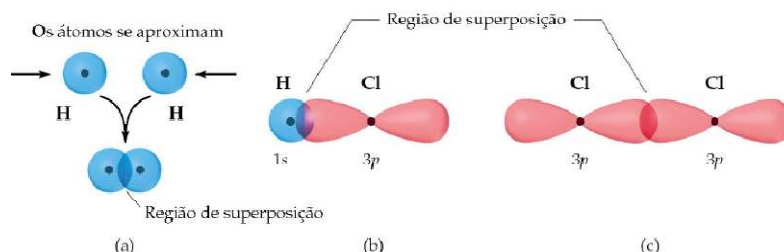


Teoria da Ligação de Valência

As estruturas de Lewis e o modelo RPENV não explicam porque uma **ligação química** se forma. Para uma completa interpretação das ligações covalentes devemos considerar a forma em termos da mecânica quântica, e para isso consideramos os orbitais envolvidos nas ligações. Uma ligação covalente se forma quando os orbitais nos átomos (orbitais atômicos) se superpõem, sendo que nessa superposição de orbitais existem dois elétrons de spins contrários. Em (a) na formação da molécula H_2 temos a superposição de dois orbitais atômicos “s”, em (b) na formação da molécula HCl temos a superposição de um orbital “s” do átomo de hidrogênio e um orbital “p” do cloro, na formação da molécula Cl_2 temos a superposição de dois orbitais “p”.

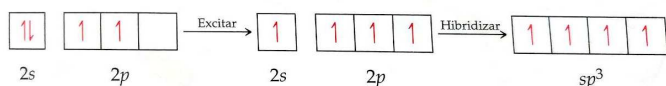


Hibridização

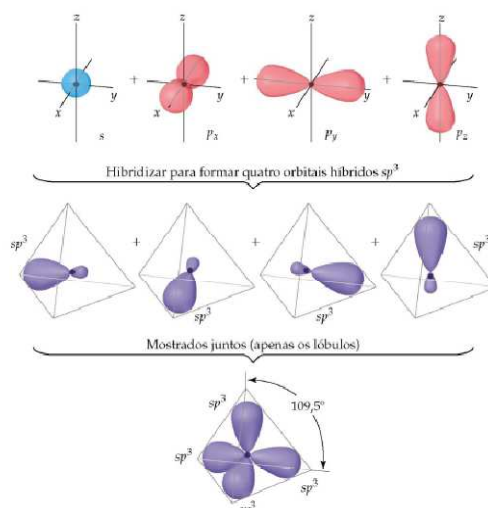
Os orbitais atômicos podem se misturar ou se **hibridizar** para adotarem uma geometria adequada para a ligação, a hibridização requerida pelo átomo central é determinada pelo arranjo. Devemos lembrar que o número de orbitais híbridos deve ser igual ao número de orbitais atômicos misturados.

Exemplo:

A molécula CH_4 possui quatro domínios eletrônicos, a configuração eletrônica do átomo central (C) é $2s^2 2p^2$, concluímos que os orbitais atômicos não são adequados para descreverem os orbitais na molécula, pois um dos 4 orbitais da camada de valência já possui 2 elétrons com spins contrários, outro ponto é a geometria dos orbitais atômicos, que não satisfaz o arranjo (tetraédrico) para a molécula.



A primeira etapa do processo é a excitação e inversão do spin de um dos elétrons 2s para o subnível 2p, esse processo é endotérmico, porém vai ao sentido da formação da ligação química, que é um processo exotérmico. Posteriormente, os orbitais atômicos, “s” e “p”, se misturam formando quatro orbitais híbridos sp^3 .



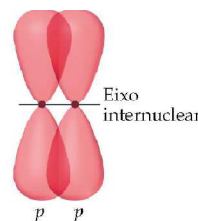
Resumo dos orbitais híbridos para os orbitais s e p.

TABELA 9.4 Distribuições geométricas características dos conjuntos de orbitais híbridos

Conjunto de orbitais atômicos	Conjunto de orbitais híbridos	Geometria	Exemplos
s, p	Dois sp	Linear 180°	$BeF_2, HgCl_2$
s, p, p	Três sp^2	Trigonal plana 120°	BF_3, SO_3
s, p, p, p	Quatro sp^3	Tetraédrica $109,5^\circ$	CH_4, NH_3, H_2O, NH_4^+

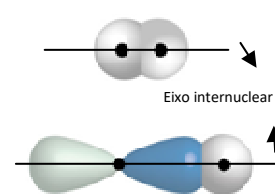
Nas situações em que não são usados todos os orbitais da camada de valência para hibridizar, os orbitais não usados são denominados de orbitais puros, e não sofrem nenhuma alteração em sua geometria. Esses orbitais puros podem ser empregados para formação de ligações múltiplas, através da superposição lateral.

Ligação pi (π)



Ligações π : a densidade eletrônica encontra-se acima e abaixo do plano dos núcleos.

Ligação sigma (σ)



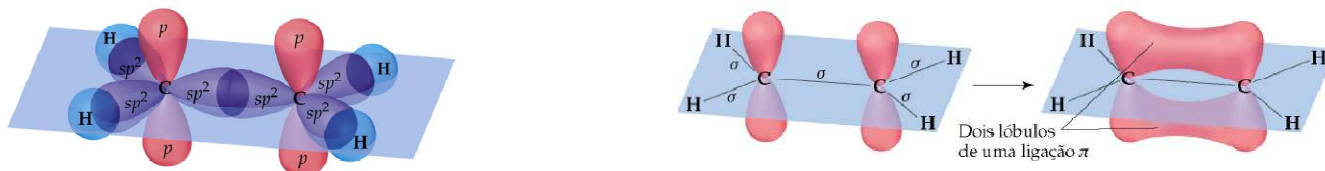
Ligações σ : a densidade eletrônica encontra-se no eixo entre os núcleos.

Ligações Múltiplas

Todas as ligações simples são ligações σ , ou seja, a densidade eletrônica encontra-se no eixo entre os núcleos e são obtidas pela superposição frontal dos orbitais. Como visto anteriormente podemos ter uma superposição lateral dos orbitais (ligação π), por exemplo, uma ligação dupla consiste de uma ligação σ e de uma ligação π , uma ligação tripla tem uma ligação σ e duas ligações π .

Exemplo 1:

O eteno, C_2H_4 tem: uma ligação σ e uma ligação π ; ambos os átomos de C estão hibridizados sp^2 ; ambos os átomos de C possuem arranjos e geometrias moleculares trigonais planos.

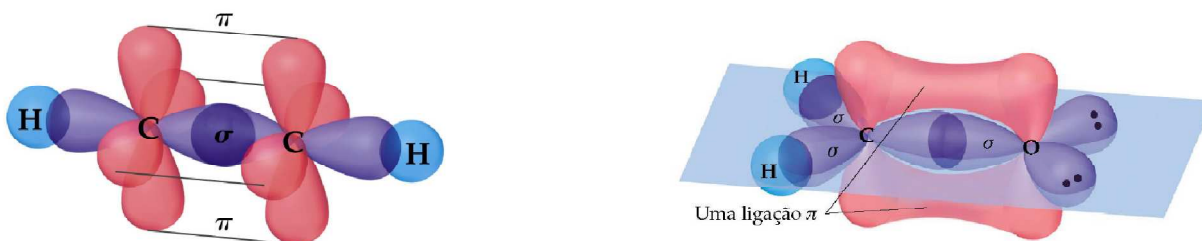


As ligações σ são obtidas: pela superposição frontal de dois orbitais híbridos sp^2 dos carbonos e pela pela superposição frontal de um um orbital sp^2 do carbono e um orbital s do hidrogênio.

A ligação π é obtida: pela superposição lateral de dois orbitais “p” puros (não-hibridizados) de cada carbono.

Exemplo 2:

No etino, C_2H_2 o arranjo de cada C é linear, conseqüentemente, os átomos de C são hibridizados sp e há dois orbitais p não-hibridizados.



As ligações σ são obtidas: pela superposição frontal de dois orbitais híbridos sp dos carbonos e pela pela superposição frontal de um um orbital sp^2 do carbono e um orbital s do hidrogênio.

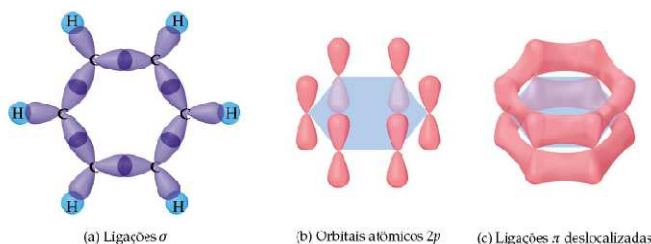
As ligações π são obtidas: pela superposição lateral dos orbitais “p” puros (não-hibridizados) de cada carbono, é formada uma ligação π que está acima e abaixo do plano dos núcleos e uma ligação π que está à frente e atrás do plano dos núcleos.

Ligações π deslocalizadas

Até agora, todas as ligações encontradas estão localizadas entre os dois núcleos atômicos, mas existem casos em que os elétrons π são compartilhados por mais átomos da molécula, como no benzeno.

Exemplo:

No benzeno existem 6 ligações σ C-C, 6 ligações σ C-H, cada átomo de C é hibridizado sp^2 e existem 6 orbitais p não-hibridizados em cada átomo de C. Portanto, há duas opções para as três ligações π , localizadas entre os átomos de C ou deslocalizadas acima de todo o anel (neste caso, os elétrons π são compartilhados por todos os seis átomos de C). Experimentalmente, todas as ligações C-C têm o mesmo comprimento no benzeno, conseqüentemente, todas as ligações C-C são do mesmo tipo (lembre-se de que as ligações simples são mais longas do que as ligações duplas), portanto, uma estrutura de ressonância com a densidade π deslocalizada sobre o anel representaria melhor a molécula de benzeno.



Referências

Esse resumo baseia-se no material bibliográfico do seguinte livro: Brown, T.L.; Lemay, H.E.; Bursten, B.E. Química - A Ciência Central. Prentice Hall. 9ª Ed. 2005.