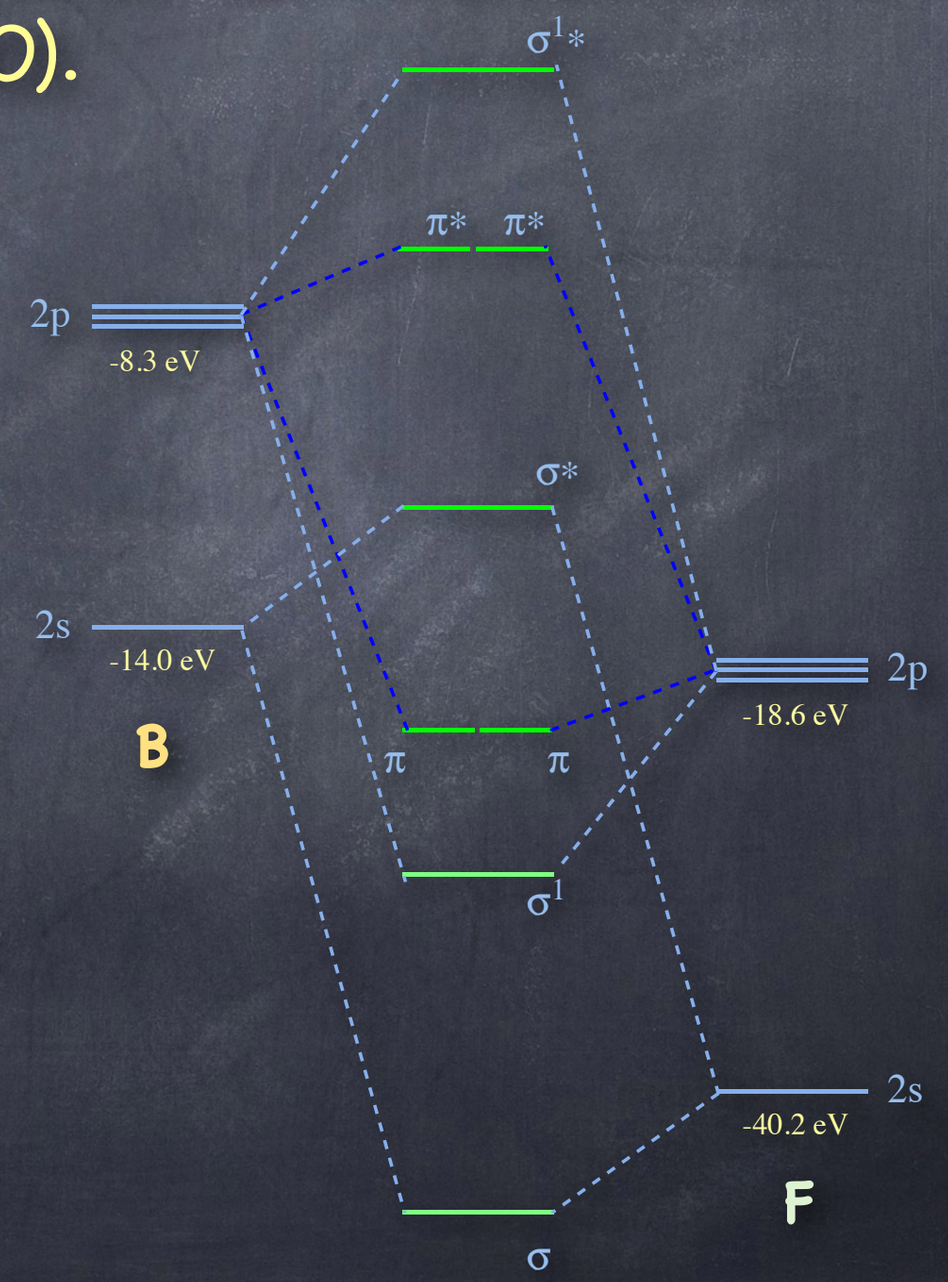
Teoria da Ligação Química

Lic. em Química Aplicada
e
Lic. em Eng. Química e Bioquímica

Aula 16

Teoria de Orbitais Moleculares

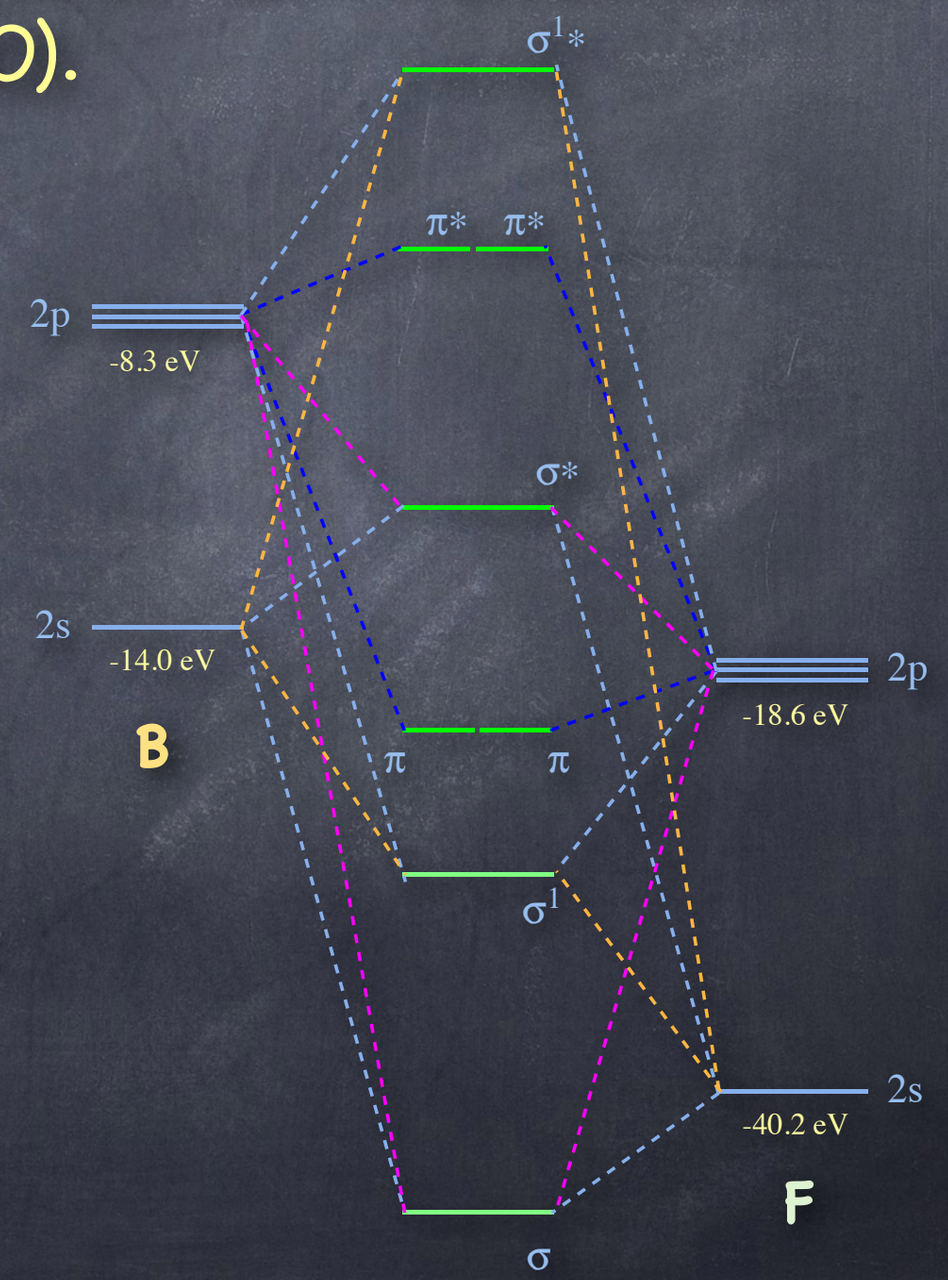
- Moléculas diatómicas heteronucleares com átomos dos 1º e 2º períodos (HF, CO, BF e NO).
- As diferenças de energia entre as OAs na molécula de BF são semelhantes às obtidas para a molécula de HF.
- Relativamente ao diagrama apresentado para o CO, *aparentemente* agora não temos inversão de ordem entre a OM σ^1 e as orbitais π.
- Para além disso, *aparentemente*, a segunda orbital σ (σ^1) é ligante (p_z), enquanto que a OM σ^* se situa acima das OMs π.



Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas diatómicas heteronucleares com átomos dos 1º e 2º períodos (HF, CO, BF e NO).

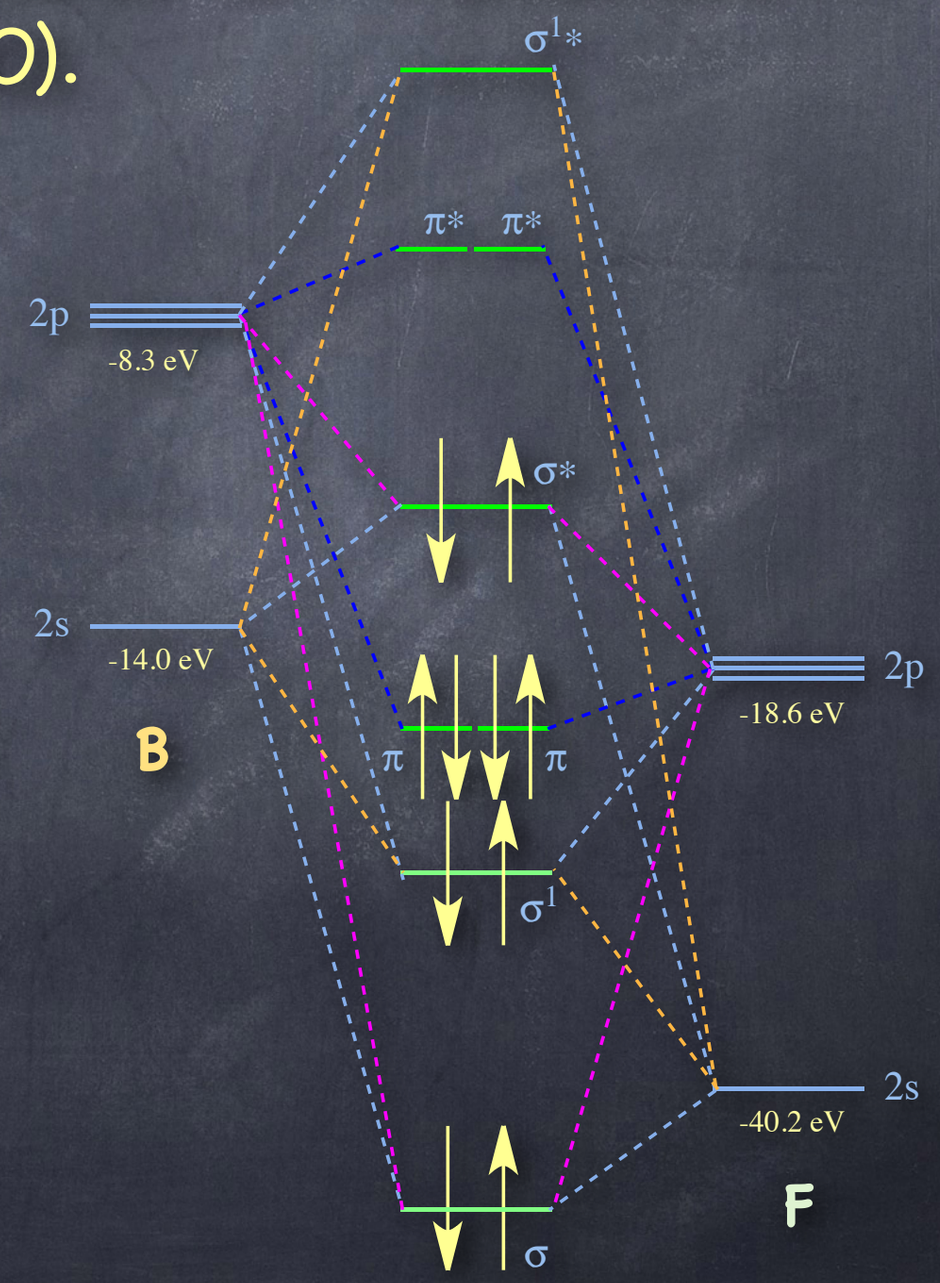
- Devido à proximidade de energias entre as orbitais *2s* do boro e *2p* do flúor, haverá uma forte mistura entre elas, o que condiciona fortemente as energias das OMs resultantes.



Teoria de Orbitais Moleculares

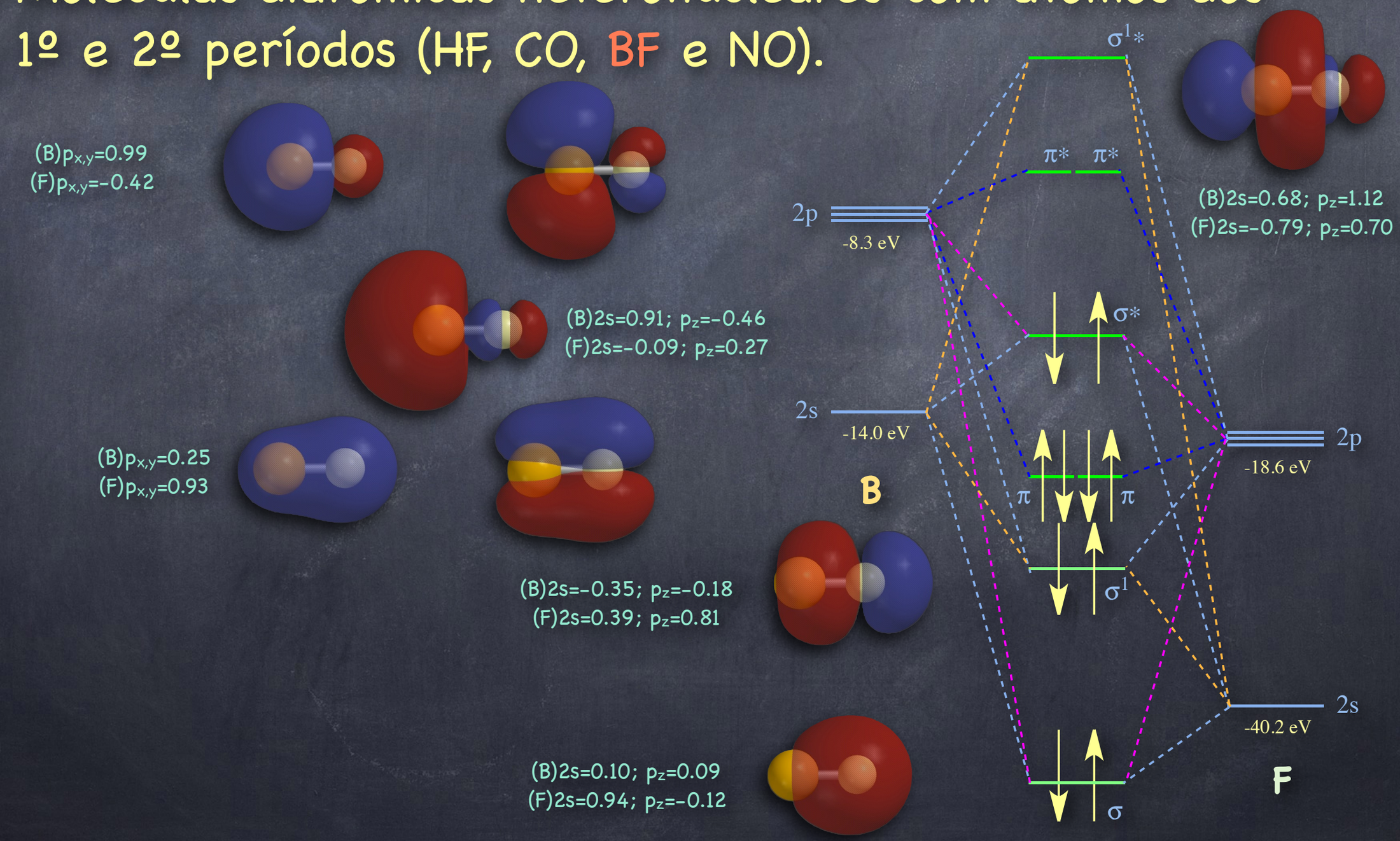
- Moléculas diatómicas heteronucleares com átomos dos 1º e 2º períodos (HF, CO, BF e NO).

- Como os átomos possuem um total de 10 eletrões de valência, poderemos preencher as primeiras cinco orbitais moleculares (como no CO).



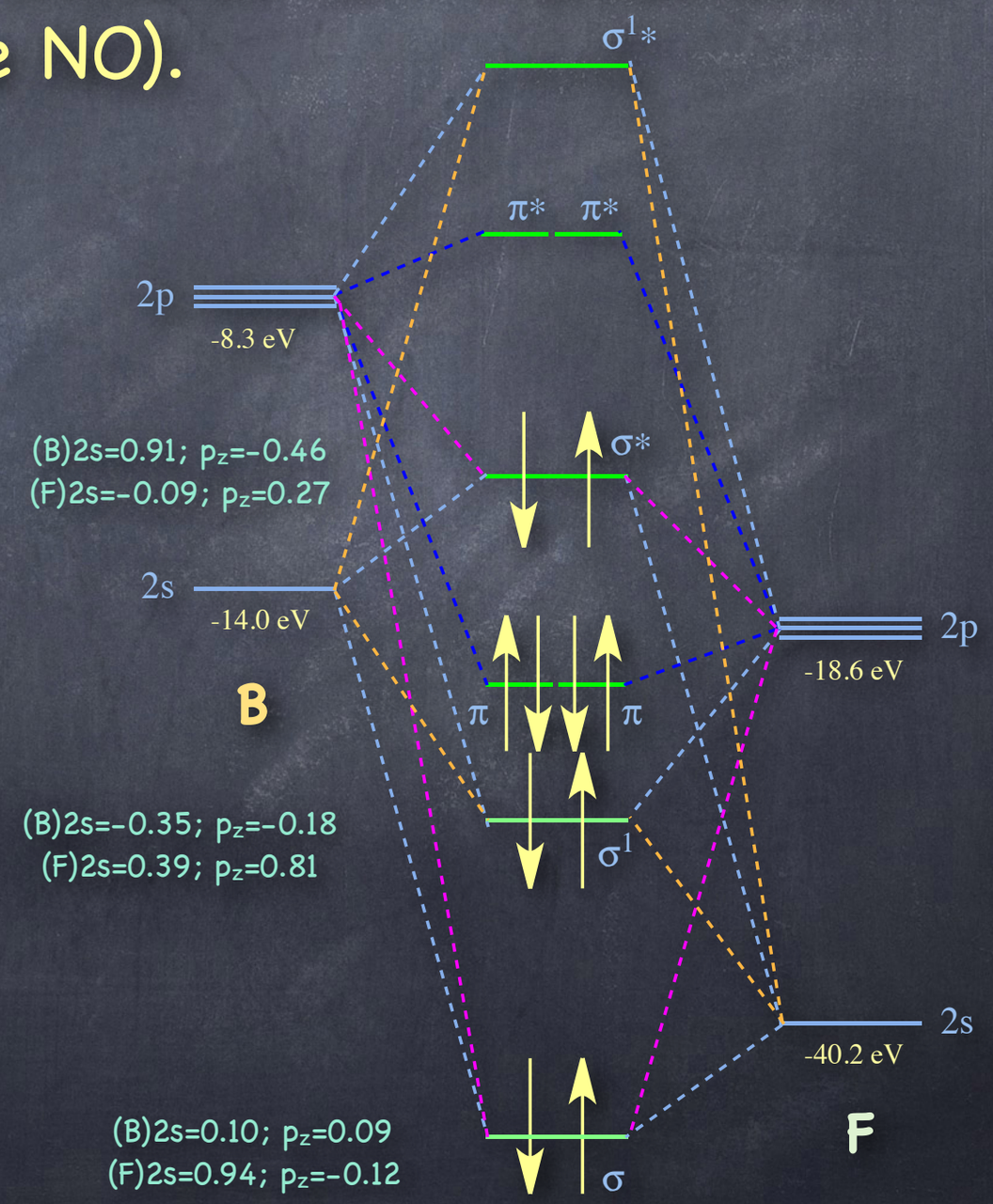
Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas diatómicas heteronucleares com átomos dos 1º e 2º períodos (HF, CO, BF e NO).



Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas diatómicas heteronucleares com átomos dos 1º e 2º períodos (HF, CO, BF e NO).
- Desenhe os diagramas de interação das orbitais atómicas nas orbitais moleculares σ, σ^1 e σ^*, e decida do seu carácter ligante, anti-ligante ou não ligante.
- Na mistura *sp* são respeitadas as regras de simetria que estabelecemos para as moléculas homonucleares?

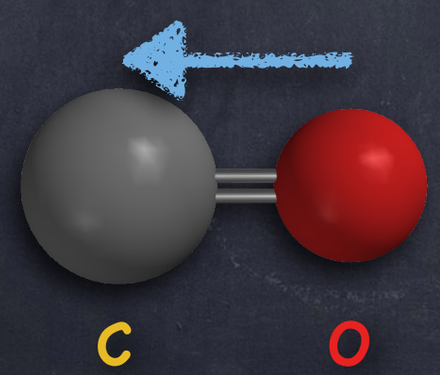


Teoria de Orbitais Moleculares

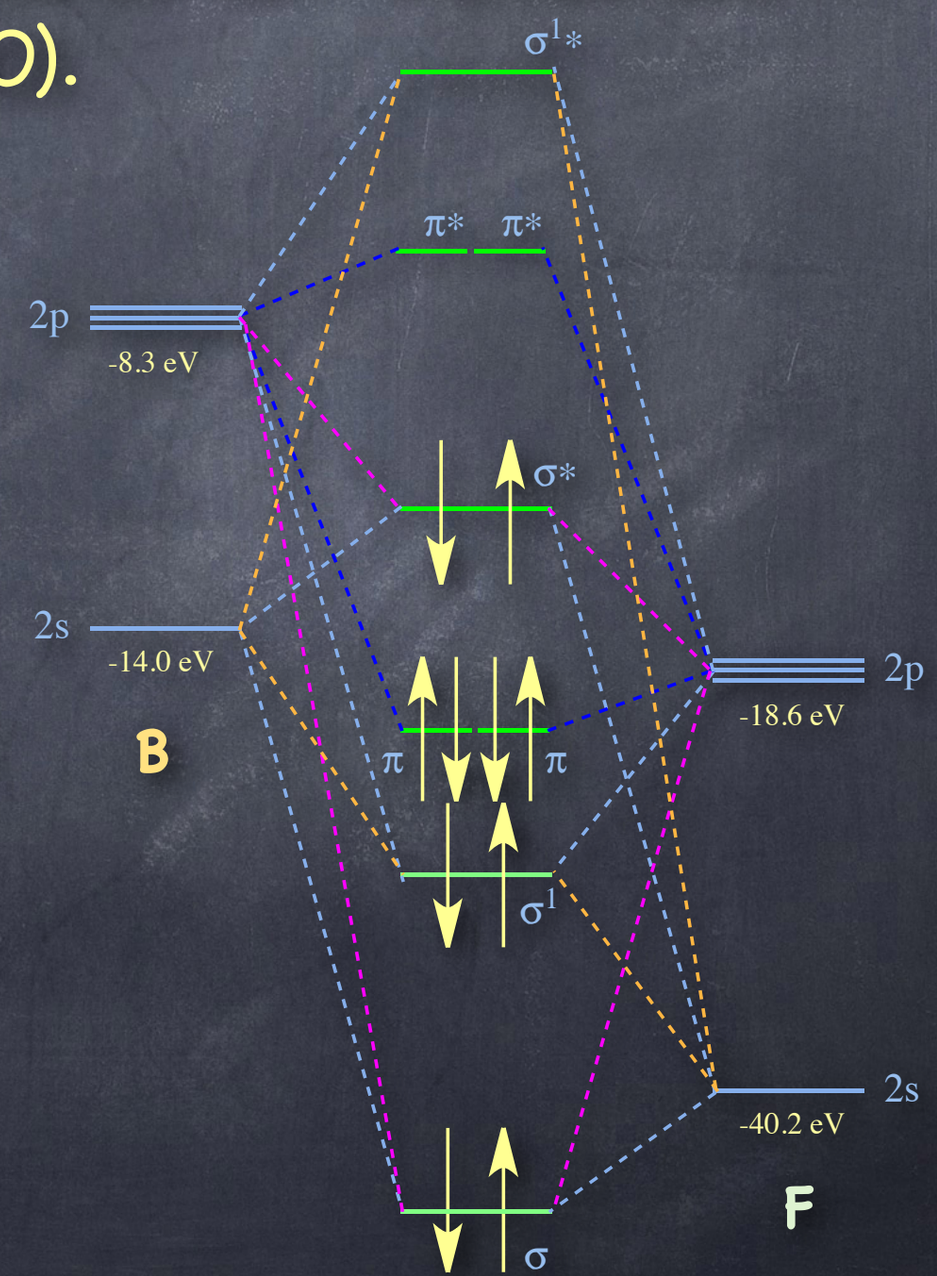
- Moléculas diatómicas heteronucleares com átomos dos 1º e 2º períodos (HF, CO, BF e NO).

- Vimos antes que a molécula de CO possui um momento dipolar pequeno, com o polo negativo sobre o átomo de carbono.

- Do diagrama ao lado, e dos coeficientes de participação no slide anterior, o que pode prever sobre o momento dipolar da molécula de BF?

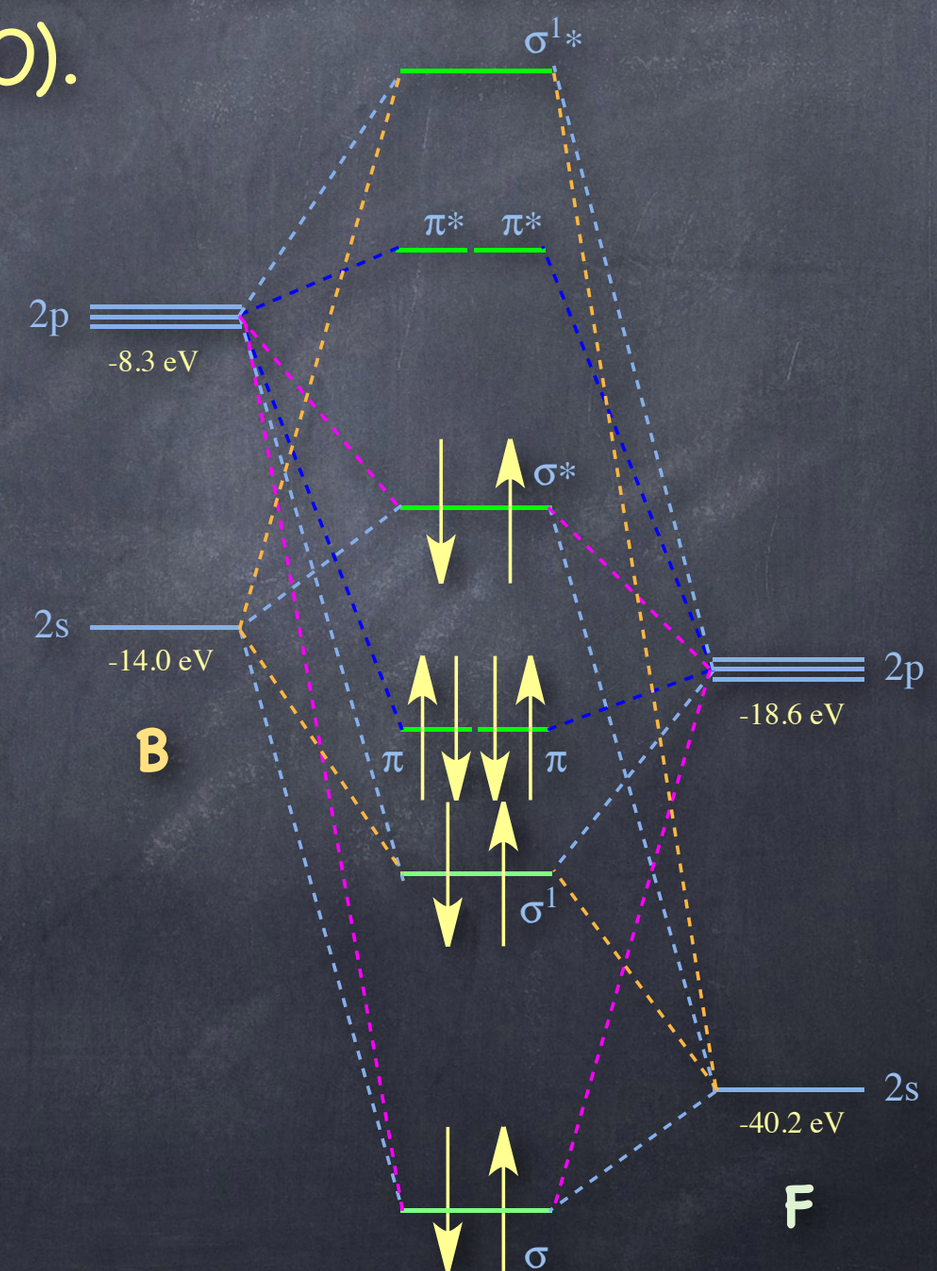


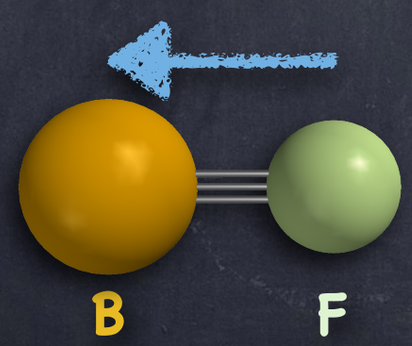
$$\mu = 0.14D$$



Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas diatómicas heteronucleares com átomos dos 1º e 2º períodos (HF, CO, BF e NO).
- Do diagrama ao lado, e dos coeficientes de participação, no slide anterior, o que pode prever sobre o momento dipolar da molécula de BF?
- A sua previsão está de acordo com os dados abaixo?
- Explique estes dados.

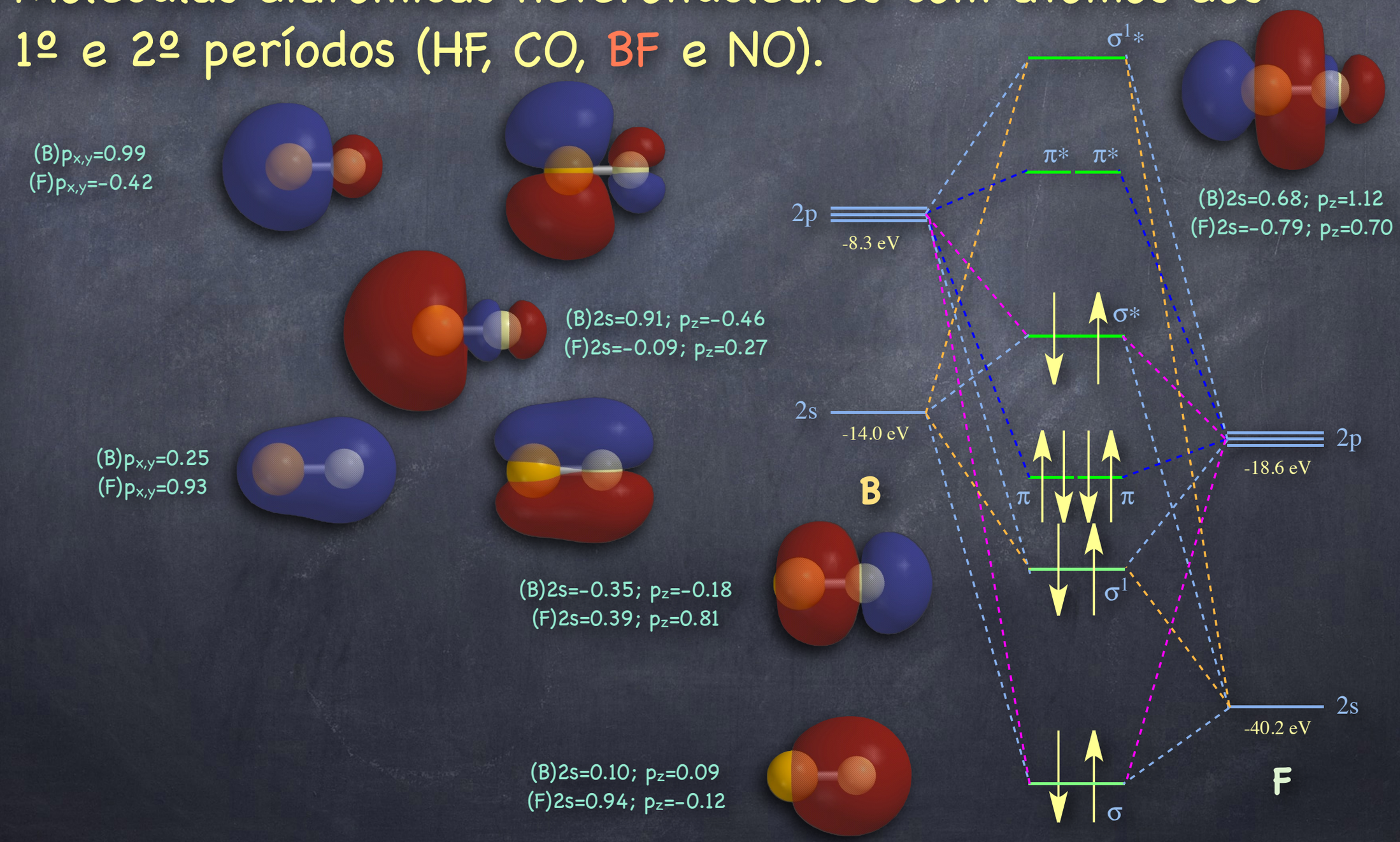




$$\mu = 0.64D$$

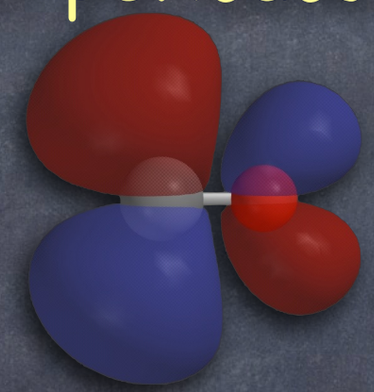
Teoria de Orbitais Moleculares

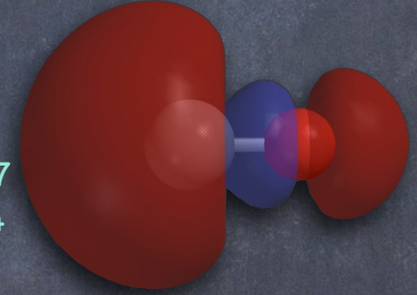
- Moléculas diatómicas heteronucleares com átomos dos 1º e 2º períodos (HF, CO, BF e NO).



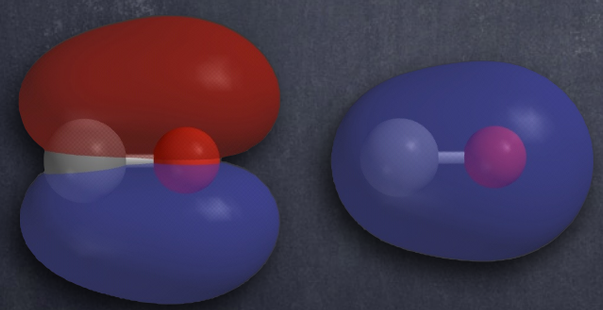
Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas diatómicas heteronucleares com átomos dos 1º e 2º períodos (HF, CO, BF e NO).

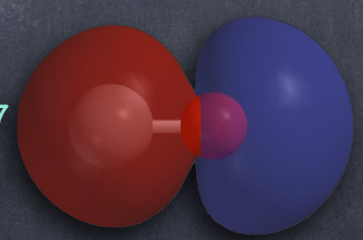




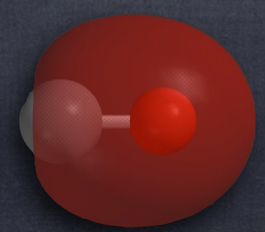
(C)2s=0.74; p_z=-0.57
(O)2s=0.05; p_z=0.44



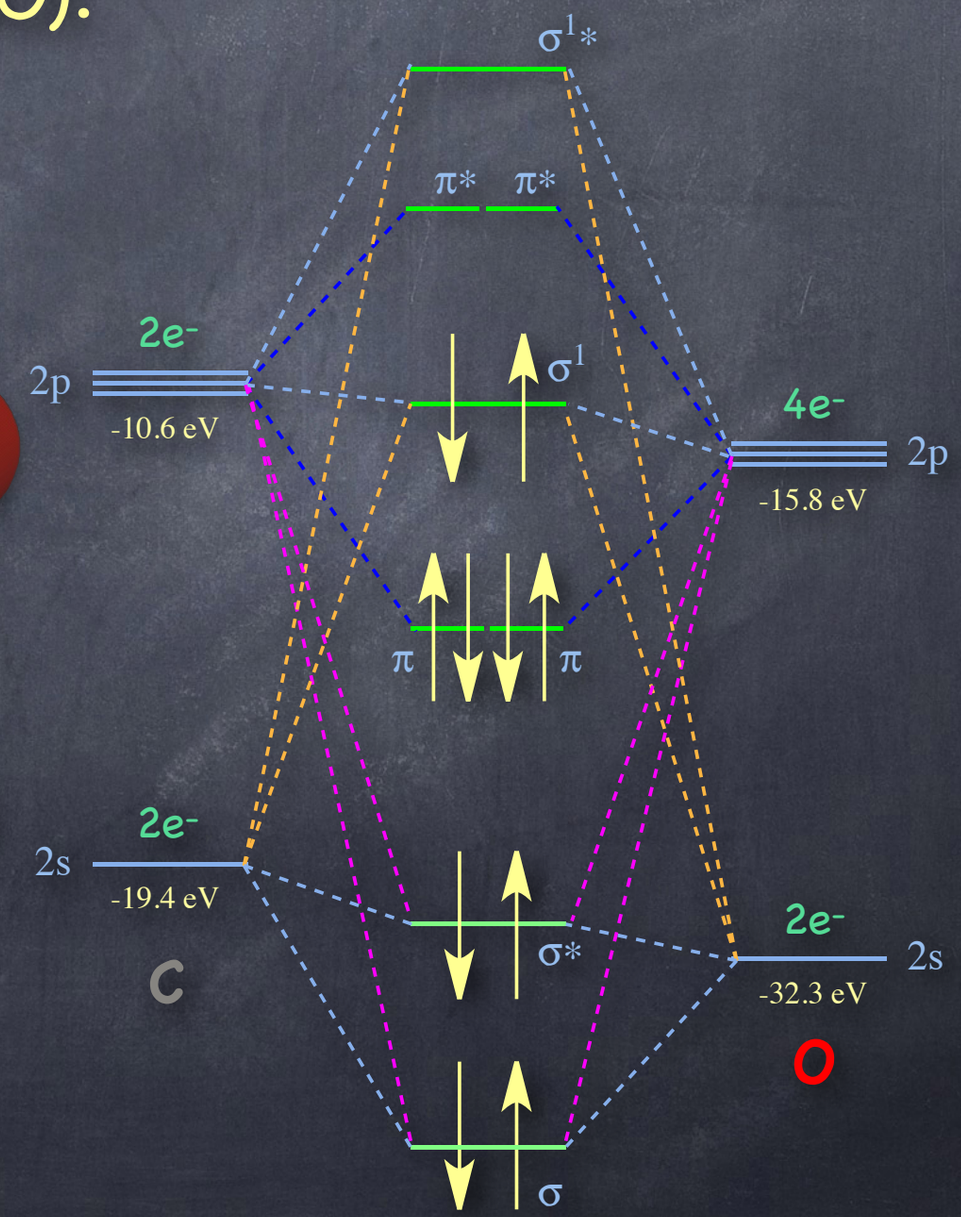
(C)$p_{x,y}$=0.45
(O)$p_{x,y}$=0.80



(C)2s=-0.56; p_z=-0.07
(O)2s=0.64; p_z=0.61

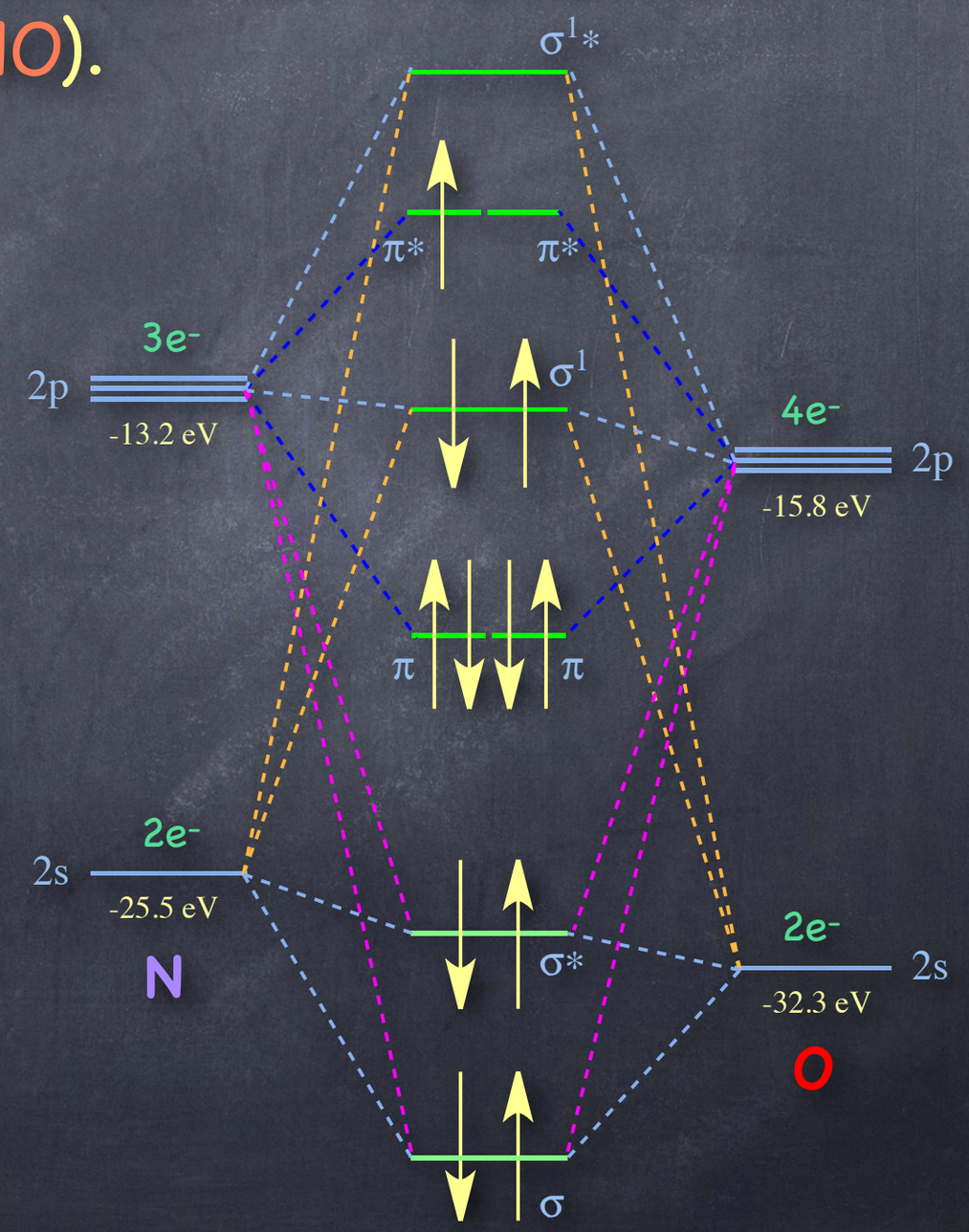


(C)2s=0.24; p_z=0.17
(O)2s=0.77; p_z=-0.21



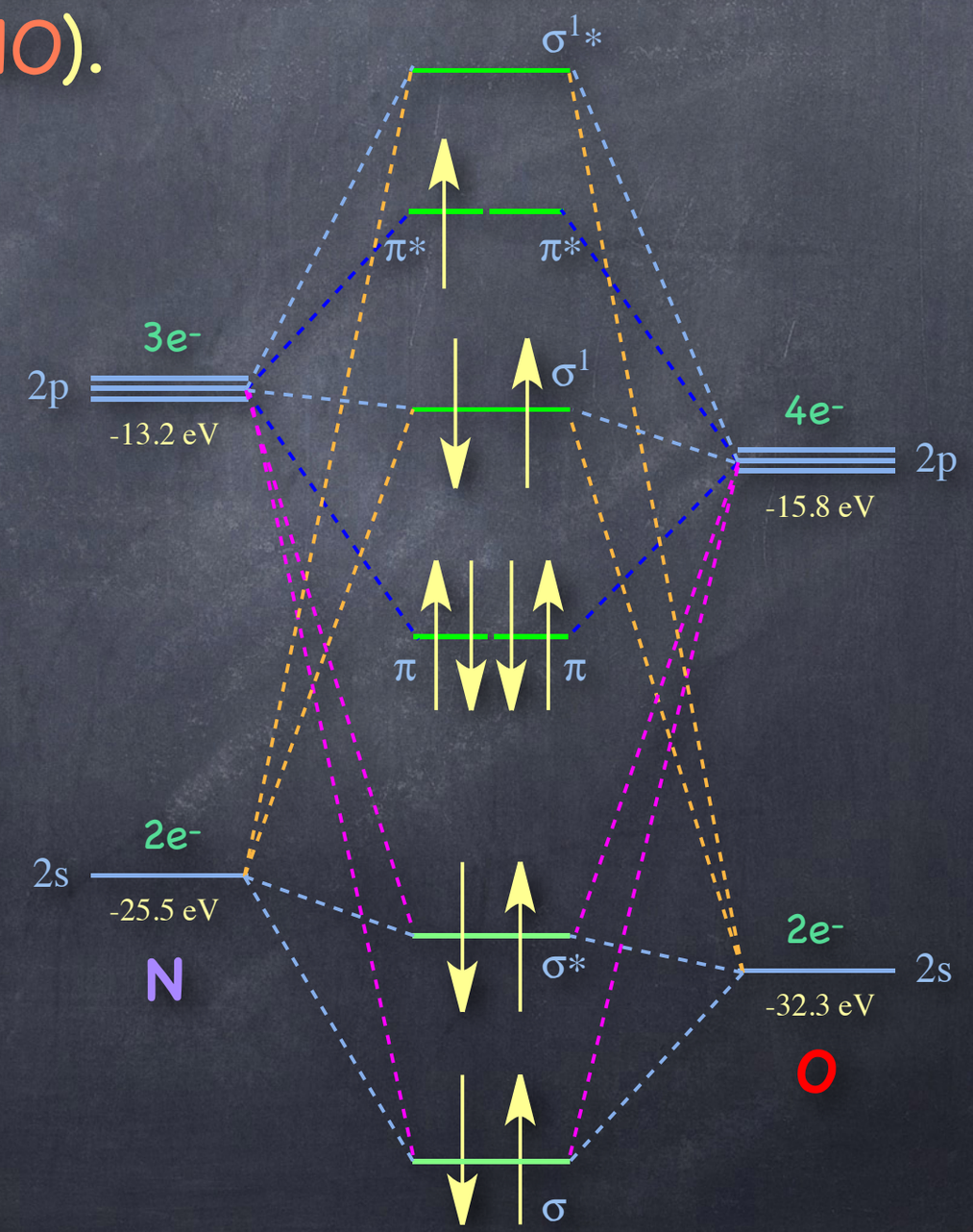
Teoria de Orbitais Moleculares

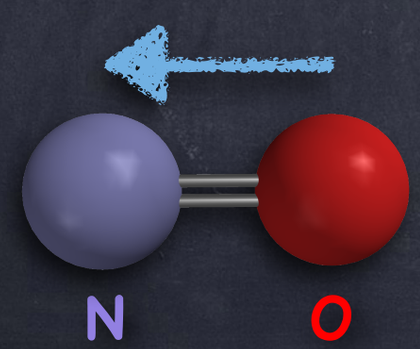
- Moléculas diatómicas heteronucleares com átomos dos 1º e 2º períodos (HF, CO, BF e NO).
- A molécula de NO, devido à proximidade de eletronegatividades entre os dois átomos, apresenta uma configuração eletrónica semelhante à da molécula de CO.
- No entanto, como possui um número ímpar de eletrões, é uma molécula radicalar (paramagnética, com multiplicidade de spin = 2: dupleto), apresentando um eletrão desemparelhado nas orbitais π^*.
- Se a molécula perder um eletrão, ficará com a configuração eletrónica do CO.



Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas diatómicas heteronucleares com átomos dos 1º e 2º períodos (HF, CO, BF e NO).
- Qual a previsão que faz do momento dipolar da molécula de NO?
- A sua previsão coincide com os dados abaixo?
- Racionalize estes dados.





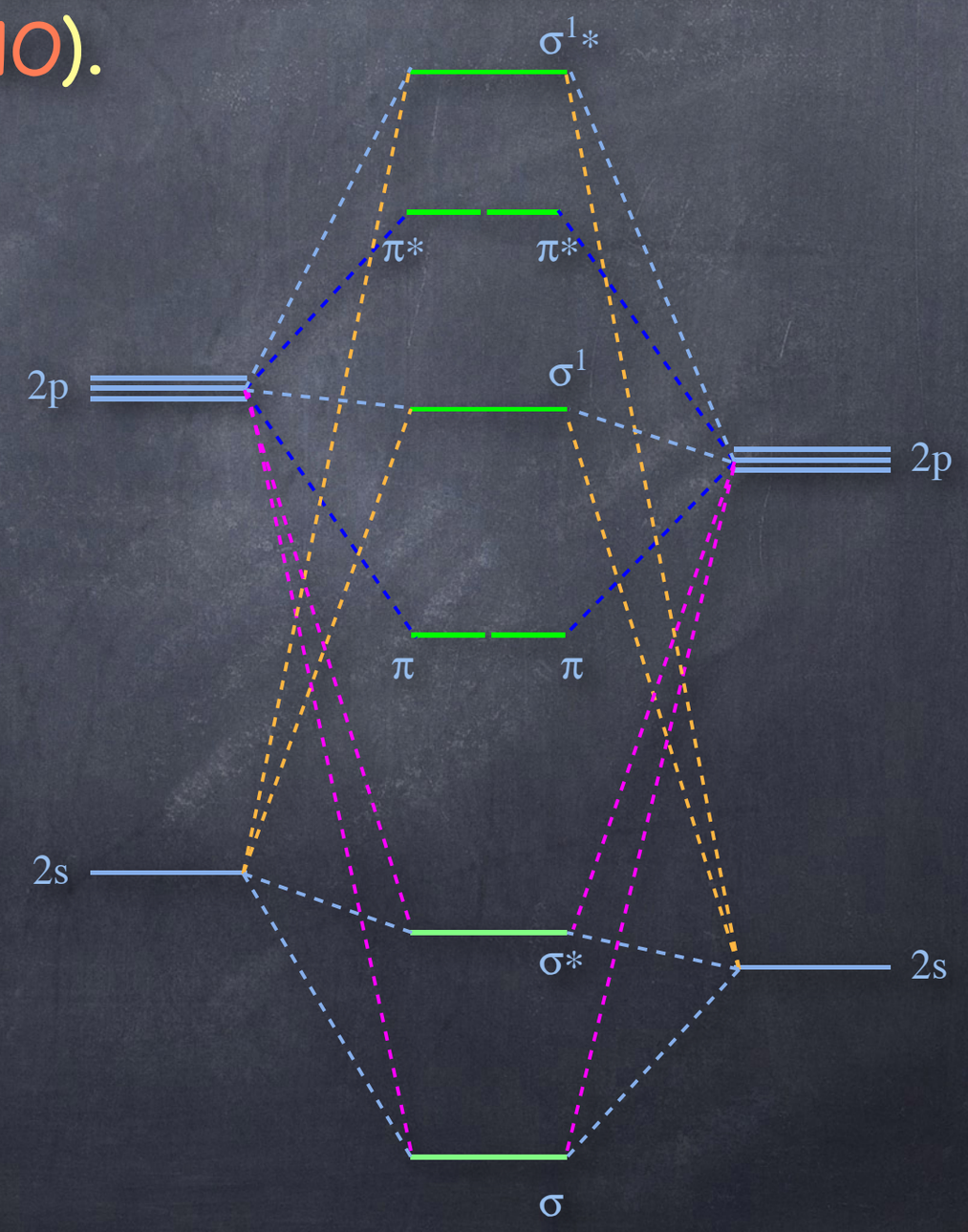
$$\mu = 0.28$$

Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas diatómicas heteronucleares com átomos dos 1º e 2º períodos (HF, CO, BF e NO).
- Escreva as configurações eletrónicas de todas as moléculas apresentadas (homonucleares e heteronucleares).
- Por exemplo, para a molécula de C_2, poderemos escrever:

$$(1\sigma_g)^2\ (2\sigma_u)^2\ (1\pi_u)^4$$

- O que aconteceria às moléculas de C_2, CO, BF e NO se fosse adicionado ou retirado um eletrão a cada uma delas?



Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas poliatómicas (BeH_2 e H_2O).

- Até ao momento estudámos apenas moléculas diatómicas.
- Apesar de, nas moléculas diatómicas, existirem já diferenças importantes entre a TEV e a TOM, não há ainda uma nítida clarificação do conceito de orbitais localizadas vs. orbitais deslocalizadas.
- No entanto, a diferença torna-se evidente quando passamos a considerar moléculas poliatómicas.

Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas poliatómicas (BeH_2 e H_2O).

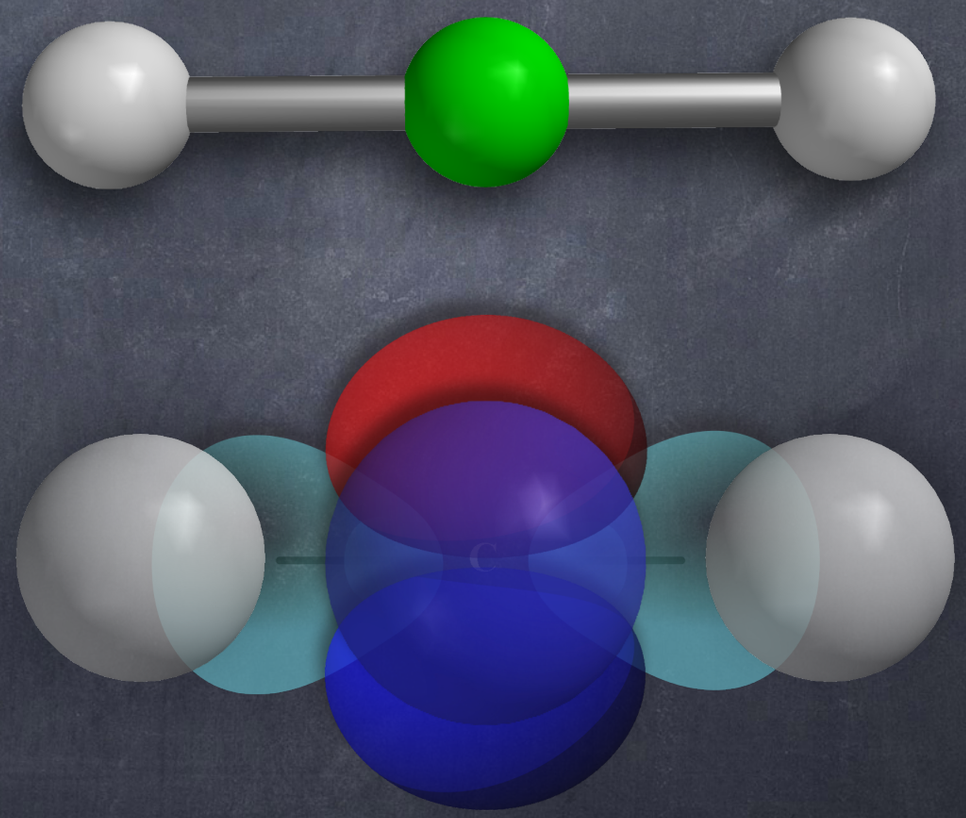
- A primeira molécula que vamos estudar é, pela sua simplicidade, a molécula de hidreto de berílio (BeH_2).

- Proponha uma estrutura para a molécula de BeH_2, com base no modelo de RPECV e na TEV.

Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas poliatómicas (BeH_2 e H_2O).

- A primeira molécula que vamos estudar é, pela sua simplicidade, a molécula de hidreto de berílio (BeH_2).
- O BeH_2 é uma molécula triatómica linear.
- Segundo a TEV, a molécula é formada à custa da sobreposição de orbitais híbridas *2sp* do átomo de Be com orbitais *1s* dos átomos de hidrogénio.
- As duas orbitais moleculares são, segundo a TEV, rigorosamente iguais, ou seja, terão a mesma energia.

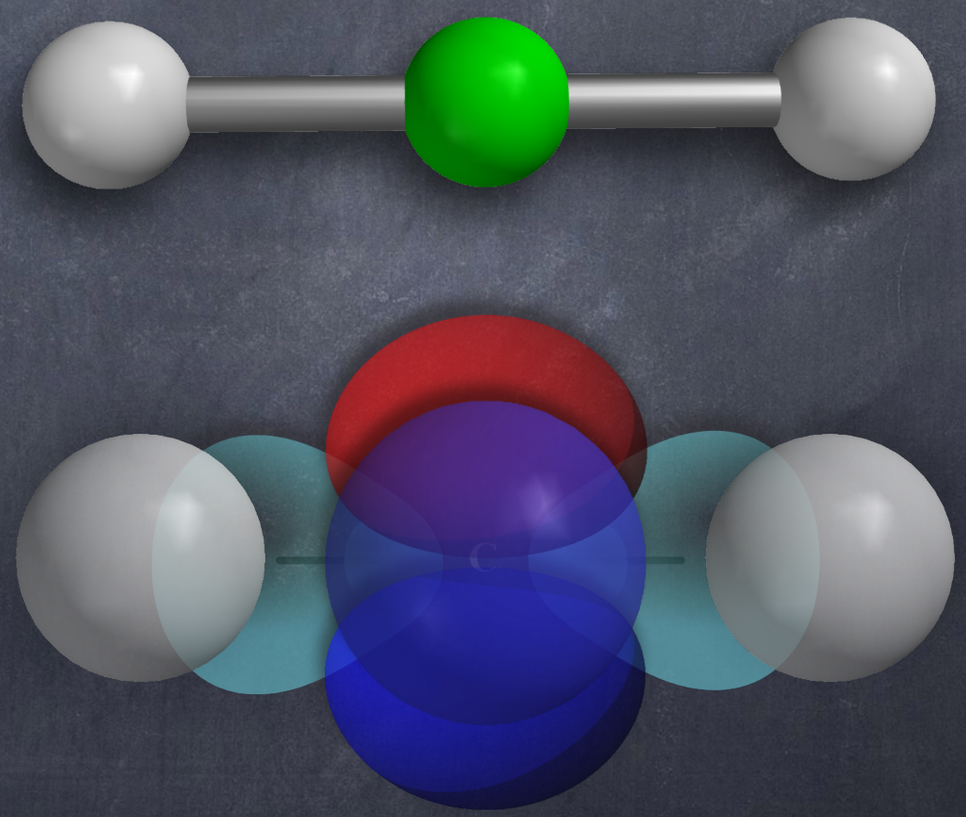


A molécula de BeH_2, segundo a TEV

Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas poliatómicas (BeH_2 e H_2O).

- Vejamos agora como esta molécula é descrita pela TOM.
- No átomo de berílio vamos considerar apenas as orbitais do nível de valência.
- Nos átomos de hidrogénio vamos considerar apenas a orbital *1s*, uma vez que já vimos que as orbitais *2p* do átomo de hidrogénio são pouco relevantes (reveja a molécula de HF).

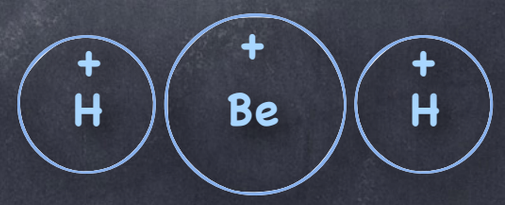


A molécula de BeH_2, segundo a TEV

Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas poliatómicas (BeH_2 e H_2O).

- Quando os três átomos se aproximam, podemos inicialmente imaginar a mistura das orbitais *1s* dos átomos de H com a orbital *2s* do átomo de Be.
- Repare-se que não há razão para a mistura com um dos átomos de H ser diferente da mistura com o outro átomo de H.
- Ou seja, a mistura de orbitais acontece, em simultâneo, entre as três orbitais atómicas *s* dos três átomos.



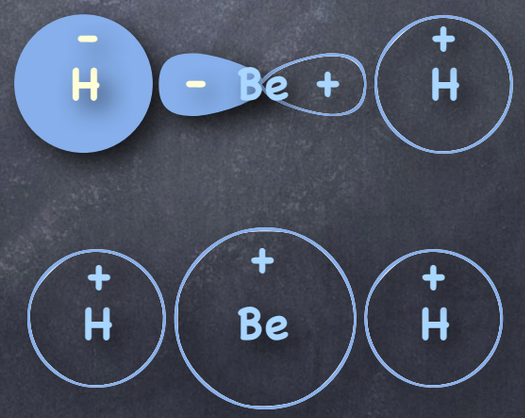
Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas poliatómicas (BeH_2 e H_2O).

- Podemos, de seguida, imaginar a mistura da orbital $2p_z$ do Be com as orbitais $1s$ dos átomos de hidrogénio.

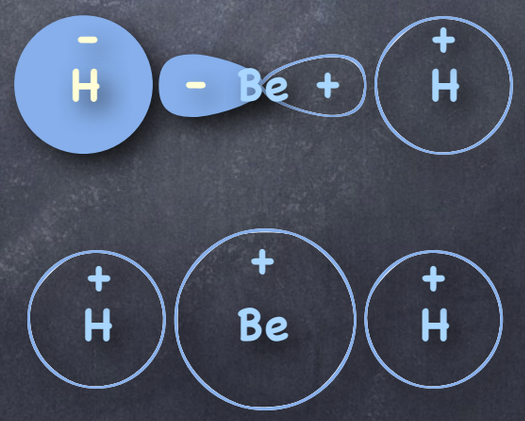
- De modo a haver interferência construtiva das três funções de onda, teremos de inverter o sinal da função de um dos átomos de hidrogénio.

- Esta orientação das orbitais é designada como Combinação Linear com Simetria Adaptada (SALC - Symmetry Adapted Linear Combination).



Teoria de Orbitais Moleculares

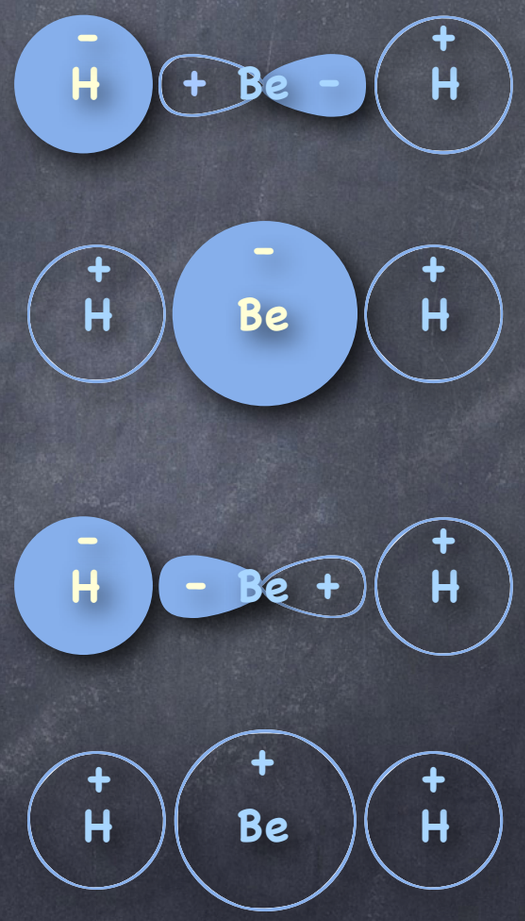
- Moléculas poliatómicas (BeH_2 e H_2O).
- As duas primeiras OMs são ligantes, uma vez que há interferência construtiva entre as orbitais do átomo central e as orbitais dos átomos periféricos.
- Agora temos de acrescentar as respetivas orbitais anti-ligantes.



Teoria de Orbitais Moleculares

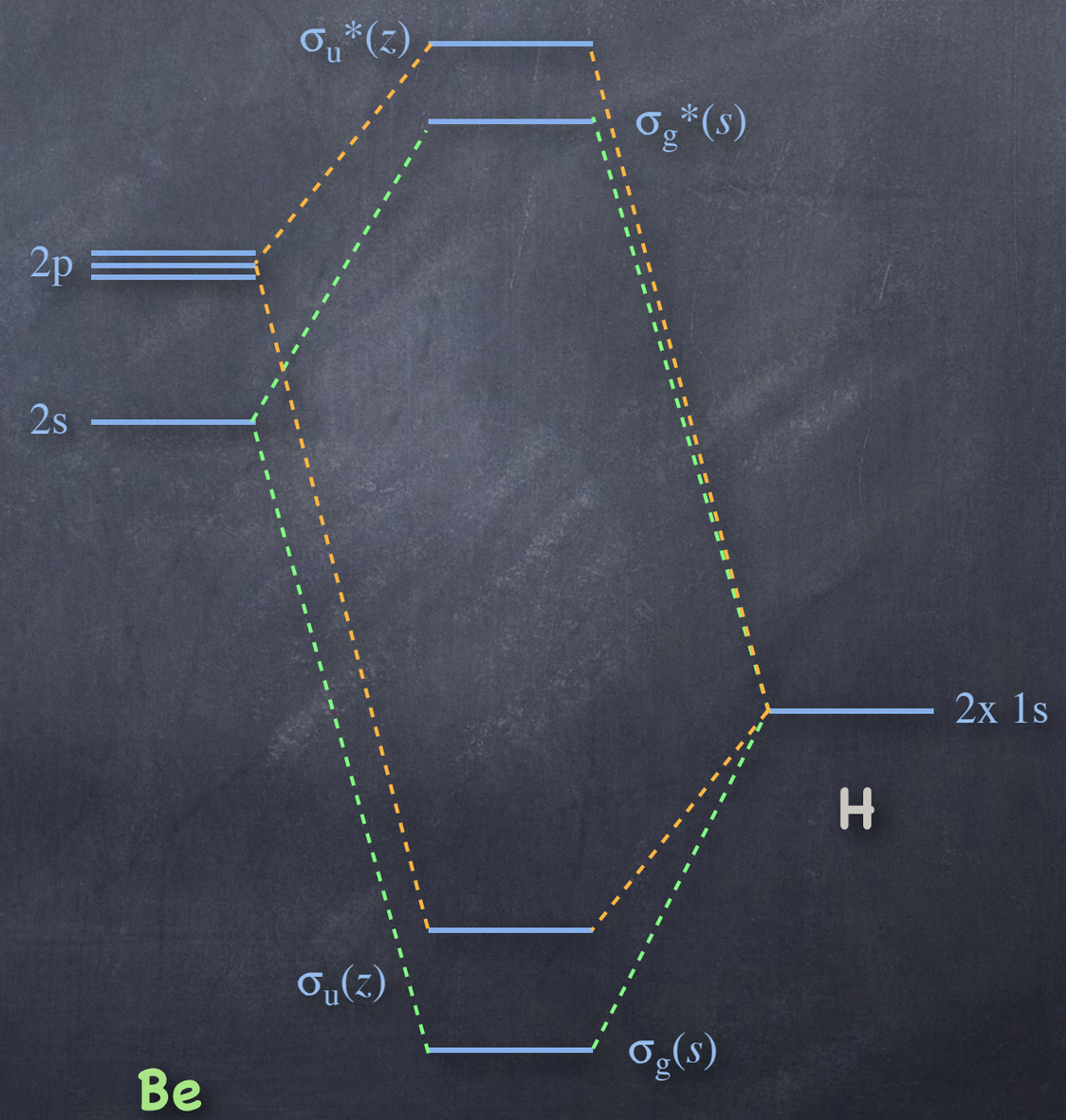
- Moléculas poliatómicas (BeH_2 e H_2O).

- As duas primeiras OMs são ligantes, uma vez que há interferência construtiva entre as orbitais do átomo central e as orbitais dos átomos periféricos.
- Agora temos de acrescentar as respetivas orbitais anti-ligantes.
- Para isso, basta multiplicar o átomo central (ou os dois átomos laterais) por -1.



Teoria de Orbitais Moleculares

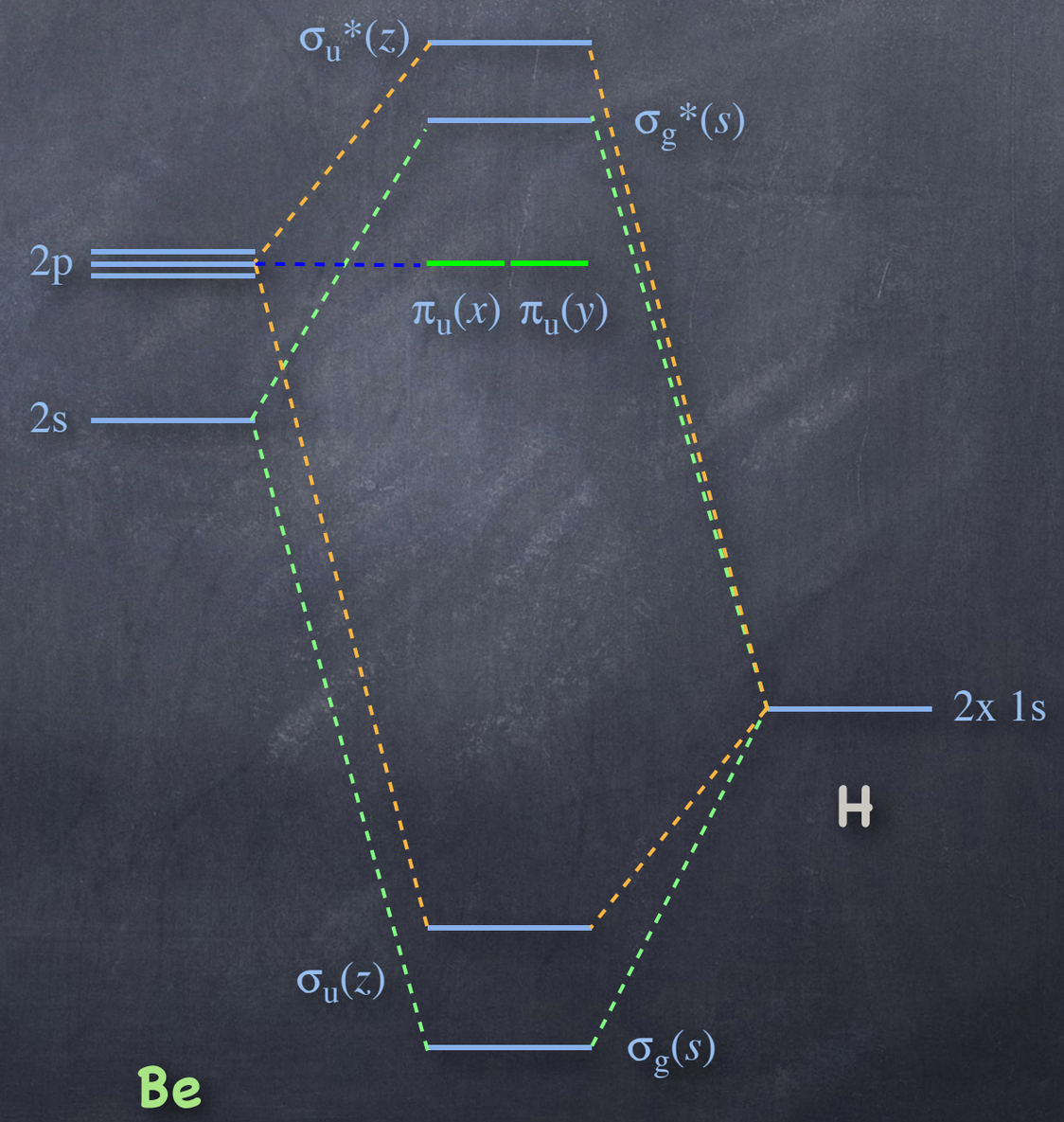
- Moléculas poliatómicas (BeH_2 e H_2O).
- Se representarmos estas quatro OMs num diagrama de energias, obtemos:



Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas poliatómicas (BeH_2 e H_2O).

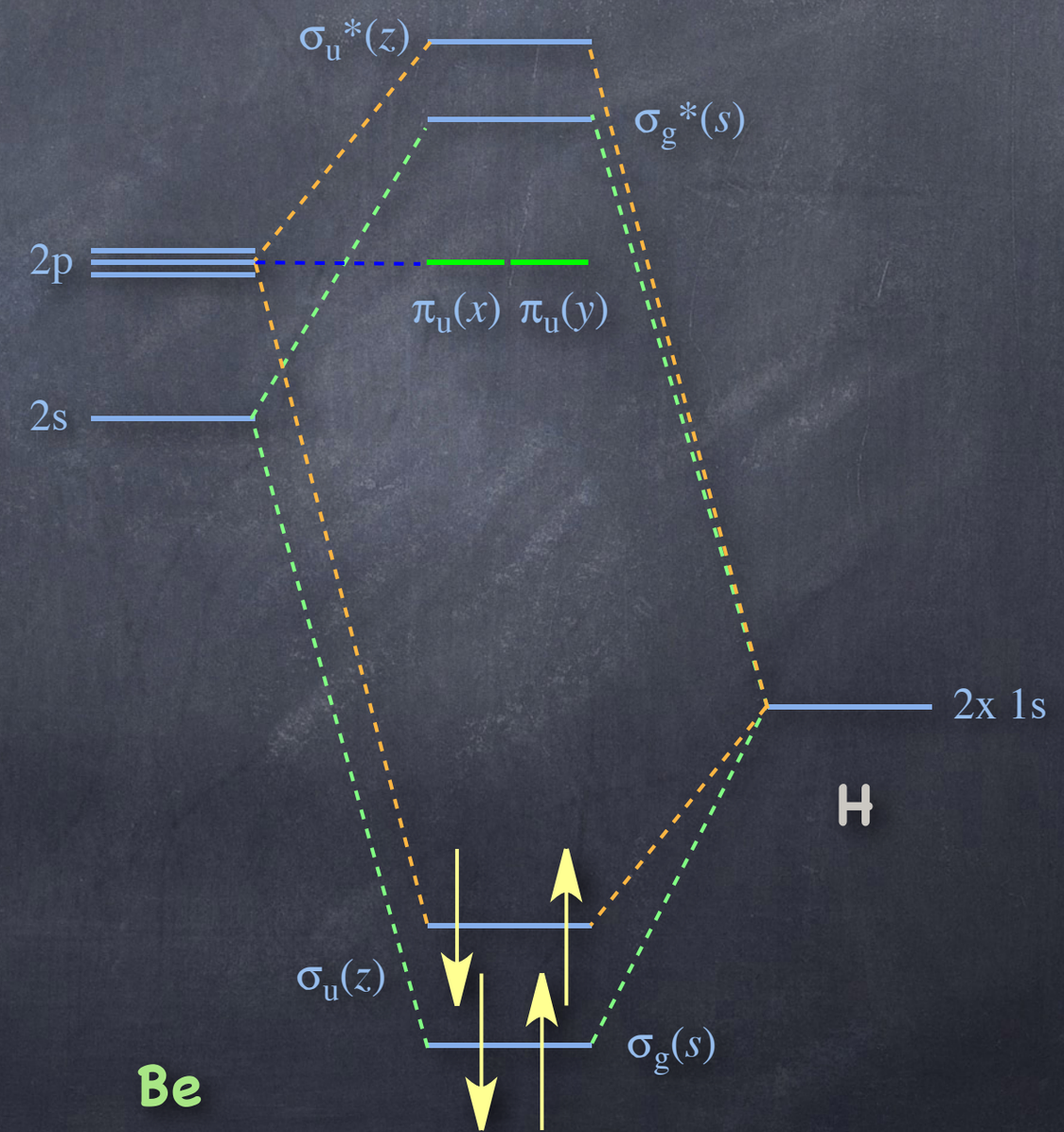
- Se representarmos estas quatro OMs num diagrama de energias, obtemos:
- Como o átomo de berílio tem ainda duas orbitais *p* não utilizadas e que, sendo ortogonais às orbitais *s*, não podem ser misturadas com elas, teremos então a formação de duas orbitais π não ligantes que se situam sobre o átomo de Be. De facto, serão exactamente iguais às orbitais *p* originais.



Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas poliatómicas (BeH_2 e H_2O).

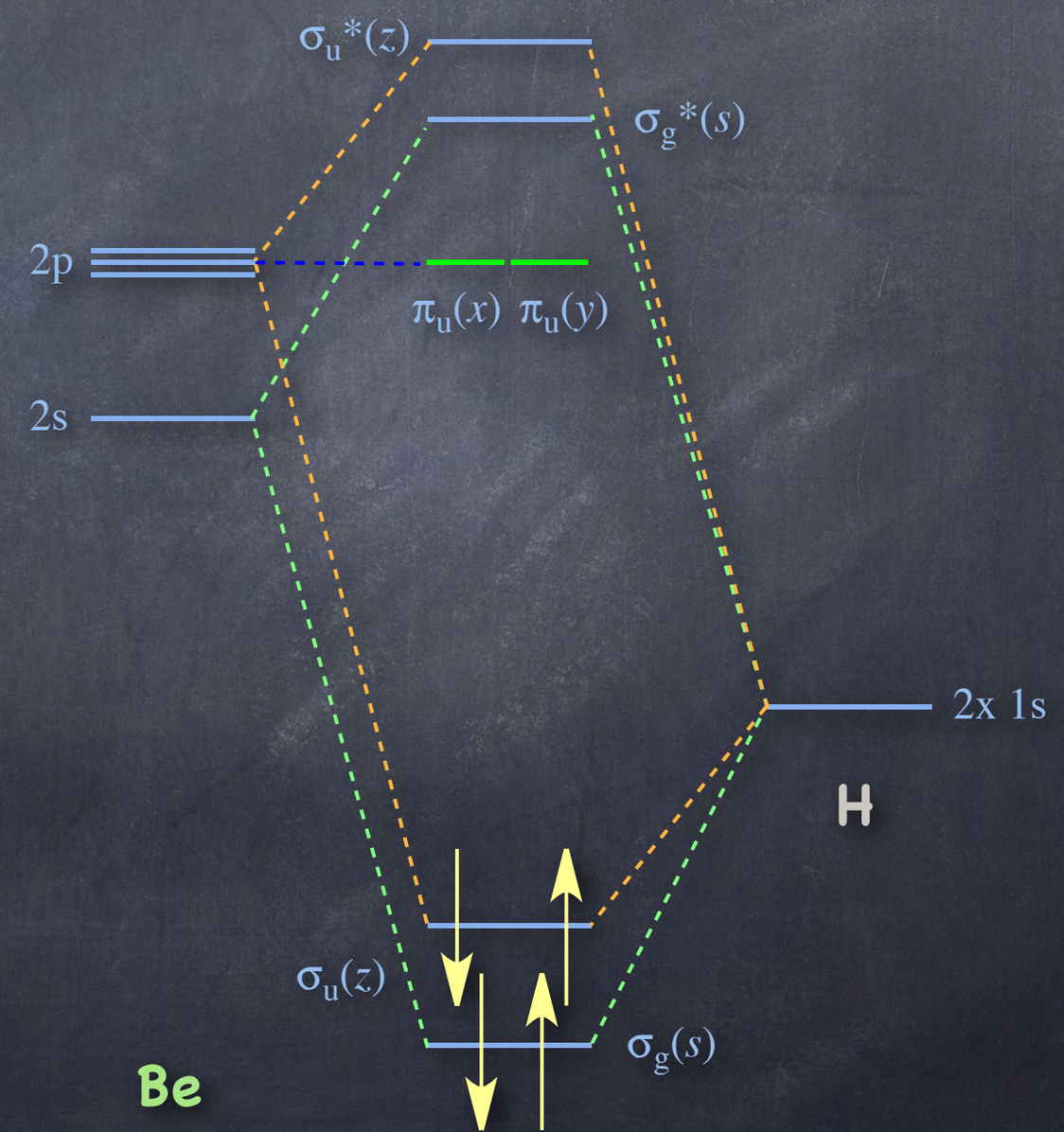
- Os três átomos possuem, em conjunto, 4 eletrões de valência. Assim, poderão ser preenchidas as duas primeiras orbitais ligantes.



Teoria de Orbitais Moleculares

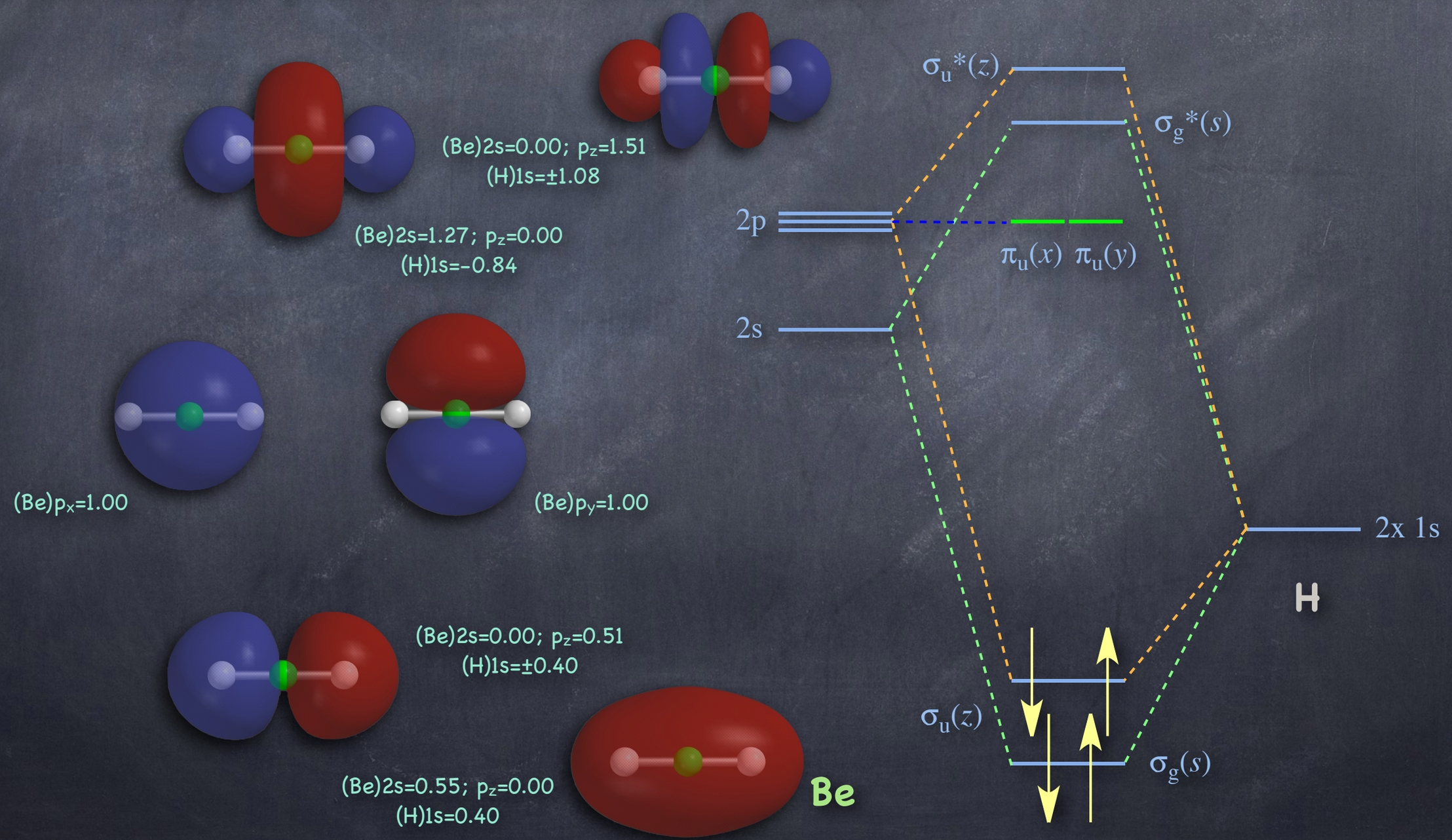
- Moléculas poliatómicas (BeH_2 e H_2O).

- Vemos, então, que há uma enorme diferença entre o resultado obtido com a TOM e o resultado obtido com a TEV.
- Enquanto que na TEV as duas OMs são exactamente iguais e localizadas entre dois átomos, na TOM as duas orbitais são diferentes, com diferentes energias, e deslocalizadas entre todos os átomos.
- As orbitais calculadas com TOM têm as geometrias:

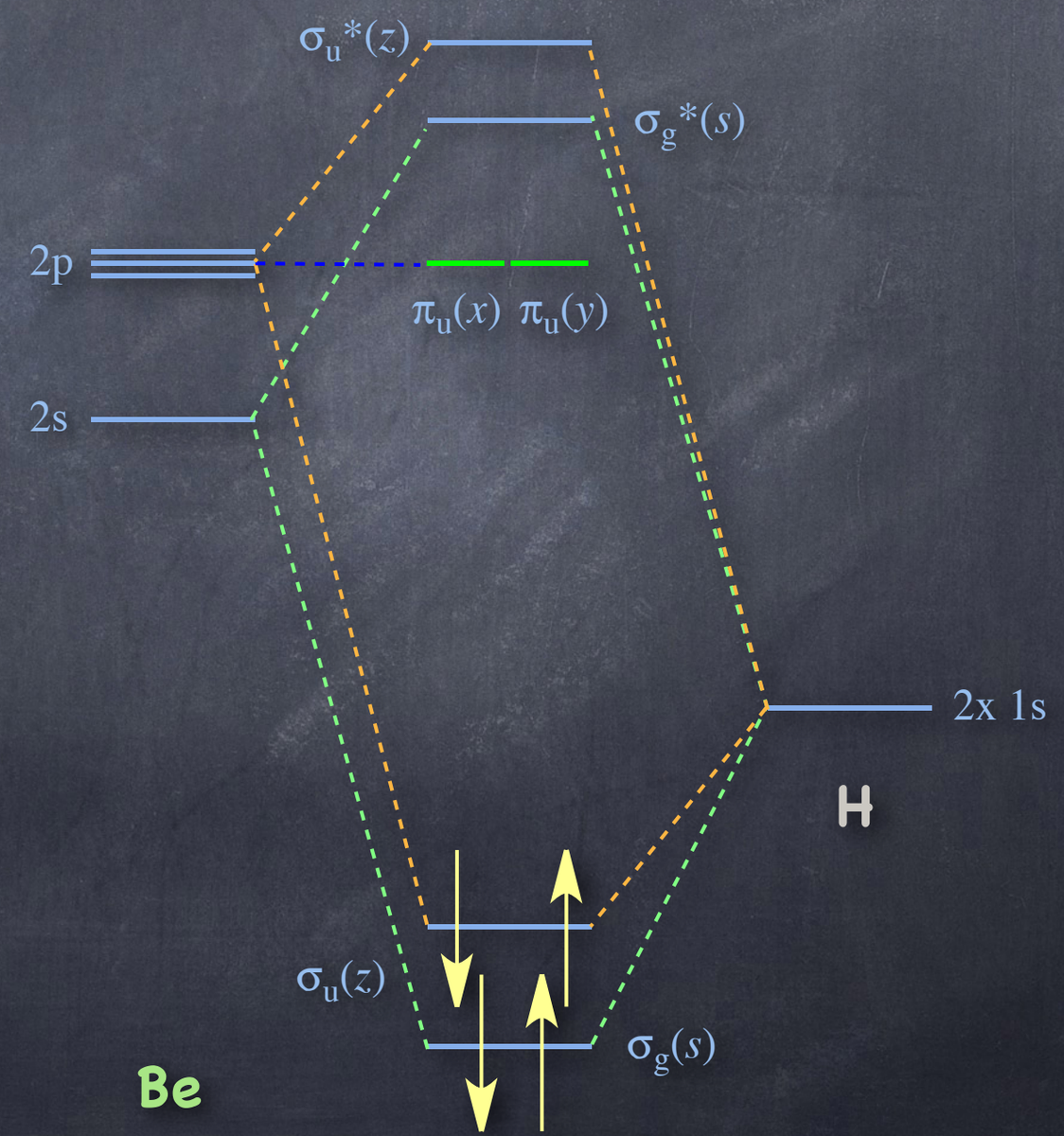


Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas poliatómicas (BeH_2 e H_2O).



Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas poliatómicas (BeH_2 e H_2O).

- Podemos acrescentar agora, ao diagrama, as linhas relativas à mistura sp?
- Porquê?