

# Aula 23-24

**Teoria das Orbitais Moleculares**  
**Parte 1 – Moléculas Diatómicas Homonucleares**

# Teoria das Orbitais Moleculares (TOM)

## **Ideias centrais:**

- As orbitais moleculares são funções de onda que se estendem por toda a molécula.
- Cada uma delas pode acomodar 2 elétrons cujos spins devem estar emparelhados.
- Ao contrário da TEV a formação da ligação não requer o emparelhamento de spin de dois elétrons. A ligação pode ser assegurada apenas por um elétron, desde que o tipo de orbital que ele ocupa seja favorável à formação da ligação (orbital ligante, ver adiante).
- Cada elétron contribui para a “força” de todas as ligações existentes na molécula.

## **Importância**

A Teoria das Orbitais Moleculares (TOM) está na base de todas as técnicas computacionais para prever a estrutura, propriedades físicas, energética e reatividade de moléculas ou agregados de moléculas (e.g. sólidos e líquidos) com base em métodos quânticos.

## Metodologia Geral

A aplicação da Teoria das Orbitais Moleculares à previsão quantitativa da estrutura e energia de moléculas implica resolução da equação de Schrödinger. Essa resolução:

- Requer um procedimento para construir as orbitais moleculares.
- Faz uso da aproximação de Born-Oppenheimer ou, aproximação dos núcleos fixos, já mencionada na aula 21.

## Formulação das Orbitais Moleculares

A função de onda global é obtida, a partir de uma **combinação linear de orbitais atômicas** (CLOA). Para uma molécula diatómica, constituída pelos átomos A e B considera-se que:

$$\psi = c_A \psi_A + c_B \psi_B \quad (23.1)$$

onde  $c_A$  e  $c_B$  são coeficientes numéricos, cujos quadrados dão as contribuições relativas das orbitais atômicas  $\psi_A$  e  $\psi_B$  para a orbital molecular  $\psi$ . Já tínhamos visto uma situação análoga, no caso do parâmetro  $\lambda$ , introduzido na TEV (Aula 22) para ponderar as estruturas de ressonância que traduzem o caráter covalente e iônico da ligação H–Cl.

No caso de moléculas diatómicas homonucleares como  $H_2$ ,  $O_2$  ou  $F_2$  as probabilidades de encontrar o eletrão no átomo A ou no átomo B são idênticas. Por essa razão  $c_A^2 = c_B^2$ . Isso implica que:

$$c_A = \pm c_B \quad (23.2)$$

e, conseqüentemente, há duas funções de onda globais possíveis:

$$\psi = \psi_A + \psi_B \quad (23.3)$$

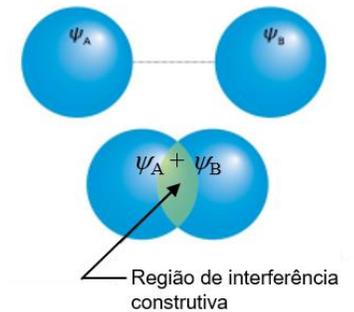
$$\psi = \psi_A - \psi_B \quad (23.4)$$

As funções anteriores não são normalizadas, pois não incluem explicitamente os fatores que traduzem os coeficientes  $c_A$  e  $c_B$ . Mas esse detalhe é irrelevante para a explicação que se segue.

A resolução da equação de Schrödinger permite concluir que a orbital dada pela equação (23.3) é a que corresponde a uma menor energia. A forma dessa orbital está ilustrada na Figura 23.1. Na nomenclatura da TOM:

- É designada por **orbital molecular  $\sigma$**  porque, analogamente ao mencionado na discussão da TEV, tem a aparência de uma orbital s quando vista ao longo do eixo internuclear. Mas, mais precisamente, é assim designada porque tal como uma orbital s corresponde a um momento angular nulo ao longo do eixo internuclear.
- Como é a orbital  $\sigma$  de menor energia é designada por **orbital  $1\sigma$** .
- Um eletrão que ocupa uma orbital  $1\sigma$  é designado por **eletrão  $1\sigma$** .

Assim, por exemplo, de acordo com a TOM a configuração eletrónica do estado fundamental da molécula  $H_2^+$ , que possui dois prótons mas, apenas, um eletrão, será  $1\sigma^1$ .



**Figura 23.1.** Orbital molecular  $\sigma$ . A sua formação envolve uma interferência construtiva de duas orbitais atômicas.

O abaixamento de energia responsável pela formação da ligação está, como no caso da TEV, relacionado com três efeitos:

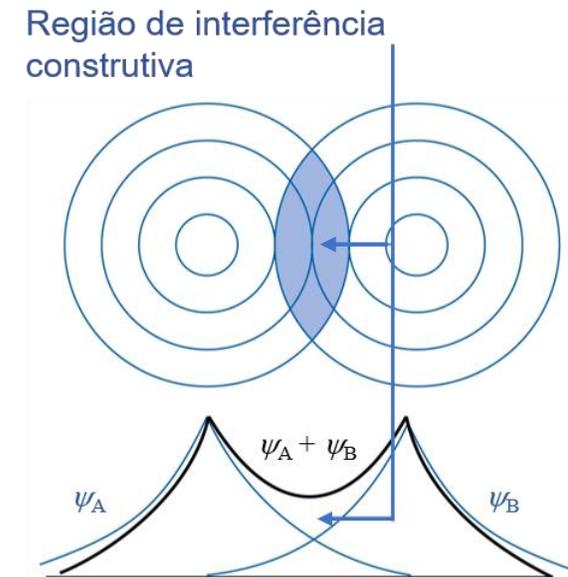
- A acumulação de densidade eletrónica na zona internuclear, ilustrada na Figura 23.2.
- A redução da densidade eletrónica na proximidade dos núcleos.
- A redução da energia cinética dos eletrões pelo facto de estarem distribuídos pelos dois núcleos.

A acumulação de densidade eletrónica na zona internuclear é medida pelo chamado integral de sobreposição,  $S_{AB}$ :

$$S_{AB} = \int \psi_A \psi_B d\tau \quad (23.5)$$

onde  $d\tau$  representa um elemento de volume infinitesimal (usa-se  $d\tau$  em vez de  $dV$  para designar um volume infinitesimal). Quando  $\psi_A$  e  $\psi_B$  estão normalizadas o valor limite de  $S_{AB} = 1$ .

- Se os núcleos estão muito afastados (e.g. ausência de ligação) a sobreposição entre as funções de onda  $\psi_A$  e  $\psi_B$  é pequena e  $S_{AB} \sim 0$ .
- Para distâncias internucleares típicas de uma ligação química,  $\psi_A$  e  $\psi_B$  possuem amplitudes elevadas na zona internuclear, pelo que o produto  $\psi_A \psi_B$  é elevado e o valor de  $S_{AB}$  é também elevado, aproximando-se de 1 (e.g. 0.4).
- Se os dois núcleos coincidirem a sobreposição entre é perfeita e  $S_{AB} = 1$ . Este caso não é, no entanto, concretisável, devido à repulsão internuclear (já mencionada quando da descrição da TEV), que torna desfavorável a aproximação dos núcleos a uma distância inferior à distância internuclear de equilíbrio,  $R_e$ .



**Figura 23.2.** Orbital molecular  $\sigma$  representada ao longo do eixo internuclear. O aumento de amplitude na zona internuclear traduz-se por um aumento da probabilidade de encontrar os eletrões responsáveis pela ligação nessa zona.

É possível, mas não é simples sem meios computacionais, calcular integrais de sobreposição para orbitais hidrogenóides. No caso de duas orbitais H1s situadas em núcleos separados por uma dada distância internuclear  $R$ , a expressão é:

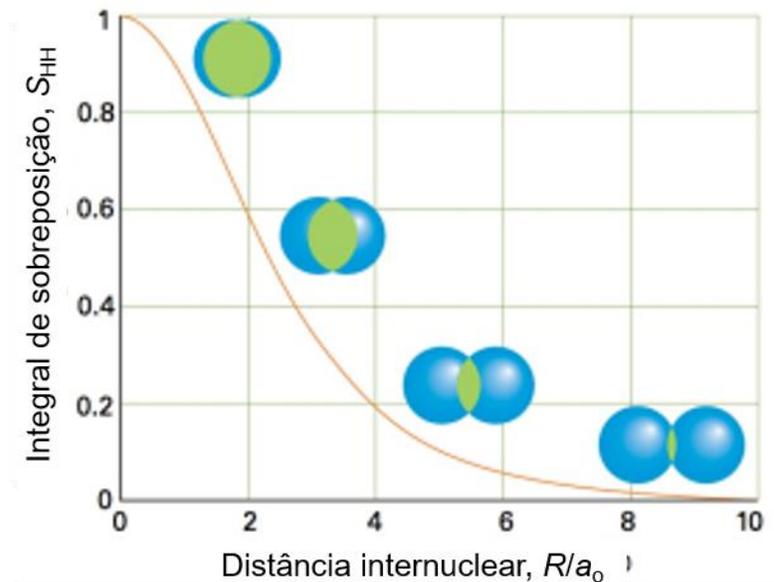
$$S_{AB} = \left( 1 + \frac{R}{a_0} + \frac{R^2}{3a_0^2} \right) e^{-\frac{R}{a_0}} \quad (23.6)$$

sendo  $a_0$  o raio de Bohr definido na aula 17 (equação 17.4) como:

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} \quad (17.4)$$

onde  $\epsilon_0$  é a permissividade no vácuo,  $m_e$  a massa do electrão e  $e$  a carga elementar.

A função  $S_{AB}$  está representada na Figura 23.3. O fator exponencial garante que ela tende para zero quando a separação,  $R$ , entre os núcleos aumenta. Quando os núcleos estão coincidentes ( $R = 0$ ),  $S_{HH} = 1$ .



**Figura 23.3.** Variação do integral de sobreposição  $S_{HH}$  com a distância internuclear,  $R$ , para duas orbitais H1s.

## Resolução da Equação de Schrödinger: Orbitais Ligantes e Anti-ligantes

Exemplo: A molécula  $H_2^+$

A molécula  $H_2^+$  contém dois núcleos mas apenas um elétron. A equação de Schrödinger que a descreve:

$$H\psi = E\psi \quad (23.7)$$

inclui três tipos de contribuições energéticas:

- A energia cinética do elétron.
- A energia potencial Coulombica atrativa associada à sua interação com os núcleos.
- A energia potencial Coulombica de repulsão entre os núcleos.

Para calcular a energia do elétron na molécula  $H_2^+$  procede-se da seguinte forma:

- Substitui-se a função de onda na equação de Schrödinger.
- Admite-se válida a hipótese de Born-Oppenheimer, considerando, assim que os núcleos estão separados por uma distância fixa,  $R$ .
- Calcula-se a energia do sistema.
- Repete-se o cálculo para várias distâncias  $R$  até encontrar a solução correspondente à energia mínima do sistema.

Como vimos, neste caso a função de onda pode ser expressa por duas combinações lineares de orbitais atômicas (CLOA) diferentes:

$$\psi = \psi_A + \psi_B \quad (23.3)$$

$$\psi = \psi_A - \psi_B \quad (23.4)$$

A substituição de cada uma delas na equação de Schrödinger conduz a conclusões diferentes em termos da energia da molécula e da possibilidade de ocorrer ligação química entre os átomos.

## Orbital ligante:

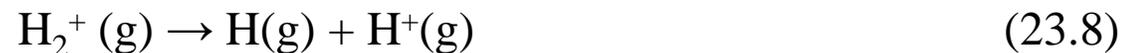
Escolhendo a função de onda:

$$\psi = \psi_A + \psi_B$$

obtém-se uma curva de energia potencial para a molécula  $H_2^+$  semelhante à da Figura 23.4 (já discutida na aula 22 a propósito da TEV).

A curva mostra que se o elétron ocupar a orbital descrita pela função de onda  $\psi = \psi_A + \psi_B$  a energia da molécula  $H_2^+$  é inferior à dos átomos separados, isto é, a formação da ligação química  $[H-H]^+$  é um processo energeticamente favorável.

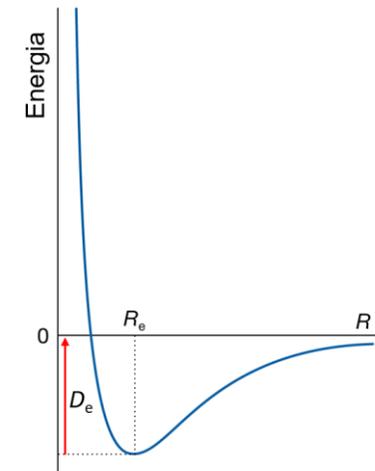
A curva permite ainda prever, a distância internuclear de equilíbrio,  $R_e$ , que, por sua vez, corresponde, ao valor mínimo da energia da molécula,  $D_e$ . A quantidade  $D_e$ , designada por energia de dissociação, é a energia necessária para quebrar a ligação química da molécula. No caso de  $H_2^+$  isso corresponde ao processo:



A previsão da distância internuclear de equilíbrio e da energia de dissociação da molécula  $H_2^+$ , baseada na TOM e na aproximação CLOA conduz a  $R_e = 130$  pm e  $D_e = 171$  kJ·mol<sup>-1</sup>. Embora a diferença destes resultados para os valores experimentais,  $R_e = 106$  pm e  $D_e = 250$  kJ·mol<sup>-1</sup>, seja assinalável, a previsão não é absurda.

Os **pontos mais importantes** a reter desta análise são os seguintes:

- Se o elétron ocupar a orbital  $1\sigma$  isso resulta na formação de uma ligação química entre os átomos. Diz-se, por isso, que a orbital  $1\sigma$  é uma orbital ligante, isto é, uma orbital molecular que, se ocupada, contribui para a formação de uma ligação química.
- Quando a ligação se forma há uma acumulação de densidade eletrónica na zona internuclear.
- Ao contrário do que se passa na TEV, a formação de uma ligação química não requer o emparelhamento de pares eletrónicos. No caso do  $H_2^+$  a ligação é assegurada por 1 elétron.



**Figura 23.4.** Energia potencial para uma molécula diatômica em função da distância internuclear.

## Orbital anti-ligante:

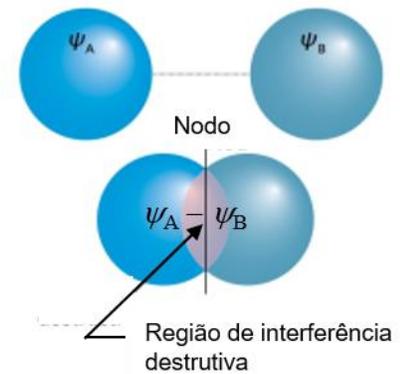
Admitindo agora que o elétron é descrito pela função de onda:

$$\psi = \psi_A - \psi_B$$

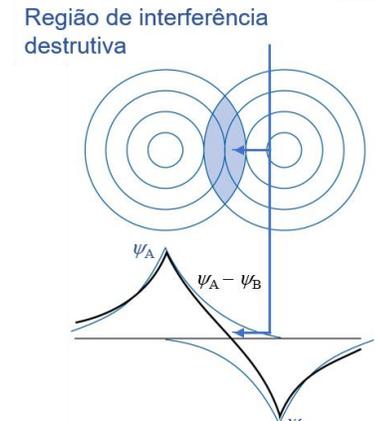
e resolvendo a equação de Schrödinger pelo processo iterativo acima descrito, conclui-se que a energia da molécula é superior à soma das energias dos átomos separados. Nesse caso, a formação da ligação não é viável. Conforme ilustrado na Figura 23.5 a orbital em causa tem também simetria cilíndrica, tal como a orbital ligante  $\sigma$ . Mas como a sua ocupação por um elétron é contribui para tornar desfavorável a formação da ligação designa-se por **orbital anti-ligante** e representa-se por  $\sigma^*$ .

O caráter anti-ligante da orbital  $1\sigma^*$  está essencialmente ligado à exclusão de densidade eletrónica da zona internuclear e da sua transferência para fora dessa região, onde contribui mais para afastar os núcleos do que para os aproximar. De facto, conforme ilustrado nas Figuras 23.5 e 23.6 a orbital  $1\sigma^*$  resulta da aproximação de duas orbitais  $1s$  com sinais contrários, o que origina uma interferência destrutiva na zona internuclear e o aparecimento um plano nodal situado a igual distância dos dois núcleos onde  $\psi_A$  e  $\psi_B$  se anulam completamente.

Uma orbital anti-ligante tem normalmente um caráter anti-ligante ligeiramente mais forte do que o caráter ligante da orbital ligante análoga: embora o efeito ligante ou anti-ligante dos elétrons seja semelhante, o efeito destabilizador da repulsão internuclear está sempre presente e soma-se ao efeito destabilizador do caráter anti-ligante.



**Figura 23.5.** Orbital molecular  $\sigma^*$ . A sua formação envolve uma interferência destrutiva de duas orbitais atômicas de sinais diferentes que se aproximam.



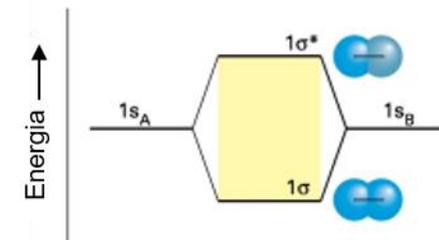
**Figura 23.6.** Orbital molecular  $\sigma^*$  representada ao longo do eixo internuclear. A diminuição de amplitude na zona internuclear traduz-se por uma diminuição da probabilidade de encontrar os elétrons nessa zona.

## Exemplos de de Aplicação da Teoria das Orbitais Moleculares a Moléculas Diatómicas Homonucleares

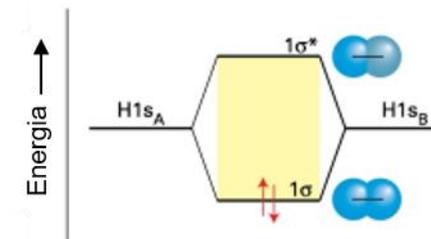
### Exemplo 1: Configuração eletrónica da molécula $H_2$

- Cada átomo de hidrogénio tem configuração eletrónica  $1s^1$ .
- A combinação dessas duas orbitais conduz, como se viu, a duas orbitais moleculares: uma orbital ligante  $\sigma$  e uma orbital antiligante  $\sigma^*$ .
- Quando se atinge a distância internuclear de equilíbrio as energias relativas das orbitais atómicas e das orbitais moleculares podem ser representadas num diagrama como o da Figura 23.7.
- Há no entanto 2 eletrões para distribuir por essas orbitais. Os cálculos quânticos mostram que a energia do sistema é mais baixa se ambos ocuparem a orbital  $\sigma$ . Mas tendo em conta o princípio de exclusão de Pauli, isso só pode acontecer se os spins estiverem emparelhados.
- Assim, a descrição da estrutura eletrónica da molécula  $H_2$  pela TOM corresponde ao diagrama da Figura 23.8.
- O estado eletrónico fundamental do  $H_2$  é  $1\sigma^2$ .
- A ligação H–H é assegurada por dois eletrões e é, por isso, mais forte do que a ligação  $[H-H]^+$ , que envolve apenas um eletrão. Isso é refletido pelo encurtamento do comprimento da ligação e pelo o aumento da energia de dissociação:

	$R_e/\text{pm}$	$D_e/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$H_2^+$	106	250
$H_2$	74	432



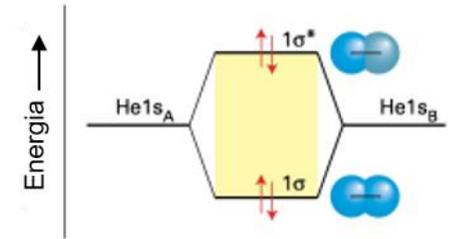
**Figura 23.7.** Diagrama de energias para orbitais moleculares  $\sigma$  e  $\sigma^*$  construídas a partir de duas orbitais  $1s$ .



**Figura 23.8.** Configuração eletrónica do estado fundamental de molécula  $H_2$  segundo a Teoria das Orbitais Moleculares.

**Exemplo 2:** Configuração eletrónica da molécula  $\text{He}_2$ : Explicação do facto de o hélio ser um gás monoatómico.

- Cada átomo de He tem configuração eletrónica  $1s^2$ .
- A combinação dessas duas orbitais conduz a duas orbitais moleculares:  $\sigma$  e  $\sigma^*$ .
- Agora há 4 eletrões para distribuir por essas orbitais.
- Assim, conforme mostra o diagrama de orbitais moleculares representado na Figura 23.9 o estado eletrónico fundamental do  $\text{He}_2$  é  $1\sigma^2 1\sigma^{*2}$ .
- Uma vez que a orbital antiligante tem um carácter destabilizador ligeiramente superior ao carácter estabilizador da orbital ligante, a ligação He–He não tem tendência a formar-se porque a molécula de  $\text{He}_2$  teria uma energia superior à dos átomos separados.
- O hélio é, assim, um gás monoatómico.



**Figura 23.8.** Configuração eletrónica do estado fundamental da molécula  $\text{He}_2$  segundo a Teoria das Orbitais Moleculares.

## ?VOU AQUI Ordem de Ligação

A robustez de uma ligação química resulta de um balanço entre efeitos ligantes e anti-ligantes dos eletrões nas orbitais que ocupam. O resultado global desses efeitos pode ser avaliado com base no conceito de **ordem de ligação**,  $b$ , definida como:

$$b = \frac{1}{2}(N - N^*) \quad (23.9)$$

onde  $N$  e  $N^*$  são, respetivamente, os números de eletrões em orbitais ligantes e antiligantes.

Para  $H_2$  a configuração eletrónica é  $1\sigma^2$  e a ordem de ligação é:

$$b_{H_2} = \frac{1}{2}(2 - 0) = 1$$

Este valor é compatível com a formação de uma ligação simples H–H.

No caso do  $He_2$  a configuração eletrónica é  $1\sigma^2 1\sigma^{*2}$  e a ordem de ligação é:

$$b_{He_2} = \frac{1}{2}(2 - 2) = 0$$

Este resultado também é compatível com a preferência do hélio para existir como gás monoatômico.

Finalmente, para o  $H_2^+$  a configuração eletrónica é  $1\sigma^1$  e a ordem de ligação é:

$$b_{H_2^+} = \frac{1}{2}(1 - 0) = 0.5$$

Este resultado está em bom acordo com o facto de a ligação química entre átomos de hidrogénio ser mais fraca na molécula  $H_2^+$  do que na molécula  $H_2$ .

## Moléculas homonucleares mais complexas que He<sub>2</sub> (elementos do período 2)

O processo de obtenção da configuração eletrônica de moléculas mais complexas que He<sub>2</sub>, como N<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub> ou O<sub>2</sub><sup>2-</sup> é semelhante ao anteriormente discutido. Envolve tipicamente os seguintes passos:

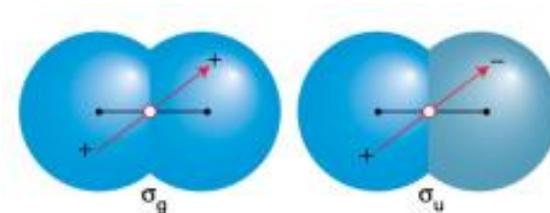
- Escrever a configuração eletrônica dos átomos envolvidos na formação da molécula. Geralmente, considera-se apenas a camada de valência pois apenas os elétrons dessa camada podem estar envolvidos na formação de ligações químicas.
- Construir as orbitais moleculares, a partir de combinações de orbitais atômicas.  $N$  orbitais atômicas conduzem a  $N$  orbitais moleculares.
- Preencher as orbitais moleculares com os elétrons de modo a obter a configuração de menor energia (estado fundamental). Para isso é necessário ter em conta que:
  - Cada orbital pode ser ocupada no máximo por dois elétrons, que devem ter spins emparelhados (O princípio de exclusão de Pauli)
  - As orbitais degeneradas devem ser inicialmente ocupadas apenas por um elétron iniciando-se o emparelhamento quando isso já não for possível. Este critério permite minimizar o efeito das repulsões entre elétrons.
  - Elétrons isolados em várias orbitais degeneradas devem apresentar spins paralelos (regra de Hund).

## Notação de Orbitais Moleculares em Moléculas Diatómicas Homonucleares com Base na Simetria Relativamente ao Centro de Inversão

Na discussão da configuração eletrónica de moléculas diatómicas homonucleares, como  $N_2$ ,  $Cl_2$  ou  $O_2^{2-}$ , é comum usar uma nomenclatura para designar as orbitais moleculares baseana na simetria relativa à sua projeção através do centro da molécula (o centro de inversão):

- Se a função de onda mantém o sinal após a inversão, como é o caso da orbital  $1\sigma$ , a orbital é classificada como tendo simetria “g” (do alemão “gerade” que significa par), utilizando-se o índice “g” como em  $1\sigma_g$ .
- Se a inversão conduz a uma mudança de sinal da função de onda, como no caso da orbital  $1\sigma^*$ , a orbital diz-se de simetria “u” (do alemão “ungerade” que significa ímpar) utilizando-se a designação “u” como em  $1\sigma_u$ .

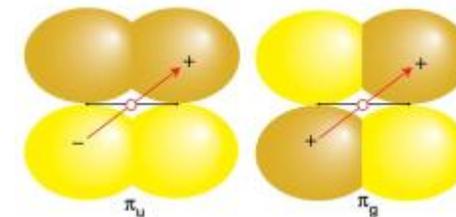
Esta classificação não pode ser aplicada a moléculas diatómicas heteronucleares, como NO, porque estas não possuem centro de simetria.



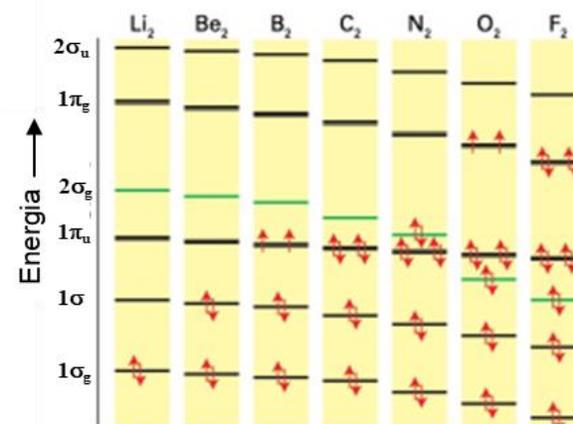
**Figura 23.9.** Caráter g e u de orbitais  $\sigma$  ligantes e antiligantes.

## Elementos do período 2

- No período 2 as orbitais de valência são 2s e 2p.
- A combinação de orbitais 2s conduz a duas orbitais moleculares designadas  $1\sigma_g$  e  $1\sigma_u$ .
- A combinação de orbitais  $2p_z$  conduz também a duas orbitais moleculares de simetria cilíndrica de energia mais elevada designadas  $2\sigma_g$  e  $2\sigma_u$ .
- As orbitais atômicas  $2p_x$  e  $2p_y$  podem coalescer lateralmente, originando orbitais moleculares designadas genericamente por  $\pi$  ou  $\pi^*$  conforme possuem caráter ligante ou anti-ligante. Tal como no caso das orbitais  $\sigma$  e  $\sigma^*$ , no caso de moléculas diatómicas homonucleares esta designação é substituída por  $\pi_g$  ou  $\pi_u$  consoante a respetiva simetria de inversão.
- **A ordem relativa das energias das orbitais moleculares  $\sigma$  e  $\pi$  não pode ser prevista sem um cálculo quântico detalhado e varia com a separação de energia entre as orbitais s e p dos átomos.** A Figura 23.11 mostra a variação das energias das orbitais moleculares das moléculas diatómicas homonucleares constituídas por elementos do Segundo período.



**Figura 23.10.** Caráter g e u de orbitais  $\pi$  ligantes e antiligantes.



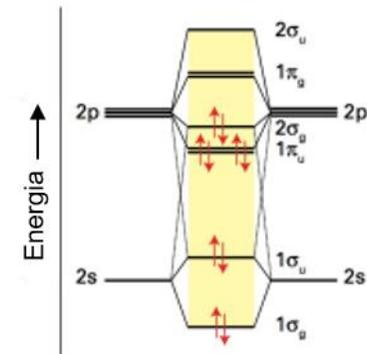
**Figura 23.11.** energias das orbitais moleculares para moléculas diatómicas homonucleares constituídas por elementos do Segundo período.

### Exemplo 3: Configuração eletrônica e ordem de ligação da molécula N<sub>2</sub>

- Configuração de valência de N: 2s<sup>2</sup>2p<sup>3</sup>
- A combinação dois átomos de azoto envolve 10 elétrons de valência.
- O diagrama de orbitais moleculares típico do estado fundamental do azoto e o seu preenchimento estão ilustrados na Figura 23.12.
- Este tipo de diagrama é válido para elementos do período 2 até ao azoto, isto é: Li<sub>2</sub>, Be<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>, C<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>.
- A ordem de ligação é dada por:

$$b_{\text{N}_2} = \frac{1}{2} (8 - 2) = 3$$

Esta ordem de ligação sugere a existência de uma ligação tripla, o que está de acordo com a elevada energia de dissociação da molécula de azoto:  $D_e = 942 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .



**Figura 23.12.** Configuração eletrônica do estado fundamental da molécula N<sub>2</sub> segundo a Teoria das Orbitais Moleculares.

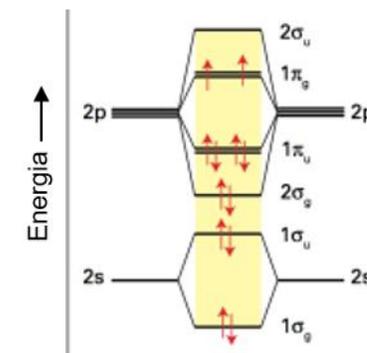
#### Exemplo 4: Configuração eletrónica da molécula O<sub>2</sub>

- Configuração de valência de O: 2s<sup>2</sup>2p<sup>4</sup>
- A combinação dois átomos de oxigénio envolve 12 eletrões de valência.
- O diagrama de orbitais moleculares típico do estado fundamental do oxigénio e o seu preenchimento estão ilustrados na Figura 23.13.
- Este tipo de diagrama é válido para O<sub>2</sub> e F<sub>2</sub>.
- A ordem de ligação é dada por:

$$b_{\text{N}_2} = \frac{1}{2}(8 - 4) = 2$$

Esta ordem de ligação sugere a existência de uma ligação dupla, o que está de acordo com o facto de a energia de dissociação da molécula de oxigénio ( $D_e = 497 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) ser menor do que a do azoto ( $D_e = 942 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

- A molécula de O<sub>2</sub> possui dois eletrões desemparelhados nas orbitais degeneradas 1π<sub>g</sub>. Isto sugere que o O<sub>2</sub> deve ter propriedades magnéticas, uma vez que os dois spins desemparelhados, que não se anulam, geram um campo magnético. Substâncias deste tipo, que podem ser atraídas por campos magnéticos, designam-se por **paramagnéticas**. O paramagnetismo do O<sub>2</sub> é, de facto, confirmado experimentalmente, dando uma boa indicação das potencialidades de previsão da TOM. As substâncias com spins emparelhados designam-se por **diamagnéticas** e são repelidas por campos magnéticos. Uma das aplicações do paramagnetismo do oxigénio é a monitorização da sua concentração em incubadoras, através da medição do magnetismo dos gases que elas contêm.



**Figura 22.13** Configuração eletrónica do estado fundamental da molécula O<sub>2</sub> segundo a Teoria das Orbitais Moleculares.

## Problema 9B.1 (p. 403)

Qual a diminuição relativa do integral de sobreposição  $S_{\text{HH}}$  quando a distância internuclear aumenta de  $a_0$  para  $2a_0$ .

$$S_{\text{HH}}(a_0) = \left(1 + \frac{a_0}{a_0} + \frac{a_0^2}{3a_0^2}\right) e^{-\frac{a_0}{a_0}} = \left(1 + 1 + \frac{1}{3}\right) e^{-1} = 0.858$$

$$S_{\text{HH}}(2a_0) = \left(1 + \frac{2a_0}{a_0} + \frac{4a_0^2}{3a_0^2}\right) e^{-\frac{2a_0}{a_0}} = \left(1 + 2 + \frac{4}{3}\right) e^{-2} = 0.586$$

$$\frac{S_{\text{HH}}(2a_0)}{S_{\text{HH}}(a_0)} = \frac{0.586}{0.858} = 0.68$$

## **Problema 9B.2 (p. 406)**

É de esperar que o hidreto de lítio possa existir se o átomo de Li usar apenas a orbital 2s para a ligação ao hidrogénio?

Sim. A configuração de valência do Li é  $2s^1$ . Pode assim formar-se uma ligação Li–H combinando o eletrão na orbital  $2s^1$  do Li com um eletrão  $1s^1$  do hidrogénio. Essa combinação de orbitais gera duas orbitais moleculares  $\sigma$  e  $\sigma^*$ . Os dois eletrões preenchem apenas a orbital ligante  $\sigma$ , originando, assim, uma ligação Li–H estável.

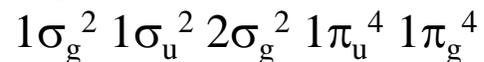
## Problema 9B.3 (p. 408)

Escreva a configuração eletrónica da molécula  $F_2$ . Calcule a correspondente ordem de ligação e preveja, justificando, se a energia de dissociação da molécula  $F_2$  será maior ou menor do as das moléculas  $O_2$  e  $N_2$ .

**F** ( $Z = 15$ ); Configuração eletrónica:  $[He]2s^2 2p_x^2 2p_y^2 3p_z^1$

Há assim 14 eletrões de valência para distribuir pelas orbitais moleculares da molécula  $F_2$ , tal com motra o diagrama.

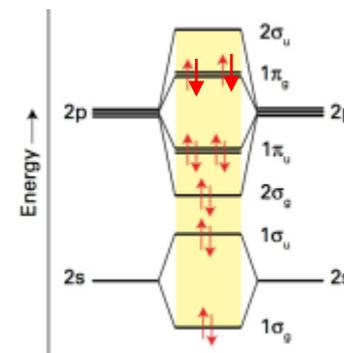
A configuração do estado fundamental é assim:



A ordem de ligação é dada por:

$$b_{F_2} = \frac{1}{2}(8 - 6) = 1$$

Esta ordem de ligação sugere a existência de uma ligação simples, o que está de acordo com o facto de a energia de dissociação da molécula de  $F_2$  ( $D_e = 155 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) ser menor que a do oxigénio (ligação dupla;  $D_e = 497 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) e a do azoto (ligação tripla;  $D_e = 942 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).



## Problema 9B.4 (p. 409)

Qual a molécula que deve apresentar maior energia de dissociação:  $F_2$  ou  $F_2^+$ ?

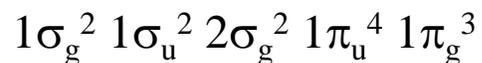
Como se viu no problema anterior, para a molécula  $F_2$  a configuração do estado fundamental é:



e a ordem de ligação:

$$b_{F_2} = \frac{1}{2}(8 - 6) = 1$$

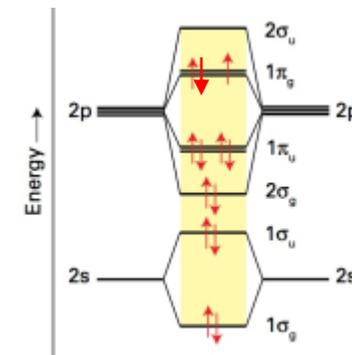
Para formar  $F_2^+$  retira-se 1 elétron à orbital  $1\pi_g$ , que é anti-ligante, ficando a configuração do estado fundamental:



A ordem de ligação será:

$$b_{F_2^+} = \frac{1}{2}(8 - 5) = 1.5$$

É assim de prever que a ligação F–F seja mais forte em  $F_2^+$  do que em  $F_2$  e que, portanto  $D_e(F_2^+) > D_e(F_2)$



Configuração eletrônica do estado fundamental da molécula  $F_2^+$