

## Química Geral

Prof. Dr. Márcio Marques Martins  
Unidade 4.2 – Geometria Molecular TLV

<http://digichem.org>

# Parte 2

## TEORIA DA LIGAÇÃO DE VALÊNCIA

3.4 Ligações Sigma e Pi

3.5 Hibridação dos Orbitais

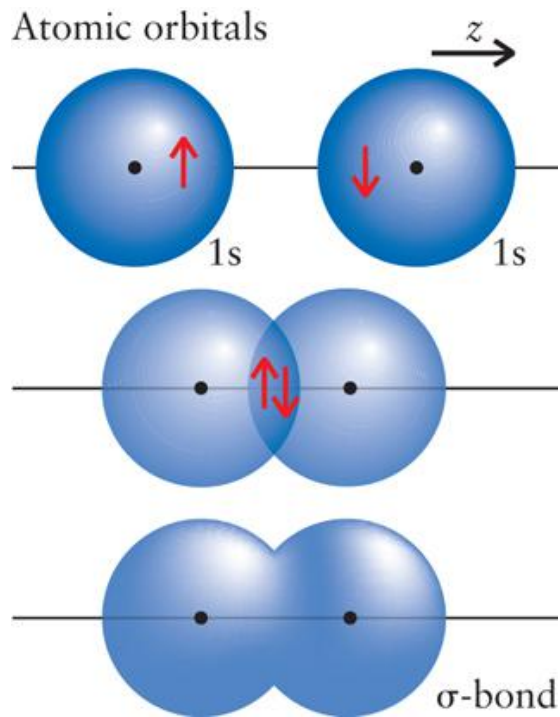
# Parte 2

## TEORIA DA LIGAÇÃO DE VALÊNCIA

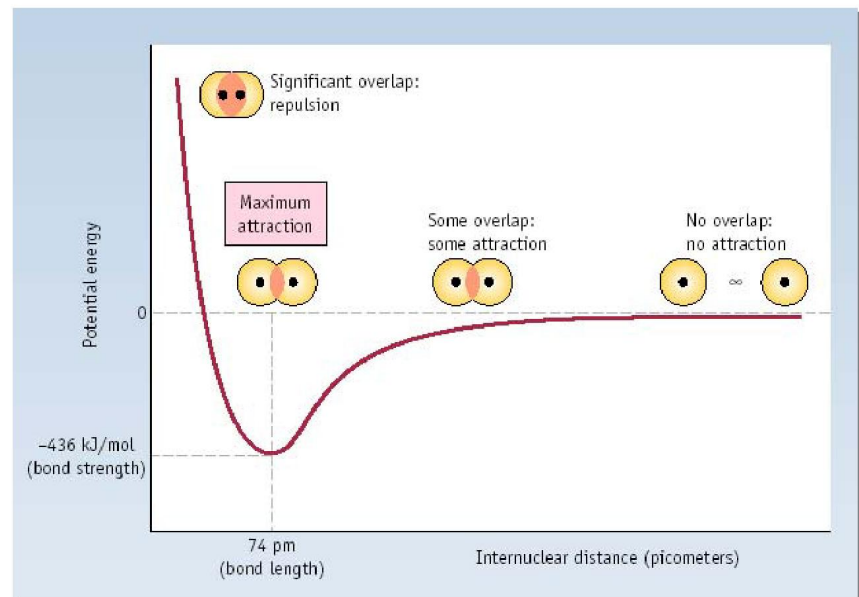
A Teoria da Ligação de Valência (Heitler, London, Slater, Pauling – 1920), é um modelo mecânico-quântico que considera que os elétrons de diferentes átomos são descritos por funções de onda (**orbitais atômicos**), os quais após combinação linear formam novas funções de onda (**orbitais moleculares híbridos**).

O método é matemático e bastante complexo, mas permite prever comprimentos e ângulos de ligação com grande precisão.

Molécula  $H_2$ : Dois átomos de H se aproximam e seus orbitais atômicos (OA) vão se combinar e formar um novo orbital molecular híbrido (OMH), que contém características dos dois orbitais que o formaram.

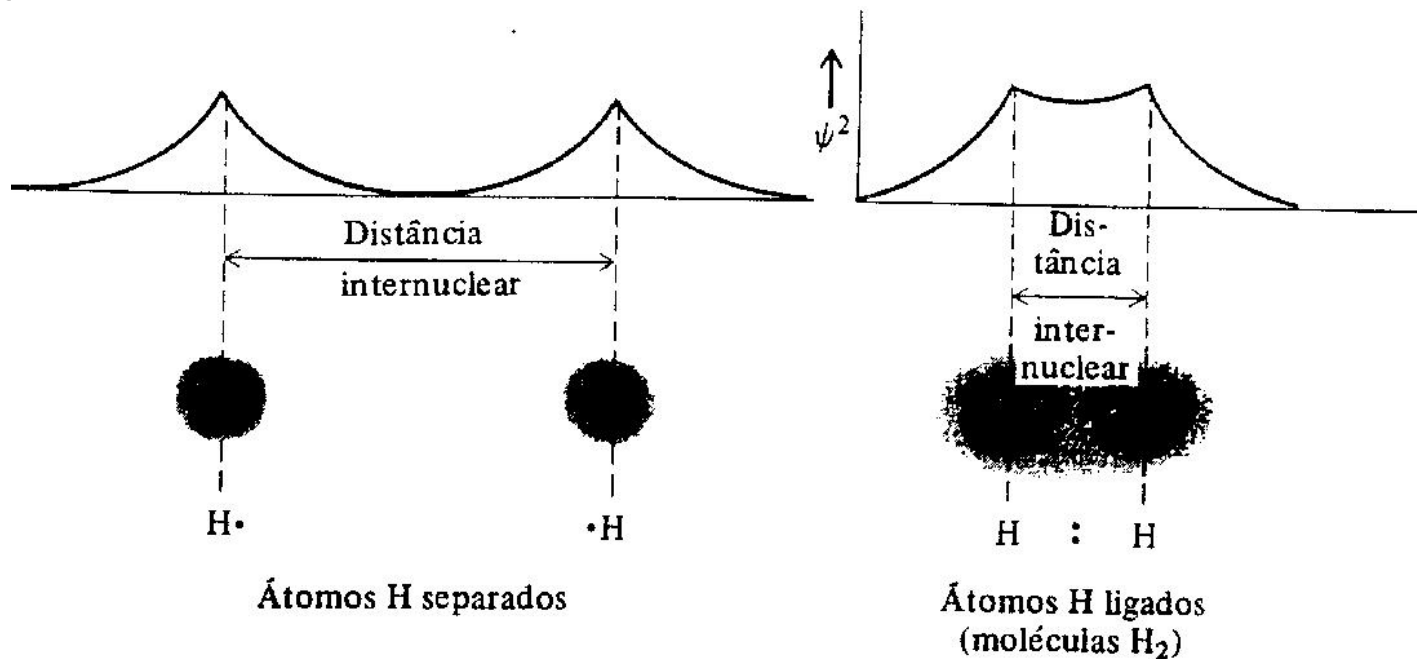


## SOBREPOSIÇÃO ORBITAIS ATÔMICOS



# TEORIA DA LIGAÇÃO DE VALÊNCIA

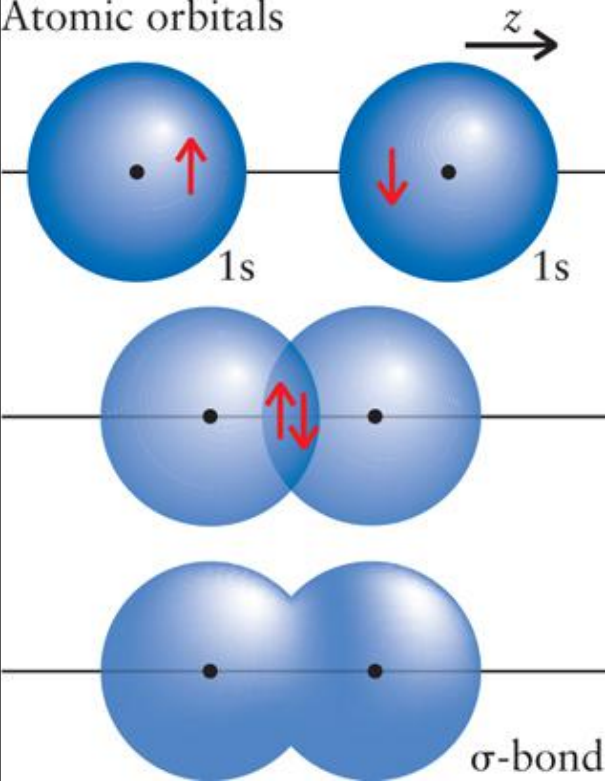
Molécula  $H_2$ : Antes da hibridização dos orbitais atômicos, a densidade eletrônica entre os dois átomos é nula. Após, a densidade eletrônica entre os núcleos é máxima (indicando a formação da ligação química).



**2 tipos possíveis de combinações de orbitais atômicos:  $\sigma$  e  $\pi$**

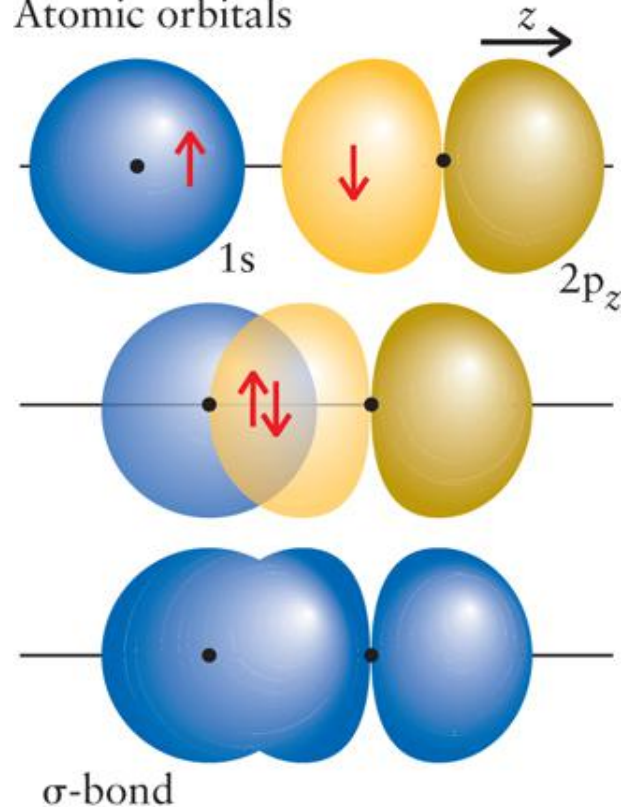
# Ligações do tipo $\sigma$

Atomic orbitals



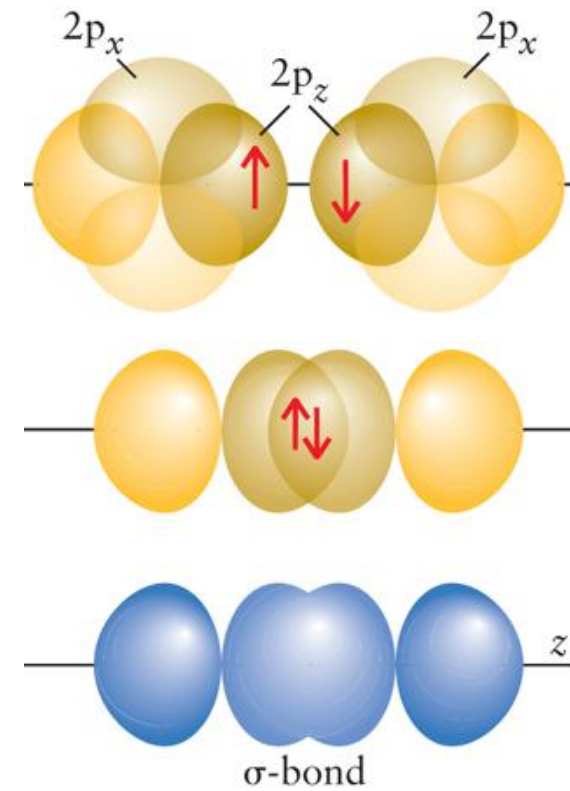
**H<sub>2</sub>**

Atomic orbitals

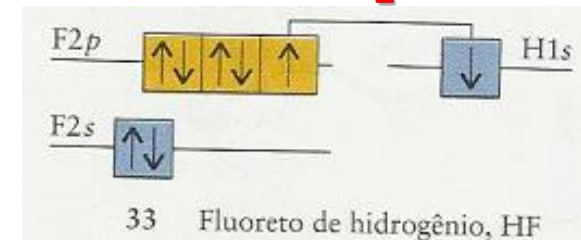


**HF**

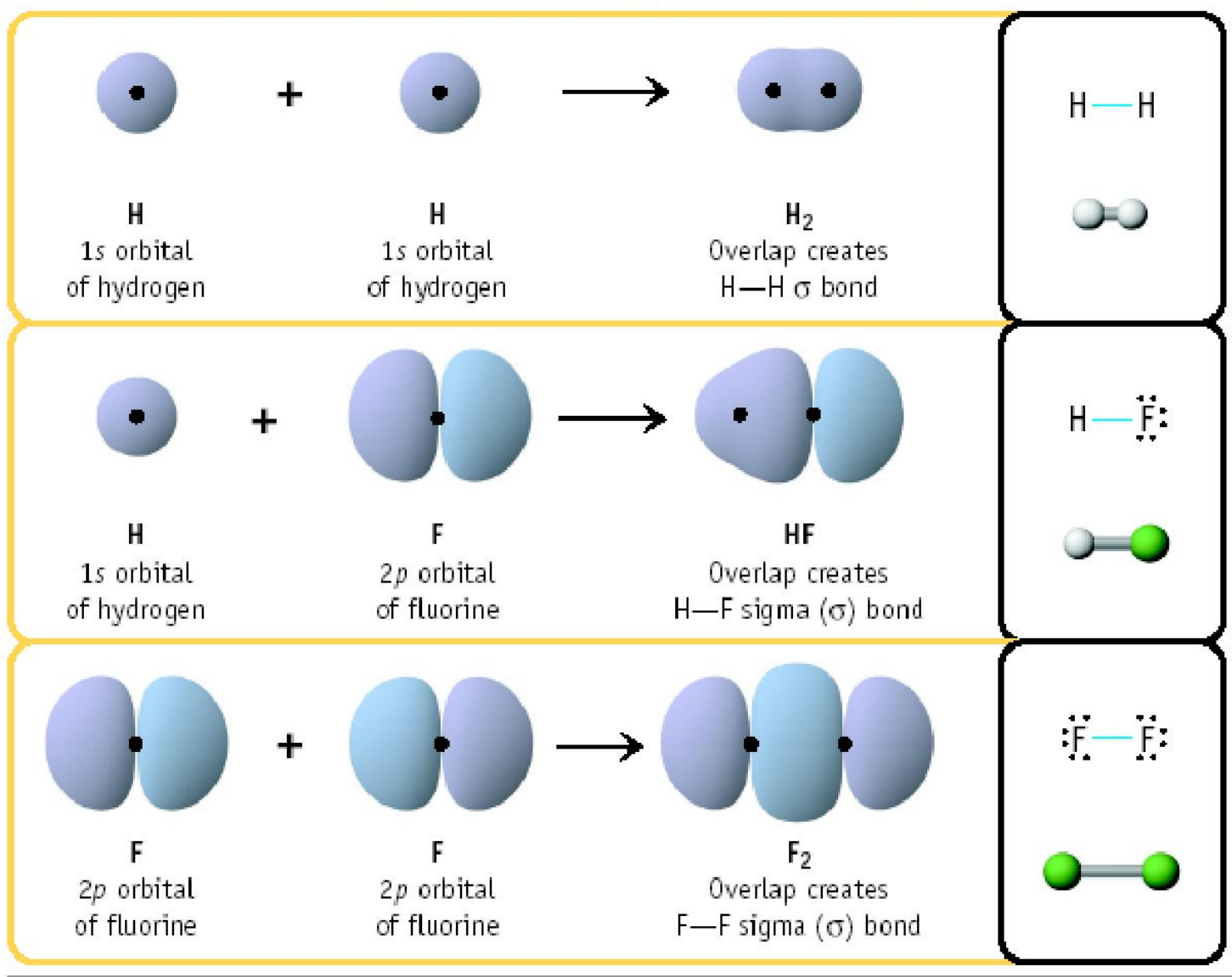
A superposição de orbitais do tipo  $\sigma$  resultam em uma distribuição eletrônica ao longo do eixo que passa entre os dois núcleos.



**F<sub>2</sub>**

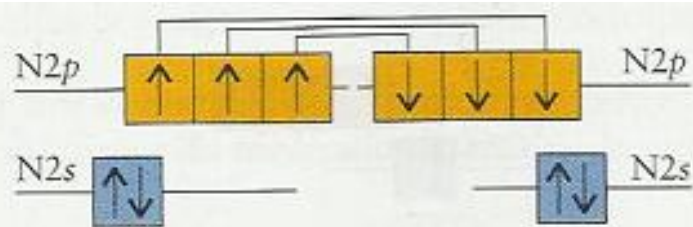


# Formação de Ligações Sigma



# Ligações do tipo $\pi$

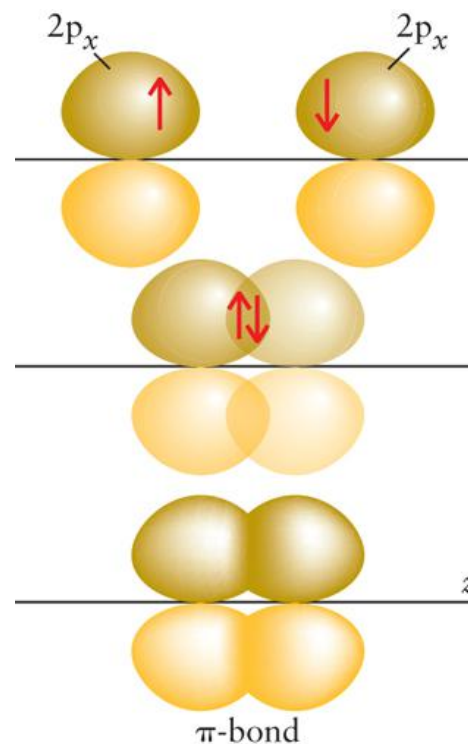
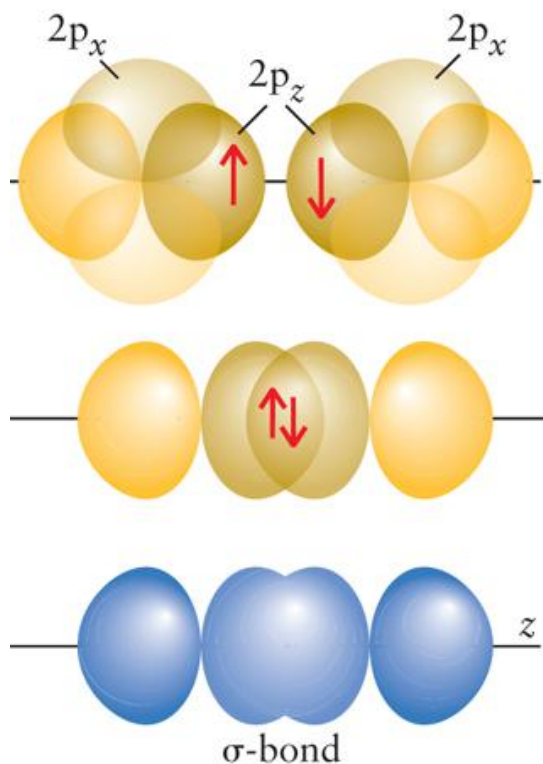
**N<sub>2</sub>**



34 Nitrogênio, N<sub>2</sub>

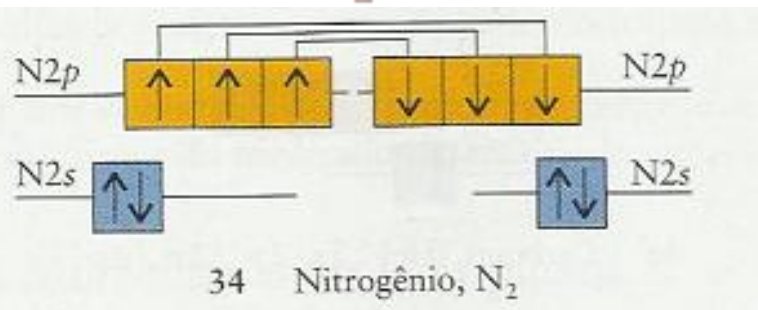
O N tem distribuição eletrônica  $2s^2 2p^3$ , no entanto apenas um dos OA 2p pode fazer superposição frontal do tipo  $\sigma$ .

Os outros dois OA 2p só podem fazer superposição lateral, a qual resulta em uma ligação do tipo  $\pi$ .



# Ligações do tipo $\pi$

$N_2$

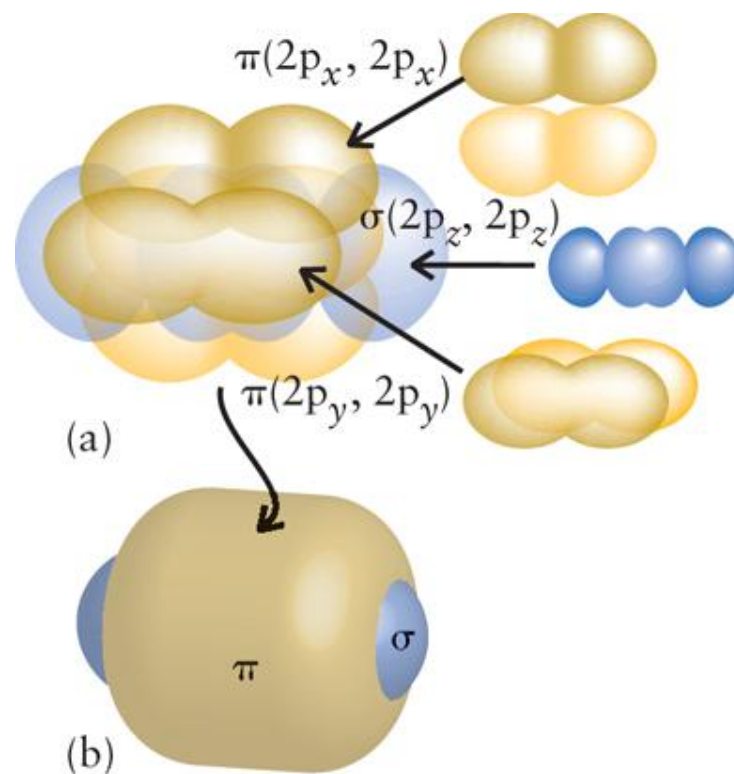
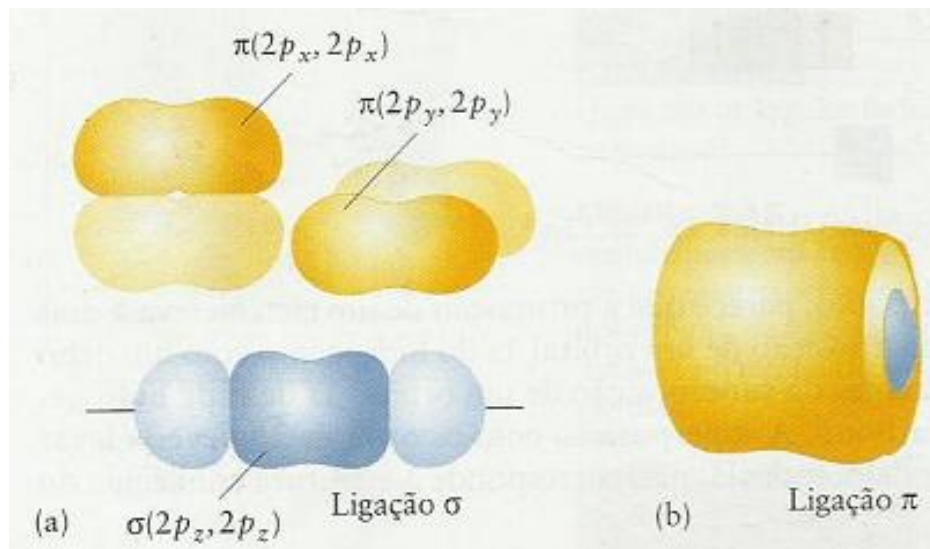


A ligação  $\sigma$  e as duas ligações  $\pi$  formam uma espécie de cilindro eletrônico em torno dos dois núcleos de N.

Uma ligação simples é uma ligação  $\sigma$ .

Uma ligação dupla é uma ligação  $\sigma$  mais uma ligação  $\pi$

Uma ligação tripla é uma ligação  $\sigma$  mais duas ligações  $\pi$ .



## 3.5 Hibridação dos Orbitais

### Moléculas Multicêntricas

Como explicar:  $\text{BF}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ , etc

??

### Linus Pauling: Hibridização

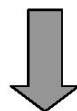


Mistura dos orbitais atômicos do átomo *central* (funções de onda)

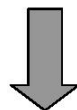
## 3.5 Hibridação dos Orbitais

### Linus Pauling: Hibridização

**Mistura dos orbitais atômicos do átomo central (funções de onda)**



**Novo conjunto de orbitais (híbridos)**



**Nova orientação/ Nova Energia**

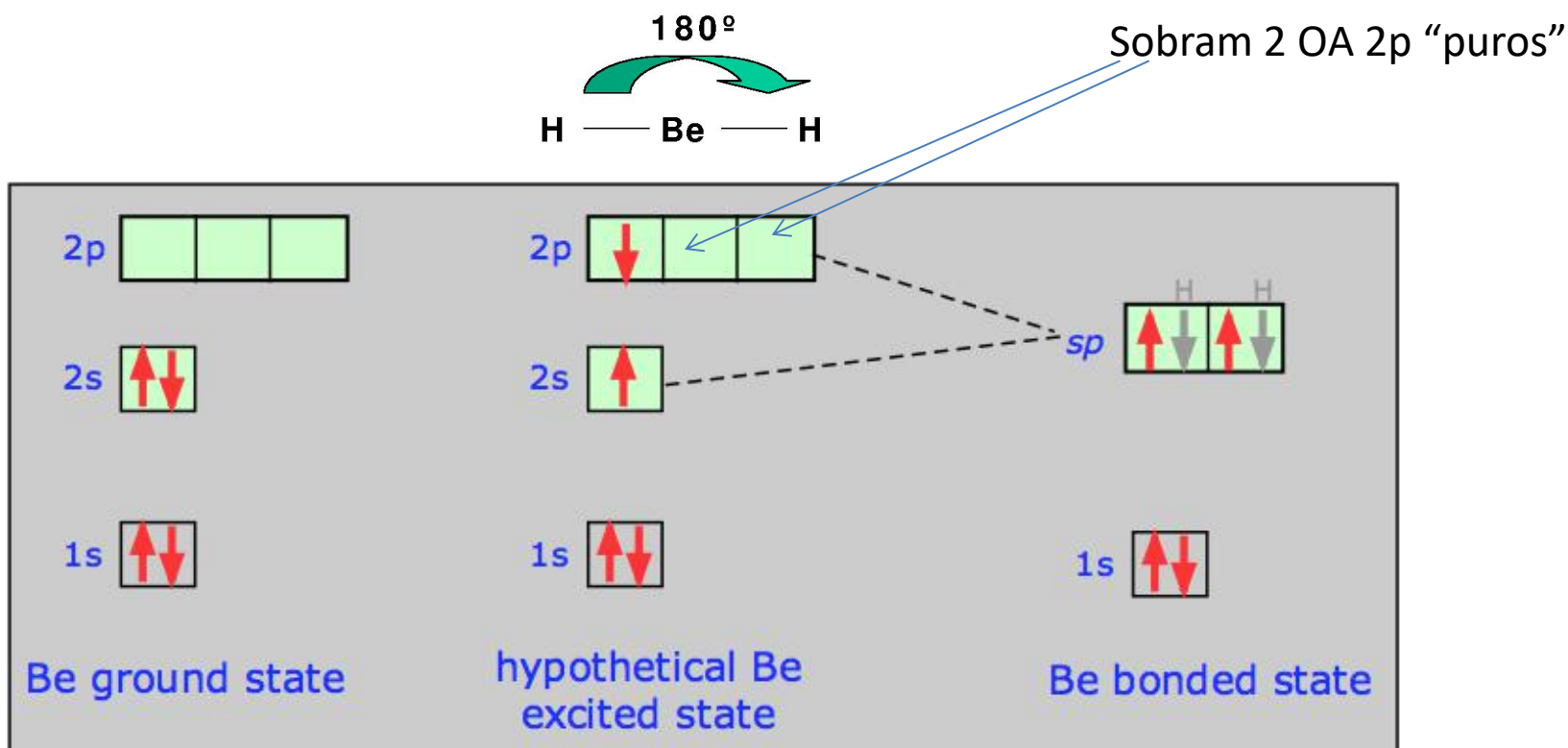


**Maior região de sobreposição orbital**

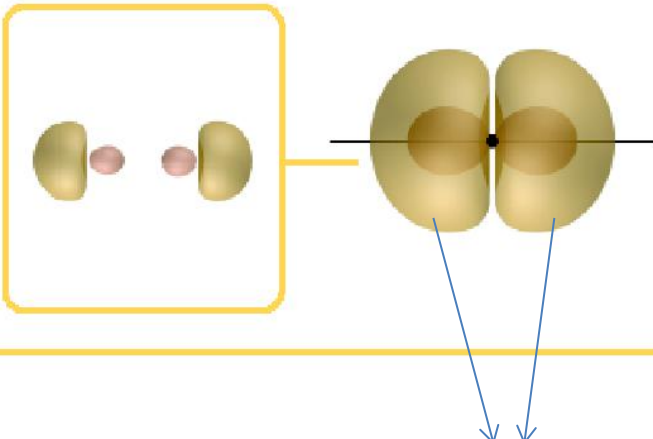


## 3.5 Hibridação dos Orbitais

### Hibridização $sp$

Molécula  $\text{BeH}_2$

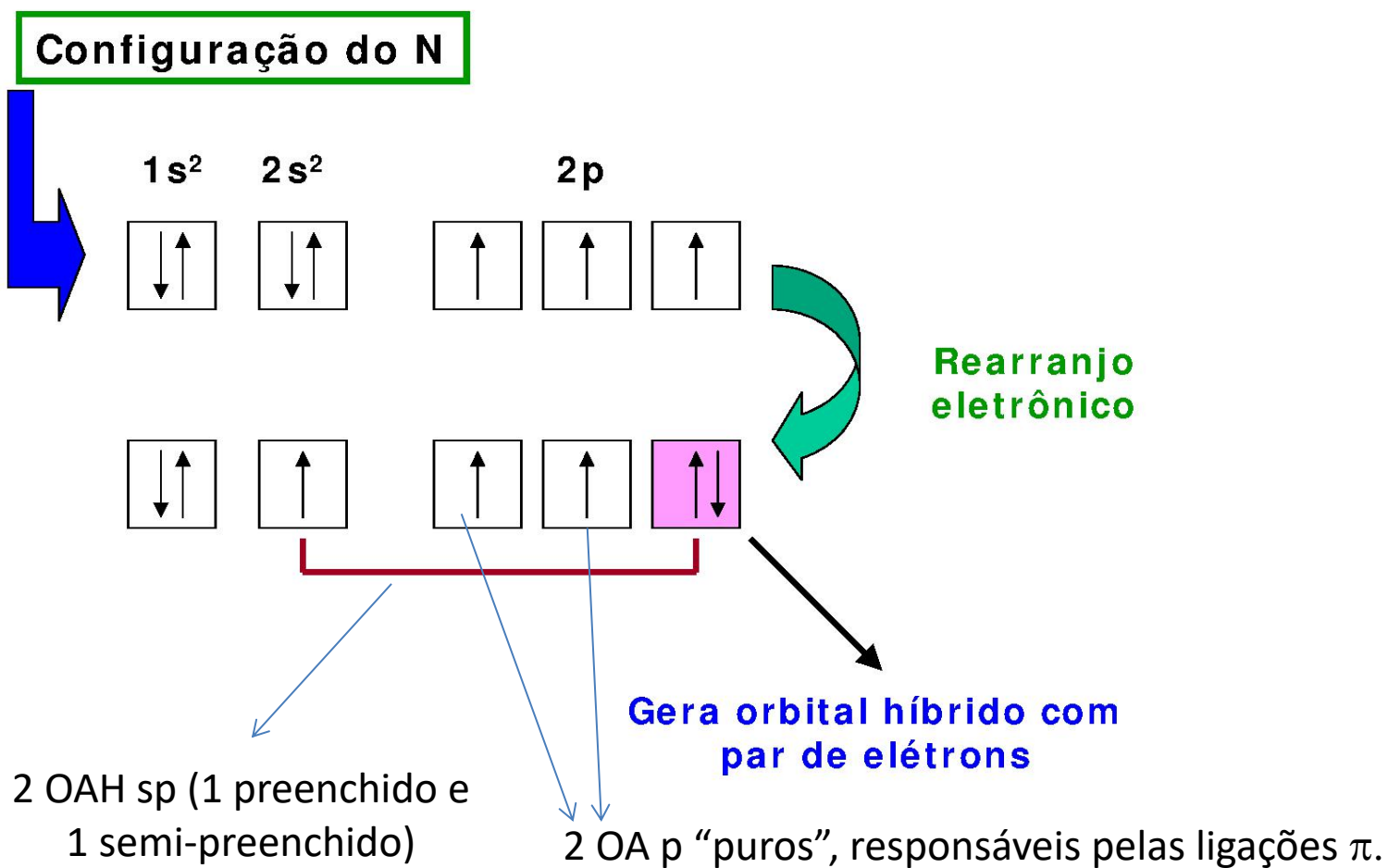


## 3.5 Hibridação dos Orbitais

| Arrangement of Hybrid Orbitals  | Geometric figure   | Example   |
|---|--|---|
| Two electron pairs<br><i>sp</i><br> | <br><b>Linear</b> | <br><b>BeH<sub>2</sub></b> |

A hibridização *sp* sempre produz 2 OAH com geometria linear.

### 3.5 Hibridação dos Orbitais

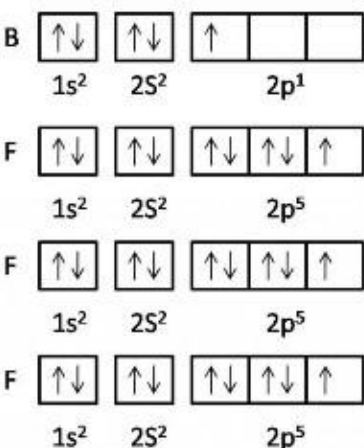


# 3.5 Hibridação dos Orbitais

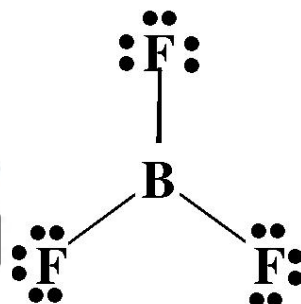
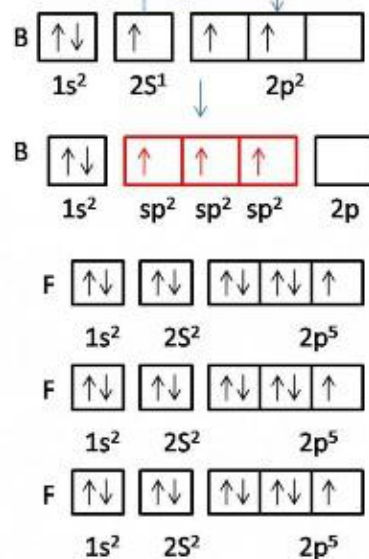
Sp<sup>2</sup> hybridization

Example: BF<sub>3</sub>

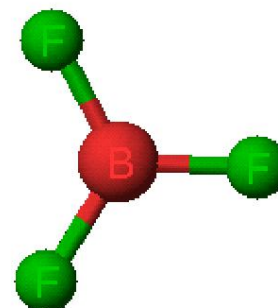
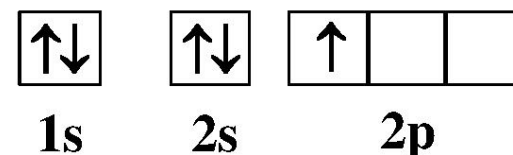
Before Hybridization



After Hybridization



**Boron configuration**



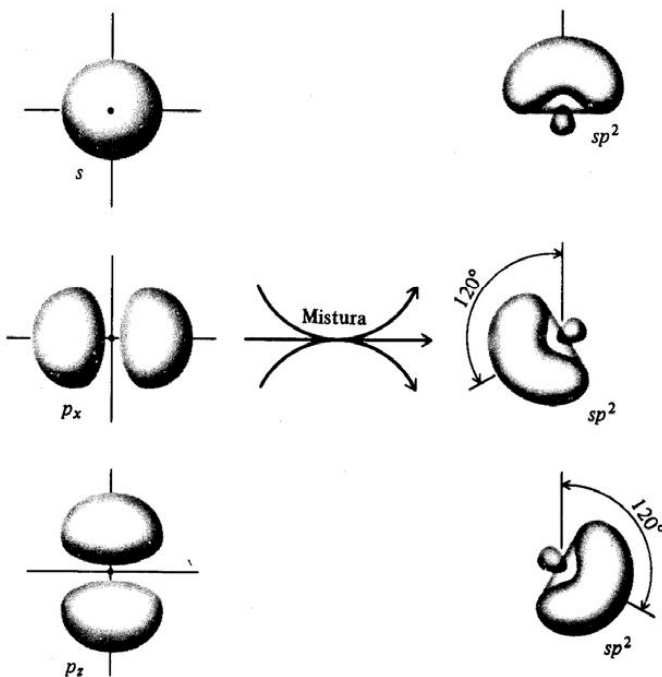
**Triangular Planar**  
ângulo: 120°

## 3.5 Híbridação dos Orbitais

Combinação de 1 orbital s com 2 orbitais p

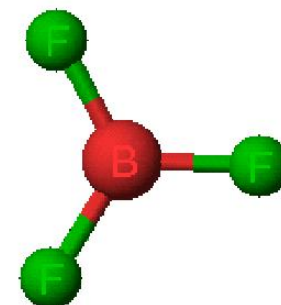


3 Orbitais híbridos  $sp^2$

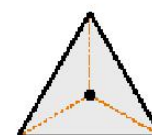
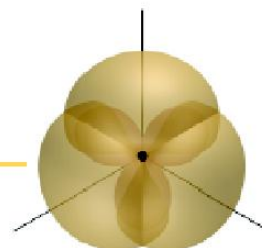
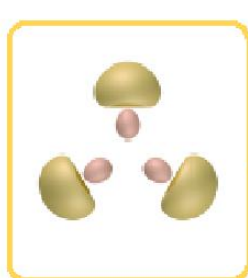


## 3.5 Hibridação dos Orbitais

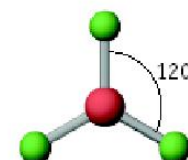
### Hibridização $sp^2$



Three electron pairs  
 $sp^2$



Trigonal-planar

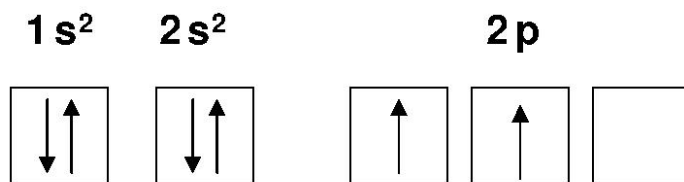


$BF_3$

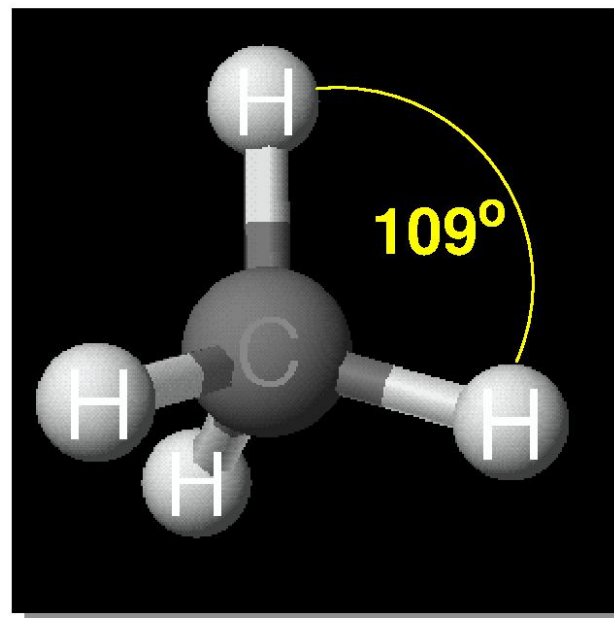
Formação de *três* orbitais SEMI-PREENCHIDOS  $sp^2$

## 3.5 Hibridação dos Orbitais

### Hibridização $sp^3$



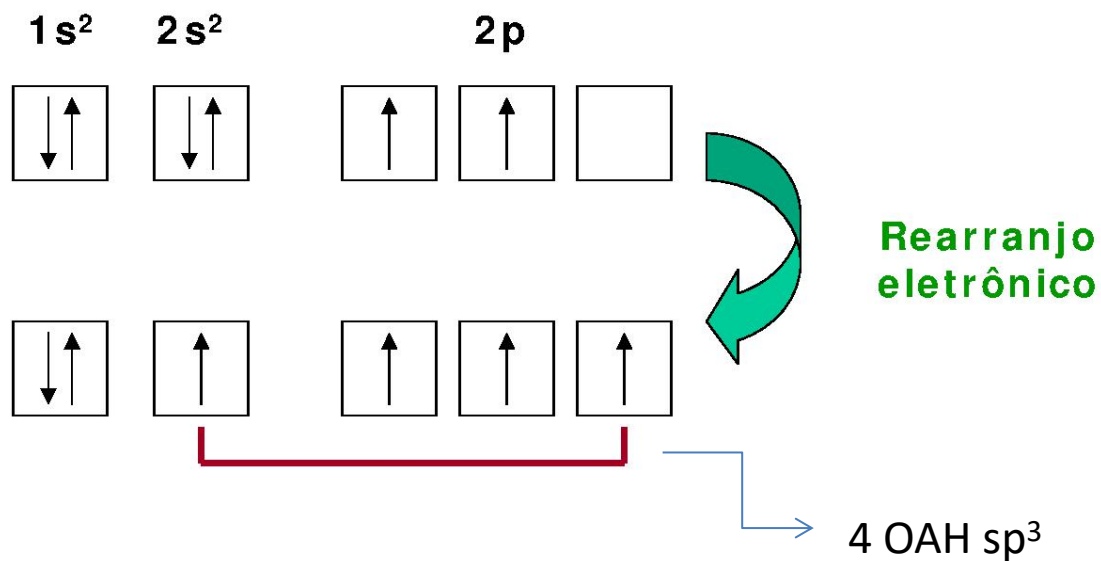
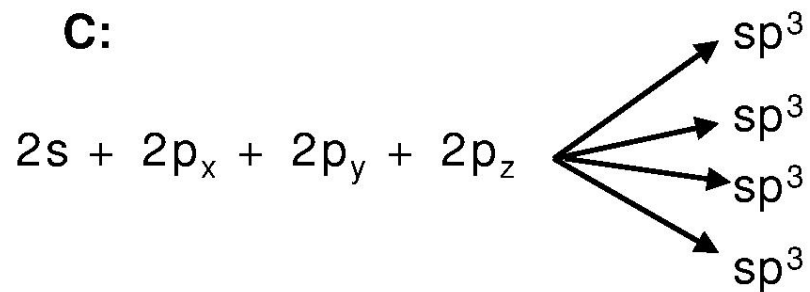
Configuração do C



## 3.5 Hibridação dos Orbitais

### Hibridização $sp^3$

**C:**

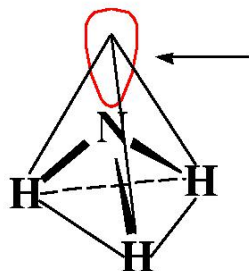


## 3.5 Hibridação dos Orbitais

### Hibridização $sp^3$

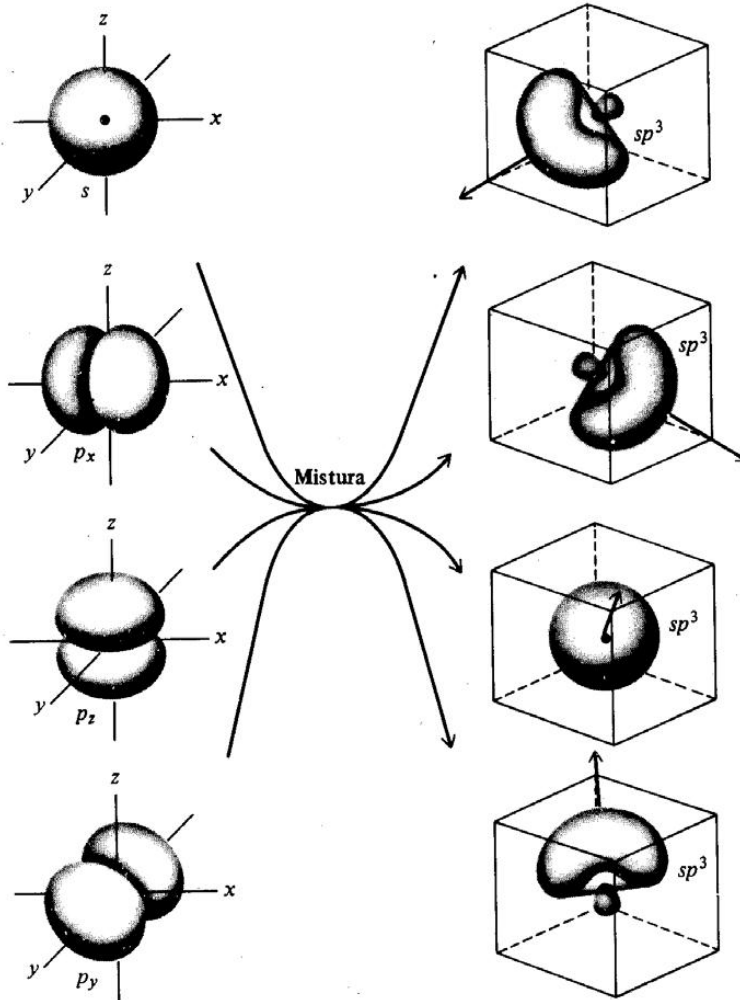


**Posição dos Átomos:  
Geometria Piramidal**



**Par de elétrons  
livres na posição  
tetraédrica**

## 3.5 Híbridação dos Orbitais



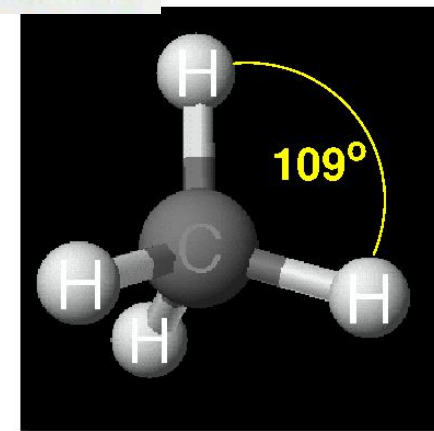
Combinação de 1  
orbital s com 3  
orbitais p



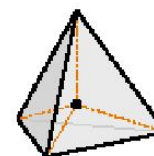
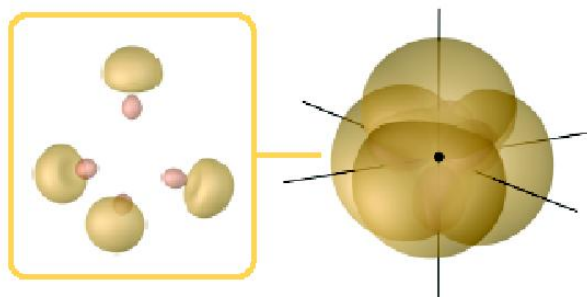
3 Orbitais híbridos  $sp^3$

## 3.5 Hibridação dos Orbitais

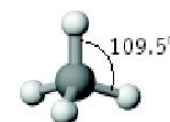
### Hibridização $sp^3$



Four electron pairs  
 $sp^3$



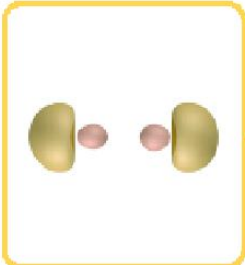

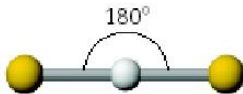
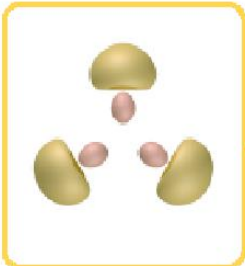
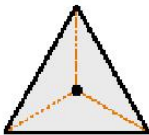
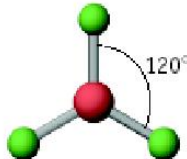
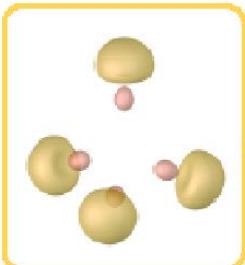
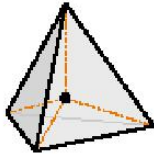
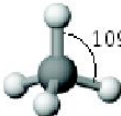
Tetrahedral



CH<sub>4</sub>

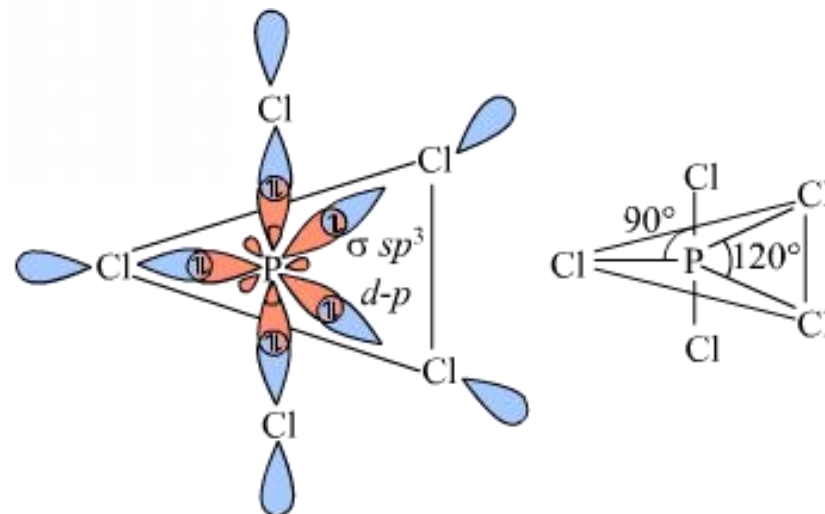
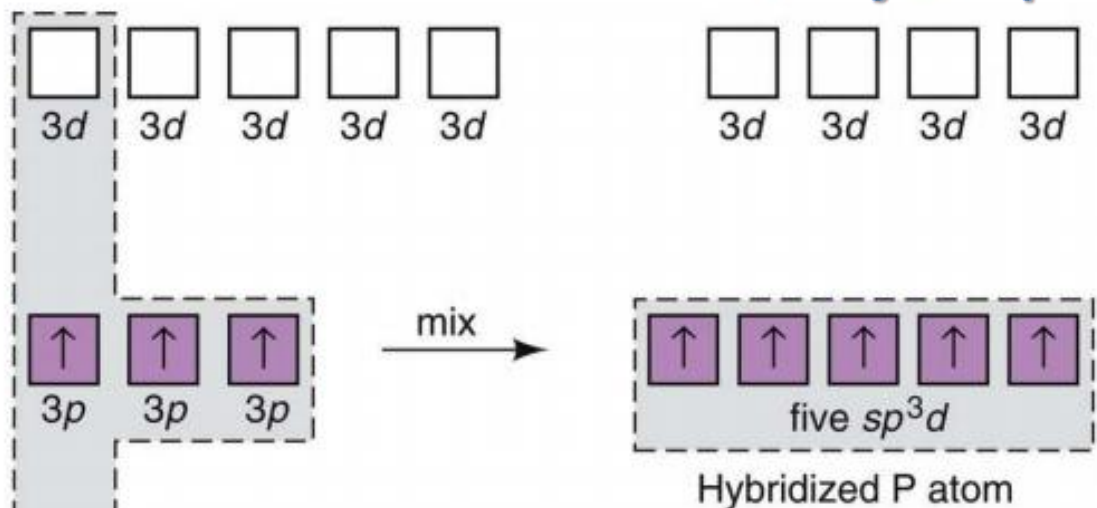
Formação de *quatro* orbitais SEMI-PREENCHIDOS  $sp^3$

## 3.5 Híbridação dos Orbitais

| Arrangement of Hybrid Orbitals  | Geometric figure   | Example  |
|---|--|--|
| <p>Two electron pairs<br/><math>sp</math></p>      |  <p>Linear</p>          |  <p><math>180^\circ</math><br/><math>\text{BeCl}_2</math></p>   |
| <p>Three electron pairs<br/><math>sp^2</math></p>  |  <p>Trigonal-planar</p> |  <p><math>120^\circ</math><br/><math>\text{BF}_3</math></p>     |
| <p>Four electron pairs<br/><math>sp^3</math></p>  |  <p>Tetrahedral</p>    |  <p><math>109.5^\circ</math><br/><math>\text{CH}_4</math></p> |

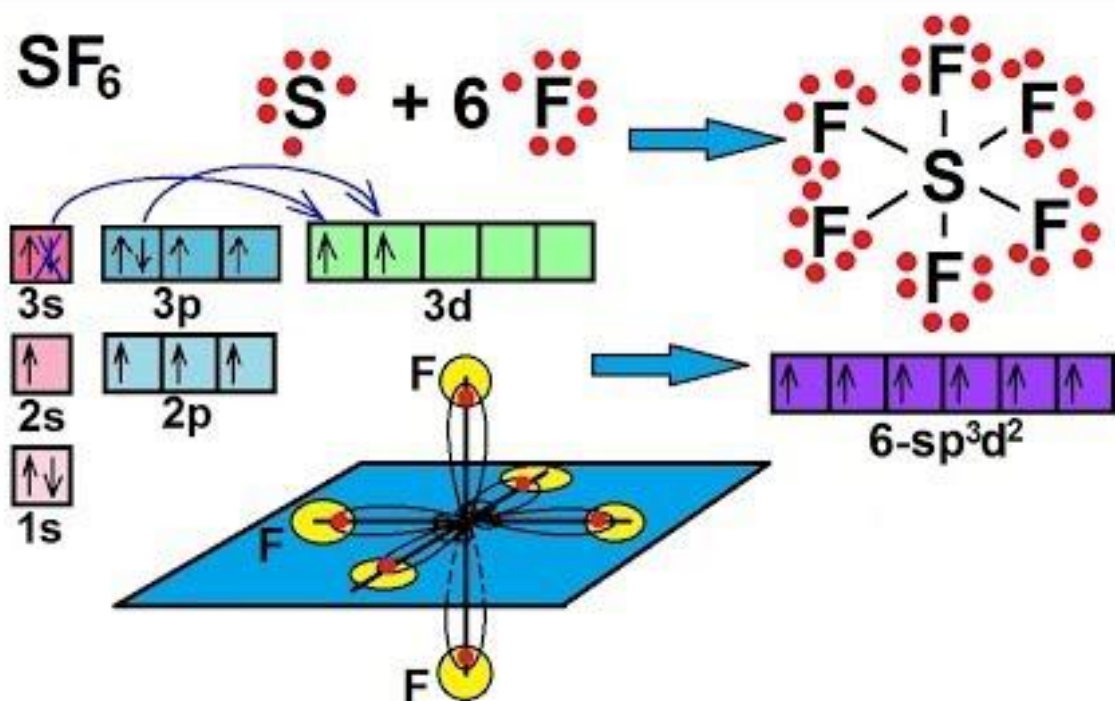
## 3.5 Hibridação dos Orbitais

### Hibridização $sp^3d$



Trigonal bipyramidal structure of  $\text{PCl}_5$

## Hibridização $sp^3d^2$



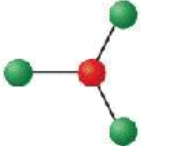
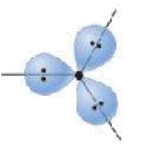
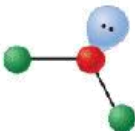
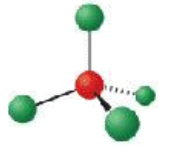

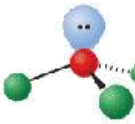
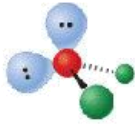
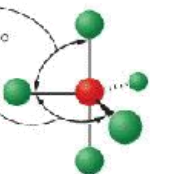
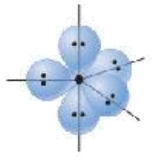
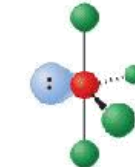
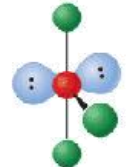
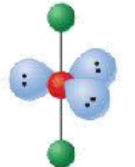
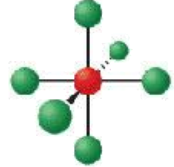
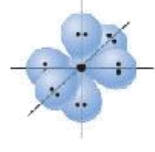
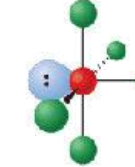
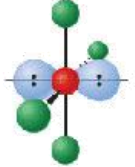
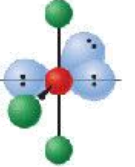
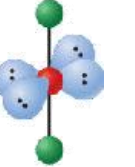


## 3.5 Hibridação dos Orbitais

**TABELA 3.2** Hibridação e Forma Molecular

| Arranjo de elétrons | Número de orbitais atômicos | Hibridação do átomo central | Número de orbitais híbridos |
|---------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| linear              | 2                           | $sp$                        | 2                           |
| trigonal planar     | 3                           | $sp^2$                      | 3                           |
| tetradédrico        | 4                           | $sp^3$                      | 4                           |
| bipirâmide trigonal | 5                           | $sp^3d$                     | 5                           |
| octaédrico          | 6                           | $sp^3d^2$                   | 6                           |

# 3.5 Hibridação dos Orbitais

| Ângulos de ligação | Geometria Molecular  | Hibridização  | Geometria Eletrônica  |
|--------------------|--|---|---|
| 180°               | <br>Linear              | <br>( <i>sp</i> )                                      | ...   |
| 120°               | <br>Trigonal planar     | <br>( <i>sp</i> <sup>2</sup> )                         | <br>Angular   |
| 109.5°             | <br>Tetraédrica         | <br>( <i>sp</i> <sup>3</sup> )                         |  Piramidal<br> Angular   |
| 90°, 120°          | <br>Bipirâmide Trigonal | <br>( <i>dsp</i> <sup>3</sup> )                        |  Gangorra<br> Forma-T<br> Linear  |
| 90°                | <br>Octaédrica        | <br>( <i>d</i> <sup>2</sup> <i>sp</i> <sup>3</sup> ) |  Pirâmide de base Quadrada<br> Quadrática<br> Forma-T<br> Linear |

# 3.5 Hibridação dos Orbitais

2 REGIÕES ELETRÔNICAS  $sp$

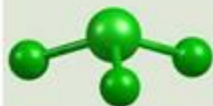


2 átomos ligantes → Linear

4 REGIÕES ELETRÔNICAS  $sp^3$

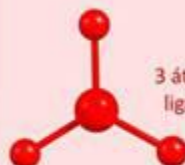


4 átomos ligantes → Tetraédrica



3 átomos ligantes e 1 par isolado → Trigonal

3 REGIÕES ELETRÔNICAS  $sp^2$



3 átomos ligantes → Trigonal



2 átomos ligantes e 1 par isolado → Angular

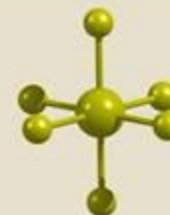


2 átomos ligantes e 2 pares isolados  
↓  
Angular



5 átomos ligantes  
↓  
Bipirâmide Trigonal

6 REGIÕES ELETRÔNICAS  $sp^3d^2$



6 átomos ligantes → Octaédrica



5 átomos ligantes e 1 par isolados  
↓  
Pirâmide de Base Quadrada



4 átomos ligantes e 2 pares isolados  
↓  
Quadrática

5 REGIÕES ELETRÔNICAS  $sp^3d$



4 átomos ligantes e 1 par isolados  
↓  
"Gangorra"



3 átomos ligantes e 2 pares isolados  
↓  
"T"



2 átomos ligantes e 3 pares isolados → Linear

- 3.4 (a) Qual é a forma do íon  $\text{XeF}_5^+$ ? (b) Quantos ângulos  $\text{FXeF}$  diferentes existem na molécula? (c) Quais são os valores esperados para os ângulos  $\text{FXeF}$ ?
- 3.5 (a) Qual é a forma da molécula  $\text{ICl}_2$ , (o iodo é o átomo central)? (b) Qual é o valor esperado para o ângulo  $\text{ClICl}$ ?
- 3.6 (a) Qual é a forma do íon  $\text{SbF}_5^{2-}$ ? (b) Quantos ângulos diferentes  $\text{FSbF}$  existem na molécula? (c) Quais são os valores esperados para os ângulos  $\text{FSbF}$ ?
- 3.8 Utilize as estruturas de Lewis e a teoria VSEPR para dizer a fórmula VSEPR e predizer a forma de cada uma das seguintes espécies: (a)  $\text{PF}_4^-$ ; (b)  $\text{ICl}_4^+$ ; (c) pentafluoreto de fósforo; (d) tetrafluoreto de xenônio.
- 3.9 Dê a fórmula VSEPR, a forma molecular e os ângulos de ligação de cada um dos seguintes casos: (a)  $\text{I}_3^-$ ; (b)  $\text{SbCl}_5$ ; (c)  $\text{IO}_4^-$ ; (d)  $\text{NO}_2$ .

## Formas das Moléculas e Íons

- 3.11 Escreva as estruturas de Lewis e a fórmula VSEPR, indique a forma da espécie e prediga os ângulos de ligação aproximados de (a)  $\text{CF}_3\text{Cl}$ ; (b)  $\text{TeCl}_4$ ; (c)  $\text{COF}_2$ ; (d)  $\text{CH}_3^-$ .
- 3.12 Escreva as estruturas de Lewis e a fórmula VSEPR, indique a forma da espécie e prediga os ângulos de ligação aproximados de (a)  $\text{PCl}_3\text{F}_2$ ; (b)  $\text{SnF}_4$ ; (c)  $\text{SnF}_6^{2-}$ ; (d)  $\text{IF}_5$ ; (e)  $\text{XeO}_4$ .
- 3.17 Escreva as estruturas de Lewis e diga se as seguintes moléculas são polares ou apolares: (a)  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; (b)  $\text{CCl}_4$ ; (c)  $\text{CS}_2$ ; (d)  $\text{SF}_4$ .
- 3.18 Escreva as estruturas de Lewis e diga se as seguintes moléculas são polares ou apolares: (a)  $\text{BF}_3$ ; (b)  $\text{PCl}_3$ ; (c)  $\text{SiO}_2$ ; (d)  $\text{H}_2\text{S}$ .

- 3.37 Identifique os orbitais híbridos utilizados pelos átomos de fósforo nas seguintes espécies: (a)  $\text{PCl}_4^+$ ; (b)  $\text{PCl}_6^-$ ; (c)  $\text{PCl}_5$ ; (d)  $\text{PCl}_3$ .
- 3.31 Dê as orientações relativas dos seguintes orbitais híbridos: (a)  $sp^3$ ; (b)  $sp$ ; (c)  $sp^3d^2$ ; (d)  $sp^2$ .
- 3.32 A orientação das ligações do átomo central de uma molécula que não tem pares isolados de elétrons pode ser qualquer uma das listadas a seguir. Qual é a hibridação dos orbitais utilizados por cada átomo central para acomodar os pares de ligação: (a) tetraedro; (b) bipirâmide trigonal; (c) octaedro; (d) linear?
- 3.33 Dê a hibridação do átomo em negrito das seguintes moléculas: (a)  $\text{SF}_4$ ; (b)  $\text{BCl}_3$ ; (c)  $\text{NH}_3$ ; (d)  $(\text{CH}_3)_2\text{Be}$ .
- 3.35 Identifique a hibridação usada pelos átomos em negrito nas seguintes espécies: (a)  $\text{BF}_3$ ; (b)  $\text{AsF}_3$ ; (c)  $\text{BrF}_3$ ; (d)  $\text{SeF}_3^+$ .