

Teorias de ligação TLV

CQ167

Prof. Márcio P. de Araujo

Teorias de ligação

Ligação Química:

Teoria da ligação de valência (TLV)

Teoria dos orbitais moleculares (TOM)

✓ Ambas são importantes, mas são utilizadas para finalidades diferentes.

2

Teorias de ligação



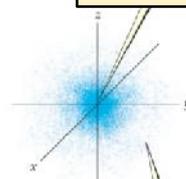
Erwin Schrödinger (1926)

Desenvolveu o modelo mecânico quântico do átomo, onde os elétrons são descritos como ondas. Nesse modelo, se conhece a energia dos elétrons, mas não a sua exata posição, apenas uma região de maior probabilidade de encontrá-los (**orbitais**).

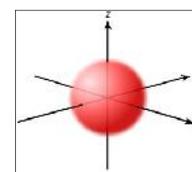
3

Teorias de ligação

elevada probabilidade de encontrar um elétron



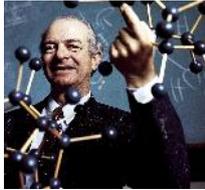
baixa probabilidade de encontrar um elétron



Orbital s

4

Teoria da ligação de valência (TLV)



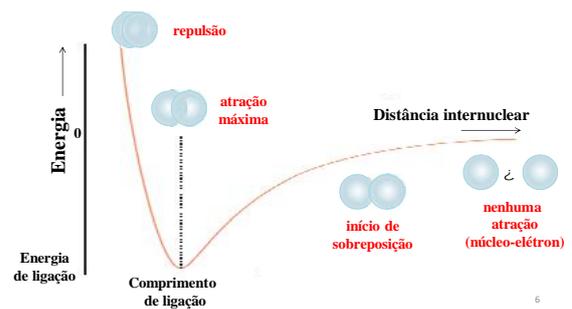
Linus Pauling

- o Fornece um retrato **qualitativo** da estrutura molecular e de uma ligação no estado fundamental (menor energia);
- o Muito útil para moléculas que apresentam muitos átomos;
- o Está intimamente relacionada as ideias de Lewis;
- o **Sobreposição** de orbitais atômicos de valência dos átomos ligantes;

5

Teoria da ligação de valência (TLV)

Ligação H-H



6

Teoria da ligação de valência (TLV)

- o Há **superposição** de orbitais entre dois átomos;
- o Nos orbitais que se superpõem estão presentes no **máximo dois elétrons de spins opostos**. Em geral cada um dos átomos que se liga proporciona um dos elétrons.
- o Graças a essa superposição dos orbitais o par de elétrons de ligação tem uma **probabilidade** mais alta de ser **encontrado numa região do espaço onde ele sofra influência dos dois núcleos**.

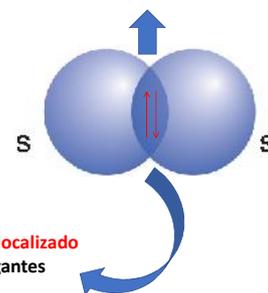
7

Teoria da ligação de valência (TLV)

 H_2

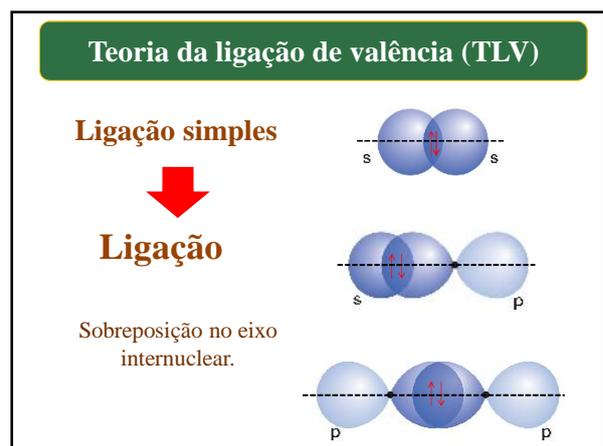
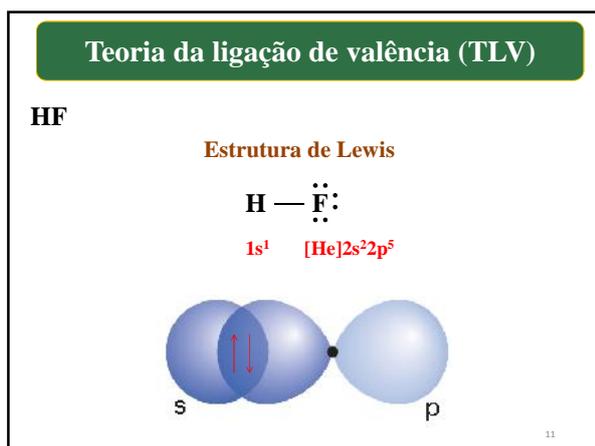
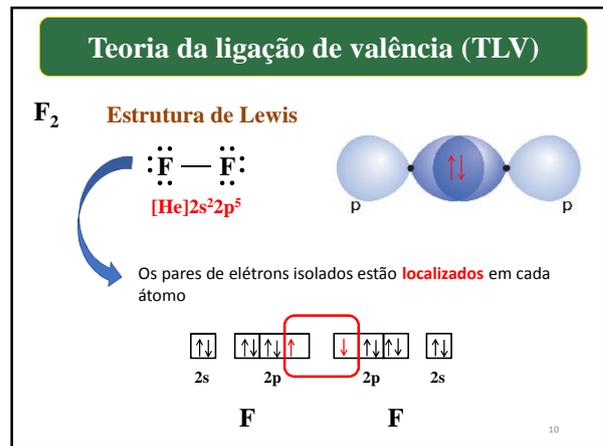
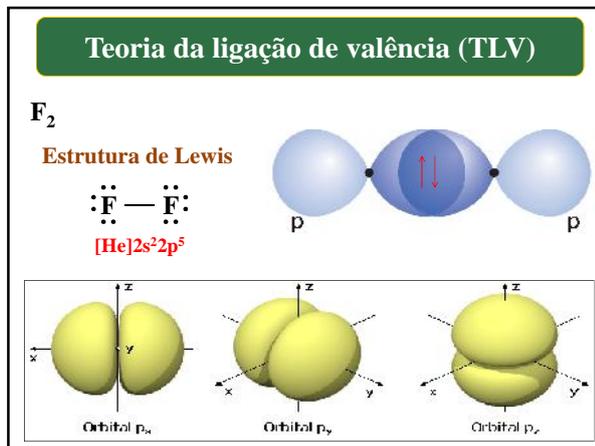
Elétrons da ligação possuem spins contrários (**emparelhados**)

Estrutura de Lewis



Par de elétrons ligante **localizado** entre os átomos ligantes

8



Teoria da ligação de valência (TLV)

❖ Sobreposição de orbitais s e p falha para muitas moléculas.

$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$

2p_z

$\begin{array}{c} \text{H} \\ \cdot\cdot \\ | \\ \text{H}-\text{N}-\text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$

2p_y

$\begin{array}{c} \text{H} \\ \cdot\cdot \\ | \\ \text{H}-\text{O}-\text{H} \\ \cdot\cdot \\ | \\ \text{H} \end{array}$

2p_z

Estrutura de Lewis 13

Geometria Molecular e Teorias de Ligação Química

Teoria da Ligação de Valência

➤ Problemas: geometria molecular vs TLV;

➤ CH₄,

σ bond

Mas sabemos que a geometria do metano tetraédrica, com ângulos de ligação HCH próximos de 109,5°

Geometria e número de ligações errados

14

Teoria da ligação de valência (TLV)

Hibridização

- Mistura de orbitais de valência do átomo.

CH₄

[He]2s²2p²

$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$

Estrutura de Lewis

Energia

4 orbitais atômicos

Hibridização

Energia

4 orbitais híbridos

15

Geometria Molecular e Teorias de Ligação Química

Teoria da Ligação de Valência

➤ Por que o carbono faz quatro ligações?

antes da promoção

Promoção eletrônica

depois da promoção

Considerando a promoção de um dos elétrons 2s para um orbital 2p, de modo a obter quatro elétrons desemparelhados. Está promoção é energeticamente favorável?

Energia potencial

promoção 96 kcal/mol

420 kcal/mol

4 ligações covalentes

Como o resultado da promoção do elétron, o carbono forma quatro ligações covalentes e libera 420 kcal/mol de energia. Sem promoção, o carbono formaria duas ligações covalentes e liberaria 210 kcal/mol de energia. Ou seja, a promoção do elétron é energeticamente favorecida.

Geometria Molecular e Teorias de Ligação Química

Teoria da Ligação de Valência

➤ O que explica o fato de as quatro ligações no metano serem iguais?

Se o carbono formasse quatro ligações usando um orbital s e três orbitais p, estas não teriam a mesma energia e o mesmo comprimento de ligação!

➤ Orbitais híbridos: Cada orbital sp^3 tem 25% de caráter "s" e 75% de caráter "p"

17

Geometria Molecular e Teorias de Ligação Química

Teoria da Ligação de Valência

➤ Orbitais sp^3

O orbital s adiciona-se a um lobo do orbital p e reduz o outro lobo do orbital p.

Um orbital s e três orbitais p do átomo hibridizam-se para formar quatro orbitais sp^3 . Um orbital sp^3 é mais estável que um orbital p, mas não tão estável quanto um orbital s.

18

Teoria da ligação de valência (TLV)

❖ Ângulo de ligação igual a $109,5^\circ$.

4 ligações

<http://www.chemtube3d.com/orbitals/hybrid.htm>

19

Teoria da ligação de valência (TLV)

Geometria da molécula	Exemplo	Nº ligações	Nº orbitais híbridos	Hibridização
	$BeCl_2$	2	2	sp

20

Teoria da ligação de valência (TLV)

Geometria da molécula	Exemplo	Nº ligações	Nº orbitais híbridos	Hibridização
	<chem>SF6</chem>	6	6	sp^3d^2

Energia

21

Teoria da ligação de valência (TLV)

o Caso existam pares de elétrons isolados, cada par de elétron ocupa um orbital híbrido.

NH3

Estrutura de Lewis

Pirâmide triangular

Geometria dos pares de elétrons (tetraédrica)

Energia

4 orbitais atômicos

Energia

4 orbitais híbridos

22

Teoria da ligação de valência (TLV)

Ligações múltiplas

Eteno

C2H4

Etino

C2H2

Geometria

Ligações duplas: são constituídas de uma ligação σ e uma ligação π ;

Ligações triplas: são constituídas de uma ligação σ e duas ligações π .

23

Geometria Molecular e Teorias de Ligação Química

Teoria da Ligação de Valência

➤ **Orbitais sp^2 do eteno**

3 orbitais combinam-se

hibridização

orbitais híbridos

33,3% de caráter s

33,3% de caráter s

33,3% de caráter s

100% de caráter p "p puro"

eteno

Orbitais atômicos não hibridizados (sobrou o orbital p_z)

Orbitais híbridos

24

Geometria Molecular e Teorias de Ligação Química

Teoria da Ligação de Valência

➤ Orbitais sp^2 do eteno

Orbitais atômicos não hibridizados (sobrou o orbital p_z)

Orbitais híbridos

Carbono hibridizado na forma sp^2 . Os três orbitais sp^2 degenerados ficam no plano. O orbital p não hibridizado é perpendicular ao plano. (os lobos menores dos orbitais sp^2 não são mostrados.)

visão lateral

visão de cima

25

Geometria Molecular e Teorias de Ligação Química

Teoria da Ligação de Valência

➤ Orbitais sp^2 do eteno

Ligação π formada pela sobreposição $p-p$

Ligação σ formada pela sobreposição sp^2-s

Ligação σ formada pela sobreposição sp^2-sp^2

fórmula em perspectiva do eteno

modelo bola e vareta do eteno

modelo de bola do eteno

mapa de densidade de potencial eletrostático do eteno

Teoria da ligação de valência (TLV)

Hibridização

C_2H_2

$H-C \equiv C-H$
Estrutura de Lewis

❖ Cada carbono realiza 2 ligações: 1 ligações simples () e 1 ligação tripla (+ 2).

Energia

2p

2s

Hibridização

Energia

sp

p p

27

Teoria da ligação de valência (TLV)

Hibridização

C_2H_2

F_z F_z

p_z p_z

sp sp

180°

Ligação π

Ligação π

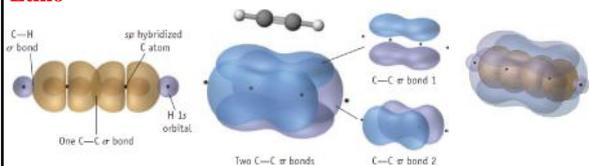
H C C H

σ σ

<http://www.chemtube3d.com/orbitalsacetylene.htm>

Teoria da ligação de valência (TLV)

Etino



29

- o **Exercício 1:** No que se baseia teoria de ligação de valência?
- o **Exercício 2:** Explique a ligação covalente simples segundo a TLV.
- o **Exercício 3:** Por que Linus Pauling criou a teoria de hibridização?
- o **Exercício 4:** De que modo a forma do orbital híbrido afeta a força de ligação?
- o **Exercício 5:** Diferencie ligações sigmas de ligações π .
- o **Exercício 6:** Identifique a hibridização do átomo central nos compostos de íons seguintes
- o a) CF_4 b) SF_4 c) PO_2F_2 d) SF_3^+ e) I_3^- f) SO_4^{2-}

30

Teorias de ligação Introdução a TOM

Teoria do orbital molecular (TOM)

- Essa teoria é mais **sofisticada** que a TLV, sendo aplicada para moléculas simples e complexas;
- É utilizada para analisar quantitativamente as ligações, sendo essencial para a investigação de moléculas no **estado excitado** (energias mais altas que o estado fundamental).
- De modo geral, a TOM é mais indicada para analisar as **propriedades globais** da molécula, como por exemplo seu espectro eletrônico.



Robert Mulliken

32

Teoria do orbital molecular (TOM)

- Orbitais atômicos se combinam para gerar **orbitais moleculares**;
- Esses orbitais moleculares se espalham sobre vários átomos e até mesmo por toda a molécula e os elétrons da molécula estão distribuídos nesses orbitais (**deslocalização**);
- A combinação dos orbitais atômicos gera orbitais moleculares σ e π **ligantes** (σ e π) e **antiligantes** (σ^* e π^* , δ , em alguns casos, orbitais moleculares **não ligantes**).

33

Teoria do orbital molecular (TOM)

➤ **Princípios da ligação da teoria do orbital molecular – orbitais moleculares para H_2**

(a) Wave functions combined for σ_{1s}

(b) Bonding probability density

➤ Orbital ligante: menor energia em relação ao orbital de origem.

(c) Wave functions combined for σ_{1s}^*

(d) Antibonding probability density

➤ Orbital antiligante: maior energia em relação ao orbital de origem.

34

Teoria do orbital molecular (TOM)

- O **número** de orbitais moleculares formados é **igual** ao número de orbitais atômicos que foram combinados (**1º princípio**).
- O orbital molecular ligante possui menor energia e o orbital molecular antiligante maior energia, com relação aos orbitais atômicos isolados (**2º princípio**).

35

Teoria do orbital molecular (TOM)

- O **3º princípio** dessa teoria admite que os OM são preenchidos em ordem crescente de energia seguindo o princípio de exclusão de Pauli e a regra de Hund.

Configuração: $(\sigma_{1s})^2$

Molécula **estável**: elétrons em OM possuem menor energia que os elétrons em orbitais atômicos.

Energia de estabilização (quanto maior o Δ , mais estável é a molécula)

➤ **HOMO** (OM de maior energia ocupado)

➤ **LUMO** (OM de menor energia desocupado)

36

Teoria do orbital molecular (TOM)

- A ordem de ligação é calculada da seguinte forma:

$$OL = \frac{1}{2} \left(\left[n^\circ \text{ de elétrons em OM ligantes} \right] - \left[n^\circ \text{ de elétrons em OM antiligantes} \right] \right)$$

H₂

1s Atomic orbital

σ_{1s}

OL = 1

37

Teoria do orbital molecular (TOM)

- A TOM prevê que determinadas moléculas não são estáveis.

He₂

He atom atomic orbital

σ_{1s}

He₂ molecule (σ_{1s})²(σ_{1s}^*)² molecular orbitals

OL = 0

He é encontrado na natureza na forma de átomos livres e não com molécula diatômica.

38

Teoria do orbital molecular (TOM)

- Também são possíveis ordens de ligação fracionadas:

He₂⁺

He atom atomic orbital

σ_{1s}

He₂ molecule (σ_{1s})²(σ_{1s}^*)¹ molecular orbitals

OL = 0,5

Esta espécie é obtida experimentalmente, demonstrando a existência de uma ligação fraca.

39

Teoria do orbital molecular (TOM)

- O 4º princípio dessa teoria admite que a combinação de orbitais atômicos para formar OM é mais eficaz quando os orbitais atômicos têm energias semelhantes.

Li₂

Li atom atomic orbital

σ_{2s}

Li₂ molecule (σ_{2s})²(σ_{2s}^*)² molecular orbitals

OL = 1

Configuração: (σ_{2s})²(σ_{2s}^*)²(σ_{2p})²

Não contribuem para a formação da ligação Li-Li

40

Teoria do orbital molecular (TOM)

- Também são possíveis **orbitais moleculares σ** entre orbitais s/p e p/p.

41

Teoria do orbital molecular (TOM)

- Também são possíveis **orbitais moleculares σ** entre orbitais s/p e p/p.

42

Teoria do orbital molecular (TOM)

- OM π são formados a partir da combinação de orbitais atômicos p perpendiculares ao eixo da ligação.

Não há densidade eletrônica no plano internuclear yz

43

molecular orbitals for N_2 , C_2 , and N_2^+

N₂ molecular orbitals

Teoria do orbital molecular (TOM)

Qual é a configuração eletrônica e a ordem de ligação das seguintes moléculas diatômicas homonucleares:

$B_2: (\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2p})^2$

$C_2: (\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2p})^4$

$N_2: (\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2p})^4 (\sigma_{2p})^2$

OL = 1
OL = 2
OL = 3

Teoria do orbital molecular (TOM)

- ❖ Inversão na configuração energética dos orbitais;
- ❖ Devido ao menor Z_{eff} os orbitais s e p do B, C e N são menos estabilizados.
- ❖ Sobreposição entre orbitais s e p.

Sobreposição de orbitais 2s e 2p

Teoria do orbital molecular (TOM)

O₂

N₂

A TLV não explica esse comportamento magnético (todos os elétrons estariam emparelhados).

Teoria do orbital molecular (TOM)

Qual é o diagrama de OM para o CO, sua ordem de ligação, seu comportamento magnético, sua configuração eletrônica e o HOMO e LUMO?

OL = 3
Diamagnético

$(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2p})^4 (\sigma_{2p})^2$

ec1 **Inserir os elétrons dentro das caixinhas (mais didático)**
eduardo cividini; 17/09/2018

