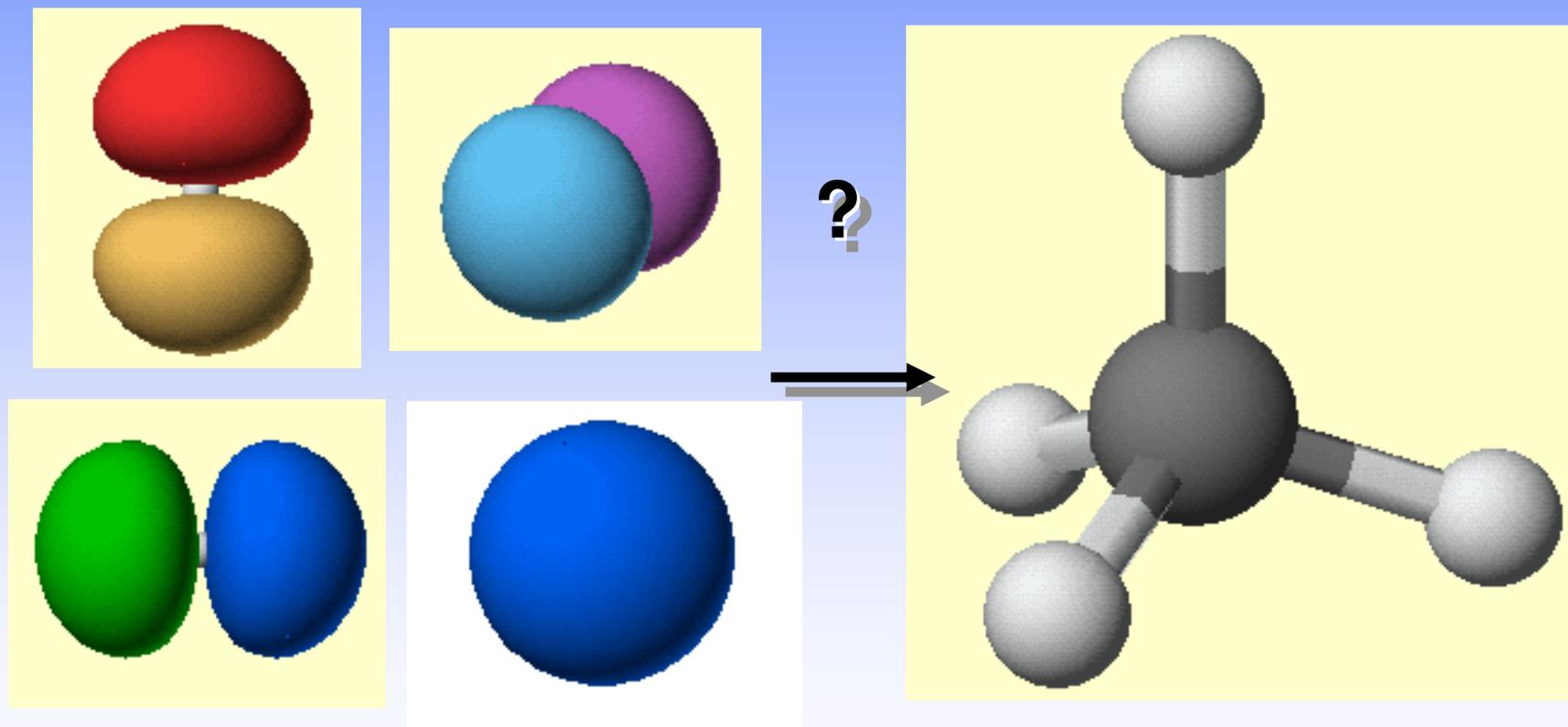


Teorias da Ligação Química

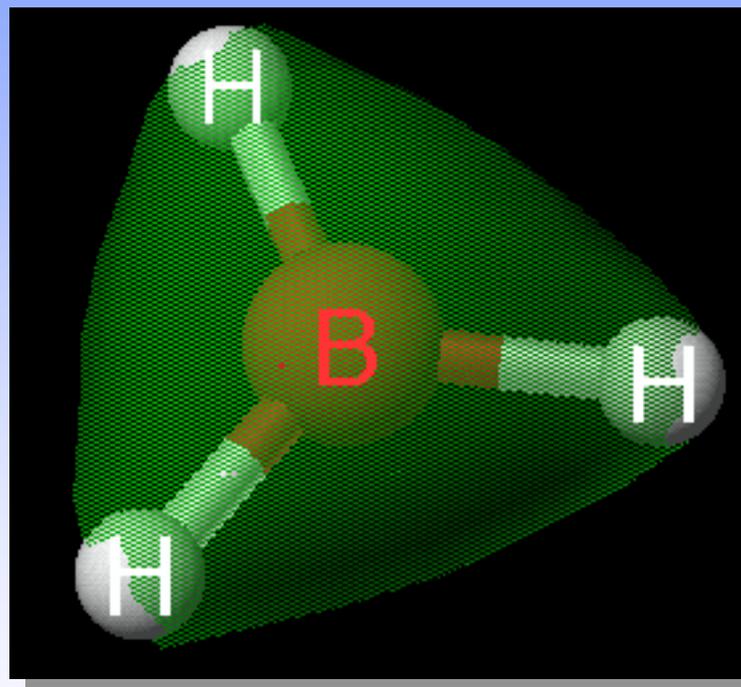


Orbitais Atômicas

Moléculas

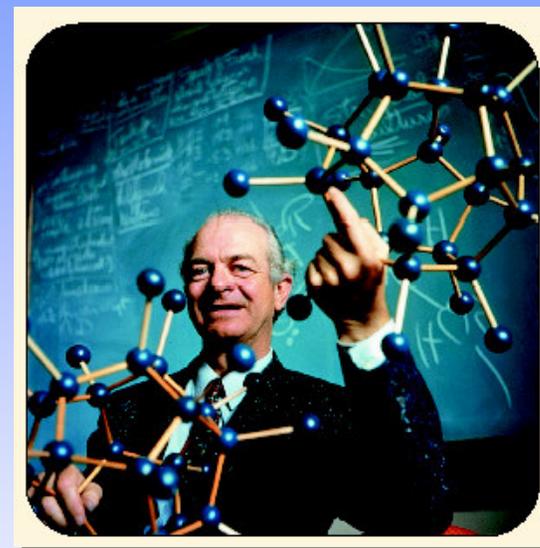
Teorias da Ligação (TOM)

- **TEORIA DAS ORBITAIS MOLECULARES — Robert Mulliken)**
- **Electrões de valência estão deslocalizados**
- **electrões de valência ocupam orbitais moleculares que se estendem a toda a molécula**



Teorias da Ligação (TLV)

- **TEORIA DA LIGAÇÃO de VALÊNCIA** — Linus Pauling
- Electrões de valencia estão localizados entre os átomos (ou são pares isolados).
- Orbitais atómicas semi-preenchidas sobrepõem-se para formar ligações.



Teoria da Ligação de Valência

- O modelo da RPECV baseado nas estruturas de Lewis não permite explicar a formação de ligações químicas!
- Não explica porque a ligação F-F é mais fraca que a ligação H-H, apesar da partilha de um par de electrões.
- Segundo a TLV a formação da ligação covalente H-H resulta da sobreposição espacial (ou coalescência) de duas orbitais 1s dos átomos.

Teoria da Ligação de Valência

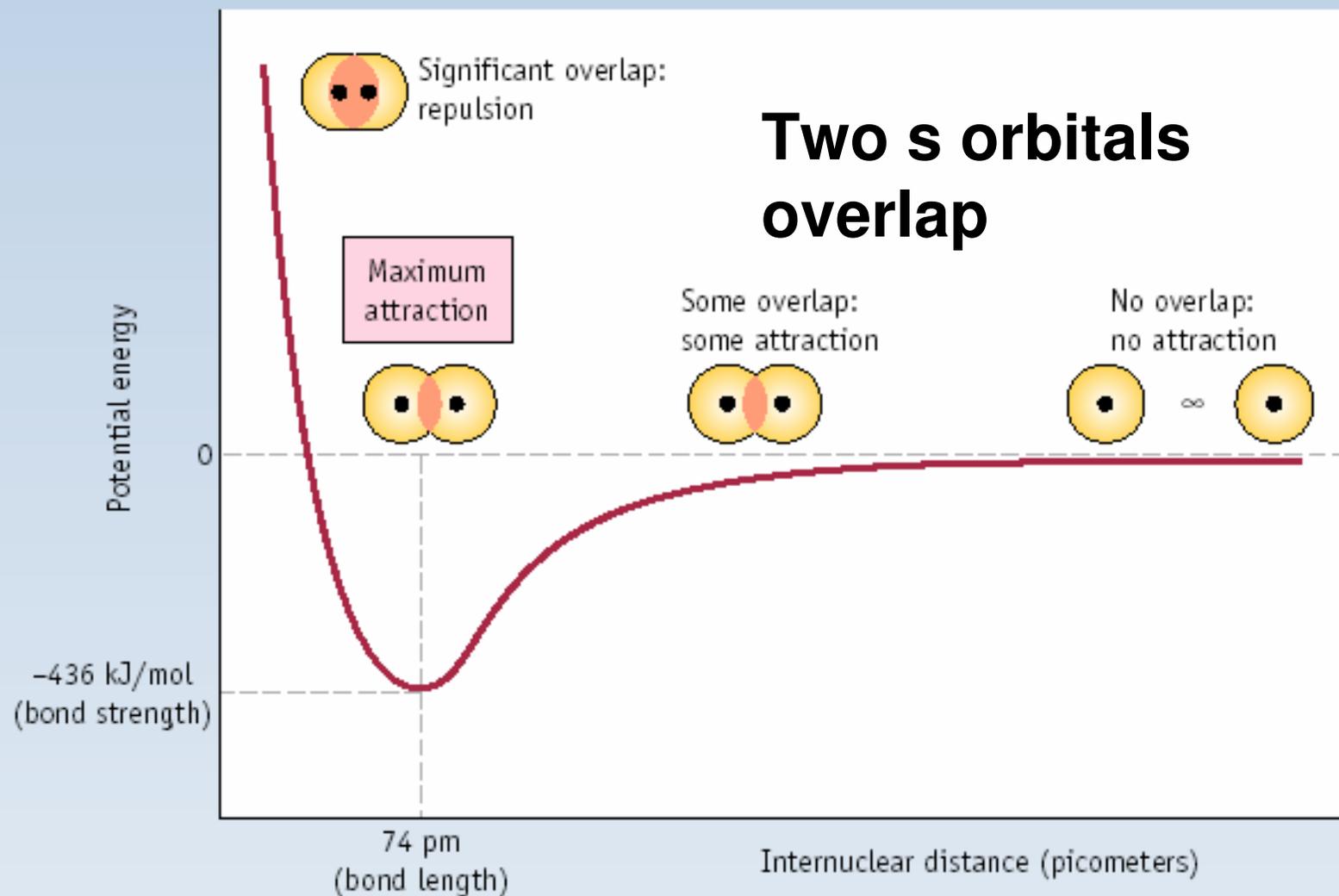
Partilha de dois electrões entre dois átomos.

	<u>Energia de dissociação das ligações</u>	<u>Comprimento da ligação</u>	<u>Sobreposição</u>
H ₂	436,4 kJ/mole	74 pm	2 1s
F ₂	150,6 kJ/mole	142 pm	2 2p

Teoria da Ligação de Valência — os electrões numa molécula ocupam **orbitais atómicas** dos átomos individuais.

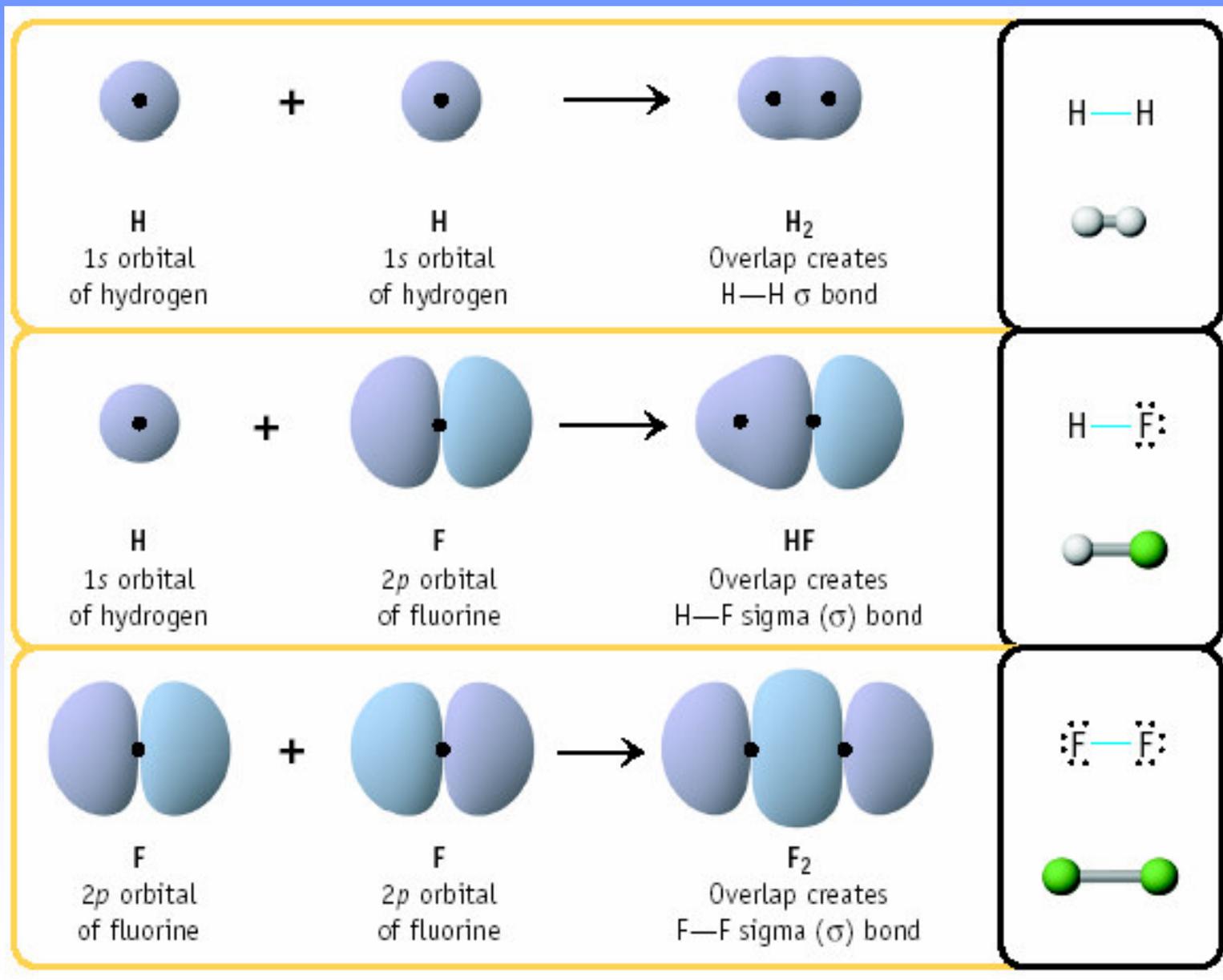
Formação de uma ligação σ (Sigma)

6



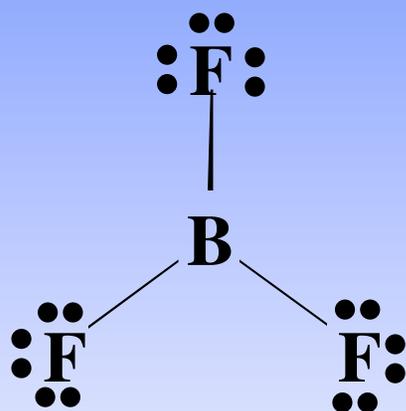
Formação de uma ligação σ

7

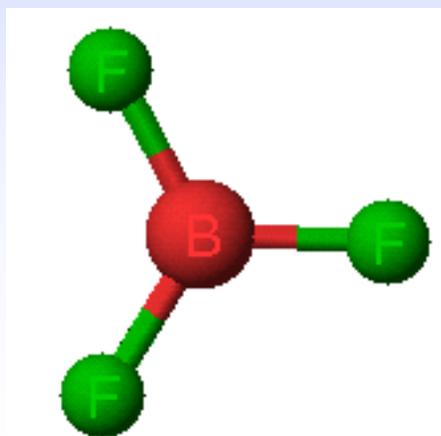
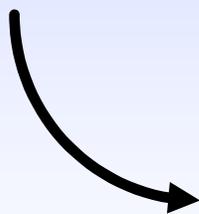
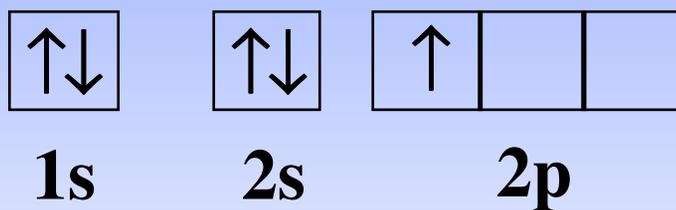


Teoria da Ligação de Valência

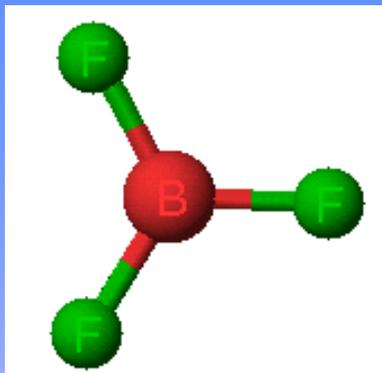
Ligação no BF_3



Boron configuration



Geometria triangular plana
ângulo = 120°



Ligação no BF_3

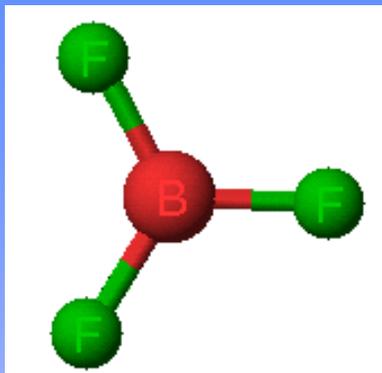
- Como explicar as três ligações com ângulo de 120° usando uma orbital s e orbitais p que formam ângulos de 90° ?
- Pauling introduziu o conceito de

Hibridação de orbitais atômicas

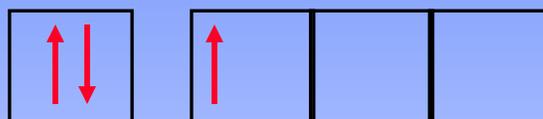
- A hibridação consiste na mistura de orbitais atômicas de modo a gerar um novo conjunto de orbitais — **ORBITAIS HÍBRIDAS**

***Hibridação* — coalescência de duas ou mais orbitais atômicas para formar um novo conjunto de orbitais híbridas.**

1. Coalescência de, pelo menos, 2 orbitais atômicas não equivalentes (por ex., s e p). As orbitais híbridas têm uma forma diferente das orbitais atômicas originais.
2. Número de orbitais híbridas é igual ao número de orbitais atômicas puras que participam no processo de hibridação.
3. As ligações covalentes são formadas por:
 - a. Sobreposição de orbitais híbridas com orbitais atômicas;
 - b. Sobreposição de orbitais híbridas com outras orbitais híbridas.



Ligação no BF_3



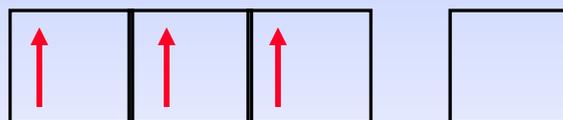
2s

2p

hibridação

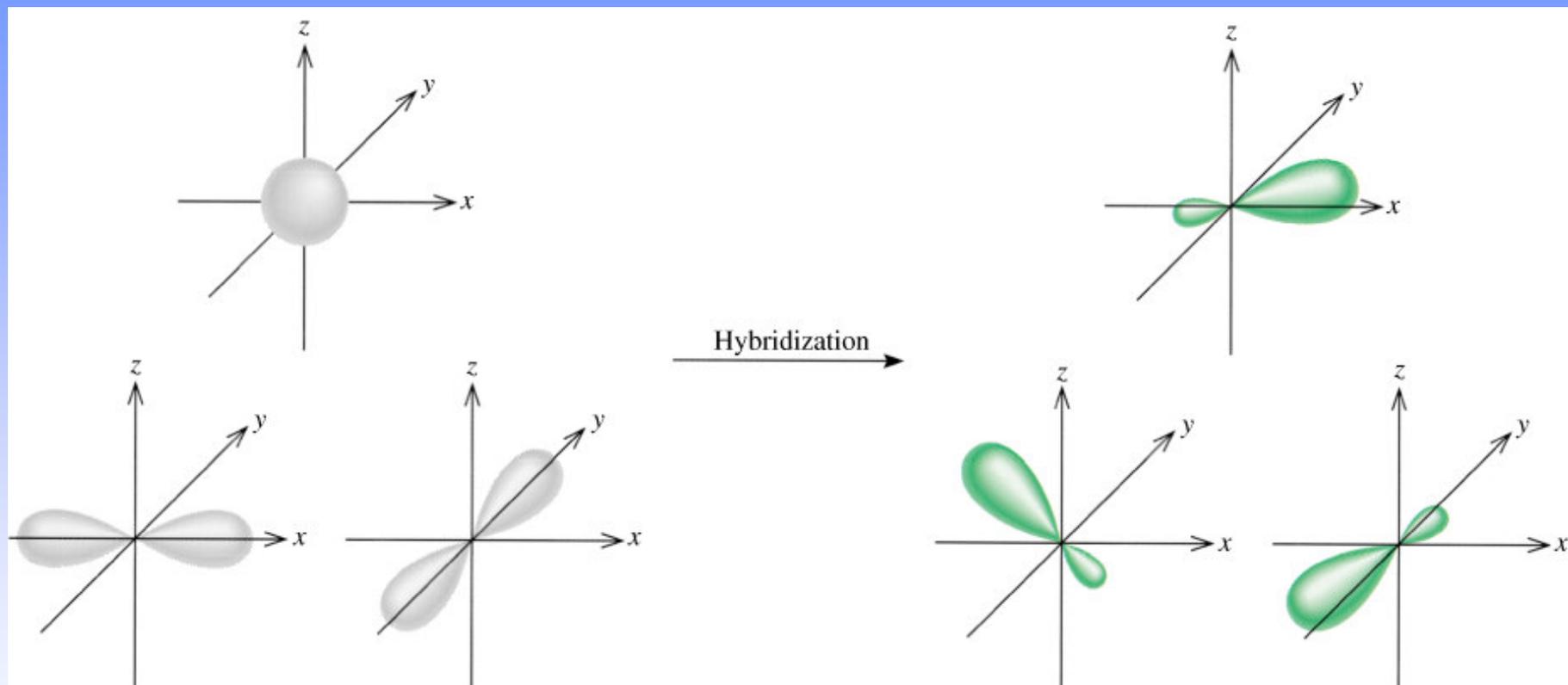


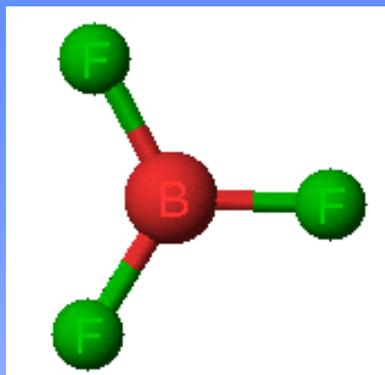
redistribuir electrões



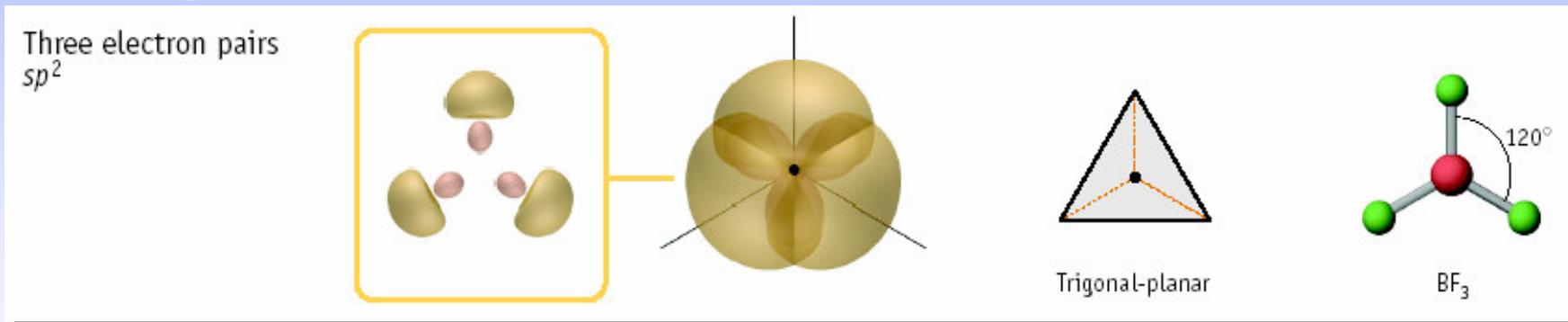
Três orbitais
híbridas sp^2

Orbital p não ocupada

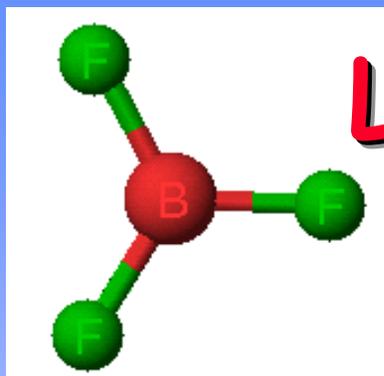




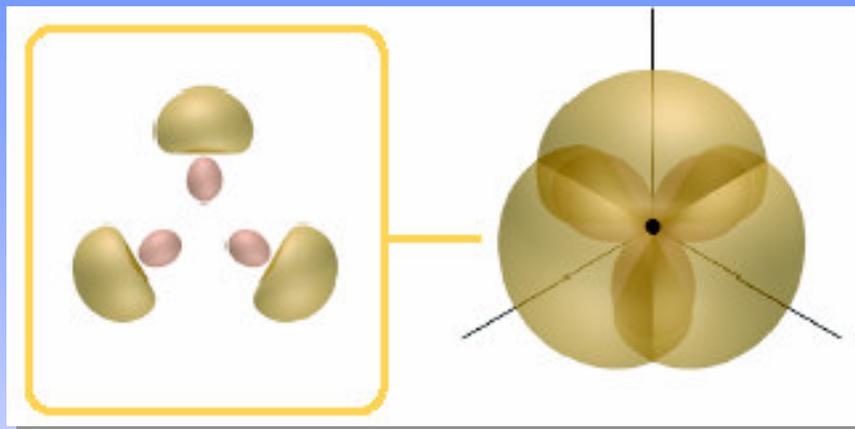
- As três orbitais híbridas resultam da mistura de uma orbital s e duas orbitais p \rightarrow 3 sp^2



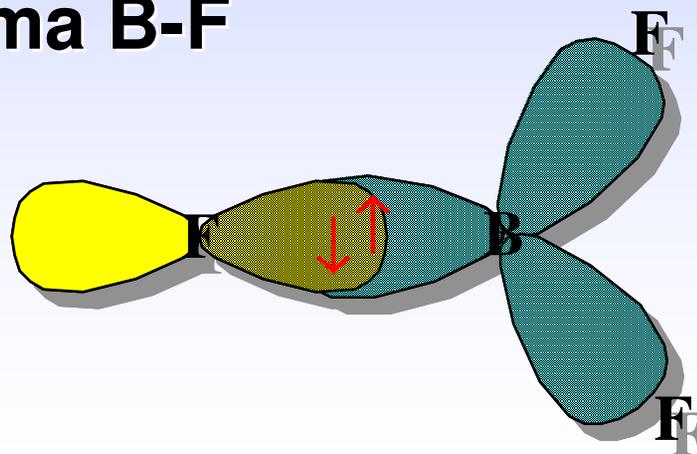
- Temos assim 3, orbitais híbridas semi-preenchidas que são utilizadas para formar as ligações B-F sigma .



Ligação no BF₃



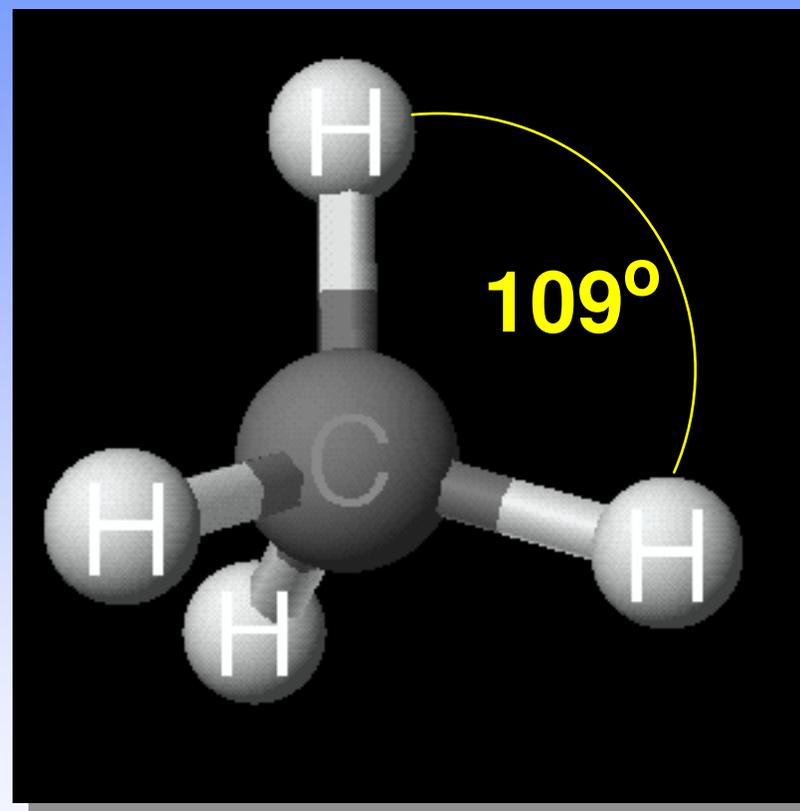
Uma orbital de cada F sobrepõe uma das orbitais híbridas sp² para formar uma ligação sigma B-F

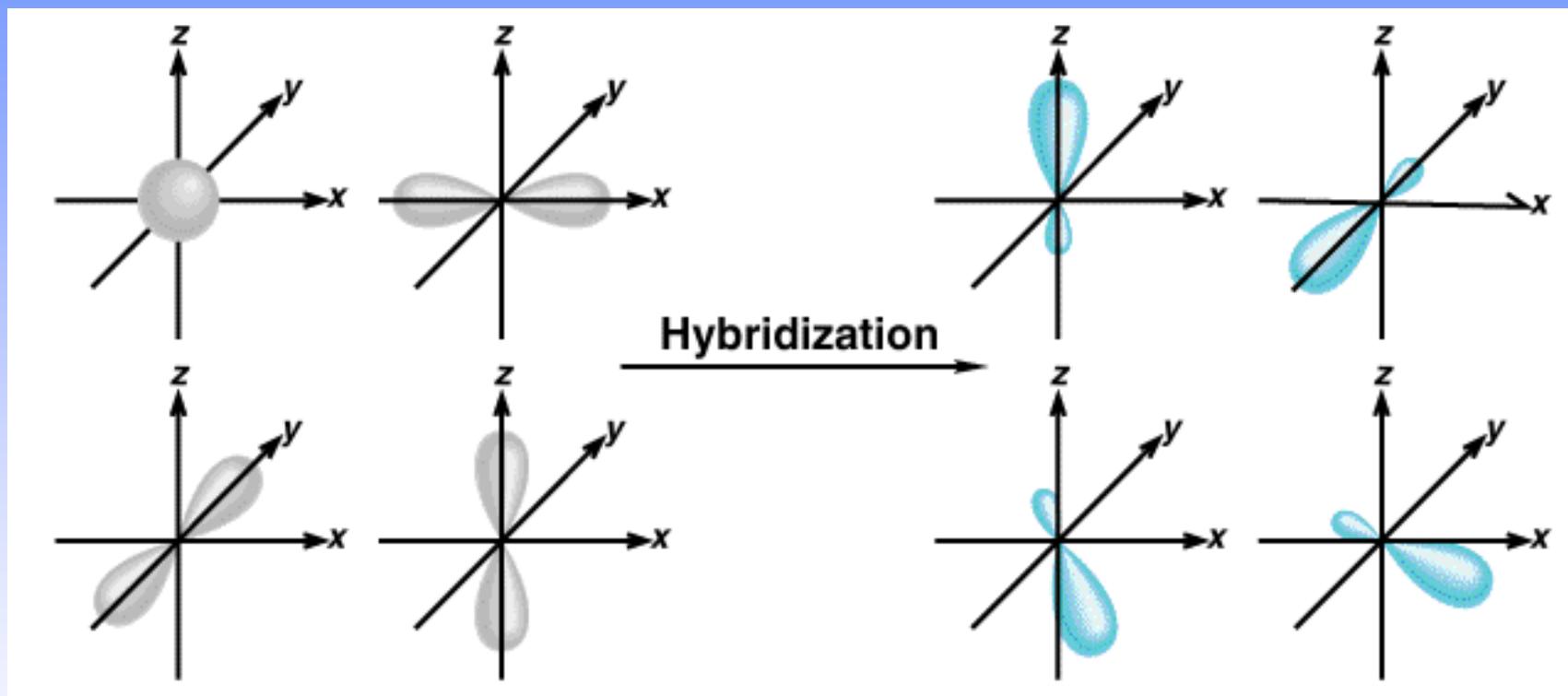


Ligação no CH_4

Como justificar 4 ligações C—H sigma com um ângulo de 109° ?

Temos de usar 4 orbitais atômicas — s , p_x , p_y , e p_z — para formar 4 orbitais híbridas.





Ligação no CH₄

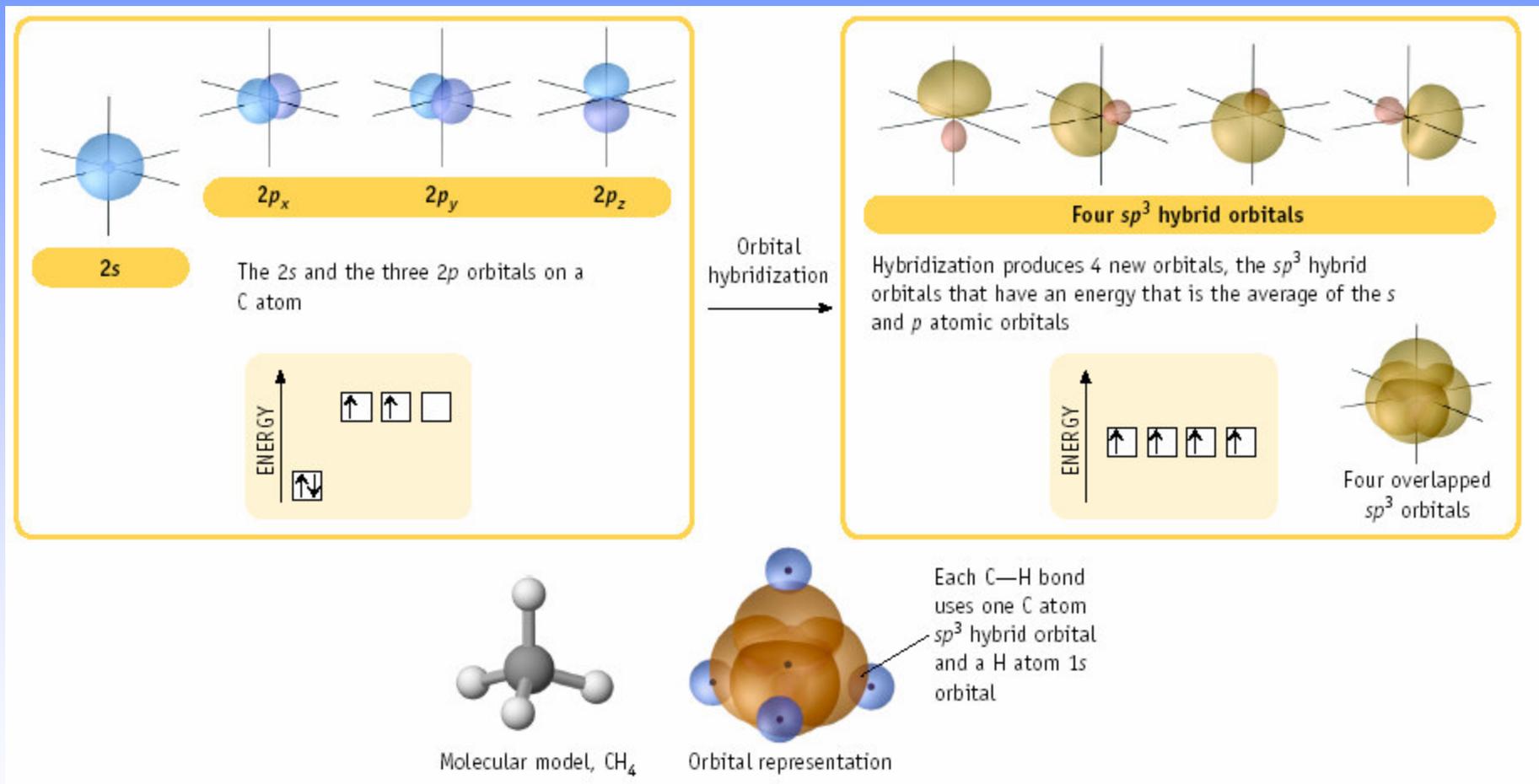


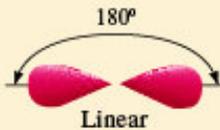
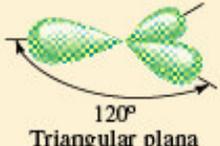
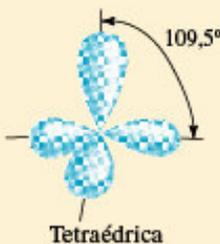
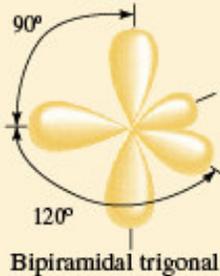
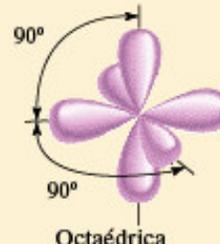
Figure 10.6

Hibridação de Orbitais

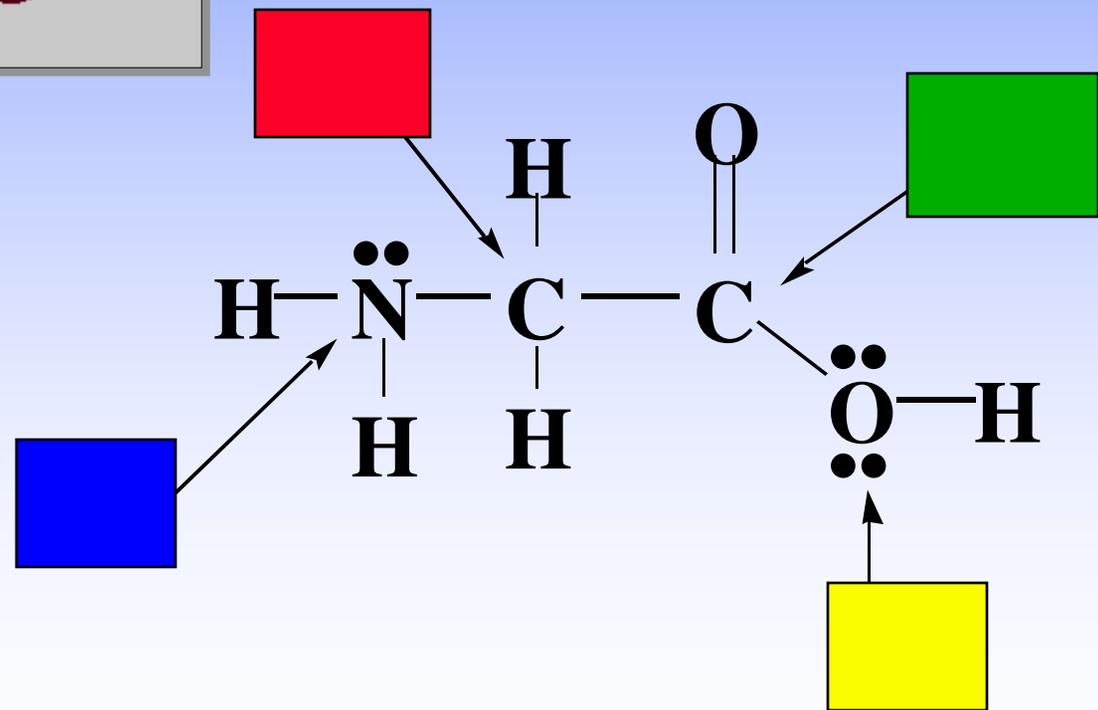
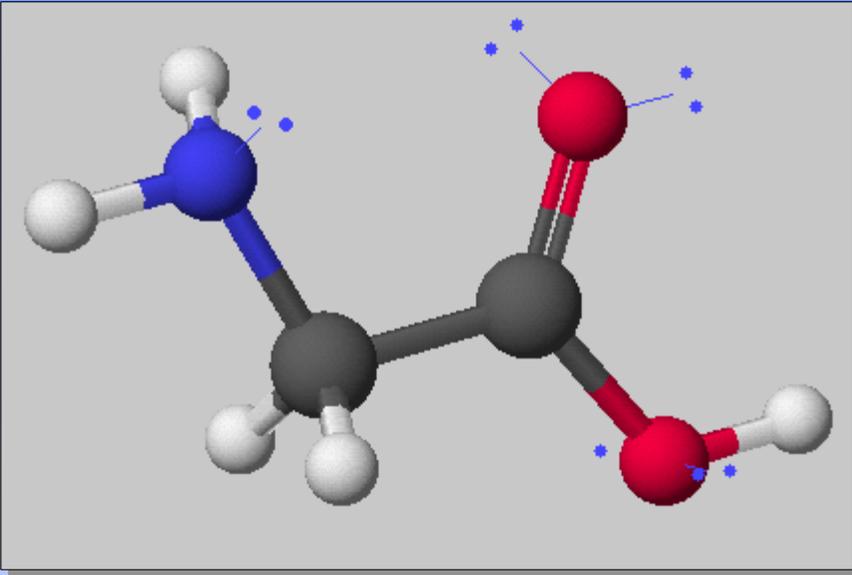
Contar o número de pares isolados e o número de átomos ligados ao átomo central

<u># de Pares Isolados</u> + <u># de Átomos Ligados</u>	<u>Hibridação</u>	<u>Exemplos</u>
2	sp	BeCl_2
3	sp^2	BF_3
4	sp^3	$\text{CH}_4, \text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$
5	sp^3d	PCl_5
6	sp^3d^2	SF_6

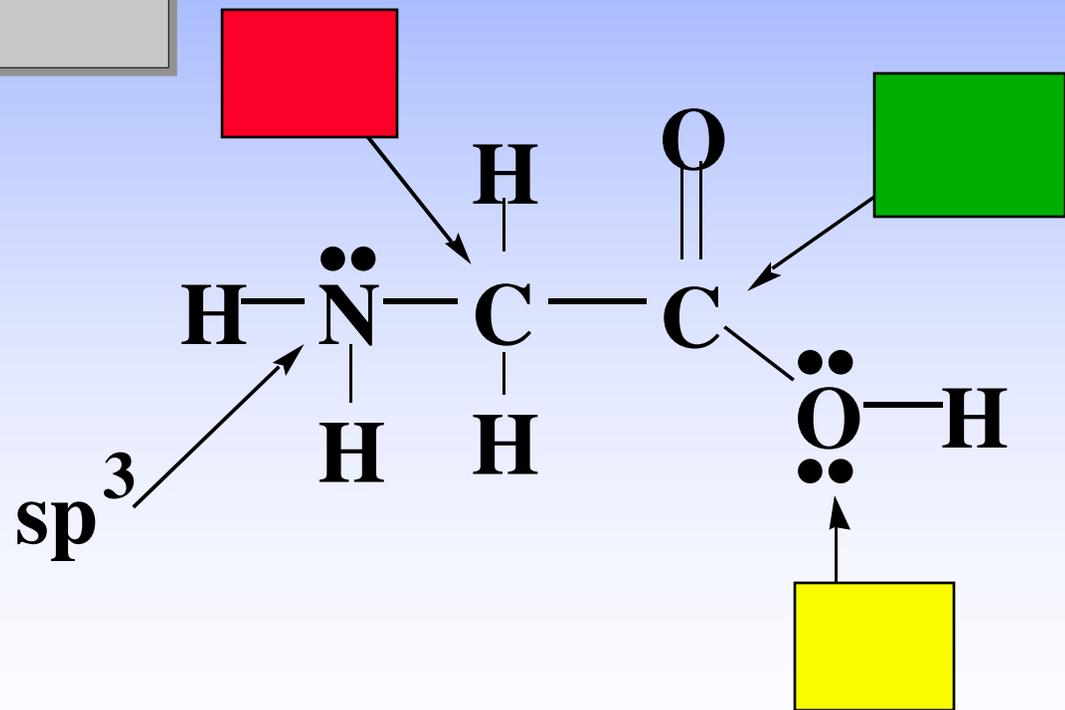
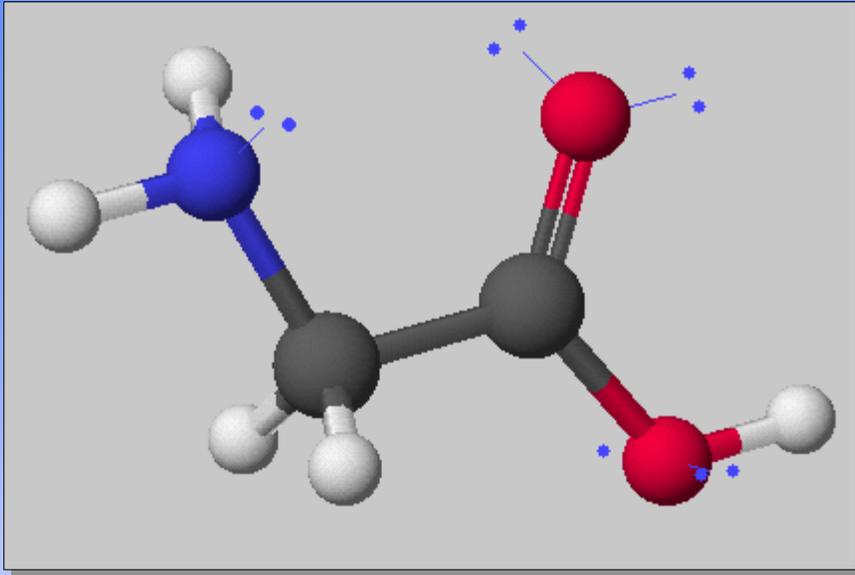
Orbitais Híbridas Importantes e Respectivas Geometrias

Orbitais Atômicas Puras do Átomo Central	Hibridação do Átomo Central	Número de Orbitais Híbridas	Geometria das Orbitais Híbridas	Exemplo
s, p	sp	2	 <p>180° Linear</p>	BeCl_2
s, p, p	sp^2	3	 <p>120° Triangular plana</p>	BF_3
s, p, p, p	sp^3	4	 <p>109,5° Tetraédrica</p>	$\text{CH}_4, \text{NH}_4^+$
s, p, p, p, d	sp^3d	5	 <p>90° 120° Bipiramidal trigonal</p>	PCl_5
s, p, p, p, d, d	sp^3d^2	6	 <p>90° 90° Octaédrica</p>	SF_6

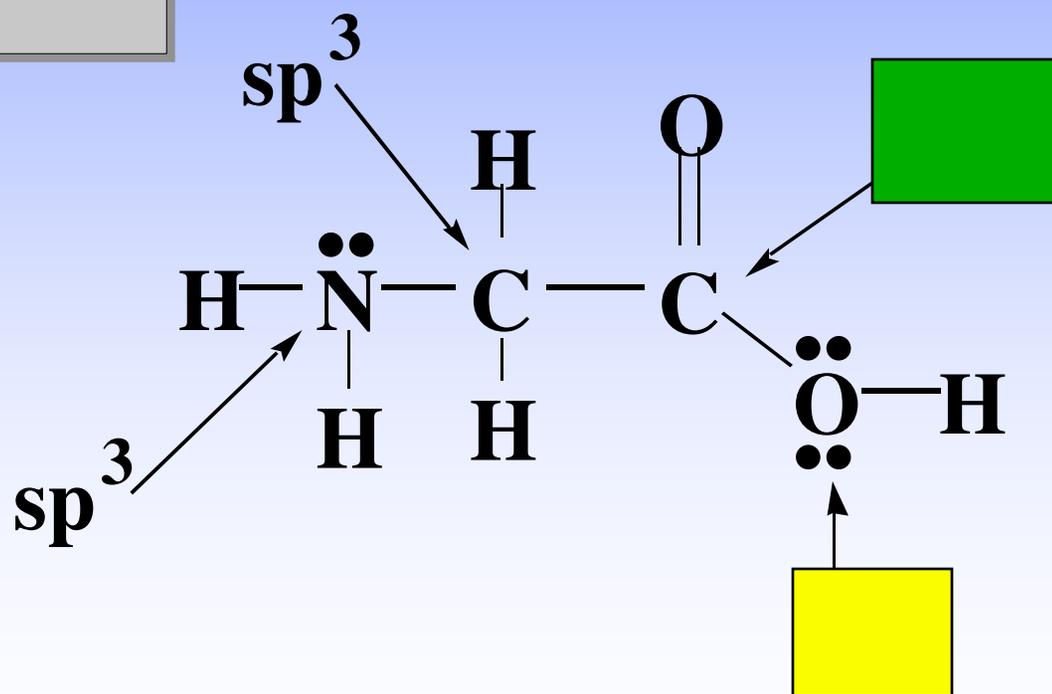
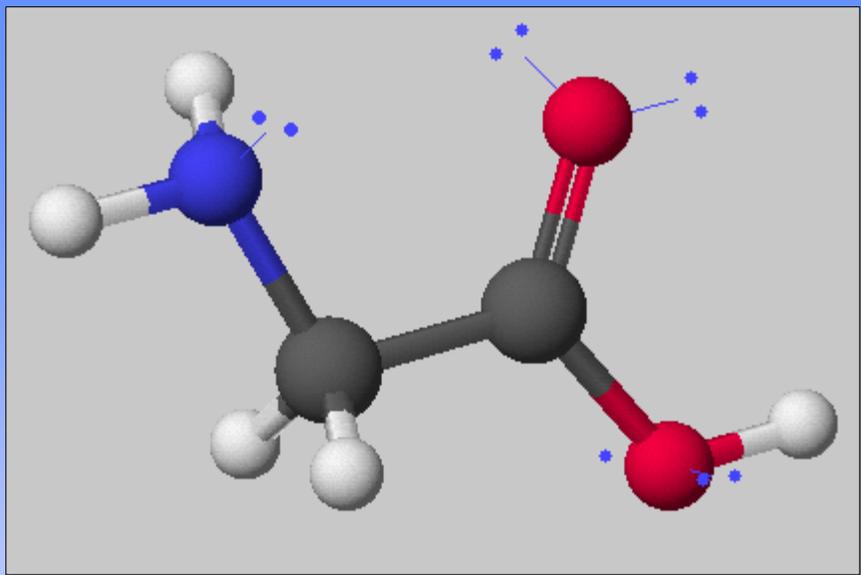
Ligações na Glicina



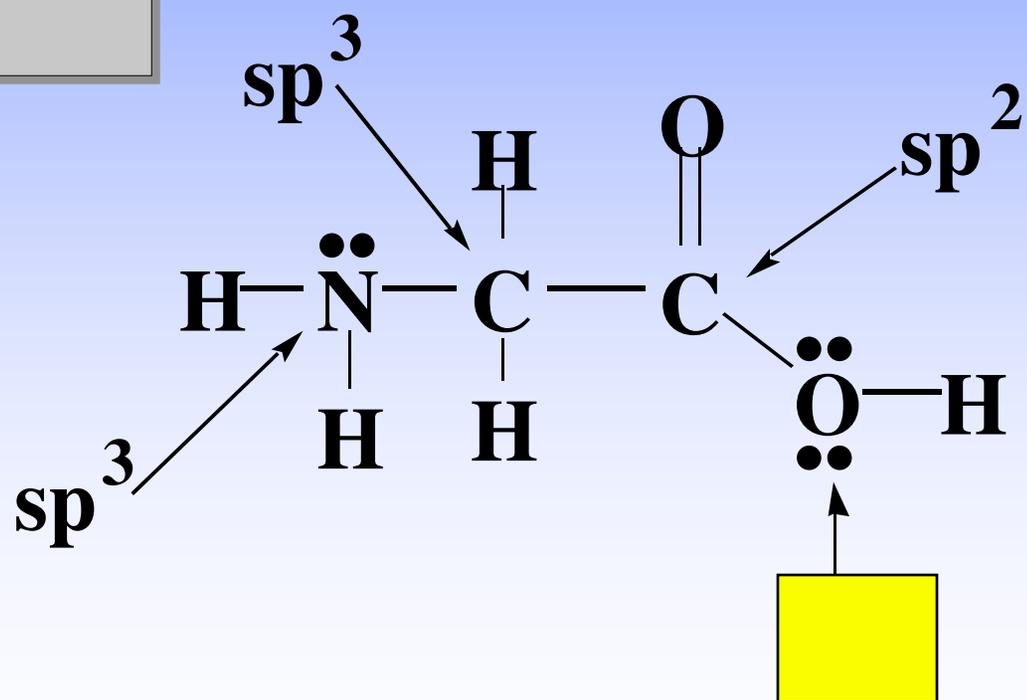
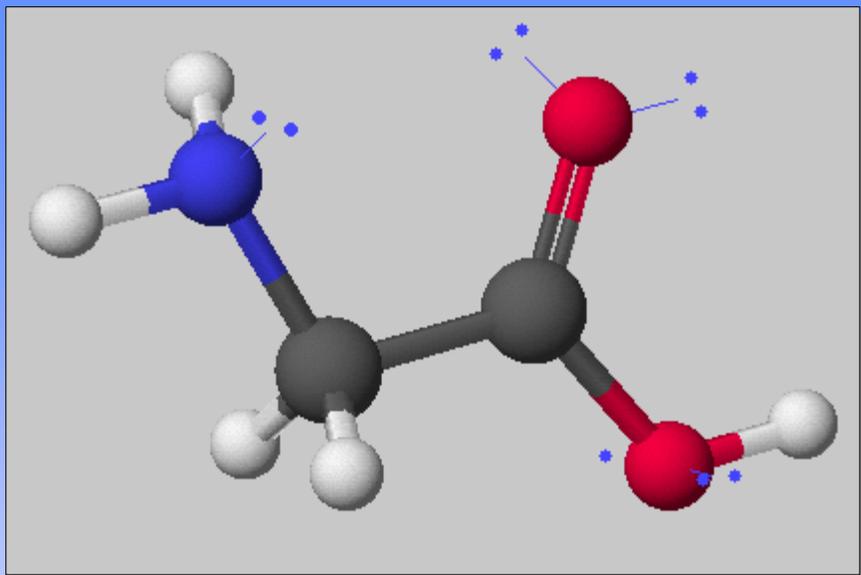
Ligações na Glicina



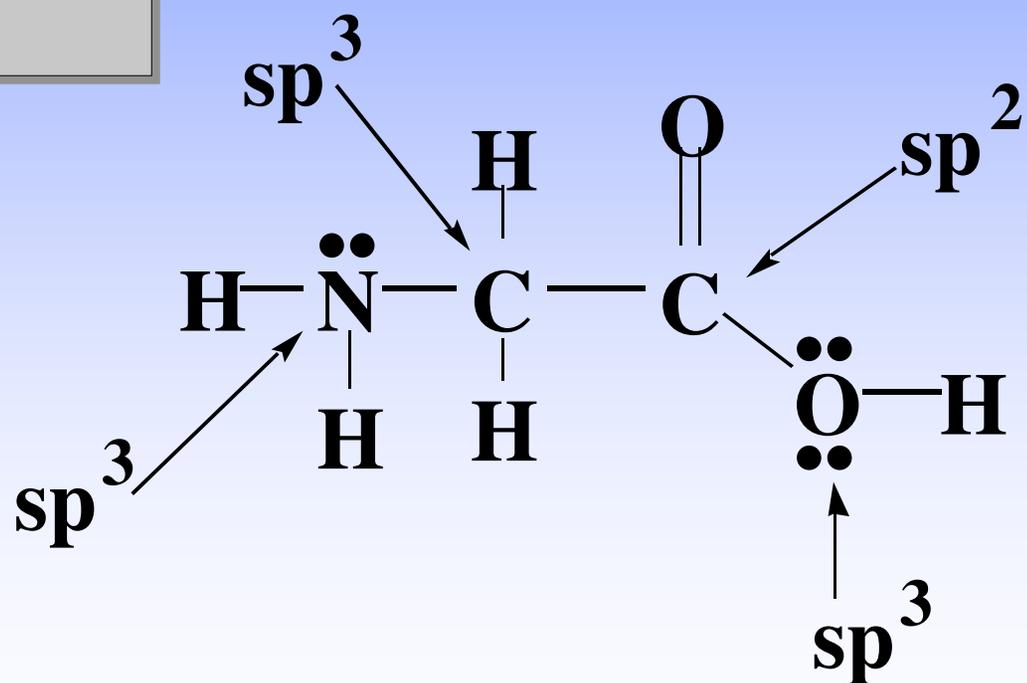
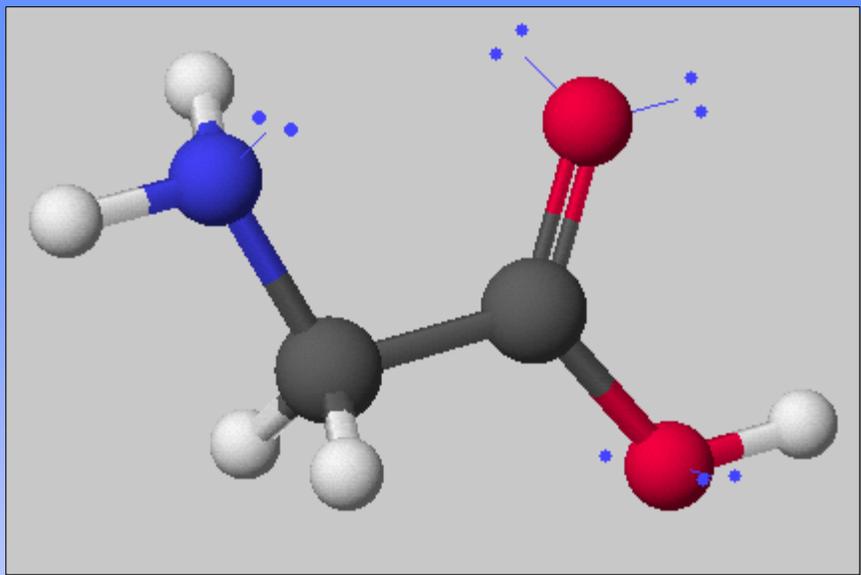
Ligações na Glicina



Ligações na Glicina

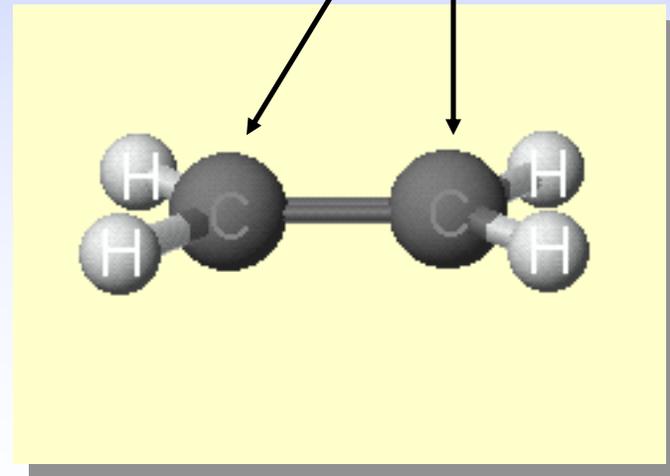
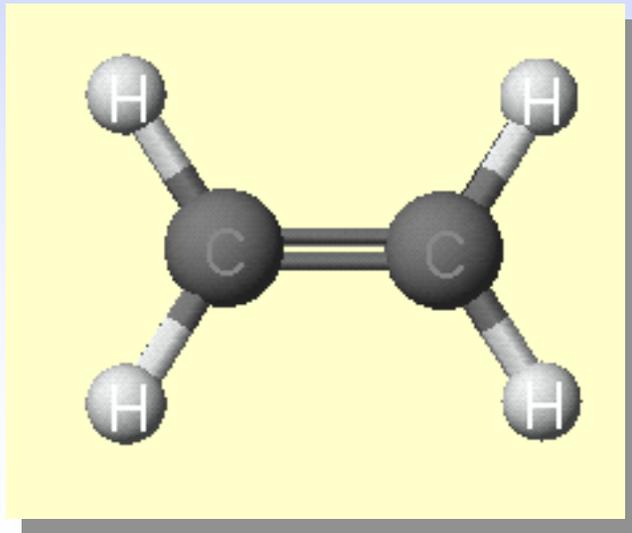
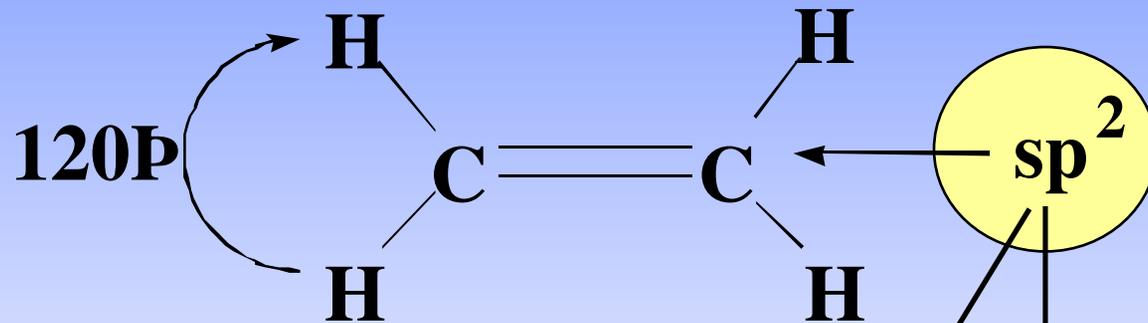


Ligações na Glicina

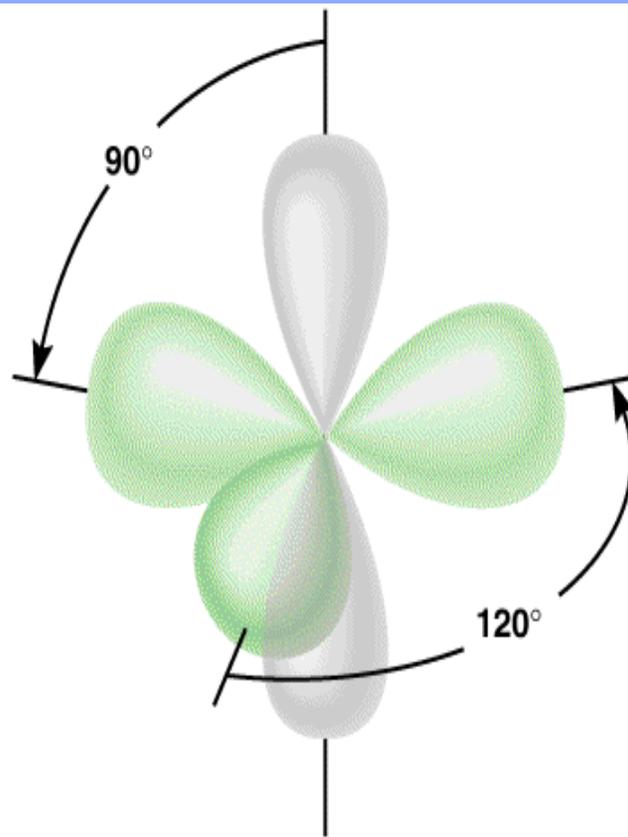


Ligações múltiplas

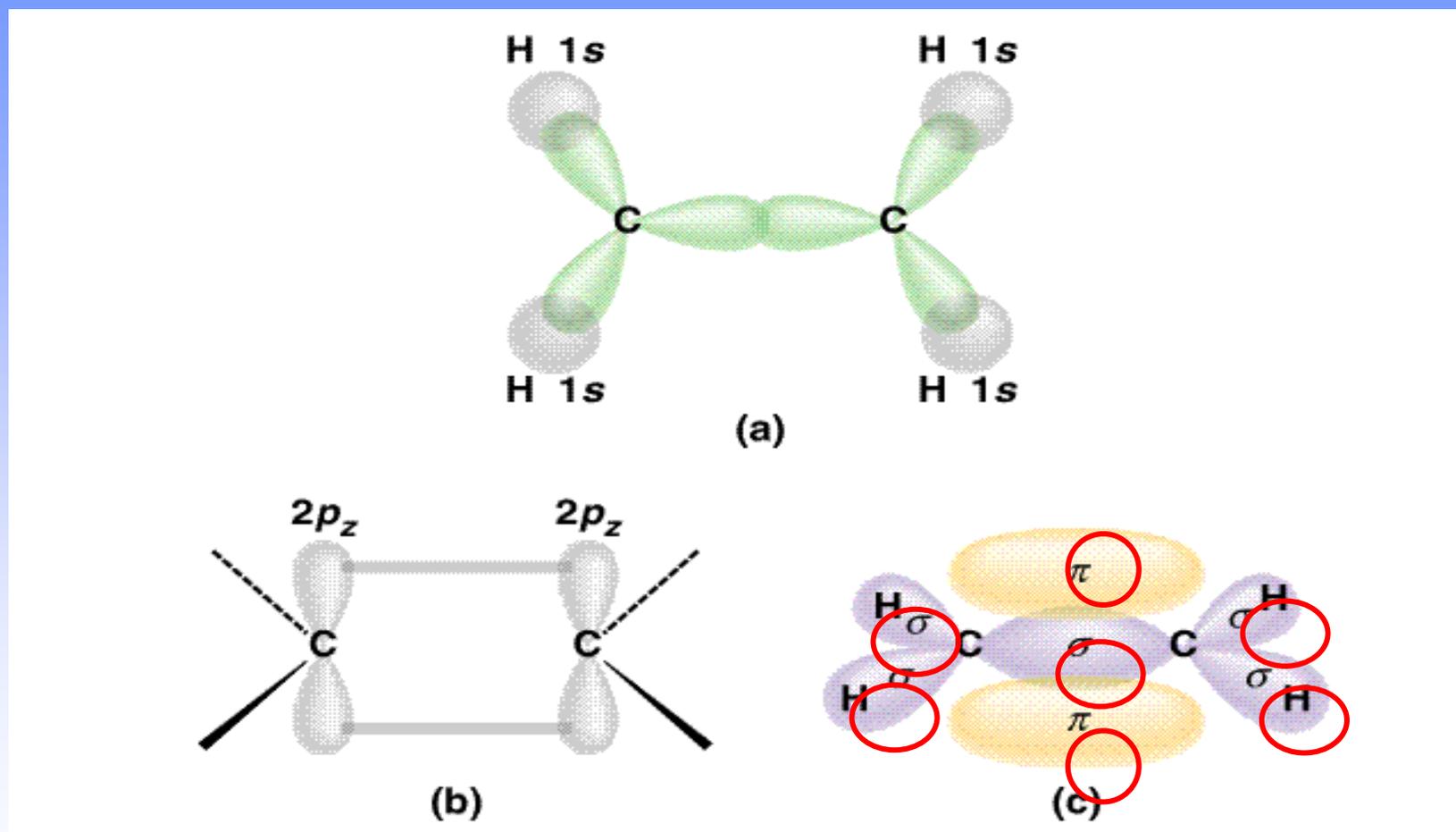
Considere-se o etileno, C_2H_4



**A orbital 2_{pz} é perpendicular
ao plano das orbitais híbridas**

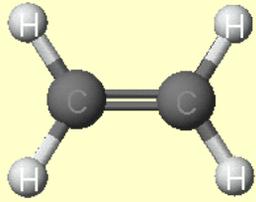


Ligações no C_2H_4



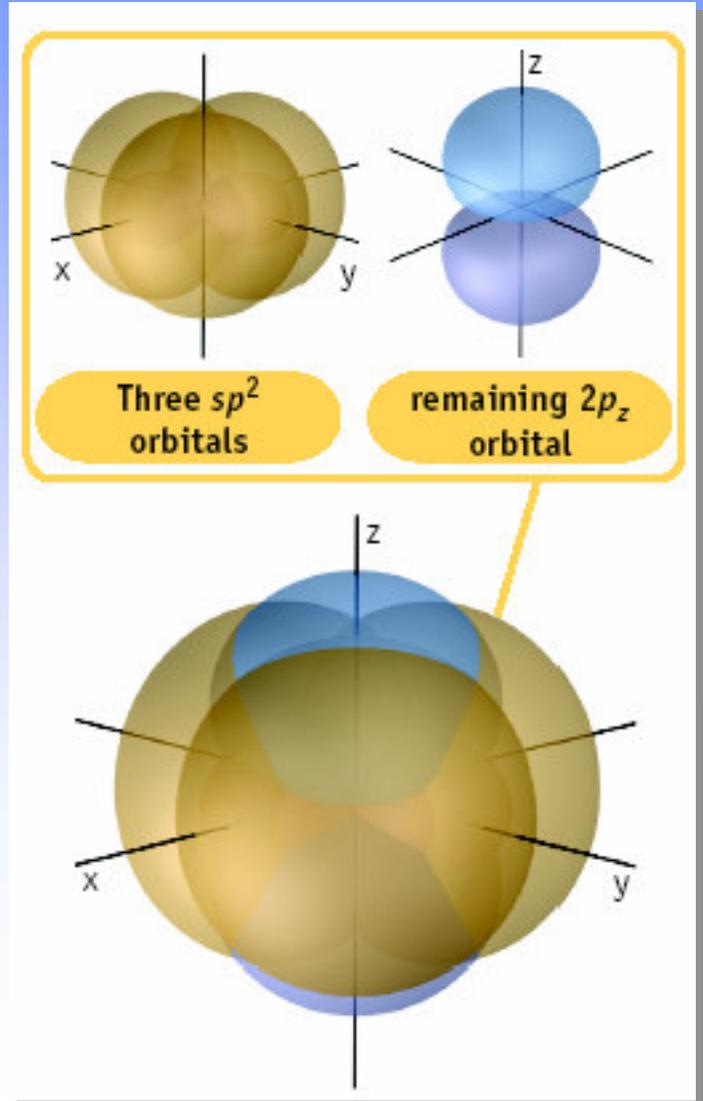
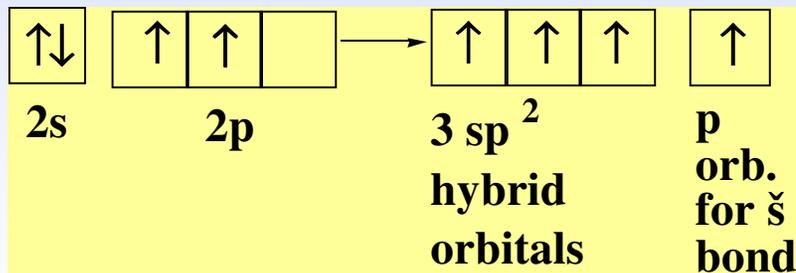
Ligação Pi (π) – densidade electrónica acima e abaixo dos núcleos dos átomos ligantes.

Ligação Sigma (σ) – densidade electrónica entre os 2 átomos.

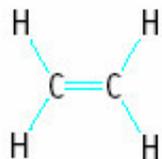
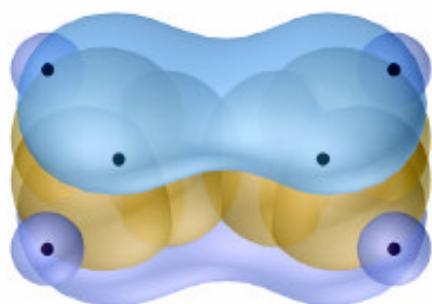


Ligação π no C_2H_4

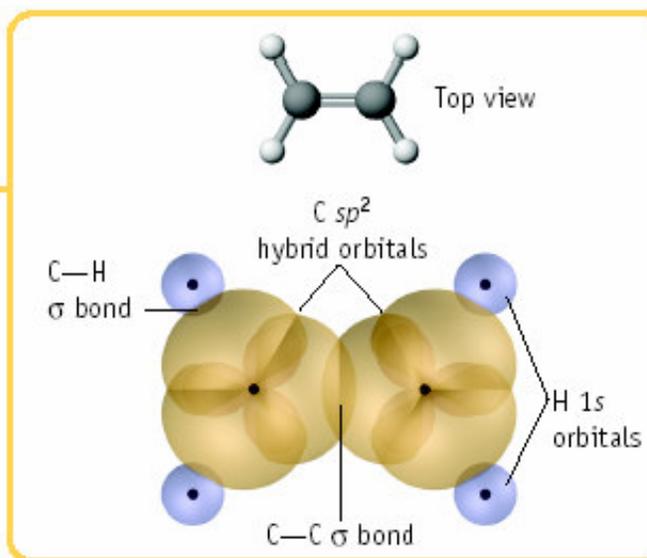
A orbital p não utilizada em cada átomo de C contém um electrão e esta orbital p sobrepõe com a orbital p do átomo vizinho para formar a ligação π .



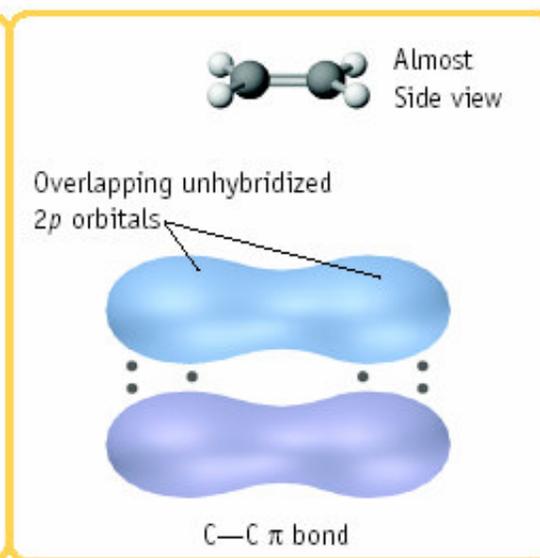
Ligações σ e π no C_2H_4



(a) Lewis structure and bonding of ethylene, C_2H_4 .

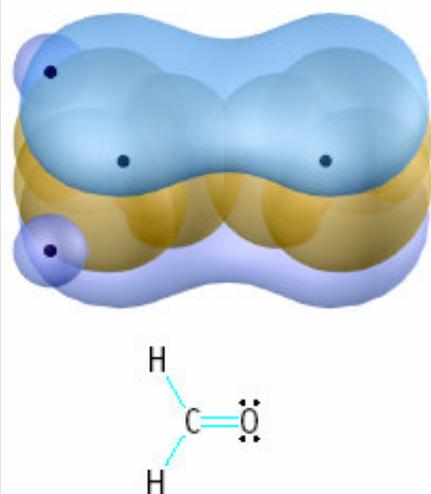


(b) The C—H σ bonds are formed by overlap of C atom sp^2 hybrid orbitals with H atom 1s orbitals. The σ bond between C atoms arises from overlap of sp^2 orbitals.

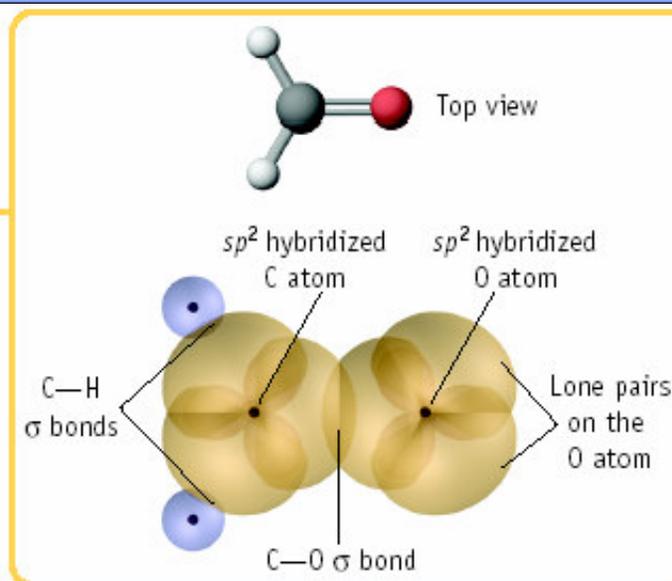


(c) The carbon-carbon π bond is formed by overlap of an unhybridized 2p orbital on each atom. Note the lack of electron density along the C—C bond axis.

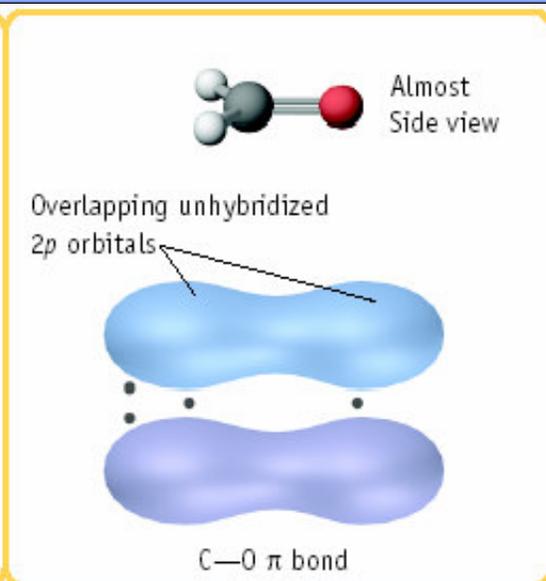
Ligações σ e π no CH_2O



(a) Lewis structure and bonding of formaldehyde, CH_2O .

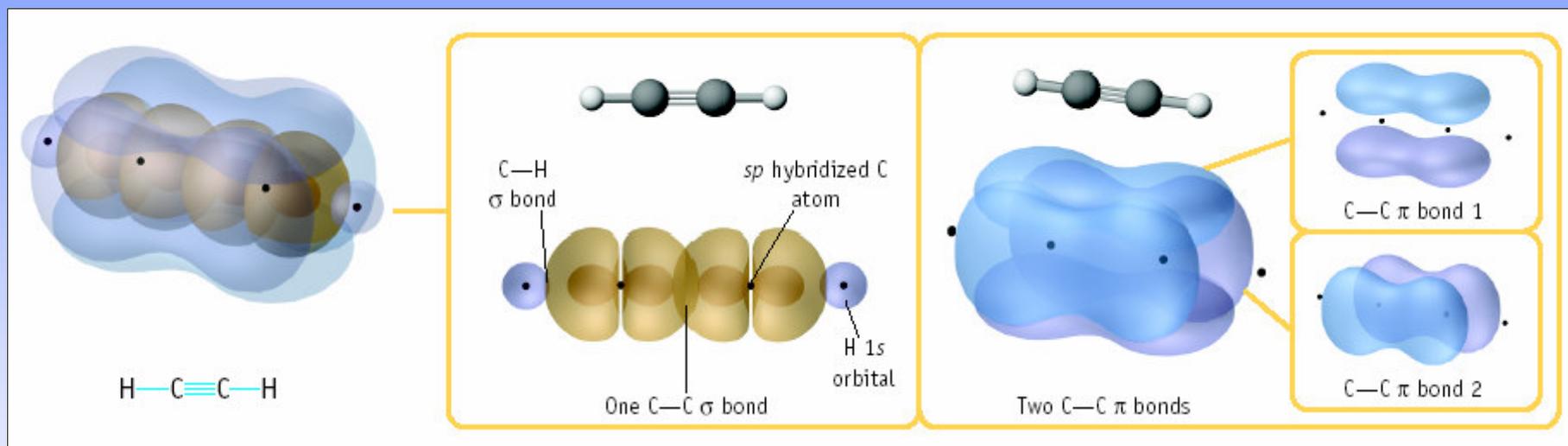


(b) The C—H σ bonds are formed by overlap of C atom sp^2 hybrid orbitals with H atom $1s$ orbitals. The σ bond between C and O atoms arises from overlap of sp^2 orbitals.



(c) The C—O π bond comes from the side-by-side overlap of p orbitals on the two atoms.

Ligações σ e π no C_2H_2



Ligações sigma (σ) e pi (π)

33

Ligação simples

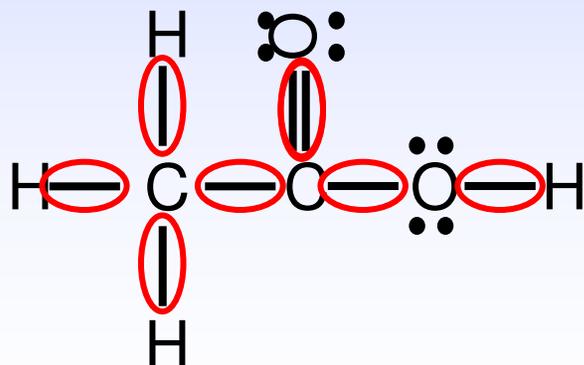
1 ligação sigma

Ligação dupla

1 ligação sigma e 1 ligação pi

Ligação tripla

1 ligação sigma e 2 ligações pi

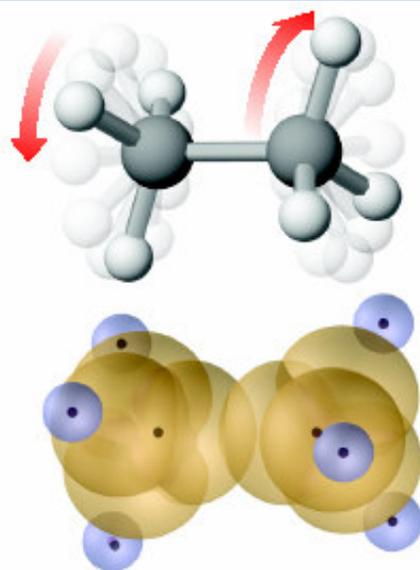


$$\sigma \text{ ligações} = 6 + 1 = 7$$

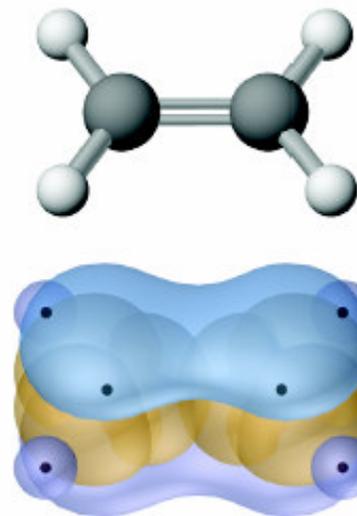
$$\pi \text{ ligações} = 1$$

Consequências das Ligações Múltiplas

A rotação é restringida em torno de uma ligação C=C



(a) Free rotation can occur around the axis of a single (σ) bond.



(b) In contrast, rotation is severely restricted around double bonds because doing so would break the π bond, a process generally requiring a great deal of energy.