Capítulo 1- Ligação Química

3.1- Tipos de ligação química: ligação iónica e covalente.

- **3.1.1-** Teoria de Lewis. Ligação covalente. Escrita de estruturas de Lewis. Conceito de carga formal. Regra do octeto. Exceções à regra do octeto. Ligação covalente simples e ligações covalentes múltiplas: duplas e triplas. Ligação covalente polar.
- **3.1.2** Modelo de Repulsão dos Pares Eletrónicos da Camada de Valência (RPECV). Regras de aplicação do modelo RPECV. Energia de ligação e comprimento de ligação.
- **3.1.3-** Eletronegatividade, conceito de momento dipolar. Geometria molecular e momento dipolar.
- 3.1.4- Conceito de ressonância.

3.2 - Teoria da Ligação de Valência (TLV).

- **3.2.1-** Hibridização de orbitais atómicas: sp, sp², sp³, sp³d e sp³d².
- 3.2.2- Hibridização em moléculas com ligações duplas e triplas.
- **3.2.3-** Ligação sigma (σ) e ligação pi (π).

3.1.1- Teoria de Lewis

A **eletronegatividade** é a tendência de um átomo para atrair eletrões numa ligação química.

A eletronegatividade aumenta da esquerda para a direita ao longo de um período da Tabela Periódica e em geral diminui quando se desce num grupo.

A eletronegatividade de um elemento está relacionada com a sua **Afinidade Eletrónica** e **Energia de Ionização**.

Exemplo: O flúor tem A.E. elevada (tendência para ganhar eletrões facilmente) e tem uma E.I. elevada (não cede facilmente eletrões) possuindo deste modo uma eletronegatividade elevada.

Os elementos mais eletronegativos- os halogéneos, o oxigénio, o azoto e o enxofre- encontram-se no canto superior direito da T.P. enquanto que os elementos menos eletronegativos estão agrupados próximos do canto inferior esquerdo.

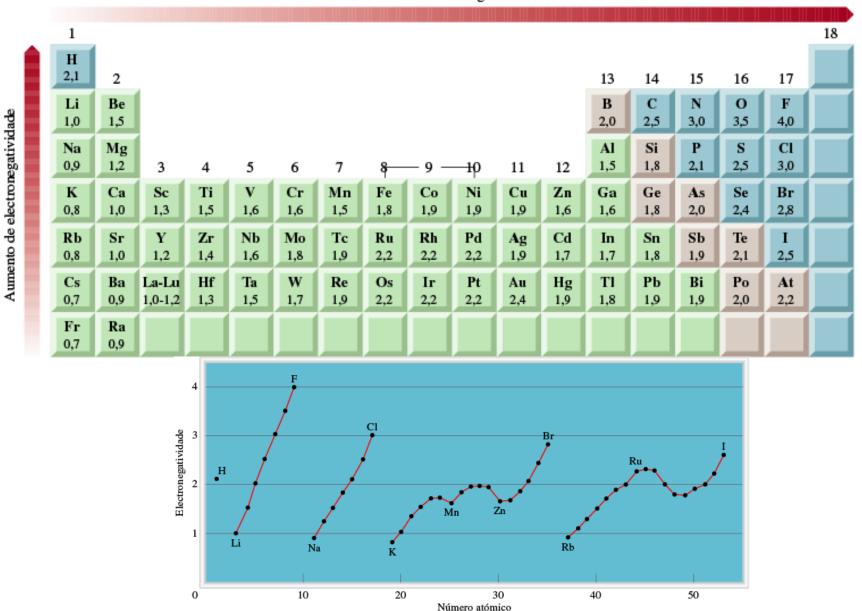


Figura- Variação da eletronegatividade com o número atómico. Os halogéneos têm as eletronegatividades mais elevadas e os metais alcalinos as mais baixas.

Para seguir o percurso dos eletrões de valência numa reação química, e para garantir que o número total de eletrões não é alterado, os químicos utilizam um sistema de pontos para os eletrões: **notação de Lewis**.

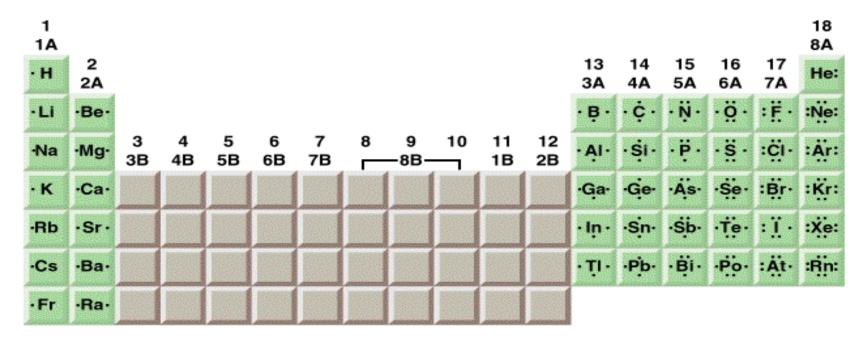


Figura- Notação de Lewis dos elementos representativos e dos gases nobres. O nº de pontos desemparelhados corresponde ao nº de ligações que um 1 átomo do elemento pode formar num composto.

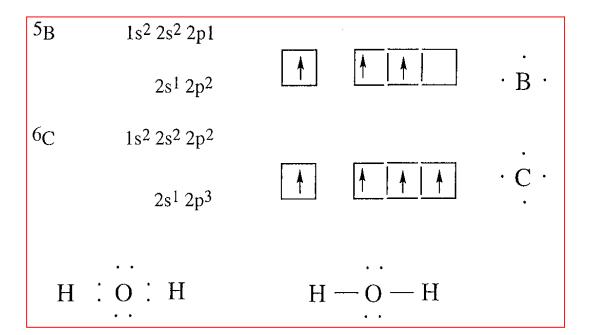
Eletrões de valência — eletrões da camada exterior de um átomo são também os eletrões que participam nas ligações químicas.

| <u>Grupo</u> | Configuração e | Nº de e⁻ de valência |
|--------------|-----------------|----------------------|
| 1A | ns¹ | 1 |
| 2A | ns ² | 2 |
| 3A | ns^2np^1 | 3 |
| 4A | ns^2np^2 | 4 |
| 5A | ns^2np^3 | 5 |
| 6A | ns^2np^4 | 6 |
| 7A | ns^2np^5 | 7 |

Estrutura de Lewis

- > apenas se representam os eletrões de valência;
- ➢ é constituída pelo símbolo do elemento rodeado por um ponto por cada eletrão de valência presente no átomo desse elemento;
- ➤ é uma representação das ligações covalentes: os pares de eletrões partilhados representam-se como traços ou como pares de pontos entre dois átomos e os pares isolados representam-se como pares de pontos em átomos individuais.

Exemplo:



- ➤ Número de eletrões de valência = número do grupo ao qual o elemento pertence (exceto para o hélio).
- > Os elementos do mesmo grupo têm camadas externas com configurações semelhantes e como consequência têm estruturas de Lewis semelhantes.
- > Critério de formação das moléculas: princípio da menor energia ou seja de maior estabilidade.

Classificação simples dos elementos

- a) elementos eletropositivos- aqueles cujos átomos tendem a perder 1 ou mais eletrões com facilidade (metais alcalinos e alcalino terrosos, grupos 1 e 2 da Tabela Periódica).
- b) elementos eletronegativos- aqueles cujos átomos tendem a receber eletrões (halogéneos e oxigénio).
- c) elementos inertes- aqueles que não mostram tendência a receber ou a perder eletrões (gases nobres).

As ligações podem ser classificadas em 3 tipos:

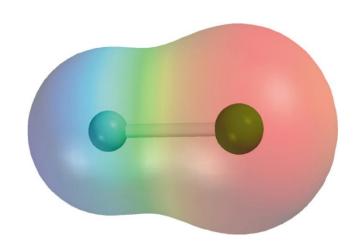
- iónica,
- covalente,
- covalente polar.

Eletronegatividade — tendência de um átomo para atrair a si os eletrões numa ligação.

Afinidade eletrónica — mensurável,

$$X_{(g)} + e^- \longrightarrow X^-_{(g)}$$

Eletronegatividade — relativa



Classificação das Ligações pela Diferença na Eletronegatividade

DiferençaTipo de Ligação0Covalente ≥ 2 Iónica0 < e < 2</td>Covalente polar

Aumento da diferença na eletronegatividade

Covalente Covalente polar Iónica

partilha e transferência transferência e parcial de e

1) Ligação Iónica

Os iões que formam o composto permanecem juntos devido à atração eletrostática existente entre si.

Exemplo: Formação do fluoreto de lítio

• Li + • F• — Li+ • F• —
$$1s^2 2s^1$$
 $1s^2 2s^2 2p^5$ $1s^2$ $1s^2 2s^2 2p^6$



Reação por etapas:

• Li
$$\longrightarrow$$
 Li⁺ + e⁻

$$e^{-} + \vdots F^{\bullet} \longrightarrow \vdots F^{\bullet-}$$

$$\text{Li}^{+} + \vdots F^{\bullet-} \longrightarrow \text{Li}^{+} \vdots F^{\bullet-}$$

Os halogéneos e o oxigénio Aniões

Compostos iónicos: combinam um metal do grupo 1 ou 2 com um halogéneo ou com o oxigénio.

Aplicação: Cloreto de Sódio (NaCl)

Exploração de sal-gema



Indústrias alimentares de carne e conservas. amaciadores de água, processamento de pasta de papel, indústrias têxteis, de corantes, Processo cloro-alcalino de borracha (Cl2, NaOH, Na, H2) e de petróleo 50% Na₂CO₃ 12% 10% Fusão de gelo nas estradas 17% Sal de cozinha doméstico Fabrico de outros produtos Alimentação animal químicos

Evaporação solar



2- Ligação covalente

Ligação na qual dois eletrões são partilhados por dois átomos. Nesta ligação não estão envolvidos alguns dos eletrões de valência (eletrões não ligantes).

Porque é que dois átomos partilham eletrões?



$$7e^{-} 7e^{-} 8e^{-} 8e^{-}$$

Estrutura de Lewis do F₂



i) Ligação covalente pura

Exemplo 1:

Características:

Eletronegatividades

$$X_A - X_B = 0$$

- -partilha dum par de eletrões
- -ação a curta distância
- -direcional
- -simetria na distribuição da carga
- -energia de ligação elevada

ii) Ligação covalente polar

Ligação covalente com maior densidade eletrónica na vizinhança de um dos átomos.

Exemplo 1 :
$$Cl \cdot + \cdot H \longrightarrow H$$
 : $Cl : S^{+}$: $Cl : H$

Características idênticas às anteriores exceto:

Eletronegatividades:

$$X_A - X_B \neq 0$$

Assimetria na distribuição de carga, ou seja existe uma polarização.



ii) Ligação covalente dativa

Características idênticas às anteriores e ainda partilha de um par de eletrões pertencendo originalmente a um único átomo.



Exercício: Classifique as seguintes ligações como iónicas, covalentes polares ou covalentes: a ligação em CsCl; a ligação em H₂S e a ligação NN em H₂NNH₂.

$$Cs - 0.7$$

$$CI - 3.0$$

$$Cs - 0.7$$
 $Cl - 3.0$ $3.0 - 0.7 = 2.3$ **lónica**

$$H - 2,1$$

$$S - 2.5$$

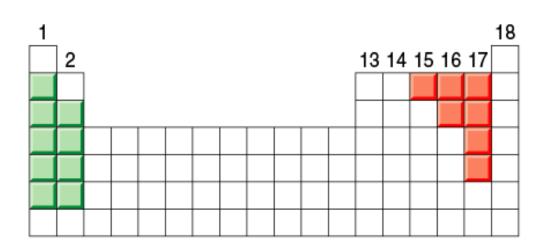
$$2,5-2,1=0,4$$

H - 2.1 S - 2.5 2.5 - 2.1 = 0.4 Covalente polar

$$N - 3,0$$

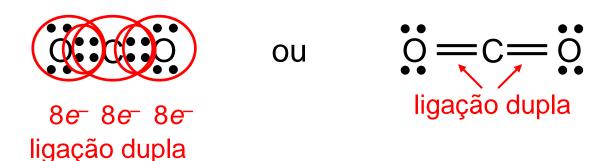
$$N - 3.0$$

$$N - 3.0$$
 $N - 3.0$ $3.0 - 3.0 = 0$ Covalente

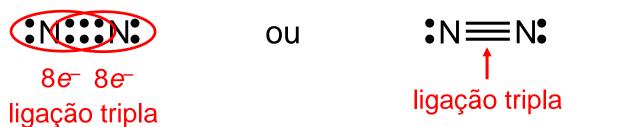


A ligação covalente pode ser ainda: **simples**, **dupla** ou **tripla** consoante o número de pares de eletrões partilhados pelos 2 átomos que formam a ligação.

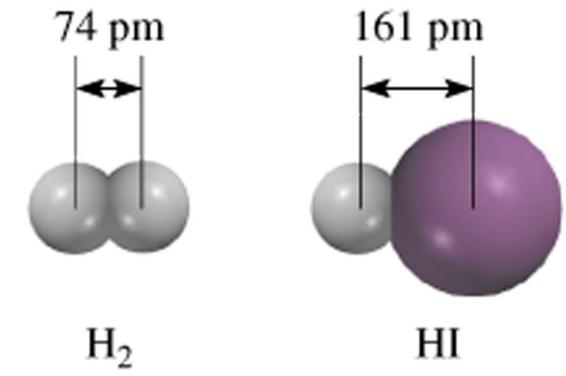
Ligação dupla – dois átomos partilham dois pares de electrões



Ligação tripla – dois átomos partilham três pares de electrões



Comprimento de Ligações Covalentes



| Tipo da Ligação | Comp. da Ligação (pm) | |
|--------------------|-----------------------------|--|
| C–C | 154 | |
| C=C | 133 | |
| C≡C | 120 | |
| C-N | 143 | |
| C=N | 138 | |
| C≡N | 116 | |

Comprimento das Ligações

Ligação tripla < Ligação Dupla < Ligação Simples

Comparação de Algumas Propriedades Gerais de um Composto lónico e de um Composto Covalente

| Propriedade | NaCl | CCI ₄ | |
|---|---------------|------------------|--|
| Aspecto | Sólido branco | Líquido Incolor | |
| Temperatura de fusão (°C) | 801 | -23 | |
| Entalpia de fusão molar* (kJ/mol) | 30,2 | 2,5 | |
| Temperatura de ebulição (°C) | 1413 | 76,5 | |
| Entalpia de vaporização molar* (kJ/mol) | 600 | 30 | |
| Densidade (g/cm ³) | 2,17 | 1,59 | |
| Solubilidade em água | Alta | Muito baixa | |
| Condutividade eléctrica | | | |
| Sólido | Mau | Mau | |
| Líquido | Bom | Mau | |

^{*} As entalpias molares de fusão e de vaporização são, respectivamente, as quantidades de energia necessárias para fundir uma mole de sólido e para vaporizar uma mole de líquido.

Escrita de Estruturas de Lewis

- Escreva o esqueleto estrutural do composto mostrando os átomos que estão ligados uns aos outros. Coloque o elemento menos eletronegativo no centro.
- Conte o número total de eletrões de valência presente. Adicione 1 por cada carga negativa. Subtraia 1 por cada carga positiva.
- 3. Complete os octetos dos átomos ligados ao átomo central *exceto* para o hidrogénio.
- 4. Se a estrutura apresentar demasiados eletrões forme ligações duplas e triplas no átomo central consoante for necessário.

Regra do octeto – Qualquer átomo, exceto o hidrogénio tem tendência para formar ligações de forma a ficar rodeado por 8 eletrões de valência.

- ➤ No caso do **hidrogénio** a tendência é para alcançar a configuração eletrónica do hélio, ou seja um total de **2 eletrões**.
- ➤ A regra do octeto é válida sobretudo para os elementos do 2° período da T.P. Estes elementos possuem apenas subcamadas 2s e 2p nas quais podem albergar um total de 8 eletrões.

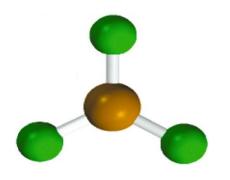
➤ Quando um átomo de um destes elementos forma um composto covalente pode alcançar a configuração de gás nobre [Ne] através da partilha de eletrões com outros átomos do mesmo composto.

Exceções à Regra do octeto:

 i) o octeto incompleto – quando o n° de eletrões que rodeia o átomo central numa molécula estável é menor que 8.

Exemplos

- o **berílio** (grupo 2 e do 2° período),
- o **boro** (grupo 3 e do 2° período)
- o **alumínio** (grupo 3 e do 3° período).



$$3F - \frac{B - 3e^{-}}{3 \times 7e^{-}}$$

$$F = B$$

$$F = B$$

$$F = B$$

$$F = B$$

3 ligações simples
$$(3 \times 2) = 6$$

9 pares isolados $(9 \times 2) = 18$
Total = 24

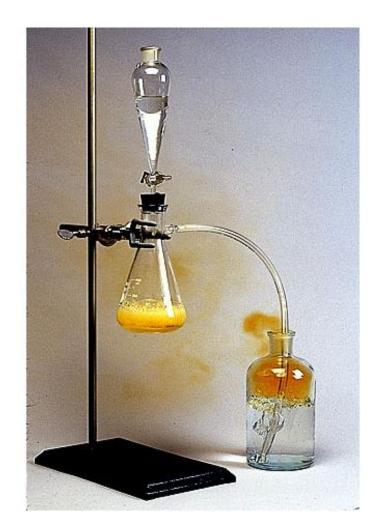
ii) moléculas com um número ímpar de eletrões: algumas moléculas contêm um n° ímpar de eletrões. Entre essas moléculas encontra-se o óxido nítrico (NO) e o dióxido de azoto (NO₂).

NO
$$\frac{N-5e^{-}}{0-6e^{-}}$$
 NO $\frac{11e^{-}}{1}$

$$NO_2^-(aq) + Fe^{2+}(aq) + 2H^+(aq)$$

NO
$$(g)$$
 + Fe³⁺ (aq) + H₂O (I)

$$N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO(g)$$



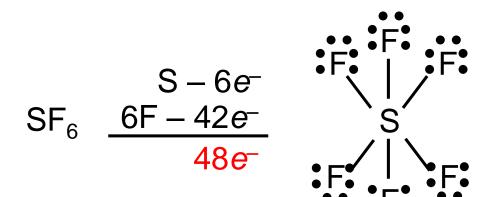
iii) o octeto expandido: quando para alguns compostos existem mais do que 8 eletrões de valência. Elementos do 3°ou para além do 3° período da T.P. Além das orbitais **3s** e **3p** estes elementos possuem também orbitais **3d** que podem ser utilizadas na formação de ligações químicas.

Exemplo:

SF₆ (hexafluoreto de enxofre)

¹⁶S [Ne]3s² 3p⁴ (estado fundamental)

¹⁶S [Ne] 3s¹ 3p³ 3d² (estado excitado)



6 ligações simples (6 × 2) = 12 18 pares isolados (18 × 2) = 36

Total = 48

Carga Formal e Estruturas de Lewis

Escrita de uma estrutura de Lewis:

- > comparar o n° de eletrões num átomo isolado com o n° de eletrões associados ao mesmo átomo na molécula,
- > a comparação revela a distribuição de eletrões na molécula,
- > ajuda a escrever as estruturas de Lewis mais plausíveis.

Num átomo isolado os eletrões associado ao átomo são:

> eletrões de valência.

Numa molécula, os eletrões associados a um átomo são:

- ➤os pares isolados nesse átomo,
- > mais os eletrões pertencentes aos pares ligantes entre esse átomo e outro(s) átomo(s).

Carga Formal e Estruturas de Lewis

- Para moléculas, uma estrutura de Lewis na qual não existam cargas formais é preferível a uma estrutura na qual estejam presentes cargas formais.
- 2. Estruturas de Lewis com cargas formais elevadas são menos plausíveis do que aquelas com cargas formais baixas.
- 3. Entre estruturas de Lewis com distribuições semelhantes de cargas formais, a estrutura mais plausível é aquela em que as cargas formais estejam localizadas nos átomos mais eletronegativos.

A soma das cargas formais dos átomos numa molécula ou num ião devem ser iguais à carga na molécula ou no ião.

Carga formal de um átomo — carga elétrica correspondente à diferença entre o número de eletrões de valência num átomo isolado e o número de eletrões atribuídos a esse átomo numa estrutura de Lewis.



Exercício 1: Escreva a estrutura de Lewis do trifluoreto de azoto (NF₃).

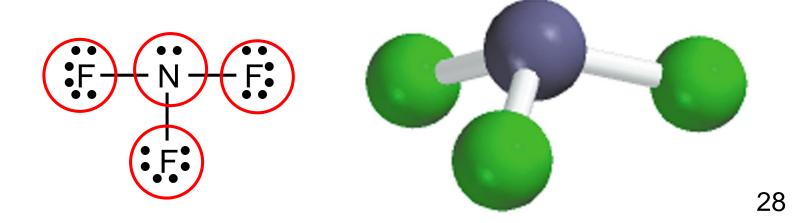
Passo 1 – N é menos eletronegativo do que F, coloque N no centro.

Passo 2 – Conte os eletrões de valência N: $5(2s^22p^3)$ e F: $7(2s^22p^5)$ 5 + (3×7) = 26 eletrões de valência

Passo 3 – Desenhe ligações simples entre os átomos N e F e complete os octetos dos átomos N e F atoms.

Passo 4 - Verifique se o nº de e- na estrutura é igual ao nº total de e- de valência

3 ligações simples (3 × 2) + 10 pares isolados (10 × 2) = 26 eletrões de valência



Exercício 2: Qual é a estrutura de Lewis mais provável para o CH₂O?

Dois esqueletos estruturais possíveis do formaldeído (CH₂O)

$$H-C-O-H$$

$$H > C - O$$

$$C - 4e^{-}$$
 $C - 4e^{-}$
 $C - 6e^{-}$
 $2H - 2 \times 1e^{-}$
 $12e^{-}$

$$C-4e^-$$
 2 ligações simples $(2 \times 2) = 4$
 $O-6e^-$ 1 ligação dupla = 4
 $2H-2 \times 1e^-$ 2 pares isolados $(2 \times 2) = 4$
 $12e^-$ Total = 12

carga formal em C =
$$4 - 2 - \frac{1}{2} \times 6 = -1$$

carga formal em
$$O = 6 - 2 - \frac{1}{2} \times 6 = +1$$

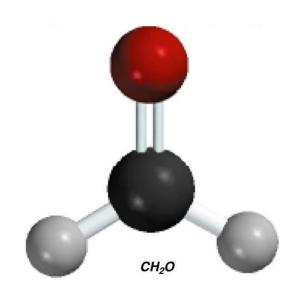
$$C - 4 e^{-}$$

 $O - 6 e^{-}$
 $2H - 2x1 e^{-}$
 $12 e^{-}$

carga formal de um átomo numa estrutura de Lewis

carga formal em C =
$$4 - 0 - \frac{1}{2} \times 8 = 0$$

carga formal em O =
$$6 - 4 - \frac{1}{2} \times 4 = 0$$





Exercício 3: Escreva a estrutura de Lewis do ião carbonato (CO₃²⁻).

Passo 1 – C é menos electronegativo do que O, coloque C no centro

Passo 2 – Conte os eletrões de valência C: 4 $(2s^22p^2)$ e O: 6 $(2s^22p^4)$ –2 carga: $2e^-$

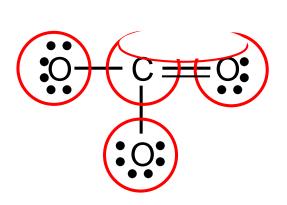
$$4 + (3 \times 6) + 2 = 24$$
 eletrões de valência

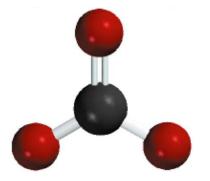
Passo 3 – Desenhe ligações simples entre os átomos C e O e complete o octeto nos átomos C e O.

Passo 4 – Verifique se o nº de e na estrutura é igual ao nº total de e de valência

3 ligações simples (3 × 2) + 10 pares isolados (10 × 2) = 26 eletrões de valência

Passo 5 - Demasiados eletrões: forme ligações duplas e reverifique o nº total de e-





Exercício 4: Calcule as cargas formais para os atómos do ozono (O₃).

A estrutura de Lewis é:

Usar equação anterior para calcular as cargas formais nos átomos de O:

-o átomo de O central: 6 eletrões de valência, um par isolado (ou 2 eletrões não ligantes) e três ligações (ou 6 eletrões ligantes).

Carga formal =
$$6 - 2 - 1/2$$
 (6) = + 1

-o átomo de O terminal em O=O: 6 eletrões de valência, 2 pares isolados (ou 4 eletrões não ligantes) e 2 ligações (ou 4 eletrões ligantes).

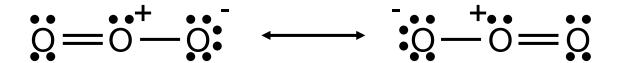
Carga formal =
$$6 - 4 - 1/2$$
 (4) = 0

-o átomo de O terminal em O-O: 6 eletrões de valência, pares isolados (ou 6 eletrões não ligantes) e 1 ligação (ou 2 eletrões ligantes).

Carga formal =
$$6 - 6 - \frac{1}{2}(2) = -1$$

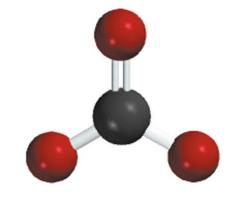
Podemos agora escrever a estrutura de Lewis para o ozono, incluindo as cargas formais:

Estrutura de ressonância ou híbridos de ressonância — cada uma de duas ou mais estruturas de Lewis para uma molécula particular que não possa ser descrita adequadamente por apenas uma estrutura de Lewis. As estruturas diferem apenas na posição dos eletrões





Quais são as estruturas de ressonância do ião carbonato (CO₃²⁻)?



3.1.2- Modelo de Repulsão dos Pares Eletrónicos da Camada de Valência (RPECV).

- A geometria molecular é o arranjo tridimensional- dos átomos numa molécula. A geometria afeta muitas das suas propriedades físicas e químicas como ponto de fusão, ponto de ebulição, a densidade e o tipo de reações em que participa.
- > Previsão da geometria de uma molécula: a repulsão dos pares eletrónicos da camada de valência de um átomo está na sua base.
- ➤ Molécula poliatómica com 2 ou mais ligações covalentes entre o átomo central e os átomos que o rodeiam, a repulsão entre os eletrões de diferentes pares ligantes faz com que estes tendam a afastar-se o mais possível uns dos outros.

A geometria que a molécula acaba por adotar (definida pela posição de todos os átomos) é aquela que minimiza esta repulsão.

Teoria da repulsão de pares de eletrões da camada de valência (RPECV) - é uma racionalização da geometria molecular que procura explicar o arranjo geométrico dos pares de eletrões em torno do átomo central em função da minimização das repulsões entre esses pares de eletrões.

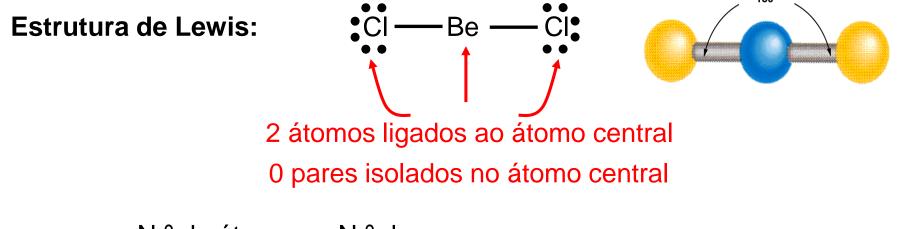
i) Moléculas em que o átomo central não tem pares não ligantes

As configurações mais estáveis de 2, 3, 4, 5 e 6 pares de eletrões ligantes são:

linear, triangular, tetraédrica, trigonal bipiramidal e octaédrica respetivamente.

O **átomo central** é em todos os casos **A**. Deste modo, estas moléculas têm a fórmula geral AB_x . Na maioria dos casos x varia de 2 a 6. Vamos estudar os casos da geometria das moléculas com as fórmulas AB_2 , AB_3 , AB_4 , AB_5 e AB_6 .

AB₂: Cloreto de berílio (BeCl₂)

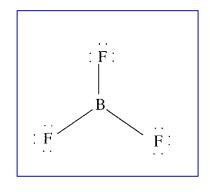


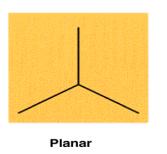
| AB ₂ | 2 | 0 | linear 180° | linear 180° B A B |
|-----------------|--|--|----------------------------------|------------------------|
| Classe | N.º de átomos ligados ao átomo central | N.º de pares isolados no átomo central | Disposição pares de electrões | Geometria molecular |

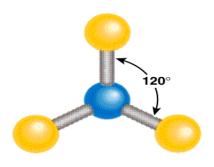
Os pares de eletrões repelem-se mutuamente e por isso tendem a ficar o mais afastados possível. A maneira mais eficaz de o conseguirem é situarem-se em oposição, nos extremos de uma linha reta. Deste modo prevê-se que o ângulo entre os átomos de CI e Be seja de 180º e que a molécula seja **linear**.

Trifluoreto de Boro (BF₃)

Estrutura de Lewis:







Classe

ligados ao átomo central

 AB_3

N.º de átomos

N.º de pares isolados no átomo central

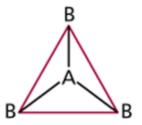
Disposição pares de electrões

> triangular plana



Geometria molecular

triangular plana

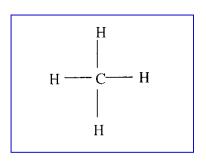


Tem 3 ligações covalentes, ou pares ligantes. A distribuição espacial mais estável corresponde ao arranjo em que as 3 ligações BF apontam para os cantos de um triângulo equilátero com o átomo de boro no centro do triângulo.

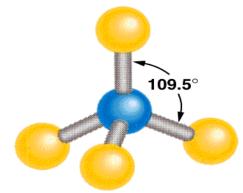
37

AB₄: Metano (CH₄)

Estrutura de Lewis:







Classe

N.º de átomos ligados ao átomo central

N.º de pares isolados no átomo central

 AB_4

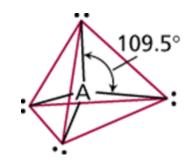
4

0

Como existem 4 pares de eletrões ligantes, o CH₄ tem uma geometria **tetraédrica**. Um tetraedro é um sólido geométrico com 4 lados, todos eles triângulos equiláteros. Numa molécula tetraédrica o átomo central (neste caso o C) está no centro do tetraedro e os outros 4 átomos nos vértices. Os ângulos de ligação são todos de 109,5°.

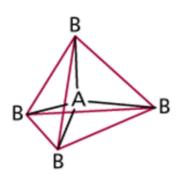
Disposição pares de electrões

tetraédrica



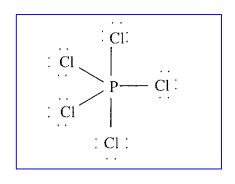
Geometria molecular

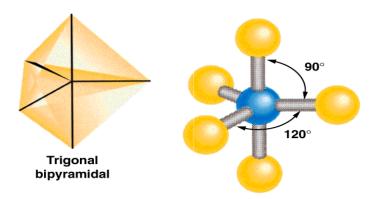
tetraédrica



AB₅: Pentacloreto de fósforo (PCI₅)

Estrutura de Lewis:





Classe

N.º de átomos ligados ao átomo central

N.º de pares isolados no átomo central

Disposição pares de electrões

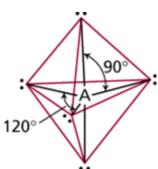
Geometria molecular

 AB_5

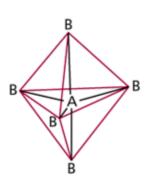
5

0

bipiramidal trigonal



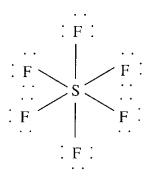
bipiramidal trigonal



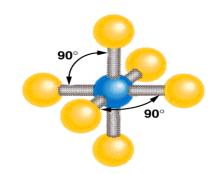
A maneira de minimizar as forças repulsivas entre os 5 pares de eletrões ligantes é dispor as ligações PCI na forma duma **bipirâmide trigonal**. O átomo central (neste caso o P) está no centro do triângulo comum e os outros 5 átomos encontram-se nos 5 vértices da bipirâmide trigonal. O ângulo entre 2 ligações equatoriais é de 120°, o ângulo entre uma ligação axial e equatorial é de 90° e o ângulo entre 2 ligações axiais é de 180°.

AB₆: Hexafluoreto de enxofre (SF₆)

Estrutura de Lewis:







Classe

N.º de átomos ligados ao átomo central

N.º de pares isolados no átomo central

Disposição pares de electrões

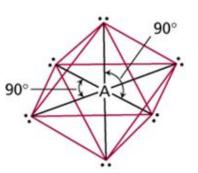
Geometria molecular

 AB_6

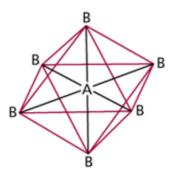
6

0

octaédrica



octaédrica



O arranjo mais estável para os 6 pares de eletrões ligantes SF é o que corresponde a um **octaedro**. Um octaedro possui 8 faces. O átomo central (neste caso o S) está no centro do octaedro e os outros 6 átomos encontram-se nos vértices do octaedro. Todos os ângulos são de 90º exceto o ângulo entre o átomo central e os átomos diametralmente opostos que é de 180º.

Arranjo Espacial dos Pares de Electrões em Torno de Um Átomo Central (A) numa Molécula e Geometria de Moléculas e lões 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 | :—A—: Linear | B—A—B Linear | $\mathrm{BeCl}_2,\mathrm{HgCl}_2$ |
| 3 | 120° Triangular plana | B B Triangular plana | BF_3 |
| 4 | 109,5° Tetraédrica | B B Tetraédrica | CH₄, NH₄ ⁺ |
| 5 | 120° Bipiramidal trigonal | Bipiramidal trigonal | PCl ₅ |
| 6 | 90° Octaédrica | B B B Octaédrica | SF ₆ |

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

ii) Moléculas em que o átomo central tem um ou mais pares não ligantes

A determinação da geometria de uma molécula é mais complexa se o átomo central possuir, além dos pares ligantes, também pares não ligantes. Neste tipo de moléculas existem <u>3 tipos de forças repulsivas</u>:

entre pares ligantes,

entre pares não ligantes,

e entre <u>um par ligante e um par não ligante</u>.

Segundo a teoria da repulsão de pares de eletrões da camada de valência (RPECV), as forças repulsivas decrescem pela seguinte ordem:

repulsão > repulsão > repulsão > par isolado - par ligante - par ligante

Para poder contabilizar o número total de pares ligantes e pares não ligantes, designaremos as moléculas que possuam pares não ligantes como:

 AB_xE_y

A = átomo central

B = um átomo ligado ao átomo central

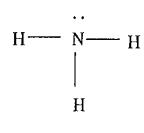
E = um par de eletrões não ligante localizado em A.

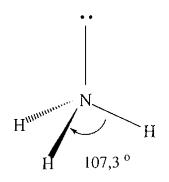
x e y = nº de átomos em torno do átomo central e o nº de pares de eletrões não ligantes localizados no átomo central respetivamente.

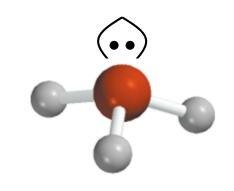
$$x = 2, 3, ...$$

AB₃E: Amoníaco (NH₃)

Estrutura de Lewis:







Classe

N.º de átomos ligados ao átomo central

N.º de pares isolados no átomo central

Disposição pares de electrões

molecular piramidal

trigonal

Geometria

 AB_3E

3

1

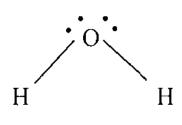
tetraédrica

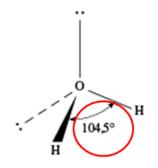
B B

A distribuição espacial global dos eletrões é tetraédrica mas como na molécula de NH₃ um dos pares é não ligante, este composto tem uma geometria de **pirâmide trigonal** (semelhante a uma pirâmide com o átomo de N no seu vértice). <u>Porque a repulsão entre o par não ligante e os pares ligantes é mais forte, os 3 pares ligantes ficam mais próximos</u>. O ângulo é menor do que o ângulo tetraédico ideal. Neste caso o ângulo HNH é de 107,3°.

AB_2E_2 : Água (H_2O)

Estrutura de Lewis:





Classe

N.º de átomos ligados ao átomo central

N.º de pares isolados no átomo central

Disposição pares de electrões

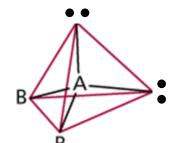
Geometria molecular

 AB_2E_2

2

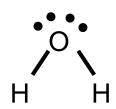
2

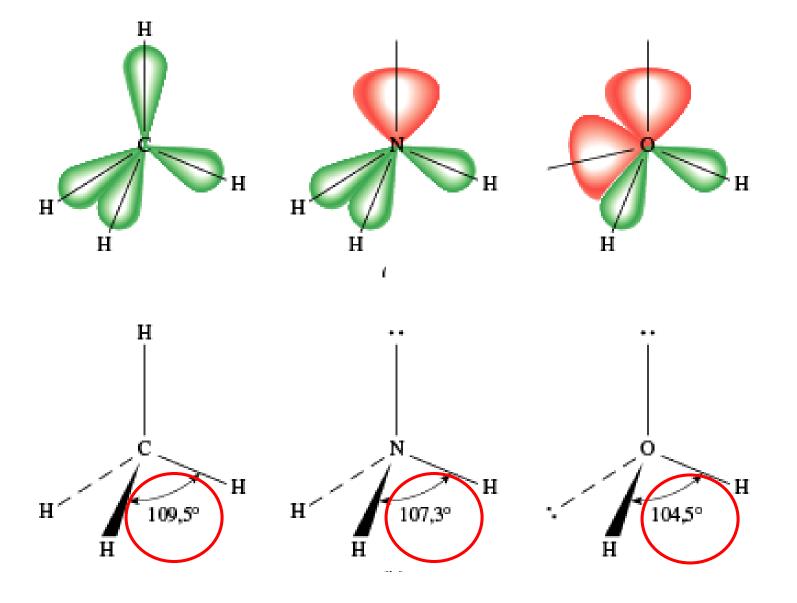
O arranjo espacial dos 4 pares de eletrões da molécula é tetraédrico tal como para o amoníaco. No entanto, a água tem 2 pares de eletrões não ligantes no átomo central de O. Estes pares tendem a afastar-se tanto quanto possível um do outro. Deste modo os 2 pares ligantes de OH ficam mais próximos um do outro prevendo-se assim um maior desvio relativamente ao ângulo tetraédrico ideal do que o que foi observado para o NH₃. Neste caso o ângulo HOH é de 104,5°, e a



tetraédrica

Angular ou em forma de V





pares isolados *vs.* repulsão pares isolados >

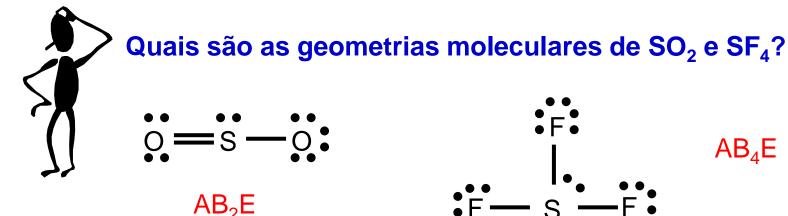
pares isolados *vs.* repulsão pares ligantes >

pares ligantes *vs.* repulsão pares ligantes

| [: | Geome | Geometria de Moléculas e lões Simples em que o Átomo Central tem Um ou Mais Pares Isolados | | | | | | |
|--------|--------------------------------|--|-----------------------------|-----------------------------|--|------------------------|-------------------------------|--|
| į | 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 | |
| ב כ | AB ₂ E | 3 | 2 | 1 | B A B Triangular plana | Angular | SO ₂ | |
| | AB ₃ E | 4 | 3 | 1 | B A B B Tetraédrica | Pirâmide | NH ₃ | |
| | AB ₂ E ₂ | 4 | 2 | 2 | ∵∫A B B Tetraédrica | Angular | H ₂ O | |
| | AB ₄ E | 5 | 4 | 1 | B B B B B B B B B B B B B B B B B B B | Tetraedro | SF ₄ | |
| | AB ₃ E ₂ | 5 | 3 | 2 | B A B B B B B B B B B B B B B B B B B B | Em forma de T | CIF ₃ | |
| | AB ₂ E ₃ | 5 | 2 | 3 | B B Bipiramidal trigonal | Linear | | |
| | AB ₅ E | 6 | 5 | 1 | B B B B Cotaédrica plana | Pirâmide | B _t F ₅ | |
| | AB_4E_2 | 6 | 4 | 2 | B B B | Quadrangular | | |
| - 1 | | | | | Octaédrica plana | | XeF₄ | |

prever a Geometria Molecular usando a Teoria da Como Repulsão de Pares de Eletrões da Camada de Valência (RPECV)

- 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. 3.

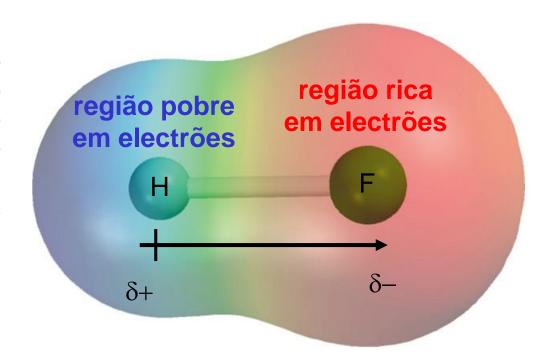


angular

tetraedro distorcido

3.1.3- Eletronegatividade, conceito de momento dipolar. Geometria molecular e momento dipolar.

Na molécula de fluoreto de hidrogénio (HF) há um deslocamento de densidade eletrónica do H para o F pois o F é mais eletronegativo que o átomo de H. Deste modo existe uma separação de carga na molécula que pode ser representada por:



Momento dipolar:

$$\mu = Q \times r$$

$$Q = carga$$

r = distância entre cargas

1 D (debye) =
$$3.36 \times 10^{-30}$$
 C m

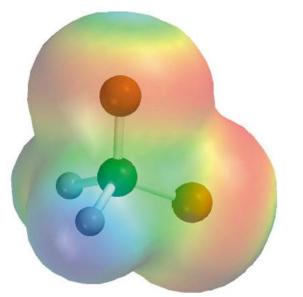
O momento dipolar duma molécula: é uma grandeza vetorial que corresponde ao resultado da adição dos momentos dipolares das várias ligações e depende de:

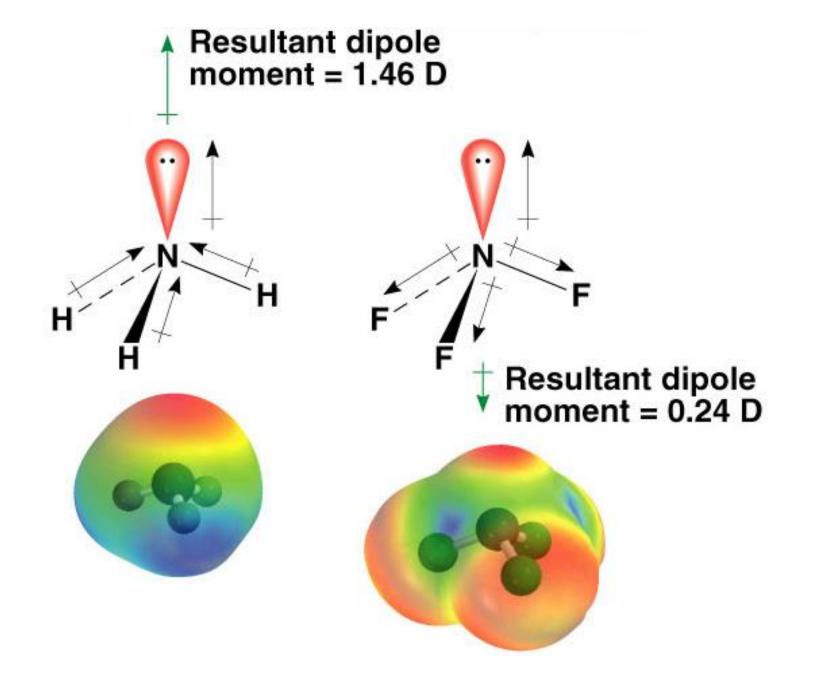
- -polaridade das ligações
- -geometria molecular.

Moléculas polares – possuem centros de carga positiva e negativa separados

Moléculas apolares – aquelas que não possuem momentos dipolares. Ex: H₂, O₂, F₂ (moléculas diatómicas de geometria linear).

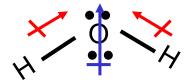
O CH₂Cl₂ tem momento dipolar?



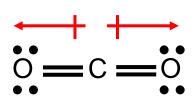




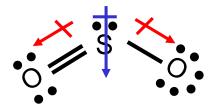
Quais das seguintes moléculas tem momento dipolar? H₂O, CO₂, SO₂ e CH₄



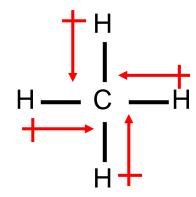
momento dipolar molécula polar



sem momento dipolar molécula apolar



momento dipolar molécula polar



sem momento dipolar molécula apolar

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 |

3.2 - Teoria da Ligação de Valência (TLV)

Energia de ligação – é a energia necessária para quebrar uma ligação (em 1 mole de moléculas) formando átomos neutros.

| Ligação | Energia de Ligação(kJ/mol) | Ligação | Energia de Ligação(kJ/mol) |
|-----------------|-------------------------------|---------|-------------------------------|
| н—н | 436,4 | c—s | 255 |
| H—N | 393 | C=S | 477 |
| н—о | 460 | N—N | 193 |
| H—S | 368 | N=N | 418 |
| H—P | 326 | N = N | 941,4 |
| H—F | 568,2 | N—O | 176 |
| H—Cl | 431,9 | N—P | 209 |
| H—Br | 366,1 | 0-0 | 142 |
| H—I | 298,3 | 0=0 | 498,7 |
| С—Н | 414 | O—P | 502 |
| C—C | 347 | o=s | 469 |
| C=C | 620 | P—P | 197 |
| C≡C | 812 | P = P | 489 |
| C—N | 276 | s—s | 268 |
| C=N | 615 | s=s | 352 |
| C≡N | 891 | F-F | 156,9 |
| c—o | 351 | Cl—Cl | 242,7 |
| $C=O^{\dagger}$ | 745 | Br—Br | 192,5 |
| C—P | 263 | I—I | 151,0 |

^{*} As energias de ligação das moléculas diatómicas (a negrito) têm mais algarismos significativos do que as energias de ligação das moléculas poliatómicas porque as energias de ligação para moléculas diatómicas são directamente mensuráveis e não o resultado de uma média sobre muitos compostos.

[†] A energia de ligação C=O em CO, é 799 kJ/mol.



Como é que a teoria de Lewis explica as ligações na H₂ e no F₂?

Partilha de dois electrões entre dois átomos.

| | Energia de dissociação das ligações | Comprimento da ligação | Sobreposição |
|-------|--|------------------------|--------------|
| 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 eletrões numa molécula ocupam orbitais atómicas dos átomos individuais.

A teoria de Lewis não consegue explicar satisfatoriamente a formação das ligações químicas

Emparelhamento de eletrões -> formação de ligação química

A teoria de Lewis descreve de modo idêntico a formação duma ligação simples entre os átomos de H na molécula de H_2 e entre os átomos de F em F_2 : como o emparelhamento de 2 eletrões.

No entanto estes compostos têm energias de ligação (E) e comprimentos de ligação bem diferentes

 $E(H_2) = 436,4 \text{ KJmol}^{-1}$

comp. ligação = 74 pm

 $E(F_2) = 150,6 \text{ KJmol}^{-1}$

comp. ligação = 142 pm

Utilizam-se atualmente 2 teorias aproximadas da **Mecânica Quântica** para descrever a formação de ligações químicas e a estrutura eletrónica das moléculas:

a **Teoria da Ligação de Valência (TLV)** postula que os eletrões numa molécula ocupam as orbitais atómicas dos átomos individuais e

a **Teoria das Orbitais Moleculares (TOM)** pressupõe a formação de orbitais moleculares a partir das orbitais atómicas.

Nenhuma destas teorias explica completamente todos os aspetos da ligação química. Cada uma delas deu o seu contributo para explicar muitas das propriedades das moléculas que conhecemos.

I) A Teoria da Ligação de Valência (TLV)

- > Supõe que quando 2 átomos se aproximam suficientemente, as suas orbitais atómicas podem sobrepor-se.
- ➤ A formação de uma ligação estável requer que os 2 eletrões envolvidos tenham spins opostos.
- ➢ O n° máximo de ligações que um átomo pode formar é determinado por o n° de eletrões desemparelhados que contém (no estado fundamental ou no estado excitado).

Postulados da TLV

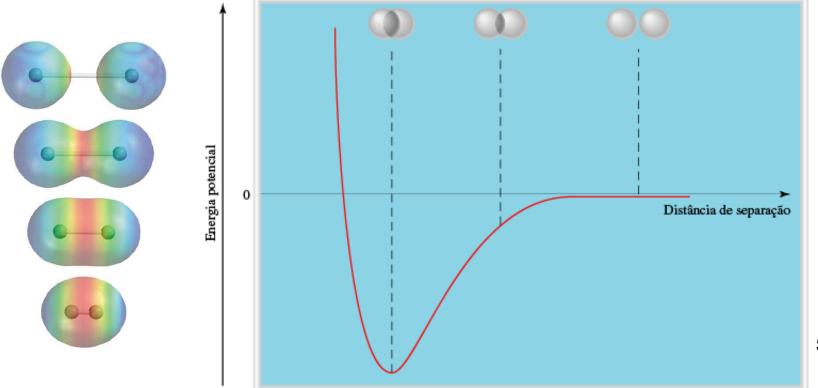
- 1) Quando mais extensa for a sobreposição das OA (orbitais atómicas) mais forte (estável) é a ligação resultante.
- 2) As ligações simples, duplas e triplas resultam da partilha de 1, 2 ou 3 pares de eletrões respetivamente.
- 3) Em moléculas covalentes, os eletrões podem ocupar orbitais híbridas, em vez das OA dos átomos isolados.

 58

Formação da molécula de H₂ a partir de 2 átomos de H

Pela Teoria da Ligação de Valência a ligação H-H forma-se devido à sobreposição espacial (coalescência) das 2 orbitais 1s dos átomos de H. (Sobreposição espacial – as 2 orbitais partilham uma região comum no espaço).

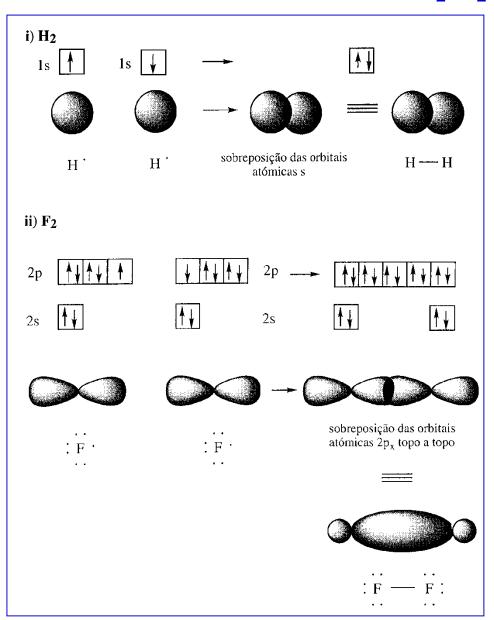
O que sucede aos 2 átomos de H à medida que se aproximam um do outro e formam a ligação?

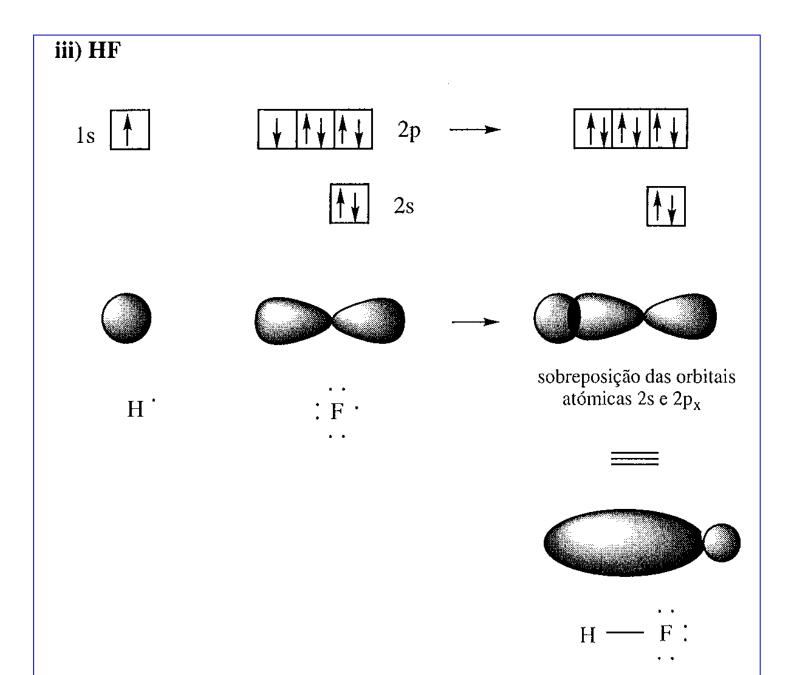


Variação da energia potencial de dois átomos H

- i) no início estão muito afastados, não existe interação: Ep (sistema) = 0
- ii) à medida que os 2 átomos se aproximam cada eletrão começa a ser atraído pelo núcleo do outro átomo. Ao mesmo tempo, os eletrões tal como os núcleos, passam a repelir-se mutuamente. Enquanto os átomos ainda se encontram separados, a atração é mais forte do que a repulsão e a E_p (sistema) diminui (isto é toma-se negativa) à medida que os átomos se vão aproximando. Esta tendência mantém-se até a E_p atingir um mínimo que corresponde ao estado de maior estabilidade do sistema que corresponde a uma coalescência significativa das orbitais 1s e à formação da molécula estável H₂.
- iii) Se a distância entre os núcleos diminui ainda mais então a energia potencial aumentará abruptamente e acabará por alcançar um valor positivo, devido ao aumento das repulsões eletrão-eletrão e núcleo-núcleo.

Aplicação da Teoria de Ligação de Valência na descrição da estrutura eletrónica das moléculas H₂, F₂ e HF





Hibridização de orbitais atómicas

Hibridização – considera-se que as OA dum átomo (geralmente do átomo central) se "misturam" de modo a originar um n° igual de orbitais equivalentes e com a mesma energia.

A hibridização tem por base os seguintes pressupostos:

- ➤ O conceito hibridização não se aplica a átomos isolados. É utilizado apenas para explicar as ligações químicas numa molécula.
- ➤ A hibridização é o processo de mistura de 2 ou mais orbitais atómicas não equivalentes, por exemplo orbitais s e p. Assim sendo as orbitais híbridas não são orbitais atómicas puras. As orbitais híbridas possuem formas bastante diferentes das orbitais atómicas puras.
- ➤ O n° de orbitais híbridas que se formam é igual ao n° de orbitais atómicas puras que participa no processo de hibridização.
- ➤ Nas moléculas poliatómicas, as ligações covalentes formam-se através da:
 - a. Sobreposição de orbitais híbridas com orbitais atómicas;
 - b. Sobreposição de orbitais híbridas com outras orbitais híbridas.

Pressupõe que os eletrões numa molécula ocupam as orbitais híbridas dos átomos individuais.

> As orbitais híbridas permitem uma sobreposição máxima com orbitais de outros átomos. Além disso os pares de eletrões envolvidos nas ligações estão o mais afastados possível, sendo portanto menores as energias de repulsão.



Como determino a hibridização do átomo central?

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

Nº de Pares Isolados

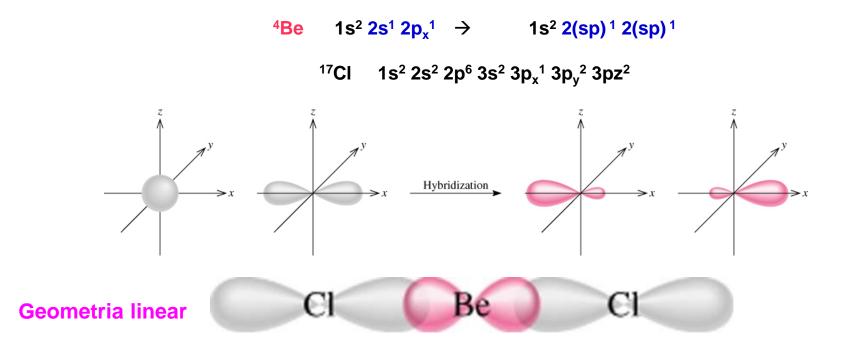
| + Nº de Átomos Ligados | Hibridização | Exemplos |
|---------------------------|-----------------|--|
| 2 | sp | BeCl ₂ |
| 3 | sp ² | BF_3 |
| 4 | sp³ | CH ₄ , NH ₃ , H ₂ O |
| 5 | sp³d | PCI ₅ |
| 6 | sp³d² | SF ₆ |

i) Orbitais híbridas sp

Na molécula de BeCl₂ (cloreto de berílio) o berílio forma 2 ligações covalentes idênticas com ângulos de 180 °C.

Para que as 2 ligações que o berílio forma com o cloro sejam iguais é necessário que ocorra hibridização.

Deste modo combinando 1 orbital 2s com 1 orbital 2p resultam 2 orbitais híbridas equivalentes sp.

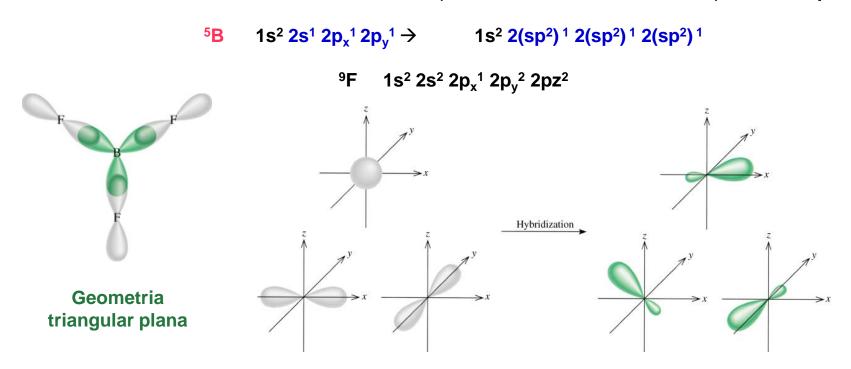


Estas 2 orbitais híbridas dispõem-se ao longo da mesma linha, o eixo dos xx. O ângulo 65 formado entre elas é de 180 °C. a molécula resultante de BeCl₂ tem uma geometria linear.

ii) Orbitais híbridas sp²

Na molécula de **BF**₃ (**trifluoreto de boro**) o boro forma 3 ligações covalentes idênticas com ângulos de 120°C.

Para que as 3 ligações que o boro forma com o flúor sejam iguais é necessário que ocorra hibridização. Deste modo combinando 1 orbital 2s com 2 orbital 2p resultam **3 orbitais híbridas** equivalentes **sp**²

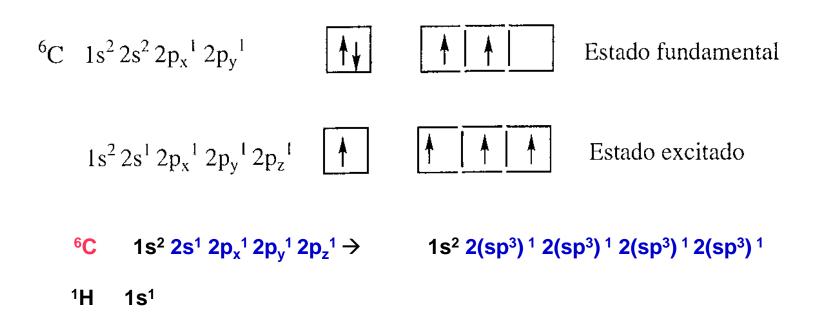


Estas 3 orbitais híbridas dispõem-se no mesmo plano e o ângulo formado por quaisquer 2 dessas orbitais é de 120 °C.

As ligações BF são, cada uma delas formadas pela sobreposição espacial de 1 orbital híbrida sp² do boro com uma orbital p do fluor. A molécula de BF₃ é **triangular plana** e todos os ângulos FBF são de 120°C.

ii) Orbitais híbridas sp³

Na molécula de CH₄ (metano) o carbono forma 4 ligações covalentes idênticas com ângulos de 109 °C.

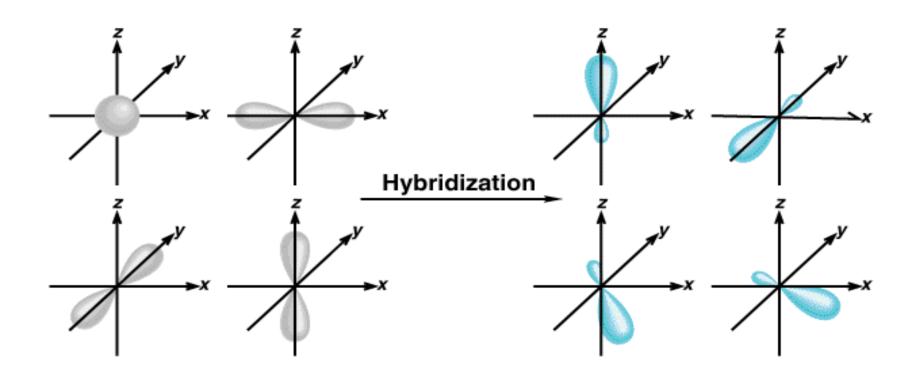


Para que as 4 ligações que o carbono forma com o hidrogénio sejam iguais é necessário que ocorra hibridização. Deste modo combinando 1 orbital 2s com 3 orbital 2p resultam 4 orbitais híbridas equivalentes sp³

67

Formação de Orbitais Híbridas sp³

⁶C $1s^2 2s^1 2p_x^{-1} 2p_y^{-1} 2p_z^{-1} \rightarrow 1s^2 2(sp^3)^{-1} 2(sp^3)^{-1} 2(sp^3)^{-1}$

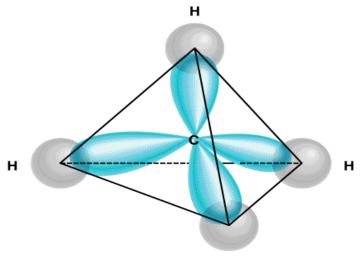


Formação de Ligações Covalentes

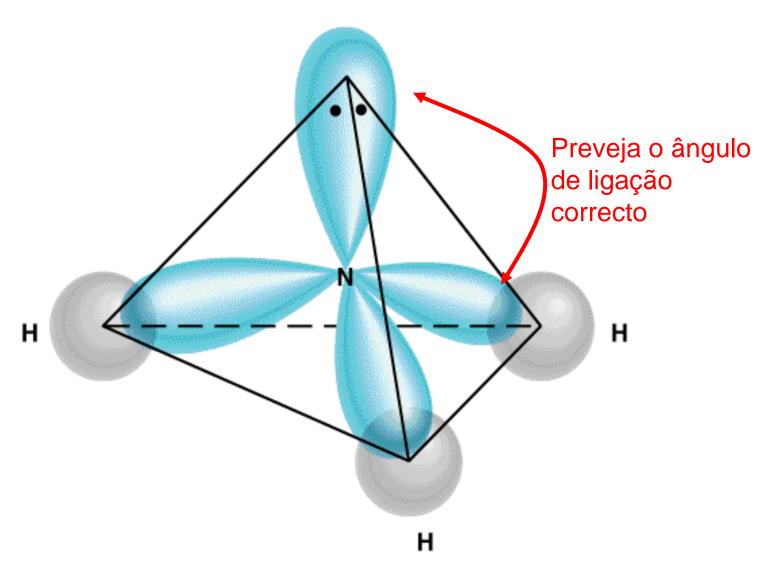
Estas 4 orbitais híbridas equivalentes orientam-se na direção dos 4 vértices dum tetraedro formando entre si ângulos de 109,5°C

As ligações CH são, cada uma delas, formadas pela sobreposição espacial de 1 orbital híbrida sp³ do carbono com uma orbital s do hidrogénio para formar 4 ligações covalentes C-H.

A molécula de CH₄ tem uma geometria tetraédrica e os ângulos HCH são todos de 109,5 °C.



sp³ — O átomo hibridizado N no NH₃



70

| Orbitais Híbridas Im | portantes e Res | pectivas Geometrias | Ł |
|-------------------------|-----------------|---------------------|---|
| Cibitals illuituas IIII | portantos e res | pecuvas ocomenias | |

| Orbitais Híbridas Importantes e Respectivas Geometrias | | | | |
|--|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|-------------------|
| Orbitais Atómicas Puras do Átomo Central | Hibridação do Átomo Central | Número de Orbitais Híbridas | Geometria das Orbitais Híbridas | Exemplo |
| s, p | sp | 2 | Linear | BeCl_2 |
| s, p, p | sp^2 | 3 | 120° Triangular plana | BF ₃ |
| s, p, p, p | sp^3 | 4 | Tetraédrica | CH4, NH₄⁺ |
| s, p, p, p, d | sp³d | 5 | 90° 120° Bipiramidal trigonal | PCl₅ |
| s, p, p, p, d, d | sp^3d^2 | 6 | 90° 90° Octaédrica | SF ₆ |

Formação de ligações sigma: σ

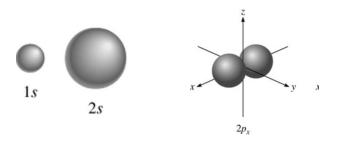
Coalescência das orbitais atómicas topo a topo

Orbitais atómicas

s com s



 $\mathbf{p_x}$ com $\mathbf{p_x}$



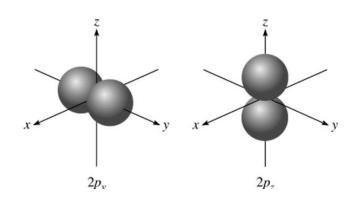
Formação de ligações pi: π

Coalescência lateral das orbitais atómicas

Orbitais atómicas

 $\mathbf{p}_{\mathbf{y}}$ com $\mathbf{p}_{\mathbf{y}}$





Hibridização em moléculas com ligações duplas

A molécula de **eteno** (C_2H_4) tem uma **ligação dupla C=C** e tem **geometria plana**. Podemos explicar a geometria e as ligações do etileno se consideramos que cada átomo de C tem hibridização **sp**².

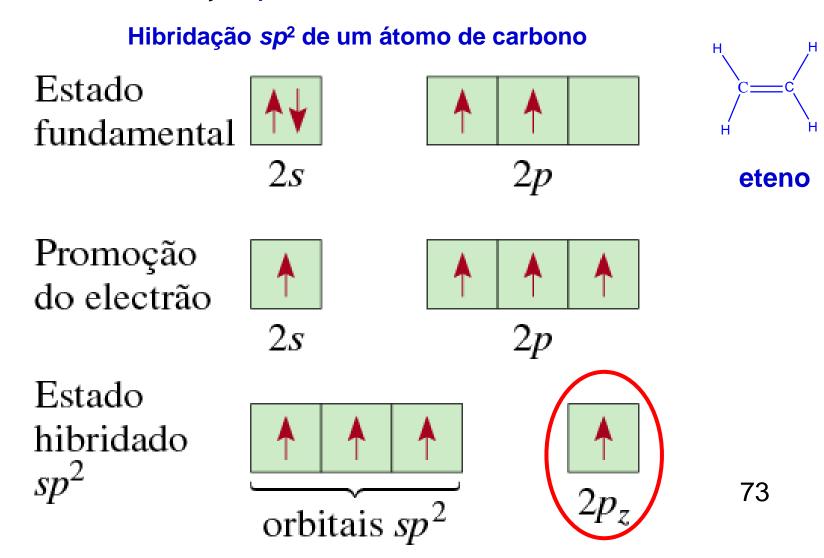
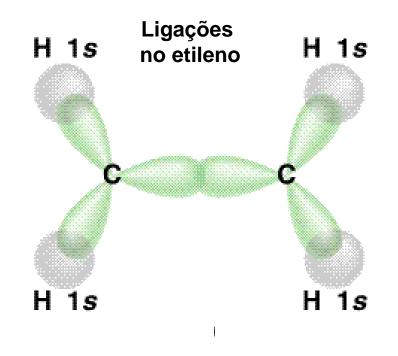
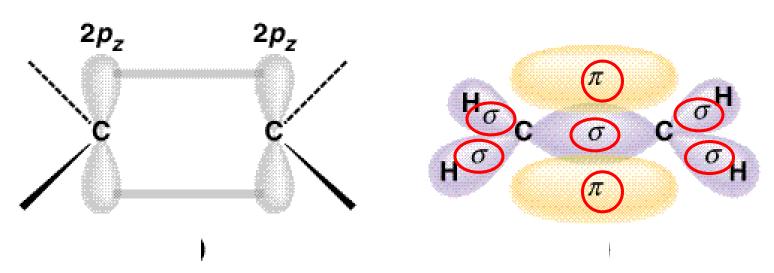


Figura – Orientação das orbitais sigma. Cada átomo de carbono utiliza as 3 orbitais híbridas sp² para formar 2 ligações com as orbitais 1s dos 2 átomos de H e uma ligação com uma orbital híbrida sp² do átomo de carbono adjacente.

Além disso existem as orbitais $2p_z$ não híbridas dos átomos de C que coalescem lateralmente e formam outra ligação.





74

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

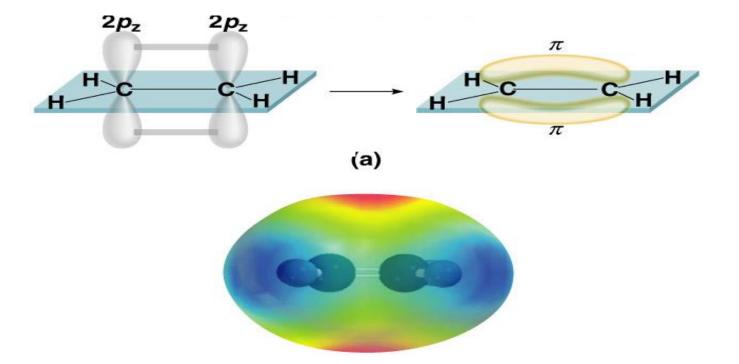
Ligação Pi (π) – densidade eletrónica acima e abaixo dos núcleos dos átomos ligantes.

Figura- Orientação das orbitais π .

Os 2 tipos de ligação existentes na molécula de eteno são distintos.

Ligação sigma (σ) – Ligação covalente formada por orbitais atómicas que coalescem de topo a topo. A nuvem eletrónica resultante está concentrada entre os núcleos dos átomos envolvidos na ligação.

Ligação pi (π) – Ligação covalente formada por orbitais que coalescem lateralmente. A nuvem eletrónica resultante está concentrada acima e abaixo do plano dos núcleos dos átomos que estão envolvidos na ligação.



Hibridização em moléculas com ligações triplas

A molécula de **etilen**o (C₂H₂) tem uma **ligação tripla C≡C** e tem **geometria linear**. Podemos explicar a geometria e as ligações do etileno se consideramos que cada átomo de C tem hibridização **sp**.

Hibridação sp de um átomo de carbono

Figura – Hibridização sp de um átomo de carbono. A orbital 2s combina-se, apenas com 1 orbital 2p para dar origem a 2 orbitais híbridas sp equivalentes.

Restam 2 eletrões em cada uma das orbitais não híbridas $2p_y$ e $2p_z$

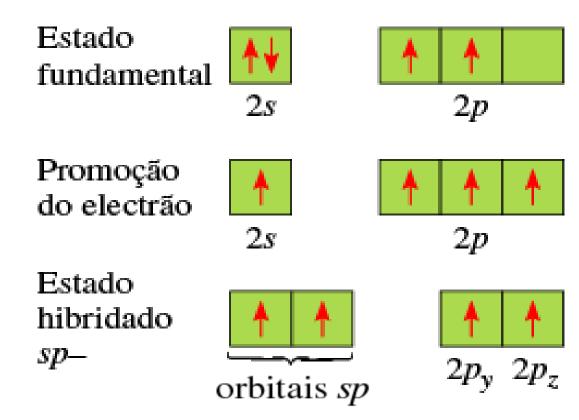
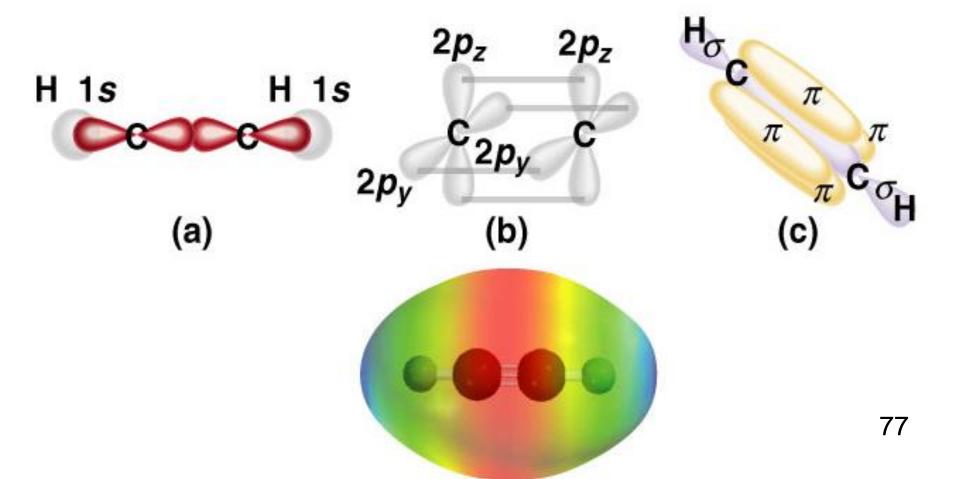


Figura – Hibridização sp de um átomo de carbono. A. Orbital 2s combina-se, apenas com 1 orbital 2p para dar origem a 2 orbitais híbridas sp equivalentes. Restam 2 eletrões em cada uma das orbitais não híbridas $2p_y$ e $2p_z$





Dupla Ligação

1 ligação σ

1 Ligação π



Tripla Ligação

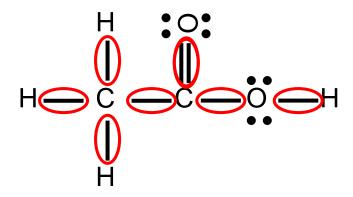
1 ligação σ

2 Ligações π





Quantas ligações σ e π existem na molécula do ácido acético (vinagre) CH₃COOH?



$$\sigma$$
 ligações = 6 + 1 = **7**

$$\pi$$
 ligações = **1**