

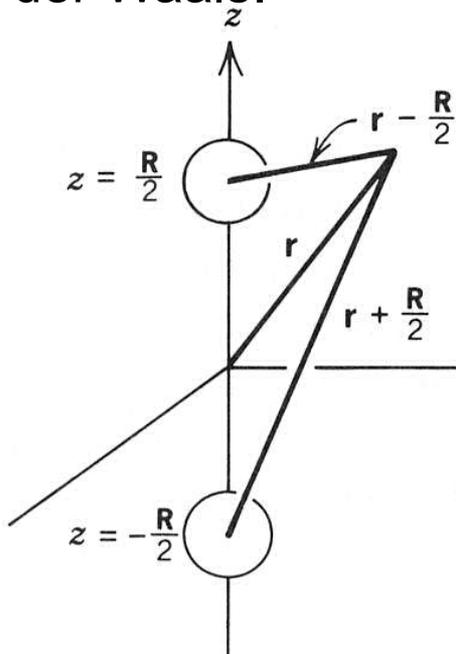
Moléculas

MQ \rightarrow átomos $\begin{cases} \rightarrow > \text{moléculas e sólidos} \\ \leftarrow < \text{núcleos e partículas} \end{cases}$

Vamos tratar o caso das moléculas. 2 pontos de vista: conjunto de núcleos e e^- ; e associação de átomos.

Abordagem correta: combinação linear das duas, pois os átomos perdem algumas de suas características, mas mantém muitas outras. Os e^- externos mudam muito, mas os internos nada. Forças interatômicas são eletromagnéticas e os e^- externos dominam os processos.

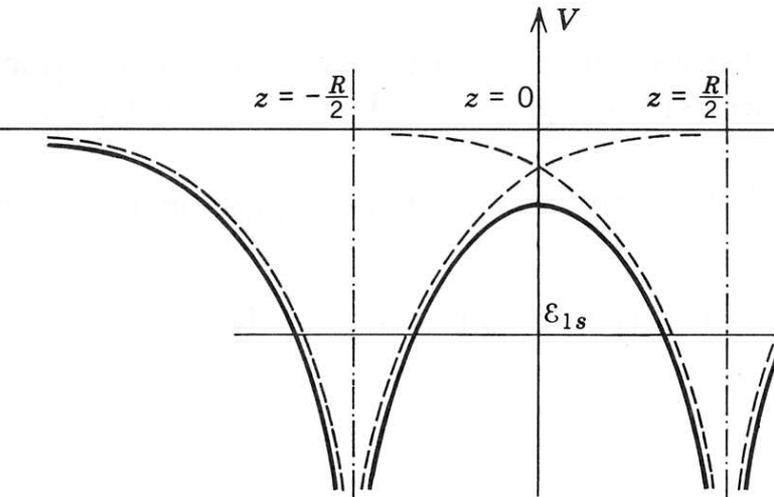
Os tipos mais importantes de ligação molecular são: covalente, iônica e van der Waals.



Vamos começar com a covalente, tratando da molécula que é, para a física molecular, o que o átomo de H é para a física atômica: o sistema H_2^+

Nesse caso, temos um sistema bem simples, com 2 prótons e 1 e^- . Vamos usar a aproximação de Born-Oppenheimer, que considera os núcleos fixos, apenas os e^- se movimentam.

A energia potencial percebida pelo e^- durante seu movimento é:



A eq. de Schrödinger para a autofunção eletrônica é dada por:

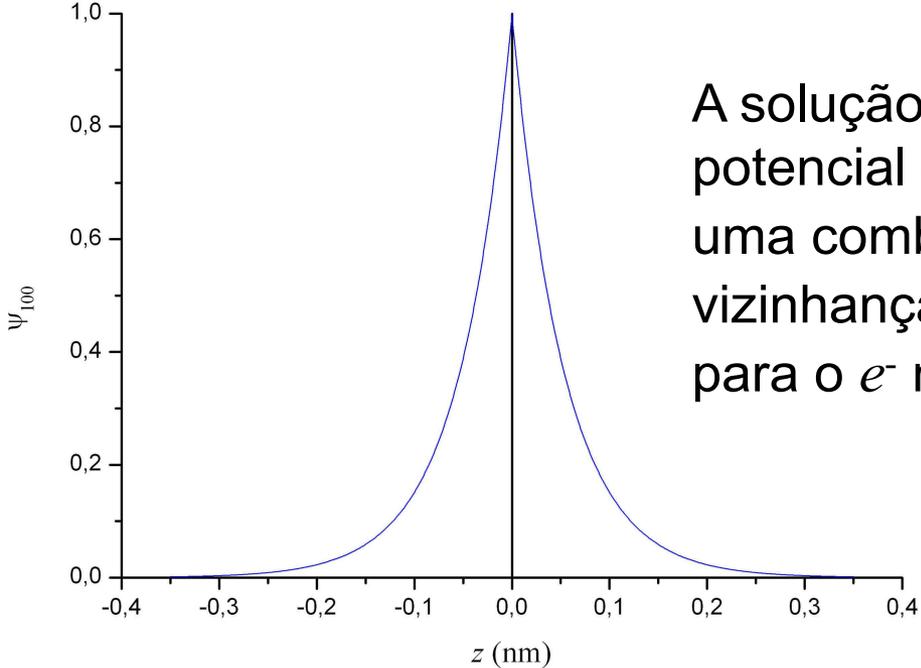
$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_r^2 - \frac{ke^2}{|\mathbf{r} + \mathbf{R}/2|} - \frac{ke^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}/2|} + \frac{ke^2}{R} \right\} \psi_e(\mathbf{r}) = \varepsilon_e \psi_e(\mathbf{r}), \quad k = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}$$

Operador energia cinética do e^-

energias potenciais atrativas de cada um dos prótons

ε_e é um autovalor da energia do e^-
repulsão próton-próton, incluída como parte da energia do e^-

Se tivéssemos apenas 1 próton (potenciais dados pelas linhas pontilhadas) teríamos 1 átomo de H, cuja solução é conhecida.



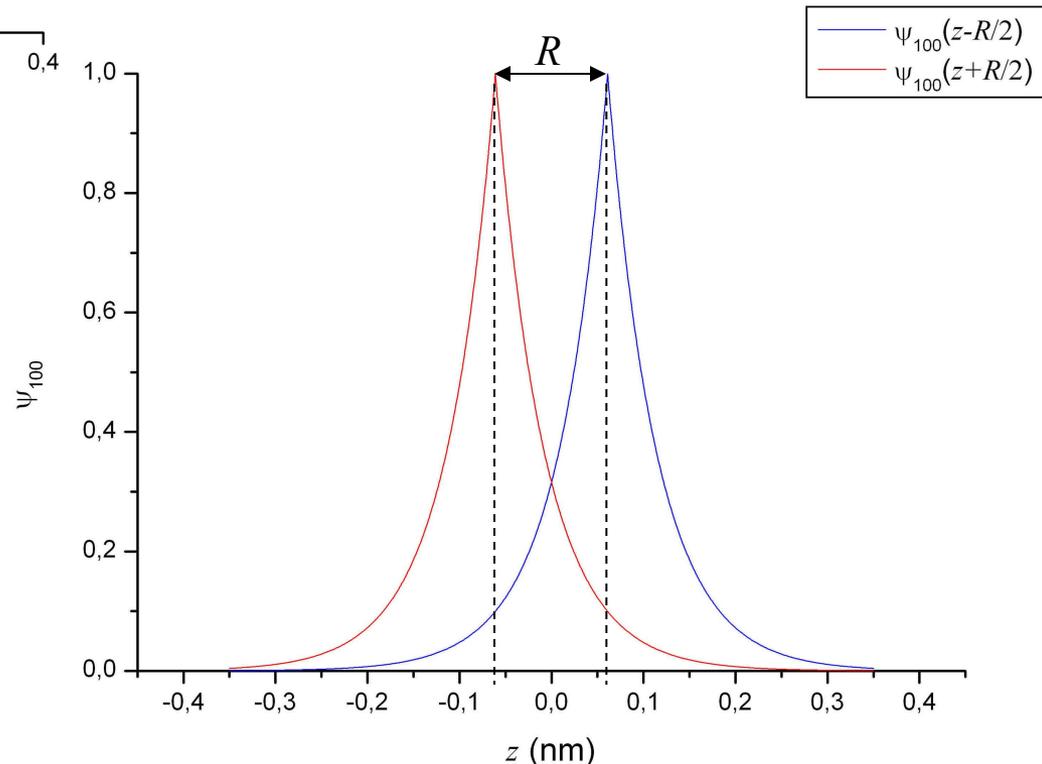
A solução do problema representado pelo potencial dos 2 prótons pode ser aproximado por uma combinação da autofunção para o e^- nas vizinhanças do próton em $z - R/2$ e da autofunção para o e^- no potencial em $z + R/2$.

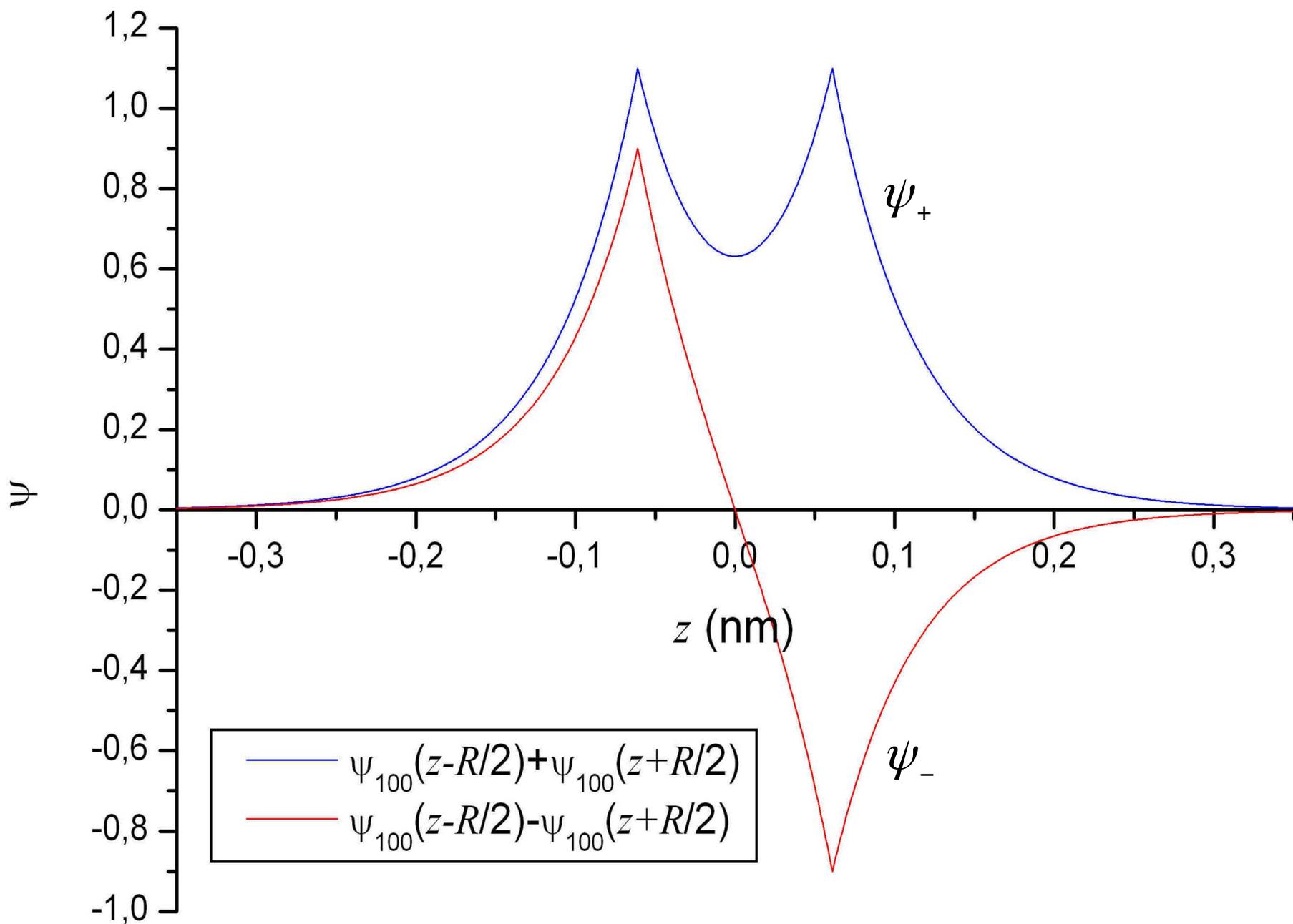
Mas existem 2 combinações possíveis:

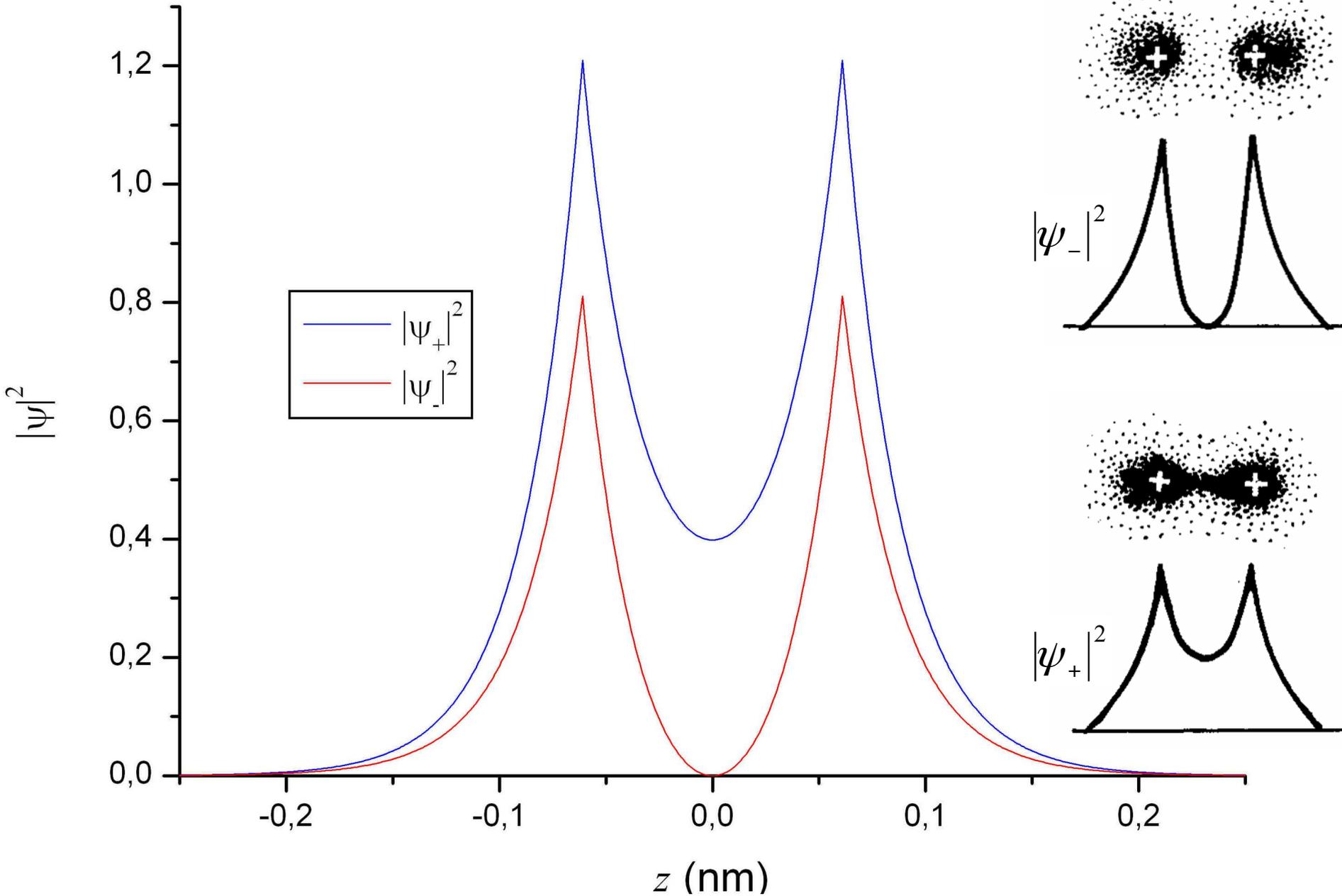
$$\psi_+(r) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{1s}(r - R/2) + \psi_{1s}(r + R/2)]$$

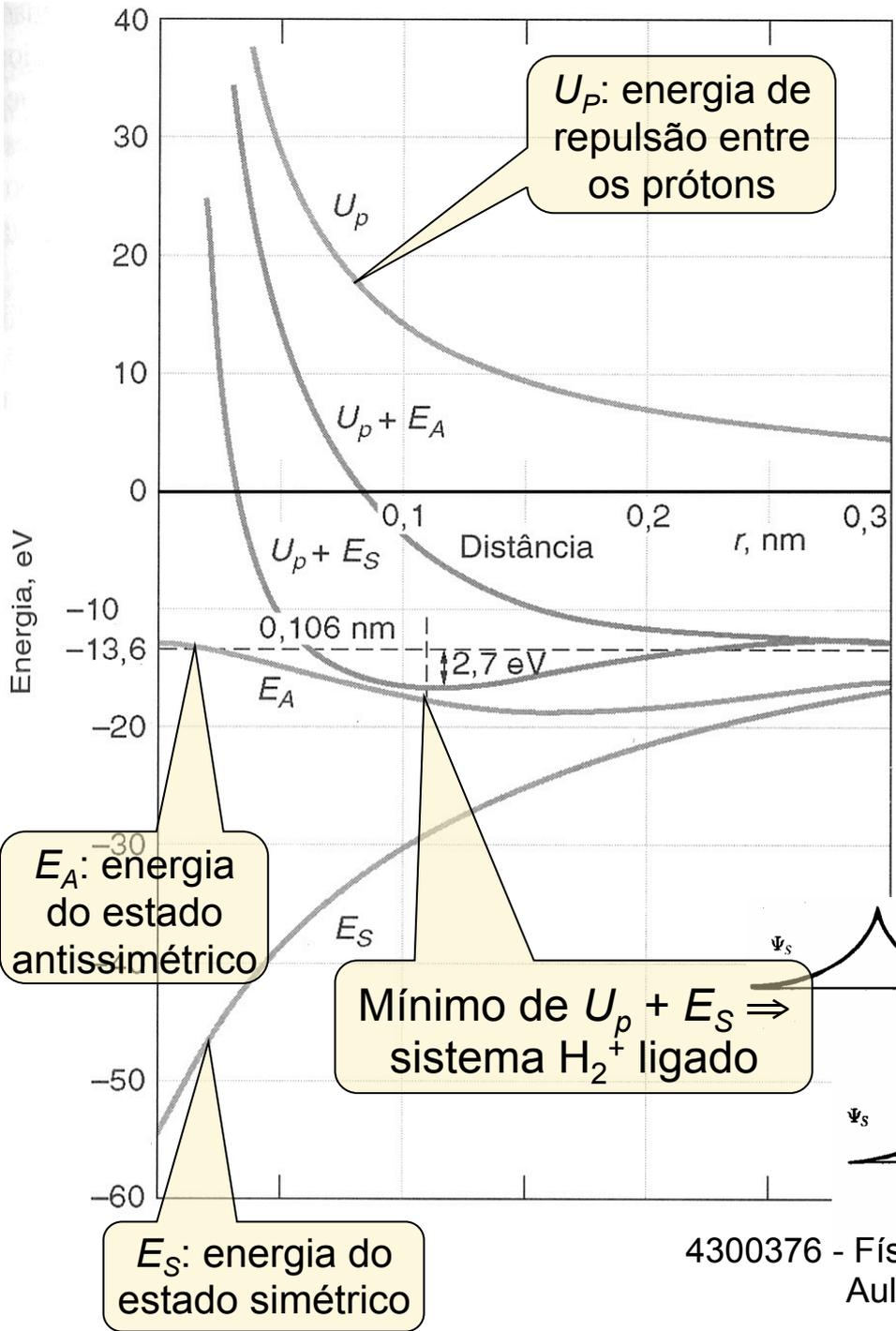
$$\psi_-(r) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{1s}(r - R/2) - \psi_{1s}(r + R/2)]$$

No caso do H_2^+ , $R = 0,132$ nm.





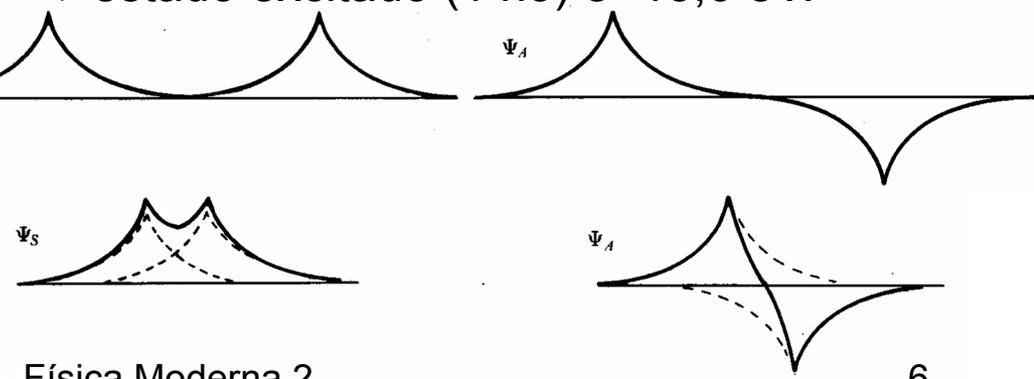




Podemos fazer uma análise quantitativa do que acontece com o sistema H_2^+ , a partir de um H mais 1 próton, inicialmente muito afastados.

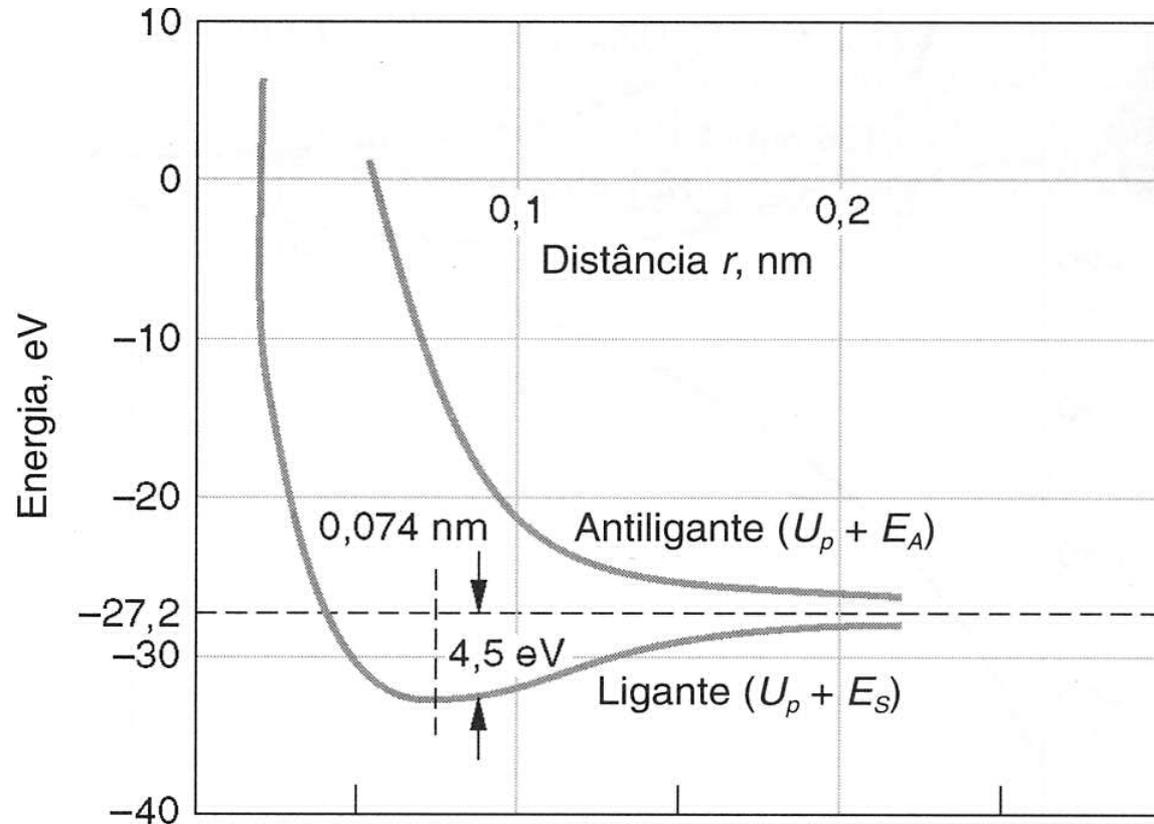
A energia do e^- no estado fundamental do H é -13,6 eV e a repulsão coulombiana entre os prótons, U_p , desprezível. Quando os prótons se aproximam, U_p aumenta, mas a mudança na energia do e^- vai depender se ele está no estado simétrico ou antissimétrico, conforme mostra a figura abaixo.

Quando a distância entre os prótons tende a 0, o estado tende ao He^+ , cuja energia, no estado fundamental é -54,4 eV, e, no 1º estado excitado (1 nó) é -13,6 eV.



No caso da molécula H_2 , podemos fazer um exercício semelhante ao anterior, mas considerando 2 átomos de H. Notem que, nesse caso, com $2e^-$, a autofunção total do sistema eletrônico tem que ser antissimétrica. Isso pode ser conseguido com (espacial sim)x(spin anti) ou (espacial anti)x(spin sim).

Novamente o estado ligante será aquele com a função de onda espacial simétrica, que aumenta a densidade de carga negativa na região entre os prótons.



Nesse caso, quando a distância entre os átomos for grande, o sistema é composto de 2 H, com energia total de $-27,2 \text{ eV}$. À medida que os átomos se aproximam a energia varia conforme a figura ao lado.

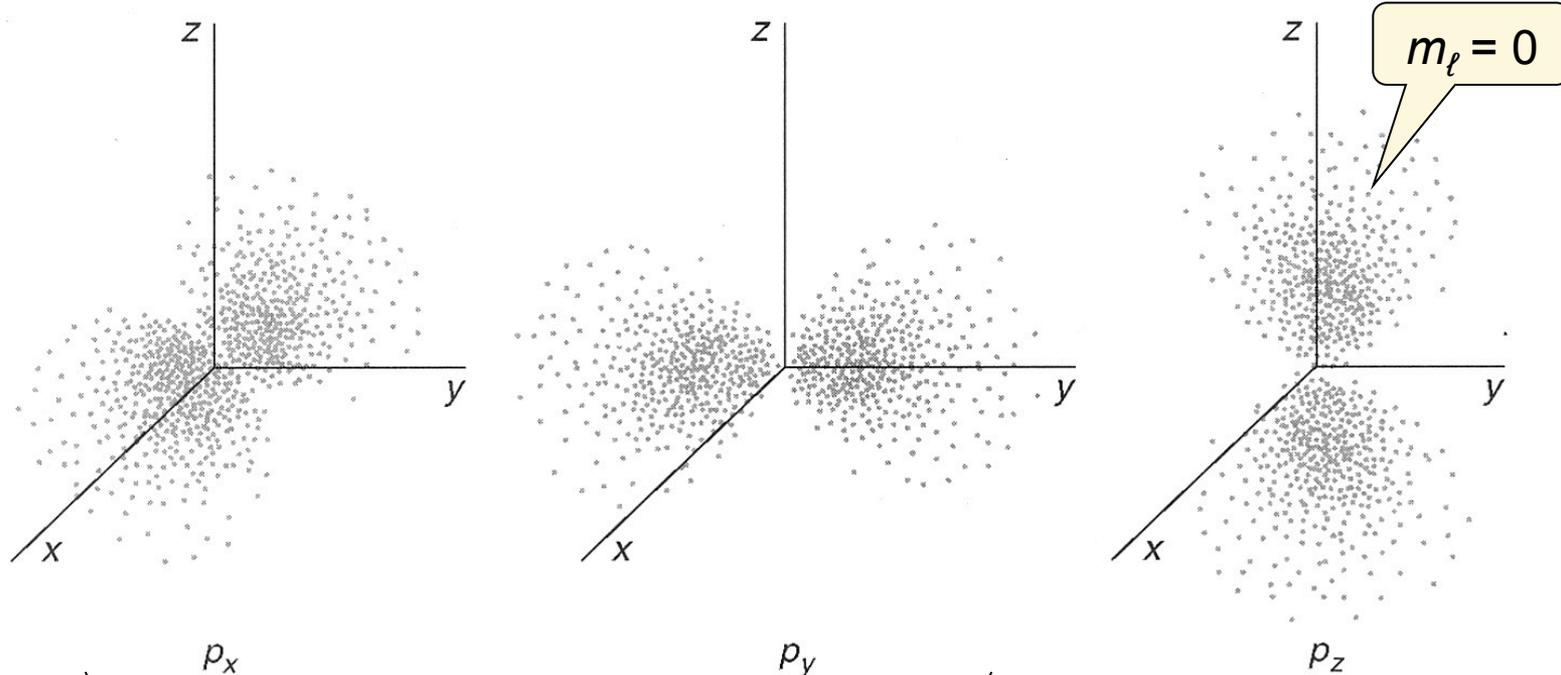
Essas ligações são denominadas ligações s, pois as autofunções dos e^- são autofunções espaciais simétricas.

Tabela 9-3 Energia de dissociação E_d e distância de equilíbrio r_0 para várias moléculas covalentes com ligações s

Molécula	Energia de dissociação (eV)	Distância de equilíbrio (nm)
H ₂	4,52	0,074
Li ₂	1,10	0,267
LiH	2,43	0,160
LiNa	0,91	0,281
Na ₂	0,80	0,308
NaH	2,08	0,189
NaRb	0,61	0,359
K ₂	0,59	0,392
KNa	0,66	0,347
Rb ₂	0,47	0,422
Cs ₂	0,43	0,450

Ligações p-p

Orbitais atômicos tipo p também fazem ligações covalentes.



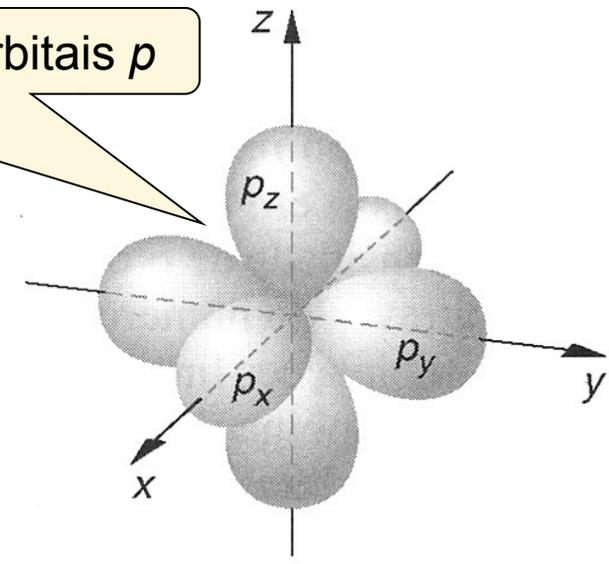
$$p_x \propto \sin \theta \left(\frac{e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}}{2} \right) = \sin \theta \cos \varphi$$

$$p_y \propto \sin \theta \left(\frac{e^{i\varphi} - e^{-i\varphi}}{2} \right) = \sin \theta \sin \varphi$$

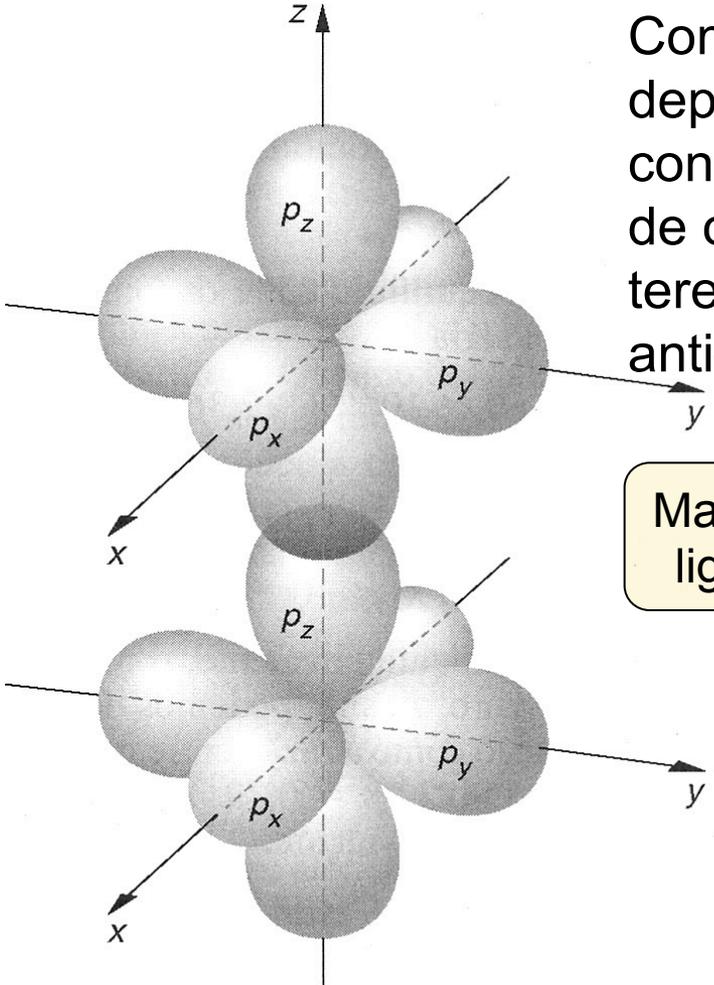
Distribuição de probabilidade dos orbitais p

Vamos supor 2 átomos com $2e^-$ na camada $2p$, que estejam se aproximando ao longo do eixo z . Nesse caso, os orbitais $1s$ e $2s$ estão ocupados e não podem formar orbitais moleculares.

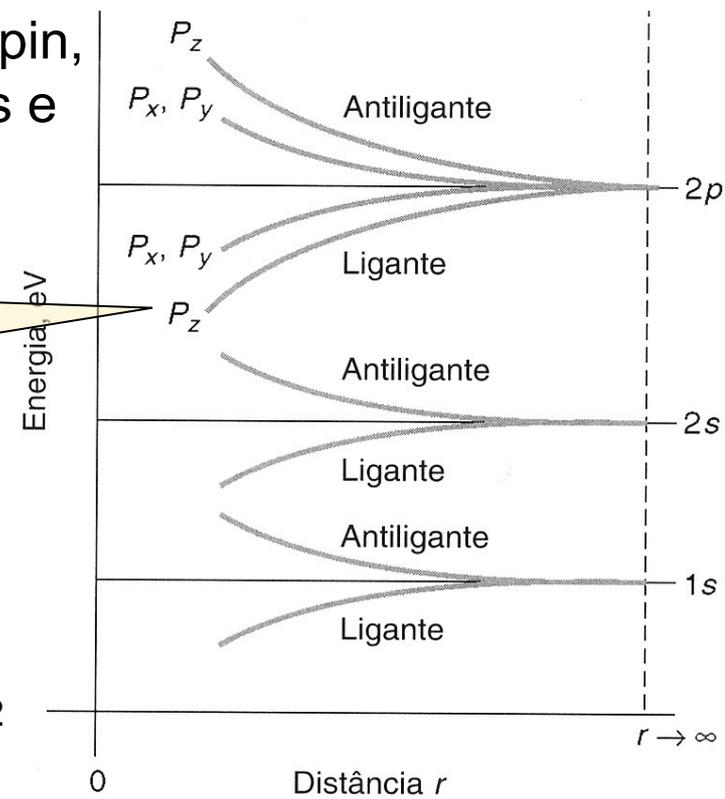
Apenas aqueles do estado $2p$ estão disponíveis.



Como no caso anterior, dependendo da configuração das funções de onda espacial e de spin, teremos orbitais ligantes e anti-ligantes.



Maior superposição \Rightarrow ligação mais intensa



Fís Mod
Tipler &
Llewellyn
3ª Ed.

Tabela 9-4 Propriedades de algumas moléculas covalentes com ligações pp

	N₂	O₂	F₂
Número total de elétrons $2p$	6	8	10
Energia de ligação (eV)	9,8	5,1	1,6
Distância de equilíbrio (nm)	0,11	0,12	0,14

Ligações s-p direcionais

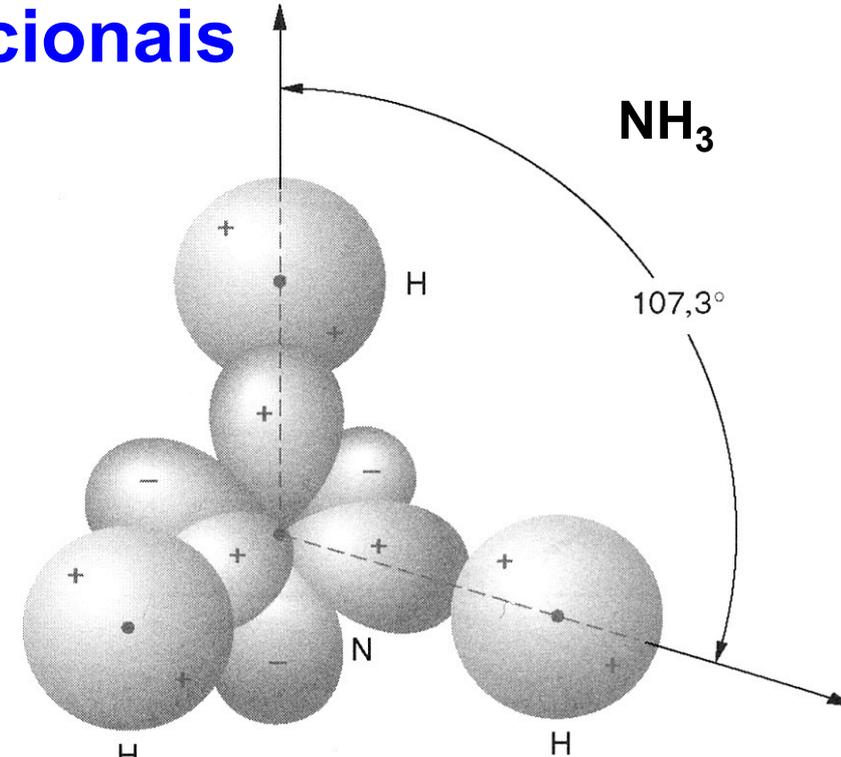
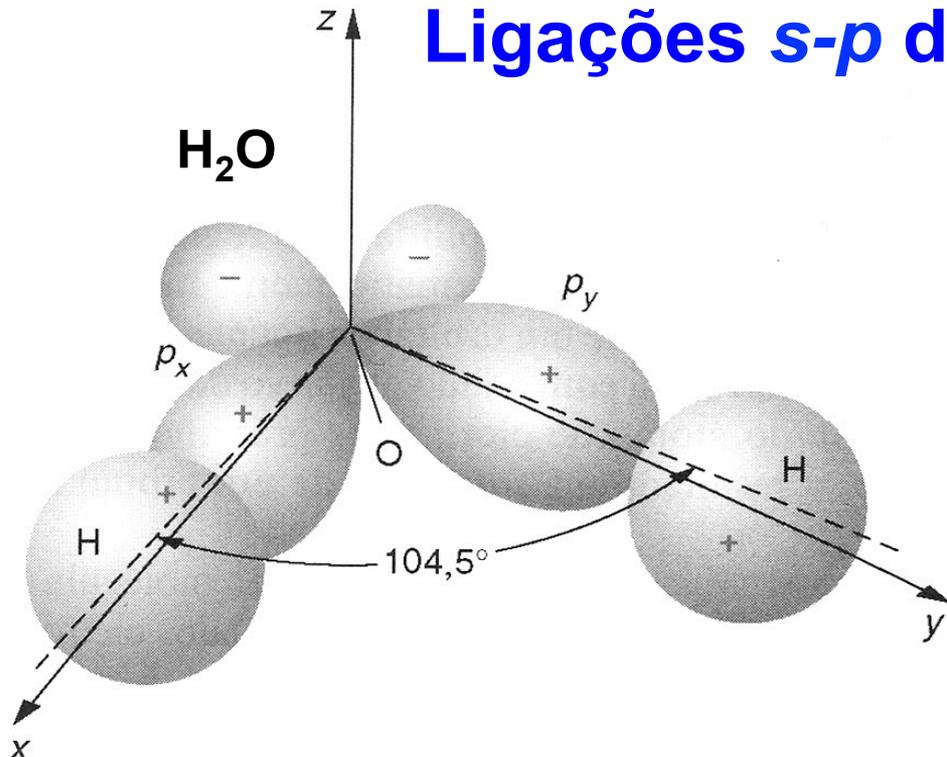


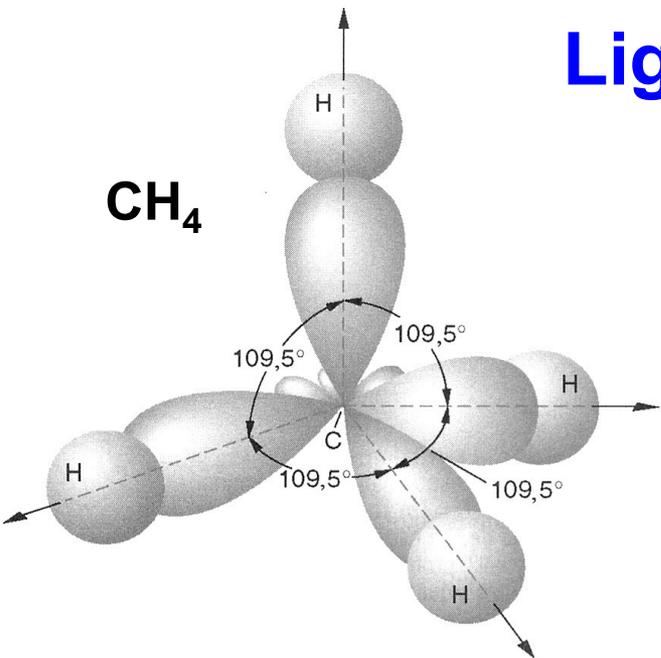
Tabela 9-6 Ângulos entre as ligações de várias moléculas poliatômicas com ligações sp dirigidas

Molécula	Ângulo da ligação ($^\circ$)	Molécula	Ângulo da ligação ($^\circ$)
H ₂ O	104,5	NH ₃	107,3
H ₂ S	93,3	PH ₃	93,3
H ₂ Se	91,0	AsH ₃	91,8
H ₂ Te	89,5	SbH ₃	91,3

Fís Mod
Tipler &
Llewellyn
3ª Ed.

Ligações s-p híbridas

CH₄



A configuração eletrônica do C é: $1s^2 2s^2 2p^2$.

De onde vem, então, a valência 4?

Um dos primeiros estados excitados do C ocorre quando 1 e^- 2s é promovido para a camada 2p: $1s^2 2s^1 2p^3$.

Nessa configuração temos 4 e^- desemparelhados, nos orbitais 2s, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$. Mesmo assim ainda não obtemos uma situação que corresponda à simetria observada na molécula CH₄. As energias são próximas, mas não iguais.

De novo temos uma combinação linear de 4 estados:

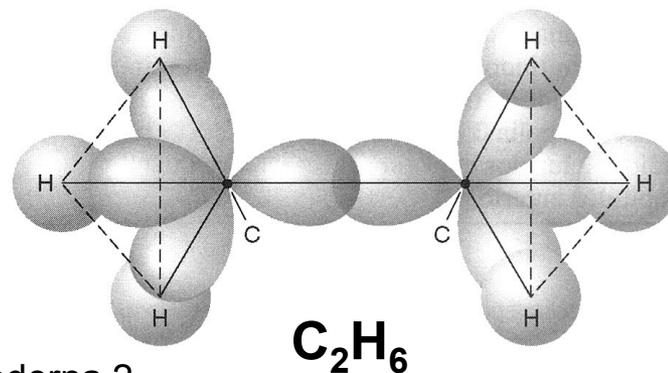
$$\psi_1 = \frac{1}{2}(s + p_x + p_y + p_z)$$

$$\psi_2 = \frac{1}{2}(s + p_x - p_y - p_z)$$

$$\psi_3 = \frac{1}{2}(s - p_x - p_y + p_z)$$

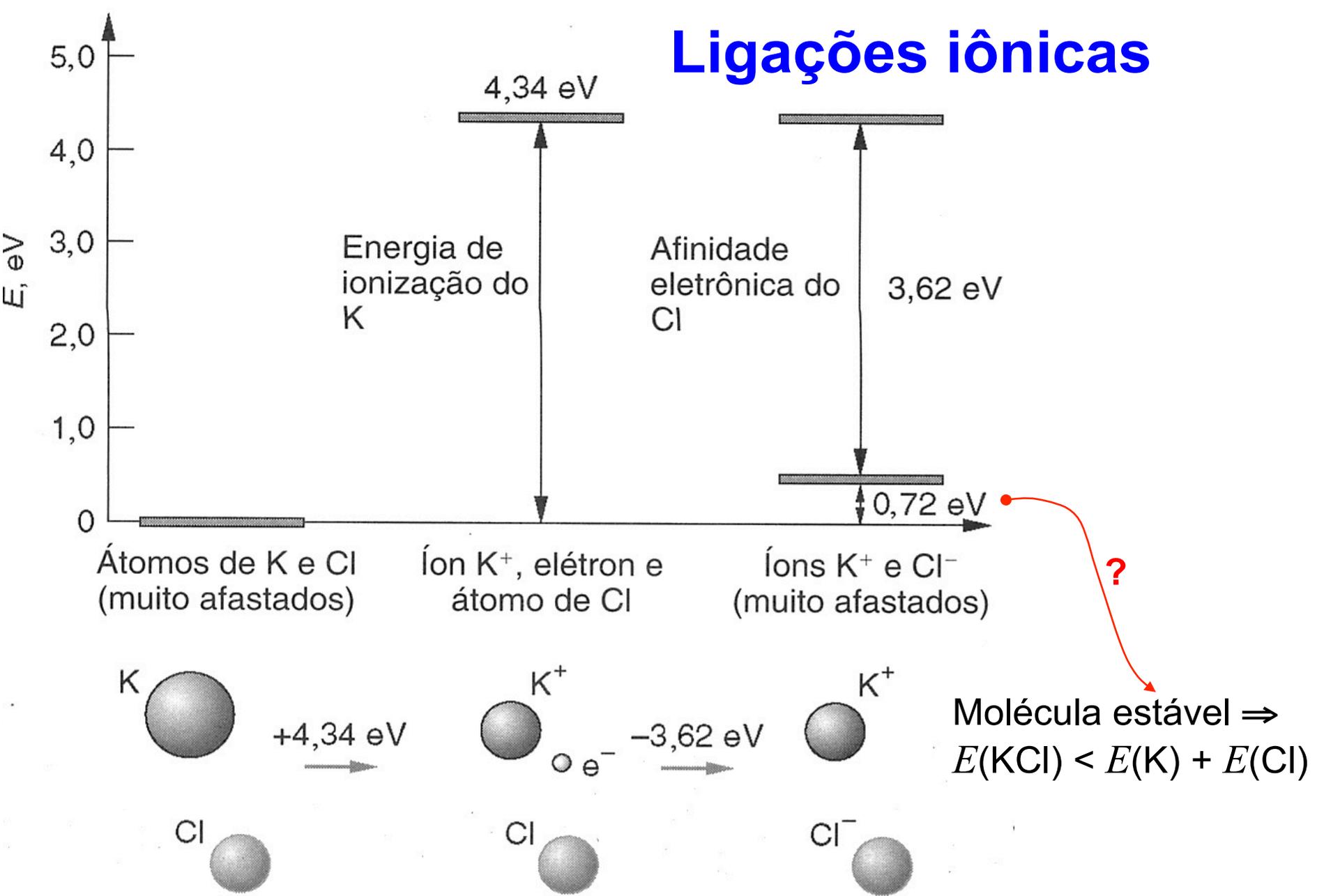
$$\psi_4 = \frac{1}{2}(s - p_x + p_y - p_z)$$

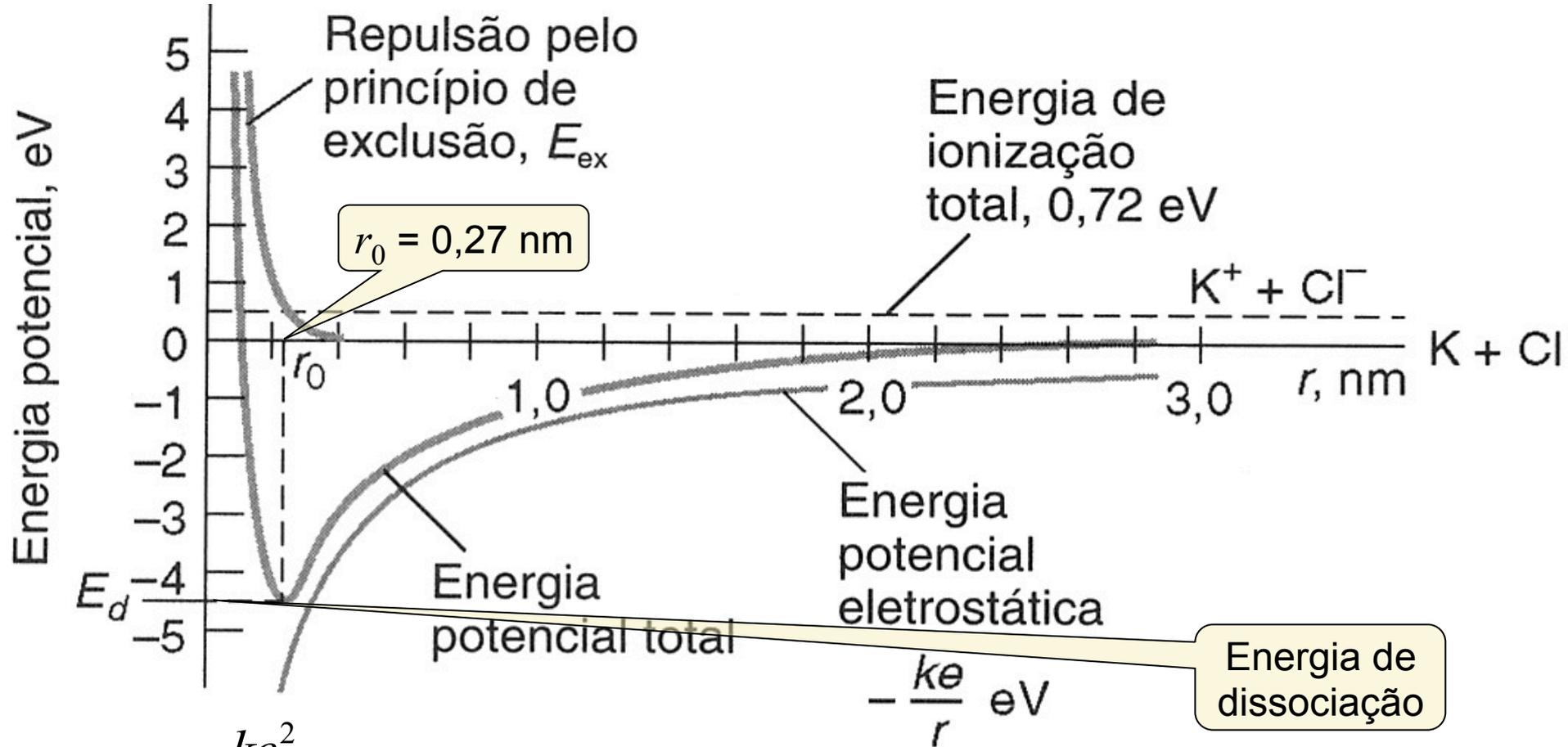
Conhecidos como orbitais sp^3 híbridos.



C₂H₆

Ligações iônicas





$$U(r) = -\frac{ke^2}{r} + E_{\text{Excl}} + E_{\text{Ion}}$$

E_{Ion} → energia necessária para formar o cátion e o ânion separados.

$E_{\text{Ion}} = 0,72 \text{ eV}$ para o KCl.

E_{Excl} → energia de repulsão devida ao princípio de exclusão: $E_{\text{Excl}} = Ar^{-n}$ com A e n constantes para cada molécula.