

## De Orbitais Atômicos a Orbitais Moleculares: Explicando Ligações Químicas e Polaridade

As ligações químicas podem ser explicadas por alguns modelos. Em química orgânica, o usual é a utilização da chamada Teoria dos Orbitais Moleculares (TOM), pois esse modelo explica, de maneira mais eficiente, a maioria das propriedades exibidas por compostos orgânicos. Para entender como as Ligações Químicas são formadas a partir dos Orbitais Moleculares (OMs), uma revisão de alguns conceitos sobre Orbitais Atômicos (OAs) e elétrons nos orbitais se faz necessária.

### 1. Sobre elétrons e Orbitais Atômicos (OAs): Uma pequena revisão

Deve-se iniciar lembrando que o **elétron** possui **dualidade partícula-onda** e que não se pode saber, com exatidão, seu momento e sua localização (**Princípio da Incerteza de Heisenberg**).

No entanto, a **Equação de Schrodinger** tem como solução a **região mais provável** de encontrar o elétron e pode ser utilizada para obtenção de algumas informações.

Equação de Schrodinger (para 1 elétron)

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{d^2\Psi}{dy^2} + \frac{d^2\Psi}{dz^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V)\Psi = 0$$

$m$  = massa

$E$  = Energia total do sistema

$V$  = Energia potencial

$h$  = Constante de Plank

$\Psi$  = Expressa a raiz quadrada da densidade de probabilidade de encontrar um elétron em qualquer posição definida pelas coordenadas  $x$ ,  $y$  e  $z$ , onde a origem é o núcleo.

<https://patyqmc.paginas.ufsc.br/>

As soluções para esse tipo de equação são equações simples que podem ser expressas em gráficos. Esses gráficos são figuras tridimensionais que mostram a densidade eletrônica e são chamados **orbitais ou nuvens eletrônicas**. Infelizmente, esses gráficos são uma aproximação e não a solução exata.

Sendo assim, **Orbital ou Nuvem Eletrônica** é a **região de maior probabilidade de encontrar o elétron**. Pode-se, ainda, dizer que:

- Existem orbitais de diferentes formas e energias;
- Somente algumas energias são permitidas;
- Somente algumas transições eletrônicas são permitidas;
- Os elétrons nos orbitais podem ser definidos por 4 números quânticos.

*\*Observação:* Cabe aqui ressaltar que apesar de tratarmos como energia dos orbitais, é o elétron que possui energia associada. Sendo assim, a dita energia do orbital é a energia de um elétron se alocado naquele orbital. Claro que a maioria dos livros didáticos trata como energia dos orbitais e nós aqui também falaremos assim, para facilitar. Mas sempre é bom entender o contexto.

### 1.1. Número Quântico Principal ( $n$ )

Diferentes valores para  $n$  dividem os orbitais em grupos de energia similar, chamados camadas. Cada camada pode abrigar uma quantidade diferente de elétrons. A primeira camada pode abrigar somente 2 elétrons no total.

### 1.2. Número Quântico Momento Angular ( $\ell$ )

O número quântico  $\ell$  determina o momento angular do elétron no orbital, ou seja, o formato da nuvem eletrônica (o elétron se move nessa nuvem). Cada valor de  $\ell$  representa uma letra **s, p, d ou f** e essas letras representam um formato.

Os valores que  $\ell$  pode assumir dependem do valor de  $n$  e vão de zero a três. Quando  $n$  for **um** (primeira camada),  $\ell$  pode ser somente **zero**. Isso quer dizer que, nessa camada, somente orbital de **formato s** pode ser observado. Quando  $n$  for **dois**,  $\ell$  pode ser **zero ou um** e dois formatos podem ser observados, **s ou p**. Quando  $n$  for **três**,  $\ell$  pode ser **zero, um ou dois** e

podem ser observados três formatos, **s, p ou d**. **A partir da quarta camada**, ou seja, para **n** igual a **quatro** ou mais, todos os formatos de orbitais podem ser observados, **s, p, d ou f**.

Valor de <i>n</i>	1	2	3	4
Possíveis valores de <i>l</i>	0	0, 1	0, 1, 2	0, 1, 2, 3
Nome	1s	2s, 2p	3s, 3p, 3d	4s, 4p, 4d, 4f

### 1.3. Número Quântico Magnético ( $m_l$ )

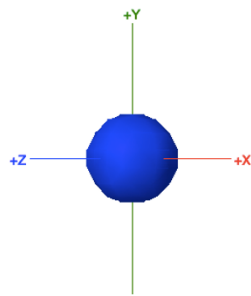
O número quântico magnético determina a orientação espacial da nuvem eletrônica. Esse número quântico depende diretamente do formato da nuvem, ou seja,  $m_l$  depende do valor de  $l$ . Portanto,  $m_l$  varia de  $-l$  a  $+l$  e esses valores mostram a direção do orbital ao longo dos eixos x, y ou z.

Valores de <i>n</i>	1	2	3
Valores de <i>l</i>	0	0	1
Nome	1s	2s	2p
Possíveis valores de $m_l$	0	0	+1, 0, -1
Nome	1s	2s	2p <sub>x</sub> , 2p <sub>y</sub> , 2p <sub>z</sub>

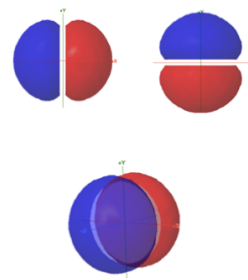
Quando  $l = 0$  (formato **s**),  $m_l$  pode ser somente **zero**. Isso quer dizer que existe somente **um tipo de orbital s**, pois por ser uma esfera tem somente uma orientação possível ao longo dos eixos x, y e z. Quando  $l = 1$ ,  $m_l$  pode ter três valores, **+1, 0 ou -1**. Ou seja, existem **três tipos de orbitais p**, dependendo da orientação ao longo dos eixos x, y ou z. Para  $l = 2$ ,  $m_l$  pode assumir cinco valores e, portanto, existem **cinco tipos de orbitais d**. Por fim, quando  $l = 3$ ,  $m_l$  pode assumir sete valores e existem **sete tipos de orbitais f**.

Combinando os valores de  $l$  e  $m_l$ , os orbitais podem ser desenhados nos seguintes formatos e orientações:

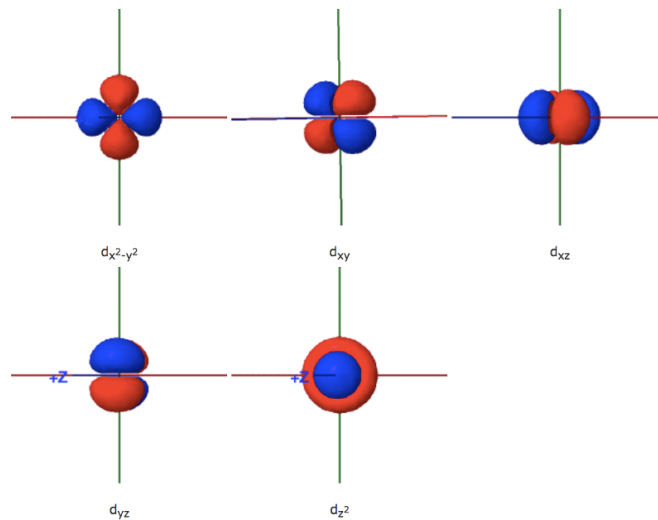
Orbital **s**



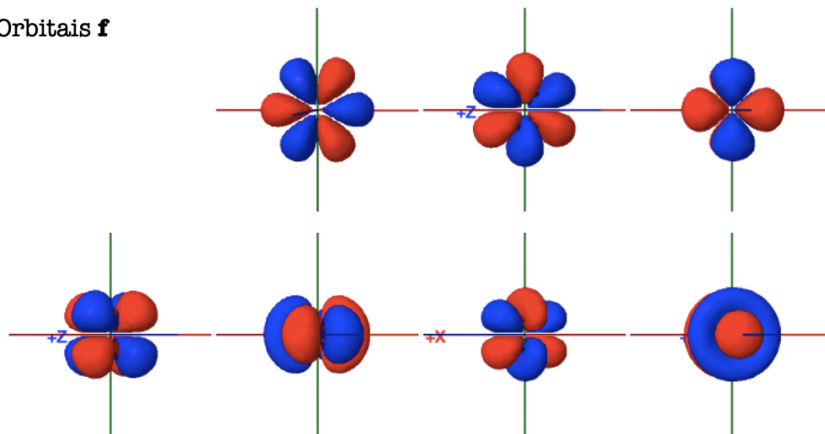
Orbitais **p**



Orbitais **d**



Orbitais **f**



#### 1.4. Número Quântico Spin ( $m_s$ )

O quarto número quântico diz respeito ao elétron e representa o momento angular do elétron girando em torno de seu próprio eixo. A magnitude do número quântico spin é constante, mas pode assumir duas orientações: **+1/2** ou **-1/2**.

Cada orbital pode acomodar, no máximo, dois elétrons. Isso somente ocorre quando estes tiverem spins opostos ( $+1/2$  e  $-1/2$ ). A regra que descreve o número máximo de elétrons e o estado de spin é conhecida como **Princípio da Exclusão de Pauli**.

Levando em conta os números quânticos, para o **Hidrogênio ( $1s^1$ )** temos que:

- **1** indica **n**, ou seja, a camada em que o orbital contendo o elétron está;
- **s** refere-se a **l**, ou seja, o formato da nuvem onde o elétron se move;
- **1s** define o nome do orbital;
- O número 1 sobrescrito após o *s* indica que há somente um elétron no referido orbital.

Portanto, usando **n** e **l**, os orbitais podem ser rotulados em 1s, 2s, 2p, 3s, 3p e assim por diante. Sempre lembrando que **l** somente assume valores inteiros.

Para o átomo de Hidrogênio ou para íons com somente 1 elétron ( $\text{He}^+$  ou  $\text{Li}^{2+}$ ), o orbital 2s tem a mesma energia que o orbital 2p e os orbitais 3s, 3p e 3d têm a mesma energia entre si. Orbitais com a mesma energia são chamados de **DEGENERADOS**.

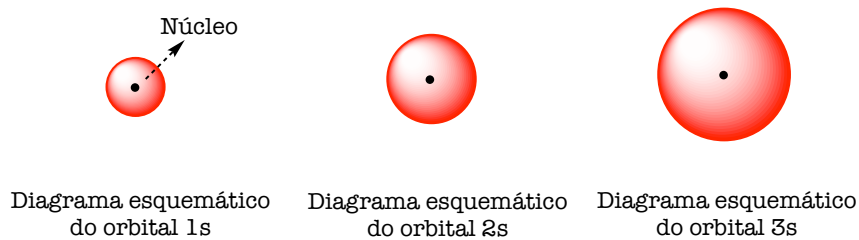
Em átomos com mais de um elétron, os orbitais 2s e 2p têm energias diferentes (e 3s, 3p e 3d também), pois, nesse caso, há **REPULSÃO eletrônica** causada pela presença de mais de um elétron em pelo menos um dos orbitais. Em átomos com mais de um elétron, a energia não depende somente de **n**, mas também de **l**. Isso quer dizer que orbitais de formatos diferentes, apesar de estarem na mesma camada, possuem energias diferentes.

### 1.5. Nós e fases de orbitais

Após a revisão das principais características dos orbitais atômicos (OAs) e dos elétrons nos orbitais, é possível comparar seus formatos e tamanhos. Na maioria dos conceitos vistos em um curso de Química Orgânica básica, o conhecimento dos orbitais **s** e **p** são os mais importantes.

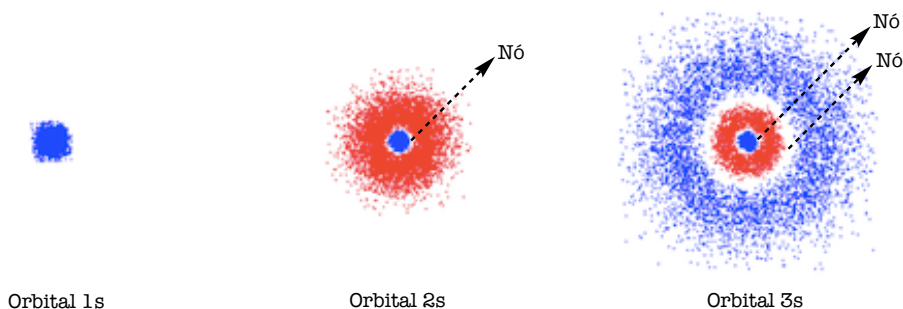
Sendo assim, a discussão a seguir será baseada nesses dois tipos de orbitais.

A figura abaixo representa os orbitais esféricos 1s, 2s e 3s. O núcleo atômico pode ser observado ao centro. Também pode ser observado um aumento no tamanho do orbital, conforme o aumento de  $n$ .



Pode-se, ainda, expressar a probabilidade de encontrar os elétrons através de gráficos de densidade, supondo que pudéssemos ver exatamente onde o elétron está em um dado tempo e, sendo assim, marcar seu lugar. Se nós olhássemos de novo, um pouco depois, o elétron estaria em um lugar diferente e, então, poderíamos marcar outro ponto. Eventualmente, se marcássemos pontos suficientes, terminaríamos com uma figura como a representada abaixo. Agora, a densidade dos pontos é uma indicação da probabilidade de encontrar o elétron neste dado espaço. Quanto mais densa, ou mais escura é a área, maior é a probabilidade de encontrar o elétron.

Na figura abaixo, as partes brancas são os chamados nós, ou seja, regiões sem probabilidade de encontrar um elétron. As partes em azul ou vermelho são as regiões onde os elétrons podem ser encontrados e as cores diferentes significam fases diferentes.

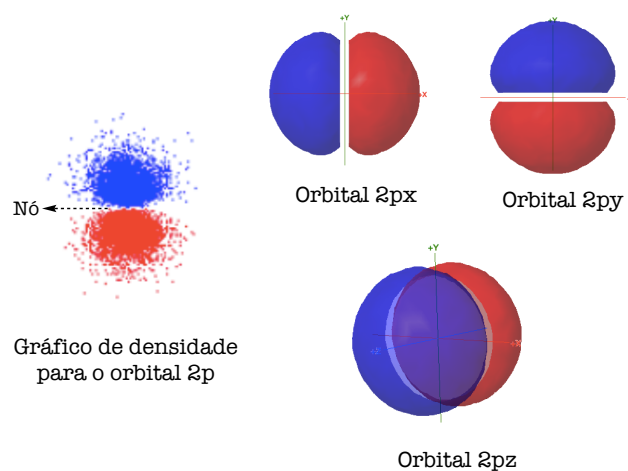


Pelo gráfico acima, percebe-se que o orbital 2s, como o orbital 1s, é esférico. Porém, existem duas diferenças entre eles. O orbital 2s é maior, então, um elétron em um orbital 2s tem maior probabilidade de ser encontrado mais distante do núcleo do que em um orbital 1s. A outra diferença é que o orbital 2s tem uma região onde não existe densidade eletrônica nenhuma (parte branca entre a parte azul e a vermelha), enquanto no orbital 1s isso não ocorre. Essa região é chamada **superfície nodal**. Nesse caso, a região tem proporção radial e, por isso, é chamada de nó radial ou esférico. O orbital 2s tem um nó radial.

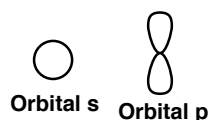
**Nó ou superfície nodal:** região onde não há probabilidade de encontrar elétrons. O número de nós em um orbital é  $n-1$ , onde  $n$  = número quântico principal.

Portanto, o orbital 1s é esférico, simétrico e não tem nós, enquanto o orbital 2s tem um nó radial ( $n-1$ , ou seja,  $2-1=1$  nó). Pode-se, ainda, observar o orbital 3s, que é maior que o 2s e tem dois nós radiais ( $n-1$ , ou seja  $3-1=2$  nós). Todos são esféricamente simétricos.

Para um orbital do tipo 2p, o gráfico de densidade/probabilidade não é mais esféricamente simétrico. Agora, o orbital tem uma orientação no espaço e tem dois lobos. Além disso, existe uma região sem densidade eletrônica que está entre os dois lobos (parte branca) e é uma superfície nodal. Dessa vez, o nó é um plano entre os dois lobos e é chamado de plano nodal.



Para facilitar a representação do formato dos orbitais, os químicos utilizam somente o contorno das formas. Com isso, os orbitais **s** são representados por uma esfera e os orbitais **p** com um formato lobular, conforme pode ser observado abaixo.



Além disso, como ondas, os orbitais têm **fases diferentes** e, depois de cada nó, a fase muda. Em ondas normais, as fases são chamadas de negativa e positiva. Já em química, negativo e positivo podem ser confundidos com cargas. Por isso, utilizam-se cores diferentes ou preenchimentos diferentes nos desenhos representativos dos orbitais. Na figura abaixo, observa-se a representação de um orbital **p** com um lobo em cinza e outro em branco, indicando as fases diferentes. Entre os lobos, observa-se um nó e, após o nó, a cor do lobo muda para indicar mudança de fase.



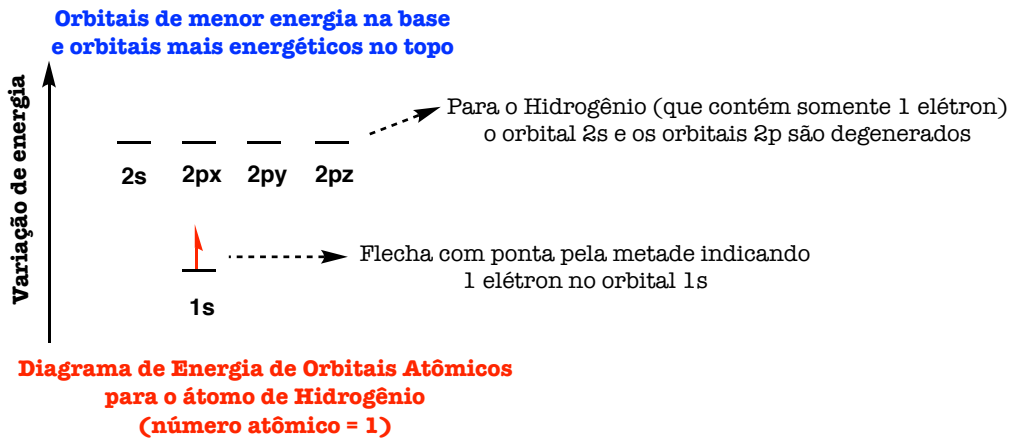
## 1.6. Diagrama de Orbitais Atômicos

Para descrever os elétrons presentes nos correspondentes orbitais de um átomo, utilizam-se os **Diagramas de Energia de Orbitais Atômicos**. Os orbitais são representados por traços e os elétrons por setas, em uma representação qualitativa. Representam-se os orbitais de menor energia mais abaixo no diagrama e, conforme o aumento de energia, mais acima.

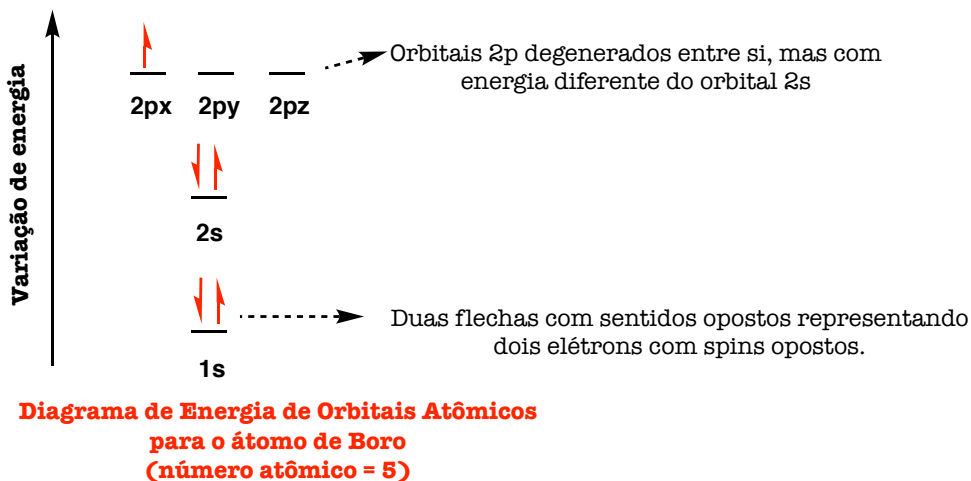
O diagrama a seguir representa os orbitais atômicos do átomo de Hidrogênio. Como comentando anteriormente, por conter somente um elétron e, portanto, não apresentar repulsão eletrônica, os orbitais vazios  $2s$  e os três orbitais  $2p$ , possuem a mesma energia (o mesmo ocorre para  $He^{1+}$  e  $Li^{2+}$ , íons contendo somente um elétron). Para espécies com dois ou



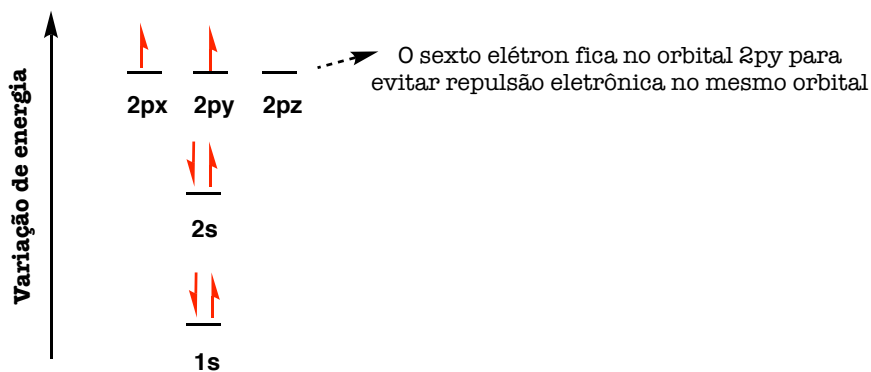
mais elétrons, ocorre a diferenciação de energia dentro da mesma camada para orbitais de formatos diferentes.



Para dois elétrons no mesmo orbital, representam-se duas flechas em sentidos opostos, indicando valores de spins opostos. Completam-se os orbitais de menor energia primeiro, respeitando-se o número máximo de dois elétrons por orbital (conforme a Regra de Exclusão de Pauli). A distribuição dos elétrons nos Orbitais Atômicos (OAs) para o átomo de Boro, que possui número atômico 5, pode ser observada abaixo. Nesse caso, o orbital 1s está completamente preenchido, com dois elétrons de spins opostos. O mesmo ocorre com o orbital 2s. O quinto elétron é colocado em um dos três orbitais degenerados p, gerando um orbital p semipreenchido.

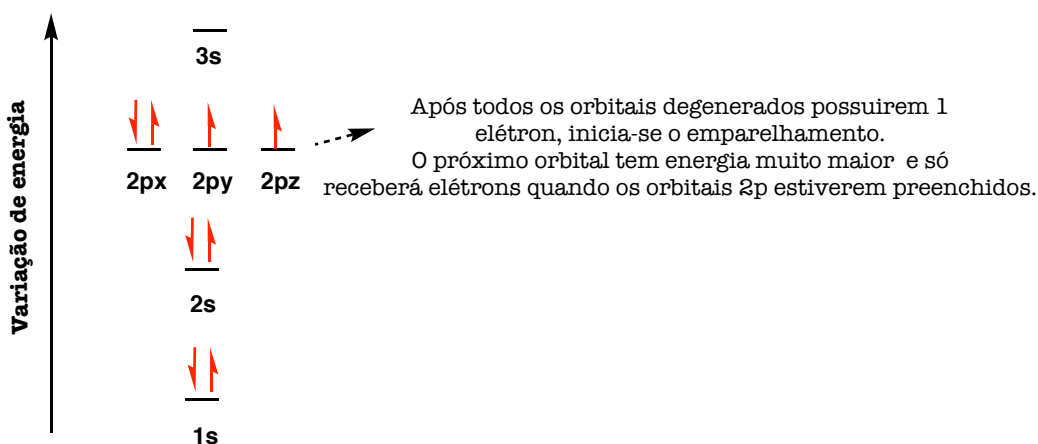


Para átomos com mais elétrons, preenche-se todos os orbitais  $2p$  degenerados (até todos ficarem semipreenchidos), evitando-se a repulsão eletrônica em um mesmo orbital (**Regra de Hund**). Como estão em orbitais  $p$  diferentes, esses dois elétrons podem possuir o mesmo valor de spin. Esse cenário pode ser observado no diagrama de orbitais atômicos para o átomo de Carbono, cujo número atômico é seis.



**Diagrama de Energia de Orbitais Atômicos  
para o átomo de Carbono  
(número atômico = 6)**

Após todos os orbitais  $2p$  estarem semipreenchidos, inicia-se o pareamento dos elétrons, como pode ser observado para o diagrama do átomo de Oxigênio.



**Diagrama de Energia de Orbitais Atômicos  
para o átomo de Oxigênio  
(número atômico = 8)**

## 2. Orbitais Moleculares (OM)

Após uma pequena revisão sobre os conceitos inerentes a orbitais atômicos, os orbitais moleculares, ou seja, orbitais das moléculas, podem ser trazidos à tona. A teoria que utiliza orbitais moleculares (TOM) constitui uma alternativa para explicar a formação das ligações químicas.

Considera-se que os orbitais atômicos (OAs) do nível de valência dos átomos deixam de existir quando uma ligação química se forma. Os orbitais atômicos são substituídos por um novo conjunto de níveis energéticos, que correspondem às novas distribuições da nuvem eletrônica (densidade de probabilidade), chamados Orbitais Moleculares (OMs). Os OAs combinam-se como ondas, em fase ou fora de fase. **A combinação de um determinado número de OAs gera o mesmo número de OMs.**

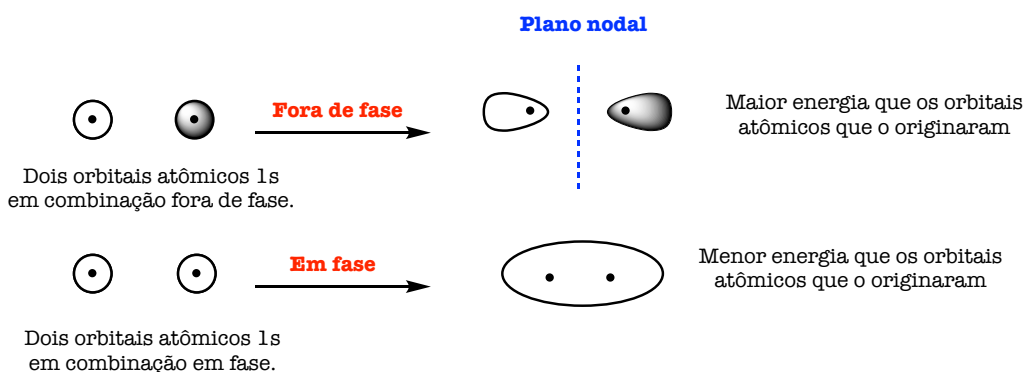
Na **combinação fora de fase** (ou destrutiva), forma-se um OM cujo formato contém um plano nodal entre os núcleos. Portanto, se elétrons forem colocados nesse orbital, **não haverá densidade eletrônica entre os dois núcleos**. Se contiver elétrons, o OM formado por sobreposição fora de fase aloca esses elétrons nas regiões externas ao núcleo, pois entre os núcleos existe um nó.

Em uma **combinação em fase** (construtiva), se o orbital molecular derivado contiver **elétrons**, eles estarão **entre os núcleos, pois não há nós**. Os dois núcleos dos átomos se repelem, mas a densidade de elétrons entre eles ajuda a mantê-los unidos.

Então, dizemos que a **combinação em fase dá origem a Orbitais Moleculares Ligantes**. Os elétrons podem, agora, ser compartilhados entre os núcleos e isso diminui a energia quando comparamos o OM ligante formado ao orbital atômico de origem. O OM ligante é a própria ligação química!

Porém, elétrons presentes em orbitais derivados de **combinação fora de fase** não ajudam a manter os núcleos juntos e, na verdade, até dificultam a ligação. Quando esse orbital é ocupado, os elétrons podem ser encontrados em qualquer lugar, menos entre os núcleos. Isso significa que os dois núcleos estão mais expostos e se repelem. Esses orbitais são

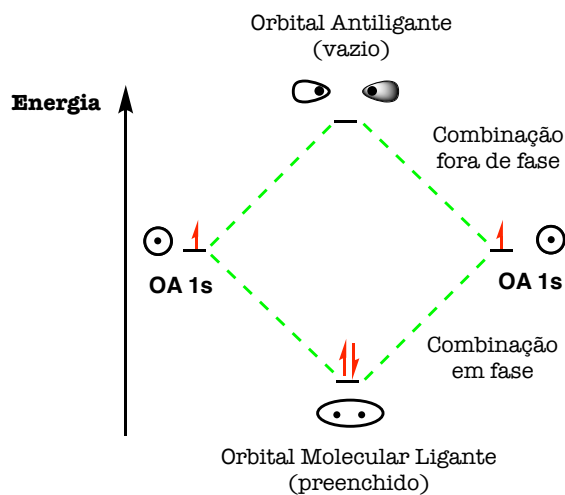
conhecidos como **Orbitais Moleculares Antiligantes** e têm maior energia do que os orbitais atômicos originais.



## 2.1. Orbitais Moleculares Homonucleares Diatômicos

Os OM homonucleares diatômicos são formados quando dois átomos iguais se unem em uma molécula diatômica.

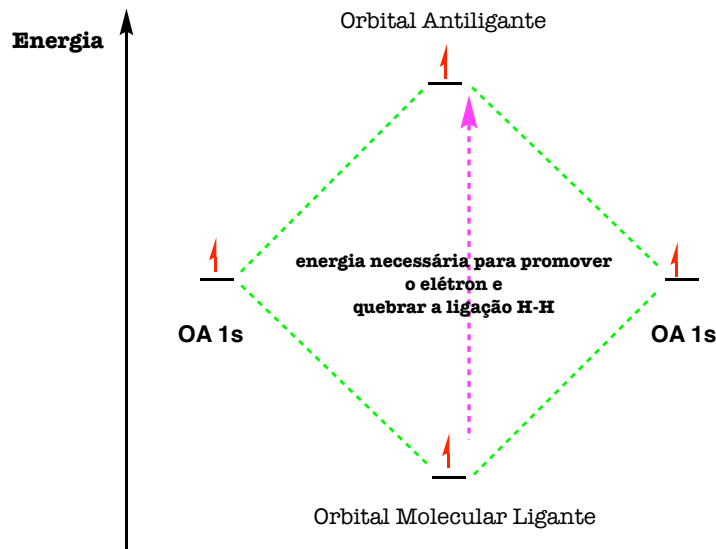
Por exemplo, na molécula de  $H_2$ , ocorre combinação de **dois OAs** do tipo **1s**, levando a formação de **dois OMs** (um ligante, de menor energia que os OAs originais, e um antiligante, de maior energia). O preenchimento dos orbitais segue a ordem de menor para maior energia. Portanto, o OM ligante recebe os dois elétrons, formando a ligação H-H.



**Diagrama de orbitais moleculares para a molécula de Hidrogênio**

Quando um elétron é promovido do OM ligante para o OM antiligante, ocorre o cancelamento de um elétron do OM ligante, gerando **quebra de ligação**.

No exemplo abaixo, pode-se observar os átomos de Hidrogênio sendo separados e cada átomo ficando com seu elétron (quebra homolítica de ligação química). Para que isso aconteça, energia deve ser fornecida ao sistema.



Para a molécula de Hidrogênio, há uma grande diferença de energia entre OM antiligante e ligante e, por isso, é difícil de acontecer a quebra da ligação. No entanto, para a molécula de Br<sub>2</sub>, a diferença é pequena e a quebra pode ocorrer, por exemplo, através da aplicação de luz UV.

O cálculo da ordem de ligação de uma molécula leva ao número de ligações presentes entre os átomos e pode ser calculado a partir dos OMs:

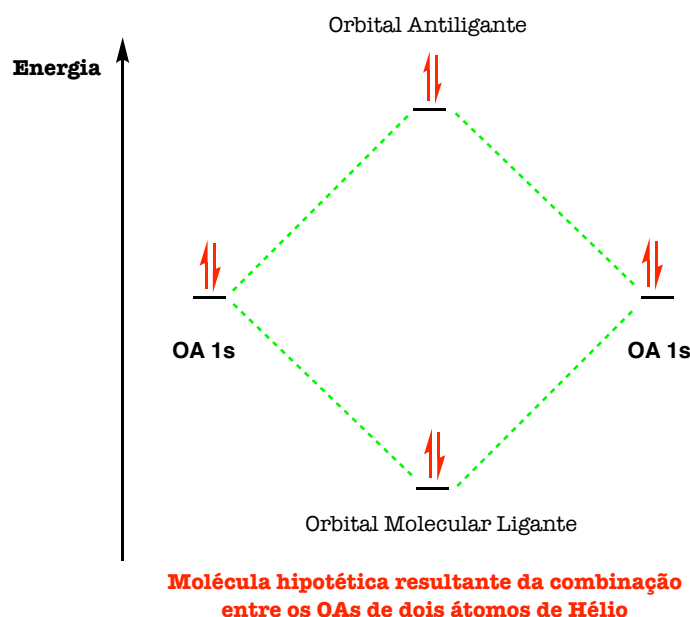
$$\text{Ordem de Ligação} = \frac{(\text{n}^\circ \text{elétrons OM ligante}) - (\text{n}^\circ \text{elétrons OM antiligante})}{2}$$

2

Logo, a ordem de ligação para H<sub>2</sub> é:

**OL(H<sub>2</sub>) = 2-0/2 = 1** , ou seja, uma ligação simples entre os átomos, formando H<sub>2</sub>.

Para a hipótese de dois átomos de Hélio interagirem, temos:

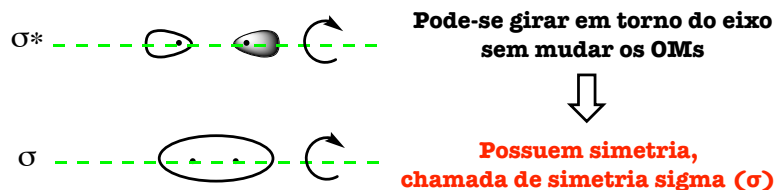


Ao calcular a ordem de ligação, observa-se que: **OL (He<sub>2</sub>) = 2-2/2 = 0**, ou seja, não há ligação efetiva unindo os átomos e a molécula de He<sub>2</sub> não existe.

Portanto, os átomos de Hidrogênio estão unidos por 1 ligação e a molécula de H<sub>2</sub> existe. Já a molécula de He<sub>2</sub> não existe, pois não há ligação efetiva entre os átomos de Hélio (os dois elétrons no OM antiligante cancelam os elétrons no OM ligante).

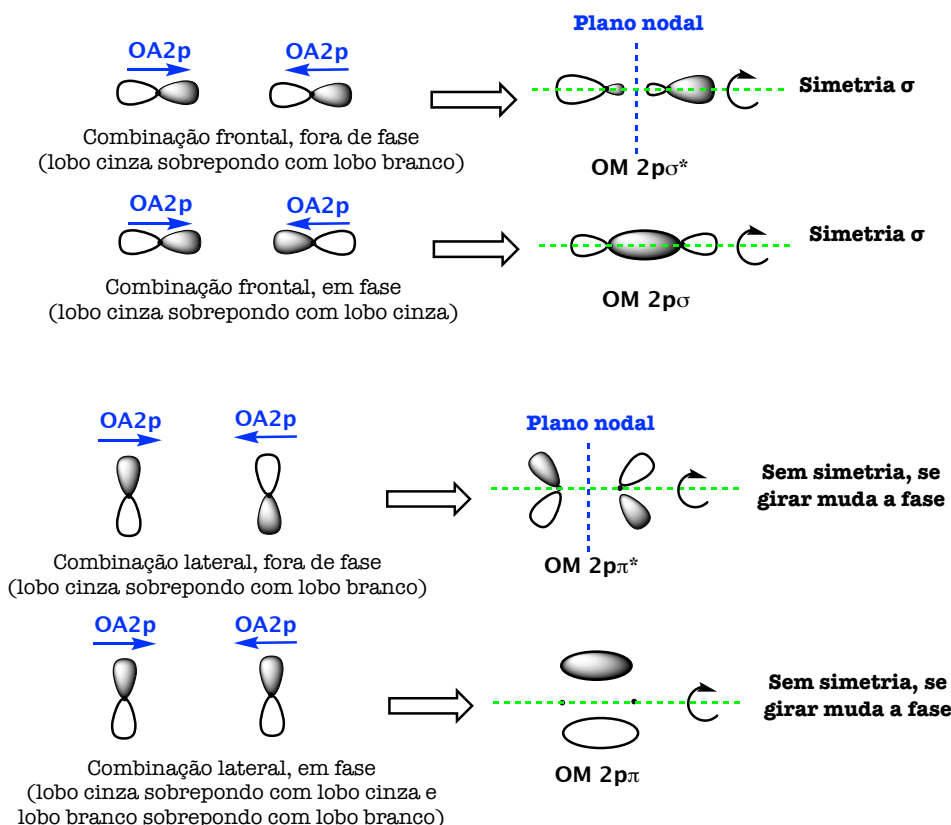
## 2.2. Simetria dos orbitais moleculares e tipo de ligações

Outro aspecto a ser observado nos OMs é sua simetria. Quando **orbitais s se combinam**, essa combinação forma OMs com a **chamada simetria sigma (σ)**, ou seja, as duas metades dos orbitais formados são iguais. Isso quer dizer que, se os orbitais forem girados ao redor do eixo internuclear (figura abaixo), permanecem iguais. Esse tipo de simetria só ocorre quando os OAs se sobrepõem de maneira **frontal**. Como OAs do tipo s são esferas, eles só podem se sobrepor frontalmente, ou seja, **orbitais s podem somente formar ligações sigma**.



**\*Observação:** pode-se abreviar o orbital molecular sigma antiligante por  $OM\sigma^*$  (sigma com o asterisco) e o orbital molecular sigma ligante por  $OM\sigma$  (sigma sem o asterisco). Os orbitais sigma formam a ligação  $\sigma$ . O mesmo vale para as ligações  $\pi$ , formadas por orbitais  $\pi$  (pi):  $OM\pi^*$ , para antiligante e  $OM\pi$ , para ligante.

Os orbitais p podem ser combinados de duas maneiras, frontalmente ou lateralmente. Com isso, originam ligações com simetria sigma ( $\sigma$ ) ou com simetria pi ( $\pi$ ). Portanto, os orbitais p podem originar ligações  $\sigma$  e ligações  $\pi$ , conforme as figuras abaixo.

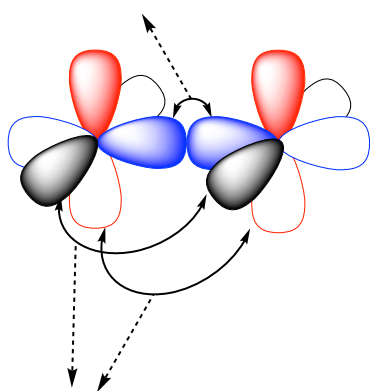


Quando dois átomos que utilizam os orbitais p estão se sobrepondo, a geometria dos orbitais p pode forçar a sobreposição a ser lateral. Por serem

<https://patyqmc.paginas.ufsc.br/>

mutualmente perpendiculares entre si (estão a  $90^\circ$  um do outro), quando um dos orbitais p sobrepõem-se frontalmente com outro orbital de outro átomo, os outros dois orbitais p podem somente realizar sobreposição lateral. Isso resulta na possibilidade de formação de um  $OM\sigma$  e um  $OM\sigma^*$  (sobreposição frontal entre dois OAs de dois átomos), além de dois  $OM\pi$  e dois  $OM\pi^*$  (sobreposição lateral). Os dois orbitais  $OM\pi$  são degenerados entre si, assim como os dois  $OM\pi^*$ .

Sobreposição frontal de um dos orbitais p de cada átomo (orbital p azul de cada átomo)



\*Nessa figura só estão sendo mostradas sobreposições em fase (lobo vermelho inteiro com lobo vermelho inteiro, por exemplo). No entanto, deve-se ter em mente que o mesmo ocorre para as sobreposições fora de fase e que para cada sobreposição em fase (formando  $OM$  ligante), uma sobreposição fora de fase ocorre (formando  $OM$  antiligante).

As demais sobreposições (dos dois outros orbitais atômicos p de cada átomo, nesse caso vermelho e cinza) só podem ser laterais devido a simetria. Os orbitais p ficam a  $90^\circ$  um do outro em um mesmo átomo.

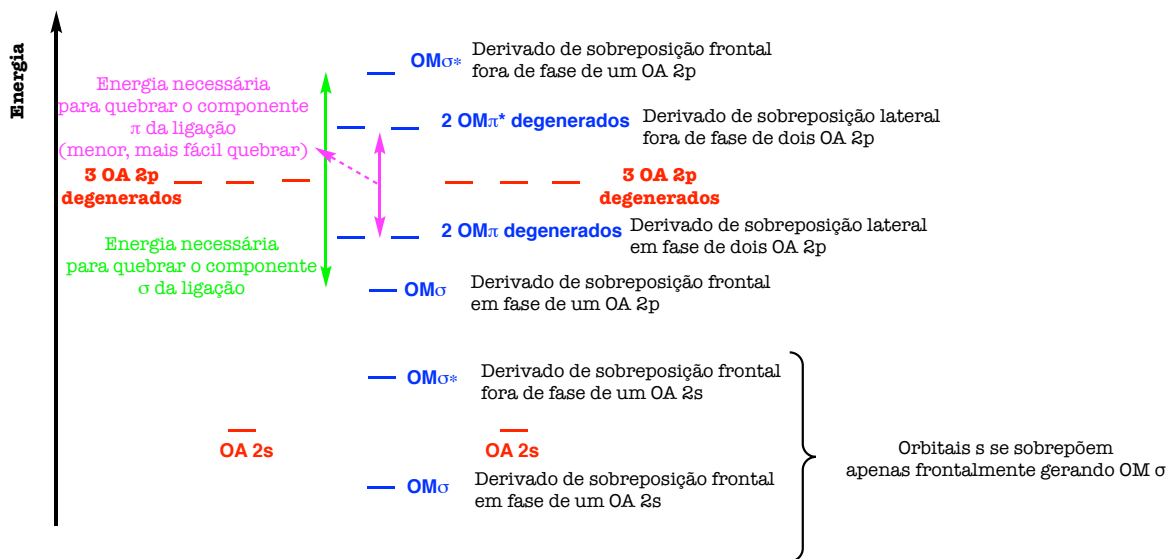
Na maioria dos casos, a sobreposição frontal é mais eficiente e tem menor energia do que a sobreposição lateral. Sendo assim, é mais fácil romper uma ligação  $\pi$  do que uma ligação  $\sigma$ . Isso pode ser observado no diagrama de OMs genérico abaixo, onde a diferença de energia entre  $OM\sigma$  e  $OM\sigma^*$  é maior do que a diferença entre  $OM\pi$  e  $OM\pi^*$ . Dessa maneira, excitar um elétron do  $OM\sigma$  para o  $OM\sigma^*$  custará mais energia ao sistema, sendo mais difícil.

O diagrama abaixo mostra a sobreposição entre os OAs da camada de valência de dois átomos iguais. Os orbitais 2s se sobrepõem em fase, gerando  $OM\sigma$ , e fora de fase, gerando  $OM\sigma^*$ .

Já os orbitais 2p ( $2p_x$ ,  $2p_y$  e  $2p_z$ ) de cada átomo podem se sobrepôr frontal e lateralmente. Um deles, por exemplo, o  $2p_x$ , se sobrepõe



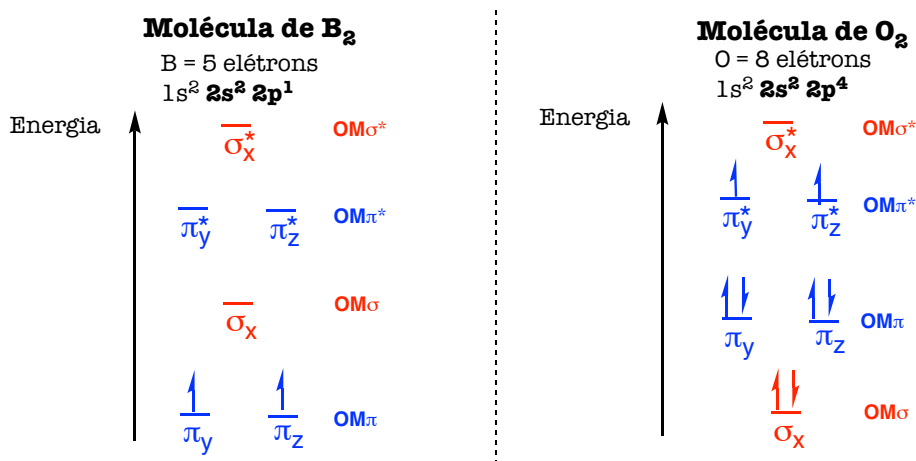
frontalmente, originando  $OM\sigma$  e  $OM\sigma^*$ . Os outros dois orbitais  $2p$  de cada átomo, por exemplo,  $2p_y$  e  $2p_z$ , se sobrepõem lateralmente, originando  $OM\pi$  e  $OM\pi^*$ . A diferença de energia entre  $OM\sigma$  e  $OM\sigma^*$  é maior do que a diferença entre  $OM\pi$  e  $OM\pi^*$ . Para quebrar uma ligação sigma, precisa-se de energia suficiente para excitar elétrons de  $OM\sigma$  a  $OM\sigma^*$ . Isso será mais difícil do que excitar de  $OM\pi$  a  $OM\pi^*$ .



Quando se desenha os diagramas de orbitais moleculares deve-se levar em consideração o fato apresentado e, geralmente, teremos a ordem de energia mostrada na figura acima, ou seja,  $OM\sigma$  seguido de  $OM\pi$ , depois  $OM\pi^*$  e, por fim,  $OM\sigma^*$ .

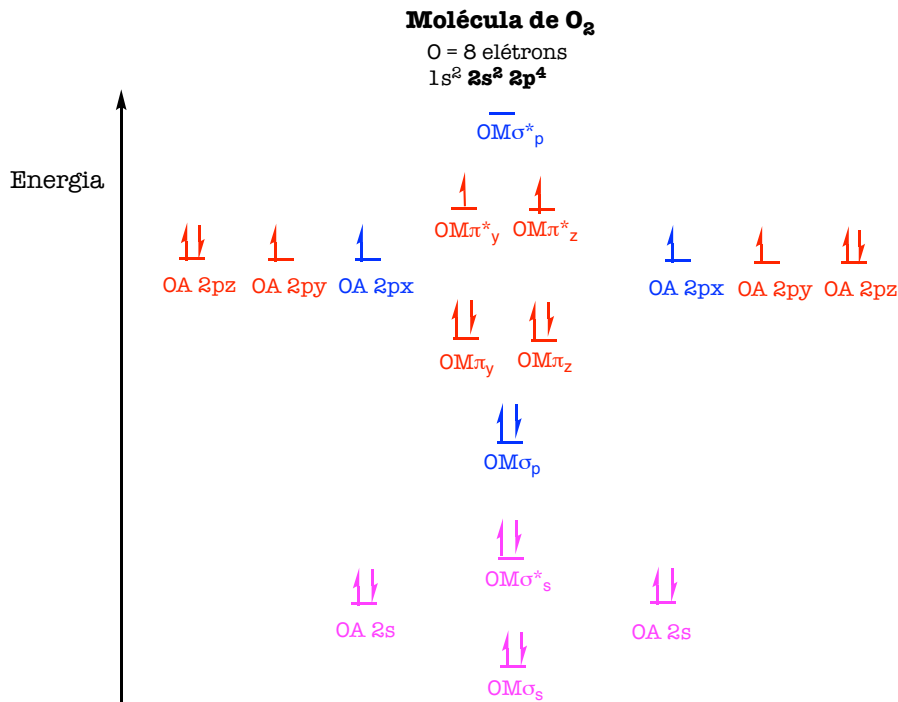
Uma pequena exceção desse cenário ocorre para as moléculas diatômicas homonucleares formadas pelos primeiros elementos do segundo período da tabela periódica ( $Li_2$ ,  $Be_2$ ,  $B_2$ ,  $C_2$  e  $N_2$ ). Nesse caso, as diferenças de energia entre os orbitais atômicos  $2s$  e  $2p$  são menores e, por isso, ocorrem interferências mútuas de uns sobre os outros. Assim, cada orbital molecular formado recebe influências simultâneas dos orbitais  $2s$  e  $2p$  (ou seja, uma contribuição de  $s$  em  $p$  que a simplificação do modelo não mostra), o que provoca mudanças nos níveis de energia dos orbitais moleculares. Nesse caso, e somente nesse caso, há uma inversão de energia.

Para melhor ilustrar a diferença de casos regulares para os casos de exceção, podemos observar abaixo os diagramas de orbitais moleculares para as moléculas de B<sub>2</sub> (exceção) e O<sub>2</sub> (regra geral). Somente os orbitais moleculares derivados da sobreposição dos orbitais atômicos p da camada de valência estão sendo mostrados.



Apesar da exceção encontrada para os diagramas de orbitais moleculares das moléculas diatômicas de Li<sub>2</sub>, Be<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>, C<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>, considera-se que ligações π são mais facilmente rompidas do que ligações σ. Ou seja, a sobreposição frontal de orbitais é mais efetiva do que a sobreposição lateral. Isso é fácil de entender percebendo que, ao girar OAs p que estão se sobrepondo frontalmente, a fase não muda e a sobreposição ligante continua (o mesmo lobo continua interagindo). No entanto, ao girar OAs p se sobrepondo lateralmente, a fase muda, pois o lobo muda e cada lobo tem uma fase diferente.

Outro ponto a ser observado - e, para isso, podemos pegar o exemplo da molécula de O<sub>2</sub> - são os **pares de elétrons não compartilhados**. Eles são originados quando existem elétrons nos orbitais antiligantes que cancelam elétrons nos orbitais ligantes. Na figura abaixo, temos o diagrama completo de OMs da molécula de O<sub>2</sub> com os OMs que seriam gerados pela sobreposição dos OAs da camada de valência de cada átomo de Oxigênio.



**\*Observação:** Cada orbital  $OM\pi^*$  possui um elétron. Como são degenerados, ficam semipreenchidos, evitando repulsão eletrônica.

Os orbitais atômicos  $2s$  de cada átomo se sobrepõem formando dois orbitais moleculares  $\sigma$ , um ligante e um antiligante (desenhados em cor rosa). Cada  $OA 2s$  possui dois elétrons e, por isso, tanto o  $OM\sigma$  como o  $OM\sigma^*$  estão preenchidos. Isso quer dizer que os dois elétrons em  $OM\sigma^*$  cancelam os dois elétrons do  $OM\sigma$ . Ou seja, esses elétrons ficam como pares de elétrons não compartilhados em cada átomo de Oxigênio (um par de elétrons em cada átomo) e não levam a ligação efetiva.

Os  $OAs 2p$  podem se sobrepor frontal ou lateralmente. Os  $OAs 2px$ , por exemplo, se sobrepõem frontalmente gerando dois orbitais  $\sigma$ ,  $OM\sigma$  e  $OM\sigma^*$  (cor azul). Como os  $OAs 2px$  possuem um elétron cada um, enquanto o  $OM\sigma$  está preenchido, o  $OM\sigma^*$  está vazio. Isso quer dizer que existe uma ligação  $\sigma$  efetiva entre os átomos de Oxigênio.

Os outros dois  $OAs p$ ,  $2py$  e  $2pz$ , de cada átomo de Oxigênio se sobrepõem lateralmente formando quatro  $OMs \pi$ , dois  $OM\sigma$  e dois  $OM\sigma^*$  (cor vermelha). Os  $OAs 2py$  e  $2pz$  possuem três elétrons, ao todo, para cada átomo de Oxigênio. Serão seis elétrons, ao todo, para serem

<https://patyqmc.paginas.ufsc.br/>

alocados nos quatro OMs  $\pi$  formados. Quatro ficam em OMs ligantes, mas dois em antiligantes (cor vermelha). Isso quer dizer que os dois elétrons antiligantes cancelam dois dos elétrons ligantes. Ou seja, uma ligação  $\pi$  não existe e esses elétrons ficam como pares não compartilhados em cada átomo de Oxigênio (o segundo par de elétrons não compartilhados em cada átomo) e não levam a ligação efetiva. A outra ligação  $\pi$  existe.

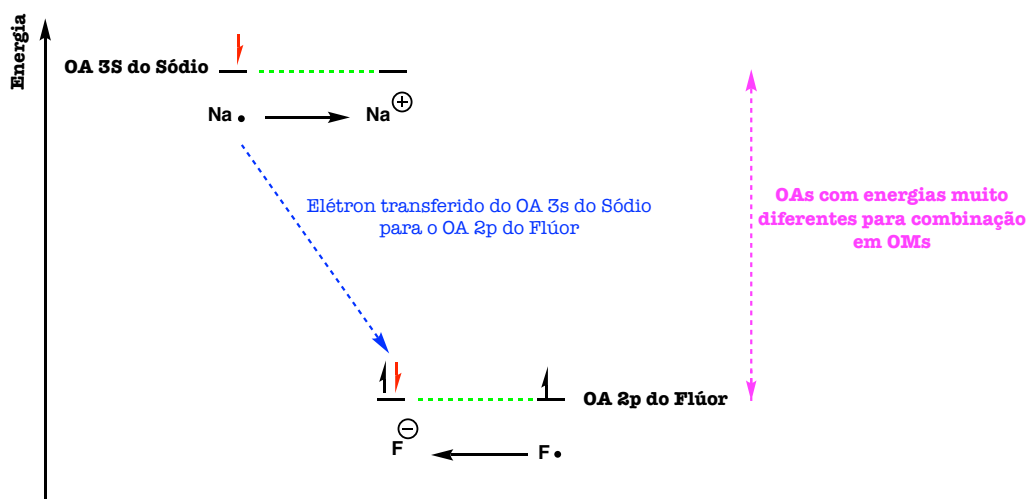
No total, são duas as ligações efetivas, uma  $\sigma$  e outra  $\pi$ , e dois pares de elétrons não compartilhados em cada átomo da molécula de  $O_2$ , conforme figura abaixo.



### 2.3. Orbitais Moleculares Heteronucleares Diatômicos

Dois átomos de elementos diferentes também podem ser combinados, formando OMs (e, portanto, ligações). No entanto, a energia dos orbitais envolvidos é diferente (mesmo com tipos de orbitais iguais). Por exemplo, o orbital  $2p$  do flúor é menos energético do que o orbital  $2p$  do Carbono. **Quanto mais eletronegativo for o elemento, mais estável será o seu orbital atômico** (menor sua energia).

Quando ocorre, a combinação de OAs com energias muito diferentes é mais difícil. **Em casos extremos não ocorre formação de OMs, mas sim uma simples atração de íons (ligação iônica)**. Para o exemplo da molécula de NaF, a energia dos OAs é muito diferente. O que ocorre, na verdade, é que o sódio doa um elétron ao flúor, não havendo a formação efetiva de OMs. Formam-se íons que permanecem unidos através de atração eletrostática.



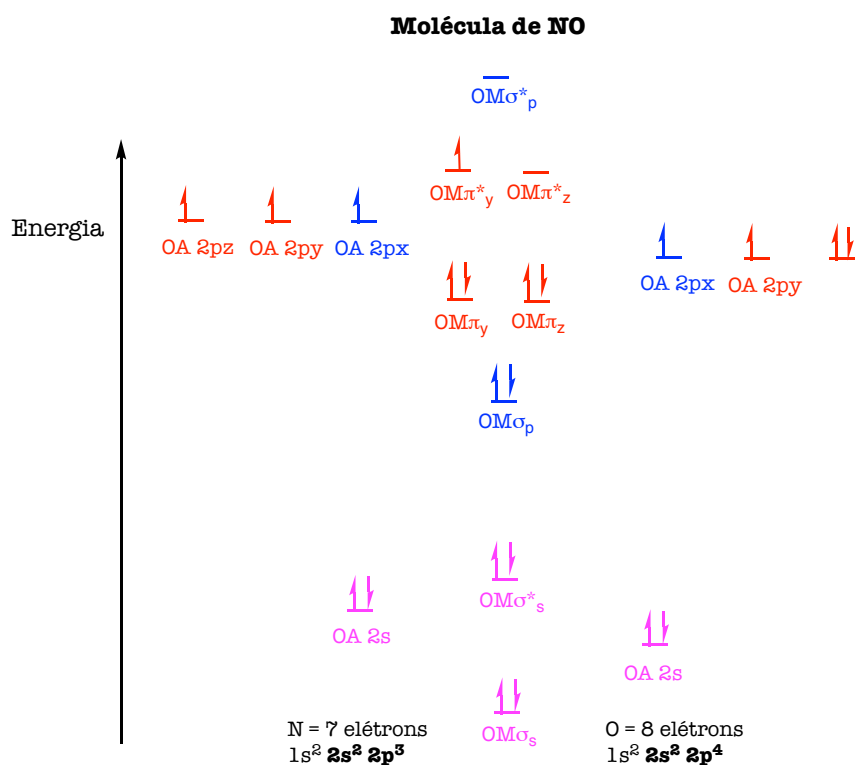
Forma-se NaF por atração eletrostática de íons de cargas opostas

No entanto, quando os **OAs** têm **menor diferença de energia**, eles podem ser **combinados, formando novos OMs**. O **átomo mais eletronegativo contribui mais com o OM ligante** (o OM ligante é mais próximo a esse átomo). Isso ocorre porque o OA desse átomo está mais próximo em energia do OM ligante e os elétrons da ligação ficam, na média, mais próximos dele. O **átomo menos eletronegativo contribui mais com o OM antiligante** (o OM antiligante é mais próximo a esse átomo).

Um exemplo de molécula diatômica heteronuclear é o óxido nítrico (NO). Os orbitais atômicos do oxigênio possuem menor energia, pois o oxigênio é mais eletronegativo que o nitrogênio. No entanto, a diferença de energia, nesse caso, não é grande e, não impede a formação dos orbitais moleculares. Conforme comentado, os OAs do oxigênio contribuem mais para os orbitais ligantes, ou seja, são mais próximos em energia desses orbitais e os orbitais ligantes são maiores perto do oxigênio. Já os OAs do nitrogênio são mais próximos em energia dos OMs antiligantes e, esses orbitais são maiores próximo ao nitrogênio, para compensar os OMs ligantes. Os orbitais moleculares formados são não simétricos e a ligação é o que chamamos de polarizada, com os elétrons mais próximos ao átomo mais eletronegativo (nesse caso, o oxigênio). Lembre-se, o OM ligante pode ser entendido como a própria ligação e, os OMs ligantes da molécula de NO são maiores perto do oxigênio, isso quer dizer que os elétrons da ligação ficam mais próximos ao oxigênio, que é mais eletronegativo.

<https://patyqmc.paginas.ufsc.br/>

No diagrama abaixo, podemos observar como se dá a formação desses orbitais. Estão sendo mostradas somente as combinações dos orbitais atômicos 2s e 2p de cada átomo (camada de valência), pois os orbitais 1s tem energia muito baixa e os orbitais moleculares formados, ligante e antiligante, se cancelam.



Os orbitais atômicos 2s de cada átomo, contendo dois elétrons cada, se sobrepõem para formar dois orbitais moleculares, o OM  $\sigma$  e o OM  $\sigma^*$ . Essas sobreposições estão mostradas em rosa e os dois OMs estão preenchidos. No entanto, qualquer ligação construída no orbital ligante é cancelada pelos dois elétrons presentes no orbital antiligante. Esses elétrons ficam, portanto, como pares não compartilhados em cada átomo.

Os orbitais 2p de nitrogênio e oxigênio podem se sobrepôr de duas formas, conforme comentado anteriormente. Se a sobreposição for frontal, e isso ocorre com um dos orbitais 2p de cada átomo (aqui representado como 2px), há a formação dos orbitais moleculares  $\sigma$ , um ligante e um antiligante. Essa sobreposição está mostrada em azul. Cada átomo possui

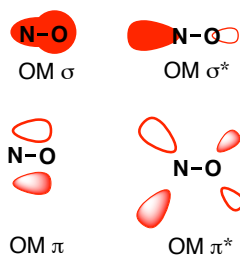
um elétron no orbital 2p que se combina frontalmente e o  $OM\sigma^*$  fica vazio. Sendo assim, há uma ligação  $\sigma$  efetiva entre os átomos.

Aos dois orbitais 2p de cada átomo que ainda restam (representados como 2py e 2pz), só sobra a opção de sobreposição lateral, pois estão perpendiculares ao AO 2px. Existem dois elétrons nesses orbitais atômicos do nitrogênio e três no oxigênio, somando cinco elétrons no total. Quando ocorre a sobreposição lateral de OAs 2p de cada átomo, formam-se quatro  $OM\pi$ , dois ligantes e dois antiligantes. Os elétrons são alocados primeiramente nos orbitais ligantes, de mais baixa energia. Sobra um elétron para ser alocado no  $OM\pi^*$ . Sendo assim, quatro elétrons estão em orbitais ligantes e um em antiligante. Há uma ligação  $\pi$  efetiva, mas o elétron presente no  $OM\pi^*$  cancela parcialmente o que seria uma segunda ligação  $\pi$ . Como seria difícil representar uma meia ligação dupla, representa-se mais um par não compartilhado para o oxigênio (o segundo) e um elétron desemparelhado no nitrogênio (como um radical livre). Esse elétron desemparelhado fica no nitrogênio, pois ocupa um OM antiligante, mais próximo em energia dos OAs do nitrogênio. A estrutura da molécula fica assim:



$$\text{Ordem de ligação (NO)} = (8 - 3)/2 = 2,5$$

**\*Observação:** conforme comentado, por ser mais eletronegativo, os OMs ligantes são maiores próximos ao oxigênio e, os antiligantes, maiores próximos ao nitrogênio. A figura abaixo representa aproximadamente como seriam os formatos dos OMs formados.



Para fins comparativos, podemos compilar as informações em uma tabela:

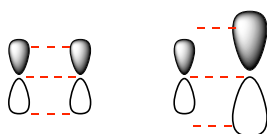
OAs de mesma energia (átomos iguais interagindo)	OAs com energia um pouco diferente (átomos diferentes interagindo)	OAs de energia <u>muito</u> diferente (átomos com eletronegatividade muito diferentes interagindo)
Alta interação entre os OAs	Menor interação entre os OAs	OAs têm energia muito diferente para interagir
OM ligante tem energia muito menor e o OM antiligante tem energia muito maior que os OAs	OM ligante tem energia um pouco menor e o OM antiligante um pouco maior que os OAs	O orbital preenchido do ânion tem energia igual ao OA do átomo mais eletronegativo e o orbital vazio do cátion tem energia igual ao OA do átomo eletropositivo.
OAs contribuem igualmente para ambos OMs	OA do átomo mais eletronegativo contribui mais com o OM ligante e OA do átomo menos eletronegativo contribui mais para o OM antiligante	Somente um OA contribui com cada orbital da molécula (orbital do cátion e orbital do ânion)
Os elétrons ligantes são compartilhados igualmente entre os átomos	Os elétrons ligantes ficam mais próximos do átomo mais eletronegativo	Os elétrons ficam somente com o ânion (formado pelo átomo mais eletronegativo)
Ligação puramente covalente (ligação covalente apolar)	Ligação covalente com porcentagem iônica (ligação covalente polar)	<b>Ligação classicamente iônica</b>
A quebra homolítica pode ocorrer facilmente	É mais provável a quebra heterolítica, em que o átomo mais eletronegativo fica com os elétrons (ânion) e o outro fica como cátion.	Os elementos já existem como íons.



## 2.4. Outros fatores que afetam a interação entre orbitais atômicos

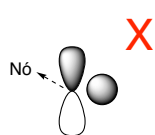
Além da energia do orbitais atômicos, existem ainda outros fatores que afetam a interação orbitalar, como o **tamanho dos orbitais** e a **sua simetria**.

Orbitais que possuem tamanhos mais próximos, interagem com maior efetividade. Por exemplo, um OA  $2p$  se sobrepõe melhor com outro OA  $2p$  do que com um OA  $3p$ .

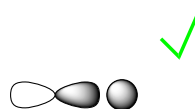


Quanto à simetria, um orbital  $2p_x$ , por exemplo, não pode se sobrepor a um OA  $2p_y$  ou  $2p_z$ , pois eles são perpendiculares entre si e haveria a sobreposição de um lobo (onde existe densidade eletrônica) com um nó (onde não existe densidade eletrônica).

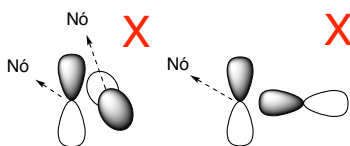
Deve-se lembrar, ainda, que com orbitais  $2p$  pode haver sobreposição frontal ( $2p_x$  com  $2p_x$ , por exemplo) ou lateral ( $2p_z$  com  $2p_z$ , por exemplo). Já os OAs  $s$  se sobrepõem com orbitais  $p$ , ou outro orbital  $s$ , apenas frontalmente (formando somente ligações  $\sigma$ ).



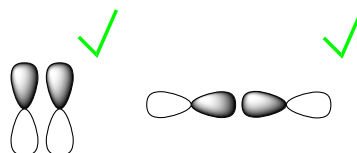
Tentativa de interação de um OA  $s$  com o nó do OA  $p$  (lateral):  
Simetria incorreta!



Interação do OA  $s$  com o lobo do OA  $p$  (frontal): Simetria correta.  
Aqui está sendo mostrada uma interação ligante (cinza com cinza), mas a antiligante também ocorre.



Tentativa de interação de OA  $p_x$  e OA  $p_z$ , ou  $p_x$  e  $p_y$ , respectivamente:  
Simetria incorreta!



Interação lateral de OA  $p_x$  com OA  $p_x$  e interação frontal de OA  $p_y$  com OA  $p_y$ , respectivamente: Simetria correta. A interação frontal de OA  $p_x$  com OA  $p_x$  e lateral de OA  $p_y$  com OA  $p_y$  também podem ocorrer. Os OAs  $p_z$  também podem interagir lateral ou frontalmente, desde que na simetria correta. Aqui estão sendo mostradas duas interações do tipo ligante, mas as antiligantes também ocorrem.

## 2.5. Moléculas com mais de dois átomos

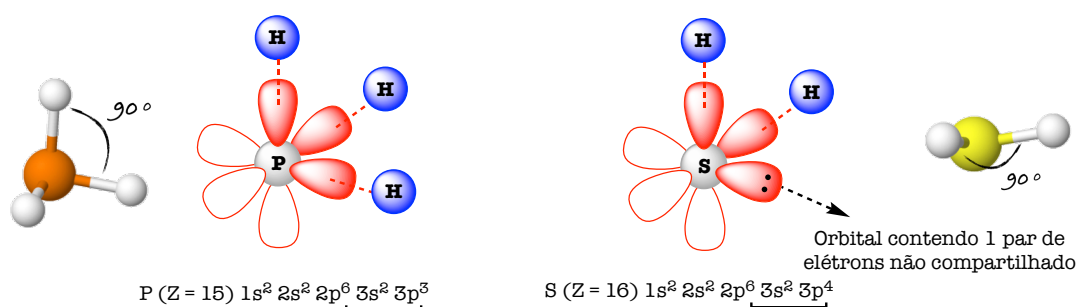
Cada ligação de uma molécula maior pode ser descrita por um diagrama de OMs ou todas as ligações podem ser ordenadas em um diagrama de OMs único, levando em conta sua energia.

O ângulo das ligações em volta de um átomo respeita o ângulo de sobreposição, que pode variar dependendo do tipo de orbital atômico que é utilizado para tal (orbital  $p$ , orbital  $s$  ou orbitais híbridos).

Para moléculas pequenas, com um átomo central e que têm esse átomo não hibridizado, a sobreposição ocorre de maneira direta. Cada sobreposição de dois OAs gera dois OMs (um ligante e um antiligante).

Como exemplo, podemos citar as moléculas de  $\text{PH}_3$  e  $\text{SH}_2$ , onde o átomo central possui orbitais  $p$  que são utilizados nas ligações. Nos dois casos o orbital atômico  $3s$  da camada de valência já está preenchido.

Os orbitais  $p$  ( $p_x$ ,  $p_y$  e  $p_z$ ) ficam perpendiculares entre si ( $90^\circ$ ) e, como consequência, as ligações em volta desse átomo central mantêm esse ângulo entre elas. Formam-se três  $\text{OM}\sigma$  e três  $\text{OM}\sigma^*$  para a molécula de  $\text{PH}_3$ . Como são três  $\text{OM}\sigma$  formados a partir dos mesmos átomos, os três têm a mesma energia (degenerados). O mesmo vale para os três  $\text{OM}\sigma^*$ . Para a molécula de  $\text{SH}_2$  são dois  $\text{OM}\sigma$  e dois  $\text{OM}\sigma^*$ , pois um dos OAs  $p$  está preenchido, ou seja, possui um par de elétrons não compartilhado.

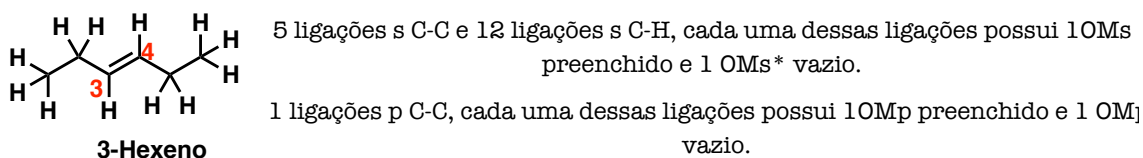
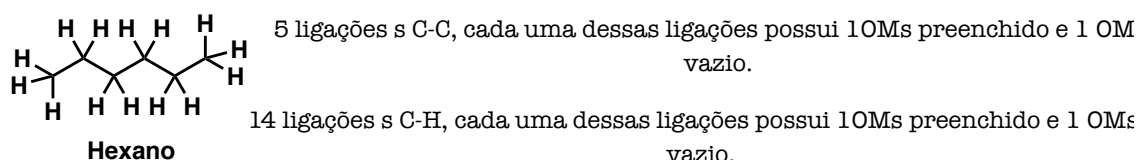


Os orbitais mostrados são os orbitais  $p$  da camada de valência.  
 Cada um tem 1 elétron que interage formando uma ligação com o hidrogênio.  
 Portanto, um OA  $1s$  do hidrogênio com um elétron, interage com um OA  $3p$  do fósforo ou do enxofre levando a dois OMs, um ligante e um antiligante, em cada caso.

Mesmo em moléculas ainda maiores, em cada ligação química ocorre a formação dos OMs como descrito para moléculas diatômicas. Se os

átomos forem unidos por uma ligação  $\sigma$ , haverá um  $OM\sigma$  e um  $OM\sigma^*$ . Se houver também uma ligação  $\pi$  unindo os átomos, haverá ainda mais um  $OM\pi$  e um  $OM\pi^*$ . Se ainda houver uma segunda ligação  $\pi$ , mais um  $OM\pi$  e um  $OM\pi^*$  serão formados.

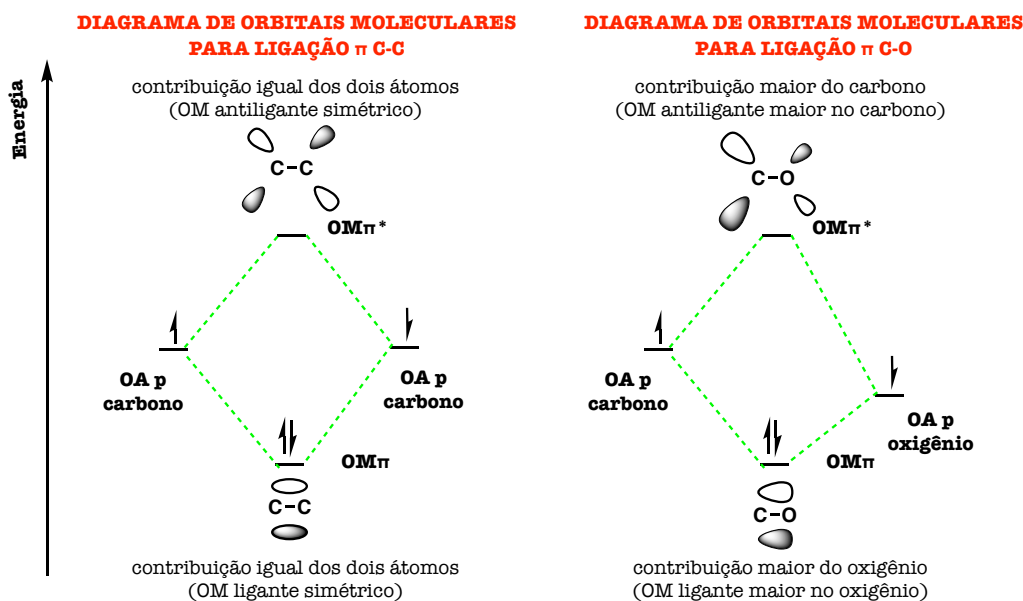
Podemos observar a figura abaixo contendo dois exemplos. A molécula de hexano possui cinco ligações  $\sigma$  C-C que formam a cadeia carbônica unindo os seis átomos de carbono. A molécula de hexano também possui quatorze ligações  $\sigma$  C-H. Cada uma dessas ligações  $\sigma$  são formadas, pois existe um  $OM\sigma$  preenchido e um  $OM\sigma^*$  vazio. Outro exemplo é a molécula de 3-hexeno. Essa molécula possui cinco ligações  $\sigma$  C-C e doze ligações  $\sigma$  C-H. Novamente, cada uma dessas ligações  $\sigma$  são formadas, pois existe um  $OM\sigma$  preenchido e um  $OM\sigma^*$  vazio. Possui ainda, uma ligação  $\pi$  C-C (entre C3 e C4), que é gerada pela existência de um  $OM\pi$  preenchido e um  $OM\pi^*$  vazio. Isso quer dizer que os átomos C3 e C4 são unidos por dois tipos de ligações, uma ligação  $\sigma$  e outra ligação  $\pi$ . A ligação  $\sigma$  derivada de sobreposição frontal dos OAs, nesse caso, orbitais atômicos híbrido  $sp^2$  dos quais falaremos a seguir. Já a ligação  $\pi$  é formada pela sobreposição lateral entre os orbitais p puros de cada átomo de carbono.



Na figura abaixo, pode ser observado o diagrama de  $OMs$  para uma ligação  $\pi$  C-C onde, por se tratarem de átomos iguais, ambos os OAs possuem contribuições iguais para o  $OM$  ligante e antiligante. A figura traz ainda os orbitais moleculares de uma ligação  $\pi$  C-O, ou seja, sobreposição entre OAs de dois átomos diferentes (a ligação  $\pi$  C-O é constituinte da

<https://patyqmc.paginas.ufsc.br/>

carbonila - C=O). No caso da ligação  $\pi$  C-O, não há contribuição dos OAs de maneira igual para com os OMs formados. O  $OM\pi$  é maior em volta do Oxigênio, enquanto o  $OM\pi^*$  é maior no Carbono, conforme já comentado. Mesmo assim, forma-se uma ligação covalente (nesse caso covalente polar).



Tanto faz se em moléculas menores ou maiores, quando determinado átomo estiver utilizando orbitais atômicos hibridizados, os ângulos das suas ligações variam de acordo com o tipo de hibridização. Como a hibridização afeta o tipo de ligação formada e também o ângulo das ligações em volta de determinado átomo, uma breve revisão se faz necessária. Somente hibridizações envolvendo orbitais do tipo **s** e **p** serão abordadas a seguir.

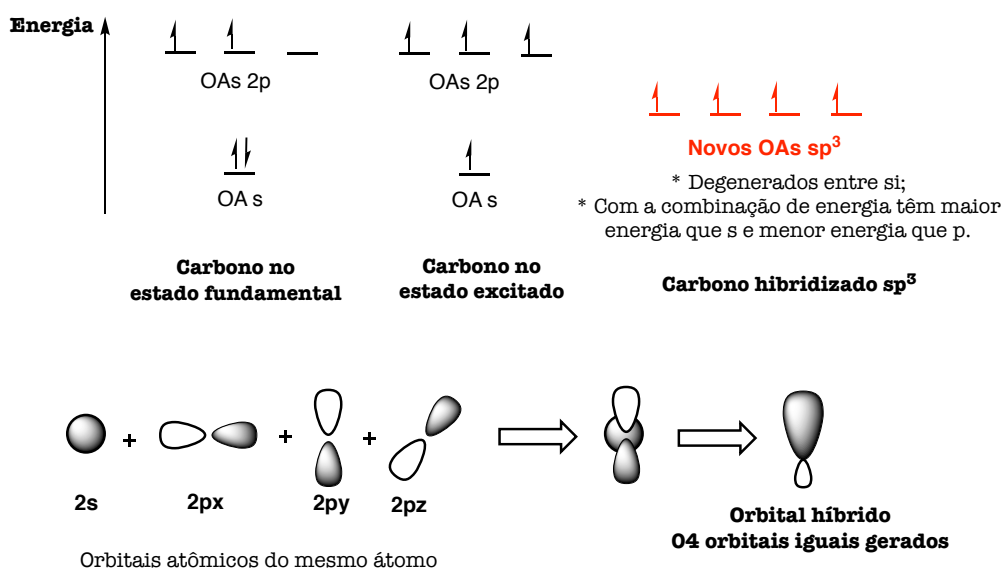
### 3. Hibridização de OAs

**A hibridização é a combinação de OAs em novos OAs.** Um determinado número de orbitais atômicos combina-se formando o mesmo número de orbitais atômicos híbridos. Sempre o mesmo número de OAs híbridos é gerado!

O átomo de Carbono, por exemplo, sofre HIBRIDIZAÇÃO combinando seus OAs e levando a novos OAs híbridos. O processo geral tem ganho de <https://patyqmc.paginas.ufsc.br/>

energia, pois ligações a mais podem ser formadas. O átomo de Carbono pode sofrer 3 tipos de hibridização: **sp<sup>3</sup>**, **sp<sup>2</sup>** e **sp**.

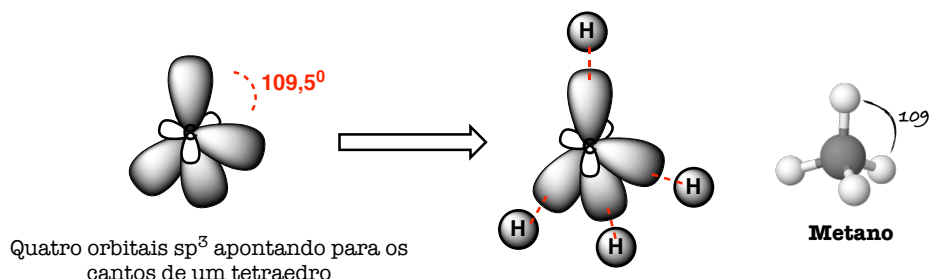
Na **hibridização sp<sup>3</sup>**, os quatro OAs se combinam (um orbital s e três orbitais p), formando quatro OAs híbridos. Como o nome indica, o orbital sp<sup>3</sup> tem 1/4 de OAs 2s e 3/4 de 2p. Esse tipo de orbital tem um nó planar através do núcleo. Além disso, tem um lobo grande (referente à soma de s e p, em fase) e um lobo pequeno (referente à subtração de s e p, fora de fase). A energia do orbital híbrido, formado através da combinação de s e p, é intermediária entre a energia dos orbitais originais.



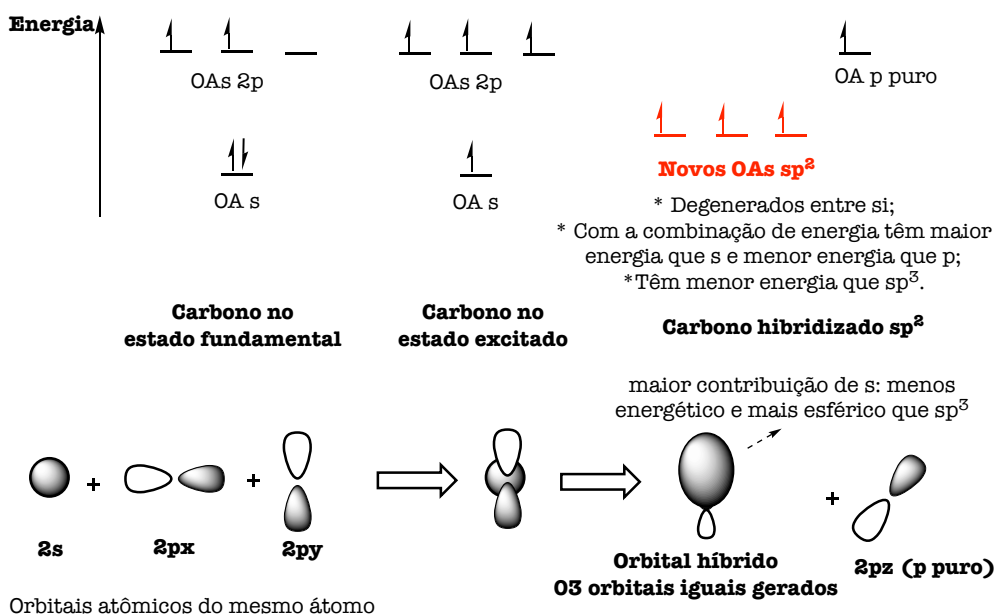
O Carbono, quando hibridizado sp<sup>3</sup>, tem geometria tetraédrica, ou seja, os OAs sp<sup>3</sup> apontam para os cantos de um tetraedro, com um ângulo de 109,5° entre eles. Quando um Carbono hibridizado sp<sup>3</sup> forma orbitais moleculares e, por consequência, se liga a outros átomos, essas ligações em volta do Carbono obedecem a esse ângulo. Como exemplo, podemos observar a molécula de metano, cujas ligações σ C-H estão a, aproximadamente, 109° umas das outras por possuir, como átomo central, um átomo de Carbono hibridizado sp<sup>3</sup>.

**Orbitais atômicos híbridos que são formados através de contribuição de um orbital atômico do tipo s, só podem se sobrepor frontalmente, levando a ligações σ.** Como os quatro orbitais híbridos do

Carbono são  $sp^3$ , ou seja, possuem contribuição de um OA s, são formadas quatro ligações  $\sigma$  ao redor desse átomo.



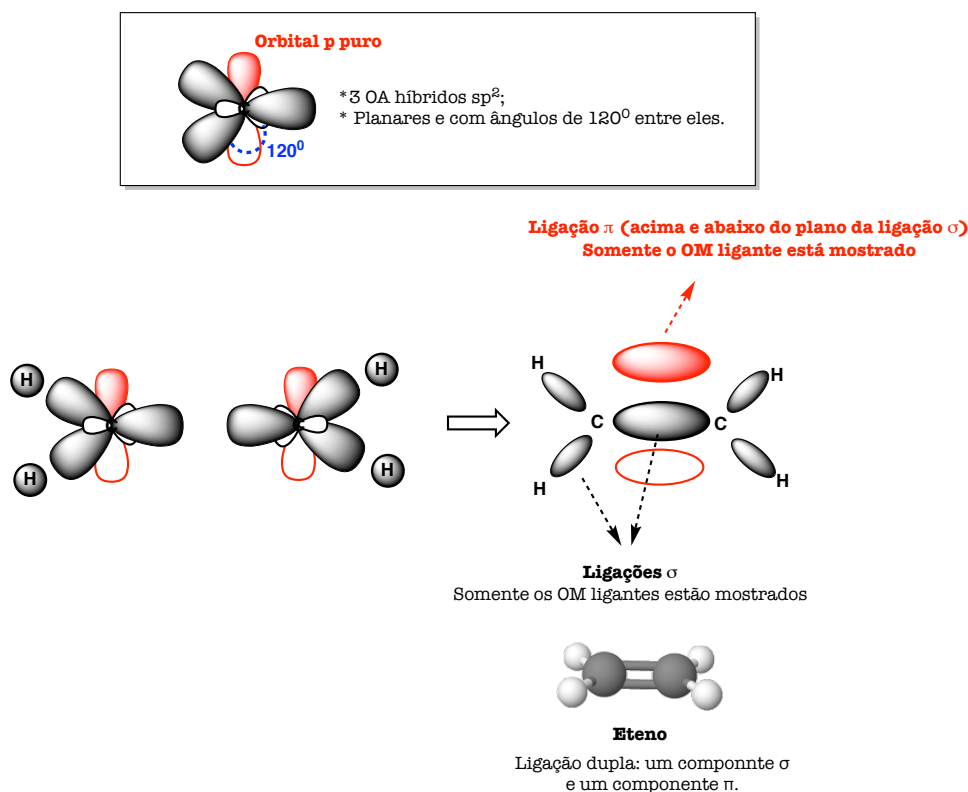
Na **hibridização  $sp^2$** , combinam-se o orbital 2s e dois orbitais 2p, por exemplo, os OAs 2px e 2py. O terceiro orbital 2p permanece inalterado e pode ser chamado p puro (orbital 2pz, por exemplo - **p puro**). Os orbitais  $sp^2$  têm 1/3 de caráter s e 2/3 de caráter p. Os orbitais híbridos  $sp^2$  têm energia um pouco menor que os orbitais  $sp^3$ , por possuir maior contribuição de s (OA **s** é menos energético do que OA **p**).



Nesse caso, os 3 orbitais híbridos formados ficam no mesmo plano com um ângulo aproximado entre si de  $120^\circ$  (trigonal planar). Portanto, as ligações em volta de um Carbono  $sp^2$  têm ângulos aproximados de  $120^\circ$  entre elas.

Os três orbitais híbridos  $sp^2$  podem se sobrepor com um orbital  $sp^2$  de outro Carbono e mais dois orbitais atômicos de Carbonos em grupos alquila ou Hidrogênios, formando três OMs  $\sigma$  (mais três antiligantes). **Orbitais híbridos, que possuam contribuição de um OA do tipo s, só podem se sobrepor frontalmente, levando a uma ligação  $\sigma$ .** O orbital que ficou sem hibridização (**orbital p puro**, aqui representado por  $2pz$ ) fica perpendicular ao plano dos três orbitais  $sp^2$ . Por isso, só pode se sobrepor com outro orbital p **lateralmente**, formando **ligação  $\pi$**  (dois OMs  $\pi$ , um ligante e um antiligante).

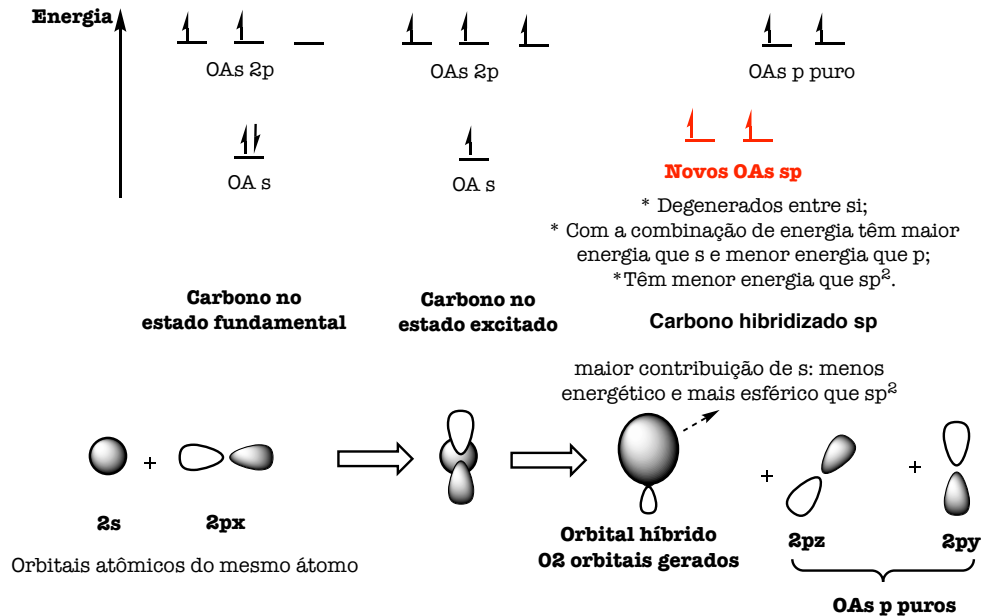
Um exemplo contendo  $Csp^2$  pode ser observado na molécula de eteno, que contém: cinco ligações  $\sigma$  (uma C-C e quatro C-H) no plano (sobreposição frontal) e uma ligação  $\pi$  central, acima e abaixo do plano (sobreposição lateral).



O Carbono pode, também, estar **hibridizado  $sp$** . Isso ocorre quando o OA  $2s$  se combina com um orbital  $2p$  (por exemplo,  $2px$ ). Assim, o orbital híbrido  $sp$  tem 50% de caráter s e 50% de caráter p. Além disso, os orbitais  $2py$  e  $2pz$  (2 OAs p) ficam puros e podem fazer ligações  $\pi$ , através de

<https://patyqmc.paginas.ufsc.br/>

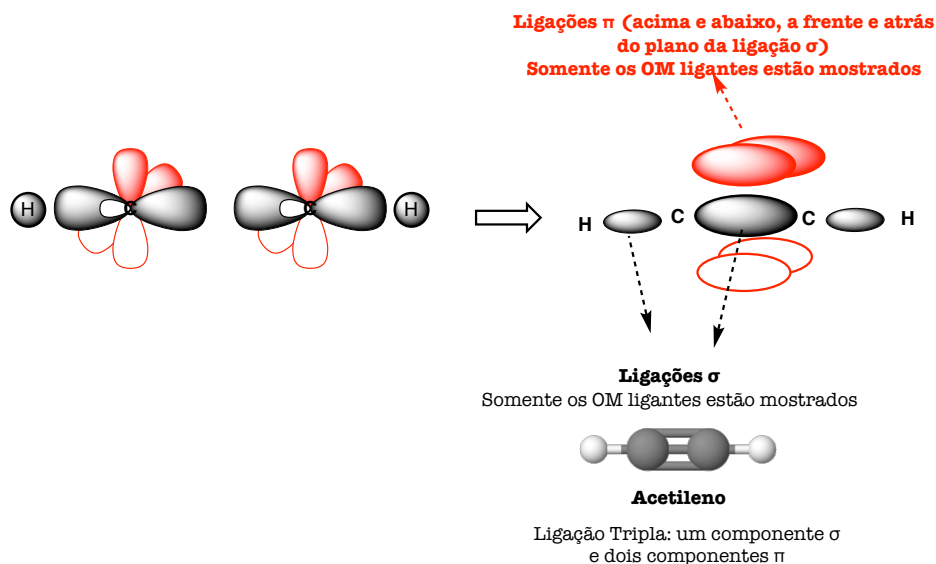
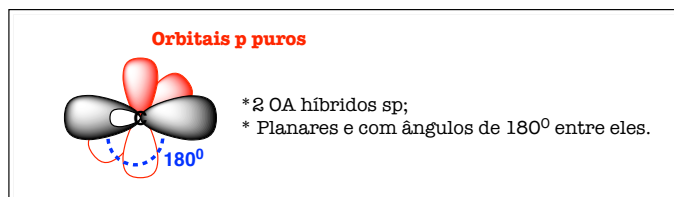
sobreposições laterais. A energia dos orbitais híbridos  $sp$  é menor do que a energia dos orbitais  $sp^2$  e  $sp^3$ , porque o orbital  $sp$  é gerado com maior contribuição do orbital  $s$ .



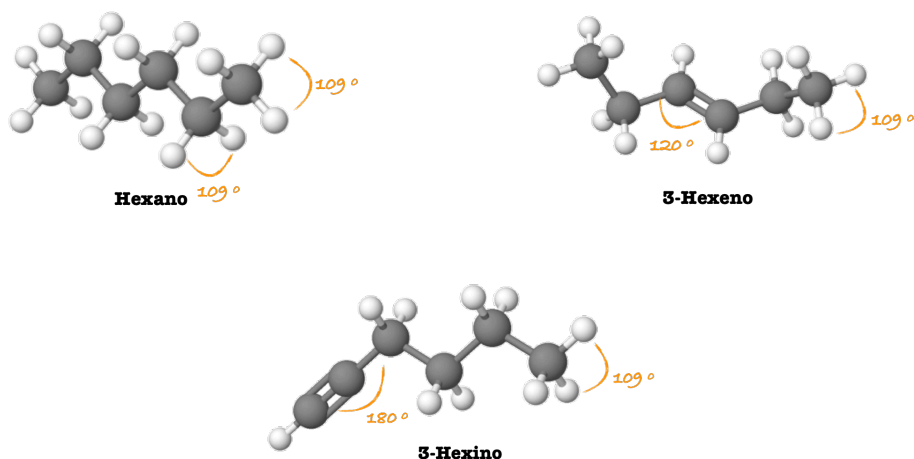
O Carbono  $sp$  é linear e o ângulo de suas ligações é de  $180^\circ$ . Ou seja, o Carbono se liga a dois outros átomos, formando um esqueleto linear.

Como exemplo, pode-se observar o acetileno (etino), onde cada **OA  $sp$**  sobrepõe-se com um **OA  $1s$**  do Hidrogênio e um **OA híbrido  $sp$**  do outro Carbono, formando duas ligações  $\sigma$  (C-H e C-C). Por serem formados através de contribuição de um OA do tipo  $s$ , os **orbitais  $sp$  só podem se sobrepor frontalmente**, formando **ligações do tipo  $\sigma$** . No entanto, **os dois orbitais  $p$  puros**, se sobrepõem lateralmente, com orbitais  $p$  de outro átomo, formando **ligações  $\pi$** .





**\*Observação:** em uma molécula contendo átomos de diferentes hibridizações, as geometrias em torno de cada átomo obedecem às geometrias dos orbitais híbridos. Vejamos três exemplos, a molécula de hexano, a molécula de 3-hexeno e a molécula de 3-hexino. A primeira, contém somente carbonos com hibridização  $sp^3$ , sendo assim, as ligações em torno de todos os átomos de carbono obedecem aos ângulos de separação de  $109^\circ$ , com geometria tetraédrica. No segundo exemplo, observa-se uma ligação dupla, formada entre dois carbonos com hibridização  $sp^2$ . Em volta desses carbonos, a geometria é trigonal planar, com ângulos de ligação de  $120^\circ$ . No restante da molécula, temos geometria que obedece a geometria de carbonos  $sp^3$ . Por último, temos o exemplo de um alquino. Nesse caso, existe uma ligação tripla na molécula, formada entre carbonos hibridizados  $sp$ . Em torno da tripla a geometria é linear com ângulos de ligação de  $180^\circ$ .

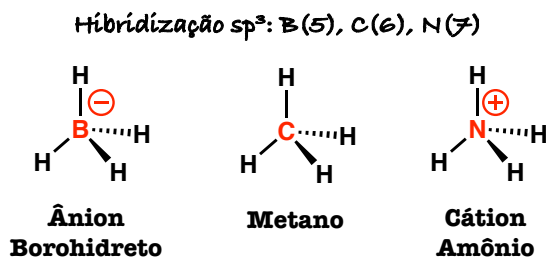


Como citado, os diferentes tipos de orbitais híbridos têm diferentes energias associadas. Quanto maior o **caráter s**, mais estável e mais eletronegativo é o orbital, pois orbitais s têm menor energia do que orbitais p da mesma camada. Sendo assim, a ordem crescente de energia dos orbitais híbridos é:  $sp < sp^2 < sp^3$ . Além disso, uma ligação dupla (um componente  $\sigma$  e um  $\pi$ ) é mais curta do que uma ligação simples (somente componente  $\sigma$ ). Uma ligação tripla (um componente  $\sigma$  e dois  $\pi$ ) é mais curta ainda.

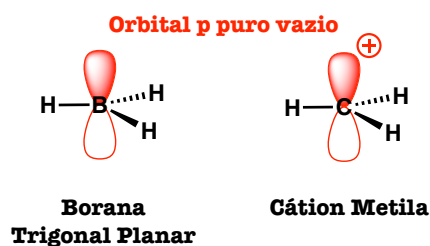
Ligação	Hibridização dos átomos	Caráter s (%)	Distância entre os átomos (pm)
Tripla	sp	50	120
Dupla	sp <sup>2</sup>	33	134
Simples	sp <sup>3</sup>	25	154

Deve-se ainda notar que, a hibridização é uma propriedade dos OAs e não somente do átomo de Carbono, portanto, outros átomos podem ter seus OAs hibridizados. Um arranjo tetraédrico de átomos em relação a um átomo central, por exemplo, pode ser racionalizado descrevendo o átomo central como hibridizado  $sp^3$ . Como exemplos, pode-se citar compostos com quatro ligações contendo, como átomo central, o Boro e o Nitrogênio. Nesses casos, todas as ligações são iguais e o átomo central necessita de quatro OAs híbridos idênticos para formação dos OMs. A variação de carga

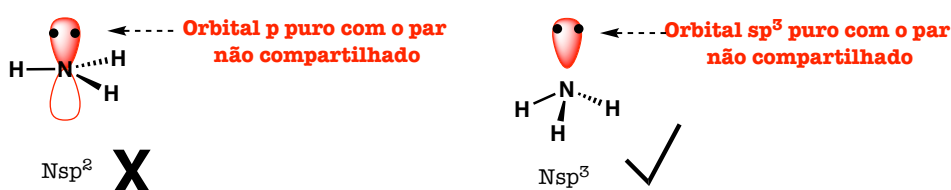
do átomo central ocorre devido à diferença do número de elétrons de cada átomo na camada de valência.



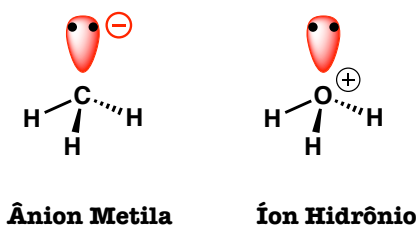
No entanto, compostos contendo Boro com três ligações apresentam o Boro hibridizado  $sp^2$ . Isso também ocorre quando o átomo central é o Carbono carregado positivamente (cátion de Carbono ou **carbocátion**), com três ligações ao redor de si. Nesses exemplos, há necessidade de somente três OAs para formação de ligações e um OA é deixado vazio. Orbitais vazios não influenciam na estabilidade geral da molécula e podem ter energia mais alta. Os OAs que estarão envolvidos nas ligações e possuem elétrons devem, no entanto, ser os de menor energia possível. Como somente três OAs são necessários, é vantagem energética esses serem orbitais  $sp^2$  (de menor energia do que  $sp^3$ ). O orbital vazio fica como p puro, perpendicular às três ligações e não afeta a estabilidade geral. Sendo assim, as ligações formadas a partir do átomo  $sp^2$  acompanham a distância de  $120^\circ$  dos OAs híbridos. Essa é outra vantagem do modelo usando átomos  $sp^2$ , que deixa as ligações mais distantes (para  $sp^3$  estariam em  $109,5^\circ$ ), diminuindo a repulsão eletrônica. Para espécies contendo carbocátion, uma razão extra existe: o orbital deixado como p puro tem uma carga positiva. Essa será melhor estabilizada o quanto mais longe estiver do núcleo, que também é positivo (orbital p puro tem maior energia que  $sp^3$ ).



Já em compostos contendo o Nitrogênio como átomo central e três ligações  $\sigma$ , a hibridização  $sp^3$  é observada e o par de elétrons não compartilhado ocupa o lugar da quarta ligação. Isso ocorre pois o par de elétrons não compartilhados influencia na estabilidade geral do composto (orbitais com elétrons têm importância). O ângulo observado entre as ligações, nesse caso, é de aproximadamente  $107^\circ$ , menor do que o habitual  $109,5^\circ$  de espécies tetraédricas. Isso ocorre pois o par de elétrons não compartilhado repele mais as ligações do que as ligações se repelem entre si.



Isso ocorre, também, para carbânions (ânions de Carbono), deixando a carga negativa em orbital  $sp^3$ , de menor energia do que o orbital  $p$  puro. Para o íon hidrônio, igualmente, a hibridização do Oxigênio é  $sp^3$ , com o par de elétrons não compartilhado em orbital  $sp^3$ .



#### 4. HOMO, LUMO e Orbitais Moleculares de moléculas mais complexas

Com moléculas que possuem mais de um tipo de átomo e mais de um tipo de ligação, os orbitais moleculares formados podem ser ordenados de acordo com sua energia. Para definir a energia, deve-se lembrar que OMs formados entre átomos iguais, ou com eletronegatividade similar, têm menor energia, melhor eficiência de sobreposição. Também deve-se lembrar das diferenças entre sobreposição frontal, gerando OMs  $\sigma$ , e lateral, gerando OM  $\pi$ .

<https://patyqmc.paginas.ufsc.br/>

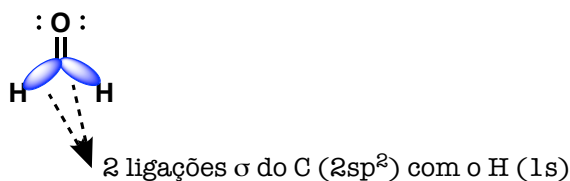
Para ilustrar, podemos observar a molécula de formaldeído.



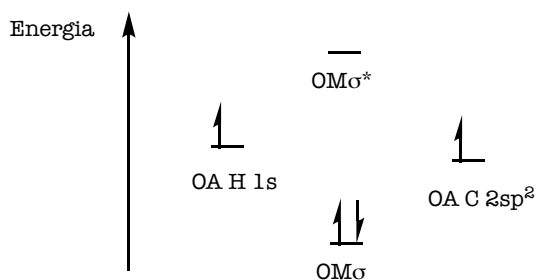
Essa molécula é formada por três tipos diferentes de átomos: Carbono, Hidrogênio e Oxigênio. O Carbono encontra-se hibridizado  $sp^2$  ( $2sp^2$ ), com cada orbital  $sp^2$  contribuindo com um elétron e o orbital p puro com mais um. O Oxigênio, similarmente, está hibridizado  $sp^2$  ( $2sp^2$ ), com um orbital  $sp^2$  contendo um elétron, dois orbitais  $sp^2$  contendo dois pares de elétrons não compartilhados (e, portanto, preenchidos) e o orbital p puro contendo um elétron. Por fim, cada Hidrogênio só possui um elétron em orbital 1s.

*\*Dica:* Para aqueles com dúvidas sobre a hibridização do átomo de Oxigênio e seus pares de elétrons não compartilhados, uma tentativa de desenhar a hibridização similarmente ao que foi visto para o Carbono pode ser esclarecedora.

Existem duas ligações do  $Csp^2$  com dois átomos de Hidrogênio (1s). A sobreposição de um dos OAs  $2sp^2$  do Carbono com o OA 1s de um dos Hidrogênios gera dois OMs  $\sigma$ ,  $OM\sigma$  e  $OM\sigma^*$ . Para a segunda ligação C-H ocorre o mesmo, o segundo OA  $2sp^2$  do Carbono se sobrepõe ao OA 1s do outro Hidrogênio. No desenho abaixo, somente os orbitais ligantes das duas ligações  $\sigma$  estão sendo mostrados.



Esses OMs formados têm a mesma energia, pois são formados pelos mesmos átomos, ou seja, Carbono  $sp^2$  e Hidrogênio 1s. O diagrama representativo de uma das ligações C-H pode ser observado abaixo.

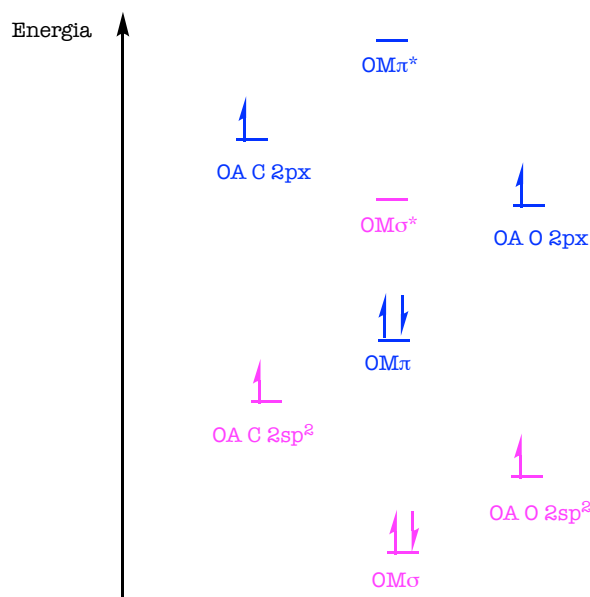


**Diagrama de formação dos OMs da ligação C-H**

As demais ligações da molécula são formadas entre Carbono e Oxigênio (diagrama abaixo). Como a diferença de eletronegatividade é maior entre esses dois átomos, os orbitais moleculares que originam essas ligações possuem maior energia. Quando o terceiro OA  $2sp^2$  do Carbono se sobrepõe frontalmente com um OA  $2sp^2$  do Oxigênio, originam-se dois OMs  $\sigma$ ,  $OM\sigma$  e  $OM\sigma^*$  (representados em cor rosa). Os outros dois OAs  $sp^2$  do Oxigênio estão preenchidos e alocam seus dois pares de elétrons não compartilhados. Já os outros dois OAs  $sp^2$  do Carbono estão fazendo duas ligações C-H, conforme relatado anteriormente.

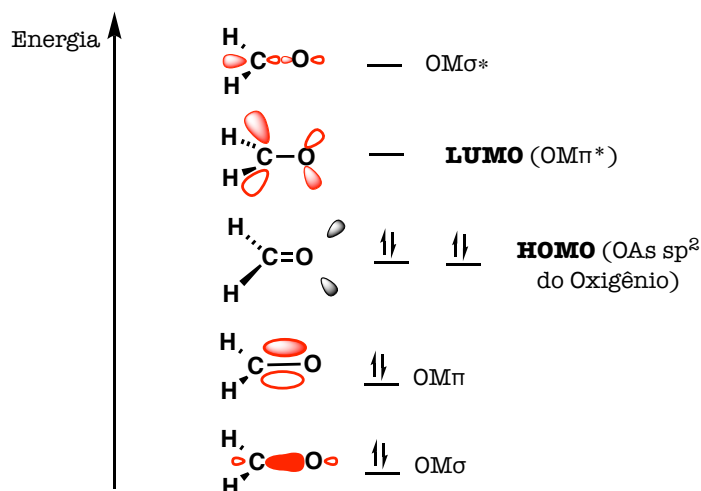
Os orbitais  $2p$  puros de cada átomo, que possuem um elétron cada, se sobrepõem para formar dois OMs  $\pi$ ,  $OM\pi$  e  $OM\pi^*$  (representados em cor azul). A sobreposição, nesse caso, só pode ser lateral, pois os orbitais  $p$  puros ficam perpendiculares aos orbitais  $sp^2$  e às ligações por eles originadas.

Ao final, Carbono e Oxigênio possuem duas ligações, uma  $\sigma$  e outra  $\pi$ . Há uma maior diferença de energia entre  $OM\sigma$  e  $OM\sigma^*$ , pois é mais difícil de romper a ligação  $\sigma$  do que a  $\pi$ , conforme já discutido.



**Diagrama de OMs das ligações C-O**

Os orbitais de maior energia da molécula de formaldeído dizem respeito a Carbono e Oxigênio. Na figura abaixo, esses orbitais estão dispostos em ordem de energia.



O  $OM\sigma$  possui menor energia do que  $OM\pi$  e, por serem ligantes, eles possuem menor energia do que os orbitais antiligantes formados entre esses dois átomos. Além disso, os dois orbitais atômicos  $sp^2$  do Oxigênio, que possuem dois pares de elétrons não compartilhados, têm menor energia do que os orbitais moleculares antiligantes formados entre Carbono e Oxigênio. Esses dois orbitais são degenerados entre si. No geral, orbitais contendo elétrons têm menor energia do que orbitais vazios. Por

<https://patyqmc.paginas.ufsc.br/>

último, observam-se os dois orbitais moleculares antiligantes,  $OM\sigma^*$  e  $OM\pi^*$ , vazios.

O orbital que contém elétrons e possui mais alta energia em uma molécula é chamado de **HOMO** (*highest occupied molecular orbital*). Para a molécula de formaldeído, o HOMO são os dois orbitais atômicos  $sp^2$  degenerados do Oxigênio.

O orbital vazio de menor energia da molécula é o chamado **LUMO** (*lowest unoccupied molecular orbital*). Para a molécula de formaldeído, esse orbital é o  $OM\pi^*$ . Isso quer dizer que, se elétrons forem colocados nesse orbital, a ligação  $\pi$  é rompida e, como ele tem menor energia do que o  $OM\sigma^*$ , é mais fácil romper a ligação  $\pi$  do que a  $\sigma$ .

Os orbitais HOMO e LUMO das moléculas são extremamente importantes para entender como as reações químicas ocorrem. São eles que interagem rompendo e formando novas ligações.

## 5. Polaridade de ligação

Quando um átomo atrai mais fortemente o par de elétrons, em uma ligação covalente, do que outro átomo, a ligação é chamada **covalente polar** (ou dipolar: um polo positivo e um negativo).



\* Os símbolos  $\delta+$  e  $\delta-$  indicam cargas parciais positiva e negativa, respectivamente;

\* A seta é como um vetor que representa o sentido de polarização dos elétrons (para o átomo mais eletronegativo).

Se não houver nenhum deslocamento líquido do par de elétrons, a ligação é **covalente apolar**. Isso acontece quando uma ligação ocorre entre dois átomos iguais ou com pequena diferença de eletronegatividade (a ligação C-H é considerada praticamente apolar, por exemplo).



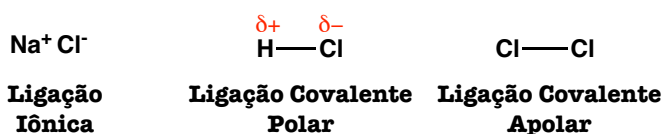


Cl é mais eletronegativo do que o H = Ligação covalente polar



Eletronegatividades igual = Ligação covalente apolar

A ligação iônica e a ligação covalente apolar podem ser consideradas como extremos e as diferentes ligações covalentes polares, como intermediárias.

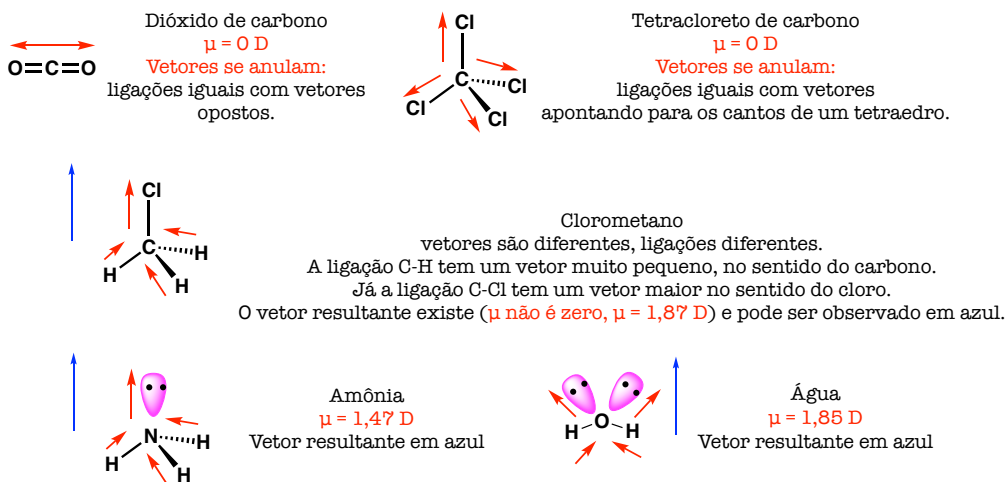


—————>  
Pares de elétrons compartilhados cada vez de forma mais igual

Quanto maior for a diferença de eletronegatividade entre os átomos ligantes, maior é o momento de dipolo da ligação ( $\mu$ ), medido em dalton (D).

<b>Momento de dipolo de algumas ligações comumente encontradas</b>			
<b>Ligação</b>	$\mu$ (D)	<b>Ligação</b>	$\mu$ (D)
<b>H-C</b>	0,4	<b>C-C</b>	0
<b>H-N</b>	1,3	<b>C-N</b>	0,2
<b>H-O</b>	1,5	<b>C-O</b>	0,7
<b>H-F</b>	1,7	<b>C-F</b>	1,6
<b>H-Cl</b>	1,1	<b>C-Cl</b>	1,5
<b>H-Br</b>	0,8	<b>C-Br</b>	1,4
<b>H-I</b>	0,4	<b>C-I</b>	1,2

Para uma molécula com mais de dois átomos, o momento de dipolo depende tanto das polaridades das ligações individuais quanto da geometria da molécula. Pode-se utilizar a soma dos vetores para ponderar sobre a polaridade da molécula.



**\*\*\* Quanto maior o  $\mu$ , mais polar é a molécula**

Para moléculas maiores, deve-se considerar o número de ligações polares e apolares na estimativa da polaridade.

## 6. Ligações intermoleculares

As FORÇAS INTERMOLECULARES, interações que ocorrem entre moléculas diferentes, são mais fracas do que ligações iônicas e covalentes. Essas forças podem ser de diversos tipos. A tabela abaixo lista os principais tipos de forças intermoleculares em ordem de força, das mais fortes para as mais fracas.

Interação	Significado	Exemplo
<b>Íon-dipolo</b>	Atração de um íon por um dipolo (de uma molécula polar) de carga oposta.	$\text{Na}^{\oplus} \cdots \text{H}-\overset{\delta+}{\underset{\delta-}{\text{O}}}-\text{H}$
<b>Ligação de Hidrogênio</b>	Interação do Hidrogênio (ligado a elemento eletronegativo em uma molécula) com átomos eletronegativos de outra molécula (N, O, F)	$\text{H}-\overset{\delta+}{\underset{\delta-}{\text{O}}}-\text{H} \cdots \text{H}-\overset{\delta+}{\underset{\delta-}{\text{O}}}-\text{H}$
<b>Dipolo-dipolo</b>	Interação entre dipolos de cargas opostas de duas moléculas	$\overset{\delta+}{\text{I}}-\overset{\delta-}{\text{Cl}} \cdots \overset{\delta+}{\text{I}}-\overset{\delta-}{\text{Cl}}$
<b>Íon-dipolo induzido</b>	Interação de um íon com uma molécula apolar. A molécula apolar tem um	$\text{Fe}^{\oplus} \cdots \overset{\delta-}{\text{O}}=\overset{\delta+}{\text{O}}$

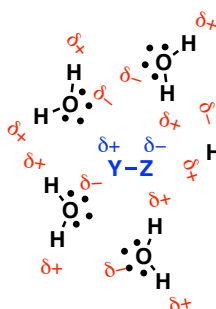
	dipolo momentâneo induzido pela presença da carga do íon.	
<b>Dipolo-dipolo induzido</b>	Interação de uma molécula polar com uma molécula apolar. A molécula apolar tem um dipolo momentâneo induzido pela presença do dipolo da molécula polar	$\delta^+ \delta^-$ $\delta^+ \delta^-$ $\text{H}-\text{Cl} \cdots \cdots \text{Cl}-\text{Cl}$
<b>Dispersão (London)</b>	Interação entre duas moléculas apolares que têm dipolos momentâneos induzidos pela presença da outra (elétrons se movimentam na ligação)	$\delta^+ \delta^-$ $\delta^+ \delta^-$ $\text{F}-\text{F} \cdots \cdots \text{F}-\text{F}$

Apesar de mais fracas do que uma ligação química, as forças intermoleculares têm influência direta nas propriedades físicas dos compostos (ponto de fusão e ebulição, solubilidade, etc). Quanto mais fortes são as forças entre as moléculas, maior é seu ponto de fusão e ebulição (quando comparamos moléculas com massas moleculares equivalentes).

A solubilidade é também afetada pelo tipo das interações presentes. É comum a seguinte frase ser citada: **“Semelhante dissolve semelhante”** ou seja:

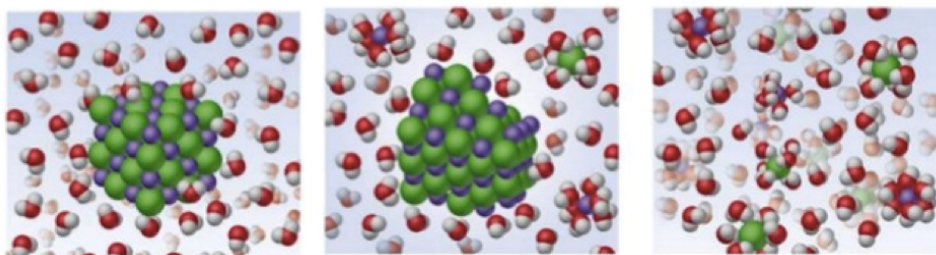
- *Compostos polares são dissolvidos em solventes polares.*
- *Compostos apolares são dissolvidos em solventes apolares.*

Para que um soluto seja dissolvido, ele deverá ter uma forte atração pelo solvente. Essa interação deve ser maior ou aproximadamente igual às forças entre as moléculas de solvente. Caso isso aconteça, cada molécula de soluto vai ser circundada pelas moléculas de solvente que foram atraídas e a solubilização acontece. O processo em que as moléculas de solvente circundam um determinado soluto é chamado de **SOLVATAÇÃO**.



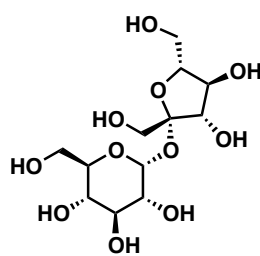
- \* O polo positivo do solvente interage com o polo negativo do soluto e vice-versa.
- \* Se o átomo Z for N, F ou O, poderá haver interações do tipo Ligação de Hidrogênio deste polo com o Hidrogênio da água.
- \* Nesse exemplo, há ainda interações do tipo dipolo-dipolo entre o polo negativo da água e o polo positivo do soluto.

Quando colocamos um soluto polar ou iônico em um solvente polar, eles são atraídos por fortes interações e ocorre a solvatação e a solubilização. Como exemplo, temos a adição de cloreto de sódio (NaCl) em água (solvente polar). Ao ser colocado em água, os íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  se dissociam (separam) e a água solvata cada um deles individualmente. Isso ocorre por causa das fortes interações do tipo íon-dipolo que suplantam as ligações de Hidrogênio entre as moléculas da água (solvente).



No entanto, solutos apolares não irão atrair as moléculas de solvente polares e a dissolução não ocorre.

Em moléculas maiores e orgânicas, podemos observar partes polares e partes apolares. Dependendo do tamanho e da quantidade de cada parte, o composto será menos ou mais polar e menos ou mais solúvel em solventes polares, como a água. A sacarose (molécula do açúcar usual) tem partes contendo somente ligações C-C e C-H com baixíssima polaridade, mas possui regiões contendo ligações polares, O-H e C-O, permitindo interações fortes com a água (incluindo ligações de Hidrogênio). Por isso, a sacarose é solúvel em água (solvente polar).



**Sacarose**

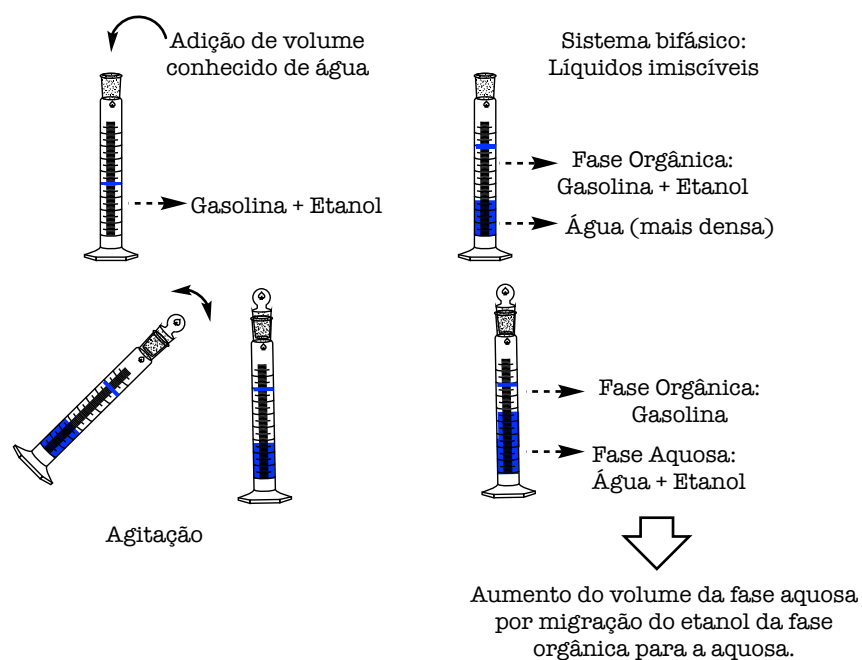
Pode-se observar esse efeito através da solubilidade de diferentes éteres em água. A água é polar e a ligação C-O também. No entanto, as ligações C-C e C-H são apolares. O aumento da cadeia carbônica, portanto, diminui a polaridade da molécula, diminuindo também a solubilidade em água. Álcoois também possuem partes polares e apolares e, dependendo do seu tamanho, são solúveis ou insolúveis em água.

#### Solubilidade de éteres em água

Número de Carbonos	Estrutura	Solubilidade
2	$\text{CH}_3\text{OCH}_3$	Solúvel
3	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_3$	Solúvel
3	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	Pouco solúvel
5	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	Minimamente solúvel
6	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	Insolúvel

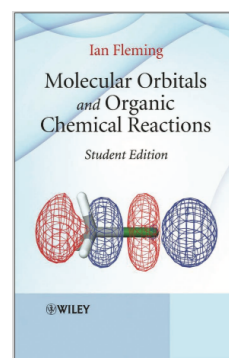
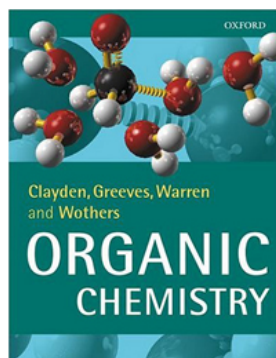
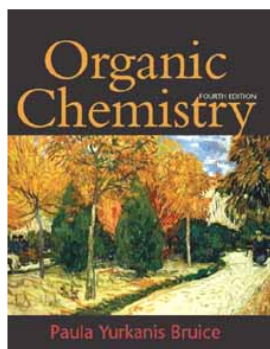
No que diz respeito aos hidrocarbonetos, por serem quase completamente apolares, são insolúveis em água e formam duas fases líquidas separadas. Hidrocarbonetos estão presentes na gasolina e essa característica é utilizada para controlar quanto de etanol está presente na gasolina.

A gasolina (formada só de hidrocarbonetos) é insolúvel em água, mas o etanol, adicionado ao combustível, é solúvel na gasolina por possuir parte orgânica. Ao adicionar-se um volume conhecido de água, pode-se controlar a porcentagem de aumento do volume da fase aquosa (contendo água e etanol) e assim saber se a gasolina da amostra segue a lei. Isso ocorre pois, ao se adicionar água, o etanol migra da fase contendo gasolina (fase orgânica) para a fase aquosa por ter maior afinidade com a água. O etanol forma ligação de Hidrogênio com a água, interação mais forte do que a dipolo-dipolo induzido que forma com os hidrocarbonetos presentes na gasolina.



## 7. Bibliografia

Material baseado ou retirado de:



## 8. Agradecimento

Registra-se um agradecimento especial à estudante **Morgana Aline Voigt** que revisou o presente material.