Teoria da Ligação Covalente

Teoria da Ligação de Valência (TLV)

Teoria da Ligação Covalente

Teorias de Lewis e VSEPR identificam:

- Pares de elétrons ligados

- Pares de elétrons isolados

- Forma molecular

- Geometria eletrônica

Porém, não fornecem informações sobre os tipos orbitais usados nas ligações químicas.

Teorias da Ligação Covalente

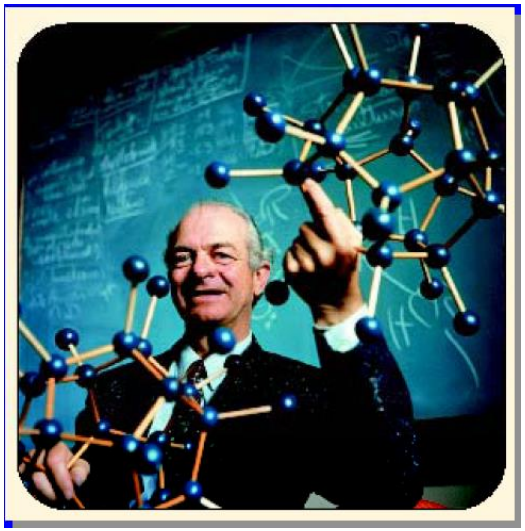
Como podemos explicar as ligações químicas e considerar a geometrias das moléculas utilizando orbitais atômicos?

Existem dois modelos de como os orbitais atômicos interagem para formar ligações em moléculas.

Teoria da Ligação de Valência (TLV) – Os orbitais atômicos sobrepõem-se (espacialmente) para formar ligações **localizadas** entre 2 núcleos.

Teoria dos Orbitais Moleculares (TOM) – Os orbitais atômicos sobrepõem-se para formar ligações **deslocalizadas** que conectam mais do que 2 núcleos.

Teoria da ligação de valência (TLV)



- Os elétrons de valência estão localizados entre os átomos.

- Orbitais atômicos semi-preenchidos sobrepõem-se para formar as ligações.

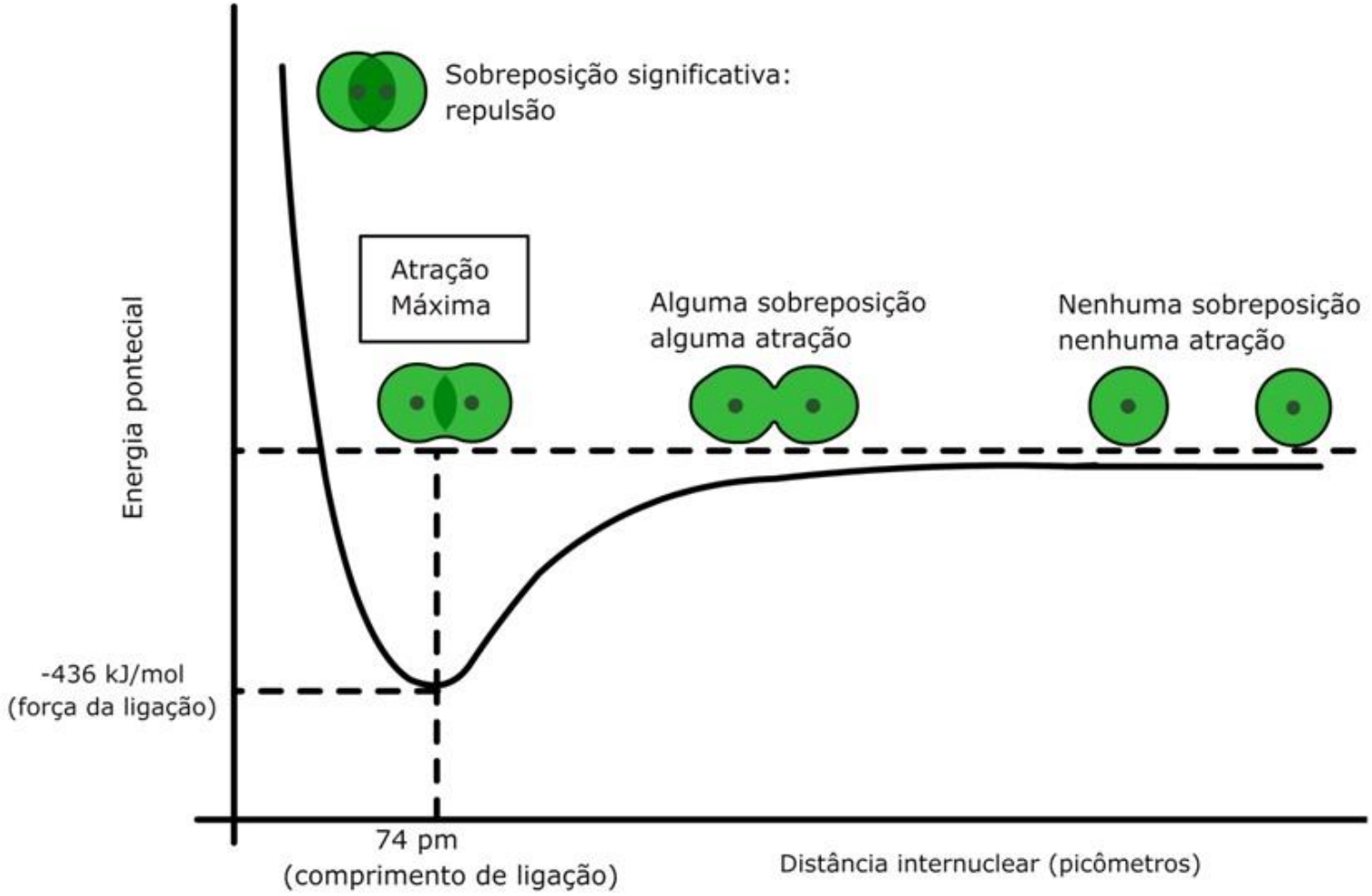
Linus Pauling

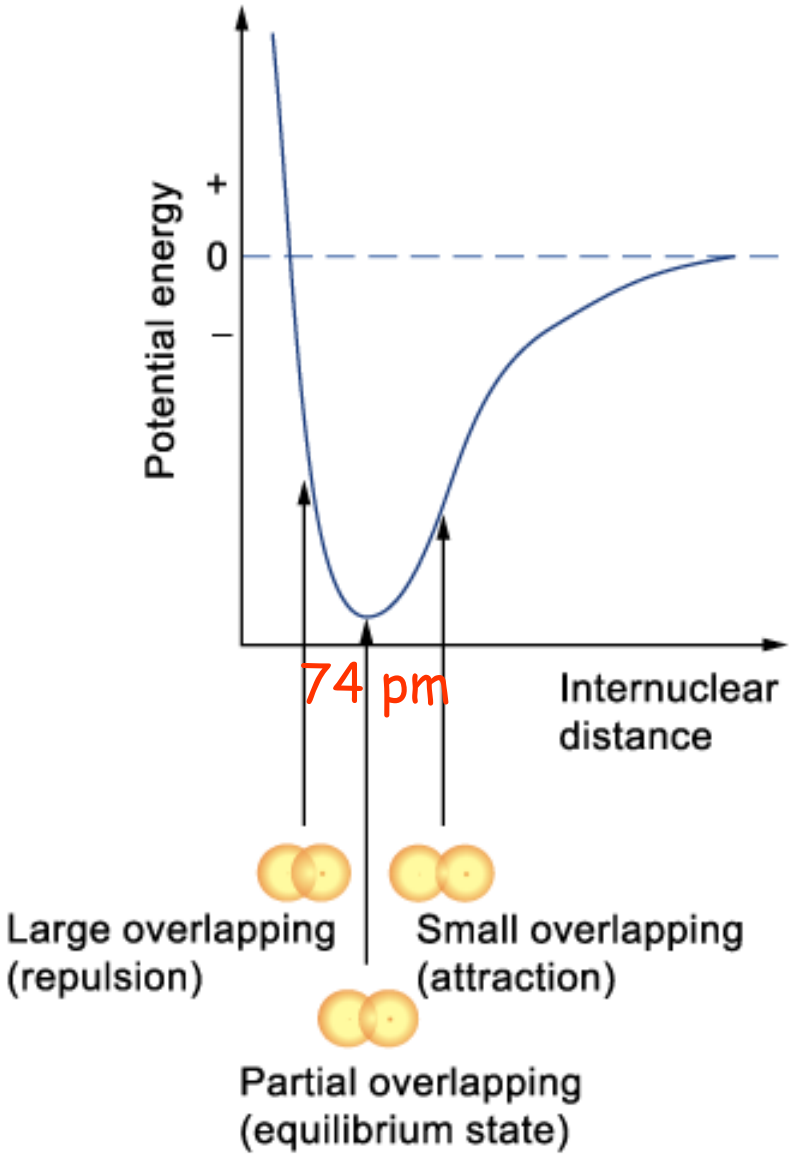
Prêmios Nobel de Química e da Paz

Livro: *The nature of the chemical bond*

Teoria da ligação de valência (TLV)

Molécula de H_2





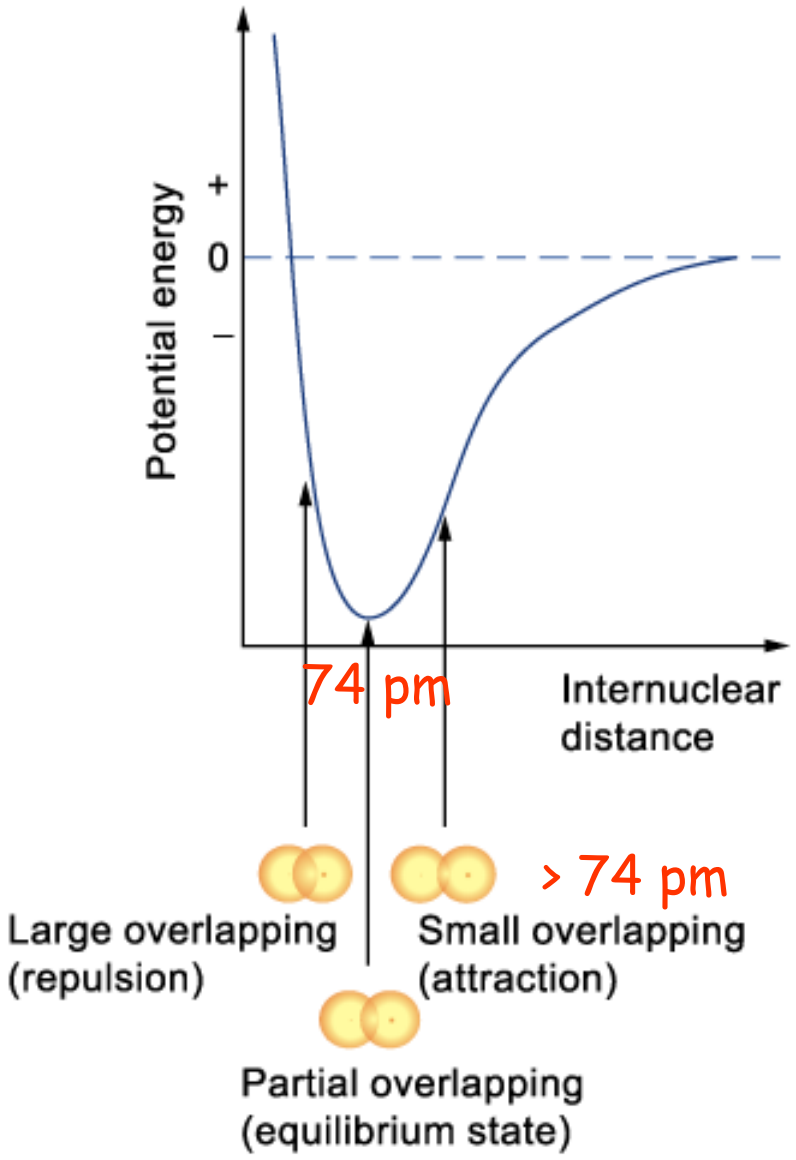
Distância H – H = 74 pm:

Repulsão = Atração

→ Ligação mais forte

→ Sobreposição ótima

→ Menor energia



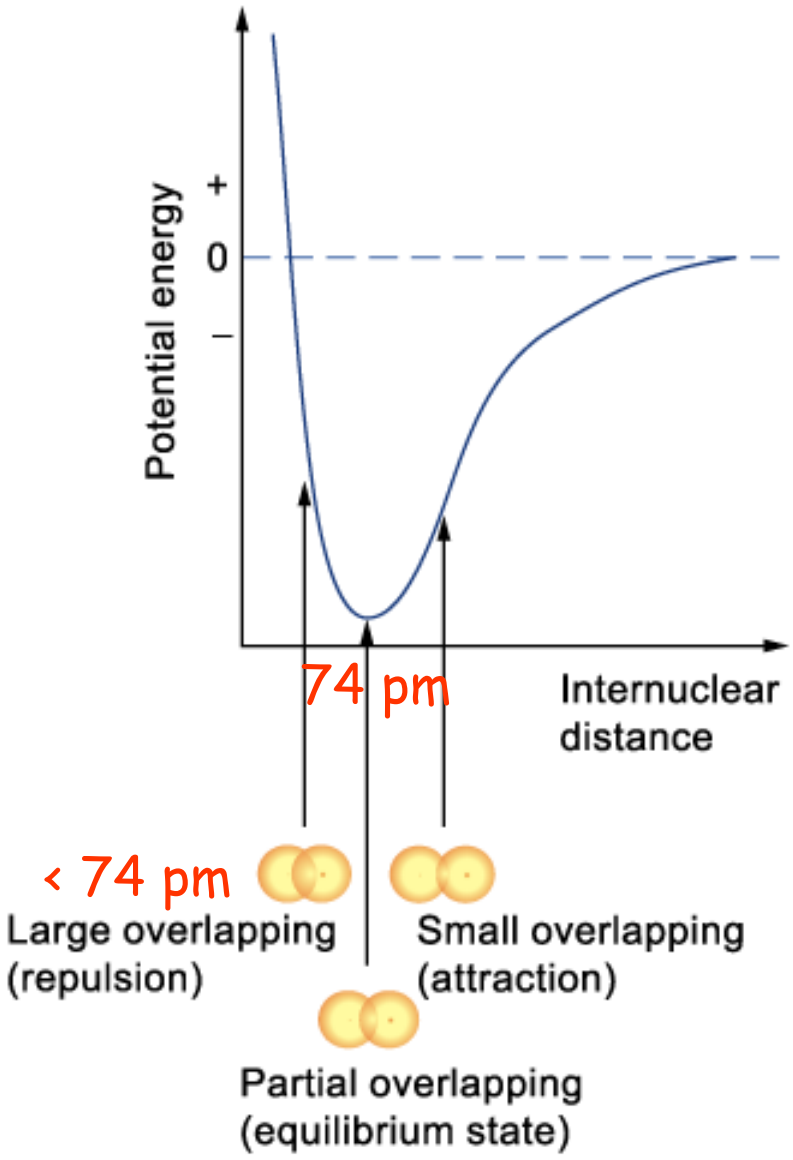
Distância At H – H > 74 pm:

Repulsão < Atração

→ Ligação fraca

→ Sobreposição pequena demais

→ Os átomos precisam de maior aproximação



Distância H – H < 74 pm:

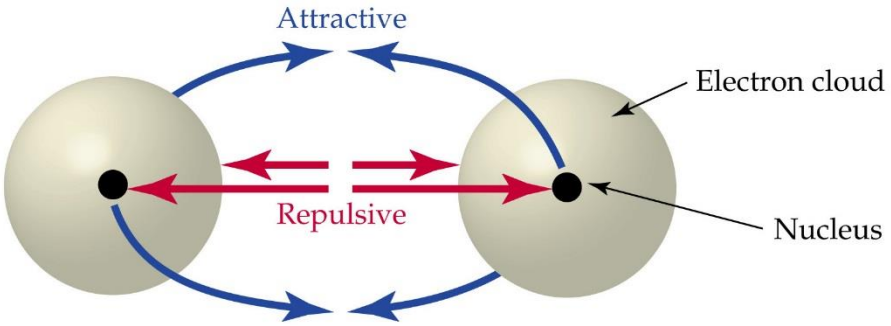
Repulsão > Atração

→ Ligação fraca

→ Sobreposição grande demais

→ Os átomos devem ficar mais afastados

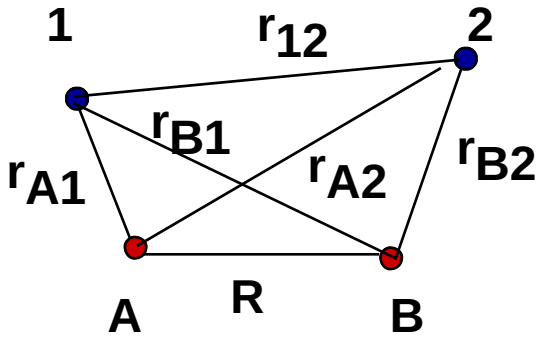
Teoria da Ligação de Valência (TLV)



Molécula de H_2

Existe três tipos de interação:

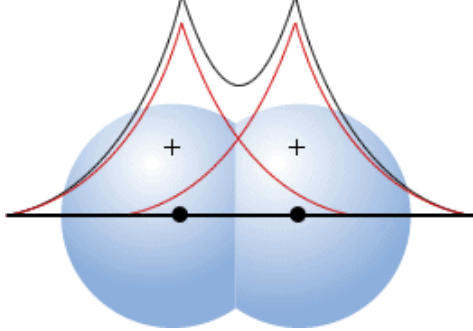
1) Atração elétron-núcleo
2) Repulsão núcleo-núcleo
3) Repulsão elétron-elétron

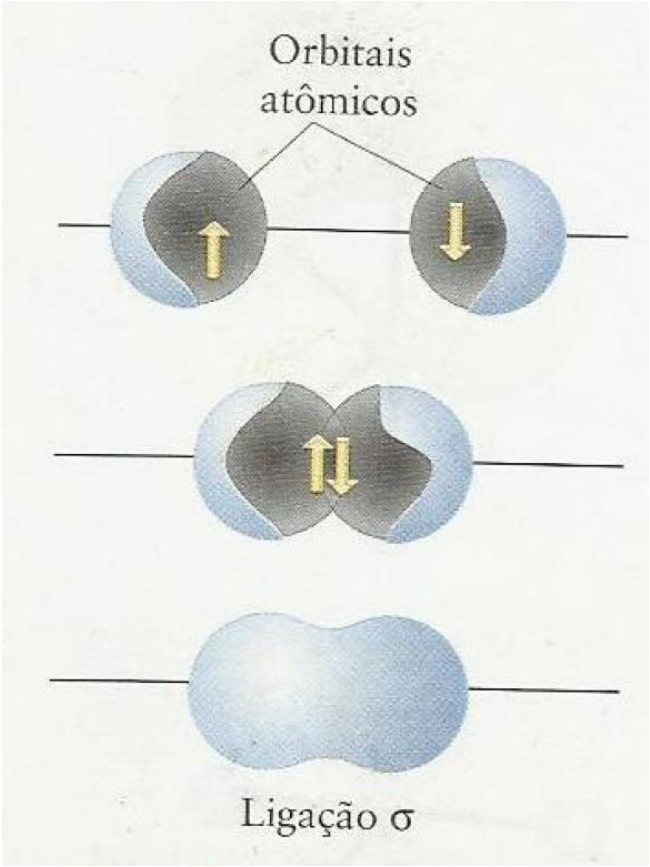


H_A——H_B

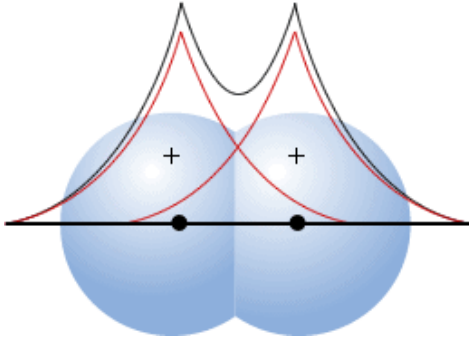
Ligação sigma (σ)

Molécula de H_2



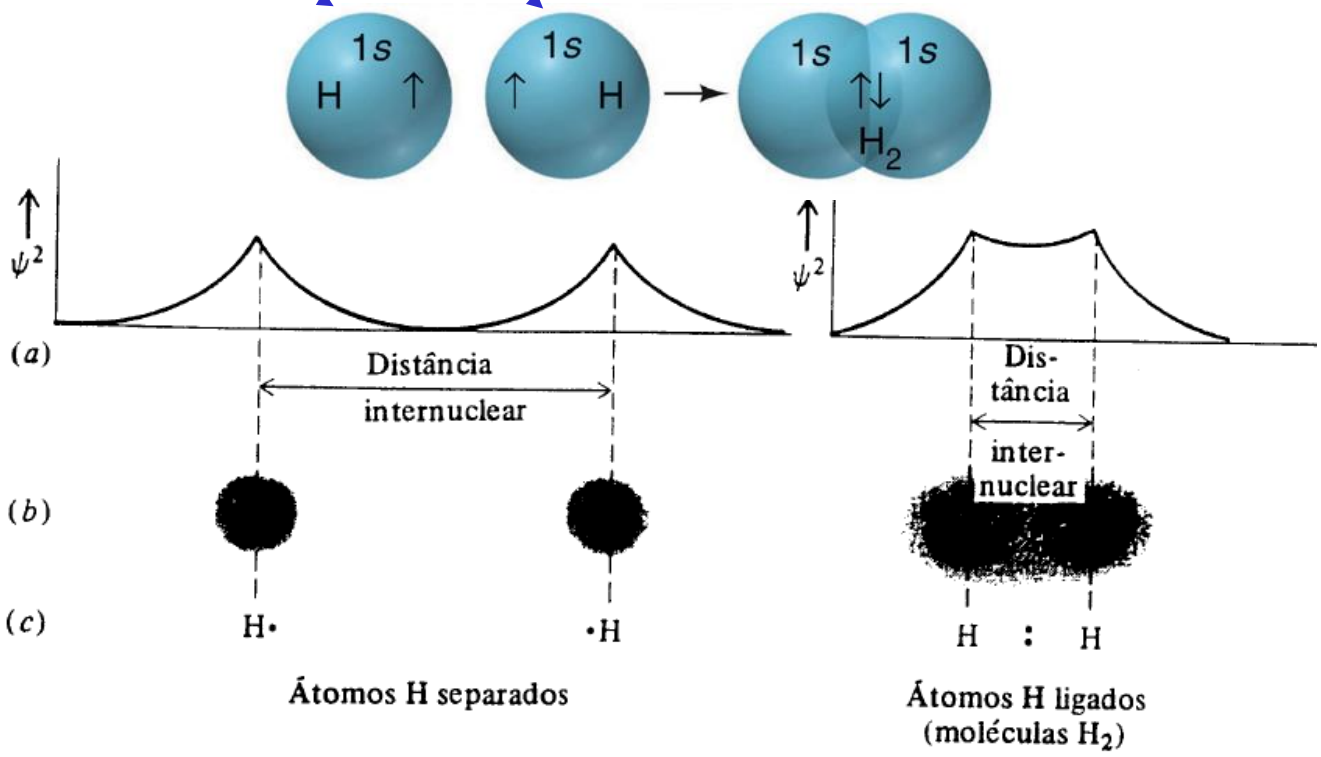


Ligação sigma (σ): orbitais s



Orbitais atômicos

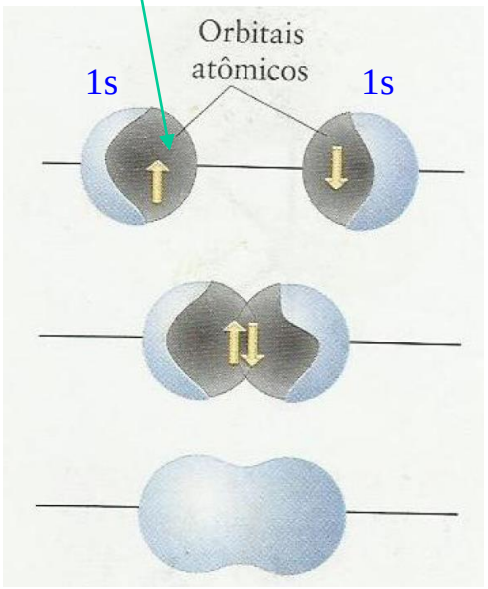
Ligação sigma (σ)



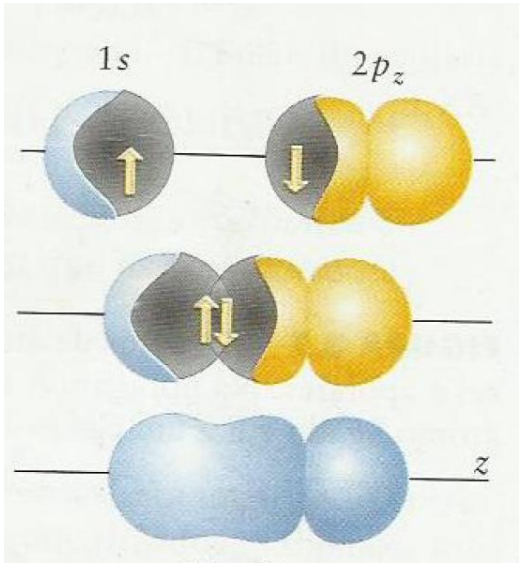
Ligação σ

Elétrons desemparelhados

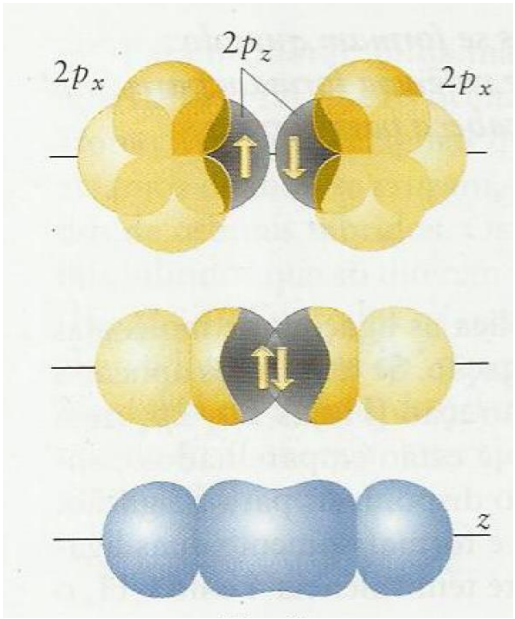
Superpor cabeça-cabeça



σ(s-s)



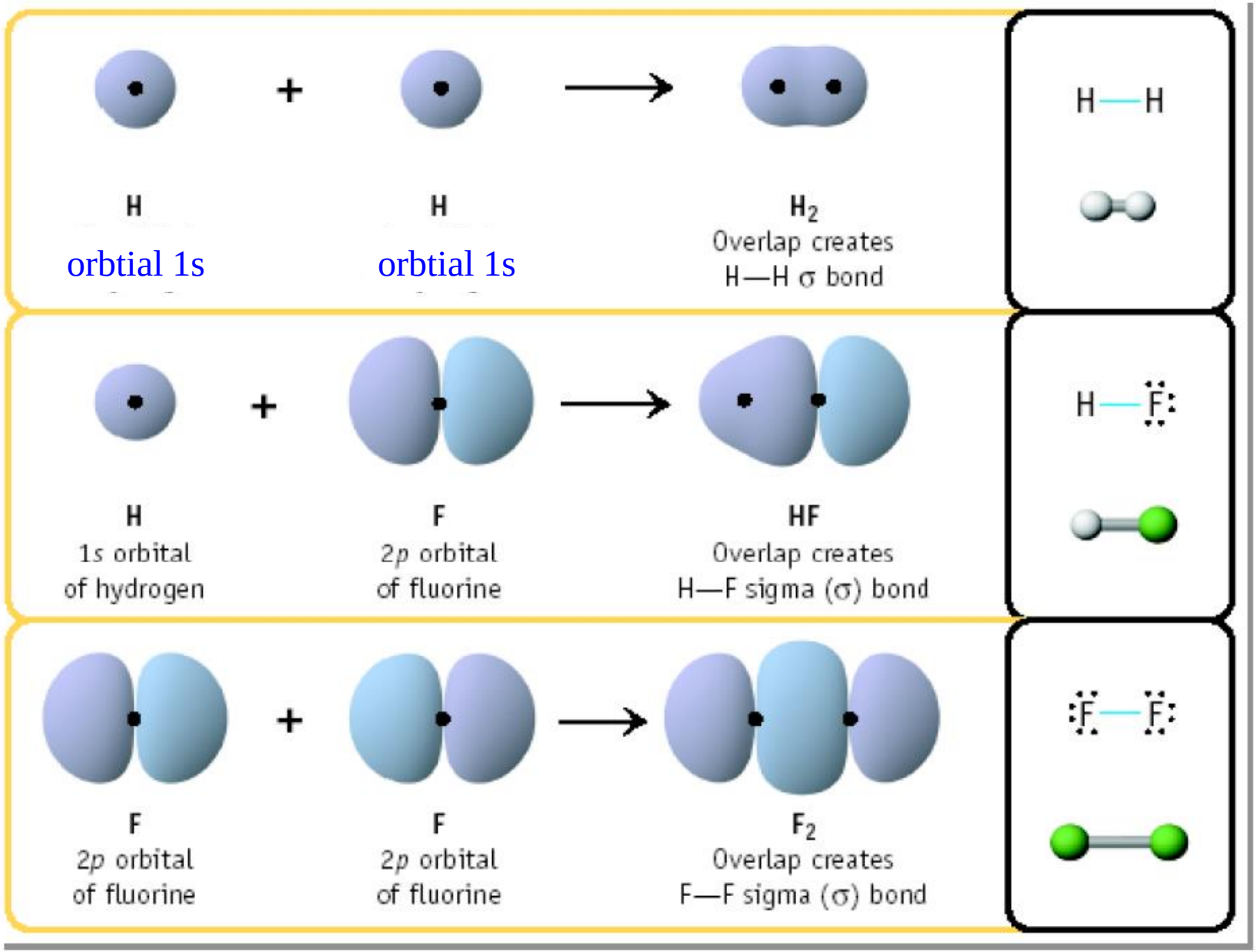
σ(s-p)



σ(p-p)

- A densidade eletrônica acumula entre os eixos internucleares.
- A nuvem eletrônica tem simetria cilíndrica ao redor do eixo internuclear.
- Na ligação σ não tem plano nodal entre os eixos.
- A mistura de dois orbitais atômicos é chamada de superposição de orbitais.
- Quanto maior a superposição de orbitais mais forte a ligação.
- Todas as ligações covalentes simples são ligações σ.

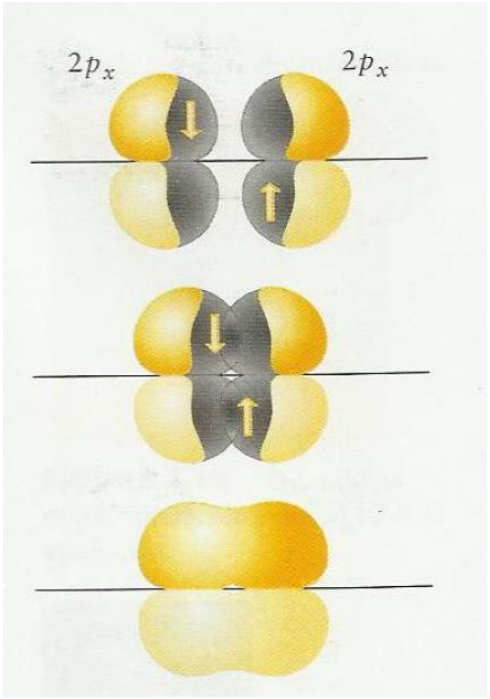
Formação de Ligações Sigma



Ligação π

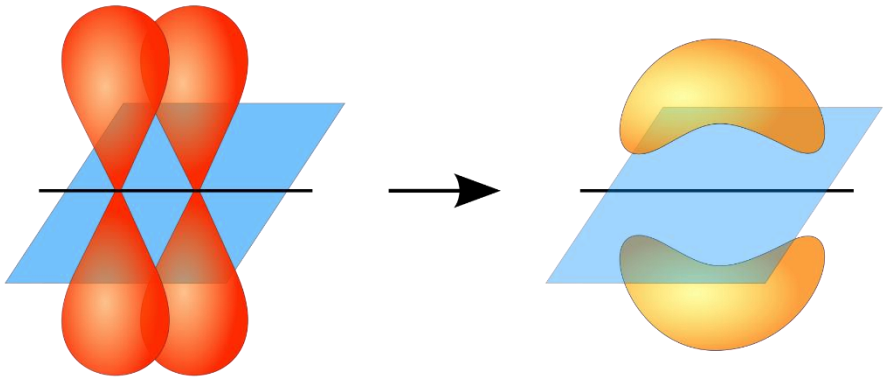
A ligação π forma-se quando os elétrons dos dois orbitais 2p se emparelham e a superposição acontece lateralmente.

Lado-a-lado



Ligação π

Superpor
Lado-a-lado

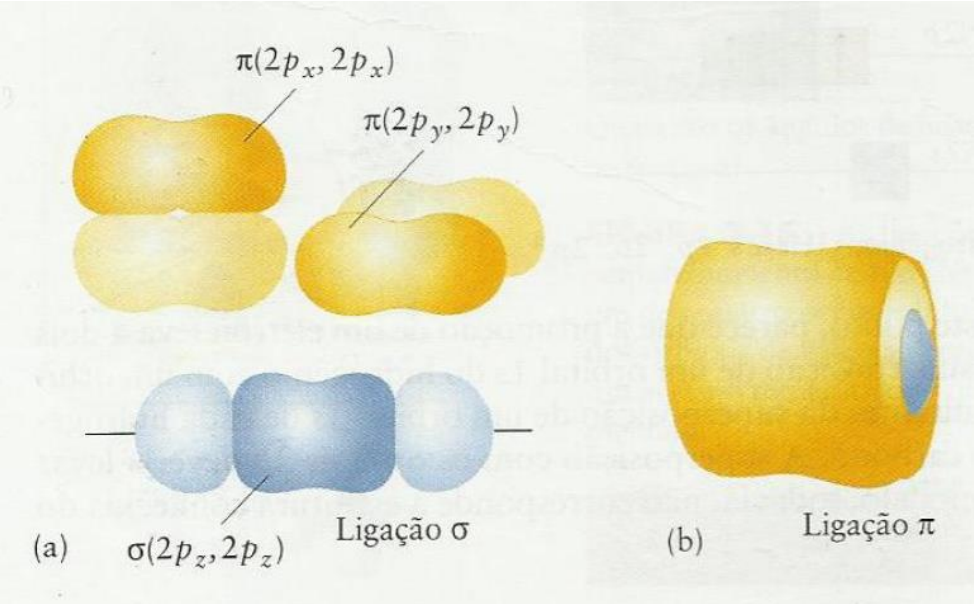


Ligação π

Uma ligação π tem um único plano nodal sobre o eixo internuclear

Ligação π

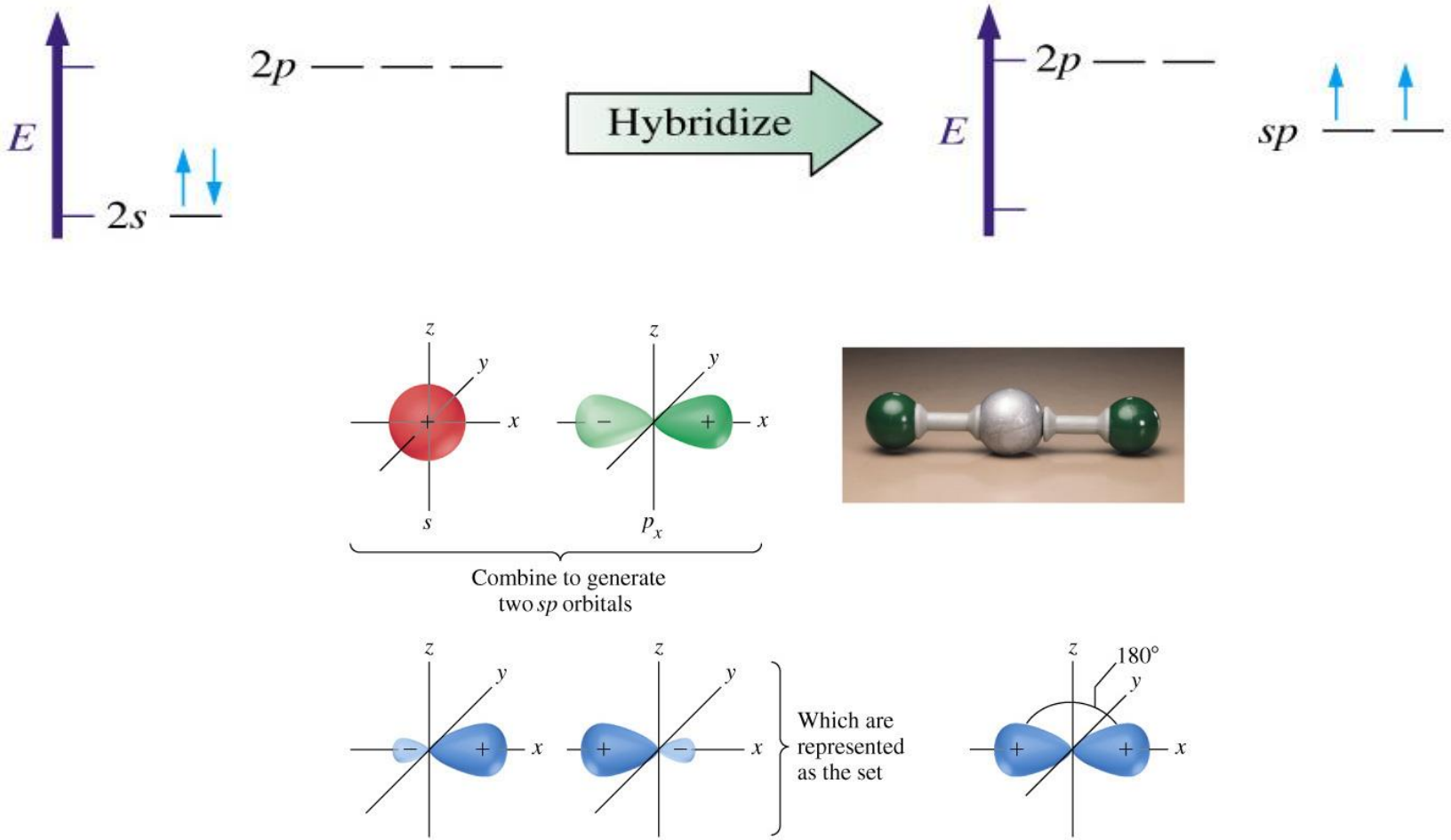
Quando dois átomos são mantidos juntos por uma ligação σ e duas ligações π perpendiculares.



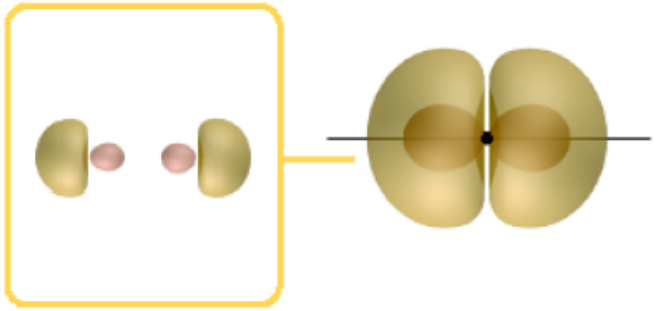
- **Uma ligação simples (uma σ)**
- **Uma ligação dupla (uma σ e uma π)**
- **Uma ligação tripla (uma σ e duas π)**

Uma ligação π tem um único plano nodal sobre o eixo internuclear

Hibridização sp - $BeCl_2$



Os orbitais híbridos de um átomo são constituídos para reproduzir o arranjo dos elétrons característicos da forma da molécula determinada experimentalmente

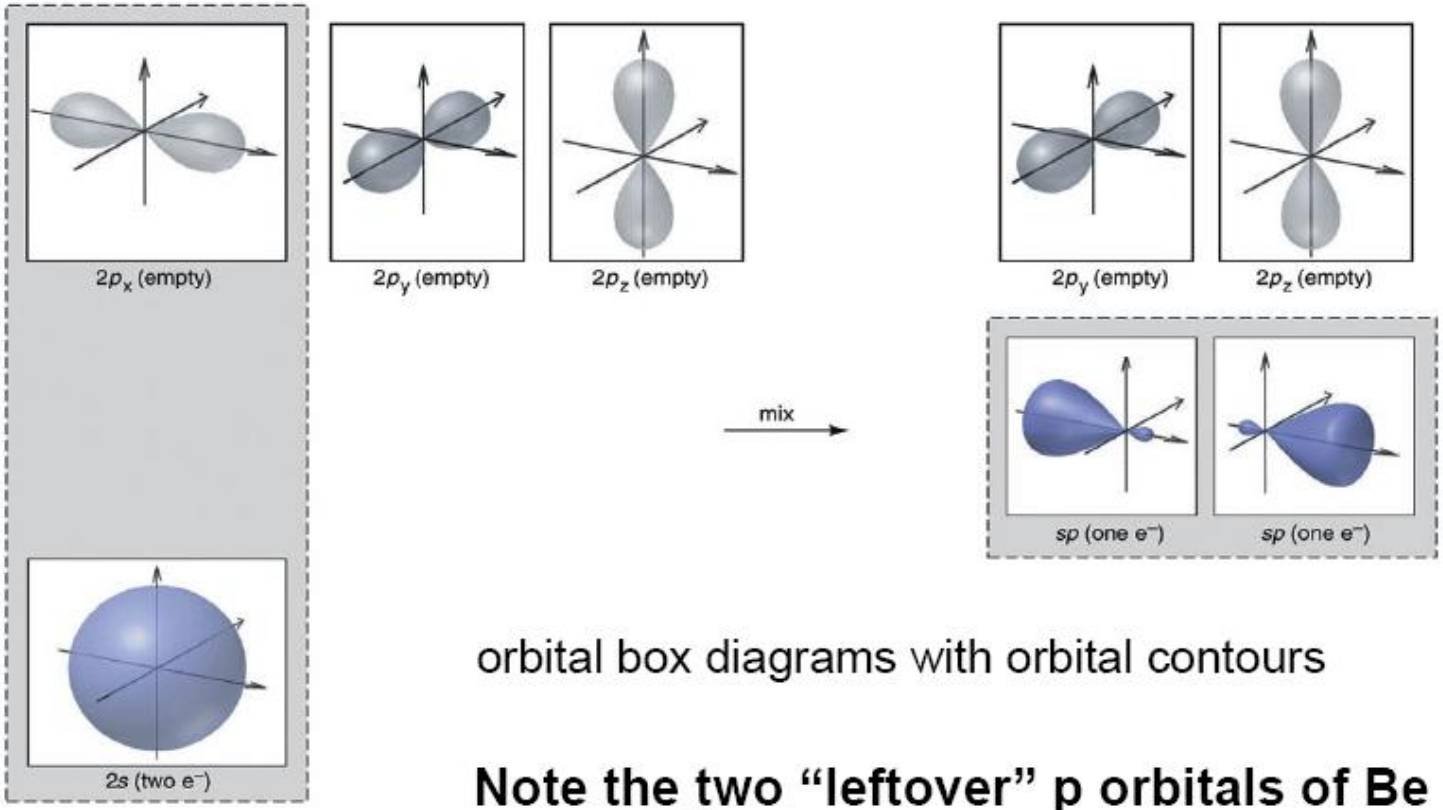
Arrangement of Hybrid Orbitals	Geometric figure	Example
Two electron pairs *sp*		Linear	 BeH_2

Hibridização sp

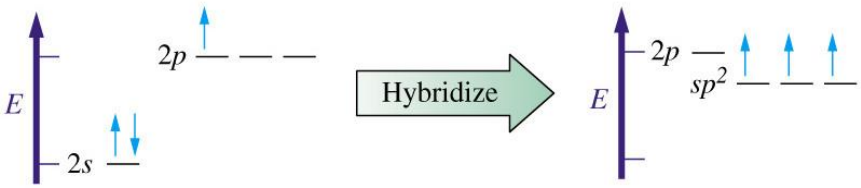
Formação de *dois* orbitais SEMI-PREENCHIDOS sp

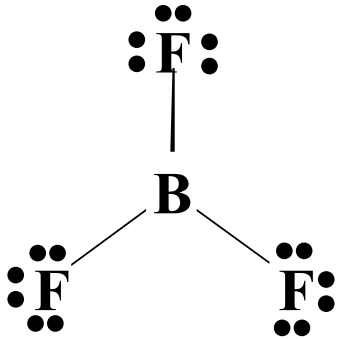
Os orbitais híbridos de um átomo são construídos para reproduzir o arranjo de elétrons característico da forma da molécula determinada experimentalmente.

Dois orbitais híbridos sp – $BeCl_2$

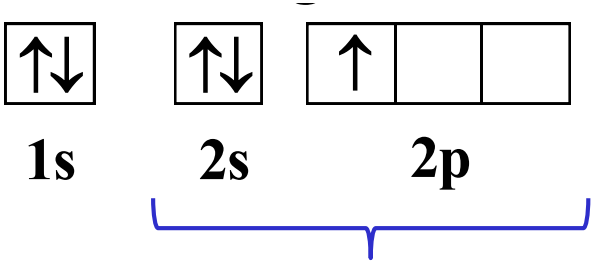


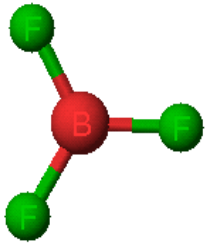
Hibridização sp^2 - BF_3





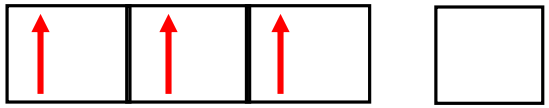
Configuração do B





Orbitais hibridizados

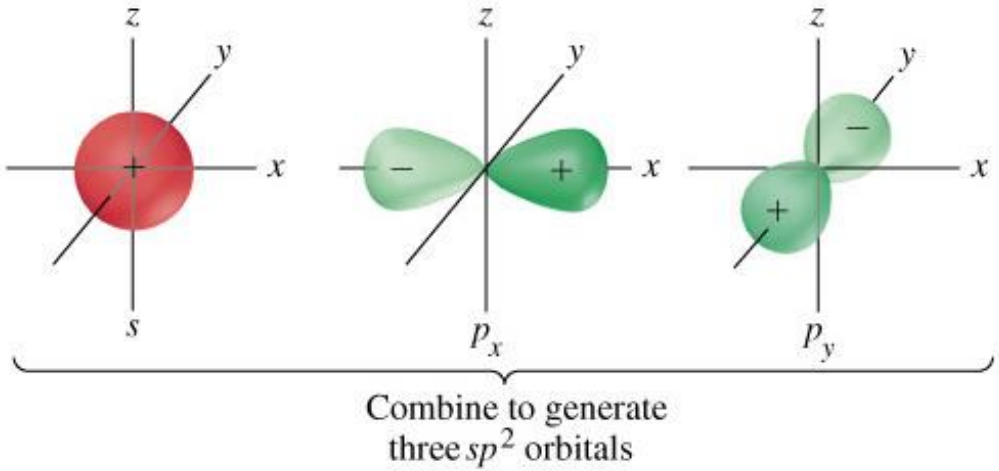
rearranjo de elétrons

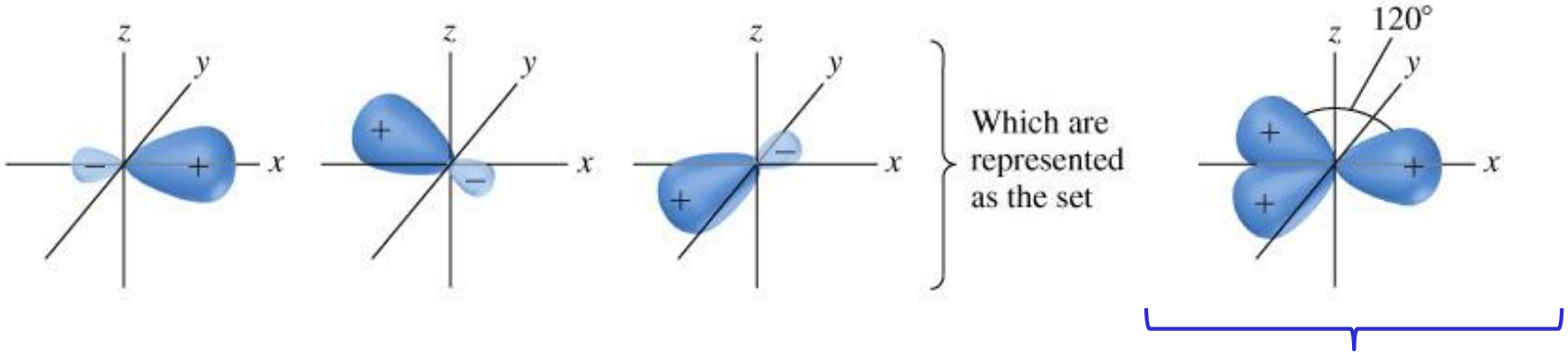


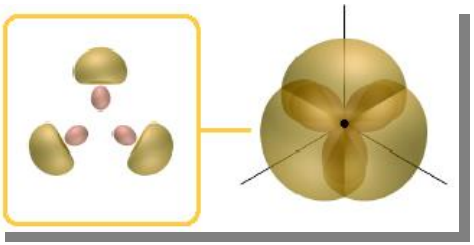
Três orbitais híbridos sp^2 equivalentes

Um orbital vazio
(não sofre hibridização)

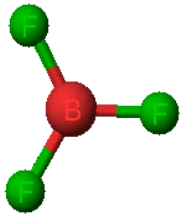
Combinação de 1 orbital s com e orbitais p





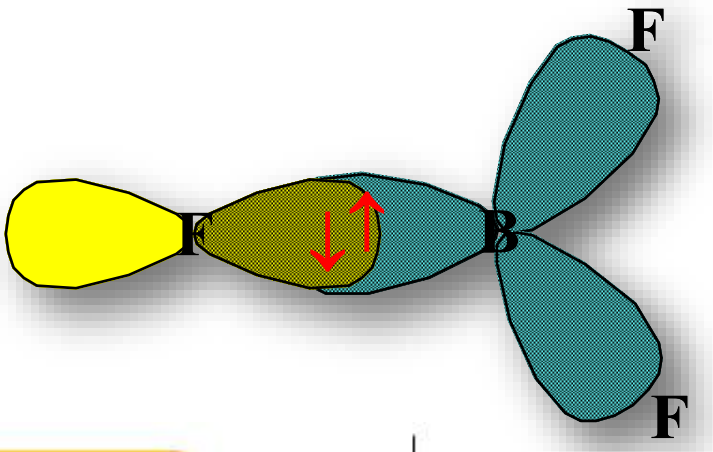


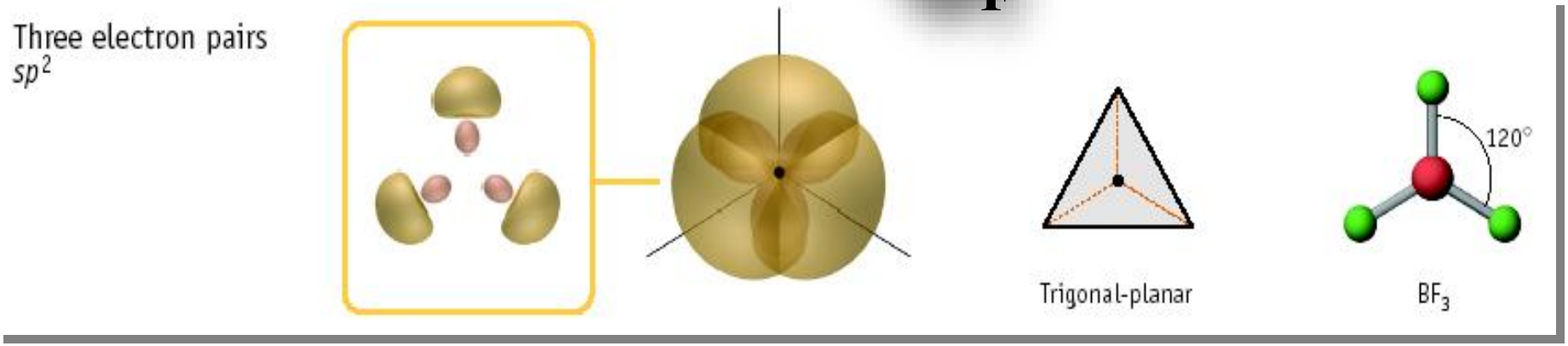
Agora existem 3 orbitais híbridos semi-preenchidos que podem formar ligações sigma com F.



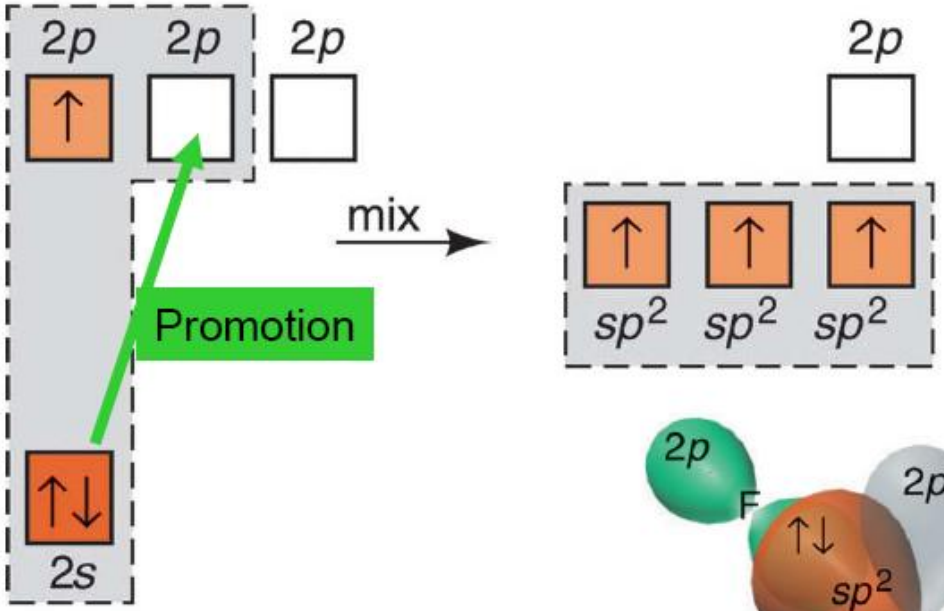
Ligação da molécula de BF_3

Um orbital de cada átomo de F sobrepõe-se com um orbital híbrido sp^2 para formar a ligação sigma (σ) B-F.

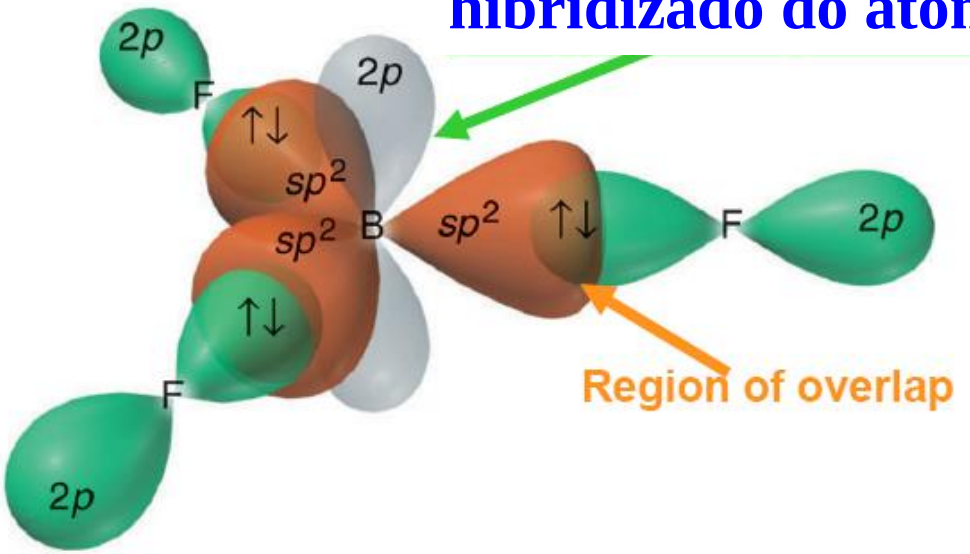




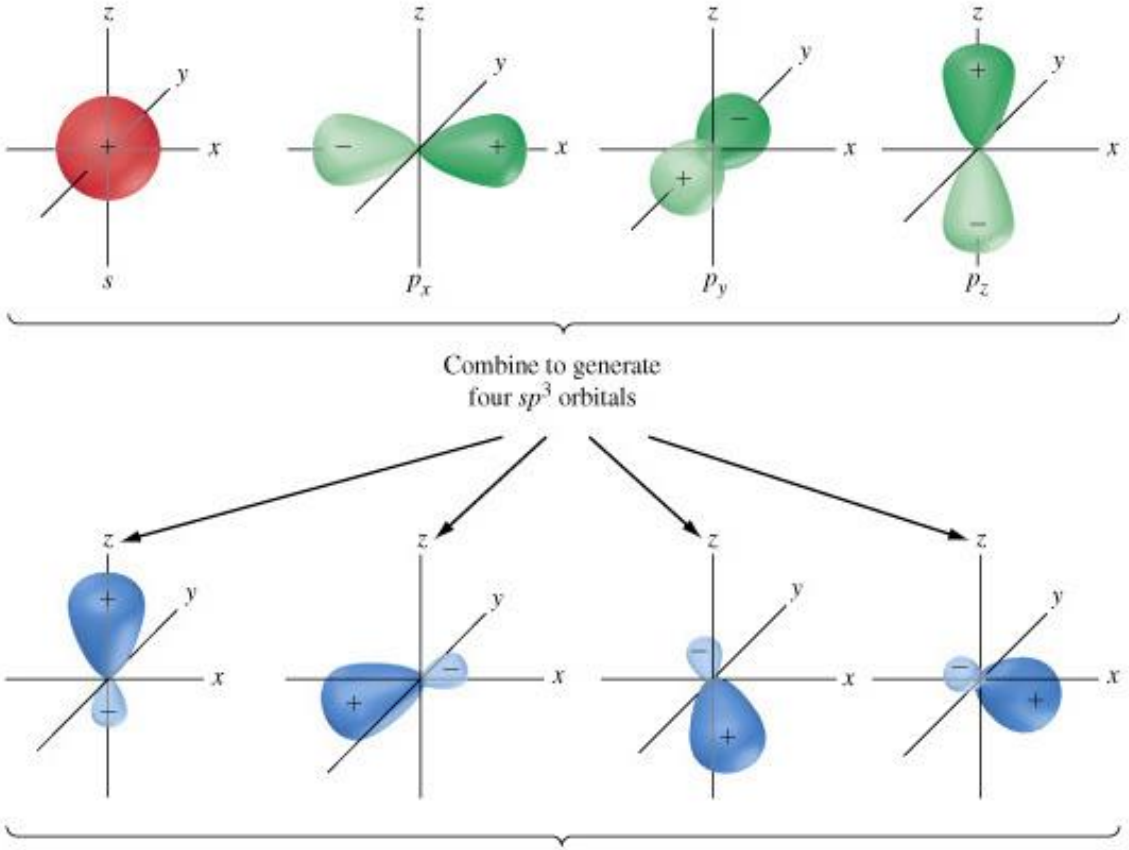
Ligação da molécula de BF_3

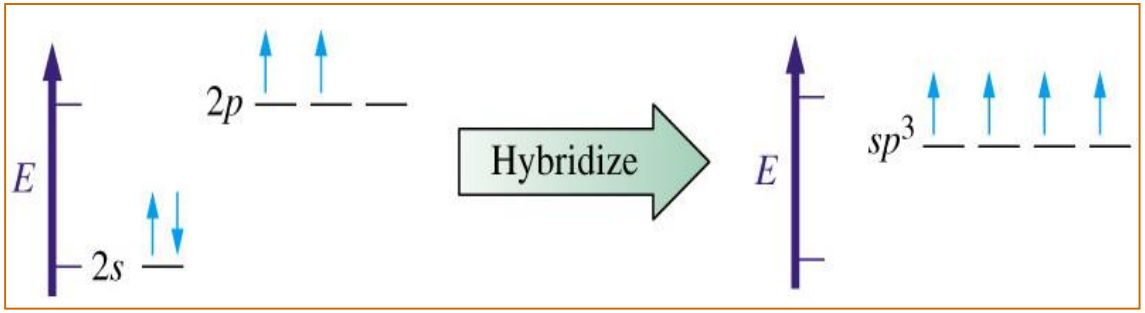


Observe o único orbital não hibridizado do átomo de B

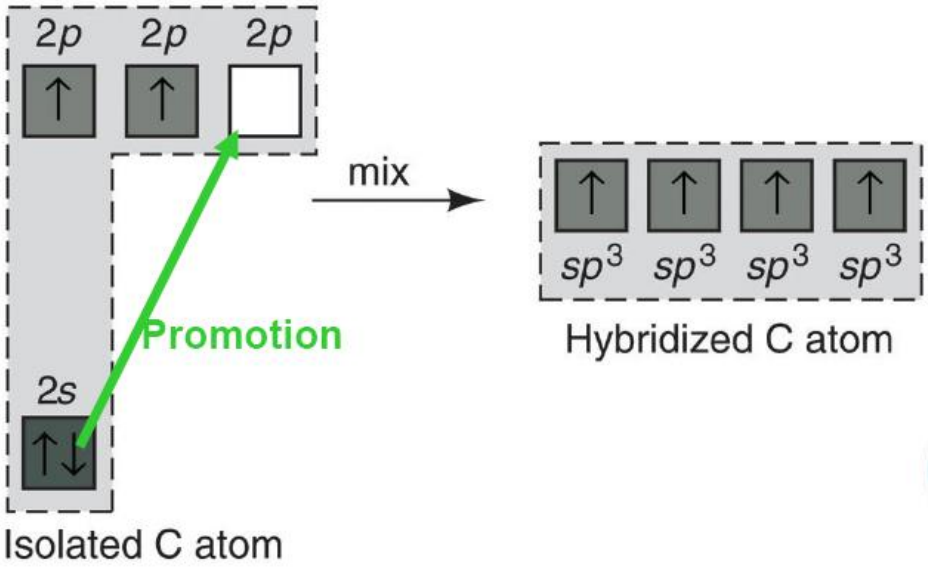


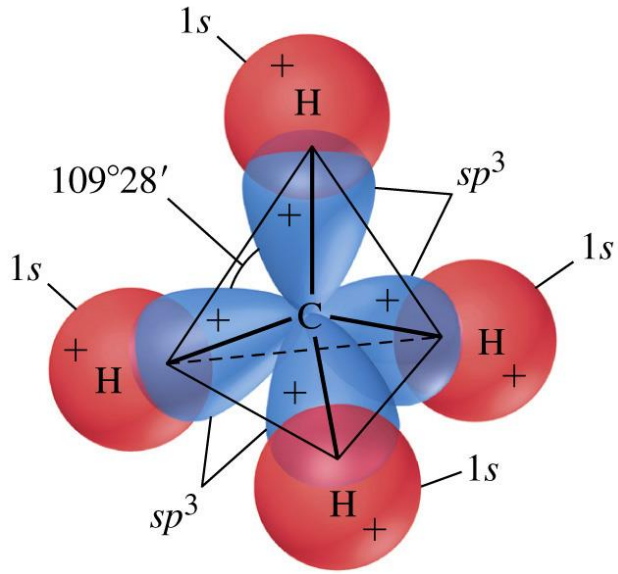
Hibridização sp^3 - CH_4

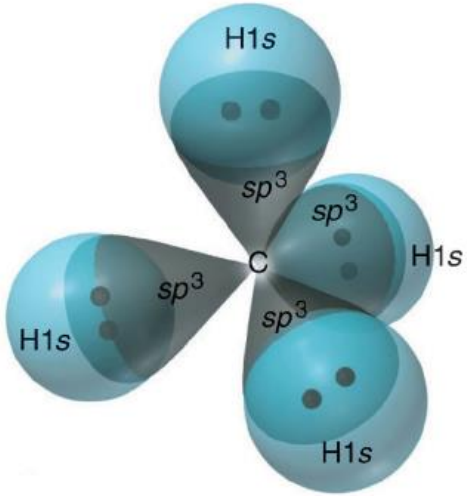




Os quatro orbitais híbridos do CH_4

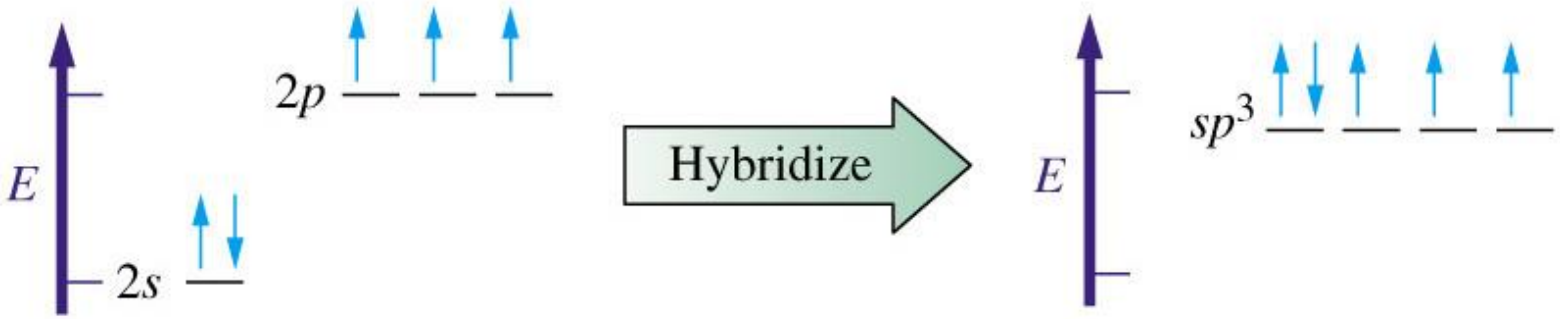


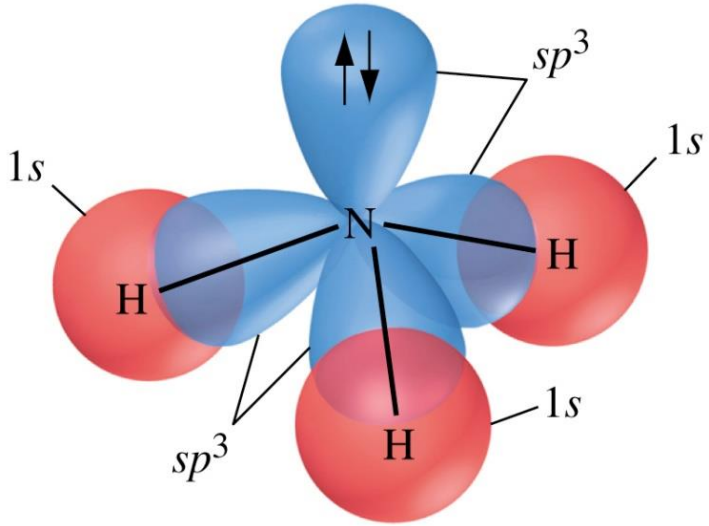




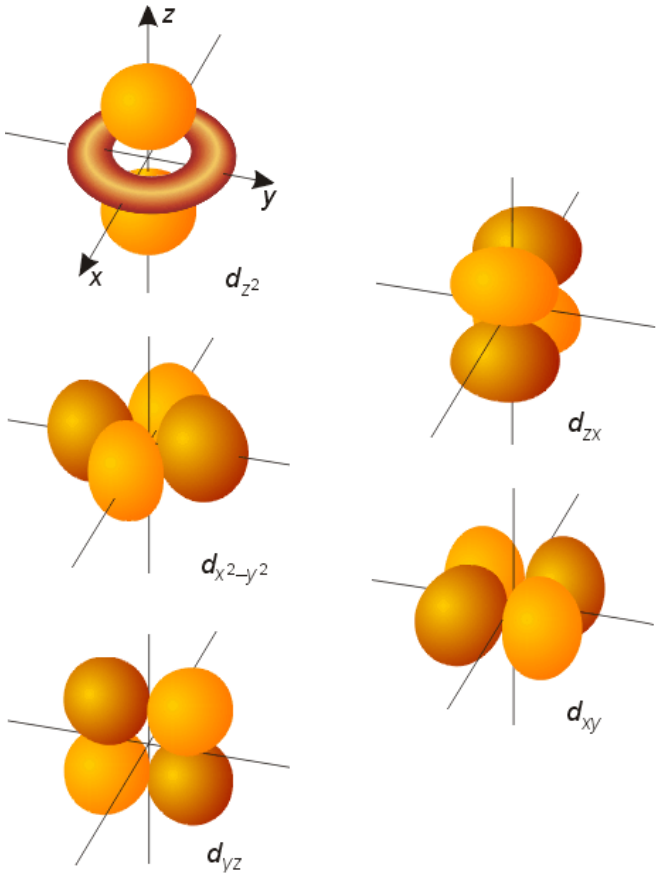
Os orbitais híbridos de um átomo são construídos para reproduzir o arranjo de elétrons característico da forma da molécula determinada experimentalmente.

Hibridização sp^3 (NH_3)





Orbitais d

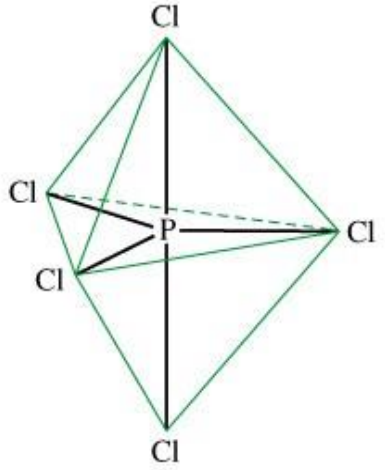


Hibridização envolvendo orbitais d

Os átomos a partir do 3º período podem usar orbitais d para formar orbitais híbridos

A mistura de um orbital *s* + três orbitais *p* + um orbital d leva a cinco orbitais híbridos sp^3d.

(a) sp^3d orbitals

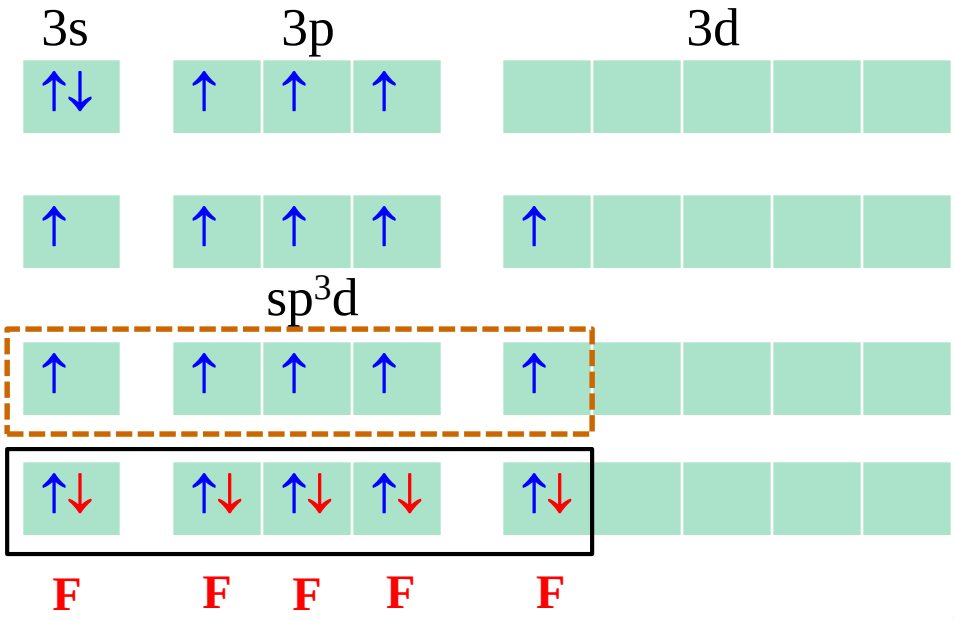


Trigonal-bipyramidal structure

A expansão do octeto implica no envolvimento de orbitais

Hibridização envolvendo orbitais d

Ex: PF_5

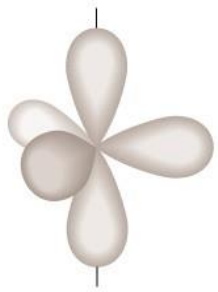


Estado Fundamental

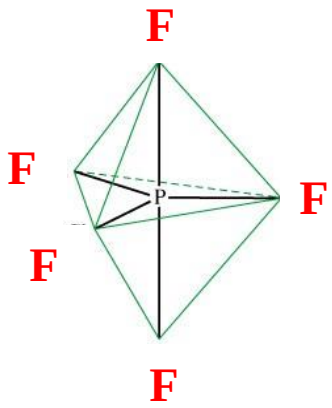
Estado Excitado

Orbitais Híbridos sp^3d

Composto PF_5

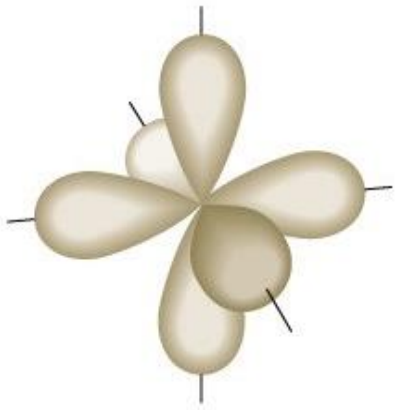


(a) sp^3d orbitals

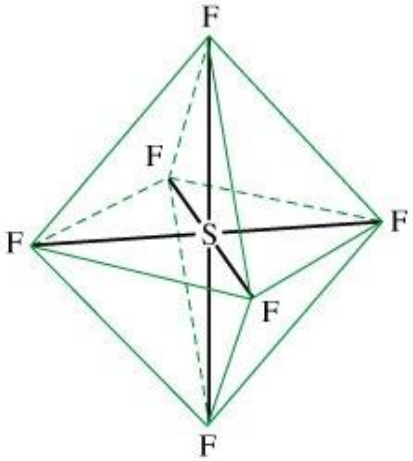


Hibridização sp^3d^2

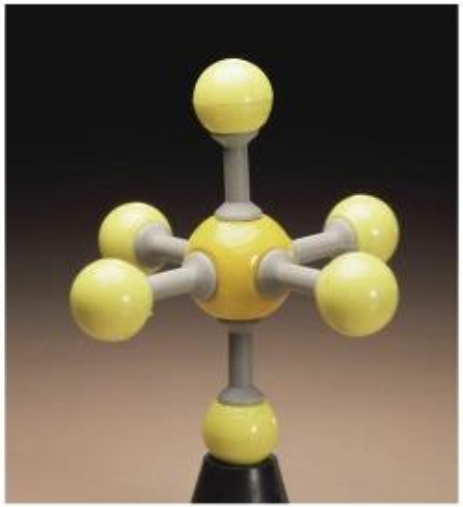
A mistura de um orbital *s* + três orbitais *p* + dois orbital d leva a seis orbitais híbridos sp^3d^2.



(b) sp^3d^2 orbitals

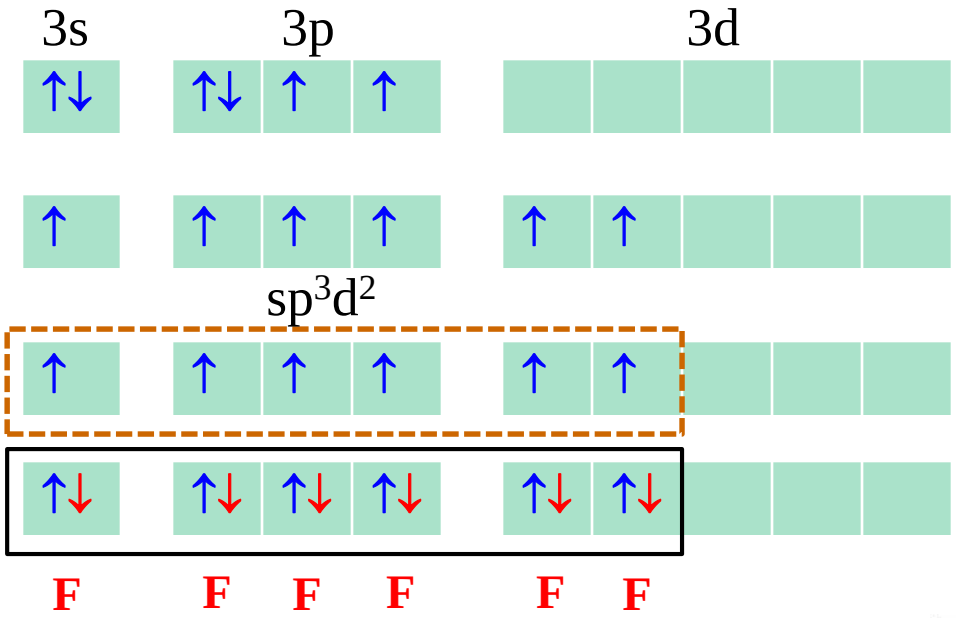


Octahedral structure



Hibridização envolvendo orbitais d

Ex: SF_6

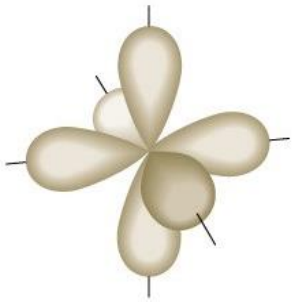


Estado Fundamental

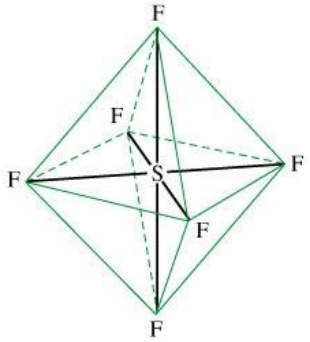
Estado Excitado

Orbitais Híbridos sp^3d^2

Composto SF_6



(b) sp^3d^2 orbitals



Octahedral structure

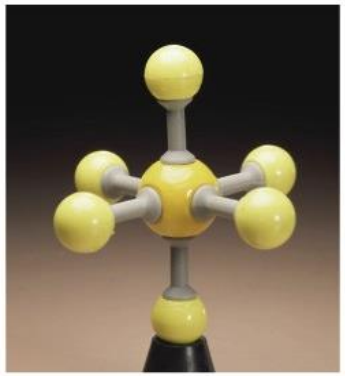
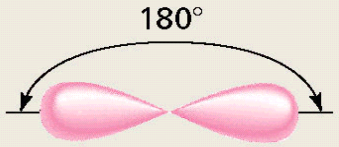
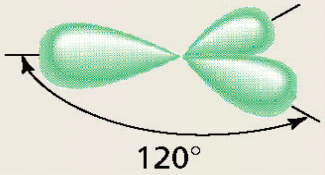
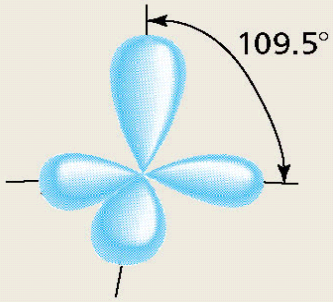
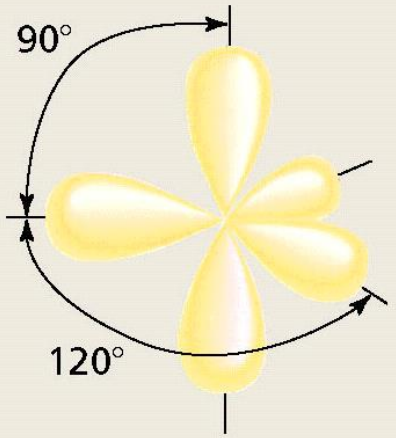
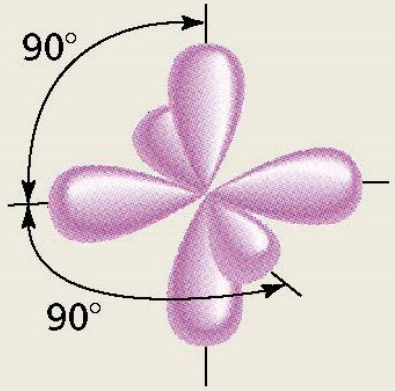
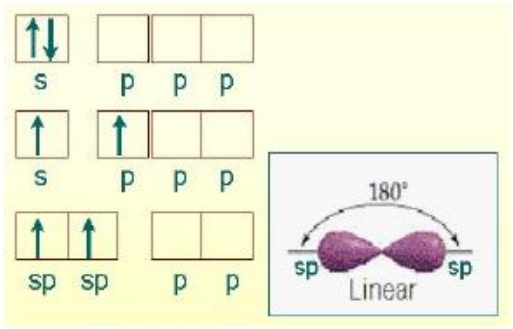


Table 10.4 Important Hybrid Orbitals and Their Shapes

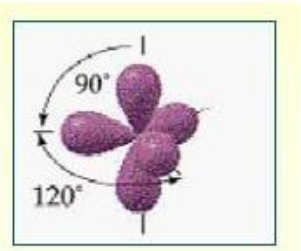
Pure Atomic Orbitals of the Central Atom	Hybridization of the Central Atom	Number of Hybrid Orbitals	Shape of Hybrid Orbitals	Examples
s, *p*	*sp*	2	 Linear	$BeCl_2$
s, *p*, *p*	sp^2	3	 Planar	BF_3
s, *p*, *p*, *p*	sp^3	4	 Tetrahedral	CH_4, NH_4^+

s, p, p, p, d	sp^3d	5	 Trigonal bipyramidal	PCl_5
s, p, p, p, d, d	sp^3d^2	6	 Octahedral	SF_6

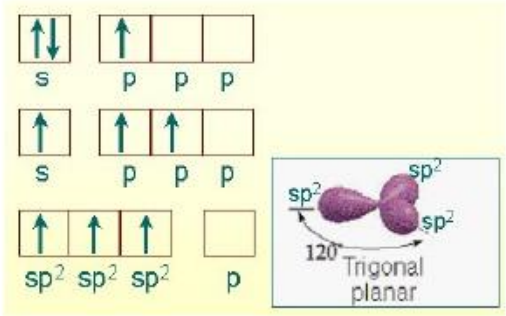
As Hibridizações



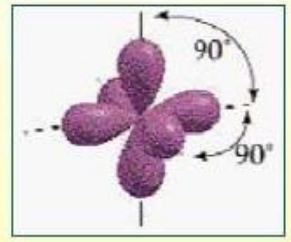
sp



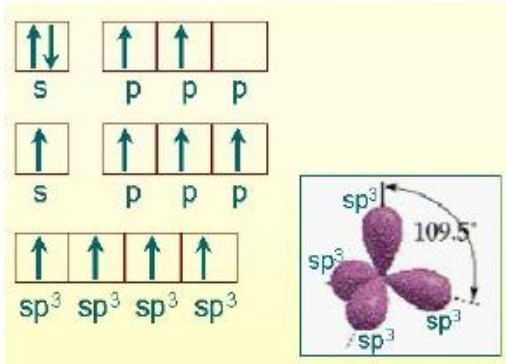
sp^3d



sp^2



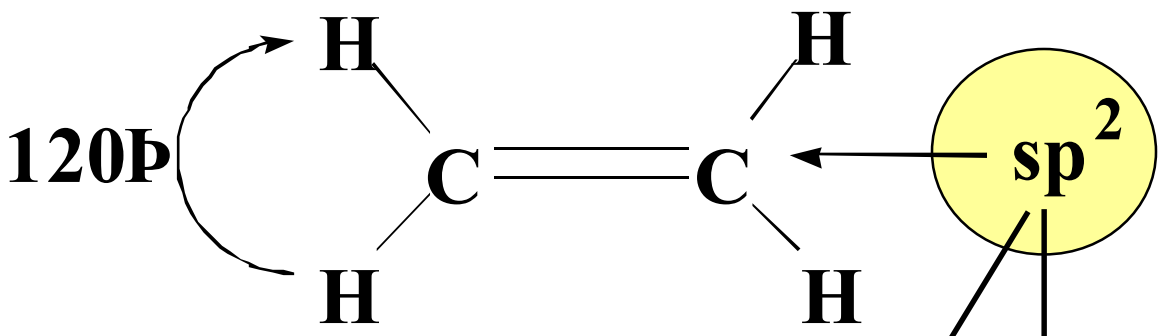
sp^3d^2

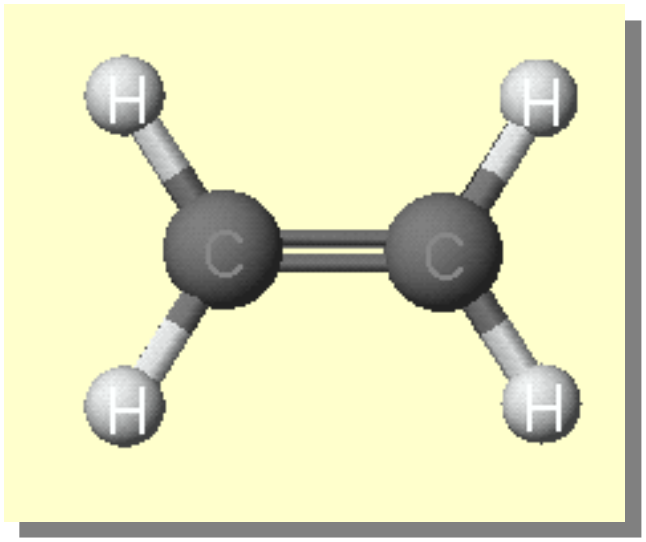


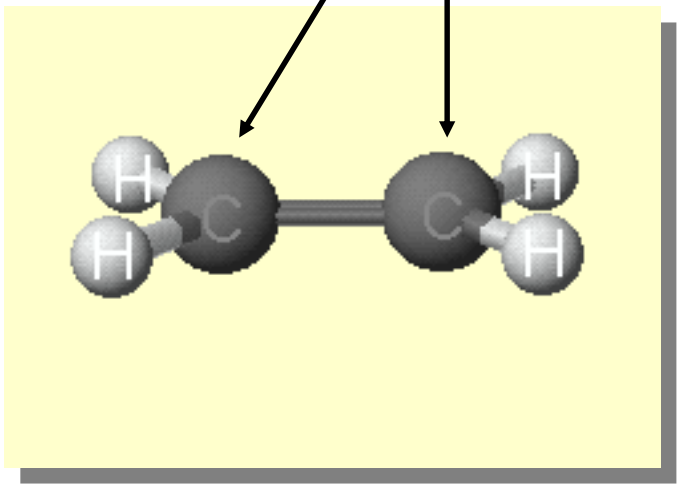
sp^3

Ligações Múltiplas

Considere o etileno (C_2H_4)

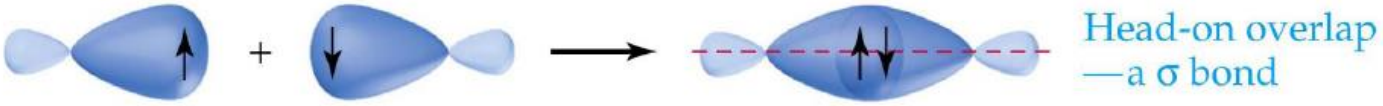




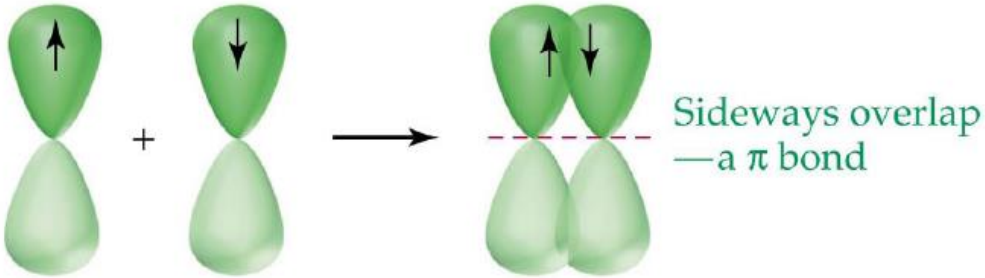


Dois tipos de ligações

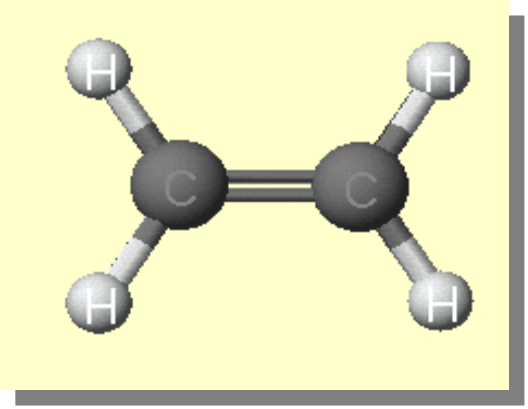
Ligações sigma (σ) – A densidade eletrônica está concentrada simetricamente ao redor dos eixos internucleares.



Ligações pi (π) – è uma ligação covalente na qual as regiões de superposições localizam acima e abaixo do eixo internuclear.



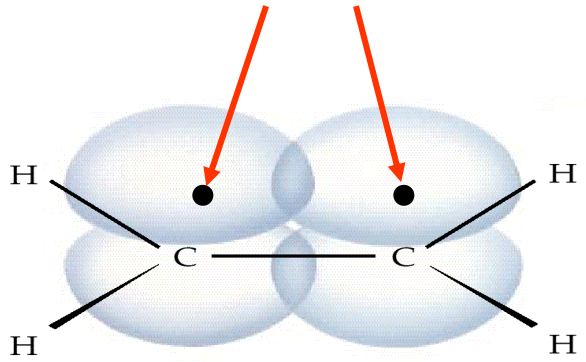
ligação dupla
($H_2C=CH_2$)

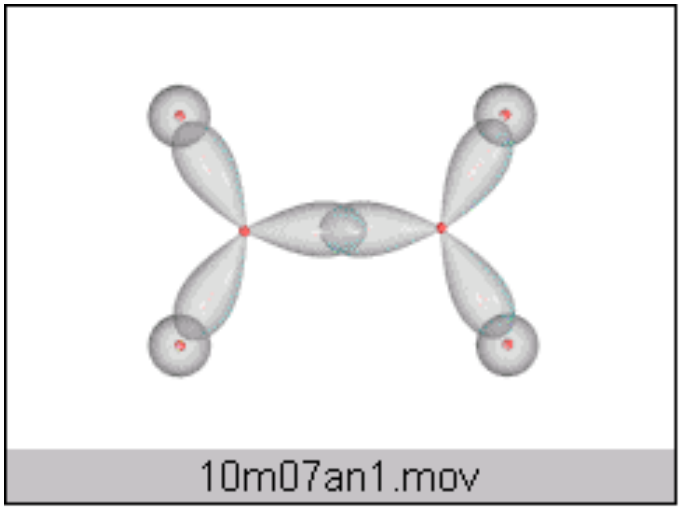


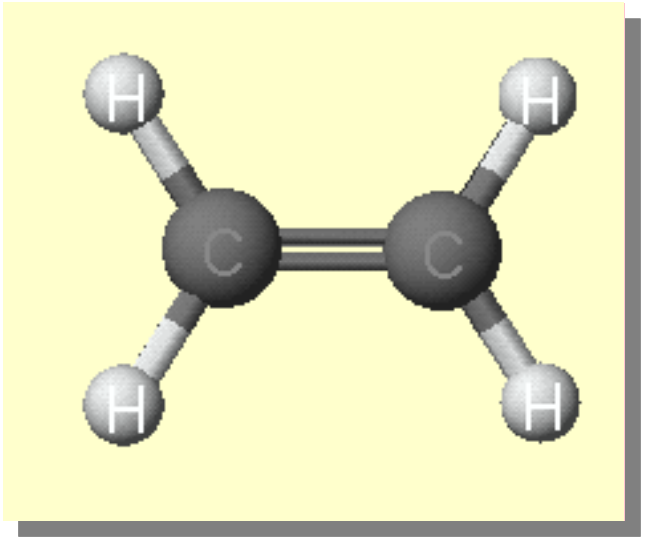
- Estrutura de Lewis: tem uma dupla ligação.
- VSEPR: Forma trigonal planar.

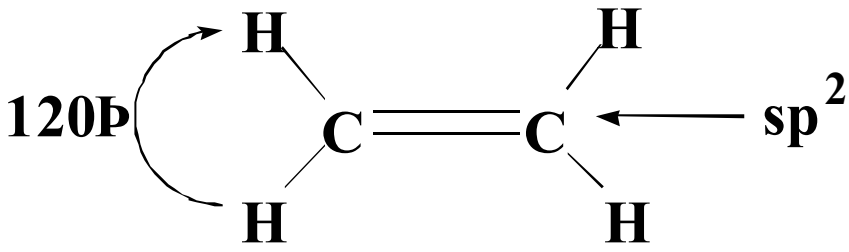
O orbital 2p não hibridizado é perpendicular ao plano que contém os três orbitais híbridos sp^2

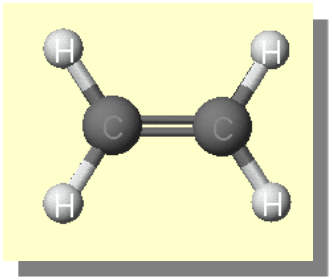
Elétrons dos orbitais p não hibridizados no átomo C



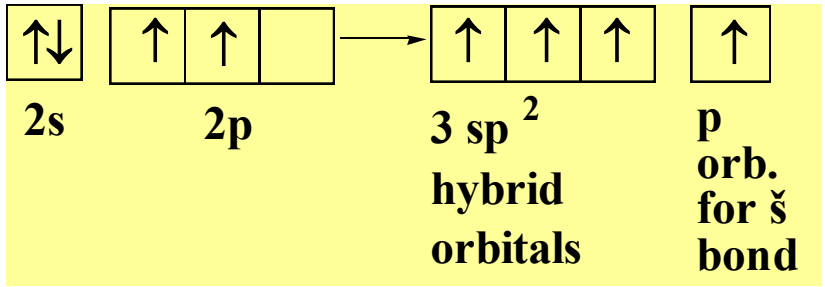


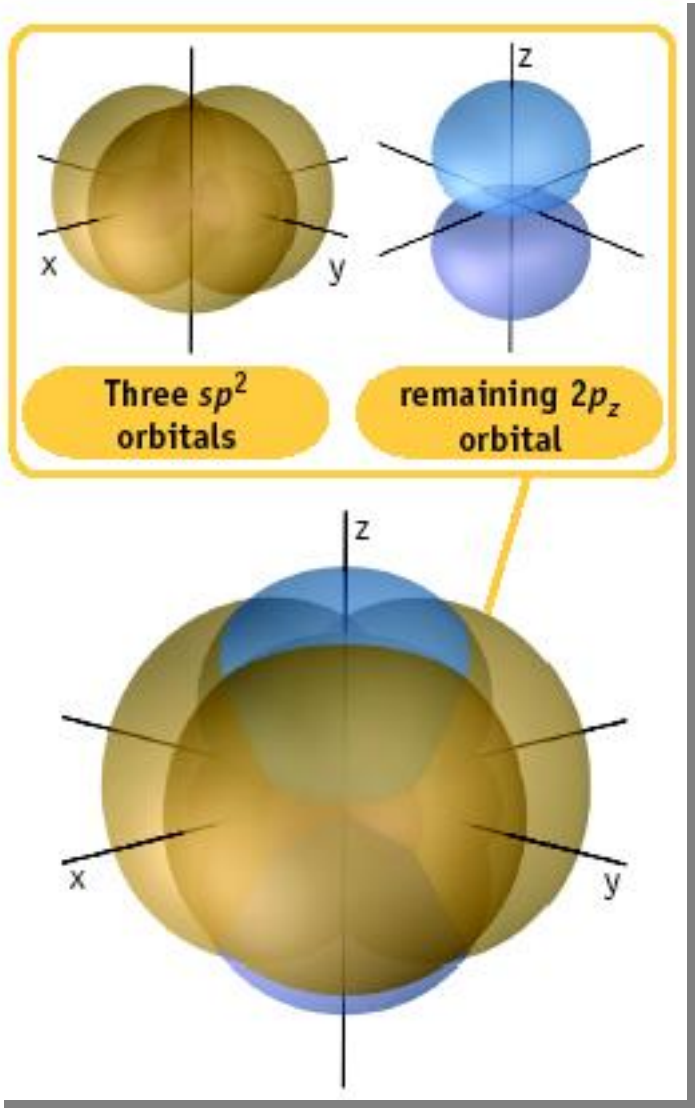




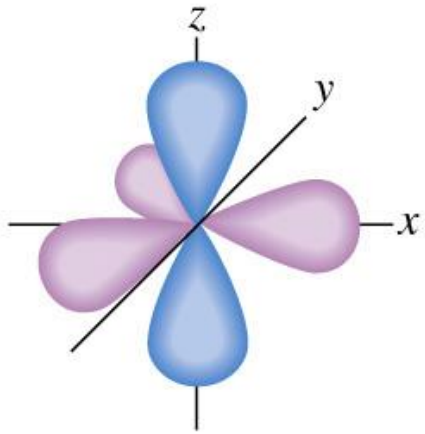


Os orbitais p não hibridizados sobre cada átomo de C contêm um elétron e estes orbitais superpõem-se para formar a ligação π

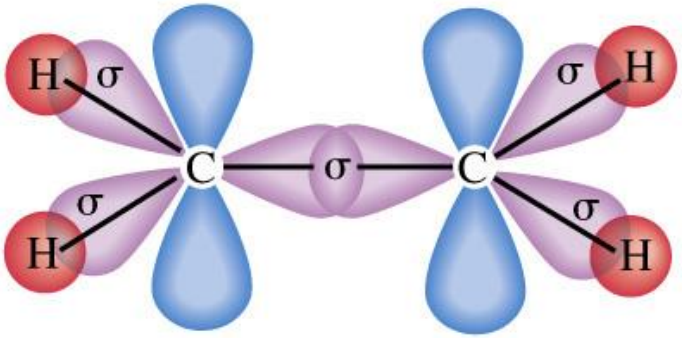




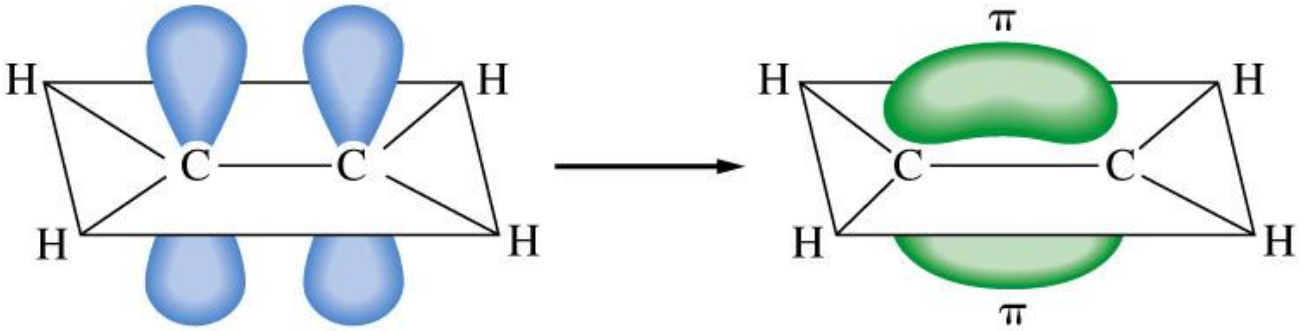
Etileno (C_2H_4)



The set of orbitals $sp^2 + p$

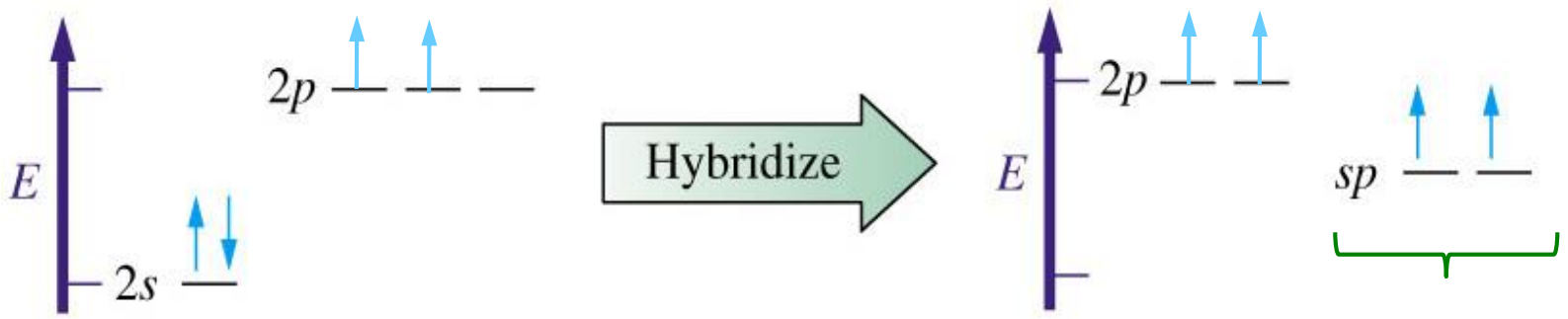


Sigma (σ) bonds

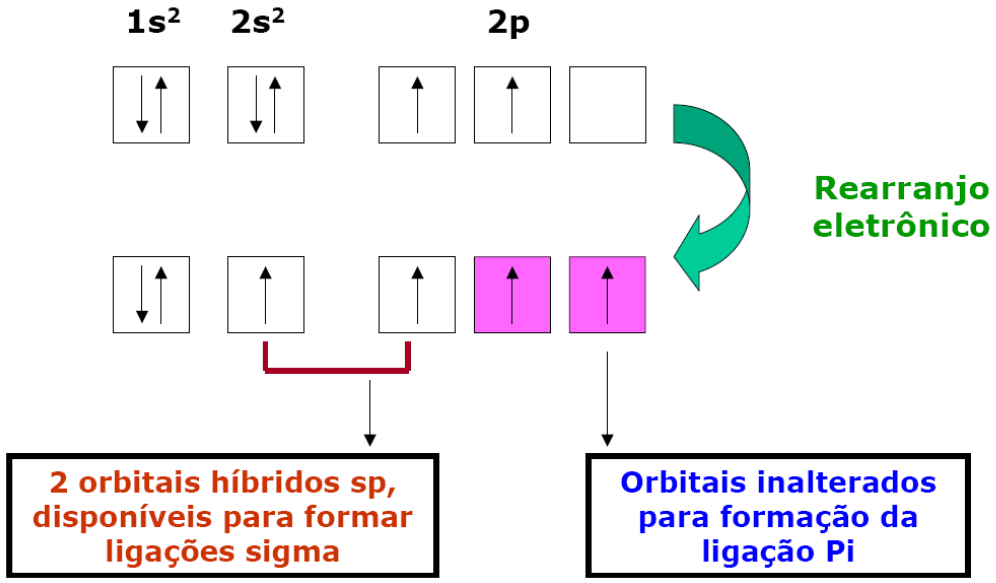


Overlap of *p* orbitals leading to pi (π) bond

Acetileno (C_2H_2) – hibridização sp

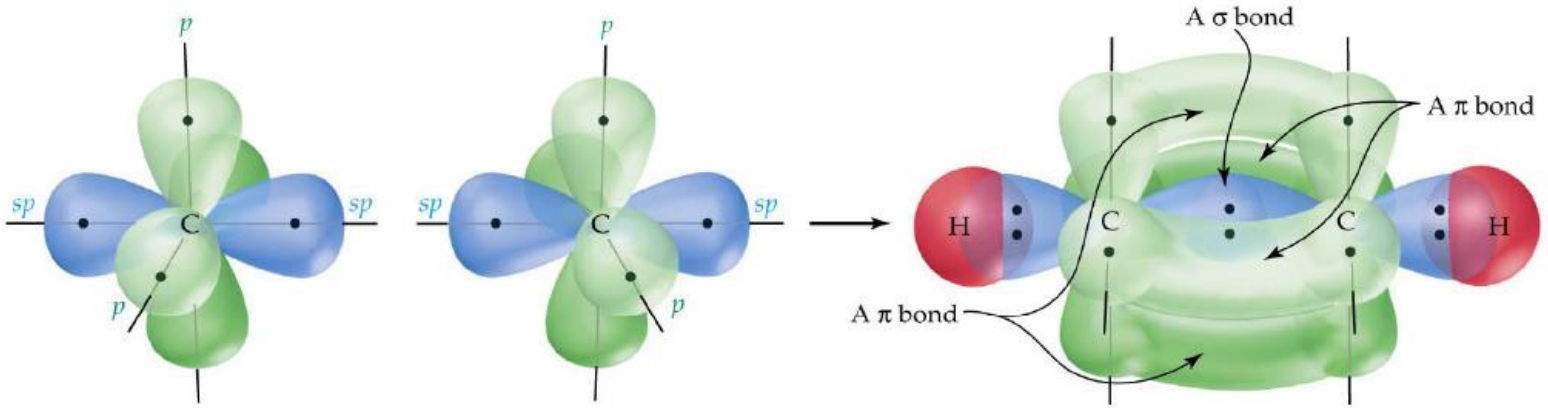


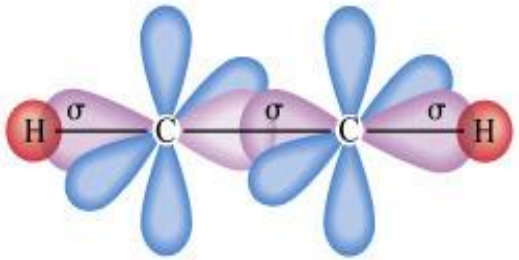
Orbitais híbridos sp



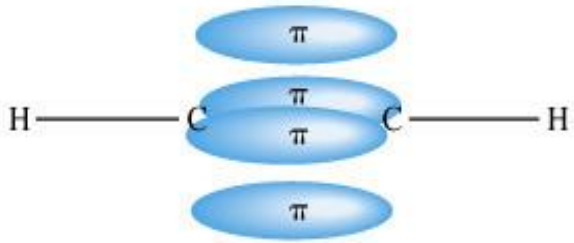
ligação Tripla

HC≡CH





Formation of σ bonds



Formation of π bonds

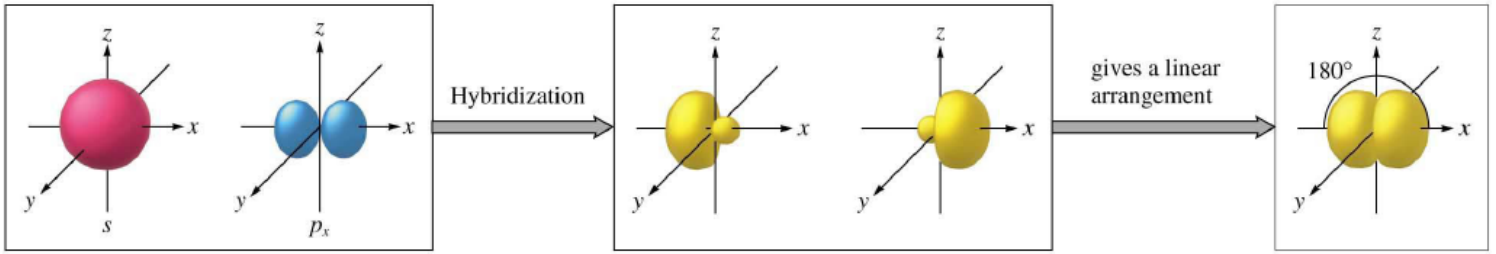
Space-filling model

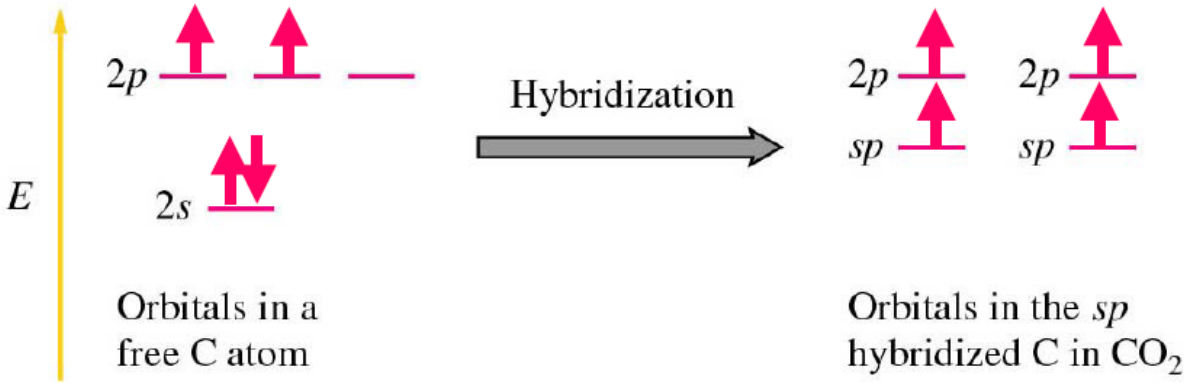
Descreva a hibridização e ligação do CO_2

VSEPR: AB_2

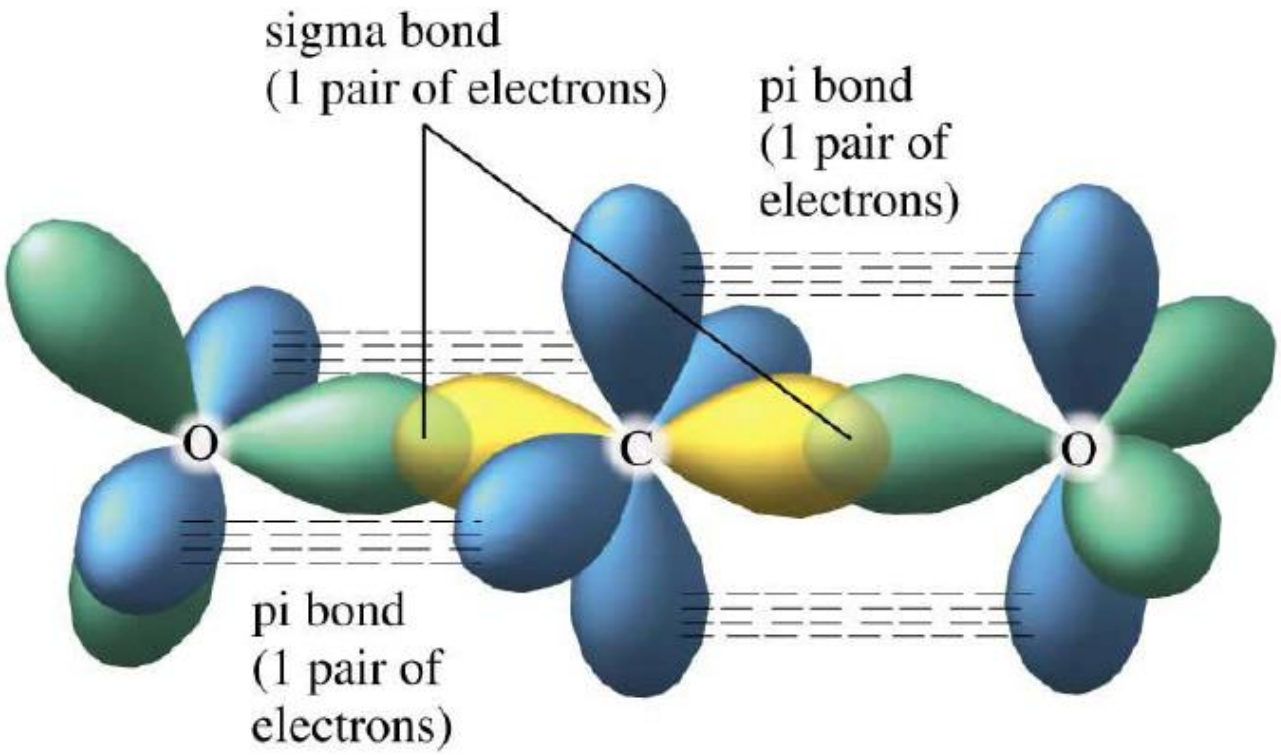
→ **linear**

→ **hibridização sp para as ligações sigma**



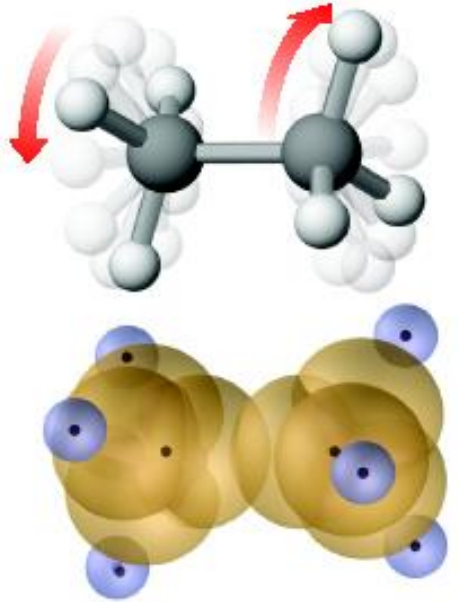


Ligação na molécula do CO_2

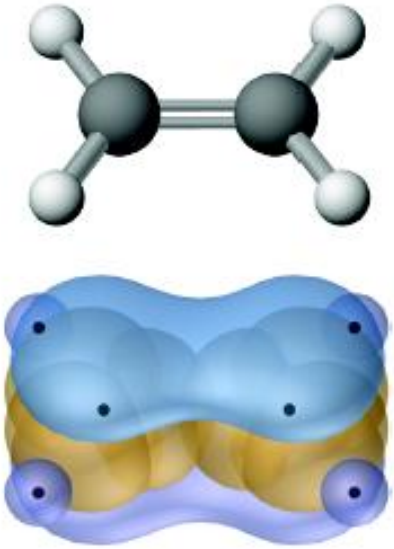


Conseqüências das ligações Múltiplas

A rotação é livre na ligação sigma entre dois átomos, mas é restrita em ligações múltiplas (C=C).



(a) Free rotation can occur around the axis of a single (σ) bond.



(b) In contrast, rotation is severely restricted around double bonds because doing so would break the π bond, a process generally requiring a great deal of energy.

ORBITAIS HÍBRIDOS

- O número de orbitais híbridos obtidos é igual ao número de orbitais atômicos.

- O tipo de orbitais híbridos obtidos varia com o tipo de orbitais atômicos (misturados).

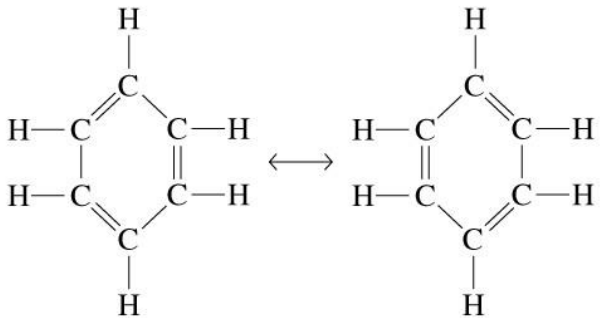
Tipos de orbitais híbridos

hibridização	sp	sp^2	sp^3	sp^3d	sp^3d^2
Forma	linear	Trigonal planar	tetraédrica	bipirâmide trigonal	octaédrica
Nº orbitais	2	3	4	5	6

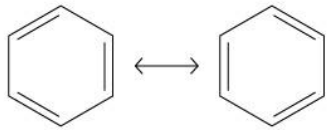
Ligações π deslocalizadas

Moléculas que têm duas ou mais estruturas de ressonância envolvendo ligações π.

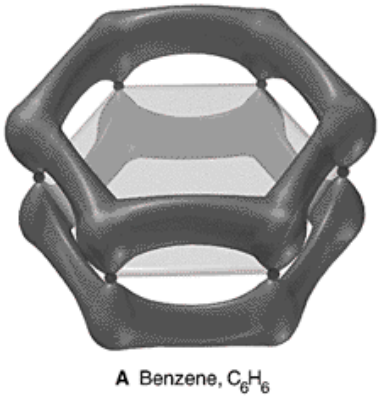
Cada átomo de C (120º) – hibridização sp^2



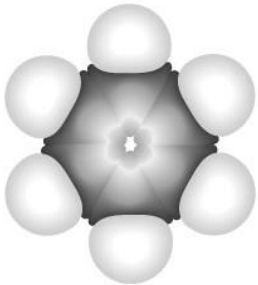
(a)



(b)



A Benzene, C_6H_6



(c)

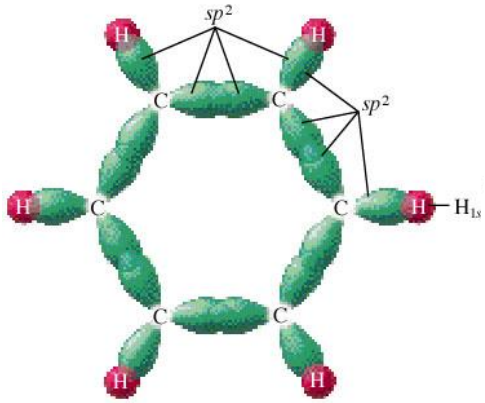
Ligação simples **C – C = 1,54 Å**

Ligação observada **C – C = 1,40 Å**

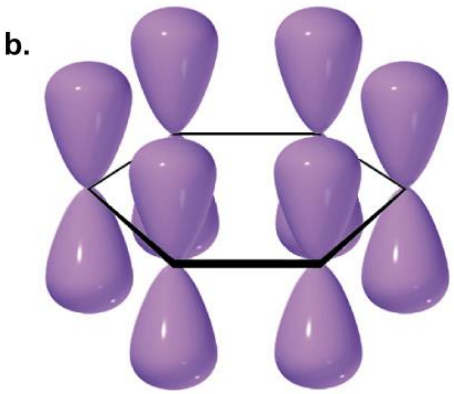
Ligação dupla **C – C = 1,34 Å**

Benzeno

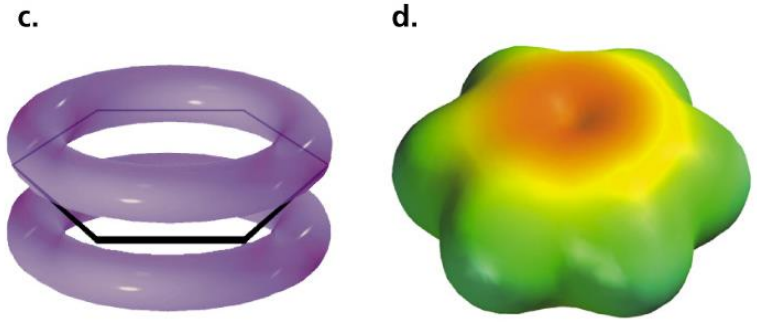
- Molécula planar
- Tem seis ligações idênticas carbono–carbono
- Cada elétron π é compartilhado pelos seis átomos de carbono
- Os elétrons π são deslocalizados



Ligações sigma

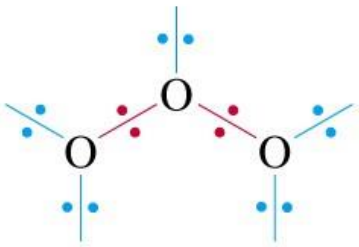


Orbitais atômicos 2p

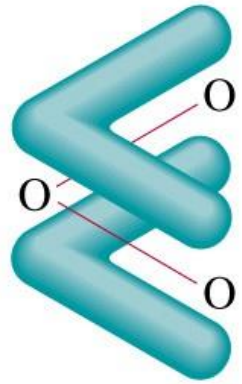


ligações π deslocalizadas

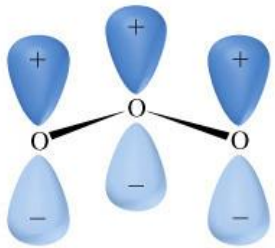
Ozônio



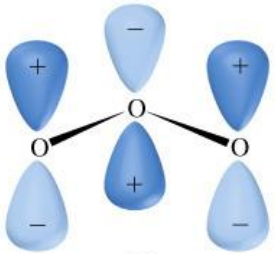
(a) σ bond framework



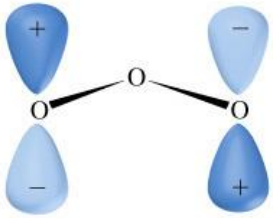
(b) Delocalized π molecular orbital



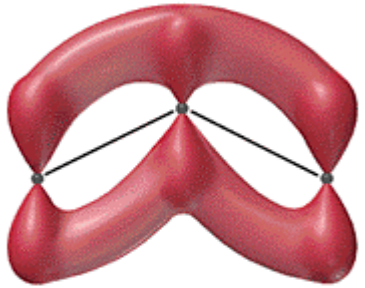
(a)



(b)



(c)



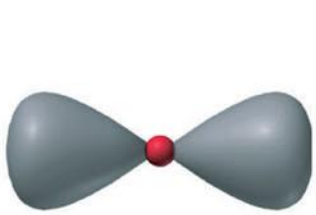
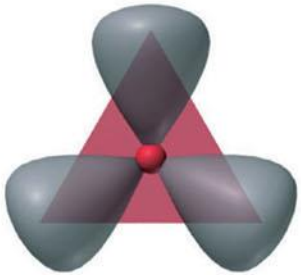
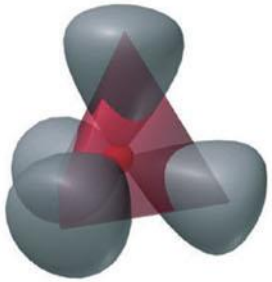
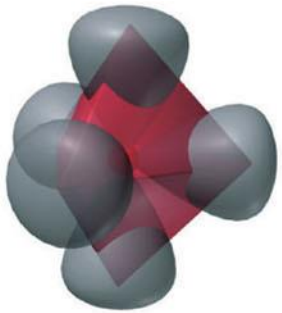
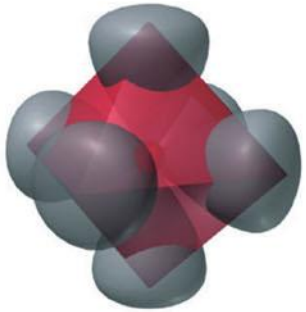
B Ozone, O_3

Geometria molecular: Trigonal planar

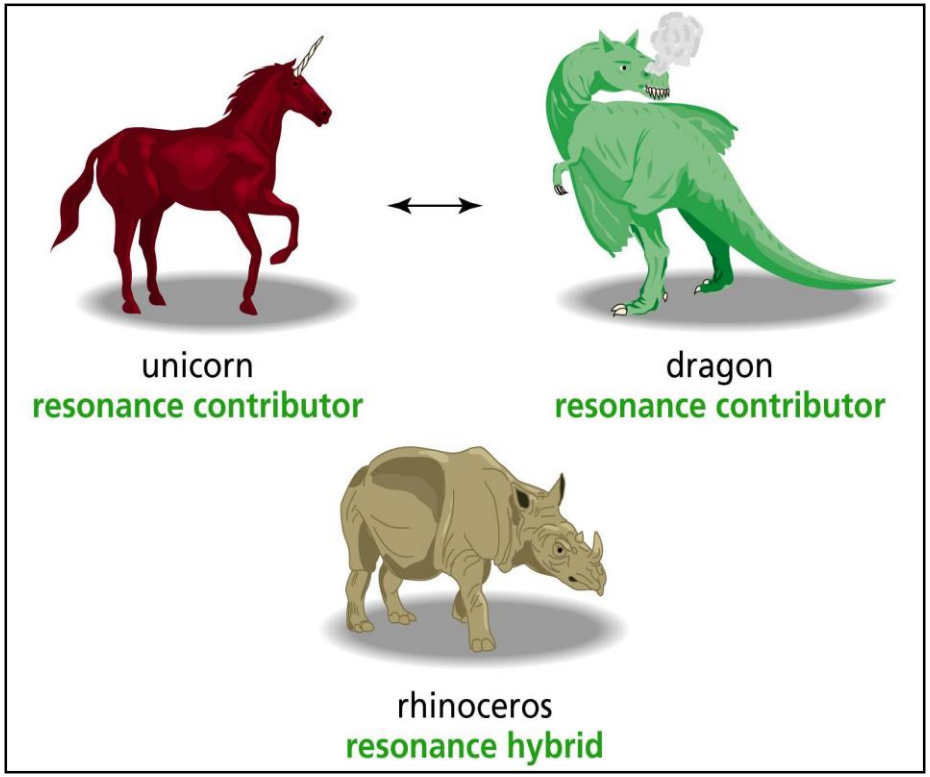
Forma: Angular (Atkins 204)

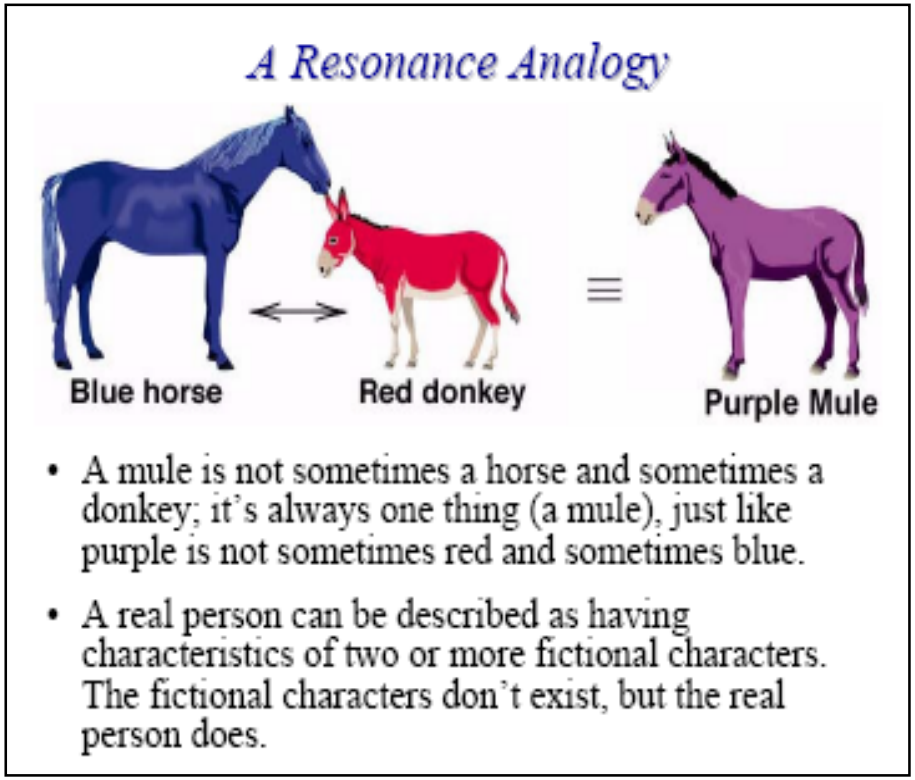
Hibridização envolvendo orbitais s, p e d

Table 11.1 Composition and Orientation of Hybrid Orbitals

	Linear	Trigonal Planar	Tetrahedral	Trigonal Bipyramidal	Octahedral
Atomic orbitals mixed	one *s* one *p*	one *s* two *p*	one *s* three *p*	one *s* three *p* one *d*	one *s* three *p* two *d*
Hybrid orbitals formed	two *sp*	three sp^2	four sp^3	five sp^3d	six sp^3d^2
Unhybridized orbitals remaining	two *p*	one *p*	none	four *d*	three *d*
Orientation					

I don´t believe oxente!!!





Paula Yurkanis Bruice
Organic Chemistry
4th Edition

Irene Lee
Case Western Reserve University
Cleveland, OH

Mr. Kevin A. Boudreaux
Angelo State University
www.angelo.edu/faculty/kboudrea