

# **FCAV/UNESP**

**DISCIPLINA:** Química Orgânica

**ASSUNTO:** Teoria da Ligação de Valência e Hibridização de Orbitais

**DOCENTE:** Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. 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 $F_2$

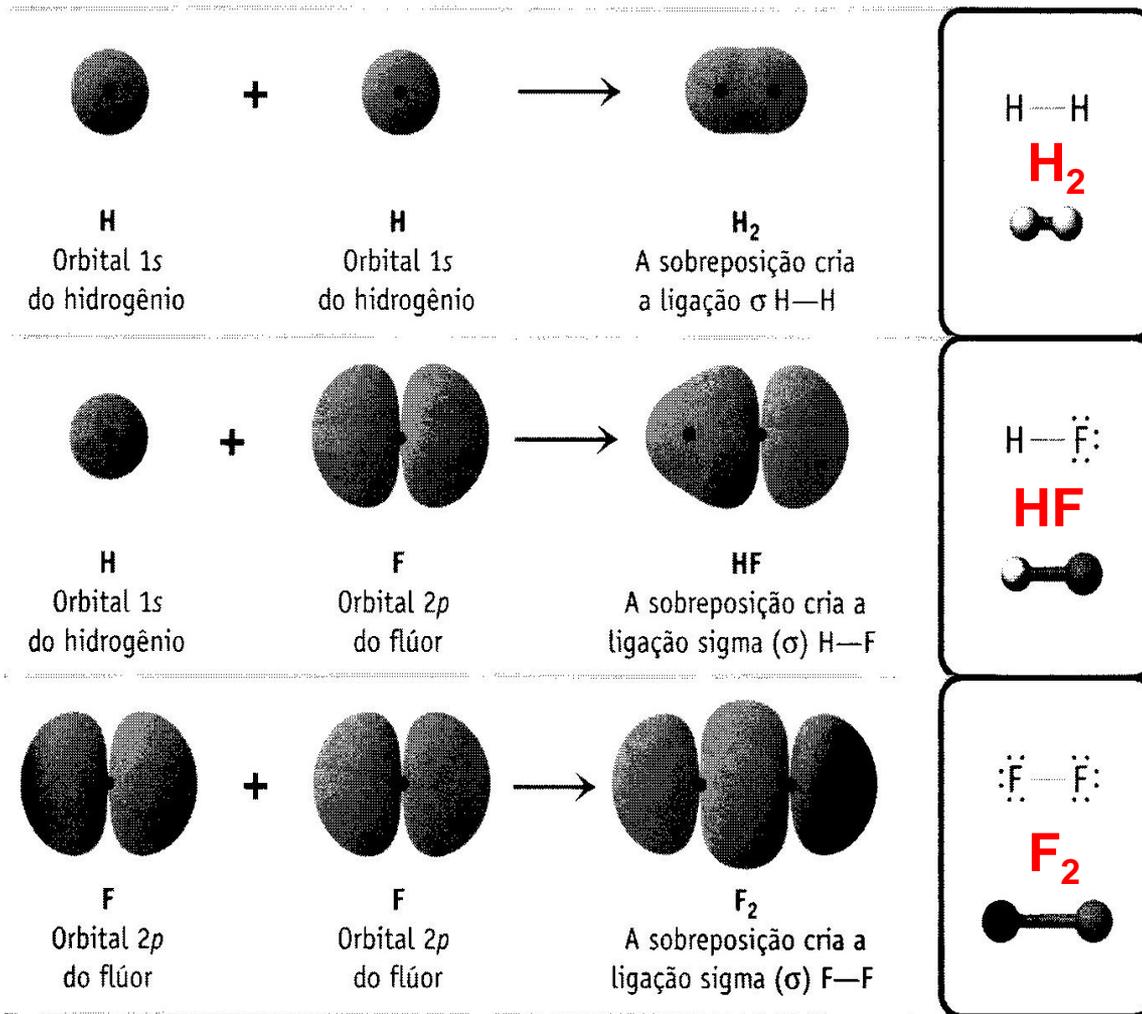


Figura 10.2 Formação da ligação covalente em  $H_2$ , HF e  $F_2$ .

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

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

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

Fonte: KOTZ, 2005.

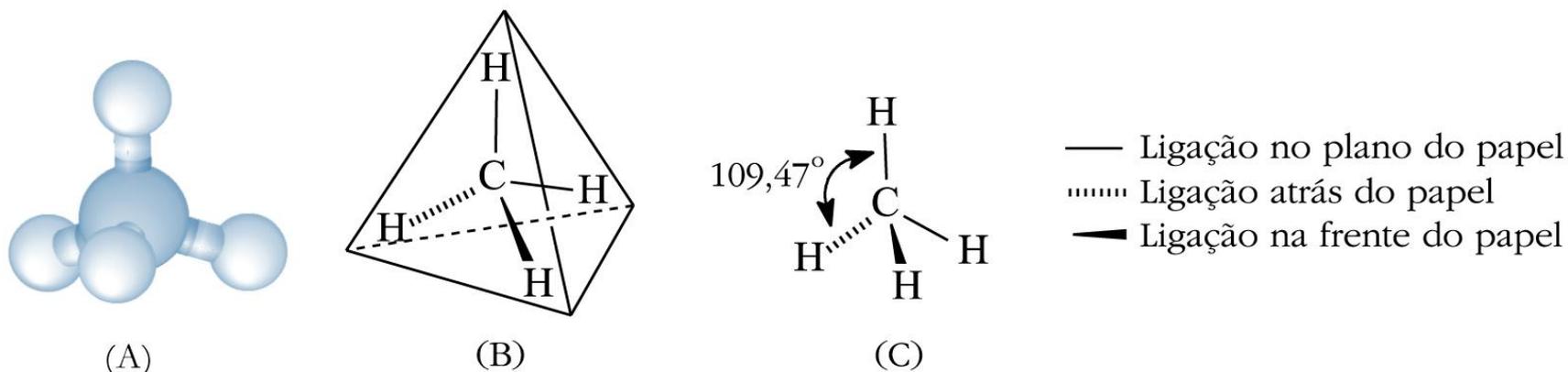
# Em resumo, os pontos principais da abordagem da ligação, segundo a Teoria Ligação de Valência são:

- + 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  $\text{CH}_4$  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 $\text{CH}_4$ prevista pela Teoria da RPECV

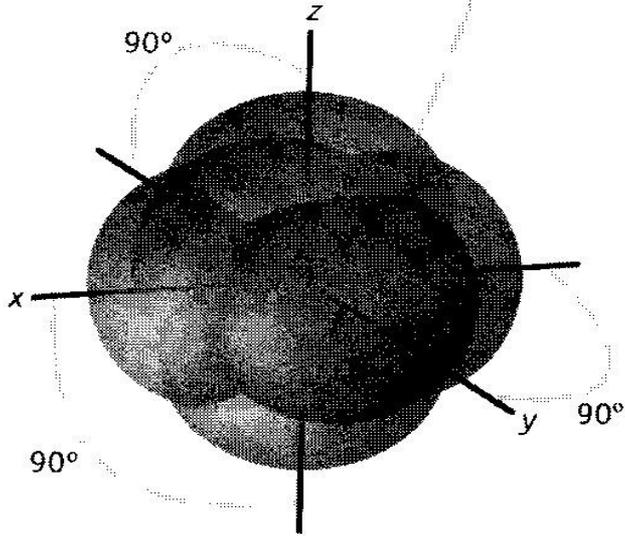
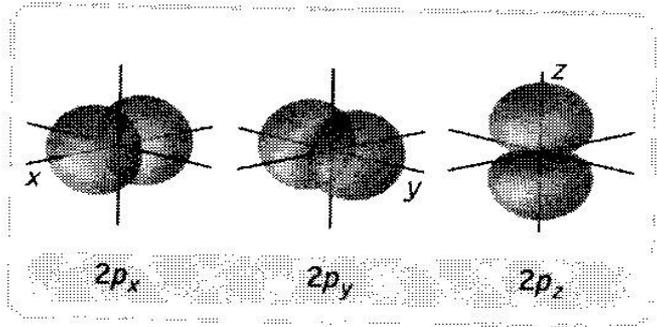
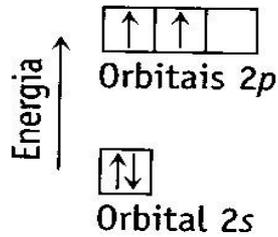


**FIGURA 1.6**

Representações da estrutura tridimensional do  $\text{CH}_4$ . 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  $90^\circ$  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

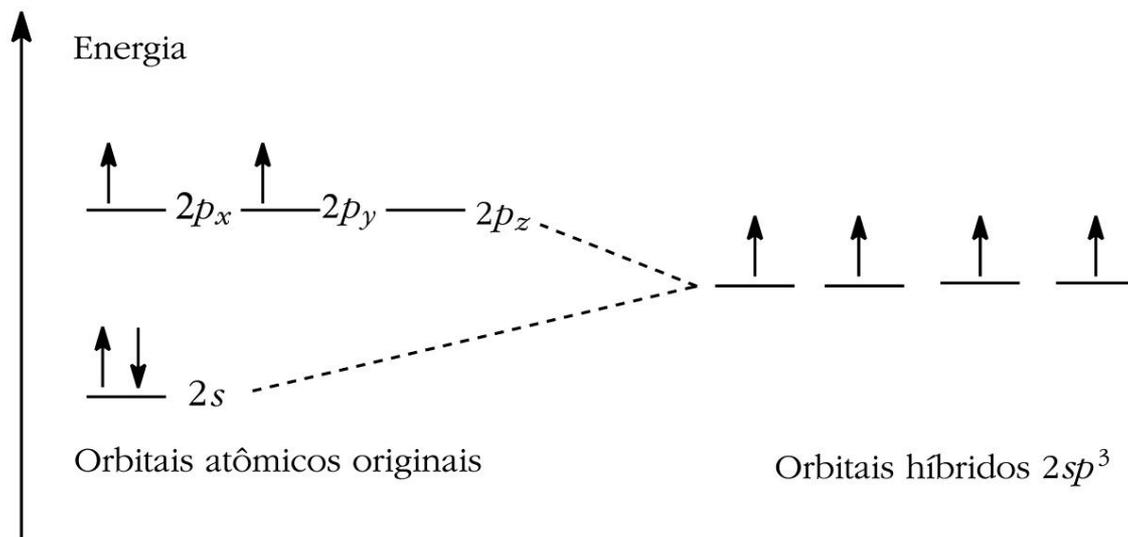
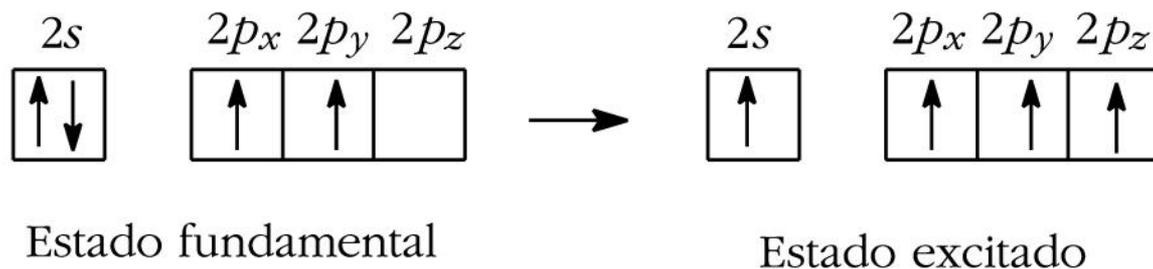
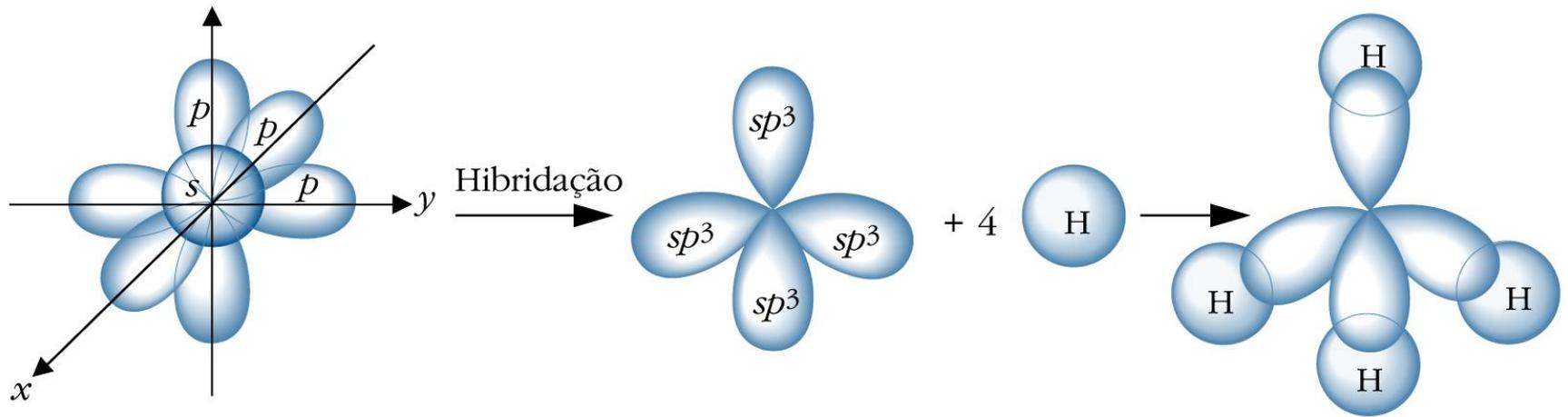


FIGURA 1.3

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  $180^\circ$ , 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  $120^\circ$ , 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, CH<sub>4</sub>

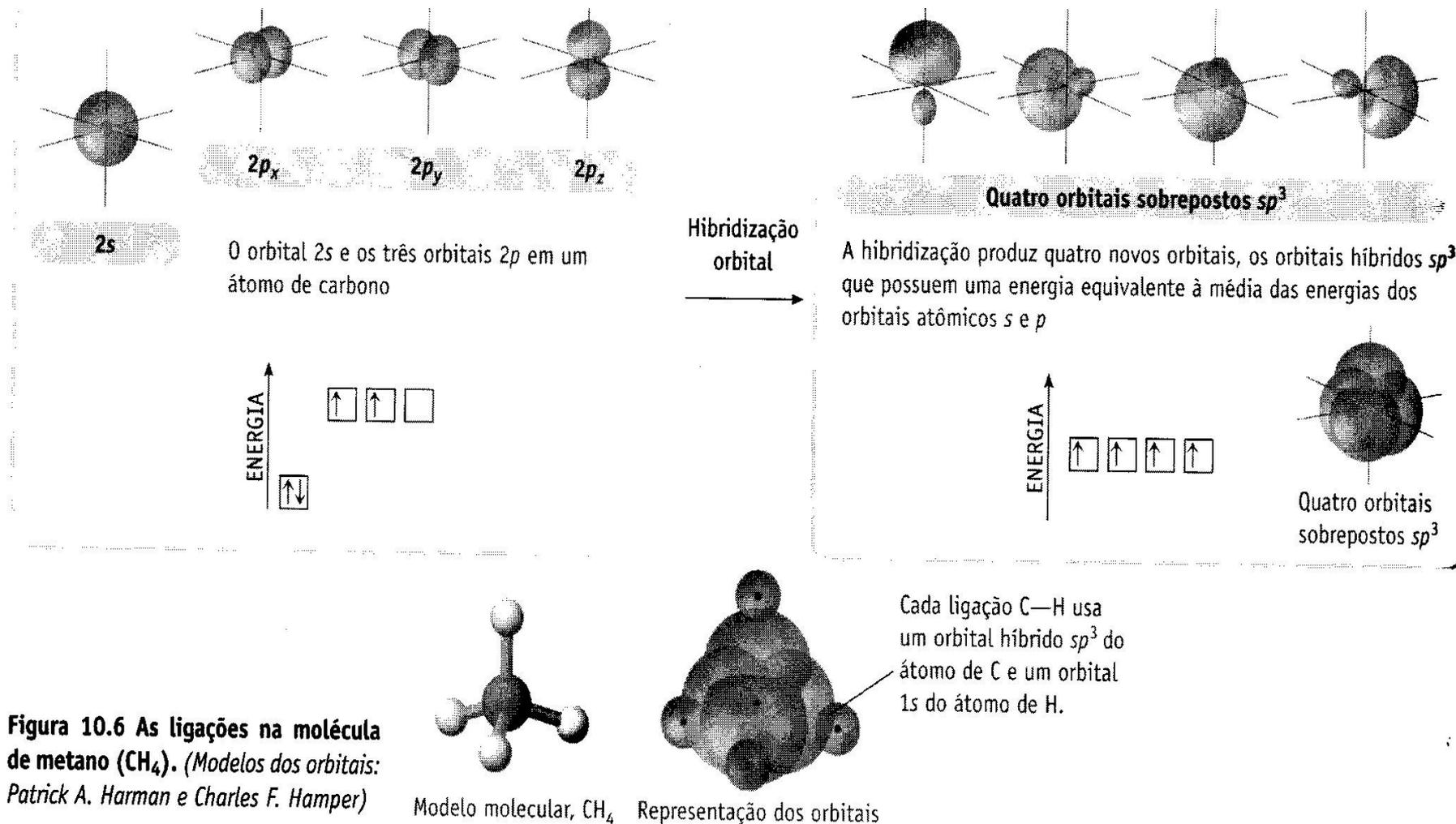
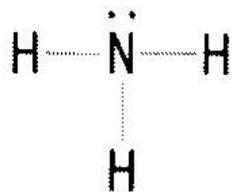


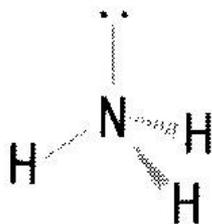
Figura 10.6 As ligações na molécula de metano (CH<sub>4</sub>). (Modelos dos orbitais: Patrick A. Harman e Charles F. Hamper)

Fonte: KOTZ, 2005.

# Teoria da Ligação de Valência para a Amônia, NH<sub>3</sub>

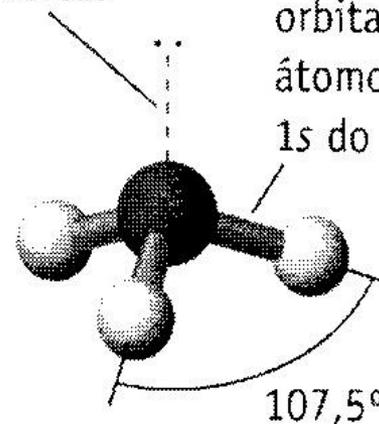


Estrutura de Lewis



Geometria dos pares de elétrons

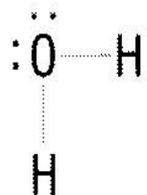
O par isolado do átomo de N usa um orbital híbrido  $sp^3$ .



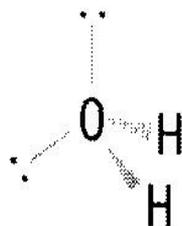
A ligação N—H é formada pela sobreposição entre um orbital híbrido  $sp^3$  do átomo de N e o orbital  $1s$  do átomo de H.

Modelo molecular

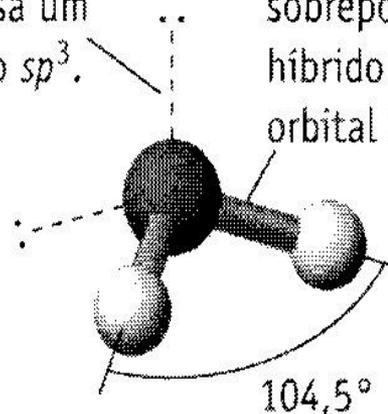
# Teoria da Ligação de Valência para a Água, H<sub>2</sub>O



Estrutura de Lewis



Geometria dos pares de elétrons



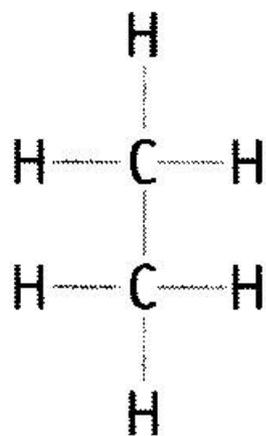
Modelo molecular

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

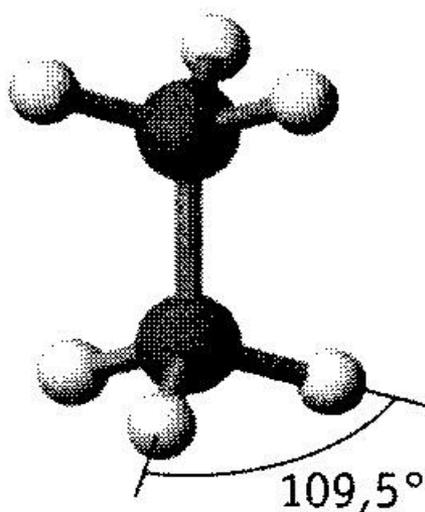
A ligação O—H é formada pela sobreposição entre o orbital híbrido  $sp^3$  do átomo de O e o orbital  $1s$  do átomo de H.

# Teoria da Ligação de Valência para o Etano, $C_2H_6$

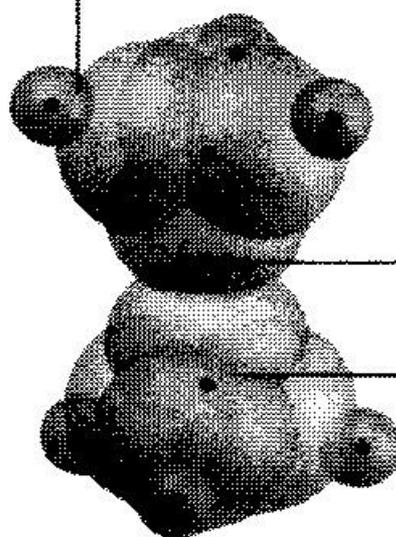
A ligação C—H é formada pela sobreposição entre o orbital híbrido  $sp^3$  do átomo de C e o orbital  $1s$  do átomo de H.



Estrutura de Lewis



Modelo molecular

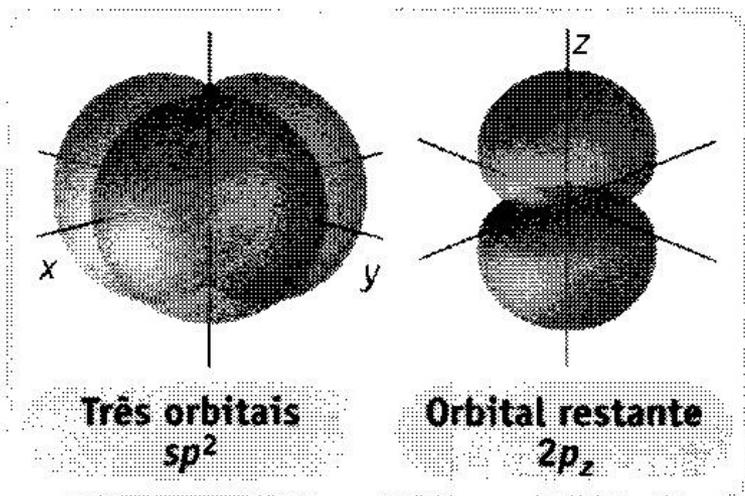


Representação dos orbitais

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

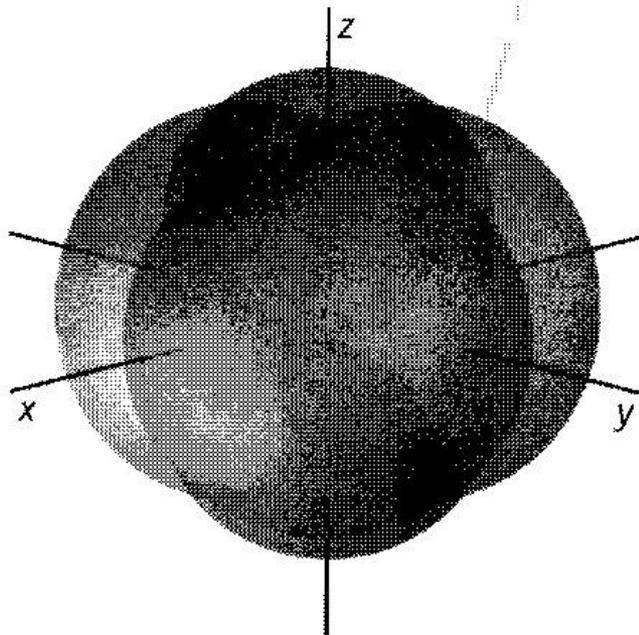
Átomo de carbono com hibridização  $sp^3$ .

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



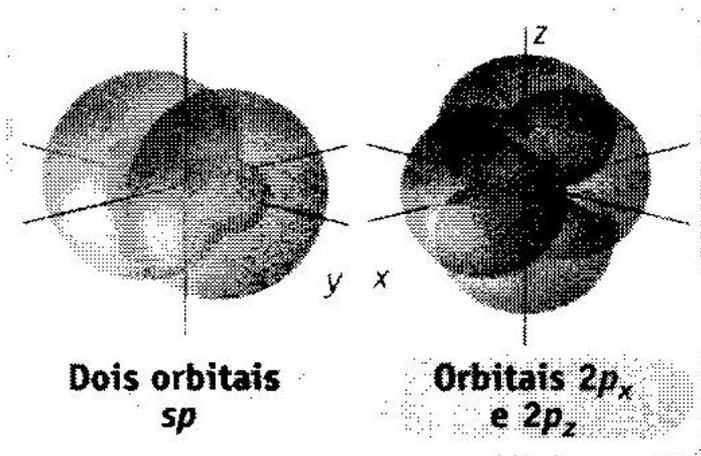
**1 orbital  $s$  + 2 orbitais  $p \rightarrow 3$  orbitais híbridos  $sp^2$**

**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  $sp^2$ .**

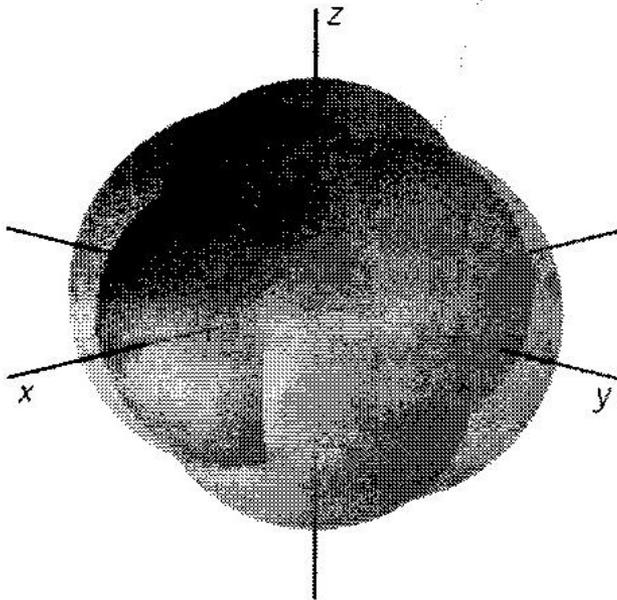
# Orbitais Híbridos para Moléculas e Íons com Geometria Linear dos Pares de Elétron



**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.

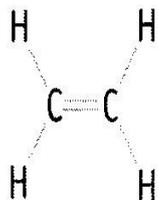
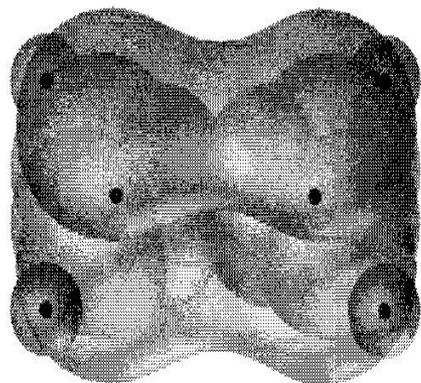
# LIGAÇÕES MÚLTIPLAS

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

# LIGAÇÕES MÚLTIPLAS

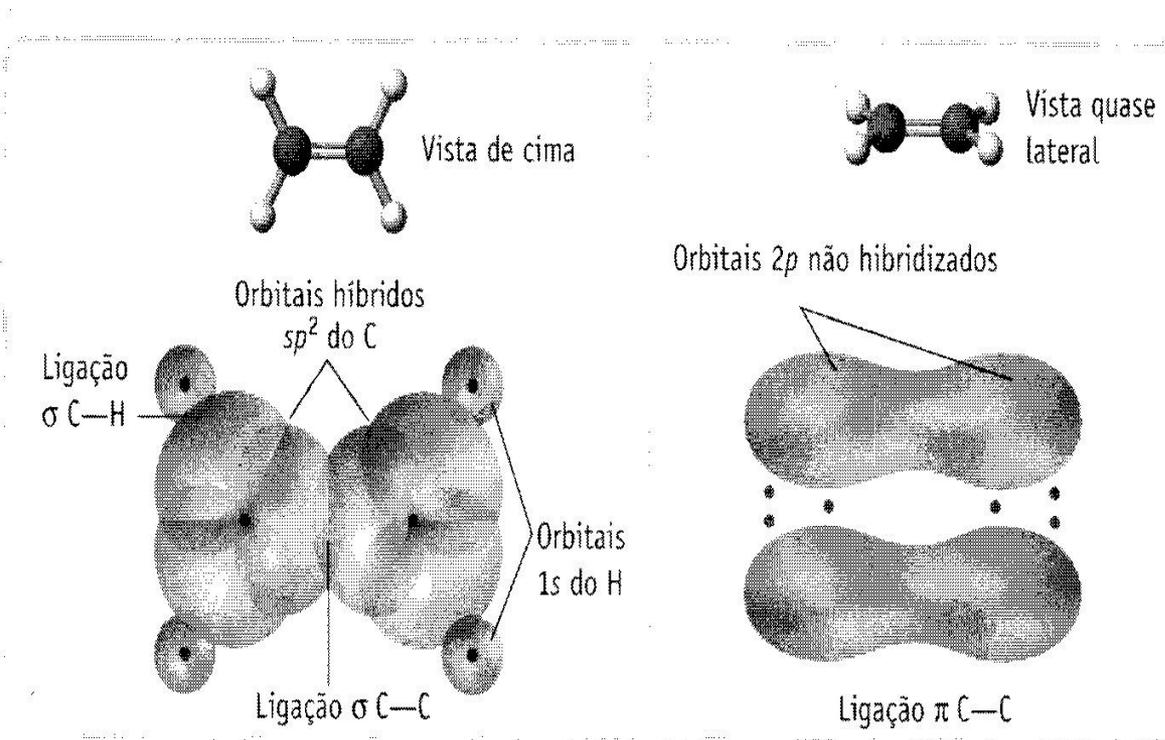
- ✚ Se uma estrutura de Lewis mostrar ligações múltiplas, os átomos envolvidos devem, conseqüentemente, apresentar hibridização  $sp^2$  ou  $sp$ . Somente dessa forma haverá orbitais  $p$  não hibridizados disponíveis para formar uma *ligação*  $\pi$ .

# Modelo da Ligação de Valência para o Etileno, $C_2H_4$



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

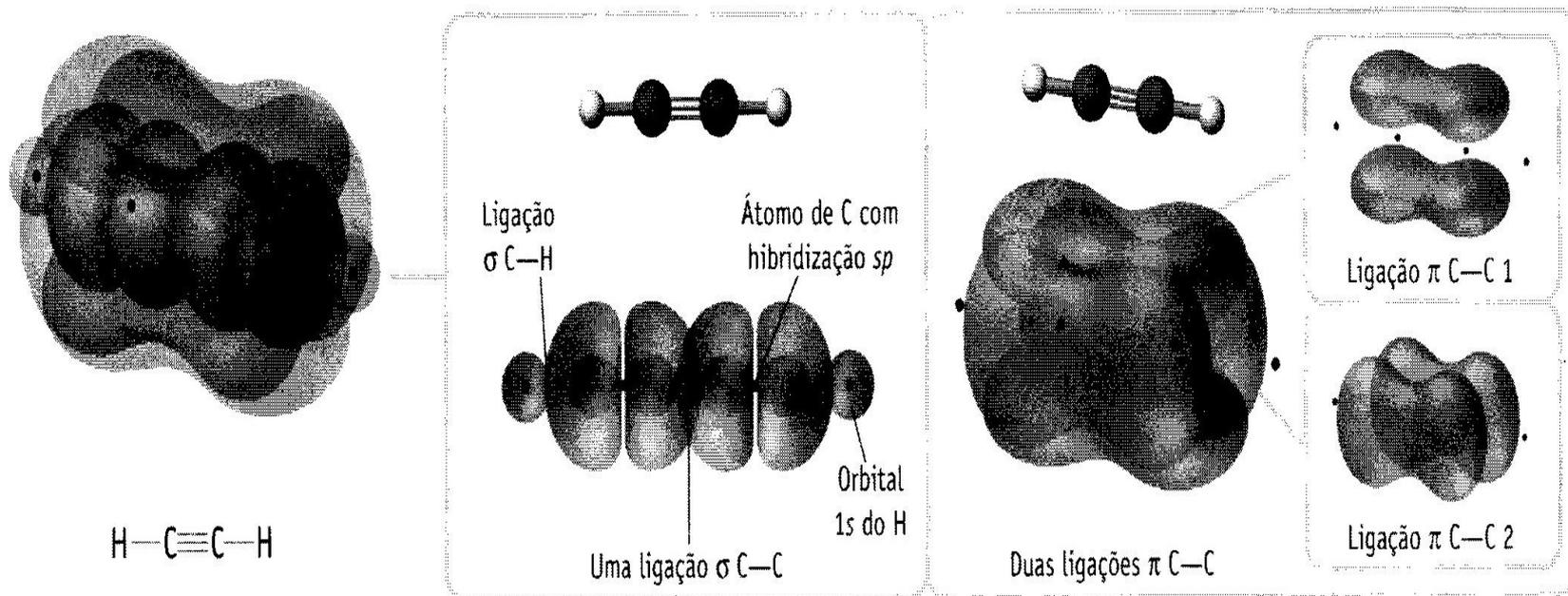
Fonte: KOTZ, 2005.



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

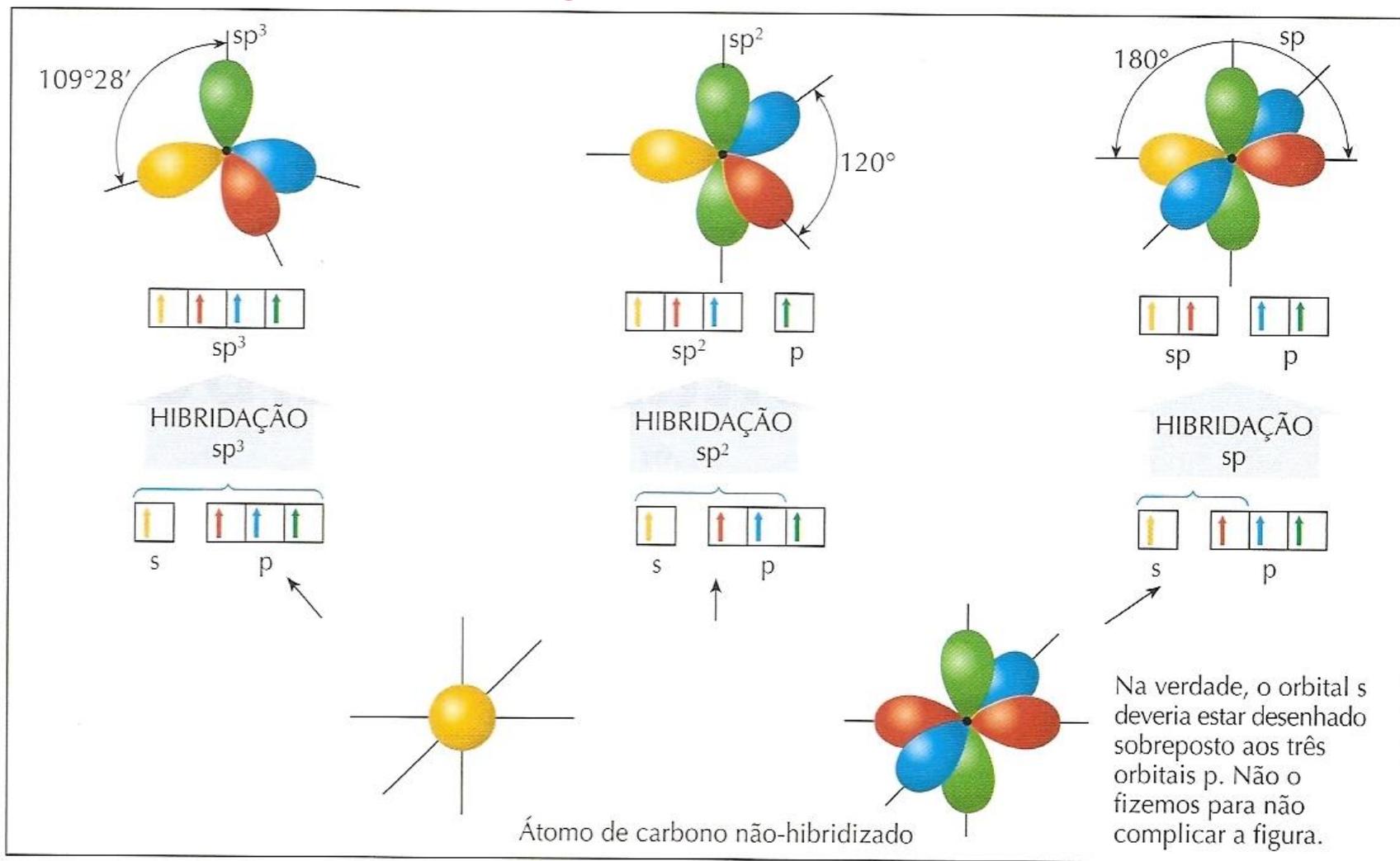
(c) A ligação  $\pi$  carbono-carbono é formada pela sobreposição dos orbitais 2p não hibridizados de cada átomo. Observe a ausência de densidade eletrônica ao longo do eixo da ligação C—C.

# Modelo da Ligação de Valência para o Acetileno, $C_2H_2$



Fonte: KOTZ, 2005.

# Hibridizações do Carbono



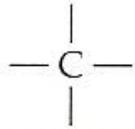
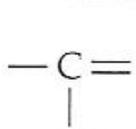
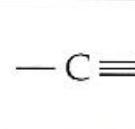
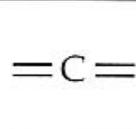
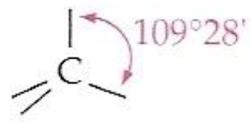
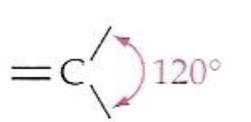
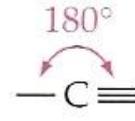
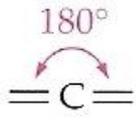
Fonte: PERUZZO, 2006.

# Geometria dos Átomos de Carbono

- MOLÉCULAS QUE CONTÉM APENAS UM ÁTOMO DE CARBONO PODEM SER: **LINEARES**, (ex.:  $\text{CO}_2$ ), **TRIGONAIS** (ex.:  $\text{CH}_2\text{O}$ ) OU **TETRAÉDRICAS** (ex.:  $\text{CH}_4$ ).
- EM MOLÉCULAS MAIORES, NÃO SE COSTUMA FALAR EM GEOMETRIA DA MOLÉCULA, MAS EM **GEOMETRIA DOS CARBONOS**.

# Geometria dos Átomos de Carbono

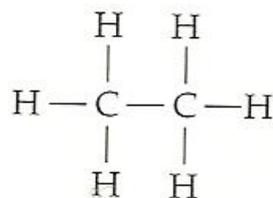
**TABELA 1:** Geometrias possíveis para o átomo de carbono.

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

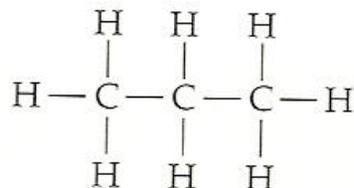
**Fonte:** PERUZZO, 2006.

# Geometria dos Átomos de Carbono

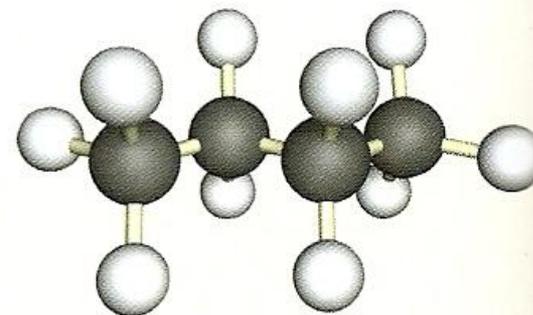
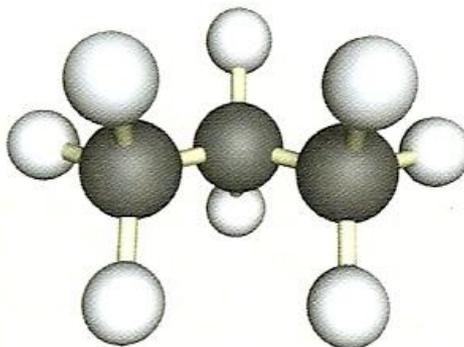
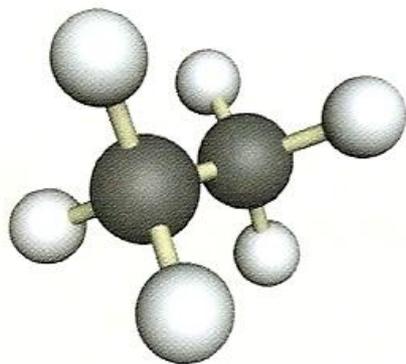
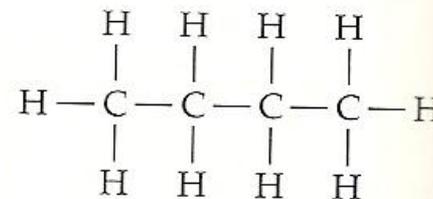
## EXEMPLOS:



Carbonos tetraédricos



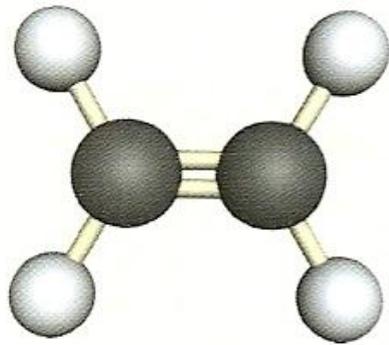
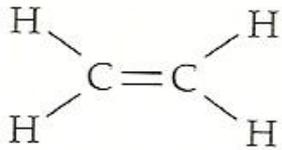
Carbonos tetraédricos



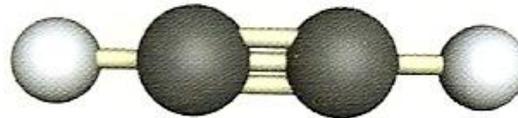
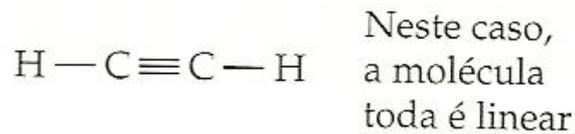
Fonte: PERUZZO, 2006.

# Geometria dos Átomos de Carbono

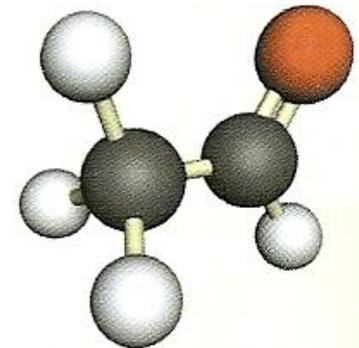
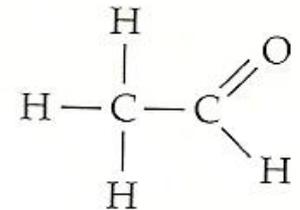
## EXEMPLOS:



Carbonos  
trigonais planos



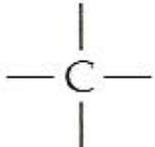
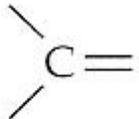
Carbonos  
lineares



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	$120^{\circ}$
$-C \equiv$	$sp$	Linear	$180^{\circ}$
$=C =$	$sp$	Linear	$180^{\circ}$

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.