

TEORIA DA LIGAÇÃO DE VALÊNCIA

4

Guilherme A. Marson
Ana Cláudia Kasseboehmer

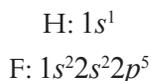
MATERIAL COMPLEMENTAR

- 4.1** Teoria da ligação de valência
- 4.2** Teoria dos orbitais moleculares

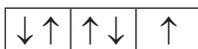
LICENCIATURA EM CIÊNCIAS · USP/UNIVESP

4.1 Teoria da ligação de valência

A ligação covalente foi descrita como o compartilhamento de pares de elétrons que resulta da sobreposição de orbitais de dois átomos que formam a ligação. A ideia central da teoria da ligação de valência (TLV) é, justamente, a sobreposição dos orbitais atômicos de átomos diferentes que resultam na formação da ligação. A simples sobreposição de orbitais semipreenchidos explica, de forma simples e conveniente, a formação das moléculas diatômicas. Para entender como isso acontece, sob o ponto de vista dos orbitais que se sobrepõem para formar a ligação covalente, vamos inicialmente verificar a distribuição eletrônica para H e F.



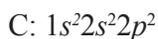
Uma análise da distribuição eletrônica desses dois átomos revela que H apresenta um orbital $1s$ com apenas um elétron, logo, semipreenchido, e o mesmo ocorre para o átomo de F, pois o orbital p é triplamente degenerado, ou seja, temos três orbitais p com a mesma energia, diferindo apenas em suas orientações espaciais, e que podem representar até oito elétrons. A distribuição eletrônica $2p^5$ pode ser detalhada como $2p_x^2 2p_y^2 2p_z^1$ ou ser mostrada em um diagrama de caixas.



A formação da molécula H_2 é, então, explicada pela TLV como a sobreposição de dois orbitais $1s^1$ de átomos de hidrogênio diferentes, a molécula F_2 como a sobreposição de dois orbitais p semipreenchidos (por exemplo, $2p_z^1$) dos dois átomos de flúor que formam a molécula, e HF como a sobreposição do orbital $1s^1$ do átomo de hidrogênio com o orbital $2p_z^1$ do átomo de flúor.

Essas moléculas são diatômicas e, como já foi discutido neste capítulo, a única geometria possível para moléculas diatômicas é a linear.

Consideremos agora o átomo de carbono. A distribuição eletrônica de C é



O átomo de carbono apresenta dois orbitais $2p$ semipreenchidos ($2p^2$), conforme representado pelo diagrama de caixas:



Segundo a analogia que fizemos para a formação de ligações covalentes utilizando a TLV, em princípio, o carbono só poderia formar duas ligações covalentes pelo compartilhamento de seus dois orbitais p semipreenchidos. De acordo com essa analogia, existiria a molécula CH_2 estável, formada pelo simples compartilhamento dos dois orbitais $2p$ (por exemplo, $2p_x^1 2p_y^1$) com os orbitais $1s^1$ dos átomos de hidrogênio. Outra consequência seria a de que essa molécula seria angular (90°), pois a sobreposição dos hidrogênios seria com dois orbitais p , que são ortogonais entre si.

Sabemos que CH_2 não existe como uma espécie estável; no entanto, CH_4 (metano) existe, é estável e tem uma geometria tetraédrica. Isso significa que, de alguma forma, o carbono forma quatro orbitais semipreenchidos, cuja orientação espacial é tetraédrica para formar a molécula de metano.

A TLV explica a formação de moléculas com mais de dois átomos, considerando que acontece um rearranjo da estrutura dos orbitais do átomo central quando ocorre a formação das ligações covalentes, resultando em orientações e energias mais adequadas do que no átomo isolado.

Esse processo é denominado hibridização e os novos orbitais são chamados orbitais híbridos.

Nosso objetivo neste curso não é o de nos aprofundarmos na TLV no que se refere à hibridização. Portanto, faremos a seguir apenas uma descrição simplificada de alguns aspectos da hibridização.

- Os orbitais híbridos correspondem ao resultado da combinação matemática das funções de onda dos orbitais atômicos. Podemos fazer uma analogia com ondas se propagando na superfície da água que, ao interagirem, originam outros padrões de propagação de ondas (outras ondas de água, que são o produto da combinação das ondas que as formaram).
- Existem várias combinações que podem ser feitas utilizando as funções de onda do átomo isolado. O número de orbitais híbridos é igual ao número de funções de onda que são combinadas matematicamente. Se combinarmos uma função $2s$ com uma $2p_x$, o resultado são duas novas funções de onda (dois orbitais híbridos). Como foi utilizada uma função s e uma função p , a hibridização é chamada de sp (para caracterizar o tipo e o número de orbitais envolvidos na combinação). Ao combinarmos uma função $2s$ com duas funções $2p$, por exemplo, $2p_x$ e $2p_y$, o resultado são três novas funções de onda (três orbitais híbridos) e a hibridização é denominada sp^2 para indicar que são combinadas uma função s e duas do tipo p .

- Os orbitais híbridos favorecem a sobreposição orbital, já que apresentam uma maior região (são orbitais “maiores”) para o recobrimento orbital.
- A disposição espacial dos orbitais híbridos corresponde à orientação espacial estabelecida pela teoria RPEV, resultando na menor repulsão dos elétrons ao redor do átomo central quando as ligações covalentes são estabelecidas.

Tabela 4.1

Tipos de hibridização e geometria	
Hibridização	Geometria resultante da orientação dos orbitais híbridos
sp	Linear
sp^2	Planar triangular
sp^3	Tetraédrica
sp^3d	Bipiramidal triangular
sp^3d^2	Octaédrica



• EXEMPLO 1

Estrutura molecular e hibridização. Qual é a hibridização do carbono na molécula de metano (CH_4)?

→ RESOLUÇÃO:

Para determinar a hibridização de um átomo central, podemos utilizar vários parâmetros que nos conduzem à hibridização correta.

Nesse caso, temos:

- O metano estabelece quatro ligações covalentes simples. Pela TLV, são necessários quatro orbitais semipreenchidos no carbono para originar as sobreposições com os orbitais $1s^1$ dos quatro átomos de hidrogênio.
- Sabemos, pela teoria RPEV, que a geometria da molécula de CH_4 é tetraédrica.
- O carbono é do grupo IVA; logo, possui quatro elétrons de valência ($2s^2 2p^2$).

Como a hibridização resulta da combinação das funções de onda do átomo central e, normalmente, são utilizados os orbitais dos elétrons de valência, a hibridização do carbono vai envolver os orbitais $2s$ e $2p$. São possíveis, então, as hibridizações sp , sp^2 e sp^3 .

Entre essas três hibridizações, somente a sp^3 resulta em quatro orbitais híbridos. Como temos quatro elétrons de valência, podemos supor que cada orbital híbrido contém um elétron. Assim, teríamos quatro orbitais híbridos semipreenchidos. Portanto, supondo a hibridização sp^3 para o carbono no metano, já temos os quatro orbitais semipreenchidos necessários para formar as ligações com os quatro hidrogênios pela sobreposição dos orbitais.

Adicionalmente, também sabemos que a hibridização sp^3 resulta em uma disposição dos orbitais híbridos que conduz a uma geometria molecular tetraédrica.

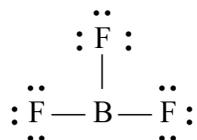
Utilizando esses parâmetros, podemos concluir que uma hibridização sp^3 do carbono resulta no número correto de orbitais híbridos semipreenchidos e na geometria esperada.

• EXEMPLO 2

Estrutura molecular e hibridização. Qual é a hibridização do boro na molécula BF_3 ?

→ RESOLUÇÃO:

A estrutura de Lewis de BF_3 é:



Inicialmente, devemos lembrar que compostos de boro são exceções da regra do octeto e formam estruturas estáveis com apenas três pares de elétrons.

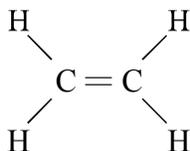
Pela estrutura de Lewis, concluímos que o boro forma três ligações. Portanto, são necessários três orbitais semipreenchidos para formar as três ligações covalentes simples com os três átomos de flúor. Como já vimos ao longo deste capítulo, cada átomo de flúor apresenta um orbital p semipreenchido. Ao se sobrepor com o orbital semipreenchido do B, estabelece a configuração de gás nobre, uma vez que já apresenta sete elétrons de valência ($2s^2 2p^5$).

O boro apresenta distribuição eletrônica $[\text{He}]2s^2 2p^1$; logo, tem três elétrons de valência e a hibridização deve envolver os orbitais do nível eletrônico que apresenta os elétrons de valência. A hibridização que origina três orbitais híbridos pela utilização de orbitais atômicos s e p é a sp^2 .

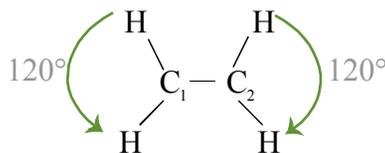
Como são originados três orbitais híbridos e temos três elétrons de valência, são originados três orbitais híbridos semipreenchidos, que podem formar, então, as três ligações simples com os átomos de flúor.

A teoria RPEV nos diz que a molécula de BF_3 será planar triangular, o que está de acordo com a geometria esperada do átomo central para uma hibridização sp^2 e de acordo com os dados experimentais. Também podemos obter a hibridização de átomos que formam ligações duplas ou triplas. Nesse caso, as ligações simples são as que correspondem às ligações dos orbitais que se hibridizaram e as duplas ou triplas, aos orbitais semipreenchidos do átomo central que não participam da hibridização e formam as ligações do tipo π . Como não é objetivo deste curso detalhar a formação dessas ligações do tipo π , vamos determinar a hibridização apenas pela correlação entre a geometria determinada pela teoria RPEV e o tipo de hibridização.

A título de ilustração, utilizaremos a molécula de etileno C_2H_4 .



Vemos, pela estrutura de Lewis, que temos dois átomos centrais com a mesma estrutura ($=\text{CH}_2$). Cada átomo de carbono apresenta três regiões de densidade eletrônica (as duas ligações simples com os hidrogênios e a dupla ligação $\text{C}=\text{C}$). Assim, cada centro de carbono apresenta uma geometria planar triangular. A hibridização do carbono que resulta nesse tipo de geometria é a sp^2 . Portanto, cada carbono que forma o etileno apresenta uma hibridização sp^2 . Levando em consideração apenas a formação das ligações simples, teríamos esquematicamente:



A dupla ligação $C=C$ estabelece-se entre os orbitais p que não foram hibridizados (lembrar que dos três orbitais p do carbono, foram utilizados apenas três no processo de hibridização), sendo paralela ao plano formado pela estrutura que contém as ligações simples.



4.2 Teoria dos orbitais moleculares

A hibridização corresponde à combinação das funções de onda do átomo central originando novos orbitais. A teoria dos orbitais moleculares (TOM) também é baseada na combinação das funções de onda, porém, nesse caso, das funções de onda dos átomos que formam a ligação.

Então, segundo essa definição, a formação da molécula de H_2 corresponde à combinação das funções de onda $1s$ de cada hidrogênio.

No caso da hibridização, a combinação das funções de onda de um mesmo átomo resultava nos orbitais híbridos. No caso da combinação das funções de onda (orbitais) de átomos diferentes, também são formados novos orbitais; entretanto, esses orbitais agora são da molécula e não apenas de um dos átomos da molécula. Esses orbitais agora são denominados orbitais moleculares, uma vez que são comuns aos átomos que formam a ligação.

Da mesma forma que no caso da hibridização, o número de orbitais moleculares que são originados pela combinação dos orbitais atômicos é o mesmo do de orbitais atômicos envolvidos na combinação. A combinação de dois orbitais $1s$ resulta na formação de dois orbitais moleculares.

Quando orbitais atômicos de átomos diferentes se combinam, existem duas possibilidades: a combinação pode ser correspondente a uma interferência construtiva ou destrutiva, sendo os orbitais moleculares correspondentes denominados orbitais moleculares ligantes e antiligantes. O que é significativo aqui é a energia desses orbitais em relação aos átomos isolados. Desse modo, é possível construir um diagrama de energia para os orbitais moleculares de forma similar ao que já fizemos para os orbitais dos átomos. Os orbitais ligantes podem ser de natureza σ (sobreposição frontal) ou π (sobreposição lateral) e os orbitais antiligantes são denotados por $*$. Logo, um orbital s antiligante, por exemplo, é denotado por σ^* .

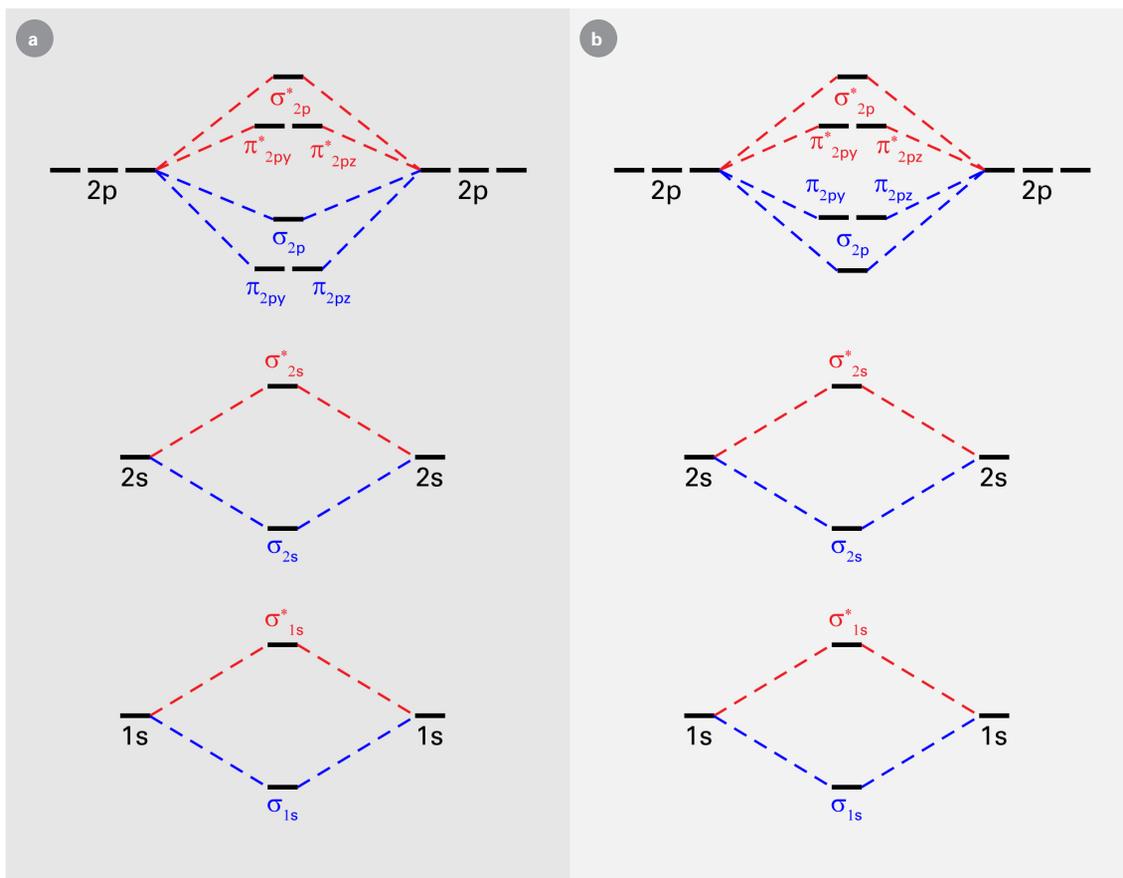


Figura 7.1: Diagrama de energia dos orbitais moleculares. **a)** corresponde aos diagramas obtidos para H_2 , He_2 , Li_2 , Be_2 , B_2 , C_2 e N_2 . **b)** corresponde aos diagramas obtidos para O_2 , F_2 e N_2 . Podemos observar que a diferença entre os esquemas **a** e **b** é encontrada apenas na ordem energética dos orbitais ligantes p .

Uma vez conhecida a sequência energética, a distribuição dos elétrons nos orbitais moleculares segue as mesmas regras que já aprendemos para a distribuição dos elétrons nos orbitais dos átomos.

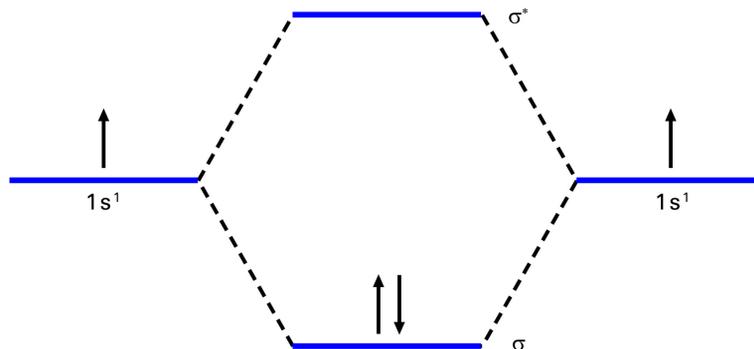
○○○○○

• EXEMPLO 3

Construir o diagrama de energia dos orbitais moleculares para a molécula de H_2 .

→ RESOLUÇÃO:

A molécula de H_2 é formada pela combinação dos orbitais $1s$ de cada átomo de hidrogênio. Como resultado, formam-se dois orbitais s : um ligante e outro antiligante, de menor e maior energia, respectivamente, em relação aos orbitais atômicos. O tipo de diagrama é representado na **Figura 4.1**. Como cada átomo contribui com um elétron, teremos dois elétrons distribuídos nos orbitais da molécula.



Para o H_2 , o diagrama de orbitais moleculares resulta em dois elétrons emparelhados no orbital molecular ligante s . Observamos que, nessa molécula, não existem elétrons desemparelhados. Portanto, H_2 é diamagnético.

Outro parâmetro que pode ser calculado utilizando a distribuição eletrônica de um diagrama de orbitais moleculares é a ordem de ligação.

A ordem de ligação (OL) é definida operacionalmente como

$$OL = \frac{EL - EAL}{2}$$

em que EL e EAL correspondem, respectivamente, ao número de elétrons ligantes e antiligantes.

A ordem de ligação para a molécula H_2 será então:

$$OL = \frac{2 - 0}{2} = 1$$

O significado da ordem de ligação é o do número de ligações covalentes que se formam em uma espécie molecular. Já sabíamos que H_2 é formado por apenas uma ligação covalente.

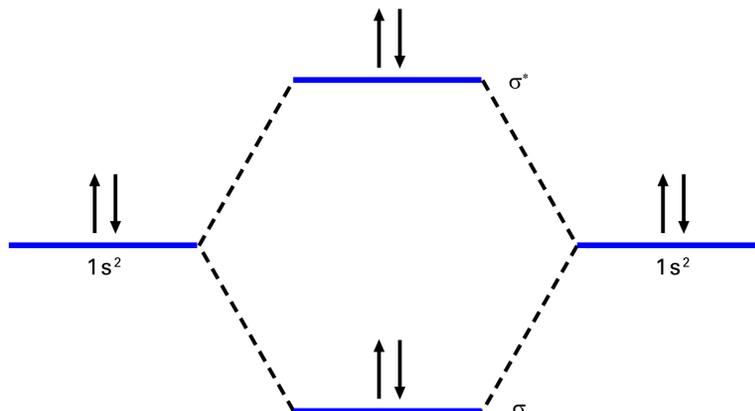
• EXEMPLO 4

Construir o diagrama de energia dos orbitais moleculares para a molécula de N_2 .

→ RESOLUÇÃO:

O nitrogênio apresenta distribuição eletrônica $1s^2 2s^2 2p^3$. Quando ocorre a combinação dos orbitais atômicos para formar os moleculares, os orbitais se combinam com os orbitais de energias equivalentes. Logo, os orbitais $1s$ de um dos átomos se combina com o orbital $1s$ do outro átomo e o diagrama de energia tem as mesmas características do apresentado para a combinação dos orbitais atômicos $1s$ do hidrogênio. Nesse caso, porém, os orbitais $1s$ do nitrogênio são orbitais mais internos, que não participam efetivamente na formação da ligação.

A representação desse diagrama é



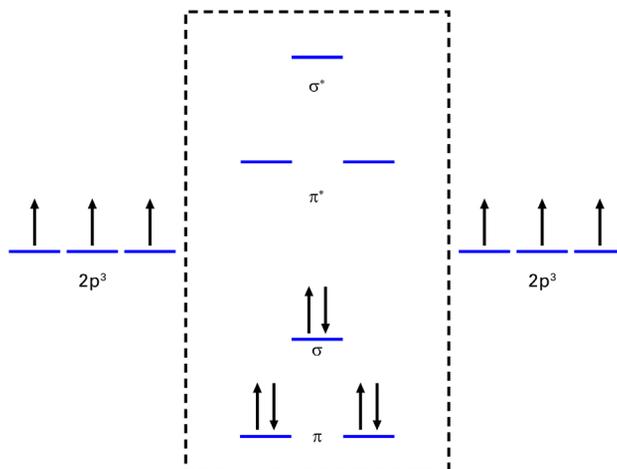
Como são quatro elétrons para serem distribuídos, dois são distribuídos no orbital σ e os outros dois, no orbital σ^* .

Ao calcular a ordem de ligação, resulta:

$$OL = \frac{2 - 2}{2} = 0$$

Uma ordem de ligação zero significa que não existe contribuição efetiva na formação da ligação química. Fica claro que uma situação idêntica ocorre ao construirmos o diagrama para os orbitais $2s$, pois temos também um total de quatro elétrons que serão distribuídos nos orbitais moleculares σ e σ^* , resultando também em uma OL igual a zero.

O diagrama realmente importante, nesse caso, é o dos orbitais $2p$:



O diagrama dos orbitais moleculares dos orbitais p mostra que todos os orbitais moleculares ligantes se encontram completamente preenchidos e os orbitais antiligantes não são ocupados.

A ordem de ligação para a molécula de nitrogênio é:

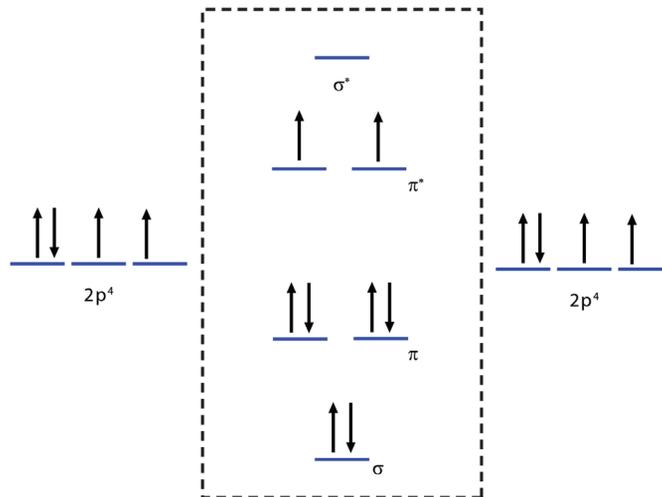
$$OL = \frac{6-0}{2} = 3$$

Assim, a molécula de N_2 é constituída por três ligações. O diagrama ainda nos mostra que duas delas são ligações π e uma ligação é simples do tipo σ .

• EXEMPLO 5

Construir o diagrama de orbitais moleculares para a molécula de oxigênio.

Como no caso anterior, os orbitais mais internos completamente preenchidos (orbitais moleculares para os níveis $1s$ e $2s$) vão resultar em ordem de ligação zero. O que realmente importa em termos da ligação é o diagrama correspondente aos orbitais moleculares $2p$. Segundo a figura abaixo, existe uma diferença entre o diagrama que fizemos para o N_2 e o correspondente para o O_2 com inversão na sequência de energia dos orbitais σ e π ligantes. Cada átomo de oxigênio possui uma distribuição eletrônica $2p^4$, o que implica um total de oito elétrons para serem distribuídos no conjunto de orbitais moleculares. Abaixo é representada essa distribuição nos orbitais moleculares para o oxigênio:



Utilizando este diagrama podemos calcular a ordem de ligação para a molécula de oxigênio:

$$OL = \frac{6-2}{2} = 2$$

Pelo cálculo vemos que a ordem de ligação correspondente é estabelecida pela estrutura de Lewis, ou seja, a molécula de O_2 é formada por uma dupla ligação.

Entretanto, o aspecto mais importante desse diagrama é a existência de dois elétrons desemparelhados nos orbitais π^* , que confirma o paramagnetismo observado experimentalmente para a molécula de oxigênio.

