

# Estrutura da Matéria

## Atividades da Semana 05: Aulas 09 e 10

Prof. Marcio T. do N. Varella

### Sumário

1	Exercícios Resolvidos	2
2	Atividades de Avaliação	4
2.1	Gabarito das Atividades de Avaliação . . . . .	5

# 1 Exercícios Resolvidos

1) Na Aula 08, foi discutida a obtenção de orbitais moleculares pela combinação de orbitais atômicos,  $\psi = c_A\phi_A + c_B\phi_B$ , para a molécula de hidrogênio. Desde que mantenhemos a restrição de combinar os orbitais atômicos de mesmo tipo, os resultados obtidos são imediatamente aplicáveis às moléculas diatômicas homonucleares, tais como  $N_2$  e  $O_2$ .

No caso moléculas diatômicas heteronucleares, abordadas na Aula 09, a imposição das condições estacionárias,  $\frac{\partial E}{\partial c_A} = 0$  e  $\frac{\partial E}{\partial c_B} = 0$ , à expressão da energia resulta no sistema linear

$$\begin{bmatrix} (\alpha_A - E) & (\beta - ES) \\ (\beta - ES) & (\alpha_B - E) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_A \\ c_B \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad (\text{i})$$

onde os elementos diagonais,  $\alpha_A = H_{AA}$  e  $\alpha_B = H_{BB}$ , são distintos.  $\beta = H_{AB} = H_{BA}$  é o termo não diagonal, enquanto  $S$  é a integral de overlap (produto escalar entre os orbitais atômicos). A correspondente Equação Secular é

$$\begin{vmatrix} (\alpha_A - E) & (\beta - ES) \\ (\beta - ES) & (\alpha_B - E) \end{vmatrix} = 0. \quad (\text{ii})$$

Obtenha os autovalores de energia e os orbitais moleculares para moléculas diatômicas heteronucleares, que correspondem às soluções das expressões acima. Para simplificar os cálculos, admita que os orbitais atômicos têm pequenas amplitudes na região internuclear, caracterizando interferência fraca.

**Solução:** Caso as amplitudes dos orbitais atômicos,  $\phi_A$  e  $\phi_B$ , sejam razoavelmente localizadas nas vizinhanças dos respectivos núcleos, teremos  $\phi_A(\mathbf{r} = \mathbf{R}_B) \approx 0$  e  $\phi_B(\mathbf{r} = \mathbf{R}_A) \approx 0$ , ou seja, o orbital centrado em um dos núcleos tem amplitude desprezível nas proximidades do outro núcleo. Por isso, apenas a região internuclear, onde o produto  $\phi_A^*\phi_B$  difere de zero, contribui significativamente para a integral  $S = \int d^3\mathbf{r} \phi_A^*(\mathbf{r})\phi_B(\mathbf{r})$ . Os efeitos de interferência serão fracos se o produto das amplitudes for pequeno mesmo nessa região, de forma que  $S \ll 1$  (por se tratar de um produto escalar entre orbitais reais, sabemos que  $0 \leq S \leq 1$ ). Nesse caso, tomaremos  $S \approx 0$  na Equação Secular, de forma que

$$\begin{aligned} (\alpha_A - E)(\alpha_B - E) - \beta^2 &= 0 \implies E^2 - (\alpha_A + \alpha_B)E + \alpha_A\alpha_B - \beta^2 = 0 \implies \\ \implies E_{\pm} &= \frac{(\alpha_A + \alpha_B)}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\alpha_A - \alpha_B}{2}\right)^2 + \beta^2} = \\ &= \frac{(\alpha_A + \alpha_B)}{2} \pm \frac{(\alpha_A - \alpha_B)}{2} \sqrt{1 + \left(\frac{2\beta}{\alpha_A - \alpha_B}\right)^2}, \end{aligned}$$

onde foi admitido  $\alpha_A > \alpha_B$ , sem perda de generalidade. Lembrando que  $\beta = \int d^3\mathbf{r} H_{\text{ele}} \phi_A^*(\mathbf{r})\phi_B(\mathbf{r})$ , a interferência fraca também permite aproximar a raiz quadrada. Considerando a função  $f(x)$ , podemos estimar  $f(x_0 + \delta x)$ , para  $|\delta x/x_0| \ll 1$ , pela expansão de Taylor de primeira ordem,

$$f(x_0 + \delta x) \approx f(x_0) + \left. \frac{df}{dx} \right|_{x_0} \delta x.$$

Identificando  $f(x) = \sqrt{x}$ ,  $x_0 = 1$  e  $\delta x = [2\beta/(\alpha_A - \alpha_B)]^2$ , teremos

$$\sqrt{1 + \left(\frac{2\beta}{\alpha_A - \alpha_B}\right)^2} \approx 1 + \frac{1}{2} \left(\frac{2\beta}{\alpha_A - \alpha_B}\right)^2,$$

donde

$$E_+ = \alpha_A + \frac{\beta^2}{(\alpha_A - \alpha_B)} \quad \text{e} \quad E_- = \alpha_B - \frac{\beta^2}{(\alpha_A - \alpha_B)}.$$

Substituindo  $E_-$  em (i), e utilizando a aproximação  $S \approx 0$ , teremos

$$\begin{aligned} (\alpha_A - E_-)c_A + \beta c_B = 0 &\implies \left[ (\alpha_A - \alpha_B) + \frac{\beta^2}{(\alpha_A - \alpha_B)} \right] c_A + \beta c_B = 0 \implies \\ \implies c_B &= -\frac{(\alpha_A - \alpha_B)}{\beta} \left[ 1 + \frac{\beta}{(\alpha_A - \alpha_B)} \right] c_A. \end{aligned}$$

No limite de interferência fraca, é razoável admitir  $|\beta|/(\alpha_A - \alpha_B) \ll 1$ . Além disso, observando que em geral  $\beta < 0$ , vamos escrever

$$c_B = \frac{(\alpha_A - \alpha_B)}{|\beta|} c_A \equiv \frac{1}{\xi} c_A.$$

A normalização dos orbitais moleculares, desde que  $S \approx 0$ , impõe

$$c_A^2 + c_B^2 = 1,$$

pois os orbitais atômicos são normalizados, e os coeficientes  $c_A$  e  $c_B$  são reais. Portanto,

$$c_A^2 + \frac{1}{\xi^2} c_A^2 = 1 \implies c_A = \frac{\xi}{\sqrt{1 + \xi^2}}, \quad \text{enquanto} \quad c_B = \frac{1}{\sqrt{1 + \xi^2}}.$$

Acima, foi convencionado  $c_A > 0$  sem perda de generalidade, pois os orbitais moleculares são definidos a menos de um fator de fase global, como usual em Mecânica Quântica. Repetindo o procedimento para o autovalor  $E_+$ , obtemos os coeficientes  $c_A = 1/\sqrt{1 + \xi^2}$  e  $c_B = -\xi/\sqrt{1 + \xi^2}$ , de forma que

$$\begin{aligned} \psi_-(\mathbf{r}) &= \frac{1}{\sqrt{1 + \xi^2}} [\xi \phi_A(\mathbf{r}) + \phi_B(\mathbf{r})] \\ \psi_+(\mathbf{r}) &= \frac{1}{\sqrt{1 + \xi^2}} [\phi_A(\mathbf{r}) - \xi \phi_B(\mathbf{r})]. \end{aligned}$$

**2)** Considere a molécula de monóxido de nitrogênio, NO, também conhecida como óxido nítrico. No limite de interferência fraca, discutido no exercício anterior, as energias  $\alpha_A$  e  $\alpha_B$  podem ser aproximadas pelas energias dos orbitais atômicos. Para os orbitais  $2s$  e  $2p$  dos átomos de nitrogênio e oxigênio, estimativas dessas energias são dadas abaixo (em eV):

	$2s$	$2p$
N	-25.5	-13.1
O	-32.3	-15.9

(a) Admitindo núcleos dispostos ao longo do eixo  $z$ , como usual, em princípio poderíamos combinar orbitais  $2s$  e  $2p_z$  do nitrogênio com  $2s$  e  $2p_z$  do oxigênio para formar orbitais moleculares  $\sigma$ , isto é,  $\sigma = c_1\phi_N^{2s} + c_2\phi_N^{2p_z} + c_3\phi_O^{2s} + c_4\phi_O^{2p_z}$ . Qual combinação tem contribuição mais importante para a estabilização do orbital molecular?  $\phi_N^{2s}$  com  $\phi_O^{2s}$ , ou  $\phi_N^{2s}$  com  $\phi_O^{2p_z}$ ? Responda o mesmo para as combinações  $\phi_N^{2p_z}$  com  $\phi_O^{2s}$ , e  $\phi_N^{2p_z}$  com  $\phi_O^{2p_z}$ . Em todos os casos, admita  $\beta \approx -1$  eV.

(b) Admitindo apenas as combinações de orbitais atômicos do mesmo tipo, determine os orbitais moleculares de valência, classificando-os como ligante ou antiligante,  $\sigma$  ou  $\pi$ .

**Solução:** (a) De acordo com o resultado do exercício anterior, a energia do orbital ligante, considerando a combinação de dois orbitais atômicos, é dada por

$$E_- = \alpha_B - \frac{\beta^2}{(\alpha_A - \alpha_B)},$$

onde  $\alpha_A > \alpha_B$ . A estabilidade do orbital molecular se caracteriza pela diferença entre sua energia e a energia do orbital atômico ( $\alpha_B$ ),

$$\Delta E = (E_- - \alpha_B) = -\frac{\beta^2}{(\alpha_A - \alpha_B)}.$$

Consultando as energias dos orbitais atômicos tabeladas no enunciado, podemos identificar, na combinação de  $\phi_N^{2s}$  com  $\phi_O^{2s}$ ,  $\alpha_A = E_{2s}^N = -25.5$  eV e  $\alpha_B = E_{2s}^O = -32.3$  eV, donde  $\Delta E \approx -0.15$  eV. Já na combinação entre  $\phi_N^{2s}$  e  $\phi_O^{2p_z}$ , teremos  $\alpha_A = E_{2p}^O = -15.9$  eV  $\alpha_B = E_{2s}^N = -25.5$  eV, donde  $\Delta E \approx -0.10$  eV. Dessa forma, a combinação entre orbitais atômicos  $2s$  contribui de forma mais significativa para a estabilização do orbital molecular.

O orbital  $2p_z$  do nitrogênio contribui com  $\Delta E \approx -0.05$  eV quando combinado com o orbital  $2s$  do oxigênio, e com  $\Delta E \approx -0.36$  eV quando combinado com o orbital  $2p_z$ , sendo esta a principal contribuição para a estabilização. Dessa forma, é razoável considerar, em primeira aproximação, apenas as combinações de orbitais atômicos do mesmo tipo,  $2s$  com  $2s$  e  $2p_z$  com  $2p_z$ , na construção dos orbitais tipo  $\sigma$  da molécula de NO. As combinações entre os orbitais do mesmo tipo, no caso de  $2p_x$  e  $2p_y$ , são justificadas por argumentos de simetria, pois os orbitais têm simetria cilíndrica em torno dos respectivos eixos Cartesianos.

(b) As combinações ( $c_N\phi_N^{2s} + c_O\phi_O^{2s}$ ) produzem o orbital  $1\sigma$  (ligante) e  $2\sigma^*$  (antiligante), por argumentos análogos aos utilizados no texto-base para as moléculas homonucleares. O caráter ligante (antiligante) resulta da interferência construtiva (destrutiva) entre orbitais atômicos com fases iguais (distintas), ao passo que o caráter  $\sigma$  se relaciona à simetria cilíndrica em torno do eixo da ligação. Sendo o óxido nítrico uma molécula heteronuclear, não há simetria de inversão. Já as combinações ( $c_N\phi_N^{2p_z} + c_O\phi_O^{2p_z}$ ) produzem os orbitais  $3\sigma$  e  $4\sigma^*$ , por argumentos semelhantes. Finalmente as combinações ( $c_N\phi_N^{2p_x} + c_O\phi_O^{2p_x}$ ) e ( $c_N\phi_N^{2p_y} + c_O\phi_O^{2p_y}$ ) produzem orbitais degenerados  $1\pi$  (ligantes) e  $2\pi^*$  (antiligantes), lembrando que o caráter  $\pi$  está associado a um plano nodal contendo o eixo da ligação.

## 2 Atividades de Avaliação

1) [3.0 pontos] Aplique a Teoria do Orbital Molecular à molécula de boro ( $B_2$ ), assumindo os núcleos atômicos ao longo do eixo  $z$ , equidistantes da origem ( $z = 0$ ).

(a) Descreva quais orbitais moleculares são obtidos por combinações lineares de orbitais atômicos  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$  e  $2p_z$ , considerando apenas combinações de orbitais do mesmo

tipo. Esboce um desenho que explicita as fases dos orbitais atômicos, e explique as características dos orbitais moleculares, classificando-os como ligante ou antiligante,  $\sigma$  ou  $\pi$ , e também  $g$  ou  $u$ .

(b) Esboce o diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares e sua ocupação, explicando a utilização do Princípio de Pauli e da Regra de Hund, se necessário. Elétrons com acoplamento singleto e tripleto devem ser indicados por  $\uparrow\downarrow$  e  $\uparrow\uparrow$ , respectivamente. Dados: A carga nuclear do átomo de boro é  $Z = 5$ , e os orbitais moleculares em ordem crescente de energia, são  $1\sigma_g$ ,  $1\sigma_u$ ,  $1\pi_u$ ,  $2\sigma_g$ ,  $1\pi_g$ ,  $2\sigma_u$ .

2) [2.0 pontos] Obtenha a configuração eletrônica de valência da molécula de NO (óxido nítrico) e do cátion  $\text{NO}^+$ , e calcule também a ordem de ligação dos dois sistemas. Dados: As cargas nucleares são  $Z = 7$  (N) e  $Z = 8$  (O), e os orbitais moleculares, em ordem crescente de energia, são:  $1\sigma$ ,  $2\sigma^*$ ,  $3\sigma$ ,  $1\pi$ ,  $2\pi^*$ ,  $4\sigma^*$ .

## 2.1 Gabarito das Atividades de Avaliação

1) (a) [2.0 pontos] As combinações de orbitais atômicos são ilustradas nas Figs. 1 e 2 do texto base da Aula 09. É aceitável que o aluno reproduza, em seus esboços, os painéis dessas figuras. Aqui, serão apresentados diagramas simplificados, nos quais as fases dos orbitais serão indicadas pelas cores preta (fase positiva) ou branca (fase negativa). O eixo  $z$  da ligação será sempre horizontal, orientado da esquerda para a direita.

Os orbitais moleculares produzidos por combinações dos orbitais atômicos  $2s$  são ilustrados abaixo,  $(\phi_A^{2s} + \phi_B^{2s})$  à esquerda e  $(\phi_A^{2s} - \phi_B^{2s})$  à direita:



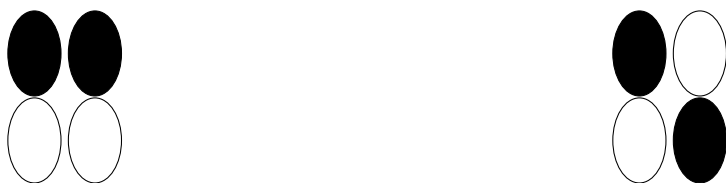
À esquerda, as fases de mesmo sinal (mesma cor) indicam interferência construtiva na região internuclear, caracterizando um orbital ligante. Além disso, o orbital apresenta simetria cilíndrica em torno do eixo da ligação, sendo do tipo  $\sigma$ . Finalmente, o orbital é par frente à operação de inversão (preserva fase frente à inversão), sendo classificado como  $1\sigma_g$ . À direita, temos um orbital antiligante (interferência destrutiva entre fases opostas), com simetria cilíndrica em torno do eixo da ligação, e ímpar frente à inversão (troca da fase), sendo identificado como  $1\sigma_u$ .

As combinações entre orbitais atômicos  $2p_z$  são mostradas abaixo,  $(\phi_A^{2p_z} - \phi_B^{2p_z})$  à esquerda e  $(\phi_A^{2p_z} + \phi_B^{2p_z})$  à direita:



Os argumentos para classificação dos orbitais são os mesmos apresentados acima, para as combinações de orbitais atômicos  $2s$ . Assim, o orbital molecular à esquerda é classificado como  $2\sigma_g$ , enquanto o da direita é  $2\sigma_u$ .

As combinações entre orbitais atômicos  $2p_x$  são mostradas abaixo,  $(\phi_A^{2p_x} + \phi_B^{2p_x})$  à esquerda e  $(\phi_A^{2p_x} - \phi_B^{2p_x})$  à direita:

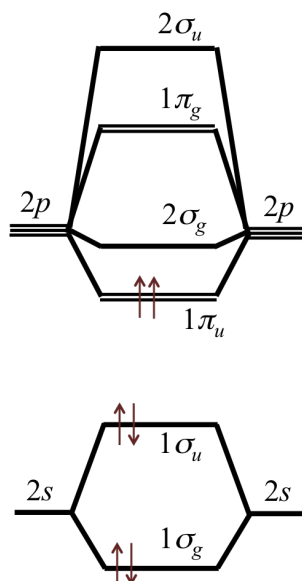


À esquerda, acima e abaixo do eixo da ligação, há interferência construtiva entre orbitais de mesma fase, caracterizando um orbital ligante. O plano nodal ( $yz$ ) contendo o eixo da ligação caracteriza um orbital do tipo  $\pi$ , ímpar frente à operação de inversão. Temos,

portanto, o orbital  $1\pi_u$ . À direita, percebe-se a interferência destrutiva (fases diferentes) e a preservação do sinal da fase frente à inversão, sendo o orbital  $1\pi_g$  (antiligante).

As combinações dos orbitais  $2p_y$  são inteiramente análogas às combinações dos orbitais  $2p_x$  (apenas giradas por 90 graus), produzindo orbitais  $1\pi_u$  e  $1\pi_g$ . É aceitável apenas mencionar esse fato, sem ilustração com diagramas.

(b) [1.0 ponto] Havendo 3 elétrons de valência por átomo (2 de caroço), deveremos ocupar os orbitais moleculares com seis elétrons. Segundo o princípio de Pauli, cada orbital será ocupado, em ordem crescente de energia, por um par de elétrons com spins opostos (singlete), tal como mostrado no diagrama abaixo.



Os orbitais moleculares  $1\sigma_g$  e  $1\sigma_u$ , não degenerados, são preenchidos por pares eletrônicos com spins antiparalelos, indicados por setas com sentidos opostos. Já o nível  $1\pi_u$  é degenerado (componentes  $1\pi_{u,x}$  e  $1\pi_{u,y}$ ), podendo acomodar até quatro elétrons. Segundo a Regra de Hund, a maximização do spin deve estabilizar o sistema, de forma que no nível  $1\pi_u$  deve ocorrer ocupação simples de dois orbitais, com acoplamento tripleto entre o par eletrônico, tal como indicado pelas setas com mesmo sentido. As características essenciais do diagrama são (i) a indicação dos orbitais atômicos que se combinam para formação dos orbitais moleculares; (ii) o ordenamento em energia dos orbitais moleculares; e (iii) a ocupação, com indicação dos spins. Apenas os 6 elétrons de valência devem ser considerados no diagrama (considerar qualquer outro número de elétrons é um erro).

2) [2.0 pontos] A molécula neutra, NO, tem 11 elétrons de valência, 5 provenientes do átomo de nitrogênio e 6 do oxigênio. Assim, a configuração eletrônica de valência é:  $1\sigma^2 2\sigma^{*2} 3\sigma^2 1\pi^4 2\pi^{*1}$ .

Assim, há  $N = 8$  elétrons ocupando orbitais ligantes ( $1\sigma$ ,  $3\sigma$  e  $1\pi$ ) e  $N^* = 3$  ocupando orbitais antiligantes ( $2\sigma^*$  e  $2\pi^*$ ). A ordem de ligação é, portanto,  $L = \frac{1}{2}(N - N^*) = \frac{1}{2}(8 - 3) = 2.5$ .

O estado fundamental do cátion  $\text{NO}^+$  é obtido pela remoção de um elétron do orbital de maior energia, correspondendo à configuração eletrônica:

$1\sigma^2 2\sigma^{*2} 3\sigma^2 1\pi^4$ .

A ordem de ligação, observando que o elétron foi retirado do orbital antiligante  $2\pi^*$ , será  $L = \frac{1}{2}(8 - 2) = 3$ .