

## Constantes e Unidades

$$\pi = 3.14159$$

$$e = 2,71828$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\text{Constante de Rydberg: } R = 1,097 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$$

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

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

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

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

$$\text{Debye: } 1 \text{ D} = 3.335640952 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$$

## Átomo de Hidrogênio

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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: Li<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> (Z = 3, ..., 7): 1σ<sub>g</sub>, 1σ<sub>u</sub>, 1π<sub>u</sub>, 2σ<sub>g</sub>, 1π<sub>g</sub>, 2σ<sub>u</sub>

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

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:  $I_i = -\varepsilon_i = E_\nu - E_{cin,e^-} = h\nu - \frac{m_e v^2}{2} = h\nu - \frac{reE}{2}$

## Moléculas diatômicas heteronucleares

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:  $\chi_P \simeq 1.35 \cdot \sqrt{\chi_M} - 1.37$

## 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<sub>N</sub>H<sub>M</sub>):

- 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”  $\Rightarrow S = I$

-  $H_{i,i} = \alpha_i =: \alpha$  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:  $E_k = \alpha + 2\beta \cos \frac{k\pi}{N+1}$ ,  $k = 1, N$