



Universidade Federal do ABC

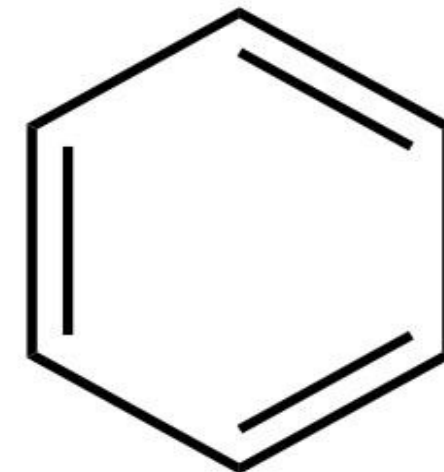
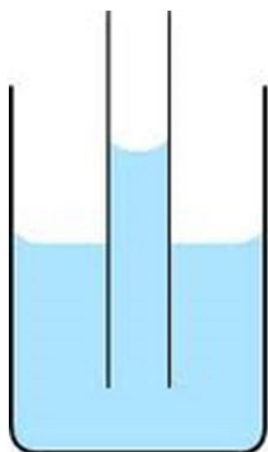
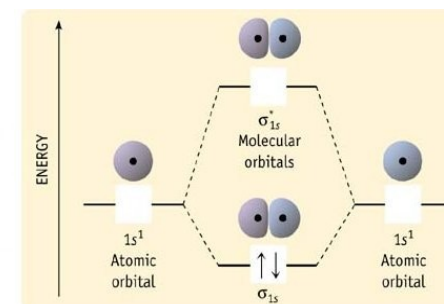
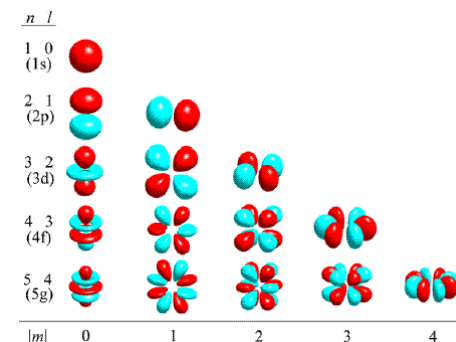
Interações Atômicas e Moleculares

5. Moléculas: Teoria do Orbital Molecular

Prof. Pieter Westera

pieter.westera@ufabc.edu.br

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



Teoria do Orbital Molecular

Alguns aspectos da ligação **não** são **explicados** 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**.

Esta teoria consegue dar mais informações **quantitativas**. Essencial para descrever moléculas em **estados excitados** (cores, espectroscopia, etc.).

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**.

Teoria do Orbital Molecular

Aplicar a **aproximação** de **Born-Oppenheimer** (núcleos parados), e tomar a **função de onda** dos **elétrons** do **orbital molecular**, ψ , como **combinação linear** de **funções de onda atômicas** dos **átomos** envolvidos.

Tipo: $\psi = c_A \chi_A + c_B \chi_B + \dots$ onde χ_A , χ_B e ... são funções de onda atômicos (i.e. $1s$, $2s$, $2p$, etc.) dos átomos compondo a molécula.

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

Alguns Termos frequentemente usados nesta Teoria

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

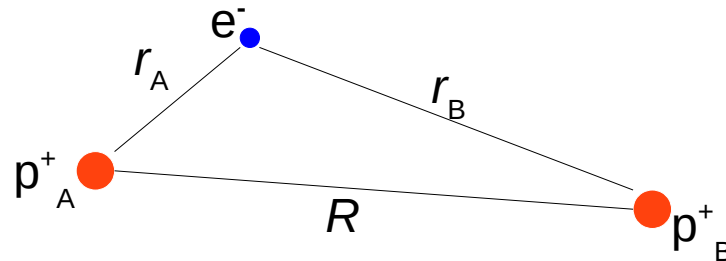
LUMO: **Orbital molecular desocupado** de **energia mais baixa**
(do inglês *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*)

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

Voltando pra molécula de H_2^+



Os orbitais atômicos “de base” são os 1s dos dois átomos,

$$A := \chi_{H1sA} = e^{-r_A/a_0} / \sqrt{\pi a_0^3} = A^*, \quad B := \chi_{H1sB} = e^{-r_B/a_0} / \sqrt{\pi a_0^3} = B^*$$

temos as combinações

$$\psi_{\pm} = c_{\pm} \cdot (A \pm B) = \psi_{\pm}^*, \quad \text{onde } c_{\pm} = \text{constante de normalização}$$

$$\Rightarrow \psi_{\pm}^2 = c_{\pm}^2 (A^2 + B^2 \pm 2AB), \quad \text{onde}$$

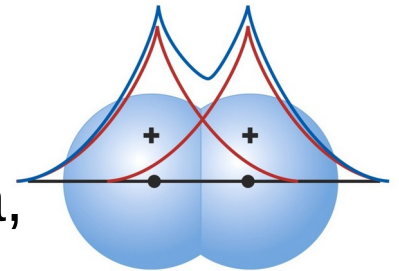
A^2 = **densidade de probabilidade** de estadia do elétron, se ele fosse **confinado** ao (orbital do) **átomo A**,

B^2 = mesma coisa para o átomo B, e

AB é chamado **densidade de sobreposição**.

Teoria do Orbital Molecular

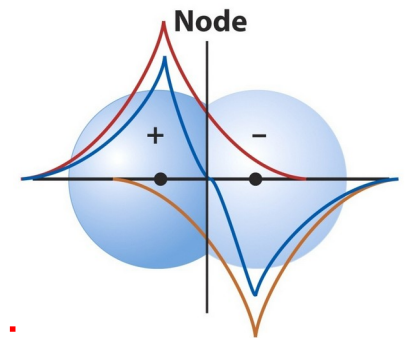
ψ_+ : A densidade de probabilidade é **aumentada** na região **entre os núcleos** => orbital **ligante**
É basicamente o mesmo orbital, que o $\sigma_{1s} = \sigma_g$ da molécula de H_2 na teoria da ligação de valência, mas agora interpretado como orbital molecular.



Dois novos nomes:

1σ por ser o orbital molecular σ com a **menor energia** (análogo ao orbital atômico $1s$, o orbital s de menor energia), e **$1\sigma_g$** por ser o orbital molecular σ **gerade** com a **menor energia**

ψ_- : A densidade de probabilidade é **reduzida** na região entre os núcleos => orbital **antiligante** $\sigma_{1s}^* = \sigma_u$
novos nomes:



2σ ou **$2\sigma^*$** (análogo ao orbital atômico $2s$), e **$1\sigma_u$** (não $2\sigma_u$), é o orbital **ungerade** de **menor energia**.

Teoria do Orbital Molecular

Calculando as Energias dos dois Orbitais Moleculares

Precisamos do operador hamiltoniano do elétron:

$$H_{\text{op}} = -\hbar^2/2m \cdot \nabla^2 + V_A + V_B = H_A + V_B = H_B + V_A, \text{ onde}$$

$$V_A = -e^2/4\pi\epsilon_0 r_A, \text{ o potencial devido ao núcleo (próton) A,}$$

$$V_B = -e^2/4\pi\epsilon_0 r_B, \quad \text{“} \quad \text{B,}$$

$$H_A = -\hbar^2/2m \cdot \nabla^2 + V_A, \text{ o hamiltoniano, existisse apenas o núcleo A,}$$

tal que vale $H_A A = E_A A$, E_A sendo a energia do orbital atômico A,

$$H_B = -\hbar^2/2m \cdot \nabla^2 + V_B, \text{ a mesma coisa pro núcleo B e o orbital B.}$$

No caso da molécula de H_2^+ , $E_A = E_B = E_{\text{H}1s} = -13,6 \text{ eV}$

Teoria do Orbital Molecular

Calculando as Energias dos dois Orbitais Moleculares

A condição de normalização dá

($\int d\tau$ é a integral de volume sobre o espaço inteiro):

$$\begin{aligned}\int \psi_{\pm}^* \cdot \psi_{\pm} d\tau &= \int c_{\pm} \cdot (A \pm B) \cdot c_{\pm} \cdot (A \pm B) d\tau = c_{\pm}^2 \int AA \pm AB \pm BA + BB d\tau \\ &= c_{\pm}^2 (\int AA d\tau + \int BB d\tau \pm \int AB d\tau \pm \int BA d\tau) = c_{\pm}^2 (1 + 1 \pm S \pm S) = 1\end{aligned}$$

$$\Rightarrow c_{\pm}^2 = 1/2(1 \pm S) \quad \text{ou} \quad c_{\pm} = 1/\sqrt{2(1 \pm S)}$$

já que $\int AA d\tau = \int BB d\tau = 1$

(A e B são funções de onda de orbitais 1s, que são normalizadas),

e definimos $S := \int AB d\tau = \int BA d\tau$ a **integral de sobreposição**.

No caso de dois orbitais 1s, $S = \{1 + R/a_0 + 1/3 \cdot (R/a_0)^2\} \cdot e^{-R/a_0}$

Teoria do Orbital Molecular

A Integral de Sobreposição

$S := \int AB \, d\tau = \int BA \, d\tau$,
mede (obviamente)
o grau de sobreposição
de duas funções de
onda A e B .

Ao lado: a integral de sobreposição para os orbitais 1s de dois átomos de hidrogênio em função da distância R entre eles,

$$S = \left\{ 1 + R/a_0 + \frac{1}{3} \cdot (R/a_0)^2 \right\} \cdot e^{-R/a_0}$$

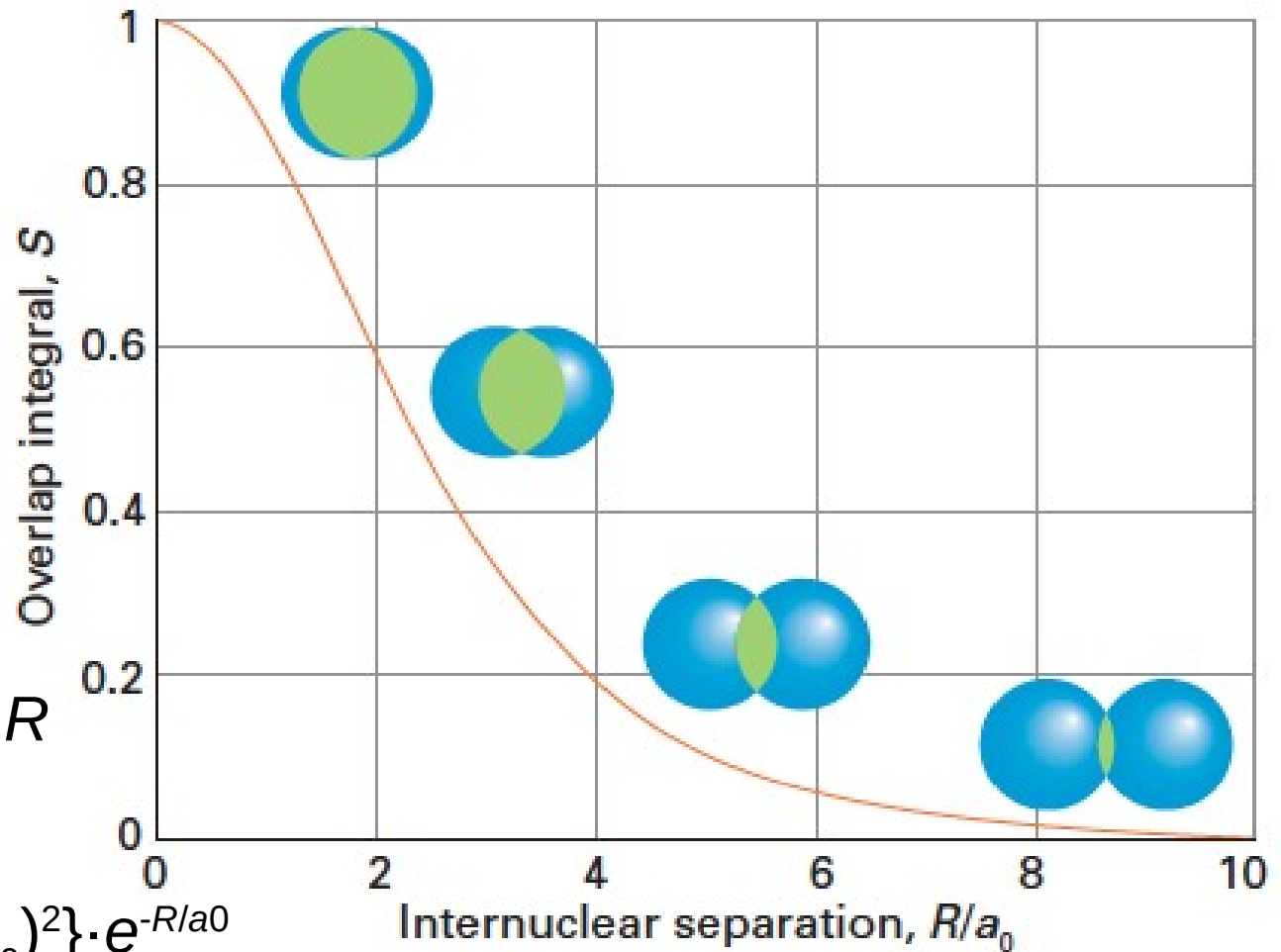


Fig. 14.15 The variation of the overlap integral with internuclear distance for two H1s orbitals.

Teoria do Orbital Molecular

Calculando as Energias dos dois Orbitais Moleculares

Agora às energias:

$$\begin{aligned}
 E_{\pm} &= \int \psi_{\pm}^* H_{op} \psi_{\pm} d\tau = c_{\pm}^2 \int (A \pm B) H_{op} (A \pm B) d\tau \\
 &= c_{\pm}^2 \int AH_{op}A \pm AH_{op}B \pm BH_{op}A + BH_{op}B d\tau \\
 &= c_{\pm}^2 \int A(H_A + V_B)A \pm A(H_B + V_A)B \pm B(H_A + V_B)A + B(H_B + V_A)B d\tau \\
 &= c_{\pm}^2 \int AH_A A + AV_B A \pm AH_B B \pm AV_A B \pm BH_A A \pm BV_B A + BH_B B + BV_A B d\tau \\
 &= c_{\pm}^2 \cdot [(\int AH_A A d\tau + \int BH_B B d\tau + \int AV_B A d\tau + \int BV_A B d\tau) \\
 &\quad \pm (\int AH_B B d\tau + \int BH_A A d\tau + \int AV_A B d\tau + \int BV_B A d\tau)] \\
 &= c_{\pm}^2 \cdot [(\int AE_A A d\tau + \int BE_B B d\tau + \int AAV_B d\tau + \int BBV_A d\tau) \\
 &\quad \pm (\int AE_B B d\tau + \int BE_A A d\tau + \int ABV_A d\tau + \int BAV_B d\tau)] \\
 &= c_{\pm}^2 \cdot [(E_A \cdot \int AA d\tau + E_B \cdot \int BB d\tau + \int AAV_B d\tau + \int BBV_A d\tau) \\
 &\quad \pm (E_A \cdot \int BA d\tau + E_B \cdot \int AB d\tau + \int BAV_B d\tau + \int ABV_A d\tau)] \\
 &= c_{\pm}^2 \cdot [(E_A + E_B + J + J) \pm (E_B S + E_A S + K + K)] \\
 &= c_{\pm}^2 \cdot [(E_A + E_B)(1 \pm S) + 2J \pm 2K] \dots
 \end{aligned}$$

Teoria do Orbital Molecular

Calculando as Energias dos dois Orbitais Moleculares

...

$$\begin{aligned} E_{\pm} &= c_{\pm}^2 \cdot [(E_A + E_B)(1 \pm S) + 2J \pm 2K] \\ &= c_{\pm}^2 \cdot [(E_{H1s} + E_{H1s})(1 \pm S) + 2J \pm 2K] \\ &= 1/2(1 \pm S) \cdot [2E_{H1s}(1 \pm S) + 2J \pm 2K] \\ &= E_{H1s} + (J \pm K)/(1 \pm S), \end{aligned}$$

as **energias** dos **orbitais** 1σ (ou $1\sigma_g$) e $2\sigma^{(*)}$ (ou $1\sigma_u$), onde

$J := \int AAV_B d\tau = \int BBV_A d\tau$ = “integral de Coulomb”,
termo devido à atração núcleo B \Leftrightarrow e⁻ no átomo A (ou vice-versa),

$K := \int BAV_B d\tau = \int ABV_A d\tau$ = “integral de ressonância” ou “de troca”,
devido à atração de um dos núcleos (no 1º caso, B) e o elétron na sobre/sub-densidade na região da sobreposição

!!! Na teoria do princípio variacional (=> aula que vem) as integrais de Coulomb e de troca usam o hamiltoniano completo

!!! J e K são negativos.

Teoria do Orbital Molecular

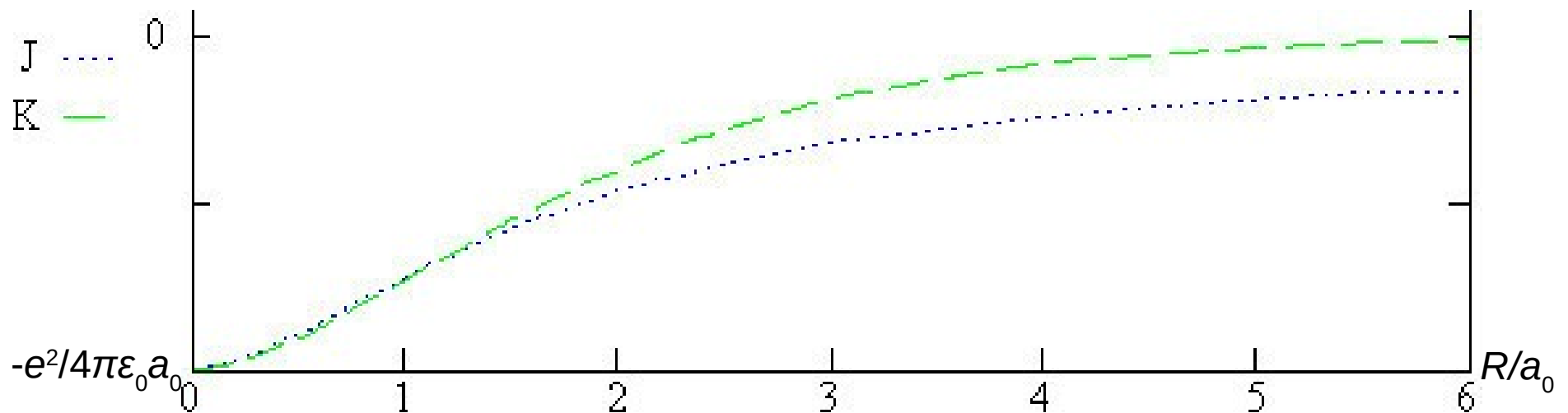
Calculando as Energias dos dois Orbitais Moleculares

No caso de dois orbitais 1s na distância R ,

$$J = \int AAV_B d\tau = -e^2/4\pi\epsilon_0 \int A^2/r_B d\tau = -e^2/4\pi\epsilon_0 R \{1 - (1+R/a_0) \cdot e^{-2R/a_0}\}$$

e

$$K = \int ABV_A d\tau = -e^2/4\pi\epsilon_0 \int AB/r_A d\tau = -e^2/4\pi\epsilon_0 a_0 (1+R/a_0) \cdot e^{-R/a_0}$$



Teoria do Orbital Molecular

Energia total da molécula

$$\begin{aligned} E_{\text{tot},\pm} &= E_{\pm} + e^2/4\pi\epsilon_0 R \\ &= E_{\text{H}1s} + e^2/4\pi\epsilon_0 R + (J \pm K)/(1 \pm S) \\ e^2/4\pi\epsilon_0 R &= \text{repulsão entre os núcleos} \end{aligned}$$

! $E_+ < E_- \Rightarrow$ o elétron se encontrará no orbital $\psi_+ = 1\sigma$.

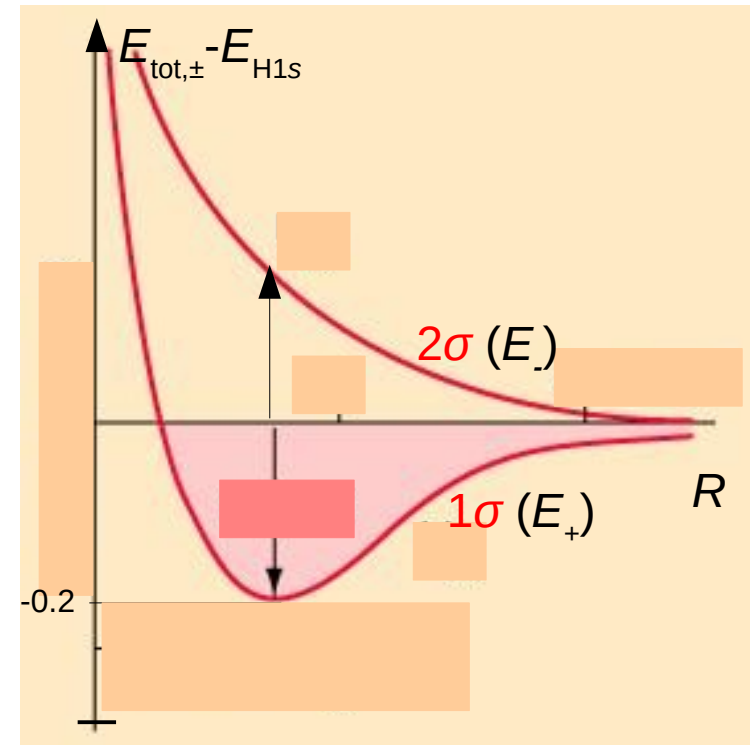
Falta determinar a **distância interatômica** R , a distância que **minimiza a energia** E_+ :

$$R = 74 \text{ pm},$$

e os pesos c_+ e c_- : substituir este valor de R na integral de sobreposição S , e usar $c_{\pm} = 1/\sqrt{2(1\pm S)}$:

$$c_+ = 0.56 \Rightarrow \psi_+ = 0.56 \cdot (A + B)$$

$$c_- = 1.1 \Rightarrow \psi_- = 1.1 \cdot (A - B)$$



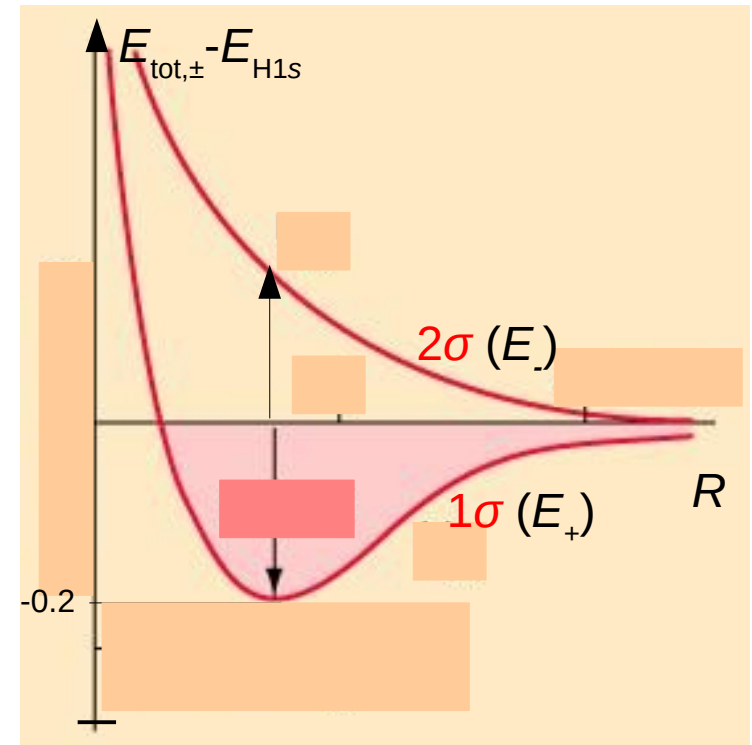
Teoria do Orbital Molecular

Energia total da molécula

$$\begin{aligned} E_{\text{tot},\pm} &= E_{\pm} + e^2/4\pi\epsilon_0 R \\ &= E_{\text{H1s}} + e^2/4\pi\epsilon_0 R + (J \pm K)/(1 \pm S) \end{aligned}$$

! As integrais de sobreposição e de ressonância não têm análogos clássicos, são termos puramente quânticos. Já que estas são (parcialmente) responsáveis pela ligação, pode-se dizer que **ligações químicas** são fenômenos **quânticos**.

Na distância R : $|E_{\text{tot},-} - E_{\text{H1s}}| > |E_{\text{tot},+} - E_{\text{H1s}}|$
=> “A ligação $2\sigma^*$ é mais antiligante, do que a ligação 1σ é ligante”



Moléculas Diatômicas Homonucleares

São Moléculas consistindo de **dois átomos iguais**, H_2 , N_2 , O_2 , etc.

Devem ser **simétricas** \Rightarrow Os orbitais moleculares devem ser do tipo gerade ($\psi(-r) = \psi(r)$) ou ungerade ($\psi(-r) = -\psi(r)$).

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

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

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

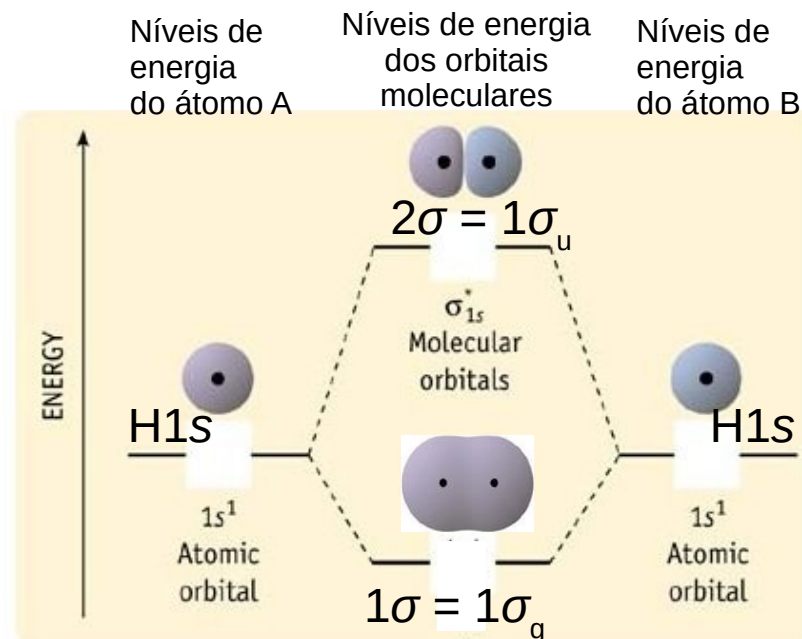
Os **elétrons de valência** nos átomos de hidrogênio e de hélio encontram-se (normalmente) no **orbital $1s$** .

Os **orbitais moleculares** formados por dois orbitais $1s$ são os orbitais **ligante 1σ** (ou $1\sigma_g$) e **antiligante $2\sigma^*$** (ou $1\sigma_u$).

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 **antiligante** 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 **$1\sigma^2$** (ou **$1\sigma_g^2$**)

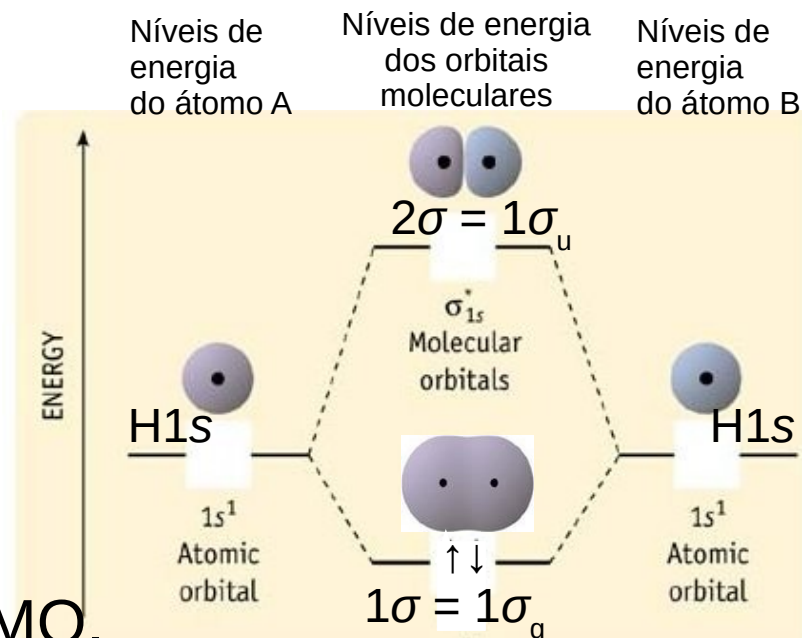
O orbital antiligante 2σ (ou $1\sigma_u$) é o LUMO.

=> 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 (ou 1σ_g² 1σ_u²)

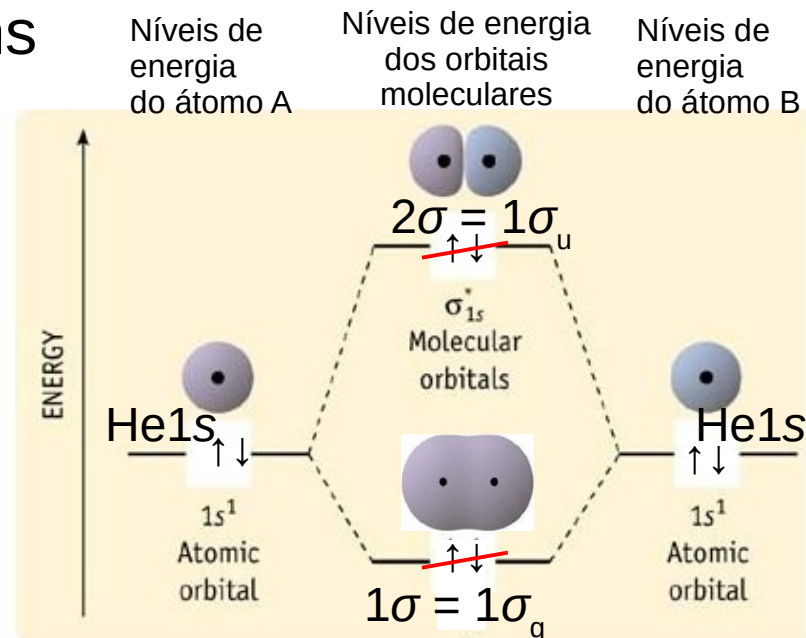
Ordem de ligação da molécula hipotética: 2 elétrons no orbital ligante 1σ, 2 no orbital antiligante 2σ: $b = \frac{1}{2} \cdot (2 - 2) = 0$

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

Os Átomos do segundo período, Li_2 a Ne_2

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

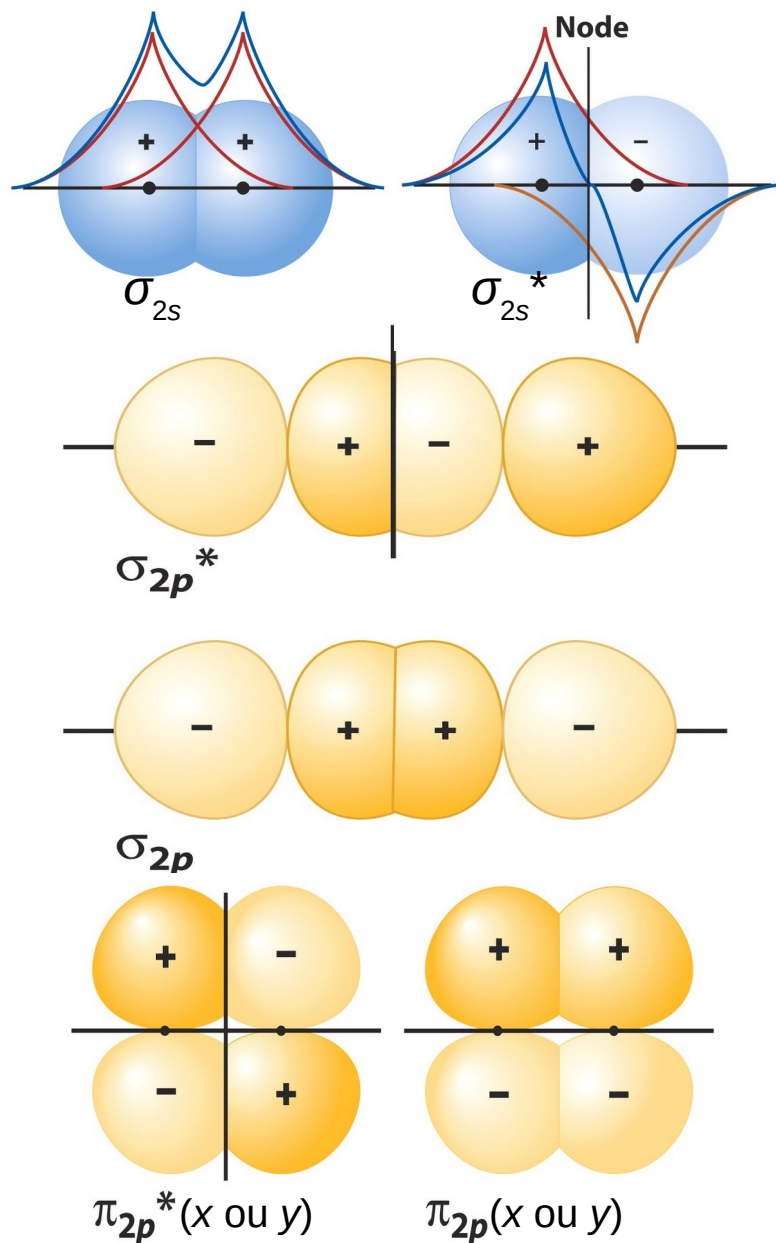
Os orbitais moleculares formados por estes orbitais atômicos são os orbitais σ_{2s} e σ_{2s}^* ($= 2s_A \pm 2s_B$),

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 $2\sigma^{(*)}$, $1\sigma := \sigma_{2s}$, $2\sigma := \sigma_{2s}^*$,

ou os novos $1\sigma_g$ e $1\sigma_u$, $1\sigma_g := \sigma_{2s}$, $1\sigma_u := \sigma_{2s}^*$,

! 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:

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

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

Moléculas Diatômicas Homonucleares

Os Átomos do segundo período, Li_2 a Ne_2

E entre $\sigma_{2p} = 3\sigma = 2\sigma_g$ e $\pi_{2p} = 1\pi = 1\pi_u$,
resp. entre $\sigma_{2p}^* = 4\sigma = 2\sigma_u$ e $\pi_{2p}^* = 2\pi = 1\pi_g$?

Isto é determinado pela **integral de sobreposição**

$$S = \int \chi_A^* \chi_B d\tau,$$

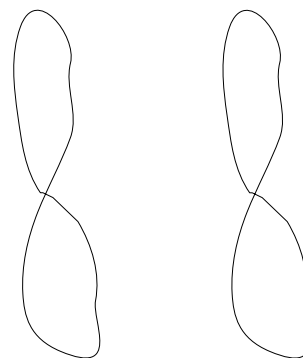
onde χ_A e χ_B são os **orbitais atômicos compondo o orbital molecular**,

neste caso $S = \int \chi_{2pzA}^* \chi_{2pzB} d\tau$, $S = \int \chi_{2pxA}^* \chi_{2pxB} d\tau$ e $S = \int \chi_{2pyA}^* \chi_{2pyB} d\tau$.

O **grau de sobreposição** destes orbitais 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 **sobreposição 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 **sobreposição maior** entre **orbitais $2p_z$** , logo, os **orbitais 2π** têm **menor energia** do que o **orbital 4σ** .

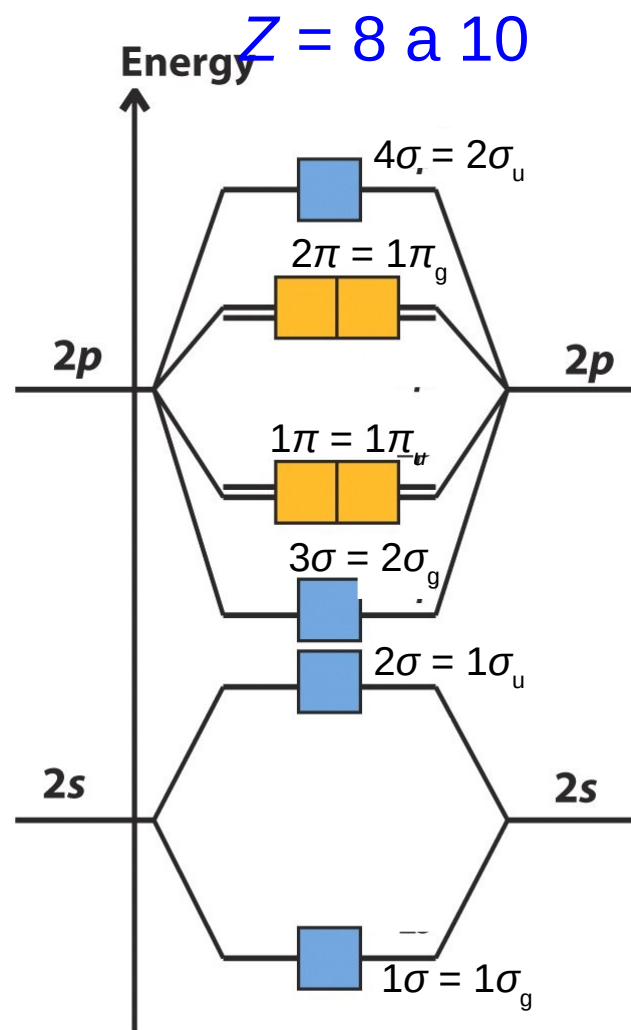
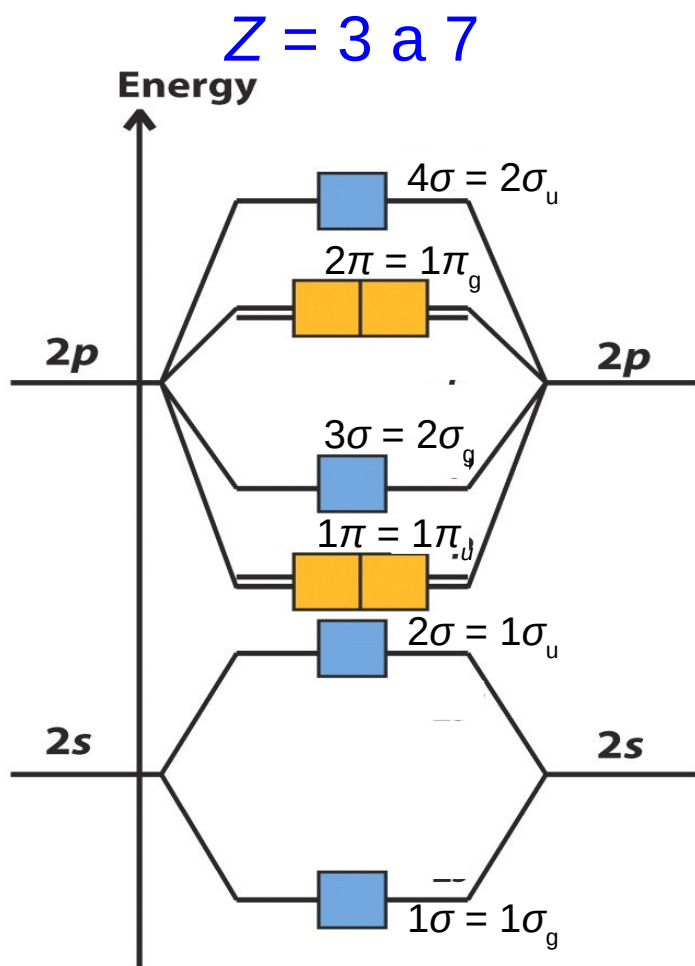
Os orbitais 1π e 2π são **duplamente degenerados** (em x e y).

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

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

B_2 : $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 1\pi_u^2$, $b = \frac{1}{2} \cdot (4-2) = 1$

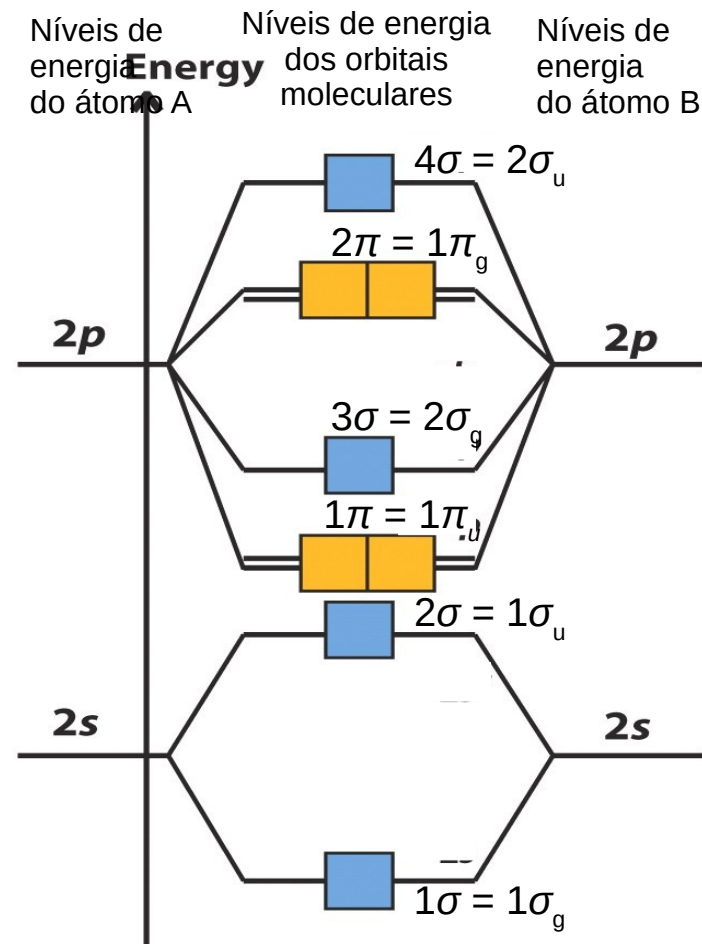
C_2 : $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 1\pi_u^4$, $b = \frac{1}{2} \cdot (6-2) = 2$

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

* Be_2 é um caso especial:

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

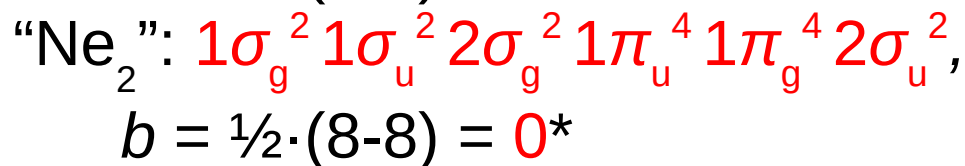
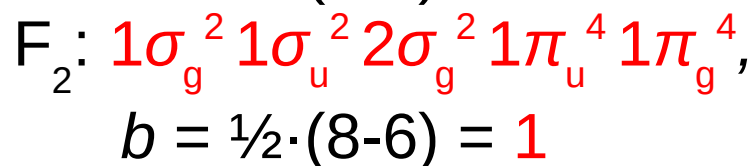
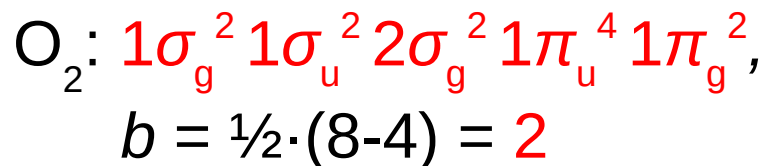
Diagrama de orbitais moleculares



Moléculas Diatômicas Homonucleares

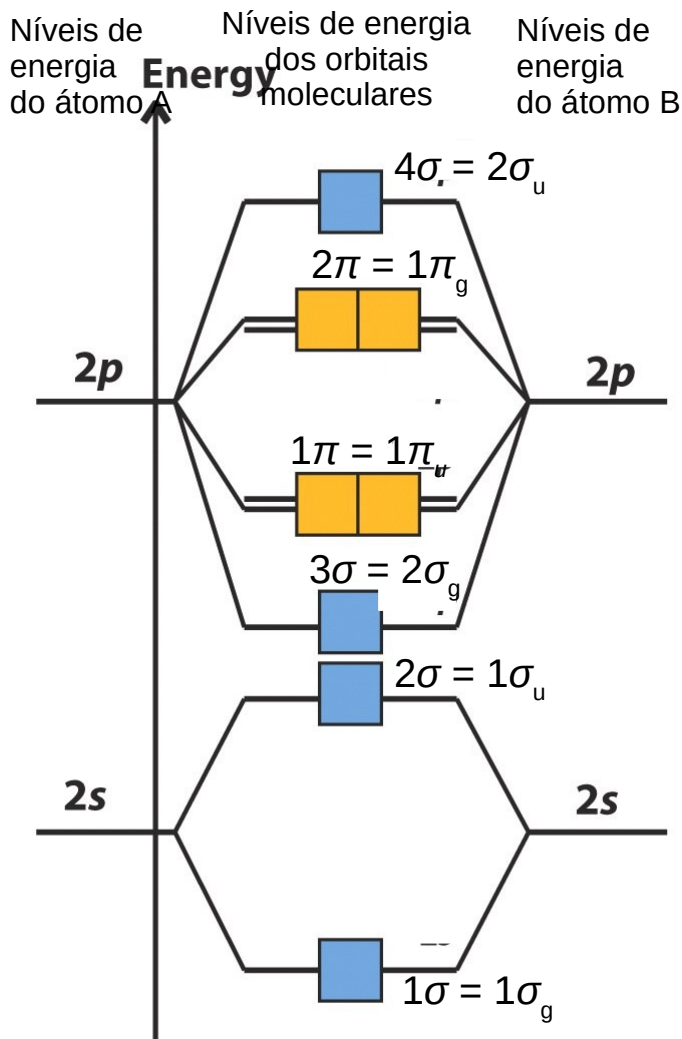
Os Átomos do segundo período, Li_2 a Ne_2

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



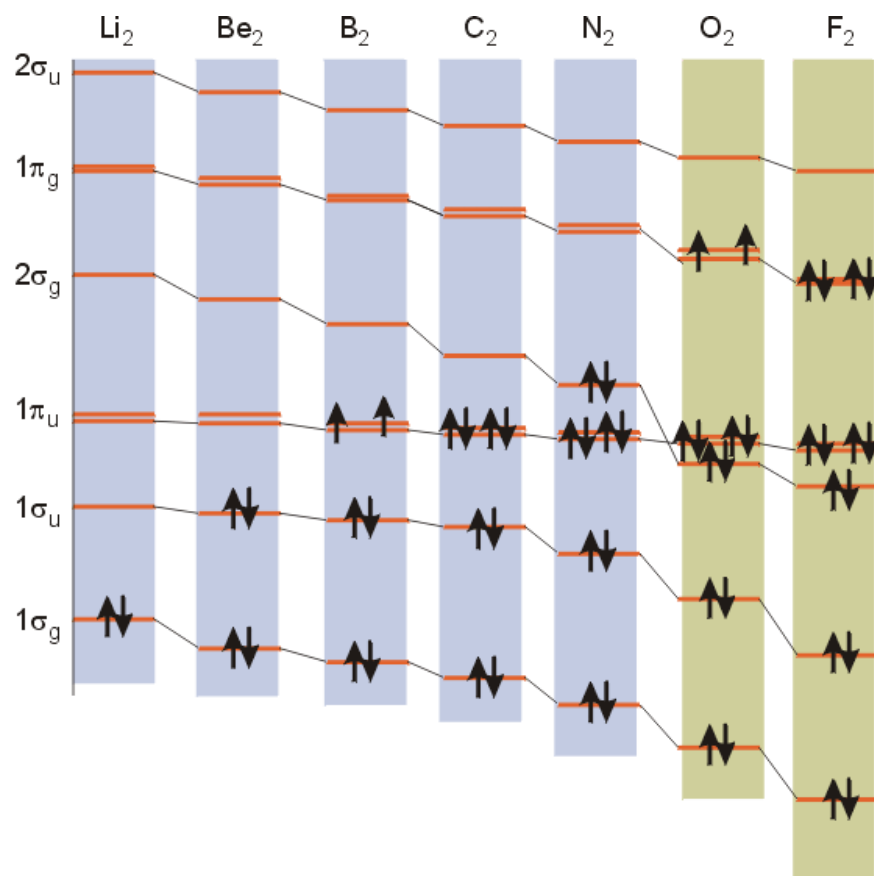
*Neônio é um gás nobre, a sua camada L ($n = 2$) está cheia.
 \Rightarrow Não faz ligações químicas.

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 $3\sigma = 2\sigma_g$ tem energia **menor** do que $1\pi = 1\pi_u$.

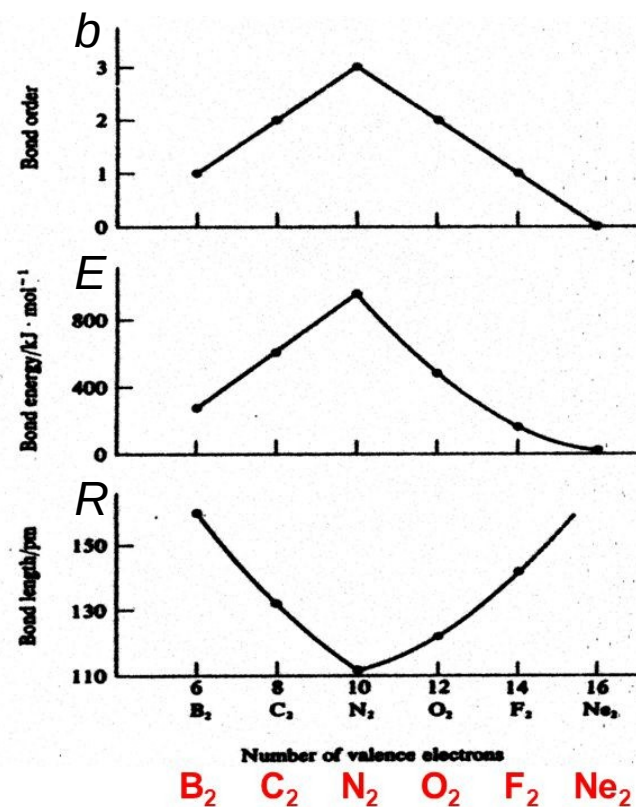
Moléculas Diatômicas Homonucleares

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 com g/u	Teoria do orbital molecular sem g/u	
$1s_A + 1s_B$	σ_{1s}	$1\sigma_g$	1σ	} primeiro período
$1s_A - 1s_B$	σ_{1s}^*	$1\sigma_u^{(*)}$	$2\sigma^{(*)}$	
$2s_A + 2s_B$	σ_{2s}	$1\sigma_g$	1σ	} segundo período
$2s_A - 2s_B$	σ_{2s}^*	$1\sigma_u^{(*)}$	$2\sigma^{(*)}$	
$2p_{z,A} + 2p_{z,B}$	σ_{2p}	$2\sigma_g$	3σ	
$2p_{x/y,A} + 2p_{x/y,B}$	π_{2p}	$1\pi_u$	1π	
$2p_{x/y,A} - 2p_{x/y,B}$	π_{2p}^*	$1\pi_g^{(*)}$	$2\pi^{(*)}$	
$2p_{z,A} - 2p_{z,B}$	σ_{2p}^*	$2\sigma_u^{(*)}$	$4\sigma^{(*)}$	

! 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).

Espectroscopia de Fotoelétrons

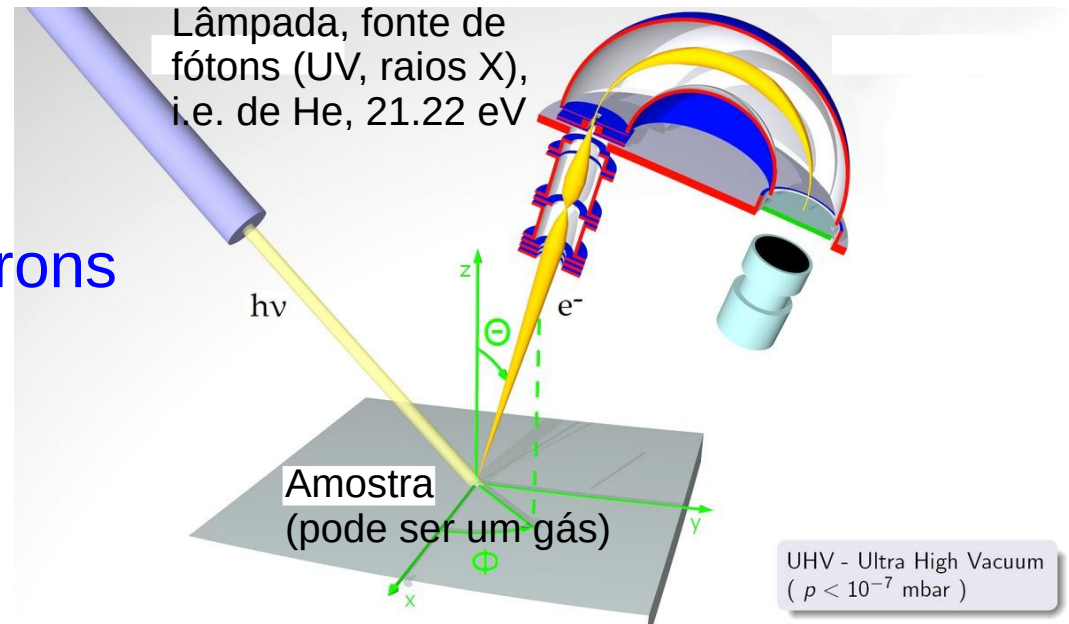
Há evidências, de que esta teoria está certa?

Através das **energias** dos **orbitais moleculares**.

=> Espectroscopia de fotoelétrons

- 1 **fóton** com $E = h\nu$ bate numa **molécula** da amostra
=> **ejeção** de um elétron chamado **fotoelétron**

- **Conservação de energia**: $h\nu = \frac{1}{2}m_e v^2 + I_i$,
onde I_i é a **energia de ionização**, i. e. o módulo da energia (negativa) do elétron antes da ejeção (teorema de Koopmans)

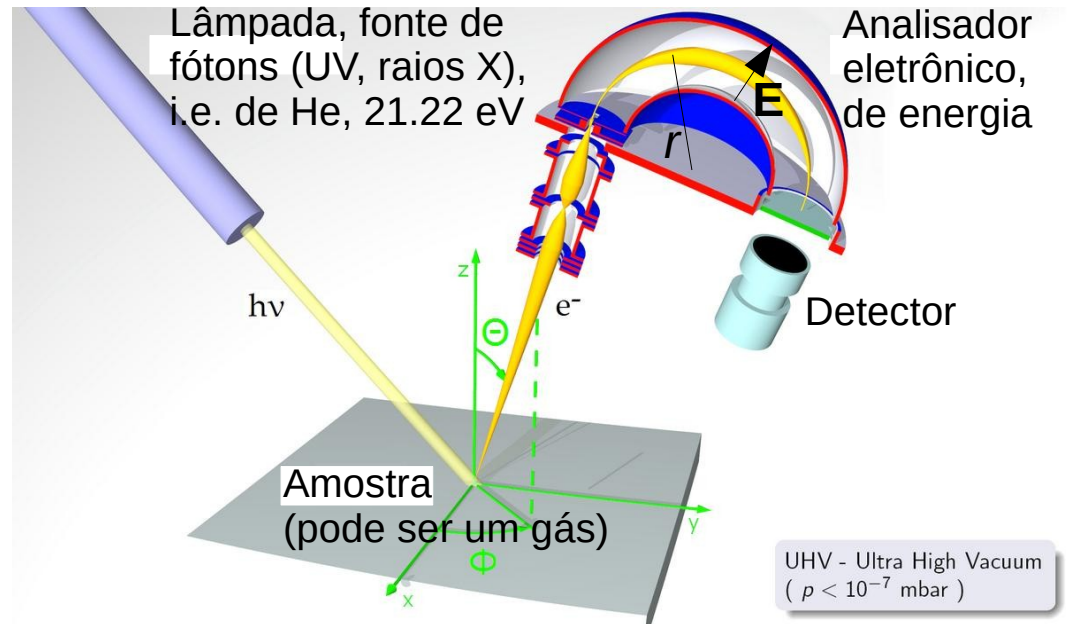


Espectroscopia de Fotoelétrons

- Os fotoelétrons são **defletidos** no **campo elétrico** do **analisador**.

- Só elétrons com uma dada **energia cinética** (ou velocidade), dependendo do campo elétrico E , passam até o detector (raio r):

$$\begin{aligned} F &= eE = F_{\text{centrip.}} = m_e v^2/r \\ &= 2/r \cdot E_{\text{cin.}} = 2/r \cdot (h\nu - I_i) \\ \Rightarrow I_i &= h\nu - reE/2 \end{aligned}$$



Exemplo: Numa amostra de N_2 mede-se, que alguns dos fotoelétrons têm energia cinética de 5.63 eV.

$\Rightarrow \varepsilon_i = -I_i = -15.59$ eV, consistente com a energia calculada para um e^- no orbital $2\sigma_g = 3\sigma$ da molécula de N_2 .

Cada molécula tem seu próprio “espectro” de **energias de fotoel.**



Universidade Federal do ABC

Interações Atômicas e Moleculares

FIM PRA HOJE

