

# Teoria da Ligação Química

Lic. em Química Aplicada

e

Lic. em Eng. Química e  
Bioquímica

# Aula 15

# 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 (eV) para as moléculas de  $\text{O}_2$  e  $\text{F}_2$  é diferente dos diagramas que apresentámos para os outros elementos do mesmo período.
- Nos elementos mais eletronegativos  $\text{O}_2$  e  $\text{F}_2$ , a diferença de energia entre as orbitais  $2s$  e  $2p$  é maior do que nos elementos anteriores. Assim, a mistura  $sp$  é mais fraca, e a orbital  $\sigma^l$  é mais estável do que as orbitais  $\pi$ .

	2s	2p	$\neq$
B	14.0	8.3	5.7
C	19.4	10.6	9.3
N	25.6	13.2	12.4
O	32.3	15.8	16.6
F	40.2	18.6	21.6

# 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  $\text{F}_2$ ).
- Nos elementos mais eletronegativos  $\text{O}_2$  e  $\text{F}_2$ , a diferença de energia entre as orbitais  $2s$  e  $2p$  é maior do que nos elementos anteriores. Assim, a mistura  $sp$  é mais fraca, e a orbital  $\sigma^1$  é mais estável do que as orbitais  $\pi$ .

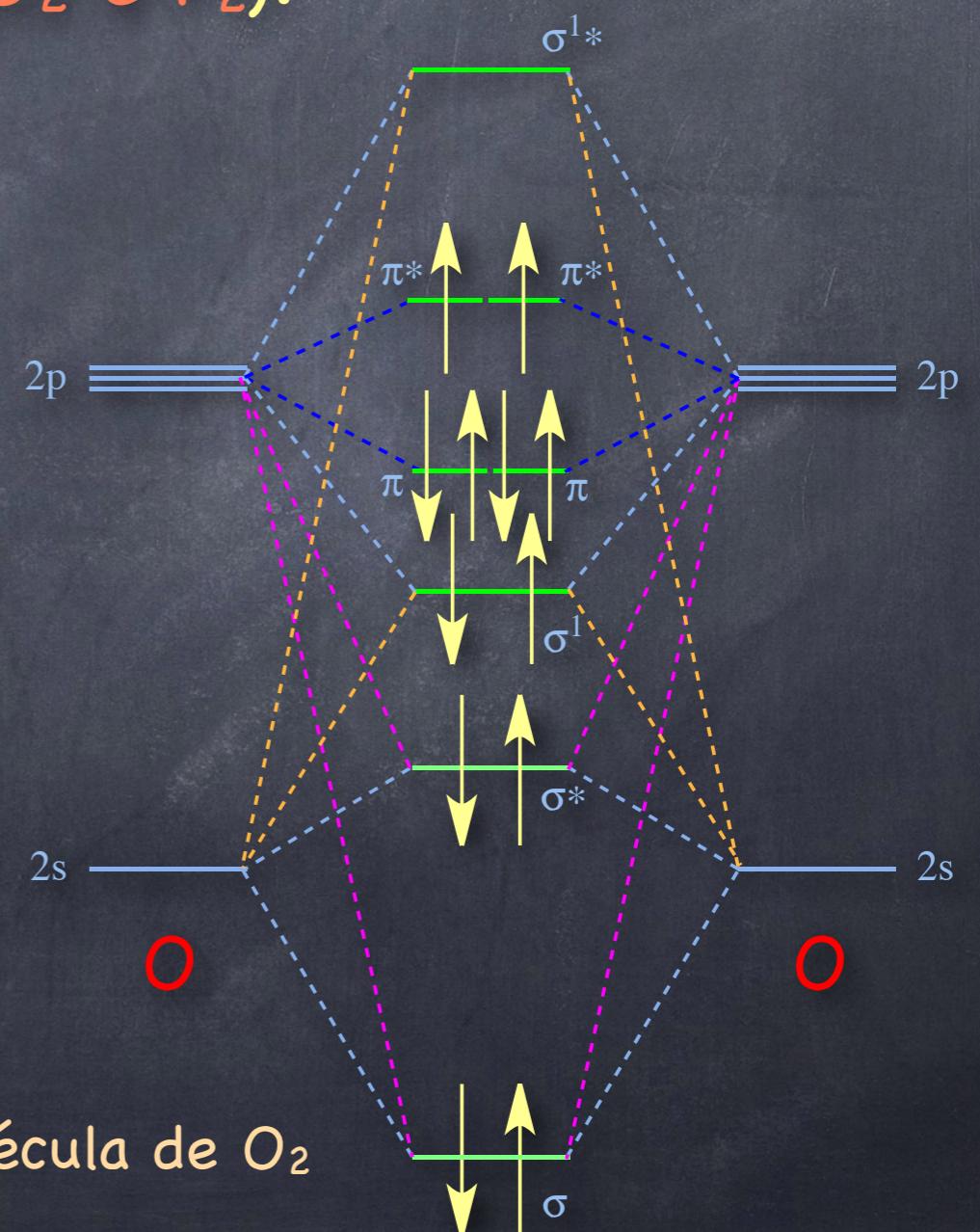


Diagrama de energias para a molécula de  $\text{O}_2$

# 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 para a molécula de flúor é idêntico ao da molécula de oxigénio:

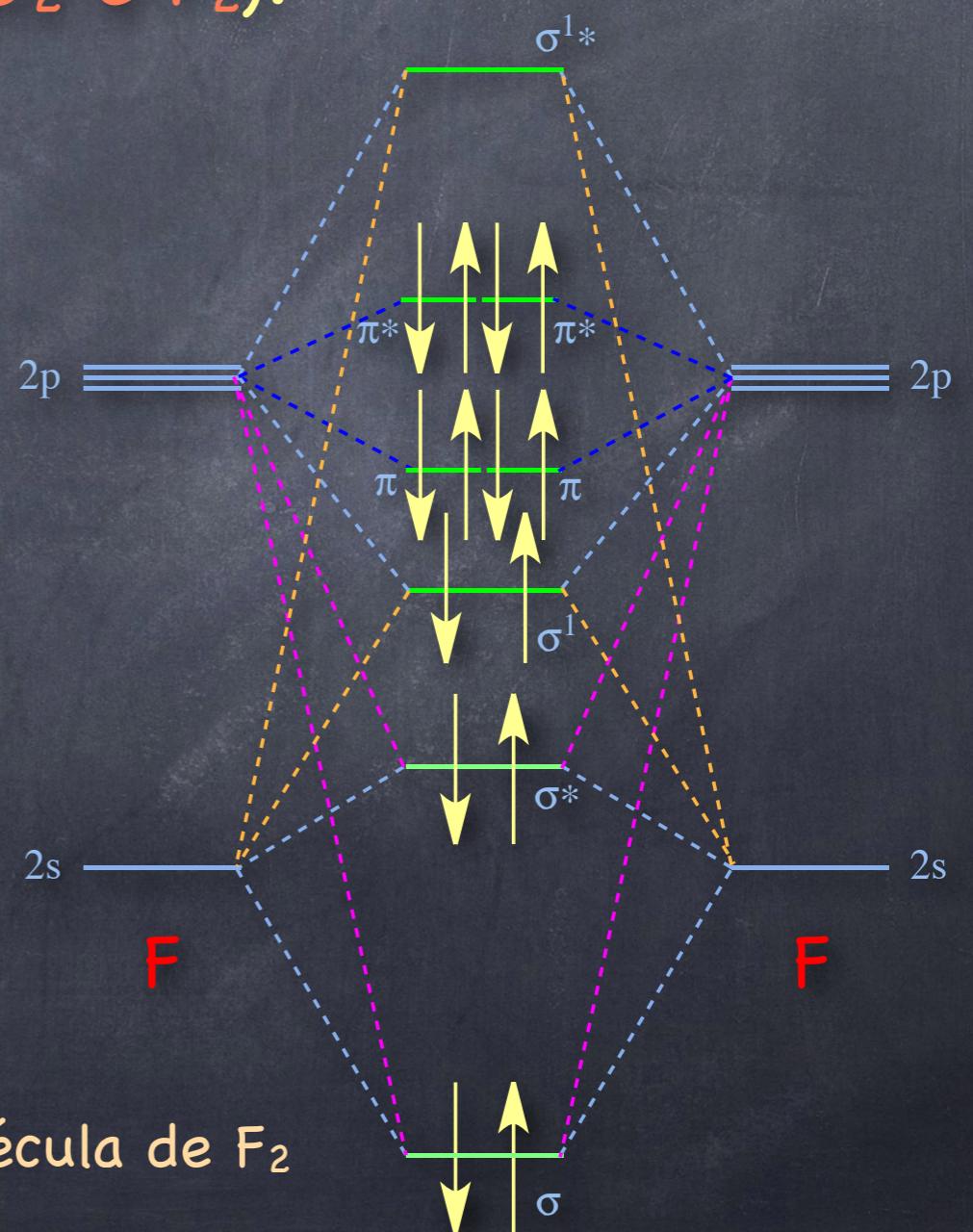
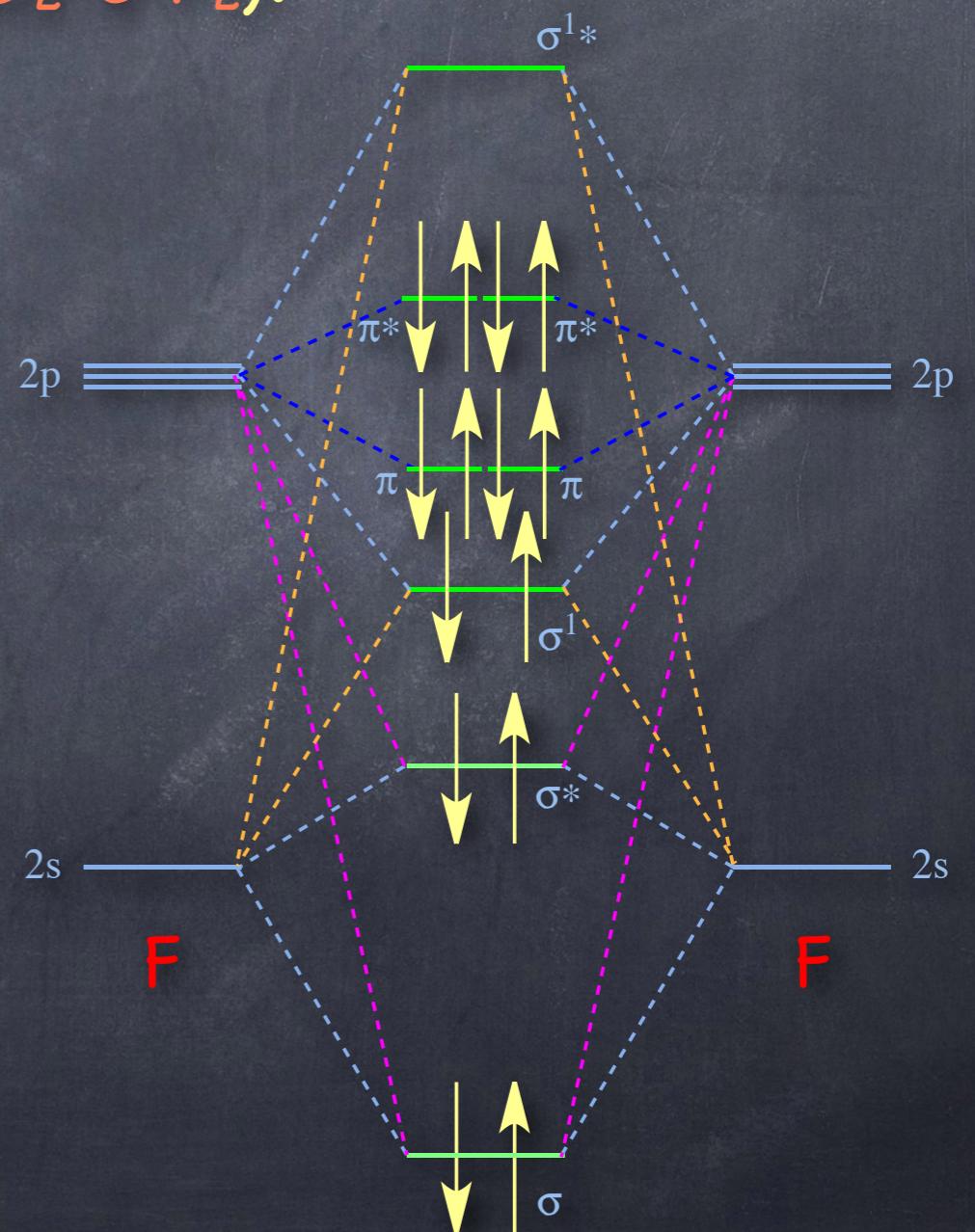


Diagrama de energias para a molécula de  $\text{F}_2$

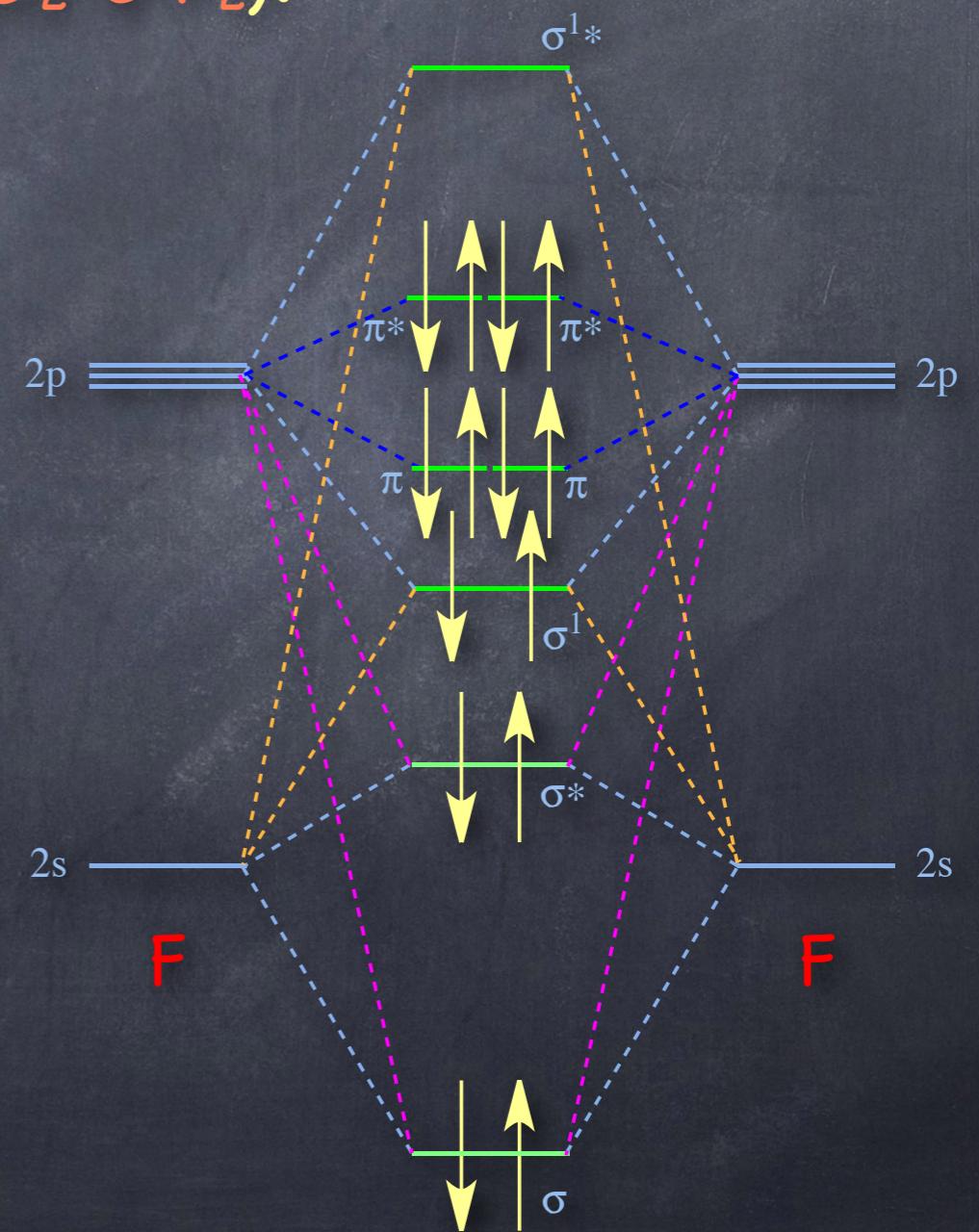
# Teoria de Orbitais Moleculares

- 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  $\text{F}_2$ ).
- O diagrama para a molécula de flúor é idêntico ao da molécula de oxigénio:
- Calcule a ordem de ligação das moléculas de  $\text{O}_2$  e  $\text{F}_2$ .
- Alguma delas é paramagnética?
- Se a mistura sp fosse forte, haveria alterações da multiplicidade de spin de alguma destas moléculas?
- Se removermos um eletrão a uma molécula de  $\text{O}_2$  ou de  $\text{F}_2$ , como varia o comprimento da ligação do ião?



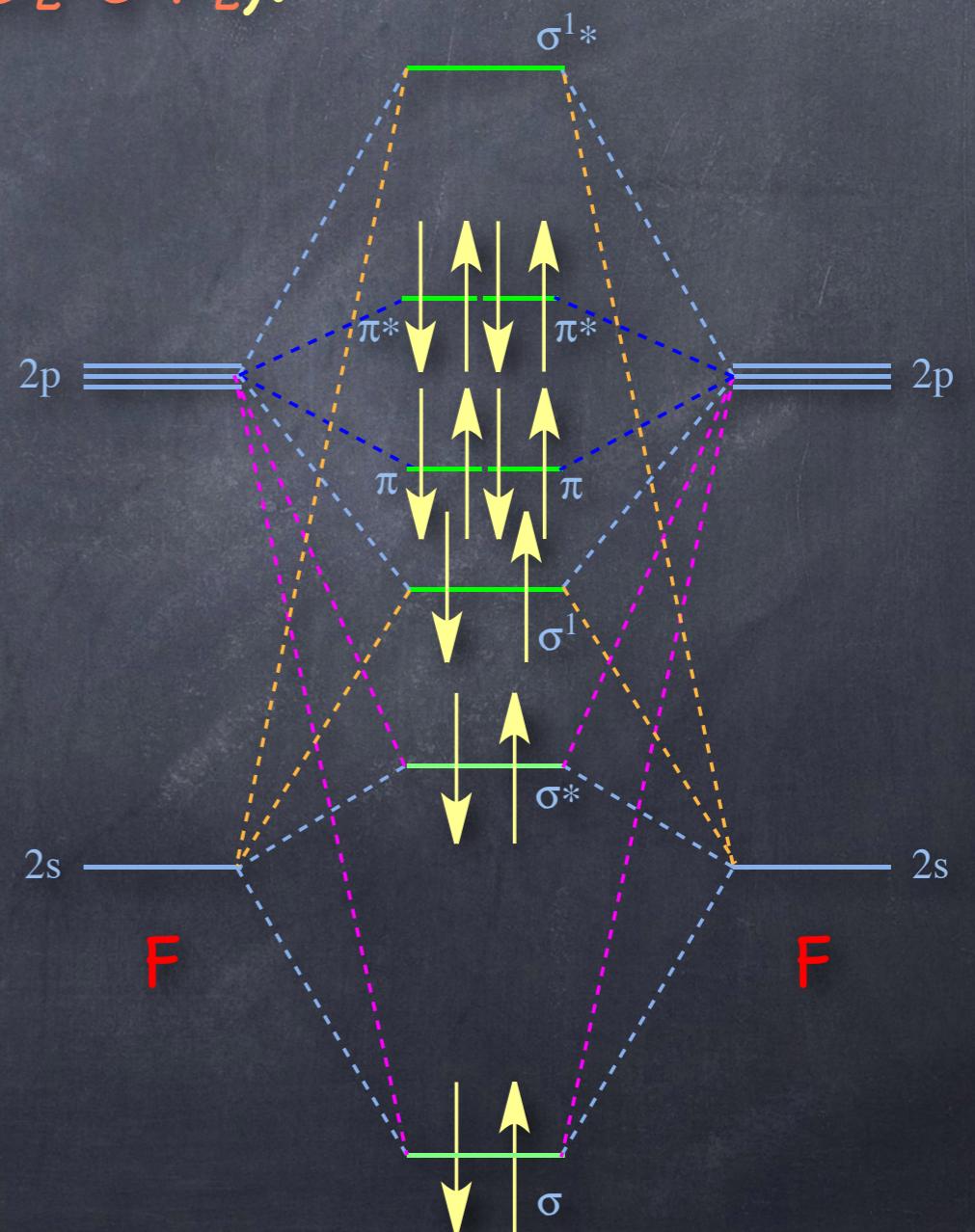
# Teoria de Orbitais Moleculares

- 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  $\text{F}_2$ ).
- Compare as ordens de ligação de todas as moléculas homonucleares do segundo período, calculadas com base em TOM, com as ordens de ligação calculadas com base em TEV.
- As duas teorias originam resultados semelhantes?
- A TEV prevê correctamente a multiplicidade de spin de todas as moléculas?
- Os comprimentos de ligação previstos com TOM e com TEV serão semelhantes?



# 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  $\text{F}_2$ ).
- Com base na TOM, explique se a molécula de  $\text{Ne}_2$  será estável ou não.

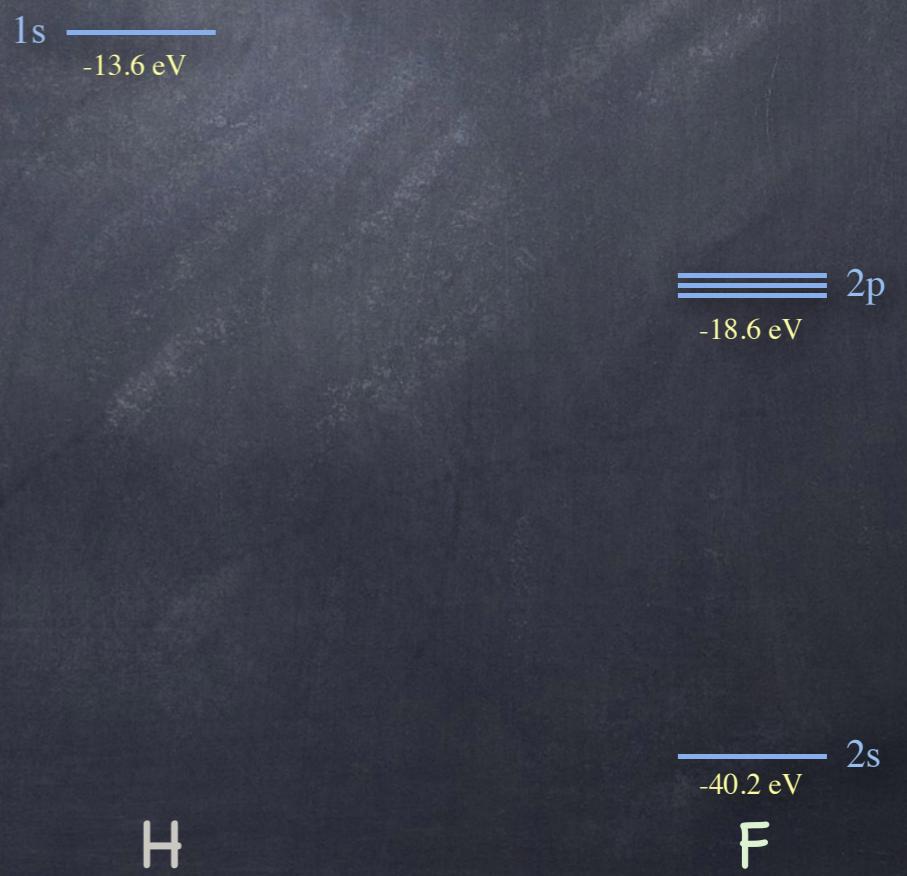


# Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas diatómicas heteronucleares com átomos dos 1º e 2º períodos (HF, CO, BF e NO).
- A TOM explica as moléculas diatómicas heteronucleares, da mesma forma que explica as homonucleares.
- A diferença principal nos diagramas deve-se à diferença de energia das orbitais atómicas que participam na formação de orbitais moleculares. Ou seja, estamos a misturar orbitais atómicas de dois átomos com diferentes cargas nucleares efetivas (podemos justificar, igualmente, com a diferença de eletronegatividades).

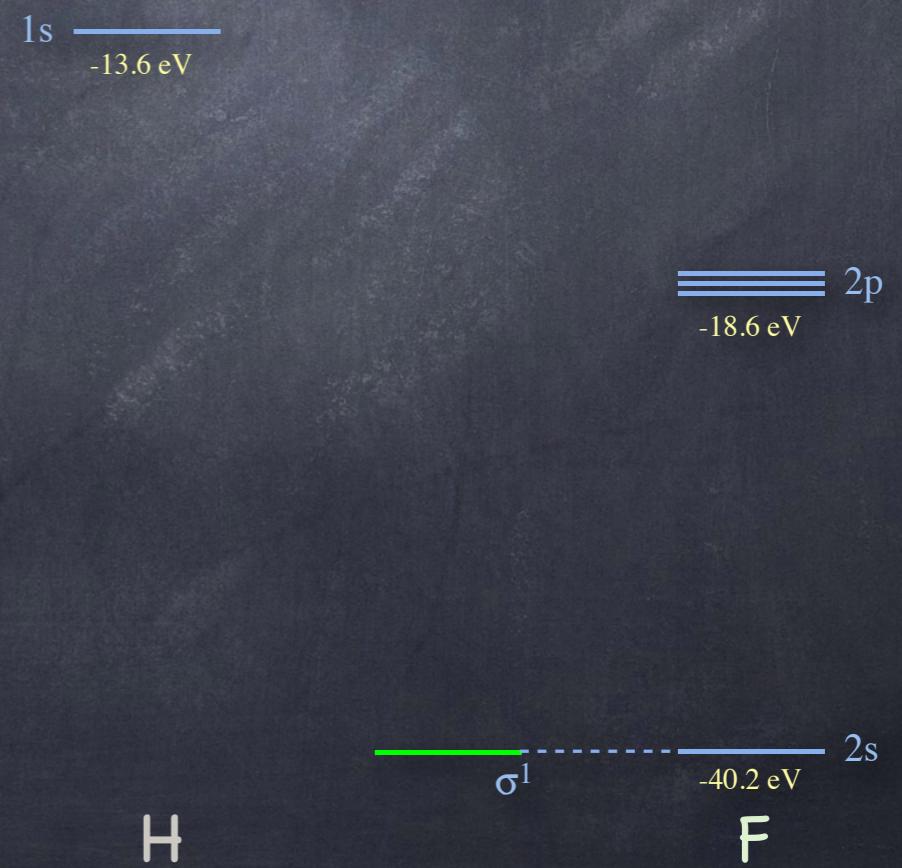
# Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas diatómicas heteronucleares com átomos dos 1º e 2º períodos (HF, CO, BF e NO).
- Por exemplo, para a molécula de HF, como o F é muito mais eletronegativo (maior carga nuclear efetiva), as suas orbitais são de energia consideravelmente mais baixa do que a orbital *1s* do átomo de hidrogénio.
- O diagrama será iniciado respeitando as energias relativas das orbitais dos dois átomos.
- Por agora, vamos considerar que não há orbitais *2p* no átomo de hidrogénio.



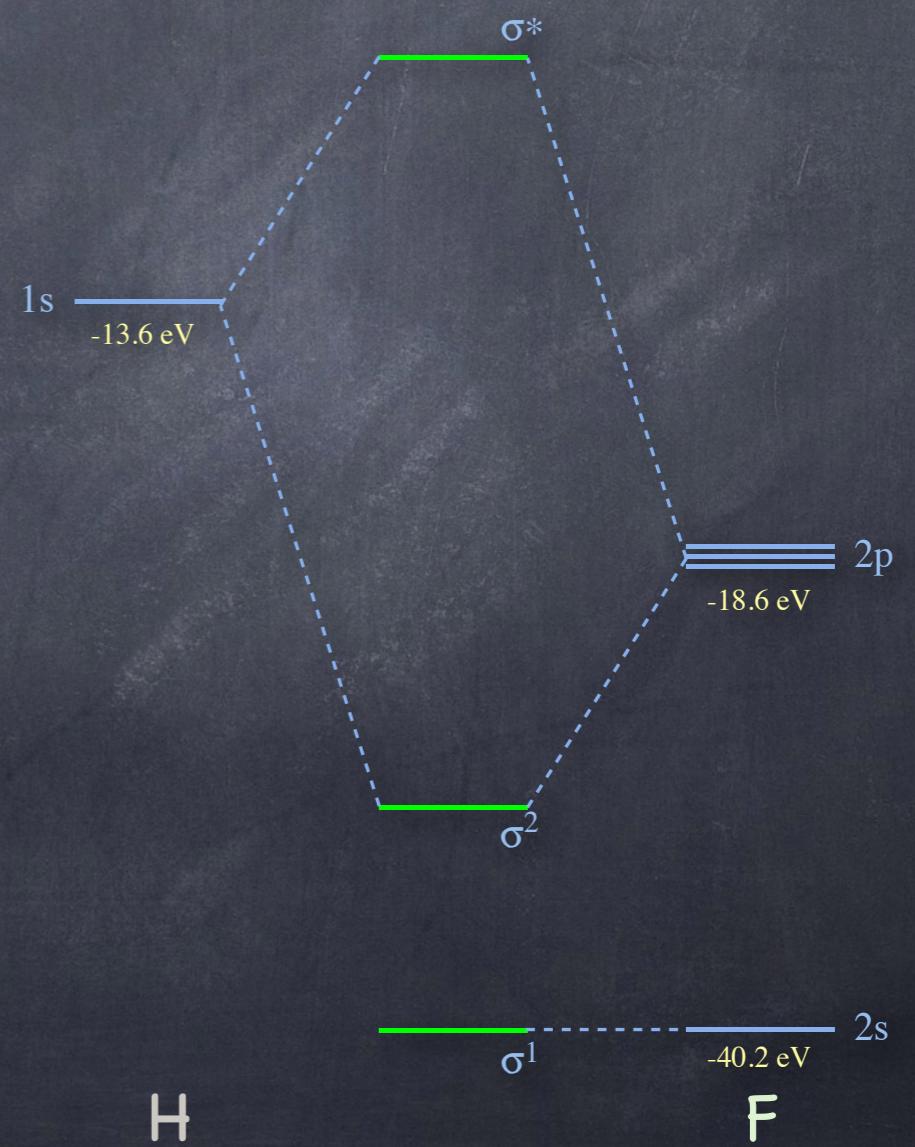
# Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas diatómicas heteronucleares com átomos dos 1º e 2º períodos (HF, CO, BF e NO).
- Como a diferença de energia entre a orbital  $1s$  do hidrogénio e a orbital  $2s$  do flúor é muito alta, *podemos fazer uma aproximação*, considerando que **não se misturam** para formar orbitais moleculares.
- Então, a orbital  $2s$  do flúor **permanecerá com energia semelhante** à que possuía no átomo livre.



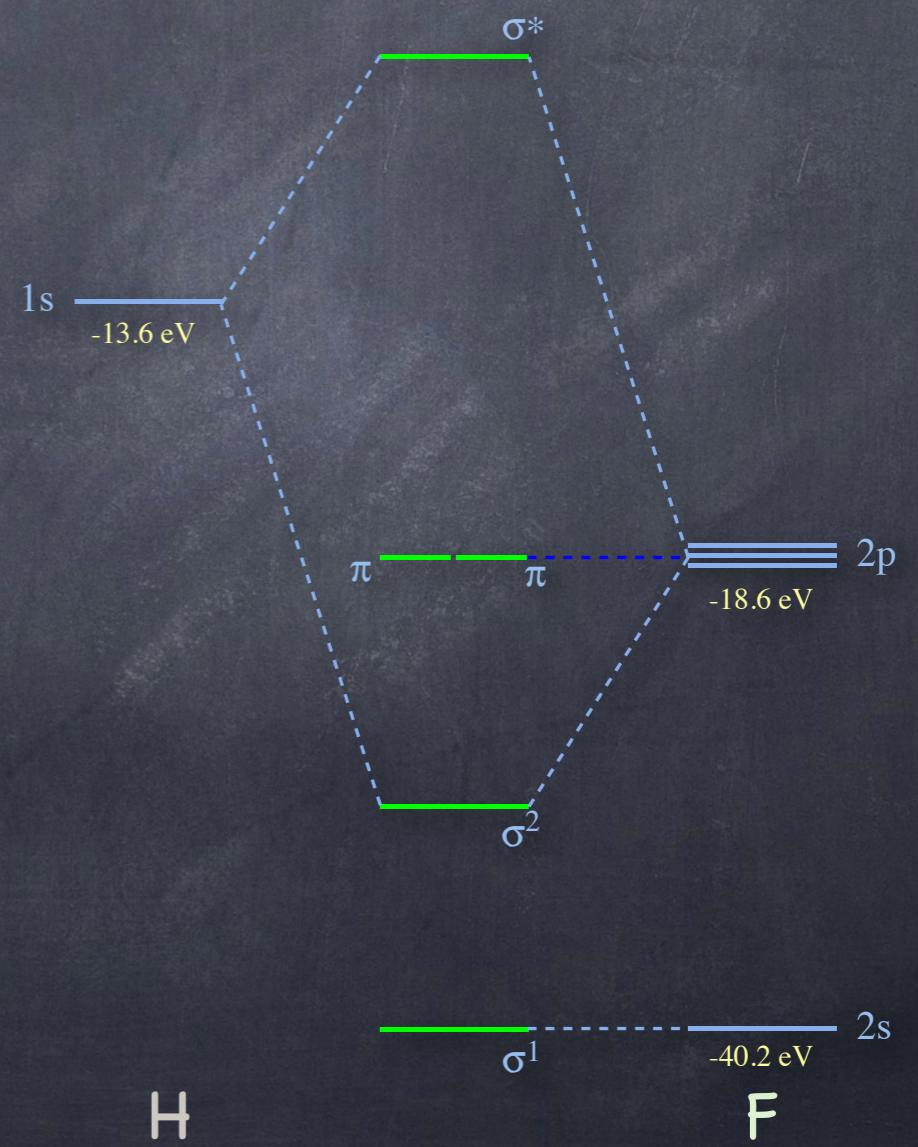
# Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas diatómicas heteronucleares com átomos dos 1º e 2º períodos (HF, CO, BF e NO).
- Agora, a orbital  $1s$  do hidrogénio poderá combinar-se algebricamente ( $\pm$ ) com a orbital  $2p_z$  do flúor, de modo a formarem duas orbitais moleculares ( $\sigma$ ,  $\sigma^*$ ).
- Como não estamos a considerar orbitais  $p$  no átomo de hidrogénio, não pode haver a formação de orbitais  $\pi$  com o flúor. Assim, as duas orbitais  $p_x$  e  $p_y$  do átomo de flúor permanecerão com a mesma energia que tinham no átomo livre.



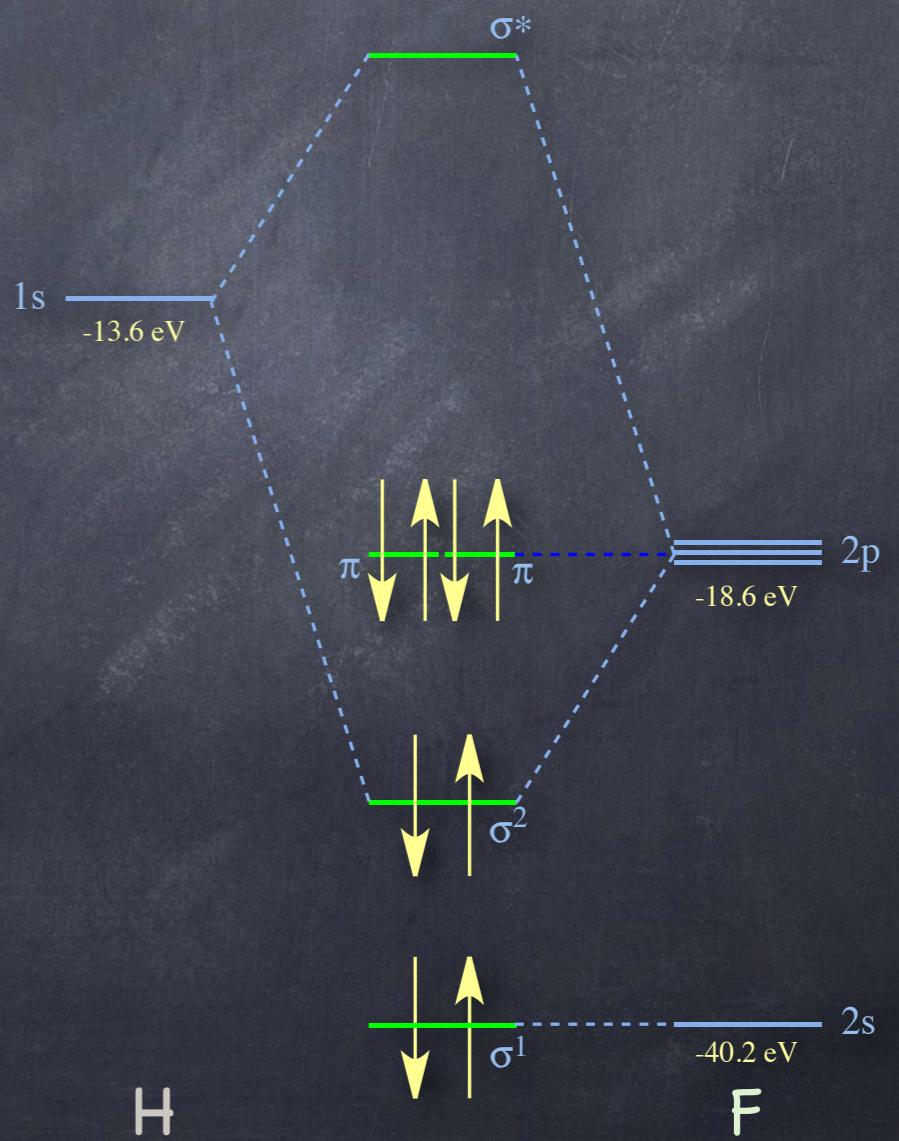
# Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas diatómicas heteronucleares com átomos dos 1º e 2º períodos (HF, CO, BF e NO).
- Agora, a orbital  $1s$  do hidrogénio poderá combinar-se algebraicamente ( $\pm$ ) com a orbital  $2p_z$  do flúor, de modo a formarem duas orbitais moleculares ( $\sigma$ ,  $\sigma^*$ ).
- Como não estamos a considerar orbitais  $p$  no átomo de hidrogénio, não pode haver a formação de orbitais  $\pi$  com o flúor. Assim, as duas orbitais  $p_x$  e  $p_y$  do átomo de flúor permanecerão com a mesma energia que tinham no átomo livre.



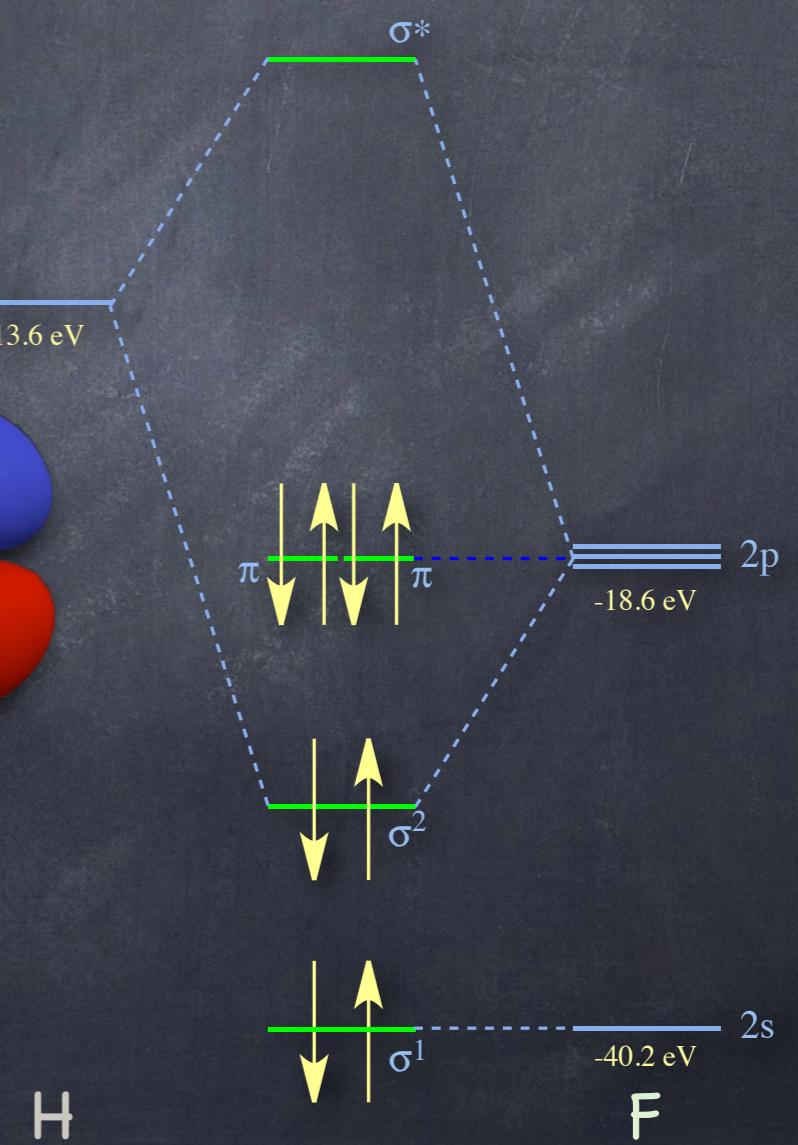
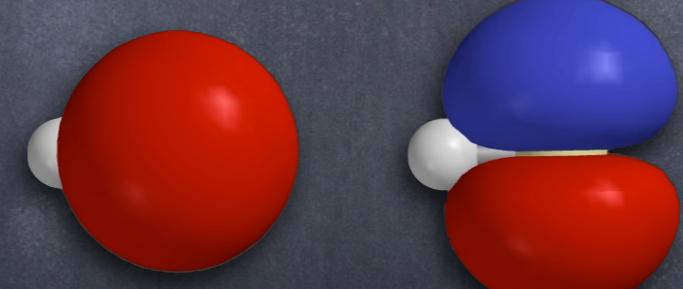
# Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas diatómicas heteronucleares com átomos dos 1º e 2º períodos (HF, CO, BF e NO).
- Como os dois átomos possuem um total de 8 eletrões de valência, eles serão distribuídos pelas orbitais, segundo o esquema ao lado.



# Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas diatómicas heteronucleares com átomos dos 1º e 2º períodos (HF, CO, BF e NO).
- Como podemos ver, as orbitais  $\pi$  são exactamente iguais às orbitais  $p$  do átomo de flúor isolado.
- Este esquema, simplificado, permite prever ordem de ligação 1.



# Teoria de Orbitais Moleculares

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

- Se desenharmos agora o esquema completo, considerando orbitais  $2p$  no átomo de hidrogénio, poderemos proceder como anteriormente, formando primeiro orbitais a partir das orbitais  $s$  de cada átomo e, depois, a partir das orbitais  $p$  de cada átomo.

2p     ≡≡≡

1s     \_\_\_\_\_

≡≡≡ 2p

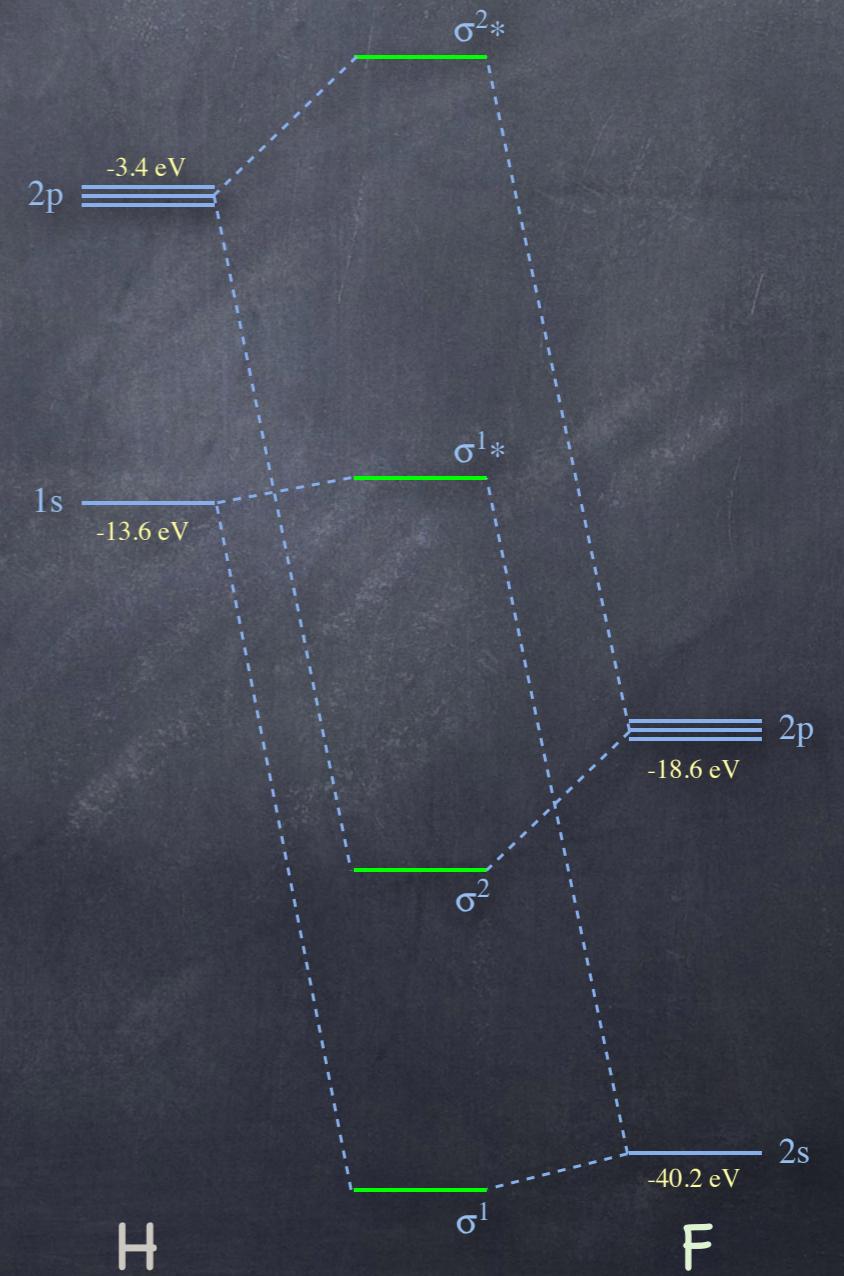
\_\_\_\_\_ 2s

H

F

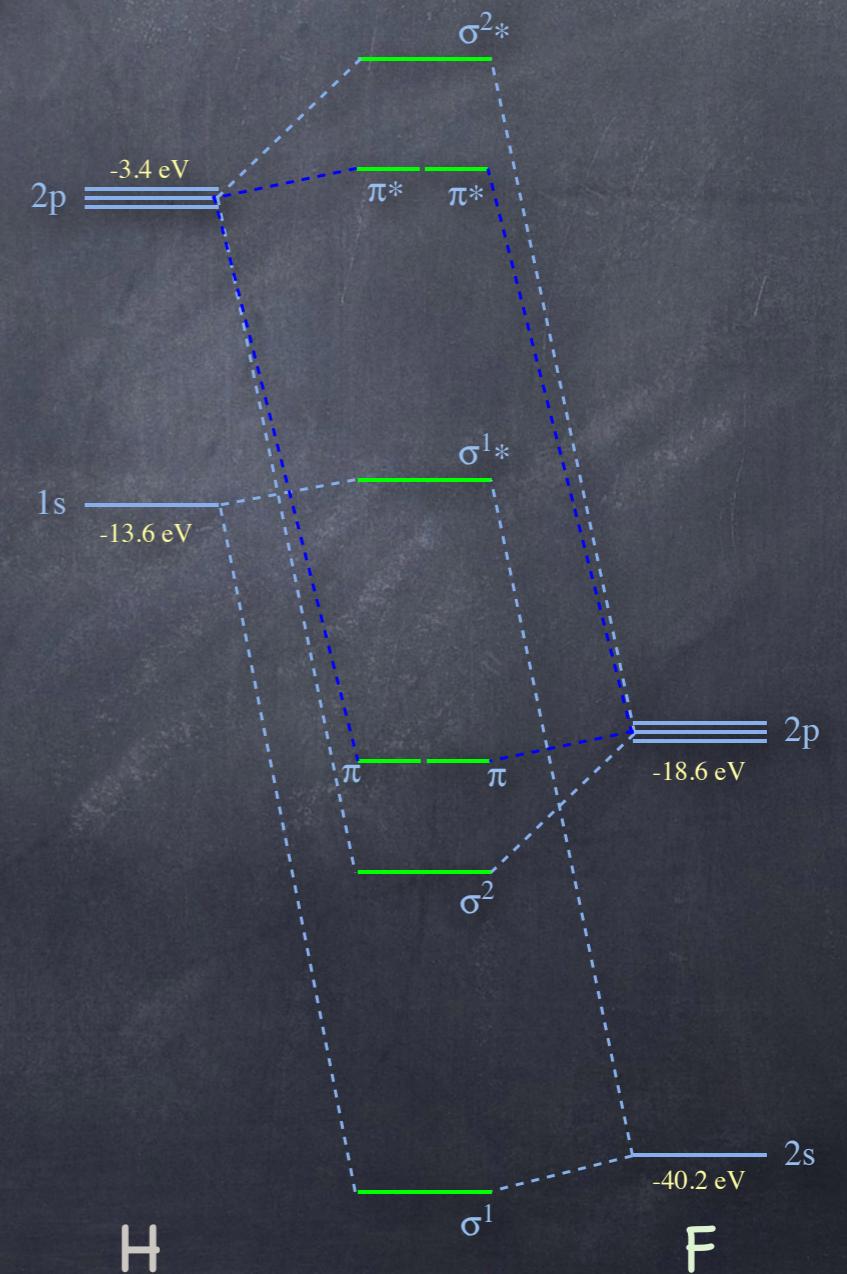
# Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas diatómicas heteronucleares com átomos dos 1º e 2º períodos (HF, CO, BF e NO).
- Se desenharmos agora o esquema completo, considerando orbitais  $2p$  no átomo de hidrogénio, poderemos proceder como anteriormente, formando primeiro orbitais a partir das orbitais  $s$  de cada átomo e, depois, a partir das orbitais  $p$  de cada átomo.
- Primeiro as orbitais  $\sigma$ .



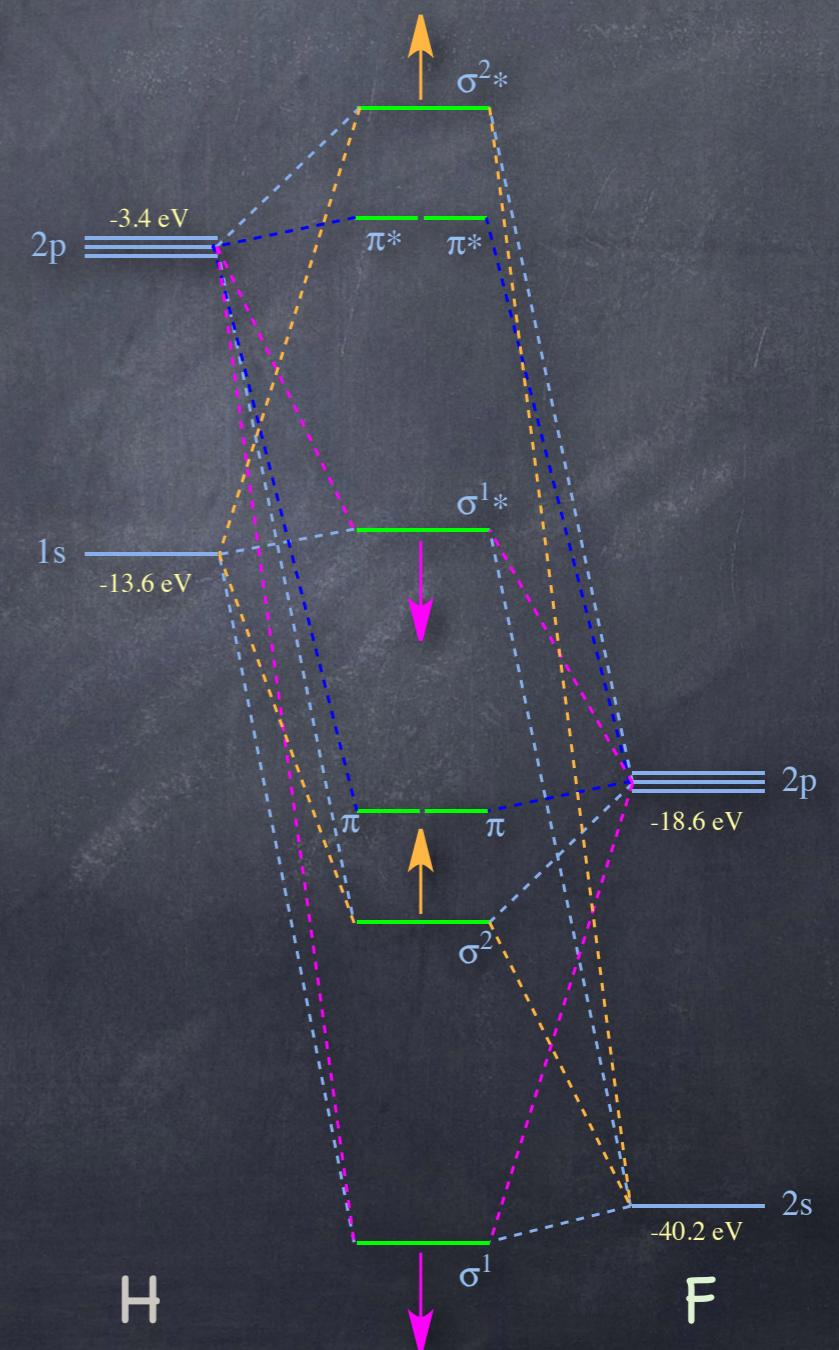
# Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas diatómicas heteronucleares com átomos dos 1º e 2º períodos (HF, CO, BF e NO).
- Se desenharmos agora o esquema completo, considerando orbitais  $2p$  no átomo de hidrogénio, poderemos proceder como anteriormente, formando primeiro orbitais a partir das orbitais  $s$  de cada átomo e, depois, a partir das orbitais  $p$  de cada átomo.
- Primeiro as orbitais  $\sigma$ .
- Depois as orbitais  $\pi$ .



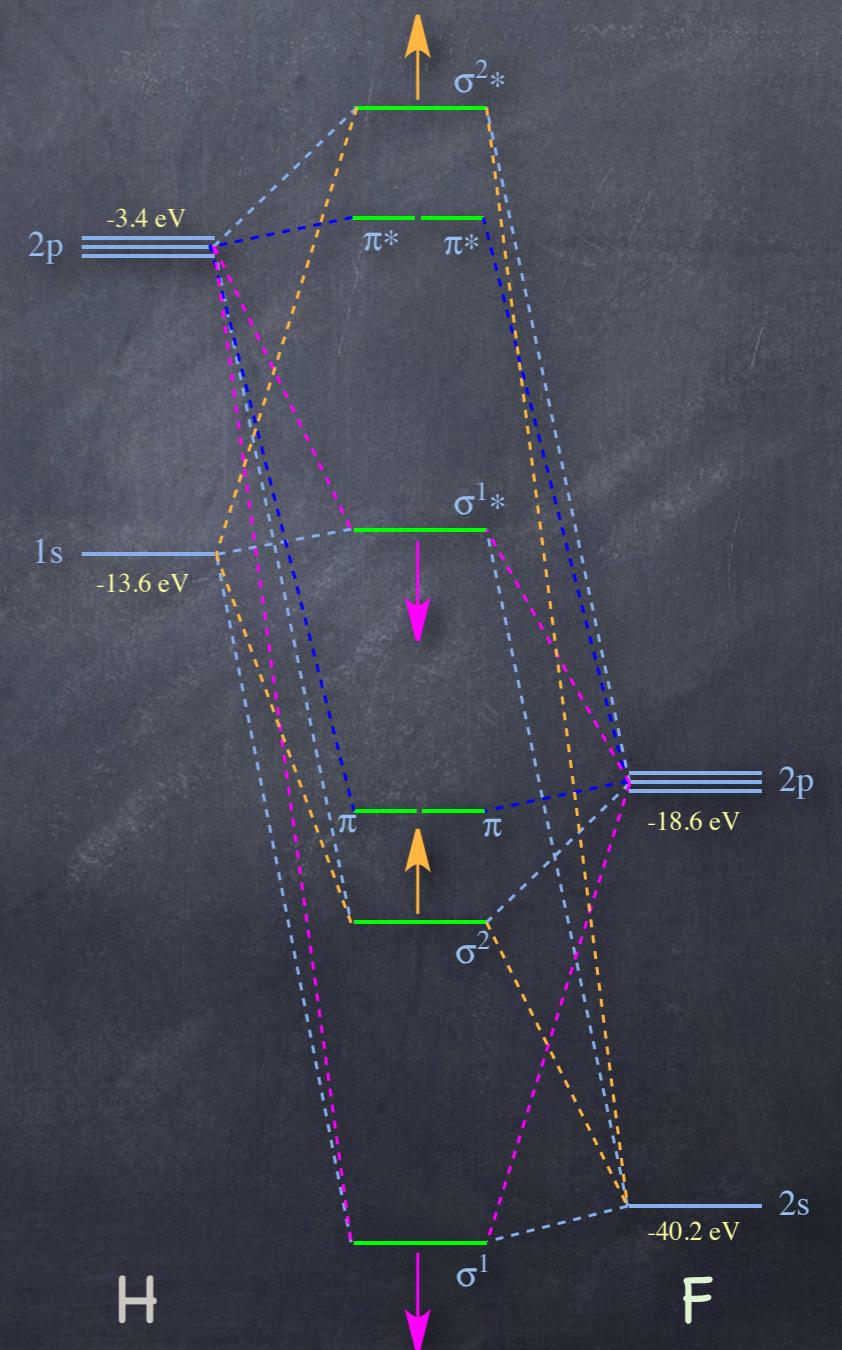
# Teoria de Orbitais Moleculares

- ⦿ Moléculas diatómicas heteronucleares com átomos dos 1º e 2º períodos (HF, CO, BF e NO).
- ⦿ Depois disso, poderemos também considerar a **mistura *sp***.
- ⦿ Se a mistura *sp* ocorrer como no caso das moléculas homonucleares, então as orbitais  $\sigma^l$  e  $\sigma^{l*}$  deverão **baixar de energia**.
- ⦿ Por outro lado, as orbitais  $\sigma^2$  e  $\sigma^{2*}$  deverão sofrer uma **subida de energia**.
- ⦿ Mas será que é mesmo isto que ocorre?



# Teoria de Orbitais Moleculares

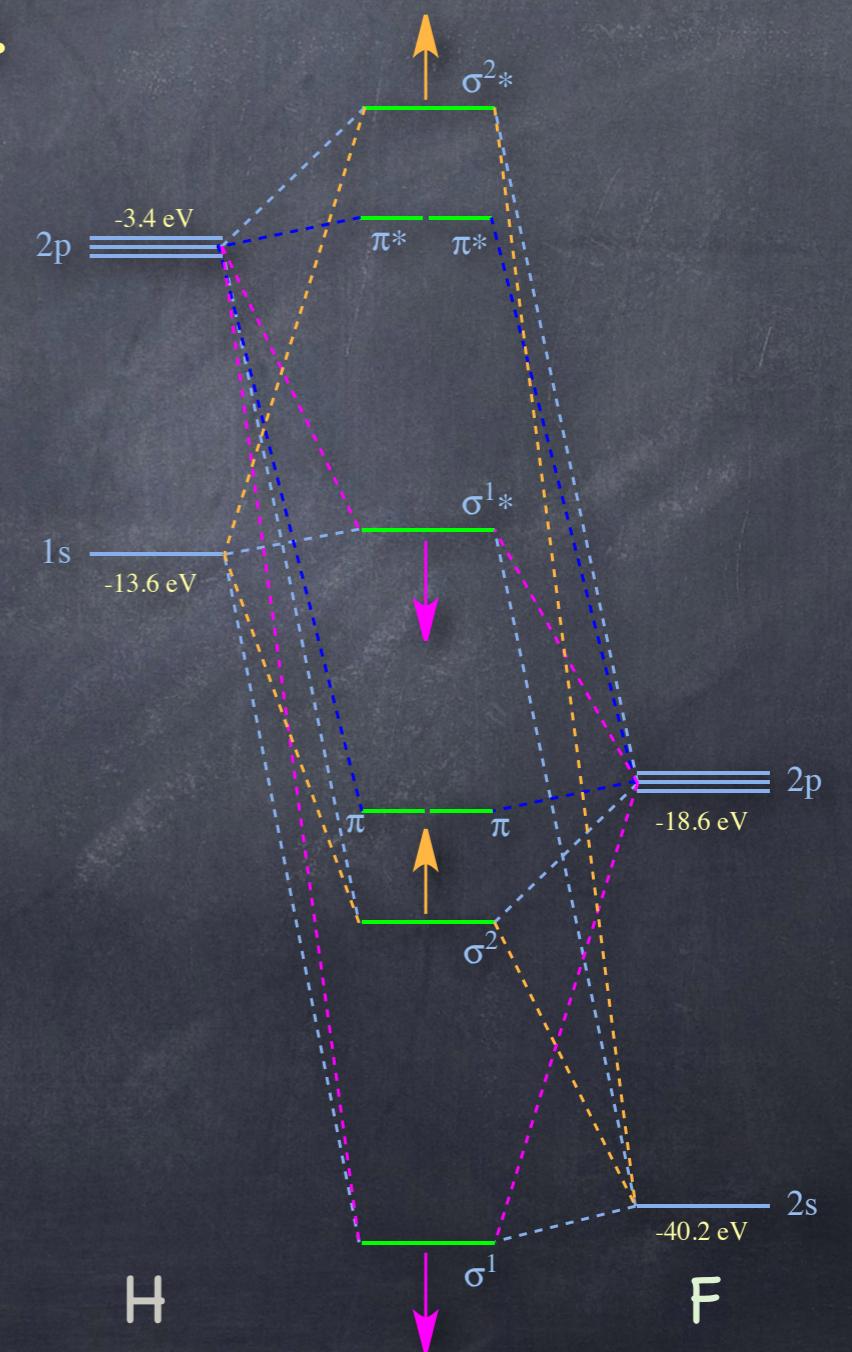
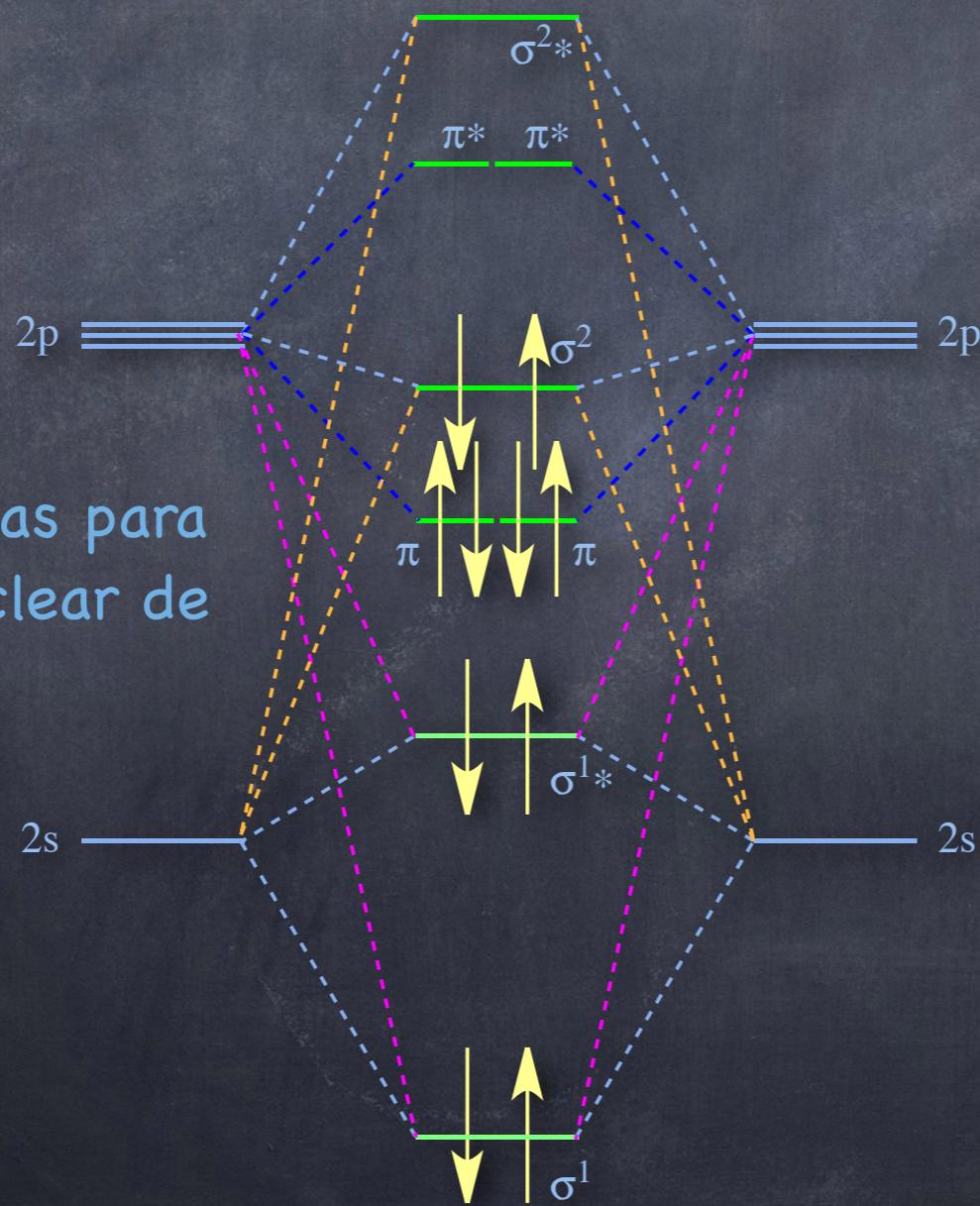
- Moléculas diatómicas heteronucleares com átomos dos 1º e 2º períodos (HF, CO, BF e NO).
- Mas será que é mesmo isto que ocorre?
- Veja-se que nas moléculas homonucleares, as orbitais  $\sigma^l$  e  $\sigma^{l*}$  são as duas primeiras orbitais  $\sigma$ , pelo que *tem sentido químico* baixarem de energia, devido a serem as primeiras orbitais a serem populadas.



# Teoria de Orbitais Moleculares

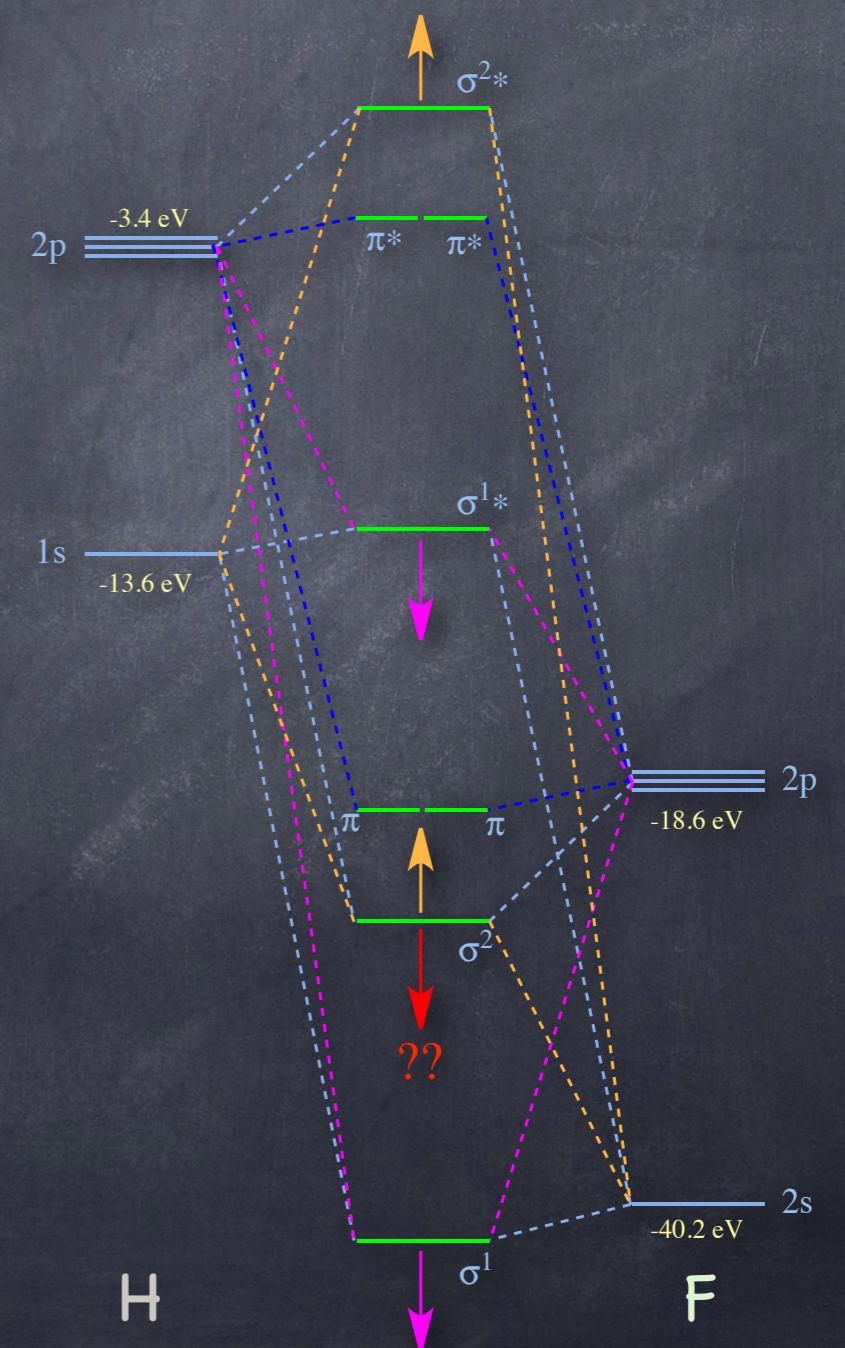
- Moléculas diatómicas heteronucleares com átomos dos 1º e 2º períodos (HF, CO, BF e NO).

Diagrama de energias para a molécula homonuclear de azoto ( $N_2$ )



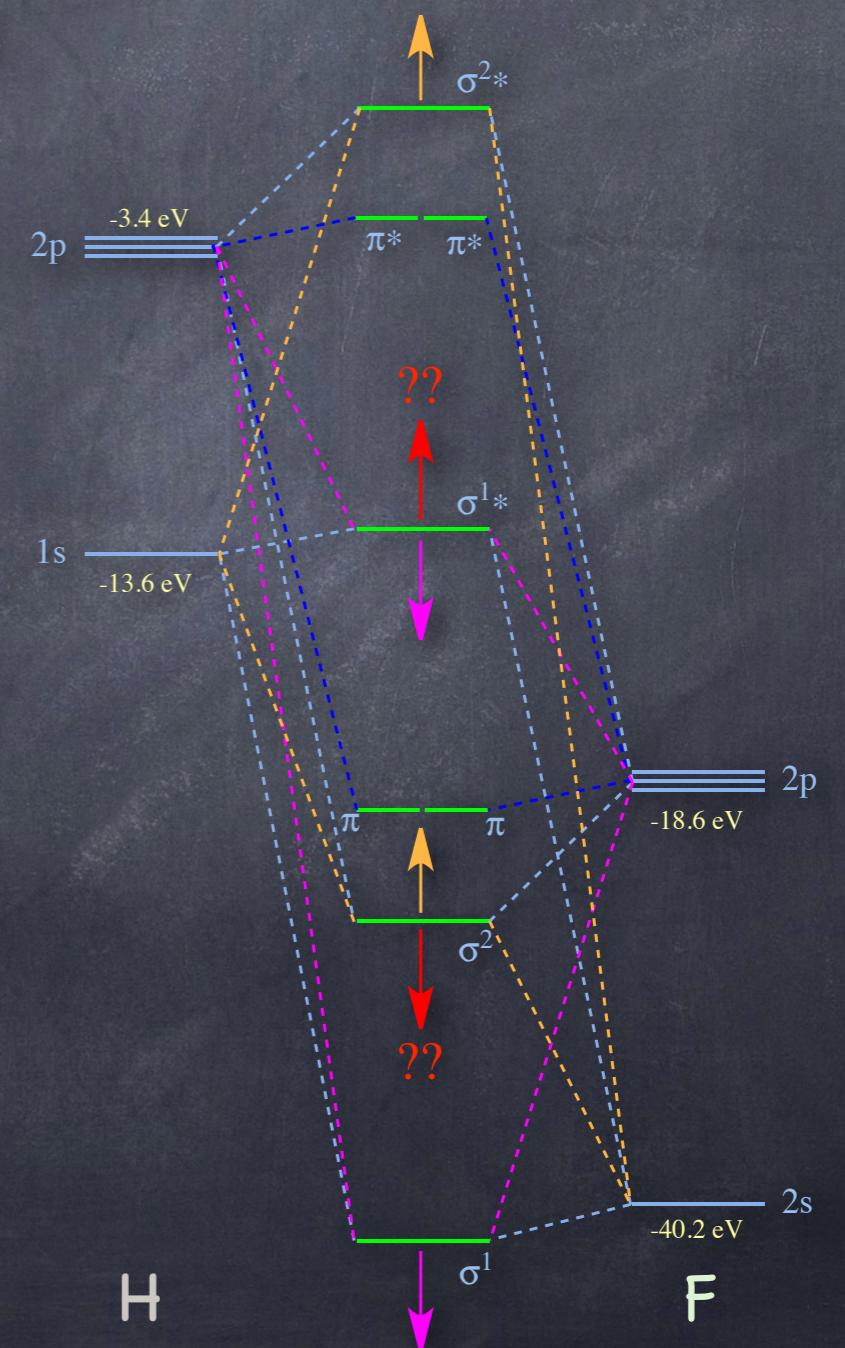
# Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas diatómicas heteronucleares com átomos dos 1º e 2º períodos (HF, CO, BF e NO).
- Mas será que é mesmo isto que ocorre?
- Veja-se que nas moléculas homonucleares, as orbitais  $\sigma^l$  e  $\sigma^{l*}$  são as duas primeiras orbitais  $\sigma$ , pelo que *tem sentido químico* baixarem de energia, devido a serem as primeiras orbitais a serem populadas.
- No entanto, no HF, no diagrama ao lado, vemos que a orbital  $\sigma^2$  é a segunda orbital a ser populada, pelo que a *estabilidade molecular* beneficiaria se a *energia descesse*.



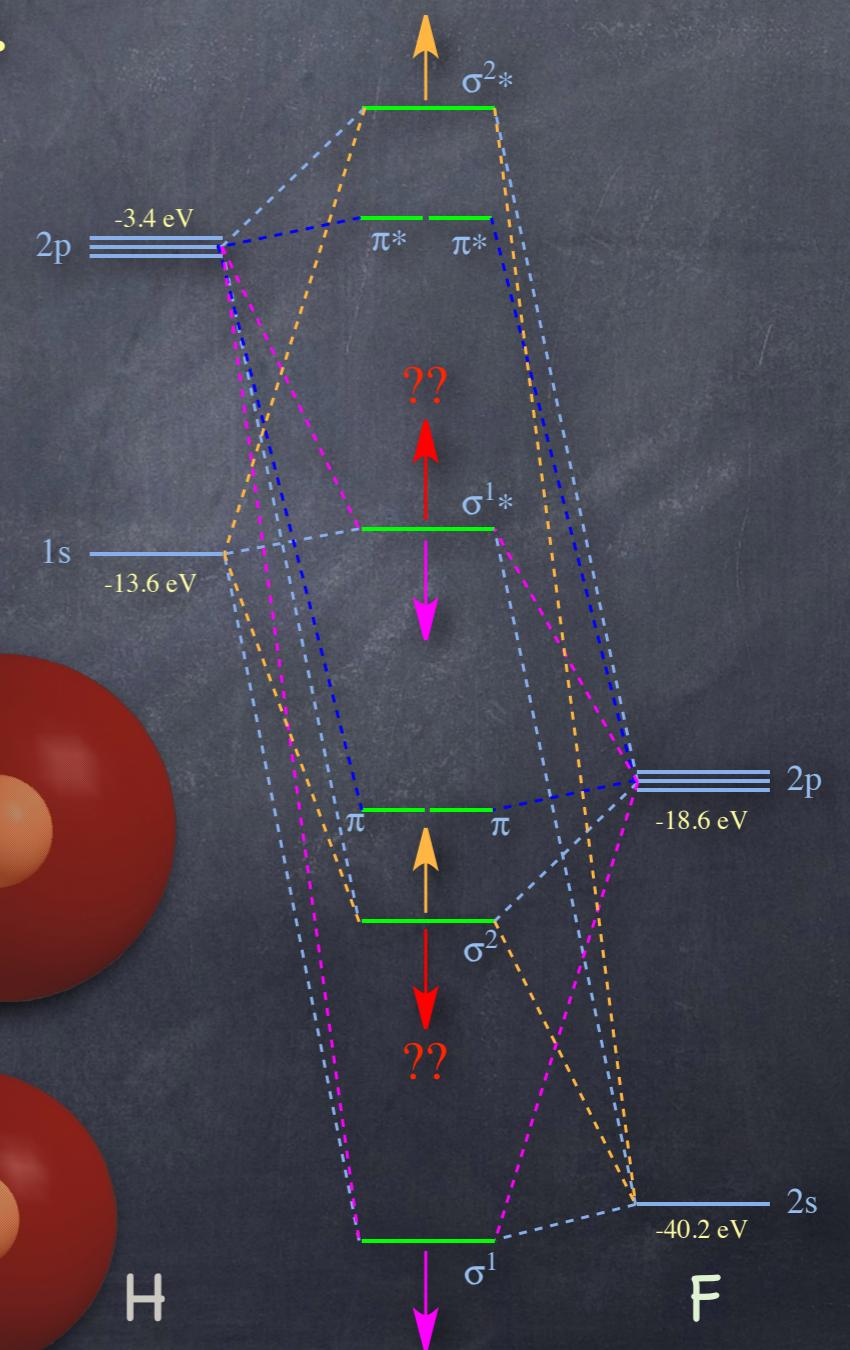
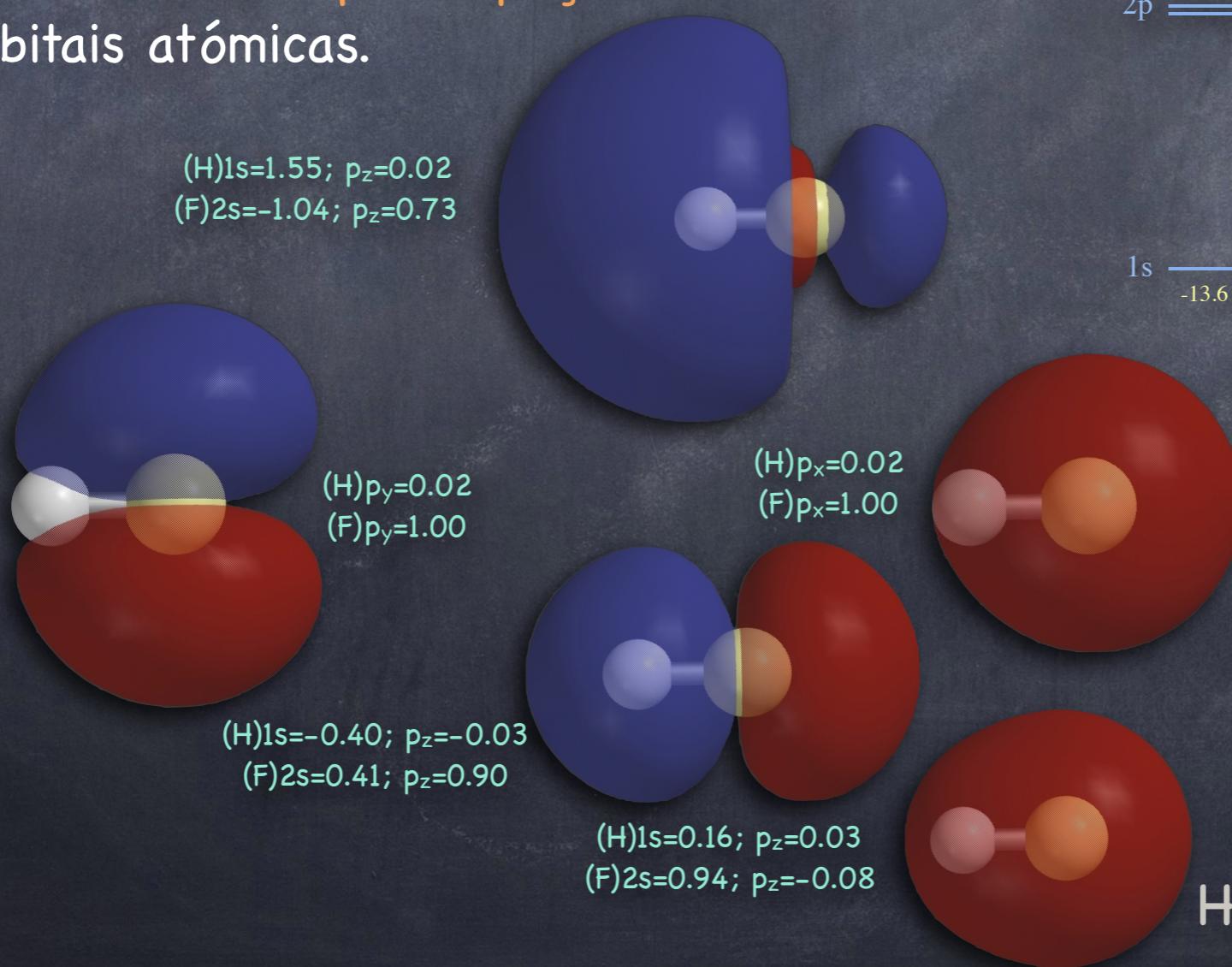
# Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas diatómicas heteronucleares com átomos dos 1º e 2º períodos (HF, CO, BF e NO).
- No entanto, no HF, no diagrama ao lado, vemos que a orbital  $\sigma^2$  é a segunda orbital a ser populada, pelo que a estabilidade molecular beneficiaria se a energia descesse.
- Claro que isso implicaria uma subida da energia da orbital  $\sigma^1*$ , o que é contrário ao indicado no diagrama ao lado.
- Para percebermos o que de facto acontece, temos de analisar os coeficientes de participação das orbitais atómicas.



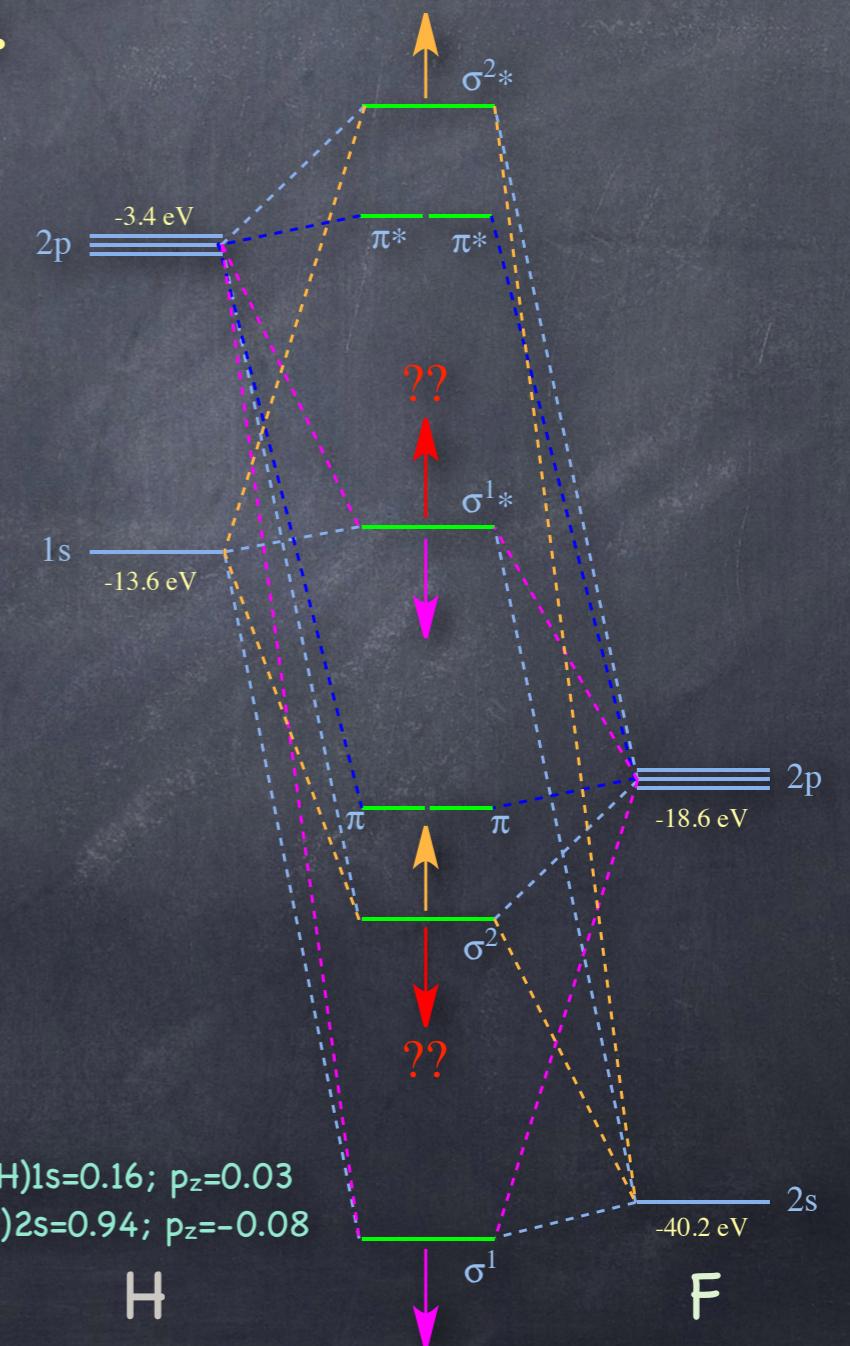
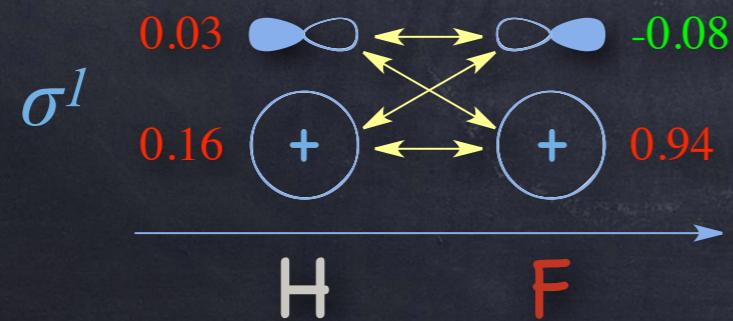
# Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas diatómicas heteronucleares com átomos dos 1º e 2º períodos (HF, CO, BF e NO).
- Coeficientes de participação das orbitais atómicas.



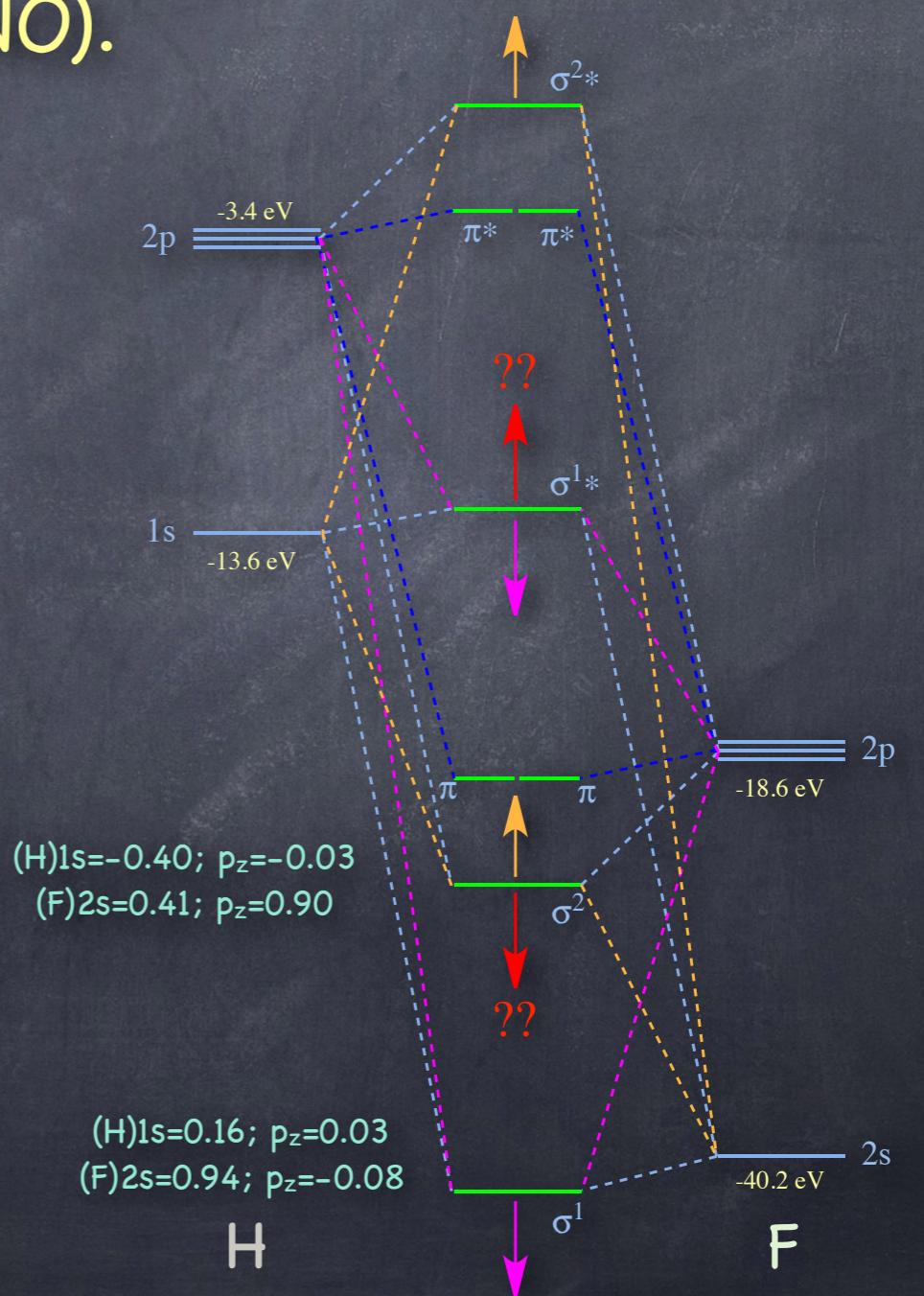
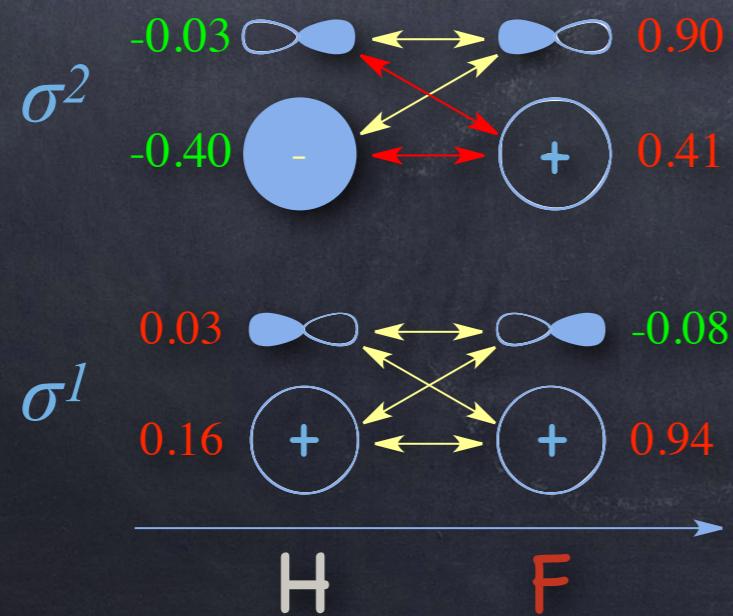
# Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas diatómicas heteronucleares com átomos dos 1º e 2º períodos (HF, CO, BF e NO).
- Se desenharmos os diagramas de mistura obtemos, para a orbital  $\sigma^l$ :
- Ou seja, a mistura  $sp$  é ligante, pelo que a energia da orbital desce, como previsto no diagrama.



# Teoria de Orbitais Moleculares

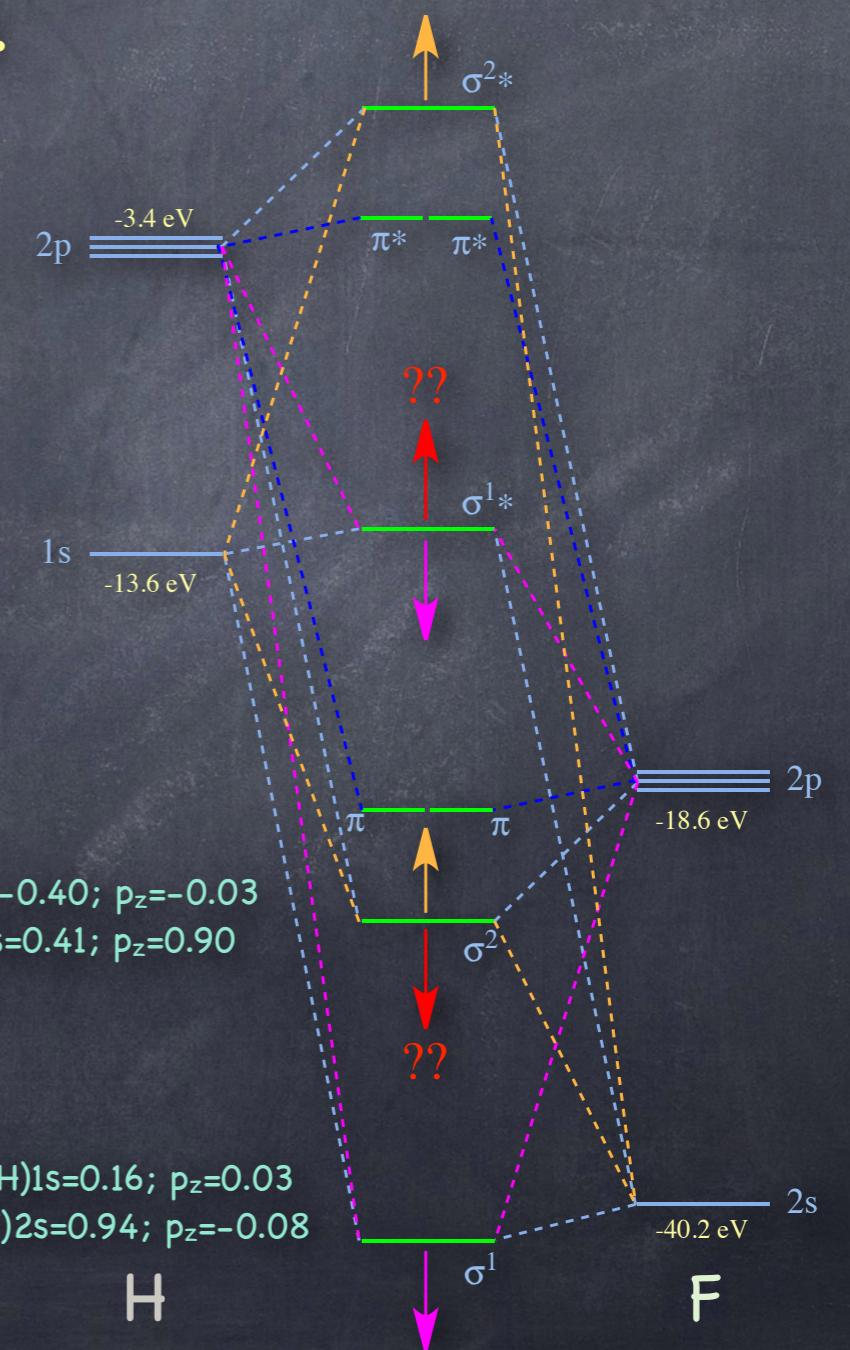
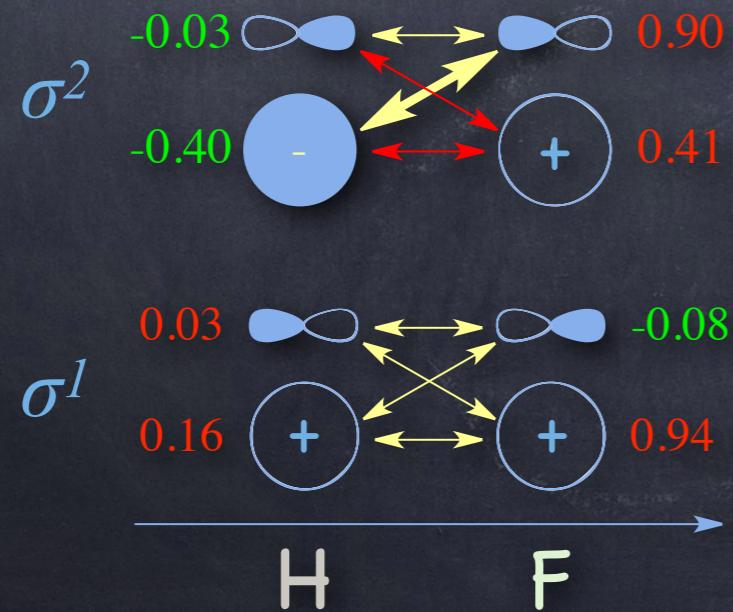
- Moléculas diatómicas heteronucleares com átomos dos 1º e 2º períodos (HF, CO, BF e NO).
- Por outro lado, para a orbital  $\sigma^2$ , temos:



# Teoria de Orbitais Moleculares

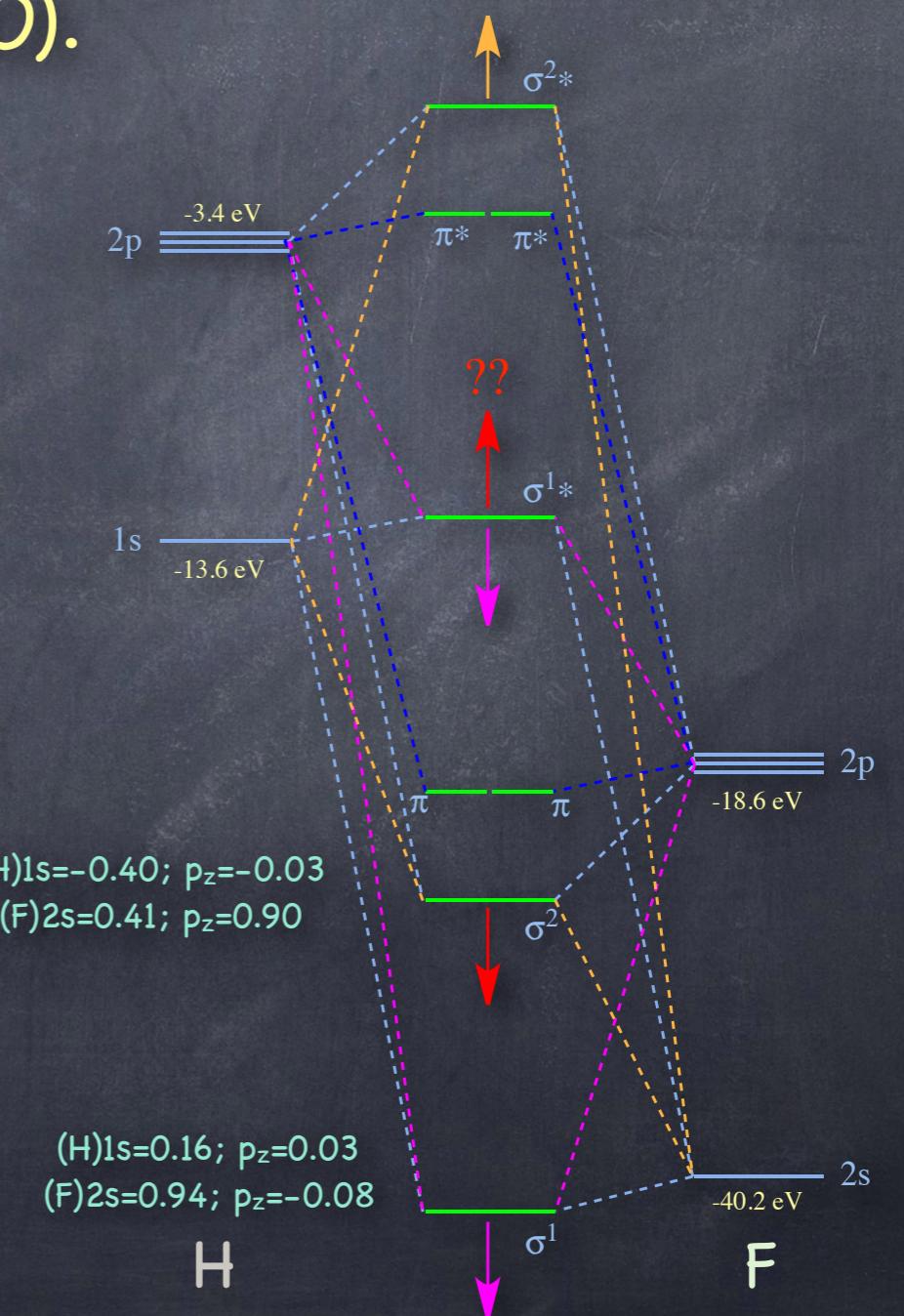
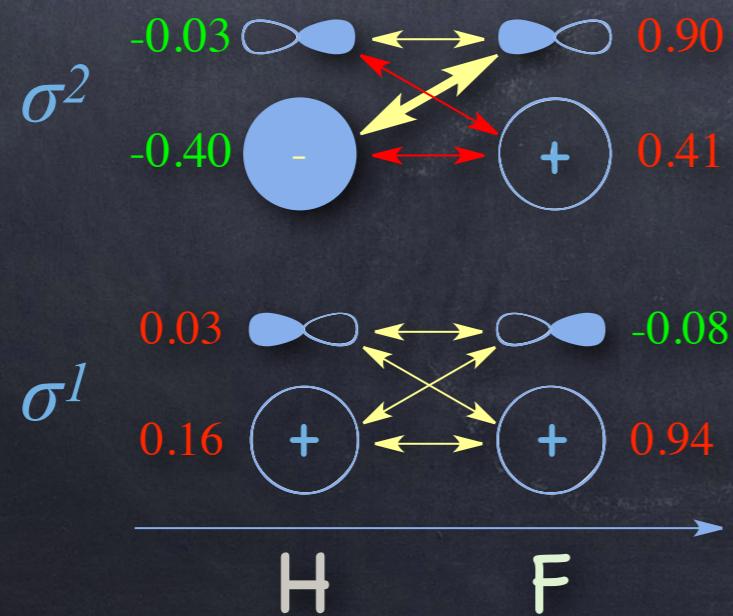
- Moléculas diatómicas heteronucleares com átomos dos 1º e 2º períodos (HF, CO, BF e NO).

- Ou seja, há uma interação ligante forte e uma fraca, e uma interação antiligante média e uma fraca. Assim, a OM é ligante, devido à interação forte  $1s_H - 2p_F$ .



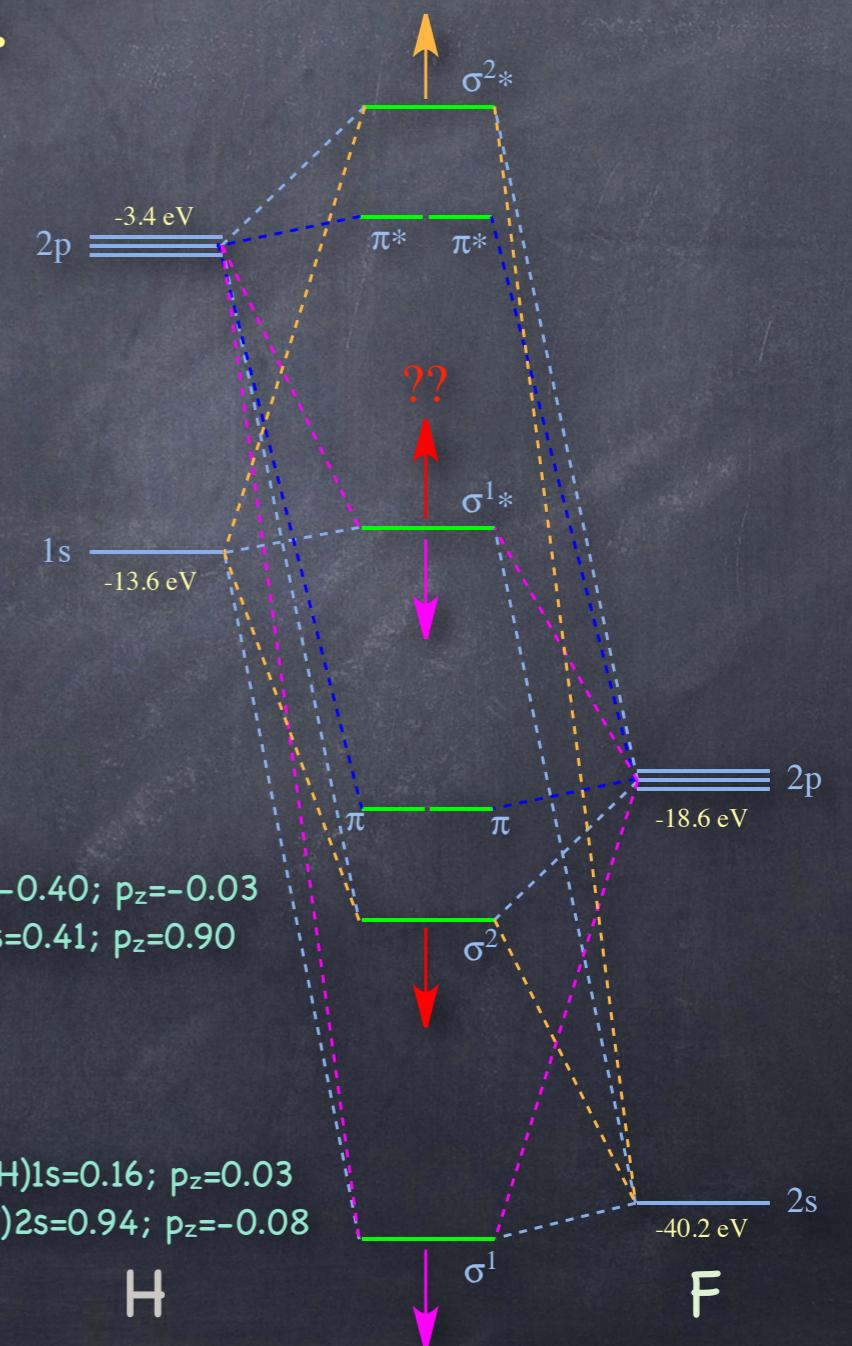
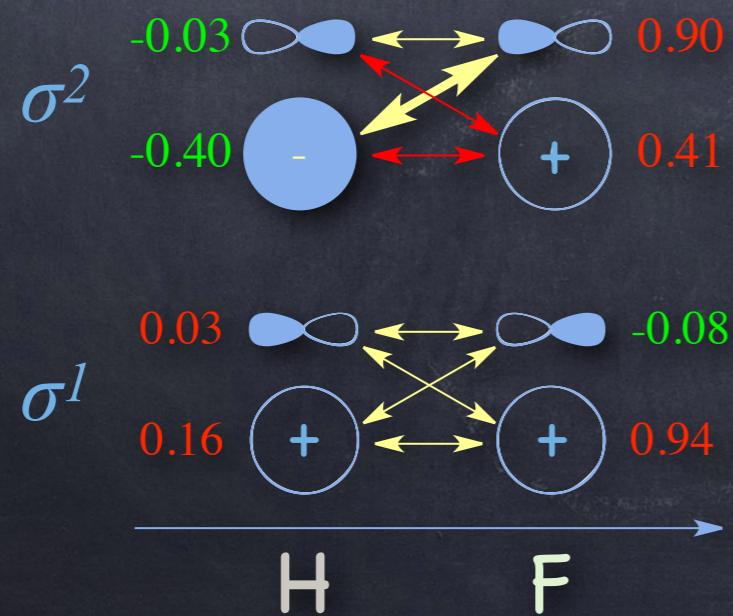
# Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas diatómicas heteronucleares com átomos dos 1º e 2º períodos (HF, CO, BF e NO).
- Por outras palavras, a mistura  $sp$  reduz a energia da orbital  $\sigma^2$ .



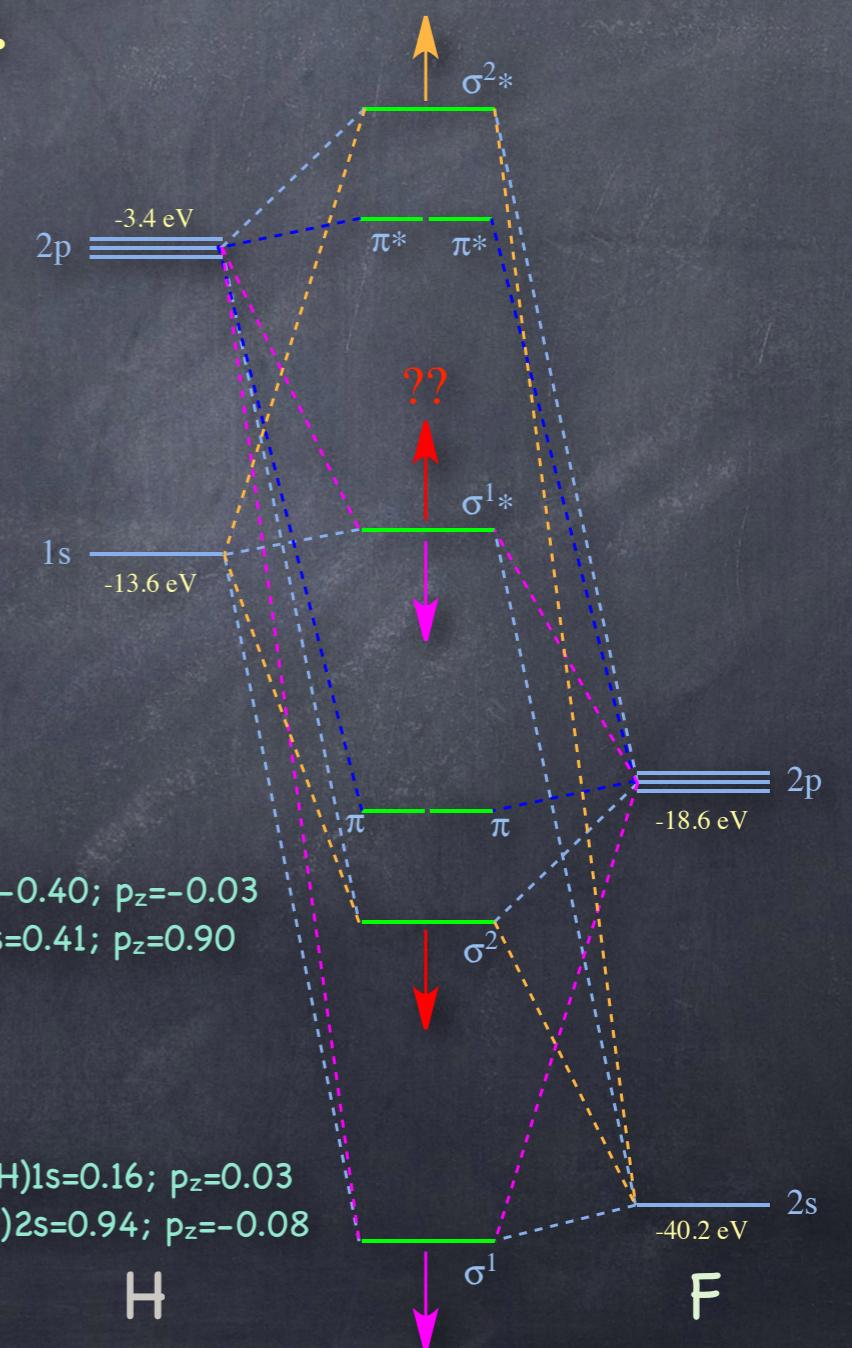
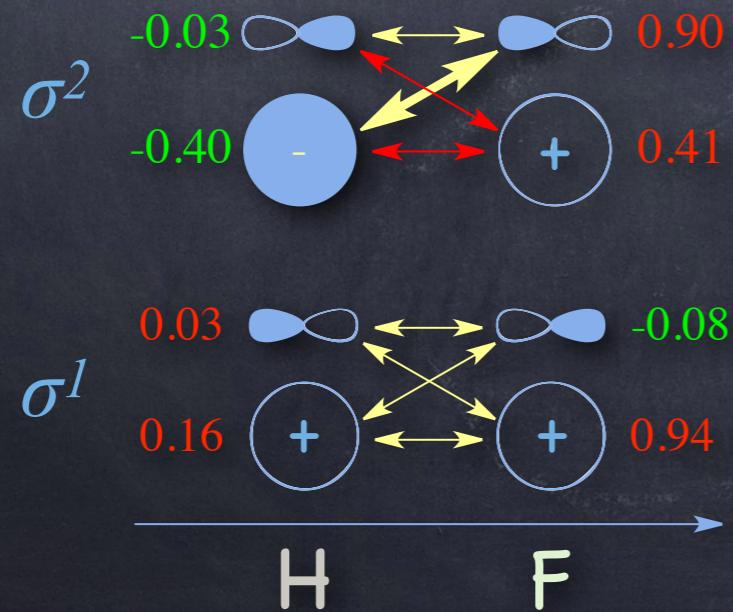
# Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas diatómicas heteronucleares com átomos dos 1º e 2º períodos (HF, CO, BF e NO).
- Podemos também verificar que a mistura *sp* nesta OM ocorre pela combinação duma OM ligante ( $\sigma_{pz}$ ) com uma OM antiligante ( $\sigma_s$ ). Significa isto que as regras de simetria não se aplicam nas moléculas heteronucleares.



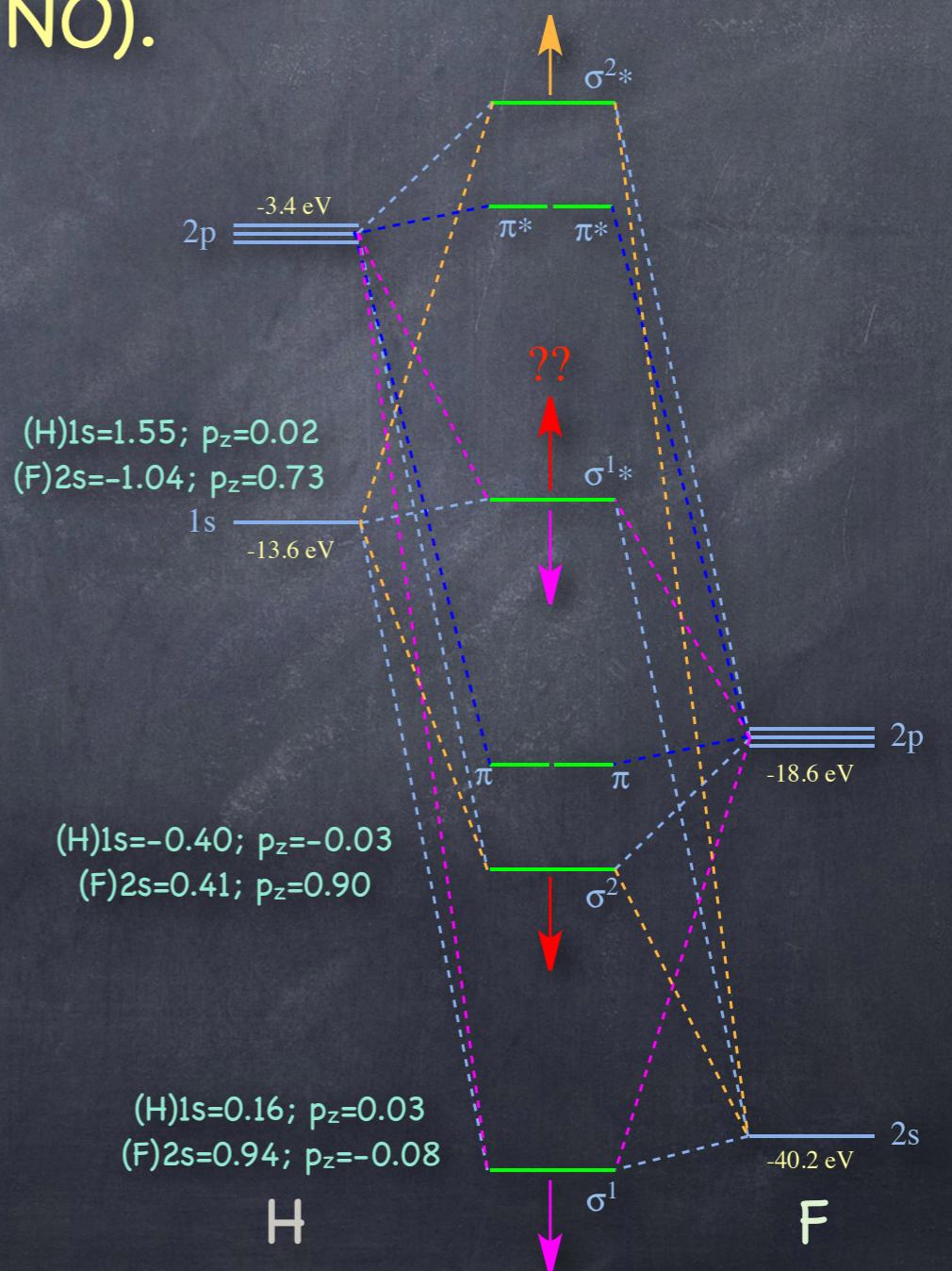
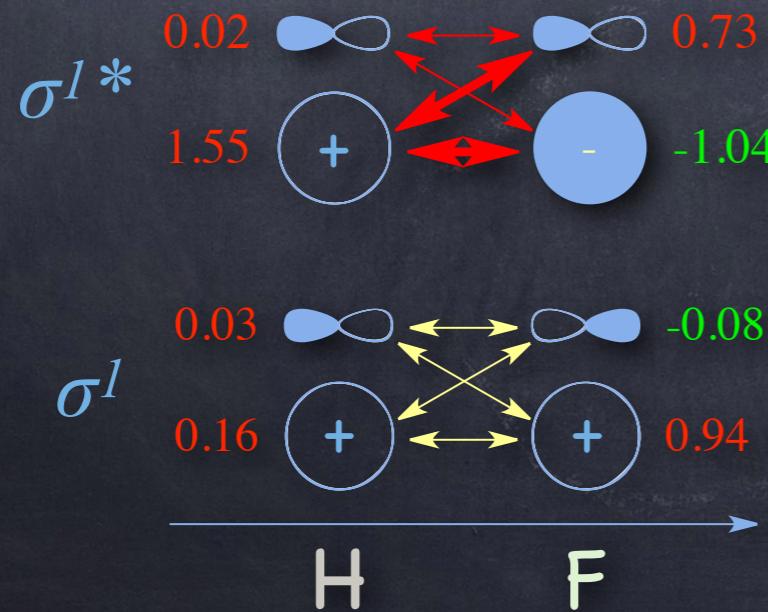
# Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas diatómicas heteronucleares com átomos dos 1º e 2º períodos (HF, CO, BF e NO).
- A OM  $\sigma^2$  pode ser considerada como sendo a OM  $\sigma^1*$ , com uma mistura  $sp$  tão forte que a transforma numa orbital ligante.



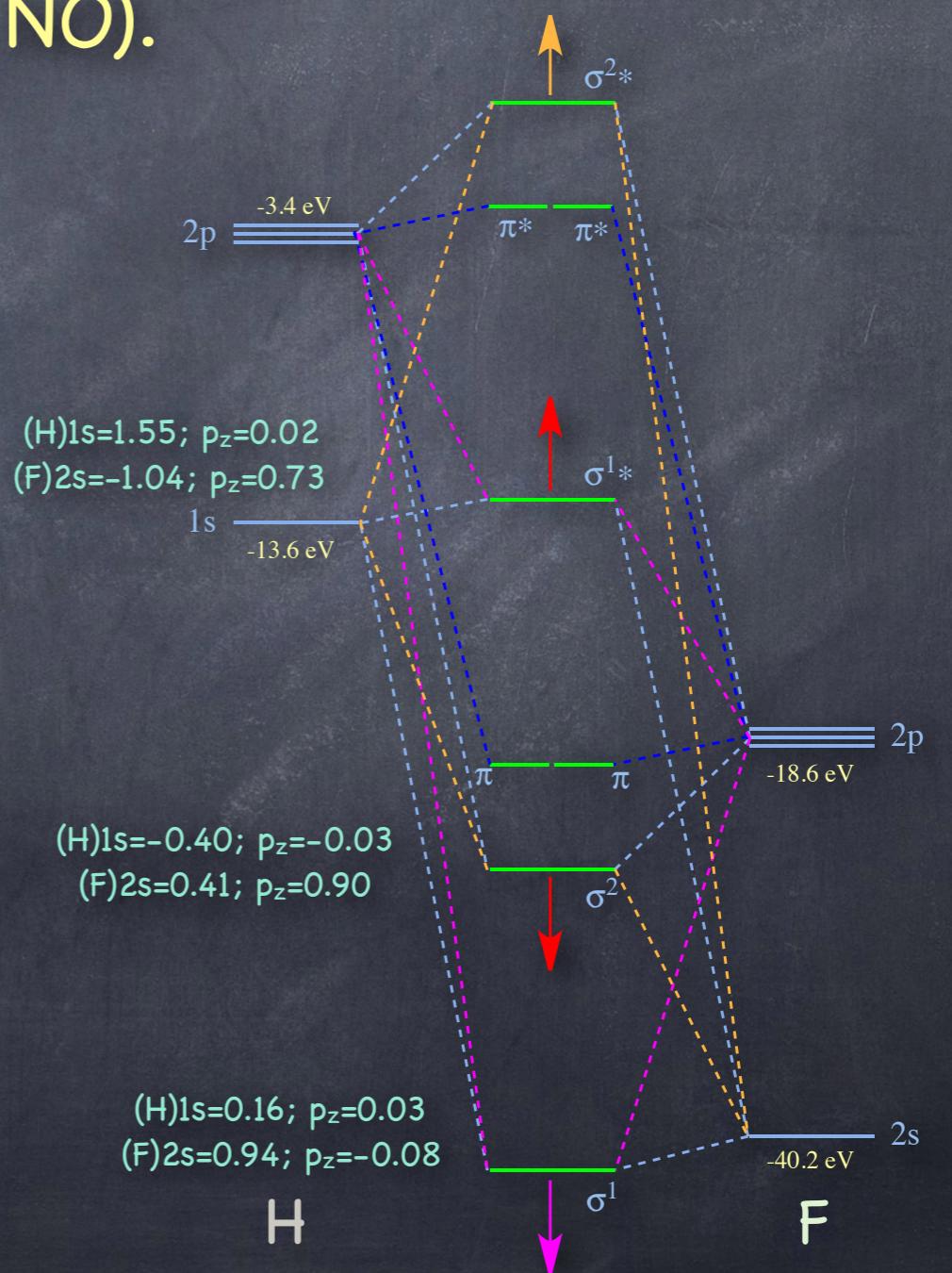
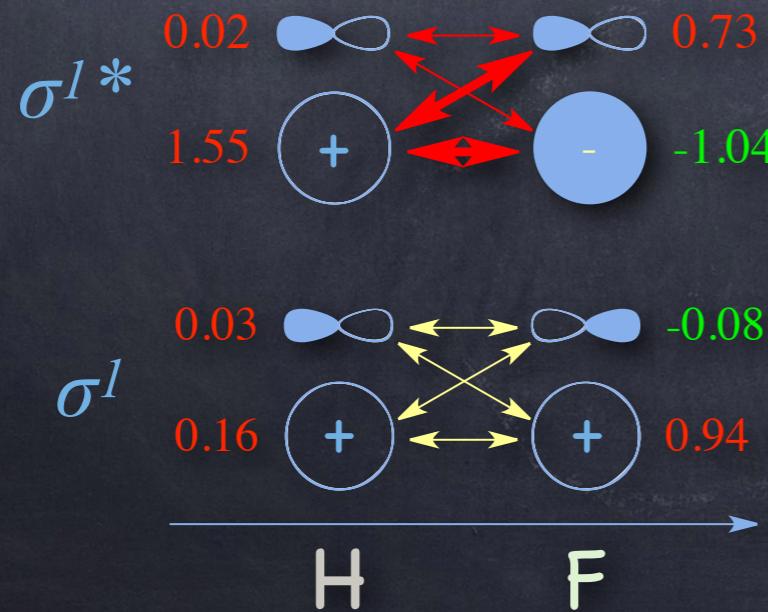
# Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas diatómicas heteronucleares com átomos dos 1º e 2º períodos (HF, CO, BF e NO).
- Finalmente, analisemos a OM  $\sigma^1*$ . Como todas as interações são antiligantes, esta OM sofre um aumento de energia devido à mistura  $sp$ .



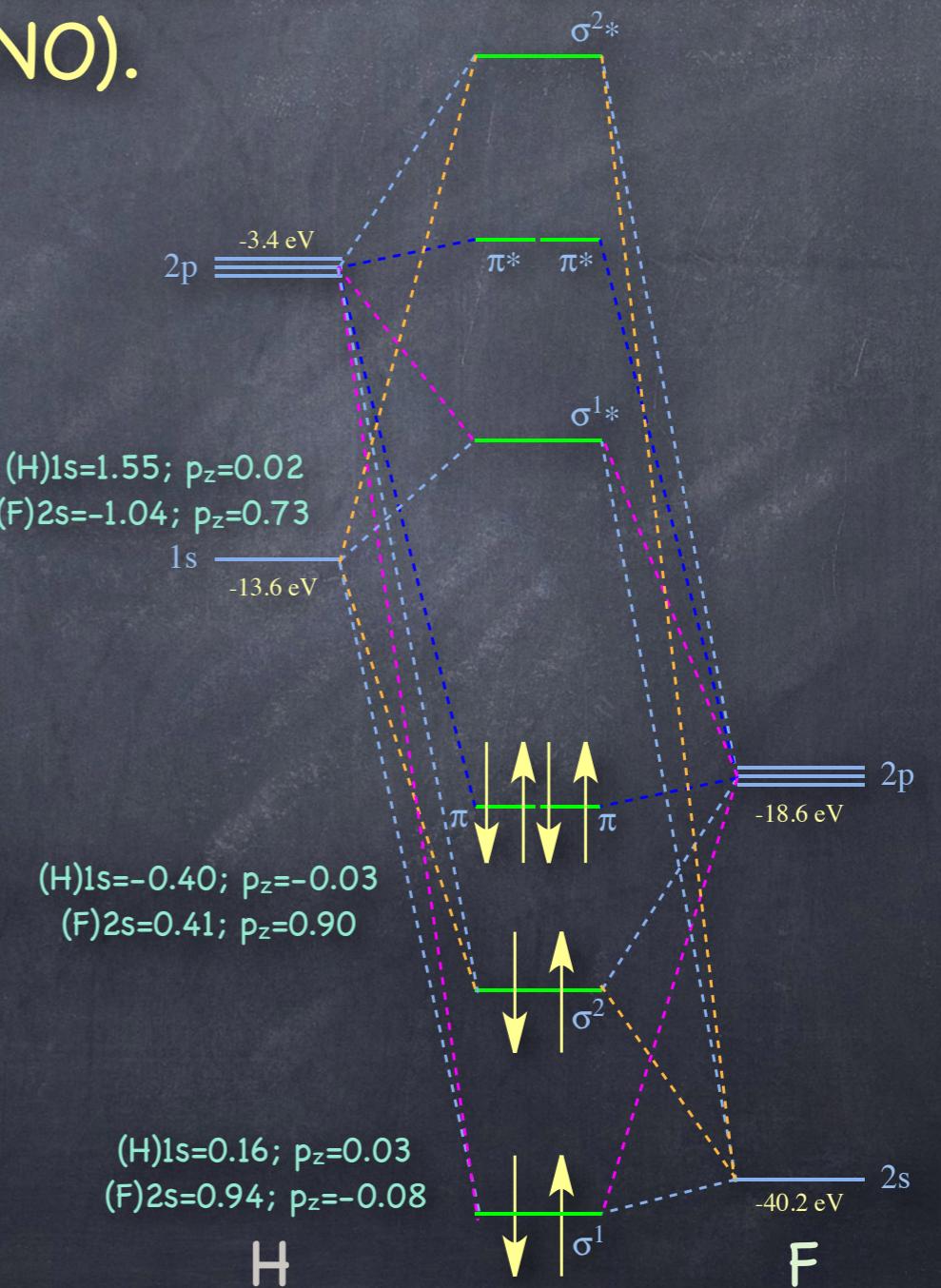
# Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas diatómicas heteronucleares com átomos dos 1º e 2º períodos (HF, CO, BF e NO).
- Finalmente, analisemos a OM  $\sigma^1*$ . Como todas as interações são antiligantes, esta OM sofre um aumento de energia devido à mistura  $sp$ .



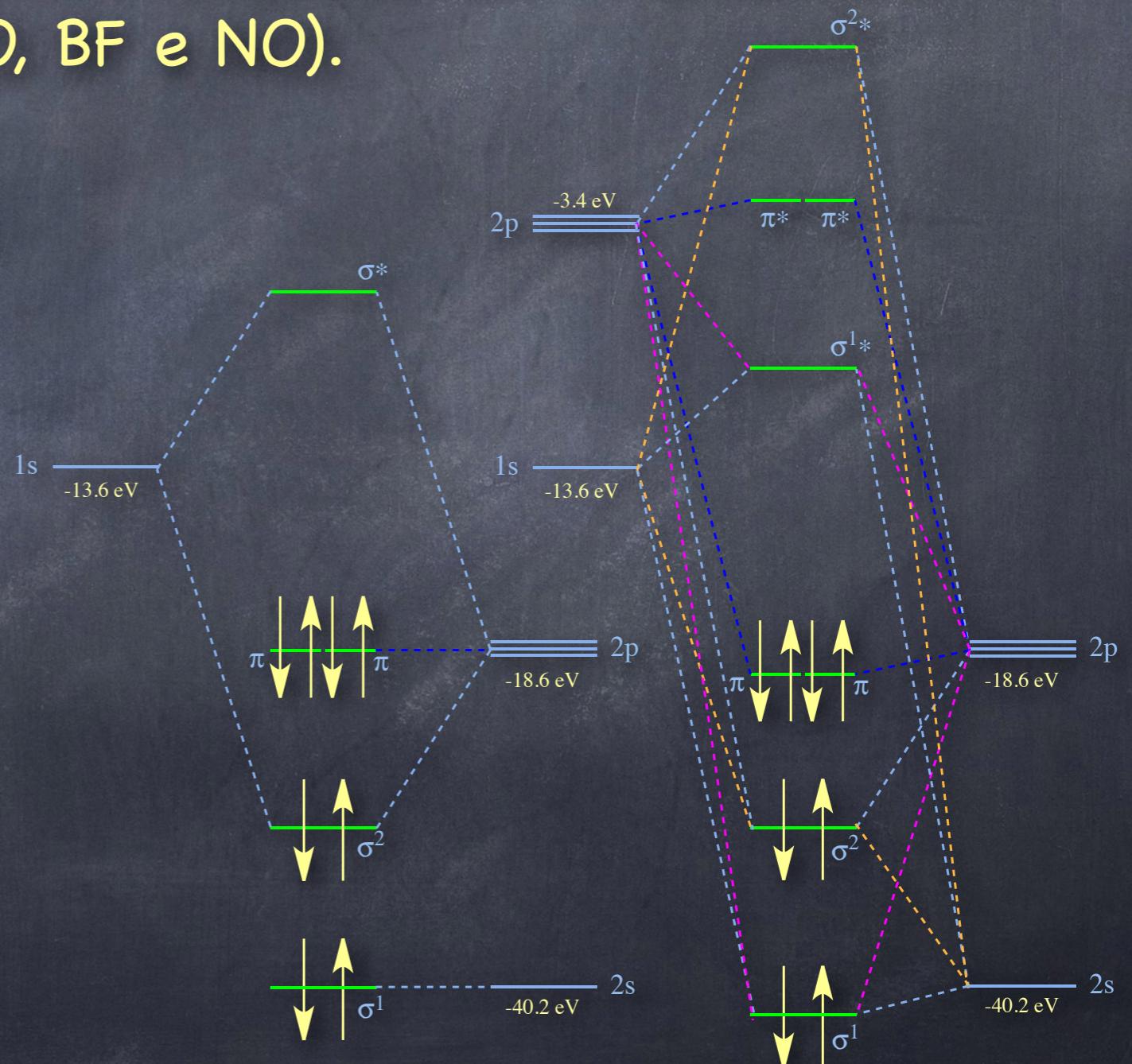
# Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas diatómicas heteronucleares com átomos dos 1º e 2º períodos (HF, CO, BF e NO).
- Finalmente, analisemos a OM  $\sigma^1*$ . Como todas as interações são antiligantes, esta OM sofre um aumento de energia devido à mistura  $sp$ .
- Como a molécula possui um total de 8 eletrões de valência, podemos preencher as primeiras 4 OMs.



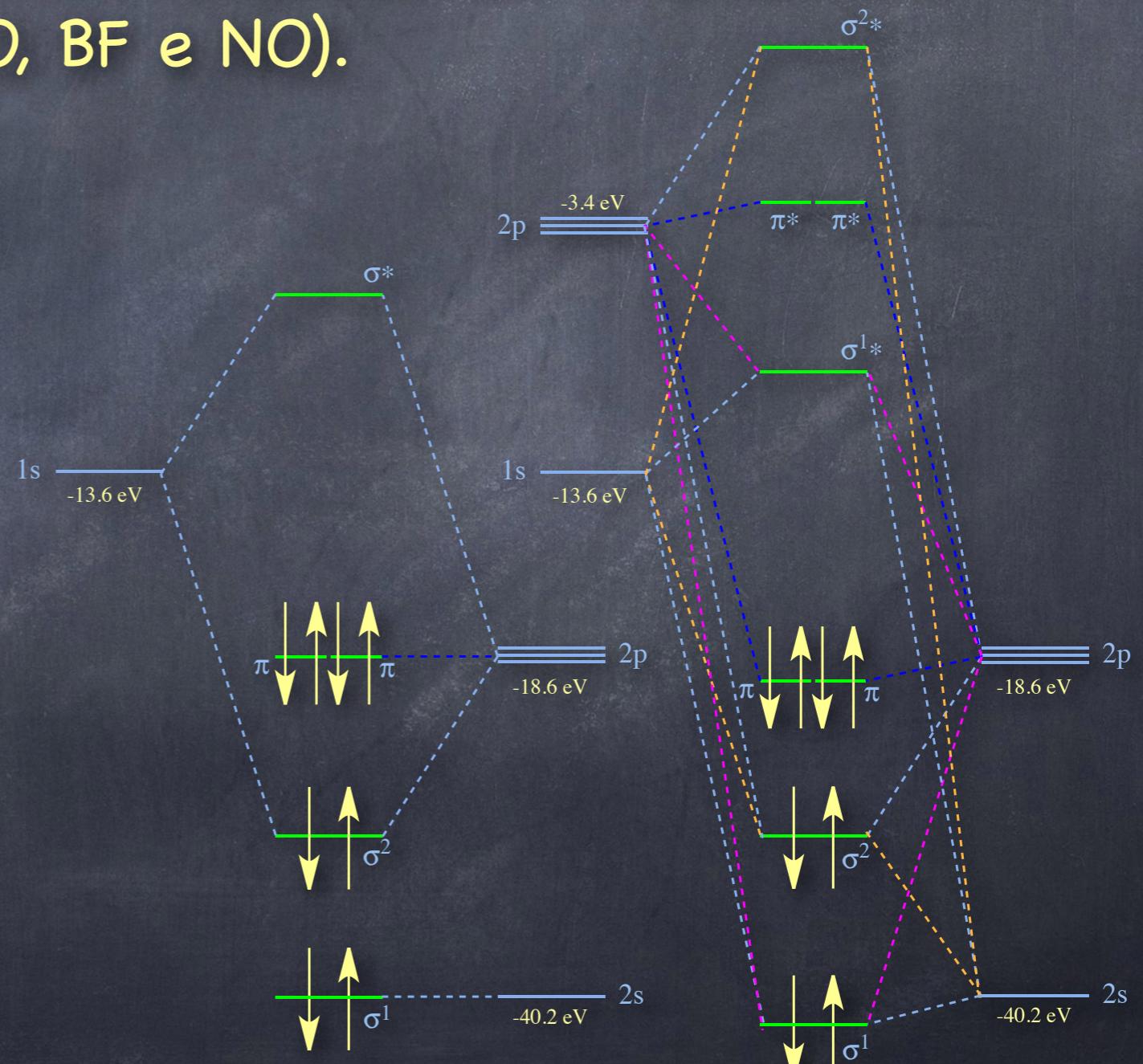
# Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas diatómicas heteronucleares com átomos dos 1º e 2º períodos (HF, CO, BF e NO).
- As alterações mais significativas entre este esquema e o esquema simplificado encontram-se nas orbitais vazias. No entanto, como só as orbitais ocupadas contabilizam para a estabilidade da molécula, podemos afirmar que o esquema simplificado *parece* descrever aproximadamente a molécula de HF.



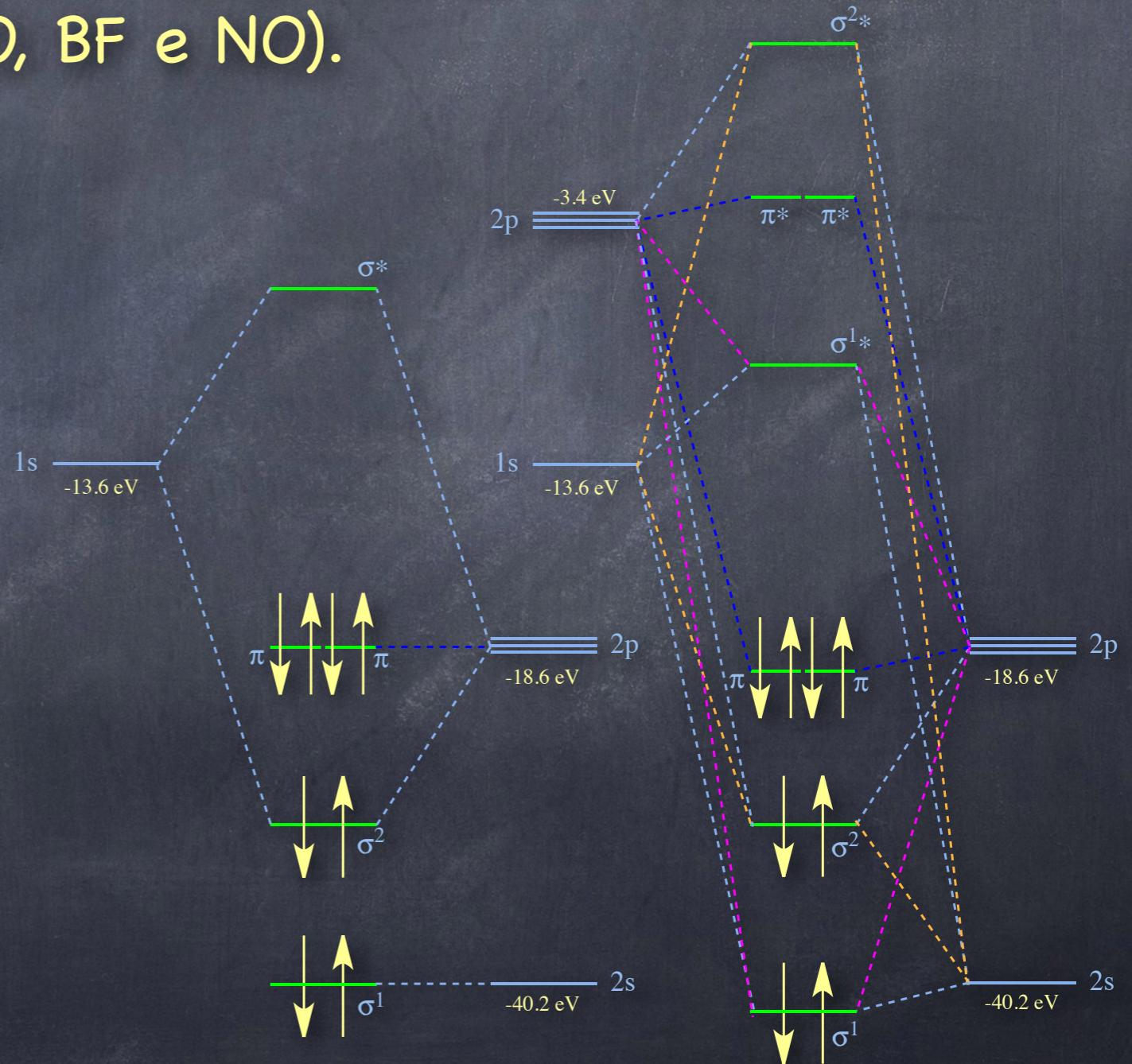
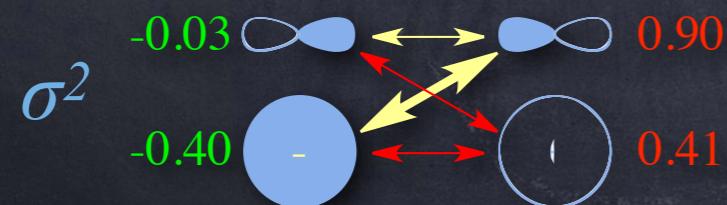
# Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas diatómicas heteronucleares com átomos dos 1º e 2º períodos (HF, CO, BF e NO).
- De facto, segundo o esquema simplificado, a OM  $\sigma$  é formada pela mistura da OA  $1s_H$  com a OA  $2p_z$  do flúor. No esquema completo, é esta interação que torna a OM ligante ( $\sigma^2$ ). Mas o esquema simplificado exagera o carácter ligante da OM, porque não considera a interação média, antiligante, da OA  $2s_H$  com a OA  $2s_F$ . Ao mesmo tempo, o esquema simplificado sub-avalia o carácter ligante da primeira OM.



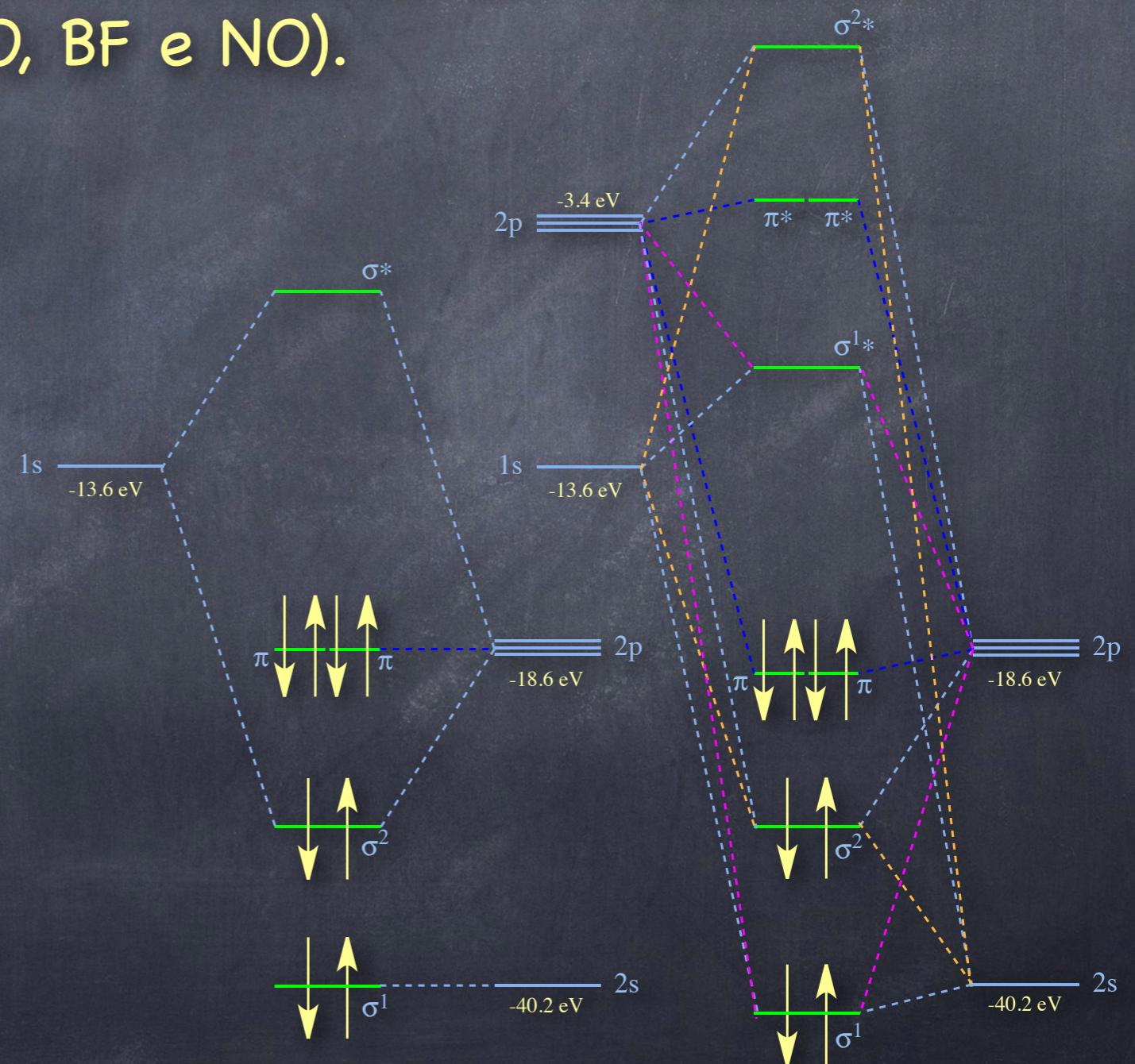
# Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas diatómicas heteronucleares com átomos dos 1º e 2º períodos (HF, CO, BF e NO).
- Mas o esquema simplificado **exagera** o carácter **ligante** da OM, porque **não** considera a interação média, **antiligante**, da OA  $2s_H$  com a OA  $2s_F$ . Ao mesmo tempo, o esquema simplificado **sub-avalia** o carácter **ligante** da primeira OM.



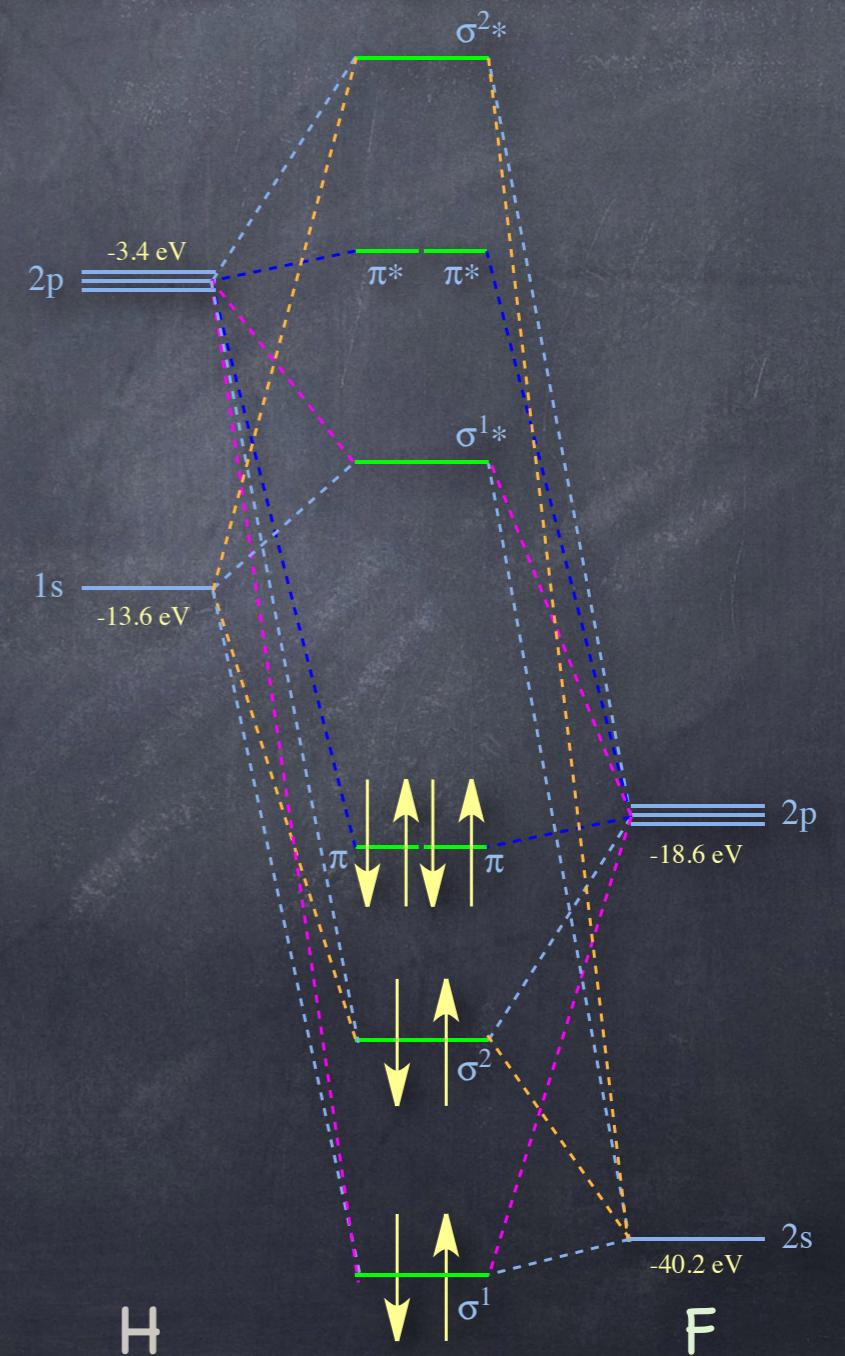
# Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas diatómicas heteronucleares com átomos dos 1º e 2º períodos (HF, CO, BF e NO).
- Podemos ainda afirmar que a não consideração, no esquema simplificado, das OAs  $2p_H$  é uma aproximação razoável, visto que a sua participação em todas as OM's é mínima.
- Resumindo, o esquema simplificado descreve qualitativamente a molécula de HF, mas a sua descrição quantitativa, necessita da inclusão de mistura  $sp$  nos diagramas de energia.



# Teoria de Orbitais Moleculares

- ⦿ Moléculas diatómicas heteronucleares com átomos dos 1º e 2º períodos (HF, CO, BF e NO).
- ⦿ Nas moléculas seguintes, vamos considerar a participação de todas as orbitais do segundo nível energético dos átomos envolvidos, mesmo nos casos em que as diferenças de eletronegatividade entre os dois elementos são consideráveis, como seja entre o boro e o flúor.

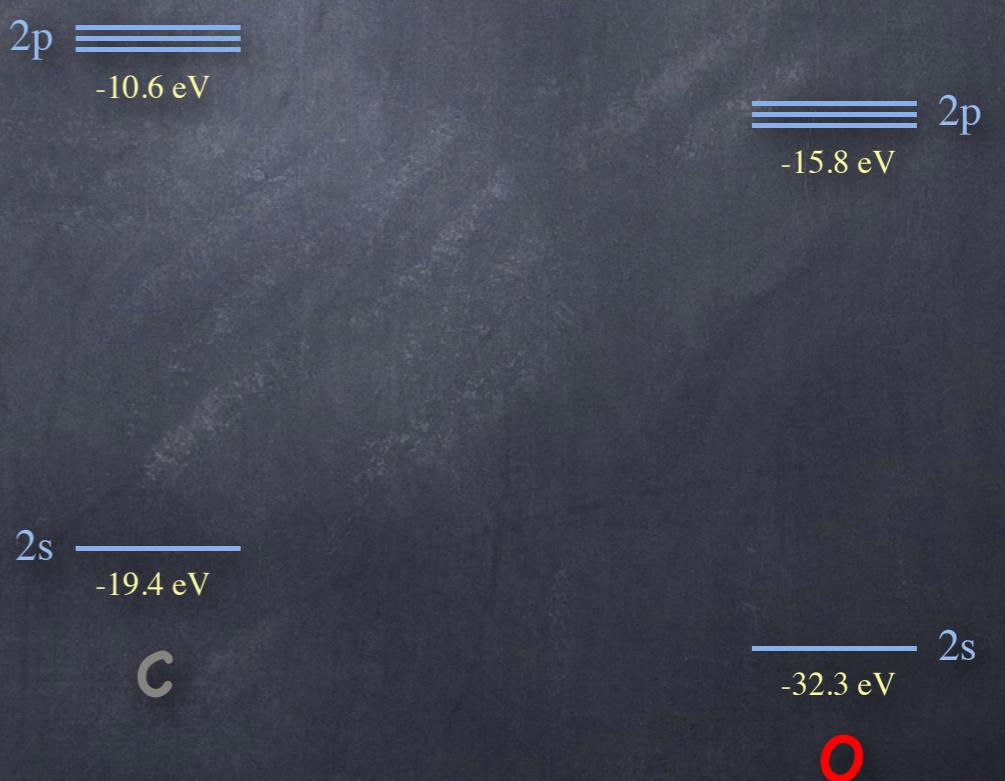


# Teoria de Orbitais Moleculares

- ⦿ Moléculas diatómicas heteronucleares com átomos dos 1º e 2º períodos (HF, CO, BF e NO).
- ⦿ No caso das moléculas de CO e NO, como as diferenças de cargas nucleares efectivas entre os dois átomos são menores, as diferenças de energia entre as orbitais não são tão fortes.
- ⦿ Significa isto que, apesar de os diagramas serem assimétricos, serão menos assimétricos do que no caso do HF.
- ⦿ Vejamos o caso da molécula de CO.

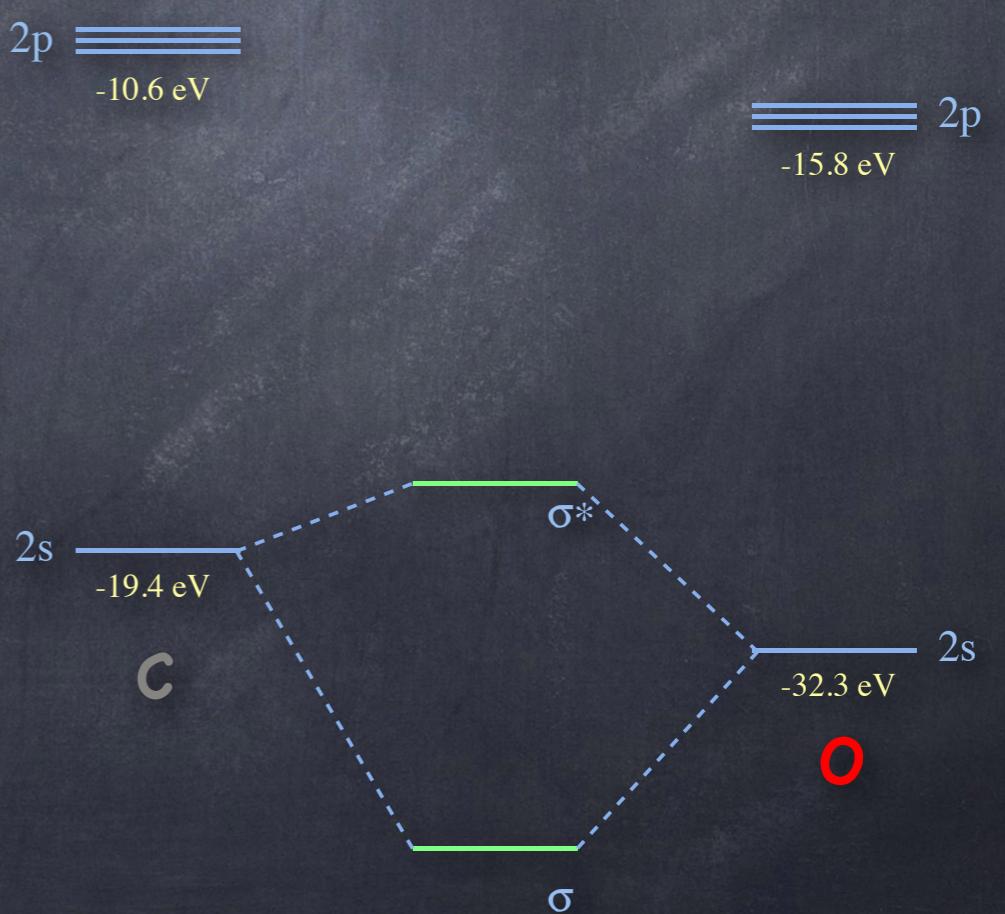
# Teoria de Orbitais Moleculares

- ⦿ Moléculas diatómicas heteronucleares com átomos dos 1º e 2º períodos (HF, CO, BF e NO).
- ⦿ Podemos formar as primeiras OMs por combinação das orbitais 2s.
- ⦿ Devido à proximidade de energia entre as orbitais 2s do carbono e 2p do oxigénio, na molécula de CO a mistura sp é muito forte.
- ⦿ Isto significa que teremos uma redução significativa das energias das duas primeiras OM. Assim:



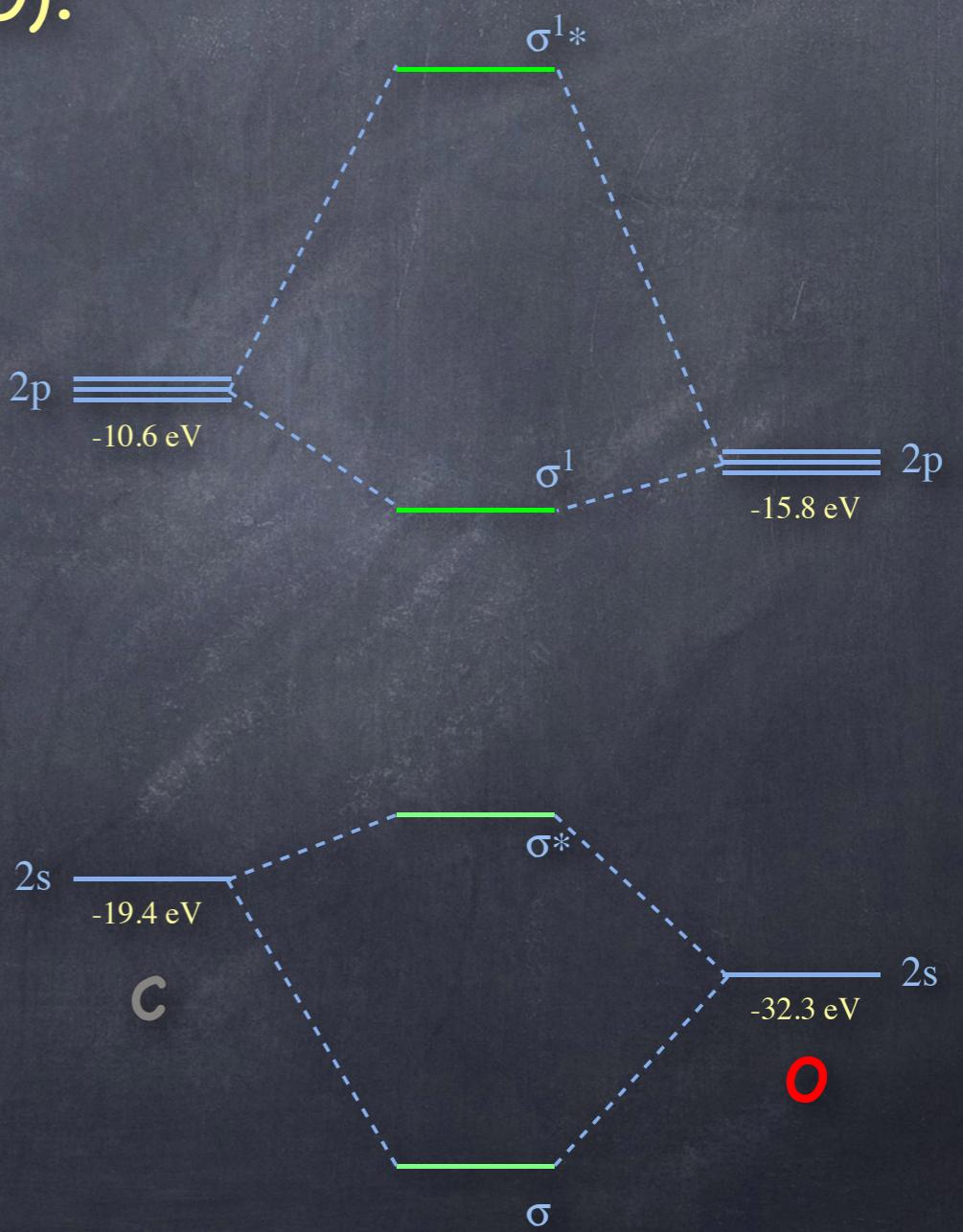
# Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas diatómicas heteronucleares com átomos dos 1º e 2º períodos (HF, CO, BF e NO).
- Podemos formar as primeiras OMs por combinação das orbitais 2s.
- Devido à proximidade de energia entre as orbitais 2s do carbono e 2p do oxigénio, na molécula de CO a mistura sp é muito forte.
- Isto significa que teremos uma redução significativa das energias das duas primeiras OM. Assim:



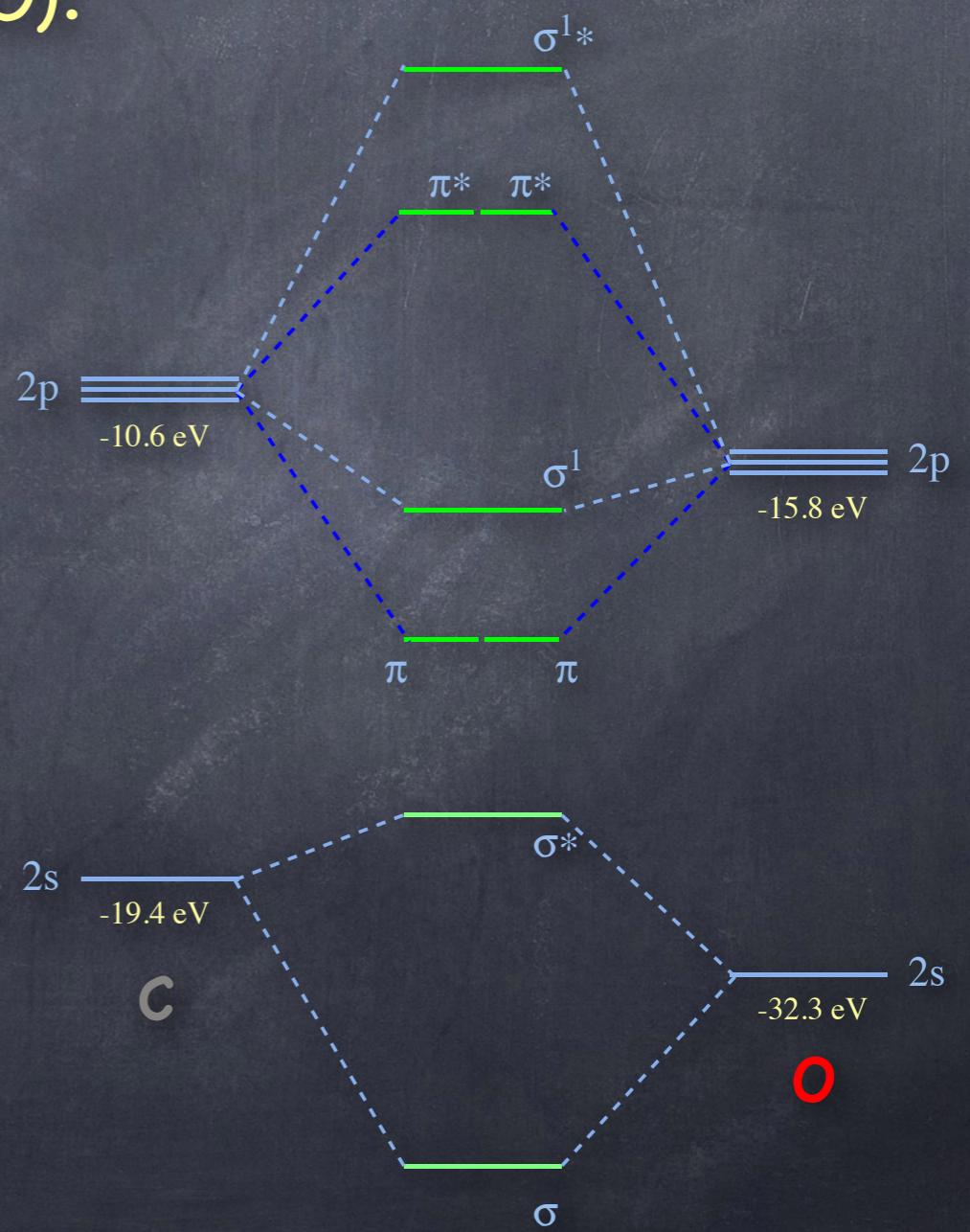
# Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas diatómicas heteronucleares com átomos dos 1º e 2º períodos (HF, CO, BF e NO).
- O efeito da mistura  $sp$  faz-se sentir também fortemente nas OM  $\sigma$  formadas a partir das orbitais atómicas  $p_z$ .



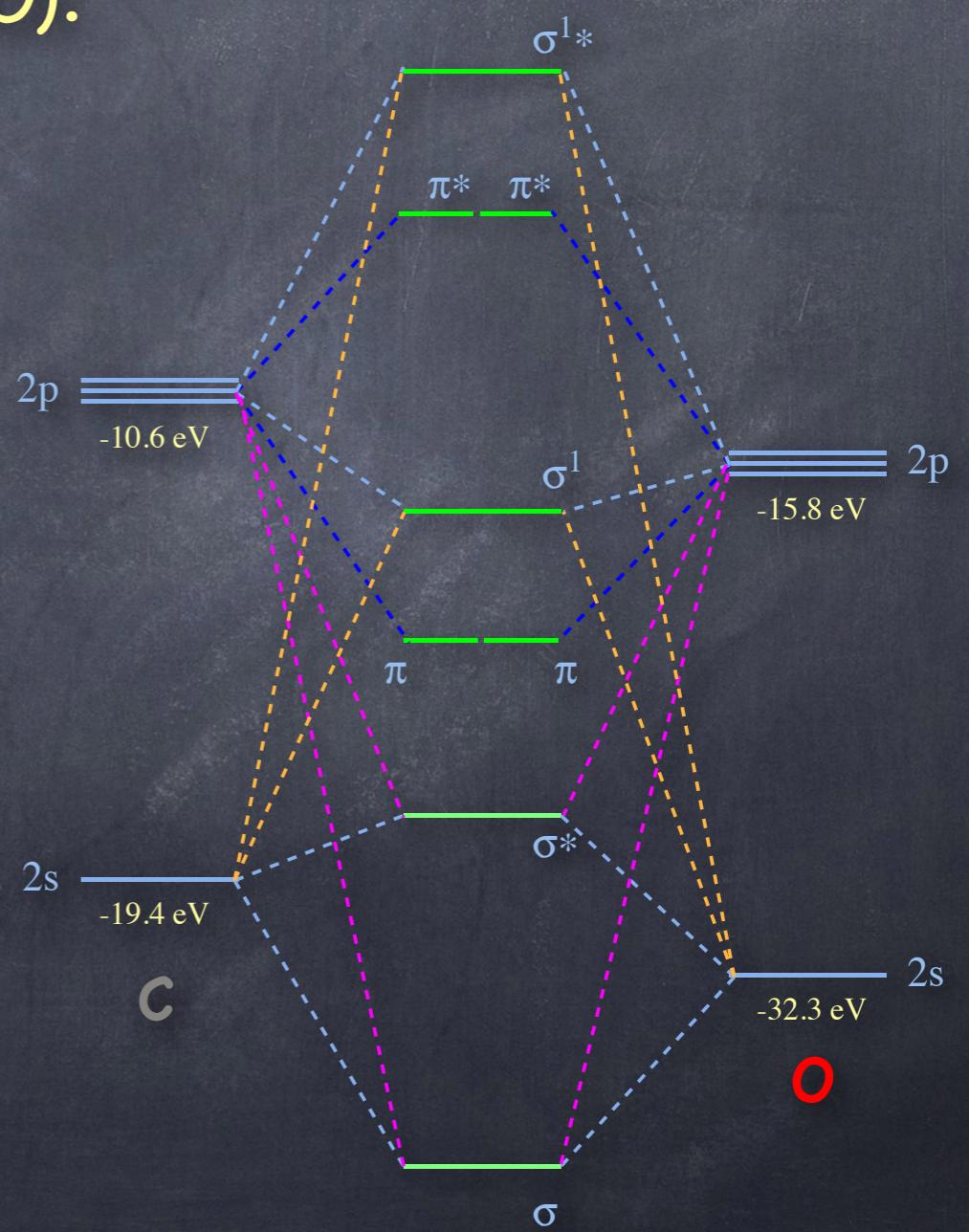
# Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas diatómicas heteronucleares com átomos dos 1º e 2º períodos (HF, CO, BF e NO).
- O efeito da mistura  $sp$  faz-se sentir também fortemente nas OM  $\sigma$  formadas a partir das orbitais atómicas  $p_z$ .
- O efeito é tão forte que coloca a orbital  $\sigma^l$  acima das orbitais  $\pi$ .



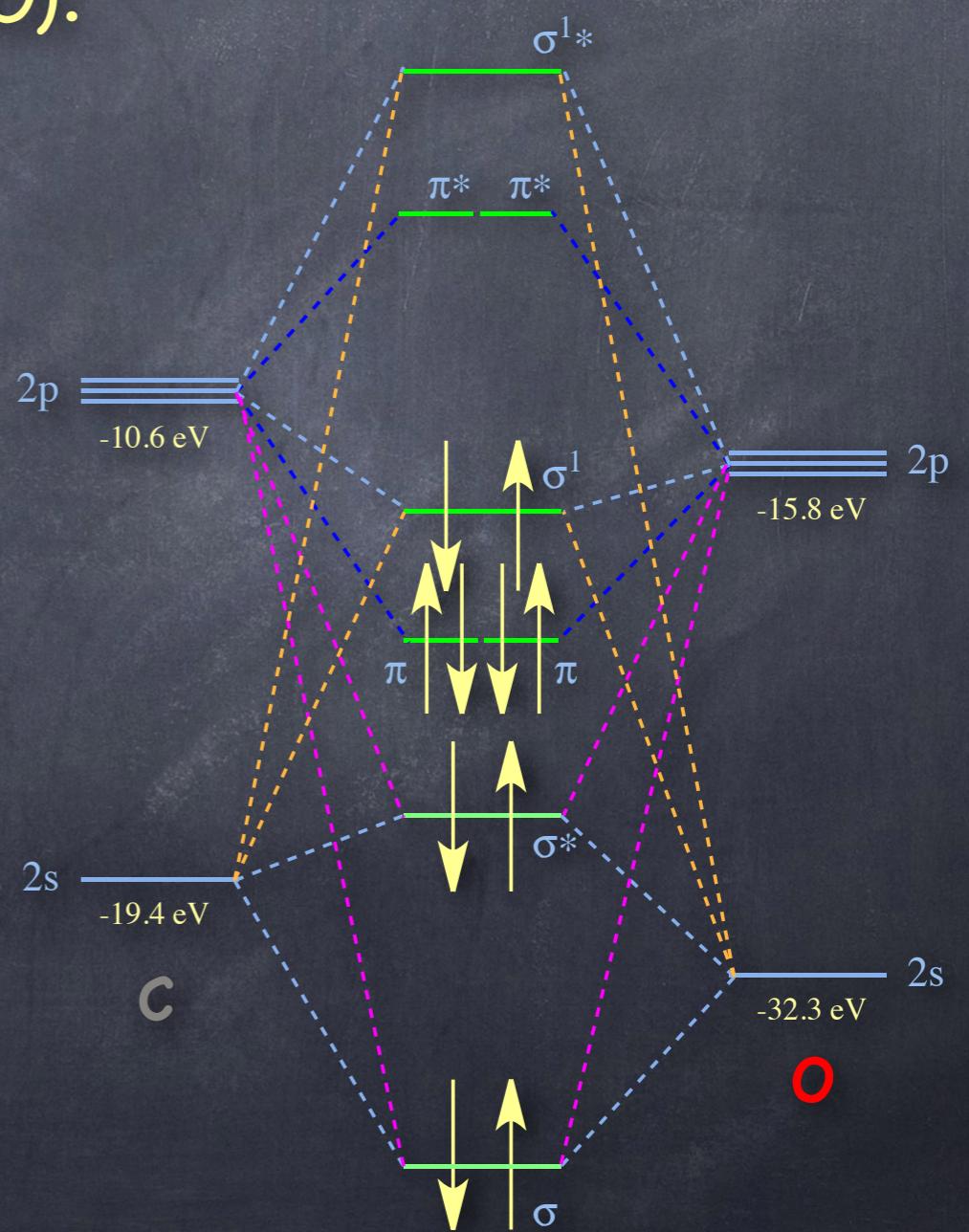
# Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas diatómicas heteronucleares com átomos dos 1º e 2º períodos (HF, CO, BF e NO).
- O efeito da mistura *sp* faz-se sentir também fortemente nas OM  $\sigma$  formadas a partir das orbitais atómicas  $p_z$ .
- O efeito é tão forte que coloca a orbital  $\sigma^1$  acima das orbitais  $\pi$ .
- Podemos acrescentar as linhas que representam a mistura *sp*.



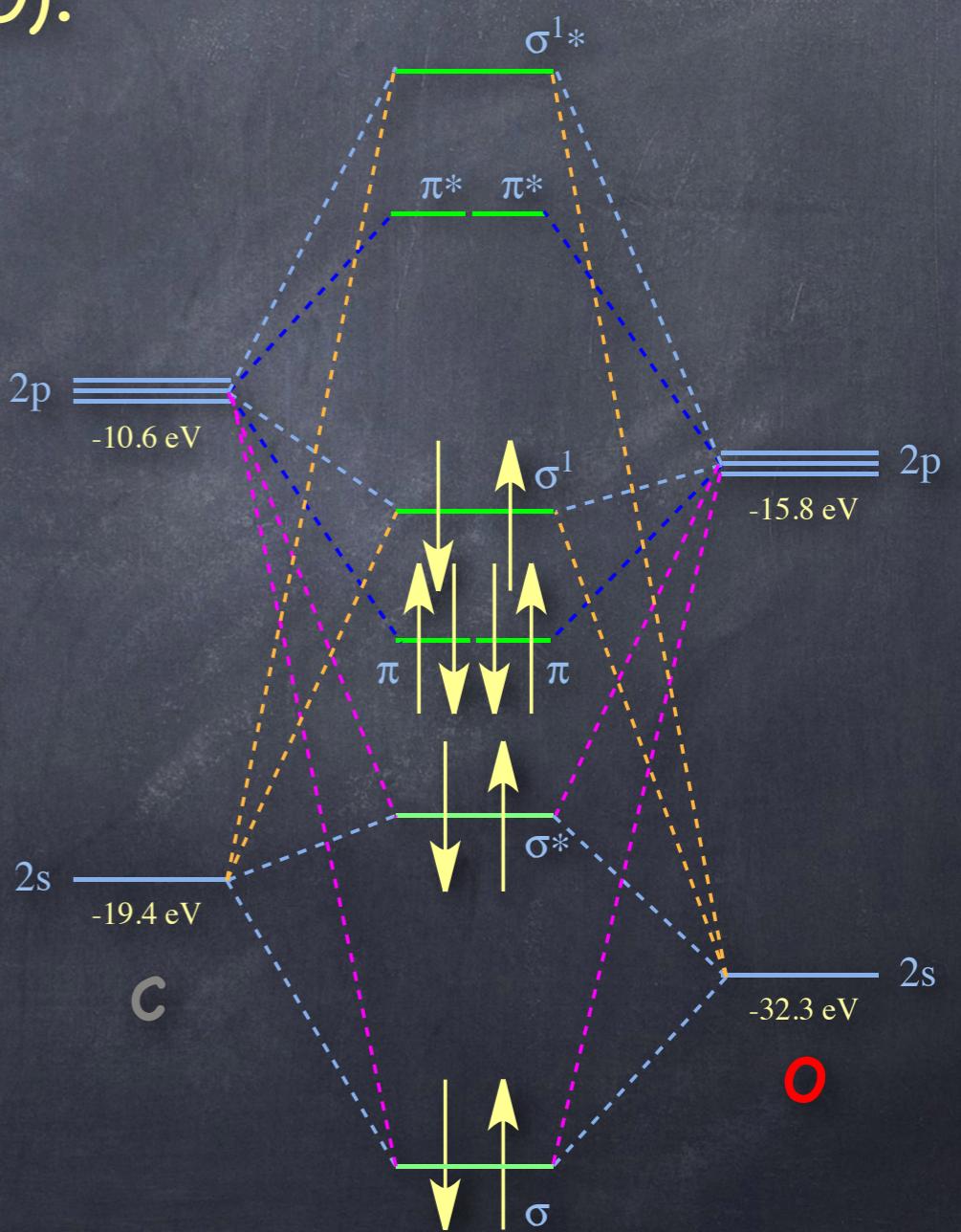
# Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas diatómicas heteronucleares com átomos dos 1º e 2º períodos (HF, CO, BF e NO).
- O efeito da mistura *sp* faz-se sentir também fortemente nas OM  $\sigma$  formadas a partir das orbitais atómicas  $p_z$ .
- O efeito é tão forte que coloca a orbital  $\sigma^1$  acima das orbitais  $\pi$ .
- Podemos acrescentar as linhas que representam a mistura *sp*.
- E, finalmente, como os átomos possuem o total de dez eletrões de valência, podemos preencher as primeiras cinco OM.



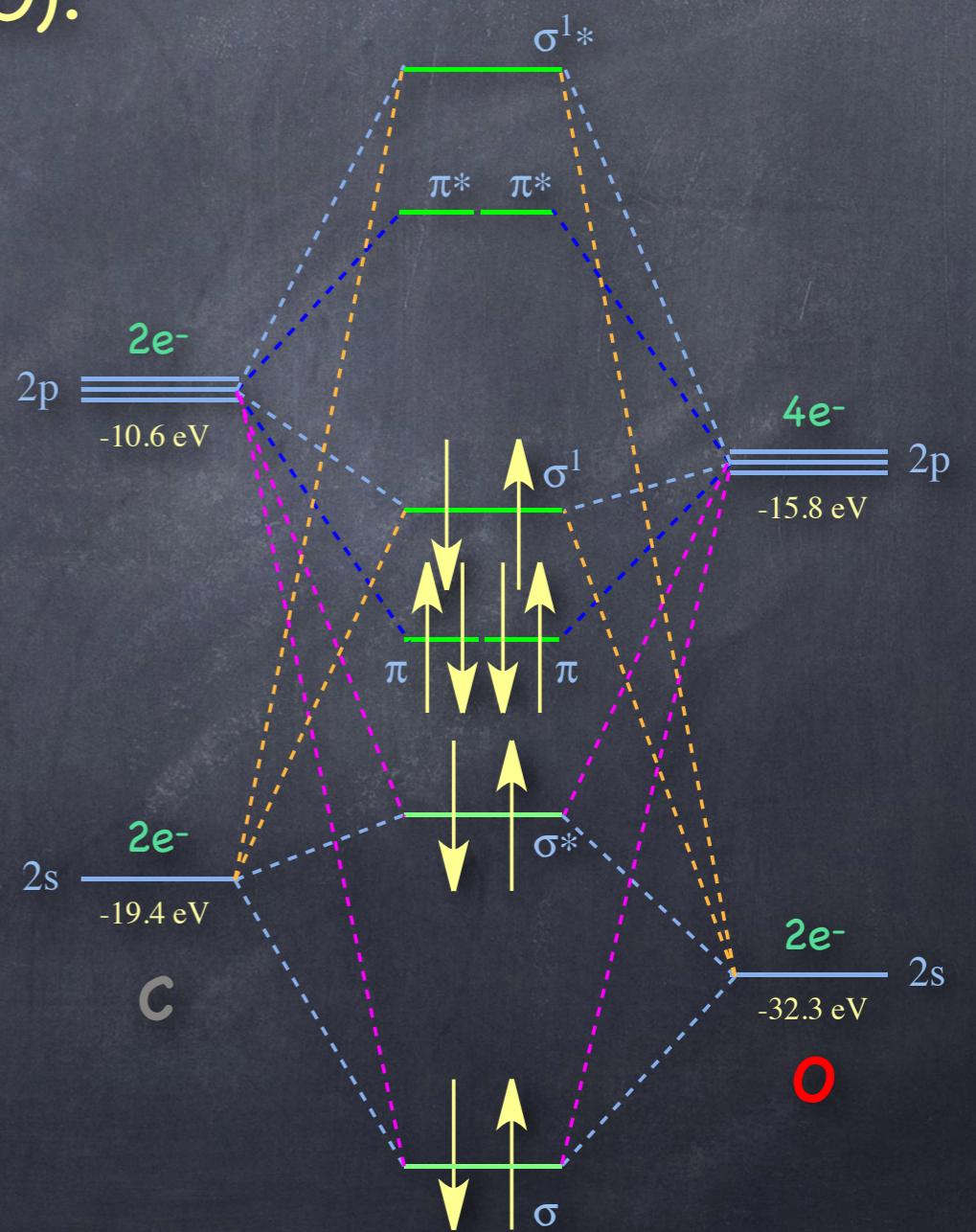
# Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas diatómicas heteronucleares com átomos dos 1º e 2º períodos (HF, CO, BF e NO).
- Com base no diagrama de orbitais moleculares, podemos prever a polaridade da molécula de CO?



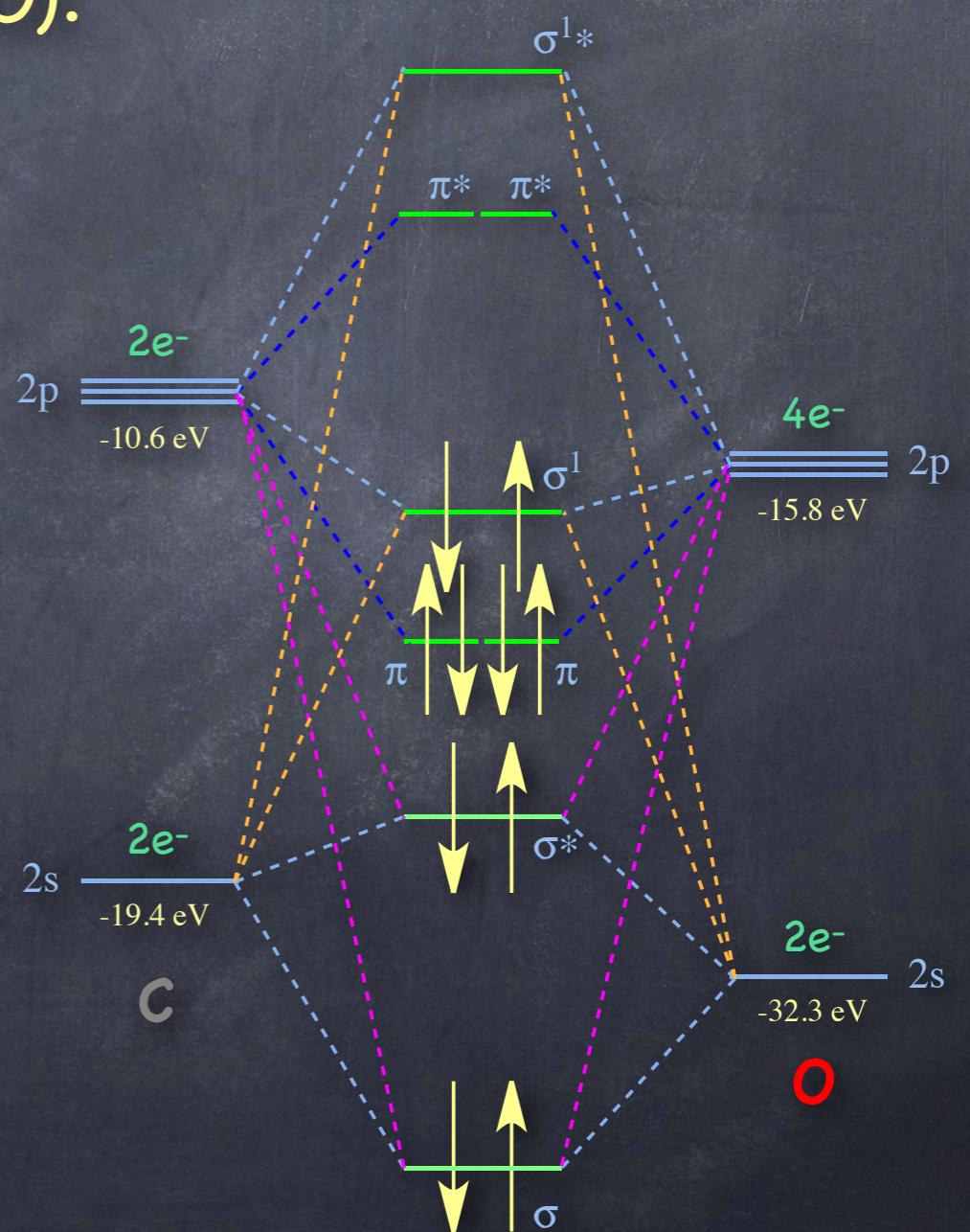
# Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas diatómicas heteronucleares com átomos dos 1º e 2º períodos (HF, CO, BF e NO).
- Com base no diagrama de orbitais moleculares, podemos prever a polaridade da molécula de CO?
- O momento dipolar da molécula resulta do somatório dos momentos dipolares de todas as orbitais ocupadas.
- Por outro lado, o momento dipolar de cada orbital, resulta da diferença de coeficientes de participação entre os átomos envolvidos nessa orbital.



# Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas diatómicas heteronucleares com átomos dos 1º e 2º períodos (HF, CO, BF e NO).
- Se analisarmos os coeficientes de participação das OAs nas OMs preenchidas, vimos que os valores são sempre bastante mais elevados no átomo de oxigénio, com exceção da OM  $\sigma^1$ .

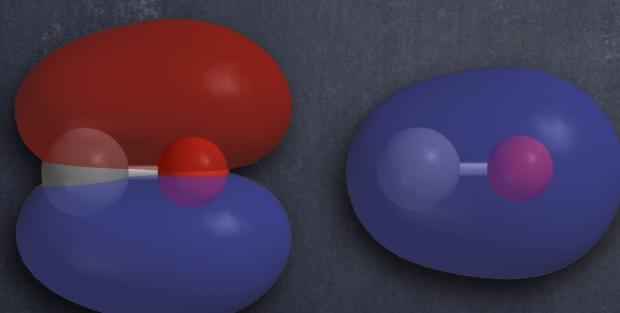


# Teoria de Orbitais Moleculares

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



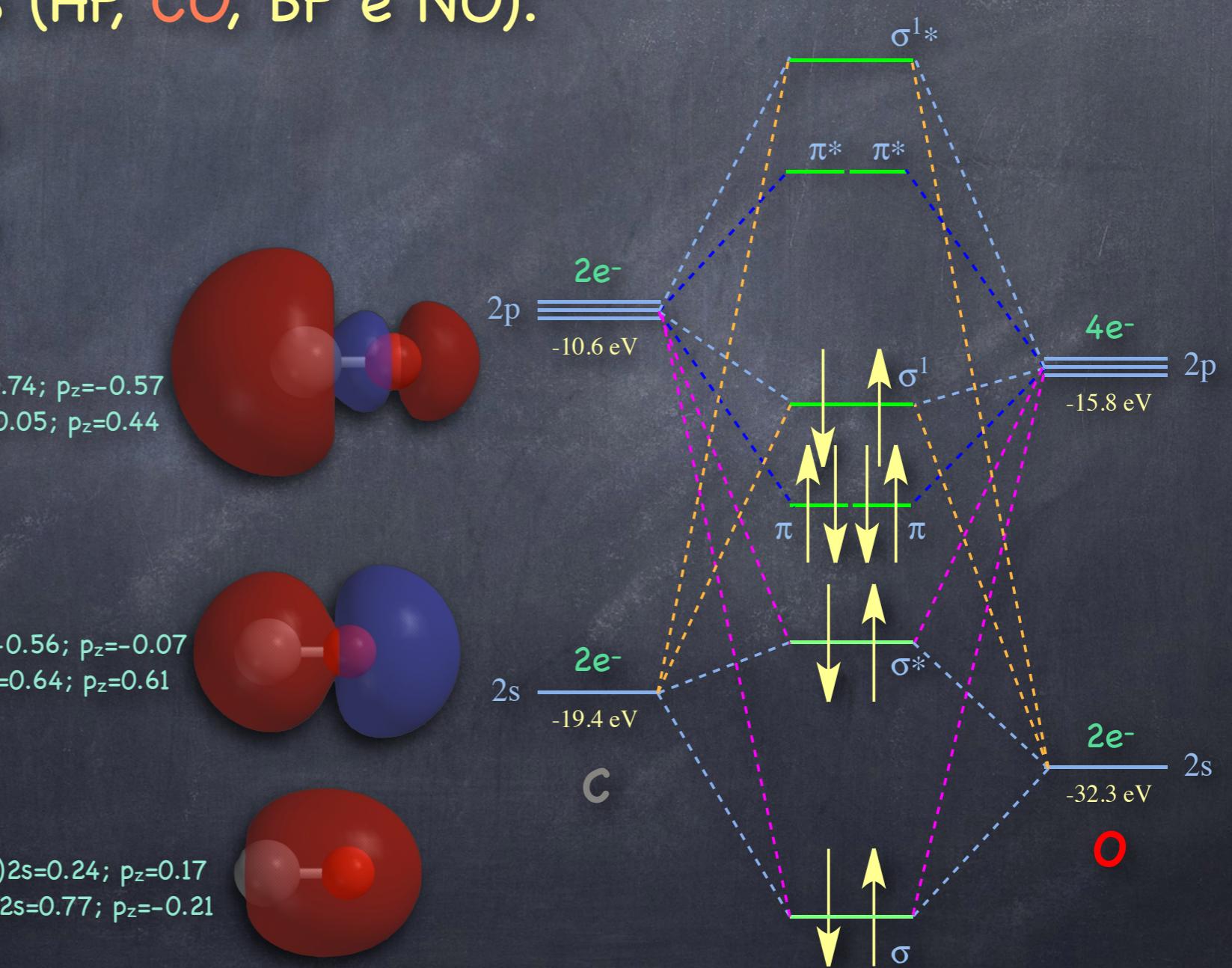
(C)2s=0.74; p<sub>z</sub>=-0.57  
(O)2s=0.05; p<sub>z</sub>=0.44



(C)p<sub>x,y</sub>=0.45  
(O)p<sub>x,y</sub>=0.80

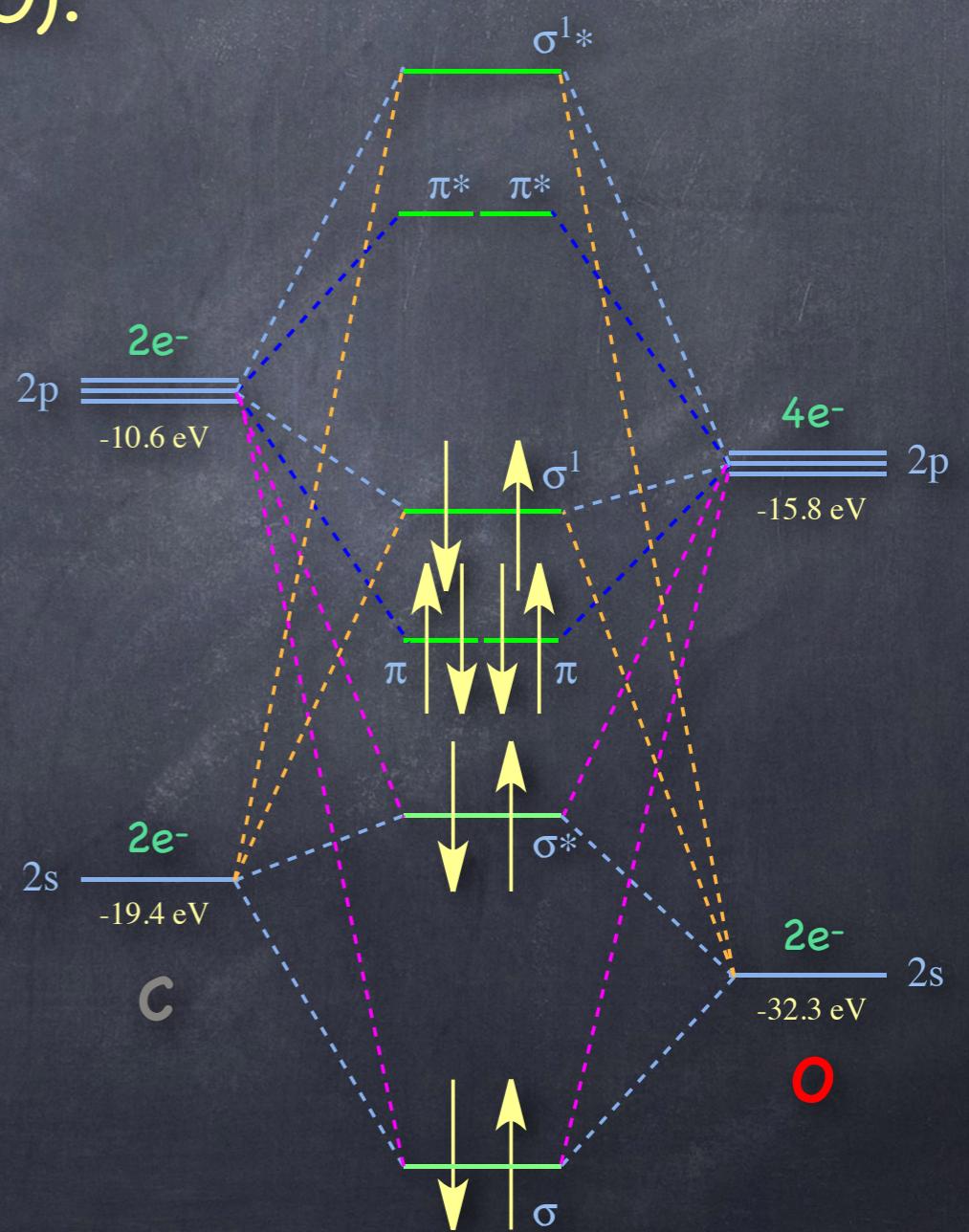
(C)2s=-0.56; p<sub>z</sub>=-0.07  
(O)2s=0.64; p<sub>z</sub>=0.61

(C)2s=0.24; p<sub>z</sub>=0.17  
(O)2s=0.77; p<sub>z</sub>=-0.21



# Teoria de Orbitais Moleculares

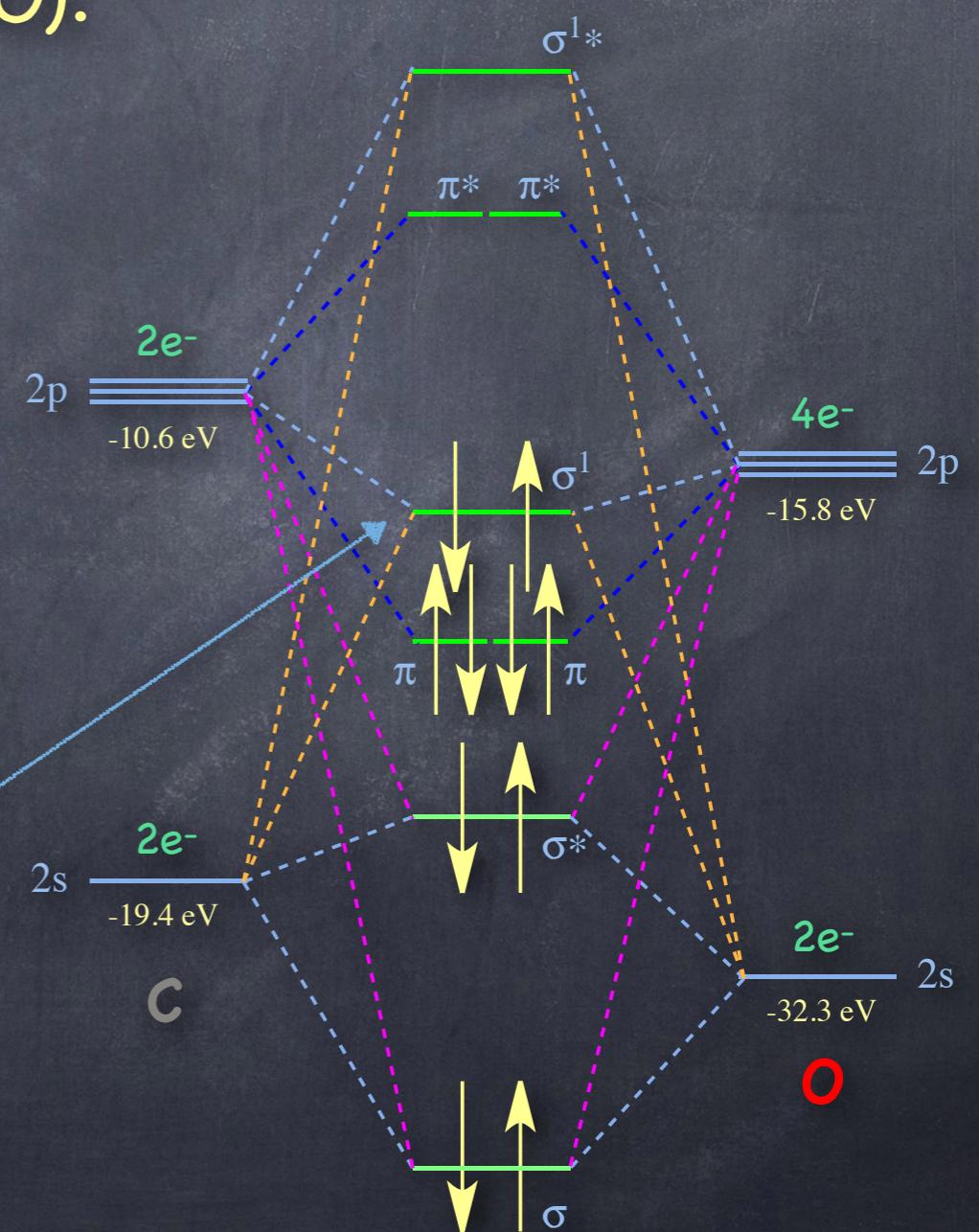
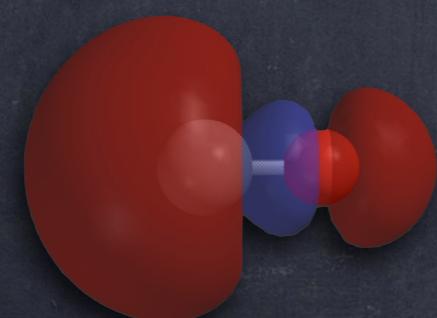
- Moléculas diatómicas heteronucleares com átomos dos 1º e 2º períodos (HF, CO, BF e NO).
- Se analisarmos os coeficientes de participação das OAs nas OMs preenchidas, vimos que os valores são sempre bastante mais elevados no átomo de oxigénio, com exceção da OM  $\sigma^l$ .
- Ou seja, com exceção da  $\sigma^l$ , todas as outras orbitais colocam a carga eletrónica essencialmente sobre o átomo de oxigénio. Isto deve-se à diferença de eletronegatividade entre os dois elementos.



# Teoria de Orbitais Moleculares

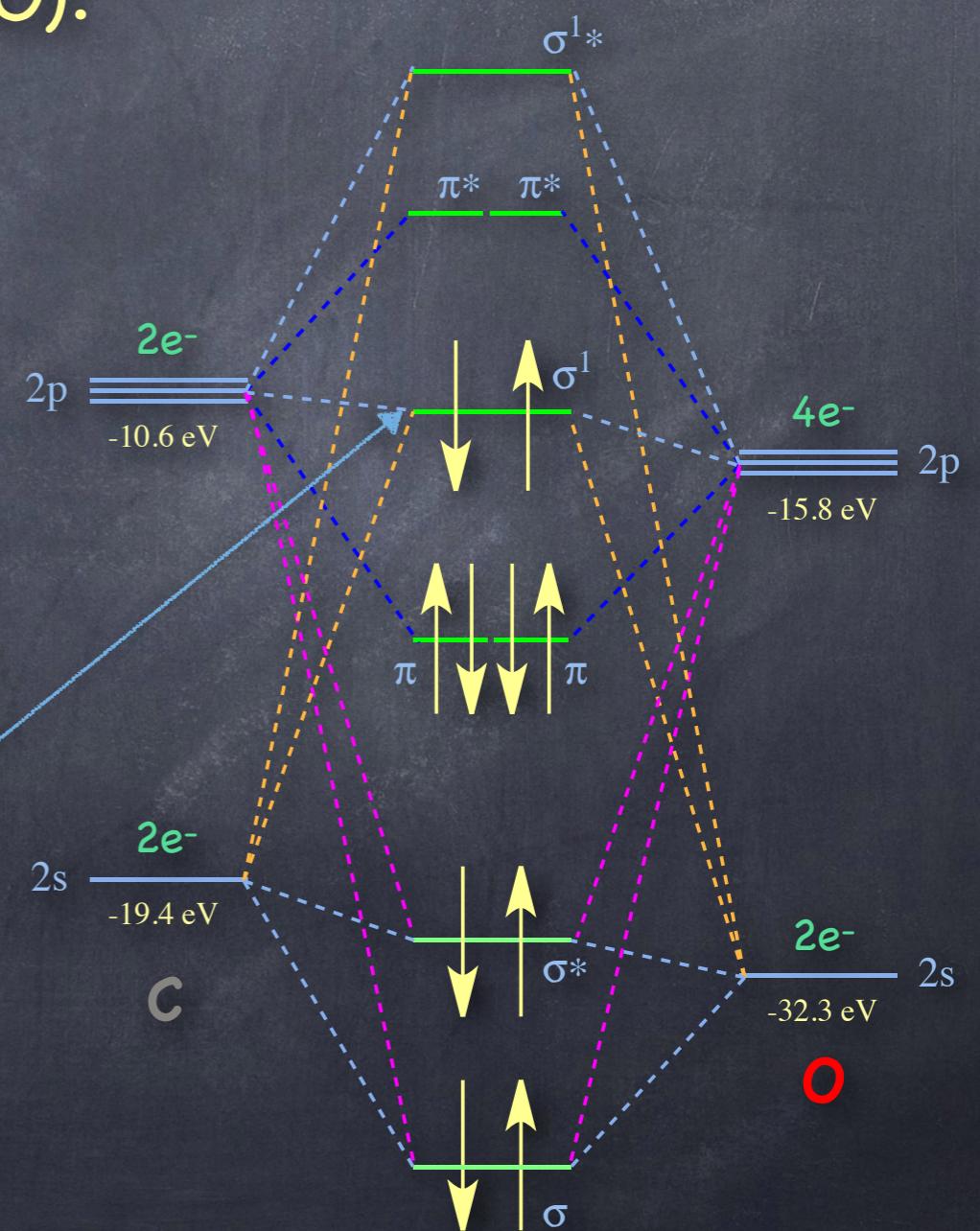
- Moléculas diatómicas heteronucleares com átomos dos 1º e 2º períodos (HF, CO, BF e NO).
- Pelo contrário, a OM  $\sigma^1$  coloca a carga eletrónica sobre o átomo de carbono. Isto acontece, porque a energia da  $\sigma^1$  é muito próxima da energia das orbitais  $p$  do carbono.

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



# Teoria de Orbitais Moleculares

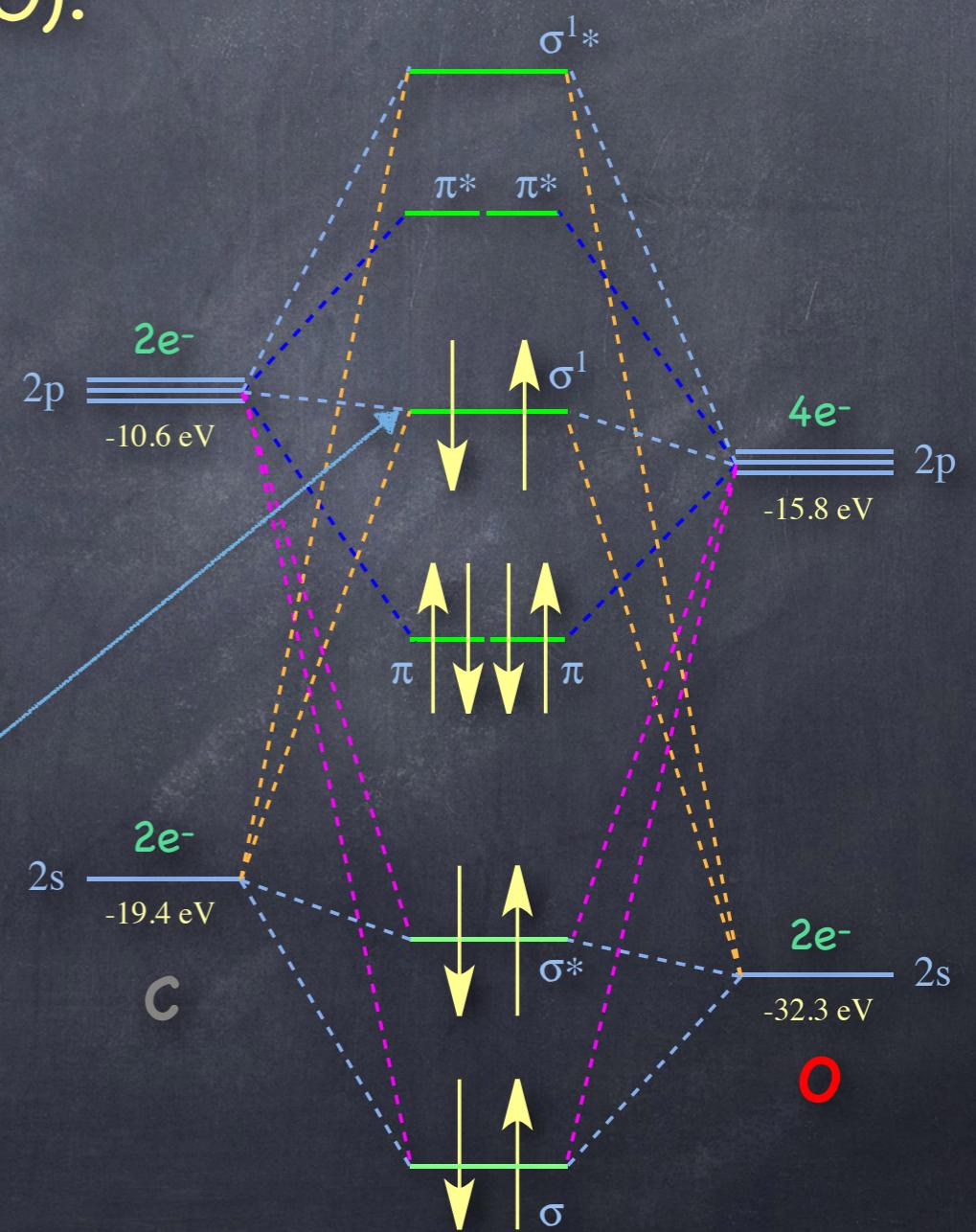
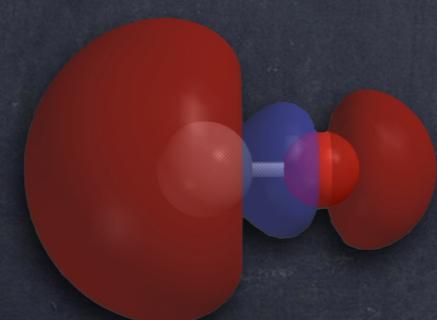
- Moléculas diatómicas heteronucleares com átomos dos 1º e 2º períodos (HF, CO, BF e NO).
- Pelo contrário, a OM  $\sigma^1$  coloca a carga eletrónica sobre o átomo de carbono. Isto acontece, porque a energia da  $\sigma^1$  é muito próxima da energia das orbitais  $p$  do carbono. O gráfico deve ser corrigido para a forma mais realista, ao lado.



# Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas diatómicas heteronucleares com átomos dos 1º e 2º períodos (HF, CO, BF e NO).
- A OM  $\sigma^1$  coloca a carga eletrónica sobre o átomo de carbono.
- Por outro lado, se considerarmos o número de eletrões nos dois átomos, podemos concluir que a última OM será preenchida com eletrões provenientes do átomo de oxigénio. Ou seja, esta orbital terá um carácter covalente dativo.

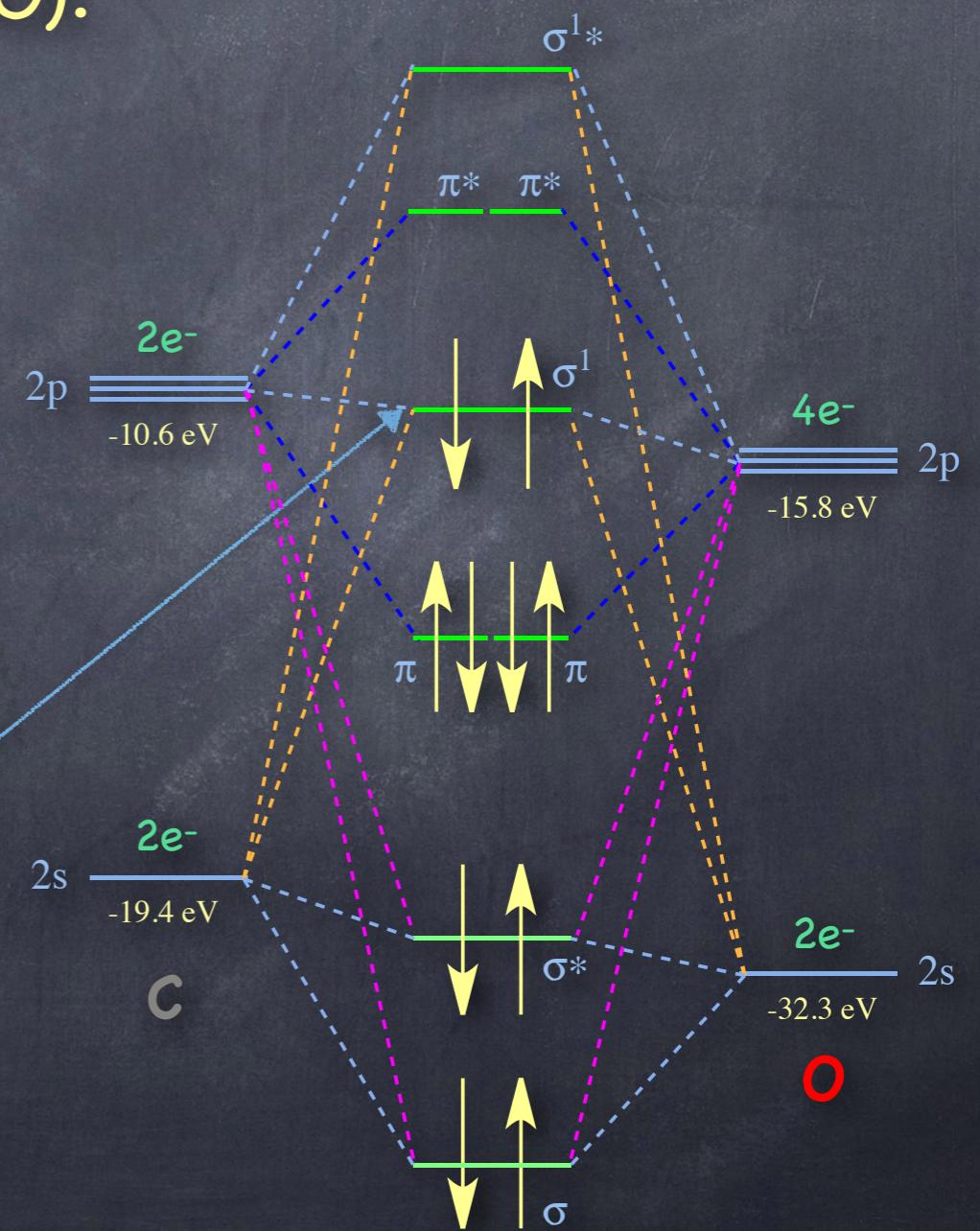
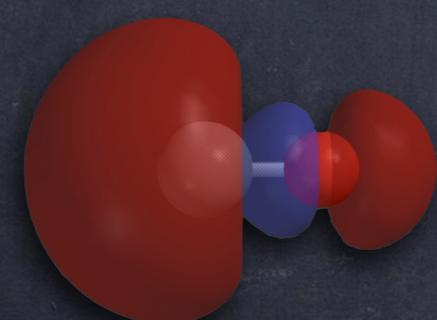
$(C)2s=0.74; p_z=-0.57$   
 $(O)2s=0.05; p_z=0.44$



# Teoria de Orbitais Moleculares

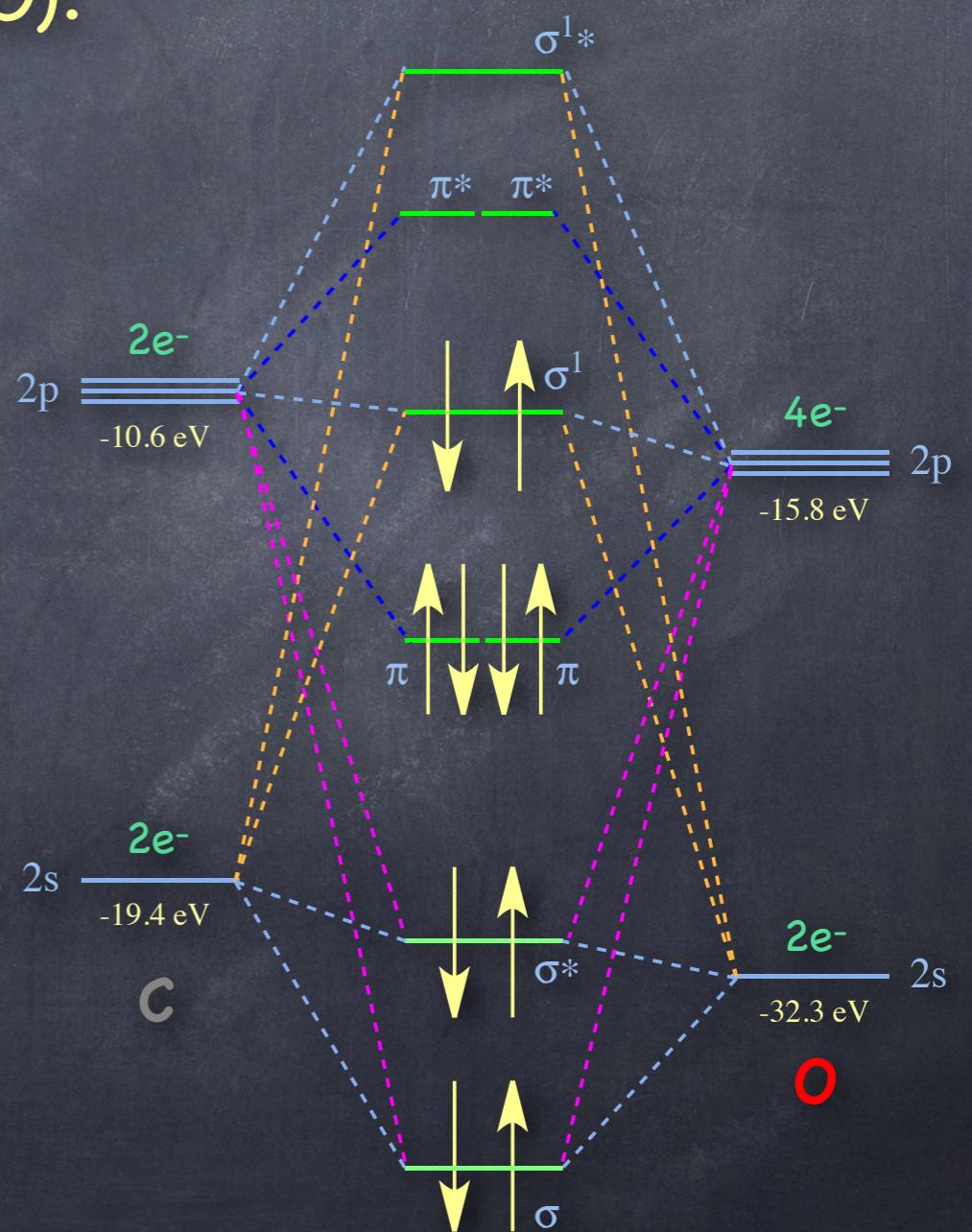
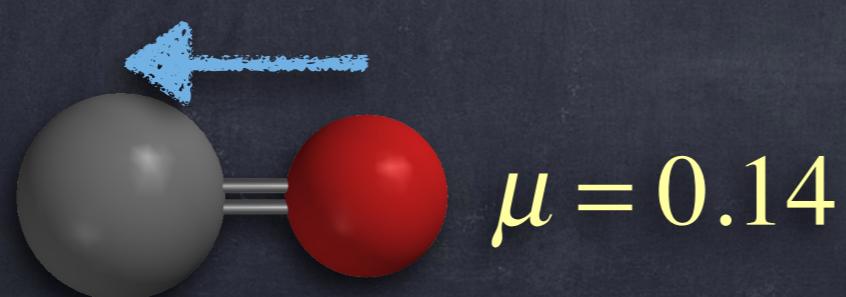
- Moléculas diatómicas heteronucleares com átomos dos 1º e 2º períodos (HF, CO, BF e NO).
- Os dois efeitos em conjunto (maiores coeficientes no carbono e doação eletrónica do oxigénio), criam um momento dipolar muito forte nesta OM, no sentido do carbono.

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



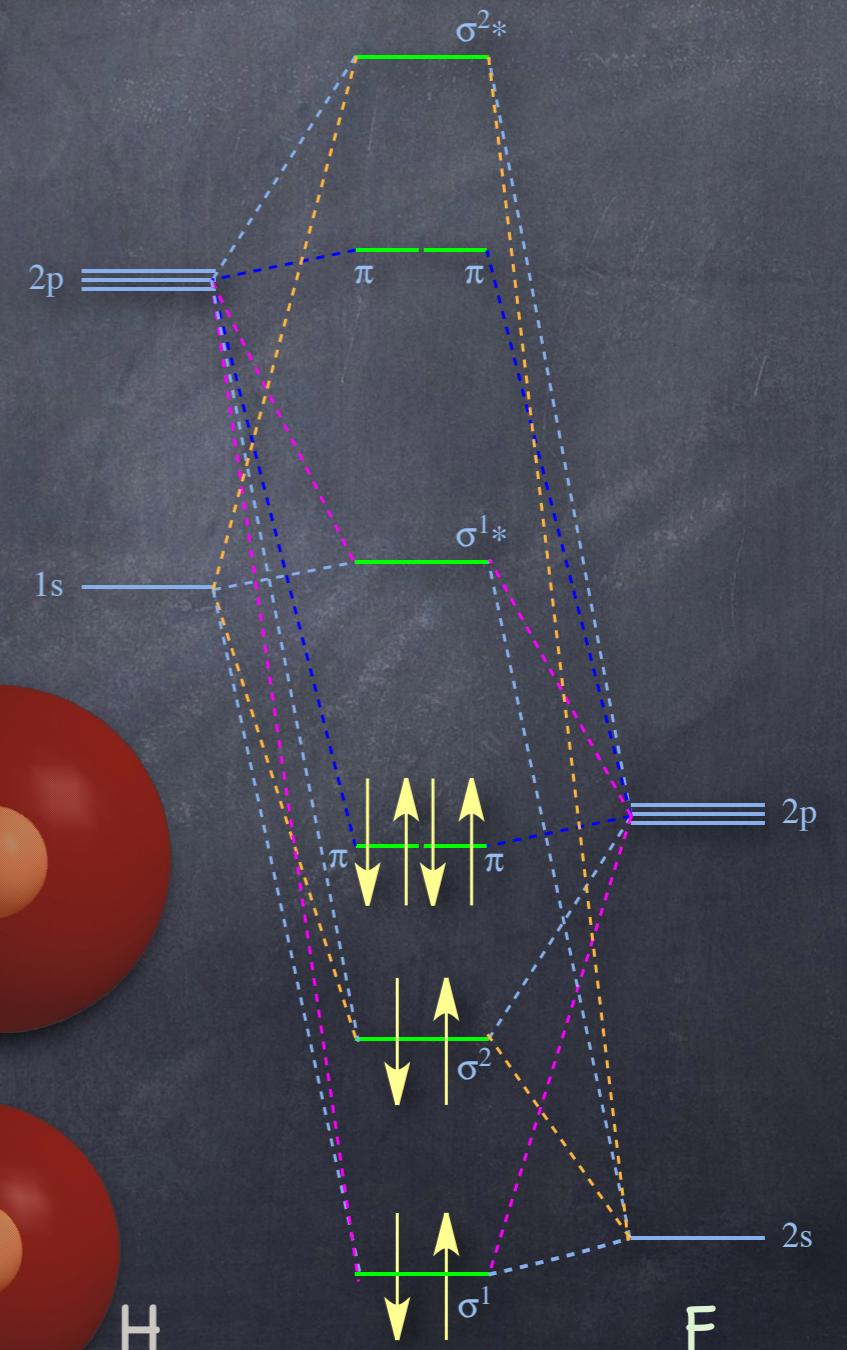
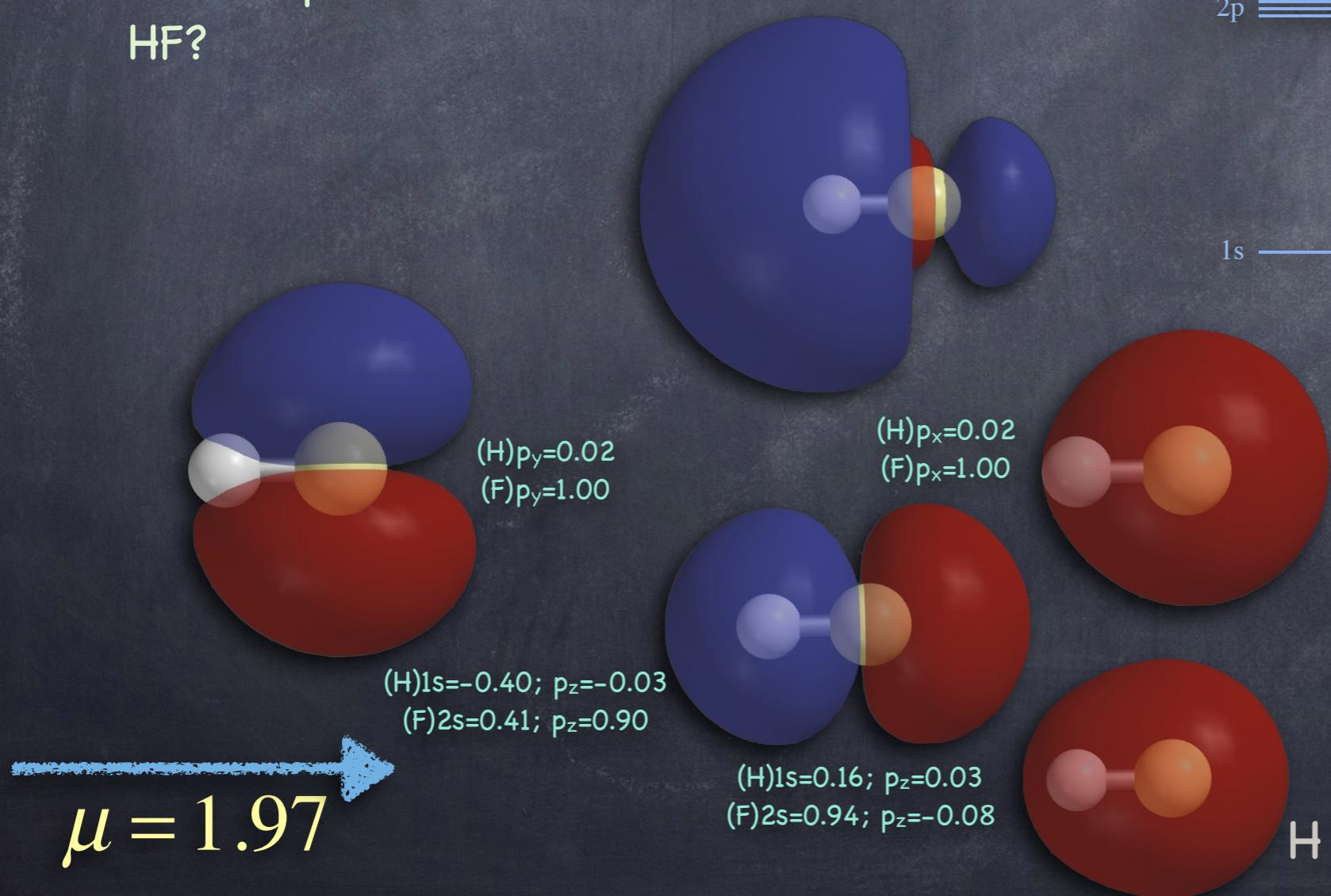
# Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas diatómicas heteronucleares com átomos dos 1º e 2º períodos (HF, CO, BF e NO).
- Os dois efeitos em conjunto (maiores coeficientes no carbono e doação eletrónica do oxigénio), criam um momento dipolar muito forte, no sentido do carbono que, somado aos restantes momentos dipolares das outras orbitais, resulta num equilíbrio quase perfeito da distribuição de carga, e num momento dipolar muito fraco.



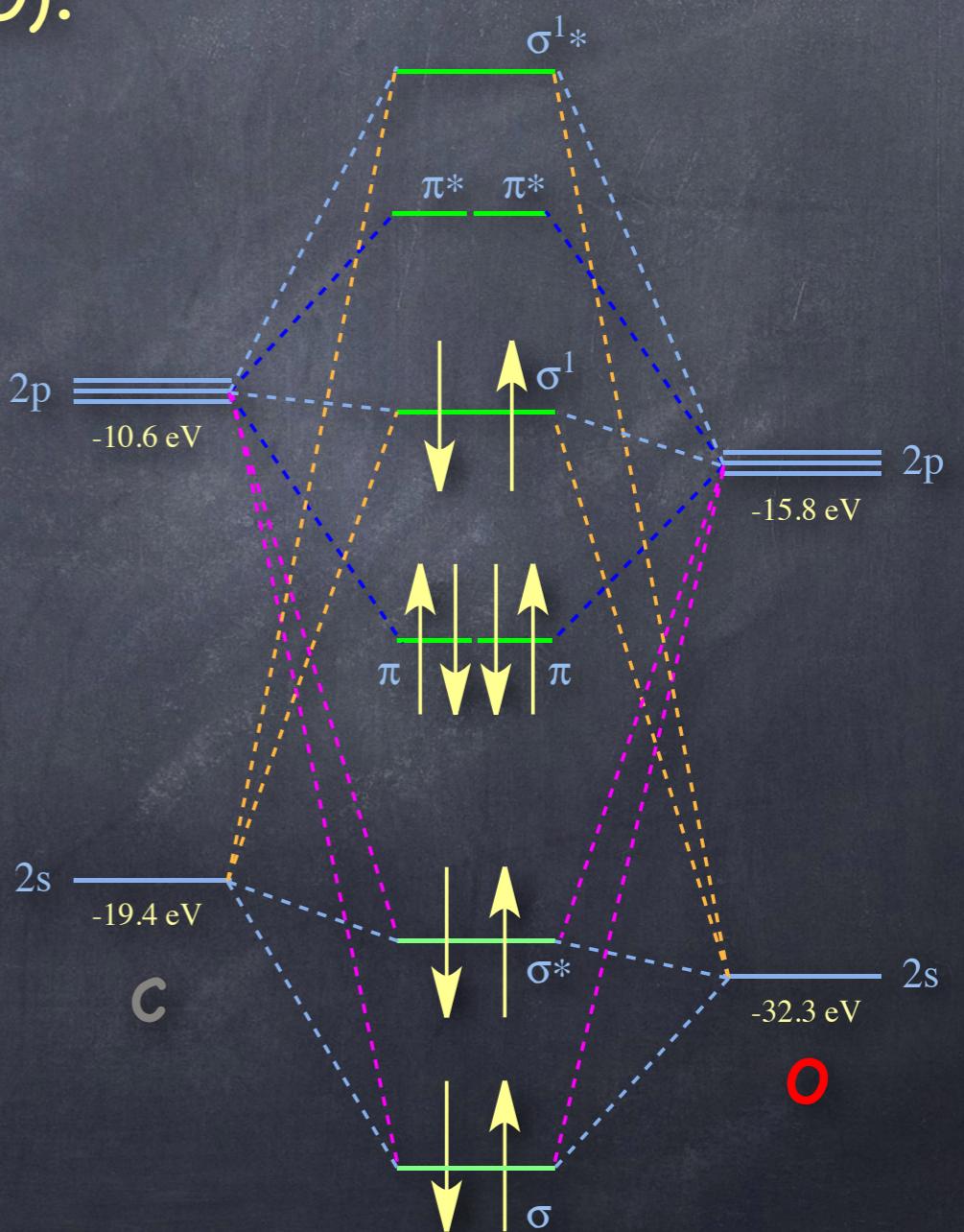
# Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas diatómicas heteronucleares com átomos dos 1º e 2º períodos (HF, CO, BF e NO).
- Qual a polaridade da molécula de HF?



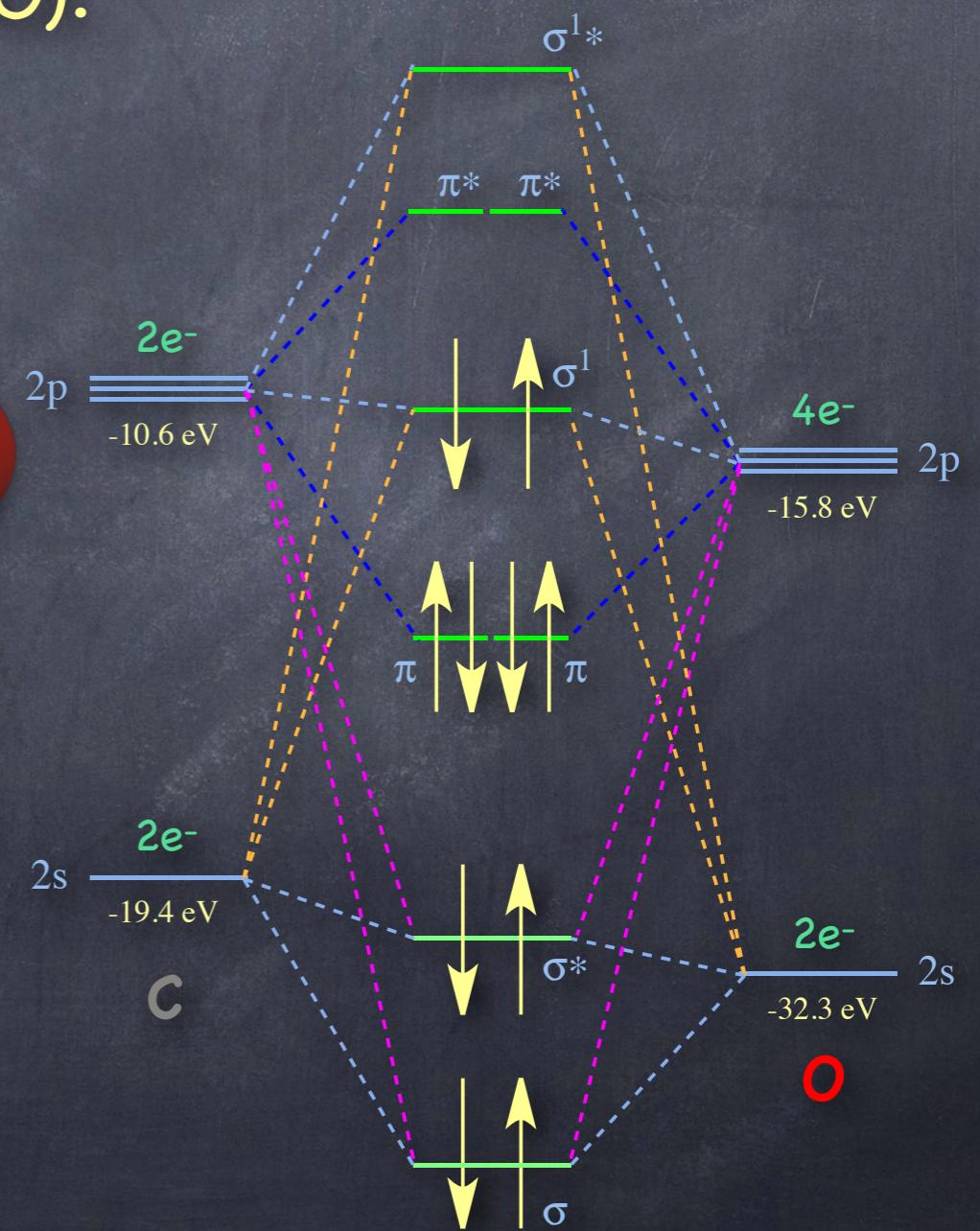
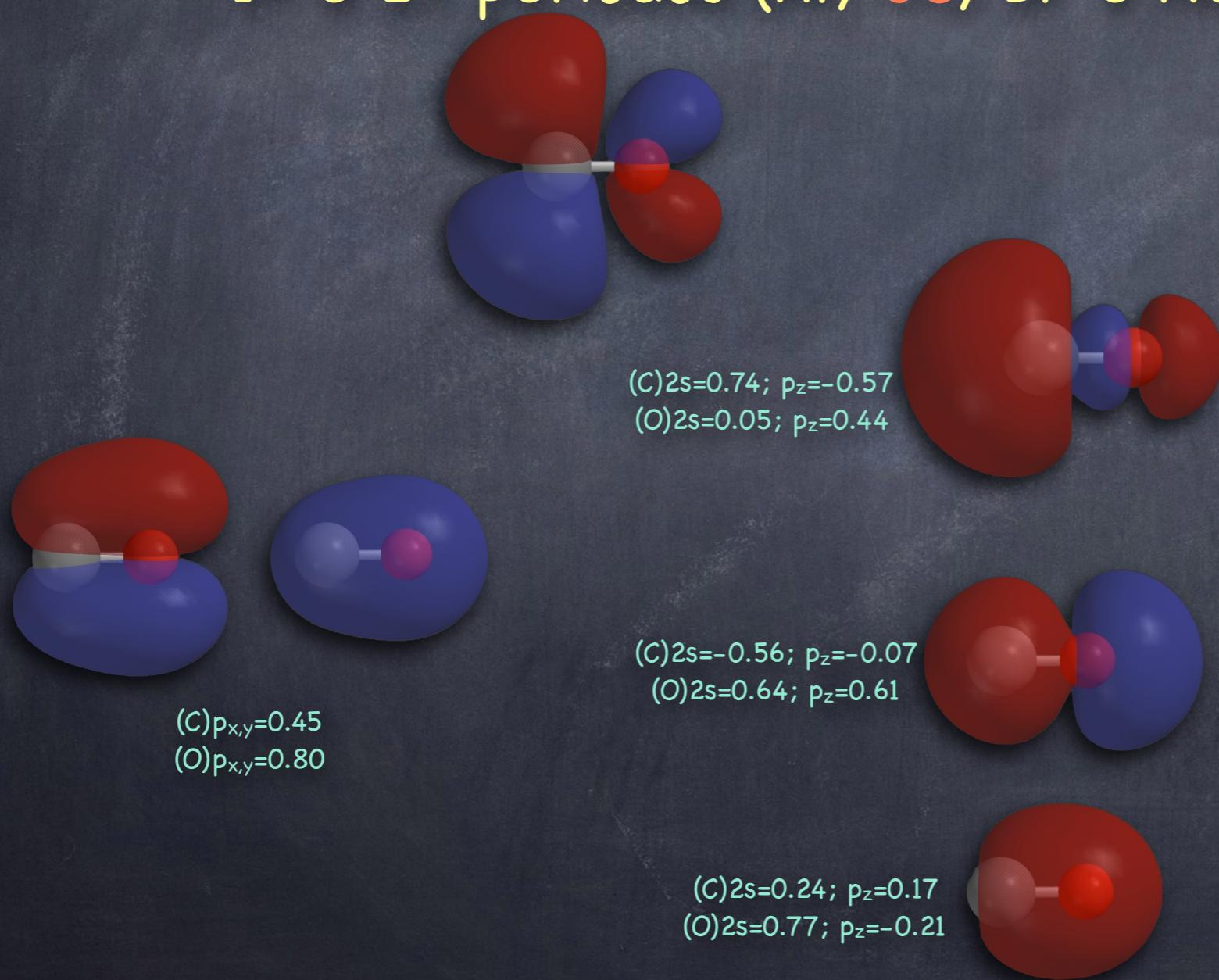
# Teoria de Orbitais Moleculares

- ⦿ Moléculas diatómicas heteronucleares com átomos dos 1º e 2º períodos (HF, CO, BF e NO).
- ⦿ Quais as ordens de ligação das moléculas de HF e de CO?
- ⦿ Onde estão os eletrões não ligantes na molécula de CO?
- ⦿ Se estes dois compostos se comportarem como ácidos, em que átomo aceitarão eletrões?
- ⦿ No caso do CO, se se comportar como base, qual o átomo que cederá eletrões?
- ⦿ Compare as suas conclusões com as que tiraria se se baseasse na TEV.



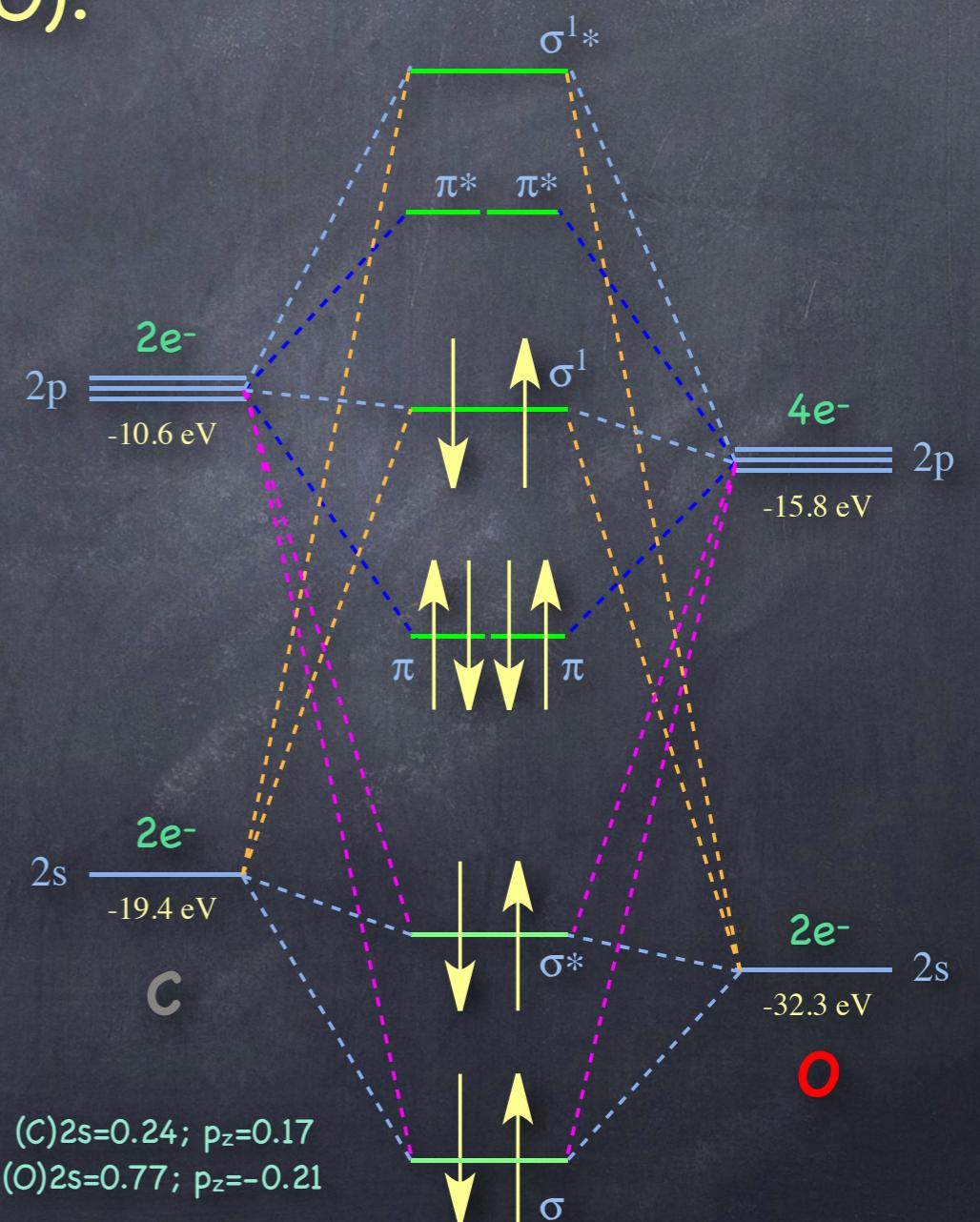
# Teoria de Orbitais Moleculares

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



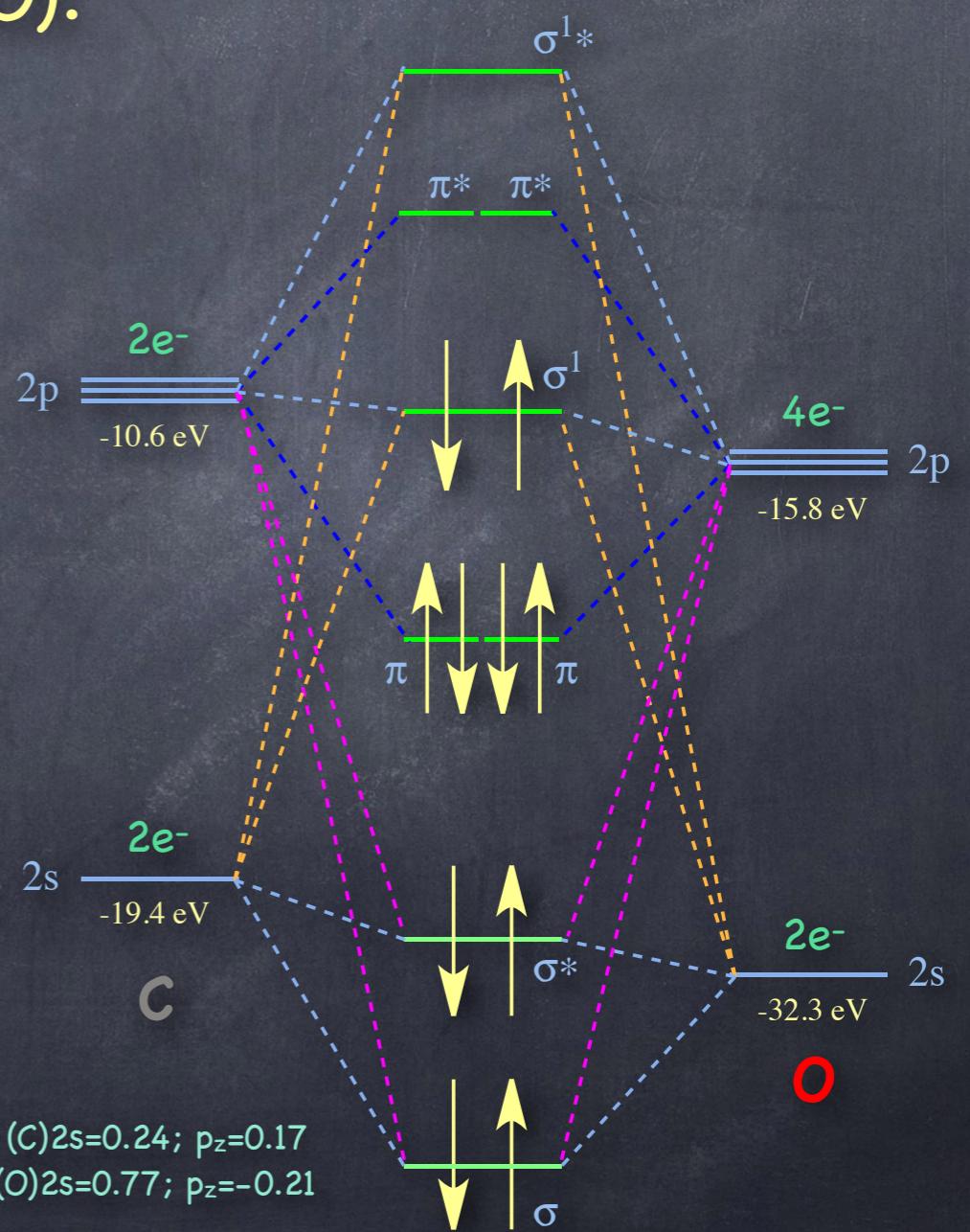
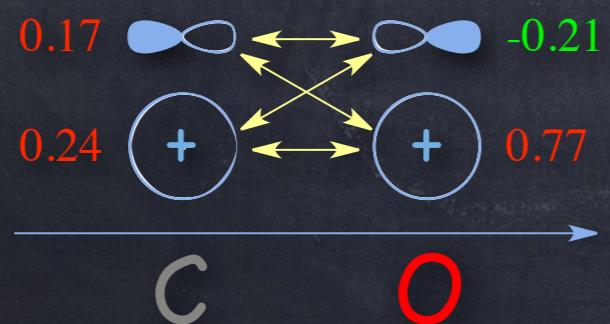
# Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas diatómicas heteronucleares com átomos dos 1º e 2º períodos (HF, CO, BF e NO).
- Façamos uma análise dos coeficientes de participação das orbitais atómicas, de modo a avaliarmos o carácter ligante ou anti-ligante das diversas orbitais moleculares.



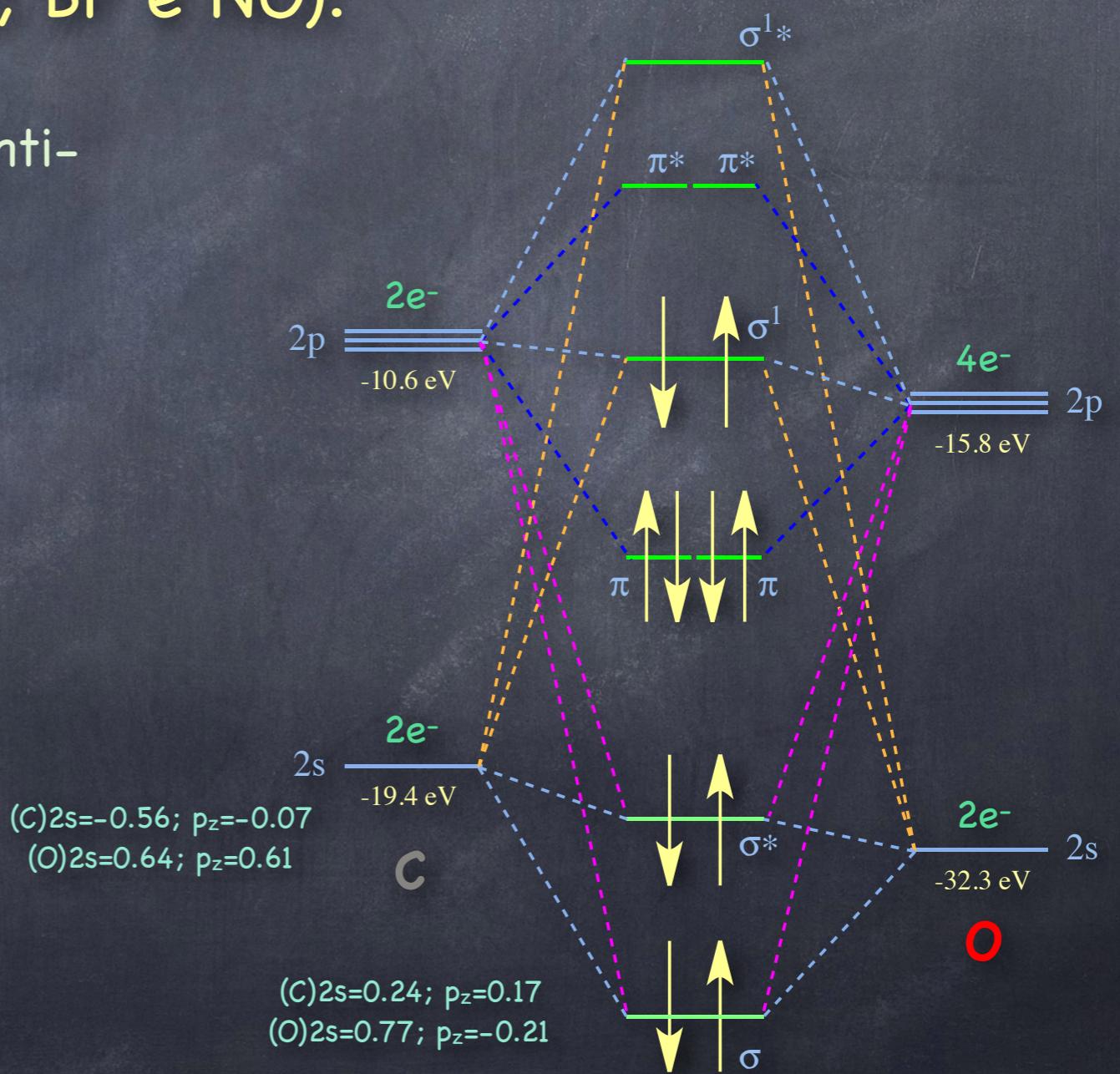
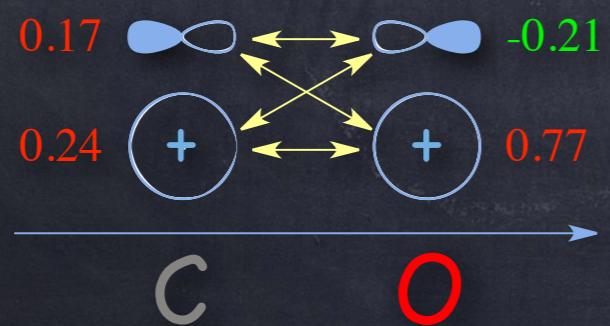
# Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas diatómicas heteronucleares com átomos dos 1º e 2º períodos (HF, CO, BF e NO).
- Na orbital  $\sigma$  todas as interações são ligantes, como previsto para as moléculas homonucleares. Logo, a orbital é fortemente estabilizada devido à mistura  $sp$ .



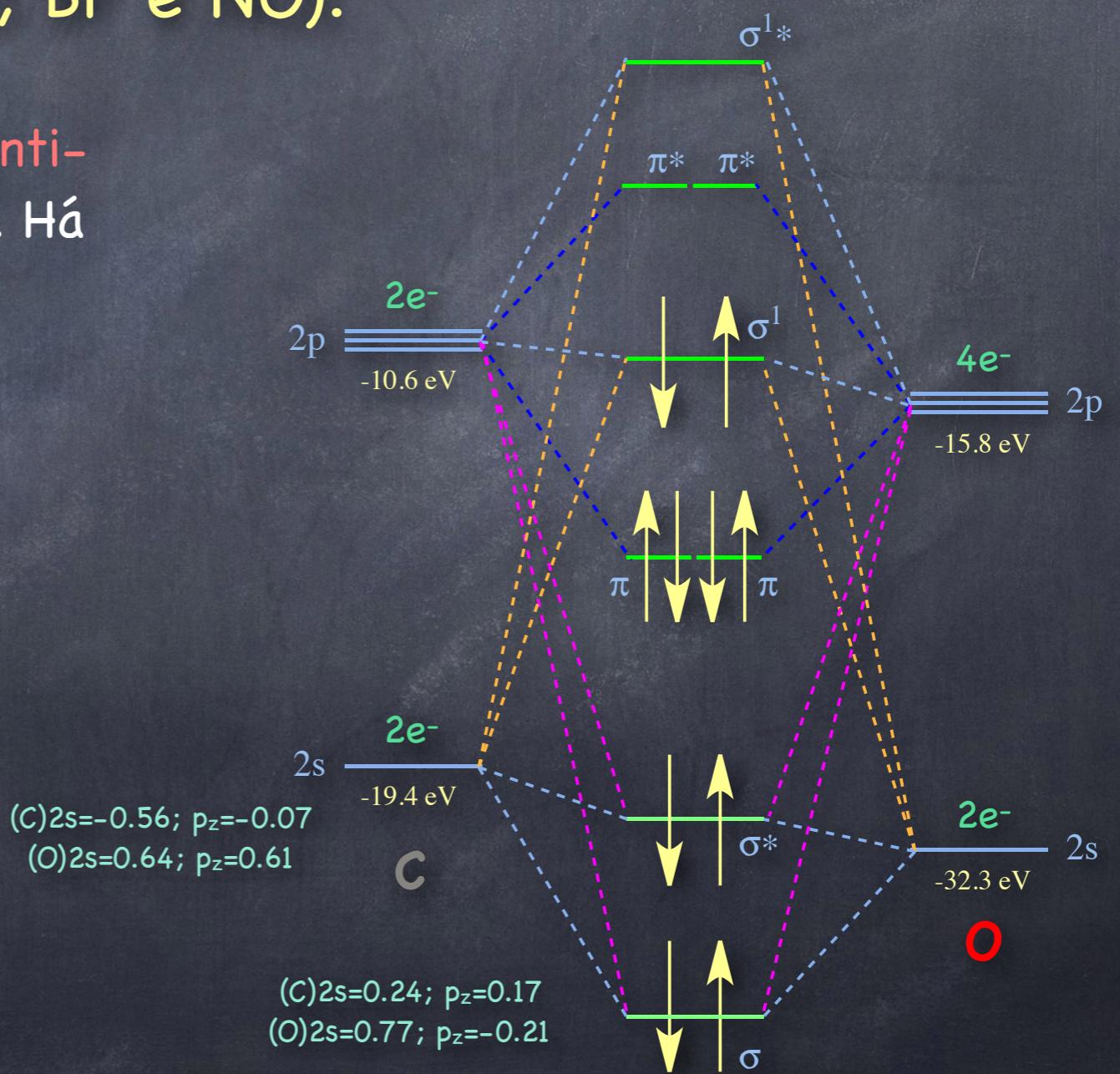
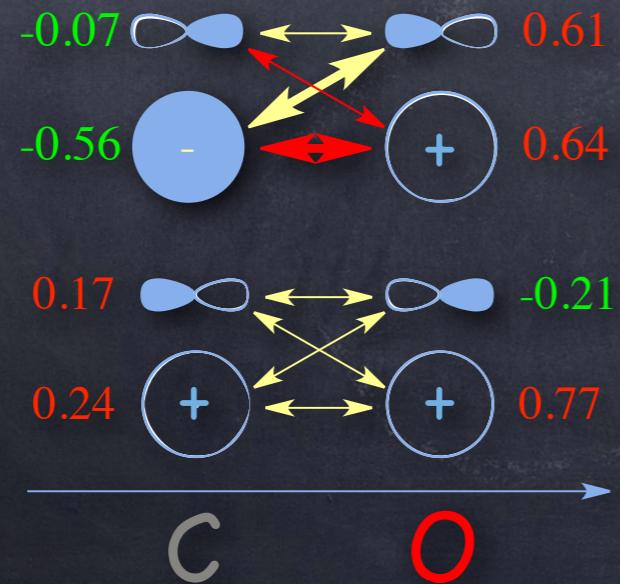
# Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas diatómicas heteronucleares com átomos dos 1º e 2º períodos (HF, CO, BF e NO).
  - E a orbital  $\sigma^*$ ? Será ligante ou anti-ligante?



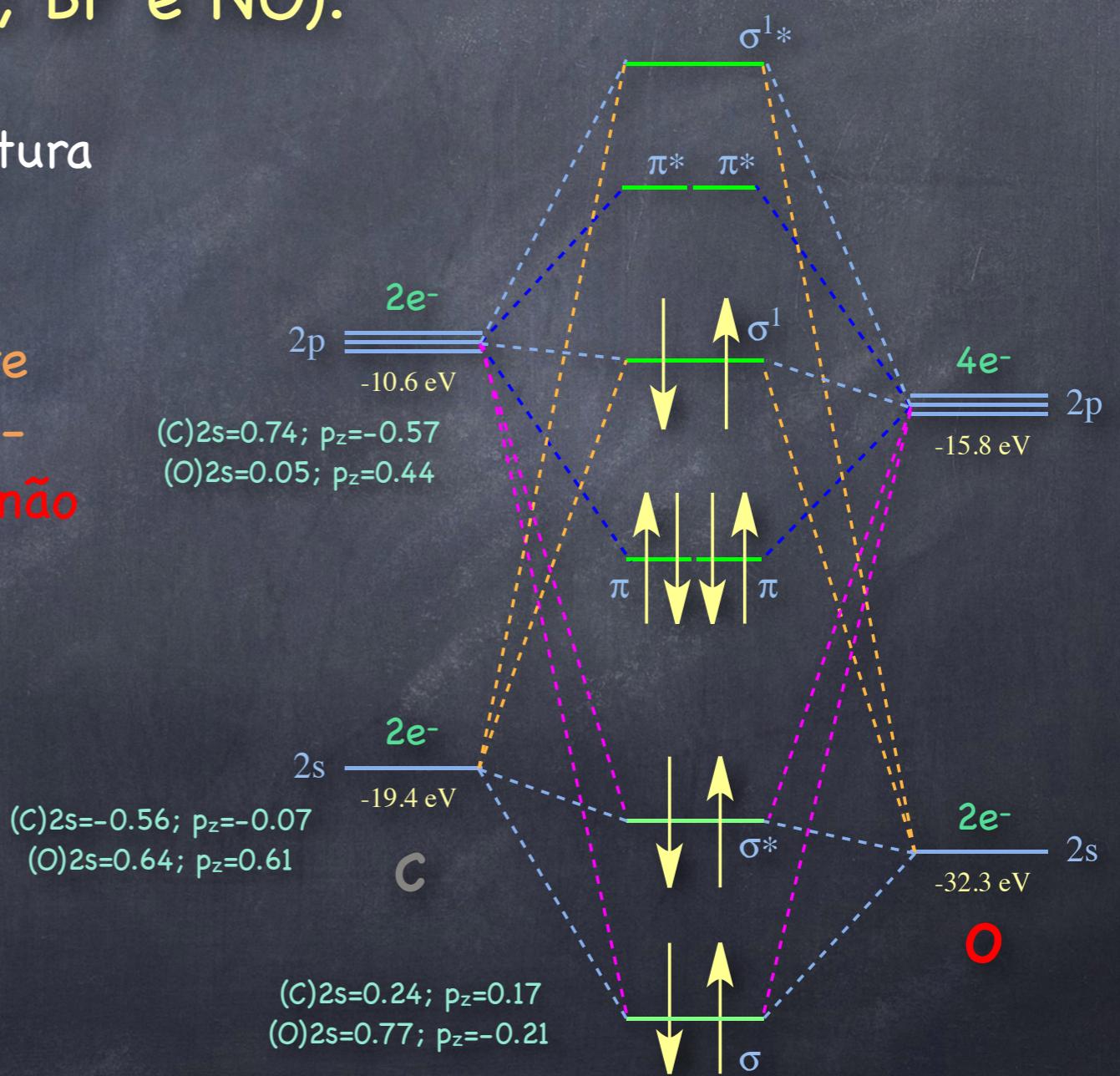
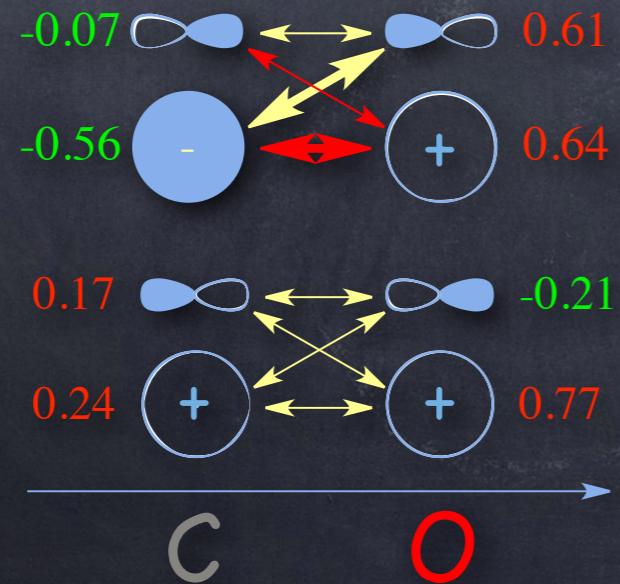
# Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas diatómicas heteronucleares com átomos dos 1º e 2º períodos (HF, CO, BF e NO).
- Na orbital  $\sigma^*$  há uma interação anti-ligante forte e uma ligante forte. Há também uma ligante fraca e uma anti-ligante fraca. Logo, devido à mistura  $sp$ , esta orbital terá um carácter aproximadamente não-ligante.



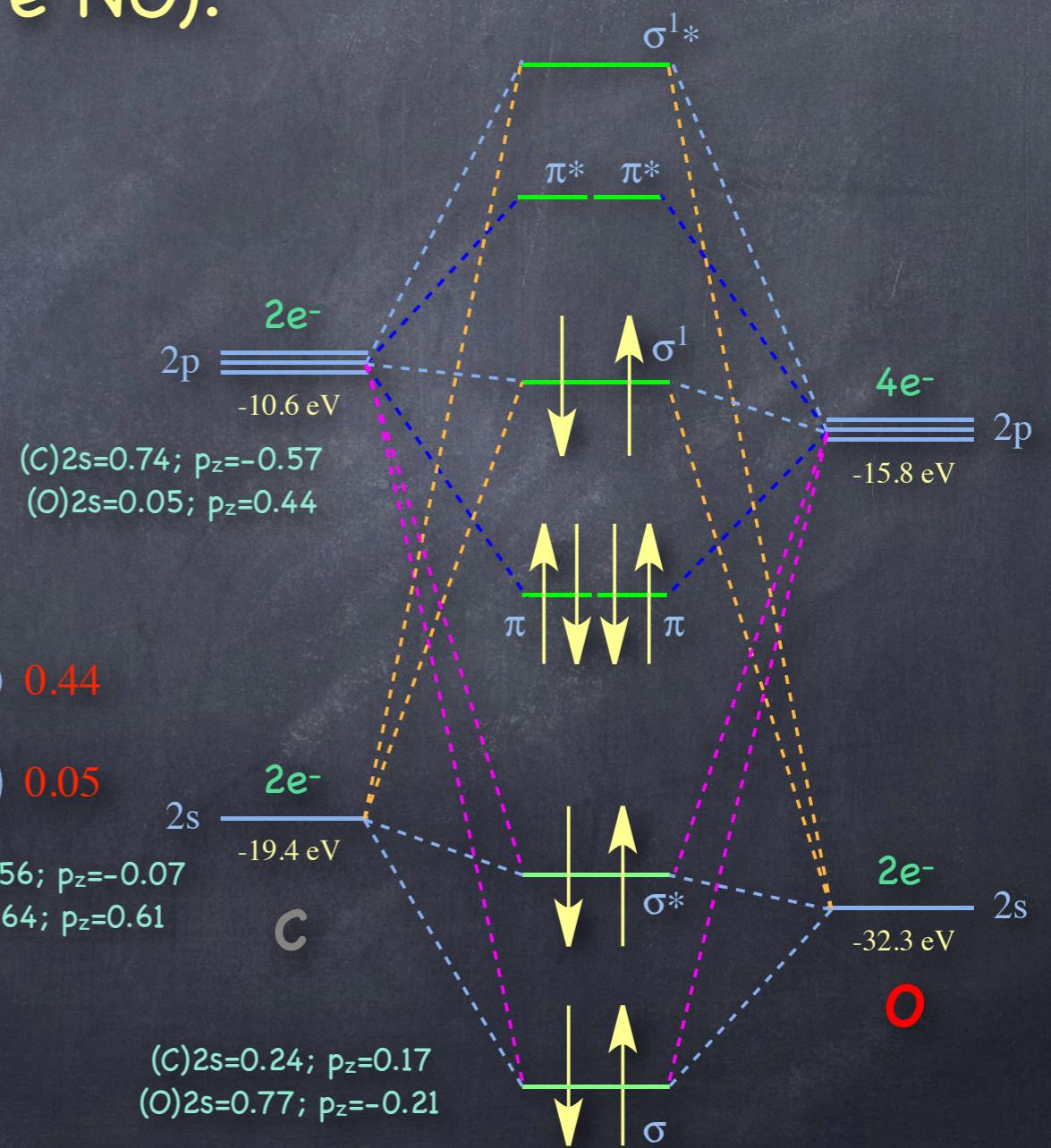
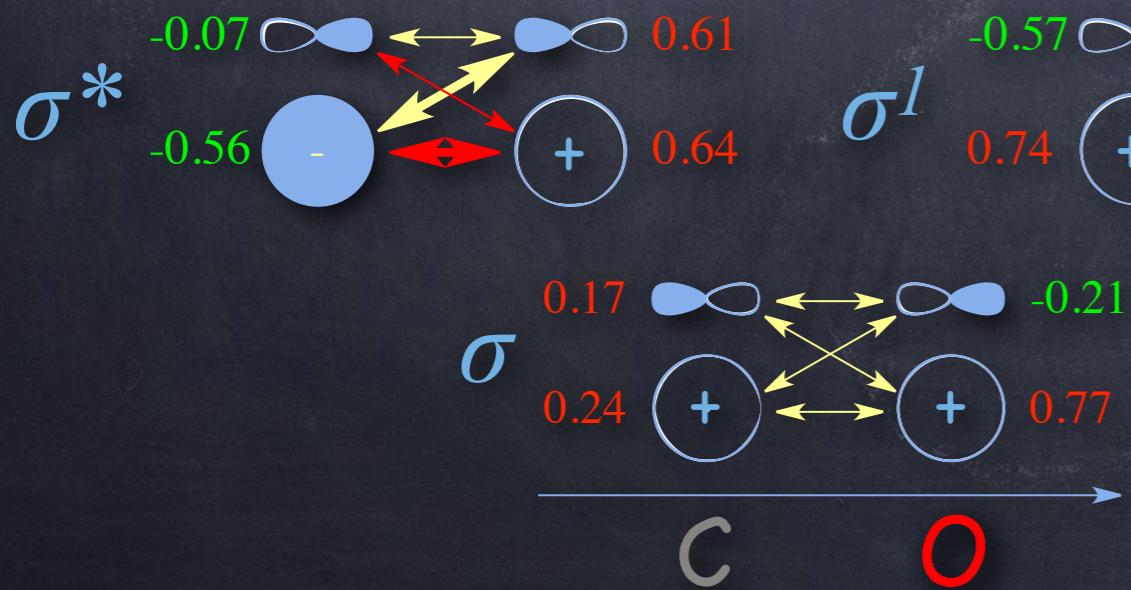
# Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas diatómicas heteronucleares com átomos dos 1º e 2º períodos (HF, CO, BF e NO).
- É importante notarmos que a mistura  $sp$  na orbital  $\sigma^*$  corresponde à mistura duma orbital anti-ligante ( $2s_O - 2s_C$ ) com uma orbital ligante ( $2p_O - 2p_C$ ). Nas moléculas heteronucleares, as regras de simetria não se aplicam (relembrar o HF).



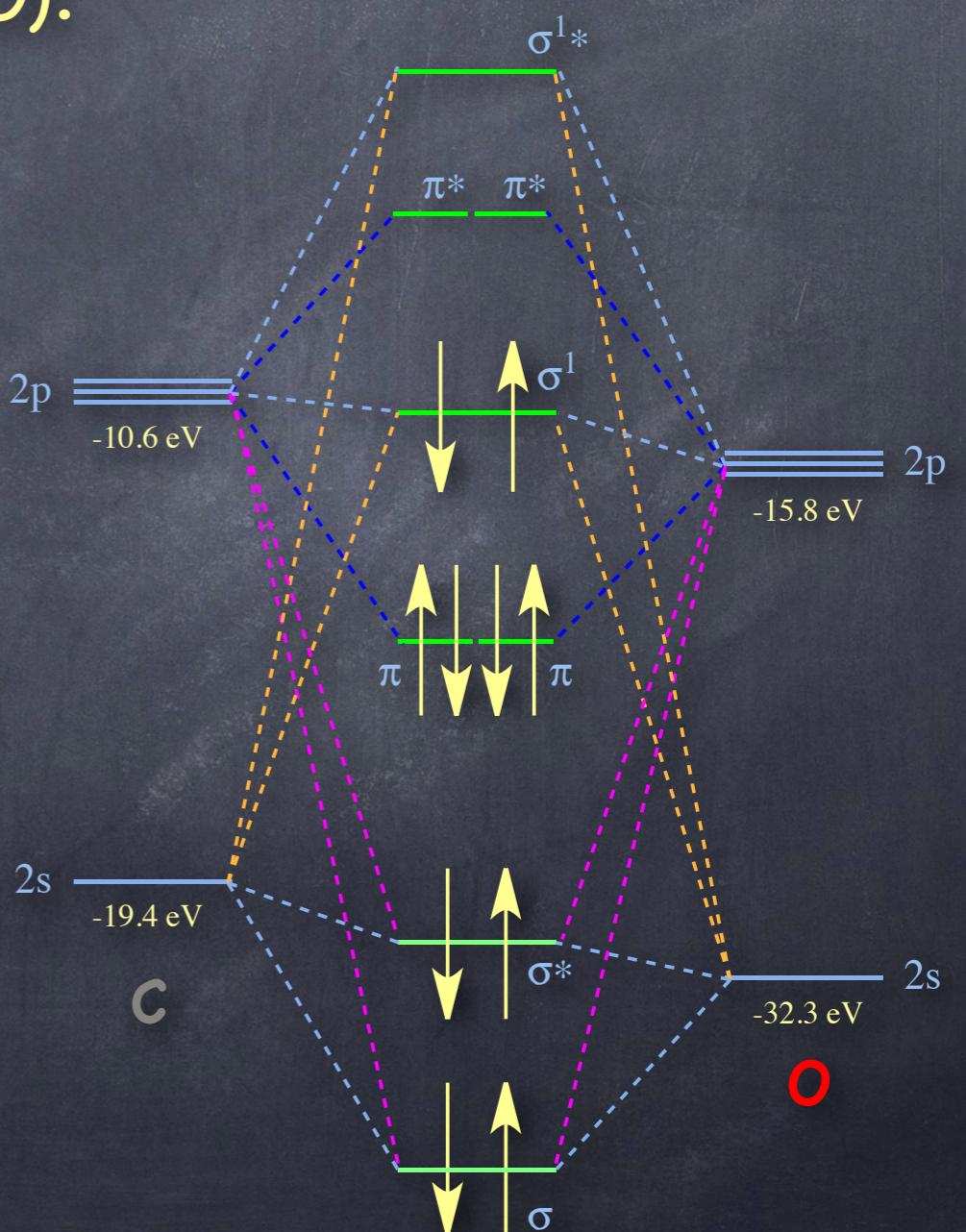
# Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas diatómicas heteronucleares com átomos dos 1º e 2º períodos (HF, CO, BF e NO).
- Finalmente, na orbital  $\sigma^l$ , há uma interação anti-ligante forte e uma ligante forte. Há também uma ligante fraca e uma anti-ligante fraca. Logo, devido à mistura  $sp$ , esta orbital terá um carácter aproximadamente não-ligante.



# Teoria de Orbitais Moleculares

- ⦿ Moléculas diatómicas heteronucleares com átomos dos 1º e 2º períodos (HF, CO, BF e NO).
- ⦿ Quais as ordens de ligação das moléculas de HF e de CO?
- ⦿ Onde estão os eletrões não ligantes na molécula de CO?
- ⦿ Se estes dois compostos se comportarem como ácidos, em que átomo aceitarão eletrões?
- ⦿ No caso do CO, se se comportar como base, qual o átomo que cederá eletrões?
- ⦿ Compare as suas conclusões com as que tiraria se se baseasse na TEV.



# Teoria de Orbitais Moleculares

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

