

Ligação Covalente e Superposição de Orbitais

As estruturas de Lewis e o modelo VSEPR (RPENV) não explicam porque uma ligação se forma.

- Como podemos explicar as ligações e considerar as geometrias das moléculas usando orbitais atômicos?
- Como explicamos as ligações covalentes em termos da mecânica quântica?
- Quais são os orbitais envolvidos nas ligações?

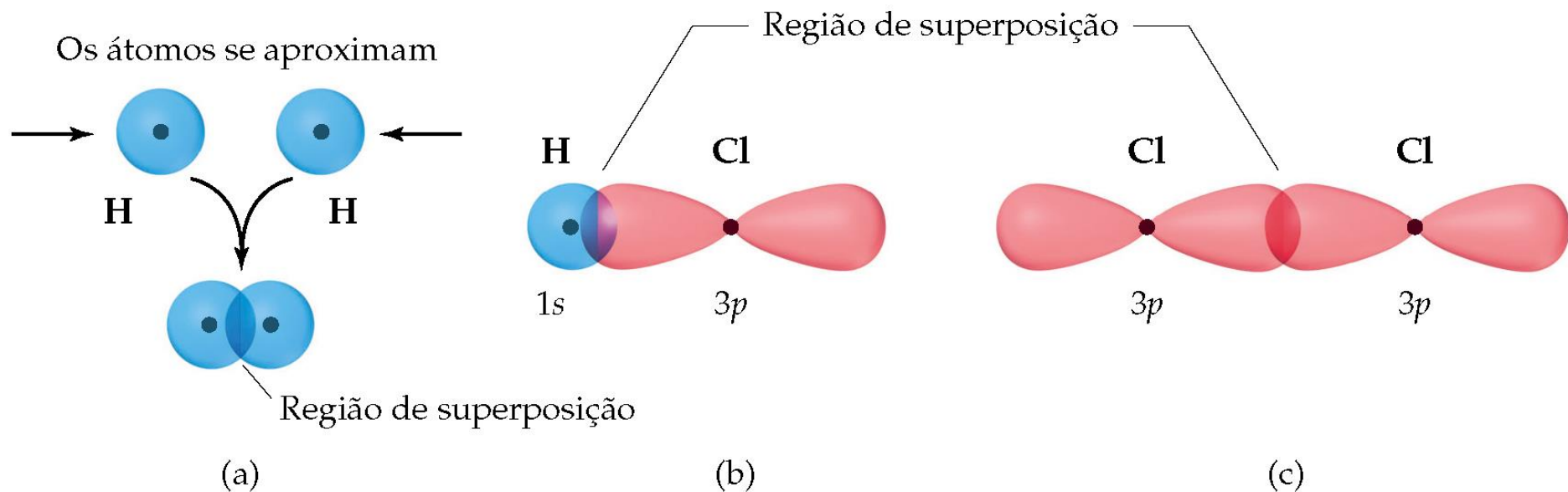
Ligação Covalente : Teoria da Ligação Valência (TLV)

- As ligações formam quando os orbitais nos átomos se superpõem.
- A superposição de orbitais permite que dois elétrons de spins contrários compartilhem um espaço comum entre os núcleos, formando a ligação covalente.

Ligação Covalente : Teoria da Ligação Valência (TLV)

- A região de superposição é uma região conveniente para dois elétrons devido as suas atrações pelos núcleos.
- Quanto maior a superposição entre dois orbitais, mais forte é a ligação formada.

Ligação Covalente e Superposição de Orbitais (TLV)



A ligação em H_2 resulta da superposição de dois orbitais $1s$ de dois átomos de hidrogênio

A ligação em HCl resulta da superposição de um orbital $1s$ e um dos lóbulos de um orbital $3p$ do Cl

A ligação em Cl_2 resulta da superposição de dois orbitais $3p$ de dois átomos de Cl

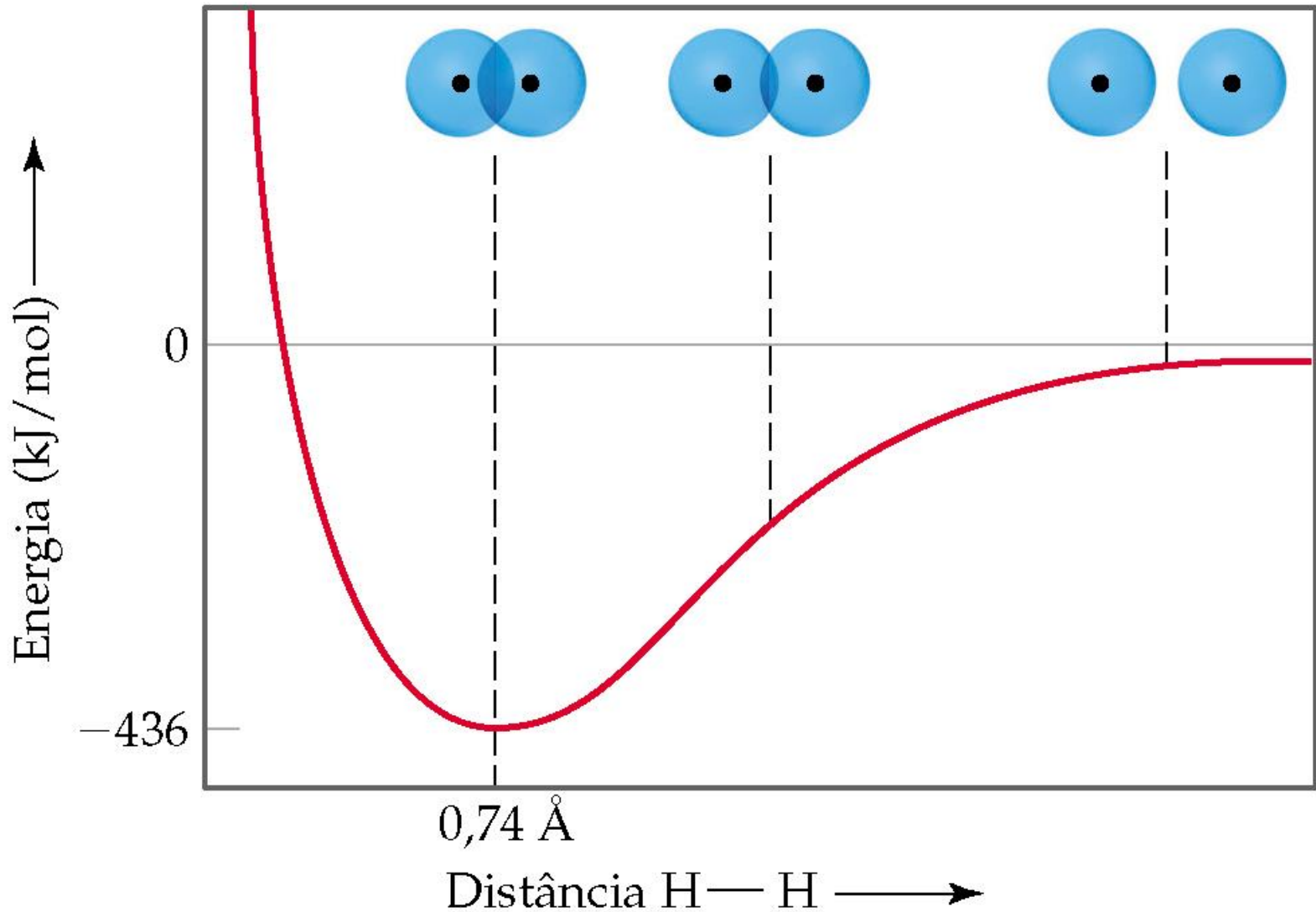
Ligação Covalente e Superposição de Orbitais (TLV)

- À medida que dois núcleos se aproximam, seus orbitais atômicos se superpõem.
- À medida que a distância entre os átomos diminui, a superposição entre seus orbitais $1s$ aumenta
- A uma determinada distância, a energia mínima é alcançada.
- A energia mínima corresponde à distância de ligação (ou comprimento de ligação).

Ligação Covalente e Superposição de Orbitais (TLV)

- Quando os dois átomos ficam mais próximos, seus núcleos começam a se repelir e a energia aumenta.
- A energia no ponto onde $E = -436 \text{ kJ/mol}$, corresponde à variação de energia para a formação da ligação H-H

A variação na energia potencial durante a formação da molécula de H_2 . A energia mínima a $0,74 \text{ \AA}$, representa o equilíbrio na distância de ligação



Orbitais Híbridos (TLV)

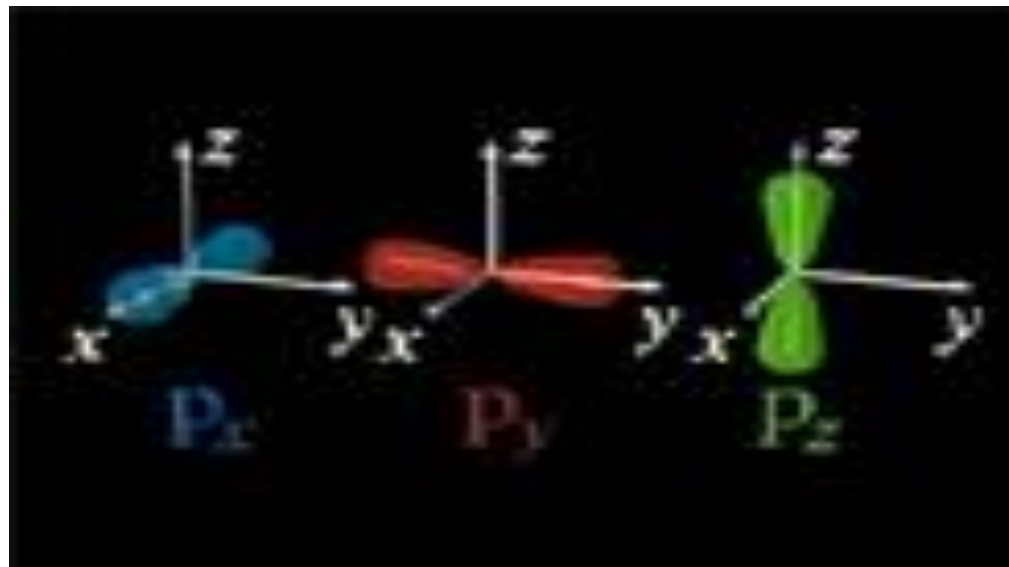
- Para estender as idéias da TLV às moléculas poliatômicas, devemos visualizar a combinação dos orbitais s e p, e algumas vezes d, para formar orbitais híbridos.
- Os orbitais híbridos podem acomodar pares não ligantes.
- Um modo particular de hibridação pode estar associado a cada uma das cinco formas comuns de arranjo.

Orbitais Híbridos (TLV)

- Os orbitais atômicos podem se misturar ou se **hibridizar** para adotarem uma geometria adequada para a ligação.
- A hibridização é determinada pelo arranjo.

Orbitais híbridos *sp*

- Considere a molécula de BeF_2 (sabe-se experimentalmente que ela existe):



Orbitais Híbridos (TLV)

Orbitais híbridos *sp*

- O Be tem uma configuração eletrônica $1s^2 2s^2$.
- Não existem elétrons desemparelhados disponíveis para ligações.
- Concluimos que os orbitais atômicos não são adequados para descreverem os orbitais nas moléculas.
- Sabemos que o ângulo de ligação F-Be-F é de 180° (teoria de RPENV).
- Sabemos também que um elétron de Be é compartilhado com cada um dos elétrons desemparelhados do F.

Orbitais Híbridos (TLV)

Orbitais híbridos *sp*

- Admitimos que os orbitais do Be na ligação Be-F estão distantes de 180° .
- Poderíamos promover um elétron do orbital $2s$ no Be para o orbital $2p$ para obtermos dois elétrons desemparelhados para a ligação.
- Mas a geometria ainda não está explicada.

Orbitais Híbridos (TLV)

Orbitais híbridos sp

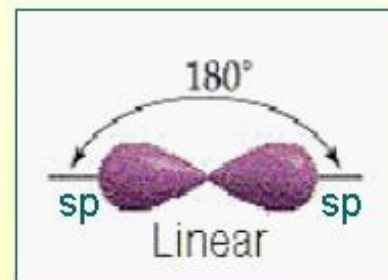
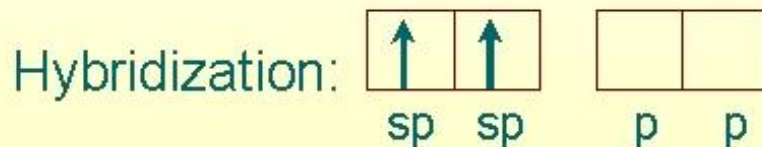
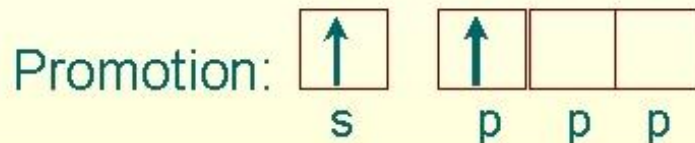
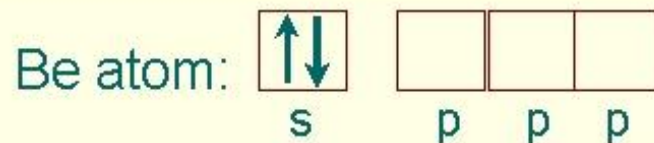
- Podemos solucionar o problema admitindo que o orbital $2s$ e um orbital $2p$ no Be misturam-se ou formam um orbital híbrido.
- O orbital híbrido que resulta da mistura de um orbital s e de um orbital p e é chamado de orbital híbrido sp .

Orbitais híbridos

Orbitais híbridos sp

sp Hybrid Orbitals in BeF_2

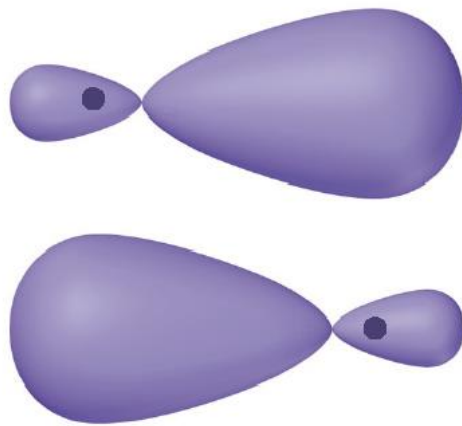
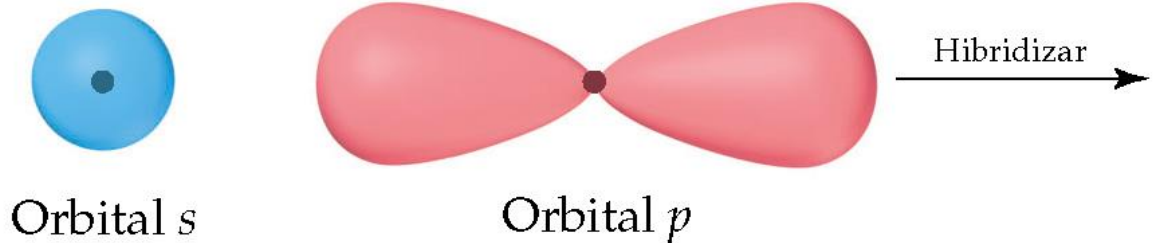
Linear geometry is achieved using two sp hybrid orbitals.



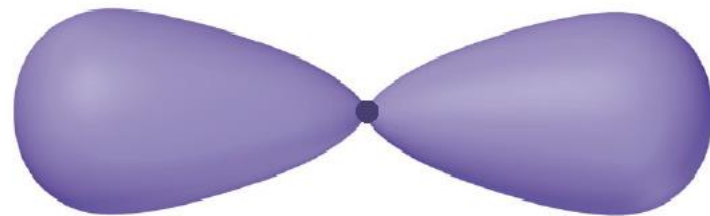
Orbitais híbridos

Orbitais híbridos sp

- Os lóbulos dos orbitais híbridos sp estão a 180° de distância entre si.



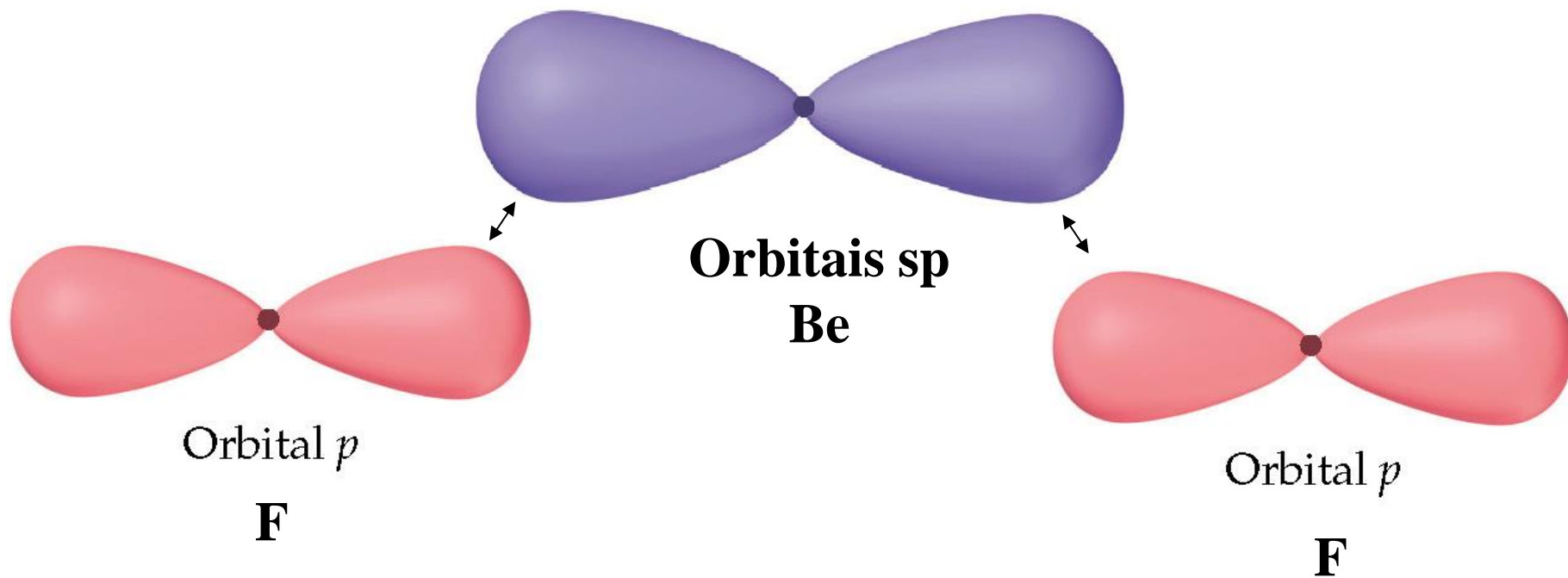
Dois orbitais híbridos sp



Orbitais híbridos sp mostrados juntos (apenas os lóbulos grandes)

Orbitais híbridos

Orbitais híbridos sp



Orbitais híbridos

Orbitais híbridos sp^2

Importante: quando misturamos “ n ” orbitais atômicos, devemos obter “ n ” orbitais híbridos.

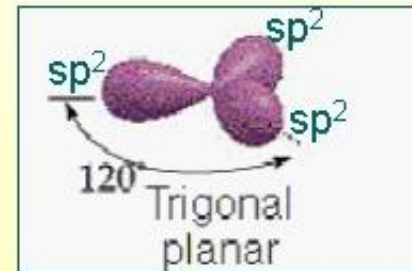
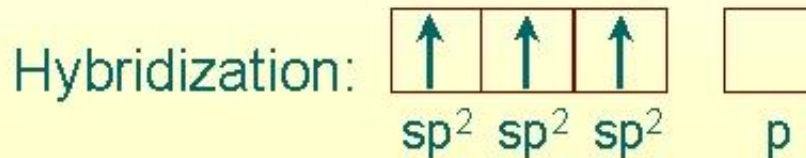
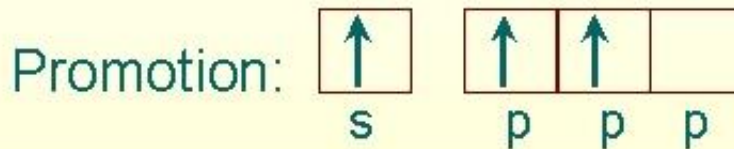
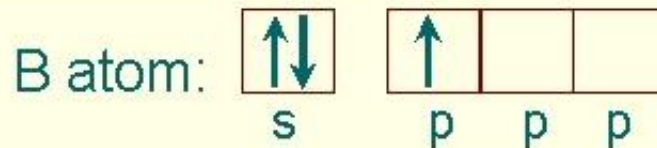
- Os orbitais híbridos sp^2 são formados com um orbital s e dois orbitais p .
- Os lóbulos grandes dos híbridos sp^2 encontram-se em um plano trigonal.
- Todas as moléculas com arranjos trigonais planos têm orbitais sp^2 no átomo central.

Orbitais híbridos

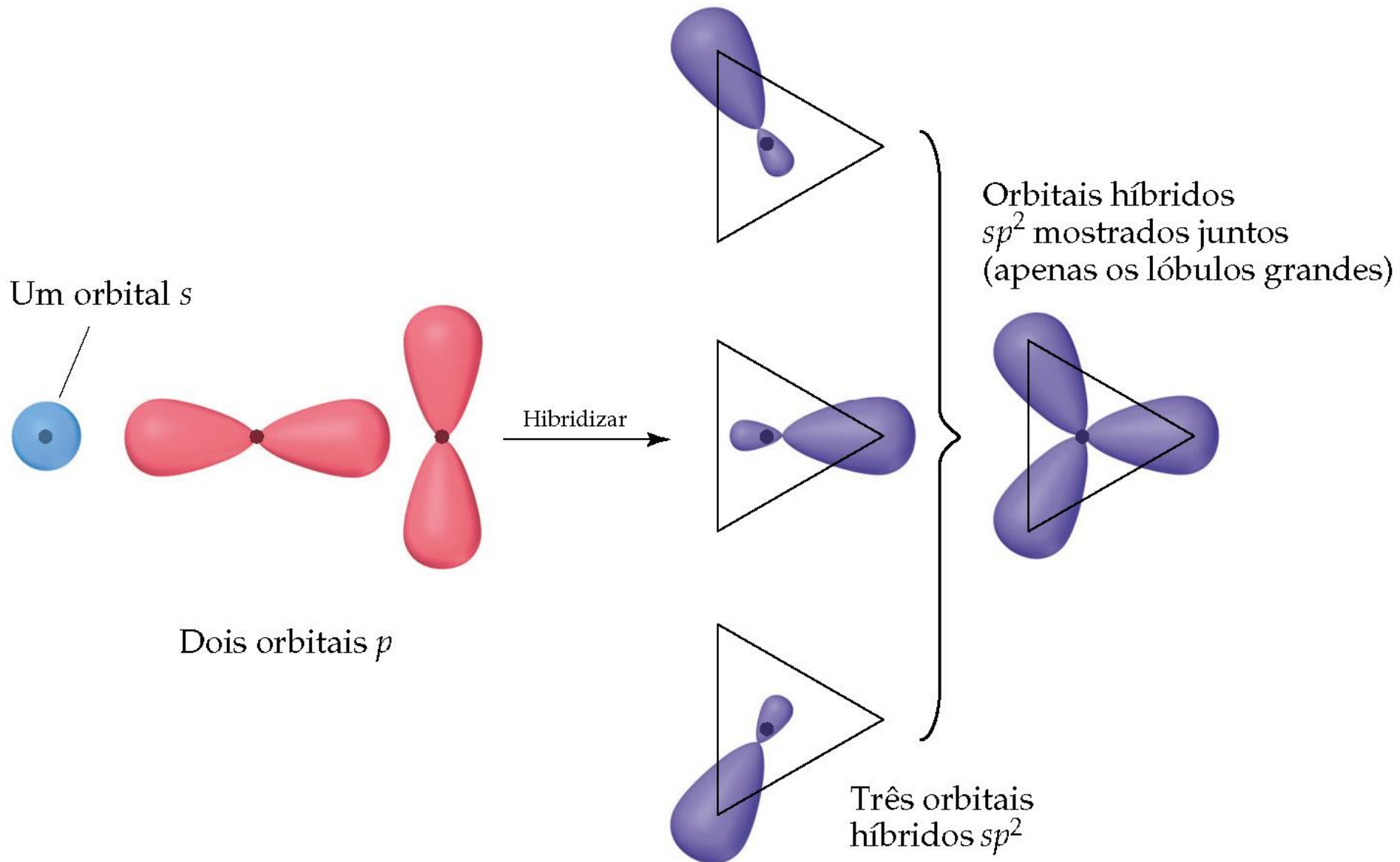
Orbitais híbridos sp^2

sp^2 Hybrid Orbitals in BF_3

Trigonal planar geometry is achieved using three sp^2 hybrid orbitals.



Hibridação sp^2 : um orbital s e dois orbitais p podem hibridizar para formar 3 orbitais híbridos sp^2 equivalentes.



Orbitais híbridos

Orbitais híbridos sp^3

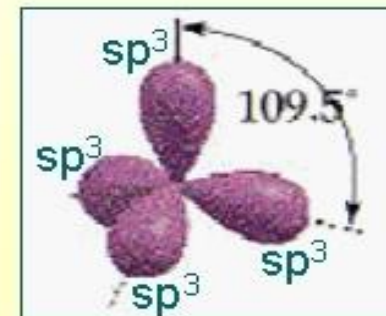
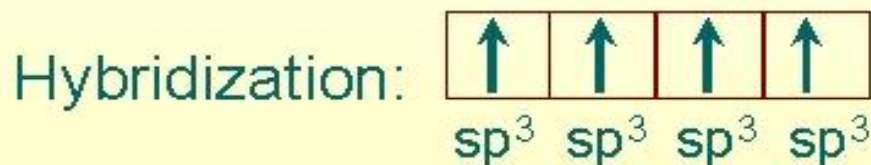
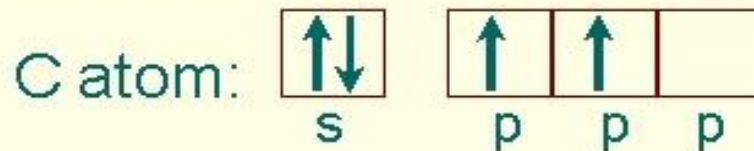
- Os orbitais híbridos sp^3 são formados a partir de um orbital s e três orbitais p . Conseqüentemente, há quatro lóbulos grandes.
- Cada lóbulo aponta em direção ao vértice de um tetraedro.
- O ângulo entre os lóbulos é de $109,5^\circ$.
- Todas as moléculas com arranjos tetraédricos apresentam uma hibridização do tipo sp^3 .

Orbitais híbridos

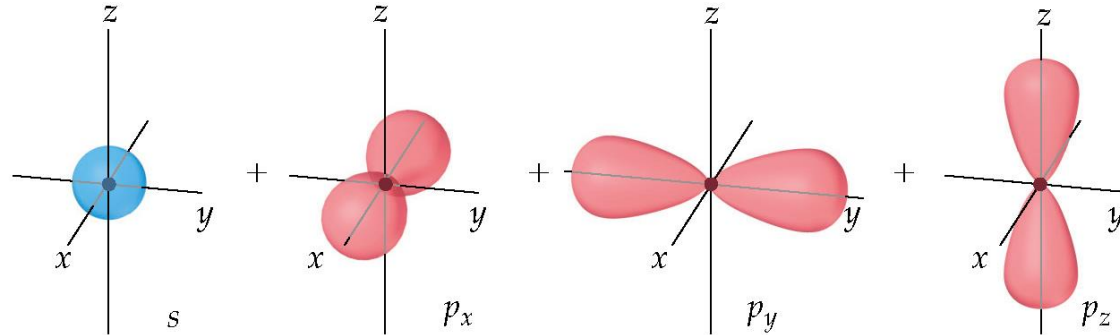
Orbitais híbridos sp^3

sp^3 Hybrid Orbitals in CH_4

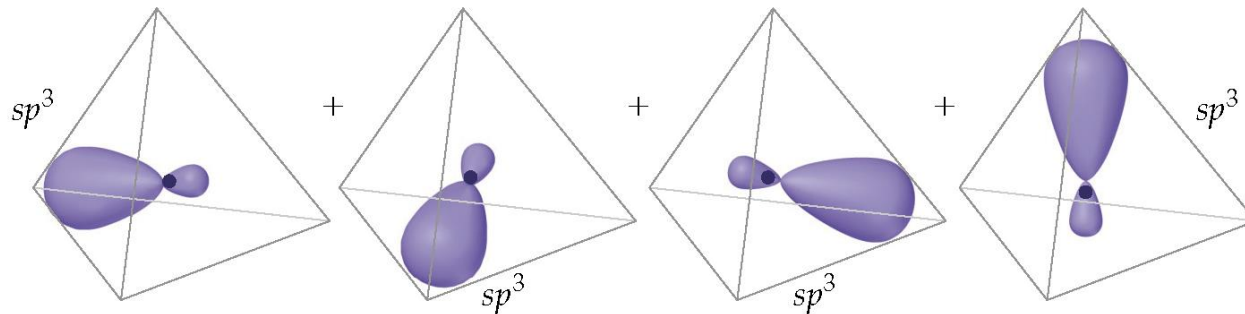
Tetrahedral geometry is achieved using four sp^3 hybrid orbitals.



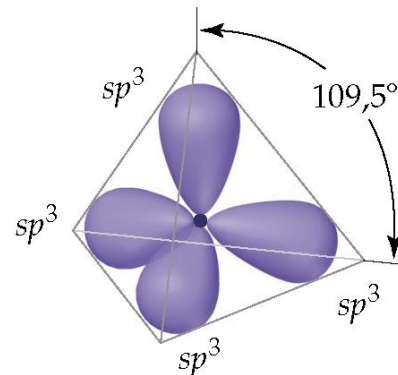
Orbitais Híbridos sp^3



Hibridizar para formar quatro orbitais híbridos sp^3

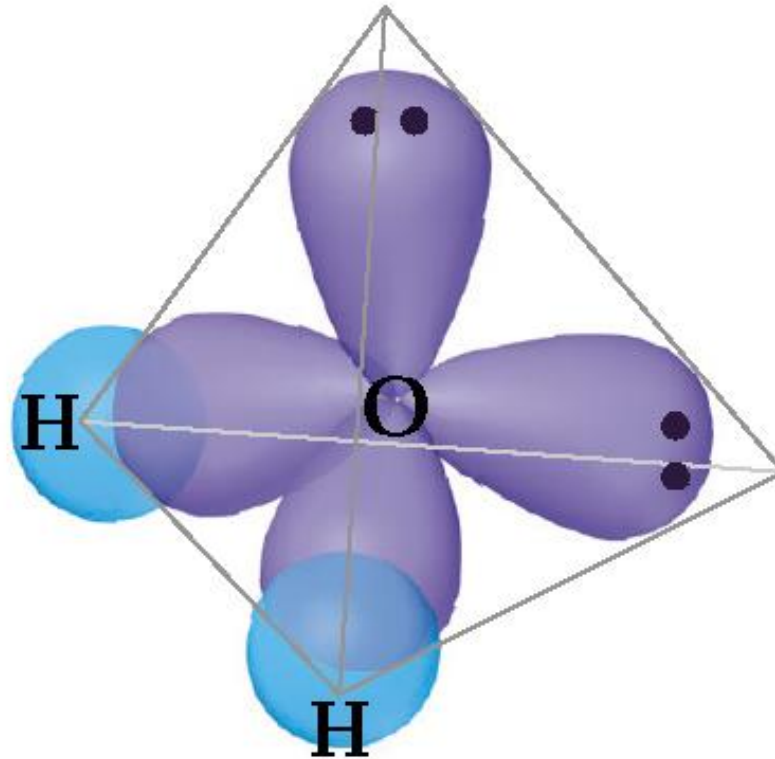


Mostrados juntos (apenas os lóbulos)



Orbitais híbridos

Orbitais híbridos sp^3 - Hibridação na água



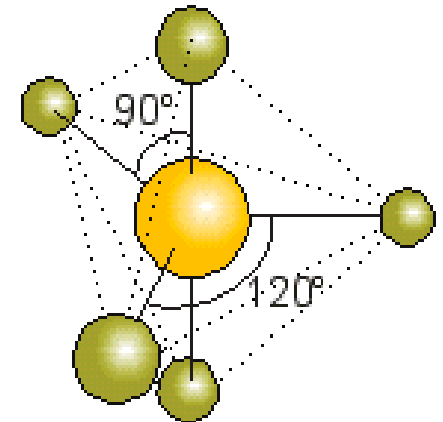
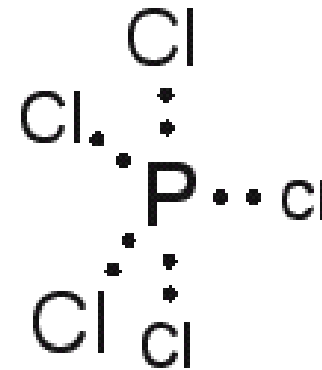
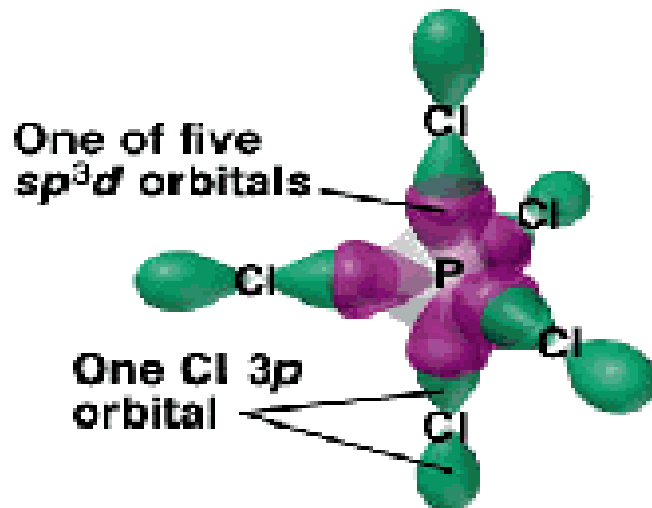
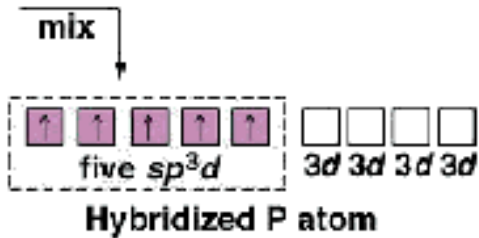
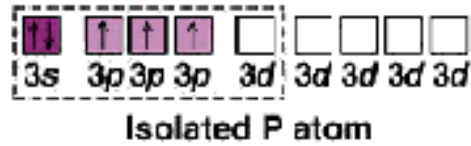
Orbitais híbridos

Hibridização envolvendo orbitais d

- Uma vez que existem apenas três orbitais p , os arranjos octaédricos e de bipirâmide trigonal devem envolver os orbitais d .
- Os arranjos de bipirâmide trigonais necessitam de hibridização sp^3d .

Hibridização sp^3d

PCl₅



PCl₅ - bipirâmide trigonal

sp^3d
bipirâmide trigonal

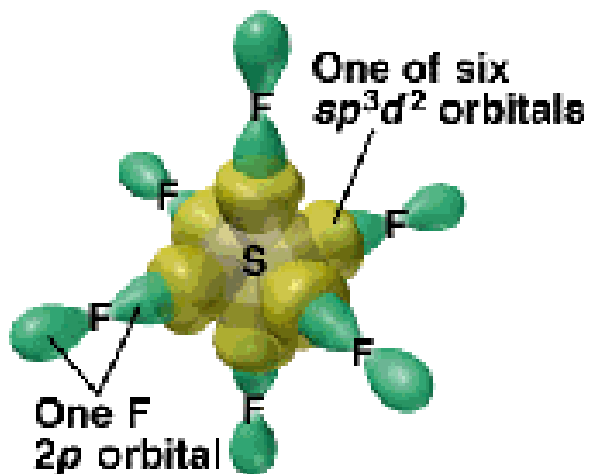
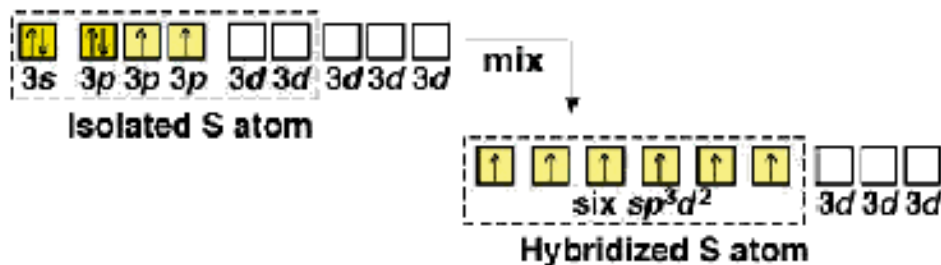
Orbitais híbridos

Hibridização envolvendo orbitais *d*

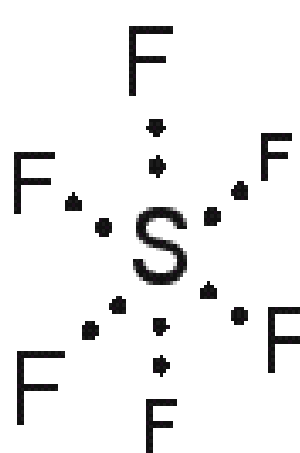
- Os arranjos octaédricos requerem hibridização sp^3d^2 .
- Observe que o arranjo da teoria de RPENV determina a hibridização.

Hibridização sp^3d^2

SF₆



sp^3d^2
octaédrica



SF₆ - octaédrica

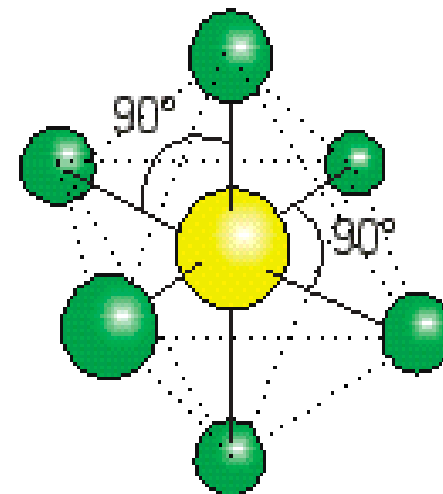
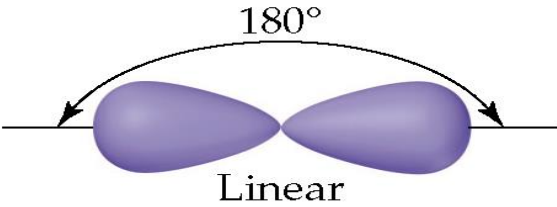
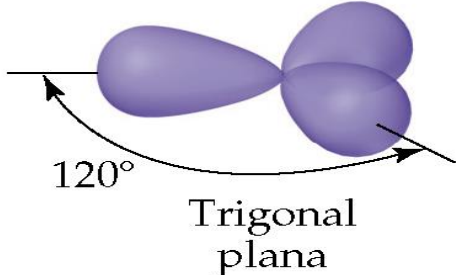
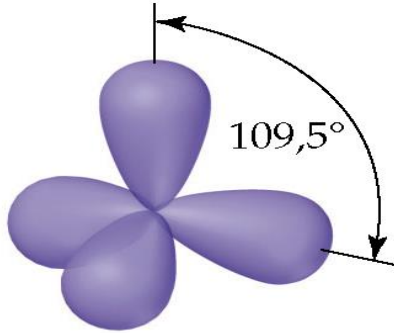


Tabela 1 – Distribuição Geométrica Característica dos Orbitais Híbridos

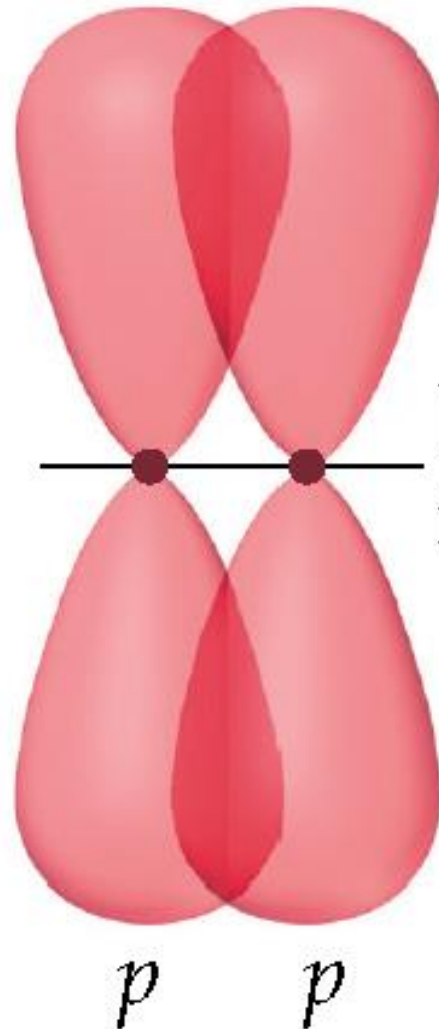
Conjunto de orbitais atômicos	Conjunto de orbitais híbridos	Geometria	Exemplos
s, p	Dois sp	 <p>Linear</p>	$\text{BeF}_2, \text{HgCl}_2$
s, p, p	Três sp^2	 <p>Trigonal plana</p>	BF_3, SO_3
s, p, p, p	Quatro sp^3	 <p>Tetraédrica</p>	$\text{CH}_4, \text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{NH}_4^+$

Ligações Múltiplas

- Ligações σ : a densidade eletrônica encontra-se no eixo entre os núcleos.
- Todas as ligações simples são ligações σ .
- Ligações π : a densidade eletrônica encontra-se acima e abaixo do plano dos núcleos.
- Uma ligação dupla consiste de uma ligação σ e de uma ligação π .
- Uma ligação tripla tem uma ligação σ e duas ligações π .
- Normalmente, os orbitais p envolvidos nas ligações π vêm de orbitais não-hibridizados.

Ligações Múltiplas

Ligação π



Eixo
internuclear

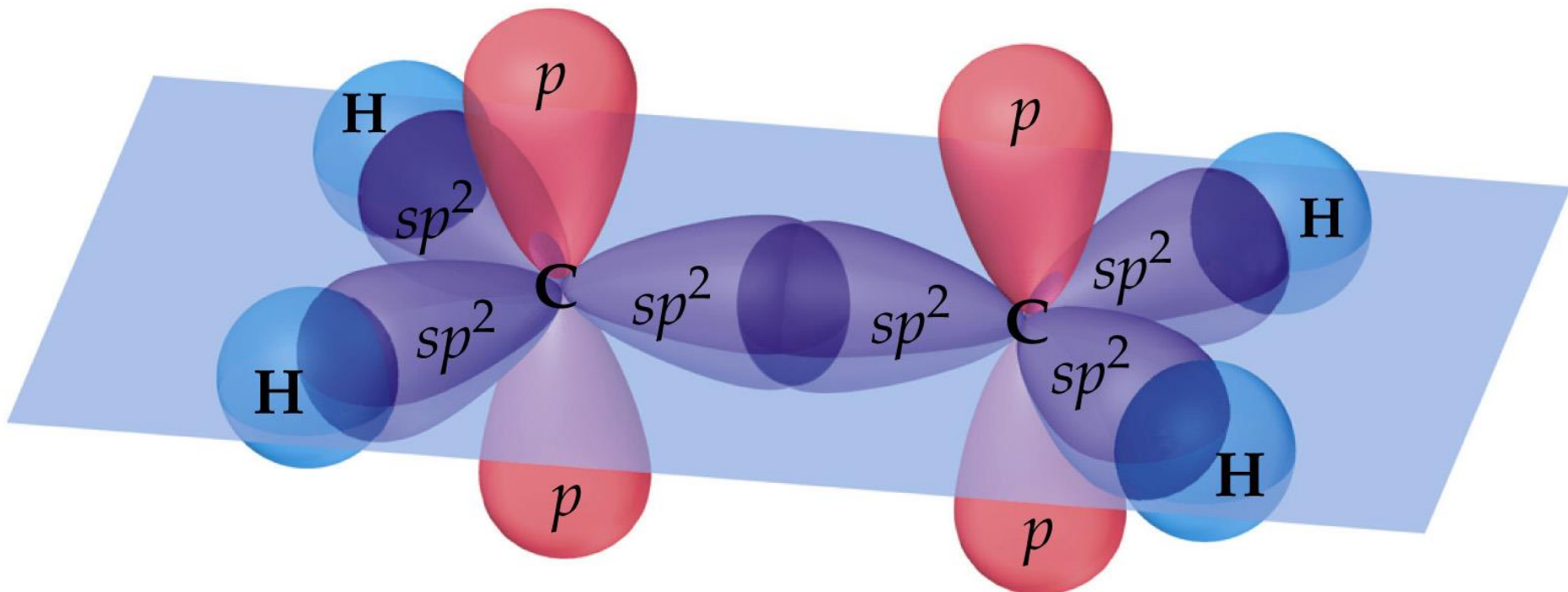
Ligações Múltiplas

O etileno ou eteno, C_2H_4 , tem:

- uma ligação σ e uma ligação π ;
- ambos os átomos de C estão hibridizados- sp^2 ;
- ambos os átomos de C possuem arranjos e geometrias moleculares trigonais planos.

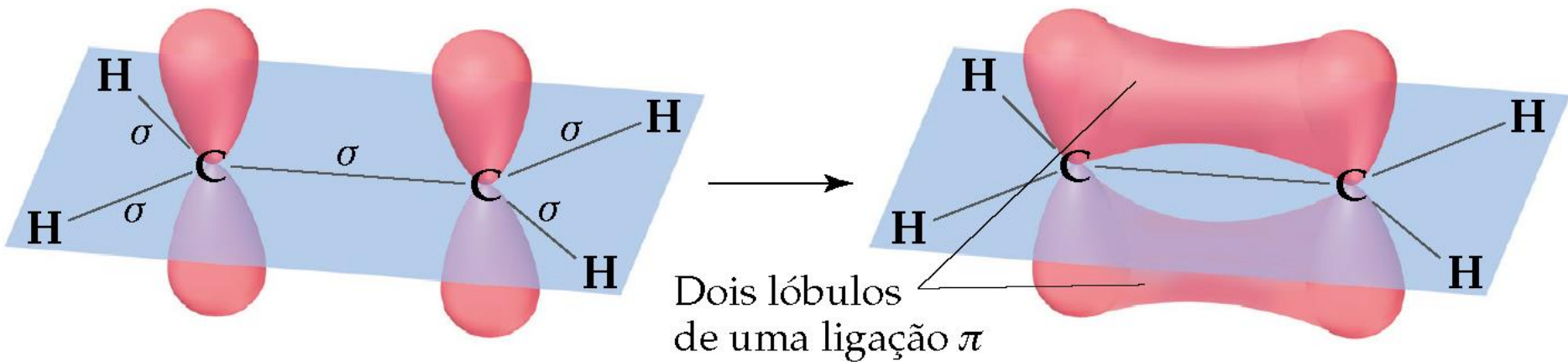
Ligações Múltiplas

Ligação Dupla no Etileno ou Eteno



Ligações Múltiplas

Formação das ligações sigma e pi no etileno



Ligações Múltiplas

Considere o acetileno ou etino C_2H_2

- o arranjo de cada C é linear;
- conseqüentemente, os átomos de C são hibridizados sp ;
- os orbitais híbridos sp formam as ligações σ C-C e C-H;

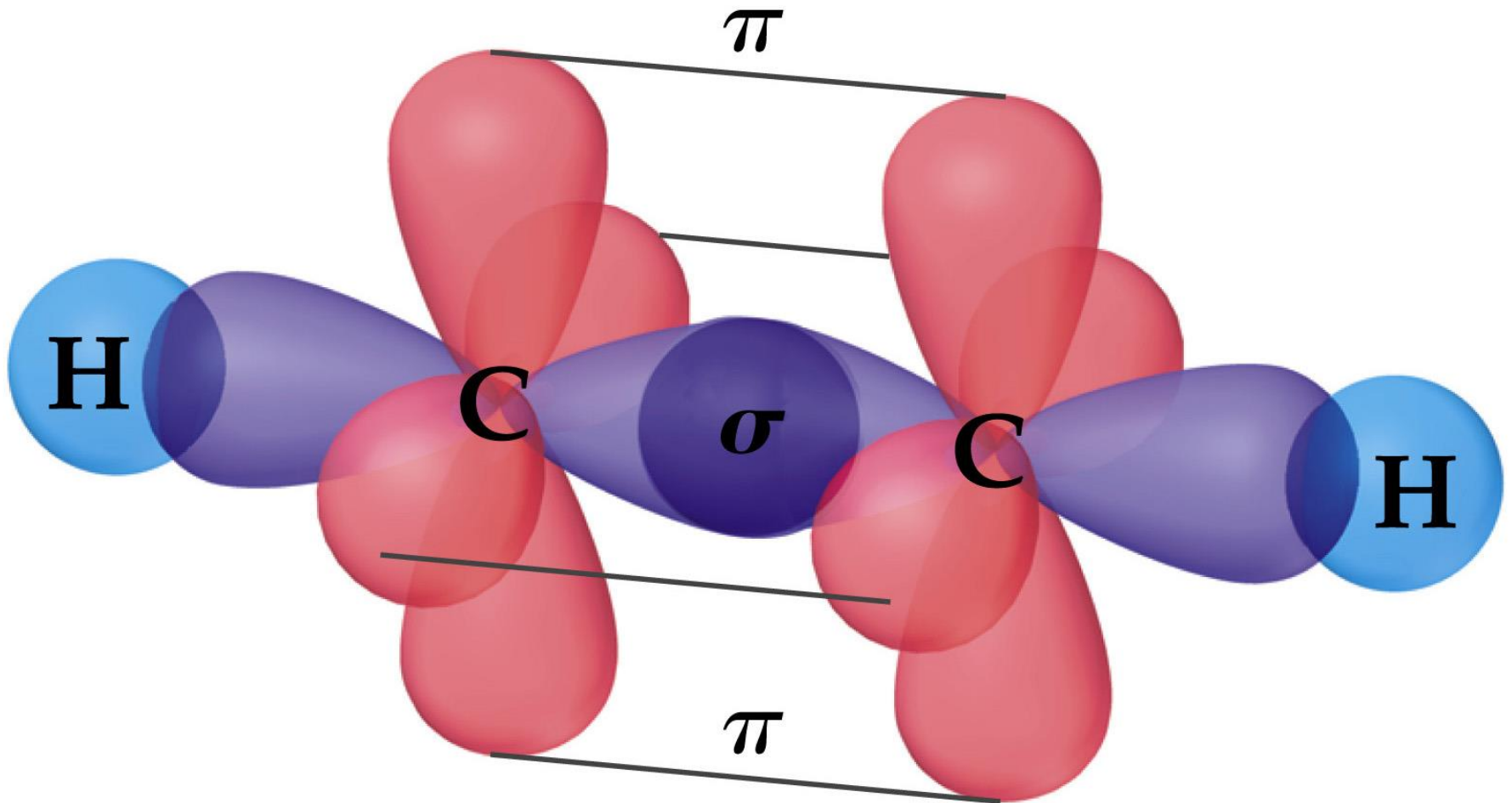
Ligações Múltiplas

Considere o acetileno, ou etino C_2H_2

- há dois orbitais p não-hibridizadas;
- ambos os orbitais p não-hibridizados formam as duas ligações π ;
- uma ligação π está acima e abaixo do plano dos núcleos;
- uma ligação π está à frente e atrás do plano dos núcleos.

Ligações Múltiplas

Formação da ligação tripla:
uma sigma e duas pi no etino ou acetileno



Ligações Múltiplas

Quando são formadas ligações triplas uma ligação π está sempre acima e abaixo e a outra está à frente e atrás do plano dos núcleos.

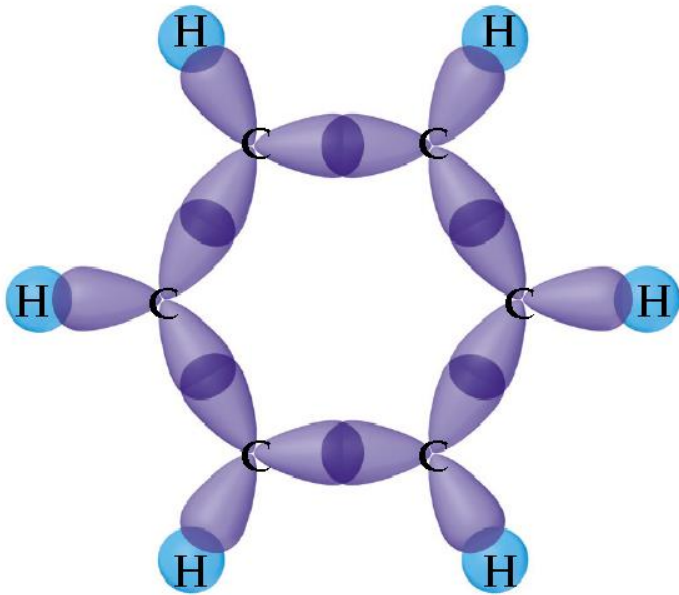
Ligações Múltiplas

Ligações π deslocalizadas

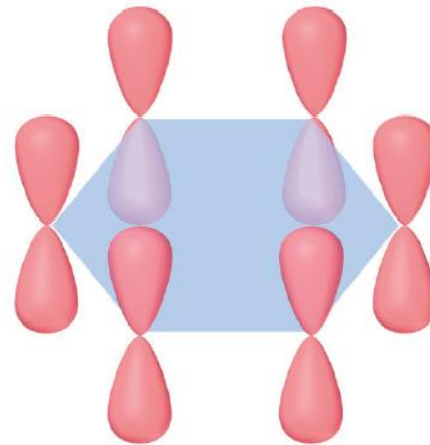
- Até agora, todas as ligações encontradas estão localizadas entre os dois núcleos.
- No caso do benzeno:
- existem 6 ligações σ C-C, 6 ligações σ C-H,
- cada átomo de C é hibridizado sp^2
- e existem 6 orbitais p não-hibridizados em cada átomo de C.

Ligações Múltiplas

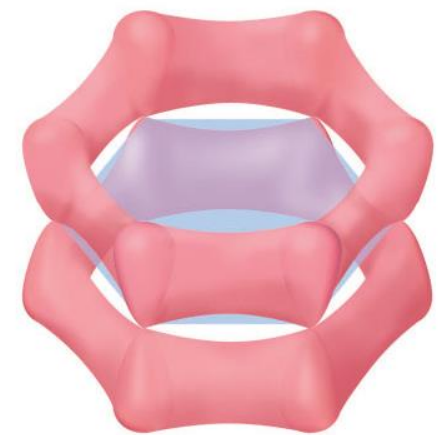
Formação de ligações sigma e pi no benzeno



(a) Ligações σ



(b) Orbitais atômicos $2p$



(c) Ligações π deslocalizadas

Ligações Múltiplas

Ligações π deslocalizadas

- No benzeno há duas opções para as três ligações π :
 - a) localizadas entre os átomos de C ou
 - b) deslocalizadas acima de todo o anel
(neste caso, os elétrons π são compartilhados por todos os seis átomos de C).

Ligações Múltiplas

Ligações π deslocalizadas

- Experimentalmente, todas as ligações C-C têm o mesmo comprimento de ligação no benzeno.
- Conseqüentemente, todas as ligações C-C são do mesmo tipo (lembre-se de que as ligações simples são mais longas do que as ligações duplas).

Ligações Múltiplas

Conclusões Gerais

- Cada par de átomos de carbono compartilha no mínimo 2 elétrons.
- Dois elétrons entre átomos no mesmo eixo dos núcleos são ligações σ .

Ligações Múltiplas

Conclusões Gerais

- As ligações σ são sempre localizadas.
- Se dois átomos compartilham mais do que um par de elétrons, o segundo e o terceiro pares formam ligações π (π).
- Se estruturas de ressonância são possíveis, a deslocalização também é possível.