

# Aula 22

**Ligação Química**

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

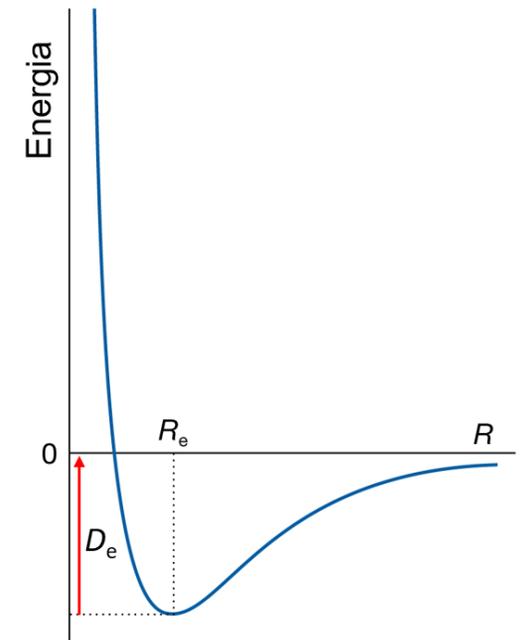
# Teoria do Enlace de Valência

**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  $\sigma$  e  $\pi$  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  $\text{NH}_3$  formem ângulos de  $90^\circ$ . Porém o ângulo experimentalmente observado é  $107^\circ$ .

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

A configuração de valência do carbono é  $2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$ . 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,  $\text{CH}_4$ , ambos os problemas são resolvidos com a introdução de dois conceitos:

- Promoção
- Hibridação

## Exemplo 1: Metano, CH<sub>4</sub>

### 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, CH<sub>4</sub>, 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  $\sigma$  do metano são todas equivalentes, mas o processo conduz a 3 ligações  $\sigma$  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:

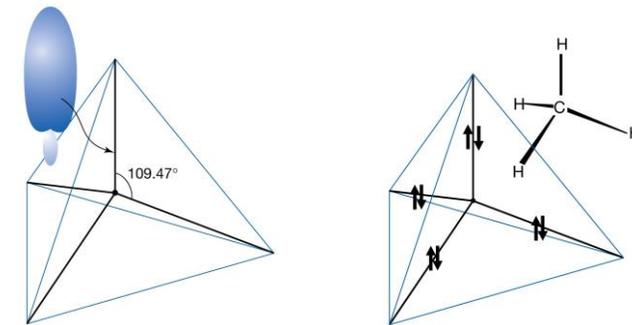
$$\begin{aligned}h_1 &= s + p_x + p_y + p_z & h_2 &= s - p_x - p_y + p_z \\h_3 &= s - p_x + p_y - p_z & h_4 &= s + p_x - p_y - p_z\end{aligned}$$

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  $sp^3$**

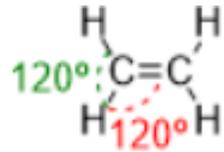
Usando os conceitos de promoção e hibridação a Teoria do Enlace de Valência é assim, capaz de prever corretamente a estrutura do metano representada na Figura 5(e de muitas outras moléculas):

- A promoção  $2s \rightarrow 2p$  permite que o carbono estabeleça 4 ligações  $\sigma$  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  $\sigma$  da molécula  $CH_4$

**Exemplo 2:** Etileno, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>



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

Para reproduzir o esqueleto  $\sigma$  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:

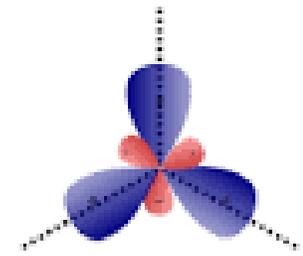
$$h_1 = s + 2^{1/2} p_x$$

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

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

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  $\sigma$  com orbitais  $1s$  de dois átomos de hidrogénio e uma terceira com o segundo átomo de carbono da molécula. O esqueleto  $\sigma$  do etileno consiste assim em ligações C-H e C-C fazendo ângulos de  $120^\circ$ .

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

O estabelecimento da ligação  $\pi$  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  $\pi$ )

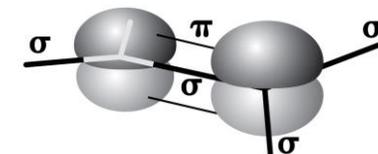
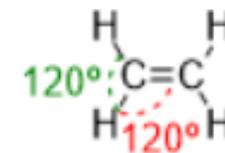
### Exemplo 3: Acetileno, $C_2H_2$

A molécula de acetileno é linear, com ângulos H-C-C iguais a  $180^\circ$ .

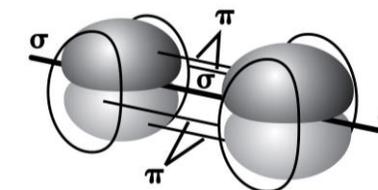
O carbono possui uma hibridação  $sp$  correspondente a combinações lineares do tipo:

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

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



**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 CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.

Interessa sublinhar que:

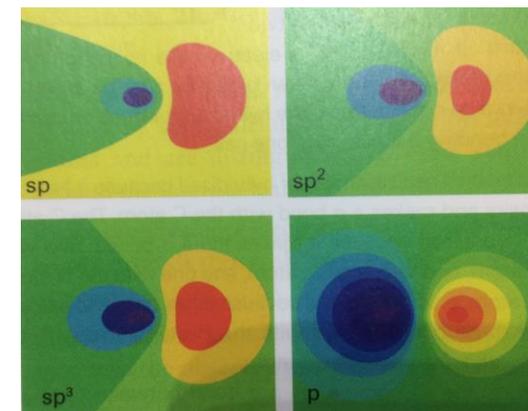
**Uma hibridação envolvendo  $N$  orbitais atômicas resulta sempre na formação de  $N$  orbitais híbridas.**

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 sp<sup>2</sup>, mediante um aumento do caráter p da hibridação.

A Figura 9 mostra diagramas de contorno de densidade eletrónica ilustrando a amplitude de orbitais sp<sup>n</sup>.

**Tabela 1. Orbitais híbridas**

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



**Figura 9.** Diagramas de contorno de densidade eletrónica para uma sequência de orbitais em que o caráter p vai aumentando sp<sup>n</sup>.

## 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 iónico), 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,  $\psi_{\text{H}}$ , e um eletrão numa orbital Cl2p,  $\psi_{\text{Cl}}$ . Esta hipótese não permite, porém, atribuir qualquer caráter iónico à ligação H-Cl, uma vez que não prevê que os dois eletrões possam estar simultaneamente no mesmo átomo, como acontece na forma iónica  $\text{H}^+\text{Cl}^-$ , 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 iónica. 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 iónica, 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,  $\lambda$  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  $\lambda$  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  $\lambda$  e calcula-se a energia correspondente.
- Varia-se  $\lambda$  até encontrar a menor energia.
- De acordo com o teorema das variações a função de onda correspondente a esse valor de  $\lambda$  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  $\lambda$ .

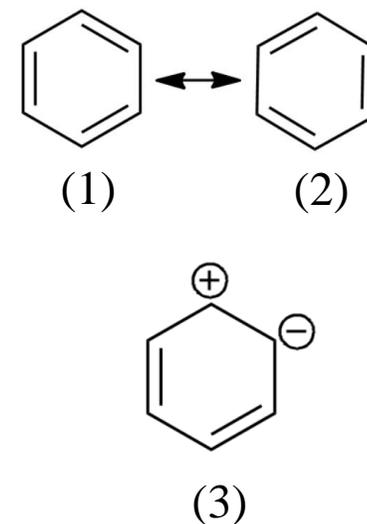
### Exemplo: A molécula de benzeno

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  $\text{NH}_3$  com base na Teoria da Ligação de Valência

**NH<sub>3</sub>**

**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  $90^\circ$  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  $90^\circ$  previsto é consideravelmente diferente do experimental ( $107^\circ$ ). Isto revela as limitações da versão mais básica da Teoria da Ligação de Valência.

## Problema 9A.3 (p. 397)

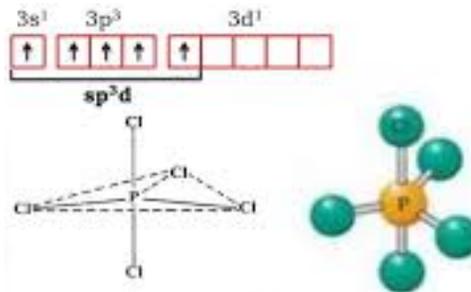
Descreva a ligação química na molécula de  $\text{PCl}_5$  com base na Teoria da Ligação de Valência

**NH<sub>3</sub>**

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

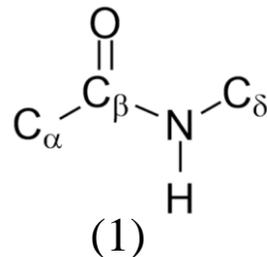
**Cl** ( $Z = 17$ ; 17 elétrons); Configuração eletrônica :  $[\text{Ne}]3s^23p_x^22p_y^23p_z^1$

Pode prever-se que um átomo de fósforo se ligue preferencialmente a 3 átomos de cloro para originar  $\text{PCl}_3$ , pois isso não implica qualquer alteração de configuração de valência. A formação de  $\text{PCl}_5$  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  $C_\beta$  que possui uma hibridação  $sp^2$ . Isso sugere que será próximo de  $120^\circ$ . 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  $109^\circ$ . 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,  $\psi$ , correspondente a uma combinação linear de funções de onda representativas de duas estruturas de ressonância ( $\psi_1$  e  $\psi_2$ )

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

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:

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