Teoria da Ligação Química

Lic. em Química Aplicada
e
Lic. em Eng. Química e Bioquímica

Aula 10

Teorias de Ligação Química

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

- Vimos, anteriormente, que a equação de Schrödinger permite o cálculo da energia de sistemas atómicos.
- Vimos, também, que esta equação só pode ser resolvida de forma exata, para o átomo de hidrogénio.
- Justificámos esse facto como resultante do movimento correlacionado de todos os eletrões nos átomos polieletrónicos.

Teorias de Ligação Química

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

- Em moléculas, o problema é semelhante, mas ainda mais complexo, porque além de muitos eletrões, temos também muitos núcleos.
  - Não esquecer que a função de onda descreve não só o comportamento dos eletrões mas também dos núcleos. Num átomo isso não é importante, uma vez que só há um núcleo, pelo que o poderemos considerar na origem do sistema de eixos de coordenadas espaciais.

Teorias de Ligação Química

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

- De modo a podermos aplicar a equação de Schrödinger a sistemas moleculares, foi necessário simplificar as exigências da equação.

- Como há sempre diversas formas de simplificar o que quer que seja, o resultado foi o aparecimento de diversas teorias, baseadas na equação de Schrödinger, mas que introduzem diferentes simplificações, bem como diferentes formas de a resolver.

Teorias de Ligação Química

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

- As duas teorias mais conhecidas e mais utilizadas a nível de Química básica, são:
  - Teoria de Enlace de Valência (TEV).
  - Teoria de Orbitais Moleculares (TOM).
    - A TOM é também designada por Teoria de Hartree-Fock.

Teorias de Ligação Química

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

- As duas teorias têm pontos em comum.
  - Ambas 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.
  - A função de onda molecular, fica então reduzida à descrição de todos os movimentos eletrónicos. O problema, é que não fazemos ideia de como escrever essa função de onda!
  - Assim, ambas as teorias propõem que a função de onda molecular seja obtida por combinação das funções de onda atómicas dos átomos constituintes da molécula em estudo.

Teorias de Ligação Química

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

- As duas teorias diferem entre si.
  - Ambas as teorias propõem que a função de onda molecular seja obtida por combinação das funções de onda atómicas dos átomos constituintes da molécula em estudo.
  - É nesta última aproximação que reside a maior diferença entre as duas teorias.

Teorias de Ligação Química

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

- O caso simples da molécula de hidrogénio (H_2).

Quando dois átomos de hidrogénio se encontram afastados, cada eletrão sente apenas a atracção eletrostática do núcleo do átomo a que pertence.

Teorias de Ligação Química

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

- O caso simples da molécula de hidrogénio (H_2).

Quando dois átomos de hidrogénio se encontram afastados, cada eletrão sente apenas a atracção eletrostática do núcleo do átomo a que pertence. No entanto, se os dois átomos se aproximarem, os dois eletrões passarão a sentir a atracção dos dois núcleos em simultâneo.

Teorias de Ligação Química

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

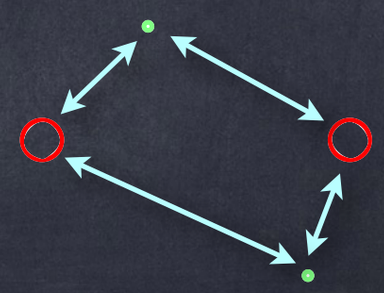
- O caso simples da molécula de hidrogénio (H_2).

No entanto, se os dois átomos se aproximarem, os dois eletrões passarão a sentir a atracção dos dois núcleos em simultâneo.

Como a atracção simultânea dos dois núcleos é máxima na região inter-nuclear, os eletrões tenderão a passar a maior parte do tempo nessa região.

Por outras palavras, haverá maior densidade eletrónica na zona inter-nuclear.

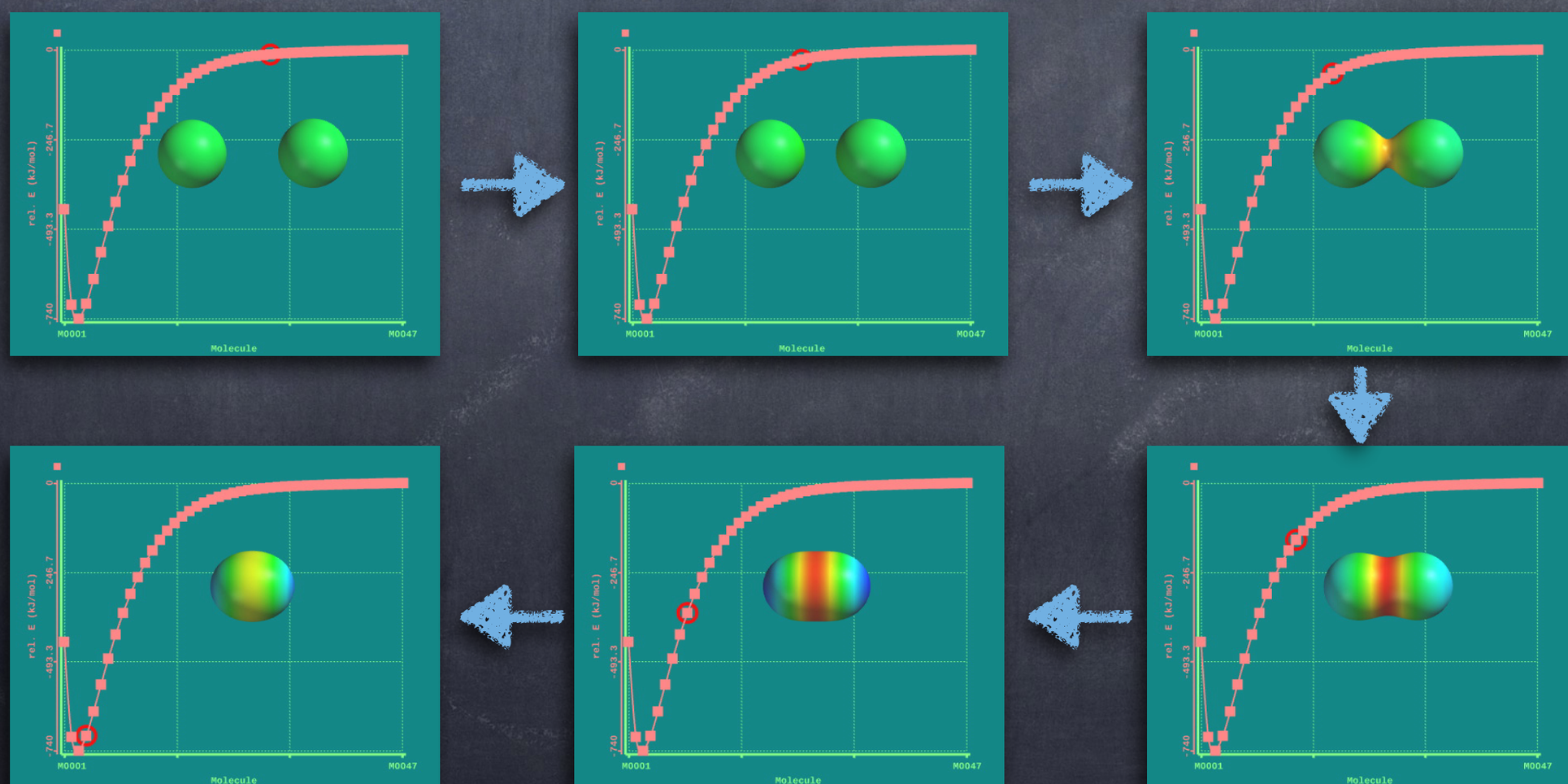
Este efeito provoca a diminuição da energia do sistema, sendo o responsável pela formação da molécula.



Teorias de Ligação Química

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

- O caso simples da molécula de hidrogénio (H_2).



Teorias de Ligação Química

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

- O caso simples da molécula de hidrogénio (H_2).
- Este conceito pode parecer mero senso comum, mas a dificuldade está em descrever o fenómeno matematicamente, utilizando a teoria de Schrödinger.
- Tanto a TEV como a TOM fornecem formas de ultrapassar esta dificuldade, recorrendo a mecanismos diferentes.
- Não é possível dizermos que uma das teorias (TEV ou TOM) é melhor do que a outra.
- A nível computacional, a TOM é mais fácil de implementar e, por isso, mais utilizada.
- Nós utilizaremos as duas teorias, dependendo das situações com que nos depararmos.

Teoria de Enlace de Valência

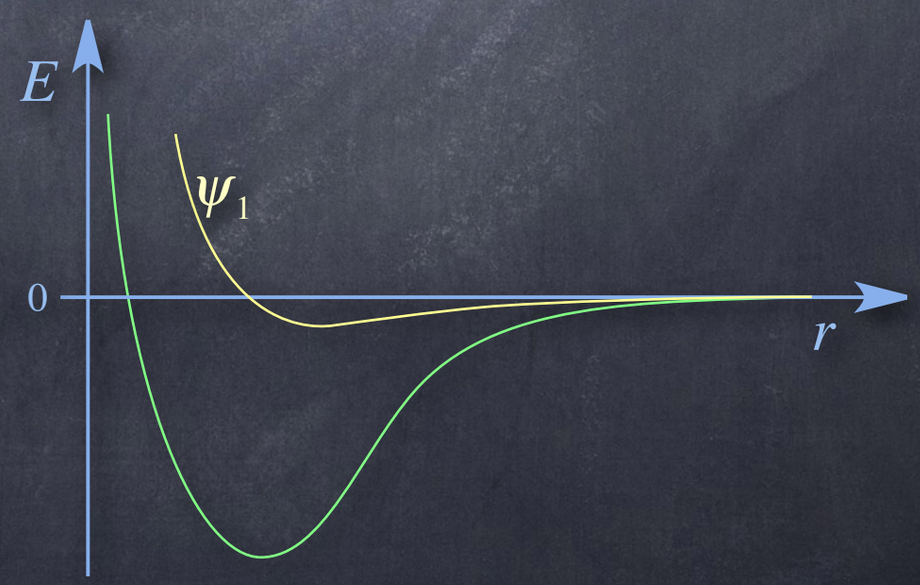
- O caso simples da molécula de hidrogénio (H_2).
- Segundo a TEV, as ligações químicas formam-se por sobreposição de orbitais atómicas entre átomos adjacentes (orbitais moleculares localizadas entre dois átomos).
- Segundo a TOM, as ligações químicas formam-se devido à sobreposição de orbitais atómicas de todos os átomos da molécula (orbitais moleculares deslocalizadas, isto é, distribuídas por toda a molécula).

Teoria de Enlace de Valência

- O caso simples da molécula de hidrogénio (H_2).
- Segundo a TEV, as ligações químicas formam-se por sobreposição (produto) de orbitais atómicas entre átomos adjacentes (orbitais moleculares localizadas entre os dois átomos).
- Como o átomo de hidrogénio só possui um eletrão numa orbital 1s, matematicamente podemos escrever:

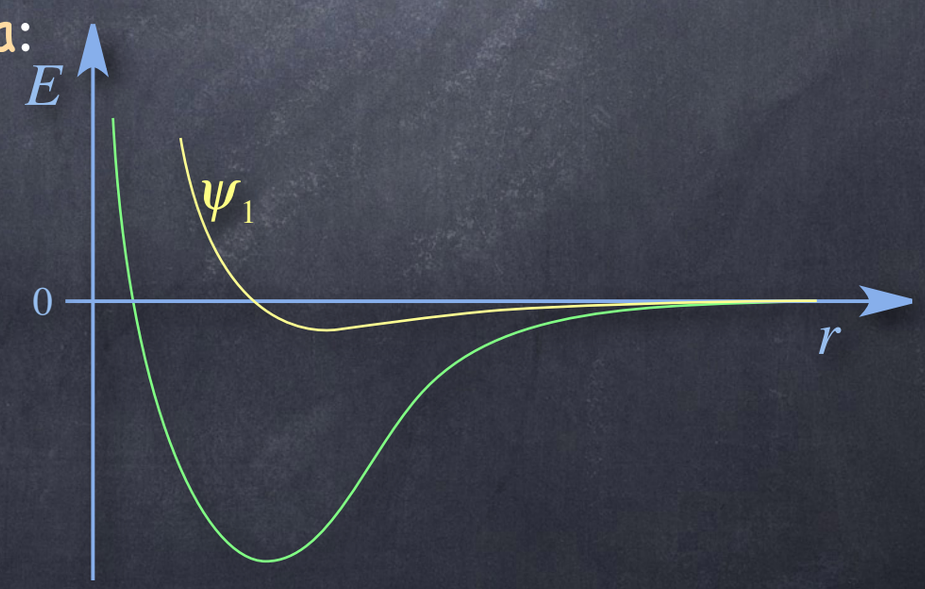
$$\psi_1 = 1s_a(1)1s_b(2)$$

- No entanto, a representação gráfica da variação da energia com a distância inter-nuclear, mostra que esta equação descreve muito mal o sistema, não se ajustando à curva experimental.



Teoria de Enlace de Valência

- O caso simples da molécula de hidrogénio (H_2).
- A equação que escrevemos pressupõe que o eletrão (1) pertence sempre à orbital atómica $1s_a$ e que o eletrão (2) pertence sempre à orbital atómica $1s_b$.
- Claro que quando as duas orbitais se sobrepõem isto não faz sentido. Ou seja, os dois eletrões pertencem às duas orbitais. Matematicamente, isto pode ser descrito como uma combinação linear das funções produto resultantes da permuta eletrónica:



Teoria de Enlace de Valência

- O caso simples da molécula de hidrogénio (H_2).
- A equação que escrevemos pressupõe que o eletrão (1) pertence sempre à orbital atómica $1s_a$ e que o eletrão (2) pertence sempre à orbital atómica $1s_b$.
- Claro que quando as duas orbitais se sobrepõem isto não faz sentido. Ou seja, os dois eletrões pertencem às duas orbitais. Matematicamente, isto pode ser descrito como uma combinação linear das funções produto resultantes da permuta eletrónica:

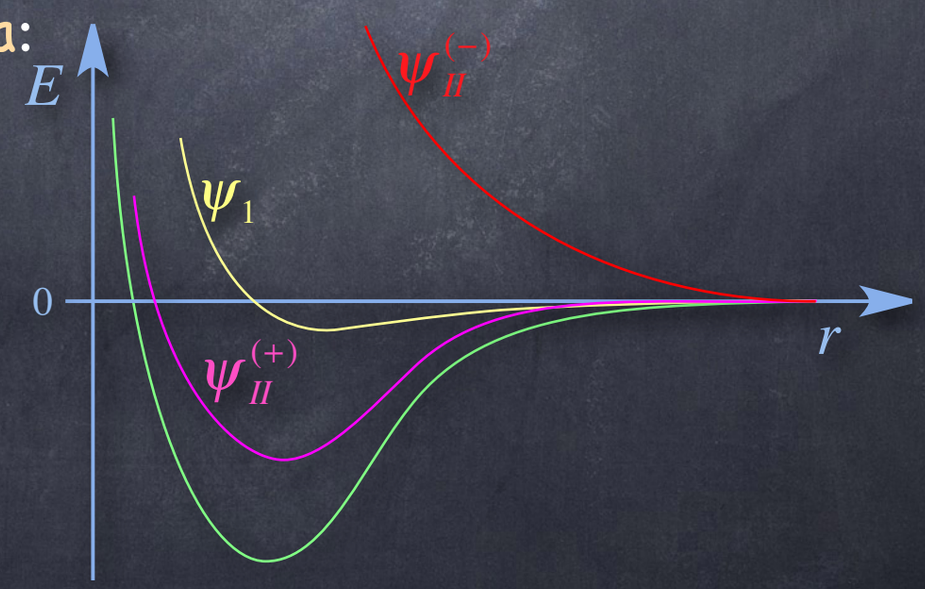
$$\psi_{II}^{(+)} = 1s_a(1)1s_b(2) + 1s_a(2)1s_b(1)$$
$$\psi_{II}^{(-)} = 1s_a(1)1s_b(2) - 1s_a(2)1s_b(1)$$

Teoria de Enlace de Valência

- O caso simples da molécula de hidrogénio (H_2).
- A equação que escrevemos pressupõe que o eletrão (1) pertence sempre à orbital atómica $1s_a$ e que o eletrão (2) pertence sempre à orbital atómica $1s_b$.
- Claro que quando as duas orbitais se sobrepõem isto não faz sentido. Ou seja, os dois eletrões pertencem às duas orbitais. Matematicamente, isto pode ser descrito como uma combinação linear das funções produto resultantes da permuta eletrónica:

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

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

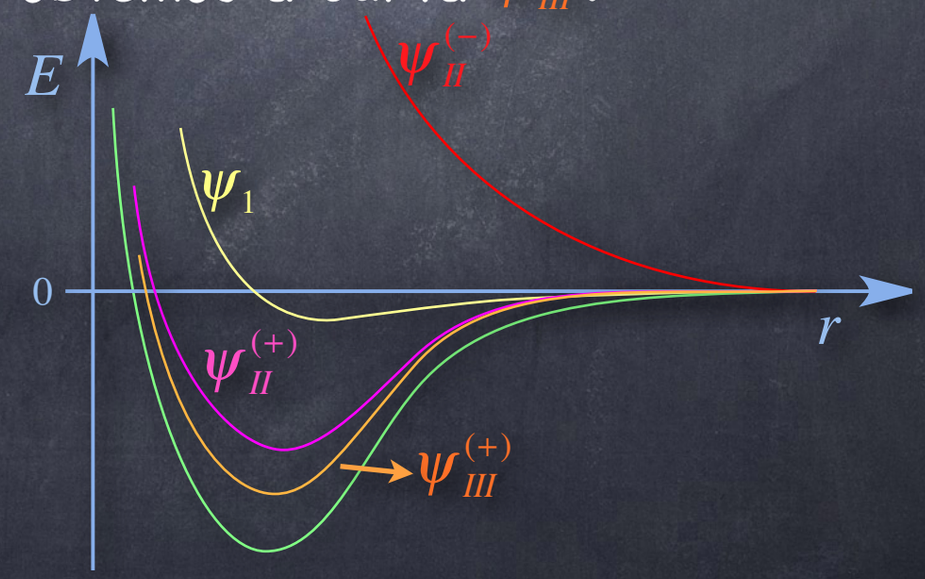


- Como a molécula de H_2 possui apenas 2 eletrões, serão acomodados na orbital $\psi_{II}^{(+)}$. A orbital $\psi_{II}^{(-)}$ não contribui para a energia da molécula.

Teoria de Enlace de Valência

- O caso simples da molécula de hidrogénio (H_2).
- Quando os eletrões pertencem a átomos de hidrogénio isolados, a carga nuclear que sentem é +1.
- No entanto, quando pertencem a uma molécula de H_2, a carga nuclear aumentará para cada eletrão (carga nuclear efetiva), visto que cada um deles sente a carga de dois núcleos.
- Se este efeito for introduzido na eq. $\psi_{II}^{(+)}$, obtemos a curva $\psi_{III}^{(+)}$.

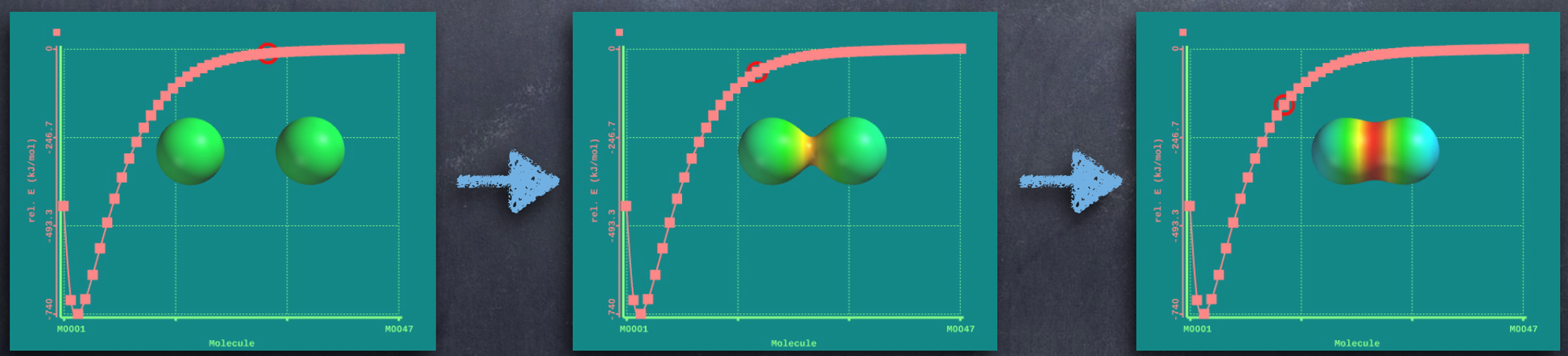
$$\psi_{II}^{(+)} = 1s_a(1)1s_b(2) + 1s_a(2)1s_b(1)$$



- Apesar de todas estas correcções, a curva teórica ainda está longe da curva experimental.

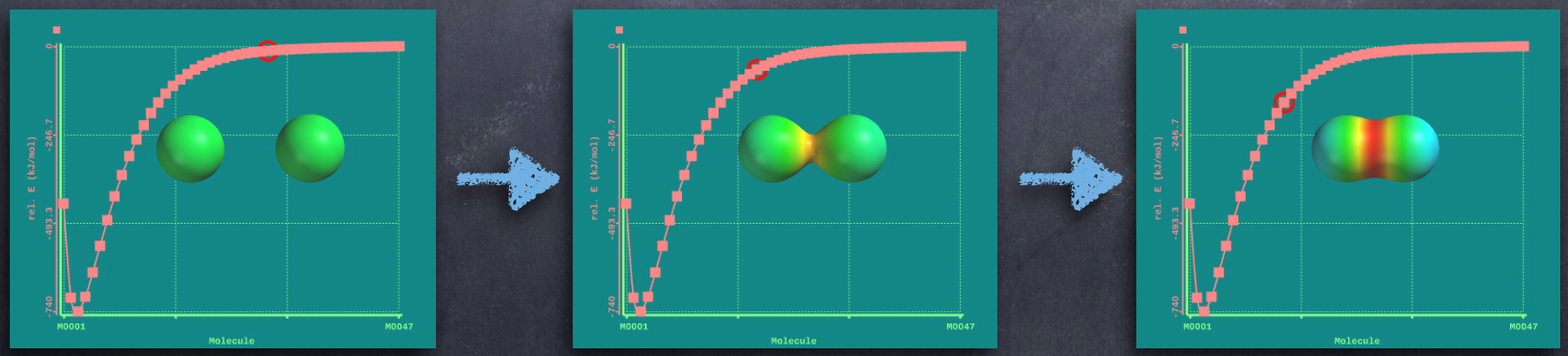
Teoria de Enlace de Valência

- O caso simples da molécula de hidrogénio (H_2).
- Se olharmos com atenção para a sequência abaixo, vemos que quando os átomos de hidrogénio se aproximam, as nuvens eletrónicas associadas a cada átomo são distorcidas, reflectindo a atração entre os eletrões de cada átomo e os núcleos dos átomos opostos.



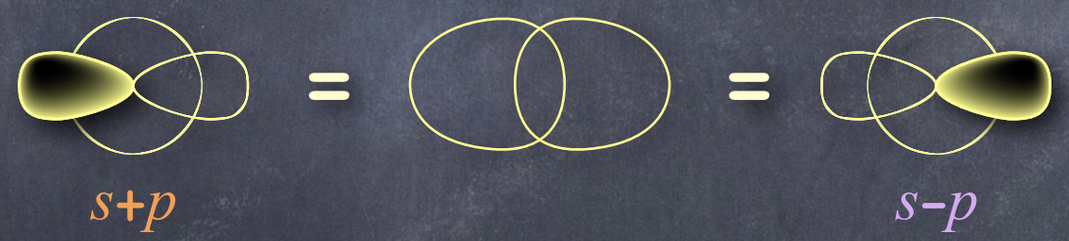
Teoria de Enlace de Valência

- O caso simples da molécula de hidrogénio (H_2).
- No entanto, como as orbitais atómicas *1s* são esféricas, não permitem descrever esta distorção.



Teoria de Enlace de Valência

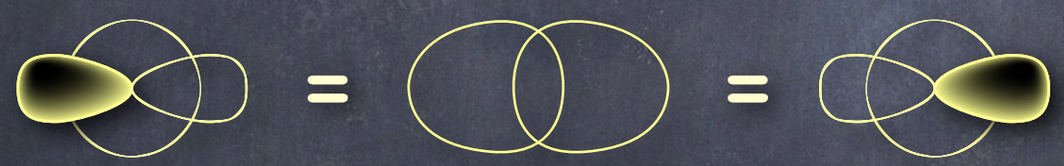
- O caso simples da molécula de hidrogénio (H_2).
- A solução está em consideramos também a participação duma orbital $2p$, como descrito abaixo.
- A mistura (soma algébrica) das duas orbitais ($s+p$ e $s-p$) origina duas outras orbitais com forma diferente das orbitais originais.



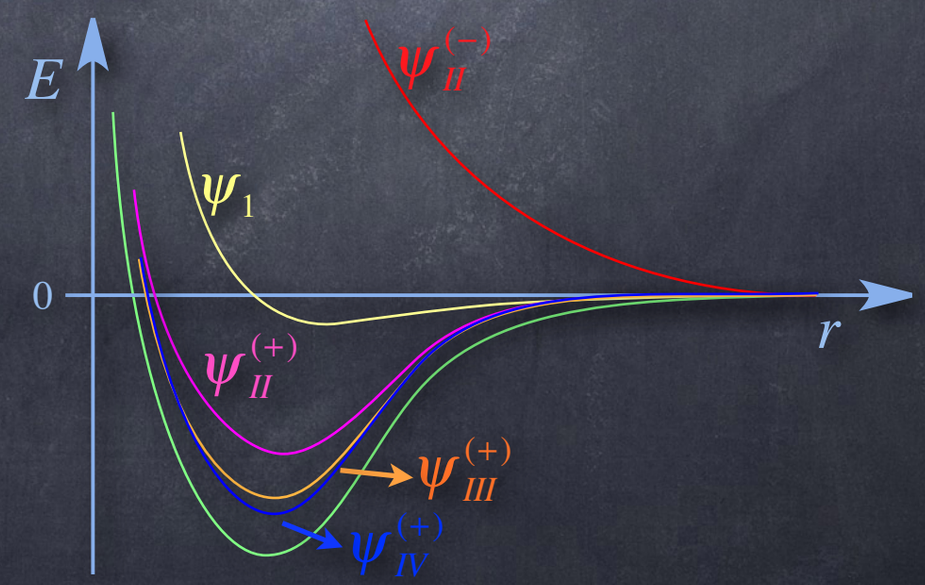
- A orientação correcta de duas dessas orbitais (uma em cada átomo) permite obter maior estabilidade da função de onda molecular.

Teoria de Enlace de Valência

- O caso simples da molécula de hidrogénio (H_2).
- A solução está em consideramos também a participação duma orbital $2p$, como descrito abaixo.
- A mistura (soma algébrica) das duas orbitais ($s+p$ e $s-p$) origina duas outras orbitais com forma diferente das orbitais originais.

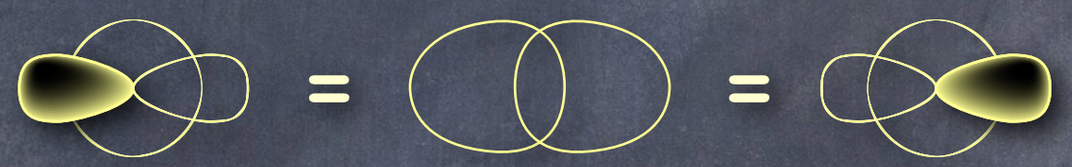


- A orientação correcta de duas dessas orbitais (uma em cada átomo) permite obter maior estabilidade da função de onda molecular $\psi_{IV}^{(+)}$.



Teoria de Enlace de Valência

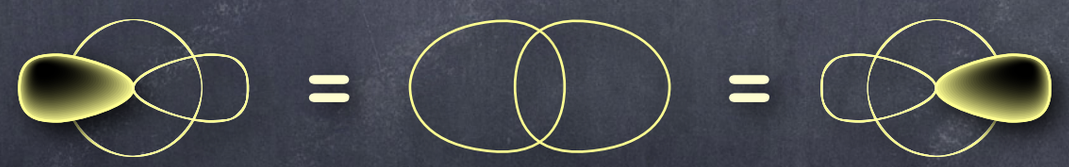
- O caso simples da molécula de hidrogénio (H_2).
- Este tipo de mistura (combinação linear) de orbitais atómicas pertencentes ao mesmo átomo, designa-se por hibridização (ou hibridação). As orbitais resultantes, designam-se por orbitais atómicas híbridas.



- No caso da molécula de H_2, a extensão da hibridação é muito reduzida. De facto, as duas orbitais híbridas resultantes possuem 99% de carácter *1s* e 1% de carácter *2p*. É por isso que a orbital híbrida é muito semelhante à orbital *1s*, com uma ligeira distorção.
- A fraca participação da orbital *2p*, deve-se ao facto de ser uma orbital do nível 2, por isso bastante mais energética que a orbital *1s*. A promoção de um eletrão da orbital *1s* para a *2p* custa muita energia, por isso é de probabilidade reduzida.

Teoria de Enlace de Valência

- O caso simples da molécula de hidrogénio (H_2).
- Por outro lado, se a hibridação acontecer entre orbitais com o mesmo número quântico principal (n), a extensão poderá ser muito grande, alterando substancialmente o formato da orbital resultante, relativamente às orbitais atómicas originais.
- Por exemplo, podemos misturar uma orbital $2s$ com uma orbital $2p$, obtendo duas orbitais híbridas (sp), com 50% de carácter s e 50% de carácter p.



Essencialmente carácter s

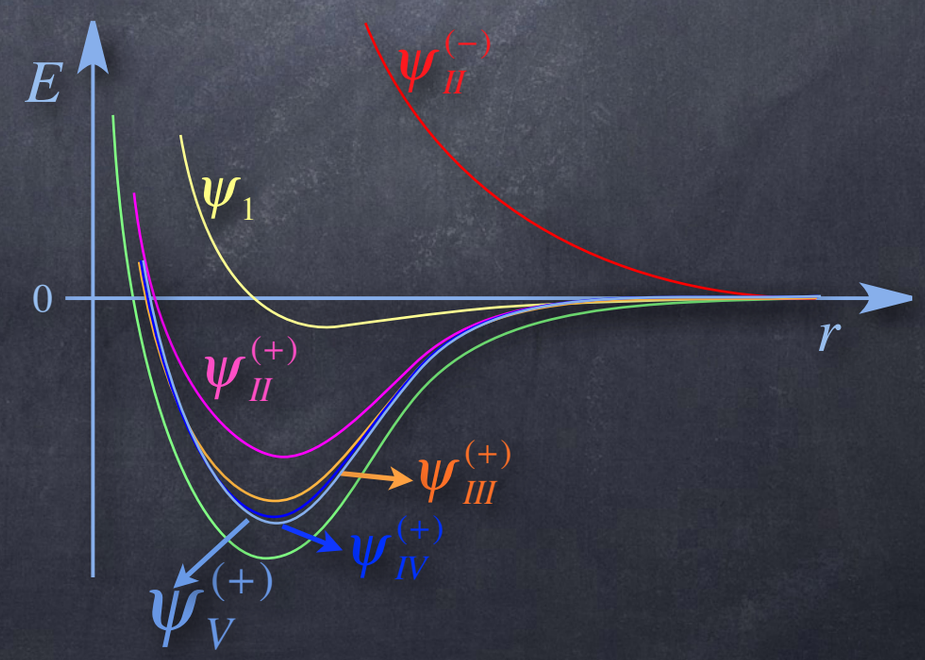
50% carácter s e 50% carácter p

Teoria de Enlace de Valência

- O caso simples da molécula de hidrogénio (H_2).
- A curva $\psi_{IV}^{(+)}$ no gráfico abaixo já está bastante próxima da curva experimental. No entanto ainda pode ser melhorada se considerarmos que os dois eletrões poderão ocupar apenas uma orbital atómica (agora orbital híbrida) de um dos átomos ou do outro. Isso significa que haverá atração eletrostática entre os dois átomos de hidrogénio, reduzindo a energia da molécula. ($\psi_{V}^{(+)}$)

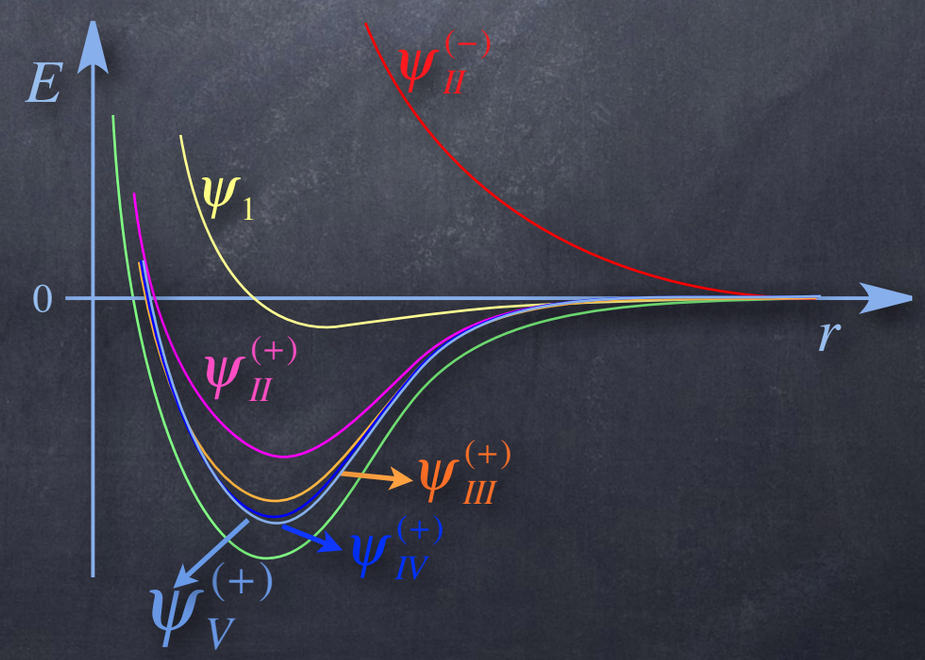
H—H H^+ H^-: :H^- H^+

Covalente Iónica Iónica



Teoria de Enlace de Valência

- O caso simples da molécula de hidrogénio (H_2).
- A curva $\psi_{IV}^{(+)}$ no gráfico abaixo já está bastante próxima da curva experimental. No entanto ainda pode ser melhorada se considerarmos que os dois eletrões poderão ocupar apenas uma orbital atómica (agora orbital híbrida) de um dos átomos ou do outro. Isso significa que haverá atração eletrostática entre os dois átomos de hidrogénio, reduzindo a energia da molécula. ($\psi_{V}^{(+)}$)
- É possível continuarmos a introduzir correcções, aproximando a curva teórica da experimental. Por exemplo, ao fim de 50 correcções, podemos obter uma curva teórica afastada apenas 0.0001 eV da curva experimental.

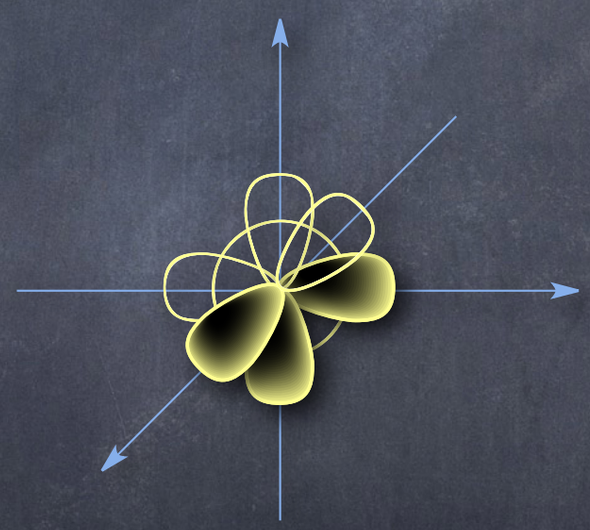


Teoria de Enlace de Valência

- A molécula de metano (CH_4).
- A TEV pode ser aplicada a moléculas poliatómicas. No caso do metano, sabemos que o átomo de carbono central, possui a configuração eletrónica de valência $2s^2\ 2p^1\ 2p^1\ 2p^0$.
- Com esta configuração eletrónica o carbono só poderia fazer duas ligações por partilha eletrónica das duas orbitais $2p$ semi-preenchidas. Podemos também pensar que poderia fazer mais uma ligação por aceitação dum par de eletrões na orbital $2p$ vazia. No entanto, esta possibilidade originaria um átomo de carbono negativo. Este poderia ser neutralizado pela adição dum ião positivo.
- A outra possibilidade é pensarmos na excitação dum eletrão da orbital $2s$ para a orbital vazia $2p$. Teríamos assim a configuração eletrónica $2s^1\ 2p^1\ 2p^1\ 2p^1$, que já permitiria o estabelecimento de quatro ligações.
- A energia necessária para a excitação eletrónica é largamente compensada pelas duas ligações extra que se obtêm.

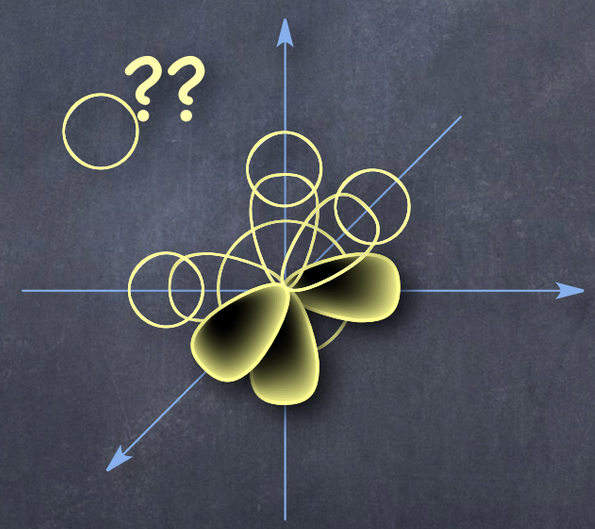
Teoria de Enlace de Valência

- A molécula de metano (CH_4).
- O átomo de carbono com a configuração atómica $2s^1\ 2p^1\ 2p^1\ 2p^1$, apesar de justificar o número de ligações no metano (4), não justifica a geometria molecular.



Teoria de Enlace de Valência

- A molécula de metano (CH_4).
- O átomo de carbono com a configuração atómica $2s^1\ 2p^1\ 2p^1\ 2p^1$, apesar de justificar o número de ligações no metano (4), não justifica a geometria molecular.



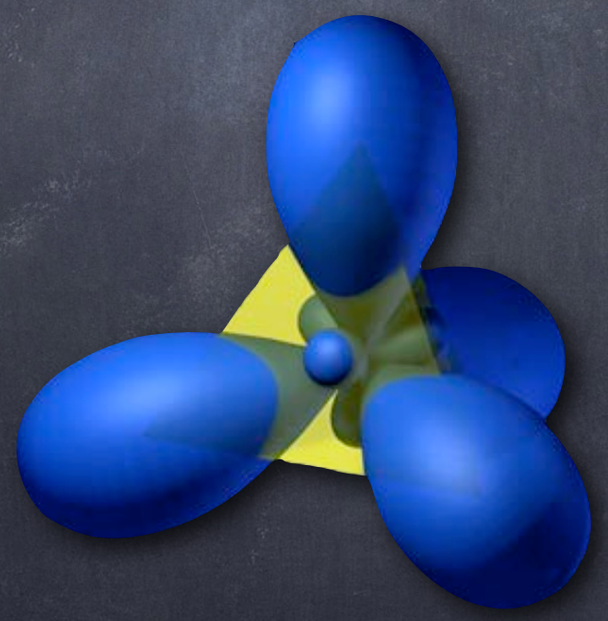
- De facto, três dos átomos de hidrogénio fariam ângulos de 90º entre si, enquanto que o quarto poderia ter uma orientação aleatória, visto que a orbital $2s$ é esférica.

Teoria de Enlace de Valência

- A molécula de metano (CH_4).
- Podemos, no entanto, considerar a mistura das três orbitais $2p$ com a orbital $2s$. Como são orbitais com energia semelhante, o processo é favorável. De facto, esta mistura de 4 orbitais todas semi-preenchidas tem variação de energia nula.

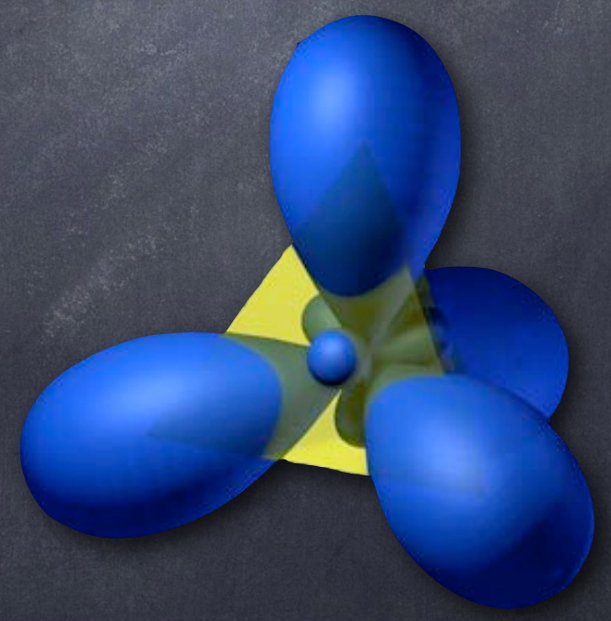
Teoria de Enlace de Valência

- A molécula de metano (CH_4).
- Podemos, no entanto, considerar a mistura das três orbitais $2p$ com a orbital $2s$. Como são orbitais com energia semelhante, o processo é favorável.
- Essa mistura [$2s$ + 3($2p$)], origina quatro orbitais híbridas designadas por sp^3, com carácter 25% $2s$ e 75% $2p$.



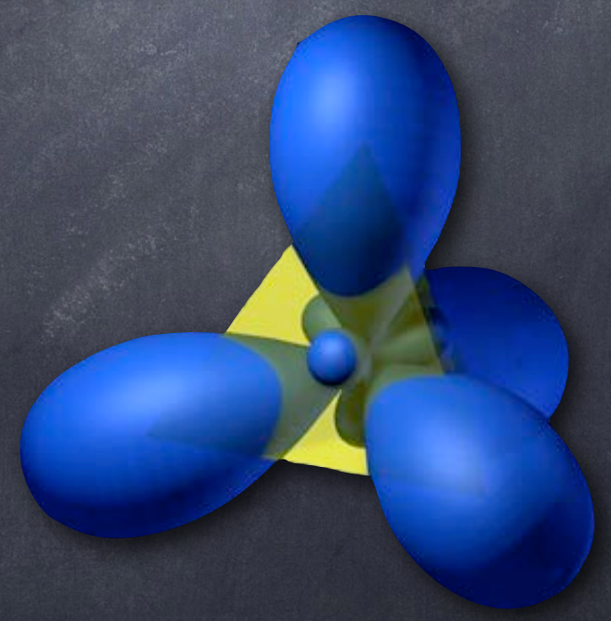
Teoria de Enlace de Valência

- A molécula de metano (CH_4).
- Podemos, no entanto, considerar a mistura das três orbitais $2p$ com a orbital $2s$. Como são orbitais com energia semelhante, o processo é favorável.
- Essa mistura [$2s$ + 3($2p$)], origina quatro orbitais híbridas designadas por sp^3, com carácter 25% $2s$ e 75% $2p$.
- O número de orbitais híbridas formadas é sempre igual ao número de orbitais atómicas utilizadas. Não esquecer que as orbitais híbridas são também orbitais atómicas.



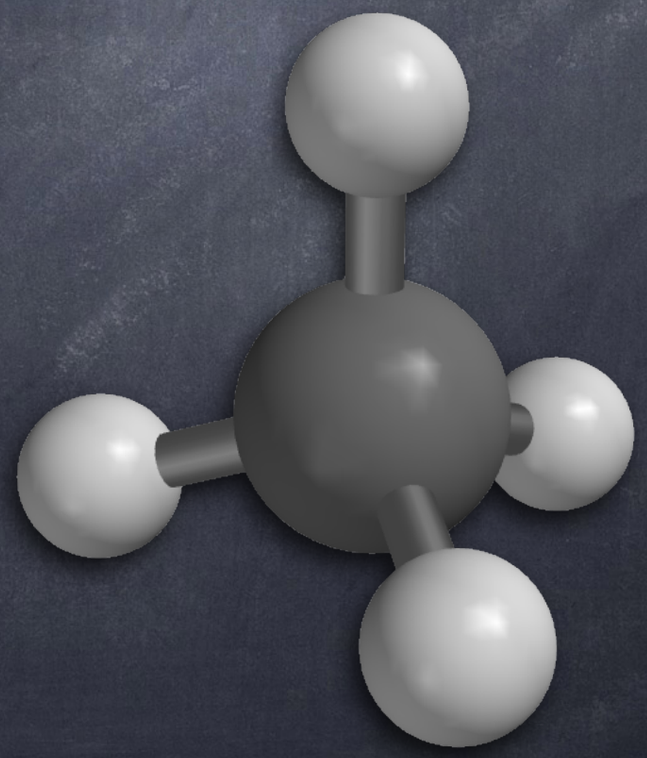
Teoria de Enlace de Valência

- A molécula de metano (CH_4).
- Podemos, no entanto, considerar a mistura das três orbitais $2p$ com a orbital $2s$. Como são orbitais com energia semelhante, o processo é favorável.
- Essa mistura [$2s$ + 3($2p$)], origina quatro orbitais híbridas designadas por sp^3, com carácter 25% $2s$ e 75% $2p$.
- Como estas orbitais apontam segundo os vértices dum tetraedro regular, justificam a geometria da molécula de metano.



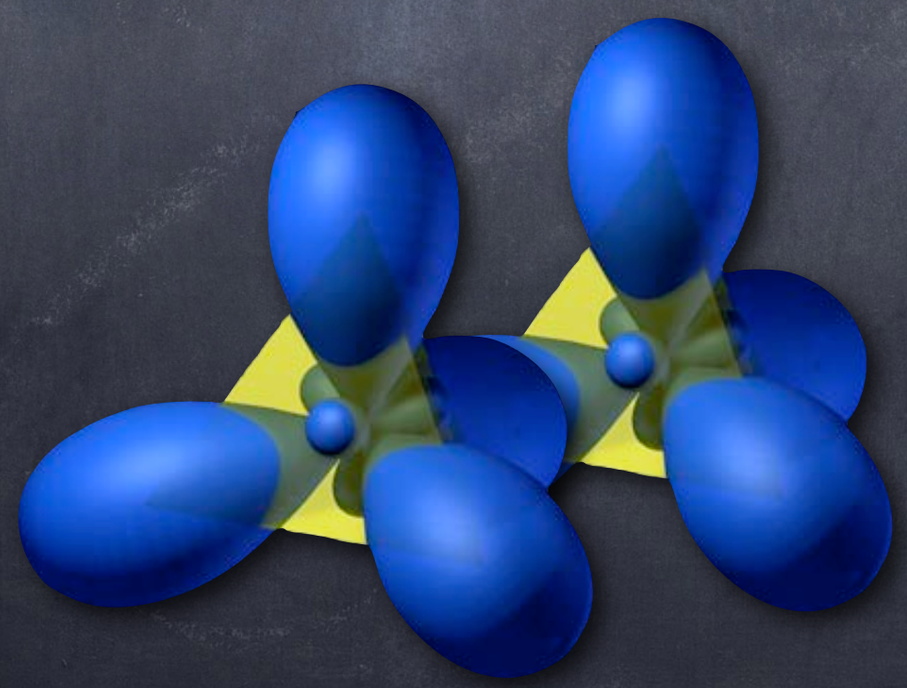
Teoria de Enlace de Valência

- A molécula de metano (CH_4).
- Podemos, no entanto, considerar a mistura das três orbitais $2p$ com a orbital $2s$. Como são orbitais com energia semelhante, o processo é favorável.
- Essa mistura [$2s$ + 3($2p$)], origina quatro orbitais híbridas designadas por sp^3, com carácter 25% $2s$ e 75% $2p$.
- Como estas orbitais apontam segundo os vértices dum tetraedro regular, justificam a geometria da molécula de metano.
- A geometria tetraédrica permite a mínima repulsão estérea entre os átomos de hidrogénio, ao mesmo tempo que permite ligações mais fortes, devido ao carácter 25% 2s das orbitais envolvidas nas ligações.



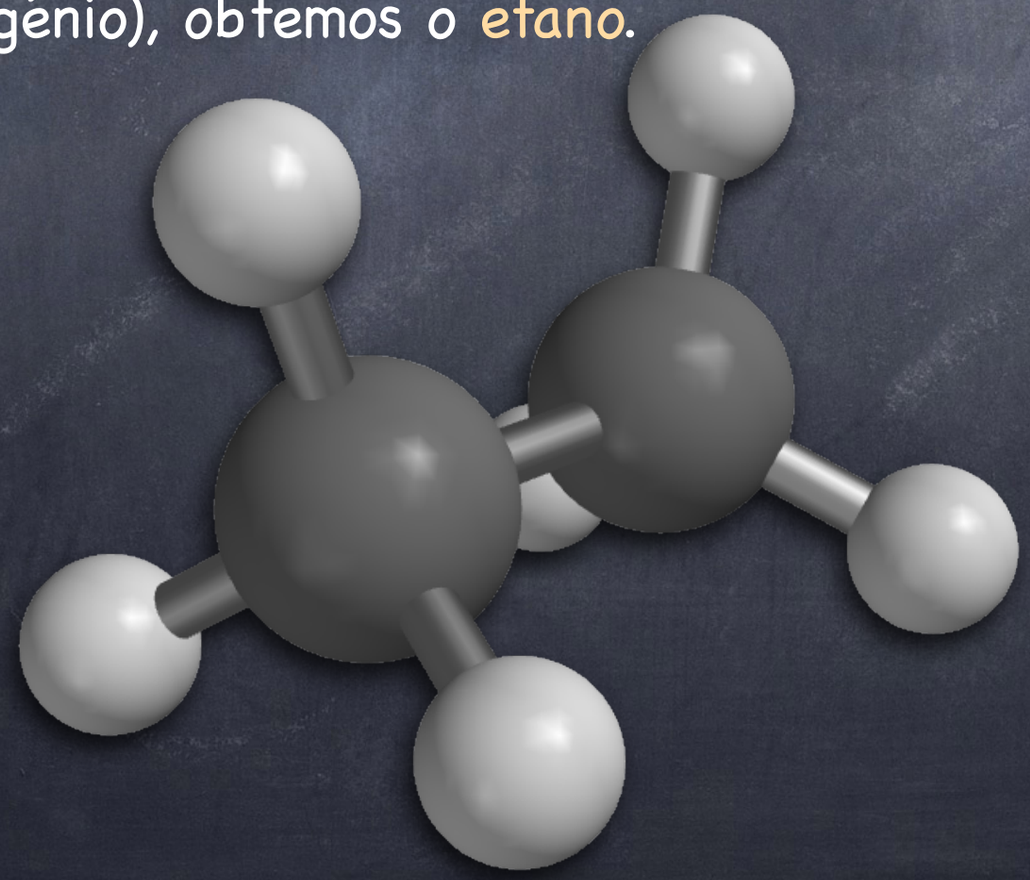
Teoria de Enlace de Valência

- A molécula de etano (C_2H_6).
- Depois de obtermos a geometria do metano, através da mistura de orbitais $2s$ e $2p$, podemos generalizar para todos os alcanos, visto que são formados pelo mesmo tipo de átomos de carbono.
- Por exemplo, se fundirmos duas moléculas de metano (remoção de dois átomos de hidrogénio), obtemos o etano.



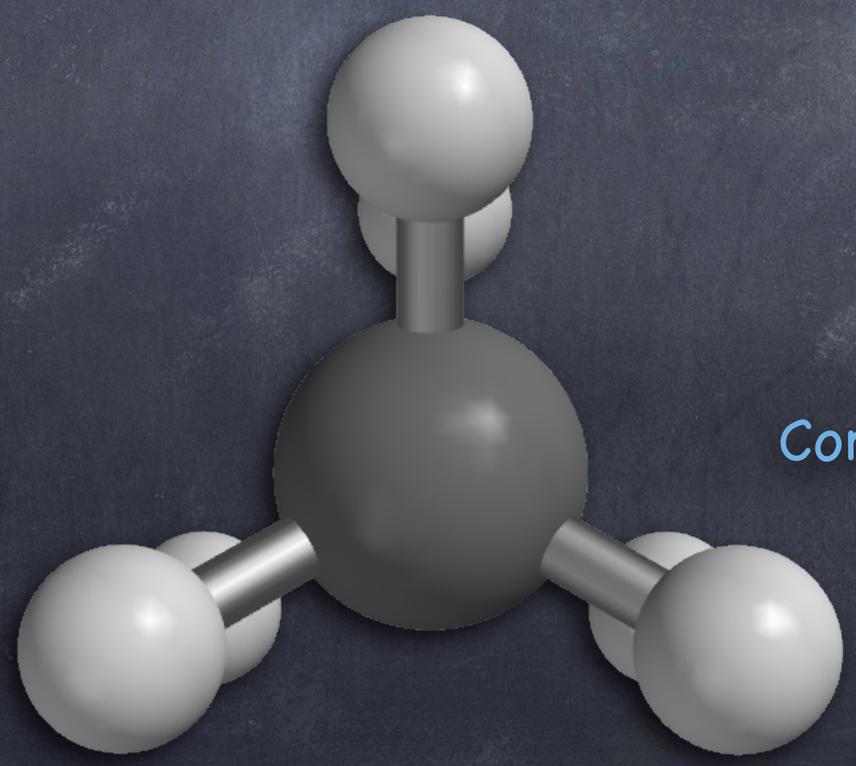
Teoria de Enlace de Valência

- A molécula de etano (C_2H_6).
- Depois de obtermos a geometria do metano, através da mistura de orbitais $2s$ e $2p$, podemos generalizar para todos os alcanos, visto que são formados pelo mesmo tipo de átomos de carbono.
- Por exemplo, se fundirmos duas moléculas de metano (remoção de dois átomos de hidrogénio), obtemos o etano.



Teoria de Enlace de Valência

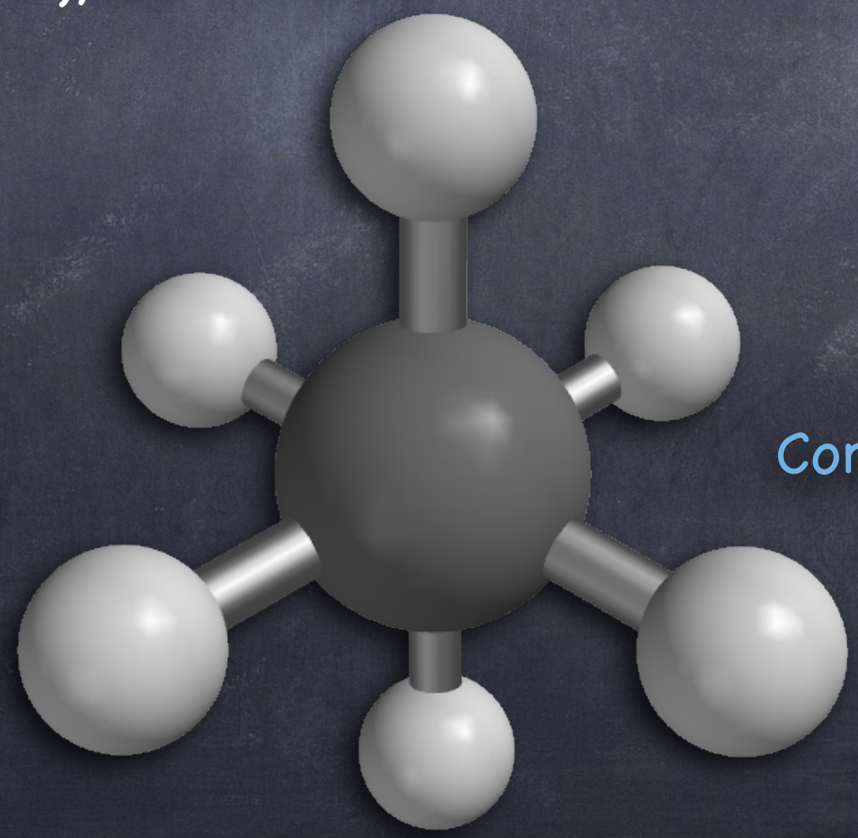
- A molécula de etano (C_2H_6).
- Depois de obtermos a geometria do metano, através da mistura de orbitais $2s$ e $2p$, podemos generalizar para todos os alcanos, visto que são formados pelo mesmo tipo de átomos de carbono.
- Por exemplo, se fundirmos duas moléculas de metano (remoção de dois átomos de hidrogénio), obtemos o etano.



Conformação em eclipse

Teoria de Enlace de Valência

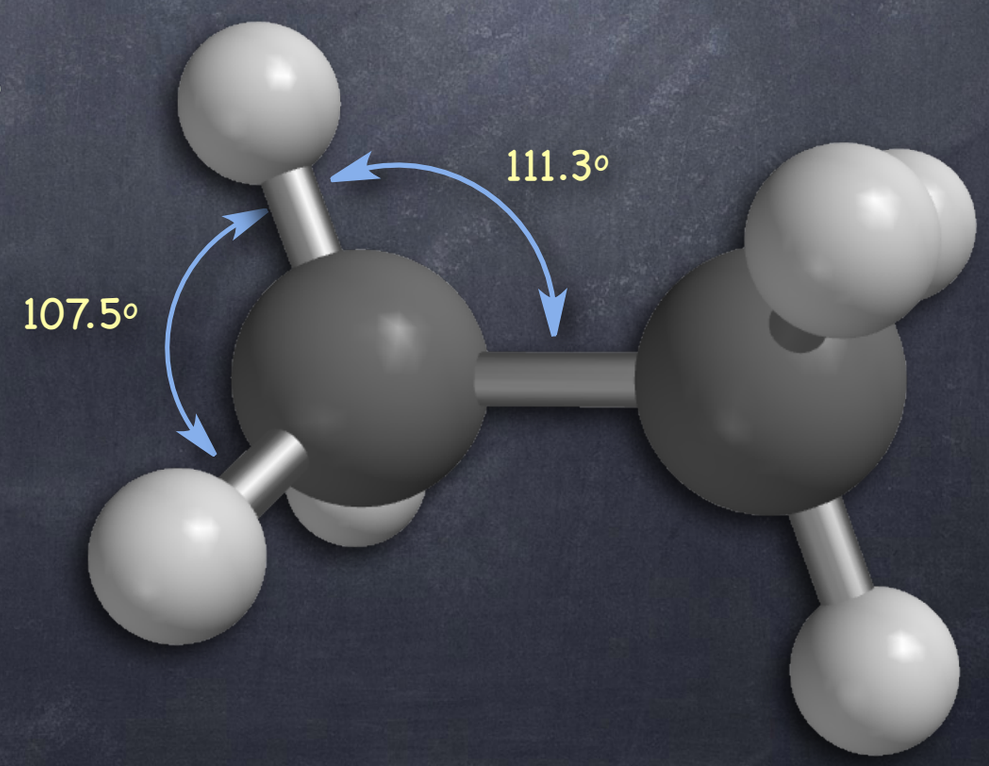
- A molécula de etano (C_2H_6).
- Depois de obtermos a geometria do metano, através da mistura de orbitais $2s$ e $2p$, podemos generalizar para todos os alcanos, visto que são formados pelo mesmo tipo de átomos de carbono.
- Por exemplo, se fundirmos duas moléculas de metano (remoção de dois átomos de hidrogénio), obtemos o etano.



Conformação em estrela

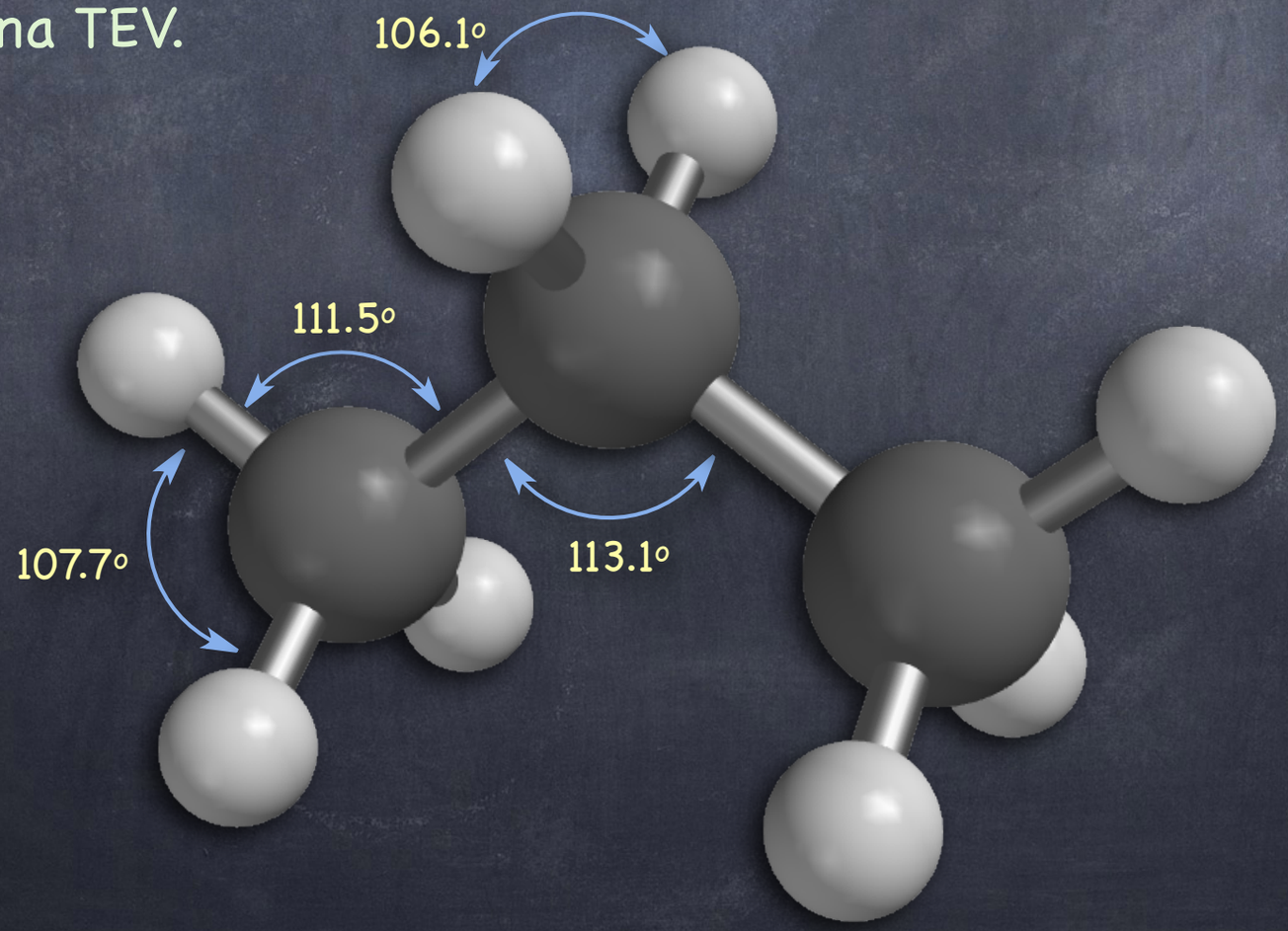
Teoria de Enlace de Valência

- A molécula de etano (C_2H_6).
- Depois de obtermos a geometria do metano, através da mistura de orbitais $2s$ e $2p$, podemos generalizar para todos os alcanos, visto que são formados pelo mesmo tipo de átomos de carbono.
- Por exemplo, se fundirmos duas moléculas de metano (remoção de dois átomos de hidrogénio), obtemos o etano.
- Como justifica os ângulos marcados na estrutura, com base no modelo RPECV e com base na TEV?



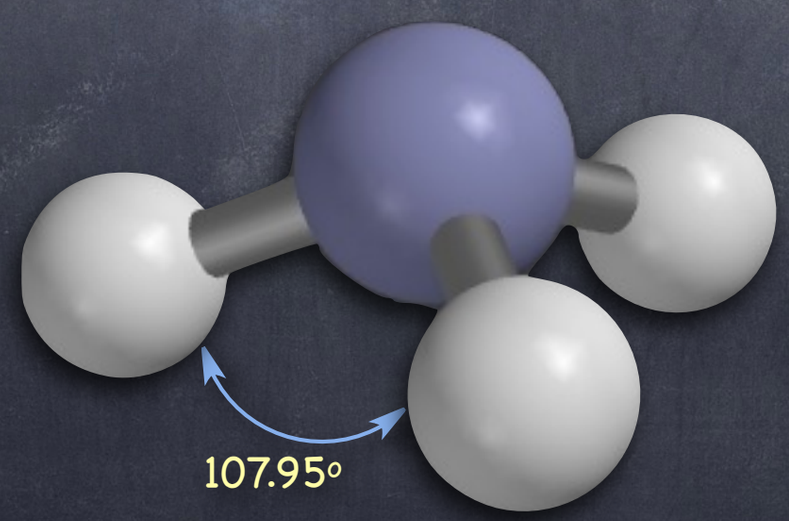
Teoria de Enlace de Valência

- A molécula de propano (C_3H_8).
- Podemos continuar a adicionar grupos metileno (CH_2), para obter outros alcanos.
- Justifique os ângulos marcados na estrutura, com base no modelo de RPECV e na TEV.



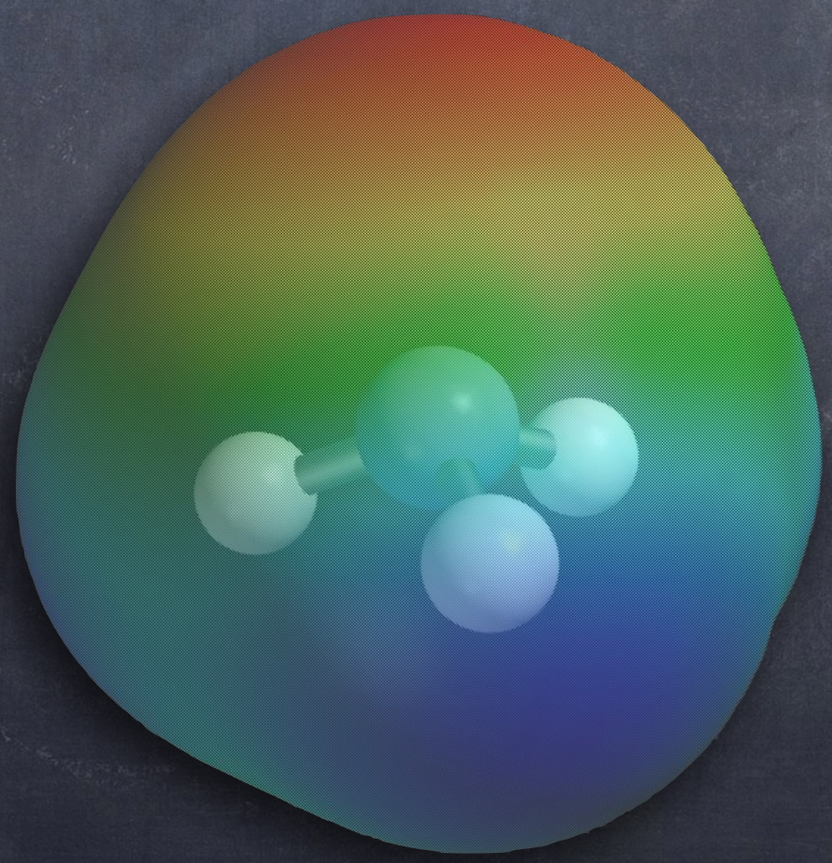
Teoria de Enlace de Valência

- Moléculas com pares de eletrões não ligantes:
- Amoníaco (NH_3).
- O raciocínio é semelhante, mas agora uma das orbitais híbridas no átomo de azoto estará ocupada com dois eletrões.



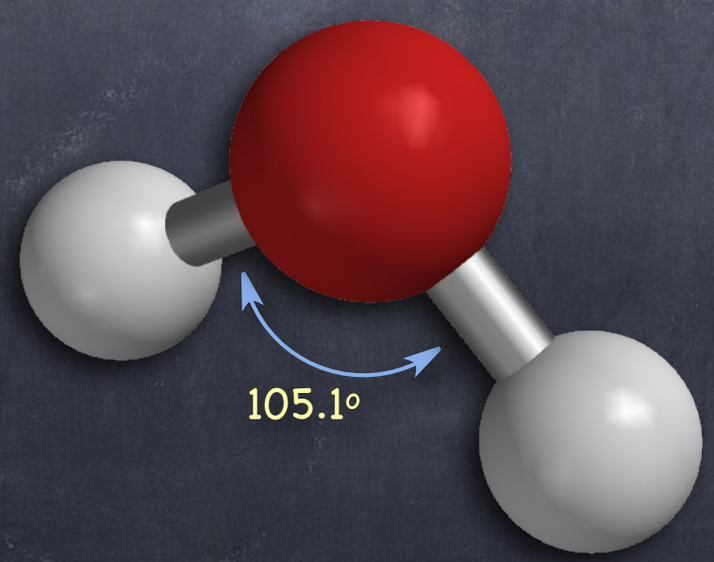
Teoria de Enlace de Valência

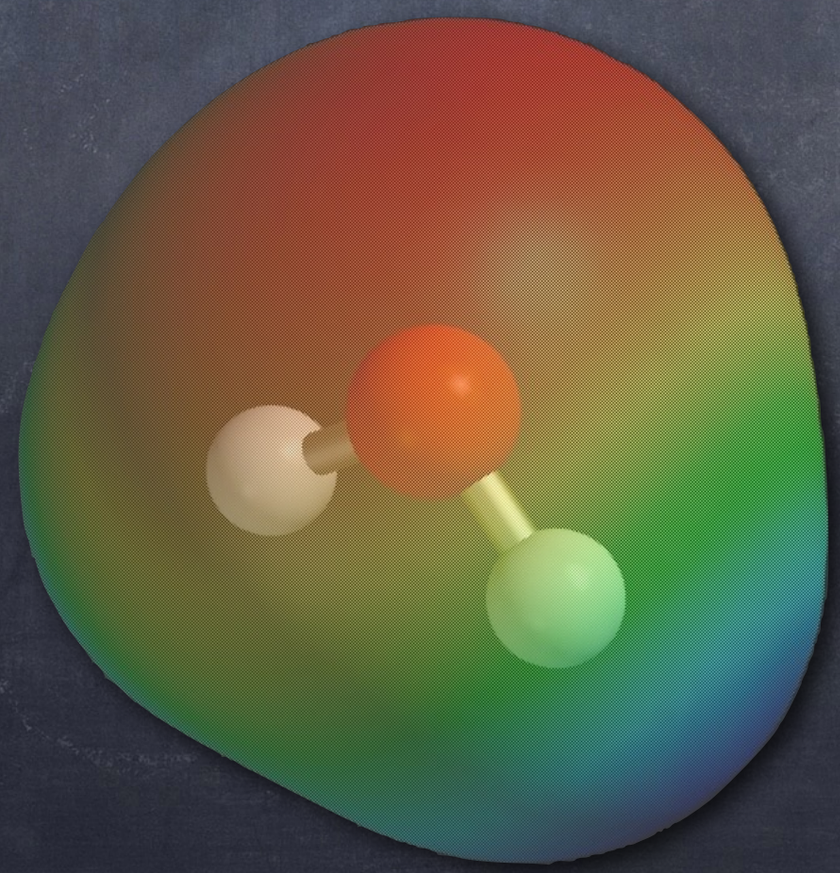
- Moléculas com pares de eletrões não ligantes:
- Amoníaco (NH_3).
- O raciocínio é semelhante, mas agora uma das orbitais híbridas no átomo de azoto estará ocupada com dois eletrões.



Teoria de Enlace de Valência

- Moléculas com pares de eletrões não ligantes:
- Água (H_2O).
- O raciocínio é semelhante, mas agora duas das orbitais híbridas no átomo de oxigénio estarão ocupadas com dois eletrões.



Teoria de Enlace de Valência

- Moléculas com pares de eletrões não ligantes:
- Água (H_2O).
- O raciocínio é semelhante, mas agora duas das orbitais híbridas no átomo de oxigénio estarão ocupadas com dois eletrões.