

Sobre o uso da teoria das orbitais moleculares a um primeiro nível

Victor M. S. Gil ^a

A compreensão da ligação química numa molécula diatómica apoia-se, essencialmente, no reconhecimento das forças electrostáticas atractivas entre electrões e núcleos, capazes de equilibrar as forças repulsivas entre os núcleos. Conforme as suas posições, um electrão pode ter um efeito ligante ou um efeito antiligante (sendo, também, desde logo concebível a existência de electrões não-ligantes). A intensidade da ligação depende, portanto, do balanço entre electrões ligantes e antiligantes.

Associada ao Princípio de Pauli, a teoria das orbitais moleculares (O.M.) definidas por somas e diferenças de orbitais atómicas a um nível elementar, permite interpretar a ligação em H_2^+ , a ligação mais forte em H_2 e a inexistência de moléculas « He_2 » estáveis, em termos da O.M. ligante $s_1 + s_2$ e da O.M. antiligante $s_1 - s_2$.

A extensão da teoria O.M. a outras moléculas diatómicas e especialmente a moléculas de maior atomicidade encontra alguns problemas, quando se pretende usá-la a nível qualitativo. Se for dado um diagrama de energias para as O.M. obtido numa análise quantitativa ou semi-quantitativa, a distribuição dos electrões por O.M. de energia crescente em regra representa correctamente a configuração electrónica da molécula, e o apuramento da diferença entre os números de electrões ligantes e antiligantes não oferece dificuldade. Pode, assim, estabelecer-se facilmente a ordem (ou ordens) de ligação. Mas é questionável se alguma vantagem nesse procedimento compensa o inconveniente da apresentação, mais ou menos gratuita numa primeira fase (excepto, porventura, em casos como N_2, O_2, F_2), dum diagrama de energias de O.M.

No caso de moléculas de hidrocarbonetos, é possível aplicar com correcção um modelo simplificado que começa por consistir simplesmente em contar o número total de orbitais atómicas (O.A.) de valência, daí concluir sobre o número total (par, nestes casos) de O.M. (de valência) por analogia com H_2 e, do mesmo modo, dividir este número em dois iguais: um para O.M. ligantes e outro para O.M. antiligantes. Como, nestes casos, o conjunto das O.M. ligantes se situa abaixo, em energia, do conjunto de O.M. antiligantes, a contagem do número total de electrões de valência (igual, em hidrocarbonetos, ao número de O.A. de valência) e sua distribuição por O.M. ligantes logo permite decidir que todos os electrões são ligantes. Tem-se, assim, a soma das ordens de todas as ligações e, por equivalência e reconhecimento de que as ligações para átomos H são simples, as ordens de ligação individuais.

Este modelo também é aplicável às moléculas diatómicas N_2, CO, O_2, F_2, Cl_2 , embora, agora, uma das O.M. antiligantes se situe com energia inferior à de algumas O.M. ligantes. A razão por que é aplicável é que o nú-

mero de electrões é suficiente para preencher todas as O.M. ligantes e pelo menos uma O.M. antiligante. Então a contagem do número total de electrões ligantes e antiligantes dá a ordem de ligação (mas não conduz ao estado tripleto fundamental de O_2). É, no entanto, importante evitar que o aluno conclua, erradamente, que sempre o conjunto de O.M. ligantes se situa abaixo, em energia, do conjunto de O.M. antiligantes.

Se o número de electrões for inferior ao de N_2 , em N_2^+ por exemplo, então o modelo não serve: ele conduziria a uma ligação mais forte em N_2^+ do que em N_2 o que não se verifica, já que o electrão a menos em N_2^+ é um electrão ligante e não antiligante. Também não é válido para moléculas (além daquela) em que a regra do octeto não é verificada. Em PCl_5 , por exemplo, ter-se-á uma ordem de ligação 8 e não 10 como se verifica.

Quanto a moléculas com O.M. não-ligantes por razões de simetria, por exemplo, HF, H_2O, NH_3 (além de $HCl, H_2S, PH_3, CO_2, SO_2, SO_2$, e os iões $NO_3^-, CO_3^{2-}, SO_3^{2-}$, etc.) o modelo conduz aos resultados correctos (mesmo quando considera as O.M. em H_2O metade ligantes e metade antiligantes), mas tem o inconveniente de deixar em dúvida o número de O.M. não-ligantes. Não parece, pois, aqui um modelo muito aconselhável, sendo certamente preferível «deduzir» a estrutura destas moléculas da da molécula isoelectrónica CH_4 , «jogando» com a distribuição dos prótons nucleares.

Com os vários exemplos assim estudados é fácil reconhecer uma regularidade neles: regularidade do octeto. Contrariamente ao que certos modismos parecem fazer crer, esta regularidade pode ser usada como instrumento predictivo importante no estudo doutras moléculas. O que é diferente de defender que se deva começar com uma regra e daí deduzir a estrutura de qualquer molécula.

Agradecimento: O autor está agradecido a conversas muito úteis havidas sobre o assunto com a Dr.^a Lidia Albuquerque, da Escola Secundária José Estêvão de Aveiro.

^a Departamento de Química, Universidade de Coimbra.