

# Aula 7

## TEORIA DO ORBITAL MOLECULAR

### **META**

Discutir os fundamentos da ligação covalente sob a óptica da Teoria do Orbital Molecular (TOM).

### **OBJETIVOS**

Ao final desta aula, o aluno deverá:  
Definir os princípios da mecânica quântica que fundamentam a TOM;  
Avaliar como a simetria e o tipo de orbital atômico influenciam na formação de orbitais moleculares;  
Definir Ordem de Ligação para moléculas.

### **PRÉ-REQUISITOS**

Equação de Schrödinger e números quânticos;  
Propriedades atômicas dos elementos;  
Conceitos de ligação química.

**Eliana Midori Sussuchi**  
**Danilo Oliveira Santos**

## INTRODUÇÃO

Nesta aula serão abordados os fundamentos da **ligação covalente** sob a perspectiva da Teoria do Orbital Molecular (TOM). Ao contrário da ligação covalente localizada e os pares isolados de valência da Teoria de Ligação de Valência, a TOM admite que os orbitais atômicos puros, localizados nos átomos de uma molécula, combinam-se para produzir novos orbitais pertencente à molécula. Esses novos orbitais são denominados como orbitais moleculares. A TOM prevê corretamente as estruturas eletrônicas de moléculas que não seguem as suposições de emparelhamento de elétrons proposta por Lewis. Além disso o TOM consegue esclarecer as propriedades magnéticas apresentadas por determinadas moléculas como  $O_2$ , que através da TLV não podem ser explicadas.

Podemos utilizar alguns conceitos da TOM para explicar a formação da ligação covalente. Vimos que quando um elétron está ocupando um orbital molecular ligante, ele tem um potencial coulômbico menor do que quando ele ocupava um orbital atômico. Em consequência disto, a resultante é uma força de atração entre os átomos, o que configura a formação da ligação química. No entanto elétrons que ocupam orbitais moleculares antiligantes contribuem de maneira oposta, logo contribuem para repulsão entre os átomos. Nesta aula iremos discutir como formar OM em moléculas diatômicas homonucleares e heteronucleares, avaliar a energias dos orbitais devido ao efeito da carga nuclear.

## PRINCÍPIOS DA TEORIA DO ORBITAL MOLECULAR

Assim como foi abordado na descrição da estrutura eletrônica dos átomos, nos iremos fazer algumas considerações. Inicialmente, vamos assumir que a função de onda  $\Psi$  de  $N$  elétrons de uma molécula pode ser escrito como sendo um produto da função de onda dos  $N$  funções de onda de um elétron, como mostrado na equação 1:

$$\Psi(r_1, r_2 \dots r_N) = \psi(r_1) \psi(r_2) \dots \psi(r_N) \quad (1)$$

Estas funções de onda de um elétron expresso na equação (1) são os orbitais moleculares. De maneira simples, a equação (1) expressa que o elétron 1 está descrito com sendo a função de onda  $\psi(r_1)$ , o elétron 2 pela função de onda  $\psi(r_2)$  e assim por diante. Da mesma forma, vimos que no caso de átomos o quadrado da função de onda de um elétron descreve a distribuição da probabilidade para o elétron da molécula, logo, um elétron que ocupa um orbital molecular da molécula é tem maior probabilidade de ser encontrado na região onde o orbital apresenta maior amplitude.

Quando um elétron de um átomo encontra-se próximo do núcleo, a função de onda do elétron é descrita como sendo a de um orbital atômico do átomo. Por exemplo, quando um elétron está próximo do núcleo de um átomo de hidrogênio, H, sua função de onda é como orbital  $1s$  do átomo H. Aplicando esse raciocínio às moléculas, podemos admitir que os orbitais moleculares são resultados das sobreposições dos orbitais atômicos de cada átomo da molécula, ou seja, o orbital molecular é formado pela Combinação Linear de Orbitais Atômicos (CLOA).

A terceira aproximação da TOM considera que apenas os orbitais atômicos de valência são usados na construção de orbitais moleculares. Deste modo, os orbitais moleculares para a molécula do  $H_2$  são construídos pela combinação linear dos dois orbitais atômicos do hidrogênio  $1s$ , como mostrado na equação (2).

$$\psi = c_A \Phi_{1s}(A) + c_B \Phi_{1s}(B) \quad (2)$$

Onde:  $\Phi_{1s}$  são os orbitais atômicos dos átomos de hidrogênio (A) e (B);

$c_A$  e  $c_B$  são os coeficientes de contribuição linear de cada orbital atômico para formação do orbital molecular, vale destacar que quanto maior for o valor de  $c^2$ , maior será a contribuição daquele orbital atômico para formação do Orbital Molecular.

No caso da molécula de  $H_2$ , temos que uma contribuição igualitária de cada orbital atômico  $1s$ , ou seja,  $c_A^2 = c_B^2$ . Especificamente os para o  $H_2$  temos que  $c_A = c_B = 1$ , imediatamente podemos reescrever a equação (2) como:

$$\psi_+ = \Phi_{1s}(A) + \Phi_{1s}(B) \quad (3)$$

A equação (3) descreve a o orbital molecular de menor energia, porém os valores  $c_A = +1$  e  $c_B = -1$  satisfazem a relação  $c_A^2 = c_B^2$ , logo temos:

$$\psi_- = \Phi_{1s}(A) - \Phi_{1s}(B) \quad (4)$$

É importante observamos que os sinais dos coeficientes de contribuição linear dos orbitais atômicos desempenham papel fundamental na determinação da energia dos orbitais moleculares. Na realidade, os sinais de  $c$  refletem se a combinação das funções de onda de dois orbitais atômicos irá gerar interferência construtiva ou destrutiva, ou seja, se haverá aumento ou redução de densidade eletrônica naquela região da molécula.

Finalmente, quatro pontos precisam ser destacados:

- Da mesma forma que no caso de Orbitais Atômicos, AOs, os elétrons são distribuídos nos orbitais moleculares respeitando a regra de Hund e o princípio de exclusão de Pauli.

- O número total de Orbitais Moleculares, OM, de uma molécula é sempre igual ao número de orbitais atômicos fornecidos pelos que se combinam átomos.
- As combinações de Orbitais Atômicos para formar OM, dependem das respectivas simetrias e energias.
- Os OA se combinam para formar OM de forma mais eficaz quando possuem energia semelhante.

### Orbital Molecular — Ligante e Antiligante.

A sobreposição de dois orbitais atômicos leva a formação de dois orbitais moleculares, o Orbital Molecular Ligante, com menor energia em relação aos orbitais atômicos que o geraram, e o Orbital Molecular Antiligante, com energia superior em relação aos orbitais atômicos.

O Orbital Molecular Ligante,  $\psi_+$ , é assim designado, pois contribui para redução da energia potencial da molécula quando ocupado por elétrons. Em termos de ligação química, o caráter ligante do  $\psi_+$  tem origem na interferência construtiva gerada pela combinação de dois orbitais atômicos, aumentando assim, a amplitude da função de onda entre os dois núcleos. Consequentemente, um elétron que ocupa um orbital molecular ligante tem uma maior probabilidade de ser encontrado na região internuclear (Figura 1).

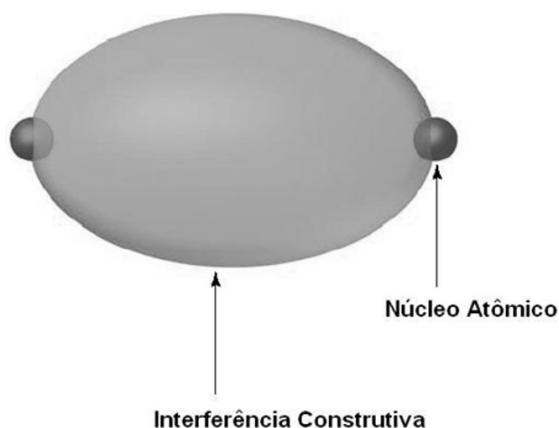


Figura 1: Orbitais Moleculares Ligante. Aumento da probabilidade de encontrar um elétron na região internuclear.  
(Fonte: Referência 6)

Já o Orbital Molecular Antiligante,  $\psi_-$ , contribui para o aumento da energia potencial da molécula, caso esteja ocupado por elétrons. Isto se deve, devido à interferência destrutiva originada pela sobreposição de dois orbitais atômicos, que por sua vez, cancela a amplitude da função de onda produzindo um nodo (plano nodal) na região internuclear, como ilustrado na Figura 2. O elétron que ocupa um Orbital Molecular Antiligante não contribui para formação da ligação química.

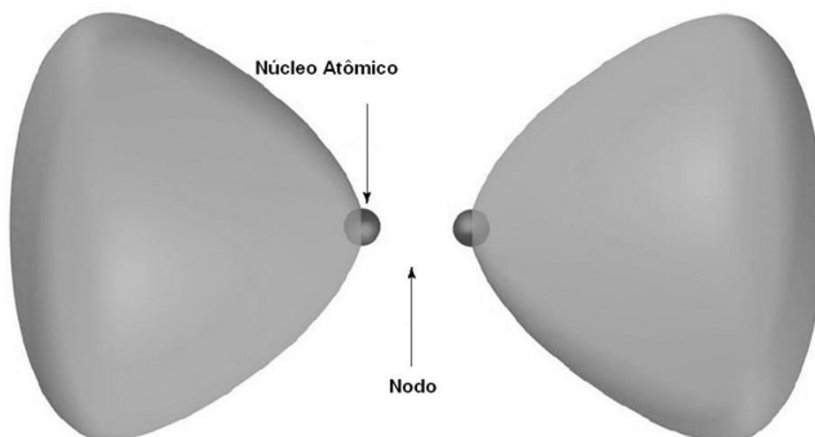


Figura 2: Orbitais Moleculares Antiligante. Redução da probabilidade de encontrar um elétron na região internuclear devido à formação do Plano Nodal.  
(Fonte: Referência 6)

No caso da molécula do  $H_2$ , a evidência experimental da diferença de energia,  $gap$ , entre os orbitais moleculares ligante e antiligante tem origem na observação da absorção energia em 109 nm (11,4 eV) que pode ser atribuída a transição eletrônica de um elétron que ocupa um orbital de menor energia (Orbital Molecular Ligante) para um outro de maior energia (Orbital Molecular Antiligante). A Figura 3 ilustra o diagrama de energia dos Orbitais Moleculares da molécula do  $H_2$  e moléculas análogas.

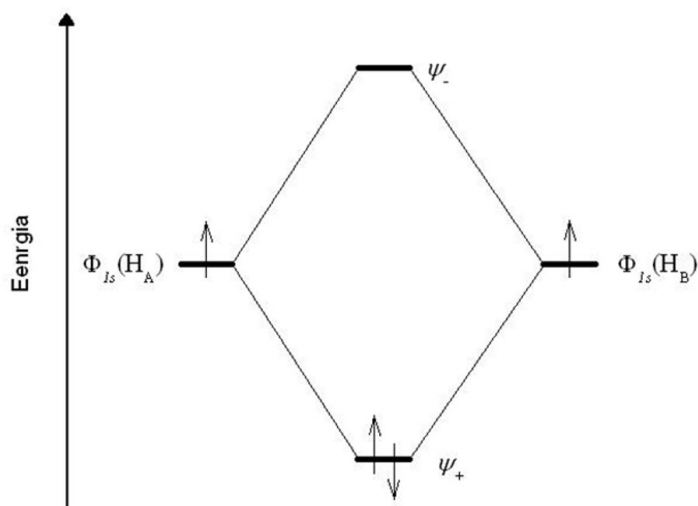


Figura 3: Diagrama de energia para a molécula do  $H_2$  ou moléculas análogas.  
(Fonte: Referência 6)

### Orbitais Moleculares e Simetria.

Como discutimos anteriormente, os Orbitais Moleculares são formados pela sobreposição de orbitais atômicos, no entanto não mencionamos que a construção dos Orbitais Moleculares depende da simetria dos orbitais atômicos envolvidos. Nós podemos formar orbitais do tipo  $\sigma$  (sigma) pela combinação frontal entre orbitais atômicos que possuem simetria cilíndrica em torno do eixo internuclear  $z$ . Essa notação  $\sigma$  (sigma) para orbitais moleculares é análoga a  $s$  para orbitais atômicos e significa que os orbitais possuem simetria cilíndrica. A Figura 4 mostra os Orbitais Moleculares  $\sigma$  e os orbitais atômicos que podem formá-los.

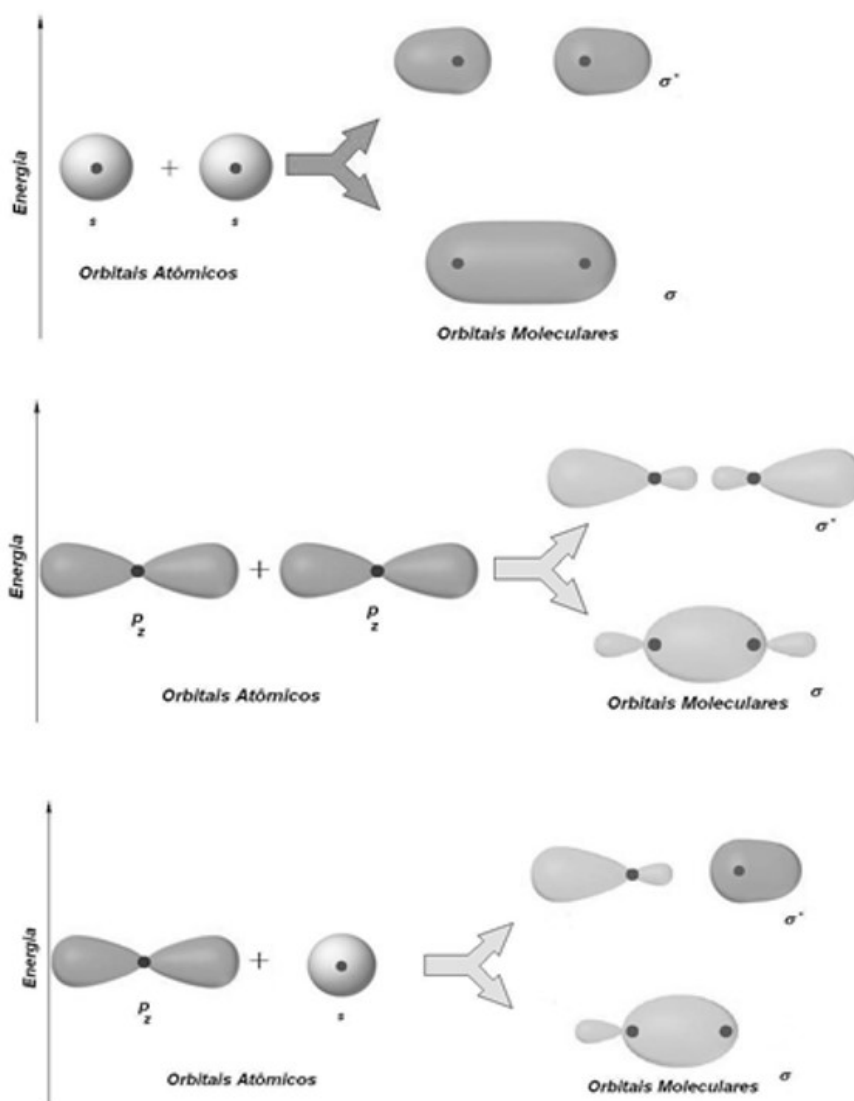


Figura 4: Orbitais Moleculares do tipo  $\sigma$  formados pela combinação de orbitais atômicos com simetria cilíndrica. Combinações do tipo: (a)  $s-s$ ; (b)  $p_z-p_z$ ; (c)  $s-p_z$ . (REF 6)  
(Fonte: Referência 1)

Os outros dois orbitais atômicos  $p_x$  e  $p_y$ , perpendiculares ao eixo de referência  $z$ , quando combinados formam Orbitais Moleculares do tipo  $\pi$  ( $\pi$ ). Os Orbitais Moleculares  $\pi$  possuem o plano nodal ao longo do eixo internuclear da molécula como podemos observar na Figura 5.

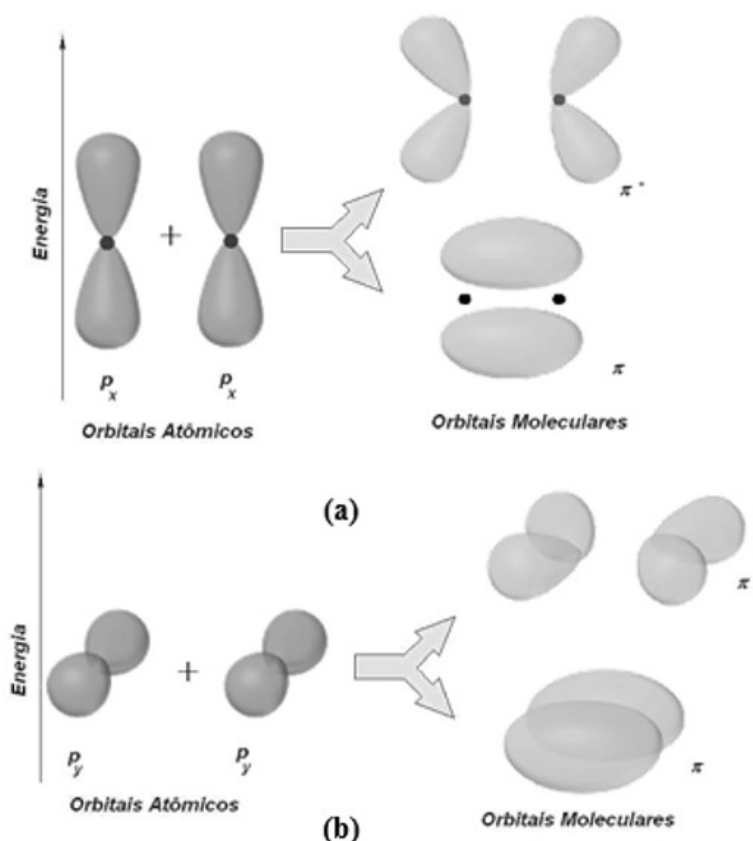


Figura 5: Orbitais Moleculares do tipo  $\pi$ . Combinações do tipo: (a)  $p_x-p_x$ ; (b)  $p_y-p_y$ . (Fonte: Referência 1)

É importante atentarmos que em termos de energia os dois pares de Orbitais Moleculares Ligantes e Antiligantes formados pela combinação dos orbitais  $p_x-p_x$  e  $p_y-p_y$  são **degenerados**.

Particularmente, em discussões de **espectroscopia** referente a moléculas homonucleares diatômicas, a designação dos Orbitais Moleculares é avaliada de acordo com os respectivos comportamentos sob uma operação de inversão através do centro da molécula. Para realizarmos esta operação de inversão, a princípio devemos marcar um ponto em um dos lados da molécula, traçar uma linha reta cortando o centro da molécula até um ponto oposto com mesma distância do centro molecular como o anterior. O OM é chamado de  $g$  (do alemão “*gerade*” = par) caso permaneça idêntico após a operação de inversão, ou seja, o OM continua com a mesma fase após a inversão (não ocorre mudança de sinal da fase). Já a designação  $u$  (do

alemão “ungerade” = ímpar) tem origem na mudança de fase do orbital após a operação de inversão (ocorre a mudança de sinal da fase). A Figura 6 ilustra a operação de inversão.

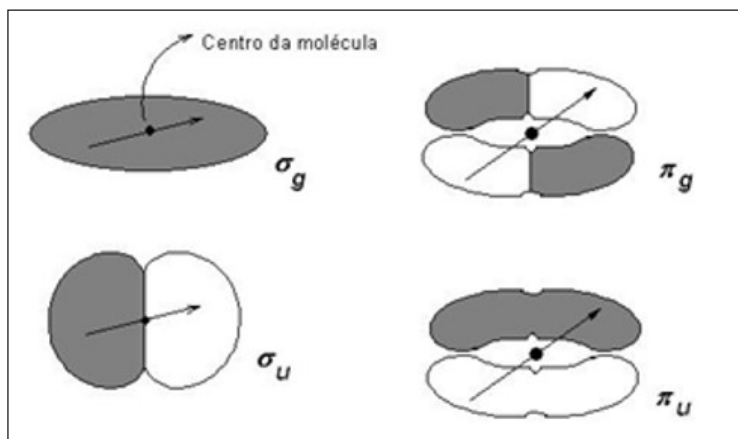


Figura 6: Designação dos Orbitais Moleculares submetidos a operação de inversão. (Fonte: Referência 1)

Diante do exposto, podemos perceber que um orbital molecular ligante tipo  $\sigma$  é g, enquanto o antiligante,  $\sigma^*$ , é u. Em contra partida, o orbital molecular ligante tipo  $\pi$  é u e o antiligante,  $\pi^*$ , é g.

### Ordem de Ligação

Quando abordamos a Teoria de Lewis definimos a ordem de ligação, OL, como sendo número líquido de pares de elétrons que mantém dois átomos unidos. No entanto, esse conceito aplicado à TOM está representado na equação (5):

$$\text{OL} = \frac{1}{2} \times (\text{n}^\circ \text{ de elétrons em OM Ligante} - \text{n}^\circ \text{ de elétrons em OM Antiligante}) \quad (5)$$

Para a molécula do  $\text{H}_2$  (observe a Figura 3) temos a seguinte configuração eletrônica:  $(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^0$ , deste modo a OL para a molécula do  $\text{H}_2$  é 1 referente a uma ligação **simples**. No caso da molécula do  $\text{He}_2$  temos a seguinte configuração:  $(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2$ . Temos dois elétrons que ocupam um OM ligante e outros dois que ocupam um OM antiligante, nesta situação o efeito de estabilização do par  $(\sigma_{1s})^2$  é cancelado pelo efeito desestabilizante do par  $(\sigma_{1s}^*)^2$ , logo a ordem de ligação da molécula de  $\text{He}_2$  é 0.

Considere agora o íon  $\text{He}_2^+$ , cuja a configuração eletrônica é:  $(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^1$ . Neste íon, dois elétrons ocupam um OM ligante, enquanto existe um ocupando um OM antiligante. De acordo com a TOM a OL desse íon é 0,5. Isto significa que existe uma fraca ligação química entre os átomos de He no íon  $\text{He}_2^+$ . Vale salientar que o íon  $\text{He}_2^+$  foi detectado experimentalmente em fase gasosa.



## CONCLUSÃO

Ao final desta aula você deverá ser capaz de:

- Descrever as principais características da TOM;
- Reconhecer que os OM são formados pela combinação de OAs com mesma simetria e energia semelhante;
- Distinguir como se formam ligações sigma ( $\sigma$ ) e pi ( $\pi$ );
- Definir Ordem de Ligação e suas implicações na previsão das ligações nas moléculas.



## RESUMO

Também abordamos os aspectos Teoria do Orbital Molecular. Dentro deste contexto enfatizamos: A contribuição da mecânica quântica para explicar a ligação covalente; Como são formados os Orbitais Moleculares; Como a simetria dos Orbitais Atômicos influencia na formação dos OM; Os tipos de Orbitais Moleculares; Diagrama de Energia; Ordem de Ligação.



## ATIVIDADES

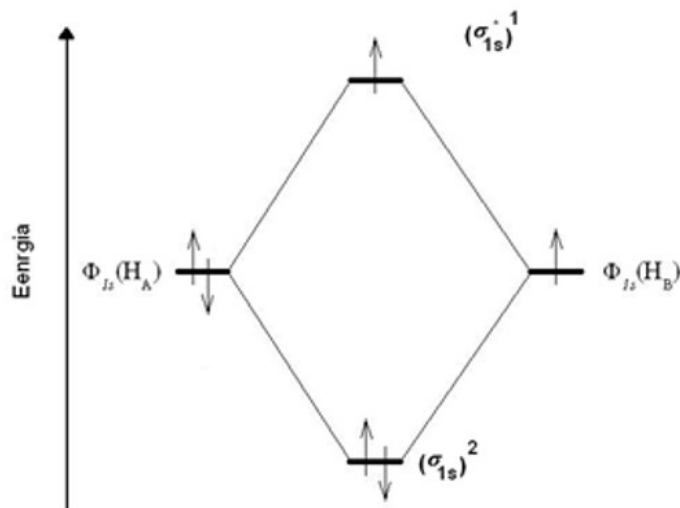
1) Escreva a configuração eletrônica do íon  $\text{H}_2^-$  de acordo com a TOM, desenhe o diagrama de energia e determine a ordem de ligação da molécula.

### Solução:

A princípio, determine o número de elétrons de valência de cada átomo e distribua esses elétrons no diagrama de orbitais moleculares semelhante ao mostrado na Figura 3. Como existem três elétrons devido a carga negativa, facilmente percebemos que configuração para o ânion  $\text{H}_2^-$  e semelhante a mostrada para a molécula do  $\text{He}_2^+$ . Logo temos:



Fazendo a distribuição dos três elétrons no diagrama de energia temos:



Finalmente aplicando o n° de elétrons oriundo da configuração eletrônica do  $H_2^-$  à equação (5) determinamos que a ordem de ligação é 0,5. Logo podemos afirmar que o ânion  $H_2^-$  pode existir em condições experimentais especiais.



### AUTO-AVALIAÇÃO

- 1) Explique e ilustre a formação dos orbitais moleculares ligantes e anti-ligantes?
- 2) Mostre a configuração eletrônica do íon  $H_2^+$  desenhe o diagrama de energia e compare a OL com desse íon com  $He_2^+$ ,  $H_2^-$ . Podemos esperar que o íon  $H_2^+$  exista? A ligação química H—H é mais forte ou mais fraca no  $H_2^+$  em comparação com o  $H_2$ ? Justifique a sua resposta.
- 3) Considere da molécula do  $Li_2$ . Justifique o motivo da interação dos orbitais 1s e 2s, apesar de possuírem a mesma simetria, pode ser desprezada. Desenhe o diagrama de energia para a molécula do  $Li_2$  considerando apenas a camada de valência. O último elétron deve ocupar um orbital do tipo  $u$  ou  $g$ ? Justifique a sua resposta.
- 4) De forma aproximada trace uma linha horizontal e coloque dois pontos para representar os átomos A e B. Desenhe um esboço das funções de onda  $\Psi^{21s}$  centrada em A e B. Onde está localizada a região de maior e menor probabilidade do elétron ser encontrado? Estas regiões têm algum significado para formação da ligação química? Justifique a sua resposta.
- 5) Escreva a configuração eletrônica do estado fundamental das seguintes possíveis moléculas. Qual seria a natureza da ligação química?

- a)  $\text{Be}_2$
  - b)  $\text{N}_2^{2-}$
  - c)  $\text{Ne}_2$
  - d)  $\text{Ne}_2^+$
- 6) As energias de dissociação  $D_0$  do  $\text{O}_2$  e  $\text{O}_2^+$  são 493,6 e 642,9 kJ/mol respectivamente. Descreva o tipo de ligação esperada para cada um. Estime se o valor da energia de dissociação na molécula do  $\text{N}_2^+$  é maior ou menor que no  $\text{N}_2$ .
- 7) Considere as configurações do estado fundamental para as moléculas diatômicas homonucleares do  $\text{Li}_2$  ao  $\text{Ne}_2$ , e faça uma correlação com as seguintes características: Ligação tripla; Ligação  $\pi$ ; Ligação simples sigma  $\sigma$ ; Paramagnética; Diamagnética e Ligação dupla



### PRÓXIMA AULA

Aplicação da Teoria do Orbital Molecular para moléculas diatômicas homonucleares e heteronucleares.

### REFERÊNCIAS

1. MAHAN, B. M.; MYERS, R. J. **Química um curso universitário**. 4ª Edição, São Paulo, Editora Edgard Bücher LTDA, 1995.
2. SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; LANGFORD, C. H. **Inorganic Chemistry**. 2ª edition, Oxford, Oxford University Press. 1994.
3. BARROS, H.L.C. **Química inorgânica, uma introdução**. Belo Horizonte: SEGRAC, 1995.
4. LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão concisa**. 5ª Edição, Editora Edgard Blücher, 1997.
5. ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química. Questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 3ª Edição, Editora Bookman, 2006.
6. BROWN, T. L.; LEMAY JR, H. E.; BURSTEN, B. E.; MURPHY, C. J. **Chemistry: The Central Science**. 11th Edition, Pearson Education Ltd. 2009.