

Teoria do Orbital Molecular

Algumas propriedades magnéticas e eletrônicas de moléculas não são completamente explicadas pelas estruturas de Lewis, pela teoria da RPNV e pela hibridização. Para estas moléculas, usamos a **teoria do orbital molecular (TOM)**. Do mesmo modo que nos átomos, os elétrons são encontrados em orbitais atômicos (s, p, d, f), nas moléculas, os elétrons são encontrados nos orbitais moleculares (σ , σ^* , π , π^*). A Teoria do Orbital Molecular analisa a ligação química a partir de **orbitais moleculares (O.M.)**, que são somas algébricas dos orbitais atômicos dos átomos envolvidos. Devido a superposição das funções de onda dos orbitais atômicos duas situações podem ocorrer:

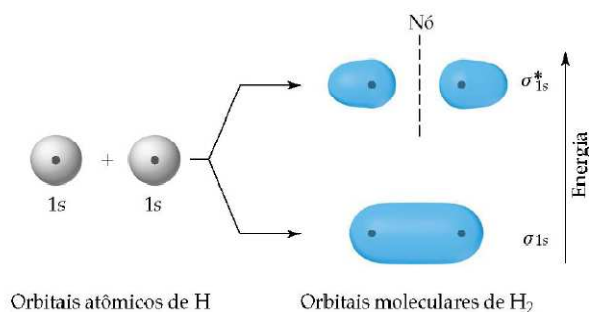
(I) Interferência construtiva, formando um **orbital ligante** (σ e π). O orbital ligante possui energia menor do que os dois orbitais atômicos que o formam, não possui plano nodal e os elétrons ficam confinados na região internuclear (no eixo da ligação e/ou sobre o eixo de ligação).

(II) Interferência destrutiva, formando um **orbital antiligante** (σ^* e π^*). O orbital antiligante possui energia maior do que os dois orbitais atômicos que o formam e possui plano nodal que passa pelo eixo internuclear, de modo que os elétrons são fortemente repelidos da região internuclear.

Os orbitais moleculares são representados em **Diagrama de níveis de energia**, onde os orbitais são dispostos segundo sua energia relativa, além de serem comparadas as energias relativas dos orbitais atômicos. A construção desses orbitais pode ser bastante complexa, portanto o que se precisa saber é identificar os orbitais ligantes e os orbitais antiligantes. Para distribuir os elétrons, o raciocínio é o mesmo que na distribuição eletrônica de átomos, primeiro colocam-se dois elétrons (com spins contrários) em cada orbital, do menos energético para o mais energético, regra Pauli, para orbitais de mesma energia (ex. π ou π^*), segue-se a regra de Hund, preenchendo-se os orbitais com a máxima multiplicidade de spin.

IMPORTANTE: *n orbitais atômicos formam n orbitais moleculares!*

Exemplo: Orbitais moleculares para a molécula H_2



Ao combinarmos dois orbitais atômicos $1s$ dos átomos de hidrogênio para construirmos a molécula de H_2 obtemos dois orbitais moleculares, um ligante (σ_{1s}), e um antiligante (σ_{1s}^*).

Ordem de Ligação

Na TOM a estabilidade de uma ligação está relacionada com a sua ordem de ligação, que pode ser obtida pela metade da diferença entre o número de elétrons ligantes e antiligantes:

$$\text{Ordem de ligação} = \frac{1}{2} \times [(\text{número de elétrons ligantes}) - (\text{número de elétrons antiligantes})]$$

Interpretação:

Ordem de ligação = 1, indica uma ligação simples.

Ordem de ligação = 2, indica uma ligação dupla.

Ordem de ligação = 3, indica uma ligação tripla.

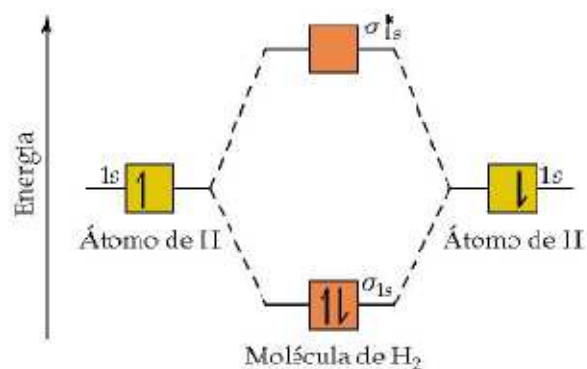
Obs.: São possíveis ordens de ligação fracionárias. Uma ordem de ligação seja igual a zero significa ligação inexistente, e, portanto a molécula proposta não pode existir.

Exemplo: Para o H_2 temos dois elétrons em um orbital ligante (σ_{1s}) e nenhum elétron em orbitais antiligantes (σ_{1s}^*).

$$\text{Ordem de ligação } (H_2) = \frac{1}{2} \times [(2) - (0)] = 1$$

Conseqüentemente, o H_2 tem uma ligação simples.

Diagrama de energia para o H_2



Distribuição eletrônica do H_2 : $(\sigma_{1s})^2$

Resumo – Teoria do orbital molecular

Orbitais moleculares a partir de orbitais atômicos 2p

Para moléculas diatômicas (dois átomos), os seis orbitais p (dois conjuntos de 3) devem originar seis OMs: ($\sigma, \sigma^*, \pi, \pi^*$ e π, π^*), conseqüentemente, há um máximo de 2 ligações π que podem vir de orbitais p.

Temos:

>Os orbitais 2s têm menos energia do que os orbitais 2p, logo, os orbitais σ_{2s} têm menos energia do que os orbitais σ_{2p} .

>Há uma superposição maior entre orbitais $2p_z$ (eles apontam diretamente na direção um, do outro) daí o OM σ_{2p} tem menos energia do que os orbitais π_{2p} .

>Os orbitais π_{2p} e π^*_{2p} são duplamente degenerados (mesma energia).

Orbitais Moleculares

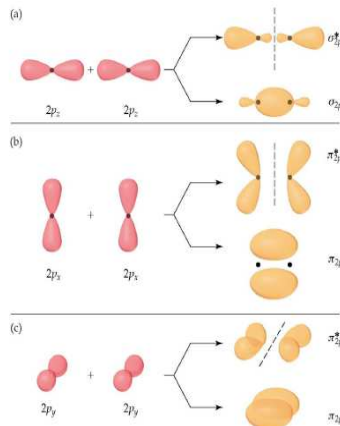
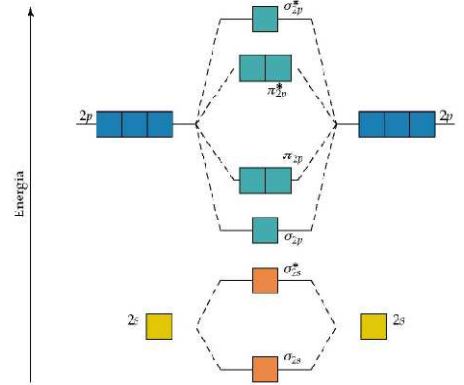
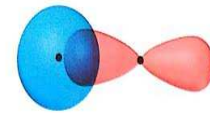


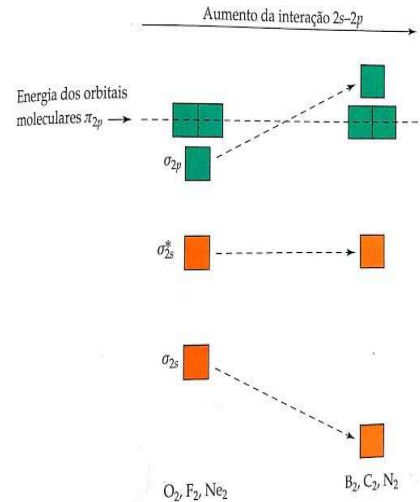
Diagrama de energia



O aumento da interação dos orbitais 2s-2p pode alterar as energias relativas dos O.M., conforme figura abaixo, devido a essas fortes interações, há uma inversão nas energias dos orbitais σ_{2p} e π_{2p} .



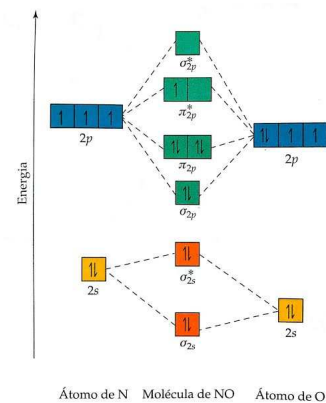
	Interações 2s-2p grandes			Interações 2s-2p pequenas		
	B ₂	C ₂	N ₂	O ₂	F ₂	Ne ₂
σ^*_{2p}	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
π^*_{2p}	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
σ_{2p}	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
π_{2p}	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
σ^*_{2s}	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
σ_{2s}	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
Ordem de ligação	1	2	3	2	1	0
Entalpia de ligação (kJ/mol)	290	620	941	495	155	—
Comprimento de ligação (Å)	1,79	1,31	1,10	1,21	1,43	—
Comportamento magnético	Paramagnético	Diamagnético	Diamagnético	Paramagnético	Diamagnético	—



Moléculas Diatômicas Heteronucleares

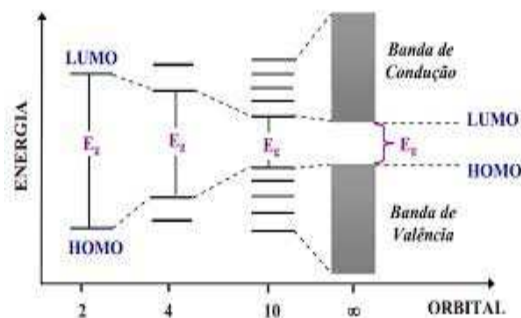
Para moléculas que contém dois átomos diferentes seguimos os mesmo conceitos apresentados para moléculas homonucleares, sendo que átomos mais eletronegativos apresentam energias relativas menores para seus orbitais atômicos, o que distorce um pouco o diagrama de energias.

Exemplo: O diagrama de energia para a molécula de NO, uma molécula heteronuclear, apresenta o seguinte perfil:



Resumo – Teoria do orbital molecular

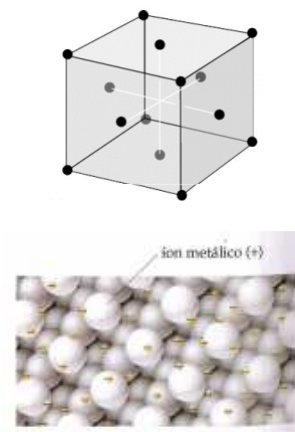
Ao usar a teoria do orbital molecular para discutir algumas propriedades da molécula, podemos nos ater a dois O.M. em particular. O **orbital molecular ocupado mais alto (HOMO)**, que é o O.M. de energia mais alta que contém elétrons. O **orbital molecular desocupado mais baixo (LUMO)**, que é o O.M. de mais baixa energia que contém elétrons. A diferença de energia entre o HOMO e o LUMO, denominada de lacuna HOMO-LUMO, está relacionada com o mínimo de energia necessário para excitar um elétron em uma molécula.



Exemplo: Para a molécula de NO o HOMO é o O.M. π_{2p}^* e o LUMO é o O.M. σ_{2p}^* .

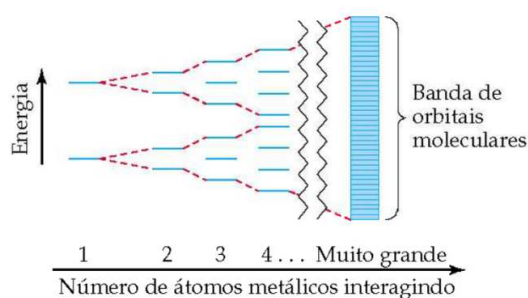
Ligação metálica

A **ligação metálica** consiste em um mar de elétrons livres espalhado entre os átomos. Esse mar de elétrons é responsável por várias propriedades macroscópicas dos metais. No estado sólido, os metais se agrupam de forma geometricamente ordenada, formando células ou grades ou retículos cristalinos. Uma amostra de metal é constituída por um grande número de células unitárias formadas por cátions do metal. Na ligação entre átomos de metal ocorre a liberação parcial dos elétrons mais externos, com a conseqüente formação de cátions, que forma as células unitárias. Esses cátions têm suas cargas estabilizadas pelos elétrons que foram liberados e que ficam envolvendo a estrutura como um mar de elétrons, esses elétrons são dotados de certo movimento e são chamados de elétrons livres.



À medida que o número de orbitais aumenta, seu espaçamento de energia diminui e eles se ligam. O número de elétrons não preenche completamente a banda de orbitais. Conseqüentemente, os elétrons podem ser promovidos para bandas de energia desocupadas. Uma vez que as diferenças de energia entre os orbitais são pequenas, a promoção de elétrons ocorre com um pequeno gasto de energia, motivo pelo qual os metais são bons condutores. Em sólidos, formam-se tantos orbitais moleculares que a diferença de energia entre eles vai diminuindo tanto até que se formem níveis de energia contínuos, as **bandas eletrônicas** (Figura ao lado). Há duas principais bandas, a **banda de valência** e a **banda de condução**. A energia do último elétron que ocupa a banda de valência é a **Energia de Fermi**. Os elétrons com energia maior que a Energia de Fermi são considerados elétrons livres e, portanto, são os que formam o mar de elétrons.

Modelo do orbital molecular para os metais



Referência

Esse resumo baseia-se no material bibliográfico do seguinte livro: Brown, T.L.; Lemay, H.E.; Bursten, B.E. Química - A Ciência Central. Prentice Hall. 9ª Ed. 2005.