

Universidade Federal do ABC

Estrutura da Matéria

Ligação química II

<http://professor.ufabc.edu.br/~pieter.westera/Estrutura.html>

Moléculas

Compostas por **átomos**, em geral **não-metais**, ligados por **ligações covalentes**.

Moléculas são as **menores unidades** de certos materiais.

Teoria da Ligação de Valência

Ligações σ e π

Hibridização de orbitais

Teoria dos Orbitais Moleculares

Orbitais moleculares

Ordem de ligação

Ligações em Moléculas Diatômicas

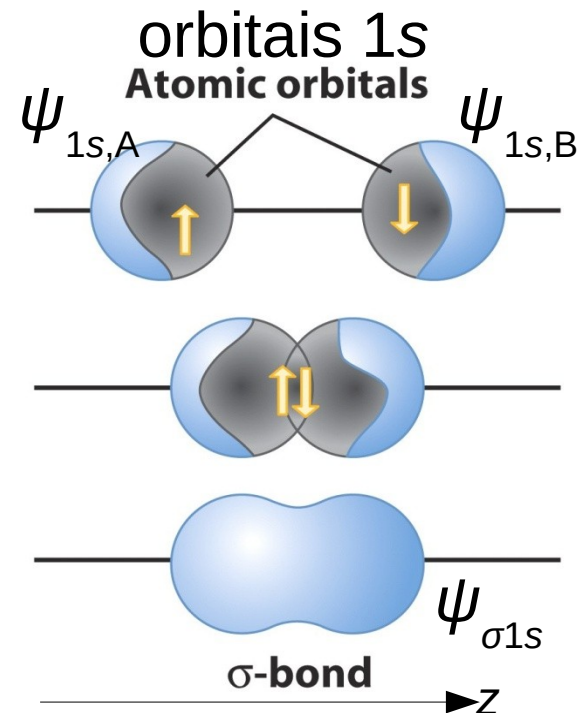
Teoria da Ligação de Valência

O que acontece realmente numa ligação covalente?

Sobreposição de orbitais atômicas
=> orbital de ligação.

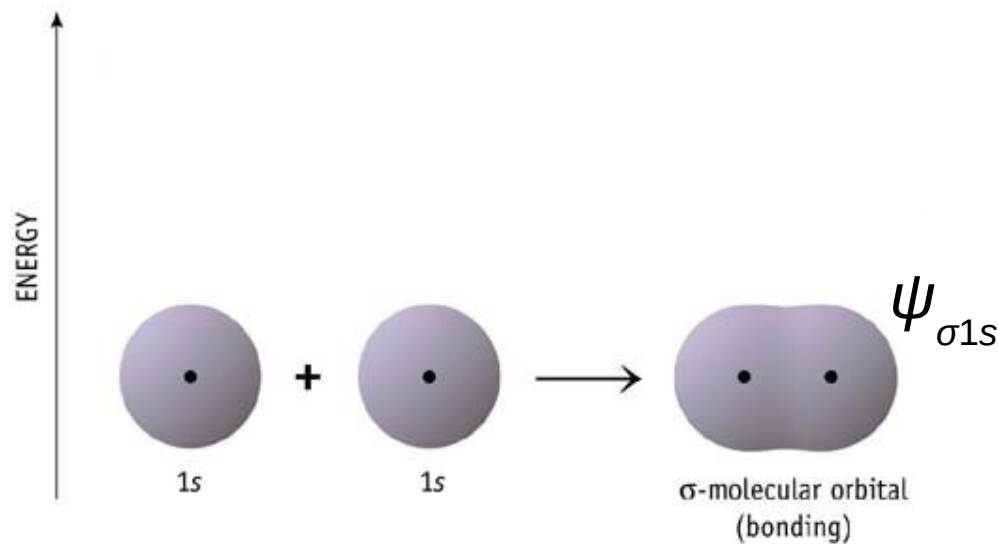
Orbitais de ligação, que têm, vistos na direção da reta que liga os dois átomos, normalmente tido como eixo z, a **aparência** de um **orbital s** (redonda), se chamam **orbitais σ** (“s grego”).

O orbital σ pode conter **dois elétrons**, um com **spin pra cima** e um com **spin pra baixo**, igual como os orbitais atômicos. Como cada átomo contribui 1 e⁻, estes dois lugares são ocupados.
=> **O orbital da ligação contém dois elétrons.**



Teoria da Ligação de Valência

O que acontece realmente?



A **função de onda** do orbital de ligação é (aproximadamente) uma **combinação linear** dos dois orbitais atômicos.

Existem duas combinações possíveis:

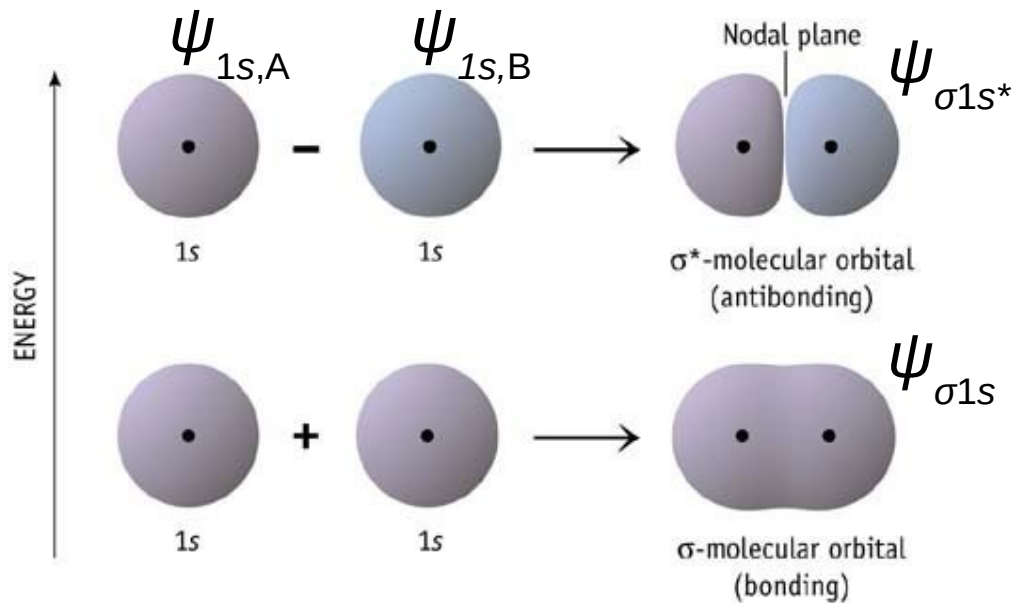
$$\psi_{\sigma_{1s}} = \psi_{1s,A} + \psi_{1s,B} \quad e$$

$$\psi_{\sigma_{1s}^*} = \psi_{1s,A} - \psi_{1s,B} \quad .$$

No orbital σ_{1s} os dois orbitais atômicos **se amplificam** no espaço **entre os dois núcleos** => A **probabilidade** de encontrar os elétrons lá é **alta**. Os elétrons que, então, encontram-se maior parte do tempo entre os núcleos, **puxam** os dois núcleos para o **centro**.
=> Eles “ligam a molécula”. Por isto, o **orbital σ_{1s}** é chamado **ligante**.

Teoria da Ligação de Valência

O que acontece realmente?



© 2003 Thomson - Brooks/Cole

A **função de onda** do orbital de ligação é (aproximadamente) uma **combinação linear** dos dois orbitais atômicos.

Existem duas combinações possíveis:

$$\psi_{\sigma 1s} = \psi_{1s,A} + \psi_{1s,B} \quad e$$

$$\psi_{\sigma 1s^*} = \psi_{1s,A} - \psi_{1s,B}$$

No orbital σ^*_{1s} os dois orbitais atômicos **se cancelam** no espaço **entre os dois núcleos** => A **probabilidade** de encontrar os elétrons lá é **baixa**. Os elétrons que, então, encontram-se maior parte do tempo fora do espaço entre os núcleos, **puxam** os dois núcleos para **fora**. => Eles “separam a molécula”. Por isto, o **orbital σ^*_{1s}** é chamado **anti-ligante**, simbolizado pela estrelinha.

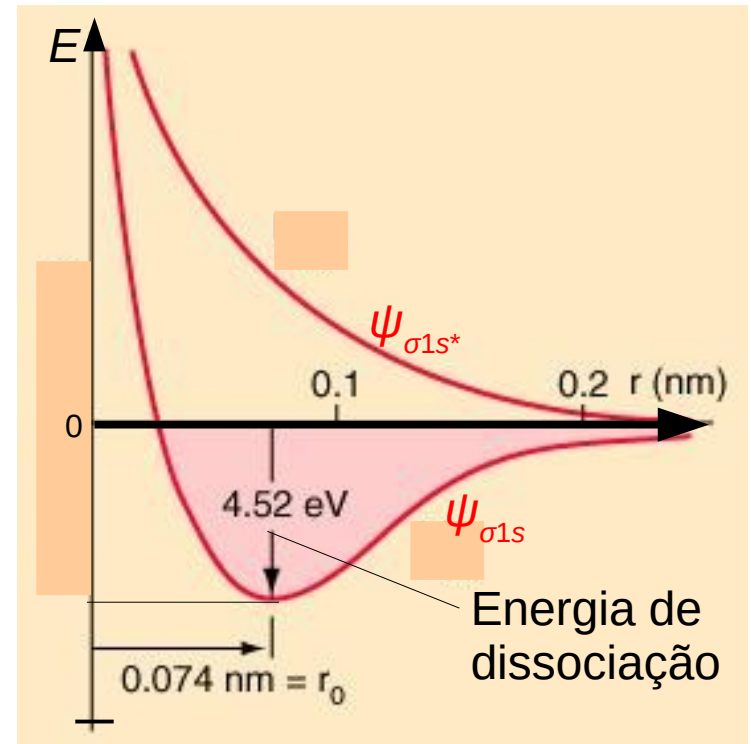
Teoria de Ligação de Valência

Podemos desenhar um diagrama que mostra as **energias totais** para os **possíveis orbitais moleculares** em função da **distância** entre os dois átomos, r .

O **mínimo** se encontra na curva de $\psi_{\sigma_{1s}}$ em $r = 0.074$ nm.

=> Esperamos que na **molécula** de H_2 o **orbital** da **ligação** seja uma **combinação simétrica** dos **orbitais atômicos**, então o orbital **ligante**, e que a **distância** entre os **núcleos** seja de **0.074 nm**.

Os elétrons **não** se encontrarão no orbital **antiligante** e $\psi_{\sigma_{1s}^*}$ (enquanto no estado fundamental), já que este tem **energia maior**.

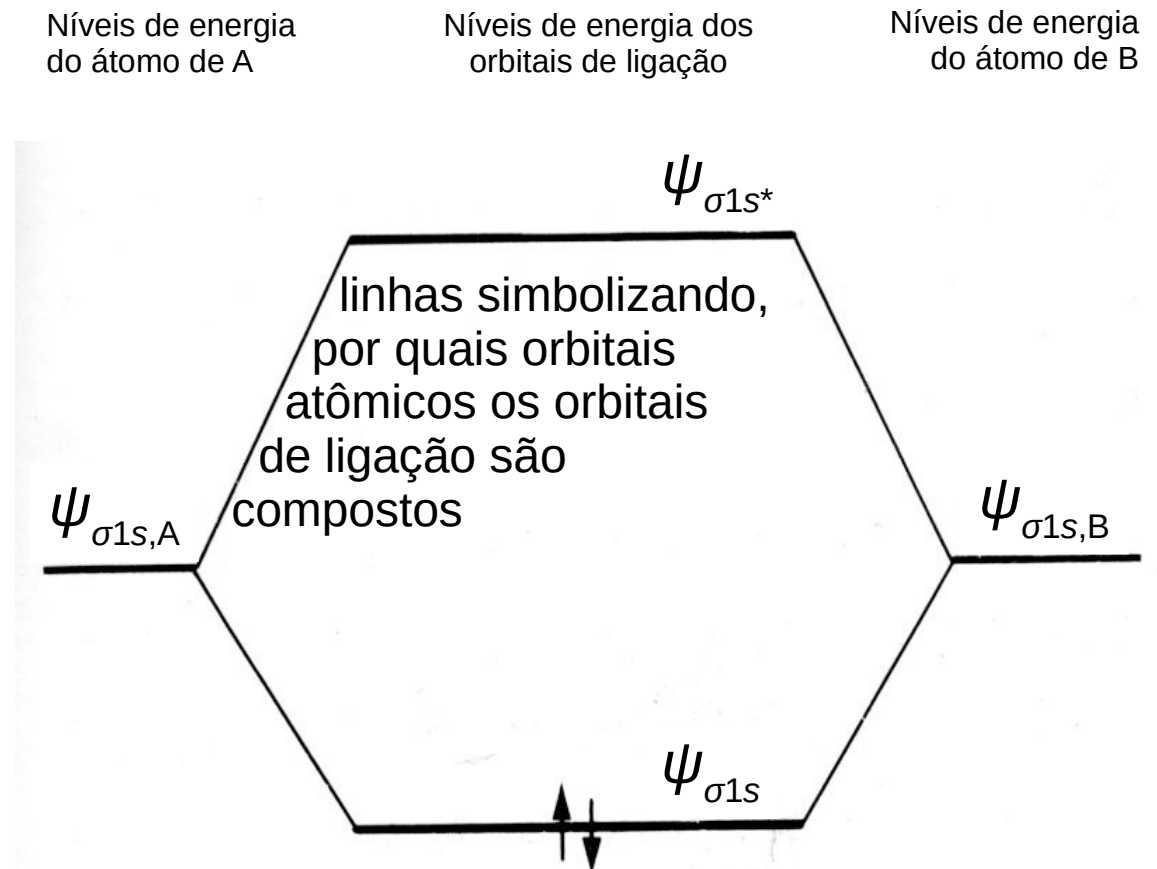


Teoria de Ligação de Valência

Diagrama de Energias de Orbitais de Ligação

Podemos visualizar a ocupação de orbitais em um diagrama de energias de orbitais de ligação.

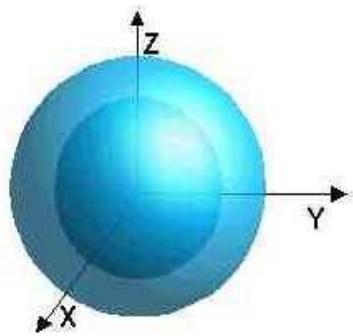
Os elétrons são simbolizados por \uparrow : e⁻ com spin pra cima, e \downarrow : e⁻ com spin pra baixo.



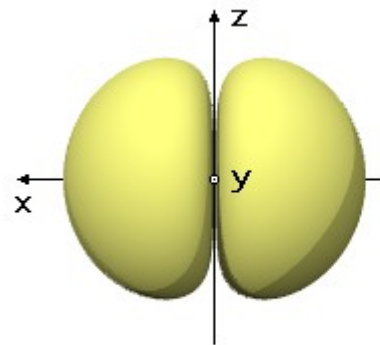
Teoria da Ligação de Valência

E os átomos do segundo período, Li a Ne?

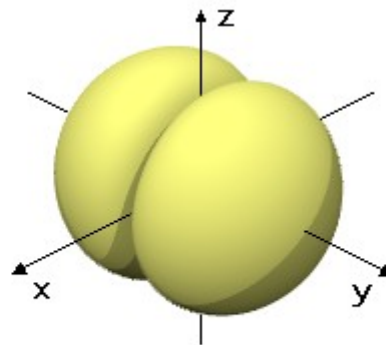
Tratando de ligações químicas envolvendo átomos do **segundo período**, $n = 2$, temos que levar em conta os **orbitais atômicos $2s$, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$** .



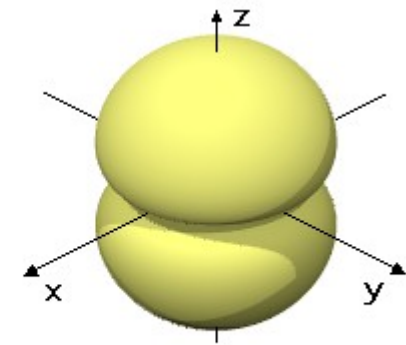
Orbital s



Orbital p_x



Orbital p_y



Orbital p_z

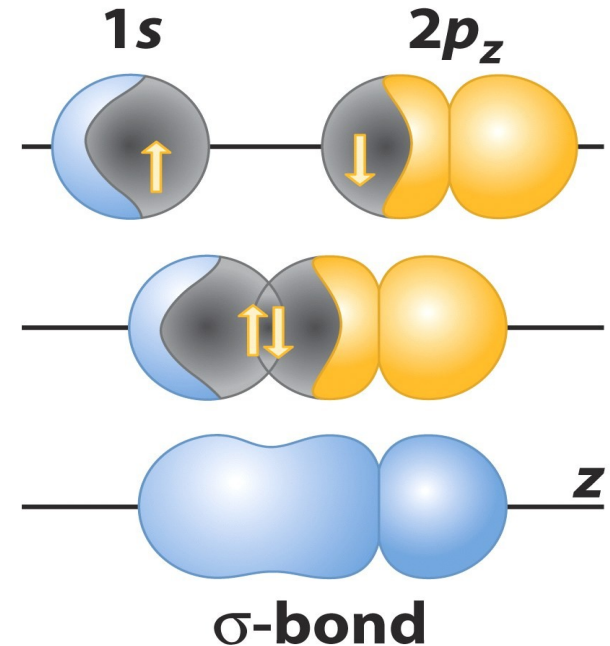
Fazendo isto, surgem novos tipos de **orbitais de ligações**, **superposições** de dois **orbitais atômicos**.

Teoria da Ligação de Valência

E os átomos do segundo período, Li a Ne?

Quando um orbital **tipo s** (p. e. o orbital $1s$ de um átomo de hidrogênio) e um **orbital tipo p** (p. e. o orbital $2p_z$ de um átomo de fluor) se sobrepõem, se forma um outro tipo de **orbital σ** , com um lóbulo adicional do lado do átomo que contribui o orbital tipo p .

(Também existe uma combinação anti-ligante, com três lóbulos).



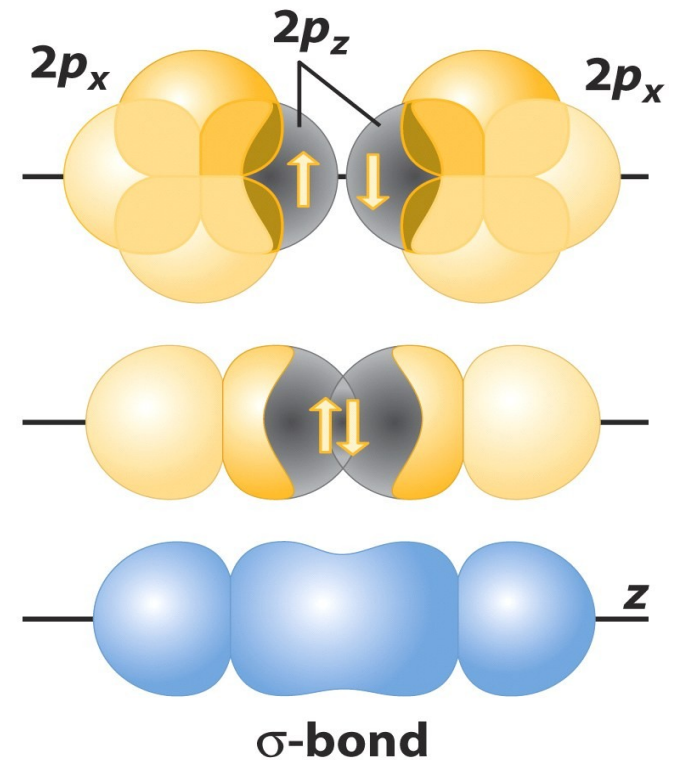
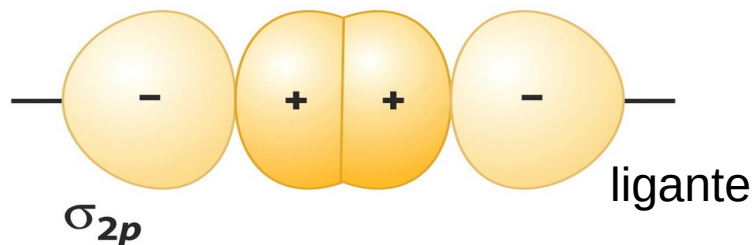
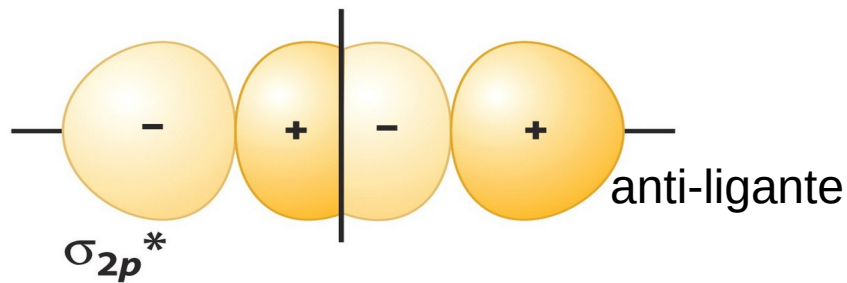
p. e. Fluoreta de hidrogênio, HF

Teoria da Ligação de Valência

E os átomos do segundo período, Li a Ne?

Quando dois orbitais **tipo p** se sobrepõem no sentido **cabeça-cabeça**, se forma um terceiro tipo de **orbital σ** , com lóbulos adicionais do lado de cada átomo

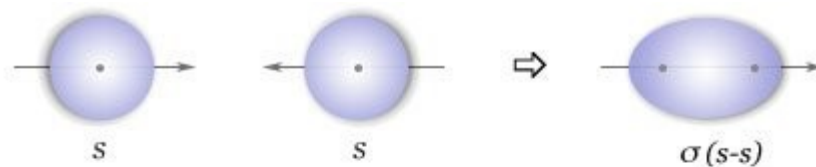
Também existe uma versão anti-ligante:



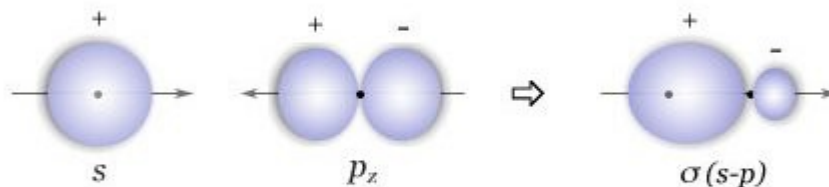
Teoria da Ligação de Valência

Resumo das Ligações tipo σ

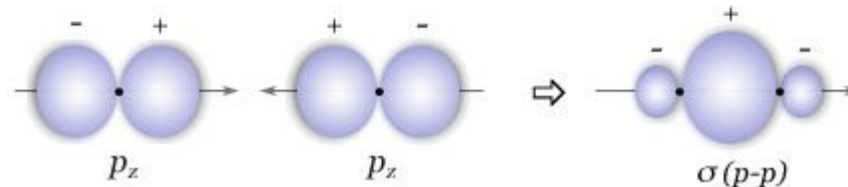
Superposição de **2 orbitais s**



Superposição de **1 orbital s e um orbital p** (localizado no eixo internuclear)



Superposição de **2 orbitais p** (cabeça-cabeça)



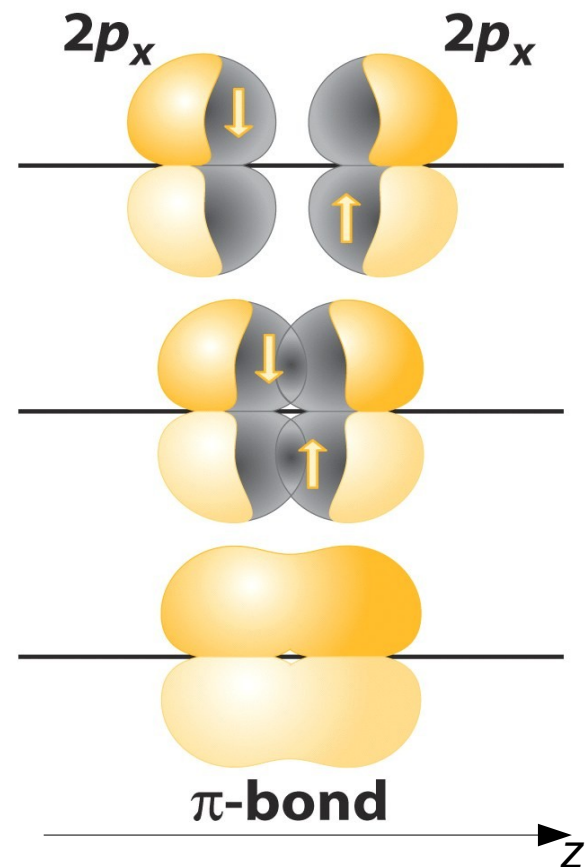
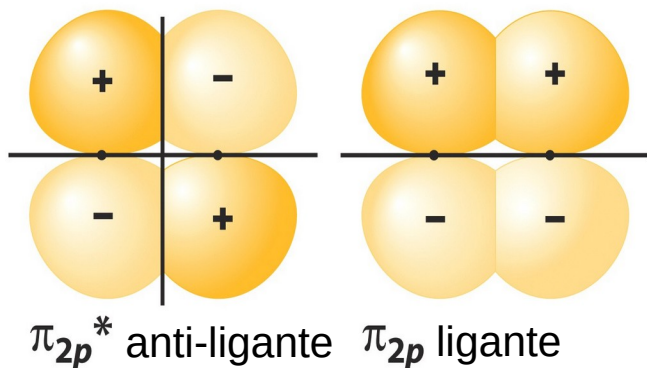
Para cada um destes orbitais existe uma variante **ligante** e uma **anti-ligante**.

Teoria da Ligação de Valência

E os átomos do segundo período, Li a Ne?

Quando dois orbitais **tipo p** se sobrepõem de jeito **lateral** (por exemplo 2 orbitais p_x ou p_y), se forma um orbital de ligação **tipo π** (“p grego”), chamado assim pela **aparência similar** a um **orbital atômico p** (dois lóbulos) visto na direção da reta que liga os dois átomos, normalmente tido como eixo z

Também existe um orbital anti-ligante:



Teoria da Ligação de Valência

Ligações múltiplas

Exemplo nitrogênio N_2

O átomo de nitrogênio tem 3 orbitais “semi-cheios”,

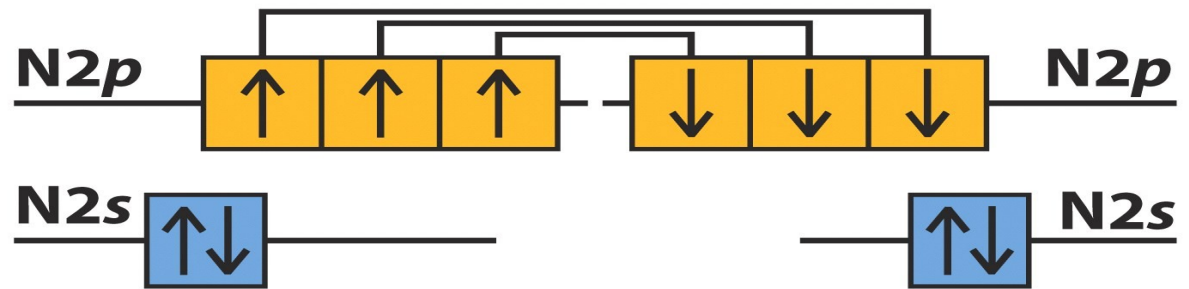
q. d. ocupados por apenas um elétron, os orbitais p_x , p_y e p_z ,

símbolo de Lewis: $\cdot\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{N}}}\cdot$

=> Na molécula de N_2 , os dois orbitais p_z formam uma ligação tipo σ ,

os orbitais p_x formam um orbital tipo π , π_x , e os p_y formam um π_y ,

o que resulta numa ligação tripla: $\text{:N}\equiv\text{N:}$

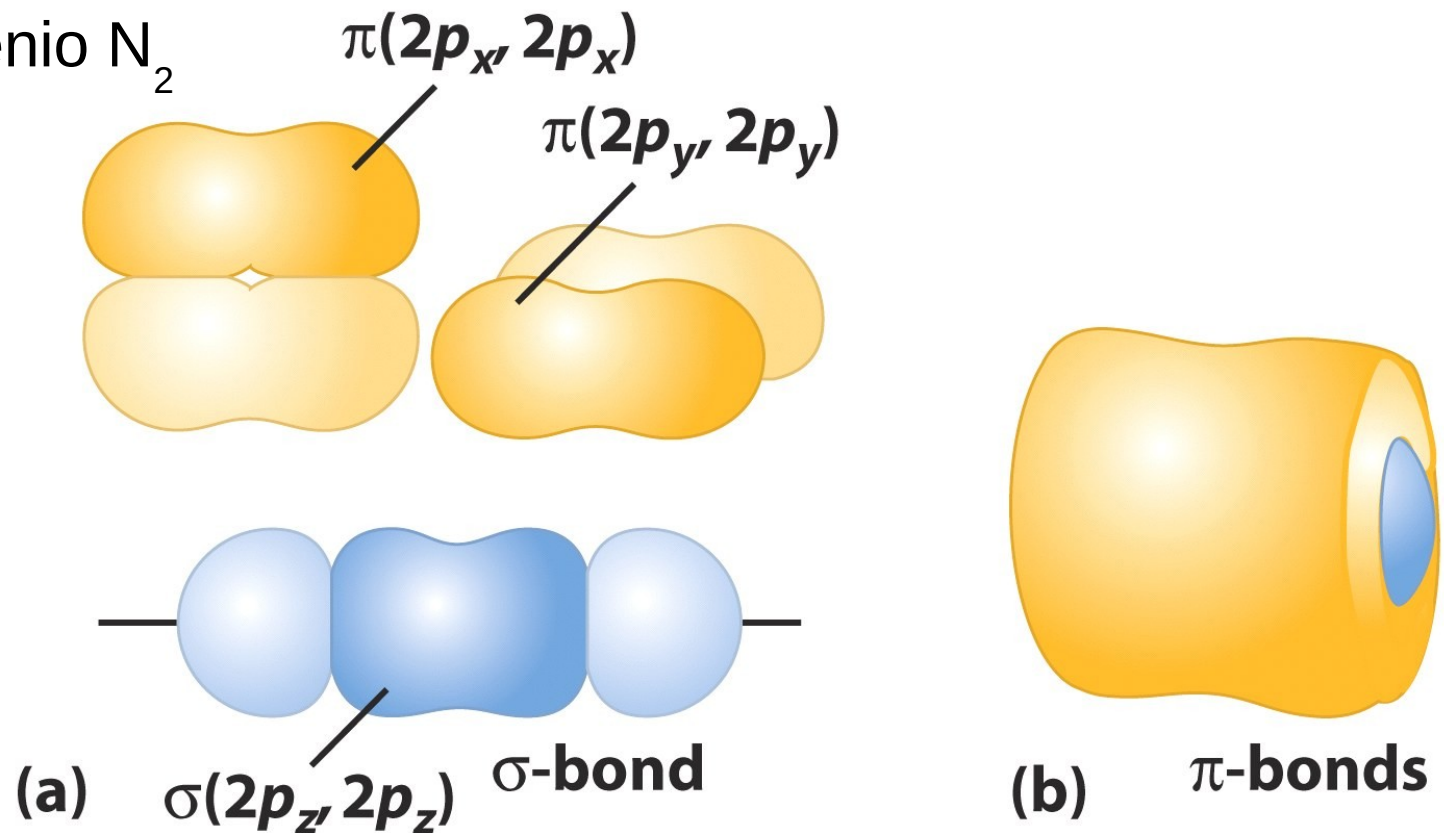


34 Nitrogen, N_2

Teoria da Ligação de Valência

Ligações múltiplas

Exemplo nitrogênio N_2



Teoria da Ligação de Valência

Ligações múltiplas

De acordo com a Teoria da Ligação de Valência, podemos descrever as **ligações múltiplas** da seguinte forma:

Uma ligação **simples** é uma ligação σ .

Uma ligação **dupla** é **uma** ligação σ mais **uma** ligação π .

Uma ligação **tripla** é **uma** ligação σ mais **duas** ligações π .

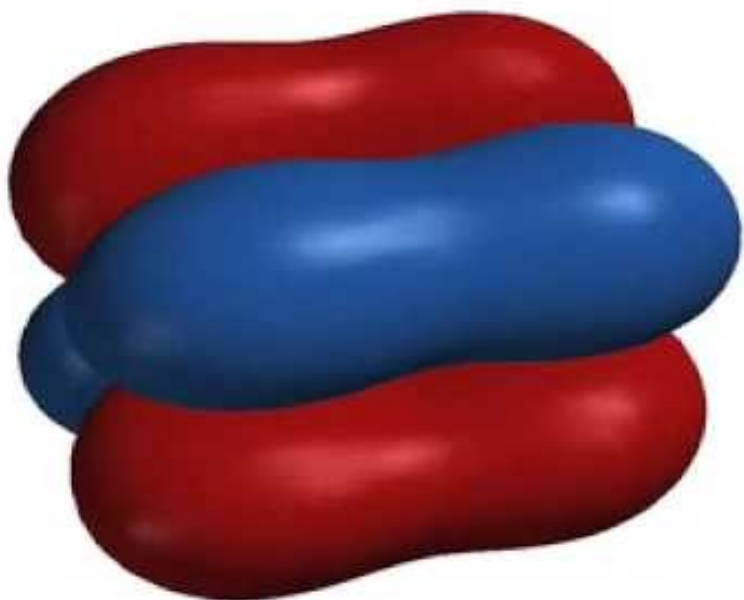
A **força** da ligação depende do **grau de superposição** dos **orbitais atômicos**.

Uma **ligação dupla** influencia na **forma** da **molécula**, já que impede a rotação da molécula.

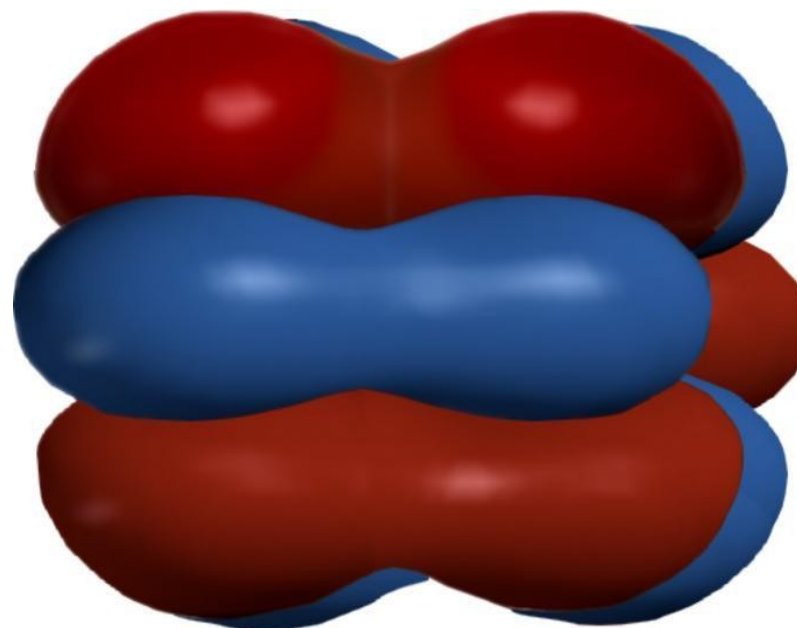
Teoria da Ligação de Valência

Ligações covalentes de períodos além da segunda

De maneira análoga, existem ligações δ , φ , γ ,... também.



orbital δ (ligante)



orbital φ (ligante)

Ligações Heteronucleares

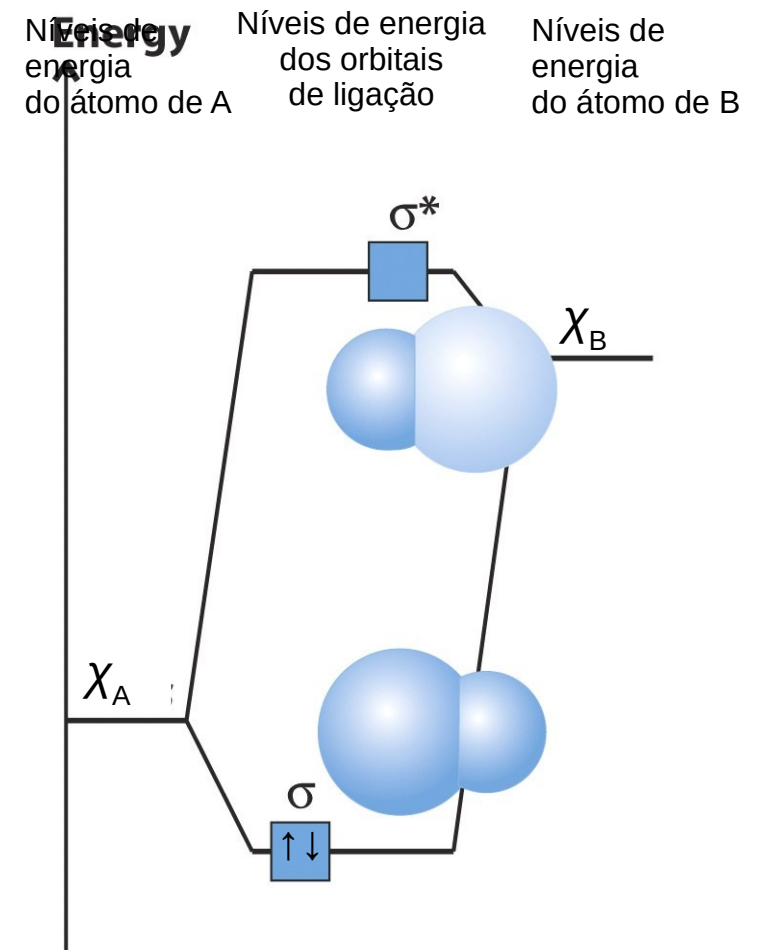
São ligações entre **átomos diferentes**, p. e. nas moléculas de fluoreta de hidrogênio, HF, CO, etc..
=> assimétricas

Se o orbital do átomo A tem **energia menor**, ele contribui **mais** para o **orbital de ligação de menor energia** (aqui σ).
=> Os **elétrons** ficam mais **perto** deste átomo, onde se encontrará uma **carga parcial negativa** δ_- .

O outro terá uma **carga parcial positiva** δ_+ .
=> **Ligação covalente polar**.

O orbital de ligação de **maior energia** terá **maior contribuição** do orbital atômico de **maior energia**, o do átomo B, e será **antiligante** (aqui σ^*).

Diagrama de orbitais de ligação

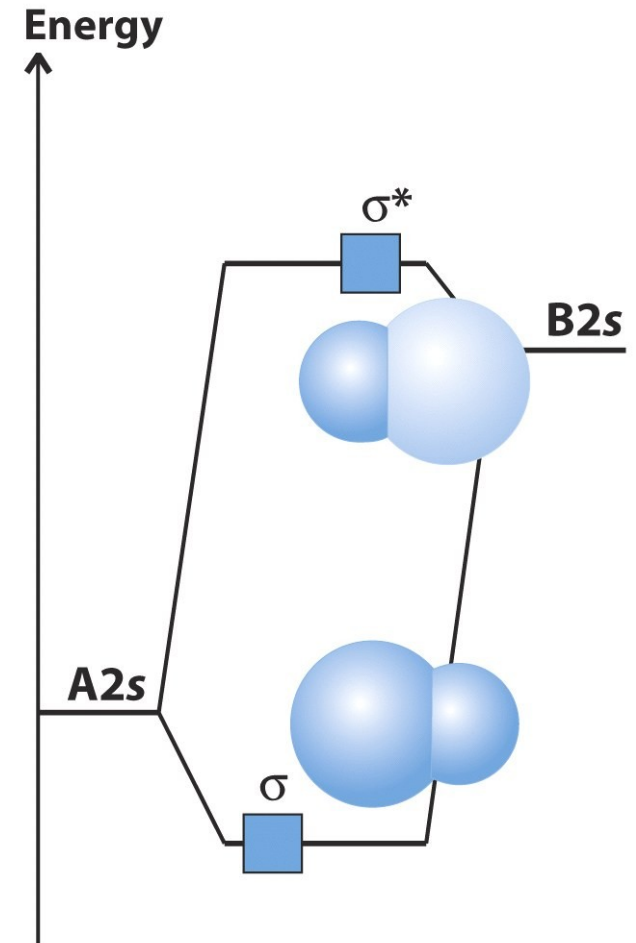


Ligações Covalentes vs. Iônicas

Uma **ligação iônica** pode ser visto como um caso extremo de uma **ligação covalente polar**, onde o orbital de um dos dois átomos, o **não-metal**, entra com peso **um**, e o outro, o **metal**, com peso **zero**.

=> O **orbital molecular** dos **elétrons de ligação** é 100 % um **orbital atômico do não-metal**, e por 0 % um orbital do metal.

=> Os **elétrons** ficam no **não-metal**.



Moléculas Poliatômicas

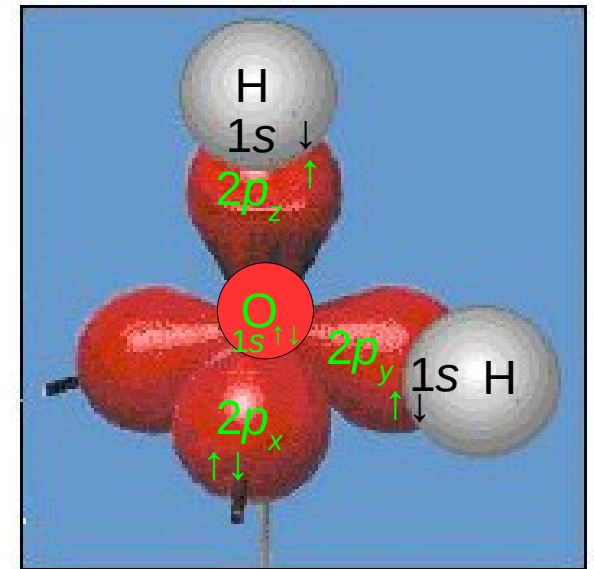
Em moléculas poliatômicas (i. e. com > 2 átomos) há **mais** que **uma ligação**, e pode haver **interações** entre os **elétrons** nos **orbitais** e/ou os **núcleos** envolvidos, **modificando** os **orbitais** das **ligações** e a **geometria** da **molécula**.

Exemplo: H_2O (H: $1s^1$, O: $1s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$)

O átomo de **oxigênio** tem **dois orbitais $2p$** “semi-cheios” (e os outros orbitais, $1s$ e o terceiro $2p$, cheios), e os dois átomos de **hidrogênio**, **1 orbital $1s$** semi-cheio cada um.

=> Os 2 orbitais $2p$ do O farão **ligações σ** com os orbitais $1s$ dos H.

Esperamos uma molécula em forma de “L” com um ângulo reto entre as duas ligações



Moléculas Poliatômicas

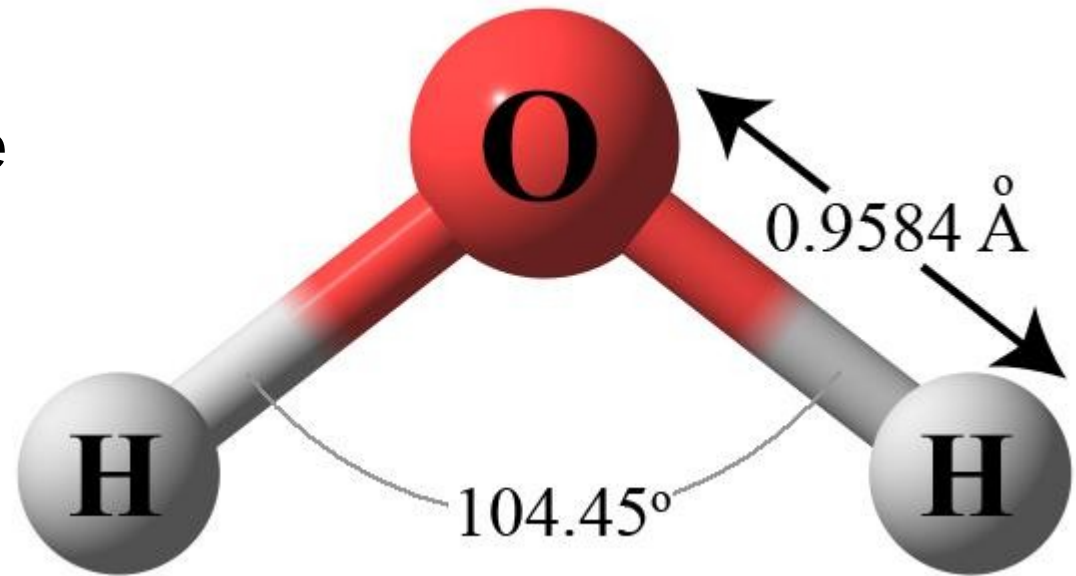
Exemplo: H₂O

Porém, na prática observa-se um ângulo de 104.5°.

Isto, por que os **elétrons** das **ligações** e dos **pares** de **elétrons não-ligantes** se **repelem**, e os dois **núcleos** de **H** (prótons) também.

Fenômeno chamado Repulsão do Par de Elétrons no Nível de Valência (RPENV) ou **VSEPR** (do inglês *Valence Shell Electron Pair Repulsion*).

=> Aula passada



Promoção e Hibridização de Orbitais

Exemplo: Carbono

O átomo de **carbono** tem **dois orbitais 2p** “semi-cheios” (e o 1s, cheio, e o 3º 2p, vazio).

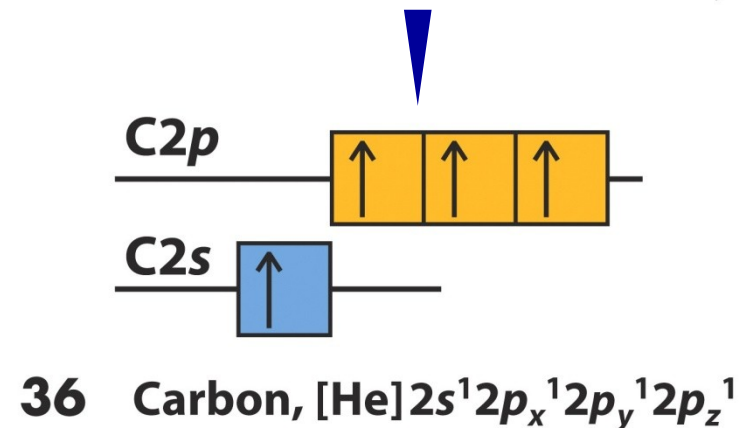
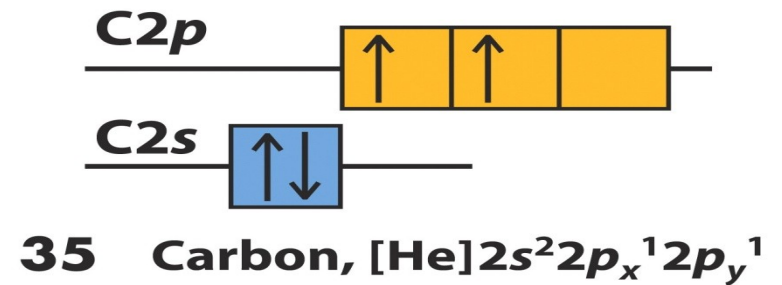
=> Ele deveria fazer **2 ligações**.

Porém: Às vezes, o carbono faz **4 ligações**!

Ele faz isto por **promoção** de um **elétron 2s** para o terceiro orbital **2p**,

e a formação de **orbitais híbridos**, combinações lineares dos 4 orbitais 2s, 2p_x, 2p_y e 2p_z, chamadas **orbitais híbridos**, cada um podendo fazer uma ligação.

A **energia** perdida na **promoção** do **elétron** é (sobre-)recompensada pela energia ganha fazendo mais **ligações químicas**.



Promoção e Hibridização de Orbitais

Exemplo: Carbono

Como são estes orbitais híbridos?

Depende da molécula sendo formada.

Os orbitais híbridos envolvem o orbital s e um, dois ou três dos orbitais p .

Regra geral (aqui, e em aplicações passadas e futuras):

A **hibridização** de **N orbitais** leva a **N orbitais híbridos**.

$s + 1$ orbital p : 2 orbitais híbridos chamados sp

$s + 2$ orbitais p : 3 orbitais híbridos chamados sp^2

$s + 3$ orbitais p : 4 orbitais híbridos chamados sp^3

As **energias** dos orbitais s e p **não** são **iguais**, mas **próximas**, permitindo mesmo assim a **combinação** deles. A **energia** dos **orbitais híbridos** será da **mesma ordem** também, mas não necessariamente entre os dois valores (mais detalhes sobre isto na disciplina IAM).

Promoção e Hibridização de Orbitais

Exemplo: Carbono

Metano (CH_4)

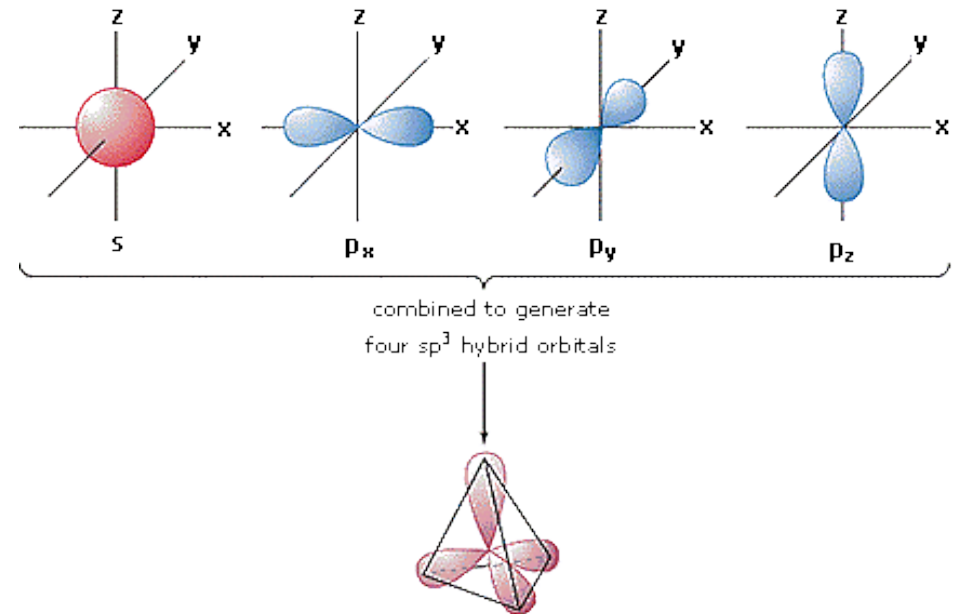
Nesta molécula, o átomo de carbono faz a **hibridização sp^3**

$$h_1 = s + p_x + p_y + p_z$$

$$h_2 = s - p_x - p_y + p_z$$

$$h_3 = s - p_x + p_y - p_z$$

$$h_4 = s + p_x - p_y - p_z$$



o que resulta em uma geometria **tetraédrica**, cada orbital apontando na direção de um dos cantos de um tetraedro centrado no átomo de carbono (nas direções $(1,1,1)$, $(-1,-1,1)$, $(-1,1,-1)$ e $(1,-1,-1)$). O ângulo entre cada par de orbitais híbridos é de $109,47^\circ$.

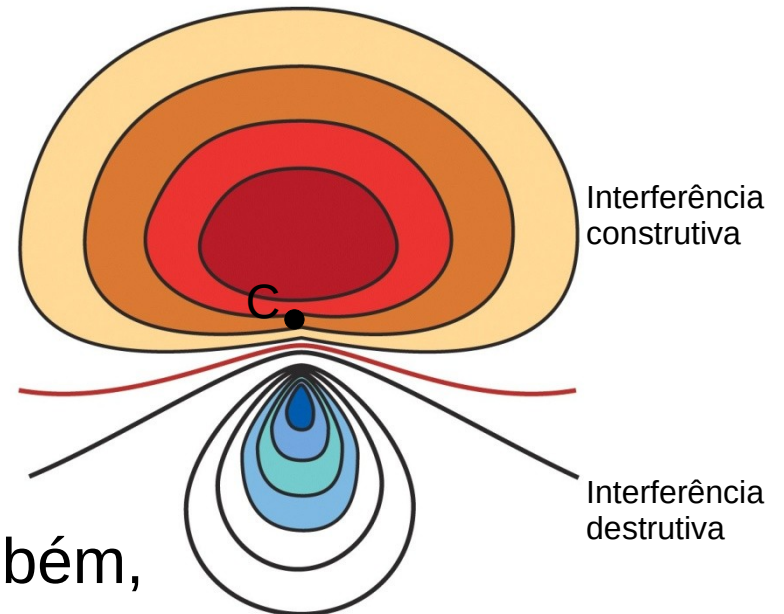
Promoção e Hibridização de Orbitais

Exemplo: Carbono

Metano (CH_4)

Representação da **amplitude da função de onda** para um **orbital híbrido sp^3** . Cada orbital híbrido aponta para os vértices de um tetraedro.

Tem um lobulinho na direção oposta também, devido aos lóbulos negativos dos orbitais p envolvidos, mas muito menor, já que ele é parcialmente cancelado pelo orbital s , enquanto o lóbulo positivo é amplificado pelo orbital s .



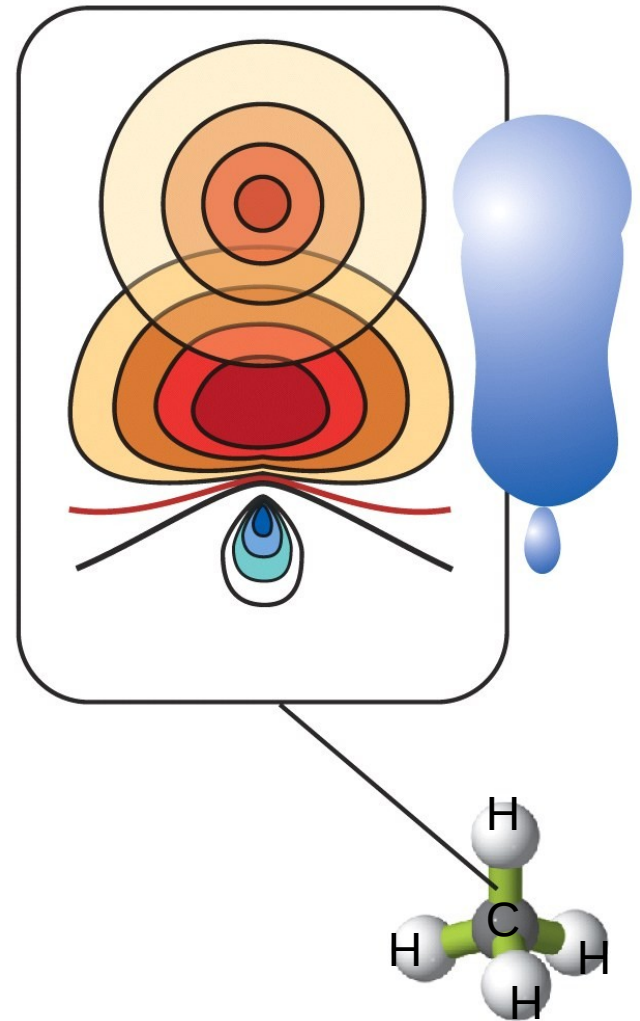
Promoção e Hibridização de Orbitais

Exemplo: Carbono

Metano (CH_4)

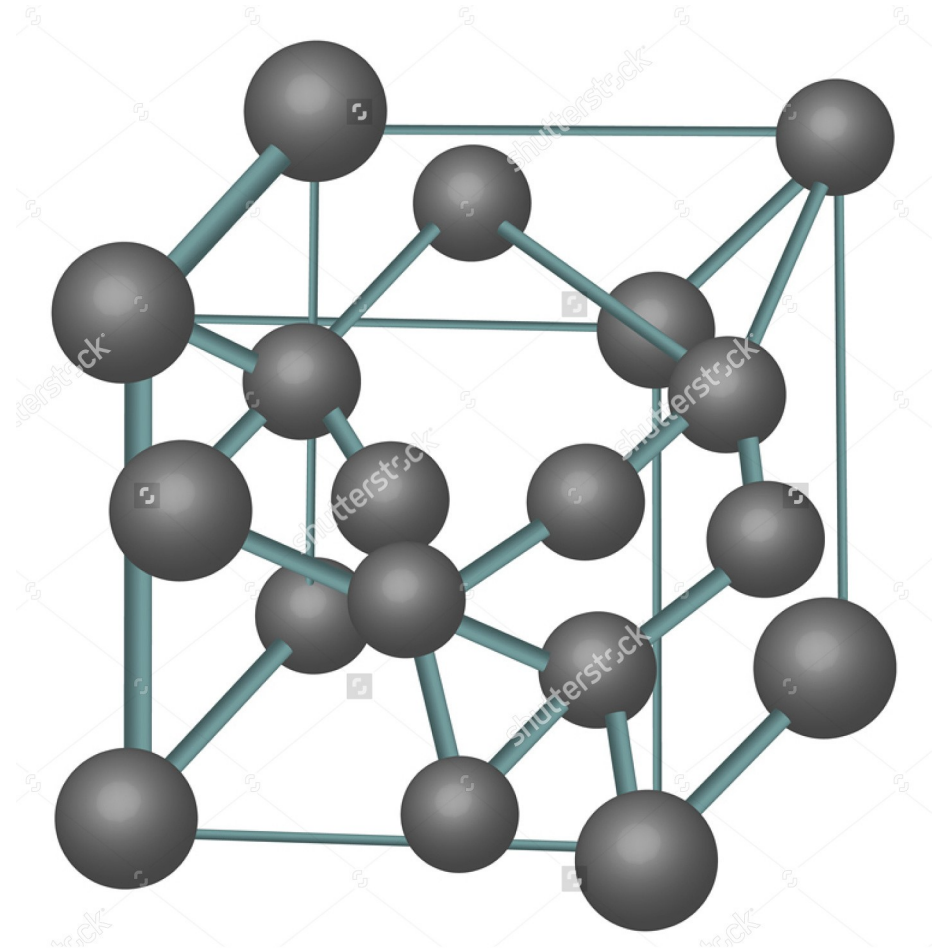
As ligações C-H no metano são formadas pelo emparelhamento de **um elétron $1s$** do **H** e **um elétron sp^3** do **carbono**, formando uma **molécula tetraédrica**.

Obviamente as ligações são **ligações σ** .



Promoção e Hibridização de Orbitais

A **hibridização sp^3** do carbono com sua estrutura **tetraédrica** também é encontrada na estrutura cristalina de **diamante**.



Promoção e Hibridização de Orbitais

Exemplo: Carbono

Eteno ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$)

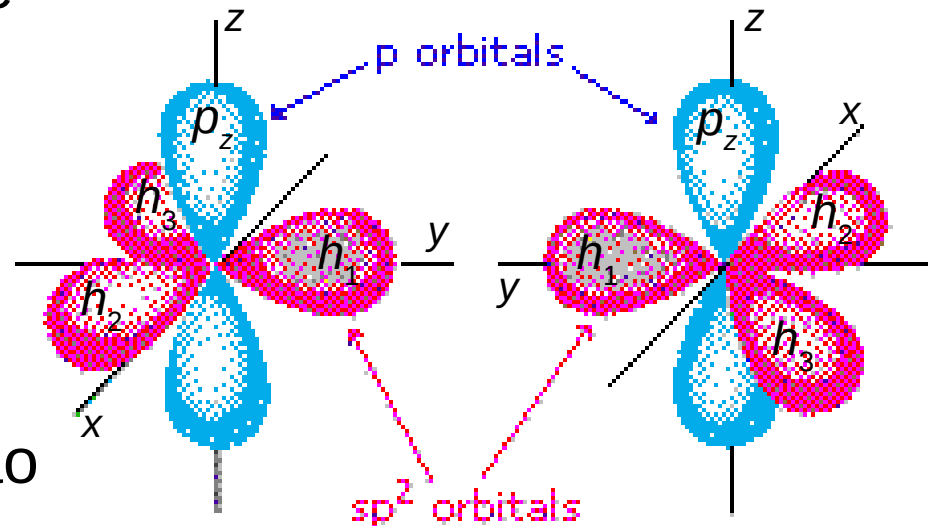
Nesta molécula, os átomos de C fazem a **hibridização sp^2**

$$h_1 = s + \sqrt{2} p_y$$

$$h_2 = s + \sqrt{\frac{3}{2}} p_x - \sqrt{\frac{1}{2}} p_y$$

$$h_3 = s - \sqrt{\frac{3}{2}} p_x - \sqrt{\frac{1}{2}} p_y$$

p_z não participa da hibridização



Os três orbitais híbridos se encontram no plano xy , fazendo ângulos de 120° entre si (geometria **trigonal planar**), e o orbital p_z é perpendicular a este plano.

! os sistemas de coordenadas dos dois átomos de C são diferentes (girados por 180° em torno do eixo z), e os eixos z não são na direção das ligações químicas (mas perpendiculares).

Promoção e Hibridização de Orbitais

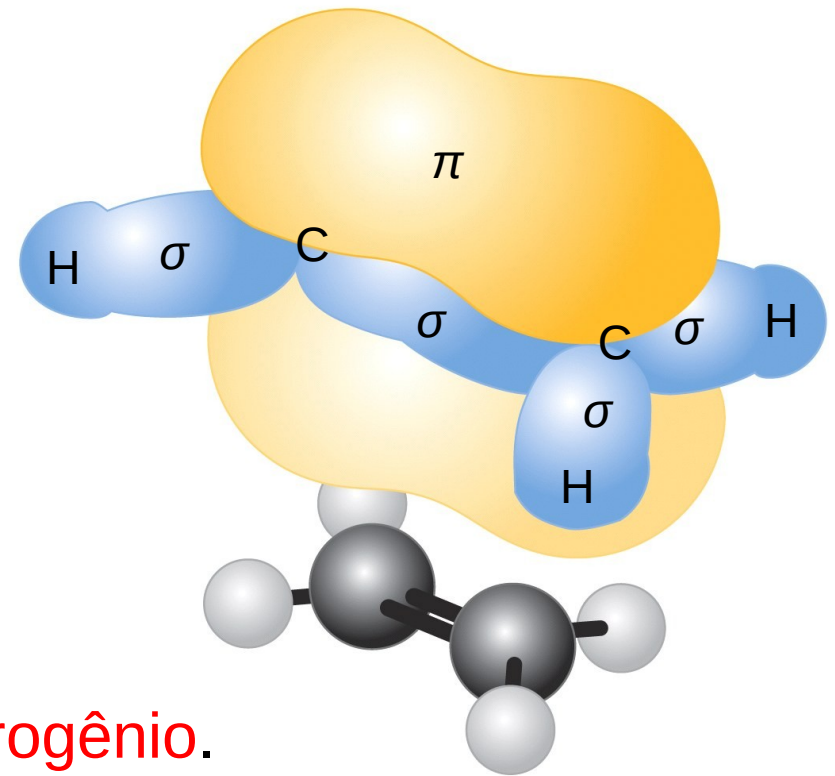
Exemplo: Carbono

Eteno ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$)

Os orbitais h_1 fazem uma ligação σ entre os átomos de carbono, e os p_z , uma ligação π entre os dois.
=> ligação dupla

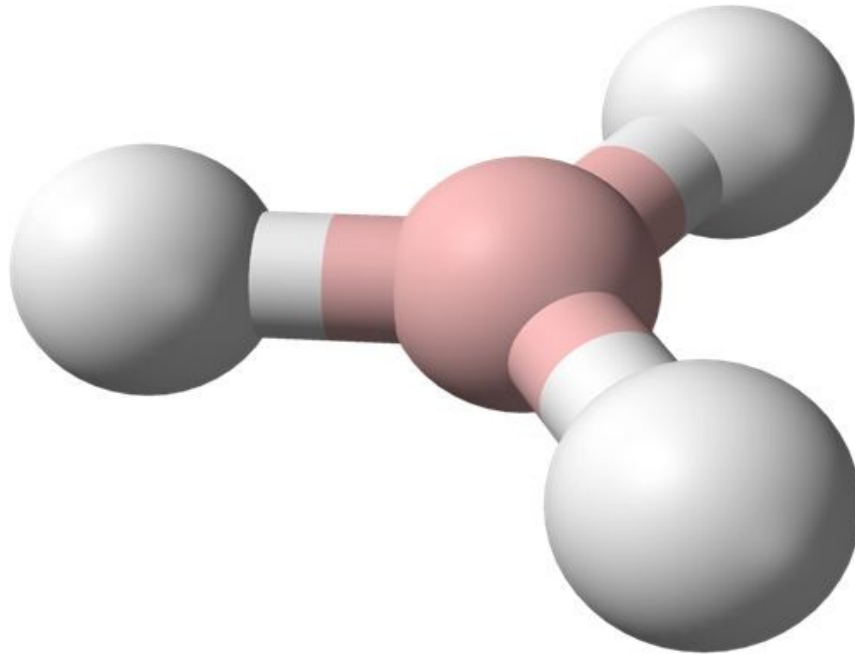
Os orbitais h_1 e h_2 dos dois átomos de carbono fazem ligações σ com os orbitais $1s$ dos quatro átomos de hidrogênio.

=> molécula planar.



Promoção e Hibridização de Orbitais

A hibridização sp^2 também ocorre com os átomos de boro na molécula de borano (BH_3), só que os p_z são vazios e não fazem a ligação π .



Promoção e Hibridização de Orbitais

Exemplo: Carbono

Etino/Acetileno ($\text{HC}\equiv\text{CH}$)

Nesta molécula, os átomos de C fazem a **hibridização sp**

$$h_1 = s + p_z$$

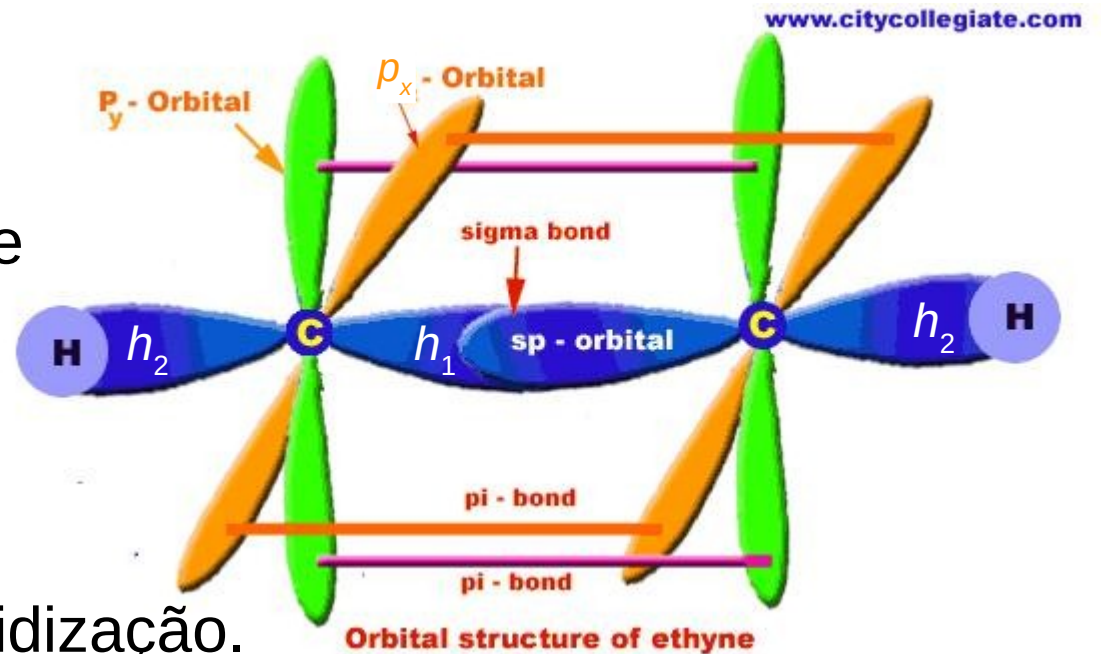
$$h_2 = s - p_z$$

p_x e p_y não participam da hibridização.

Os orbitais h_1 fazem uma **ligação σ** entre os átomos de **carbono**, e os p_x e p_y , duas **ligações π** , π_x e π_y , entre os dois.

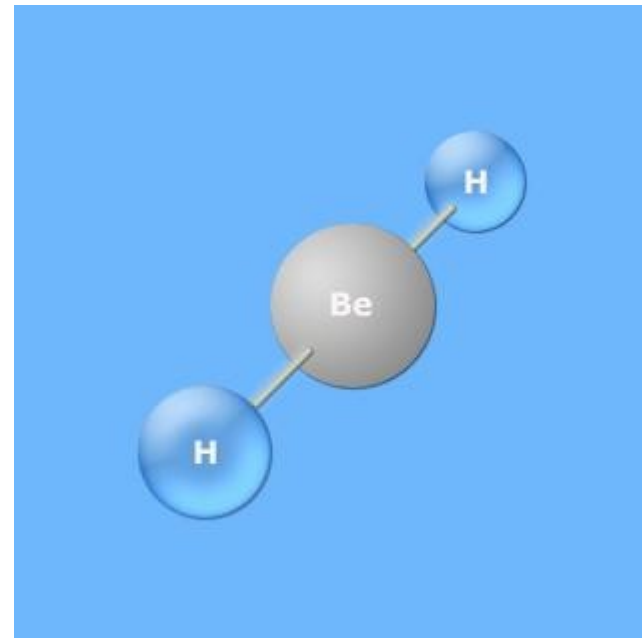
=> **ligação tripla**

Os orbitais h_2 dos dois átomos de carbono fazem **ligações σ** com os **1s** dos dois átomos de **hidrogênio**. => **molécula e geometria linear**.



Promoção e Hibridização de Orbitais

A hibridização sp também ocorre com os átomos de berílio na molécula de hidreto de berílio (BeH_2), só que os p_x e p_y são vazios e não fazem ligações π .



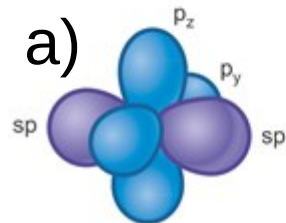
Promoção e Hibridização de Orbitais

Resumo

Os orbitais envolvidos nesta hibridização determinam a geometria dos orbitais híbridos.

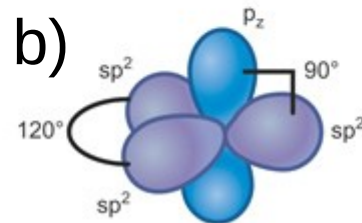
N orbitais “de base” formam N orbitais híbridos:

a) Os 2 orbitais s e p_z formam 2 orbitais sp , p_x e p_y não são alterados.



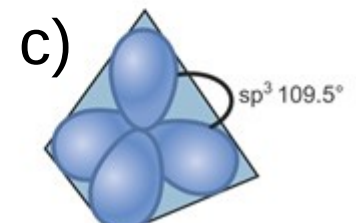
Geometria: linear

b) Os 3 orbitais s , p_x e p_y formam 3 orbitais sp^2 , p_z é inalterado.

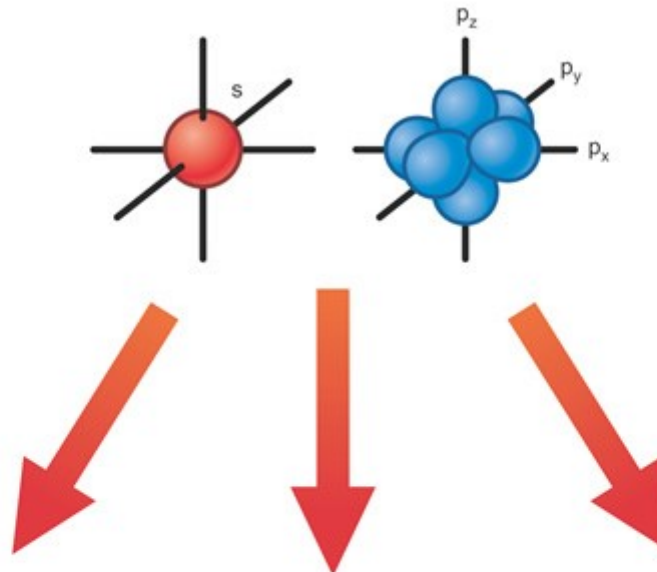


Trigonal planar

c) Todos os 4 orbitais, s , p_x , p_y e p_z formam 4 orbitais sp^3 .



Tetraédrica

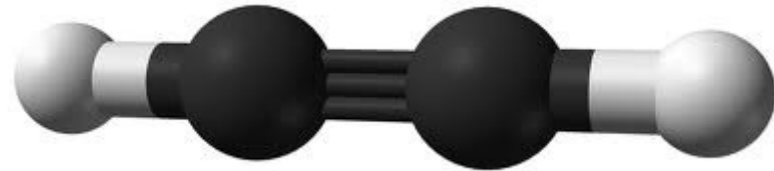


Promoção e Hibridização de Orbitais

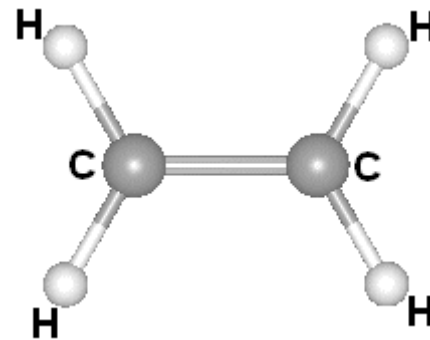
Resumo

A **geometria** dos **orbitais** determina a geometria das **ligações**, que o carbono faz e, então, a geometria das **moléculas**.

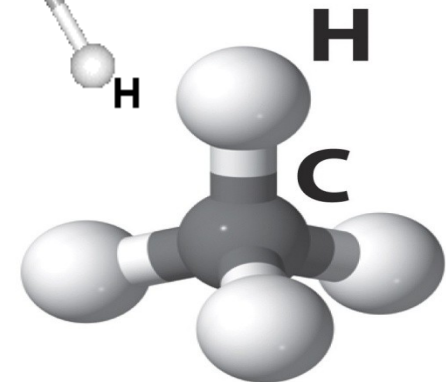
a) Etino, C_2H_2 , átomos de C
hibridizados sp : geometria **linear**



b) Eteno, C_2H_4 , átomos de C
hibridizados sp^2 : geometria **trigonal planar**



b) Metano, CH_4 , átomo de C
hibridizado sp^3 : geometria **tetraédrica**



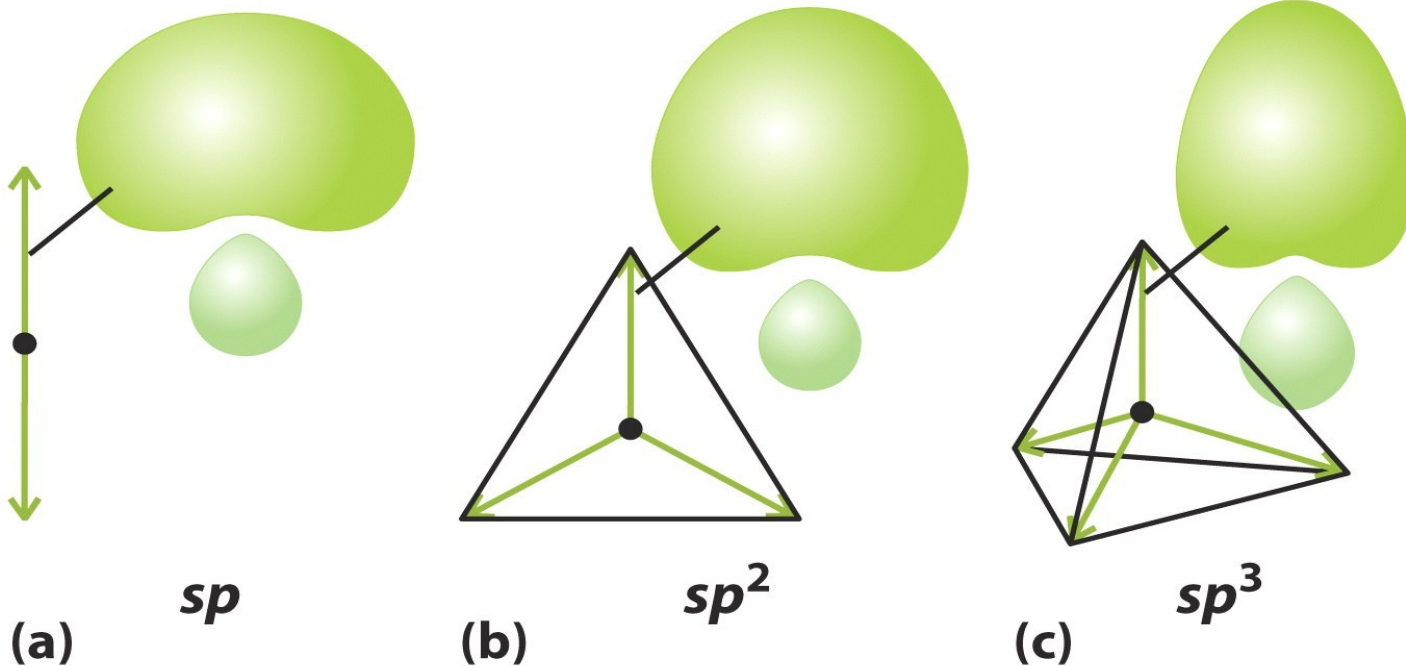
1 Methane, CH_4

Promoção e Hibridização de Orbitais

Orbitais híbridos

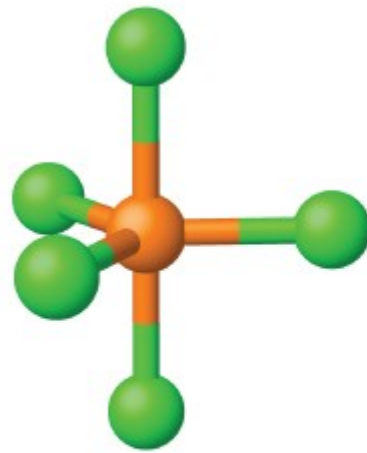
Nas três hibridizações, os orbitais híbridos têm um **lóbulo grande** (**interferência construtiva** entre o orbital s e os orbitais p) e um **contralobulinho** (**interferência destrutiva**).

A ligação ocorre normalmente na direção do lóbulo grande.

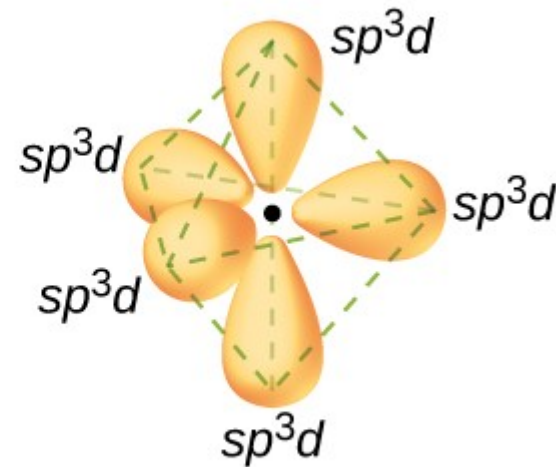


Promoção e Hibridização de Orbitais

Existem também esquemas de hibridização envolvendo orbitais atômicos d (e f , g , ...), que têm geometrias mais complexas.



(a)



(b)

Teoria do Orbital Molecular

Alguns aspectos da ligação **não** são **explicados** pelas estruturas de Lewis, pela **teoria da ligação de valência** e pela hibridização. (Por exemplo, por que o O_2 interage com um campo magnético? por que algumas moléculas são coloridas?)

Para estas moléculas, usamos a **teoria do orbital molecular**. Robert Mulliken: Os elétrons não pertencem a uma ligação específica, mas estão **delocalizados sobre a molécula** em **orbitais moleculares**.

Do mesmo modo que nos átomos, os elétrons são encontrados em orbitais atômicos, nas **moléculas**, os **elétrons** são encontrados nos **orbitais moleculares**, que resultam da **combinação linear** de **orbitais atômicos**.

=> Mais informações **quantitativas**. Essencial para descrever moléculas em **estados excitados** (cores, espectroscopia, etc.)

Teoria do Orbital Molecular

Os **Orbitais Moleculares** são formados pela **combinação** de **orbitais atômicos**: quando os orbitais atômicos interferem **construtivamente**, formam-se orbitais **ligantes**, e quando interferem **destrutivamente**, formam orbitais **anti-ligantes**.

Aproximação chamada *LCAO*

(*Linear Combination of Atomic Orbitals*).

O Orbital resultante se chama *LCAO-MO* (*Molecular Orbital*).

Regra importante: Os **orbitais moleculares** são formados entre **orbitais atômicos** de **energias semelhantes**.

***N* orbitais atômicos** combinam-se para formar ***N* orbitais moleculares**.

Teoria do Orbital Molecular

A **configuração eletrônica** das **moléculas** é determinada da mesma maneira que aquela de átomos: preenchendo os **orbitais moleculares** “de baixo pra cima”, **2 elétrons por orbital** (princípio de exclusão de Pauli), e, se mais de um orbital molecular da mesma energia estiver disponível, os elétrons os ocupam um a um, adotando spins paralelos (Regra de Hund).

Teoria do Orbital Molecular

Alguns Termos frequentemente usados nesta Teoria

HOMO: **Orbital molecular ocupado** de **energia mais alta**
(do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital*)

LUMO: **Orbital molecular desocupado** de **energia mais baixa**
(do inglês *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*)

Os dois juntos são, às vezes, chamados **Orbitais de Fronteira**, por fazerem a fronteira entre os orbitais ocupados e os desocupados.

A diferença em energia entre os dois, chamada **lacuna HOMO-LUMO** (*HOMO-LUMO gap*), dá uma dica da **energia** necessária para **eleva**r a molécula para um **estado excitado**.

Teoria do Orbital Molecular

No caso de moléculas **diatômicas** de átomos dos **primeiros dois períodos**, $n = 1$ ou 2 , os **orbitais moleculares** são os **orbitais σ e π** que já conhecemos,

só que com novos nomes:

O orbital σ_{1s} vira **1σ** por ser o orbital molecular σ com a **menor energia** (análogo ao orbital atômico $1s$, o orbital s de menor energia), e

o orbital σ_{1s^*} vira **2σ** ou $2\sigma^*$ (análogo ao orbital atômico $2s$)

etc.

Teoria do Orbital Molecular

Ordem de Ligação

Grandeza útil para **estimar**, se uma ligação é estável ou não.

Def. **Ordem de ligação** $b = \frac{1}{2} \cdot (n - n^*)$,
onde n = no. de elétrons em orbitais moleculares ligantes,
 n^* = no. de elétrons em orbitais antiligantes

$b = 1$ para uma ligação **simples**.

$b = 2$ para uma ligação **dupla**.

$b = 3$ para uma ligação **tripla**.

Ordens de ligação fracionárias (semi-inteiras) são possíveis.

Para $b = 0$ é preciso fazer mais análise para saber, se a ligação é estável ou não.

Agora vamos determinar as **configurações eletrônicas** e as **ordens de ligação** das **moléculas diatômicas homonucleares** (moléculas que consistem de dois átomos do mesmo elemento) dos primeiros dois períodos.

Moléculas Diatômicas Homonucleares

Os átomos do primeiro período: H_2 e He_2

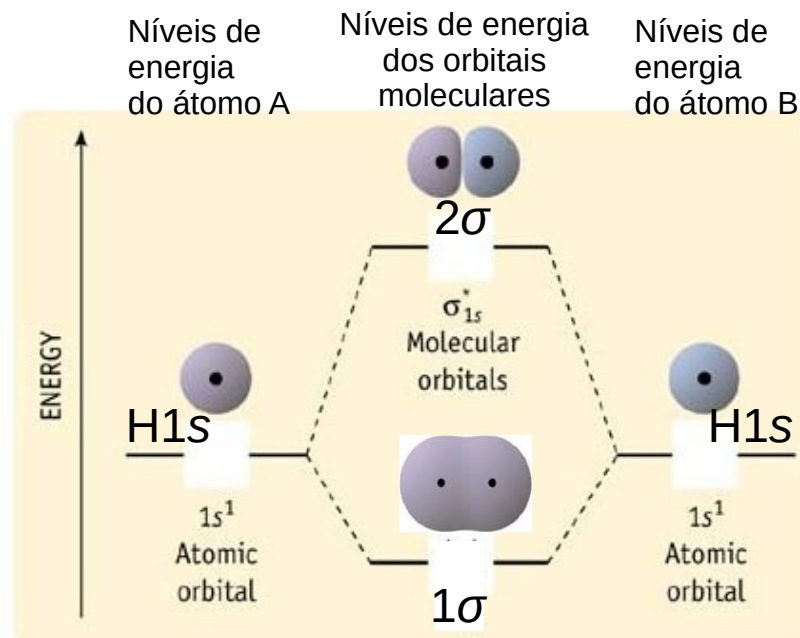
Os **elétrons de valência** nos átomos de hidrogênio e de hélio encontram-se (normalmente) no **orbital $1s$** .

Os **orbitais moleculares** formados por dois orbitais $1s$ são os orbitais **ligante 1σ** e **anti-ligante $2\sigma^{(*)}$** .

A **energia** de um elétron no orbital **ligante** é **menor**, do que aquela de um elétron em um dos dois átomos **isolado**.

A **energia** de um elétron no orbital **anti-ligante** é **maior**, do que num átomo **isolado**.

Diagrama de orbitais moleculares



Moléculas Diatômicas Homonucleares

A Molécula de H₂

Cada átomo de hidrogênio contribui 1 elétron => **2 elétrons**.

A maneira de **menor energia** para distribuir os elétrons nos orbitais é aquele com **ambos os elétrons no orbital ligante** 1σ, que é o HOMO: configuração **1σ²**

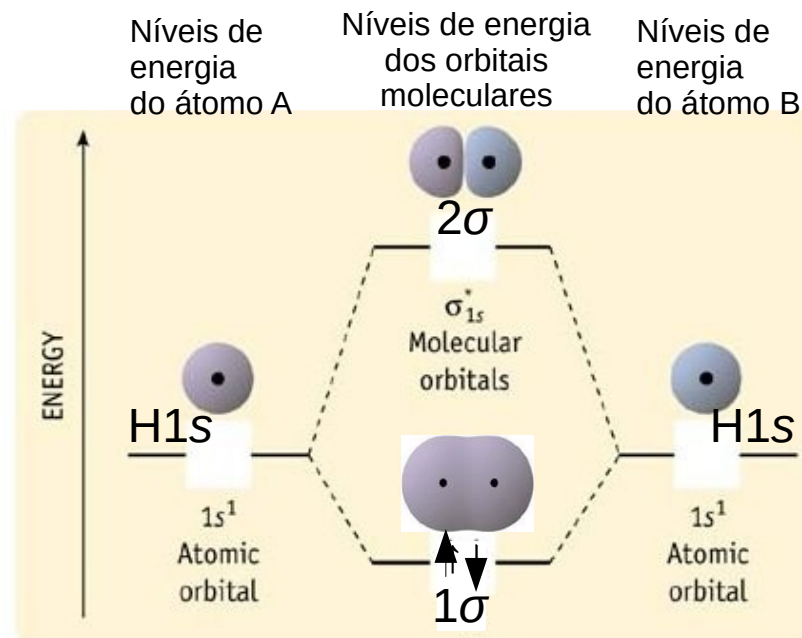
O orbital antiligante 2σ é o LUMO.

=> A molécula se **forma**

=> **H₂ existe!**

Ordem de ligação: 2 elétrons no orbital ligante 1σ, nenhum em orbitais antiligantes: $b = \frac{1}{2} \cdot (2 - 0) = 1$ => ligação simples

Diagrama de orbitais moleculares



Moléculas Diatômicas Homonucleares

A Molécula de He₂

Cada átomo de hélio contribui 2 elétrons

=> 4 e⁻: seria 1σ² 2σ²

Ordem de ligação de molécula hipotética: 2 elétrons no orbital ligante 1σ, 2 no orbital antiligante 2σ: $b = \frac{1}{2} \cdot (2-2) = 0$

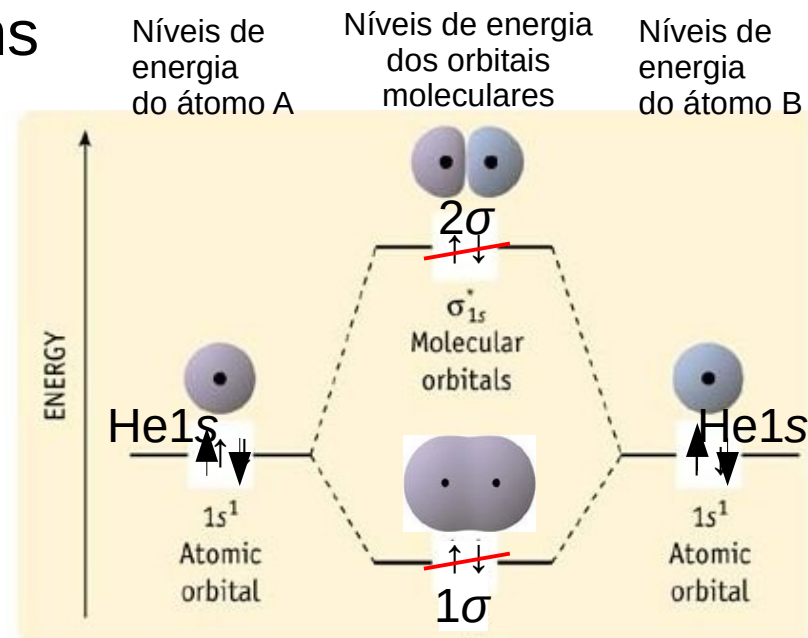
Porém, o estado com dois elétrons no orbital 1s do átomo A, e dois no átomo B tem energia menor, por que $E_{\sigma_{1s}^*} - E_{1s} > E_{1s} - E_{\sigma_{1s}}$, ou seja, por que

“o orbital 2σ é mais anti-ligante, do que o orbital 1σ é ligante”.

=> Os átomos ficam separados.

=> He₂ não existe!

Diagrama de orbitais moleculares



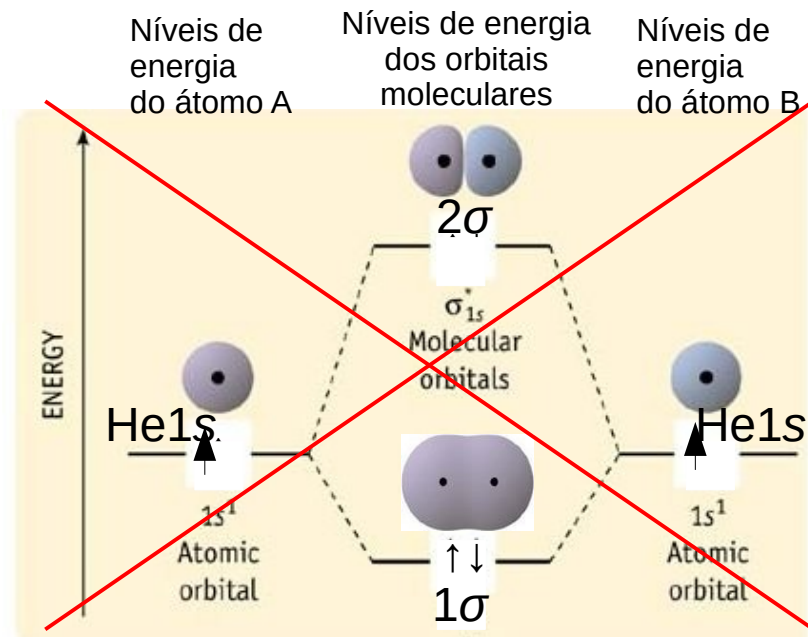
Moléculas Diatômicas Homonucleares

A Molécula de He₂

! A configuração com 2 e⁻ no orbital 1σ e 2 em orbitais 1s (pela regra de Hund, um em cada átomo) não pode existir, já que os orbitais **s** e **σ** **não podem existir ao mesmo tempo**:

- Se os orbitais s não se juntam, isto é, se não há ligação, os orbitais σ não existem.
- Se eles se juntam (se há a ligação), são integrados nos orbitais σ e não existem mais como orbitais s.

Diagrama de orbitais moleculares



Moléculas Diatômicas Homonucleares

Os Átomos do segundo período, Li_2 a Ne_2

Os elétrons de valência destes átomos encontram-se nos orbitais $2s$ e $2p$.

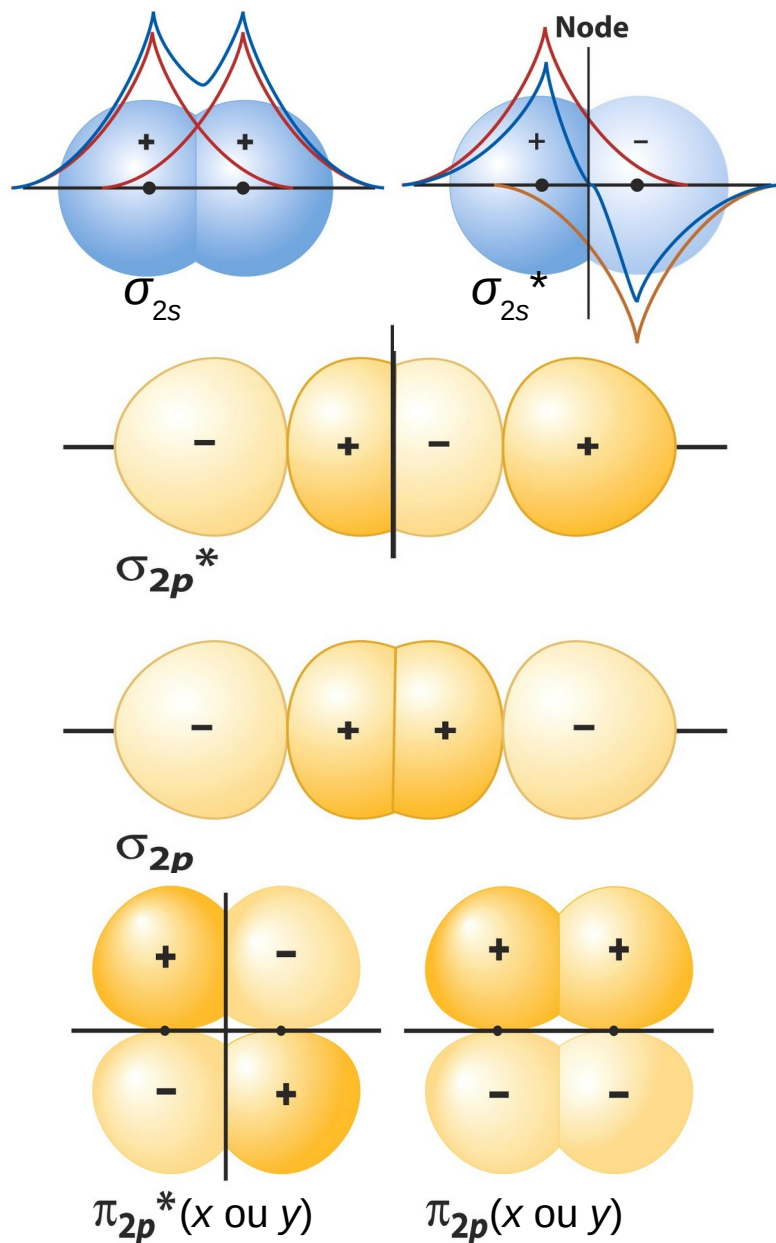
Os orbitais moleculares formados por estes orbitais atômicos são os orbitais σ_{2s} e σ_{2s}^* ($= 2s_A \pm 2s_B$),

σ_{2p} e σ_{2p}^* ($= 2p_{z,A} \pm 2p_{z,B}$) e

π_{2px} , π_{2px}^* , π_{2py} e π_{2py}^*

($= 2p_{x,A} \pm 2p_{x,B}$, resp. $2p_{y,A} \pm 2p_{y,B}$).

Agora temos que ordenar estes orbitais por energia (e dar novos nomes).



Moléculas Diatômicas Homonucleares

Os Átomos do segundo período, Li_2 a Ne_2

Os orbitais $2s$ têm **menos energia** do que os orbitais $2p$, logo, os orbitais σ_{2s} têm **menos energia** do que os orbitais σ_{2p} e π_{2p} .

=> Eles são os novos 1σ e $2\sigma^{(*)}$, $1\sigma := \sigma_{2s}$, $2\sigma := \sigma_{2s}^*$

! Para moléculas do segundo período, os orbitais $1s$ não participam das ligações (cada um fica no seu átomo).

=> σ_{1s} não existe mais, e 1σ agora é σ_{2s} (mesma coisa para o 2σ).

Moléculas Diatômicas Homonucleares

Os Átomos do segundo período, Li_2 a Ne_2

E entre os orbitais moleculares compostos pelos orbitais atômicos $2p$, quem tem menos energia?

Em geral, os orbitais ligantes têm menos energia que os orbitais atômicos, que têm menos energia que os orbitais antiligantes:

$$\sigma_{2p}, \pi_{2p} < 2p < \sigma_{2p}^*, \pi_{2p}^*.$$

Então:

$$3\sigma := \sigma_{2p}, 4\sigma^{(*)} := \sigma_{2p}^*, \text{ e}$$

$$1\pi := \pi_{2p}, 2\pi^{(*)} := \pi_{2p}^*.$$

Moléculas Diatômicas Homonucleares

Os Átomos do segundo período, Li_2 a Ne_2

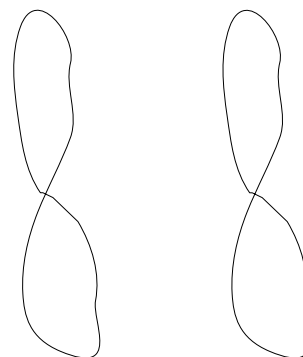
E entre $\sigma_{2p} = 3\sigma$ e $\pi_{2p} = 1\pi$,

resp. entre $\sigma_{2p}^* = 4\sigma$ e $\pi_{2p}^* = 2\pi$?

Isto é determinado pelo grau de sobreposição entre os orbitais atômicos compondo o orbital molecular, que determina, o quão ligante ou antiligante o orbital composto é.

Moléculas Diatômicas Homonucleares

Os Átomos do segundo período, Li_2 a Ne_2



Há uma **superposição maior** entre os orbitais $2p_z$ (eles apontam diretamente na direção um do outro) do que entre os orbitais $2p_x$ e $2p_y$, daí o **orbital molecular 3σ** tem **menos energia** do que os **orbitais 1π** .

Há uma **superposição maior** entre **orbitais $2p_z$** , logo, os **orbitais 2π** têm **menor energia** do que o **orbital 4σ** .

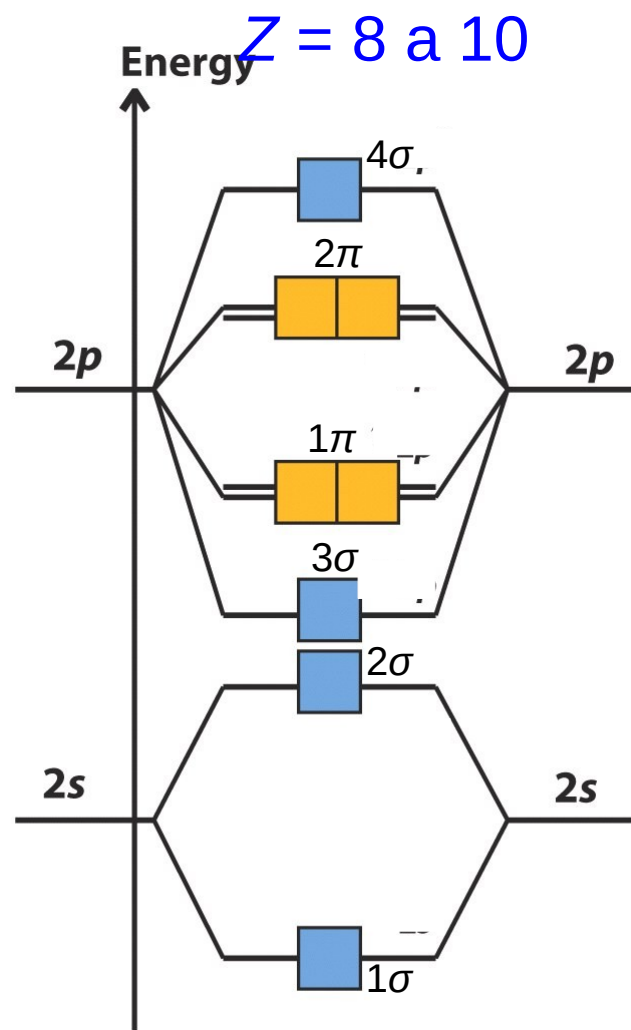
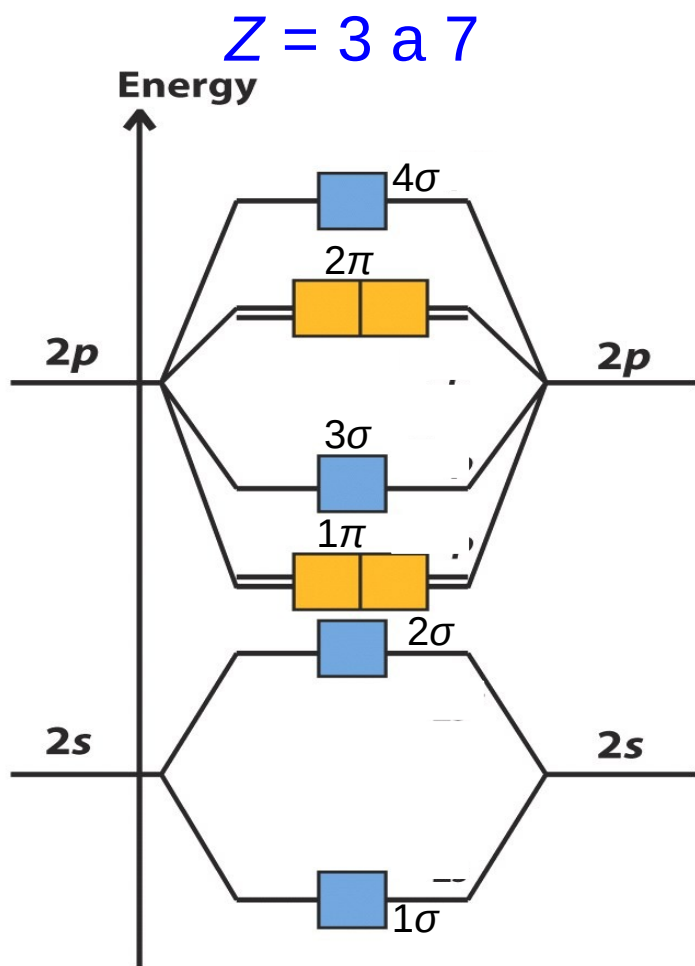
Os orbitais 1π e 2π são **duplamente degenerados** (em x e y).

! Por motivos de hibridização de orbitais, até $Z=7$ (N_2) o orbital 1π tem energia **menor** do que 3σ .

Moléculas Diatômicas Homonucleares

Os Átomos do segundo período, Li_2 a Ne_2

Isto leva aos seguintes diagramas de níveis de energia.



Moléculas Diatômicas Homonucleares

Os Átomos do segundo período, Li_2 a Ne_2

Li_2 a N_2 (Li a N: $Z = 3$ a 7):

Li_2 : $1\sigma^2$, $b = \frac{1}{2} \cdot (2-0) = 1$

Be_2 : $1\sigma^2 2\sigma^2$, $b = \frac{1}{2} \cdot (2-2) = 0^*$

B_2 : $1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^2$, $b = \frac{1}{2} \cdot (4-2) = 1$

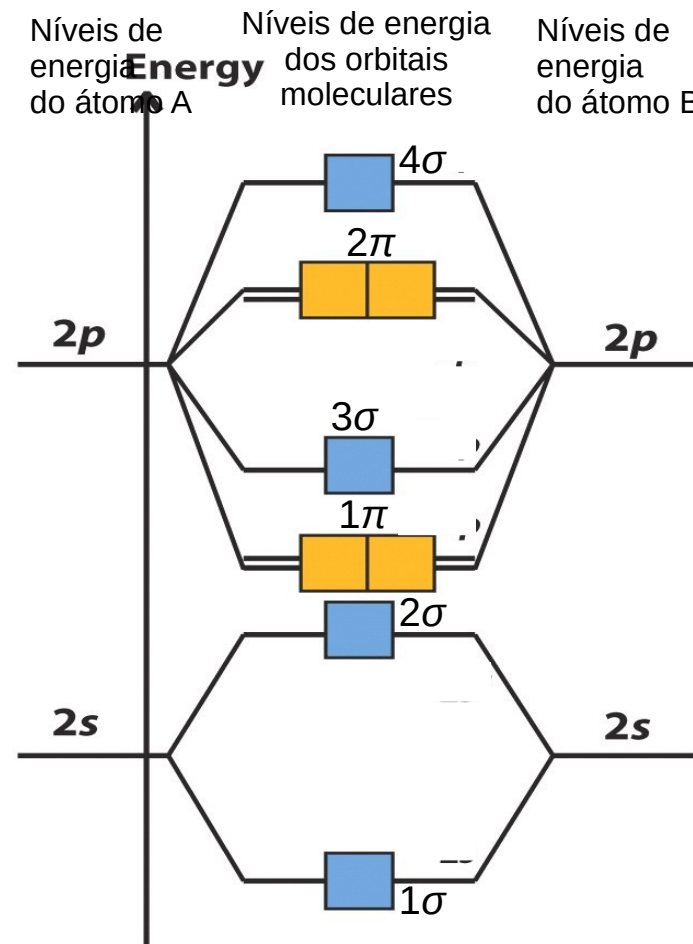
C_2 : $1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^4$, $b = \frac{1}{2} \cdot (6-2) = 2$

N_2 : $1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^4 3\sigma^2$, $b = \frac{1}{2} \cdot (8-2) = 3$

* Be_2 é um caso especial:

1σ é mais ligante, do que 2σ é anti-ligante $\Rightarrow \text{Be}_2$ teoricamente existe, mas é muito instável.

Diagrama de orbitais moleculares



Moléculas Diatômicas Homonucleares

Os Átomos do segundo período, Li_2 a Ne_2

O_2 a “ Ne_2 ” (O a Ne: $Z = 8$ a 10):

O_2 : $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^4 2\pi^2$,

$$b = \frac{1}{2} \cdot (8-4) = 2$$

F_2 : $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^4 2\pi^4$,

$$b = \frac{1}{2} \cdot (8-6) = 1$$

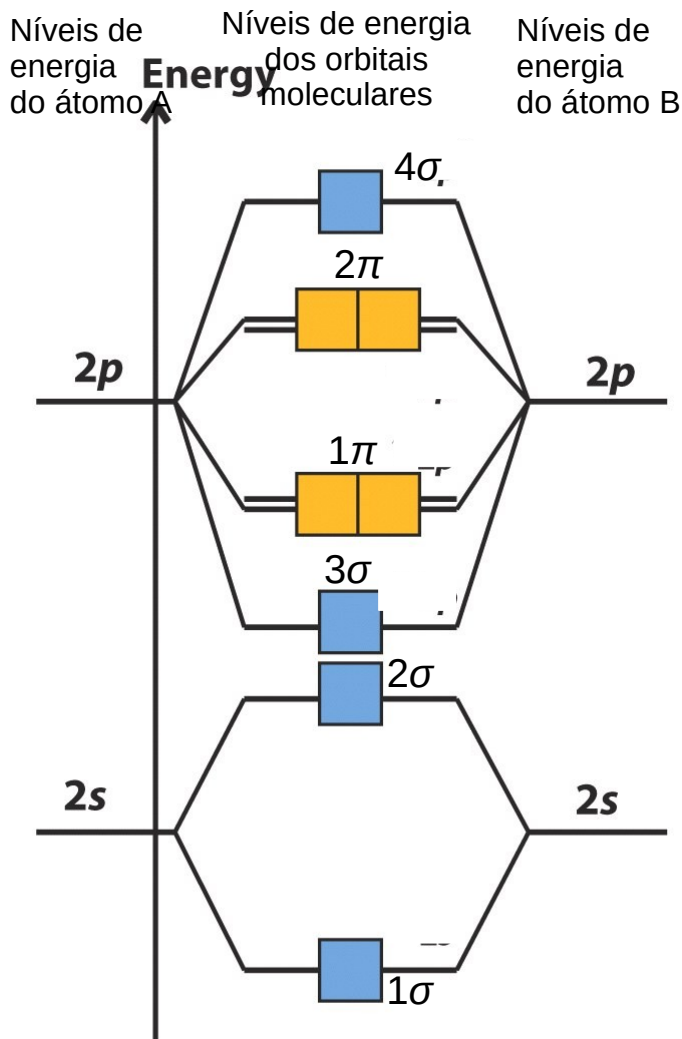
“ Ne_2 ”: $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^4 2\pi^4 4\sigma^2$,

$$b = \frac{1}{2} \cdot (8-8) = 0^*$$

*Neônio é um gás nobre, a sua camada L ($n = 2$) está cheia.

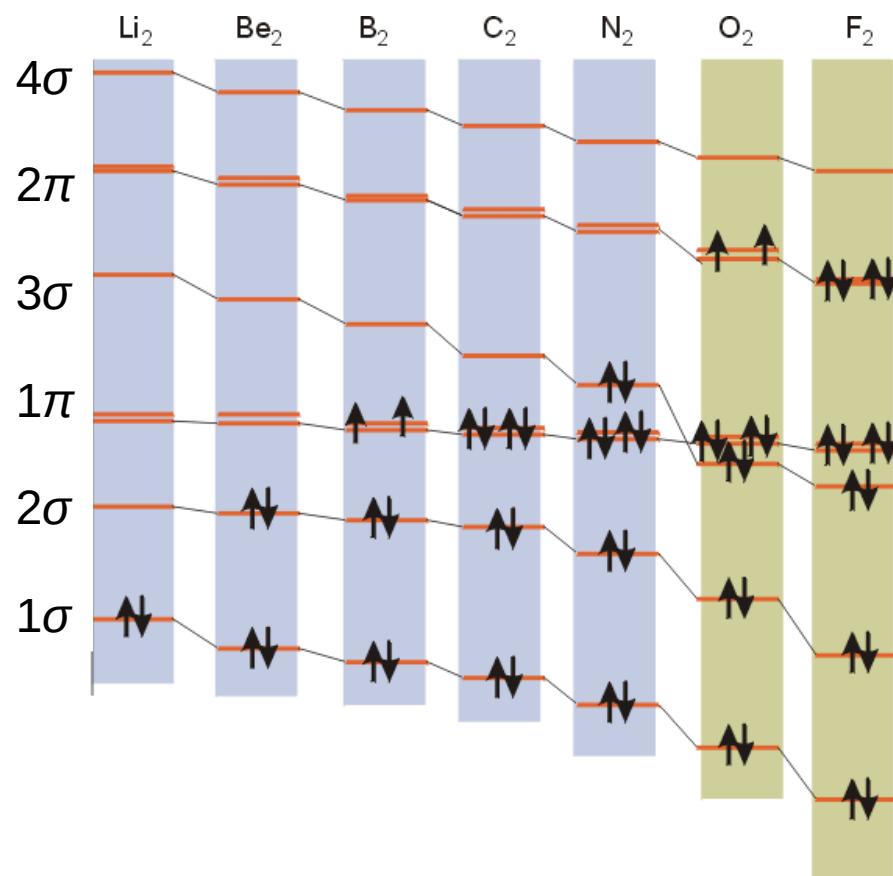
=> Não faz ligações químicas.

Diagrama de orbitais moleculares



Moléculas Diatômicas Homonucleares

Os Átomos do segundo período, Li_2 a Ne_2



! Como mencionado, por motivos de hibridização de orbitais, a partir de $Z = 8$ (O_2) o orbital 3σ tem energia **menor** do que 1π .

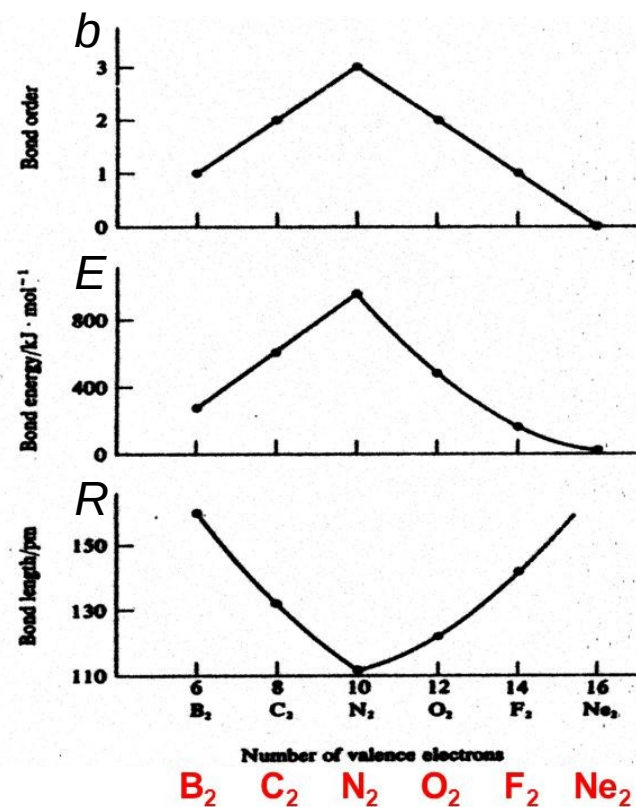
Moléculas Diatômicas Homonucleares

Os Átomos do segundo período, Li_2 a Ne_2

A **ordem de ligação** também dá uma dica sobre outras propriedades:

- Em geral, quanto **maior** é b , tanto **maior** a **energia** de ligação (energia necessária para desfazê-la),
- e tanto **mais curta** ela é (a distância entre os dois átomos envolvidos)

molécula	b	e. de lig. [kJ/mol]	comprimento [pm]
Li_2	1	105	267
Be_2	0	≈ 9	245
B_2	1	289	159
C_2	2	599	124
N_2	3	942	110
O_2	2	494	121
F_2	1	154	141
Ne_2	0	< 1	310



Moléculas Diatômicas Homonucleares

Os Átomos do segundo período, Li_2 a Ne_2

Da para ver isto também olhando para quatro íons da mesma molécula: O_2 neutro, com 1 e⁻ faltando e com 1 e 2 e⁻ a mais:

molécula	b	e. de lig. [kJ/mol]	comprimento [pm]
O_2^+	5/2	643	112
O_2	2	494	121
O_2^-	3/2	395	135
O_2^{--}	1	-	149

Moléculas Diatômicas Homonucleares

Mais alguns valores de ordens, energias e comprimentos de ligações

Synoptic table 11.2* Bond lengths

Bond	Order	R_e /pm
HH	1	74.14
NN	3	109.76
HCl	1	127.45
CH	1	114
CC	1	<i>154</i>
CC	2	<i>134</i>
CC	3	<i>120</i>

* More values will be found in the *Data section*.
Numbers in italics are mean values for polyatomic molecules.

Synoptic table 11.3* Bond dissociation energies

Bond	Order	D_0 /(kJ mol ⁻¹)
HH	1	432.1
NN	3	941.7
HCl	1	427.7
CH	1	435
CC	1	368
CC	2	720
CC	3	962

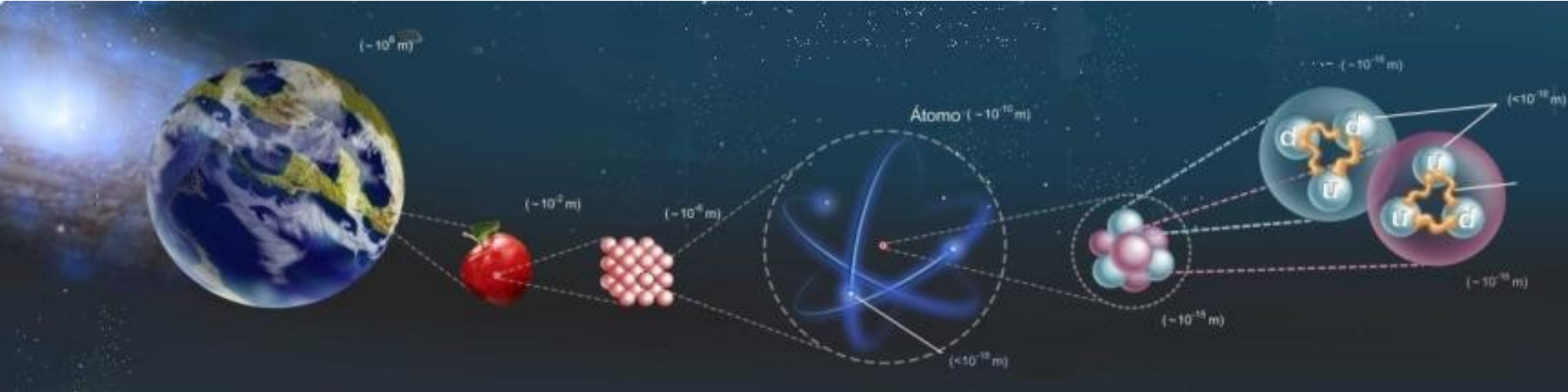
* More values will be found in the *Data section*.
Numbers in italics are mean values for polyatomic molecules.

Moléculas Diatômicas Homonucleares

Resumo das diferentes anotações das ligações

Como é formada	Teoria da ligação de valência	Teoria do orbital molecular	
$1s_A + 1s_B$	σ_{1s}	1σ	} primeiro período
$1s_A - 1s_B$	σ_{1s}^*	$2\sigma^{(*)}$	
$2s_A + 2s_B$	σ_{2s}	1σ	} segundo período
$2s_A - 2s_B$	σ_{2s}^*	$2\sigma^{(*)}$	
$2p_{z,A} + 2p_{z,B}$	σ_{2p}	3σ	
$2p_{x/y,A} + 2p_{x/y,B}$	π_{2p}	1π	
$2p_{x/y,A} - 2p_{x/y,B}$	π_{2p}^*	$2\pi^{(*)}$	
$2p_{z,A} - 2p_{z,B}$	σ_{2p}^*	$4\sigma^{(*)}$	

! Na teoria do orbital molecular, a contagem recomeça no 2º período, já que, nestas moléculas, as ligações $1s_A \pm 1s_B$ não existem (os orbitais 1s dos dois átomos ficam longe demais um do outro para formarem ligações).



Universidade Federal do ABC

Estrutura da Matéria

FIM pra hoje

<http://professor.ufabc.edu.br/~pieter.westera/Estrutura.html>