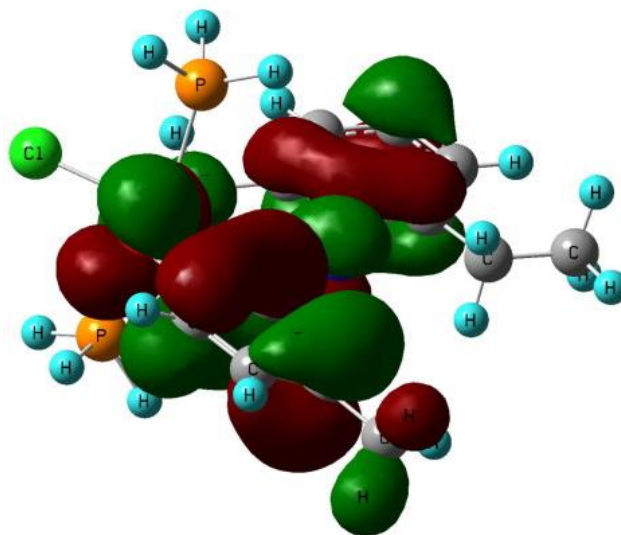


# Teoria dos Orbitais Moleculares


Prof. Fernando R. Xavier



## Antecedentes...

- A teoria de ligação de valência (TLV) não consegue explicar com eficiência a formação de moléculas poliatômicas.

## Uma definição...

- **Orbitais moleculares** são construídos através de combinações lineares de orbitais atômicos. Nestas combinações, altos coeficientes presentes na expressão matemática indicam uma alta probabilidade de encontrarmos elétrons.
- Cada orbital molecular comporta até dois elétrons. 

- Como uma função de onda  $\Psi(x)$  fornece as informações de um dado elétron, a função de onda global da molécula será dada pelo produto entre todas as funções de onda de uma molécula com um determinado número de elétrons ( $n_{e^-}$ ).

$$\text{Logo: } \Psi_{\text{global}} = \Psi(1)\Psi(2)\Psi(3)\dots \Psi(n_{e^-})$$

## A TOM aplicada à molécula de hidrogênio ( $H_2$ )

- Considere uma molécula de  $H_2$  onde a combinação linear de funções de onda aplicada é dada por:

$$\Psi = C_A\chi_A + C_B\chi_B$$

Onde A e B são cada um dos átomos de hidrogênio e C é a contribuição de cada orbital atômico no processo.

- Calculando a probabilidade ( $\Psi^2$ ) temos:

$$\Psi^2 = C_A^2 \chi_A^2 + \underbrace{2C_A C_B \chi_A \chi_B}_{\text{Indica a interferência construtiva dos orbitais atômicos}} + C_B^2 \chi_B^2$$

Indica a interferência construtiva dos orbitais atômicos

- Como o  $H_2$  é uma molécula homonuclear, as contribuições serão idênticas, logo  $C_A^2 = C_B^2$  onde dois estados estão acessíveis:

$$C_A = C_B \text{ ou } C_A = -C_B$$

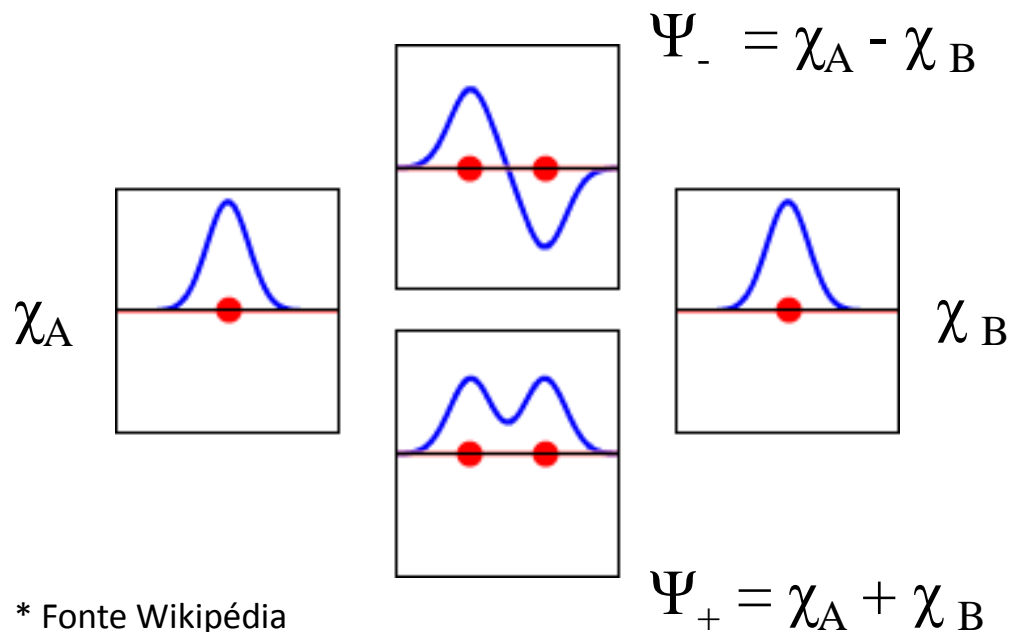
- Desta forma os orbitais moleculares formados são indicados por:

$$\Psi_{\pm} = \chi_A \pm \chi_B$$

# Orbitais moleculares ligantes e anti-ligantes

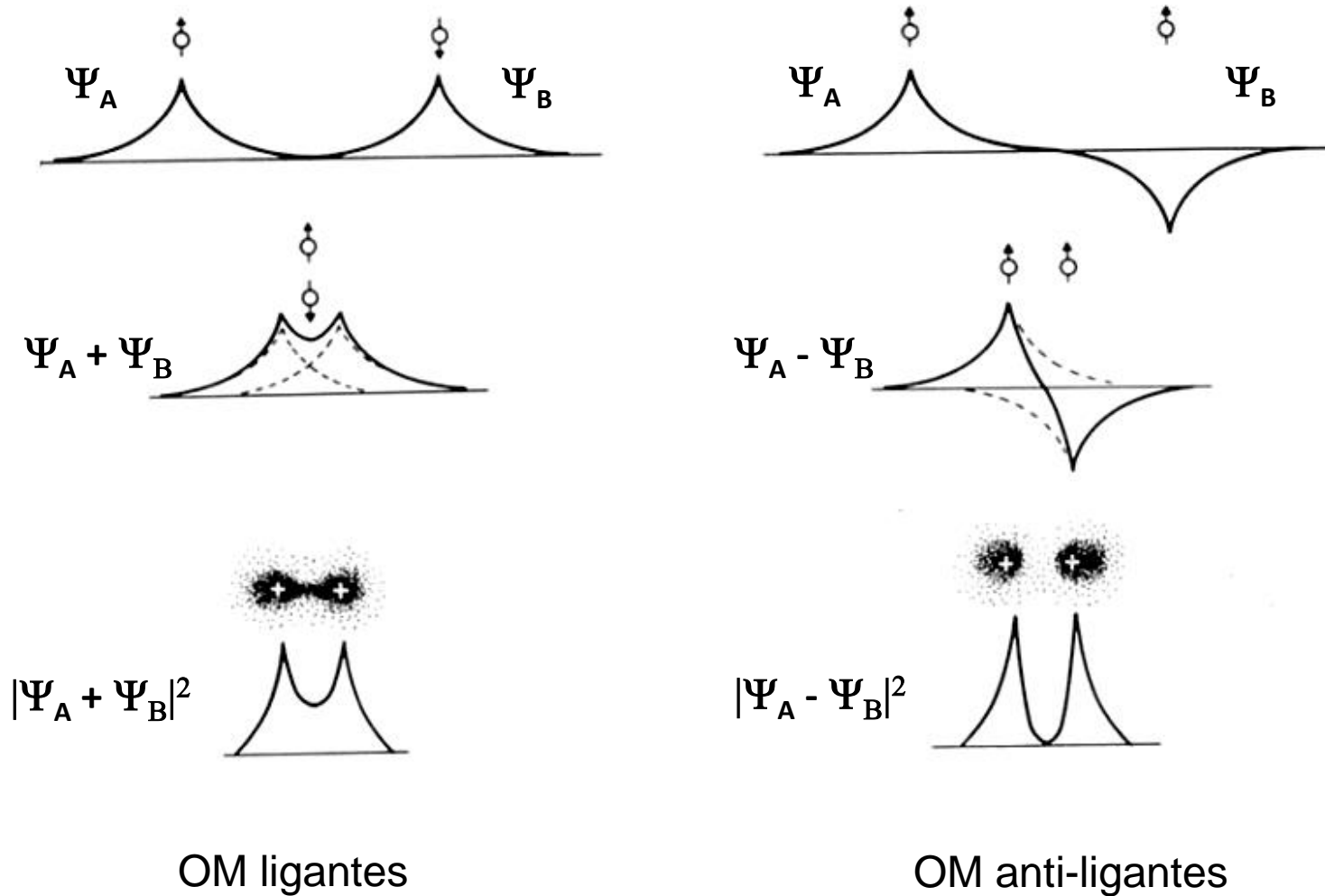
Tomando-se a expressão  $\Psi_{\pm} = \chi_A \pm \chi_B$  temos duas soluções possíveis:

$$\left\{ \begin{array}{l} \Psi_+ = \chi_A + \chi_B \quad - \text{interferência construtiva dos orbitais} \\ \Psi_- = \chi_A - \chi_B \quad - \text{interferência destrutiva dos orbitais} \end{array} \right.$$

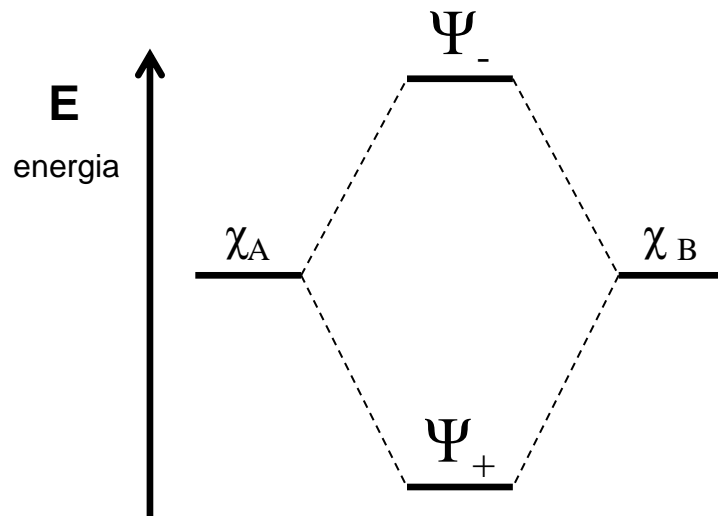


\* Fonte Wikipédia

# Orbitais moleculares do H<sub>2</sub>

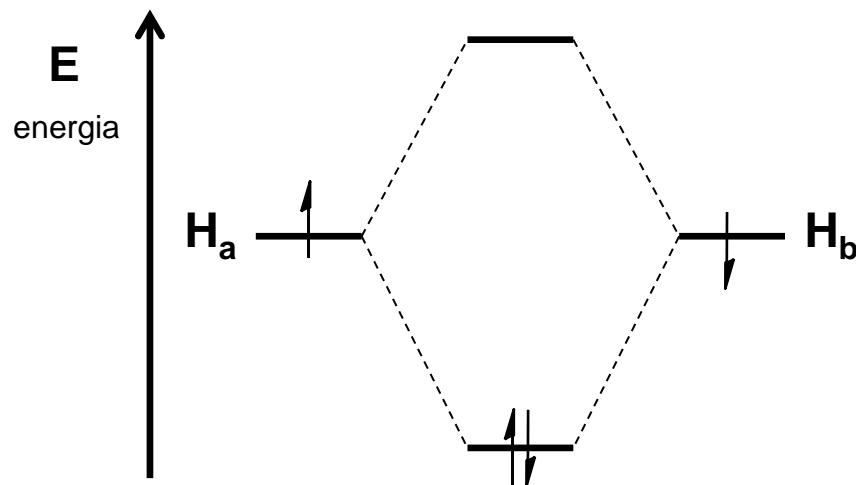


## O diagrama de orbitais moleculares



Onde  $\chi_A$  e  $\chi_B$  são os orbitais atômicos e  $\Psi_+$  e  $\Psi_-$  são os orbitais ligante e anti-ligante, respectivamente.

## O diagrama de orbital molecular do $H_2$



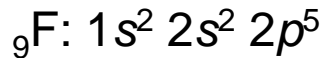
Obs.: Em alguns casos é possível a geração de orbitais moleculares com a mesma energia de um orbital atômico. Este orbital é dito **não-ligante**.

## Diagr. de OM para moléculas diatômicas homonucleares

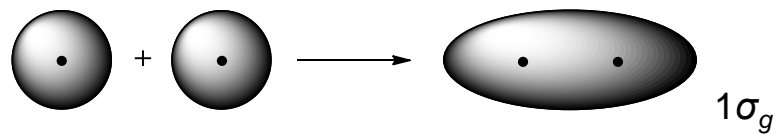
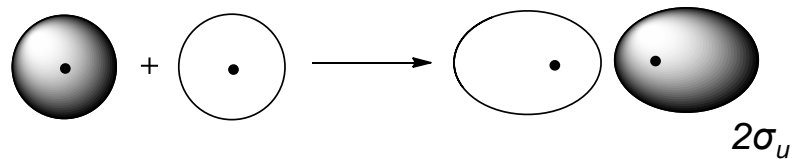
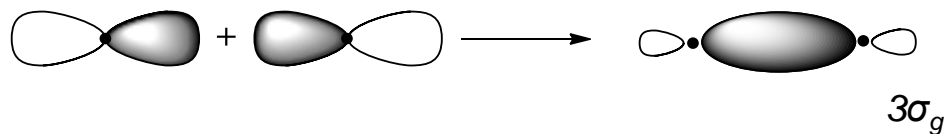
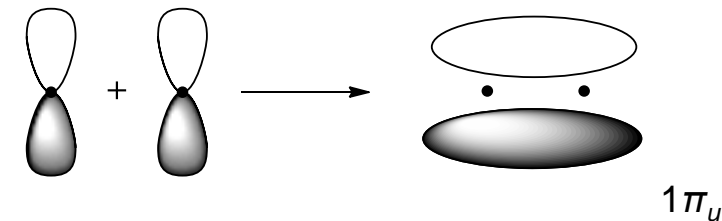
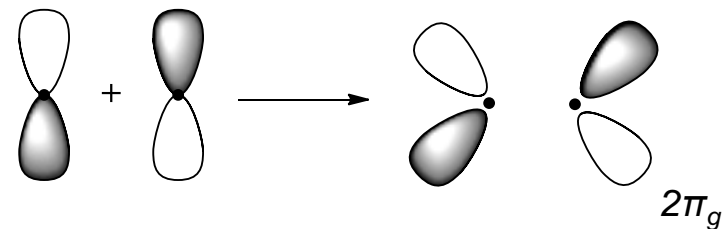
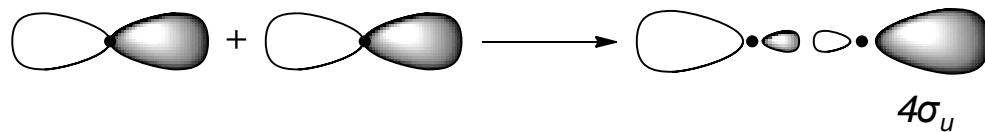
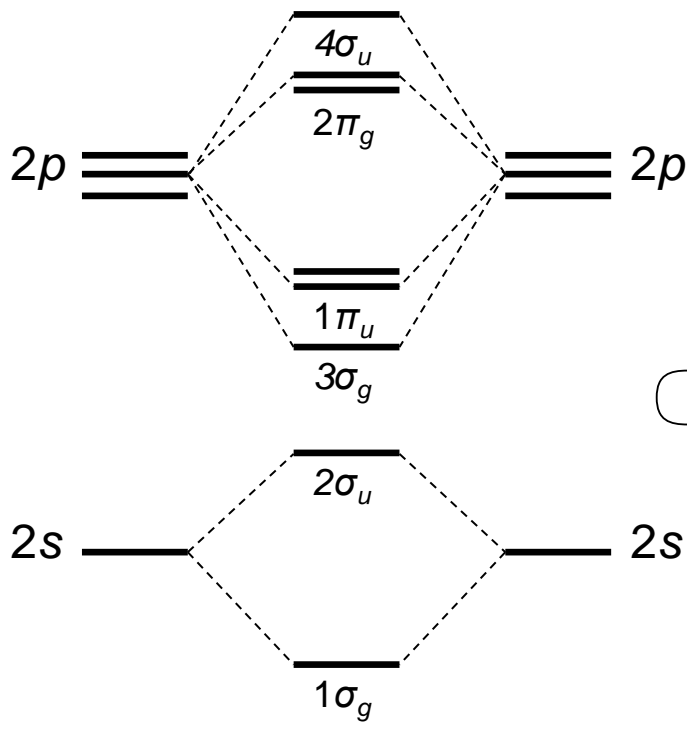
- Os diagramas de orbital molecular podem ser montados segundo resultados experimentais onde a energia destes orbitais são encontradas via espectroscopia fotoelétrica no UV ou por meio de métodos computacionais (cálculos teóricos).
- Estes OM podem ser classificados como **sigma ( $\sigma$ )**, **pi ( $\pi$ )** ou **delta ( $\delta$ )** em relação a simetria rotacional no eixo de ligação ou ainda em “**g**” e “**u**” (do alemão “*gerade*” e “*ungerade*”), de acordo com seu centro de inversão.



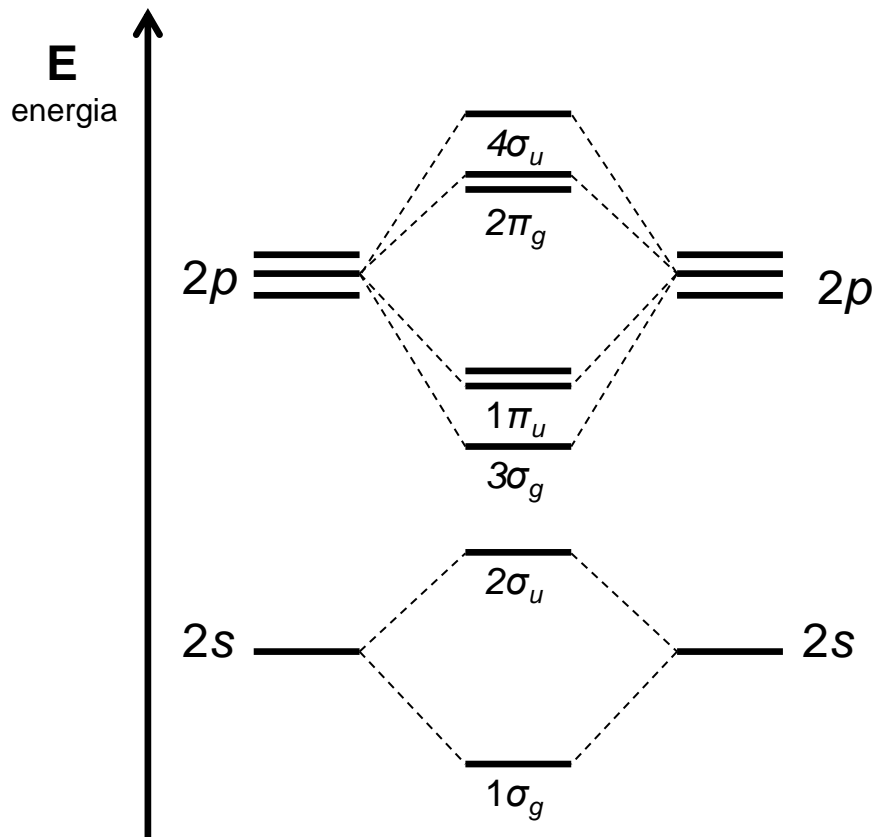
Exemplo: Diagrama de OM da molécula de flúor ( $F_2$ ).



E  
energia



## Resumindo temos:



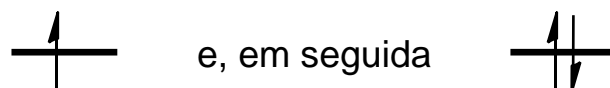
- Partindo-se de 4 orbitais atômicos de cada flúor, 8 orbitais moleculares são formados.
- 4 orbitais moleculares são do tipo sigma ( $\sigma$ ) e 4 são do tipo pi ( $\pi$ ).
- Os 4 OM do tipo **sigma** possuem energias distintas, sendo um com caráter extremamente ligante e outro altamente anti-ligante (extremos do diagrama).
- Os 4 OM do tipo **pi** estão duplamente degenerados sendo dois deles ligantes e dois antiligantes.

Não há como prever a posição relativa entre os níveis de energia dos OMs! Valores encontrados por cálculos teóricos ou via espectroscopia (UV).

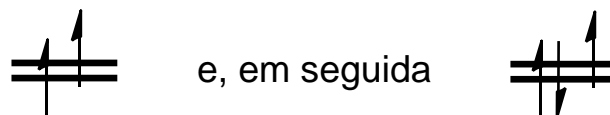
## A distribuição eletrônica nos OMs.

- Utilizada na predição do estado fundamental de uma molécula.
- Os elétrons devem ser adicionados nos OMs partindo-se dos orbitais de menor energia para os de maior energia.

Situação 1: Adição de 2 elétrons no OM  $1\sigma_g$ .

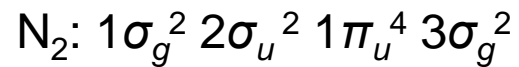
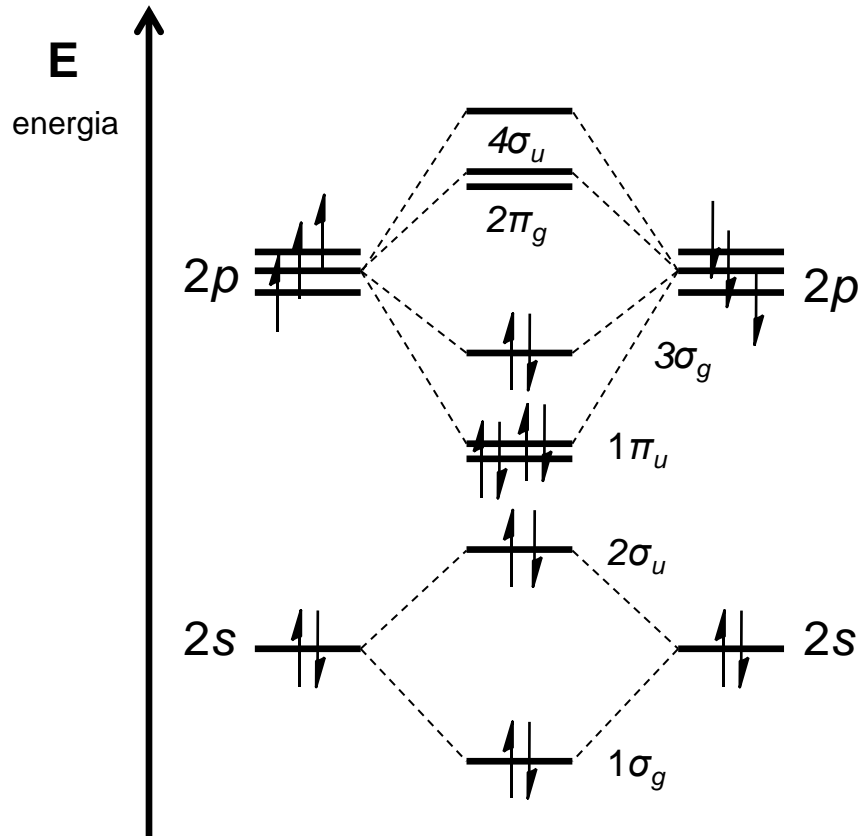
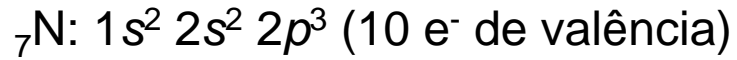


Situação 2: Adição de 3 elétrons no OM  $1\pi_u$ .

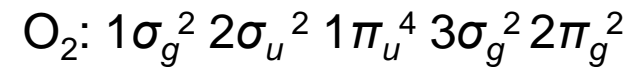
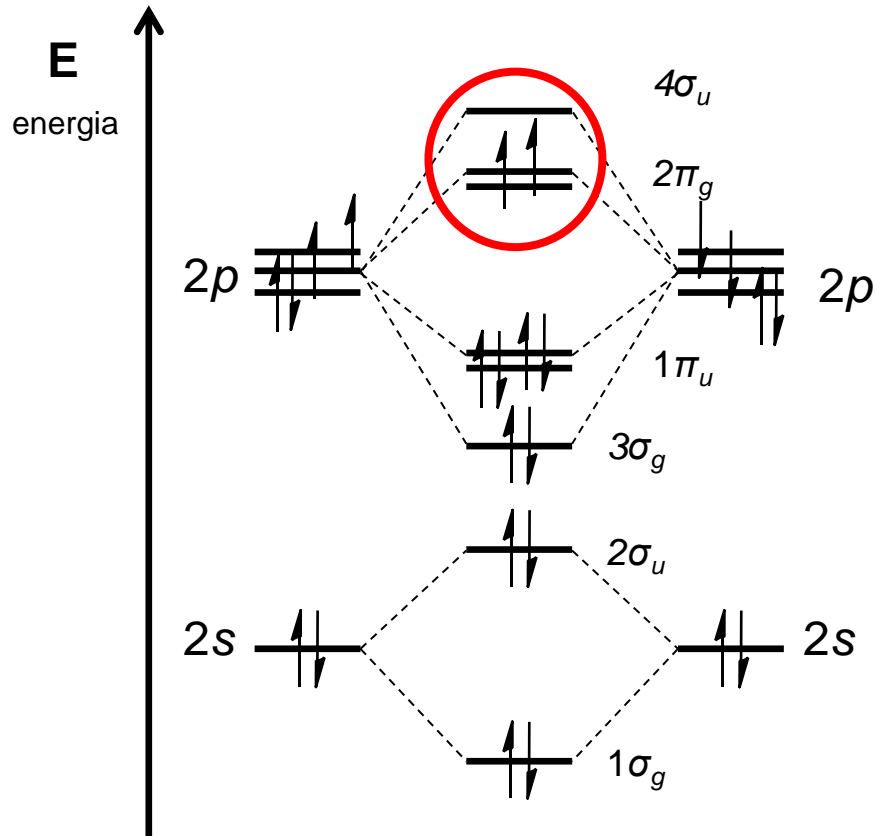
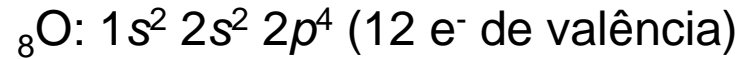


Regra de Hund

# Exemplo 1: A molécula de nitrogênio



## Exemplo 2: A molécula de oxigênio



<http://www.youtube.com/watch?v=Isd9IEnR4bw>

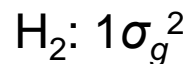
## OMs e a ordem de ligação

- Fornece o **real número de ligações** entre duas espécies químicas dentro do formalismo da teoria dos orbitais moleculares. Quanto maior a ordem de ligação mais fortemente estas espécies estão unidas.

$$\text{O.L.} = \frac{1}{2} (n - n^*)$$

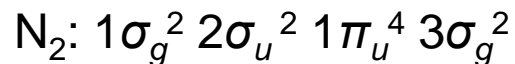
onde **n** são os elétrons ligantes e **n\*** os elétrons anti-ligantes.

Exemplo 1: O. L. do H<sub>2</sub>



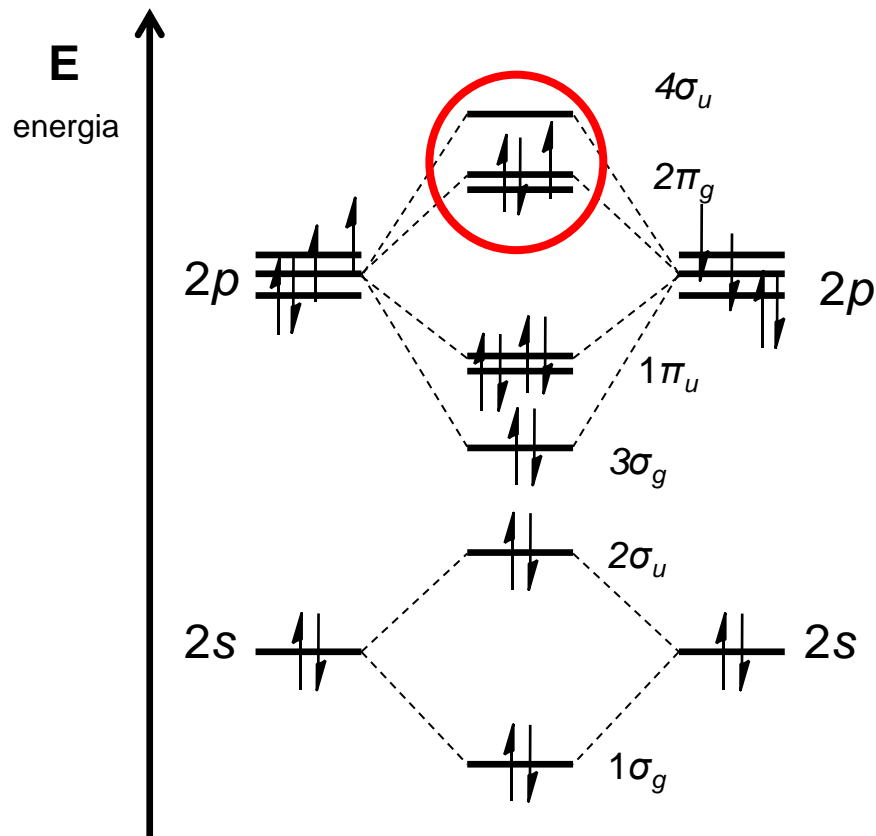
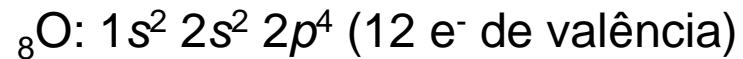
$$\text{O.L.} = \frac{1}{2} (2 - 0) = 1$$

Exemplo 2: O. L. do N<sub>2</sub>

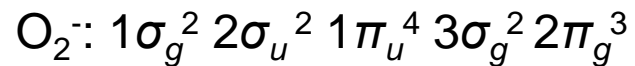


$$\text{O.L.} = \frac{1}{2} (2 - 2 + 4 + 2) = 3$$

### Exemplo 3: O íon superóxido $O_2^-$



$$O.L. = \frac{1}{2} (2 - 2 + 4 + 2 - 3) = 1,5$$

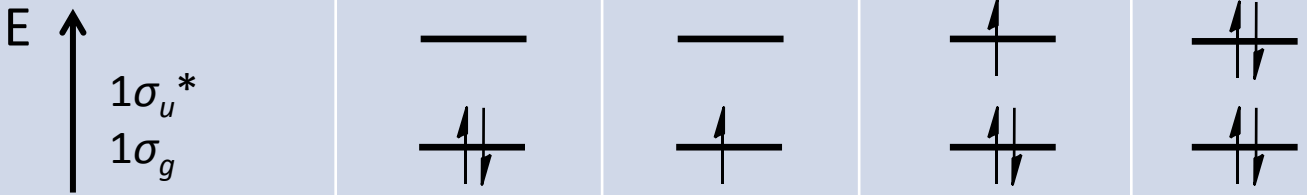


## Correlação entre grandezas físico-químicas e a O.L.

- As entalpias de ligação aumentam quando a ordem de ligação aumenta.
- Os comprimentos de ligação diminuem quando a ordem de ligação aumenta.
- Logo, a entalpia de ligação aumenta quando o comprimento de ligação diminui.



## Algumas moléculas diatômicas do 1º período

	$H_2$	$H_2^+$	$He_2^+$	$He_2$
				
Paramagnetismo	não	sim	sim	-
Ordem de Ligação	1	1/2	1/2	0
Energia de Ligação (kJ mol <sup>-1</sup> )	436	225	251	-
Comprimento de ligação (pm)	74	106	108	-

## Os orbitais de fronteira...

- São ditos orbitais moleculares de fronteira aqueles onde as reações químicas efetivamente ocorrem.

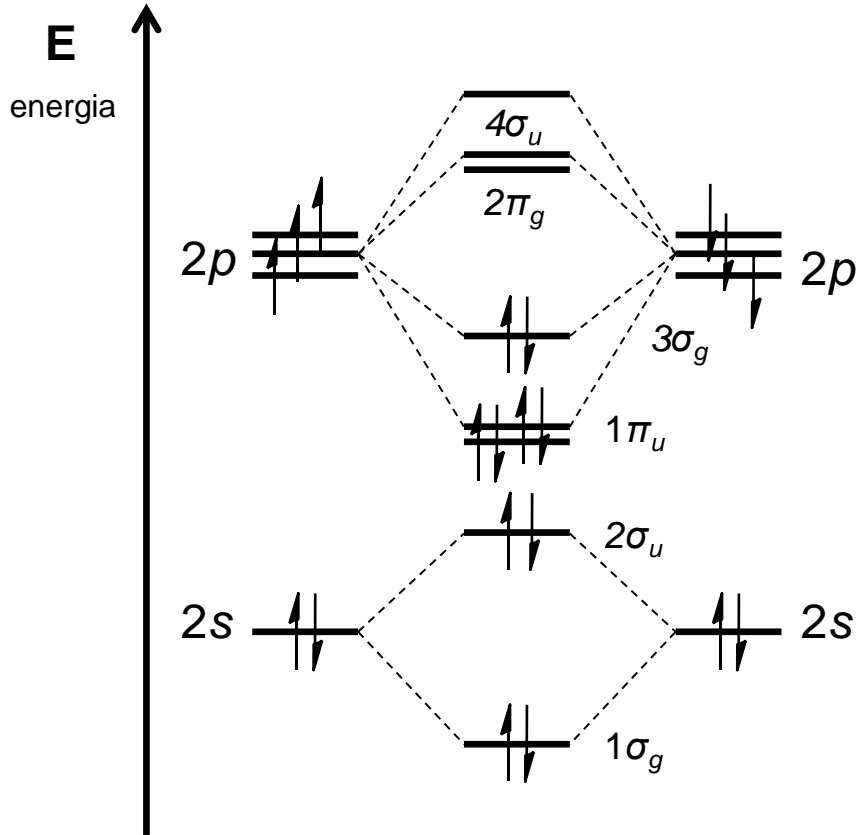
**HOMO** – “*Highest Occupied Molecular Orbital*” ou, orbital molecular de mais alta energia ocupado por pelo menos um elétron.

**LUMO** – “*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*” ou, orbital molecular de mais baixa energia não ocupado por elétrons.

**SOMO** – “*Single Occupied Molecular Orbital*” ou, orbital molecular de mais alta energia ocupado por apenas 1 elétron.

Exemplo: A molécula de nitrogênio ( $N_2$ )

${}_7N: 1s^2 2s^2 2p^3$  (10 e<sup>-</sup> de valência)



**HOMO** –  $3\sigma_g$

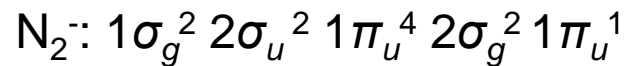
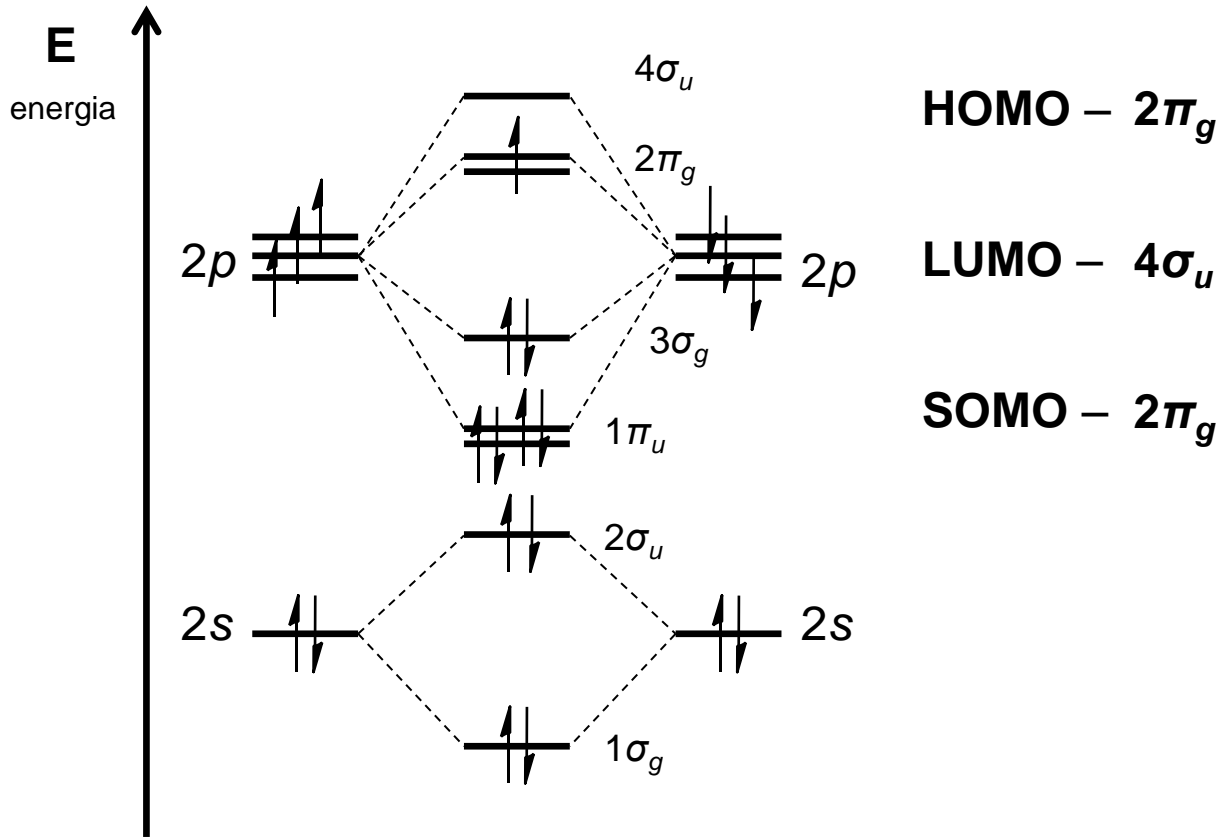
**LUMO** –  $2\pi_g$

**SOMO** – não há

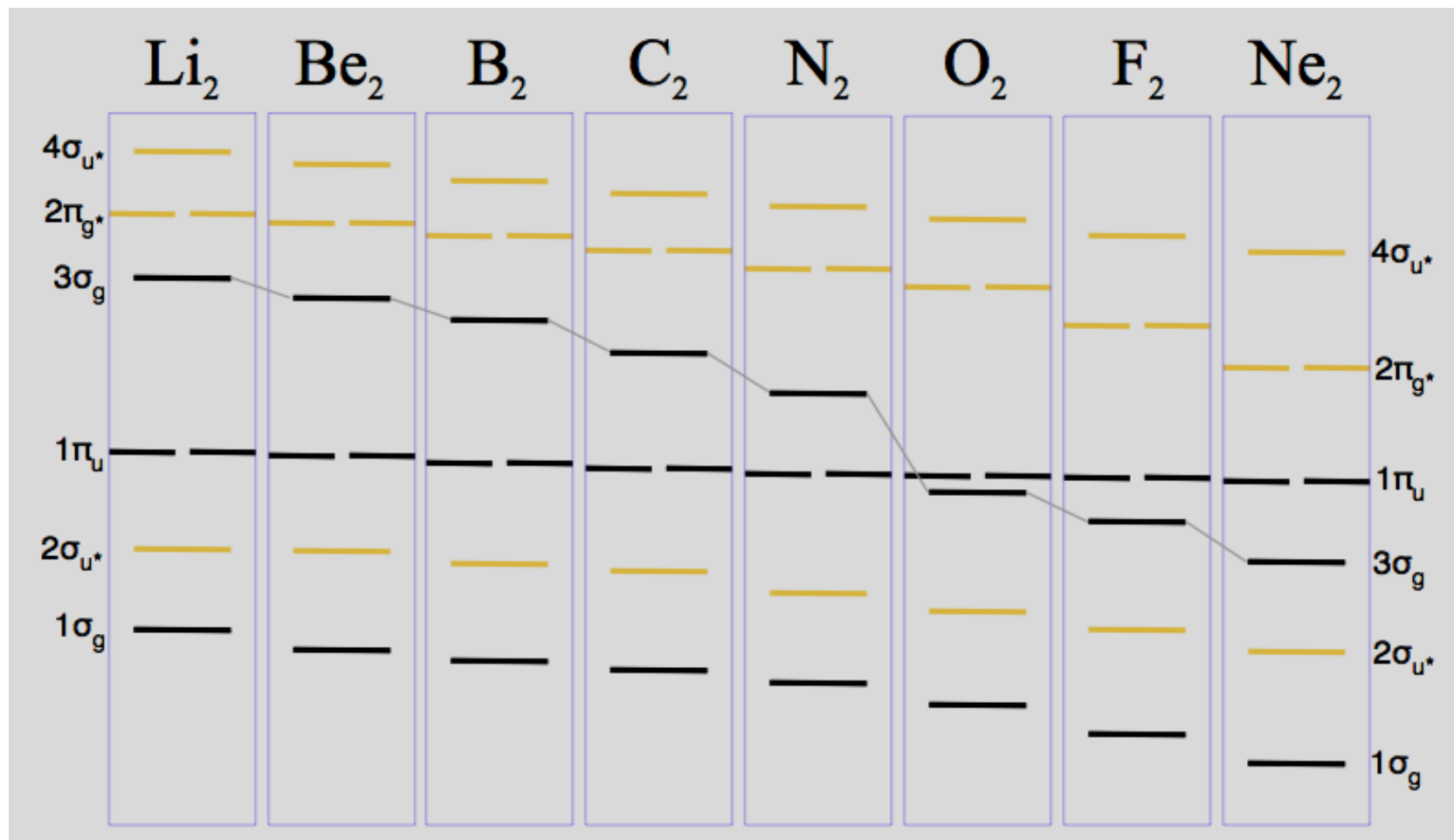
$N_2: 1\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^4 3\sigma_g^2$

Exemplo: A espécie carregada  $N_2^-$

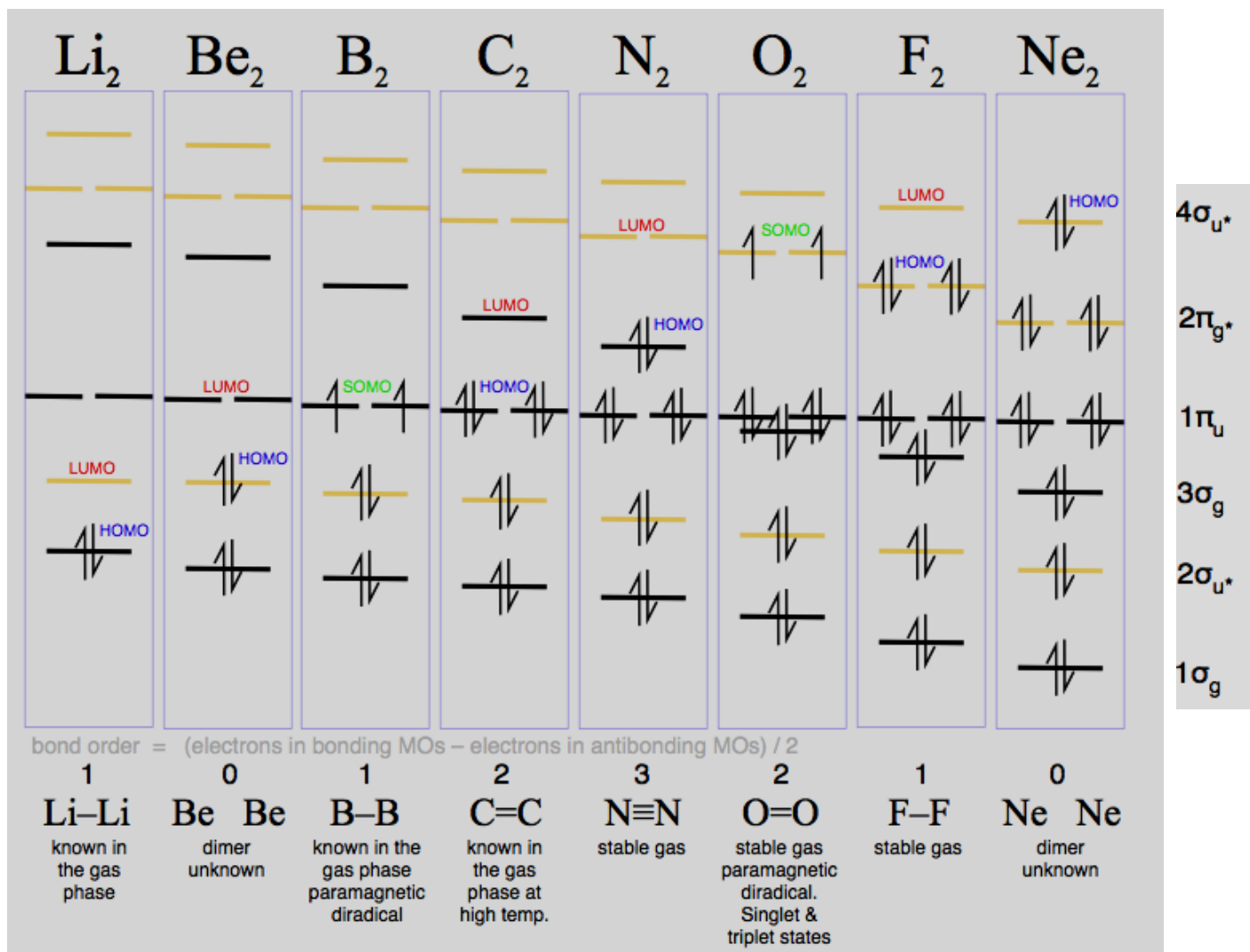
${}_7N$ :  $1s^2 2s^2 2p^3$  (10 e<sup>-</sup> de valência) + o elétron radicalar



## Diagrama de OM de espécies diatômicas do segundo período



# Diagrama de OM de espécies diatômicas do segundo período



## OM para moléculas diatômicas heteronucleares

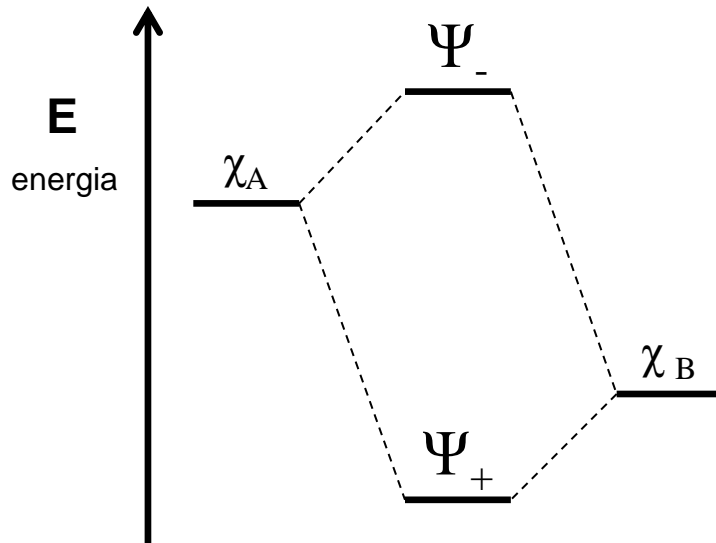
- As contribuições de cada átomo ligante (orbitais atômicos de A e B) são diferentes.

$$\Psi = C_A \chi_A + C_B \chi_B + \dots + C_i \chi_i$$

onde cada contribuição virá de cada orbital atômico com simetria adequada para que OM possam ser construídos.

- Se os átomos são distintos e a eletronegatividade de  $B > A$ , a contribuição de B ( $C_B$ ) será maior que a de A ( $C_A$ ). Desta maneira, o acréscimo da densidade de probabilidade recai mais sobre B e assim os orbitais moleculares terão um “maior caráter” de B do que do átomo A.

# O diagrama de orbitais moleculares

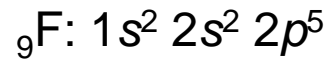
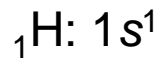


Onde  $\chi_A$  e  $\chi_B$  são os orbitais atômicos e  $\Psi_+$  e  $\Psi_-$  são os orbitais ligante e anti-ligante, respectivamente.

- Apesar de funções de onda interagirem menos intensamente quando a incompatibilidade energética entre os orbitais atômicos, este é apenas um dos fatores determinantes.

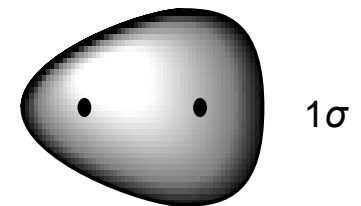
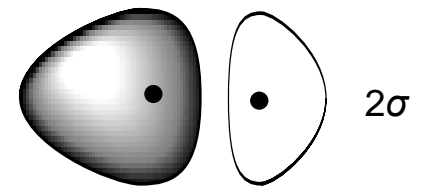
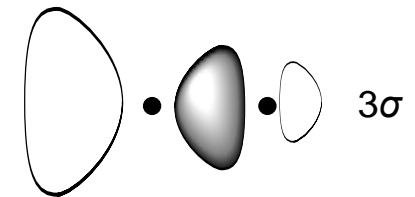
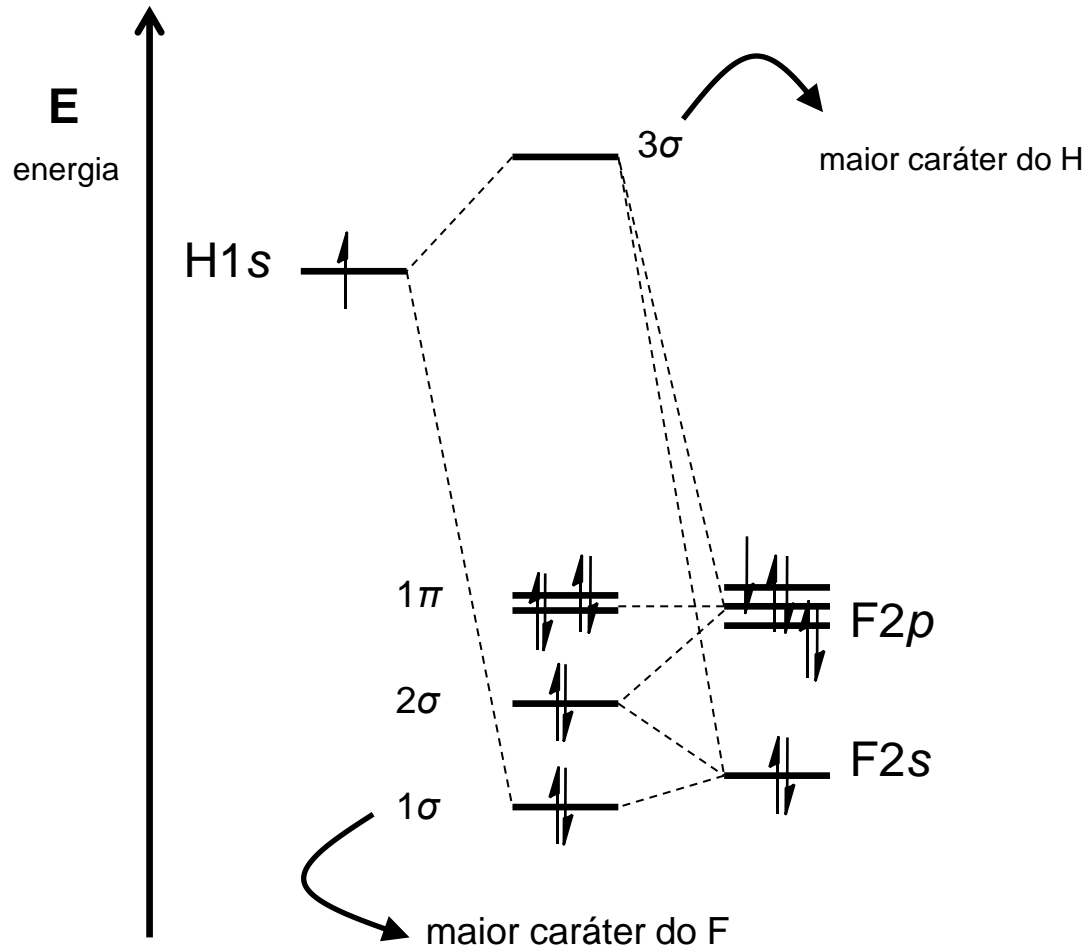


# A molécula de HF

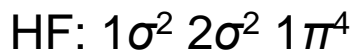
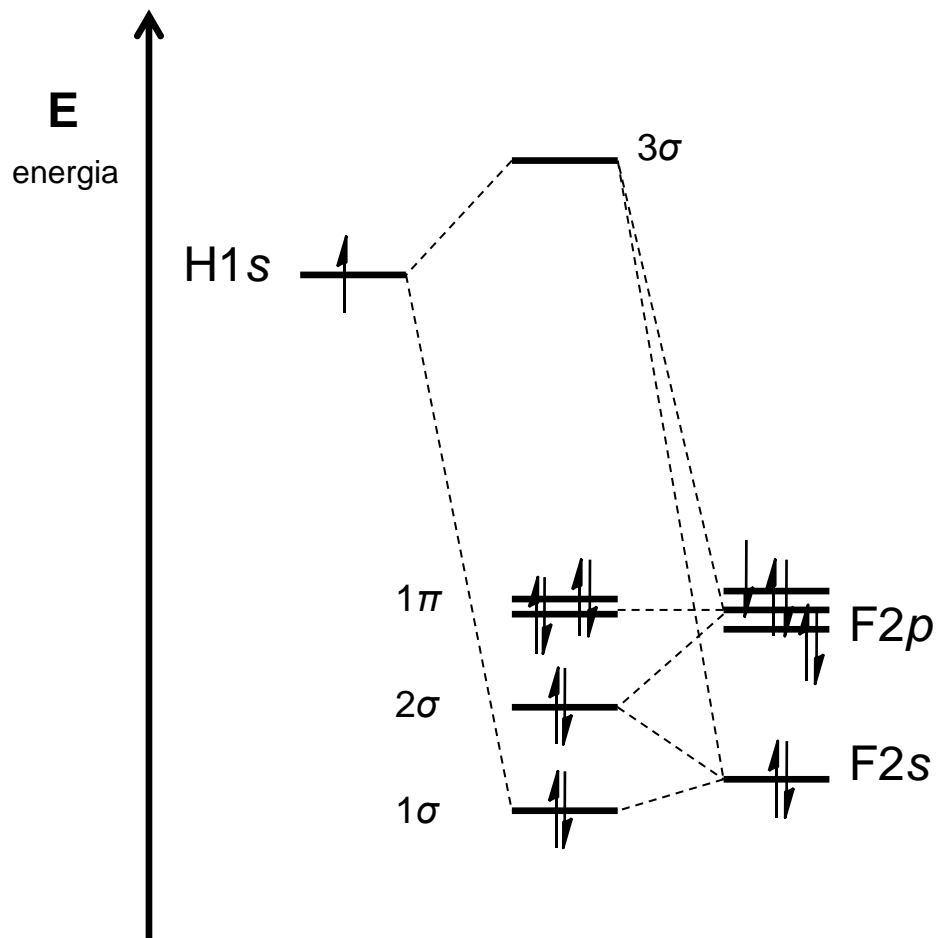


HOMO –  $1\pi$

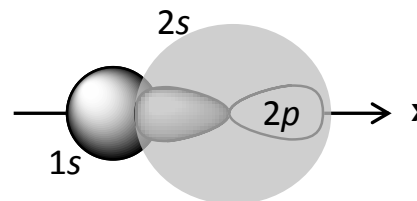
LUMO –  $3\sigma$



# A molécula de HF



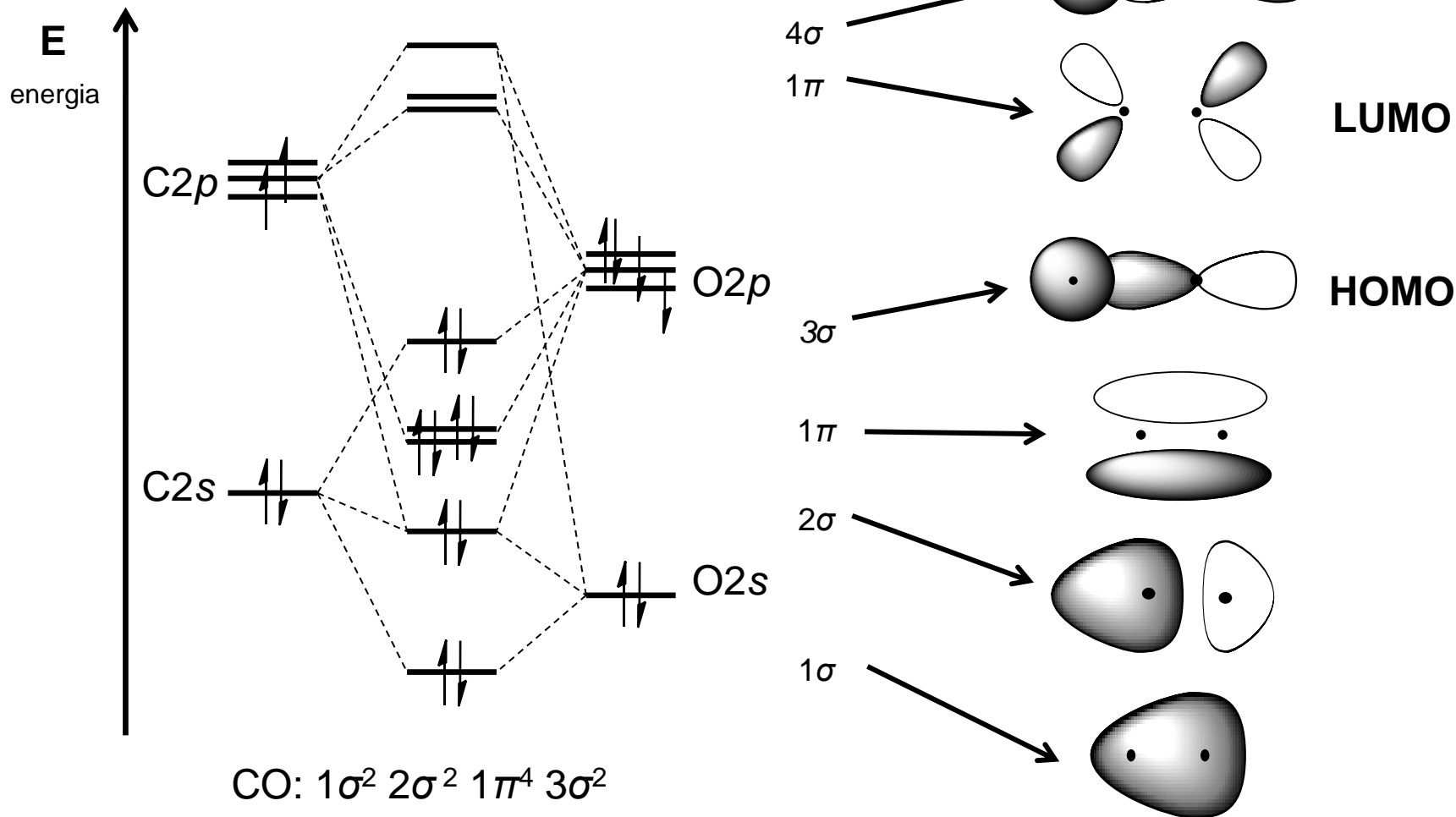
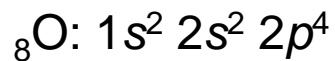
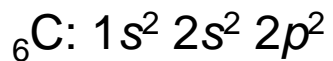
- Os orbitais sigma formados são fruto da interação do orbital atômico 1s do hidrogênio com os orbitais 2s e 2p do flúor, que estão na região internuclear.



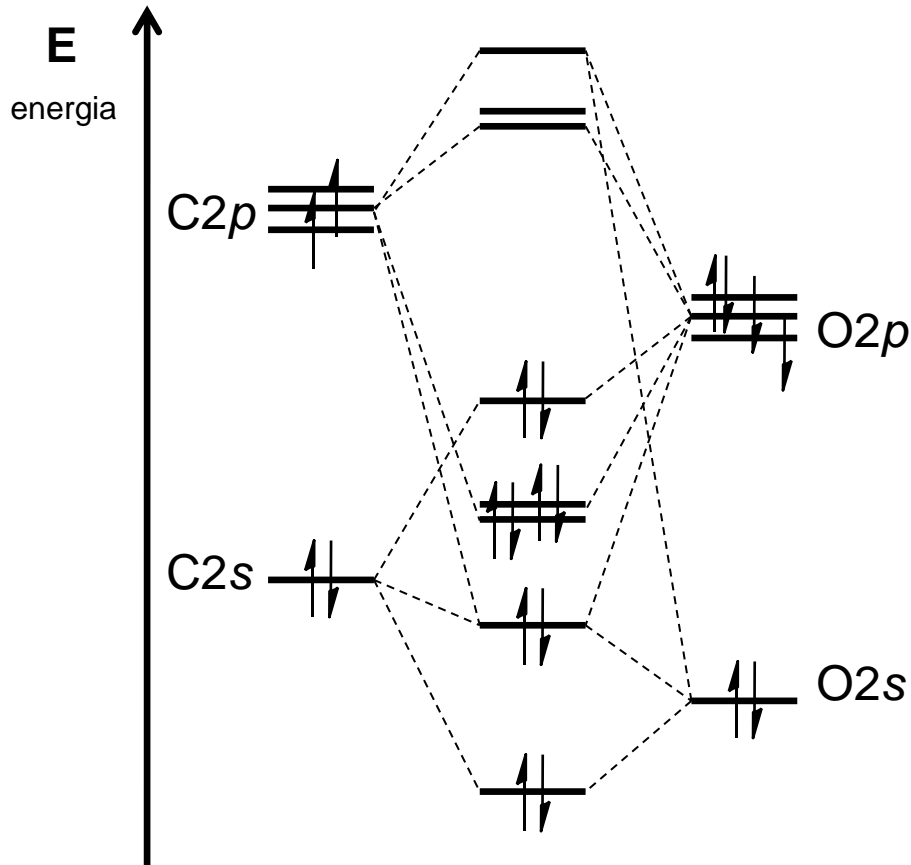
$$\Psi(x) = C_1 \chi_{H1s}(1) + C_2 \chi_{F2s} + C_3 \chi_{F2p}$$

- Dois dos três orbitais “p” do flúor são ditos não ligantes, pois não possuem simetria adequada para efetuarem ligações.

# A molécula de monóxido de carbono (CO)



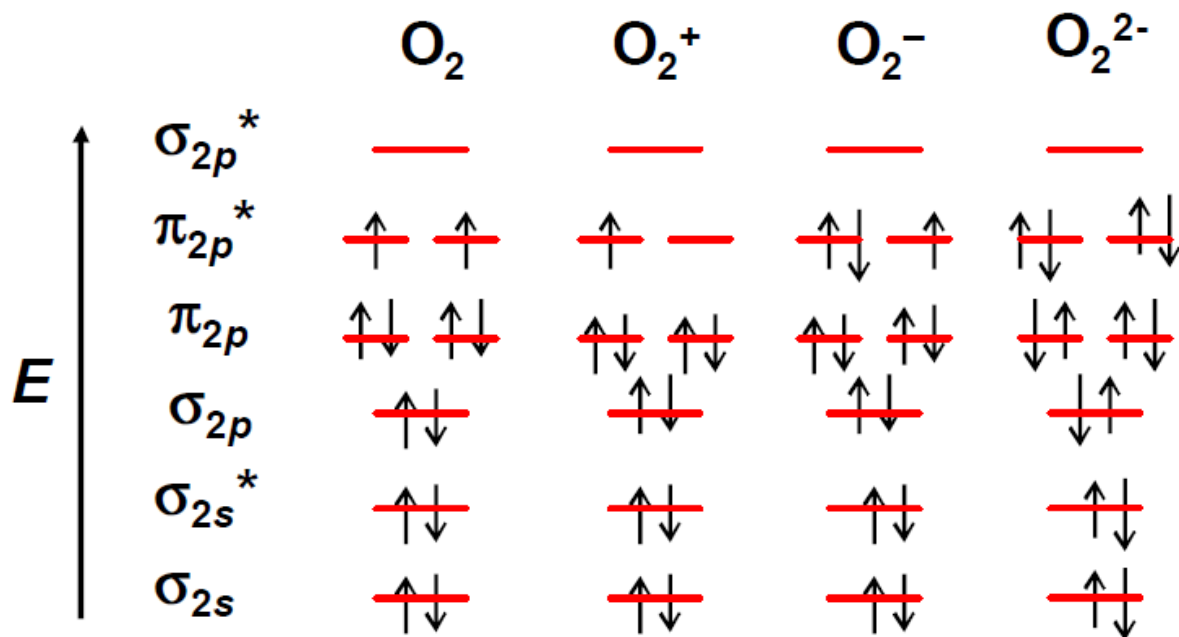
# A molécula de monóxido de carbono (CO)



- O diagrama de OM para o CO é mais complexo que o do HF devido ao fato de que os orbitais atômicos “s” e “p” de ambos os elementos (C e O) possuem simetria adequada para interação.

$$\text{O.L.} = \frac{1}{2} (2 + 2 + 4 - 2) = 3$$

Determine a ordem de ligação de cada uma das seguintes espécies:



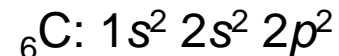
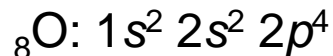
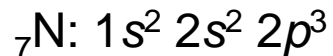
12 e-  $O_2$ : B.O. =  $(8 - 4)/2 = 2$

13 e-  $O_2^-$ : B.O. =  $(8 - 5)/2 = 1.5$

11 e-  $O_2^+$ : B.O. =  $(8 - 3)/2 = 2.5$

14 e-  $O_2^{2-}$ : B.O. =  $(8 - 6)/2 = 1$

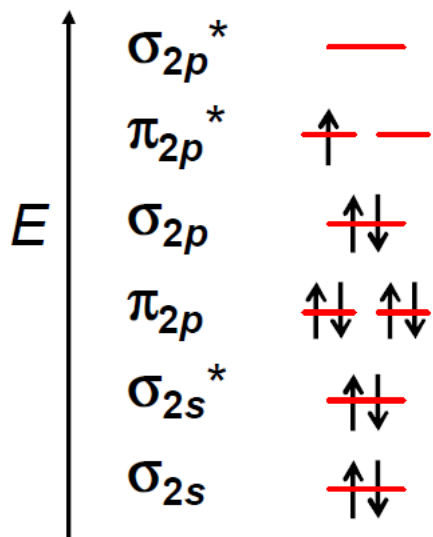
# O óxido nítrico (NO), nitrosônio (NO<sup>+</sup>) e o cianeto (CN<sup>-</sup>)



NO (11 e<sup>-</sup> de valência)

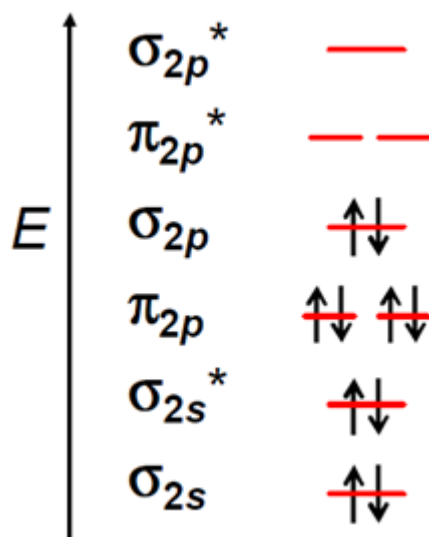
NO<sup>+</sup> (10 e<sup>-</sup> de valência)

CN<sup>-</sup> (10 e<sup>-</sup> de valência)



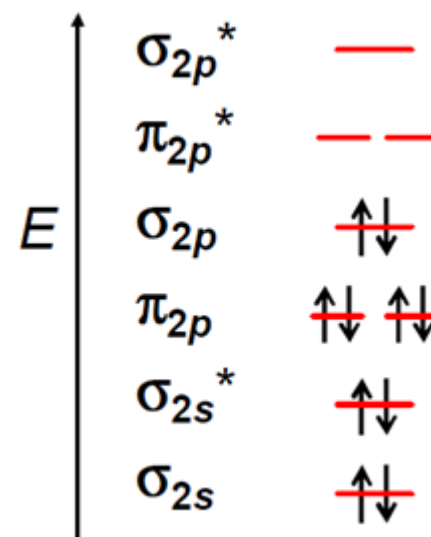
$$\text{O.L.} = \frac{1}{2} (8 - 3) = 2,5$$

paramagnética



$$\text{O.L.} = \frac{1}{2} (8 - 2) = 3$$

diamagnética



$$\text{O.L.} = \frac{1}{2} (8 - 2) = 3$$

diamagnética