ao chegar ao escândio diz-se que neste caso ϵ_{4s} é maior que ϵ_{3d} e por isso os elétrons em 4s são ionizados primeiro. Mas como o orbital 4s já tinha 2 elétrons no cálcio, o terceiro elétron se acomoda no orbital 3d, que agora é o de menor energia. Em alguns casos, ilustra-se esta descrição com diagramas semelhantes aos da Figura 4.

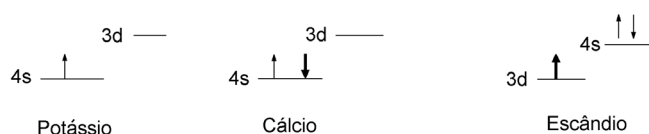


Figura 4 – Configurações eletrônicas externas de potássio, cálcio e escândio.

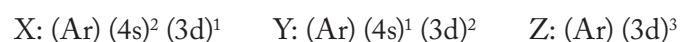
Nos diagramas da Figura 4, a flecha em negrito indica o último elétron a ser adicionado. A principal objeção a esta explicação é de que o fato do orbital 4s ter sido ocupado no potássio e no cálcio é irrelevante para o escândio, já que trata-se de um sistema isolado diferente que possui seu próprio conjunto de energias orbitais [2,4].

Mesmo que a Figura 3 prediga corretamente o aumento das energias orbitais no caso dos metais de transição, esta não serve para explicar porque o orbital 4s é ocupado preferencialmente em relação a outro de menor energia no estado fundamental.

Para a teoria de Hartree-Fock esta situação não é um paradoxo já que os orbitais ocupados no estado fundamental são os que minimizam a energia total do átomo, ou seja o orbital 4s é ocupado antes do 3d porque a energia resultante no átomo é menor. No entanto, esta afirmação merece uma explicação melhor já que se ϵ_{4s} é

maior que ϵ_{3d} , a configuração eletrônica do escândio no estado fundamental deveria ser (Ar) (3d)³.

Para responder a esta pergunta é necessário destacar-se que no modelo de Hartree-Fock a energia orbital depende da configuração, ou seja, do conjunto particular de ocupação de orbitais [3,4], como pode-se visualizar logo ao analisar-se as seguintes configurações possíveis para o escândio:



A energia de um elétron em 3d (ϵ_{3d}) na configuração X, corresponde a energia de um elétron movimentando-se em um campo análogo ao da configuração (Ar) e de mais 2 elétrons no orbital 4s. Esta energia é diferente da energia ϵ_{3d} na configuração Y, que corresponde a energia de um elétron movimentando-se num campo semelhante a (Ar), supostamente invariável, de um elétron 4s e de outro elétron 3d. A energia de ϵ_{3d} também é diferente na configuração Z.

As diferenças nas energias orbitais originam-se a partir das diferentes repulsões eletrônicas produzidas nos orbitais ocupados. O orbital 4s é muito maior e mais difuso do que o 3d e espera-se que os 2 elétrons acomodados em 3d apresentem uma repulsão entre si maior do que a dos elétrons em 4s. Os cálculos de Hartree-Fock mostram que para qualquer metal de transição, átomo ou íon, a energia de repulsão dos elétrons em orbitais ocupados aumenta segundo a ordem:

$$E_{rep}(4s,4s) < E_{rep}(4s,3d) < E_{rep}(3d,3d)$$

Na Figura 5, representa-se a mudança da energia orbital em função da configuração eletrônica, para o escândio.

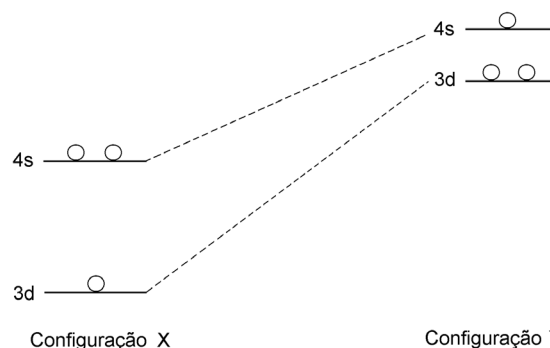


Figura 5 - Variação da energia orbital em função da configuração eletrônica. Representação esquemática para o escândio, de acordo com os cálculos de Hartree-Fock.

Na Figura 5 observa-se que ao passar da configuração X para a configuração Y aumenta-se as energias dos

orbitais 4s e 3d. Esse aumento é devido ao aumento das repulsões eletrônicas. Na configuração X a energia de um elétron em um orbital 4s (ϵ_{4s}) inclui uma repulsão com o outro elétron 4s - $E_{\text{rep}}(4s,4s)$ - e uma repulsão com um elétron 3d - $E_{\text{rep}}(4s,3d)$. Na configuração Y, ϵ_{4s} envolve 2 repulsões (4s, 3d). Logo na transição $X \rightarrow Y$, o aumento em ϵ_{4s} deve-se à substituição de uma interação de repulsão (4s,4s), por uma de maior energia (4s,3d) decorrente do rearranjo dos elétrons.

O aumento de ϵ_{3d} nesta transição deve-se à substituição de uma repulsão (3d,4s) na configuração X por uma repulsão (3d,3d) de maior energia na configuração Y.

Embora, a partir da análise da Figura 5 não seja óbvio, que a configuração X tem menor energia do que a Y como mostram os cálculos de Hartree-Fock, sabendo-se que a energia total do átomo não é a soma das energias orbitais (equação 1), é possível compreender porque no estado fundamental um orbital de maior energia (4s) é ocupado apesar de existirem orbitais vagos de menor energia (3d). O ponto é que os orbitais vagos de menor energia no estado fundamental possuem energia maior em outra configuração na qual tais orbitais são ocupados, ou seja, os orbitais considerados vagos só estão disponíveis a uma energia maior do que a do orbital mais alto ocupado.

Resumindo, o princípio de Aufbau depende da minimização da energia total do átomo e não das energias orbitais, o que pode ser explicado considerando-se que para um dado átomo não existe um único conjunto de energias orbitais como sugere a Figura 3, e sim que cada configuração eletrônica tem seu próprio conjunto. Isto torna evidente outra diferença em relação as soluções para o átomo de hidrogênio, em cujo caso os níveis de energia são definidos pela equação de Schrödinger sem considerar qual deles possa estar ocupado.

Conclusão

O método de Hartree-Fock estabelece as regras fundamentais, denominações e conceitos empregados pelos químicos na descrição do modelo orbital eletrônico para átomos e moléculas. Para o ensino deste assunto não é necessário que o docente domine completamente a teoria quântica, embora seja necessário adquirir uma compreensão conceitual correta dos seus aspectos mais importantes. A seguir, listam-se alguns destes:

- **As energias orbitais não são níveis de energia**
A energia orbital representa a energia de um elétron em um dado orbital e contribui para a energia total do átomo (equação 1). Os valores totais de energia determinam os níveis permitidos para um átomo polieletrônico.
- **As energias orbitais correspondem aproximadamente ao negativo das energias de ionização**
A concordância das energias orbitais com as energias de ionização obtidas experimentalmente é geralmente boa. Esta é uma das razões pela qual não se deseja abandonar o modelo orbital.
- **A energia orbital aumenta em geral para um “número quântico” n e para um mesmo número quântico n, aumenta com o “número quântico l”**
Mostrou-se que ϵ_{4s} é maior que ϵ_{3d} em todas as configurações nas quais ambos os orbitais estão ocupados, o que explica porque os elétrons no orbital 4s são ionizados antes dos 3d.
- **O princípio de Aufbau ou ordem de preenchimento, depende da minimização da energia total do átomo e não das energias orbitais**
Pode-se utilizar a tabela mnemônica para determinar-se a ordem de preenchimento de orbitais em átomos neutros e mencionar-se como exemplo o caso 4s vs. 3d.
- **A energia orbital depende da configuração eletrônica**
Isto quer dizer que a energia orbital é definida em relação a ocupação de todos os orbitais, incluindo ele mesmo, e permite compreender porque no estado fundamental orbitais de maior energia são ocupados mesmo restando orbitais de menor energia desocupados.

Referências Bibliográficas

1. **Pilar F. L.**, “4s Is Always Above 3d!” J. Chem. Educ., 1978, 55: 2-6.
2. **Scerri, E. R.**, “Transition Metal Configurations and Limitations of the Orbital Approximation”, J. Chem. Educ., 1989, 66: 481-483.

3. **Melrose M. P.; Scerri E. R.** , “Why the 4s Orbital Is Occupied Before the 3d”, J. Chem. Educ., 1996, 73: 498-503.
4. **Vanquickenborne L. G.; Pierloot K.; Devogel D.**, “Transition Metals and the Aufbau Principle”, J. Chem. Educ., 1994, 71: 469-471.