

Aula 21

Ligação Química

Generalidades

Teoria do Enlace de Valência (TEV)

Parte 1

Ligação Química

O termo **ligação química** refere-se a uma ligação entre átomos.

Importância: É um conceito central em Química pois:

- São as ligações químicas que dão integridade às moléculas.
- As reações químicas consistem essencialmente na quebra e formação de ligações químicas.

Teorias da Ligação Química

A descrição da ligação Química e, da estrutura e energia de moléculas di- e poliatômicas, baseia-se, essencialmente, em duas teorias de origem quântica:

- Teoria das orbitais moleculares (TOM)
- Teoria do enlace de valência (TEV)

A primeira (TOM) é claramente dominante hoje em dia no que toca a previsão computacional de estrutura, propriedades e reatividade de moléculas ou agregados de moléculas (e.g. sólidos e líquidos). Mas a teoria do enlace de valência introduziu uma série de conceitos que permanecem fortemente enraizados na linguagem da Química, como ligação σ ou π , hibridação e ressonância.

A aplicação de ambas as teorias à previsão quantitativa da estrutura e energia de moléculas implica resolução da equação de Schrödinger. Essa resolução faz uso da aproximação de Born-Oppenheimer também conhecida como aproximação dos núcleos fixos.

Aproximação de Born-Oppenheimer

Segundo a aproximação de Born-Oppenheimer **os núcleos podem ser considerados fixos**, uma vez que a sua massa é muito superior à dos eletrões. De facto, como $m_p \sim 10^4 m_e$, para o mesmo valor de energia cinética os eletrões movem-se muito mais rapidamente que os protões.

Para obter a estrutura e energia de uma molécula procede-se normalmente da seguinte forma:

- Seleciona-se uma distância internuclear (R) fixa e resolve-se a equação de Schrödinger para os eletrões.
- O cálculo é repetido sucessivamente para novos valores de R , de modo a obter a **curva de energia potencial da molécula** (Figura 1), que exprime o modo como a energia eletrónica da molécula depende da distância internuclear.
- Essa curva permite estabelecer dois parâmetros muito importantes:
 - A **distância internuclear de equilíbrio**, R_e .
 - A **energia de dissociação**, D_e , que corresponde à energia necessária para fragmentar a molécula, quebrando a ligação (ou ligações no caso de moléculas poliatómicas) química.

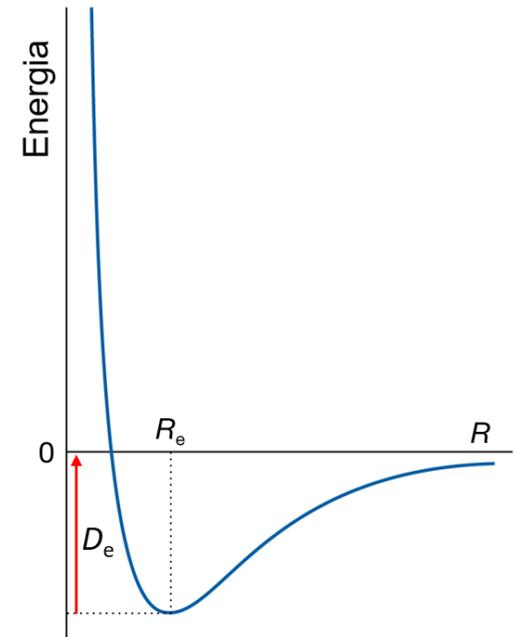


Figura 1. Energia potencial para uma molécula diatómica e função da distância internuclear.

Teoria do Enlace de Valência

Ideia central: A formação de uma ligação química envolve o emparelhamento de spin entre dois elétrons pertencentes a orbitais de átomos diferentes.

1. Moléculas Diatómicas

Para compreender o modo como a partilha de elétrons conduz a uma ligação química é necessário examinar a função de onda que descreve os dois elétrons responsáveis pela ligação.

Exemplo: A molécula de hidrogénio (H_2)

É constituída por dois átomos iguais com configuração eletrónica $1s^1$.

O processo de formação da ligação H-H corresponde a:



e pode ser analisado considerando a função de onda para o estado inicial, em que não há qualquer interação entre os dois átomos de hidrogénio (A e B), e o estado final onde a interação existe.

Estado inicial

Vimos na aula 18 que se dois eletrões, 1 e 2, não interagirem entre si, a função de onda que os descreve globalmente pode ser expressa como um produto de duas funções de onda, correspondendo cada uma delas a um eletrão:

$$\psi(1,2) = \psi(1)\psi(2) \tag{21.1}$$

Estado final

Quando os átomos A e B se aproximam (mesmo que os eletrões não interajam entre si), passa a ser igualmente possível uma combinação em que o eletrão inicialmente no átomo A possa ser encontrado no átomo B e vice-versa. Nesse caso, há duas combinações com igual probabilidade:

$$\psi(1,2) = \psi(1)\psi(2) \tag{21.2}$$

$$\psi(2,1) = \psi(2)\psi(1) \tag{21.3}$$

Se existem dois arranjos igualmente prováveis, as regras da mecânica quântica indicam que a função de onda do sistema, é dada pela soma das funções de onda correspondentes aos vários arranjos possíveis, formando uma **sobreposição**. Neste caso isso corresponde a:

$$\psi_{\text{H-H}} = \psi_{\text{A}}(1)\psi_{\text{B}}(2) + \psi_{\text{B}}(1)\psi_{\text{A}}(2) \quad (21.4)$$

A função de onda dada pela equação (21.4) constitui apenas uma aproximação, pois a interação entre elétrons existe quando os átomos estão próximos. Representa, no entanto, um excelente ponto de partida para discutir a ligação química com base na Teoria do Enlace de Valência.

Por razões técnicas relacionadas com o princípio de exclusão de Pauli a função de onda da equação (21.4) só pode existir se os elétrons que representa possuírem spins opostos. **Consequentemente, a coalescência de orbitais associadas à formação de uma ligação química é acompanhada pelo emparelhamento dos elétrons que para ela contribuem.**

Conforme mostra a Figura 2, uma vez que $\psi_{\text{H-H}}$ resulta da coalescência de orbitais 1s dos dois átomos de hidrogênio, que são esféricas, é de esperar que a distribuição dos elétrons na molécula tenha uma forma alongada.

Na linguagem da TEV, este tipo de ligação, com simetria cilíndrica relativamente ao eixo internuclear, designa-se por **ligação σ** .

Todas as funções de onda da TEV são construídas de modo análogo, usando as orbitais de valência dos átomos envolvidos na ligação:

$$\psi_{\text{A-B}} = \psi_{\text{A}}(1)\psi_{\text{B}}(2) + \psi_{\text{A}}(2)\psi_{\text{B}}(1) \quad (21.5)$$

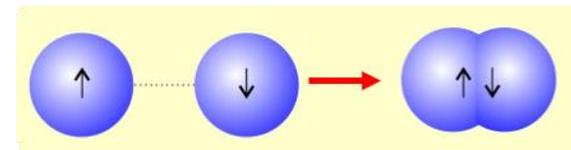


Figura 2. Formação da ligação $\sigma_{\text{H-H}}$ na molécula H_2

Tal como indicado acima, a resolução da equação de Schrödinger para várias distâncias internucleares, R , conduz a uma curva de energia potencial como a representada na Figura 1. Essa curva mostra que:

- Quando os átomos se aproximam desde a separação infinita, há um decréscimo de energia, que acompanha o aumento de liberdade dos elétrons para permutarem entre átomos.
- Esta diminuição de energia resulta de vários efeitos:
 - À medida que os átomos se aproximam há uma acumulação de densidade eletrônica entre os núcleos (Figura 3). Os elétrons atraem os núcleos e a energia potencial baixa.
 - Esta acumulação de densidade entre os núcleos implica uma redução de densidade eletrônica na vizinhança de cada núcleo, o que resulta num aumento de energia potencial.
 - A migração de um elétron entre átomos, é equivalente à sua transferência de uma caixa pequena para uma caixa maior. Isso conduz a um abaixamento da energia eletrônica, tal como se viu quando da análise do modelo do elétron numa caixa unidimensional.
- O decréscimo de energia devido à redistribuição dos elétrons entre os átomos é contrariado por um aumento da energia de repulsão Coulombica entre os núcleos, de cargas $Z_a e$ e $Z_b e$, devida à sua aproximação, dada por:

$$V_{\text{nuc-nuc}}(R) = \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \quad (21.6)$$

Esta contribuição positiva para a energia total aumenta à medida que a distância R encurta. Como resultado, a curva da Figura 1 passa por um mínimo e, seguidamente, aumenta rapidamente para valores positivos à medida que os dois núcleos vão ficando cada vez mais próximos,

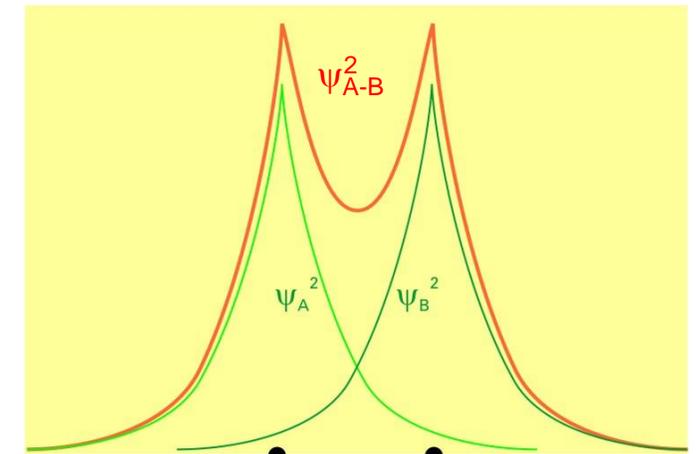


Figura 3. Acumulação de densidade eletrônica na região internuclear associada à formação de uma ligação A-B.

A descrição de moléculas formadas por átomos com mais do que um elétron de valência é análoga.

Por convenção, o eixo internuclear corresponde ao eixo dos z .

Exemplo: A molécula de azoto (N_2)

É constituída por dois átomos iguais com um total de 7 elétrons.

A configuração eletrónica é $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$.

As duas orbitais s estão completamente preenchidas, pelo que, de acordo com a TEV não participam na ligação.

Há assim possibilidade de combinação dos electrões p dos dois átomos gerando uma ligação tripla (Figura 4):

- Uma ligação σ , de simetria cilíndrica, correspondente à coalescência das orbitais $2p_z$ segundo o eixo internuclear. Este tipo de ligação é designado por σ , pois quando quando vista segundo o eixo internuclear (i.e. projetada no plano xy) é semelhante a uma orbital s , e σ é equivalente à letra s no alfabeto Grego.
- Duas ligações π . Estas ligações são assim designadas porque quando vistas segundo o eixo internuclear têm uma aparência de orbital p , e π é o equivalente Grego de p .

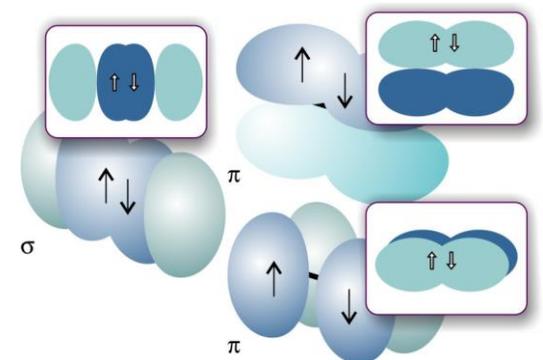


Figura 4. Ligações químicas σ e π na molécula N_2

Problema 9A.1 (p. 394)

Descreva a ligação química na molécula de O_2 com base na Teoria de Ligação de Valência

O ($Z = 8$; 8 elétrões)

- Configuração eletrónica: $1s^2 2s^2 2p^4$
- Configuração de valência: $2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$

As orbitais $2s$ e $2p_x$ estão completamente preenchidas. Mas os elétrões desemparelhados que ocupam as orbitais $2p_y$ e $2p_z$ de dois átomos de oxigénio diferentes podem emparelhar spins produzindo ligações químicas. Por convenção considera-se que o eixo internuclear da molécula corresponde ao eixo dos z . Assim, a coalescência das duas orbitais $2p_z$ conduz a uma ligação σ e a coalescência das duas orbitais $2p_y$ origina uma ligação π . A molécula O_2 contém, assim, uma ligação dupla, que inclui uma componente σ e outra π .

