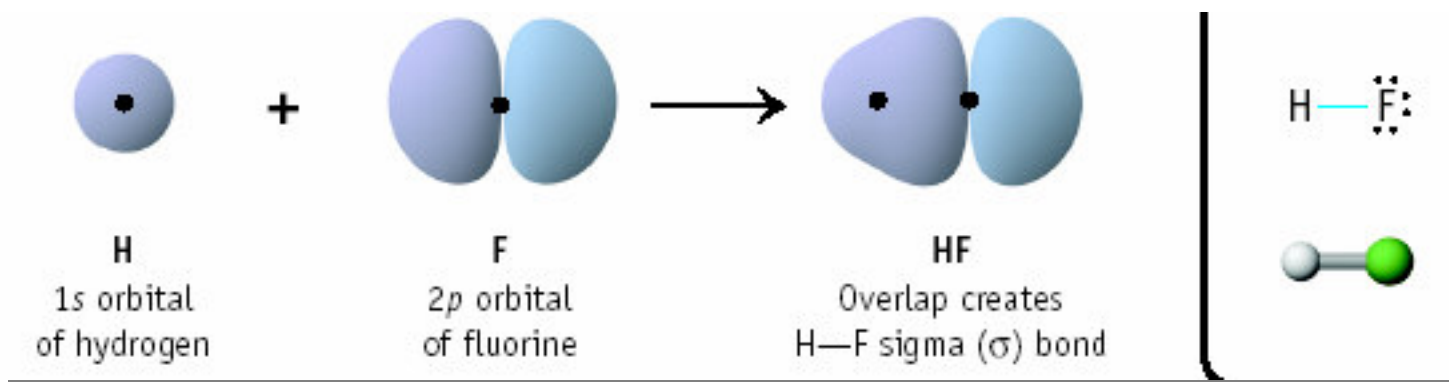


Teoria do Orbital Molecular

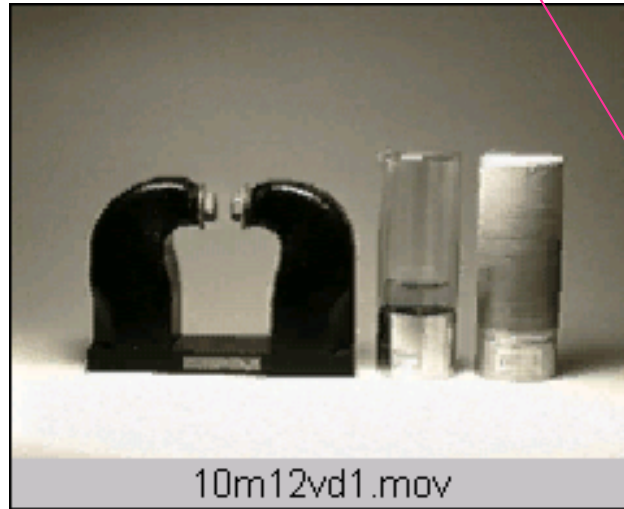
Moléculas diatômicas
homonucleares

Teoria de Ligacao de Valencia

TEORIA DA LIGAÇÃO DE VALÊNCIA (Linus Pauling): A **ligação química** é uma combinação de 2 **orbitais atômicos** com energia semelhante, sendo que essa combinação ocorre quando esses orbitais se aproximam o suficiente para que haja sobreposição. **Localização**



O paramagnetismo do O_2



$O=O$
De acordo com Lewis

elétrons desemparelhados

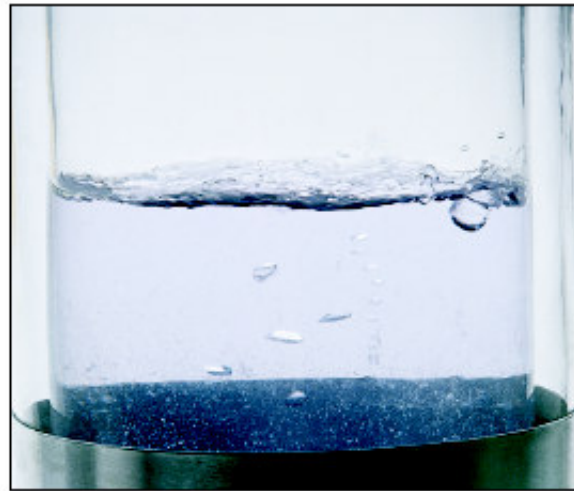
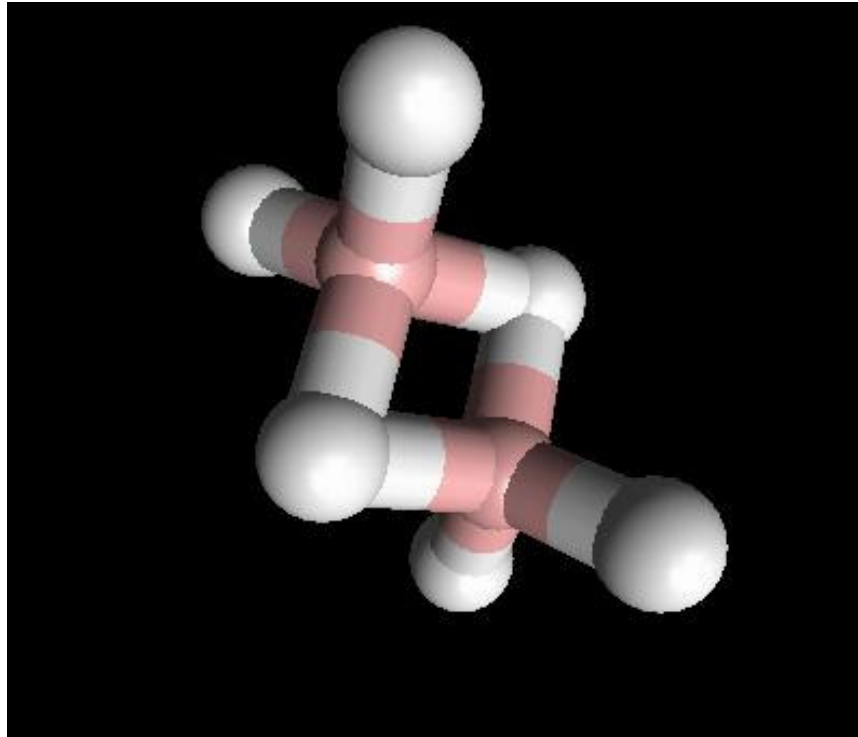


Figure 10.16 Liquid oxygen. Oxygen gas condenses to a liquid at $-183\text{ }^\circ\text{C}$ (*left*). Notice that liquid oxygen is very pale blue (*middle*). Oxygen in the liquid state is paramagnetic and clings to the poles of a magnet (*right*). (*Charles D. Winters*)

Moléculas deficientes em elétrons

- B_2H_6



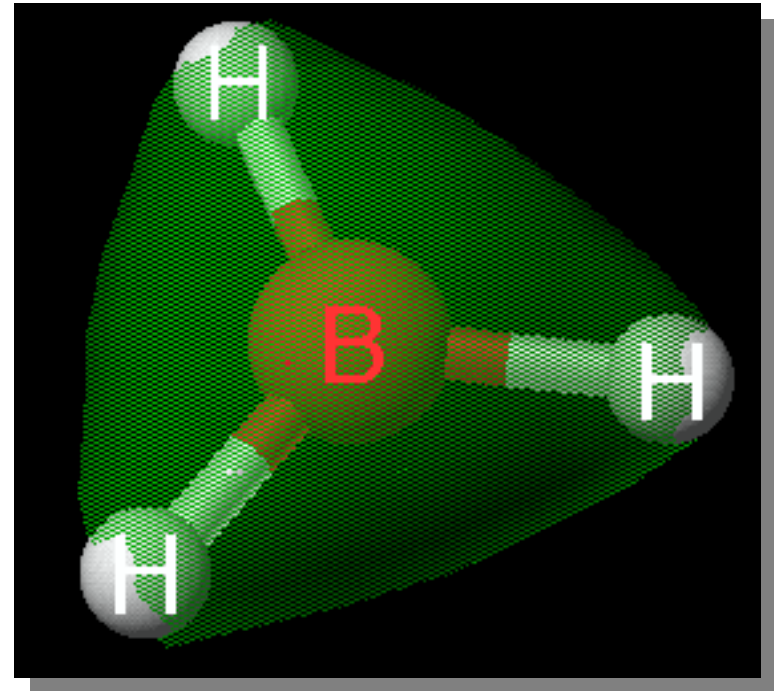
O diborano tem apenas 12 elétrons de valência, mas para a estrutura de Lewis seria necessário 14 elétrons!

Teoria do Orbital Molecular

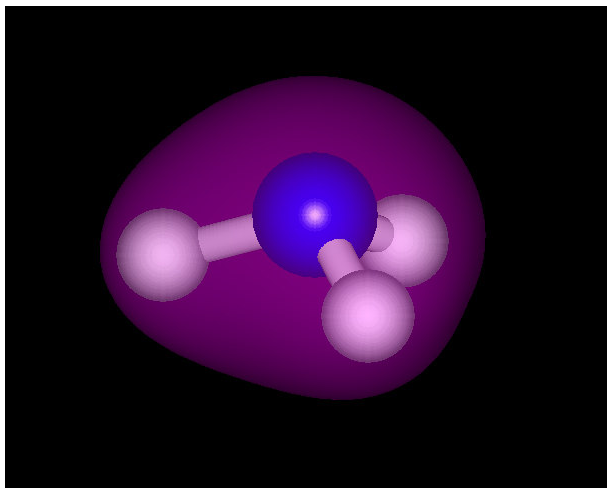
- Ou TOM, foi introduzida por Robert Mulliken em 1935
- Ela explica o porquê o par eletrônico isolado é tão importante
- Explica o paramagnetismo do O_2
- Compostos deficientes em elétrons (hidretos de B)
- Pode ser estendida para metais e semicondutores (Teoria de Bandas)

Teoria do Orbital Molecular

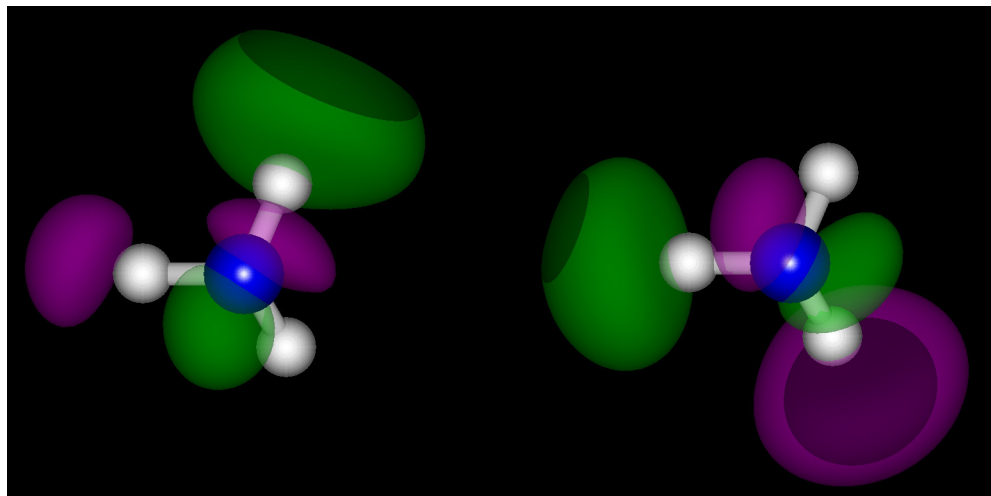
- Os elétrons da camada de valência estão **deslocalizados**
- Esses elétrons estão em orbitais, chamados de **orbitais moleculares** espalhados por toda a molécula



Ou seja, os elétrons pertencem à molécula como um todo



1a₁



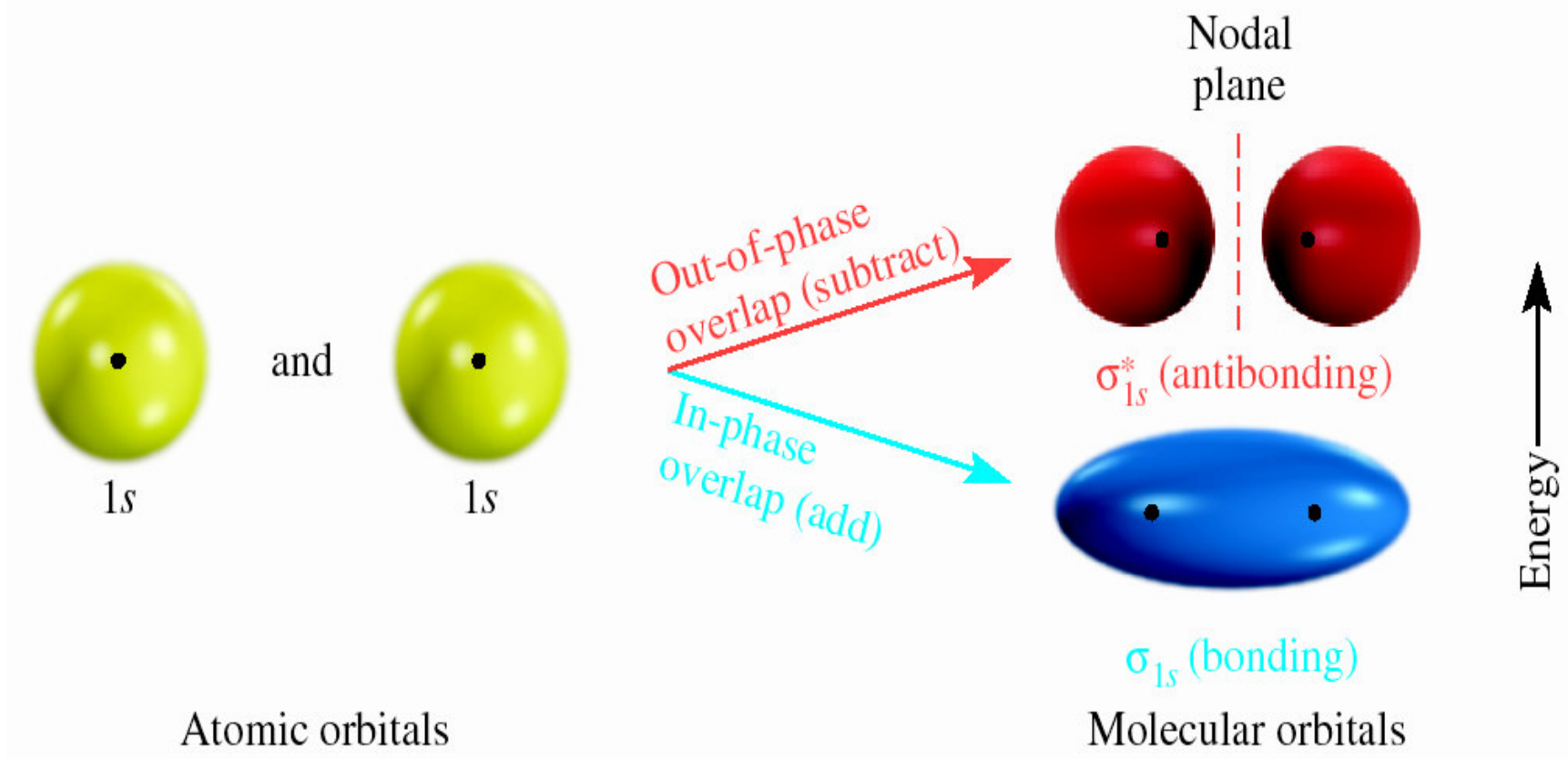
2e

Diferença TLV e TOM

- Na **TLV**, a combinação de dois orbitais atômicos produzia apenas um novo orbital molecular e localizado entre os átomos.
- Na **TOM** a combinação de 2 orbitais atômicos gera 2 orbitais moleculares (Ψ_+ e Ψ_-) *espalhados por toda a molécula.*

Ψ_+ = Orbital Molecular Ligante

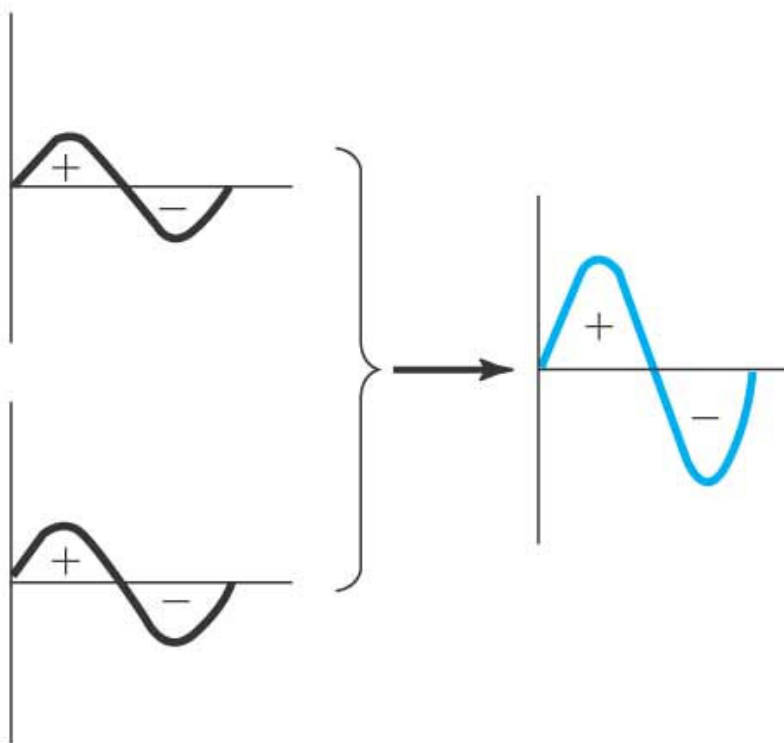
Ψ_- = Orbital Molecular Anti-Ligante



Notem a presença de um plano nodal no OM anti-ligante!

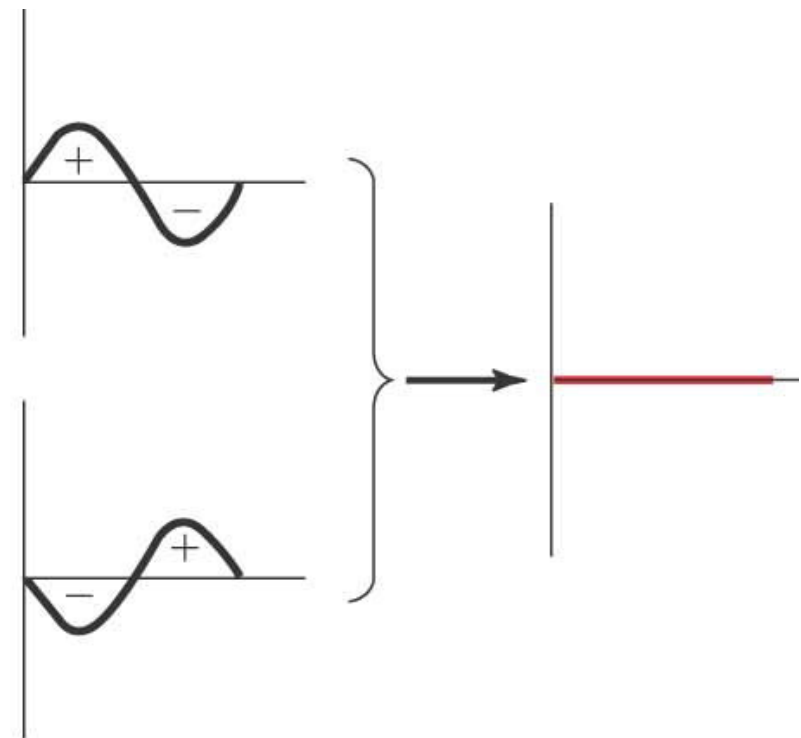
Sobreposição de função de onda

Imaginem a função de onda 1s do átomo de H...



(a) In-phase overlap (add)

$$\Psi_+ = N \{ \phi_{1s}(A) + \phi_{1s}(B) \}$$

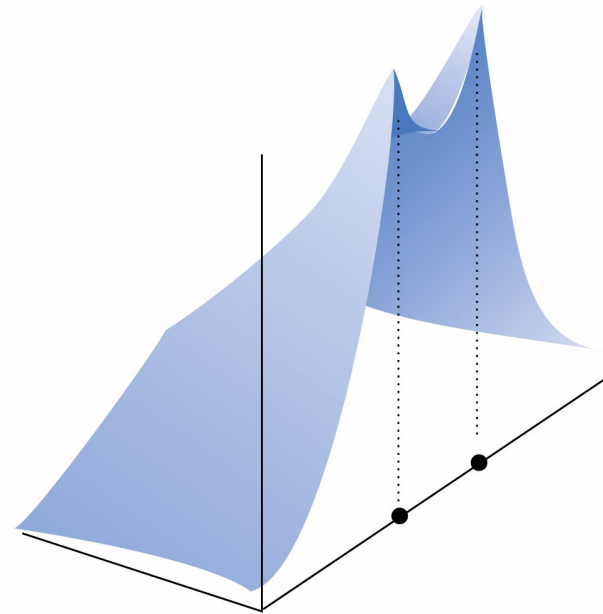
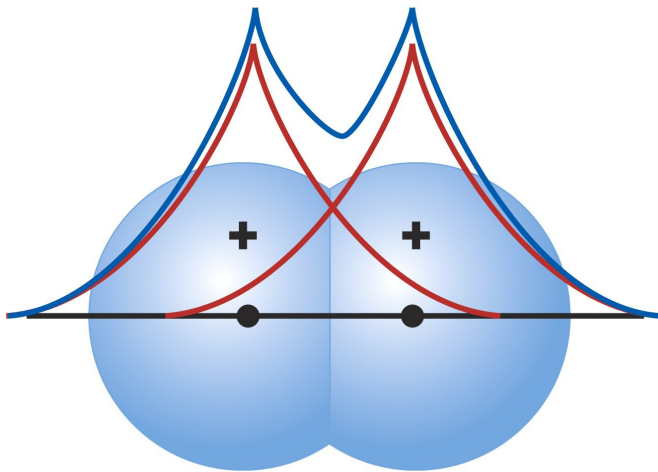


(b) Out-of-phase overlap (subtract)

$$\Psi_- = N \{ \phi_{1s}(A) - \phi_{1s}(B) \}$$

Ψ^2 é a probabilidade de encontrar o elétron na molécula

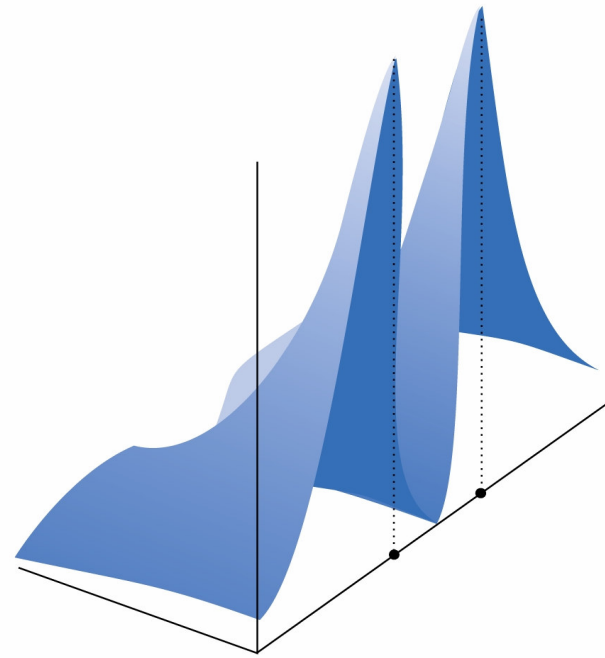
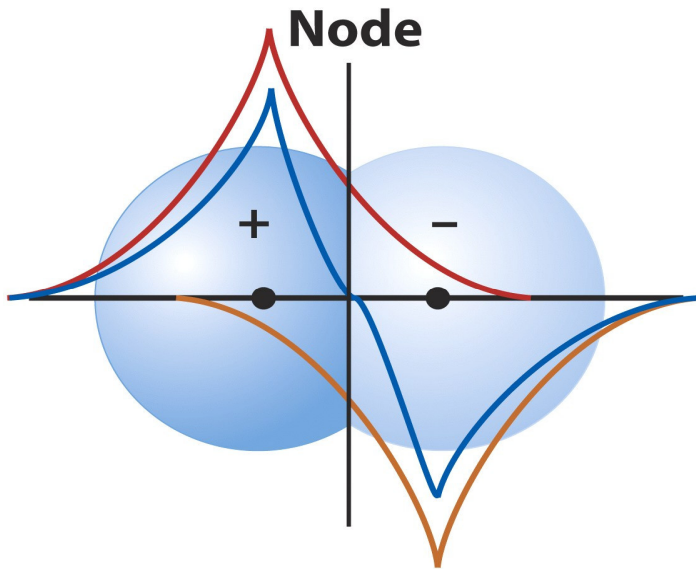
$$\begin{aligned}\Psi_+^2 &= N^2\{\phi_{1s}(A) + \phi_{1s}(B)\}^2 \\ &= N^2\{\phi_{1s}(A)^2 + 2\phi_{1s}(A)\phi_{1s}(B) + \phi_{1s}(B)^2\}\end{aligned}$$



A amplitude total da função de onda aumenta no local onde ocorre a sobreposição!

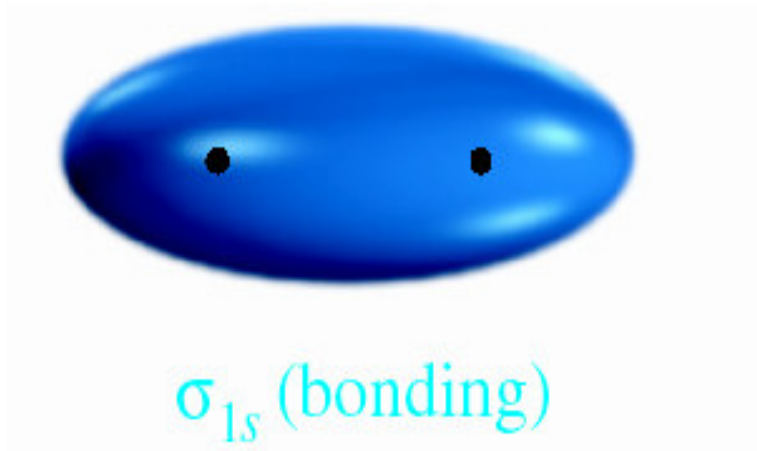
Ψ^2 é a probabilidade de encontrar o elétron na molécula

$$\begin{aligned}\Psi^2 &= N^2\{\phi_{1s}(A) - \phi_{1s}(B)\}^2 \\ &= N^2\{\phi_{1s}(A)^2 - 2\phi_{1s}(A)\phi_{1s}(B) + \phi_{1s}(B)^2\}\end{aligned}$$



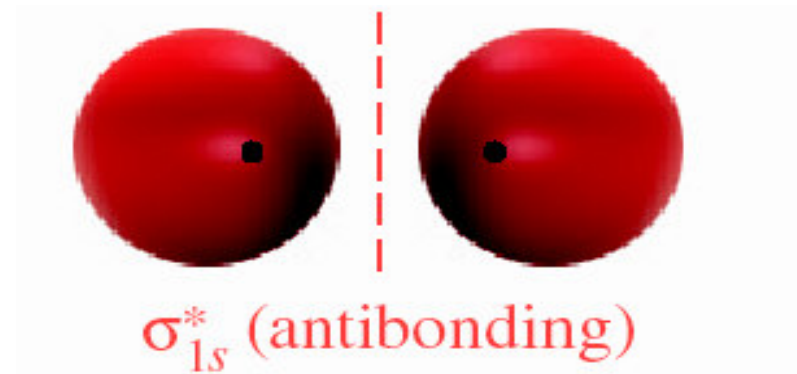
Notem que entre os núcleos a densidade é nula!

Bonding orbital



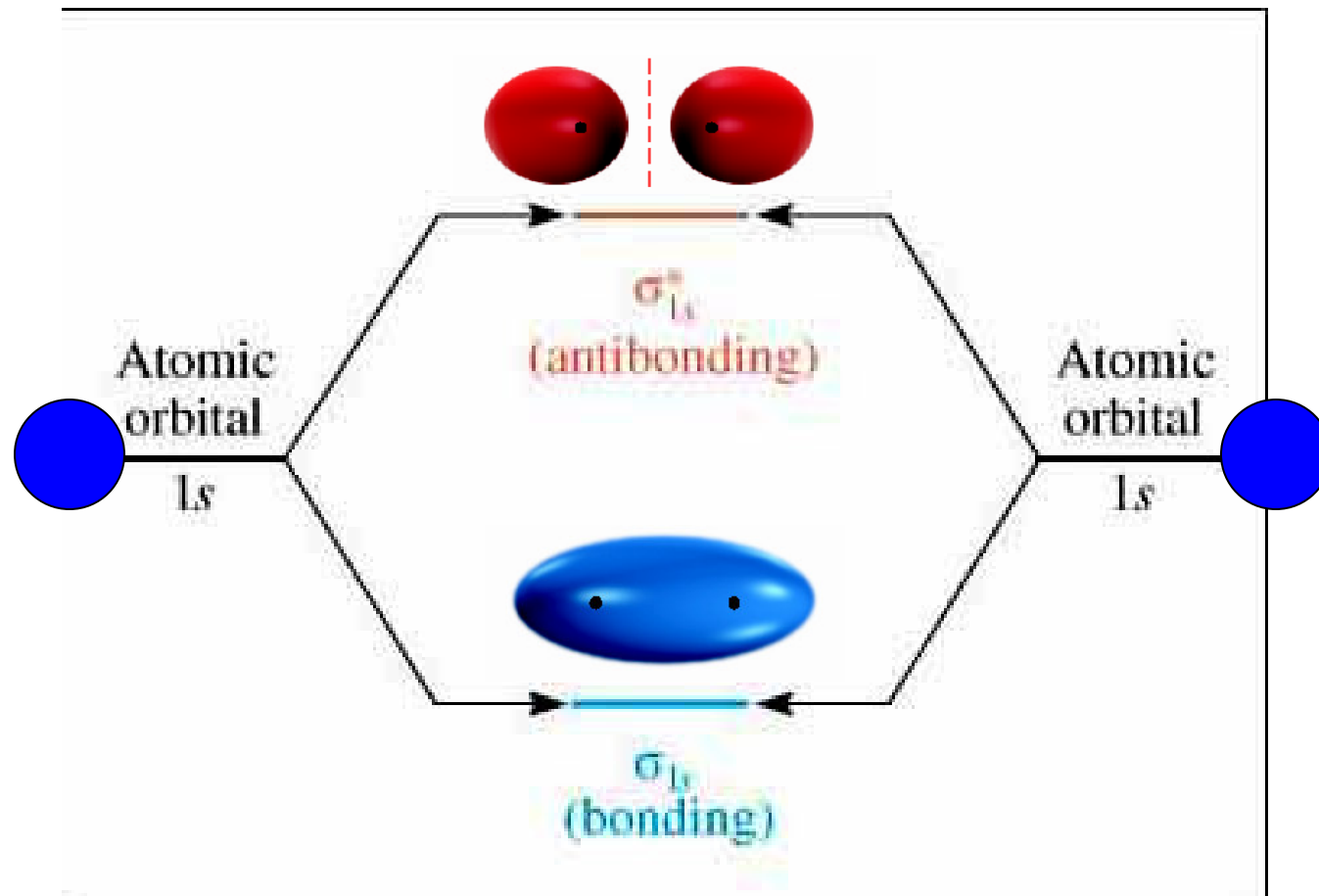
Lower energy
Stable
Favorable for electrons
Electrons exist between nuclei

Anti-bonding orbital

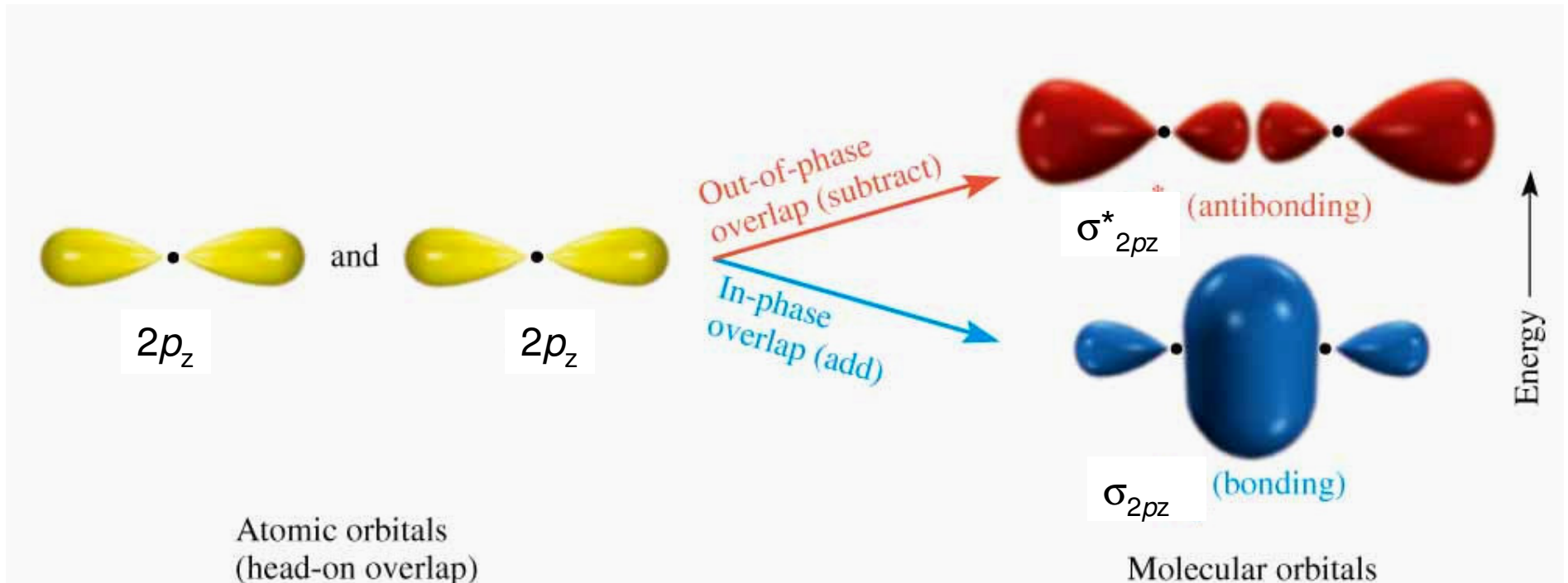


Higher energy
Unstable
Unfavorable for electrons
Electrons exist outside

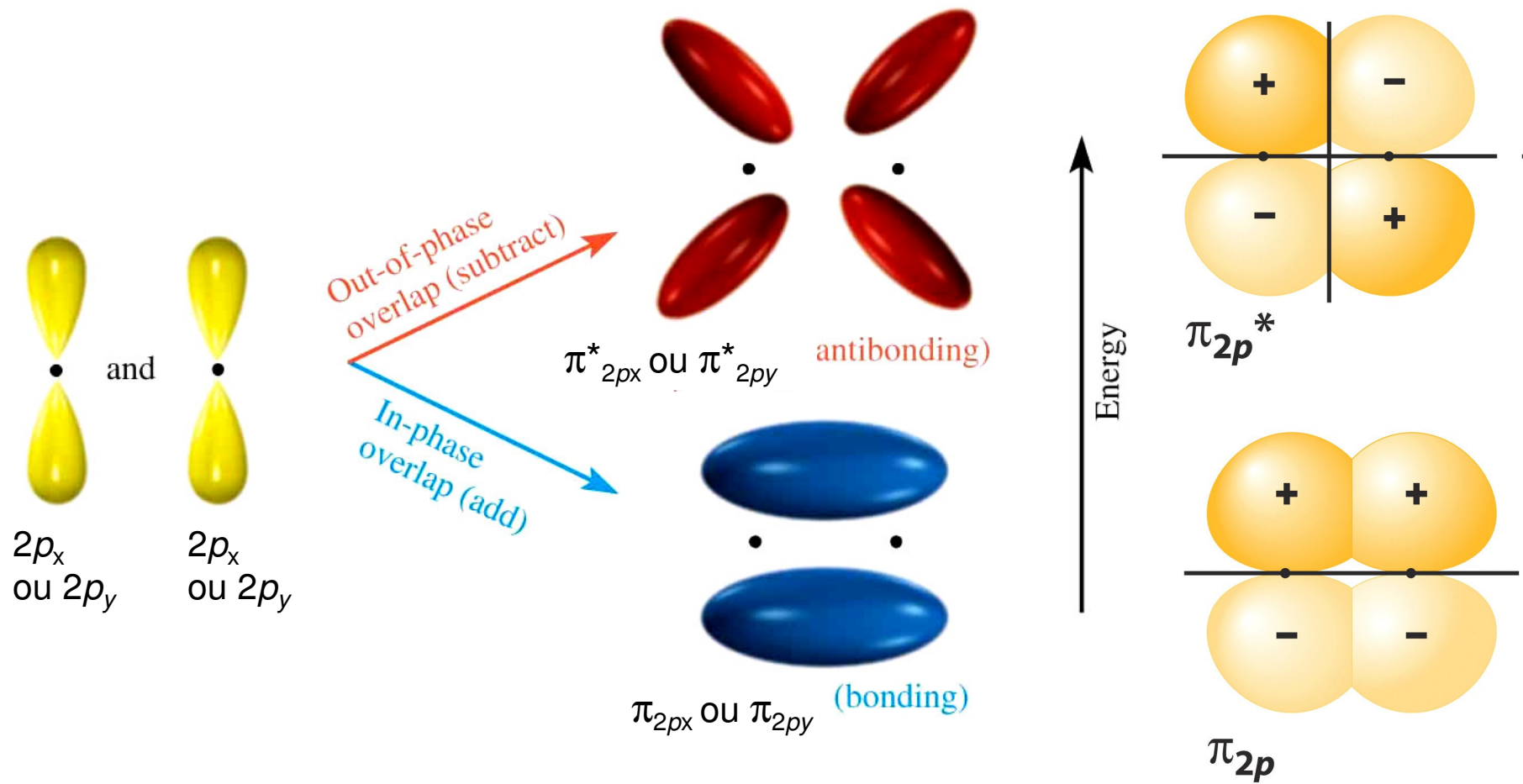
Diagrama de Energia



Orbitais moleculares sigma (σ)



Orbitais moleculares (π)



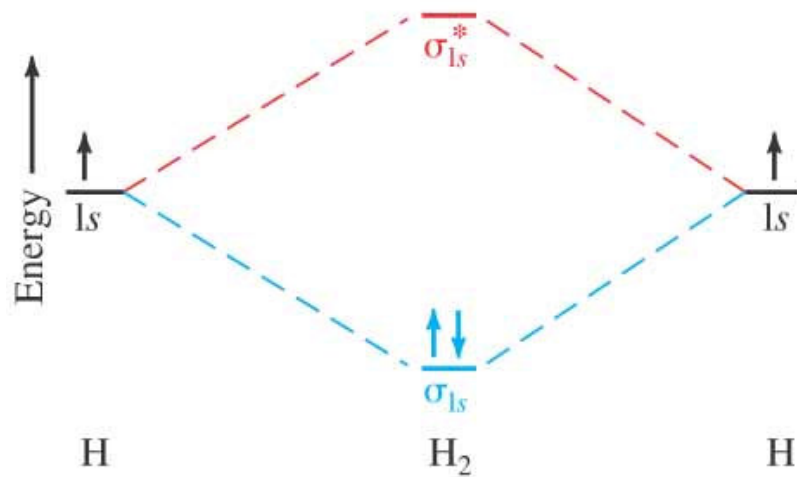
Como construir?

- Determinar quais OA da *camada de valência* de cada átomo pode formar OM de mesma simetria.
- Fazer a combinação dos OA. Gerar os OM σ e π
- Distribuir os OM em ordem crescente de energia
- Adicionar o número total de elétrons



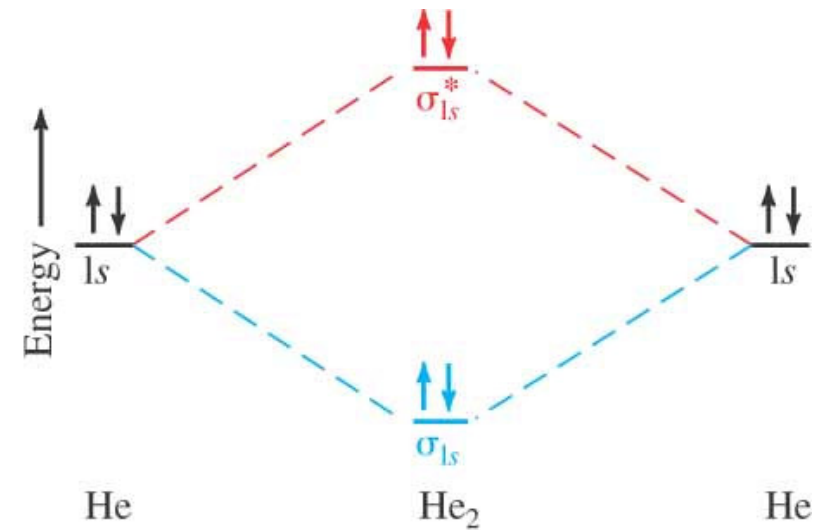
Molécula de di-hidrogênio e di-helio

H₂



(a)

He₂



(b)

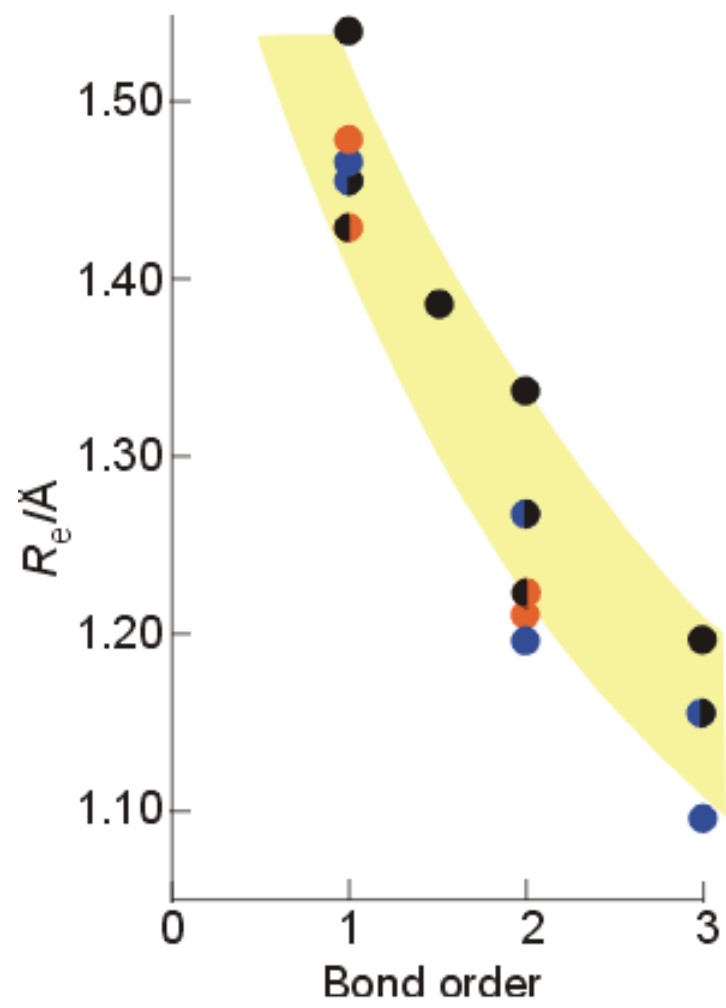
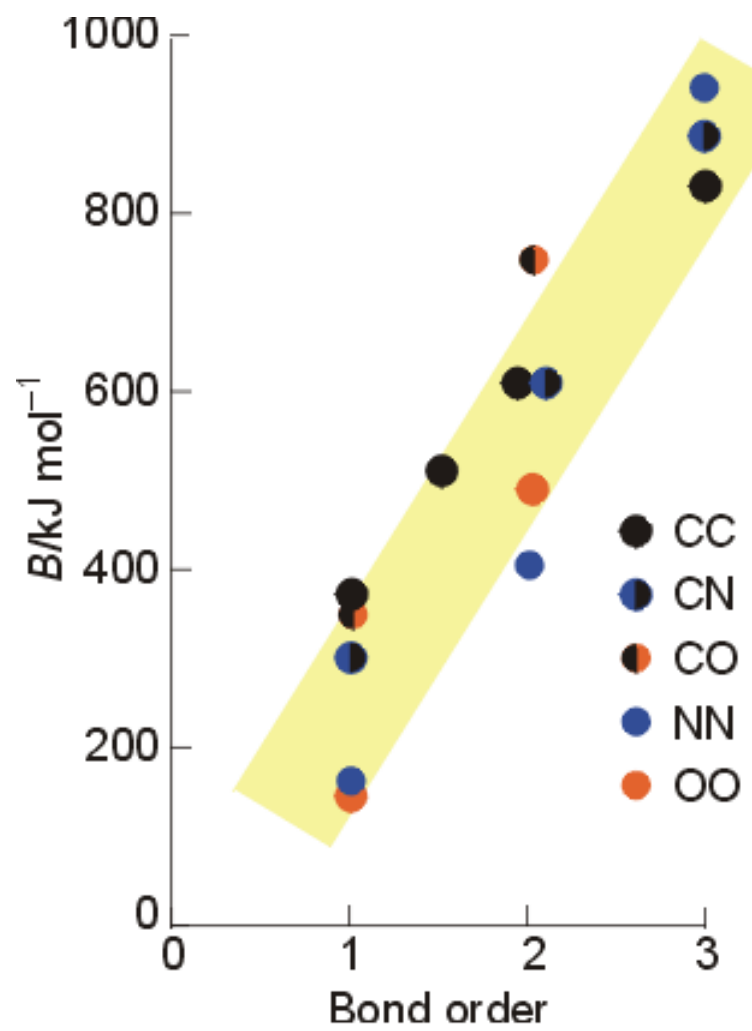
Ordem de Ligação

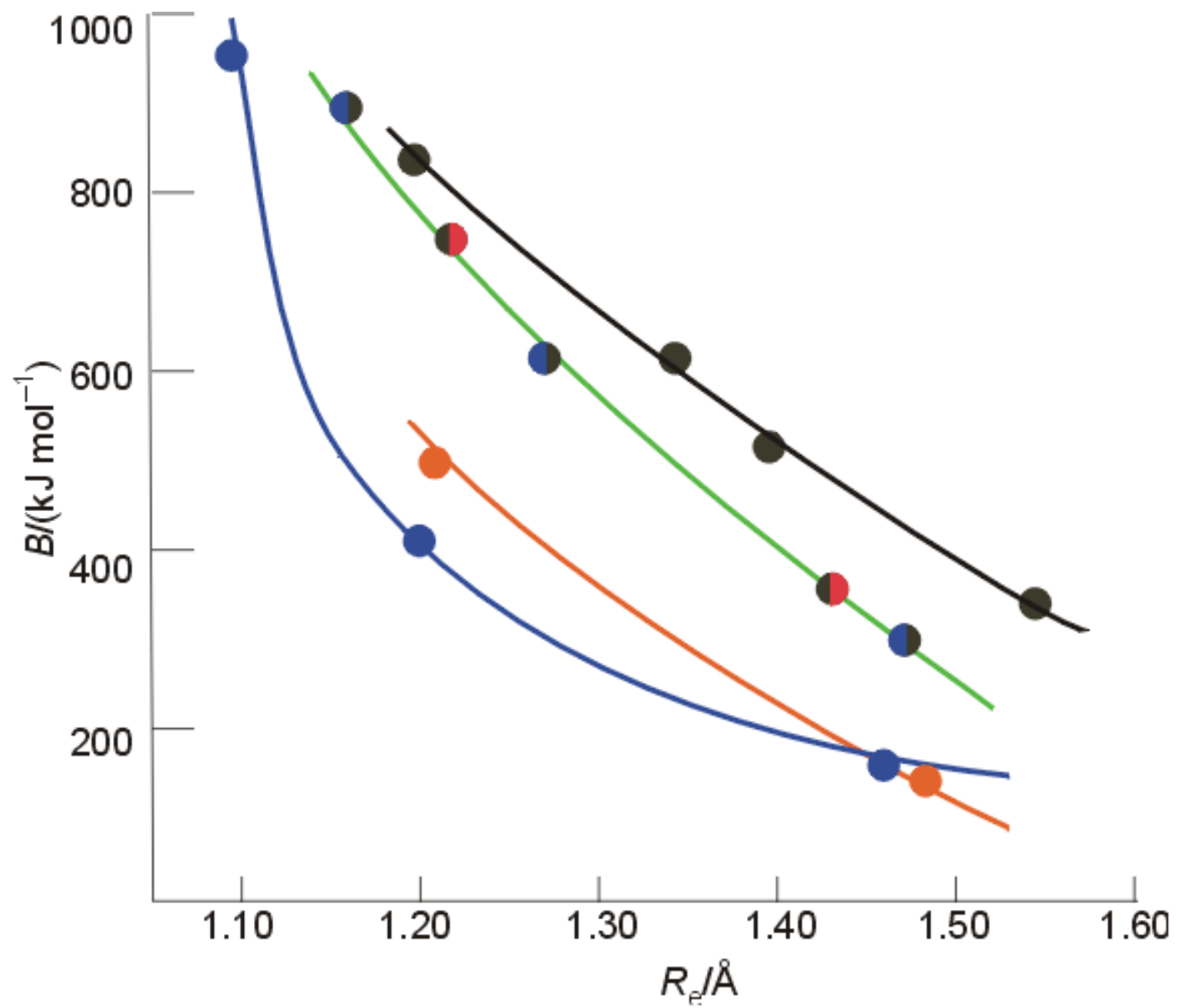
$$\bullet \text{ OL} = \frac{1}{2} (B-A)$$

- Onde B é o número de elétrons presentes em OM ligantes e A é o número de elétrons presentes em OM anti-ligantes

Ordem de Ligação e Estabilidade

- Quanto maior OL, mais estável é a molécula ou o íon.
- $OL = 0$ implica que existe um número igual de elétrons nos OM ligantes e anti-ligantes
- $OL > 0$ implica que há mais elétrons em orbitais moleculares ligante.
- **Quanto maior a ordem de ligação, mais curta e mais forte (mais energética) é a ligação química**

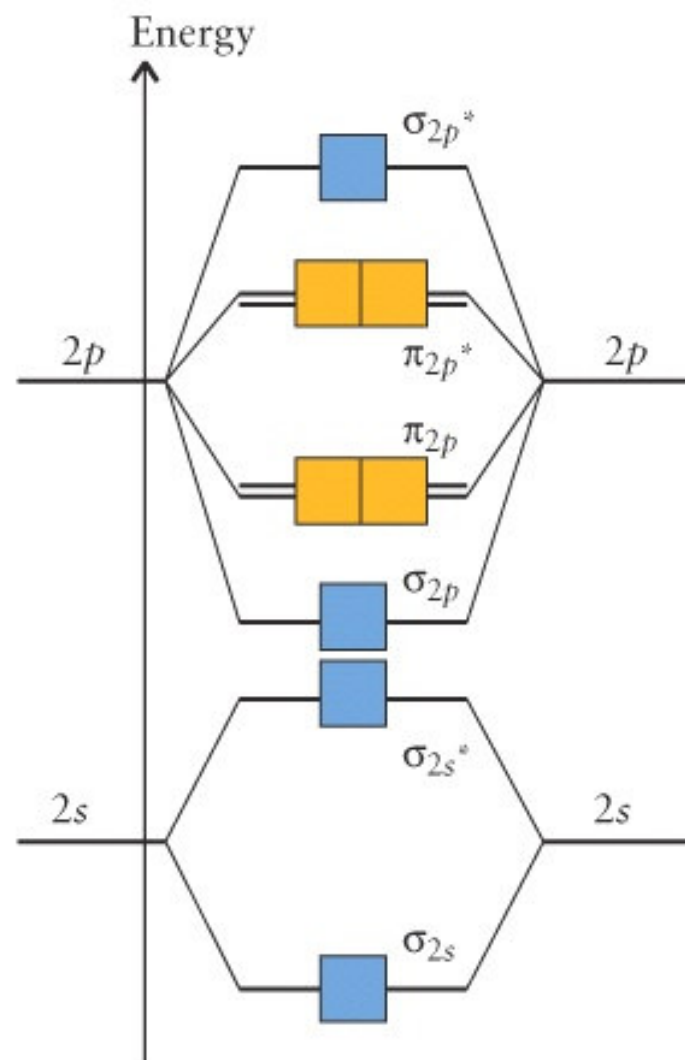




Paramagnetismo e diamagnetismo

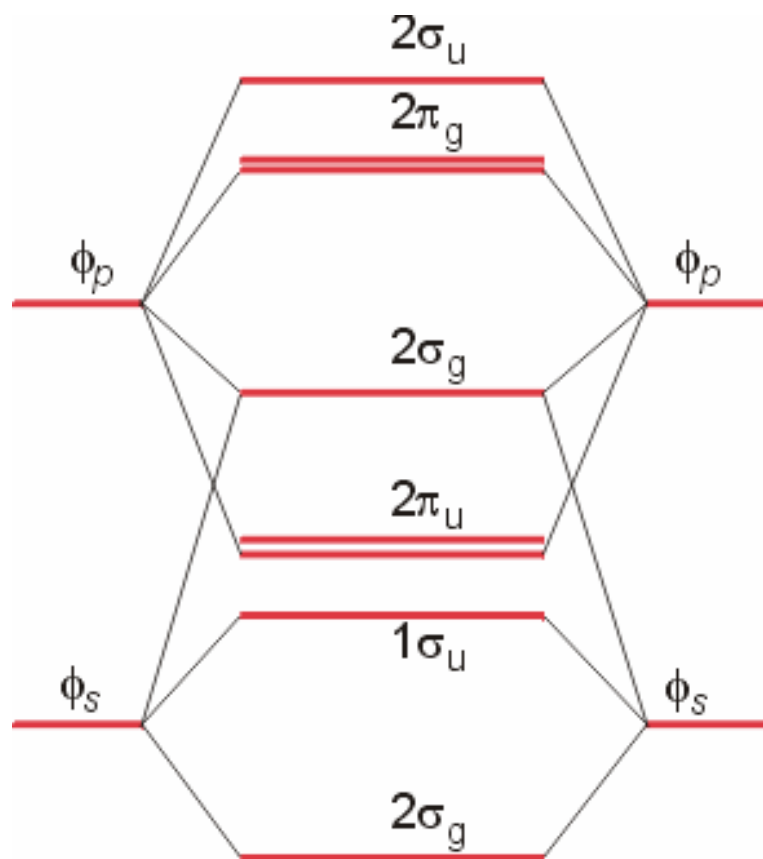
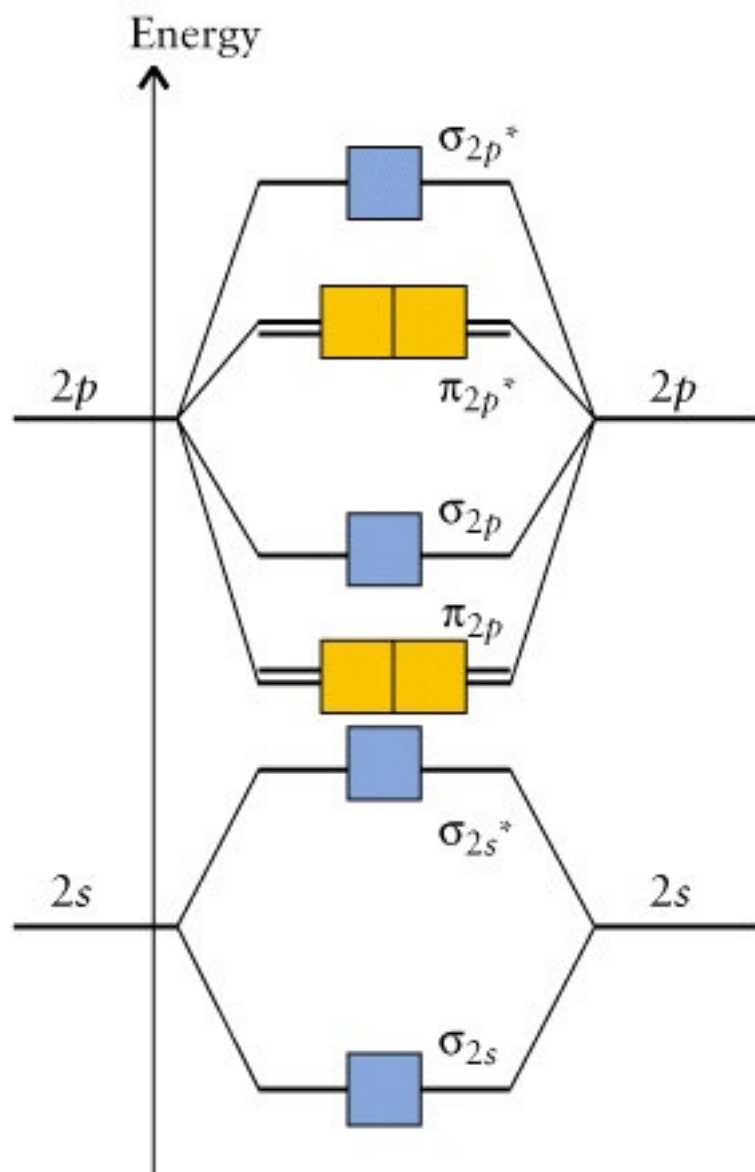
- **Moléculas paramagnéticas:** são aquelas que apresentam elétrons *desemparelhados*, capazes de interagir positivamente com um campo magnético (exemplo: O₂)
- **Moléculas diamagnéticas:** são aquelas que apresentam elétrons emparelhados.

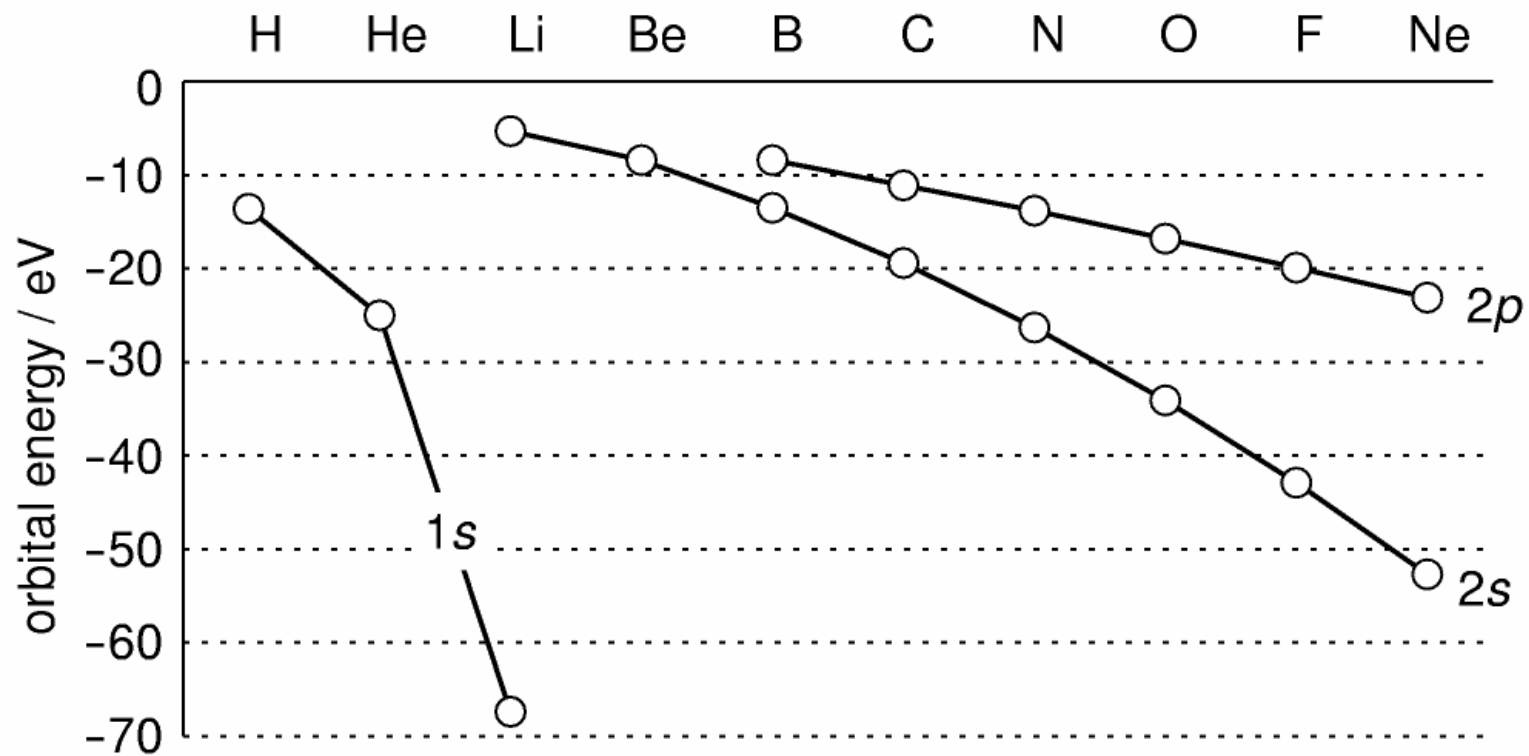
Moléculas de O_2 e F_2

































Por que os orbitais σ tem energia menor que os orbitais π ?

Moléculas de B₂ a N₂





Resumo

	B_2	C_2	N_2	O_2	F_2
σ_{2p}^*					
π_{2p}^*					
σ_{2p}					
π_{2p}					
σ_{2s}^*					
σ_{2s}					
Bond order	One	Two	Three	Two	One
Bond-dissociation energy (kJ/mol)	290	620	945	498	155
Bond distance (pm)	159	131	110	121	143
Observed magnetic behavior (paramagnetic or diamagnetic)	Para	Dia	Dia	Para	Dia