

# Cap.3/4 –Ligação Química

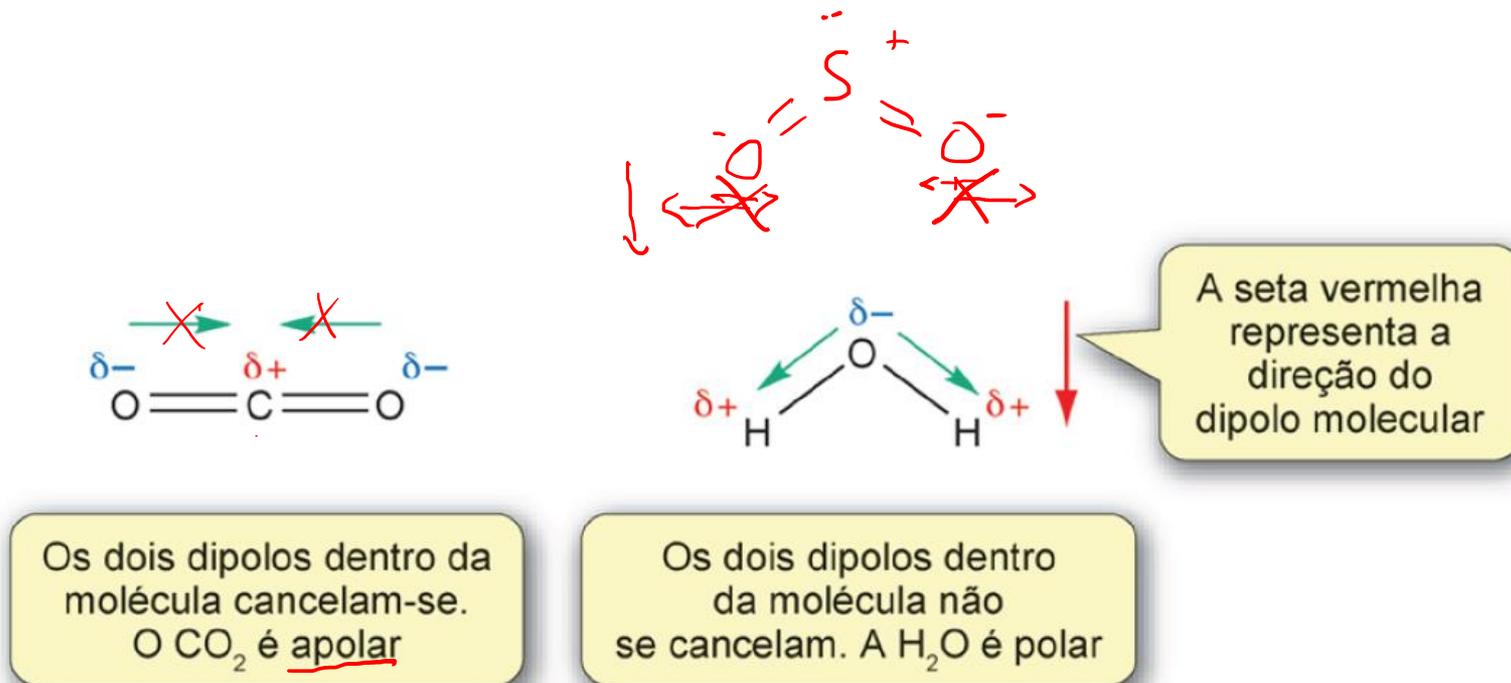
Teoria da ligação de valência

VSEPR

- Pares de elétrons
- Orbitais?
- Ordem de ligação A

Num. Estérico	Geometria básica 0 pares não ligantes	1 par não ligante	2 pares não ligantes	3 pares não ligantes
2	 Linear (CO <sub>2</sub> )			
3	 Trigonal planar (BCl <sub>3</sub> )	 Angular (SO <sub>2</sub> )		
4	 Tetraédrica (CH <sub>4</sub> )	 Piramidal (NH <sub>3</sub> )	 Angular (H <sub>2</sub> O)	
5	 Bipiramidal Trigonal (PCl <sub>5</sub> )	 Gangorra (SF <sub>4</sub> )	 formato T (ClF <sub>3</sub> )	 Linear (I <sub>3</sub> <sup>-</sup> )
6	 Octaédrica (SF <sub>6</sub> )	 Piramidal quadrada (BrF <sub>5</sub> )	 Quadrada plana (XeF <sub>4</sub> )	
7	 Bipiramidal pentagonal (IF <sub>7</sub> )	 Piramidal Pentagonal (XeOF <sub>5</sub> <sup>-</sup> )	 Pentagonal plana (XeF <sub>5</sub> <sup>-</sup> )	

Número Estérico $\blacktriangle$	Pares ligantes (X) $\blacklozenge$	Pares ligantes (E) $\blacklozenge$	Geometria $\blacklozenge$	Ângulo das ligações $\blacklozenge$	Exemplo $\blacklozenge$	Imagem $\blacklozenge$
2	2	0	linear	180°	CO <sub>2</sub>	
3	3	0	trigonal plana	120°	BF <sub>3</sub>	
3	2	1	angular	120° (119°)	SO <sub>2</sub>	
4	4	0	tetraédrica	109.5°	CH <sub>4</sub>	
4	3	1	piramidal	109.5° (107.5°)	NH <sub>3</sub>	
4	2	2	angular	109.5° (104.5°)	H <sub>2</sub> O	
5	5	0	bipiramidal trigonal	90°, 120°	PCl <sub>5</sub>	
5	4	1	gangorra	180°, 120° (173.1°, 101.6°)	SF <sub>4</sub>	
5	3	2	forma de T	90°, 180° (87.5°, < 180°)	ClF <sub>3</sub>	
5	2	3	linear	180°	XeF <sub>2</sub>	
6	6	0	octaédrica	90°	SF <sub>6</sub>	
6	5	1	piramidal quadrada	90° (84.8°)	BrF <sub>5</sub>	
6	4	2	quadrada plana	90°	XeF <sub>4</sub>	
7	7	0	bipiramidal pentagonal	90°, 72°	IF <sub>7</sub>	



**Figura 4.23** O  $\text{CO}_2$  e a  $\text{H}_2\text{O}$  contêm ligações polares, mas somente a  $\text{H}_2\text{O}$  é uma molécula polar.

Modelos mais avançados como a Teoria da Ligação de Valência<sup>TLV</sup> e a Teoria do Orbital Molecular<sup>TOM</sup> permitem o melhor entendimento da ligação covalente e a solução das limitações do modelo de Lewis!

# Ligação química

- Ambas concebidas na primeira metade do século XX e, por muito tempo foram teorias concorrentes.
- Teoria da Ligação de Valência (LV): Concebida por Linus Pauling.
- Teoria do Orbital Molecular (OM): Concebida por Friedrich Hund e Robert Mulliken.



# Reconhecimentos

- Linus C. Pauling
  - Prêmio Nobel de Química em 1954: “for his research into the nature of the chemical bond and its application to the elucidation of the structure of complex substances”
- Robert S. Mulliken
  - Prêmio Nobel de Química em 1966: “for his fundamental work concerning chemical bonds and the electronic structure of molecules by the molecular orbital method”

# Teoria da Ligação de Valência

- Está ligada à ideia de Lewis dos pares de elétrons compartilhados formando a ligação entre os átomos.
- Uma ligação tem origem na interação entre os orbitais atômicos dos dois átomos, que produz um orbital ligante, localizado entre os dois átomos.
- Esse orbital ligante contém dois elétrons.

# Teoria do Orbital Molecular

- Nessa abordagem, os orbitais atômicos de uma molécula combinam-se, formando um conjunto de orbitais moleculares que são espalhados sobre toda a molécula.
- São chamados orbitais deslocalizados.
- Os orbitais moleculares são uma propriedade da molécula como um todo, e os elétrons da molécula ficam distribuídos dentro desses orbitais.

$\Psi_{H_2}$  composto  $\phi_{H_A}$  e  $\phi_{H_B}$

$$\Psi = \phi_{A(1)} \cdot \phi_{B(2)} + \phi_{A(2)} \cdot \phi_{B(1)}$$

Resolvendo:  $dist = 87 \text{ pm}$

$$D_{H_2} = 303 \text{ KJ mol}^{-1}$$

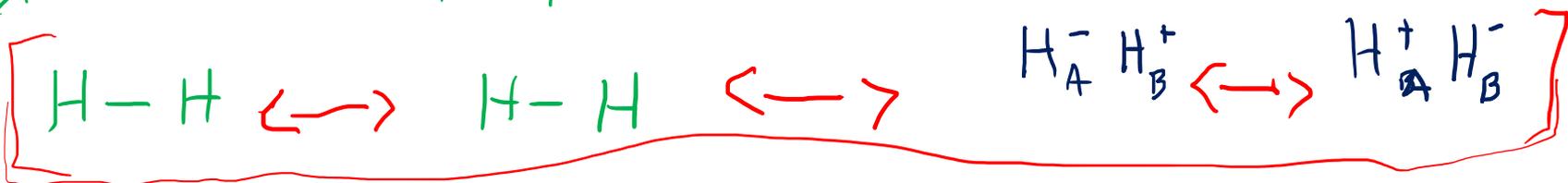
Empiricamente  
 $d = 74,6 \text{ pm}$   
 $D = 435,8 \text{ KJ mol}^{-1}$

↳ Orbital ligante

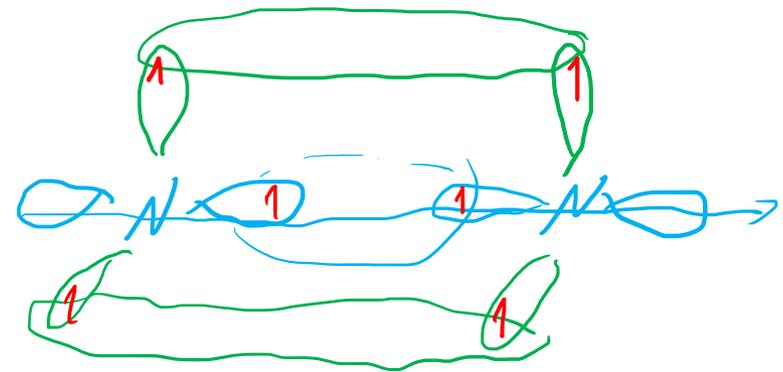
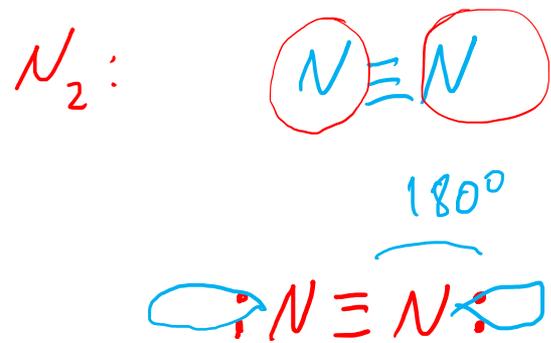
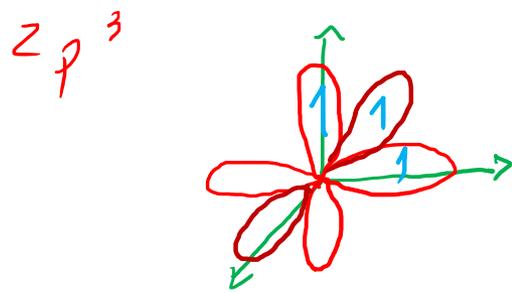
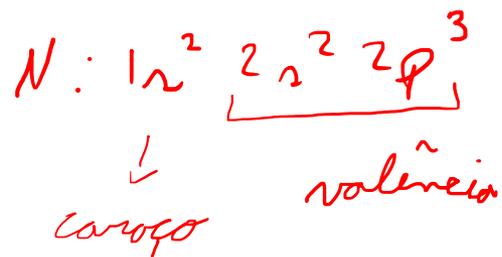
$$\Psi = \phi_{A(1)} \cdot \phi_{B(2)} + \phi_{A(2)} \cdot \phi_{B(1)} + \lambda [\phi_{A(1)} \phi_{A(2)} \cdot \phi_{B(1)} \phi_{B(2)}]$$

$$\lambda \ll \ll L$$

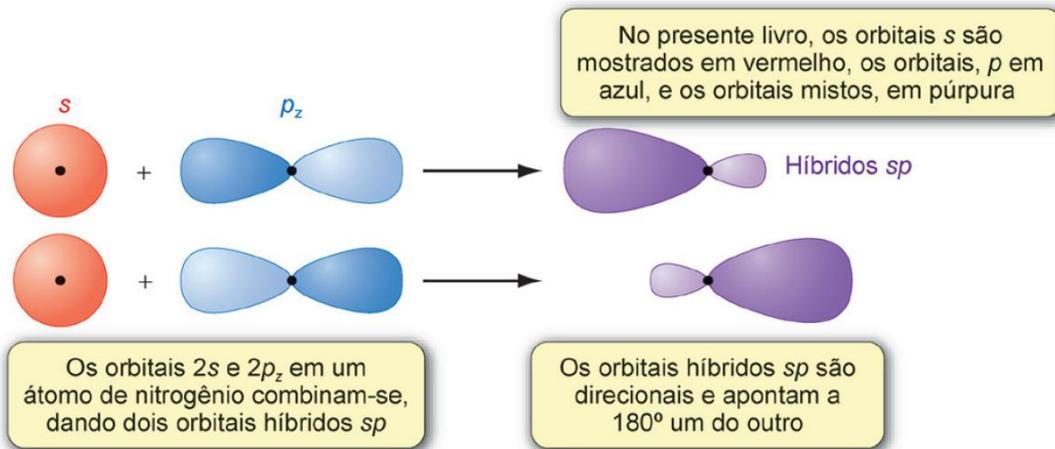
$$\lambda = 0,25$$



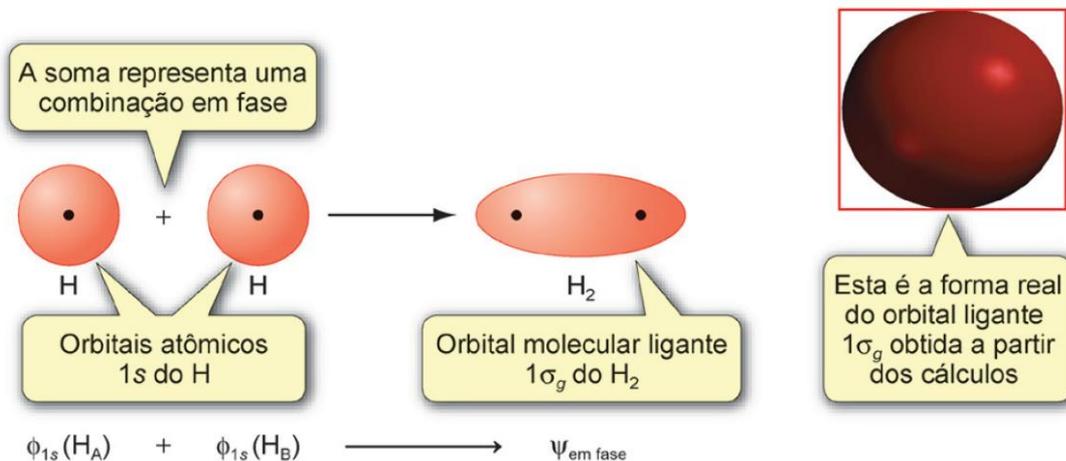
→ Hibridização



# Ligação de Valência



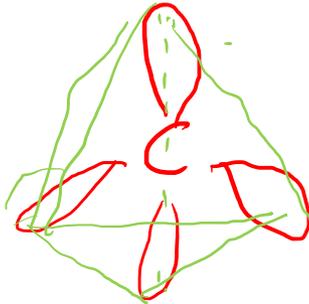
## Orbital molecular

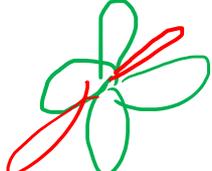


C:  $1s^2 2s^2 2p^2$

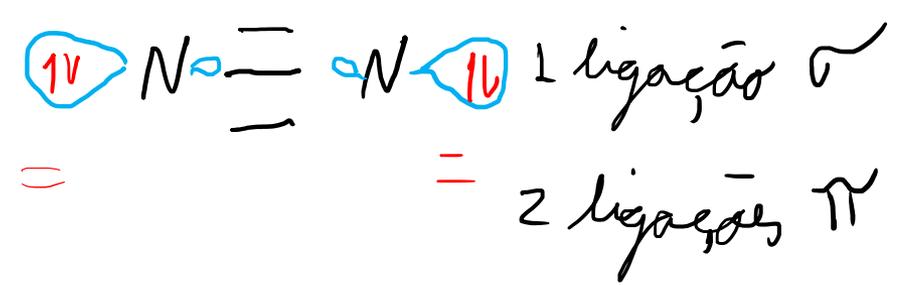
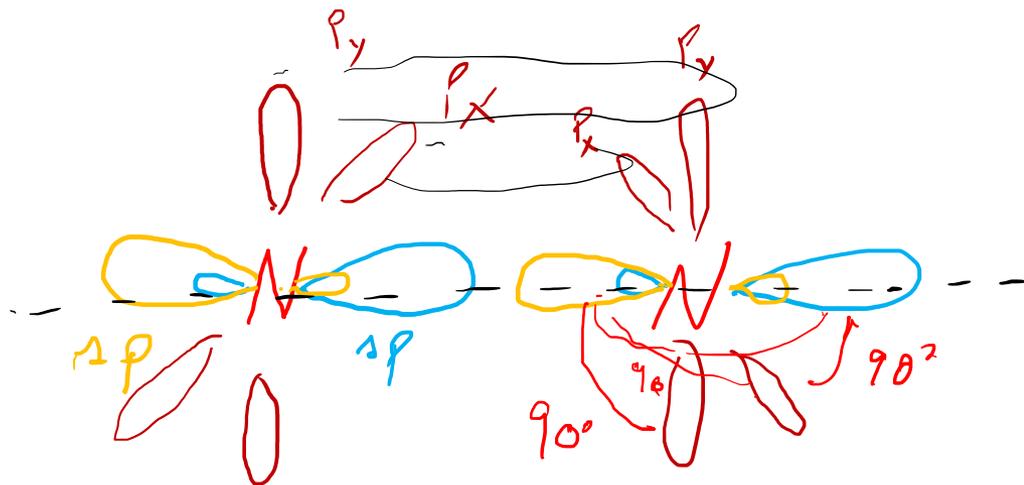
$2s$  

Tetraedro



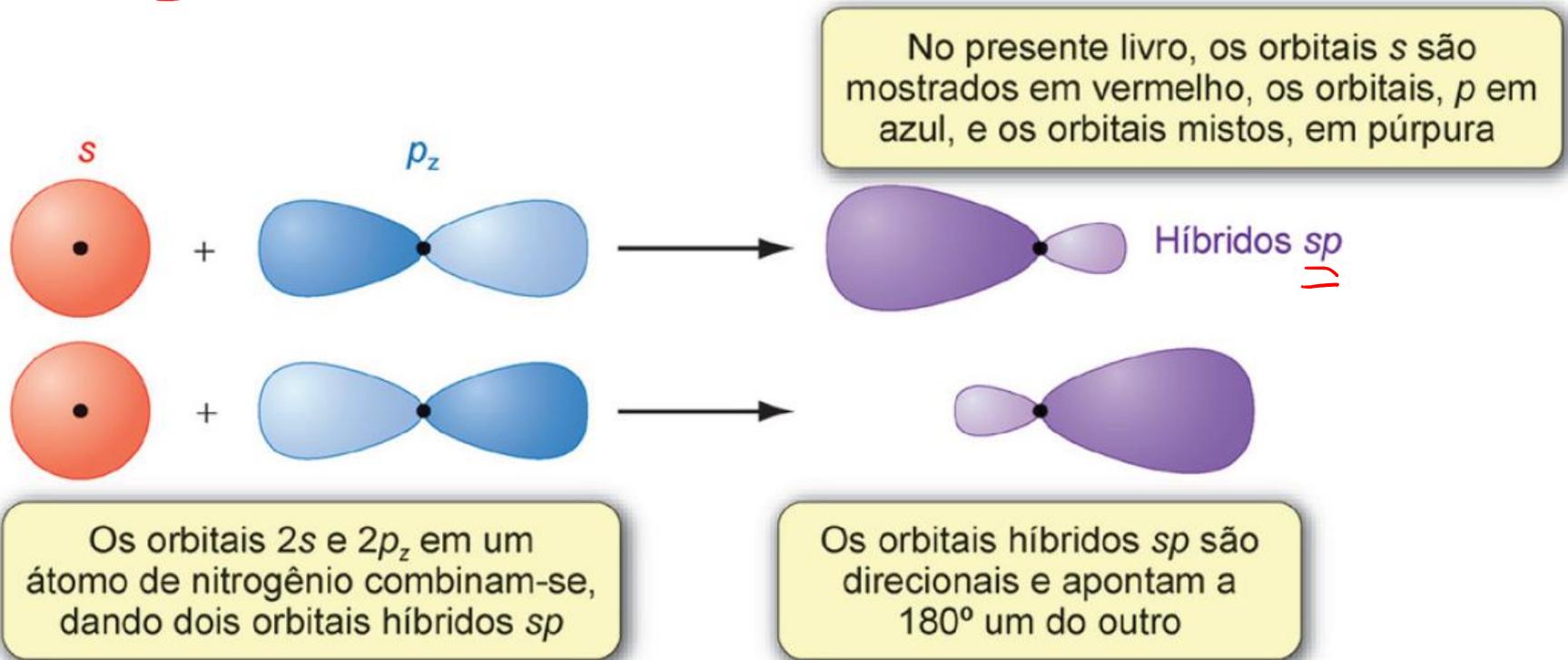
$2p$  

Orbitais híbridos



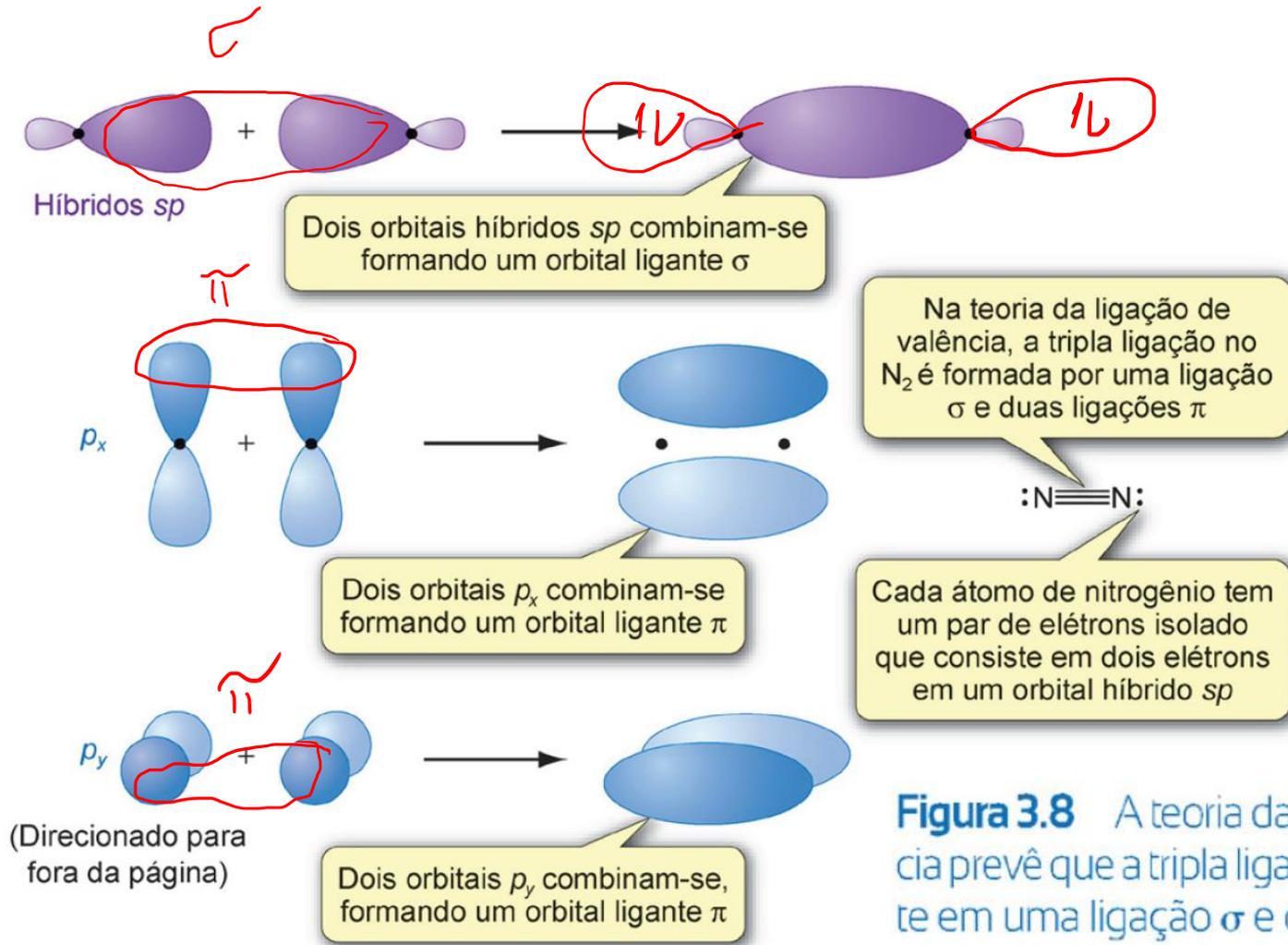
# Hibridização

$N_2$

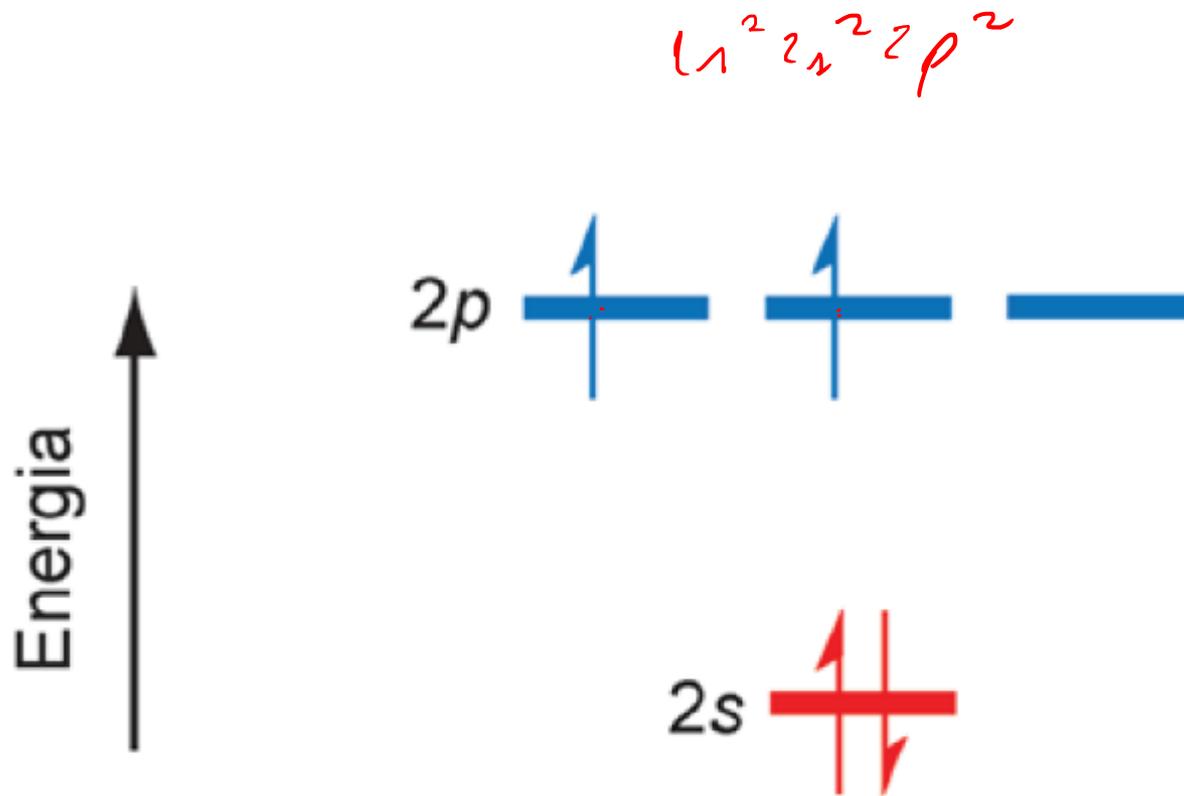


**Figura 3.7** A hibridização  $sp$  envolve a mistura dos orbitais  $s$  e  $p_z$  em um átomo, formando dois orbitais híbridos  $sp$ . Os pontos negros representam as posições dos núcleos.

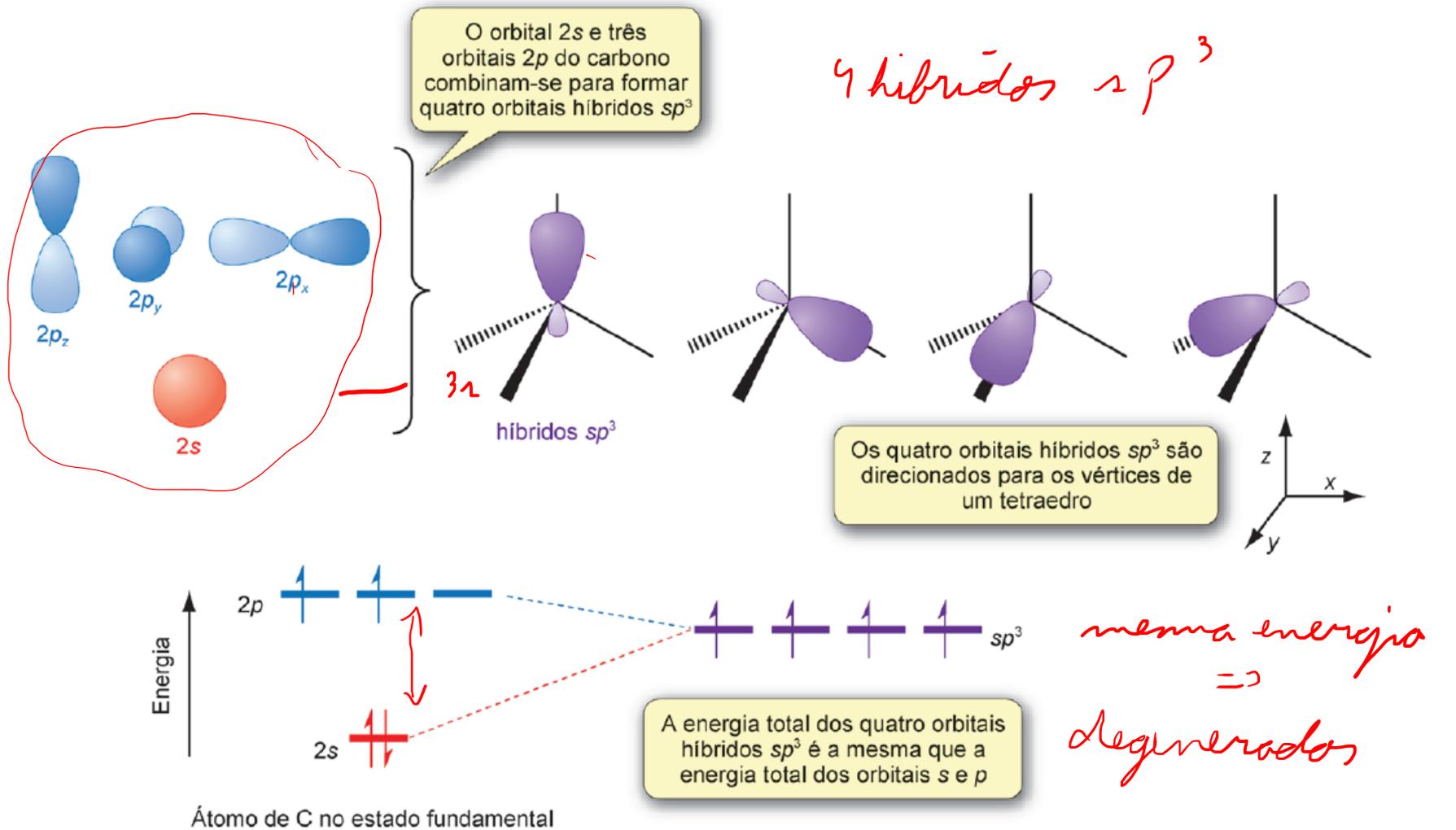
# Hibridização



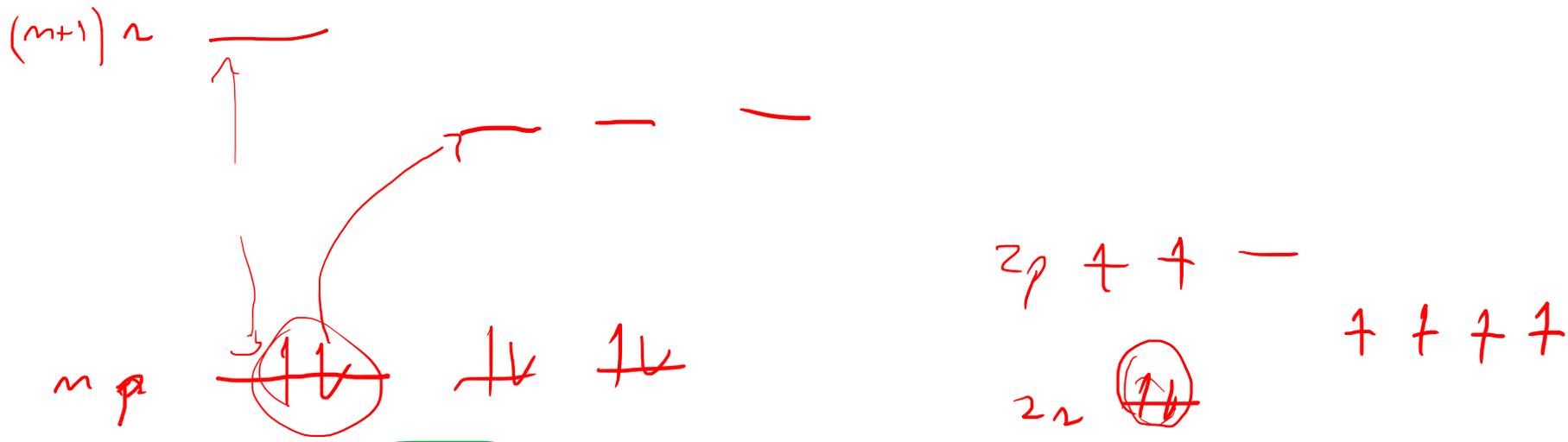
**Figura 3.8** A teoria da ligação de valência prevê que a tripla ligação no  $N_2$  consiste em uma ligação  $\sigma$  e duas ligações  $\pi$ .



**Figura 4.26** O estado eletrônico fundamental de um átomo de carbono.



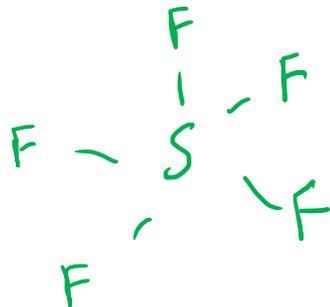
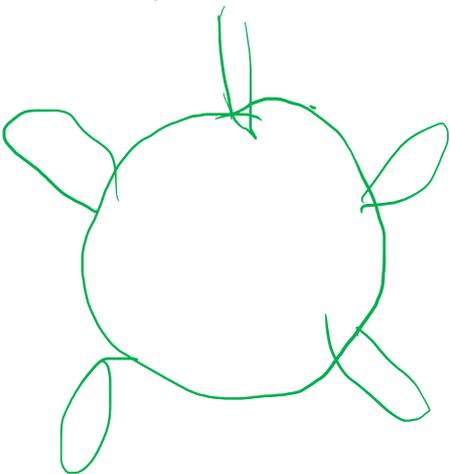
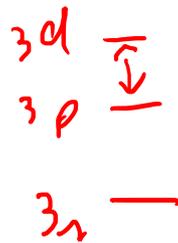
**Figura 4.27** Hibridização  $sp^3$  para o carbono. Os quatro orbitais híbridos  $sp^3$  têm um lóbulo maior que o outro e são direcionados do centro de um tetraedro para os quatro vértices.



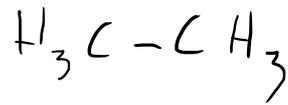
Hipervalência



hibridização



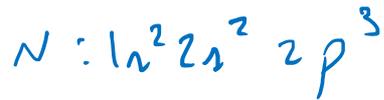
# Hibridização



$sp^3 \Rightarrow C: 2s + 2p_x, 2p_y, 2p_z \Rightarrow 4 \times sp^3$  tetraédrica

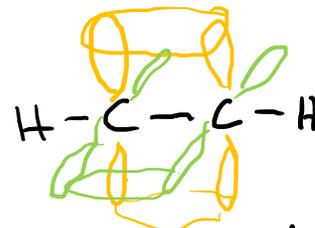
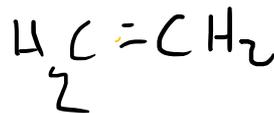
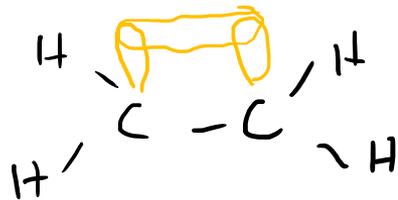
$N: 2s + 2p_x, 2p_y, 2p_z \Rightarrow 4 \times sp^3$

piramidal



$sp^2: C \quad 3 \times sp^2 + 1 \times p_y$

trigonal plano

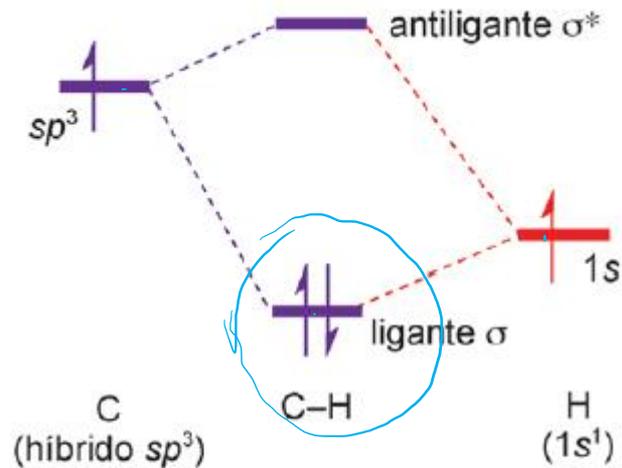


$sp \quad C \quad 2 \times sp + 1 \times p_x + 1 \times p_y$



linear

atômicos *molecular* atômicos



**Figura 4.28** A interação entre um híbrido  $sp^3$  do carbono e um orbital  $1s$  do hidrogênio leva a um orbital ligante  $\sigma$ , que é preenchido, e um orbital antiligante  $\sigma^*$ , que é vazio.

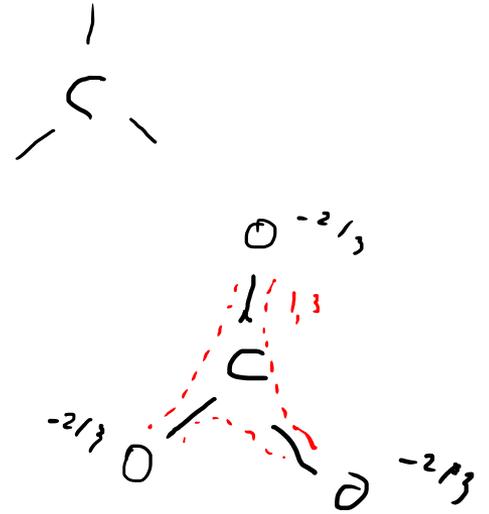
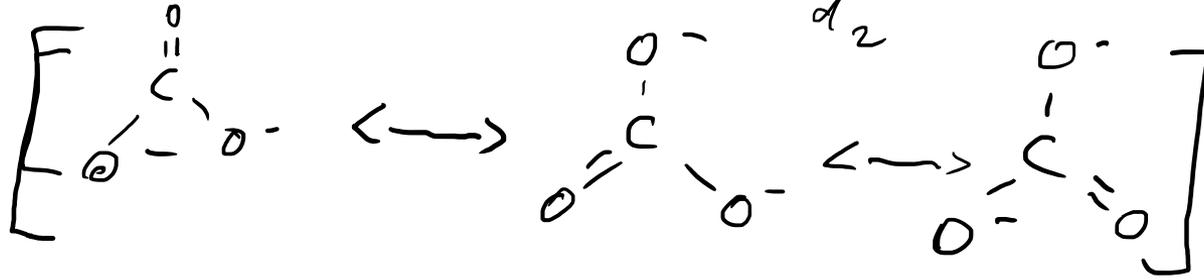
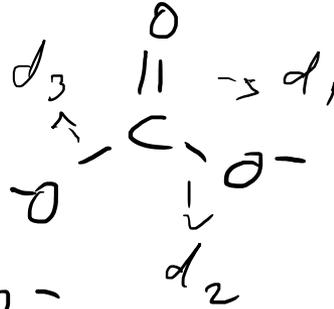
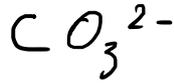
Resonância

$$d_1 = d_2 = d_3$$

D

$\rightleftharpoons$  eq. quim.  
 $\longleftrightarrow$  reson.

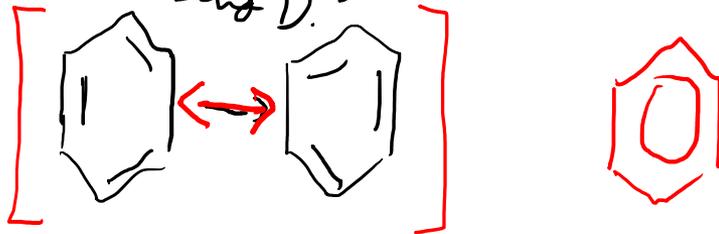
Lewis

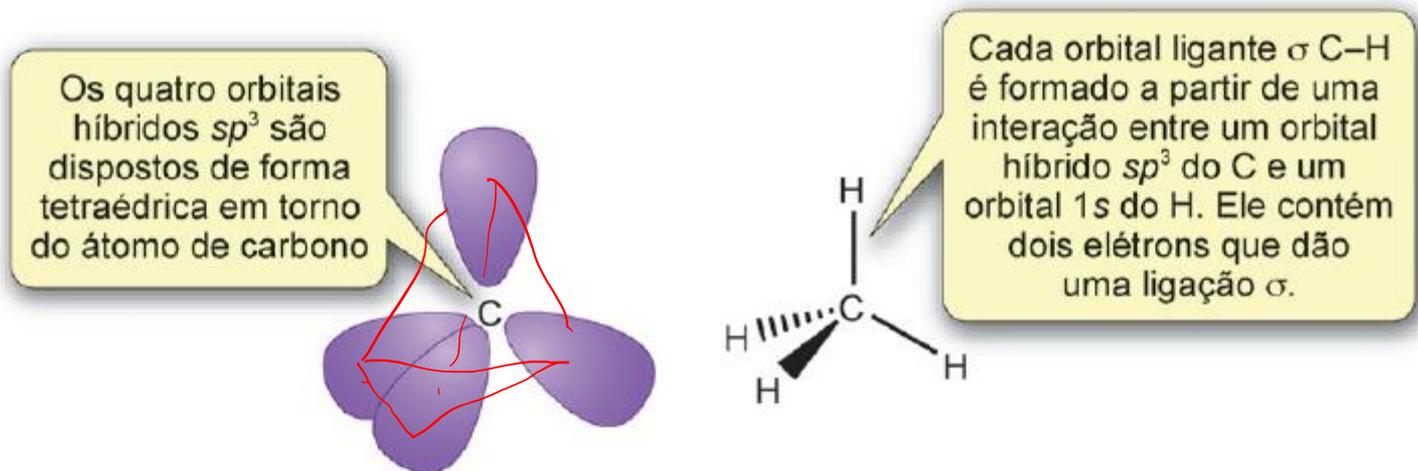


6 ligações iguais e  
mesmo D.

mula = [cavalo  $\longleftrightarrow$  burro]

Benzeno:

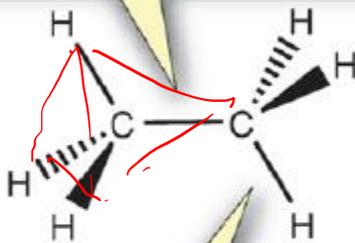




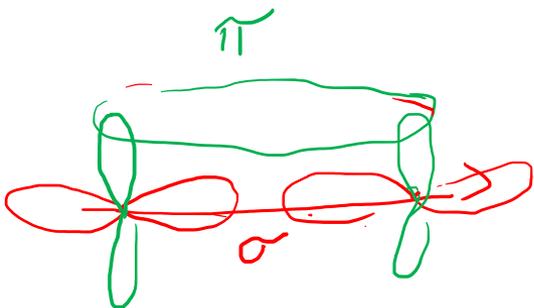
**Figura 4.29** A formação de cada uma das quatro ligações  $\sigma$  do metano resulta da interação entre um orbital híbrido  $sp^3$  do carbono e um orbital  $1s$  do hidrogênio.

$\sigma$   
 $\pi$

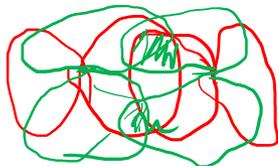
O orbital ligante  $\sigma$  C–C é formado a partir de uma interação entre dois orbitais híbridos  $sp^3$  do C. Ele contém dois elétrons dando uma ligação  $\sigma$



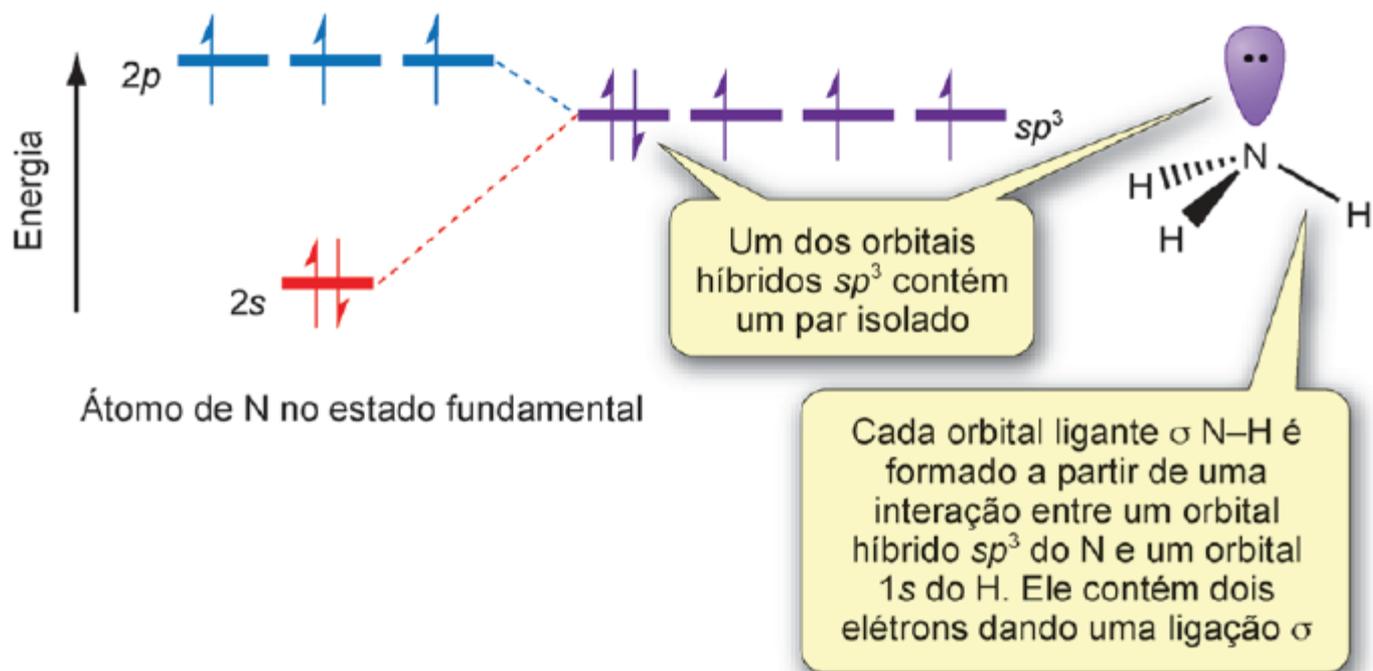
Cada orbital ligante  $\sigma$  C–H é formado a partir de uma interação entre um orbital híbrido  $sp^3$  do C e um orbital 1s do H. Ele contém dois elétrons dando uma ligação  $\sigma$



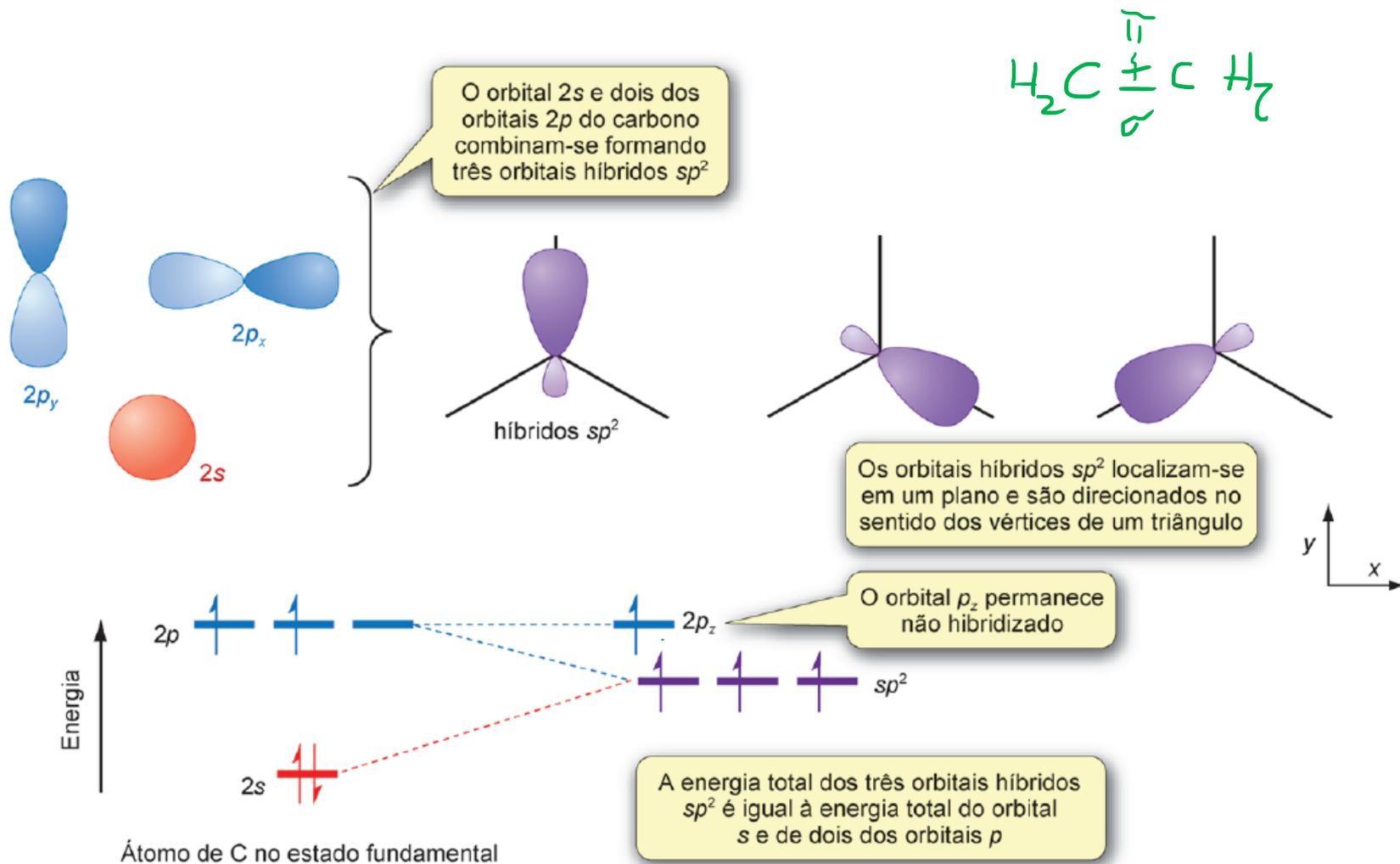
$\sigma$   
sobreposição  
"overlap" de  
orbital



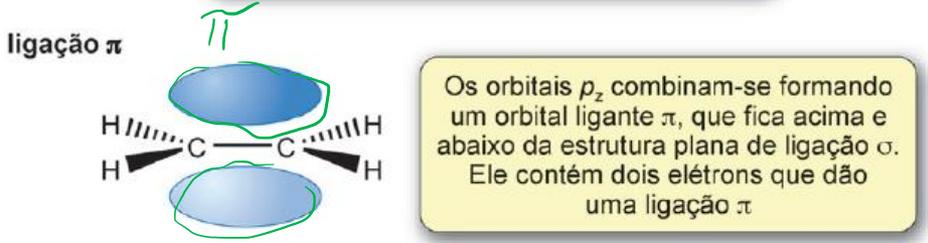
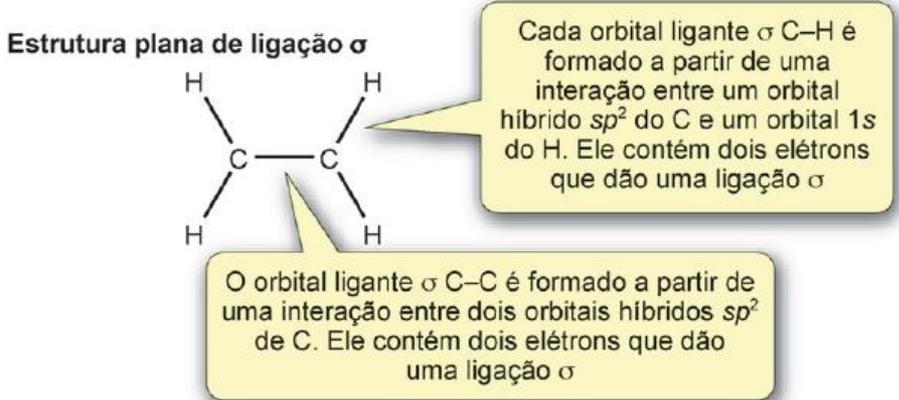
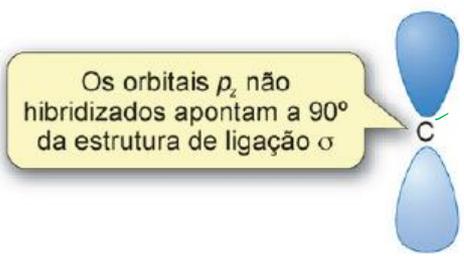
**Figura 4.30** As ligações no etano. Ambos os átomos de carbono estão em ambientes tetraédricos, o que é condizente com a hibridização  $sp^3$ .



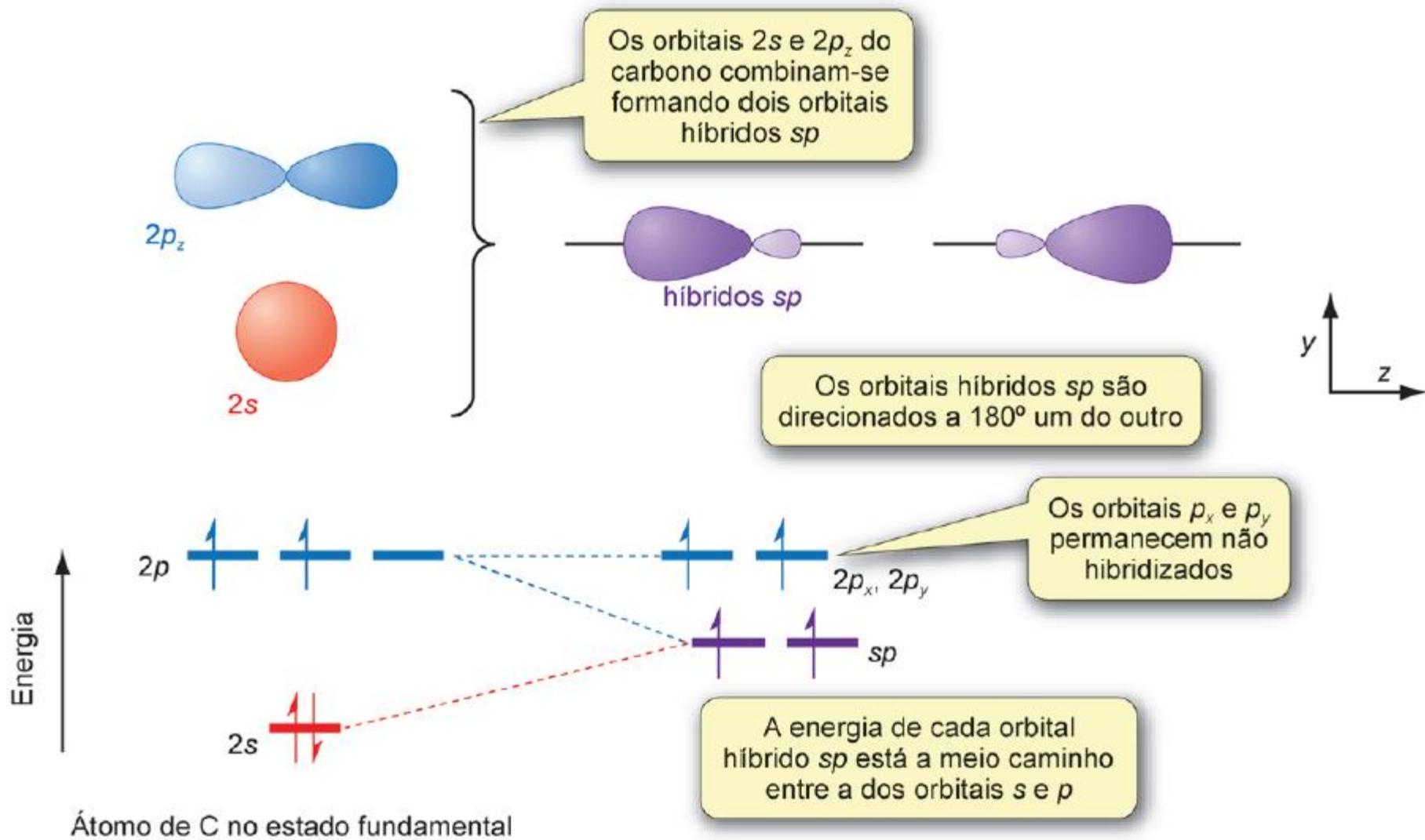
**Figura 4.31** Na amônia há três ligações  $\sigma$  formadas das interações entre os orbitais híbridos  $sp^3$  de nitrogênio com orbitais 1s do hidrogênio. O quarto orbital híbrido  $sp^3$  contém um par isolado de elétrons.



**Figura 4.32** Hibridização  $sp^2$  no carbono. Os três orbitais híbridos  $sp^2$  são direcionados do centro de um triângulo para os três vértices.



**Figura 4.33** A ligação no eteno. A dupla ligação C=C consiste em uma ligação  $\sigma$  e uma ligação  $\pi$ .



**Figura 4.34** Hibridização  $sp$  para o carbono. Os dois orbitais híbridos  $sp$  são direcionados a  $180^\circ$  um do outro.

ordem = 3

Os dois orbitais híbridos  $sp$  apontam a  $180^\circ$  um do outro



Os orbitais  $p_x$  e  $p_y$  não hibridizados apontam a  $90^\circ$  da estrutura de ligação  $\sigma$



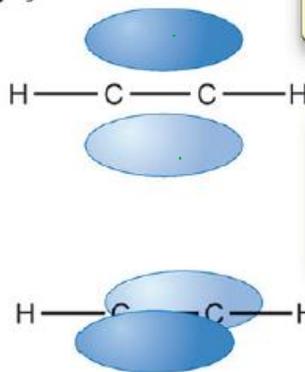
Cada orbital ligante  $\sigma$  C-H é formado a partir de uma interação entre um orbital híbrido  $sp$  do C e um orbital  $1s$  do H. Ele contém dois elétrons que dão uma ligação  $\sigma$

Estrutura linear de ligação  $\sigma$



O orbital ligante  $\sigma$  C-C é formado a partir de uma interação entre dois orbitais híbridos  $sp$  de C. Ele contém dois elétrons que dão uma ligação  $\sigma$

ligações  $\pi$

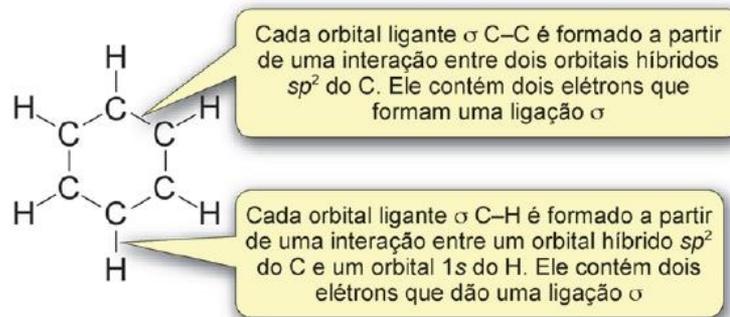


Os pares de orbitais  $p_x$  e  $p_y$  combinam-se formando dois orbitais ligantes  $\pi$ . Ambos contêm dois elétrons que dão duas ligações  $\pi$

**Figura 4.35** A ligação no etino. A tripla ligação C=C compreende uma ligação  $\sigma$  e duas ligações  $\pi$ .

linear

**Figura 4.36** A estrutura plana de ligações  $\sigma$  no benzeno.



$$H_2: \psi_{H_2} = \phi_{H_A(1)} \cdot \phi_{H_B(2)} + \phi_{H_A(2)} \cdot \phi_{H_B(1)} + \underbrace{\lambda}_{\lambda} \phi_{H_A(1)} \cdot \phi_{H_A(2)} + \underbrace{\lambda}_{\lambda} \phi_{H_B(1)} \cdot \phi_{H_B(2)}$$

$$HF: [H-F \leftrightarrow \underbrace{H^+F^-} \leftrightarrow \underbrace{H^-F^+}]$$

$$\psi_{HF} = \phi_H(1) \cdot \phi_F(2) + \phi_H(2) \cdot \phi_F(1) + \underbrace{\alpha}_{\alpha} \phi_F(1) \cdot \phi_F(2) + \underbrace{\gamma}_{\gamma} \phi_H(1) \cdot \phi_H(2)$$

$\alpha, \gamma$  const  $\alpha \gg \gamma$ .

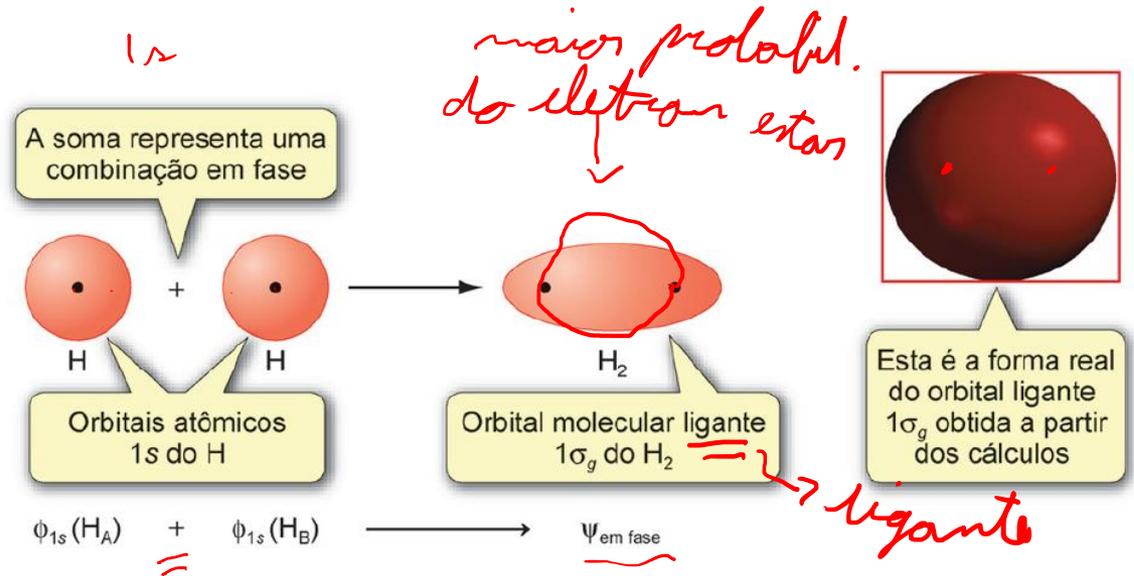
# Teoria do Orbital Molecular

- Nessa abordagem, os orbitais atômicos de uma molécula combinam-se, formando um conjunto de orbitais moleculares que são espalhados sobre toda a molécula.
- São chamados orbitais deslocalizados.
- Os orbitais moleculares são uma propriedade da molécula como um todo, e os elétrons da molécula ficam distribuídos dentro desses orbitais.

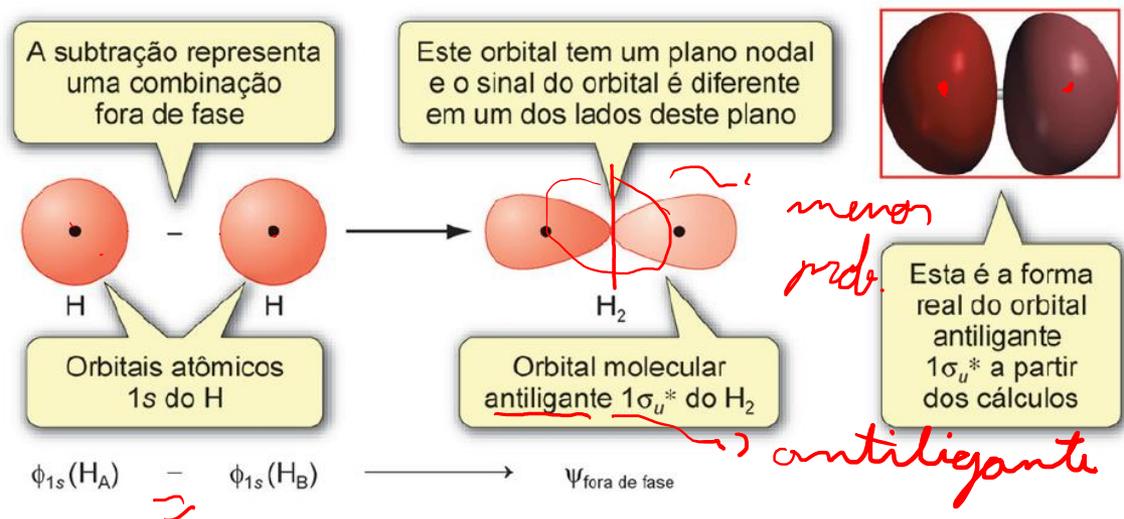
# Teoria do Orbital Molecular

$H_2$

**Figura 3.9** Superfície de contorno para a combinação em fase de dois orbitais 1s do hidrogênio. Os pontos negros representam as posições dos núcleos. A superfície de contorno contém 95% da densidade eletrônica.



**Figura 3.10** Superfície de contorno para a combinação fora de fase de dois orbitais 1s do hidrogênio.



T.O.M,

Orbital molecular = combinação linear dos orbit. atômicos

M.O. - L.C.A.O.

Cyros. orbital:  $\Psi(1, 2, 3 \dots N) = \Psi(1) \cdot \Psi(2) \cdot \Psi(3) \dots \Psi(N)$

$\Psi(\text{M.O.}) = \text{LCAO}(\phi)$

Ondas  $\Rightarrow$  interferências construtivas e destrutivas

— // —

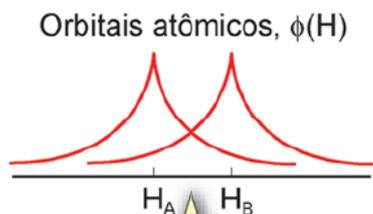
$H_2$

$$\Psi_{\text{em fase}} = \phi_{12}(H_A) + \phi_{12}(H_B)$$

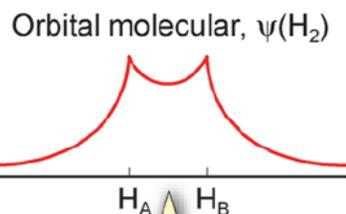
$$\Psi_{\text{fora fase}} = \phi_{12}(H_A) - \phi_{12}(H_B)$$

# Teoria do Orbital Molecular

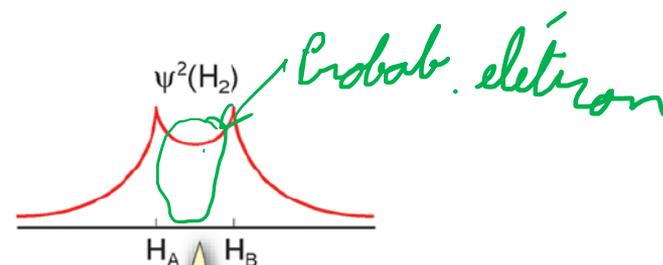
## (a) Combinação em fase



As funções de onda radiais para dois orbitais 1s do hidrogênio

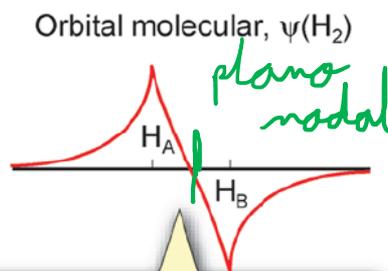
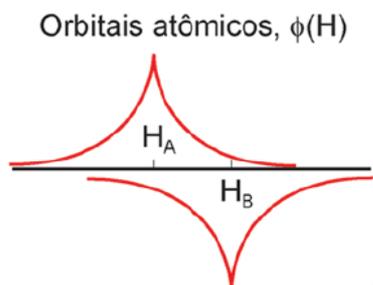


Combinação em fase,  $\phi_{1s}(H_A) + \phi_{1s}(H_B)$

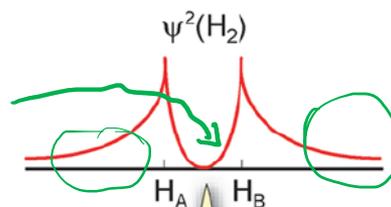


Aumento da probabilidade de encontrar os elétrons entre os núcleos

## (b) Combinação fora de fase



Combinação fora de fase,  $\phi_{1s}(H_A) - \phi_{1s}(H_B)$ , que é igual a  $\phi_{1s}(H_A) + (-\phi_{1s}(H_B))$



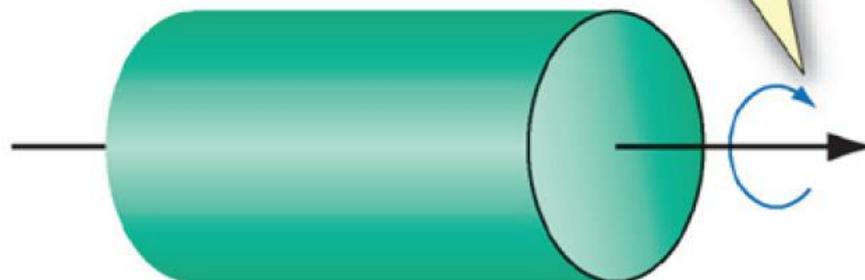
Redução da probabilidade de encontrar os elétrons entre os núcleos

**Figura 3.11** As funções de onda radiais para dois orbitais 1s do hidrogênio combinadas em (a) um modo em fase e (b) um modo fora de fase.

# Teoria do Orbital Molecular

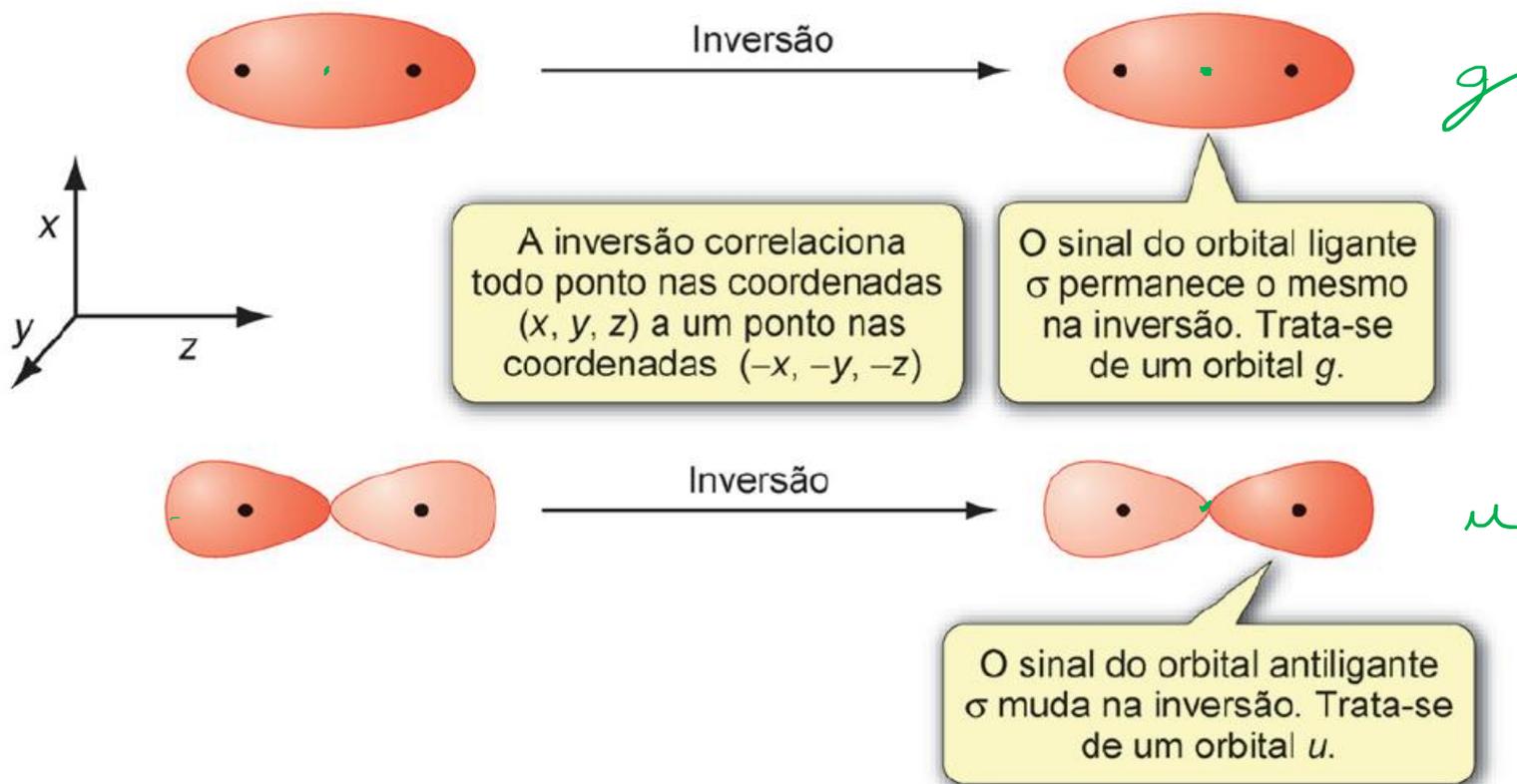
Fig.  $\sigma$

Um cilindro tem simetria  $\sigma$ .  
A forma é inalterada pela  
rotação em torno do eixo  
que é mostrado na figura



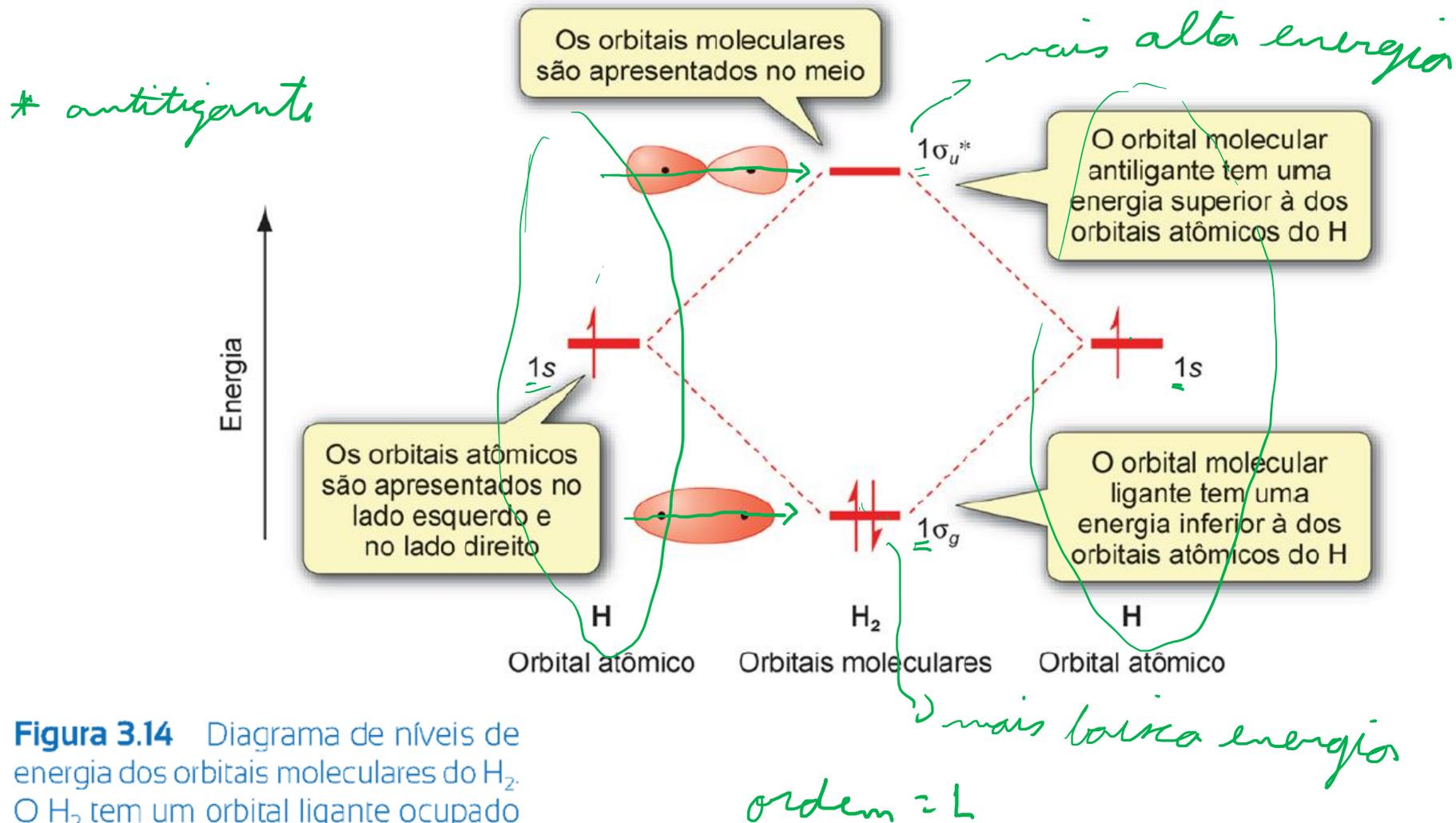
**Figura 3.12** Um orbital  $\sigma$ , parecido com o cilindro da ilustração, fica inalterado quando sofre rotação de qualquer ângulo em torno do eixo internuclear.

# Teoria do Orbital Molecular



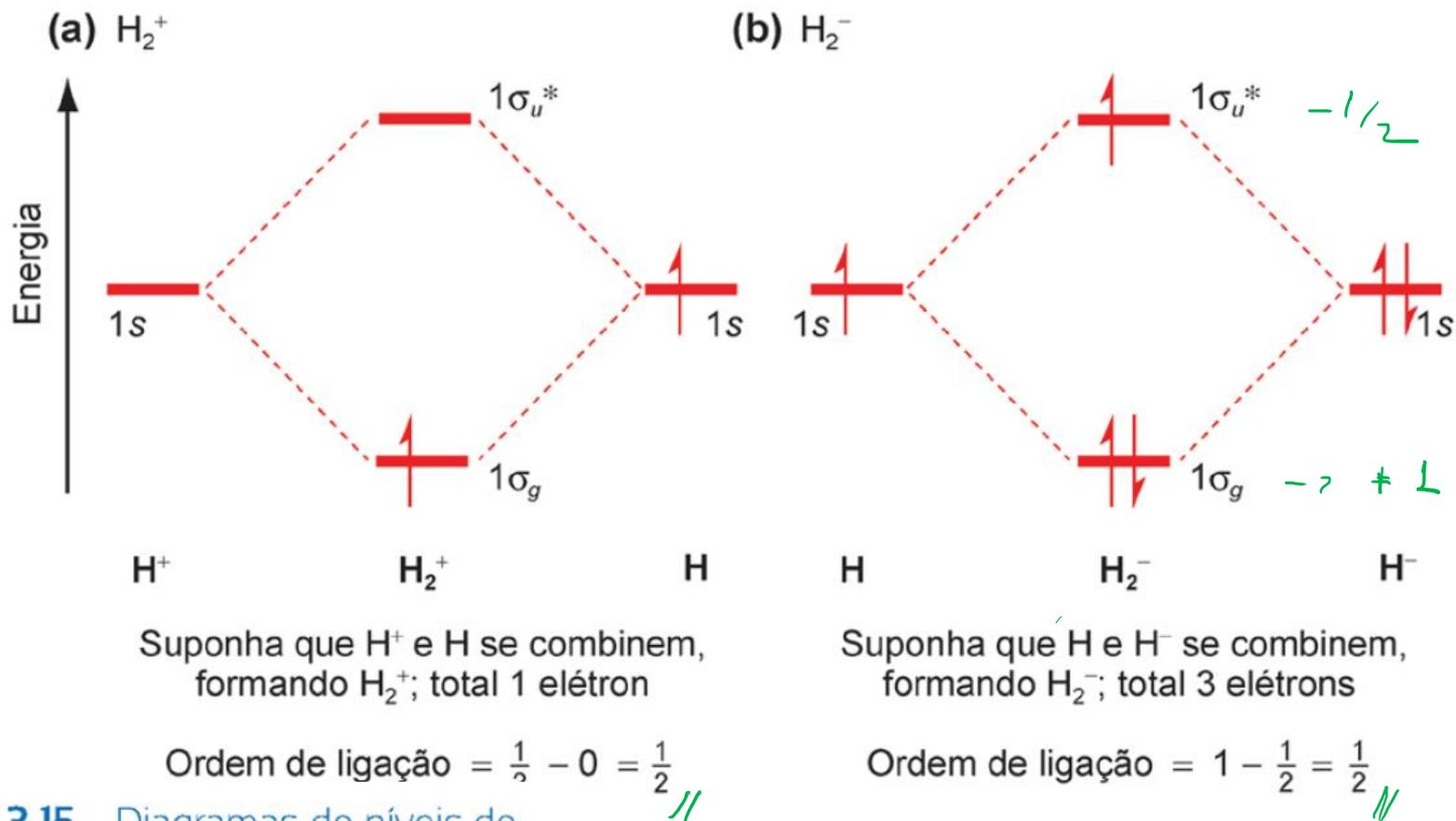
**Figura 3.13** Na inversão, o sinal (fase) de um orbital  $g$  permanece o mesmo, mas o de um orbital  $u$  muda.

# Teoria do Orbital Molecular



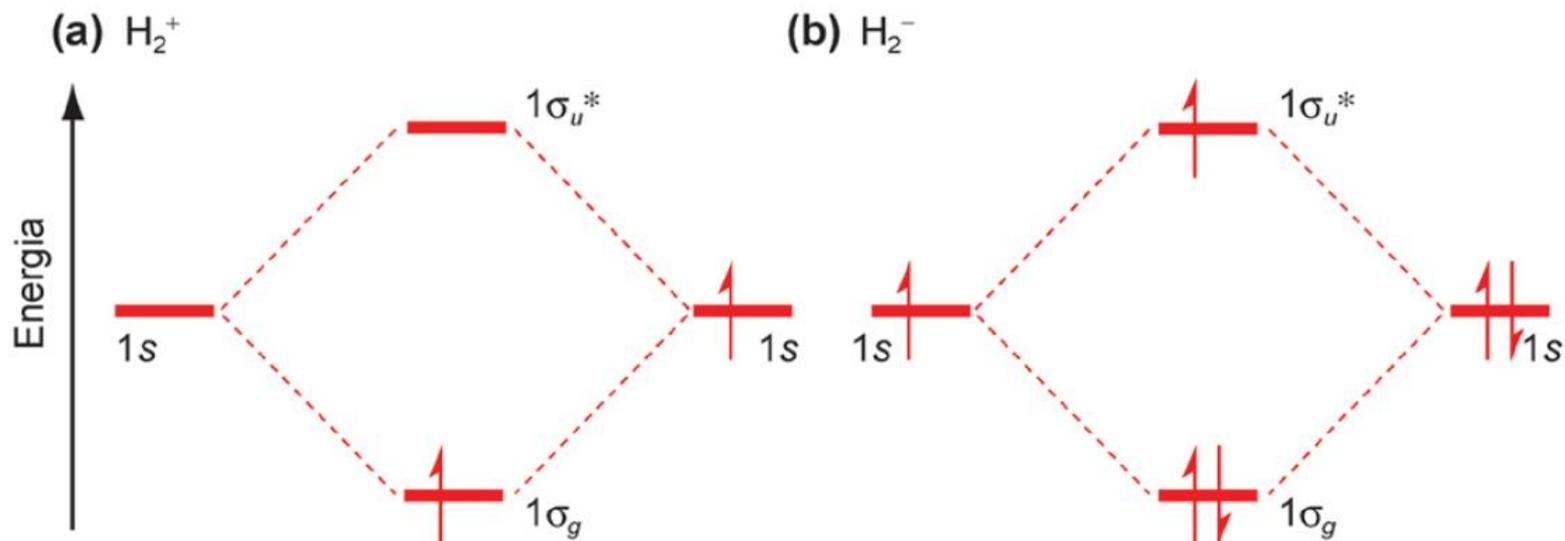
**Figura 3.14** Diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares do H<sub>2</sub>. O H<sub>2</sub> tem um orbital ligante ocupado e um orbital antiligante vazio, assim a ordem de ligação do H<sub>2</sub> é 1.

# Teoria do Orbital Molecular



**Figura 3.15** Diagramas de níveis de energia dos orbitais moleculares do (a)  $H_2^+$  e (b)  $H_2^-$ .

# Teoria do Orbital Molecular

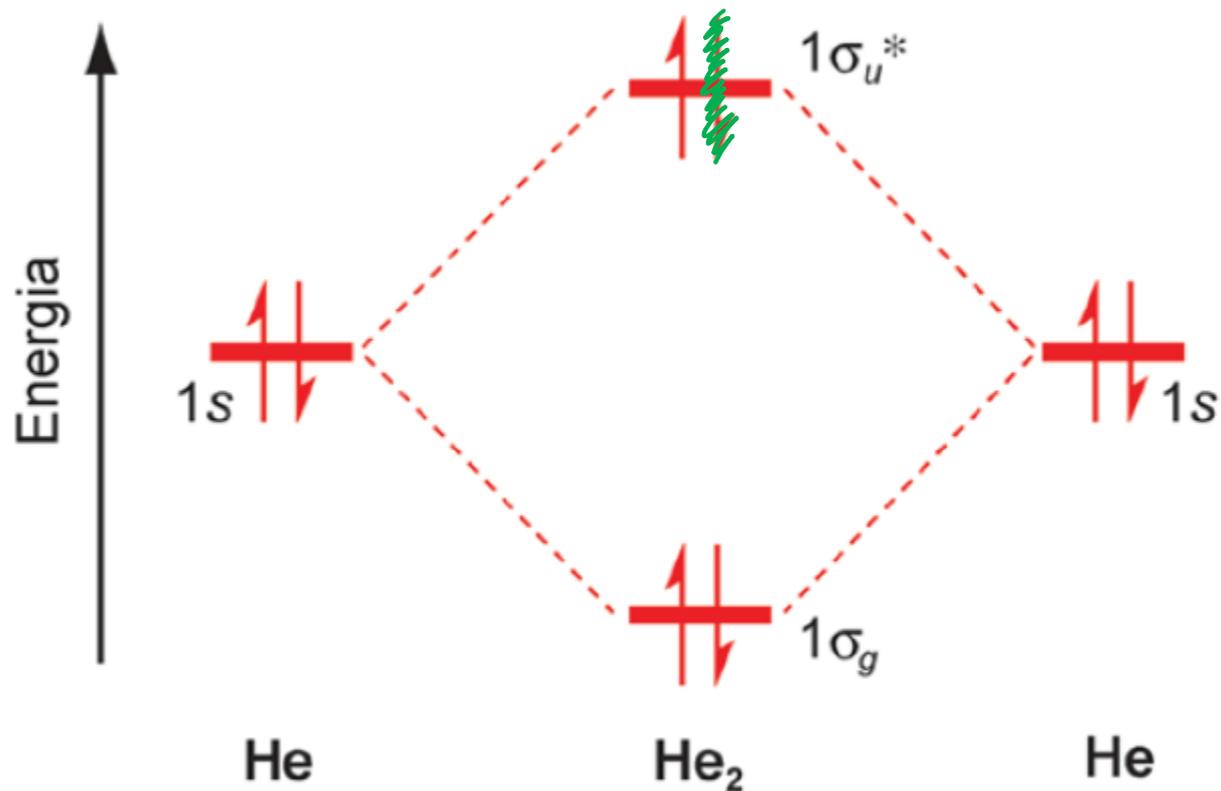


**Tabela 3.2** Propriedades do  $H_2^+$  e  $H_2$

	Ordem de ligação	$D/\text{kJ mol}^{-1}$	Comprimento de ligação/pm	Propriedades magnéticas
$H_2^+$	$\frac{1}{2}$	+256	105,2	Paramagnético
$H_2$	1	+435,8	74,1	Diamagnético

# Teoria do Orbital Molecular

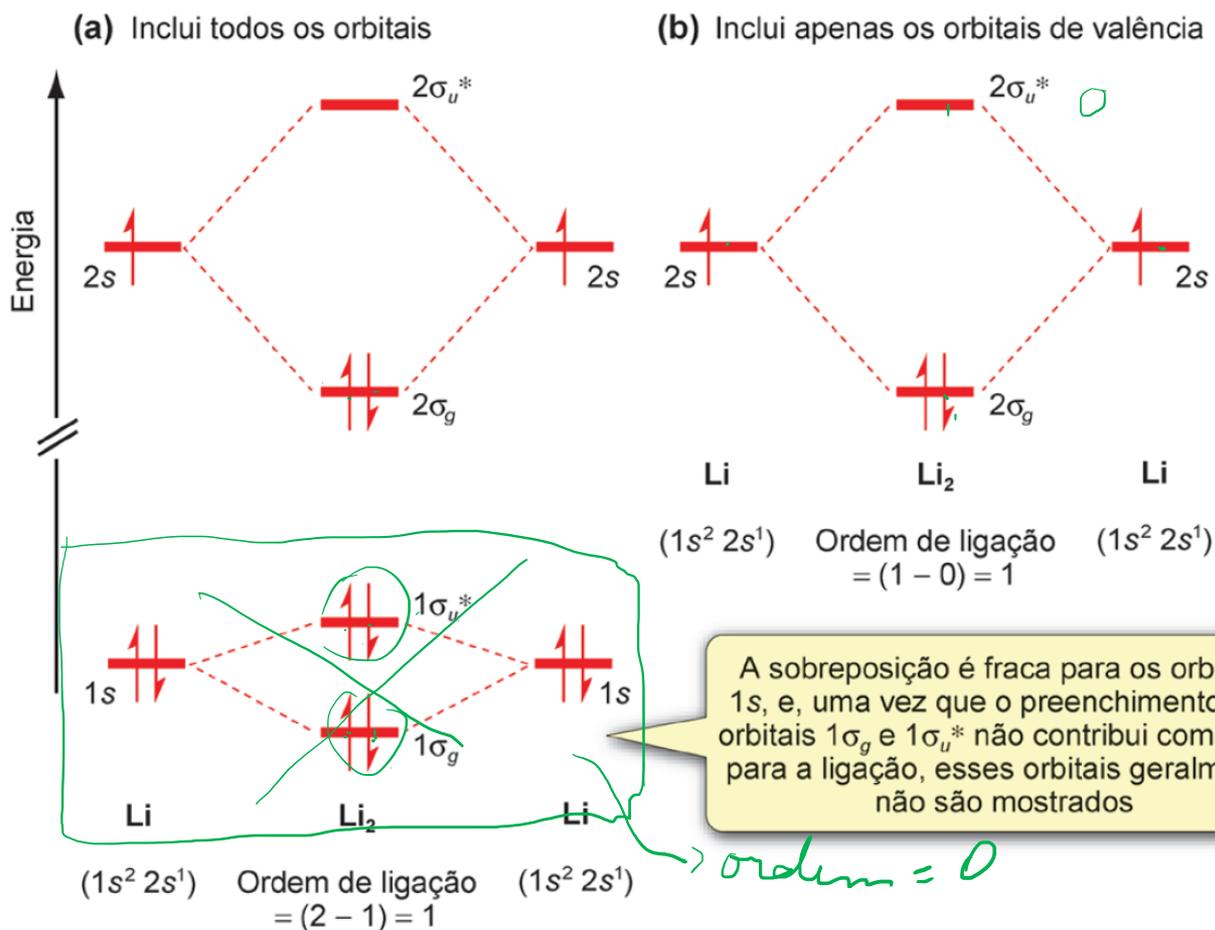
$\text{He}_2^+$   
ordem = 1/2



$$\text{Ordem de ligação} = (1 - 1) = 0$$

**Figura 3.16** Diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares do  $\text{He}_2$ . O  $\text{He}_2$  tem ordem de ligação zero, de modo que ele não existe.

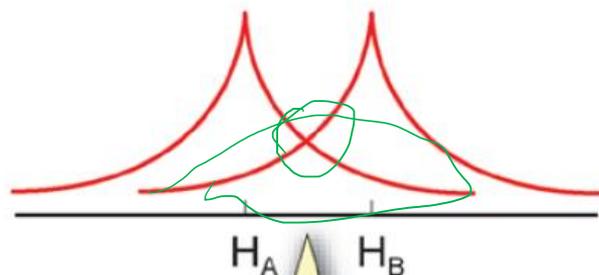
# Teoria do Orbital Molecular



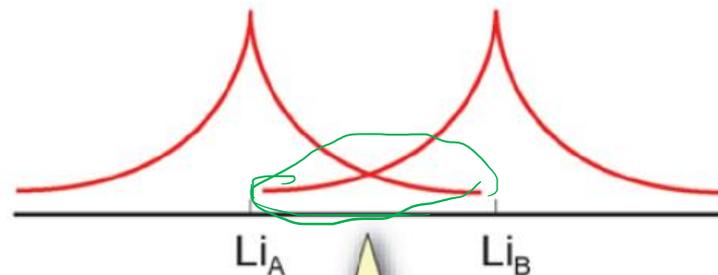
**Figura 3.17** O diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares do Li<sub>2</sub>, que tem uma ordem de ligação igual a 1. Em (a) são mostrados todos os orbitais moleculares, mas em (b) são omitidos os orbitais 1s e seus orbitais moleculares resultantes, uma vez que eles não fornecem nenhuma contribuição para a ligação.

A sobreposição é fraca para os orbitais 1s, e, uma vez que o preenchimento dos orbitais 1σ<sub>g</sub> e 1σ<sub>u</sub>\* não contribui com nada para a ligação, esses orbitais geralmente não são mostrados

# Teoria do Orbital Molecular



As funções de onda radiais para os dois orbitais 1s orbitais no  $H_2$ . O grau de sobreposição é alto, dando uma ligação forte



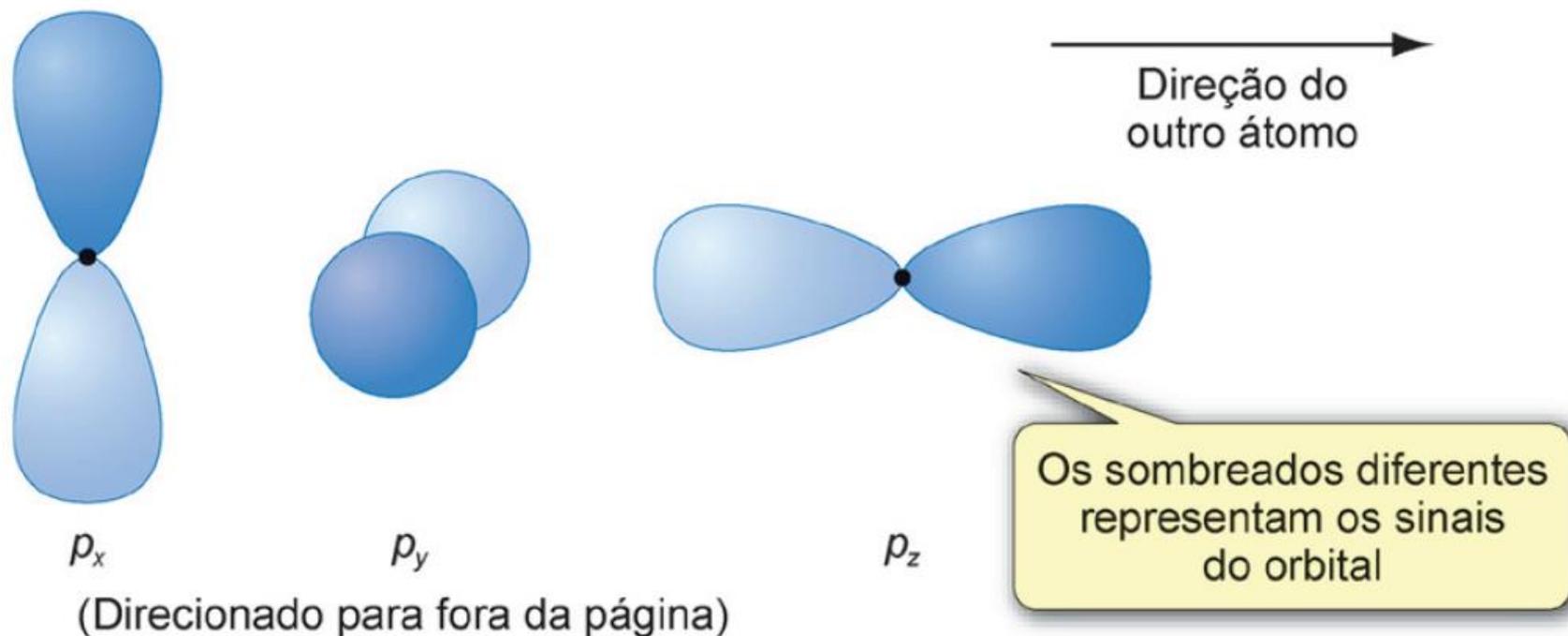
As funções de onda radiais para os dois orbitais 1s no  $Li_2$ . O grau de sobreposição é baixo, devido ao aumento da distância internuclear

**Figura 3.18** As interações entre os orbitais 1s no  $H_2$  e no  $Li_2$ .

**Tabela 3.1** Entalpias de dissociação de ligação,  $D$ , e comprimentos de ligação para algumas moléculas diatômicas homonucleares

	$D/\text{kJ mol}^{-1}$	Comprimento de ligação/pm
$\text{H}_2$	+435,8	74,1
$\text{Li}_2$	+105,0	267,3
$\text{Na}_2$	+74,8	307,9
$\text{K}_2$	+57,0	390,5
$\text{N}_2$	+944,8	109,8
$\text{P}_2$	+489,1	189,3
$\text{O}_2$	+498,4	120,7
$\text{S}_2$	+425,3	188,9
$\text{F}_2$	+158,7	141,2
$\text{Cl}_2$	+242,4	198,8
$\text{Br}_2$	+193,9	228,1
$\text{I}_2$	+152,3	266,6

# Teoria do Orbital Molecular

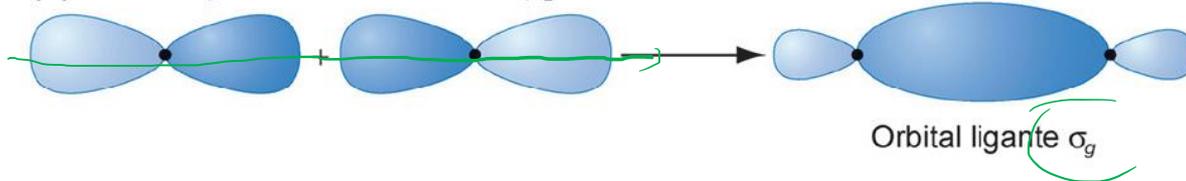


**Figura 3.19** Os três orbitais  $p$  apontam em diferentes direções. Em uma molécula diatômica, os orbitais  $p_z$  estão um na direção do outro.

# Teoria do Orbital Molecular

$p_z$  com  $p_z$  } simetria  $\sigma$

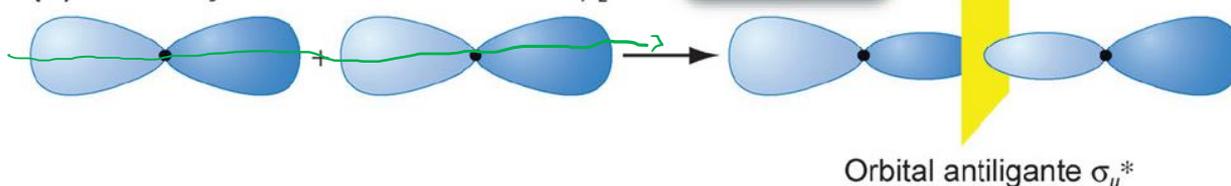
(a) Combinação em fase de orbitais  $p_z$



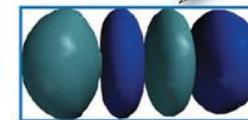
Esta é a forma real do orbital ligante  $\sigma_g$ , obtida através de cálculos



(b) Combinação fora de fase de orbitais  $p_z$

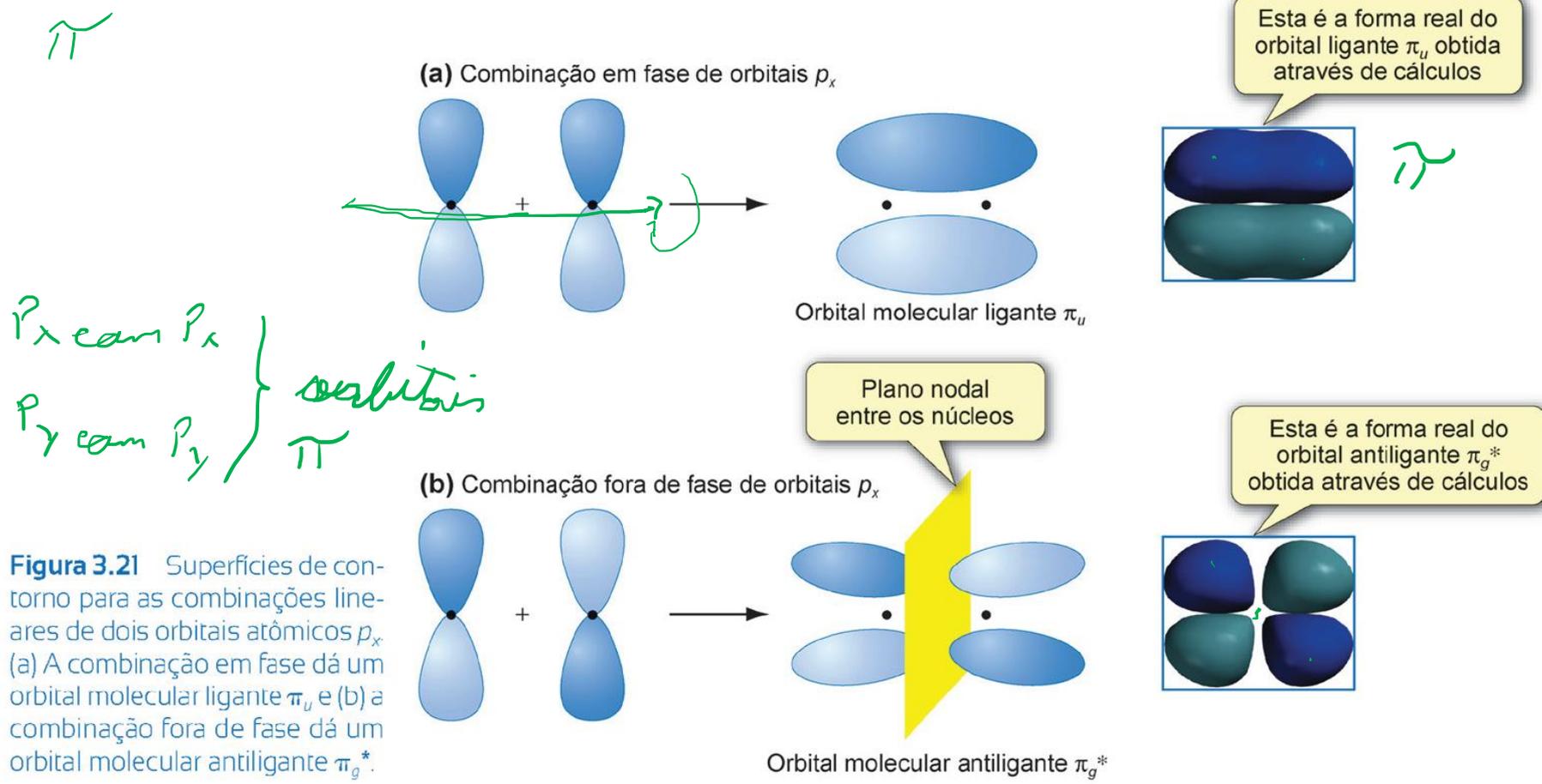


Esta é a forma real do orbital antiligante  $\sigma_u^*$ , obtida através de cálculos



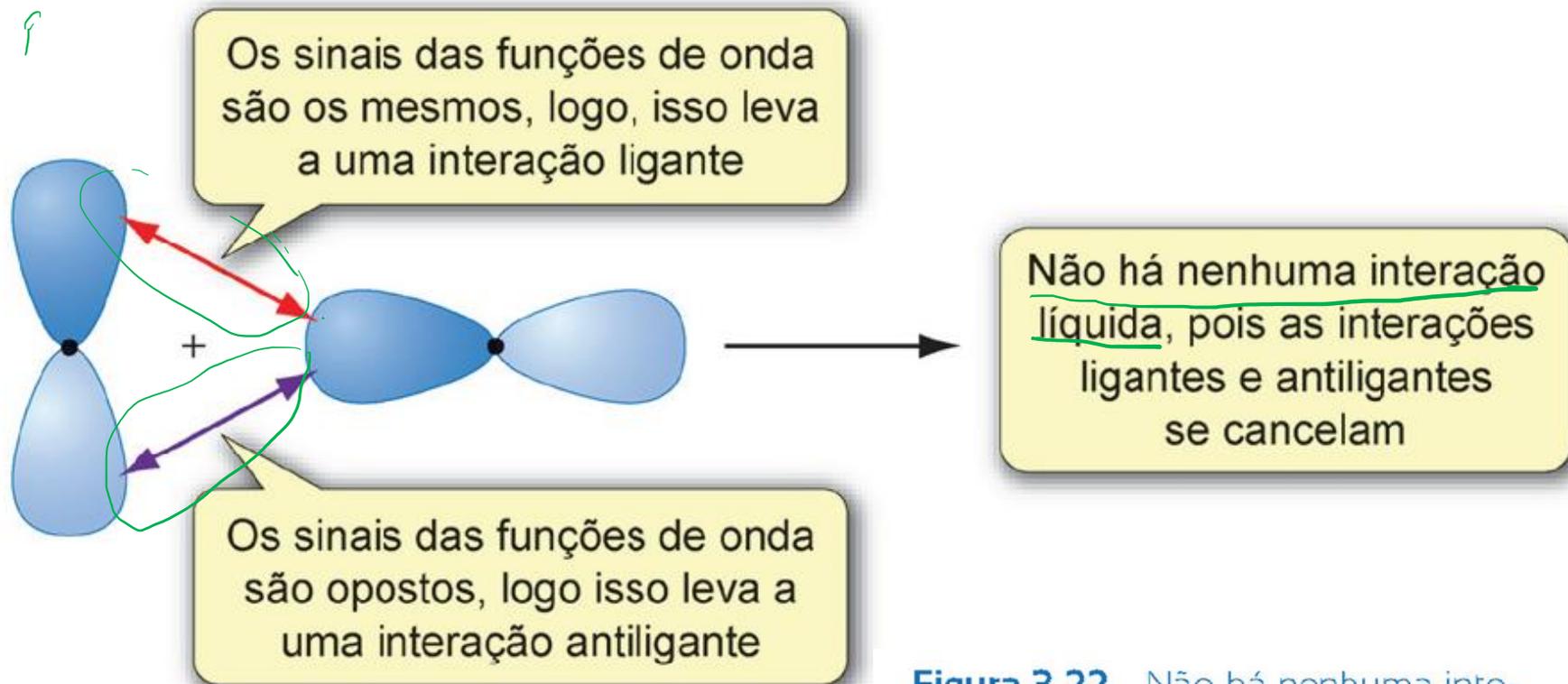
**Figura 3.20** Superfícies de contorno para as combinações lineares de dois orbitais atômicos  $p_z$ . (a) A combinação em fase produz um orbital ligante  $\sigma_g$  e (b) a combinação fora de fase produz um orbital antiligante  $\sigma_u^*$ .

# Teoria do Orbital Molecular



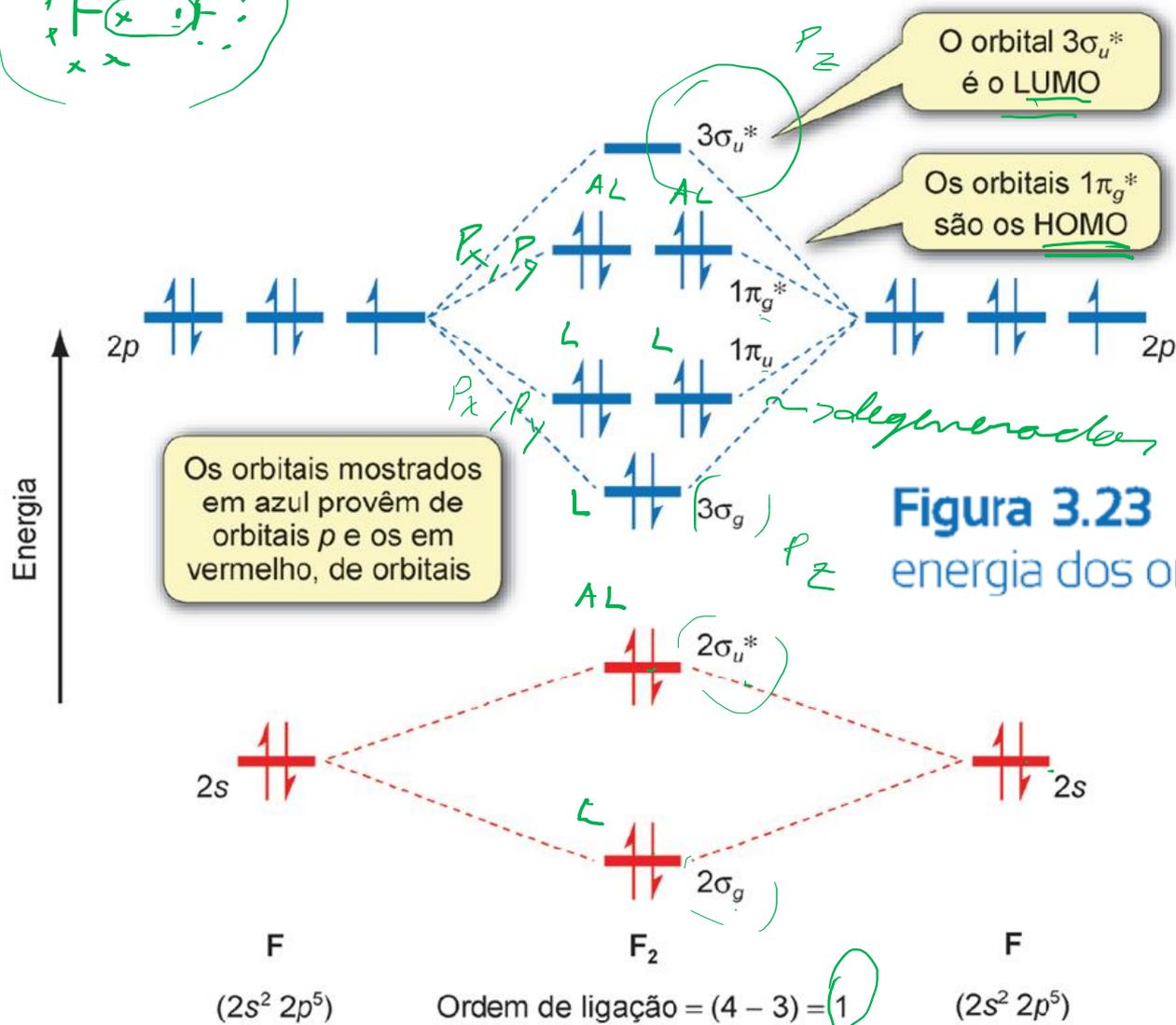
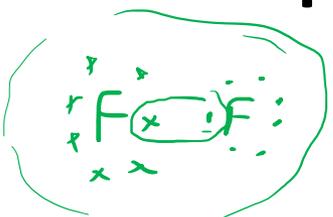
**Figura 3.21** Superfícies de contorno para as combinações lineares de dois orbitais atômicos  $p_x$  (a) A combinação em fase dá um orbital molecular ligante  $\pi_u$  e (b) a combinação fora de fase dá um orbital molecular antiligante  $\pi_g^*$ .

# Teoria do Orbital Molecular



**Figura 3.22** Não há nenhuma interação entre um orbital  $p_x$  e um orbital  $p_z$ , pois eles não têm a simetria correta. As interações ligantes e antiligantes se cancelam.

# Teoria do Orbital Molecular



*F<sub>2</sub>*  
 2. U. M. O.  
 ↳ mais baixa não ocupada  
 H. O. M. O.  
 mais alto ocupada

**Figura 3.23** Diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares do F<sub>2</sub>.

