

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  $\sigma$  e  $\pi$

Hibridização de orbitais

## Teoria dos Orbitais Moleculares

Orbitais moleculares

Ordem de ligação

Ligações em Moléculas Diatômicas

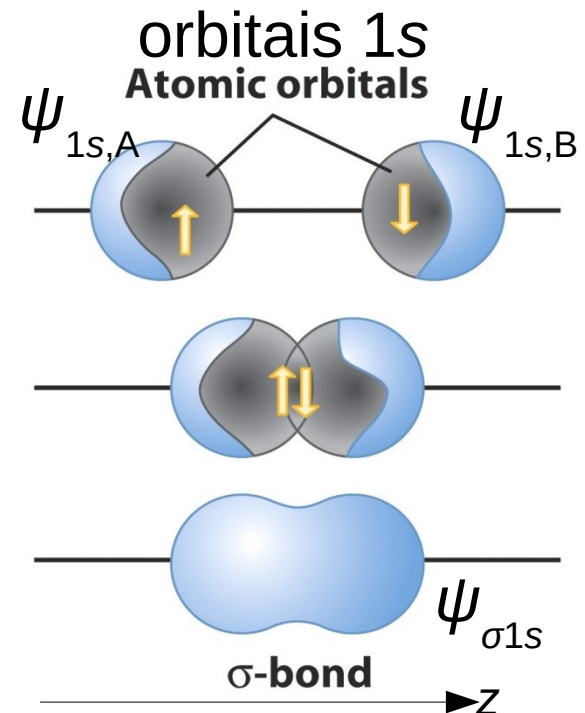
# Teoria da Ligação de Valência

O que acontece realmente numa ligação covalente?

**Sobreposição de orbitais atômicas**  
=> orbital de ligação.

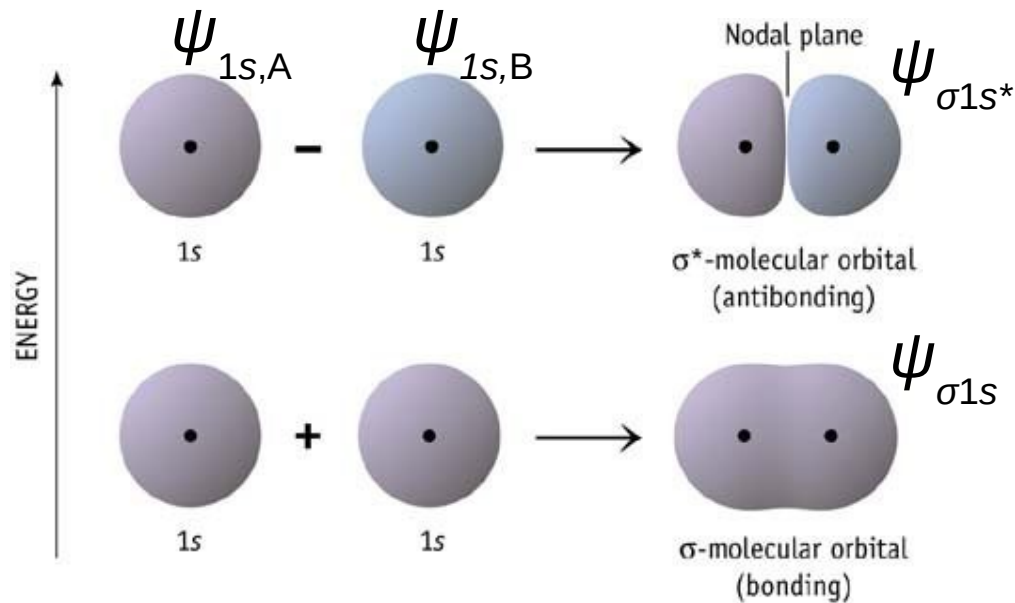
Orbitais de ligação, que têm, vistos na direção da reta que liga os dois átomos, normalmente tido como eixo z, a **aparência** de um **orbital s** (redonda), se chamam **orbitais  $\sigma$**  (“s grego”).

O orbital  $\sigma$  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<sup>-</sup>, estes dois lugares são ocupados.  
=> **O orbital da ligação contém dois elétrons.**



# 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:

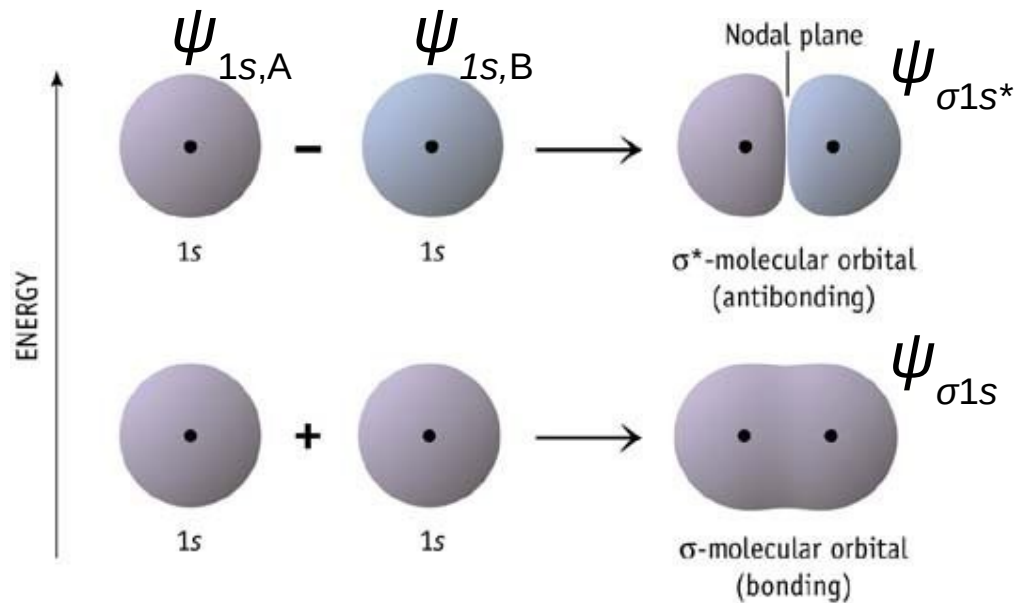
$$\psi_{\sigma1s} = \psi_{1s,A} + \psi_{1s,B} \quad e$$

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

No orbital  $\sigma_{1s}$  os dois orbitais atômicos **se amplificam** no espaço **entre os dois núcleos**  $\Rightarrow$  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**.  $\Rightarrow$  Eles “ligam a molécula”. Por isto, o **orbital  $\sigma_{1s}$**  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:

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

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

No orbital  $\sigma^*_{1s}$  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  $\sigma^*_{1s}$**  é chamado **anti-ligante**, simbolizado pela estrelinha.

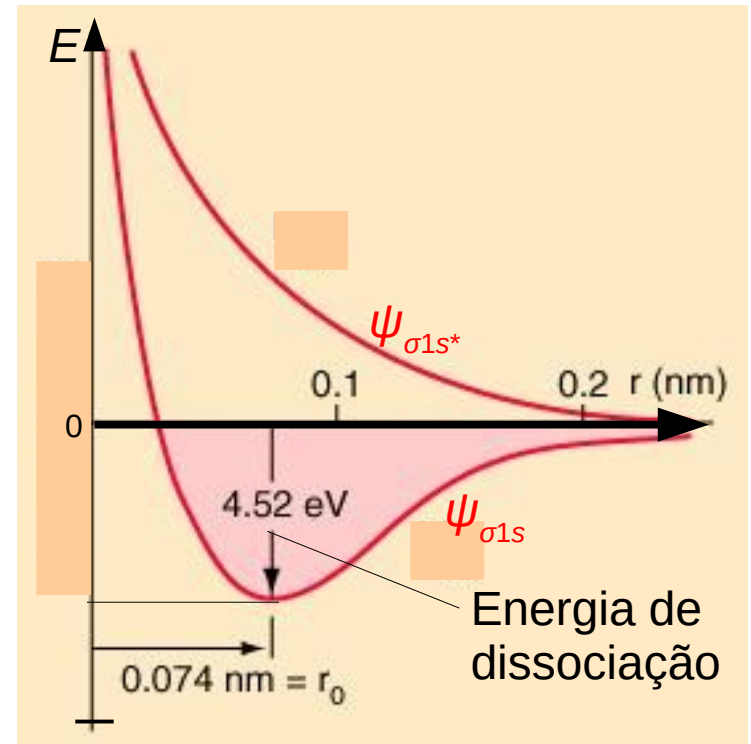
# Teoria de Ligação de Valência

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**.

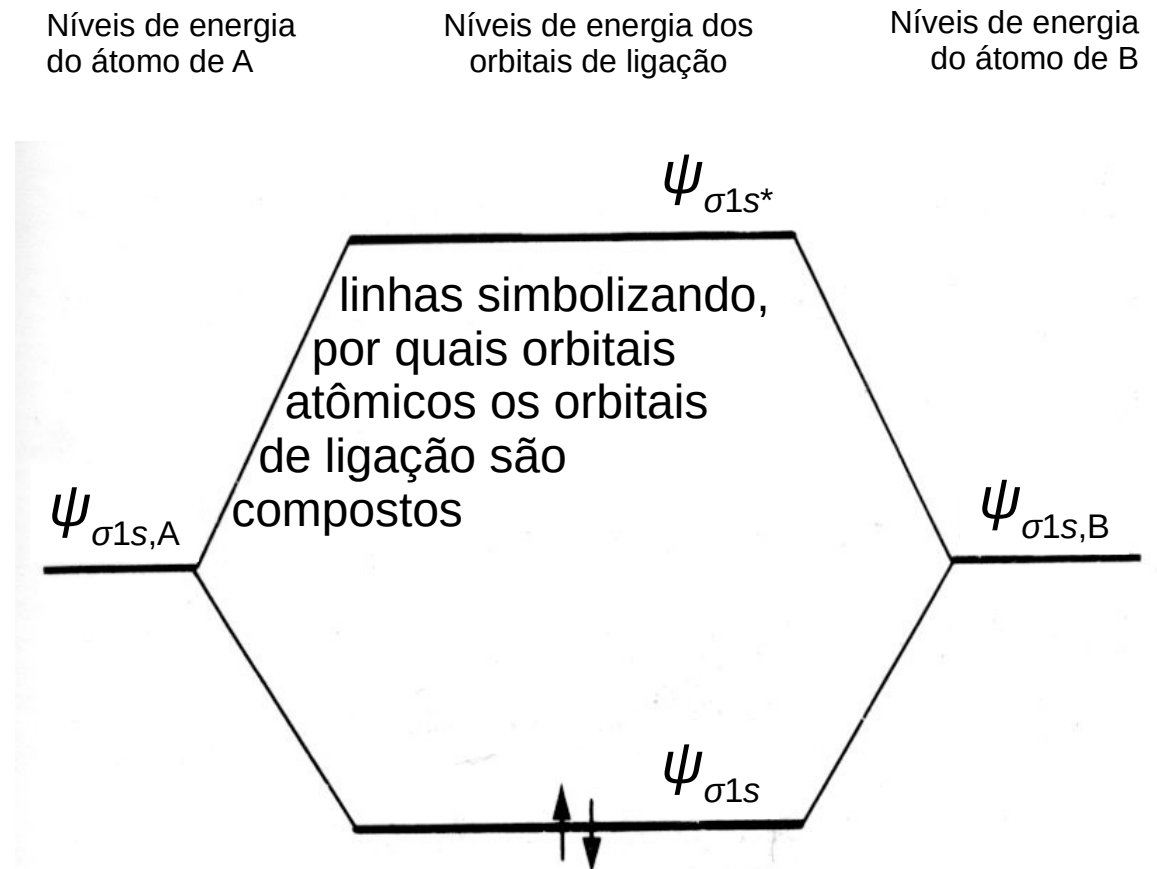


# Teoria de Ligação de Valência

## 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<sup>-</sup> com spin pra cima, e  $\downarrow$ : e<sup>-</sup> com spin pra baixo.

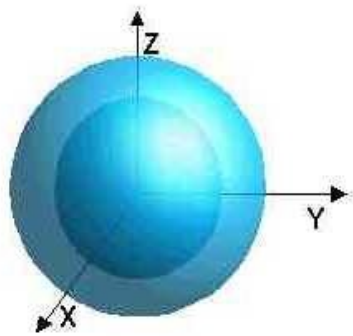




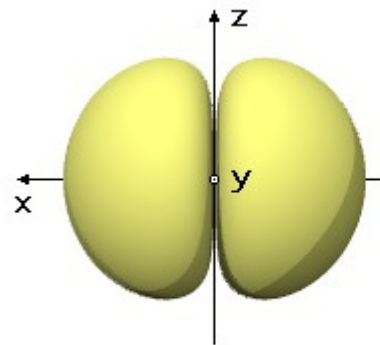
# Teoria da Ligação de Valência

E os átomos do segundo período, Li a Ne?

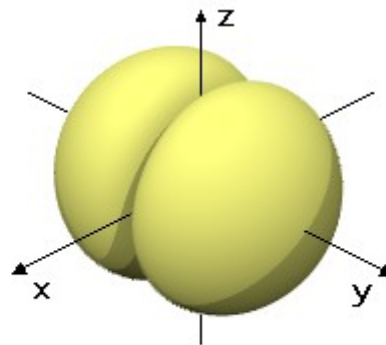
Tratando de ligações químicas envolvendo átomos do **segundo período**,  $n = 2$ , temos que levar em conta os **orbitais atômicos  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$  e  $2p_z$** .



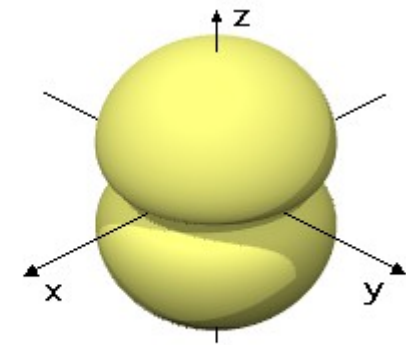
Orbital s



Orbital  $p_x$



Orbital  $p_y$



Orbital  $p_z$

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

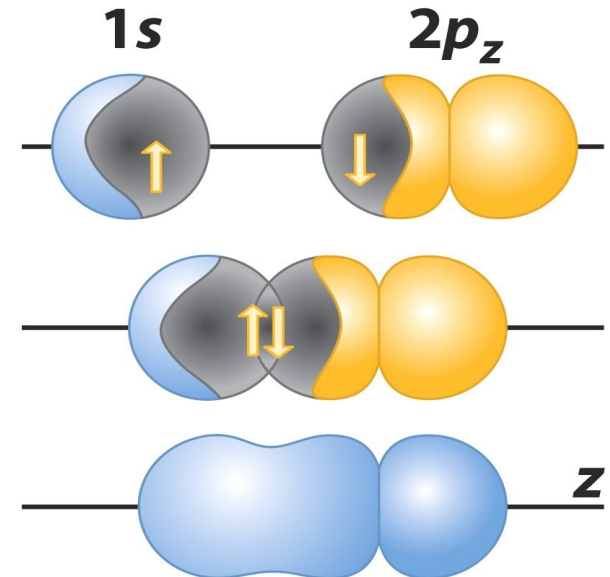


# Teoria da Ligação de Valência

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  $\sigma$** , com um lóbulo adicional do lado do átomo que contribui o orbital tipo  $p$ .

(Também existe uma combinação anti-ligante).



**$\sigma$ -bond**

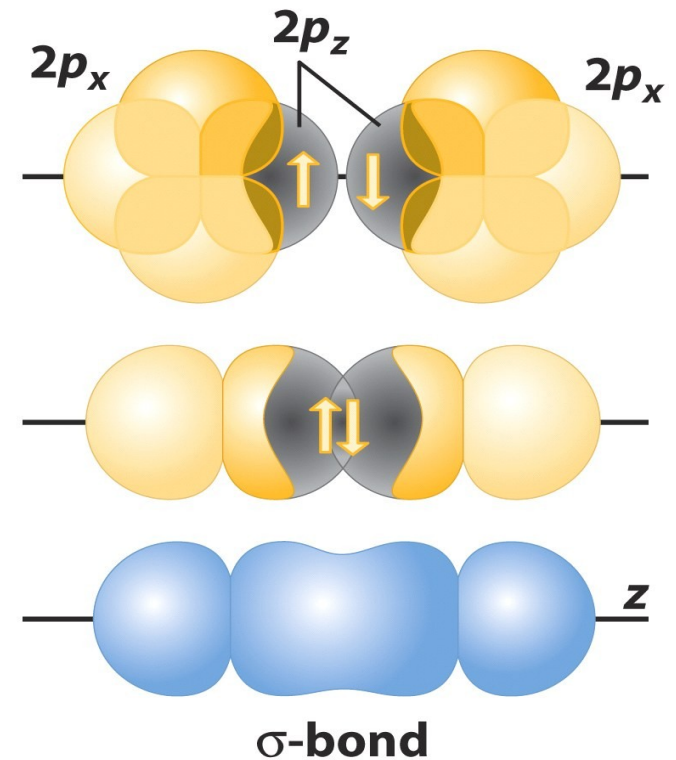
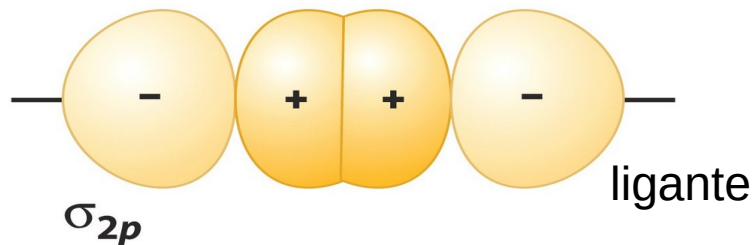
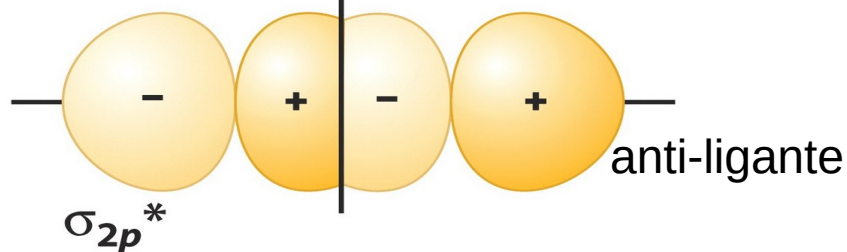
p. e. Fluoreta de hidrogênio, HF

# 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  $\sigma$** , com lóbulos adicionais do lado de cada átomo

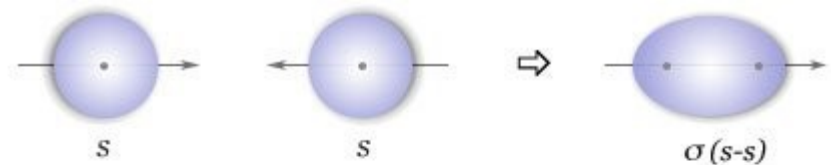
Também existe uma versão anti-ligante:



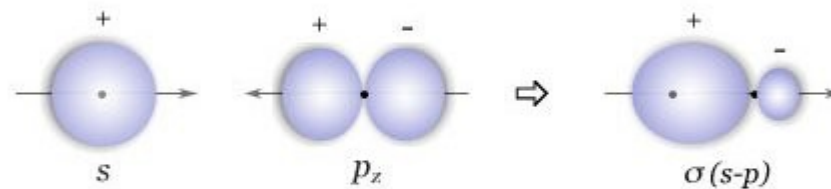
# Teoria da Ligação de Valência

## Resumo das Ligações tipo $\sigma$

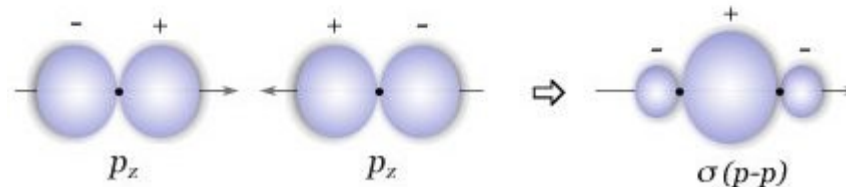
Superposição de **2 orbitais s**



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



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



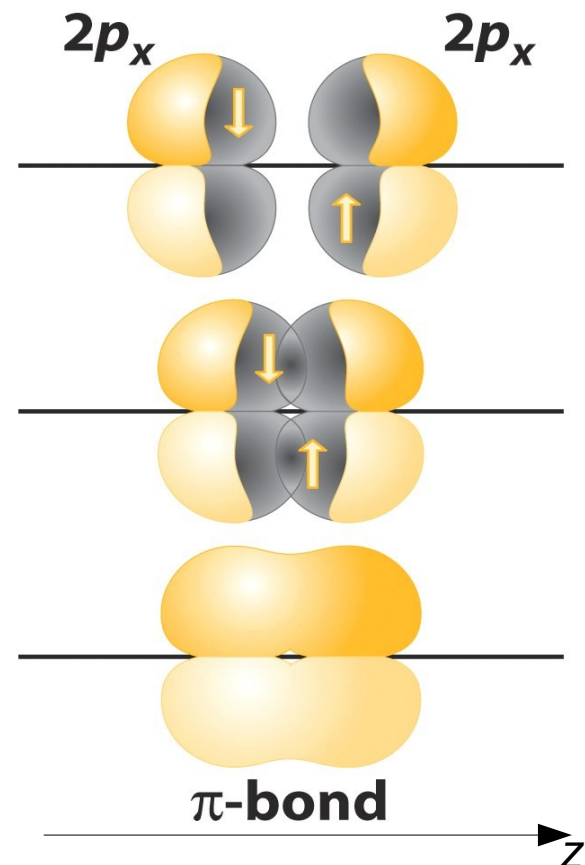
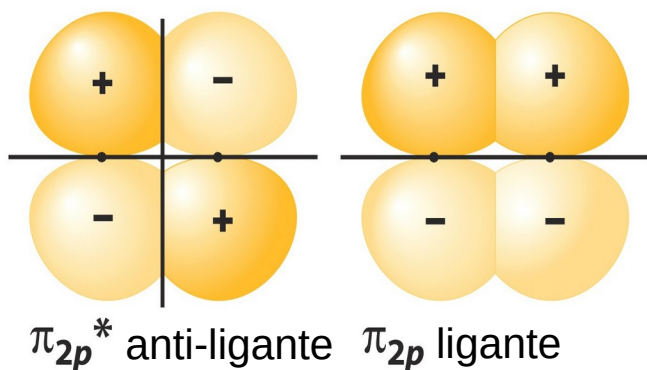
Para cada um destes orbitais existe uma variante **ligante** e uma **anti-ligante**.

# 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 2 o.  $p_y$ ), se forma um orbital de ligação **tipo  $\pi$**  (“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”,

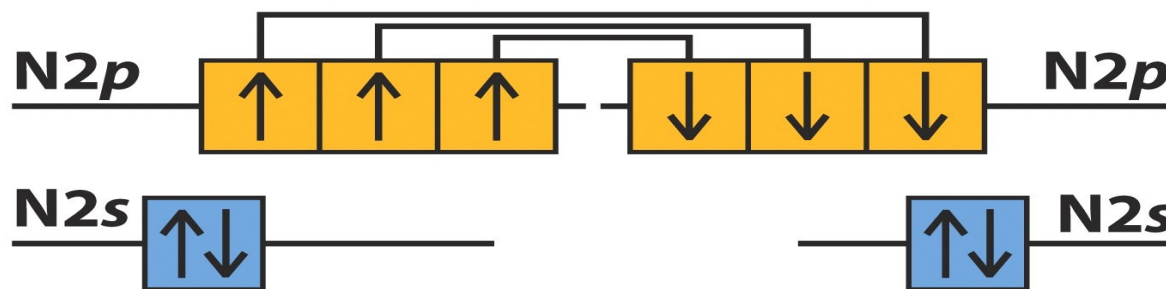
q. d. ocupados por apenas um elétron, os orbitais  $p_x$ ,  $p_y$  e  $p_z$ ,

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  $\sigma$ ,

os orbitais  $p_x$  formam um orbital tipo  $\pi$ ,  $\pi_x$ , e os  $p_y$  formam um  $\pi_y$ ,

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

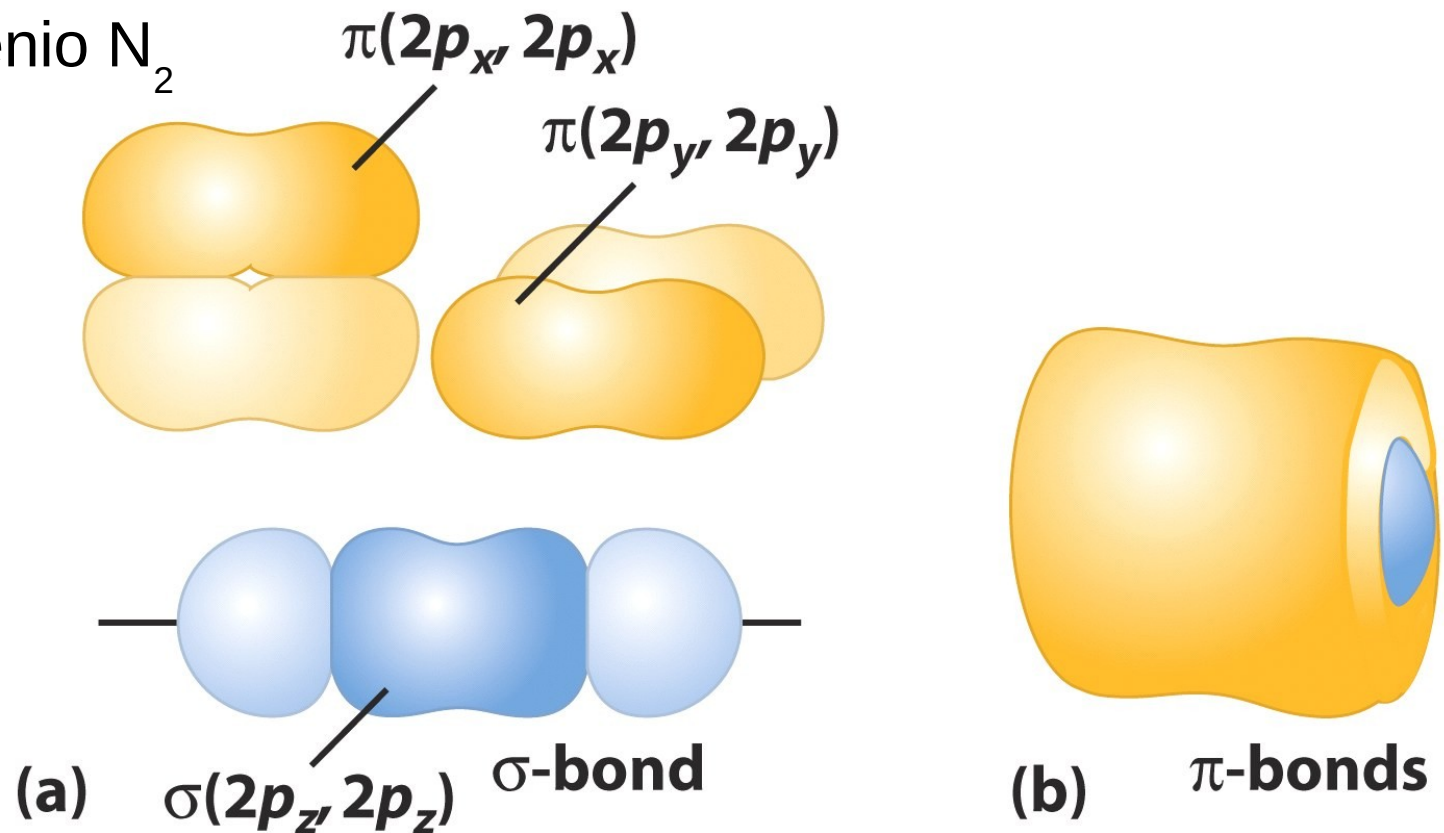


**34 Nitrogen,  $N_2$**

# 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  $\sigma$ .

Uma ligação **dupla** é **uma** ligação  $\sigma$  mais **uma** ligação  $\pi$ .

Uma ligação **tripla** é **uma** ligação  $\sigma$  mais **duas** ligações  $\pi$ .

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

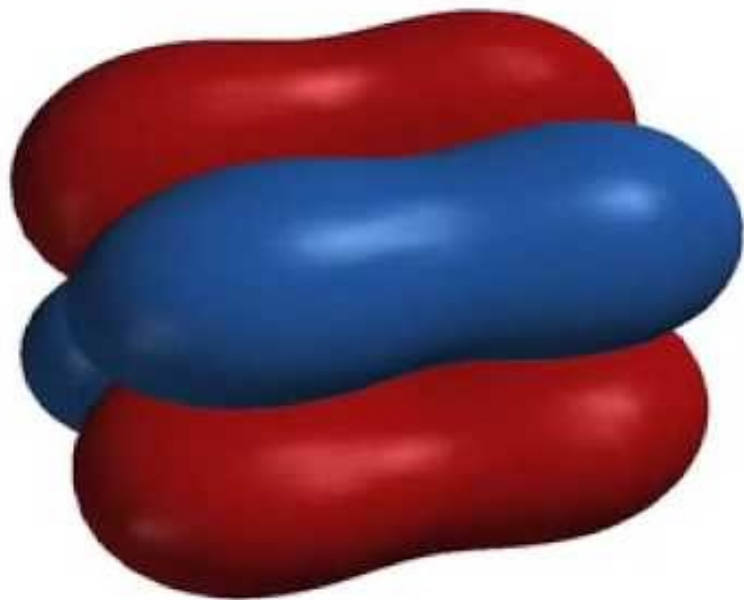
Uma **ligação dupla** influencia na **forma** da **molécula**, já que impede a rotação da molécula.



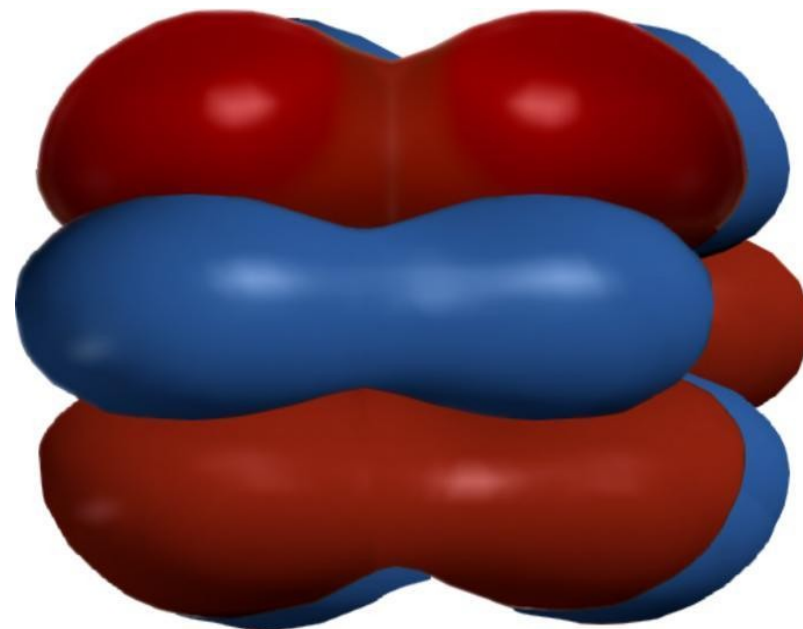
# Teoria da Ligação de Valência

Ligações covalentes de períodos além da segunda

De maneira análoga, existem ligações  $\delta$ ,  $\varphi$ ,  $\gamma$ ,... também.



orbital  $\delta$  (ligante)



orbital  $\varphi$  (ligante)

# Ligações Heteronucleares

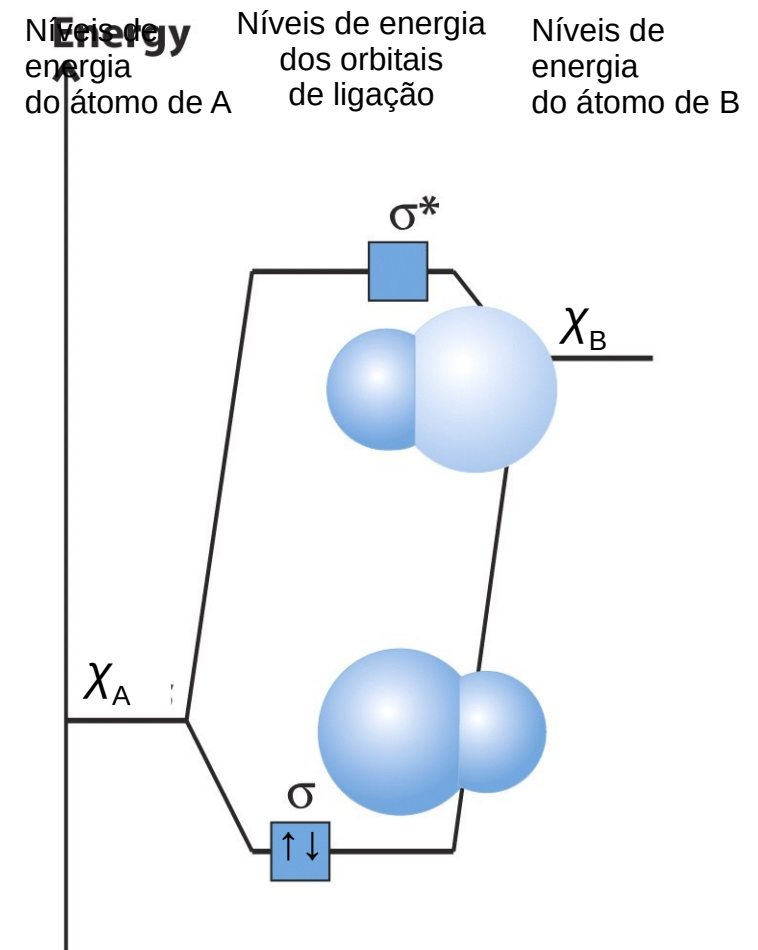
São ligações entre **átomos diferentes**, p. e. nas moléculas de fluoreta de hidrogênio, HF, CO, etc..  
=> assimétricas

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

O outro terá uma **carga parcial positiva**  $\delta_+$ .  
=> **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  $\sigma^*$ ).

## Diagrama de orbitais de ligação

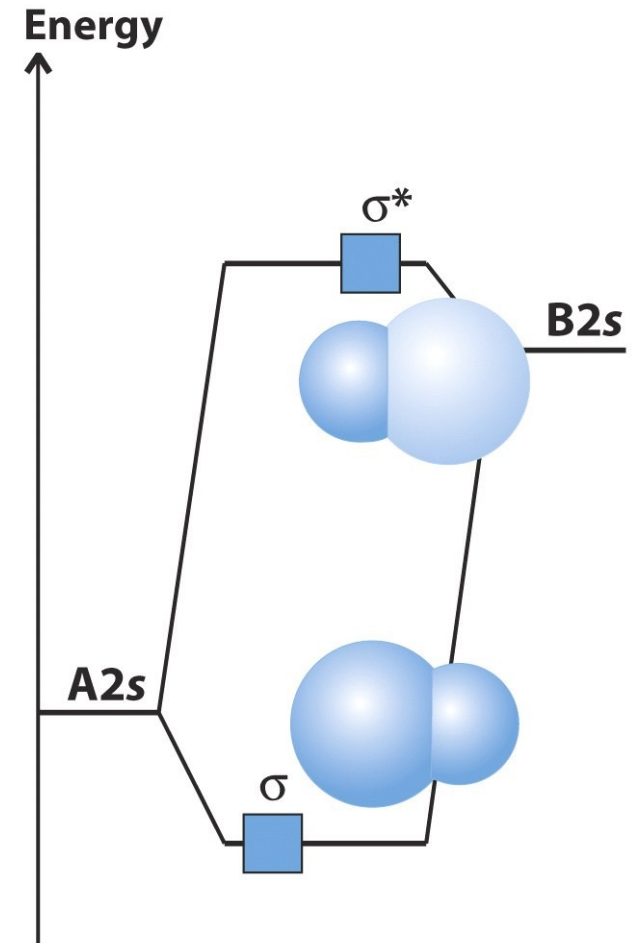


# Ligações Covalentes vs. Iônicas

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

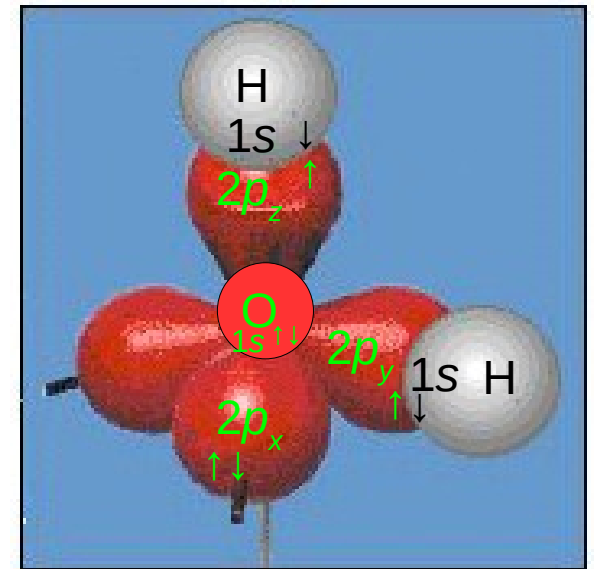
Em moléculas poliatômicas (i. e. com  $> 2$  átomos) há **mais** que **uma ligação**, e pode haver **interações** entre os **elétrons** nos **orbitais** e/ou os **núcleos** envolvidos, **modificando** os **orbitais** das **ligações** e a **geometria** da **molécula**.

Exemplo:  $\text{H}_2\text{O}$  (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  $\sigma$**  com os orbitais  $1s$  dos H.

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



# Moléculas Poliatômicas

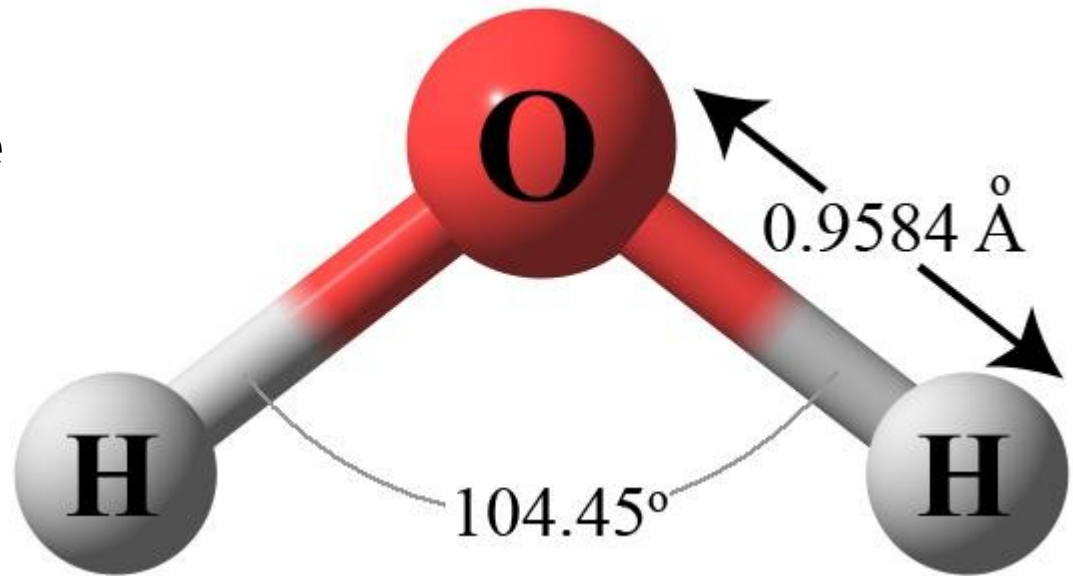
Exemplo: H<sub>2</sub>O

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).

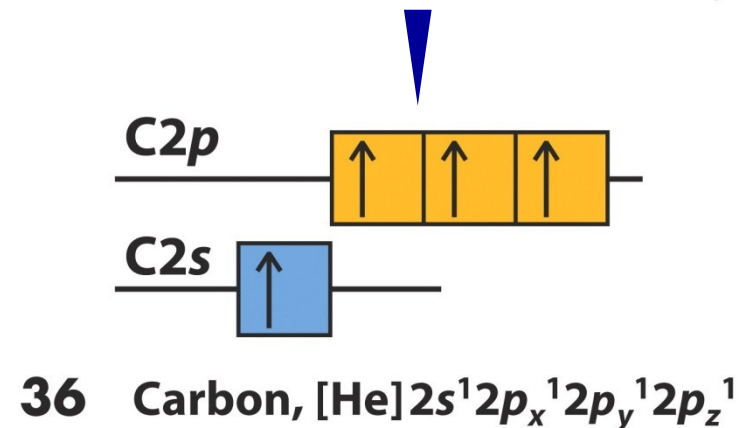
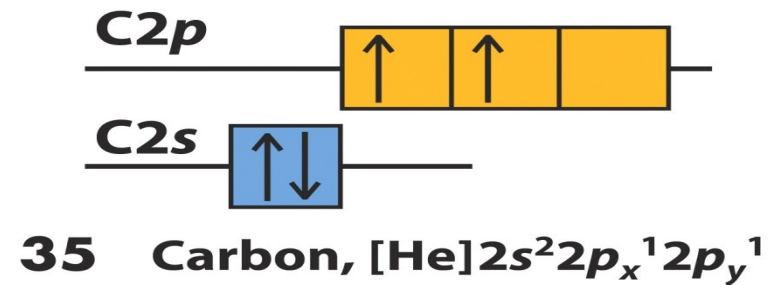
=> Ele deveria fazer **2 ligações**.

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<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub> e 2p<sub>z</sub>, 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 ( $\text{CH}_4$ )

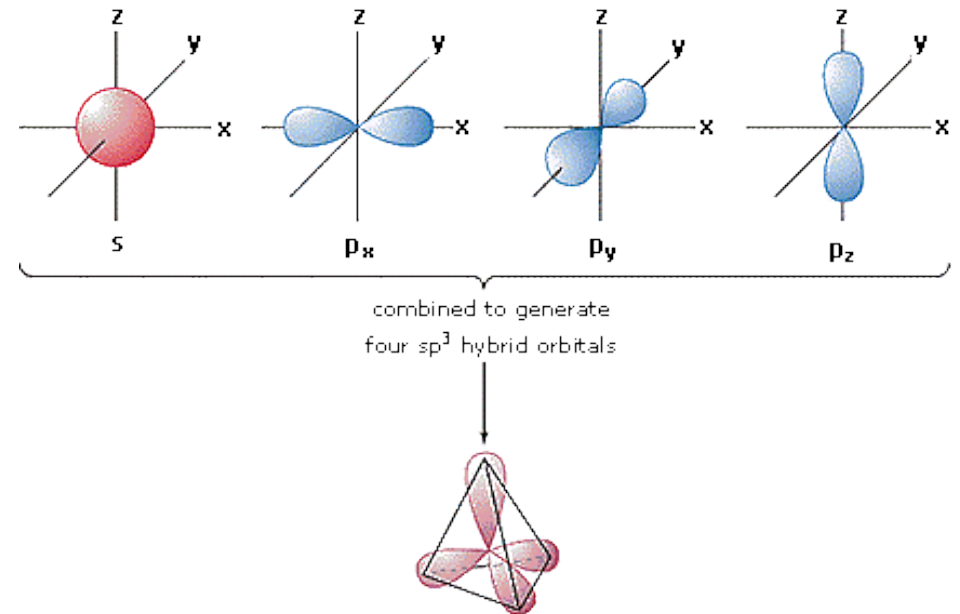
Nesta molécula, o átomo de carbono faz a **hibridização  $sp^3$**

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

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

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

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



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  $109,47^\circ$ .

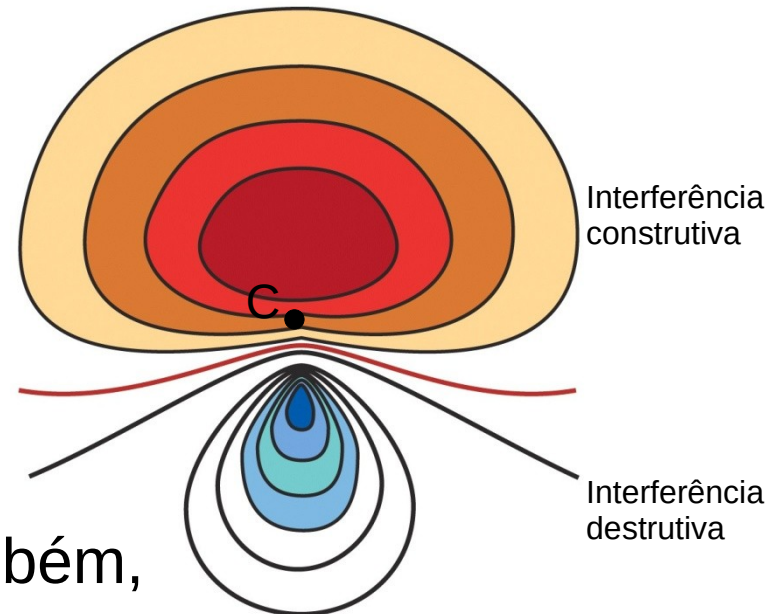
# Promoção e Hibridização de Orbitais

Exemplo: Carbono

Metano ( $\text{CH}_4$ )

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  $s$ .



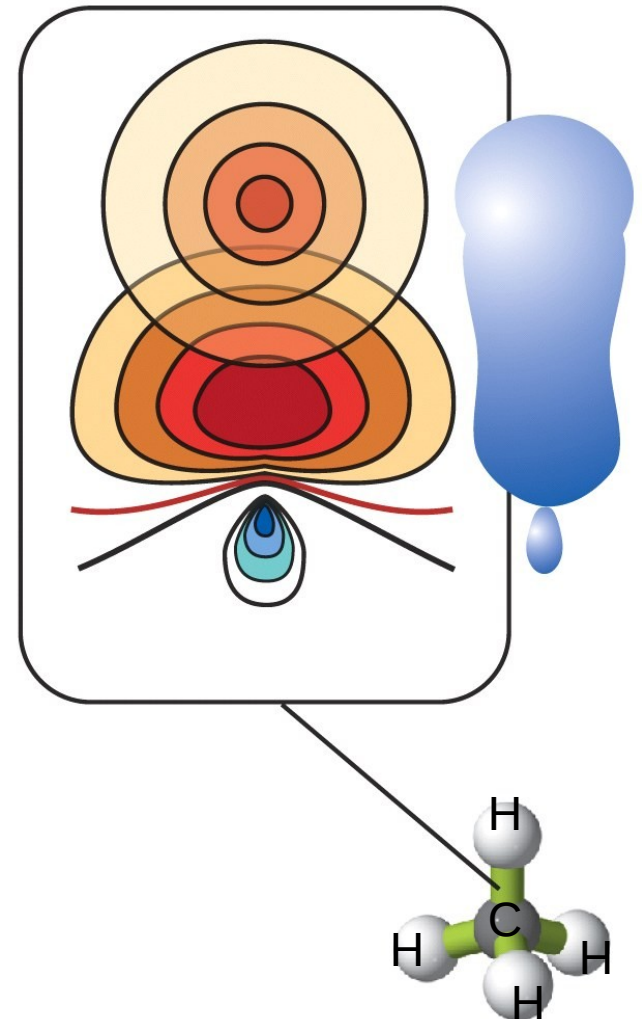
# Promoção e Hibridização de Orbitais

Exemplo: Carbono

Metano ( $\text{CH}_4$ )

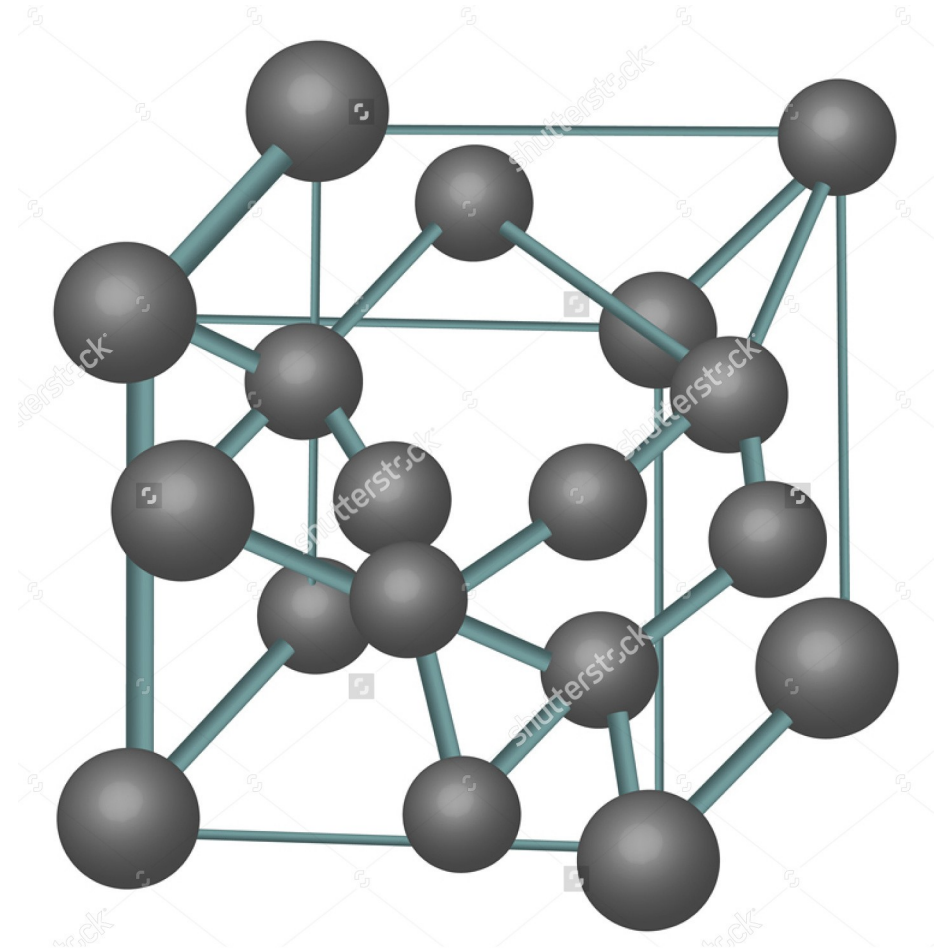
As ligações C-H no metano são formadas pelo emparelhamento de **um elétron  $1s$**  do **H** e **um elétron  $sp^3$**  do **carbono**, formando uma **molécula tetraédrica**.

Obviamente as ligações são **ligações  $\sigma$** .



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

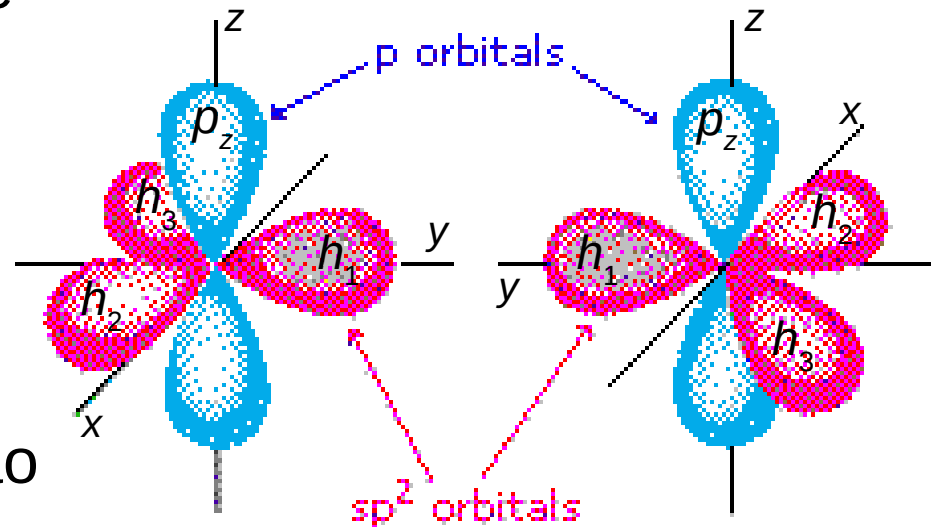
Nesta molécula, os átomos de C fazem a **hibridização  $sp^2$**

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

$$h_2 = s + \sqrt{(3/2)} p_x - \sqrt{1/2} p_y$$

$$h_3 = s - \sqrt{(3/2)} p_x - \sqrt{1/2} p_y$$

$p_z$  não participa da hibridização



Os três orbitais híbridos se encontram no plano  $xy$ , fazendo ângulos de  $120^\circ$  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  $180^\circ$  em torno do eixo  $z$ ), e os eixos  $z$  não são na direção das ligações químicas (mas perpendiculares).

# Promoção e Hibridização de Orbitais

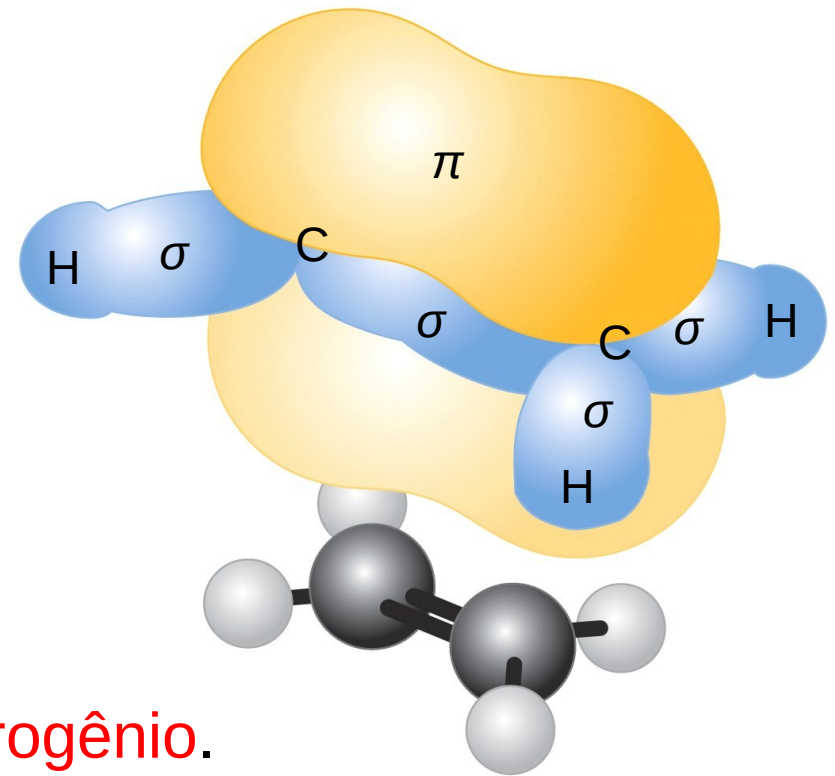
Exemplo: Carbono

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

Os orbitais  $h_1$  fazem uma ligação  $\sigma$  entre os átomos de carbono, e os  $p_z$ , uma ligação  $\pi$  entre os dois.  
=> ligação dupla

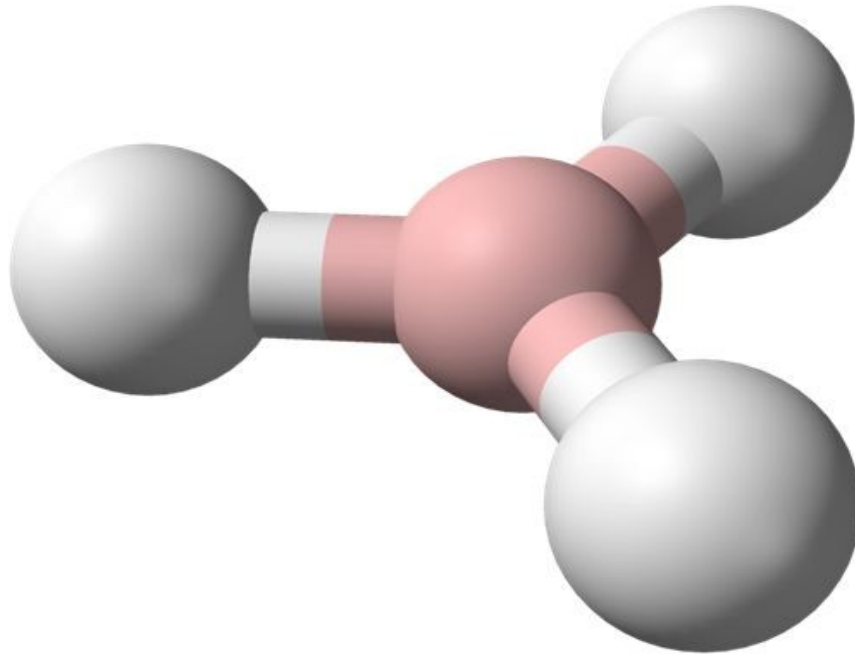
Os orbitais  $h_1$  e  $h_2$  dos dois átomos de carbono fazem ligações  $\sigma$  com os orbitais  $1s$  dos quatro átomos de hidrogênio.

=> 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  $\pi$ .





# Promoção e Hibridização de Orbitais

Exemplo: Carbono

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

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

$$h_1 = s + p_z$$

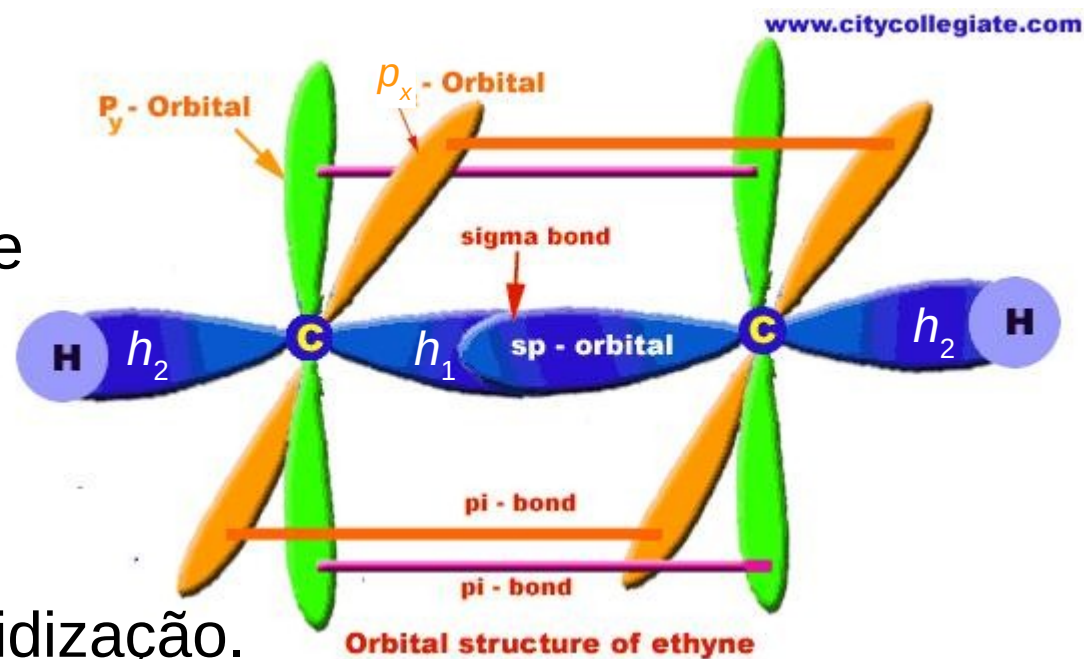
$$h_2 = s - p_z$$

$p_x$  e  $p_y$  não participam da hibridização.

Os orbitais  $h_1$  fazem uma **ligação  $\sigma$**  entre os átomos de **carbono**, e os  $p_x$  e  $p_y$ , duas **ligações  $\pi$** ,  $\pi_x$  e  $\pi_y$ , entre os dois.

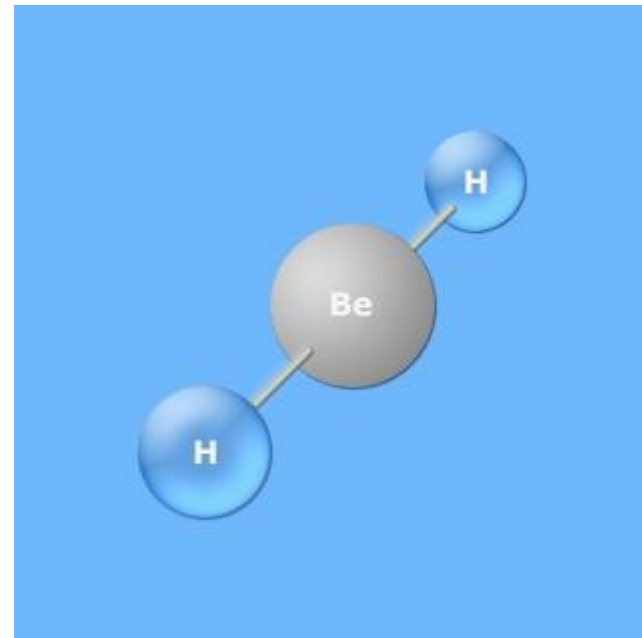
=> **ligação tripla**

Os orbitais  $h_2$  dos dois átomos de carbono fazem **ligações  $\sigma$**  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 ( $\text{BeH}_2$ ), só que os  $p_x$  e  $p_y$  são vazios e não fazem ligações  $\pi$ .



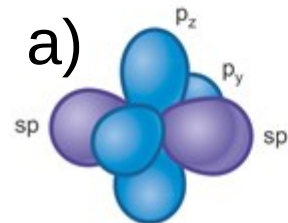
# Promoção e Hibridização de Orbitais

## Resumo

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

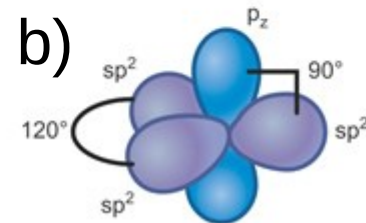
$N$  orbitais “de base” formam  $N$  orbitais híbridos:

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



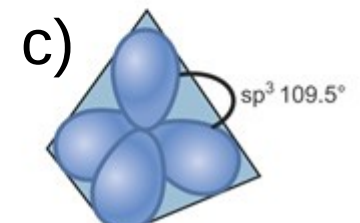
Geometria: linear

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

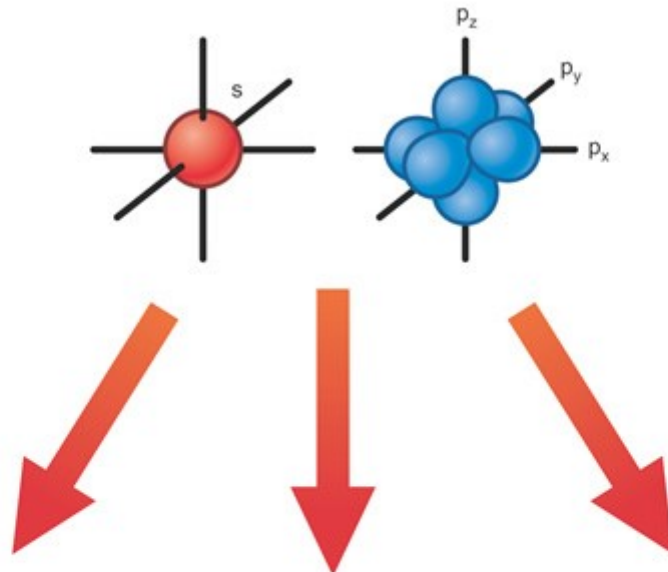


Trigonal planar

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



Tetraédrica

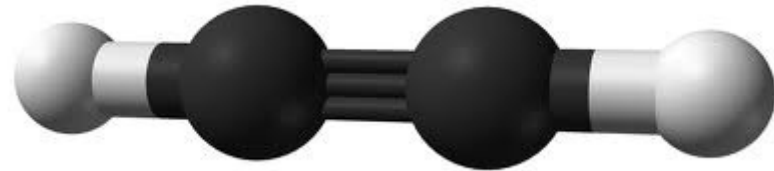


# Promoção e Hibridização de Orbitais

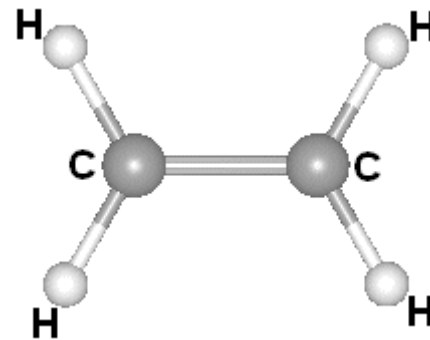
## Resumo

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

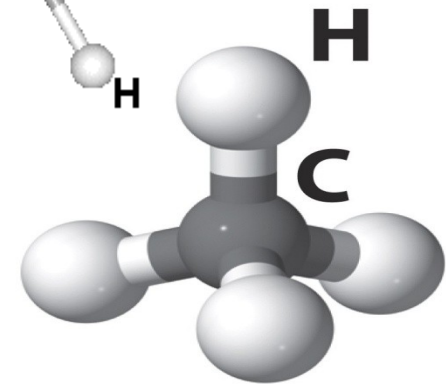
a) Etino,  $C_2H_2$ , átomos de C  
hibridizados  $sp$ : geometria **linear**



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**



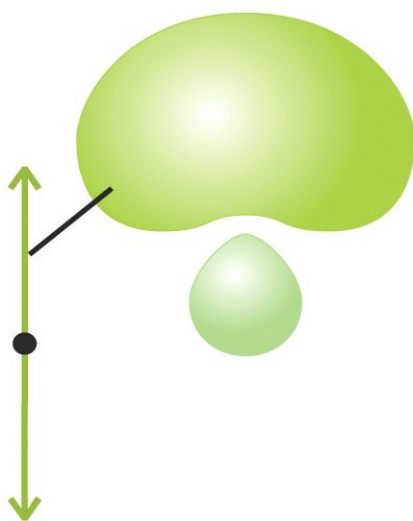
**1 Methane,  $CH_4$**

# Promoção e Hibridização de Orbitais

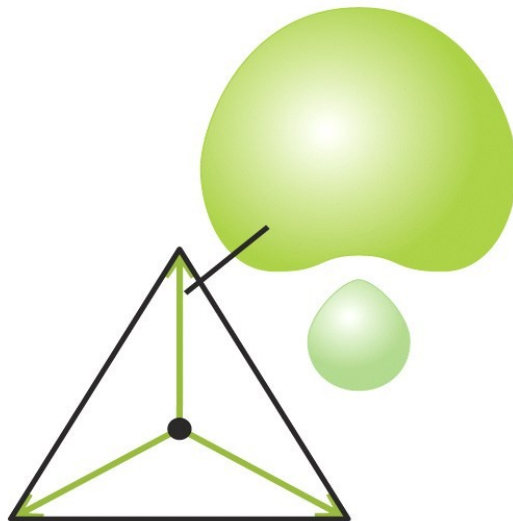
## Orbitais híbridos

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**).

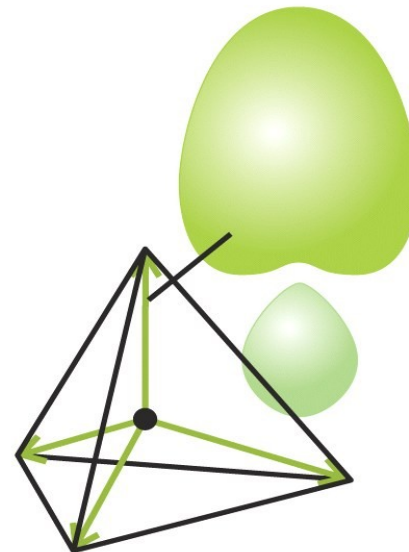
A ligação ocorre normalmente na direção do lóbulo grande.



(a)  $sp$



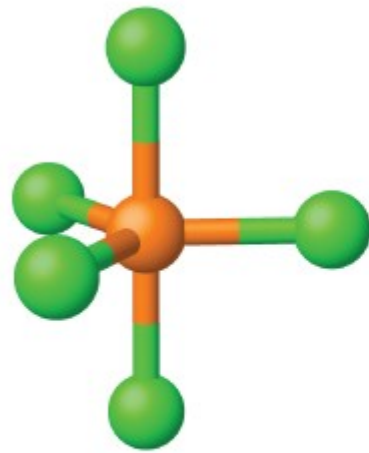
(b)  $sp^2$



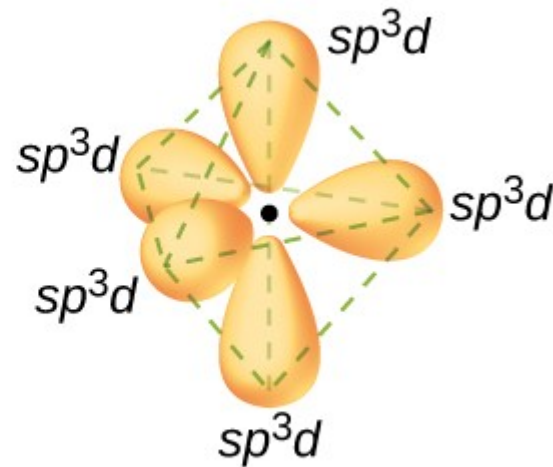
(c)  $sp^3$

# 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 **elevar** 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  $\sigma$  e  $\pi$**  que já conhecemos,

só que com novos nomes:

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

o orbital  $\sigma_{1s^*}$  vira  **$2\sigma$**  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  $He_2$

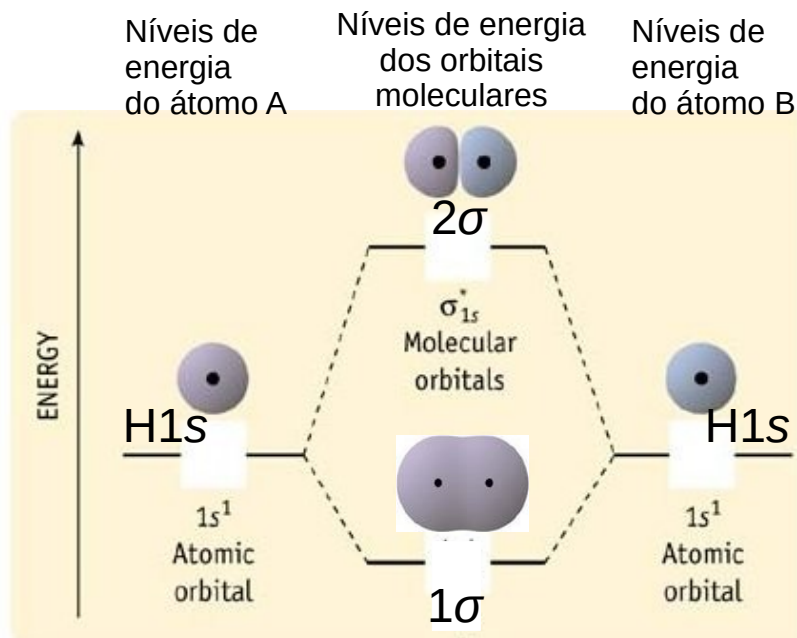
Os **elétrons de valência** nos átomos de hidrogênio e de hélio encontram-se (normalmente) no **orbital  $1s$** .

Os **orbitais moleculares** formados por dois orbitais  $1s$  são os orbitais **ligante  $1\sigma$**  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 H<sub>2</sub>

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 **1σ<sup>2</sup>**

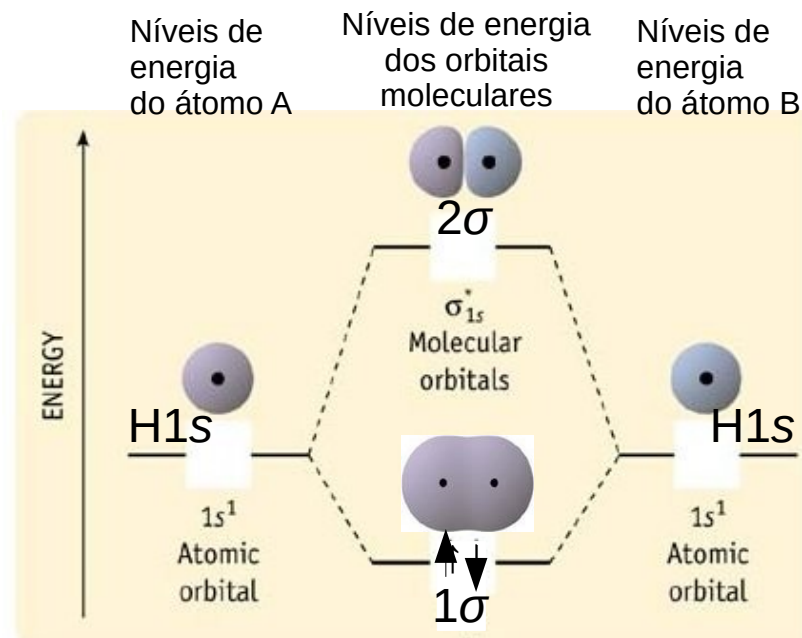
O orbital antiligante 2σ é o LUMO.

=> A molécula se **forma**

=> **H<sub>2</sub> 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 He<sub>2</sub>

Cada átomo de hélio contribui 2 elétrons

=> 4 e<sup>-</sup>: seria 1σ<sup>2</sup> 2σ<sup>2</sup>

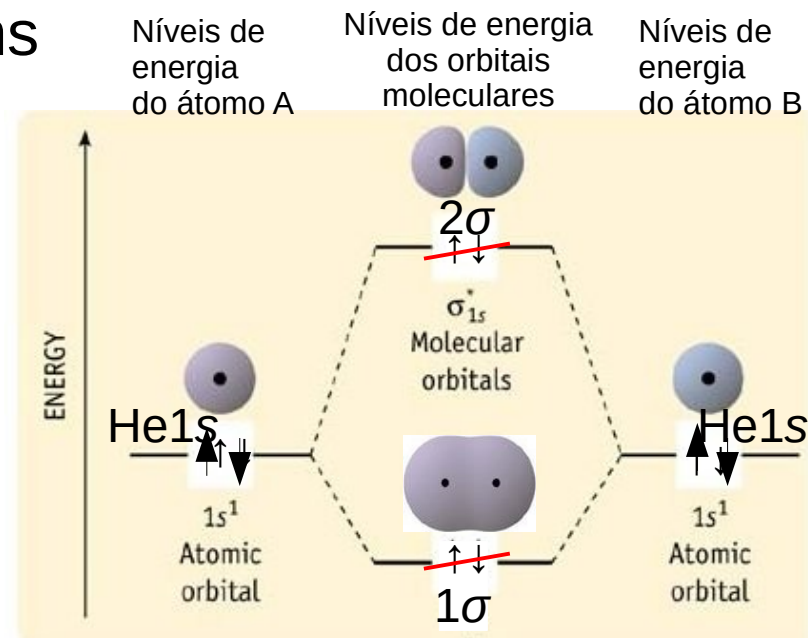
Ordem de ligação de molécula hipotética: 2 elétrons no orbital ligante 1σ, 2 no orbital antiligante 2σ:  $b = \frac{1}{2} \cdot (2-2) = 0$

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.

=> He<sub>2</sub> não existe!

## Diagrama de orbitais moleculares





# Moléculas Diatômicas Homonucleares

Os Átomos do segundo período,  $\text{Li}_2$  a  $\text{Ne}_2$

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

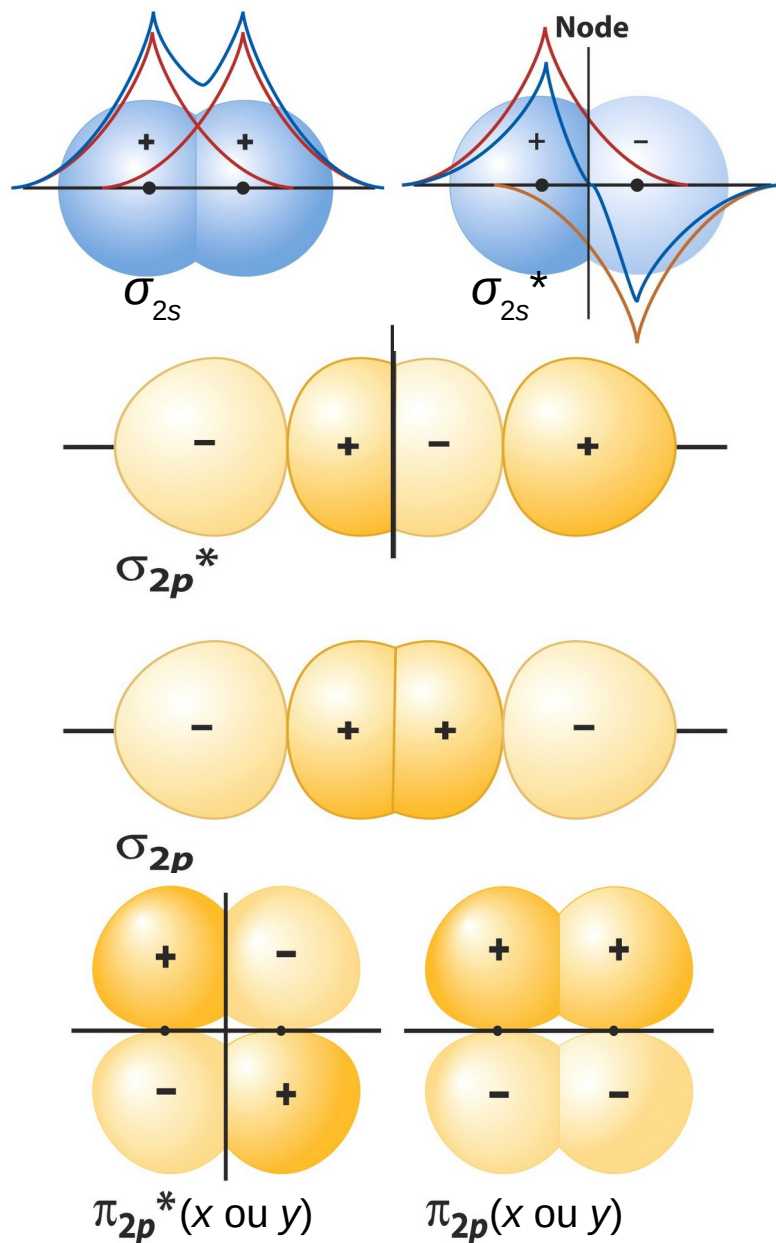
Os **orbitais moleculares** formados por estes orbitais atômicos são os orbitais  $\sigma_{2s}$  e  $\sigma_{2s}^*$  ( $= 2s_A \pm 2s_B$ ),

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

$\pi_{2px}$ ,  $\pi_{2px}^*$ ,  $\pi_{2py}$  e  $\pi_{2py}^*$

( $= 2p_{x,A} \pm 2p_{x,B}$ , 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,  $\text{Li}_2$  a  $\text{Ne}_2$

Os orbitais  $2s$  têm **menos energia** do que os orbitais  $2p$ , logo, os orbitais  $\sigma_{2s}$  têm **menos energia** do que os orbitais  $\sigma_{2p}$  e  $\pi_{2p}$ .

=> Eles são os novos  $1\sigma$  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).

=>  $\sigma_{1s}$  não existe mais, e  $1\sigma$  agora é  $\sigma_{2s}$  (mesma coisa para o  $2\sigma$ ).

# Moléculas Diatômicas Homonucleares

Os Átomos do segundo período,  $\text{Li}_2$  a  $\text{Ne}_2$

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,  $\text{Li}_2$  a  $\text{Ne}_2$

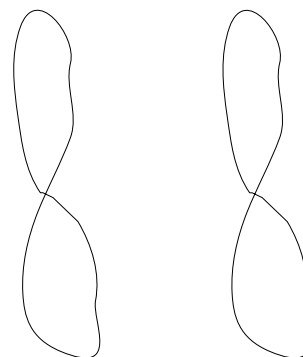
E entre  $\sigma_{2p} = 3\sigma$  e  $\pi_{2p} = 1\pi$ ,

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,  $\text{Li}_2$  a  $\text{Ne}_2$



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  $3\sigma$**  tem **menos energia** do que os **orbitais  $1\pi$** .

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

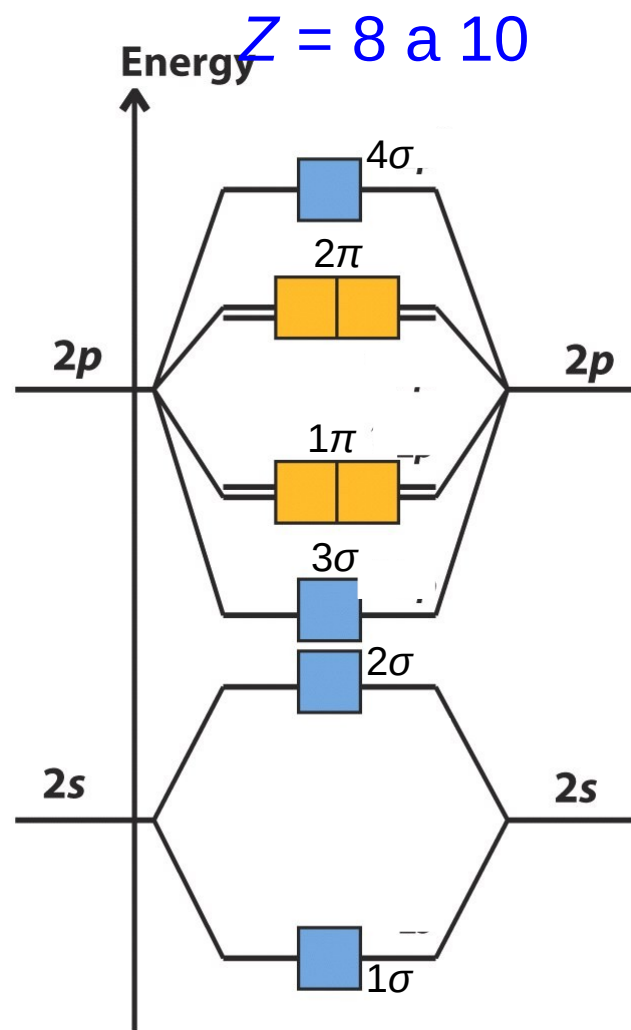
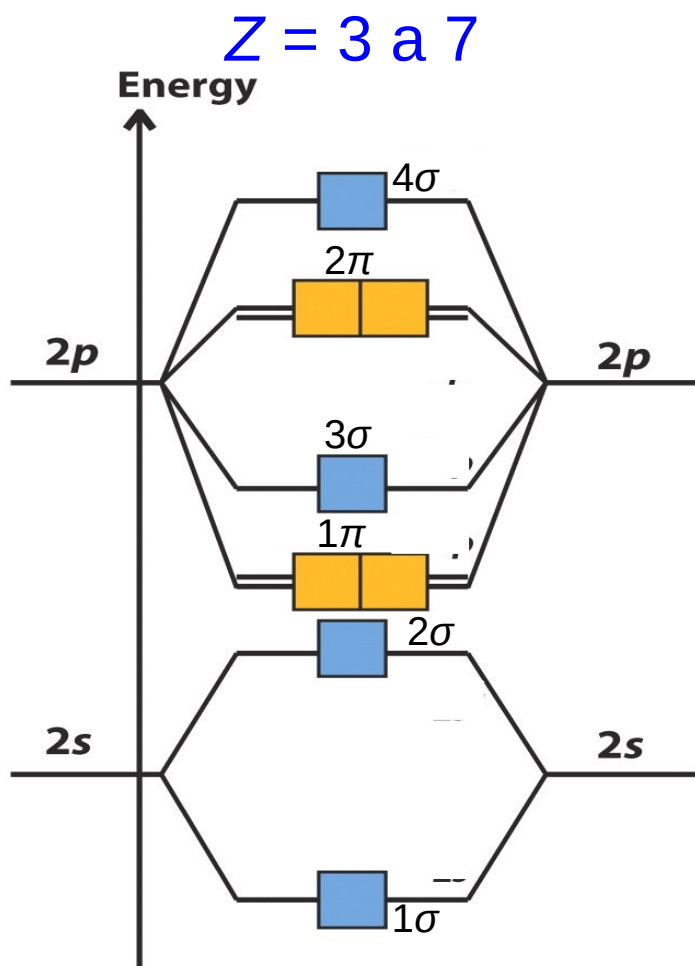
Os orbitais  $1\pi$  e  $2\pi$  são **duplamente degenerados** (em x e y).

! Por motivos de hibridização de orbitais, até  $Z=7$  ( $\text{N}_2$ ) o orbital  $1\pi$  tem energia **menor** do que  $3\sigma$ .

# Moléculas Diatômicas Homonucleares

Os Átomos do segundo período,  $\text{Li}_2$  a  $\text{Ne}_2$

Isto leva aos seguintes diagramas de níveis de energia.



# Moléculas Diatômicas Homonucleares

Os Átomos do segundo período,  $\text{Li}_2$  a  $\text{Ne}_2$

$\text{Li}_2$  a  $\text{N}_2$  (Li a N:  $Z = 3$  a  $7$ ):

$\text{Li}_2$ :  $1\sigma^2$ ,  $b = \frac{1}{2} \cdot (2-0) = 1$

$\text{Be}_2$ :  $1\sigma^2 2\sigma^2$ ,  $b = \frac{1}{2} \cdot (2-2) = 0^*$

$\text{B}_2$ :  $1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^2$ ,  $b = \frac{1}{2} \cdot (4-2) = 1$

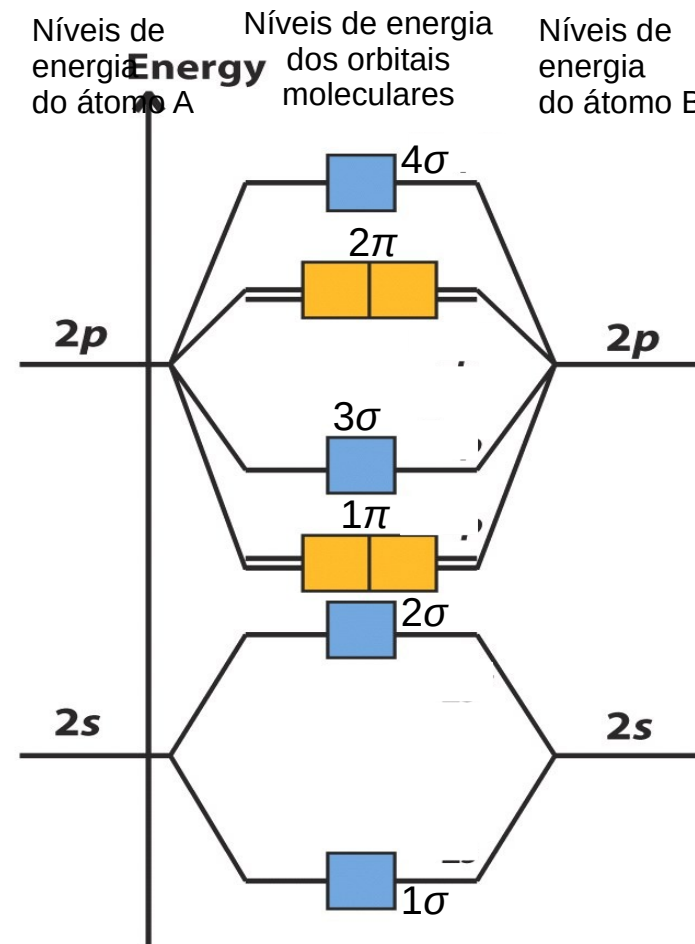
$\text{C}_2$ :  $1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^4$ ,  $b = \frac{1}{2} \cdot (6-2) = 2$

$\text{N}_2$ :  $1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^4 3\sigma^2$ ,  $b = \frac{1}{2} \cdot (8-2) = 3$

\* $\text{Be}_2$  é um caso especial:

$1\sigma$  é mais ligante, do que  $2\sigma$  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,  $\text{Li}_2$  a  $\text{Ne}_2$

$\text{O}_2$  a “ $\text{Ne}_2$ ” (O a Ne:  $Z = 8$  a  $10$ ):

$\text{O}_2$ :  $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^4 2\pi^2$ ,

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

$\text{F}_2$ :  $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^4 2\pi^4$ ,

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

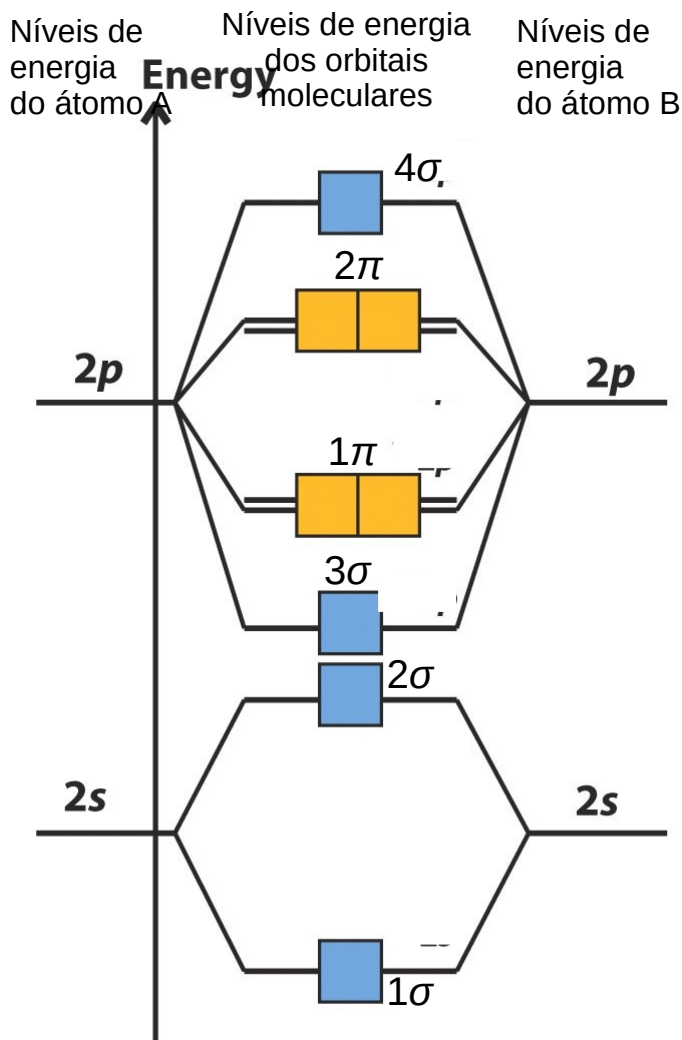
“ $\text{Ne}_2$ ”:  $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^4 2\pi^4 4\sigma^2$ ,

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

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

=> Não faz ligações químicas.

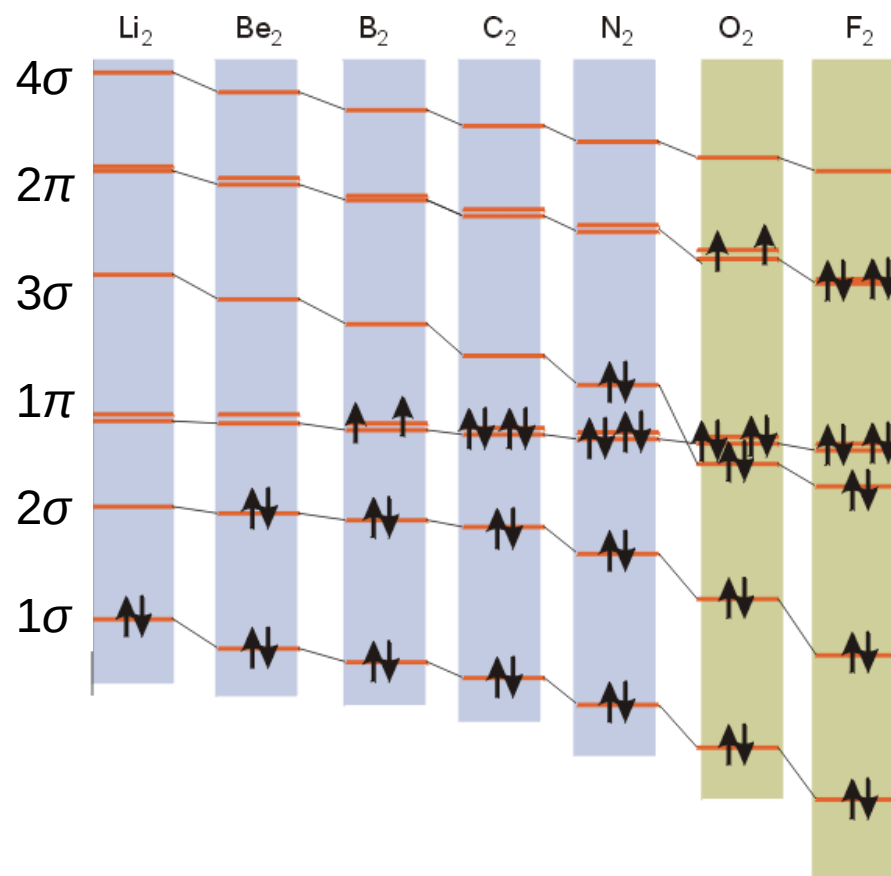
Diagrama de orbitais moleculares





# Moléculas Diatômicas Homonucleares

Os Átomos do segundo período,  $\text{Li}_2$  a  $\text{Ne}_2$



! Como mencionado, por motivos de hibridização de orbitais, a partir de  $Z = 8$  ( $\text{O}_2$ ) o orbital  $3\sigma$  tem energia **menor** do que  $1\pi$ .

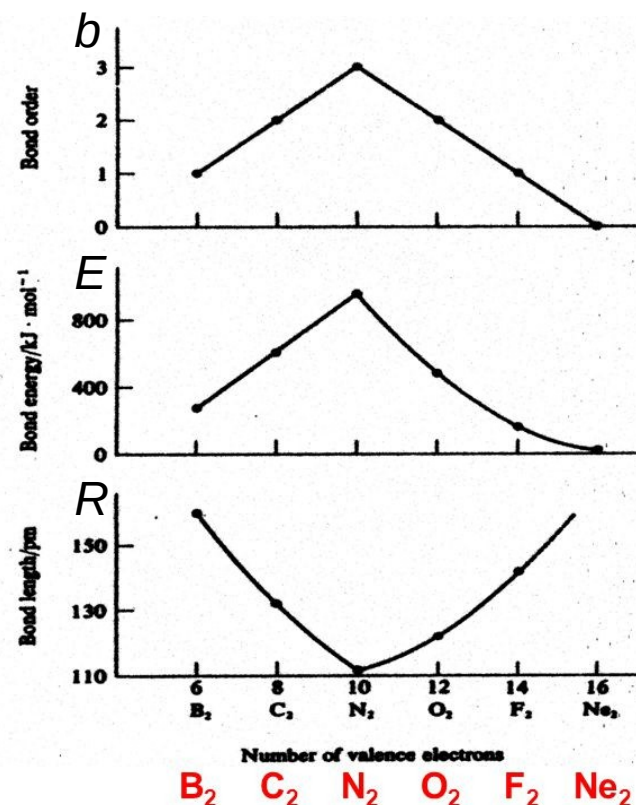
# Moléculas Diatômicas Homonucleares

Os Átomos do segundo período,  $\text{Li}_2$  a  $\text{Ne}_2$

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]
$\text{Li}_2$	1	105	267
$\text{Be}_2$	0	$\approx 9$	245
$\text{B}_2$	1	289	159
$\text{C}_2$	2	599	124
$\text{N}_2$	3	942	110
$\text{O}_2$	2	494	121
$\text{F}_2$	1	154	141
$\text{Ne}_2$	0	$< 1$	310



# Moléculas Diatômicas Homonucleares

Os Átomos do segundo período,  $\text{Li}_2$  a  $\text{Ne}_2$

Da para ver isto também olhando para quatro íons da mesma molécula:  $\text{O}_2$  neutro, com 1 e<sup>-</sup> faltando e com 1 e 2 e<sup>-</sup> a mais:

molécula	$b$	e. de lig. [kJ/mol]	comprimento [pm]
$\text{O}_2^+$	5/2	643	112
$\text{O}_2$	2	494	121
$\text{O}_2^-$	3/2	395	135
$\text{O}_2^{--}$	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 <sup>-1</sup> )
HH	1	432.1
NN	3	941.7
HCl	1	427.7
CH	1	435
CC	1	368
CC	2	720
CC	3	962

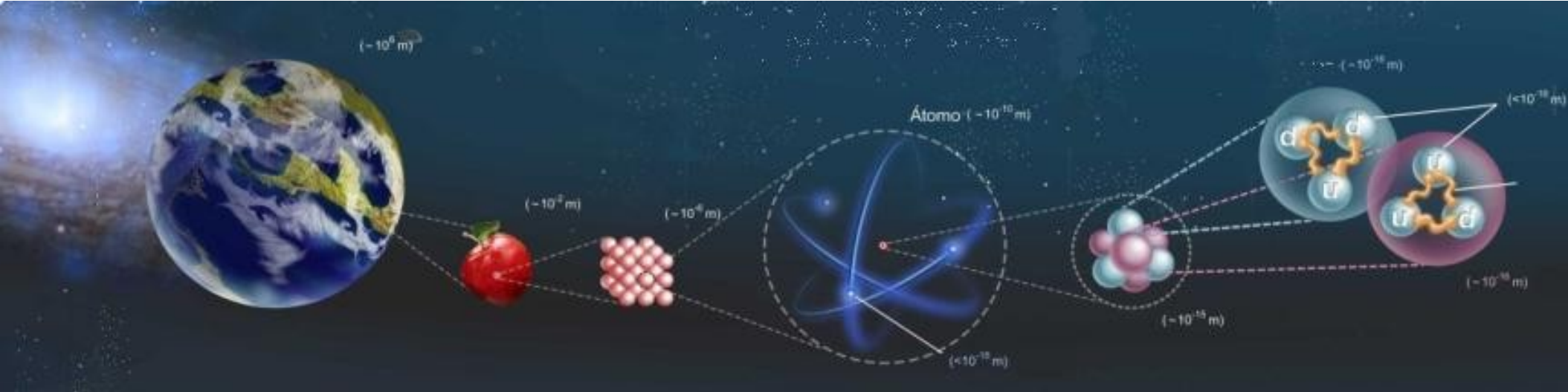
\* More values will be found in the *Data section*.  
Numbers in italics are mean values for polyatomic molecules.

# Moléculas Diatômicas Homonucleares

## Resumo das diferentes anotações das ligações

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

**!** 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>