

# Átomos e Moléculas

- Ligações moleculares
- Energia do ion  $H_2^+$
- A molécula de hidrogênio

- **Ligações moleculares**

Uma molécula é formada por um conjunto de átomos que interagem formando um sistema com energia otimizada.

Moléculas têm estrutura bem definida de forma que um material composto por um tipo de molécula apresenta propriedades bem características que podem ser atribuídas ao seu arranjo molecular. Desta forma qualquer alteração nesta estrutura fundamental como por exemplo, a adição de outro tipo ou retirada de uma molécula, pode alterar as propriedades físicas do material.

Para compreender o mecanismo de formação de moléculas vamos considerar dois tipos de ligação.

## Ligações covalentes

Neste caso átomos do sólido, são ligados entre si por elétrons de valência compartilhados como nas ligações covalentes nas moléculas. Nas ligações covalentes, um ou mais pares de elétrons são compartilhados por dois átomos.

Exemplo: molécula de hidrogênio ( $H_2$ ), aonde os elétrons pertencem aos dois prótons.

A força atrativa entre elétrons e prótons contrabalança a força de repulsão entre os prótons, porém se eles se encontram muito próximos, a força de repulsão torna-se muito intensa de forma que a molécula perde estabilidade.

Figura 8.1 Beiser.

Na molécula de hidrogênio, o equilíbrio entre forças atrativas e repulsivas ocorre para a distância de separação entre prótons de  $7,42 \times 10^{-11}$  m.

A energia total da molécula igual a  $-4,5$  eV enquanto que a energia do nível fundamental do átomo de hidrogênio, é igual a  $-13,6$  eV.

Portanto a energia mínima necessária para quebrar uma molécula de hidrogênio em dois átomos de hidrogênio e para separar o núcleo do elétron em um átomo de hidrogênio, são expressas respectivamente como:



O primeiro processo envolve ligações moleculares enquanto que o segundo ligações atômicas, resultando na diferença observada entre as energias envolvidas nos dois casos.

## Ligações iônicas

No caso de ligações iônicas, íons negativos e positivos se alternam resultando em uma estrutura com energia otimizada.

Exemplo: Um elétron do átomo de sódio é transferido para o átomo de cloro, formando a molécula de cloreto de sódio, pela ligação entre os íons de sódio e cloro,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ .

Figura 8.2 Beiser

## O mecanismo da ligação covalente

Vamos examinar primeiro porque dois prótons podem compartilhar um elétron e a seguir porque esta configuração leva a uma energia do sistema mais baixa do que a energia do sistema formado por H e  $H^+$ .

Para isto consideramos o íon molecular mais simples que existe, o de hidrogênio ( $H_2^+$ ), aonde um único elétron liga dois prótons formando um sistema estável.

Em um átomo de hidrogênio o elétron pode ser considerado sob a ação de um potencial atrativo, estando confinado em um poço de potencial ou em termos tridimensionais em uma caixa.

Sabemos que do ponto de vista clássico, um elétron confinado em um poço não pode passar para o poço do outro elétron.

Do ponto de vista quântico, há uma probabilidade de que o elétron ligado, que se encontra em um poço de potencial, possa saltar para o poço vizinho por efeito túnel, havendo igual probabilidade do elétron voltar à configuração original.

Este efeito é entendido como um compartilhamento do elétron pelos dois prótons, porém depende fortemente da distância entre os dois prótons.

Examinemos os efeitos observados em função da distância entre os prótons no átomo de hidrogênio.

**Distância entre prótons  $R = 0,1\text{nm}$**   $\rightarrow$  elétron vai de um próton a outro aproximadamente a cada  $10^{-15}$  s. Podemos portanto considerar que o elétron é compartilhado entre os dois prótons.

Distância entre prótons = 1 nm  $\rightarrow$  elétron vai de um próton a outro aproximadamente a cada 1 segundo. Tempo quase infinito em escala atômica.

O raio efetivo associado ao nível de energia mais baixo do elétron no átomo de hidrogênio é 0,053 nm, pouco mais de  $R/2$  do primeiro caso.

Portanto concluímos que os elétrons podem ser compartilhados somente por átomos cujas funções de onda se interceptem significativamente.

As funções de onda dos átomos que compartilham elétrons formando estruturas ligadas, interceptam-se.



# Energia do ion molecular de hidrogênio e princípio da incerteza

Energia do  $\text{H}_2^+$  < energia do sistema  $\text{H} + \text{H}^+$

Princípio da incerteza:  $\Delta x \Delta p \leq \hbar$

Um elétron compartilhado por dois prótons, é menos confinado que um elétron ligado a um único próton, (x maior) logo, tem menos energia cinética.

Então a energia total de um elétron no  $\text{H}_2^+$  é menor que a energia do elétron no sistema  $\text{H} + \text{H}^+$ .

Considerando que em uma molécula de hidrogênio, a distância entre os dois prótons é otimizada, de modo que a energia de repulsão entre eles não é muito grande, a molécula de hidrogênio torna-se estável.

- A função de onda do  $H_2^+$  e a energia do sistema

Vamos examinar a energia deste sistema em função da separação  $R$  entre os prótons.

Consideremos  $R \gg a_0$

Onde  $a_0$  é raio da menor órbita de Bohr no átomo de hidrogênio.

Neste caso cada próton (a e b) tem a função de onda  $\Psi_a$  e  $\Psi_b$  aproximadamente igual a função 1s do átomo de hidrogênio.

Se os prótons estiverem aproximadamente juntos, isto é,  $R = 0$ , a função de onda que descreve o sistema é aproximadamente igual a função de onda do íon de hélio,  $\text{He}^+$  já que o elétron vê um único núcleo de carga  $+ 2e$ .

Lembre-se que o átomo de He, é formado por dois prótons e dois neutrons, tendo dois elétrons orbitais.

**O comportamento da função de onda é esquematizado na figura 8.5 Beiser, a medida em que R diminui.**

Em 8.5(d)  $R$  é da ordem de  $a_0$ .

A medida em que  $R$  diminui, aumenta a probabilidade de se encontrar o elétron entre os prótons, aumentando portanto a atração entre eles.

No esquema da figura 8.5, a função de onda  $\Psi$ , combinação de  $\Psi_a$  e  $\Psi_b$  é simétrica visto que ela não é afetada pela troca de índices, a por b.

**O que acontece para a função de onda antissimétrica?  
Esquema da figura 8.6 (Beiser).**

Neste caso, há um nodo aonde a função de onda é  $\Psi=0$ . Isto implica em uma redução da probabilidade de encontrar o elétron entre os prótons e como consequência um aumento da força de repulsão entre eles, prevenindo a formação de um estado ligado.

Note que para  $R \rightarrow 0$ ,  $\Psi_a \approx \Psi_{\text{He}^+}(2p)$

No ponto em que  $R = 0$ , a função de onda do  $H_2^+$  não se aproxima da função de onda  $1s$  do estado fundamental  $H_2^+$ , porém se aproxima da função de onda do estado excitado  $2p$  do íon de hélio.

Portanto,  $H_2^+$  no estado antissimétrico deve ter mais energia que no estado simétrico o que concorda com a conclusão de que no caso de função simétrica há uma força de atração enquanto que no caso de função antissimétrica, uma força de repulsão.

## Estimativa da variação da energia do sistema com a distância R.

Consideremos primeiro o estado simétrico.

Para R grande, energia dos elétrons  $E_s = -13,6$  eV (energia do átomo de hidrogênio) e a energia potencial dos prótons pode ser aproximada por:

$$U_p = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

Quando  $R \rightarrow \infty$ ,  $U_p = 0$ .

Quando  $R \rightarrow 0$ ,  $U_p \rightarrow \infty$ .

Em  $R = 0$ , energia do elétron é igual à energia do íon de hélio  $\text{He}^+$  que tem  $Z=2$ .

Portanto neste caso, é igual a 4 vezes a energia do átomo de hidrogênio, ou seja,

$$E_s = -(4 \times 13,6) = -54,4 \text{ eV}$$

**$E_s$  e  $U_p$  são mostrados na fig. 8.7 Beiser (linhas pretas)**

A energia total do sistema é:  $E_s^{\text{total}} = E_s + U_p$ .

Resultados experimentais indicam que no estado molecular estável, valor mínimo da energia total do sistema,  $E_s^{\text{total}}$ , corresponde a energia de ligação = 2,65 eV, em  $R = 1,06 \text{ nm}$ .

**Fig. 8.7 Beiser (linha azul)**

Assim a energia total do estado ligado do íon molecular  $H_2^+$ , é:

$$E_S^{\text{total}} = -13,6 - 2,65 = -16,3 \text{ eV}$$

Soma das energias do átomo de hidrogênio e do estado mais estável do sistema.

**Consideremos agora o estado antissimétrico.**

Para  $R = 0$ , a energia do elétron no estado antissimétrico,  $E_A$  é aproximadamente igual a energia do estado 2p do íon de hélio, a qual é proporcional à  $Z^2/n^2$ , com  $Z=2$  e  $n=2$ .

Portanto  $E_A$  é igual a energia do estado fundamental do átomo de hidrogênio,  $E_A = -13,6 \text{ eV}$



$E_A$  também tende a energia do estado fundamental do hidrogênio para valores de  $R$  muito grandes, porém apresenta uma pequena diminuição em distâncias intermediárias.

Este aumento da energia de ligação não é suficiente para manter o estado ligado.

Portanto, a função de onda antissimétrica não resulta em um estado ligado do íon molecular  $H_2^+$ .

- **A molécula de hidrogênio**

Elétrons são férmions, portanto obedecem ao princípio de exclusão de Pauli.

Os dois elétrons da molécula de hidrogênio,  $H_2$ , podem ocupar o mesmo orbital, isto é serem descritos pela mesma função de onda  $\Psi_{nlm_l}$  contanto que seus spins sejam antiparalelos.

Visto que os dois elétrons contribuem para o estado ligado, esperaríamos que a energia de ligação fosse aproximadamente duas vezes a energia de ligação do elétron no íon  $H_2^+$ .

$$E = 2 \times 2,65 = 5,3 \text{ eV}$$

Devido a presença dos dois elétrons no sistema, a energia de ligação é de 4,5 eV em vez de 5,3 eV, em  $R = 0,074$  nm.

Da mesma forma que no caso do íon, a função de onda simétrica corresponde ao estado ligado, enquanto que a função de onda antissimétrica corresponde ao estado não ligado.

Já vimos que sistemas constituídos por elétrons são descritos por funções de onda antissimétricas. Isto parece estar em contradição com a conclusão de que na molécula de hidrogênio os elétrons são descritos por uma função de onda simétrica.

Entretanto a função de onda completa  $\Psi_{(1,2)}$  de um sistema de dois elétrons é o produto da função de onda espacial,  $\psi_{(1,2)}$  que descreve as coordenadas do elétron e da função de spin  $s_{(1,2)}$ , que descreve as orientações de seu spin.

Portanto o princípio de exclusão de Pauli é satisfeito com as seguintes combinações:

- função de onda espacial simétrica e função de spin antissimétrica

$$\Psi(1,2) = \psi_S S_A;$$

- função de onda espacial antissimétrica e função de spin simétrica.

$$\Psi(1,2) = \psi_A S_S;$$

A função de spin será simétrica se os dois spins forem paralelos e será antissimétrica se os dois spins forem antiparalelos.