

Aula 22

Ligação Química

**Teoria do Enlace de Valência (TEV)
Parte 2**

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.

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

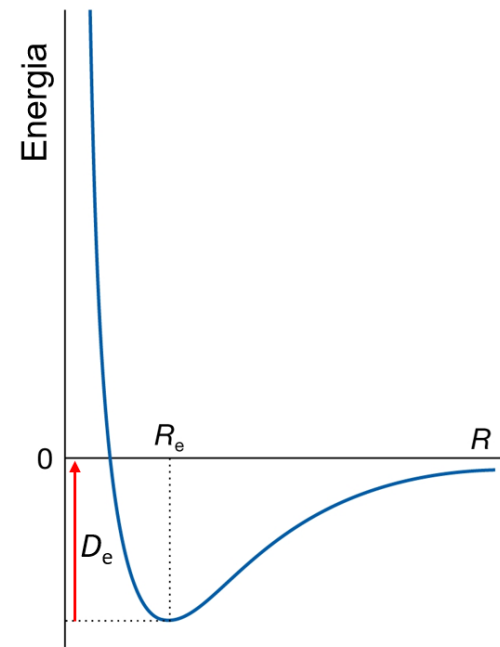


Figura 1. Energia potencial para uma molécula diatômica e função da distância internuclear.

2. Moléculas Poliatômicas

A formação de ligações σ e π em moléculas poliatômicas mediante emparelhamento de elétrons entre átomos adjacentes, é semelhante à descrita para moléculas diatômicas. No entanto, a transposição exata do processo utilizado para moléculas diatômicas ao estudo de moléculas poliatômicas revela algumas deficiências cuja resolução implica modificações na TEV.

Em particular, no caso de moléculas poliatômicas a teoria não consegue prever corretamente:

(i) Os ângulos entre as ligações químicas.

Conforme ilustrado no problema 9A.1, a TLV prevê que as 3 ligações $\sigma_{\text{N-H}}$ existentes no NH_3 formem ângulos de 90° . Porém o ângulo experimentalmente observado é 107° .

(ii) O número de máximo de ligações possíveis para um dado átomo.

A configuração de valência do carbono é $2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$. Assim, de acordo com a TEV, o carbono poderia formar no máximo duas ligações, ao contrário das quatro observadas experimentalmente.

Conforme ilustrado seguidamente para a molécula do metano, CH_4 , ambos os problemas são resolvidos com a introdução de dois conceitos:

- Promoção
- Hibridação

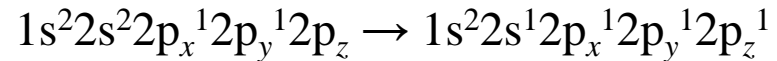
Exemplo 1: Metano, CH₄

Promoção

A promoção consiste na passagem de um elétron de uma orbital ocupada para uma orbital vazia. Não é equivalente a uma excitação pois só é permitida se a energia de promoção (positiva) for compensada pela energia associada à formação da, ou das ligações (negativa).

A configuração eletrônica do carbono no estado fundamental é $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$.

A promoção consiste na passagem de um elétron da orbital 2s para a orbital 2p vazia:



Por este processo o carbono passa a ter 4 orbitais com elétrons desemparelhados, podendo, por isso, formar 4 ligações químicas. A molécula de metano, CH₄, é gerada por emparelhamento destes elétrons com elétrons 1s de 4 átomos de hidrogênio.

A promoção resolve o problema do número máximo de ligações acessíveis ao carbono, mas deixa em aberto duas questões:

- Sabe-se experimentalmente que as ligações σ do metano são todas equivalentes, mas o processo conduz a 3 ligações σ de um tipo (coalescência de orbitais H1s e C2p) e uma quarta de tipo diferente (coalescência de orbitais H1s e C2s).
- O metano possui uma geometria tetraédrica, que não é a prevista pela TEV tendo em conta a orientação relativa das orbitais p correspondente a 90° e a inequivalência da ligação formada por coalescência de orbitais H1s e C2s.

Ambas as questões são ultrapassadas introduzindo o conceito de hibridação

Hibridação

A hibridação corresponde a uma mistura de orbitais. A mecânica quântica permite que a mesma distribuição eletrônica possa ser descrita de mais do que uma forma. No caso do carbono isso significa que a configuração eletrônica de valência correspondente à promoção possa ser descrita como:

- 1 elétron 1s e 3 elétrons 2p
- 4 elétrons em 4 orbitais híbridos equivalentes, obtidos por combinações lineares da orbital 2s e das três orbitais 2p.

No caso do carbono as quatro combinações lineares que geram orbitais híbridos equivalentes são:

$$\begin{aligned}h_1 &= s + p_x + p_y + p_z & h_2 &= s - p_x - p_y + p_z \\h_3 &= s - p_x + p_y - p_z & h_4 &= s + p_x - p_y - p_z\end{aligned}$$

As zonas negativas e positivas das orbitais atômicas interferem construtiva- ou destrutivamente em diferentes zonas do espaço gerando quatro novas formas orientadas tetraédricamente.

Orbitais híbridas construídas a partir de uma orbital s e três orbitais p (Figura 5) designam-se **orbitais sp^3**

Usando os conceitos de promoção e hibridação a Teoria do Enlace de Valência é assim, capaz de prever corretamente a estrutura do metano representada na Figura 5(e de muitas outras moléculas):

- A promoção $2s \rightarrow 2p$ permite que o carbono estabeleça 4 ligações σ com quatro átomos de hidrogênio. O custo energético da promoção é compensado pela formação dessas ligações.
- A hibridação sp^3 , torna essas ligações todas equivalentes.

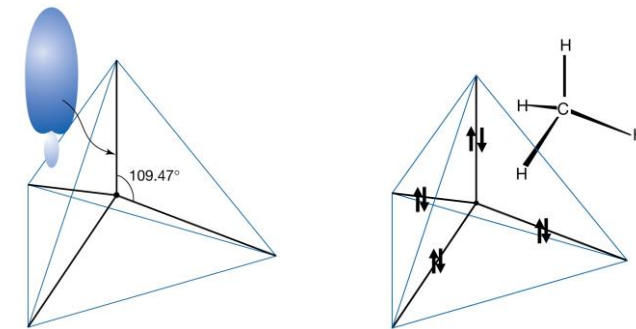
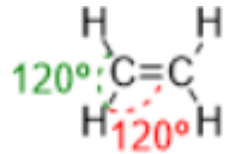


Figura 5. orbital sp^3 e geometria tetraédrica das quatro ligações σ da molécula CH_4

Exemplo 2: Etileno, C₂H₄



A molécula de etileno é planar, com ângulos H-C-H e H-C-C próximos de 120°

Para reproduzir o esqueleto σ do etileno usando a TEV procede-se da seguinte forma:

- Cada átomo de carbono é promovido a uma configuração de valência $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$.
- Geram-se orbitais híbridas sp^2 combinando a orbital C2s e duas orbitais C2p. Estas correspondem às seguintes combinações lineares:

$$h_1 = s + 2^{1/2} p_x$$

$$h_2 = s + \left(\frac{3}{2}\right)^{1/2} p_x - \left(\frac{1}{2}\right)^{1/2} p_y$$

$$h_3 = s - \left(\frac{3}{2}\right)^{1/2} p_x - \left(\frac{1}{2}\right)^{1/2} p_y$$

Conforme ilustrado na Figura 6 estas possuem a geometria planar com ângulos de 120° necessária à formação dos fragmentos H-C-H.

- A orbital $2p_z$ não participa na hibridação.
- Os coeficientes $2^{1/2}$, etc. são escolhidos de modo a conferir ao híbrido a direcionalidade pretendida.
- Os quadrados desses coeficientes dão a proporção de cada orbital atômica no híbrido. Em todos os casos a proporção s:p é 1:2 tal como indicado pela designação sp^2 .

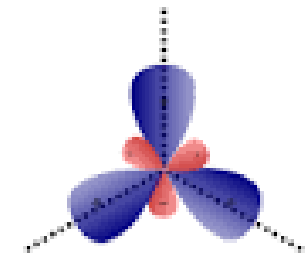


Figura 6. Hibridação sp^2 com geometria trigonal planar. Os três lobos têm uma disposição planar formando entre si ângulos de 120°.

Os átomos de carbono do etileno, com hibridação sp^2 , podem formar duas ligações σ com orbitais $1s$ de dois átomos de hidrogénio e uma terceira com o segundo átomo de carbono da molécula. O esqueleto σ do etileno consiste assim em ligações C-H e C-C fazendo ângulos de 120° .

Conforme mostra a Figura 7, as orbitais $C2p_z$, não envolvidas na hibridação, podem formar uma ligação π . A ligação C-C tem, assim, carácter de dupla ligação, incluindo uma componente σ e outra π .

O estabelecimento da ligação π bloqueia a rotação dos grupos CH_2 em torno da ligação C-C, uma vez que o processo passa a requerer uma grande energia (a energia associada à quebra da ligação π)

Exemplo 3: Acetileno, C_2H_2

A molécula de acetileno é linear, com ângulos H-C-C iguais a 180° .

O carbono possui uma hibridação sp correspondente a combinações lineares do tipo:

$$h_1 = s + p_z \quad h_2 = s - p_z$$

Tal como ilustrado na Figura 8, as orbitais híbridas asseguram o esqueleto σ , constituído por duas ligações σ_{C-H} e uma ligação σ_{C-C} . As orbitais $C2p_x$ e $C2p_y$ não envolvidas na hibridação, estabelecem duas ligações π . A ligação C-C tem, assim, carácter triplo, incluindo uma componente σ e duas π .

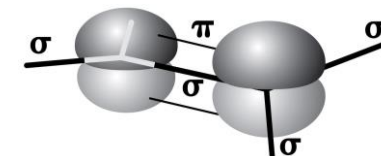
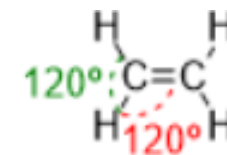


Figura 7. Descrição da molécula de etileno segundo a Teoria do Enlace de Valência

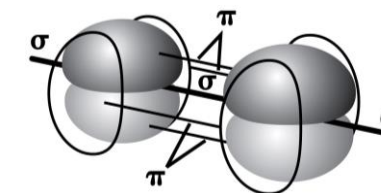


Figura 8. Descrição da molécula de acetileno segundo a Teoria do Enlace de Valência

A Tabela 1 mostra outras combinações híbridas possíveis, em particular algumas envolvendo orbitais d que são consistentes com geometrias diferentes das abordadas para CH₄, C₂H₄ e C₂H₂.

Interessa sublinhar que:

Uma hibridação envolvendo N orbitais atômicas resulta sempre na formação de N orbitais híbridas.

Os esquemas “puros” da Tabela 1 não representam as únicas hibridações viáveis, sendo possível formar orbitais híbridas constituídas por proporções intermédias de orbitais atômicas. Por exemplo, uma hibridação sp pode aproximar-se progressivamente de uma hibridação sp², mediante um aumento do caráter p da hibridação.

A Figura 9 mostra diagramas de contorno de densidade eletrónica ilustrando a amplitude de orbitais spⁿ.

Tabela 1. Orbitais híbridas

Número de orbitais	Geometria	Hibridação
2	Linear	sp
3	Trigonal planar	sp ²
4	Tetraédrica	sp ³
5	Bipiramidal trigonal	sp ³ d
6	Octaédrica	sp ³ d ²

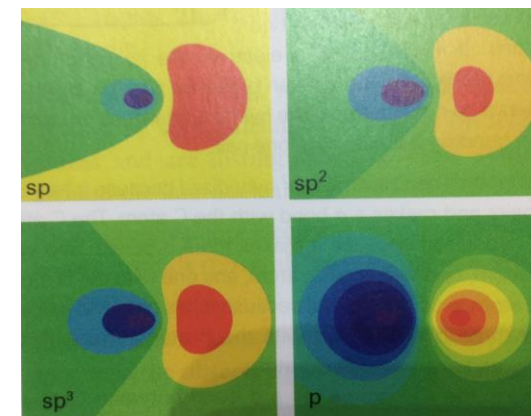


Figura 9. Diagramas de contorno de densidade eletrónica para uma sequência de orbitais em que o caráter p vai aumentando spⁿ.

Ressonância

Um outro conceito central em Química introduzido pela Teoria do Enlace de Valência é a noção de **ressonância**. A ressonância corresponde à sobreposição de funções de onda representando diferentes distribuições eletrônicas para descrever a mesma estrutura molecular.

Exemplo: A molécula HCl

Se a molécula de HCl for considerada totalmente covalente (sem qualquer caráter iônico), a função de onda correspondente em termos da Teoria do Enlace de Valência é:

$$\psi_{\text{H-Cl}}(1,2) = \psi_{\text{H}}(1)\psi_{\text{Cl}}(2) + \psi_{\text{H}}(2)\psi_{\text{Cl}}(1) \quad (21.7)$$

Neste caso ligação é unicamente assegurada pelo emparelhamento de um eletrão numa orbital H1s, ψ_{H} , e um eletrão numa orbital Cl2p, ψ_{Cl} . Esta hipótese não permite, porém, atribuir qualquer caráter iônico à ligação H-Cl, uma vez que não prevê que os dois eletrões possam estar simultaneamente no mesmo átomo, como acontece na forma iônica H^+Cl^- , cuja função de onda é:

$$\psi_{\text{H}^+\text{Cl}^-}(1,2) = \psi_{\text{Cl}}(1)\psi_{\text{Cl}}(2) \quad (21.8)$$

No entanto, descrição do HCl com base apenas nesta última também é irrealista, pois o HCl não é uma espécie puramente iônica. Pode obter-se uma descrição mais adequada da molécula considerando que a respetiva a sua função de onda corresponde a uma sobreposição das descrições covalente e iônica, isto é:

$$\psi_{\text{HCl}} = \psi_{\text{H-Cl}} + \lambda\psi_{\text{H}^+\text{Cl}^-} \quad (21.9)$$

Generalizando, pode escrever-se

$$\psi = \psi_{\text{covalente}} + \lambda \psi_{\text{iónica}} \quad (21.10)$$

De acordo com a interpretação quântica de que os quadrados de funções de onda estão associados a probabilidades, λ é geralmente interpretado como um coeficiente numérico que representa a proporção relativa da contribuição iónica. Se $\lambda^2 \ll 1$ a descrição covalente é dominante, verificando-se o contrário se $\lambda^2 \gg 1$.

O valor numérico de λ é obtém-se usando o teorema das variações cujo enunciado é:

A energia correspondente a uma função de onda aproximada é sempre maior do que a verdadeira energia.

O procedimento consiste assim no seguinte:

- Considera-se uma função de onda aproximada semelhante à indicada na equação (21.10)
- Arbitra-se um valor de λ e calcula-se a energia correspondente.
- Varia-se λ até encontrar a menor energia.
- De acordo com o teorema das variações a função de onda correspondente a esse valor de λ é a função desse tipo que melhor descreve o sistema.

A ressonância discutida para o HCl é do tipo covalente-iónica em que uma das estruturas limite é puramente covalente e a outra puramente iónica. A função de onda que se designa **híbrido de ressonância** pode ser interpretada como dando indicação de que se a molécula for inspecionada a probabilidade de ser encontrada com uma estrutura iónica é proporcional a λ .

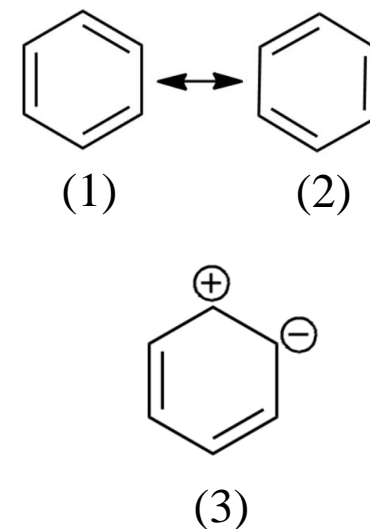
Exemplo: A molécula de benzeno

A ressonância também pode envolver estruturas puramente covalentes. Um dos exemplos mais famosos é o do benzeno, cuja função de onda é descrita em termos da TEV como um híbrido de ressonâncias das estruturas de Kekulé (1) e (2):

$$\psi = \psi_{\text{Kek1}} + \psi_{\text{Kek2}} \quad (21.11)$$

As duas estruturas têm energias idênticas, pelo que o efeito da ressonância (representado pelo símbolo \leftrightarrow) é redistribuir o carácter de ligação dupla por todas as ligações do anel. De acordo com a experiência as ligações C-C no benzeno são todas equivalentes, apresentando o mesmo comprimento. A função de onda torna-se uma melhor descrição da molécula considerando a ressonância porque este efeito permite ajustar a distribuição eletrónica a um estado de menor energia. Este abaixamento de energia relativamente a cada uma das estruturas de Kekulé isoladas, chama-se **energia de estabilização por ressonância**. A ressonância conduz sempre a um abaixamento da energia do Sistema e este abaixamento é tanto maior quanto mais próxima for a energia das estruturas contributoras.

A função de onda do benzeno pode ainda ser melhorada se, para além das estruturas (1) e (2) forem também consideradas estruturas iónicas como a estrutura (3)



Problema 9A.2 (p. 394)

Descreva a ligação química na molécula de NH_3 com base na Teoria da Ligação de Valência

NH₃

H ($Z = 1$; 1 elétron); Configuração de valência: $1s^1$

N ($Z = 8$; 8 elétrons); Configuração de valência: $2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$

O azoto possui 3 elétrons desemparelhados nas orbitais p. Cada uma destas pode, assim, coalescer com a orbital 1s de um átomo de hidrogénio (que também contém apenas 1 elétron) originando 3 ligações $\sigma_{\text{N-H}}$. A teoria prevê que as 3 ligações $\sigma_{\text{N-H}}$ formem ângulos de 90° umas com as outras, uma vez que estão orientadas segundo os eixos x , y e z . Embora a conclusão de que as ligações N-H tenham uma disposição angular esteja correta, o ângulo de 90° previsto é consideravelmente diferente do experimental (107°). Isto revela as limitações da versão mais básica da Teoria da Ligação de Valência.

Problema 9A.3 (p. 397)

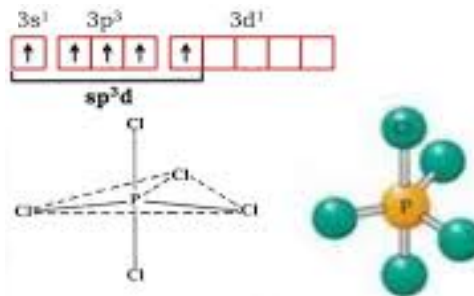
Descreva a ligação química na molécula de PCl_5 com base na Teoria da Ligação de Valência

NH₃

P ($Z = 15$; 15 elétrons); Configuração eletrônica: $[\text{Ne}]3s^23p_x^12p_y^13p_z^1$

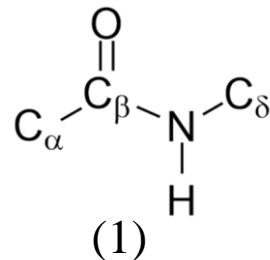
Cl ($Z = 17$; 17 elétrons); Configuração eletrônica : $[\text{Ne}]3s^23p_x^22p_y^23p_z^1$

Pode prever-se que um átomo de fósforo se ligue preferencialmente a 3 átomos de cloro para originar PCl_3 , pois isso não implica qualquer alteração de configuração de valência. A formação de PCl_5 pode, no entanto, ser entendida invocando os conceitos de promoção e hibridação. Se um dos elétrons 3s do fósforo for promovido a uma orbital 3d vazia ficam disponíveis 5 elétrons desemparelhados. A mistura dessa orbital, com as três orbitais p e a orbital d permite que o fósforo adote uma hibridação sp^3d que, tal como indicado na Tabela 1, corresponde a uma geometria bipiramidal trigonal. As 5 ligações P-Cl formam-se emparelhando os 5 elétrons do fósforo em orbitais híbridos sp^3d com os elétrons p_z desemparelhados nos 5 átomos de Cl. A estrutura obtida que está concordante com a observada experimentalmente está ilustrada na figura abaixo indicada.



Problema 9A.4 (p. 398)

Estime os valores dos ângulos $C_\alpha-C_\beta-N$ e $C_\beta-N-C_\delta$ para a estrutura (1)



C ($Z = 6$); Configuração de valência: $2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$

N ($Z = 7$); Configuração de valência: $2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$

O ângulo $C_\alpha-C_\beta-N$ está centrado no carbono C_β que possui uma hibridação sp^2 . Isso sugere que será próximo de 120° . Por seu lado o ângulo $C_\beta-N-C_\delta$ está centrado no N que possui uma hibridação sp^3 em que uma das orbitais híbridas contém um par eletrônico não ligante. O ângulo correspondente à hibridação sp^3 (geometria tetraédrica) é igual a 109° . Porém, é de esperar que esse ângulo possa ser ligeiramente menor devido ao efeito repulsivo do par não ligante.

Problema 9A.5 (p. 399)

Considere a ligação descrita pela equação:

$$\psi = \psi_{\text{covalente}} + \lambda\psi_{\text{iônica}}$$

Admitindo que $\lambda = 0.1$, qual a probabilidade relativa de encontrar a molécula nas suas formas covalente e iônica?

No caso de uma função de onda, ψ , correspondente a uma combinação linear de funções de onda representativas de duas estruturas de ressonância (ψ_1 e ψ_2)

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2$$

o caráter da orbital correspondente é dado pelos valores relativos dos quadrados dos coeficientes c_1 e c_2 . Consequentemente, se a função em causa for:

$$\psi = \psi_{\text{covalente}} + \lambda\psi_{\text{iônica}}$$

e $\lambda = 0.1$, tem-se que:

$$\frac{c_1^2}{c_2^2} = \frac{1}{\lambda^2} = \frac{1}{0.1^2} = 100$$