

CAPÍTULO 2

LIGAÇÃO COVALENTE: TEORIAS E ESTRUTURA MOLECULAR

Prof. Gianluca C. Azzellini
Instituto de Química – USP



ÍNDICE

1. Estruturas de Lewis e Geometrias Moleculares: A Teoria RPEV.....	03
2. Polaridade da Ligação Covalente.....	12
3. Teoria da Ligação de Valência.....	15
4. Ligações Sigma (σ) e Pi (π).....	17
5. Hibridização.....	19
6. Teoria dos Orbitais Moleculares.....	26
7. Bibliografia.....	32

MATERIAL SUPLEMENTAR 02_V1
CAPÍTULO 2
LIGAÇÃO COVALENTE: TEORIAS E ESTRUTURA MOLECULAR

1. Estruturas de Lewis e Geometrias Moleculares: A Teoria de Repulsão dos Pares de Elétrons de Valência (RPEV).

A Teoria de Repulsão dos Pares de Elétrons de Valência (RPEV), em inglês, *Valence Shell Electron Pair Repulsion (VSEPR)* é uma teoria baseada no efeito da repulsão que se estabelece entre os pares de elétrons de ligação e eventualmente também dos pares isolados do átomo central na atribuição da *geometria molecular*.

A teoria RPEV nos mostra qual deve ser a distribuição dos elétrons de valência do átomo central de forma que a repulsão seja a menor possível.

Inicialmente precisamos estabelecer as regiões de alta densidade eletrônica ao redor do átomo central:

- Cada átomo ligado ao central é considerado como uma região de alta densidade eletrônica independentemente se a ligação que se estabelece é simples, dupla ou tripla.
- Cada par de elétrons não-compartilhado (par isolado) no átomo central é contado como uma região de alta densidade eletrônica.

Exemplificando vamos identificar as regiões de alta densidade eletrônica para três moléculas simples CO₂, NH₃ e CH₄.

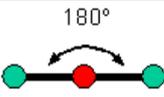
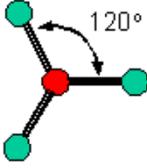
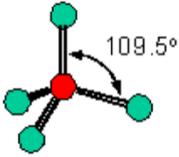
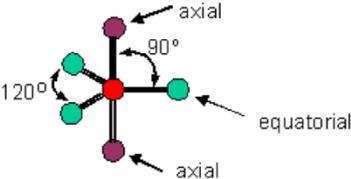
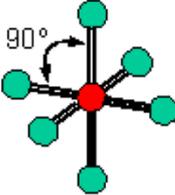
Tabela I. Análise das regiões de alta densidade eletrônica dos átomos centrais de algumas moléculas.

Estrutura de Lewis:	$\ddot{\text{O}}=\text{C}=\ddot{\text{O}}$	$\begin{array}{c} \text{H}-\ddot{\text{N}}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$
Átomo Central:	C	N	C
Número de átomos ligados ao átomo central:	2	3	4
Número de pares de elétrons isolados no átomo central:	0	1	0
Total de regiões de densidade eletrônica no átomo central:	2	4	4

O CO_2 apresenta duas duplas ligações e possui apenas duas regiões de alta densidade devido à formação destas ligações. A amônia possui quatro regiões, sendo 3 delas provenientes das ligações covalentes simples e uma devida ao par de elétrons isolado. O metano também apresenta quatro regiões de alta densidade eletrônica, porém as quatro são originadas das ligações simples C – H.

O número de regiões de densidade eletrônica no átomo central também é conhecido como **número estérico eletrônico**. Portanto, nos exemplos da Tabela I dióxido de carbono, amônia e metano apresentam respectivamente *números estéricos eletrônicos* 3, 4 e 4.

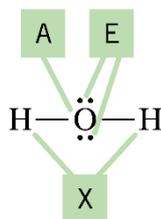
A teoria RPEV estabelece que *a estrutura mais estável é aquela em que as regiões de alta densidade no átomo central estejam as mais separadas entre si*. Esta separação define a *geometria ao redor do átomo central*, também designada **geometria de grupo eletrônica**. A Tabela II mostra a geometria de grupo eletrônica que resulta na *maior separação possível* das regiões de densidade eletrônica.

Tabela II. Geometrias de grupo eletrônica em função do número estérico (regiões de densidade eletrônica) do átomo central.		
Número estérico	Ângulo/Geometria de grupo eletrônica	Estrutura Principal
2	180°/Linear	
3	120°/Planar triangular	
4	109,5°/Tetraédrica	
5	120° e 90°/Bipiramidal triangular	
6	90°/Octaédrica	

Portanto, as **geometrias de grupo** encontradas para os principais números estéricos encontrados nas moléculas (2 à 6) são: *linear*, *planar triangular*, *tetraédrica*, *bipiramidal triangular* e *octaédrica*.

Entretanto, a **geometria molecular** não é necessariamente igual a **geometria de grupo** eletrônica. A geometria da molécula é dependente da natureza das regiões de densidade eletrônica, ou seja, se correspondem a ligações com átomos ou a pares de elétrons isolados.

Para atribuímos a geometria molecular resultante da geometria de grupo eletrônica do átomo central vamos inicialmente definir a notação RPEV simplificada, usando a estrutura de Lewis da água como exemplo:



Na representação RPEV simplificada mostrada acima temos:

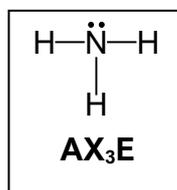
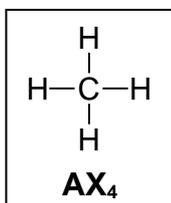
A: Representa o átomo central, neste caso O.

E: Representa cada par de elétrons isolado. Neste caso temos dois pares.

X: Representa os átomos terminais (periféricos). Neste caso temos dois hidrogênios.

Portanto a molécula de água é representada na notação RPEV como uma molécula do tipo AX_2E_2 . Isto já nos diz que o átomo central possui 4 regiões de densidade eletrônica (*número estérico 4*) porque temos dois pares de elétrons isolados e dois átomos ligados ao átomo central (não importa necessariamente por que tipo de ligação, simples, dupla ou tripla).

Para exemplificar como a geometria de grupo eletrônica se correlaciona com a geometria molecular utilizaremos duas moléculas representadas na Tabela I, metano (CH_4) e amônia (NH_3):



Segundo a notação RPEV metano é uma molécula do tipo AX_4 e amônia do tipo AX_3E . Segundo a Tabela I e a notação RPEV ambas apresentam número estérico 4, ou seja, a geometria ao redor do átomo central é tetraédrica.

No caso do metano a **geometria molecular** é a mesma da **geometria de grupo eletrônica** porque em cada vértice do tetraedro temos um átomo de hidrogênio, ou seja, a molécula de metano corresponde a um **tetraedro** em que o átomo de carbono se encontra situado no centro e cada um dos hidrogênios nos vértices do tetraedro (vide estrutura na tabela III para o número estérico 4).

A molécula de amônia, por sua vez, possui em três dos vértices do tetraedro hidrogênios e no quarto vértice o par de elétrons isolado. O par de elétrons isolado apesar de ser importante nas repulsões que originam a estrutura, não “*aparece*” na geometria da molécula, apenas os átomos. A amônia então corresponde a um tetraedro sem um dos vértices ocupado por um átomo. A figura geométrica resultante é uma “**pirâmide trigonal**” ou pirâmide de base triangular (vide estrutura na tabela III para o número estérico 4). Exemplificamos a notação RPEV, utilizamos a molécula de água que corresponde à notação AX_2E_2 que também se enquadra na geometria de grupo tetraédrica, assim como o metano e a amônia. Diferentemente da amônia a água apresenta *dois pares de elétrons isolados*. Como os pares de elétrons determinam a geometria do átomo central, mas são os átomos ligados ao átomo central que estabelecem a geometria molecular final, a água corresponde a um tetraedro em que apenas dois vértices são ocupados por átomos os outros dois são ocupados por pares de elétrons isolados. A figura geométrica resultante é uma estrutura planar angular (temos apenas três pontos; o átomo central ligado aos dois vértices; vide estrutura na tabela III para o número estérico 4).

Concluimos então que para o número estérico quatro existem três geometrias moleculares possíveis em função do número de pares de elétrons isolados encontrados no átomo central:

- tetraédrica (AX_4 ; 0 pares de elétrons isolados).
- pirâmide trigonal (AX_3E ; 1 par de elétrons isolado).
- angular (AX_2E_2 ; 2 pares de elétrons isolados).

Poderíamos ainda supor a estrutura de Lewis correspondente a AXE_3 , ou seja, apenas uma ligação e três pares de elétrons, entretanto este tipo *não corresponde a uma estrutura molecular real*. Esta mesma observação vale para os demais números estéricos, ou seja, hipoteticamente podemos supor uma representação RPEV, entretanto ela não existe.

As representações possíveis são mostradas na Tabela III conjuntamente com as várias geometrias para cada número estérico.

Tabela III. Números estéricos e geometrias em função do número de pares de elétrons isolados.

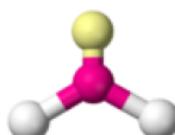
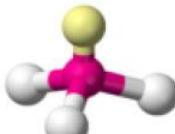
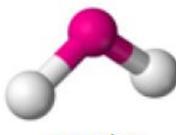
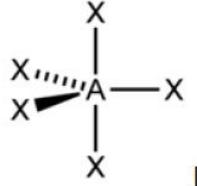
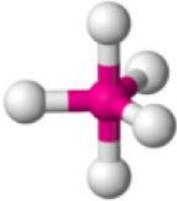
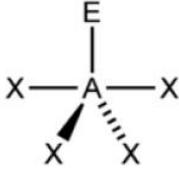
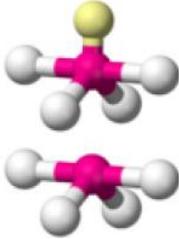
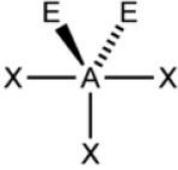
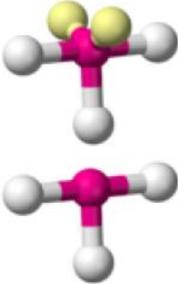
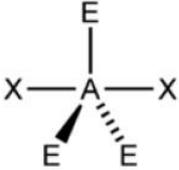
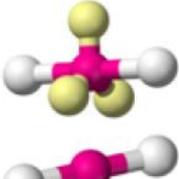
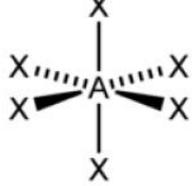
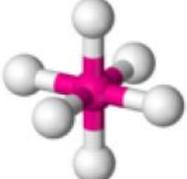
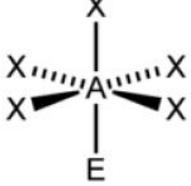
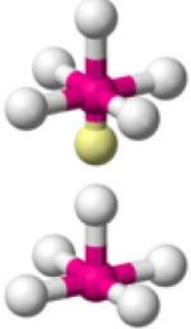
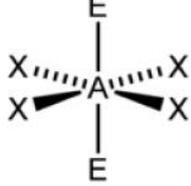
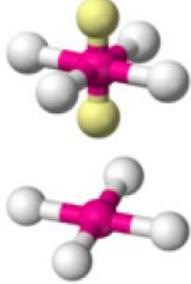
Nº Estérico	Número de pares eletrônicos isolados			
	0	1	2	3
2	$\text{X}-\text{A}-\text{X}$  <p>linear</p>			
3	$\begin{array}{c} \text{X} \\ \\ \text{X}-\text{A} \\ / \quad \backslash \\ \text{X} \end{array}$  <p>trigonal planar</p>	$\begin{array}{c} \text{E} \\ \\ \text{X}-\text{A}-\text{X} \end{array}$  <p>angular</p>		
4	$\begin{array}{c} \text{X} \\ \\ \text{X}-\text{A} \\ / \quad \backslash \\ \text{X} \end{array}$  <p>tetraédrico</p>	$\begin{array}{c} \text{E} \\ \\ \text{X}-\text{A} \\ / \quad \backslash \\ \text{X} \end{array}$   <p>pirâmide trigonal</p>	$\begin{array}{c} \text{E} \quad \text{E} \\ \backslash \quad / \\ \text{X}-\text{A}-\text{X} \end{array}$   <p>angular</p>	

Tabela III Continuação

5	  bipirâmide trigona	  gangorra	  forma T	  linear
---	--	--	---	--

6	  octaédrico	  pirâmide tetragonal	  quadrado planar	
---	--	---	---	--

Os ângulos das estruturas moleculares que têm pares de elétrons isolados diferem um pouco daquelas que não têm pares de elétrons isolados. A amônia e a água apresentam estruturas moleculares derivadas da estrutura tetraédrica. Espera-se então que os ângulos dessas estruturas fossem de $109,5^\circ$, entretanto, os ângulos obtidos experimentalmente para amônia e água são $107,8^\circ$ e $104,5^\circ$ respectivamente. Os desvios nos ângulos de ligação em relação aos esperados pela teoria RPEV são ocasionados pela maior repulsão

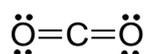
proporcionada pelos pares de elétrons isolados comparativamente aos pares de elétrons que formam as ligações químicas. Ou seja, a maior repulsão dos pares isolados sobre os pares de ligação faz com que os ângulos de ligação sejam menores do que em uma estrutura ideal. Neste curso não precisamos nos preocupar com as diferenças entre os ângulos esperados e os ângulos obtidos experimentalmente, e para efeito de exercícios podemos considerar que os ângulos não apresentam diferenças em relação aos esperados pela teoria RPEV. Portanto, se você encontrar dados de ângulos de ligação um pouco diferentes dos esperados provavelmente esta molécula têm pares de elétrons isolados no átomo central ou grupos muito volumosos ligados ao átomo central, que para se acomodarem também resultam em uma distorção da estrutura.

Exemplo 1: Obtenção da estrutura molecular.

Qual é a estrutura molecular do dióxido de carbono, CO₂?

Resolução:

Para obter a estrutura molecular se faz necessário conhecer inicialmente a estrutura de Lewis. Para CO₂ temos:



Uma análise da estrutura de Lewis nos mostra que a notação RPEV corresponde à AX₂, logo não existem pares de elétrons isolados no átomo central. Então a geometria de grupo eletrônica é a mesma da geometria molecular, neste caso número estérico 2 e *geometria linear*.

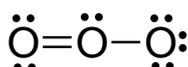
Obs: também podemos dizer que quando temos ligações duplas ou triplas estas ligações podem ser consideradas apenas como uma única ligação (um único par de elétrons de ligação). Então no caso do CO₂ cada uma das duplas ligações é considerada apenas uma ligação; então o átomo de C teria duas ligações e nenhum PEI.

Exemplo 2: Obtenção da estrutura molecular.

Qual é a estrutura molecular do ozônio, O₃?

Resolução:

Para obter a estrutura molecular se faz necessário conhecer inicialmente a estrutura de Lewis. Para o O₃ temos:



Uma análise da estrutura de Lewis nos mostra que a notação RPEV corresponde à AX₂E, portanto neste caso, o átomo central além de estar ligado a dois átomos também apresenta um par de elétrons isolado. O número estérico do oxigênio central é 3 o que significa que teremos como base da estrutura uma geometria trigonal planar. Neste caso a existência do par de elétrons isolado faz com que a geometria molecular seja *angular*, sendo o ângulo esperado de 120° (sabemos que este ângulo será ligeiramente diferente neste caso o valor encontrado experimentalmente é 116,8°).

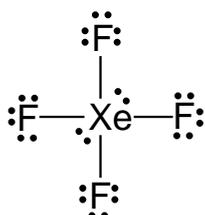
Observação: Note que tanto O₃ como H₂O constituem espécies moleculares com geometria molecular angular, porém são estruturas angulares que têm ângulos diferentes uma vez que o átomo central de cada molécula tem número estérico eletrônico diferente logo uma geometria de grupo eletrônico diferente.

Exemplo 3: Obtenção da estrutura molecular.

Qual é a estrutura molecular do tetrafluoreto de xenônio, XeF₄?

Resolução:

A estrutura de Lewis para XeF₄ é mostrada abaixo:



XeF_4 é uma molécula do tipo AX_4E_2 , o que indica que existem 6 regiões de densidade eletrônica em torno do átomo central: dois pares isolados e quatro pares formando ligações.

O número estérico é, portanto, 6 e a geometria de grupo é octaédrica. Como existem dois pares de elétrons isolados a geometria molecular é *quadrado planar*.

2. Polaridade da Ligação Covalente

Quando definimos a ligação covalente dissemos que este tipo de ligação resulta do compartilhamento de pares de elétrons entre os dois átomos que formam a ligação. Porém como é a localização deste par de elétrons ao longo da distância de ligação? Em princípio temos dois casos distintos:

i) O primeiro em que o par de elétrons é igualmente partilhado pelos dois átomos que formam a ligação como nas moléculas de H_2 e Cl_2 , quando este tipo de compartilhamento ocorre a ligação covalente é denominada de *apolar*.

ii) No segundo caso o par se encontra deslocado na direção de um dos átomos que forma a ligação, como por exemplo, na molécula de HCl , sendo este tipo de ligação covalente denominada de *polar*.

A diferença entre a ligação covalente *apolar* e *polar* ocorre na distribuição da densidade eletrônica entre os átomos que formam a ligação. Na ligação apolar a densidade eletrônica é igualmente distribuída entre os dois átomos, enquanto que na ligação polar um dos átomos apresenta uma maior densidade eletrônica que o outro.

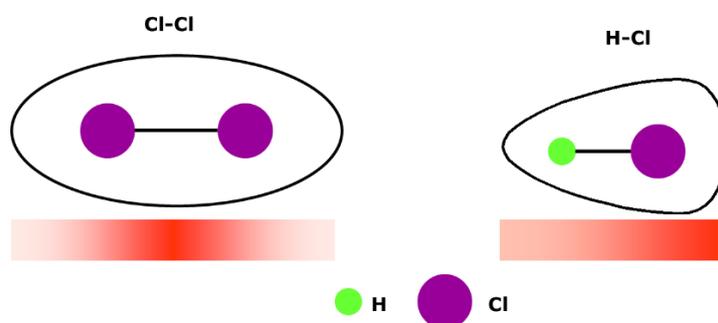


Figura 1. Representação da distribuição da densidade eletrônica para Cl_2 (simétrica) e HCl (assimétrica). A intensidade de cor abaixo da representação da nuvem eletrônica de cada molécula representa a intensidade relativa da densidade eletrônica, sendo maior a densidade eletrônica com a maior intensidade de cor.

Uma consequência da distribuição assimétrica da densidade eletrônica ao longo da ligação polar é o estabelecimento de *dipolos* já que uma região apresenta maior densidade eletrônica e cria-se uma **carga parcial negativa (δ^-)** e a outra uma **menor densidade eletrônica** que resulta em uma **carga parcial positiva (δ^+)**. A formação de ligações polares ocorre entre átomos que apresentam diferenças de eletronegatividade; sendo que quanto maior a diferença de eletronegatividade maior será o dipolo que se estabelece na ligação.

Os haletos de hidrogênio ilustram como a polaridade de uma ligação varia (EN representa a eletronegatividade e ΔEN a diferença de eletronegatividade entre os átomos da ligação):

EN:	$\text{H}-\text{F}$	$\text{H}-\text{Cl}$	$\text{H}-\text{Br}$	$\text{H}-\text{I}$
	$\underbrace{2.1 \quad 4.0}$	$\underbrace{2.1 \quad 3.0}$	$\underbrace{2.1 \quad 2.8}$	$\underbrace{2.1 \quad 2.5}$
$\Delta(\text{EN})$	1.9	0.9	0.7	0.4

A formação do dipolo pode ser representada colocando-se os símbolos δ^- e δ^+ sobre os átomos que apresentam as respectivas cargas parciais δ ou através de uma seta cortada em que a ponta sinaliza a direção da carga parcial negativa (δ^-). Ilustrando para a molécula de HF temos:



A existência de dipolos gera um momento de dipolo (μ) na molécula que é definido como:

$$\mu = \delta \times d$$

onde δ é a fração de carga e d é o comprimento de ligação.

Até o momento tratamos da polaridade de ligação em moléculas diatômicas, onde a única geometria possível é a linear.

Quando analisamos uma molécula como mais de dois átomos além da diferença de eletronegatividade entre os átomos que formam as ligações devemos também considerar a geometria molecular.

Tanto H₂O como CO₂ apresentam ligações polares, entretanto, apenas H₂O é polar; CO₂ é apolar.

As eletronegatividades de H, O e C são mostradas abaixo conjuntamente com ΔEN para as ligações H-O da água e C-O do dióxido de carbono:

	H	C	O
EN	2,1	2,5	3,5
Ligação	H-O	C-O	
ΔEN	1,4	1,0	

Na água e dióxido de carbono são estabelecidas mais de uma ligação covalente em cada molécula, sendo que para cada ligação existe um momento de dipolo associado. A polaridade será então a resultante dos momentos de dipolo de todas as ligações.

Vimos que CO₂ é linear, como o átomo central é carbono e os átomos periféricos são idênticos (oxigênio) os momentos de dipolo das ligações C-O são iguais em módulo, entretanto se dispõem em sentidos contrários resultando em um momento de dipolo zero.

A água também apresenta dois momentos de dipolo idênticos nas duas ligações H-O, porém a molécula é angular e os dipolos de cada ligação se somam vetorialmente resultando em um momento de dipolo permanente na molécula.

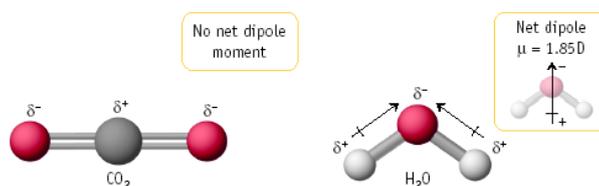


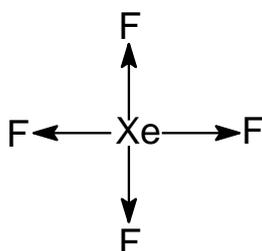
Figura 2. Representação dos momentos de dipolo em CO₂ e H₂O.

Exemplo 4 Polaridade das ligações e polaridade molecular

A molécula XeF₄ é polar ou apolar?

Resolução:

As eletronegatividades de Xe e F são respectivamente 2,6 e 4,0; portanto as ligações Xe-F são polares sendo $\Delta EN = 4,0 - 2,6 = 1,4$. Como XeF_4 apresenta mais de uma ligação Xe-F, só podemos saber se a molécula é polar ou não analisando como os momentos de dipolo se distribuem na molécula. No exemplo 3 determinamos que a geometria de XeF_4 é quadrado planar, podemos então representar os momentos de dipolo de cada ligação e analisar o dipolo resultante da combinação dos dipolos individuais:



Vemos que os dipolos idênticos são anulados dois a dois resultando em um momento de dipolo total nulo. Portanto a molécula é *apolar*.

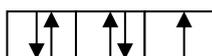
3. Teoria da Ligação de Valência

No Capítulo anterior ligação covalente foi descrita como o compartilhamento de pares de elétrons que resulta da sobreposição de orbitais de dois átomos que formam a ligação. A ideia central da *Teoria da Ligação de Valência (TLV)* é justamente a sobreposição dos orbitais atômicos de átomos diferentes que resultam na formação da ligação. A simples sobreposição de orbitais semipreenchidos explica de forma simples e conveniente a formação das moléculas diatômicas. Para entender sob o ponto de vista dos orbitais que se sobrepõe para formar a ligação covalente vamos inicialmente verificar a distribuição eletrônica para H, e F:

H: $1s^1$

F: $1s^2 2s^2 2p^5$

Uma análise da distribuição eletrônica destes dois átomos revela que H apresenta um orbital $1s$ com apenas um elétron, logo semipreenchido, e o mesmo ocorre para o átomo de F pois o orbital p é triplamente degenerado, ou seja, temos três orbitais p com mesma energia diferindo apenas em suas orientações espaciais e que podem representar até 8 elétrons. A distribuição eletrônica $2p^5$ pode ser detalhada como; $2p_x^2 2p_y^2 2p_z^1$ ou ser mostrada em um diagrama de caixas:



A formação da molécula H_2 é então explicada pela TLV como a sobreposição de dois orbitais $1s^1$ de átomos de hidrogênio diferentes; a molécula F_2 como a sobreposição de dois orbitais p semipreenchidos (pex: $2p_z^1$) dos dois átomos de flúor que formam a molécula e HF como a sobreposição do orbital $1s^1$ do átomo de hidrogênio com o orbital $2p_z^1$ do átomo de flúor.

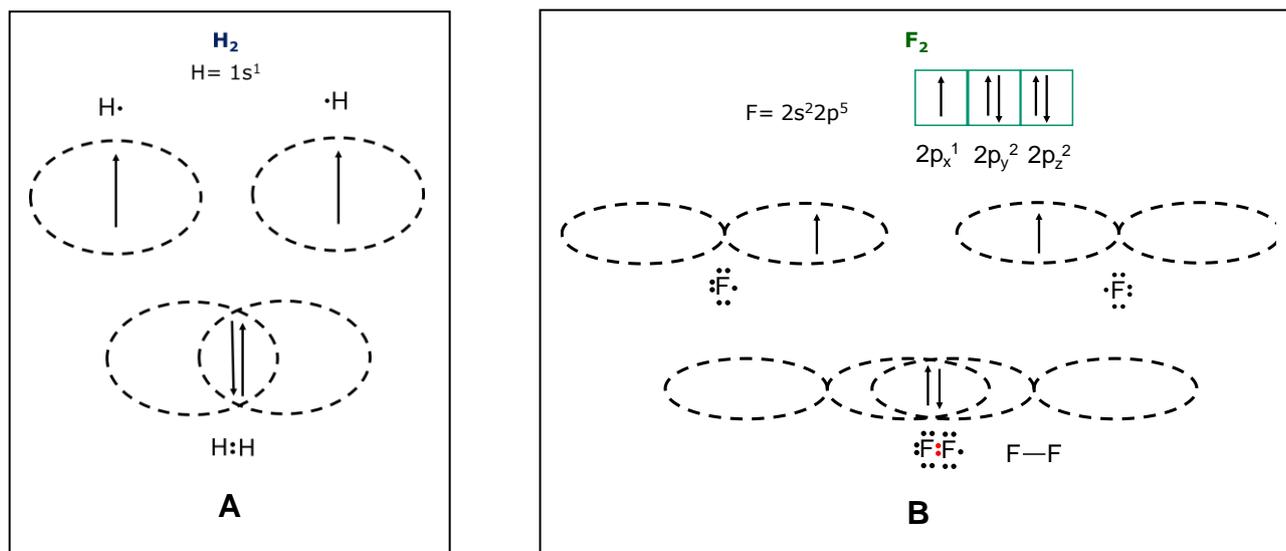
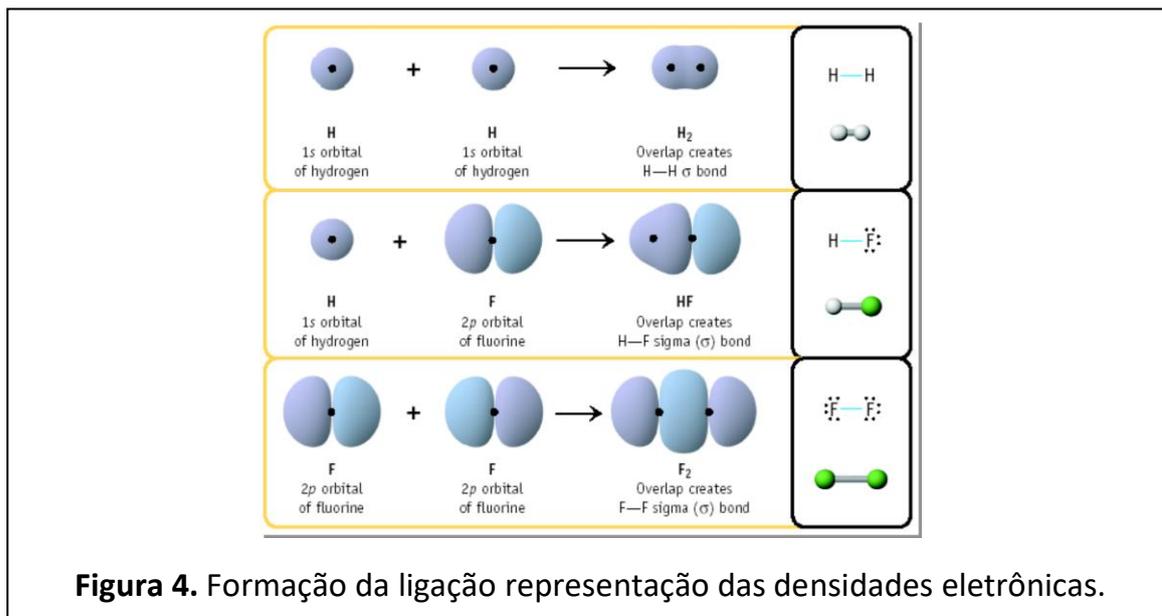


Figura 3. Representação da sobreposição dos orbitais semipreenchidos s (A) e p (B) para a formação da ligação covalente em H_2 e F_2 .

Como consequência da sobreposição dos orbitais semipreenchidos, os elétrons emparelham seus spins e o par de elétrons agora existe uma maior densidade eletrônica **entre os núcleos** dos átomos que formam a ligação química.

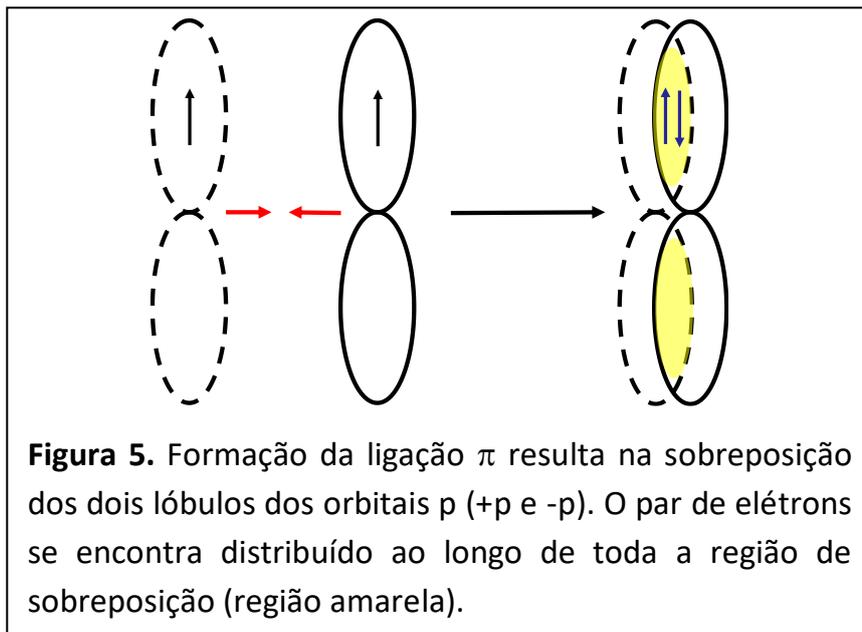


Como já visto no Capítulo anterior esta maior densidade eletrônica entre os núcleos acarreta em uma maior estabilização dos elétrons (estabilização recíproca de cada um dos elétrons por dois núcleos e minimiza a repulsão entre os núcleos).

4. Ligações Sigma (σ) e Pi (π)

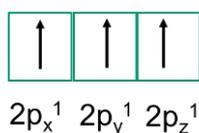
A formação de uma *ligação simples* em uma molécula diatômica (ou entre dois centros) é denominada de ligação σ (sigma). A ligação sigma é por definição a ligação formada pela sobreposição *frontal dos orbitais semipreenchidos* dos átomos que formam a ligação, ou considerando um sistema cartesiano, é a sobreposição frontal a partir de um eixo comum (x, y ou z).

A ligação π , por sua vez, corresponde à sobreposição *lateral dos orbitais semipreenchidos*.

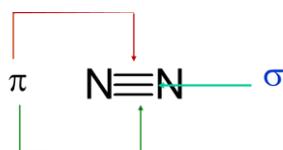


Para exemplificar a formação das ligações σ e π consideremos a molécula de N_2 .

O Nitrogênio apresenta distribuição eletrônica: $2s^2 2p^3$, portanto temos três orbitais p semipreenchidos:



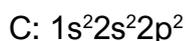
Considerando a sobreposição frontal dos orbitais p_x de cada átomo de N, teríamos a formação da ligação σ (σ_{p_x}). Ao sobrepor os orbitais p_x ocorre também a aproximação e sobreposição *lateral* dos orbitais p_y e p_z , que por serem semipreenchidos formam duas ligações π (π_{p_y} e π_{p_z}). Portanto, a tripla ligação que caracteriza o N_2 pode ser descrita de forma mais detalhada como sendo constituída de uma ligação σ e duas ligações π , como mostrado esquematicamente abaixo:



As moléculas mostradas até aqui formando ligações pela sobreposição de orbitais semipreenchidos são diatômicas e como já discutido neste capítulo a única geometria possível para estas moléculas é a linear. A seguir veremos a TLV para moléculas com 3 ou mais átomos.

5. Hibridização

Consideremos agora o átomo de carbono. A distribuição eletrônica de C é:



O átomo de carbono apresenta dois orbitais 2p semipreenchidos ($2p^2$) conforme representado pelo diagrama de caixas:



Segundo a analogia que fizemos para a formação de ligações covalentes utilizando a TLV, significa que em princípio, **o carbono só poderia formar duas ligações covalentes pelo compartilhamento de seus dois orbitais p semipreenchidos.**

Segundo esta analogia existiria a molécula CH_2 estável, formada pelo simples compartilhamento dos dois orbitais 2p (pex. $2p_x^1 2p_y^1$) com os orbitais $1s^1$ dos átomos de hidrogênio.

Outra consequência é que esta molécula seria angular (90°), pois a sobreposição dos hidrogênios seria com dois orbitais p que são ortogonais entre si.

Sabemos, entretanto, que:

- i) CH_2 não existe como uma espécie estável; (pode existir o radical CH_2^\bullet , produto da clivagem de cadeias carbônicas saturadas, porém não é espécie estável).
- ii) CH_4 (metano) existe, é estável, e têm uma geometria tetraédrica.

Então, significa que de alguma forma o carbono forma quatro orbitais semipreenchidos cuja orientação espacial é tetraédrica para formar a molécula de metano.

A TLV explica a formação de moléculas com mais de dois átomos considerando que ocorre um **rearranjo da estrutura dos orbitais do átomo central** quando ocorre a formação das

ligações covalentes resultando em orientações e energias mais adequadas do que no átomo isolado.

Este processo é denominado **hibridização** e os novos orbitais são chamados de orbitais **híbridos**.

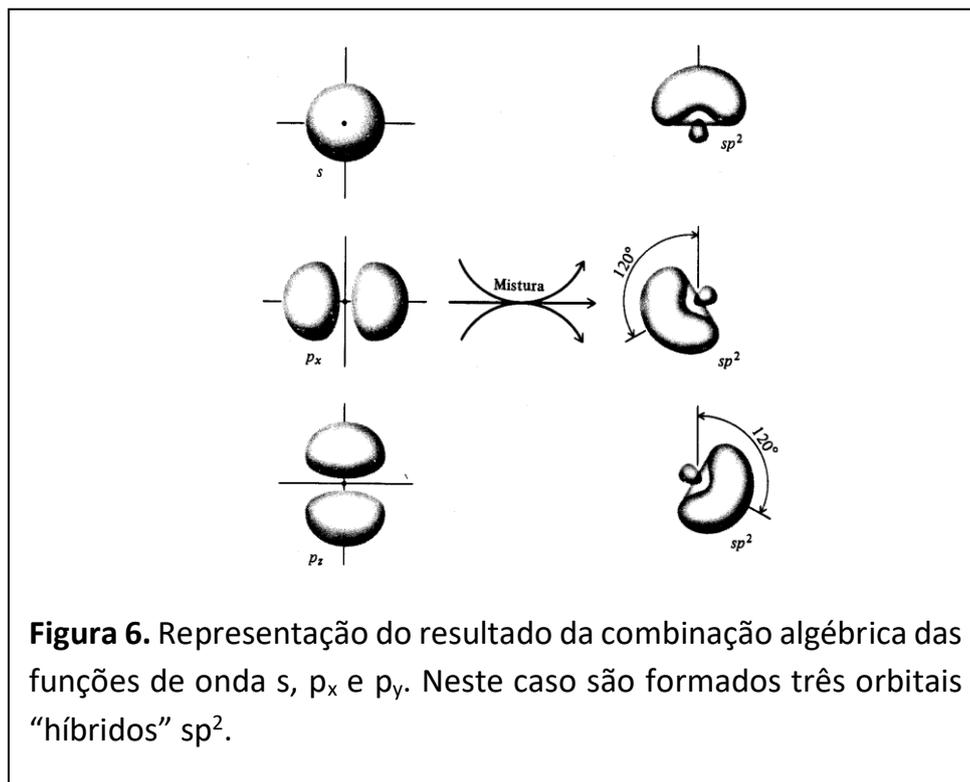
Nosso objetivo nesta disciplina não é nos aprofundarmos na TLV no que se refere à hibridização. A seguir faremos apenas uma descrição simplificada de alguns aspectos da hibridização.

- Os orbitais híbridos correspondem ao resultado da combinação algébrica das funções de onda dos orbitais atômicos.

- Existem várias combinações que podem ser feitas utilizando as funções de onda do átomo isolado. O número de orbitais híbridos é igual ao número de funções de onda que são combinadas matematicamente. Se combinarmos uma função $2s$ com uma $2p_x$ o resultado são duas novas funções de onda (dois orbitais híbridos), como foi utilizada uma função **s** e uma função **p**, a hibridização é chamada de **sp** (para caracterizar o tipo e número de orbitais envolvidos na combinação).

Ao combinarmos uma função $2s$ com *duas funções $2p$* , por exemplo, $2p_x$ e $2p_y$, o resultado são três novas funções de onda (três orbitais híbridos) e a hibridização é denominada **sp²** para indicar que são combinadas uma função **s** e duas do tipo **p**.

À medida que os elementos apresentam um número maior de elétrons (a partir do 3º Período) também é possível a combinação de funções de onda (orbitais) **s**, **p** e **d**.



- Na hibridização se supõe uma redistribuição dos elétrons de valência nos orbitais híbridos; um exemplo desta redistribuição será apresentado na resolução do Exemplo 5.
- Os orbitais híbridos favorecem a sobreposição orbital já que apresentam uma maior região (são orbitais “maiores”) para o recobrimento orbital.
- A disposição espacial dos orbitais híbridos corresponde à orientação espacial estabelecida pela teoria RPEV resultando na menor repulsão dos elétrons ao redor do átomo central quando as ligações covalentes são estabelecidas.

Tabela IV. Tipos de hibridização, nº de orbitais híbridos e geometria		
Hibridização	Número de orbitais híbridos	Geometria resultante da orientação dos orbitais híbridos
sp	2	Linear
sp^2	3	Planar triangular
sp^3	4	Tetraédrica
sp^3d	5	Bipiramidal triangular
sp^3d^2	6	Octaédrica

Exemplo 5 Estrutura molecular e hibridização.

Qual é a hibridização do carbono na molécula de metano (CH_4)?

Resolução:

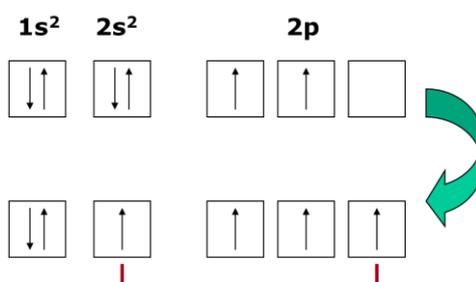
Para determinar a hibridização de um átomo central podemos utilizar vários parâmetros que nos conduzem à hibridização correta.

Neste caso temos:

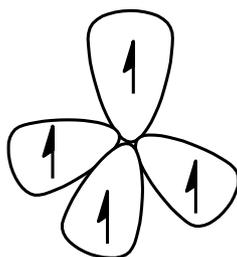
- O metano estabelece 4 ligações covalentes simples. Pela TLV significa que são necessários 4 orbitais semipreenchidos no carbono para originar as sobreposições com os orbitais $1s^1$ dos 4 átomos de hidrogênio.
- Sabemos pela teoria RPEV que a geometria da molécula de CH_4 é tetraédrica.
- O carbono é do grupo 4A, logo possui 4 elétrons de valência ($2s^2 2p^2$).

Como a hibridização resulta da combinação das funções de onda do átomo central e normalmente são utilizados os orbitais dos elétrons de valência, a hibridização do carbono vai envolver os orbitais 2s e 2p. São possíveis então as hibridizações sp , sp^2 e sp^3 .

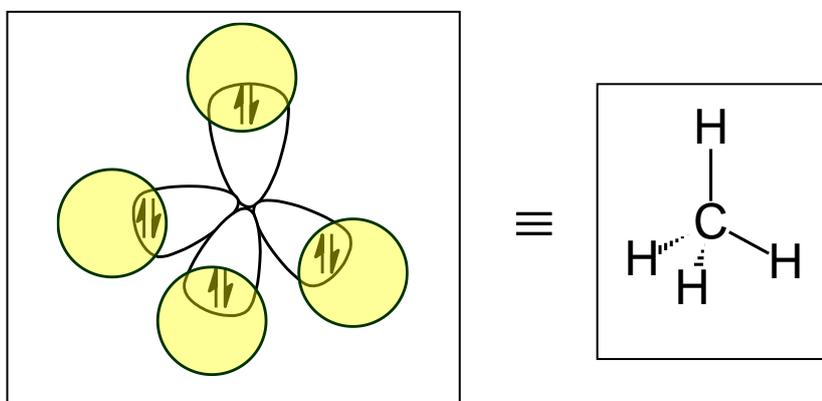
Entre estas três hibridizações somente a sp^3 resulta em 4 orbitais híbridos. Como temos 4 elétrons de valência podemos supor que cada orbital híbrido contém um elétron, assim teríamos quatro orbitais híbridos semipreenchidos. O processo de redistribuição de elétrons de valência pode ser representado aqui pela promoção de um elétron 2s para o orbital 2p vago:



Temos agora quatro orbitais semipreenchidos que ao se combinarem produzirão os 4 orbitais híbridos sp^3 com disposição espacial de seus lóbulos correspondentes aos vértices do tetraedro:



A sobreposição destes 4 orbitais sp^3 com 4 orbitais $1s^1$ dos átomos de hidrogênio resulta na formação da 4 ligações σ do tipo $s - sp^3$:



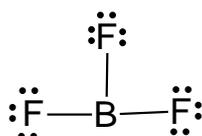
Usando estes parâmetros podemos concluir que uma hibridização sp^3 do carbono resulta no número correto de orbitais híbridos semipreenchidos e na geometria esperada.

Exemplo 6: Estrutura molecular e hibridização.

Qual é a hibridização do boro na molécula BF_3 ?

Resolução:

A estrutura de Lewis de BF_3 é:



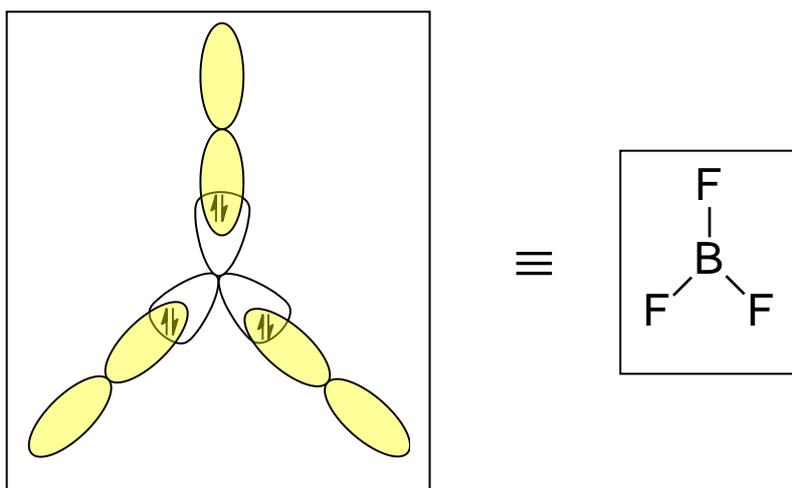
Inicialmente devemos lembrar que compostos de boro são exceções da regra do octeto e que formam estruturas estáveis com apenas três pares de elétrons.

Pela estrutura de Lewis concluímos que o boro forma 3 ligações, portanto são necessários 3 orbitais semipreenchidos para formar as 3 ligações covalentes simples com os 3 átomos de flúor. O Boro apresenta distribuição eletrônica $[\text{He}]2s^22p^1$, logo têm 3 elétrons de valência e a hibridização, deve envolver os orbitais do nível eletrônico que apresenta os elétrons de valência.

A hibridização que origina três orbitais híbridos pela utilização de orbitais atômicos s e p é a sp^2 . Como são originados 3 orbitais híbridos e temos 3 elétrons de valência são originados três orbitais híbridos semipreenchidos que podem formar então as 3 ligações simples com os átomos de flúor.

A teoria RPEV nos diz que a molécula de BF_3 será planar triangular, o que está de acordo com a geometria esperada do átomo central para uma hibridização sp^2 e de acordo com os dados experimentais.

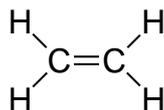
Como já vimos ao longo deste capítulo cada átomo de flúor apresenta um orbital p semipreenchido. Ao se sobrepor com o orbital semipreenchido do Boro estabiliza a configuração de gás nobre uma vez que já apresenta sete elétrons de valência ($2s^22p^5$) e formam-se as três ligações covalentes do BF_3 .



Também podemos obter a hibridização de átomos que formam ligações duplas ou triplas.

Neste caso as ligações simples são as que correspondem as ligações dos orbitais que se hibridizaram e as duplas ou triplas aos orbitais semipreenchidos do átomo central que não participam da hibridização e formam as ligações do tipo π .

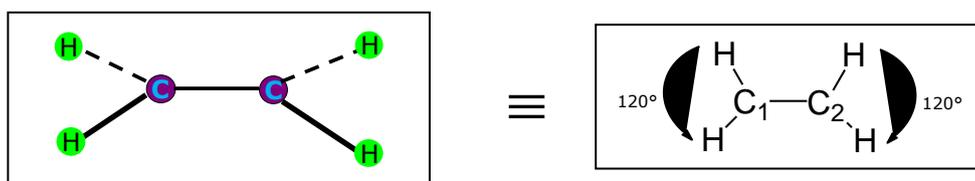
Para título de ilustração utilizaremos a molécula de etileno C_2H_4 .



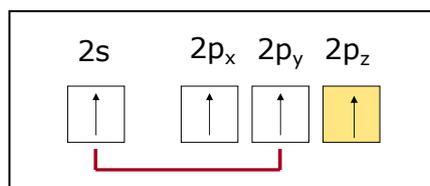
Vemos pela estrutura de Lewis que temos dois átomos centrais com mesma estrutura ($=CH_2$). Cada átomo de carbono apresenta três regiões de densidade eletrônica (as duas ligações simples com os hidrogênios e a dupla ligação $C=C$, ou seja, número estérico 3). Portanto, cada centro de carbono apresenta uma geometria planar triangular.

A hibridização do carbono que resulta neste tipo de geometria é a sp^2 , portanto cada carbono que forma o etileno apresenta uma hibridização sp^2 .

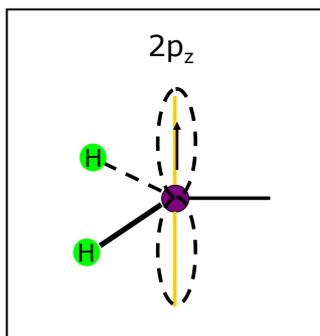
Levando em consideração apenas a formação das ligações simples teríamos esquematicamente:



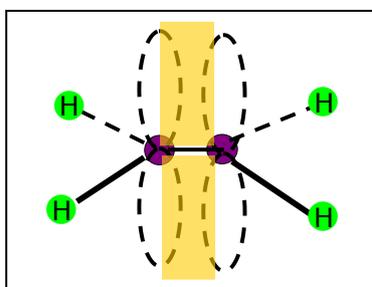
A ligação π se estabelece entre os orbitais p de cada um dos carbonos que não foram envolvidos no processo de hibridização, segundo o esquema de distribuição eletrônica mostrado abaixo o orbital $2p_z$, uma vez que os orbitais $2s$, $2p_x$ e $2p_y$ foram utilizados na formação dos híbridos sp^2 .



O orbital $2p_z$ se situa perpendicular ao plano dos orbitais híbridos sp^2 , como representado esquematicamente para um dos carbonos:



Ao se sobreporem lateralmente estes dois orbitais p_z semipreenchidos formam a ligação π entre os dois carbonos:



Vemos pelo esquema acima que a formação da ligação π cria um aumento de densidade eletrônica tanto acima como abaixo do plano formado pelo esqueleto σ da molécula. Portanto o estabelecimento da dupla ligação restringe a livre rotação ao longo da ligação C-C.

6. Teoria dos Orbitais Moleculares

A hibridização corresponde à combinação das funções de onda do **átomo central** originando novos orbitais. A **Teoria dos Orbitais Moleculares (TOM)** também é baseada na combinação das funções de onda, porém ***neste caso das funções de onda dos átomos que formam a ligação.***

Então, segundo esta definição a formação da molécula de H_2 corresponde à combinação das funções de onda $1s$ de cada hidrogênio.

No caso da hibridização a combinação das funções de onda do mesmo átomo resultava nos orbitais híbridos, no caso da combinação das funções de onda (orbitais) de átomos

diferentes também são formados novos orbitais, entretanto estes orbitais agora são da molécula e não apenas de um dos átomos da molécula. Estes orbitais agora são denominados de **orbitais moleculares** uma vez que são comuns aos dois átomos que formam a ligação.

Da mesma forma que no caso da hibridização, o número de orbitais moleculares que são originados pela combinação dos orbitais atômicos é o mesmo do número de orbitais atômicos envolvidos na combinação. A combinação de dois orbitais 1s resulta na formação de dois orbitais moleculares.

Quando orbitais atômicos de átomos diferentes se combinam existem duas possibilidades: a combinação pode ser correspondente a uma interferência construtiva ou destrutiva, sendo os orbitais moleculares correspondentes denominados de orbitais moleculares *Ligantes* e *Antiligantes*. O que é significativo aqui é a energia destes orbitais em relação aos átomos isolados. Portanto é possível construir um diagrama de energia para os orbitais moleculares de forma similar ao que já fizemos para os orbitais dos átomos. Os orbitais podem ser de natureza σ (sobreposição frontal) ou π (sobreposição lateral) e os orbitais antiligantes são denotados por * logo um orbital σ antiligante, por exemplo, é denotado por σ^* .

* Vide Diagramas na próxima página

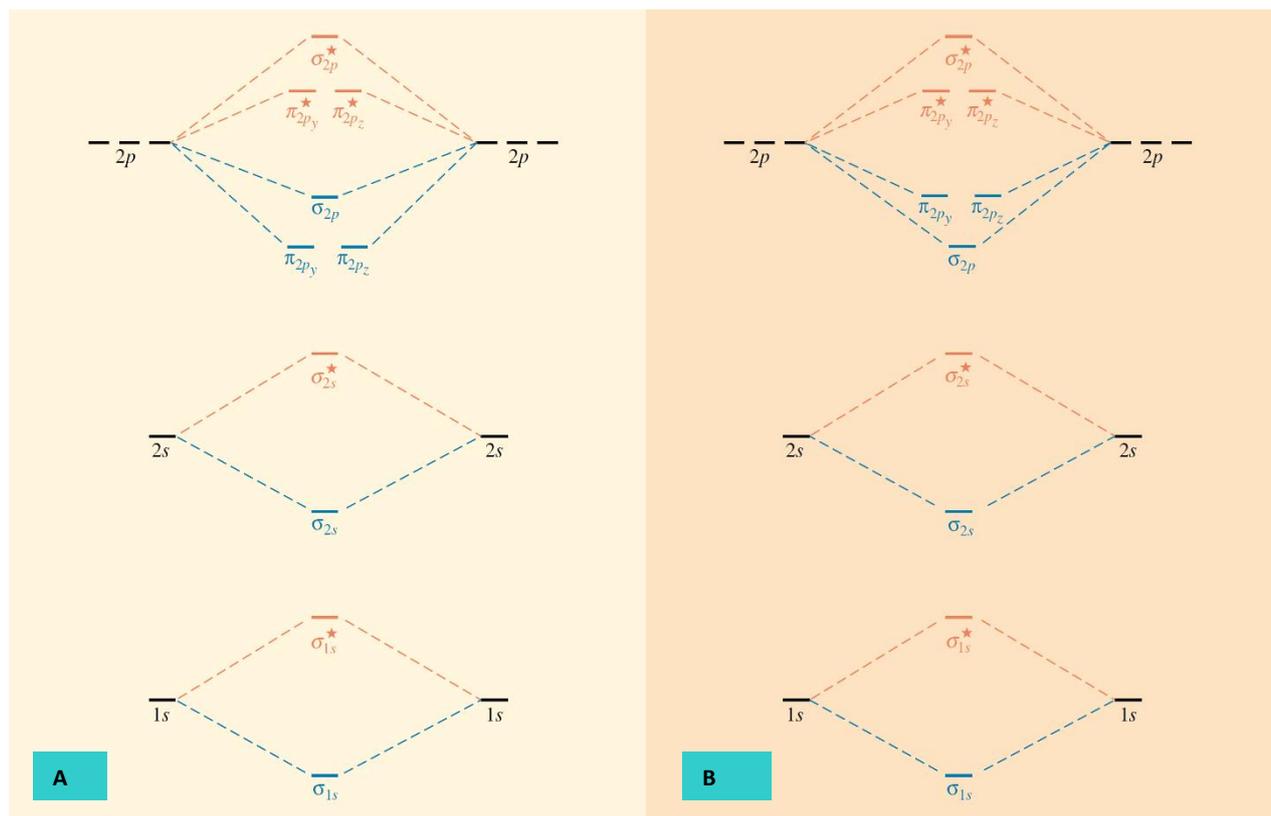


Figura 7 Diagrama de energia dos orbitais moleculares. A) corresponde aos diagramas obtidos para H_2 , He_2 , Li_2 , Be_2 , B_2 , C_2 e N_2 . B) corresponde aos diagramas obtidos para O_2 , F_2 e Ne_2 . Podemos observar que a diferença entre os esquemas A e B é encontrada apenas na ordem energética dos orbitais ligantes p.

Uma vez conhecida a seqüência energética, a distribuição dos elétrons nos *orbitais moleculares* segue as mesmas regras que já aprendemos para a distribuição dos elétrons nos orbitais dos átomos.

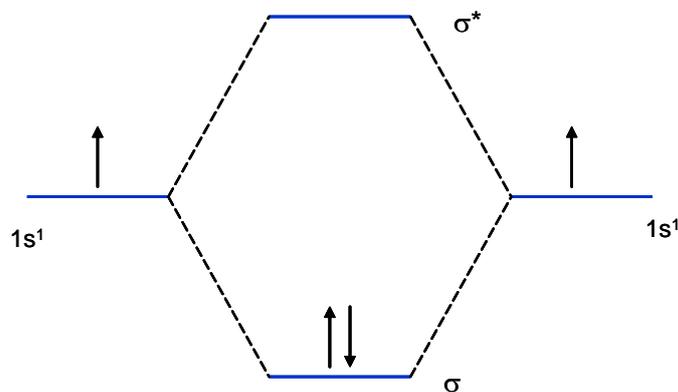
Exemplo 7 Construir o diagrama de energia dos orbitais moleculares para a molécula de H_2 .

Resolução:

A molécula de H_2 é formada pela combinação dos orbitais 1s de cada átomo de hidrogênio. Como resultado formam-se dois orbitais σ um ligante de menor energia e outro antiligante

de maior energia que os orbitais atômicos respectivamente. O tipo de diagrama é representado na figura 2.

Como cada átomo contribui com um elétron, teremos dois elétrons distribuídos nos orbitais da molécula.



Para H_2 o diagrama de orbitais moleculares resulta em dois elétrons emparelhados no orbital molecular ligante σ . Observamos que nesta molécula não existem elétrons desemparelhados, portanto, H_2 é diamagnético.

Outro parâmetro que pode ser calculado utilizando a distribuição eletrônica de um diagrama de orbitais moleculares é a *ordem de ligação*.

A ordem de ligação (OL) é definida operacionalmente como:

$$OL = \frac{EL - EAL}{2}$$

onde EL e EAL correspondem respectivamente ao número de elétrons ligantes e antiligantes.

A ordem de ligação para a molécula H_2 será então:

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

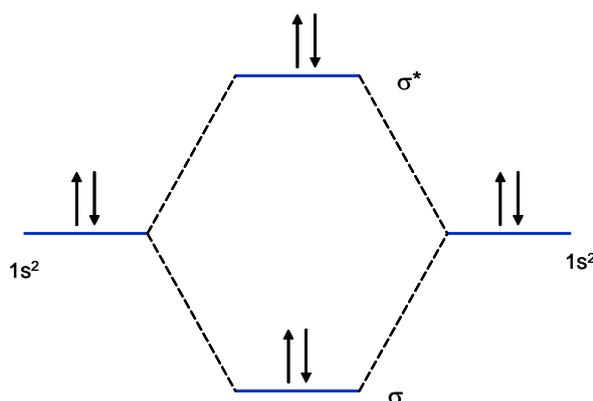
O significado da ordem de ligação é o do número de ligações covalentes que se formam em uma espécie molecular. Sabíamos anteriormente que H_2 é formado por apenas uma ligação covalente.

Exemplo 8 Construir o diagrama de energia dos orbitais moleculares para a molécula de N_2 .

Resolução:

O nitrogênio apresenta distribuição eletrônica $1s^2 2s^2 2p^3$. Quando ocorre a combinação dos orbitais atômicos para formar os moleculares os orbitais se combinam com os orbitais de energias equivalentes. Logo, os orbitais $1s$ de um dos átomos se combina com o orbital $1s$ do outro átomo o diagrama de energia tem as mesmas características do apresentado para a combinação dos orbitais atômicos $1s$ do hidrogênio, neste caso, entretanto, os orbitais $1s$ do nitrogênio são orbitais mais internos que não participam efetivamente da formação da ligação.

A representação deste diagrama é:



Como são quatro elétrons para serem distribuídos dois são distribuídos no orbital σ e os outros dois no orbital σ^* .

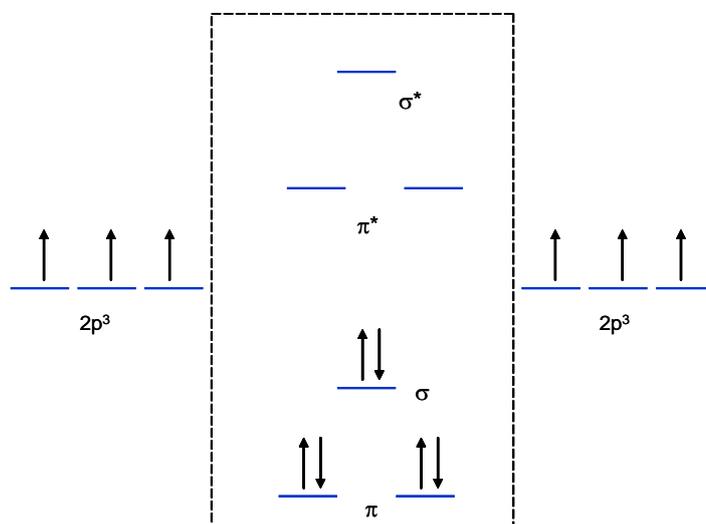
Ao calcular a ordem de ligação resulta:

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

Uma ordem de ligação zero significa que não existe contribuição efetiva na formação da ligação química.

Fica claro que uma situação idêntica ocorre ao construirmos o diagrama para os orbitais 2s, pois temos também um total de quatro elétrons que serão distribuídos nos orbitais moleculares σ e σ^* resultando também em uma OL igual à zero.

O diagrama realmente importante neste caso é o dos orbitais 2p:



O diagrama dos orbitais moleculares dos orbitais p mostra que todos os orbitais moleculares ligantes se encontram completamente preenchidos e os orbitais antiligantes não são ocupados.

A ordem de ligação para a molécula de nitrogênio é:

$$OL = \frac{6-0}{2} = 3$$

Portanto, a molécula de N_2 é constituída por três ligações, o diagrama ainda nos mostra que duas delas são ligações π e a ligação simples do tipo σ .

7. Bibliografia

□ J.D. Lee “Concise Inorganic Chemistry”, Chapter 2, Chapman Hall, 4th Edition, 1991.
(Obs: Existe versão traduzida da 4^a e 5^a Edições pela Edgard Blücher Editora).

□ J.B. Russell, “Química Geral”, Cap. 9, MacGraw-Hill do Brasil, 1982.

□ J.C. Kotz, P.M. Treichel Jr, and J.R. Townsend, “Chemistry and Chemical Reactivity”, Chapters 8 and 9, Brooks-Cole Cengage Learning, 8th Edition, 2012. (Obs: Existe versão traduzida pela editora Thomson do Brasil de edições anteriores, 2005).

□ P.W. Atkins and L. Jones, “Chemical Principles”, Chapter 3, 5^a ed. W.H. Freeman, 2010.
(Obs: Existe versão traduzida)