

Aula 9 QE

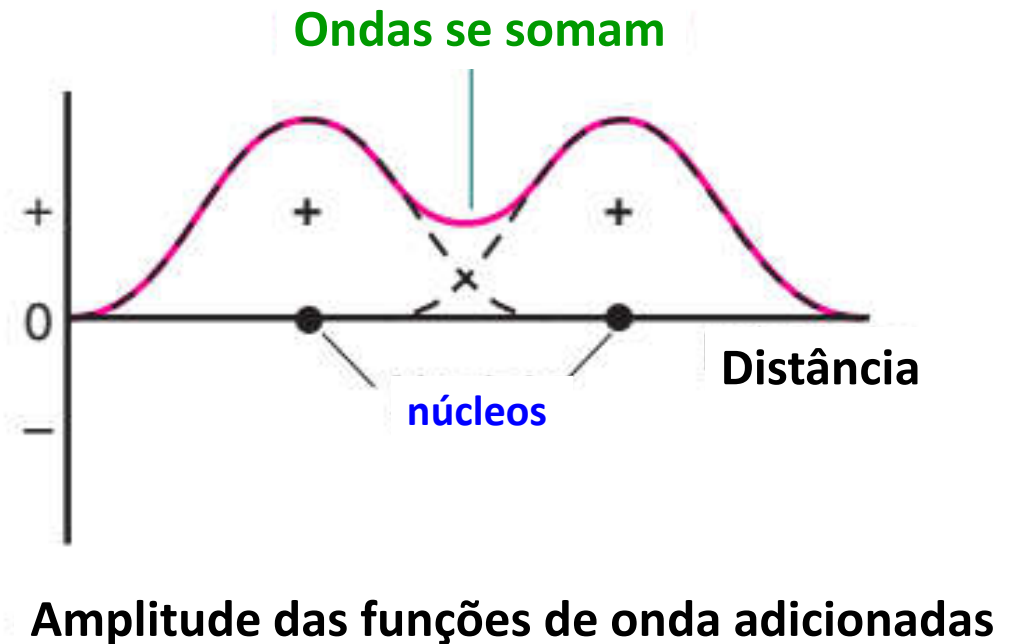
## Formação de orbitais moleculares.

Assim como precisamos de aproximações para resolver o **Equação de Schrödinger** para qualquer átomo com mais de um elétron, precisamos de uma aproximação para determinar os Orbitais Moleculares (OM) até da molécula mais simples,  $H_2$ . A aproximação é para combinar **matematicamente** (adicionar ou subtrair) OAs (funções de onda atômica) dos átomos que vão se ligar para formar OMs (funções de onda molecular). Assim, quando dois núcleos **H** estão próximos uns aos outros, seus OAs se sobrepõem e se combinam de duas maneiras:

### Adição e subtração

- **Adicionar as funções de onda juntas.**

Esta combinação forma um MO de ligação, que tem uma região de alta densidade de elétrons entre os núcleos. Sobreposição aditiva é análoga a ondas de luz que se reforçam, o que torna a amplitude mais alta e a luz mais brilhante. Para ondas de elétrons, a sobreposição aumenta a probabilidade de que os elétrons estão entre os núcleos

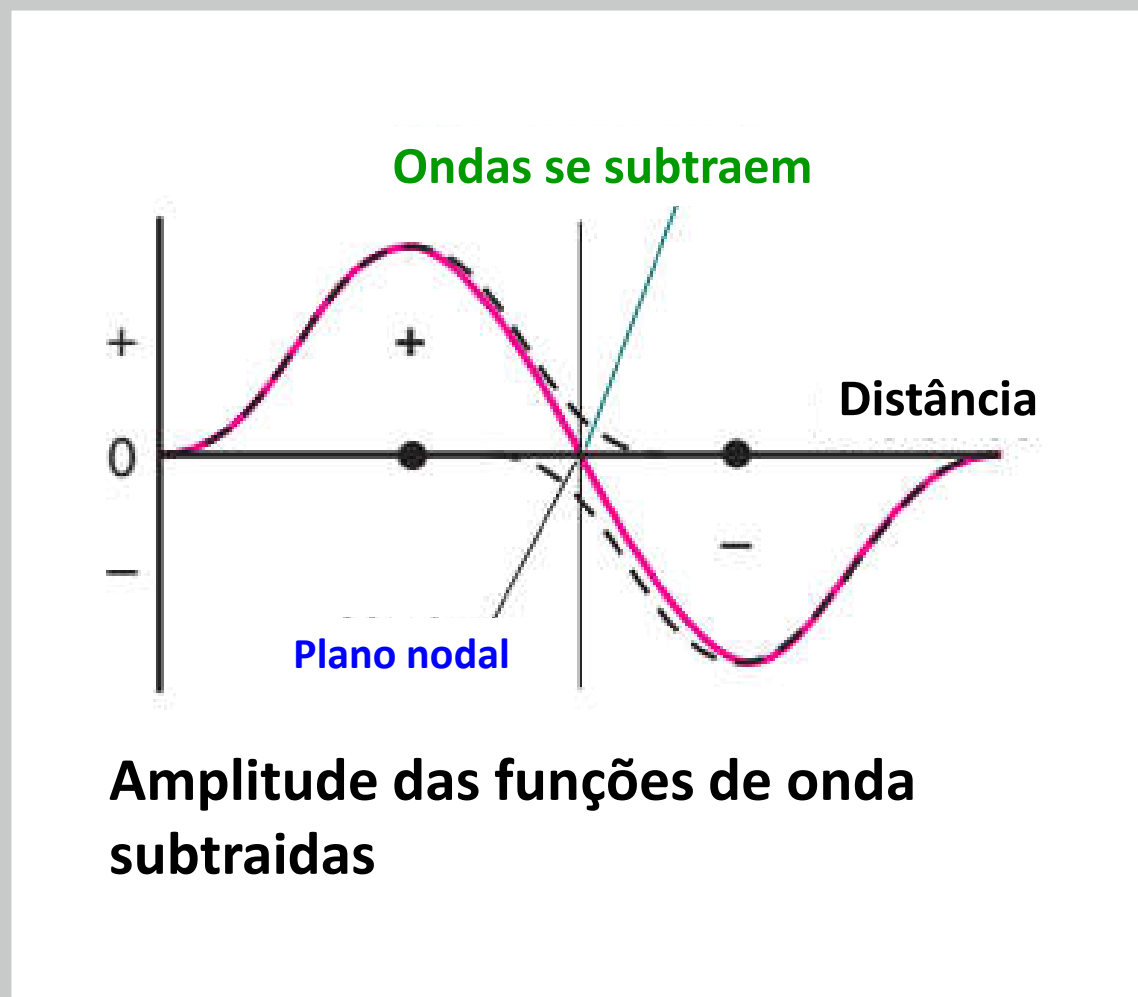


- Subtraindo as funções de onda umas das outras.

Esta combinação forma um OM ligante, que tem um nó, uma região de densidade praticamente zero de elétrons, entre os núcleos.

A sobreposição subtrativa é análoga a ondas de luz se cancelando, fazendo com que a luz desapareça.

Com ondas de elétrons, a probabilidade de que elétrons situam-se entre os núcleos diminui para praticamente zero.

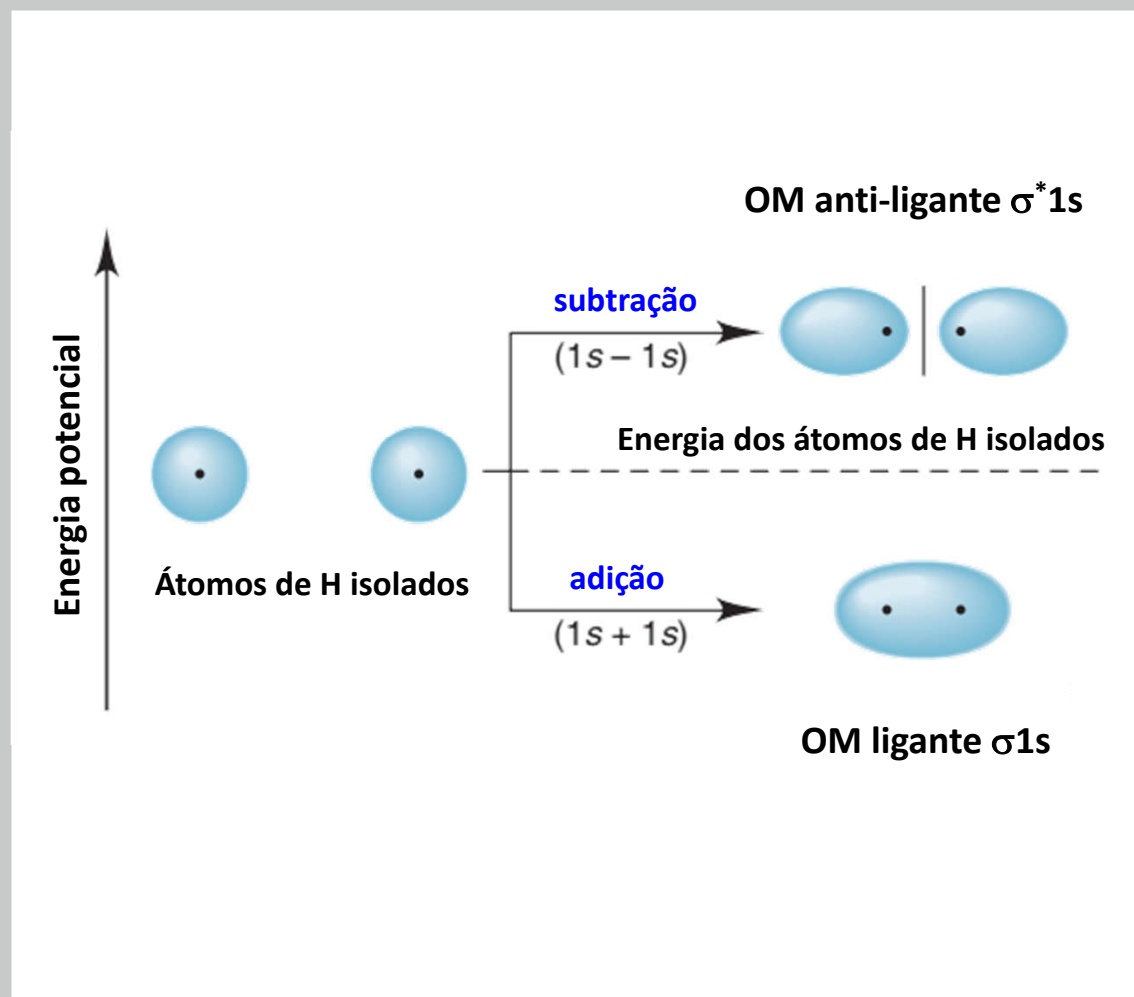


## As duas combinações possíveis para átomos de hidrogênio $H_A$ e $H_B$ são:

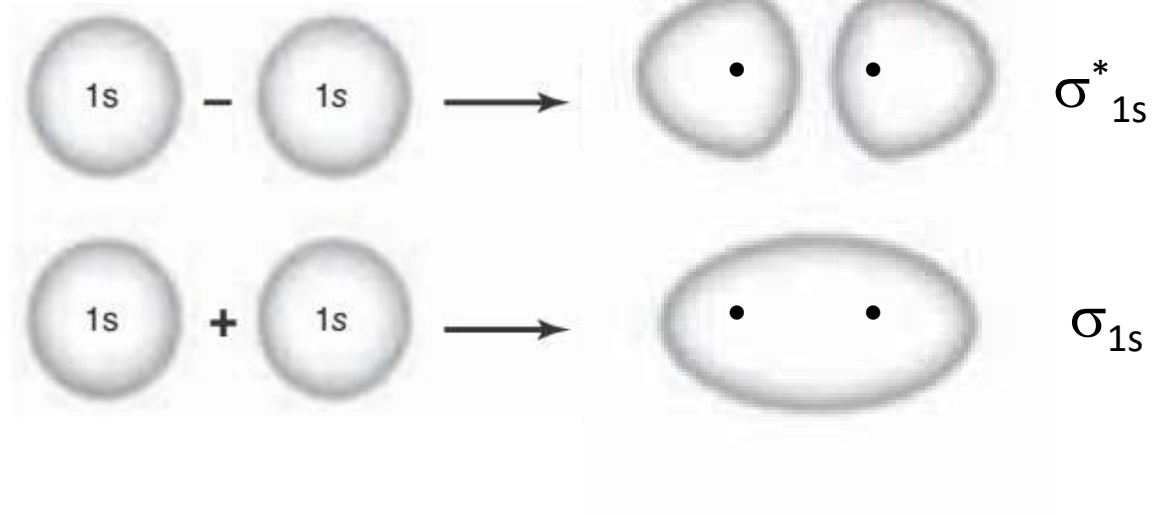
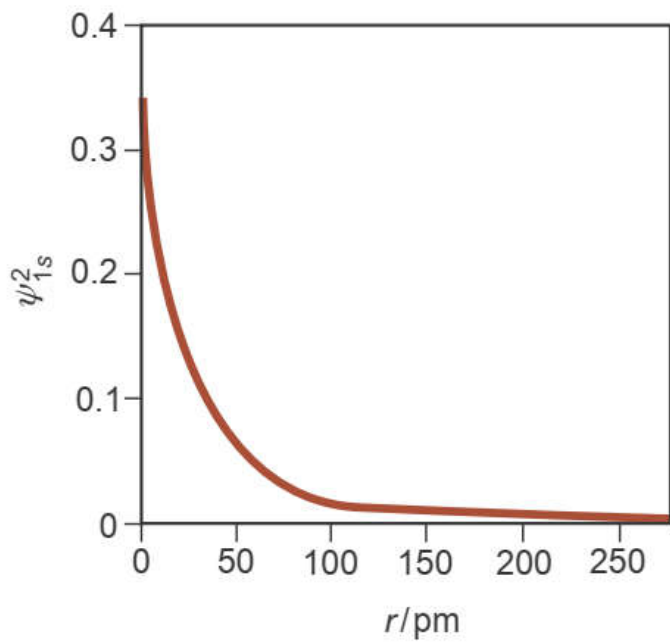
- $OA H_A + OA H_B = OM$  ligante de  $H_2$   
(densidade de  $e^-$  maior entre os núcleos)
- $OA H_A - OA H_B = OM$  anti-ligante de  $H_2$   
(densidade de  $e^-$  menor entre os núcleos)

Observe que o número de OAs combinados sempre é igual ao número de OMs formados:

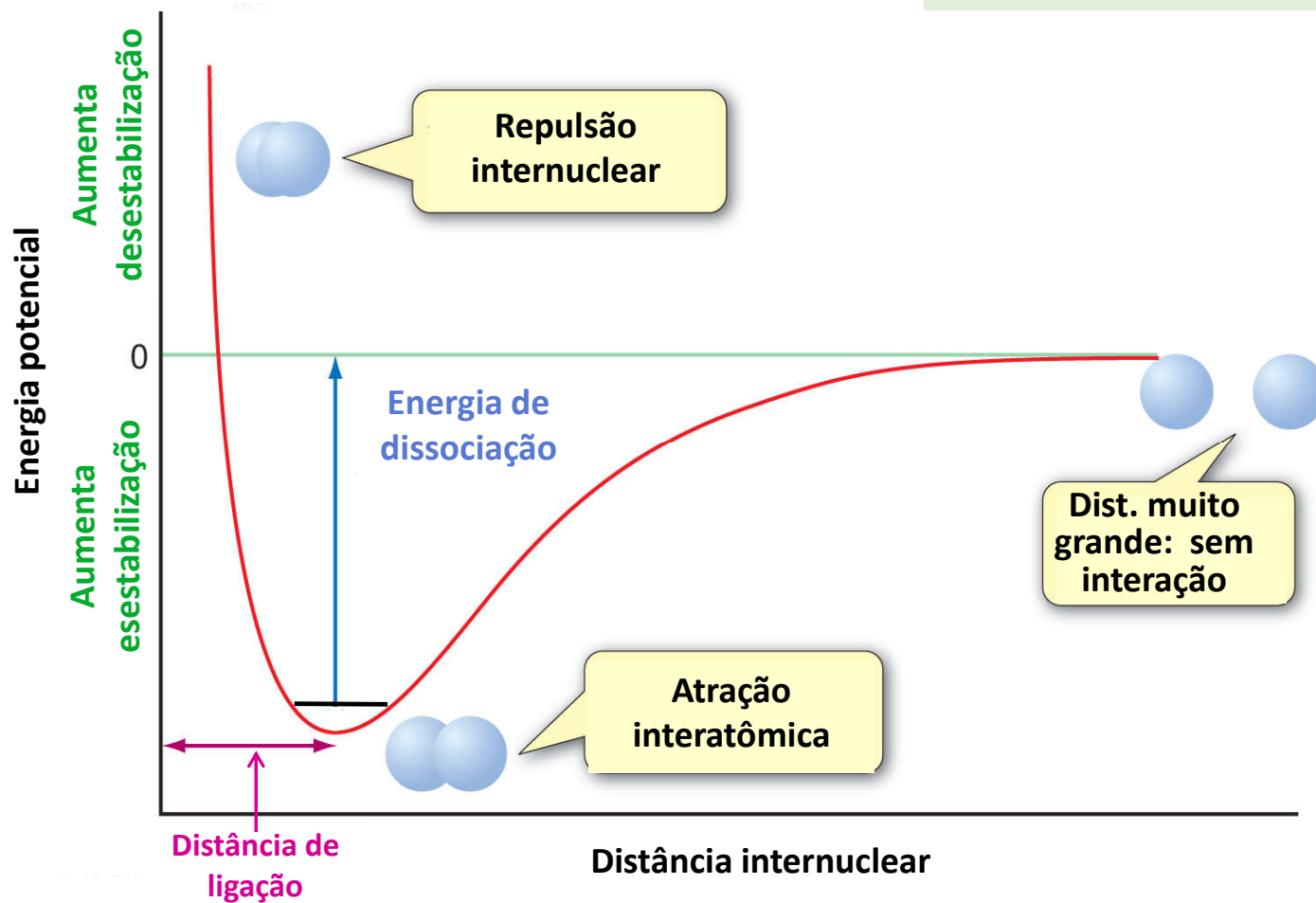
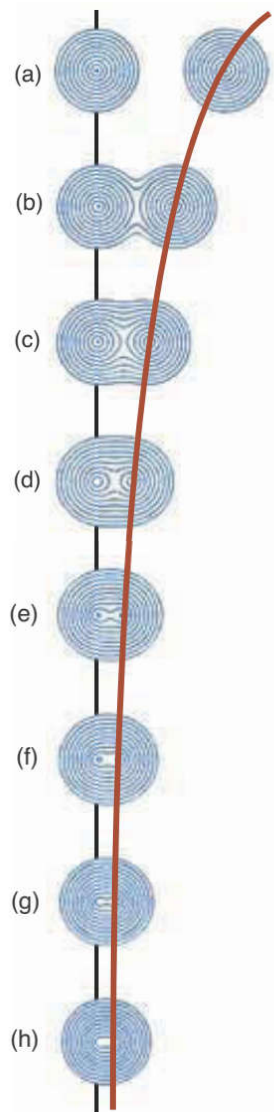
**dois orbitais atômicos H se combinam para formar dois 2 orbitais moleculares de  $H_2$ .**

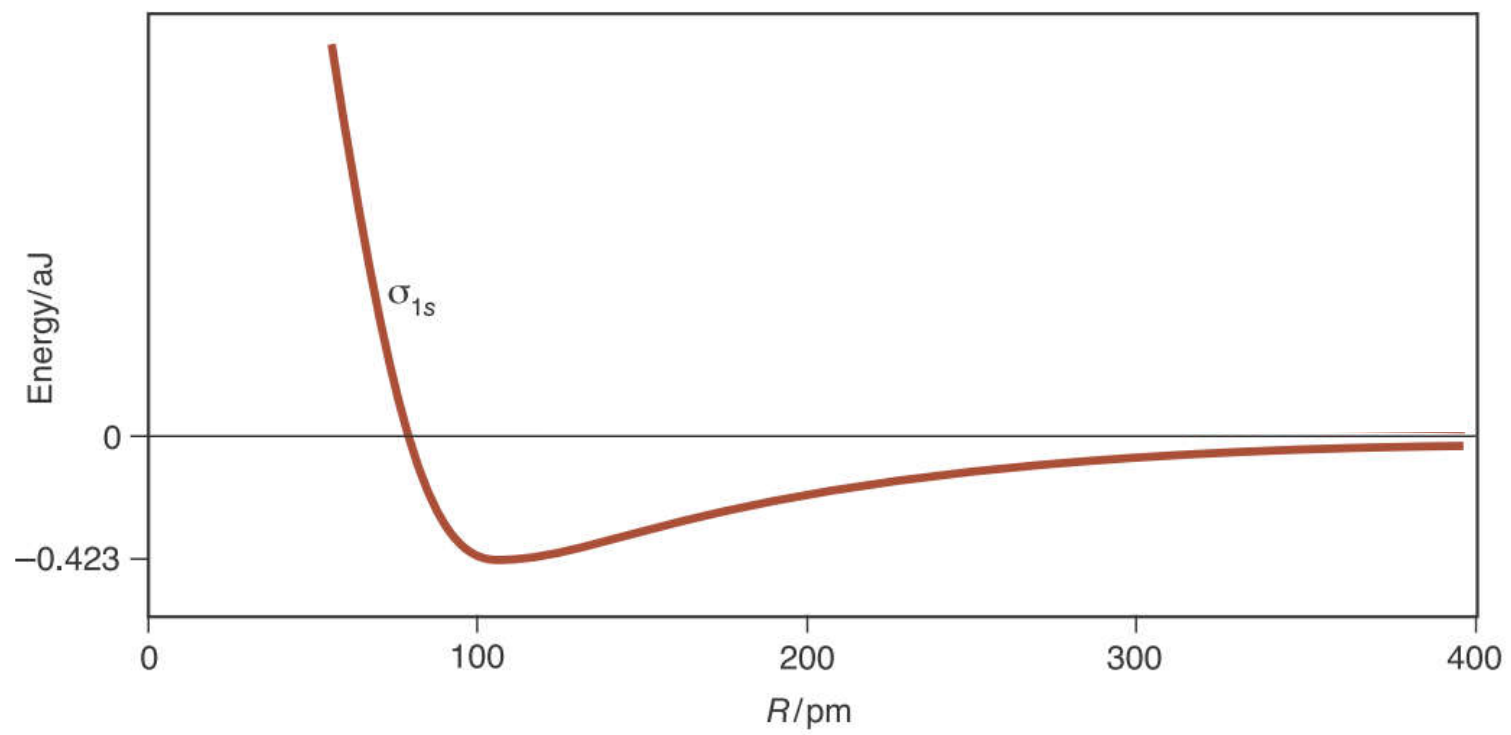


# Teoria do Orbital Molecular



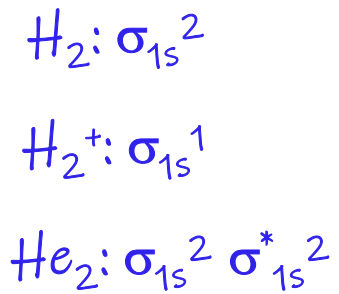
# Molécula de H<sub>2</sub>







Energia

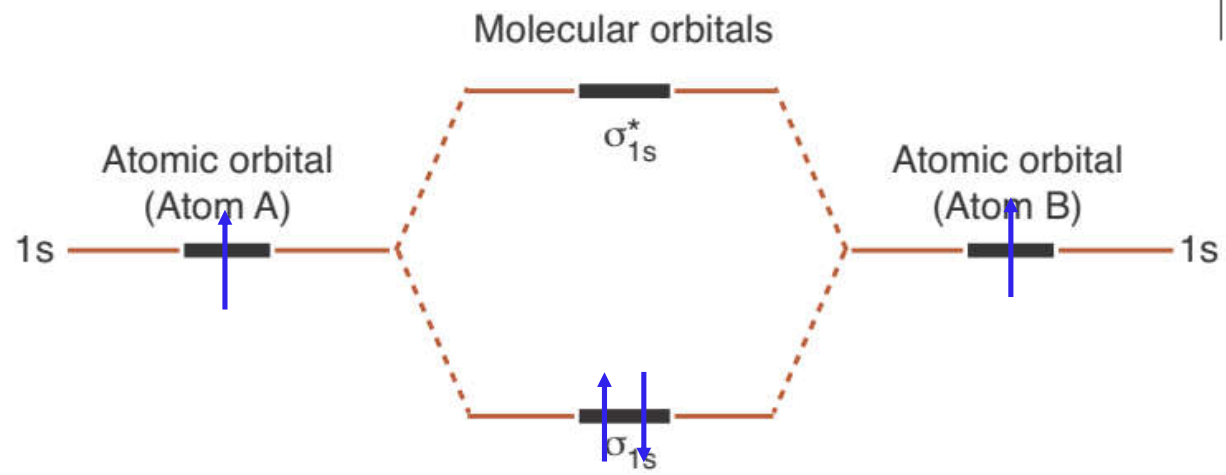
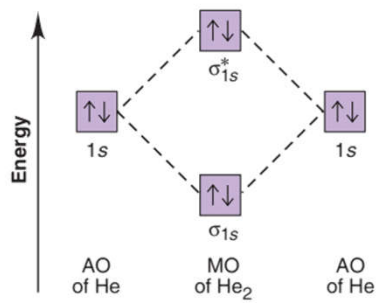


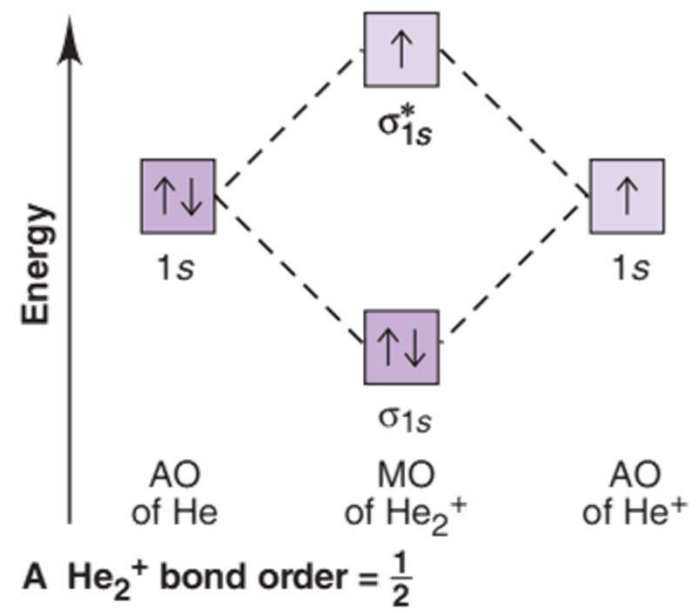
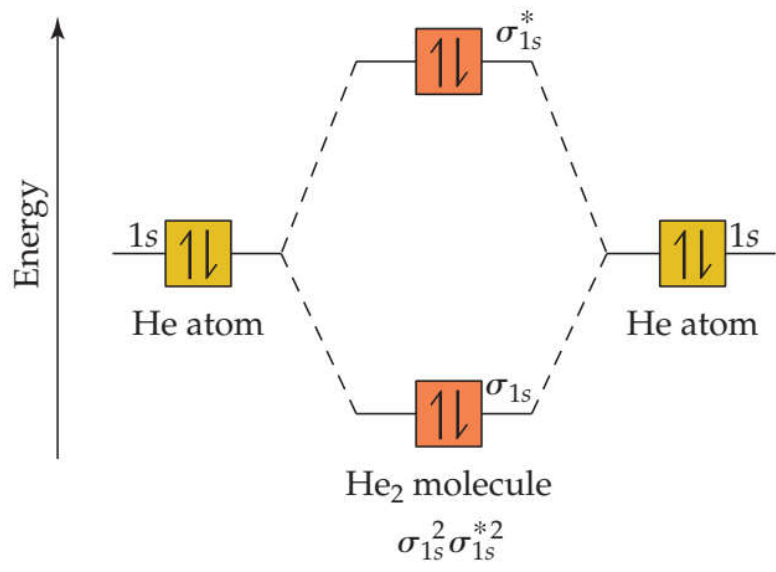
Ordem de ligação = ( nº e<sup>-</sup> ligantes - nº e<sup>-</sup> anti-ligantes ) / 2

$OL = (2-0)/2 = 1$  ligação simples

$OL = 1/2$  ligação simples

$OL = (2-2)/2 = 0$  ~~ligação~~



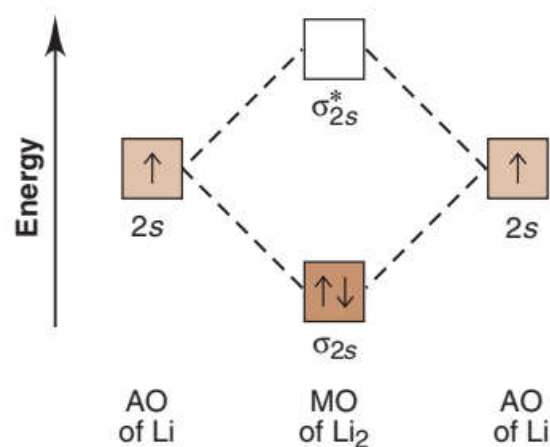


• **Ligação nas moléculas diatômicas homonucleares do bloco s**

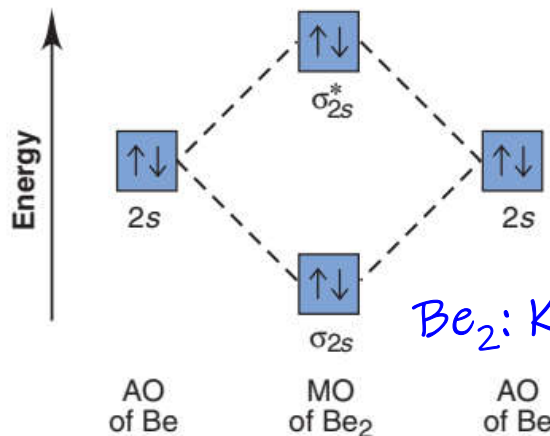
Tanto Li quanto Be ocorrem como metais em condições normais, mas a teoria OM pode examinar sua estabilidade como gases diatômicos, ( $\text{Li}_2$ ) e ( $\text{Be}_2$ ). Esses átomos têm elétrons em OAs internos (1s) e externos (2s), mas ignoramos os internos porque, em geral, apenas OAs externos (valência) interagem o suficiente para formar OMs. Como 1s OAs, esses 2s OAs formam OMs  $\sigma$ , cilíndrico simétrico em torno do eixo internuclear.

• No  $\text{Li}_2$ , os dois elétrons de valência completam o OM de ligação ( $\sigma_{2s}$ ), com spins opostos, deixando o OM anti-ligante ( $\sigma^*_{2s}$ ) vazio. A ordem de ligação é  $(2 - 0)/2 = 1$ . De fato,  $\text{Li}_2$  foi observado; a configuração do elétron é  $(\sigma_{2s})^2$ .

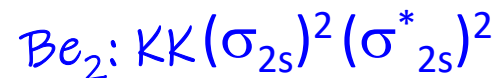
• No  $\text{Be}_2$ , os quatro elétrons de valência preenchem os MOs  $\sigma_{2s}$  e  $\sigma^*_{2s}$ , dando uma ocupação orbital semelhante àquela em  $\text{He}_2$ . A ordem de ligação é  $(2-2)/2 = 0$ , e o estado fundamental do  $\text{Be}_2$  nunca foi observado.



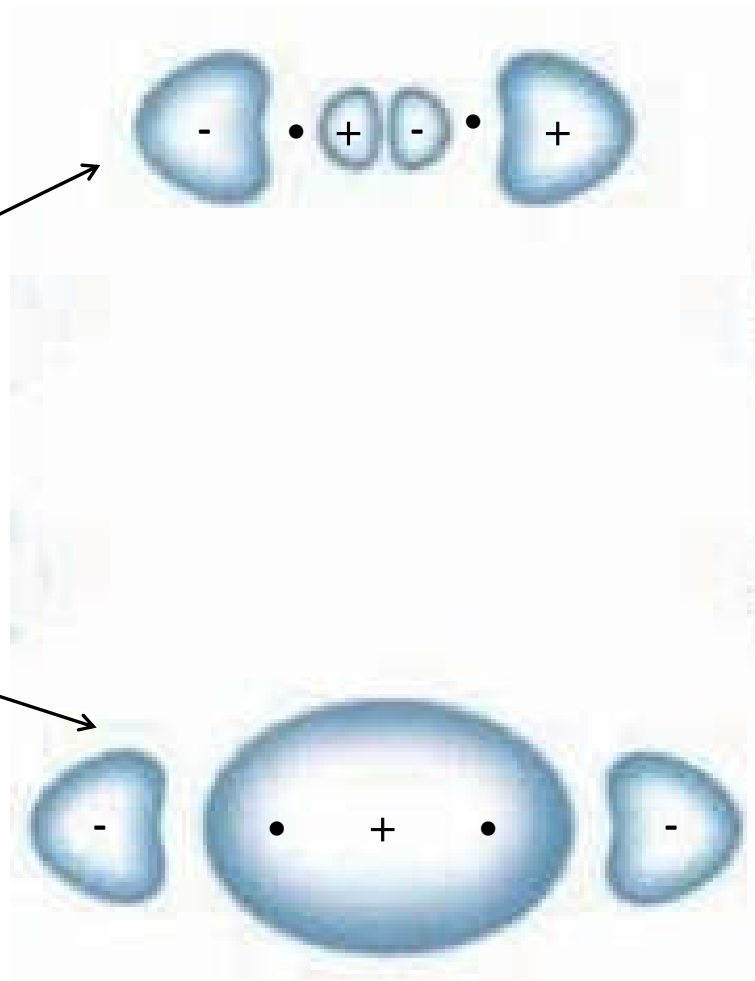
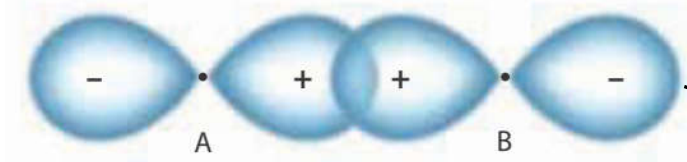
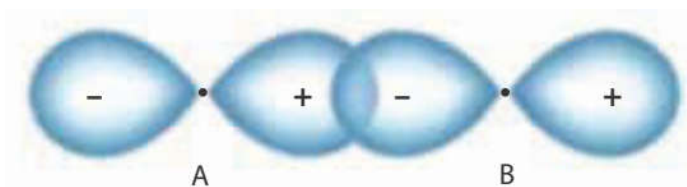
$OL = (2-0)/2 = 1$   
ligação simples



$OL = (2-2)/2 = 0$

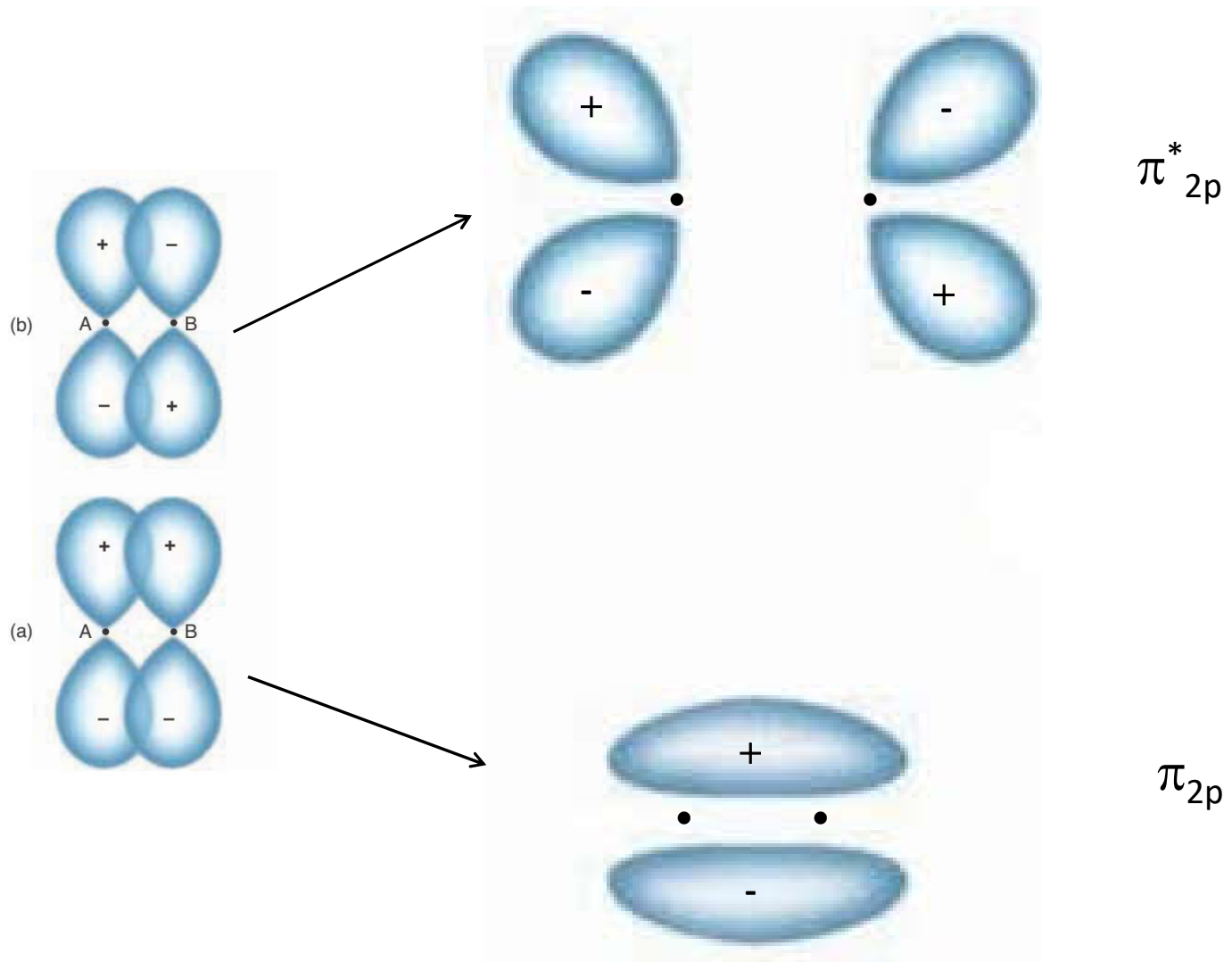


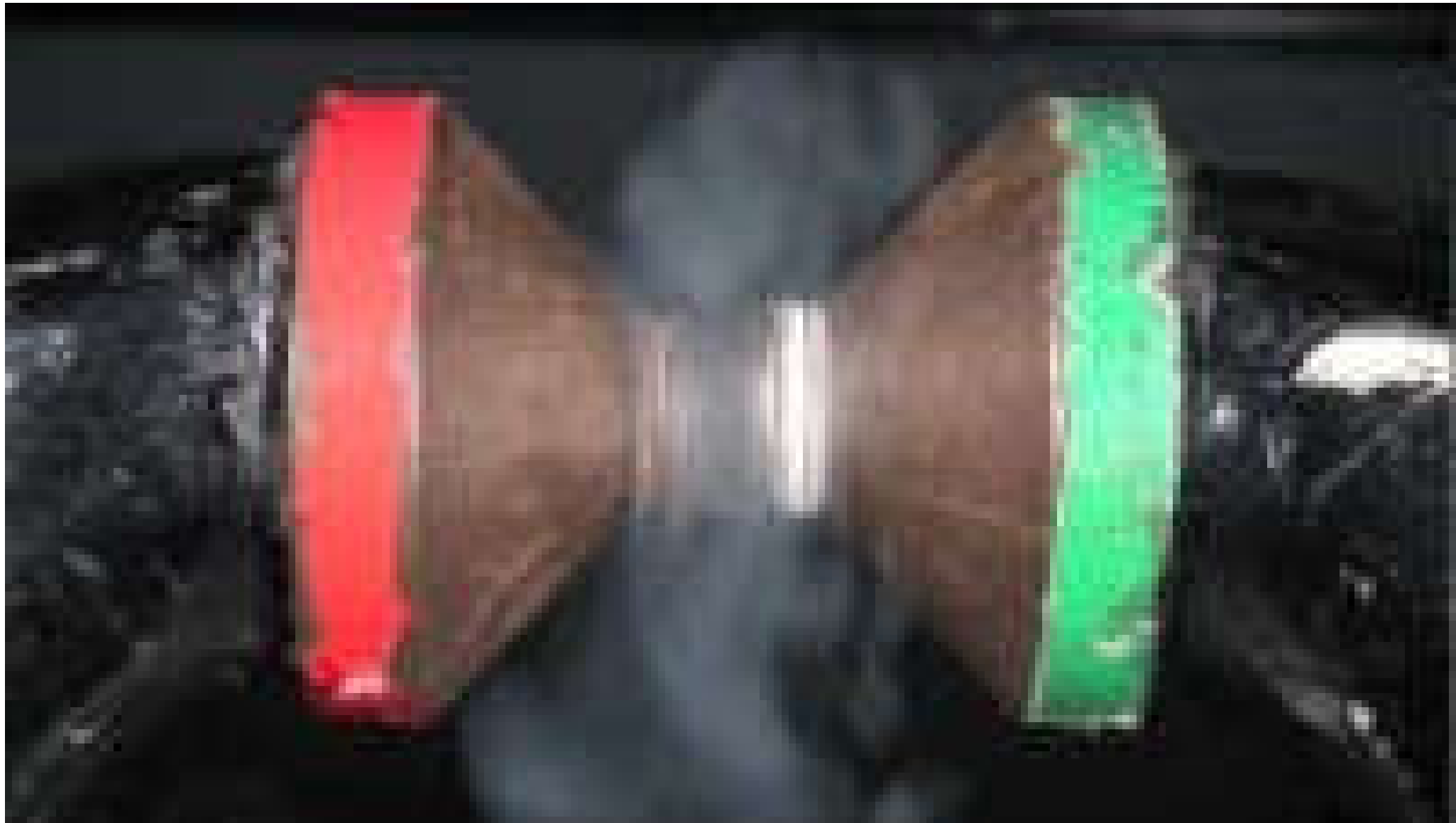
A partir do Boro inicia-se o preenchimento dos orbitais p

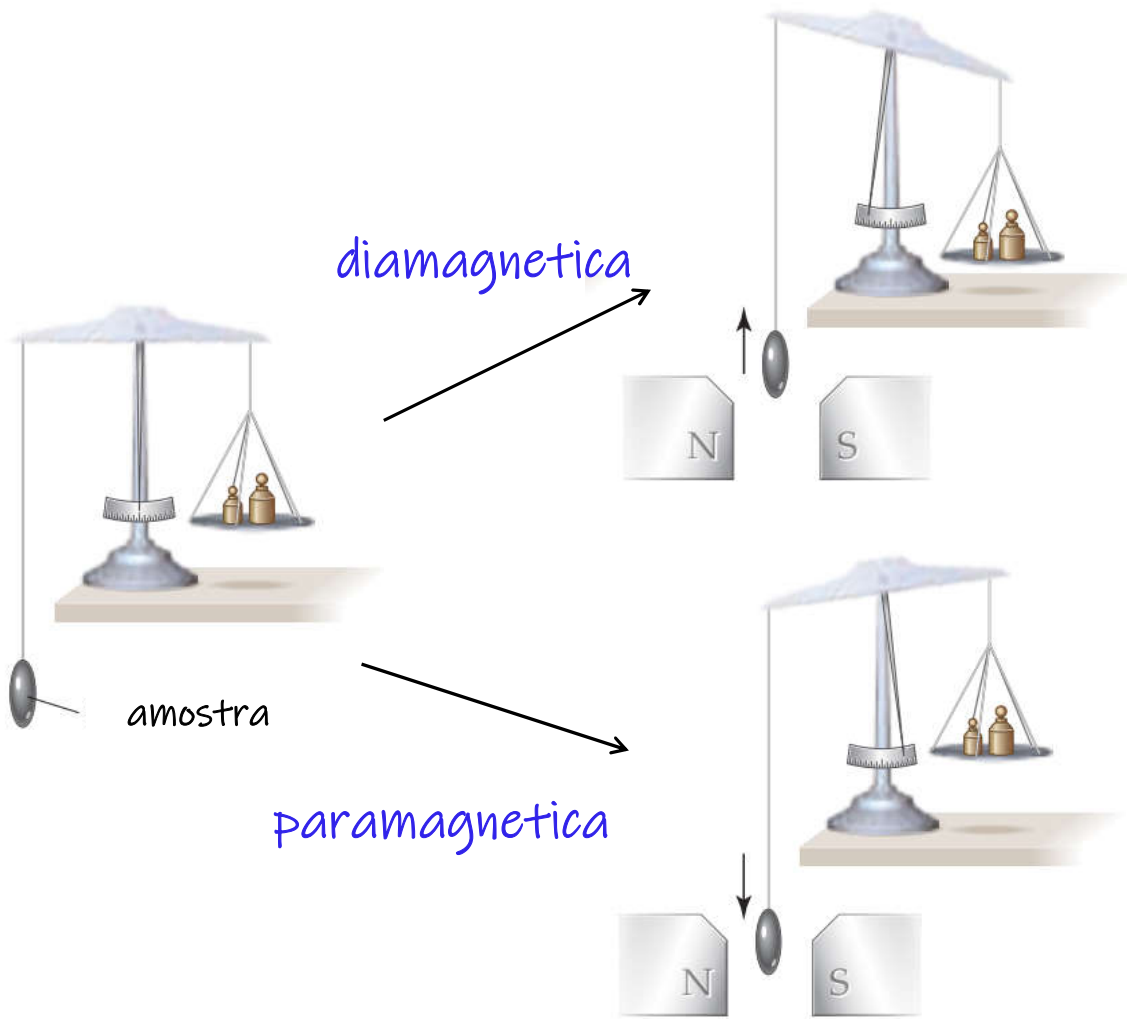


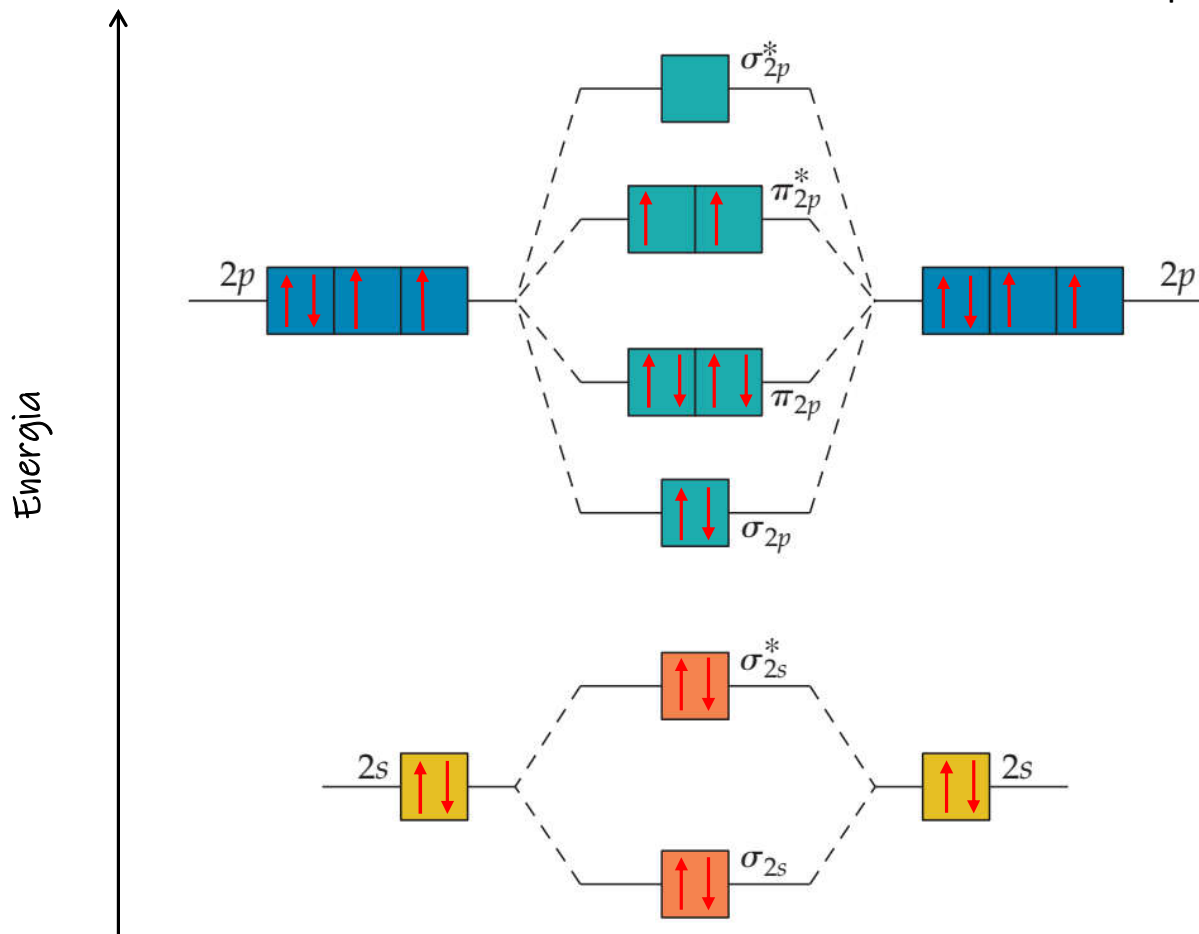
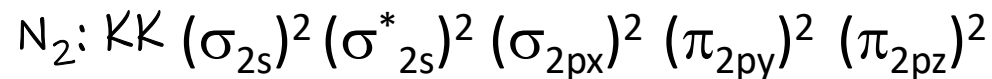
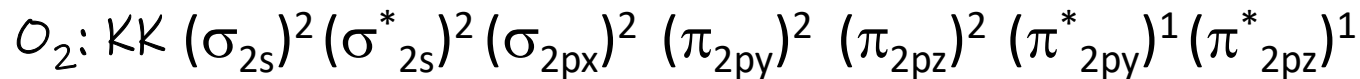
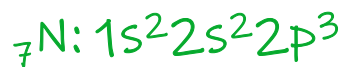
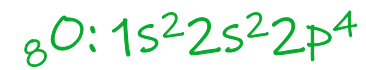
$\sigma_{2p}^*$

$\sigma_{2p}$









$OL N_2 = (8-2)/2 = 3$  ligação tripla

$OL O_2 = (8-4)/2 = 2$  ligação dupla

$dO_2 = 1,21 \text{ \AA}$

$dN_2 = 1,10 \text{ \AA}$



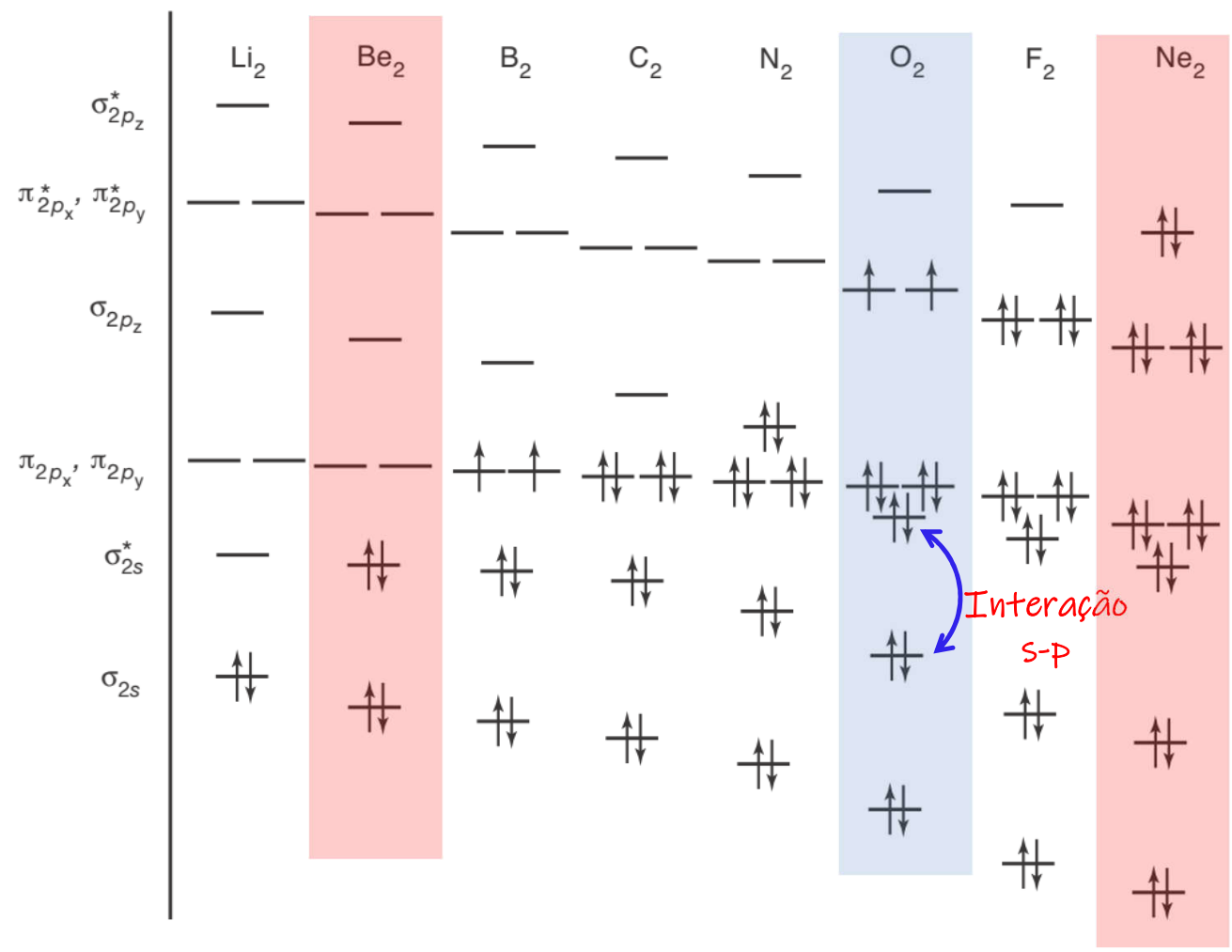
diamagnetica



paramagnetica



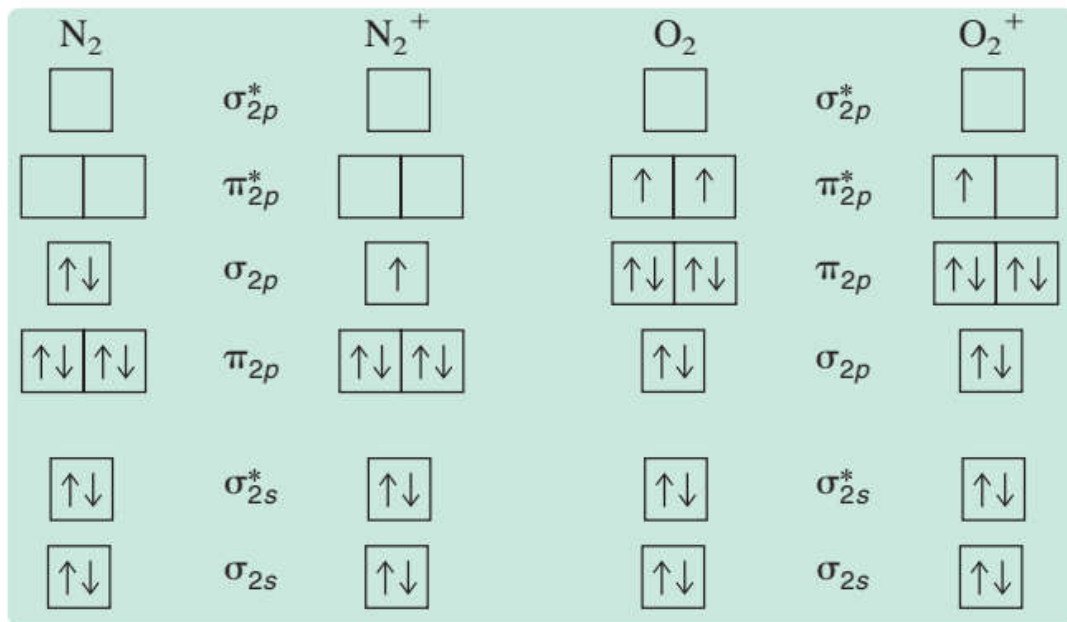
OL=1 OL=0 OL=1 OL=2 OL=3 OL=2 OL=1 OL=0



Energy ↑	Large 2s–2p interaction			Small 2s–2p interaction		
	B <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	F <sub>2</sub>	Ne <sub>2</sub>
$\sigma_{2p}^*$						
$\pi_{2p}^*$						
$\sigma_{2p}$						
$\pi_{2p}$						
$\sigma_{2s}^*$						
$\sigma_{2s}$						
Bond order	1	2	3	2	1	0
Bond enthalpy (kJ/mol)	290	620	941	495	155	—
Bond length (Å)	1.59	1.31	1.10	1.21	1.43	—
Magnetic behavior	Paramagnetic	Diamagnetic	Diamagnetic	Paramagnetic	Diamagnetic	—

Explique os seguintes dados com diagramas mostrando a ocupação de OMs:

	$\text{N}_2$	$\text{N}_2^+$	$\text{O}_2$	$\text{O}_2^+$
Bond energy (kJ/mol)	945	841	498	623
Bond length (pm)	110	112	121	112



OL:

3

2,5

2

2,5