

3º Teste de Química Física A

(modelo soluções)

2023/06/09, 17:00 H

Nº:

Nome:

Curso: MIEQB

1. Considere a molécula de butadieno e as combinações lineares das orbitais atômicas 2pz dos carbonos que dão origem às orbitais moleculares π do polieno linear. Usando o método de Hückel:

a) Escreva a equação secular na forma de matriz para a molécula.

$$\begin{bmatrix} \alpha-E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha-E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha-E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha-E \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \end{bmatrix} = 0$$

b) Diga qual o significado dos termos α e β na equação secular.

O termo α é chamado integral de Coulomb, porque seu valor é predominantemente relacionado com as forças de Coulomb (atração electrostática entre o electrão e o núcleo). Todos os átomos de carbono que contribuem para o sistema π -conjugado têm o mesmo valor de α que corresponde à energia do electrão no átomo de carbono (~ 10 eV - energia de ionização do radical metil). O sinal de α é negativo, pois a energia de um electrão numa orbital atômica é mais negativa do que a de um electrão livre, que por definição é igual a zero.

O termo β é conhecido como integral de ressonância, uma vez que é a energia de estabilização que surge a partir da interação de orbitais atômicas localizadas em átomos adjacentes (pode ser considerada como a ressonância entre essas duas orbitais). O sinal de β é negativo.

c) Calcule a energia da HOMO em função dos integrais α e β .

$$x = (\alpha - E) / \beta \quad E = \alpha - x \beta$$

Dividir por $\beta \neq 0$

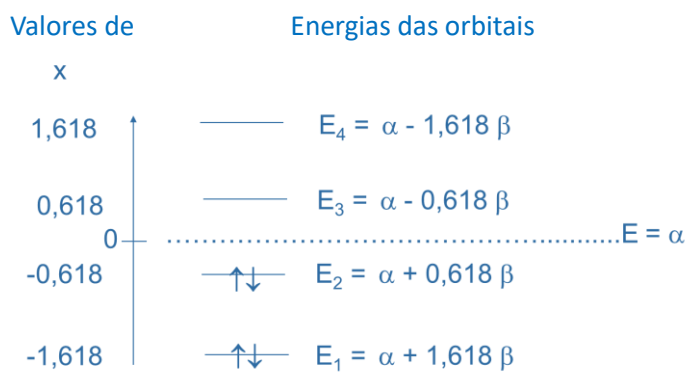
$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

$$x \begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

$$x^4 - 3x^2 + 1 = 0$$

Por substituição de variável $x^2 = y$

$$y^2 - 3y + 1 = 0$$



A energia da HOMO é

$$E = \alpha + 0,618 \beta$$

d) Calcule os coeficientes normalizados da orbital de energia mais baixa.

$$\begin{cases} c_1 x + c_2 = 0 \\ c_1 + c_2 x + c_3 = 0 \\ c_2 + c_3 x + c_4 = 0 \\ c_3 + c_4 x = 0 \\ c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2 = 1 \end{cases} \quad \begin{cases} c_2 = -c_1 x \\ c_3 = (x^2 - 1) c_1 \\ c_4 = (2x - x^3) c_1 \end{cases}$$

Para $E_1, x = -1,618 \quad c_1^2 + 1,618^2 c_1^2 + 1,618^2 c_1^2 + c_1^2 = 1$

$c_2 = 1,618 c_1 \quad c_1 = 0,3717$

$c_3 = c_2 \quad \Psi = c_1 \Phi_1 + c_2 \Phi_2 + c_3 \Phi_3 + c_4 \Phi_4$

$c_4 = c_1 \quad \Psi_1 = 0,3717 \Phi_1 + 0,6015 \Phi_2 + 0,6015 \Phi_3 + 0,3717 \Phi_4$

e) Calcule o comprimento de onda da transição eletrónica de mais baixa energia se $\alpha = -220$ kJ/mol e $\beta = -180$ kJ/mol.

A energia do fotão tem de ser igual à diferença de energia entre a HOMO e a LUMO

$$E(\text{LUMO}) - E(\text{HOMO}) = -2 \times 0,618 \beta = 222,48 \text{ kJ/mol}$$

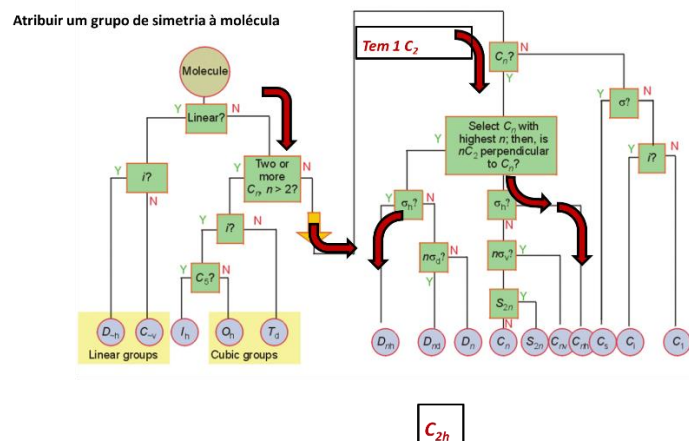
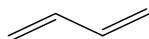
Para uma molécula a diferença é obtida por divisão pelo número de Avogadro

$$E(\text{LUMO}) - E(\text{HOMO}) / N_A = 3,7 \times 10^{-19} \text{ J}$$

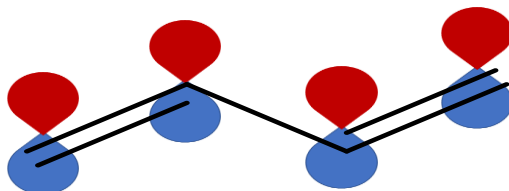
$$E = h\nu = hc/\lambda$$

$$\text{O comprimento de onda será } \lambda = hc/E = 538 \text{ nm}$$

2. a) Identifique o grupo de simetria a que pertence o Butadieno na conformação *trans*.



- b) Descubra as representações irreduzíveis de simetria das quatro combinações lineares de orbitais p_z que dão origem às orbitais moleculares π do butadieno nesta conformação.



C_{2h}	E	C_2	i	σ_h		
A_g	1	1	1	1	R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B_g	1	-1	1	-1	R_x, R_y	xz, yz
A_u	1	1	-1	-1	z	
B_u	1	-1	-1	1	x, y	
	4	0	0	-4		

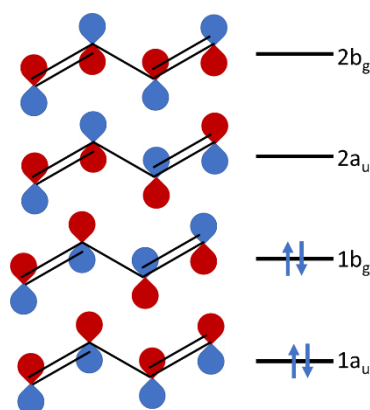
$$n_{A_g} = \frac{1}{4}(4 + 0 + 0 - 4) = 0$$

$$n_{B_g} = \frac{1}{4}(4 + 0 + 0 + 4) = 2$$

$$n_{A_u} = \frac{1}{4}(4 + 0 + 0 + 4) = 2$$

$$n_{B_u} = \frac{1}{4}(4 + 0 + 0 - 4) = 0$$

Há duas orbitais do tipo b_g e duas do tipo a_u. Como as simetrias intercalam por causa dos pontos nodais e a primeira tem simetria a_u



b) Qual a representação redutível da configuração electrónica de estado fundamental?

$a_u \times a_u \times b_g \times b_g$	1	1	1	1

c) Quais os termos irreduzíveis que compõem a configuração electrónica de estado fundamental?



d) Qual a representação redutível e quais os termos irreduzíveis da configuração electrónica excitada que resulta da transição de um electrão da HOMO para a LUMO sem mudança de spin?

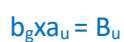
$b_g \times a_u$	1	-1	-1	1

$$n_{A_g} = \frac{1}{4}(1 - 1 - 1 + 1) = 0$$

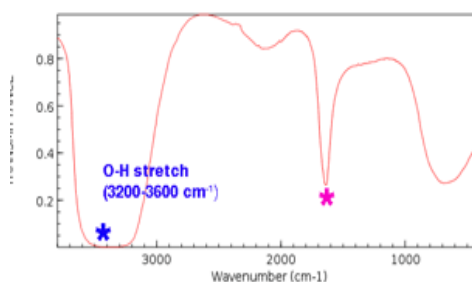
$$n_{B_g} = \frac{1}{4}(1 + 1 - 1 - 1) = 0$$

$$n_{A_u} = \frac{1}{4}(1 - 1 + 1 - 1) = 0$$

$$n_{B_u} = \frac{1}{4}(1 + 1 + 1 + 1) = 1$$



3. A molécula de água, H₂O, apresenta o seguinte espectro de infravermelho, com várias bandas visíveis entre 3400-3600 cm⁻¹ a 1640 cm⁻¹.

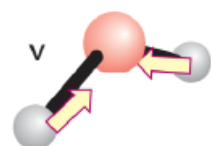


- a) Quantos modos vibracionais normais tem a molécula de água.

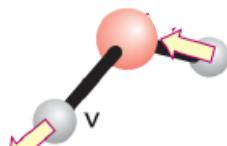
$$3N-6=9-6=3$$

A água tem 3 modos vibracionais normais

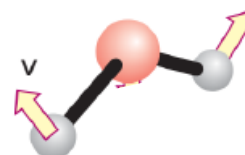
- b) Quais os modos correspondem a vibrações de alongamento (mudança de comprimento de ligação) e quais os modos correspondem a vibrações de torção (mudança de ângulo de ligação). Desenhe os modos vibracionais em questão.



Elongamento
simétrico

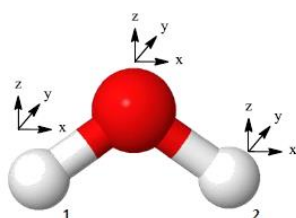


Elongamento
assimétrico



Torsão

- c) Usando a tabela de simetria correspondente à molécula de água, identifique os modos que são ativos na absorção de infravermelho.



C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz
Γ	9	-1	3	1		

$$n_{A_1} = \frac{1}{4}[(9)(1) + (-1)(1) + (3)(1) + (1)(1)] = 3$$

$$n_{A_2} = \frac{1}{4}[(9)(1) + (-1)(1) + (3)(-1) + (1)(-1)] = 1$$

$$n_{B_1} = \frac{1}{4}[(9)(1) + (-1)(-1) + (3)(1) + (1)(-1)] = 3$$

$$n_{B_2} = \frac{1}{4}[(9)(1) + (-1)(-1) + (3)(-1) + (1)(1)] = 2$$

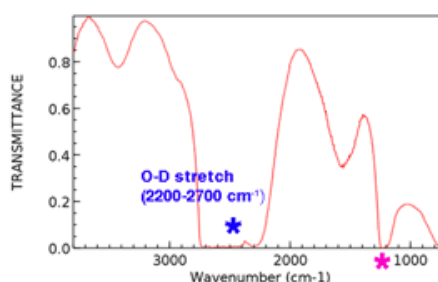
A representação redutível para todos os movimentos da água pode ser reduzida aos termos: $3A_1 + A_2 + 3B_1 + 2B_2$.

Temos de retirar 3 translações (A1, B1 e B2) e 3 rotações (A2, B1 e B2) e o que sobra são 3 vibrações (2 do tipo A1 e uma do tipo B1). Tanto A1 como B1 são representações dos eixos z e x respectivamente, e portanto também do momento dipolar, portanto são activas no espectro de absorção de infravermelho.

d) Identifique os modos que são ativos por dispersão de RAMAN.

Tanto A1 como B1 são também representações das funções quadráticas, x^2, y^2, z^2 e xz respectivamente, e portanto os 3 modos normais de vibração são também activos no RAMAN.

e) Quando se substituem os átomos de hidrogénio por deutério, forma-se a chamada água pesada, D2O. As bandas visíveis em infravermelho, aparecem a frequências menores que as da água. Tente explicar porquê.



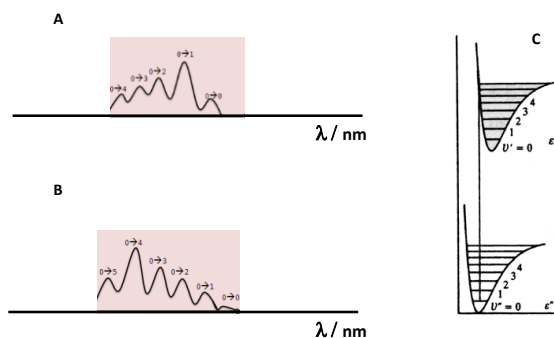
Segundo o modelo do oscilador harmónico a frequência é diretamente proporcional à constante de força da mola (força da ligação) e inversamente proporcional à massa reduzida do sistema.

$$\nu = (1/2\pi)\sqrt{k/\mu}$$

$$\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$$

A massa reduzida do sistema que é aproximadamente a massa do átomo mais leve, vai aumentar, por isso a frequência de vibração diminuir.

4. Considere os espectros e a transição vertical entre o estado fundamental e estado excitado de uma dada molécula.



- a) Classifique os espectros das figuras **A** e **B** em espectros de absorção ou emissão. **Justifique.**

De acordo com o princípio de Franck-Condon todas as transições são verticais e ocorrem do estado vibracional mais baixo do estado eletrónico de partida para os vários vibrationais do estado eletrónico de chegada. Assim, na absorção a transição 0-0 é a de menor energia (maior comprimento de onda e na emissão a transição 0-0 é a de maior energia (menor comprimento de onda. Ambos os espectros são portanto de absorção.

- b) A figura **C** esquematiza os osciladores harmónicos do estado fundamental e 1º excitado de uma molécula de HCN. Diga qual dos espectros **A** ou **B** é coerente, de acordo com o princípio de Franck-Condon, com as transições vibrónicas entre os dois estados eletrónicos representados em **C**. **Justifique.**

De acordo com a figura **C** a transição vertical do nível vibracional 0 do estado fundamental ocorre principalmente para o nível vibracional 4 do estado excitado, portanto a transição vibrónica 0-4 deve ser a mais intensa. A figura **C** está de acordo com o espectro **B**.

- c) Sobre a figura **A** ou **B** que considerou na resposta à alínea anterior, desenhe o espectro complementar identificando individualmente as transições vibrónicas (i.e, se considerou ser espectro de absorção desenho o de emissão e vice-versa).

O espectro de emissão deve ser aproximadamente a imagem no espelho do espectro de absorção



- d) Diga que relação (maior, menor ou igual) terá a distância internuclear de equilíbrio do estado excitado (r_{eq}^*) com distância internuclear de equilíbrio do estado fundamental (r_{eq}^0).
Justifique.

Uma vez que a transição mais intensa não é a 0-0 mas a 0-4 significa que as coordenadas do estado excitado estão deslocadas para a direita relativa ao estado fundamental, isto é para distâncias internucleares maiores.

- e) Sabendo que se trata de uma molécula de $H-C\equiv N$, diga, justificando, qual a espectroscopia indicada para estudar os respectivos modos vibracionais e calcule o número de modos normais de vibração.

Uma vez que todos os modos vibracionais dão origem a variação de momento dipolar a espectroscopia de infravermelho é a mais adequada para estudar os modos vibracionais da molécula.