

## Interações Atômicas e Moleculares Lista 2: Gabarito

### Problema 1

Forças intramoleculares são forças que agem dentro de uma molécula, entre os átomos, respectivamente, entre os núcleos e os elétrons. Elas são responsáveis pela formação da molécula.

Forças intermoleculares agem entre moléculas e são responsáveis pelas propriedades dos gases, líquidos e sólidos.

### Problema 2

As forças intramoleculares são de natureza quântica. Se trata de orbitais moleculares (ou de ligação) formados pela sobreposição de orbitais atômicos resultando nas ligações interatômicas. Não há grandes diferenças entre as forças intramoleculares em gases, líquidos e sólidos.

As forças intramoleculares são de natureza eletrostática (às vezes magnética, mas isto não foi tratada na aula). Em gases são na maioria forças Van der Waals, em líquidos, Van der Waals e ligações de hidrogênio (transitórias; se tiver moléculas do tipo que fazem estas pontes, obviamente). Nos dois casos pode ter forças íon-íon e íon-dipolo também (se tiver íons). Em sólidos, elas podem ser metálicos (em metais), íon-íon (em sais), covalentes, ligações de hidrogênio (se tiver... etc.), vide aula 9.

### Problema 3

Forças que diminuem com a sétima potência da distância intermolecular.

São as forças entre dipolos com rotação livre (de Keesom) e de dispersão (de London; entre dipolos induzidos).

### Problema 4

(a) Vide aula 7, sl. 2 a 10.

(b) Vide aula 7, sl. 4 a 9 e 12 a 16. A relação entre índice de refração e polarização não foi tratada na aula.

### Problema 5

Não foi tratado na aula.

Um jeito seria colocar a molécula num campo elétrico não homogêneo. Ela se alinharia com o campo e sofreria uma força na direção do aumento do módulo do campo, proporcional ao gradiente do campo e ao momento dipolo da molécula.

### Problema 6

Vide aula 7, sl. 10 e 17 a 19. Os motivos para os campos de um quadrupolo e de um octopolo caírem com a quarta e quinta potência da distância, respectivamente, não foram tratados na aula (mas podem ser deduzidos de maneira similar ao que é feito pro dipolo no sl. 18 da aula 7, interpretando um quadrupolo como dois dipolos anti-paralelos, e um octopolo, como dois quadrupolos paralelos e orientados de maneira oposta).

### Problema 7

Para quantificar, se uma substância tem uma estrutura ordenada ou não: Se a função

tem picos e vales claros, a substância tem uma estrutura ordenada e se ela é constante (= 1), a substância não tem (vide os exemplos mostrados na aula 8).

### Problema 8

Não foi tratado na aula. As moléculas se atraem, principalmente por forças Van der Waals, causando movimentos acoplados (correntes).

### Problema 9

$\text{ClF}_3$ : Polar, as três ligações Cl-F são polares e seus momentos dipolo (isto é, suas orientações) não se cancelam (vide a geometria da molécula).

$\text{O}_3$ : Não foi dado na aula, mas a molécula é polar, apesar de consistir de apenas um elemento. As duas ligações O-O não são apolares, por que uma é simples e a outra, dupla. Já que a molécula é curvada, os momentos dipolo das duas ligações não se cancelam.

$\text{H}_2\text{O}_2$ : Polar, as duas ligações polares H-O não são em direções opostas, então os seus momentos dipolo não se cancelam.

$\text{SO}_3$ : Apolar, pela simetria trigonal planar.

$\text{XeF}_4$ : Apolar, pela simetria (os cinco átomos no mesmo plano, e as quatro ligações Xe-F fazendo ângulos de  $90^\circ$ ).

$\text{SF}_4$ : Polar, as quatro ligações S-F são polares e seus momentos dipolo (isto é, suas orientações) não se cancelam (vide a geometria da molécula).

### Problema 10

Tomando o eixo  $x$  na direção da ligação de 1.5 D e chamando o ângulo entre o eixo  $x$  e a ligação de 0.8 D (os  $109.50^\circ$ ) de  $\theta$ :

$$\begin{aligned}\mu_{\text{tot}} &= |\vec{\mu}_{\text{tot}}| = \sqrt{\mu_{\text{tot},x}^2 + \mu_{\text{tot},y}^2} = \sqrt{(\mu_{1,x} + \mu_{2,x})^2 + (\mu_{1,y} + \mu_{2,y})^2} \\ &= \sqrt{(\mu_1 + \cos \theta \cdot \mu_2)^2 + (0 \cdot \mu_1 + \text{sen } \theta \cdot \mu_2)^2} \\ &= \sqrt{(1.5 + \cos 109.50^\circ \cdot 0.8)^2 + (\text{sen } 109.50^\circ \cdot 0.8)^2} \text{ D} = 1.45 \text{ D}\end{aligned}$$

### Problema 11

$$\mu^* = \alpha \cdot E = 4\pi\epsilon_0\alpha' \cdot E = 1.64 \cdot 10^{-35} \text{ Cm} = 4.94 \cdot 10^{-6} \text{ D}$$

### Problema 12

Não foi tratado na aula.

### Problema 13

Ligações: Em sólidos metálicos são de natureza “orbitais abrangendo o material inteiro” (metálicas), em cristais iônicos (sais) são iônicas (íons atraindo-se pelo força eletrostática). Em ambos, as ligações são permanentes, enquanto em líquidos são temporárias. Além disso, em líquidos as ligações normalmente são de natureza diferente que nestes dois tipos de sólidos, por exemplo ligações de hidrogênio, mas pode haver ligações iônicas (se tiver íons, sais dissolvidos, dentro), ou metálicas, se for um metal líquido como mercúrio ou outro metal em temperaturas altas.

Estrutura: Enquanto sólidos metálicos e cristais iônicos têm estruturas rígidas e cristalinas, líquidos têm estruturas amorfas e transitórias.

### Problema 14

Diamantes consistem de átomos de carbono ligados por ligações covalentes, ligações direcionadas que não podem mudar de direção. Além disso, a estrutura tetraédrica do diamante não tem planos que possam deslizar um sobre o outro como, por exemplo, no grafite.

### Problema 15

Raios-X por terem comprimento de onda comparável às distâncias interatômicas e entre os planos cristalinos de sólidos e cristais.

### Problema 16

As forças atrativas entre moléculas polares ocorrem, por que as moléculas se alinham uma no campo da outra no sentido, de elas se atraírem. Quanto maior a temperatura, tanto mais o movimento térmico delas atrapalha este alinhamento.

Já que a polarização molar de uma substância polar é a alinhamento das suas moléculas com um campo externo, a dependência (redução) dela com a temperatura é pelo mesmo motivo que a diminuição das forças atrativas entre moléculas polares.

### Problema 17

- (a) Vide aula 10, sl. 3 a 9.
- (b) Não foi tratado na aula.
- (c) Vide aula 10, sl. 2
- (d) Vide aula 10, sl. 7 a 9.

### Problema 18

Esta pergunta fica mais fácil escrevendo  $u(r)$  como  $u(r) = \epsilon r^{*12} r^{-12} - 2\epsilon r^{*6} r^{-6}$  Achar o mínimo:  $\frac{du}{dr} = 0$

$$\frac{du}{dr} = -12 \cdot \epsilon r^{*12} r^{-13} - 2 \cdot (-6) \cdot \epsilon r^{*6} r^{-7} = 12\epsilon r^{*6} (-r^{*6} r^{-13} + r^{-7}) = 0$$
$$\Rightarrow -r^{*6} r^{-13} + r^{-7} = 0 \Rightarrow r^{-7} = r^{*6} r^{-13}$$

Já que não estamos interessados numa possível solução  $r = 0$  ou  $r = \infty$  podemos multiplicar a equação por  $r^{13}$ :  $\Rightarrow r^6 = r^{*6}$ .

A única solução real e positiva é  $r = r^*$  QED

A Força:  $F(r) = \frac{du}{dr} = 12\epsilon r^{*6} (r^{*6} \cdot r^{-13} - r^{-7})$  (Já tínhamos feito esta derivada).

### Problema 19

O desenho no sl. 10 da aula 9 mostra que numa estrutura cúbico de corpo centrado (ou cúbico I, ou bcc), uma célula unitária contém 2 átomos (um no centro e 8 oitavos nos cantos).

$$\Rightarrow a = V_{c.u.}^{1/3} = \left(\frac{m_{c.u.}}{\rho}\right)^{1/3} = \left(\frac{2m_{Cr}}{\rho}\right)^{1/3} = 288 \text{ pm},$$

onde  $V_{c.u.}$  é o volume de uma célula unitária,  $m_{c.u.}$  é sua massa,  $\rho$  é a densidade (dada) e  $m_{Cr}$  é a massa de um átomo de cromo, 52 u ou  $8.635 \cdot 10^{-26}$  kg.

Distância entre planos sucessivos:  $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$ :

$$d_{110} = \frac{a}{\sqrt{1^2+1^2+0^2}} = \frac{a}{\sqrt{2}} = 204 \text{ pm}$$

$$d_{200} = \frac{a}{\sqrt{2^2+0^2+0^2}} = \frac{a}{2} = 144 \text{ pm}$$

$$d_{110} = \frac{a}{\sqrt{1^2+1^2+0^2}} = \frac{a}{\sqrt{3}} = 166.5 \text{ pm}$$

### Problema 20

Vide aula 9, sl. 36 a 39

### Problema 21

Aplicando a lei de Bragg  $n\lambda = 2d\text{sen } \theta$  à reflexão de primeiro ordem ( $n = 1$ ) da família de planos  $hkl$  com distância interplanar  $d = d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$ :

$$\text{sen}^2\theta = \frac{\lambda^2}{4d^2} = \frac{\lambda^2}{4a^2}(h^2 + k^2 + l^2) \quad \text{QED}$$

Completar a tabela (e adicionando a coluna  $n$ ):

$\text{sen}^2\theta$	Divisão por 0.0729	Conversão do Valor Inteiro	n	$h \ k \ l$
0.0729	1	3	1	1 1 1
0.0972	1.33	4	1	2 0 0
0.1940	2.66	8	1	2 2 0
0.2670	3.66	11	1	3 1 1
0.2920	4	12	2	1 1 1
0.3891	5.33	16	2	2 0 0

Já que não há reflexão da família  $\{1\ 0\ 0\}$ , deve ter planos “a meio caminho” entre os planos desta família, isto é, da família  $\{2\ 0\ 0\}$ , para refletir ondas que fazem interferência destrutiva com as ondas refletidas pelos planos da família  $\{1\ 0\ 0\}$ . De fato, há uma reflexo para a família  $\{2\ 0\ 0\}$ .  $\Rightarrow$  a estrutura não pode ser cúbico simples.

Usando o mesmo raciocínio, deve haver planos a meio caminho entre os planos da família  $\{1\ 1\ 0\}$ , os da família  $\{2\ 2\ 0\}$ , o que descarta a estrutura cúbico de corpo centrado.

Só resta **cúbico de faces centradas** (fcc, ou cúbico F, ou com densidade máxima).

De fato, todos os planos correspondendo aos ângulos observados existem na estrutura fcc, e sem planos “a meio caminho”.

Obs. Segundo wikipedia, grafite tem uma estrutura hexagonal, e não cúbica, mas esta resolução parte do que é dito no enunciado.

Explicitando na fórmula deduzida o  $a$ :  $a = \frac{\lambda}{2\text{sen } \theta} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$

e usando os valores de qualquer uma das primeiras quatro linhas da tabela\*, obtemos  $a = 409$  pm.

\*Para as quinta e sexta linhas,  $n \neq 1$ , e temos que multiplicar o lado direito por  $n$  (no caso, 2), como na próxima pergunta.

### Problema 22

$$n\lambda = 2d\text{sen } \theta = \frac{2a\text{sen } \theta}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \Rightarrow a = \frac{n\lambda}{2\text{sen } \theta} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} = 533 \text{ pm}$$

O desenho no sl. 10 da aula 9 mostra que numa estrutura cúbico de corpo centrado (ou cúbico I, ou bcc), uma célula unitária contém 2 átomos (um no centro e 8 oitavos nos cantos).

$$\Rightarrow \rho = \frac{m_{c.u.}}{V_{c.u.}} = \frac{2m_K}{a^3} = 855.5 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3},$$

onde  $V_{c.u.}$  é o volume de uma célula unitária,  $m_{c.u.}$  é sua massa e  $m_K$  é a massa de um átomo de potássio, 39.1 u ou  $6.49 \cdot 10^{-26}$  kg.

### Problema 23

Vide aula 9, sl. 32 e 33.