

Aula 8

APLICAÇÃO DA TEORIA DO ORBITAL MOLECULAR

META

Aplicar a Teoria do Orbital Molecular para moléculas homonucleares e heteronucleares diatômicas.

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:
Descrever a TOM em moléculas diatômicas homonucleares e heteronucleares;
Estimar a energia dos orbitais moleculares;
Discutir as propriedades paramagnéticas e diamagnéticas das moléculas.

PRÉ-REQUISITOS

Fundamentação teórica da TOM;
Simetria de Orbitais Atômicos e suas energias.

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 um 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.

MOLÉCULAS DIATÔMICAS HOMONUCLEARES

Teoria do Orbital Molecular para Moléculas Diatômicas Homonucleares.

Na aula anterior discutimos as características de dois orbitais de menor energia de moléculas como H_2 , He_2^+ e H_2^+ . Vimos que quando duas funções de onda de $1s$ se somam elas contribuem para o aumento da densidade eletrônica entre os dois núcleos. Esta contribuição reduz o potencial coulômbico da molécula, logo o elétron ocupa um orbital molecular ligante. No entanto, quando ocorre à subtração entre as funções de onda $1s$ elas se cancelam no espaço internuclear, conseqüentemente é produzido um plano nodal. Ao elevarmos a função de onda do orbital molecular ao quadrado, a **densidade de probabilidade** resultante é sempre positiva em qualquer lugar do espaço, menos no plano nodal. A ausência de densidade eletrônica na região internuclear provoca um aumento da energia potencial do sistema, logo não há formação de ligação química. Fica claro que a esta última descrição se refere a um orbital molecular antiligante.

Uma vez que sabemos a diferença na formação dos orbitais moleculares, ligante e antiligante, podemos estender este conhecimento para de-

escrever moléculas diatômicas homonucleares do segundo período da tabela periódica e assim por diante. Inicialmente, devemos ter claro que os orbitais atômicos das camadas internas (orbitais de caroço) são fortemente atraídos pelo núcleo, portanto pouco afetados, mesmo seus átomos estando livres ou participando de uma ligação química. Desta maneira, consideramos que os elétrons que ocupam orbitais de caroço são não-ligantes e focaremos apenas para os elétrons que ocupam os orbitais de valência.

O procedimento para a combinação de funções de onda 2s é similar ao descrito anteriormente para a molécula do H₂, como podemos observar nas equações (1) e (2).

$$\Psi = c_A \Phi_{2s}(H_A) + c_B \Phi_{2s}(H_B) \quad (1)$$

$$\Psi = c_A \Phi_{2s}(H_A) - c_B \Phi_{2s}(H_B) \quad (2)$$

A formação desses dois orbitais moleculares, oriundos das funções de onda 2s, pode ser observado na Figura 1.

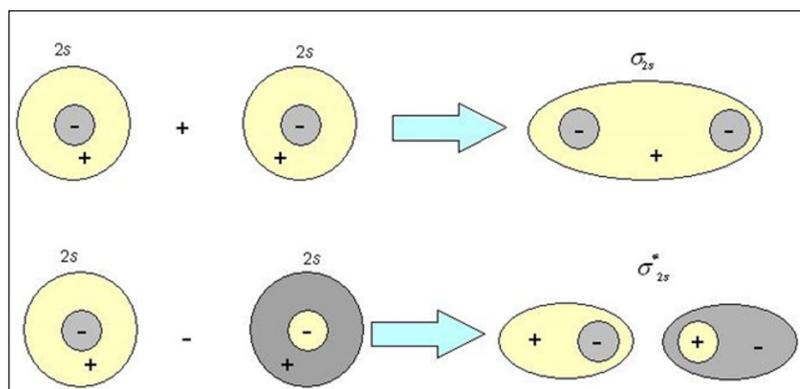


Figura 1: Orbitais Moleculares, Ligante e Antiligante formados pela combinação de orbitais 2s

Note que os orbitais atômicos 2s apresentam um plano nodal cercado os núcleos, diferenciando-os dos orbitais 1s.

Vimos também, que para combinarmos as funções de onda dos orbitais $2p_z$, $2p_x$ e $2p_y$ precisamos levar em consideração suas respectivas simetrias ao redor do eixo z. A combinação de um par orbitais atômicos $2p_z$ que possuem simetria cilíndrica, conduz a outro par de orbitais moleculares σ_{2p} e σ_{2p}^* . Nas combinações das funções de onda dos orbitais 2p precisamos ter o cuidado de considerarmos os sinais dos dois lóbulos da função de onda. Na Figura 2 podemos observar a formação dos orbitais moleculares σ_{2p} e σ_{2p}^* .

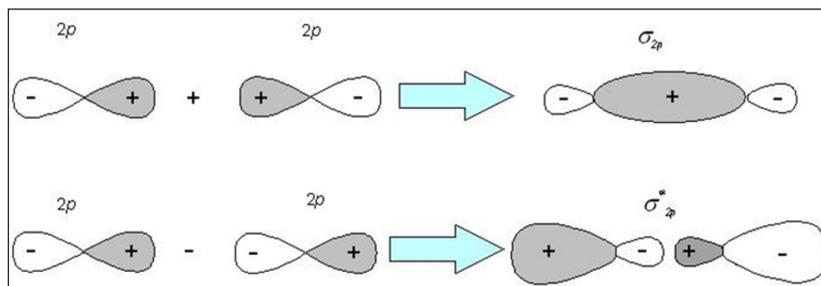


Figura 2: Orbitais Moleculares, Ligante e Antiligante formados pela combinação de orbitais $2p$.

Conforme relatado anteriormente, a formação de orbitais moleculares π ocorre da combinação lateral de funções dos orbitais $2p_x$ e $2p_y$. A representação gráfica da formação dos orbitais moleculares π_{2p} e π^*_{2p} é mostrado na Figura 3.

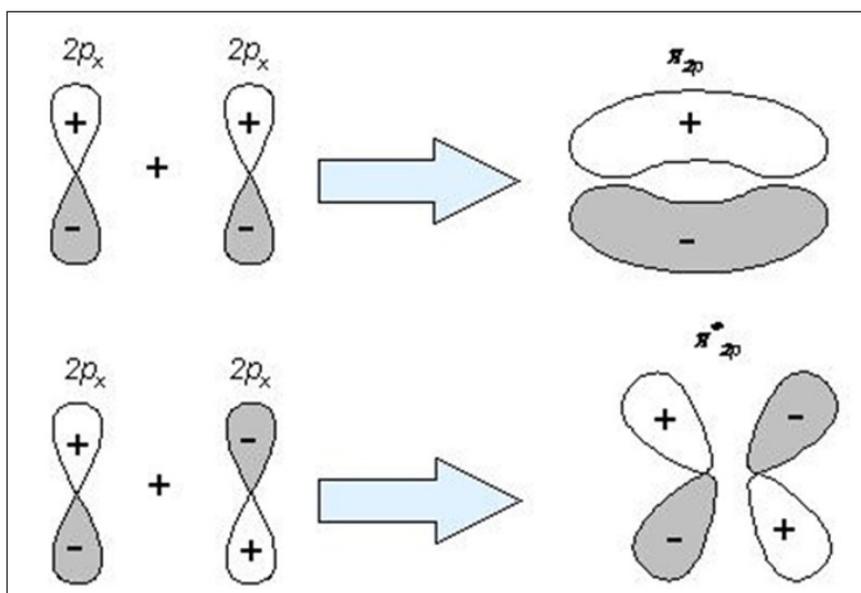


Figura 3: Orbitais Moleculares π , Ligante e Antiligante, formados pela combinação de orbitais $2p_x$.

O orbital molecular π ligante possui um plano nodal localizado no plano xy , porém na região internuclear existe aumento da densidade eletrônica. Enquanto o orbital molecular π antiligante possui um plano nodal nos núcleos e outro na região internuclear. Podemos aplicar argumentos análogos para explicar a formação dos orbitais moleculares π da combinação dos orbitais atômicos $2p_y$.

Resumidamente podemos descrever o procedimento empregado para descrever moléculas diatômicas em termos de orbitais moleculares da seguinte maneira:

- a) A combinação de N orbitais atômicos, leva a formação de N orbitais moleculares. No segundo período da tabela periódica, $N=8$
- b) Os Orbitais são classificados de acordo com a simetria em dois tipos, σ e π .
- c) Os quatro orbitais π forma dois pares de orbitais degenerados, ligantes e antiligantes.
- d) A energia dos orbitais moleculares é fortemente influenciada pelas energias dos orbitais atômicos.

Um aspecto importante está relacionada a ordem crescente de energia dos orbitais moleculares. A descrição quantitativa dessas energias é obtida a partir de experimentos de Espectroscopia Fotoeletrônica e de cálculos computacionais. A Figura 4 mostra um esquema crescente de energia dos orbitais moleculares para algumas moléculas diatômicas homonucleares.

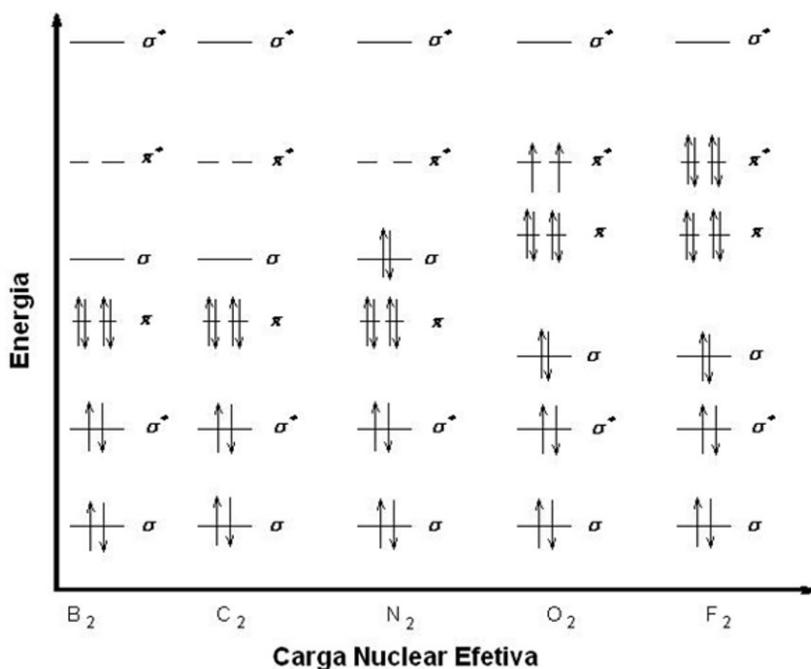


Figura 4: Ordem crescente de energia dos Orbitais Moleculares de moléculas diatômicas homonucleares do segundo período da tabela periódica. (Fonte: Referência 2)

Podemos observar que da molécula do Li_2 até o N_2 temos uma seqüência, em termos de energia, de orbitais moleculares, enquanto nas moléculas do O_2 e do F_2 ocorre uma inversão na ordem. A partir das energias dos orbitais moleculares mostradas na Figura 16, temos dois padrões de diagrama de energia, Figuras 5.

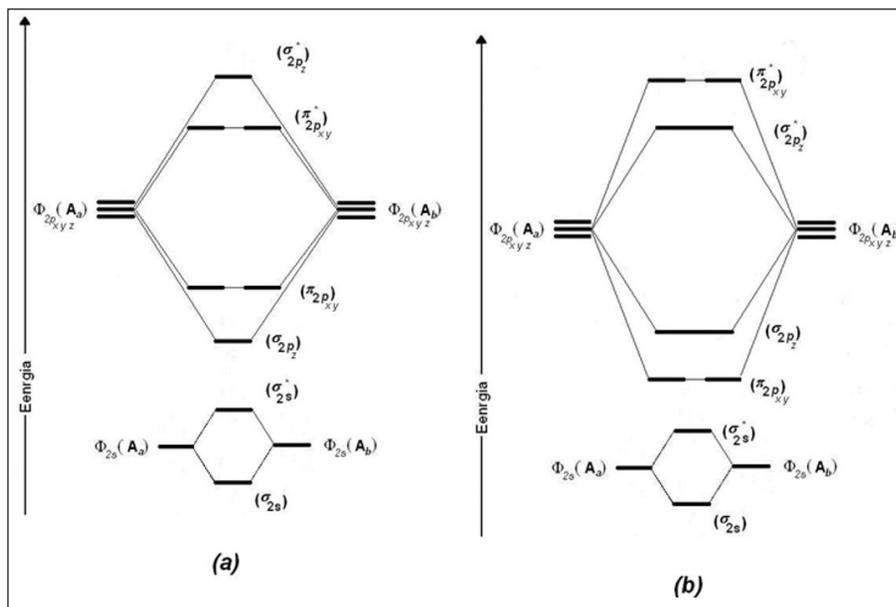
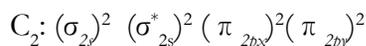


Figura 5: Diagrama de Energia dos Orbitais Moleculares de moléculas diatômicas homonucleares. (a): F_2 e O_2 ; (b): Li_2 , Be_2 , B_2 , C_2 e N_2 .

Esta mudança nas energias dos orbitais moleculares, mostrada nas Figuras 4 e 5, ocorre devido ao aumento da separação dos orbitais atômicos $2s$ e $2p$ ao longo do 2º Período, causado pelo crescimento da carga nuclear efetiva sobre os orbitais de fronteira do F_2 e O_2 . Nas moléculas Li_2 , Be_2 , B_2 , C_2 e N_2 , o orbital σ_{2p} fica um pouco acima, em energia, dos orbitais π_{2p} . Este comportamento é reflexo da repulsão entre os elétrons que ocupam o orbital σ_{2s}^* , e os elétrons do orbital σ_{2p} . Esta interação repulsiva causa a elevação da energia do orbital σ_{2p} , pois, tanto os elétrons do orbital σ_{2s}^* , quanto os do orbital σ_{2p} tendem a ocupar o mesmo lugar no espaço. Esse efeito é minimizado nas moléculas tidas como pesadas, O_2 e F_2 , pois a elevada carga nuclear efetiva dos átomos de flúor e oxigênio atrai os orbitais $2s$ para regiões próximas ao núcleo. Portanto, os elétrons do orbital σ_{2s}^* não interagem significativamente com os que ocupam o σ_{2p} .

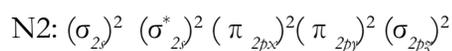
Diante do que foi discutido, podemos a partir de agora examinar a estrutura eletrônica das moléculas apresentadas acima. A primeira molécula a ser discutida será o B_2 , dos seus 6 elétrons de valência 4 ocupam os orbitais σ_{2s} e σ_{2s}^* e há somente um elétron em cada orbital π_{2py} e π_{2px} . Como são orbitais ligantes, e como em todos os níveis de energia mais baixos os elétrons antiligantes compensam exatamente os elétrons ligantes, a ordem de ligação é 1. (Podemos chamar a ligação de ligação simples, porém é mais adequado considerarmos como duas meias ligações) Observe que os orbitais π_{2py} e π_{2px} têm igual energia, e assim, os dois elétrons. A base experimental para essa configuração provém das medidas magnéticas: B_2 é **paramagnético**, e as medidas indicam que dois elétrons desemparelhados estão presentes na molécula.

A molécula do C_2 tem dois elétrons a mais que a molécula do B_2 que são adicionados aos orbitais π_{2py} e π_{2px} completando-os. Todos os elétrons estão agora emparelhados logo a molécula do C_2 não é diamagnética. A ordem da ligação no C_2 é 2, pois existem quatro elétrons ligantes a mais na molécula. A configuração eletrônica da camada de valência para o C_2 é mostrada abaixo.



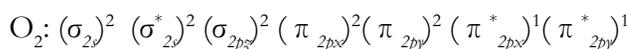
A molécula do C_2 apenas foi detectada a altas temperaturas. A temperatura ambiente, o carbono existe principalmente em duas formas sólidas, grafite e diamante, cada um em retículo covalente.

A molécula do N_2 tem um conjunto de seis elétrons de ligação que ocupam os orbitais π_{2px} , π_{2py} e σ_{2pz} , dando ao N_2 a seguinte configuração:



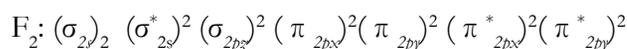
A ordem de ligação do N_2 é igual a 3. As medidas magnéticas confirmam que a molécula do N_2 não possui elétrons desemparelhados.

A molécula de O_2 possui dois elétrons a mais que a molécula de N_2 e sua configuração eletrônica da molécula do O_2 esta mostrada abaixo



Podemos perceber os dois elétrons que ocupam orbitais antiligantes, contribuem para redução da ordem de ligação de 3, no N_2 , para 2 no O_2 . O valor mais baixo da ordem de ligação é consistente com o fato de O_2 ter uma energia de ligação menor e uma distância de ligação maior que o N_2 . Outra contribuição importante da TOM é conseguir mostrar a molécula do O_2 é paramagnética, devido a presença de dois elétrons desemparelhado. Sem dúvida este é o grande diferencial da TOM em relação a TLV.

Por fim, a molécula do F_2 possui os orbitais π_{2px}^* e π_{2py}^* totalmente preenchido, logo a ordem de ligação é 1. Isto está de acordo com os dados experimentais determinados para a energia e o comprimento da ligação, pois ambos são aqueles esperados para uma ligação simples. Além disso, F_2 mostra ser diamagnético, o que é consistente com a ausência de elétrons desemparelhados. A configuração do F_2 pode ser observada logo a seguir.



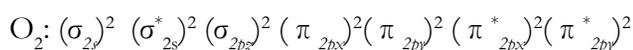
O orbital molecular ocupado mais alto, (HOMO= Highest Occupied Molecular Orbital) é o orbital molecular que de acordo com o princípio de preenchimento é o último a ser ocupado. O LUMO (Lowest Occupied Molecular Orbital), Orbital molecular vazio mais baixo é o próximo

orbital molecular de maior energia. Observe a Figura 4, na molécula do O₂ o LUMO é um orbital σ_{2p}^* e seu HOMO é um orbital do tipo π_{2p} . Na molécula do B₂ o HOMO é um orbital π_{2p} , enquanto seu HOMO é σ_{2p} .

Exemplo: Escreva configuração eletrônica do estado fundamental, identifique se é diamagnética ou paramagnética e calcule a ordem de ligação das seguintes moléculas:

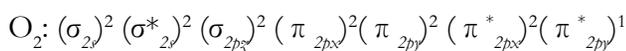
- peróxido, O₂²⁻;
- superóxido, O₂⁻.

Solução: A molécula do O₂ possui 12 elétrons de valência, logo a molécula do peróxido possui 2 elétrons a mais. Desta forma a configuração eletrônica do peróxido é:



Os dois elétrons a mais devem ocupar os orbitais antiligantes $\pi_{2p_x}^*$ e $\pi_{2p_y}^*$ logo a ordem de ligação da molécula do O₂²⁻ é igual 1. Além disso, como não há elétrons desemparelhados a molécula do peróxido é diamagnética.

A molécula do superóxido tem 1 elétron a mais que a molécula do O₂ logo sua configuração eletrônica é:



A OL é 1,5 indicando a presença de 1 ligação simples e outra semi-ligação. A molécula do O₂⁻ é paramagnética pois possui 1 elétron desemparelhado. **Teoria do**

Orbital Molecular para Moléculas Diatômicas Heteronucleares

A TOM, para moléculas diatômicas heteronucleares, apresenta aspectos diferenciados daqueles discutidos em moléculas diatômicas homonucleares, pois a contribuição dos orbitais atômicos é desigual em moléculas heteronucleares. A forma de um orbital molecular de uma molécula diatômica heteronuclear pode ser observado na equação (3).

$$\Psi = c_A \Phi_{2s}(A) + c_B \Phi_{2s}(B) \quad (3)$$

Podemos observar que a descrição similar ao das moléculas homonucleares, no entanto as contribuições de cada orbital atômico para formação do orbital molecular são diferentes, ou seja, $c_A \neq c_B$. Se $(c_A)^2$ é maior que $(c_B)^2$ temos que o orbital molecular formado tem uma maior contribuição do orbital atômico do átomo A. Conseqüentemente, o elétron que ocupa o orbital molecular tem maior probabilidade de ser encontrado próximo ao

átomo A, ou seja, uma molécula diatômica heteronuclear é polar. A Figura 6 ilustra o diagrama de energia para uma molécula diatômica heteronuclear.

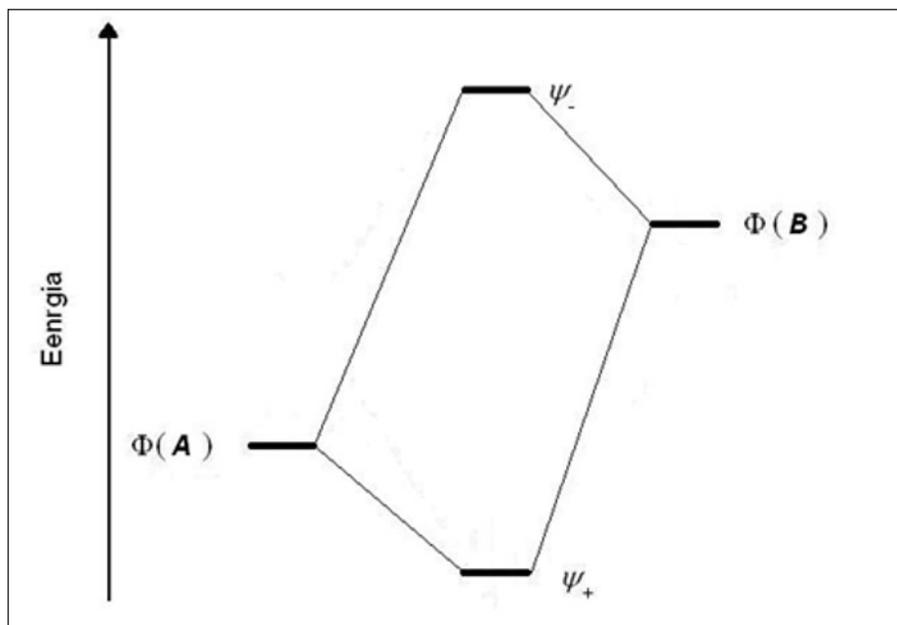


Figura 6: Diagrama de Energia dos Orbitais Moleculares de uma hipotética molécula diatômica heteronuclear. O orbital ligante Ψ_+ tem maior contribuição do átomo mais eletronegativo A, enquanto o orbital antiligante Ψ_- tem maior caráter do átomo B.

Normalmente, a contribuição para o orbital molecular ligante é proveniente do átomo mais eletronegativo e o átomo menos eletronegativo normalmente contribui mais para formação do orbital molecular antiligante. Podemos perceber que a diferença de eletronegatividade entre os átomos define o grau de contribuição de cada um para formação dos orbitais moleculares. Em geral, átomos eletronegativos possuem os orbitais atômicos de menor energia, pois estes se encontram mais próximos ao núcleo.

Discutimos anteriormente que a diferença de energia entre orbitais atômicos é um fator importante para construção de orbitais moleculares, pois à medida que a diferença de energia dos orbitais atômicos aumenta, menor será o grau de interação dos orbitais atômicos. Contudo, não podemos generalizar que as ligações químicas em uma molécula do tipo A—B são mais fracas que em uma molécula A—A, pois fatores como tamanho do orbital e a distância de aproximação também são importantes.

Vamos usar como exemplo a molécula do ácido fluorídrico, HF. Na Figura 7 está exposto o diagrama de energia dos orbitais moleculares do HF.

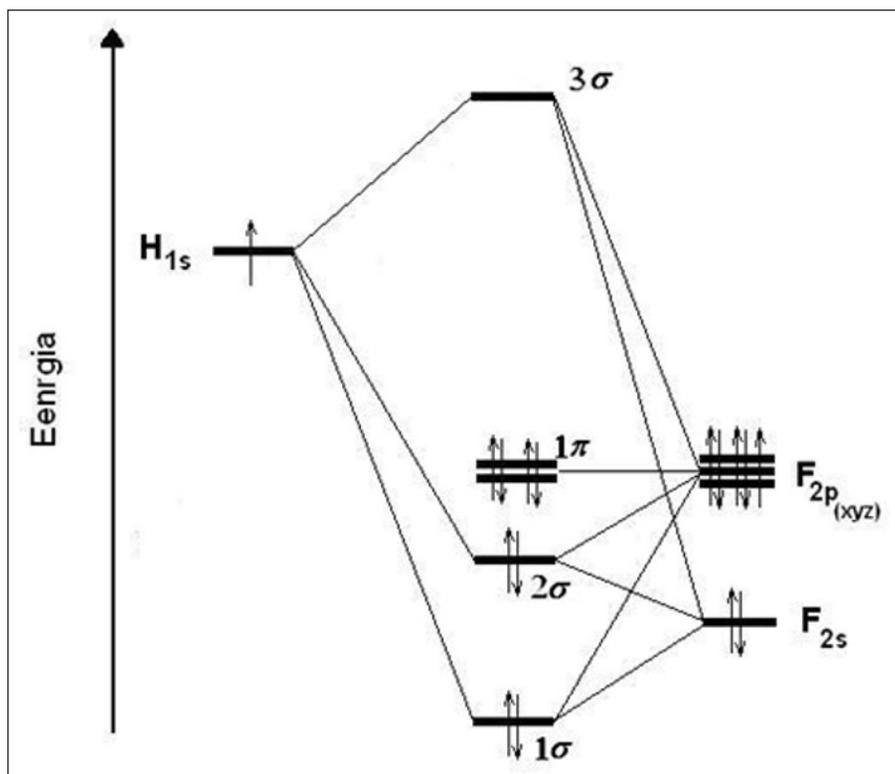
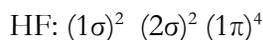


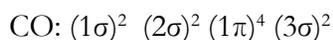
Figura 7: Diagrama de Energia dos Orbitais Moleculares para a molécula do HF.

Podemos observar na Figura 7 que o orbital 1σ tem caráter predominante do orbital atômico $2s$. O orbital molecular 2σ é em grande parte anti-ligante e está confinado mais próximo ao átomo de flúor. Os 4 elétrons que ocupam os orbitais 1π são denominados como não-ligantes, pois exclusivos do átomo flúor. Orbital 3σ tem alto grau do orbital atômico do átomo de hidrogênio $1s$ e devido a sua elevada energia trata-se de um orbital molecular anti-ligante. Desta maneira a configuração eletrônica do HF é:



Um ponto essencial de nós observarmos é que todos os eletros da molécula do HF estão confinados em orbitais moleculares predominantemente do átomo de flúor, isto caracteriza que a molécula do HF é polarizada, com uma carga parcial negativa no átomo de flúor e outra oposta (positiva) no átomo de hidrogênio.

Agora vamos tratar de moléculas um pouco mais complicadas que o HF. Um bom exemplo é a molécula do monóxido de carbono, CO. O diagrama de energia da molécula de CO está mostrado na Figura 8 e a configuração eletrônica do estado fundamental é:



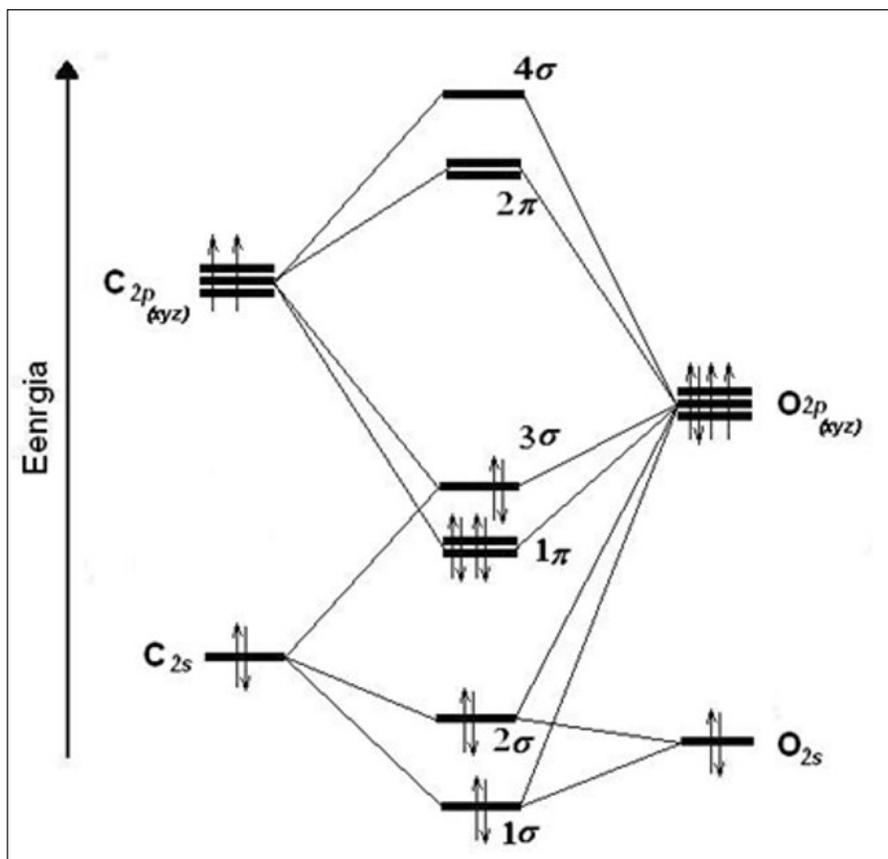


Figura 8: Diagrama de Energia dos Orbitais Moleculares para a molécula do CO.

A ordem de ligação do CO é igual 3, configurando uma tripla ligação. Também podemos identificar na Figura 18 que o HOMO do CO está localizado no orbital 3σ , o qual em grande parte é devido ao par isolado de elétrons não-ligante no átomo de carbono. O LUMO consiste no par degenerado de orbitais π antiligantes (2π). Essa combinação de orbitais de fronteira na molécula do CO é importante. Veremos em discussões futuras que este arranjo de orbitais explica a formação de ligações coordenadas entre o CO e metais de transição, onde o par de elétrons que ocupa o HOMO participa da formação de uma ligação σ enquanto o LUMO atua como receptor de elétrons π do átomo metálico.

CONCLUSÃO

Ao final desta aula você deverá ser capaz de:

- Descrever a TOM para moléculas diatômicas homonucleares e heteronucleares;
- Avaliar o efeito das propriedades periódicas nas energias dos orbitais moleculares;

- Estimar as propriedades diamagnéticas e paramagnéticas de algumas moléculas;
- Avaliar a diferença de energia dos orbitais moleculares em moléculas diatômicas heteronucleares.



RESUMO

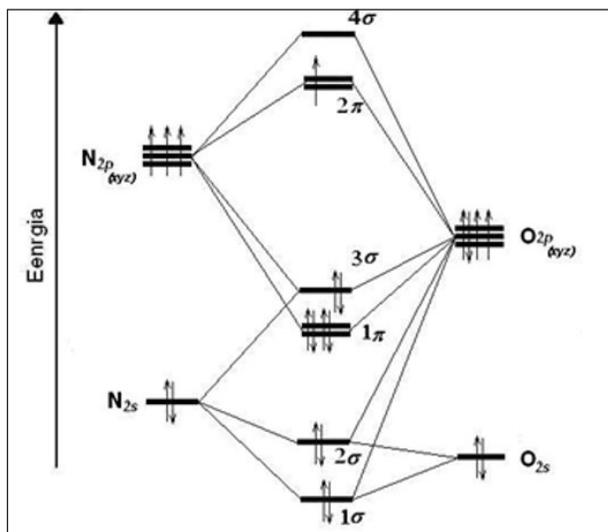
Na teoria do orbital molecular (TOM) enfatizamos sua aplicação para moléculas diatômicas homonucleares e heteronucleares. O efeito da carga nuclear efetiva na energia dos orbitais atômicos influencia na configuração eletrônica de moléculas diatômicas homonucleares leves e pesadas. Definimos ordem de ligação para as moléculas, além disso abordamos a TOM aplicada a moléculas diatômicas heteronucleares. Avaliamos também o efeito da eletronegatividade na energia dos orbitais moleculares e definimos orbitais HOMO e LUMO.



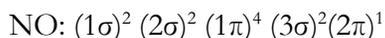
ATIVIDADES

1) Escreva a configuração eletrônica do composto NO e determine se ele é diamagnético ou paramagnético. Admita que o diagrama de energia dos orbitais moleculares do NO é semelhante ao CO.

Solução: A molécula do NO tem ao todo 11 elétrons a serem distribuídos nos orbitais moleculares. Distribuindo os 11 elétrons no diagrama de energia temos:



A configuração eletrônica do NO é:



A ordem de ligação da molecular do NO é 2,5. Isto indica que a molécula do NO tem duas e meia ligações. Esse diagrama nos permite observar que o elétron desemparelhado tem maior caráter nitrogênio, consequentemente a molécula de paramagnética.

AUTO-AVALIAÇÃO

- 1) Faça o diagrama de energia dos orbitais moleculares das espécies abaixo. Qual a ordem de ligação? Esta molécula é paramagnética ou diamagnética?
 - a) N_2
 - b) O_2^-
- 2) Faça o diagrama de energia dos orbitais moleculares das espécies abaixo. Qual a ordem de ligação? Esta molécula é paramagnética ou diamagnética?
 - a) NO
 - b) CO
 - c) NO^+
- 3) Justifique a seguinte afirmação utilizando a Teoria do Orbital Molecular: “A molécula de oxigênio (O_2) é paramagnética”. Dados: O(8).
- 4) Represente o diagrama de energia dos orbitais moleculares do íon superóxido O_2^- . Qual a ordem de ligação? Esta molécula é paramagnética ou diamagnética?
- 5) Determine a ordem de ligação do OM da molécula de S_2 e compare o valor com a orden de ligação determinada pela estrutura de Lewis. Dados: S (16).
- 6) Cabeto de cálcio, CaC_2 , contem o íon acetilida C_2^{2-} . Comparando o íon C_2^{2-} com a molécula C_2 pela teoria dos orbitais moleculares qual é mais estável e por quê?
- 7) O óxido nítrico (NO), é um composto de grande importância medicinal e biológica. Escreva o diagrama de energia dos orbitais moleculares do cátion NO^+ . Qual a ordem de ligação? Esta molécula é paramagnética ou diamagnética? N (Z= 7), O (Z= 8).



PRÓXIMA AULA

Os conceitos que fundamentam a formação da ligação metálica será abordada na próxima aula.

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.