

A demonstração e o enunciado do teorema supra mencionado foram apresentados pelo autor deste artigo por ocasião da 1ª Reunião Anual da SBQ, associada à 30ª Reunião Anual da SBPC, em 15 de julho de 1978<sup>25</sup>.

#### BIBLIOGRAFIA

- <sup>1</sup> K. J. Laidler, *Chemical Kinetics*, 2ª ed., McGraw-Hill, N.Y. (1965).
- <sup>2</sup> A. A. Frost e R. G. Pearson, *Kinetics and Mechanism*, 2ª e., John Wiley & Sons, N. Y. (1961).
- <sup>3</sup> S. W. Benson, *The Foundations of Chemical Kinetics*, McGraw-Hill, N. Y. (1960).
- <sup>4</sup> I. Amdur e G. G. Hammes, *Chemical Kinetics: principles and selected topics*, McGraw-Hill, N. Y. (1966).
- <sup>5</sup> B. Stevens, *Chemical Kinetics*, Chapman & Hall, London (1961).
- <sup>6</sup> E. L. King, *How Chemical Reactions Occur*, W. A. Benjamin, N. Y. (1964).
- <sup>7</sup> E. E. Dawson, *Kinetics and Mechanisms of Reactions*, Methuen, London (1973).
- <sup>8</sup> N. Emanuel e D. Knorre, *Cinétique Chimique*, Mir, Moscou (1975).
- <sup>9</sup> E. Cremer e M. Pahl, *Kinetik der Gasreaktionen*, Walter de Gruyter, Berlin (1961).
- <sup>10</sup> H. Kehlen, F. Kuschel e H. Sackmann, *Grundlagen der chemischen Kinetik*, Vieweg, Braunschweig (1974).
- <sup>11</sup> H. R. Christen, *Chemie-Thermodynamik und Kinetik chemischer Reaktionen*, Diesterweg - Salle, Frankfurt am Main (1974).
- <sup>12</sup> S. Glasstone, *Textbook of Physical Chemistry*, 2ª ed., décima quarta impressão, Van Nostrand, N. Y. (1961).
- <sup>13</sup> W. J. Moore, *Physical Chemistry*, 4ª ed., Prentice-Hall, N. J. (1972).
- <sup>14</sup> G. W. Castellan, *Physical Chemistry*, Addison - Wesley, Mass. (1964).
- <sup>15</sup> E. J. Rosenbaum, *Physical Chemistry*, Meredith Corporation, N. Y. (1970).
- <sup>16</sup> G. H. Duffey, *Physical Chemistry*, McGraw-Hill, N. Y. (1962).
- <sup>17</sup> J. Rose, *Dynamic Physical Chemistry*, Isaac Pitman & Sons, London (1961).
- <sup>18</sup> H. Ulich e W. Jost, *Kurzes Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, Steinkopf, Darmstadt (1960).
- <sup>19</sup> A. Ecken e E. Wicke, *Grundriss der Physikalischen Chemie*, 9ª ed., Geest & Portig, Leipzig (1958).
- <sup>20</sup> K. G. Denbigh, *The Principles of Chemical Equilibrium*, University Press, Cambridge (1956), p. 442-447.
- <sup>21</sup> M. Manes, L. J. Hofer e S. Weller, *J. Chem. Phys.* 18 (1950), 1355.
- <sup>22</sup> C. A. Hollingsworth, *J. Chem. Phys.* 20 (1952), 921, 1649.
- <sup>23</sup> R. Aris, *Arch. Rational Mech. Anal.* 19, 81 (1965) (teoremas 14 e 15).
- <sup>24</sup> S. W. Benson, *op. cit.*, p. 11.
- <sup>25</sup> W. G. Engel, *Ciência e Cultura*, 30(7), 323 (1978).

#### NOTA TÉCNICA

### MÉTODO SIMPLES PARA O CÁLCULO DAS FORMAS E DAS ORIENTAÇÕES ESPACIAIS DOS ORBITAIS "f".

Ilzemar Schneider

*Departamento de Química - Universidade Federal de Santa Maria  
97.100 - Santa Maria - RS - Brasil*

(Recebido em 10/08/1979)

As formas e as orientações especiais dos orbitais s, p e d são encontradas, com grande facilidade, na literatura, tanto de nível superior como secundário. Portanto, todo estudo do assunto está muito bem familiarizado com estes orbitais.

O mesmo já não sucede com os orbitais f. As suas formas, bastante diferentes entre si e, as suas orientações espaciais aparecem poucas vezes e somente em revistas científicas ou obras bastante especializadas. Nestas, tem-se, às vezes, dificuldades em interpretar as verdadeiras orientações espaciais dos orbitais nas figuras apresentadas. Também, em alguns casos, há discordâncias entre os autores nas formas e orientações espaciais<sup>1,2,3,5,6</sup>.

Estes fatos motivaram o cálculo das funções de onda globais destes orbitais conforme Schneider<sup>8</sup>, a partir das funções de onda parciais.

O sistema de cálculo para as funções de onda parciais encontra-se na literatura<sup>4,6,7</sup>. Em seguida, foram calculados, pelo método da derivação, os ângulos das densidades eletrônicas máximas das equações de onda de cada orbital 4f. Logo após, para uma exata visualização das formas e orientações espaciais dos orbitais 4f, cada orbital foi inscrito em um cubo.

#### DESENVOLVIMENTO DO CÁLCULO

As funções de onda parciais representadas nas Tabelas 1, 2 e 3 foram extraídas de Pauling e Wilson<sup>6</sup>.

A seguir, obteve-se a função de onda global para cada orbital 4f fazendo o produto das funções de onda parciais, acima representadas, para cada conjunto dos três primeiros números quânticos. A indicação genérica da função de onda global é a seguinte:

$$\psi_{m\ell m}(r, \theta, \phi) = R_{n\ell}(r) \Theta_{n\ell}(\theta) \Phi_m(\phi)$$

Os resultados encontram-se na tabela 4.

Logo após, efetuou-se a análise matemática destas equações, derivando-as em relação a  $\theta$  e  $\phi$ , para a pesquisa dos máximos existentes. Obteve-se, assim, os valores dos ângulos para  $\theta$  e  $\phi$  que correspondem às densidades eletrônicas máximas para cada orbital, com a respectiva indicação do sinal positivo ou negativo para a função de onda em cada ângulo calculado.

Estes resultados estão expressos na Tabela 5.

Tabela 1 – Função de onda hidrogenóide  $R_{m\ell}(r)$  para os orbitais 4f.

$$R_{43}(r) = \frac{(Z/a_0)^{3/2}}{96 \cdot 35} \rho^3 e^{-\rho/2}$$

Tabela 2 – Funções de onda  $\Theta_{\ell m}(p)$  para os orbitais f.

$$\Theta_{30} = \frac{3\sqrt{14}}{4} ( \frac{5}{3} \cos^3 \theta - \cos \theta )$$

$$\Theta_{3\pm 1} = \frac{\sqrt{42}}{8} \text{sen } \theta (5 \cos^2 \theta - 1)$$

$$\Theta_{3\pm 2} = \frac{\sqrt{105}}{4} \text{sen}^2 \theta \cos \theta$$

$$\Theta_{3\pm 3} = \frac{\sqrt{70}}{8} \text{sen}^2 \theta$$

Tabela 3 – Funções de onda  $\Phi_m(\theta)$  para os orbitais f.

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

$$\Phi_1 = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos \phi$$

$$\Phi_{-1} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \text{sen } \phi$$

$$\Phi_2 = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos^2 \phi$$

$$\Phi_{-1} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \text{sen}^2 \phi$$

$$\Phi_3 = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos^3 \phi$$

$$\Phi_{-3} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \text{sen}^3 \phi$$

Tabela 4 – Funções de onda globais para os sete orbitais hidrogenóides 4f.

$$\psi_{430} = \frac{1}{3072 \sqrt{5\pi a_0^3}} \frac{r^3}{a_0^3} e^{-r/4a_0} (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta)$$

$$\psi_{43\pm 1} = \frac{\sqrt{3}}{3072 \sqrt{10\pi a_0^3}} \frac{r^3}{a_0^3} e^{-r/4a_0} \text{sen } \theta (5 \cos^3 \theta - 1)$$

$$\psi_{43+1} = \frac{\sqrt{3}}{3072 \sqrt{10\pi a_0^3}} \frac{r^3}{a_0^3} e^{-r/4a_0} \text{sen } \theta (5 \cos^2 \theta - 1) \text{sen } \phi$$

$$\psi_{43+2} = \frac{\sqrt{3}}{3072 \sqrt{\pi a_0^3}} \frac{r^3}{a_0^3} e^{-r/4a_0} \text{sen}^2 \theta \cos \theta \cos^2 \phi$$

$$\psi_{43-2} = \frac{\sqrt{3}}{3072 \sqrt{\pi a_0^3}} \frac{r^3}{a_0^3} e^{-r/4a_0} \text{sen}^2 \theta \cos \theta \text{sen}^2 \phi$$

$$\psi_{43+3} = \frac{1}{3072 \sqrt{2\pi a_0^3}} \frac{er^3}{a_0^3} e^{-r/4a_0} \text{sen}^3 \theta \cos^3 \phi$$

$$-\psi_{43-3} = \frac{1}{3072 \sqrt{2\pi a_0^3}} \frac{r^3}{a_0^3} e^{-r/4a_0} \text{sen}^3 \theta \text{sen}^3 \phi$$

Tabela 5 – Relação dos ângulos para  $\theta$  e  $\phi$  que correspondem às densidades eletrônicas máximas para cada um dos sete orbitais 4f com a respectiva indicação do sinal para a função de onda.

$\psi_{430}$		$\theta$	$\psi$
		$0^\circ$	+
		$63^\circ 26' 6''$	-
		$116^\circ 33' 54''$	+
		$180^\circ$	-
$\psi_{43+1}$	$\phi$	$\theta$	$\psi$
		$31^\circ 5' 27''$	+
	$0^\circ$	$90^\circ$	-
		$148^\circ 54' 33''$	+
	$180^\circ$	$31^\circ 5' 27''$	-
		$90^\circ$	+
		$148^\circ 54' 33''$	-
$\psi_{43-}$	$\phi$	$\theta$	$\psi$
		$31^\circ 5' 27''$	+
	$90^\circ$	$90^\circ$	-
		$148^\circ 54' 33''$	+
	$270^\circ$	$31^\circ 5' 27''$	-
		$90^\circ$	+
		$148^\circ 54' 33''$	-
$\psi_{43+2}$	$\theta$	$\phi$	$\psi$
		$0^\circ$	+
	$54^\circ 44'$	$54^\circ 44'$	-
		$180^\circ$	+
		$270^\circ$	-
	$125^\circ 16'$	$0^\circ$	-
		$90^\circ$	+
		$180^\circ$	-
		$270^\circ$	+
$\psi_{43-2}$	$\theta$	$\phi$	$\psi$
		$15^\circ$	+
	$54^\circ 44'$	$135^\circ$	-
		$225^\circ$	+
		$315^\circ$	-
	$125^\circ 16'$	$45^\circ$	-
		$135^\circ$	+
		$225^\circ$	-
		$315^\circ$	+
$\psi_{43+3}$	$\theta$	$\phi$	$\psi$
		$0^\circ$	+
		$60^\circ$	-
	$90^\circ$	$120^\circ$	+
		$180^\circ$	-
		$240^\circ$	+
		$300^\circ$	-
$\psi_{43-3}$	$\theta$	$\phi$	$\psi$
		$30^\circ$	+
		$90^\circ$	-
	$90^\circ$	$150^\circ$	+
		$210^\circ$	-
		$270^\circ$	+
		$330^\circ$	-

Em seguida, interpretou-se a forma e a orientação espacial de cada orbital a partir dos ângulos calculados.

Para uma perfeita visualização, cada orbital foi inscrito em um cubo como se pode observar nas figuras a seguir.

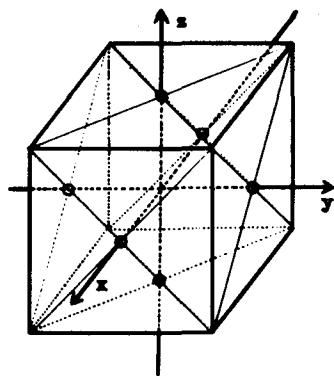


Fig. 1 - O sistema de eixos

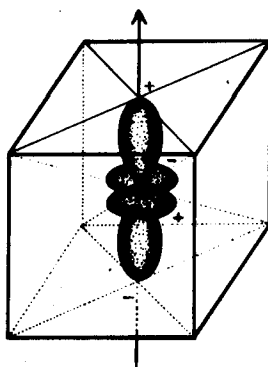


Fig. 2 - O orbital  $\psi_{430}$

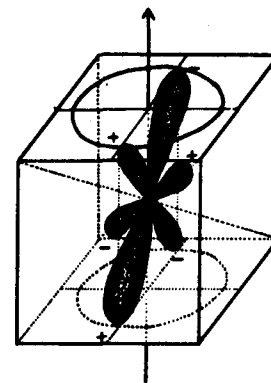


Fig. 3 - O orbital  $\psi_{43+1}$

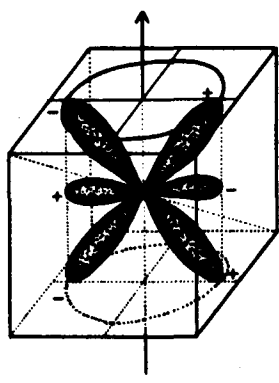


Fig. 4 - O orbital  $\psi_{43-1}$

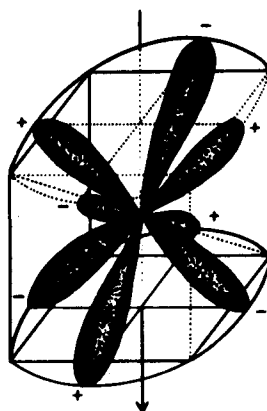


Fig. 5 - O orbital  $\psi_{42+2}$

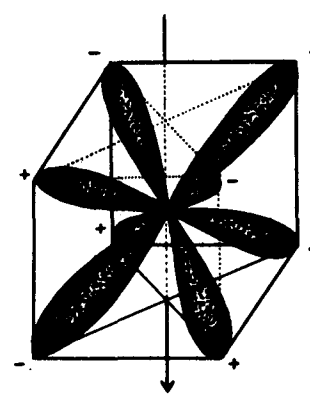


Fig. 6 - O orbital  $\psi_{42-2}$

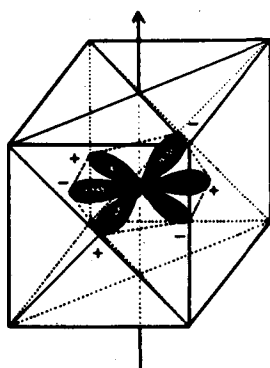


Fig. 7 - O orbital  $\psi_{42+1}$

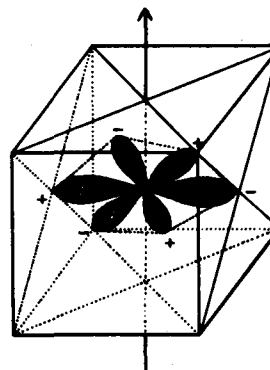


Fig. 8 - O orbital  $\psi_{42-1}$

Os resultados encontrados coincidem, exatamente, com os obtidos, recentemente, através de um complexo programa<sup>2</sup> de computação, tendo o presente método a vantagem de ser extremamente acessível.

<sup>1</sup>C. Becker, J. Chem. Educ., 41, 358 (1964).

<sup>2</sup>J. Brickmann, M. Kloffler, und H. U. Raab, Chemie in unserer Zeit, 12, 23 (1978).

<sup>3</sup>A. V. Bunge, *Introdução à Química Quântica*, Edgard Blücher, São Paulo, 1977, p. 92.

<sup>4</sup>P. J. Durrant, B. Durrant, *Introduction to Advanced Inorganic Chemistry*, Longmans, Green and Co. Ltd., London, 1966, p. 32.

<sup>5</sup>H. G. Friedman, G. R. Chopin, and D. G. Feuerbacher, J. Chem. Educ., 41, 354 (1964).

<sup>6</sup>L. Pauling, and E. B. Wilson, *Introduction to Quantum Mechanics*, McGraw-Hill Book Co., Tokio, 1935, p. 133.

<sup>7</sup>E. M. A. Peixoto, Química Nova, 1(2), 10 (1978).

<sup>8</sup>I. Schneider, Química Quântica, Editora Meridional EMMA, Pôrto Alegre, 1976, p. 35.