



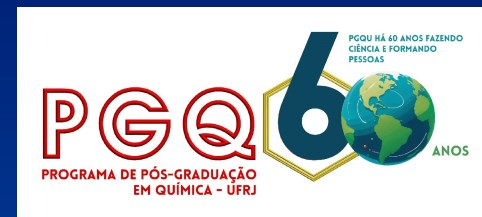
Simetria e Orbitais Moleculares

Roberto B. Faria

faria@iq.ufrj.br

www.iq.ufrj.br/~faria

Universidade Federal do Rio de Janeiro

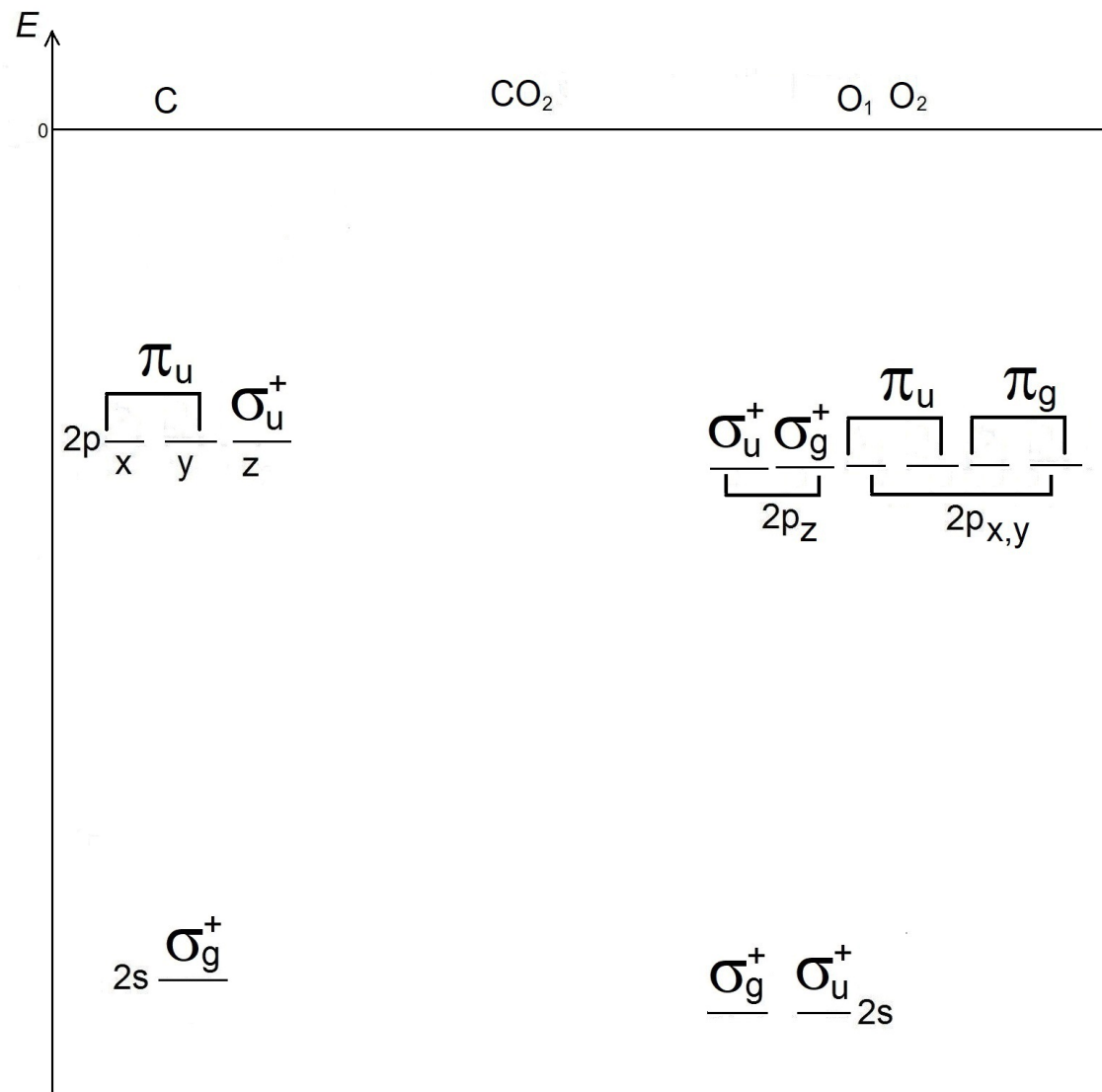


Dióxido de carbono CO_2
Simetria $D_{\infty h}$

29/05/2024

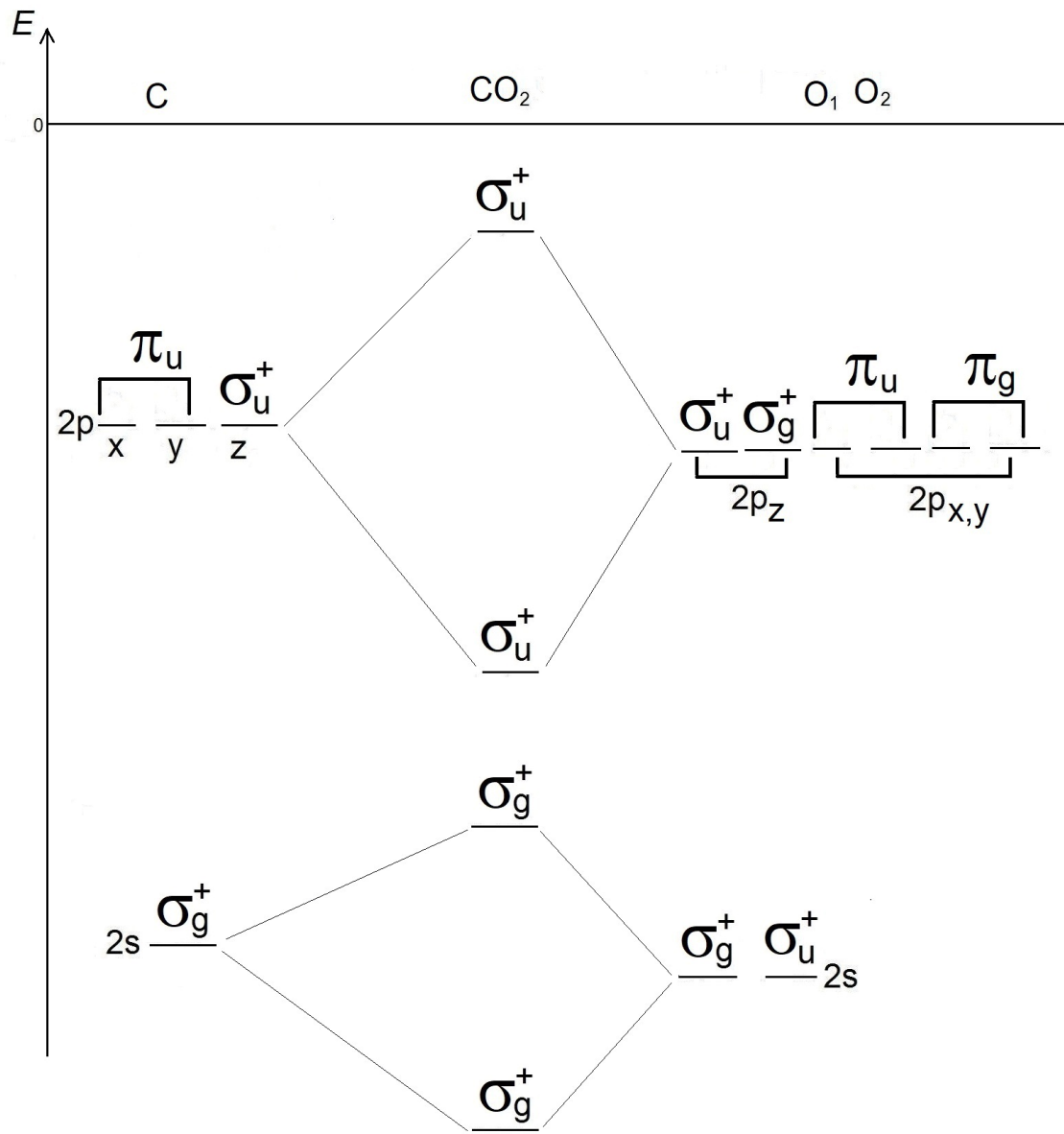
$\text{CO}_2 - \text{D}_{\infty\text{h}}$

- As representações irreduzíveis dos orbitais atômicos já foram determinadas ao se analisar outras moléculas.
- No caso do carbono central, as representações irreduzíveis são as mesmas do oxigênio da molécula da água **linear**.
- No caso dos oxigênios terminais, as representações irreduzíveis são as mesmas dos átomos de oxigênio da molécula do dióxigênio.



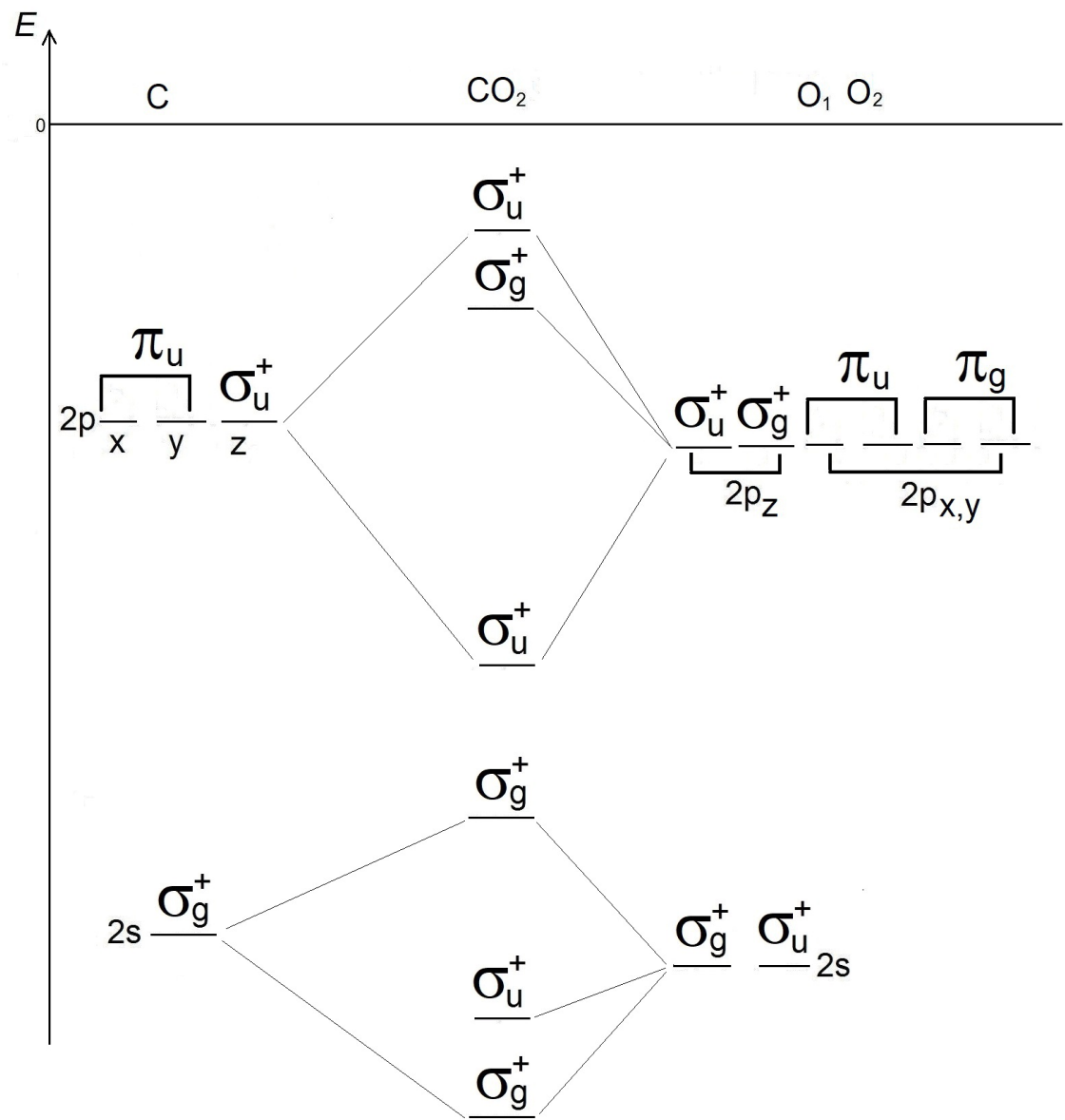
CO₂ - D_{∞h}

- Os orbitais atômicos σ_g^+ e σ_u^+ estão em número ímpar, 3 de cada.
- Inicialmente combinaremos apenas os pares mais próximos.



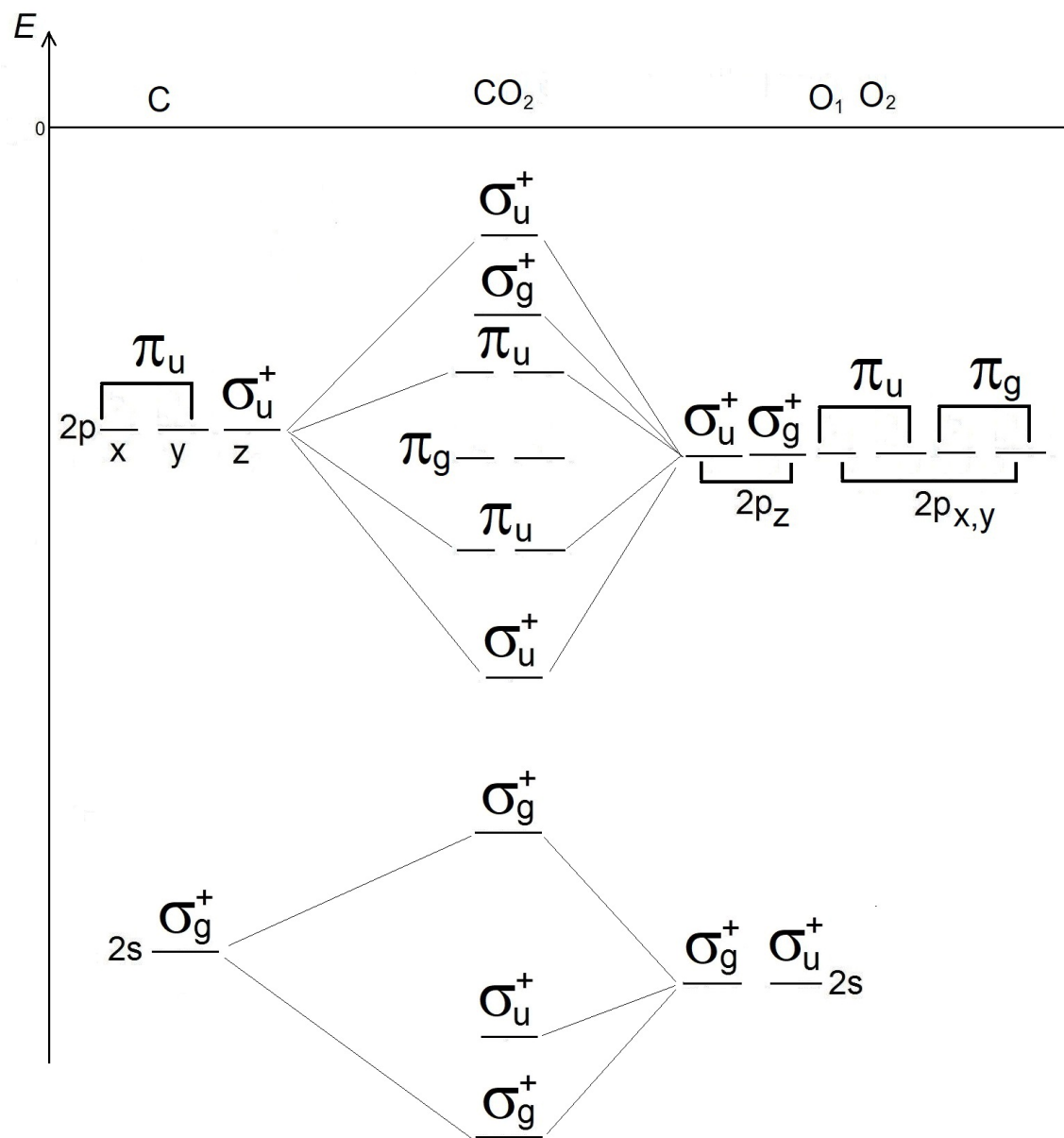
$\text{CO}_2 - \text{D}_{\infty h}$

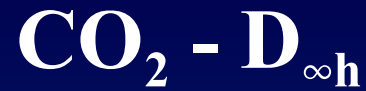
- Considerando-se que os orbitais moleculares de mesma representação irredutível se distanciam uns dos outros, o orbital molecular σ_g^+ com maior contribuição dos orbitais p_z dos oxigênios, deve ter energia mais alta que os orbitais $2p$ dos oxigênios.
- Da mesma forma, o orbital molecular σ_u^+ com maior contribuição dos orbitais $2s$ dos oxigênios, deve ter energia mais baixa que os orbitais $2s$ dos oxigênios.



$\text{CO}_2 - \text{D}_{\infty\text{h}}$

- Finalizando, os orbitais π_u formam dois pares de orbitais moleculares, sendo um ligante (de menor energia) e um antiligante (de maior energia).
- Como as interações Π são mais fracas que as interações Σ , o conjunto dos orbitais moleculares π ficam “por dentro” dos orbitais moleculares σ .
- Por último, os orbitais moleculares π_g ficam com a mesma energia dos orbitais 2p dos oxigênios sendo, portanto, não ligantes, uma vez que não há orbitais π_g no carbono.





- Considerando os 6 elétrons de valência de cada átomo de oxigênio e os 4 elétrons de valência do carbono, temos um total de 16 elétrons.
- Dessa forma, todos os orbitais moleculares de fronteira, ocupados (HOMO) e desocupados (LUMO), são π .

