

Teoria da Ligação Química

Lic. em Química Aplicada

e

Lic. em Eng. Química e
Bioquímica

Aula 13

Teoria de Orbitais Moleculares

- O caso simples do ião molecular $[H_2]^+$.
- Combinação linear de OAs (LCAO).

$$\psi(\sigma^l) = c^l (1s_A + 1s_B) \quad \psi(\sigma^*) = c^* (1s_A - 1s_B)$$

- Coeficientes de participação, ou coeficientes de expansão:

$$c^l = \pm \sqrt{\frac{1}{2(1+S)}}$$

$$c^* = \pm \sqrt{\frac{1}{2(1-S)}}$$

Teoria de Orbitais Moleculares

- O caso simples do ião molecular $[H_2]^+$.
- Combinação linear de OAs (LCAO).

$$\psi(\sigma^l) = c^l (1s_A + 1s_B) \quad \psi(\sigma^*) = c^* (1s_A - 1s_B)$$

- Coeficientes de participação, ou coeficientes de expansão:
- Se considerarmos a aproximação de Hückel ($S = 0$):

$$c^l = \pm \sqrt{\frac{1}{2}}$$

$$c^* = \pm \sqrt{\frac{1}{2}}$$

Teoria de Orbitais Moleculares

- O caso simples do ião molecular $[H_2]^+$.
- Podemos então escrever para a OM ligante:

$$E[\psi(\sigma^l)] = q + \beta$$

- E para a OM anti-ligante:

$$E[\psi(\sigma^*)] = q - \beta$$

- Ou seja, a diferença de energia entre as duas orbitais moleculares é de 2β . Significa isto que a probabilidade de um eletrão ocupar a orbital anti-ligante é muito reduzida, o que justifica o diagrama de energias anteriormente apresentado:

Teoria de Orbitais Moleculares

- O caso simples do ião molecular $[\text{H}_2]^+$.

$$q_A = \int (1s_A) \hat{H} (1s_A) dv \quad q_B = \int (1s_B) \hat{H} (1s_B) dv$$

$$\beta = \int (1s_A) \hat{H} (1s_B) dv = \int (1s_B) \hat{H} (1s_A) dv$$

- Como $1s_A$ e $1s_B$ são orbitais atómicas equivalentes

$$q_A = q_B = q$$

- q_A e q_B são designados por integrais de coulomb, e representam a energia necessária para remover um eletrão da orbital de valência em causa.
- β é designado por integral de permuta e representa a energia de estabilização da ligação covalente.

Teoria de Orbitais Moleculares

- A molécula de hidrogénio (H_2).
- Podemos construir a função de onda molecular para a molécula de hidrogénio, partindo das funções de onda mono-eletrónicas calculadas para o ião molecular $[H_2]^+$. Assim, para descrevermos a orbital ligante na molécula de hidrogénio, colocamos os dois electrões, com spins opostos (de modo a respeitar o princípio de exclusão de Pauli) na orbital espacial $\psi(\sigma^l)$.

$$\psi[\sigma^l(1)] = \frac{1}{\sqrt{2}}[1s_A(1) + 1s_B(1)]$$

$$\psi[\sigma^l(2)] = \frac{1}{\sqrt{2}}[1s_A(2) + 1s_B(2)]$$

Teoria de Orbitais Moleculares

- A molécula de hidrogénio (H_2).
- Segundo a aproximação de Hartree-Fock, a função de onda molecular será então obtida pelo produto destas duas funções de onda monoeletrónicas.

$$\psi[\sigma^l(1)] = \frac{1}{\sqrt{2}}[1s_A(1) + 1s_B(1)]$$

$$\psi[\sigma^l(2)] = \frac{1}{\sqrt{2}}[1s_A(2) + 1s_B(2)]$$

$$\Psi_{OM} = \psi[\sigma^l(1)]\psi[\sigma^l(2)]$$

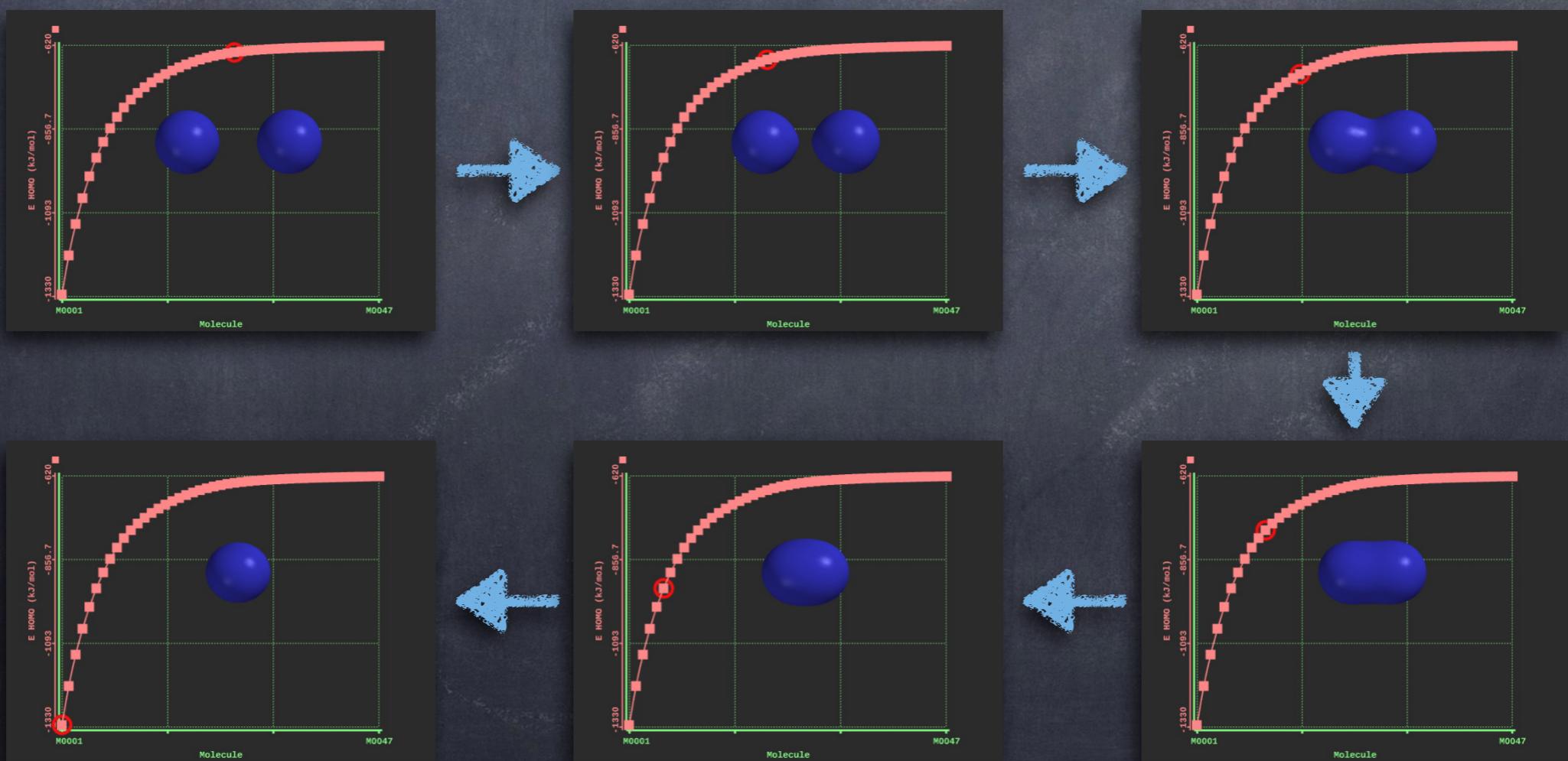
Teoria de Orbitais Moleculares

- A molécula de hidrogénio (H_2).
- Como foi dito para o ião molecular $[H_2]^+$, também na molécula de H_2 o valor de energia calculado fica bastante afastado do valor experimental. No entanto, a inclusão dos valores dos integrais de sobreposição (S), assim como a consideração de orbitais com números quânticos superiores, torna os valores teóricos e experimentais muito aproximados.

$$\psi_{OM} = \psi[\sigma^l(1)]\psi[\sigma^l(2)]$$

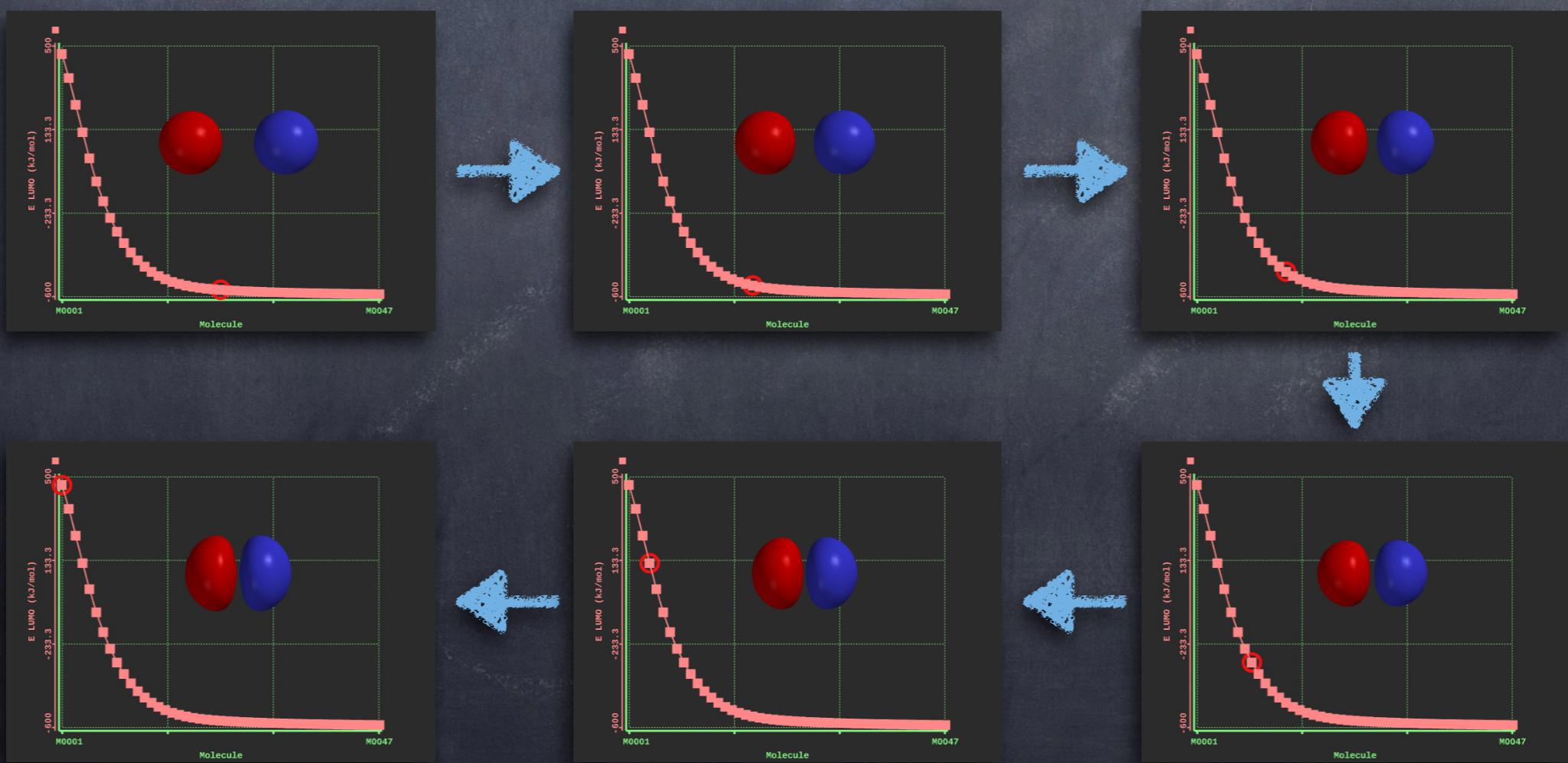
Teoria de Orbitais Moleculares

- A molécula de hidrogénio (H_2).
- A função de onda molecular $\psi_{OM} = \psi[\sigma^l(1)]\psi[\sigma^l(2)]$ origina a variação energética apresentada na figura abaixo.



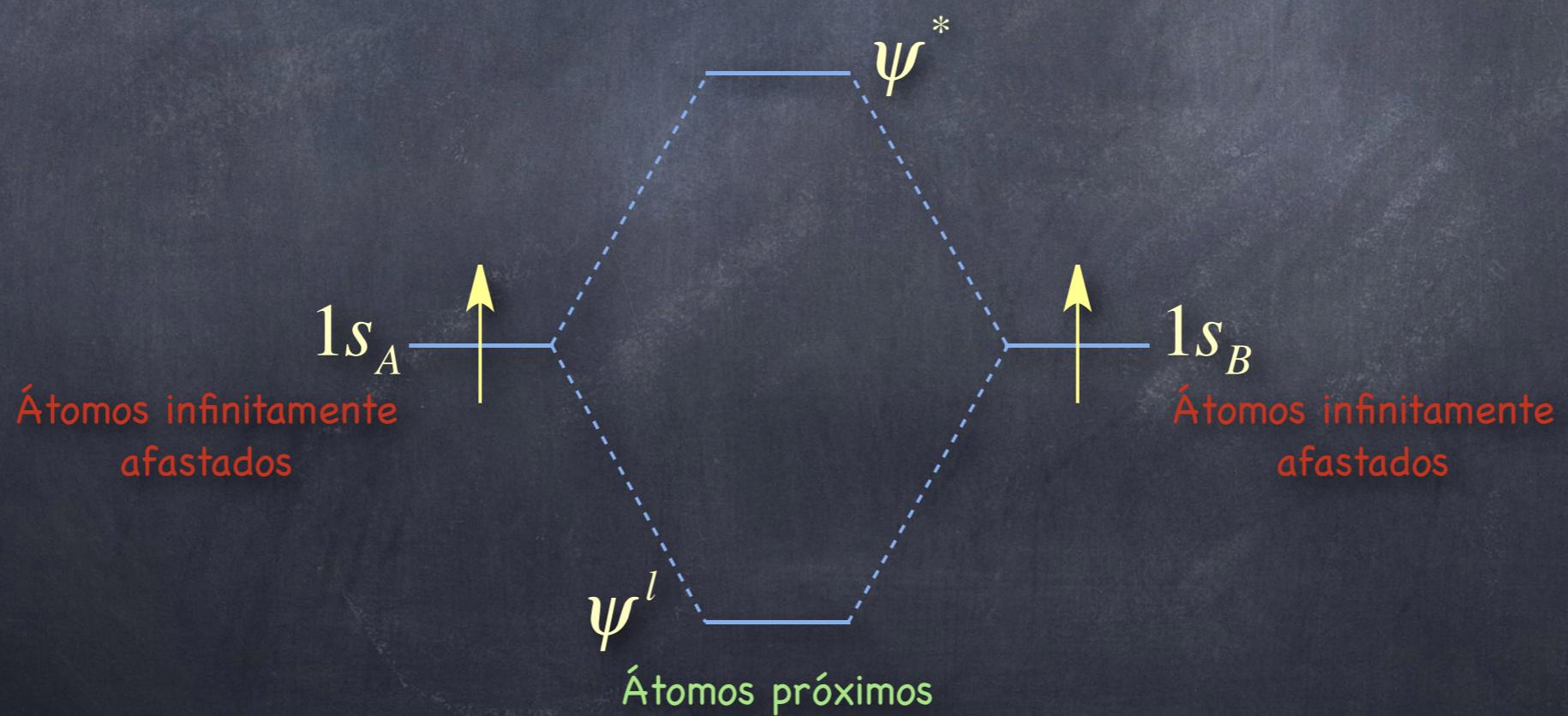
Teoria de Orbitais Moleculares

- A molécula de hidrogénio (H_2).
- Também agora existirá uma **orbital anti-ligante**, cuja energia variará segundo a figura abaixo. No entanto, como esta orbital molecular se encontra **vazia**, não contribui para a **energia total** do sistema.



Teoria de Orbitais Moleculares

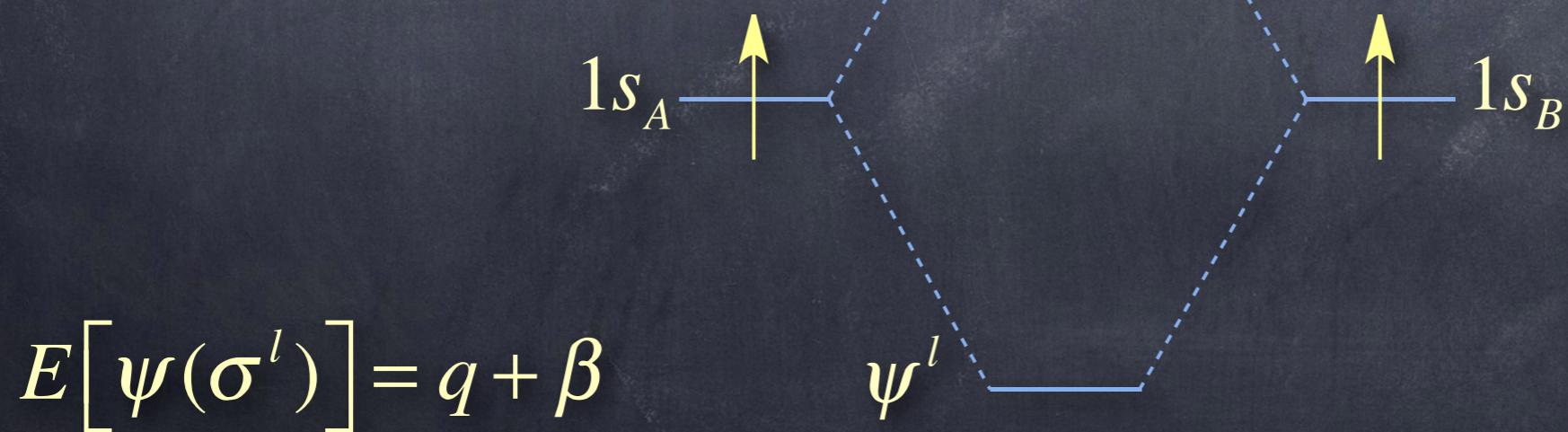
- A molécula de hidrogénio (H_2).
- Assim, na forma de diagrama de energias, podemos escrever:



Teoria de Orbitais Moleculares

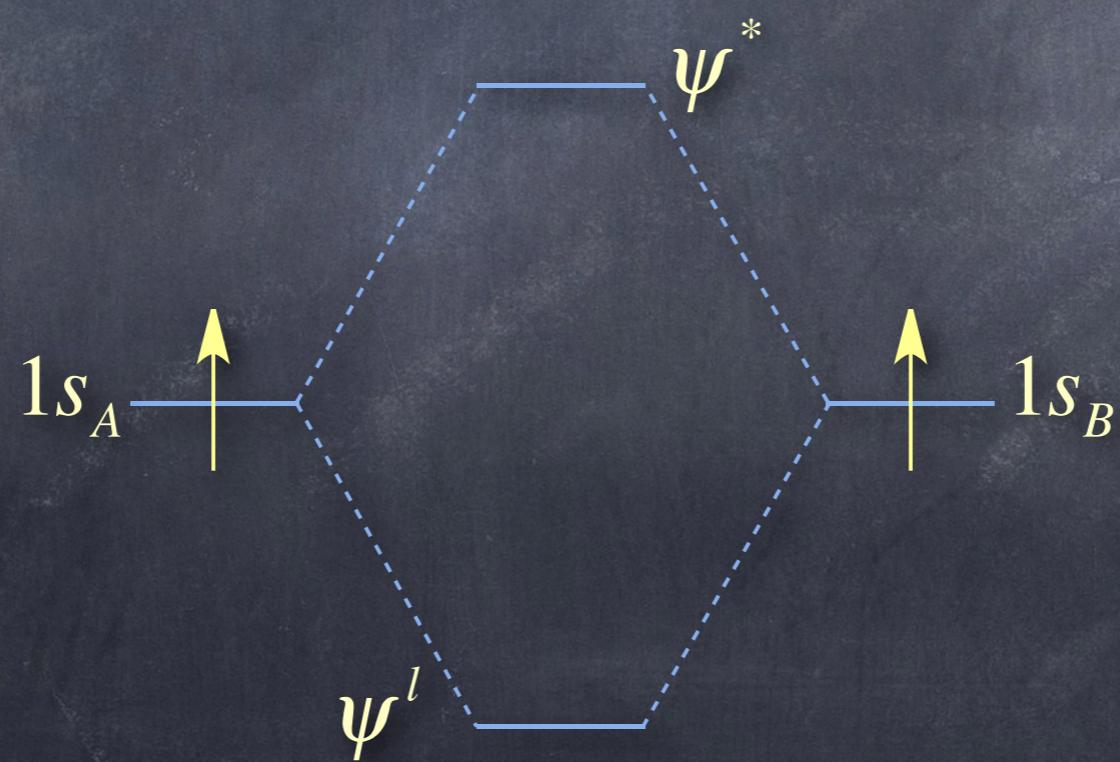
- A molécula de hidrogénio (H_2).
- Assim, na forma de diagrama de energias, podemos escrever:

$$E[\psi(\sigma^*)] = q - \beta$$



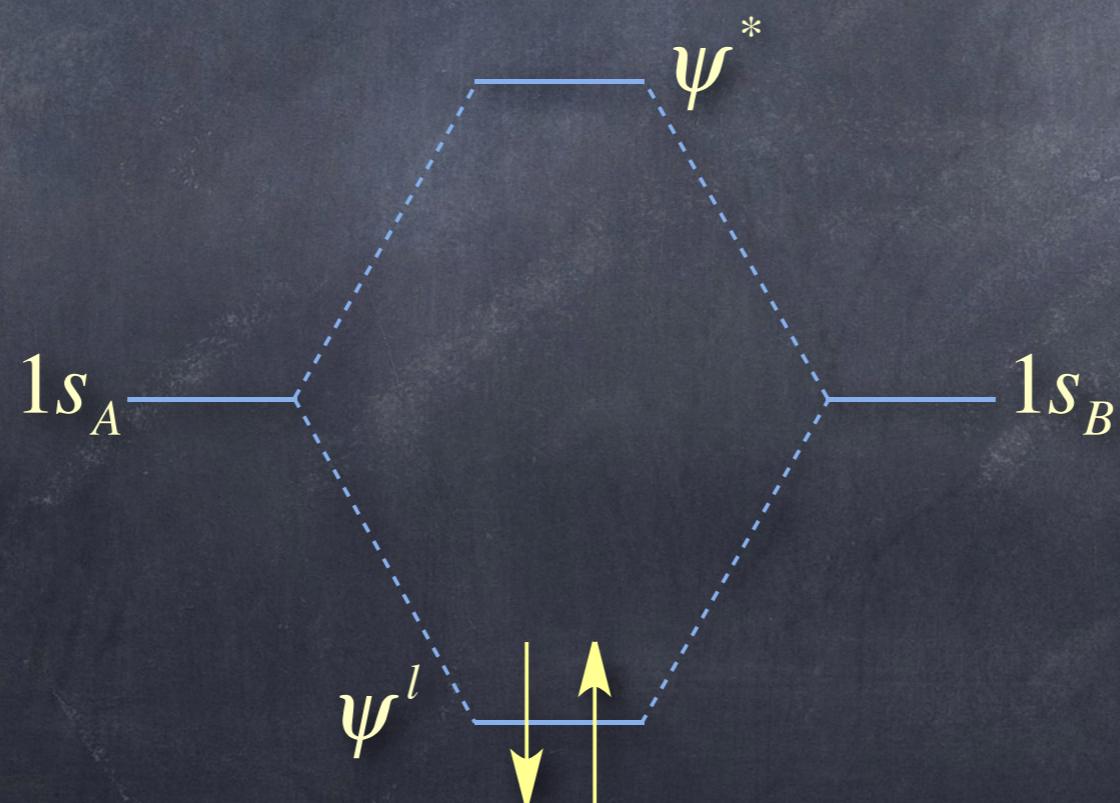
Teoria de Orbitais Moleculares

- A molécula de hidrogénio (H_2).
- Assim, na forma de diagrama de energias, podemos escrever:
- Como uma orbital molecular pode acomodar dois eletrões, desde que com *spins* opostos, teremos então:



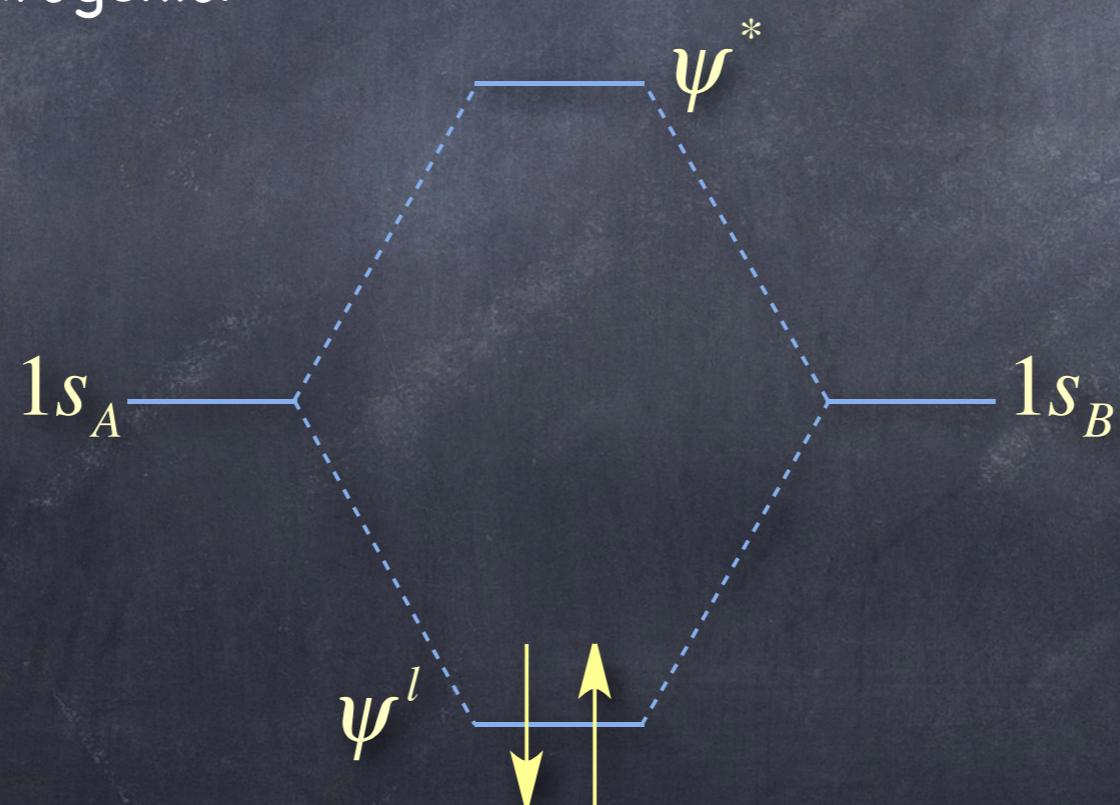
Teoria de Orbitais Moleculares

- A molécula de hidrogénio (H_2).
- Assim, na forma de diagrama de energias, podemos escrever:
- Como uma orbital molecular pode acomodar dois eletrões, desde que com *spins* opostos, teremos então:



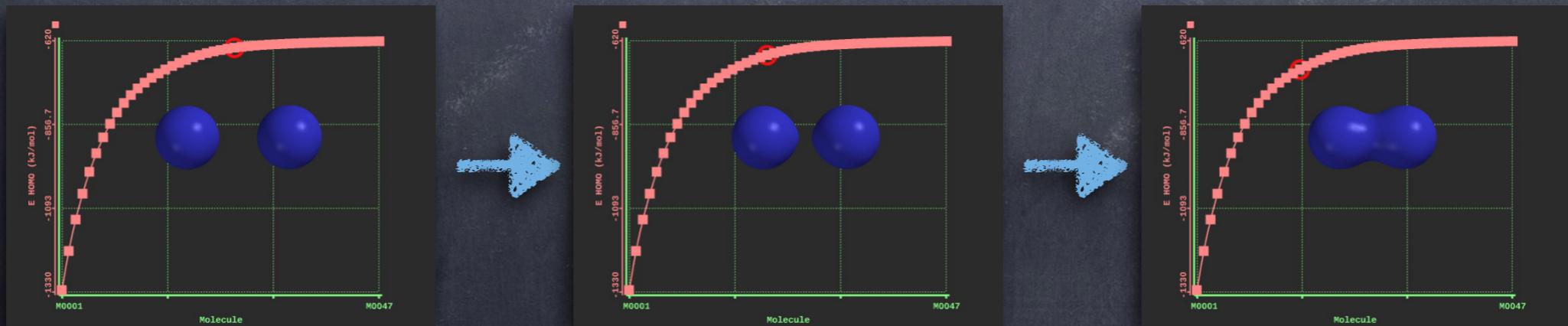
Teoria de Orbitais Moleculares

- A molécula de hidrogénio (H_2).
- Ou seja, os **dois eletrões** preencherão a **orbital ligante**, ficando a orbital **anti-ligante** vazia.
- Significa isto que a **orbital anti-ligante** não contribui para a energia da molécula de hidrogénio.



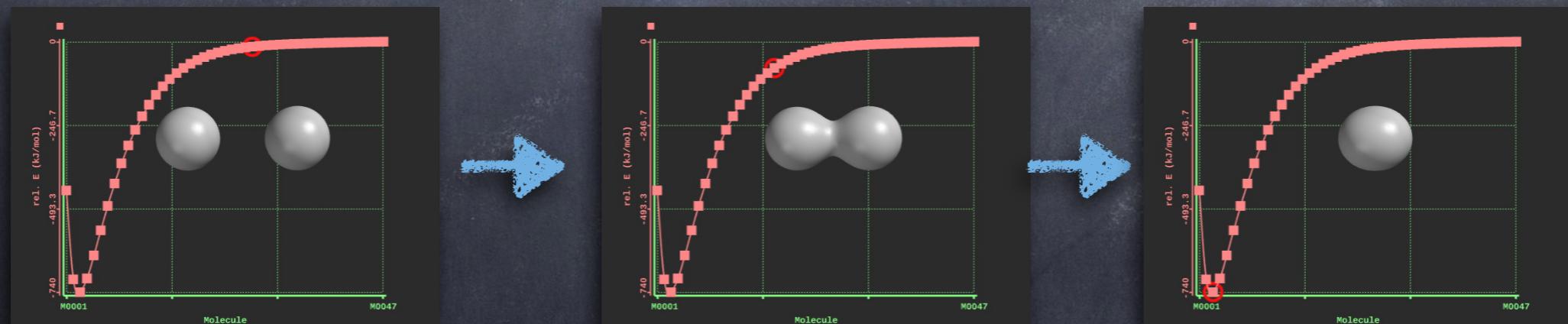
Teoria de Orbitais Moleculares

- A molécula de hidrogénio (H_2).
- A função de onda $\psi_{OM} = \psi[\sigma^l(1)]\psi[\sigma^l(2)]$ varia segundo a figura abaixo:
- No entanto, a energia total da molécula é a soma da energia da orbital ligante com a energia da repulsão inter-nuclear.



Teoria de Orbitais Moleculares

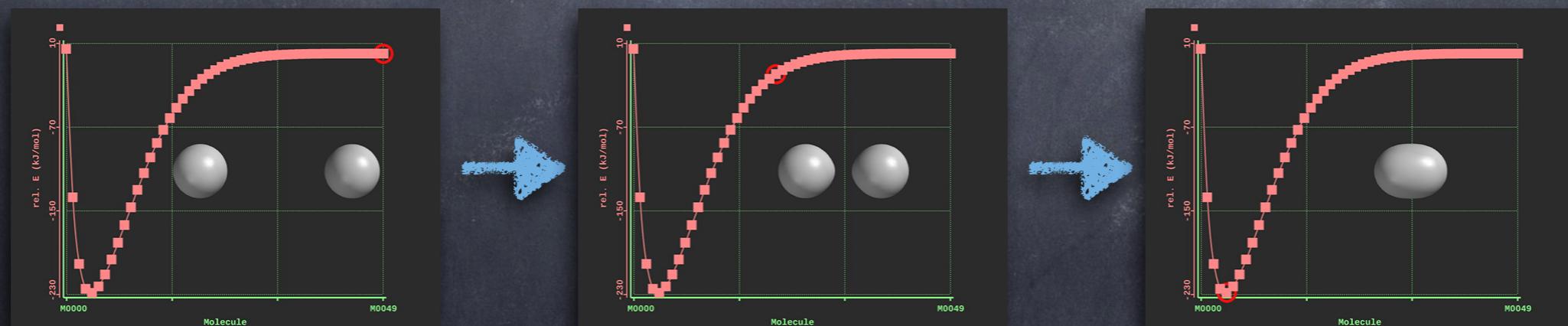
- A molécula de hidrogénio (H_2).
- No entanto, a energia total da molécula é a soma da energia da orbital ligante com a energia da repulsão inter-nuclear.
- O resultado é dado no gráfico ao lado, onde se obtém uma energia mínima para uma determinada distância inter-atómica.



Curva de Morse para o ião $[H_2]^+$

Teoria de Orbitais Moleculares

- A molécula de hidrogénio (H_2).
- O gráfico é semelhante ao obtido para o ião molecular $[H_2]^+$, mas o fosso energético (estabilidade da ligação) é mais acentuado, e a distância de equilíbrio (comprimento da ligação) mais curta.



Curva de Morse para o ião $[H_2]^+$

Teoria de Orbitais Moleculares

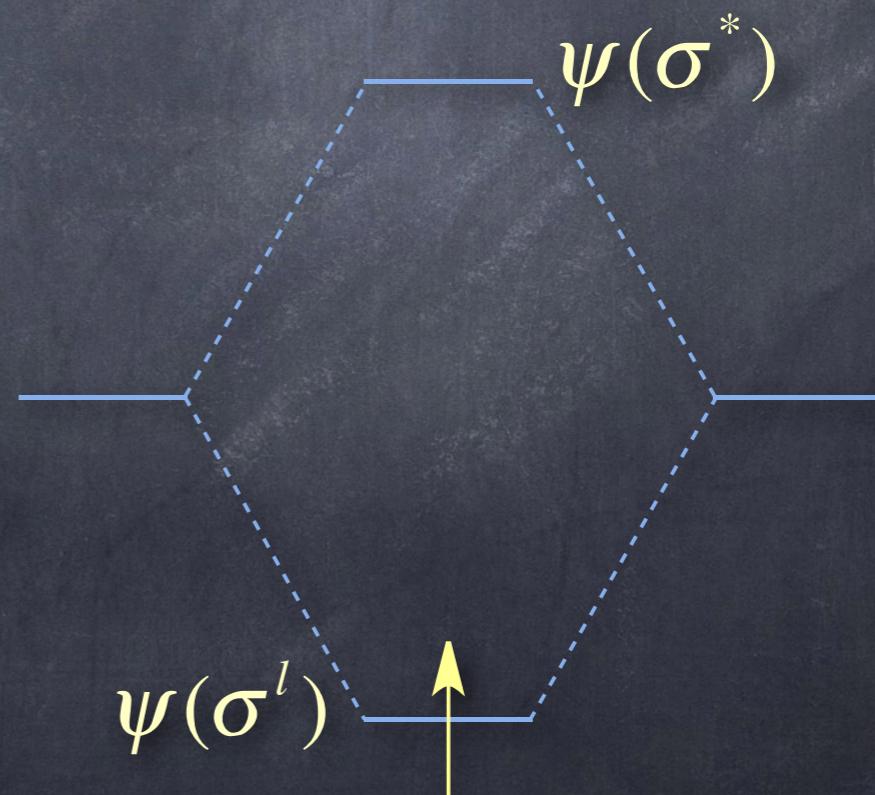
- Ordem de ligação em moléculas formadas por átomos com eletrões de valência do tipo 1s.
- A ordem de ligação é definida como a diferença entre o número de orbitais ligantes preenchidas e o número de orbitais anti-ligantes preenchidas.
- Eletrões nas orbitais ligantes conferem estabilidade ao sistema, enquanto que eletrões nas orbitais anti-ligantes reduzem essa estabilidade.
- Com base unicamente nos conhecimentos que adquirimos até ao momento, concluímos que um eletrão numa orbital anti-ligante cancela o efeito dum eletrão numa orbital ligante.

Teoria de Orbitais Moleculares

- Ordem de ligação em moléculas formadas por átomos com eletrões de valência do tipo 1s.
- O preenchimento das orbitais moleculares é efectuada segundo as mesmas regras que aprendemos para os átomos.
- Preenchimento por ordem crescente de energia.
- Obedece-se ao princípio de exclusão de Pauli (não podem existir 2 eletrões com os 4 números quânticos iguais, o que implica que cada orbital pode ter um máximo de 2 eletrões, com números quânticos de spin diferentes),
- E distribui-se segundo a regra de Hund (a configuração eletrónica de menor energia é a que contém a máxima multiplicidade ($2S+1$)).

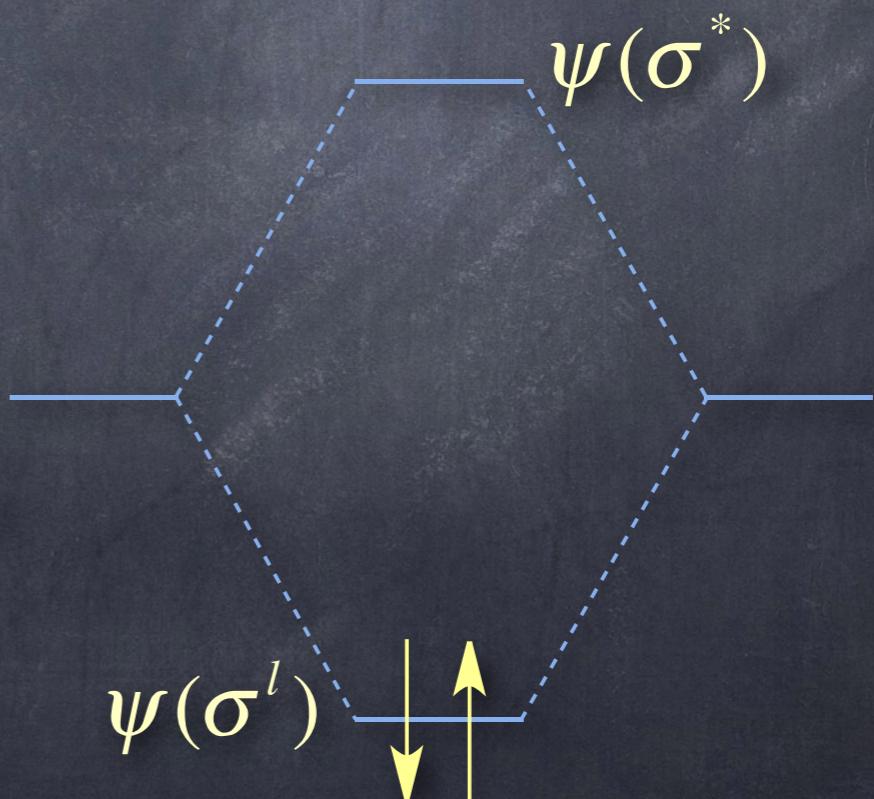
Teoria de Orbitais Moleculares

- Ordem de ligação em moléculas formadas por átomos com eletrões de valência do tipo 1s.
- Então, para o ião molecular $[H_2]^+$, obtemos o diagrama de energias anteriormente apresentado, onde o único eletrão ocupa a orbital molecular de energia mais baixa $\psi(\sigma^l)$.
- E a configuração eletrónica deste ião molecular pode ser escrita como $(\sigma^l)^1$.
- Uma vez que o spin total é $1/2$, o sistema é paramagnético.
- Como a orbital ligante possui apenas um eletrão (orbital semi-preenchida), a ordem de ligação é $1/2$.



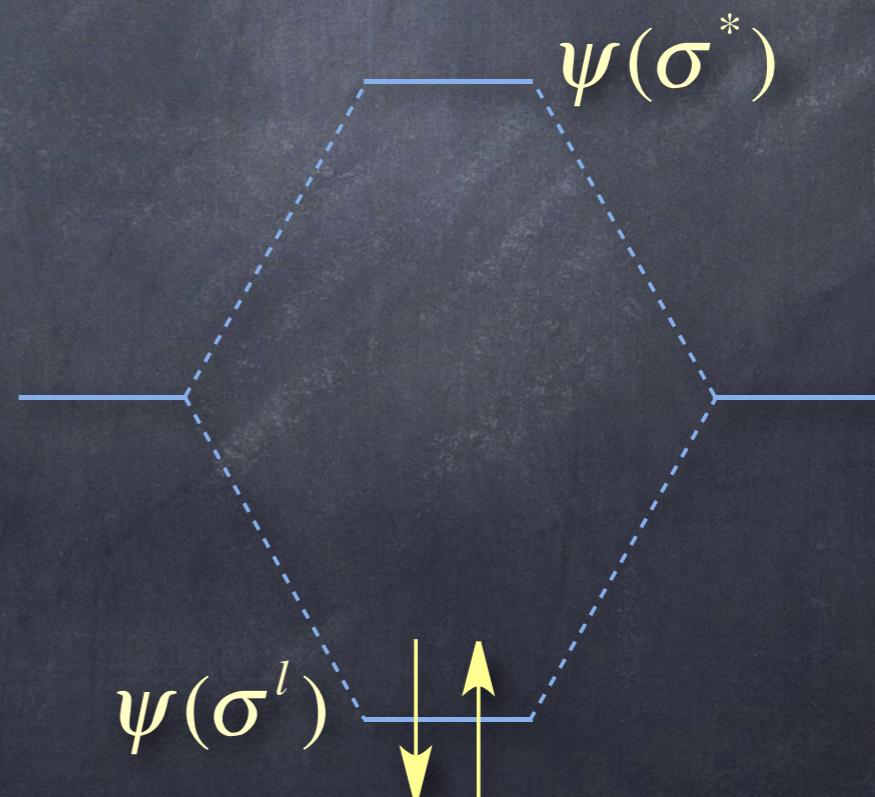
Teoria de Orbitais Moleculares

- Ordem de ligação em moléculas formadas por átomos com eletrões de valência do tipo 1s.
- No caso da molécula de hidrogénio (H_2), obtemos o diagrama de energias anteriormente apresentado, onde os dois eletrões ocupam a orbital molecular de energia mais baixa $\psi(\sigma^l)$.



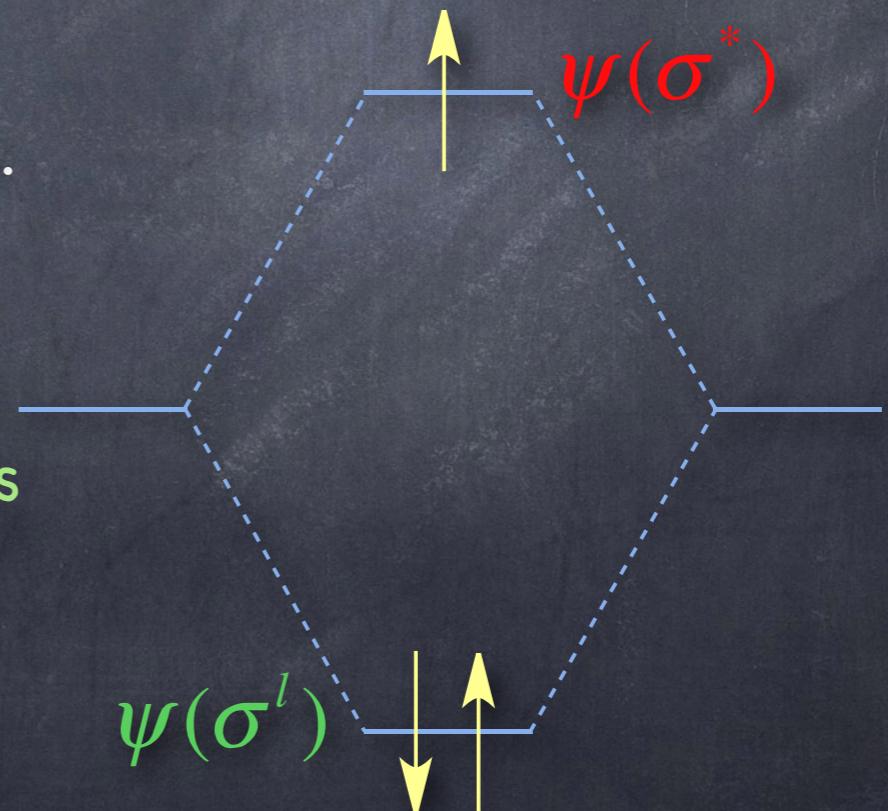
Teoria de Orbitais Moleculares

- Ordem de ligação em moléculas formadas por átomos com eletrões de valência do tipo 1s.
- No caso da molécula de hidrogénio (H_2), obtemos o diagrama de energias anteriormente apresentado, onde os dois eletrões ocupam a orbital molecular de energia mais baixa $\psi(\sigma^l)$.
- Então, a configuração eletrónica desta molécula pode ser escrita como $(\sigma^l)^2$.
- Uma vez que o spin total é nulo, o sistema é diamagnético.
- Como a orbital ligante possui dois eletrões (orbital totalmente preenchida), a ordem de ligação é 1.



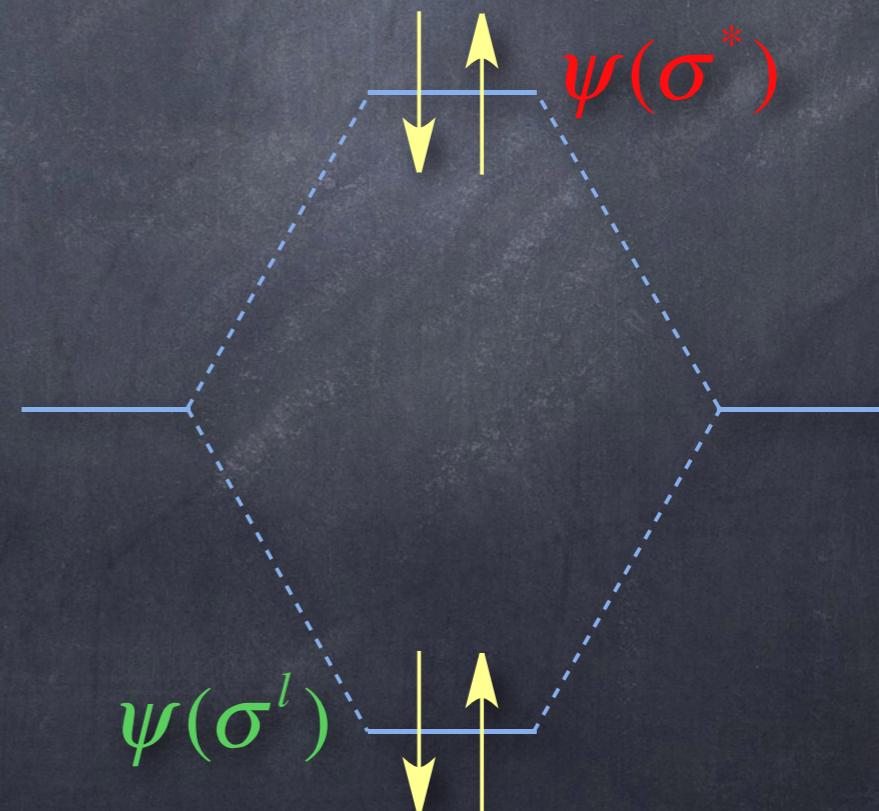
Teoria de Orbitais Moleculares

- Ordem de ligação em moléculas formadas por átomos com eletrões de valência do tipo 1s.
- No caso do ião molecular $[\text{He}_2]^+$, obtemos o diagrama de energias abaixo apresentado, onde dois eletrões ocupam a orbital molecular de energia mais baixa $\psi(\sigma^l)$, e o terceiro eletrão é forçado a ocupar a orbital $\psi(\sigma^*)$.
- Então, a configuração eletrónica deste ião molecular pode ser escrita como $(\sigma^l)^2(\sigma^*)^1$.
- Uma vez que o spin total é $1/2$, o sistema é paramagnético.
- Como a orbital ligante possui dois eletrões e a orbital anti-ligante possui um eletrão, a ordem de ligação é $1/2$.



Teoria de Orbitais Moleculares

- Ordem de ligação em moléculas formadas por átomos com eletrões de valência do tipo 1s.
- A molécula de hélio (He_2) não se forma, como pode ser compreendido do diagrama de energias abaixo. Os quatro eletrões seriam distribuídos, igualmente, pelas duas orbitais $\psi(\sigma^l)$ e $\psi(\sigma^*)$.
- Então, a configuração eletrónica desta molécula seria escrita como $(\sigma^l)^2(\sigma^*)^2$.
- Como a orbital ligante possui dois eletrões e a orbital anti-ligante possui também dois eletrões, a ordem de ligação é 0 (zero), o que impossibilita a formação da molécula.



Teoria de Orbitais Moleculares

- Ordem de ligação em moléculas formadas por átomos com eletrões de valênciia do tipo 1s.
- A tabela abaixo apresenta alguns dados químicos sobre os sistemas discutidos.

Molécula	Eletrões ligantes	Eletrões anti-ligantes	Ordem de ligação	Comp. de ligação (Å)	Energia de ligação (exp) (kcal mole ⁻¹)
He_2	2	2	0	**	**
$[\text{H}_2]^+$	1	0	1/2	1.06	61
$[\text{He}_2]^+$	2	1	1/2	1.08	55
H_2	2	0	1	0.74	103

Teoria de Orbitais Moleculares

- Ordem de ligação em moléculas formadas por átomos com eletrões de valênciado tipo 1s.
- A comparação dos dados apresentados na tabela anterior mostram que, apesar de o ião molecular $[\text{He}_2]^+$ possuir três eletrões e o ião molecular $[\text{H}_2]^+$ possuir apenas um eletrão, ambos apresentam comprimentos de ligação e energia de ligação semelhantes.
- O ião $[\text{H}_2]^+$ apresenta comprimento de ligação ligeiramente mais curto e energia de ligação ligeiramente mais baixa, devido à existência de repulsão inter-eletrónica no ião $[\text{He}_2]^+$.
- É também a repulsão inter-eletrónica que justifica que a energia de ligação na molécula de hidrogénio (H_2) seja menos do dobro da energia de ligação do ião $[\text{H}_2]^+$, e que o comprimento de ligação seja superior a metade do comprimento de ligação do ião $[\text{H}_2]^+$.

Teoria de Orbitais Moleculares

• Resumindo:

- Combinam-se todas as orbitais atómicas, de modo a obtermos as orbitais moleculares. O **número** de orbitais moleculares será **igual** ao número de orbitais atómicas que as originaram.
- Determina-se a ordem relativa de energia entre todas as orbitais (número de planos nodais).
- Preenchem-se as orbitais moleculares com todos os **eletrões** existentes nas orbitais atómicas que lhe deram origem, obedecendo ao princípio de exclusão de Pauli e à regra de Hund.
- Determina-se a ordem de ligação pela diferença entre o número de orbitais **ligantes** preenchidas e o número de **orbitais anti-ligantes** preenchidas.

Teoria de Orbitais Moleculares

- A molécula de hidrogénio (H_2).
- Até ao momento estivemos a admitir que a molécula de hidrogénio se forma devido à combinação linear de, apenas, as duas orbitais $1s$ de cada átomo.
- No entanto, e de modo idêntico ao descrito para a TEV, a energia da molécula de hidrogénio será mais baixa se houver também participação duma das orbitais $2p$ de cada átomo.
- No caso da TOM não é necessário pensarmos em excitações eletrónicas entre as orbitais $1s$ e $2p$.
- De facto, a TOM diz que cada orbital molecular é formada pela combinação linear de todas as orbitais atómicas existentes nos átomos que formam a molécula.

Teoria de Orbitais Moleculares

- ⦿ A molécula de hidrogénio (H_2).
- ⦿ De facto, a TOM diz que cada orbital molecular é formada pela combinação linear de todas as orbitais atómicas existentes nos átomos que formam a molécula.
- ⦿ Como, segundo a teoria de Schrödinger, nos átomos de hidrogénio há um número infinito de funções de onda atómicas, teoricamente poderíamos fazer a combinação linear de todas elas, de modo a obtermos um número infinito de orbitais moleculares.
- ⦿ Na prática sabemos que a consideração das orbitais do primeiro e segundo níveis dos átomos de hidrogénio é suficiente para a obtenção de energias rigorosas para a molécula de hidrogénio.
- ⦿ Por outro lado, como a combinação linear das orbitais é ponderada por um coeficiente de expansão (participação), pode acontecer que algumas orbitais de facto não participem, devido a terem coeficientes nulos.

Teoria de Orbitais Moleculares

- A molécula de hidrogénio (H_2).
- Vejamos, então, como podemos utilizar as orbitais $2p$ dos dois átomos para baixar a energia da orbital σ ligante na molécula de hidrogénio.
- Duas orbitais $1s$ de dois átomos de hidrogénio interferem construtivamente para originarem uma orbital molecular σ ligante.

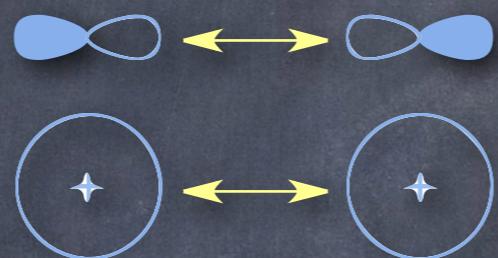


- As mesmas duas orbitais interferem destrutivamente, originando uma orbital molecular σ anti-ligante.

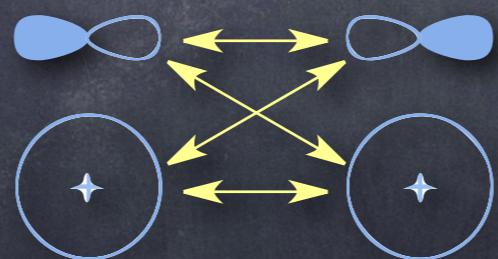


Teoria de Orbitais Moleculares

- A molécula de hidrogénio (H_2).
- Se, para além das orbitais $1s$ considerarmos também duas orbitais $2p_z$, teremos:



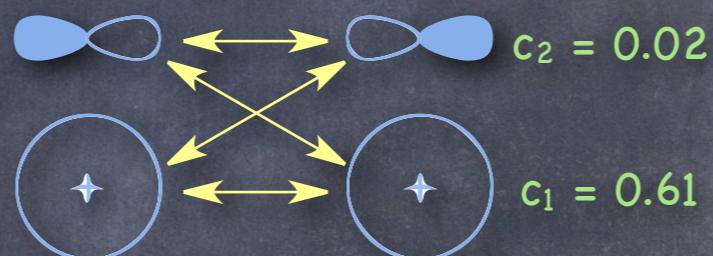
- Ou seja, a interferência das duas orbitais p é **construtiva** e poderia contribuir para a estabilização do sistema, **caso houvesse eletrões**.



- No entanto, como as orbitais $1s$ possuem **eletrões**, podemos desenhar interferências construtivas com as orbitais $2p_z$:

Teoria de Orbitais Moleculares

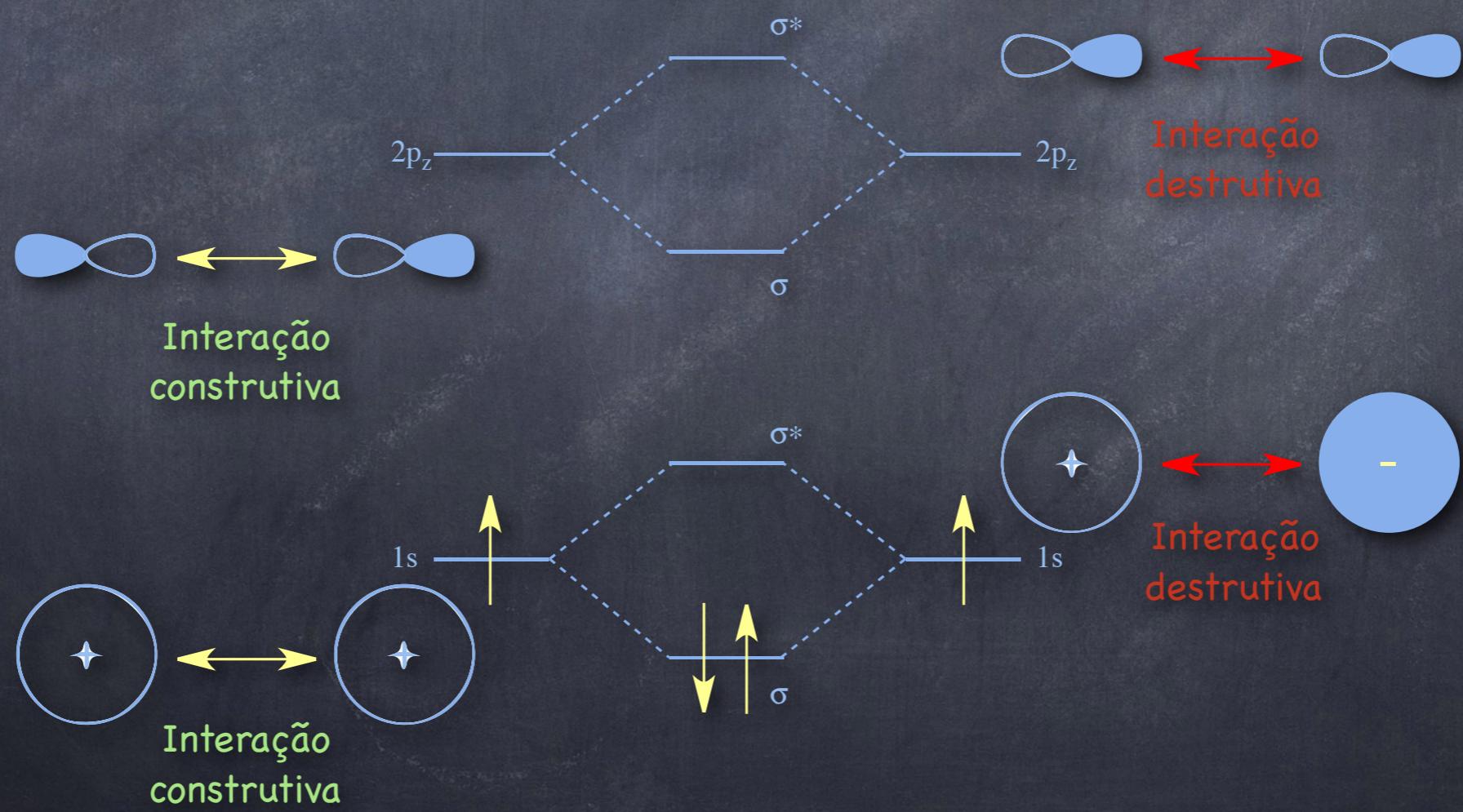
- A molécula de hidrogénio (H_2).
- Concluímos então que a participação das duas orbitais p_z permite reduzir substancialmente a energia da orbital σ ligante formada, essencialmente, a partir das orbitais $1s$.



- Mas, o número de orbitais moleculares formadas terá de ser igual ao número de orbitais atómicas utilizadas na sua formação.
- Então, se estamos a construir moléculas de H_2 utilizando quatro orbitais atómicas (duas $1s$ e duas $2p$), teremos de formar quatro orbitais moleculares.

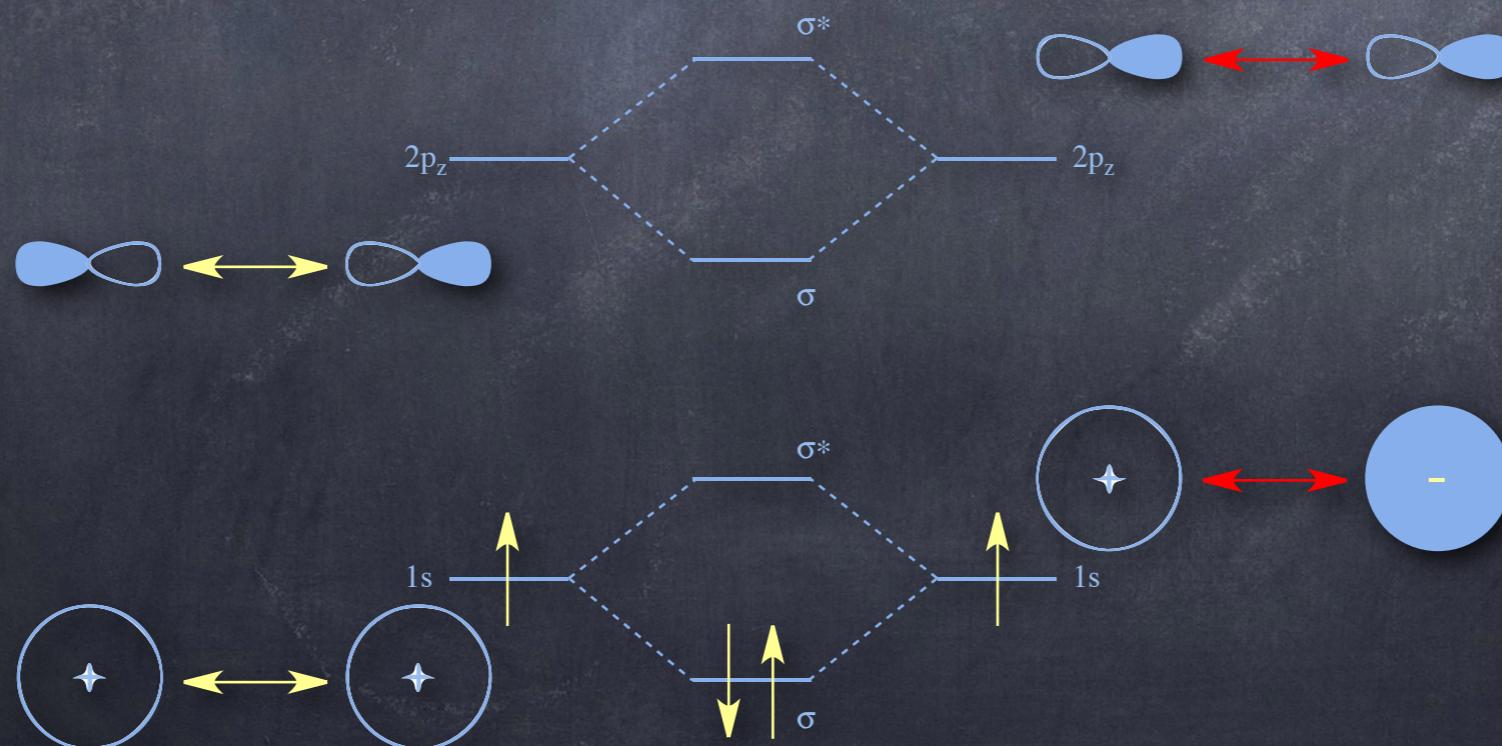
Teoria de Orbitais Moleculares

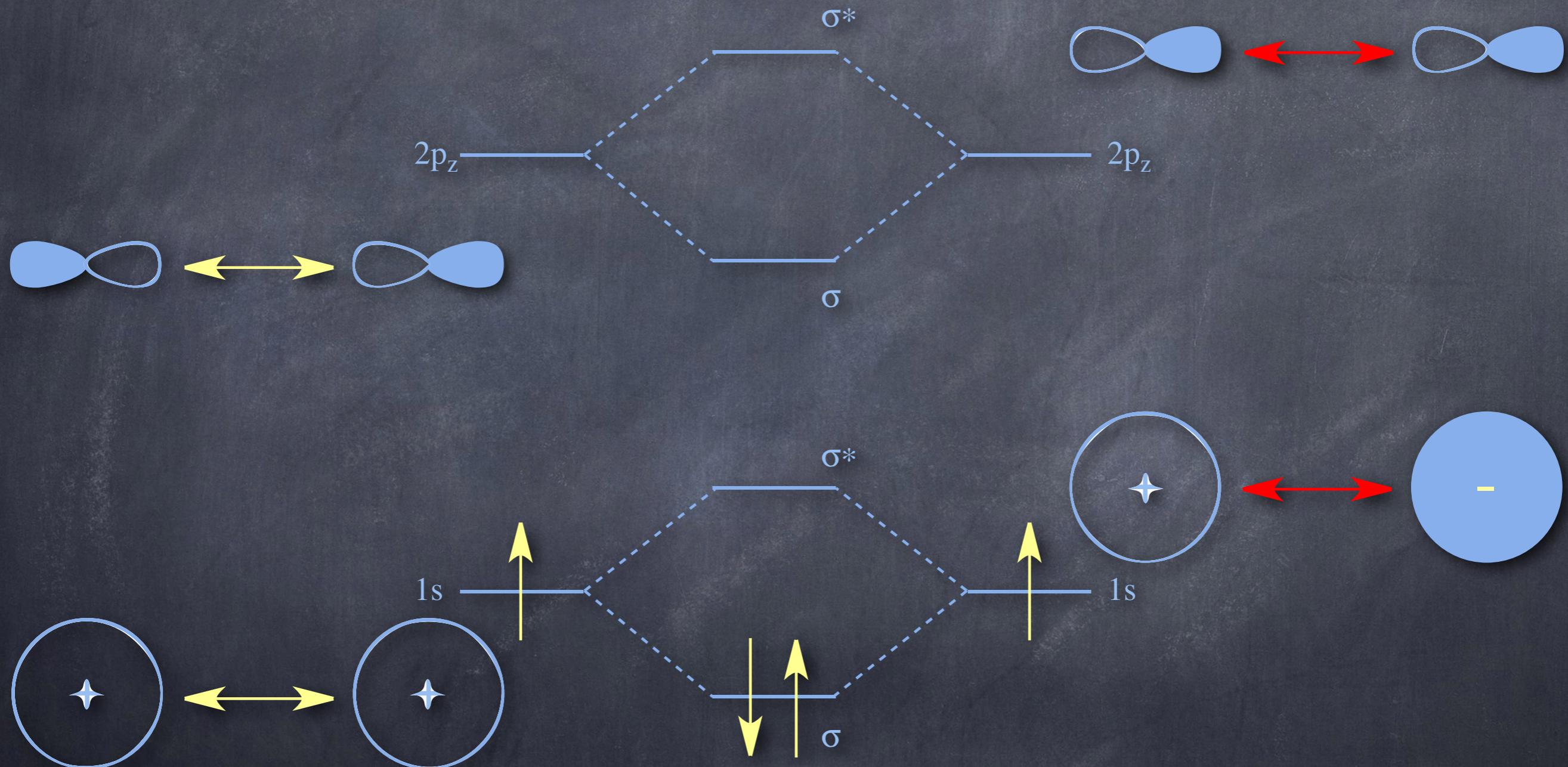
- A molécula de hidrogénio (H_2).
- Vejamos o diagrama de energias completo, sem considerarmos a mistura de orbitais s e p :

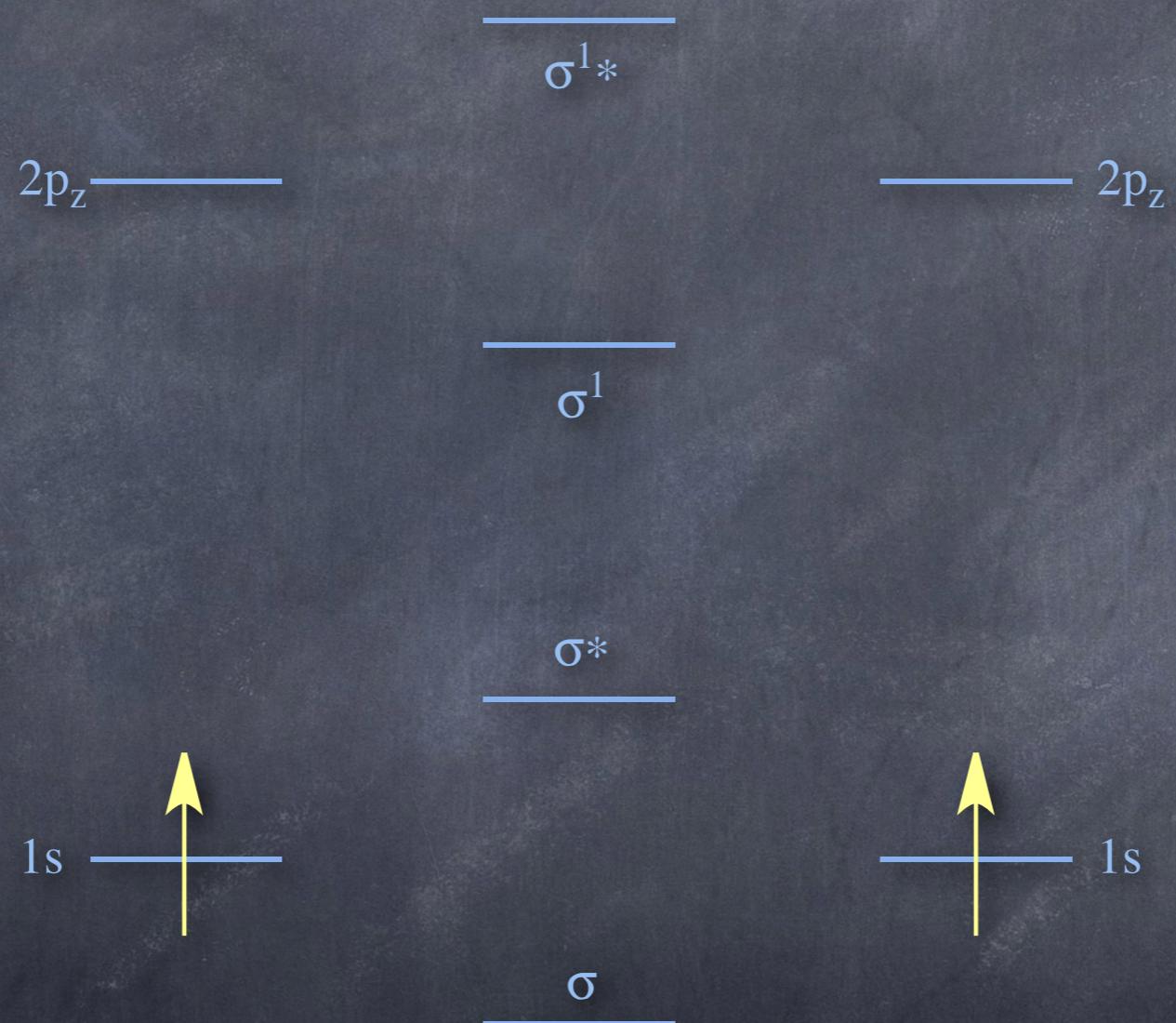


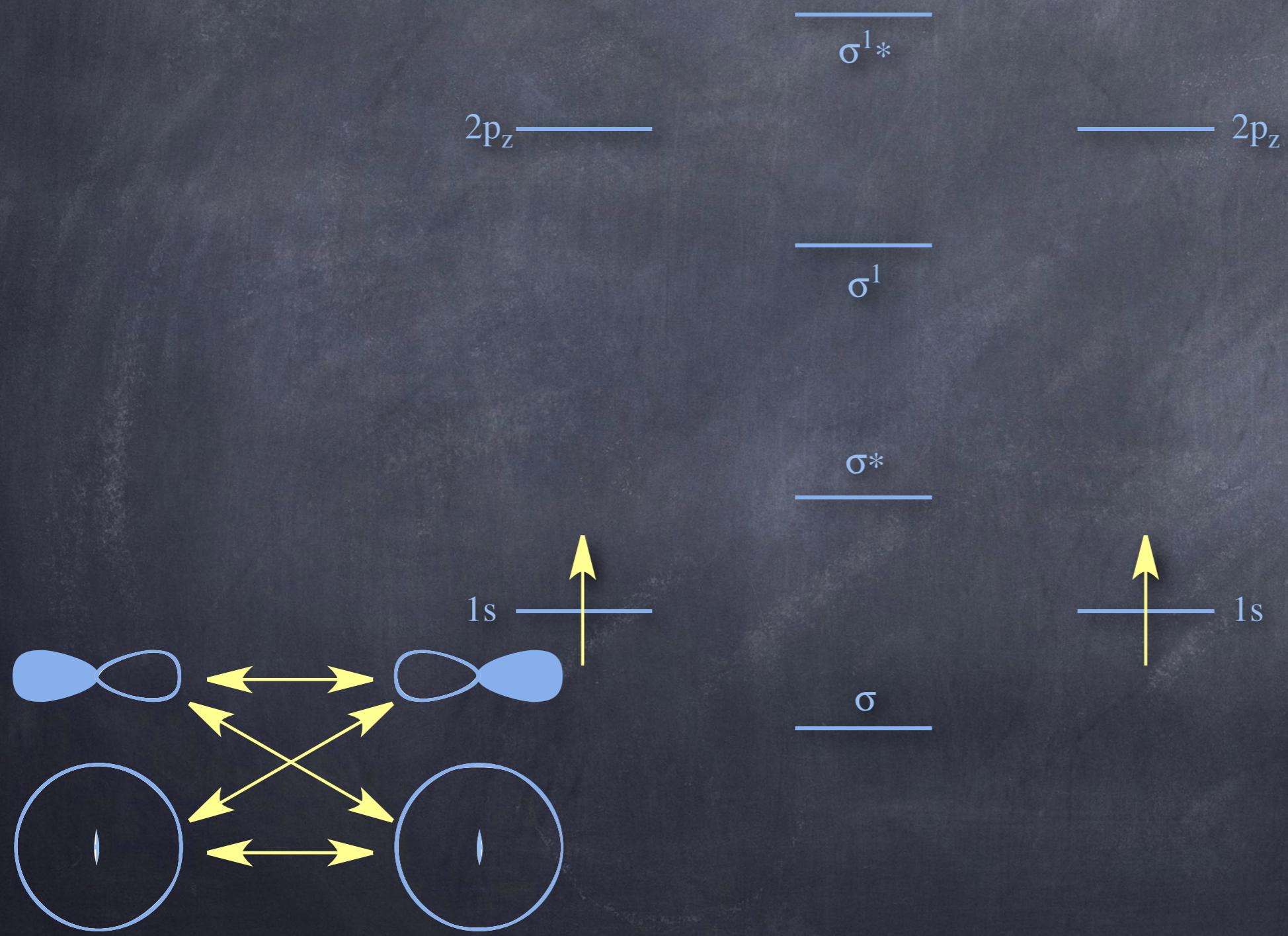
Teoria de Orbitais Moleculares

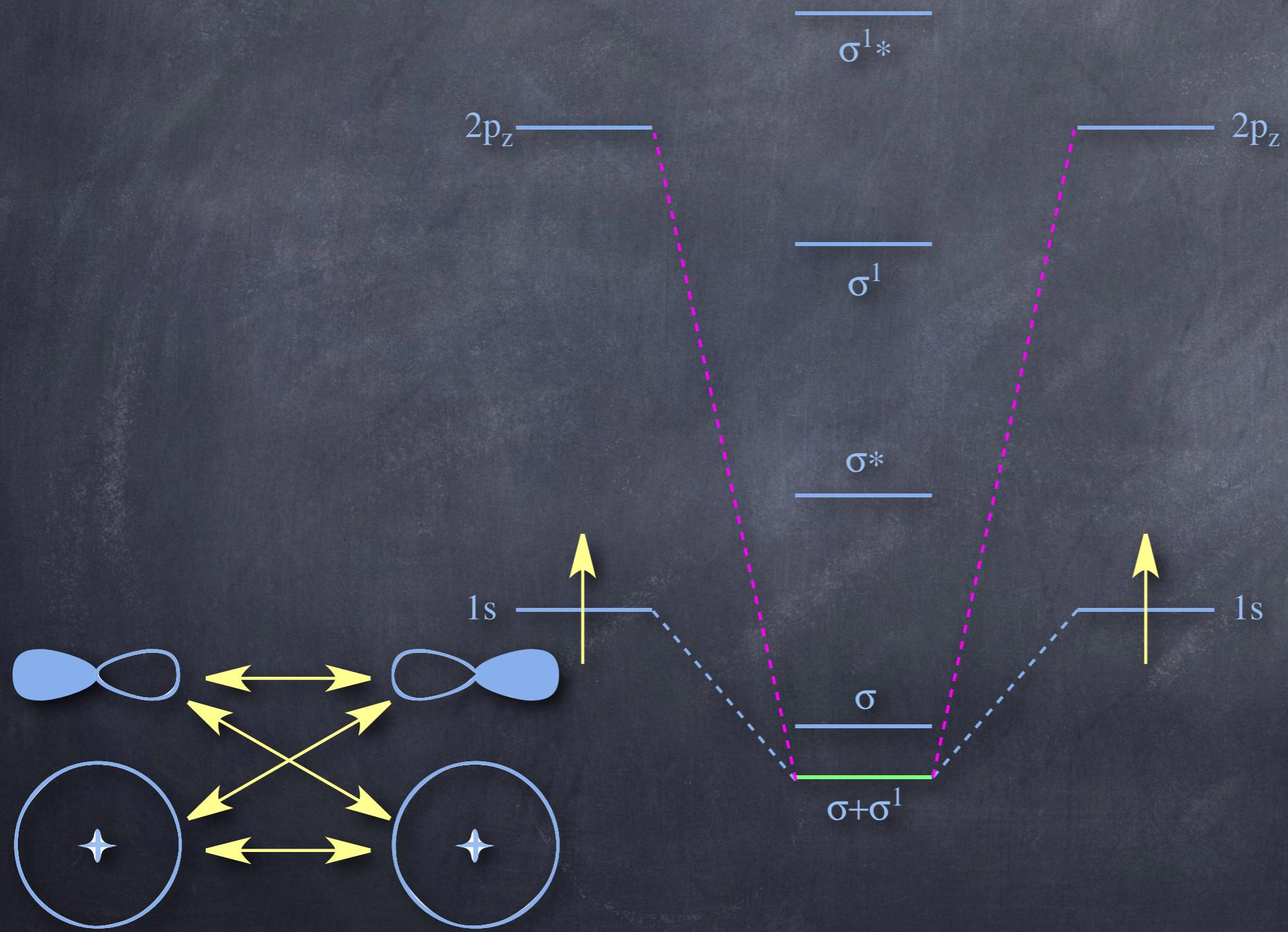
- A molécula de hidrogénio (H_2).
- Do diagrama sem mistura de orbitais *s* e *p*, concluímos que as orbitais *p* não contribuem para a estabilização da energia do sistema, uma vez que não formam orbitais moleculares ocupadas.
- E o que acontece a este diagrama de energias, se considerarmos a mistura *1s* com *2p_z*?

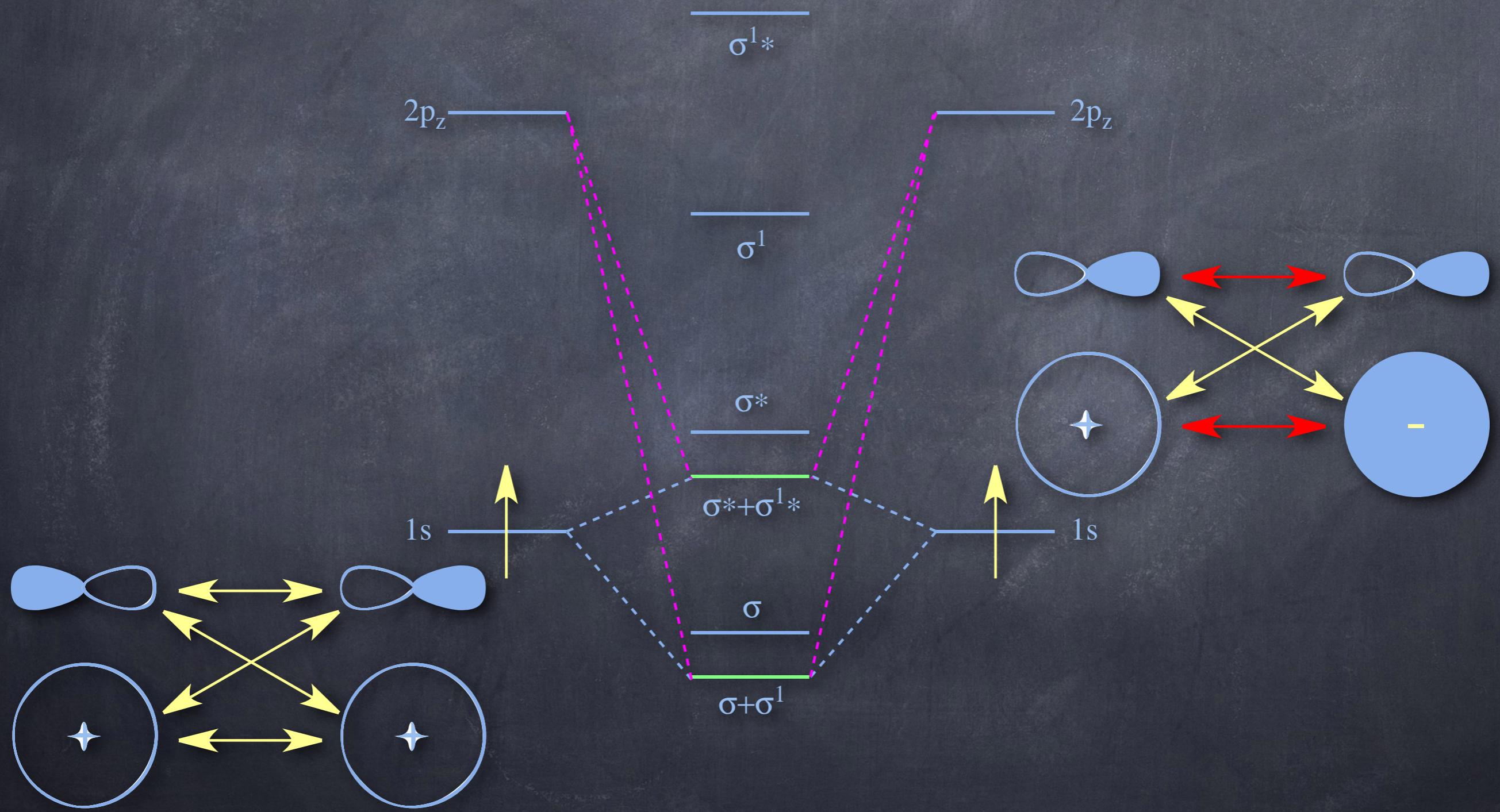


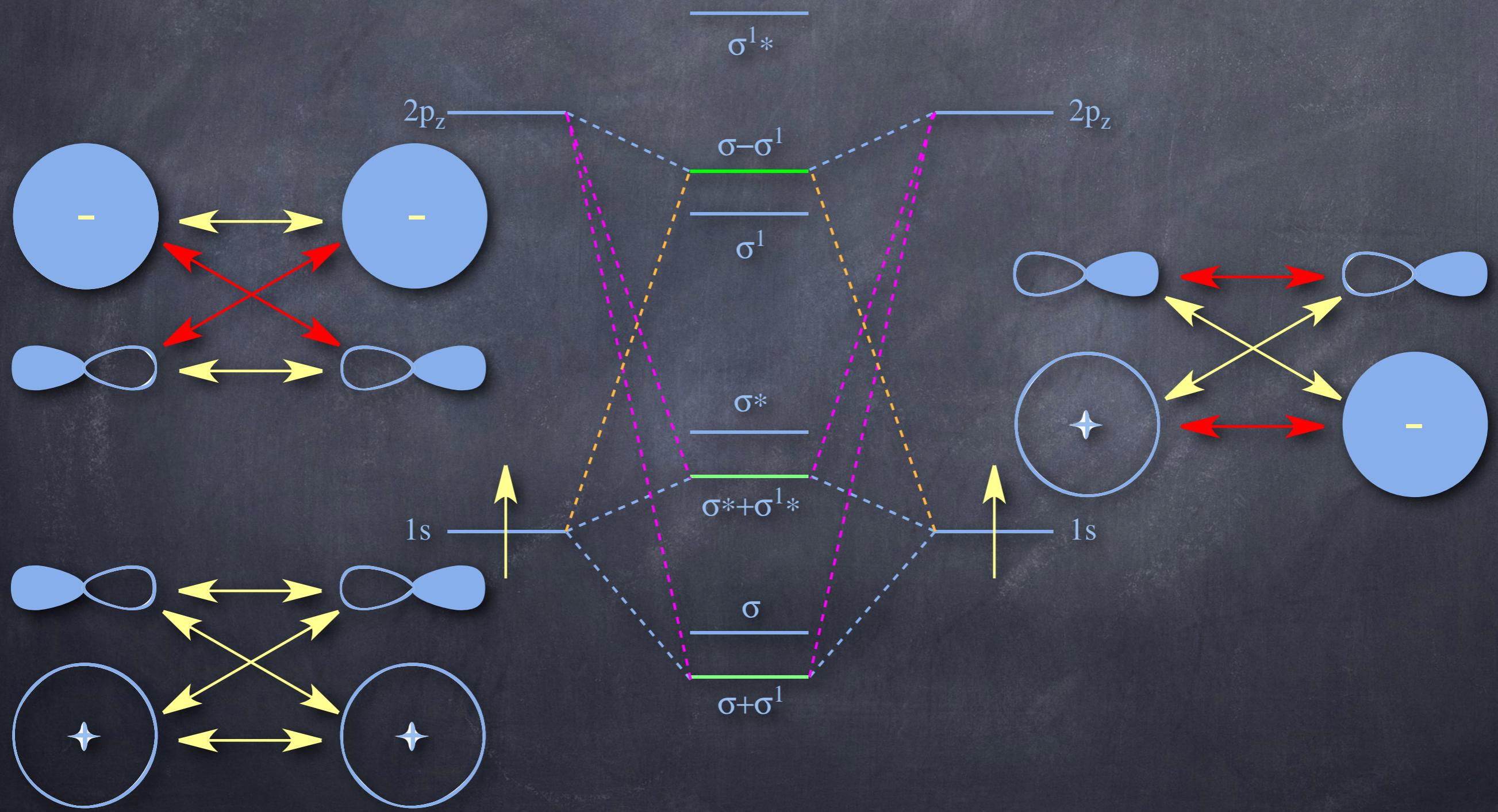


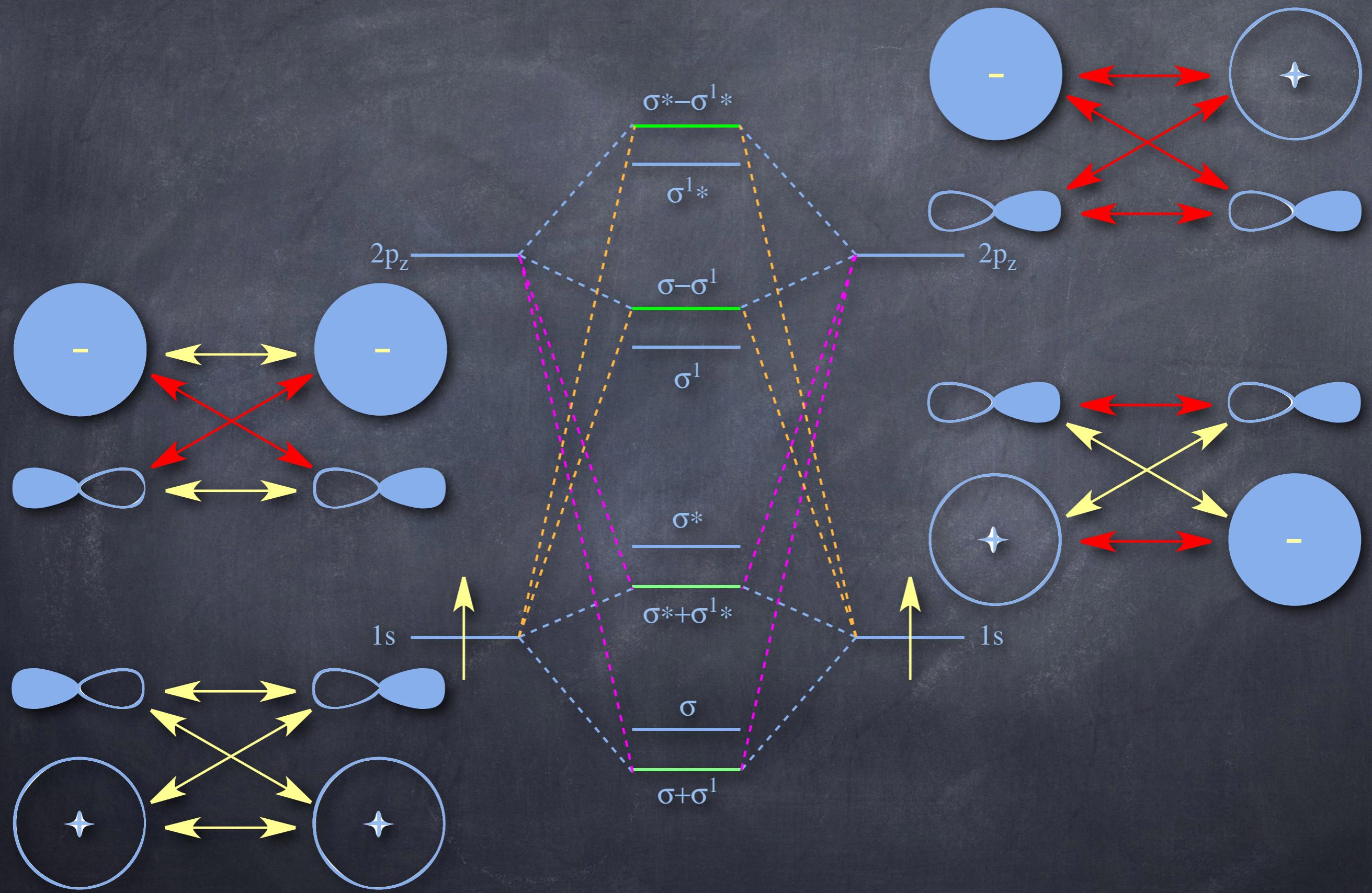








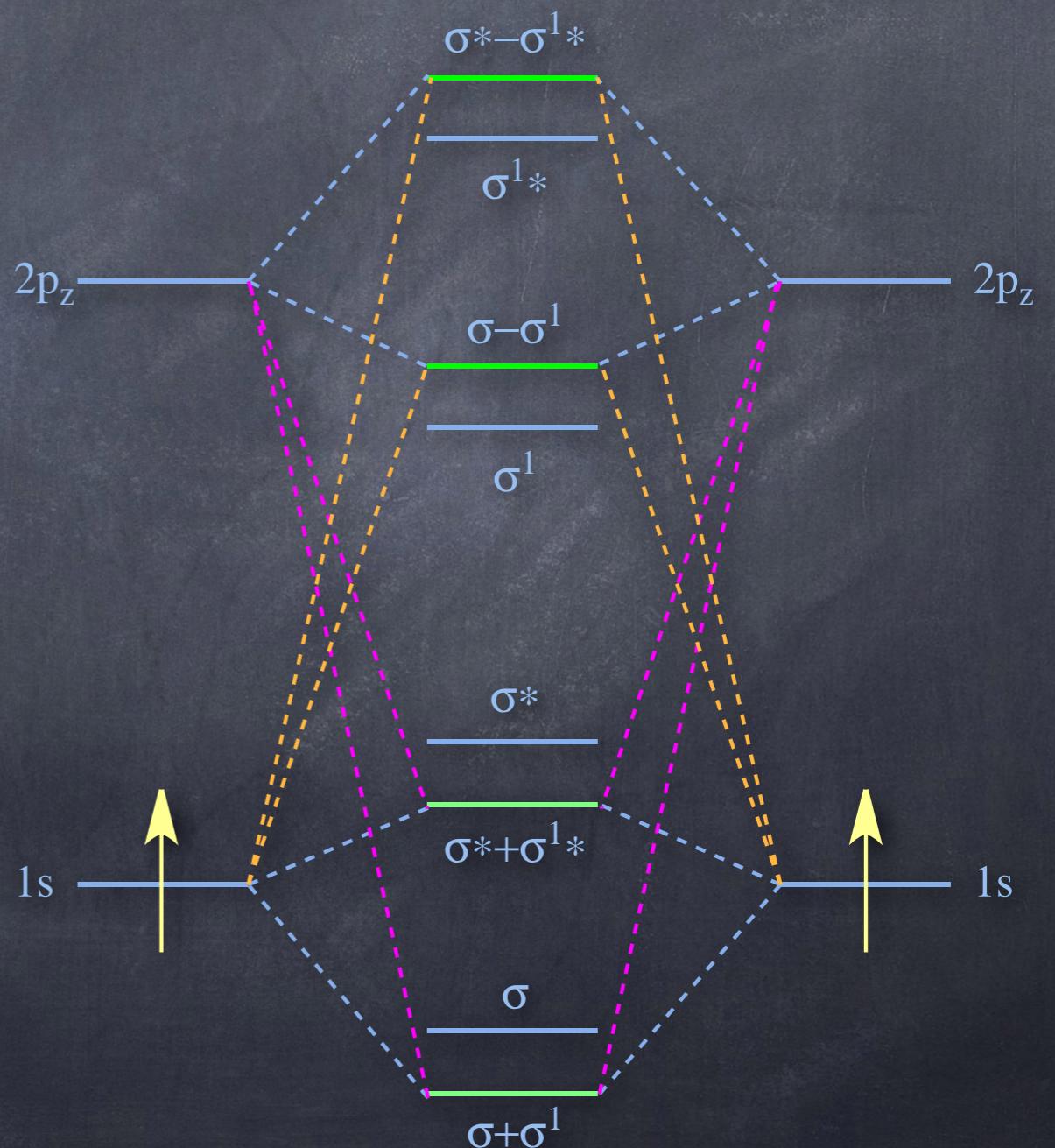




Teoria de Orbitais Moleculares

• A molécula de hidrogénio (H_2).

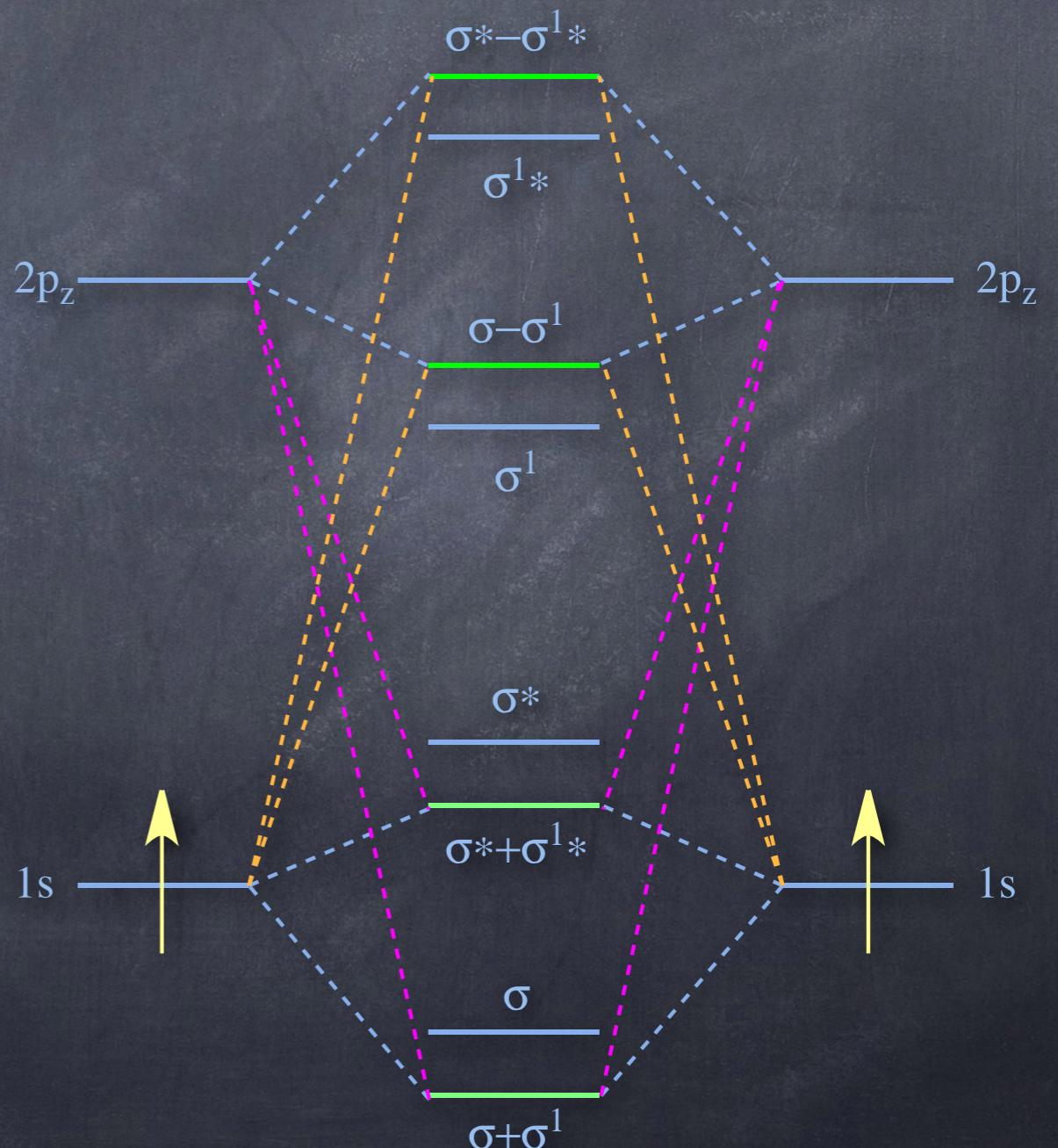
- A conclusão é que a mistura de orbitais *s* e *p* faz descer a energia das duas primeiras OM e faz subir a energia das outras duas.



Teoria de Orbitais Moleculares

- A molécula de hidrogénio (H_2).

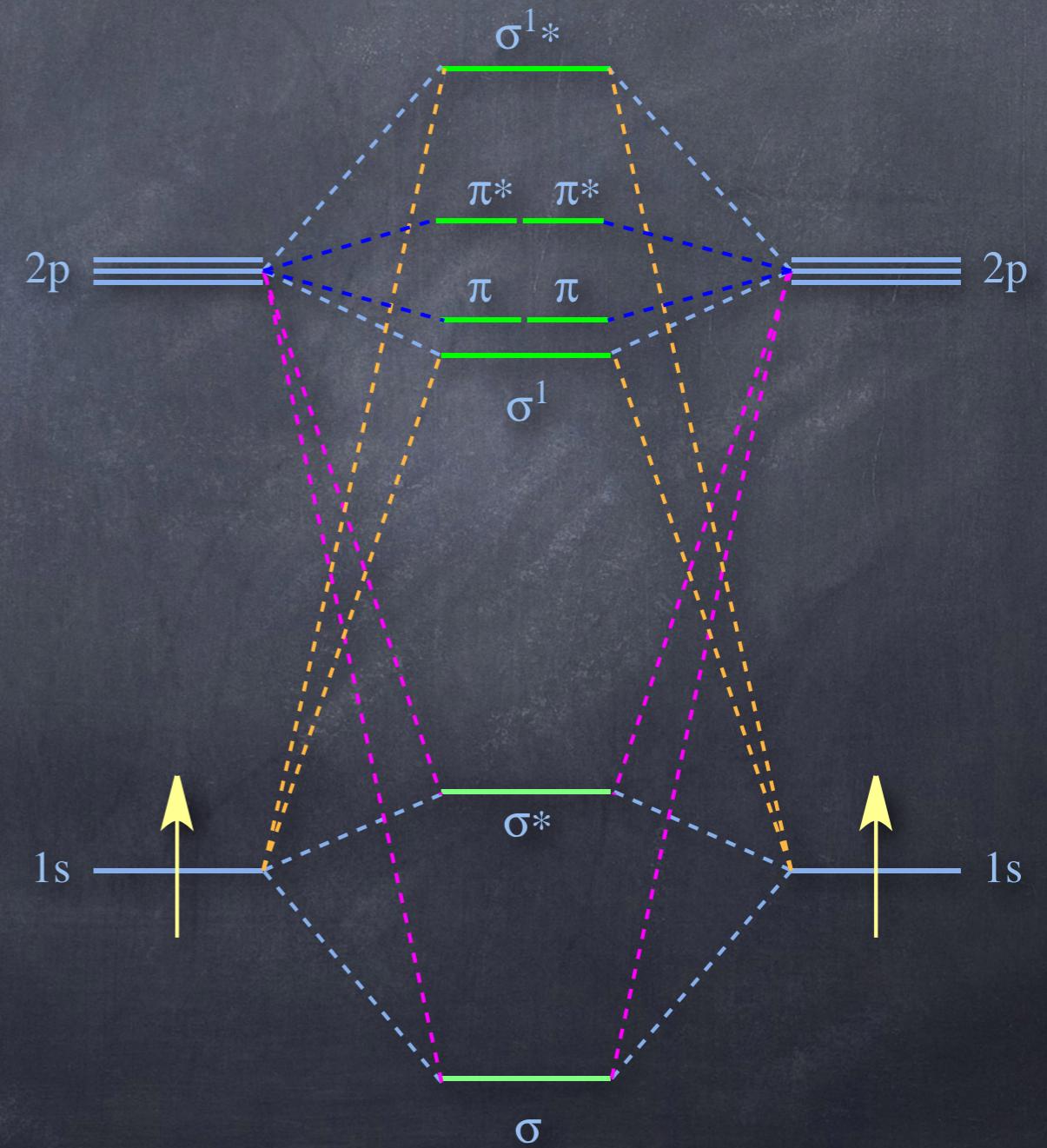
- Este gráfico pode parecer complexo mas, de facto, ainda não está completo.
- Os dois átomos de hidrogénio têm de ser esféricos. No entanto, a consideração de apenas uma orbital p em cada átomo, torna-os não esféricos.
- Para resolver o problema, temos de considerar também a participação das orbitais $2p_x$ e $2p_y$.
- Estas orbitais só se podem sobrepor lateralmente, para originarem orbitais do tipo π .



Teoria de Orbitais Moleculares

- A molécula de hidrogénio (H_2).

- O gráfico de energias completo para a molécula de H_2 será como apresentado ao lado.
- Conclui-se que as orbitais π não contribuem para a energia da molécula, visto não estarem ocupadas.
- Para além disso, estas orbitais também não se podem misturar com as orbitais σ , devido à **diferença de simetria** (falaremos disso mais tarde), pelo que também não influenciam a energia destas orbitais.



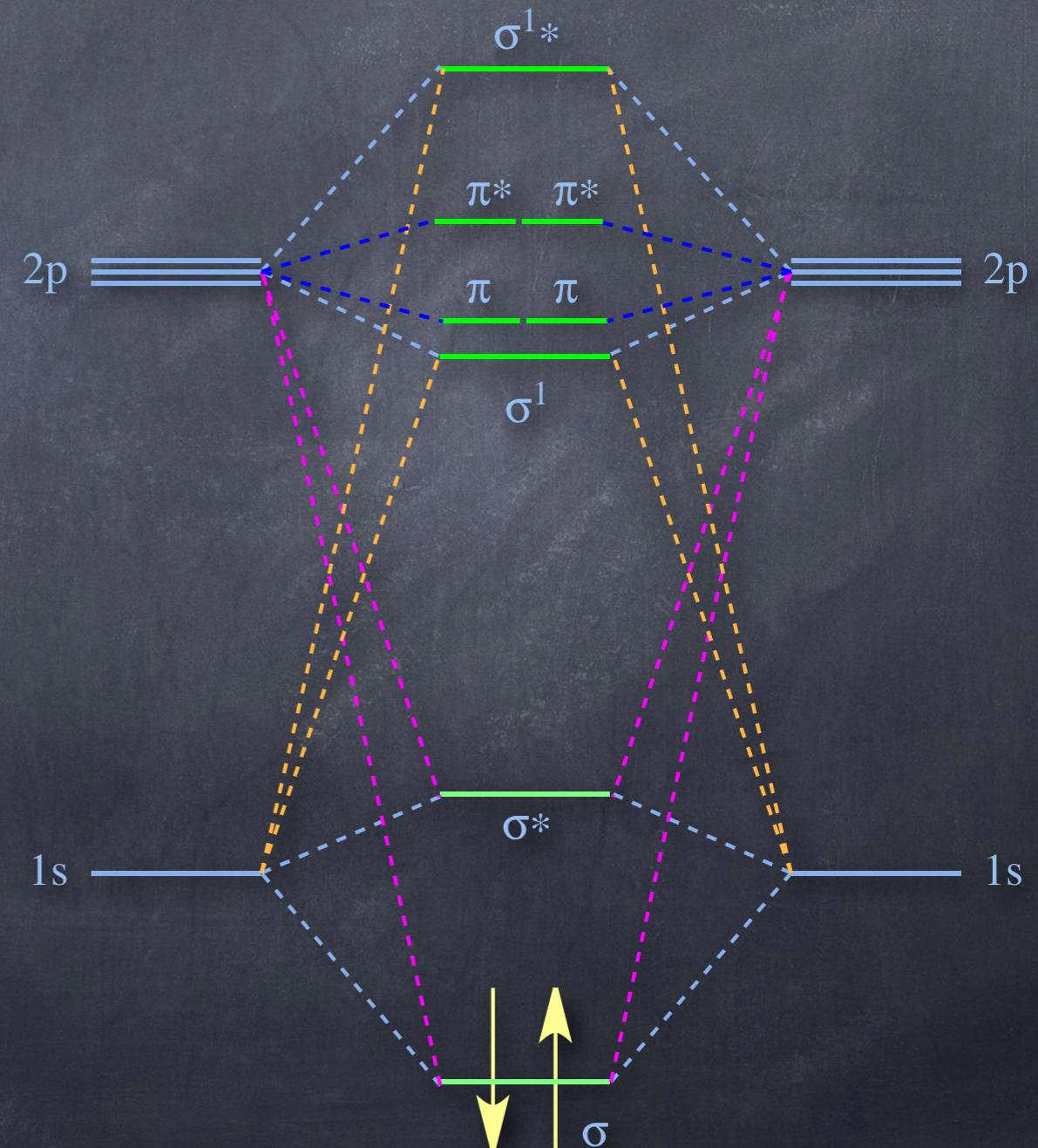
Teoria de Orbitais Moleculares

- A molécula de hidrogénio (H_2).

- O gráfico de energias completo para a molécula de H₂ será como apresentado ao lado.

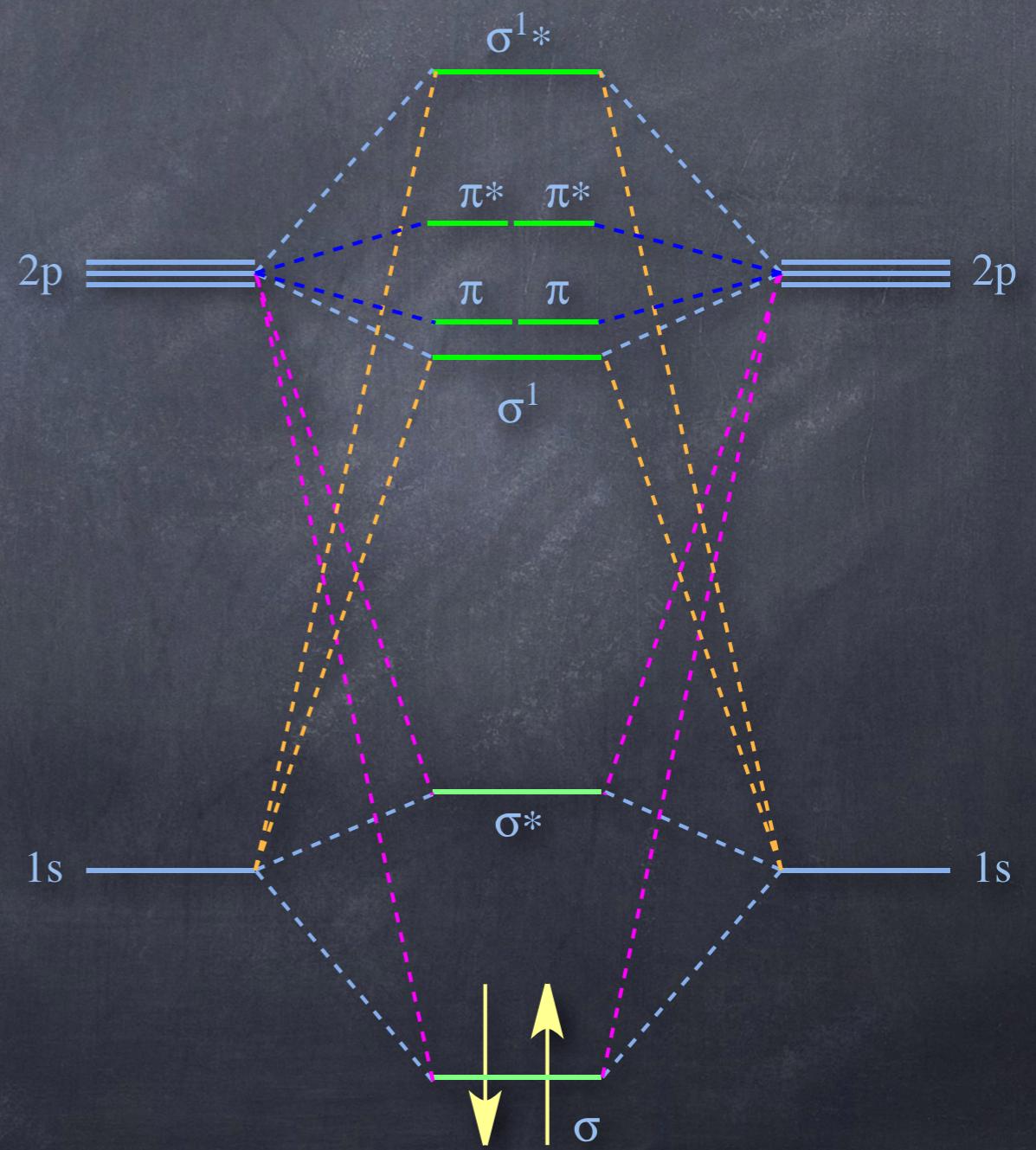
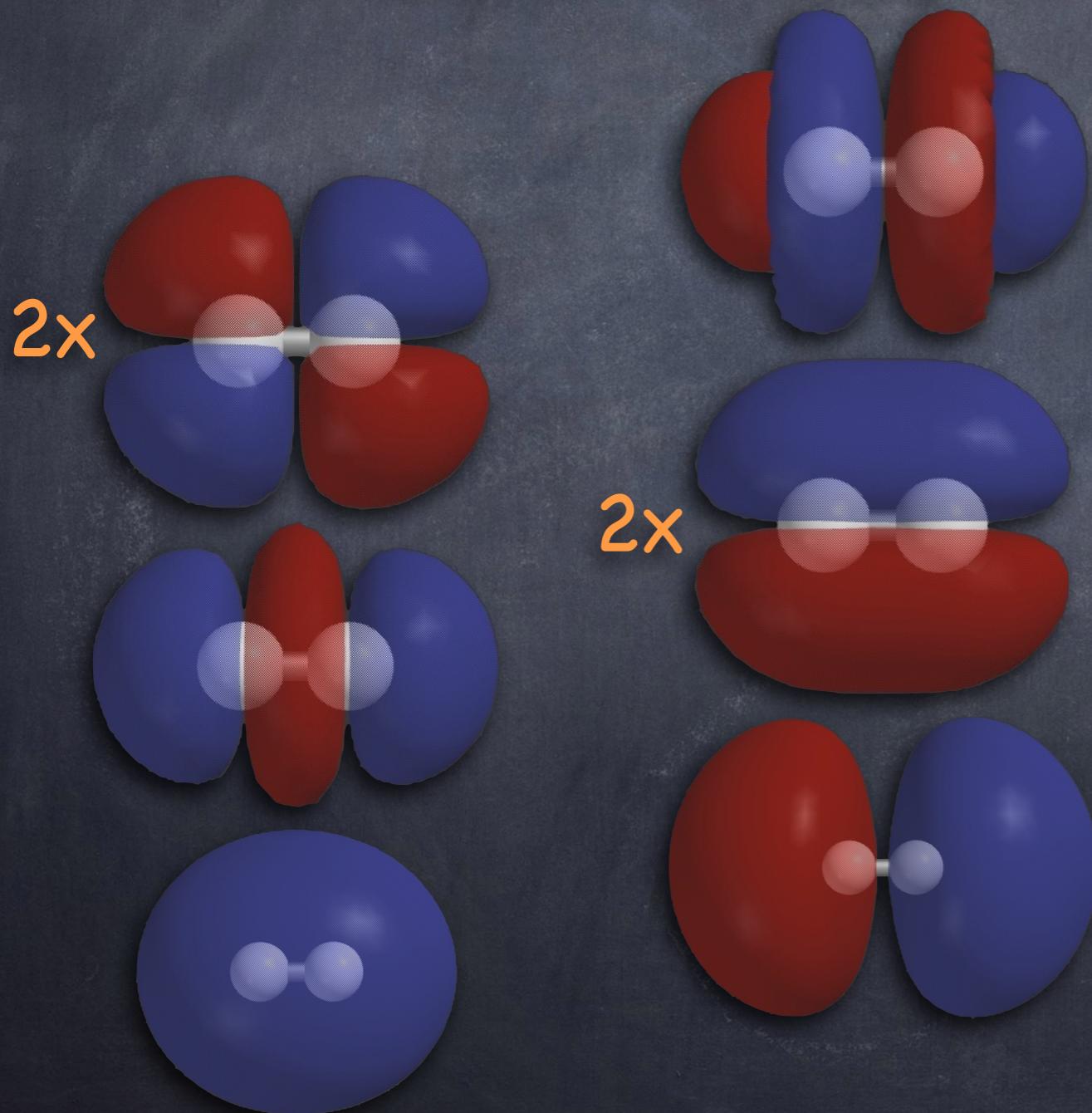
- Conclui-se que as orbitais π não contribuem para a energia da molécula, visto não estarem ocupadas.

- Para além disso, estas orbitais também não se podem misturar com as orbitais σ , devido à diferença de simetria (falaremos disso mais tarde), pelo que também não influenciam a energia destas orbitais.



Teoria de Orbitais Moleculares

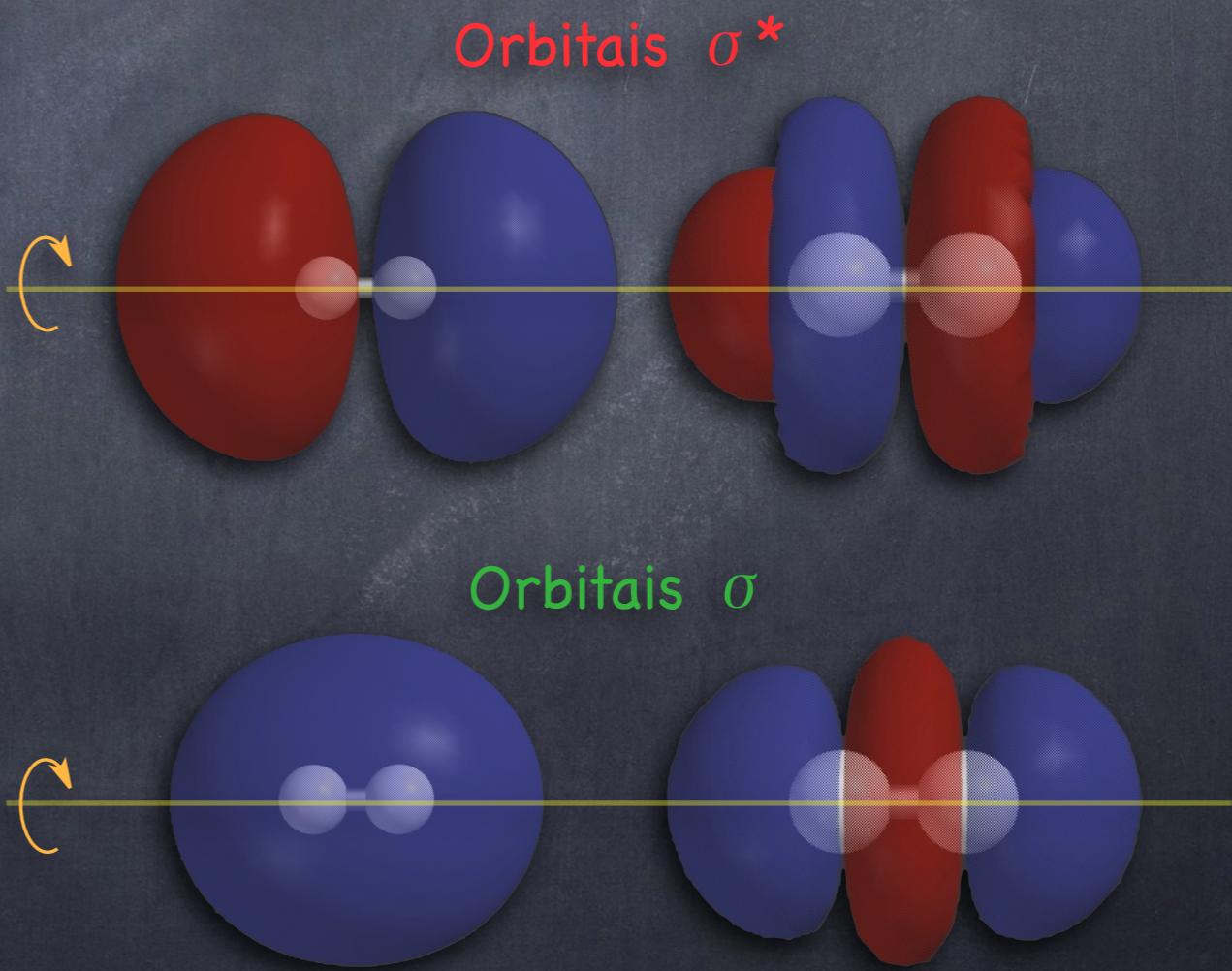
• A molécula de hidrogénio (H_2).



Teoria de Orbitais Moleculares

• Simetria Orbital.

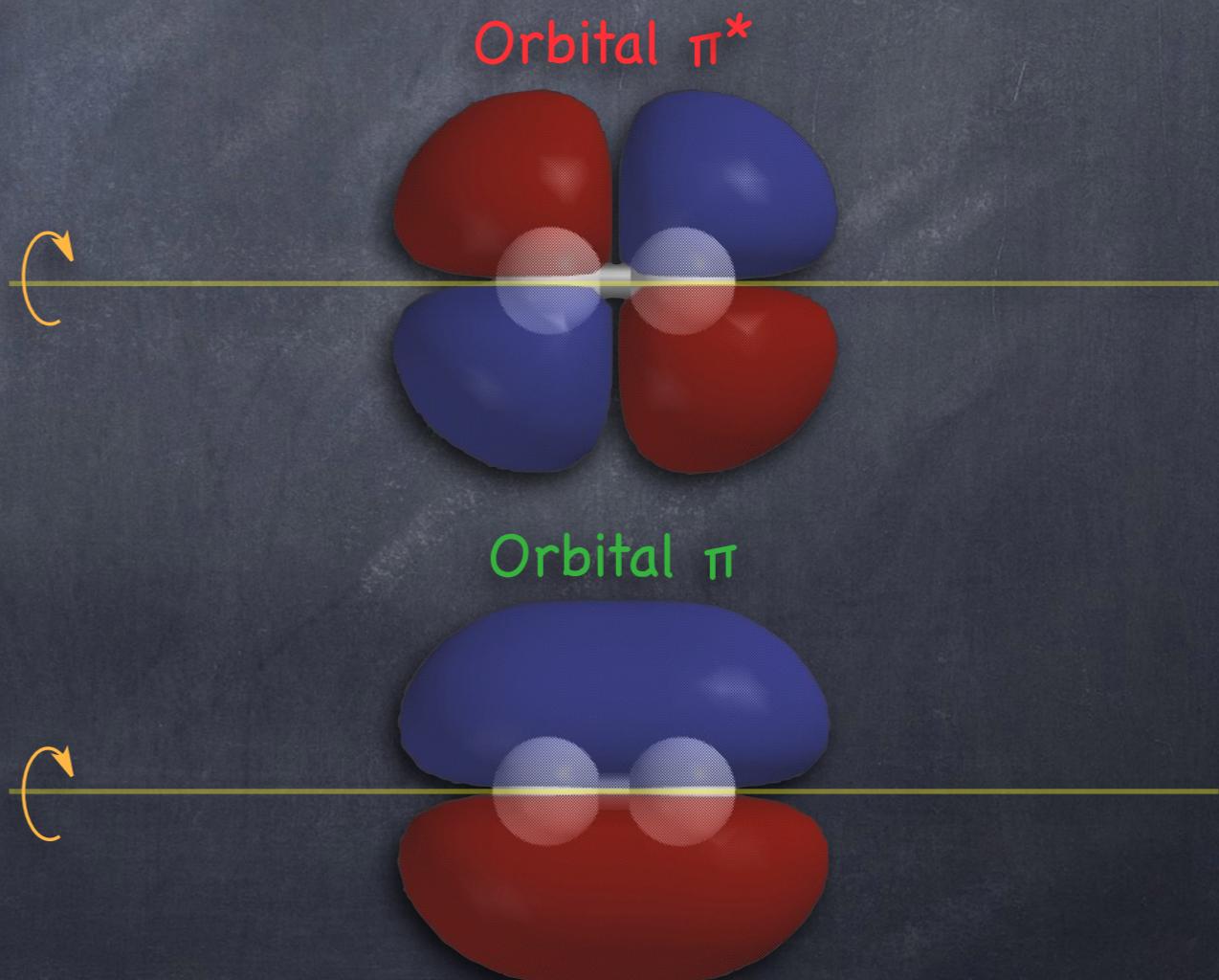
- As orbitais moleculares podem ser classificadas, como as orbitais atómicas, pelas suas simetrias.
- No caso das moléculas homonucleares, as orbitais podem ser classificadas como σ , se a rotação em torno do seu eixo longitudinal não alterar o sinal da função de onda.



Teoria de Orbitais Moleculares

• Simetria Orbital.

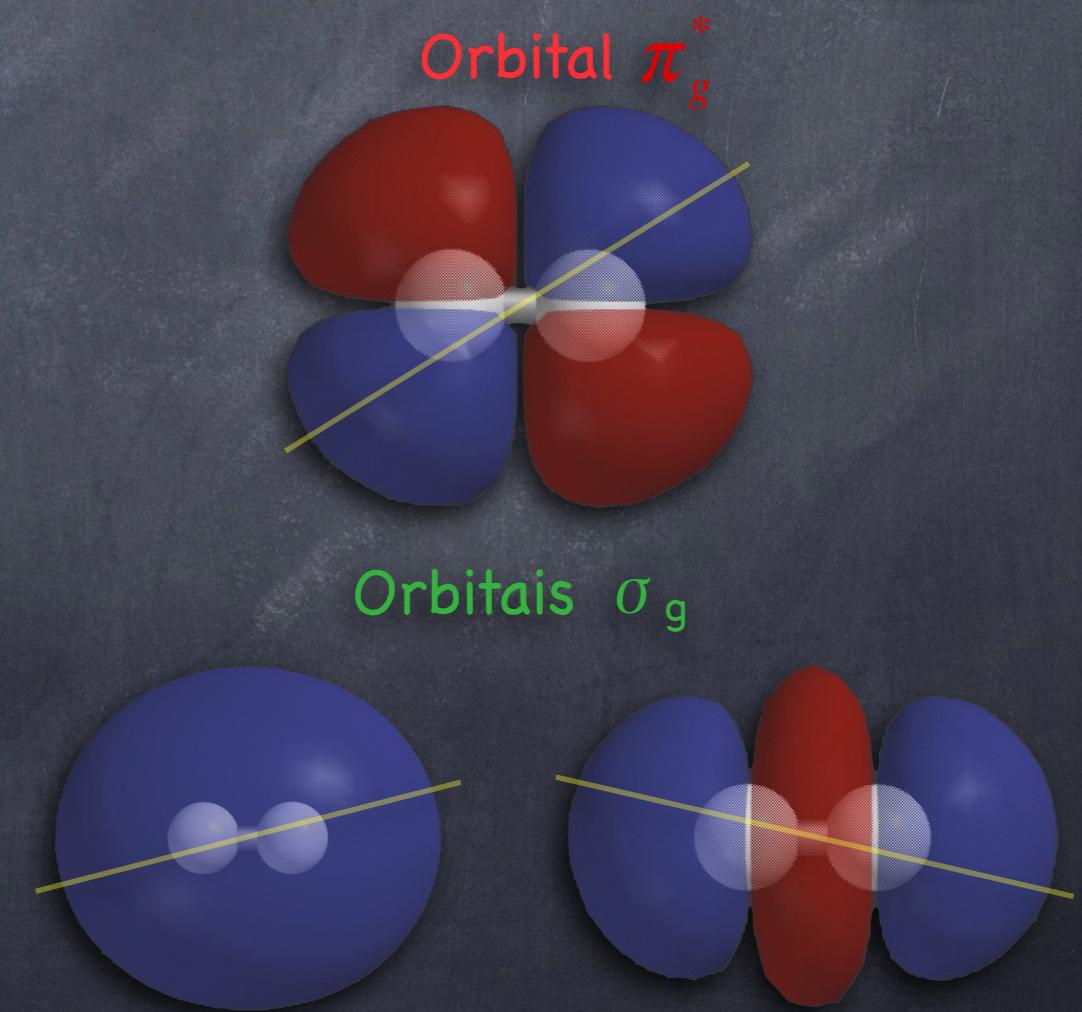
- As orbitais moleculares podem ser classificadas, como as orbitais atómicas, pelas suas simetrias.
- No caso das moléculas homonucleares, as orbitais podem ser classificadas como σ , se a rotação em torno do seu eixo longitudinal não alterar o sinal da função de onda. Serão π se houver alteração do sinal.



Teoria de Orbitais Moleculares

• Simetria Orbital.

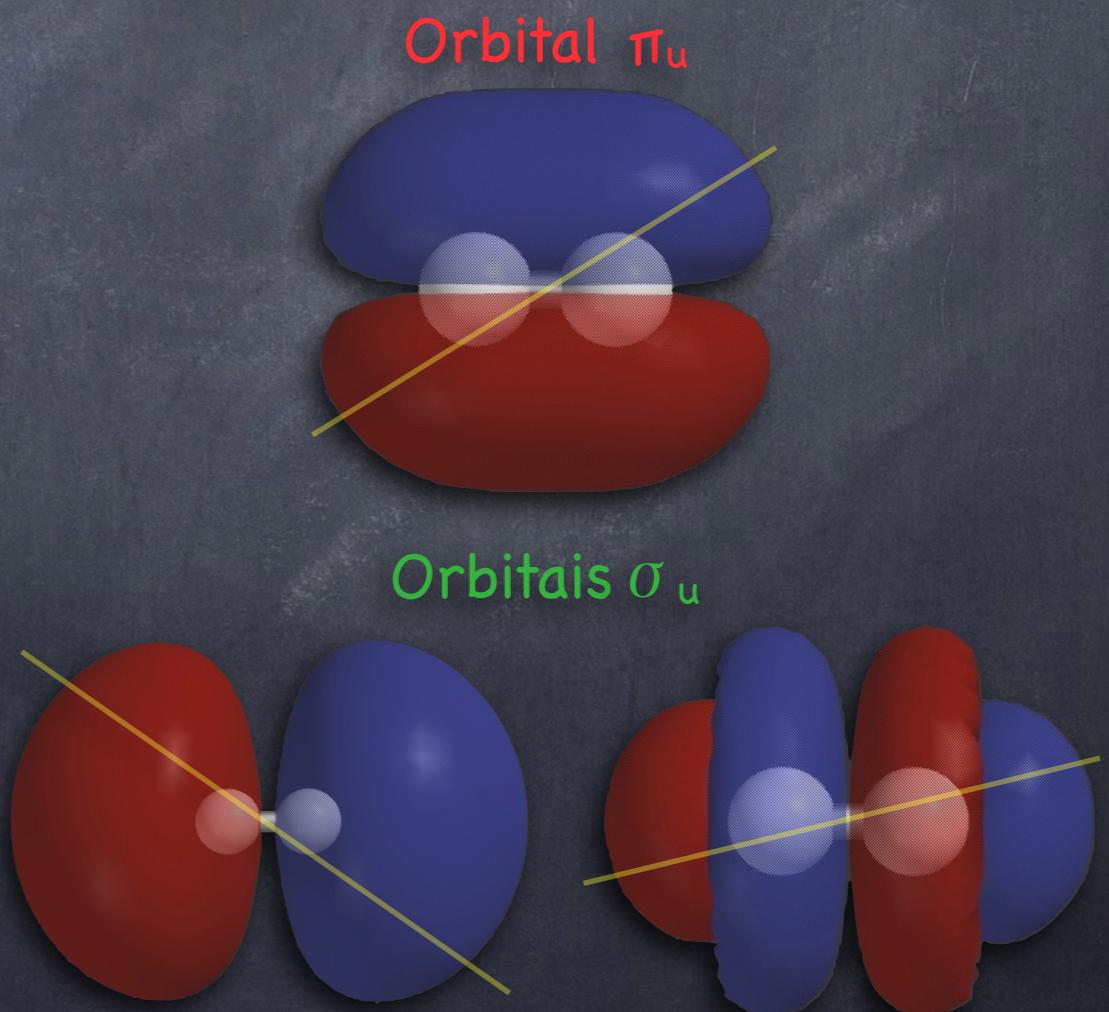
- As orbitais moleculares de moléculas homonucleares podem também ser classificadas relativamente à sua simetria de inversão.
- Se a inversão em torno do centro de simetria originar o mesmo sinal da função de onda, a orbital é designada por par (g, do alemão gerade).



Teoria de Orbitais Moleculares

• Simetria Orbital.

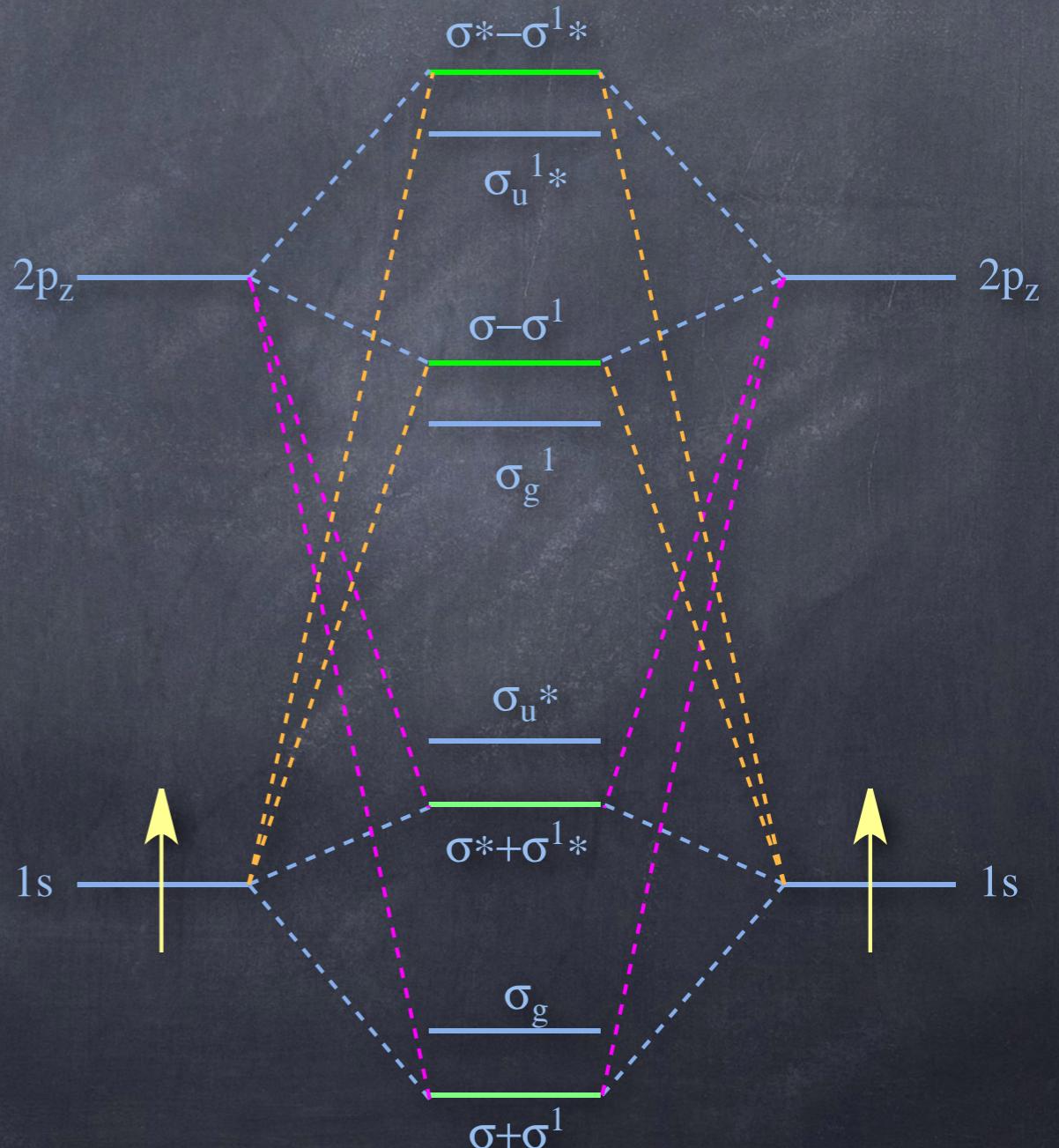
- As orbitais moleculares de moléculas homonucleares podem também ser classificadas relativamente à sua simetria de inversão.
- Se a inversão em torno do centro de simetria originar o mesmo sinal da função de onda, a orbital é designada por par (g, do alemão gerade). Se originar inversão do sinal da função de onda, a orbital é designada por ímpar (u, de ungerade).



Teoria de Orbitais Moleculares

● Simetria Orbital.

- A mistura orbital, em moléculas diatómicas homonucleares, só pode acontecer entre orbitais moleculares que apresentem a mesma simetria.



Teoria de Orbitais Moleculares

• Simetria Orbital.

- A mistura orbital, em moléculas diatómicas homonucleares, só pode acontecer entre orbitais moleculares que apresentem a mesma simetria.

