

## Constantes e Unidades

$$\pi = 3.14159$$

$$e = 2,71828$$

$$\text{Velocidade da luz no vácuo: } c = 2,9979 \cdot 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

$$\text{Permissividade do vácuo: } \epsilon_0 = 8,85419 \cdot 10^{-12} \frac{\text{F}}{\text{m}}$$

$$\text{Permeabilidade do vácuo: } \mu_0 = 1,2566 \cdot 10^{-6} \frac{\text{N}}{\text{A}^2}$$

$$\text{Massa do elétron: } m_e = 9,10939 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$$

$$\text{Massa do próton: } m_p = 1,6726 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$\text{Massa do neutrón: } m_n = 1,6749 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$\text{Carga elementar: } e = 1,602177 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

$$\text{Constante de Avogadro: } N_A = 6,02214129 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$\text{Constante de Stefan: } \sigma = 5,6705 \cdot 10^{-8} \frac{\text{W}}{\text{m}^2\text{K}^4}$$

$$\text{Constante de Boltzman: } k_B = 1,380658 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

$$\text{Constante dos gases ideais: } R = 8,314462 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}$$

$$\text{Constante de Planck: } h = 6,626076 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$$

$$\text{Constante de Planck normalizada: } \hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,05457 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$$

$$\text{Raio de Bohr: } a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = 5,29 \cdot 10^{-11} \text{ m}$$

$$\text{Energia de Bohr: } E_0 = \frac{m_e e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} = 2,18 \cdot 10^{-18} \text{ J}$$

$$\text{Elétronvolt: } eV = 1,602177 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$\text{Unidade de massa atômica (Dalton): } u = 1,660538921 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$\text{Unidade de viscosidade (Poise): } P = 0,1 \text{ Pa} \cdot \text{s} = 0,1 \frac{\text{kg}}{\text{ms}}$$

$$\text{Debye: } D = 3.335640952 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$$

## Física Quântica

$$\text{Relações de de Broglie: } \nu = E/h, \lambda = h/p; \text{ para fótons: } E = pc = h\nu$$

$$\text{Princípios de indeterminação: } \Delta x \Delta p \geq \frac{1}{2}\hbar, \quad \Delta E \Delta t \geq \frac{1}{2}\hbar$$

$$\text{Equação de Schrödinger: } -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} + V(x,t)\Psi(x,t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t}$$

$$\text{Equação de Schrödinger independente do tempo: } -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x)$$

$$\text{Variação com o tempo de } \Psi \text{ para um potencial independente do tempo: } \phi(t) = e^{-iEt/\hbar}$$

Operadores:

$$\text{Momento linear (comp. } x): p_{x,\text{op}} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$$

$$\text{Hamiltoniano independente do tempo: } H_{\text{op}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)$$

$$\text{Hamiltoniano dependente do tempo: } H_{\text{op}} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$$

$$\text{Componente } z \text{ do momento angular: } L_{z,\text{op}} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$$

$$\text{Valor esperado para uma função } f(x): \langle f(x) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) f(x) \psi(x) dx$$

$$\text{para uma grandeza representada por um operador } f_{\text{op}}: \langle f \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) f_{\text{op}} \psi(x) dx$$

Oscilador Harmônico:

$$\text{Potencial: } V(x) = \frac{1}{2} K x^2 = \frac{1}{2} m \omega^2 x^2, \text{ onde } K = \text{constante de força}$$

$$\text{Funções de onda: } \psi_n(x) = C_n e^{-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}} H_n(x), H_n(x) = \text{polinômio de Hermite de grau } n$$

$$\text{Níveis de energia: } E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega, n = 0, 1, \dots$$

$$\text{Regra de seleção: } \Delta n = \pm 1$$

## Átomo de Hidrogênio ou Hidrogenóide

Potencial:  $V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$

Funções de onda:  $\psi_{nlm_l}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_{lm_l}(\theta, \phi) = R_{nl}(r)f_{lm_l}(\theta)g_{m_l}(\phi)$

Relações entre os números quânticos:  $n = 1, 2, \dots; \quad l = 0, 1, 2, \dots, n - 1;$

$$m_l = -l, -(l-1), \dots, -1, 0, 1, \dots, l-1, l$$

Código para  $l = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$ :  $s, p, d, f, g, h, \dots$

Código para camadas com  $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ :  $K, L, M, N, \dots$

Regras de seleção:  $\Delta l = \pm 1; \quad \Delta m_l = 0$  ou  $\pm 1$

Níveis de energia:  $E_n = -\frac{Z^2}{n^2}E_0$

Momento angular orbital:  $L = \sqrt{l(l+1)} \cdot \hbar$

Componente  $z$  do momento angular orbital:  $L_z = m_l \hbar$

Spin do elétron:  $S = \sqrt{s(s+1)} \cdot \hbar$ , onde  $s = \frac{1}{2}$

Componente  $z$  do spin:  $S_z = m_s \hbar$ , onde  $m_s = \pm \frac{1}{2}$

Ordem dos orbitais em átomos com mais de um elétron:

$$1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p$$

## Moléculas: Teoria da Ligação de Valência

Eletronegatividade de Pauling:  $|\chi_{P,A} - \chi_{P,B}| = 0.102 \sqrt{\{D(A-B) - 0.5[D(A-A) + D(B-B)]\}}$ ,  
onde  $D(X-Y)$  = energia de dissociação de uma ligação X-Y

Eletronegatividade de Mulliken:  $\chi_M = \frac{1}{2}(I + E_{ea})$ ,

onde  $I$  = energia de ionização,  $E_{ea}$  = afinidade eletrônica

Conversão entre as duas eletronegatividades:  $\chi_P \simeq 1.35 \cdot \sqrt{\chi_M} - 1.37$

Hibridizações dos orbitais do nível 2 do átomo de carbono:

$$sp: h_1 = s + p_z, h_2 = s - p_z$$

$$sp^2: h_1 = s + \sqrt{2}p_y, h_2 = s + \sqrt{\frac{3}{2}}p_x - \sqrt{\frac{1}{2}}p_y, h_3 = s - \sqrt{\frac{3}{2}}p_x - \sqrt{\frac{1}{2}}p_y$$

$$sp^3: h_1 = s + p_x + p_y + p_z, h_2 = s - p_x - p_y + p_z, h_3 = s - p_x + p_y - p_z, h_4 = s + p_x - p_y - p_z$$

# Moléculas: Teoria do Orbital Molecular

## Moléculas diatômicas homonucleares

Orbitais de moléculas diatômicas homonucleares do segundo período (átomos A e B):

$$1\sigma_g = c_{1\sigma_g}(2s_A + 2s_B), 1\sigma_u = c_{1\sigma_u}(2s_A - 2s_B), 2\sigma_g = c_{2\sigma_g}(2p_{z,A} + 2p_{z,B}), \\ 2\sigma_u = c_{2\sigma_u}(2p_{z,A} - 2p_{z,B}), 1\pi_u = c_{1\pi_u}(2p_{x/y,A} + 2p_{x/y,B}), 1\pi_g = c_{1\pi_g}(2p_{x/y,A} - 2p_{x/y,B})$$

Ordem dos orbitais:  $\text{Li}_2\text{-N}_2$  ( $Z = 3, \dots, 7$ ):  $1\sigma_g, 1\sigma_u, 1\pi_u, 2\sigma_g, 1\pi_g, 2\sigma_u$

$$\text{O}_2\text{-“Ne}_2\text{”} (Z = 8, 9, 10): 1\sigma_g, 1\sigma_u, 2\sigma_g, 1\pi_u, 1\pi_g, 2\sigma_u$$

Ordem de ligação:  $b = \frac{1}{2}(n - n^*)$ ,

onde  $n$  = no. de  $e^-$  em orbitais ligantes,  $n^*$  = no. de  $e^-$  em orbitais antiligantes

Espectroscopia de fotoelétrons:  $I_i = -\varepsilon_i = E_\nu - E_{cin,e^-} = h\nu - \frac{m_e v^2}{2} = h\nu - \frac{r_e E}{2}$ ,

onde  $I_i$  = energia de ionização de um  $e^-$  no orbital  $i$ ,  $\varepsilon_i$  = energia de um  $e^-$  no orbital  $i$ ,  $\nu$  = frequência do fóton incidente,  $E_{cin,e^-}$  = energia cinética do  $e^-$  ejetado

## Método Baseado no Princípio Variacional

Método para encontrar as energias  $E_i$  e os pesos  $\vec{c}_i$  dos orbitais  $\psi_i = \sum_{j=1}^N c_{i,j} \chi_j$ ,  $i = 1, N$

1. Definir as Matrizes hamiltoniana  $H = \{H_{i,j}\}$  e “de sobreposição”  $S = \{S_{i,j}\}$ , onde

$$H_{i,j} := \int \chi_i \hat{H} \chi_j d\tau = H_{j,i} \text{ integral de ressonância} \Rightarrow H_{i,i} = E(\chi_i) =: \alpha_i$$

$$S_{i,j} := \int \chi_i^* \chi_j d\tau = S_{j,i} \text{ integral de sobreposição} \Rightarrow S_{i,i} = 1$$

2. Diagonalizar a matriz  $S^{-1}H$ :  $C^{-1}S^{-1}HC = E$ ,  $\Rightarrow E = \text{diag}\{E_i\}$ ,  $C = \{\vec{c}_i\}$

(Outra maneira de encontrar as energias  $E_i$ : resolver  $\det(H - E_i S) = 0$ )

Caso Diatômico (orbitais de base  $\chi_A, \chi_B$ ,  $S := S_{A,B} = S_{B,A}$ ,  $\beta := H_{A,B} = H_{B,A}$ ):

Equações seculares:  $(\alpha_A - E)c_A + (\beta - ES)c_B = 0$ ,  $(\beta - ES)c_A + (\alpha_B - E)c_B = 0$

Condição da determinante secular:  $\det(H - E_i S) = (\alpha_A - E_i)(\alpha_B - E_i) - (\beta - E_i S)^2 = 0$

Caso Diatômico Homonuclear ( $\alpha_A = \alpha_B =: \alpha$ ):

$$\text{Orbital ligante: } E_+ = \frac{\alpha + \beta}{1 + S}, c_A = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}, c_B = c_A, \psi_+ = \frac{\chi_A + \chi_B}{\sqrt{2(1+S)}}$$

$$\text{Orbital antiligante: } E_- = \frac{\alpha - \beta}{1 - S}, c_A = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}, c_B = -c_A, \psi_- = \frac{\chi_A - \chi_B}{\sqrt{2(1-S)}}$$

Caso Diatômico Heteronuclear “sem sobreposição” ( $S = 0$ , supondo  $\alpha_B > \alpha_A$ ):

“Ângulo de mistura”:  $\zeta := \frac{1}{2} \arctan\left(\frac{2|\beta|}{\alpha_B - \alpha_A}\right)$

$$E_+ = \alpha_A + \beta \tan \zeta, \psi_+ = \cos \zeta \cdot \chi_A + \sin \zeta \cdot \chi_B$$

$$E_- = \alpha_B - \beta \tan \zeta, \psi_- = -\sin \zeta \cdot \chi_A + \cos \zeta \cdot \chi_B$$

Aproximações de Hückel (para moléculas tipo  $C_N H_M$ ):

- Supor um esqueleto rígido de ligações  $\sigma$ , levar em conta apenas os orbitais  $2p$  dos átomos de C que são perpendiculares às ligações (e formarão ligações  $\pi$ )

-  $S_{i,j} = 0$  ( $i \neq j$ ) “sem sobreposições”  $\Rightarrow S = I$

-  $H_{i,i} = \alpha_i =: \alpha = -10,7$  eV é igual para todos os orbitais  $2p$

-  $H_{i,j}$  ( $i \neq j$ ) é igual  $\beta = -2,4$  eV para vizinhos, 0 para não-vizinhos

Energias de uma molécula tipo sequência de  $N$  átomos:  $E_i = \alpha + 2\beta \cos \frac{i\pi}{N+1}$ ,  $i = 1, N$

Energias de uma molécula tipo anel de  $N$  átomos:  $E_i = \alpha + 2\beta \cos \frac{2i\pi}{N}$ ,  $i = 1, N$