

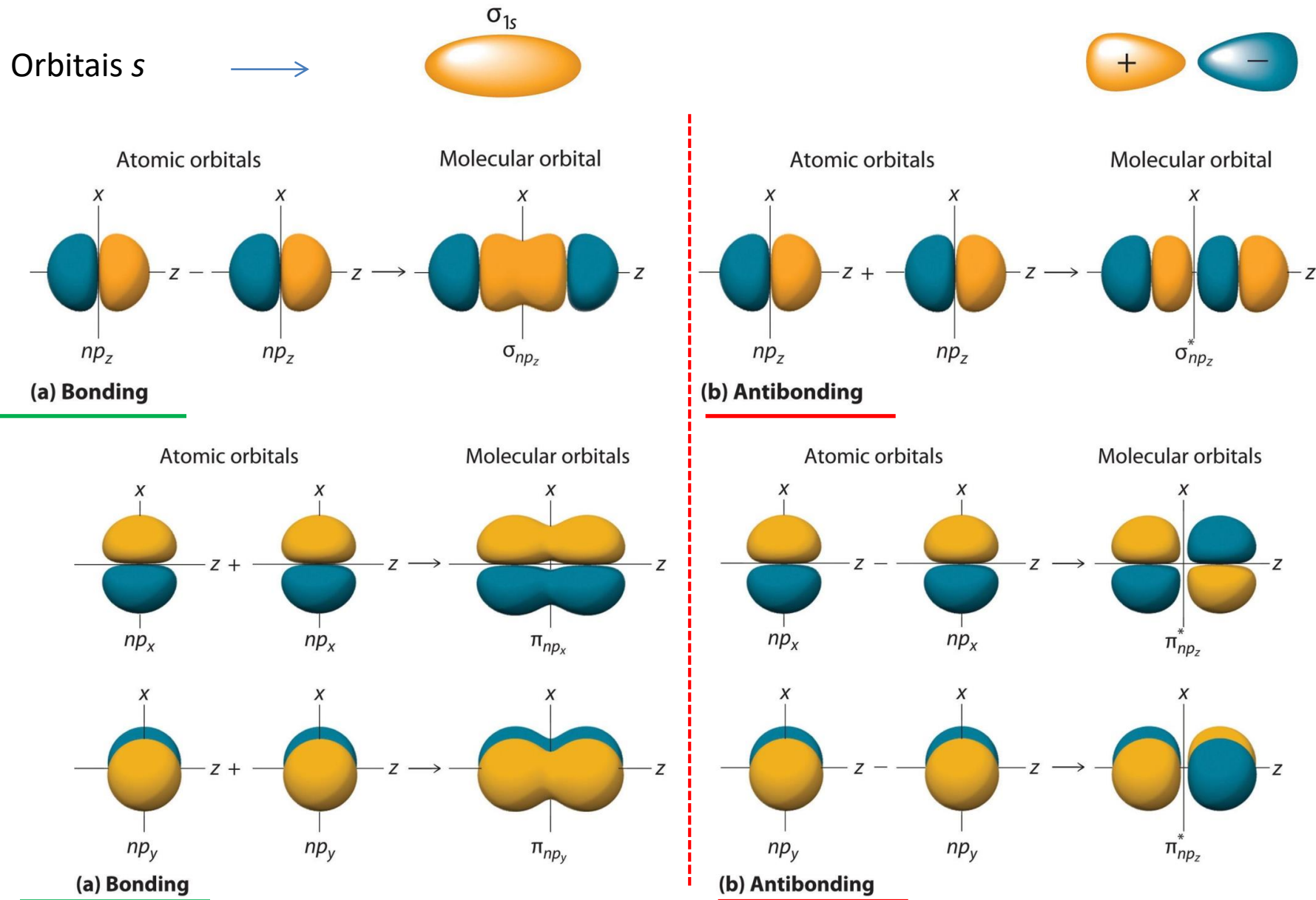
A teoria dos orbitais moleculares (*continuação*)

Qualitativamente, indica regiões do espaço (entre os átomos que formam uma molécula) nas quais a probabilidade de encontrar os elétrons é máxima.

Na mecânica quântica, o orbital molecular é tratado como a combinação linear das funções de onda que descrevem os respectivos orbitais atômicos envolvidos na formação de uma dada molécula

Uma das aproximações comumente feita nessa teoria é que somente as funções de onda relativas aos elétrons de valência de cada átomo são consideradas na definição dos orbitais de uma dada molécula composta por estes átomos.

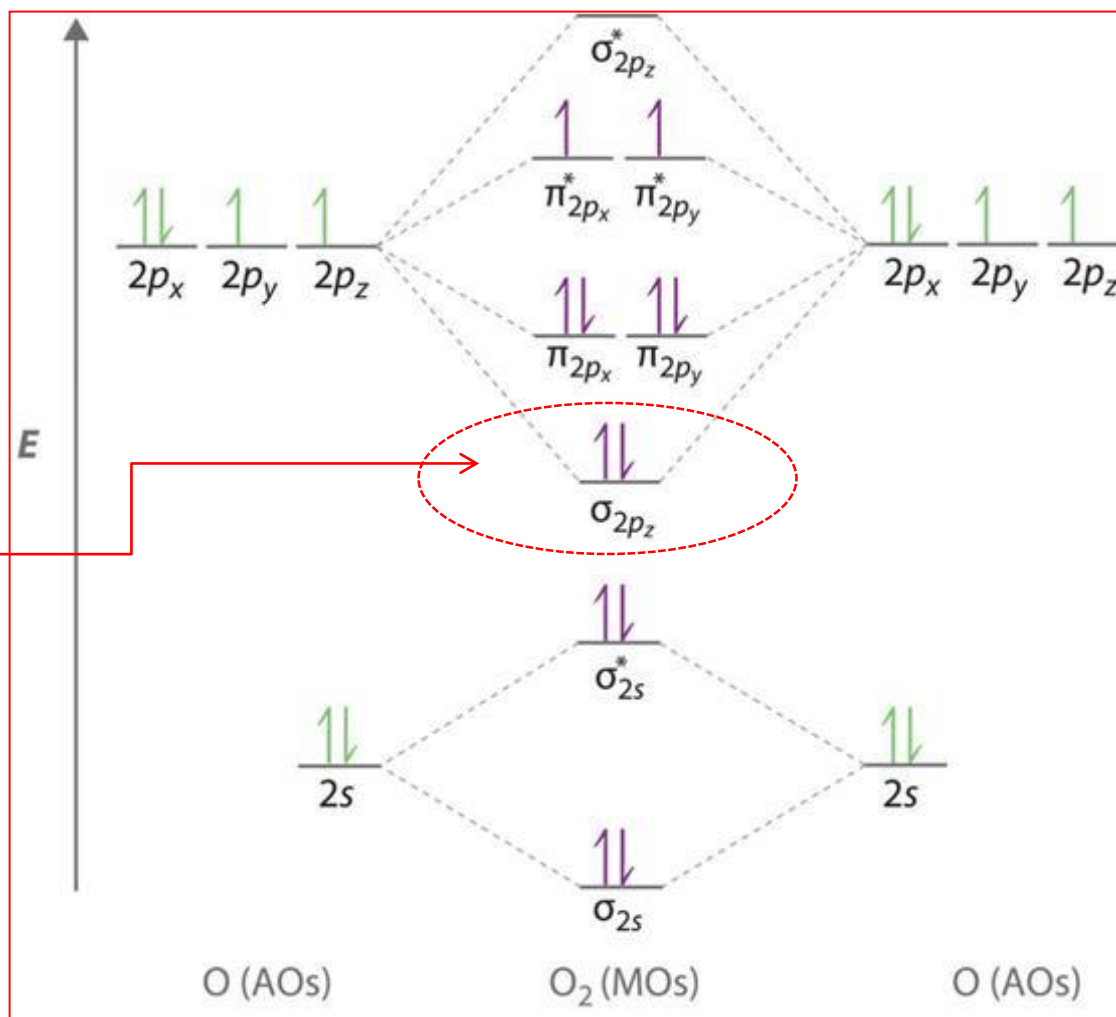
Combinações possíveis de orbitais s e p para os elementos do segundo período



Moléculas diatômicas relevantes em química inorgânica de sistemas biológicos



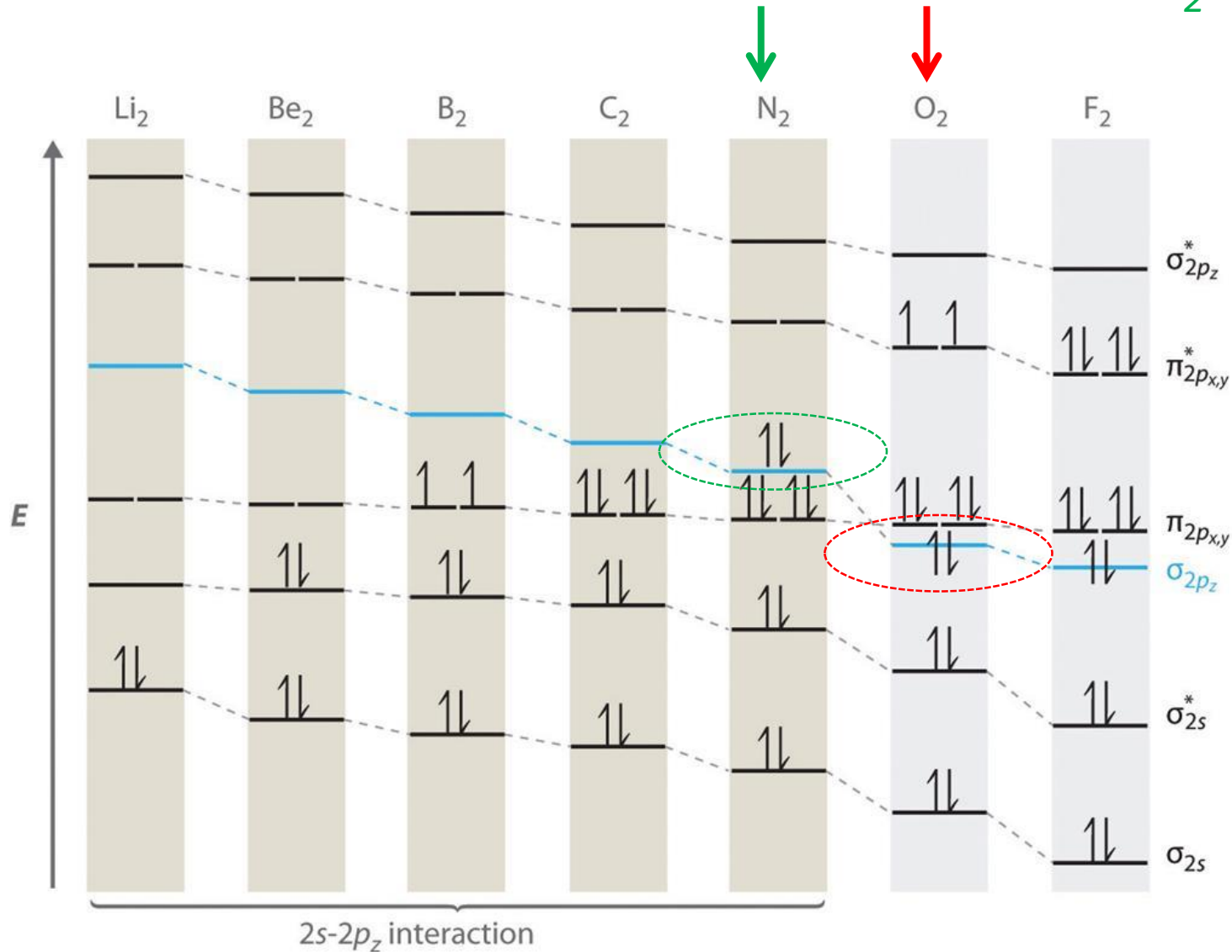
O nível de energia do orbital $\sigma 2p_z$ varia de acordo com a molécula envolvida



Note que o O_2 é um diradical no estado fundamental

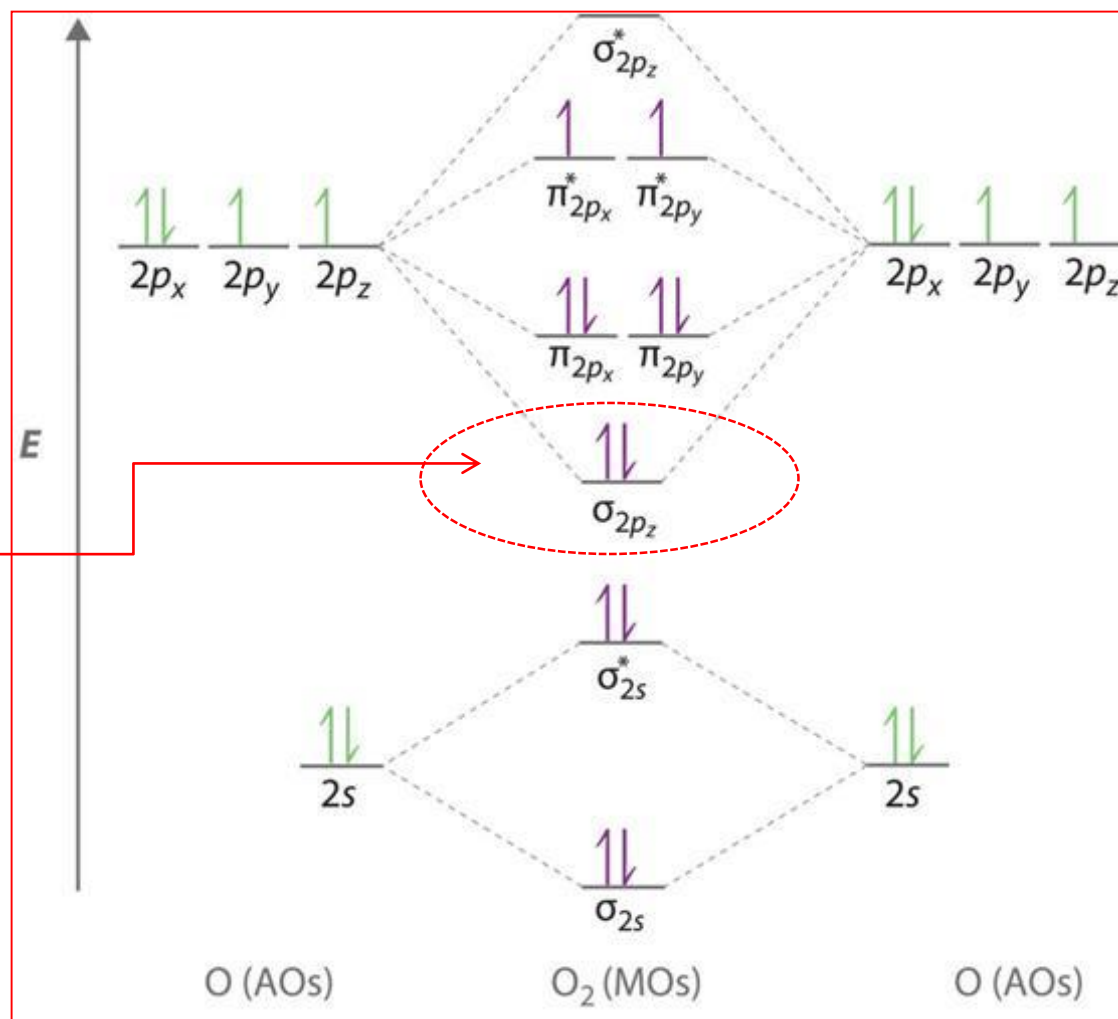
Níveis relativos de energia calculados para orbitais moleculares de moléculas diatômicas

Pense na reatividade N_2 versus O_2



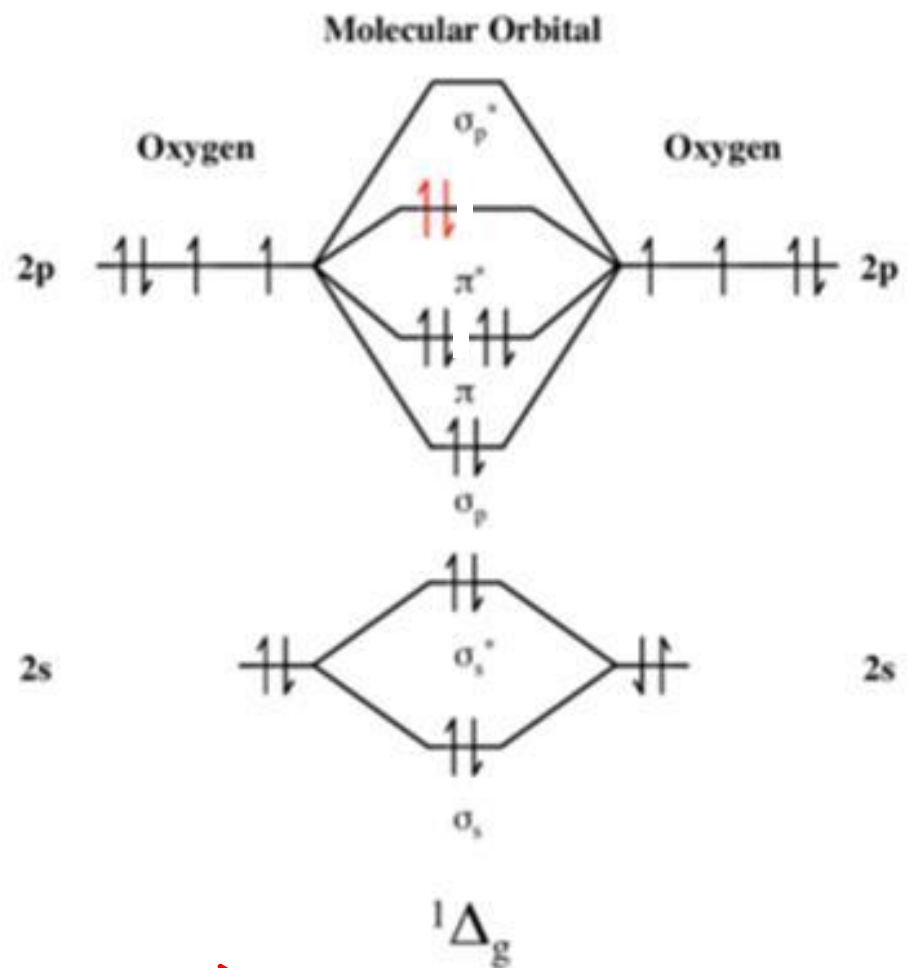
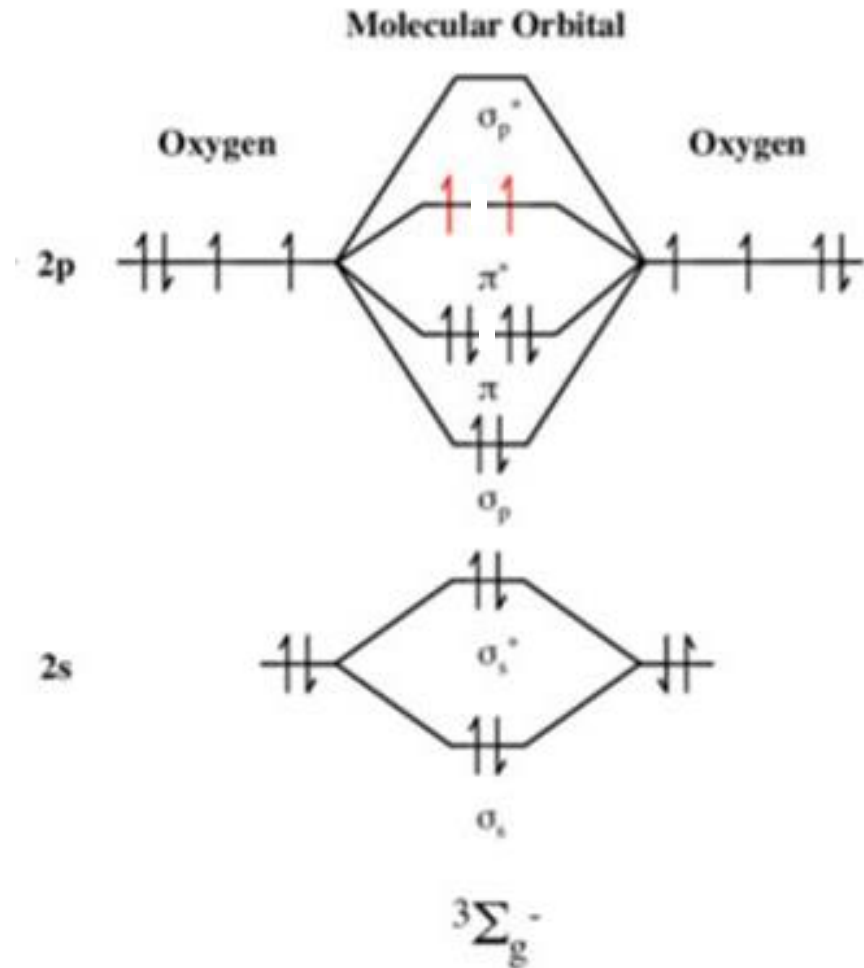


O nível de energia do orbital σ_{2p_z} varia de acordo com a molécula envolvida



Note que o O₂ é um diradical no estado fundamental

Diferentes estados da molécula de O_2



22 kcal/mol é a diferença de energia

Estado triplete (fundamental)

Estado singlete (excitado)

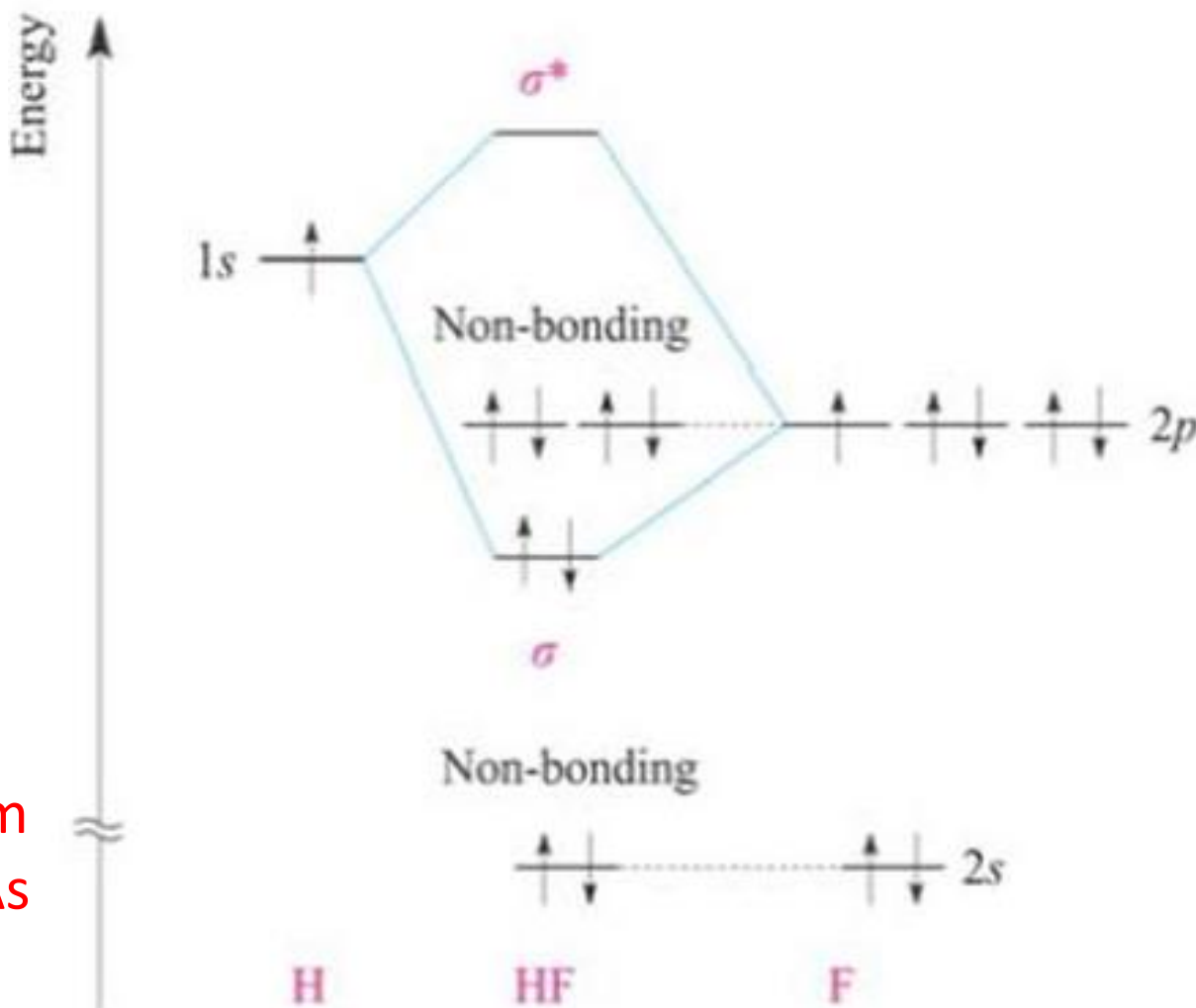
Orbitais atômicos de valência e o orbital molecular resultante para a molécula de HF

Note que os níveis de energia dos OM não estão equidistantes como nas moléculas homonucleares.

Isso indica que:

$\psi = C_H\phi_H + C_F\phi_F$, sendo $C_H \neq C_F$.

De fato, C_F é maior e os OM se assemelham, em energia e forma, aos OAs do átomo mais eletronegativo



Um pouco mais sobre orbitais moleculares

Moléculas heteronucleares simples

Exemplo do HF

(revisando polaridade das ligações)

Compound	Bond Length (Å)	Electronegativity Difference	Dipole Moment (D)
HF	0.92	1.9	1.82
HCl	1.27	0.9	1.08
HBr	1.41	0.7	0.82
HI	1.61	0.4	0.44



HF



HCl



HBr

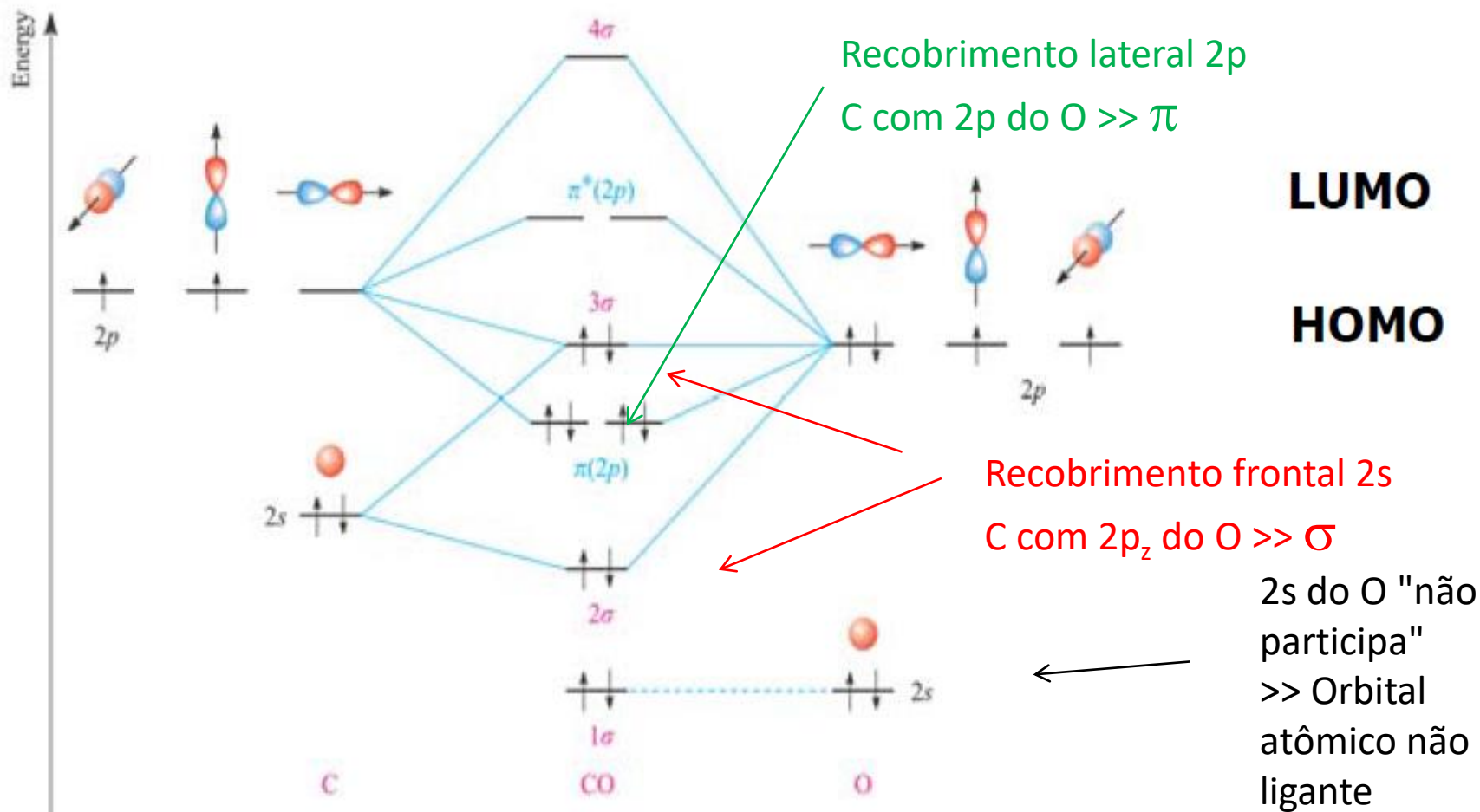


HI

A probabilidade de encontrar o elétron pode ser calculada, gerando modelos quantitativos para a polaridade das ligações

CO de acordo com a teoria dos OM's

Heteronuclear diatomic: CO



Contraponto entre a teoria de ligação de valência e teoria dos OMs

Orbitais atômicos híbridos do C e hibridação

1 Carbono e 1 Oxigênio

Distribuição de elétrons no **oxigênio (8 elétrons)**:

$1s^2$
 $2s^2$ $2p^4$ (6 elétrons na camada de valência)

Distribuição de elétrons no **carbono (6 elétrons)**:

$1s^2$
 $2s^2$ $2p^2$ (4 elétrons na camada de valência)

Como é possível explicar a molécula de CO com base no modelo de hibridação dos orbitais atômicos?

Os **níveis de energia** nos orbitais moleculares podem ser **calculados a partir da resolução das funções de onda** derivadas da combinação entre as funções de cada orbital molecular envolvido

O nível de complexidade para a solução destas equações aumenta com o número e diversidade de átomos envolvidos na molécula

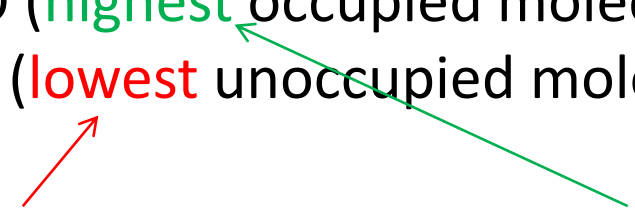
Moléculas ainda simples como NH_3 e CH_4 já representam solução complexa das funções de onda

No entanto, o conceito de **orbital molecular de maior energia ocupado (HOMO)** e o de **menor energia não ocupado (LUMO)** é frequentemente recuperado para se entender a transferência de elétrons entre bases e ácidos de Lewis, bem como entre moléculas orgânicas e metais

O conceito HOMO e LUMO na teoria dos orbitais moleculares

HOMO (highest occupied molecular orbital)

LUMO (lowest unoccupied molecular orbital)



Orbital molecular de menor energia ainda não ocupado por elétrons

Orbital molecular de maior energia que foi ocupado por elétrons

Simplificadamente, pode-se entender que o HOMO será o orbital que poderá atuar como transferidor de elétrons, enquanto que o LUMO pode ser o orbital que receberá elétrons em muitas reações químicas

Exercícios sobre ligação química, estrutura molecular e propriedade de moléculas com ligações covalentes

CONCLUÍMOS O CAPÍTULO 3

Resolver ao menos os exercícios listados a seguir:

Atkins, Princípios de Química, capítulo 3, pag. 124-129

Exercícios: 15, 19, 21-25, 33, 38, 45, 46, 54, 75, 77, 94, 100, 102, 108, 109