



Rede São Paulo de

Formação Docente

Cursos de Especialização para o quadro do Magistério da SEESP
Ensino Fundamental II e Ensino Médio

São Paulo

2011



UNESP – Universidade Estadual Paulista
Pró-Reitoria de Pós-Graduação
Rua Quirino de Andrade, 215
CEP 01049-010 – São Paulo – SP
Tel.: (11) 5627-0561
www.unesp.br



**GOVERNO DO ESTADO
DE SÃO PAULO**

Governo do Estado de São Paulo
Secretaria de Estado da Educação
Coordenadoria de Estudos e Normas Pedagógicas
Gabinete da Coordenadora
Praça da República, 53
CEP 01045-903 – Centro – São Paulo – SP



**SECRETARIA
DA EDUCAÇÃO**



Sumário

Vídeo da Semana 2

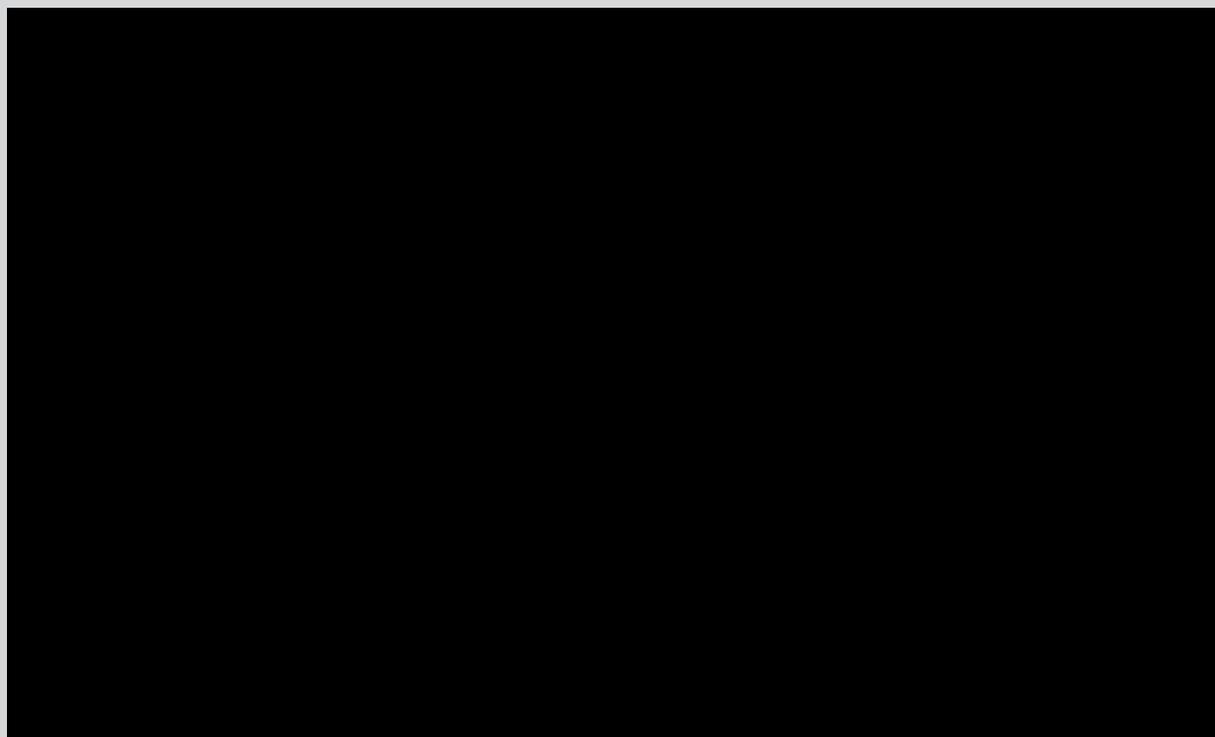
A descrição da ligação covalente em molécula isolada através da teoria do orbital molecular (tom).....2

A aplicação do método de Combinação Linear de Orbitais Atômicos para a obtenção dos Orbitais Moleculares de Moléculas Diatômicas Homonucleares, constituídas por elementos do primeiro período da Tabela Periódica..... 3

A extensão do modelo para moléculas diatômicas heteronucleares formadas por elementos do segundo período da Tabela Periódica - O caso do NO e a explicação da estabilidade de moléculas com número ímpar de elétrons 21

Vantagens e desvantagens da aplicação da TOM.....25

Vídeo da Semana



A descrição da ligação covalente em molécula isolada através da teoria do orbital molecular (TOM)

2

A Teoria do Orbital Molecular descreve a formação das ligações covalente em moléculas a partir de vários princípios básicos, alguns coincidentes com os da Teoria da Ligação de Valência, e outros não. A TOM considera que os orbitais dos átomos que formam a molécula se combinam, gerando **orbitais moleculares (OM)**, e os elétrons provenientes dos átomos preenchem os orbitais moleculares formados, em ordem crescente de energia. Os elétrons agora distribuídos nos OM pertencem à molécula, independentemente da sua origem. É importante destacar neste ponto, que a descrição da formação da molécula pela TOM difere da descrição

feita pela TLV em vários aspectos! Para explicar a formação da ligação química entre dois átomos da molécula, a TLV utiliza apenas os orbitais atômicos necessários para a formação do par compartilhado na região internuclear, considerando todos os demais orbitais dos átomos que formam a molécula, como sendo essencialmente idênticos aos dos átomos isolados de origem.

Outra diferença entre os métodos das duas teorias da ligação covalente, é que a TOM parte da geometria da molécula, e combina os orbitais atômicos que dão origem à molécula, segundo as orientações permitidas pela geometria. A geometria molecular, por sua vez, pode ser prevista pela aplicação dos princípios da TRPECV, no caso de moléculas mais simples, ou exigir a determinação experimental das estruturas moleculares, para as moléculas mais complexas.

Há vários métodos de se fazer a combinação dos orbitais atômicos para obter os orbitais moleculares, mas o mais simples deles é o da **Combinação Linear de Orbitais Atômicos (CLOA)**, que utilizaremos em nossa abordagem qualitativa. A aplicação do método é relativamente simples quando descrevemos ligações em moléculas altamente simétricas e com poucos átomos, como por exemplo, H_2 , O_2 , N_2 . Essas moléculas diatômicas, formadas por dois átomos idênticos, são também denominadas moléculas diatômicas homonucleares.

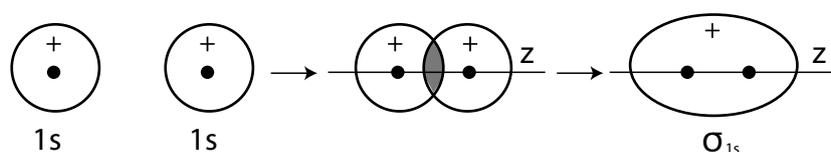
Vamos apresentar as idéias básicas da aplicação qualitativa dos princípios da Combinação Linear de Orbitais Atômicos no item seguinte, através de suas aplicações diretas na obtenção dos orbitais moleculares de moléculas diatômicas homonucleares.

A aplicação do método de Combinação Linear de Orbitais Atômicos para a obtenção dos Orbitais Moleculares de Moléculas Diatômicas Homonucleares, constituídas por elementos do primeiro período da Tabela Periódica

Vamos começar considerando a construção dos orbitais moleculares de moléculas do tipo A-A, de geometria linear, onde A é um elemento do primeiro período (A pode ser H, ou He), pela combinação linear dos seus orbitais atômicos. Um elemento do primeiro período, com $n=1$, só contém um orbital atômico **1s**, que possui simetria esférica.

Vamos fazer agora a combinação linear dos dois orbitais **1s** provenientes dos dois átomos A. O que significa fazer a combinação linear dos orbitais atômicos, no caso da molécula A-A, de geometria linear? Significa que os orbitais atômicos **1s** se aproximam segundo uma linha que

une os núcleos dos átomos, de acordo com a geometria linear da molécula, e as densidades eletrônicas associadas aos orbitais se sobrepõe e interagem. Cada função de onda s apresenta uma única fase, que pode ser negativa ou positiva, com igual probabilidade. Ao aproximarmos as duas funções de onda atômicas, podem ocorrer duas situações igualmente prováveis: i) os dois orbitais atômicos têm funções de onda com as mesmas fases, ou, ii) os dois orbitais atômicos têm funções de onda com fases opostas. As duas possibilidades de combinações lineares estão esquematizadas a seguir, representando as esferas associadas aos orbitais $1s$ por seus círculos de contorno, por maior facilidade de representação e visualização.



Nos orbitais atômicos e moleculares, os pontos representam as posições dos núcleos dos átomos, o sinal + (ou -) as fases das ondas associadas aos elétrons, o eixo z representa o eixo internuclear que contém os núcleos dos átomos, e a região sombreada na distância média do segundo desenho do esquema representa o aumento da densidade eletrônica entre os núcleos, devido à interferência construtiva de duas ondas com o mesmo sinal de fase. O orbital molecular resultante, na realidade é uma superfície de revolução em torno do eixo z , sendo representado no esquema pelo corte que contém o eixo z . O orbital molecular resultante, denominado orbital sigma ligante, é representado pela sigla σ_{1s} . Esta nomenclatura tem o seguinte significado:

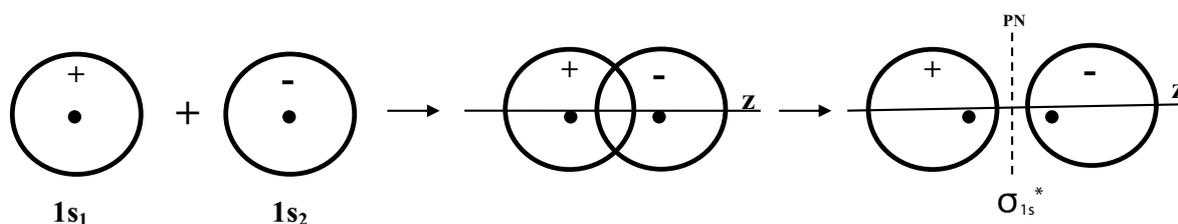
σ - o orbital molecular formado tem simetria de rotação em torno do eixo z . Isto significa que, se o orbital for girado por um ângulo qualquer em torno do eixo z , ele terá a mesma forma espacial e sinal da fase de onda da situação inicial.

ligante – o orbital molecular resultante tem aumento da densidade eletrônica na região entre os núcleos dos átomos cujos orbitais atômicos deram origem ao orbital molecular. O reforço da densidade eletrônica na região internuclear corresponde à formação da ligação química, e leva à estabilização da molécula em relação aos átomos isolados, quando o orbital molecular é ocupado por elétrons.

Como combinamos dois orbitais atômicos, devemos obter o mesmo número de orbitais moleculares. Este é o outro princípio envolvido na obtenção de orbitais moleculares por meio

de combinações lineares dos orbitais atômicos que formam a molécula: número de orbitais atômicos combinados = número de orbitais moleculares formados.

Para o caso presente, no qual estamos fazendo as combinações lineares de dois orbitais atômicos $1s$, a outra combinação que ocorre envolve a aproximação dos dois orbitais atômicos com sinais de fase opostos. Esta situação, que ocorre com a mesma probabilidade que a anterior, leva à diminuição da densidade eletrônica na região entre os núcleos dos átomos que se combinam, devido à interferência destrutiva entre as fases opostas das ondas que representam os orbitais. Com isto, na região internuclear, ao se ir do núcleo de um átomo para o do outro, haverá um ponto em que a densidade eletrônica se anulará, e a partir deste ponto o sinal da fase da onda associada ao elétron será invertido. Por este ponto de densidade eletrônica nula passa um plano perpendicular ao eixo que une os núcleos, denominado **plano nodal**, representado no esquema a seguir pela sigla PN. O orbital molecular formado agora é diferente do anterior, pois tem um plano nodal que o orbital ligante σ_{1s} não apresenta. A situação envolvida na formação do orbital molecular antiligante do caso abordado é esquematizada a seguir.



O orbital molecular cuja formação se abordou agora, é denominado **orbital molecular antiligante**, e é representado pela sigla σ_{1s}^* . Cada um dos símbolos dessa sigla tem o mesmo significado que anteriormente, mas agora aparece o símbolo *, que não existia anteriormente. Esse sinal indica justamente que o orbital molecular é antiligante, e que ele apresenta energia maior que a dos átomos que o originaram. A ocupação de um orbital antiligante por elétrons leva à diminuição da densidade eletrônica na região entre os núcleos que formam o orbital molecular, diminuindo a estabilização total da ligação resultante. Essa é uma diferença fundamental da TOM em relação à TLV! A TLV só considera as situações em que os orbitais se combinam para dar origem ao reforço da densidade eletrônica na região internuclear, isto é, só se preocupa em justificar a formação da ligação através da interação ligante. É fácil de notar que, ao fazer isto, a TLV obtém um número de orbitais moleculares menor que os dos orbitais atômicos de partida. Esta é a origem de uma das deficiências da TLV: a incapacidade de lidar com a interpretação de qualquer fenômeno que envolva estados de maior energia que

o fundamental da molécula.

Diagrama de energia de orbitais moleculares para moléculas diatômicas homonucleares de primeiro período

Da abordagem desenvolvida anteriormente, vimos como podemos fazer, de uma maneira sistemática e simples, as combinações lineares de 2 orbitais atômicos de elementos do primeiro período da Tabela Periódica, dando origem a dois orbitais moleculares, σ_{1s} e σ_{1s}^* .

Ainda de modo qualitativo, o que se pode dizer sobre as energias desses orbitais moleculares, em relação aos orbitais atômicos que os formaram? De um modo intuitivo, é fácil concluir que o orbital σ_{1s} , quando ocupado por um ou mais elétrons, levará à **estabilização** da molécula em relação aos orbitais atômicos de origem, pois os elétrons nele colocados levam ao aumento da densidade eletrônica na região entre os núcleos, e à estabilização da ligação. Já no tocante ao orbital σ_{1s}^* , quando um ou mais elétrons forem nele colocados, é também intuitivo que isto levará à **desestabilização** do sistema em relação aos orbitais atômicos que o originaram. Isto ocorre, pois a ocupação, total ou parcial de um orbital antiligante por elétrons, levará à diminuição da densidade eletrônica na região entre os núcleos, e à desestabilização da ligação em relação aos orbitais atômicos de origem.

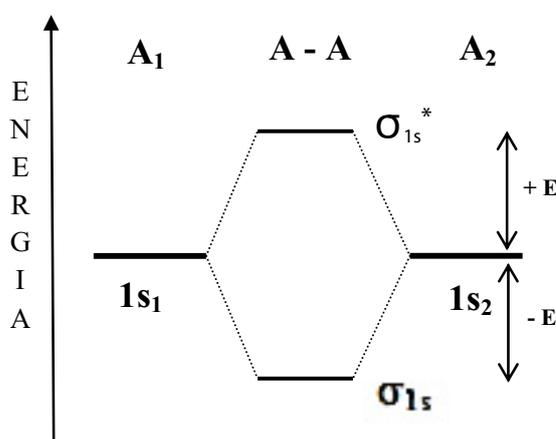
A esta altura é importante destacar que esta é uma diferença fundamental entre a descrição da formação da ligação química pela TLV frente à da TOM. Na TLV, que considera apenas as interações que reforçam a densidade eletrônica na região entre os núcleos atômicos que formam a ligação, o efeito de pares de elétrons compartilhados resulta sempre em estabilização da ligação. No caso da TOM, que considera todas as combinações possíveis dos orbitais atômicos dos átomos que formam a molécula, um elétron colocado em um orbital molecular pode contribuir para a estabilização, ou desestabilização, da molécula, em relação aos átomos de origem. Na descrição de uma molécula pela TOM, ela será estabilizada em relação aos átomos que a formam, sempre que o número de elétrons ocupando orbitais moleculares ligantes for maior que o de elétrons ocupando orbitais moleculares antiligantes. Esta idéia é convenientemente traduzida pelo conceito de **ordem de ligação (OL)**. Com base na idéia originada na TLV, que associa a formação da ligação química à formação de pares de elétrons compartilhados, na TOM a ordem de uma ligação é definida como sendo dada pela relação:

$$\text{Ordem de Ligação} = \text{OL} = \frac{n^\circ \text{ de elétrons em OM ligantes} - n^\circ \text{ de elétrons em OM antiligantes}}{2}$$

Sempre que a configuração eletrônica de uma molécula levar a um valor de $\text{OL} > 0$, a molécula será estabilizada em relação aos átomos que a formam. É importante notar que a TOM não associa mais a formação da ligação química exclusivamente à formação de pares de elétrons, como faz a TLV. Veremos posteriormente que isto resolverá alguns dos problemas decorrentes da associação da formação de ligação química à idéia de formação de pares eletrônicos compartilhados. Um desses problemas é o de explicar a estabilidade de moléculas com números ímpares de elétrons.

Uma vez obtidos os orbitais moleculares a partir dos orbitais atômicos, torna-se necessário colocar os orbitais moleculares em ordem crescente de energia, para assim distribuir os elétrons da molécula, determinando a configuração eletrônica da molécula formada. A determinação das energias dos orbitais moleculares a partir das interações dos orbitais atômicos constitui uma parte importante da TOM que, por sua complexidade matemática e por fugir das finalidades do presente curso, não será abordada aqui. Vamos empregar idéias qualitativas para a determinação das energias relativas dos orbitais moleculares formados, e para a proposição dos diagramas qualitativos de energia dos orbitais moleculares de uma molécula.

Para o caso de moléculas do tipo A-A, com A = elemento do primeiro período da Tabela Periódica, esta é uma tarefa simples. Pelas razões já discutidas anteriormente, o orbital σ_{1s} terá sua energia abaixada por uma grandeza de módulo E em relação aos orbitais atômicos que o originaram, e o orbital σ_{1s}^* terá sua energia aumentada pela mesma grandeza. A situação pode ser esquematizada através do diagrama de energia que se segue, onde o zero de energia é arbitrariamente escolhido como sendo o dos níveis de energia dos dois átomos isolados A.



No diagrama de energia dos orbitais de uma molécula A-A, pode-se notar as seguintes características:

1. No lado esquerdo há um eixo vertical de energias qualitativas.
2. Na linha superior do diagrama, os extremos rotulados A_1 e A_2 marcam as posições dos núcleos dos átomos isolados; verticalmente abaixo de cada um desses rótulos, estão traços horizontais grossos, identificados por $1s_1$ e $1s_2$, simbolizando as energias dos orbitais atômicos dos átomos isolados A_1 e A_2 , respectivamente.
3. Na linha superior do diagrama, parte média, sob o rótulo A-A, está marcada a posição da molécula A-A. Verticalmente abaixo desse ponto estão os traços horizontais representando os níveis de energia dos orbitais moleculares σ_{1s} e σ_{1s}^* , equidistantes das posições dos orbitais atômicos isolados, por uma grandeza arbitrária de módulo E.
4. As linhas inclinadas tracejadas unem os orbitais atômicos que se combinam, aos orbitais moleculares gerados no processo.

É importante destacar que esse diagrama qualitativo pode ser aplicado a todas as entidades moleculares possíveis de serem formadas pelos elementos do primeiro período da Tabela Periódica. Os elétrons da molécula são colocados nos orbitais moleculares na ordem crescente de energia, obedecendo regras de preenchimento semelhantes às utilizadas na determinação das configurações eletrônicas dos átomos isolados, ou seja, o Princípio de Exclusão de Pauli e a Regra de Máxima Multiplicidade de Hund.

Vamos iniciar com a molécula diatômica H-H, com um número total de dois elétrons a serem distribuídos pelos orbitais moleculares do diagrama. De acordo com o Princípio de Exclusão de Pauli, os dois elétrons ocuparão o orbital molecular σ_{1s} , tendo spins opostos. A configuração eletrônica da molécula H_2 será, então, $(\sigma_{1s})^2$.

Quanto à sua ordem de ligação, como temos dois elétrons em orbital molecular ligantes, e nenhum elétron em orbital antiligante, ela será dada por:

$$OL = \frac{2 - 0}{2} = 1$$

Como a **OL** da molécula é maior que zero, a previsão é de que a molécula deve ser estável. Realmente, a molécula H_2 é uma das moléculas mais estáveis que existe, estabilizada por uma energia de 432 kJ mol^{-1} em relação aos átomos isolados de H, e com uma distância de ligação H – H igual a $74,2 \text{ pm}$ ($1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$). Obviamente a aplicação que estamos fazendo da Teoria do Orbital Molecular envolve apenas seus aspectos qualitativos, apesar de sua capacidade de ser utilizada em cálculos quantitativos. No tocante aos aspectos qualitativos, pode-se verificar que a TOM é bem sucedida em explicar a estabilização da molécula de H_2 em relação aos átomos isolados de H.

Vamos agora aplicar o diagrama ao outro elemento do primeiro período, o hélio, com dois elétrons em sua estrutura eletrônica, e estudar a possível formação da molécula He_2 . Agora temos 4 elétrons a serem distribuídos no diagrama de energia de orbitais moleculares obtido anteriormente. Se a molécula He_2 for formada, seus 4 elétrons deverão preencher totalmente os dois orbitais moleculares do diagrama, e terão a configuração eletrônica molecular $(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2$. Calculando a **OL** da suposta molécula He_2 , com dois elétrons em orbital molecular ligante e dois elétrons em orbital molecular antiligante, podemos concluir facilmente que **OL** = **0**. Nesse caso, a previsão é de que a molécula He_2 não deve existir, pois não há nenhum ganho de energia no suposto processo de formação da molécula diatômica em relação aos átomos isolados. Confirmando a previsão da teoria, realmente nunca se observou experimentalmente a formação da molécula He_2 !

Agora, vamos estender um pouco a aplicação do diagrama obtido para espécies moleculares carregadas, que poderiam ser formadas por elementos do primeiro período, como H_2^+ e He_2^+ . A espécie H_2^+ , com apenas um elétron, teria configuração eletrônica $(\sigma_{1s})^1$ e **OL** = $\frac{1}{2}$. Segundo a TOM, esta espécie molecular seria estável, pois **OL** > **0**, mas com energia de ligação menor e distância de ligação H – H maior que a espécie neutra H_2 , com **OL** = **1**. No caso da suposta espécie He_2^+ , a configuração eletrônica da molécula seria $(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^1$, também com **OL** = $\frac{1}{2}$. Novamente, este íon molecular deveria ser estável, com distância e energia de ligação semelhantes às da espécie H_2^+ , por terem os mesmos valores de **OL**. Os resultados de medidas experimentais das espécies estudadas até o momento são apresentadas na tabela que se segue.

9

Espécie Molecular	Nº de elétrons	Configuração eletrônica	Ordem de ligação	Comprimento de ligação (pm)
H_2^+	1	$(\sigma_{1s})^1$	$\frac{1}{2}$	106
H_2	2	$(\sigma_{1s})^2$	1	74
He_2^+	3	$(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^1$	$\frac{1}{2}$	108
He_2	4	$(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2$	0	~ 6.000

Embora as espécies H_2^+ e He_2^+ não sejam espécies químicas estáveis no sentido em que estamos acostumados – substâncias que podem ser isoladas e estocadas –, elas podem ser estudadas em descargas elétricas, e suas propriedades básicas determinadas. Com base nos dados determinadas para estas duas espécies moleculares carregadas, ambas tendo **OL** = $1/2$, pode-se verificar a notável capacidade de previsão da TOM. Ambas as espécies têm distâncias de ligação aproximadamente iguais a 110 pm, muito maiores que a ligação H – H na molécula neutra, cuja **OL** = **1**.

Diagrama de energia de orbitais moleculares para moléculas diatômicas homonucleares formadas por elementos do segundo período da Tabela Periódica

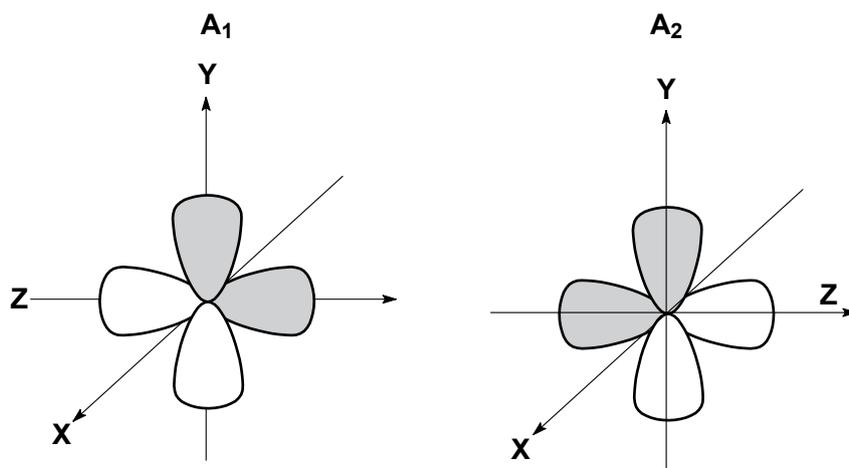
Uma vez tendo verificado a capacidade de previsão da TOM quando aplicada a espécies diatômicas homonucleares formadas por elementos do primeiro período, vamos estender o tratamento para moléculas semelhantes formadas por elementos do segundo período. Os elementos do segundo período, com $n = 2$, apresentam os orbitais atômicos **2s** e **2p** em suas camadas de valência, além do nível **1s** preenchido. Vamos considerar agora as combinações lineares que podem surgir pelas interações entre os orbitais de suas camadas de valência.

O caso dos orbitais moleculares obtidos pelas combinações lineares de dois orbitais **2s**, por ser exatamente igual ao já apresentado para elementos do primeiro período, não será abordado novamente. Desta interação resultam os orbitais moleculares σ_{2s} e σ_{2s}^* .

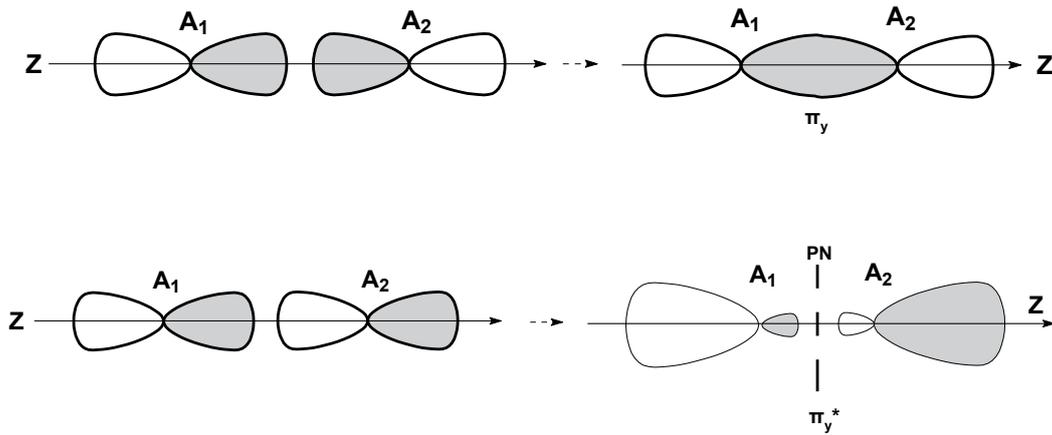
Resta agora verificar as combinações que podem ocorrer pelas interações dos conjuntos de orbitais **2p_x**, **2p_y** e **2p_z**, provenientes de dois átomos iguais. No caso anterior das combinações

de dois orbitais s , que possuem simetrias esféricas, não nos preocupamos em fixar um sistema de eixos coordenados para os orbitais atômicos de cada átomo que forma a molécula. Agora que vamos lidar com um número maior de orbitais atômicos, e com maiores possibilidades de orientações espaciais que no caso anterior, é conveniente começar o procedimento adotando-se um sistema adequado de coordenadas para os orbitais atômicos e a molécula. Esta providência simples organiza e facilita o trabalho!

Por convenção, vamos adotar a direção do eixo z como sendo a distância de aproximação dos átomos para a formação da primeira interação, que dá origem à ligação σ na molécula diatômica. Os outros eixos, x e y , estão a 90° um do outro e do eixo z , como representado no esquema que se segue. No esquema a seguir são mostrados apenas os orbitais p_z e p_y dos átomos A_1 e A_2 , nos quais as diferentes fases das funções de onda associadas são representadas por cores de preenchimentos diferentes dos lobos. Os dois orbitais p_x são omitidos no esquema, para facilitar a visualização.

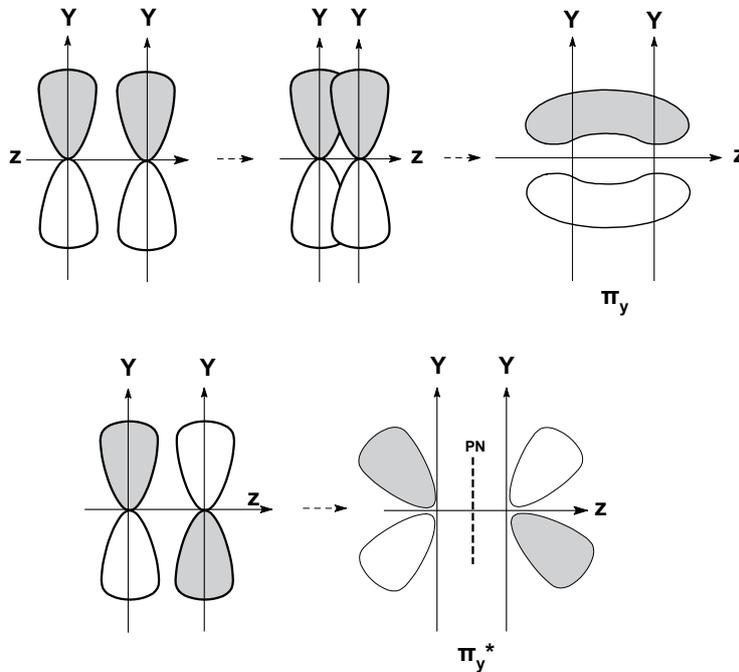


Pelo esquema é fácil perceber que podemos abordar o problema das combinações lineares dos orbitais atômicos p , dividindo-os em três pares de orbitais de mesmas simetrias, que podem ser tratados separadamente. O primeiro par de orbitais a se considerar é o dos dois orbitais p_z , cujos lobos se aproximam frontalmente na direção do eixo da molécula. No esquema que se segue, pode-se ver como são formadas as duas combinações lineares possíveis para os dois orbitais p_z , que geram os orbitais moleculares σ_z e σ_z^* .



Pelo esquema pode-se perceber que os dois orbitais moleculares formados pelas combinações lineares dos orbitais atômicos p_z , σ_z e σ_z^* , são de simetria σ , pois ambos apresentam simetria de rotação em relação ao eixo z . Comparando-se o orbital molecular σ_z^* com o orbital σ_z , verifica-se que o primeiro possui um plano nodal (PN) a mais que o último, perpendicular ao eixo da molécula.

Consideremos agora os orbitais moleculares resultantes das combinações lineares dos dois orbitais p_y . Pela orientação adotada esses orbitais interagem lateralmente, formando dois orbitais moleculares de natureza π , o π_y , e o π_y^* . Essas interações são mostradas no esquema que se segue.



Pelo esquema, pode-se verificar que, como anteriormente, além do plano nodal xz (perpendicular ao plano do papel) que caracteriza todo orbital de natureza π , o orbital π_y^* possui um plano nodal (PN) adicional, perpendicular ao eixo z da molécula.

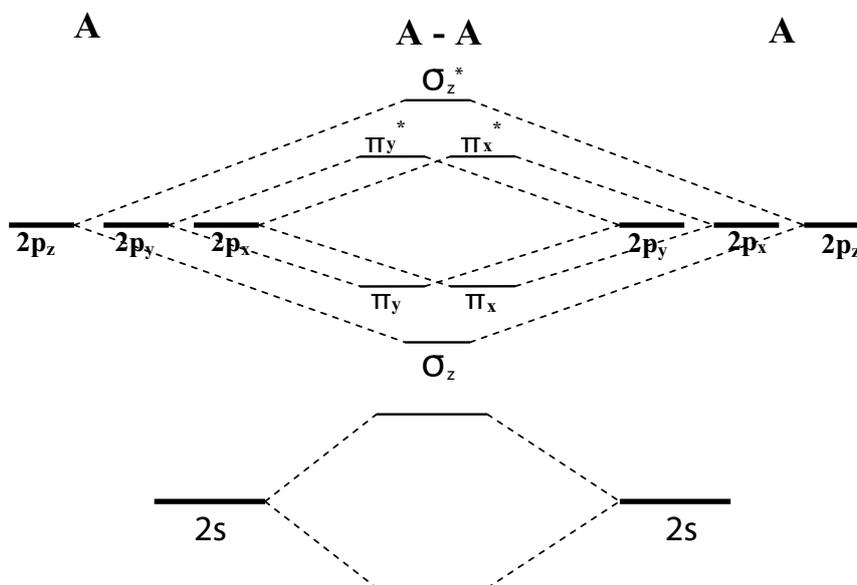
As combinações lineares dos dois orbitais atômicos p_x , do mesmo modo que as dos orbitais p_y , dão origem a dois orbitais adicionais de simetria π , o π_x e o π_x^* . A única diferença é que agora os lobos dos dois novos orbitais moleculares de natureza π formados, estão localizados perpendicularmente ao plano da folha de papel.

Terminada a tarefa de fazer todas as combinações lineares dos orbitais atômicos do nível $n=2$, agora precisamos fazer um balanço de orbitais atômicos que interagiram e dos orbitais moleculares formados no processo. Cada átomo de um elemento do segundo período da Tabela Periódica possui 4 orbitais atômicos ($2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$), o que dá um total de oito orbitais atômicos combinados no processo. Os orbitais moleculares formados pela interação dos orbitais dos dois átomos são: $\sigma_{2s}, \sigma_{2s}^*, \sigma_z, \sigma_z, \pi_y, \pi_y^*, \pi_x$ e π_x^* , também em número de oito. Deste modo fez-se uma contabilidade dos orbitais moleculares formados, assegurando-se que o número de orbitais atômicos combinados foi preservado no processo.

Para propormos um diagrama de energia para os orbitais moleculares formados, há dois caminhos: ou se faz cálculos teóricos das energias de estabilização de cada orbital molecular formado em relação aos orbitais atômicos que o originaram, ou propomos alguma regra qualitativa lógica. Nossa abordagem, mantendo o procedimento adotado até agora, será qualitativa.

Podemos propor uma ordem relativa de estabilização dos orbitais moleculares formados, considerando a grandeza dos recobrimentos dos orbitais atômicos que se combinam. Para um orbital molecular ligante, quanto maior o recobrimento das funções de onda, maior será a estabilização deste orbital molecular em relação aos orbitais atômicos que o formaram, e menor a energia do orbital molecular. Ao contrário, quando se trata de interações que levam à formação de um orbital molecular antiligante, quanto maior o recobrimento dos lobos dos orbitais atômicos de fases opostas, mais desestabilizado será o orbital antiligante resultante em relação aos orbitais atômicos que o formaram. É também intuitivo e lógico esperar que os orbitais atômicos cujos lobos interajam frontalmente, dando origem a orbitais moleculares do tipo σ , sofram maior interação entre suas funções de onda eletrônicas, do que os orbitais atômicos que interagem lateralmente, formando orbitais moleculares do tipo π . Assim, é intuitivo se esperar que uma interação σ leve a uma maior estabilização dos orbitais moleculares formados do que uma interação π .

Com base nestas idéias qualitativas, pode-se propor o diagrama de energia de orbitais moleculares que se segue, para uma molécula diatômica homonuclear formada por elementos do segundo período. Neste diagrama foram omitidos os orbitais moleculares σ_{1s} e σ_{1s}^* , totalmente preenchidos, contendo 4 elétrons, que devem também serem contabilizados no balanço geral dos elétrons presentes na molécula.



Agora que dispomos do diagrama de energia dos orbitais moleculares para uma molécula diatômica do tipo A-A, onde A = elemento do segundo período da Tabela Periódica, podemos determinar as configurações eletrônicas das moléculas deste tipo, fazer previsões teóricas sobre suas propriedades e comparar com os dados experimentais, verificando assim a validade do modelo.

Começemos com a molécula diatômica que pode ser formada pelo primeiro elemento do segundo período, o lítio, com três elétrons em sua eletrosfera, configuração eletrônica, $1s^2 2s^1$. A molécula Li_2 terá um total de 6 elétrons, que devem ser distribuídos pelos orbitais moleculares formados nas combinações dos orbitais atômicos de $n=1$ e $n=2$. Com isto, 4 elétrons da molécula ocupam integralmente os orbitais moleculares σ_{1s} e σ_{1s}^* , restando apenas dois elétrons para ocuparem os orbitais moleculares relativos ao segundo período. A configuração eletrônica molecular da molécula é, então, $(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2$. Uma representação alternativa para essa configuração eletrônica molecular, já que as camadas K dos dois átomos de Li estão completas ($n=1$), é **KK] $(\sigma_{2s})^2$.**

Temos então 4 elétrons ocupando orbitais moleculares ligantes, contribuindo assim para a estabilização da molécula, e 2 elétrons ocupando orbitais antiligantes, que desestabilizam a ligação. Calculando a **OL** para a molécula Li_2 , temos:

$$\text{OL} = \frac{4 - 2}{2} = \frac{2}{2} = 1$$

Este resultado indica que a molécula Li_2 deve existir, ser estável e, como não tem nenhum elétron desemparelhado, ser **diamagnética**. Realmente ela existe, sendo detectada no estado gasoso, tendo uma energia de ligação de 105 kJ mol^{-1} , distância de ligação Li-Li igual a 267 pm, e é diamagnética. A perfeita concordância entre as medidas experimentais e as previsões qualitativas feitas pela TOM para a molécula, mostram que a teoria é bem sucedida.

Consideremos agora a molécula diatômica que seria formada pelo elemento berílio, Be, que tem 4 elétrons na camada de valência, um a mais que o Li. Para a formação da suposta molécula Be_2 , é necessário distribuir um total de 8 elétrons pelos seus orbitais moleculares. Obviamente, os 6 primeiros elétrons são distribuídos exatamente como no caso do Li_2 , restando apenas mais dois elétrons a serem acomodados no diagrama. A configuração eletrônica para a suposta molécula Be_2 seria então **KK] $(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2$. Como a configuração **KK] corresponde à uma camada cheia, ela tem números iguais de elétrons ligantes e antiligantes, e suas contribuições se anulam, ela não precisa ser levada em conta no cálculo da ordem de ligação da molécula. Assim, a **OL** da suposta molécula Be_2 é igual a zero, e a molécula não será estável, não devendo existir. Esta previsão teórica é totalmente verificada na prática, não ocorrendo, como previsto, a formação da molécula Be_2 !****

Consideremos a próxima molécula diatômica que poderia ser formada, agora pelo elemento boro, com fórmula molecular B_2 , e 10 elétrons a serem distribuídos pelos orbitais moleculares, segundo a ordem de energia crescente prevista pelo diagrama de energia. Sua configuração eletrônica molecular será **KK] $(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_z)^2$. A molécula é prevista ser estável, com **OL = 1**, e ser diamagnética, pois todos os seus elétrons estão emparelhados na configuração proposta. A molécula realmente existe no estado gasoso, é estável, tem energia de ligação igual a 296 kJ mol^{-1} e distância de ligação B-B de 159 pm. Pode-se verificar que, até o momento há concordância entre as previsões teóricas qualitativas e as medidas experimentais. No entanto,**

as medidas das propriedades magnéticas da molécula mostram que ela é **paramagnética** [isto é, quando submetida à ação de um campo magnético externo (um ímã), a molécula é atraída em direção ao campo], ao invés de diamagnética, como previsto. Por enquanto, vamos anotar, e deixar esta divergência em suspenso!

Examinemos agora a configuração da molécula C_2 , contendo um total de 12 elétrons para serem acomodados em seus orbitais moleculares. A configuração eletrônica da suposta molécula, segundo nosso diagrama qualitativo de energia dos orbitais moleculares, agora exigirá a colocação dos dois elétrons adicionais em relação ao caso anterior, que deverão ocupar orbitais moleculares do tipo π . Como há dois orbitais moleculares π de mesma energia (diz-se que esses orbitais são **degenerados**, onde degenerado significa exatamente que eles formam um conjunto de orbitais do mesmo tipo, com os dois orbitais π tendo energias iguais), os seus preenchimentos obedecem ao **Princípio de Máxima Multiplicidade de Hund**. Esse princípio diz que, enquanto existirem orbitais degenerados não ocupados, os elétrons são distribuídos em orbitais isolados, todos os elétrons tendo a mesma orientação dos seus spins, até que todos os orbitais do conjunto estejam semi-preenchidos. Na prática isto significa que a configuração eletrônica prevista para a molécula C_2 será **KK] $(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_z)^2(\pi_x)^1(\pi_y)^1$** . A partir do valor de **OL=2** obtido a partir da configuração eletrônica da molécula C_2 , pode-se prever que a molécula será estável, devendo apresentar distância de ligação menor que a da molécula B_2 e energia de ligação praticamente igual ao dobro da desta molécula, que tem **OL=1**. Os valores determinados experimentalmente para a energia e distância de ligação na molécula estável C_2 são iguais a 594 kJ mol^{-1} e 131 pm , respectivamente. A comparação destes valores com os da molécula B_2 mostra que os dados experimentais estão inteiramente de acordo com as previsões feitas pelo TOM.

Vamos agora examinar as previsões que podem ser feitas sobre as propriedades magnéticas esperadas para a molécula C_2 , a partir da configuração eletrônica proposta. Pela configuração eletrônica proposta, deve haver dois elétrons desemparelhados nos orbitais π_x e π_y , e a molécula é prevista ser paramagnética, devendo ser atraída por um campo magnético externo com uma força correspondente a dois elétrons. A determinação experimental das propriedades magnéticas da molécula mostra que ela é diamagnética, e não paramagnética como previsto pela TOM!

As discrepâncias existentes no tocante às previsões e às propriedades magnéticas das moléculas B_2 e C_2 são conseqüências dos aspectos puramente qualitativos empregados na proposição da ordem de energia crescente dos orbitais moleculares formados. Cálculos quantitativos mostram que a ordem correta dos orbitais moleculares não é a proposta no tocante aos orbitais σ_z e o conjunto de orbitais degenerados π_x e π_y , pelo menos para os elementos mais leves do segundo período, isto é, que se situam do lado esquerdo da Tabela Periódica. Para estes elementos, por razões que não cabe discutir aqui, a seqüência correta de energia crescente dos moleculares é $(\pi_x, \pi_y) < \sigma_z$, ocorrendo uma inversão nesta região do diagrama de energia. Com esta correção introduzida no modelo qualitativo, as configurações eletrônicas corretas de B_2 e C_2 serão $KK] (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_x)^1 (\pi_y)^1$ e $KK] (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_x)^2 (\pi_y)^2$, respectivamente. Agora, com base nessas configurações eletrônicas corrigidas, as moléculas B_2 e C_2 são previstas serem paramagnética e diamagnética, respectivamente, em perfeito acordo com os dados experimentais. Como esta correção só é importante para essas duas moléculas, por simplicidade, continuaremos a basear nossas discussões no diagrama de energia montado com base em critérios puramente qualitativos.

A próxima molécula que poderia ser formada é a de N_2 , com 14 elétrons, e configuração eletrônica $KK] (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_z)^2 (\pi_x)^2 (\pi_y)^2$. Para a determinação da **OL** da molécula não precisamos considerar os elétrons presentes em $(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2$, pois os elétrons ligantes e antiligantes estão presentes em igual número, e se anulam (o mesmo se aplica a todas configurações eletrônicas moleculares que formem um conjunto fechado de orbitais moleculares, isto é, com os orbitais ligantes e antiligantes correspondentes totalmente cheios). Assim, tendo **OL = 3**, a molécula de N_2 deve ser estável, ter uma distância de ligação mais curta e uma energia de ligação maior que a da molécula C_2 , com **OL = 2**. Além disto, a molécula é prevista ser diamagnética, por apresentar todos os elétrons emparelhados. As determinações experimentais dessas grandezas para a molécula N_2 são iguais a 942 kJ mol^{-1} e 110 pm , para a energia e distância de ligação, respectivamente, inteiramente de acordo com as previsões no tocante à essas duas grandezas. No tocante às propriedades magnéticas, é determinado experimentalmente que a molécula é realmente diamagnética, como previsto.

Se compararmos as energias de ligação da molécula N_2 , igual a 942 kJ mol^{-1} , com a da molécula B_2 , igual a 296 kJ mol^{-1} , podemos observar a total concordância desses valores com suas ordens de ligação. A energia de ligação N-N, **OL=3**, é praticamente o triplo da energia da

ligação B-B, $OL=1$! As ordens de ligação estão relacionadas com os números de ligações existentes entre os átomos que formam a molécula. Na molécula N_2 , com $OL=3$, há uma ligação tripla entre seus átomos, enquanto que na molécula B_2 , $OL=1$, há somente uma ligação simples. Nestes casos, há uma total concordância como quadro apresentado pela TLV e a TOM, no tocante à relação entre OL e tipo de ligação. Embora aplicando descrições baseados em princípio diferentes para a formação da molécula, as duas teorias levam a resultados idênticos nesses dois casos.

A diferença fundamental entre a TLV e a TOM, é que a primeira se apega à idéia de associar a ligação química sempre à formação de pares eletrônicos compartilhados, enquanto que a TOM só se preocupa em ter $OL>0$ para justificar a formação de molécula estável, independentemente de OL ter valor inteiro ou fracionário. Esse aspecto será abordado em exemplos que se seguem.

A próxima molécula a ser descrita pela TOM é a de O_2 , com um total de 16 elétrons na camada de valência. A configuração eletrônica da molécula é facilmente determinada como sendo $KK](\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_z)^2(\pi_x)^2(\pi_y)^2(\pi_x^*)^1(\pi_y^*)^1$, $OL=2$, devendo ser paramagnética, devido aos dois elétrons desemparelhados $(\pi_x^*)^1(\pi_y^*)^1$. Os dados experimentais para a energia e distância de ligação da molécula de O_2 são iguais a 494 kJ mol^{-1} e 121 pm , respectivamente. Esses valores estão inteiramente dentro das faixas esperadas para uma molécula com $OL=2$.

No tocante às propriedades magnéticas da molécula do O_2 , experimentalmente verifica-se que ela é realmente paramagnética, como previsto pela TOM! Convém lembrar que, quando descrevemos a formação da molécula de O_2 pela TLV, a teoria se mostrou incapaz de explicar esse fato experimental, sendo este um dos principais argumentos contrários à sua validade. A explicação do paramagnetismo da molécula de O_2 foi o primeiro grande triunfo da Teoria do Orbital Molecular!



Filmes sobre a constatação prática do paramagnetismo da molécula de O_2 líquido pode ser visto em:

<http://www.youtube.com/watch?v=yJs5ENtIllo&feature=related>

A análise dos cátions e ânions que a molécula de O_2 ($OL = 2$) pode formar - O_2^+ , O_2^- , O_2^{2-} , respectivamente, cátion oxigenil ($OL = 5/2$), ânion superóxido ($OL = 3/2$) e ânion peróxido ($OL=1$) -, mostram características interessantes da TOM. Para esses íons moleculares, geralmente de vida curta, pode-se determinar experimentalmente pelo menos suas distâncias de ligação. Os valores para as distância de ligação O-O nessas espécies são iguais a 112 pm, 128 pm e 149 pm, para O_2^+ ($OL = 2,5$), O_2^- ($OL= 1,5$) e O_2^{2-} ($OL= 1$), respectivamente. Esses dados mostram um aspecto da TOM, não existente na TLV, que é a possibilidade de existirem OL fracionárias. A descrição de uma molécula pela TOM exige apenas que ela tenha $OL > 0$.

Outro aspecto mostrado por estes dados, é que quando um elétron é colocado num orbital molecular, ele pode tanto contribuir para a estabilização como para a desestabilização da molécula, dependendo do orbital molecular ocupado ser de natureza ligante ou antiligante. Isto fica claro se compararmos as distâncias de ligação O-O na molécula de O_2 ($OL=2$), com a do cátion O_2^+ ($OL = 2,5$). As distâncias de ligação são iguais a 121 pm e 112 pm para O_2 e O_2^+ , respectivamente, inteiramente de acordo com o aumento de OL ao se ir de O_2 para O_2^+ , e a maior estabilização da espécie O_2^+ em relação à O_2 (Vide comentário sobre o significado desta conclusão na observação no fim do item) . Este aumento ocorre porque ao se ir de O_2 para O_2^+ é retirado um elétron presente em orbital molecular antiligante da configuração eletrônica de O_2 , e a ordem de ligação aumenta. Relações semelhantes, mas em sentido oposto, podem ser feitas para a série de ânions, onde os elétrons adicionados à estrutura eletrônica da molécula de O_2 envolverão sempre orbitais antiligantes, acarretando a diminuição das OL nos ânions, em relação à da molécula neutra.

Observação: é frequente neste tipo de discussão, relacionando ordem de ligação de O_2 e O_2^+ , surgir a pergunta: se a espécie O_2^+ é mais estabilizada que a molécula neutra, por que o oxigênio não se apresenta na natureza na forma do seu cátion? Na análise desse problema, não podemos esquecer que O_2 é uma espécie neutra, estabilizada em relação aos átomos isolados que o formam, enquanto que O_2^+ é uma espécie que, para ser formada a partir de O_2 , exige a retirada de um dos seus elétrons, o que consome energia. Essa energia pode vir de uma fonte física externa (luz, radiação, etc), que poderia formar a espécie isolada, de vida curta. Outro meio seria através de um processo químico, em que outra espécie seja capaz de retirar e receber o elétron, transformando-se num ânion, que interagiria e estabilizaria a espécie O_2^+ por interação eletrostática. Na ausência de um desses fatores, a molécula neutra e isolada de O_2 é a espécie naturalmente estável, e não seus íons isolados!

O procedimento geral adotado pode ser estendido para a molécula F_2 , com um total de 18 elétrons a serem acomodados nos seus orbitais moleculares, gerando a configuração eletrônica $KK] (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_z)^2 (\pi_x)^2 (\pi_y)^2 (\pi_x^*)^2 (\pi_y^*)^2$. A molécula tem $OL=1$, deve ser estável e diamagnética. Experimentalmente verifica-se que a molécula realmente é estável, diamagnética, apresentando valores de energia e distância de ligação $F-F$ iguais a 158 kJ mol^{-1} e 142 pm , respectivamente. As faixas desses valores estão inteiramente de acordo com a faixa esperada para uma molécula com $OL=1$.

A última molécula que poderia ser formada por elementos do segundo período da Tabela Periódica seria Ne_2 , com um total de 20 elétrons para serem acomodados nos orbitais moleculares disponíveis. Isto levaria à configuração eletrônica molecular $KK] (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_z)^2 (\pi_x)^2 (\pi_y)^2 (\pi_x^*)^2 (\pi_y^*)^2 (\sigma_z^*)^2$. Desta suposta configuração resulta uma ordem de ligação igual a zero, levando à uma energia total de estabilização nula. Logo, a TOM prevê que esta molécula não deve ser formada! Realmente isto é amplamente comprovado na prática, mostrando a consistência do quadro apresentado pela TOM para a descrição da formação das moléculas diatômicas homonucleares até aqui abordadas.

Os dados referentes às configurações eletrônicas dos estados fundamentais das moléculas do tipo A_2 , ordens de ligação calculadas a partir dessas configurações, comparação entre as previsões e resultados experimentais, são resumidos na tabela disponibilizada a seguir.

RESUMO DE DADOS SOBRE MOLÉCULAS DIATÔMICAS HOMONUCLEARES						
PREVISÕES				DADOS EXPERIMENTAIS		
Molécula	Configuração eletrônica da molécula	Elétrons desemparelhados	Ordem de Ligação	Energia de ligação (kJ mol ⁻¹)	Distância de Ligação (pm)	Propriedades Magnéticas
Li ₂	KK (σ _{2s}) ²	0	1	105	267	D
Be ₂	KK (σ _{2s}) ² (σ _{2s} [*]) ²	0	0	*	*	*
B ₂	KK (σ _{2s}) ² (σ _{2s} [*]) ² (σ _z) ²	0	1	296	159	P
C ₂	KK (σ _{2s}) ² (σ _{2s} [*]) ² (σ _z) ² (π _y) ¹ (π _y) ¹	2	2	594	131	D
N ₂	KK (σ _{2s}) ² (σ _{2s} [*]) ² (σ _z) ² (π _x) ² (π _y) ²	0	3	942	110	D
O ₂	KK (σ _{2s}) ² (σ _{2s} [*]) ² (σ _z) ² (π _x) ² (π _y) ² (π _x [*]) ¹ (π _y [*]) ¹	2	2	494	121	P
O ₂ ⁺	KK (σ _{2s}) ² (σ _{2s} [*]) ² (σ _z) ² (π _x) ² (π _y) ² (π _x [*]) ¹ (π _y [*]) ⁰	1	5/2	*	112	P
O ₂ ⁻	KK (σ _{2s}) ² (σ _{2s} [*]) ² (σ _z) ² (π _x) ² (π _y) ² (π _x [*]) ² (π _y [*]) ¹	1	3/2	*	128	P
O ₂ ²⁻	KK (σ _{2s}) ² (σ _{2s} [*]) ² (σ _z) ² (π _x) ² (π _y) ² (π _x [*]) ² (π _y [*]) ²	0	1	*	149	D
F ₂	KK (σ _{2s}) ² (σ _{2s} [*]) ² (σ _z) ² (π _x) ² (π _y) ² (π _x [*]) ² (π _y [*]) ²	0	1	158	142	D
Ne ₂	KK (σ _{2s}) ² (σ _{2s} [*]) ² (σ _z) ² (π _x) ² (π _y) ² (π _x [*]) ² (π _y [*]) ² (π _z [*]) ²	0	0	*	*	*

Observação: As linhas da tabela assinaladas em vermelho indicam moléculas para as quais houve discrepância inicial entre as propriedades previstas a partir do diagrama qualitativo de energia de orbitais atômicos proposto, e as medidas experimentais.

*Dados não disponíveis.

A extensão do modelo para moléculas diatômicas heteronucleares formadas por elementos do segundo período da Tabela Periódica – O caso do NO e a explicação da estabilidade de moléculas com número ímpar de elétrons

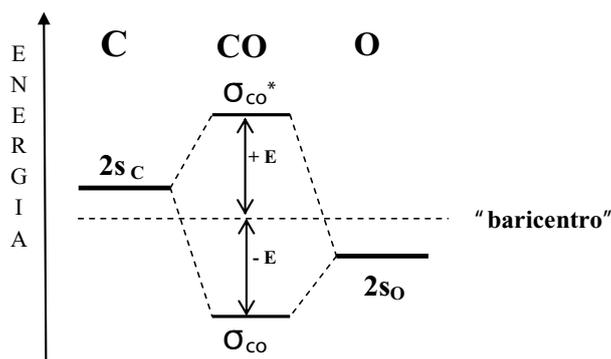
É possível estender os preceitos da abordagem qualitativa adotada para moléculas diatômicas homonucleares formados por elementos do segundo período da Tabela Periódica, para descrever as ligações em moléculas diatômicas heteronucleares formadas por esses mesmos

elementos. Para isso são necessárias apenas algumas pequenas modificações no diagrama de energia qualitativo usado até agora! Com isto podemos descrever qualitativamente as configurações eletrônicas de moléculas como CO, NO, dentre outras.

Quais são as diferenças acarretadas ao diagrama montado para moléculas diatômicas homonucleares, pelo fato das espécies que se pretende estudar envolverem átomos de elementos diferentes? Embora esses elementos pertençam ao mesmo período, e apresentem orbitais atômicos identificados por rótulos semelhantes ($2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$) em suas camadas de valência, devido às diferenças entre suas eletronegatividades os orbitais de mesmo rótulo em elementos diferentes têm energias diferentes. De um modo simples, quanto maior a eletronegatividade de um elemento, maior será a atração do seu núcleo pelos elétrons ao seu redor, tanto os do próprio átomo como os compartilhados com outro átomo diferente na formação da molécula. Assim, um elétron que ocupe um orbital atômico de um elemento com eletronegatividade elevada, sofrerá atração mais forte por parte do seu núcleo, do que um elétron num orbital de mesmo rótulo presente num elemento menos eletronegativo. Como consequência, um elétron no orbital do átomo mais eletronegativo terá menor energia que o do orbital correspondente do elemento menos eletronegativo.

Por tudo que foi dito até aqui, ao combinarmos orbitais atômicos de elementos diferentes para formar os orbitais moleculares, devemos levar em conta não só as condições de simetria (quando fizemos as orientações dos orbitais em sistemas de coordenadas, e verificamos quais orbitais atômicos podiam interagir dentro da geometria molecular, estávamos verificando, sem identificar como tal, o atendimento das condições de simetria para a ocorrência das combinações lineares de orbitais atômicos), como também as diferenças entre as energias dos orbitais que interagem. A consequência destes fatores pode ser exemplificado para o caso da interação entre orbitais $2s$ de átomos de C e O, rotulados como $2s_C$ e $2s_O$, respectivamente. Como o átomo de O é mais eletronegativo que o de C, a ordem de energia dos orbitais correspondentes será $2s_O < 2s_C$. Do ponto de vista das condições de simetria para a interação de dois orbitais atômicos de tipo s , praticamente nada muda em relação ao caso das moléculas diatômicas homonucleares.

As diferenças ocorrerão apenas nas energias relativas dos orbitais moleculares formados nas combinações lineares. A situação é esquematizada de modo qualitativo na figura que se segue.



Pelo esquema qualitativo de formação dos orbitais σ_{CO} e σ_{CO}^* , a partir das combinações dos orbitais atômicos $2s_C$ e $2s_O$, há algumas diferenças em relação aos casos abordados anteriormente:

1. Embora os orbitais atômicos dos dois elementos tenham os mesmo rótulo $2s$, agora eles têm energias iniciais diferentes. Quando um elétron for colocado num orbital $2s$ de um átomo de O, mais eletronegativo, este elétron será atraído mais fortemente pelo núcleo do átomo do que um elétron em orbital $2s$ do átomo de C. Por isto, o traço representando o orbital atômico $2s_O$ está colocado em nível mais baixo na escala de energia arbitrária do que o traço que representa o nível de energia do orbital atômico $2s_C$.
2. Como consequência da diferença entre os níveis energéticos dos orbitais atômicos que se combinam, o diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares resultantes é assimétrico, com a estabilização do orbital molecular σ_{CO} e desestabilização do σ_{CO}^* , ocorrendo em torno do “baricentro” dos níveis de energia dos orbitais atômicos que se combinam. Por “baricentro” entende-se o ponto de energia média entre os orbitais atômicos que se combinam.
3. Como consequência da assimetria do diagrama de energia, vê-se claramente que o orbital molecular ligante, σ_{CO} , tem características mais próximas às do átomo mais eletronegativo, o oxigênio, enquanto que o orbital antiligante, σ_{CO}^* , tem características mais próximas às do orbital do átomo menos eletronegativo e mais energético, o carbono. Esta assimetria é um reflexo das diferenças entre as eletronegatividades dos átomos cujos orbitais se combinam para formar a molécula. Quando um elétron da molécula é colocado num orbital σ_{CO} ele estará mais deslocado para o lado do átomo mais eletronegativo, refletindo exatamente as diferenças de eletronegatividade entre os átomos

que compartilham o elétron. A estabilização de uma espécie deste tipo envolve, além da componente covalente normalmente esperada para uma molécula, uma componente iônica decorrente da diferença entre as eletronegatividades dos átomos que a formam. Uma molécula deste tipo é identificada como sendo **covalente polar**.

Considerando que estamos adotando uma abordagem qualitativa na descrição das moléculas, e que as consequências da existência das assimetrias provocadas pelas diferenças de eletronegatividades não são grandes, podemos estender o uso do diagrama de orbitais moleculares montado anteriormente para as moléculas do tipo CO e NO, sem introduzir grandes erros na descrição.

Vamos aplicar inicialmente o procedimento para obter a configuração eletrônica da molécula de CO, com 14 elétrons a serem acomodados nos orbitais moleculares, e a partir daí fazer previsões sobre suas propriedades, comparando com os dados experimentais obtidos a seu respeito.

A configuração eletrônica da molécula CO em seu estado fundamental é $\text{KK}](\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_z)^2(\pi_x\pi_y)^4$. A partir desta configuração eletrônica pode-se determinar que $\text{OL}_{\text{CO}} = 3$, uma descrição concordante com a ligação tripla da descrição feita da molécula pela TLV. Além disto, pode-se prever que ela seja diamagnética, o que é verificado experimentalmente.

Apliquemos agora essa abordagem simplificada da TOM para a molécula de NO, que tem 15 elétrons para serem acomodados no seu sistema de orbitais moleculares. Só lembrando, esta é uma das moléculas que desafiam a capacidade de explicação da TLV! Por associar a formação da ligação química à formação de pares eletrônicos entre átomos adjacentes, a TLV não consegue lidar satisfatoriamente com moléculas com número ímpar de elétrons, como é o caso do NO.

A configuração eletrônica para o estado fundamental da molécula de NO é $\text{KK}](\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_z)^2(\pi_x\pi_y)^4(\pi_x^*)^1$, com $\text{OL} = (8 \text{ elétrons em OM ligantes} - 3 \text{ elétrons em OM antiligante}) / 2 = 5/2 = 2,5$. Ao contrário da TLV, a abordagem da TOM não enfrenta nenhum problema para abordar a formação da ligação química em NO, com número ímpar de elétrons, exatamente porque não associa a formação da ligação a pares de elétrons. Como $\text{OL} > 0$, a molécula de NO deve existir, o que realmente é verificado na prática. Além disto, como a molécula tem um

elétron desemparelhado em orbital molecular π_x (por decisão arbitrária dos autores, podendo perfeitamente ser substituído pelo orbital π_y na representação, já que eles são degenerados), ela é um **radical livre** (espécie química que tem elétron desemparelhado), devendo ser paramagnética. Além disto, é prevista ser altamente reativa, devido exatamente à existência do elétron desemparelhado em sua estrutura. Experimentalmente observa-se que realmente a molécula de NO tem propriedades coerentes com a de um radical livre, tanto do ponto de vista magnético como de reatividade química.

A título de informação complementar sobre o assunto, relacionado com o radical livre NO, na década de 1990 foi descoberta sua presença como produto normal do metabolismo humano. Posteriormente descobriu-se que o NO produzido tem várias funções fisiológicas, tais como: i) controle da pressão sanguínea, ii) neurotransmissor em certos tipos de nervo, como por exemplo, os envolvidos na ereção peniana e, iii) no sistema imunológico, como meio químico de eliminar invasores do corpo dos mamíferos, dentre eles, o homem. Os dois primeiros papéis desempenhados pelo NO são mais difíceis de serem explicados, e estão fora do alcance e objetivos do nosso curso. A função iii), no entanto, diretamente envolvida nos mecanismos de proteção do organismo por invasores, está diretamente relacionada com a reatividade química de NO, e radicais livres dele derivados, formados no interior de células do sistema imunológico. A elevada energia química e reatividade associada aos radicais livres, faz com que radicais livres sejam os meios utilizados pelo organismo para eliminar invasores. Devido às suas reatividades elevadas, os radicais livres atacam e destroem as células invasoras, através de interações químicas com seus metabolismos, danos em membranas celulares, núcleos, etc.

Os interessados podem consultar artigo disponível na revista [Química Nova](#).

Os trabalhos relacionados com descoberta de uma molécula tão reativa e tão pouco provável de ser encontrada num organismo vivo, e o estudo de seus papéis fisiológicos, foram agraciados com o Prêmio Nobel de Medicina em 1998!

Vantagens e desvantagens da aplicação da TOM

Como se pode ver ao longo do desenvolvimento do material qualitativo sobre a Teoria do Orbital Molecular aplicada às moléculas diatômicas homo e heteronucleares formadas pelos elementos até o segundo período da Tabela Periódica, fica evidente a superioridade da TOM sobre a Teoria da Ligação de Valência.

No entanto, frisa-se aqui mais uma vez, que a superioridade da TOM não significa que se deva abandonar inteiramente a aplicação da TLV na discussão da formação da ligação covalente. Uma das razões para isso é que, se a descrição qualitativa das moléculas até aqui estudada pela TOM foi feita de modo relativamente simples, o problema já começa a se tornar mais complexo quando se necessita abordar aspectos quantitativos dessas mesmas moléculas.

Quando se passa das moléculas diatômicas lineares estudadas até aqui para moléculas poliatômicas (3, ou mais átomos), cresce muito o número de funções atômicas a serem combinadas para formar os orbitais moleculares. Além disto, geralmente as geometrias das moléculas poliatômicas também vão se tornando cada vez mais complexas e difíceis de serem visualizadas, exigindo o uso de ferramentas matemáticas especializadas. As dificuldades crescem rapidamente e, por isto, geralmente os cálculos mais complexos são feitos por pesquisadores especialistas na área. Mesmo os pesquisadores que utilizam diagrama de níveis de energia de orbitais moleculares e cálculos de suas energias em seus trabalhos, mas que não são especialistas na área, geralmente são apenas usuários dos resultados obtidos pelos especialistas. Mesmo assim, para o usuário poder fazer o uso adequado dos resultados obtidos pelos especialistas, ele deve dominar pelo menos a linguagem e os conceitos básicos fundamentais envolvidos no problema. É com intenção semelhante a esta aqui enunciada, que se preparou o material anterior sobre os aspectos qualitativos da TLV e da TOM!

Quanto à decisão de qual das teorias se deve empregar para a descrição de um sistema químico, deve-se sempre levar em conta o nível em que se pretende descrevê-lo, ou melhor, qual nível é necessário para que esta descrição seja feita adequadamente, com o mínimo de complicação possível. Para a proposição da geometria provável de uma molécula, na maior parte das vezes basta a aplicação das idéias simples da Teoria da Repulsão dos Pares de Elétrons da Camada de Valência, que antecede mesmo a Teoria da Ligação de Valência. Os estudos dos compostos orgânicos e suas reações mais comuns podem ser desenvolvidos apenas com base na Teoria de Ligação de Valência e suas idéias de hibridação de orbitais e ressonância. Já aspectos como interpretação de fenômenos envolvendo a interação de compostos orgânicos com a “luz” (reações fotoquímicas), cores de compostos diversos, emissão de luz por vagalume, explicação da ligação em radicais livres, dentre muitos outros, exigem obrigatoriamente a aplicação dos princípios da Teoria do Orbital Molecular, e outras abordagens dela derivadas.

Para tomar esta decisão, o profissional da química deve conhecer os princípios básicos de cada abordagem, suas potencialidades e limitações, e assim escolher qual delas é mais adequada para cada caso.

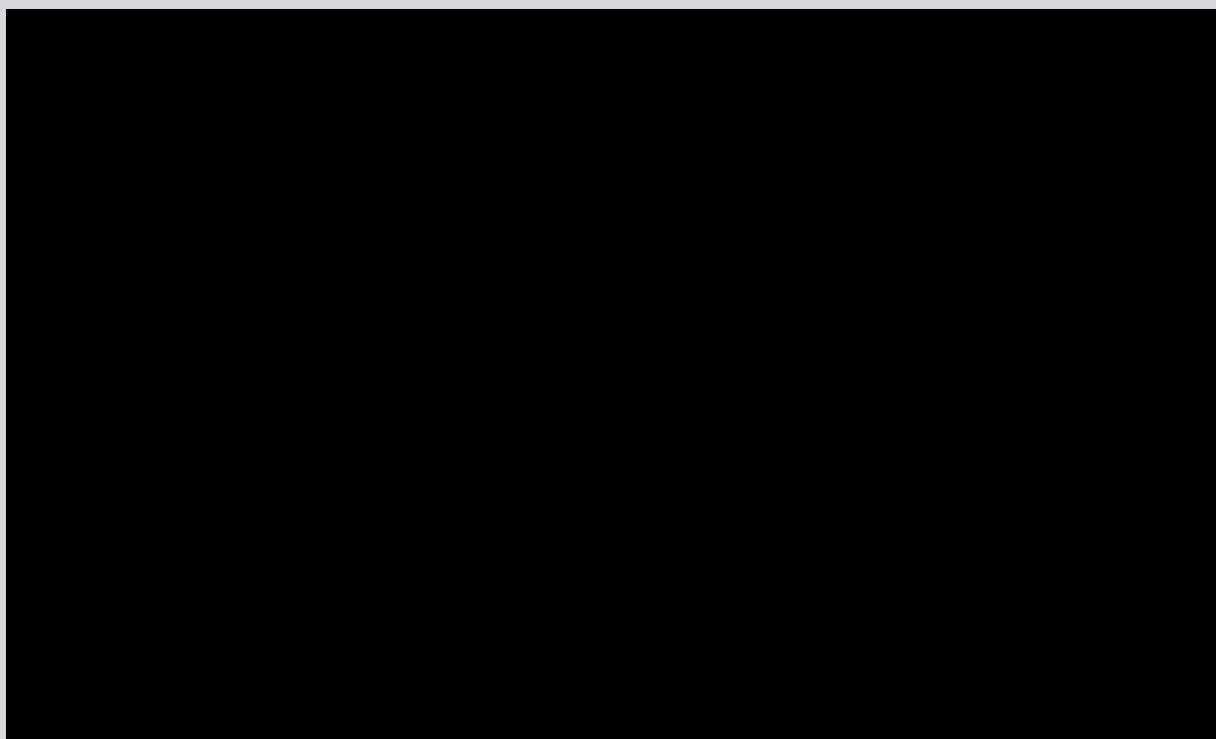
É muito comum ouvir por parte de profissionais da área de Química atuando no ensino médio, que é impossível a utilização da TOM neste nível de ensino. Deste modo, segundos alguns, não teria sentido o professor “perder tempo” estudando seus princípios básicos. No entanto, há muitos aspectos da química atual que não podem ser explicados sem a aplicação dessas idéias mais modernas sobre ligação química (ou menos antiga, uma vez que essas teorias já são aplicadas à ligação química desde a década de 1930).

Sobre este problema, sugerimos a leitura do texto

“**Ligação Química: Abordagem Clássica ou Quântica**”.

Independentemente do fato se a realidade atual possibilita, ou não, a adoção dessas abordagens sobre a ligação química no Ensino Médio, a visão ampla e detalhada propiciada por elas ao professor, através do domínio dos seus princípios básicos, e conhecimento de suas aplicações, vantagens e limitações, no nosso entender justifica plenamente o esforço envolvido nos estudos desses aspectos num curso como o nosso.

Ficha da Disciplina:
Os tipos de ligações
químicas do ponto de vista
energético e estrutural



28

Luiz Antonio Andrade de Oliveira



Camila Silveira da Silva



Olga Maria Mascarenhas de Faria Oliveira



Estrutura da Disciplina

Semana	Temas	Nº da Atividade - Postagem Tipo - Data
1 9/mai a 15/mai	Introdução - Box 1	1 - Diário - indiv. - 9/mai a 15/mai 2 - autocorrigível - indiv. - 9/mai a 15/mai 3 - autocorrigível - indiv. - 9/mai a 15/mai
2 16/mai a 22/mai	1. A Descrição da Ligação Covalente pela Teoria da Ligação de Valência	4 - portfólio - indiv. - 16/jun a 22/jun 5 - autocorrigível - indiv. - 16/jun a 22/jun
3 23/mai a 29/mai	2. A Descrição da Ligação Covalente em Molécula Isolada através da Teoria do Orbital Molecular (TOM).	6 - portfólio - indiv. - 23/mai a 29/mai 7 - formação dos grupos 8 - fórum - grupo - 23/mai a 29/mai 9 - portfólio - grupo - 23/mai a 12/jun
4 30/mai a 5/jun	3. Ligação Metálica - Aspectos Estruturais e Energéticos	10 - portfólio - indiv. - 30/jun a 5/jun 11 - autocorrigível - indiv. - 30/jun a 5/jun
5 6/jun a 12/jun	4. Ligação Iônica	12 - autocorrigível - indiv. - 6/jun a 12/jun 13 - fórum - indiv. - 6/jun a 12/jun 14 - diário - indiv. - 6/jun a 12/jun

Pró-Reitora de Pós-graduação

Marilza Vieira Cunha Rudge

Equipe Coordenadora

Cláudio José de França e Silva

Rogério Luiz Buccelli

Ana Maria da Costa Santos

Coordenadores dos Cursos

Arte: Rejane Galvão Coutinho (IA/Unesp)

Filosofia: Lúcio Lourenço Prado (FFC/Marília)

Geografia: Raul Borges Guimarães (FCT/Presidente Prudente)

Antônio Cezar Leal (FCT/Presidente Prudente) - *sub-coordenador*

Inglês: Mariangela Braga Norte (FFC/Marília)

Química: Olga Maria Mascarenhas de Faria Oliveira (IQ Araraquara)

Equipe Técnica - Sistema de Controle Acadêmico

Ari Araldo Xavier de Camargo

Valentim Aparecido Paris

Rosemar Rosa de Carvalho Brena

Secretaria

Márcio Antônio Teixeira de Carvalho

NEaD – Núcleo de Educação a Distância

(equipe Redefor)

Klaus Schlünzen Junior

Coordenador Geral

Tecnologia e Infraestrutura

Pierre Archag Iskenderian

Coordenador de Grupo

André Luís Rodrigues Ferreira

Guilherme de Andrade Lemeszenski

Marcos Roberto Greiner

Pedro Cássio Bissetti

Rodolfo Mac Kay Martinez Parente

Produção, veiculação e Gestão de material

Elisandra André Maranhão

João Castro Barbosa de Souza

Lia Tiemi Hiratomi

Lilium Lungarezi de Oliveira

Marcos Leonel de Souza

Pamela Gouveia

Rafael Canoletti

Valter Rodrigues da Silva