

Capítulo 10

Ligação Química II: Geometria Molecular e Hibridação de Orbitais Atômicas

- Geometria Molecular
- Momentos Dipolares
- Teoria da Ligação de Valência
- Hibridação de Orbitais Atômicas
- Hibridação em Moléculas com Ligações Duplas e Triplas
- Teoria das Orbitais Moleculares
- Configurações das Orbitais Moleculares
- Orbitais Moleculares Deslocalizadas

Cópia baseada na apresentação fornecida pelo editor e não dispensa a consulta do livro "QUÍMICA GERAL", Chang, McGraw-Hill

Modelo de Repulsão dos Pares Electrónicos da Camada de Valência (RPECV)

Permite-nos prever a geometria da molécula a partir da repulsão electrostática entre pares de electrões (ligados e isolados).

Classe	N.º de átomos ligados ao átomo central	N.º de pares isolados no átomo central	Disposição pares de electrões	Geometria molecular
AB ₂	2	0	linear 180° : A : 180°	linear 180° B A B

2 átomos ligados ao átomo central
0 pares isolados no átomo central

10.1

Classe	N.º de átomos ligados ao átomo central	N.º de pares isolados no átomo central	Disposição pares de electrões	Geometria molecular
AB ₂	2	0	linear	linear
AB ₃	3	0	triangular plana 120°	triangular plana

Trifluoreto de Boro (BF₃)

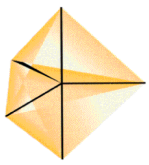
10.1

Classe	N.º de átomos ligados ao átomo central	N.º de pares isolados no átomo central	Disposição pares de electrões	Geometria molecular
AB ₂	3	0	linear	linear
AB ₃	2	0	triangular plana	triangular plana
AB ₄	4	0	tetraédrica 109.5°	tetraédrica

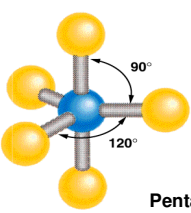
Metano (CH₄)

10.1

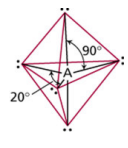
Classe	N.º de átomos ligados ao átomo central	N.º de pares isolados no átomo central	Disposição pares de electrões	Geometria molecular
AB ₂	3	0	linear	linear
AB ₃	2	0	triangular plana	triangular plana
AB ₄	4	0	tetraédrica	tetraédrica
AB ₅	5	0	bipiramidal trigonal	bipiramidal trigonal

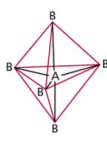


Trigonal bipyramidal




Pentacloreto de enxofre PCl₅



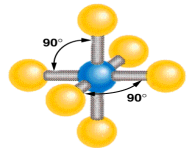


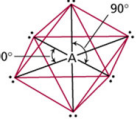
10.1

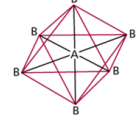
Classe	N.º de átomos ligados ao átomo central	N.º de pares isolados no átomo central	Disposição pares de electrões	Geometria molecular
AB ₂	2	0	linear	linear
AB ₃	3	0	triangular plana	triangular plana
AB ₄	4	0	tetraédrica	tetraédrica
AB ₅	5	0	bipiramidal trigonal	bipiramidal trigonal
AB ₆	6	0	octaédrica	octaédrica



Octahedral
















Hexafluoreto de enxofre (SF₆)

10.1

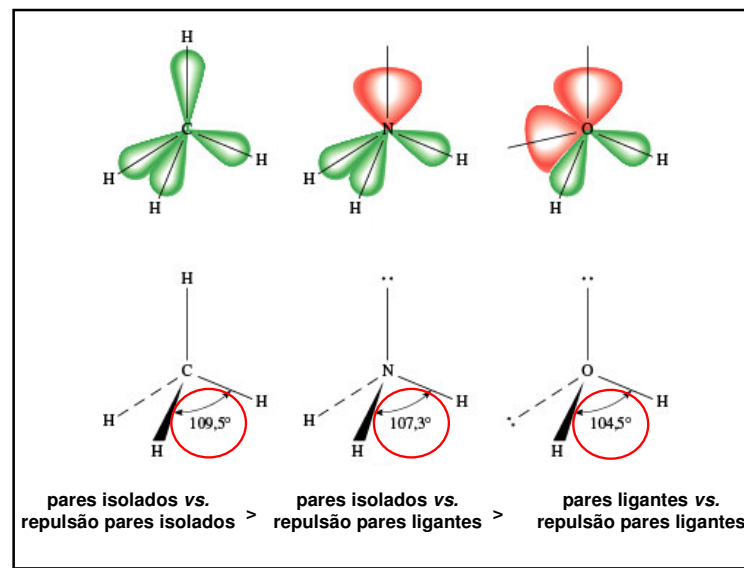
TABELA 10.1

Arranjo Espacial dos Pares de Electrões em Torno de um Átomo Central (A) numa Molécula e Geometria de Moléculas e Iões Simples em que o Átomo Central Não Possui Pares Isolados

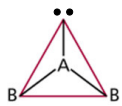
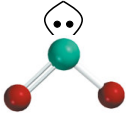
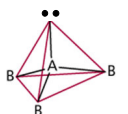
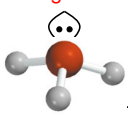
N.º de Pares de Electrões	Arranjo Espacial dos Pares de Electrões*	Geometria Molecular*	Exemplos
2	 Linear	B—A—B Linear	BeCl ₂ , HgCl ₂
3	 Triangular plana	 Triangular plana	BF ₃
4	 Tetraédrica	 Tetraédrica	CH ₄ , NH ₄ ⁺
5	 Bipiramidal trigonal	 Bipiramidal trigonal	PCl ₅
6	 Octaédrica	 Octaédrica	SF ₆

* As linhas a tracejado são utilizadas apenas para indicar as formas gerais; não representam ligações químicas.

10.1

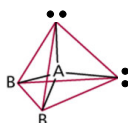


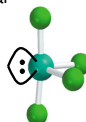


Classe	N.º de átomos ligados ao átomo central	N.º de pares isolados no átomo central	Disposição pares de electrões	Geometria molecular
AB ₃	3	0	triangular plana	triangular plana
AB ₂ E	2	1	triangular planar	angular
AB ₄	4	0	tetraédrica	tetraédrica
AB ₃ E	3	1	tetraédrica	piramidal trigonal

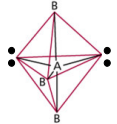
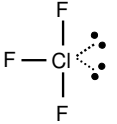
10.1

Classe	N.º de átomos ligados ao átomo central	N.º de pares isolados no átomo central	Disposição pares de electrões	Geometria molecular
AB ₄	4	0	tetraédrica	tetraédrica
AB ₃ E	3	1	tetraédrica	piramidal trigonal
AB ₂ E ₂	2	2	tetraédrica	angular
AB ₅	5	0	bipiramidal trigonal	bipiramidal trigonal
AB ₄ E	4	1	bipiramidal trigonal	tetraedro listorcido

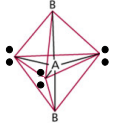

10.1

Classe	N.º de átomos ligados ao átomo central	N.º de pares isolados no átomo central	Disposição pares de electrões	Geometria molecular
AB ₅	5	0	bipiramidal trigonal	bipiramidal trigonal
AB ₄ E	4	1	bipiramidal trigonal	tetraedro distorcido
AB ₃ E ₂	3	2	bipiramidal trigonal	em forma de T

10.1

RPECV				
Classe	N.º de átomos ligados ao átomo central	N.º de pares isolados no átomo central	Disposição pares de electrões	Geometria molecular
AB ₅	5	0	bipiramidal trigonal	bipiramidal trigonal
AB ₄ E	4	1	bipiramidal trigonal	tetraedro
AB ₃ E ₂	3	2	bipiramidal trigonal	em forma de T
AB ₂ E ₃	2	3	bipiramidal trigonal	linear

10.1

Classe	N.º de átomos ligados ao átomo central	N.º de pares isolados no átomo central	Disposição pares de electrões	Geometria molecular
AB_6	6	0	octaédrica	octaédrica
AB_5E	5	1	octaédrica	pirâmide
AB_4E_2	4	2	octaédrica	quadrangular

10.1

TABELA 10.2 Geometria de Moléculas e Iões Simples em que o Átomo Central tem Um ou Mais Pares Isolados						
Tipo de Molécula	Número Total de Pares de Electrões	Número de Pares Ligantes	Número de Pares Isolados	Distribuição Espacial dos Pares de Electrões*	Geometria Molecular	Exemplos
AB_3E	3	2	1		Angular	
AB_3E	4	3	1		Pirâmide	
AB_2E_2	4	2	2		Angular	
AB_5E	5	4	1		Tetraedro	
AB_3E_2	5	3	2		Em forma de T	
AB_2E_3	5	2	3		Linear	
AB_6E	6	5	1		Pirâmide	
AB_4E_2	6	4	2		Quadrangular	

10.1

Previsão da Geometria Molecular

- Desenhe a estrutura de Lewis da molécula.
- Conte o número de pares isolados e de pares ligantes em redor do átomo central.
- Utilize o modelo de RPECV para prever a geometria da molécula.

Quais são as geometrias moleculares de SO_2 e SF_4 ?

$\text{O}=\text{S}-\text{O}$
 AB_2E
angular

$\text{F}-\text{S}-\text{F}$
 AB_4E
tetraedro distorcido

10.1

Momentos Dipolares e Moléculas Polares

Momento dipolar:

$$\mu = Q \times r$$

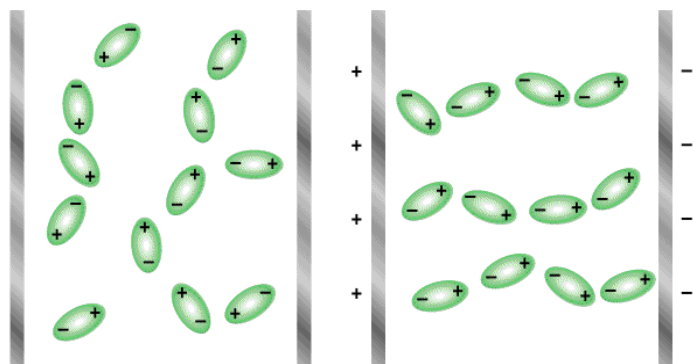
Q = carga

r = distância entre cargas

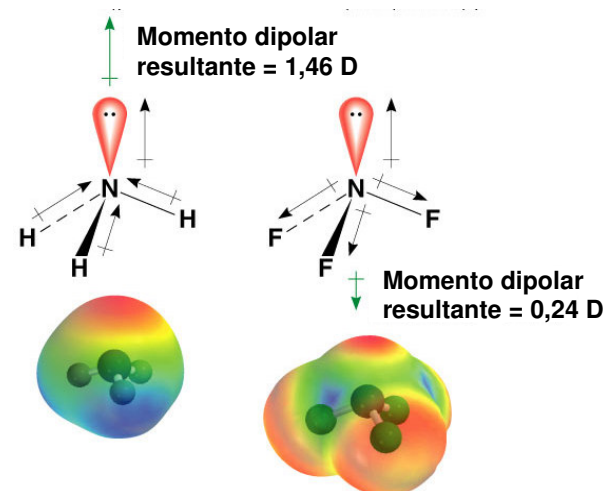
1 D (debye) = $3,36 \times 10^{-30} \text{ C m}$

10.2

Comportamento de Moléculas Polares

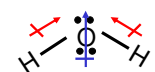


10.2

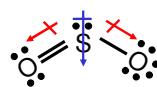


10.2

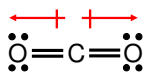
Quais das seguintes moléculas tem momento dipolar?
 H_2O , CO_2 , SO_2 e CH_4



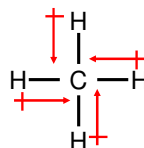
momento dipolar
molécula polar



momento dipolar
molécula polar



sem momento dipolar
molécula apolar



sem momento dipolar
molécula apolar

10.2

O CH_2Cl_2 tem
momento dipolar?

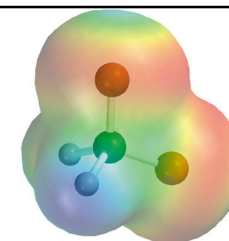


TABELA 10.3

Momentos Dipolares de Algumas Moléculas Polares

Molécula	Geometria	Momento Dipolar (D)
HF	Linear	1,92
HCl	Linear	1,08
HBr	Linear	0,78
HI	Linear	0,38
H_2O	Angular	1,87
H_2S	Angular	1,10
NH_3	Piramidal trigonal	1,46
SO_2	Angular	1,60

2

Como é que a teoria de Lewis explica as ligações na H_2 e no F_2 ?

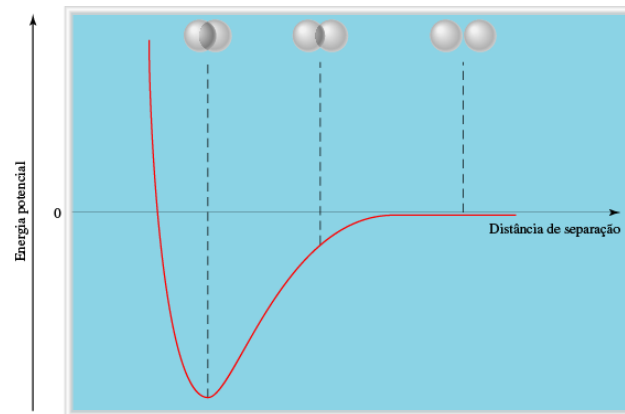
Partilha de dois electrões entre dois átomos.

	<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

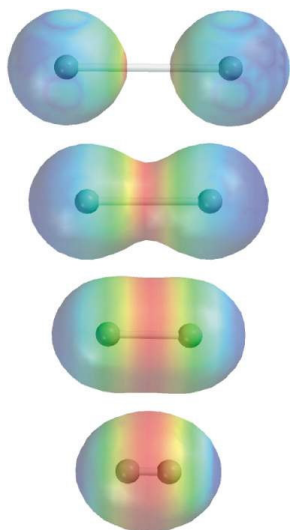
Teoria da Ligação de Valência — os electrões numa molécula ocupam **orbitais atômicas** dos átomos individuais.

10.3

Variação da energia potencial de dois átomos H



10.4



Alteração da densidade electrónica quando dois átomos de hidrogénio se aproximam um do outro.

10.3

Teoria da Ligação de Valência e o NH_3

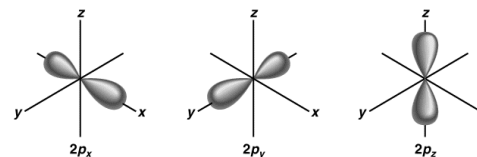
N: $1s^2 2s^2 2p^3$



3H: $1s^1$

Qual é a geometria molecular do NH_3 se as ligações se formarem a partir da sobreposição das orbitais $1s$ dos átomos de H e as orbitais p do átomo de N.

3 orbitais $2p$ prevêm 90°



ângulo de ligação H-N-H $107,3^\circ$

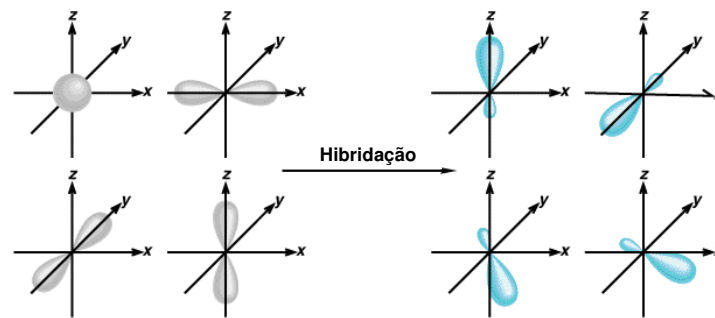
10.4

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 muito diferente das orbitais atômicas originais.
2. Número de orbitais híbridas é igual ao número de orbitais atômicas puras que participam no processo de hibridização.
3. As ligações covalentes são formadas por:
 - a. Sobreposição de orbitais híbridas com orbitais atômicas;
 - b. Sobreposição de orbitais híbridas com outras orbitais híbridas.

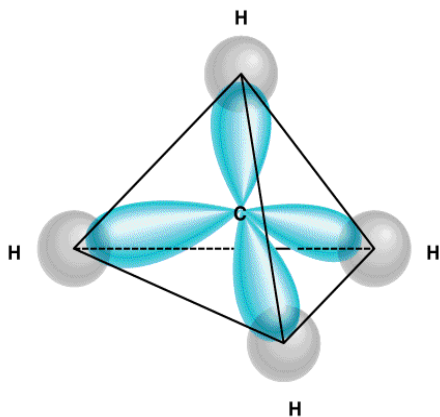
10.4

Formação de Orbitais Híbridas sp^3



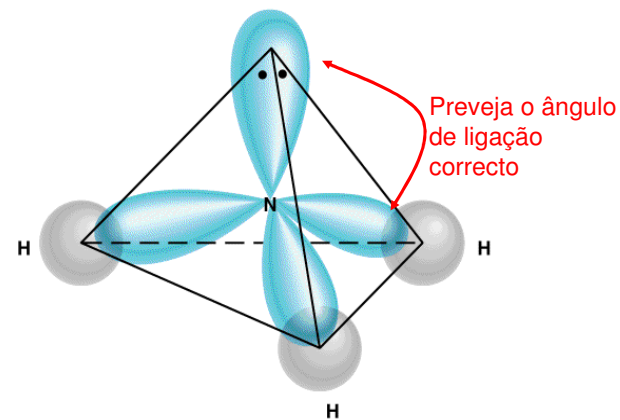
10.4

Formação de Ligações Covalentes



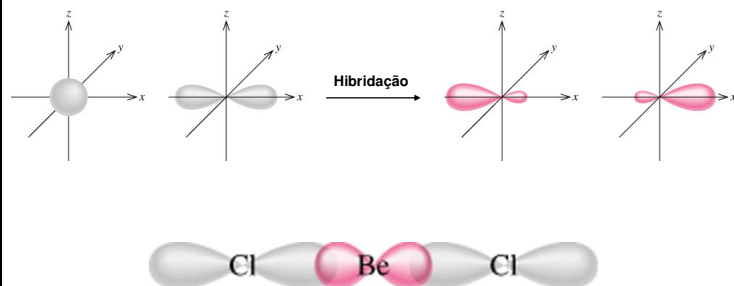
10.4

sp^3 — O átomo hibridizado N no NH_3



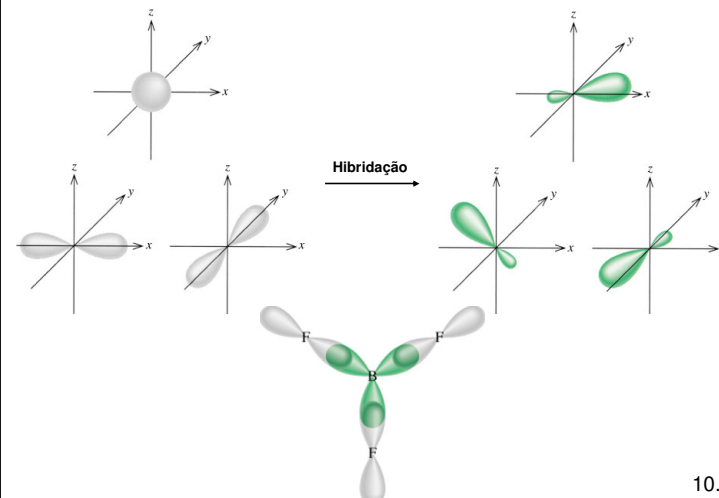
10.4

Formação de Orbitais Híbridos sp



10.4

Formação de Orbitais Híbridos sp^2



10.4

Como determino a hibridização do átomo central?

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

# de Pares Isolados + # de Átomos Ligados	Hibridização	Exemplos
2	sp	BeCl_2
3	sp^2	BF_3
4	sp^3	CH_4 , NH_3 , H_2O
5	sp^3d	PCl_5
6	sp^3d^2	SF_6

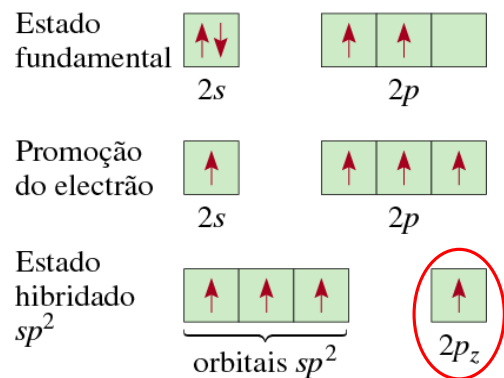
10.4

TABELA 10.4

Orbitais Atômicos Puros do Átomo Central	Hibridização do Átomo Central	Número de Orbitais Híbridos	Geometria das Orbitais Híbridizadas	Exemplo
s, p	sp	2	Linear 180°	BeCl_2
s, p, p	sp^2	3	Triangular plana 120°	BF_3
s, p, p, p	sp^3	4	Tetraédrica $109,5^\circ$	CH_4 , NH_4^+
s, p, p, p, d	sp^3d	5	Bipirâmide trigonal 120° e 90°	PCl_5
s, p, p, p, d, d	sp^3d^2	6	Octaédrica 90° e 180°	SF_6

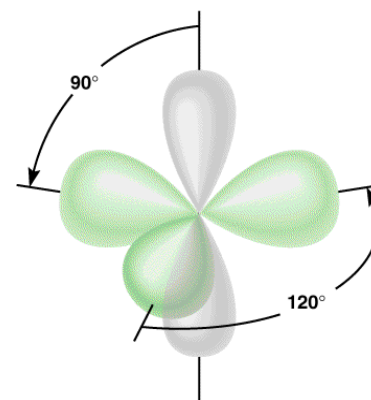
10.4

Hibridação sp^2 de um átomo de carbono



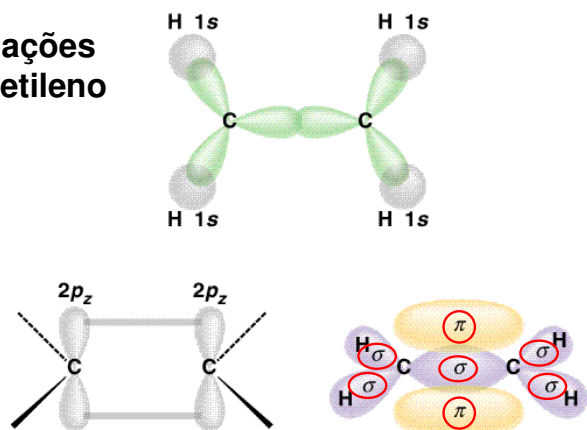
10.5

A orbital $2p_z$ é perpendicular ao plano das orbitais híbridas



10.5

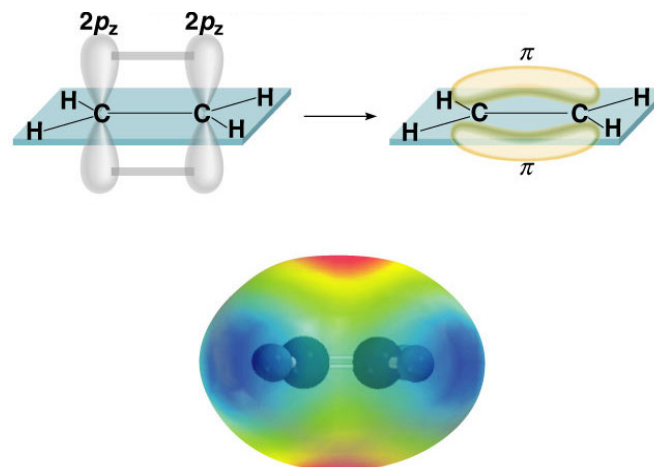
Ligações no etileno



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

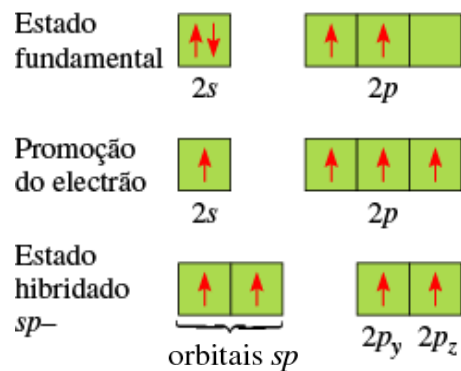
Ligação σ (σ) – densidade electrónica entre os 2 átomos.

10.5

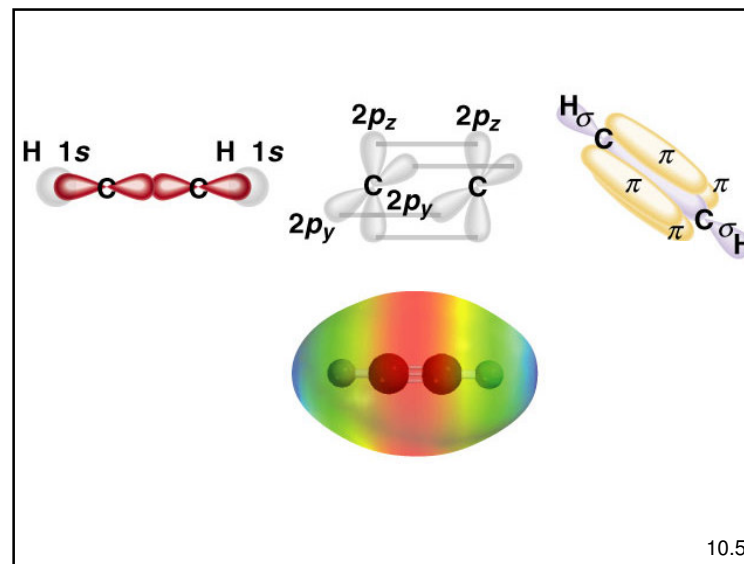


10.5

Hibridação sp de um átomo de carbono



10.5

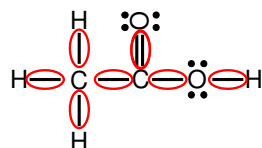


10.5

Ligações sigma (σ) e pi (π)

Ligação simples	1 ligação sigma
Ligação dupla	1 ligação sigma e 1 ligação pi
Ligação tripla	1 ligação sigma e 2 ligações pi

Quantas ligações σ e π existem na molécula do ácido acético (vinagre) CH_3COOH ?



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

$$\pi \text{ ligações} = 1$$

10.5

Experiências mostram que O_2 é paramagnética



Todos os electrões estão emparelhados

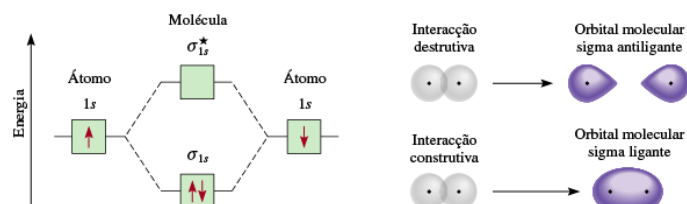
O_2 deve ser diamagnético



Teoria das orbitais moleculares — as ligações resultam da interacção entre as orbitais atómicas para formar orbitais **moleculares**.

10.6

Níveis de energia das orbitais moleculares ligante e antiligante do hidrogênio (H_2).

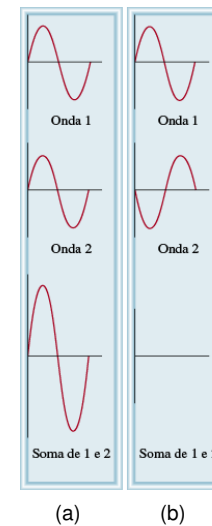


Uma **orbital molecular ligante** tem menor energia e maior estabilidade do que as orbitais atômicas a partir das quais se formou.

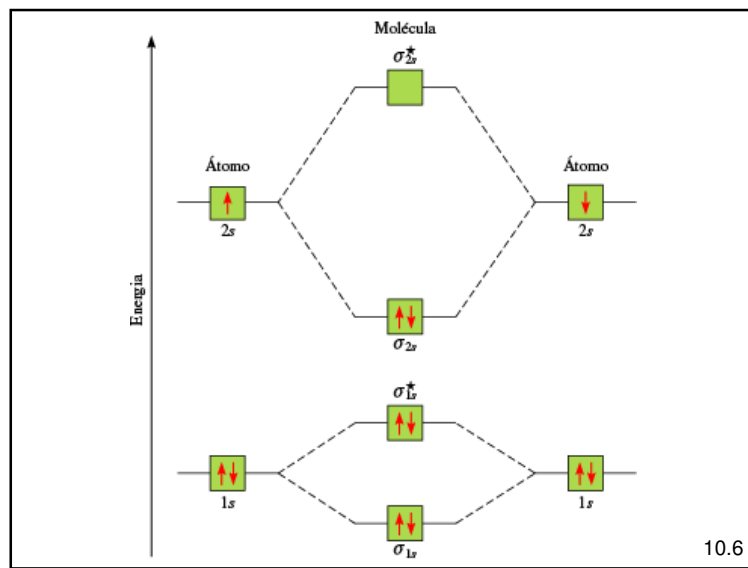
Uma **orbital molecular antiligante** tem maior energia e menor estabilidade do que as orbitais atômicas a partir das quais se formou.

10.6

Interferência construtiva (a) e interferência destrutiva (b) de duas ondas com o mesmo comprimento de onda e amplitude.

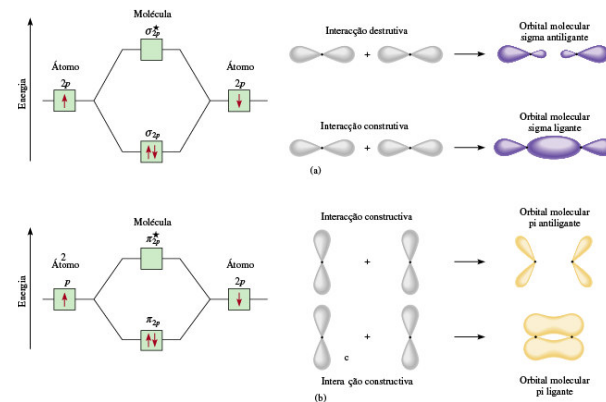


10.6



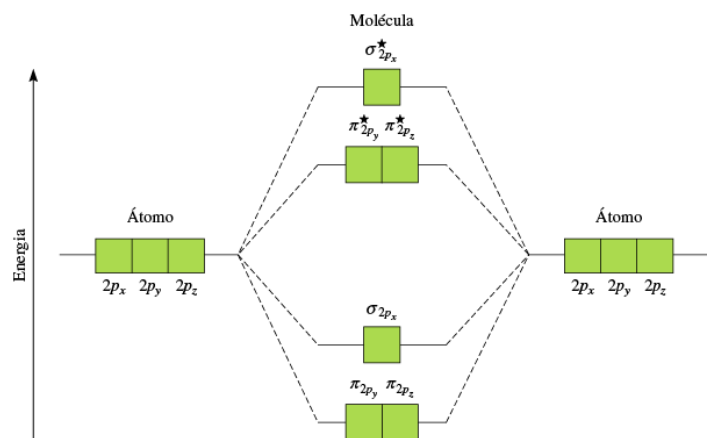
10.6

Duas possíveis interações entre duas orbitais p equivalentes e as correspondentes orbitais moleculares



10.6

Diagrama geral de níveis de energia das orbitais moleculares para as moléculas diatômicas homonucleares de elementos do segundo período: Li₂, Be₂, B₂, C₂ e N₂.



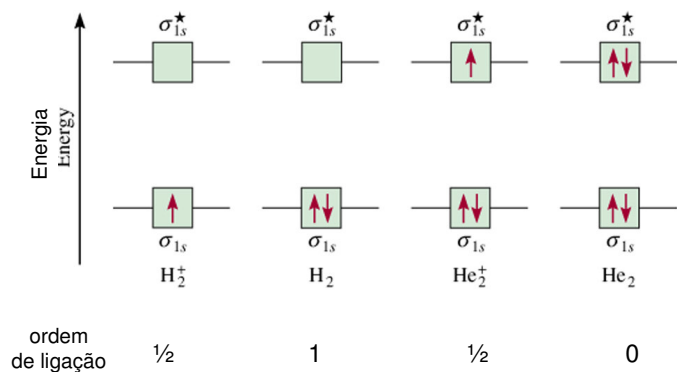
6

Configuração das Orbitais Moleculares (OM)

1. O número de orbitais moleculares (OM) formado é sempre igual ao número de orbitais atômicas que se combina.
2. Quanto mais estável for a OM, menos estável será a correspondente OM antiligante.
3. O preenchimento de OM faz-se por ordem crescente de energias.
4. Cada OM pode acomodar no máximo dois electrões (com spins opostos de acordo com o Princípio de Exclusão de Pauli).
5. Utilize a regra de Hund para preencher OM com a mesma energia.
6. O número de electrões nas OM é igual à soma de todos os electrões dos átomos envolvidos na ligação.

10.7

$$\text{Ordem de ligação} = \frac{1}{2} \left(\begin{array}{l} \text{N.º electrões} \\ \text{em OM} \\ \text{ligantes} \end{array} - \begin{array}{l} \text{N.º electrões} \\ \text{em OM} \\ \text{antiligantes} \end{array} \right)$$



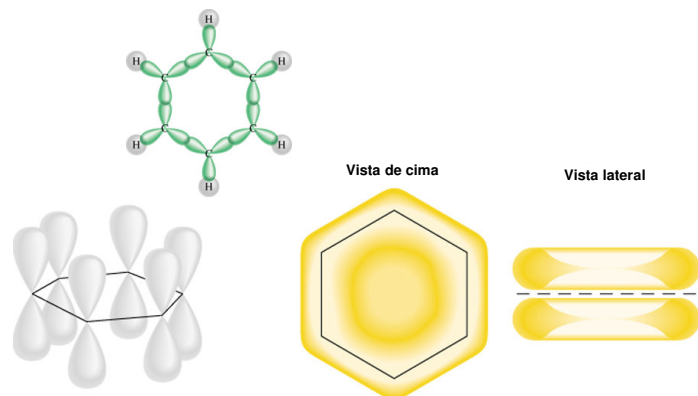
10.7

TABELA 10.5

Propriedades de Moléculas Diatômicas Homonucleares de Elementos do Segundo Período*						
	Li ₂	B ₂	C ₂	N ₂	O ₂	F ₂
σ* _{2p_z}						
π* _{2p_y} , π* _{2p_x}					↑↑	↑↓
σ* _{2p_x}				↑↓	↑↓	↑↓
π* _{2p_y} , π* _{2p_x}		↑↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
σ* _{2s}		↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
σ _{2s}	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
Ordem de ligação	1	1	2	3	2	1
Comprimento de ligação (pm)	267	159	131	110	121	142
Energia de ligação (kJ/mol)	104,6	288,7	627,6	941,4	498,7	156,9

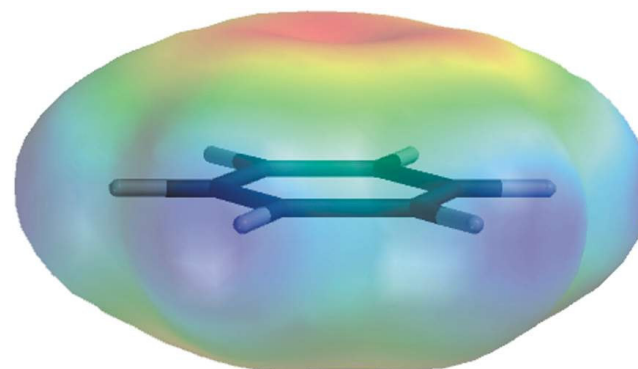
10.7

Orbitais moleculares deslocalizados não estão confinadas ao espaço entre dois átomos adjacentes ligados, mas, pelo contrário, estendem-se sobre três ou mais átomos.



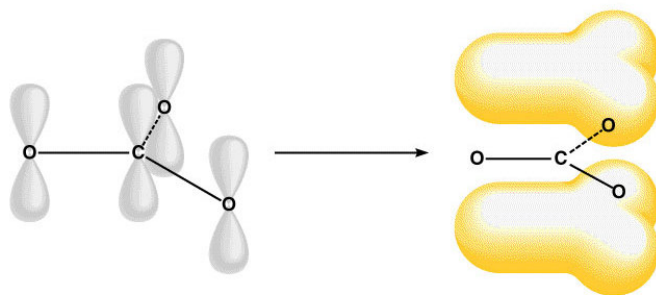
10.8

Densidade electrónica acima e abaixo do plano da molécula do benzeno.



10.8

Ligações do ião carbonato



10.8