

Aula 25

Teoria das Orbitais Moleculares
Parte 2 – Moléculas Diatómicas Heteronucleares

Moléculas diatómicas heteronucleares São moléculas diatómicas formadas por átomos de elementos diferentes (e.g. CO, HCl ou, CN^- no caso de iões)

Importância

A maioria das moléculas diatómicas são heteronucleares.

Ideias centrais

- Numa espécie heteronuclear, **a distribuição de densidade eletrónica entre os átomos que formam a ligação química não é simétrica**, porque é energeticamente favorável que o eletrão ou par eletrónico que assegura a ligação seja encontrado mais próximo de um dos átomos. Esta descompensação conduz à formação de uma **ligação polar**, isto é uma ligação covalente em que a densidade eletrónica não está igualmente distribuída pelos dois átomos que asseguram a ligação.
- Cada orbital molecular ligante de uma molécula (ou ião) diatómica heteronuclear é essencialmente composta pela orbital atómica do átomo mais eletronegativo envolvido na sua formação. Passa-se o contrário com a orbital anti-ligante onde o peso da orbital atómica do átomo menos eletronegativo é preponderante.

Ligações polares

Tal como para o caso das moléculas diatómicas homonucleares, a função de onda que descreve uma orbital molecular é obtida, com base numa **combinação linear de orbitais atômicas** (CLOA):

$$\psi = c_A \psi_A + c_B \psi_B \quad (24.1)$$

onde c_A e c_B são coeficientes numéricos, cujos quadrados dão as contribuições relativas das orbitais atômicas ψ_A e ψ_B para a orbital molecular ψ . Neste caso $c_A^2 \neq c_B^2$ e a molécula será **polar**, existindo cargas parciais δ^- e δ^+ diferentes nos átomos A e B:

- Se $c_A^2 > c_B^2$, os eletrões têm maior probabilidade de serem encontrados junto do átomo A. A molécula é polar, do tipo $\delta^-A-B^{\delta^+}$.
- Se $c_B^2 > c_A^2$, os eletrões têm maior probabilidade de serem encontrados junto do átomo B e a molécula é também polar mas do tipo $\delta^+A-B^{\delta^-}$.

Tem-se ainda que:

- Se a molécula for **puramente covalente**: $c_A^2 = c_B^2$, não existindo cargas parciais em cada átomo, ou seja, a molécula é do tipo A–B.
- Se a molécula for **puramente iónica** será :
 - $c_A^2 = 1$ e $c_B^2 = 0$, no caso $^-A-B^+$.
 - $c_A^2 = 0$ e $c_B^2 = 1$, no caso $^+A-B^-$.

Eletronegatividade

A partilha desigual de densidade eletrónica entre os átomos que asseguram uma ligação química está relacionada com o conceito de **eletronegatividade**, χ , de um elemento que representa a sua capacidade para atrair eletrões quando ligado a outro elemento. O termo eletronegatividade foi introduzido pelo químico Sueco Jöns Jacob Berzelius em 1811^[1].

Tal como ilustrado na Figura 24.1, uma característica geral das orbitais moleculares envolvendo átomos diferentes é o facto de:

- A contribuição dominante para a orbital ligante provém do átomo mais eletronegativo.
- A contribuição dominante para a orbital anti-ligante provém do átomo menos eletronegativo.

Isso significa que:

- No caso de orbitais ligantes: $\chi_A > \chi_B \Rightarrow c_A^2 > c_B^2$
- No caso de orbitais anti-ligantes: $\chi_A > \chi_B \Rightarrow c_A^2 < c_B^2$.

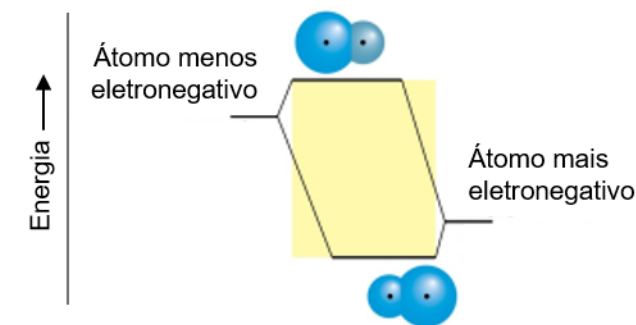


Figura 24.1. Orbital molecular σ . A sua formação envolve uma interferência construtiva de duas orbitais atômicas.

^[1] W. B. Jensen, Electronegativity from Avogadro to Pauling: Part 1: Origins of the Electronegativity Concept, *J. Chem. Educ.* **1996**, 73, 11–20

Há diversas escalas de eletronegatividade. As mais usadas são, possivelmente:

- A escala de Pauling, baseada em energias de dissociação de moléculas diatómicas ao zero absoluto, D_o , expressas em eV:

$$|\chi_A - \chi_B| = \sqrt{D_o(AB) - \frac{1}{2}[D_o(AA) + D_o(BB)]} \quad (24.2)$$

Para obter valores absolutos de eletronegatividade escolheu-se como referência o átomo de hidrogênio, para o qual foi fixado $\chi_H = 2.20$. A Tabela 24.1 mostra uma compilação de eletronegatividades de Pauling para os elementos representativos, ancoradas na eletronegatividade do hidrogênio.

- A escala de Mulliken, baseada na energia de ionização, I , e na eletroafinidade, E_{ea} , de cada elemento, expressas em eV :

$$\chi = \frac{1}{2}(I + E_{ea}) \quad (24.3)$$

A equação 24.3 é pausível, porque é de esperar que tanto um aumento de energia de ionização como um aumento de eletroafinidade contribua para aumentar a eletroafinidade. De fato, quanto maior a energia de ionização menor a tendência de um átomo para perder eletrões e quanto maior a sua eletroafinidade maior a tendência para ganhar eletrões.

Conforme se pode concluir da Tabela 24.1 a eletronegatividade apresenta uma variação periódica.

Verifica-se também que as eletronegatividades de Pauling e Mulliken apresentam uma tendência idêntica, que pode ser grosseiramente representada por uma relação linear.

Tabela 24.1. Eletronegatividades de Pauling para os elementos representativos

| | | | | | | |
|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| H | | | | | | |
| 2.20 | | | | | | |
| Li | Be | B | C | N | O | F |
| 0.98 | 1.57 | 2.04 | 2.55 | 3.04 | 3.44 | 3.98 |
| Na | Mg | Al | Si | P | S | Cl |
| 0.93 | 1.31 | 1.61 | 1.90 | 2.19 | 2.58 | 3.16 |
| K | Ca | Ga | Ge | As | Se | Br |
| 0.82 | 1.00 | 1.81 | 2.01 | 2.18 | 2.55 | 2.96 |
| Rb | Sr | In | Sn | Sb | Te | I |
| 0.82 | 0.95 | 1.78 | 1.96 | 2.05 | 2.1 | 2.66 |
| Cs | Ba | Tl | Pb | Bi | Po | |
| 0.79 | 0.89 | 1.8 | 1.8 | 1.9 | 2.0 | |

Formulação das Orbitais Moleculares

As energias e formas das orbitais moleculares, obtêm-se, conforme anteriormente mencionado, resolvendo a equação de Schrödinger. Assume-se à partida que as funções de onda, ψ , que descrevem as orbitais moleculares podem ser expressas como combinações lineares de orbitais atômicas:

$$\psi = c_A \psi_A + c_B \psi_B \quad (24.1)$$

Os valores dos coeficientes c_A e c_B na equação anterior dependem das energias das orbitais atômicas que contribuem para a orbital molecular. Estas energias podem ser estimadas com base nas energias de ionização e eletroafinidades dos átomos que formam a molécula. Estão, por isso, relacionadas com as eletronegatividades de Mulliken desses átomos. Essa relação pode ser compreendida com base nas Figuras 24.2a e b:

1. Estimativa das energias das orbitais atômicas

- Quando um átomo X participa na formação de uma molécula diatômica heteronuclear podem ocorrer três casos: (i) X transfere completamente o seu eletrão para o segundo átomo da molécula ficando na forma X^+ . (ii) X estabelece uma ligação covalente partilhando equitativamente a densidade eletrónica com o seu parceiro. (iii) Toda a densidade eletrónica reside em X, ficando este na forma X^- .
- Considerando, tal como na Figura 24.1, que o zero da escala de energia corresponde ao estado X^+ :
 - A energia da forma neutra X será $-I(X)$, uma vez que a diferença de energia entre X^+ e X corresponde à energia de ionização.
 - A energia da forma X^- corresponderá a $-[I(X) + E_a(X)]$, uma vez que a diferença de energia entre X^- e X corresponde à eletroafinidade.

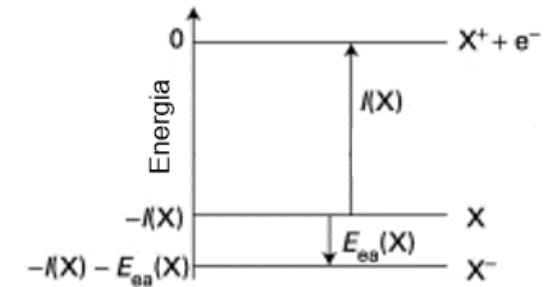


Figura 24.2a. Esquema do processo utilizado para estimar a energia de uma orbital atômica numa molécula diatômica heteronuclear

- Não sendo a ligação totalmente iónica (só nesse caso extremo é que a espécie X corresponderia a X^+ ou X^-), a energia da orbital deve situar-se algures entre os dois valores extremos, isto é entre 0 e $-[I(X) + E_a(X)]$. Na impossibilidade de efetuar uma estimativa mais rigorosa, admite-se que essa energia, que se representa por α corresponde ao ponto médio desses dois extremos ou seja (Figura 24.2b):

$$\alpha = -\frac{1}{2}(I + E_{ea}) \quad (24.4)$$

Por razões que serão tornadas claras adiante a equação (24.4) α é designada por integral de Coulomb.

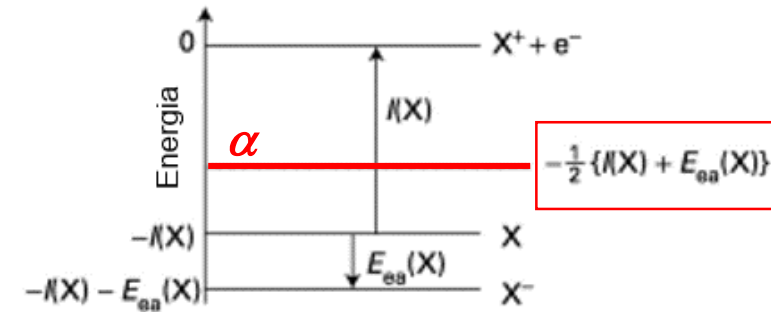


Figura 24.2b. Energia α da orbital atômica numa molécula diatômica heteronuclear

2. Estimativa das energias das orbitais moleculares

A resolução da equação de Schrödinger para a função de onda ψ , dada pela equação (24.1) conduz às seguintes expressões para a energia das orbitais moleculares e dos coeficientes c_A e c_B na molécula AB:

$$E = \frac{1}{2}(\alpha_A + \alpha_B) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(\alpha_A + \alpha_B)^2 + 4\beta^2} \quad (24.5)$$

$$c_A = -\frac{\beta}{\sqrt{(\alpha_A - E)^2 + \beta^2}} \quad (24.6)$$

$$c_B = \frac{\alpha_A - E}{\sqrt{(\alpha_A - E)^2 + \beta^2}} \quad (24.7)$$

onde β é o chamado integral de ressonância, que constitui uma medida da força da interação entre os átomos da molécula. O integral de ressonância assume valores negativos, que são tipicamente da ordem de -1 eV.

Diagramas de Orbitais Moleculares

Os diagramas de orbitais moleculares para moléculas diatómicas heteronucleares constituídas por elementos dos 2º período são construídos usando um processo análogo ao utilizado no caso de moléculas diatómicas homonucleares:

- Escrever as configurações eletrônicas de valência dos átomos envolvidos na formação da molécula.
- Construir as orbitais moleculares, a partir de combinações de orbitais atômicas. N orbitais atômicas conduzem a N orbitais moleculares.
- Preencher as orbitais moleculares com os elétrons disponíveis de modo a obter a configuração de menor energia (estado fundamental). Para isso é necessário ter em conta que:
 - Cada orbital pode ser ocupada no máximo por dois elétrons, que devem ter spins emparelhados (O princípio de exclusão de Pauli)
 - As orbitais degeneradas devem ser inicialmente ocupadas apenas por um elétron iniciando-se o emparelhamento quando isso já não for possível. Este critério permite minimizar o efeito das repulsões entre elétrons.
 - Elétrons isolados em orbitais degeneradas diferentes devem apresentar spins paralelos (regra de Hund).

Tal como mencionado na aula 23, os índices “_g” e “_u” não podem ser utilizados para designar orbitais de moléculas diatómicas heteronucleares, porque estas não possuem centro de inversão. Consequentemente, neste caso, as orbitais σ são simplesmente escritas como 1σ , 2σ ... e as orbitais π como 1π , 2π , etc.

Exemplos de de Aplicação da Teoria das Orbitais Moleculares a Moléculas Diatómicas Heteronucleares

Exemplo 1: A molécula de HF

H $1s^1$

F $[\text{He}]2s^22p_x^22p_y^22p_z^1$

- A ligação HF envolve a interação da orbital $1s$ do hidrogénio com a orbital $3p_z$ do fluor para obter duas orbitais moleculares: uma orbital ligante σ e uma orbital antiligante σ^* .
- Tendo em atenção (i) as equações (24.5) a (24.7), (ii) e os dados da Tabela 24.2 e, (iii) assumindo que $\beta = -1$ eV é possível calcular as energias e coeficientes das orbitais moleculares da molécula HF. O diagrama de energia correspondente está representado na Figura 23.8.

1. Cálculo das energias, α , das orbitais atómicas:

$$\alpha = -\frac{1}{2}(I + E_{\text{ea}})$$

| | α/eV |
|---|--------------------|
| H | -7.2 |
| F | -10.4 |

2. Cálculo das energias, E , das orbitais moleculares

$$E = \frac{1}{2}(\alpha_A + \alpha_B) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(\alpha_A + \alpha_B)^2 + 4\beta^2}$$

$$E = \frac{1}{2}(-7.2 - 10.4) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(-7.2 + 10.4)^2 + 4 \times (-1)^2} = -8.8 \pm 1.9 \text{ eV}$$

pele que as energias das orbitais ligante e anti-ligantes são:

$$E_{\sigma} = -10.7 \text{ eV}$$

$$E_{\sigma^*} = -6.9 \text{ eV}$$

Tabela 24.2 Energias de ionização, I , e eletroafinidades, E_{ea} , dos elementos H e F

| | I/eV | E_{ea}/eV |
|---|---------------|---------------------------|
| H | 13.6 | 0.75 |
| F | 17.4 | 3.40 |

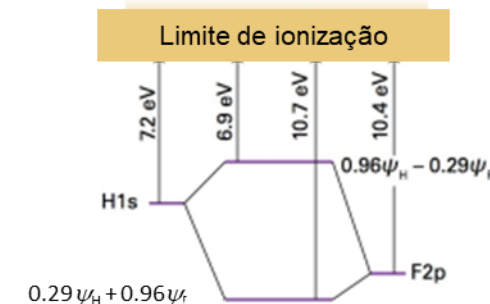


Figura 23.8. Diagrama de orbitais moleculares da molécula HF

3. Cálculo dos coeficientes das orbitais moleculares

Atendendo a que:

$$c_A = -\frac{\beta}{\sqrt{(\alpha_A - E)^2 + \beta^2}}$$

$$c_B = \frac{\alpha_A - E}{\sqrt{(\alpha_A - E)^2 + \beta^2}}$$

Conclui-se que:

para a orbital ligante:

$$c_H = \frac{-1}{\sqrt{(-7.2 + 10.7)^2 + (-1)^2}} = 0.29$$

$$c_F = \frac{-7.2 + 10.7}{\sqrt{(-7.2 + 10.7)^2 + (-1)^2}} = 0.96$$

$$\psi_\sigma = 0.27\psi_H + 0.96\psi_F$$

para a orbital anti-ligante:

$$c_H = \frac{-1}{\sqrt{(-7.2 + 6.9)^2 + (-1)^2}} = 0.96$$

$$c_F = \frac{-7.2 + 6.9}{\sqrt{(-7.2 + 6.9)^2 + (-1)^2}} = -0.29$$

$$\psi_{\sigma^*} = 0.96\psi_H - 0.29\psi_F$$

Convém finalmente notar que, tal como anteriormente mencionado, a orbital ligante tem uma contribuição maior da orbital atômica do elemento mais eletronegativo (neste caso a orbital $2p_z$ do fluor), verificando-se o oposto no caso da orbital anti-ligante.

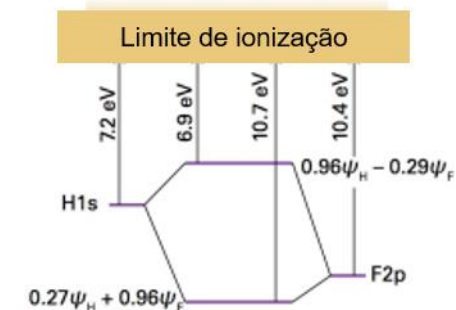


Figura 23.8. Diagrama de orbitais moleculares da molécula HF

Problema 9C.1 (p. 412)

As energias de dissociação das moléculas H_2 , Br_2 e HBr são, respetivamente $D_0(\text{H-H}) = 436 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $D_0(\text{Br-Br}) = 190.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $D_0(\text{H-Br}) = 362.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Sabendo que $\chi_{\text{H}} = 2.20$, calcule a eletronegatividade de Pauling para o átomo de bromo.

$$|\chi_{\text{A}} - \chi_{\text{B}}| = \sqrt{D_0(\text{AB}) - \frac{1}{2}[D_0(\text{AA}) + D_0(\text{BB})]} \quad 1 \text{ eV} = 96.485 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$D_0(\text{H-H}) = 436 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 4.52 \text{ eV}$$

$$D_0(\text{Br-Br}) = 190.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 1.97 \text{ eV}$$

$$D_0(\text{H-Br}) = 362.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 3.76 \text{ eV}$$

$$|\chi_{\text{A}} - \chi_{\text{B}}| = \sqrt{3.76 - \frac{1}{2}[4.52 + 1.97]} = 0.72$$

Problema 9C.2 (p. 414)

Calcule as energias e coeficientes das orbitais σ da molécula HCl. Admita que $\beta = -1$ eV. As energias de ionização e electroafinidades dos elementos H e Cl são os dados na tabela abaixo indicada.

H $1s^1$

Cl $[\text{Ne}]2s^22p_x^22p_y^23p_z^1$

| | I/eV | E_{ea}/eV |
|----|---------------|---------------------------|
| H | 13.6 | 0.75 |
| Cl | 13.0 | 3.62 |

1. Cálculo das energias, α , das orbitais atómicas:

$$\alpha = -\frac{1}{2}(I + E_{\text{ea}})$$

| | α/eV |
|----|--------------------|
| H | -7.2 |
| Cl | -8.3 |

2. Cálculo das energias, E , das orbitais moleculares

$$E = \frac{1}{2}(\alpha_A + \alpha_B) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(\alpha_A + \alpha_B)^2 + 4\beta^2}$$

$$E = \frac{1}{2}(-7.2 - 8.3) \pm \sqrt{(-7.2 + 8.3)^2 + 4 \times (-1)^2}$$

pelo que as energias das orbitais ligante e anti-ligantes são:

$$E_{\sigma} = -8.9 \text{ eV}$$

$$E_{\sigma^*} = -6.6 \text{ eV}$$

3. Cálculo dos coeficientes das orbitais moleculares

Atendendo a que:

$$c_A = -\frac{\beta}{\sqrt{(\alpha_A - E)^2 + \beta^2}} \quad c_B = \frac{\alpha_A - E}{\sqrt{(\alpha_A - E)^2 + \beta^2}}$$

Conclui-se que:

para a orbital ligante:

$$c_H = \frac{-1}{\sqrt{(-7.2 + 8.9)^2 + (-1)^2}} = 0.51$$

$$c_{Cl} = \frac{-7.2 + 8.97}{\sqrt{(-7.2 + 8.9)^2 + (-1)^2}} = 0.86$$

$$\psi_\sigma = 0.51\psi_H + 0.86\psi_F$$

para a orbital anti-ligante:

$$c_H = \frac{-1}{\sqrt{(-7.2 + 6.6)^2 + (-1)^2}} = 0.86$$

$$c_{Cl} = \frac{-7.2 + 6.6}{\sqrt{(-7.2 + 6.6)^2 + (-1)^2}} = -0.51$$

$$\psi_{\sigma^*} = 0.86\psi_H - 0.51\psi_F$$

Note-se que $c_A^2 + c_B^2 = 1$, pelo que é fácil verificar a consistência dos valores dos coeficientes obtidos.

Problema 9C.3 (p. 414)

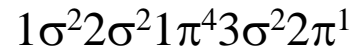
Indique a configuração eletrônica do estado fundamental da molécula NO. Preveja se o NO é um gás paramagnético ou diamagnético.

N ($Z = 7$); Configuração eletrônica: $[\text{He}]2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$

O ($Z = 8$); Configuração eletrônica: $[\text{He}]2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$

Há assim 11 elétrons de valência para distribuir pelas orbitais moleculares da molécula NO.

Tal como mostra o diagrama, a configuração do estado fundamental é:



A molécula possui, assim, um elétron desemparelhado sendo, por isso paramagnética.

