

Listado 2. Teoria das ligações moleculares.

- 1- (a) Explique porque a TLV é uma teoria incompleta, a diferença da teoria dos orbitais moleculares. (b) Em que consiste o processo de promoção, hibridização e ressonância, e porque estes conceitos são necessários?. (c) Quais são os tipos de hibridização do elemento carbono. Diga em cada um destes casos a qual configuração geométrica corresponde.

(a) Explique porque a TLV é uma teoria incompleta, a diferença da teoria dos orbitais moleculares. A principal diferença entre a TLV e a teoria dos orbitais moleculares ligantes e antiligantes (TOM) é o fato que na TLV não leva em consideração a interferência destrutiva das ondas de elétrons ao redor do núcleo atômico. Esse orbital molecular formado pelos elétrons em interferência destrutiva anula as cargas dos elétrons na interação, deixando os núcleos se repeler formando uma antiligação. Assim, na TLV, 2 orbitais atômicos formarão apenas 1 orbital molecular, quanto na TOM, 2 orbitais atômicos formarão 2 orbitais moleculares (ligantes e antiligantes). Em geral, na nova teoria, N orbitais atômicos formarão N orbitais moleculares.

(b) Em que consiste o processo de promoção, hibridização e ressonância, e porque estes conceitos são necessários?.

A **promoção** permite que um elétron de valência passe de estar em um orbital atômico cheio para um orbital atômico vazio quando uma ligação é formada. Os **orbitais híbridos** são combinações lineares (misturas) de orbitais atômicos no mesmo átomo.

A **ressonância** são as diferentes formas que pode ter uma função de onda, ψ , para um mesmo esqueleto nuclear. Entende-se esse "mesmo esqueleto" como mesmos átomos nas mesmas posições. São conceitos necessários pois a TLV apresenta deficiências quando se trata de prever ângulos das ligações, ou número de ligações que podem ser possíveis que os átomos podem formar em alguns casos, p. ex., na tetravalência do carbono.

(c) Quais são os tipos de hibridização do elemento carbono. Diga em cada um destes casos a qual configuração geométrica corresponde.

Os tipos de hibridização do elemento carbono são sp , sp^2 , e sp^3 . A tabela a continuação resume a configuração geométrica destes orbitais híbridos.

Tabela 14.1

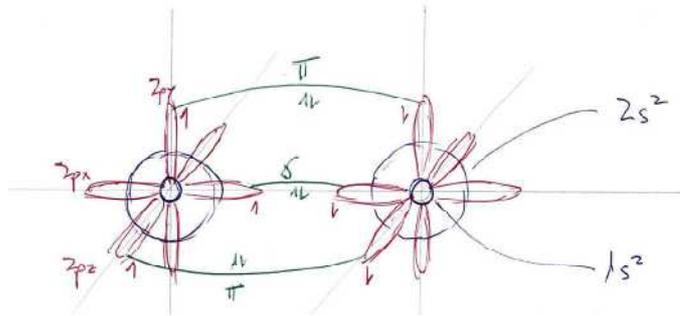
Orbitais híbridos

Número	Forma	Hibridização*
2	Linear	sp
3	Trigonal plana	sp^2
4	Tetraédrica	sp^3
5	Trigonal bipiramidal	sp^3d
6	Octaédrica	sp^3d^2

*Outras combinações são possíveis.

- 2- Uma molécula de N_2 em 2 ligações π e 1 ligação σ , todas devido à superposição dos 3 orbitais p de cada átomo de N. Isto é verdade ou mentira?, ou seja, você concorda com isto? Explique e discuta sua resposta usando o diagrama de orbitais atômicos da TLV para descrever a distribuição eletrônica desta molécula.

A premissa é verdadeira. A molécula de N_2 tem 2 ligações π e 1 ligação σ , todas devido à superposição dos três orbitais p de cada átomo de N.



- 3- Explique e fundamente fisicamente a aproximação matemática de Bohr-Oppenheimer usada na TLV.

A aproximação de Bohr-Oppenheimer é uma separação de variáveis, se baseia em "permitir" que a função de onda para a molécula possa ser descrita em dois termos, um para os núcleos (parte pesada e lenta) e outro os elétrons (parte leve e rápida).

$$\psi(1, 2) = \psi_{el}(1) \psi_N(2) \quad (1)$$

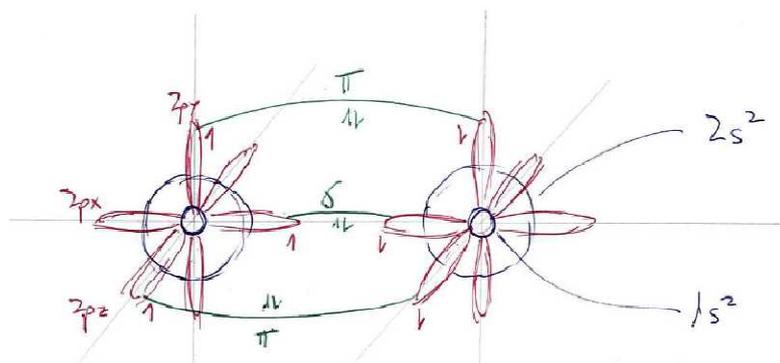
Esta aproximação se fundamenta no fato que podemos pensar os núcleos como fixos numa posição e trabalhar a equação de Schrodinger (eq-Sch) apenas para os elétrons, assim, busca-se a solução da eq-Sch apenas para a parte que depende dos elétrons em uma dada configuração dos núcleos, normalmente a configuração de equilíbrio.

- 4- Diga como afeita o conceito de promoção no caso do elemento Berílio. Para isso, escreva qual a configuração eletrônica antes e depois da promoção. (Be: Z = 4).

No caso do berílio, temos a configuração eletrônica $1s^2 2s^2$, mas depois da promoção temos que um elétron do nível $2s^2$ passe para o nível $2p$, ficando como $1s^2 2s^1 2p^1$, com dois elétrons desemparelhados ocupando níveis diferentes.

- 5- Desenhe, nomeie e designe no diagrama da TLV todos os orbitais atômicos e todas as ligações da molécula diatômica de nitrogênio, N_2 . (N: Z = 7).

A molécula de N_2 tem 5 orbitais atômicos cada átomo de N, formando 2 ligações π e 1 ligação σ , todas devido à superposição dos três orbitais p de cada átomo de N.

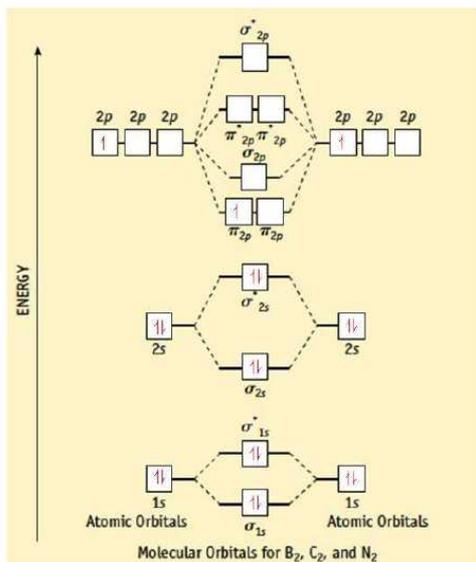


- 6- Explique o conceito de ressonância molecular.

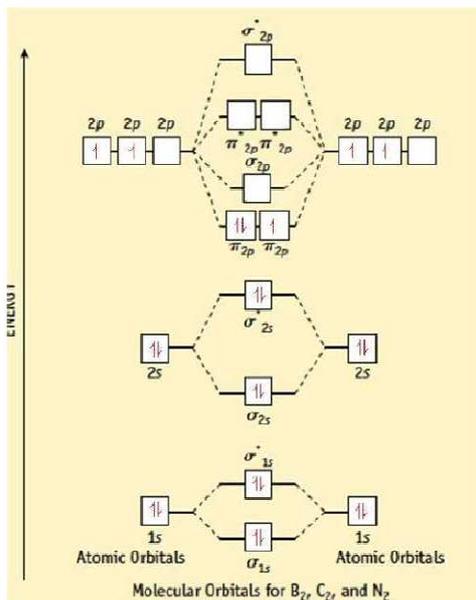
A ressonância são as diferentes formas que pode ter uma função de onda, ψ , para um mesmo esqueleto nuclear. Entende-se esse "mesmo esqueleto" como mesmos átomos nas mesmas posições.

- 7- Use um diagrama de níveis de energia da TOM e diga quais propriedades magnéticas para as seguintes moléculas: B_2^+ e C_2^+ . (B: Z = 5, C: Z = 6). Responda qual destes íons é mais estável.

No caso do B_2^+ temos



A ordem de ligação é $b = \frac{1}{2}(5 - 4) = 0.5$, por ter elétrons desemparelhados ele é um material paramagnético. No caso do C_2^+ temos



A ordem de ligação é $b = \frac{1}{2}(7 - 4) = 1.5$, por ter elétrons desemparelhados ele seria um material paramagnético. Assim b é maior no caso do C_2^+ , e por tanto, essa molécula é mais estável.

- 8- Use a teoria de ligação de valência para sugerir o ângulo de enlace na molécula da água (H_2O). Determine o momento de dipolo esperado considerando o ângulo obtido.

Resolução

De acordo com a teoria de ligação de valência, uma ligação intermolecular se dá pela sobreposição dos orbitais atômicos de menor energia (valência) de cada átomo. Nessa sobreposição, dois elétrons de cada átomo ocupam parte do mesmo espaço de seus orbitais com spins opostos.

Em uma molécula de água, o átomo de oxigênio possui dois orbitais degenerados de menor energia semipreenchidos: $2p_y^1$ e $2p_z^1$; em sua configuração eletrônica completa: $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$. Esses dois orbitais possuem, cada um, um elétron. Eles podem se sobrepor sobre outros orbitais contendo um elétron cada de forma que fiquem desemparelhados (spins opostos), formando então um aglomerado energético único de menor energia potencial que dá forma à molécula.

Na molécula de água, esses outros orbitais vêm dos átomos de hidrogênio. Cada um possuindo um orbital $1s^1$ de um único elétron que ocupará uma posição de superposição em cada um dos orbitais da molécula de oxigênio descritos. Esses orbitais $2p_y$ e $2p_z$ possuem uma simetria com $2p_x$ de forma que cada um ocupe um eixo tridimensional espacial para que estejam o mais distantes uns dos outros. Essa disposição faz com que cada orbital $2p$ possua 90° de angulação entre si.

Dessa forma, como o orbital $2p_y^1$ do átomo de oxigênio se sobrepusera com o orbital $1s^1$ de um dos átomos de hidrogênio enquanto o outro orbital $2p_z^1$ do átomo de oxigênio se sobrepusera com o orbital $1s^1$ do outro átomo de hidrogênio, a angulação entre os átomos de hidrogênio será de 90° .

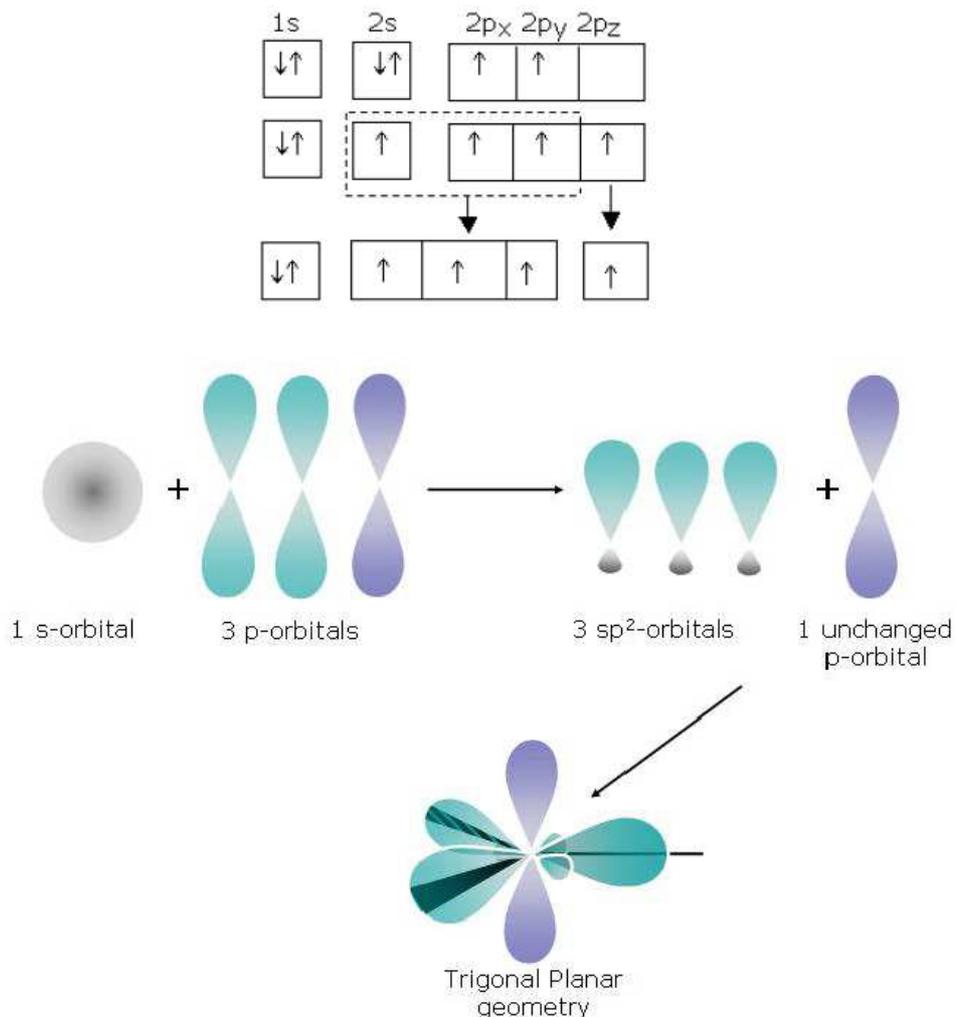
Logo, o momento de dipolo μ pode ser calculado por:

$$\begin{aligned}\mu &\approx 2\mu_{H-O} \cos(90^\circ/2) \\ &\Rightarrow \mu \approx \sqrt{2} |E_H - E_O| \\ &\Rightarrow \mu \approx \sqrt{2} (3,5 - 2,2) \\ &\Rightarrow \boxed{\mu \approx 1,8 D}\end{aligned}$$

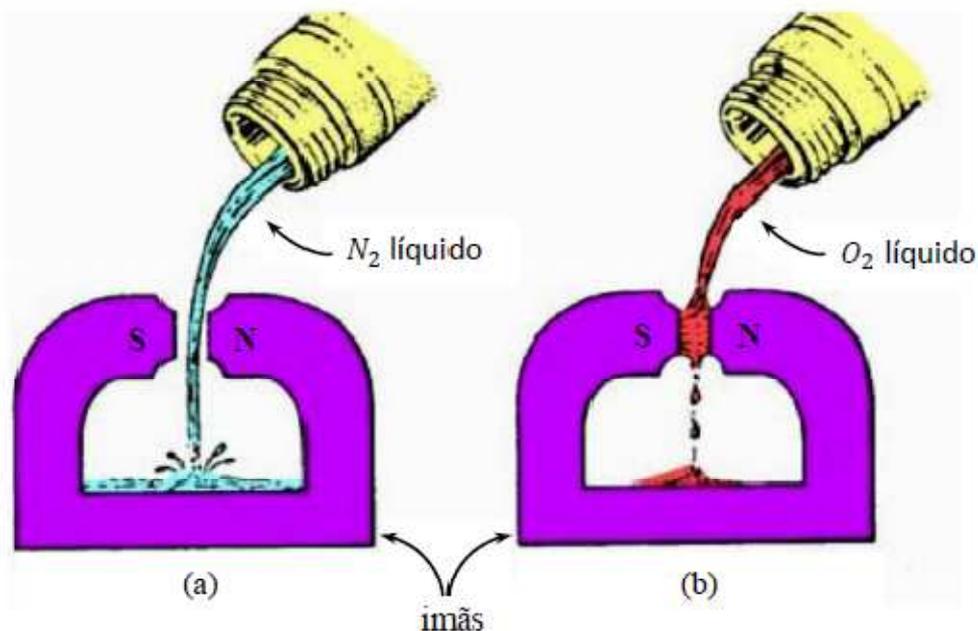
- 9- A configuração do estado fundamental do átomo de carbono (C) sugere que este átomo seria capaz de formar somente duas ligações pela teoria de ligação de valência. Contudo, o carbono é tetravalente, como no caso da molécula de metano CH_4 . Explique como isso é possível (a tetravalência do carbono)?

Resolução

A capacidade do carbono formar quatro ligações é explicada pela teoria da hibridização. Nela, os orbitais de valência $2p$ se sobrepõem com o orbital de energia promovida $2s$ formando quatro orbitais híbridos degenerados sp que serão preenchidos pelas ligações tetravalentes do carbono.



- 10- Usando a teoria do orbital molecular, explique por que é observado o fenômeno mostrado na figura abaixo, ou seja, por que o nitrogênio (N_2) líquido não "sente" o efeito do campo magnético e por que o oxigênio (O_2) liquefeito é afetado pelo campo magnético. Se a mesma experiência fosse realizada com o íon de nitrogênio (N_2^+), o que você esperaria que ocorresse? Explique sua resposta.



Resolução

O efeito acontece devido a orientação magnética dos elétrons que preenchem parcialmente os orbitais de valência. Como os orbitais de menor energia da molécula de O_2 não estão totalmente preenchidos, seus elétrons degenerados que os preenchem parcialmente estão com seus spins não desemparelhados, fazendo com que, ao passar pelo campo eletromagnético do ímã, sejam realinhados em sua direção forçando uma interligação dipolo induzido - dipolo induzido. O mesmo pode se esperar da molécula de N_2^+ , onde a falta de um elétron deixa um orbital semipreenchido. Já a molécula de N_2 possui todos os seus orbitais totalmente preenchidos. Logo, todos os seus elétrons possuem spins desemparelhados, o que faz com que a molécula não seja interferida pelo campo eletromagnético.

- 11- Identifique a ordem de ligação e coloque em ordem crescente de comprimento de ligação as seguintes espécies: O_2^+ , O_2 , O_2^- , O_2^{2-} .

Resolução

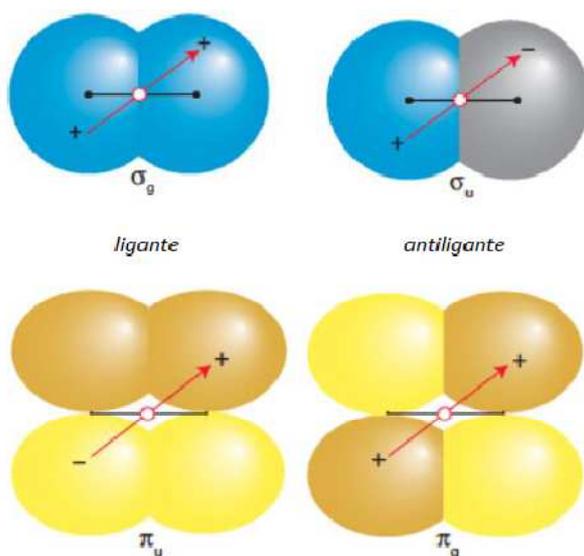
Quanto maior a ordem de ligação entre dois átomos, maior é a força entre estes átomos. Assim, maior será a sua energia de dissociação e menor será o seu comprimento da ligação. Logo, basta calcular a ordem de ligação entre os dois átomos para estipular o comprimento da ligação.

Uma ordem ligação com coeficiente b é dada por

$$b = \frac{1}{2}(n - n^*),$$

onde n é a quantidade de orbitais ligantes e n^* antiligantes presentes na ligação.

Sabendo que σ_g e π_u são orbitais ligantes enquanto que σ_u e π_g são orbitais antiligantes (rapidamente visto pela quantidade de nós presentes no orbital molecular)



temos que, em ordem crescente de comprimento de ligação:

$$O_2^+ \rightarrow 1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 1\pi_u^4 2\sigma_g^2 1\pi_g^1 \rightarrow b = \frac{1}{2}[(2 + 4 + 2) - (2 + 1)] = 2,5$$

$$O_2 \rightarrow 1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 1\pi_u^4 2\sigma_g^2 1\pi_g^2 \rightarrow b = \frac{1}{2}[(2 + 4 + 2) - (2 + 2)] = 2$$

$$O_2^- \rightarrow 1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 1\pi_u^4 2\sigma_g^2 1\pi_g^3 \rightarrow b = \frac{1}{2}[(2 + 4 + 2) - (2 + 3)] = 1,5$$

$$O_2^{2-} \rightarrow 1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 1\pi_u^4 2\sigma_g^2 1\pi_g^4 \rightarrow b = \frac{1}{2}[(2 + 4 + 2) - (2 + 4)] = 1$$

- 12- Duas moléculas diatômicas que são importantes para o bem-estar da humanidade são o NO e o N_2 ; a primeira é um poluente e um neurotransmissor, e a última é fonte de nitrogênio das proteínas e de outras biomoléculas. Use as configurações de NO e do N_2 para prever qual destas moléculas é provável que tenha o comprimento de ligação menor. Argumente a sua resposta.

Resolução

A molécula de NO possui uma configuração $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 1\pi_u^4 2\sigma_g^2 1\pi_g^1$ com uma ordem de ligação:

$$b_{NO} = \frac{1}{2}(n - n^*) = \frac{1}{2}[(2 + 4 + 2) - (2 + 1)] = 2,5$$

Uma ordem de ligação 2,5 corresponde a uma ligação entre dupla e tripla.

Por outro lado, a molécula de N_2 possui uma configuração $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 1\pi_u^4 2\sigma_g^2$ com uma ordem de ligação:

$$b_{N_2} = \frac{1}{2}(n - n^*) = \frac{1}{2}[(2 + 4 + 2) - 2] = 3$$

Uma ordem de ligação 3 corresponde a uma ligação tripla.

Logo, como sabemos que quanto maior a ordem de ligação entre dois átomos, maior é a força entre estes átomos. Temos que, quanto maior será a sua energia de dissociação e consequentemente menor será o seu comprimento da ligação.

Portanto, a molécula de N_2 possui um comprimento de ligação menor que a molécula de NO .

FIM