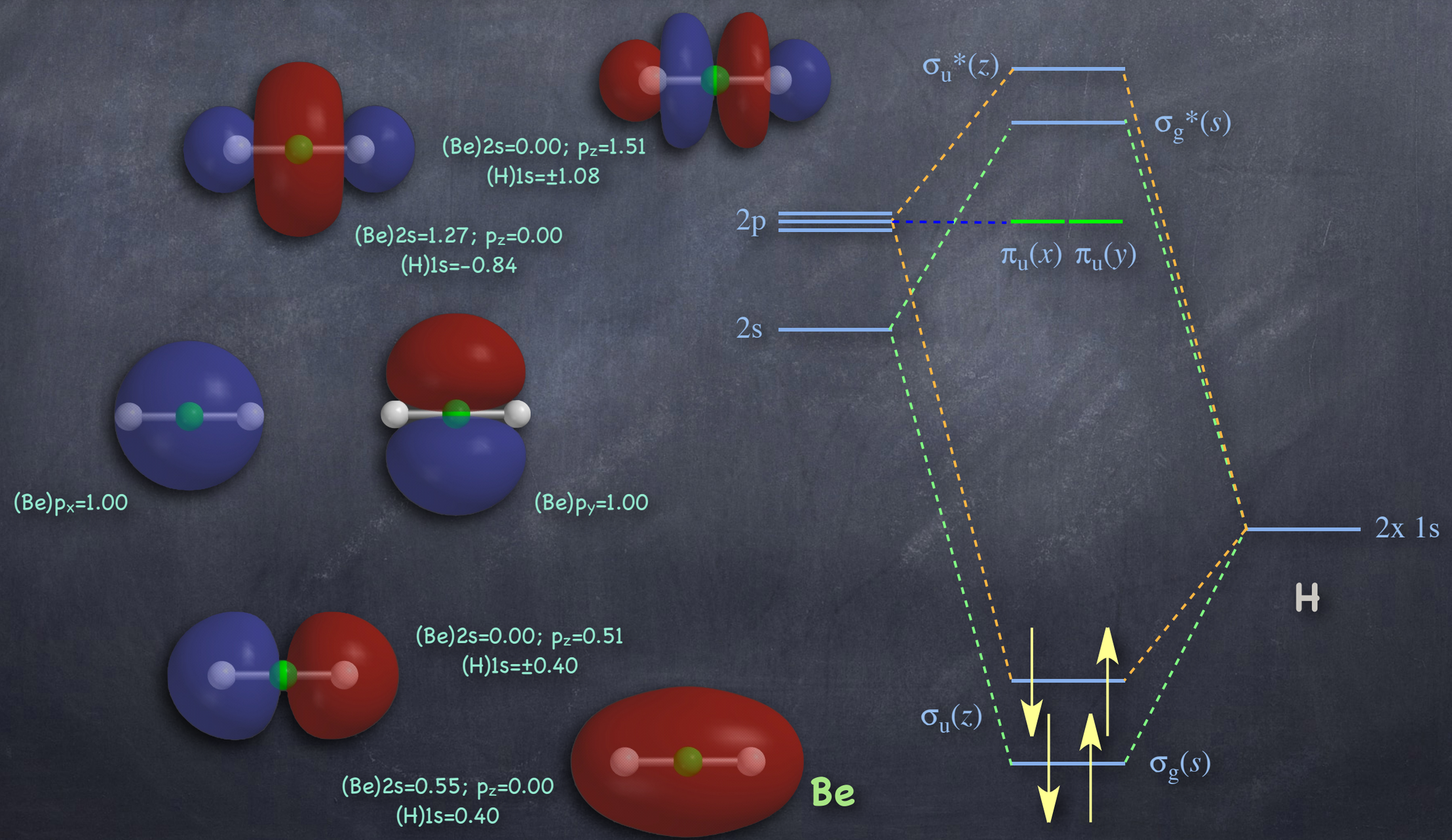
Teoria da Ligação Química

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

Aula 17

Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas poliatómicas (BeH_2 e H_2O).



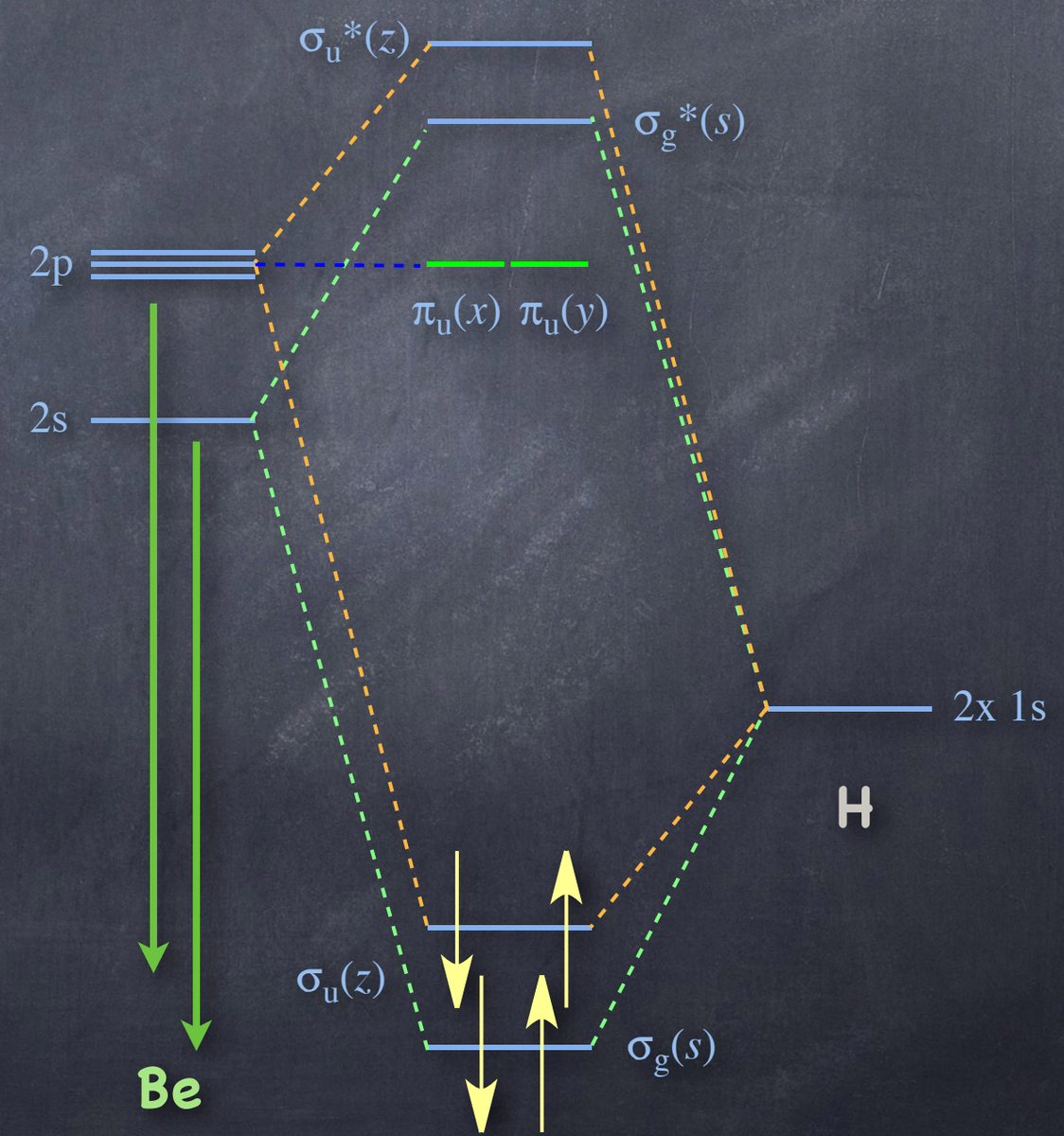
Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas poliatómicas (BeH_2 e H_2O).

- A molécula de água, sendo triatómica e com átomos semelhantes aos existentes na molécula de BeH_2, deverá poder ser descrita por um diagrama semelhante ao discutido para essa molécula.

- Como a molécula de água possui mais quatro eletrões de valência, as duas orbitais π serão ocupadas.

- Para além disso, a energia relativa das OAs deverá ser alterada, de modo a reflectir a diferença de energias entre as OAs do oxigénio e do berílio.



Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas poliatómicas (BeH_2 e H_2O).

- *No entanto*, a molécula de água é angular.
- Justificámos esta geometria com base no modelo de RPECV e na TEV.
- Segundo a TEV, na molécula de água o átomo de oxigénio apresenta hibridação sp^3, formando duas orbitais moleculares iguais com os dois átomos de hidrogénio e mantendo quatro eletrões em duas orbitais híbridas não ligantes, rigorosamente equivalentes.
- Ou seja, só haverá dois tipos de eletrões no nível de valência. Aqueles envolvidos nas OM ligantes e aqueles envolvidos nas OM não ligantes.
- Como poderemos justificar a geometria angular na molécula de água, segundo a TOM?

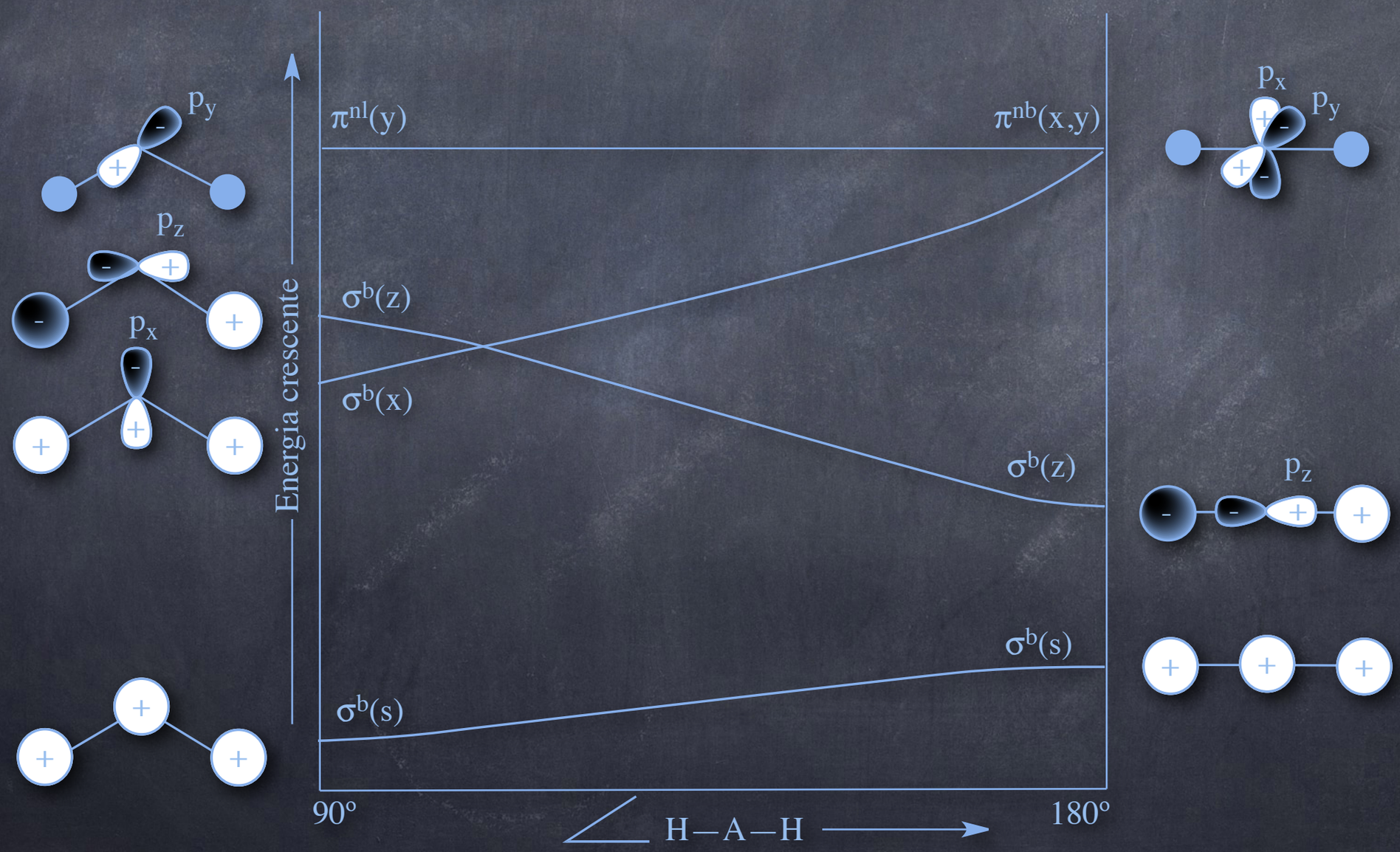
Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas poliatómicas (BeH_2 e H_2O).

- Como poderemos justificar a geometria angular na molécula de água, segundo a TOM?
- Na página seguinte apresenta-se um diagrama, designado por diagrama de Walsh, para a variação de energia associada às quatro primeiras orbitais moleculares, numa molécula triatómica, quando o ângulo de valência é variado entre 180º (molécula linear) e 90º.
- Interprete o diagrama, com o auxílio do seu professor, e preveja as alterações que o diagrama de orbitais moleculares discutido para a molécula de BeH_2 deve sofrer para se adaptar à configuração eletrónica prevista para a molécula de água.

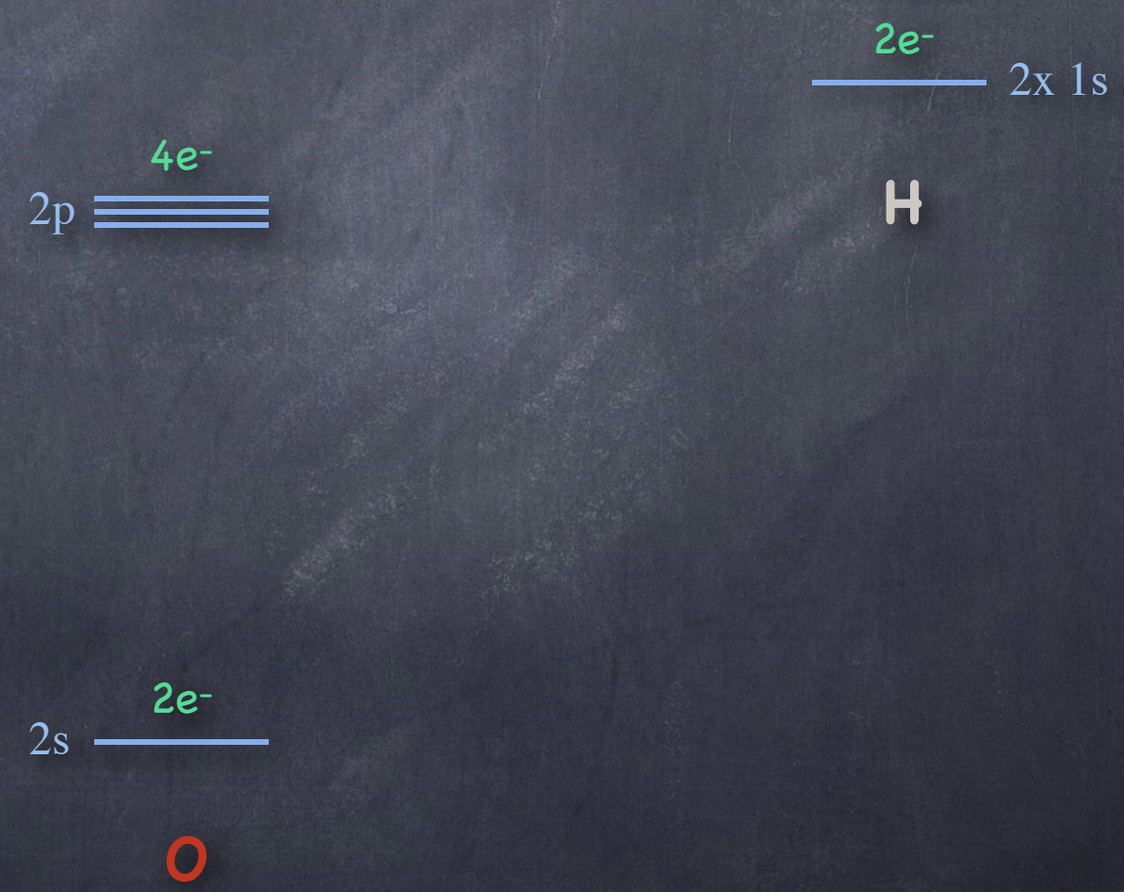
Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas poliatómicas (BeH_2 e H_2O).



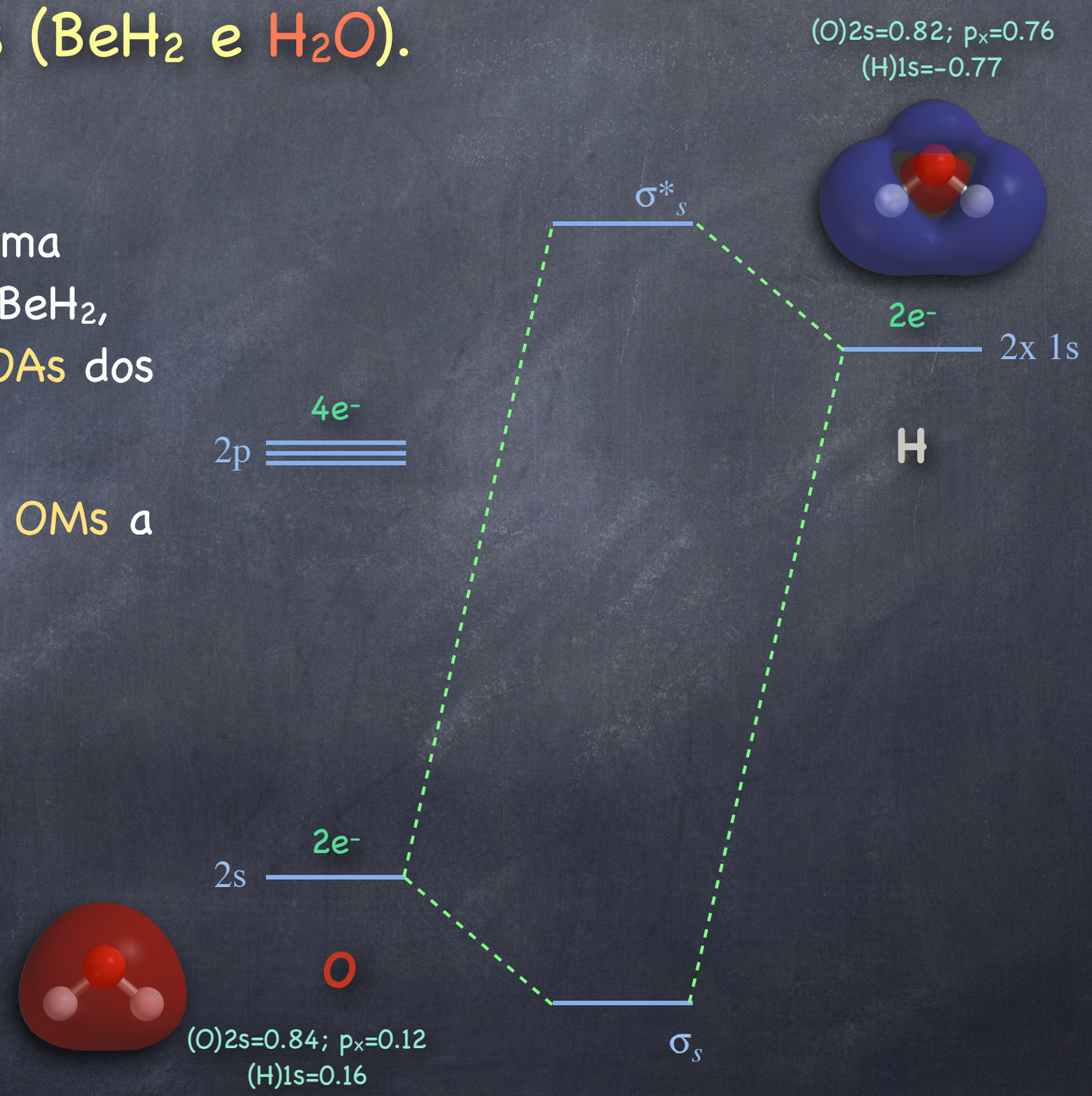
Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas poliatómicas (BeH_2 e H_2O).
- A primeira alteração que é necessário efectuar no diagrama calculado para a molécula de BeH_2, será na energia relativa das OAs dos dois elementos.
- De seguida formamos as duas OMs a partir das OAs *s*.



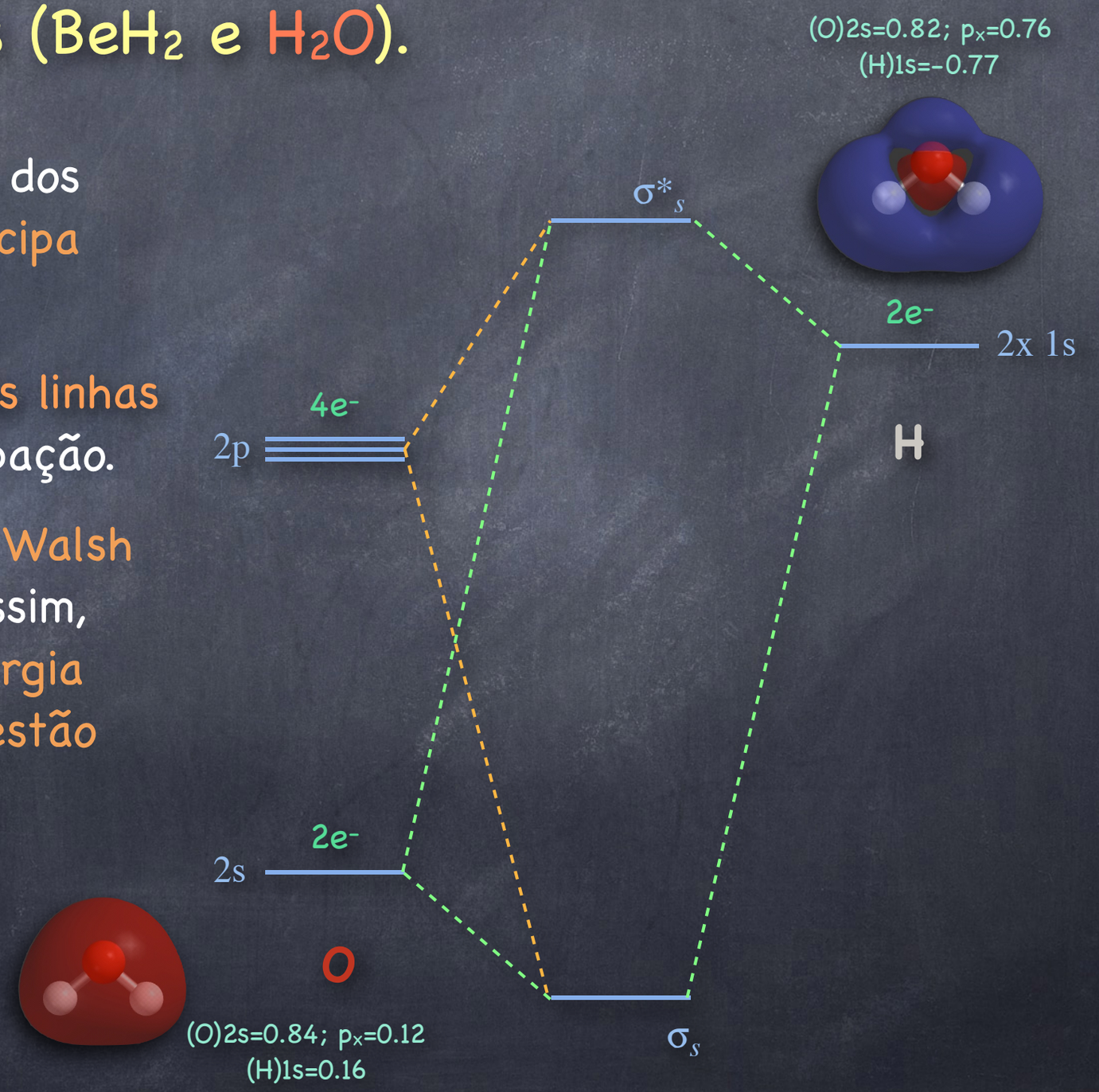
Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas poliatómicas (BeH_2 e H_2O).
- A primeira alteração que é necessário efectuar no diagrama calculado para a molécula de BeH_2, será na energia relativa das OAs dos dois elementos.
- De seguida formamos as duas OMs a partir das OAs *s*.



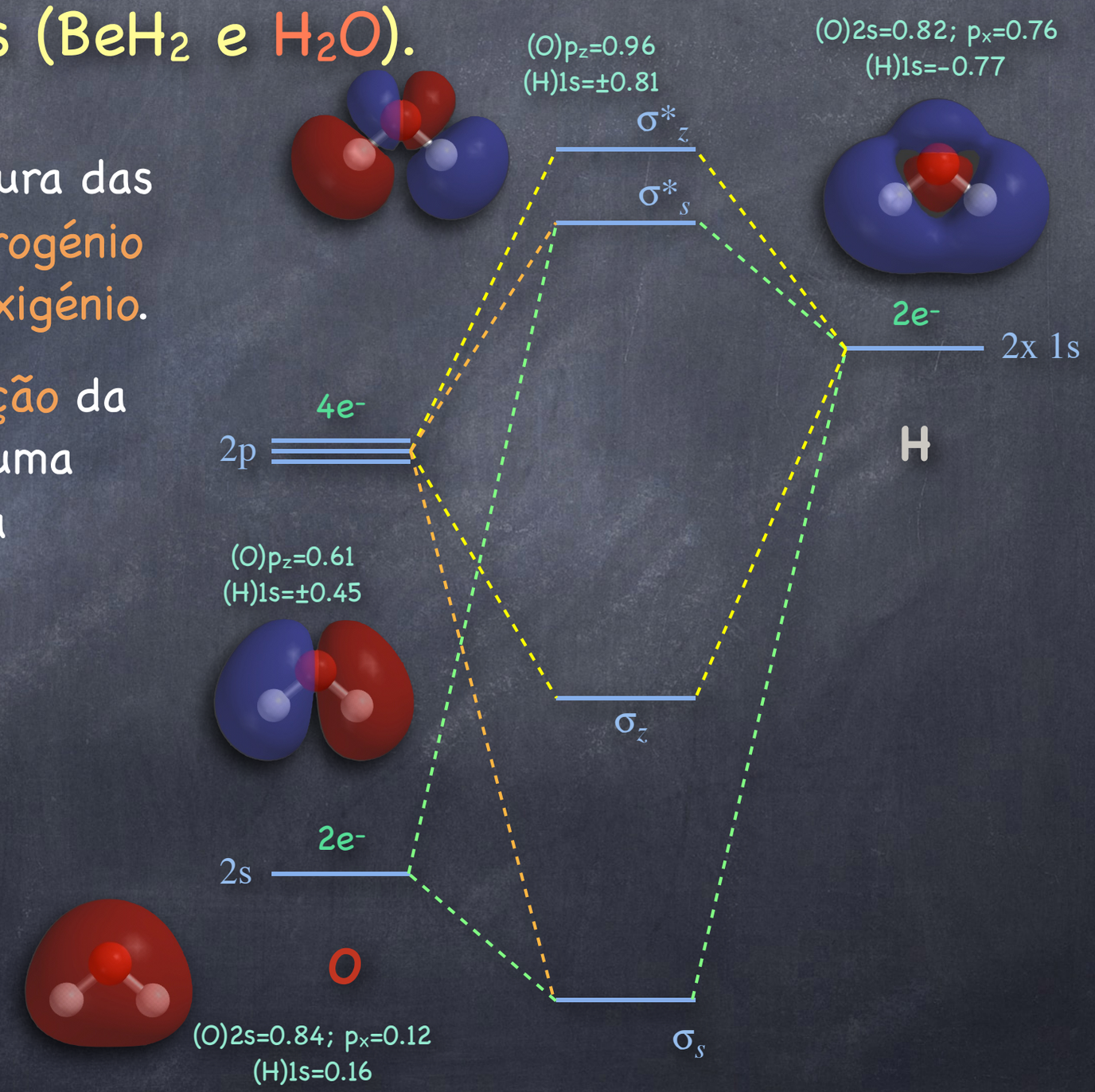
Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas poliatómicas (BeH_2 e H_2O).
- Como se pode ver dos valores dos coeficientes, a orbital p_x participa nestas duas OM.
- Assim, podemos acrescentar as linhas que representam essa participação.
- Relembrar que o diagrama de Walsh não considera a mistura sp. Assim, algumas das variações de energia previstas por este diagrama, estão ou sub ou sobre-avaliadas.



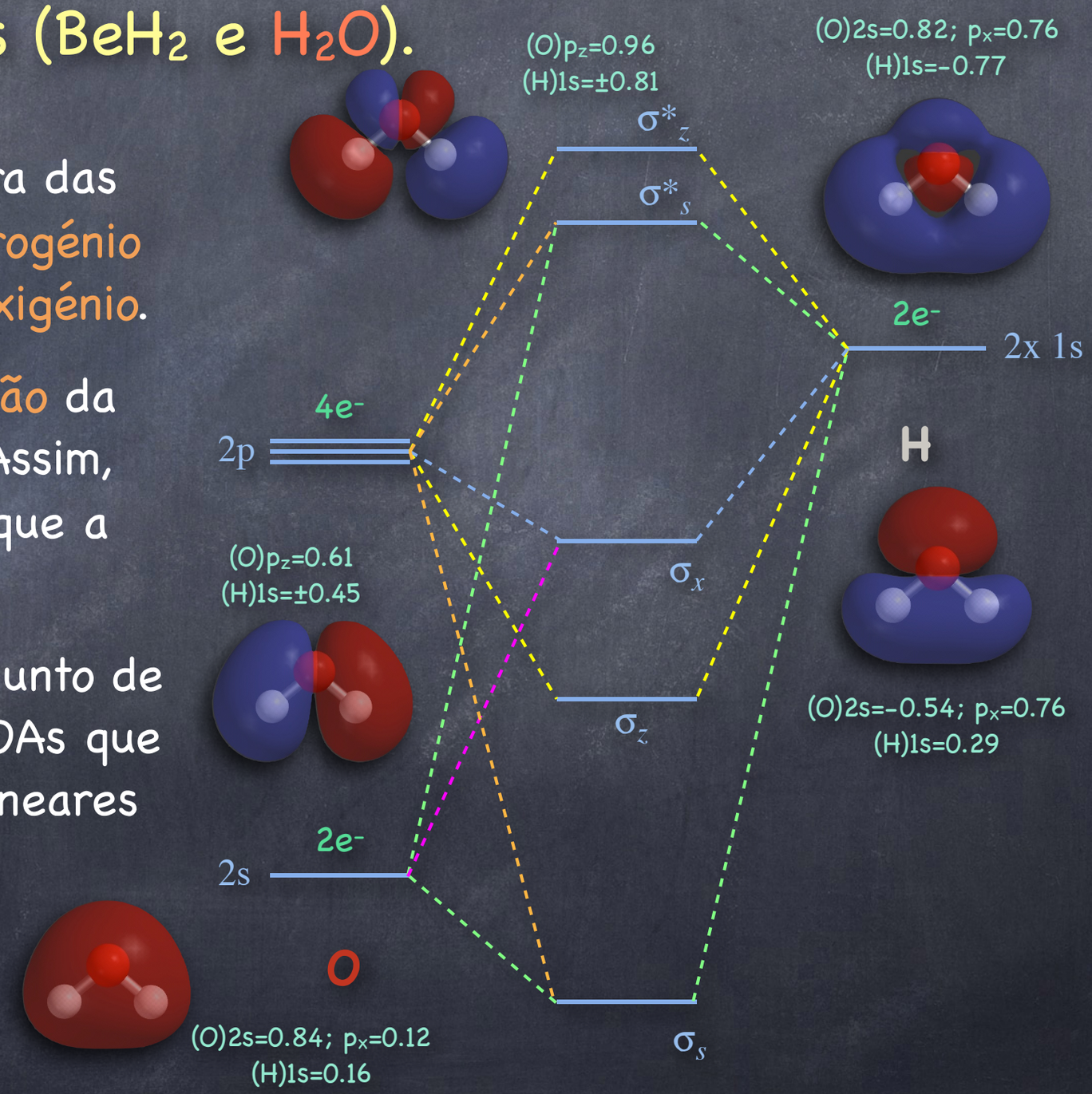
Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas poliatómicas (BeH_2 e H_2O).
  - Formamos as OMs σ_z por mistura das orbitais $1s$ dos átomos de hidrogénio e da orbital p_z do átomo de oxigénio.
  - Estas OMs não têm participação da OA $2s$ do átomo de oxigénio, uma vez que isso não respeitaria a simetria molecular.



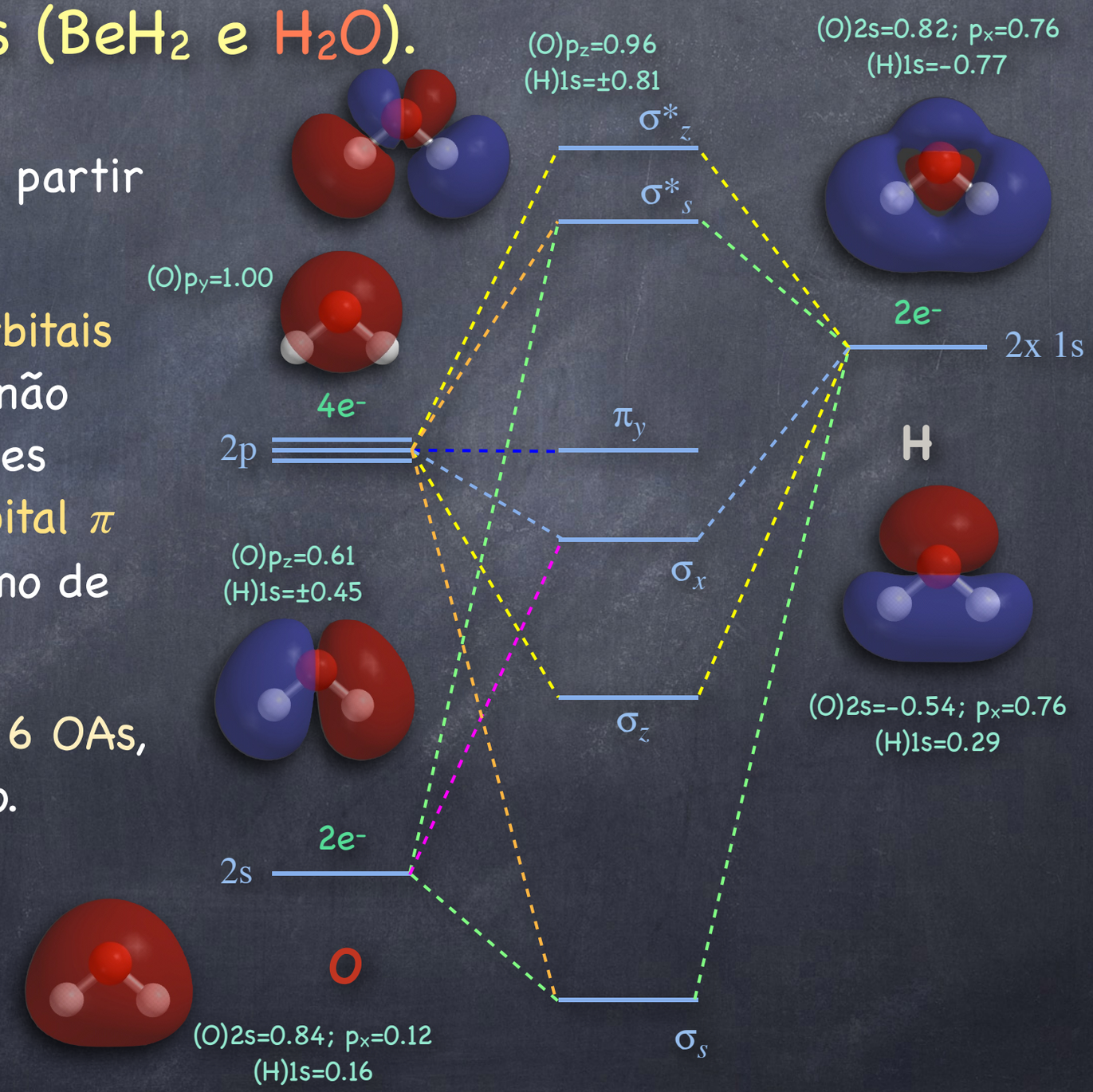
Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas poliatómicas (BeH_2 e H_2O).
- Formamos a OM σ_x por mistura das orbitais $1s$ dos átomos de hidrogénio e da orbital p_x do átomo de oxigénio.
- Esta OM tem forte participação da OA $2s$ do átomo de oxigénio. Assim, podemos acrescentar a linha que a representa.
- Esta orbital faz parte do conjunto de OMs σ_s, $\sigma_s{}^*$ e σ_x. São quatro OAs que permitem três combinações lineares possíveis.



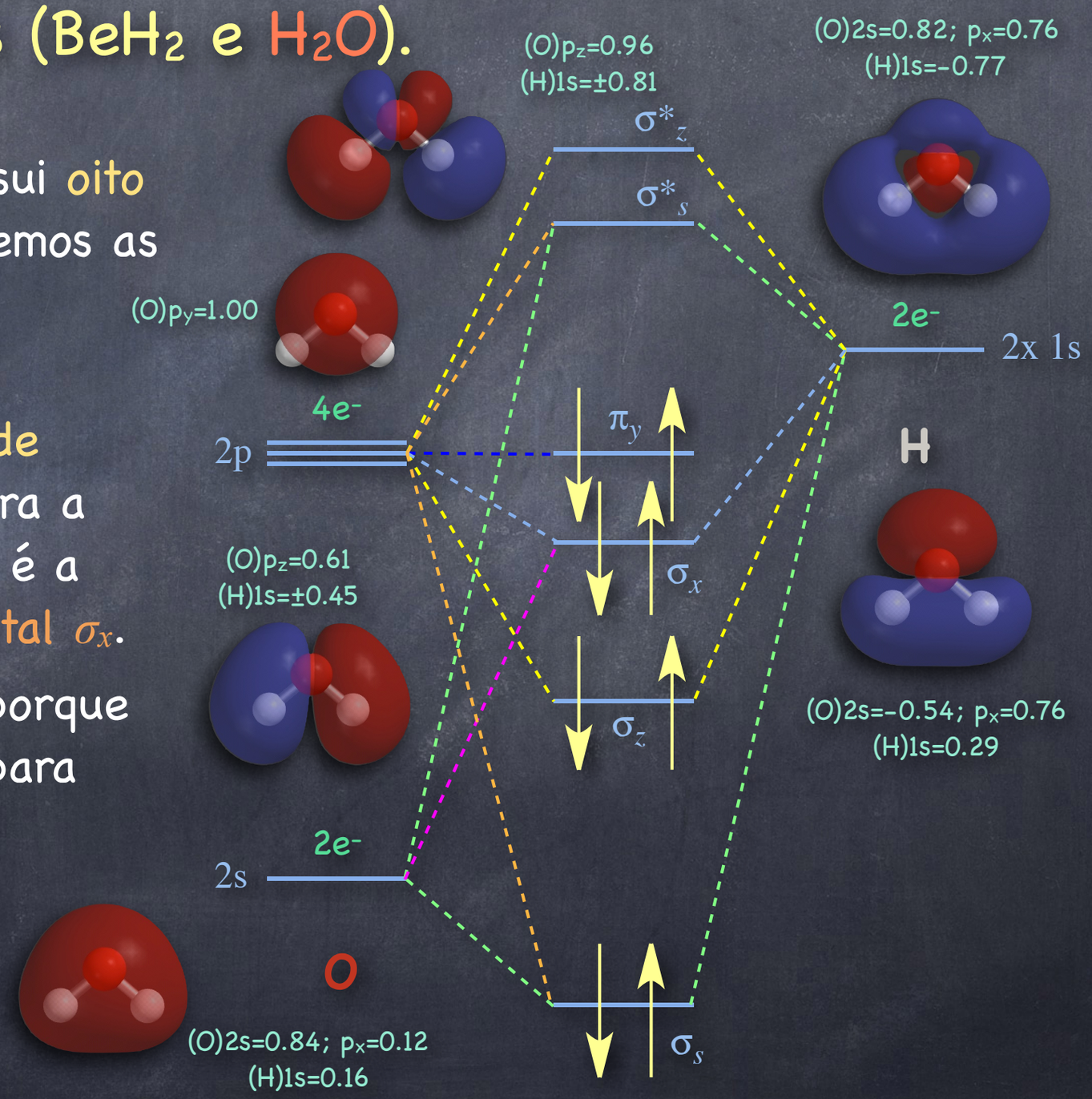
Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas poliatómicas (BeH_2 e H_2O).
- Por último, formamos a OM a partir da OA p_y.
- Esta orbital é ortogonal às orbitais $1s$ dos átomos de hidrogénio, não podendo participar nas ligações químicas. Assim, será uma orbital π não ligante localizada no átomo de oxigénio.
- Formámos 6 OMs a partir de 6 OAs, como era inicialmente previsto.



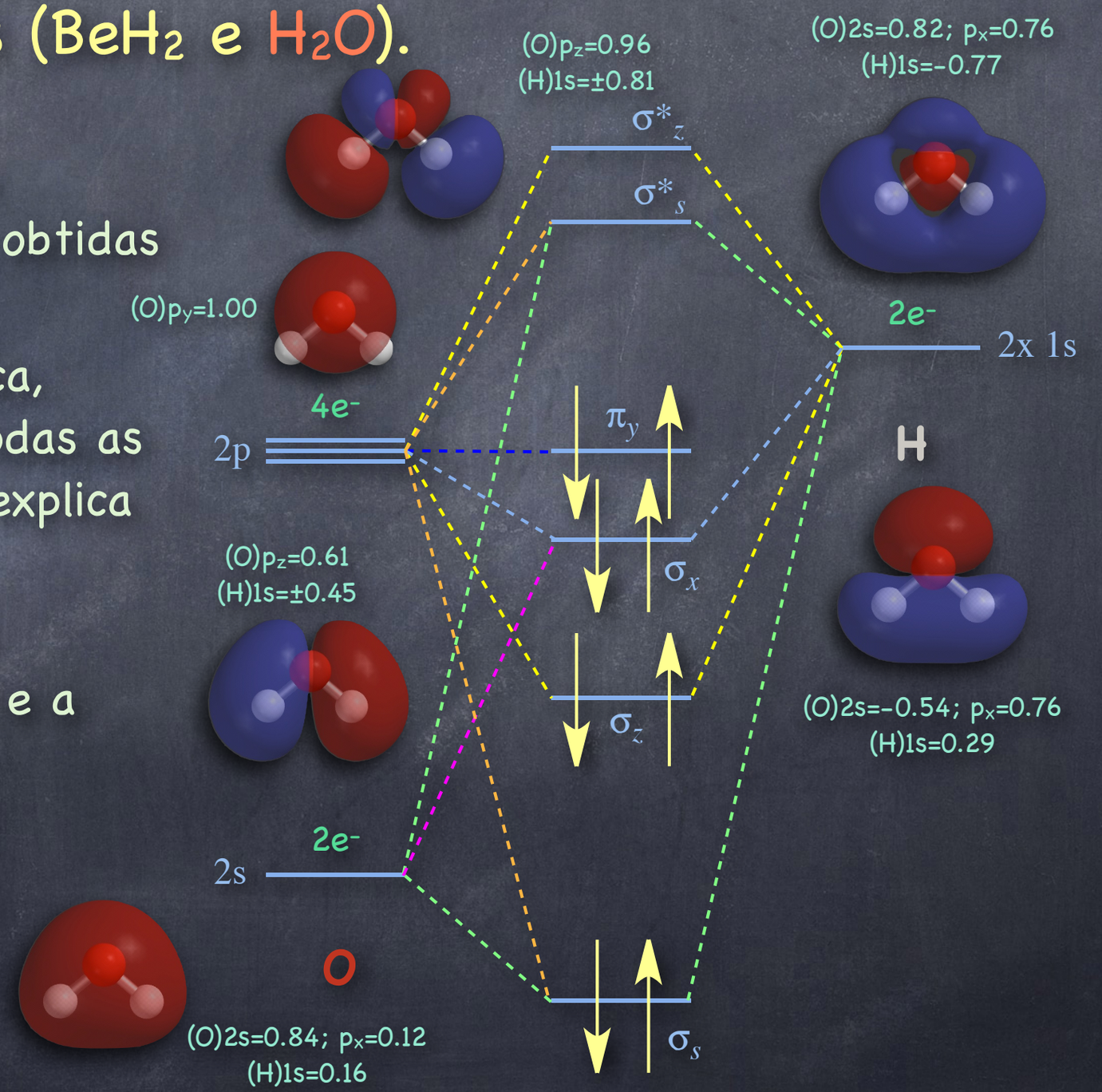
Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas poliatómicas (BeH_2 e H_2O).
- Como a molécula de água possui oito eletrões de valência, preenchemos as primeiras quatro orbitais moleculares.
- Como se conclui do diagrama de energias, a razão principal para a molécula de água ser angular é a existência de eletrões na orbital σ_x.
- A molécula de BeH_2 é linear, porque não tem eletrões suficientes para preencher essa OM.



Teoria de Orbitais Moleculares

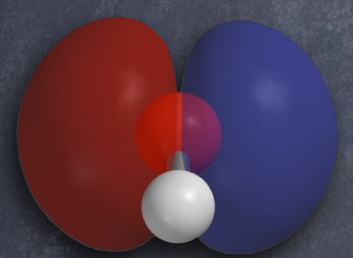
- Moléculas poliatómicas (BeH_2 e H_2O).
- Compare as conclusões a que chegámos, com as conclusões obtidas a partir da TEV.
- A molécula de água é simétrica, apesar de, segundo a TOM, todas as OMs serem diferentes. Como explica isso?
- Em que OMs se encontram os eletrões não ligantes? A TOM e a TEV concordam neste ponto?
- Espera que haja simetria dos eletrões não ligantes?



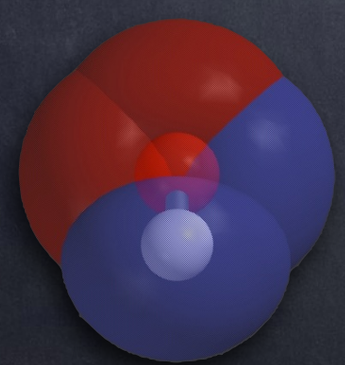
Teoria de Orbitais Moleculares

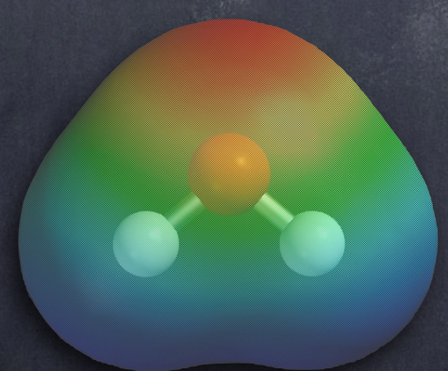
- Moléculas poliatómicas (BeH_2 e H_2O).

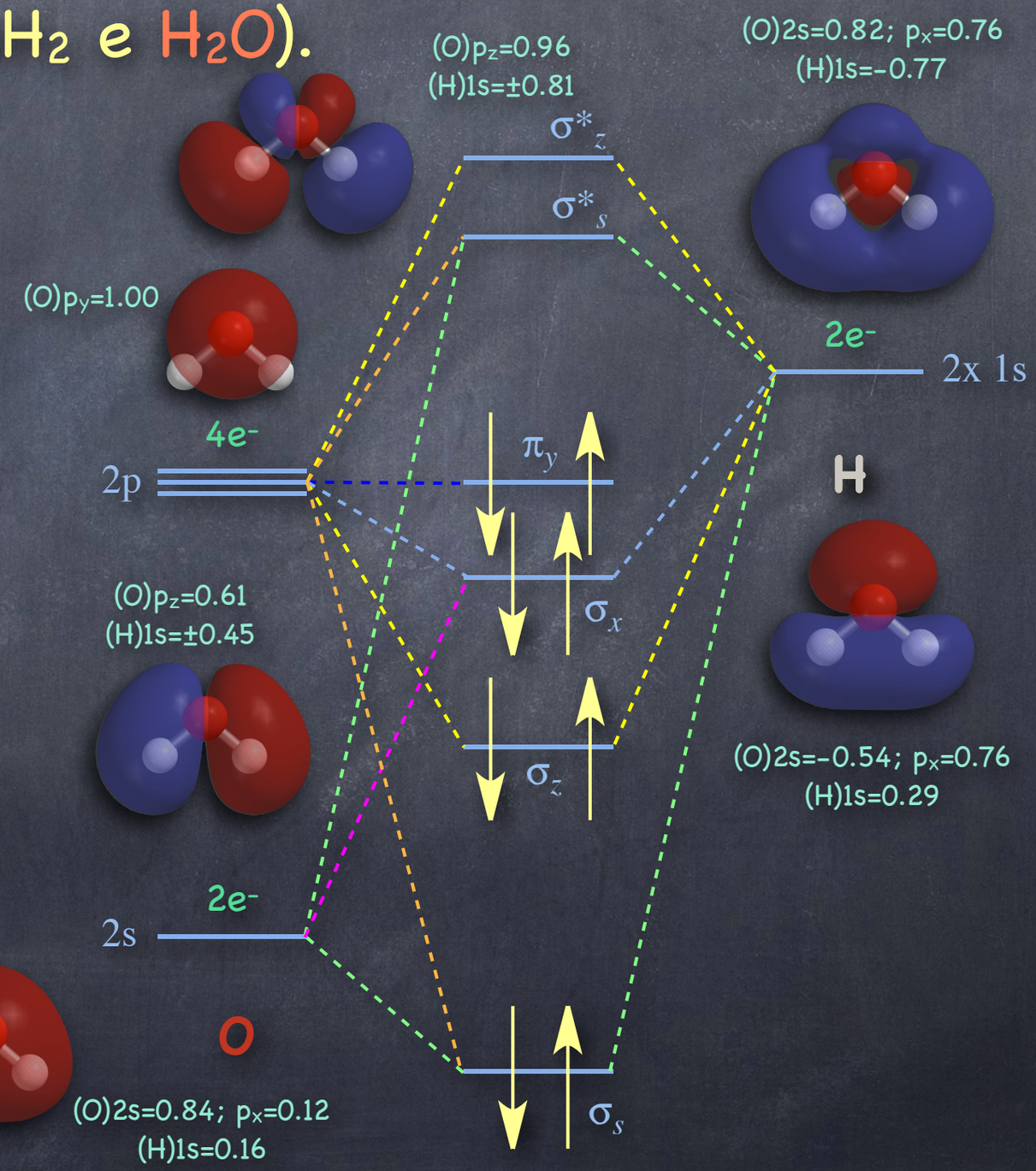
OM π_y vista de perfil.



OMs π_y e σ_x vistas de perfil.



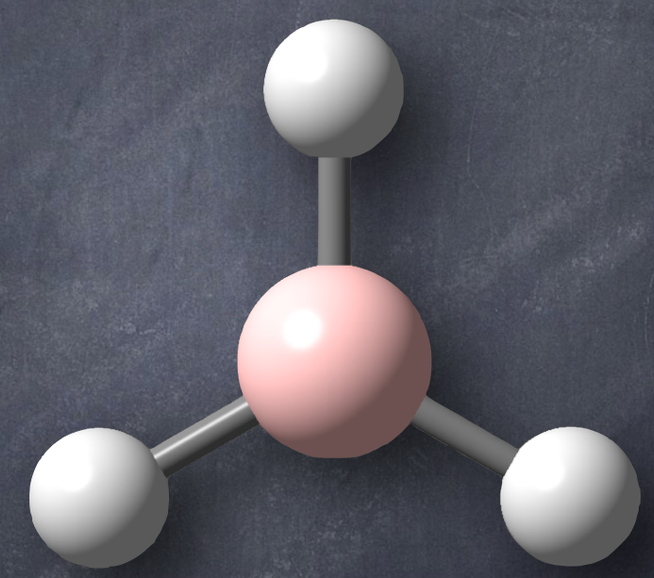




Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas poliatómicas (BH_3, NH_3 e CH_4).

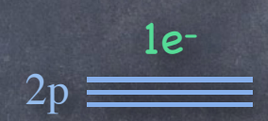
- Vejamos agora duas moléculas formadas por quatro átomos.
- O borano (BH_3), é previsto pelo método de RPECV como sendo triangular planar.
- A TEV descreve a molécula considerando que o átomo de boro está hibridado em sp^2.
- Como é que a TOM pode descrever uma molécula planar?

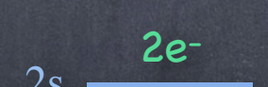


Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas poliatómicas (BH_3, NH_3 e CH_4).

- Começamos por adicionar as OAs do nível de valência dos quatro átomos.
- Vamos considerar que o eixo z é o eixo perpendicular ao plano da molécula.
- Formaremos as OMs na molécula de borano, utilizando de novo a combinação linear com simetria adaptada (SALC), como fizemos antes para o BeH_2 e para a água.





B

H

Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas poliatómicas (BH_3, NH_3 e CH_4).
- Poderemos criar uma primeira orbital, misturando as 4 OA *s* de todos os átomos.
- Podemos também criar a correspondente orbital anti-ligante.

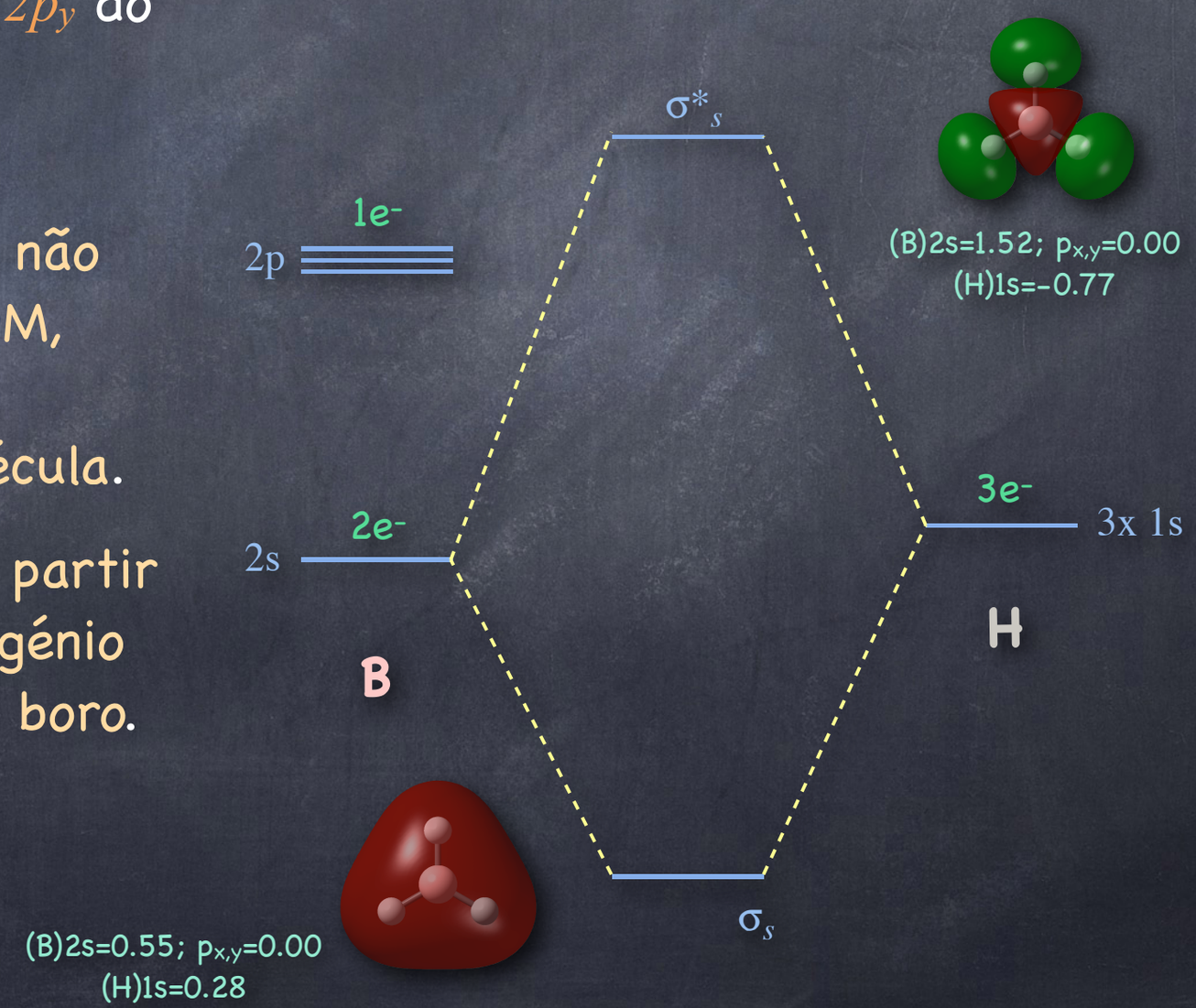
Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas poliatómicas (BH_3, NH_3 e CH_4).

- Estas duas OMs não têm participação das orbitais $2p_x$ e $2p_y$ do átomo de boro, pois a simetria molecular não o permite.

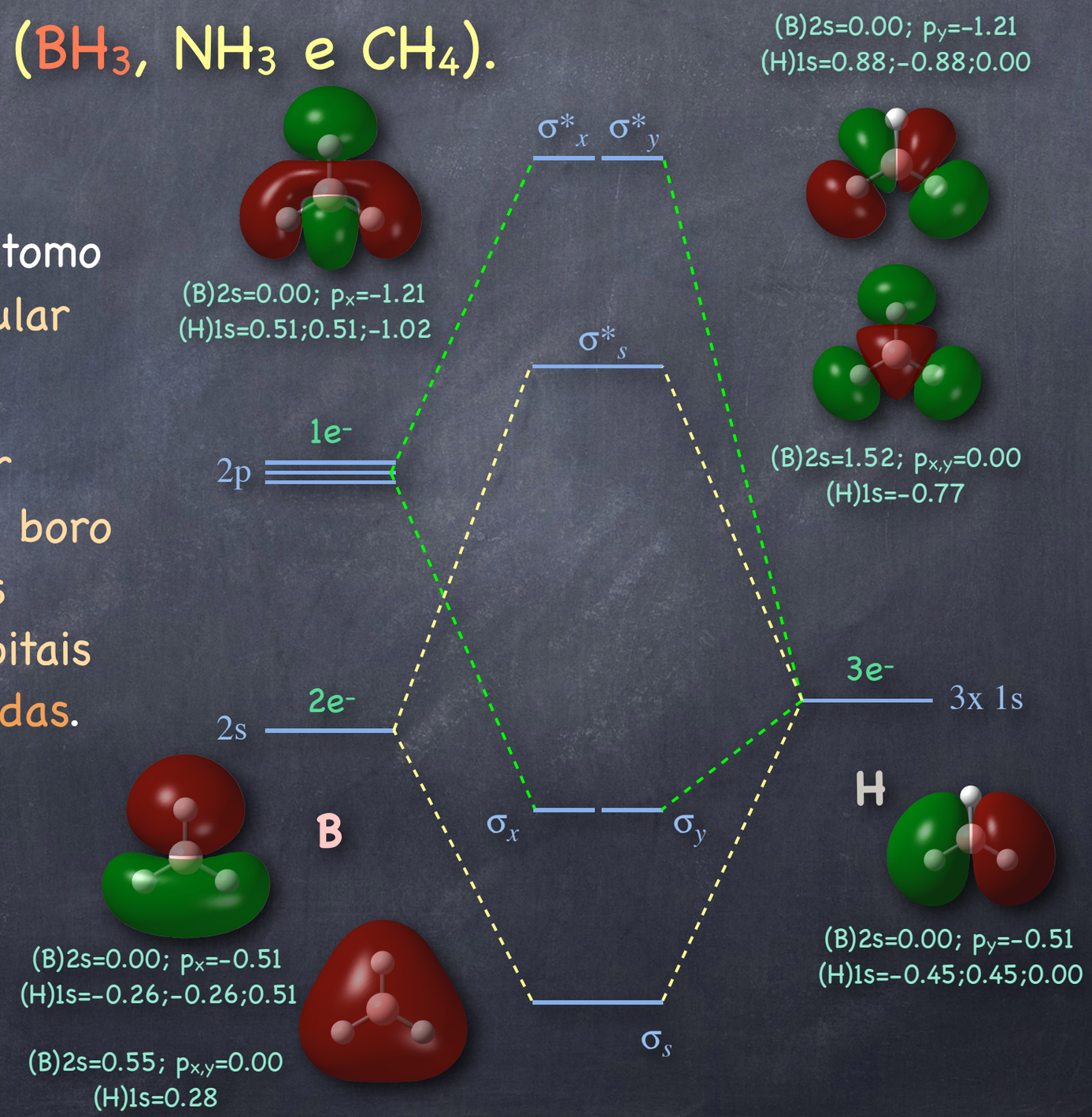
- A orbital $2p_z$ do átomo de boro não pode participar em nenhuma OM, uma vez que fica sobre o eixo perpendicular ao plano da molécula.

- Vamos agora formar as OMs a partir das OA 1s dos átomos de hidrogénio e das orbitas $2p_{x,y}$ do átomo de boro.



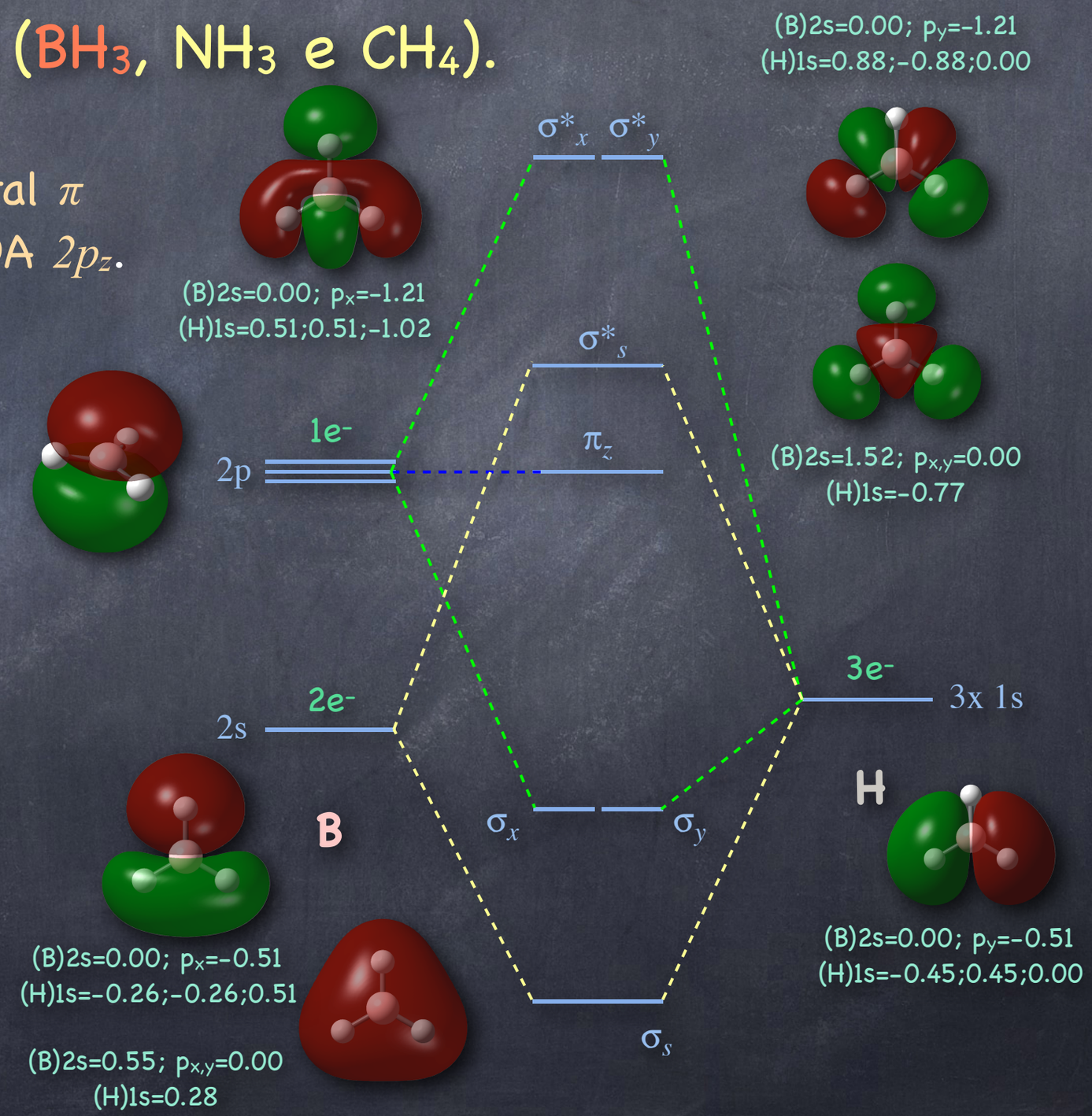
Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas poliatómicas (BH_3, NH_3 e CH_4).
- Estas quatro OMs não têm participação da orbital *2s* do átomo de boro, pois a simetria molecular não o permite.
- Apesar de serem formadas por orbitas diferentes do átomo de boro e de apresentarem coeficientes diferentes, os dois tipos de orbitais são energeticamente degeneradas.



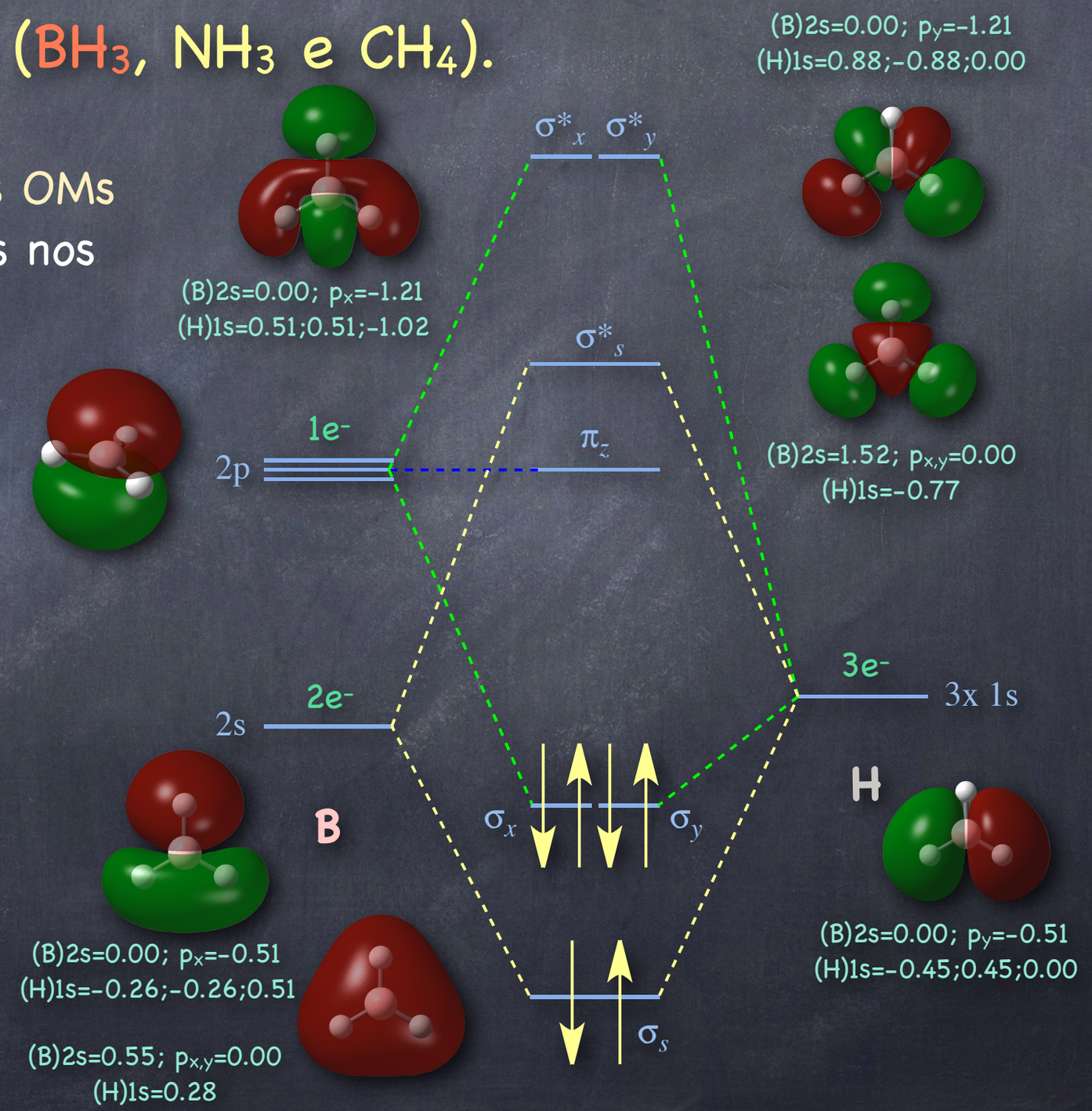
Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas poliatómicas (BH_3, NH_3 e CH_4).
- Finalmente adicionamos a orbital π não ligante, que é idêntica à OA $2p_z$.



Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas poliatómicas (BH_3, NH_3 e CH_4).
- Preenchemos as primeiras três OMs com os seis eletrões existentes nos quatro átomos.



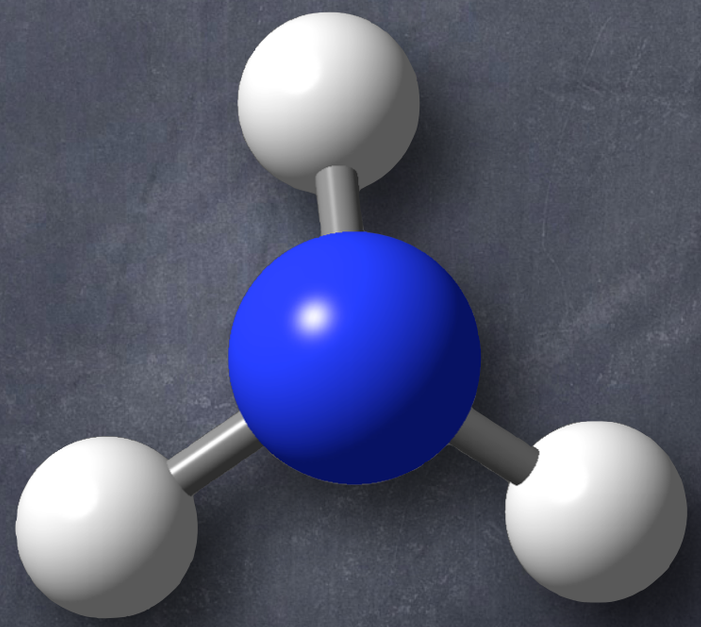
Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas poliatómicas (BH_3, NH_3 e CH_4).

- O amoníaco (NH_3), é previsto pelo método de RPECV como sendo triangular piramidal.

- A TEV descreve a molécula considerando que o átomo de azoto está hibridado em sp^3. Três orbitais híbridas são utilizadas para a formação das ligações com os átomos de hidrogénio, permanecendo uma orbital sp^3 ocupada com dois eletrões (OM não ligante)

- Como é que a TOM descreve esta molécula?



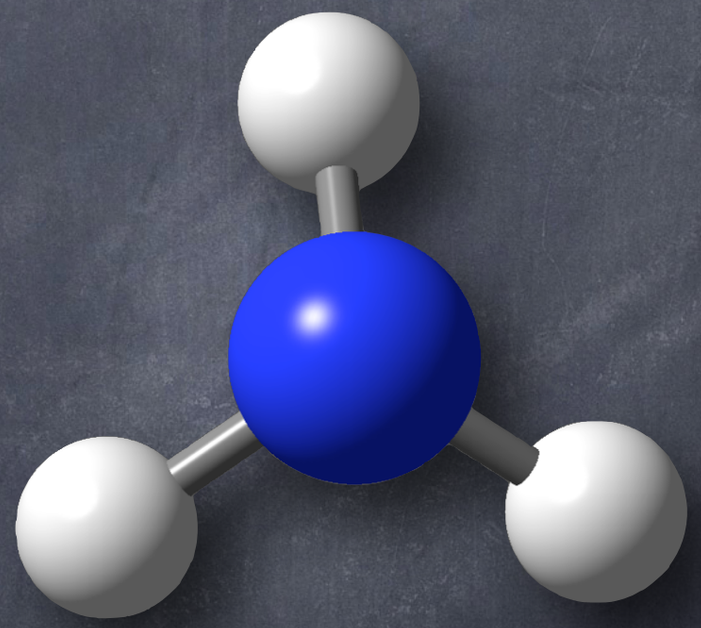
Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas poliatómicas (BH_3, NH_3 e CH_4).

- Podemos facilmente descrever a molécula de amoníaco, partindo do diagrama de energias para a molécula de borano (BH_3).

- Poderemos fazer uma análise semelhante à que realizámos quando, a partir da molécula de BeH_2, racionalizámos a estrutura da molécula de água.

- Para isso, recorremos à utilização dum diagrama de Walsh.



Teoria de Orbitais Moleculares

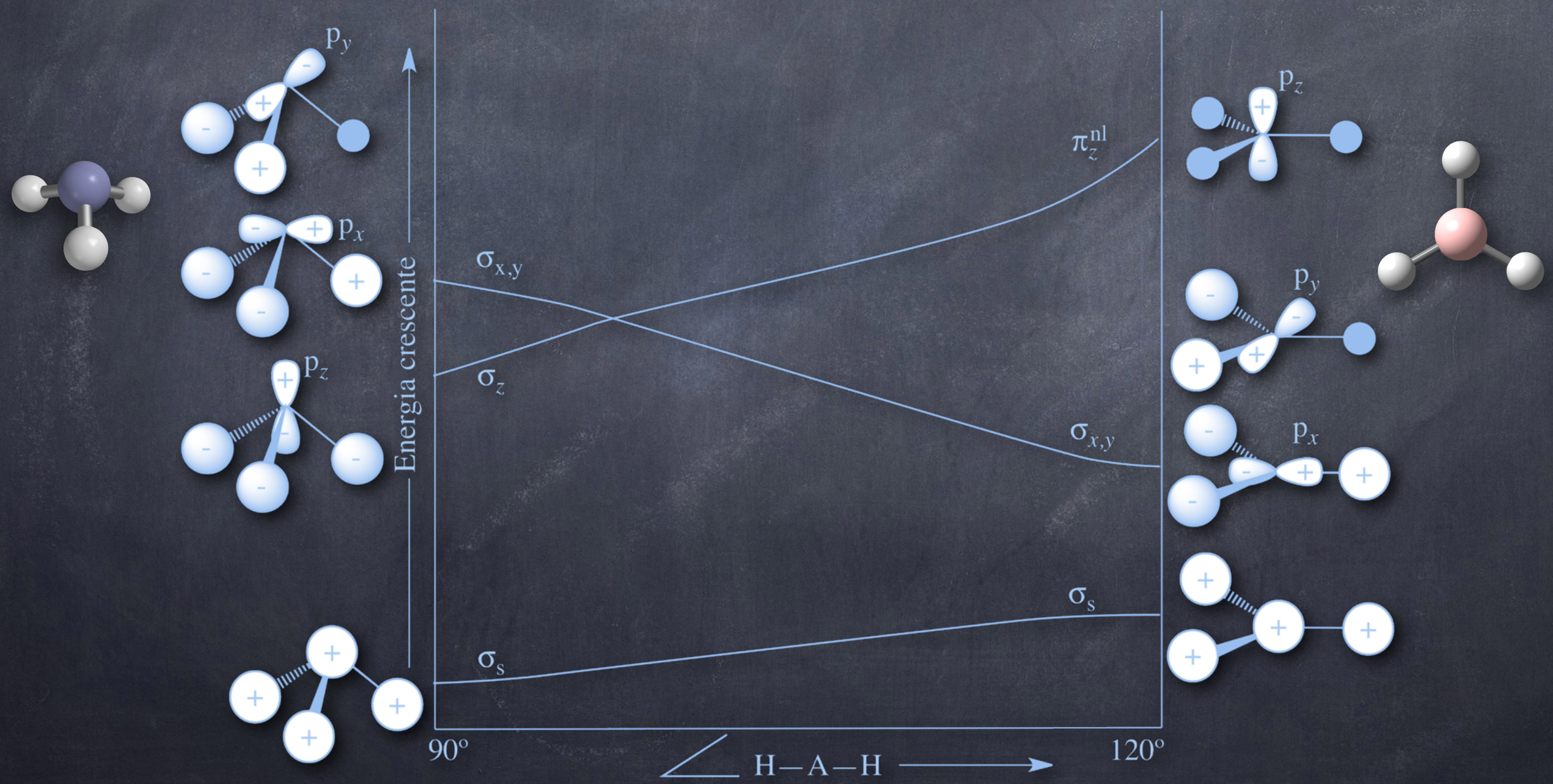
- Moléculas poliatómicas (BH_3, NH_3 e CH_4).

- Na página seguinte apresenta-se o diagrama de Walsh para a variação de energia associada às quatro primeiras orbitais moleculares, numa molécula tetra-atómica, quando o ângulo de valência é variado entre 120º (molécula triangular plana) e 90º.

- Interprete o diagrama, com o auxílio do seu professor, e preveja as alterações que o diagrama de orbitais moleculares discutido para a molécula de BH_3 deve sofrer para se adaptar à configuração eletrónica prevista para a molécula de amoníaco.

Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas poliatómicas (BH_3, NH_3 e CH_4).

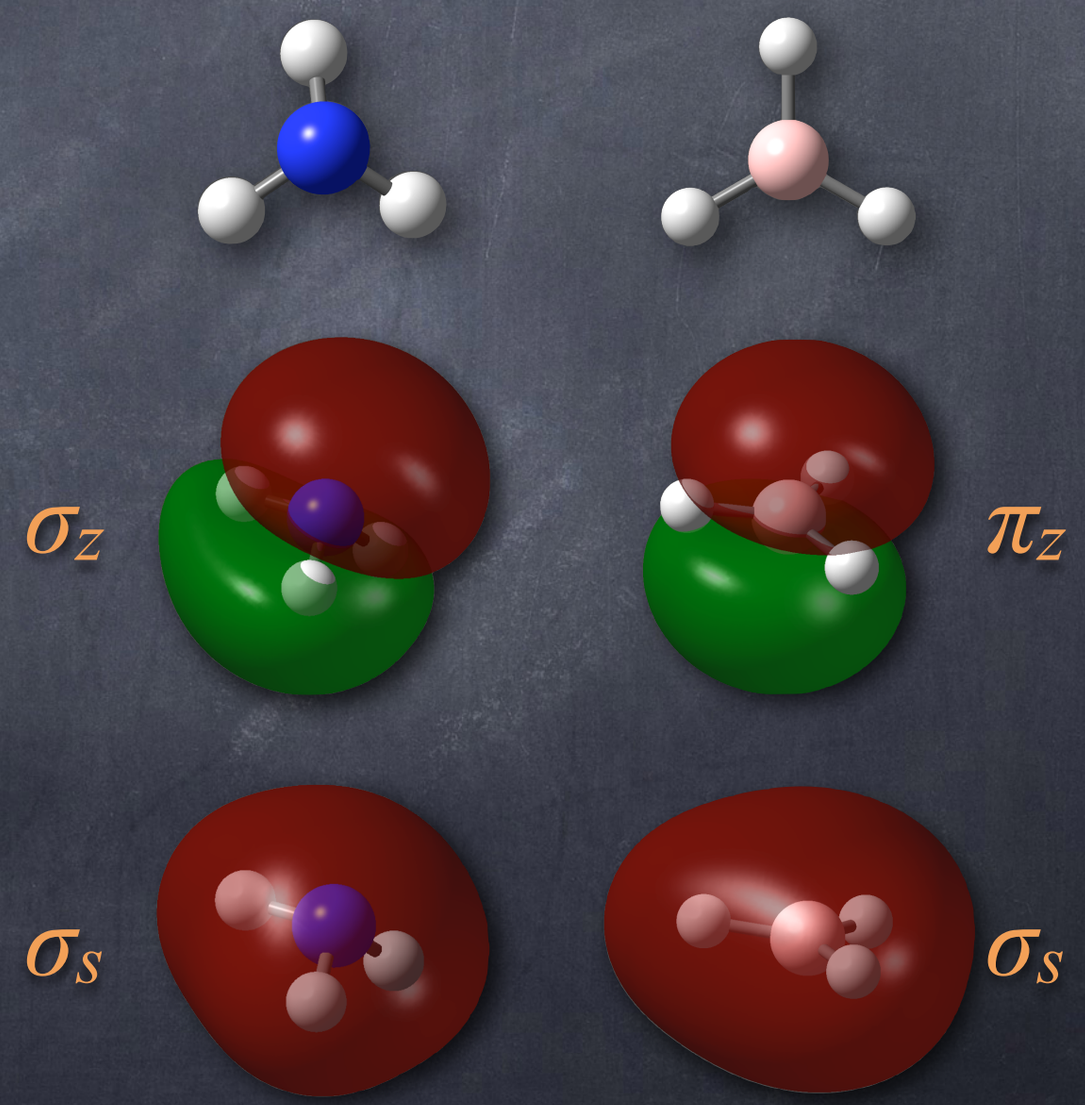


Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas poliatómicas (BH_3, NH_3 e CH_4).

- Da análise do diagrama podemos concluir que as duas orbitais responsáveis pelo abaixamento da energia, quando a molécula se ajusta da geometria planar para piramidal, são a OM σ_s e a OM π_z.

- Na figura ao lado, podemos ver a alteração que sofrem estas OMs entre a geometria do BH_3 e a geometria de NH_3.

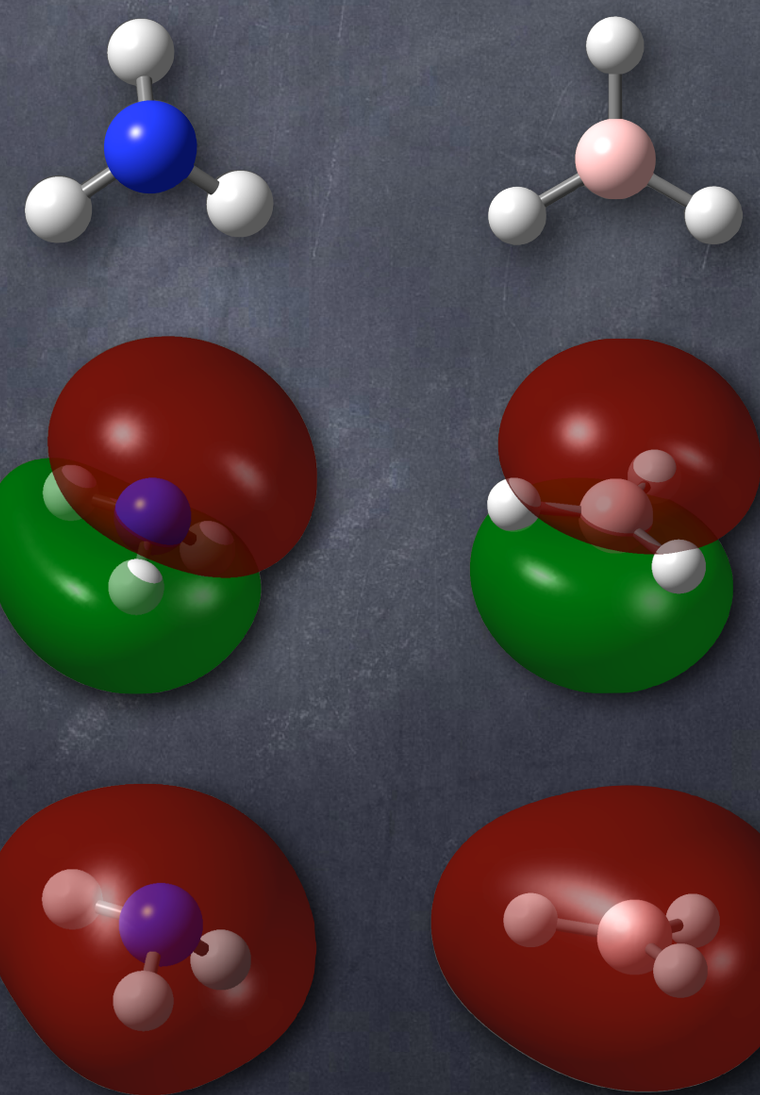


Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas poliatómicas (BH_3, NH_3 e CH_4).

- O afastamento ao plano permite uma interacção mais forte entre as três orbitais dos átomos de hidrogénio ($1s_H$), reduzindo a energia da orbital σ_s.

- Por outro lado, o mesmo afastamento ao plano, permite a interacção entre as OAs dos átomos de hidrogénio ($1s_H$) e a orbital p_z do azoto, transformando a orbital π_z não-ligante numa orbital σ_z ligante.

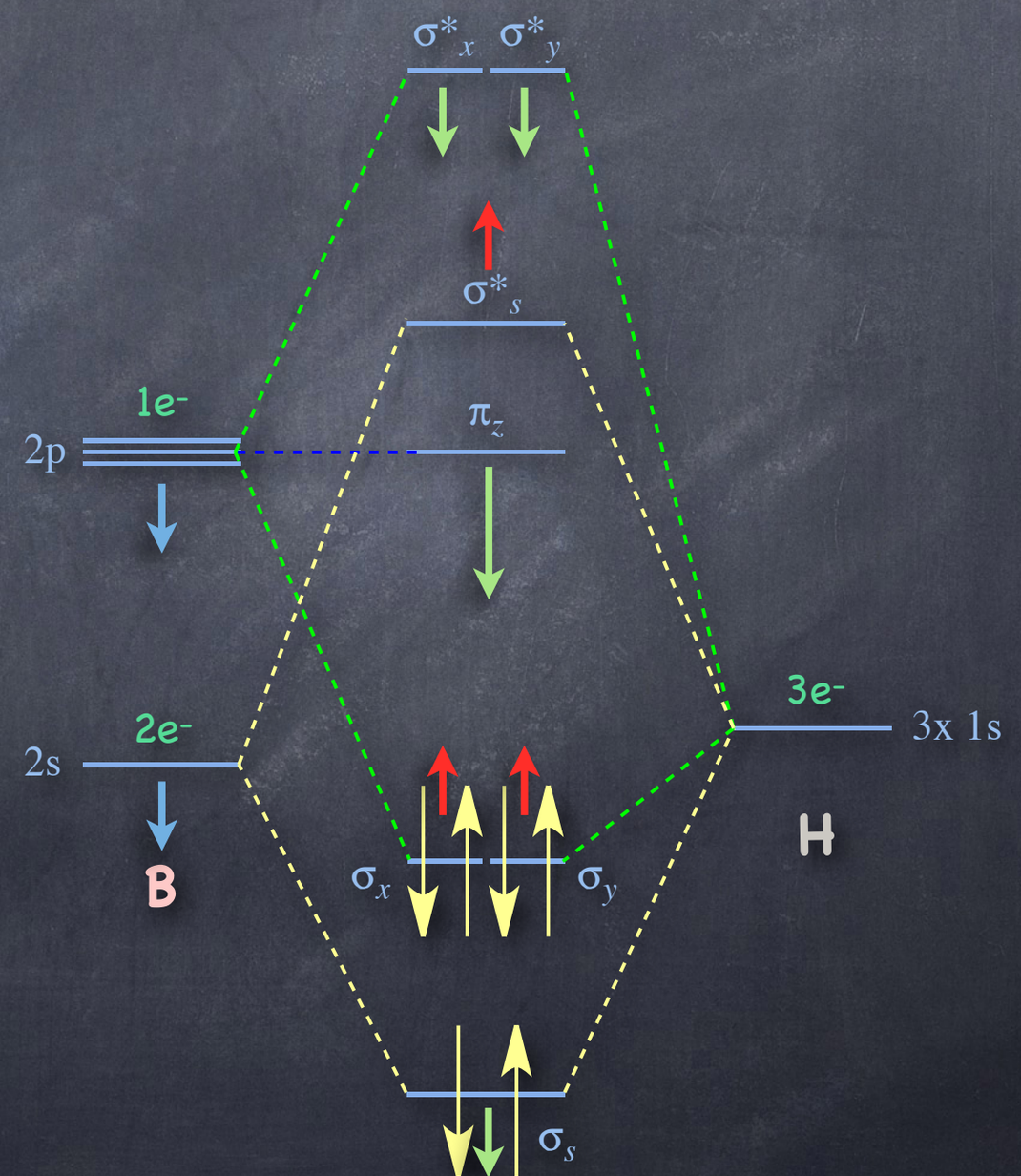


Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas poliatómicas (BH_3, NH_3 e CH_4).

- Então, podemos obter facilmente o diagrama de energias para a molécula de NH_3, a partir do diagrama calculado para a molécula de BH_3, se alteramos as energias das OMs segundo as setas a verde e a vermelho, na figura ao lado.

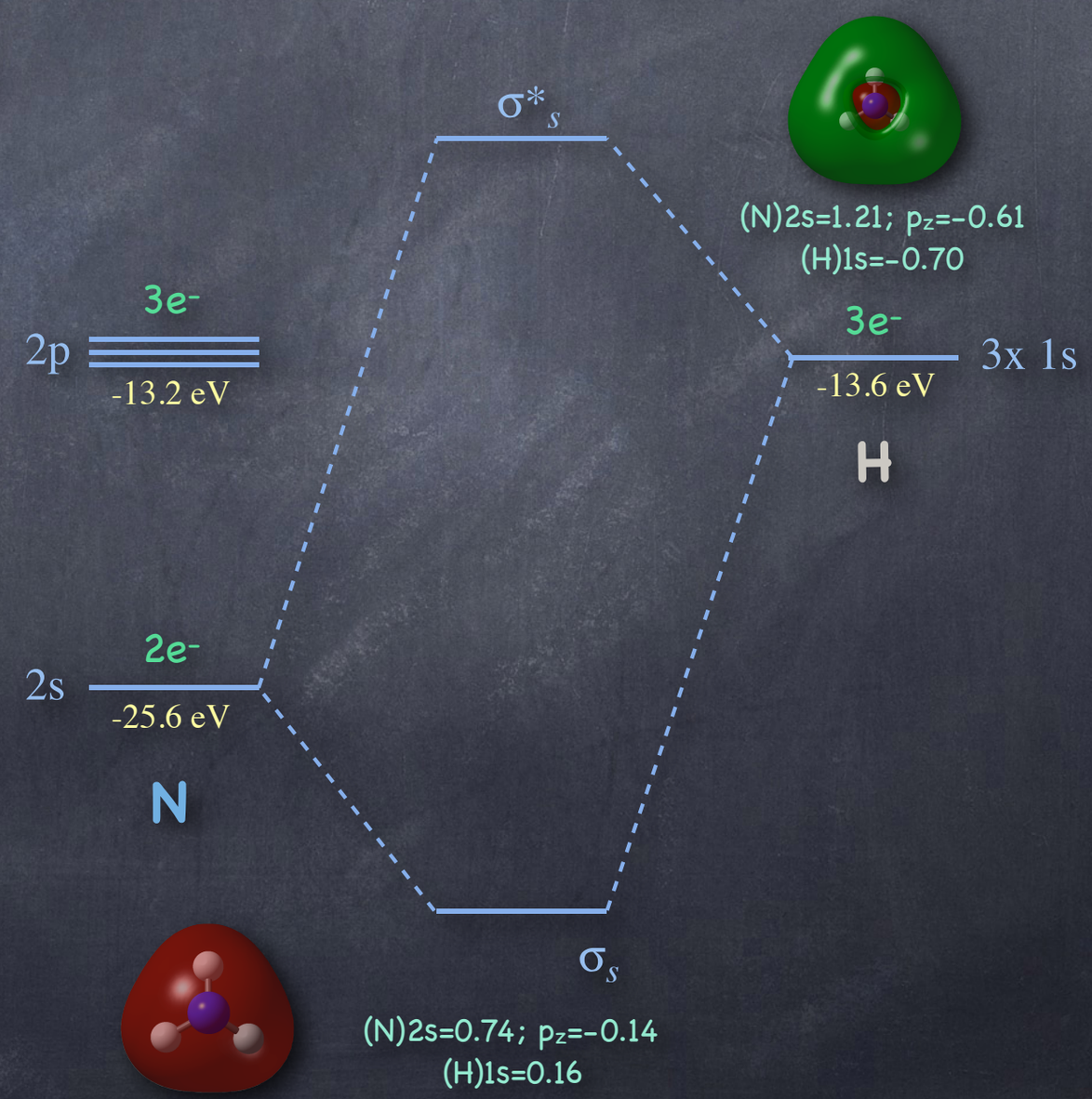
- Evidentemente que teremos de ajustar as energias relativas das OAs dos átomos envolvidos (setas a azul), bem como o número total de eletrões (mais dois eletrões).



Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas poliatómicas (BH_3, NH_3 e CH_4).

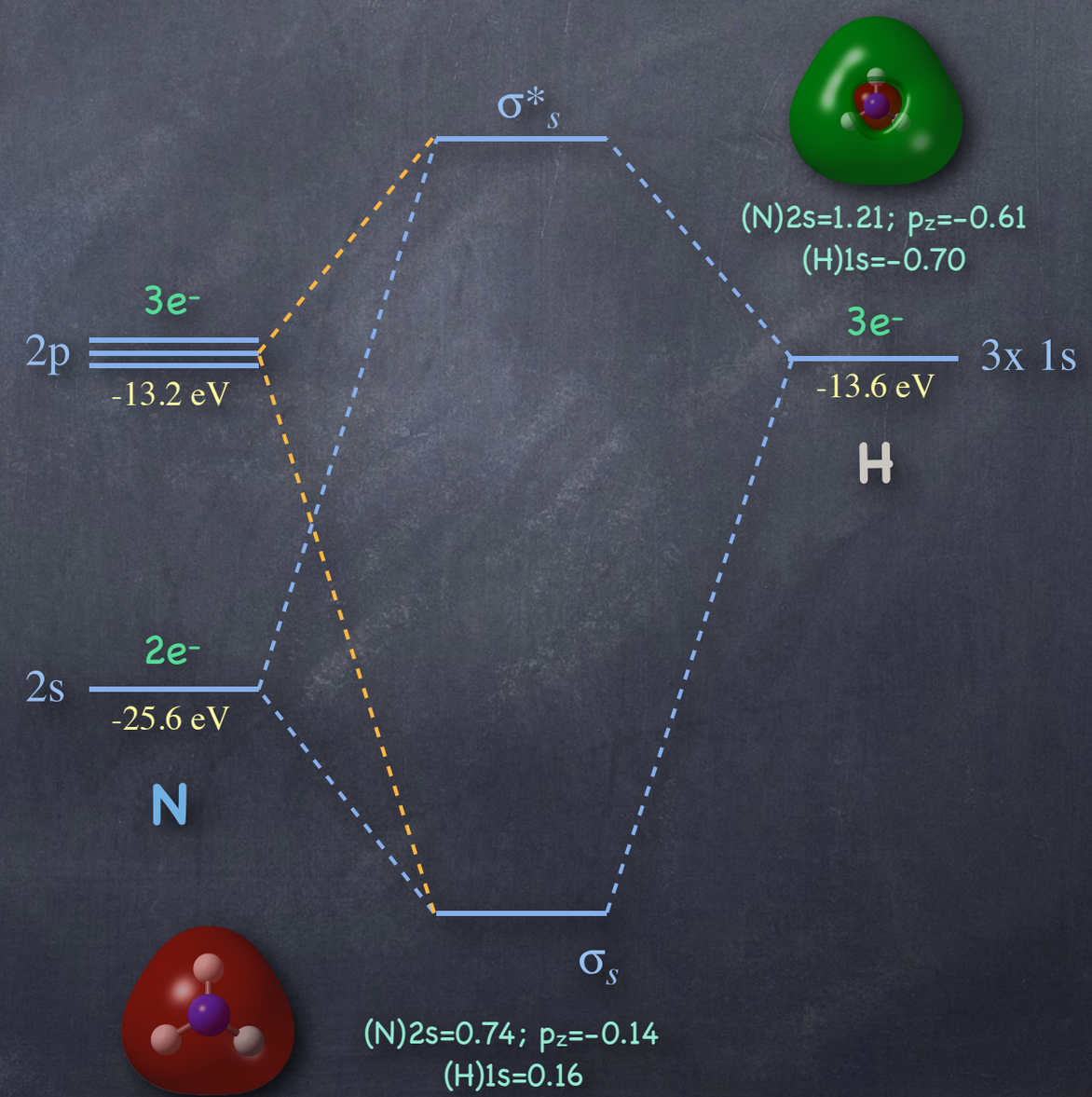
- As orbitais *1s* do hidrogénio têm praticamente a mesma energia que as orbitais *2p* do azoto.
- Formamos primeiro as OMs pela combinação das OAs *s* dos quatro átomos.



Teoria de Orbitais Moleculares

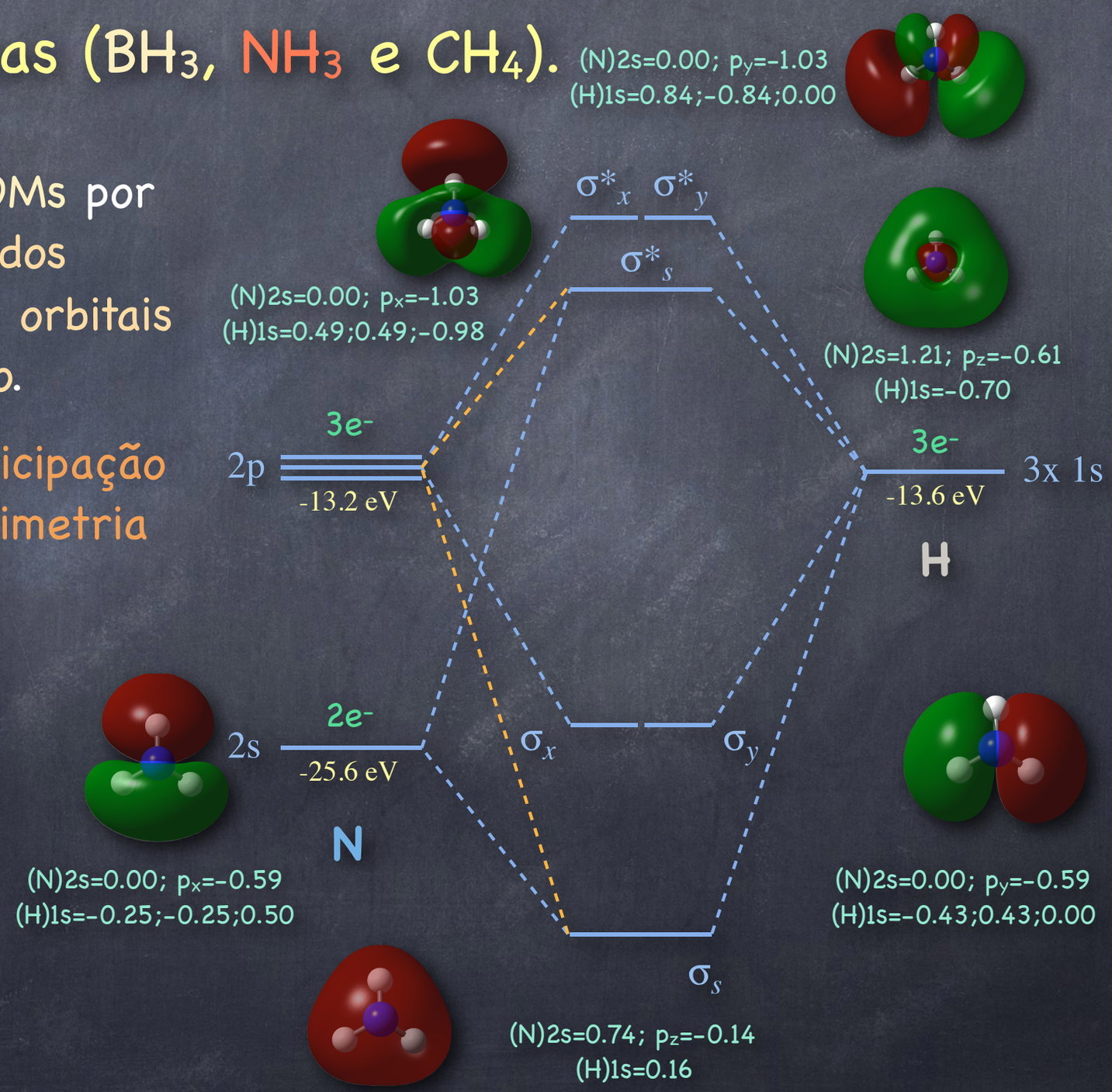
- Moléculas poliatómicas (BH_3, NH_3 e CH_4).

- As orbitais *1s* do hidrogénio têm praticamente a mesma energia que as orbitais *2p* do azoto.
- Formamos primeiro as OMs pela combinação das OAs *s* dos quatro átomos.
- Podemos acrescentar já a mistura *sp* para estas orbitais.



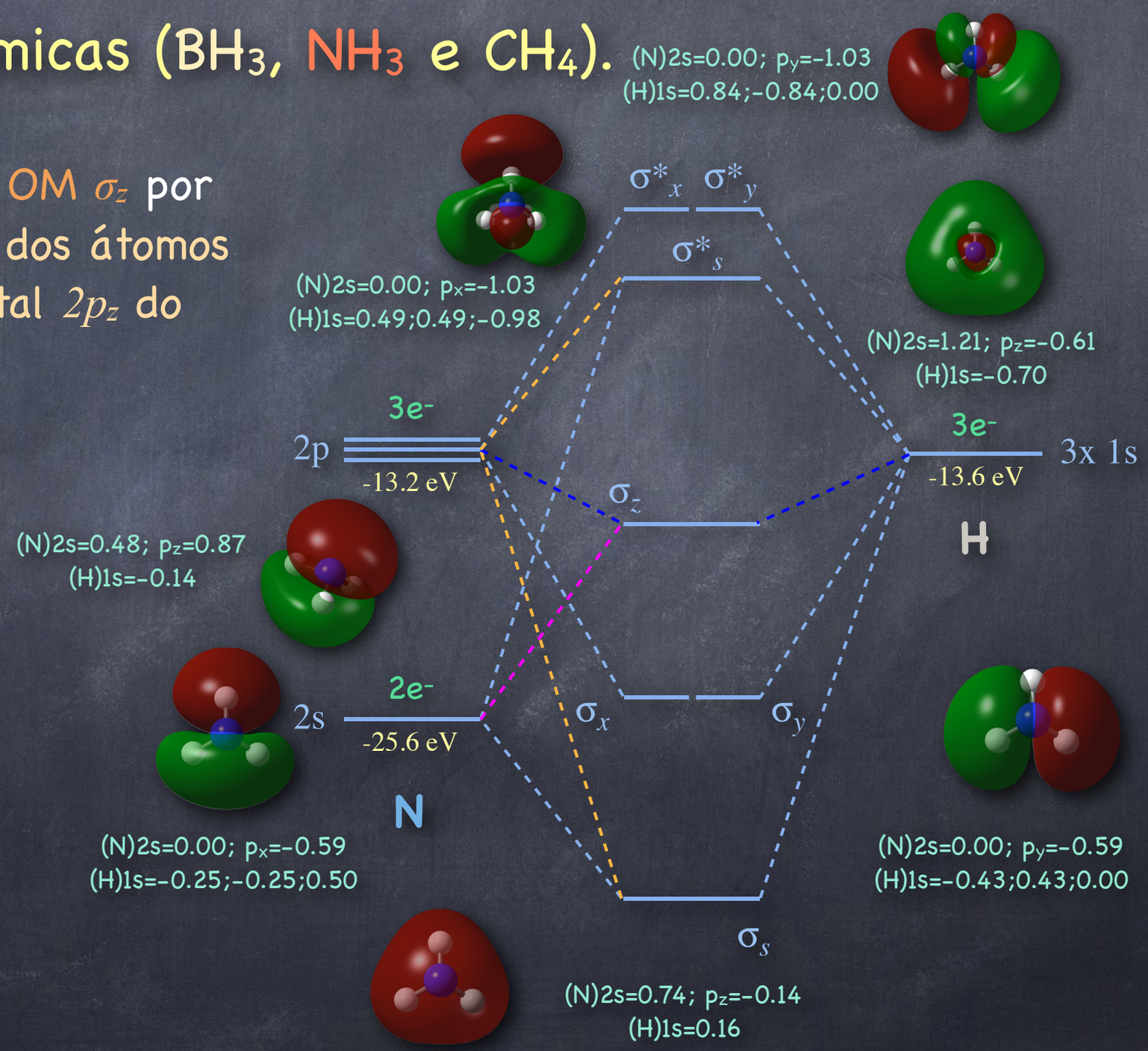
Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas poliatómicas (BH_3, NH_3 e CH_4).
  - Formamos, de seguida, as OMs por combinação das orbitais *1s* dos átomos de hidrogénio e das orbitais $2p_x$ e $2p_y$ do átomo de azoto.
  - Nestas orbitais não há participação da OA *2s* do azoto, pois a simetria não permite.



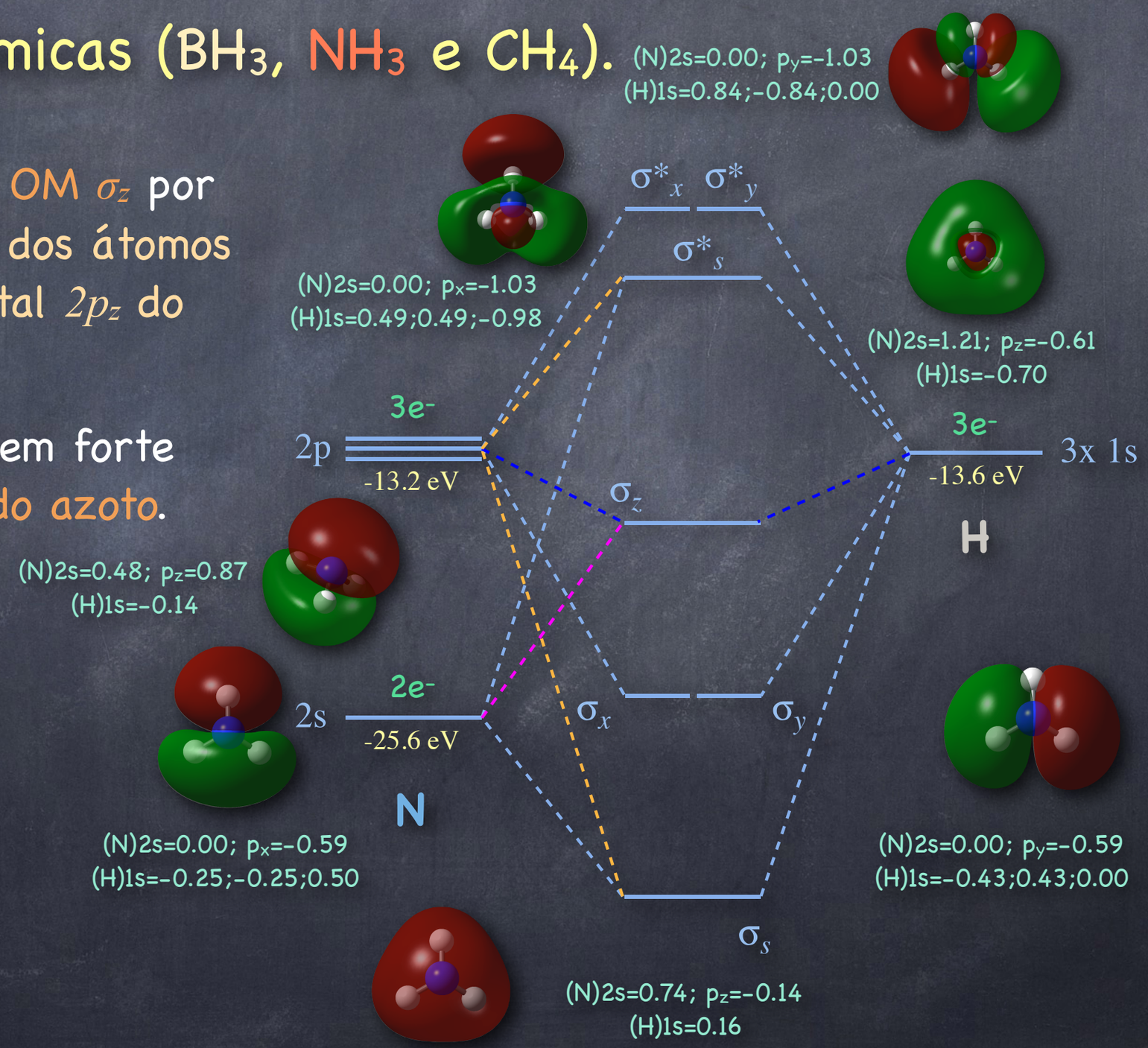
Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas poliatómicas (BH_3, NH_3 e CH_4).
- Por último, formamos a OM σ_z por combinação das OAs $1s$ dos átomos de hidrogénio e da orbital $2p_z$ do átomo de azoto.



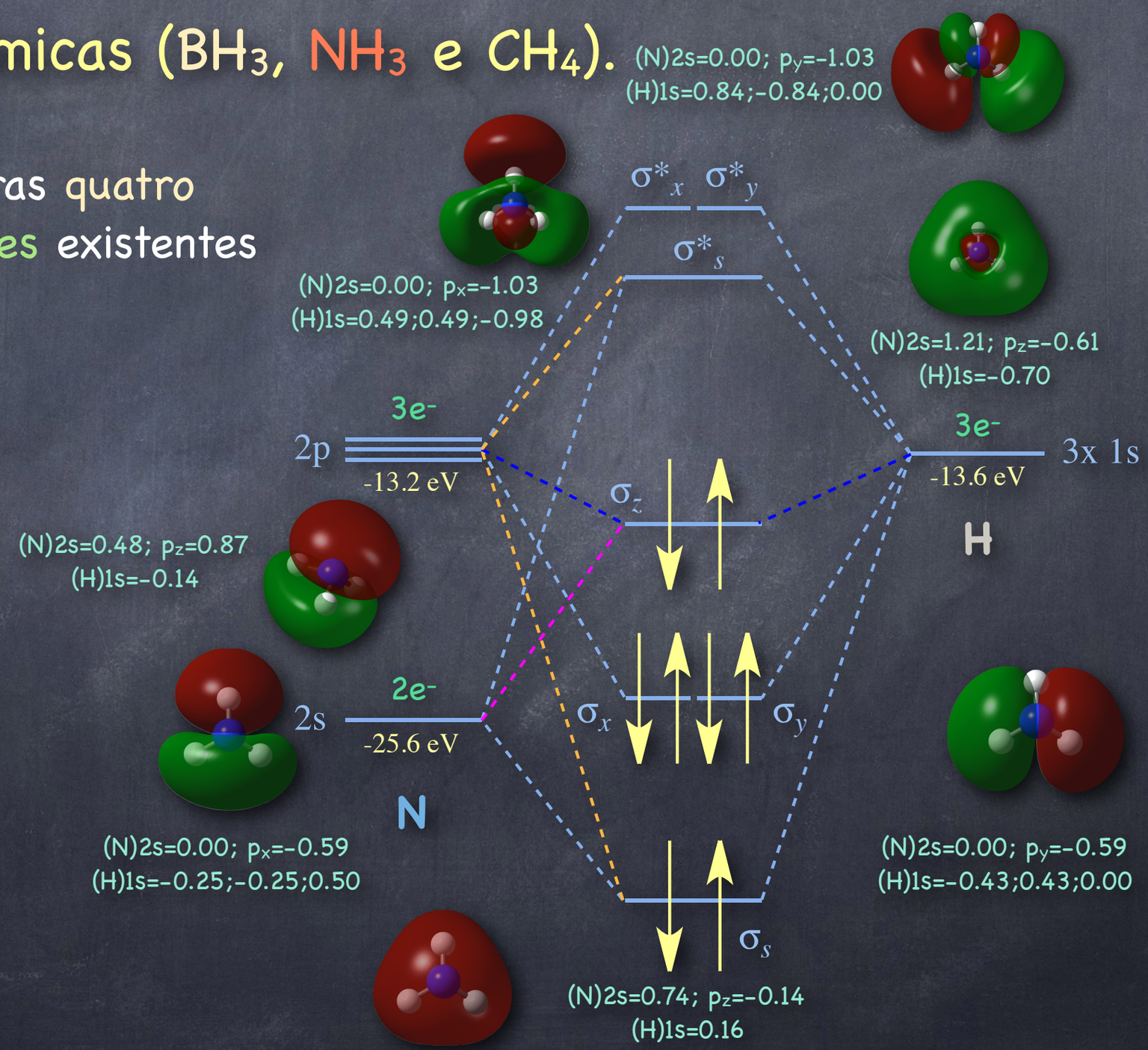
Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas poliatómicas (BH_3, NH_3 e CH_4).
- Por último, formamos a OM σ_z por combinação das OAs $1s$ dos átomos de hidrogénio e da orbital $2p_z$ do átomo de azoto.
- Esta orbital molecular tem forte participação da OA $2s$ do azoto.



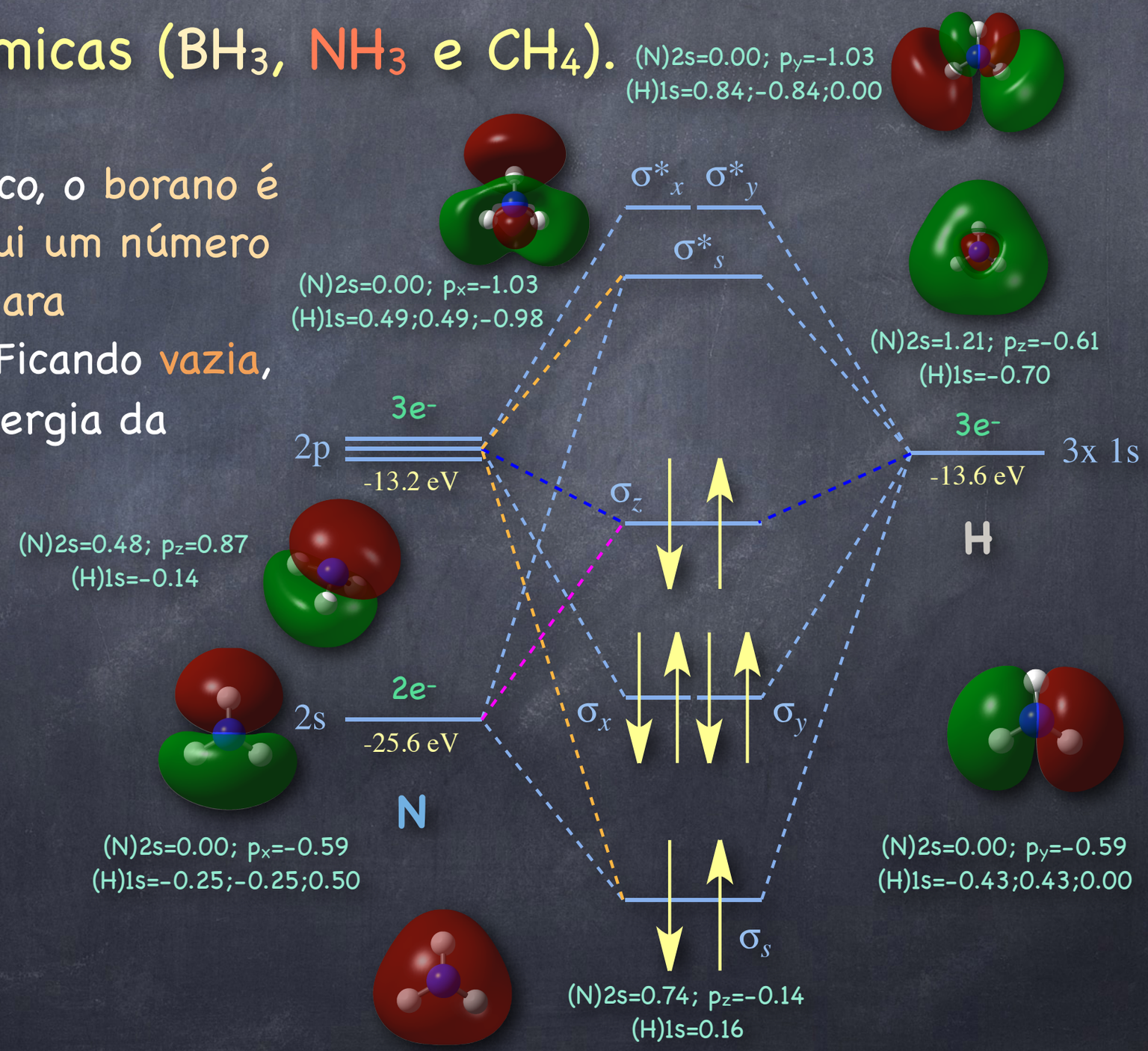
Teoria de Orbitais Moleculares

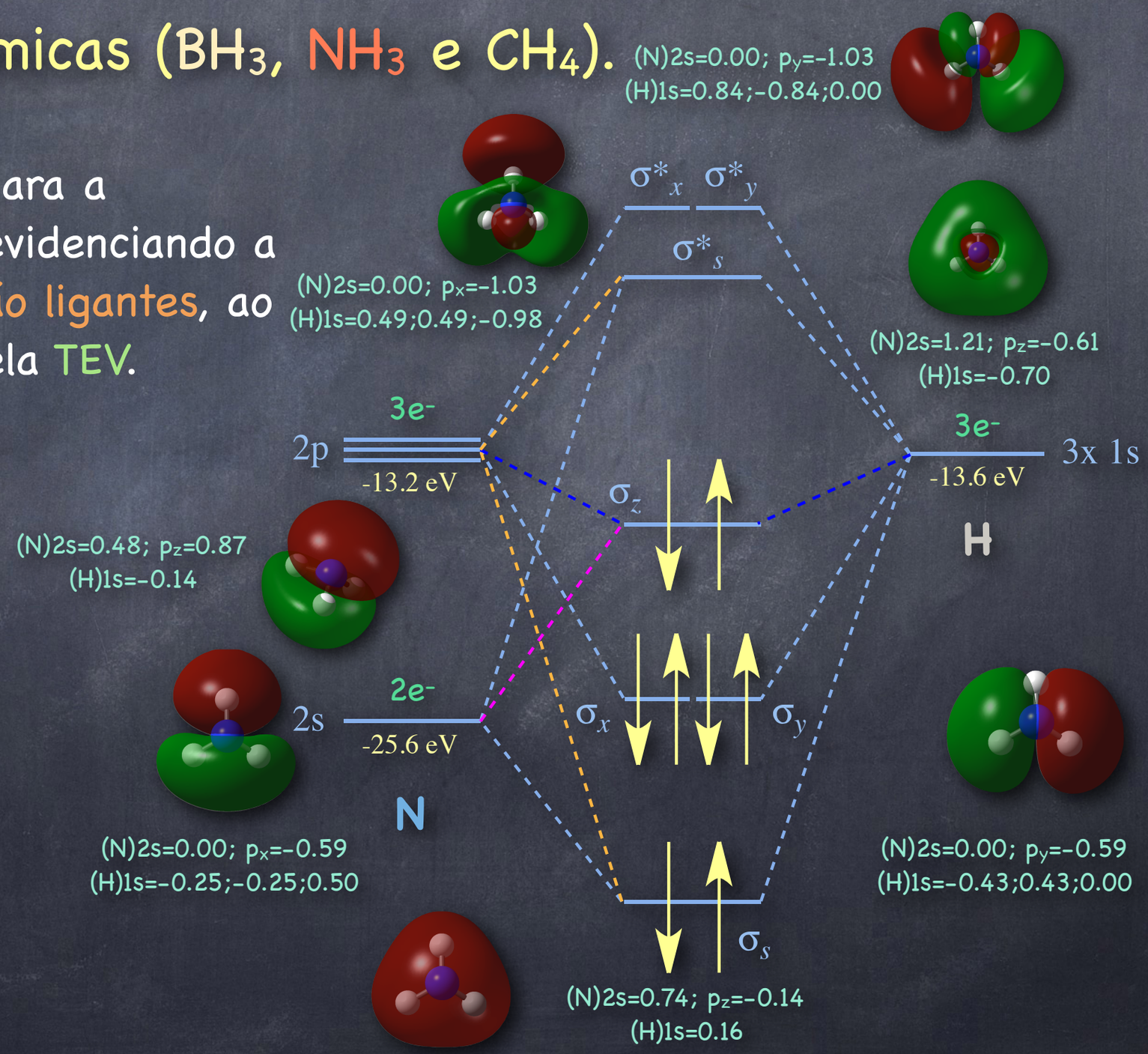
- Moléculas poliatómicas (BH_3, NH_3 e CH_4).
- Preenchemos as primeiras quatro OMs com os oito eletrões existentes nos quatro átomos.



Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas poliatómicas (BH_3, NH_3 e CH_4).
- Ao contrário do amoníaco, o borano é planar porque não possui um número suficiente de eletrões para preencher a orbital σ_z. Ficando vazia, não contribui para a energia da molécula.



Teoria de Orbitais Moleculares

- Moléculas poliatómicas (BH_3, NH_3 e CH_4).
- Diagrama de energias para a molécula de amoníaco, evidenciando a ausência de eletrões não ligantes, ao contrário do previsto pela TEV.