

# Teoria da Ligação Química

Lic. em Química Aplicada

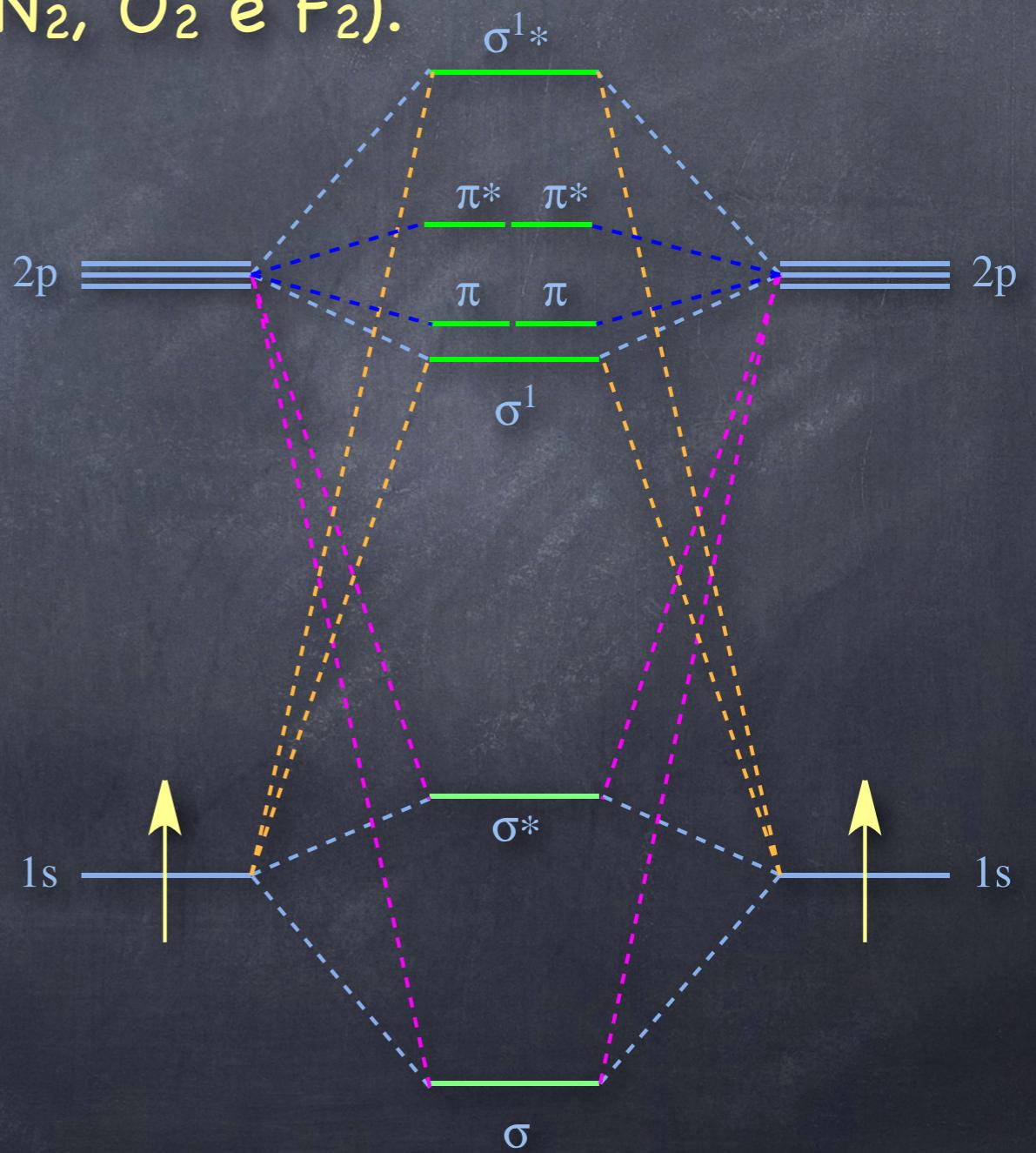
e

Lic. em Eng. Química e  
Bioquímica

# Aula 14

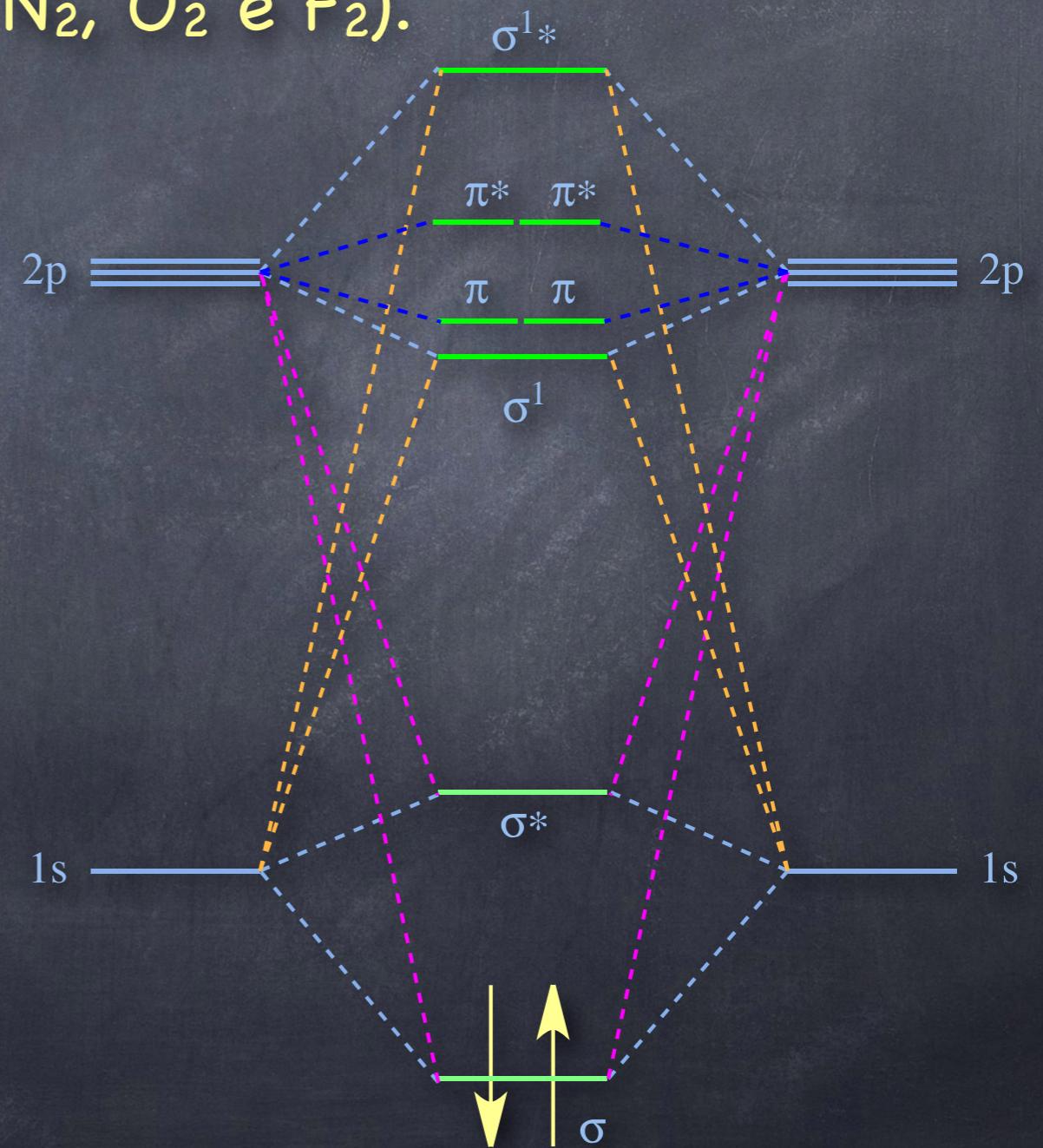
# Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas diatómicas homonucleares com átomos do 2º período ( $\text{Li}_2$ ,  $\text{Be}_2$ ,  $\text{B}_2$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  e  $\text{F}_2$ ).
- Vimos que o diagrama de orbitais moleculares para a molécula de  $\text{H}_2$  poderia ser representado como na figura ao lado.
- Como nesta molécula só há **dois eletrões**, eles ocuparão ambos o nível de energia mais baixo.



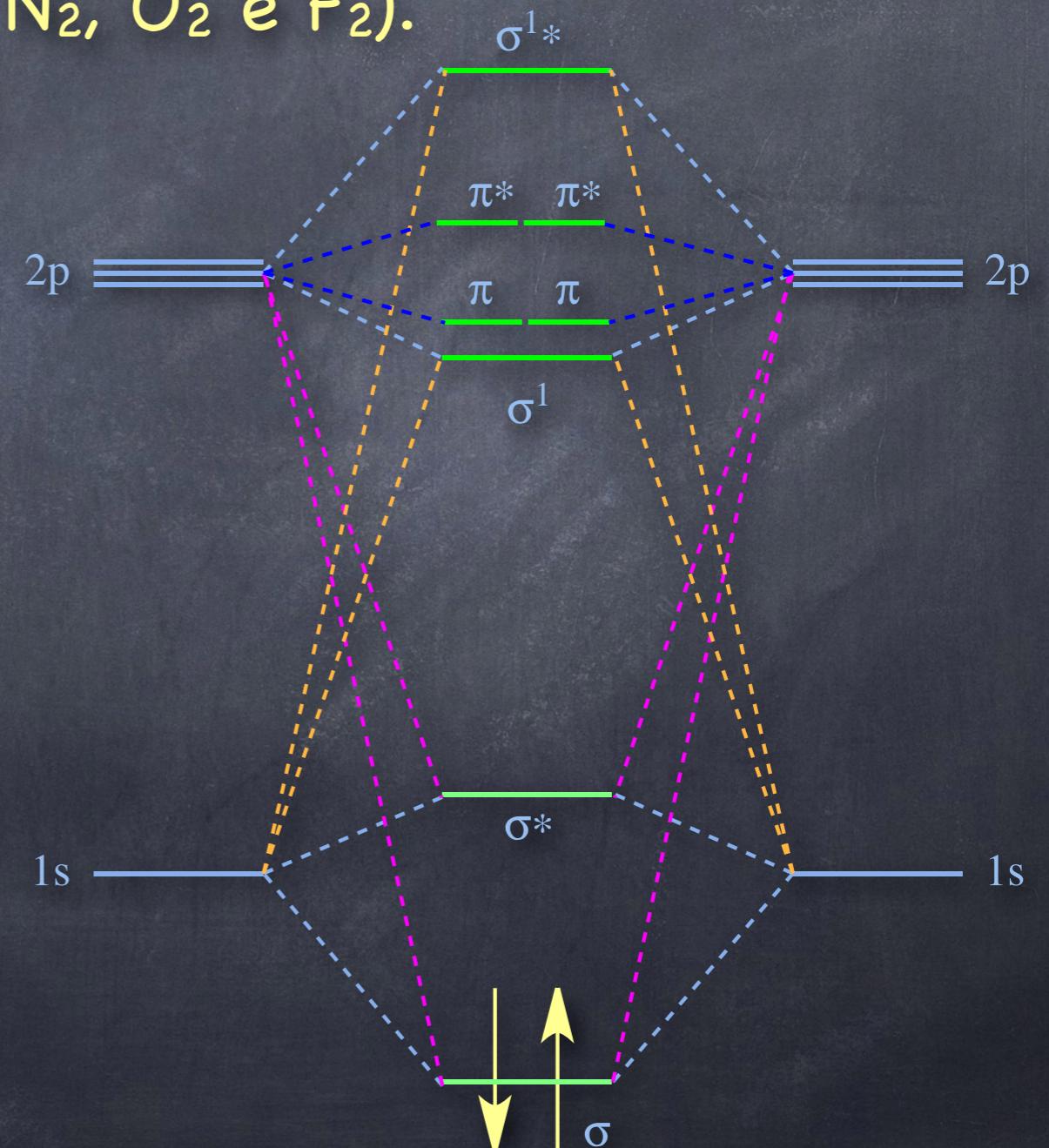
# Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas diatómicas homonucleares com átomos do 2º período ( $\text{Li}_2$ ,  $\text{Be}_2$ ,  $\text{B}_2$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  e  $\text{F}_2$ ).
- Como nesta molécula só há **dois eletrões**, eles ocuparão ambos o nível de energia mais baixo.
- Significa isto que os **outros níveis energéticos não são importantes para a determinação da energia da molécula de  $\text{H}_2$ , no seu estado fundamental.**
- Neste caso concreto, a mistura  $sp$  que discutimos, é **importante apenas para reduzir a energia da orbital mais baixa**. O que acontece nas outras é **irrelevante**.



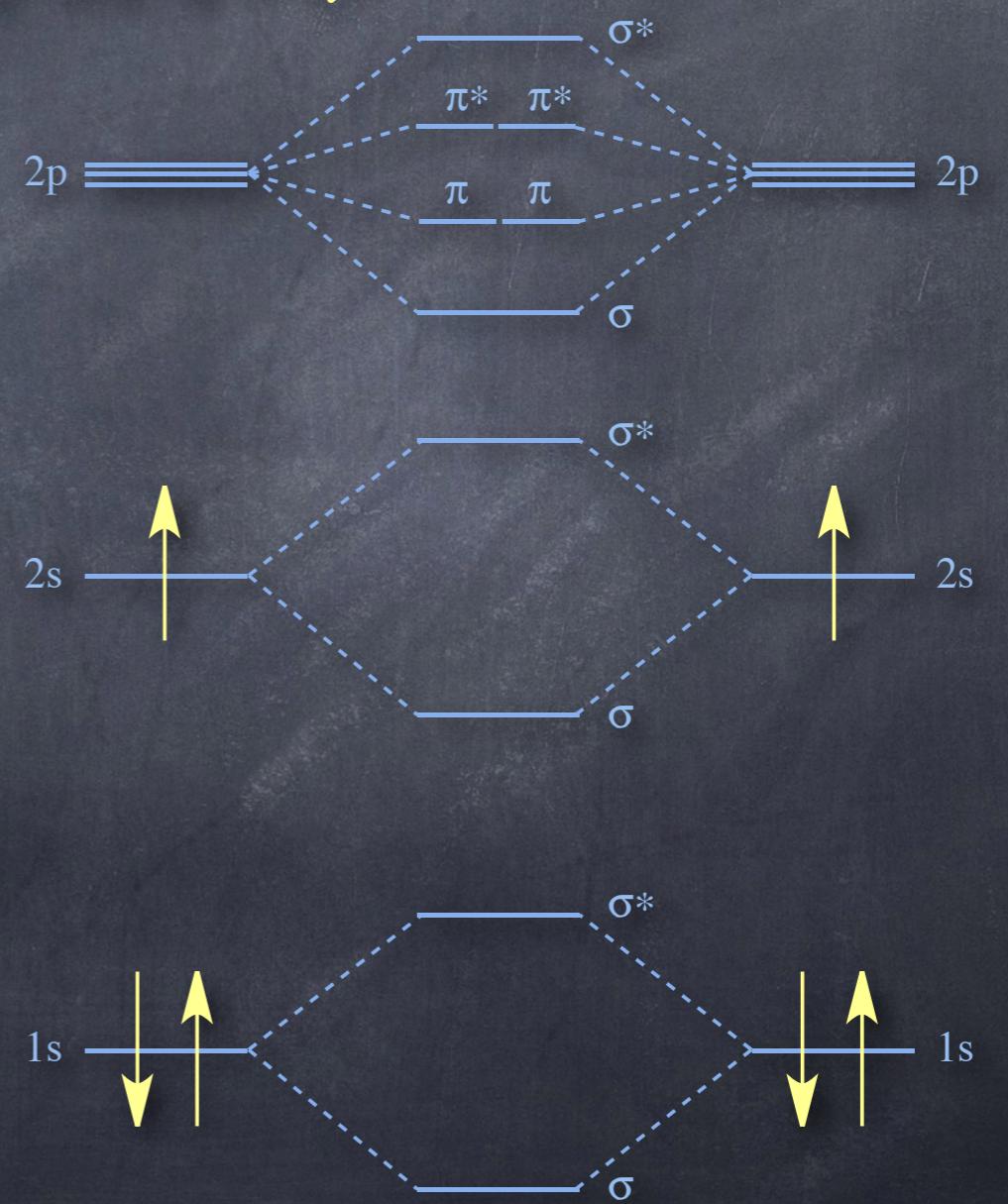
# Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas diatómicas homonucleares com átomos do 2º período ( $\text{Li}_2$ ,  $\text{Be}_2$ ,  $\text{B}_2$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  e  $\text{F}_2$ ).
- Mas, o que acontecerá se, em vez da molécula de  $\text{H}_2$ , considerarmos moléculas diatómicas homonucleares, formadas por elementos do segundo período?
- Estes átomos possuem eletrões no primeiro e segundo níveis de energia.
- Então, teremos de formar orbitais moleculares a partir desses níveis.
- Vejamos o diagrama de orbitais para a molécula de  $\text{Li}_2$ .



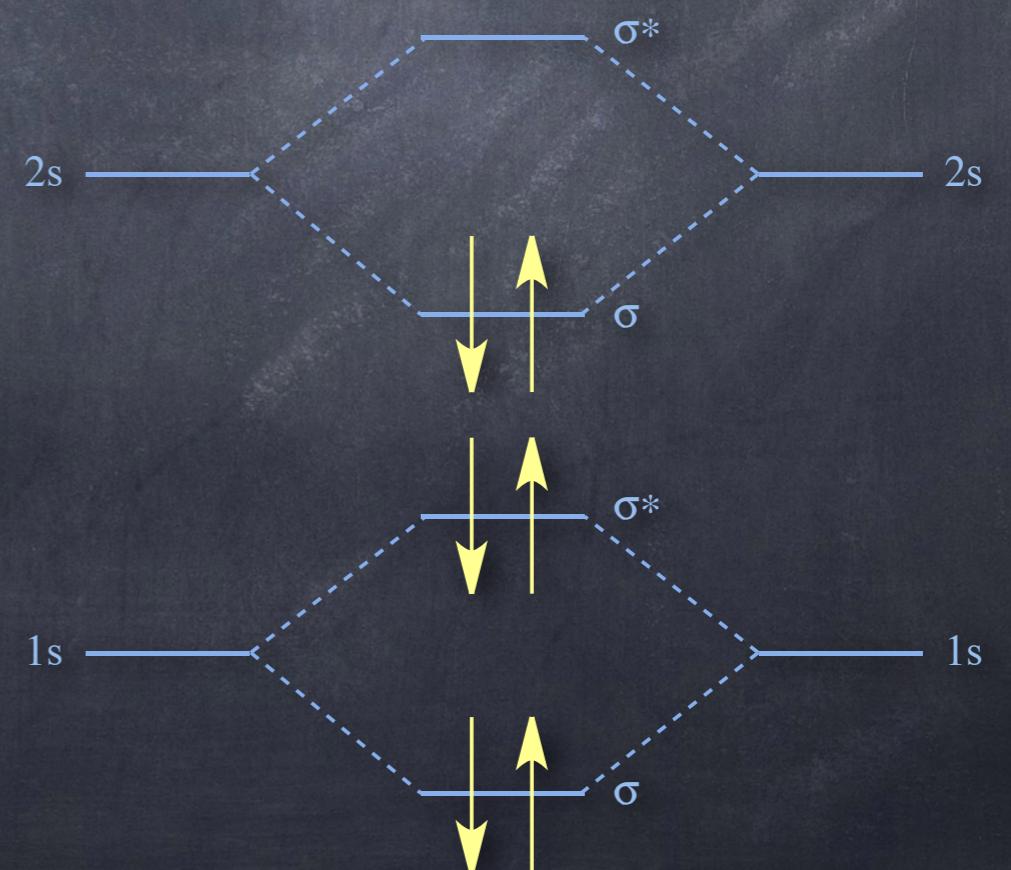
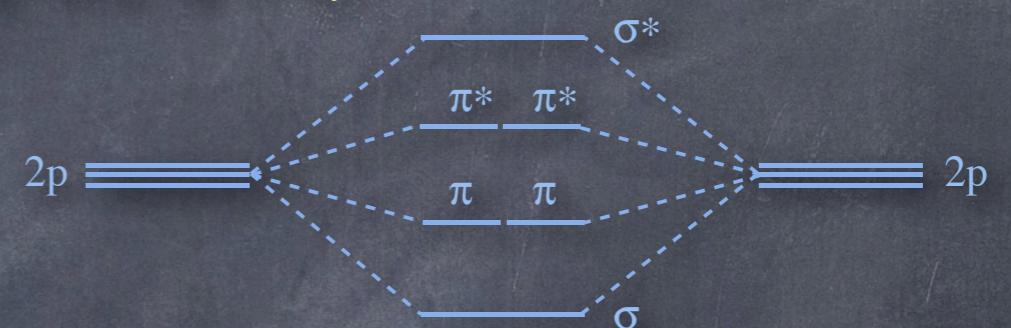
# Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas diatómicas homonucleares com átomos do 2º período ( $\text{Li}_2$ ,  $\text{Be}_2$ ,  $\text{B}_2$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  e  $\text{F}_2$ ).
- Diagrama de orbitais moleculares para a molécula de  $\text{Li}_2$ , **sem mistura sp**.
- O átomo de lítio possui **dois eletrões** na orbital  $1s$  e **um eletrão** na orbital  $2s$ .
- Como o total de **eletrões** na molécula de  $\text{Li}_2$  é **seis**, poderemos preencher as primeiras três orbitais moleculares.



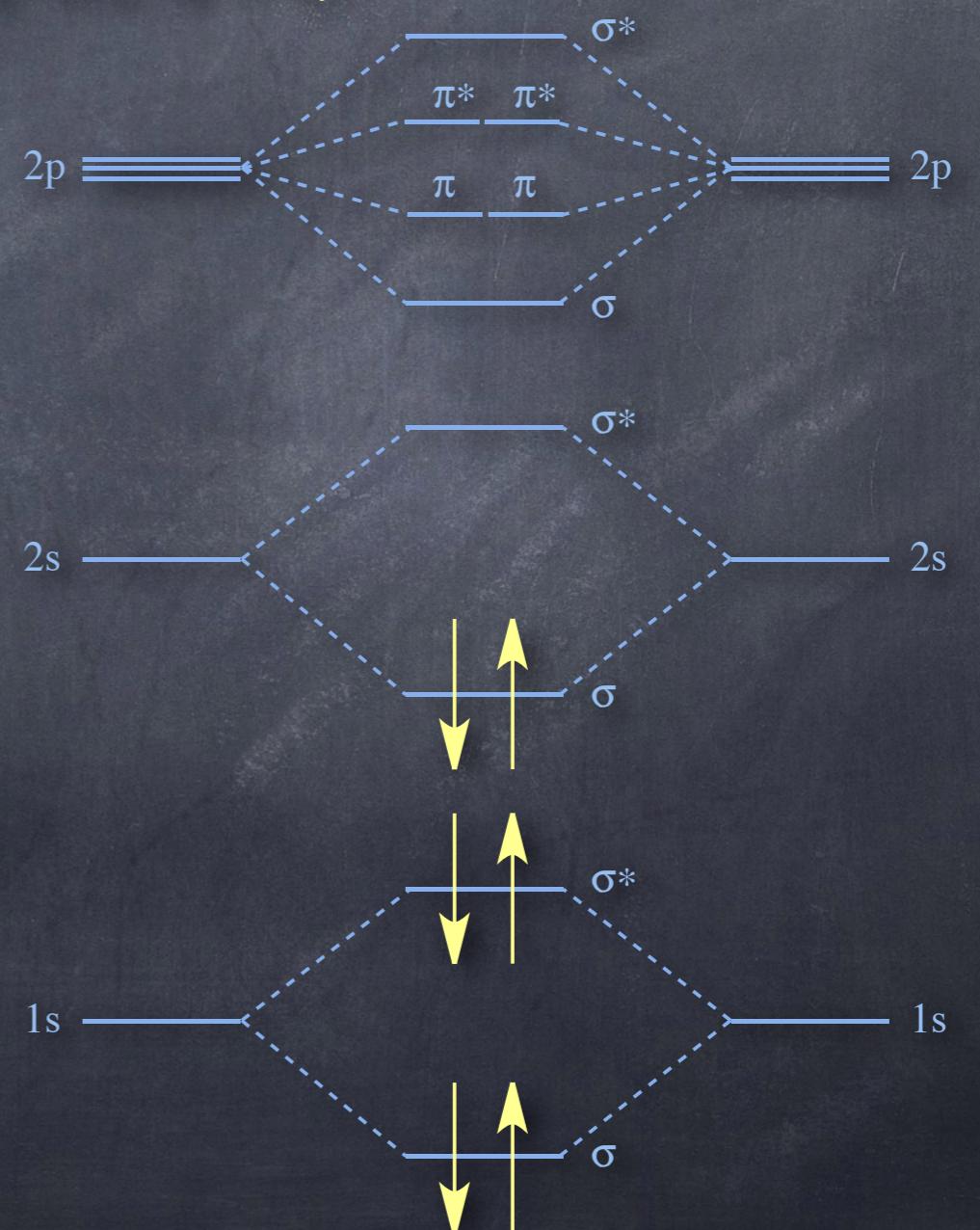
# Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas diatómicas homonucleares com átomos do 2º período ( $\text{Li}_2$ ,  $\text{Be}_2$ ,  $\text{B}_2$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  e  $\text{F}_2$ ).
- Diagrama de orbitais moleculares para a molécula de  $\text{Li}_2$ , **sem mistura sp**.
- O átomo de lítio possui **dois eletrões** na orbital  $1s$  e **um eletrão** na orbital  $2s$ .
- Como o total de **eletrões** na molécula de  $\text{Li}_2$  é **seis**, poderemos preencher as primeiras três orbitais moleculares.



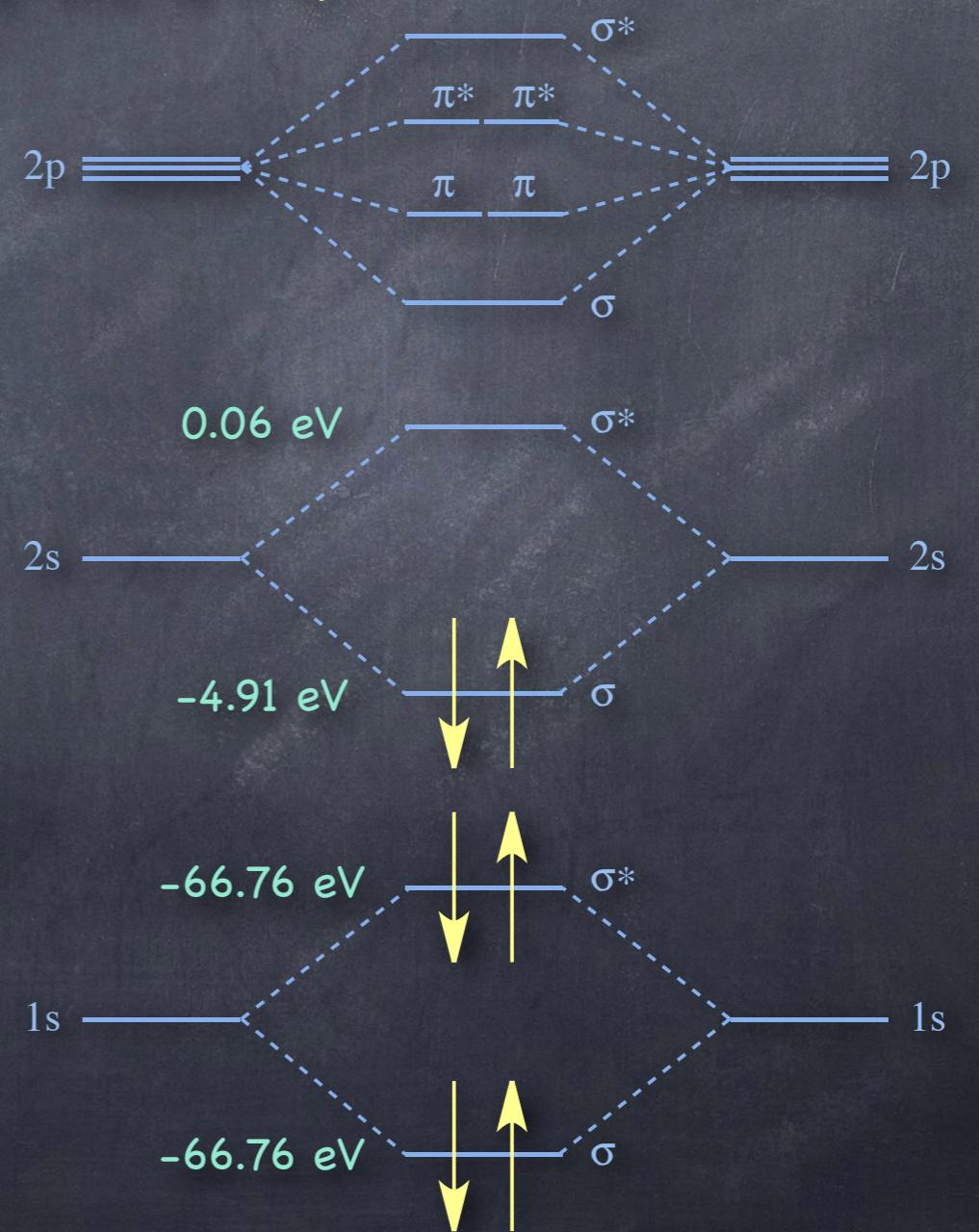
# Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas diatómicas homonucleares com átomos do 2º período ( $\text{Li}_2$ ,  $\text{Be}_2$ ,  $\text{B}_2$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  e  $\text{F}_2$ ).
- Será que deveremos considerar as primeiras duas orbitais moleculares na avaliação da energia de ligação?
- De facto não é necessário, uma vez que a contribuição das duas primeiras orbitais moleculares tem um resultado nulo. Isto é, a diminuição de energia devido à orbital ligante, é anulada pelo aumento de energia devido à orbital anti-ligante.



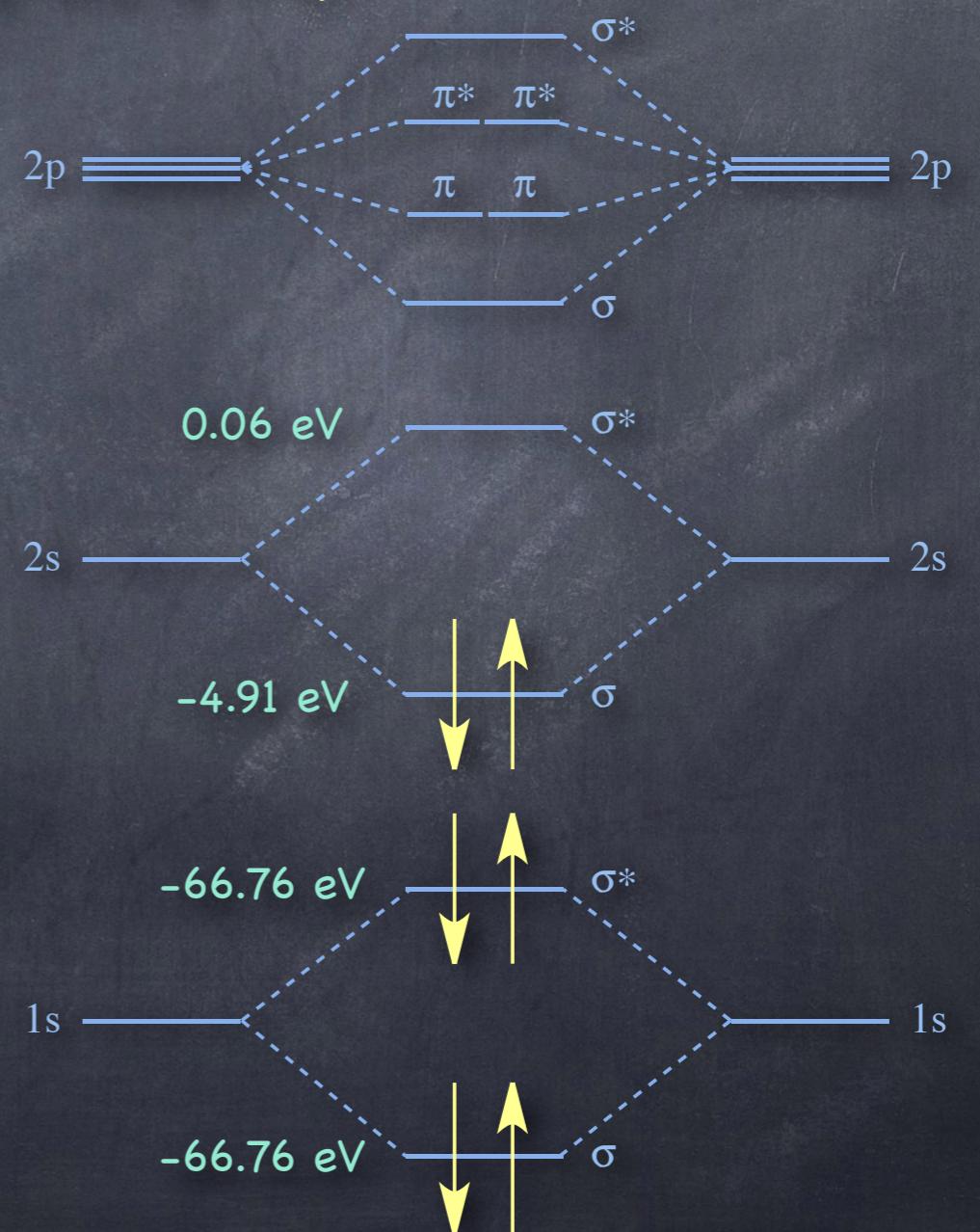
# Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas diatómicas homonucleares com átomos do 2º período ( $\text{Li}_2$ ,  $\text{Be}_2$ ,  $\text{B}_2$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  e  $\text{F}_2$ ).
- Será que deveremos considerar as primeiras duas orbitais moleculares na avaliação da energia de ligação?
- Por outro lado, como as duas orbitais  $1s$  são muito interiores (cerne, ou core, do átomo), não contribuem significativamente para a formação da ligação. Ou seja, a energia das duas primeiras orbitais moleculares é praticamente igual à energia das orbitais atómicas  $1s$  que as originaram. O diagrama está exagerado.



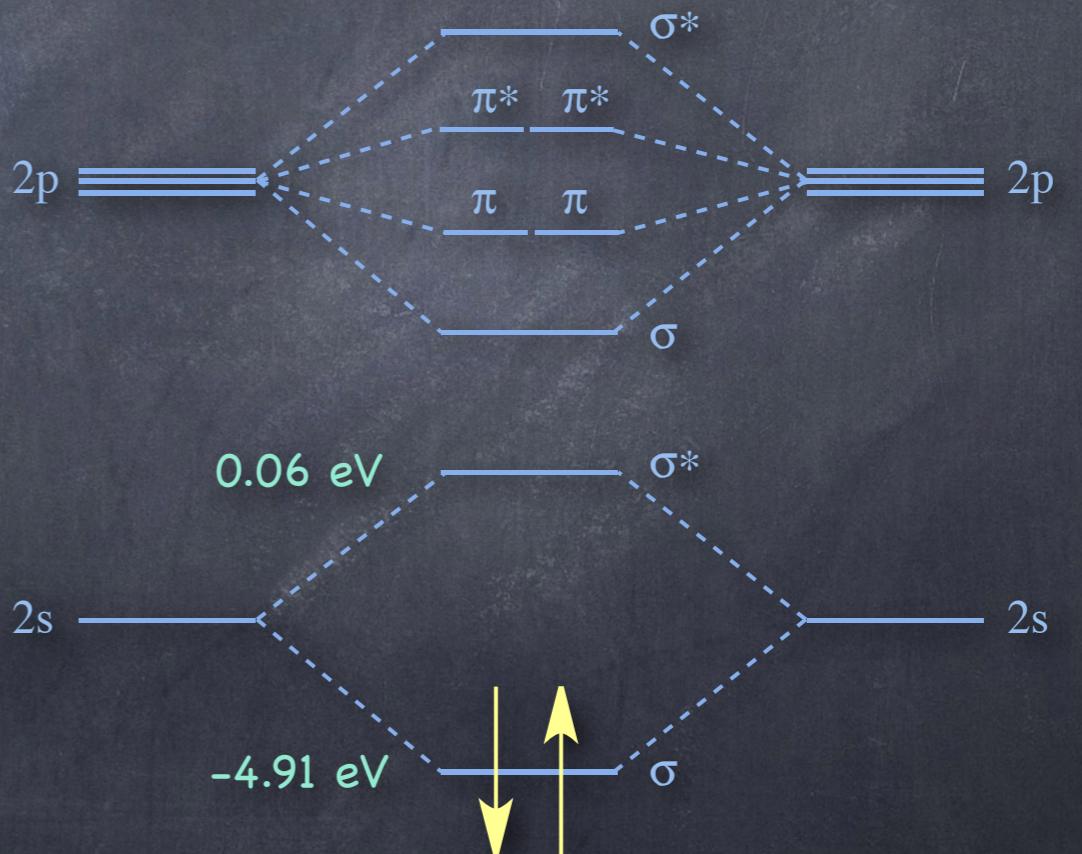
# Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas diatómicas homonucleares com átomos do 2º período ( $\text{Li}_2$ ,  $\text{Be}_2$ ,  $\text{B}_2$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  e  $\text{F}_2$ ).
- Ou seja, poderemos excluir as duas primeiras orbitais moleculares de todas as moléculas diatómicas formadas por elementos do 2º período.



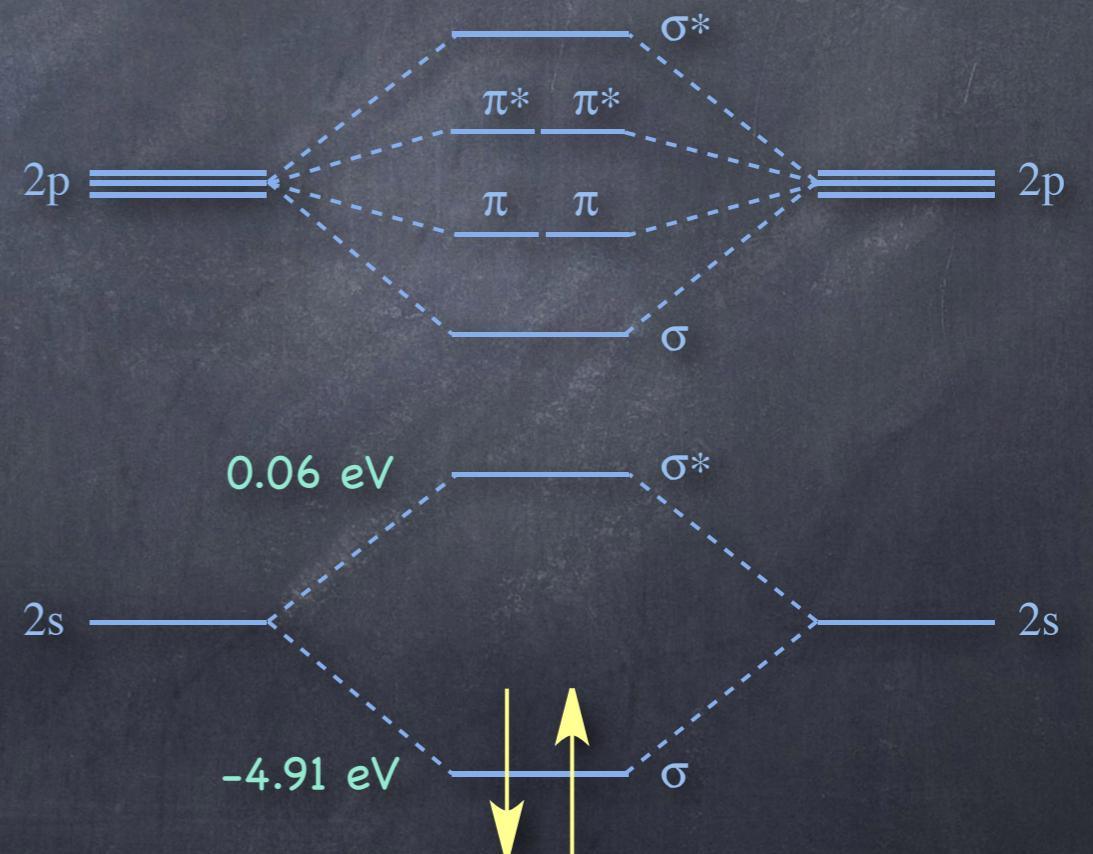
# Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas diatómicas homonucleares com átomos do 2º período ( $\text{Li}_2$ ,  $\text{Be}_2$ ,  $\text{B}_2$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  e  $\text{F}_2$ ).
- Ou seja, poderemos excluir as duas primeiras orbitais moleculares de todas as moléculas diatómicas formadas por elementos do 2º período.
- Assim sendo, o diagrama ficará:



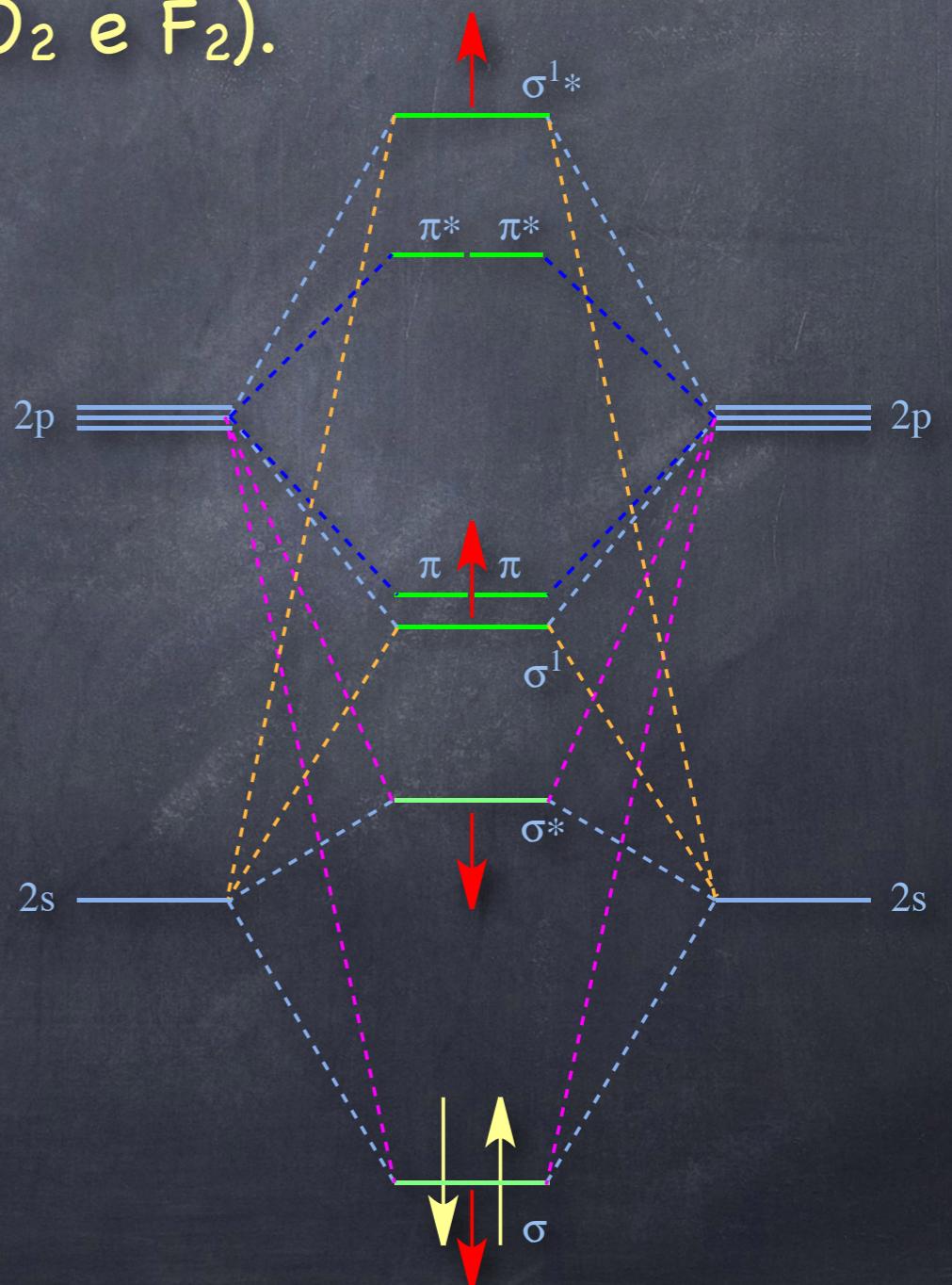
# Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas diatómicas homonucleares com átomos do 2º período ( $\text{Li}_2$ ,  $\text{Be}_2$ ,  $\text{B}_2$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  e  $\text{F}_2$ ).
- Como as orbitais  $2s$  e as orbitais  $2p$  são de energia muito próxima, deveremos esperar uma forte contribuição da orbital  $2p_z$  na formação das duas orbitais  $\sigma$  resultantes das orbitais  $2s$ . Por outro lado, as orbitais  $2s$  deverão participar fortemente na formação das orbitais  $\sigma$  resultantes das orbitais  $2p_z$ .



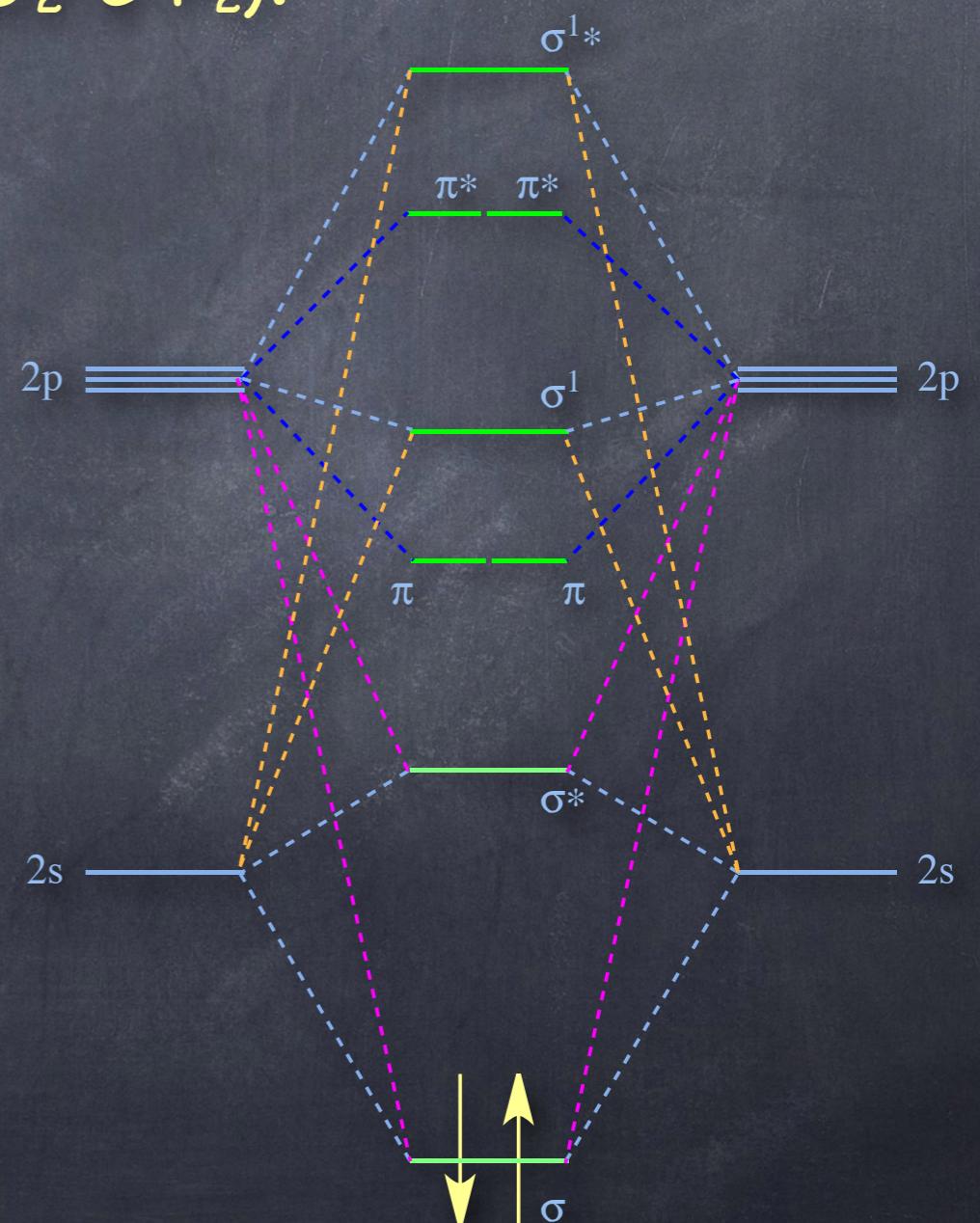
# Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas diatómicas homonucleares com átomos do 2º período ( $\text{Li}_2$ ,  $\text{Be}_2$ ,  $\text{B}_2$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  e  $\text{F}_2$ ).
- O diagrama final será semelhante ao obtido para a molécula de  $\text{H}_2$ , onde as orbitais  $1s$  são agora orbitais  $2s$ .
- De facto, a mistura  $sp$  é tão importante no caso das moléculas de  $\text{Li}_2$ ,  $\text{Be}_2$ ,  $\text{C}_2$  e  $\text{N}_2$ , que a orbital  $\sigma^1$  adquire energia mais elevada do que as orbitais  $\pi$ .



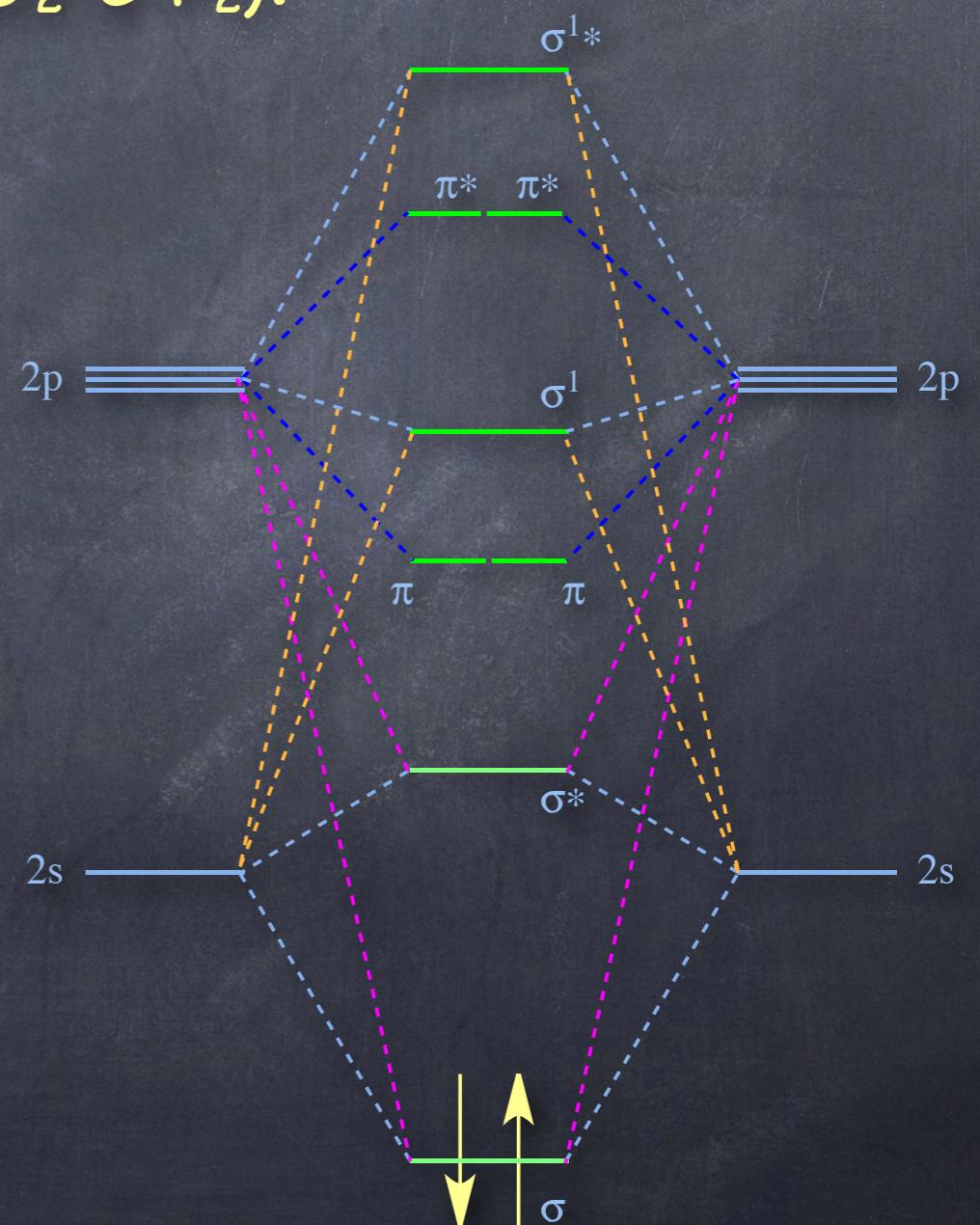
# Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas diatómicas homonucleares com átomos do 2º período ( $\text{Li}_2$ ,  $\text{Be}_2$ ,  $\text{B}_2$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  e  $\text{F}_2$ ).
- De facto, a mistura  $sp$  é tão importante no caso das moléculas de  $\text{Li}_2$ ,  $\text{Be}_2$ ,  $\text{C}_2$  e  $\text{N}_2$ , que a orbital  $\sigma^1$  adquire energia mais elevada do que as orbitais  $\pi$ .
- As orbitais  $\sigma$  e  $\sigma^*$  ficam também mais estáveis, enquanto que a orbital  $\sigma^{1*}$  fica mais instável. No entanto, estas orbitais não alteram as suas posições relativas no diagrama geral.



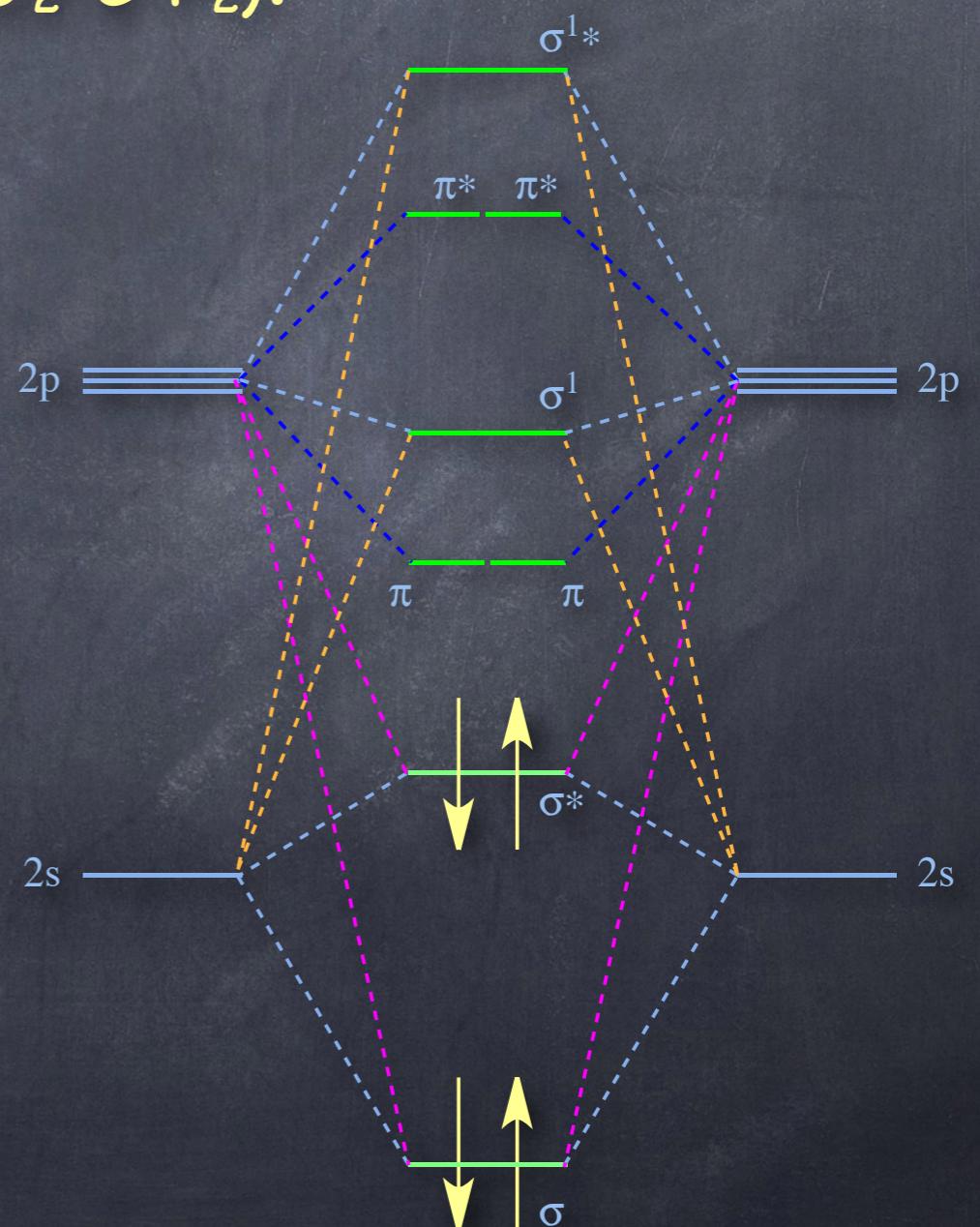
# Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas diatómicas homonucleares com átomos do 2º período ( $\text{Li}_2$ ,  $\text{Be}_2$ ,  $\text{B}_2$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  e  $\text{F}_2$ ).
- O diagrama de energias para as moléculas de  $\text{Be}_2$ ,  $\text{C}_2$  e  $\text{N}_2$  é idêntico ao discutido para o  $\text{Li}_2$ . A diferença prende-se unicamente com o número de elétrões.



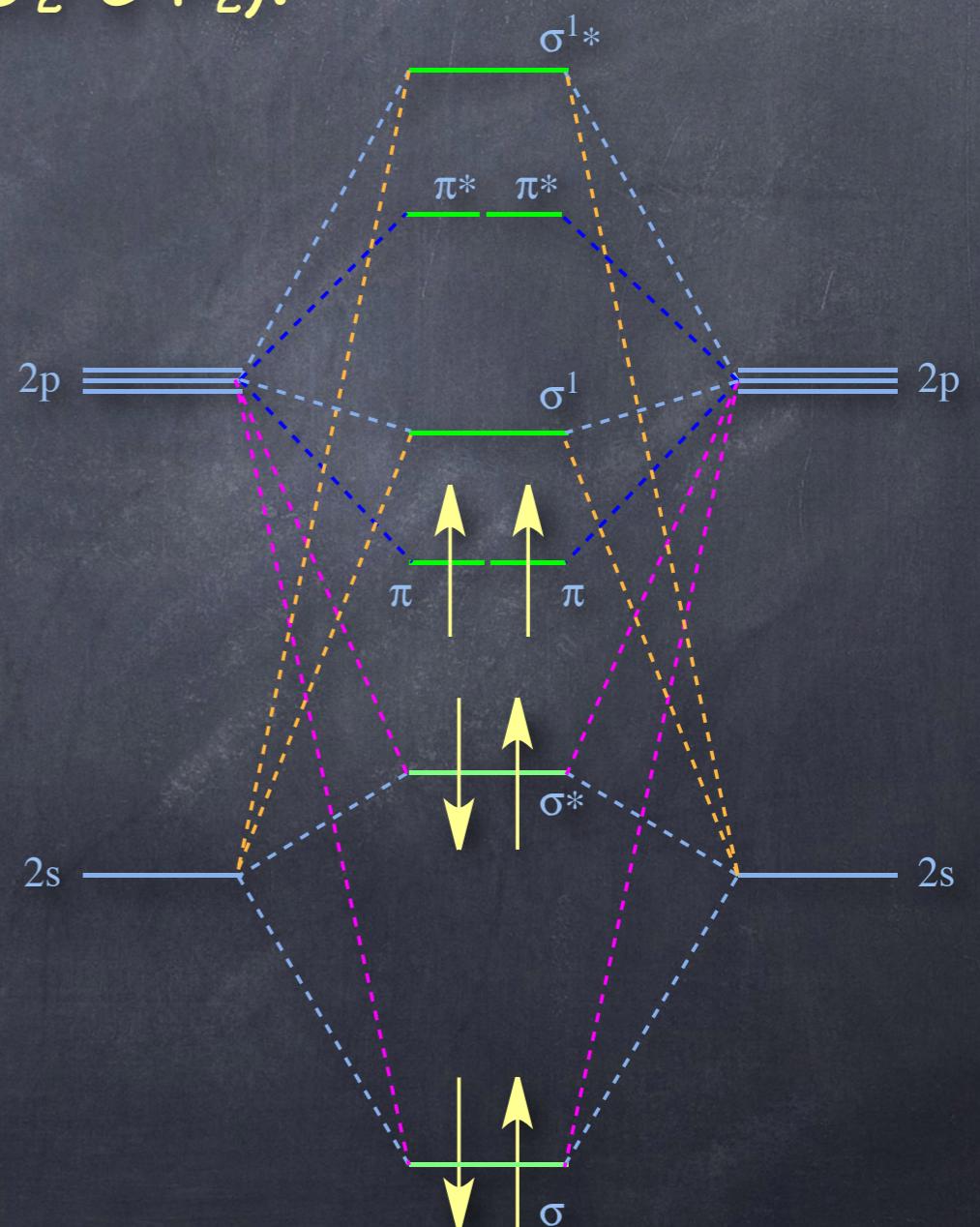
# Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas diatómicas homonucleares com átomos do 2º período ( $\text{Li}_2$ ,  $\text{Be}_2$ ,  $\text{B}_2$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  e  $\text{F}_2$ ).
- O diagrama de energias para as moléculas de  $\text{Be}_2$ ,  $\text{C}_2$  e  $\text{N}_2$  é idêntico ao discutido para o  $\text{Li}_2$ . A diferença prende-se unicamente com o número de eletrões.
- Assim, para a molécula de  $\text{Be}_2$ :



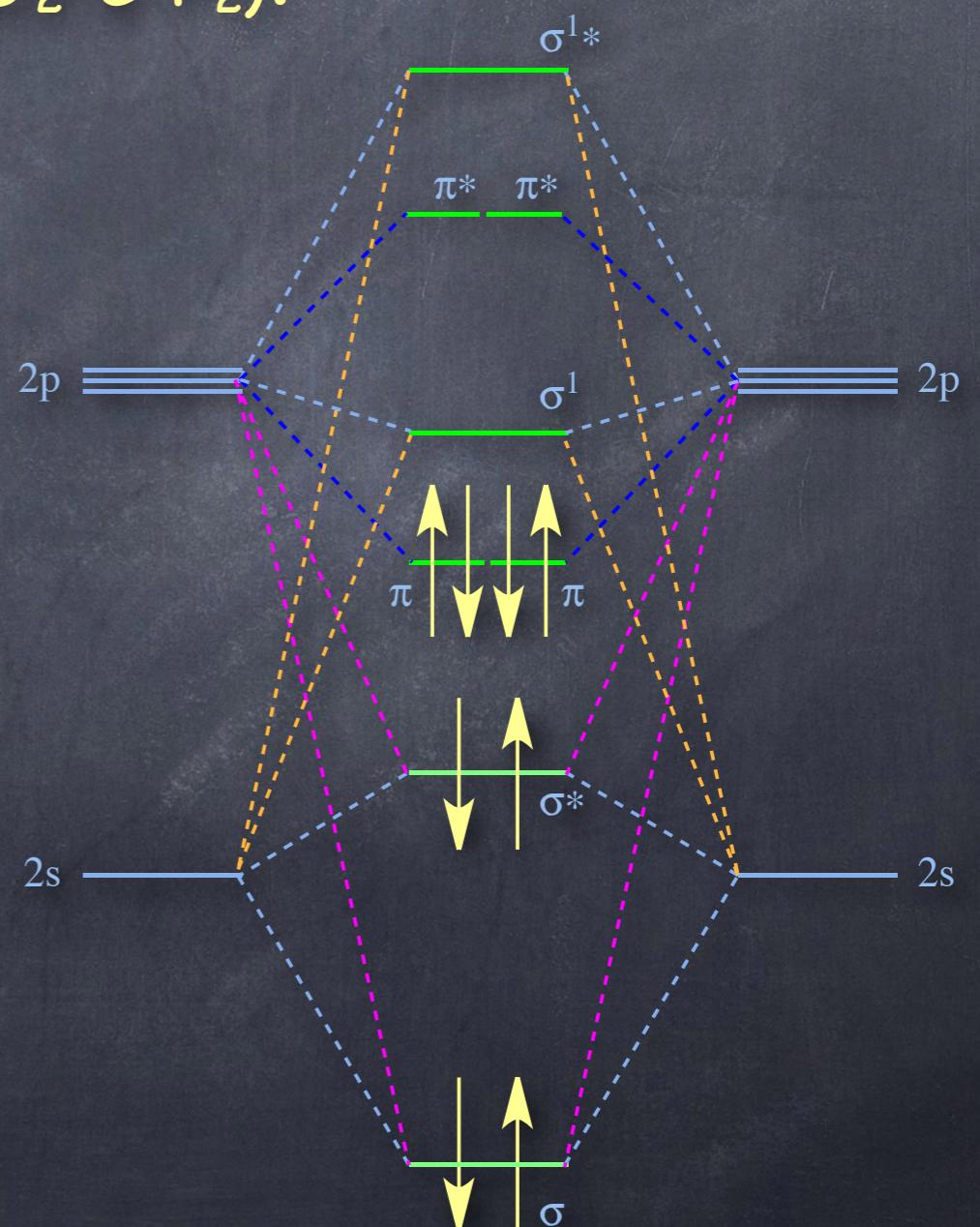
# Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas diatómicas homonucleares com átomos do 2º período ( $\text{Li}_2$ ,  $\text{Be}_2$ ,  $\text{B}_2$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  e  $\text{F}_2$ ).
- O diagrama de energias para as moléculas de  $\text{Be}_2$ ,  $\text{C}_2$  e  $\text{N}_2$  é idêntico ao discutido para o  $\text{Li}_2$ . A diferença prende-se unicamente com o número de eletrões.
- Assim, para a molécula de  $\text{B}_2$ :



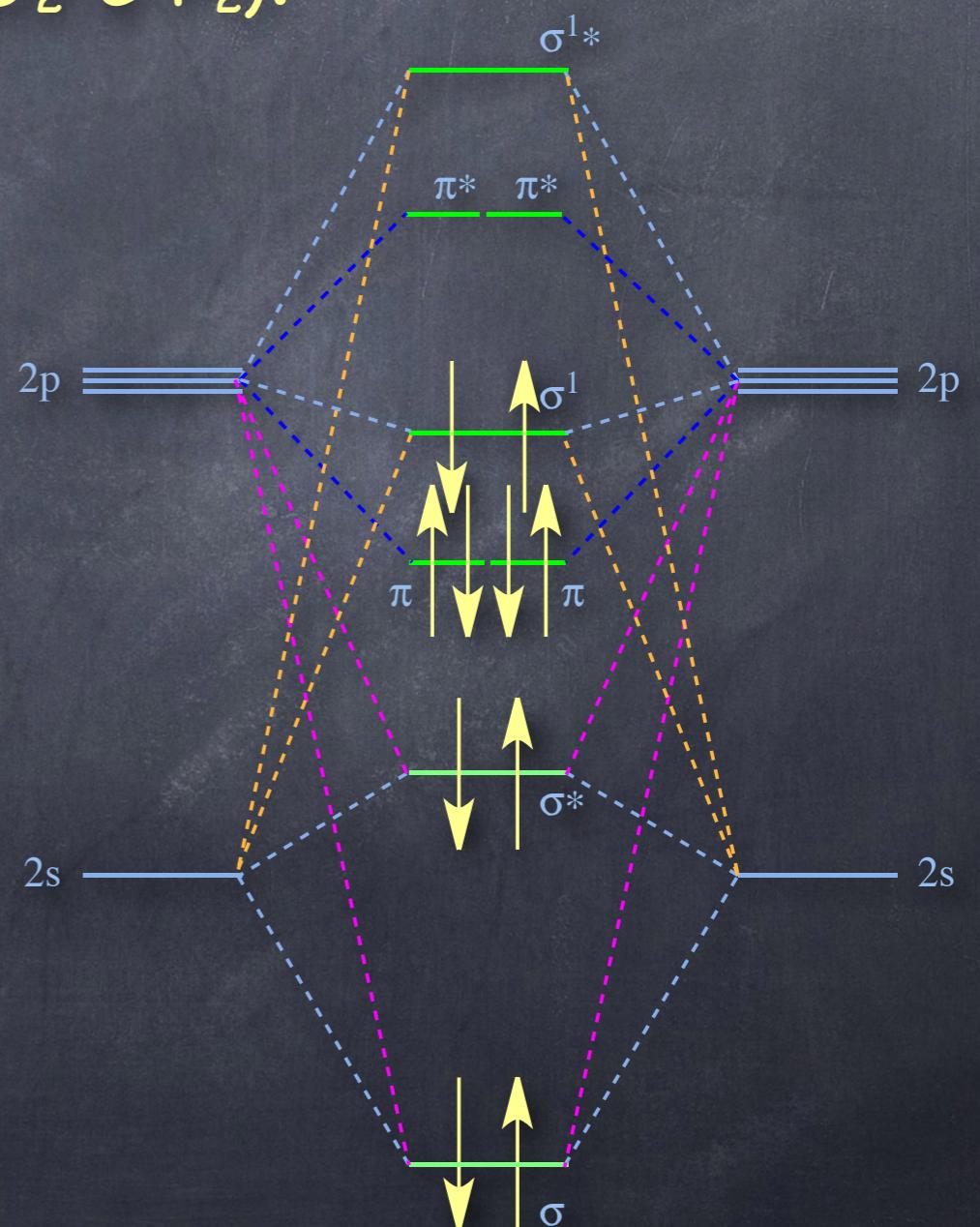
# Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas diatómicas homonucleares com átomos do 2º período ( $\text{Li}_2$ ,  $\text{Be}_2$ ,  $\text{B}_2$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  e  $\text{F}_2$ ).
- O diagrama de energias para as moléculas de  $\text{Be}_2$ ,  $\text{C}_2$  e  $\text{N}_2$  é idêntico ao discutido para o  $\text{Li}_2$ . A diferença prende-se unicamente com o número de elétrões.
- Para a molécula de  $\text{C}_2$ :



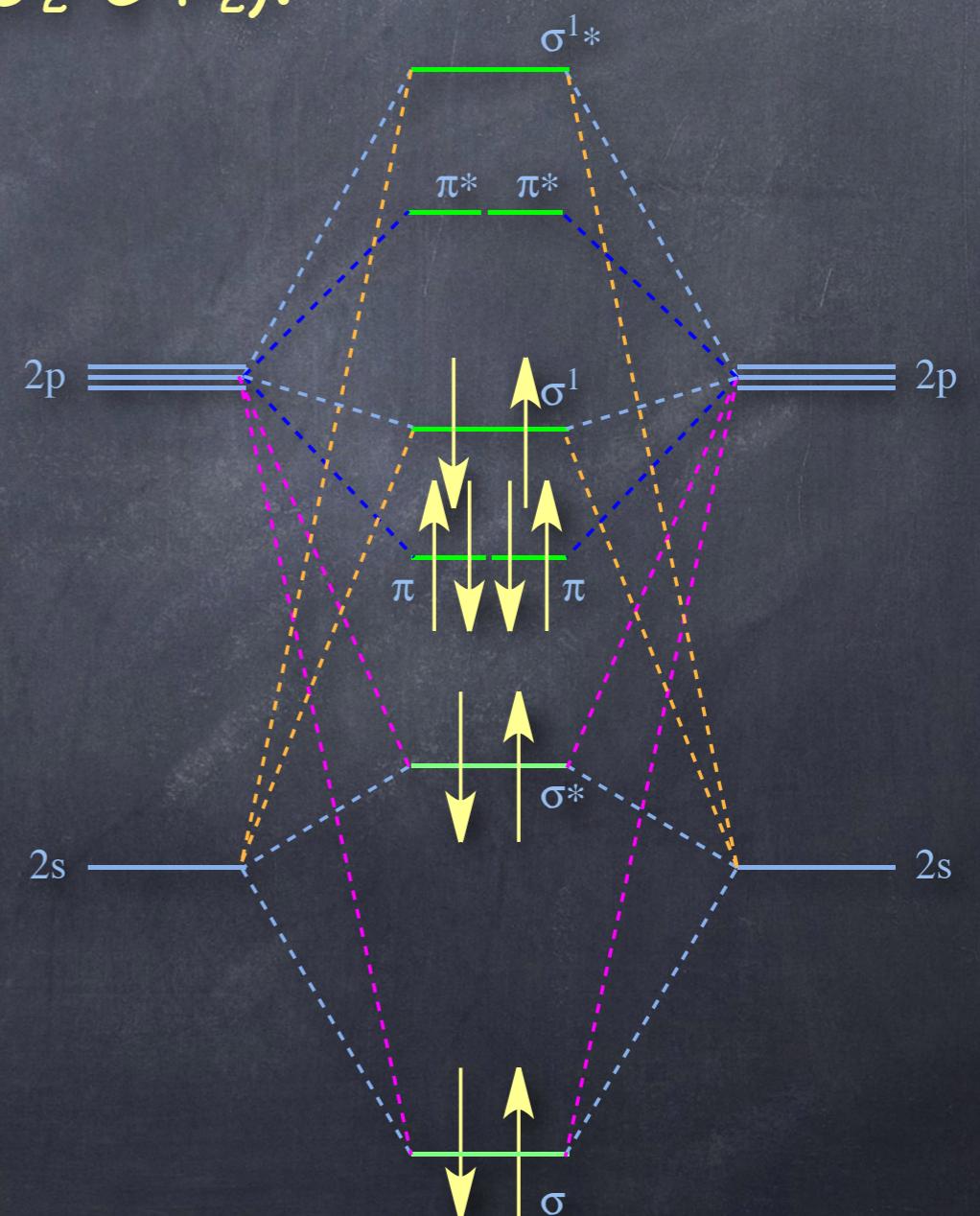
# Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas diatómicas homonucleares com átomos do 2º período ( $\text{Li}_2$ ,  $\text{Be}_2$ ,  $\text{B}_2$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  e  $\text{F}_2$ ).
- O diagrama de energias para as moléculas de  $\text{Be}_2$ ,  $\text{C}_2$  e  $\text{N}_2$  é idêntico ao discutido para o  $\text{Li}_2$ . A diferença prende-se unicamente com o número de elétrões.
- Para a molécula de  $\text{N}_2$ :



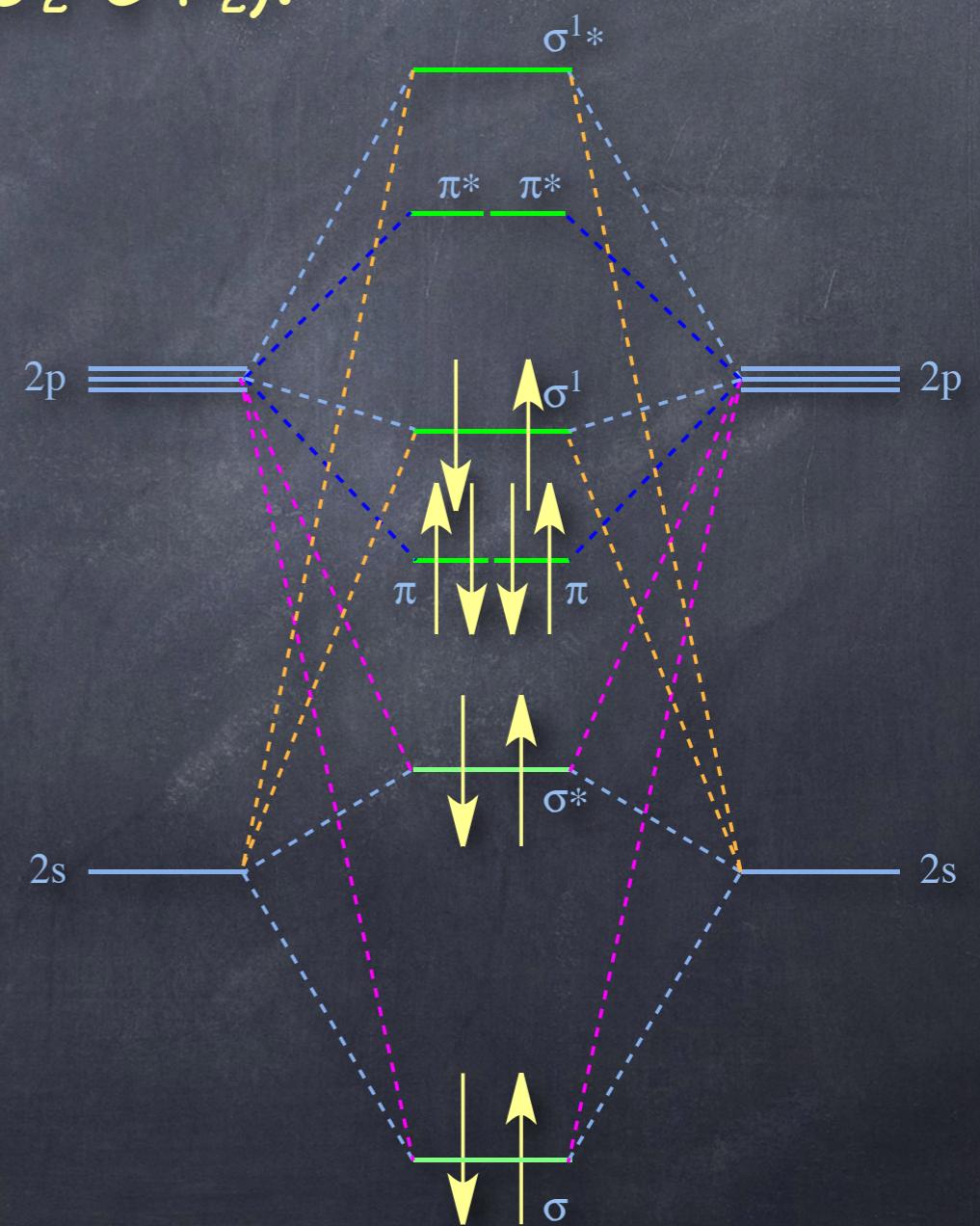
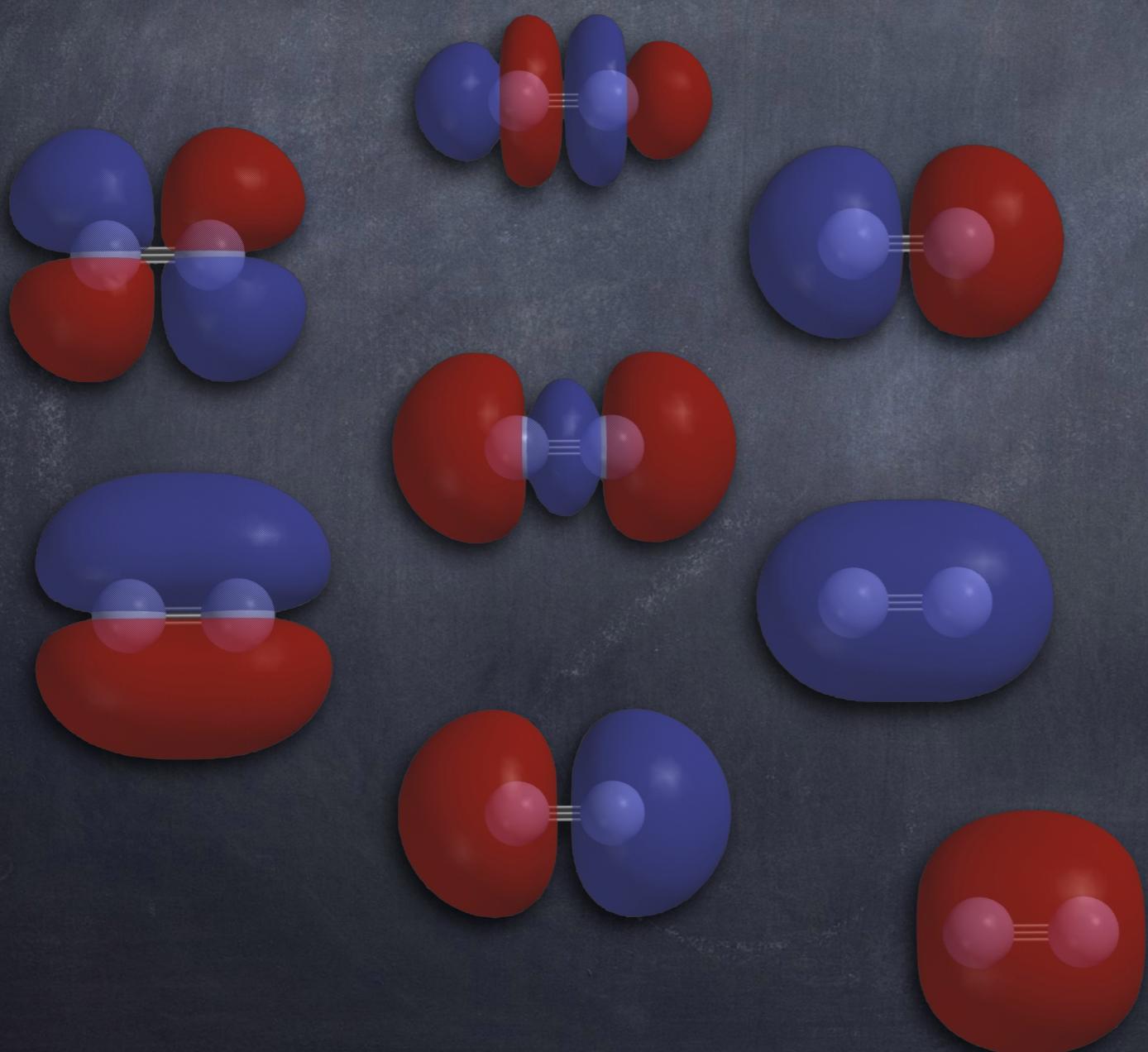
# Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas diatómicas homonucleares com átomos do 2º período ( $\text{Li}_2$ ,  $\text{Be}_2$ ,  $\text{B}_2$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  e  $\text{F}_2$ ).
- Calcule as ordens de ligação das moléculas apresentadas.
- Compare-as com os valores obtidos por TEV.
- Quais são diamagnéticas e quais são paramagnéticas.
- Sem mistura sp haveria alterações da multiplicidade de spin de alguma destas moléculas?
- Onde estão os pares de eletrões não ligantes previstos pela TEV?



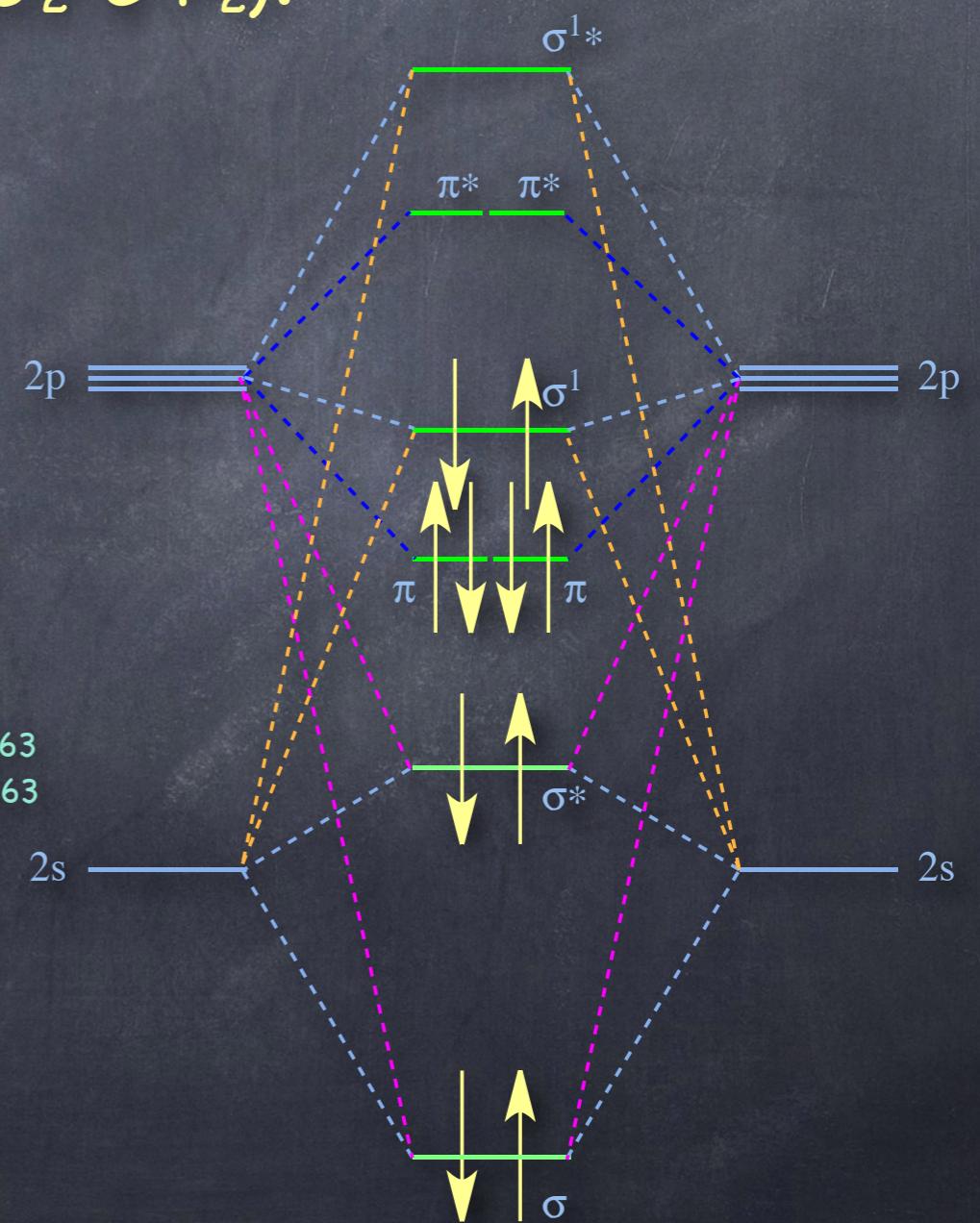
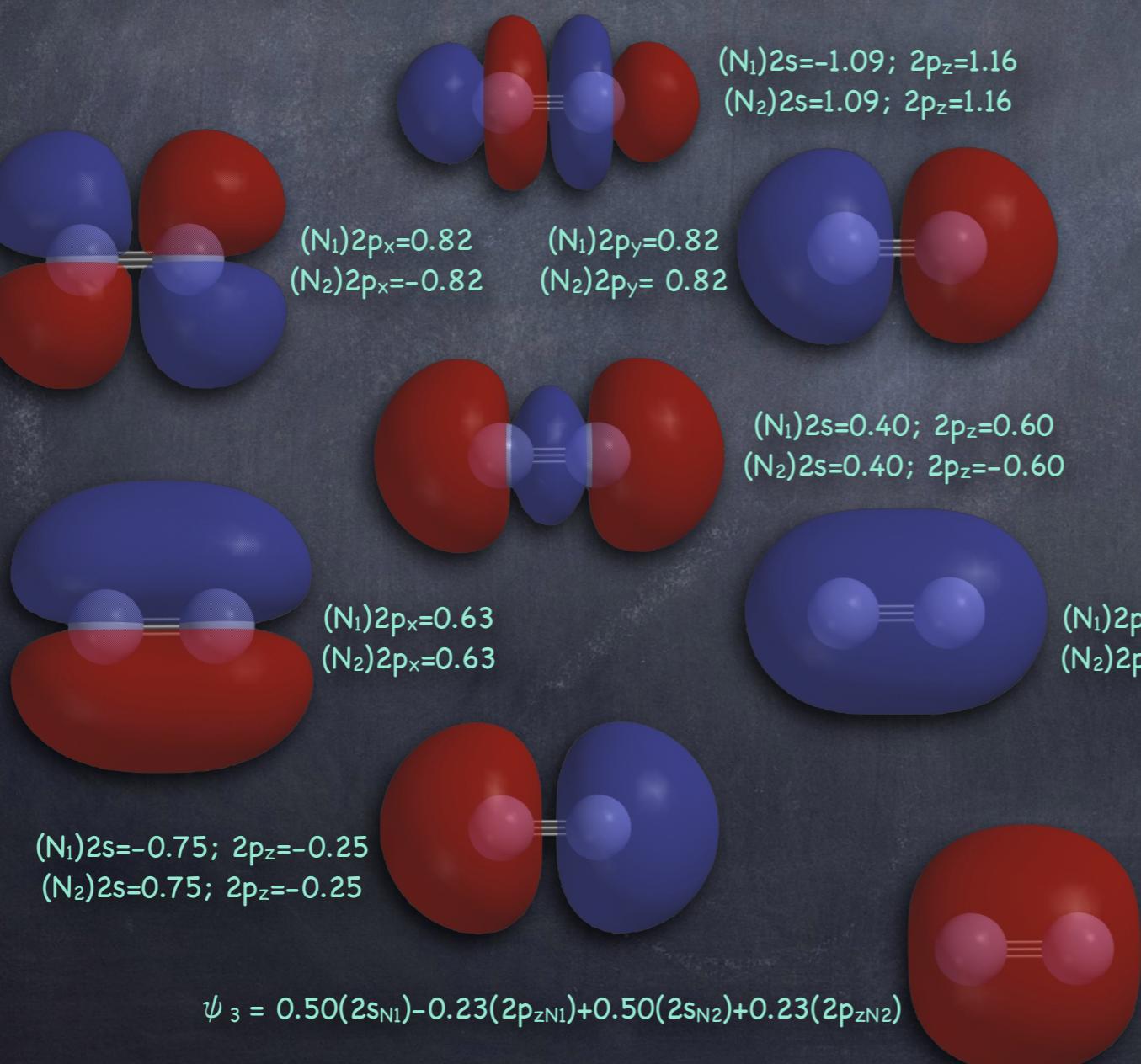
# Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas diatómicas homonucleares com átomos do 2º período ( $\text{Li}_2$ ,  $\text{Be}_2$ ,  $\text{B}_2$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  e  $\text{F}_2$ ).



# Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas diatómicas homonucleares com átomos do 2º período ( $\text{Li}_2$ ,  $\text{Be}_2$ ,  $\text{B}_2$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  e  $\text{F}_2$ ).



# Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas diatómicas homonucleares com átomos do 2º período ( $\text{Li}_2$ ,  $\text{Be}_2$ ,  $\text{B}_2$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  e  $\text{F}_2$ ).

$$\Psi_{2p_z} = \left( \frac{\sqrt{3}(z/r)}{2\sqrt{\pi}} \right) \left( \frac{1}{2\sqrt{6}} r e^{-r/2} \right)$$

$$\Psi_{2s} = \left( \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \right) \left( \frac{1}{2\sqrt{2}} (r - 2) e^{-r/2} \right)$$

$$\psi_3 = 0.50(2s_{N1}) - 0.23(2p_{zN1}) + 0.50(2s_{N2}) + 0.23(2p_{zN2})$$

