

Interações Atômicas e Moleculares Lista 1: Gabarito

Problema 1

A simplificação de desconsiderar a interação entre os elétrons e considerar que cada elétron ocupa o seu próprio orbital.

Problema 2

a) Dois férmions “iguais” (i.e. dois elétrons, dois prótons, etc.) não podem se encontrar no mesmo estado quântico, dados por parâmetros ou números quânticos.

Ou: Em um sistema com vários férmions “iguais”, todos se encontram em diferentes estados quânticos.

b) Um método para estimar a estrutura e os níveis de energia de uma molécula. Se baseia no fato, de que as massas dos núcleos dos átomos têm massas muito mais altas que os elétrons, fazendo a simplificação que os núcleos são imóveis, calculando os orbitais apenas pros elétrons e depois calculando a energia total da molécula. Isto é repetido variando as posições dos núcleos para minimizar a energia total da molécula.

Problema 3

Vide aula 4, sl. 5.

Problema 4

Os dois elétrons na combinação simétrica dos orbitais $1s$ dos dois átomos, $\psi_S = \chi_{H1sA} + \chi_{H1sB}$, um com spin “pra cima” e um com spin “pra baixo”. O spin total é zero, os dois elétrons têm spins opostos.

Problema 5

Combinação linear de duas funções de onda atômicas de átomos vizinhos.

Problema 6

Ligação σ : visto na direção do eixo que liga os átomos (normalmente tomado como eixo z), parece com um orbital atômico s (redondo).

Ligação π : visto na direção do eixo z parece com um orbital atômico p (dois lóbulos).

σ : $s + s$, $s + p_z$ e $p_z + p_z$.

π : $p_x + p_x$ e $p_y + p_y$.

Problema 7

$\int \psi_{sp}^2 = \int \frac{1}{2}(2s \pm 2p_z)^2 d\tau = \frac{1}{2} \int (2s \pm 2p_z)^2 d\tau = \frac{1}{2} \int (2s)^2 \pm 2(2s \cdot 2p_z) + (2p_z)^2 d\tau = \frac{1}{2} [\int (2s)^2 d\tau \pm 2 \int (2s \cdot 2p_z) d\tau + \int (2p_z)^2 d\tau] = \frac{1}{2} [1 \pm 2 \cdot 0 + 1] = \frac{1}{2} \cdot 2 = 1$, já que $2s$ e $2p_z$ são normalizados, isto é, $\int (2s)^2 d\tau = 1$ e $\int (2p_z)^2 d\tau = 1$, enquanto o produto das duas funções de onda é uma função simétrica em relação ao espelhamento através do plano xy , isto é, para uma contribuição no ponto (x, y, z) há uma contribuição de sinal oposto e mesmo valor absoluto no ponto $(x, y, -z)$, tal que as duas se cancelam, e a integral sobre o espaço inteiro é zero, $\int (2s \cdot 2p_z) d\tau = 0$.

Problema 8

A combinação linear de orbitais (de energias próximas) formando novos orbitais, chamados orbitais híbridos.

Ela é “necessária” para obter a geometria que minimiza a energia da molécula contendo o átomo em questão (diria eu, mas não sei o que a pessoa, que formulou esta pergunta, queria).

Carbono:

- sp : 2 orbitais híbridos fazendo ângulos de 180° entre sí, e de 90° com os dois orbitais não-híbridos.

- sp^2 : 3 orbitais híbridos fazendo ângulos de 120° entre sí, e de 90° com o orbital não-híbrido.

- sp^3 : 4 orbitais híbridos fazendo ângulos de 109.47° entre sí.

Combinações:

- sp : o orbital $2s$ e um dos $2p$

- sp^2 : o orbital $2s$ e dois dos $2p$

- sp^3 : o orbital $2s$ e três dos $2p$

Problema 9

CHCH: sp

CH₂=CH₂: sp^2

H₂C=O: sp^2

CH₄: sp^3

Problema 10

Um orbital que abrange a molécula inteira, não apenas a ligação entre dois átomos.

A função de onda baseada na teoria da ligação de valência é esta segunda (da ligação entre dois átomos), e a baseada na teoria do orbital molecular a que abrange a molécula inteira.

No caso da molécula de H₂, os orbitais $\psi^*\psi$ são as mesmas nas duas teorias, mas com interpretações diferentes (vide frases anteriores) e nomes diferentes: Na teoria da ligação de valência: σ_{1s} e σ_{1s}^* , e na teoria do orbital molecular: 1σ ou $1\sigma_g$ e 2σ ou $1\sigma_u$.

Problema 11

Ter energias próximas.

Problema 12

Diagrama: aula 5, sl. 17, preenchido para o estado fundamental: sl. 18.

Configurações eletrônicas:

Estado fundamental: $1\sigma^2$ ou $1\sigma_g^2$,

Primeiro estado excitado: $1\sigma^1 2\sigma^1$ ou $1\sigma_g^1 1\sigma_u^1$.

Problema 13

A configuração eletrônica da molécula He_2 seria $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2$, mas a energia desta hipotética molécula é mais alta que aquela dos dois átomos de He separados, então ela não se forma. Obs.: Na verdade, existe a “molécula” de dois átomos de hélio, ligados não por compartilhamento de orbitais atômicos, mas por forças Van der Waals (no caso, forças de dispersão de London, vide segunda metade da disciplina), mas ela é muito instável, tendo energia de ligação $\ll 1$ kJ/mol, e só pode existir em densidades e temperaturas muito baixas.

Problema 14

Diagrama: aula 5, sl. 26 para N_2 e sl. 27 para O_2 e F_2 .

Ordem de ligação: N_2 : $b = 3$, O_2 : $b = 2$, F_2 : $b = 1$.

Problema 15

A constante de força aumenta de B_2 a N_2 , e depois diminui até F_2 , o que faz sentido, já que a ordem de ligação mostra o mesmo comportamento: Aumenta de 1 (ligação simples) a 3 (ligação tripla, mais forte) e depois diminui de volta para 1.

Problema 16

N_2 : $b = 3$, N_2^+ : $b = 2.5 \Rightarrow \text{N}_2$ provavelmente tem maior energia de dissociação (N_2^+ tem um elétron ligante a menos).

F_2 : $b = 1$, F_2^+ : $b = 1.5 \Rightarrow \text{F}_2$ provavelmente tem menor energia de dissociação (F_2^+ tem um elétron antiligante a menos).

Problema 17

A sobreposição é dada pela integral $\int \chi_A \chi_B d\tau = \int \chi_{s_A} \chi_{p_{x,B}} d\tau$.

Já que χ_{s_A} é uma função simétrica em relação ao espelhamento através do plano yz ($x \rightarrow -x$), $\chi_{s_A}(x, y, z) = \chi_{s_A}(-x, y, z)$, e $\chi_{p_{x,B}}$, uma função antissimétrica,

$\chi_{p_{x,B}}(x, y, z) = -\chi_{p_{x,B}}(-x, y, z)$ o produto é uma função antissimétrica e a integral dela sobre o espaço inteiro é nula.

Problema 18

Grandeza χ que quantifica a capacidade de um átomo (elemento) para atrair elétrons dentro de uma ligação química. Os elétrons da ligação ficam mais perto do átomo com maior eletronegatividade.

A ligação σ na molécula de H_2 é apolar, por que os dois átomos têm a mesma eletronegatividade, e a ligação na molécula de HF é polar (os elétrons ficam mais perto do átomo de flúor), por causa da (grande) diferença de eletronegatividade entre os dois átomos.

Problema 19

Fora do escopo desta disciplina, já que é impossível determinar os esquemas de hibridização realizados pelos dois átomos e a ordem dos orbitais moleculares em termos de energia usando os conhecimentos adquiridos nas aulas, mas a solução seria:

a) Vide o arquivo COdiag.jpeg

b) Átomos diferentes \Rightarrow ligações assimétricas \Rightarrow designações sem “g” ou “u”.

Combinação ligante dos dois orbitais $2s$: 1σ

Combinação antiligante dos dois orbitais $2s$: 2σ

Combinação ligante dos dois orbitais $2p_z$: 3σ

Combinação antiligante dos dois orbitais $2p_z$: 4σ

Combinação ligante dos p_x e dos $2p_y$: 1π

Combinação antiligante dos p_x e dos $2p_y$: 2π

Atenção: por hibridização do tipo sp ($2s$ com $2p_z$) dos dois átomos, os orbitais 1σ e 2σ têm uma contribuição do orbital $2p_z$ do átomo de oxigênio, e o 3σ , do $2s$ do átomo de carbono.

c) O átomo de C contribui $4 e^-$ e O, $6 e^- \Rightarrow 10 e^-$ para distribuir

\Rightarrow configuração eletrônica: $1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^4 3\sigma^2$

d) $8 e^-$ ligantes (os 1σ , 1π e 3σ) e $2 e^-$ antiligantes (os 2σ)

$\Rightarrow b = \frac{1}{2} \cdot (8 - 2) = 3$