

FCAV/UNESP

DISCIPLINA: Química Orgânica

ASSUNTO: Teoria da Ligação de Valência e Hibridização de Orbitais

DOCENTE: Prof^a. Dr^a. Luciana M. Saran



Segundo a Teoria da Ligação de Valência:

- ✚ As ligações entre os átomos são formadas pela sobreposição de orbitais atômicos.
- ✚ Um par de elétrons de *spins* opostos situado entre um par de átomos constitui uma ligação.

Formação da Ligação Covalente em H_2 , HF e F_2

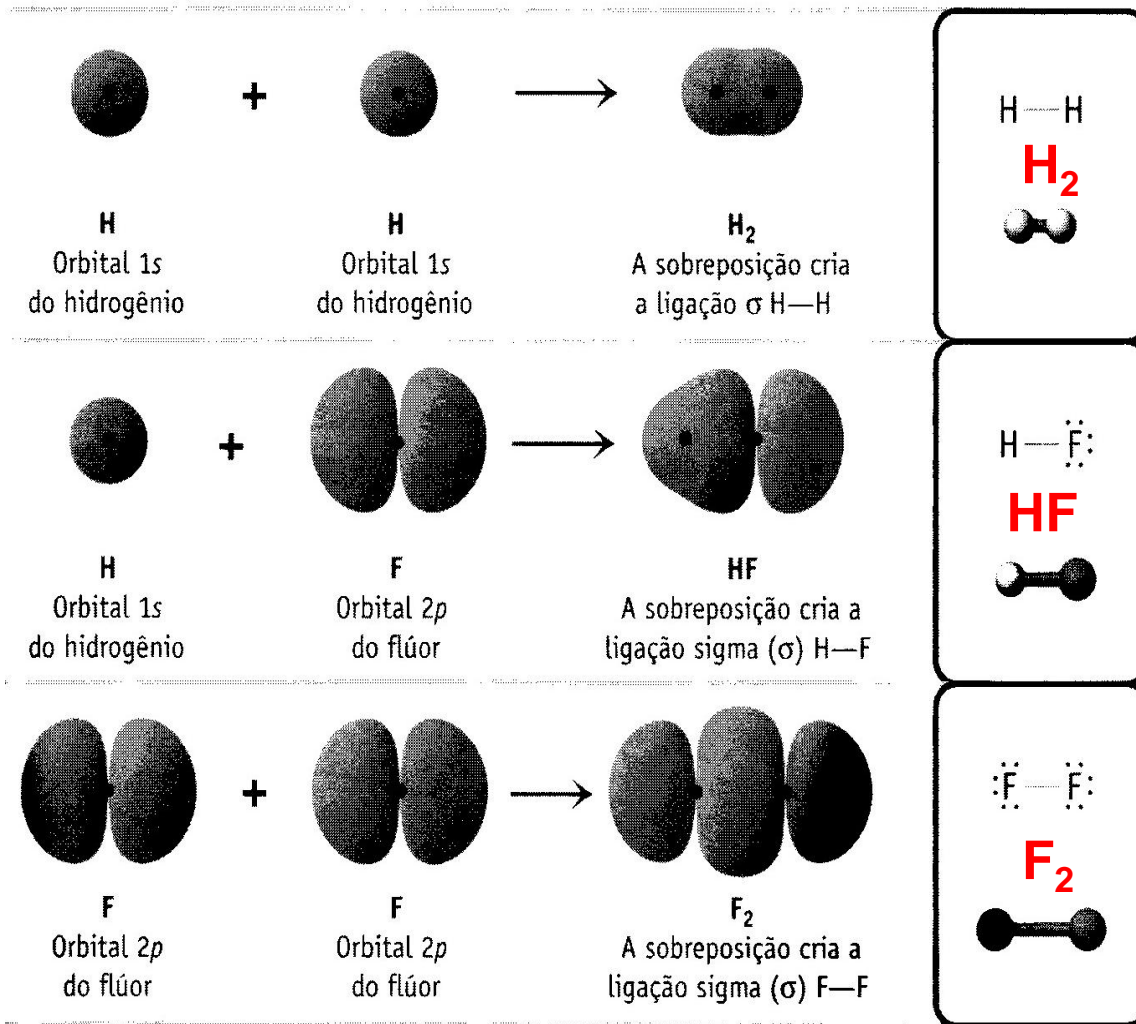


Figura 10.2 Formação da ligação covalente em H_2 , HF e F_2 .

(a) Sobreposição dos orbitais 1s do hidrogênio para formar a ligação sigma (σ) H—H.

(b) Sobreposição dos orbitais 1s do hidrogênio e 2p do flúor para formar a ligação σ em HF.

(c) Sobreposição dos orbitais 2p de dois átomos de flúor para formar a ligação σ no F_2 .

Fonte: KOTZ, 2005.

Em resumo, os pontos principais da abordagem da ligação, segundo a Teoria Ligação de Valência são:

- + Os orbitais sobrepõem-se para formar uma ligação entre dois átomos;
- + Dois elétrons, de *spins* opostos, podem ser acomodados nos orbitais sobrepostos;
- + Devido à sobreposição dos orbitais, os elétrons de ligação têm maior probabilidade de ser encontrados dentro da região do espaço influenciada por ambos os núcleos.

HIBRIDIZAÇÃO DE ORBITAIS ATÔMICOS

- ✚ A **Teoria da Hibridização dos Orbitais** foi proposta por Linus Pauling, com o objetivo de explicar a ligação no CH_4 e em outras moléculas.
- ✚ Segundo a teoria de Pauling, um novo conjunto de orbitais, chamado **orbitais híbridos**, pode ser criado pela **mistura de orbitais s , p e d** de um átomo.
- ✚ O número de orbitais híbridos é sempre o mesmo que o número de orbitais atômicos que são mesclados para criar o conjunto de orbitais híbridos.

Geometria do CH_4 prevista pela Teoria da RPECV

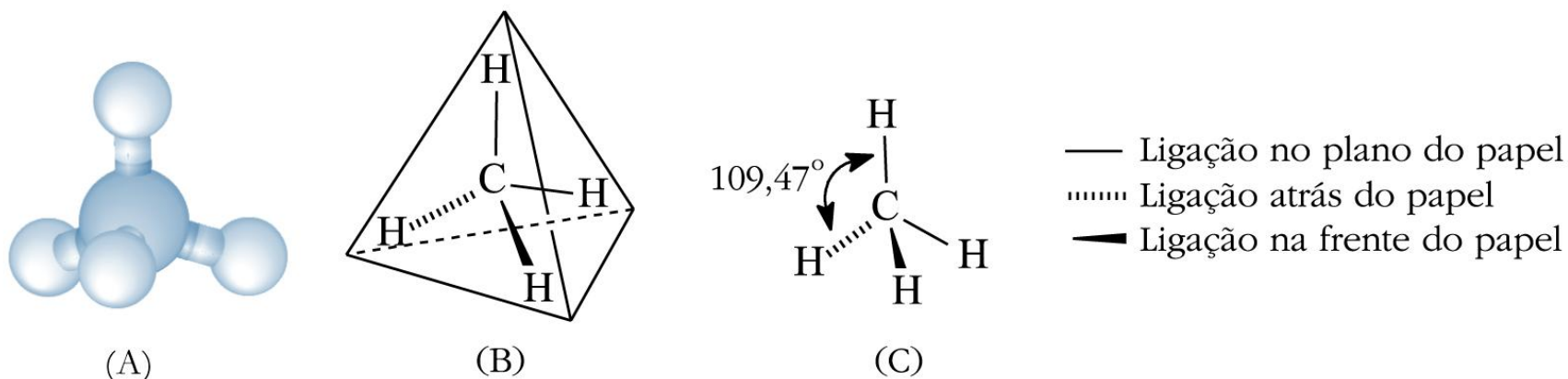
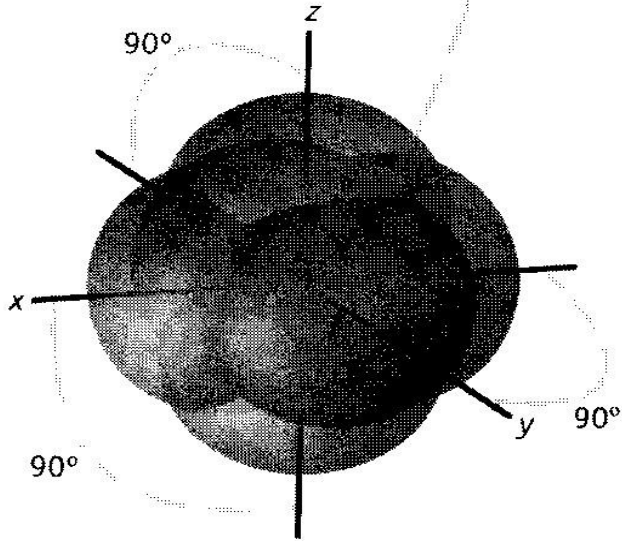
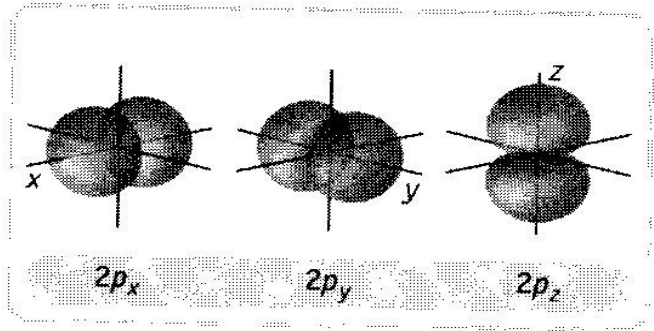
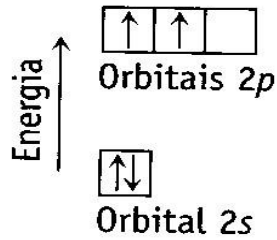


FIGURA 1.6

Representações da estrutura tridimensional do CH_4 . Na figura (A) é ilustrado o modelo de bolas e varetas, e nas figuras (B) e (C) observa-se como os átomos de hidrogênio ocupam os vértices de um tetraedro, e o carbono, o centro dele.

Fonte: BARBOSA, 2004.

• Configuração da Camada de Valência do Carbono no Estado Fundamental



✚ O modelo orbital da sobreposição usado para o H_2 e o F_2 , **sem modificação**, não é adequado para descrever a ligação em CH_4 .

✚ **Justificativas:**

- Os três orbitais para os e^- de valência **2p** do **C** são ortogonais, com ângulos de 90° e não correspondem ao ângulo tetraédrico de $109,47^\circ$;
- O **C** no estado fundamental apresenta apenas 2e- desemparelhados.

Fonte: KOTZ, 2005.

Hibridação dos Orbitais e Forma Tridimensional das Moléculas

Orbitais Híbridos sp^3 no átomo de carbono, C

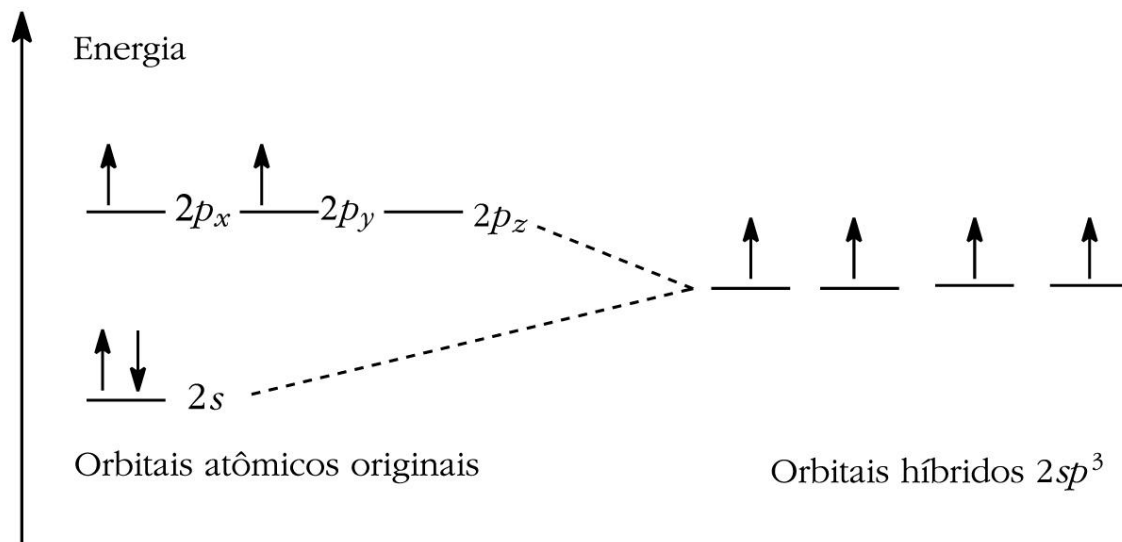
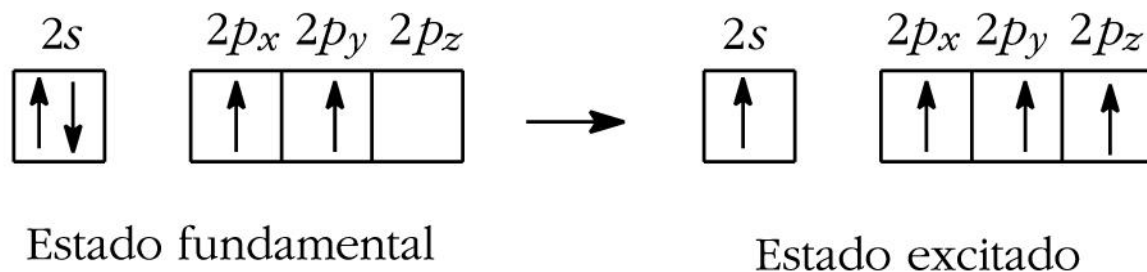


FIGURA 1.3

Representação dos níveis de energia dos orbitais originais e dos orbitais híbridos sp^3 do átomo de carbono.

Fonte: BARBOSA, 2004.

Orbitais Híbridos sp^3 no átomo de carbono, C

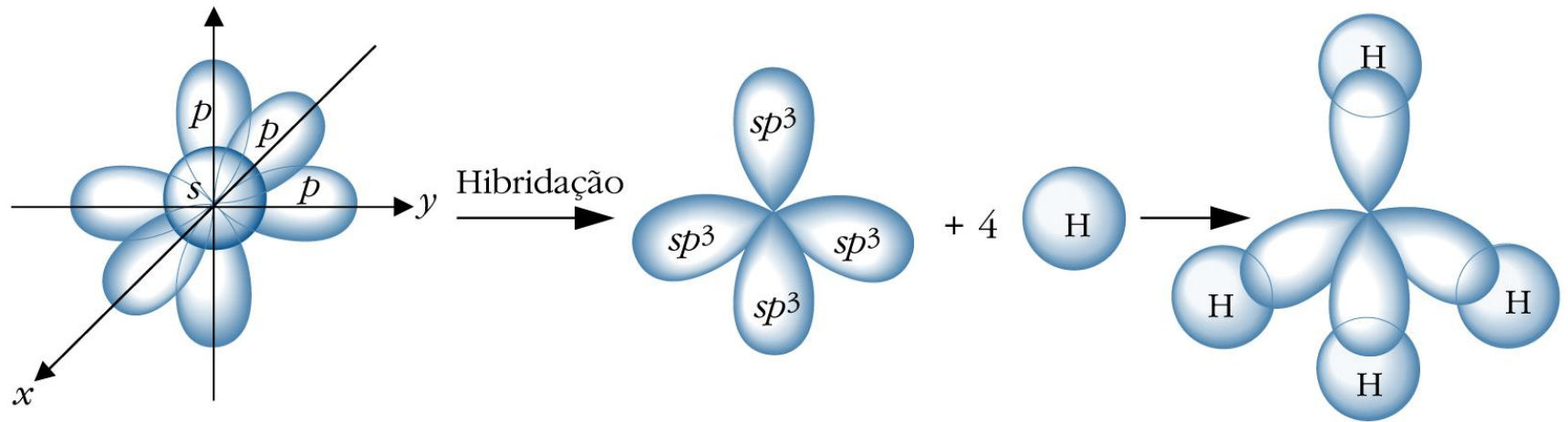


FIGURA 1.4

Combinação de três orbitais p e um orbital s , para formar quatro orbitais híbridos sp^3 , e representação da interpenetração do orbital $1s$ de quatro átomos de hidrogênio com os orbitais sp^3 do carbono, para formar o metano.

Fonte: BARBOSA, 2004.

Características dos Orbitais Híbridos:

- ✚ O número de orbitais híbridos requeridos por um átomo em uma molécula ou em um íon é determinado pela geometria dos pares de elétrons em torno desse átomo.
- ✚ Se o ***orbital s*** da camada de valência no átomo central em uma molécula ou em um íon for **mesclado com um *orbital p*** da camada de valência nesse mesmo átomo, dois orbitais híbridos são criados. Eles são separados por 180° , e o **conjunto de orbitais é chamado de *sp***.

Características dos Orbitais Híbridos:

- ✦ Se um ***orbital s*** for **combinado com dois orbitais *p***, todos da mesma camada de valência, três orbitais híbridos serão criados. Eles são separados por 120° , e o **conjunto de três orbitais é chamado de *sp^2***.
- ✦ Quando o ***orbital s*** em uma camada de valência é **combinado com os três orbitais *p***, resultam **quatro orbitais híbridos cada um chamado de *sp^3***. Os orbitais híbridos são separados por $109,47^\circ$, o ângulo tetraédrico.

RESUMO:

1 orbital s + 1 orbital p → 2 orbitais híbridos sp

1 orbital s + 2 orbitais p → 3 orbitais híbridos sp^2

1 orbital s + 3 orbitais p → 4 orbitais híbridos sp^3

Teoria da Ligação de Valência para o Metano, CH₄

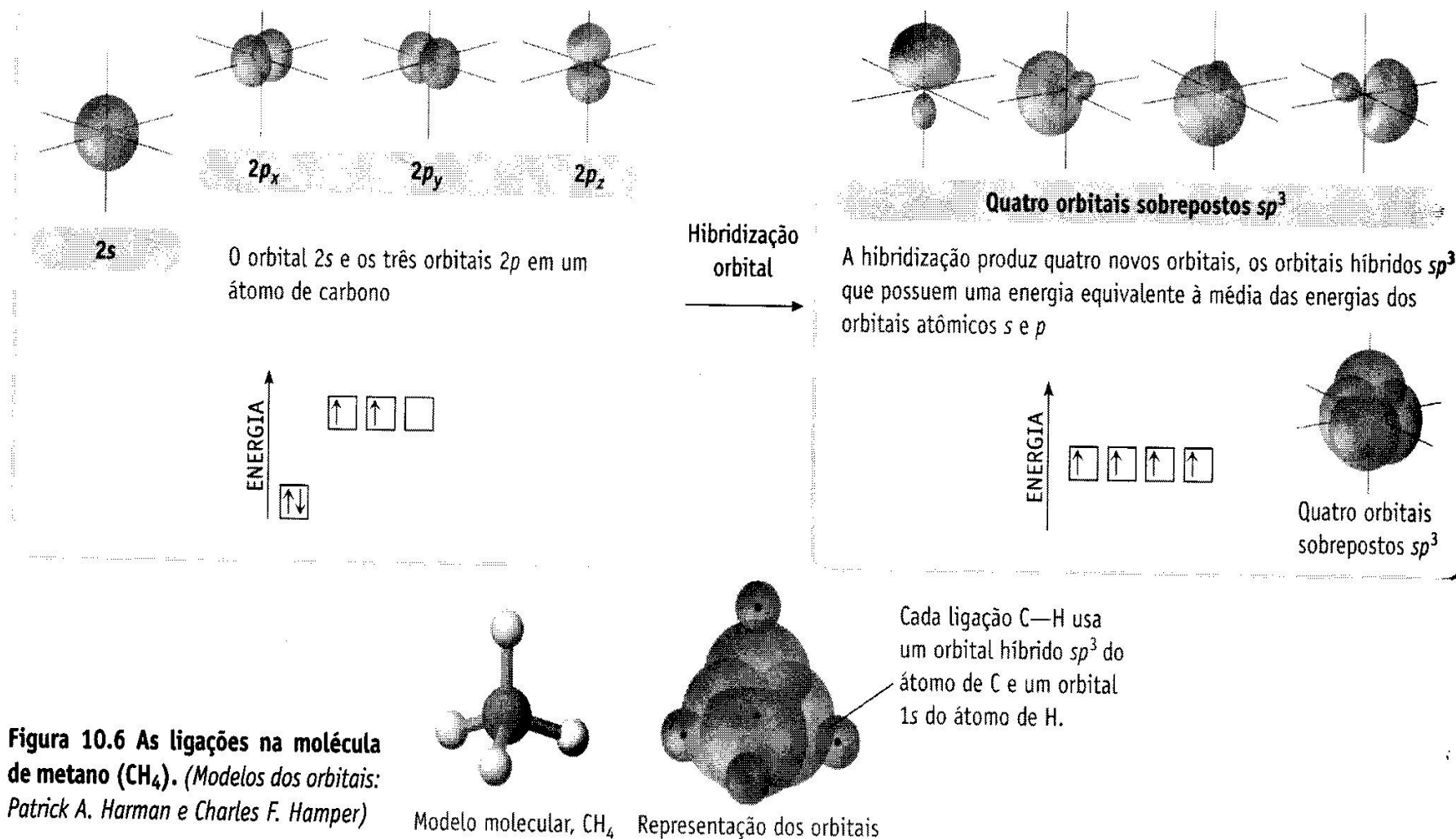
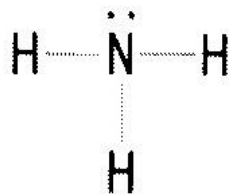


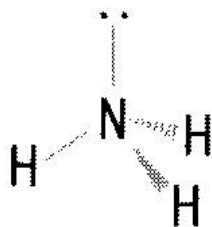
Figura 10.6 As ligações na molécula de metano (CH₄). (Modelos dos orbitais: Patrick A. Harman e Charles F. Hamper)

Fonte: KOTZ, 2005.

Teoria da Ligação de Valência para a Amônia, NH_3

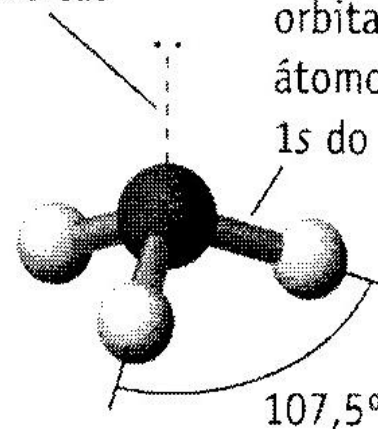


Estrutura de Lewis



Geometria dos pares de elétrons

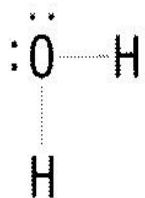
O par isolado do átomo de N usa um orbital híbrido sp^3 .



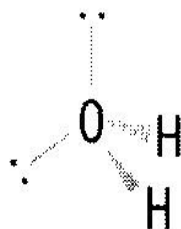
A ligação N—H é formada pela sobreposição entre um orbital híbrido sp^3 do átomo de N e o orbital $1s$ do átomo de H.

Modelo molecular

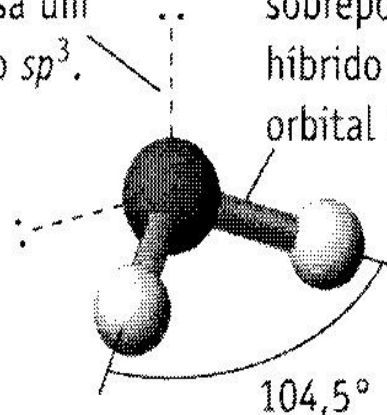
Teoria da Ligação de Valência para a Água, H₂O



Estrutura de Lewis



Geometria dos pares de elétrons



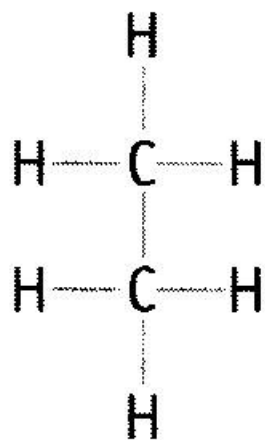
Modelo molecular

O par isolado do átomo de O usa um orbital híbrido sp^3 .

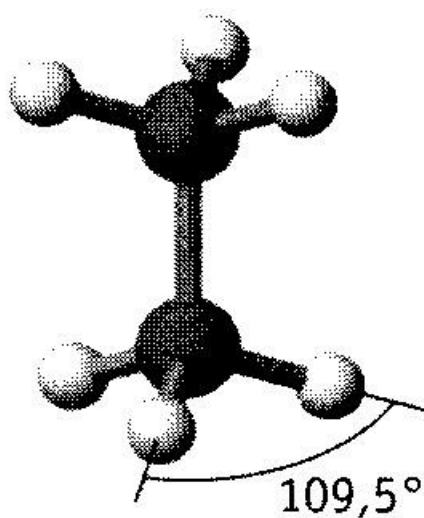
A ligação O—H é formada pela sobreposição entre o orbital híbrido sp^3 do átomo de O e o orbital $1s$ do átomo de H.

Teoria da Ligação de Valência para o Etano, C_2H_6

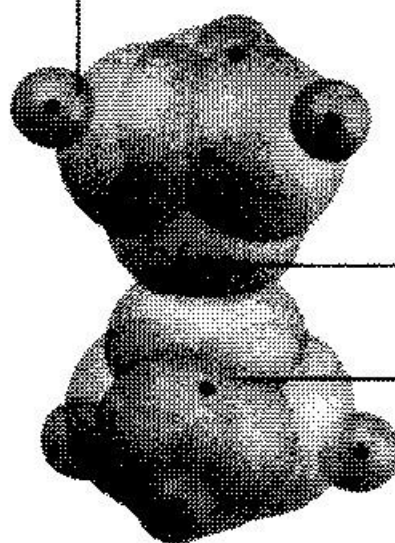
A ligação C—H é formada pela sobreposição entre o orbital híbrido sp^3 do átomo de C e o orbital $1s$ do átomo de H.



Estrutura de Lewis



Modelo molecular

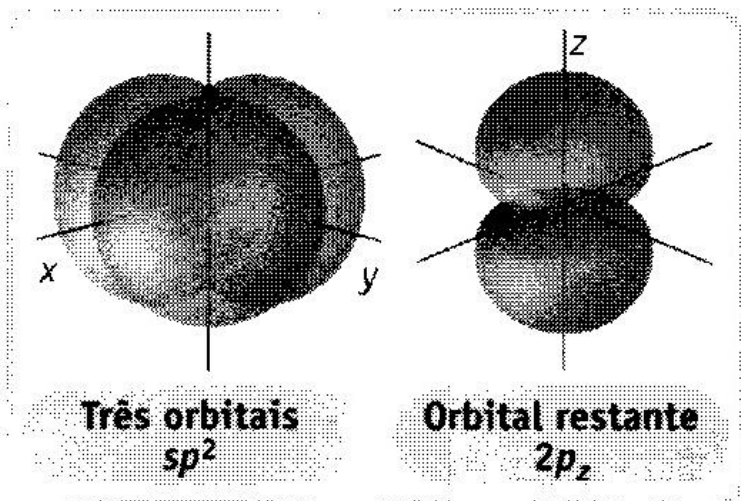


Representação dos orbitais

A ligação C—C é formada pela sobreposição entre orbitais híbridos sp^3 dos átomos de C.

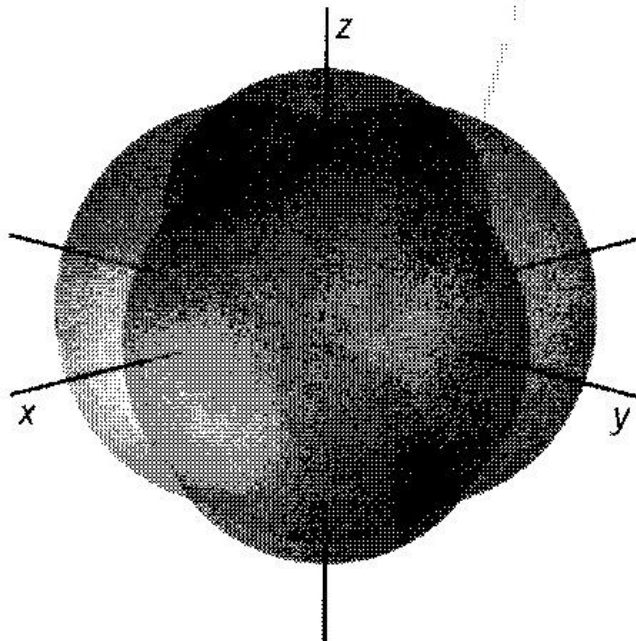
Átomo de carbono com hibridização sp^3 .

Orbitais Híbridos de Moléculas e Íons com Geometria Trigonal Planar dos Pares de Elétrons



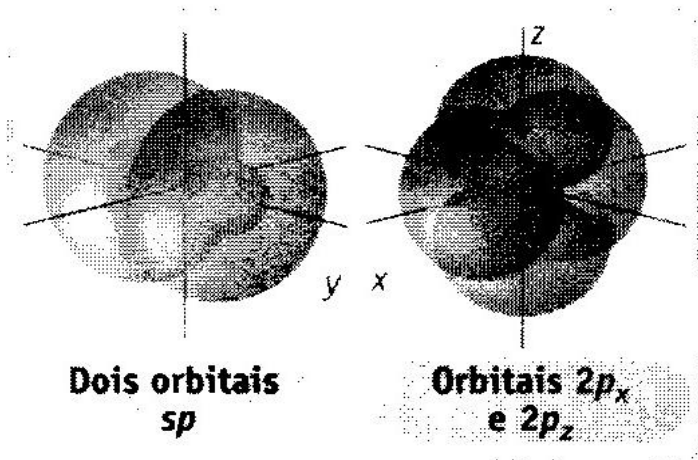
1 orbital s + 2 orbitais $p \rightarrow 3$ orbitais híbridos sp^2

Se os orbitais p_x e p_y forem usados na formação dos orbitais híbridos, os três orbitais sp^2 se encontrarão no plano xy .



O orbital p_z não usado na formação dos orbitais híbridos é perpendicular ao plano que contém os três orbitais sp^2 .

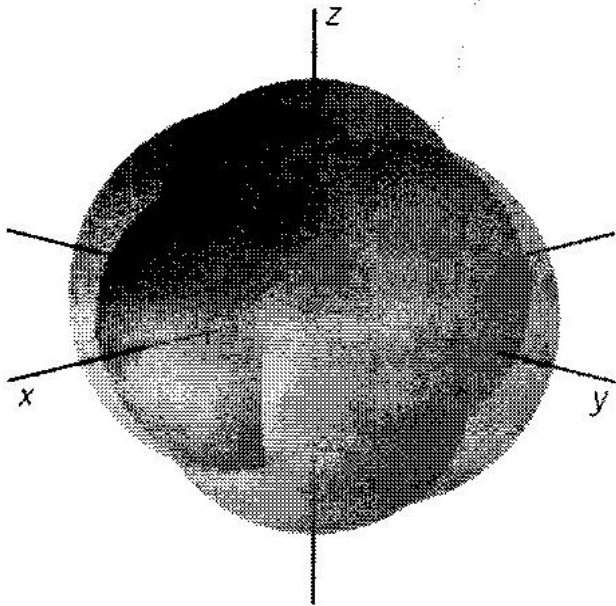
Orbitais Híbridos para Moléculas e Íons com Geometria Linear dos Pares de Elétrons



1 orbital s + 1 orbital p \rightarrow 2 orbitais híbridos sp

Se o orbital p_y for usado, então os orbitais sp estão orientados ao longo do eixo y .

Os orbitais p_x e p_z são perpendiculares a esses orbitais.



Fonte: KOTZ, 2005.

LIGAÇÕES MÚLTIPLAS

De acordo com a **Teoria da Ligação de Valência**:

- ✚ **Ligação Dupla:** requer dois conjuntos de orbitais sobrepostos e dois pares de elétrons.
- ✚ **Ligação Tripla:** requer três conjuntos de orbitais atômicos e três pares de elétrons.

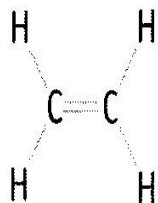
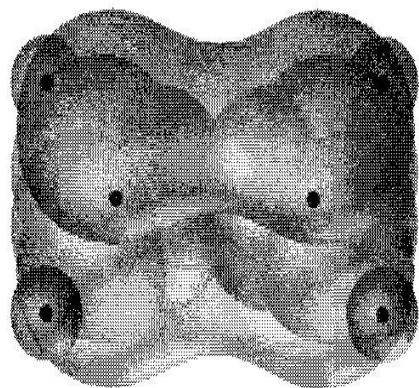
LIGAÇÕES MÚLTIPLAS

- ✚ Uma **ligação dupla** sempre consiste em **uma** ligação sigma (σ) e **uma** ligação pi (π).
- ✚ Uma **ligação tripla** sempre consiste em **uma** ligação sigma (σ) e duas ligações pi (π).
- ✚ Uma **ligação** π pode se formar ***somente*** se restarem orbitais p não hibridizados nos átomos ligados.

LIGAÇÕES MÚLTIPLAS

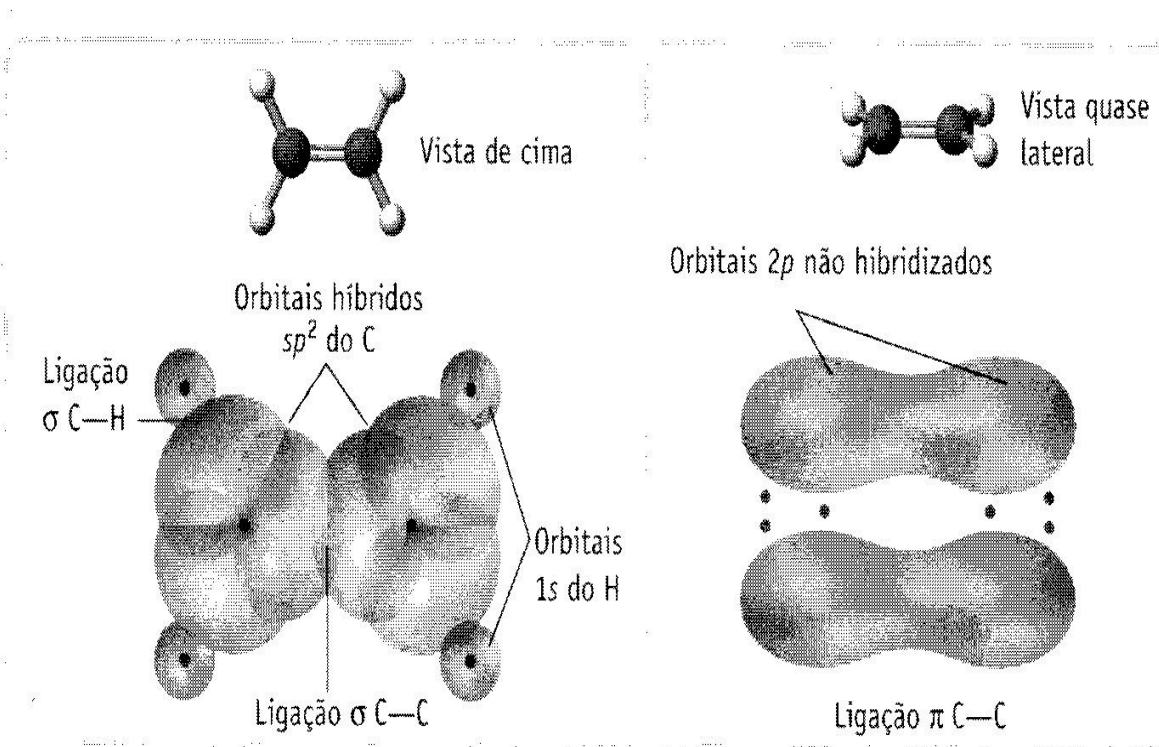
- ✚ Se uma estrutura de Lewis mostrar ligações múltiplas, os átomos envolvidos devem, conseqüentemente, apresentar hibridização sp^2 ou sp . Somente dessa forma haverá orbitais p não hibridizados disponíveis para formar uma *ligação* π .

Modelo da Ligação de Valência para o Etileno, C_2H_4



(a) Estrutura de Lewis e as ligações no etileno, C_2H_4 .

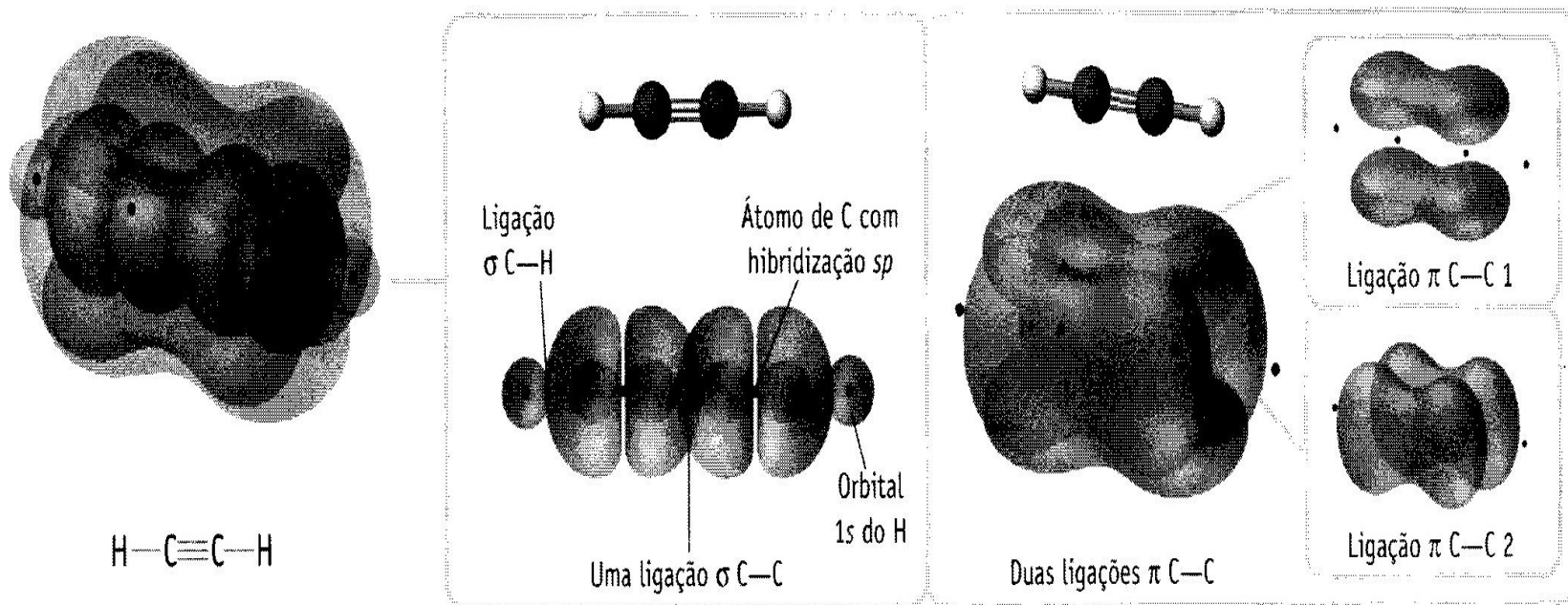
Fonte: KOTZ, 2005.



(b) As ligações σ C—H são formadas pela sobreposição dos orbitais híbridos sp^2 dos átomos de C com orbitais 1s dos átomos de H. A ligação σ entre os átomos de C surge da sobreposição de orbitais sp^2 .

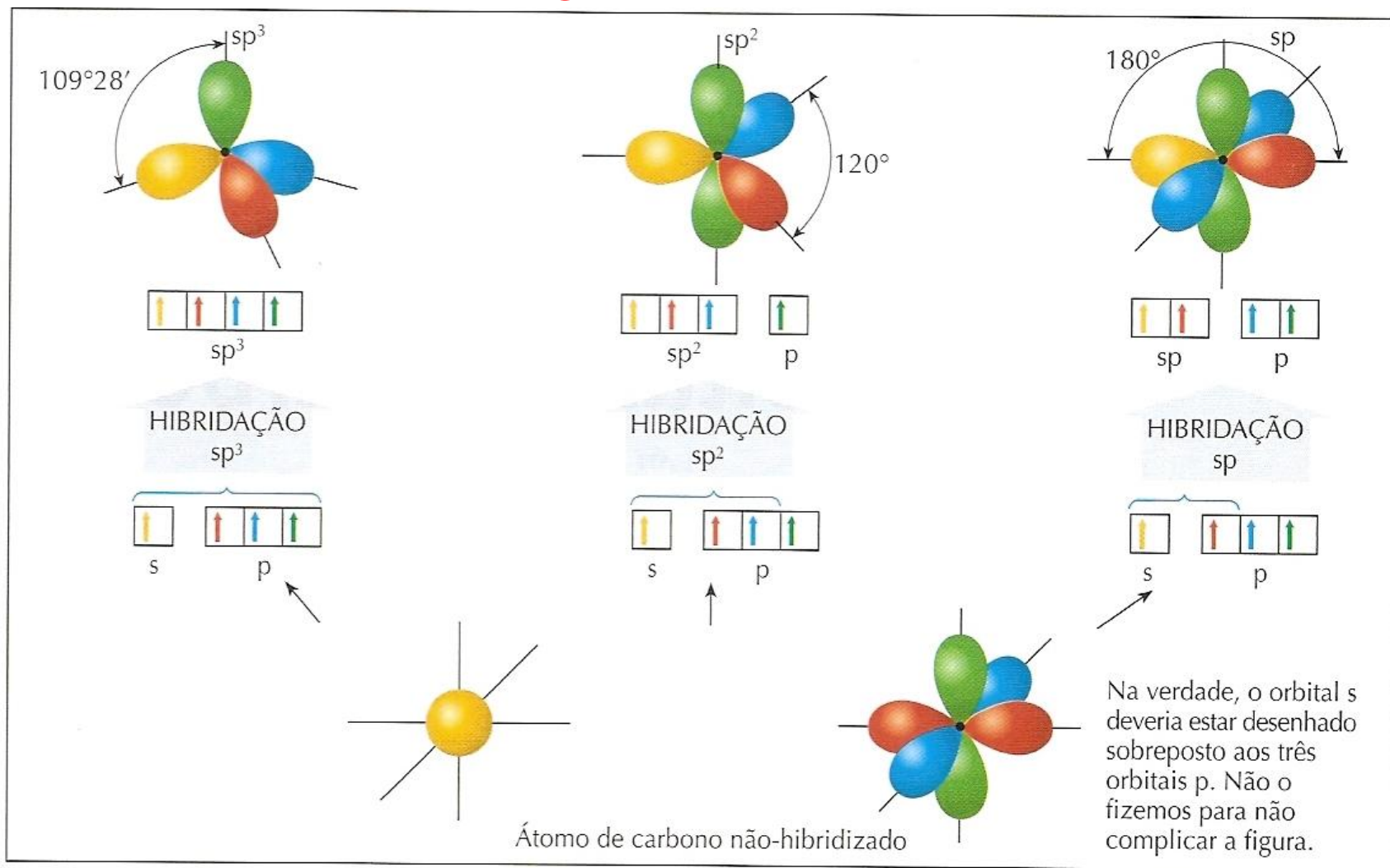
(c) A ligação π carbono-carbono é formada pela sobreposição dos orbitais 2p não hibridizados de cada átomo. Observe a ausência de densidade eletrônica ao longo do eixo da ligação C—C.

Modelo da Ligação de Valência para o Acetileno, C_2H_2



Fonte: KOTZ, 2005.

Hibridizações do Carbono



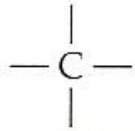
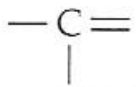
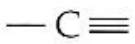
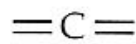
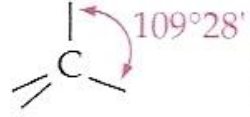
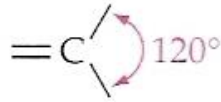
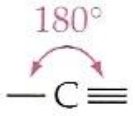
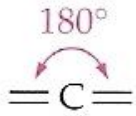
Fonte: PERUZZO, 2006.

Geometria dos Átomos de Carbono

- MOLÉCULAS QUE CONTÉM APENAS UM ÁTOMO DE CARBONO PODEM SER: **LINEARES**, (ex.: CO_2), **TRIGONAIS** (ex.: CH_2O) OU **TETRAÉDRICAS** (ex.: CH_4).
- EM MOLÉCULAS MAIORES, NÃO SE COSTUMA FALAR EM GEOMETRIA DA MOLÉCULA, MAS EM **GEOMETRIA DOS CARBONOS**.

Geometria dos Átomos de Carbono

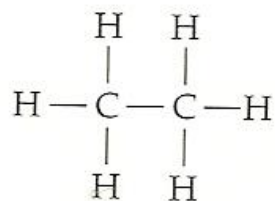
TABELA 1: Geometrias possíveis para o átomo de carbono.

Na fórmula estrutural plana				
Real geometria	 Carbono saturado é tetraédrico	 Carbono insaturado com uma ligação dupla é trigonal plano	 Carbono insaturado com uma ligação tripla é linear	 Carbono insaturado com duas ligações duplas é linear

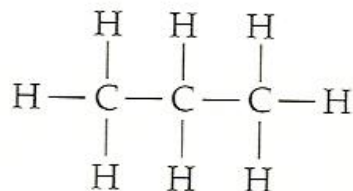
Fonte: PERUZZO, 2006.

Geometria dos Átomos de Carbono

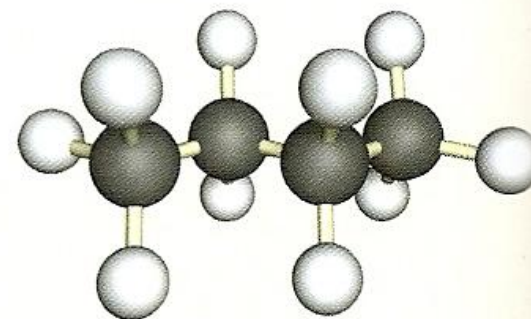
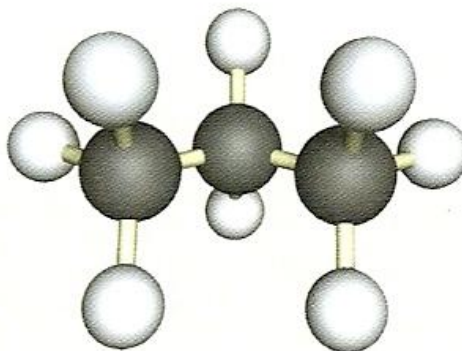
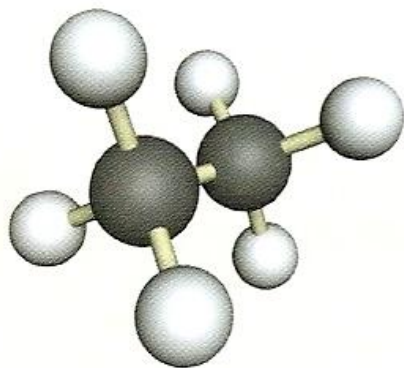
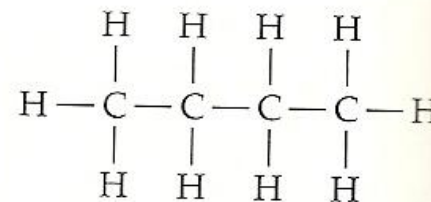
EXEMPLOS:



Carbonos
tetraédricos



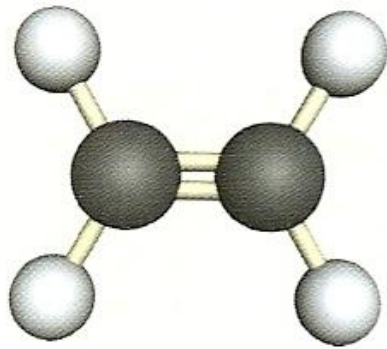
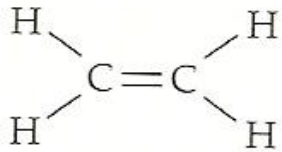
Carbonos
tetraédricos



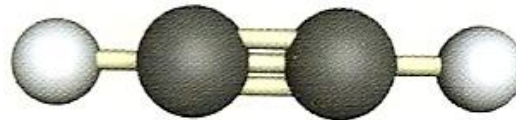
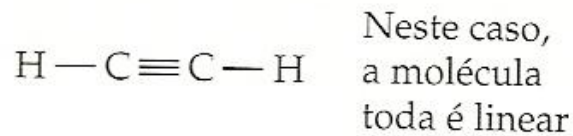
Fonte: PERUZZO, 2006.

Geometria dos Átomos de Carbono

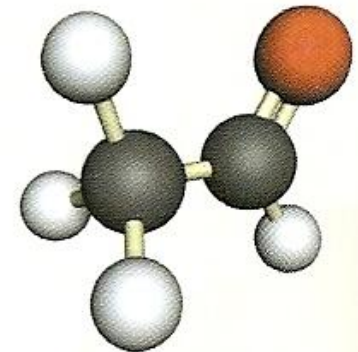
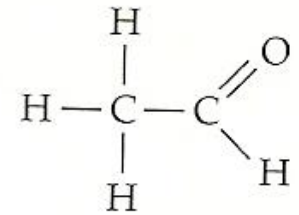
EXEMPLOS:



Carbonos
trigonais planos



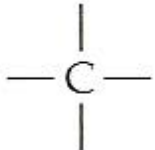
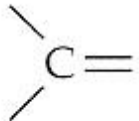


Carbonos
lineares



Um carbono tetraédrico
e um trigonal plano

Fonte: PERUZZO, 2006.

Geometria dos Átomos de Carbono

Ligações feitas pelo carbono	Hibridação	Geometria	Ângulo entre as ligações
	sp^3	Tetraédrica	$109^{\circ}28'$
	sp^2	Trigonal plana	120°
	sp	Linear	180°
	sp	Linear	180°

Fonte: PERUZZO, 2006.

Referências

BARBOSA, L. C. de. **Introdução à Química Orgânica**. São Paulo: Prentice Hall, 2004.

KOTZ, J. C.; TREICHEL Jr., P. M. **Química Geral 1 e Reações Químicas**. 5. ed. São Paulo:Pioneira Thomson Learning, 2005.

PERUZZO, F. M.; CANTO, E. L. do. **Química na Abordagem do Cotidiano**. 4. ed. São Paulo:Moderna, 2006. v. 3, Química Orgânica.