

Cap.3/4 –Ligação Química

Teoria do Orbital molecular

Teoria do Orbital Molecular

- Nessa abordagem, os orbitais atômicos de uma molécula combinam-se, formando um conjunto de orbitais moleculares que são espalhados sobre toda a molécula.
- São chamados orbitais deslocalizados.
- Os orbitais moleculares são uma propriedade da molécula como um todo, e os elétrons da molécula ficam distribuídos dentro desses orbitais.

Teoria do Orbital Molecular

H_2

Figura 3.9 Superfície de contorno para a combinação em fase de dois orbitais 1s do hidrogênio. Os pontos negros representam as posições dos núcleos. A superfície de contorno contém 95% da densidade eletrônica.

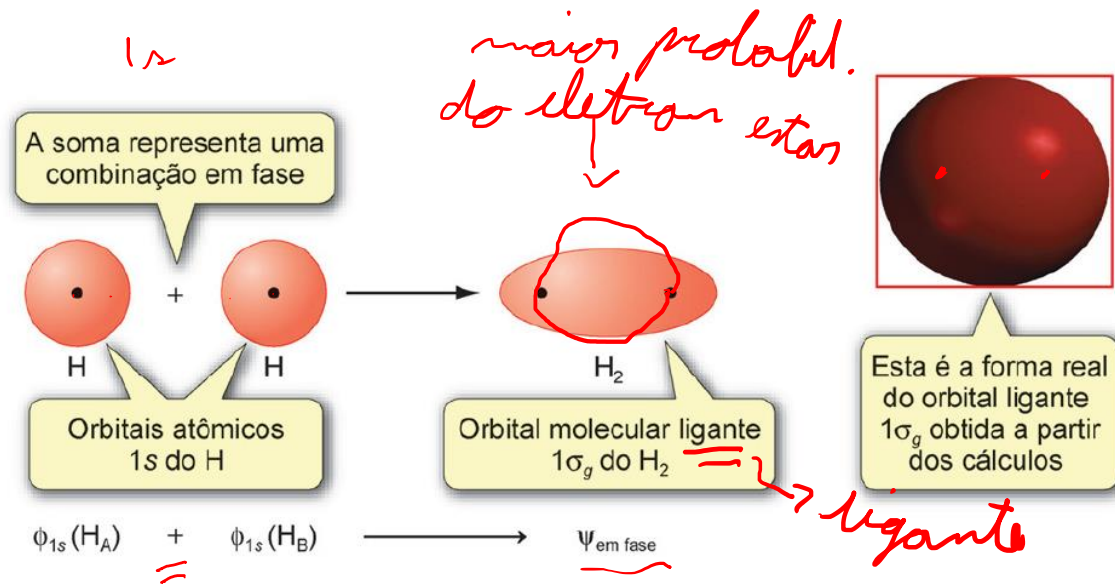
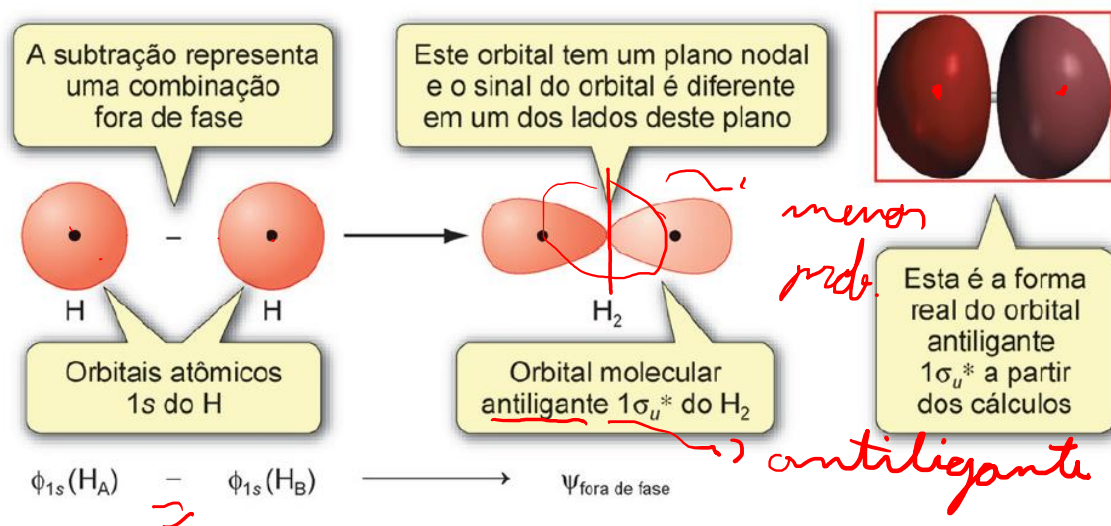


Figura 3.10 Superfície de contorno para a combinação fora de fase de dois orbitais 1s do hidrogênio.



T.O.M,

Orbital molecular = combinação linear dos orbit. atômicos

M.O. - L.C.A.O.

Cyros. orbital: $\Psi(1, 2, 3 \dots N) = \Psi(1) \cdot \Psi(2) \cdot \Psi(3) \dots \Psi(N)$

$\Psi(\text{M.O.}) = \text{LCAO}(\phi)$

Ondas \Rightarrow interferências construtivas e destrutivas

— // —

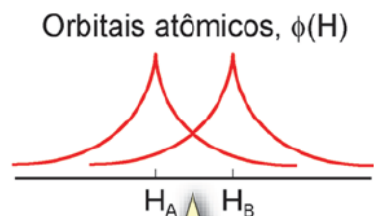
H_2

$$\Psi_{\text{em fase}} = \phi_{12}(H_A) + \phi_{12}(H_B)$$

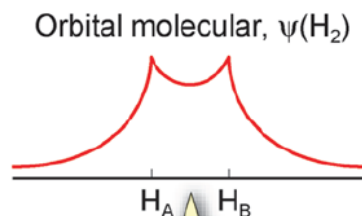
$$\Psi_{\text{fora fase}} = \phi_{12}(H_A) - \phi_{12}(H_B)$$

Teoria do Orbital Molecular

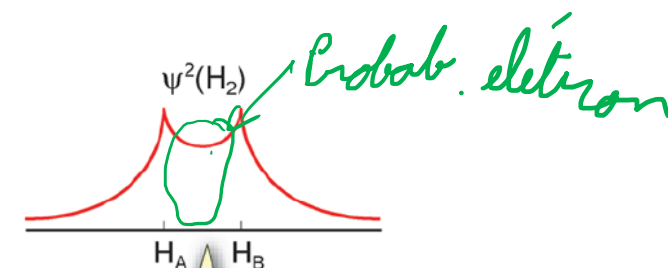
(a) Combinação em fase



As funções de onda radiais para dois orbitais 1s do hidrogênio

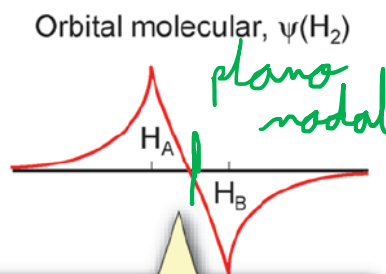
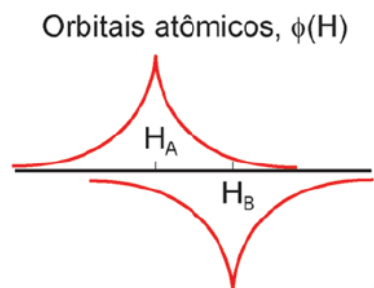


Combinação em fase, $\phi_{1s}(H_A) + \phi_{1s}(H_B)$

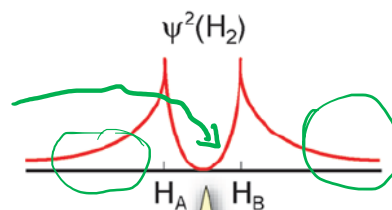


Aumento da probabilidade de encontrar os elétrons entre os núcleos

(b) Combinação fora de fase



Combinação fora de fase, $\phi_{1s}(H_A) - \phi_{1s}(H_B)$, que é igual a $\phi_{1s}(H_A) + (-\phi_{1s}(H_B))$



Redução da probabilidade de encontrar os elétrons entre os núcleos

Figura 3.11 As funções de onda radiais para dois orbitais 1s do hidrogênio combinadas em (a) um modo em fase e (b) um modo fora de fase.

Teoria do Orbital Molecular

Fig. σ

Um cilindro tem simetria σ .
A forma é inalterada pela
rotação em torno do eixo
que é mostrado na figura



Figura 3.12 Um orbital σ , parecido com o cilindro da ilustração, fica inalterado quando sofre rotação de qualquer ângulo em torno do eixo internuclear.

Teoria do Orbital Molecular

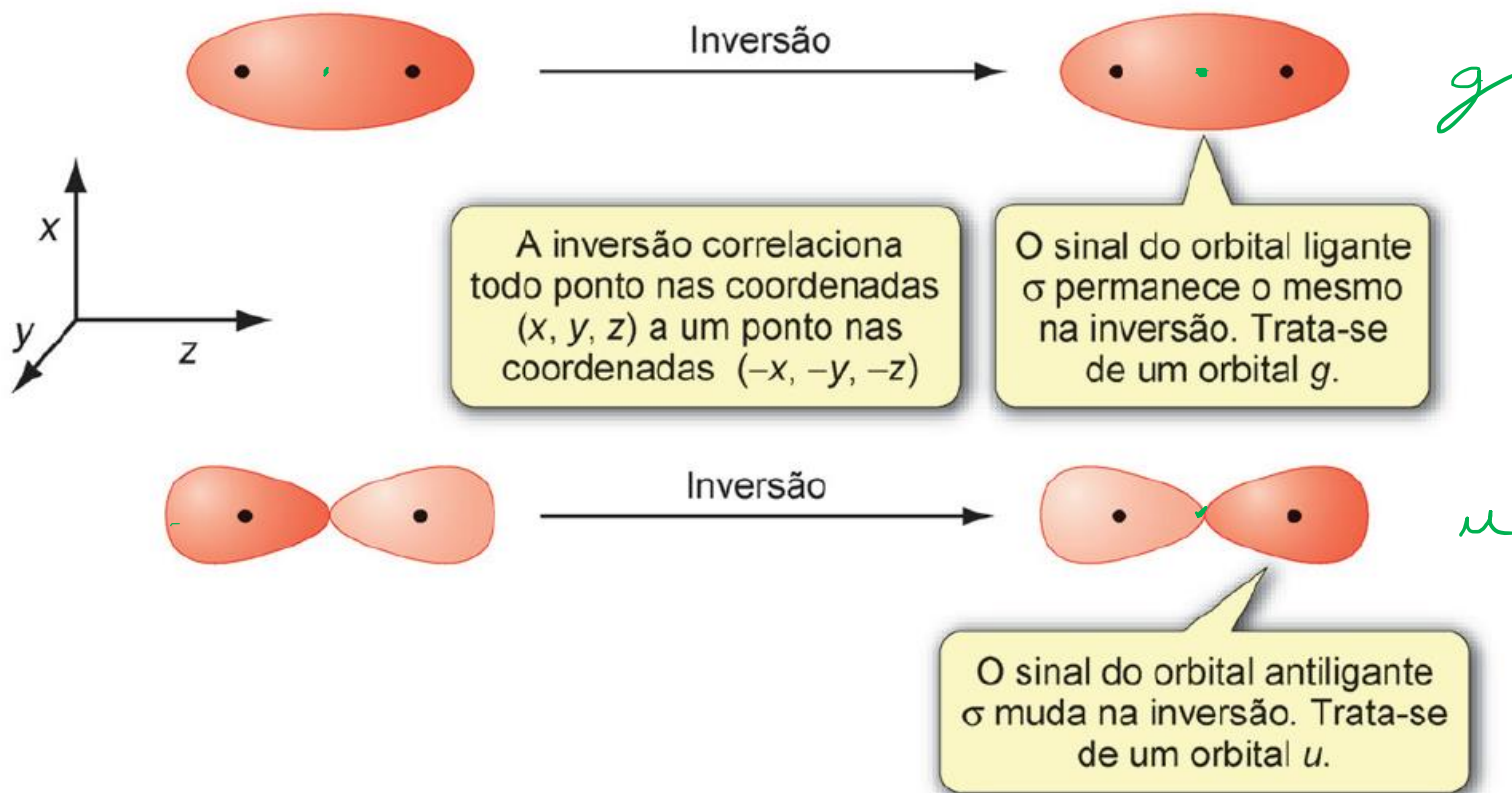


Figura 3.13 Na inversão, o sinal (fase) de um orbital g permanece o mesmo, mas o de um orbital u muda.

Teoria do Orbital Molecular

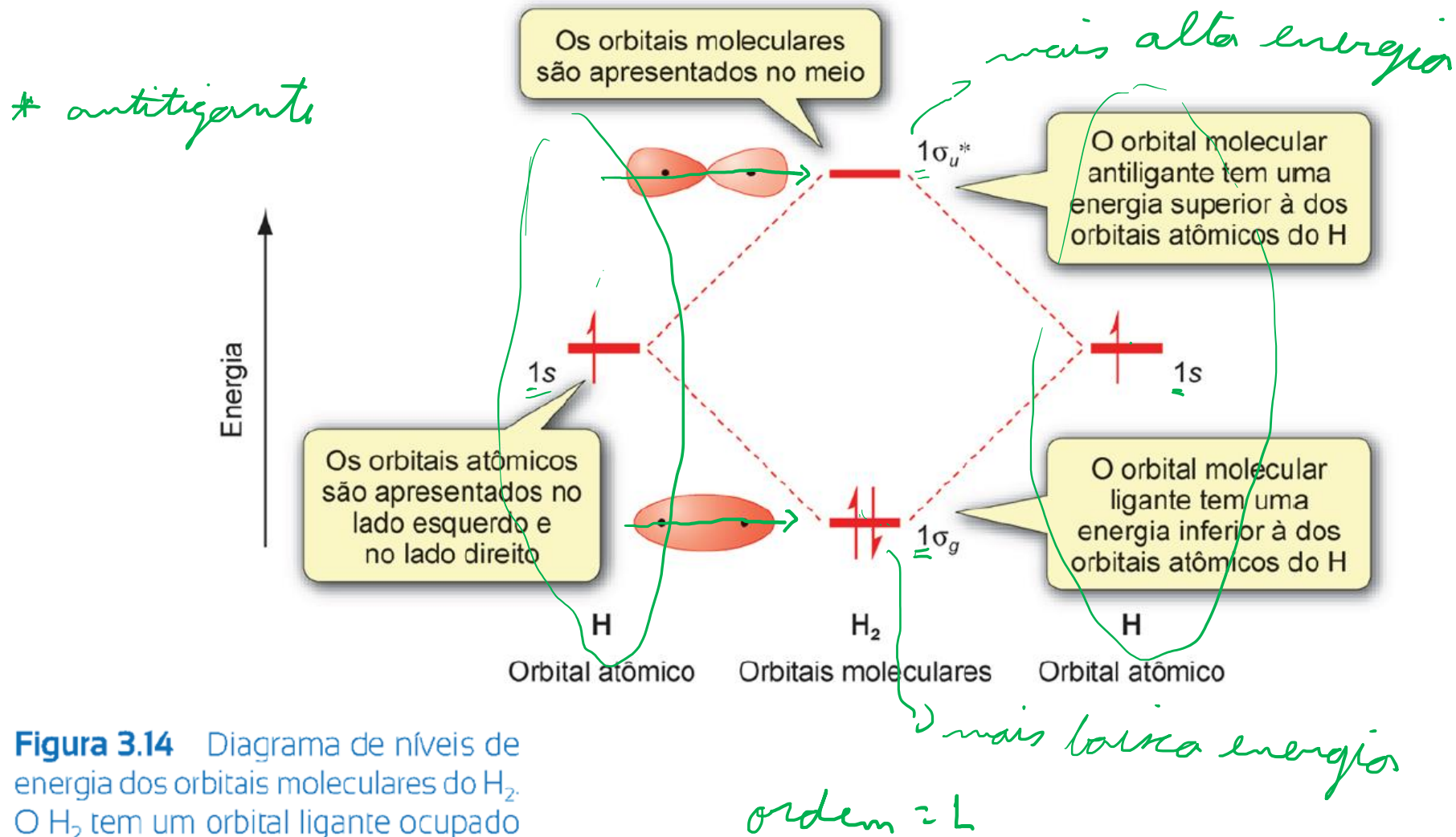


Figura 3.14 Diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares do H_2 . O H_2 tem um orbital ligante ocupado e um orbital antiligante vazio, assim a ordem de ligação do H_2 é 1.

Teoria do Orbital Molecular

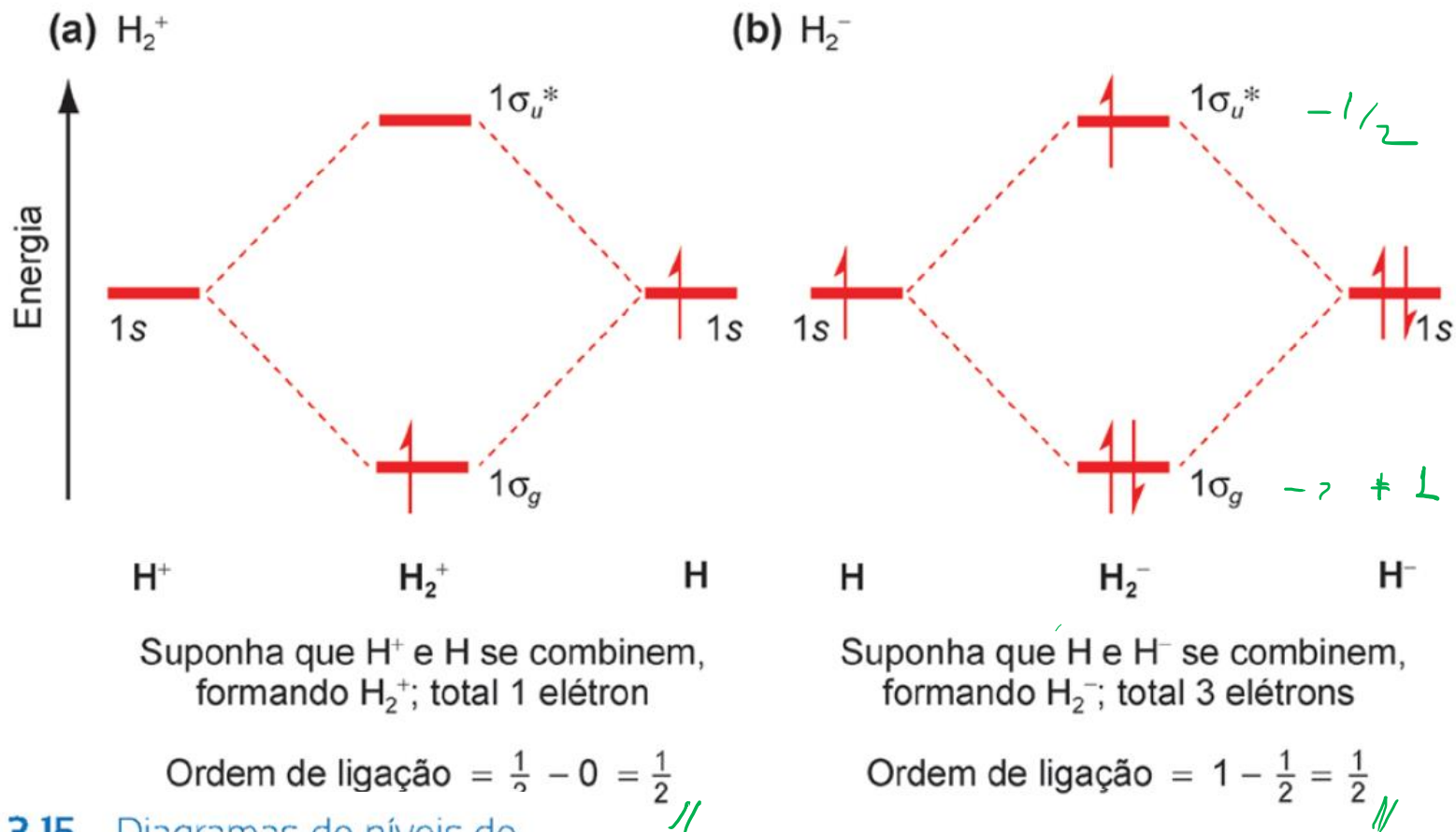


Figura 3.15 Diagramas de níveis de energia dos orbitais moleculares do (a) H_2^+ e (b) H_2^- .

Teoria do Orbital Molecular

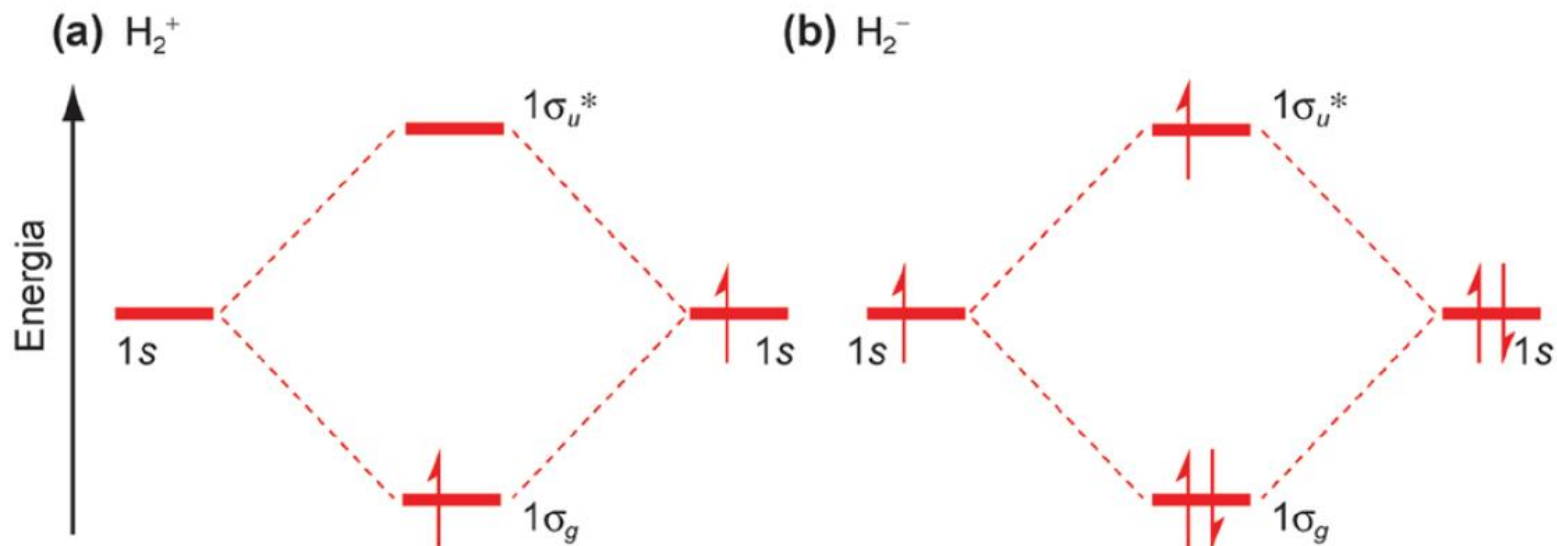
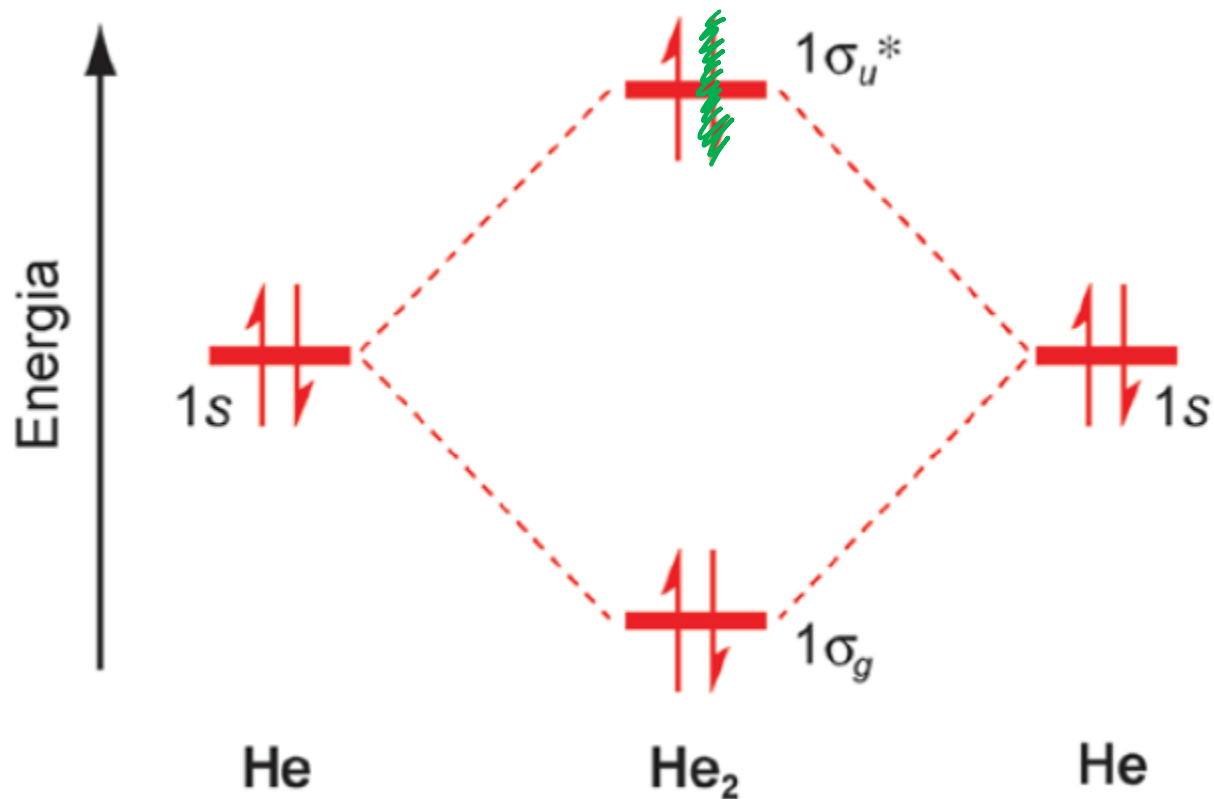


Tabela 3.2 Propriedades do H_2^+ e H_2

	Ordem de ligação	$D/\text{kJ mol}^{-1}$	Comprimento de ligação/pm	Propriedades magnéticas
H_2^+	$\frac{1}{2}$	+256	105,2	Paramagnético
H_2	1	+435,8	74,1	Diamagnético

Teoria do Orbital Molecular

He_2^+
ordem = 1/2



$$\text{Ordem de ligação} = (1 - 1) = 0$$

Figura 3.16 Diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares do He_2 . O He_2 tem ordem de ligação zero, de modo que ele não existe.

Teoria do Orbital Molecular

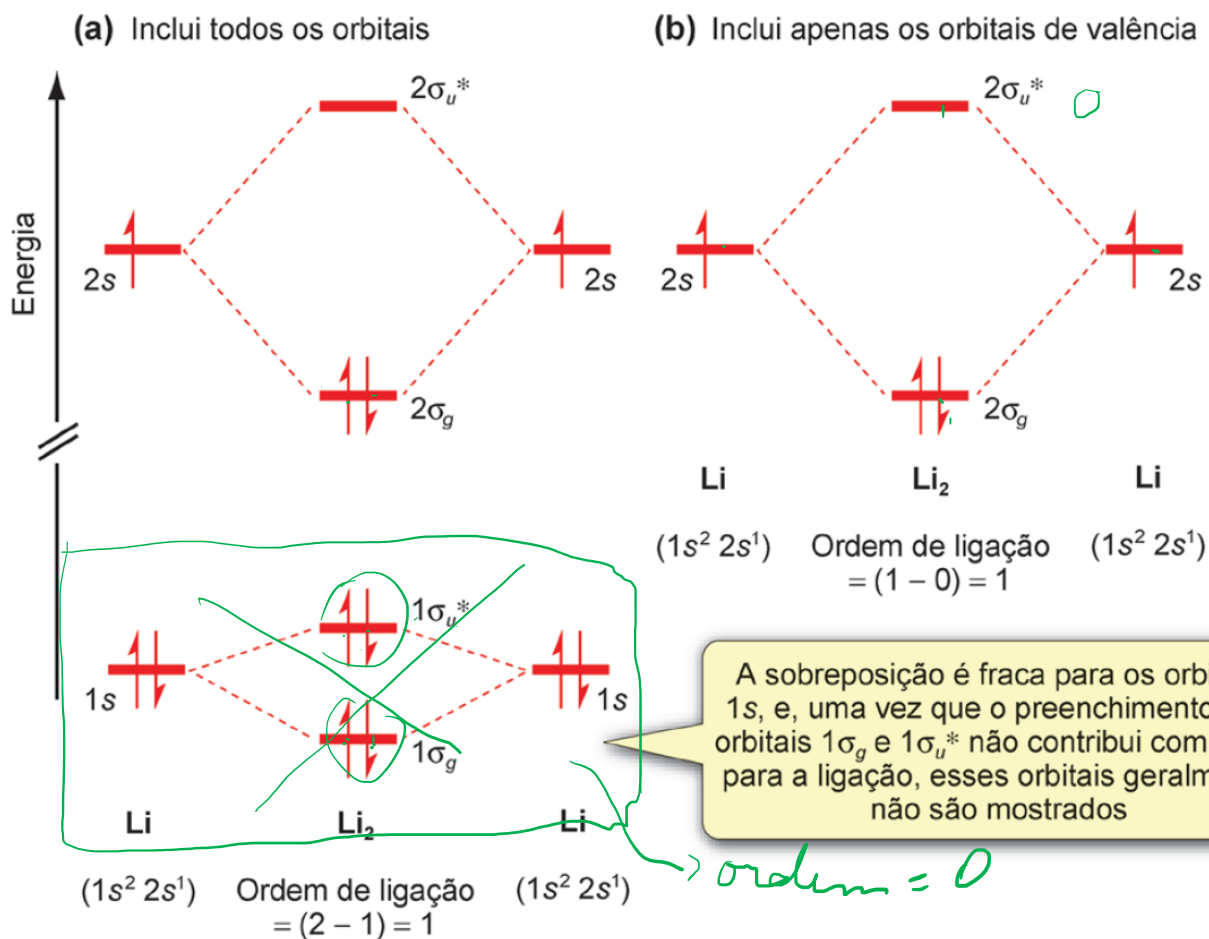
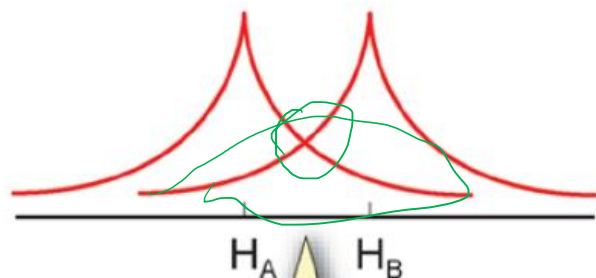
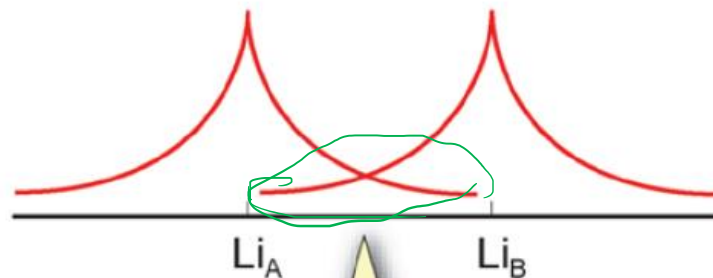


Figura 3.17 O diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares do Li₂, que tem uma ordem de ligação igual a 1. Em (a) são mostrados todos os orbitais moleculares, mas em (b) são omitidos os orbitais 1s e seus orbitais moleculares resultantes, uma vez que eles não fornecem nenhuma contribuição para a ligação.

Teoria do Orbital Molecular



As funções de onda radiais para os dois orbitais 1s orbitais no H_2 . O grau de sobreposição é alto, dando uma ligação forte



As funções de onda radiais para os dois orbitais 1s no Li_2 . O grau de sobreposição é baixo, devido ao aumento da distância internuclear

Figura 3.18 As interações entre os orbitais 1s no H_2 e no Li_2 .

Tabela 3.1 Entalpias de dissociação de ligação, D , e comprimentos de ligação para algumas moléculas diatômicas homonucleares

	$D/\text{kJ mol}^{-1}$	Comprimento de ligação/pm
H ₂	+435,8	74,1
Li ₂	+105,0	267,3
Na ₂	+74,8	307,9
K ₂	+57,0	390,5
N ₂	+944,8	109,8
P ₂	+489,1	189,3
O ₂	+498,4	120,7
S ₂	+425,3	188,9
F ₂	+158,7	141,2
Cl ₂	+242,4	198,8
Br ₂	+193,9	228,1
I ₂	+152,3	266,6

Teoria do Orbital Molecular

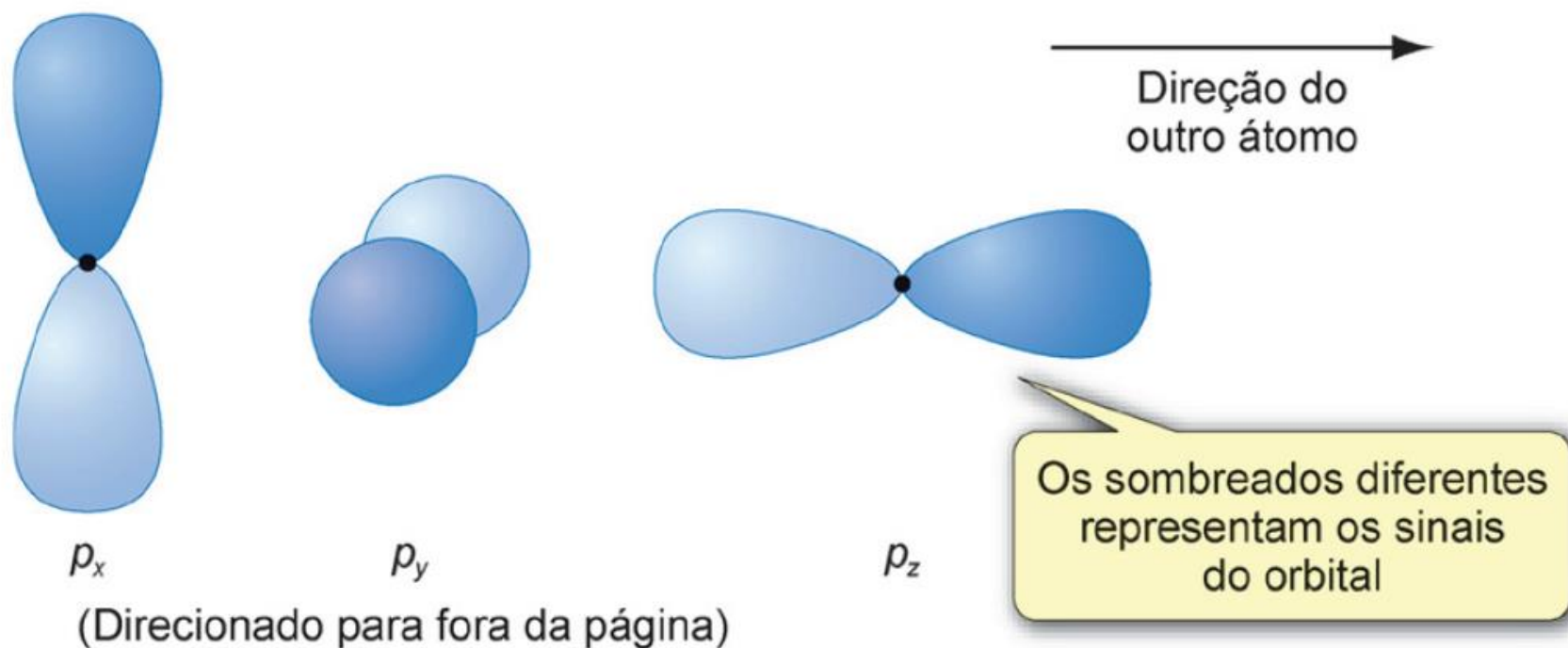
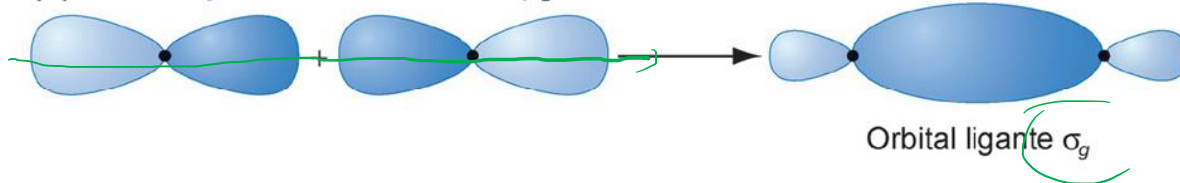


Figura 3.19 Os três orbitais p apontam em diferentes direções. Em uma molécula diatômica, os orbitais p_z estão um na direção do outro.

Teoria do Orbital Molecular

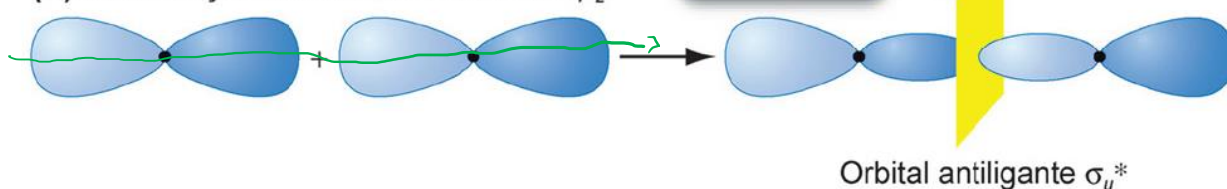
p_z com p_z } simetria σ

(a) Combinação em fase de orbitais p_z

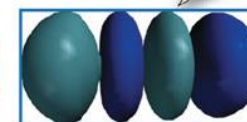


Esta é a forma real do orbital ligante σ_g , obtida através de cálculos

(b) Combinação fora de fase de orbitais p_z



Plano nodal entre os núcleos



Esta é a forma real do orbital antiligante σ_u^* , obtida através de cálculos

Figura 3.20 Superfícies de contorno para as combinações lineares de dois orbitais atômicos p_z . (a) A combinação em fase produz um orbital ligante σ_g e (b) a combinação fora de fase produz um orbital antiligante σ_u^* .

Teoria do Orbital Molecular

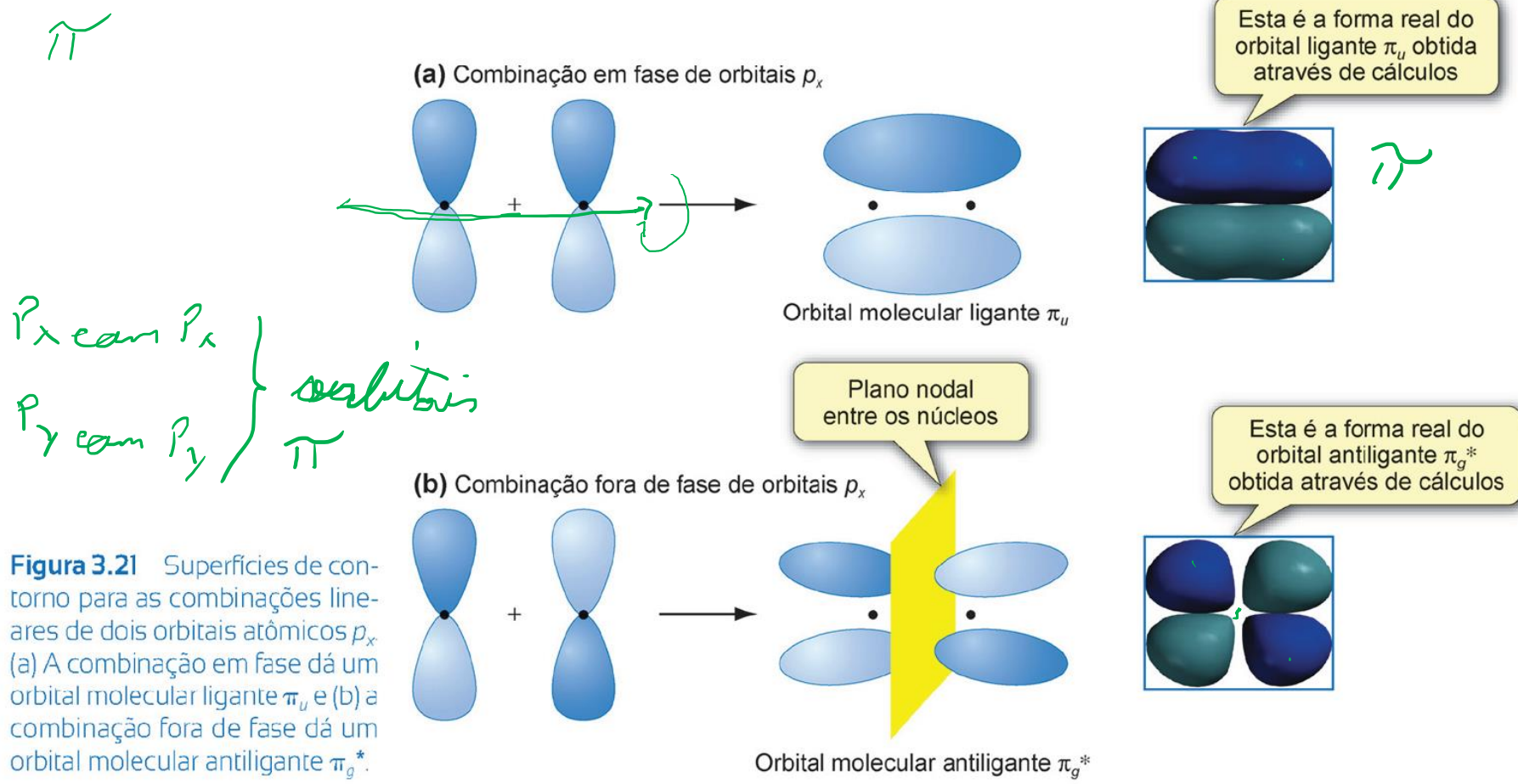


Figura 3.21 Superfícies de contorno para as combinações lineares de dois orbitais atômicos p_x (a) A combinação em fase dá um orbital molecular ligante π_u e (b) a combinação fora de fase dá um orbital molecular antiligante π_g^* .

Teoria do Orbital Molecular

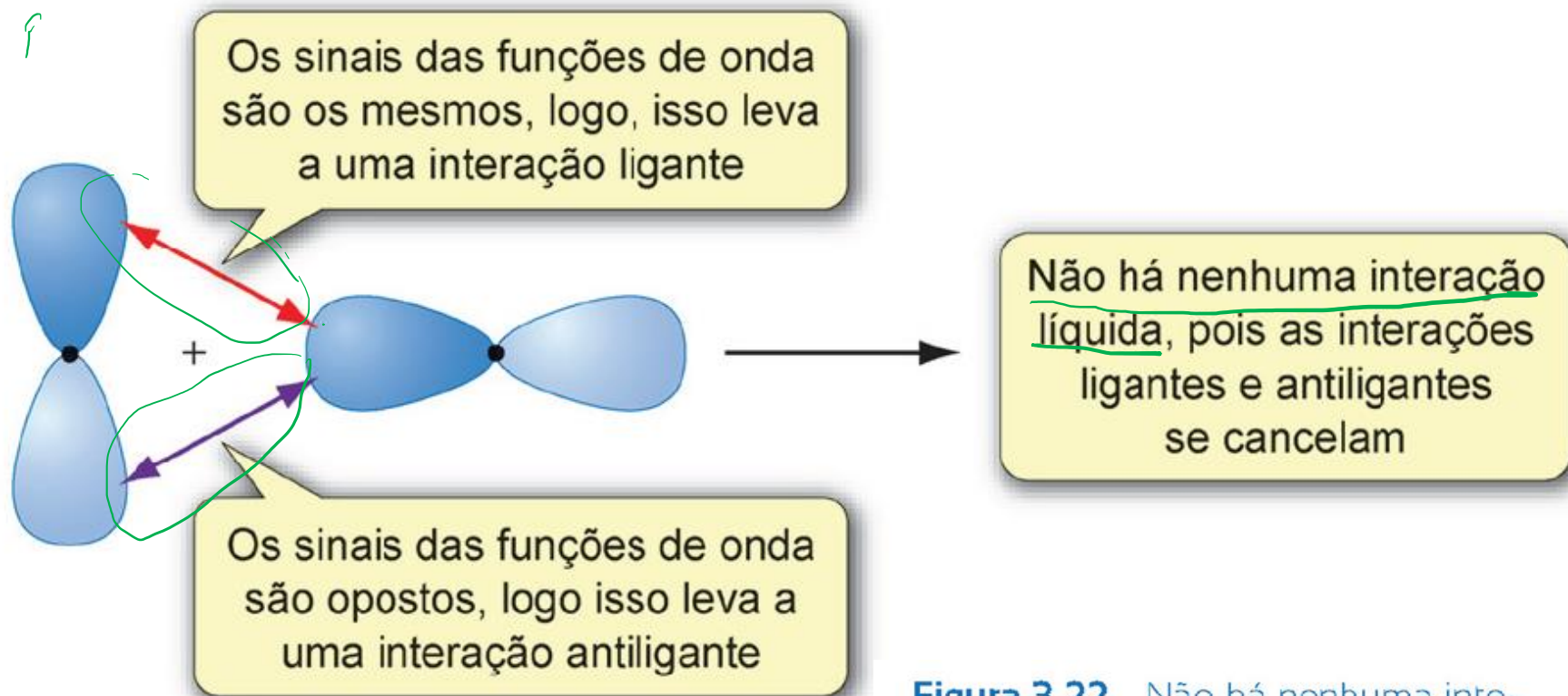
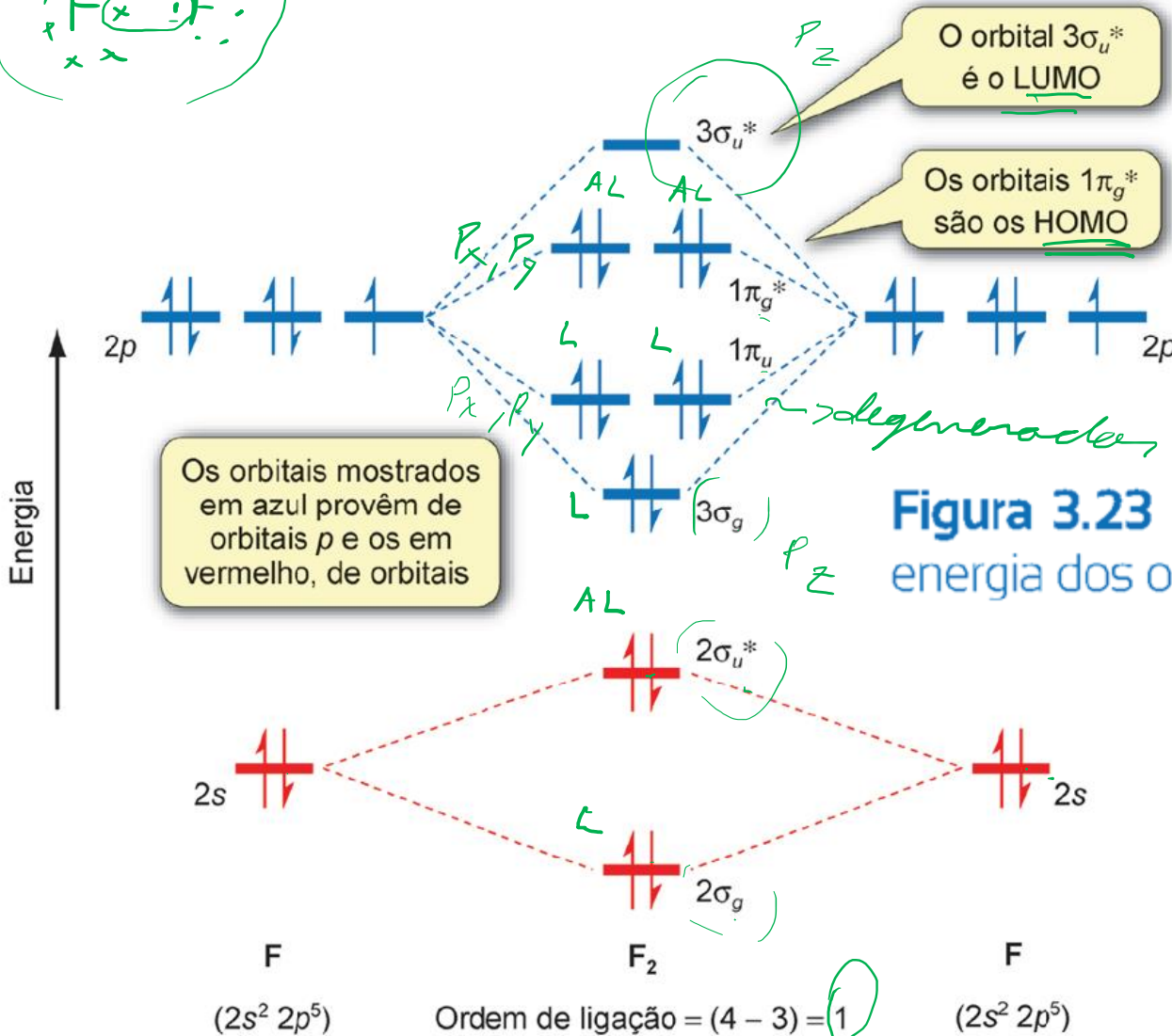


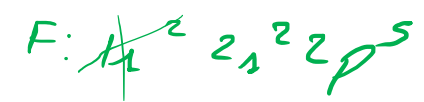
Figura 3.22 Não há nenhuma interação entre um orbital p_x e um orbital p_z , pois eles não têm a simetria correta. As interações ligantes e antiligantes se cancelam.

Teoria do Orbital Molecular



F_2
 2. U. M. O.
 \rightarrow mais baixa não ocupada
 H. O. M. O.
 mais alta ocupada

Figura 3.23 Diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares do F_2 .



Teoria do Orbital Molecular

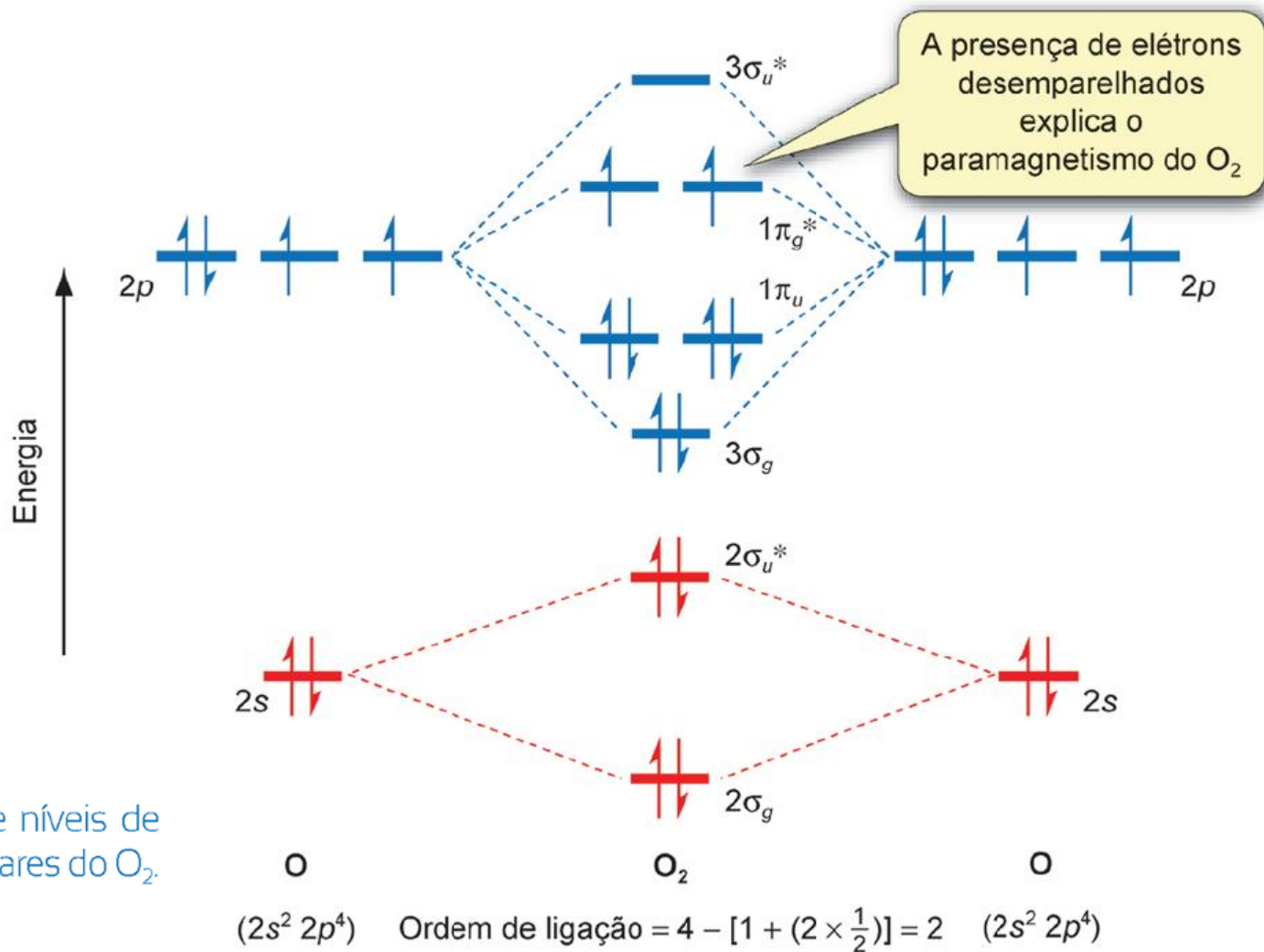


Figura 3.24 Diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares do O_2 .

Teoria do Orbital Molecular

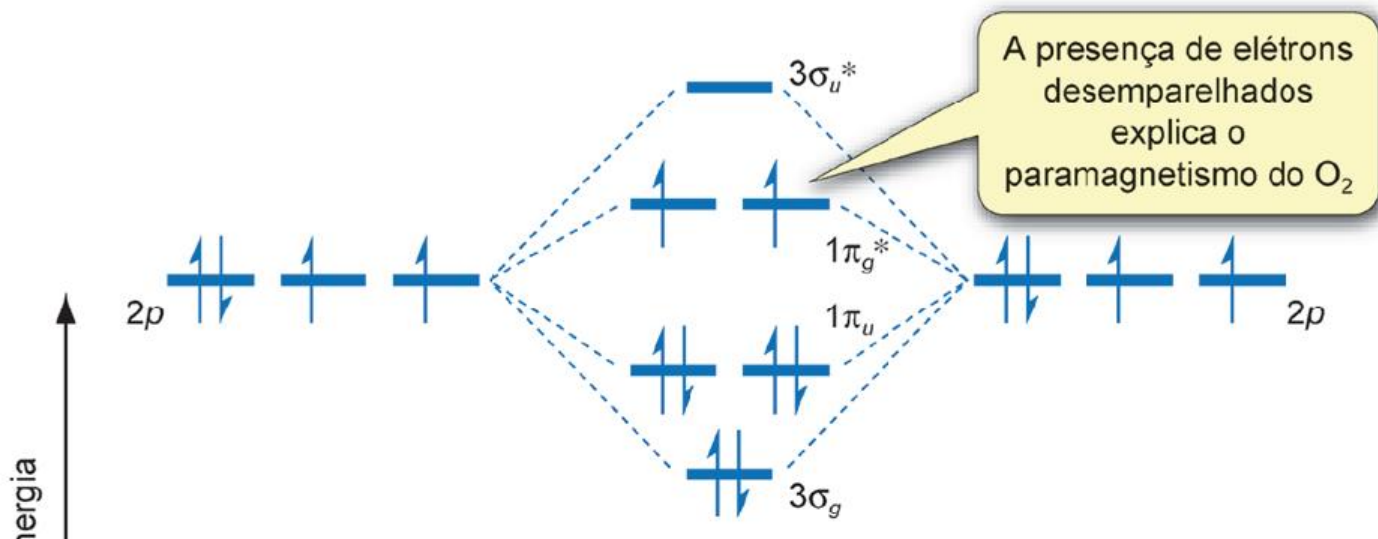


Tabela 3.3 Propriedades do O_2^+ , O_2^- e O_2^{2-}

	Ordem de ligação	$D/\text{kJ mol}^{-1}$	Comprimento de ligação/pm
O_2^+	$2\frac{1}{2}$	+643	112
O_2	2	+498,4	120,7
O_2^-	$1\frac{1}{2}$	+360	128
O_2^{2-}	1	+155	149



$$(2s^2 2p^4) \quad \text{Ordem de ligação} = 4 - [1 + (2 \times \frac{1}{2})] = 2 \quad (2s^2 2p^4)$$

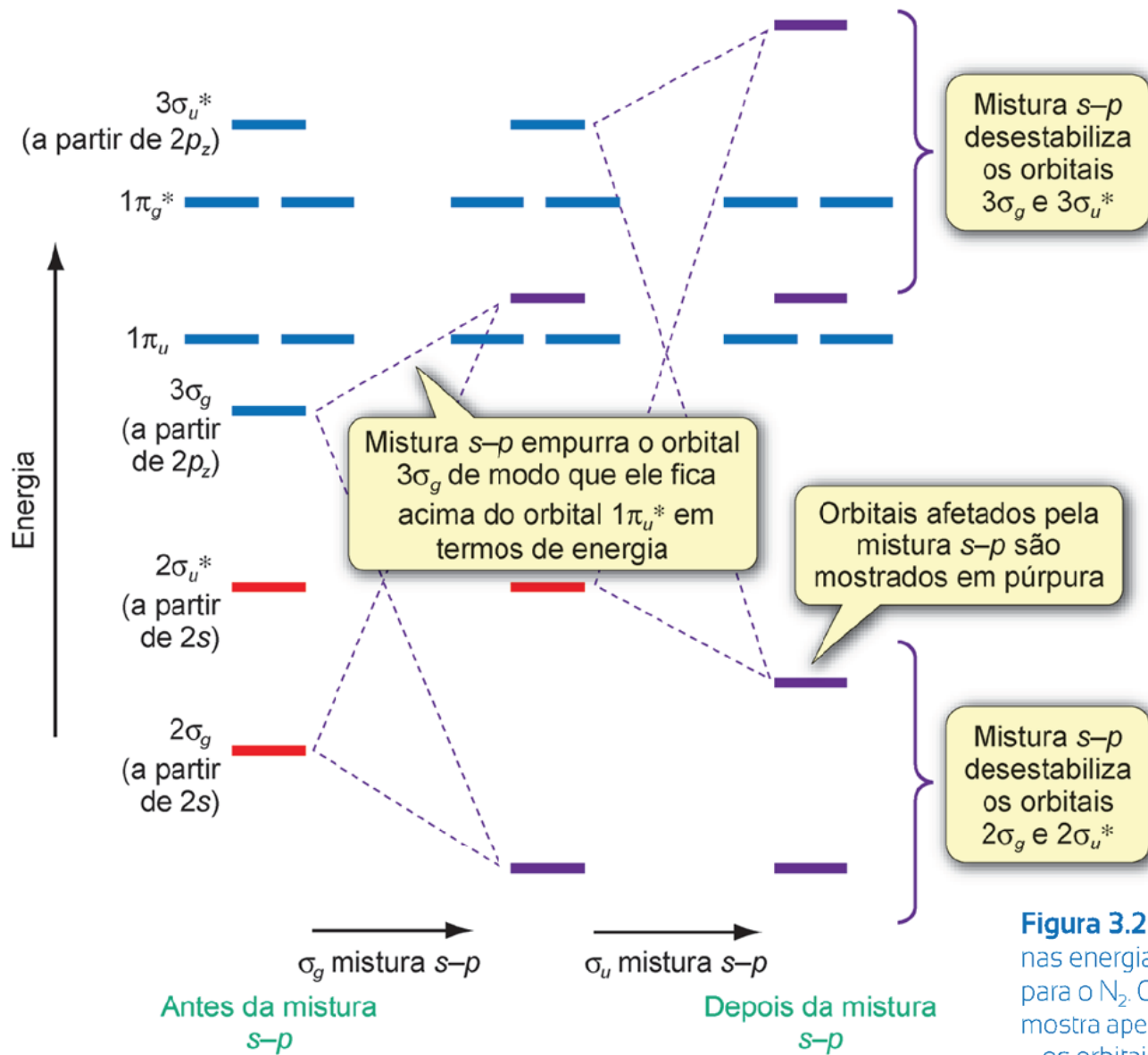


Figura 3.25 Efeitos da mistura $s-p$ nas energias dos orbitais moleculares para o N_2 . Observe que este diagrama mostra apenas os orbitais moleculares – os orbitais atômicos são omitidos. A mistura dos orbitais σ_g e σ_u^* é mostrada separadamente para maior clareza. Os orbitais π_u e π_g^* não são afetados pela mistura $s-p$.

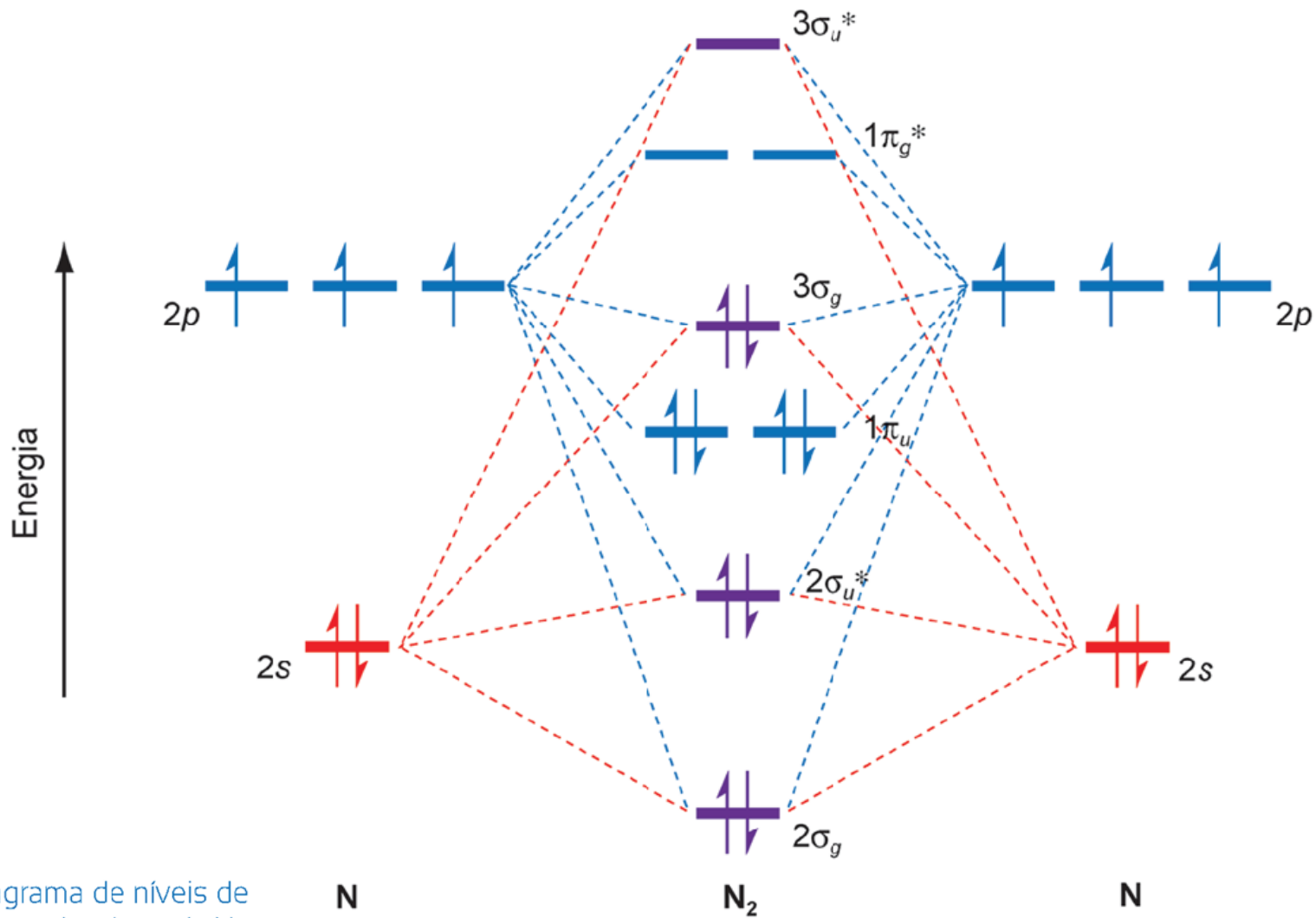


Figura 3.26 Diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares do N_2 . A mistura $s-p$ faz com que o orbital $3\sigma_g$ fique acima do orbital $1\pi_u$ em termos de energia.

N
($2s^2 2p^3$)

Ordem de ligação = $(4 - 1) = 3$

N
($2s^2 2p^3$)

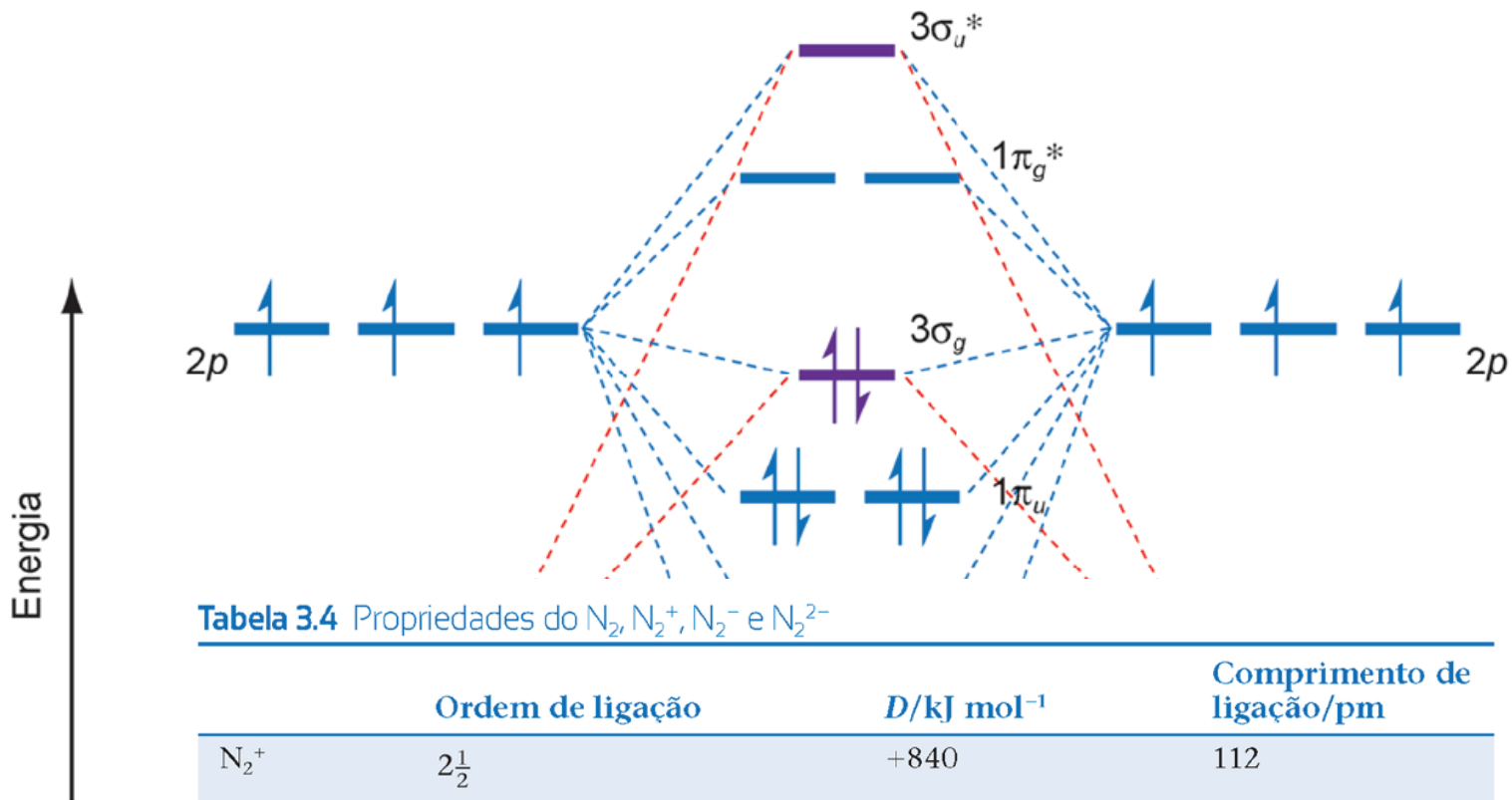


Tabela 3.4 Propriedades do N_2 , N_2^+ , N_2^- e N_2^{2-}

	Ordem de ligação	$D/\text{kJ mol}^{-1}$	Comprimento de ligação/pm
N_2^+	$2\frac{1}{2}$	+840	112
N_2	3	+944,8	109,8
N_2^-	$2\frac{1}{2}$	+765	119
N_2^{2-}	2	Desconhecido	122

Figura 3.26 Diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares do N_2 . A mistura $s-p$ faz com que o orbital $3\sigma_g$ fique acima do orbital $1\pi_u$ em termos de energia.

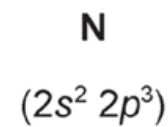
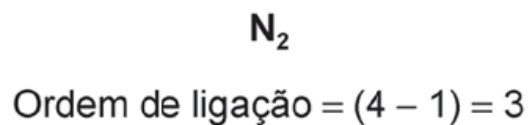
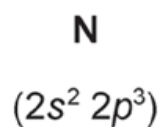


Figura 3.27 Diagramas de níveis de energia dos orbitais moleculares (a) do B_2 e (b) do C_2 .

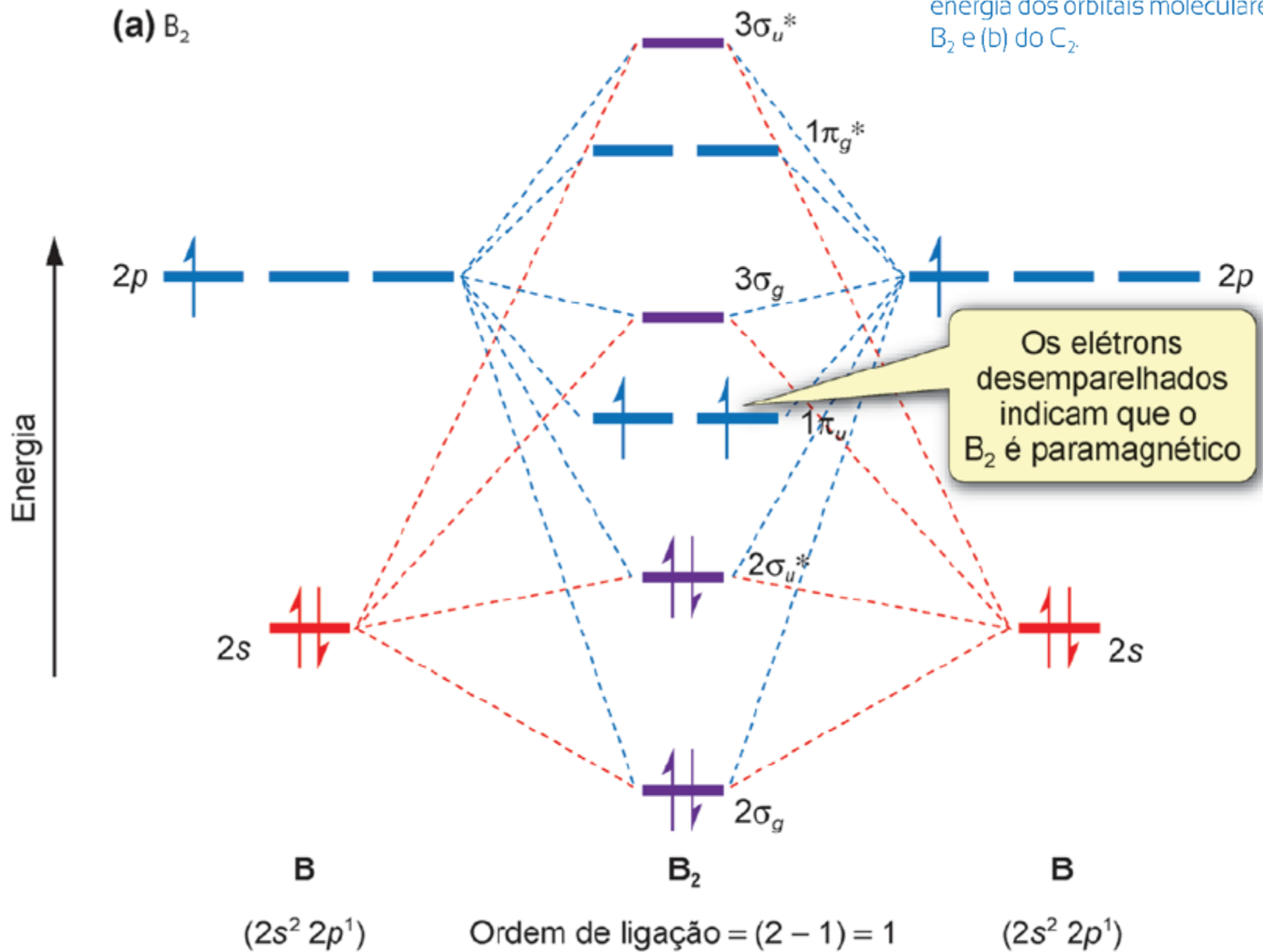
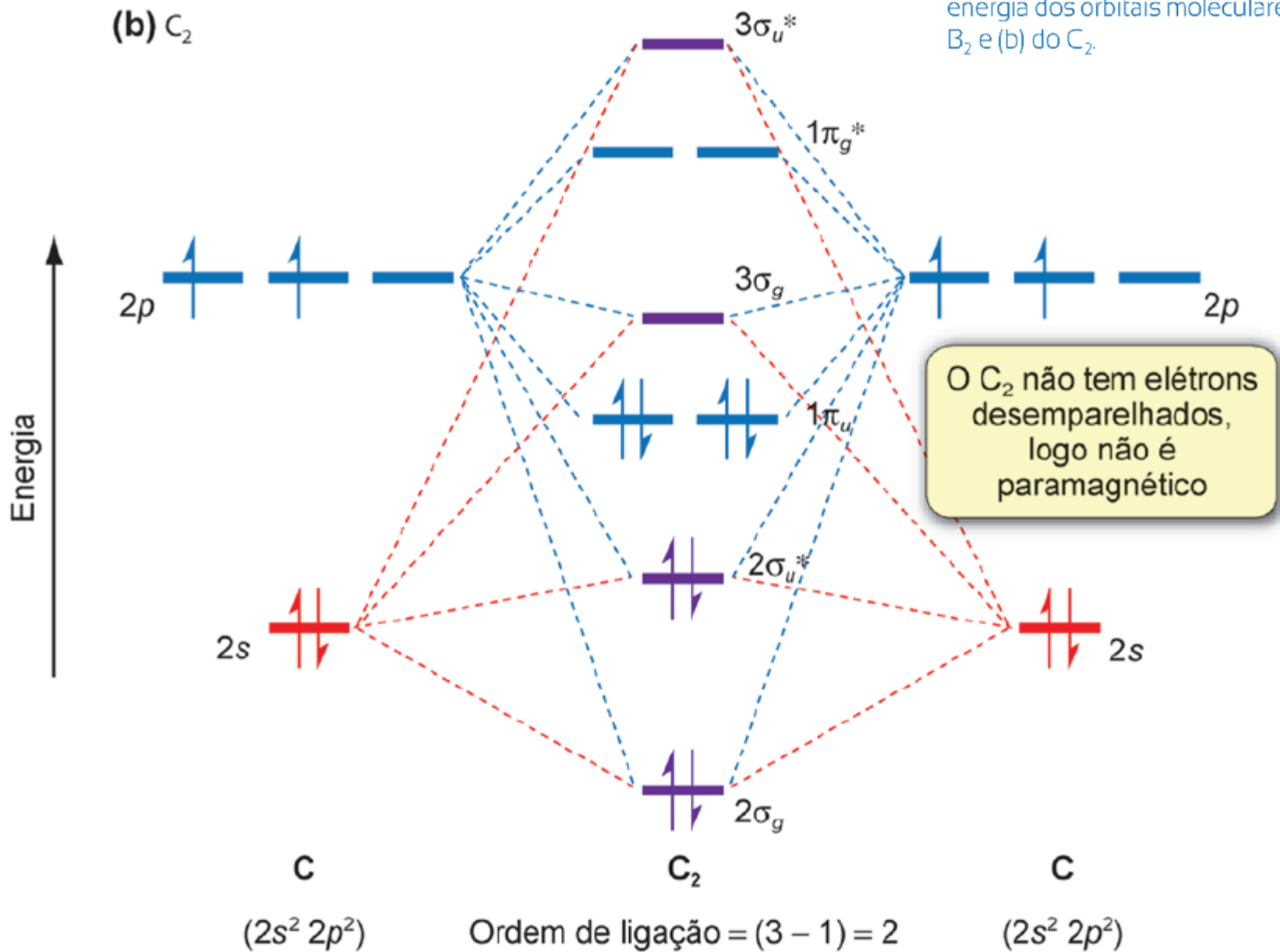
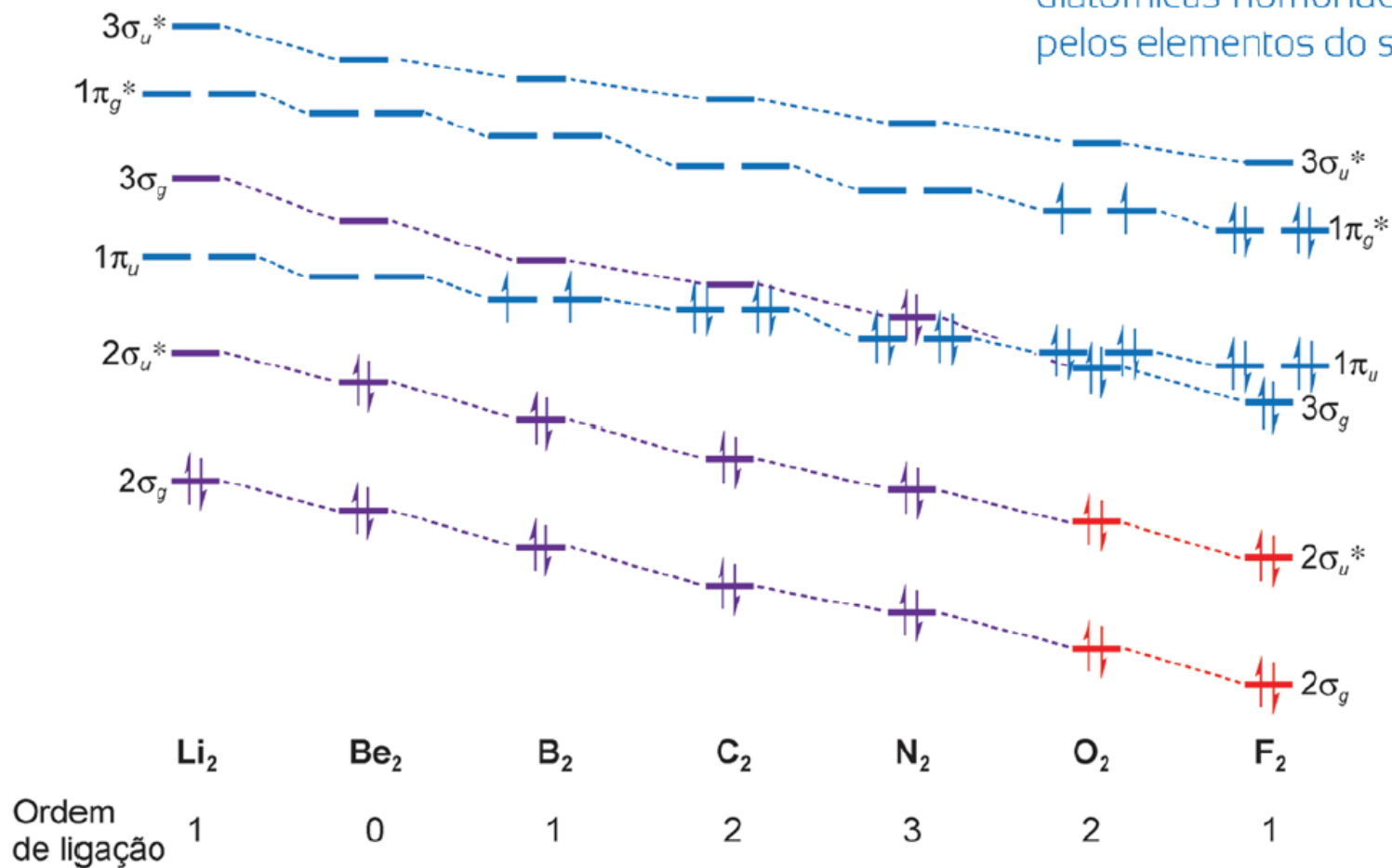


Figura 3.27 Diagramas de níveis de energia dos orbitais moleculares (a) do B_2 e (b) do C_2 .



Teoria do Orbital Molecular

Figura 3.28 Energias relativas dos orbitais moleculares das moléculas diatômicas homonucleares formadas pelos elementos do segundo período.



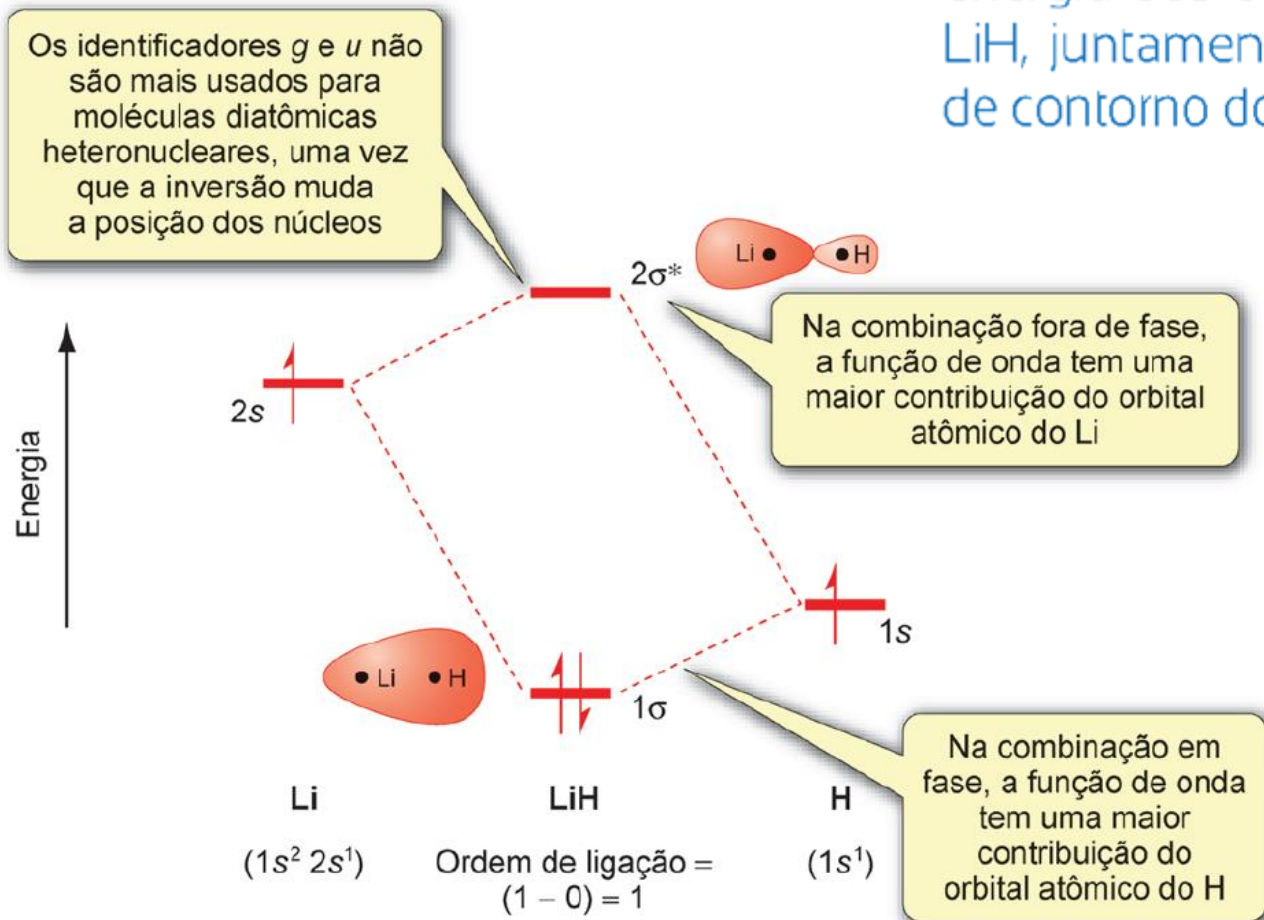
Teoria do Orbital Molecular

Tabela 3.5 Entalpias de dissociação de ligação, D , e comprimentos de ligação para algumas moléculas diatômicas heteronucleares

	$D/\text{kJ mol}^{-1}$	Comprimento de ligação/pm
HF	+569,7	91,7
HCl	+431,4	127,5
HBr	+366,2	141,5
HI	+298,3	160,9
CO	+1076,4	112,8
NO	+631,6	115,1

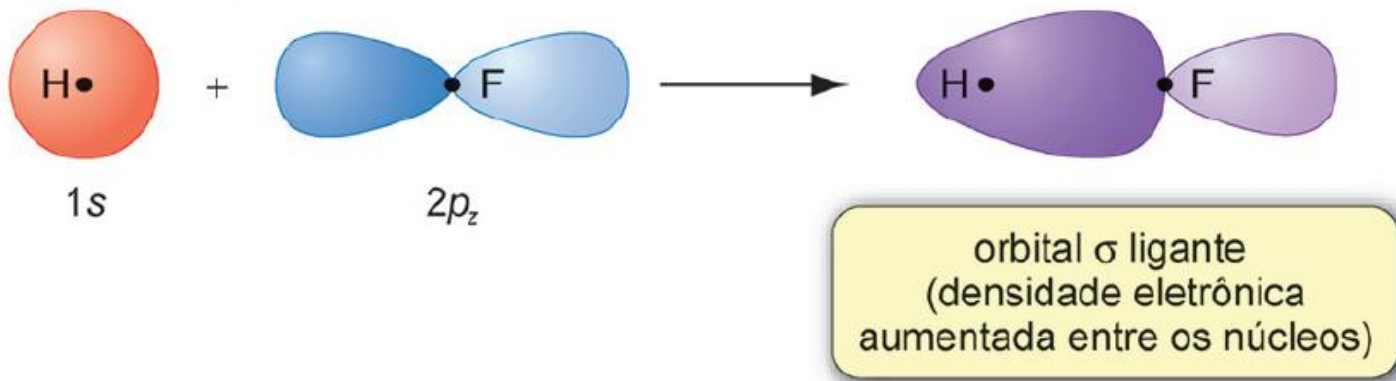
Teoria do Orbital Molecular

Figura 3.29 Diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares do LiH, juntamente com as superfícies de contorno dos orbitais moleculares.



Teoria do Orbital Molecular

(a) combinação em fase



(b) combinação fora de fase

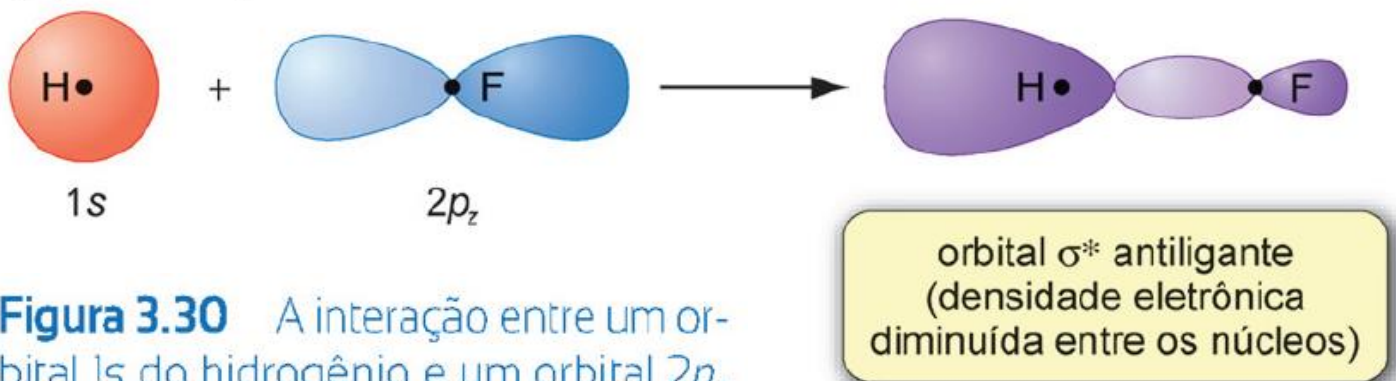


Figura 3.30 A interação entre um orbital 1s do hidrogênio e um orbital 2p_z leva a (a) um orbital σ ligante e (b) um orbital σ^* antiligante.

Teoria do Orbital Molecular

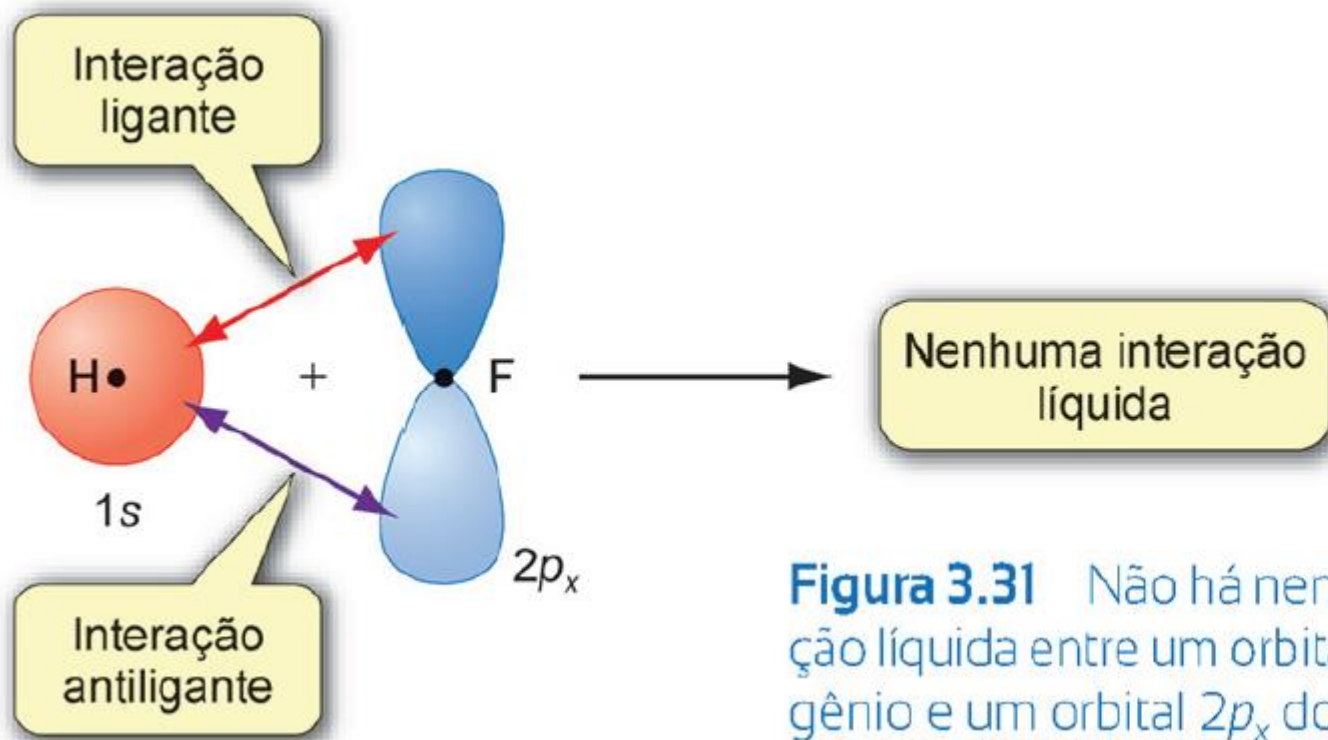


Figura 3.31 Não há nenhuma interação líquida entre um orbital 1s do hidrogênio e um orbital 2p_x do flúor.

Teoria do Orbital Molecular

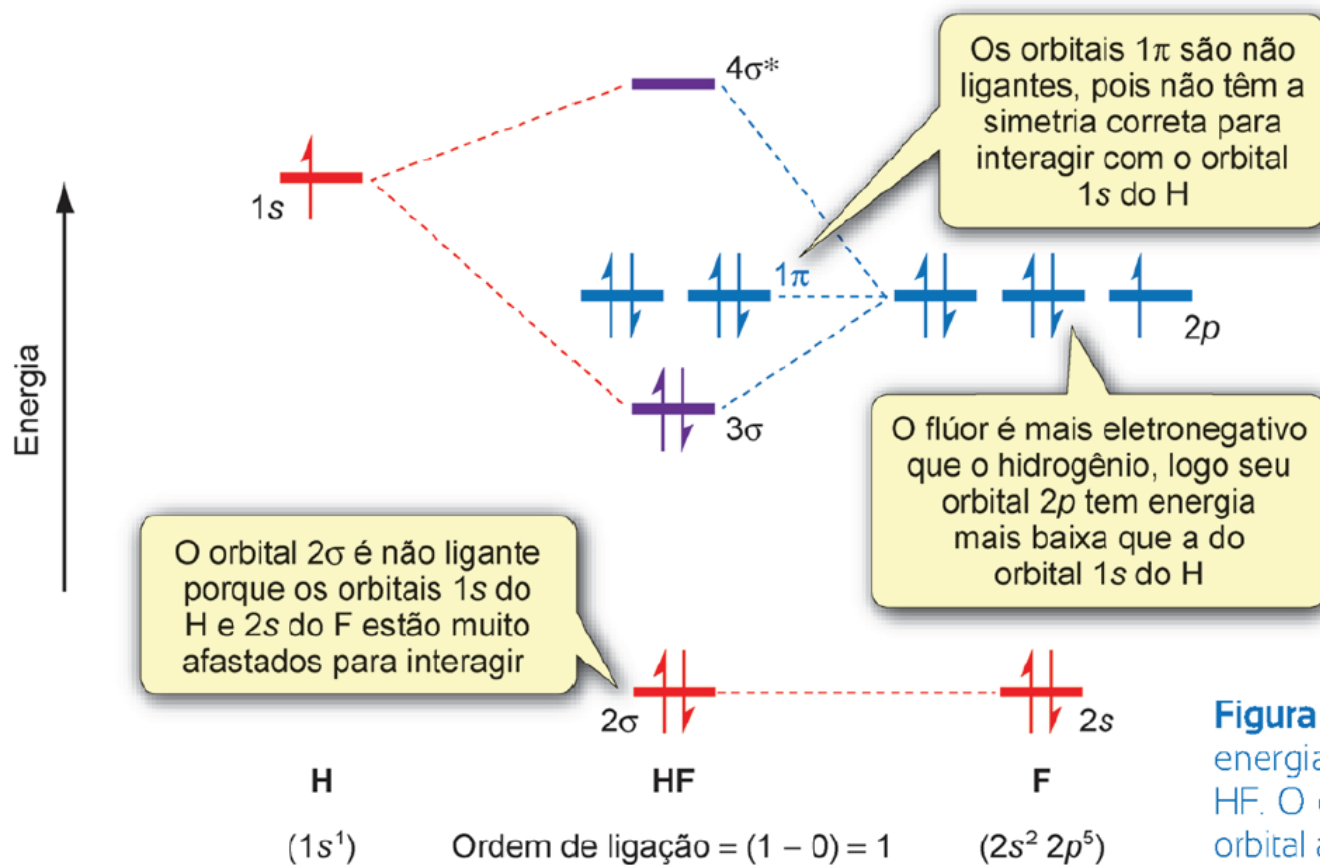


Figura 3.32 Diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares do HF. O orbital 1σ é essencialmente o orbital atômico $1s$ do flúor.

Figura 3.33 Fluxograma mostrando como construir um diagrama de níveis de energia para uma molécula diatômica.

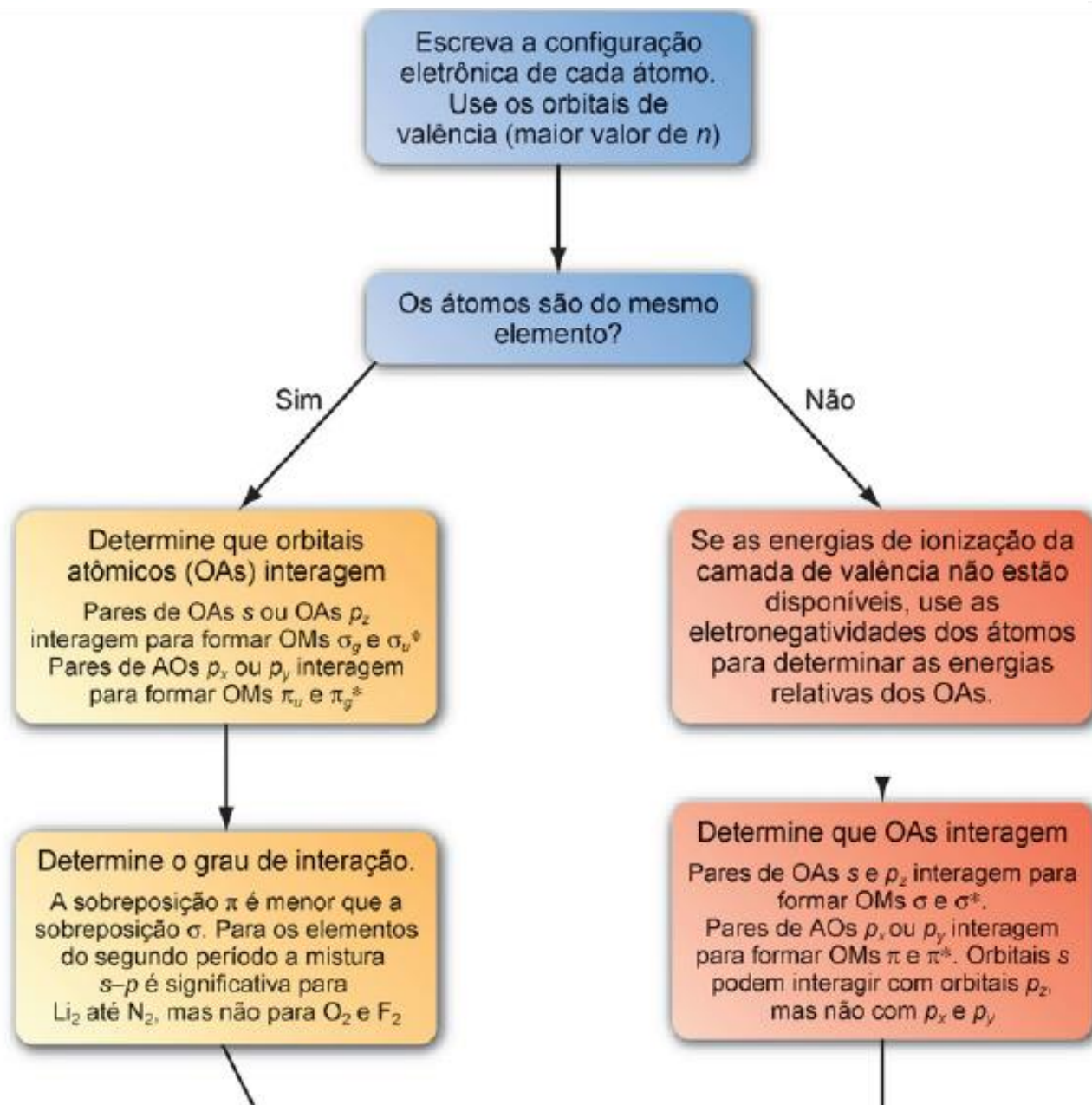
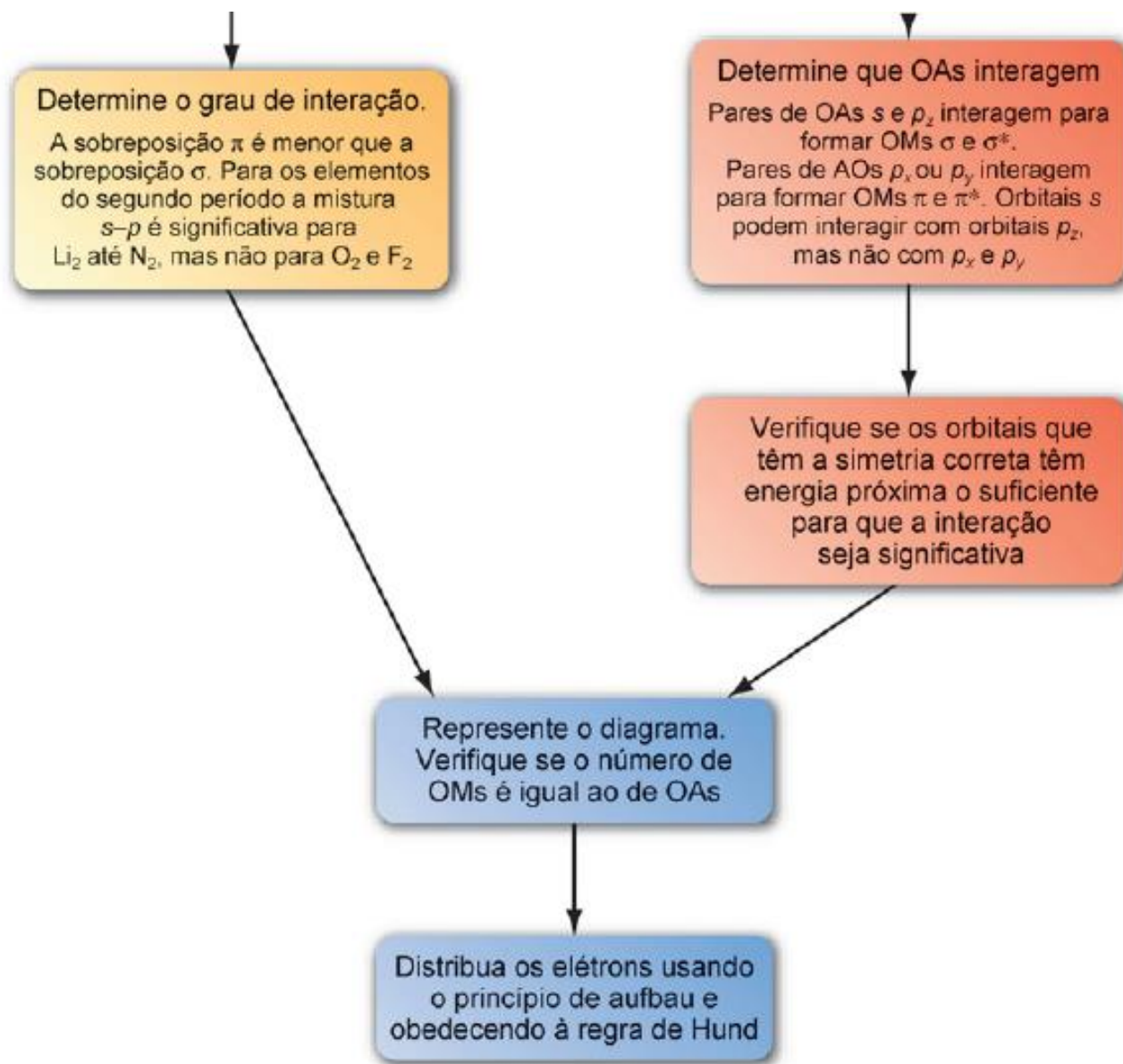


Figura 3.33 Fluxograma mostrando como construir um diagrama de níveis de energia para uma molécula diatômica.



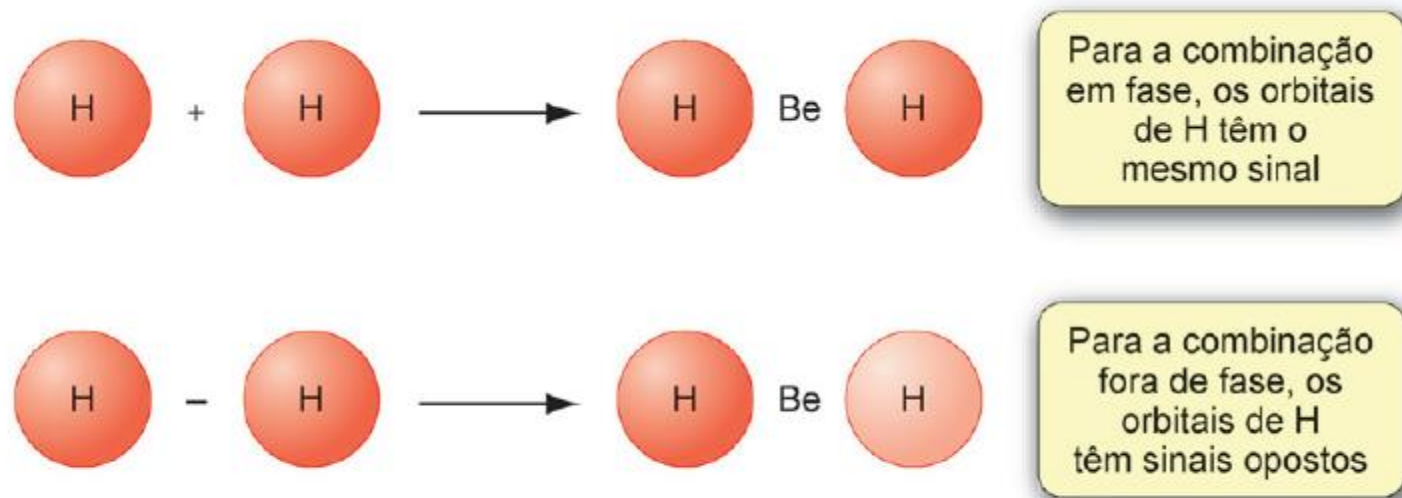
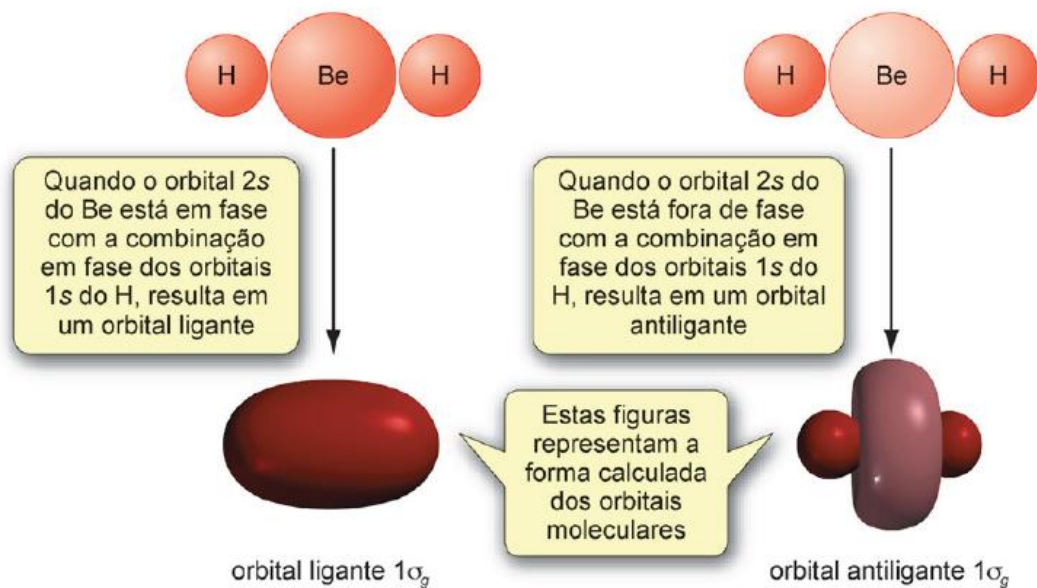


Figura 4.37 As combinações em fase e fora de fase dos orbitais 1s do hidrogênio no BeH_2 .

Figura 4.38 A interação entre a combinação em fase dos orbitais 1s do hidrogênio e o orbital 2s de Be dá um orbital ligante e um orbital antiligante.



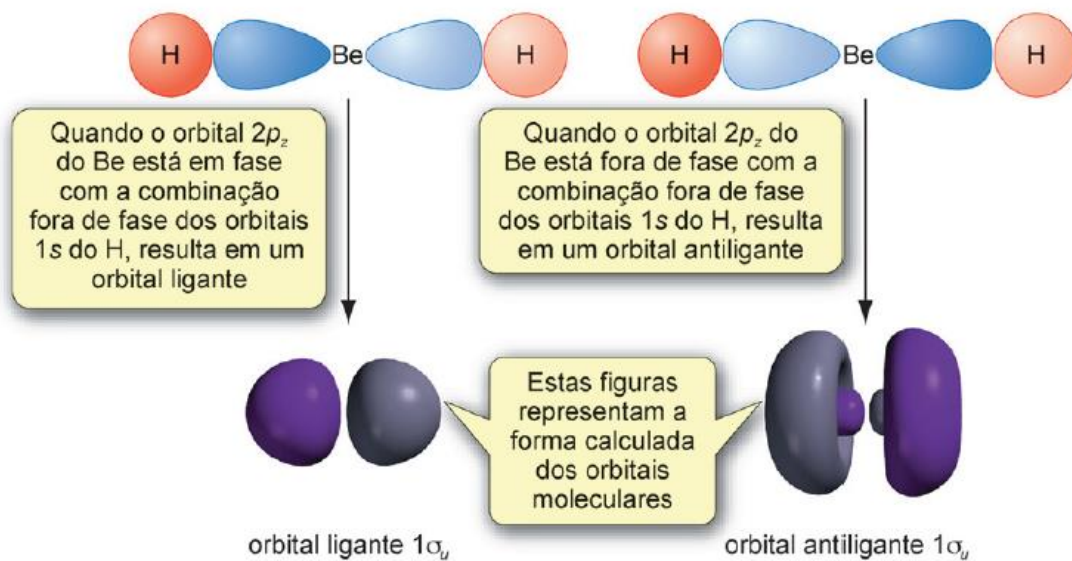


Figura 4.39 A interação entre a combinação fora de fase dos orbitais $1s$ do hidrogênio e o orbital $2p_z$ do Be dá um orbital ligante e um orbital antiligante.

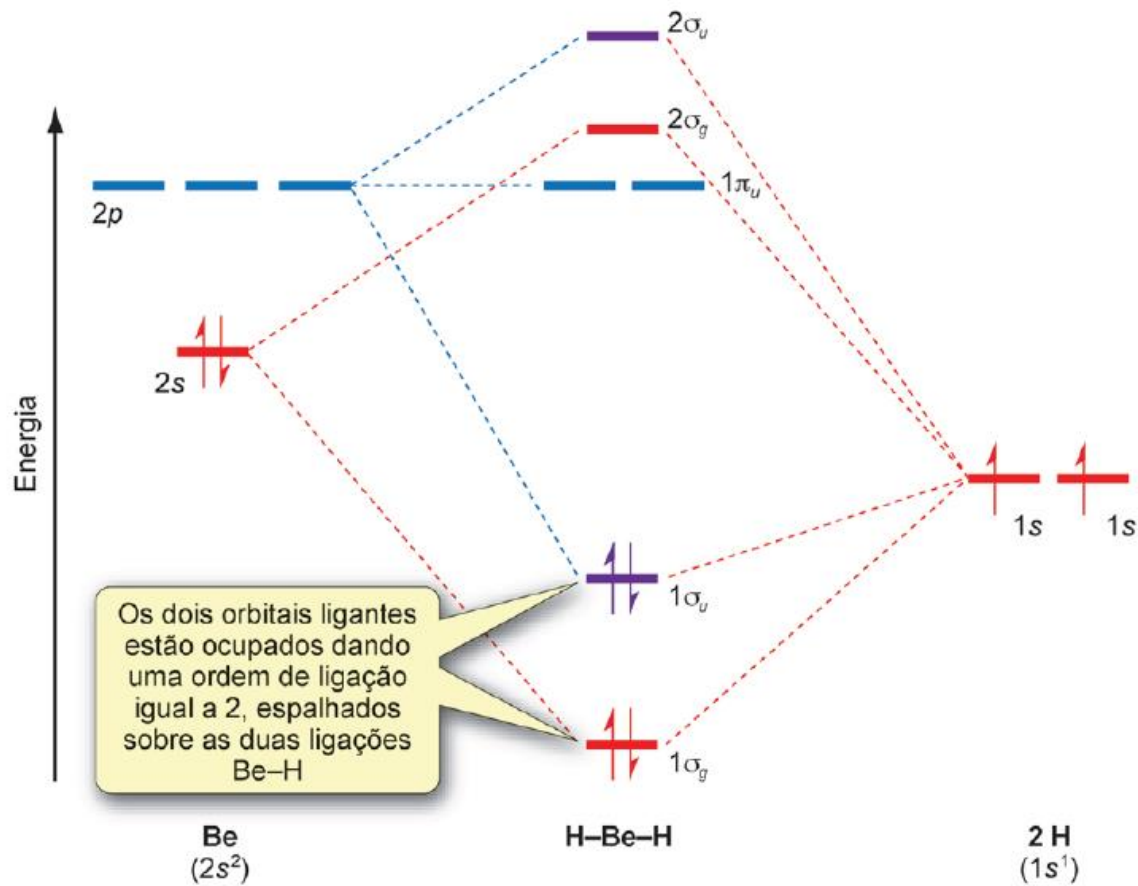


Figura 4.40 Diagrama de níveis de energia do orbital molecular para o BeH_2 gasoso.

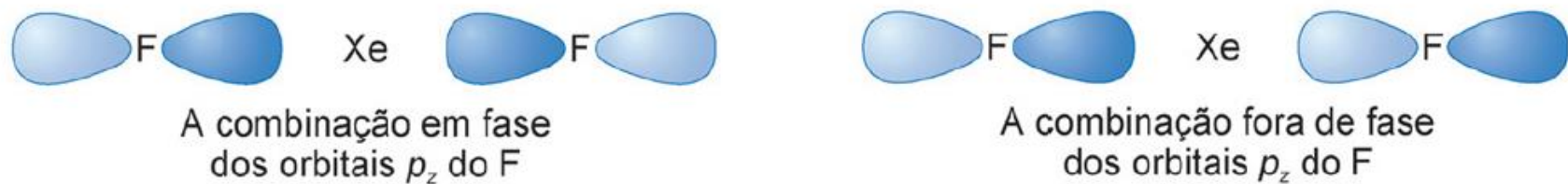
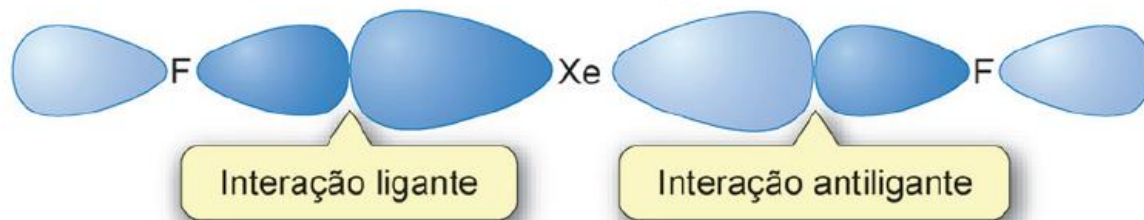


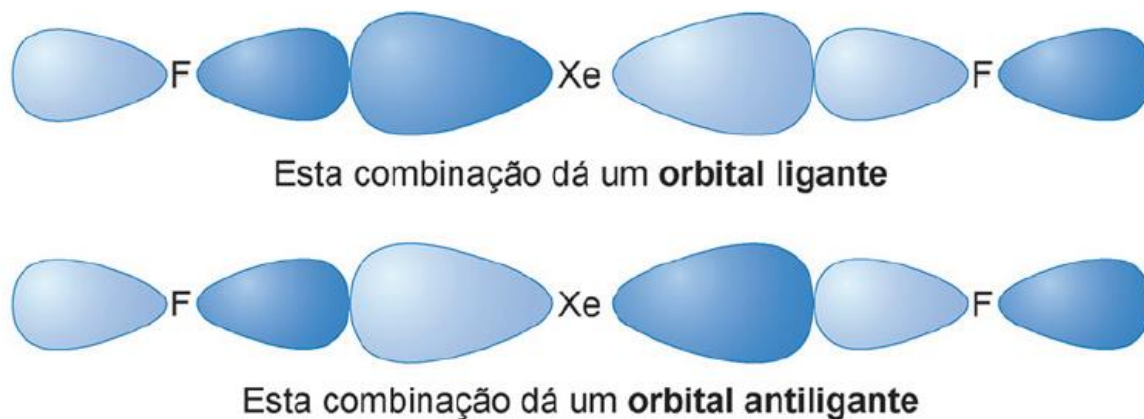
Figura 4.41 As combinações em fase e fora de fase dos orbitais $2p_z$ do flúor no XeF_2 .

(a) A combinação em fase dos orbitais p_z do F



A combinação em fase dos orbitais p_z do F tem a simetria errada para interagir com um orbital p_z do Xe. Essa combinação dos orbitais p do flúor é um **orbital não ligante**

(b) A combinação fora de fase dos orbitais p_z do F



A combinação fora de fase dos orbitais p_z do F interage com o orbital p_z do Xe, resultando em um orbital ligante e um orbital antiligante

Figura 4.42 As interações entre as combinações dos orbitais $2p_z$ do flúor e o orbital $5p_z$ do xenônio. (a) A combinação em fase dos orbitais $2p_z$ do F e (b) a combinação fora de fase dos orbitais $2p_z$ do F.

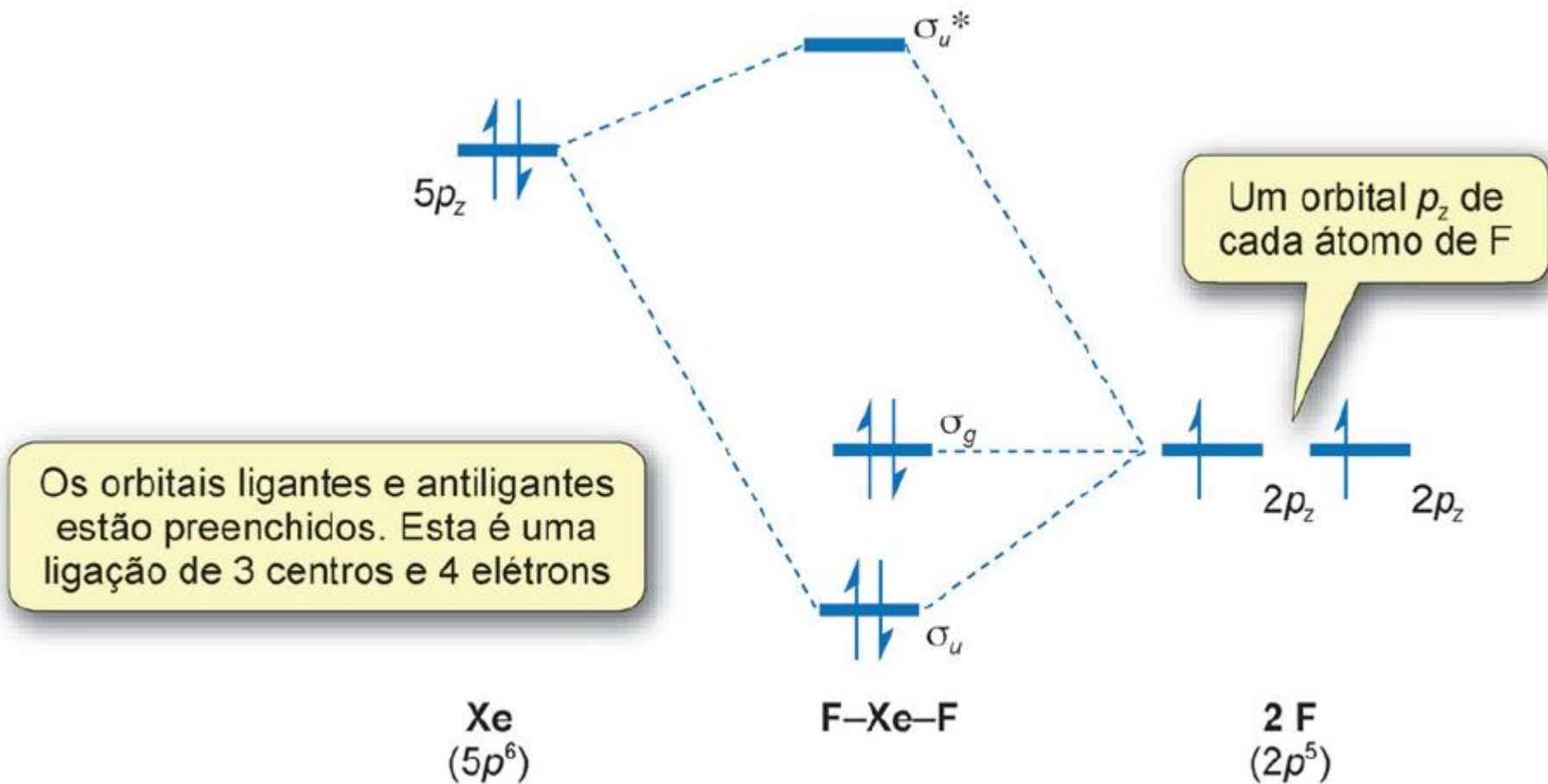


Figura 4.43 Um diagrama parcial de níveis de energia dos orbitais moleculares para o XeF_2 .

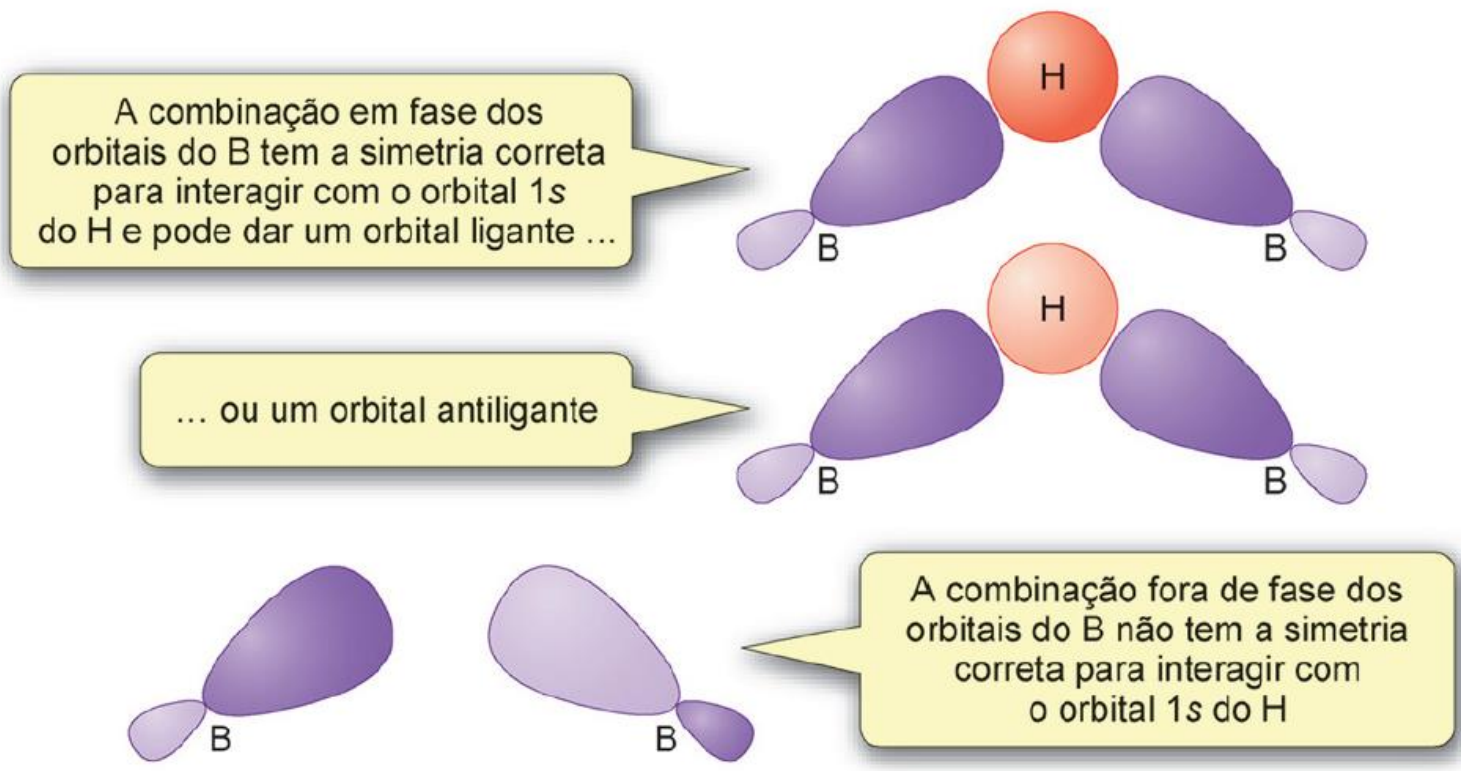


Figura 4.44 As combinações em fase e fora de fase dos orbitais híbridos sp^2 do boro no B_2H_6 e suas interações com o orbital 1s do H.

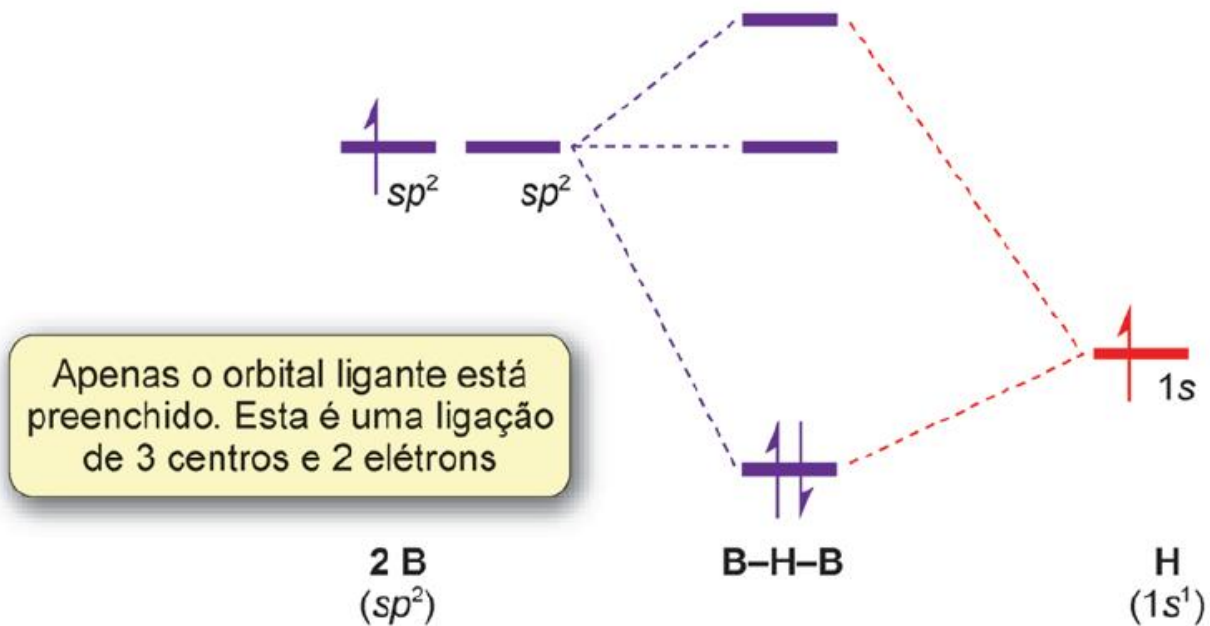
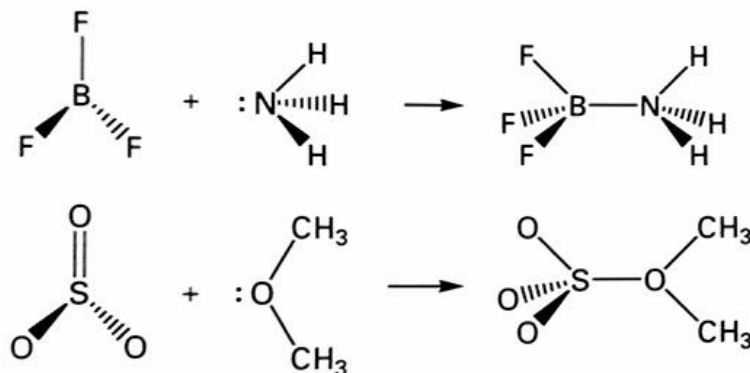


Figura 4.45 Um diagrama parcial dos níveis de energia dos orbitais moleculares para o B_2H_6 .

Dois exemplos são:



Ambas as reações envolvem ácidos e bases de Lewis que são independentemente estáveis, tanto em fase gasosa quanto em solventes que não formam complexos com eles. Conseqüentemente, as espécies individuais (assim como os complexos) podem ser estudadas experimentalmente.

A Figura 4.9 mostra a interação dos orbitais responsáveis pela ligação nos complexos de Lewis. O caráter exotérmico da formação do complexo deriva do fato de que os novos orbitais ligantes formados são povoados pelos dois elétrons fornecidos pela base, enquanto que o orbital antiligante recém formado fica desocupado. Como resultado, há uma redução da energia global quando a ligação se forma.

(a) Reações de deslocamento

Pontos em destaque: Numa reação de deslocamento, um ácido ou uma base expulsa um outro ácido ou base de um complexo de Lewis.

O deslocamento de uma base de Lewis por uma outra é uma reação do tipo

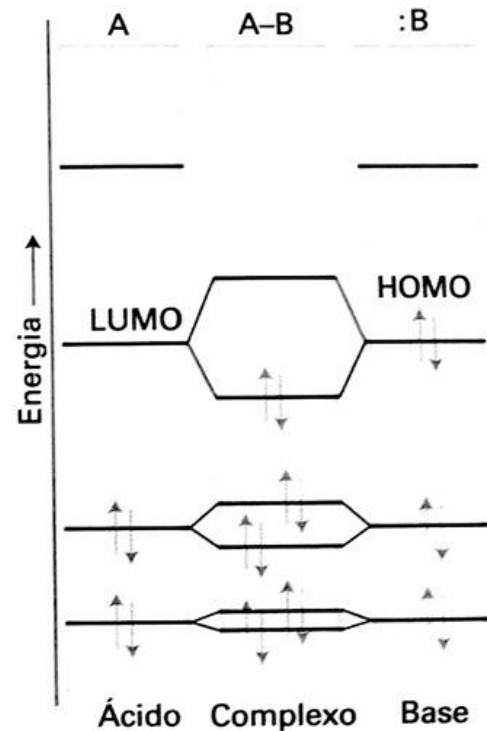
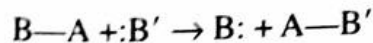
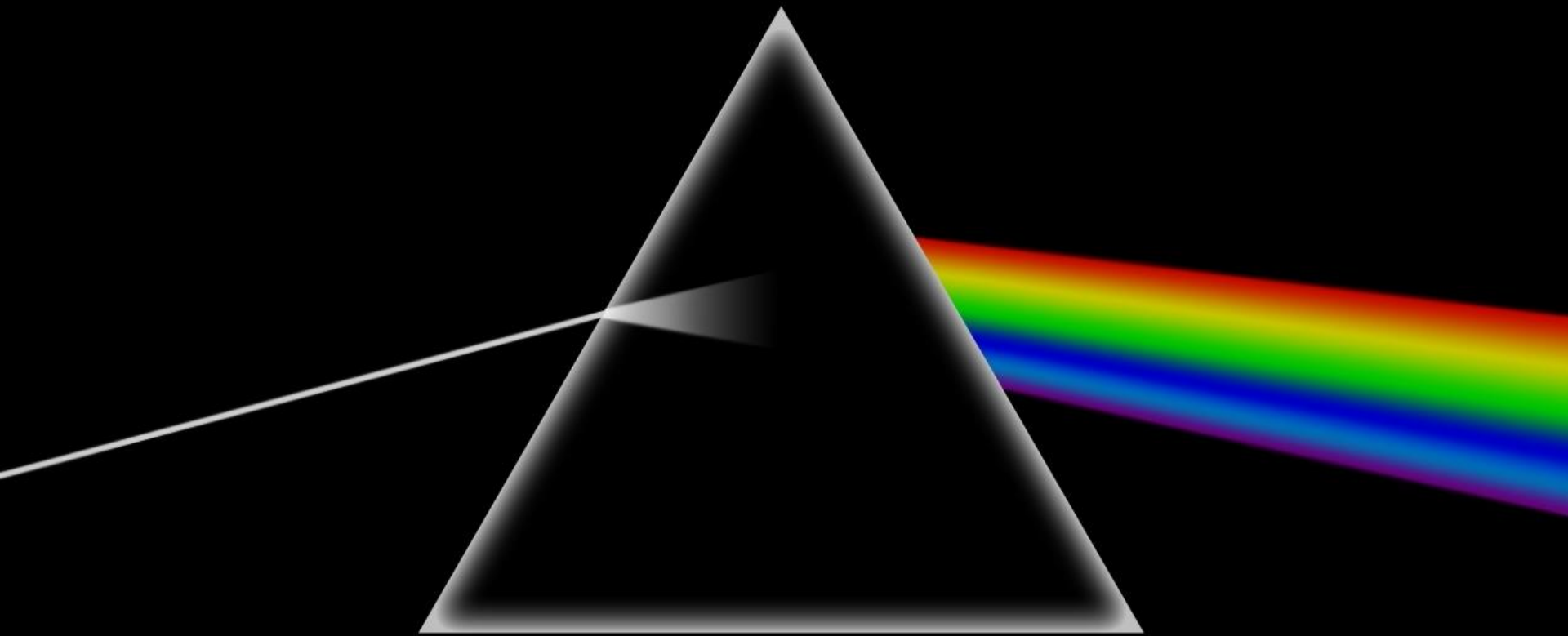
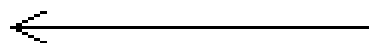
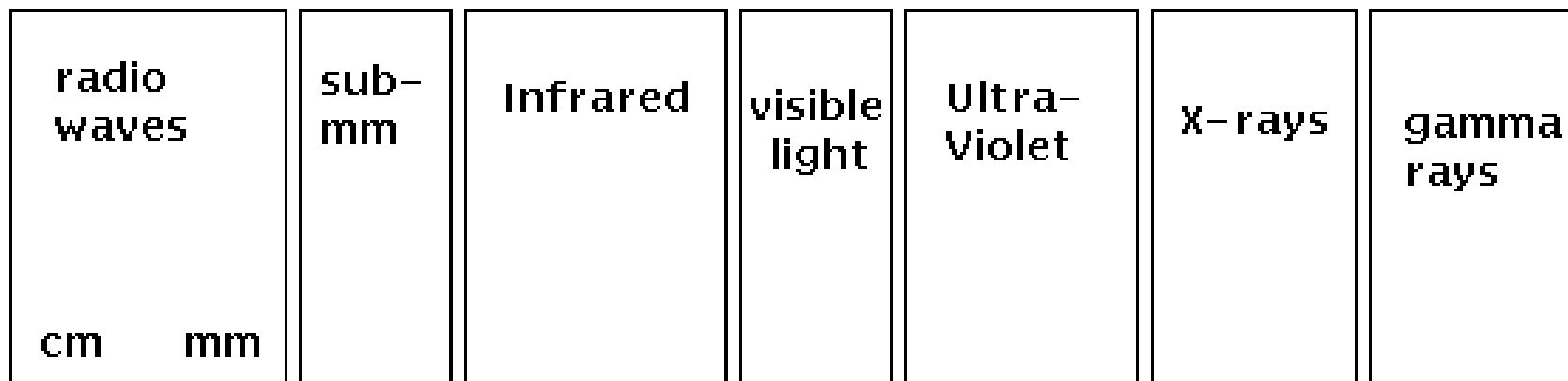


Figura 4.9 A representação por orbitais moleculares da interação orbital responsável pela formação de um complexo entre um ácido de Lewis A e uma base de Lewis :B.

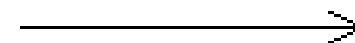
Espectroscopia



Espectroscopia



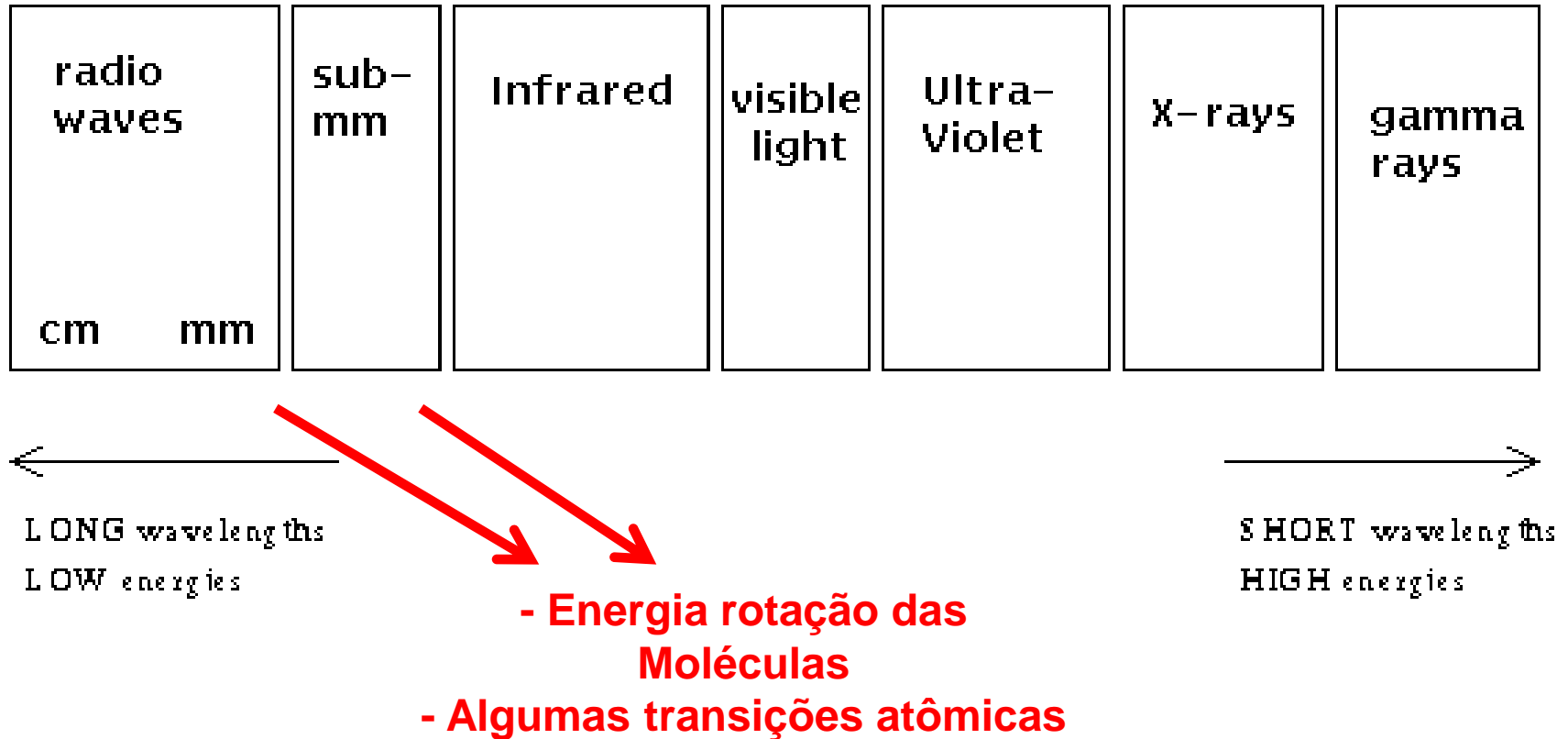
LONG wavelengths
LOW energies



SHORT wavelengths
HIGH energies

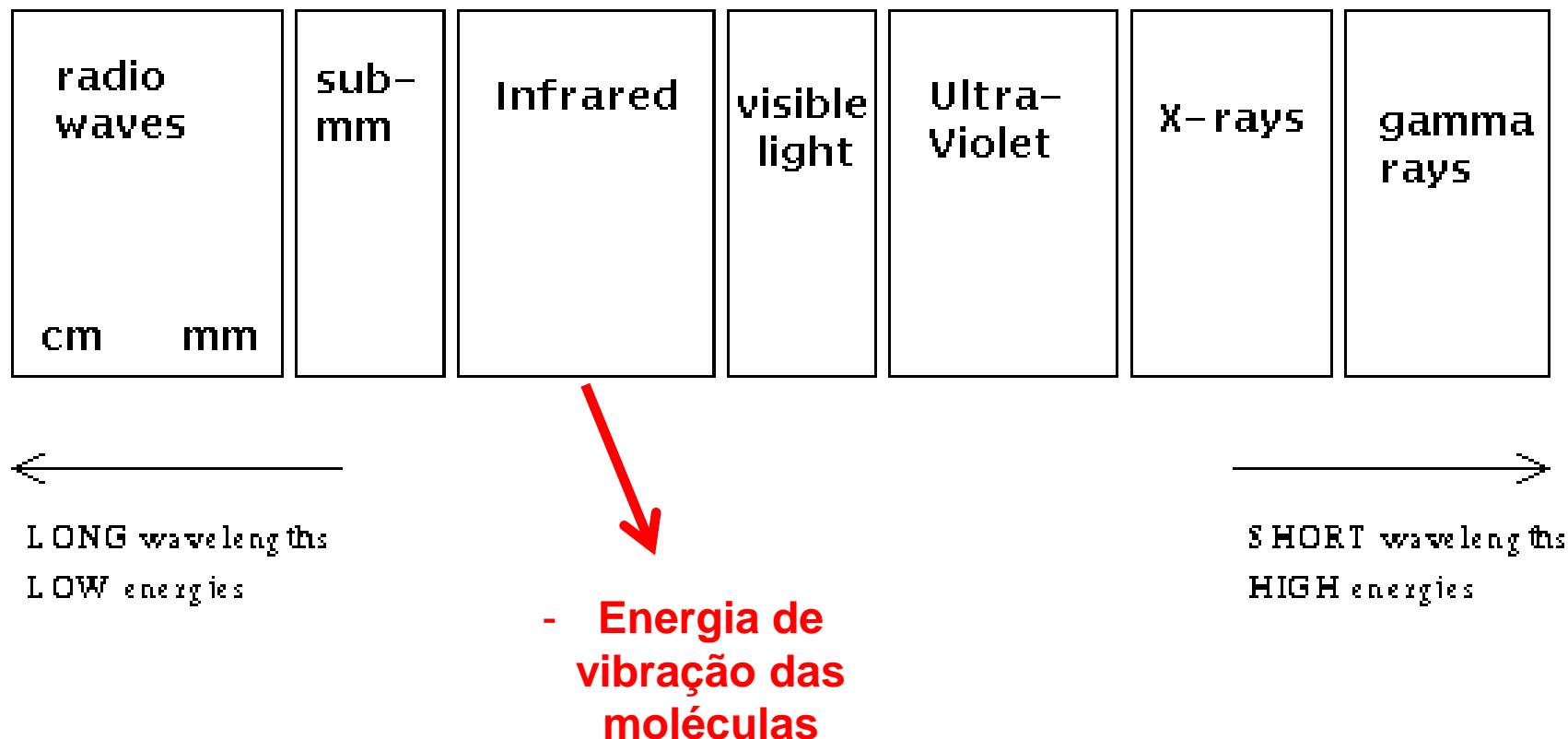
Diferentes faixas de energia causam diferentes efeitos nos átomos / moléculas!

Espectroscopia



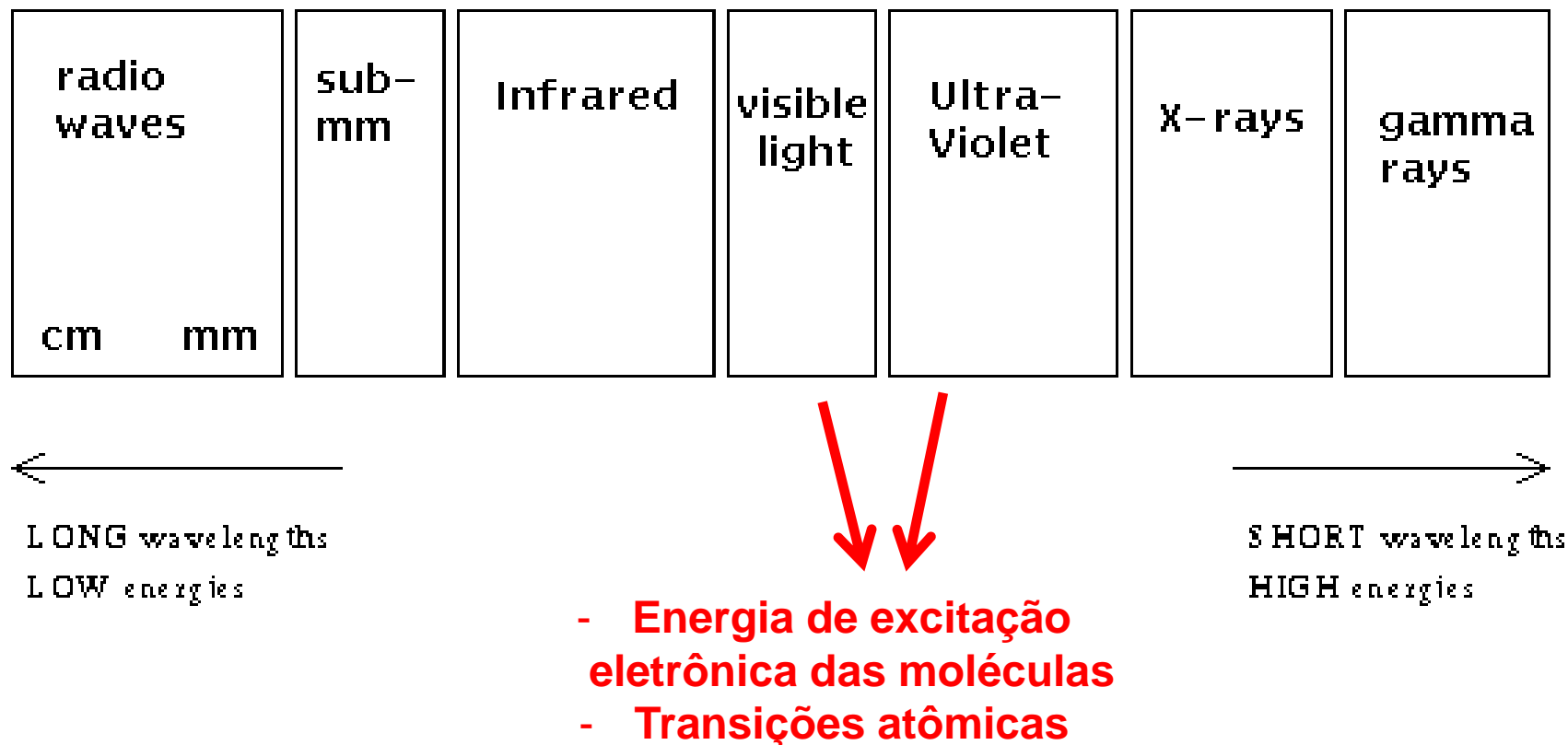
Diferentes faixas de energia causam diferentes efeitos nos átomos / moléculas!

Espectroscopia



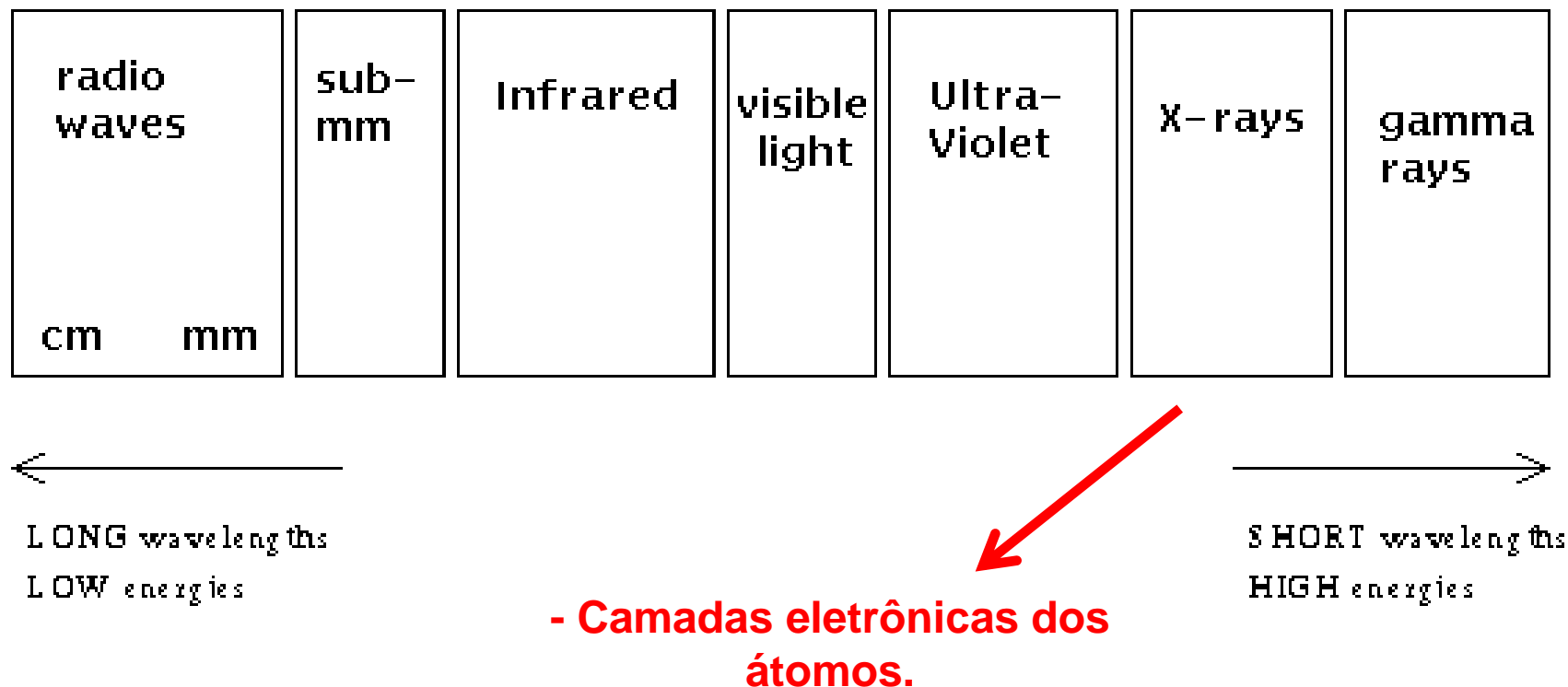
Diferentes faixas de energia causam diferentes efeitos nos átomos / moléculas!

Espectroscopia



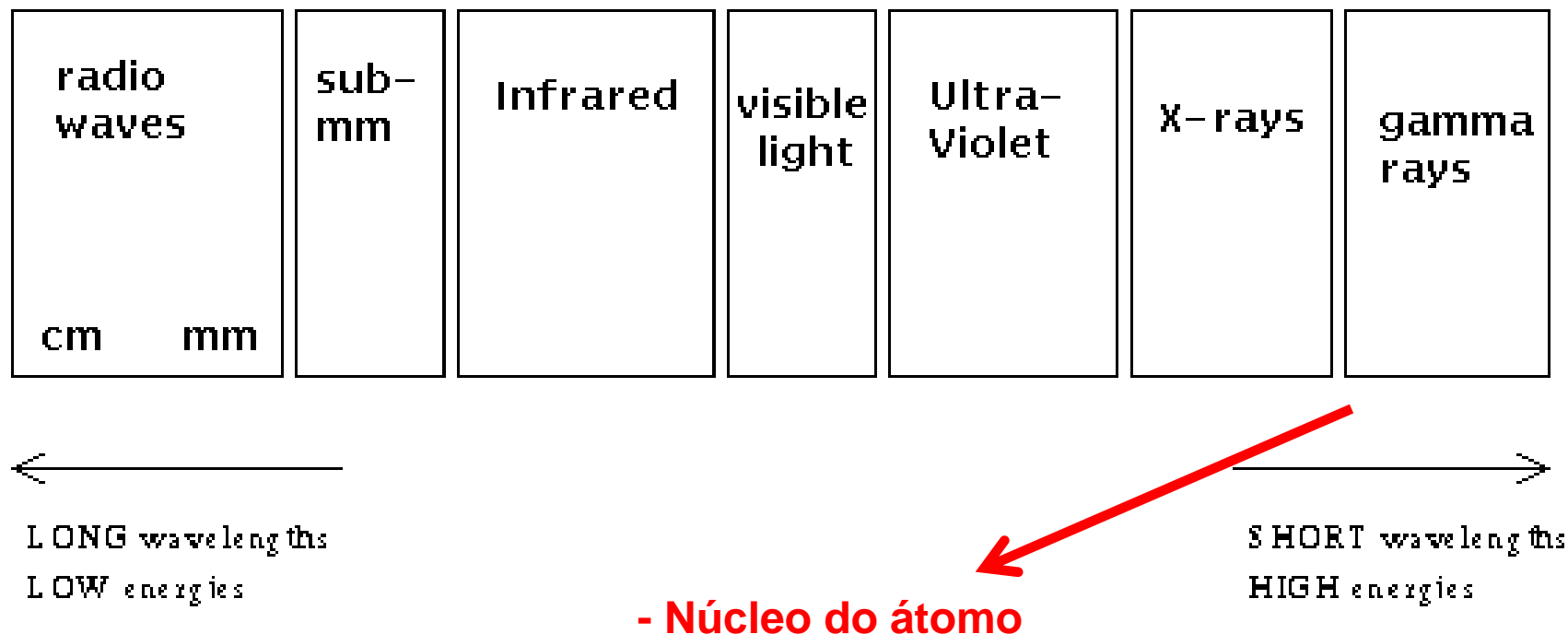
Diferentes faixas de energia causam diferentes efeitos nos átomos / moléculas!

Espectroscopia



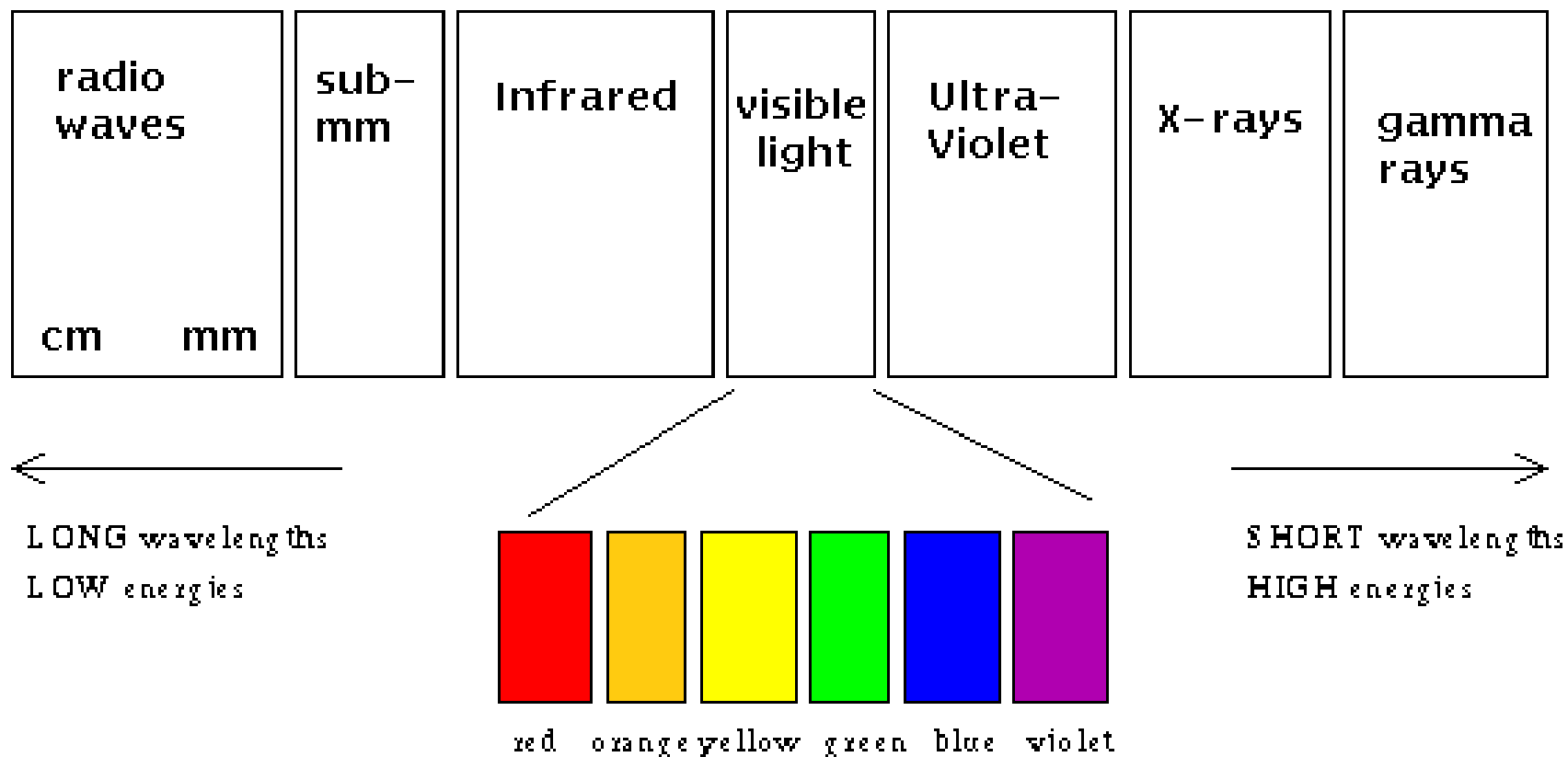
Diferentes faixas de energia causam diferentes efeitos nos átomos / moléculas!

Espectroscopia



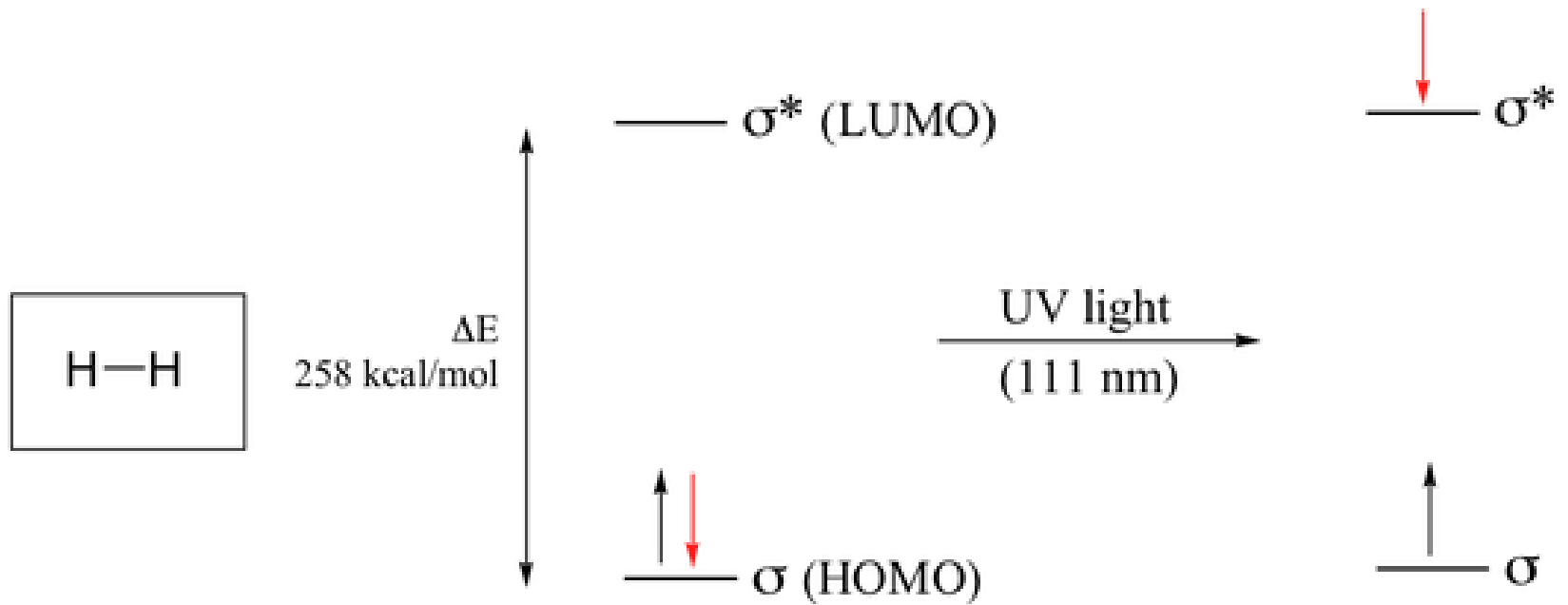
Diferentes faixas de energia causam diferentes efeitos nos átomos / moléculas!

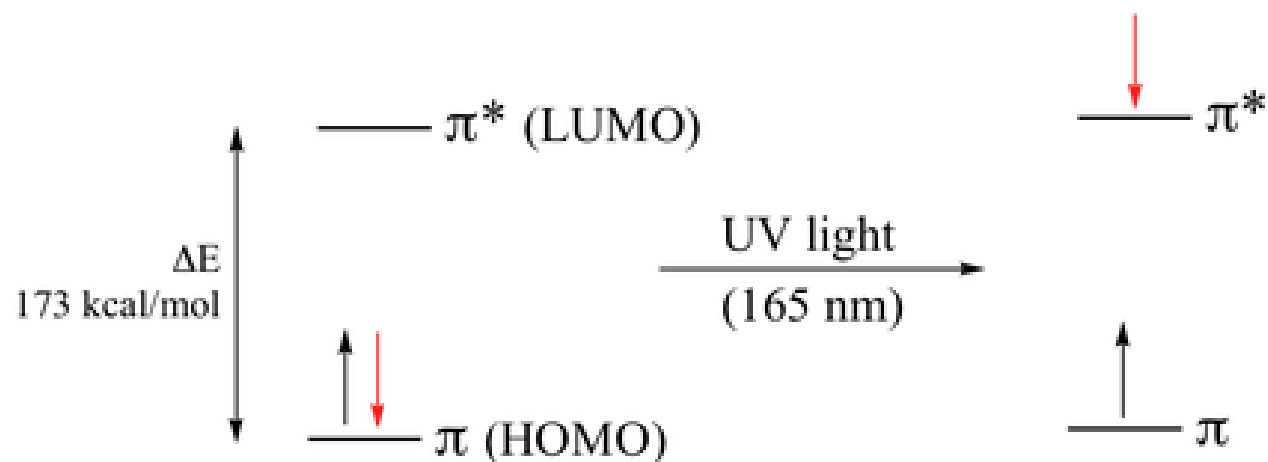
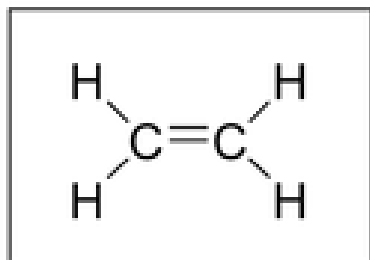
Espectroscopia



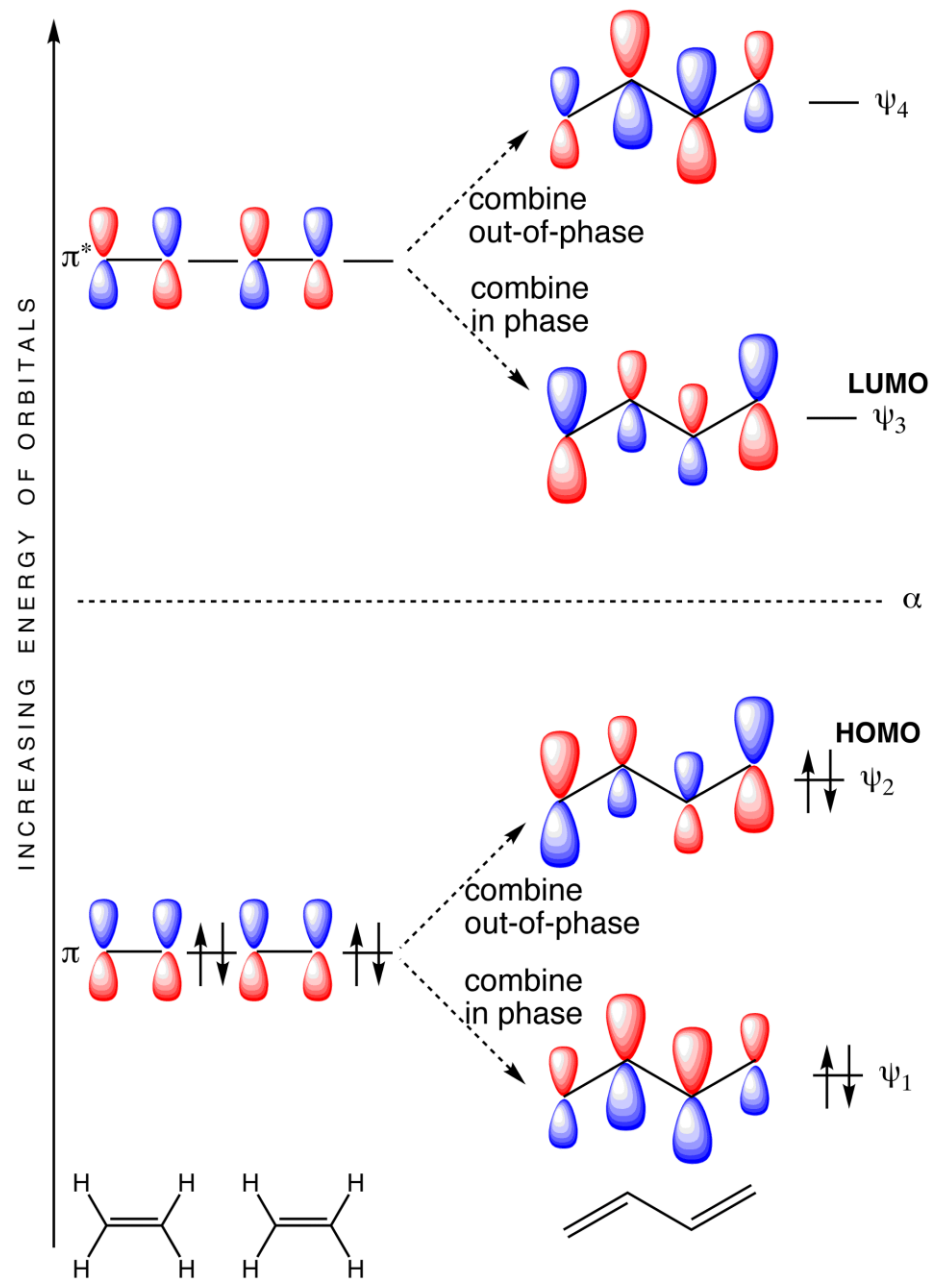
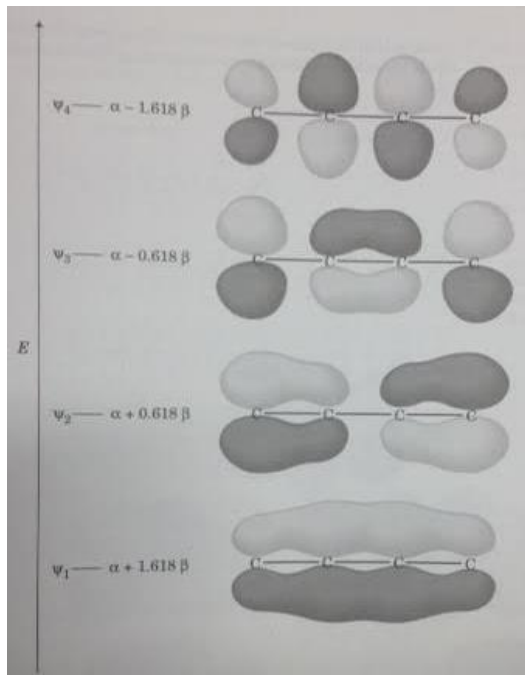
Diferentes faixas de energia causam diferentes efeitos nos átomos / moléculas!

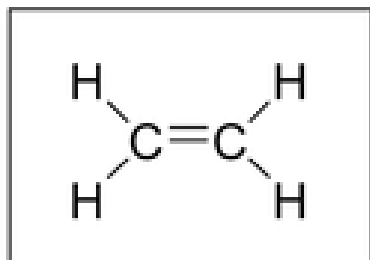
Transição eletrônica



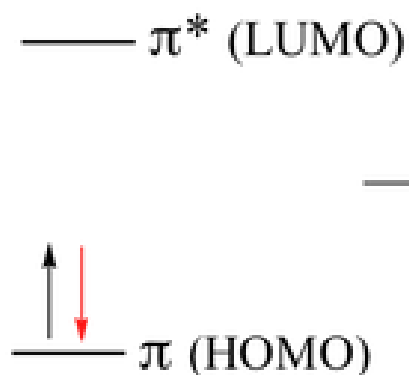


Butadieno

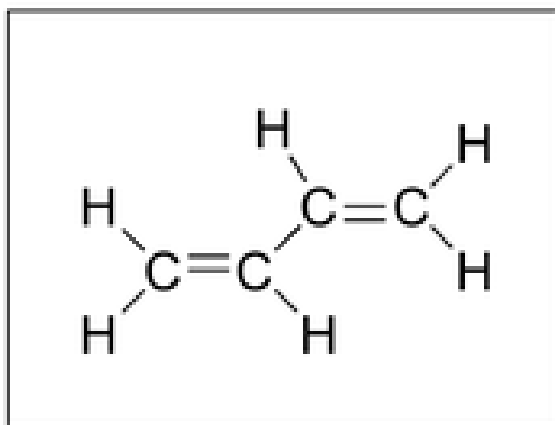
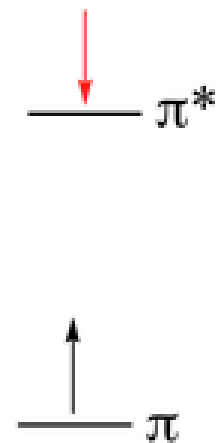




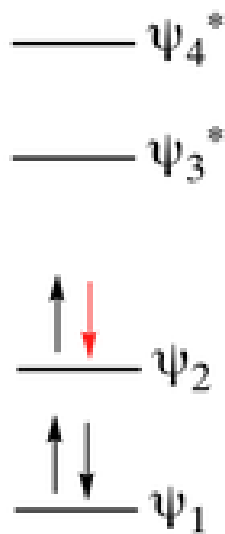
ΔE
173 kcal/mol



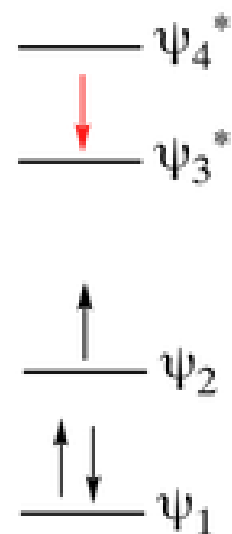
UV light
(165 nm)



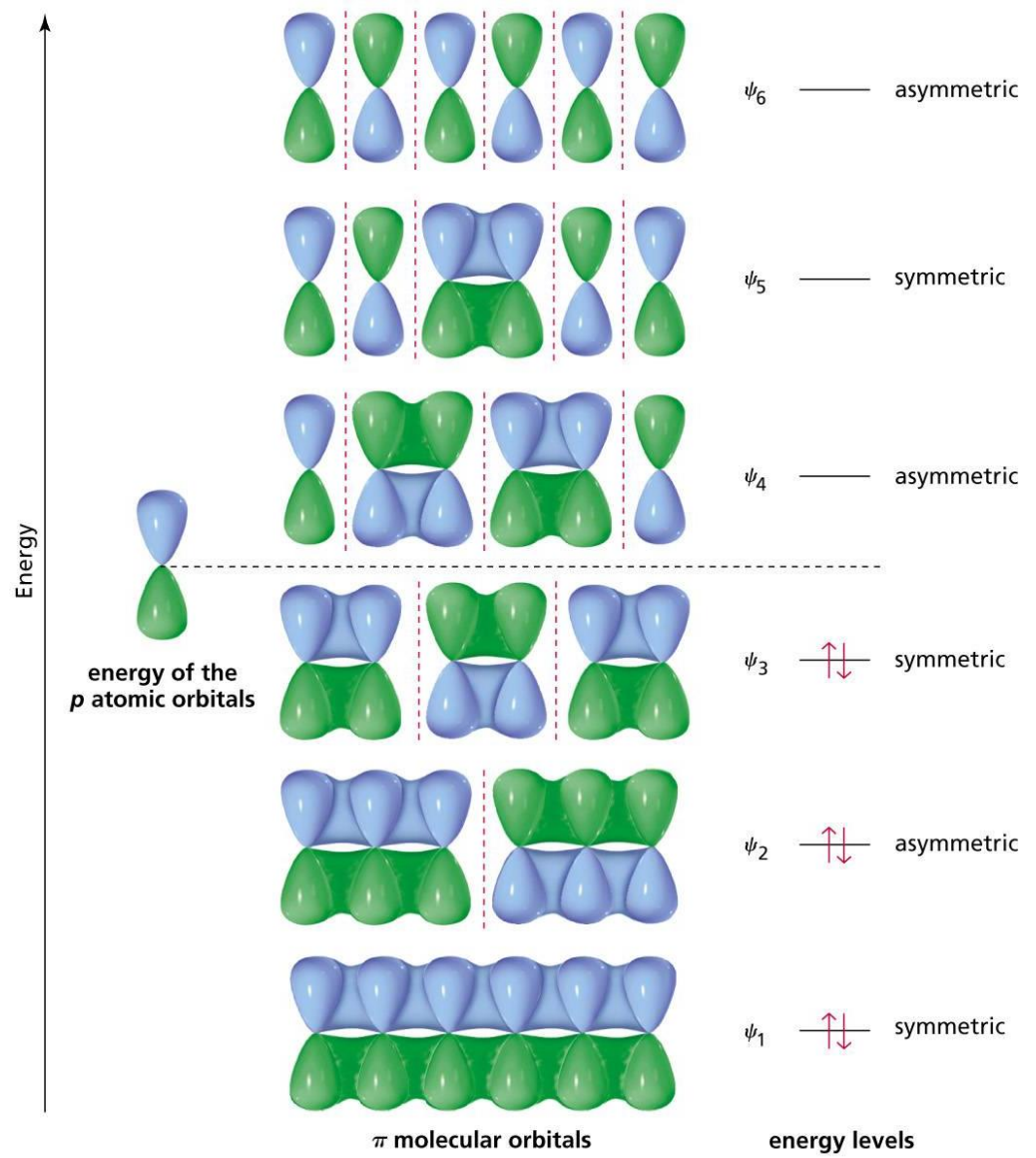
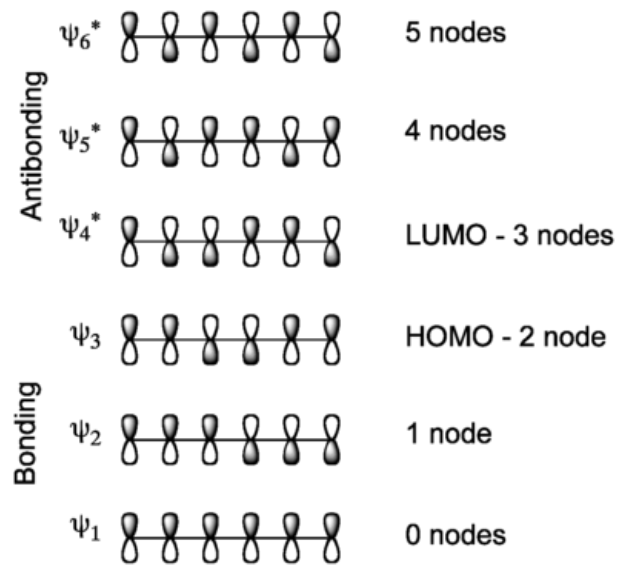
ΔE
132 kcal/mol

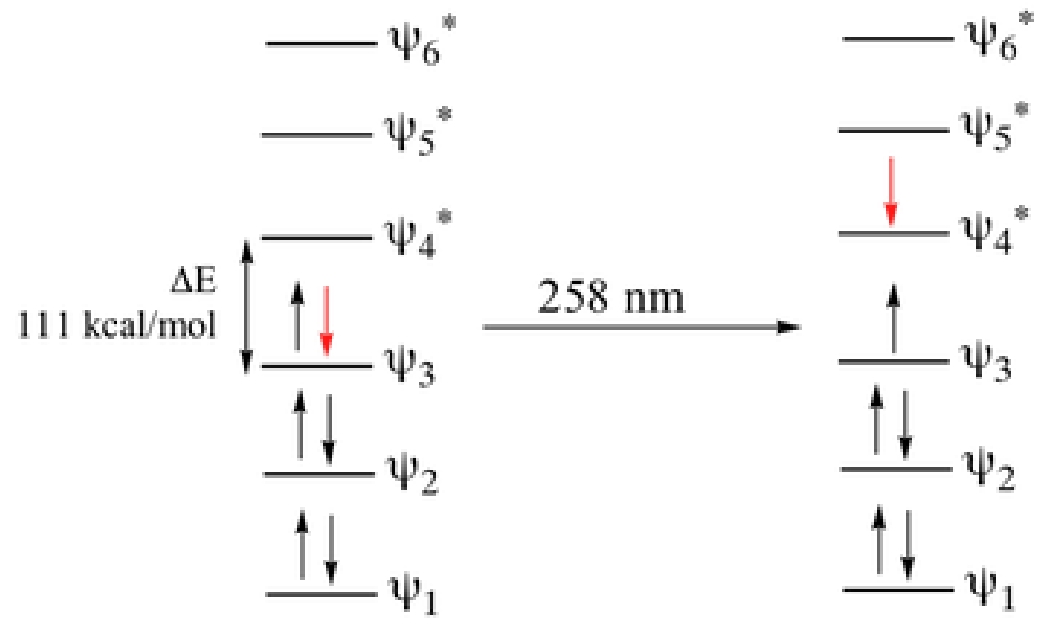
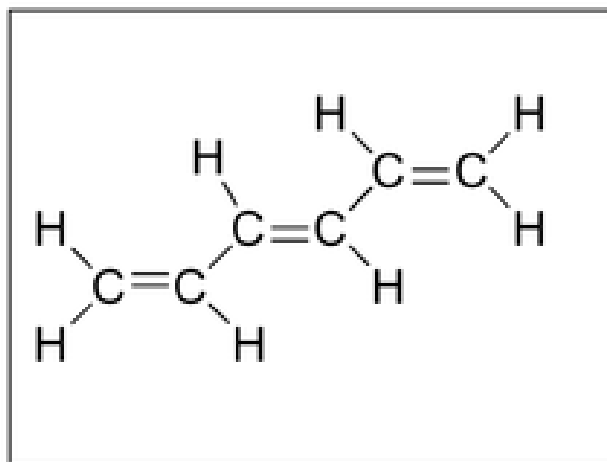


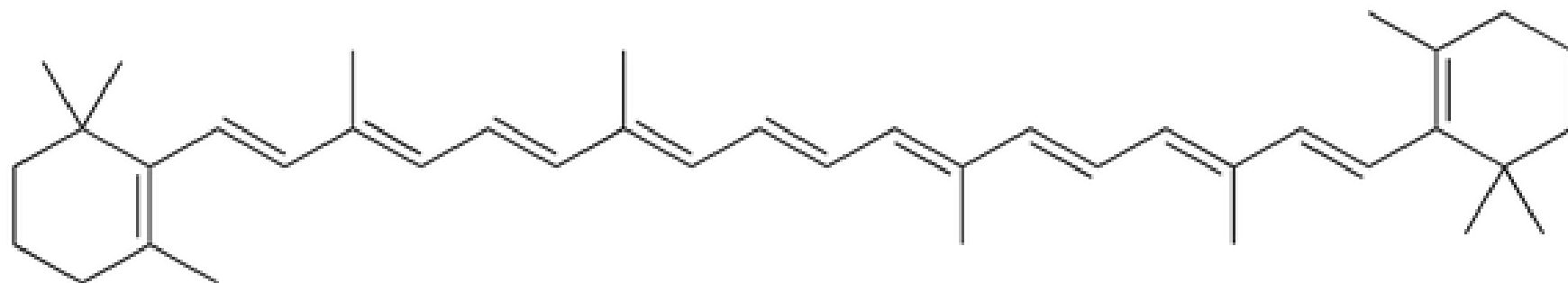
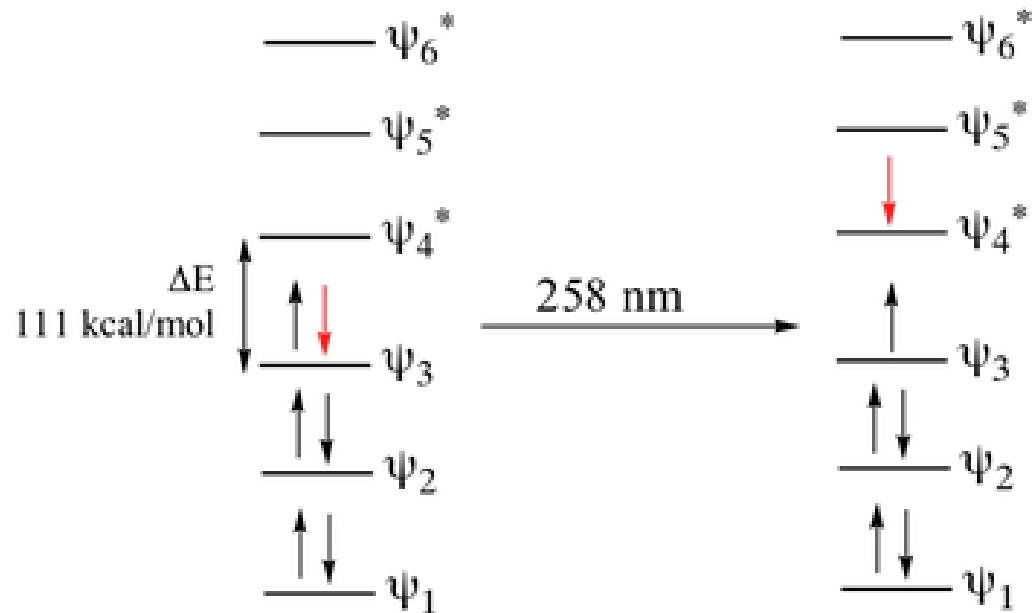
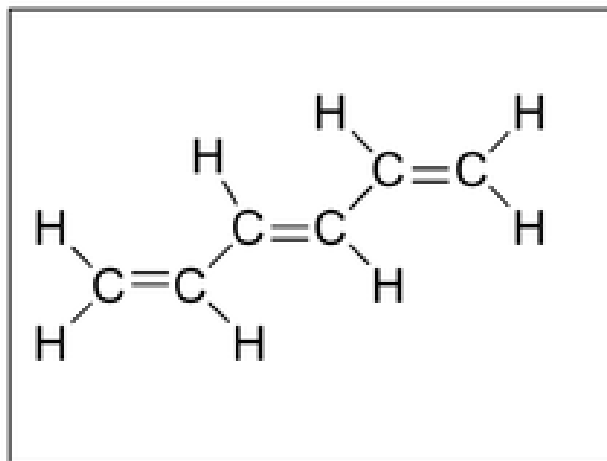
217 nm



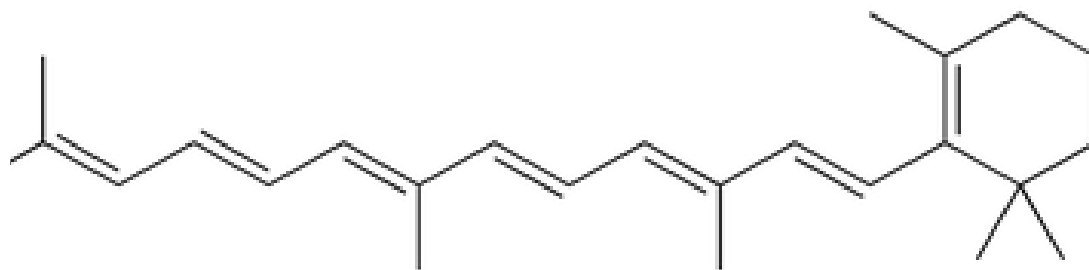
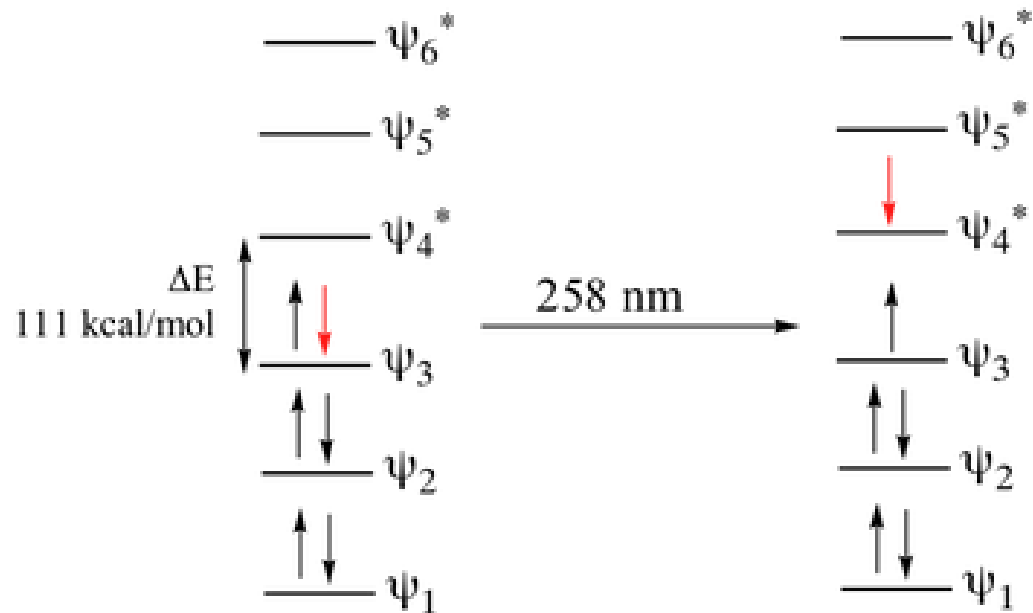
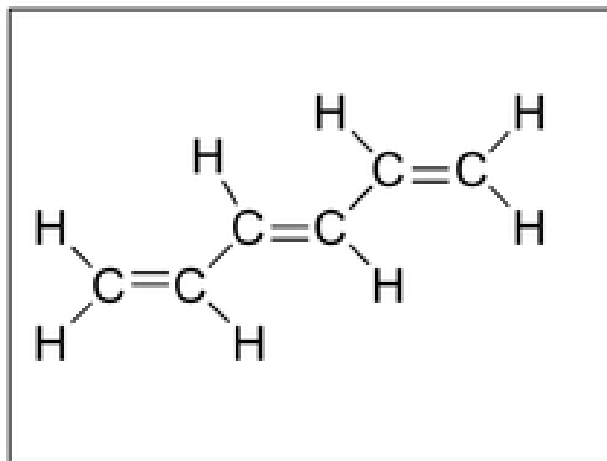
Hexatrieno







β -carotene



β -carotene

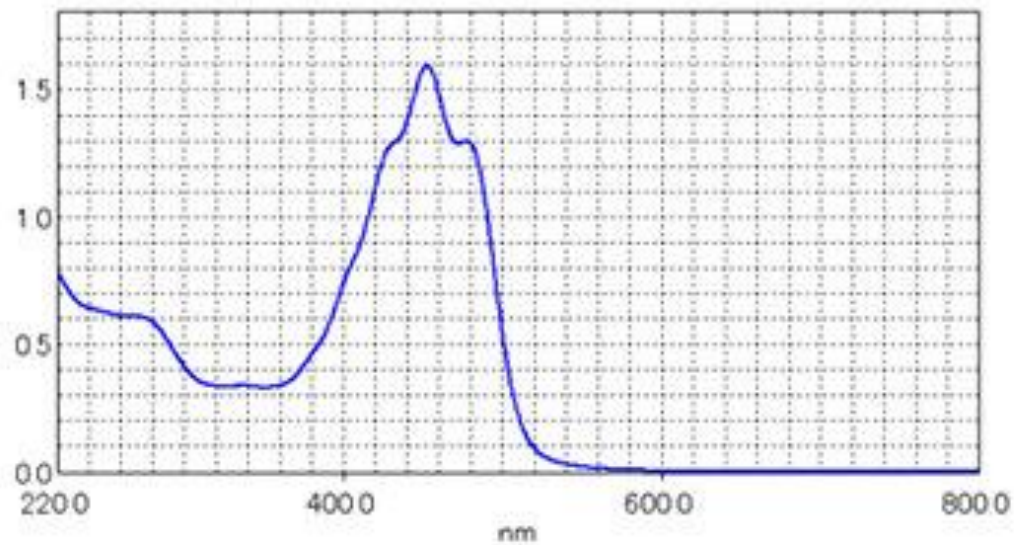
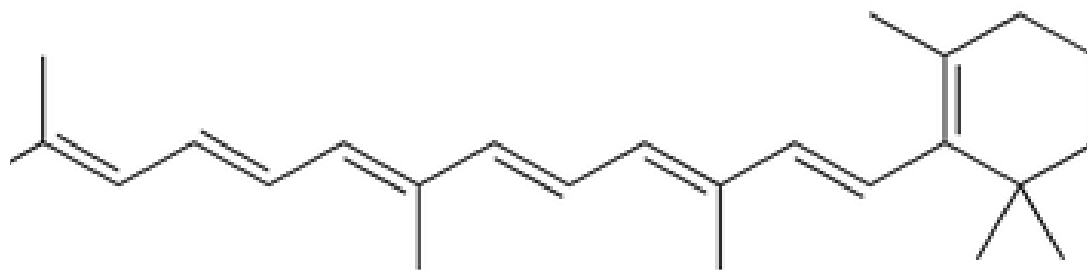


Fig.6 Absorption Spectrum of β -carotene



Fig.7 Shimadzu UV-2550 UV-VIS Spectrophotometer



β -carotene

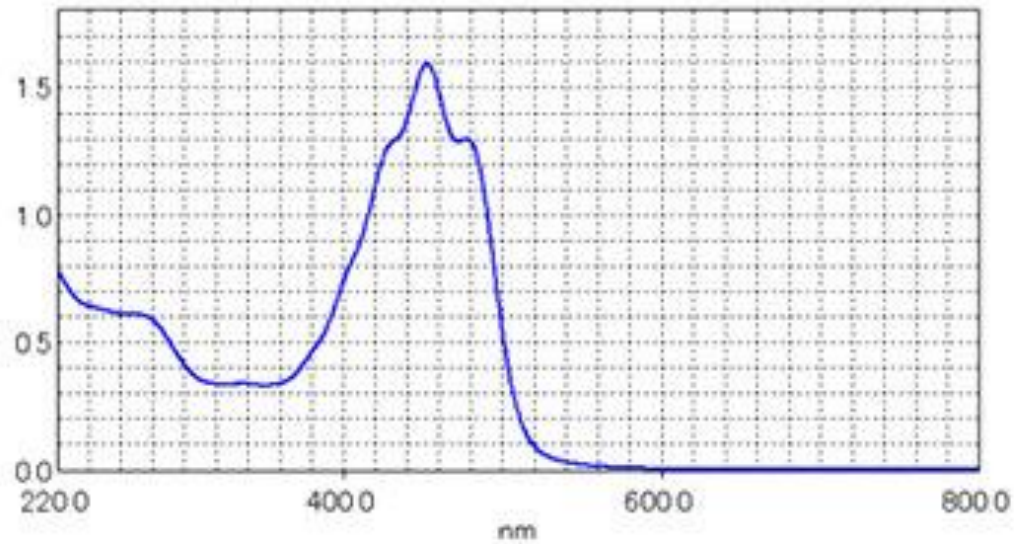
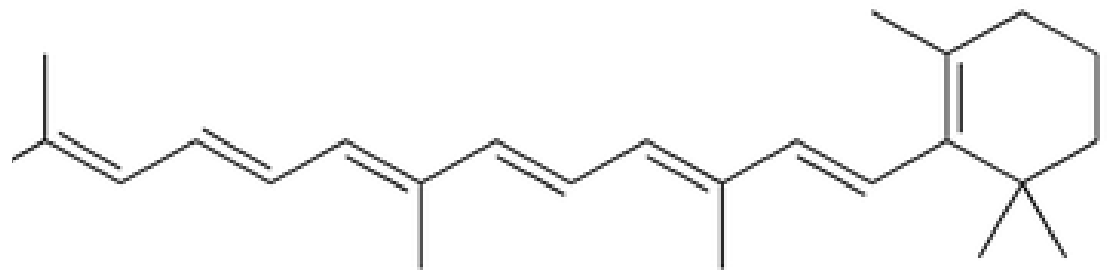
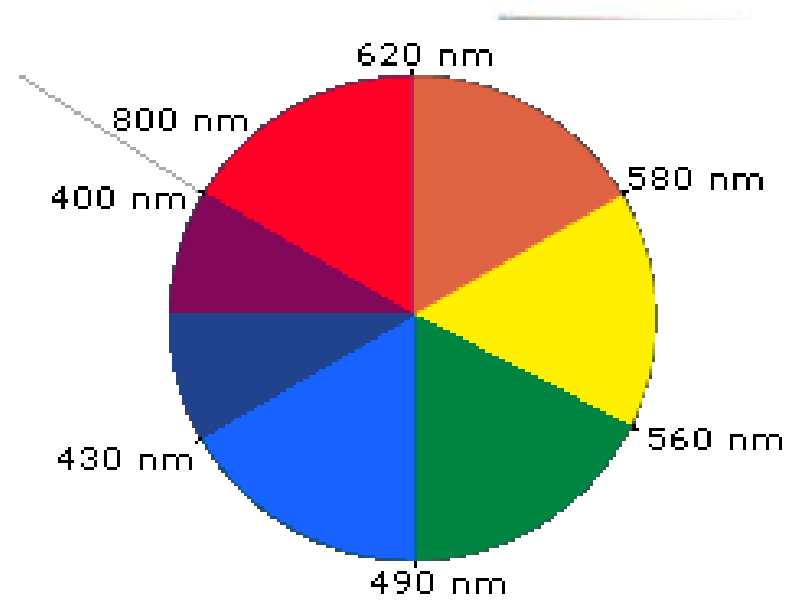
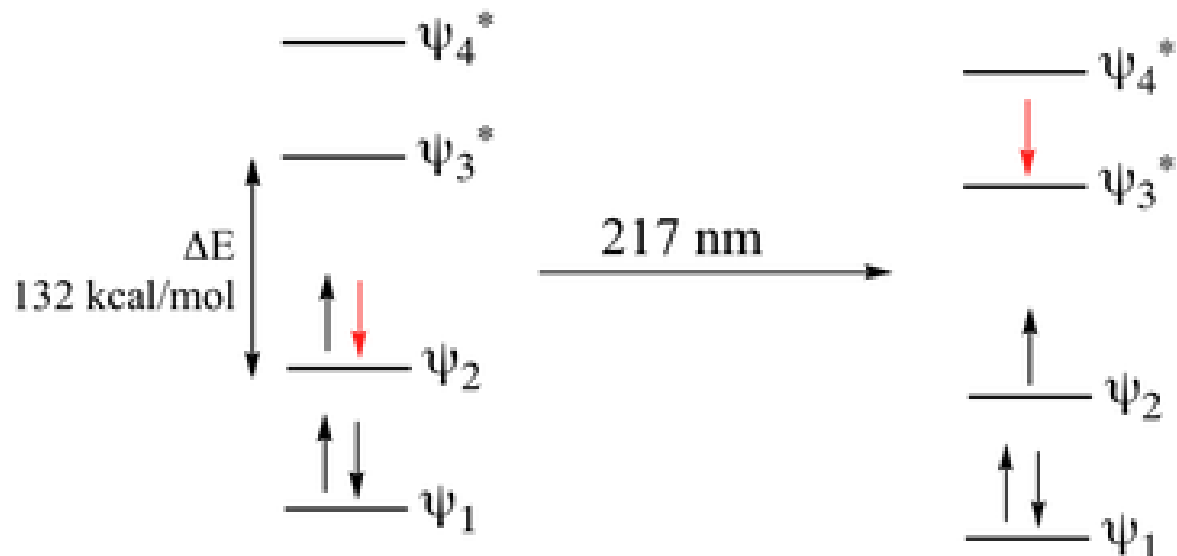
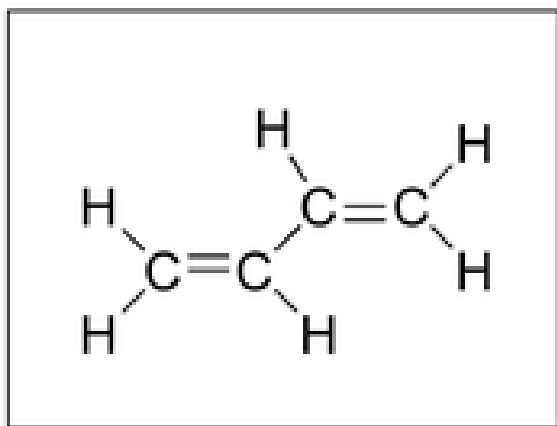


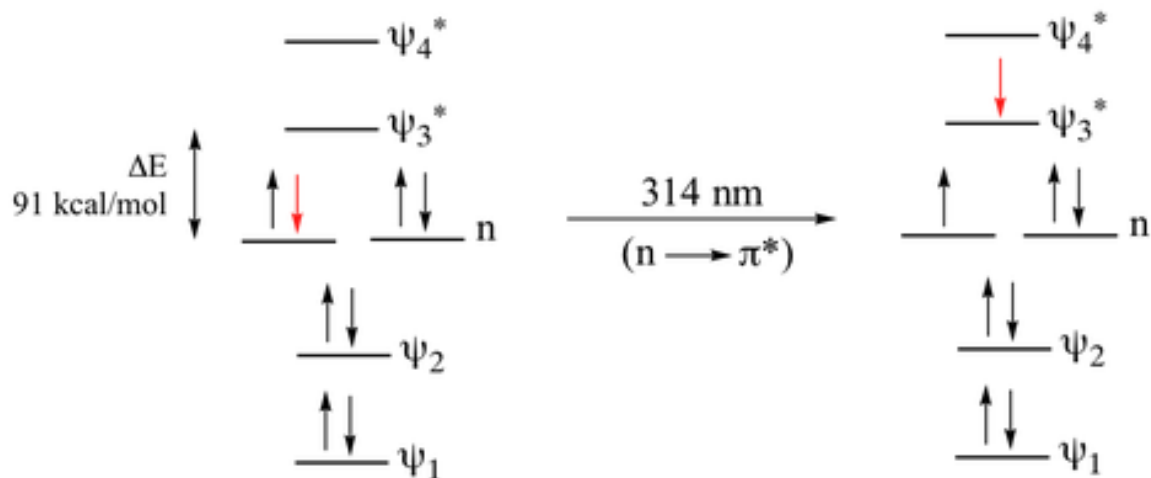
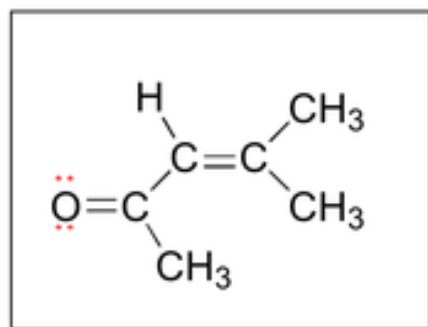
Fig.6 Absorption Spectrum of β -carotene

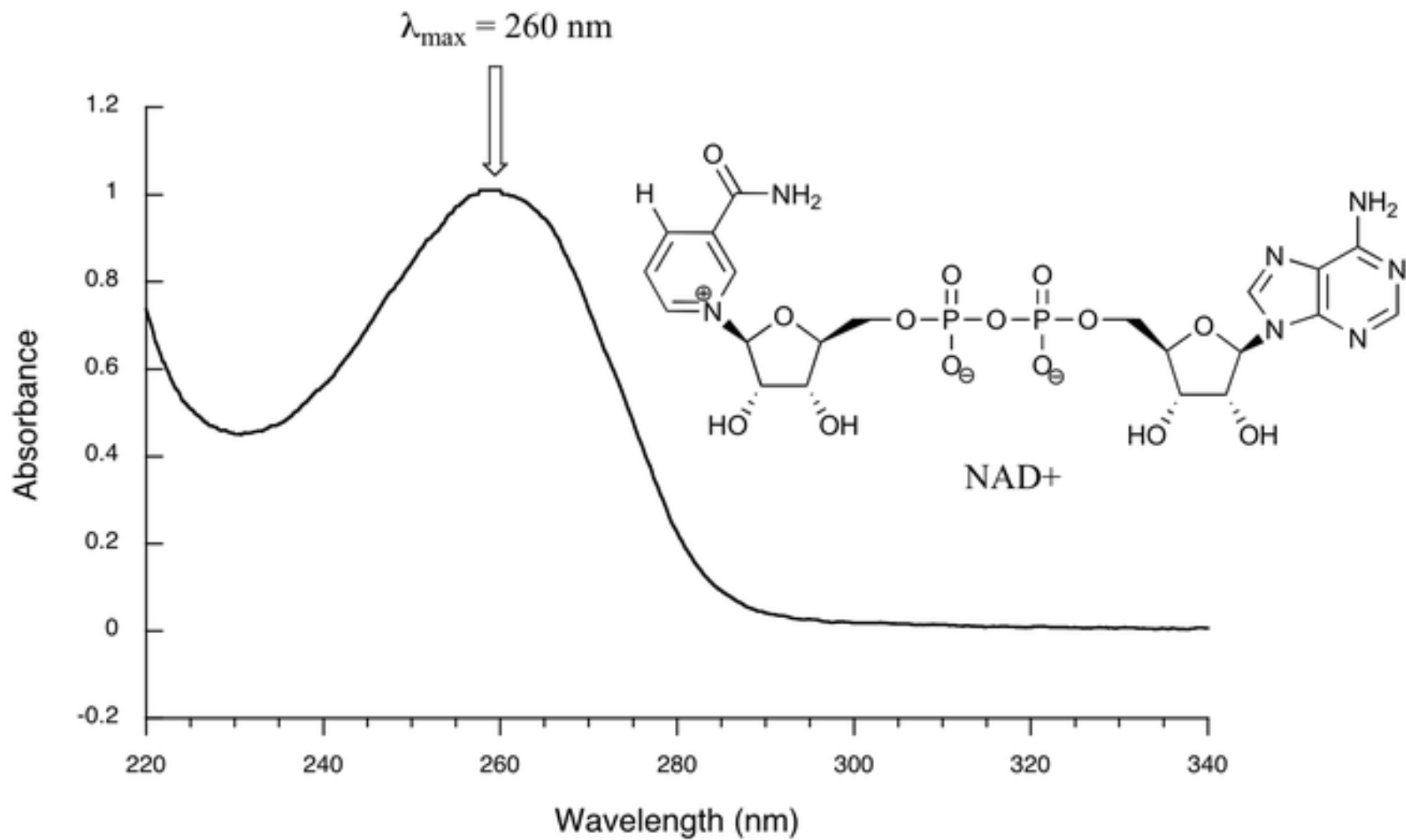


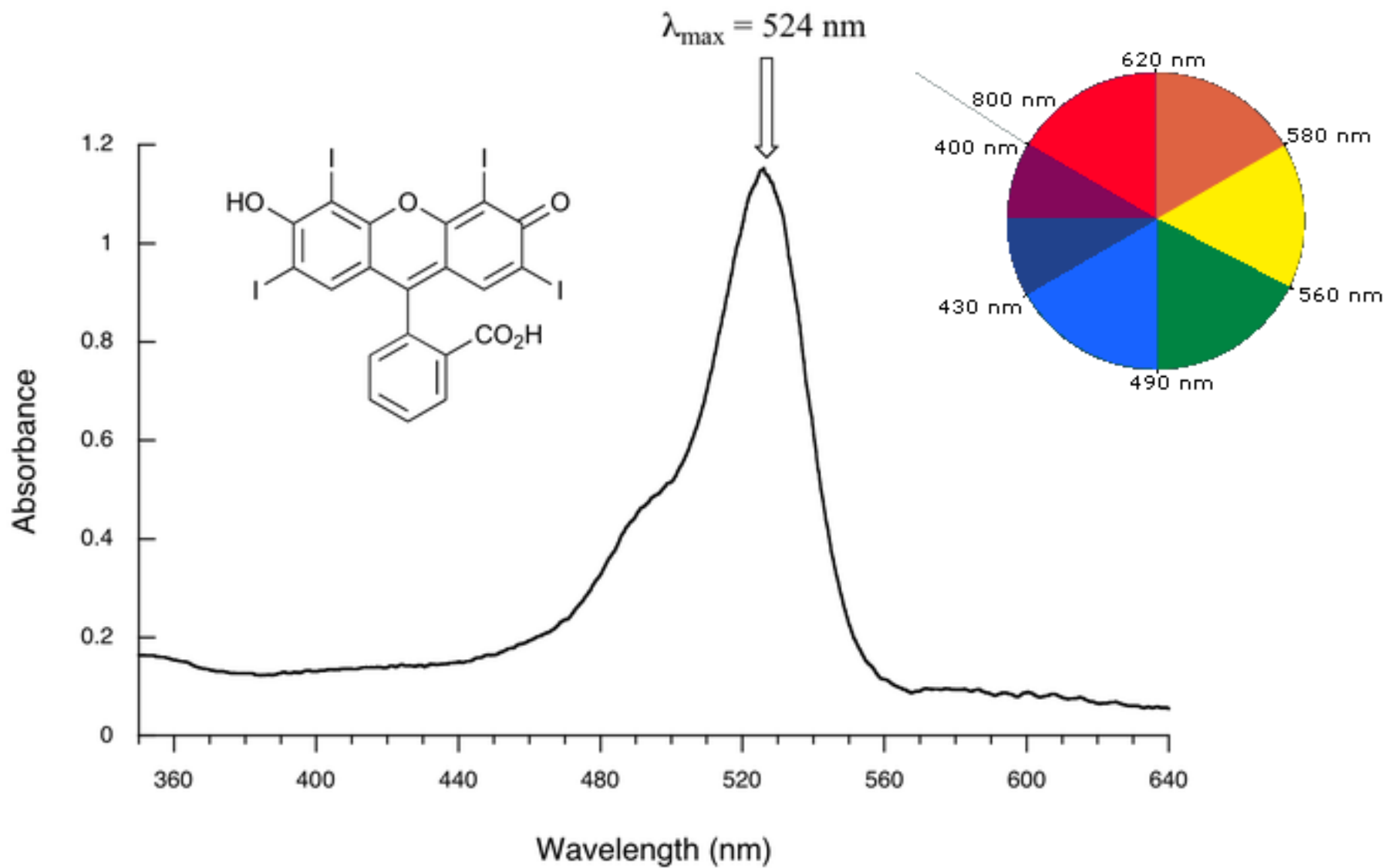
β -carotene

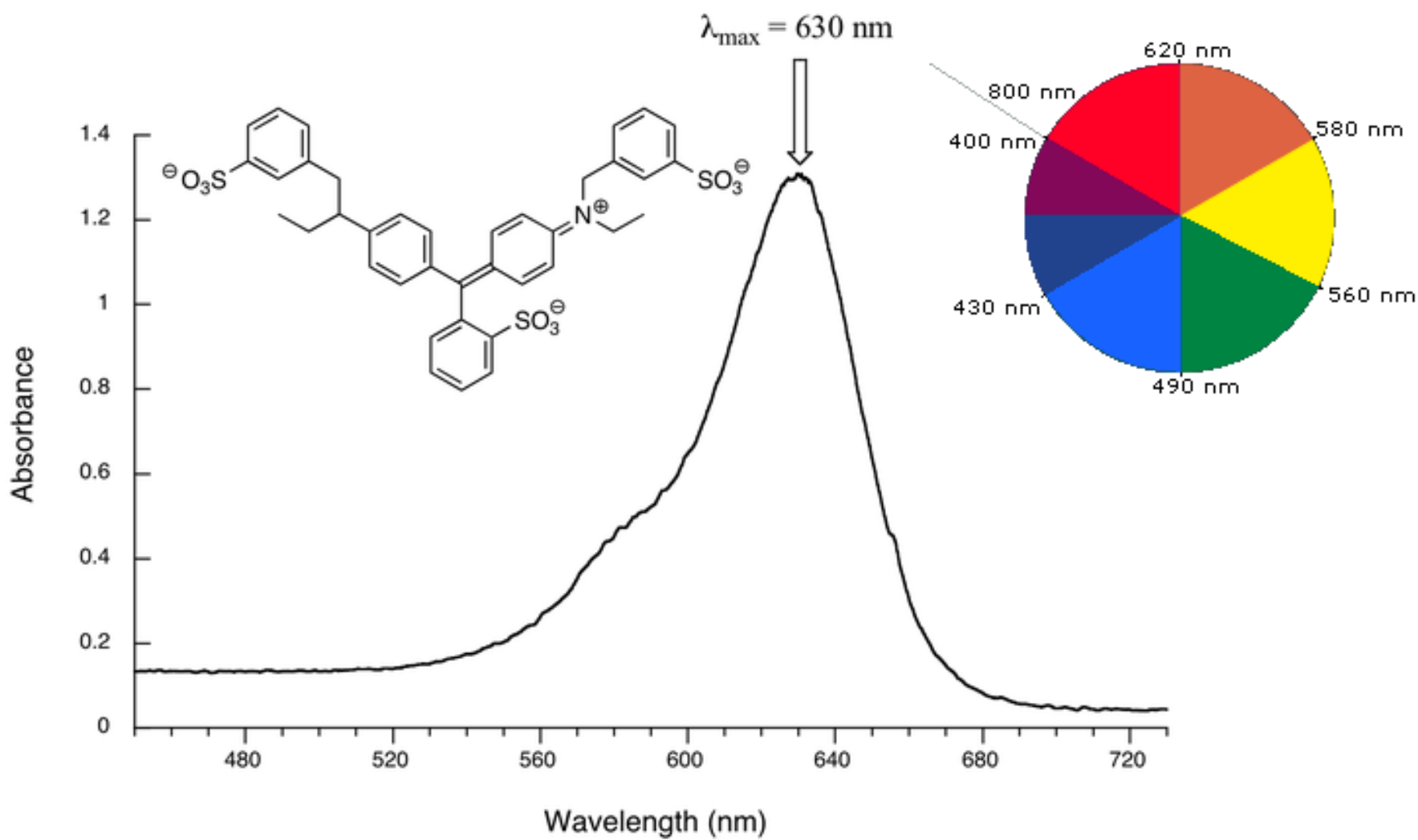


The conjugated pi system in 4-methyl-3-penten-2-one gives rise to a strong UV absorbance at 236 nm due to a $\pi - \pi^*$ transition. However, this molecule also absorbs at 314 nm. This second absorbance is due to the transition of a non-bonding (lone pair) electron on the oxygen up to a π^* antibonding MO:

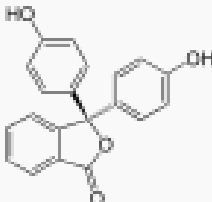
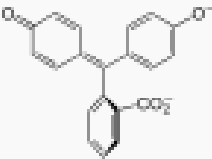
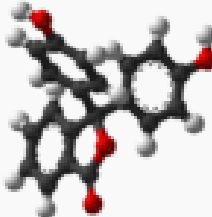
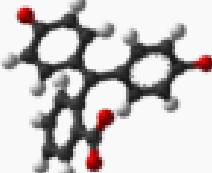





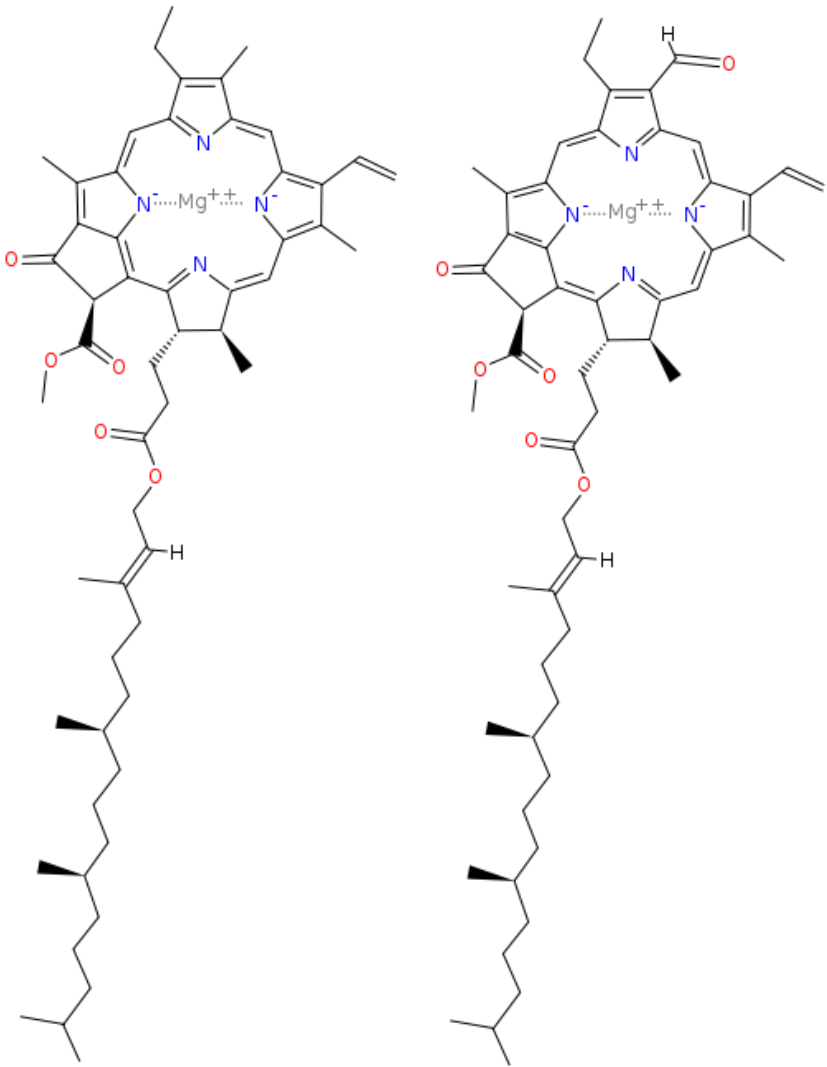




Fenolftaleína

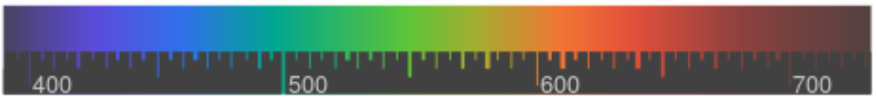
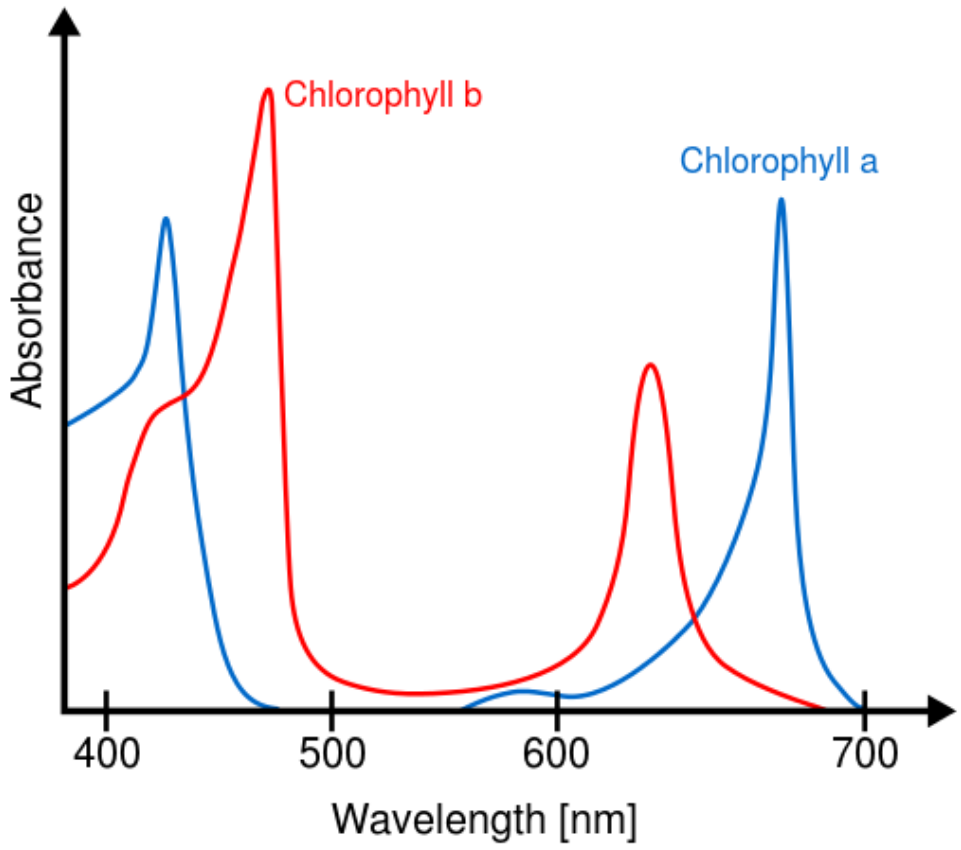
H_2In	In^{2-}
	
	
0-8.2	8.2-12.0
acidic or near-neutral	basic
colorless	pink to fuchsia
	

Clorofila

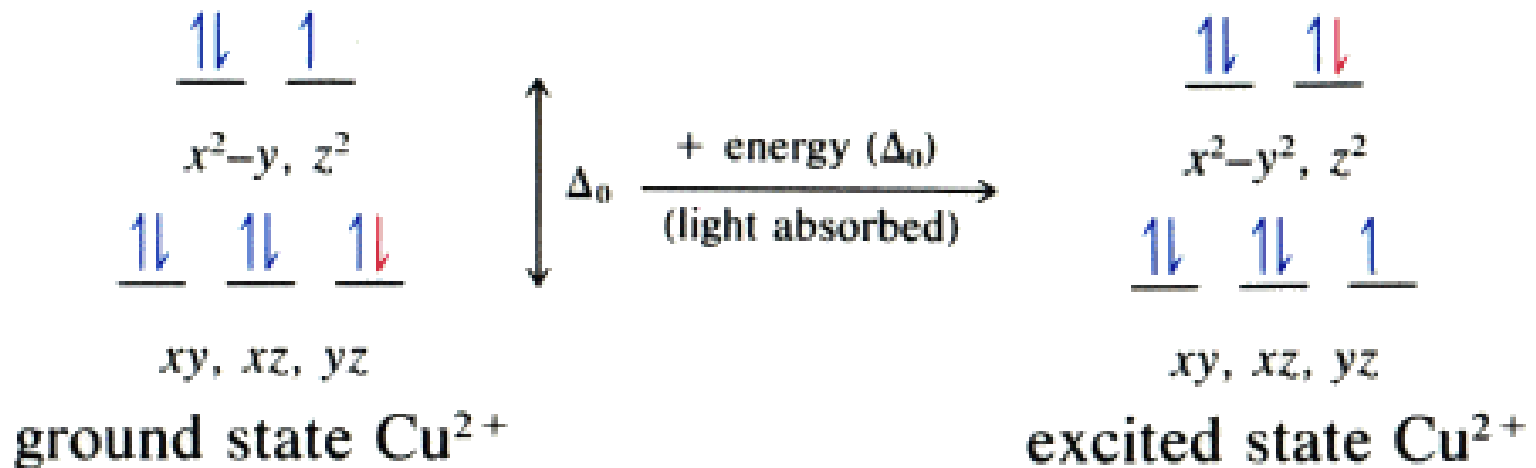


a

b



Transição eletrônica em metais (orbitais d)



Transição eletrônica em metais (orbitais d)

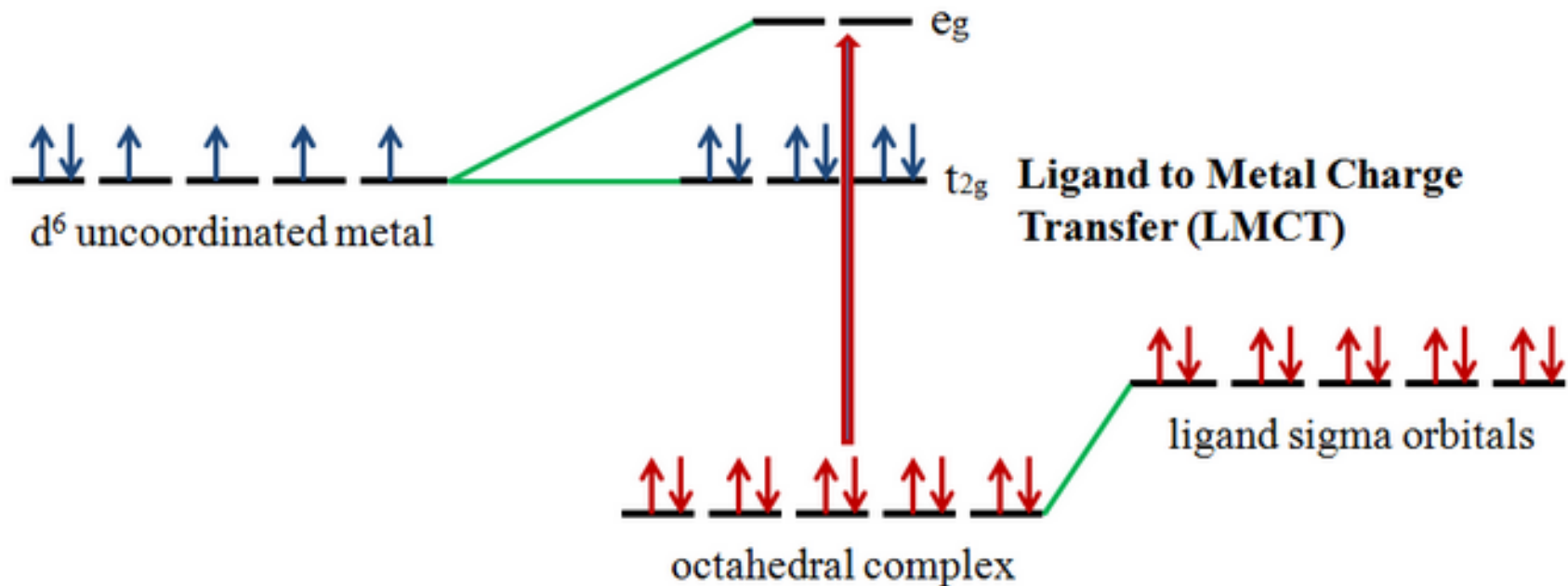
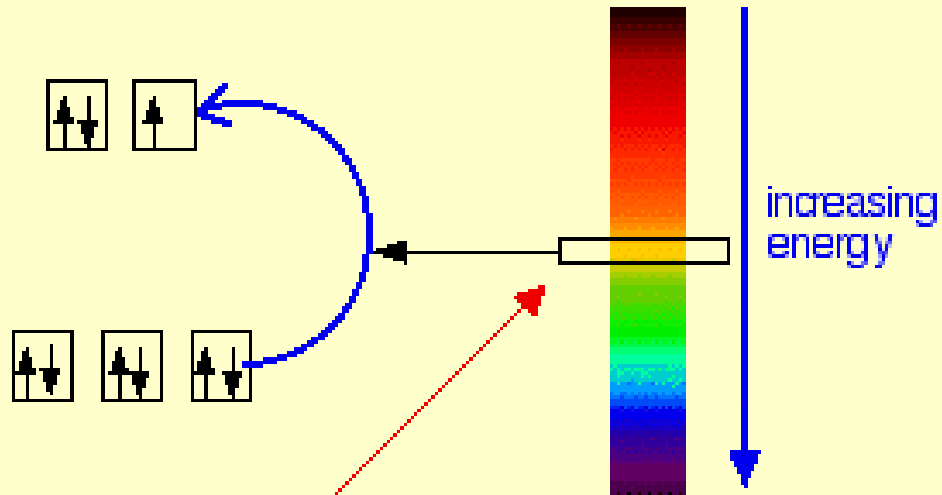
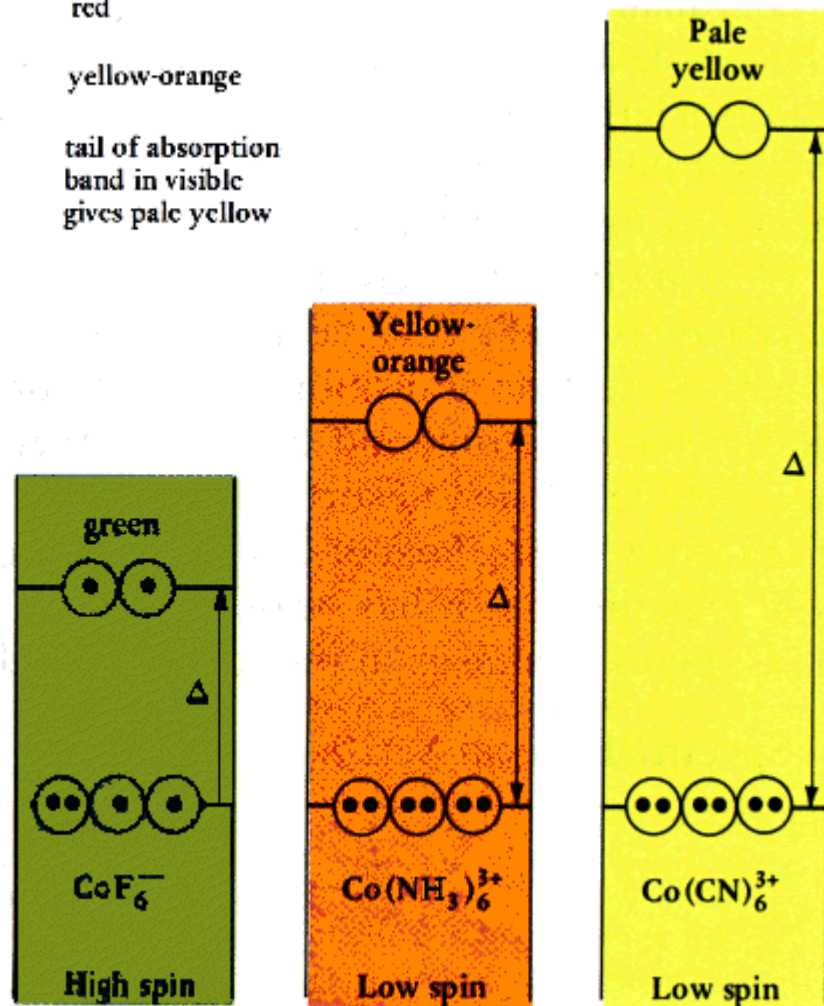


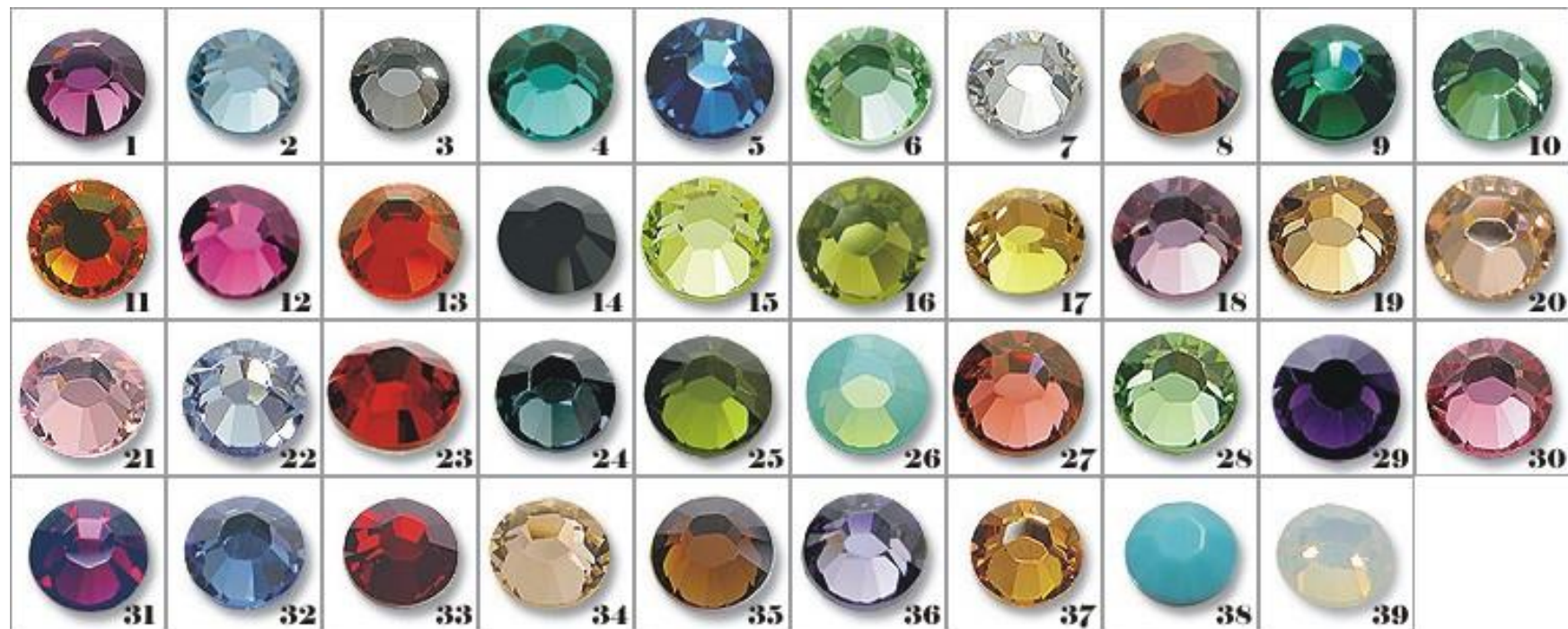
Figure 3. Ligand to Metal Charge Transfer (LMCT) involving an octahedral d^6 complex. (Inspired by reference 3)



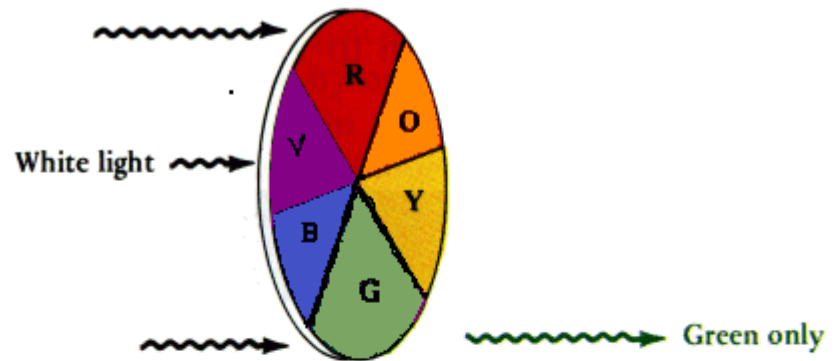
The energy of this particular colour is just right to promote the electron.

Co ³⁺ complex	Wavelength of light absorbed (nm)	Color of light absorbed	Color seen
[CoF ₆] ³⁻	700	red	green
[Co(H ₂ O) ₆] ³⁺	600	orange	blue
[Co(NH ₃) ₅ Cl] ²⁺	535	yellow	violet
[Co(NH ₃) ₅ H ₂ O] ³⁺	500	blue-green	red
[Co(NH ₃) ₆] ³⁺	475	blue	yellow-orange
[Co(CN) ₆] ³⁻	310	ultraviolet	tail of absorption band in visible gives pale yellow





(a) Sample absorbs all but green light. Green is perceived.



(b) Sample absorbs violet, red, and orange light. Blue, green, and yellow light are transmitted. Green light is perceived.

