

5930300 – Química Quântica  
Lista 3

---

1. Use a teoria do orbital molecular para explicar porque a energia de dissociação do  $N_2$  é maior que aquela do  $N_2^+$ , mas a energia de dissociação do  $O_2^+$  é maior que a do  $O_2$ .
2. Preveja as estabilidades relativas das espécies  $N_2$ ,  $N_2^+$  e  $N_2^-$ .
3. Determine o termo espectroscópico do estado fundamental de  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $N_2^+$  e  $O_2^+$ .
4. Na aproximação de Born–Oppenheimer, assumimos que devido a enorme diferença de massa entre os núcleos e os elétrons, os elétrons podem se ajustar essencialmente instantaneamente a qualquer movimento nuclear e, portanto, temos uma única energia bem definida,  $E(R)$ , a cada separação internuclear  $R$ . Dentro desta mesma aproximação,  $E(R)$  é o potencial internuclear e é o potencial no qual os núcleos vibram. Com base nesta ideia, justifique porque, dentro da aproximação de Born–Oppenheimer, a constante de força é independente de substituição isotópica. Empregando esta mesma linha de raciocínio, e dado que a energia de dissociação para o  $H_2$  é  $D_0 = 432,1 \text{ kJ mol}^{-1}$  e que a frequência vibracional fundamental  $\nu$  é  $1,319 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ , calcule  $D_0$  e  $\nu$  para a molécula de deutério,  $D_2$ . Note que a energia de dissociação observada é dada por:

$$D_0 = D_e - \frac{1}{2}h\nu$$

em que  $D_e$  é o valor de  $E(R)$  em  $R_e$ .

5. Discuta as propriedades de ligação de  $F_2$  e  $F_2^+$  usando a teoria do orbital molecular.
6. As constantes de força para moléculas diatômicas de  $B_2$  a  $F_2$  são dadas na tabela abaixo. Esta é a ordem que você esperaria? Explique.

Molécula diatômica	$k / \text{N}\cdot\text{m}^{-1}$
$B_2$	350
$C_2$	930
$N_2$	2260
$O_2$	1140
$F_2$	450

Dica: Compare os dados da tabela com a ordem de ligação das moléculas.

7. Deduza o termo espectroscópico do estado fundamental das seguintes moléculas diatômicas:  $H_2^+$ ,  $H_2$ ,  $He_2^+$ ,  $Li_2$ ,  $B_2$ ,  $C_2$  e  $F_2$ .  
R.:  $H_2^+ \rightarrow^2 \Sigma_g^+$ ,  $H_2 \rightarrow^1 \Sigma_g^+$ ,  $He_2^+ \rightarrow^2 \Sigma_u^+$ ,  $Li_2 \rightarrow^1 \Sigma_g^+$ ,  $B_2 \rightarrow^3 \Sigma_g^-$ ,  $C_2 \rightarrow^1 \Sigma_g^+$  e  $F_2 \rightarrow^1 \Sigma_g^+$ .
8. Preveja as forças de ligação e os comprimentos de ligação relativos para a molécula diatômica de carbono,  $C_2$ , e seu íon negativo,  $C_2^-$ .  
Dica: Determine as ordens de ligação.
9. Determine as configurações eletrônicas do estado fundamental de  $NO^+$  e  $NO$ . Compare as ordens de ligação dessas duas espécies.

10. Determine a ordem de ligação do íon cianeto.
11. A molécula  $\text{CH}_3\text{Cl}$  pertence ao grupo  $C_{3v}$ . Dê os elementos de simetria do grupo e localize-os em um desenho da molécula.
12. A molécula  $\text{CCl}_4$  pertence ao grupo  $T_d$ . Dê os elementos do grupo e localize-os em um desenho da molécula.
13. Dê os elementos de simetria das seguintes moléculas e identifique o grupo de simetria a que pertencem:
- $\text{NO}_2$ ,
  - $\text{N}_2\text{O}$ ,
  - $\text{CHCl}_3$ ,
  - $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ .
14. Quais, dentre as moléculas seguintes, podem ser polares?
- $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,
  - $\text{HW}_2(\text{CO})_{10}$ ,
  - $\text{SnCl}_4$ .
15. As moléculas pertencentes aos grupos pontuais  $D_{2h}$  ou  $C_{3h}$  podem ser quirais? Explique sua resposta.
16. Dê os elementos de simetria das seguintes moléculas e identifique o grupo de simetria a que cada uma pertence:
- $\text{CH}_3\text{CH}_3$  na conformação alternada,
  - ciclo-hexano na conformação cadeira e bote,
  - $\text{B}_2\text{H}_6$ ,
  - $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ , em que en é a etilenodiamina (1,2-diaminoetano; não leve em conta a sua estrutura),
  - $\text{S}_8$  na forma coroa.
- Quais, dentre essas moléculas, podem ser (i) polares e (ii) quirais?
17. Explique o que se quer dizer com “grupo”.
18. Mostre que todas as três operações  $\hat{C}_3$  no grupo  $D_{3h}$  pertencem à mesma classe.
19. O grupo  $C_{2h}$  é constituído pelos elementos  $E$ ,  $C_2$ ,  $\sigma_h$ ,  $i$ . Construa a tabela de multiplicação do grupo e dê um exemplo de uma molécula que pertença ao grupo.
20. Construa a tabela de multiplicação das matrizes de spin de Pauli,  $\sigma$ , e da matriz unidade  $2 \times 2$ :

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad \sigma_0 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

As quatro matrizes formam um grupo com relação à operação de multiplicação?