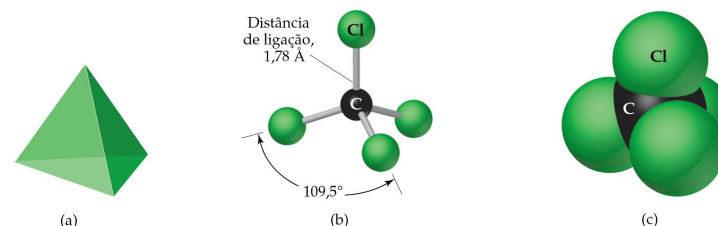


Geometria molecular e teorias de ligação

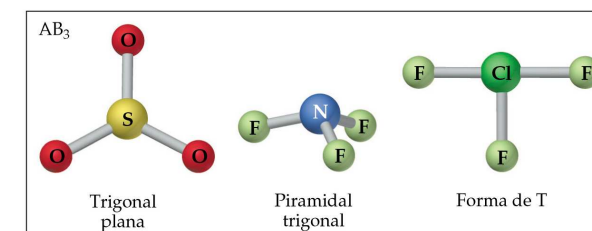
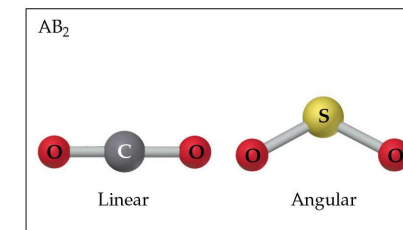
Formas espaciais moleculares

- As estruturas de Lewis fornecem a conectividade atômica: elas nos mostram o número e os tipos de ligações entre os átomos.
- A forma espacial de uma molécula é determinada por seus ângulos de ligação.



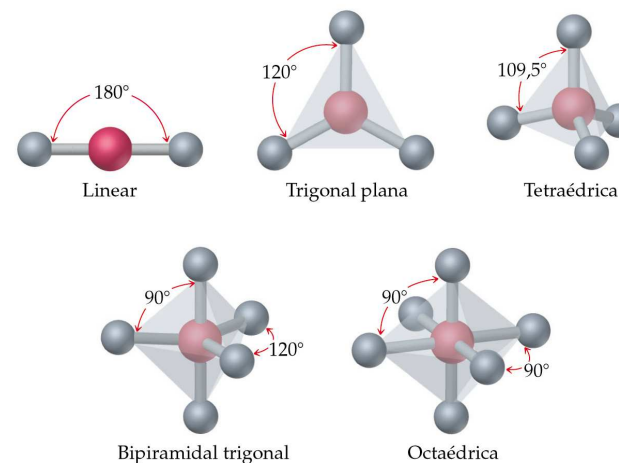
Formas espaciais moleculares

- Para prevermos a forma molecular, supomos que os elétrons de valência se repelem e, conseqüentemente, a molécula assume qualquer geometria 3D que minimize essa repulsão.
- Denominamos este processo de teoria de **Repulsão do Par de Elétrons no Nível de Valência (RPENV)**.
- Existem formas simples para as moléculas AB_2 e AB_3 .



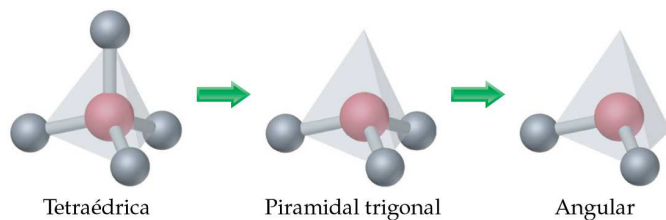
Formas espaciais moleculares

- Existem cinco geometrias fundamentais para a forma molecular:



Formas espaciais moleculares

- Ao considerarmos a geometria ao redor do átomo central, consideramos todos os elétrons (pares solitários e pares ligantes).
- Quando damos nome à geometria molecular, focalizamos somente na posição dos átomos.



Modelo RPEV

- Para se determinar a forma de uma molécula, fazemos a distinção entre pares de elétrons solitários (ou pares não-ligantes, aqueles fora de uma ligação) e pares ligantes (aqueles encontrados entre dois átomos).
- Definimos o arranjo eletrônico pelas posições no espaço 3D de **TODOS** os pares de elétrons (ligantes ou não ligantes).
- Os elétrons assumem um arranjo no espaço para minimizar a repulsão e^-e^- .

TABELA 9.1 Arranjos em função do número de domínios de elétrons

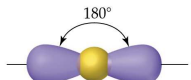
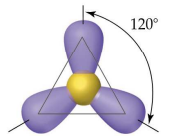
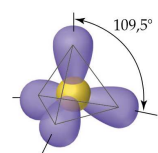
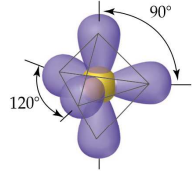
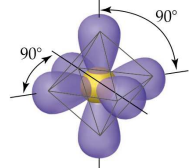
Número de domínios de elétrons	Distribuição dos domínios de elétrons	Arranjo	Ângulos de ligação previstos
2		Linear	180°
3		Trigonal plano	120°
4		Tetraédrico	109,5°

TABELA 9.1 Arranjos em função do número de domínios de elétrons

Número de domínios de elétrons	Distribuição dos domínios de elétrons	Arranjo	Ângulos de ligação previstos
5		Bipiramidal trigonal	120° 90°
6		Octaédrico	90°

Modelo RPNV

- Para determinar o arranjo:
 - Desenhe a estrutura de Lewis,
 - conte o número total de pares de elétrons ao redor do átomo central,
 - ordene os pares de elétrons em uma das geometrias acima para minimizar a repulsão e-e e conte as ligações múltiplas como um par de ligação.

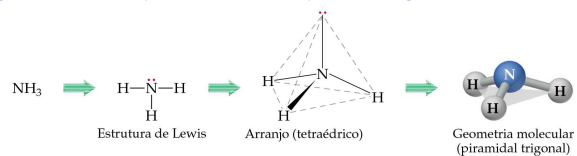


TABELA 9.2 Arranjos e formas espaciais para moléculas com dois, três e quatro domínios de elétrons ao redor do átomo central

Número de domínios de elétrons	Arranjo	Domínios ligantes	Domínios não-ligantes	Geometria molecular	Exemplos
2	Linear	2	0	Linear	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$
3	Trigonal plano	3	0	Trigonal plana	BF_3
		2	1	Angular	$[\text{NO}_2]^-$
4	Tetraédrico	4	0	Tetraédrica	CH_4
		3	1	Piramidal trigonal	NH_3
		2	2	Angular	H_2O

Modelo RPELV

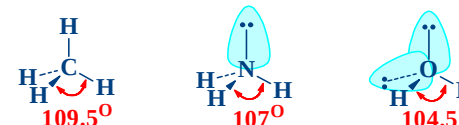
O efeito dos elétrons não-ligantes e ligações múltiplas nos ângulos de ligação

- Determinamos o arranjo observando apenas os elétrons.
- Damos nome à geometria molecular pela posição dos átomos.
- Ignoramos os pares solitários na geometria molecular.
- Todos os átomos que obedecem a regra do octeto têm arranjos tetraédricos.

Modelo RPELV

O efeito dos elétrons não-ligantes e ligações múltiplas nos ângulos de ligação

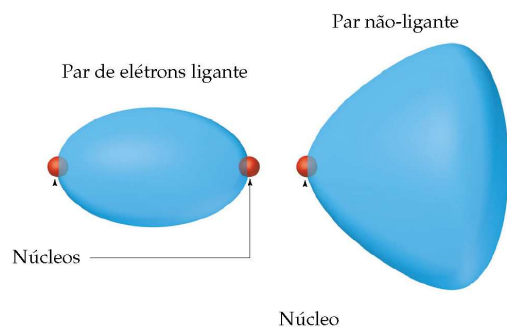
- No nosso modelo experimental, o ângulo de ligação H-X-H diminui ao passarmos do C para o N e para o O:



- Como os elétrons em uma ligação são atraídos por dois núcleos, eles não se repelem tanto quanto os pares solitários.
- Consequentemente, os ângulos de ligação diminuem quando o número de pares de elétrons não-ligantes aumenta.

Modelo RPELV

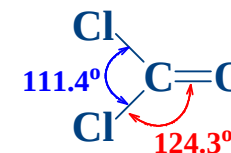
O efeito dos elétrons não-ligantes e ligações múltiplas nos ângulos de ligação



Modelo RPELV

O efeito dos elétrons não-ligantes e ligações múltiplas nos ângulos de ligação

- Da mesma forma, os elétrons nas ligações múltiplas se repelem mais do que os elétrons nas ligações simples.



Modelo RPNV

Moléculas com níveis de valência expandidos

- Os átomos que têm expansão de octeto têm arranjos AB_5 (de bipirâmide trigonal) ou AB_6 (octaédricos).
- Para as estruturas de bipirâmides trigonais existe um plano contendo três pares de elétrons. O quarto e o quinto pares de elétrons estão localizados acima e abaixo desse plano.
- Para as estruturas octaédricas, existe um plano contendo quatro pares de elétrons. Da mesma forma, o quinto e o sexto pares de elétrons estão localizados acima e abaixo desse plano.

TABELA 9.3 Arranjos e formas espaciais para moléculas com cinco e seis domínios de elétrons ao redor do átomo central

Total de domínios de elétrons	Arranjo	Domínios ligantes	Domínios não-ligantes	Geometria molecular	Exemplos
5		5	0	 Bipiramidal trigonal	PCl_5
		4	1	 Gangorra	SF_4
		3	2	 Em T'	ClF_3
		2	3	 Linear	XeF_2

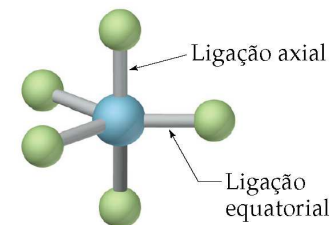
TABELA 9.3 Arranjos e formas espaciais para moléculas com cinco e seis domínios de elétrons ao redor do átomo central

Total de domínios de elétrons	Arranjo	Domínios ligantes	Domínios não-ligantes	Geometria molecular	Exemplos
6		6	0	 Octaédrica	SF_6
		5	1	 Pirâmida quadrada	BrF_5
		4	2	 Quadrática plana	XeF_4

Modelo RPNV

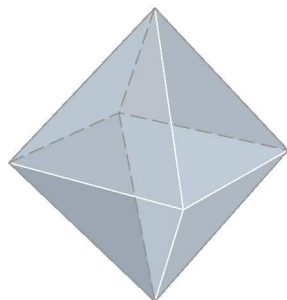
Moléculas com níveis de valência expandidos

- Para minimizar a repulsão e^-e^- , os pares solitários são sempre colocados em posições equatoriais.



Modelo RPELV

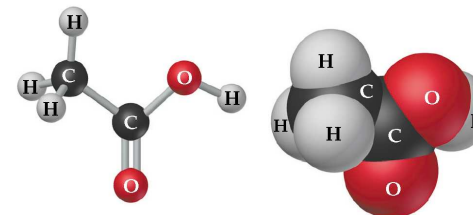
Moléculas com níveis de valência expandidos



Modelo RPELV

Formas espaciais de moléculas maiores

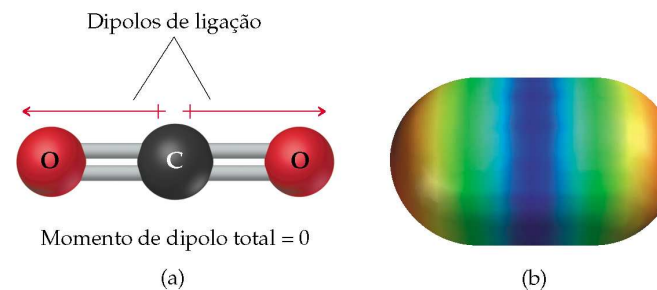
- No ácido acético, CH_3COOH , existem três átomos centrais.
- Atribuímos a geometria ao redor de cada átomo central separadamente.



Forma molecular e polaridade molecular

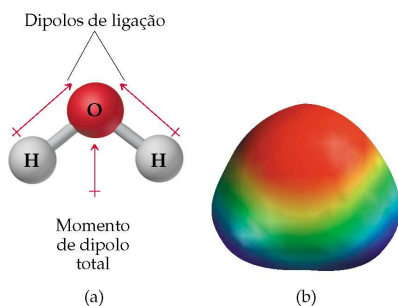
- Quando existe uma diferença de eletronegatividade entre dois átomos, a ligação entre eles é polar.
- É possível que uma molécula que contenha ligações polares não seja polar.
- Por exemplo, os dipolos de ligação no CO_2 cancelam-se porque o CO_2 é linear.

Forma molecular e polaridade molecular



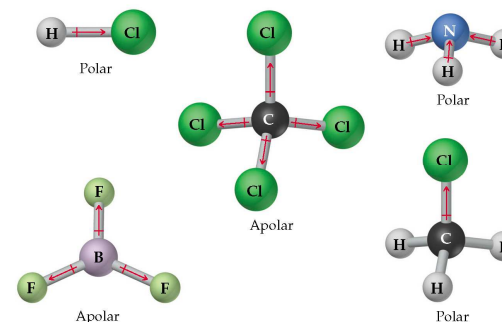
Forma molecular e polaridade molecular

- Na água, a molécula não é linear e os dipolos de ligação não se cancelam.
- Consequentemente, a água é uma molécula polar.



Forma molecular e polaridade molecular

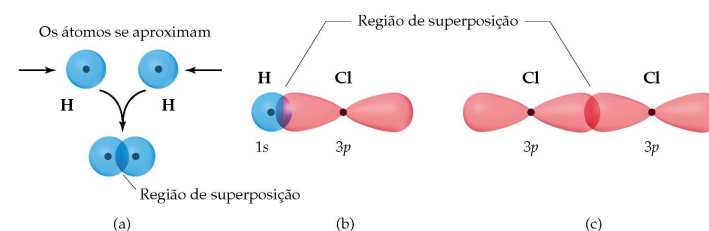
- A polaridade como um todo de uma molécula depende de sua geometria molecular.



Ligação covalente e Superposição de orbitais

- As estruturas de Lewis e o modelo RPENV não explicam porque uma ligação se forma.
- Como devemos considerar a forma em termos da mecânica quântica?
- Quais são os orbitais envolvidos nas ligações?
- Usamos a **teoria de ligação de valência**:
 - As ligações formam quando os orbitais nos átomos se superpõem.
 - Existem dois elétrons de spins contrários na superposição de orbitais.

Ligação covalente e Superposição de orbitais

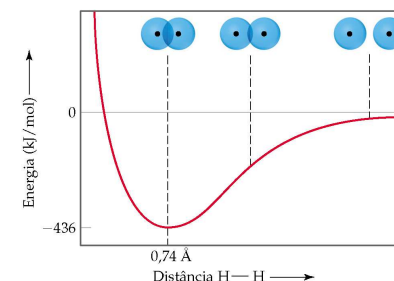


Ligação covalente e Superposição de orbitais

- À medida que dois núcleos se aproximam, seus orbitais atômicos se superpõem.
- À medida que a superposição aumenta, a energia de interação diminui.
- A uma determinada distância, a energia mínima é alcançada.
- A energia mínima corresponde à distância de ligação (ou comprimento de ligação).
- Quando os dois átomos ficam mais próximos, seus núcleos começam a se repelir e a energia aumenta.

Ligação covalente e Superposição de orbitais

- À distância de ligação, as forças de atração entre os núcleos e os elétrons equilibram exatamente as forças repulsivas (núcleo-núcleo, elétron-elétron).

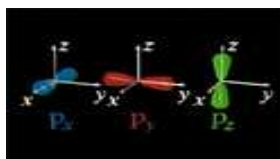


Orbitais híbridos

- Os orbitais atômicos podem se misturar ou se **hibridizar** para adotarem uma geometria adequada para a ligação.
- A hibridização é determinada pelo arranjo.

Orbitais híbridos *sp*

- Considere a molécula de BeF_2 (sabe-se experimentalmente que ela existe):



Orbitais híbridos

Orbitais híbridos *sp*

- O Be tem uma configuração eletrônica $1s^2 2s^2$.
- Não existem elétrons desemparelhados disponíveis para ligações.
- Concluímos que os orbitais atômicos não são adequados para descreverem os orbitais nas moléculas.
- Sabemos que o ângulo de ligação F-Be-F é de 180° (teoria de RPEV).
- Sabemos também que um elétron de Be é compartilhado com cada um dos elétrons desemparelhados do F.

Orbitais híbridos

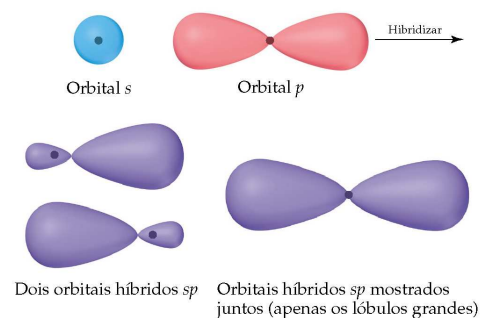
Orbitais híbridos sp

- Admitimos que os orbitais do Be na ligação Be-F estão distantes de 180° .
- Poderíamos promover um elétron do orbital $2s$ no Be para o orbital $2p$ para obtermos dois elétrons desemparelhados para a ligação.
- Mas a geometria ainda não está explicada.
- Podemos solucionar o problema admitindo que o orbital $2s$ e um orbital $2p$ no Be misturam-se ou formam um orbital híbrido.
- O orbital híbrido surge de um orbital s e de um orbital p e é chamado de orbital híbrido sp .

Orbitais híbridos

Orbitais híbridos sp

- Os lóbulos dos orbitais híbridos sp estão a 180° de distância entre si.

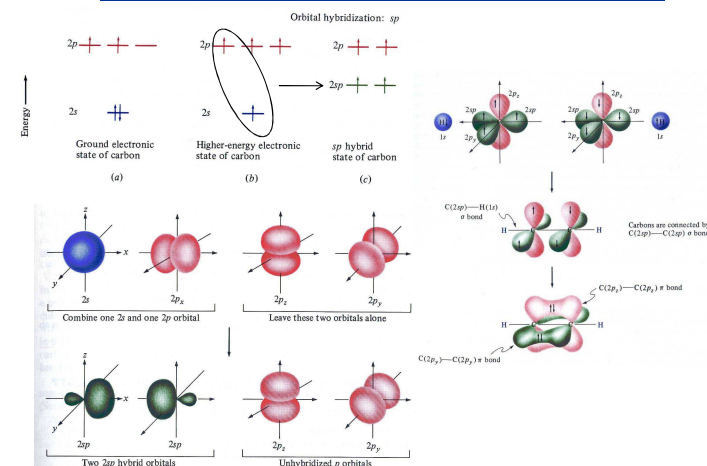


Orbitais híbridos

Orbitais híbridos sp

- Já que somente um dos orbitais $2p$ do Be foi utilizado na hibridização, ainda existem dois orbitais p não-hibridizados no Be.

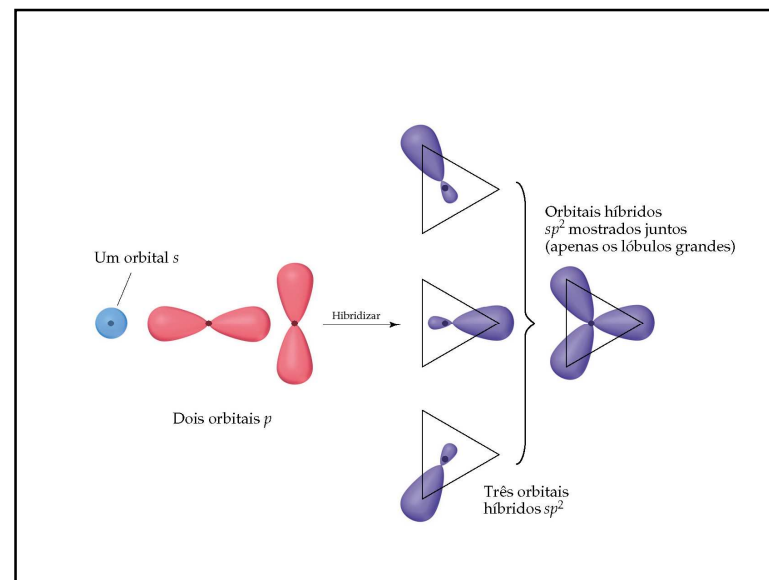
Orbitais Híbridos do Carbono sp



Orbitais híbridos

Orbitais híbridos sp^2 e sp^3

- *Importante:* quando misturamos n orbitais atômicos, devemos obter n orbitais híbridos.
- Os orbitais híbridos sp^2 são formados com um orbital s e dois orbitais p . (Conseqüentemente, resta um orbital p não-hibridizado.)
- Os grandes lóbulos dos híbridos sp^2 encontram-se em um plano trigonal.
- Todas as moléculas com arranjos trigonais planos têm orbitais sp^2 no átomo central.



Orbitais híbridos

Orbitais híbridos sp^2 e sp^3

- Os orbitais híbridos sp^3 são formados a partir de um orbital s e três orbitais p . Conseqüentemente, há quatro lóbulos grandes.
- Cada lóbulo aponta em direção ao vértice de um tetraedro.
- O ângulo entre os grandes lóbulos é de $109,5^\circ$.
- Todas as moléculas com arranjos tetraédricos são hibridizadas sp^3 .

