

# Teoria da Ligação Química

Lic. em Química Aplicada

e

Lic. em Eng. Química e  
Bioquímica

# Aula 12

# Teorias de Ligação Química

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

- ⦿ Teoria de Enlace de Valência (TEV).
- ⦿ Vimos antes que a TEV surgiu da necessidade de descrever matematicamente, o comportamento de um ou mais eletrões num ambiente de vários núcleos.
- ⦿ Como não sabemos escrever as funções de onda moleculares, a TEV propõe que sejam escritas a partir de produtos das funções de onda atómicas (OA).

$$\Psi_H^{(+)} = 1s_a(1)1s_b(2) + 1s_a(2)1s_b(1)$$

$$\Psi_H^{(-)} = 1s_a(1)1s_b(2) - 1s_a(2)1s_b(1)$$

# Teorias de Ligação Química

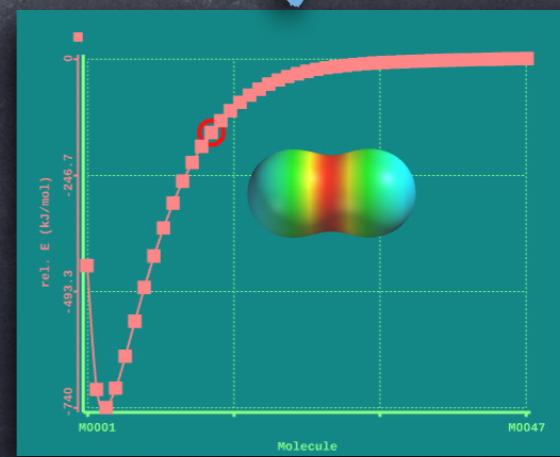
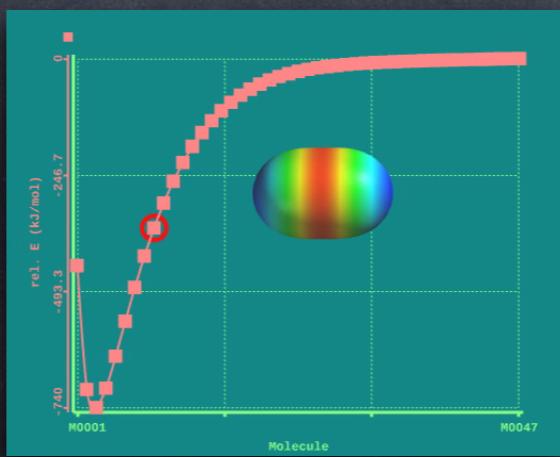
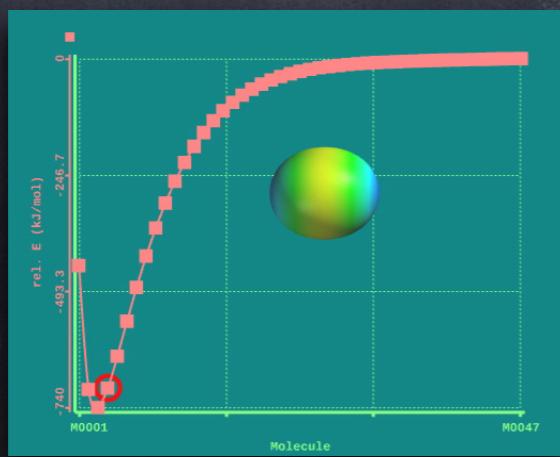
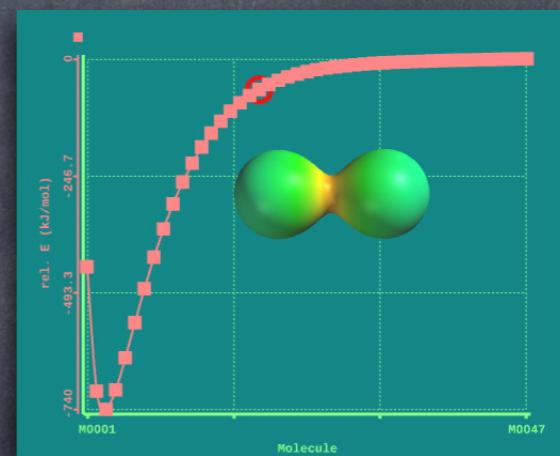
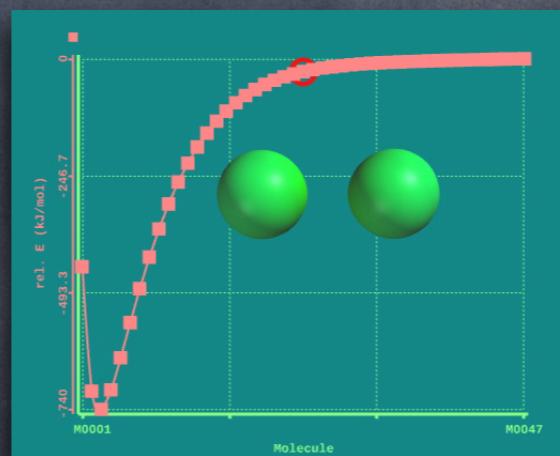
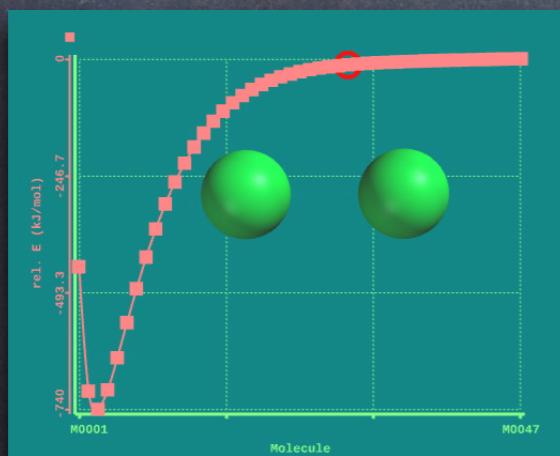
$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

- ⦿ Teoria de Enlace de Valência (TEV).
- ⦿ Vimos antes que a TEV surgiu da necessidade de descrever matematicamente, o comportamento de um ou mais eletrões num ambiente de vários núcleos.
- ⦿ Como não sabemos escrever as funções de onda moleculares, a TEV propõe que sejam escritas a partir de produtos das funções de onda atómicas (OA).
- ⦿ Essas funções de onda envolvem apenas dois átomos e um par de eletrões (orbitais moleculares localizadas).

# Teorias de Ligação Química

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

## • Teoria de Enlace de Valência (TEV).



# Teorias de Ligação Química

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

- ⦿ Teoria de Enlace de Valência (TEV).
- ⦿ Vimos antes que a TEV surgiu da necessidade de descrever matematicamente, o comportamento de um ou mais eletrões num ambiente de vários núcleos.
- ⦿ Como não sabemos escrever as funções de onda moleculares, a TEV propõe que sejam escritas a partir de produtos das funções de onda atómicas (OA).
- ⦿ Essas funções de onda envolvem apenas dois átomos e um par de eletrões (orbitais moleculares localizadas).
- ⦿ Podem, no entanto, envolver várias OA de cada átomo (hibridação).

# Teorias de Ligação Química

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

- ⦿ Teoria de Enlace de Valência (TEV).
- ⦿ Podem, no entanto, envolver várias OA de cada átomo (hibridação).
- ⦿ Hibridação sp:

$$\psi(sp_a) = \frac{1}{\sqrt{2}}2s + \frac{1}{\sqrt{2}}2p_z$$

$$\psi(sp_b) = \frac{1}{\sqrt{2}}2s - \frac{1}{\sqrt{2}}2p_z$$

# Teorias de Ligação Química

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

- Teoria de Enlace de Valência (TEV).
- Podem, no entanto, envolver várias OA de cada átomo (hibridação).
- Hibridação  $sp^2$ :

$$\psi(sp_a^2) = \sqrt{\frac{1}{3}}2s + \sqrt{\frac{2}{3}}2p_x$$

$$\psi(sp_b^2) = \sqrt{\frac{1}{3}}2s - \sqrt{\frac{1}{6}}2p_x + \sqrt{\frac{1}{2}}2p_y$$

$$\psi(sp_c^2) = \sqrt{\frac{1}{3}}2s - \sqrt{\frac{1}{6}}2p_x - \sqrt{\frac{1}{2}}2p_y$$

# Teorias de Ligação Química

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

- ⦿ Teoria de Orbitais Moleculares (TOM).
- ⦿ Claro que, como seria de esperar, não há apenas uma forma de simplificar a teoria de Schrödinger.
- ⦿ Para além da TEV, vamos falar também da Teoria de Orbitais Moleculares (TOM).

# Teoria de Orbitais Moleculares

- ⦿ Teoria de Orbitais Moleculares (TOM).
  - ⦿ Segundo a TEV, as ligações químicas formam-se por sobreposição de orbitais atómicas entre átomos adjacentes (orbitais moleculares localizadas entre os dois átomos).
  - ⦿ Segundo a TOM, as ligações químicas formam-se devido à sobreposição de todas as orbitais atómicas de todos os átomos da molécula (orbitais moleculares deslocalizadas, isto é, distribuídas por toda a molécula).
  - ⦿ Cada OM é calculada no ambiente médio de todas as outras OMs. Ou seja, elimina-se a correlação de movimentos entre eletrões em OMs diferentes, mas com o mesmo spin.
  - ⦿ Na mesma OM podem existir dois eletrões. A correlação de movimentos é garantida pelo princípio de exclusão de Pauli, que diz que os dois eletrões terão spins opostos.

# Teoria de Orbitais Moleculares

- ⦿ Teoria de Orbitais Moleculares (TOM).
- ⦿ Segundo a TEV, as ligações químicas formam-se por sobreposição de orbitais atómicas entre átomos adjacentes (orbitais moleculares localizadas entre os dois átomos).
- ⦿ Segundo a TOM, as ligações químicas formam-se devido à sobreposição de todas as orbitais atómicas de todos os átomos da molécula (orbitais moleculares deslocalizadas, isto é, distribuídas por toda a molécula).
- ⦿ Claro que, nos casos do ião molecular  $[H_2]^+$  e da molécula de hidrogénio, as duas teorias são, aparentemente, muito semelhantes, uma vez que só há dois átomos a fornecerem orbitais atómicas.
- ⦿ No entanto, em moléculas poliatómicas, é nítida a diferença entre as duas teorias.

# Teoria de Orbitais Moleculares

- Teoria de Orbitais Moleculares (TOM).
  - A TEV é essencialmente utilizada para racionalizar a estrutura molecular, enquanto que a TOM permite tanto racionalizar estrutura como reactividade molecular.
  - A TEV também é utilizada para racionalizar alguns aspectos de reactividade química, mas é menos versátil que a TOM.
  - A TOM funciona muito bem na previsão de estados excitados, enquanto que a TEV tem dificuldades em lidar com essas configurações eletrónicas.
  - Hoje em dia a TOM é largamente utilizada em química avançada, devido à sua fácil implementação em programas de modelação molecular computacional.

# Teoria de Orbitais Moleculares

## • Teoria de Orbitais Moleculares (TOM).

- Tanto TEV como TOM pressupõem a simplificação da função de onda molecular, por eliminação do movimento nuclear. Isto é, como as massas nucleares são muito superiores às massas eletrónicas, é aceitável considerarmos que os movimentos nucleares são muito pequenos, quando comparados com os movimentos eletrónicos. Para efeitos de resolução da equação, consideramos que os núcleos estão parados.
- Esta simplificação designa-se por aproximação de Born-Hoppenheimer.
- A função de onda molecular, fica então reduzida à descrição de todos os movimentos eletrónicos.

$$\hat{H}^{el}\Psi^{el} = E^{el}\Psi^{el}$$

# Teoria de Orbitais Moleculares

## • Teoria de Orbitais Moleculares (TOM).

- Para além da aproximação de Born-Hoppenheimer, a TOM assenta em mais duas aproximações:
- Aproximação de Hartree-Fock: A função de onda molecular é formada pelo produto de funções de onda moleculares, monoeletrónicas.

$$\Psi^{el} = \psi_1^{el}(1) \psi_2^{el}(2) \dots \psi_n^{el}(n)$$

- Cada eletrão é considerado no potencial médio de todos os outros eletrões.
- Ou seja, esta aproximação elimina parte da correlação de movimentos eletrónicos.

# Teoria de Orbitais Moleculares

## • Teoria de Orbitais Moleculares (TOM).

- Para além da aproximação de Born-Hoppenheimer, a TOM assenta em mais duas aproximações:
- Aproximação de Hartree-Fock: A função de onda molecular é formada pelo produto de funções de onda moleculares, mono-eletrónicas.
- Aproximação LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals): Cada orbital molecular mono-eletrónica é formada pela combinação linear ponderada de todas as orbitais atómicas.

$$\psi_i^{el} = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \phi_{\mu}$$

# Teoria de Orbitais Moleculares

- O caso simples do ião molecular  $[H_2]^+$ .
- Segundo as aproximações introduzidas pela TOM, quando um átomo de hidrogénio e um protão (núcleo dum átomo de hidrogénio) se aproximam, as suas orbitais atómicas  $1s$  sofrem uma combinação linear ponderada o que, matematicamente, se pode escrever como:

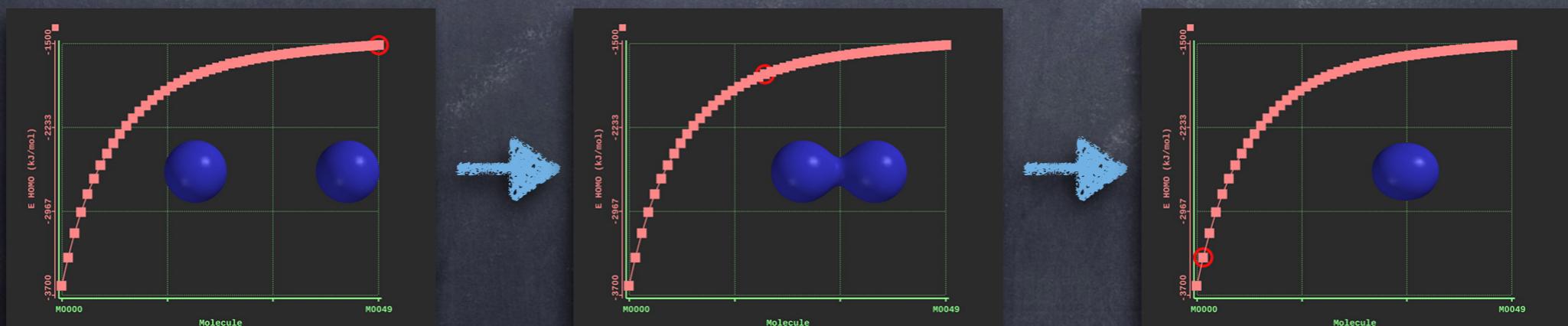
$$\psi(\sigma^l) = c_A^l 1s_A + c_B^l 1s_B \quad \psi(\sigma^*) = c_A^* 1s_A - c_B^* 1s_B$$

- Como o ião molecular é simétrico (átomos iguais), os coeficientes de expansão (ou coeficientes de participação) nos dois átomos são iguais. Podemos então escrever:

$$\psi(\sigma^l) = c^l (1s_A + 1s_B) \quad \psi(\sigma^*) = c^* (1s_A - 1s_B)$$

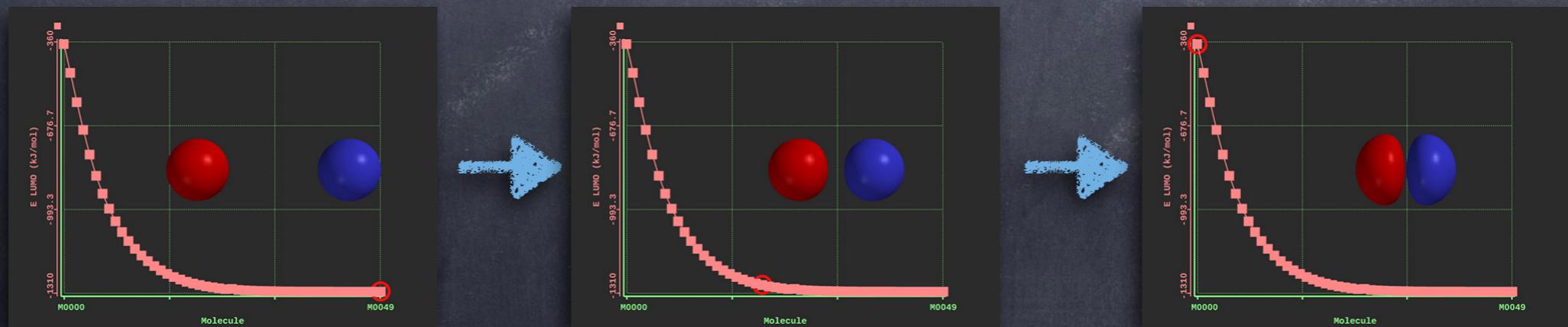
# Teoria de Orbitais Moleculares

- O caso simples do ião molecular  $[\text{H}_2]^+$ .  $\psi(\sigma^l) = c^l (1s_A + 1s_B)$
- A primeira equação é a descrição analítica da orbital ligante  $\psi(\sigma^l)$ . Como podemos ver na figura abaixo, dá origem a uma diminuição constante da energia, à medida que os dois átomos se aproximam.



# Teoria de Orbitais Moleculares

- O caso simples do ião molecular  $[H_2]^+$ .  $\psi(\sigma^*) = c^*(1s_A - 1s_B)$
- Por outro lado, a segunda equação é a descrição analítica da **orbital anti-ligante**  $\psi(\sigma^*)$ . Como podemos ver na figura abaixo, dá origem a uma **subida constante da energia**, à medida que os dois átomos se aproximam.

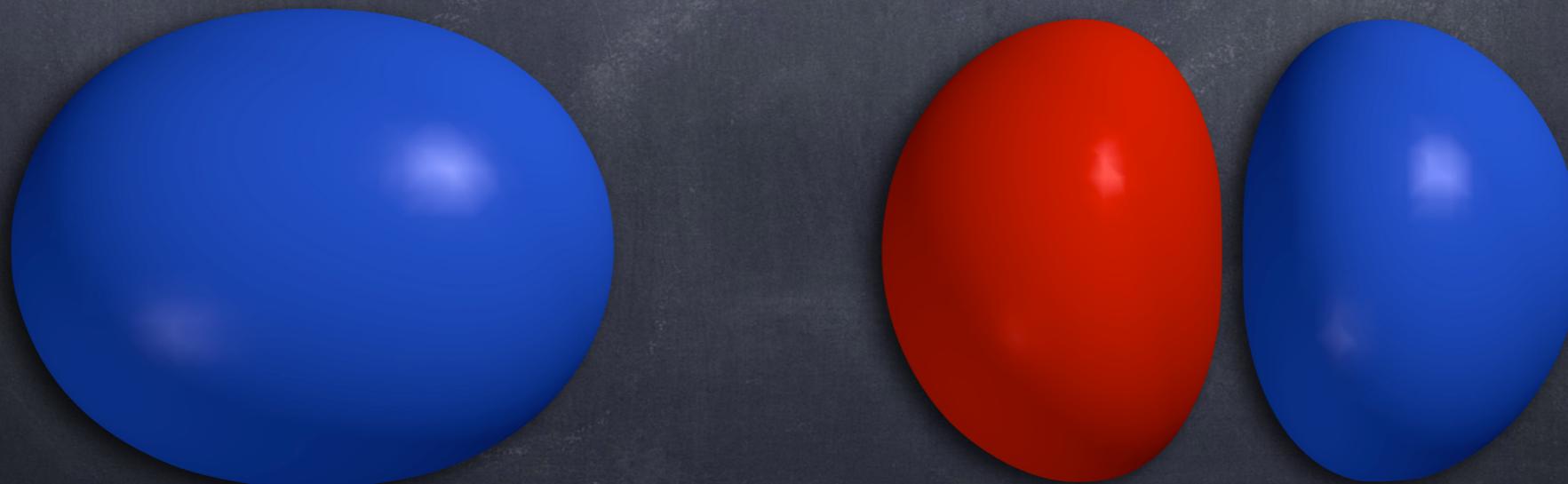


# Teoria de Orbitais Moleculares

- O caso simples do ião molecular  $[H_2]^+$ .
- As duas funções de onda diferem tanto na energia a que dão origem como na distribuição eletrónica total. Assim, enquanto que a orbital ligante contribui para um aumento da densidade eletrónica na zona inter-nuclear, a orbital anti-ligante origina maior densidade na zona exterior da molécula, havendo um plano nodal (plano onde a função de onda se anula) na zona inter-nuclear.

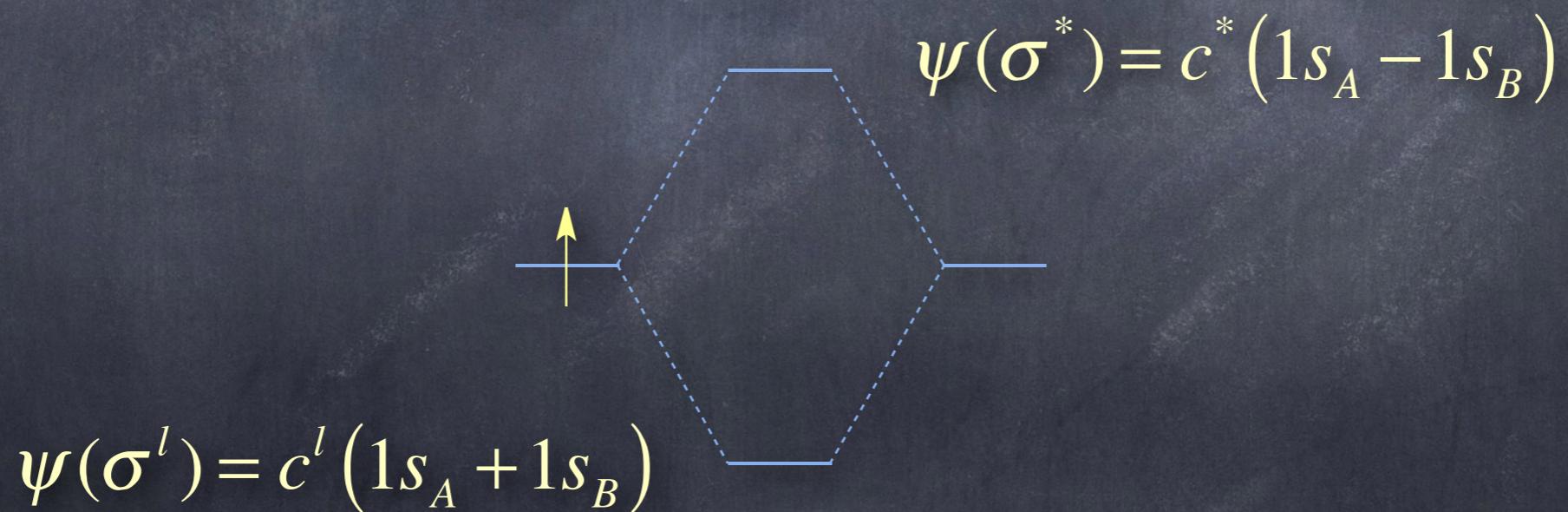
$$\psi(\sigma^l) = c^l (1s_A + 1s_B)$$

$$\psi(\sigma^*) = c^* (1s_A - 1s_B)$$



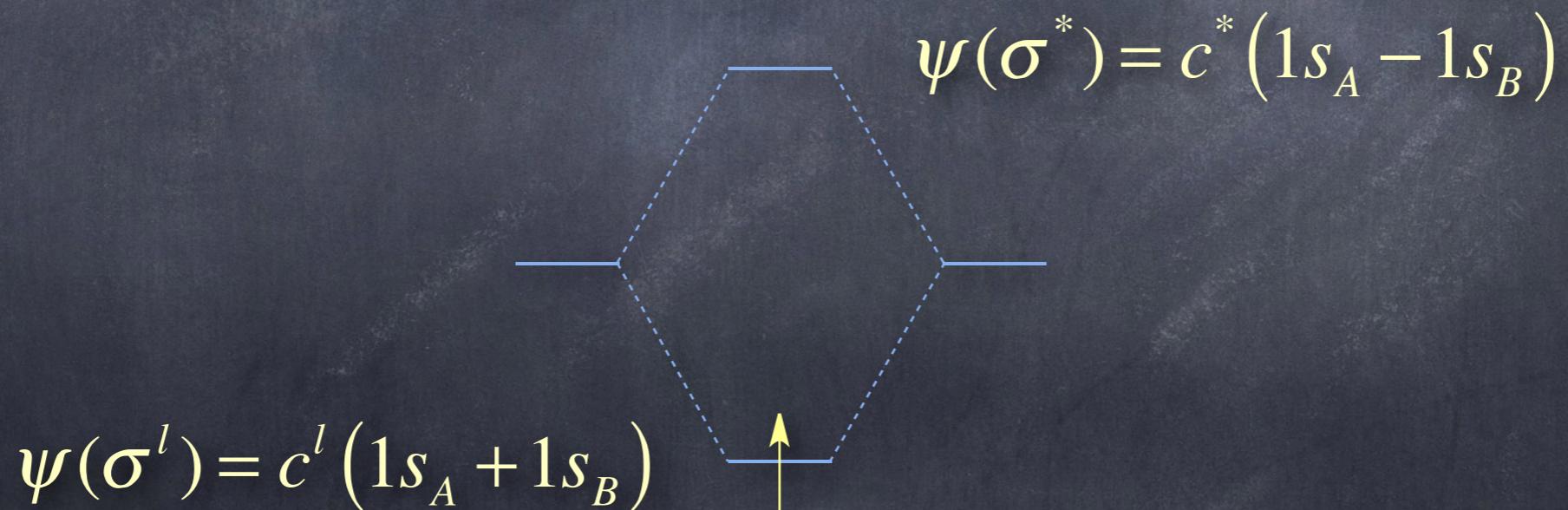
# Teoria de Orbitais Moleculares

- O caso simples do ião molecular  $[H_2]^+$ .
- Como o ião molecular  $[H_2]^+$  possui apenas um eletrão, irá ocupar a orbital molecular de energia mais baixa. Ou seja, a orbital anti-ligante não contribuirá para a energia do sistema.



# Teoria de Orbitais Moleculares

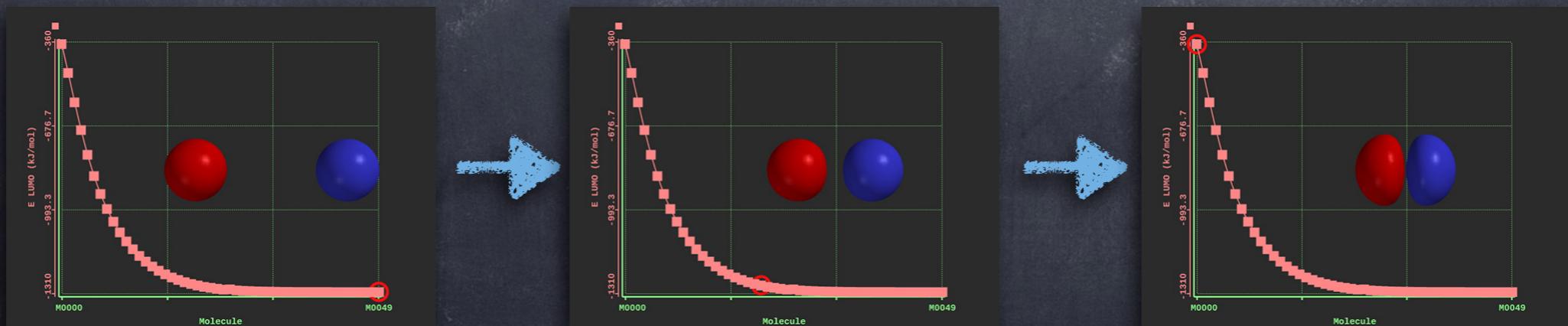
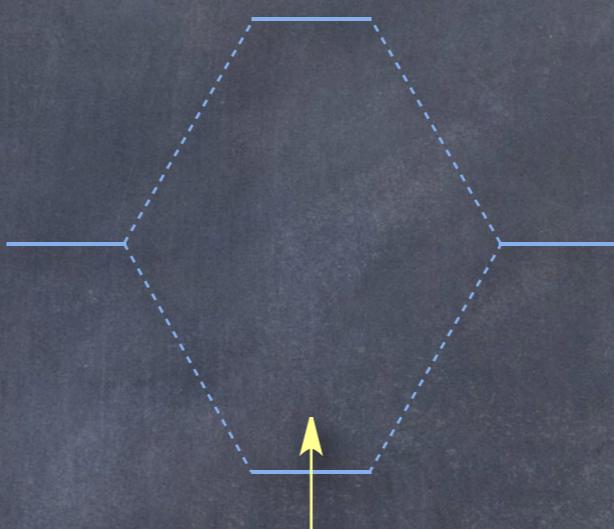
- O caso simples do ião molecular  $[H_2]^+$ .
- Como o ião molecular  $[H_2]^+$  possui apenas um eletrão, irá ocupar a orbital molecular de energia mais baixa. Ou seja, a orbital anti-ligante não contribuirá para a energia do sistema.



# Teoria de Orbitais Moleculares

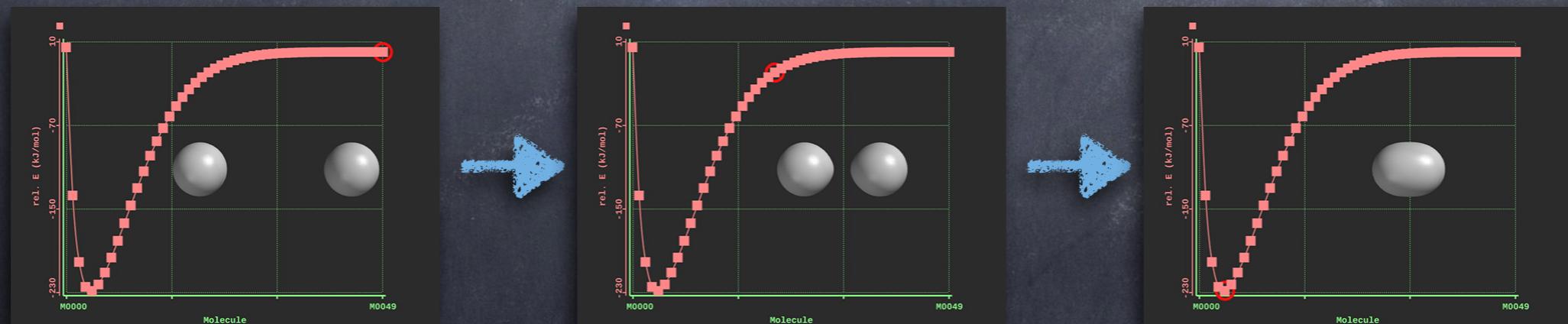
- O caso simples do ião molecular  $[\text{H}_2]^+$ .
- A energia da OM ligante **decresce** sempre à medida que os dois núcleos se aproximam.

$$\psi(\sigma^l) = c^l (1s_A + 1s_B)$$



# Teoria de Orbitais Moleculares

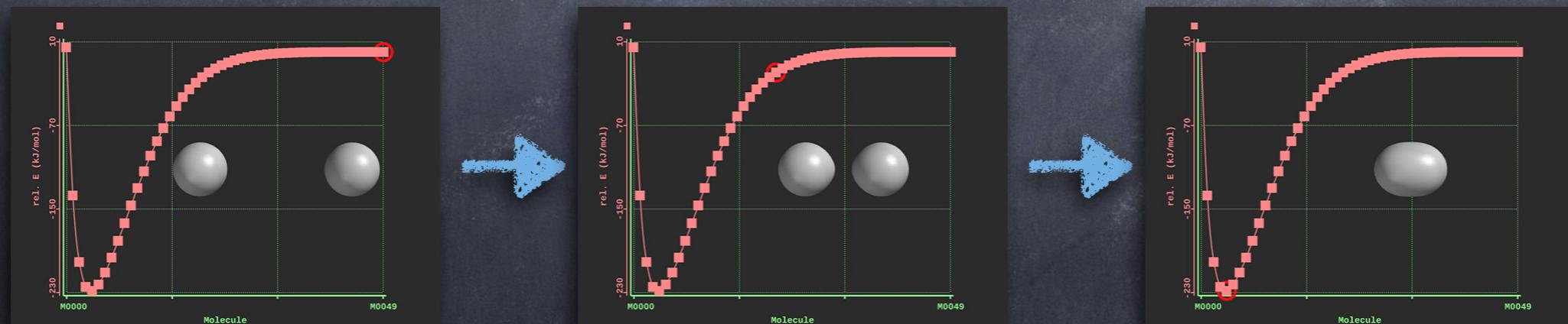
- O caso simples do ião molecular  $[H_2]^+$ .
- A energia da OM ligante **decresce** sempre à medida que os dois **núcleos** se aproximam.
- No entanto, se incluirmos a **energia de repulsão inter-nuclear**, obteremos uma **curva de energia potencial** como apresentada abaixo.



Curva de Morse para o ião  $[H_2]^+$

# Teoria de Orbitais Moleculares

- O caso simples do ião molecular  $[\text{H}_2]^+$ .
- Se incluirmos a **energia de repulsão inter-nuclear**, obteremos uma **curva de energia potencial** como apresentada abaixo.
- Na figura estamos a visualizar a **densidade eletrónica total** que, evidentemente, coincide com a **densidade electrónica**  $[\psi(\sigma^l)]^2$  originada pela **orbital ligante**.



Curva de Morse para o ião  $[\text{H}_2]^+$

# Teoria de Orbitais Moleculares

- O caso simples do ião molecular  $[H_2]^+$ .
- Vejamos algumas derivações matemáticas para o ião molecular  $[H_2]^+$ .

$$\psi(\sigma^l) = c^l (1s_A + 1s_B) \quad \psi(\sigma^*) = c^* (1s_A - 1s_B)$$

- Os valores dos coeficientes  $c^l$  e  $c^*$  são determinados pela condição de normalização:

$$\int |\psi|^2 dx dy dz = \int |\psi|^2 dv = 1$$

# Teoria de Orbitais Moleculares

- O caso simples do ião molecular  $[H_2]^+$ .
- Primeiro substituímos a função  $\psi(\sigma^l)$  na equação  $\int |\psi|^2 dv = 1$
- Obtendo

$$\int |\psi(\sigma^l)|^2 dv = \int [c^l (1s_a + 1s_b)]^2 dv = 1$$

- Desenvolvendo:

$$\int [c^l (1s_a + 1s_b)]^2 dv = (c^l)^2 \left[ \int (1s_a)^2 dv + \int (1s_b)^2 dv + 2 \int (1s_a)(1s_b) dv \right] = 1$$

# Teoria de Orbitais Moleculares

- O caso simples do ião molecular  $[H_2]^+$ .

$$\int [c^l (1s_a + 1s_b)]^2 dv = (c^l)^2 \left[ \int (1s_a)^2 dv + \int (1s_b)^2 dv + 2 \int (1s_a)(1s_b) dv \right] = 1$$

- Uma vez que as orbitais atómicas já são normalizadas,

$$\int (1s_a)^2 dv = \int (1s_b)^2 dv = 1$$

- E que o integral  $\int (1s_a)(1s_b) dv$  é designado por **integral de sobreposição** e é representado pela letra ***S***, podemos escrever:

$$(c^l)^2 [2 + 2S] = 1 \Leftrightarrow c^l = \pm \sqrt{\frac{1}{2(1+S)}}$$

# Teoria de Orbitais Moleculares

- O caso simples do ião molecular  $[H_2]^+$ .
- Se fizermos o mesmo raciocínio para a orbital anti-ligante, chegaremos à expressão:

$$c^* = \pm \sqrt{\frac{1}{2(1-S)}}$$

- Se introduzirmos a aproximação que está na base dos modelos quânticos semi-empíricos, e que pressupõe que  $S=0$ , então poderemos escrever os coeficientes para as duas orbitais moleculares como:

$$c' = c^* = \pm \sqrt{\frac{1}{2}}$$

- De facto  $S \neq 0$ , o que implica que os coeficientes calculados são meras aproximações que, em geral, não são satisfatórios para a correcta obtenção da energia das orbitais.

# Teoria de Orbitais Moleculares

- O caso simples do ião molecular  $[H_2]^+$ .
- Se optarmos, arbitrariamente, pelo valor **positivo** dos coeficientes, poderemos então escrever as funções de onda aproximadas como:

$$\psi(\sigma^l) = \frac{1}{\sqrt{2}}(1s_A + 1s_B) \quad \psi(\sigma^*) = \frac{1}{\sqrt{2}}(1s_A - 1s_B)$$

# Teoria de Orbitais Moleculares

- O caso simples do ião molecular  $[H_2]^+$ .
- As energias associadas às duas funções de onda podem ser calculadas através da equação de Schrödinger,  $\hat{H}\psi = E\psi$

# Teoria de Orbitais Moleculares

- O caso simples do ião molecular  $[H_2]^+$ .
- As energias associadas às duas funções de onda podem ser calculadas através da equação de Schrödinger,  $\hat{H}\psi = E\psi$
- Se multiplicarmos os dois termos da equação por  $\psi$  e integrarmos, obtemos:

$$\int \psi \hat{H} \psi d\nu = E \int \psi^2 d\nu$$

- No entanto, como  $\int \psi^2 d\nu = 1$

- Podemos escrever  $E = \int \psi \hat{H} \psi d\nu$

# Teoria de Orbitais Moleculares

- O caso simples do ião molecular  $[H_2]^+$ .
- Se substituirmos a função previamente obtida para a orbital ligante

$$\psi(\sigma^l) = \frac{1}{\sqrt{2}}(1s_A + 1s_B)$$

- Na equação  $E = \int \psi \hat{H} \psi dv$
- Obtemos  $E[\psi(\sigma^l)] = \int [\psi(\sigma^l)] \hat{H} [\psi(\sigma^l)] dv \Leftrightarrow$   
 $\Leftrightarrow E[\psi(\sigma^l)] = \frac{1}{2} \int (1s_A + 1s_B) \hat{H} (1s_A + 1s_B) dv$

# Teoria de Orbitais Moleculares

• O caso simples do ião molecular  $[H_2]^+$ .

• Desenvolvendo, obtemos:

$$\begin{aligned} E[\psi(\sigma^l)] = & \frac{1}{2} \int (1s_A) \hat{H}(1s_A) dv + \frac{1}{2} \int (1s_B) \hat{H}(1s_B) dv + \\ & + \frac{1}{2} \int (1s_A) \hat{H}(1s_B) dv + \frac{1}{2} \int (1s_B) \hat{H}(1s_A) dv \end{aligned}$$

• Se representarmos:

$$q_A = \int (1s_A) \hat{H}(1s_A) dv \quad q_B = \int (1s_B) \hat{H}(1s_B) dv$$

$$\beta = \int (1s_A) \hat{H}(1s_B) dv = \int (1s_B) \hat{H}(1s_A) dv$$

# Teoria de Orbitais Moleculares

- O caso simples do ião molecular  $[H_2]^+$ .

- Se representarmos:

$$q_A = \int (1s_A) \hat{H} (1s_A) dv \quad q_B = \int (1s_B) \hat{H} (1s_B) dv$$

$$\beta = \int (1s_A) \hat{H} (1s_B) dv = \int (1s_B) \hat{H} (1s_A) dv$$

- E como  $1S_A$  e  $1S_B$  são orbitais atómicas equivalentes

$$q_A = q_B = q$$

- $q_A$  e  $q_B$  são designados por integrais de Coulomb, e representam a energia necessária para remover um eletrão da orbital de valência em causa.

# Teoria de Orbitais Moleculares

- O caso simples do ião molecular  $[H_2]^+$ .

- Se representarmos:

$$q_A = \int (1s_A) \hat{H} (1s_A) dv \quad q_B = \int (1s_B) \hat{H} (1s_B) dv$$

$$\beta = \int (1s_A) \hat{H} (1s_B) dv = \int (1s_B) \hat{H} (1s_A) dv$$

- E como  $1S_A$  e  $1S_B$  são orbitais atómicas equivalentes

$$q_A = q_B = q$$

- $\beta$  é designado por integral de permuta e representa a energia de estabilização da ligação covalente.

# Teoria de Orbitais Moleculares

- O caso simples do ião molecular  $[H_2]^+$ .

- Se representarmos:

$$q_A = \int (1s_A) \hat{H} (1s_A) dv \quad q_B = \int (1s_B) \hat{H} (1s_B) dv$$

$$\beta = \int (1s_A) \hat{H} (1s_B) dv = \int (1s_B) \hat{H} (1s_A) dv$$

- E como  $1S_A$  e  $1S_B$  são orbitais atómicas equivalentes

$$q_A = q_B = q$$

- Podemos então escrever:

$$E[\psi(\sigma^l)] = q + \beta$$

# Teoria de Orbitais Moleculares

- O caso simples do ião molecular  $[H_2]^+$ .

- Podemos então escrever:

$$E[\psi(\sigma^l)] = q + \beta$$

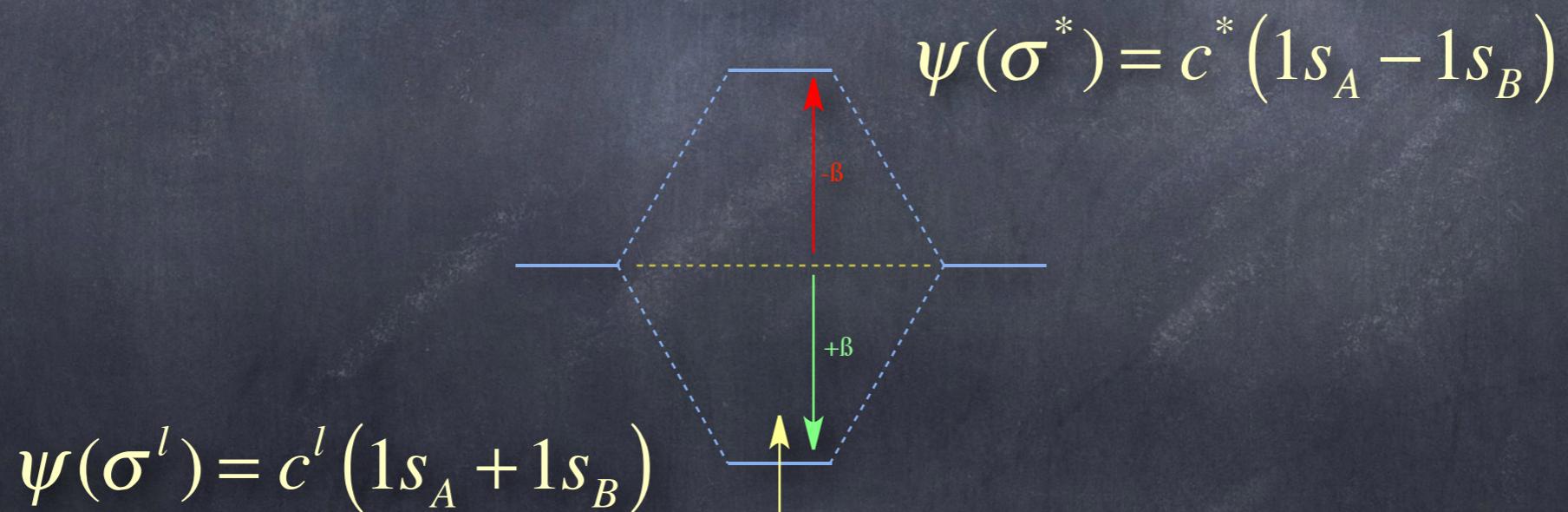
- E, de modo idêntico, chegaríamos à expressão da energia para a orbital anti-ligante:

$$E[\psi(\sigma^*)] = q - \beta$$

- Ou seja, a diferença de energia entre as duas orbitais moleculares é de  $2\beta$ . Significa isto que a probabilidade de um eletrão ocupar a orbital anti-ligante é muito reduzida, o que justifica o diagrama de energias anteriormente apresentado:

# Teoria de Orbitais Moleculares

- O caso simples do ião molecular  $[H_2]^+$ .
- Ou seja, a diferença de energia entre as duas orbitais moleculares é de  $2\beta$ . Significa isto que a probabilidade de um eletrão ocupar a orbital anti-ligante é muito reduzida, o que justifica o diagrama de energias anteriormente apresentado:



# Teoria de Orbitais Moleculares

- O caso simples do ião molecular  $[H_2]^+$ .
- Este modo simplificado de obter a energia de sistemas moleculares origina, em regra, valores pouco aproximados aos valores experimentais. No entanto, a inclusão dos valores dos integrais de sobreposição ( $S$ ) bem como a inclusão de orbitais atómicas com números quânticos superiores, origina excelentes concordâncias entre os valores teóricos e experimentais.

