



Universidade Federal do ABC

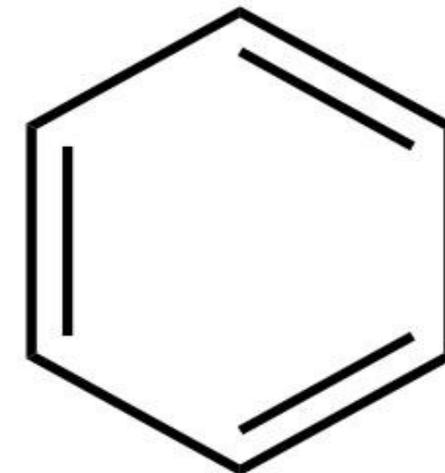
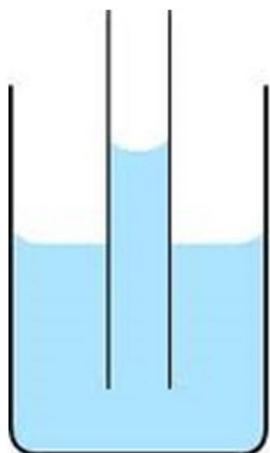
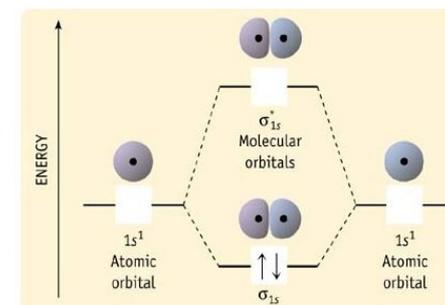
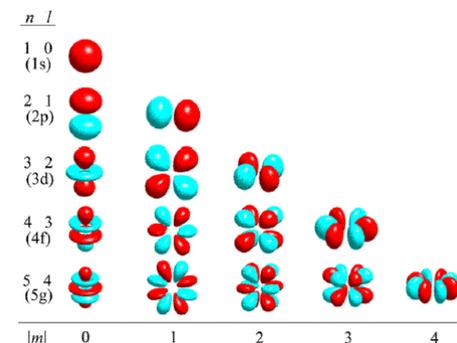
Interações Atômicas e Moleculares

4. Moléculas: Teoria da Ligação de Valência

Prof. Pieter Westera

pieter.westera@ufabc.edu.br

<http://professor.ufabc.edu.br/~pieter.westera/IAM.html>



Moléculas

Compostas por **átomos**, em geral **não-metais**, ligados por **ligações químicas**.

Moléculas são as **menores unidades** de certos materiais.

Teoria da Ligação de Valência / Ligação Covalente

Ligações σ e π

Moléculas Diatômicas Heteronucleares

Hibridização de orbitais

Teoria do Orbital Molecular

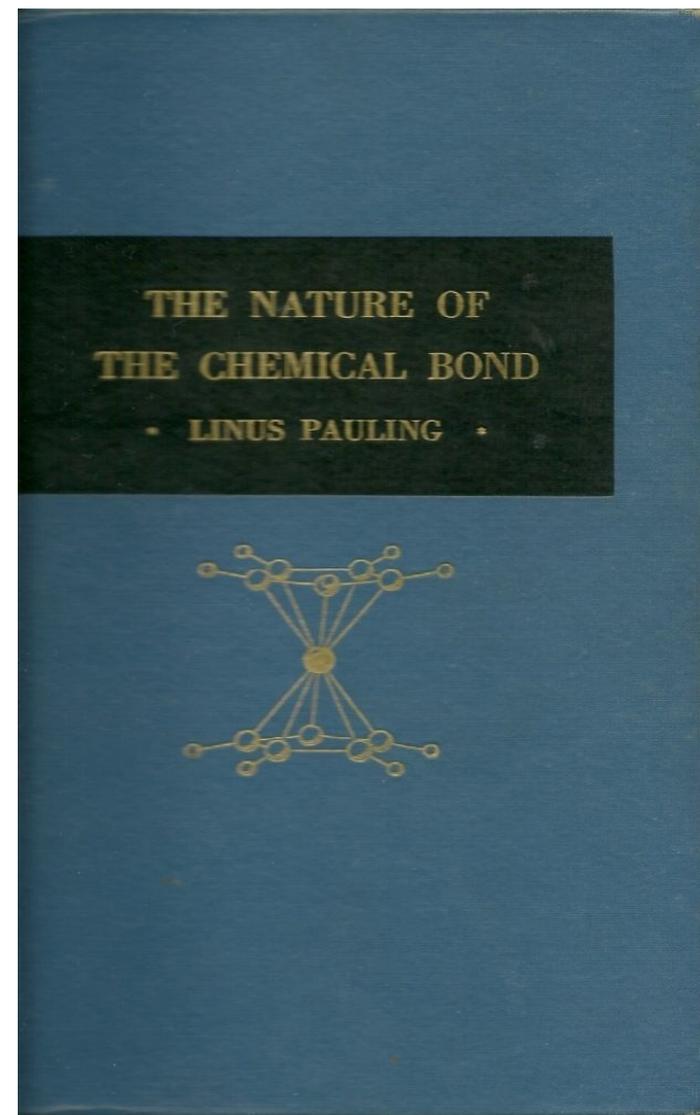
Moléculas Diatômicas Homonucleares

Princípio Variacional

Ligações Químicas

“We shall say that there is a chemical bond between two atoms or groups of atoms in case that the forces acting between them are such as to lead to the formation of an aggregate with sufficient stability to make it convenient for the chemist to consider it as an independent molecular species” Linus Pauling- The Nature of the Chemical Bond, 1960, pg.6.

=> Há **ligação química entre** dois **átomos** ou grupos de átomos, caso as **forças** agindo entre eles formam um **composto** suficientemente **estável** para considerá-lo uma **espécie molecular independente**.



Ligações Químicas

As **Substâncias Puras** podem ser classificadas em

- **Elementos** (Átomos)
- **Compostos** (Moléculas): Conjuntos de átomos ligados por ligações químicas

Ligações Químicas: Forças de interação Primárias (mais fortes):

- Ligação covalente
- Ligação iônica,
- Ligação metálica (caso limite da ligação covalente)

Forças Intermoleculares ou de interação Secundárias (mais fracas):

- Ligação de Hidrogênio
- Ion-dipolo,
- Dipolo-dipolo
- Dipolo-não polar
- Forças van der Waals (London, Keesom, ...)

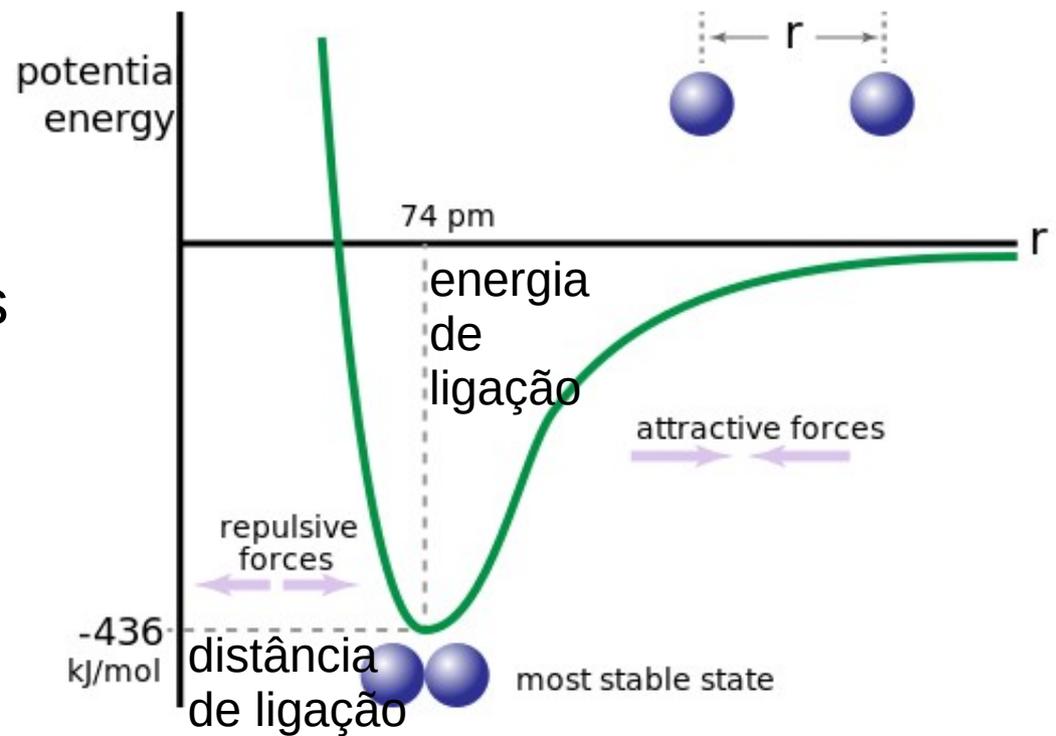
Ligações Químicas

Energia e Distância de Ligação

A **energia de ligação** ou de **dissociação** é a energia necessária para **separar** os **átomos**, ou seja, a **diferença de energia** entre os estados

- átomos **separados** (em distância infinita)
- átomos **ligados**

Numa ligação, os átomos se encontram na **distância de menor energia**, que é, então a distância ou **comprimento de ligação**.

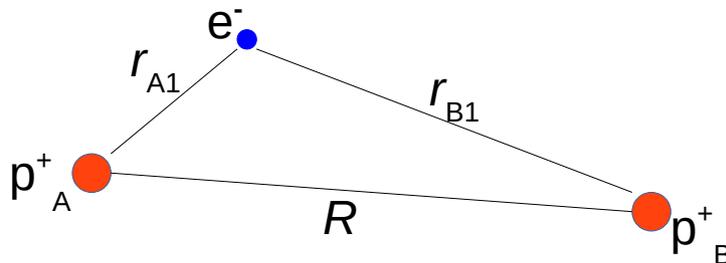


Aproximação de Born-Oppenheimer

Como encontrar a **estrutura** de uma **molécula** de N **átomos**?

Teoricamente teríamos que resolver a Equação de Schrödinger para o sistema de N núcleos e n elétrons (em geral $n > N$). Esta contém $N+n$ termos para energias cinéticas (da forma $-\hbar^2/2m \cdot \nabla^2\psi$), e $(N+n) \cdot (N+n-1)/2$ termos para a energia potencial (um para cada par de partículas).

Exemplo: A molécula mais simples: o íon H_2^+ ($2 p^+ + 1 e^-$)



$$V = -e^2/4\pi\epsilon_0 \cdot (1/r_{A1} + 1/r_{B1} - 1/R)$$

$$\text{EdS: } -\hbar^2/2 (\nabla_{r_A}^2 \psi/m_p + \nabla_{r_B}^2 \psi/m_p + \nabla_{r_1}^2 \psi/m_e) + V\psi = E\psi,$$

onde V e ψ são funções das posições das três partículas, \mathbf{r}_A , \mathbf{r}_B e \mathbf{r}_1 .

Para a molécula neutra de H_2 , a EdS já tem $4 + 6 = 10$ termos.

=> **Solução analítica** em geral **impossível**.

Aproximação de Born-Oppenheimer

Como encontrar a **estrutura** de uma **molécula** de N **átomos**?

Simplificação: **Aproximação de Born-Oppenheimer**

1. posicionar os **núcleos** dos átomos nas **posições** $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$. $\Rightarrow V(\mathbf{r})$
Os núcleos são tidos como **imóveis**, p. q. têm **massas** muito **maiores** que os elétrons.
2. Resolver a **Equação de Schrödinger** para os **elétrons** (relevantes) usando algum método numérico.
 \Rightarrow **Funções de onda** dos **elétrons**
 \Rightarrow **Energia total** da **molécula**
3. **Variar** as **posições** dos **núcleos** $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$, voltar para o passo 2
4. Encontrar o jogo $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$, para aquele a **energia total** é **mínima**.
 \Rightarrow Solução

Teoria de Ligação de Valência

Uma **ligação de valência**, ou **covalente**, é um **orbital compartilhado** pelos dois **átomos** envolvidos na ligação. Normalmente, cada átomo contribui um elétron. => **2 elétrons** no **orbital** da **ligação**, $1 \uparrow$ e $1 \downarrow$.

Aproximação frequentemente feita:

Tomar a **função de onda** dos **elétrons** da **ligação**, ψ , como **combinação linear** de **funções de onda** dos **átomos** envolvidos na ligação, agora designadas pela letra χ .

Tipo: $\psi = c_A \chi_A + c_B \chi_B$, onde χ_A e χ_B são funções de onda atômicas (i.e. $1s$, $2s$, $2p$, etc.) dos dois átomos fazendo a ligação.

Teoria de Ligação de Valência

Duas Regras importantes ao combinar funções de onda / orbitais (valem aqui e em vários outros casos nesta disciplina, incl. alguns casos já vistos, como a construção dos orbitais p_x , p_y e p_z)

- N funções de onda “de base” resultam em N funções de onda novas.
- Combinações lineares de funções de onda são boas aproximações, quando as funções de onda “de base” têm energias próximas (onde “energias próximas” ainda deve ser quantificado). As funções de onda resultantes também terão energias próximas às das de base.

Teoria de Ligação de Valência

Exemplo: Molécula de H_2 ($2 p^+ + 2 e^-$)

Chamando os prótons de p^+_A e p^+_B , os elétrons, de e^-_1 e e^-_2 , e as posições dos quatro \mathbf{r}_A , \mathbf{r}_B , \mathbf{r}_1 e \mathbf{r}_2 .



Teoria de Ligação de Valência

Exemplo: Molécula de H_2 ($2 p^+ + 2 e^-$)

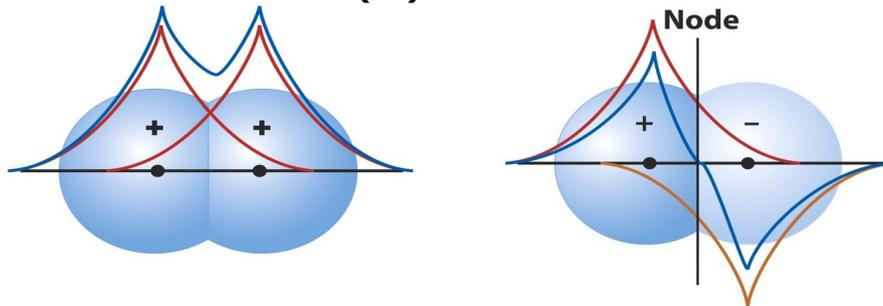
Definimos $A(1) := \chi_{H1sA}(\mathbf{r}_1) := \chi_{100}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_A)$ a função de onda do elétron 1, se ele se encontra no orbital 1s do núcleo/átomo A. Analogicamente definimos $A(2)$, $B(1)$ e $B(2)$.

Levando em conta a **simetria** da **molécula** (trocar os papéis de A e B deve dar a mesma distribuição de probabilidade de estadia) e a **intercambiabilidade** dos **elétrons** (idem para troca de e^-_1 e e^-_2),

a função de onda da ligação deve ser:

$$\psi_{S/A}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 1/\sqrt{2} \cdot [A(1)B(2) \pm A(2)B(1)],$$

as **combinações simétrica** (+) e **antissimétrica** (-) de A e B.



Teoria de Ligação de Valência

Exemplo: Molécula de H_2 ($2 p^+ + 2 e^-$)

Aproximação de **Born-Oppenheimer**: achar as **posições** r_A e r_B que **minimizam** a **energia total** da **molécula** com os elétrons no orbital ψ_S ou ψ_A .

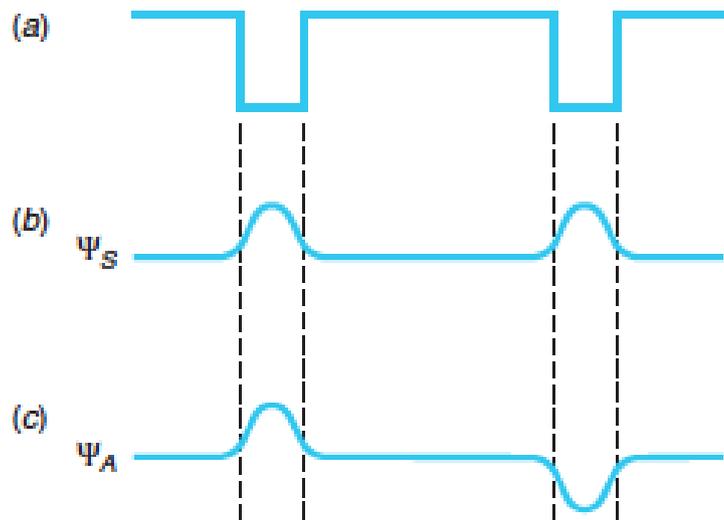
Com uma escolha esperta do sistema de coordenadas podemos reduzir o número de parâmetros livres a um, $R := |r_B - r_A|$, a **distância** entre os **núcleos**.

Temos, então, que minimizar a energia total em função de R .

Teoria de Ligação de Valência

Analogia com Dois Poços Quadrados (1D)

Olhando para as **funções de onda** dos **elétrons**:



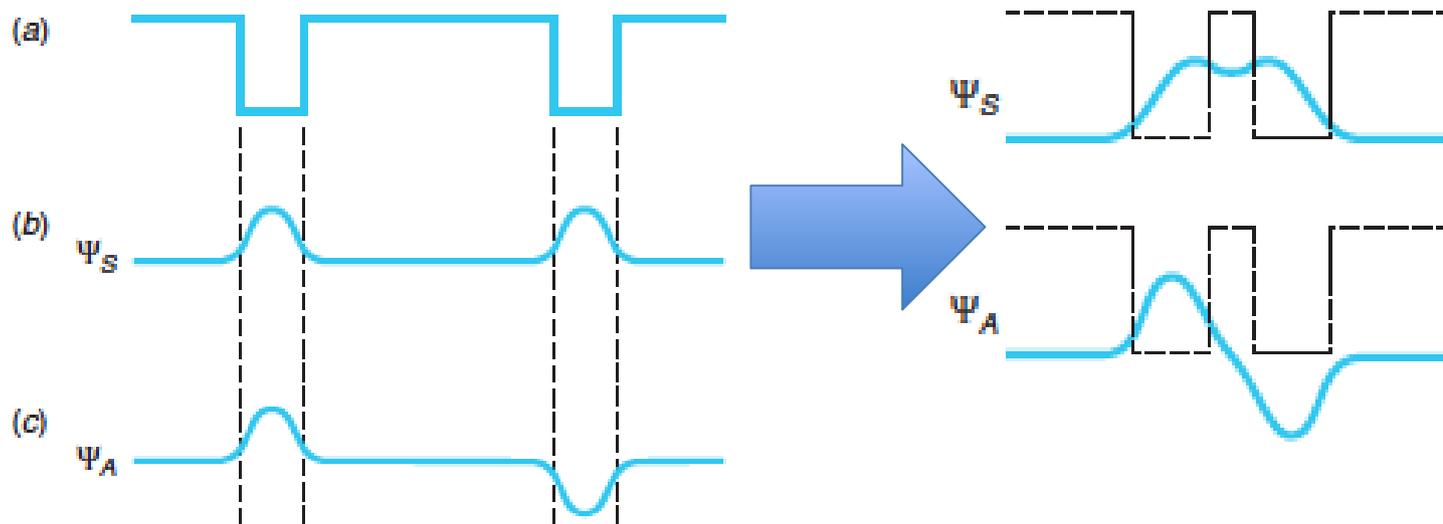
Aproximando-os:

- Enquanto os poços estão **longes**, os dois têm energias de poço quadrado de **tamanho** L (no estado fundamental), $\sim \pi^2 \hbar^2 / 2m_e L^2$ acima do “chão” do poço.

Teoria de Ligação de Valência

Analogia com Dois Poços Quadrados (1D)

Olhando para as **funções de onda** dos **elétrons**:



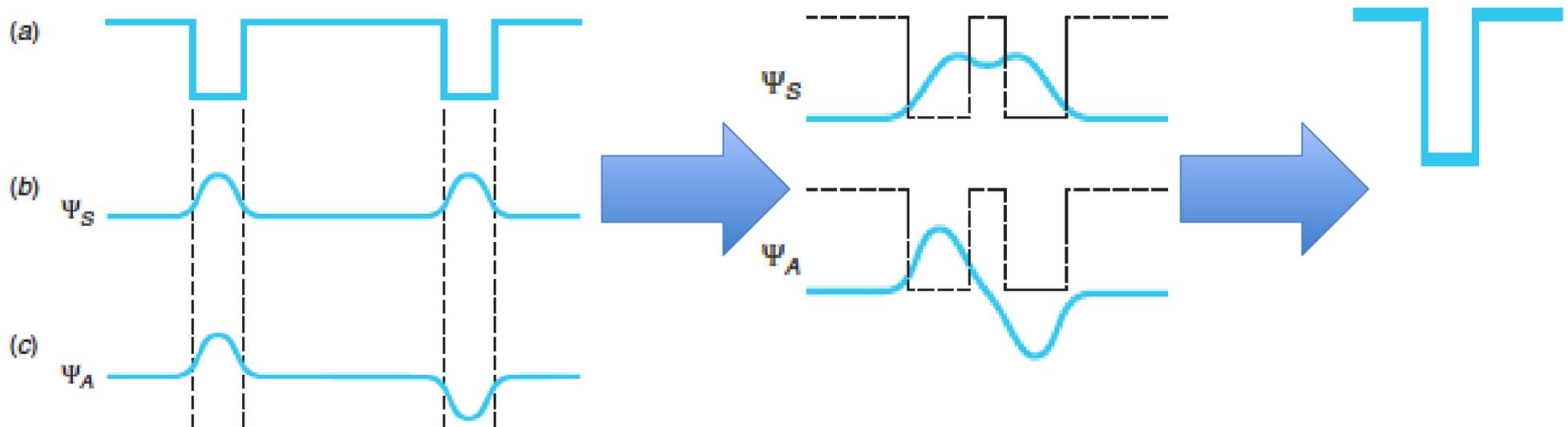
- Quando começam a “**se tocar**”, o potencial vira um de poço de $2L$, com a **combinação simétrica** representando o **estado fundamental**, e a **antissimétrica**, o **primeiro estado excitado**.

Os elétrons ficarão no “estado fundamental” (na combinação simétrica) com energia $\sim \pi^2 \hbar^2 / 2m_e (2L)^2$ (a cima do mesmo “chão”), bem **menor**.

Teoria de Ligação de Valência

Analogia com Dois Poços Quadrados (1D)

Olhando para as **funções de onda** dos **elétrons**:



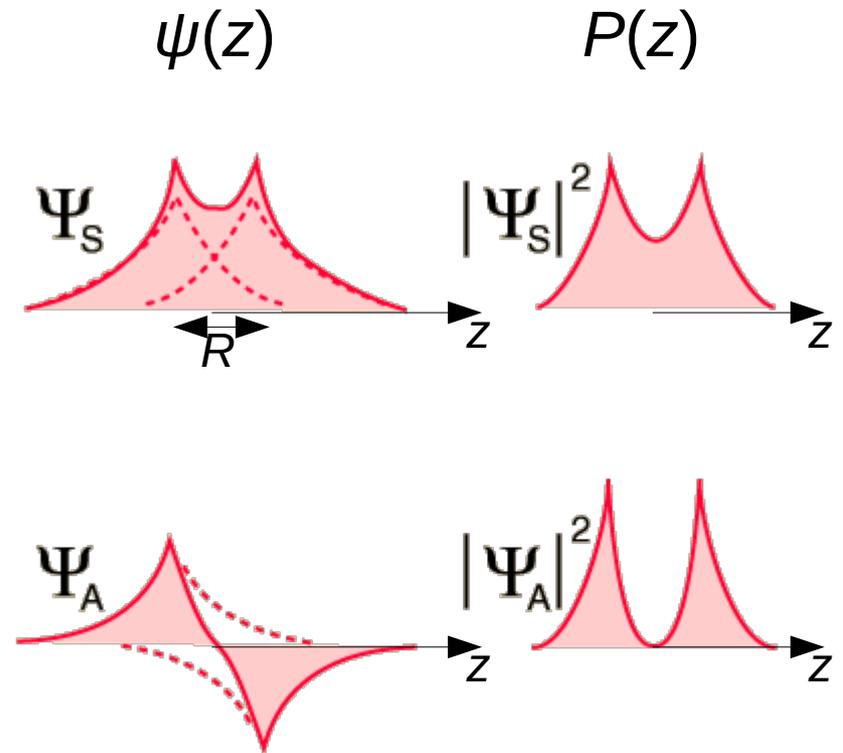
- Aproximando-se ainda mais, vira um poço duas vezes mais fundo de tamanho L , e a **energia diminui ainda mais** ($\sim \pi^2 \hbar^2 / 2m_e L^2$ a cima do novo “chão” para cada elétron).

Teoria de Ligação de Valência

Voltando pra Molécula de H_2 ($2 p^+ + 2 e^-$)

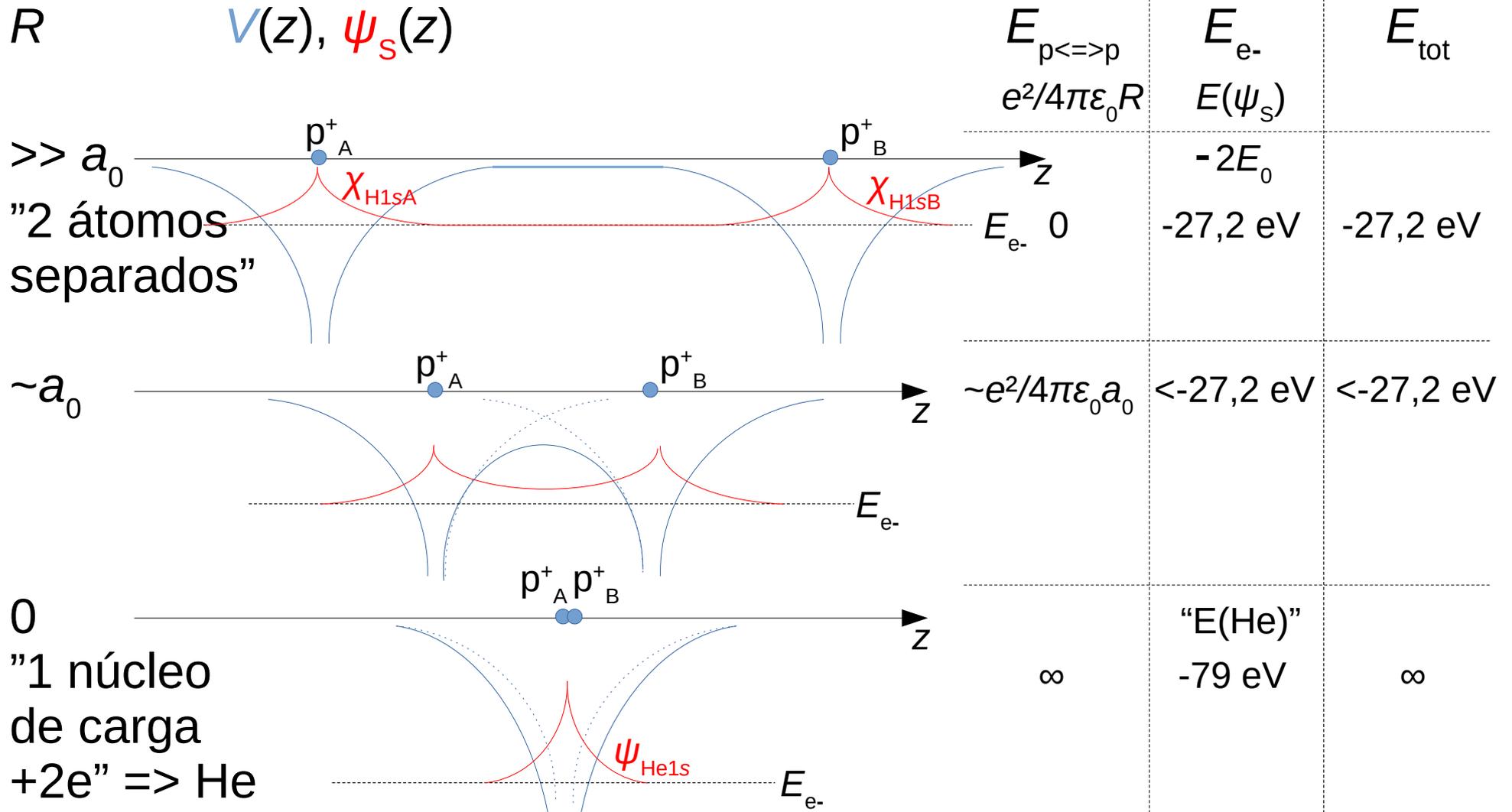
Estimamos agora a **energia** de uma molécula de hidrogênio em função da distância entre os prótons R , isto é, a energia da interação entre os prótons, $e^2/4\pi\epsilon_0 R$ (energia de Coulomb), mais a energia dos dois elétrons no potencial dos dois prótons, para as combinações simétrica e antisimétrica dos orbitais $1s$.

É comum chamar o eixo que liga os prótons/átomos de eixo z .



Teoria de Ligação de Valência

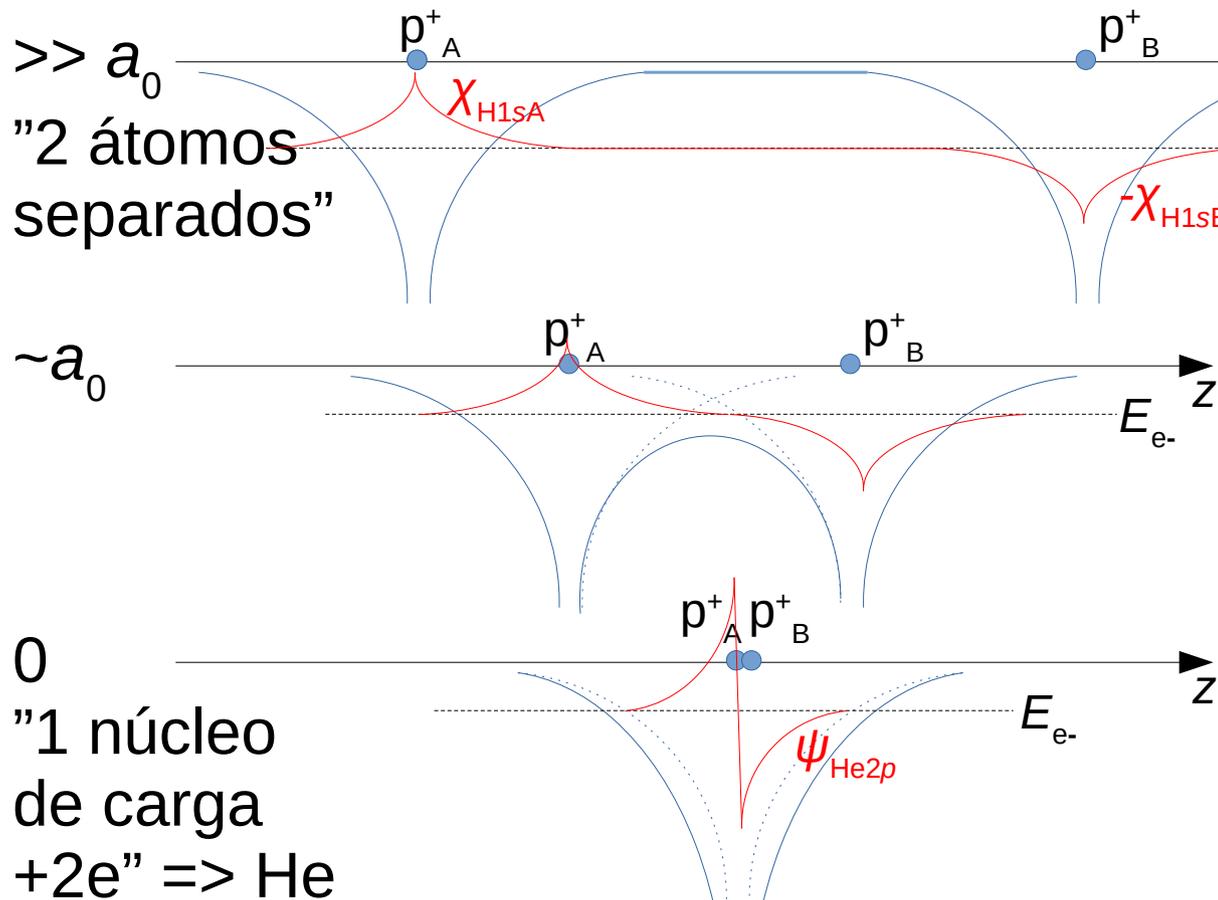
$$\psi_S = 1/\sqrt{2} \cdot (A + B)$$



Teoria de Ligação de Valência

$$\psi_A = 1/\sqrt{2} \cdot (A - B)$$

R $V(z), \psi_A(z)$



$E_{p \leftrightarrow p}$ $e^2/4\pi\epsilon_0 R$	E_{e^-} $E(\psi_A)$	E_{tot}
$E_{e^-} = 0$	$-2E_0$ $-27,2 \text{ eV}$	$-27,2 \text{ eV}$
$\sim e^2/4\pi\epsilon_0 a_0$	$> -27,2 \text{ eV}$	$> -27,2 \text{ eV}$
∞	$> \text{"E(He)"}$ $> -27,2 \text{ eV}$	∞

Teoria de Ligação de Valência

Podemos desenhar um **diagrama de correlação de Walsh**, que mostra as **energias totais** para os **possíveis orbitais moleculares** em função do **parâmetro** que é **variado** (neste caso, R).

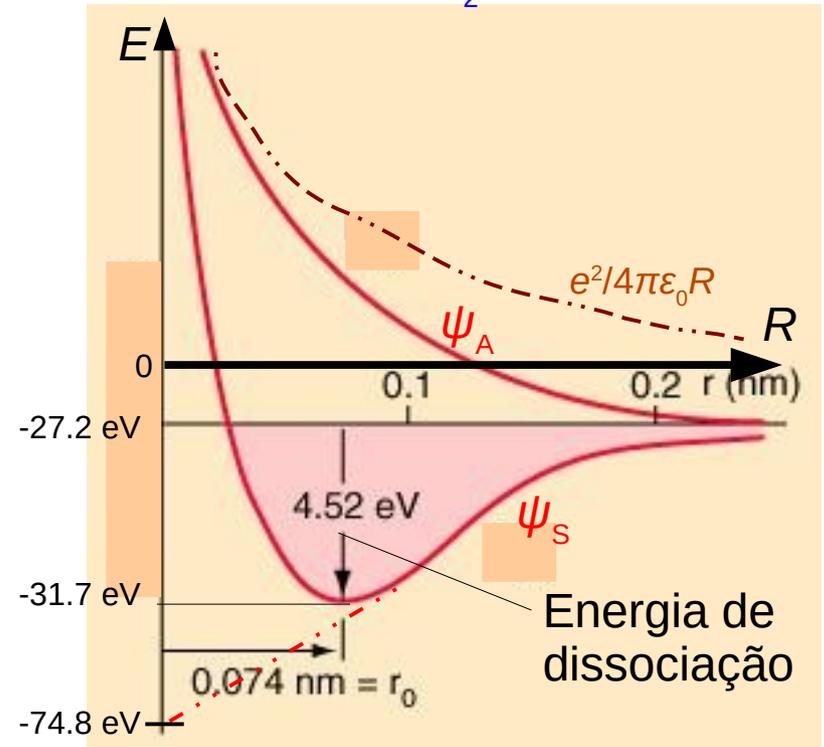
O **mínimo** se encontra na curva de ψ_S em $R = 0.074$ nm.

=> Esperamos que na **molécula** de H_2 o **orbital** da **ligação** seja uma **combinação simétrica** dos **orbitais atômicos**, e que a **distância** entre os **núcleos** seja de **0.074 nm**.

Este orbital é chamado **ligante** e ψ_A , **antiligante**.

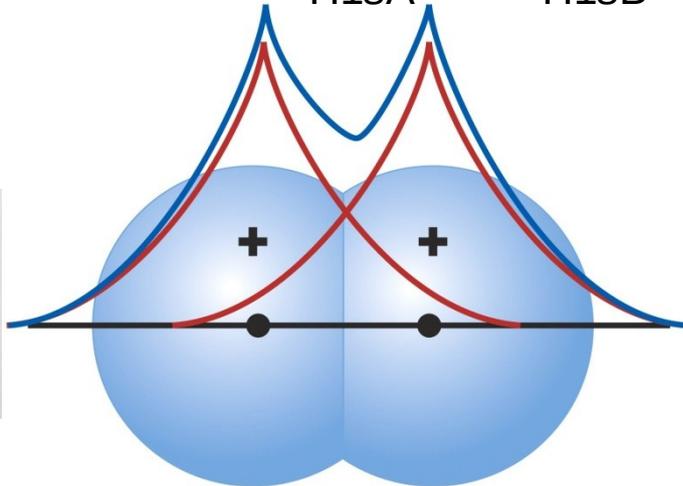
Energia de dissociação ou da **ligação**: Energia necessária para **separar** os átomos

Diagrama de Correlação de Walsh da molécula de H_2 (escala não-linear)



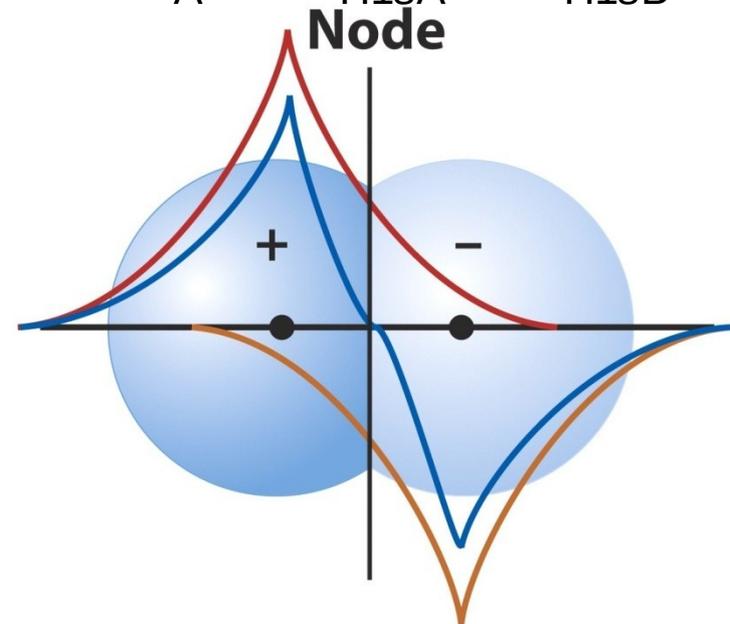
Ligações σ

$$\psi_S = \chi_{H1sA} + \chi_{H1sB}$$



orbital σ_{1s}

$$\psi_A = \chi_{H1sA} - \chi_{H1sB}$$



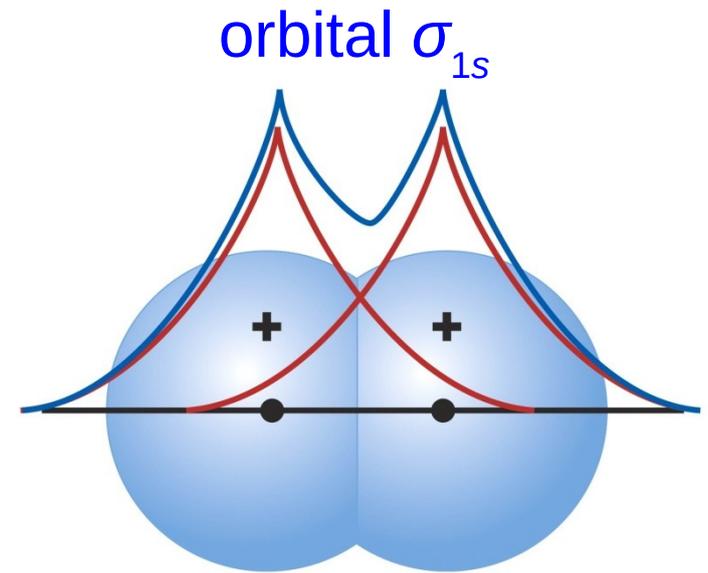
orbital σ_{1s}^*

Orbitais de ligação, que têm, vistos na direção da reta que liga os dois átomos, normalmente tido como eixo z, a **aparência** de um **orbital s** (redonda), se chamam **orbitais σ** ("s grego").

Ligações σ

Modo alternativo de entender a natureza **ligante** da combinação **simétrica**, σ_{1s}

No orbital σ_{1s} os dois orbitais atômicos **se amplificam** no espaço **entre os dois núcleos** => A **probabilidade** de encontrar os elétrons lá é **alta**. Os elétrons que, então, encontram-se maior parte do tempo entre os núcleos, **puxam** os dois núcleos para o **centro**. => Eles “ligam a molécula”. Por isto, o **orbital σ_{1s}** é **ligante**.



Este orbital também é chamado σ_g , por ter uma simetria “gerade” (alemão para “par”), isto é, os valores da função de onda em um dado ponto e no ponto espelhado pelo centro da ligação são iguais.

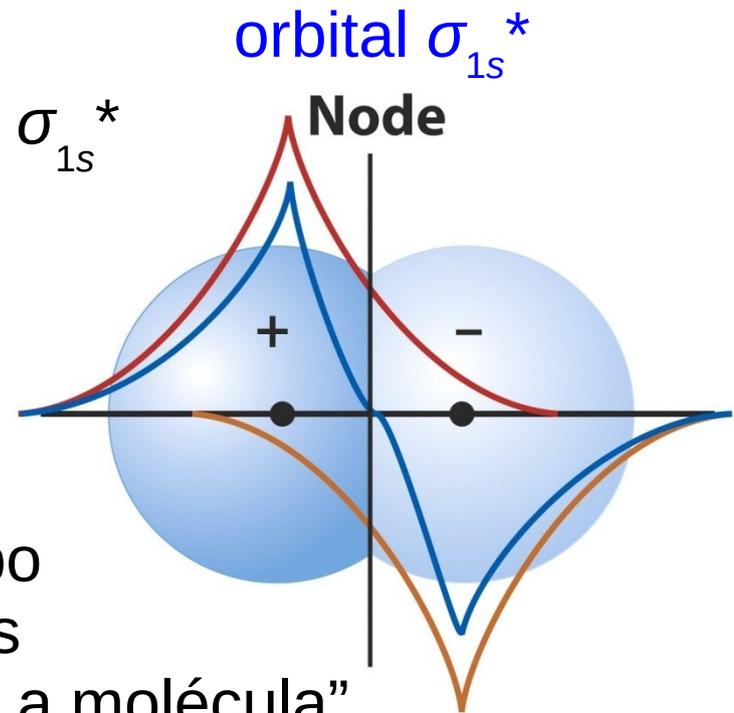
Ligações σ

Modo alternativo de entender a natureza **antiligante** da combinação **antissimétrica**, σ_{1s}^*

No orbital σ_{1s}^* os dois orbitais atômicos **se cancelam** no espaço **entre os dois núcleos** => A **probabilidade** de encontrar os elétrons lá é **baixa**. Os elétrons que, então, encontram-se maior parte do tempo fora do espaço entre os núcleos, **puxam** os dois núcleos para **fora**. => Eles “separam a molécula”.

Por isto, o **orbital σ_{1s}^*** é **antiligante**, simbolizado pela estrelinha.

Este orbital também é chamado σ_u , por ter uma simetria “ungerade” (alemão para “ímpar”), isto é, o valor da função de onda em um dado ponto é o negativo do valor no ponto espelhado pelo centro da ligação.



Teoria da Ligação de Valência

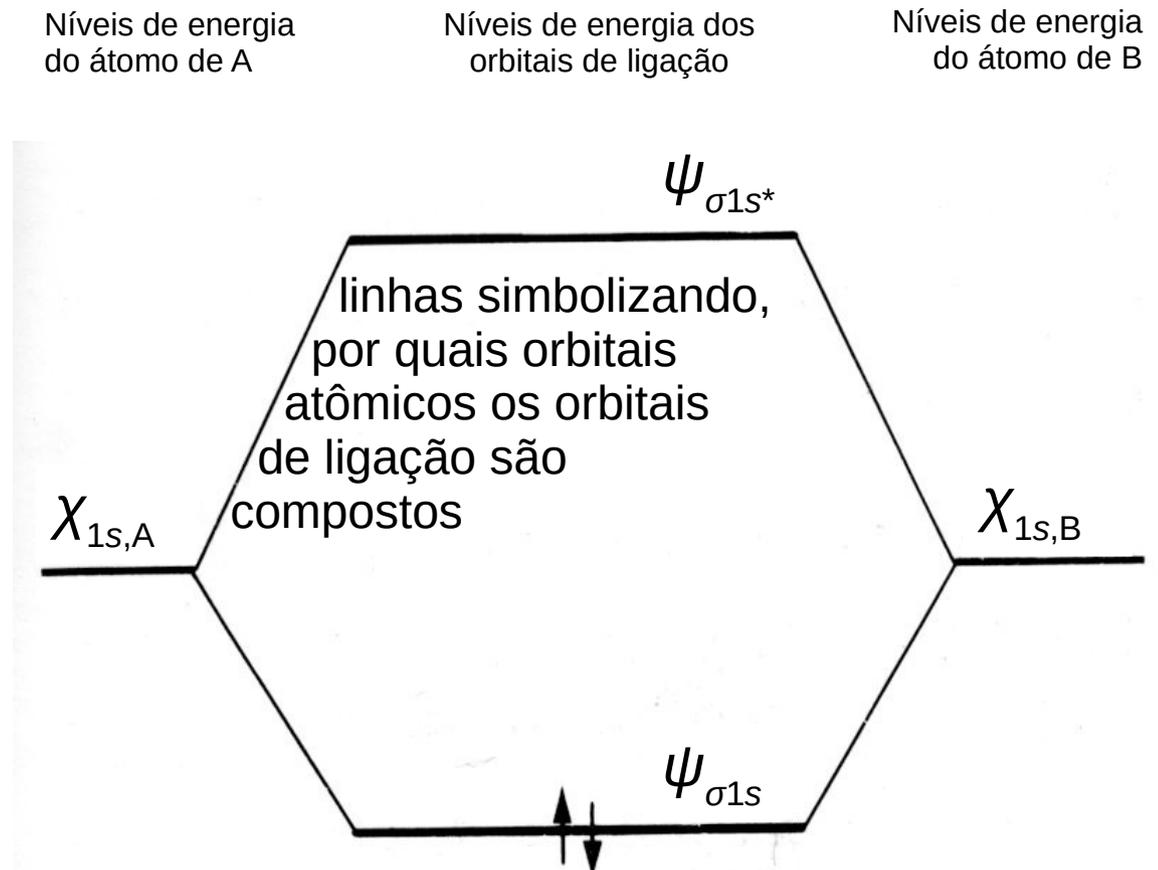
Diagrama de Energias de Orbitais de Ligação

Podemos visualizar a ocupação de orbitais em um diagrama de energias de orbitais de ligação.

Os elétrons são simbolizados por \uparrow : e⁻ com spin pra cima, e \downarrow : e⁻ com spin pra baixo.

!!! Atenção, para uma dada combinação de funções de onda atômicas χ , as χ e ψ nunca existem simultaneamente:

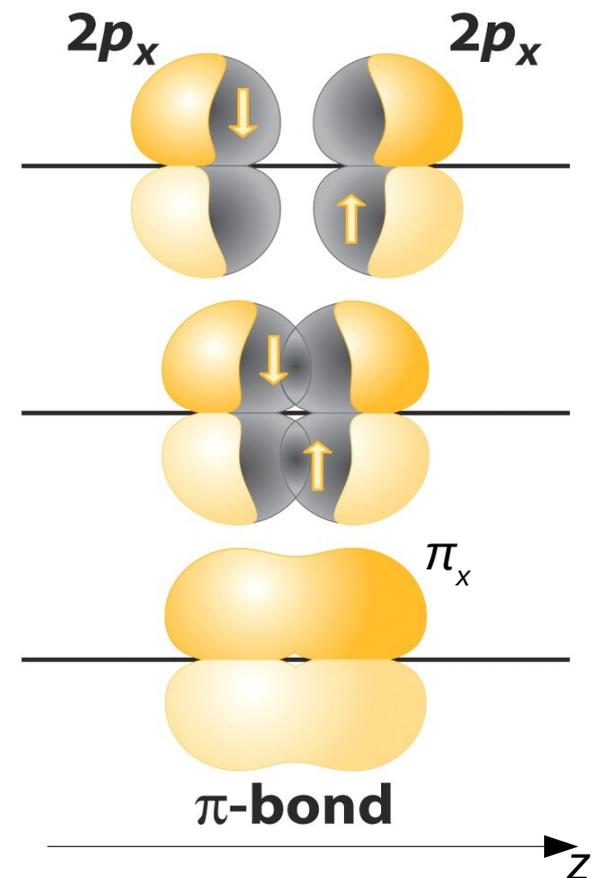
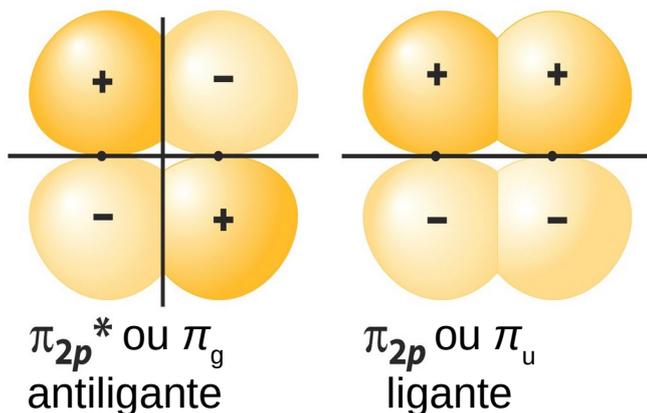
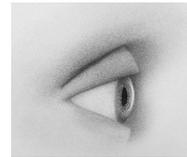
- ou a ligação não se forma, e apenas as χ existem,
- ou ela se forma, e apenas as ψ existem.



Ligações π

De maneira análoga, dois orbitais atômicos p **perpendiculares** ao **eixo** da ligação (p_x ou p_y) podem formar um **orbital molecular** chamado π (“ p grego”) por ter, visto na direção da reta que liga os dois átomos, a **aparência** de um **orbital p** (dois lóbulos).

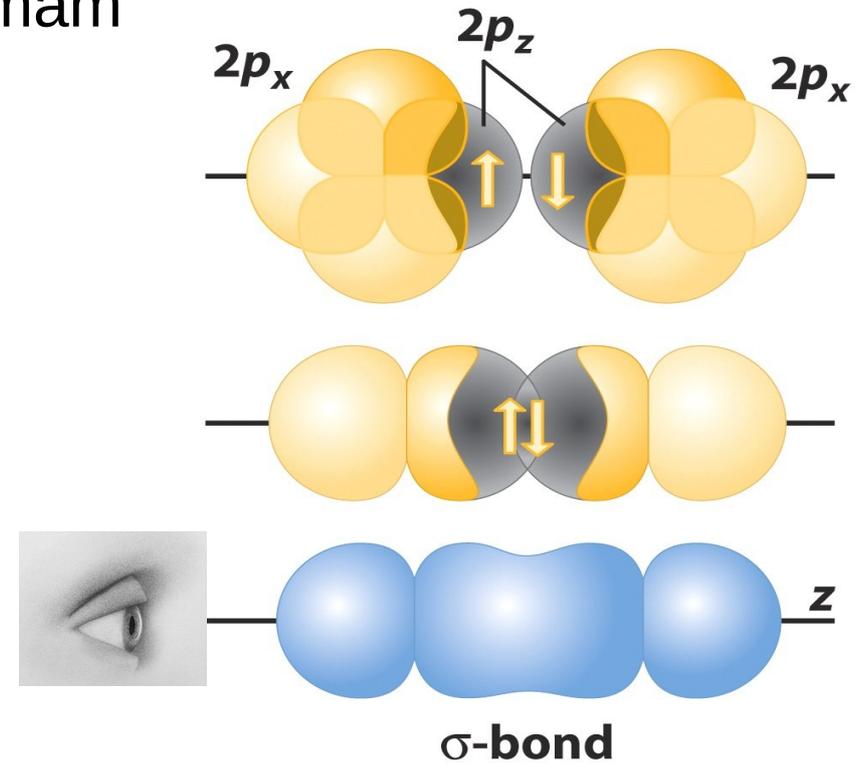
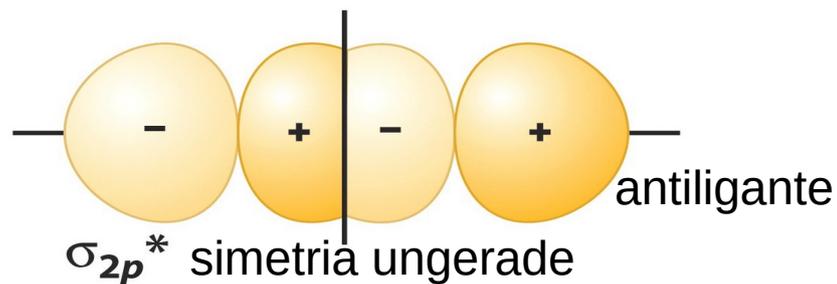
No caso de orbitais π , os de simetria ungerade são ligantes, e os gerade, antiligantes.



Ligações σ

! Atenção, orbitais p **não** sempre formam ligações π .

Dois orbitais p_z formam, em geral, uma ligação σ .

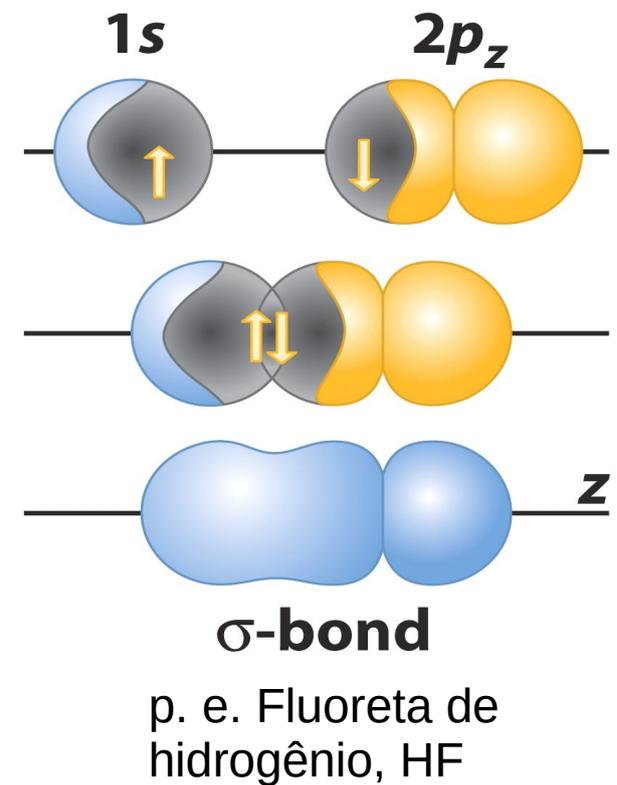


Teoria da Ligação de Valência

Um orbital σ também pode ser formado por um orbital s e um p .

Neste caso, o orbital não tem simetria gerade, nem simetria ungerade.

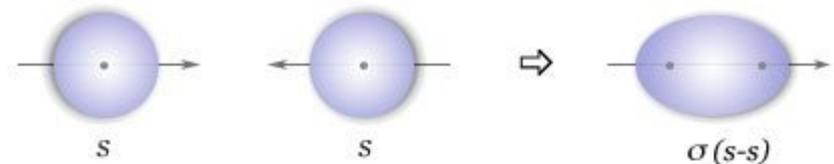
Em geral, só **átomos** do **mesmo elemento** podem formar ligações com **simetria** gerade ou ungerade;



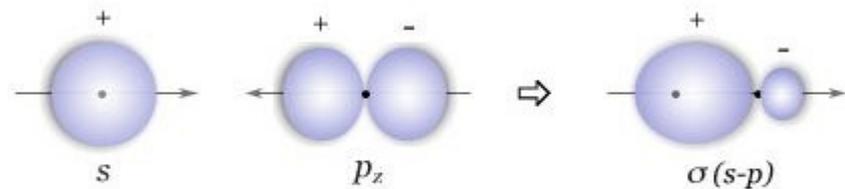
Teoria da Ligação de Valência

Resumo das Ligações tipo σ

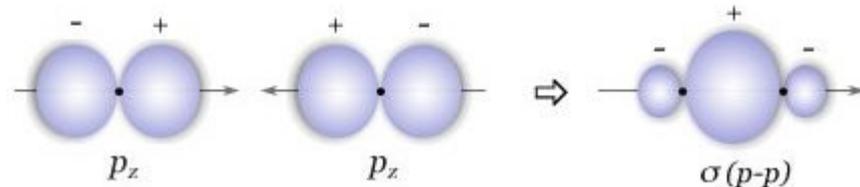
Superposição de **2 orbitais s**



Superposição de **1 orbital s e um orbital p** (localizado no eixo internuclear)



Superposição de **2 orbitais p** (cabeça-cabeça)

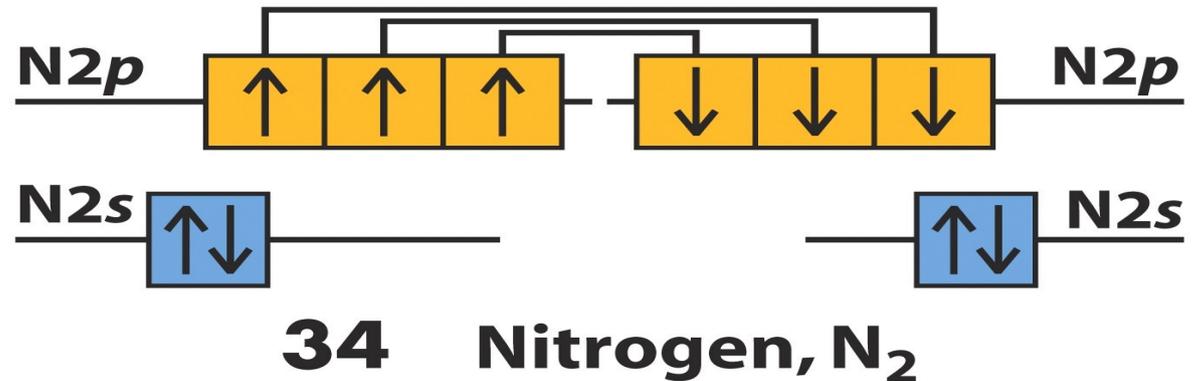


Para cada um destes orbitais existe uma variante **ligante** e uma **antiligante**.

Ligações Múltiplas

Exemplo Nitrogênio Molecular, N_2

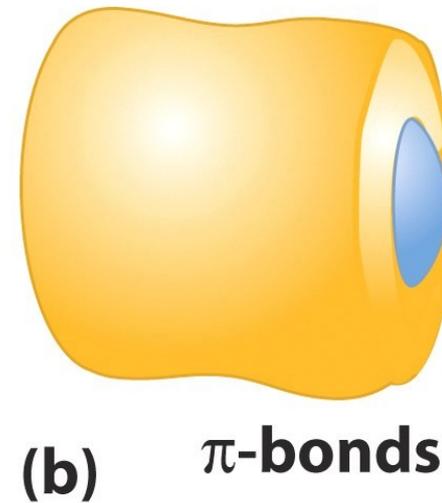
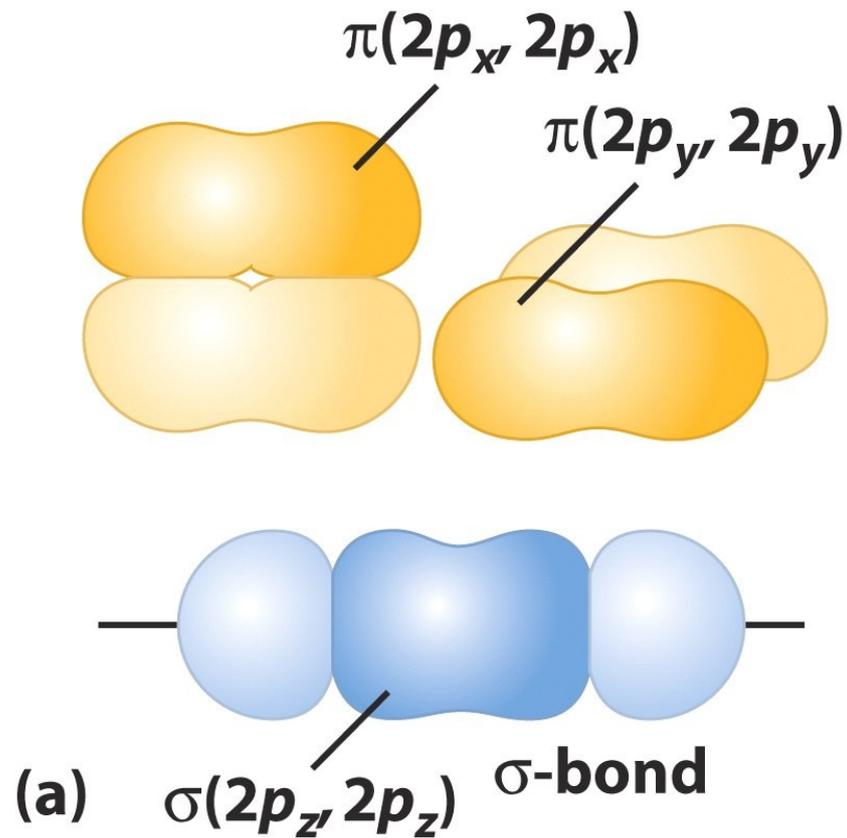
O átomo de nitrogênio tem 3 orbitais “semi-cheios”, q. d. ocupados por apenas um elétron, os orbitais p_x , p_y e p_z ,



\Rightarrow Na molécula de N_2 , os dois orbitais p_z formam uma ligação tipo σ , os orbitais p_x formam um orbital tipo π , π_x , e os p_y formam um π_y , o que resulta numa ligação tripla:

Ligações Múltiplas

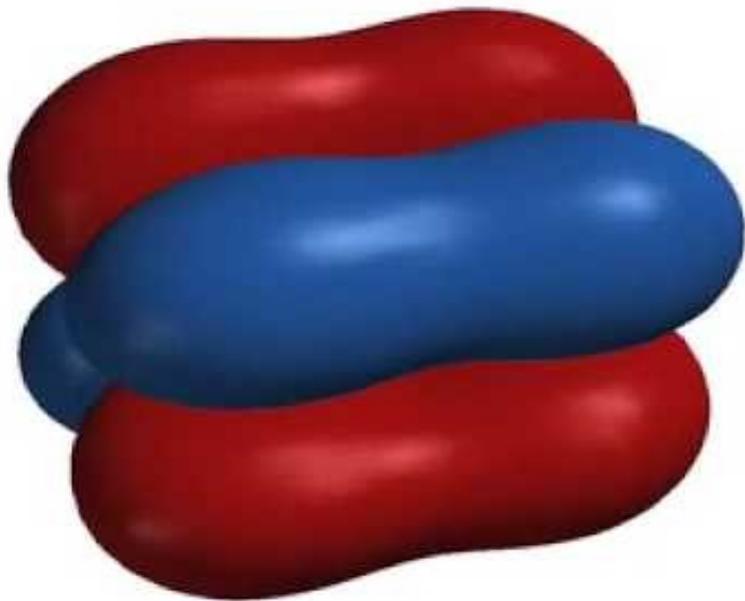
Exemplo Nitrogênio Molecular, N_2



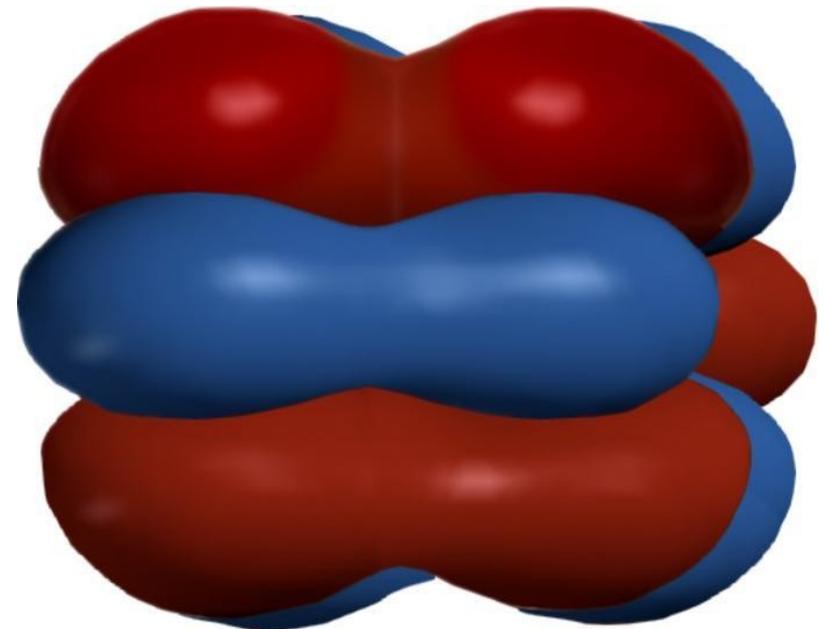
Teoria da Ligação de Valência

Ligações covalentes de períodos além da segunda

De maneira análoga, existem ligações δ , φ , γ ,... também.



orbital δ (ligante)



orbital φ (ligante)

Ligações Heteronucleares

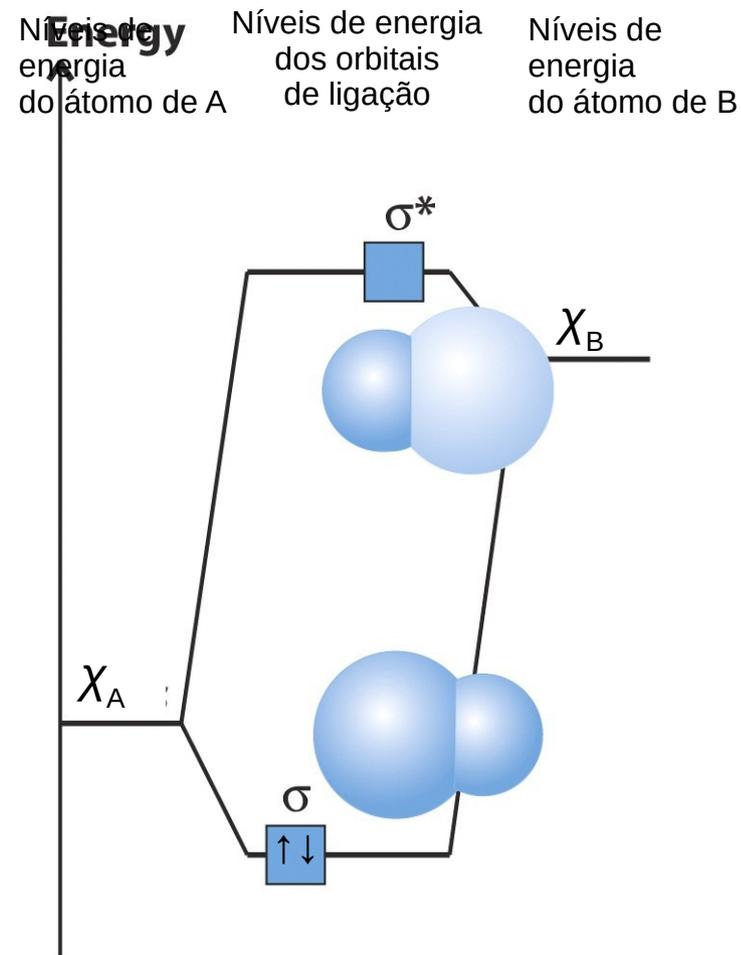
São ligações entre **átomos diferentes**, p. e. nas moléculas de fluoreta de hidrogênio, HF, CO, etc..
=> assimétricas (nem g, nem u)

Se o orbital do átomo A tem **energia menor**, ele contribui **mais** para o **orbital de ligação de menor energia** (aqui σ).
=> Os **elétrons** ficam mais **perto** deste átomo, onde se encontrará uma **carga parcial negativa** δ_- .

O outro terá uma **carga parcial positiva** δ_+ .
=> **Ligação covalente polar**.

O orbital de ligação de **maior energia** terá **maior contribuição** do orbital atômico de **maior energia**, o do átomo B, e será **antiligante** (aqui σ^*).

Diagrama de orbitais de ligação



Ligações Heteronucleares

Moléculas Diatômicas Heteronucleares

Ligação **polarizada**:

$$\psi = c_A \chi_A + c_B \chi_B$$

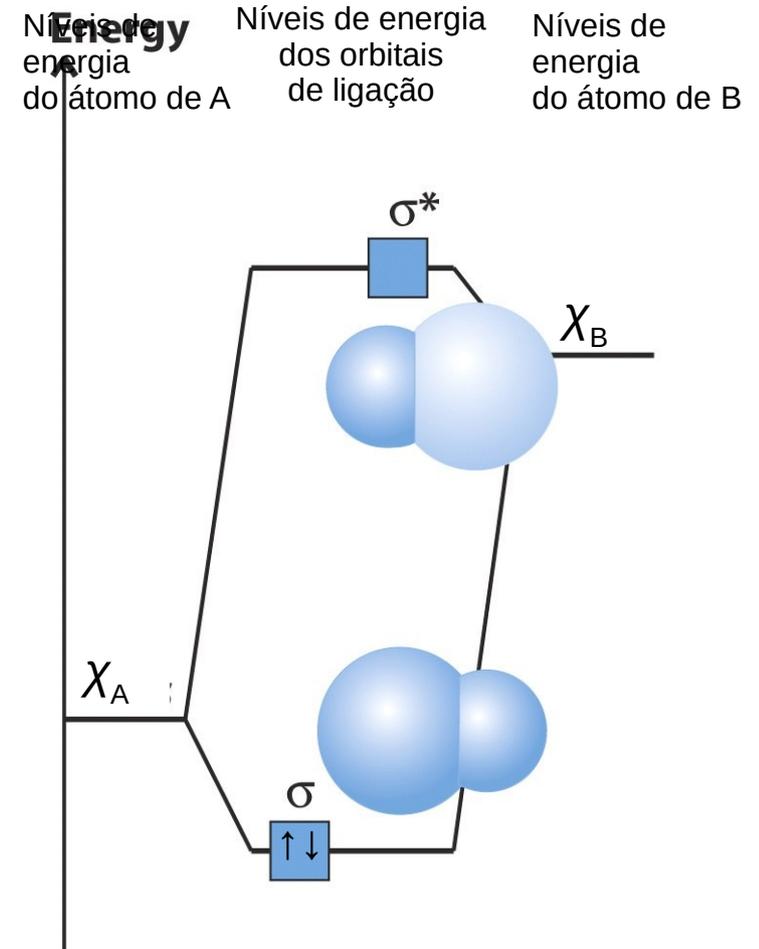
O orbital atômico χ_A contribui com peso $|c_A|^2$ para o orbital da ligação, e χ_B , com $|c_B|^2$.

Casos especiais:

$|c_A|^2 = |c_B|^2$: Ligação **não polarizada**

$|c_A|^2 = 1, |c_B|^2 = 0$: ligação **iônica**
(=> daqui a poucos slides)

Diagrama de orbitais de ligação



Ligações Heteronucleares

Moléculas Diatômicas Heteronucleares

Exemplo fluoreta de hidrogênio, HF

$$\psi_{\sigma} = 0.19 \cdot \chi_{H1s} + 0.98 \cdot \chi_{F2p}$$

$$\psi_{\sigma^*} = 0.98 \cdot \chi_{H1s} - 0.19 \cdot \chi_{F2p}$$

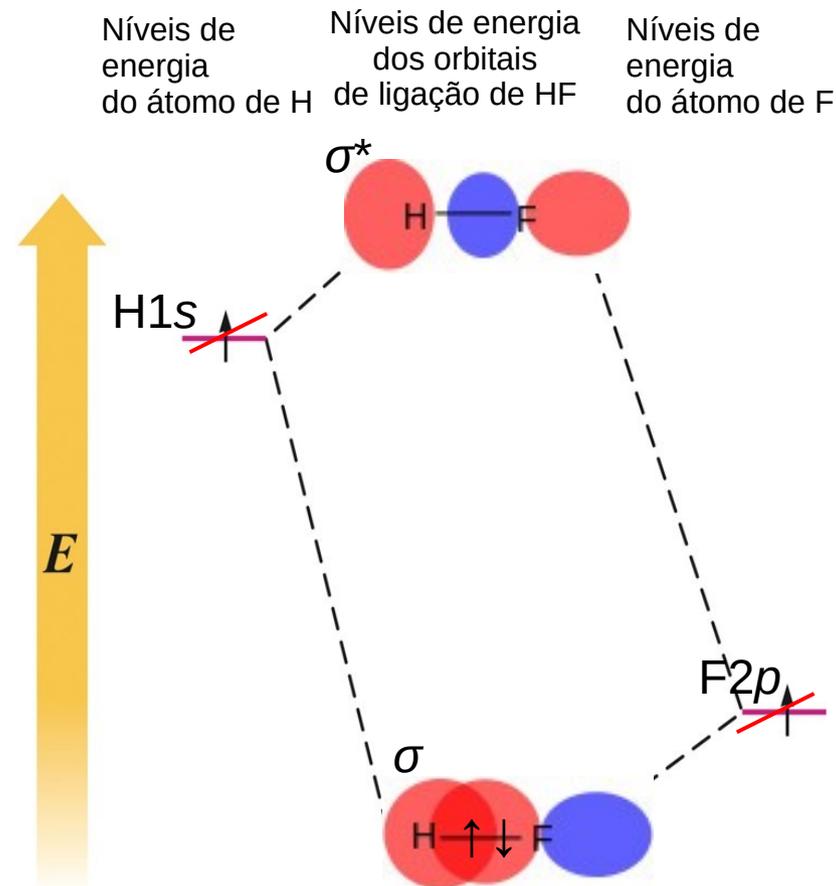
=> Os dois elétrons se encontrarão no orbital ligante σ .

pesos: H1s: $0.19^2 = 0.04$
F2p: $0.98^2 = 0.96$

=> Os e⁻ são quase puramente elétrons F2p e se encontrarão muito mais próximo do átomo de fluor.

=> Ligação/Molécula altamente polarizada.

Diagrama de orbitais de ligação



Ligações Iônicas

Ligações **iônicas** são ligações entre átomos de **metais** (com elétrons de valência “quase soltos”) e de **não-metais** (buracos sobrando na camada de valência).

=> O átomo de metal **perde** os seus **elétrons de valência** para o **não-metal**.

=> O primeiro se torna um **cátion** e o segundo um **ânion**.

Exemplo: Sódio e Cloro



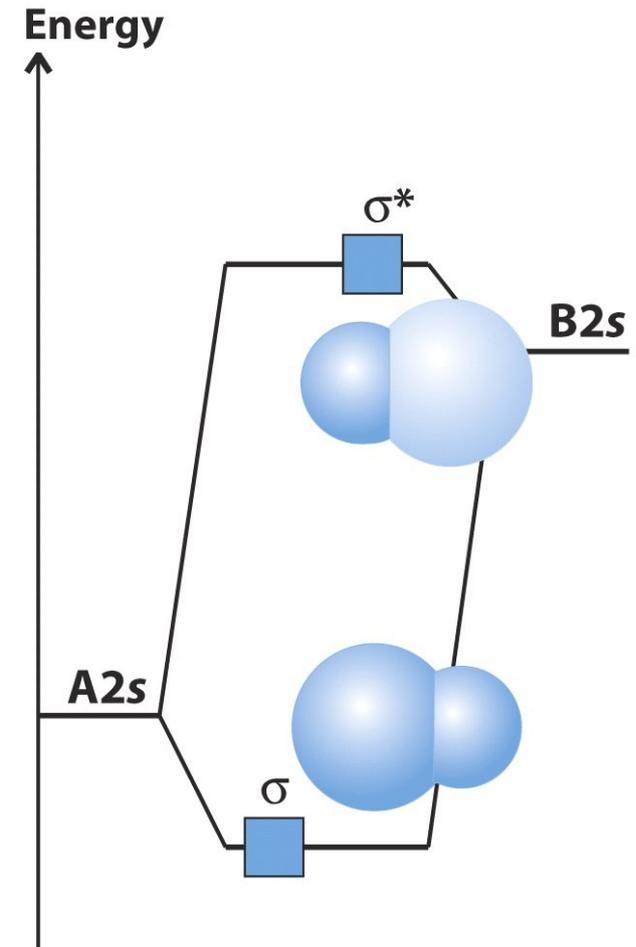
A **ligação** é resultado da **atração eletrostática** entre os dois **íons**.

Ligações Covalentes vs. Iônicas

Uma **ligação iônica** pode ser visto como um caso extremo de uma **ligação covalente polar**, onde o orbital de um dos dois átomos, o **não-metal**, entra com peso **um**, e o outro, o **metal**, com peso **zero**.

=> O **orbital** dos **elétrons de ligação** é 100 % um **orbital atômico do não-metal**, e por 0 % um orbital do metal.

=> Os elétrons ficam no não-metal.



Eletronegatividade

Grandeza χ que quantifica a capacidade de um átomo (elemento) para **atrair** (densidade de) **elétrons** dentro de uma **ligação química**:

Numa ligação química, os e^- da ligação ficam **mais perto** do átomo com **maior eletronegatividade**.

Quanto **maior** é a **diferença** de **eletronegatividade** entre os dois átomos numa ligação, $\Delta\chi$, tanto mais **polarizada** é a ligação.

Duas das escalas de eletronegatividade mais usadas são as de Pauling e de Mulliken.

Eletronegatividade

Eletronegatividade de Pauling χ_p

$|\chi_{p,A} - \chi_{p,B}| = 0.102 \cdot \sqrt{D(A-B) - \frac{1}{2} \cdot [D(A-A) + D(B-B)]}$, onde $D(X-Y)$ é a **energia de dissociação** de uma ligação química entre um átomo de X e um de Y (em eV).

χ_p varia de 0.79 (Cs) a 4.0 (F).

A partir de $\Delta\chi_p$ de ~ 1 , ligações podem ser consideradas **polares**.

A partir de $\Delta\chi_p$ de ~ 1.7 , ligações podem ser consideradas **iônicas**.

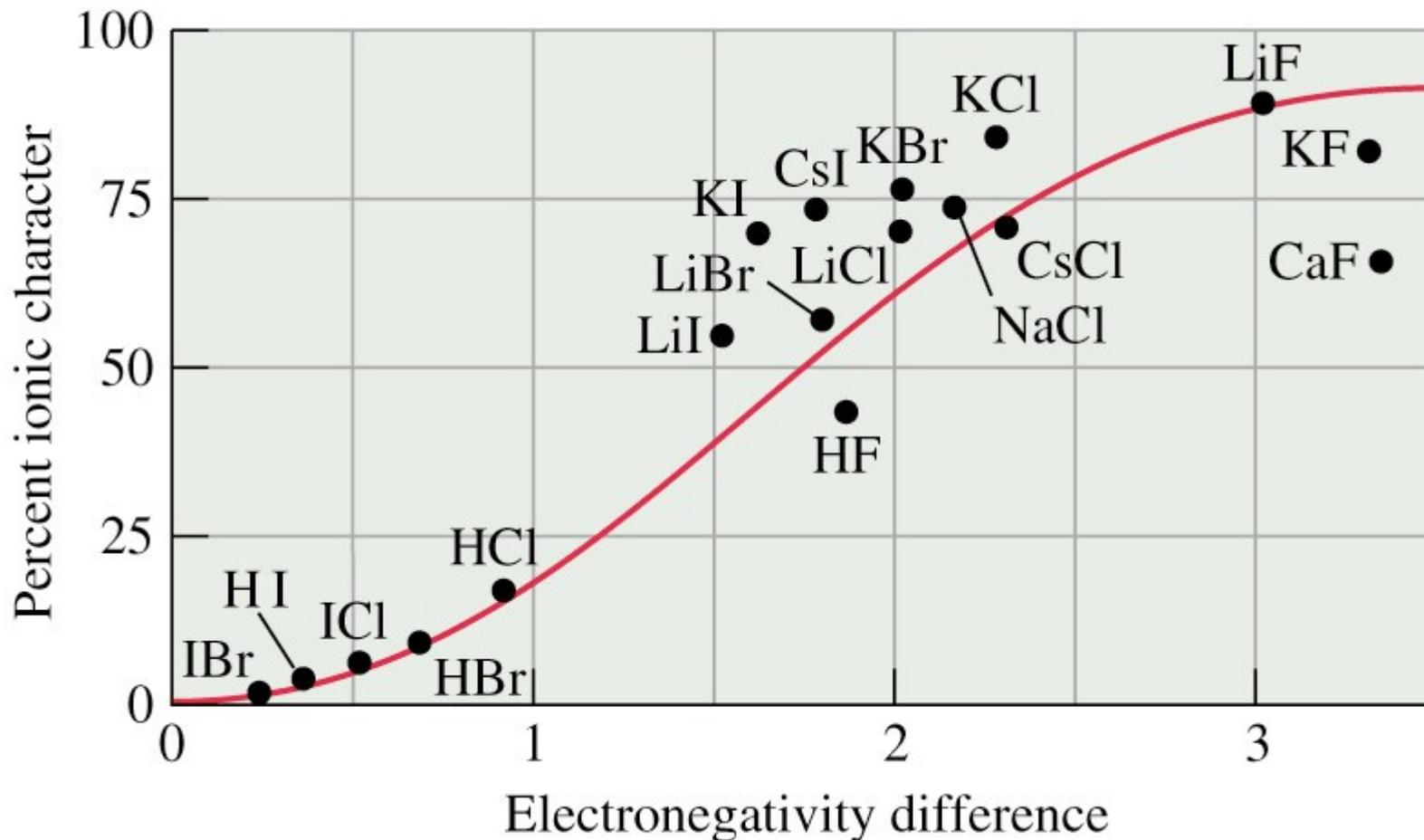
Exemplos:

- C-H: $\chi_{p,C} - \chi_{p,H} = 0.51 \Rightarrow$ ligação quase não-polarizada
- H-F: $\chi_{p,F} - \chi_{p,H} = 1.8 \Rightarrow$ A ligação H-F é polarizada, os elétrons se concentrando no átomo de F.
- Na-Cl: $\chi_{p,Cl} - \chi_{p,Na} = 2.3 \Rightarrow$ ligação iônica

Eletronegatividade

Eletronegatividade de Pauling χ_p

Quanto maior a diferença de eletronegatividade entre dois átomos, tanto maior é o caráter iônico de uma ligação entre eles.



Eletronegatividade

Eletronegatividade de Pauling χ_p

Table 14.2

Electronegativities of the main-group elements

H						
2.1						
Li	Be	B	C	N	O	F
1.01	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
0.9	1.2	1.5	1.8	2.1	2.5	3.0
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br
0.8	1.0	1.6	1.8	2.0	2.4	2.8
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I
0.8	1.0	1.7	1.8	1.9	2.1	2.5
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	
0.7	0.9	1.8	1.8	1.9	2.0	

Eletronegatividade

Eletronegatividade de Pauling χ_P

1A	2A											3A	4A	5A	6A	7A
Li 1.0	Be 1.6	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: inline-block;">H 2.2</div>										B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0
Na 0.9	Mg 1.3	3B	4B	5B	6B	7B	8B			1B	2B	Al 1.6	Si 1.9	P 2.2	S 2.6	Cl 3.2
K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.4	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.7	Mn 1.5	Fe 1.8	Co 1.9	Ni 1.9	Cu 1.9	Zn 1.6	Ga 1.8	Ge 2.0	As 2.2	Se 2.6	Br 3.0
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.3	Nb 1.6	Mo 2.2	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.3	Pd 2.2	Ag 1.9	Cd 1.7	In 1.8	Sn 2.0	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.7
Cs 0.8	Ba 0.9	La 1.1	Hf 1.3	Ta 1.5	W 2.4	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.3	Au 2.5	Hg 2.0	Tl 1.6	Pb 2.3	Bi 2.0	Po 2.0	At 2.2

	<1.0		1.5–1.9		2.5–2.9
	1.0–1.4		2.0–2.4		3.0–4.0

FIGURE 8.11 Electronegativity values for the elements according to Pauling. Trends for electronegativities are the opposite of the trends defining metallic character. Nonmetals have high values of electronegativity; the metalloids have intermediate values, and the metals have low values. Values for these elements as well as for the noble gases and for the lanthanides and actinides are available in the following handbook: Emsley, J., *The Elements*, 3rd edition, Clarendon Press, Oxford, 1998.

Eletronegatividade

Eletronegatividade de Mulliken χ_M

$$\chi_M = \frac{1}{2} \cdot (I + E_{ea}), \text{ onde}$$

I é a **energia de ionização** do elemento (em eV),
 E_{ea} é a **afinidade eletrônica**, isto é, a **energia liberada** quando um **elétron** adicional é **anexado** a um átomo do elemento, a “capacidade de capturar mais um elétron” (em eV), se $E_{ea} > 0$, anexar um elétron é exotérmico (libera energia).

Então, χ_M é grande para átomos que têm dificuldade de perder um elétron, mas facilidade de ganhar mais um.

Fórmula razoavelmente confiável de conversão entre as duas escalas de eletronegatividade:

$$\chi_P = 1.35 \cdot \sqrt{\chi_M} - 1.37$$

Moléculas Poliatômicas

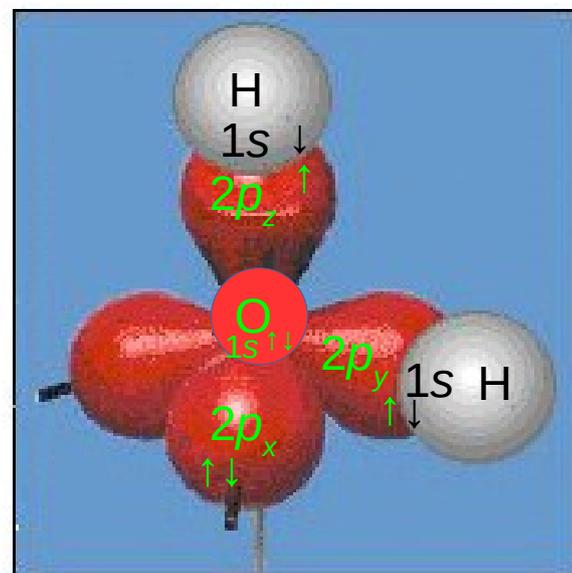
Em moléculas poliatômicas (i. e. com > 2 átomos) há **mais** que **uma ligação**, e pode haver **interações** entre os **elétrons** nos **orbitais** e/ou os **núcleos** envolvidos, **modificando** os **orbitais** das **ligações** e a **geometria** da **molécula**.

Exemplo: H_2O (H: $1s^1$, O: $1s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$)

O átomo de **oxigênio** tem **dois orbitais $2p$** “semi-cheios” (e os outros orbitais, $1s$ e o terceiro $2p$, cheios), e os dois átomos de **hidrogênio**, **1 orbital $1s$** semi-cheio cada um.

=> Os 2 orbitais $2p$ do O farão **ligações σ** com os orbitais $1s$ dos H.

Esperamos uma molécula em forma de “L” com um ângulo reto entre as duas ligações

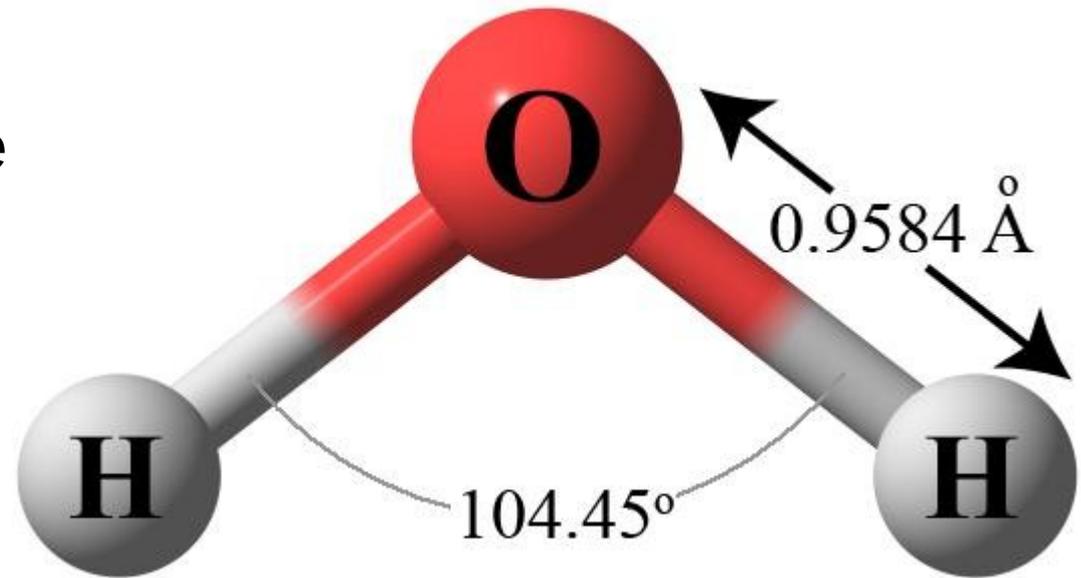


Moléculas Poliatômicas

Exemplo: H₂O

Porém, na prática observa-se um ângulo de 104,5°.

Isto, por que os **elétrons** das **ligações** se **repelem**, e os dois **núcleos** de H (prótons) também.



Matematicamente, isto pode ser feito adicionando um pouco de $-p_y$ ao p_z do O e um pouco de $-p_z$ ao p_y , e fazer estes novos orbitais fazerem ligações com os 1s dos hidrogênios.

Afinal p_y e p_z são orbitais correspondendo à mesma energia, então qualquer combinação linear também é solução (correspondendo à mesma energia).

Promoção e Hibridização de Orbitais

Exemplo: Carbono

O átomo de **carbono** tem **dois orbitais 2p** “semi-cheios” (e o 2s, cheio, e o 3º 2p, vazio).

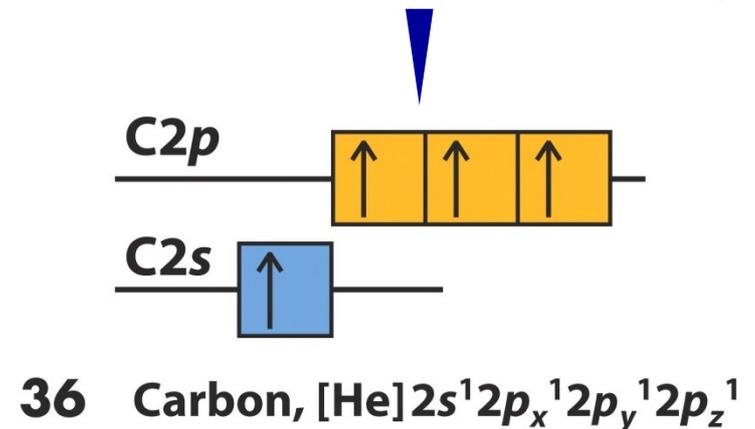
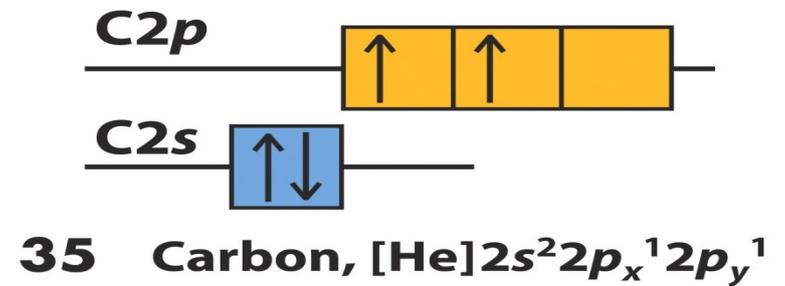
=> Ele deveria fazer **2 ligações**.

Porém: Às vezes, o carbono faz **4 ligações**!

Ele faz isto por **promoção** de um **elétron 2s** para o terceiro orbital **2p**,

e a formação de **orbitais híbridos**, combinações lineares dos 4 orbitais 2s, 2p_x, 2p_y e 2p_z, chamadas **orbitais híbridos**, cada um podendo fazer uma ligação.

A **energia** perdida na **promoção** do **elétron** é (sobre-)recompensada pela energia ganha fazendo mais **ligações químicas**.



Promoção e Hibridização de Orbitais

Exemplo: Carbono

Como são estes orbitais híbridos?

Depende da molécula sendo formada.

Os orbitais híbridos envolvem o orbital s e um, dois ou três dos orbitais p .

Regra geral (aqui, e em aplicações passadas e futuras):

A **hibridização** de **N orbitais** leva a **N orbitais híbridos**.

$s + 1$ orbital p : 2 orbitais híbridos chamados sp

$s + 2$ orbitais p : 3 orbitais híbridos chamados sp^2

$s + 3$ orbitais p : 4 orbitais híbridos chamados sp^3

As **energias** dos orbitais s e p **não** são **iguais**, mas **próximas**, permitindo mesmo assim a **combinação** deles. A **energia** dos **orbitais híbridos** será da **mesma ordem** também, mas não necessariamente entre os dois valores (um pouco mais sobre isto em uma das próximas aulas).

Promoção e Hibridização de Orbitais

Exemplo: Carbono

Metano (CH_4)

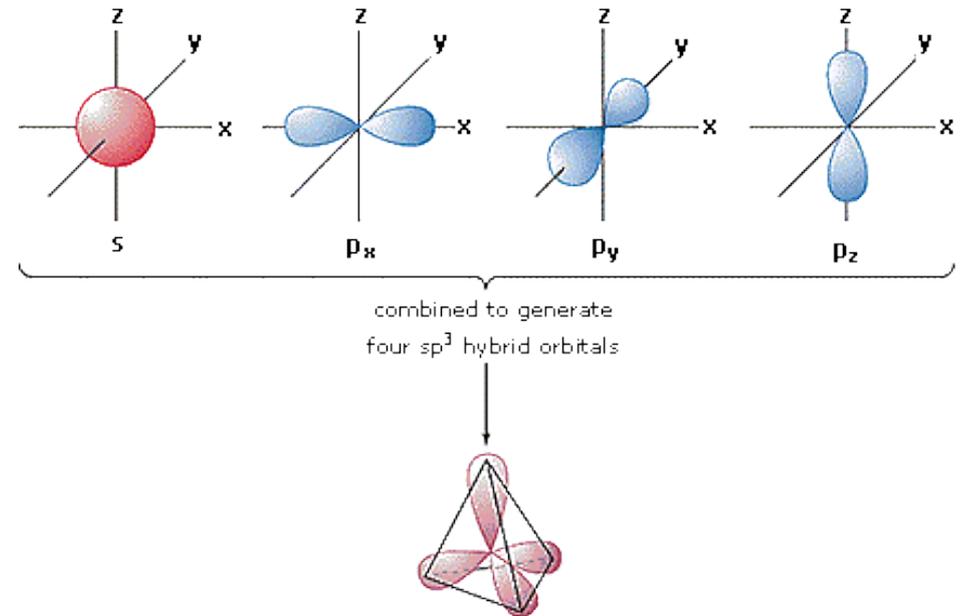
Nesta molécula, o átomo de carbono faz a **hibridização sp^3**

$$h_1 = s + p_x + p_y + p_z$$

$$h_2 = s - p_x - p_y + p_z$$

$$h_3 = s - p_x + p_y - p_z$$

$$h_4 = s + p_x - p_y - p_z$$



o que resulta em uma geometria **tetraédrica**, cada orbital apontando na direção de um dos cantos de um tetraedro centrado no átomo de carbono (nas direções $(1,1,1)$, $(-1,-1,1)$, $(-1,1,-1)$ e $(1,-1,-1)$). O ângulo entre cada par de orbitais híbridos é de $109,47^\circ$.

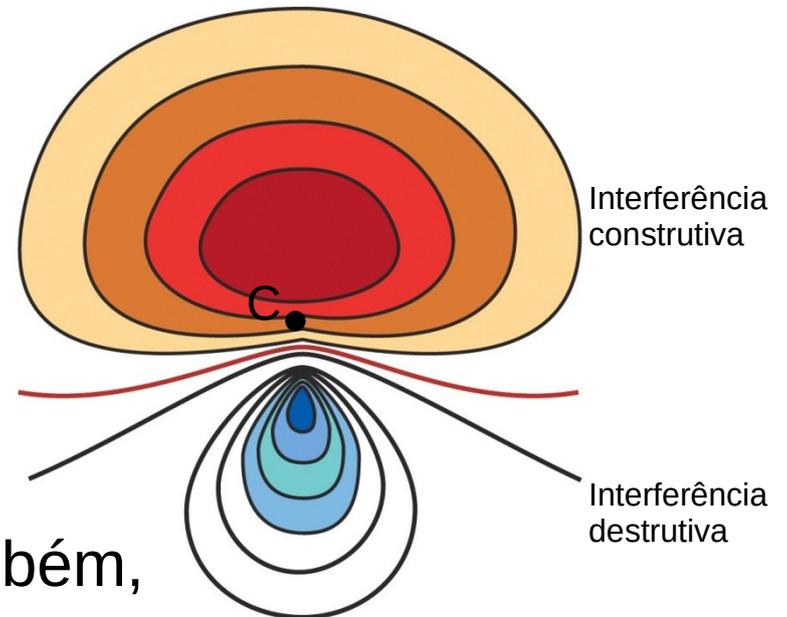
Promoção e Hibridização de Orbitais

Exemplo: Carbono

Metano (CH_4)

Representação da **amplitude** da **função de onda** para um **orbital híbrido sp^3** . Cada orbital híbrido aponta para os vértices de um tetraedro.

Tem um lobulinho na direção oposta também, devido aos lóbulos negativos dos orbitais p envolvidos, mas muito menor, já que ele é parcialmente cancelado pelo orbital s , enquanto o lóbulo positivo é amplificado pelo orbital s .



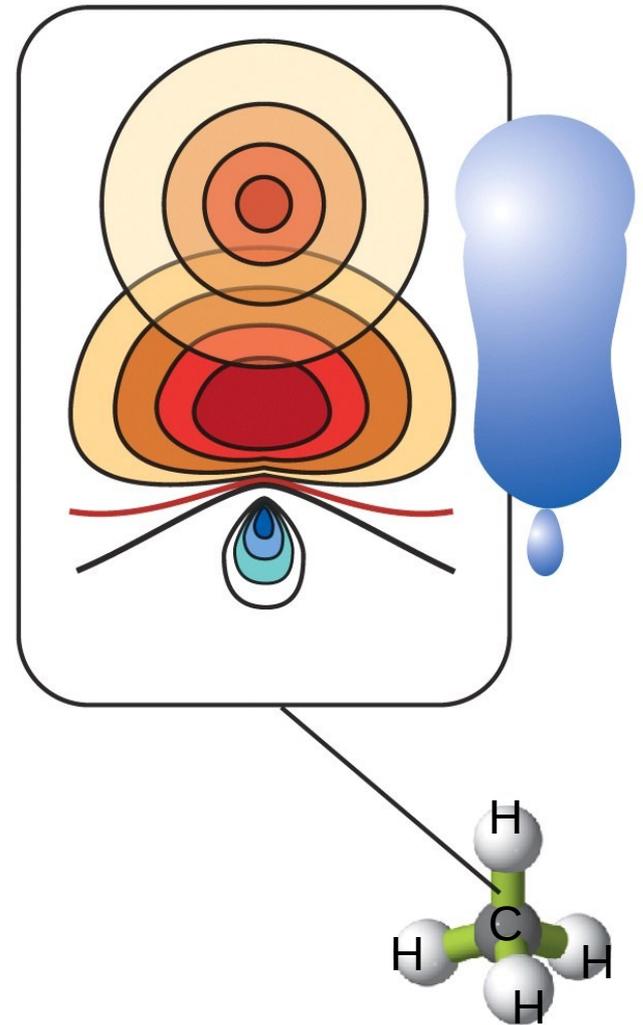
Promoção e Hibridização de Orbitais

Exemplo: Carbono

Metano (CH_4)

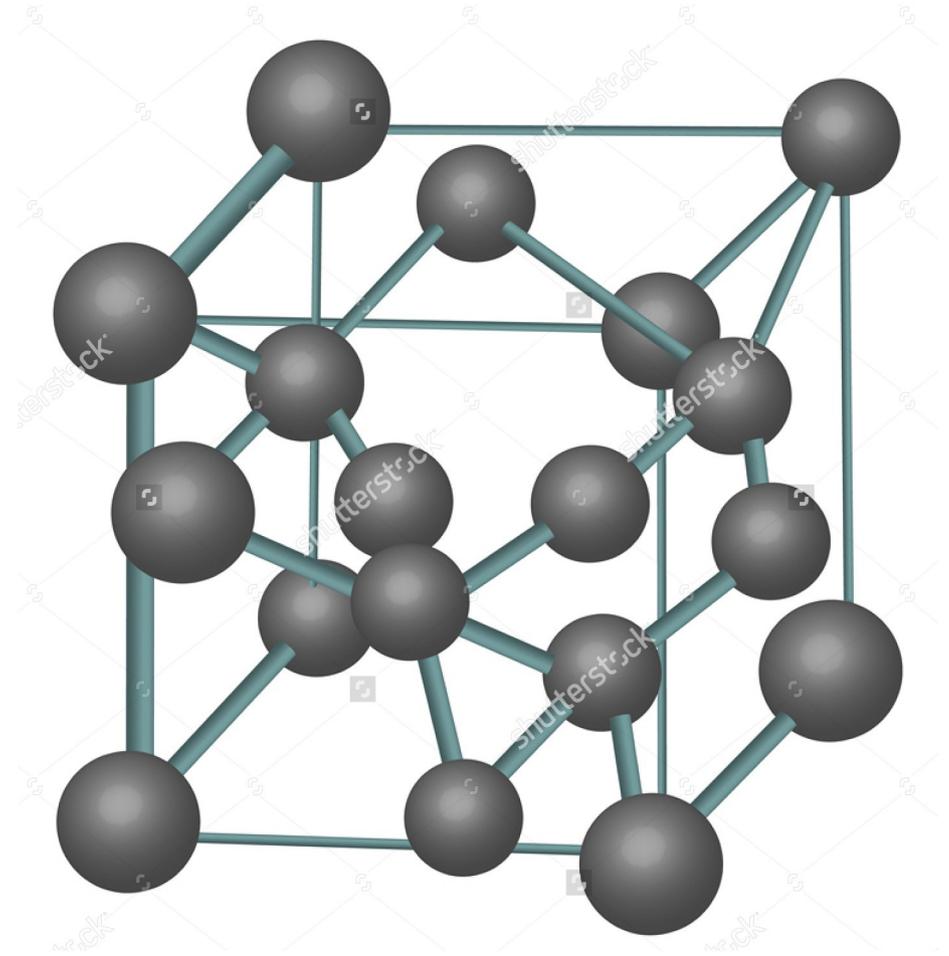
As ligações C-H no metano são formadas pelo emparelhamento de **um elétron $1s$** do **H** e **um elétron sp^3** do **carbono**, formando uma **molécula tetraédrica**.

Obviamente as ligações são **ligações σ** .



Promoção e Hibridização de Orbitais

A **hibridização sp^3** do carbono com sua estrutura **tetraédrica** também é encontrada na estrutura cristalina de **diamante**.



Promoção e Hibridização de Orbitais

Exemplo: Carbono

Eteno ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$)

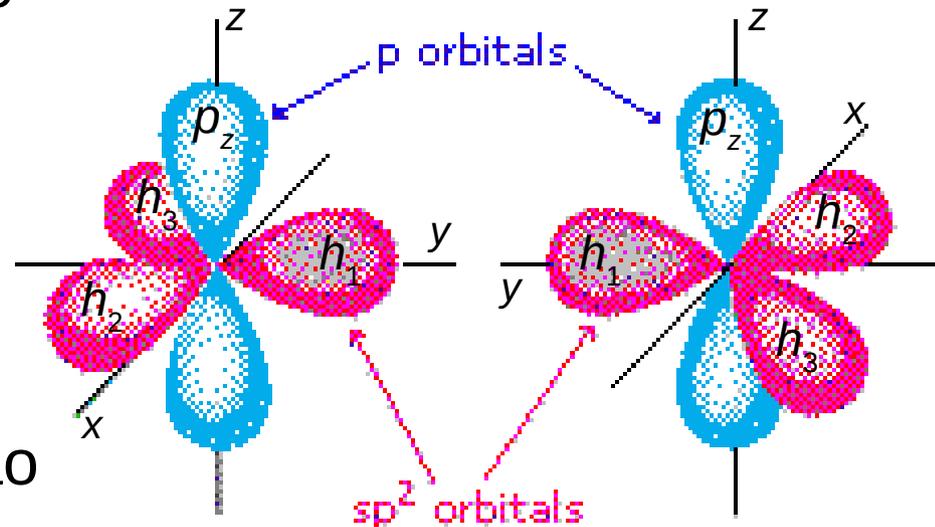
Nesta molécula, os átomos de C fazem a **hibridização sp^2**

$$h_1 = s + \sqrt{2} p_y$$

$$h_2 = s + \sqrt{(3/2)} p_x - \sqrt{1/2} p_y$$

$$h_3 = s - \sqrt{(3/2)} p_x - \sqrt{1/2} p_y$$

p_z não participa da hibridização



Os três orbitais híbridos se encontram no plano xy , fazendo ângulos de 120° entre si (geometria **trigonal planar**), e o orbital p_z é perpendicular a este plano.

! os sistemas de coordenadas dos dois átomos de C são diferentes (girados por 180° em torno do eixo z), e os eixos z não são na direção das ligações químicas (mas perpendiculares).

Promoção e Hibridização de Orbitais

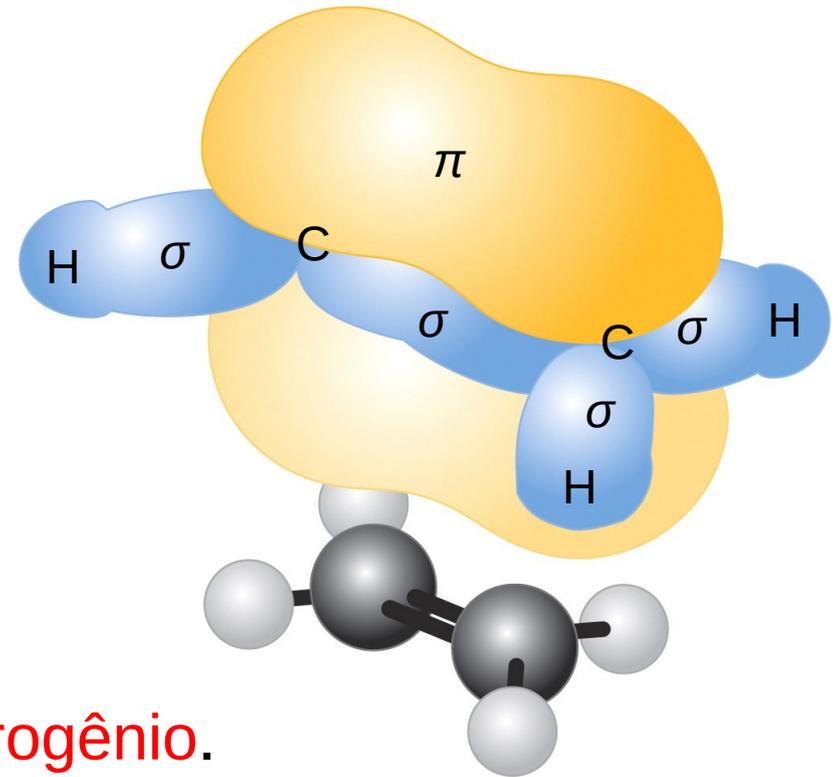
Exemplo: Carbono

Eteno ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$)

Os orbitais h_1 fazem uma ligação σ entre os átomos de carbono, e os p_z , uma ligação π entre os dois.
=> ligação dupla

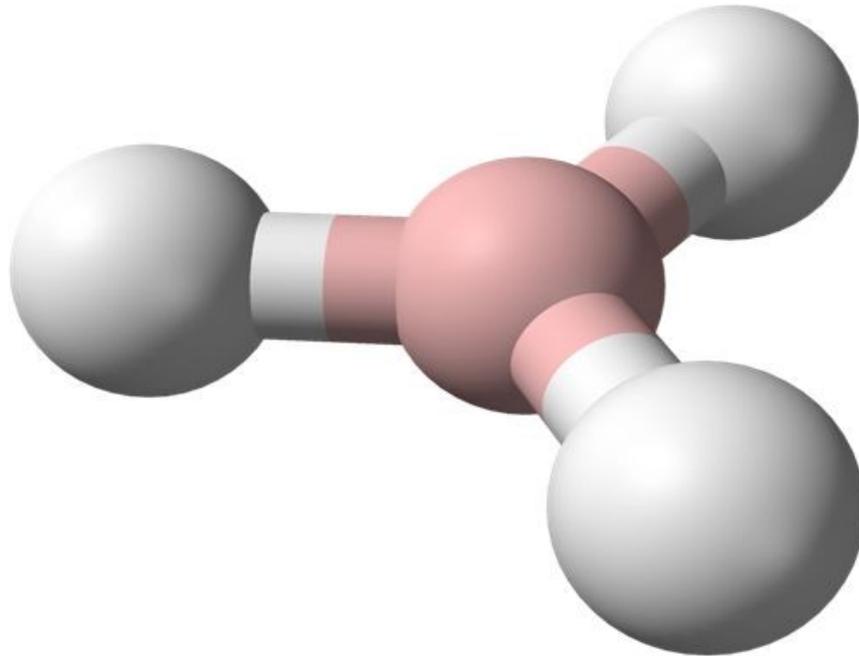
Os orbitais h_1 e h_2 dos dois átomos de carbono fazem ligações σ com os orbitais $1s$ dos quatro átomos de hidrogênio.

=> molécula planar.



Promoção e Hibridização de Orbitais

A hibridização sp^2 também ocorre com os átomos de boro na molécula de borano (BH_3), só que os p_z são vazios e não fazem a ligação π .



Promoção e Hibridização de Orbitais

Exemplo: Carbono

Etino/Acetileno ($\text{HC}\equiv\text{CH}$)

Nesta molécula, os átomos de C fazem a **hibridização sp**

$$h_1 = s + p_z$$

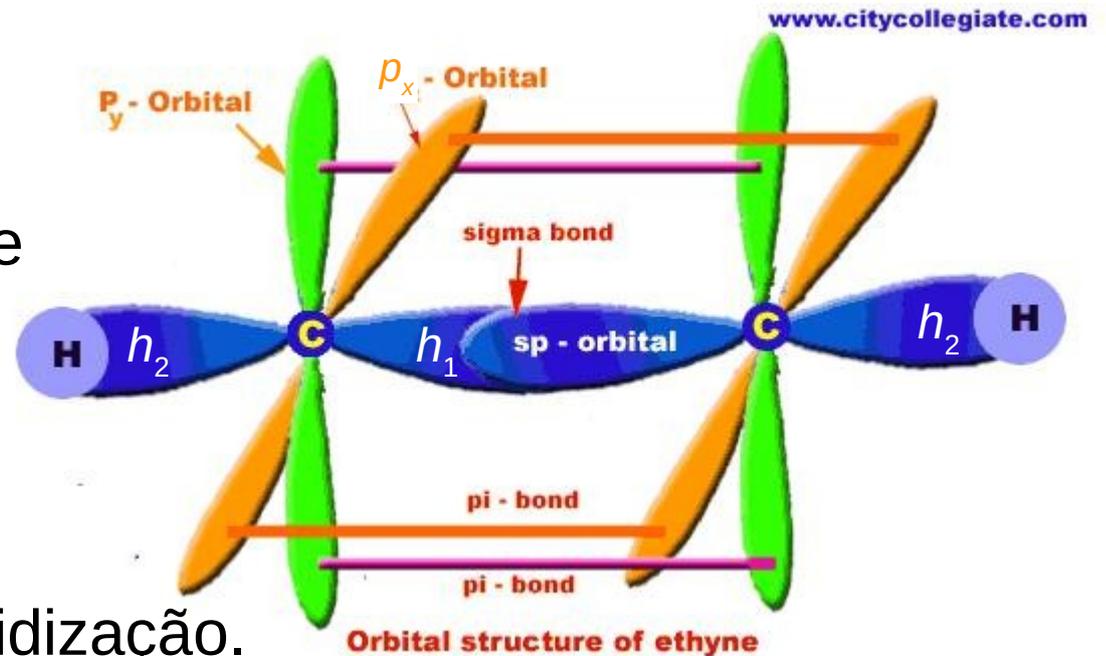
$$h_2 = s - p_z$$

p_x e p_y não participam da hibridização.

Os orbitais h_1 fazem uma **ligação σ** entre os átomos de **carbono**, e os p_x e p_y , duas **ligações π** , π_x e π_y , entre os dois.

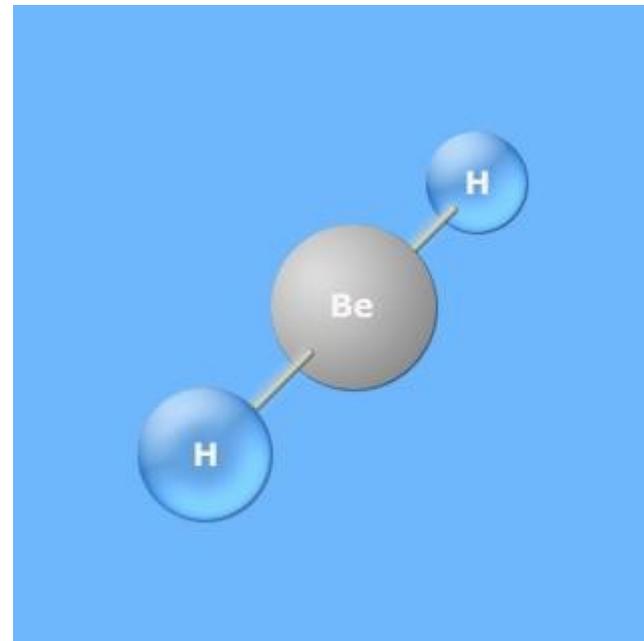
=> **ligação tripla**

Os orbitais h_2 dos dois átomos de carbono fazem **ligações σ** com os **1s** dos dois átomos de **hidrogênio**. => **molécula e geometria linear**.



Promoção e Hibridização de Orbitais

A hibridização sp também ocorre com os átomos de berílio na molécula de hidreto de berílio (BeH_2), só que os p_x e p_y são vazios e não fazem ligações π .



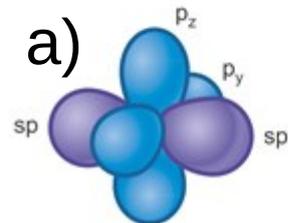
Promoção e Hibridização de Orbitais

Resumo

Os orbitais envolvidos nesta hibridização determinam a geometria dos orbitais híbridos.

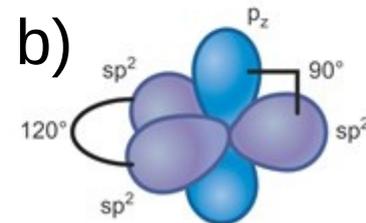
N orbitais “de base” formam N orbitais híbridos:

a) Os 2 orbitais s e p_z formam 2 orbitais sp , p_x e p_y não são alterados.



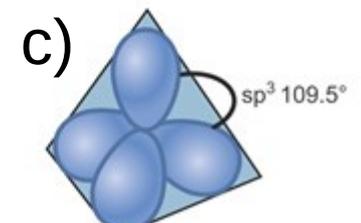
Geometria: linear

b) Os 3 orbitais s , p_x e p_y formam 3 orbitais sp^2 , p_z é inalterado.

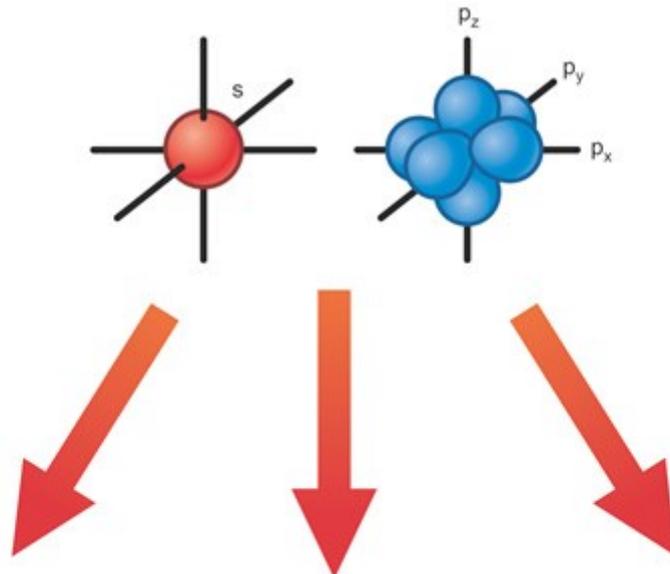


Trigonal planar

c) Todos os 4 orbitais, s , p_x , p_y e p_z formam 4 orbitais sp^3 .



Tetraédrica

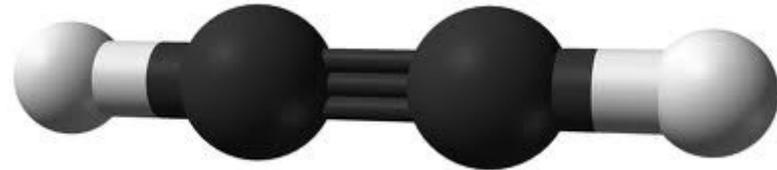


Promoção e Hibridização de Orbitais

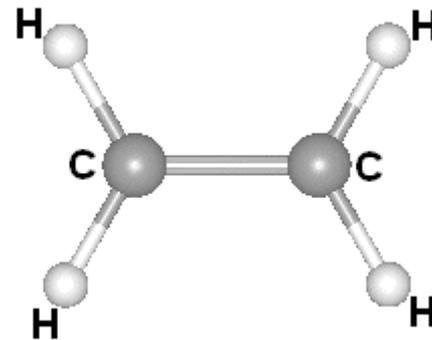
Resumo

A **geometria** dos **orbitais** determina a geometria das **ligações**, que o carbono faz, e então a geometria das **moléculas**.

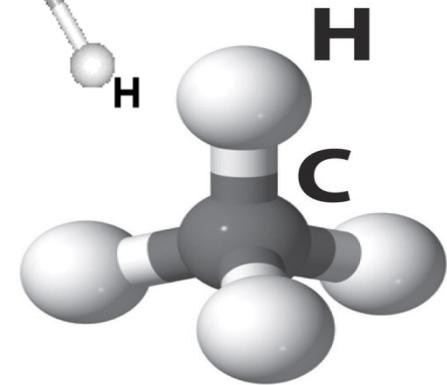
a) Etino, C_2H_2 , átomos de C
hibridizados sp : geometria **linear**



b) Eteno, C_2H_4 , átomos de C
hibridizados sp^2 : geometria **trigonal planar**



c) Metano, CH_4 , átomo de C
hibridizado sp^3 : geometria **tetraédrica**



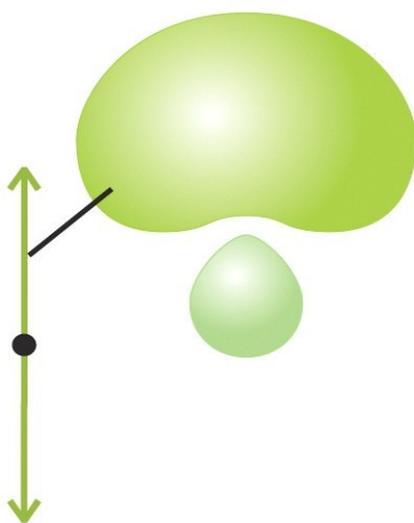
1 Methane, CH_4

Promoção e Hibridização de Orbitais

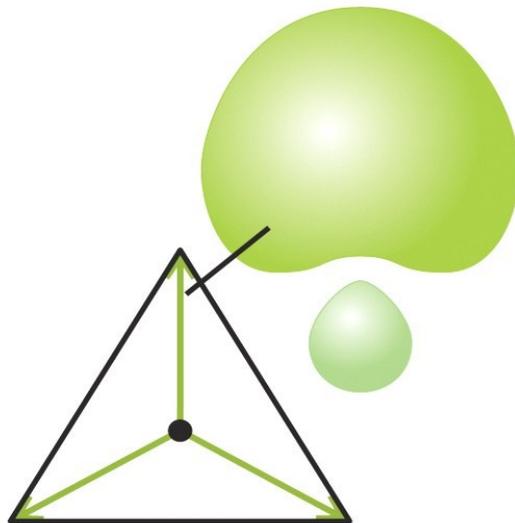
Orbitais híbridos

Nas três hibridizações, os orbitais híbridos têm um **lóbulo grande** (**interferência construtiva** entre o orbital s e os orbitais p) e um **contralobulinho** (**interferência destrutiva**).

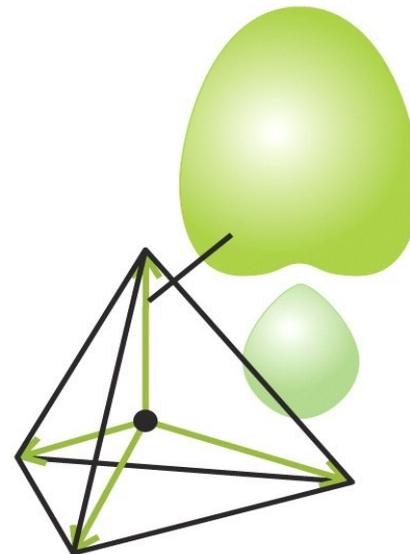
A ligação ocorre normalmente na direção do lóbulo grande.



(a) sp



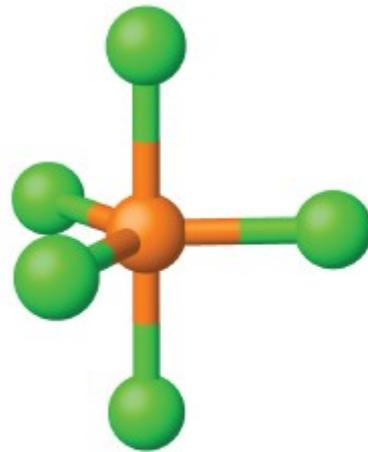
(b) sp^2



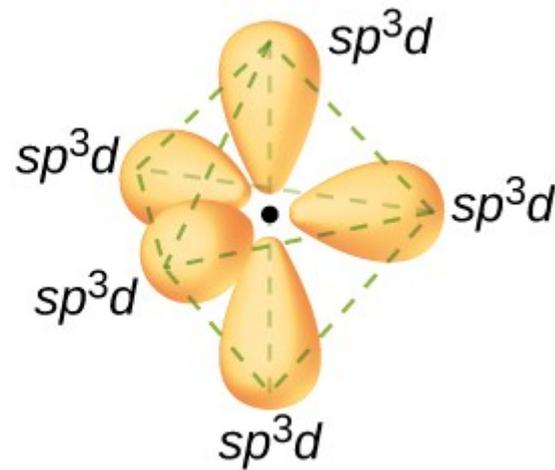
(c) sp^3

Promoção e Hibridização de Orbitais

Existem também esquemas de hibridização envolvendo orbitais atômicos d (e f , g , ...), que têm geometrias mais complexas. (tabela 11.1. do Atkins).



(a)

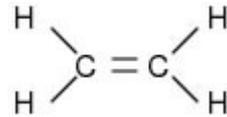


(b)

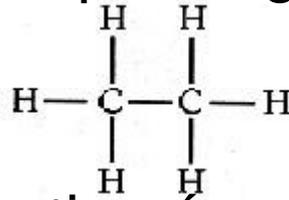
Ligações Múltiplas

Entre um determinado par de átomos (elementos), uma **ligação dupla** é **mais forte** e **curta** do que uma **ligação simples**. A **ligação tripla** é **mais forte** e **curta** ainda.

Exemplo: A ligação dupla entre os dois átomos de carbono na molécula de eteno:



é mais forte e curta que a ligação simples entre os dois átomos de carbono no etano:



A ligação tripla no etino é mais forte e curta ainda



Acetileno
(ou Etino)

Porém: Uma **ligação dupla** é **mais fraca** do que a soma de **duas ligações simples**.

Ligações Múltiplas

Energias e Comprimentos de Ligação

TABLE 2.2 Bond Dissociation Energies of Diatomic Molecules ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Molecule	Bond dissociation energy
H_2	424
N_2	932
O_2	484
CO	1062
F_2	146
Cl_2	230
Br_2	181
I_2	139
HF	543
HCl	419
HBr	354
HI	287

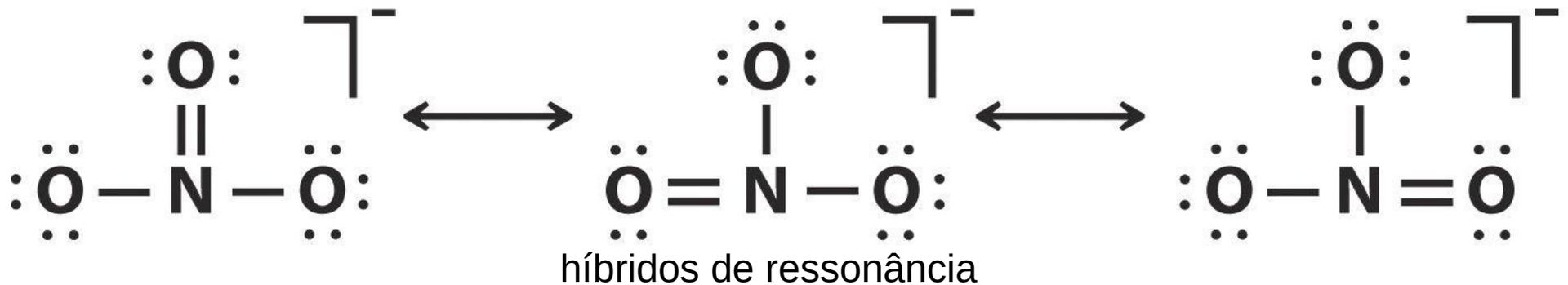
TABLE 2.4 Average and Actual Bond Lengths (pm)

Bond	Average bond length	Molecule	Bond length
$\text{C}-\text{H}$	109	H_2	74
$\text{C}-\text{C}$	154	N_2	110
$\text{C}=\text{C}$	134	O_2	121
$\text{C}\cdots\text{C}^*$	139	F_2	142
$\text{C}\equiv\text{C}$	120	Cl_2	199
$\text{C}-\text{O}$	143	Br_2	228
$\text{C}=\text{O}$	112	I_2	268
$\text{O}-\text{H}$	96		
$\text{N}-\text{H}$	101		
$\text{N}-\text{O}$	140		
$\text{N}=\text{O}$	120		

*In benzene.

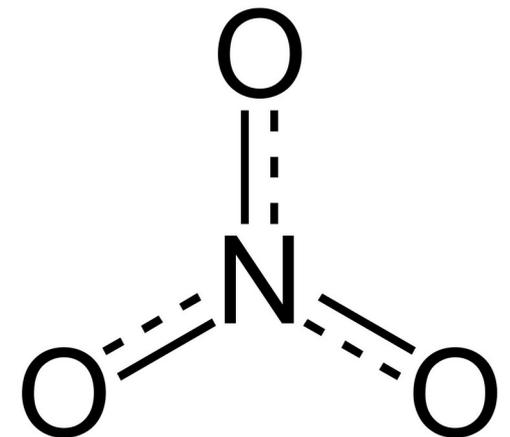
Ressonância

Algumas **moléculas** têm **estruturas** que **não** podem ser expressas corretamente por uma **única estrutura** de ligações.



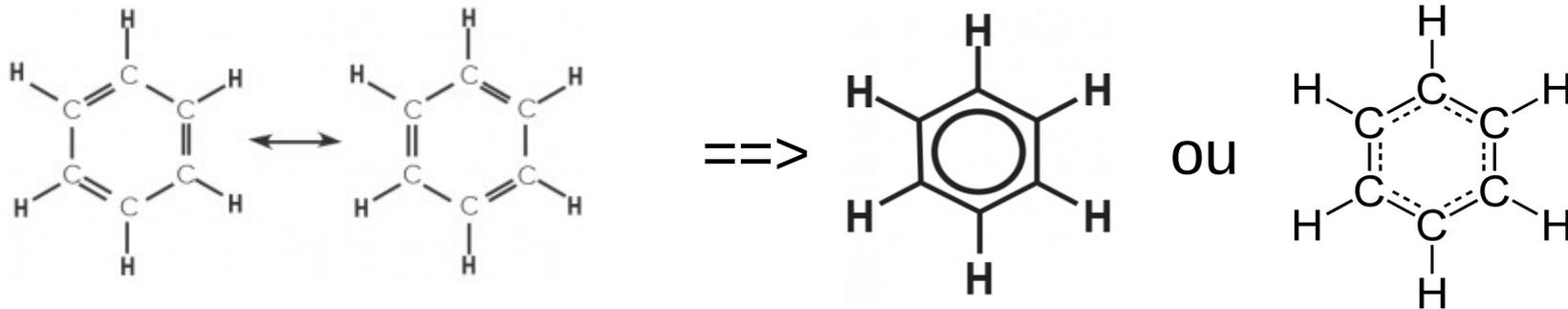
A **ressonância** entre estruturas diferentes **reduz** a **energia** calculada da molécula e contribui para a distribuição da ligação sobre toda a molécula.

De certa forma, a molécula **alterna** entre as diferentes estruturas (ou está em todas ao mesmo tempo):

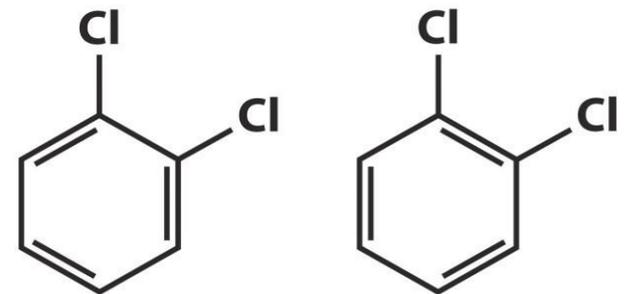


Ressonância

Uma **única estrutura** para molécula de **benzeno**, C_6H_6 , **não explica** todas as **evidências experimentais**:



- **Reatividade**: O benzeno **não** sofre as **reações típicas** de compostos com **ligações duplas**.
- **Comprimento de ligação**: **Todas** as **ligações** carbono-carbono têm o **mesmo comprimento**.
- **Evidência estrutural**: Só existe **um dicloro-benzeno** no qual os dois átomos de cloro estão ligados a carbonos adjacentes.





Universidade Federal do ABC

Interações Atômicas e Moleculares

FIM PRA HOJE

