

Ligação Covalente: Teoria do Orbital Molecular

Química Geral Teórica

Prof. Guilherme Duarte, Ph. D.

1 Orbitais moleculares são formados a partir de orbitais atômicos

Vimos na última aula que elétrons podem ser compartilhados entre átomos para formar ligações covalentes: para “completar o octeto”, dois átomos fazem uma ligação química em que os elétrons são compartilhados, permitindo que as camadas de valência de cada átomo atinja uma configuração eletrônica estável. Essa explicação, apesar de bastante útil, é uma aproximação bastante grosseira dos mecanismos reais por trás da formação da ligação química. Da mesma forma que é mais produtivo estudar as propriedades de átomos usando os conceitos de orbitais atômicos, as propriedades eletrônicas de moléculas são melhores percebidas por meio do estudo de orbitais moleculares.

A Teoria do Orbital do Molecular (TOM), explica a formação de ligações químicas como a combinação linear de orbitais atômicos. Para a TOM, por exemplo, a molécula de H_2 , uma das moléculas mais simples em toda a química, é formada quando os orbitais atômicos de um átomo de hidrogênio se combinam com os orbitais atômicos de outro átomo de hidrogênio. Segundo a TOM, a **combinação de N orbitais atômicos deve originar N orbitais moleculares**, o que permite a descrição da ligação covalente da molécula de H_2 como combinação de dois orbitais $1s$, um sobre cada átomo:

$$\psi_{\text{orbital molecular}}(H_2) = c_1 \cdot \psi_{1s}(H_a) + c_2 \cdot \psi_{1s}(H_b), \quad (1)$$

em que H_a e H_b são os átomos de hidrogênio de interesse e c_1 e c_2 são os coeficientes da combinação linear, cujo valor exato não nos interessa neste curso mas que, lembrando que $|\psi|^2$ é a densidade de probabilidade, estão relacionadas a contribuição do orbital na formação da ligação. Como os átomos de hidrogênio são idênticos, os valores absolutos de c_1 e c_2 deverão ser iguais, mas não os seus sinais. Da mesma forma que ondas sonoras e luminosas podem sofrer interferências construtivas ou destrutivas (Figura 1), **funções de onda também podem interferir construtivamente ou destrutivamente** entre si.

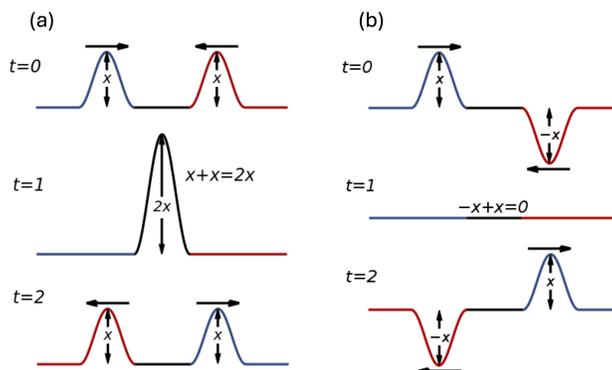


Figura 1: Duas ondas viajando em sentido contrário se encontram no meio do caminho, causando o fenômeno da interferência. Em (a) ocorre uma interferência construtiva pois as ondas estavam em fase; em (b) ocorre uma interferência destrutiva pois as ondas estavam fora de fase. O mesmo conceito se aplica à combinação de orbitais atômicos para a formação de orbitais moleculares.

Lembrando que dois orbitais atômicos dão origem a dois orbitais moleculares, caso c_1 e c_2 tenham o mesmo sinal ($c_1 = c_2$), dizemos que a interferência é construtiva e as funções de onda se sobrepõem:

$$\psi_{\text{construtiva}}(\text{H}_2) \sim \psi_{1s}(\text{H}_a) + \psi_{1s}(\text{H}_b). \quad (2)$$

Caso c_1 e c_2 tenham sinais opostos ($c_1 = -c_2$), dizemos que a interferência é destrutiva e as funções de onda se subtraem:

$$\psi_{\text{destrutiva}}(\text{H}_2) \sim \psi_{1s}(\text{H}_a) - \psi_{1s}(\text{H}_b). \quad (3)$$

As combinações acima geram, respectivamente, os **orbitais ligante e antiligante** da molécula de H_2 . Por serem frutos de uma sobreposição frontal dos orbitais, eles ganharam a denominação σ e σ^* , respectivamente, como mostra a Figura 2 para o caso do íon-molécula de H_2^+ , um produto da interação de H_2 com radiação ionizante. Perceba que o orbital σ têm um ponto mínimo, indicando

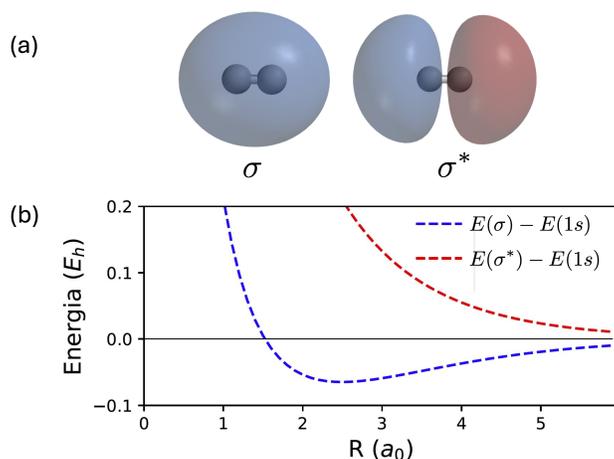


Figura 2: (a) Orbitais ligante (σ) e antiligante (σ^*) da molécula de H_2^+ . (b) Energia relativa dos orbitais moleculares em relação à energia dos orbitais 1s dos átomos de hidrogênio isolados.

que a ligação é estável naquele comprimento de ligação, sendo responsável pela estabilidade da molécula de H_2^+ . Observe que o orbital σ^* não tem mínimo de energia, indicando que não é ele a causa da estabilidade da molécula, e que as energias de ambos orbitais se aproxima à medida que os núcleos se afastam, indicando que a ligação química se dissocia quando os núcleos estão distantes. Esse mesmo raciocínio se aplica à moléculas multieletrônicas.

2 Tipos de orbitais moleculares

Conforme vimos na seção anterior, orbitais atômicos se sobrepõem para formar orbitais moleculares que podem estabilizar a molécula e indicar a formação de uma ligação química. Apesar disso, nem toda sobreposição leva a formação de orbitais moleculares: orbitais atômicos sofrer sobreposição frontal ou sobreposição lateral. No primeiro caso, temos a formação de orbitais do tipo σ (Figura 3). Observe que dois orbitais atômicos formam dois orbitais moleculares e que, conforme discutido na Figura 2, o orbital σ^* tem energia mais alta, ficando desocupado após a devida distribuição dos elétrons. O orbital s não possui nós atravessando o núcleo e suas combinações com outros orbitais s podem ser em fase, gerando um orbital molecular sem nós na linha entre os núcleos, σ , ou fora

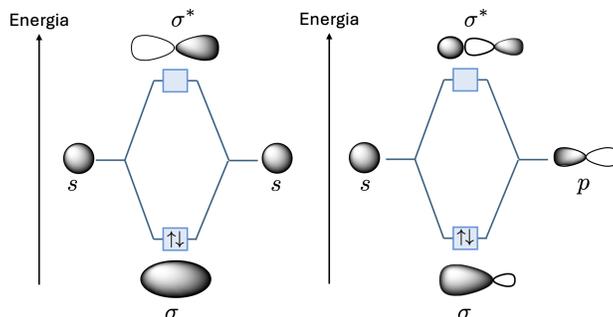


Figura 3: Orbitais σ formados pela sobreposição frontal de dois orbitais s , à esquerda, e um orbital s e um p , à direita.

de fase, gerando um orbital molecular com um nó entre os dois núcleos, σ^* . O orbital antiligante, como não tem densidade eletrônica na região entre os núcleos, não conduz à formação da ligação, como sugeriu a Figura 2. O mesmo raciocínio pode ser aplicado aos orbitais σ e σ^* formados pela sobreposição frontal de orbitais s e p e de dois orbitais p (Figuras 3 e 4 à esquerda).

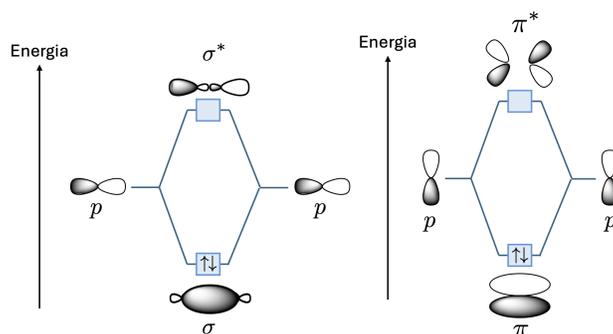


Figura 4: Orbitais σ formados pela sobreposição frontal de dois orbitais p , à esquerda, e orbitais π formados pela sobreposição lateral de orbitais p , à direita.

Note que na sobreposição construtiva, o número de nós dos orbitais atômicos originais se conservam enquanto nas sobreposições destrutivas, o número de nós dos orbitais moleculares é igual a um mais a soma dos nós dos orbitais atômicos ($1 + \text{soma dos nós atômicos}$). É importante perceber que, de forma geral, quanto mais nós, maior a probabilidade de estarmos analisando um orbital de energia mais elevada.

3 Ligação covalente X Ligação iônica

A Teoria do Orbital Molecular é uma teoria bastante versátil que permite que identifiquemos o caráter das ligações por meio da simples inspeção dos orbitais moleculares. Sabemos, de aulas anteriores que o caráter iônico de uma ligação depende das energias de ionização e das afinidades eletrônicas das espécies envolvidas na formação da ligação. Essas propriedades, assim como a eletronegatividade, são fundamentalmente relacionadas às energias dos orbitais de valência envolvidos: os elétrons de uma ligação tenderão a ficar mais próximos ao átomo cujos orbitais de valência tiverem energia

mais baixa (estabilização). Em um orbital molecular (ψ_{OM}) descrito por:

$$\psi_{OM} = c_1 \cdot \psi_{OA1} + c_2 \cdot \psi_{OA2}, \quad (4)$$

em que ψ_{OA1} e ψ_{OA2} são orbitais atômicos em átomos distintos. Se ψ_{OA1} tiver uma energia associada parecida com a de ψ_{OA2} , então, nos orbitais ligante e antiligante $|c_1| \approx |c_2|$ e a ligação de maior caráter covalente, ou seja, os orbitais moleculares contarão com participação equitativa dos orbitais atômicos de ambos os átomos (Figura 5, à esquerda). Se ψ_{OA1} tiver uma energia muito menor, isto é, for muito mais estável que ψ_{OA2} , então o orbital ligante, que comportará os elétrons, terá um maior caráter de ψ_{OA1} ($c_1 \rightarrow 1$ e $c_2 \rightarrow 0$). O orbital antiligante, por sua vez, terá um maior caráter de ψ_{OA2} ($c_1 \rightarrow 0$ e $c_2 \rightarrow 1$). Isso indica que os elétrons tenderão a ficar sobre o átomo que contém ψ_{OA1} , indicando um maior caráter iônico à ligação (Figura 5, à direita).

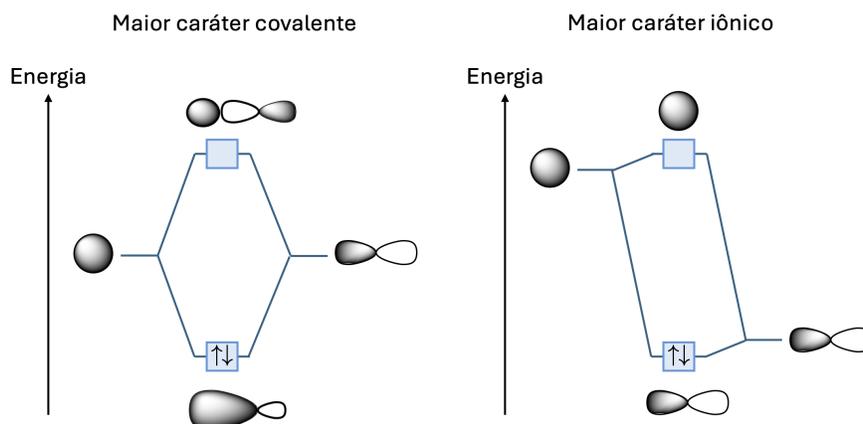


Figura 5: O caráter covalente ou iônico da ligação está relacionado às energias dos orbitais de valência dos átomos participantes da ligação.

4 Propriedades de moléculas a partir da Teoria do Orbital Molecular

A distribuição eletrônica em moléculas é feita de forma idêntica a de espécies atômicas, seguindo o Princípio da Exclusão de Pauli e as regras de Hund. Assim, a distribuição de uma molécula hipotética de Li_2 é $KK(\sigma_g 2s)^2$, onde K representa as camadas atômicas de cada átomo de lítio que não são de valência e o subscrito g indica que são simétricos. Se fosse a molécula de Na_2 , sendo o sódio um átomo do terceiro período da tabela periódica, sua distribuição eletrônica seria $KKLL(\sigma_g 3s)^2$, onde L representa todos os subníveis de número quântico principal igual a 2.

Um fenômeno interessante acontece com a energia dos orbitais $\sigma_g 2p_z$ e $\pi_u 2p$ em espécies diatômicas homonucleares formadas por elementos com três ou menos elétrons no subnível p . Uma das generalizações presentes em alguns livros-texto é que orbitais σ são mais estáveis que orbitais π . Como mostrado na Fig. 6, isso não é observado em Li_2 , Be_2 , B_2 , C_2 e N_2 . Isso se dá ao fenômeno chamado de *s-p mixing*: orbitais moleculares de mesma simetria tem energias próximas o suficiente que permitam interação e subsequente mudança nas energias. No caso das espécies upracitadas, os orbitais $\sigma_g 2s$ e $\sigma_g 2p_z$ interagem causando a estabilização do orbital $\sigma_g 2s$ e desestabilização do

orbital $\sigma_g 2p_z$, o tornando mais energético que os orbitais $\pi_u 2p$. À medida que os números atômicos dos componentes crescem, a carga nuclear efetiva sentida pelos orbitais $\sigma 2s$ se torna muito maior, o que impede que essa combinação aconteça. Por isso que a partir da molécula de O_2 o orbital $\sigma_g 2p_z$ é mais estável. Todo esse raciocínio também pode ser aplicado a moléculas diatômicas heteronucleares.

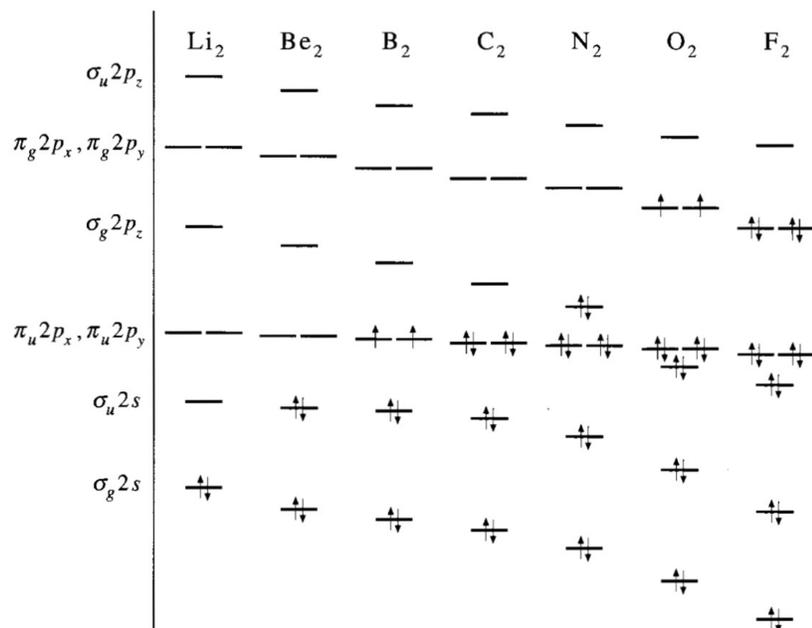


Figura 6: Distribuição eletrônica de espécies diatômicas homonucleares do segundo período da tabela periódica.

micos dos componentes crescem, a carga nuclear efetiva sentida pelos orbitais $\sigma 2s$ se torna muito maior, o que impede que essa combinação aconteça. Por isso que a partir da molécula de O_2 o orbital $\sigma_g 2p_z$ é mais estável. Todo esse raciocínio também pode ser aplicado a moléculas diatômicas heteronucleares.

4.1 A ordem de ligação prediz a estabilidade relativa de moléculas diatômicas.

Observe na Fig. 6 que tanto orbitais ligantes quanto antiligantes são ocupados por elétrons na distribuição eletrônica. Considere as distribuições eletrônicas das moléculas de N_2 , O_2 e F_2 :

$$N_2 : KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u 2s)^2(\pi_u 2p_x)^2(\pi_u 2p_y)^2(\sigma_g 2p_z)^2 \quad (5)$$

$$O_2 : KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u 2s)^2(\sigma_g 2p_z)^2(\pi_u 2p_x)^2(\pi_u 2p_y)^2(\pi_g 2p_x)^1(\pi_g 2p_y)^1 \quad (6)$$

$$F_2 : KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u 2s)^2(\sigma_g 2p_z)^2(\pi_u 2p_x)^2(\pi_u 2p_y)^2(\pi_g 2p_x)^2(\pi_g 2p_y)^2 \quad (7)$$

Podemos traduzir essas distribuições em números de ligações formadas (conforme enxergamos nas estruturas de Lewis) por meio da **ordem de ligação**. Considerando apenas os orbitais moleculares de valência, a ordem de ligação é calculada pela seguinte fórmula:

$$OL = \frac{1}{2} \left[\left(\begin{array}{c} \text{número de elétrons} \\ \text{em orbitais ligantes} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{número de elétrons em} \\ \text{orbitais antiligantes} \end{array} \right) \right]. \quad (8)$$

A molécula de N_2 , então, possui $OL = (1/2)[8 - 2] = 6/2 = 3$, conforme prediz a estrutura de Lewis. A molécula de O_2 , por sua vez, possui $OL = (1/2)[8 - 4] = 4/2 = 2$. A molécula de F_2 ,

para finalizar, possui $OL = (1/2)[8 - 6] = 2/2 = 1$. A Teoria do Orbital Molecular, nesse aspecto, concorda com as estruturas de Lewis, mas pode ainda ir mais longe. Considere o íon O_2^+ :

$$O_2^+ : KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u 2s)^2(\sigma_g 2p_z)^2(\pi_u 2p_x)^2(\pi_u 2p_y)^2(\pi_g 2p_x)^1 \quad (9)$$

A ordem de ligação do íon O_2^+ é $OL = 2.5$, maior que a do O_2 . Essa diferença se reflete em resultados experimentais. O comprimento de ligação da molécula de O_2^+ é de 112.3 pm e possui uma energia de ligação de 625.1 kJ mol⁻¹. A molécula de O_2 , por sua vez, possui comprimento de ligação igual a 121 pm e energia de ligação de 498 kJ mol⁻¹. A ordem de ligação, como podemos ver nesse exemplo, é inversamente proporcional ao comprimento de ligação e diretamente proporcional à energia de ligação. Essa observação pode ser estendida a outros exemplos.

4.2 Paramagnetismo

A Teoria do Orbital Molecular também pode prever propriedades magnéticas das moléculas. Retornando ao exemplo do O_2 , podemos ver na sua distribuição eletrônica (Equação 6) que há dois elétrons desemparelhados nos orbitais $(\pi_g 2p_x)^1(\pi_g 2p_y)^1$, o que implica na existência de comportamento magnético. De fato, de acordo com as regras de Hund, o estado fundamental do oxigênio é um estado com dois spins paralelos em orbitais distintos. É possível observar experimentalmente comportamento magnético da molécula de O_2 . A Teoria do Orbital Molecular permite prever paramagnetismo com respeito aos orbitais moleculares ocupados nas camadas de valência das moléculas.

5 Deslocalização eletrônica

Apesar de termos usado a Teoria do Orbital Molecular para estudar moléculas diatômicas, seu poder está no estudo de sistemas poliatômicos. Devido a dificuldade do problema, normalmente esse estudo é feito via simulações computacionais, com grau de acurácia bom o suficiente para fazer previsões. No nosso caso, nos interessa fazer análises qualitativas com o pouco que já sabemos. Os orbitais de uma molécula poliatômica são resultantes da combinação de orbitais atômicos sobre todos os átomos do sistema:

$$\psi_{OM} = c_1\psi(OA_1) + c_2\psi(OA_2) + c_3\psi(OA_3) + \dots + c_N\psi(OA_N), \quad (10)$$

onde N é o total de átomos da molécula em questão. Como pode ser inferido pela Equação 10, se orbitais atômicos de toda a molécula contribuem para a formação de um orbital molecular, então o orbital resultante estará espalhado por toda a molécula. Dizemos que os elétrons presentes em orbitais moleculares são **deslocalizados**.

A deslocalização explica fenômenos importantes presentes na química. Quando estudamos estruturas de Lewis, vimos que a molécula de benzeno tem estruturas equivalentes (Figura 7, à esquerda) e chamamos esse fenômeno de ressonância. A Teoria do Orbital Molecular explica esse comportamento ao demonstrar que seis orbitais $2p$, um de cada átomo de carbono do anel, contribuem para a formação de um sistema de seis orbitais moleculares do tipo π e seis elétrons estão espalhados pelo anel ao ocupar os orbitais moleculares de energia mais baixa (Figura 7, à direita).

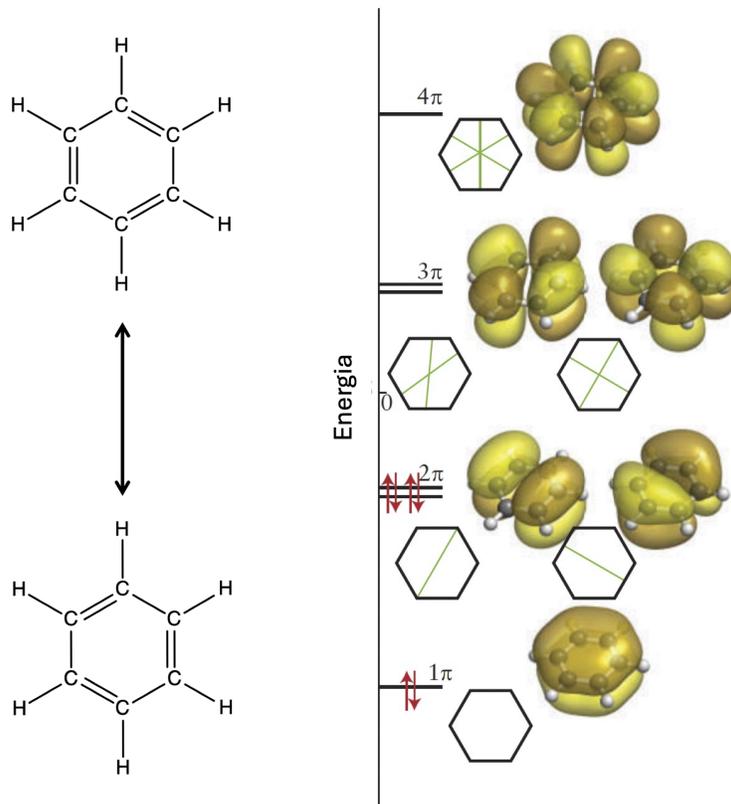


Figura 7: Estruturas de Lewis da molécula de benzeno (C_6H_6) e seus orbitais moleculares. Perceba que os orbitais moleculares estão presentes sobre todos os átomos do anel benzênico. Adaptado de Atkins, Jones e Laverman, *Chemical Principles: The Quest for Insight, 7th edition*.

Podemos analisar o efeito da deslocalização eletrônica por meio da análise das energias dos orbitais moleculares. A molécula de etileno (C_2H_4), por exemplo, tem um orbital π em sua valência. Chamamos o orbital de energia mais alta ocupado de **HOMO** (*Highest Occupied Molecular Orbital*). A diferença de energia entre o orbital HOMO e o primeiro orbital desocupado, o qual chamamos de **LUMO** (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), é de $173 \text{ kcal mol}^{-1}$ (Figura ??, cima). Para excitar um elétron e “promovê-lo” para o orbital LUMO, precisamos iluminar uma molécula de etileno com um fóton de comprimento de onda de 165 nm, um fóton de luz ultravioleta. Se substituirmos um hidrogênio por mais um grupo vinil ($HC=CH_2$) e encontrarmos o 1,3-butadieno, observe que, ao invés de dois orbitais do sistema π , agora temos quatro e a distância HOMO-LUMO caiu, exigindo uma radiação de 217 nm. Trocando mais um hidrogênio por outro grupo vinil, temos o 1,3,5-hexatrieno e a distância HOMO-LUMO exige agora uma radiação de comprimento de onda ainda maior, de 258 nm.

Observe que essa sequência de ligações duplas separadas por ligações simples, chamadas de **ligações duplas conjugadas**, lembram a estrutura do benzeno e que quantas mais forem as ligações duplas conjugadas, maior é a capacidade dos elétrons presentes nas ligações duplas em se espalharem pela molécula e menor é a separação energética entre os orbitais de fronteira HOMO e LUMO. Se aumentarmos o tamanho da cadeia conjugada, eventualmente a radiação necessária para excitar os elétrons do HOMO estará na região visível do espectro eletromagnético, como podemos ver no caso das moléculas de clorofila na Figura 9. A Figura 9 contém dois espectros de absorção, isto é,

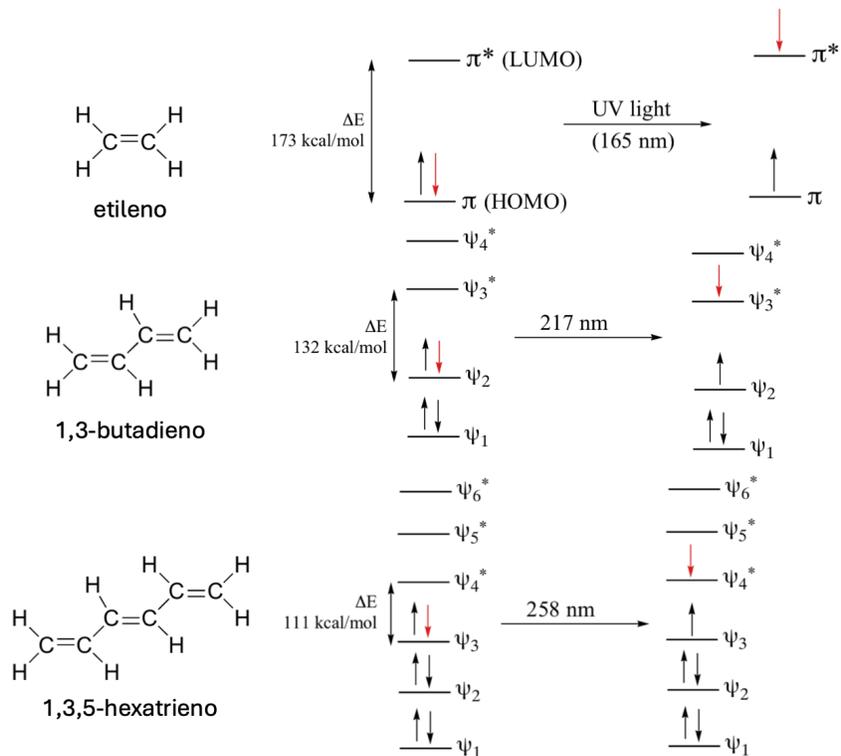


Figura 8: As energias separando HOMO e LUMO diminuem quanto maior for a quantidade de orbitais alinhados. Chamamos isso de conjugação.

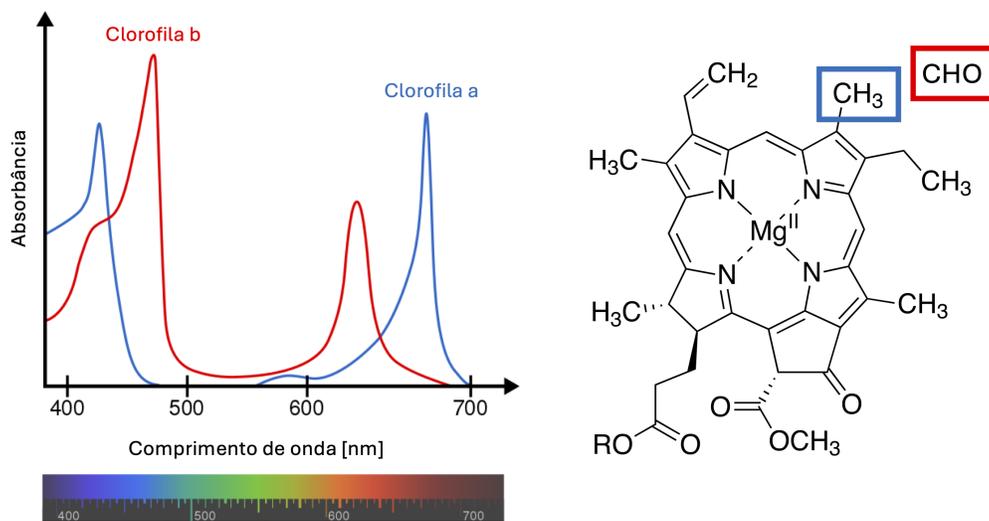


Figura 9: Espectros de absorção das moléculas de clorofila *a* e *b*.

dois gráficos associando comprimentos de onda (no eixo x) a capacidade da molécula de absorver a radiação nesse comprimento de onda. Cada ponto na curva representa uma coleção de fótons absorvidos pela molécula cuja energia foi usada para “promover” o nível eletrônico dos elétrons. As moléculas de clorofila absorvem bem radiação de cor violeta, azul e vermelho mas não absorvem

radiação de coloração verde. Por lógica, podemos inferir que a cor verde que vemos nas plantas é resultado da reflexão da radiação dessa cor. Note que os comprimentos de onda de absorção das moléculas de clorofila são bem mais elevados que os comprimentos de onda das excitações HOMO-LUMO das moléculas de etileno, 1,3-butadieno e 1,3,5-hexatrieno e que isso está associado com a quantidade de ligações duplas conjugadas no anel característico das moléculas de clorofila.

6 Geometrias moleculares e o diagrama de Walsh

A teoria do orbital molecular também prediz geometria de moléculas com base nos orbitais sendo combinados para a formação do orbital molecular. Em teoria, é possível calcular orbitais para qualquer configuração geométrica, seja ela a mais comumente adotada ou não, mas a teoria do orbital molecular permite analisar como orbitais são desestabilizados ou estabilizados de acordo com determinadas mudanças na geometria molecular. Isso é feito normalmente via *diagramas de correlação de Walsh*.

Considere uma molécula genérica AH_2 , onde A é um átomo do segundo período da tabela periódica. Para simplificar o problema, daqui em diante consideraremos que os orbitais moleculares recebem contribuições apenas de orbitais atômicos de valência. Assim, os orbitais moleculares do AH_2 serão formados a partir da seguinte combinação linear:

$$\psi = c_1 1s_{H_a} + c_2 1s_{H_b} + c_3 2s_A + c_4 2p_{xA} + c_5 2p_{yA} + c_6 2p_{zA}$$

De acordo com a Teoria do Orbital Molecular, a combinação linear de seis orbitais atômicos gera seis orbitais moleculares. Considere inicialmente que a molécula AH_2 é linear (Fig. 10, à esquerda). Neste caso, os seis orbitais moleculares podem ser denotados de uma forma familiar: dois orbitais ligantes ($2\sigma_g, 1\sigma_u$), dois orbitais antiligantes ($3\sigma_g, 2\sigma_u$) e dois orbitais não-ligantes ($1\pi_u, 1\pi_u$). Os orbitais ligantes concentram densidade eletrônica entre os núcleos A e H, enquanto os orbitais antiligantes contêm planos nodais nessas regiões. Os orbitais não-ligantes são orbitais $2p_x$ e $2p_y$ remanescentes. Se dobrarmos o ângulo H–A–H ao longo do plano xz ou yz , um dos orbitais $2p$ se combinará com os orbitais $1s$ dos átomos de hidrogênio e a degenerescência dos orbitais π_u é quebrada. Um dos orbitais não-ligantes da molécula linear se torna ligante. Os orbitais resultantes da dobra de $2\sigma_g$ e $1\sigma_u$ mudam ligeiramente de energia devido a repulsão eletrônica e a combinações construtiva e destrutiva. Efeitos semelhantes ocorrem com os orbitais antiligantes.

Observe na Fig. 10 que ao se deformar o ângulo, mudou-se o nome de cada orbital. Cada notação nova também se refere à simetria a qual o orbital pertence. De acordo com a teoria de grupos, a e b se referem a representações unidimensionais – isto é, os orbitais não são degenerados – sendo que a não possui inversão de fase mediante rotação de 180° ao redor do eixo de simetria, enquanto b possui. Os subscritos 1 e 2 apenas distinguem representações de simetria, sendo que a totalmente simétrica sempre recebe o subscrito 1.

Sabendo que os orbitais moleculares mudam sua configuração com a mudança no ângulo, podemos fazer a distribuição eletrônica de espécies diferentes e predizer sua geometria. Considere as moléculas de BeH_2 (quatro elétrons de valência) e H_2O (oito elétrons de valência). Uma molécula de BeH_2

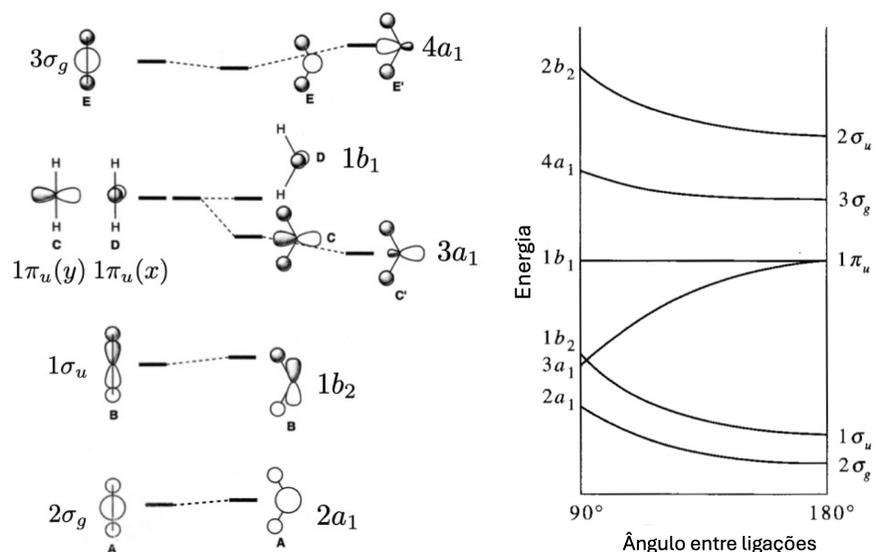
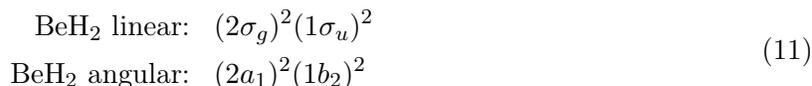
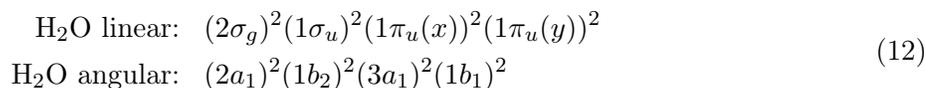


Figura 10: À esquerda, a mudança na energia dos orbitais moleculares mediante dobra do ângulo $H - A - H$. À direita, o diagrama de Walsh para a molécula AH_2 com base no ângulo $H-A-H$. Note que a deformação de um ângulo vai de 180° até 90° .

linear tem a distribuição de valência:



No caso da molécula de BeH_2 , a dobra do ângulo causa um ligeiro aumento de energia, uma vez que todos os seus elétrons de valência estão nos orbitais moleculares de energia mais baixa. A molécula de água, por sua vez:



Observe que a deformação do ângulo está relacionada a estabilidade do orbital molecular $3a_1$; caso a estabilização seja grande o suficiente, a molécula deixa de ser linear e adota um ângulo entre 90° e 180° . A extensão da estabilização pode ser analisada em um diagrama de Walsh (Fig. 10). Note que pelo diagrama, da mesma forma que acontece a estabilização do orbital $3a_1$, quando o ângulo se aproxima bastante de 90° , os demais orbitais ligantes se desestabilizam ainda mais por conta da repulsão eletrostática. Experimentalmente sabemos que o ângulo é aproximadamente 109° ; a estabilização mostrada no diagrama confirma a geometria angular da molécula de H_2O .

7 Exercícios de Fixação

1. Escreva as configurações eletrônicas das moléculas de N_2^+ , N_2^{2+} , N_2 , N_2^- e N_2^{2-} e, com base nelas responda:

(i) Qual é a ordem de ligação de cada espécie?

- (ii) Organize as moléculas em ordem decrescente de comprimento de ligação.
- (iii) Organize as moléculas em ordem decrescente de energia de ligação.
- (iv) Identifique espécies paramagnéticas e diamagnéticas.

2. Consulte a tabela de energias dos orbitais de valência da aula sobre propriedades periódicas, esquematize o diagrama de energias dos orbitais moleculares de uma ligação simples, desenhe os orbitais moleculares envolvidos e diga se a ligação tende a ser iônica ou não.

- (i) Li–F
- (ii) C–O
- (iii) C–H

3. Uma molécula de He₂ pode existir? Por quê?

4. Qual é a distribuição eletrônica do ânion CN⁻?