

Universidade Federal do ABC

Estrutura da Matéria

Aula 8:
Ligações Químicas e
Estrutura da Matéria

E-mail da turma: emufabc@gmail.com
Senha: **ufabcsigma**

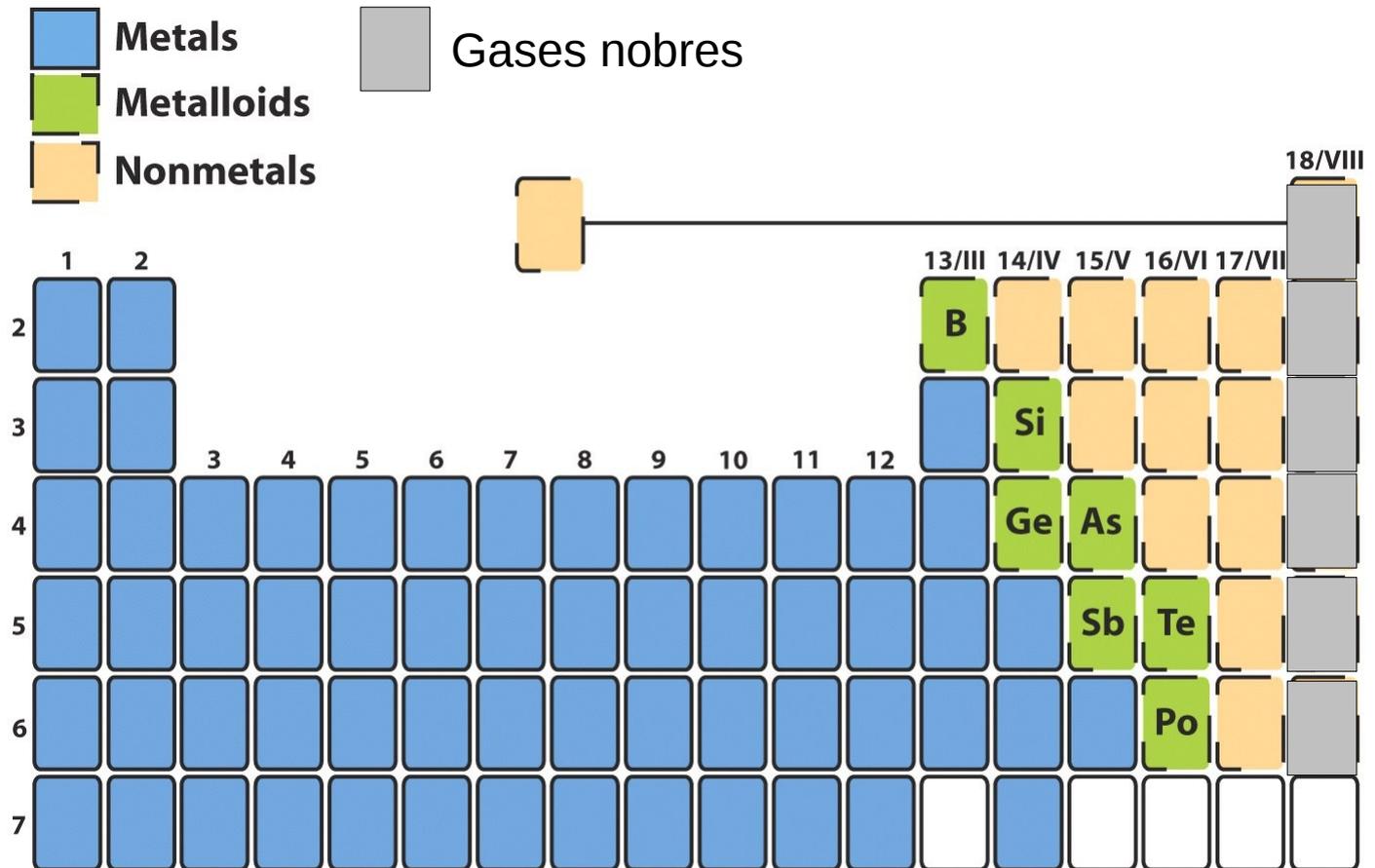
<https://sites.google.com/site/estruturabc0102/>

A Tabela Periódica

Os **metallóides** podem se comportar como metais ou como não-metais, dependendo das circunstâncias.

Os **gases nobres** têm a camada de valência cheia. É difícil adicionar ou tirar um elétron.

=> Quase não fazem reações químicas



Símbolos de Lewis

Forma simples de mostrar a estrutura de **elétrons de valência** dos átomos:

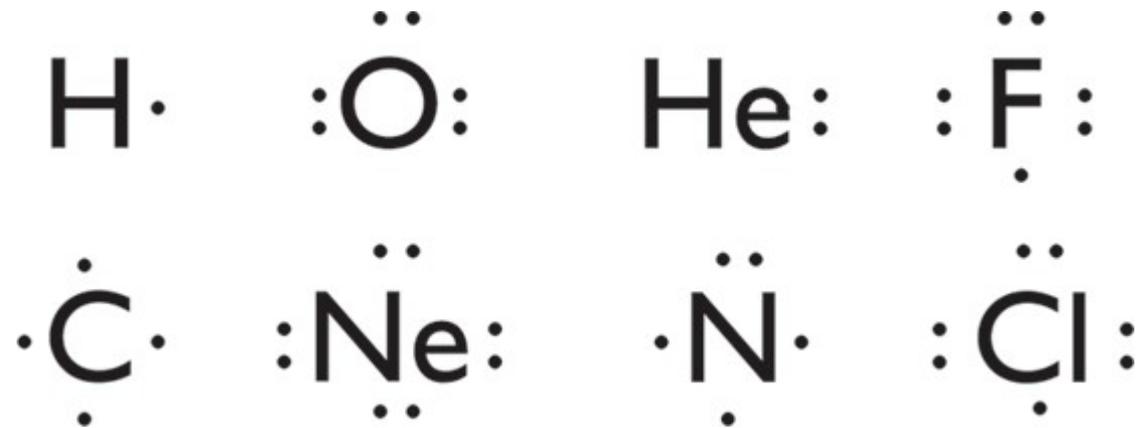
- No meio, o **símbolo** do elemento.

- Em torno, os **elétrons de valência**:

Um ponto representa um único e^- em um orbital.

Um par de pontos representa dois e^- emparelhados no mesmo orbital.

Exemplo: O nitrogênio (N) tem dois e^- no orbital $2s$, e um em cada um dos três orbitais $2p$ ($2p_x$, $2p_y$, $2p_z$).



Símbolos de Lewis

Para mostrar que a camada de valência está **cheia**, pode se usar

colchetes: $[\text{Ne}]$

Para a maioria dos elementos de interesse, é preciso de um **octeto**, q. d. **8** elétrons, 2 no orbital 2s (ou 3s) e 6 no orbital 2p (ou 3p) para encher a camada **de valência**, exceto para o **hidrogênio** (e o hélio, o lítio e o berílio), que precisa apenas de um **duplete**, q. d. **2** e⁻, no orbital 1s (ou 2s).

Cada **orbital de valência** “semi-cheio”, q. d. ocupado por **apenas um elétron**, pode fazer **uma ligação química**.

Exemplos:

Átomos de hidrogênio, H•, com o orbital 1s “semi-cheio”, podem fazer uma ligação.

Átomos de nitrogênio, orbitais $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$ “semi-cheios”, podem fazer três ligações.

Ligações entre Átomos

Em geral, átomos de **não-metais** entre si formam **ligações covalentes**, formando **moléculas**.

Átomos de **metais** formam **ligações metálicas**.

Entre átomos de **metais** e átomos de **não-metais** se formam **ligações iônicas** (as vezes covalentes, especialmente em certas moléculas orgânicas complexas).

Gases nobres não formam ligações.

Moléculas

Compostas por **átomos**, em geral **não-metais**, ligados por **ligações covalentes**.

Moléculas são as **menores unidades** de certos materiais.

Teoria da Ligação de Valência

Ligações σ e π

Hibridização de orbitais

Teoria dos Orbitais Moleculares

Orbitais moleculares

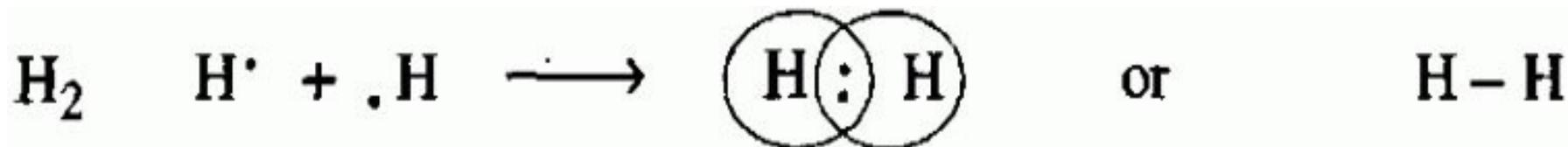
Ordem de ligação

Ligações em Moléculas Diatômicas

Teoria da Ligação de Valência

Ligações covalentes são pares de elétrons compartilhadas por dois átomos. São os elétrons de valência que são responsáveis para as ligações químicas / de valência.

Exemplo: H₂



Em símbolos de Lewis, ligações covalentes são representados por linhas.

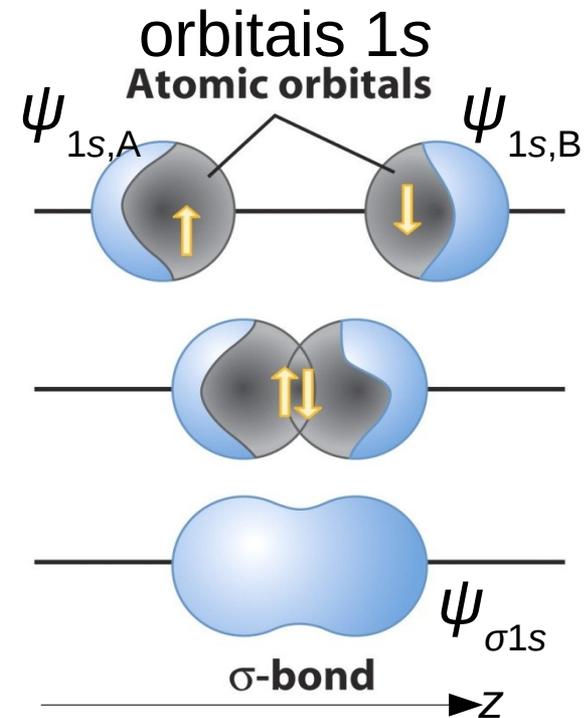
Teoria da Ligação de Valência

O que acontece realmente?

Sobreposição de orbitais atômicas
=> orbital de ligação.

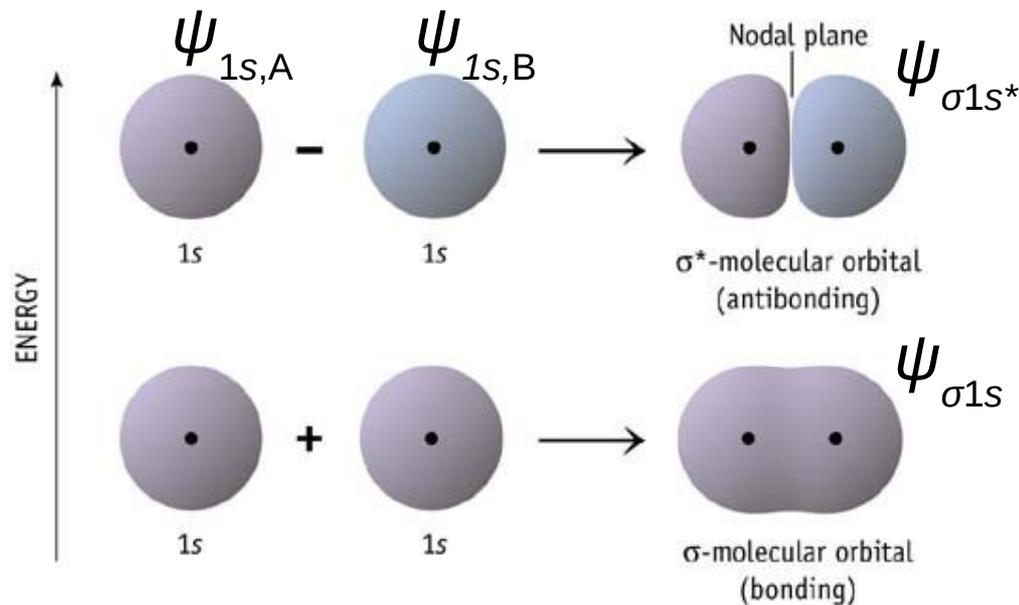
Orbitais de ligação, que têm, vistos na direção da reta que liga os dois átomos, normalmente tido como eixo z, a **aparência** de um **orbital s** (redonda), se chamam **orbitais σ** (“s grego”).

O orbital σ pode conter **dois elétrons**, um com **spin pra cima** e um com **spin pra baixo**, igual como os orbitais atômicos.
Como cada átomo contribui 1 e⁻, estes dois lugares são ocupados.
=> **O orbital da ligação contem dois eletrons.**



Teoria da Ligação de Valência

O que acontece realmente?



© 2003 Thomson - Brooks/Cole

A **função de onda** do orbital de ligação é (aproximadamente) uma **combinação linear** dos dois orbitais atômicos.

Existem duas combinações possíveis:

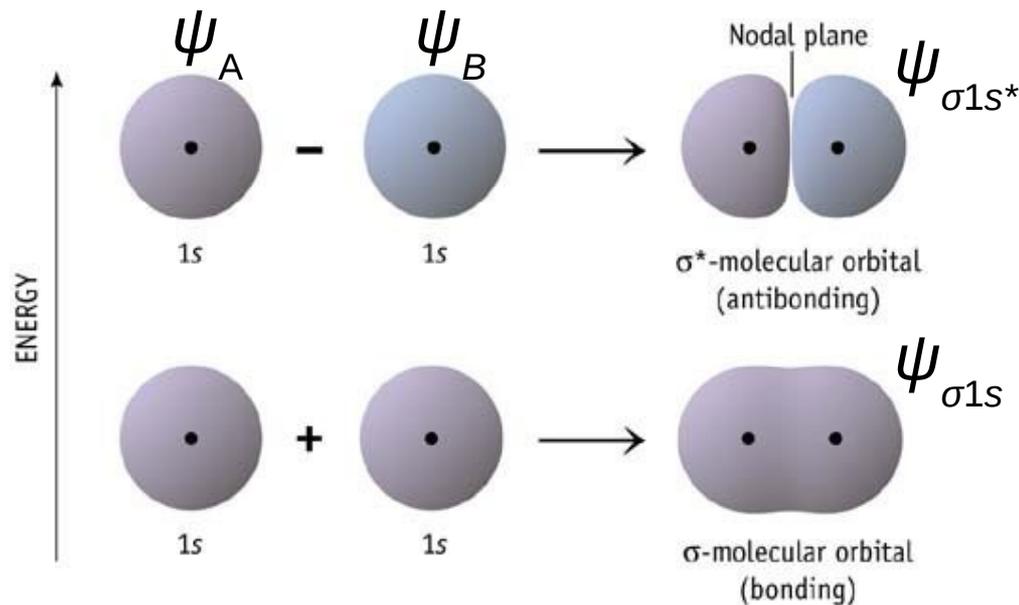
$$\psi_{\sigma 1s} = \psi_{1s,A} + \psi_{1s,B}$$

$$\psi_{\sigma 1s^*} = \psi_{1s,A} - \psi_{1s,B}$$

No orbital σ_{1s} os dois orbitais atômicos **se amplificam** no espaço **entre os dois núcleos** => A **probabilidade** de encontrar os elétrons lá é **alta**. Os elétrons que, então, encontram-se maior parte do tempo entre os núcleos, **puxam** os dois núcleos para o **centro**. => Eles “ligam a molécula”. Por isto, o **orbital σ_{1s}** é chamado **ligante**.

Teoria da Ligação de Valência

O que acontece realmente?



© 2003 Thomson - Brooks/Cole

A **função de onda** do orbital de ligação é (aproximadamente) uma **combinação linear** dos dois orbitais atômicos.

Existem duas combinações possíveis:

$$\psi_{\sigma1s} = \psi_{1s,A} + \psi_{1s,B}$$

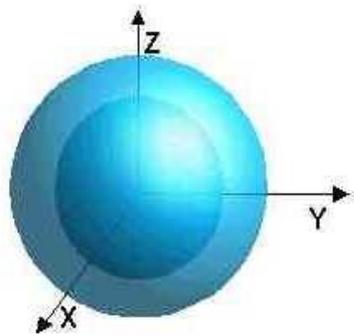
$$\psi_{\sigma^*1s} = \psi_{1s,A} - \psi_{1s,B}$$

No orbital σ^*_{1s} os dois orbitais atômicos **se cancelam** no espaço **entre os dois núcleos** => A **probabilidade** de encontrar os elétrons lá é **baixa**. Os elétrons que, então, encontram-se maior parte do tempo fora do espaço entre os núcleos, **puxam** os dois núcleos para **fora**. => Eles “separam a molécula”. Por isto, o **orbital σ^*_{1s}** é chamado **anti-ligante**, simbolizado pela estrelinha.

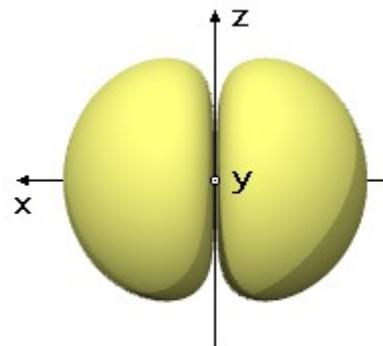
Teoria da Ligação de Valência

E os átomos do segundo período, Li a Ne?

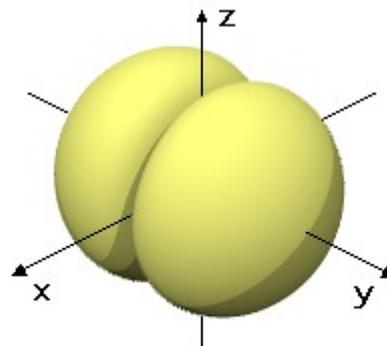
Tratando de ligações químicas envolvendo átomos do **segundo período**, $n = 2$, temos que levar em conta os **orbitais atômicos $2s$, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$** .



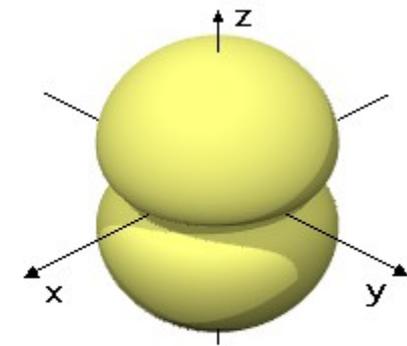
Orbital s



Orbital p_x



Orbital p_y



Orbital p_z

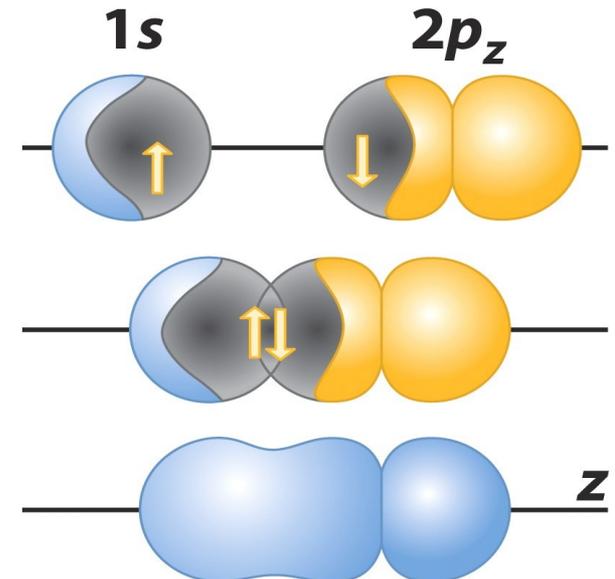
Fazendo isto, surgem novos tipos de **orbitais de ligações**, **superposições** de dois **orbitais atômicos**.

Teoria da Ligação de Valência

E os átomos do segundo período, Li a Ne?

Quando um orbital **tipo s** (p. e. o orbital $1s$ de um átomo de hidrogênio) e um **orbital tipo p** (p. e. o orbital $2p_z$ de um átomo de fluor) se sobrepõem, se forma um outro tipo de **orbital σ** , com um lóbulo adicional do lado do átomo que contribui o orbital tipo p .

(Também existe uma combinação anti-ligante).



σ -bond

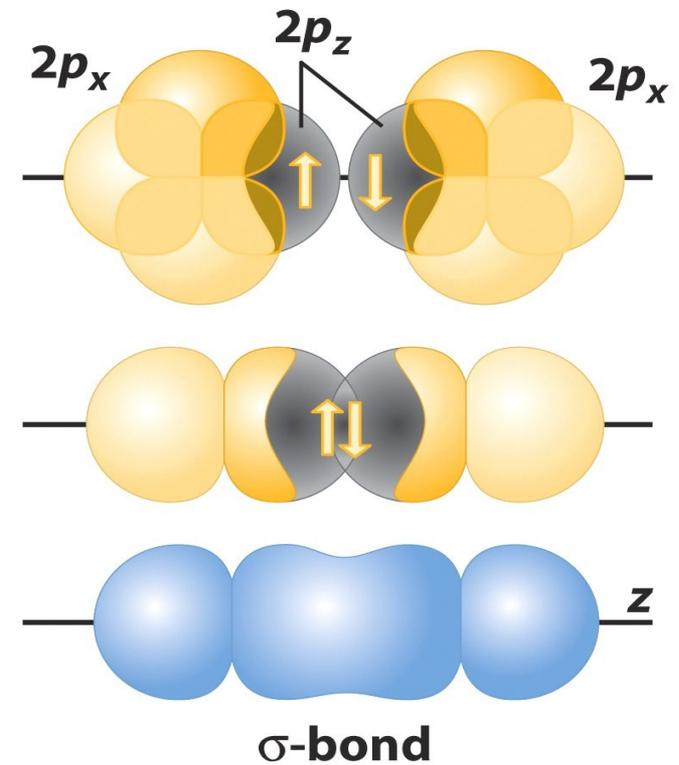
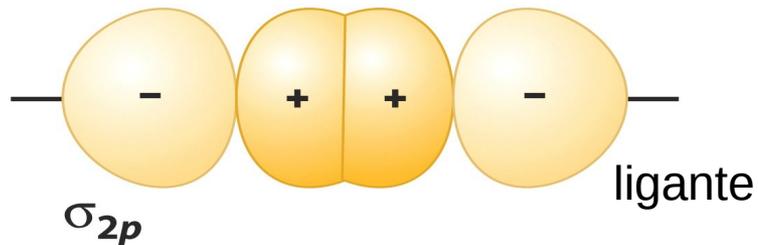
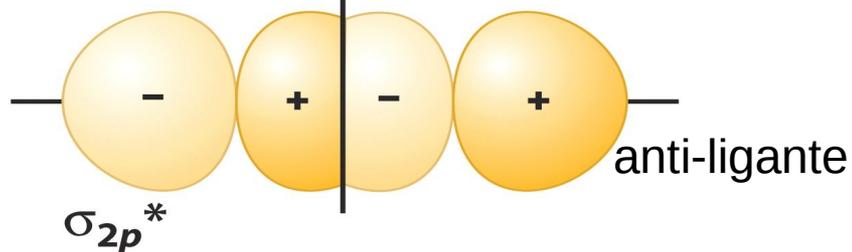
p. e. Fluoreta de hidrogênio, HF

Teoria da Ligação de Valência

E os átomos do segundo período, Li a Ne?

Quando dois orbitais **tipo p** se sobrepõem no sentido **cabeça-cabeça**, se forma um terceiro tipo de **orbital σ** , com lóbulos adicionais do lado de cada átomo

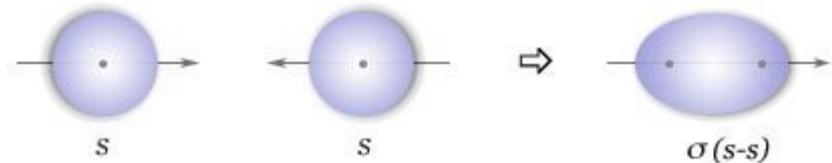
Também existe uma versão anti-ligante:



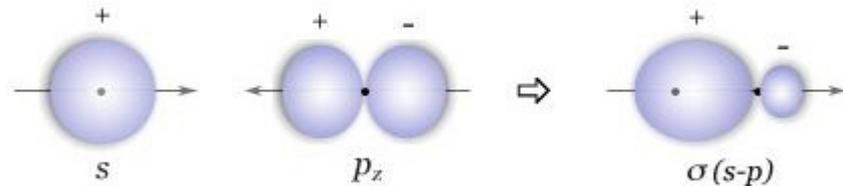
Teoria da Ligação de Valência

Resumo das Ligações tipo σ

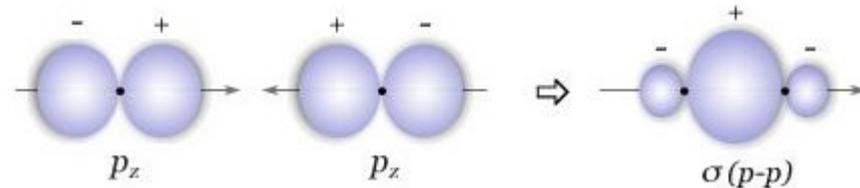
Superposição de **2 orbitais s**



Superposição de **1 orbital s e um orbital p** (localizado no eixo internuclear)



Superposição de **2 orbitais p** (cabeça-cabeça)



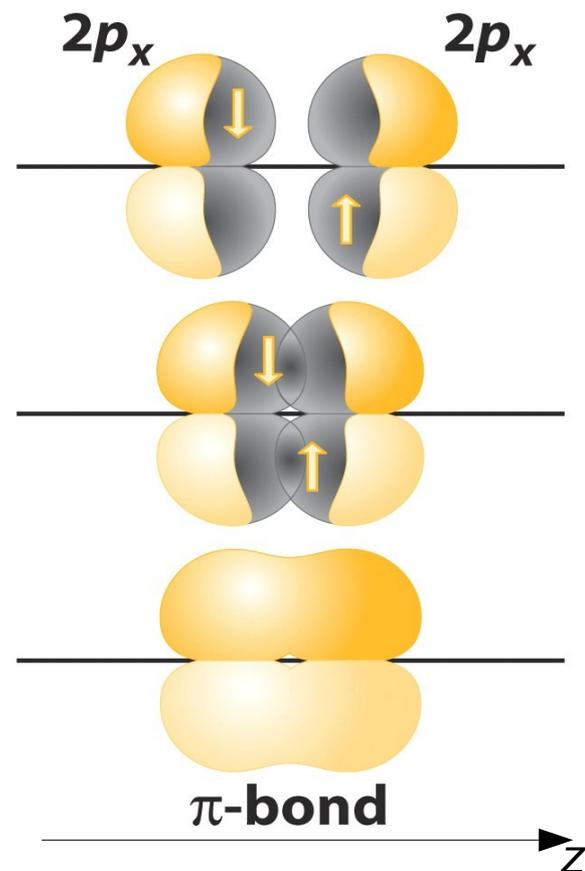
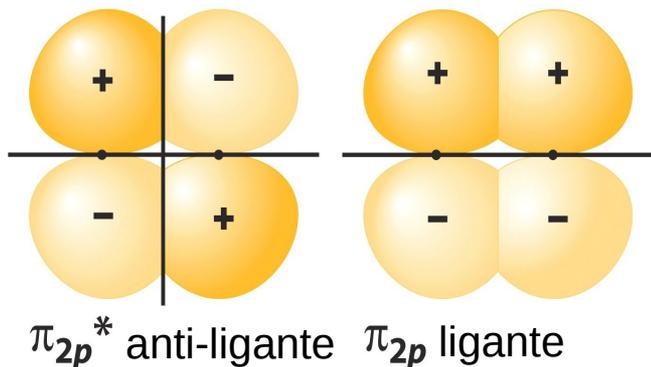
Para cada um destes orbitais existe uma variante **ligante** e uma **anti-ligante**.

Teoria da Ligação de Valência

E os átomos do segundo período, Li a Ne?

Quando dois orbitais **tipo p** se sobrepõem de jeito **lateral** (por exemplo 2 orbitais p_x ou 2 o. p_y), se forma um orbital de ligação **tipo π** (“p grego”), chamado assim pela **aparência similar** a um **orbital atômico p** (dois lóbulos) visto na direção da reta que liga os dois átomos, normalmente tido como eixo z

Também existe um orbital anti-ligante:



Teoria da Ligação de Valência

Ligações múltiplas

Exemplo nitrogênio N_2

O átomo de nitrogênio tem 3 orbitais “semi-cheios”,

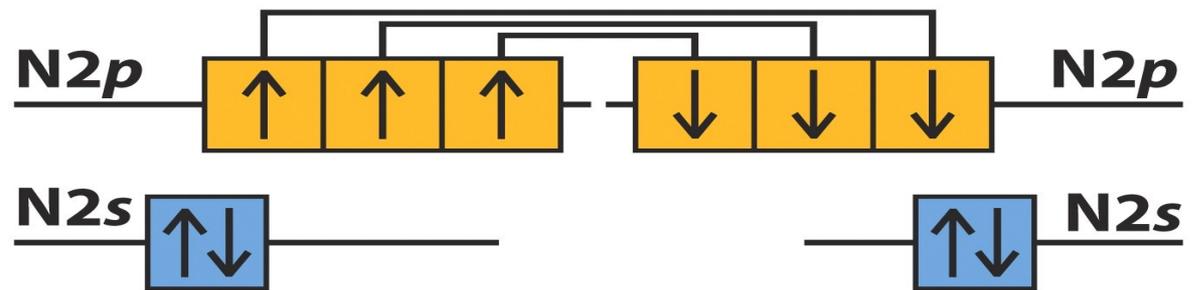
q. d. ocupados por apenas um elétron, os orbitais p_x , p_y e p_z ,

símbolo de Lewis: $\cdot\ddot{N}\cdot$

=> Na molécula de N_2 , os dois orbitais p_z formam uma ligação tipo σ ,

os orbitais p_x formam um orbital tipo π , π_x , e os p_y formam um π_y ,

o que resulta numa ligação tripla: $:\text{N}\equiv\text{N}:$

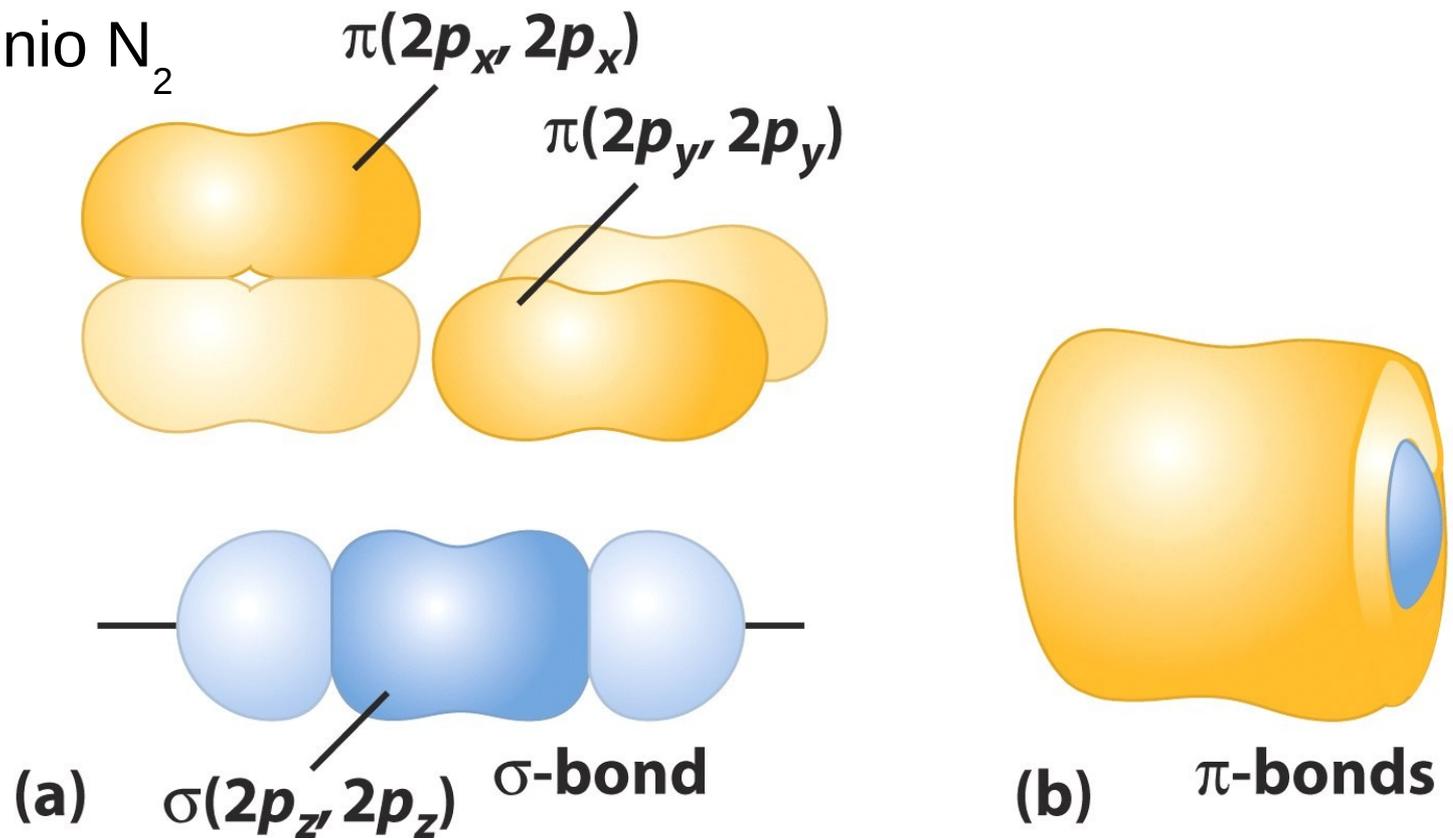


34 Nitrogen, N_2

Teoria da Ligação de Valência

Ligações múltiplas

Exemplo nitrogênio N_2



Teoria da Ligação de Valência

Ligações múltiplas

De acordo com a Teoria da Ligação de Valência, podemos descrever as **ligações múltiplas** da seguinte forma:

Uma ligação **simples** é uma ligação σ .

Uma ligação **dupla** é **uma** ligação σ mais **uma** ligação π .

Uma ligação **tripla** é **uma** ligação σ mais **duas** ligações π .

A **força** da ligação depende do **grau de superposição** dos **orbitais atômicos**.

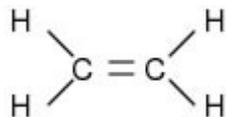
Uma **ligação dupla** influencia na **forma** da **molécula**, já que impede a rotação da molécula.

Teoria da Ligação de Valência

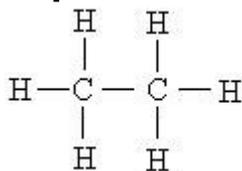
Ligações múltiplas

Entre um determinado par de átomos (elementos), uma **ligação dupla** é **mais forte** e **curta** do que uma **ligação simples**. A **ligação tripla** é **mais forte** e **curta** ainda.

Exemplo: A ligação dupla entre os dois átomos de carbono na molécula de eteno:



é mais forte e curta que a ligação simples entre os dois átomos de carbono no etano:



A ligação triplo no etino é mais forte e curta ainda



Acetileno
(ou **Etino**)

Porém: Uma **ligação dupla** é **mais fraca** do que a soma de **duas ligações simples**.

Teoria da Ligação de Valência

Hibridização dos Orbitais

O átomo de **carbono** tem **dois orbitais $2p$** “semi-cheios”.

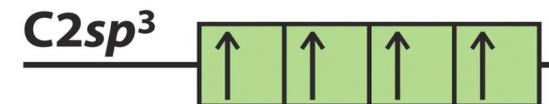
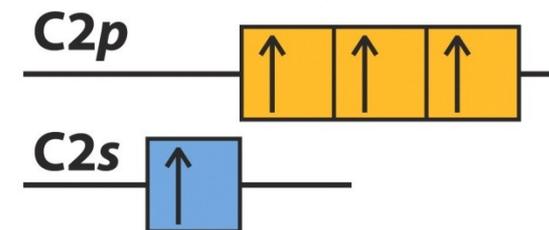
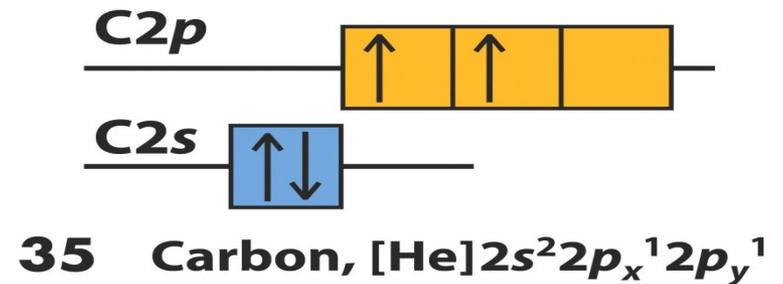
=> Ele deveria fazer **2 ligações**.

Porém: Às vezes, o carbono faz **4 ligações**!

Ele faz isto por **promoção** de um **elétron $2s$** para o terceiro orbital **$2p$** ,

e a formação de **orbitais híbridos**, combinações lineares dos 4 orbitais $2s$, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$.

A **energia** perdida na **promoção** do **elétron** é (sobre-)recompensada pela energia ganha nas **ligações químicas**.



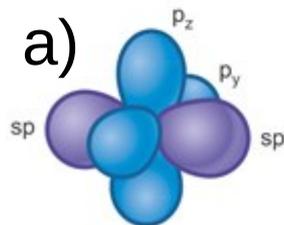
Teoria da Ligação de Valência

Hibridização dos Orbitais

Os orbitais envolvidos nesta hibridização determinam a geometria dos orbitais híbridos.

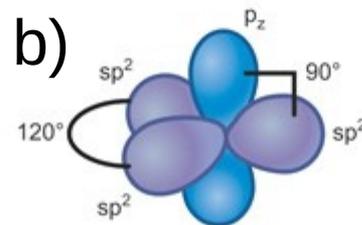
N orbitais “de base” formam N orbitais híbridos:

a) Os 2 orbitais s e p_z formam 2 orbitais sp , p_x e p_y não são alterados.



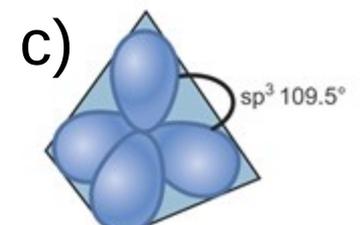
Geometria: linear

b) Os 3 orbitais s , p_x e p_y formam 3 orbitais sp^2 , p_z é inalterado.

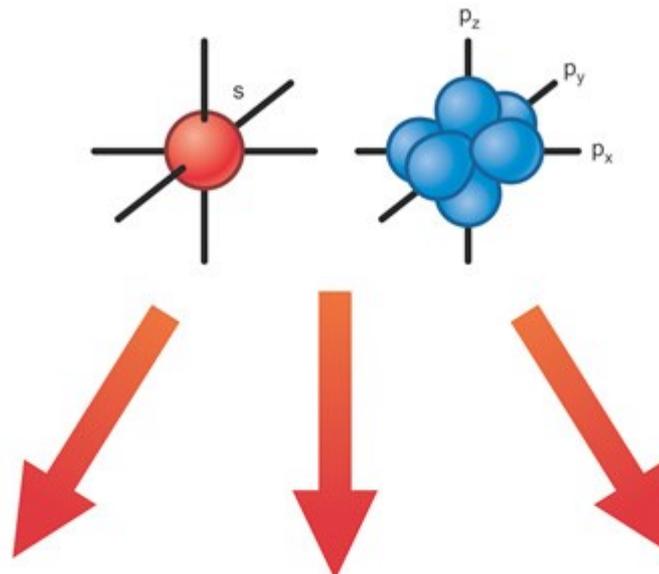


Trigonal planar

c) Todos os 4 orbitais, s , p_x , p_y e p_z formam 4 orbitais sp^3 .



Tetraédrica



Teoria da Ligação de Valência

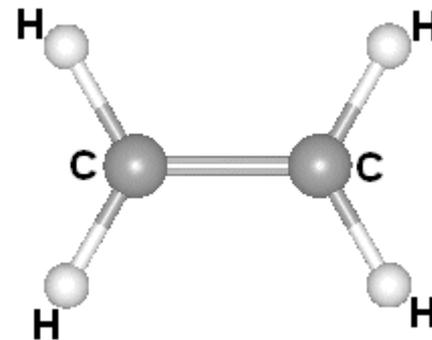
Hibridização dos Orbitais

A **geometria** dos **orbitais** determina a geometria das **ligações**, que o carbono faz, e então a geometria das **moléculas**.

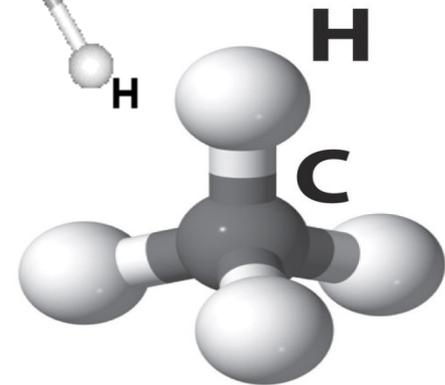
a) Etino, C_2H_2 , átomos de C
hibridizados sp : geometria **linear**



b) Eteno, C_2H_4 , átomos de C
hibridizados sp^2 : geometria **trigonal planar**



b) Metano, CH_4 , átomo de C
hibridizados sp^3 : geometria **tetraédrica**



1 Methane, CH₄

Teoria do Orbital Molecular

Alguns aspectos da ligação **não** são **explicados** pelas estruturas de Lewis, pela **teoria da ligação de valência** e pela hibridização. (Por exemplo, por que o O_2 interage com um campo magnético? por que algumas moléculas são coloridas?)

Para estas moléculas, usamos a **teoria do orbital molecular**. Robert Mulliken: Os elétrons não pertencem a uma ligação específica, mas estão **delocalizados sobre a molécula** em **orbitais moleculares**.

Do mesmo modo que nos átomos, os elétrons são encontrados em orbitais atômicos, nas **moléculas**, os **elétrons** são encontrados nos **orbitais moleculares**, que resultam da **combinação linear** de **orbitais atômicos**.

=> Mais informações **quantitativas**. Essencial para descrever moléculas em **estados excitados** (cores, espectroscopia, etc.)

Teoria do Orbital Molecular

Os **Orbitais Moleculares** são formados pela **combinação** de **orbitais atômicos**: quando os orbitais atômicos interferem **construtivamente**, formam-se orbitais **ligantes**, e quando interferem **destrutivamente**, formam orbitais **anti-ligantes**.

N orbitais atômicos combinam-se para formar **N orbitais moleculares**.

A **configuração eletrônica** das **moléculas** é determinada da mesma maneira que aquela de átomos: preenchendo os **orbitais moleculares** “**de baixo pra cima**”, **2 elétrons por orbital** (princípio de exclusão de Pauli), e, se mais de um orbital molecular da mesma energia estiver disponível, os elétrons os ocupam um a um, adotando spins paralelos (Regra de Hund).

No caso de moléculas **diatômicas** de átomos dos **primeiros dois períodos**, $n = 1$ ou 2 , estes **orbitais moleculares** são os **orbitais σ** e **π** que já conhecemos.

Teoria do Orbital Molecular

Ordem de Ligação

Grandeza útil para **estimar**, se uma ligação é estável ou não.

Teoria de Lewis: número de pares de elétrons de ligação unindo um par de átomos.

Def. Ordem de ligação $b = \frac{1}{2} \cdot (\text{no. de elétrons em orbitais moleculares ligantes} - \text{no. de elétrons em orbitais anti-ligantes})$

$b = 1$ para uma ligação **simples**.

$b = 2$ para uma ligação **dupla**.

$b = 3$ para uma ligação **tripla**.

São possíveis ordens de ligação fracionárias.

Agora vamos determinar as **configurações eletrônicas** e as **ordens de ligação** das **moléculas diatômicas homonucleares** (moléculas que consistem de dois átomos do mesmo elemento) dos primeiros dois períodos.

Teoria do Orbital Molecular

Os átomos do primeiro período: H_2 e He_2

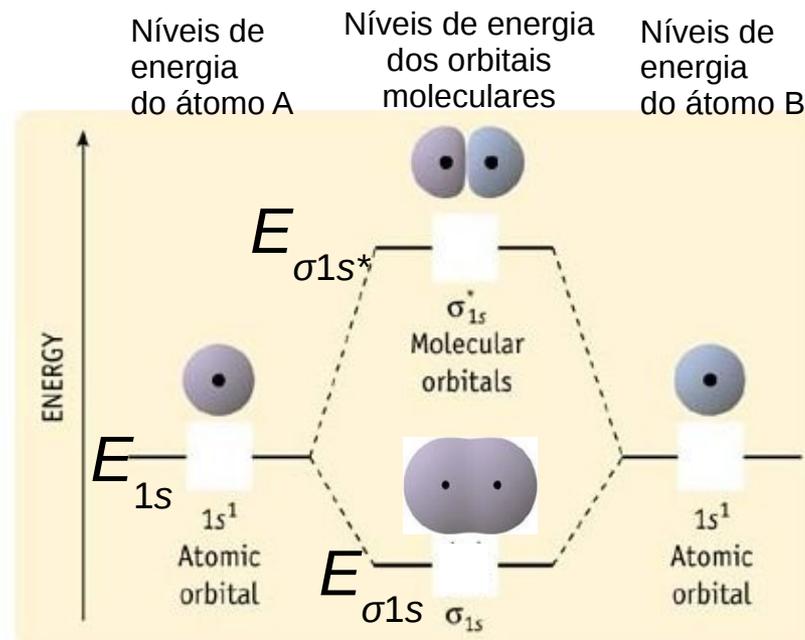
Os **elétrons de valência** nos átomos de hidrogênio e de hélio encontram-se (normalmente) no **orbital $1s$** .

Os **orbitais moleculares** formados por dois orbitais $1s$ são os orbitais **ligante σ_{1s}** e **anti-ligante σ_{1s}^*** .

A **energia** de um elétron no orbital **ligante** é **menor**, do que aquela de um elétron em um dos dois átomos **isolado**.

A **energia** de um elétron no orbital **anti-ligante** é **maior**, do que num átomo **isolado**.

Diagrama de orbitais moleculares



Teoria do Orbital Molecular

A Molécula de H₂

Cada átomo de hidrogênio contribui 1 elétron => **2 elétrons**.

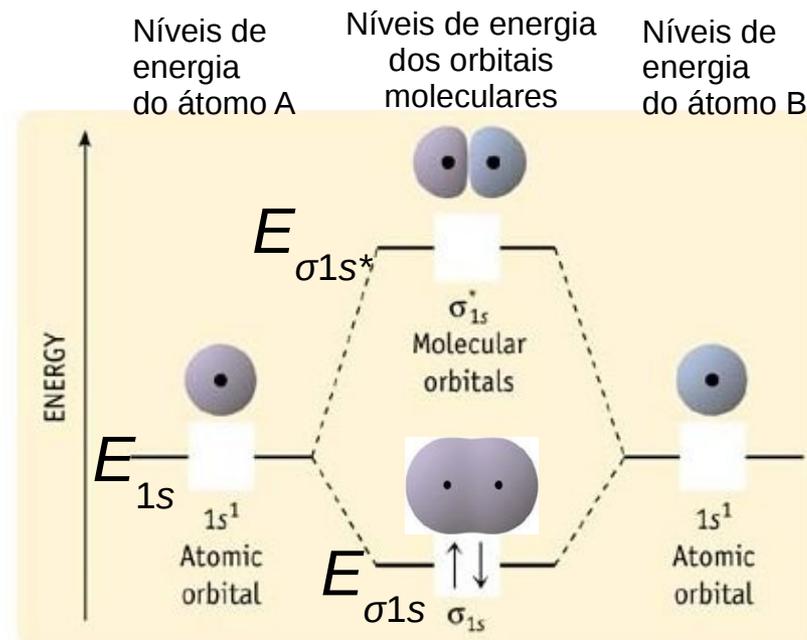
A maneira de **menor energia** para distribuir os elétrons nos orbitais é aquele com **ambos os elétrons no orbital ligante** σ_{1s} : σ_{1s}^2

=> Os elétrons **ligam** a molécula

=> **H₂ existe!**

Ordem de ligação: 2 elétrons no orbital ligante σ_{1s} , nenhum em orbitais anti-ligantes: $b = \frac{1}{2} \cdot (2 - 0) = 1$ => ligação simples

Diagrama de orbitais moleculares



Teoria do Orbital Molecular

A Molécula de He₂

Cada átomo de hélio contribui 2 elétrons => 4 e⁻: seria $\sigma_{1s}^2 \sigma_{1s}^{*2}$

Porém, o estado com dois elétrons no orbital 1s do átomo A, e dois no átomo B tem energia menor, por que

$E_{\sigma_{1s}^*} - E_{1s} > E_{1s} - E_{\sigma_{1s}}$, ou seja

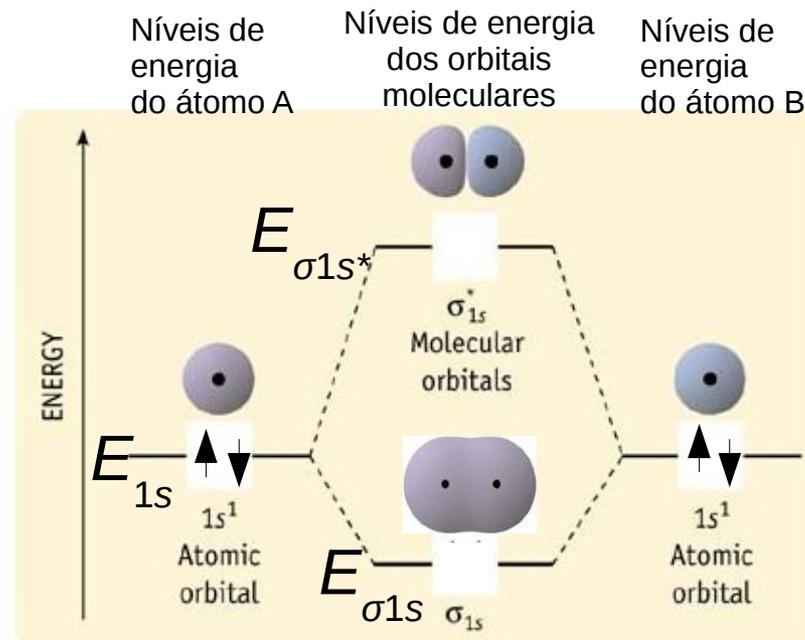
“O orbital σ_{1s}^* é mais anti-ligante, do que o orbital σ_{1s} é ligante.”

=> Os átomos ficam separados.

=> He₂ não existe!

Ordem de ligação: 2 elétrons no orbital ligante σ_{1s} , 2 no orbital anti-ligante σ_{1s}^* : $b = \frac{1}{2} \cdot (2-2) = 0$

Diagrama de orbitais moleculares



Teoria do Orbital Molecular

Os Átomos do segundo período, Li a Ne

Os elétrons de valência destes átomos encontram-se nos orbitais $2s$ e $2p$.

Os orbitais moleculares formados por estes orbitais atômicos são os orbitais σ_{2s} e σ_{2s}^* ($= 2s_A \pm 2s_B$),

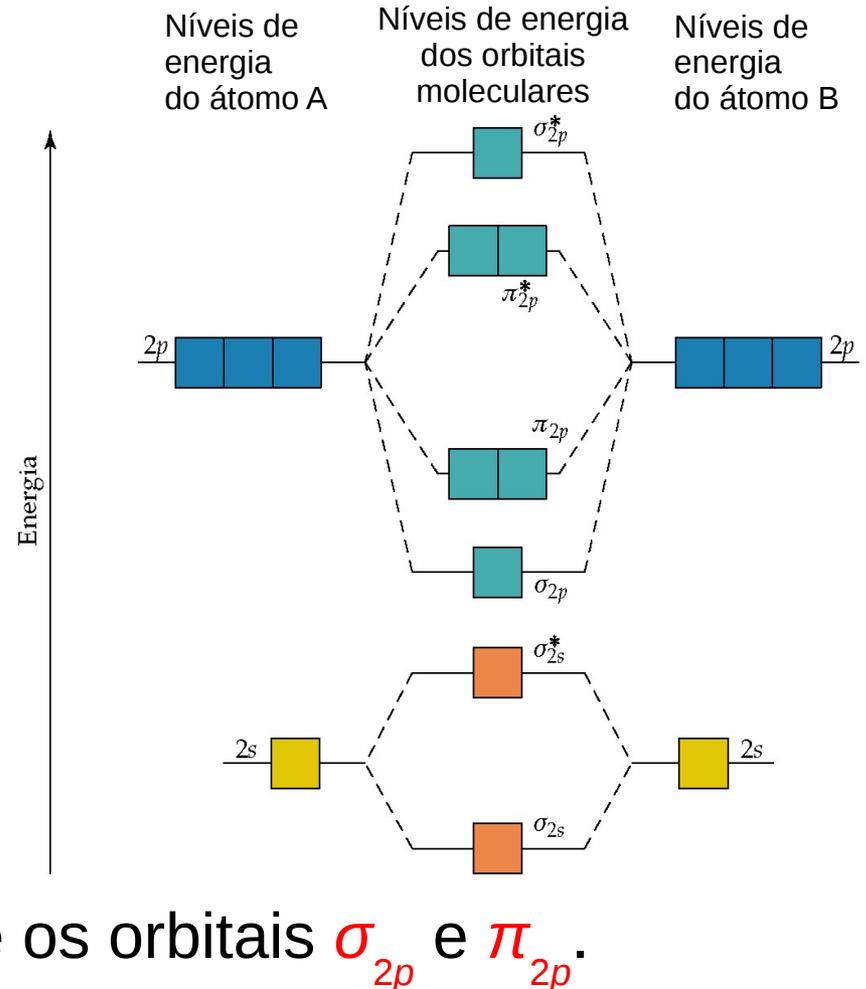
σ_{2p} e σ_{2p}^* ($= 2p_{z,A} \pm 2p_{z,B}$) e

π_{2px} , π_{2px}^* , π_{2py} e π_{2py}^* ($= 2p_{x,A} \pm 2p_{x,B}$ resp. $2p_{y,A} \pm 2p_{y,B}$).

Os orbitais $2s$ têm menos energia do que os orbitais $2p$, logo, os

orbitais σ_{2s} têm menos energia do que os orbitais σ_{2p} e π_{2p} .

Diagrama de orbitais moleculares



Teoria do Orbital Molecular

Os Átomos do segundo período, Li a Ne

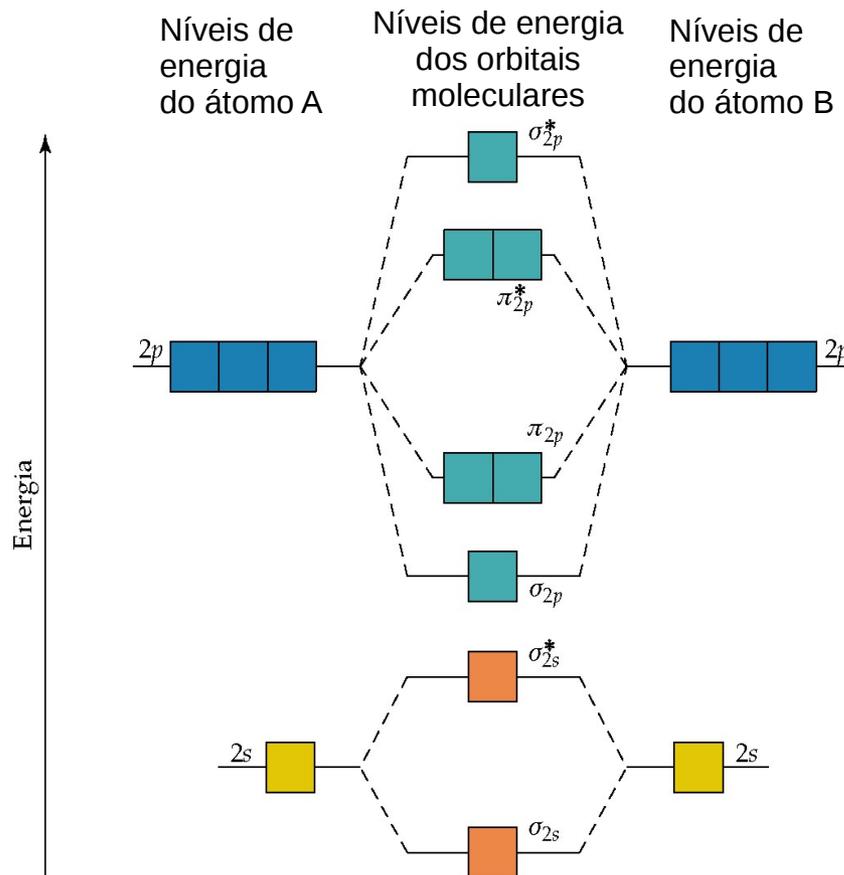
Há uma **superposição maior** entre os orbitais $2p_z$ (eles apontam diretamente na direção um do outro) do que entre os orbitais $2p_x$ e $2p_y$, daí o **orbital molecular σ_{2p}** tem **menos energia** do que os **orbitais π_{2p}** .

Há uma **superposição maior** entre orbitais $2p_z$, logo, os **orbitais π_{2p}^*** têm **menor energia** do que o **orbital σ_{2p}^*** .

Os orbitais π_{2p} e π_{2p}^* são **duplamente degenerados**.

! Até $Z=7$ (N_2) o orbital π_{2p} tem energia **menor** do que σ_{2p} .

Diagrama de orbitais moleculares



Teoria do Orbital Molecular

Os Átomos do segundo período, Li a Ne

Li₂ a N₂ (Li a N: Z = 3 a 7):

Li₂: σ_{2s}^2 , $b = \frac{1}{2} \cdot (2-0) = 1$

Be₂: $\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2}$, $b = \frac{1}{2} \cdot (2-2) = 0^*$

B₂: $\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \pi_{2p}^2$, $b = \frac{1}{2} \cdot (4-2) = 1$

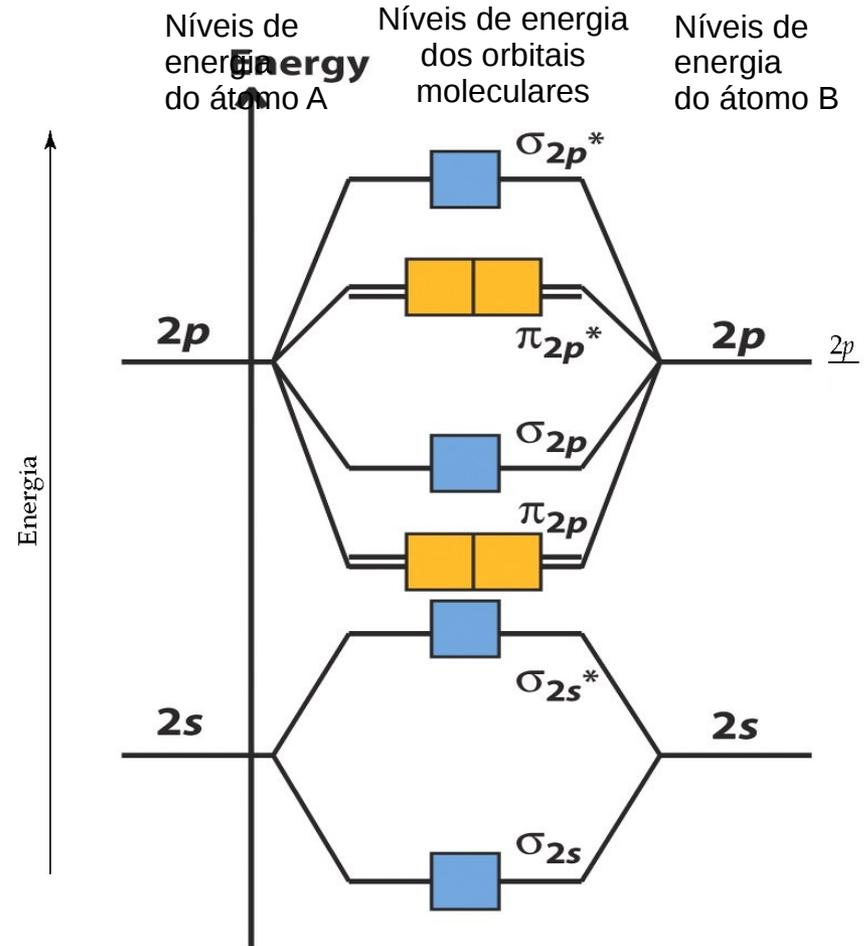
C₂: $\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \pi_{2p}^4$, $b = \frac{1}{2} \cdot (6-2) = 2$

N₂: $\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \pi_{2p}^4 \sigma_{2p}^2$, $b = \frac{1}{2} \cdot (8-2) = 3$

*Be₂ é um caso especial:

σ_{2s} é mais ligante, do que σ_{2s}^* é anti-ligante => Be₂ teoricamente existe, mas é muito instável.

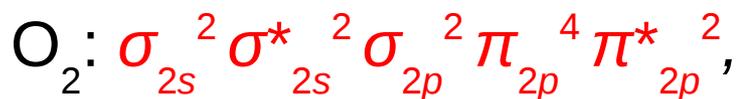
Diagrama de orbitais moleculares



Teoria do Orbital Molecular

Os Átomos do segundo período, Li a Ne

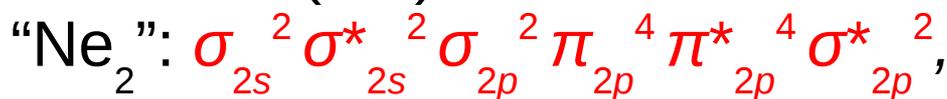
O_2 a “ Ne_2 ” (O a Ne: $Z = 8$ a 10):



$$b = \frac{1}{2} \cdot (8 - 4) = 2$$



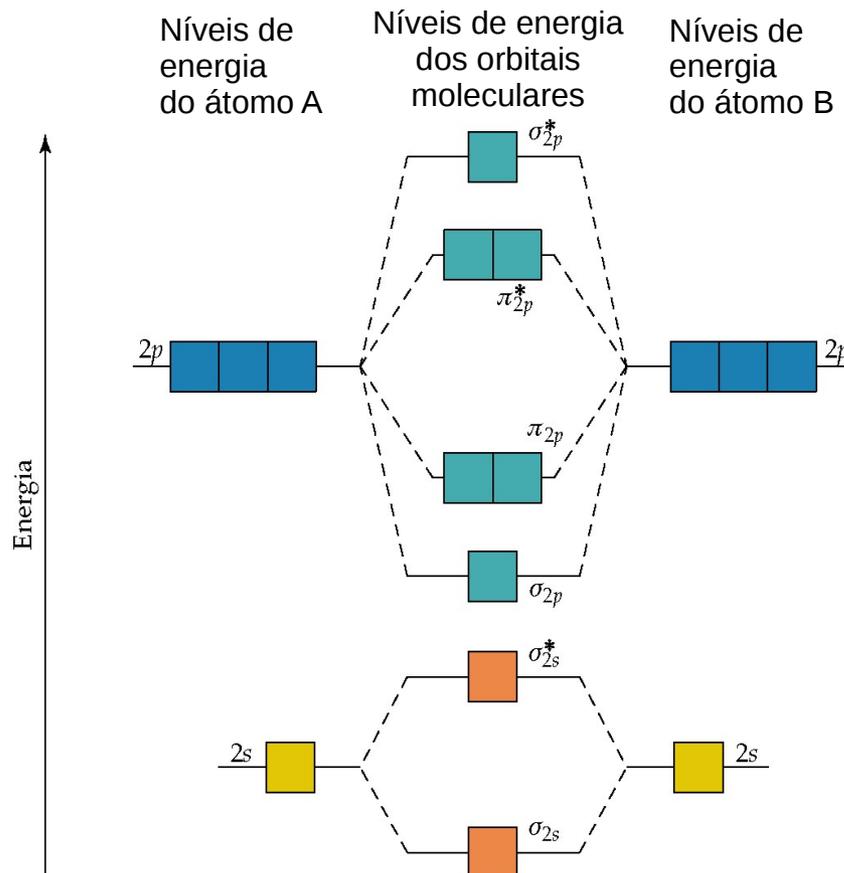
$$b = \frac{1}{2} \cdot (8 - 6) = 1$$



$$b = \frac{1}{2} \cdot (8 - 8) = 0^*$$

*Neônio é um gás nobre, a sua camada L ($n = 2$) está cheia.
=> Não faz ligações químicas.

Diagrama de orbitais moleculares



Teoria do Orbital Molecular

Moléculas Diatômicas Heteronucleares

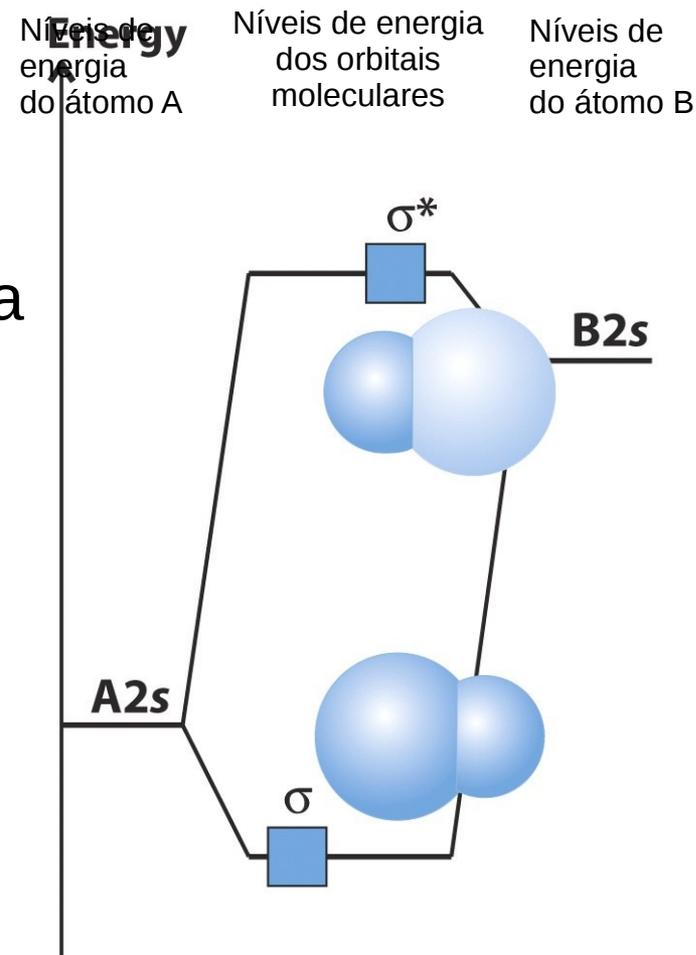
Moléculas que consistem de **dois átomos diferentes**, p. e. fluoreta de hidrogênio, HF.

O orbital do átomo A (p.e. fluor) tem energia menor, logo, contribui mais para o orbital molecular de menor energia σ .

=> Os elétrons ficam mais perto deste átomo.

=> Ligação covalente polar.

Diagrama de orbitais moleculares



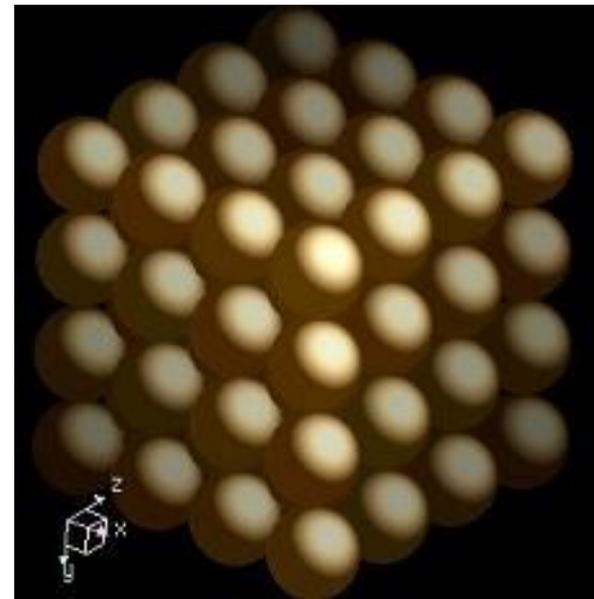
Ligações Metálicas

Em **metais**, os átomos têm **poucos elétrons** na camada de valência.

=> Eles facilmente **perdem** estes elétrons e se tornam **íons positivos** (cátions).

Metais consistem de **cristais**, estruturas regulares e periódicas, de **cátions**, com **elétrons** movendo-se **livremente** pelo material.

Por isto, metais são bons **condutores** de **eletricidade**.



Estrutura cristalina de ferro

Ligações Iônicas

Ligações **iônicas** são ligações entre átomos de **metais** e de **não-metais**.

O átomo de metal **perde** os seus **elétrons de valência** para o **não-metal**.

=> O primeiro se torna um **cátion** e o segundo um **ânion**.

Exemplo: Sódio e Cloro



A **ligação** é resultado da **atração eletrostática** entre os dois **íons**.

Ligações Iônicas

Sais são **cristais** de **ânions** e **cátions**, todos ligados por **ligações iônicas**.

A **energia de rede** (energia **eletrostática**) de um mol de um sal é

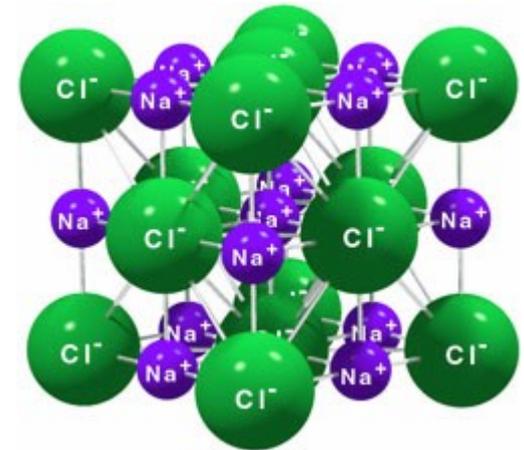
$$U = -A \times |Z_1 \cdot Z_2| \cdot N_A \cdot e^2 / 4\pi\epsilon_0 d, \text{ onde}$$

$Z_{1,2}$ = **cargas** dos dois **íons** em unidades da

carga elementar e (não são os números atômicos!),

d = **constante de rede** (aresta de uma **célula unitária**, aqui a distância entre um átomo de Na e um átomo vizinho de Cl),

A = **constante de Madelung**, depende da estrutura cristalina (NaCl: $A = 1.748$)



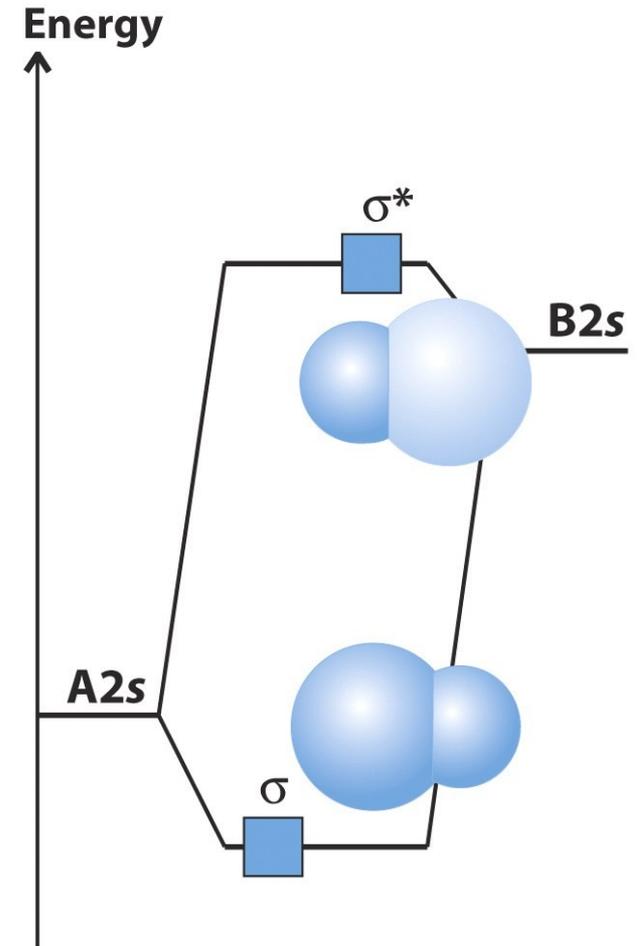
Estrutura cristalina de NaCl (sal de cozinha)

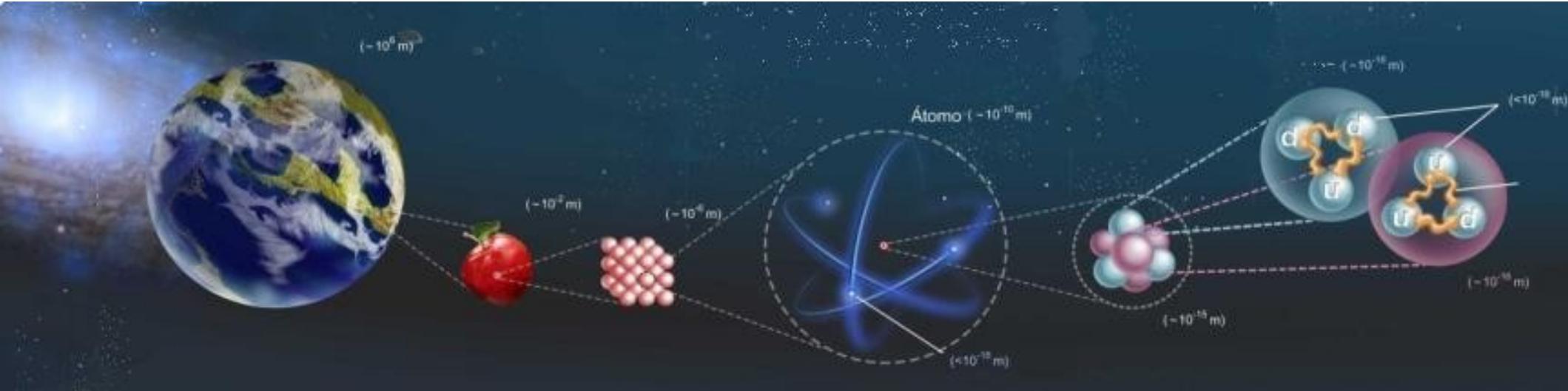
Ligações Covalentes vs. Iônicas

Uma **ligação iônica** pode ser visto como um caso extremo de uma **ligação covalente polar**, onde o orbital de um dos dois átomos, o **não-metal**, entra com peso **um**, e o outro, o **metal**, com peso **zero**.

=> O **orbital molecular** dos **elétrons de ligação** é por 100 % um **orbital atômico do não-metal**, e por 0 % um orbital do metal.

=> O elétron fica no não-metal.





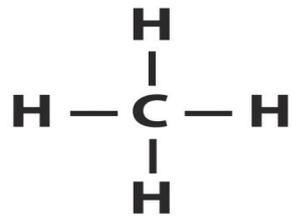
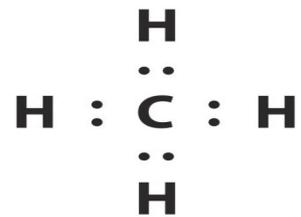
Universidade Federal do ABC

Estrutura da Matéria

FIM pra hoje

<https://sites.google.com/site/estruturabc0102/>

Orbitais e Teorias de Ligação



→ Estruturas de Lewis

Elétrons localizados?

7 Methane, CH₄

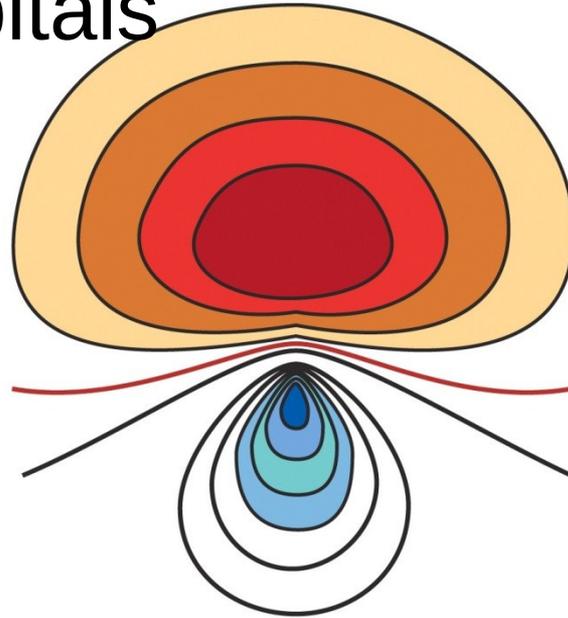
Elétrons de valência responsáveis pelas ligações químicas

Orbitais ~~descrição dos elétrons~~

Orbitais Moleculares

Teoria da Ligação de Valência

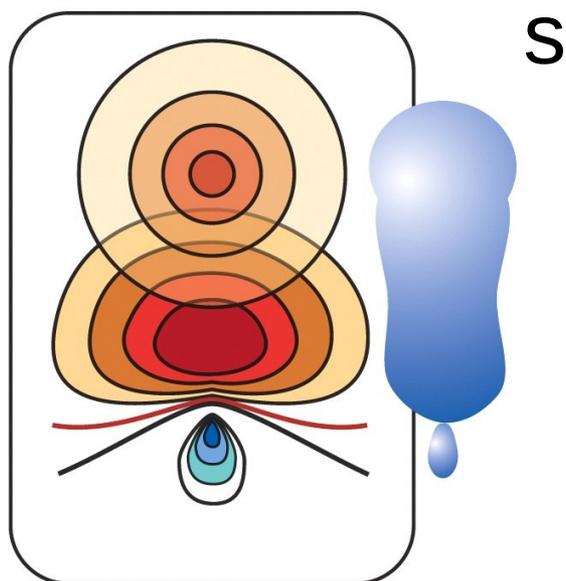
Hibridização dos Orbitais



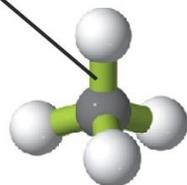
Representação da amplitude da função de onda para um orbital híbrido sp^3 . Cada orbital híbrido aponta para os vértices de um tetraedro.

Teoria da Ligação de Valência

Hibridização dos



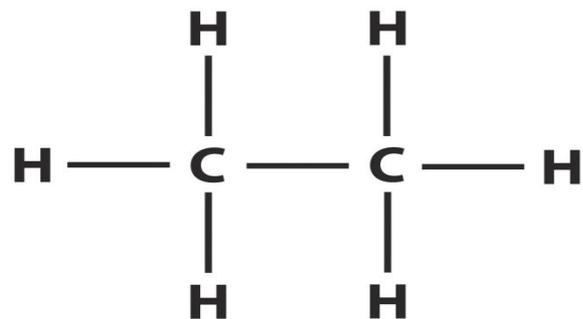
As ligações C-H no metano são formadas pelo emparelhamento de um elétron 1s do H e um elétron sp^3 do carbono, formando a estrutura tetraédrica predita por RPECV ou VSEPR.



Metano, CH₄

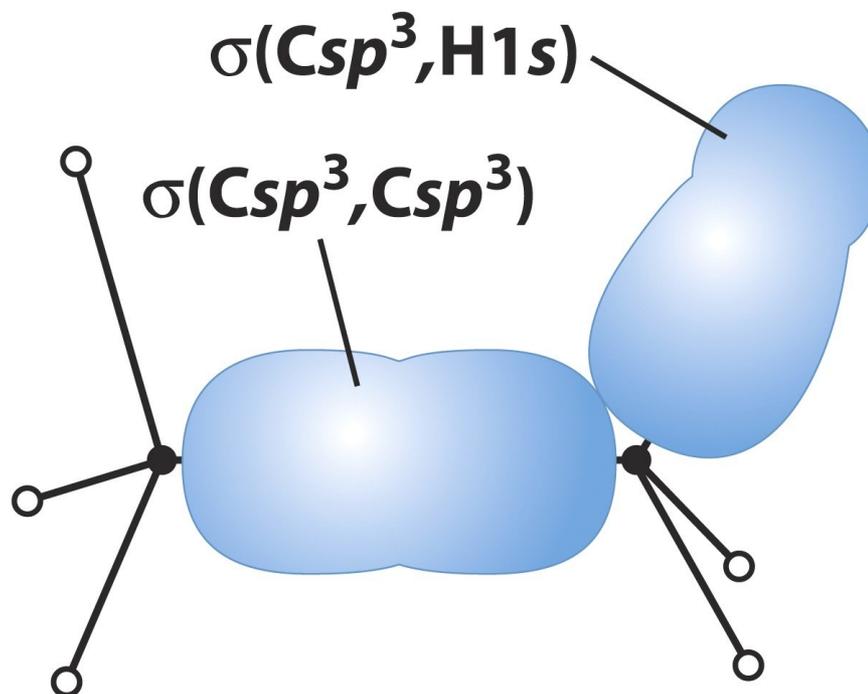
Teoria da Ligação de Valência

Hibridização em moléculas mais complexas



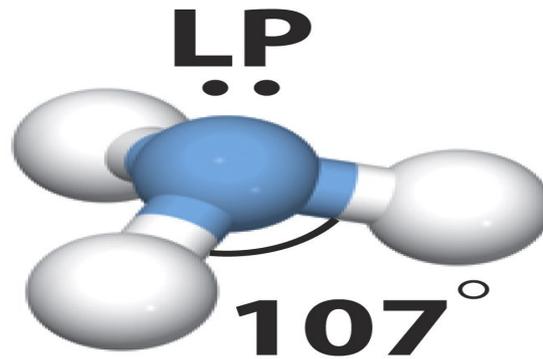
39 Ethane, CH_3CH_3

Etano, CH_3CH_3



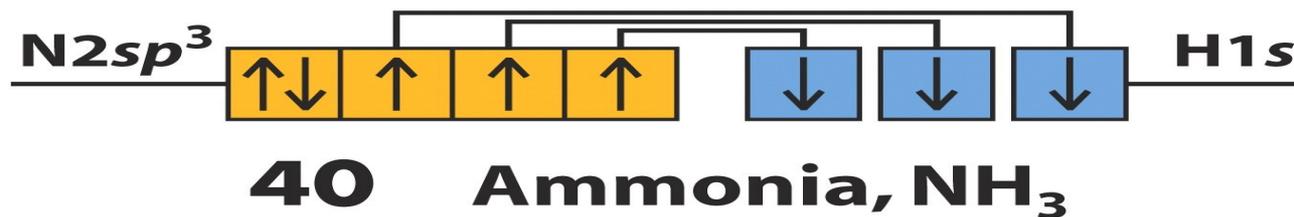
Teoria da Ligação de Valência

Hibridização em moléculas mais complexas



22 Ammonia, NH_3

Amônia, NH_3



Teoria da Ligação de Valência

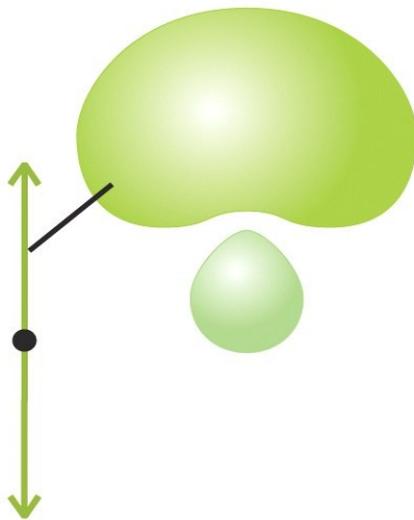
Hibridização sp^2 e sp

sp^2 combinação de um orbital s e dois orbitais p

triangular planar

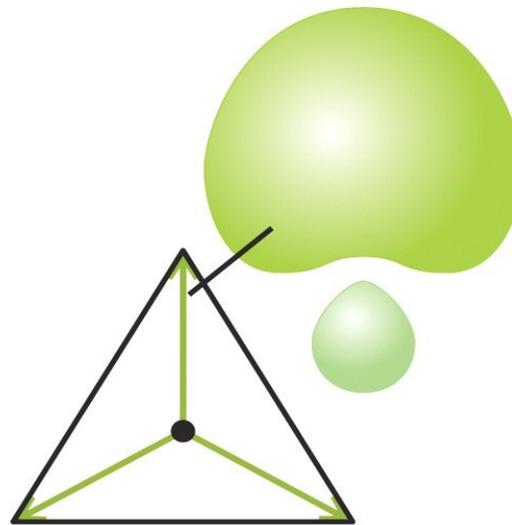
sp combinação de um orbital s e um orbital p

linear →



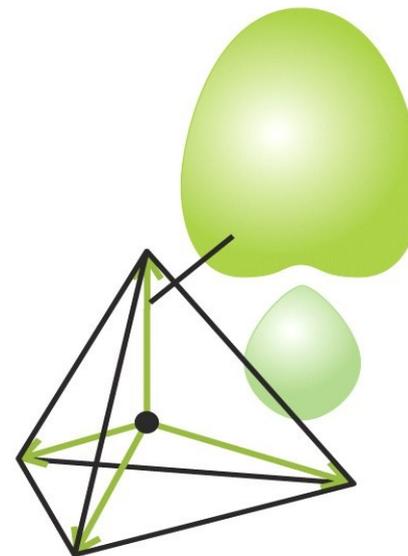
(a)

sp



(b)

sp^2

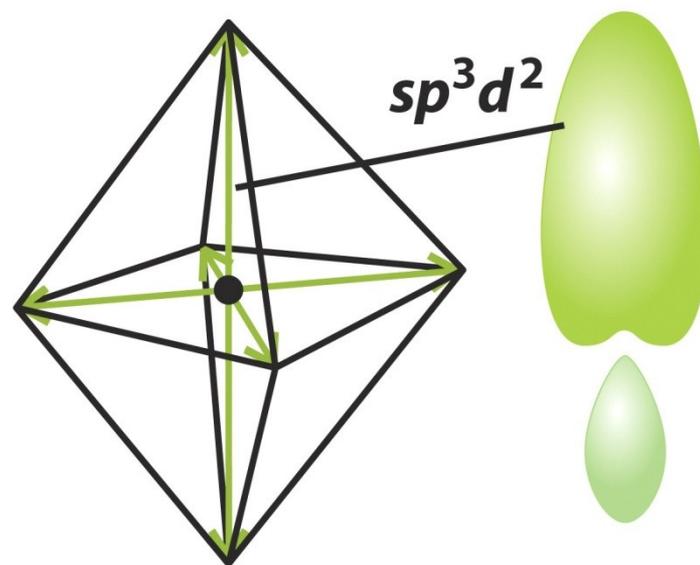
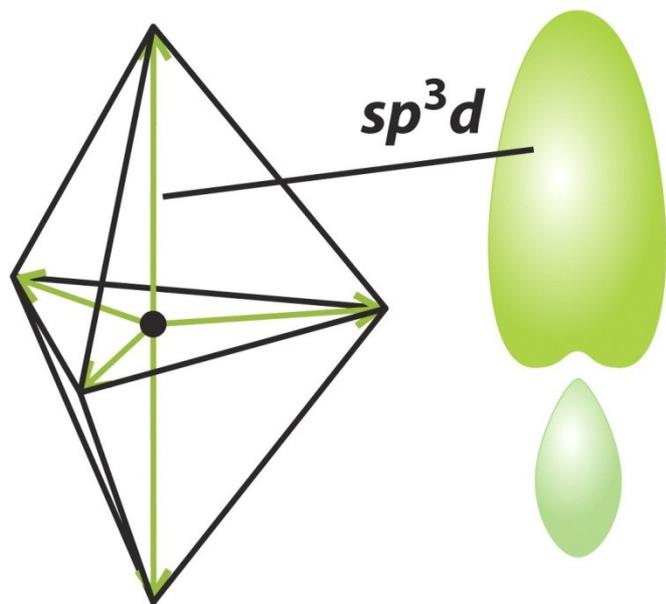


(c)

sp^3

Teoria da Ligação de Valência

Hibridização sp^3d e sp^3d^2 (link)



Teoria da Ligação de Valência

Hibridização

TABLE 3.2 Hybridization and Molecular Shape*

Electron arrangement	Number of atomic orbitals	Hybridization of the central atom	Number of hybrid orbitals
linear	2	sp	2
trigonal planar	3	sp^2	3
tetrahedral	4	sp^3	4
trigonal bipyramidal	5	sp^3d	5
octahedral	6	sp^3d^2	6

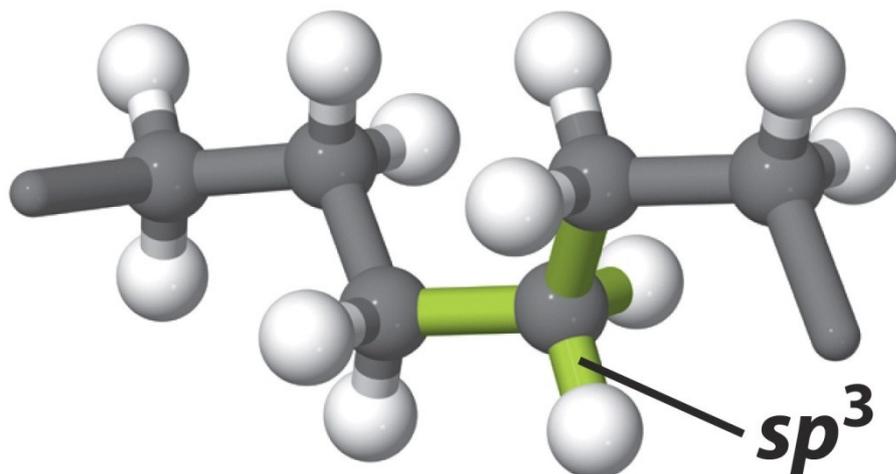
*Other combinations of s -, p -, and d -orbitals can give rise to the same or different shapes, but these combinations are the most common.

Teoria da Ligação de Valência

Ligações dos Hidrocarbonetos

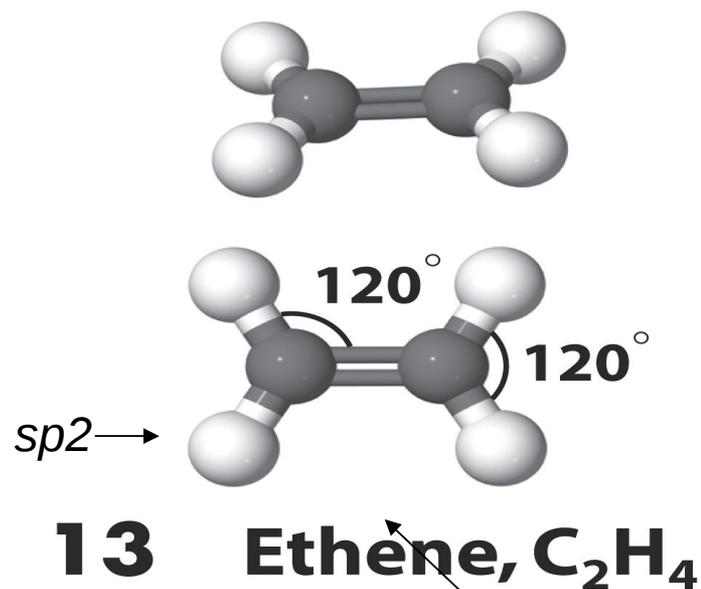


Já descrevemos o metano e o etano. O mesmo padrão de **ligações σ** ocorre em todos os alcanos. Nestes compostos, os ângulos de ligação são muito próximos do ângulo do tetraedro, **$109,5^\circ$** , que corresponde à hibridação **sp^3** .



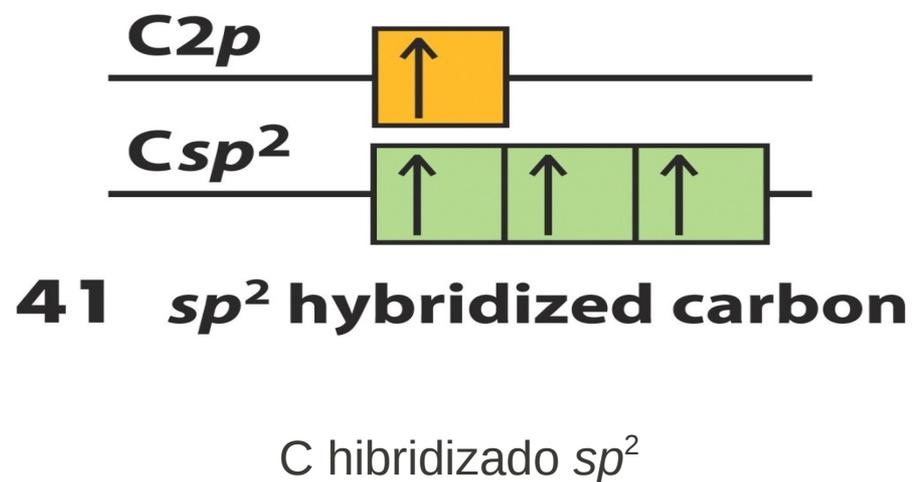
Teoria da Ligação de Valência

Ligações duplas carbono-carbono



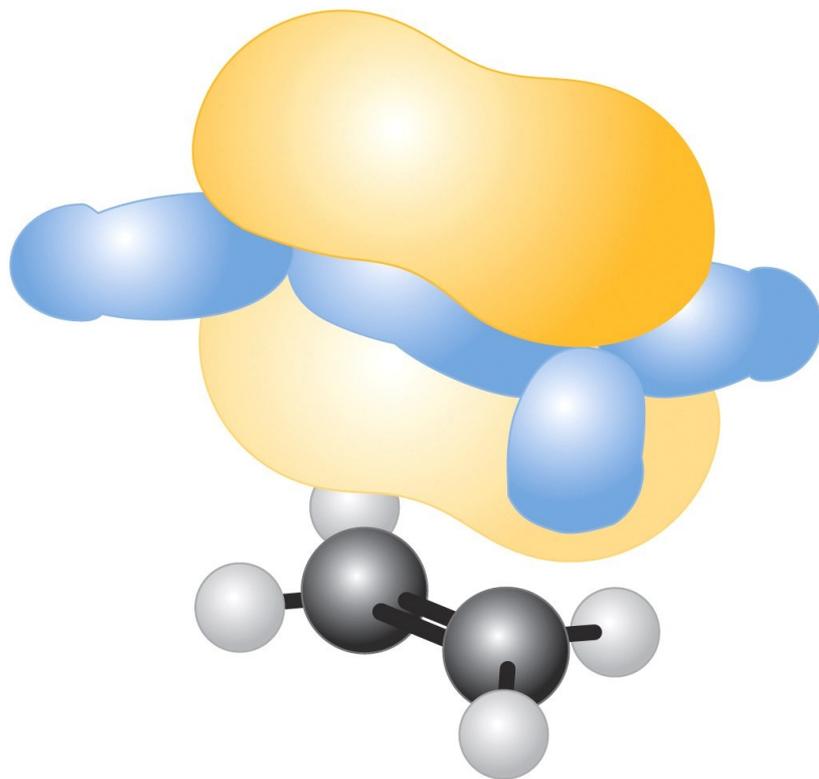
Eteno

1 ligação σ
1 ligação π



Teoria da Ligação de Valência

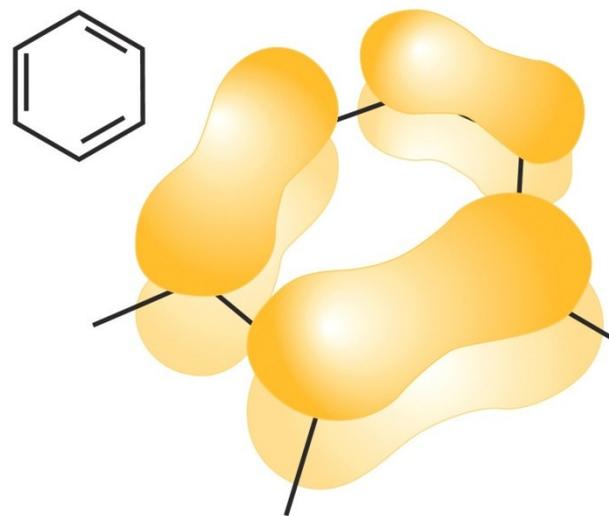
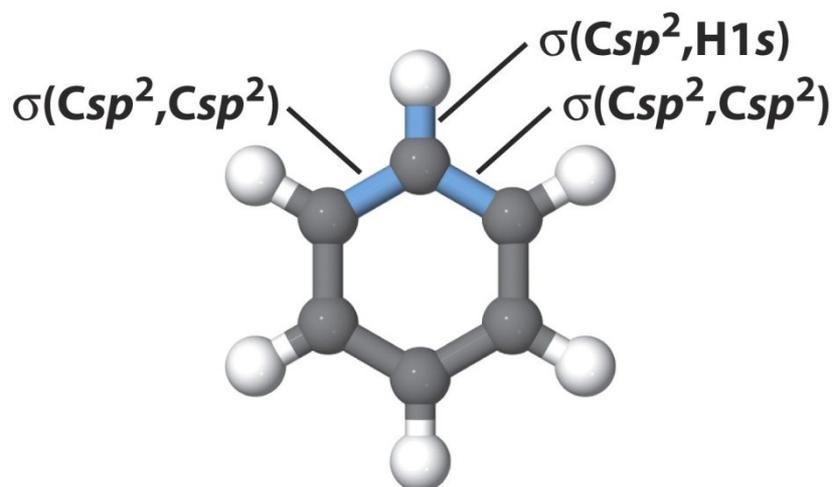
Ligações duplas carbono-carbono



Eteno

Teoria da Ligação de Valência

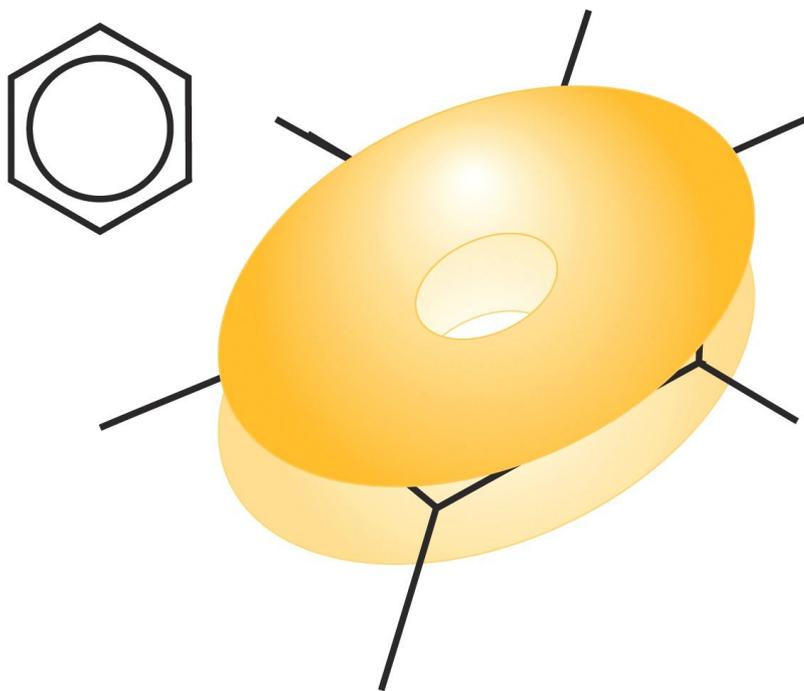
Compostos cíclicos



Benzeno

Teoria da Ligação de Valência

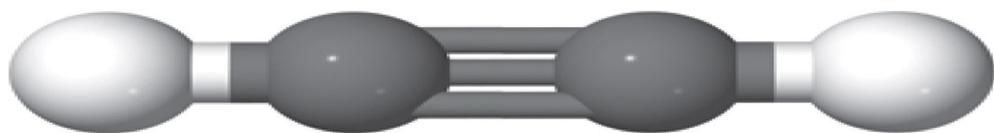
Compostos cíclicos



Benzeno

Teoria da Ligação de Valência

Ligações triplas



14 Ethyne, C₂H₂

sp

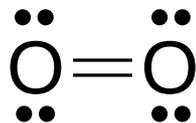
1 ligação σ
2 ligações π

Etino

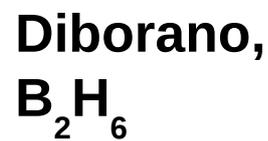
Teoria dos Orbitais Moleculares

Limitações da Teoria de Lewis

O oxigênio é paramagnético



Compostos deficientes em elétrons



12 e⁻ de valência

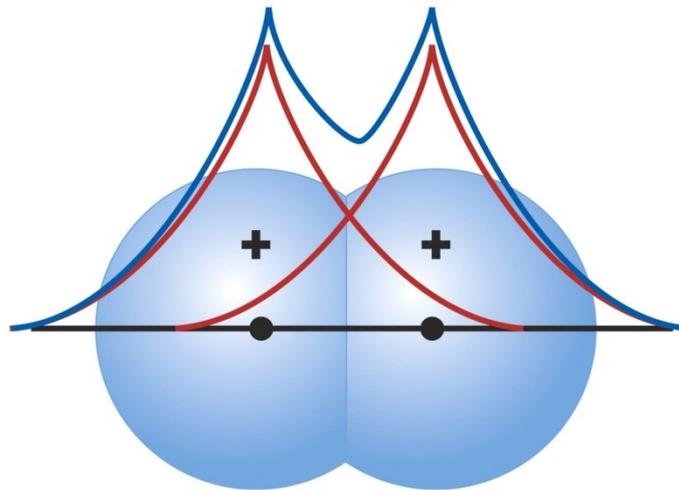
Para explicar a existência do composto pela teoria de Lewis seriam necessários 14 e⁻

Teoria dos Orbitais Moleculares

Molécula de hidrogênio

$$\psi = \psi_{A1s} + \psi_{B1s}$$

LCAO-MO

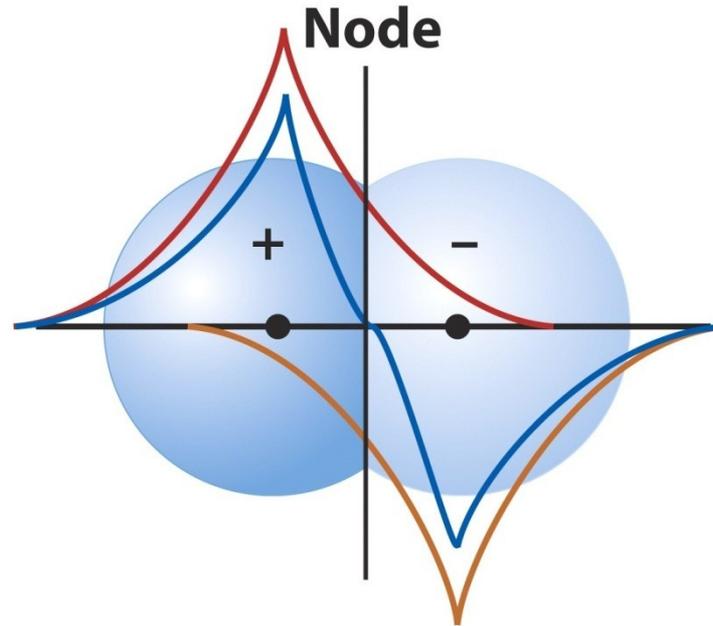


Interferência construtiva — orbital **ligante**

Teoria dos Orbitais Moleculares

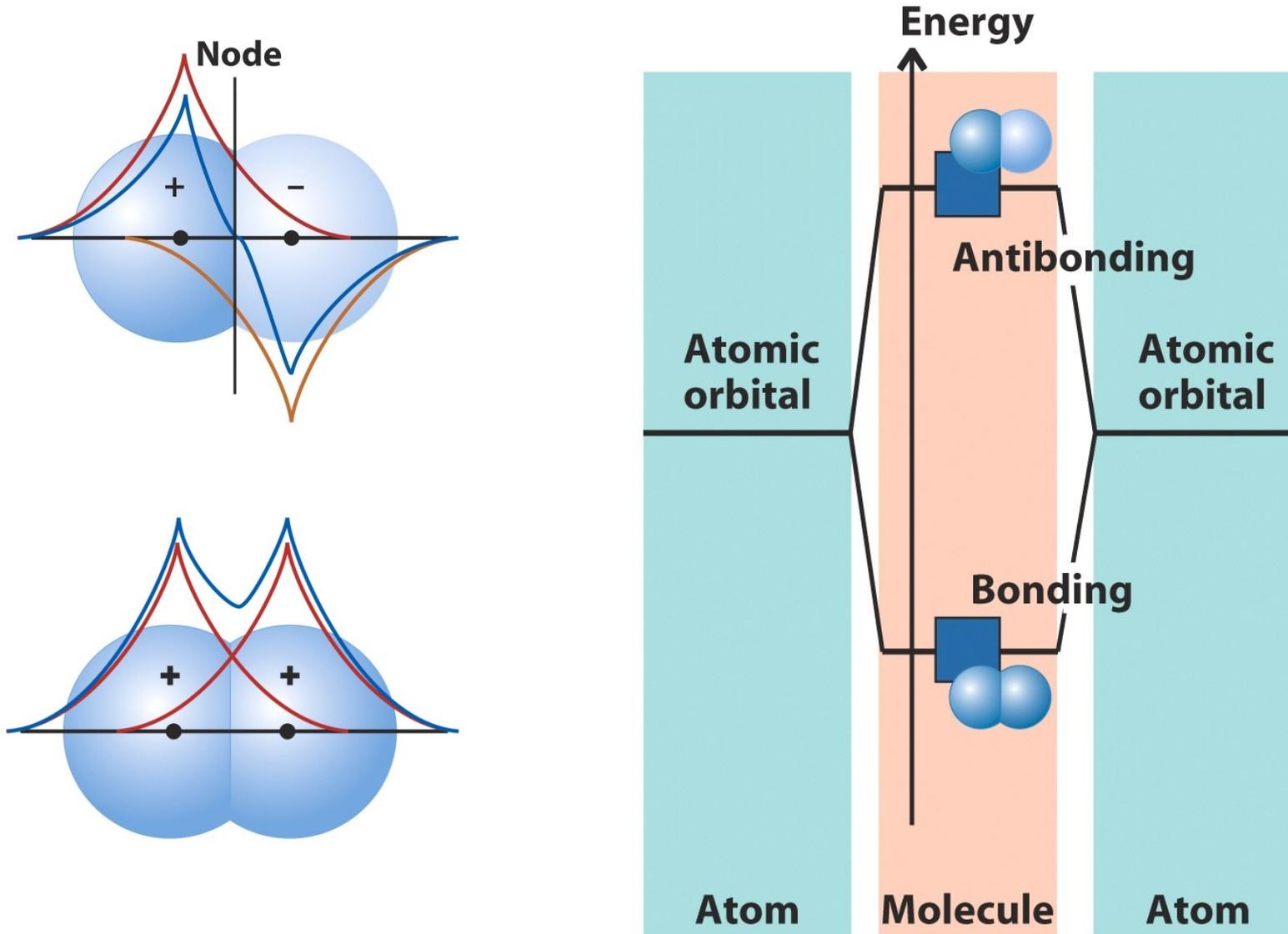
Molécula de hidrogênio

$$\psi = \psi_{A1s} - \psi_{B1s}$$



Interferência destrutiva — orbital **anti-ligante**

Teoria dos Orbitais Moleculares

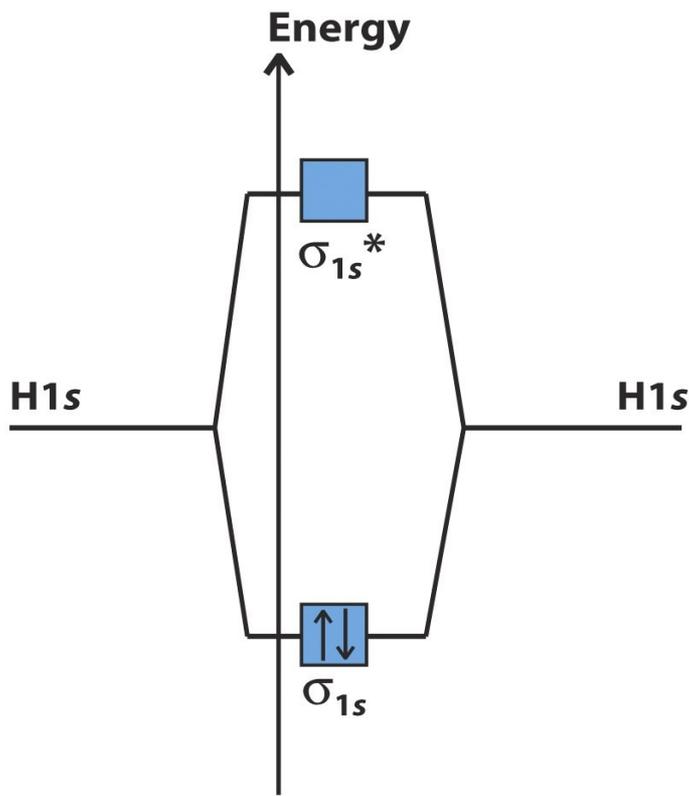


Teoria dos Orbitais Moleculares

Configuração eletrônica -

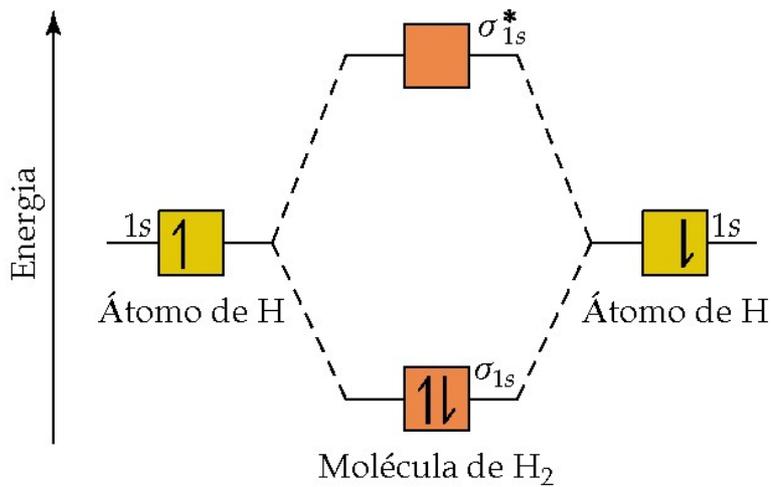
Hidrogênio

Dois orbitais atômicos $1s$ se combinam para formar dois orbitais moleculares, um orbital ligante σ_{1s} e um orbital anti-ligante σ^*

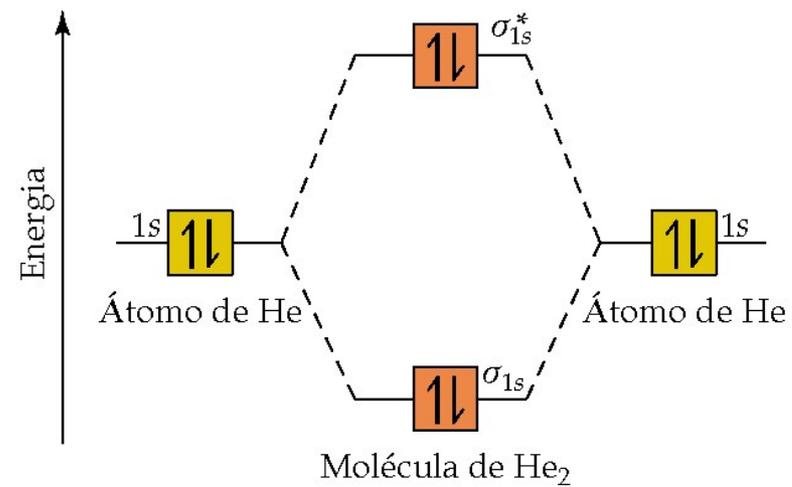


Teoria dos Orbitais Moleculares

A molécula de hidrogênio



(a)

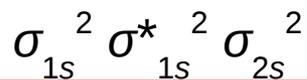


(b)

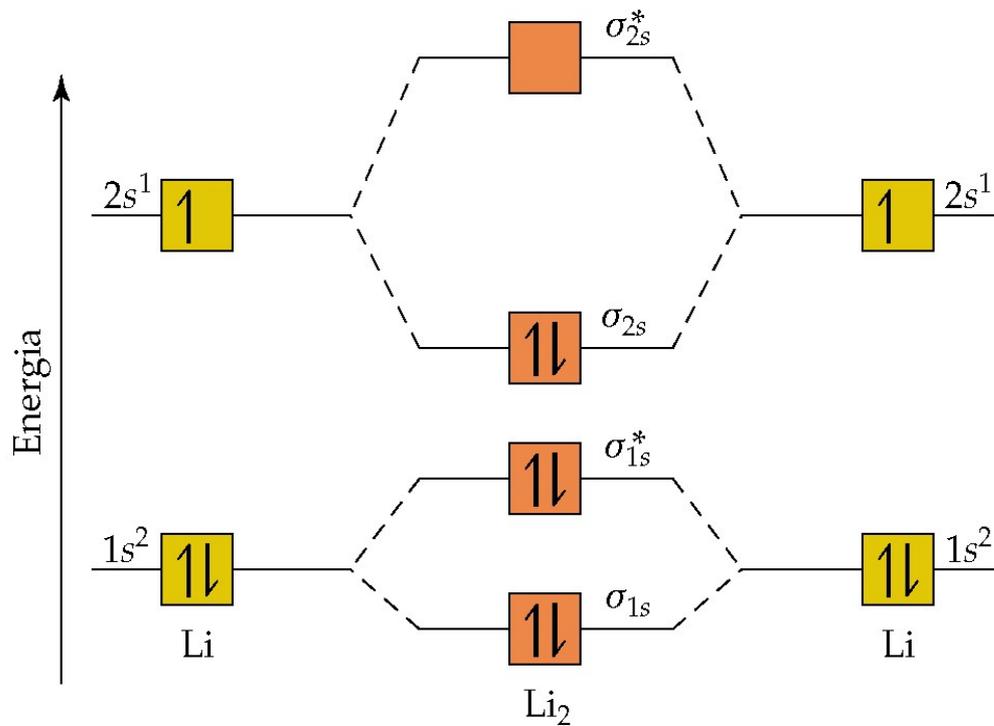
Teoria dos Orbitais Moleculares

Diagrama de níveis de energia para a combinação de dois átomos de Li com orbitais 1σ e 2σ

Configuração do Li_2 :

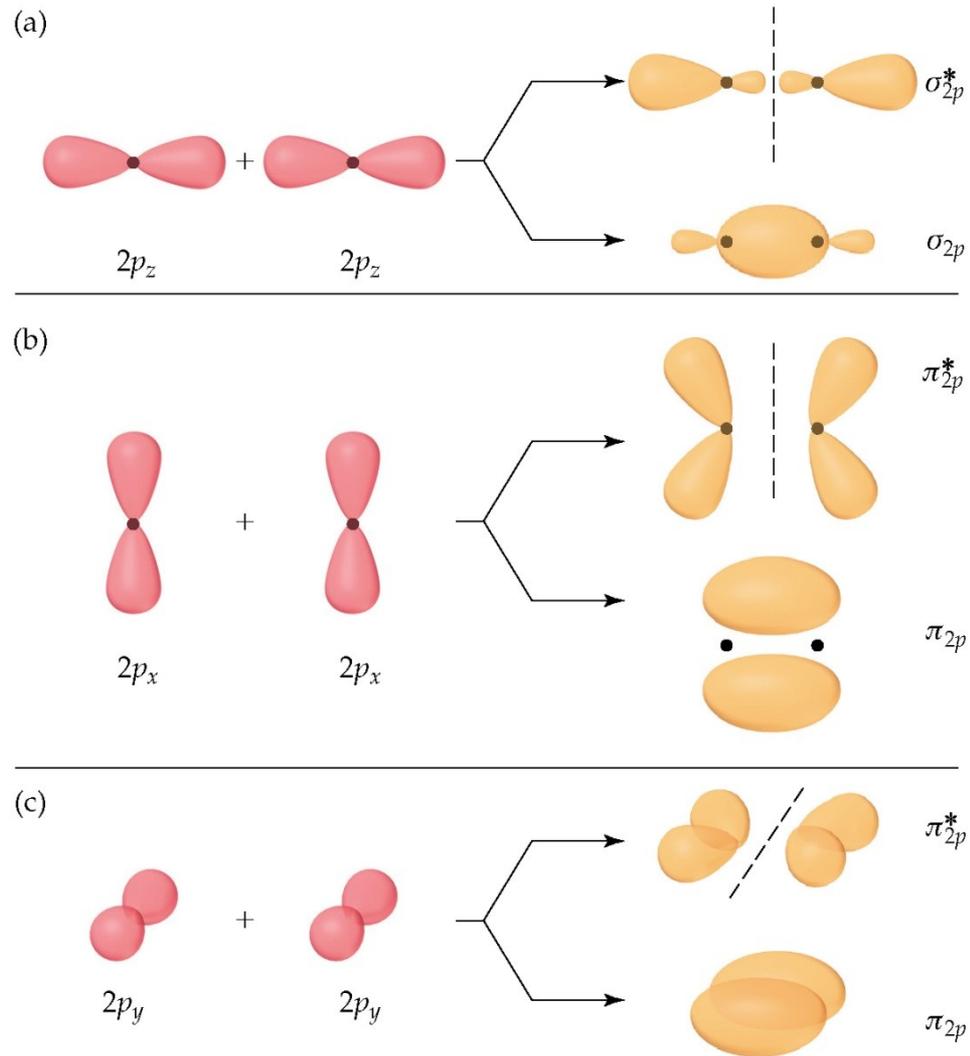


Os orbitais moleculares são formados entre orbitais atômicos de energias semelhantes

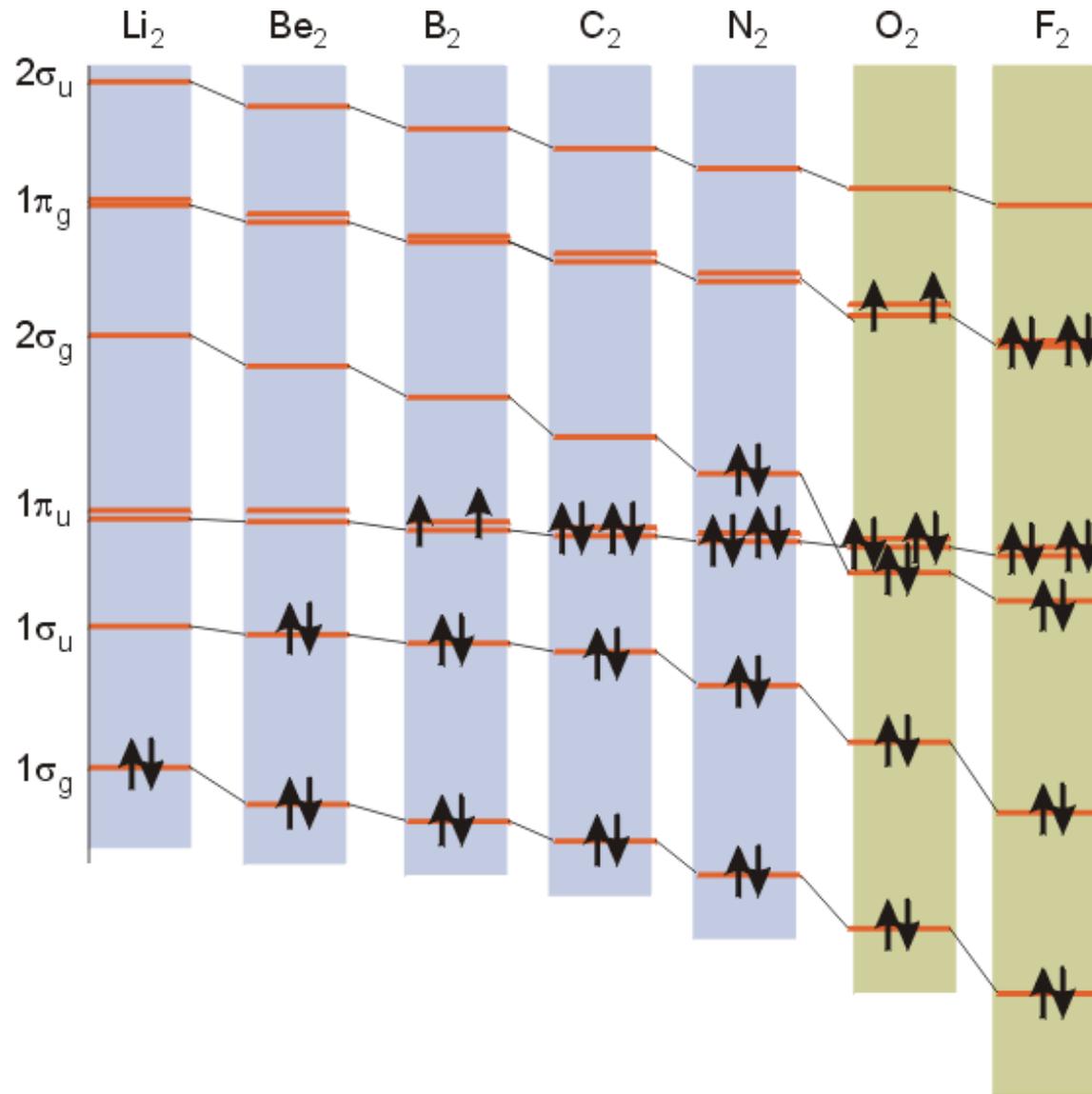


Geralmente ignoramos os elétrons mais internos nos diagramas de OM.

Teoria dos Orbitais Moleculares



Teoria dos Orbitais Moleculares



Teoria dos Orbitais Moleculares

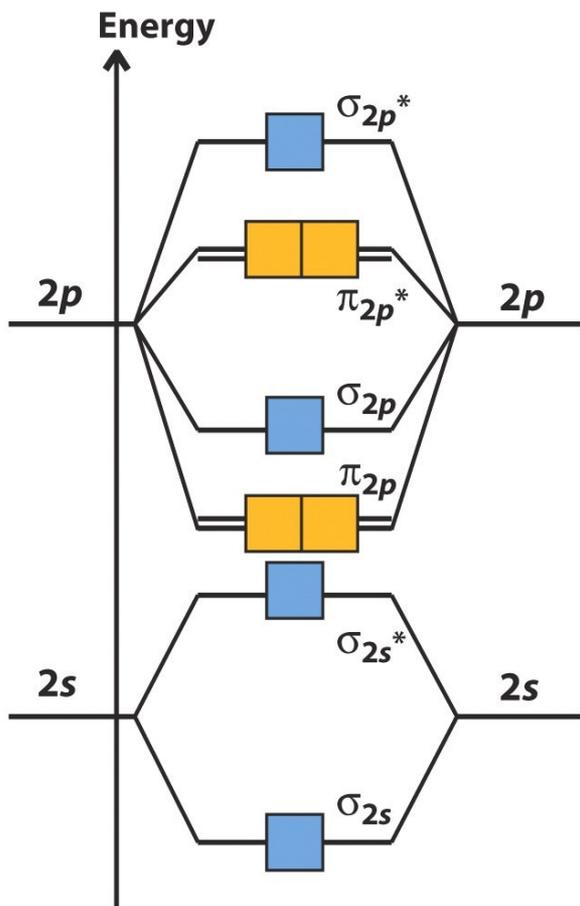


Diagrama geral de níveis de energia de OMs para moléculas diatômicas do segundo período.

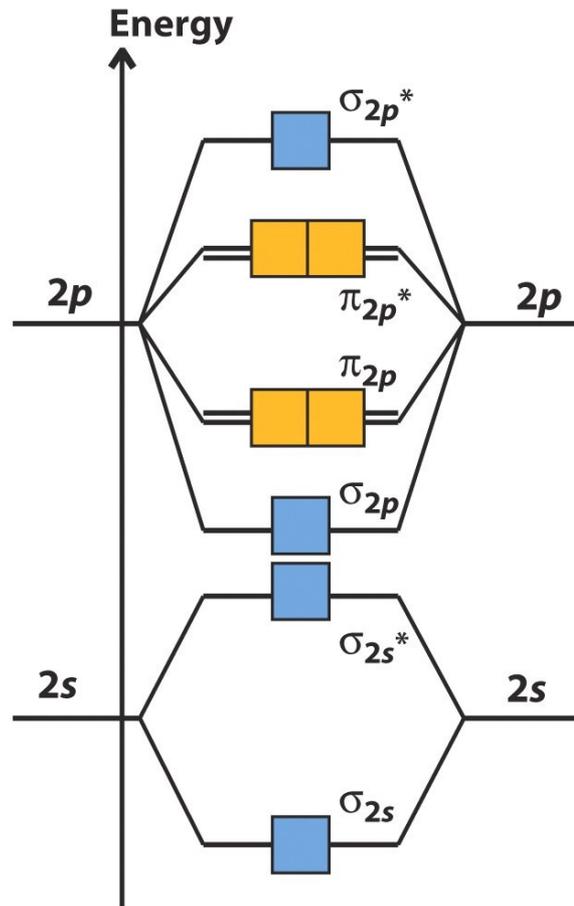
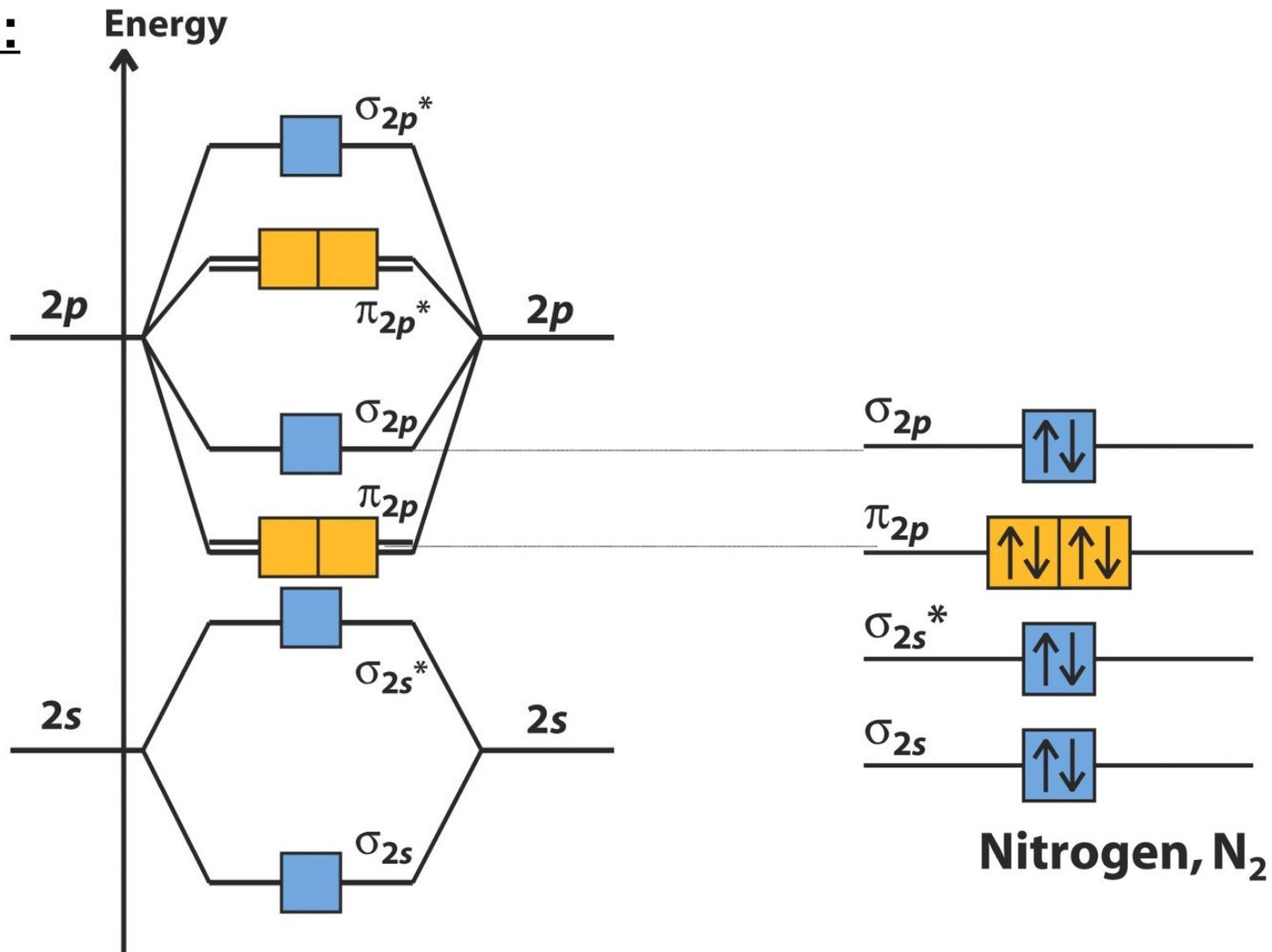


Diagrama de níveis de energia de OMs para moléculas de O_2 e F_2 .

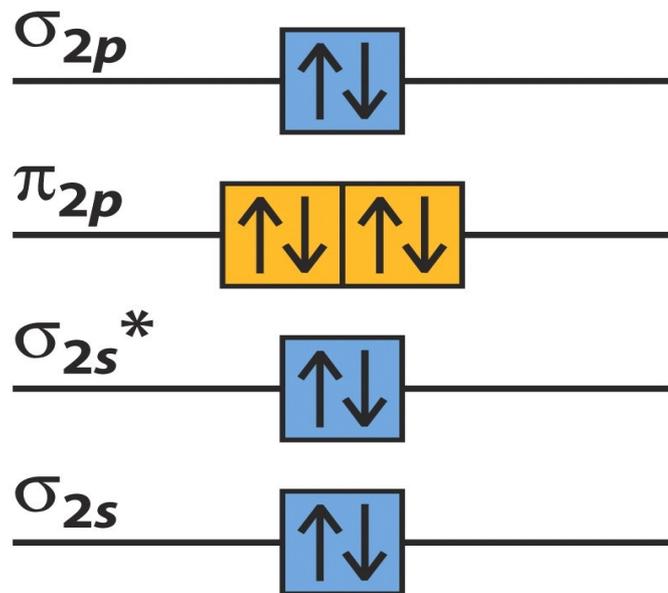
Teoria dos Orbitais Moleculares

Exemplo:

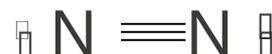


Teoria dos Orbitais Moleculares

Nitrogênio, N₂



45 Nitrogen, N₂



Ordem de ligação...

$$\begin{aligned} \text{OL} &= \frac{1}{2} (\text{OMs} - \text{OMs}^*) \\ &= \frac{1}{2} (8 - 2) = 3 \end{aligned}$$

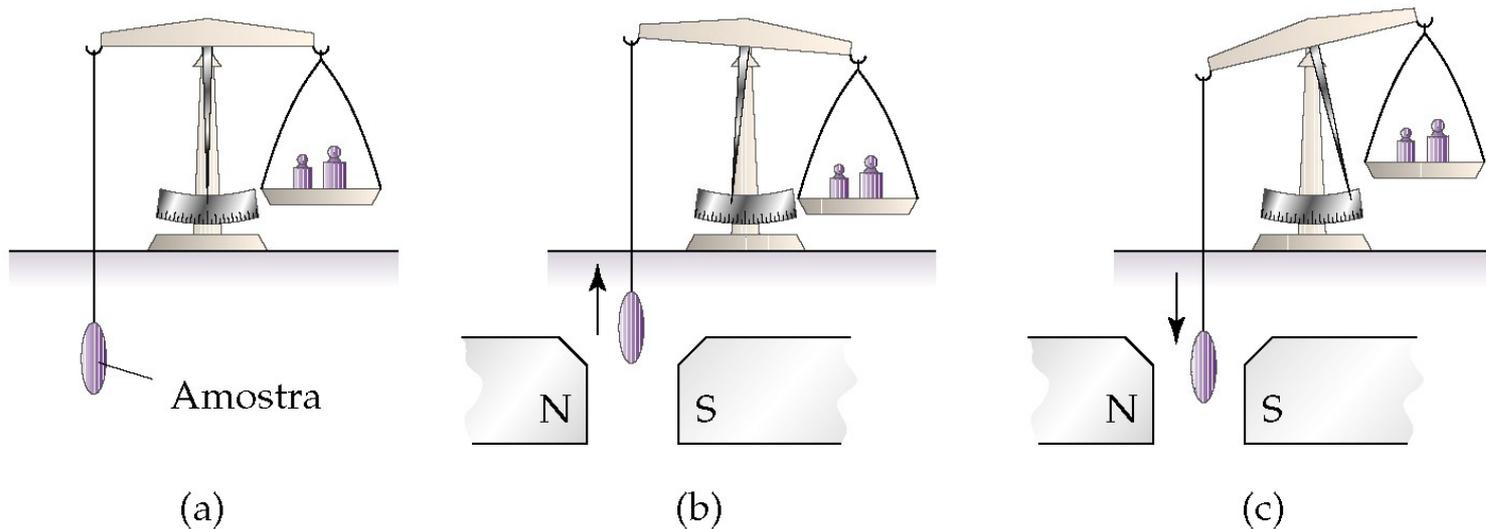
A ordem de ligação igual à 3. Logo a molécula de N₂ tem efetivamente três ligações.

Teoria dos Orbitais Moleculares

Dois tipos de comportamento magnético:

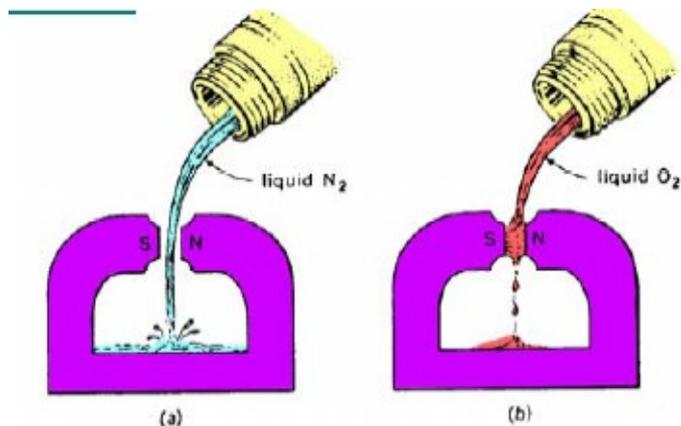
Paramagnetismo (elétrons desemparelhados na molécula): forte atração entre o campo magnético e a molécula;

Diamagnetismo (sem elétrons desemparelhados na molécula): fraca repulsão entre o campo magnético e a molécula.



Teoria dos Orbitais Moleculares

	Interações 2s-2p grandes			Interações 2s-2p pequenas		
	B ₂	C ₂	N ₂	O ₂	F ₂	Ne ₂
σ_{2p}^*	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox" value="↑↓"/>				
π_{2p}^*	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox" value="↑"/>	<input type="checkbox" value="↑↓"/>	<input type="checkbox" value="↑↓"/>
σ_{2p}	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox" value="↑↓"/>	<input type="checkbox" value="↑↓"/>	<input type="checkbox" value="↑↓"/>	<input type="checkbox" value="↑↓"/>
π_{2p}	<input type="checkbox" value="↑"/>	<input type="checkbox" value="↑↓"/>				
σ_{2s}^*	<input type="checkbox" value="↑↓"/>					
σ_{2s}	<input type="checkbox" value="↑↓"/>					
Ordem de ligação	1	2	3	2	1	0
Entalpia de ligação (kJ/mol)	290	620	941	495	155	—
Comprimento de ligação (Å)	1,59	1,31	1,10	1,21	1,43	—
Comportamento magnético	Paramagnético	Diamagnético	Diamagnético	Paramagnético	Diamagnético	—



Porque O₂ é paramagnético?

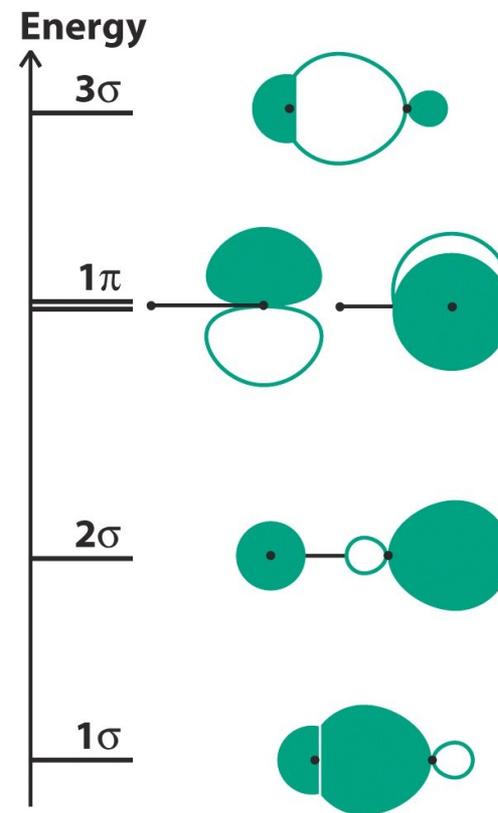
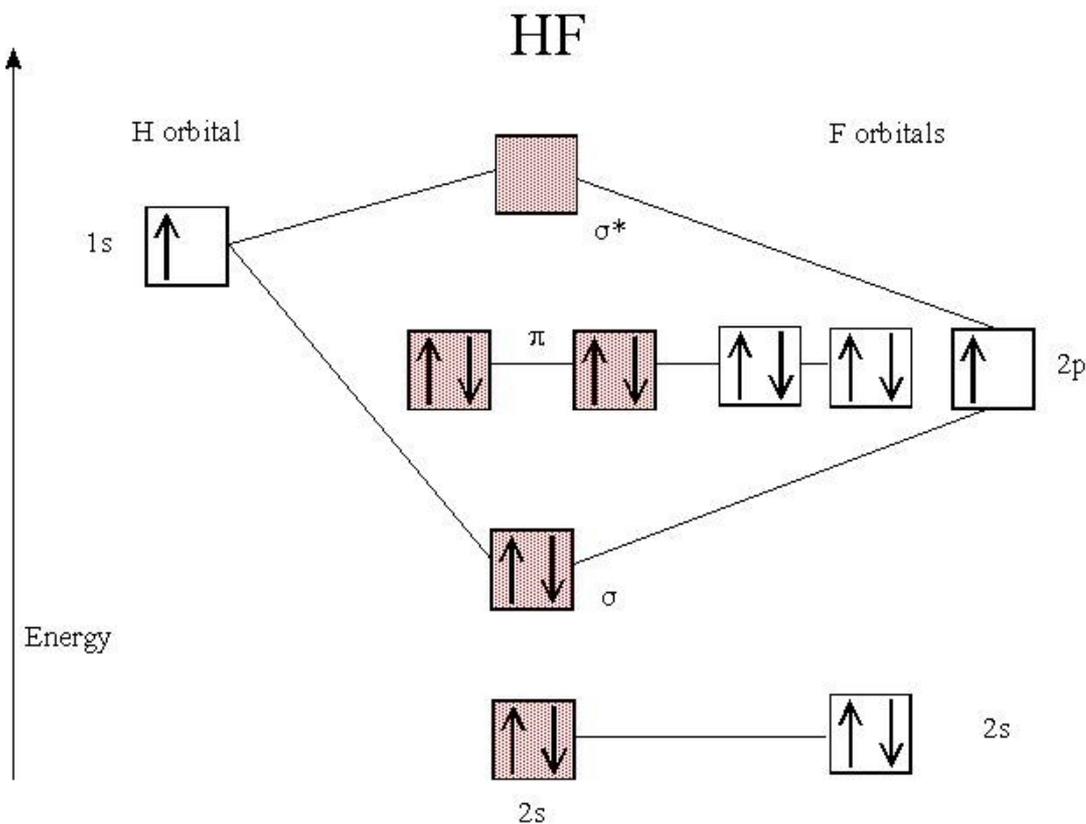
Teoria dos Orbitais Moleculares

Configurações eletrônicas e propriedades moleculares

- Experimentalmente, o O_2 é paramagnético.
- A estrutura de Lewis para o O_2 não mostra elétrons desemparelhados.
- O diagrama de OM para o O_2 mostra dois elétrons desemparelhados no orbital π_{2p}^* .
- Experimentalmente, o O_2 tem uma curta distância de ligação (1,21 Å) e a alta energia de entalpia (495 kJ/mol). Isto sugere uma ligação dupla.
- O diagrama de OM para o O_2 prevê tanto o paramagnetismo como a ligação dupla (ordem de ligação = 2).

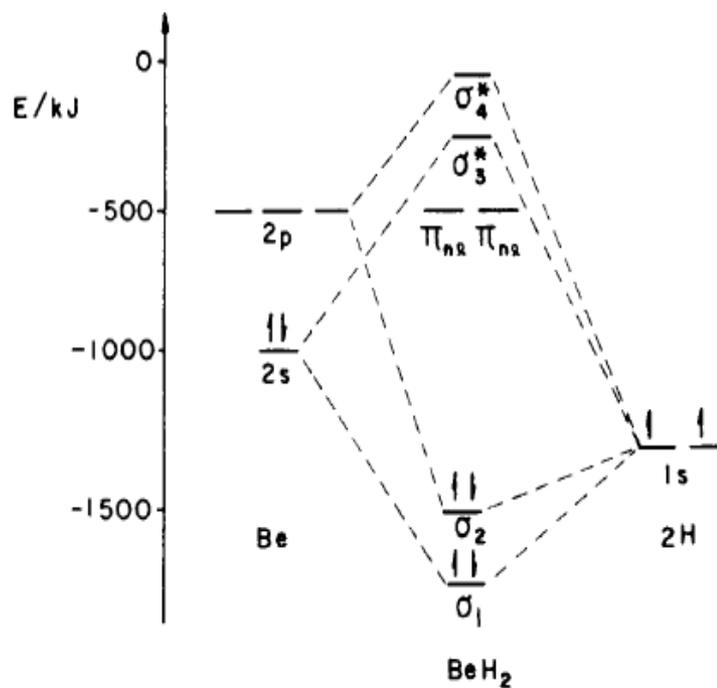
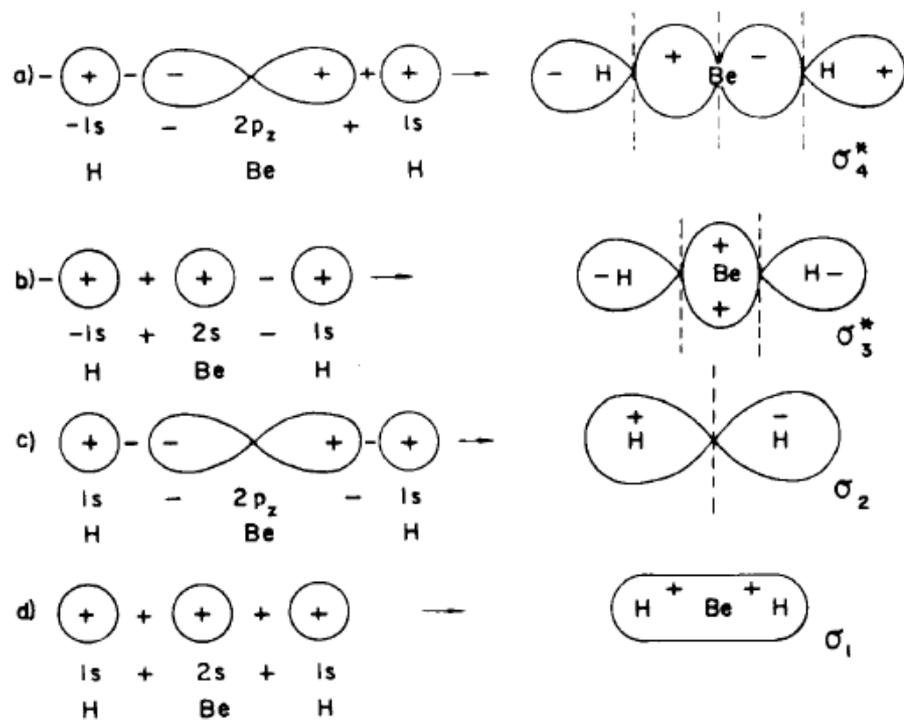
Teoria dos Orbitais Moleculares

Moléculas diatômicas heteronucleares

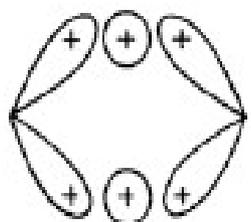


Teoria dos Orbitais Moleculares

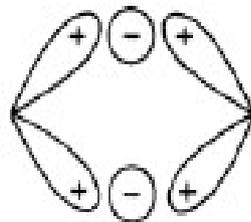
Diagrama de níveis de energias dos OM's da molécula de BeH_2



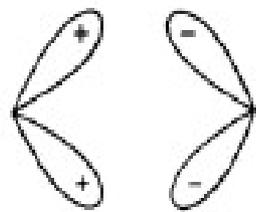
Teoria dos Orbitais Moleculares



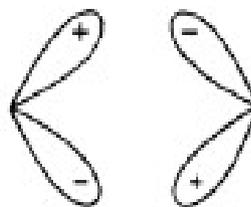
a_g (Framework orbital)



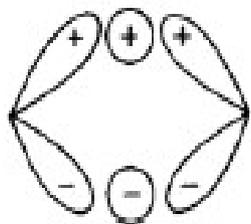
e_g^*



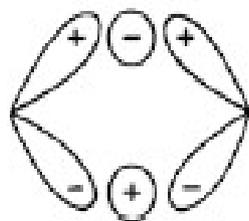
b_{1u}



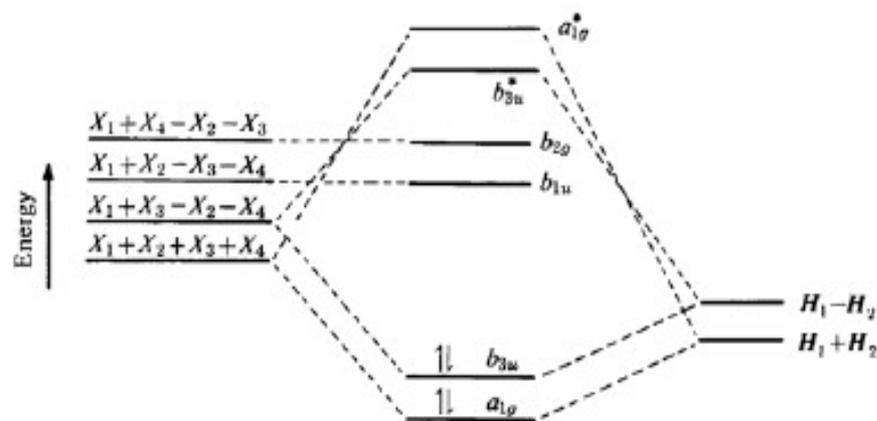
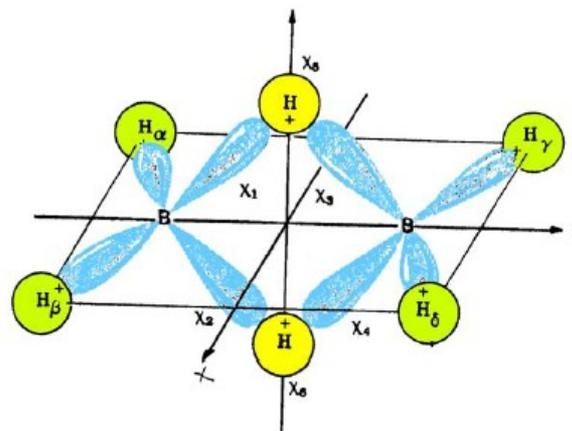
b_{2u}



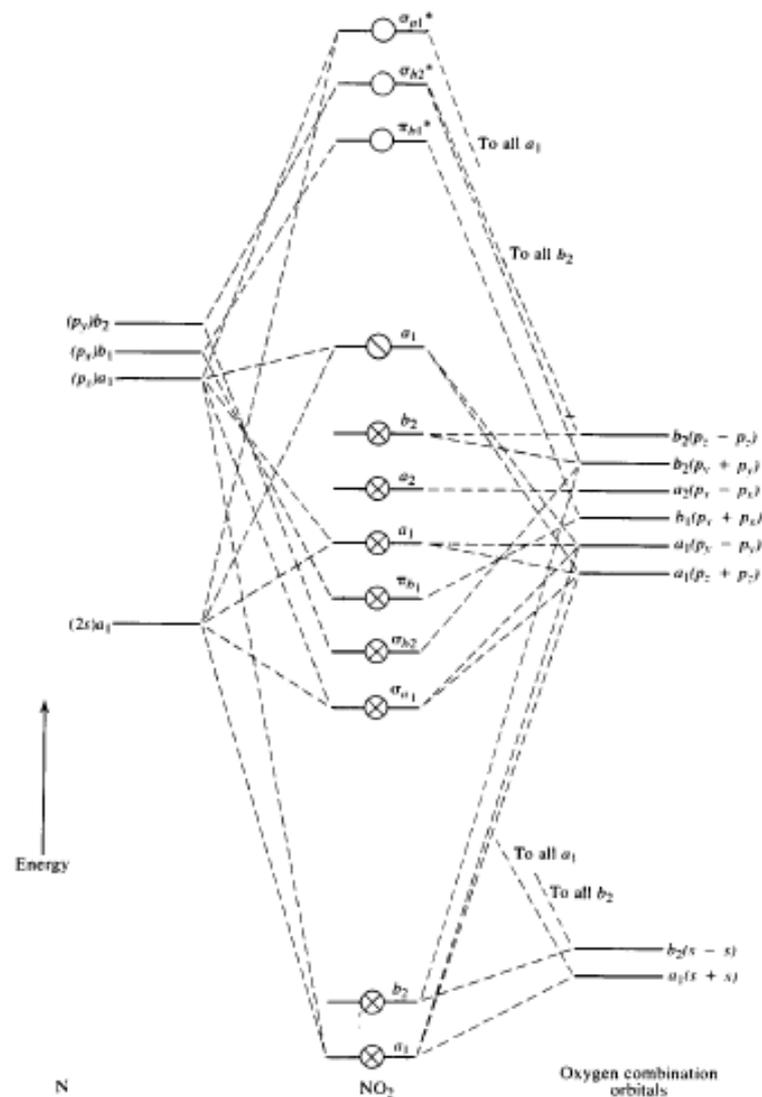
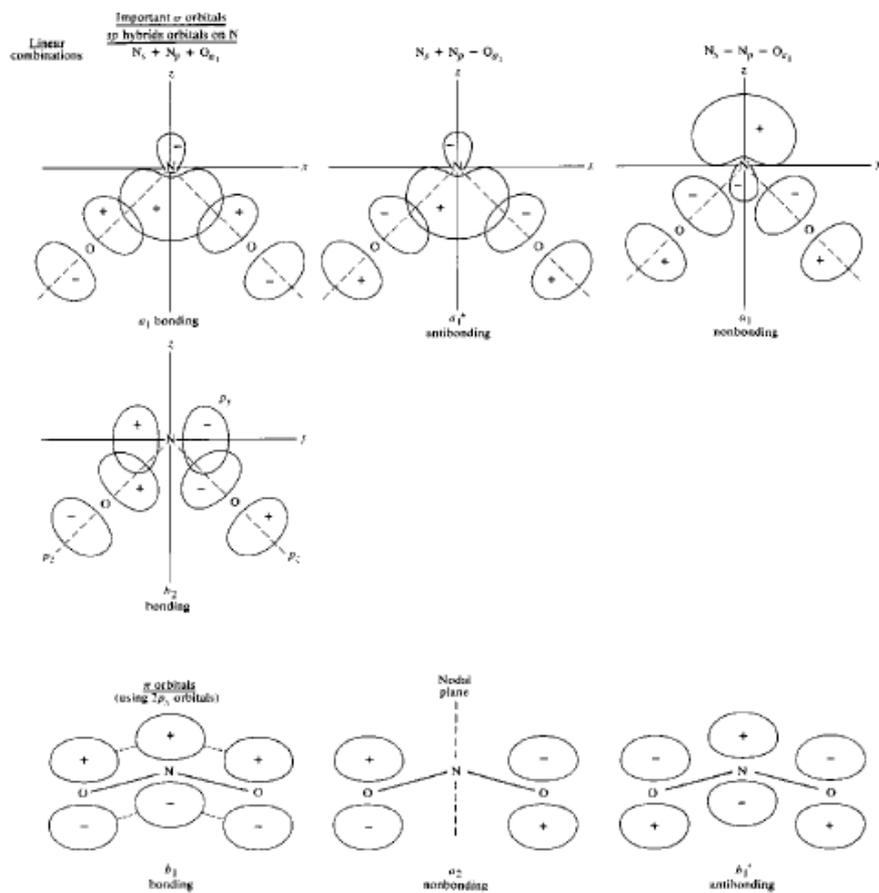
b_{2g} (π type)



b_{1g}^*

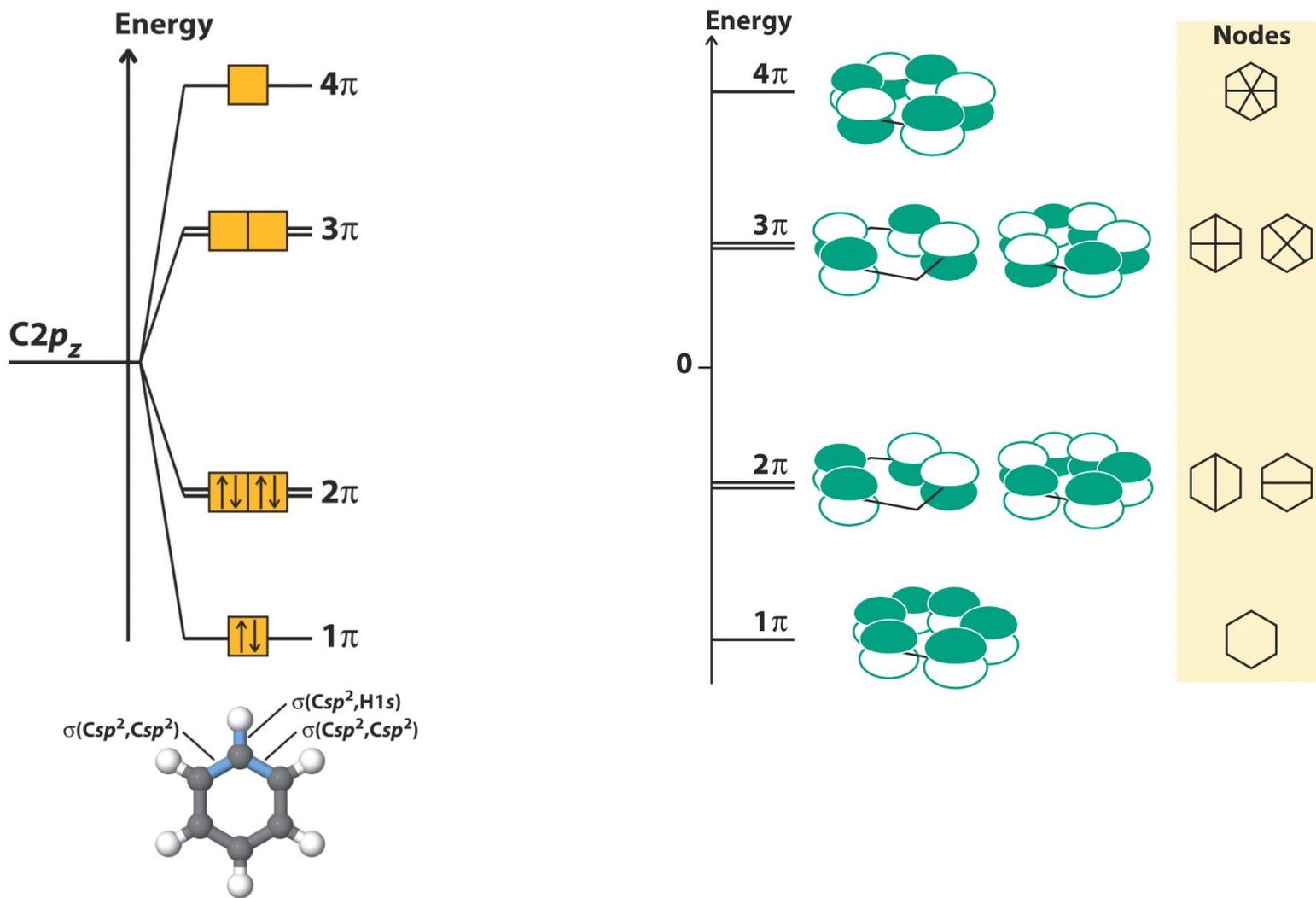


Teoria dos Orbitais Moleculares



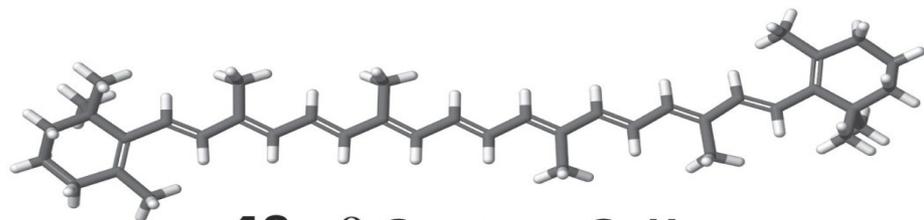
Teoria dos Orbitais Moleculares

Moléculas Poliatômicas: Benzeno

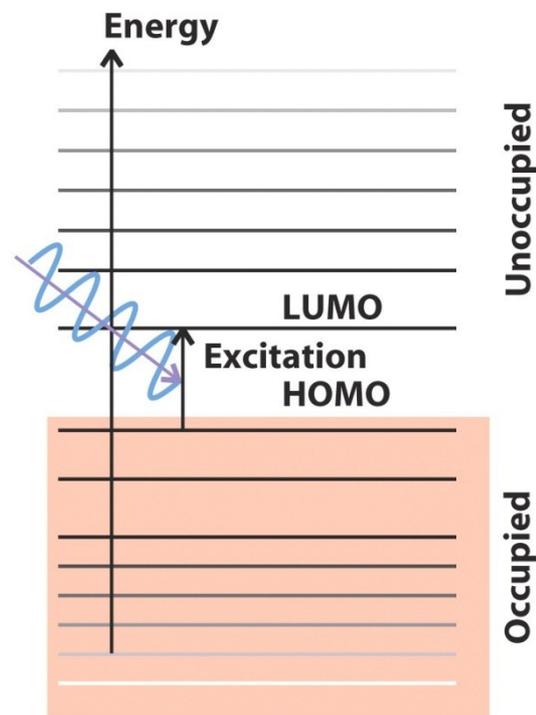
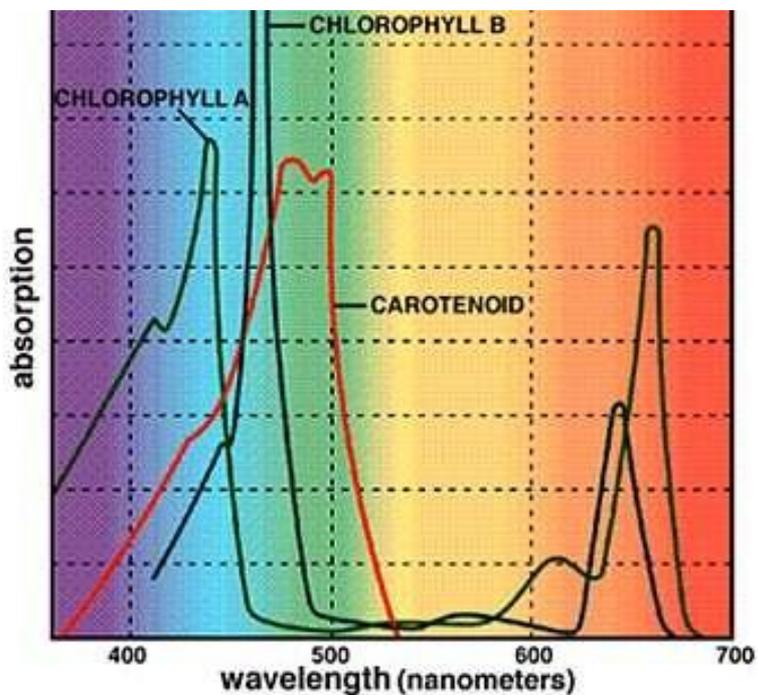
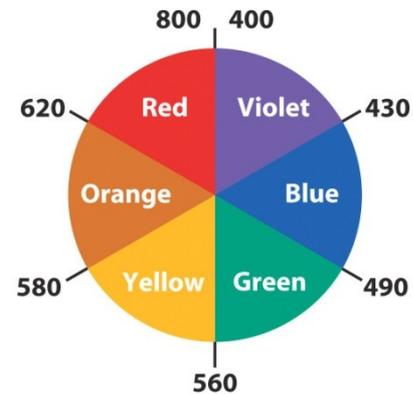


Teoria dos Orbitais Moleculares

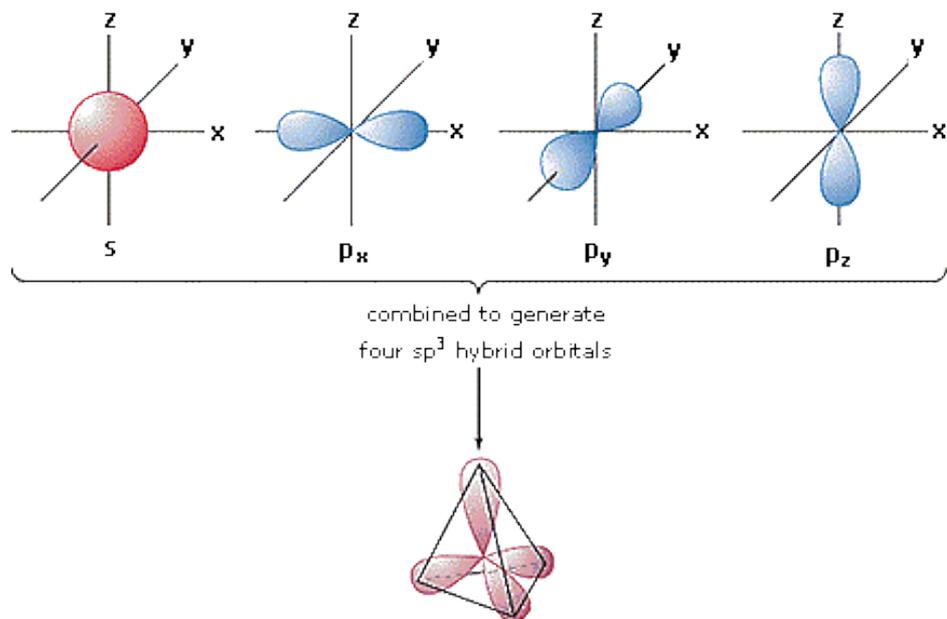
Orbitais em moléculas poliatômicas



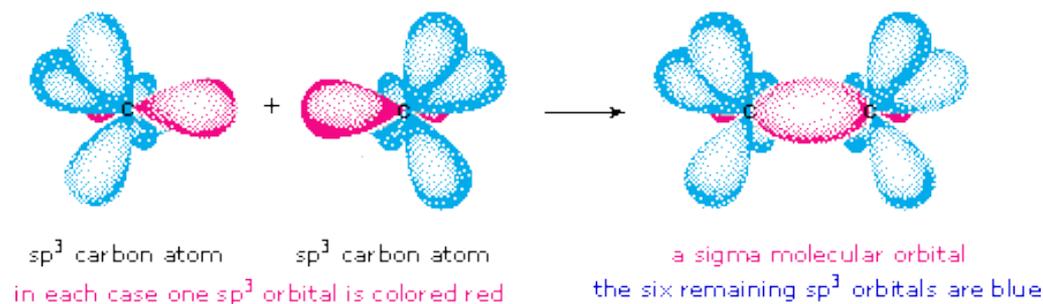
β -Caroteno, $C_{40}H_{56}$



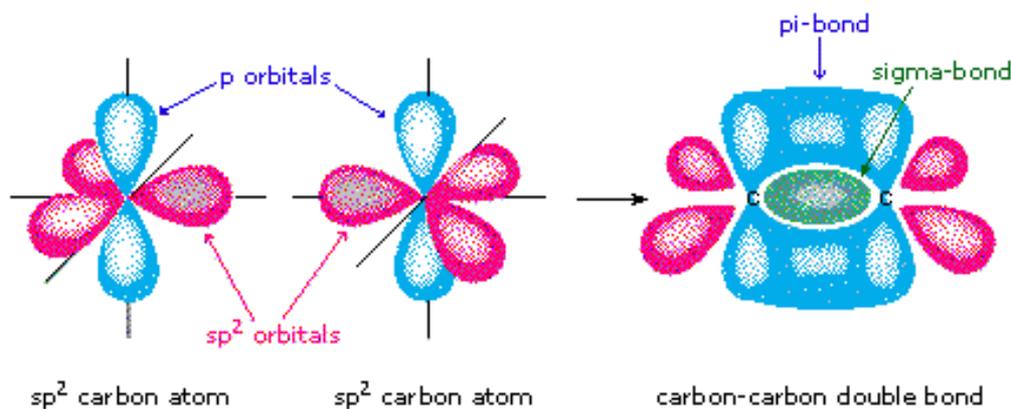
Ligações Químicas



A σ -orbital formation from two p -orbitals

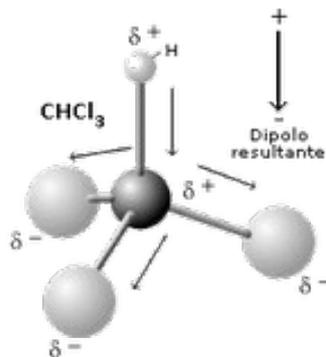
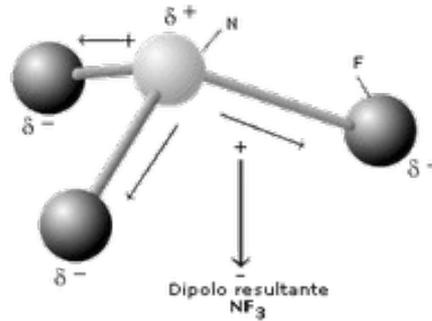
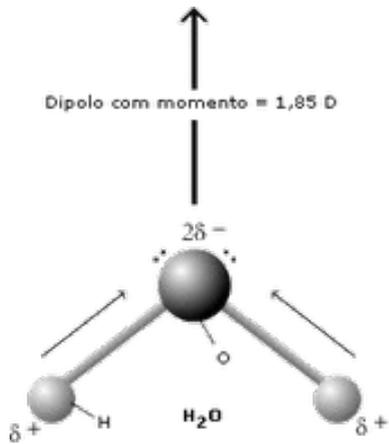
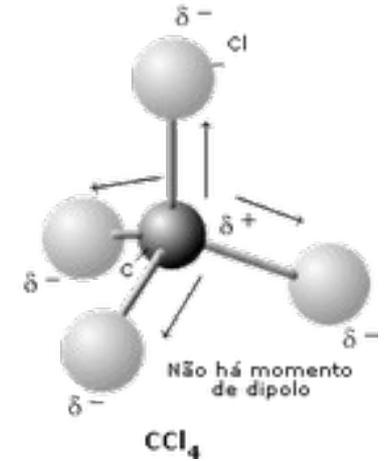
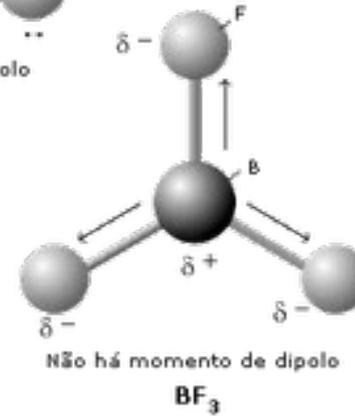
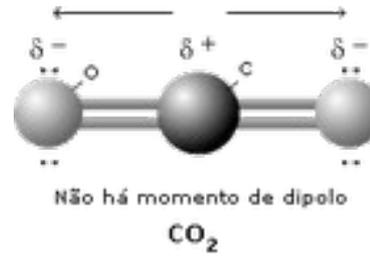


B σ -orbital formation from two sp^3 orbitals

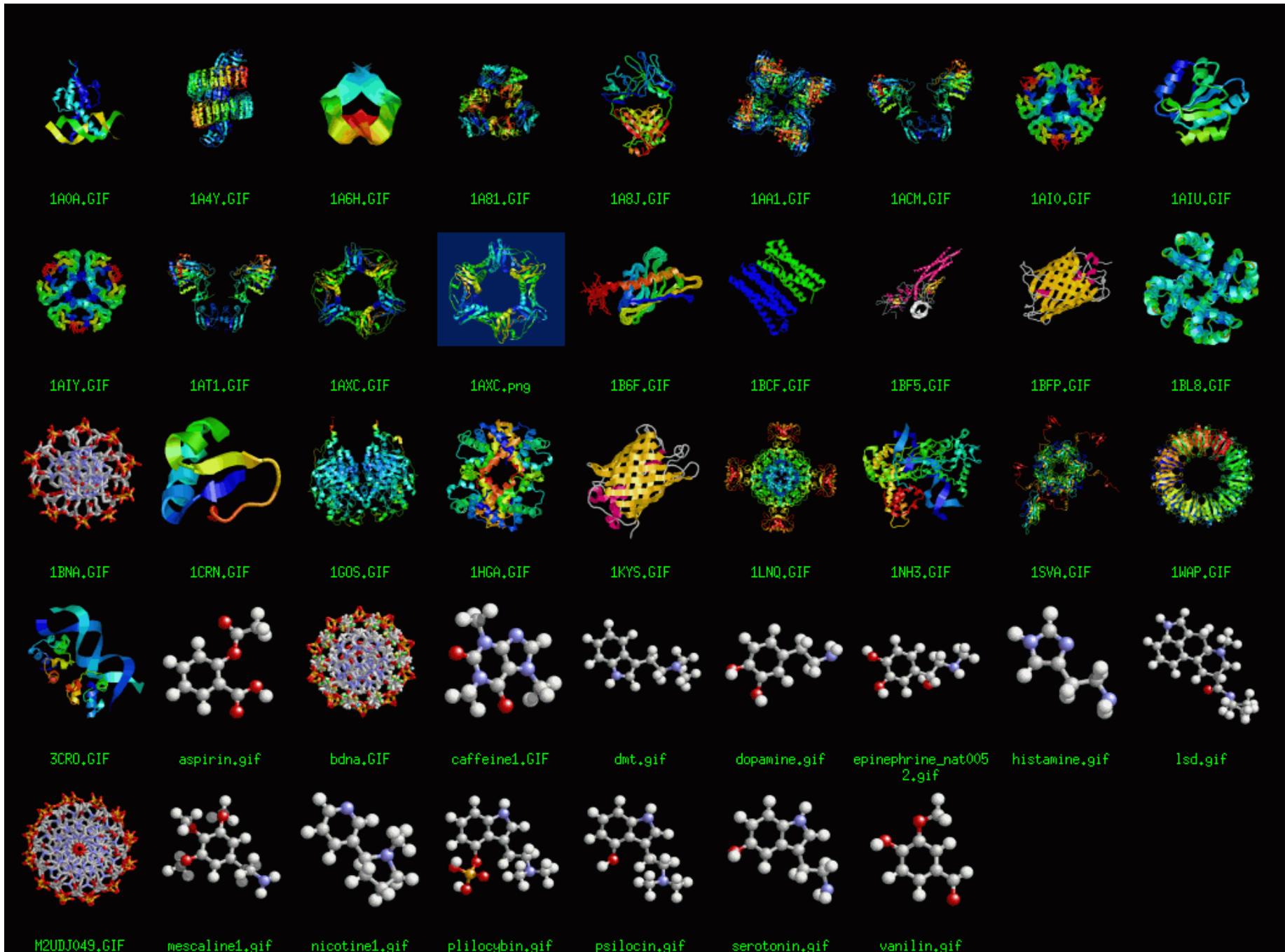


B Formation of σ - and π -molecular orbitals from two sp^2 hybridized carbon atoms

Estruturas Moleculares



Estruturas Moleculares



Propriedades Macroscópicas



Sólido	Tipo predominante de ligação	Propriedades físicas
Iônico	Iônica	Duro, frágil, p.f. elevado, mau condutor
Metálico	Metálica	Macio ou duro, p.f. médio-elevado, bom condutor
Molecular	Covalente e forças intermoleculares	Macio, p.f. baixo-médio
Covalente	Covalente	Duro, p.f. elevado, mau condutor