Ciências da Natureza e suas Tecnologias

Química Geral e Inorgânica

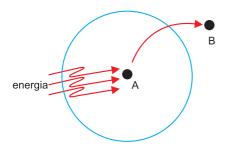
MÓDULO 1

Teoria dos Orbitais

Princípio da Incerteza ou da Indeterminação (Heisenberg)

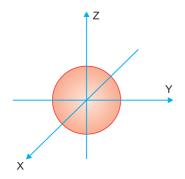
É impossível conhecer com exatidão a posição e a velocidade (e, portanto, a sua quantidade de movimento, $p = m \cdot v$) de um elétron simultaneamente.

Consideremos o átomo de hidrogênio, que tem um elétron apenas. Suponhamos que exista um supermicroscópio com o qual iremos focalizar a coroa à procura do elétron. Ao fazê-lo, mandamos energia para a região focalizada. Se por acaso existisse um elétron nessa região, ele já não mais estaria nesse local, pois teria recebido energia, pulando assim para outro lugar.



2. Orbital

Se o elétron girasse ao redor do núcleo, em órbitas determinadas, conheceríamos a sua posição e a sua velocidade, contrariando o princípio de Heisenberg. Assim, somos obrigados a dizer que o elétron não gira em órbitas determinadas ao redor do núcleo. Somente podemos prever a probabilidade de o elétron estar em certa posição, num determinado instante.



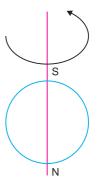
Orbital é a região do espaço que o elétron ocupa a maior parte do tempo.

3. Conceito de Orbital (Schröedinger)

É a região onde a probabilidade de se encontrar um elétron é máxima.

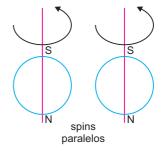
4. Spin

É o movimento de rotação do elétron. Devido ao spin, o elétron funciona como um pequeno ímã.

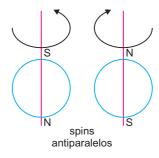


Na figura, um elétron girando no sentido anti-horário.

Dois elétrons de mesmo *spin* (↓↓) se repelem



Dois elétrons de *spins* opostos (↓↑) se atraem



5. Princípio de Exclusão de Pauli

O Princípio de Exclusão de Pauli afirma que não mais do que dois elétrons podem ocupar um orbital, e isso somente se eles tiverem spins opostos.

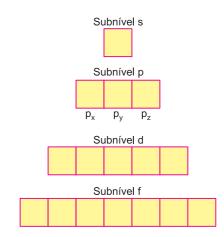
Representação do orbital



- orbital com um elétron (incompleto).
- orbital com um elétron de spin contrário ao do anterior.
- orbital com 2 elétrons de *spins* contrários, ou seja, completo.

Decorre do Princípio de Pauli:

- Subnível s é uma região que comporta 2 elétrons.
 Ora, orbital é uma região que comporta 2 elétrons.
 Logo, cada subnível s é um orbital s. A camada K é um orbital.
- 2. **Subnível p** é uma região que comporta até 6 elétrons. Logo, no subnível p existem 3 orbitais, chamados p_x , p_y , p_z .
- 3. Subnível d (10 elétrons) tem 5 orbitais.
- 4. Subnível f (14 elétrons) tem 7 orbitais.



6. Regra de Hund (Máxima Multiplicidade)

Em um subnível, primeiramente, adicionar um elétron em cada orbital, com o mesmo *spin* do anterior.



7. Distribuição Eletrônica em Orbitais

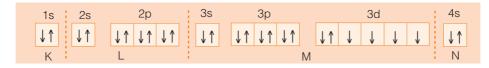
Primeiramente, devem-se preencher os orbitais de baixa energia e depois os de maior energia. Devem ser preenchidos antes os subníveis e depois os orbitais do subnível.

Nota

Ao conjunto de regras e princípios utilizados na configuração eletrônica dá-se o nome de Princípio *Aufbau* ("construção", em alemão):

- 1) Ordem crescente de energia;
- 2) Princípio de Pauli;
- 3) Regra de Hund.

Exemplo: Fe (Z = 26)



EXERCÍCIOS PROPOSTOS

- (UDESC) Assinale a alternativa correta sobre o modelo atômico atual.
 - a) O número de prótons é sempre igual ao número de nêutrons, em todos os átomos.
 - b) Os elétrons se comportam como partículas carregadas, girando ao redor do núcleo em órbitas definidas.
 - c) Orbital é a região mais provável de se encontrar o elétron a uma certa distância do núcleo.
 - d) Os átomos são formados pelas partículas elétrons, prótons e nêutrons, cujas massas são semelhantes.

RESOLUÇÃO:

O modelo atômico atual utiliza o conceito de orbital para explicar o comportamento do elétron na eletrosfera. Resposta: C

2 - ♦○ OBJETIVO

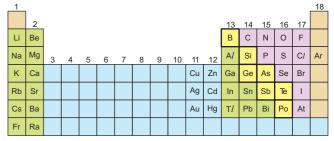
- 2. (UECE) A regra de Hund, como o próprio nome indica, foi formulada pela primeira vez, em 1927, pelo físico alemão Friedrich Hund. Ele partiu diretamente da estrutura nuclear, já conhecida e medida, das moléculas e tentou calcular os orbitais moleculares adequados por via direta, resultando na regra de Hund. Essa regra afirma que a energia de um subnível incompleto é menor quando nele existe o maior número possível de elétrons com spins paralelos. Considerando a distribuição eletrônica do átomo de enxofre em seu estado fundamental (Z = 16), assinale a opção que apresenta a aplicação correta da regra de Hund.
 - a) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3px^2 3py^2 3pz^0$
 - b) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3px^2 3py^1 3pz^1$
 - c) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3px^2 3py^0 3pz^2$
 - d) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3px^1 3py^1 3pz^1 4s^1$

RESOLUÇÃO:
$$_{16}$$
S:1 s^2 2 s^2 2 p^6 3 s^2 $3p_x^4$ 3 p_y^1 3 p_z^1

Resposta: B

3. (IME) – Identifique a alternativa em que a configuração eletrônica da espécie química representada, em seu estado fundamental, é dada por:

$$[Ar] \, \frac{ \, \stackrel{\uparrow}{\downarrow} \,}{4s} \, \frac{ \, \stackrel{\uparrow}{\downarrow} \,}{4} \, \frac{ \, \stackrel{\uparrow}{\downarrow} \,}{3d} \, \frac{ \, \stackrel{\uparrow}{\downarrow} \,}{4} \, \frac{ \, \stackrel{\uparrow}{\downarrow} \,}{4p} \, \cdots \, \frac{ \, }{4p} \, \cdots \,$$



- a) Cu+
- b) Sn²⁺
- c) Cd
- d) Ge²⁺
- e) Zn+

RESOLUÇÃO:

₁₈Ar: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ p = e = 18

[Ar] 4s² 3d¹⁰ 4p[?] mais de 30 elétrons

₃₂Ge: [Ar] 4s² 3d¹⁰ 4p²

32Ge²⁺: [Ar] 4s² 3d¹⁰

Resposta: D

1. Conceito

Os quatro números quânticos são números que identificam o elétron.

É o "endereço" do elétron.

2. Número Quântico Principal (n)

Valores: n = 1, 2, 3, ... Representa:

- a distância do orbital ao núcleo (2s está mais longe do núcleo que 1s);
- II) o tamanho do orbital;
- III) a energia do elétron;
- IV) a camada (n = $3 \rightarrow M$).

3. Número Quântico Secundário ou Azimutal (1)

Valores em uma camada de número n: 0, 1, 2, \dots (n – 1). Representa:

I) o subnível:

$$l = 0 \Rightarrow s$$

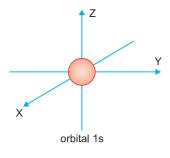
$$l = 2 \Rightarrow d$$

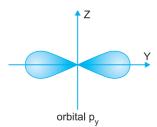
$$l = 1 \Rightarrow p$$

$$l = 3 \Rightarrow f$$

II) a forma do orbital:

$$(l = 0 \Rightarrow \text{esférico}; l = 1 \Rightarrow \text{haltere})$$





III) a energia do elétron:

A energia é proporcional à soma (n + l).

Para átomos com muitos elétrons, a energia de um elétron é determinada não só pelo valor de n, mas também pelo valor de l. Assim, para um dado valor de n, elétrons p têm energia ligeiramente maior que elétrons s. O orbital 2p tem mais energia que o orbital 2s.

4. Número Quântico Magnético (m ou m_i)

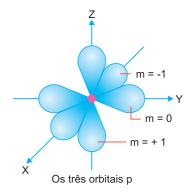
Descreve a orientação do orbital no espaço. O número "m" pode ter qualquer valor inteiro entre +l e -l, inclusive zero.

Exemplo

Orbitais p: m = -1, 0, +1. A energia de um elétron em um átomo é independente da direção do orbital (a não ser quando o átomo está num campo magnético ou elétrico), portanto elétrons com diferentes valores de m têm a mesma energia, quando apresentam o mesmo n e o mesmo l.

Os três orbitais p estão orientados segundo os três eixos, x, y, z, existindo, portanto, um ângulo de 90° entre eles. A cada direcão associa-se um valor de m.

Valores em subnível de número l:



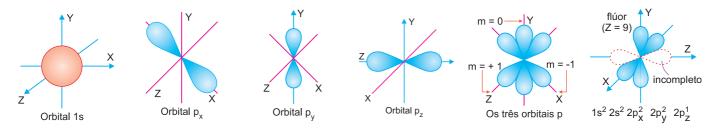
5. Número Quântico Spin (s ou m_s)

Descreve a rotação do elétron em torno do seu eixo. O número " m_s " pode ter somente os valores +1/2 e -1/2.

Dois elétrons de um mesmo orbital apresentam os três primeiros números quânticos iguais, mas possuem spins opostos. Portanto, de acordo com Pauli, dois elétrons de um mesmo átomo nunca podem ter os mesmos quatro números quânticos.

6. Forma e Orientação dos Orbitais no Espaço

Orbitais atômicos têm distribuição definida no espaço. Os orbitais $\bf s$ são esfericamente simétricos ao redor do núcleo. Os orbitais $\bf p$ têm a forma de haltere ou de um oito. Os números quânticos magnéticos governam a orientação. Esses três halteres são representados por $\bf p_x$, $\bf p_y$, $\bf p_z$ e estão orientados segundo os três eixos cartesianos.



A forma e a orientação dos orbitais s e p no espaço.

EXERCÍCIOS PROPOSTOS

- (UDESC) O enunciado "Em um mesmo átomo, não podem existir dois elétrons com o mesmo conjunto de números quânticos", refere-se a(ao)
 - a) Princípio da Exclusão de Pauli.
 - b) princípio da conservação de energia.
 - c) modelo atômico de Thomson.
 - d) modelo atômico de Rutherford.
 - e) um dos princípios da teoria da relatividade restrita.

RESOLUÇÃO:

Refere-se ao Princípio de Exclusão de Pauli. Resposta: A

2. (UEG-GO) – De acordo com o modelo atômico atual, a disposição dos elétrons em torno do núcleo ocorre em diferentes estados energéticos, os quais são caracterizados pelo número quântico principal e secundário.

Para o elétron mais energético do átomo de escândio no estado fundamental, os números quânticos principal e secundário são respectivamente

- a) 3 e 0
- b) 3 e 2
- c) 4 e 0
- d) 4 e 2

Dado: 21Sc

RESOLUÇÃO:

 $_{21}$ Sc = 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 3d¹

Número quântico principal: n = 3

Número quântico secundário: l = 2 (d)

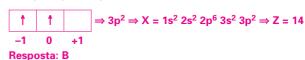
Resposta: B

- 3. (UDESC) O último elétron de um átomo neutro apresenta o seguinte conjunto de números quânticos: n = 3; l = 1; m = 0; s= +1/2. Convencionando-se que o primeiro elétron a ocupar um orbital possui número quântico de spin igual a +1/2, o número atômico desse átomo é igual a:
 - a) 15
 - b) 14
 - c) 13
 - d) 17
 - e) 16

RESOLUÇÃO:

Teremos:

n = 3; l = 1; m = 0; s = +1/2



4. (ESPCEX-AMAN) – Considere três átomos cujos símbolos são M, X e Z, e que estão nos seus estados fundamentais. Os átomos M e Z são isótopos, isto é, pertencem ao mesmo elemento químico; os átomos X e Z são isóbaros e os átomos M e X são isótonos. Sabendo que o átomo M tem 23 prótons e número de massa 45 e que o átomo Z tem 20 nêutrons, então os números quânticos do elétron mais energético do átomo X são:

Observação: Adote a convenção de que o primeiro elétron a ocupar um orbital possui o número quântico de spin igual a -1/2.

- a) n = 3; l = 0; m = 2; s = -1/2.
- b) n = 3; l = 2; m = 0; s = -1/2.
- c) n = 3; l = 2; m = -2; s = -1/2.
- d) n = 3; l = 2; m = -2; s = 1/2.
- e) n = 4; l = 1; m = 0; s = -1/2.

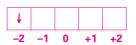
RESOLUÇÃO:

$$45 - 23 = 43 - p$$

$$p = 21$$

₂₁X: 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 3d¹

Para 3d1:



n = 3;
$$l$$
 = 2; m = -2; s = $-\frac{1}{2}$

Resposta: C

Modelo Orbital da Ligação Covalente

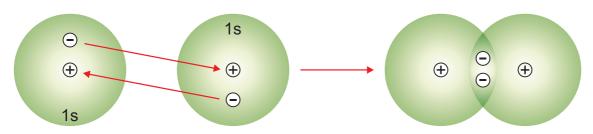
1. Superposição de Orbitais (Overlap)

Na ligação covalente, ocorre compartilhamento de pares de elétrons. Usando-se orbitais, ocorre uma sobreposição (overlap) deles.

Exemplificaremos, tomando a molécula do hidrogênio.

$$H (Z = 1)$$
 1s $H \bullet \bullet H$

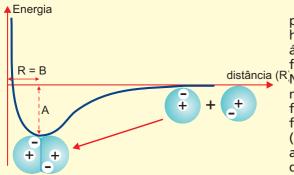
Se dois átomos de hidrogênio estiverem próximos, o elétron de um átomo será atraído pelo núcleo do outro. Os dois orbitais atômicos se superpõem, formando um orbital molecular que contém dois elétrons com *spins* opostos.



A ligação na molécula H2 forma-se pela superposição dos dois orbitais 1s.

FOCO NA

VARIAÇÃO DA ENERGIA POTENCIAL À MEDIDA QUE DOIS ÁTOMOS DE HIDROGÊNIO SE APROXIMAM



Vamos convencionar como sendo zero a energia potencial do sistema constituído por dois átomos de hidrogênio a uma distância infinita (R → ∞). Os dois átomos vão-se aproximando (força de atração maior que força de repulsão) e a energia do sistema vai diminuindo. Na distância R = B, o sistema adquire a posição de energia mínima, e, portanto, a estabilidade é máxima. Neste ponto, forma-se a molécula (força de atração equilibrada pela força de repulsão). Se os átomos continuarem a sobrepor-se (R < B), a força de repulsão ficará maior que a força de atração pela grande proximidade dos núcleos. A energia do sistema começa a aumentar novamente. A energia A é chamada energia de dissociação da molécula. É a energia

necessária para romper a ligação, produzindo átomos isolados.

2. Família do Oxigênio

O(8), S(16), Se(34), Te(52).

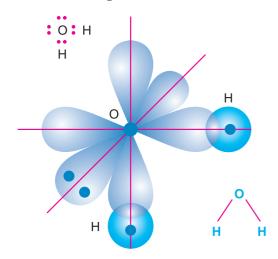
Apresentam 6 elétrons na camada de valência.

O: 2, 6 S: 2, 8, 6

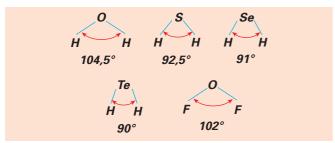


Como os dois elétrons não emparelhados estão em orbitais p (perpendiculares), as moléculas serão angulares (forma de V). Os núcleos dos três átomos não estão em linha reta.

Exemplo: água (H₂O).



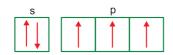
O ângulo previsto na água é 90°, mas o ângulo real é 104,5°, devido à repulsão entre os núcleos de hidrogênio.



3. Família do Nitrogênio

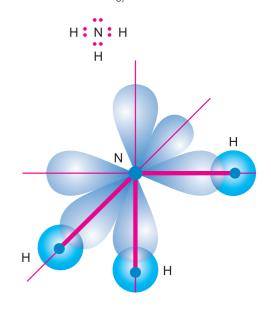
N(7), P(15), As(33), Sb(51).

Apresentam 5 elétrons na camada de valência:



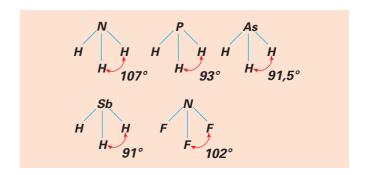
Os três elétrons não emparelhados estão em orbitais p. Como estes são perpendiculares, as moléculas são espaciais (pirâmide trigonal).

Exemplo: amônia (NH₃₎.



O núcleo do nitrogênio está no vértice da pirâmide, sendo a base formada pelos três núcleos de hidrogênio.

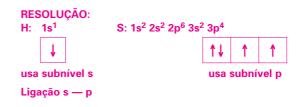
O ângulo previsto na molécula de amônia é 90°. O ângulo real é aproximadamente 107°, devido à repulsão entre os núcleos de hidrogênio.



EXERCÍCIOS PROPOSTOS

- Levando em conta a estrutura das eletrosferas dos átomos de hidrogênio e de enxofre, prevê-se que as ligações H — S da molécula H₂S sejam do tipo:
 - a) s s
 - b) p p
 - c) s d
 - d) s p
 - e) $s d^2$

Dado: números atômicos: H = 1, S = 16.

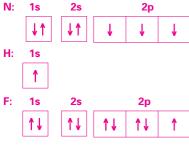


Resposta: D

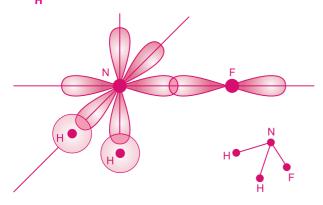
2. Desenhe esquematicamente a molécula NH₂F, mostrando apenas os orbitais que participam das ligações. Qual a forma geométrica da molécula?

Dados: números atômicos: N(7), H(1), F(9).

RESOLUÇÃO:





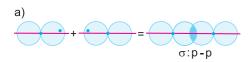


Forma geométrica: pirâmide trigonal.

Superposição de Orbitais (Overlap) Representação esquemática:

Na ligação covalente, o par eletrônico é formado pela superposição dos orbitais *(overlap)* dos átomos. Quando os dois orbitais se interpenetram em um mesmo eixo, a ligação é chamada sigma (σ).

Exemplos



Quando dois orbitais p se interpenetram lateralmente (eixos paralelos), a ligação é denominada pi (π) .

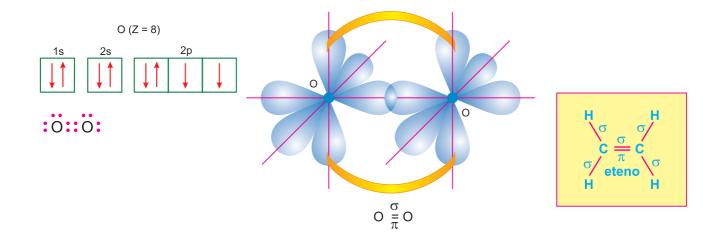
2. LIGAÇÃO SIMPLES: A •• B, A — B

É uma ligação sigma.

Exemplos

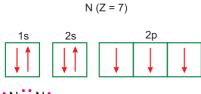
3. Ligação dupla: A: B, A = B

Uma ligação é sigma e a outra é pi.



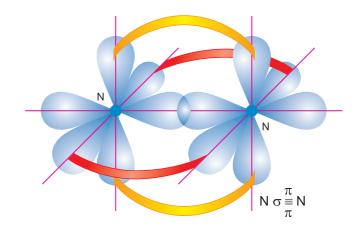
4. Ligação Tripla: A : B, A ≡ B

Uma ligação é sigma e duas ligações são pi.





$$\mathbf{H} \stackrel{\sigma}{\longrightarrow} \mathbf{C} \ \sigma \stackrel{\pi}{\rightleftharpoons} \mathbf{C} \stackrel{\sigma}{\longrightarrow} \mathbf{H}$$
 etino



EXERCÍCIOS PROPOSTOS

- 1. (CESJF-MG) O composto H C \equiv C H deve apresentar na sua estrutura, ao todo:
 - a) 2 ligações sigma e 2 ligações pi
 - b) 2 ligações sigma e 3 ligações pi
 - c) 3 ligações sigma e 2 ligações pi
 - d) 5 ligações sigma
 - e) somente ligações pi

RESOLUÇÃO:

$$H \stackrel{\sigma}{=} C \stackrel{\pi}{=} C \stackrel{\sigma}{=} H \qquad \qquad 3$$

Resposta: C

2. (UFV-MG) – Considere a fórmula estrutural abaixo:

São feitas as seguintes afirmativas:

- I. O átomo de carbono 5 forma 4 ligações (sigma).
- II. O átomo de carbono 3 forma 3 ligações (sigma) e 1 ligação (pi).
- III. O átomo de carbono 2 forma 3 ligações (pi) e 1 ligação (sigma).
- IV. O total de ligações (pi) na estrutura é igual a 3.

Assinale a alternativa correta:

- a) Todas as afirmativas são corretas.
- b) Apenas as afirmativas I e II são corretas.
- c) Apenas as afirmativas I, II e IV são corretas.
- d) Apenas as afirmativas I e IV são corretas.
- e) Apenas as afirmativas II e III são corretas.

RESOLUÇÃO:

I) C II) C III) E IV) C

Resposta: C

3. (MACKENZIE-SP) – Pesquisadores de um famoso centro de pesquisa na Califórnia – EUA – anunciaram o desenvolvimento de uma nova pílula que "engana" o corpo: ela faz com que o organismo ache que houve ingestão de alimentos e passe a queimar calorias. O medicamento, segundo os resultados, freou o ganho de peso e reduziu os níveis de colesterol e de diabete nos testes realizados em ratos. Diferente da maioria dos medicamentos de dieta no mercado, a pílula, denominada fexaramine, não se dissolve no sangue como os inibidores de apetite e como os remédios para emagrecer à base de cafeína. Ela permanece nos intestinos, causando menos efeitos colaterais.

De acordo com a fórmula estrutural do fexaramine, representada acima, são feitas as seguintes afirmações.

- Estão presentes os grupos funcionais amina terciária, éster e cetona
- Possui isomeria geométrica cis-trans, sendo a molécula acima a representação do isômero trans.
- III. Possui fórmula molecular $\mathrm{C}_{32}\mathrm{H}_{36}\mathrm{N}_2\mathrm{O}_3$ e 12 pares de elétrons π .
- IV. Possui característica apolar e 7 carbonos terciários.

Estão corretas

a) I e III, apenas.

b) I e IV, apenas.

c) I e II, apenas.

d) II e IV, apenas.e) II e III, apenas.

RESOLUÇÃO:

12 pares de elétrons π

T: terciários

5 carbonos terciários

Fórmula molecular: C₃₂H₃₆N₂O₃

Corretas: II e III Resposta: E

MÓDULO 5

Hibridação de Orbitais

1. Hibridação de Orbitais

É um rearranjo de orbitais, isto é, uma mudança na forma, energia e orientação dos orbitais.

2. Hibridação sp³

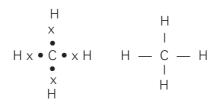
Encontramos este tipo de hibridação nas moléculas de fórmula XY₄, em que X é um elemento da família do carbono:

$$C(Z = 6)$$
, Si $(Z = 14)$, Ge $(Z = 32)$, Sn $(Z = 50)$, Pb $(Z = 82)$.

Todos eles apresentam 4 elétrons na camada de valência.

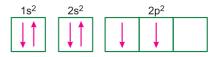
Sabemos que o carbono é tetravalente e as quatro valências são equivalentes.

Exemplo



metano

Estado fundamental



Por essa estrutura, o carbono seria bivalente (dois elétrons desemparelhados).

Estado excitado (ativado)

Por absorção de energia, um elétron 2s é promovido para o orbital 2p.



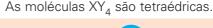
O carbono já é tetravalente, mas por essa estrutura as 4 valências não são equivalentes.

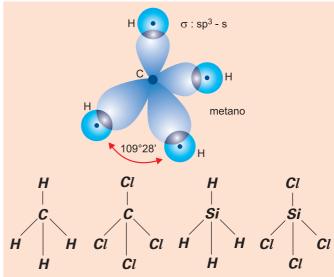
· Estado hibridado

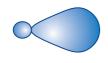
O orbital 2s e os três orbitais 2p se rearranjam, formando 4 orbitais equivalentes denominados ${\rm sp^3}$.

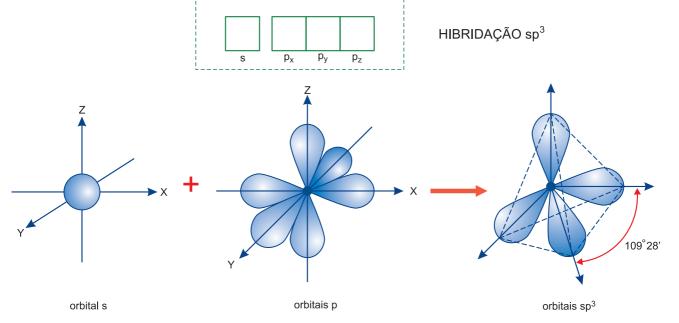


O orbital s é esférico, os orbitais p têm forma de halter e os orbitais sp^3 , a forma de um "queijo provolone" (um lobo pequeno e um lobo grande). Os quatro orbitais sp^3 se dirigem para os vértices de um tetraedro regular.





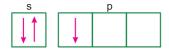




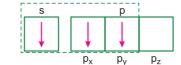
3. Hibridação sp²

Este tipo de hibridação aparece na família do boro: B(5), Al(13), Ga(31), In (49), Tl(81).

Apresentam 3 elétrons na camada de valência:



Por essa estrutura, eles seriam monovalentes. Como são trivalentes, há ativação de um desses elétrons:



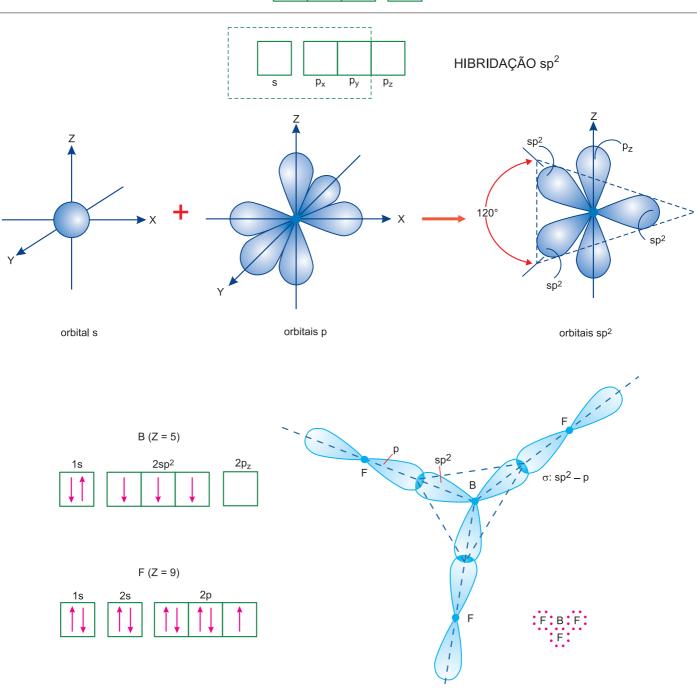
Fazemos agora uma hibridação do tipo sp².



Os três orbitais sp² se dirigem para os vértices de um triângulo equilátero, pois assim eles ficarão o mais afastado possível um do outro.

Observe que o orbital p_z não foi hibridado, isto é, a hibridação sp^2 possui um orbital p puro (não híbrido), perpendicular ao plano dos orbitais sp^2 .

As moléculas BF_3 , BCl_3 , BH_3 , $AlCl_3$ são planas triangulares (planas trigonais).



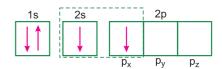
A molécula do trifluoreto de boro (BF3) é plana trigonal e não obedece à regra do octeto (o boro fica com 6 elétrons na camada de valência).

4. Hibridação sp

Como exemplo, temos o berílio (Z = 4), que apresenta 2 elétrons na camada de valência:



Por essa estrutura, o berílio não faria ligações. Como ele é bivalente, é ativado:

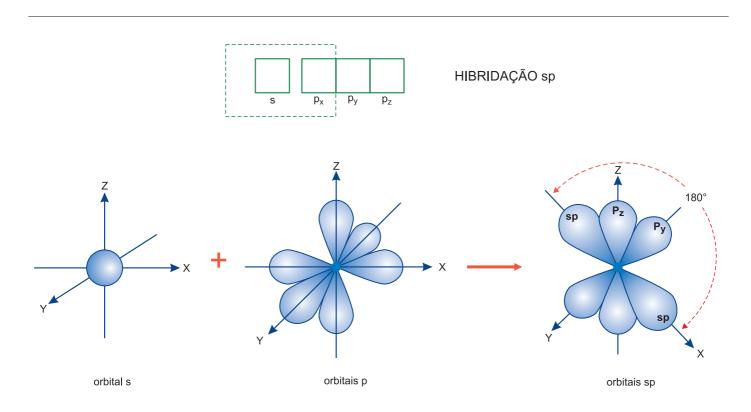


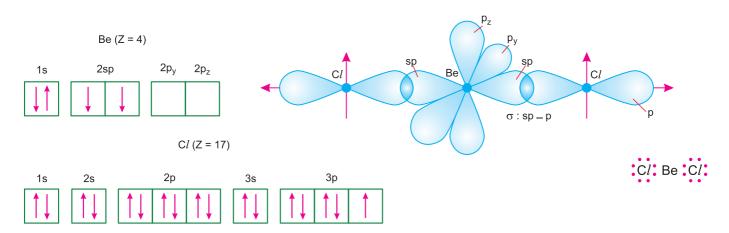
Fazemos, agora, uma hibridação do tipo sp:



Os dois orbitais sp se repelem, ficando em oposição. As moléculas ${\rm BeH_2}$, ${\rm BeCl_2}$ são lineares.

Observe que a hibridação sp possui dois orbitais p puros.





A molécula do cloreto de berílio (BeCl₂) é linear e não obedece à regra do octeto (o berílio fica com 4 elétrons na camada de valência).

5. Hibridação com orbitais d

Estrutura do PCl₅

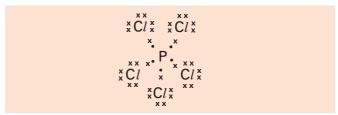
O fósforo tem número atômico Z = 15 e sua configuração no estado fundamental é:

$$1s^2 \ 2s^2 \ 2p^6 \ 3s^2 \qquad 3p^3$$

Como apresenta 3 elétrons não emparelhados, normalmente ele é trivalente.

Exemplo

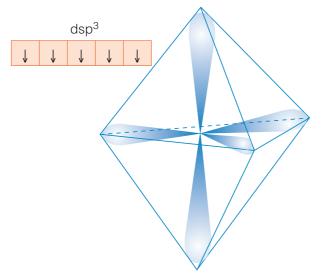
No entanto, no pentacloreto de fósforo, PCI_5 , o fósforo estabelece 5 ligações covalentes.



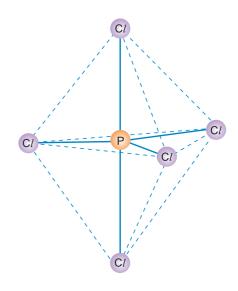
Para isso é necessário haver 5 elétrons não emparelhados, o que acontece promovendo um elétron do orbital 3s para um orbital 3d.



O orbital 3s, os três orbitais 3p e um orbital 3d são hibridados formando 5 novos orbitais chamados dsp³ e que se dirigem para os vértices de uma bipirâmide trigonal.



A molécula PCl_5 tem, portanto, a forma de uma bipirâmide trigonal com o núcleo do fósforo no centro e os núcleos dos átomos de cloro nos 5 vértices.



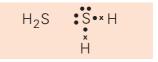
Estrutura do SF₆

A configuração eletrônica do enxofre (Z = 16), no estado fundamental, apresenta 2 elétrons não emparelhados.

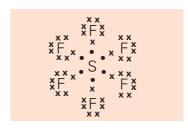
$$1s^2 \ 2s^2 \ 2p^6 \ 3s^2 \qquad 3p^4$$

Normalmente, o enxofre é bivalente.

Exemplo



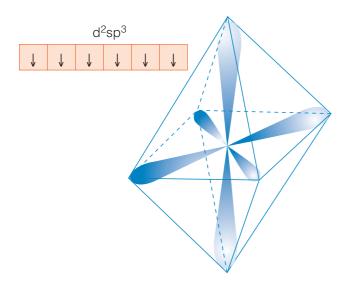
No hexafluoreto de enxofre, SF_6 , o enxofre estabelece 6 ligações covalentes.

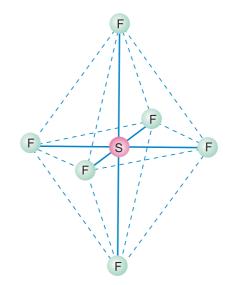


Admite-se que um elétron do orbital 3s e um elétron do orbital 3p são promovidos para dois orbitais 3d.



Esses seis orbitais são hibridados, formando seis novos orbitais designados d²sp³, que se dirigem para os vértices de um octaedro.





A molécula SF₆ é octaédrica.



Hibridização sem ativação

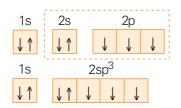
Hibridização sem ativação

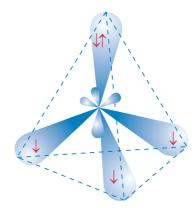
Mesmo sem a possibilidade de ativar alguns átomos, como o nitrogênio, o oxigênio etc., podem-se formar orbitais híbridos, pois a hibridização independe da ativação.

No nitrogênio, por exemplo, forma-se um híbrido sp³, que difere daquele do carbono, por apresentar o orbital 2s completo.

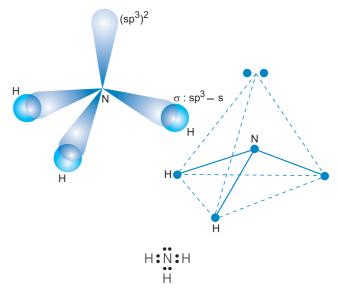
A presença dos dois elétrons em 2s faz com que a repulsão entre os quatro orbitais híbridos não seja uniforme; os outros três orbitais, com apenas um elétron, serão fortemente repelidos pelo orbital que está completo. Assim, a configuração tetraédrica prevista para os orbitais sp³ do nitrogênio não será regular, pois deve-se esperar que os três orbitais, que possuem um elétron apenas, formem entre si ângulos menores do que 109°28′. De fato, na molécula do NH3, o ângulo formado pelos orbitais de nitrogênio é de 107°.

 $N (Z = 7): 1s^2 2s^2 2p^3$





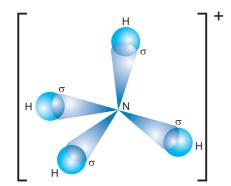
Híbridos sp³ do N, com um orbital completo.



A molécula da amônia: pirâmide trigonal.

A molécula de amônia liga-se a um próton (H+) formando o íon amônio:

$$H^{+} + H - \stackrel{\bullet \bullet}{N} - H \rightarrow \begin{bmatrix} H \\ \bullet \stackrel{\bullet}{\bullet} \\ H - N - H \\ H \end{bmatrix}^{+}$$



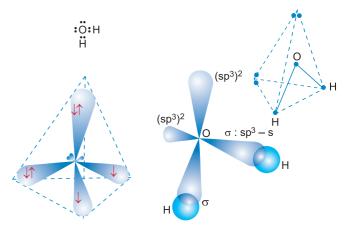
Íon amônio: tetraédrico.

Para o caso do oxigênio, ocorre também a formação de orbitais híbridos sp³, diferindo daquele do nitrogênio por apresentarem mais um par de elétrons em antiparalelo, agora em um orbital 2p. Com isso, a configuração tetraédrica prevista para o átomo do oxigênio também não será tão regular como aquela do átomo de carbono.

Além do mais, pode-se prever que a presença de um segundo par eletrônico vai alterar, ainda mais, o ângulo formado pelos orbitais híbridos que possuem um só elétron. De fato, os dois orbitais completos, repelindo-se um ao outro, vão fazer com que os dois orbitais não completos se coloquem mais próximos do que no caso do átomo de nitrogênio. É por isso que, na molécula da água, o ângulo formado pelo oxigênio com os dois átomos de hidrogênio é menor do que 107°, verificando-se que é da ordem de 104,5°.

O (Z = 8):
$$1s^2 2s^2 2p^4$$





Híbridos sp³ do oxigênio com dois orbitais preenchidos. A molécula de água é angular.

Saliente-se que as representações de híbridos feitas para nitrogênio e oxigênio são válidas para os demais elementos dos seus grupos, a saber: fósforo, arsênio, antimônio e enxofre, selênio, telúrio, respectivamente. Entretanto, no que se refere aos ângulos formados pelo átomo central (oxigênio, enxofre, selênio, telúrio, nitrogênio, fósforo, arsênio, antimônio) com outros átomos (por exemplo o hidrogênio) a eles ligados, não se pode dizer que sejam todos iguais nos diferentes hidretos; isto porque os tamanhos dos orbitais também são diferentes, do que decorrem influências diferentes dos orbitais uns com os outros: de fato, quanto mais longo o orbital, menor a repulsão exercida pelos núcleos dos átomos de hidrogênio ligados a estes orbitais, pois estes núcleos estarão mais distantes uns dos outros do que estariam se os orbitais fossem curtos.

A tabela mostra alguns destes ângulos formados pelo átomo central com átomos de hidrogênio, em alguns hidretos:

Com- posto	Ângulo	Com- posto	Ângulo	Com- posto	Ângulo
CH ₄	109°28′	NH_3	107°	H_2O	104°28′
SiH ₄	109°28′	PH_3	93°20′	H_2S	92°10′
GeH ₄	109°28′	AsH ₃	91°50′	H ₂ Se	91°
		SbH ₃	91°20′	H ₂ Te	90°

EXERCÍCIOS PROPOSTOS

1. (UFG-GO)

... o carbono é tetravalente.

A. Kekulé, 1858

A distribuição eletrônica do carbono, no estado fundamental, entretanto, mostra que ele é bivalente.

Para que o carbono atenda o postulado de Kekulé, ele sofre

- a) ressonância.
- b) isomeria
- c) protonação.

- d) hibridização.
- e) efeito indutivo.

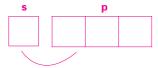
Dado: ₆C



Resposta: D

- **2.** Assinale o item abaixo que apresenta o orbital híbrido gerado pela combinação do orbital de valência "s" e todos os três orbitais de valência "p" de um átomo.
 - a) sp²
- b) sp
- c) s²p
- d) sp^3
- e) s³p

RESOLUÇÃO:



Combinação: sp³

Resposta: D

- 3. Se não houvesse hibridação, a fórmula do composto de boro (Z = 5) e flúor (Z = 9) seria:
 - a) BF
- b) BF₂
- c) BF₃
- d) BF₄

RESOLUÇÃO:



monovalente



Fórmula: BF Resposta: A 4. Dadas as fórmulas estruturais das substâncias:









Indique os tipos de hibridização que ocorrem nessas moléculas.

RESOLUÇÃO

- a) sp³ átomo central: O: 4 pares de elétrons
- b) sp³ átomo central: N: 4 pares de elétrons
- c) dsp³ átomo central: P: 5 pares de elétrons
- d) d²sp³ átomo central: S: 6 pares de elétrons

1. Hibridação do Carbono

Dependendo das condições, o carbono pode apresentar os três tipos de hibridação.

2. Carbono não faz Ligação pi (Estabelece somente ligações simples)

A hibridação é sp³, o ângulo entre as ligações é 109°28' e o carbono está no centro de um tetraedro.



Consideremos, como exemplo, o etano.

A configuração do átomo de carbono no estado isolado (estado fundamental) é:

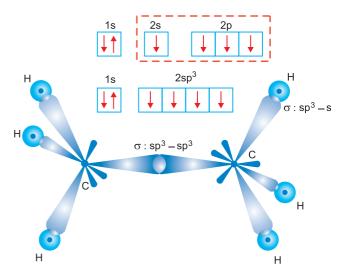


De acordo com essa estrutura, o carbono deveria ser bivalente, pois poderia emparelhar dois elétrons, respectivamente, nos orbitais $2p_x$ e $2p_y$.

O carbono, no entanto, é tetravalente. Ocorre com esse elemento o fenômeno da hibridação.

Quando o carbono estabelece somente ligações simples, o orbital 2s se hibridiza com os três orbitais 2p, dando origem a quatro orbitais hibridizados sp³, apresentando estrutura tetraédrica.

A ligação C — C seria formada, portanto, pela interpenetração direta de dois orbitais sp^3 . A essa ligação dá-se o nome de ligação sigma (σ : sp^3 — sp^3).



A molécula do etano é espacial (dois tetraedros unidos por um vértice).

3. Carbono faz uma Ligação pi

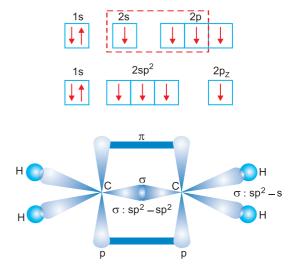
A hibridação é sp², o ângulo entre as ligações é 120°.

$$\frac{\sigma}{\pi}$$
 C

Consideremos, como exemplo, o eteno:



A hibridação do C é sp², pois há necessidade de um orbital p para estabelecer a ligação pi.



A molécula do eteno é plana (os seis núcleos em um mesmo plano).

4. Carbono faz duas Ligações pi

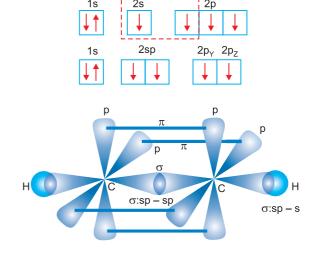
A hibridação é sp, o ângulo entre as ligações é 180°.

$$\sigma \stackrel{\pi}{=} C \stackrel{\sigma}{=} ou \quad \stackrel{\sigma}{=} C \stackrel{\sigma}{=}$$

Tomemos, como exemplo, o etino (acetileno).

$$H - C \sigma = \frac{\pi}{\pi} C - H$$

A hibridação do C é sp, pois há necessidade de dois orbitais p para fazer as ligações pi.



A molécula do etino apresenta os quatro núcleos em uma mesma linha reta (molécula linear).

EXERCÍCIOS PROPOSTOS

- 1. (MACKENZIE-SP) Durante o processo de transpiração, o ser humano elimina secreções, ricas em proteínas e lipídeos, por intermédio das glândulas sudoríparas. Bactérias presentes nas axilas utilizam tais secreções como "alimento" e produzem compostos malcheirosos como o ácido 3-metil-hex-2-enoico. Assim, é correto afirmar que o ácido 3-metil-hex-2-enoico é uma substância química
 - a) de cadeia carbônica insaturada e que apresenta um carbono quiral.
 - b) que pode reagir com o etanol, em meio ácido, e formar um éter
 - c) que apresenta isomeria geométrica.
 - d) que possui apenas 2 átomos de carbono híbridos sp².
 - e) que apresenta ligações covalentes polares e iônicas.

RESOLUÇÃO:

$$CH_3-CH_2-CH_2-C=C-C$$
 CH_3
 CH_3

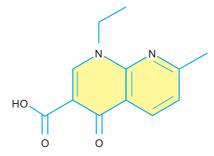
Esse composto apresenta isomeria geométrica, pois cada átomo de carbono da dupla ligação tem ligantes diferentes. Apresenta cadeia carbônica insaturada e não apresenta carbono quiral (4 ligantes diferentes).

Esse composto reage com etanol, em meio ácido, produzindo um éster.

Possui 3 átomos de carbono híbridos sp² e não apresenta ligação iônica.

Resposta: C

(MACKENZIE-SP)



O ácido nalidíxico é um medicamento antibacteriano, utilizado no tratamento de infecções do trato urinário causadas por bactérias gram-negativas. Esse fármaco, cuja fórmula estrutural está representada acima, atua inibindo a síntese do DNA bacteriano.

A respeito da molécula do ácido nalidíxico, é correto afirmar que apresenta

- a) os grupos funcionais, ácido carboxílico, amida e cetona.
- b) fórmula molecular C₁₂H₁₁N₂O₃.
- c) apenas sete carbonos híbridos sp².
- d) isômeros planos de função e isômeros geométricos cis/trans.
- e) seis carbonos primários, sendo três tetraédricos e três trigonais planos.

RESOLUÇÃO:

As funções presentes no ácido nalidíxico são: ácido carboxílico, amina e cetona.

Fórmula molecular: C₁₂H₁₂N₂O₂ Nove átomos de carbono híbridos sp²

O ácido não apresenta isomeria cis-trans

Seis carbonos primários sendo três tetraédricos (sp³) e três trigonais planos (sp2)

Resposta: E

3. (MACKENZIE-SP)

$$H_2N$$
 NH
 OH
 CH_3
 O

A creatina é um composto orgânico produzido pelo corpo dos vertebrados e é utilizada no interior das células musculares esqueléticas como fonte de energia. Ela é degradada em fosfocreatina e posteriormente em creatinina, após a realização de exercícios físicos. O seu nível é equilibrado pelos rins, assim a dosagem sorológica de creatinina visa medir a função renal de um indivíduo. De acordo com a fórmula estrutural da creatina, representada acima, são realizadas as seguintes afirmações:

- I. Possui em sua estrutura ácido e base segundo a teoria de Bronsted-Lowry.
- II. Apresenta os grupos funcionais amina primária, secundária e ácido carboxílico.
- III. Possui dois carbonos que apresentam geometria trigonal plana.

Está correto o que se afirma em

- a) le II, apenas.
- b) le III, apenas.
- c) II e III, apenas.
- d) I, II e III.
- e) II, apenas.

RESOLUÇÃO:

I. Correta.

Ácido de Brönsted: espécie química que fornece um próton (H+).

Base de Brönsted: espécie química que recebe um próton $(H^+).$

II. Incorreta.

III. Correta.

$$H_2N$$
 Sp^2
 CH_3
 OH
 Sp^2

Hibridização sp2: geometria trigonal plana Resposta: B

1. Ressonância

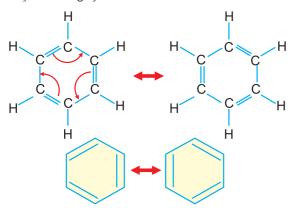
Mantendo-se os núcleos no mesmo lugar, se for possível mudar a posição da ligação pi, ocorre ressonância.

2. A estrutura do benzeno

A estrutura de Kekulé para o benzeno (C_6H_6) admitia três ligações duplas alternadas. No entanto, o comprimento da ligação carbono-carbono no benzeno (1,40Å) é intermediário ao da ligação dupla (1,34Å) e da ligação simples (1,54Å).

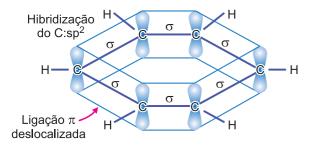
Isso significa que, no benzeno, a ligação carbonocarbono não é dupla nem simples: é uma ligação intermediária.

Observe que na estrutura de Kekulé é possível mudar a posição das ligações π .



Essas estruturas são chamadas **formas canônicas**, pois elas não existem. A verdadeira estrutura do benzeno apresenta uma **ligação pi deslocalizada**, isto é, uma nuvem eletrônica ligando os seis átomos de carbono formada pela superposição dos orbitais p.

A estrutura da molécula de benzeno



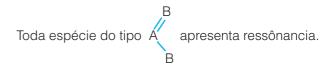
Por esse motivo, o benzeno é representado esquematicamente desta forma:

Observe que:

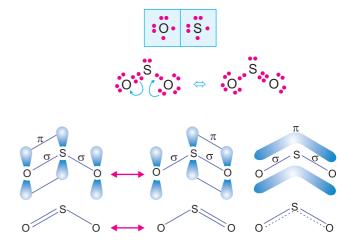


- 1. As formas canônicas não existem.
- Só existe uma estrutura para o benzeno, que é intermediária a essas duas estruturas (o híbrido de ressonância).
- 3. Não existe equilíbrio entre as formas canônicas, pois estas não existem.
- 4. ÁTOMO NÃO SAI DO LUGAR.

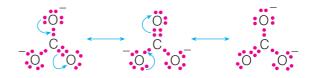
Outros exemplos de ressonância



Dióxido de enxofre – SO₂



Íon carbonato – CO₃^{2–}

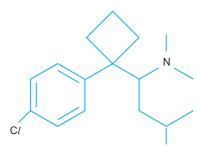


• Íon acetato – H₃C – COO⁻

$$H_3C - C \longleftrightarrow H_3C - C$$

EXERCÍCIOS PROPOSTOS

 (MACKENZIE-SP) – Utilizado para inibir o apetite e ajudar no emagrecimento, o cloridrato de sibutramina pode trazer riscos ao coração e ao sistema nervoso central, segundo afirmação de técnicos da Anvisa (Agência Nacional de Vigilância Sanitária), em audiência pública realizada em 23/02/2011.



A fórmula estrutural do cloridrato de sibutramina está representada acima e, a respeito dela, considere as afirmações:

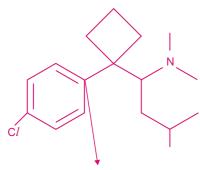
- I. Existe um átomo de carbono terciário com hibridização sp².
- II. Sua fórmula molecular é C₁₇H₂₅NC*l*.
- III. Possui 6 elétrons pi ressonantes.
- IV. Apresenta os grupos funcionais haleto orgânico e amida.

Estão corretas, somente,

- a) I, III e IV.
- b) II, III e IV.
- c) I, II e III.
- d) l e III.
- e) II e III.

RESOLUÇÃO:

I. Correta.



Carbono terciário (rodeado por 3 átomos de C) com hibridização sp 2 (faz uma ligação π)

II. Errada. C₁₇H₂₆NCl

III. Correta.

Cada dupla-ligação tem uma ligação pi.

IV. Errada.

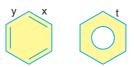
Apresenta os grupos funcionais haleto orgânico e amina. Resposta: D

Represente as formas ressonantes do ânion CO₃²⁻.
 Dado: ₆C; ₈O

RESOLUÇÃO:

$$H_2CO_3$$
 $O=C$ $O-H$ CO_3^{2-} $O=C$ O^{-1} $O-C$ O^{-1} O^{-1}

3. Dadas as estruturas:



Estabeleça uma relação entre os comprimentos x, y e t.

RESOLUÇÃO:

No benzeno, o comprimento de ligação C — C (t) é intermediário entre a ligação simples (y) e a ligação dupla (x) devido ao fenômeno da ressonância.

y > x Relação: x < t < y

Determinação do Tipo de Hibridização a Partir do Número de Pares de Elétrons do Átomo Central

1. Estrutura de Lewis

Vamos utilizar como exemplo: IF₅

O iodo e o flúor (halogênios) apresentam 7 elétrons na camada de valência.

1º passo: total de pares de elétrons da camada de valência 7 (I) + 5 . 7 (F) = 42 \therefore pares de elétrons = 21

2º passo: coloque um par de elétrons entre o átomo central (I) e o ligante (F).

3º passo: use os pares restantes para colocar pares isolados em torno do ligante (F) a fim de cumprir a regra do octeto. Se sobrarem pares de elétrons, coloque-os no átomo central.

2. Resumo de Hibridização

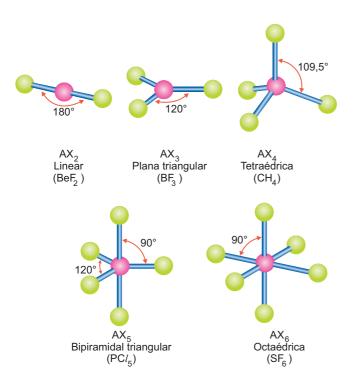
Átomo central	Hibridação	Geometria molecular	Exemplo
2 pares 2	sp	linear	$BeC l_2$
3 pares	sp ²	trigonal	BF ₃
4 pares	sp ³	tetraédrica piramidal angular	CH ₄ NH ₃ H ₂ O
5 pares s p d	dsp ³	bipirâmide trigonal gangorra T linear	PCI ₅ SF ₄ CIF ₃ XeF ₂
6 pares s p d	d ² sp ³	octaédrica pirâmide quadrada plana quadrada	SF ₆ IF ₅ XeF ₄

3. Teoria da Repulsão dos Pares de Elétrons na Camada de Valência (RPECV)

O modelo RPECV está baseado na ideia de as repulsões entre os pares de elétrons ligantes e de elétrons não ligantes de um átomo controlarem os ângulos entre as ligações do átomo com os outros átomos que o circundam. A disposição dos pares de elétrons é prevista na base das repulsões entre os pares, e a geometria da molécula ou do íon poliatômico depende do número de pares isolados e de pares ligantes.

4. Átomos Centrais Exclusivamente com Pares Ligantes

A figura a seguir ilustra as geometrias que a RPECV prevê para moléculas dos tipos AX_2 até AX_6 , em que A é o átomo central.



Estas formas geométricas tornam mínimas as repulsões entre os pares de elétrons.

5. Átomos Centrais com Pares Ligantes e Pares Isolados

A **geometria dos pares de elétrons** em torno do átomo central inclui as posições espaciais de todos os pares ligantes e pares isolados, enquanto a **geometria molecular** da molécula ou do íon envolve a disposição espacial dos respectivos átomos.

Exemplo

geometria dos pares de elétrons:

tetraédrica
geometria molecular: pirâmide
triangular

No caso do par de elétrons isolado, só há um núcleo atraindo o par de elétrons, portanto, esse par ocupa um volume maior que um par de elétrons ligantes. O volume maior que o par isolado ocupa espalha-o e aperta os elétrons dos pares ligantes. Então, a força relativa das repulsões é:

Par isolado – par isolado – par ligante > par ligante – par ligante

Três pares de elétrons

Não tem pares isolados

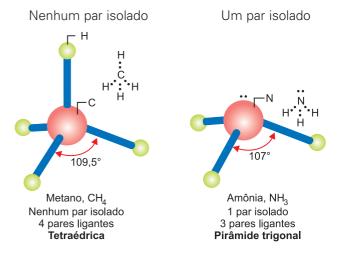
Um par isolado

F.B.F.O.O.O

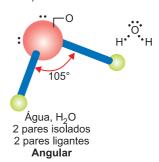
Não tem pares isolados Plana triangular (BF₃)

Um par isolado Angular (SO₂)

Quatro pares de elétrons



Dois pares isolados

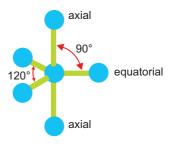


Cinco pares de elétrons

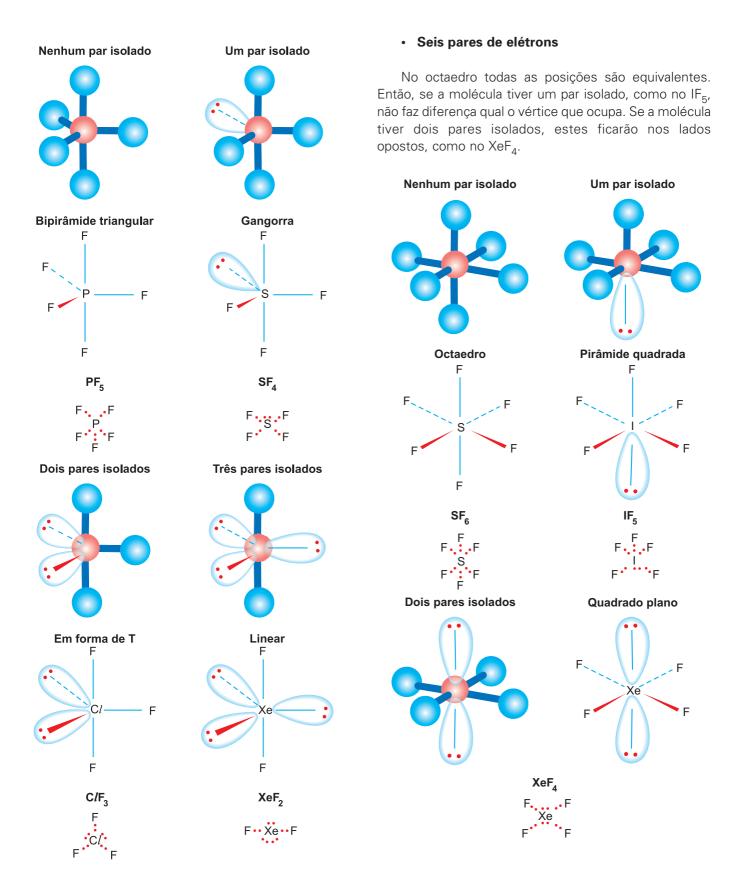
Temos duas posições a serem consideradas:

Equatoriais: os átomos ligantes ficam nos vértices do triângulo.

Axiais: os átomos ligantes ficam em cima e embaixo.



Qualquer par isolado, que admitimos ser mais volumoso que os pares ligantes, prefere ocupar **posições equatoriais** em lugar das axiais, pois estarão mais afastados (menor repulsão).



EXERCÍCIOS PROPOSTOS

1. (ITA-SP) - Considere as seguintes espécies no estado gasoso: $\mathrm{BF_{3}}$, $\mathrm{SnF_{3'}^-}$, $\mathrm{BrF_{3}}$, $\mathrm{KrF_{4}}$ e $\mathrm{BrF_{5}}$. Para cada uma delas, qual é o nome da geometria molecular?

Dado:

•	В	•

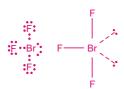
RESOLUÇÃO:

24 elétrons = 12 pares de elétrons

3 pares de elétrons no átomo central: hibridização sp² geometria molecular: plana trigonal

4 pares de elétrons no átomo central: hibridização sp³ geometria molecular:piramidal

28 elétrons = 14 pares de elétrons



5 pares de elétrons no átomo central: hibridização dsp³ geometria molecular: forma de T

36 elétrons = 18 pares de elétrons KrF_{Λ}





6 pares de elétrons no átomo central: hibridização d²sp³ geometria molecular: plana quadrada

BrF₅ 42 elétrons = 21 pares de elétrons





6 pares de elétrons no átomo central: hibridização d²sp³ geometria molecular: pirâmide de base quadrada

- 2. (IME) A partir do modelo da Repulsão por Pares Eletrônicos da Camada de Valência (RPECV), identifique as geometrias moleculares das espécies químicas abaixo e, com base nelas, classifique cada espécie como polar ou apolar.
 - a) SF₆
 - b) SF₄
 - c) XeF₄
 - d) ClF_3

Dado:







Cl•

RESOLUÇÃO:

a) SF₆



Geometria: Octaédrica Polaridade: Apolar

b) SF₄



Geometria: Gangorra Polaridade: Polar

c) XeF₄



Geometria: Quadrada Planar Polaridade: Apolar

d) ClF_3



Geometria: Forma de T Polaridade: Polar