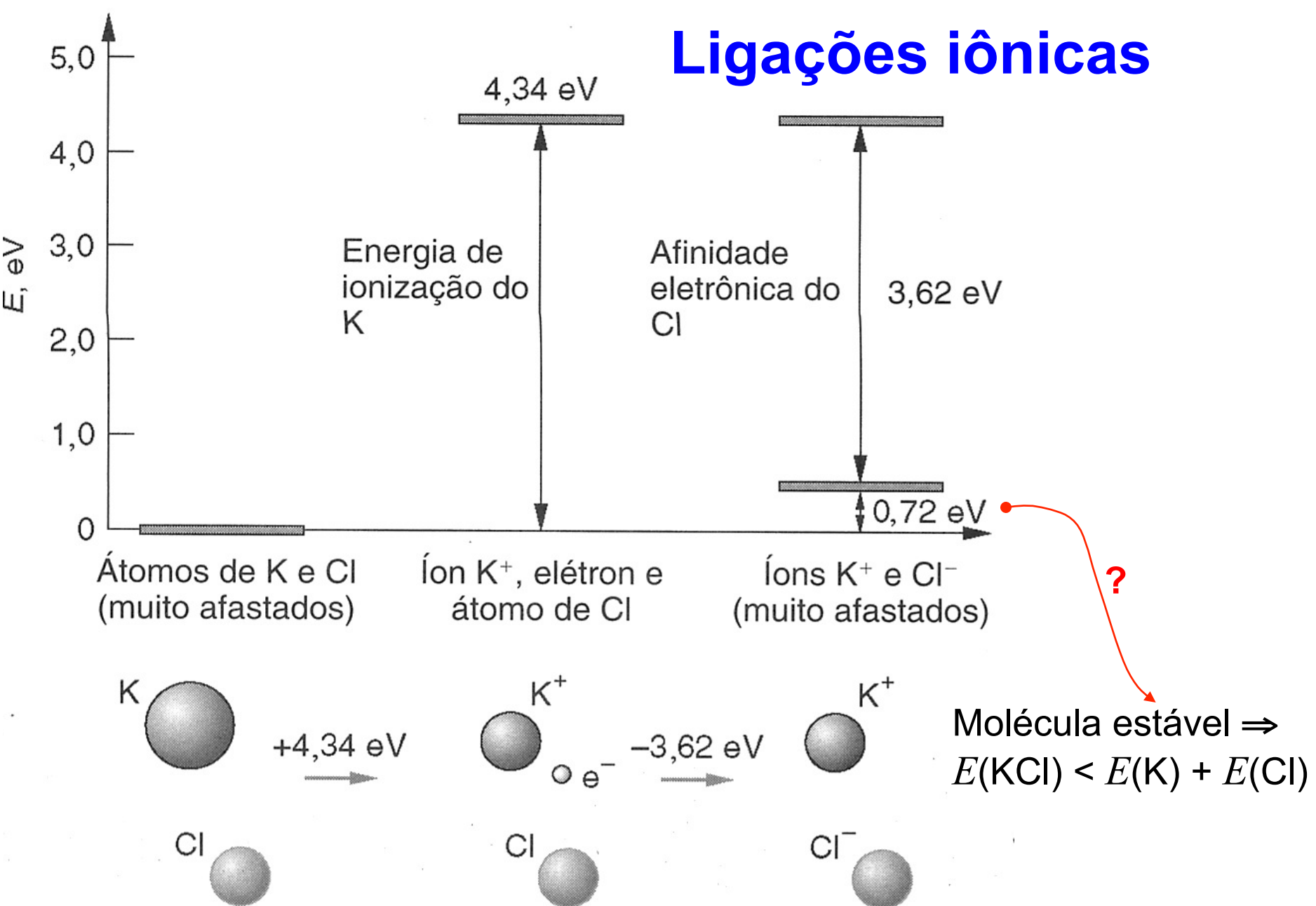
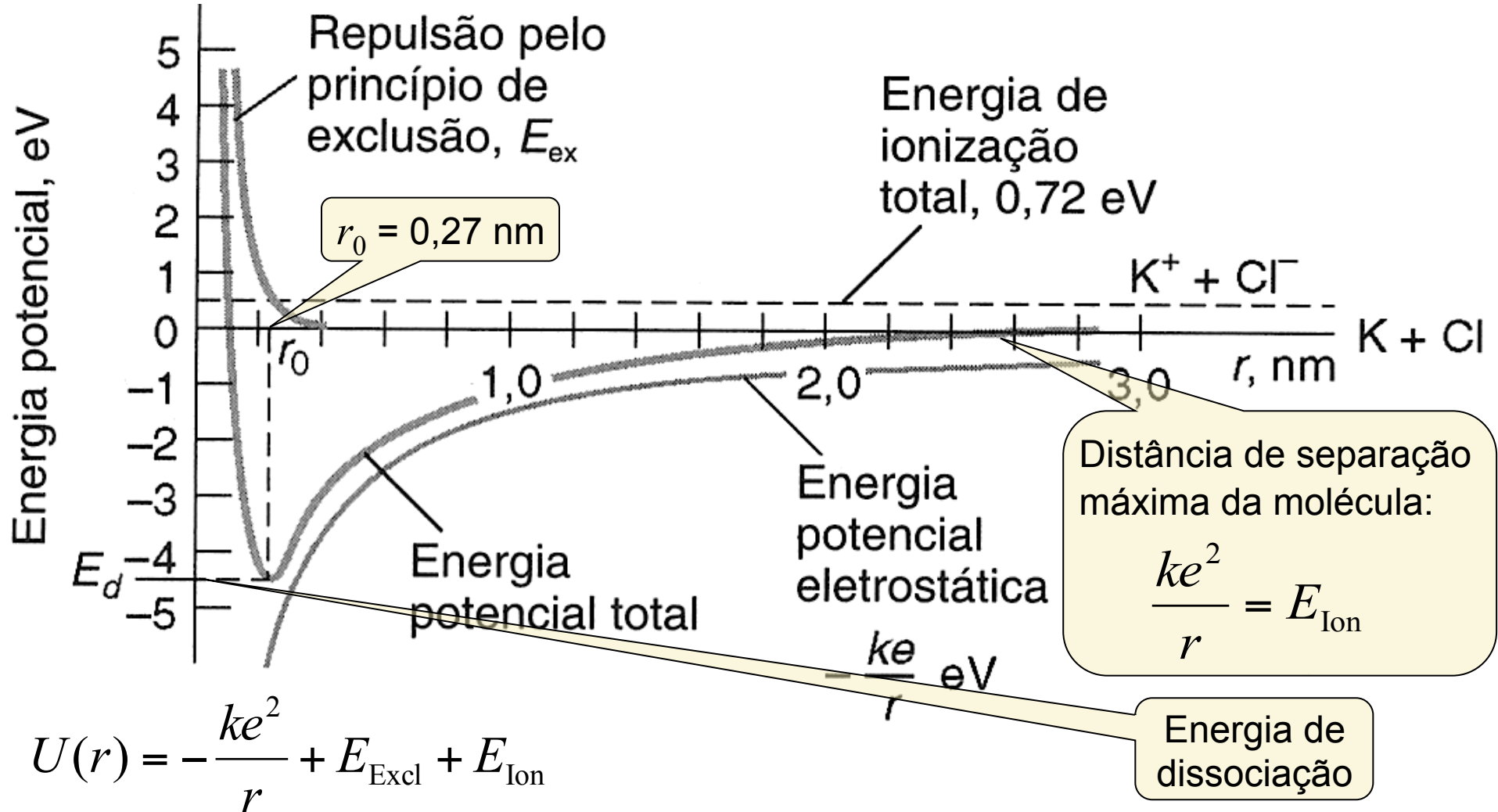


Ligações iônicas





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

$E_{\text{Ion}} \rightarrow$ energia necessária para formar o cátion e o ânion separados.

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

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

A energia de dissociação de uma molécula é definida como a energia necessária para separar os íons e formar os átomos novamente.

Tabela 9-1 Energias de ionização de metais alcalinos e afinidades eletrônicas de halogênios

Metal alcalino	Energia de ionização (eV)	Halogênio	Afinidade eletrônica (eV)
Li	5,39	F	3,40
Na	5,14	Cl	3,62
K	4,34	Br	3,36
Rb	4,18	I	3,06
Cs	3,89	At	2,8
Fr	4,0		

Fonte: Handbook of Chemistry and Physics, 75th ed., Chemical Rubber Co., New York, 1994.

Exemplo: NaF

A energia necessária para formar os íons a partir dos átomos é:

$$E_{\text{Ion}} = 5,14 - 3,40 = 1,74 \text{ eV.}$$

Qual a energia potencial eletrostática entre os íons na distância de equilíbrio?

Tabela 9-2 Energia de dissociação E_d e distância de equilíbrio r_0 para várias moléculas iônicas[†] no estado gasoso

Molécula	Energia de dissociação (eV)	Distância de equilíbrio (nm)
NaCl	4,27	0,236
NaF	4,95	0,193
NaH	2,08	0,189
NaBr	3,76	0,253
LiCl	4,85	0,202
LiH	2,47	0,239
LiI	3,67	0,238
KCl	4,40	0,267
KBr	3,94	0,282
RbF	5,12	0,227
RbCl	4,37	0,279
CsI	3,57	0,337

[†]As duas moléculas formadas por um átomo de metal alcalino e um átomo de hidrogênio podem parecer estranhas, mas o hidrogênio, como alguns outros elementos, pode formar tanto íons positivos como íons negativos. A energia de ionização do H é 13,6 eV; sua afinidade eletrônica é 0,75 eV.

$$E_{\text{Coul}} = -\frac{ke}{r_0} \text{ eV} = \frac{(8,99 \cdot 10^9 \text{ N.m}^2 / \text{C}^2)(1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C})e}{1,93 \cdot 10^{-10} \text{ m}} = -7,45 \text{ eV}$$

Qual a energia de repulsão (devido à exclusão) entre os íons na distância de equilíbrio? Sabemos que a energia potencial total é dada por:

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

que, na distância de equilíbrio, corresponde, em módulo, à energia de dissociação. Assim:

$$\begin{aligned} E_{\text{Excl}}(r_0) &= +\frac{ke^2}{r_0} - U(r_0) - E_{\text{Ion}} \\ &= +7,45 - 4,95 - 1,74 = 0,76 \text{ eV} \end{aligned}$$

Quais os valores das constantes A e n para o NaF?

$$E_{\text{Excl}}(r_0) = \frac{A}{r_0^n} = \frac{A}{(0,193 \text{ nm})^n} = 0,76 \text{ eV}$$

No ponto de equilíbrio a força entre os íons é nula (derivada do potencial no ponto de mínimo). Assim, nesse ponto, a força de repulsão deve ser igual à atrativa coulombiana:

$$\left. \begin{aligned} F_{\text{Coul}}(r_0) &= \left. \frac{dU_{\text{Coul}}(r)}{dr} \right|_{r=r_0} = \frac{ke^2}{r_0^2} = 38,7 \text{ eV/nm} \\ F_{\text{Excl}}(r_0) &= \left. \frac{dU_{\text{Excl}}(r)}{dr} \right|_{r=r_0} = \frac{nA}{r_0^{n+1}} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \frac{nA}{r_0^{n+1}} = \frac{n}{r_0} \frac{A}{r_0^n} = 38,7 \text{ eV/nm}$$

Mas $E_{\text{Excl}}(r_0) = \frac{A}{r_0^n} = 0,76 \text{ eV} \Rightarrow \frac{n}{r_0} \frac{A}{r_0^n} = \frac{n}{r_0} (0,76 \text{ eV}) = 38,7 \text{ eV/nm} \Rightarrow$

$$\Rightarrow n = \frac{38,7 \text{ eV/nm}}{0,76 \text{ eV}} (0,193 \text{ nm}) = 9,83 \approx 10$$

$$E A = (0,76 \text{ eV}) \times (0,193 \text{ nm})^{10} = 5,4 \times 10^{-8} \text{ eV.nm}^{10}$$

Uma diferença importante entre ligações iônicas e covalentes é que aquelas não são direcionais, pois baseiam-se na atração entre duas cargas opostas. No caso das covalentes, trata-se do compartilhamento de orbitais eletrônicos, que têm geometria bem definida, que se reflete no posicionamento entre os átomos envolvidos.

Covalente/Iônica

Moléculas homoeatômicas, como H_2 , N_2 e O_2 , apresentam ligações puramente covalentes, devido à simetria entre as distribuições de carga presentes nos 2 átomos.

No entanto, em moléculas heteroeatômicas, devido às diferenças entre os potenciais coulombianos, as ligações são uma mistura de iônica e covalente. Mesmo nas ligações iônicas típicas, como NaCl, há uma fração covalente, pois o e^- “cedido” tem probabilidade não nula de ser achado no Na.

O grau de “ionicidade” de uma molécula pode ser avaliado pelo seu momento de dipolo elétrico.

Covalente/Iônica

Tomemos o caso do NaCl: se a ligação fosse puramente iônica, o átomo de Na seria o centro da carga positiva, enquanto que o Cl seria o da negativa.

Assim: $p_{\text{calc}} = er_0$, onde r_0 é a distância de equilíbrio entre os íons.

No caso do NaCl teríamos $p_{\text{calc}} = 3,78 \times 10^{-29}$ C.m. No entanto, o momento de dipolo elétrico medido é: $p_{\text{exp}} = 3,00 \times 10^{-29}$ C.m.

Dessa forma, podemos dizer que a molécula NaCl é $3,00/3,78 = 0,79$ (x100) = 79 % iônica. Portanto deve ser 21 % covalente.

Um outro exemplo interessante é o LiH.

Nesse caso, $p_{\text{exp}} = 1,96 \times 10^{-29}$ C.m. E o valor calculado, com base na distância de equilíbrio de 0,160 nm, é:

$p_{\text{calc}} = 2,56 \times 10^{-29}$ C.m, o que dá uma ionicidade de $1,96/2,56 \times 100 = 77$ %. Portanto essa ligação é apenas 23 % covalente.

Exercício

Calcule a distância de equilíbrio em um cristal de NaCl, sabendo que a densidade do NaCl é de $\rho = 1,26 \text{ g/cm}^3$

Suponha que cada íon ocupe o volume de um cubo de lado r_0 . A massa de 1 mol de NaCl é 58,4 g (soma das massas atômicas do Na e Cl).

Os íons ocupam um volume igual a $2N_A r_0^3$

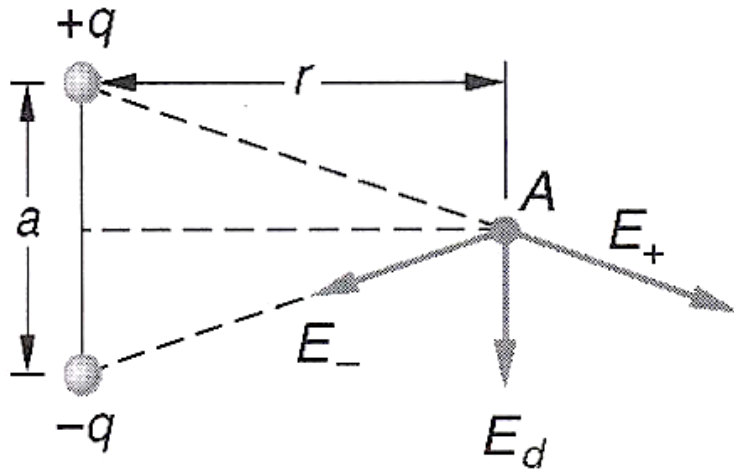
$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m}{2N_A r_0^3}$$

$$r_0^3 = \frac{m}{2N_A \rho} = \frac{58,4 \text{ g}}{2(6 \cdot 10^{23})(2,16 \text{ g/cm}^3)} = 2,24 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$$

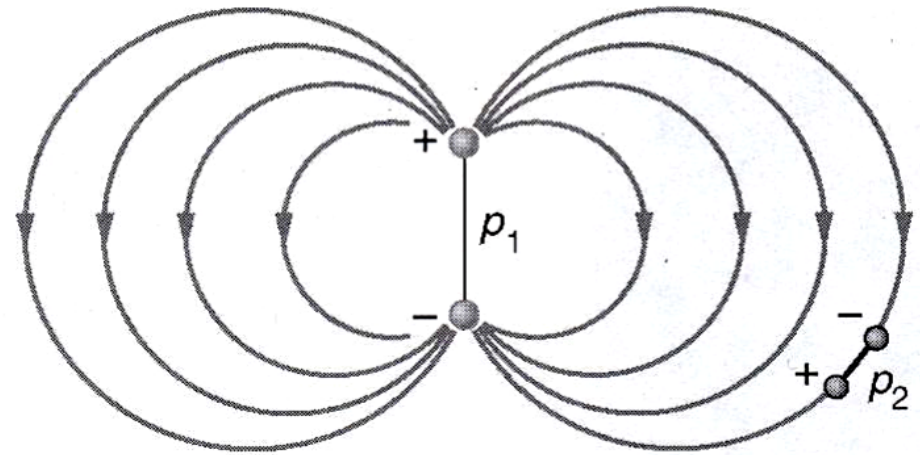
$$r_0 = 0,282 \text{ nm}$$

Ligações de van der Waals (dipolo-dipolo)

J. D. van der Waals (1873): moléculas próximas deveriam estar sujeitas a uma força de origem eletrostática. Mesmo átomos que não formam ligações iônicas ou covalentes estão sujeitos a esse tipo de força. T baixa $\Rightarrow$ líquidos e depois sólidos (não o He). Campo elétrico de um dipolo:



$$\vec{E}_d = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{\vec{p}}{r^3} - \frac{3(\vec{p} \cdot \vec{r})}{r^5} \vec{r} \right]$$

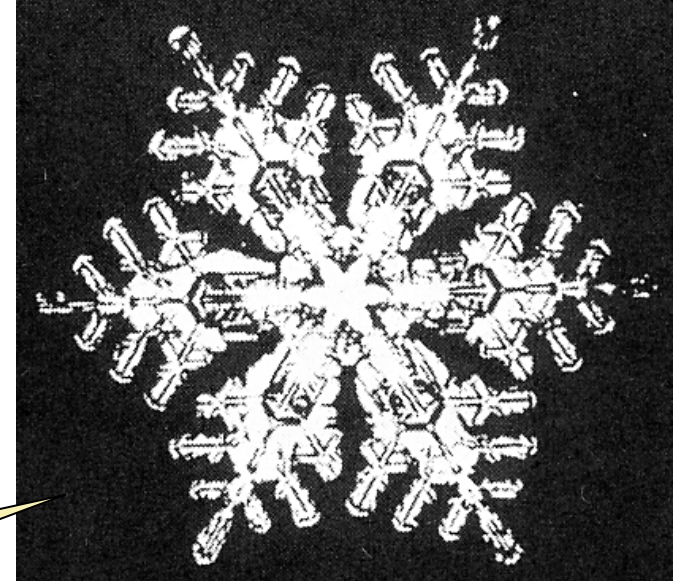
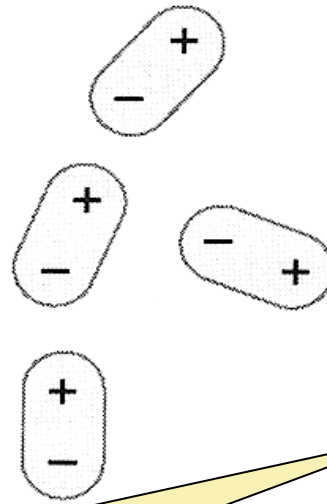
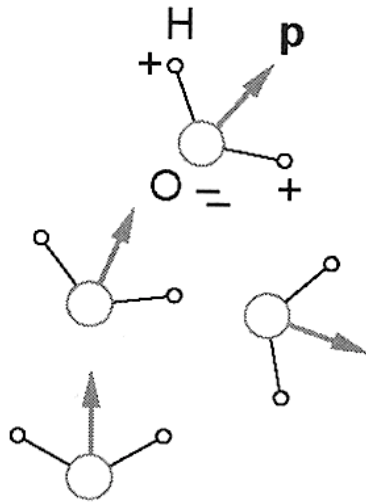


$$\text{Se } r \gg a \Rightarrow E_d = \frac{kqa}{r^3} = \frac{kp}{r^3}$$

$$U = -\vec{p}_2 \cdot \vec{E}_d \Rightarrow \vec{F} = -\vec{\nabla} U \propto \frac{1}{r^4}$$

Força cai muito rapidamente com a distância

Água:



Dipolos induzem organização

Moléculas apolares

Dipolo induzido: $\mathbf{p}_2 = \alpha \mathbf{E}_d$

Indução é proporcional ao campo externo

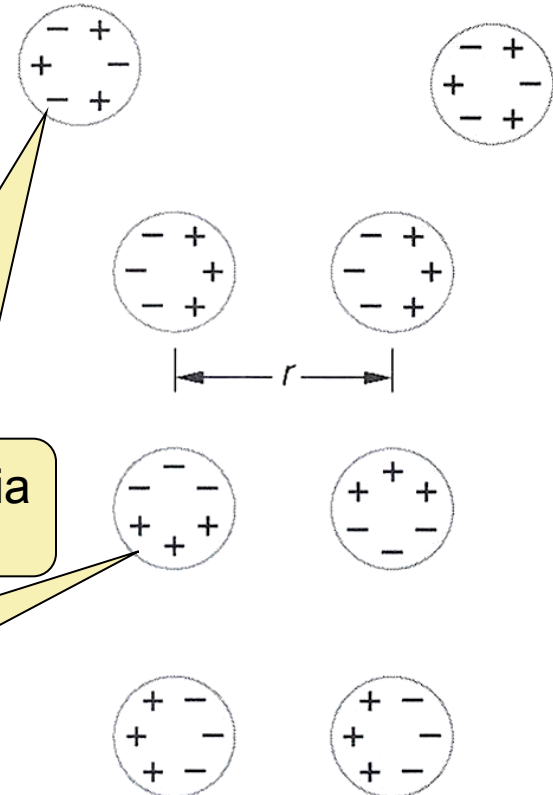
$$U = -\mathbf{p}_2 \cdot \mathbf{E}_d = -\alpha E_d^2 = -\alpha k^2 p_1^2 / r^6$$

$$\Rightarrow \vec{F} = -\vec{\nabla} U \propto \frac{1}{r^7}$$

Interação de curtíssimo alcance

Distribuição aleatória com média nula

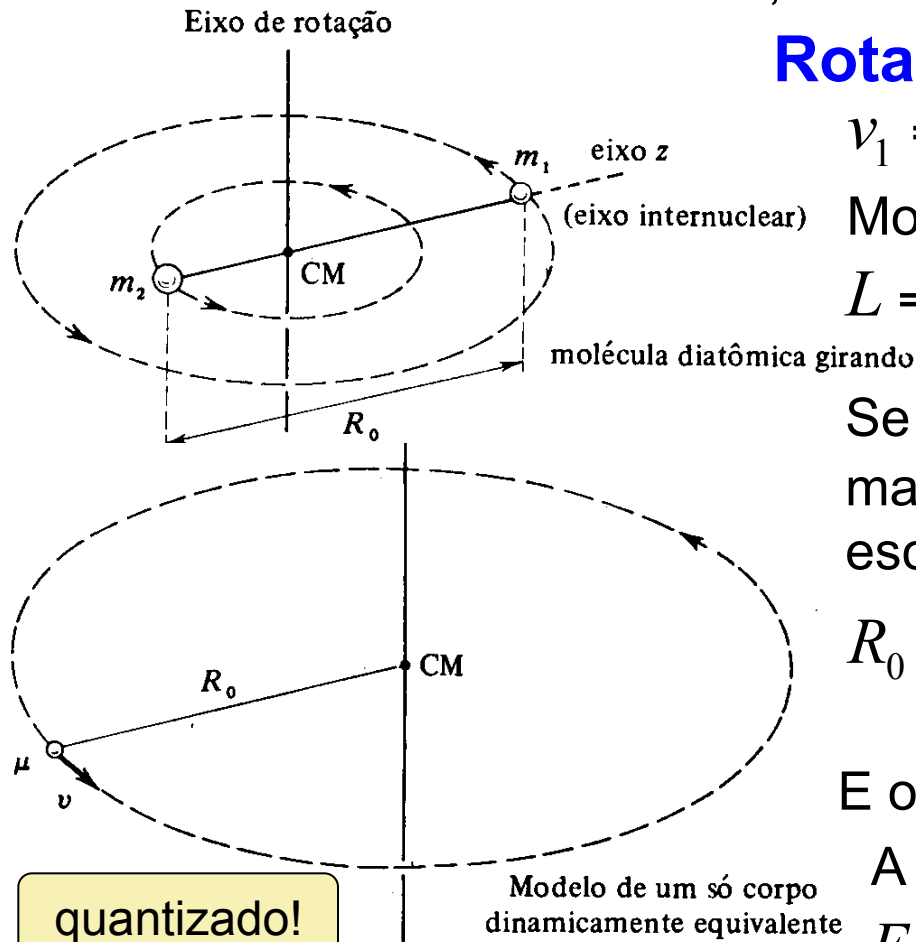
Correlação com moléculas próximas



Níveis Moleculares

Rotacionais, Vibracionais e Eletrônicos

Rotacionais



$$v_1 = \omega r_1 \text{ e } v_2 = \omega r_2$$

Momento angular:

$$L = m_1 v_1 r_1 + m_2 v_2 r_2 = (m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2) \omega = I \omega$$

Se o eixo de rotação passa pelo centro de massa, temos: $m_1 r_1 = m_2 r_2$ e podemos escrever:

$$R_0 = r_1 + r_2 = \left(\frac{m_2}{m_1} + 1 \right) r_2 = \left(1 + \frac{m_1}{m_2} \right) r_1$$

E o momento de inércia: $I = \mu R_0^2$

A energia cinética de rotação:

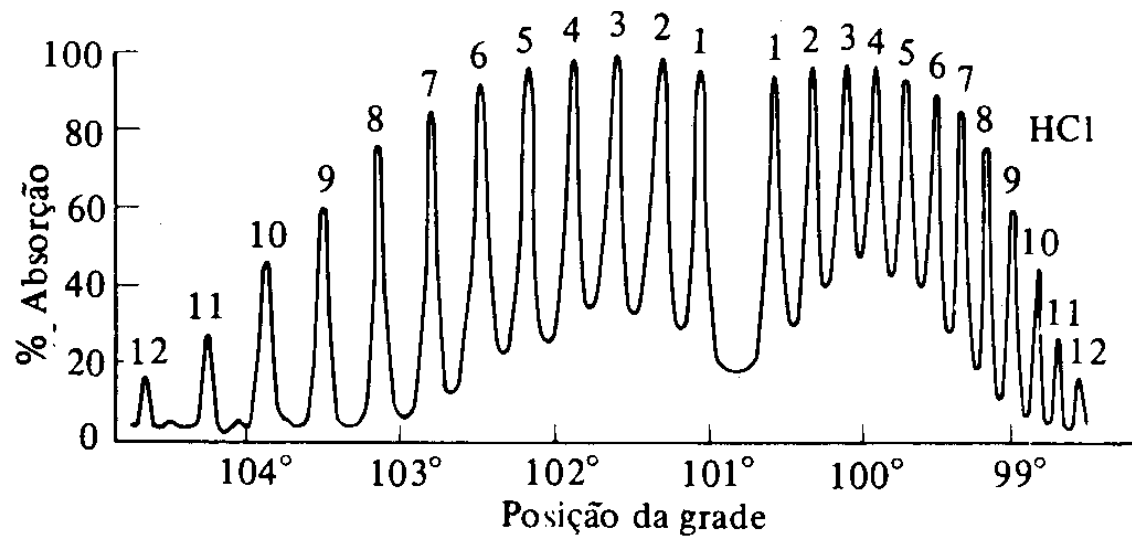
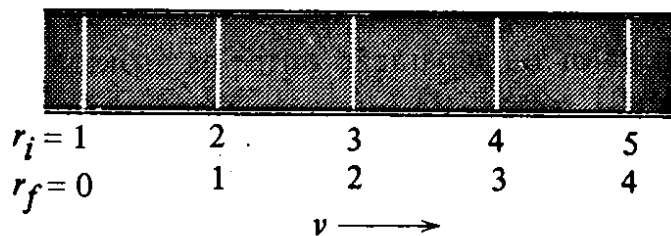
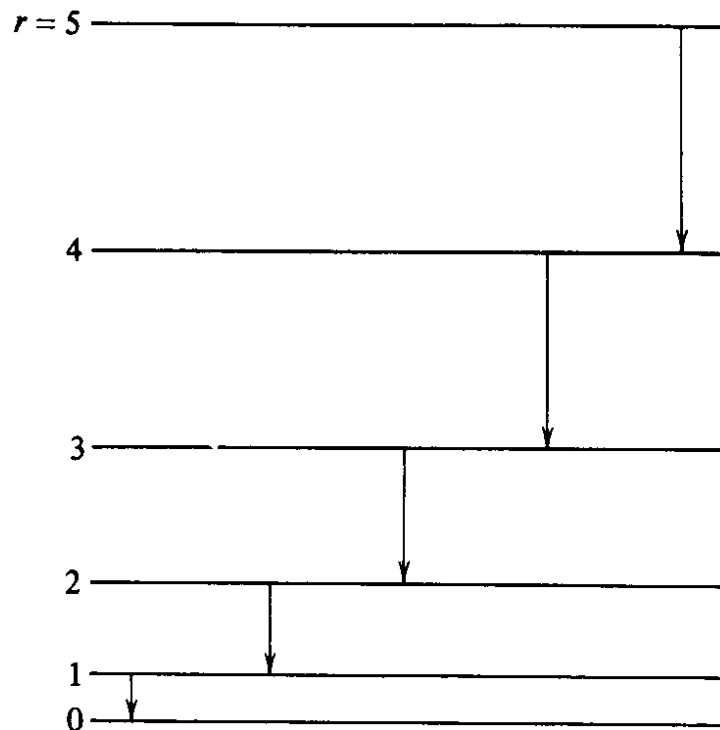
$$E_r = \frac{1}{2} m_1 v_1^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2^2 = \frac{1}{2} I \omega^2 = L^2 / 2I$$

MQ $\Rightarrow L^2 = r(r+1)\hbar^2$, com $r = 0, 1, 2, 3, \dots$

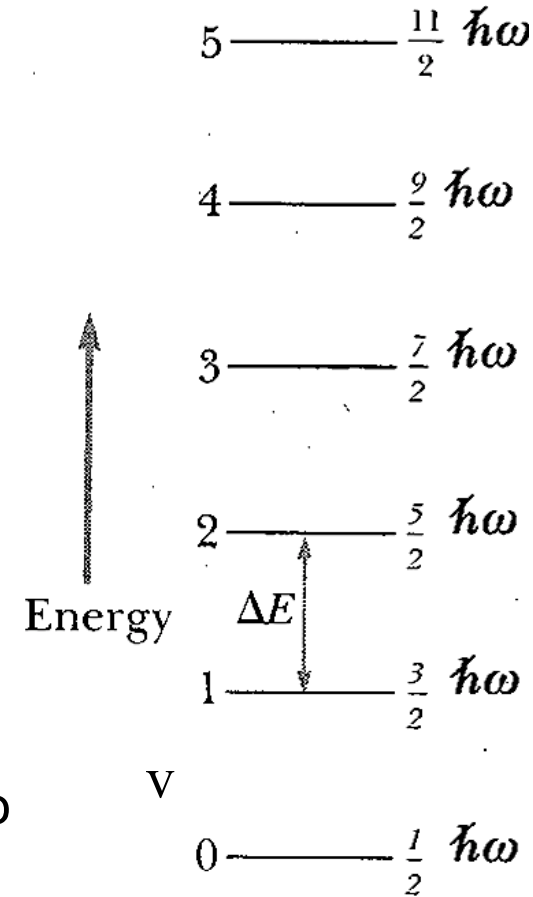
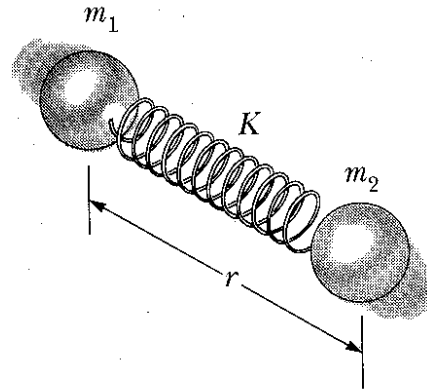
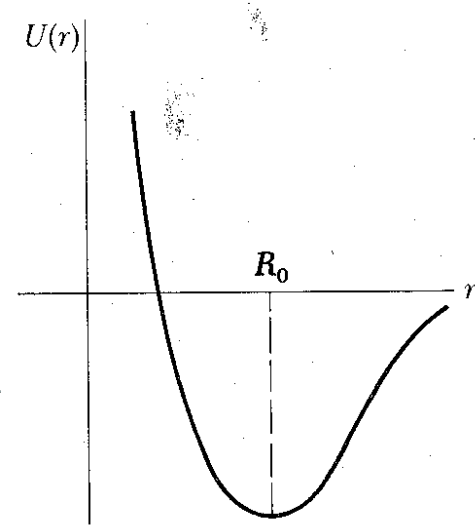
Então: $E_r = \frac{\hbar^2}{2I} r(r+1)$

$$\Delta E_r = E_r - E_{r-1} = \frac{\hbar^2}{2I} [r(r+1) - (r-1)r] = \frac{\hbar^2}{I} r$$

$$\Delta E_r = hf \Rightarrow \frac{\hbar^2}{I} r = \frac{hc}{\lambda} \Rightarrow \frac{1}{\lambda} = \frac{\hbar}{2\pi I c} r, \text{ com } \frac{\hbar^2}{I} \approx 10^{-3} - 10^{-4} \text{ eV}$$



Vibacionais



ξ_1 e ξ_2 são os deslocamentos do equilíbrio de m_1 e m_2 , respectivamente. O deslocamento efetivo “da mola” é dado por: $\xi_1 - \xi_2 = \xi$. Assim a energia potencial elástica do par é: $U = \frac{1}{2}K(\xi_1 - \xi_2)^2 = \frac{1}{2}K\xi^2$. A energia cinética, no centro de massa, é:

$$E_{Cv} = p_1^2 \left(\frac{1}{2m_1} + \frac{1}{2m_2} \right) = \frac{p_1^2}{2\mu} \text{ . Resolvendo a eq. de Schrödinger:}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{d\xi^2} + \frac{1}{2} K \xi^2 \psi = E_v \psi \text{ (oscilador unidimensional), temos:}$$

$$E_v = (v + \frac{1}{2})\hbar\omega \text{ , com } v = 0, 1, 2, 3, \dots \quad \text{e} \quad \omega = \sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

Espectros moleculares

$$E_{r+v} = \frac{\hbar^2}{2I} [r(r+1)] + \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega$$

Transições ópticas (emissão ou absorção de fótons) entre os níveis E_1 e E_2 :

$f = |E_2 - E_1|/h$ ou $\Delta E = \pm hf$. Regras de seleção continuam valendo: $\Delta r = \pm 1$ e $\Delta v = \pm 1$. Portanto não existem transições puramente rotacionais (pois $\Delta v = 0$) nem puramente vibracionais (pois $\Delta r = 0$).

$$\Delta E = \hbar \omega + \frac{\hbar^2}{2I} 2(r+1), \text{ com } r = 0, 1, 2, \dots$$

para $(\Delta r = +1)$

$$\Delta E = \hbar \omega - \frac{\hbar^2}{2I} 2r, \text{ com } r = 1, 2, 3, \dots$$

para $(\Delta r = -1)$

