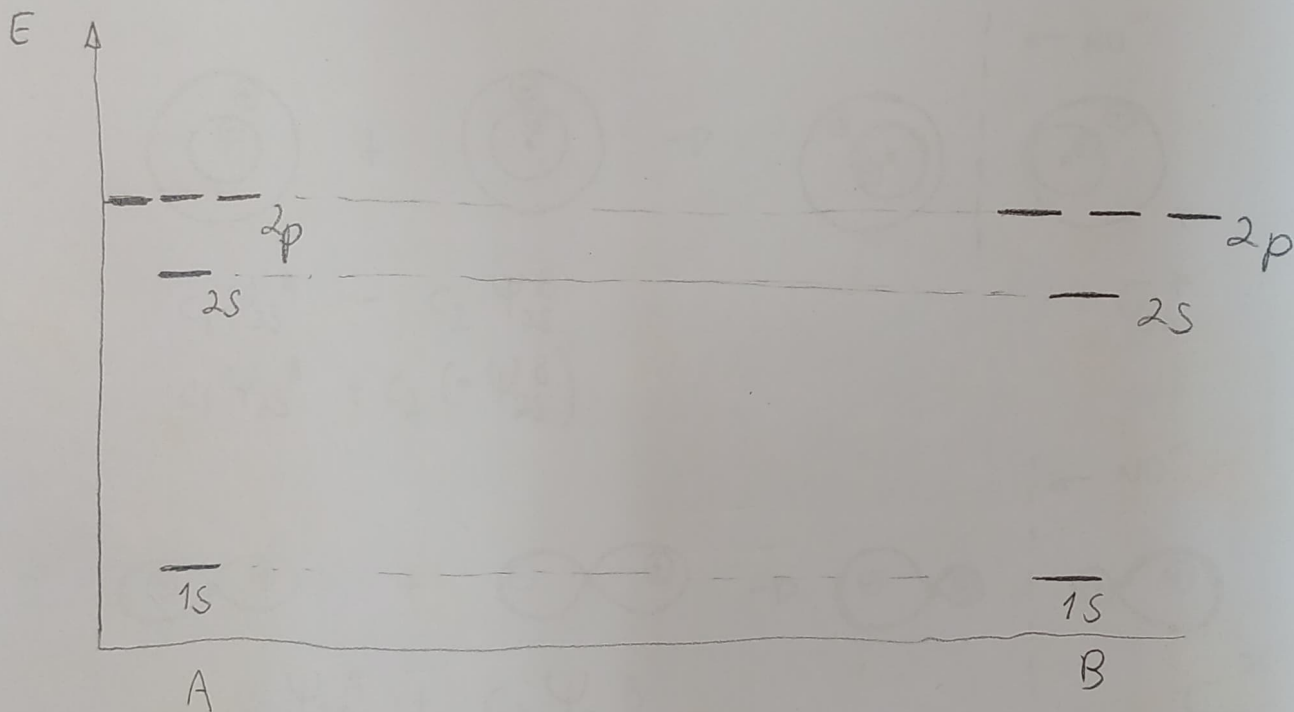


CRITÉRIOS PARA A COMBINAÇÃO DE OAS NA FORMAÇÃO DE OMS:

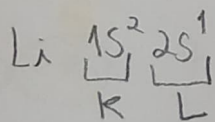
(X)

- ① OS OAS ENVOLVIDOS DEVEM SE APROXIMAR SUFICIENTEMENTE
- ② OS OAS ENVOLVIDOS DEVEM TER ENERGIAS SEMELHANTES
- ③ OS OAS ENVOLVIDOS DEVEM APRESENTAR SIMETRIAS APROPRIADAS

MOLECULAS DIATOMICAS HOMONUCLEARES ( $Li_2 \rightarrow Ne_2$ )



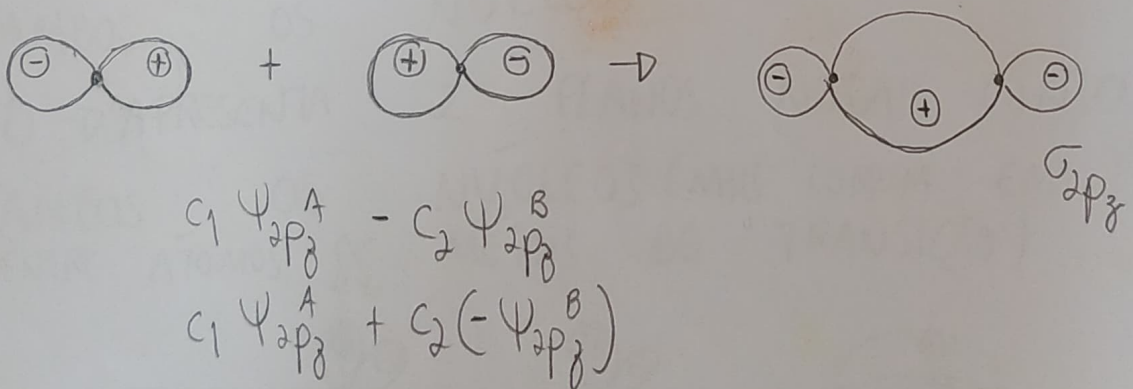
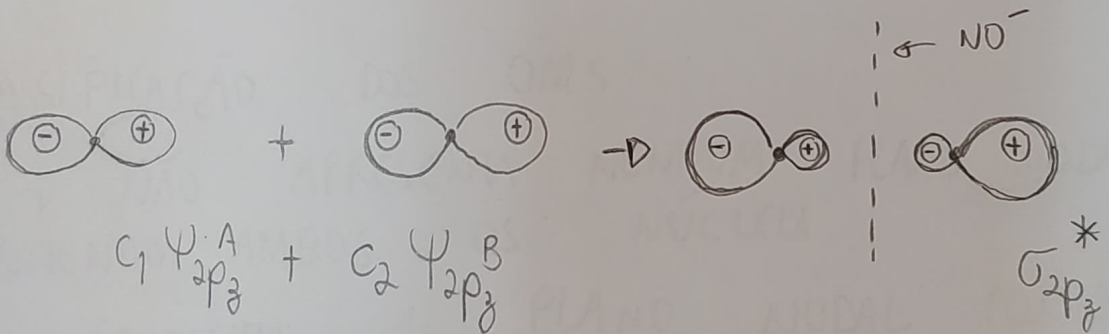
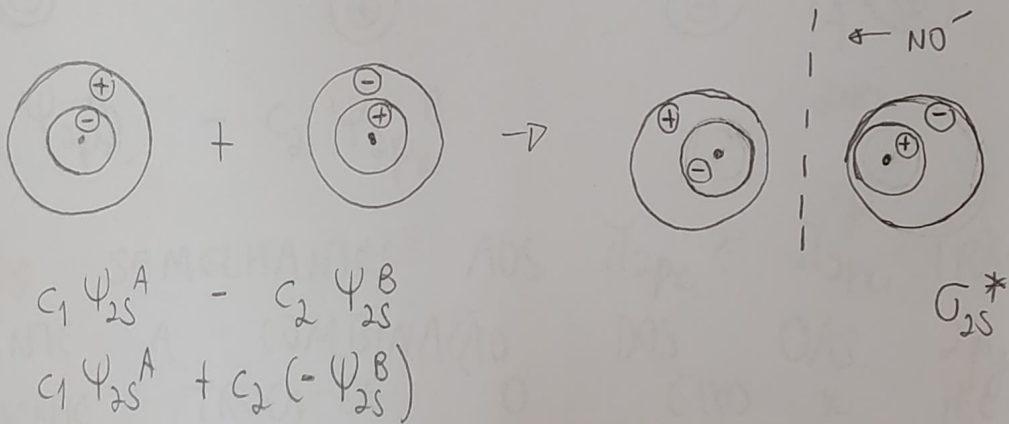
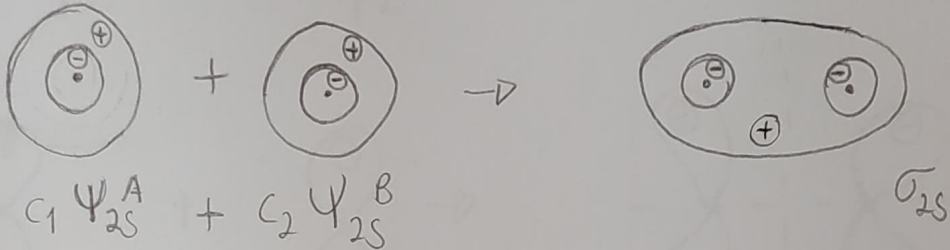
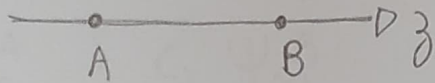
$Li \rightarrow Ne$  CAMADA DE VALÊNCIA = D L



- PARA ESTES ÁTOMOS, OS OAS 1S NÃO SE SOBREPÕE DE FORMA APRECIÁVEL UMA VEZ QUE TAIS ORBITAIS ESTÃO CONCENTRADOS NUMA REGIÃO PEQUENA AO REDOR DO NÚCLEO QUANDO COMPARADOS AOS OAS DA CAMADA L. TAIS OAS 1S PERMANECEM COMO ORBITAIS NÃO-LIGANTES.
- ORBITAIS NÃO-LIGANTES NÃO FAVORECEM NEM DESFAVORECEM AS LIGAÇÕES QUÍMICAS (NÃO TEM EFEITO SOBRE AS LIGAÇÕES)

# ORBITAIS MOLECULARES

• VAMOS ORIENTAR A MOLECULA AO LONGO DO EIXO z:

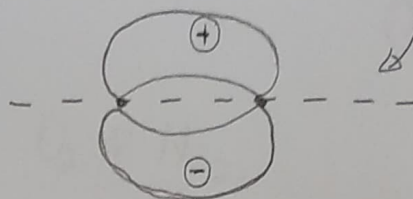




+



→



$\pi$

$$c_1 \psi_{2p_x}^A$$

+

$$c_2 \psi_{2p_x}^B$$

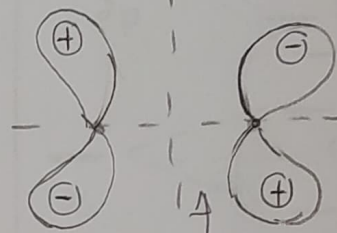
$$\tilde{\pi}_{2p_x}$$



+



→



$$\tilde{\pi}_{2p_x}^*$$

$$c_1 \psi_{2p_x}^A$$

-

$$c_2 \psi_{2p_x}^B$$

2 NÓS

• OMS SEMELHANTES AOS  $\tilde{\pi}_{2p_x}$  E  $\tilde{\pi}_{2p_x}^*$  IRÃO SURTIR DURANTE A COMBINAÇÃO DOS OMS DO EIXO x (SOMENTE TROCA-SE O EIXO x PELA OMS  $2p_y$  DO EIXO y)

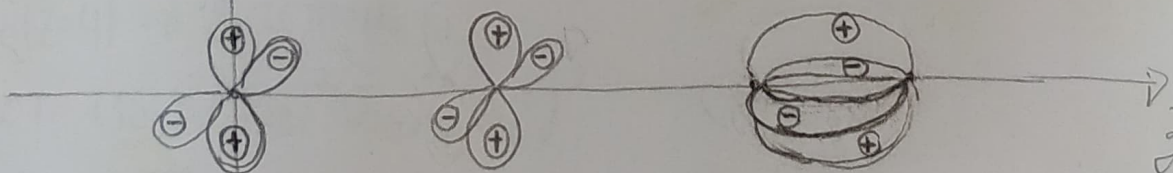
• CLASSIFICAÇÃO DOS OMS:

$\sigma$  → NÃO APRESENTA NENHUM PLANO NODAL CONTENDO AMBOS OS NÚCLEOS

$\pi$  → APRESENTA 1 PLANO NODAL CONTENDO AMBOS OS NÚCLEOS

$\delta$  → APRESENTA 2 PLANOS NODAIS CONTENDO AMBOS OS NÚCLEOS (MAIS COMUM EM LIGAÇÕES ENTRE ÁTOMOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO)

EX:



$$c_1 \psi_{3d_{x^2-y^2}} + c_2 \psi_{3d_{x^2-y^2}}$$

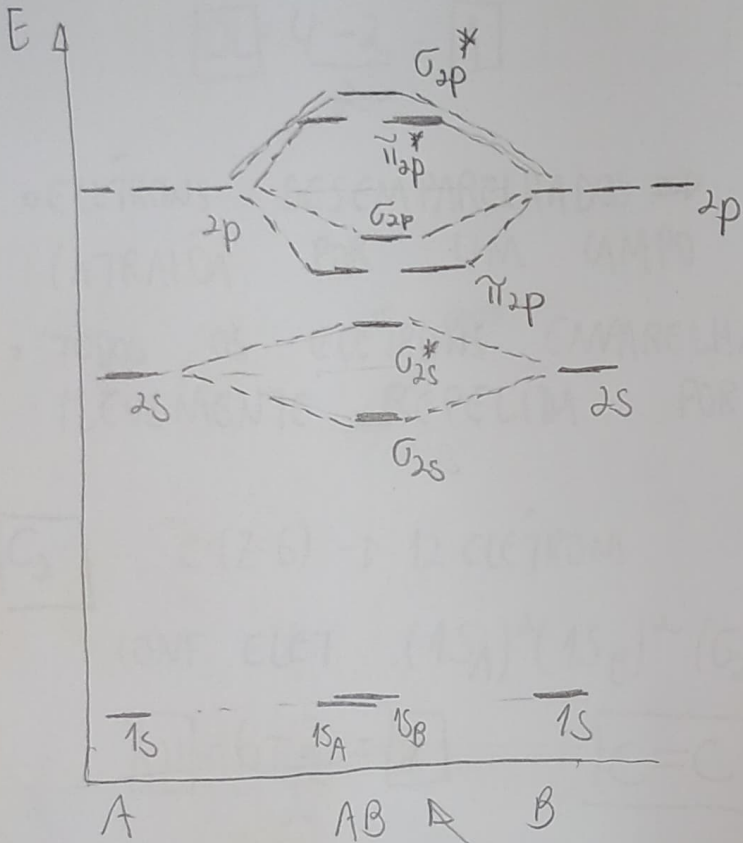
$$\delta_{3d_{x^2-y^2}}$$

# ENERGIAS ORBITAIS

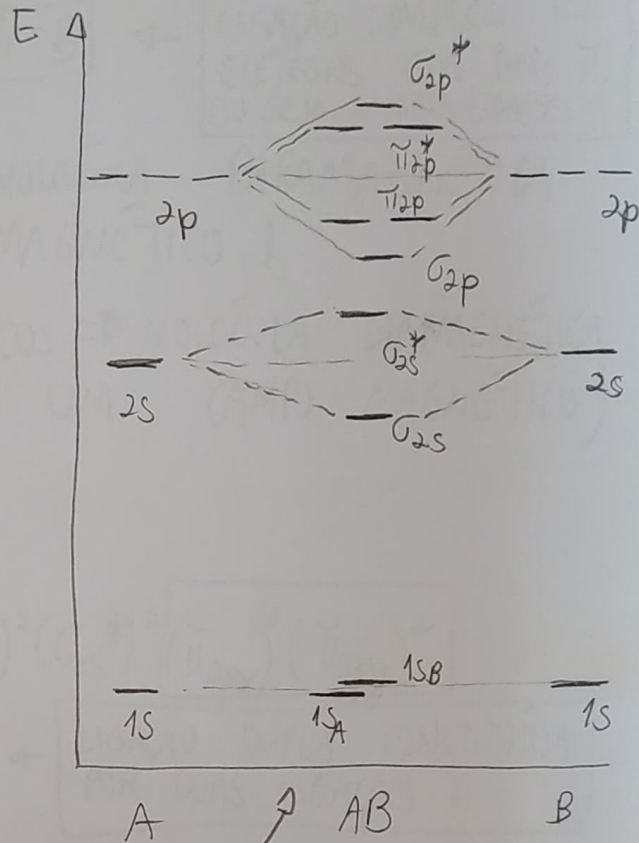
(8)

• HA<sup>-</sup> DOIS CASOS:

Li<sub>2</sub> → N<sub>2</sub>



O<sub>2</sub> → Ne<sub>2</sub>



SOBREPOSIÇÃO QUASE NULA ENTRE OAS 1S (OMS NÃO-LIGANTES)

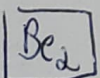
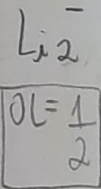
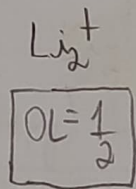
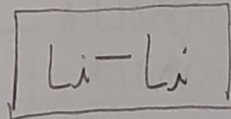
ADIÇÃO OU REMOÇÃO DE ELÉTRONS



Li (Z=3) → 6 ELÉTRONS

CONF. ELET. (1s<sub>A</sub>)<sup>2</sup>(1s<sub>B</sub>)<sup>2</sup>(σ<sub>2s</sub>)<sup>2</sup>

$$OL = \frac{NL - NA}{2} = \frac{2 - 0}{2} = 1$$



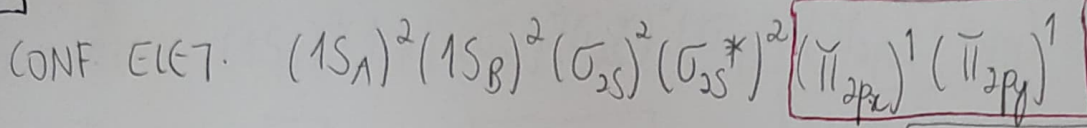
Be (Z=4) → 8 ELÉTRONS

CONF. ELET. (1s<sub>A</sub>)<sup>2</sup>(1s<sub>B</sub>)<sup>2</sup>(σ<sub>2s</sub>)<sup>2</sup>(σ<sub>2s</sub><sup>\*</sup>)<sup>2</sup>

$$OL = \frac{2 - 2}{2} = 0$$

ESTA MOLECULA NÃO DEVE SER ESTÁVEL

**B<sub>2</sub>** B (Z=5) → 10 ELÉTRONS

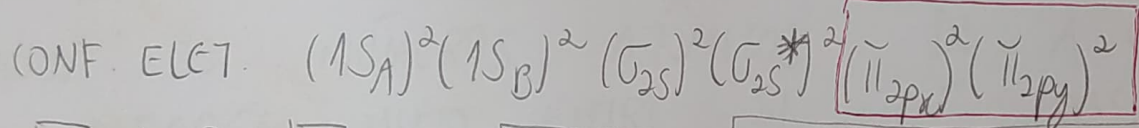


$$OL = \frac{4-2}{2} = 1$$

**B-B** ← LIGAÇÃO SIMPLES POR ELÉTRONS EM OMS π, OU SEJA, 2 MEIA-LIGAÇÕES π

- ELÉTRONS DESEMPARELHADOS ⇒ MOLECULA PARAMAGNÉTICA (ATRAÍDA POR UM CAMPO MAGNÉTICO)
- TODOS OS ELÉTRONS EMPARELHADOS ⇒ MOLECULA DIAMAGNÉTICA (LEVEMENTE REPELIDA POR UM CAMPO MAGNÉTICO)

**C<sub>2</sub>** C (Z=6) → 12 ELÉTRONS



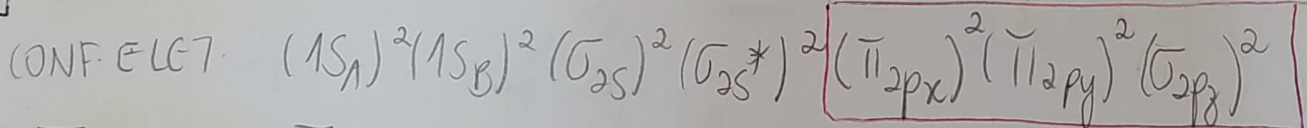
$$OL = \frac{6-2}{2} = 2$$

**C=C** ← LIGAÇÃO DUPLA CONSTITUÍDA POR DUAS LIGAÇÕES π

EXP:  $D_e = 6,24 \text{ eV} = 602 \text{ kJ mol}^{-1}$

EXP:  $H_2C=CH_2$   
 $\Delta H_{L16} = 699 \text{ kJ mol}^{-1}$

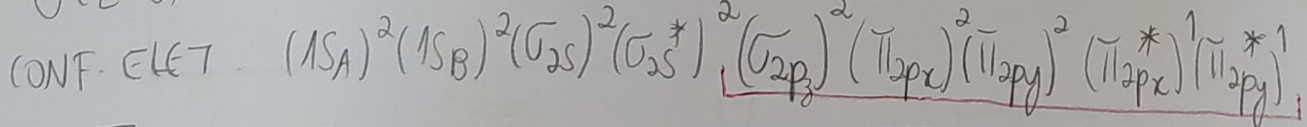
**N<sub>2</sub>** N (Z=7) → 14 ELÉTRONS



$$OL = \frac{8-2}{2} = 3$$

**N≡N** ← 1 LIGAÇÃO σ E DUAS LIGAÇÕES π

**O<sub>2</sub>** O (Z=8) → 16 ELÉTRONS



$$OL = \frac{8-4}{2} = 2$$

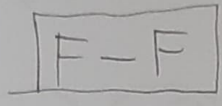
**O=O** ← 1 LIGAÇÃO σ E DUAS MEIA-LIGAÇÕES π

\* PARAMAGNÉTICO (NÃO EXPLICADO POR MEIO DE ESTRUTURAS DE LEWIS) 5

$F_2$   $F(Z=9) \rightarrow 18$  ELÉTRONS

CONF. ELET.  $(1s_A)^2 (1s_B)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2p_z})^2 (\pi_{2p_x})^2 (\pi_{2p_y})^2 (\pi_{2p_x}^*)^2 (\pi_{2p_y}^*)^2$

$\boxed{OL = \frac{8-6}{2} = 1}$



$\leftarrow$   $\boxed{\text{LIGAÇÃO } \sigma}$

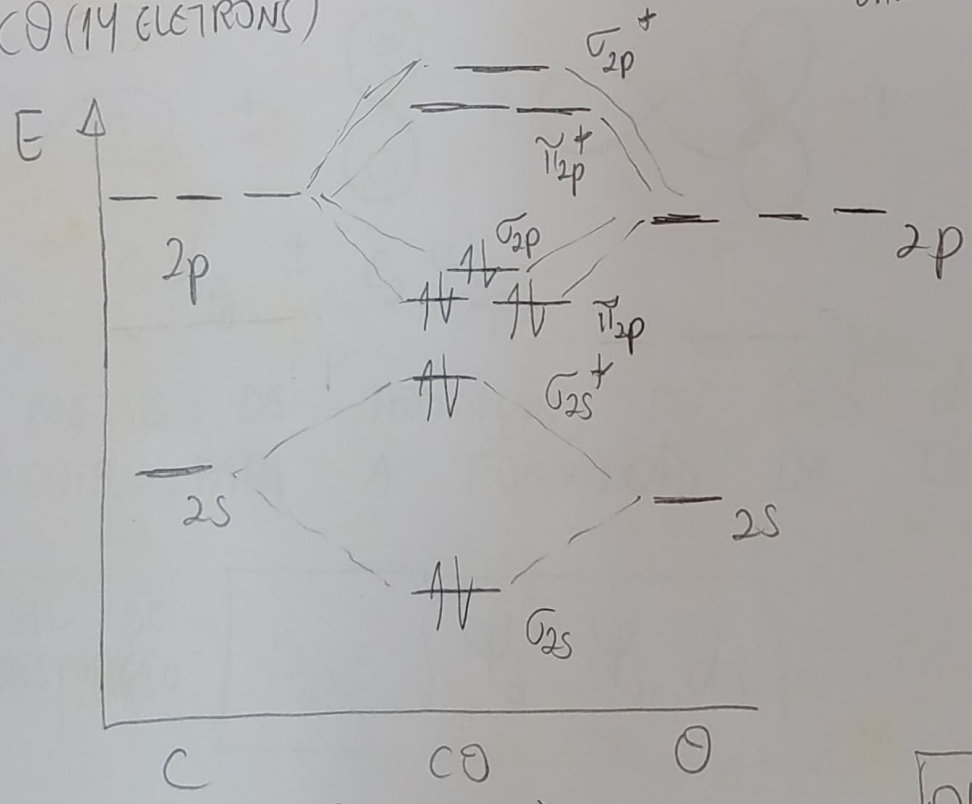
MOLECULAS DIATÔMICAS HETERONUCLEARES

• NESTE CASO, OS OMS SÃO FORMADOS POR COMBINAÇÕES DE OAS ONDE  $|c_1| \neq |c_2|$ .

$\boxed{\Psi_i = c_1 \Psi_a \pm c_2 \Psi_b}$

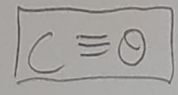
• QUANDO OS NÚMEROS ATÔMICOS DE A E B NÃO DIFEREM MUITO ENTRE SI É POSSÍVEL UTILIZAR O DIAGRAMA DE OMS DE MOLECULAS HOMONUCLEARES. EX:  $\underline{BN}$ ,  $\underline{FO}$ ,  $\underline{CO}$ , ETC

EX:  $CO$  (14 ELÉTRONS)

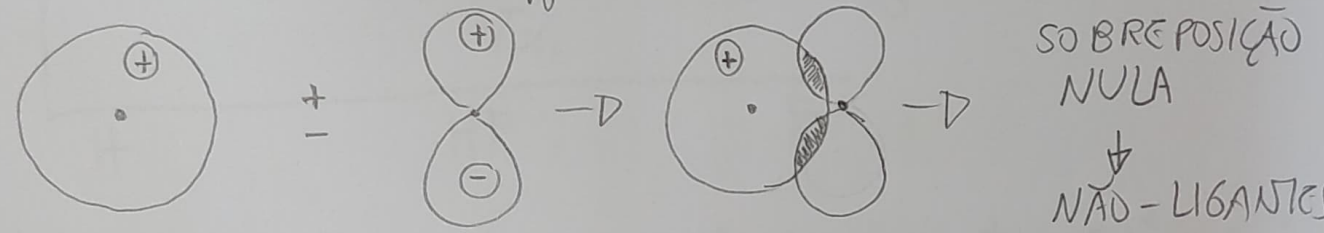
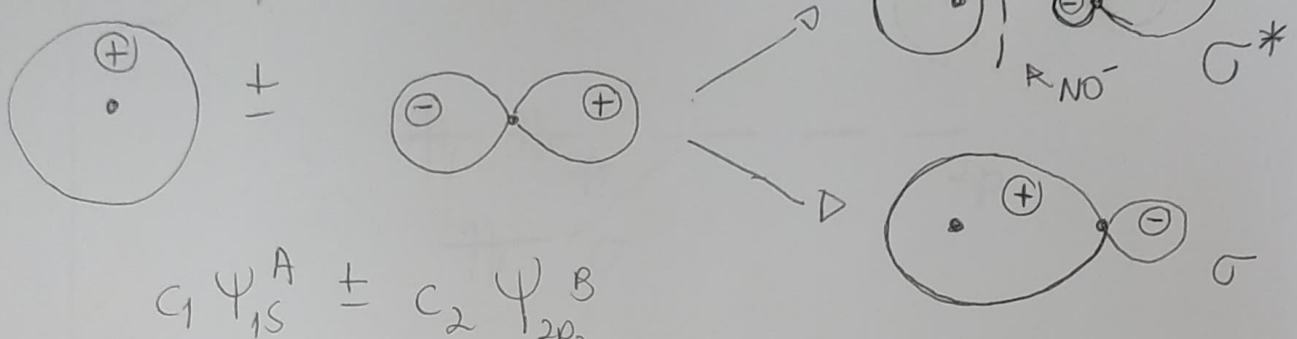


CONF. ELET. = IDÊNTICA À DO  $N_2$

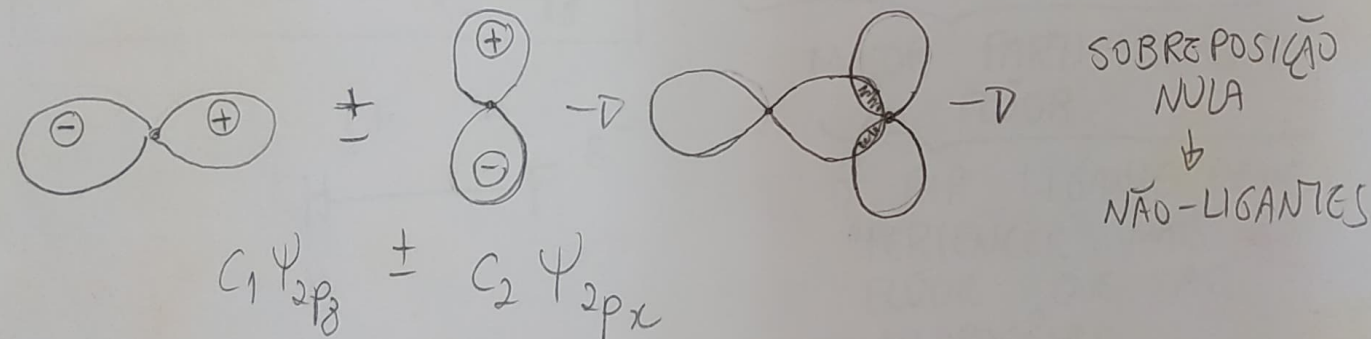
$\boxed{OL = 3}$



• PARA OS DEMAIS CASOS, É NECESSÁRIO CONSIDERAR OUTRAS POSSIBILIDADES DE COMBINAÇÃO DE OAS (  $A \rightarrow B \rightarrow z$  ):



↑  
 REGIÕES ONDE OCORREM AS INTERFERÊNCIAS CONSTRUTIVA E DESTRUTIVA TÊM MESMO VOLUME



• GM METAIS DE TRANSIÇÃO, OS OAS d PODEM CONTRIBUIR PARA A FORMAÇÃO DE OMS  $\sigma$ ,  $\pi$  OU  $\delta$

INTEGRAL DE SOBREPOSIÇÃO:

$$S_{ab} = \int \psi_a^* \psi_b d\tau$$

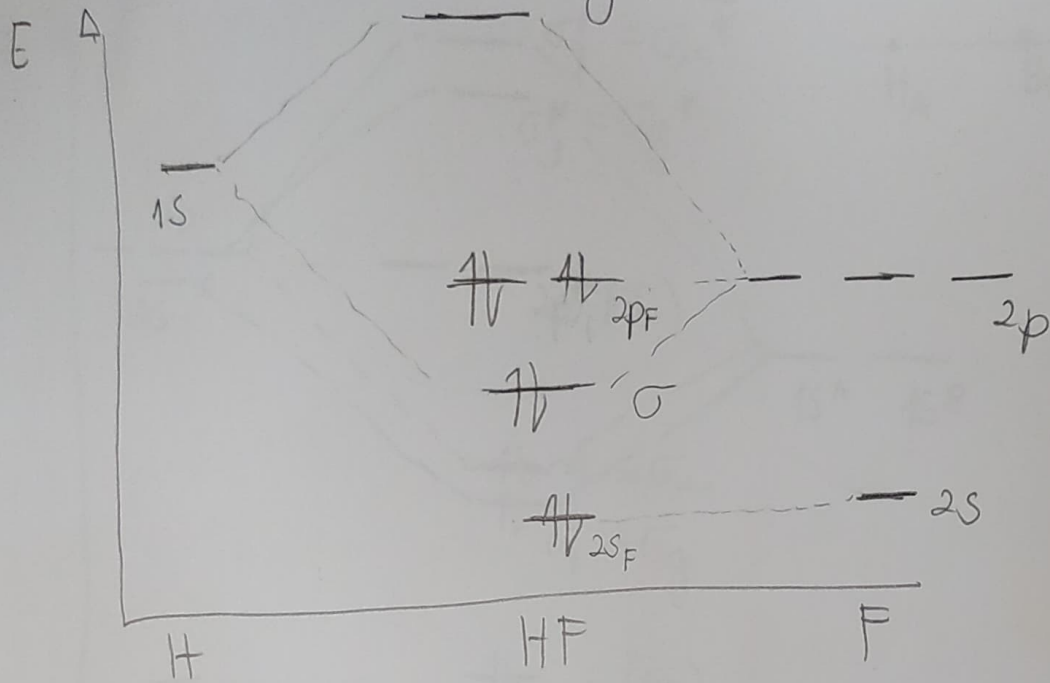
MOLECULA

DE

HF

H  $1s^1$

F  $1s^2 2s^2 2p^5$



10 ELÉTRONS CONF. ELET.  $(1s_F)^2 (2s_F)^2 (\sigma)^2 (2p_x^F)^2 (2p_y^F)^2$

$$\boxed{OL} = \frac{2-0}{2} = \boxed{1}$$

$$\boxed{\sigma = c_1 \psi_{1s}^H - c_2 \psi_{2p_z}^F}$$



NESTE OM:  $|c_2| \gg |c_1|$

MAIOR PARTICIPAÇÃO DO FLUOR

O PAR LIGANTE DEVE "PERTENCER" MAIS AO FLUOR QUE AO HIDROGÊNIO

ELETRONEGATIVIDADE

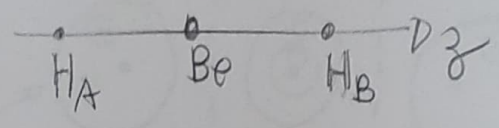
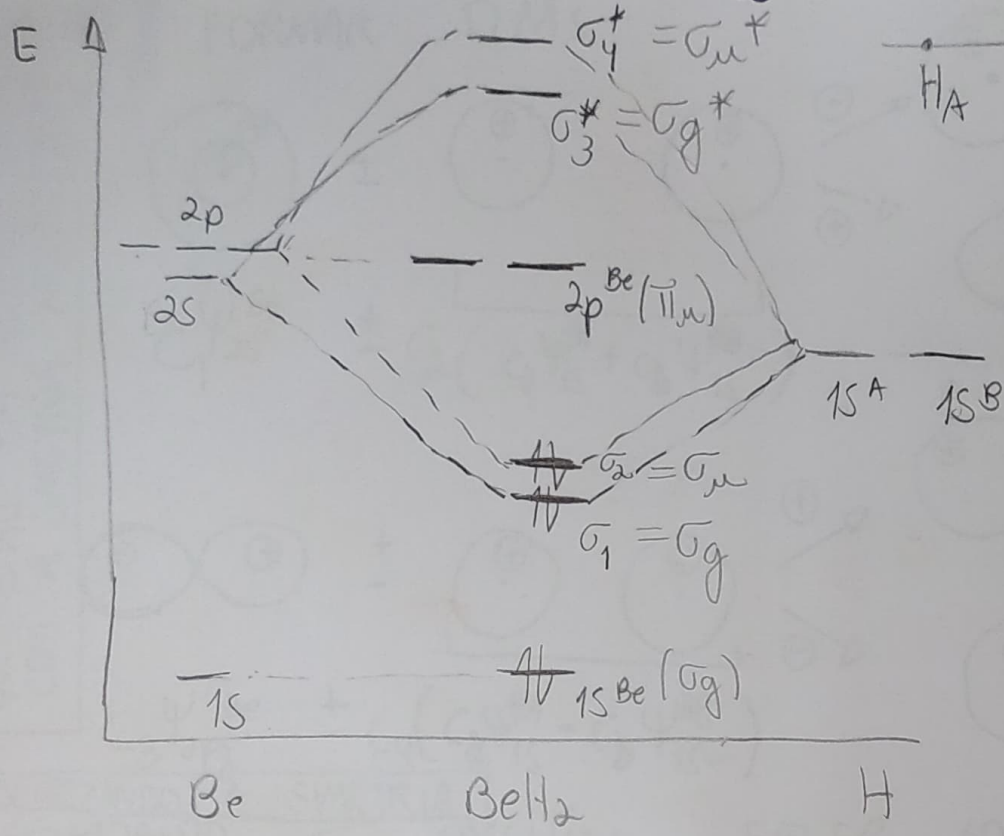
$$\boxed{\sigma^* = c_1 \psi_{1s}^H + c_2 \psi_{2p_z}^F}$$

NESTE OM:  $|c_1| \gg |c_2|$

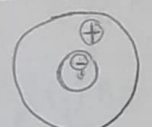
MAIOR PARTICIPAÇÃO DO HIDROGÊNIO



**MOLÉCULAS POLIATÔMICAS: BeH<sub>2</sub>**



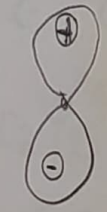
**SIMETRIA DOS OAs: BERÍLIO:**



$\psi_{1s}^{Be} \Rightarrow \sigma_g$



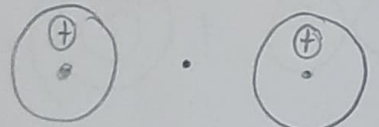
$\psi_{2p}^{Be} \Rightarrow \sigma_u$



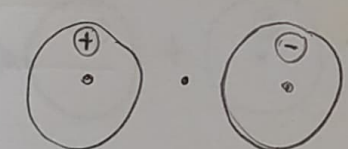
$\psi_{2p_z}^{Be} = \psi_{2p_y}^{Be} \Rightarrow \pi_u$

"g" ou "u"  $\Rightarrow$  SIMÉTRICO ou ANTISSIMÉTRICO EM RELAÇÃO AO CENTRO DE INVERSÃO.

**HIDROGÊNIO: NESTE CASO, SOMOS FORÇADOS A CONSIDERAR COMBINAÇÕES DOS OAs DOS HIDROGÊNIOS EQUIVALENTE TEMOS SALCS:**



$c_a \psi_{1s}^{HA} + c_b \psi_{1s}^{HB} \Rightarrow \sigma_g$

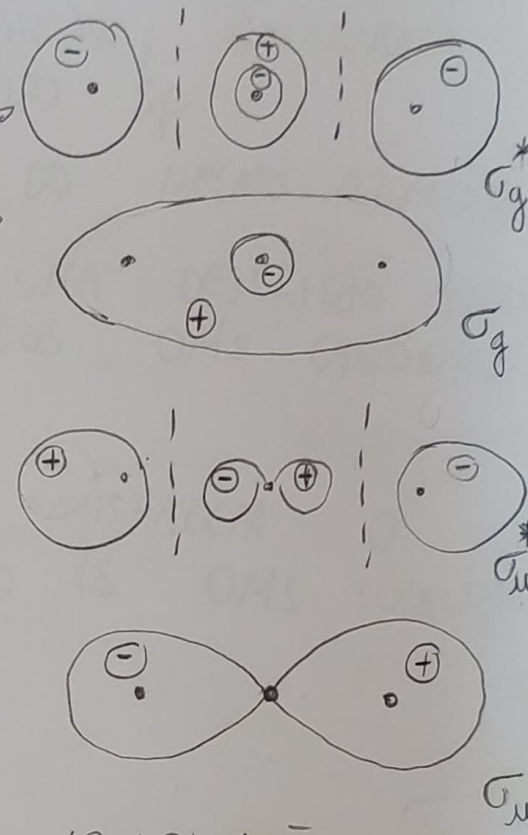
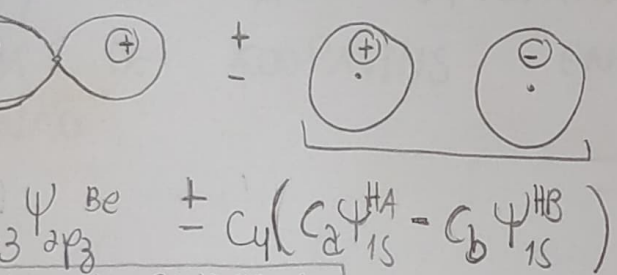
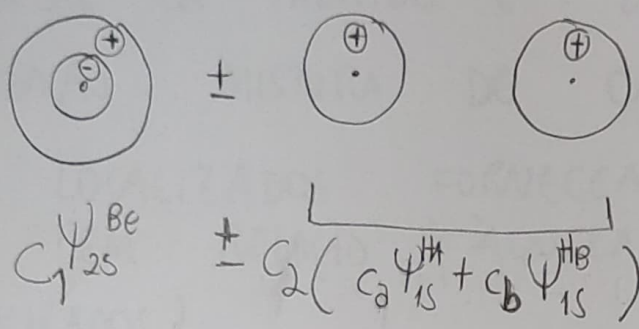


$c_a \psi_{1s}^{HA} - c_b \psi_{1s}^{HB} \Rightarrow \sigma_u$

• NESTE CASO:  $|c_a| = |c_b|$

• SOMENTE OAS DE MESMA SIMETRIA SE COMBINAM PARA FORMAR OMs.

ESTES SÃO OMS CANONICOS / QUE ESTAO EM ACORDO COM A SIMETRIA MOLECULAR



DESPREZANDO A SIMETRIA:

• ENTRETANTO, E' POSSIVEL FAZER COMBINAÇÕES LINEARES DAS OMS OBTIDOS SEM ALTERAR A FUNÇÃO DE ONDA APROXIMADA OBTIDA. POR EXEMPLO; ASSUMINDO QUE  $C_1 \approx C_3$  E  $C_2 \approx C_4$ :

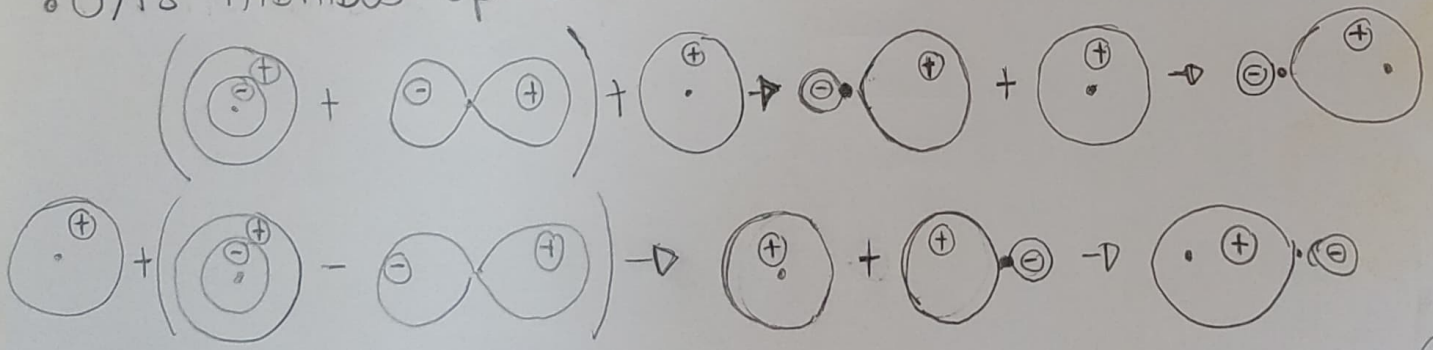
$$\sigma_g + \sigma_u = C_1 \psi_{2s}^{Be} + C_2 (C_a \psi_{1s}^{HA} + C_b \psi_{1s}^{HB}) + C_3 \psi_{2p_z}^{Be} - C_4 (C_a \psi_{1s}^{HA} - C_b \psi_{1s}^{HB})$$

$$\sigma_g + \sigma_u \approx C_1 (\psi_{2s}^{Be} + \psi_{2p_z}^{Be}) + 2C_2 C_b \psi_{1s}^{HB} = C_1 (\psi_{2s}^{Be} + \psi_{2p_z}^{Be}) + C' \psi_{1s}^{HB}$$

$$\sigma_g - \sigma_u = C_1 \psi_{2s}^{Be} + C_2 (C_a \psi_{1s}^{HA} + C_b \psi_{1s}^{HB}) - C_3 \psi_{2p_z}^{Be} + C_4 (C_a \psi_{1s}^{HA} - C_b \psi_{1s}^{HB})$$

$$\sigma_g - \sigma_u \approx C_1 (\psi_{2s}^{Be} - \psi_{2p_z}^{Be}) + 2C_2 C_a \psi_{1s}^{HA} = C_1 (\psi_{2s}^{Be} - \psi_{2p_z}^{Be}) + C' \psi_{1s}^{HA}$$

• OAS HÍBRIDOS sp E OMS LOCALIZADOS:



• VEJA QUE, COMO A PARTICIPAÇÃO DOS OAS 2s E  $2p_z$  NOS OAS HÍBRIDOS É A MESMA, ISTO INDICA QUE ESTE OA HÍBRIDO É DO TIPO  $sp$ .

• HIBRIDIZAÇÃO: MISTURA DE OAS DO MESMO ÁTOMO.

• OMS LOCALIZADOS FORNECEM UMA DESCRIÇÃO ALTERNATIVA EM RELAÇÃO ÀQUELA DOS OMS CANÔNICOS (DELOCALIZADOS).

• PORÉM, OS OMS CANÔNICOS SATISFAZEM O TEOREMA DE KOOPMANS ENQUANTO OS OMS LOCALIZADOS NÃO.