

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

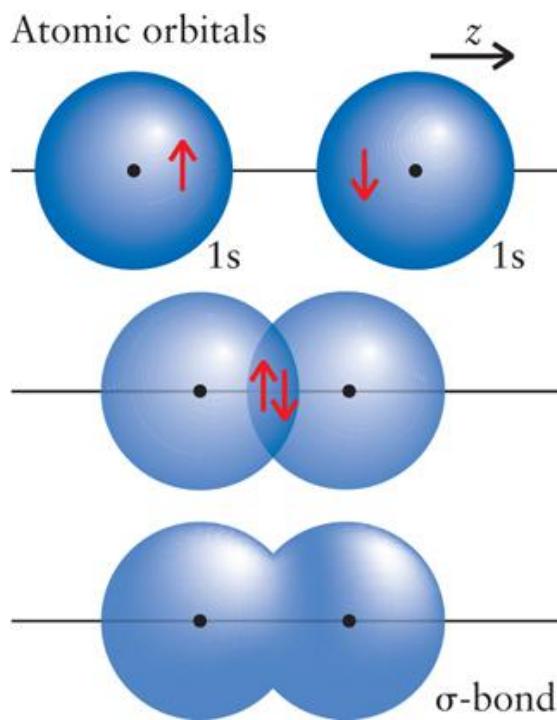
TEORIA DA LIGAÇÃO DE VALÊNCIA

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**).

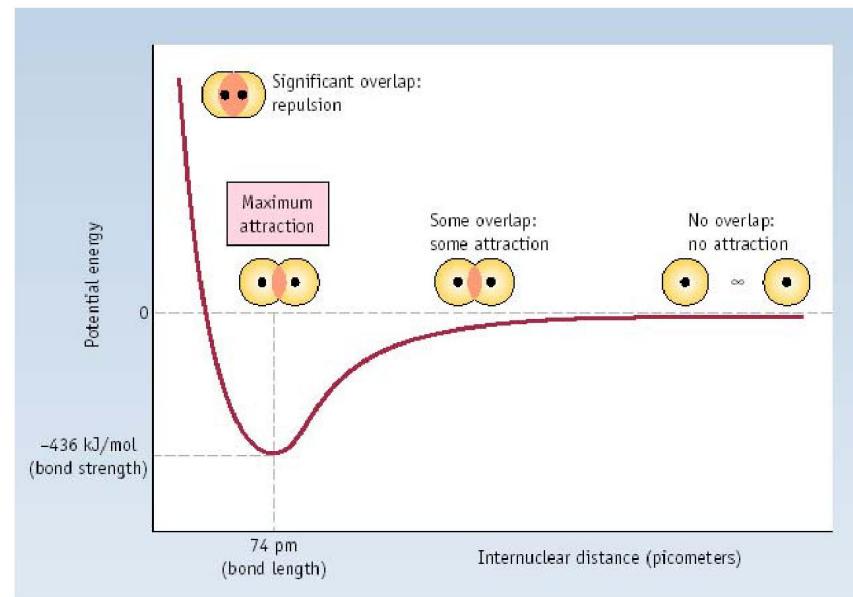
O método é matemático e bastante complexo, mas permite prever comprimentos e ângulos de ligação com grande precisão.

TEORIA DA LIGAÇÃO DE VALÊNCIA

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.

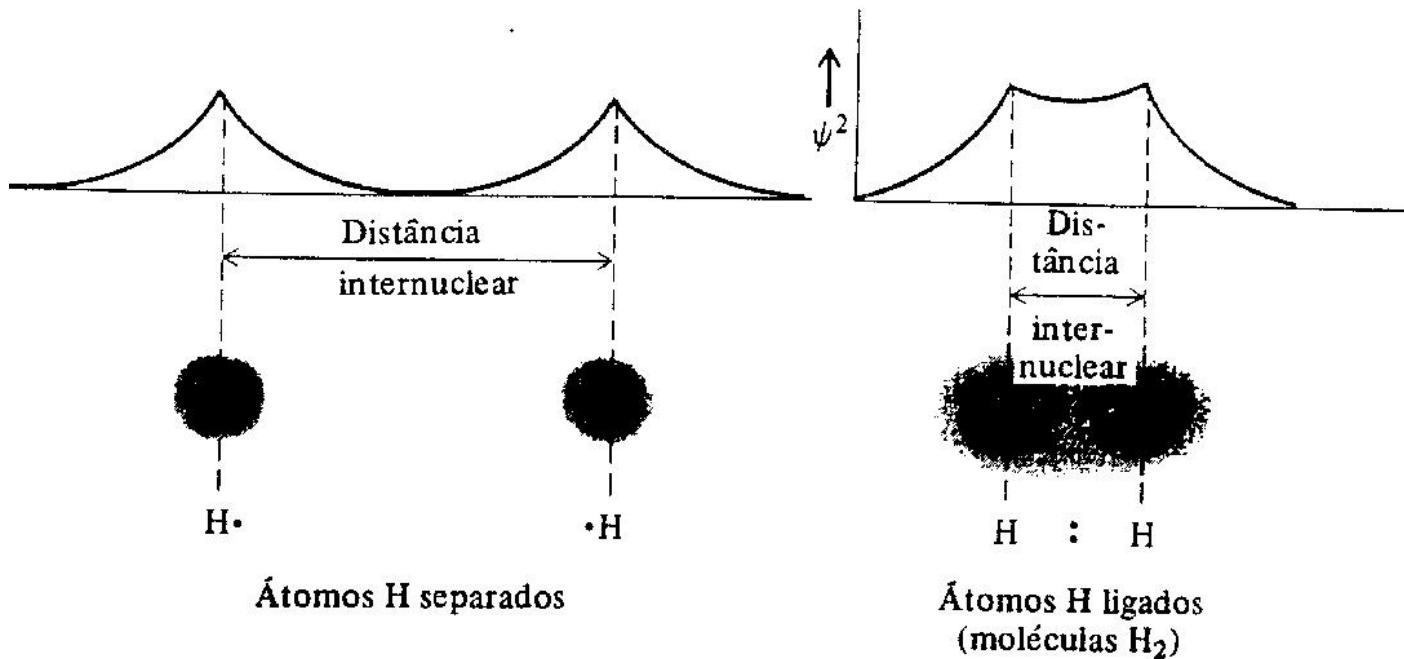


SOBREPOSIÇÃO DE ORBITAIS ATÔMICOS



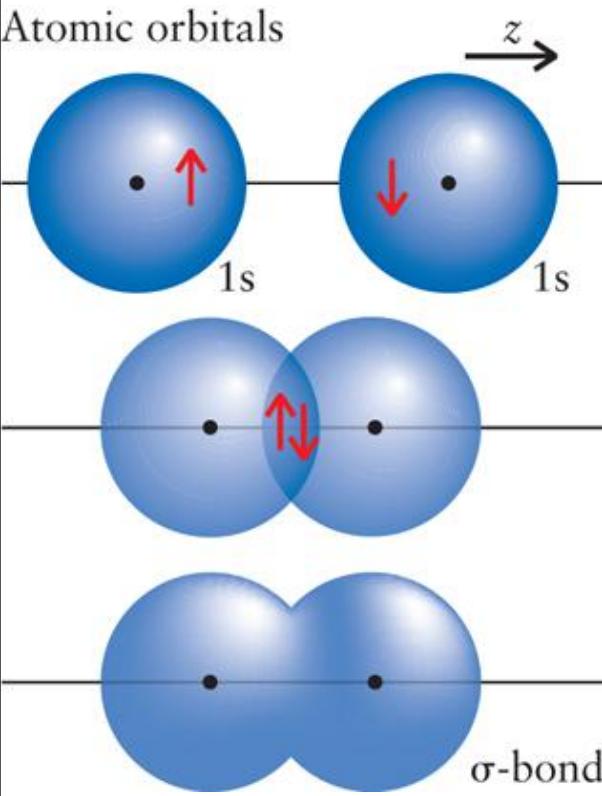
TEORIA DA LIGAÇÃO DE VALÊNCIA

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).



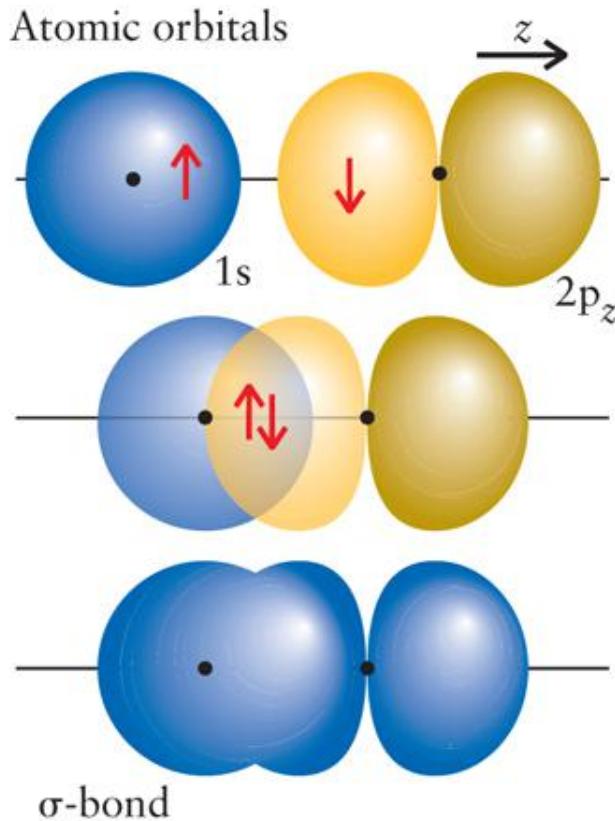
2 tipos possíveis de combinações de orbitais atômicos: σ e π

Ligações do tipo σ

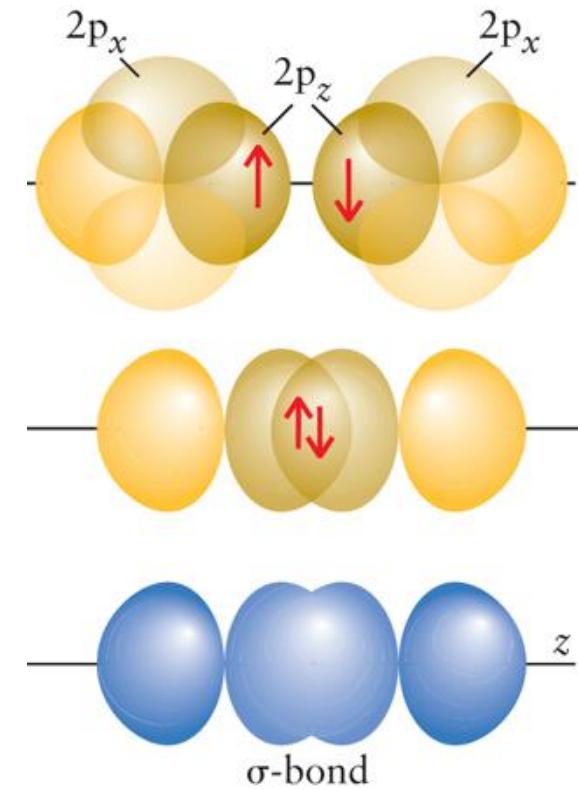


H_2

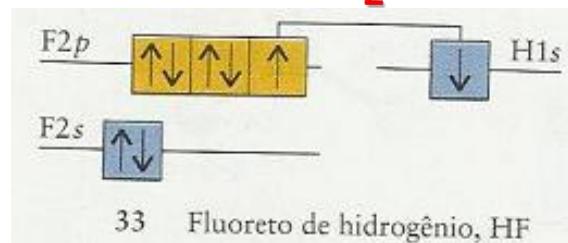
A superposição de orbitais do tipo σ resultam em uma distribuição eletrônica ao longo do eixo que passa entre os dois núcleos.



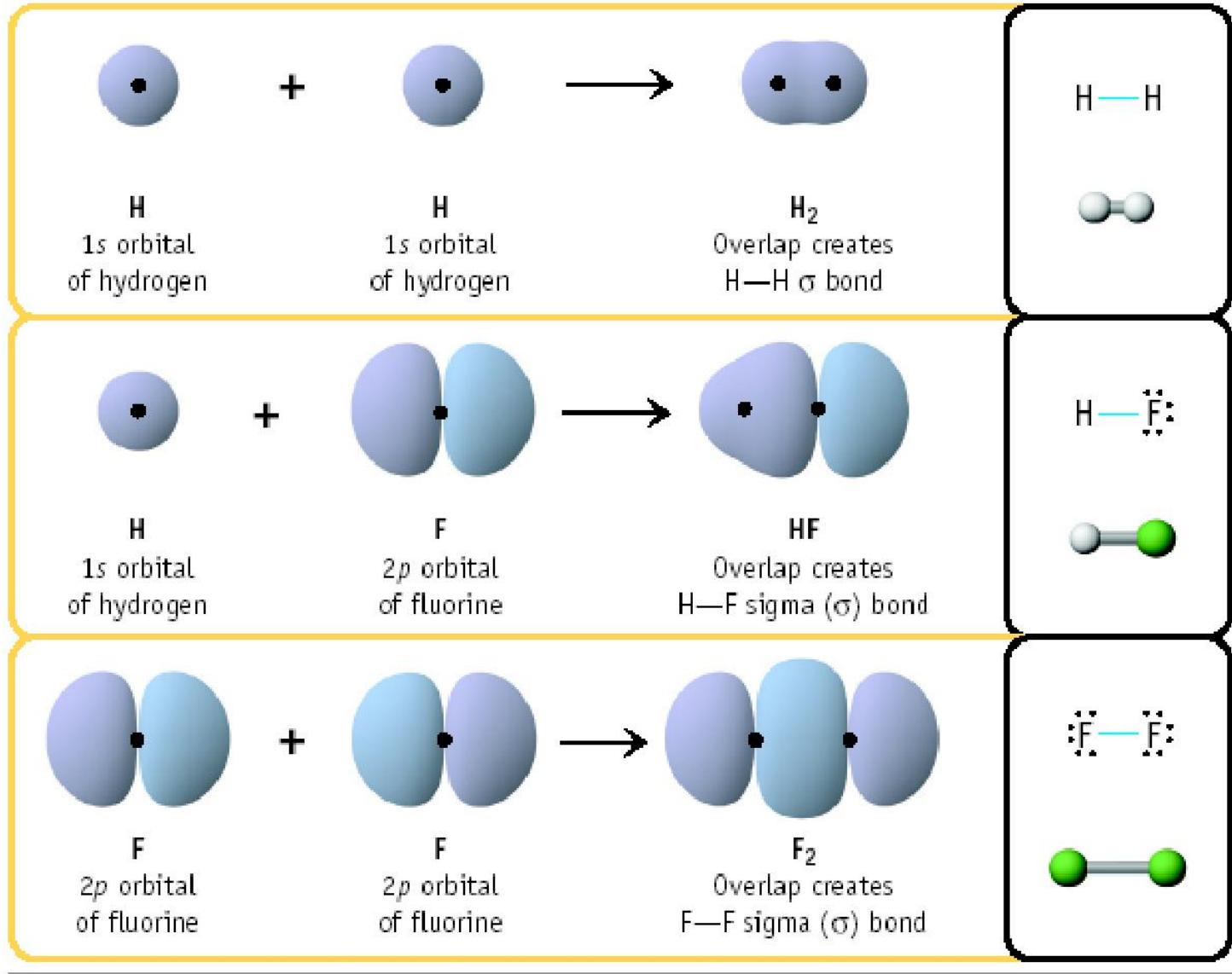
HF



F_2

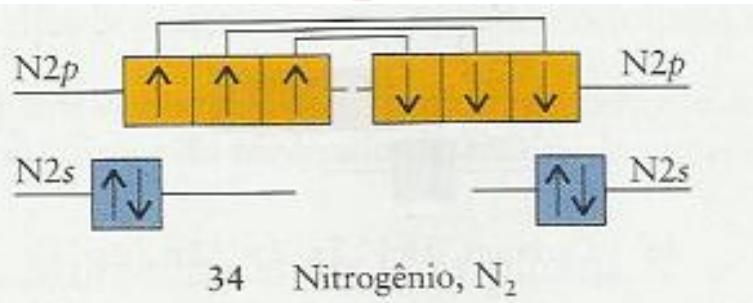


Formação de Ligações Sigma



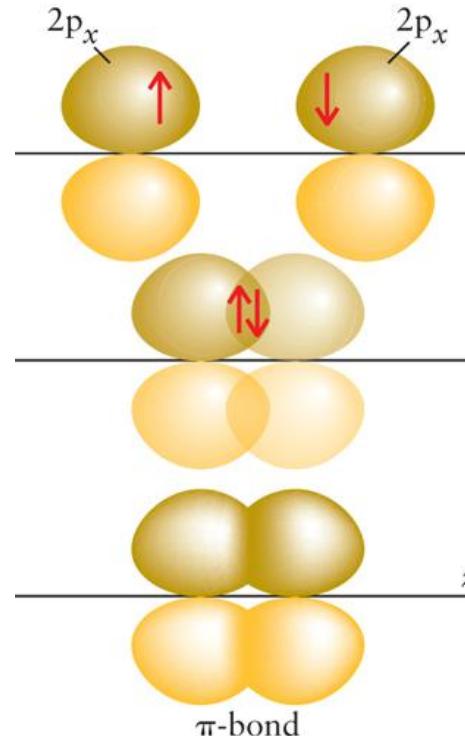
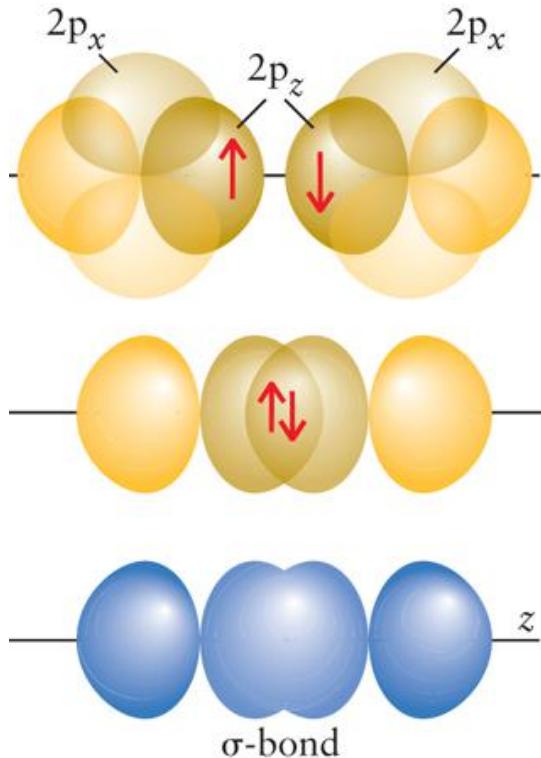
Ligações do tipo π

N_2



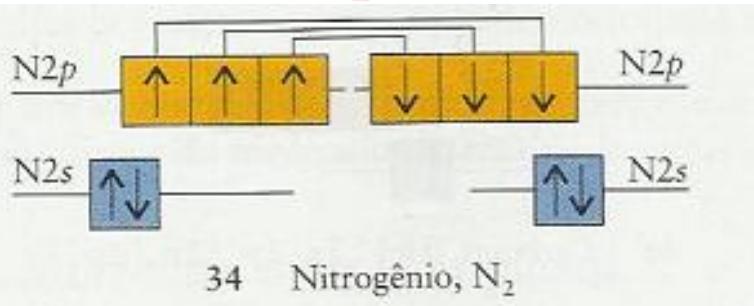
O N tem distribuição eletrônica $2s^22p^3$, no entanto apenas um dos OA 2p pode fazer superposição frontal do tipo σ .

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



Ligações do tipo π

N_2



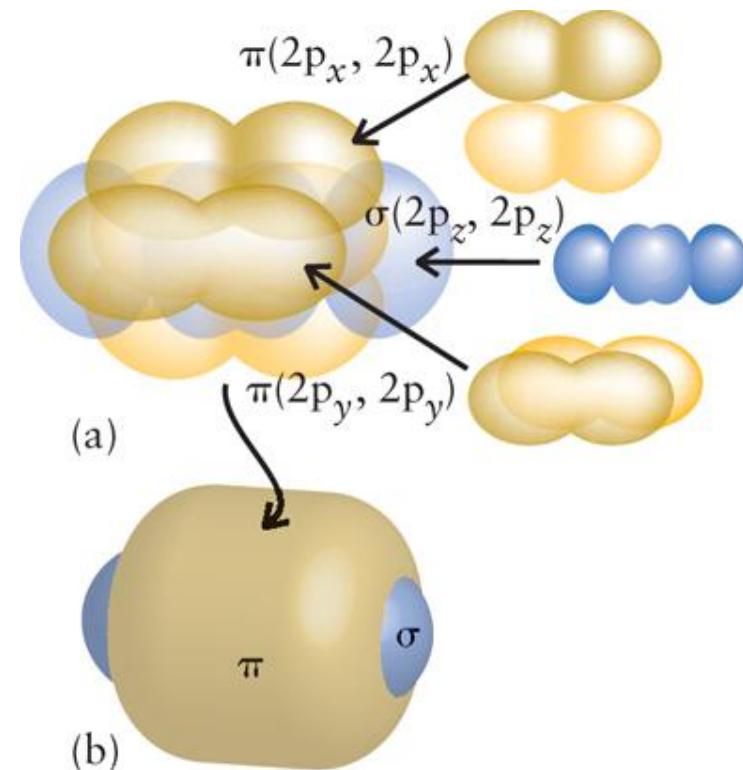
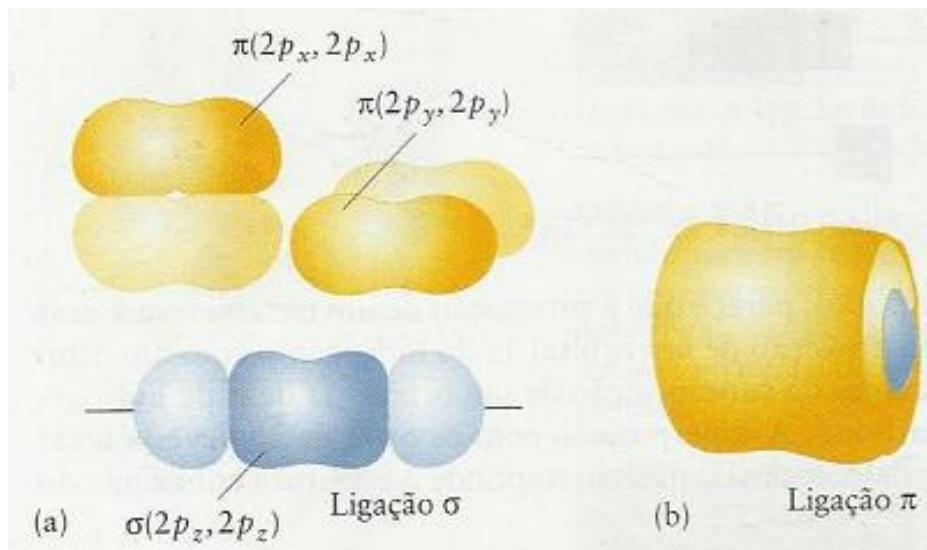
34 Nitrogênio, N_2

A ligação σ e as duas ligações π formam uma espécie de cilindro eletrônico em torno dos dois núcleos de N.

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 .



Moléculas Multicêntricas

Como explicar: BF_3 , CH_4 , H_2O , NH_3 , etc

???

Linus Pauling: Hibridização

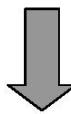


Mistura dos orbitais atômicos do
átomo *central* (funções de onda)

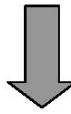
3.5 Hibridação dos Orbitais

Linus Pauling: Hibridização

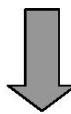
Mistura dos orbitais atômicos do átomo central (funções de onda)



Novo conjunto de orbitais (híbridos)



Nova orientação/ Nova Energia

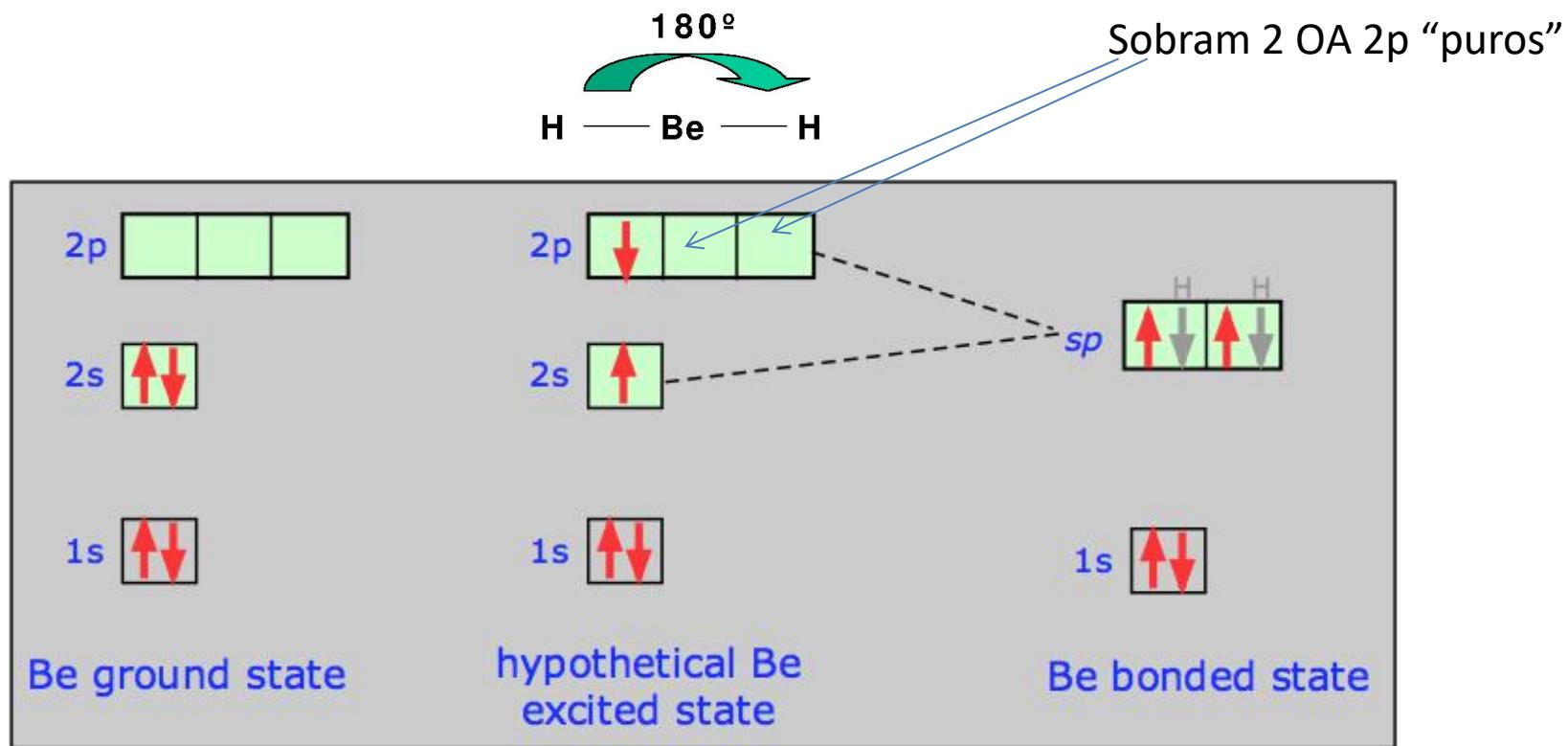


Maior região de sobreposição orbital

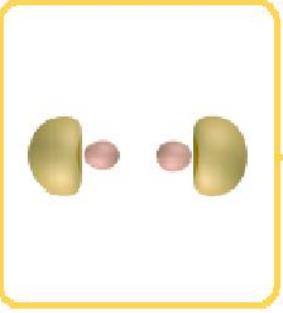
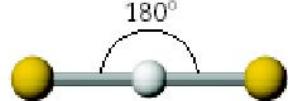
3.5 Hibridação dos Orbitais

Hibridização sp

Molécula BeH₂

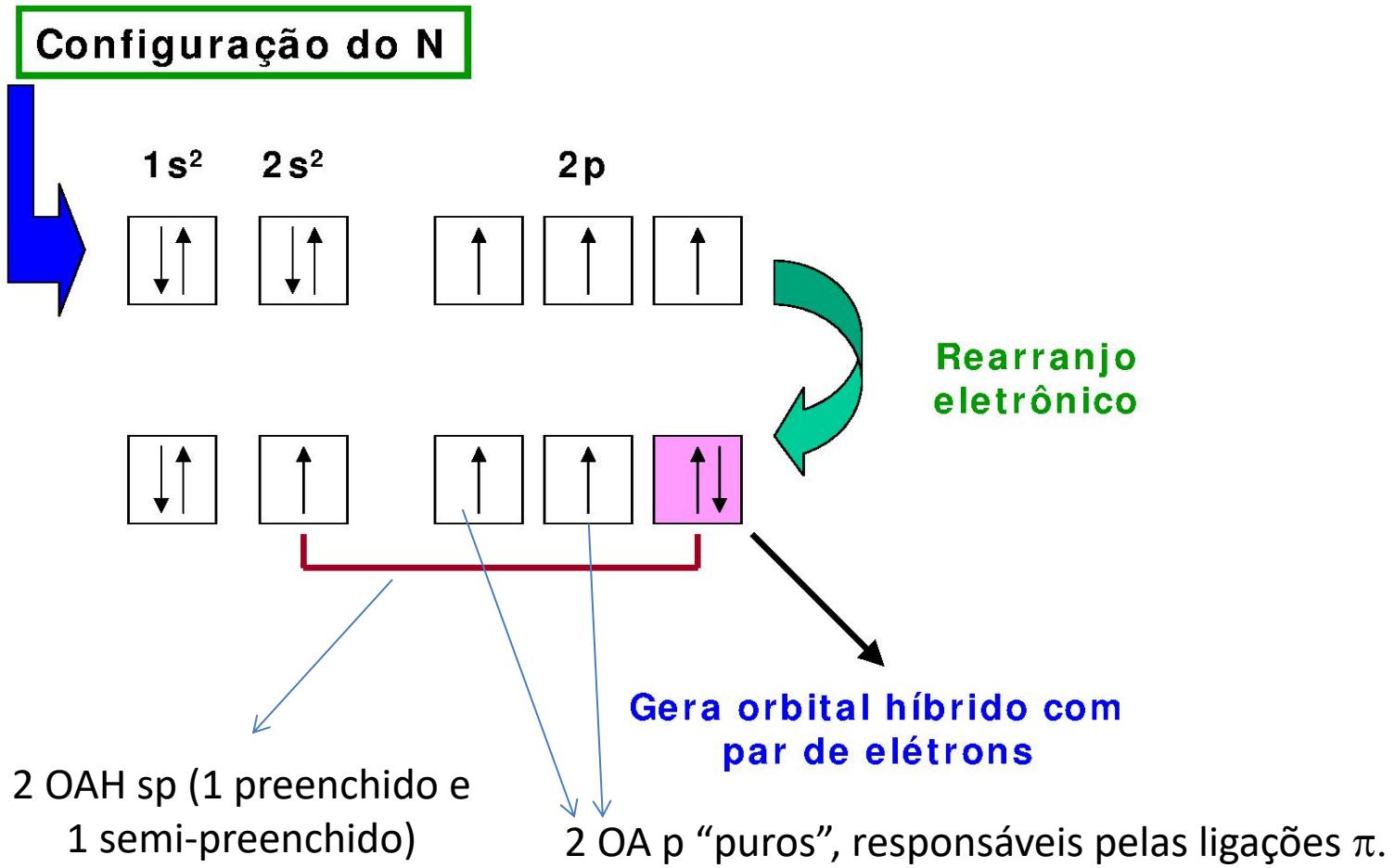


3.5 Hibridação dos Orbitais

Arrangement of Hybrid Orbitals	Geometric figure	Example
Two electron pairs sp 	 Linear	 BeH_2

A hibridização sp sempre produz 2 OAH com geometria linear.

3.5 Hibridação dos Orbitais



3.5 Hibridação dos Orbitais

Sp² hybridization

Example:BF₃

Before Hybridization

B	<table border="1"><tr><td>↑↓</td><td>↑↓</td><td>↑</td><td></td><td></td></tr><tr><td>1s²</td><td>2s²</td><td>2p¹</td><td></td><td></td></tr></table>	↑↓	↑↓	↑			1s ²	2s ²	2p ¹		
↑↓	↑↓	↑									
1s ²	2s ²	2p ¹									

F	<table border="1"><tr><td>↑↓</td><td>↑↓</td><td>↑↓</td><td>↑↓</td><td>↑</td></tr><tr><td>1s²</td><td>2s²</td><td>2p⁵</td><td></td><td></td></tr></table>	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	1s ²	2s ²	2p ⁵		
↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑							
1s ²	2s ²	2p ⁵									

F	<table border="1"><tr><td>↑↓</td><td>↑↓</td><td>↑↓</td><td>↑↓</td><td>↑</td></tr><tr><td>1s²</td><td>2s²</td><td>2p⁵</td><td></td><td></td></tr></table>	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	1s ²	2s ²	2p ⁵		
↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑							
1s ²	2s ²	2p ⁵									

F	<table border="1"><tr><td>↑↓</td><td>↑↓</td><td>↑↓</td><td>↑↓</td><td>↑</td></tr><tr><td>1s²</td><td>2s²</td><td>2p⁵</td><td></td><td></td></tr></table>	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	1s ²	2s ²	2p ⁵		
↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑							
1s ²	2s ²	2p ⁵									

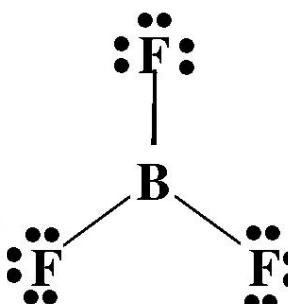
After Hybridization

B	<table border="1"><tr><td>↑↓</td><td></td><td>↑</td><td></td><td></td></tr><tr><td>1s²</td><td>2s¹</td><td>2p²</td><td></td><td></td></tr></table>	↑↓		↑			1s ²	2s ¹	2p ²		
↑↓		↑									
1s ²	2s ¹	2p ²									

B	<table border="1"><tr><td>↑↓</td><td></td><td>sp²</td><td>sp²</td><td>sp²</td><td>2p</td></tr><tr><td>1s²</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr></table>	↑↓		sp ²	sp ²	sp ²	2p	1s ²					
↑↓		sp ²	sp ²	sp ²	2p								
1s ²													

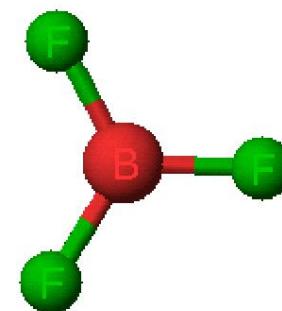
F	<table border="1"><tr><td>↑↓</td><td></td><td>↑↓</td><td>↑↓</td><td>↑</td></tr><tr><td>1s²</td><td>2s²</td><td>2p⁵</td><td></td><td></td></tr></table>	↑↓		↑↓	↑↓	↑	1s ²	2s ²	2p ⁵		
↑↓		↑↓	↑↓	↑							
1s ²	2s ²	2p ⁵									

F	<table border="1"><tr><td>↑↓</td><td></td><td>↑↓</td><td>↑↓</td><td>↑</td></tr><tr><td>1s²</td><td>2s²</td><td>2p⁵</td><td></td><td></td></tr></table>	↑↓		↑↓	↑↓	↑	1s ²	2s ²	2p ⁵		
↑↓		↑↓	↑↓	↑							
1s ²	2s ²	2p ⁵									



Boron configuration

↑↓	↑↓	↑		
1s	2s	2p		



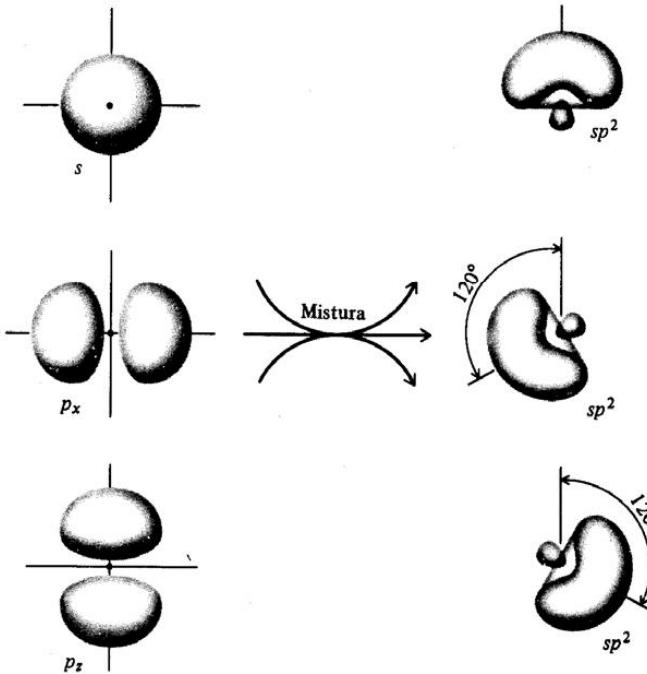
Triangular Planar
ângulo: 120°

3.5 Hibridação dos Orbitais

Combinação de 1 orbital s com 2 orbitais p

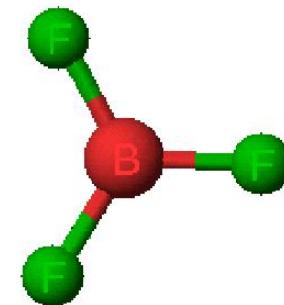


3 Orbitais híbridos sp^2

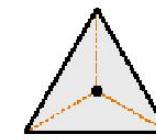
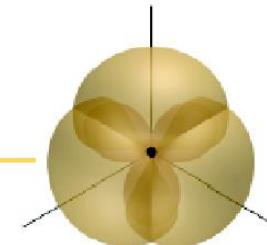
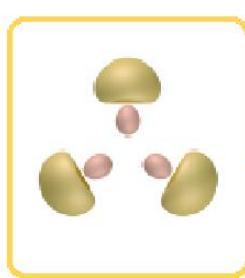


3.5 Hibridação dos Orbitais

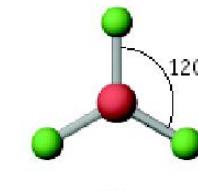
Hibridização sp^2



Three electron pairs
 sp^2



Trigonal-planar

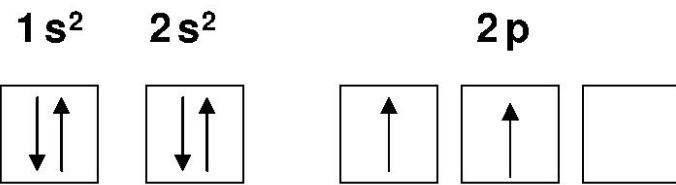


BF_3

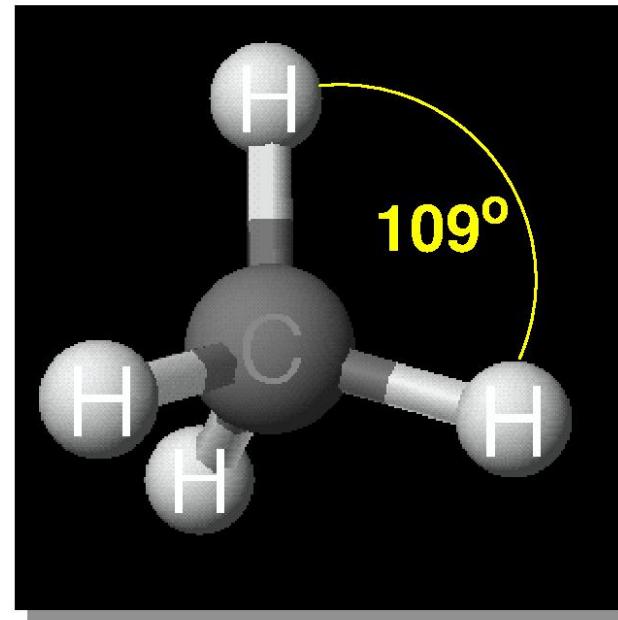
Formação de *três* orbitais SEMI-PREENCHIDOS sp^2

3.5 Hibridação dos Orbitais

Hibridização sp^3



Configuração do C

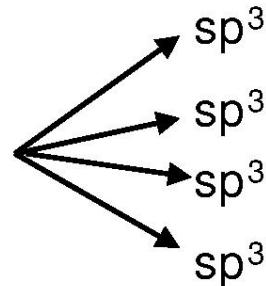


3.5 Hibridação dos Orbitais

Hibridização sp^3

C:

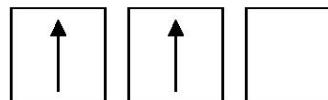
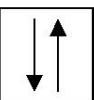
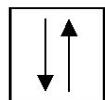
$$2s + 2p_x + 2p_y + 2p_z$$



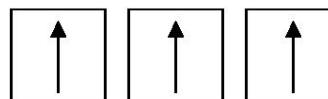
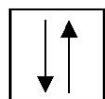
$1s^2$

$2s^2$

$2p$



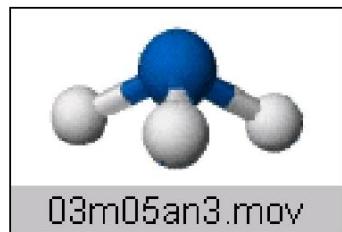
Rearranjo eletrônico



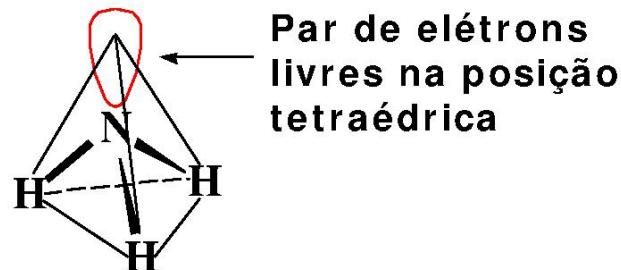
4 OAH sp^3

3.5 Hibridação dos Orbitais

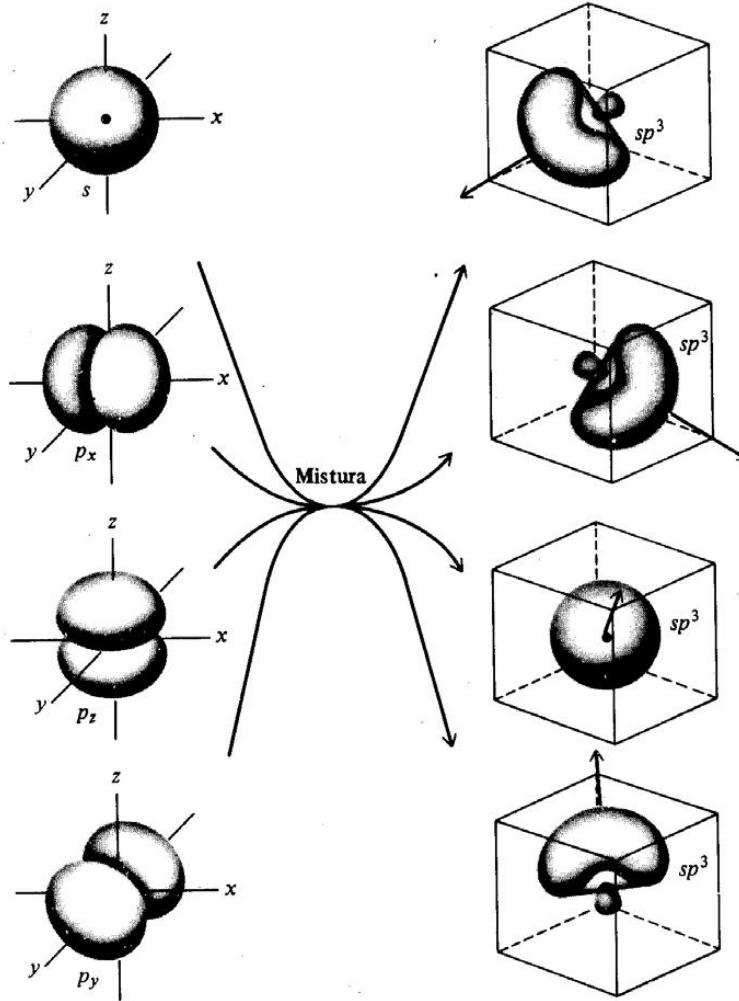
Hibridização sp^3



Posição dos Átomos:
Geometria Piramidal



3.5 Hibridação dos Orbitais



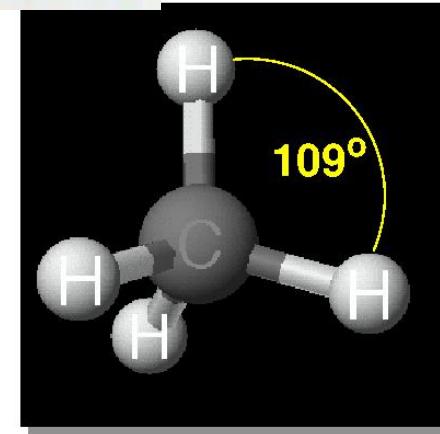
Combinação de 1 orbital s com 3 orbitais p



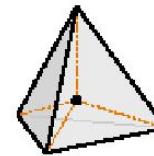
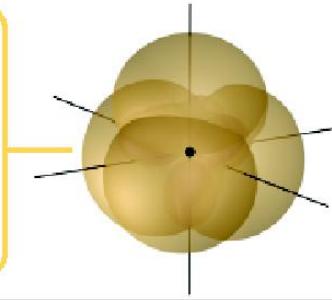
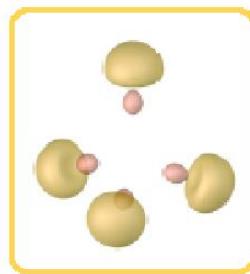
3 Orbitais híbridos sp^3

3.5 Hibridação dos Orbitais

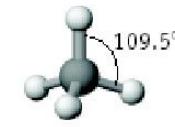
Hibridização sp^3



Four electron pairs
 sp^3



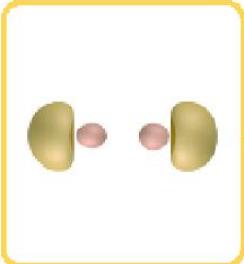
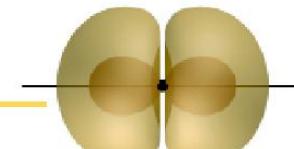
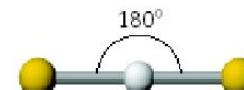
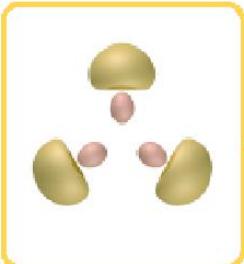
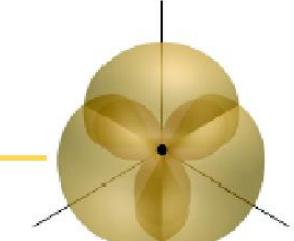
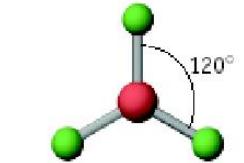
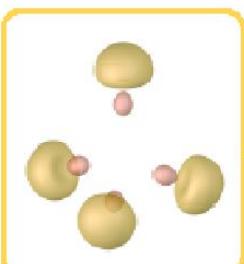
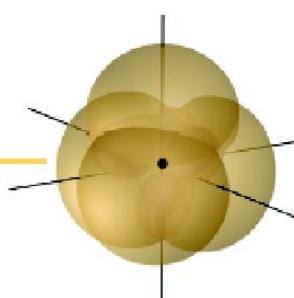
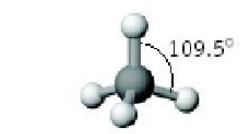
Tetrahedral



CH_4

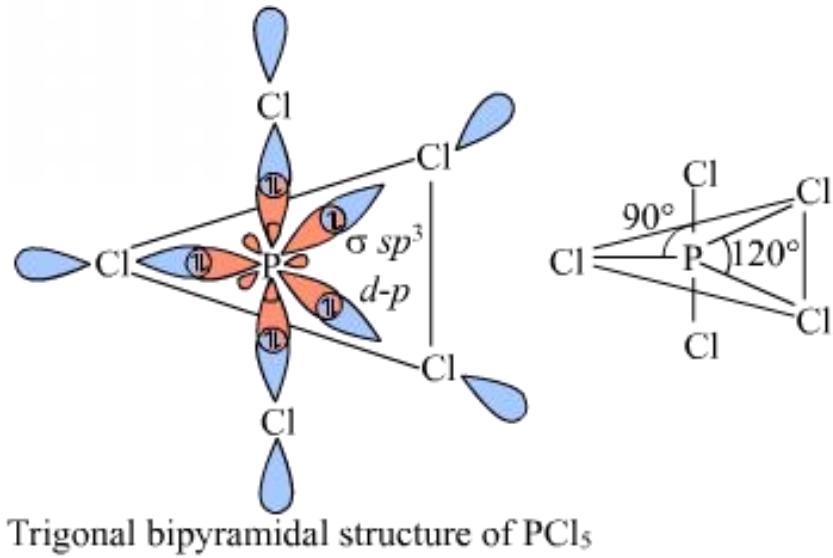
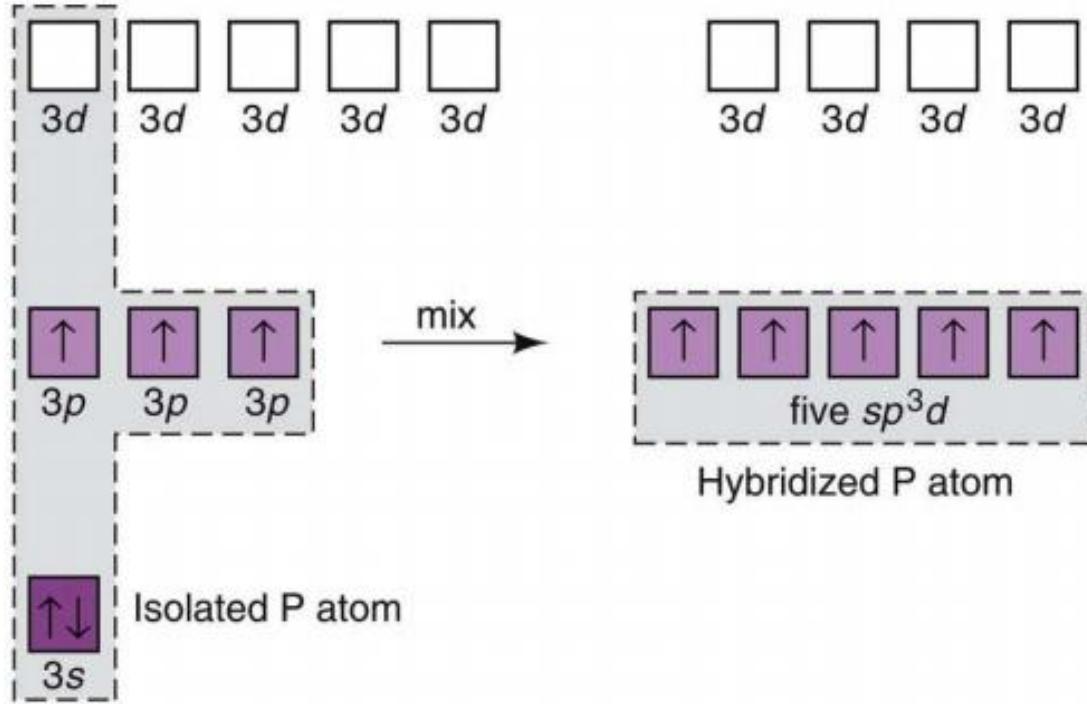
Formação de *quatro* orbitais SEMI-PREENCHIDOS sp^3

3.5 Hibridação dos Orbitais

Arrangement of Hybrid Orbitals	Geometric figure	Example
Two electron pairs sp 	 Linear	 180° BeCl_2
Three electron pairs sp^2 	 Trigonal-planar	 120° BF_3
Four electron pairs sp^3 	 Tetrahedral	 109.5° CH_4

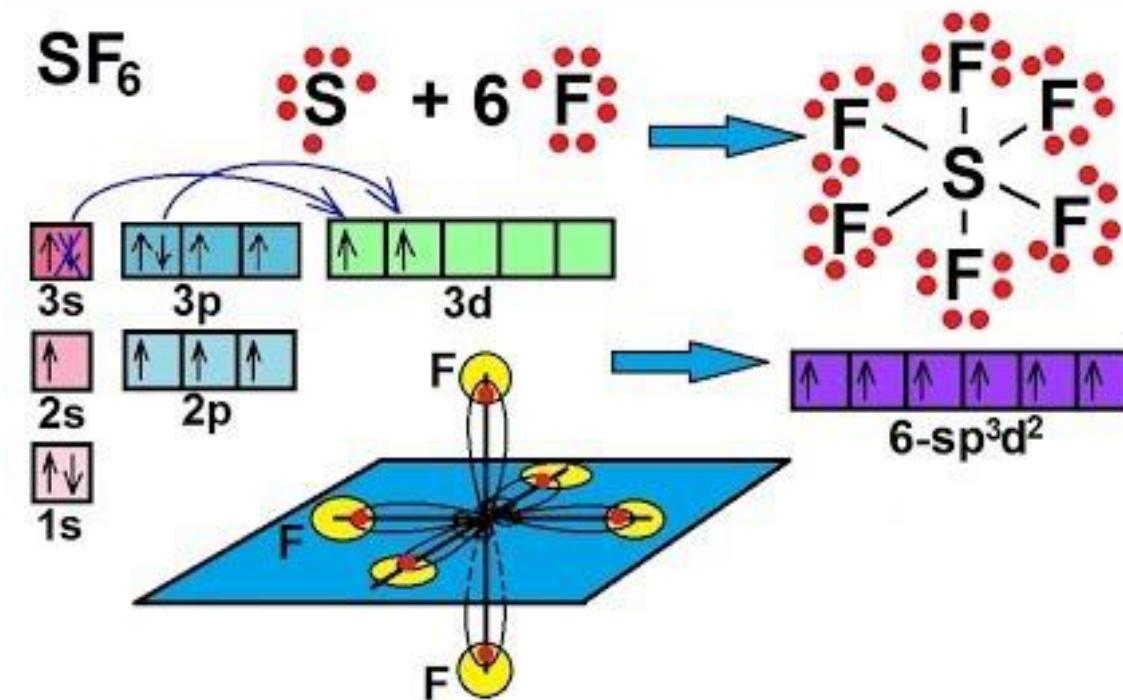
3.5 Hibridação dos Orbitais

Hibridização sp^3d



3.5 Hibridação dos Orbitais

Hibridização sp^3d^2

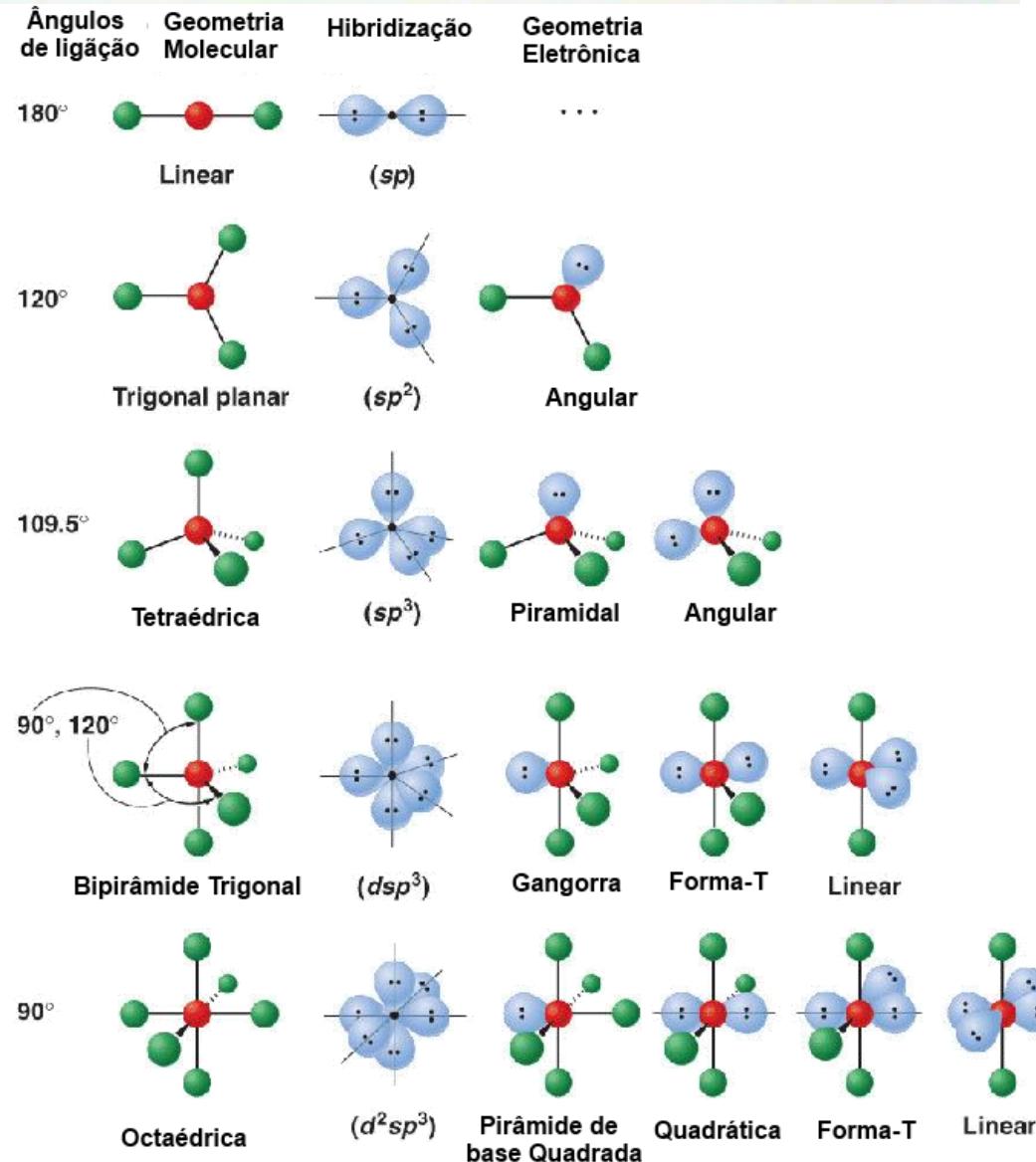


3.5 Hibridação dos Orbitais

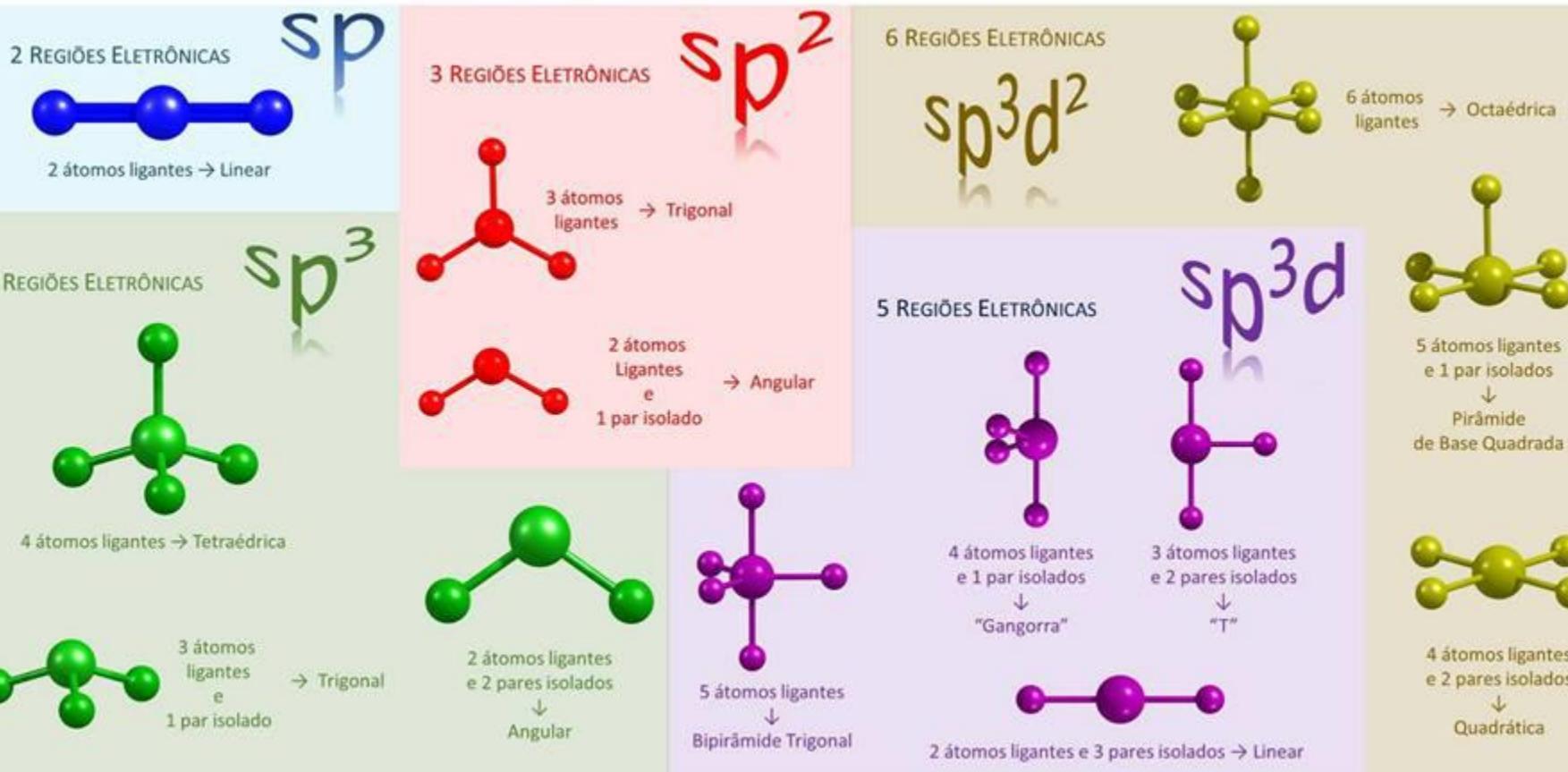
TABELA 3.2 Hibridação e Forma Molecular

Arranjo de elétrons	Número de orbitais atômicos	Hibridação do átomo central	Número de orbitais hibridados
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



3.5 Hibridação dos Orbitais



- 3.4 (a) Qual é a forma do íon XeF_5^+ ? (b) Quantos ângulos FXeF diferentes existem na molécula? (c) Quais são os valores esperados para os ângulos FXeF?
- 3.5 (a) Qual é a forma da molécula ICl_2 , (o iodo é o átomo central)? (b) Qual é o valor esperado para o ângulo ClICl?
- 3.6 (a) Qual é a forma do íon SbF_5^{2-} ? (b) Quantos ângulos diferentes FSbF existem na molécula? (c) Quais são os valores esperados para os ângulos 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) PF_4^- ; (b) 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) I_3^- ; (b) SbCl_5 ; (c) IO_4^- ; (d) NO_2 .

- 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) CF_3Cl ; (b) TeCl_4 ; (c) COF_2 ; (d) 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) PCl_3F_2 ; (b) SnF_4 ; (c) SnF_6^{2-} ; (d) IF_5 ; (e) XeO_4 .
- 3.17 Escreva as estruturas de Lewis e diga se as seguintes moléculas são polares ou apolares: (a) CH_2Cl_2 ; (b) CCl_4 ; (c) CS_2 ; (d) SF_4 .
- 3.18 Escreva as estruturas de Lewis e diga se as seguintes moléculas são polares ou apolares: (a) BF_3 ; (b) PCl_3 ; (c) SiO_2 ; (d) H_2S .

- 3.37 Identifique os orbitais híbridos utilizados pelos átomos de fósforo nas seguintes espécies: (a) PCl_4^+ ; (b) PCl_6^- ; (c) PCl_5 ; (d) 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) SF_4 ; (b) BCl_3 ; (c) NH_3 ; (d) $(\text{CH}_3)_2\text{Be}$.
- 3.35 Identifique a hibridação usada pelos átomos em negrito nas seguintes espécies: (a) BF_3 ; (b) AsF_3 ; (c) BrF_3 ; (d) SeF_3^+ .