

**Teoria de Orbitais Moleculares (TOM)**

1. a) A partir das combinações lineares ligante e anti-ligante das orbitais 1s de dois átomos de Hidrogénio,  $H_a$  e  $H_b$ , construa o diagrama de orbitais moleculares para o  $H_2$ .  
b) Construa ainda os diagramas para as espécies  $H_2^+$ ,  $He_2$  e  $He_2^+$ .  
c) Determine a ordem de ligação para cada uma das 4 espécies e ordene por ordem crescente de comprimento de ligação.
2. A partir do diagrama de orbitais moleculares sem mistura sp, construa um diagrama com mistura sp. Escreva a combinação linear das orbitais atómicas para cada orbital molecular assim formada. Verifique quais as orbitais que:  
a) se tornam mais ligantes  
b) se tornam mais anti-ligantes  
c) permanecem inalteradas  
d) se tornam menos ligantes  
e) se tornam menos anti-ligantes.
3. a) Construa o diagrama de orbitais moleculares para todas as moléculas diatómicas homonucleares envolvendo os elementos do 2º período.  
b) Verifique quais as paramagnéticas.  
c) Explique a razão pela qual existe a molécula de  $Be_2$ .  
d) Compare a diferença de energia entre as orbitais 2s e 2p dos primeiros elementos do 2º período com a respectiva diferença de energia no oxigénio e no flúor. Construa o diagrama de orbitais moleculares para a molécula de  $O_2$  assumindo que não existe mistura sp. Verifique se existem diferenças nas propriedades magnéticas e ordem de ligação que se deduzem através de um diagrama sem mistura, relativamente às que obteria se utilizasse um diagrama com mistura.  
e) Ordene os comprimentos de ligação para as espécies:  $O_2$ ,  $O_2^+$ ,  $O_2^{2+}$ , e  $O_2^{2-}$ .
4. a) Compare a diferença de energia entre as orbitais 3s e 3p no átomo de cloro com a respectiva diferença entre as orbitais 2s e 2p no azoto. Diga qual o tipo de diagrama mais adequado para descrever a molécula de  $Cl_2$  e construa-o.  
b) Determine a ordem de ligação.  
c) Explique porque razão a distância de ligação na molécula de  $Cl_2$  (1.988 Å) é superior à do ião  $Cl_2^+$  (1.8917 Å).

5. A configuração electrónica de estado fundamental do ScO é  $3\sigma^1$  e a do ScF  $3\sigma^2$ . As distâncias de ligação das duas moléculas são respectivamente 1.668 Å e 1.791 Å.

a) O que é que isto indica sobre o carácter ligante ou antiligante da orbital molecular  $3\sigma$ ?

b) Espera que a distância de ligação no  $\text{ScO}^+$  seja maior ou menor que no ScO? Justifique.

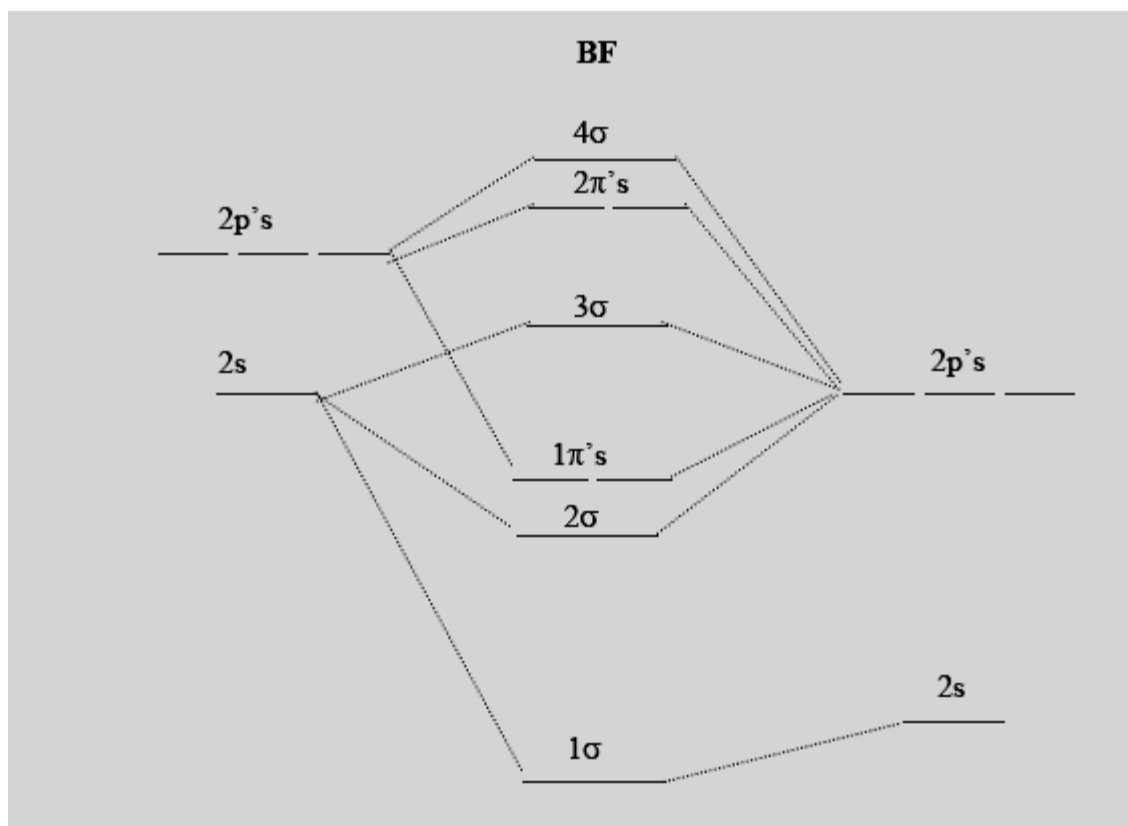
6. O radical OH foi observado no espaço interestelar.

a) Formule a sua estrutura electrónica em termos da teoria de orbitais moleculares, utilizando apenas as orbitais 1s do hidrogénio e 2p (E2p(O) = -15.8 eV) do oxigénio.

b) Em que tipo de orbital molecular está o electrão desemparelhado? Essa orbital molecular está associada tanto ao hidrogénio como ao oxigénio ou está localizada num dos átomos?

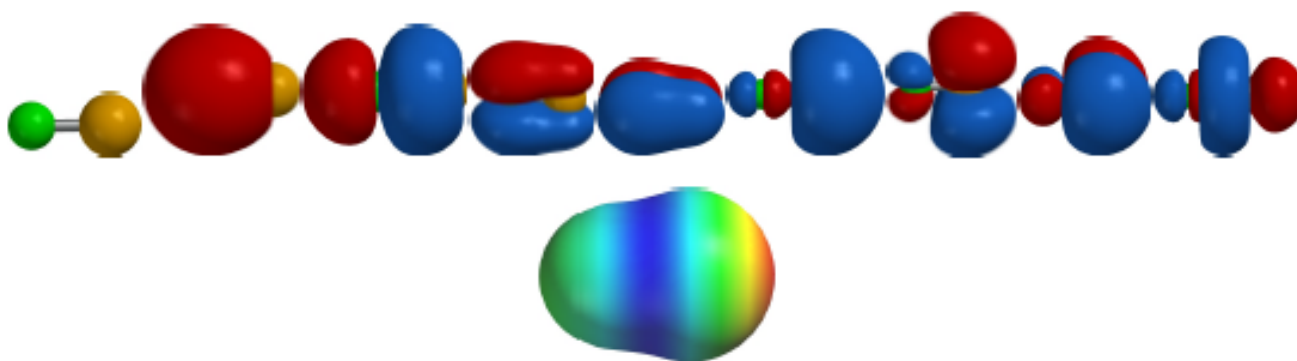
c) Explique porque razão o espectro electrónico do OH (radical) tem mais uma transição que o do  $\text{OH}^-$ .

7. Considere o diagrama de orbitais moleculares do BF e a tabela que faz corresponder a cada orbital molecular a combinação linear de orbitais atómicas que lhe deu origem.

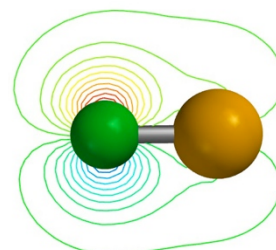


Orb. Molecular	1 $\sigma$	2 $\sigma$	1 $\pi$	1 $\pi$	3 $\sigma$	2 $\pi$	2 $\pi$	4 $\sigma$
Orbital Atómica								
2s (F)	0.938	0.388	0.000	0.000	-0.091	0.000	0.000	-0.794
2p <sub>x</sub> (F)	0.000	0.000	0.925	0.000	0.000	-0.423	0.000	0.000
2p <sub>y</sub> (F)	0.000	0.000	0.000	0.925	0.000	0.000	-0.423	0.000
2p <sub>z</sub> (F)	-0.120	0.810	0.000	0.000	0.274	0.000	0.000	0.703
2s (B)	0.100	-0.345	0.000	0.000	0.907	0.000	0.000	0.677
2p <sub>x</sub> (B)	0.000	0.000	0.248	0.000	0.000	0.986	0.000	0.000
2p <sub>y</sub> (B)	0.000	0.000	0.000	0.248	0.000	0.000	0.986	0.000
2p <sub>z</sub> (B)	0.090	-0.178	0.000	0.000	-0.461	0.000	0.000	1.121

Molécula de BF



- No diagrama de orbitais moleculares, as orbitais atômicas do flúor estão representadas do lado esquerdo ou do lado direito? Justifique.
- Quais as orbitais atômicas de ambas as espécies que contribuem para a orbital molecular 1 $\sigma$ ?
- Quais as que contribuem em maior extensão?
- Porque razão as orbitais 2p<sub>x</sub> e 2p<sub>y</sub> de cada átomo não contribuem para as orbitais de simetria  $\sigma$ ?
- As orbitais 2 $\pi$  são do tipo ligante ou anti-ligante? Escreva a respectiva combinação linear das orbitais atômicas para cada orbital 2 $\pi$ .
- Faça corresponder a orbital molecular da figura ao lado a uma das orbitais no diagrama, justificando a escolha.



- Ordene as distâncias de ligação do BF, BF<sup>+</sup> e BF<sup>-</sup>.
- Junto às orbitais moleculares apresenta-se uma superfície de isodensidade eletrônica mapeada com os potenciais electrostáticos. Verifique sobre que átomo se localiza a carga negativa.

8. À semelhança do diagrama para a molécula de BF, construa o diagrama de orbitais moleculares para a molécula de CO, sabendo que a energia da orbital 2s do carbono é de -19.4 eV e das orbitais 2p é de -10.6 eV. No oxigénio a orbital 2s apresenta o valor de -32.3 eV e as orbitais 2p apresentam o valor de -15.8 eV. Se a mistura sp for forte:

- a) A molécula de monóxido de carbono (CO) terá uma orbital  $\pi$  como HOMO.
- b) A molécula de monóxido de carbono (CO) terá uma orbital  $\sigma$  como HOMO.
- c) O coeficiente da orbital  $1\sigma$  no átomo de carbono na molécula de monóxido de carbono (CO) terá um valor superior ao do coeficiente no átomo de oxigénio.
- d) O coeficiente da orbital  $2\sigma$  no átomo de carbono na molécula de monóxido de carbono (CO) terá um valor inferior ao do coeficiente no átomo de oxigénio.

9. Usando a teoria de orbitais moleculares:

- a) Trace o diagrama de orbitais moleculares para a molécula de hidreto de berílio, BeH<sub>2</sub>, identificando as orbitais atómicas que participam em cada orbital molecular.
- b) Trace o diagrama de orbitais moleculares para a molécula de água, H<sub>2</sub>O, recorrendo ao diagrama de Walsh, que mostra a variação de energia das orbitais moleculares numa molécula do tipo AH<sub>2</sub>, com o ângulo de ligação.
- c) Indique a razão de no diagrama de Walsh a energia da primeira orbital molecular,  $\sigma(s)$ , diminuir com o ângulo de ligação.

10. Faça a descrição completa da ligação/estrutura electrónica da molécula de CH<sub>4</sub> no âmbito da:

- a) Teoria do enlace de valência.
- b) Teoria de orbitais moleculares.