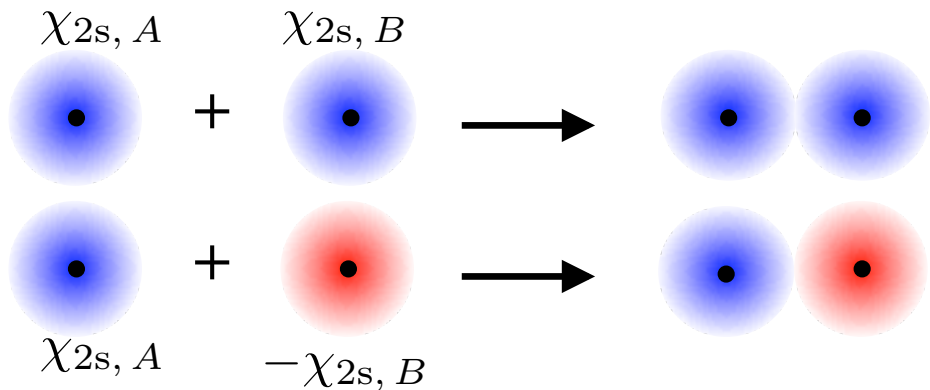




4300315

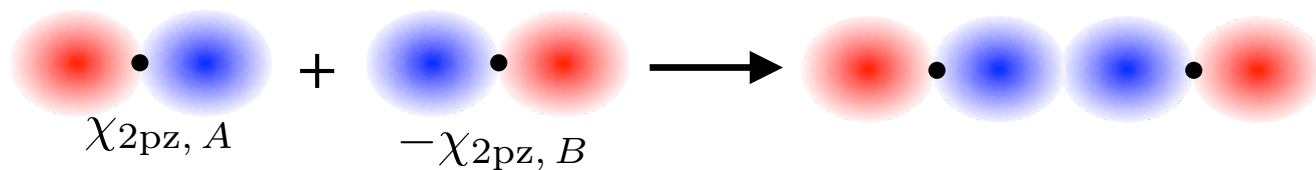
Introdução à Física Atômica e Molecular

**Teoria do Orbital Molecular – II**  
**Moléculas Diatômicas Heteronucleares**

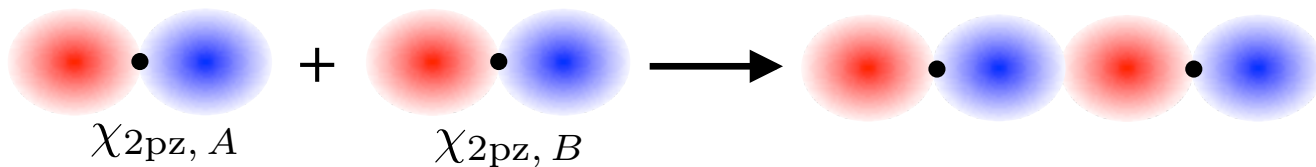


orbital ligante  
 $1\sigma$  ou  $1\sigma_g$

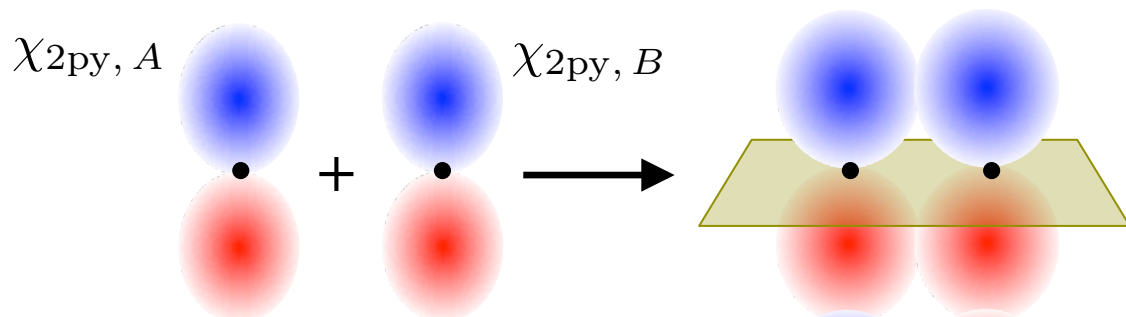
orbital anligante  
 $2\sigma^*$  ou  $1\sigma_u$



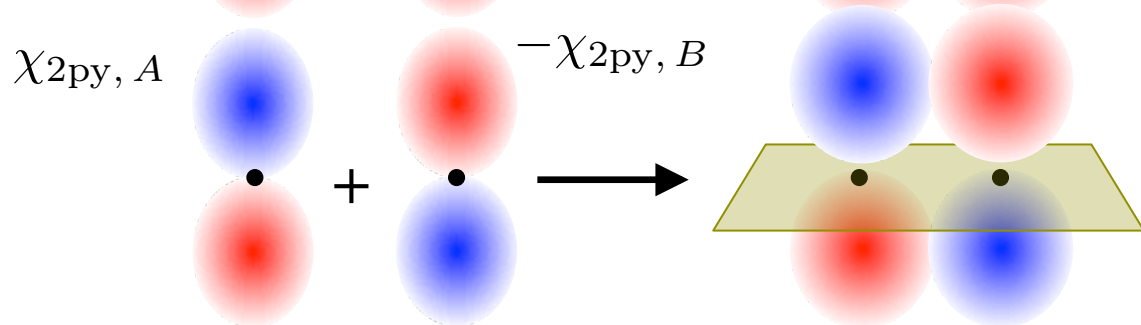
orbital ligante  
 $3\sigma$  ou  $2\sigma_g$



orbital anligante  
 $4\sigma^*$  ou  $2\sigma_u$

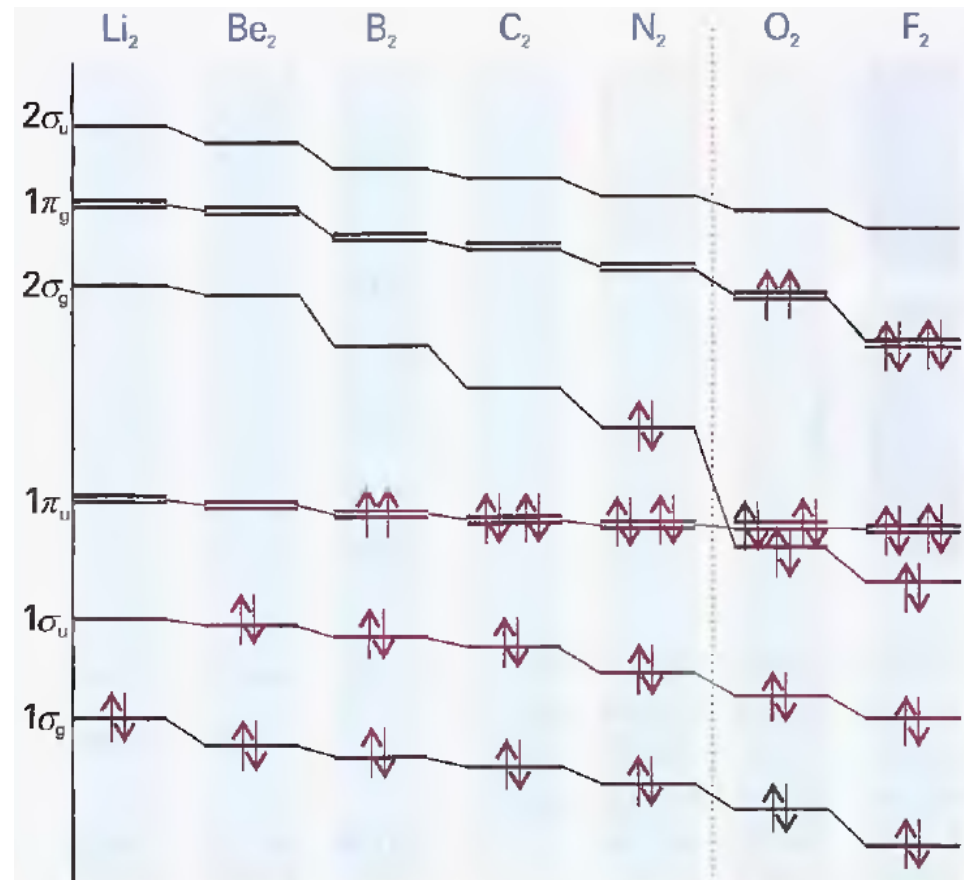
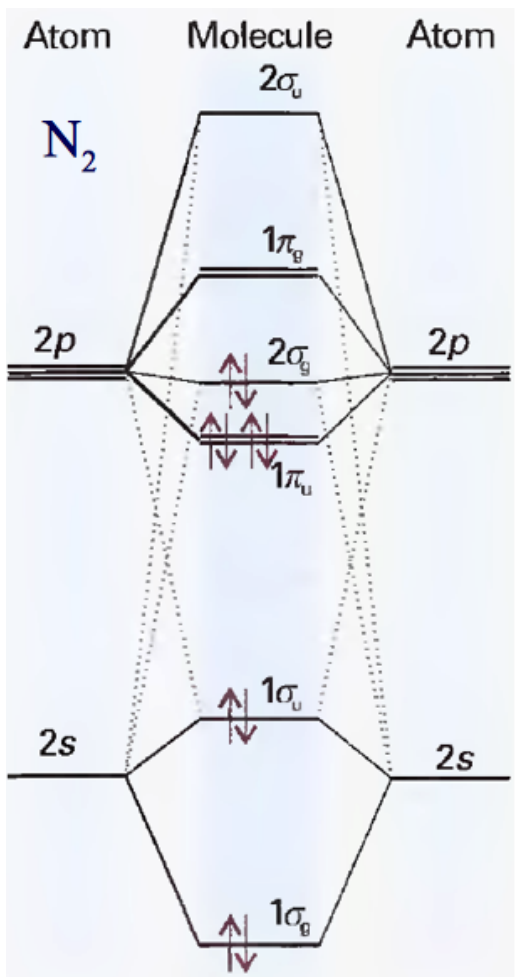
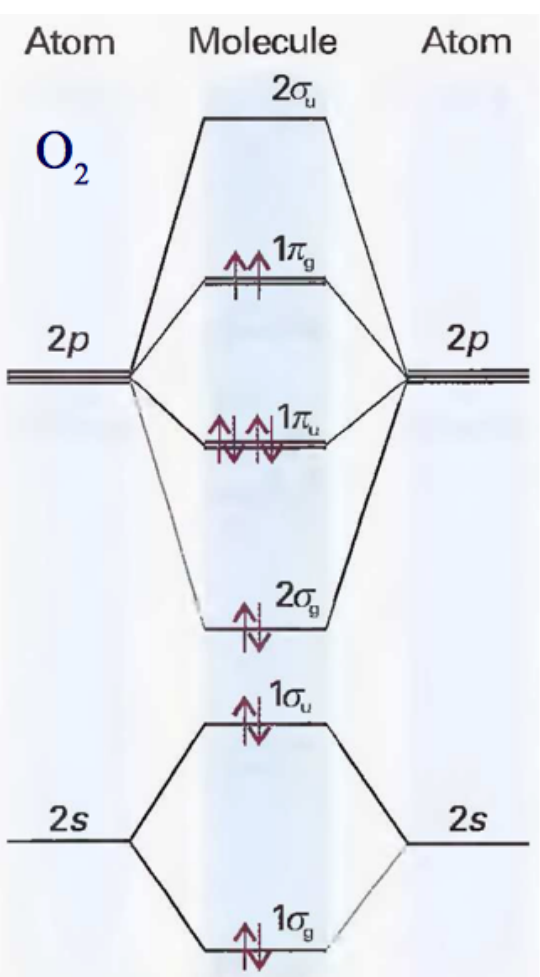


orbital ligante  
 $1\pi$  ou  $1\pi_u$



orbital anligante  
 $2\pi^*$  ou  $1\pi_g$

# Moléculas Diatômicas Homonucleares



Config. Eletr. de valência do estado fundamental:  
 $O_2: 1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^2$

Config. eletr. de valência do estado fundamental:  
 $N_2: 1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 1\pi_u^4 2\sigma_g^2$

# Ordem de Ligação

A Ordem de Ligação ( $b$ ) é definida como a metade da diferença entre o número de elétrons que ocupam orbitais ligantes ( $n$ ) na configuração de valência do estado fundamental e o número de elétrons que ocupam orbitais antiligantes ( $n^*$ ) na mesma configuração.

$$\text{H}_2: 1\sigma_g^2 \quad b = (1/2)(2 - 0) = 1$$

$$\text{He}_2: 1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 \quad b = (1/2)(2 - 2) = 0$$

$$\text{O}_2: 1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^2 \quad b = (1/2)(8 - 4) = 2$$

$$\text{N}_2: 1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 1\pi_u^4 2\sigma_g^2 \quad b = (1/2)(8 - 2) = 3$$

$$\text{N}_2^+: 1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 1\pi_u^4 2\sigma_g^1 \quad b = (1/2)(7 - 4) = 2\frac{1}{2}$$

**Exercício:** Com base no diagrama do período  $n=2$  (slide anterior) obtenha a ordem de ligação para as moléculas  $\text{F}_2$  e  $\text{Ne}_2$ .

Para um dado par de átomos na ligação, (i) quanto maior a OL maior a energia de dissociação ( $D_0$ ); (ii) quanto maior a OL, menor o comprimento de ligação ( $R_e$ ).

Bond	Order	$R_e$ /pm
HH	1	74.14
NN	3	109.76
HCl	1	127.45
CH	1	114
CC	1	154
CC	2	134
CC	3	120

Bond	Order	$D_0$ /(kJ mol <sup>-1</sup> )
HH	1	432.1
NN	3	941.7
HCl	1	427.7
CH	1	435
CC	1	368
CC	2	720
CC	3	962

**Exercício:** Com (a) Qual molécula teria maior energia de dissociação,  $\text{N}_2$  ou  $\text{N}_2^+$ ? (b)  $\text{F}_2$  ou  $\text{F}_2^+$ ?

# Moléculas Diatômicas Heteronucleares

Quando átomos diferentes estão envolvidos em uma ligação covalente, a distribuição eletrônica não é balanceada: os elétrons preferem a vizinhança de um dos átomos originando *ligações polares*. Tomando o exemplo do ácido fluorídrico (HF), observamos que o átomo de flúor é mais *eletronegativo* que o átomo de hidrogênio, isto é, atrai elétrons com maior intensidade que o hidrogênio. Assim, na molécula HF há *cargas parciais* negativa e positiva sobre os átomos de F e H, respectivamente.

Há diferentes definições para a eletronegatividade de um átomo. A *eletronegatividade de Mulliken* ( $\chi_M$ ) é dada por (o Atkins também discute a *eletronegatividade de Pauling*):

$$\chi_M = \frac{1}{2}(I + E_{ea})$$

$I$  é a energia de ionização,  $I = E_{A^+} - E_A$

$E_{ea}$  é a afinidade eletrônica,  $E_{ea} = E_A - E_{A^-}$

# Moléculas Diatômicas Heteronucleares

**Exemplo:** molécula de HF. Configurações eletrônicas dos átomos:

H:  $1s^1$

F:  $[\text{He}] 2s^2 2p^5$

Há, portanto, 5 orbitais atômicos de valência e 8 elétrons de valência. Iremos introduzir diversas aproximações para construir o modelo de ligação polar:

1) Em Princípio:

$$\psi = c_1\chi_{H1s} + c_2\chi_{F2s} + c_3\chi_{F2px} + c_4\chi_{F2py} + c_5\chi_{F2pz}$$

2) Os orbitais  $2p_{x,y}$  do flúor não devem contribuir para a ligação (perpendiculares ao eixo da ligação; o átomo de H só pode formar uma ligação  $\sigma$ ):

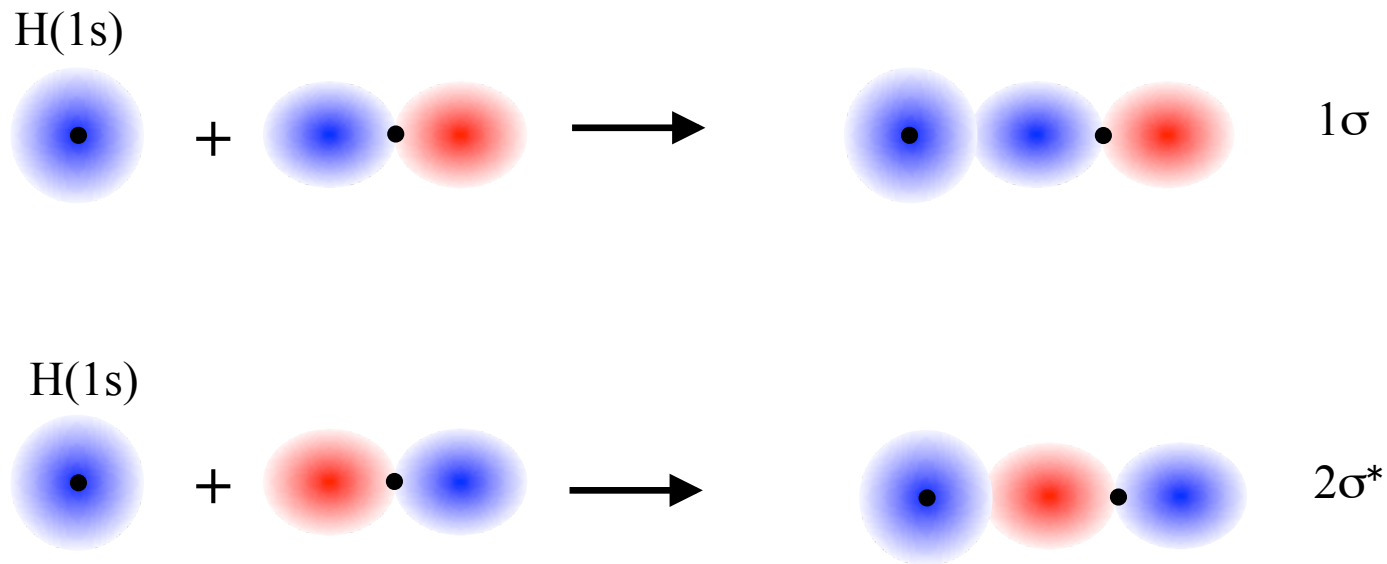
$$\psi \approx c_1\chi_{H1s} + c_2\chi_{F2s} + c_3\chi_{F2pz}$$

3) Os orbitais  $2s$  e  $2p$  do flúor têm energias de ionização muito distintas:  $I_{H1s} = 13.6\text{eV}$ ;  $I_{F2s} = 40.2\text{eV}$ ;  $I_{F2p} = 18.6\text{eV}$ . Assim, será legítima a aproximação (justificada a seguir):

$$\psi \approx c_1\chi_{H1s} + c_2\chi_{F2pz} \equiv c_1\chi_1 + c_2\chi_2$$

$$\psi \approx c_1\chi_{H1s} + c_2\chi_{F2pz} \equiv c_1\chi_1 + c_2\chi_2$$

Embora, nesse caso, os coeficientes não tenham o mesmo módulo, é evidente que podemos construir combinações ligante (interferência construtiva na região internuclear) e antiligante com os orbitais atômicos 1s(H) e 2p<sub>z</sub>(F):



Não deixe de perceber que o esquema acima não leva os coeficientes em consideração, apenas indica as possibilidades de interferência.

# Moléculas Diatômicas Heteronucleares

**Justificativa:** Considerando um problema linear variacional de dimensão 2, obteremos o determinante secular

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} - ES \\ H_{21} - ES & H_{22} - E \end{vmatrix} = 0 \quad \longrightarrow \quad \begin{vmatrix} \alpha_A - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha_B - E \end{vmatrix} = 0$$

Como não há uma maneira elementar para determinar os elementos de matriz da Hamiltoniana ( $H_{ij}$ ), para uma molécula heteronuclear e multieletrônica como HF, vamos entender que  $\alpha_A \equiv H_{11}$ ,  $\alpha_B \equiv H_{22}$  e  $\beta \equiv H_{12} = H_{21}$  são parâmetros empíricos, relacionados às energias dos orbitais atômicos. Assumindo, sem perda de generalidade, que  $\alpha_B < \alpha_A$ , e adotando as aproximações (i)  $S = 0$  e (ii)  $\beta^2 \ll (\alpha_A - \alpha_B)$ , isto é, o limite de *interferência fraca*:

$$(\alpha_A - E)(\alpha_B - E) - \beta^2 = 0$$

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{2}(\alpha_A + \alpha_B) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(\alpha_A - \alpha_B)^2 + 4\beta^2} \simeq \\ &\simeq \frac{1}{2}(\alpha_A + \alpha_B) \pm \frac{1}{2} \left\{ (\alpha_A - \alpha_B) \left[ 1 + \frac{1}{2} \left( \frac{2\beta}{\alpha_A - \alpha_B} \right)^2 \right] \right\} \end{aligned}$$

Orbital ligante: 
$$E_- = \alpha_B - \frac{\beta^2}{(\alpha_A - \alpha_B)}$$

Orbital antiligante: 
$$E_+ = \alpha_A + \frac{\beta^2}{(\alpha_A - \alpha_B)}$$



# Moléculas Diatômicas Heteronucleares

$$E_- = \alpha_B - \frac{\beta^2}{(\alpha_A - \alpha_B)} \quad E_+ = \alpha_A + \frac{\beta^2}{(\alpha_A - \alpha_B)}$$

O resultado acima traz consequências e conclusões importantes:

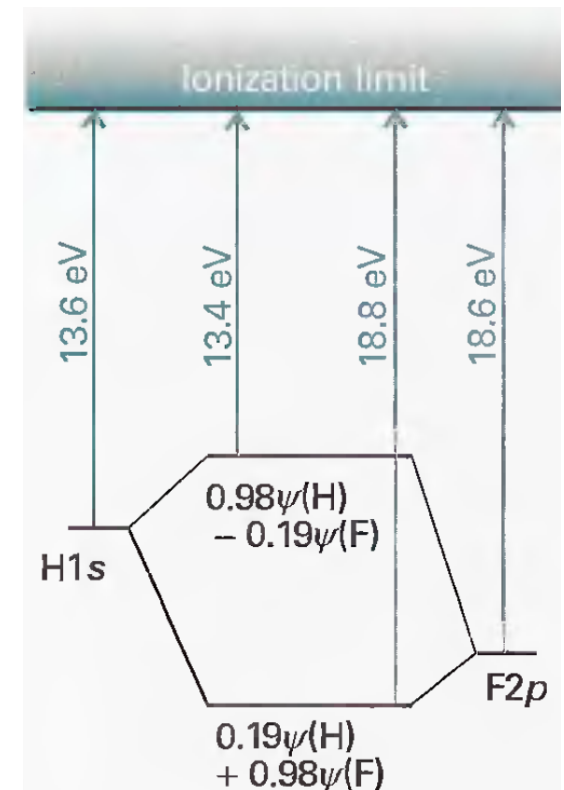
(i) Embora as expressões sejam válidas no limite  $\beta^2 \ll (\alpha_A - \alpha_B)$ , essas indicam que a condição  $\alpha_A \gg \alpha_B$  torna os efeitos de interferência irrelevantes. Em outras palavras, as maiores contribuições para a formação da ligações (“efeito ligante”) vêm de orbitais com energias próximas,  $\alpha_A \sim \alpha_B$ . Isso justifica a hipótese de que a contribuição do orbital atômico 2s do flúor deve ser mais importante que a do orbital 2p, por ter energia mais próxima ao orbital 1s do H.

(ii) A energia do orbital molecular *ligante* é mais próxima à energia do orbital atômico de *menor energia*; a energia do orbital molecular *antiligante* é mais próxima à energia do orbital atômico de *maior energia*.

(iii) No limite de fraca interferência discutido acima, é razoável aproximar os elementos de matriz  $\alpha_A$  e  $\alpha_B$  pelas energias dos orbitais atômicos:  $\alpha_A \approx -13.6\text{eV}$  e  $\alpha_B \approx -18.6\text{eV}$ . Considerando o diagrama ao lado, a diferença de energia entre os orbitais moleculares ligante e antiligante,  $\beta \approx -1.0\text{eV}$ .

### Fotoionização:

$$h\nu = \frac{1}{2}mv^2 + I_i$$



# Moléculas Diatômicas Heteronucleares

Autovetores (dica, utilize  $1/\xi \gg \xi$ ):

$$1\sigma \equiv \psi_- = \frac{1}{\sqrt{1 + \xi^2}} (\xi \chi_A + \chi_B) \equiv \frac{1}{\sqrt{1 + \xi^2}} (\xi \chi_{\text{H}1s} + \chi_{\text{F}2p_z}) \text{ (Ligante)}$$

$$2\sigma^* \equiv \psi_+ = \frac{1}{\sqrt{1 + \xi^2}} (\chi_A - \xi \chi_B) \equiv \frac{1}{\sqrt{1 + \xi^2}} (\chi_{\text{H}1s} - \xi \chi_{\text{F}2p_z}) \text{ (Anti-Ligante)}$$

$$\xi = \frac{|\beta|}{(\alpha_A - \alpha_B)}$$

Utilizando:  $\alpha_A = -13.6\text{eV}$ ,  $\alpha_B = -18.6\text{eV}$  e  $\beta = -1.0\text{eV}$ , obtemos  $\xi = 0.20$ . Assim:

$$1\sigma \equiv \psi_- = 0.20\chi_{\text{H}1s} + 0.98\chi_{\text{F}2p_z}$$

$$2\sigma^* \equiv \psi_+ = 0.98\chi_{\text{H}1s} - 0.20\chi_{\text{F}2p_z}$$

O resultado acima ilustra a regra geral mencionada anteriormente: o orbital atômico de *menor energia* contribui mais significativamente para o orbital molecular *ligante*, enquanto o orbital atômico de *maior energia*, para o orbital molecular *anti-ligante*.

**Importante:** em moléculas diatômicas heteronucleares, *não existe simetria de inversão* ( $g, u$ ).

# Moléculas Diatômicas Heteronucleares

Em uma ligação polar, a densidade de probabilidade associada ao orbital molecular  $\psi = c_A A + c_B B$  é dada por (orbitais atômicos reais):

$$|\psi|^2 = \psi^2 = c_A^2 \chi_A^2 + c_B^2 \chi_B^2 + 2c_A c_B \chi_A \chi_B$$

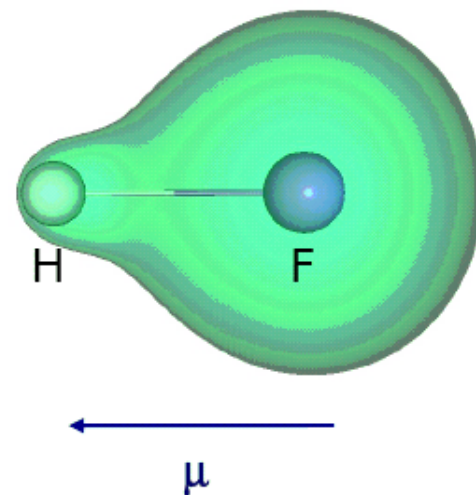
Para o orbital  $1\sigma$ , teremos, no limite de interferência fraca:  $|1\sigma|^2 \approx c_A^2 \chi_{H1s}^2 + c_B^2 \chi_{F2pz}^2$

A partir desse resultado, poderemos estimar cargas parciais para os átomos (em unidades de cargas elementares,  $q_{\text{ele}} > 0$ ). Para tanto vamos considerar átomos com carga +1 (cada átomo “cede” 1 elétron para a ligação), e considerar 2 elétrons ocupando o orbital ligante  $1\sigma$  (note que a carga eletrônica é negativa):

$$q_F = (1 - 2c_B^2) q_{\text{ele}} = -0.92 q_{\text{ele}}$$

$$q_H = (1 - 2c_A^2) q_{\text{ele}} = -0.92 q_{\text{ele}}$$

A figura ao lado mostra a densidade eletrônica (contribuições de todos os orbitais ocupados) da molécula de HF obtida por um cálculo Hartree-Fock. As cargas parciais definem o *momento de dipolo da ligação* ( $\mu$ ). Temos, assim, uma ligação covalente *polar*.



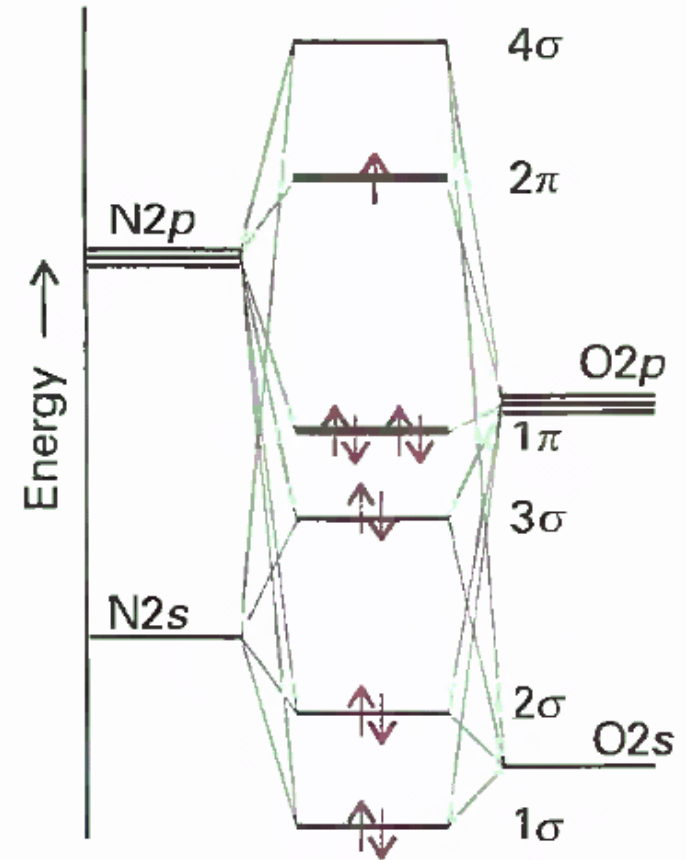
# Moléculas Diatômicas Heteronucleares

A situação mais geral, em que dois átomos multieletrônicos estão envolvidos na ligação sem que necessariamente haja uma grande diferença de eletronegatividade, é mais complexa.

A figura ao lado mostra o diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares para a molécula de NO:

N: [He]  $2s^2 2p^3$  (total de 11 elétrons de valência e  
O: [He]  $2s^2 2p^4$  8 orbitais atômicos de valência)

Sendo o átomo de oxigênio mais eletronegativo, seus orbitais  $2s$ ,  $2p_z$  e  $2p_{x,y}$  contribuem com maior peso para os orbitais moleculares ligantes  $1\sigma$ ,  $3\sigma$ , e  $1\pi_{x,y}$ . De forma semelhante, os orbitais atômicos do nitrogênio contribuem com maior peso para os orbitais moleculares anti-ligantes  $2\sigma^*$ ,  $4\sigma^*$ , e  $2\pi^*_{x,y}$ .



A configuração eletrônica de valência  $1\sigma^2 2\sigma^{*2} 3\sigma^2 1\pi^4 2\pi^{*1}$  resulta em um estado dubleto ( $s = 1/2$ ), com ordem de ligação  $b = 2.5$ .