

PMT 3131 Química dos Materiais Aplicada à Engenharia Elétrica

INTRODUÇÃO ÀS LIGAÇÕES QUÍMICAS

Tabela Periódica

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	<u>H</u> Hydrogen																	<u>He</u> Helium
2	<u>Li</u> Lithium	<u>Be</u> Beryllium											<u>B</u> Boron	<u>C</u> Carbon	<u>N</u> Nitrogen	<u>O</u> Oxygen	<u>F</u> Fluorine	<u>Ne</u> Neon
3	<u>Na</u> Sodium	<u>Mg</u> Magnesium											<u>Al</u> Aluminum	<u>Si</u> Silicon	<u>P</u> Phosphorus	<u>S</u> Sulfur	<u>Cl</u> Chlorine	<u>Ar</u> Argon
4	<u>K</u> Potassium	<u>Ca</u> Calcium	<u>Sc</u> Scandium	<u>Ti</u> Titanium	<u>V</u> Vanadium	<u>Cr</u> Chromium	<u>Mn</u> Manganese	<u>Fe</u> Iron	<u>Co</u> Cobalt	<u>Ni</u> Nickel	<u>Cu</u> Copper	<u>Zn</u> Zinc	<u>Ga</u> Gallium	<u>Ge</u> Germanium	<u>As</u> Arsenic	<u>Se</u> Selenium	<u>Br</u> Bromine	<u>Kr</u> Krypton
5	<u>Rb</u> Rubidium	<u>Sr</u> Strontium	<u>Y</u> Yttrium	<u>Zr</u> Zirconium	<u>Nb</u> Niobium	<u>Mo</u> Molybdenum	<u>Tc</u> Technetium	<u>Ru</u> Ruthenium	<u>Rh</u> Rhodium	<u>Pd</u> Palladium	<u>Ag</u> Silver	<u>Cd</u> Cadmium	<u>In</u> Indium	<u>Sn</u> Tin	<u>Sb</u> Antimony	<u>Te</u> Tellurium	<u>I</u> Iodine	<u>Xe</u> Xenon
6	<u>Cs</u> Cesium	<u>Ba</u> Barium	*	<u>Hf</u> Hafnium	<u>Ta</u> Tantalum	<u>W</u> Tungsten	<u>Re</u> Rhenium	<u>Os</u> Osmium	<u>Ir</u> Iridium	<u>Pt</u> Platinum	<u>Au</u> Gold	<u>Hg</u> Mercury	<u>Tl</u> Thallium	<u>Pb</u> Lead	<u>Bi</u> Bismuth	<u>Po</u> Polonium	<u>At</u> Astatine	<u>Rn</u> Radon
7	<u>Fr</u> Francium	<u>Ra</u> Radium	**	<u>Rf</u> Unnilquadium	<u>Db</u> Unnilpentium	<u>Sg</u> Unnilhexium	<u>Bh</u> Unnilseptium	<u>Hs</u> Unniloctium	<u>Mt</u> Unnilennium	<u>Uun</u> Ununnilium	<u>Uuu</u> Unununium	<u>Uub</u> Ununbium						
			*	<u>La</u> Lanthanum	<u>Ce</u> Cerium	<u>Pr</u> Praseodymium	<u>Nd</u> Neodymium	<u>Pm</u> Promethium	<u>Sm</u> Samarium	<u>Eu</u> Europium	<u>Gd</u> Gadolinium	<u>Tb</u> Terbium	<u>Dy</u> Dysprosium	<u>Ho</u> Holmium	<u>Er</u> Erbium	<u>Tm</u> Thulium	<u>Yb</u> Ytterbium	<u>Lu</u> Lutetium
			**	<u>Ac</u> Actinium	<u>Th</u> Thorium	<u>Pa</u> Protactinium	<u>U</u> Uranium	<u>Np</u> Neptunium	<u>Pu</u> Plutonium	<u>Am</u> Americium	<u>Cm</u> Curium	<u>Bk</u> Berkelium	<u>Cf</u> Californium	<u>Es</u> Einsteinium	<u>Fm</u> Fermium	<u>Md</u> Mendelevium	<u>No</u> Nobelium	<u>Lr</u> Lawrencium

Introdução

- Sistemas no universo tendem a buscar a situação de maior estabilidade;
- Os átomos raramente são encontrados em forma isolada;
- A grande maioria dos átomos é encontrada sob forma combinada.

Átomos isolados constituem-se em entidades com alta energia*

Introdução

- A busca por uma configuração estável – **A regra do octeto.**
- Como os átomos podem atingir este tipo de configuração:
 - Perdendo;
 - Recebendo;
 - Compartilhando.
- Apenas os elétrons mais externos se envolvem neste processo.

A forma como os elementos atingem a configuração mais estável define o tipo de ligação.

Eletronegatividade na TP

Atração dos átomos pelos elétrons de uma ligação

Electronegativity Trends in Periodic Table

	1A																8A					
1	H	2A	8B										3A	4A	5A	6A	7A	He				
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne				
3	Na	Mg	3B	4B	5B	6B	7B			1B	2B	Al	Si	P	S	Cl	Ar					
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr				
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe				
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn				
7	Fr	Ra	Ac	Rf	Ha	Sg	Ns	Hs	Mt													
Lanthanides			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu						
Actinides			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr						

Electronegativity increases from bottom to top in a column.

Electronegativity increases from left to right across a group.

Ligações químicas

- A **eletronegatividade** dos elementos químicos envolvidos nos diferentes compostos/materiais **define o tipo de ligação que será formada.**
- **Tipos de ligação:**
 - **lônicas;**
 - **Covalentes;**
 - **Metálicas.**

Poucas ligações são 100% iônicas, covalentes ou metálicas

Transições entre ligações

Metálicas

Li

Ag Na₃Bi

Sn Na₃Sb

As Na₃As

Te Na₃P

S Na₃N

I₂ ClF OF₂ NF₃ CCl₄ BF₃ BeF₂ Na₂O

F₂ IF₇ SF₆ PF₅ SiF₄ AlF₃ MgF₂ CsF

Covalentes

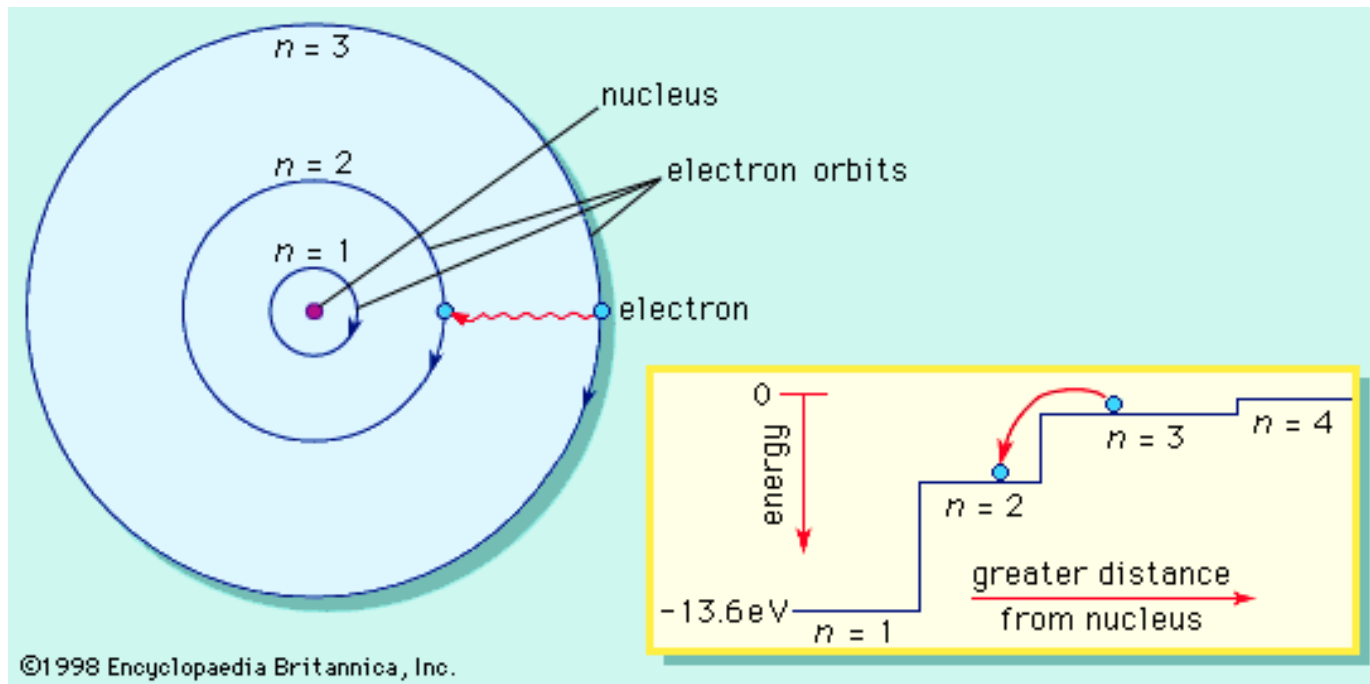
Iônicas

Tipos de arranjos formados nas ligações

- **Moléculas:**
 - Quantidade de átomos definida;
 - Geometria definida;
 - Ligações covalentes entre os átomos - **FORTES**;
 - Interações por forças secundárias - **FRACAS**.
- **Cristais:**
 - Principalmente ligações metálicas e iônicas;
 - Formam arranjos tridimensionais – **número muito grande de átomos**;
 - Cristais moleculares.

Teoria de Ligação de Valência

Os elétrons em torno do núcleo – O modelo de Bohr



- Elétron é visto como partícula em movimento circular em torno do núcleo;
- A energia de um elétron é quantizada;
- Quando um elétron se move de um nível de energia para outro ocorre emissão/absorção de energia em valores determinados.

Prêmio Nobel de Física em 1922

Refinamentos na teoria de Bohr

- Experiências com difração – Evidenciaram a natureza ondulatória do elétron.
- Experimentos com fotoelétrons – Evidenciaram energias diferentes para elétrons de um mesmo nível de energia.

Física Quântica

- Não se consegue determinar qual é a trajetória de um elétron;
- Os elétrons estão em contínuo movimento e em constante interação eletrostática com outras cargas;
- A cada instante elétrons possuem diferentes *energia cinética*, associada à sua velocidade, e *energia potencial*, associada à sua posição;
- A energia do elétron é quantizada (como no modelo de Bohr) – **restrita a alguns valores permitidos.**

Schrodinger (1926)

Prêmio Nobel de Física em 1933

- Aplicação dos princípios da **mecânica ondulatória** para **definir** a estrutura eletrônica dos átomos e a **forma dos orbitais** ocupados pelos elétrons.
- Descreve o elétron como uma onda e não como uma partícula – **evidenciado pelos experimentos de difração**.
- Elétrons **se deslocam no espaço segundo uma trajetória definida** por uma função de onda (Ψ).
- Resolução da equação de Schrodinger para átomos isolados – **descreve a probabilidade de se encontrar um elétron em um dado ponto do espaço – ORBITAL**.

Modelo de Schrodinger (1926)

- Orbital - Região do espaço onde o elétron passa 95% de seu tempo (probabilidade).
- As funções de onda são quantizadas – um orbital é definido pelos três números quânticos do elétron:
 - Número quântico principal (n) – tamanho do orbital;
 - Número quântico secundário ou angular (l) – forma do orbital;
 - Número quântico magnético (m) – orientação do orbital.
- Valores assumidos pelos números quânticos:
 - $n - 1, 2, 3, \dots$ (nível - tamanho)
 - $l - 0, 1, 2, \dots, (n-1)$ (subnível – forma)
 - $m - -l, \dots, 0, \dots, +l$ (orbital – orientação)

Cada orbital atômico pode ser definido inequivocamente pelos três números quânticos

Orbitais atômicos e as camadas eletrônicas

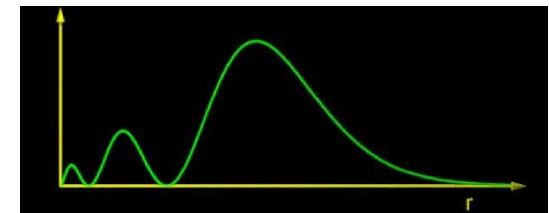
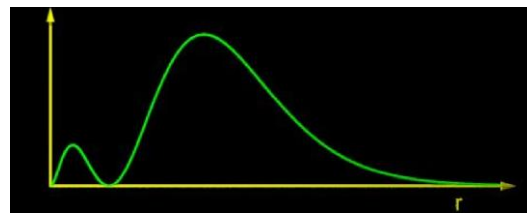
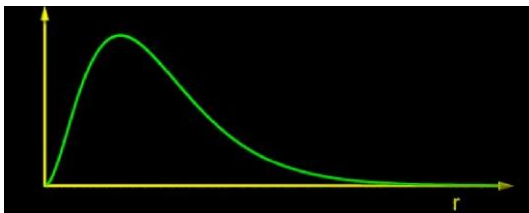
n	l	m	Símbolo
1	0	0	1s
2	0	0	2s
2	1	-1, 0, +1	2p
3	0	0	3s
3	1	-1, 0, +1	3p
3	2	-2, -1, 0, +1, +2	3d
4	0	0	4s
4	1	-1, 0, +1	4p
4	2	-2, -1, 0, +1, +2	4d
4	3	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	4f

Regiões de probabilidade definidas pela resolução da equação de Schrödinger (95%)

Os orbitais “s”



Simetria esférica - probabilidade depende apenas da distância da região considerada até o centro do átomo



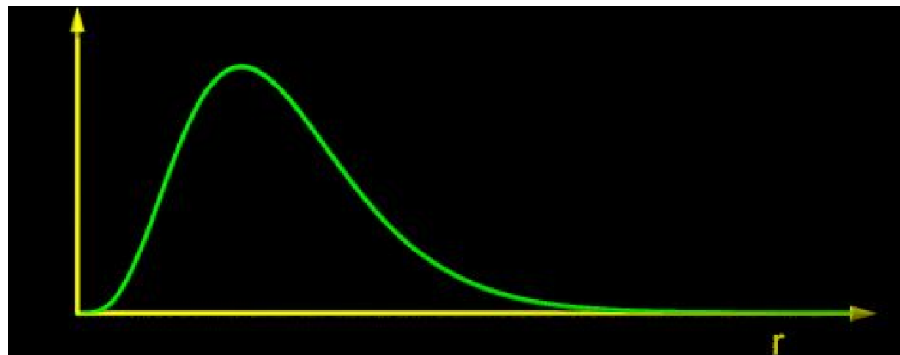
Tamanho da esfera e número de máximos da distribuição de probabilidades crescem com o número quântico principal (n)

Regiões de probabilidade definidas pela resolução da equação de Schrödinger (95%)

Os orbitais “2p”

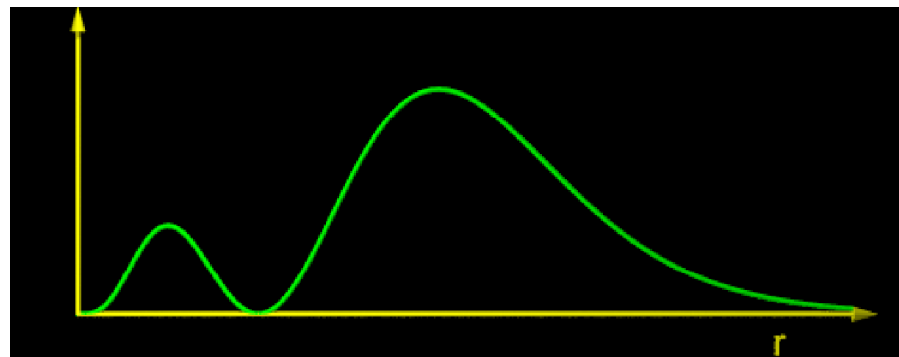


Direcionais - distribuição de probabilidades depende da distância ao centro e da direção no espaço.



Regiões de probabilidade definidas pela resolução da equação de Schrödinger (95%)

Os orbitais “3p”



Duas regiões de probabilidade simétricas em relação ao plano que passa pelo núcleo e que possuem simetria de rotação em relação ao eixo perpendicular a este.

Regiões de probabilidade definidas pela resolução da equação de Schrödinger (95%)

Os orbitais “3d”



x^2-y^2



$x-y$



$x-z$



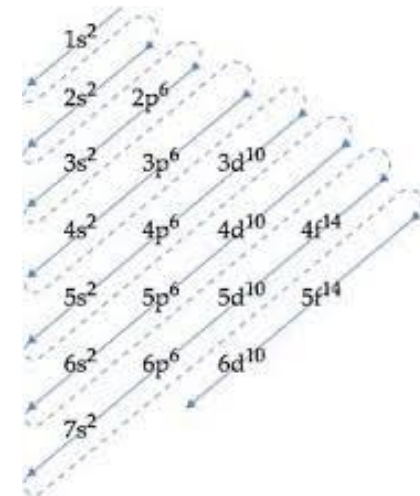
$y-z$



z^2

Alguns aspectos importantes

- Cada orbital atômico pode conter no máximo dois elétrons - **Princípio de exclusão de Pauli** (número quântico *spin* (m_s)). **Nobel de física em 1945.** Não há em um átomo dois elétrons com os quatro números quânticos iguais!
- Regra de Hund para distribuição eletrônica de orbitais com a mesma energia – **os elétrons ocupam orbitais individualmente sempre que possível.**
- A sequência dos níveis energéticos - **Linus Pauling;**
- Os elétrons ocupam primeiro os orbitais de mais baixa energia.



Distribuição espacial dos átomos:

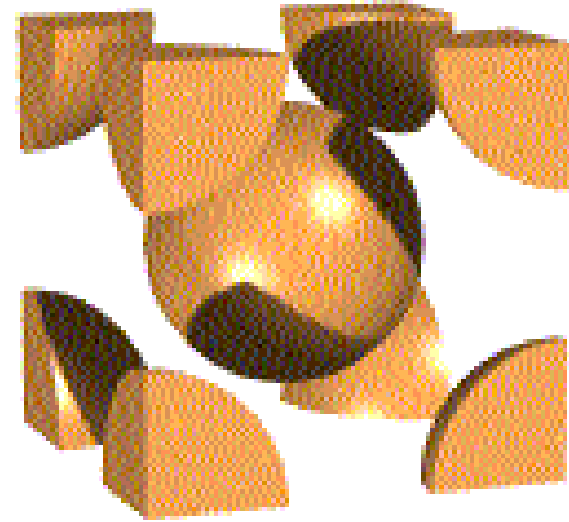
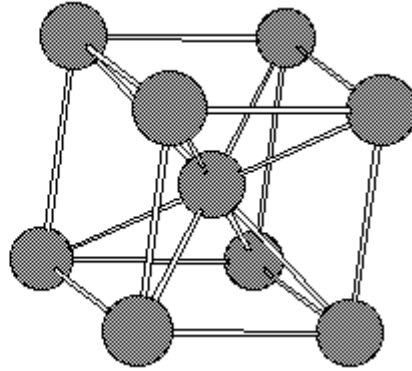
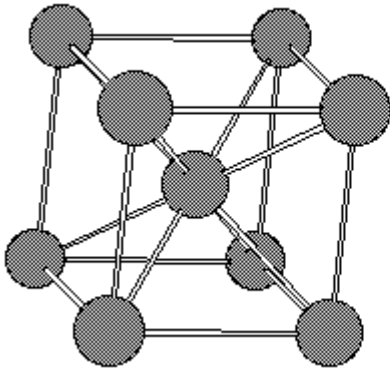
CRISTAIS

- Estruturas tridimensionais organizadas.
- Compostos **metálicos e iônicos**:
 - Metálicos – todos os átomos são iguais;
 - Iônicos – composto por cátions e ânions – **balanço entre cargas positivas e negativas (eletroneutralidade)**.
- As unidades mínimas se repetem indefinidamente nas três direções do espaço.
- As dimensões de um cristal típico podem variar de alguns micrômetros a dezenas de micrômetros – **alguns cristais podem ser maiores**.
- Cristais moleculares.

Cristais

- Admitimos que os átomos ou íons são esferas rígidas.
- Número de coordenação – **número de vizinhos mais próximos:**
 - Depende do arranjo cristalino assumido pelos átomos.
 - Depende de fatores geométricos.
- Estruturas cristalinas mais comuns – **CCC, CFC e HC.**

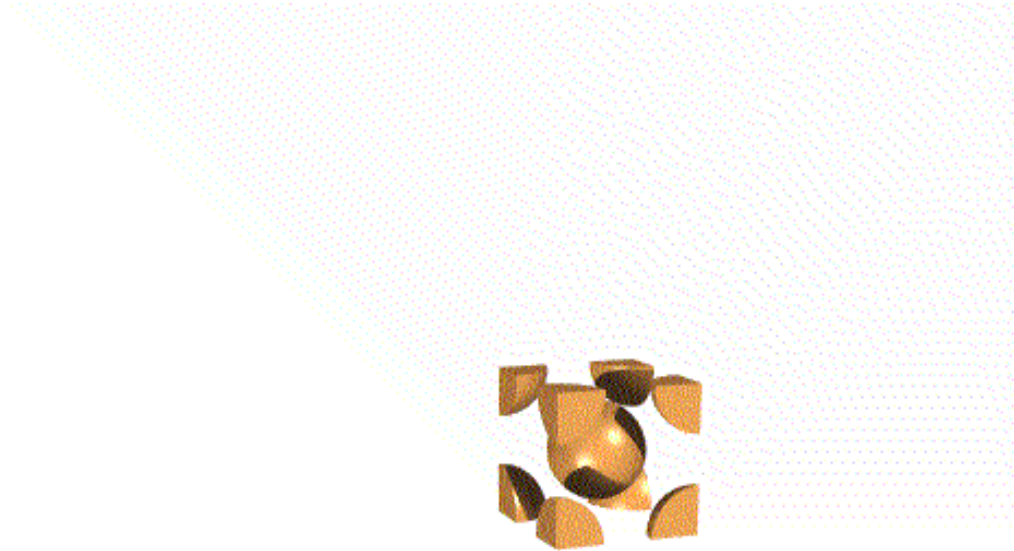
Cúbico de Corpo Centrado - CCC



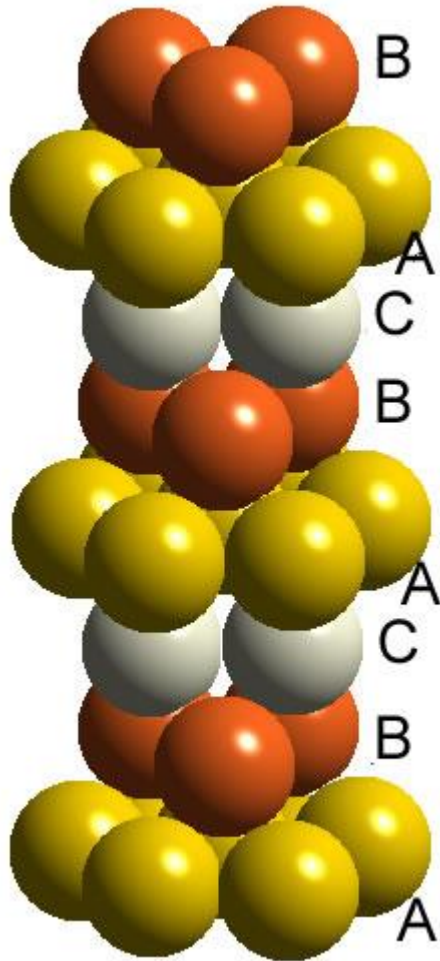
- Número de coordenação - 8.
- Número de átomos por célula unitária - 2.
- Fator de empacotamento – 0,68.
- Cálculo da densidade – massa dos átomos em uma célula unitária/volume da célula unitária.
- Relação entre o raio atômico (r) e o parâmetro de rede (a) -

$$r = \frac{a\sqrt{3}}{4}$$

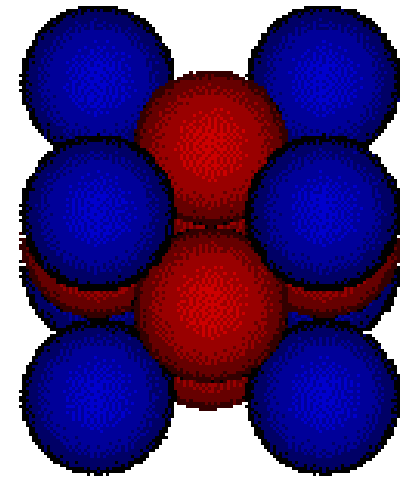
Construção do cristal CCC



Cúbica de Face Centrada - CFC

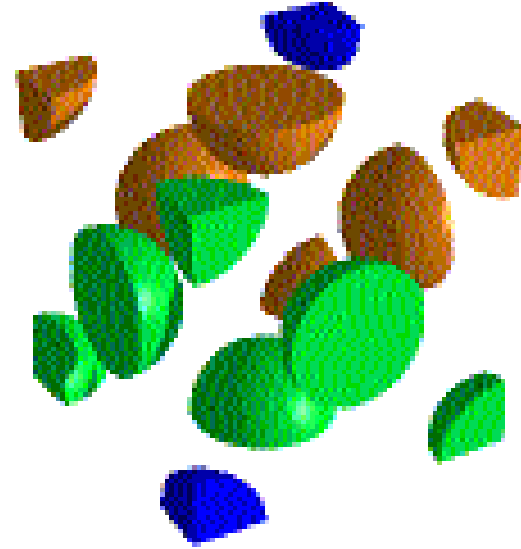
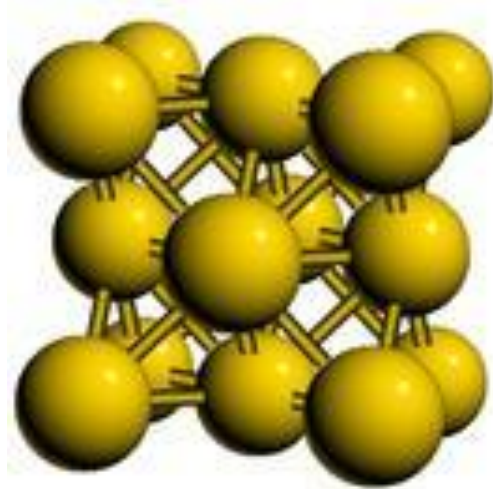


EMPILHAMENTO



CÉLULA

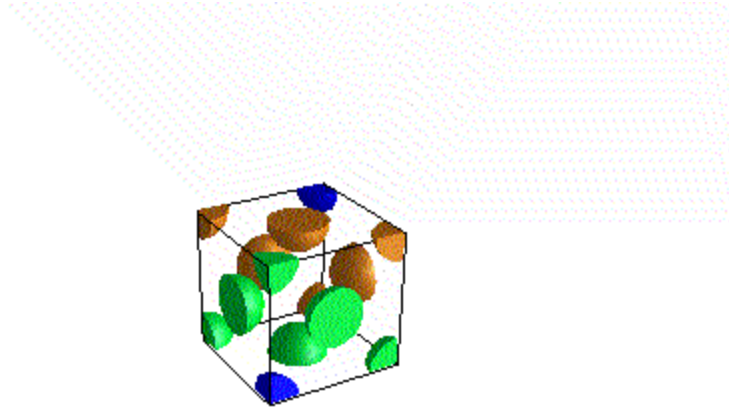
Cúbica de Face Centrada - CFC



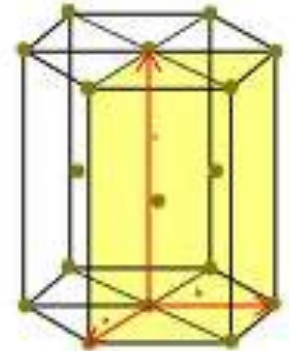
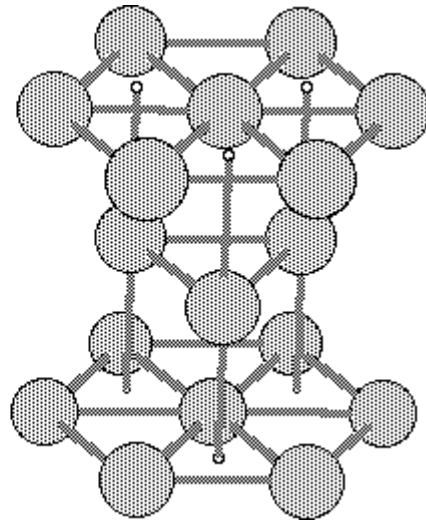
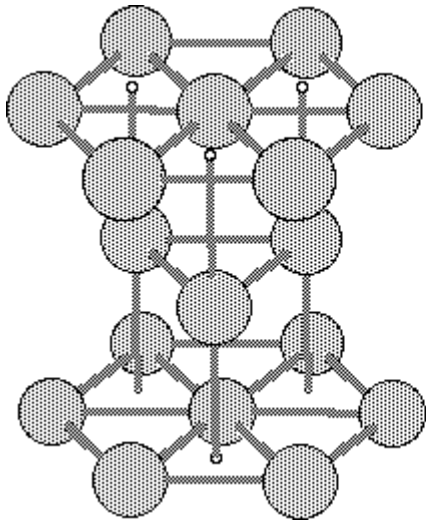
- Número de coordenação - **12**.
- Número de átomos por célula unitária - **4**.
- Fator de empacotamento – **0,74**.
- Cálculo da densidade – **massa dos átomos em uma célula unitária/volume da célula unitária**.
- Relação entre o raio atômico (**r**) e o parâmetro de rede (**a**) -

$$r = \frac{a\sqrt{2}}{4}$$

Construção do Cristal CFC

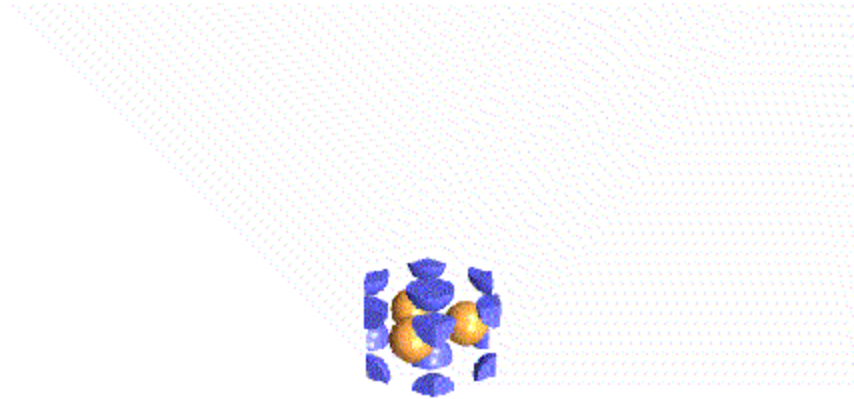


Hexagonal Compact - HC



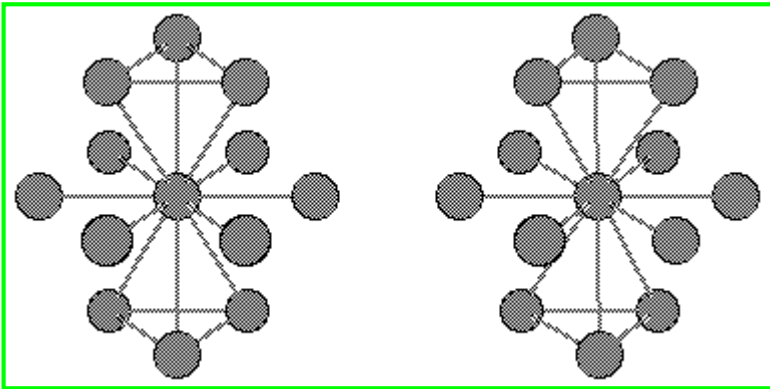
- Número de coordenação - **12**.
- Número de átomos por célula unitária - **2**.
- Fator de empacotamento – **0,74**.
- Cálculo da densidade - **massa dos átomos em uma célula unitária/volume da célula unitária**.

Construção do cristal HC

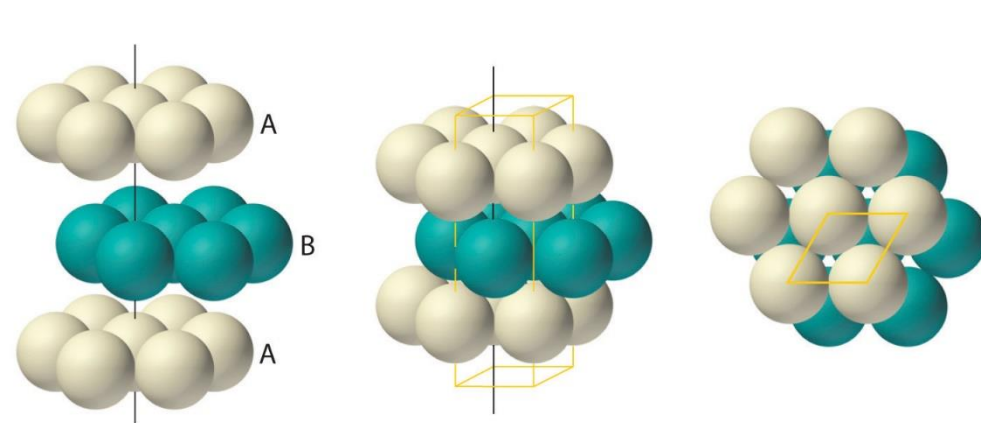
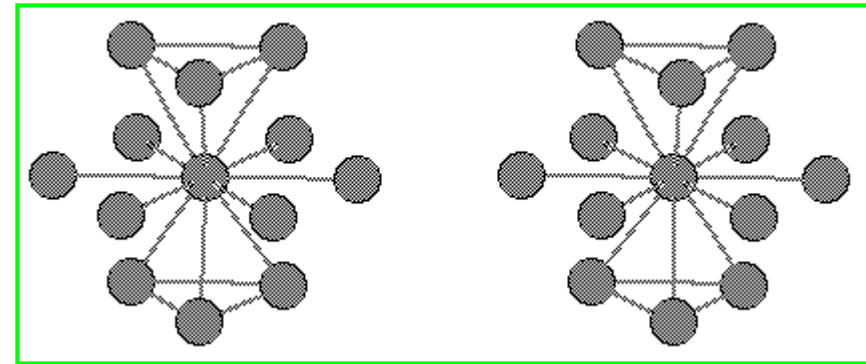


Diferenciando o CFC do HC

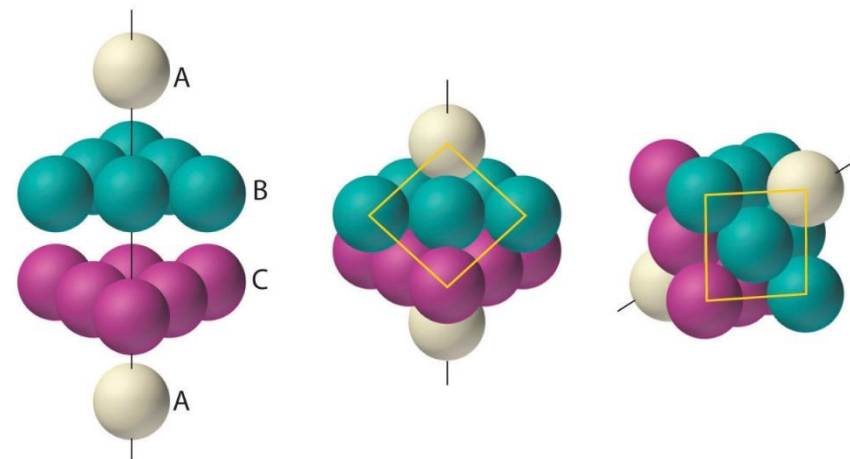
CFC



HC



(a) Hexagonal close-packed (hcp)



(b) Cubic close-packed (ccp)

O cálculo da densidade dos cristais

Massa da célula unitária/volume da célula unitária

CCC

$$\rho = \frac{\text{massa da célula unitária (2 átomos)}}{\text{volume da célula unitária (} a^3 \text{)}} \rightarrow \rho = \frac{2.M_A}{a^3.N_A} \rightarrow \rho = \frac{2.M_A}{\left(\frac{4R}{\sqrt{3}}\right)^3.N_A}$$

Número de Avogadro = $6,02 \times 10^{23}$

CFC

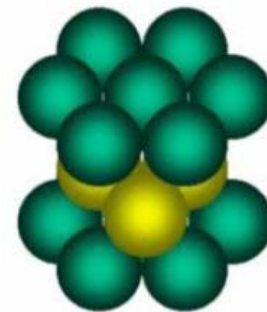
$$\rho = \frac{\text{massa da célula unitária (4 átomos)}}{\text{volume da célula unitária (} a^3 \text{)}} \quad \rho = \frac{4.M_A}{a^3.N_A} \quad \rho = \frac{4.M_A}{\left(\frac{4R}{\sqrt{2}}\right)^3.N_A}$$

HC

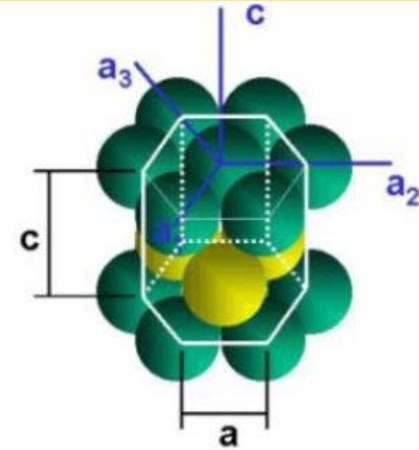
$$\rho = \frac{\text{massa da célula unitária (} 6 (M_A/N_A) \text{)}}{\text{volume da célula unitária (} 6 \times a^2 \frac{\sqrt{3}}{4} \times c \text{)}}$$

$$a = 2R$$

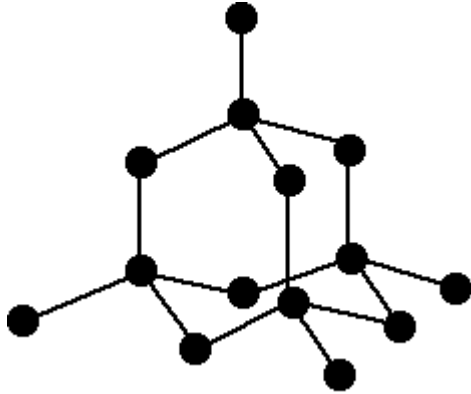
$$c = 4R\sqrt{6/3}$$



$$c/a = 1,633$$

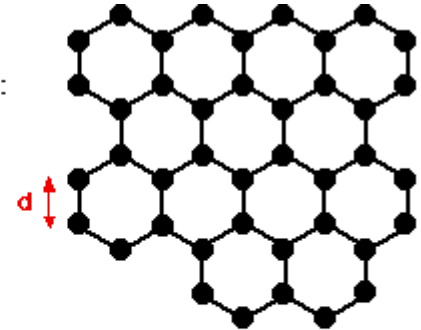


Cristais moleculares

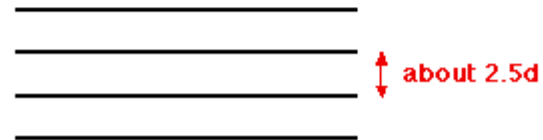


Diamante

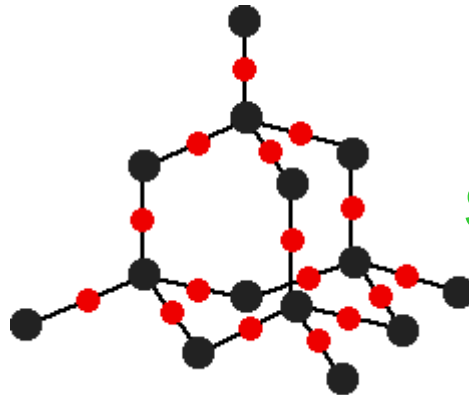
atoms in one layer:



a stack of layers:

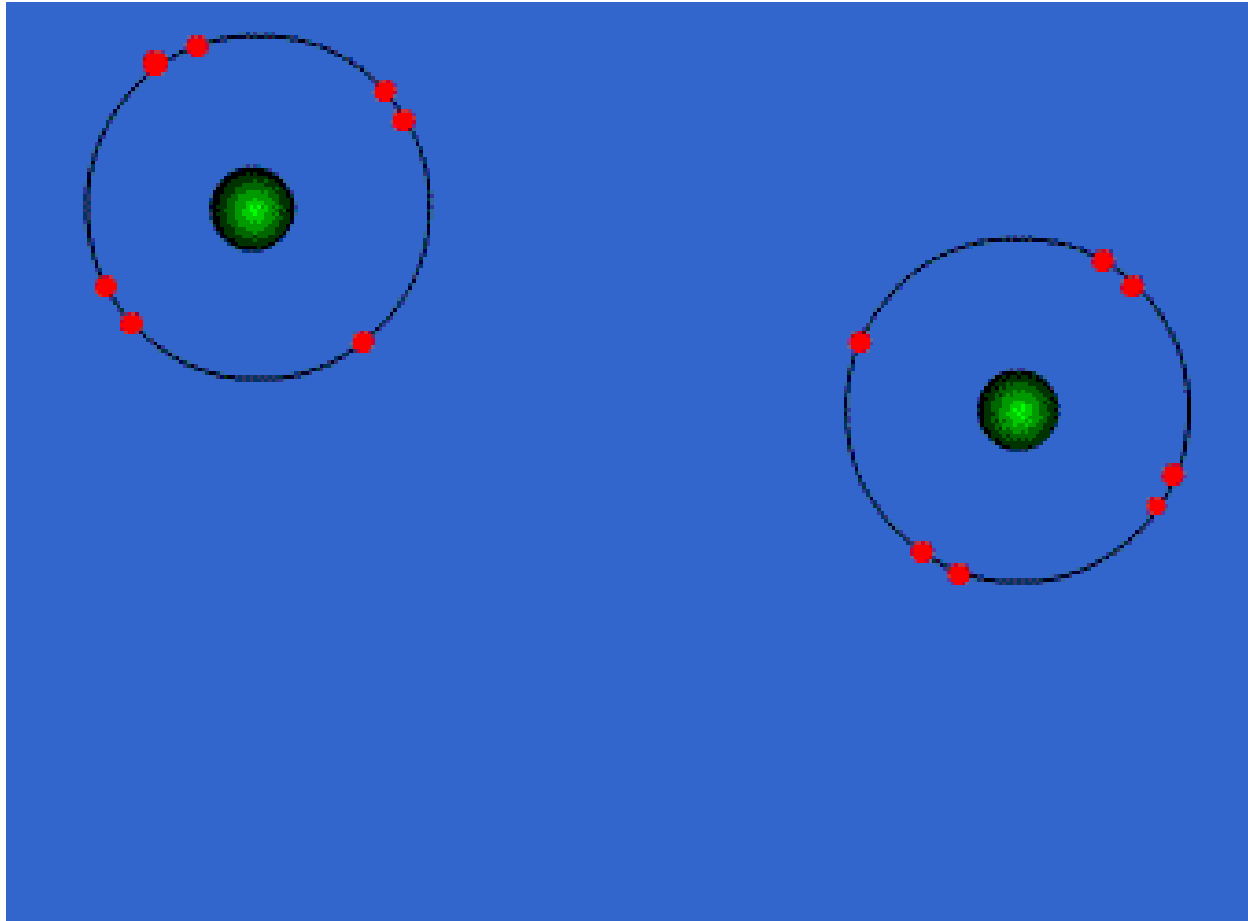


Grafite



Sílica

Ligações covalentes



Ligações covalentes

Características:

- ✓ Forma compostos moleculares;
- ✓ Compartilhamento de elétrons;
- ✓ Não metais (**elevada AE e eletronegatividade**)
- ✓ Ligação altamente direcional;
 - ✓ **Elevada energia de ligação;**
 - ✓ **Fortes interações intermoleculares;**
 - ✓ **Interações fracas com outras moléculas;**
- ✓ As moléculas possuem geometria definida;
- ✓ Formam substâncias não condutoras (**algumas raras exceções**);
- ✓ Raramente formam cristais quando solidificados (**exceções**).
- ✓ Estado físico depende do tamanho das moléculas.

sentido crescente da eletroafinidade

sentido crescente da eletroafinidade

IA								VIIA	VIIIA
H 73.5								H 73.5	He *
	IIA								
Li 60.4	Be *								
		IIIA	IVA	VA	VIA				
Na 53.2	Mg *	B 27	C 123.4	N -7	O 142.5	F 331.4	Ne *		
K 48.9	Ca *	Al 46	Si 135.0	P 72.4	S 202.5	Cl 352.4	Ar *		
Rb 47.4	Sr *	Ga 30	Ge 120	As 78	Se 197.0	Br 327.9	Kr *		
Cs 46.0	Ba *	In 29	Sn 122	Sb 102	Te 192.1	I 298.4	Xe *		
Fr 44.5	Ra *	Tl 30	Pb 110	Bi 110	Po 190	At 270	Rn *		

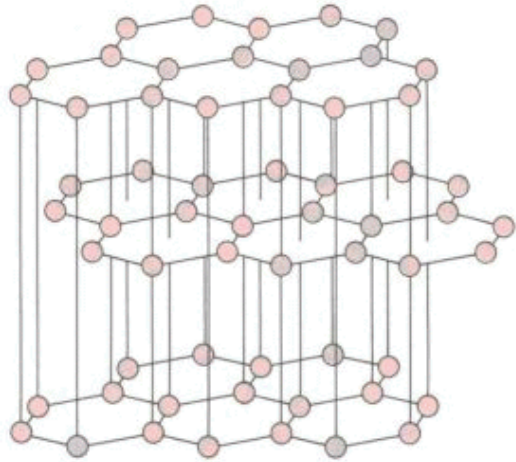
TABLE 1.5 Electronegativity

TABLE 1.5 Electronegativity Values for Some Atoms (Pauling Scale)

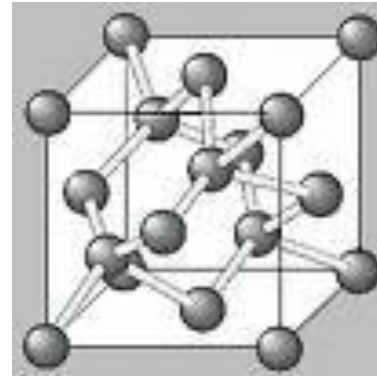
IA	IIA	III										IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA
Li 1.0	Be 1.5	H 2.1										B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0
Na 0.9	Mg 1.2	VIII										Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0
K 0.8	Ca 1.0	IIIB	IVB	VB	VIB	VII	Fe 1.8	Co 1.8	Ni 1.8	Cu 1.9	Zn 1.6	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.4	Nb 1.6	Mo 1.8	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.2	Pd 2.2	Ag 1.9	Cd 1.7	In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5
Cs 0.7	Ba 0.9	La 1.1	Hf 1.3	Ta 1.5	W 1.7	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.2	Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.8	Pb 1.8	Bi 1.9	Po 2.0	At 2.2

<1.0 1.0-1.4 1.5-1.9 2.0-2.4 2.5-2.9 3.0-4.0

Ligações covalentes



Grafite



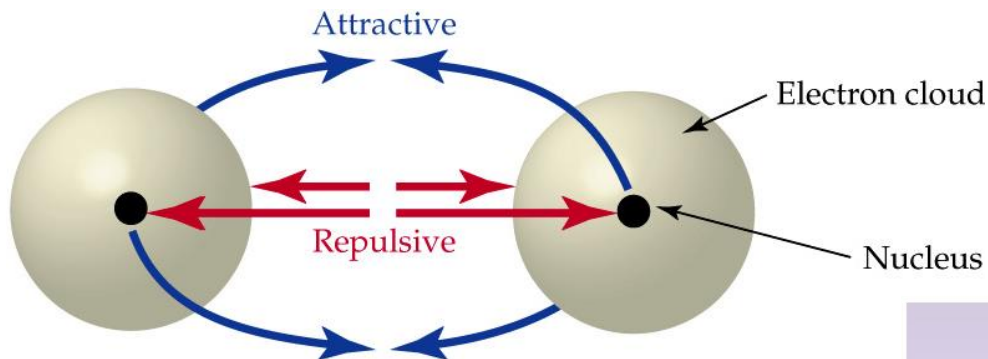
Diamante

Cristais ou redes covalentes

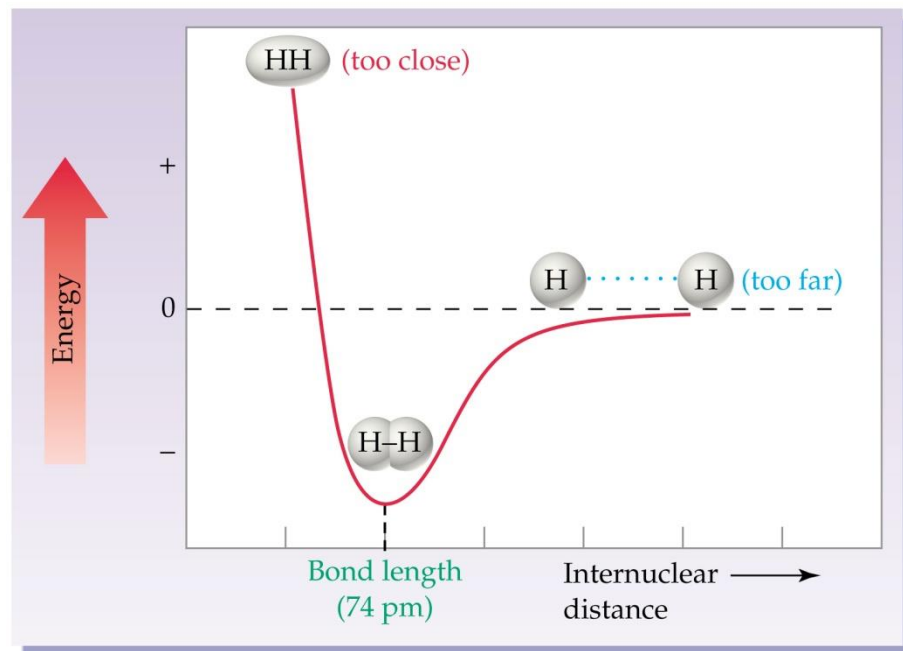
- Sólido de baixa dureza;
- Densidade – $2,26 \text{ g/cm}^3$
- Ângulo da ligação – 120°
- Condução térmica – não
- Condução elétrica - sim

- Sólido mais duro;
- Densidade – $3,51 \text{ g/cm}^3$
- Ângulo da ligação $\approx 109^\circ$
- Condução térmica – sim
- Condução elétrica - não

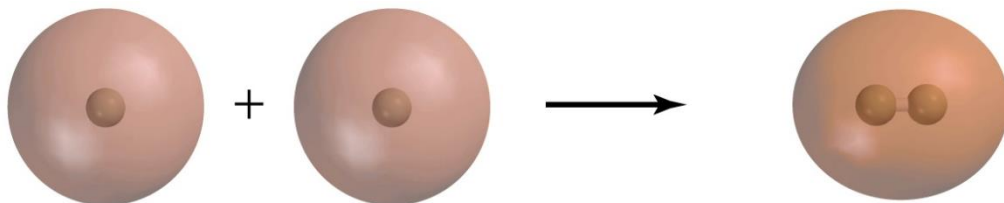
FORMAÇÃO DA LIGAÇÃO COVALENTE



A ligação por covalência de 1 mol de H_2 libera 436 kJ/mol

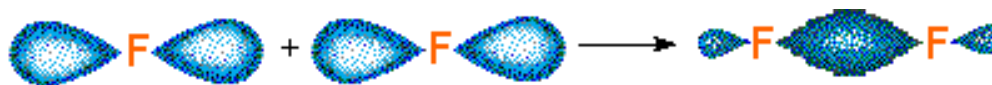
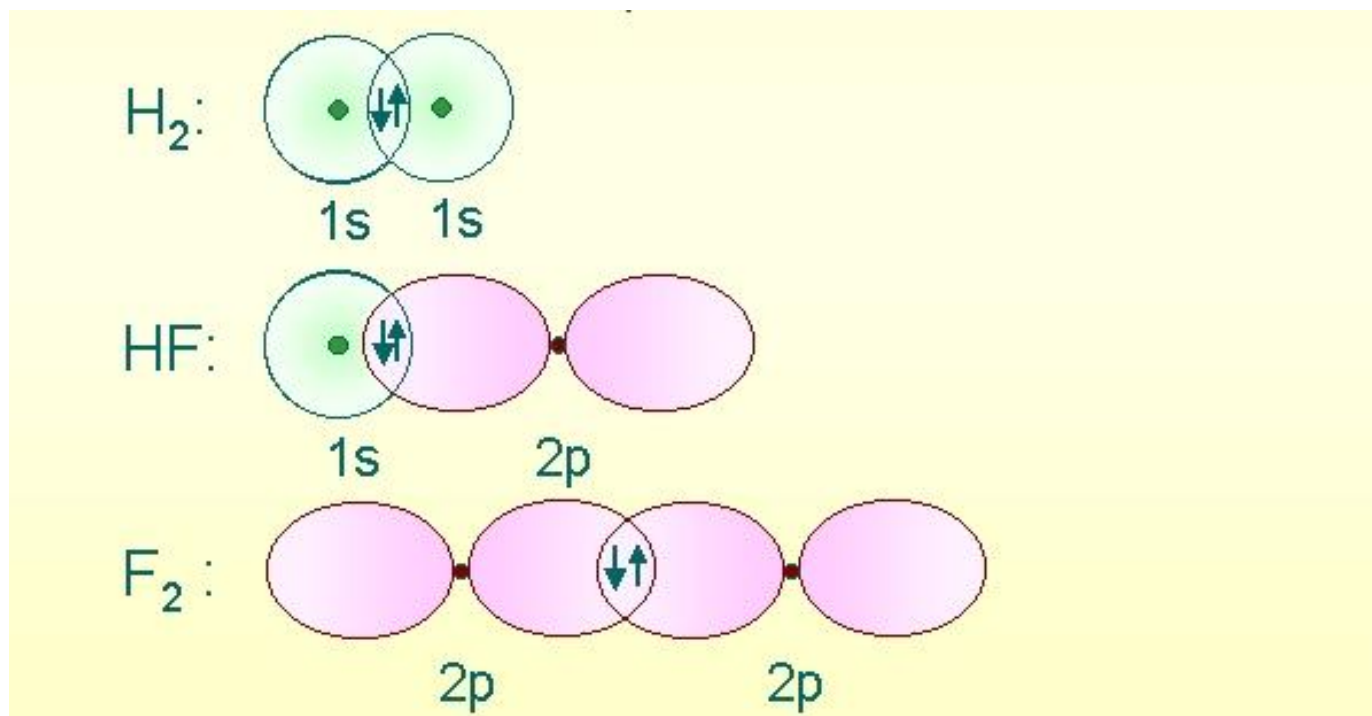


A combinação aditiva de dois orbitais atômicos 1s leva a uma condição de menor energia.



LIGAÇÕES COVALENTES

- Compartilhamento de elétrons.
- Os orbitais atômicos se sobrepõem.
- Formam-se orbitais moleculares.
- Aumenta a probabilidade de encontrar os elétrons entre os núcleos.



A σ -orbital formation from two p -orbitals

FORÇA DA LIGAÇÃO COVALENTE

▪ Energias de dissociação de ligações covalentes:

H_2 – 424 kJ/mol

N_2 – 932 kJ/mol

SiH – 318 kJ/mol

N_2 – 932 kJ/mol

O_2 – 484 kJ/mol

PH – 322 kJ/mol

O_2 – 484 kJ/mol

F_2 – 146 kJ/mol

SH – 338 kJ/mol

CO – 1062 kJ/mol

HCl – 419 kJ/mol

F_2 – 146 kJ/mol

Cl_2 – 230 kJ/mol

Br_2 – 181 kJ/mol

I_2 – 139 kJ/mol

▪ Energias de dissociação de ligação média (kJ/mol)

C-H (412); C-C (348); C=C (612); $\text{C}\equiv\text{C}$ (837); C-O (360); C=O (743)

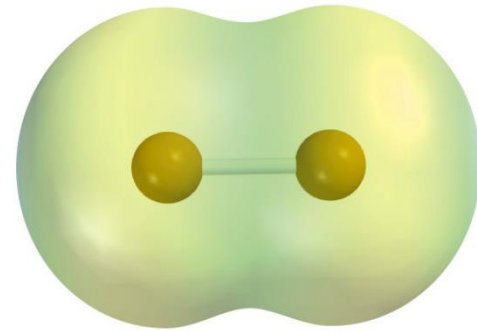
A energia de ligação cresce quando a multiplicidade da ligação aumenta, e quando diminui o raio atômico.

LIGAÇÃO COVALENTE - POLARIDADE

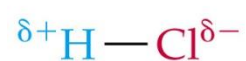
As ligações covalentes podem ser polares ou apolares



A nonpolar covalent bond

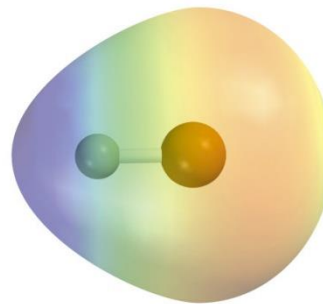


✓ Não polar – os elétrons são compartilhados igualmente entre os átomos



A polar covalent bond.

The bonding electrons are attracted more strongly by Cl than by H.



✓ Polar – densidade eletrônica deslocada para o átomo mais eletronegativo.

POLARIDADE – MOMENTO DE DIPOLO

- Todas as moléculas **diatômicas** formadas por **átomos diferentes** são **polares**;
- Moléculas **diatômicas homonucleares** são **apolares**;
- Para **moléculas poliatômicas** a **geometria** das mesmas é **fundamental** para determinar a polaridade.

Percentagem de caráter iônico

- Duas cargas pontuais separadas pela distância de $1\text{A} = 4,8\text{ D}$.
- HF – distância internuclear = $0,9171\text{ A}$.
- HF 100% iônico = $4,4\text{ D}$ ($0,9171 \times 4,8$).
- Momento de dipolo experimental = $1,91\text{ D}$.
- Percentagem de caráter iônico = 43% ($1,91/4,4$).

HCl = $1,275\text{ A}$; $1,03\text{ D}$ (**21%**)

HBr = $1,413\text{ A}$; $0,78\text{ D}$ (**11,5%**)

H₂O = $1,85\text{ D}$

NH₃ = $1,49\text{ D}$

CO₂ = 0

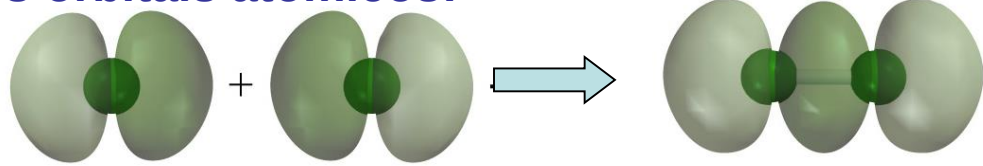
SO₂ = $1,61\text{ D}$

Momento de dipolo aumenta com a diferença entre as eletronegatividades e com a distância entre os átomos (comprimento da ligação)

TIPOS DE LIGAÇÕES COVALENTES

▪ Por aproximação frontal dos orbitais atômicos:

• *Ligações σ*

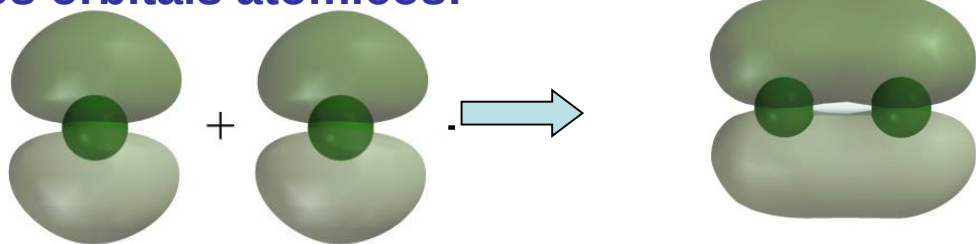


▪ σ_{s-s} σ_{s-p} σ_{p-p}

- Forma ligações fortes.
- Átomos podem girar em torno do eixo da ligação.
- Não apresentam plano nodal no eixo internuclear.
- Apresentam simetria cilíndrica em torno do eixo de ligação.
- Todas as ligações covalentes simples são sigma.

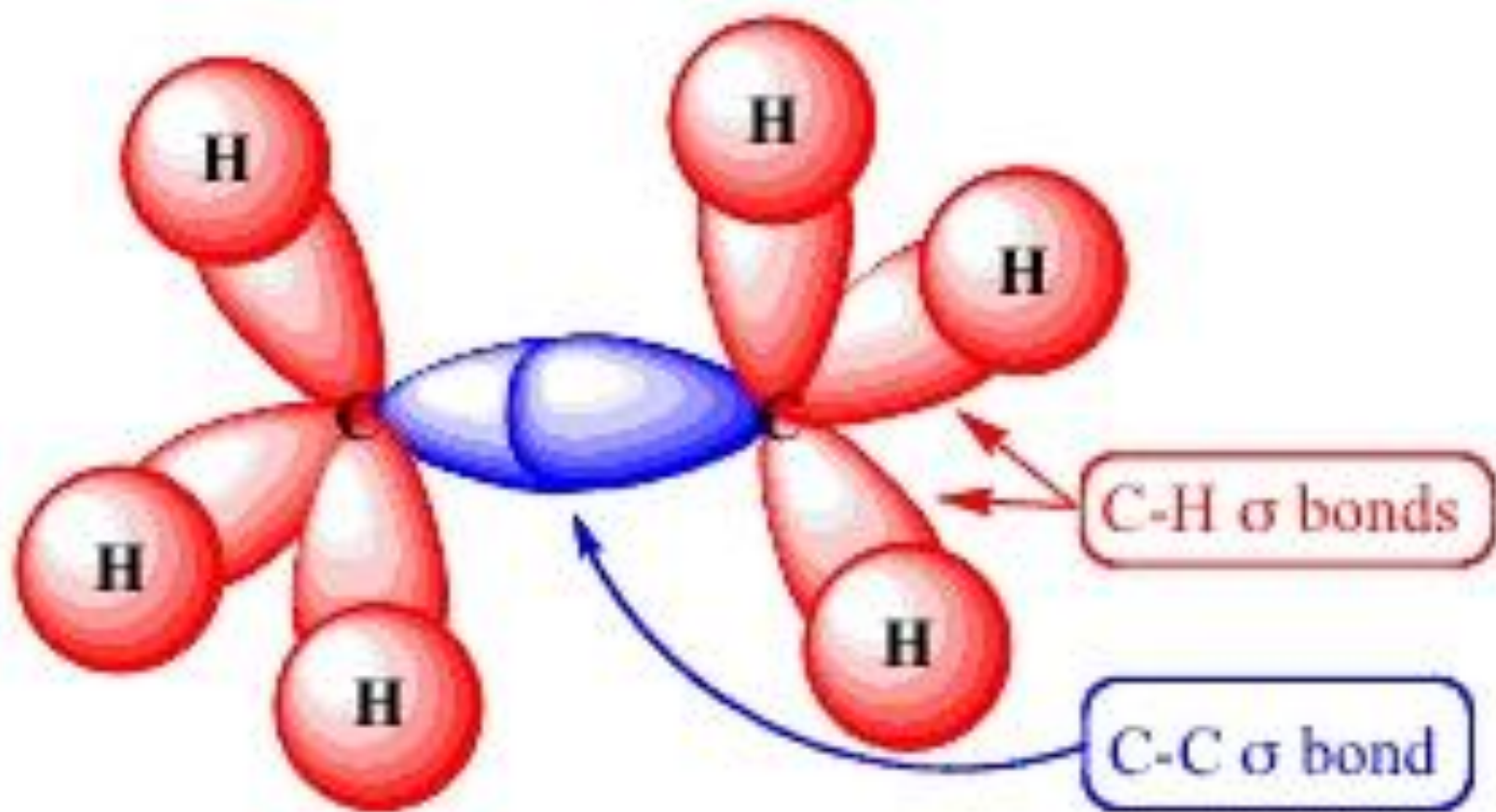
▪ Por aproximação lateral dos orbitais atômicos:

• *Ligações π*

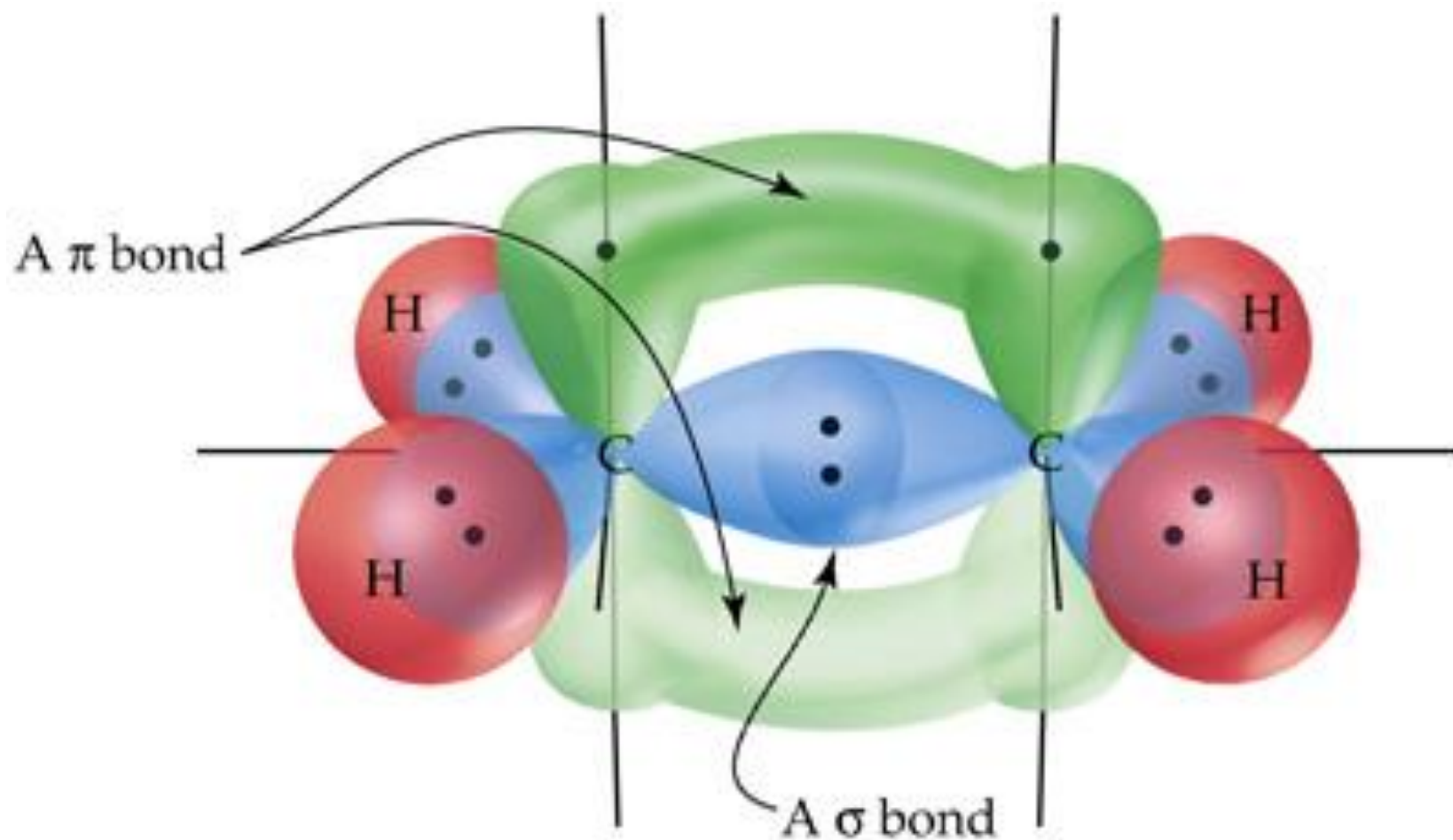


- São formadas entre átomos que já possuem ligação σ .
- Orbitais “s” não formam ligações pi.
- São mais fracas que as ligações σ .
- Não permitem rotação dos átomos em torno do eixo internuclear.
- Possuem um plano nodal no eixo internuclear.

TIPOS DE LIGAÇÕES COVALENTES



TIPOS DE LIGAÇÕES COVALENTES

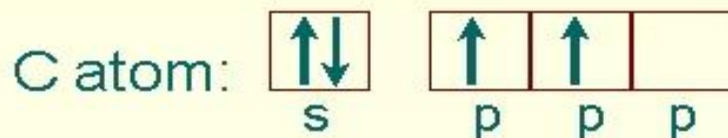


HIBRIDIZAÇÃO

• Evidências experimentais para o átomo de C no metano (CH_4):

- ✓ Todas as ligações são idênticas (mesma força) – 99,4 kcal/mol;
- ✓ Comprimento da ligação: 1,093 Å
- ✓ Todos os ângulos de ligação são iguais a $109,5^\circ$ - **configuração tetraédrica da molécula.**

Essas evidências experimentais não podem ser explicadas pelo modelo de distribuição de elétrons em orbitais atômicos adotado até o presente!!

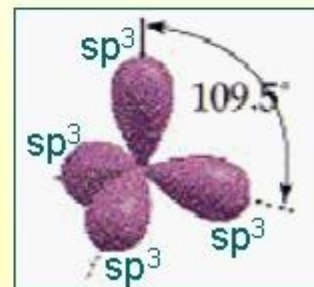
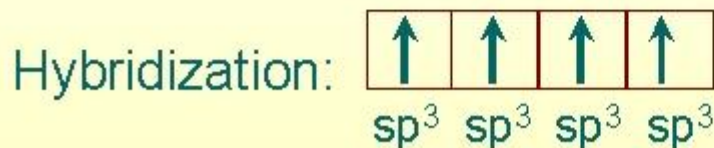
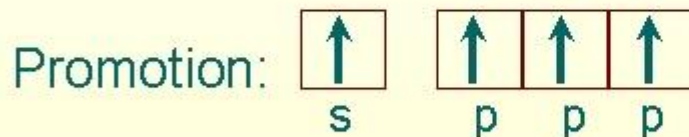
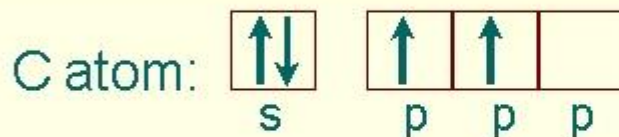


HIBRIDIZAÇÃO

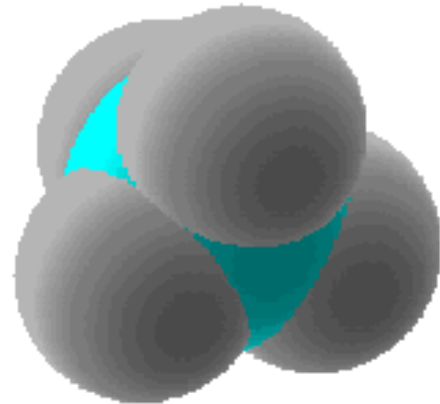
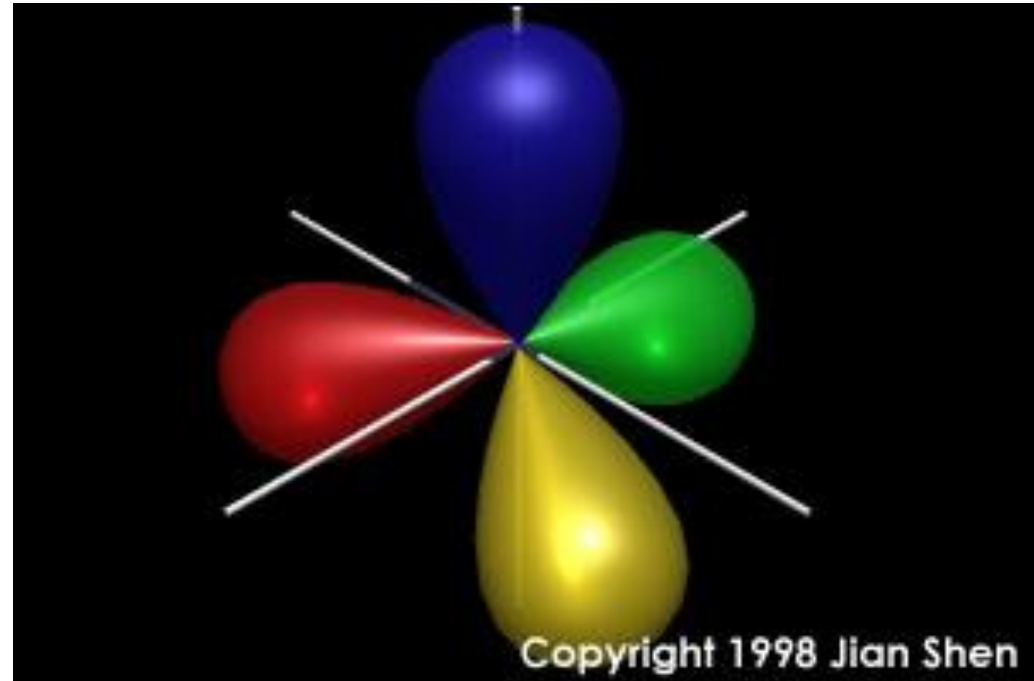
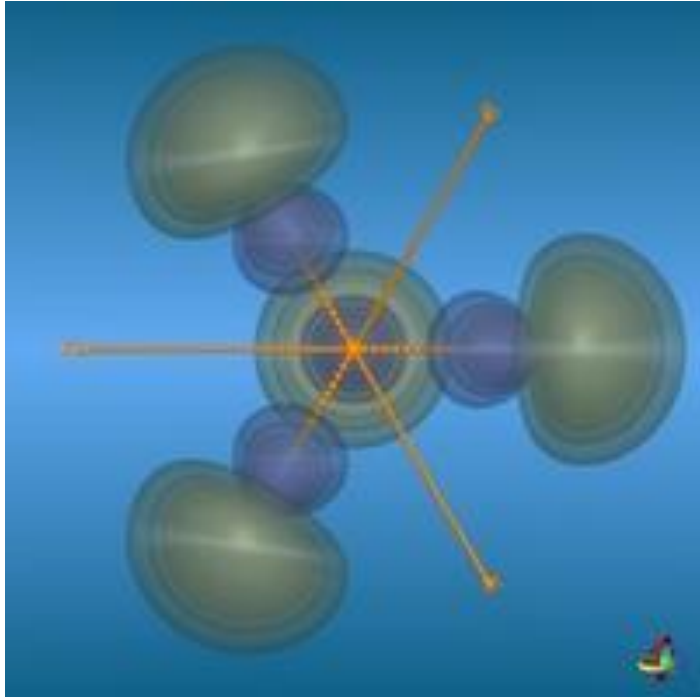
- **Mistura de orbitais atômicos (OA)** com energias semelhantes, dando origem a novos OA com **valores intermediários de energia** em relação aos originais.
- A teoria da hibridização atende adequadamente as **evidências de geometria molecular e forças de ligação** adquiridas experimentalmente

sp^3 Hybrid Orbitals in CH_4

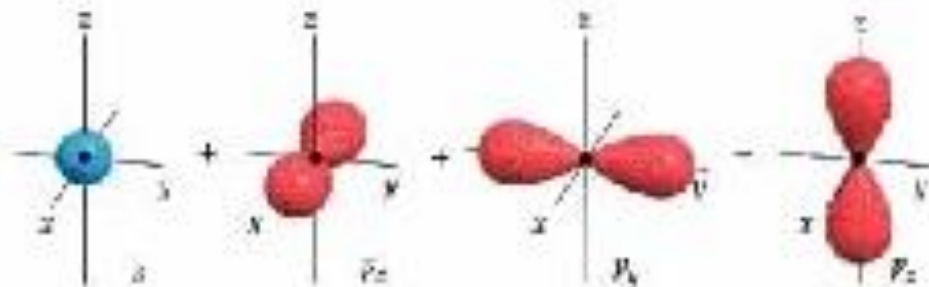
Tetrahedral geometry is achieved using four sp^3 hybrid orbitals.



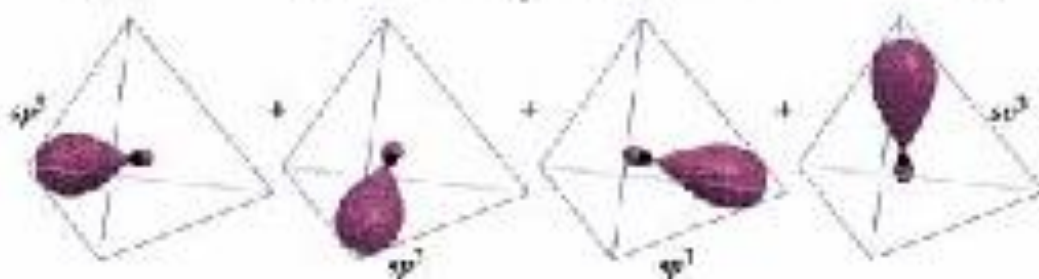
ORBITAIS HÍBRIDOS sp^3



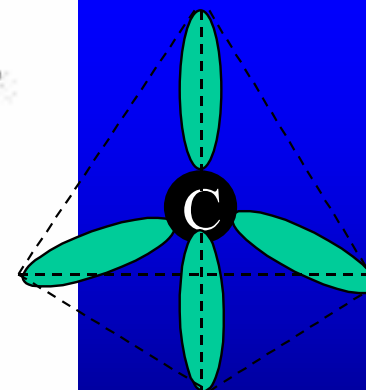
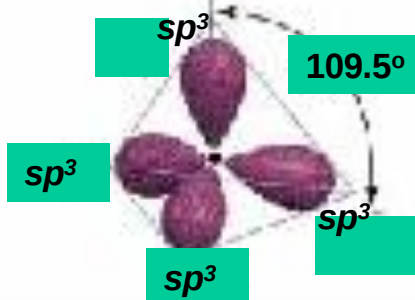
sp^3 hybridization and bond directionality



Hybridizing s and three p orbitals form 4 identical sp^3 orbitals

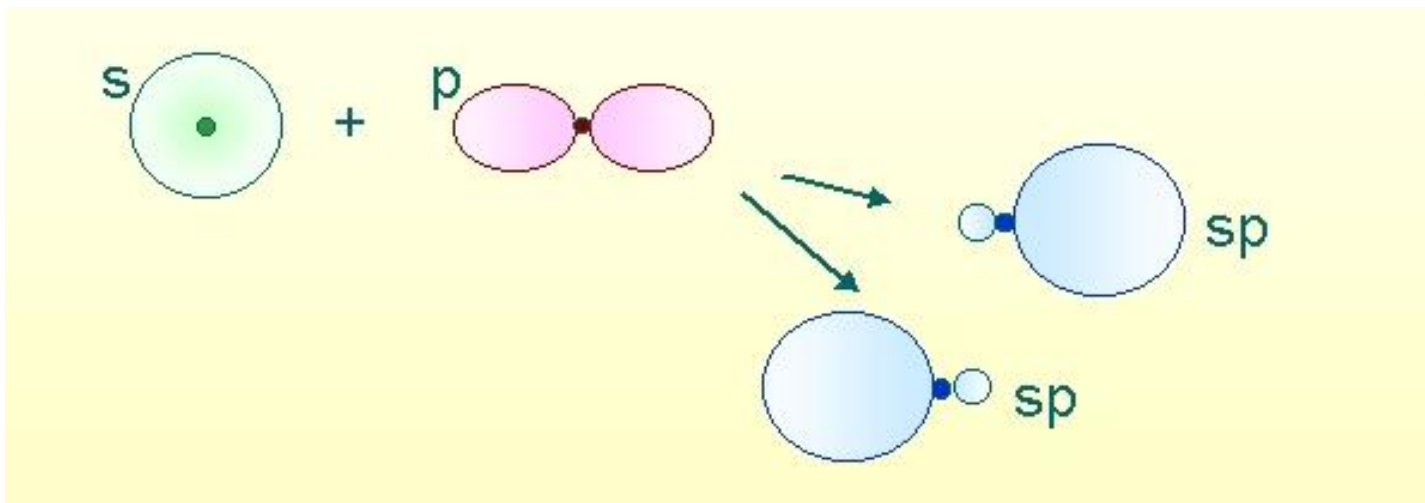


Shown together (large lobes only)



HIBRIDIZAÇÃO

- Serão formados tantos orbitais híbridos quantos forem os OA puros que se envolveram no processo.
- Os orbitais híbridos são formados de maneira a minimizar a energia da molécula.
- Alguns OA podem permanecer na forma pura.
- Orbitais híbridos só participam de ligações sigma.
- Ligações podem ser realizadas com outro OA híbrido ou com um OA puro.

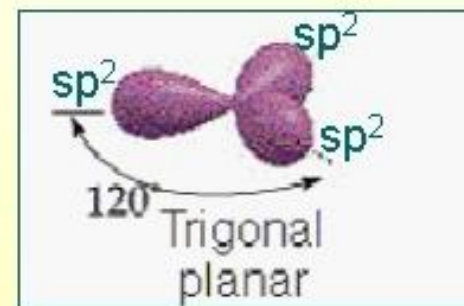
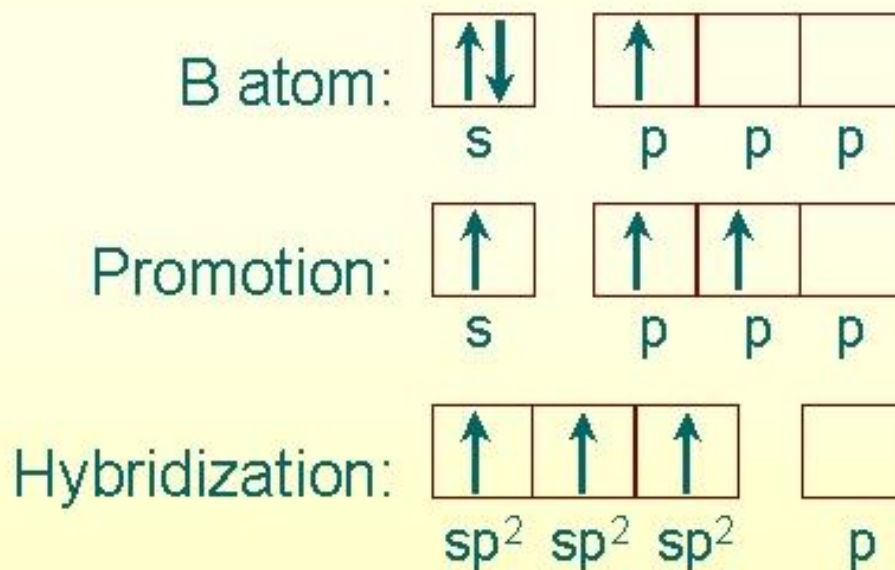


ORBITAIS HÍBRIDOS sp^2

▪ A molécula de BF_3

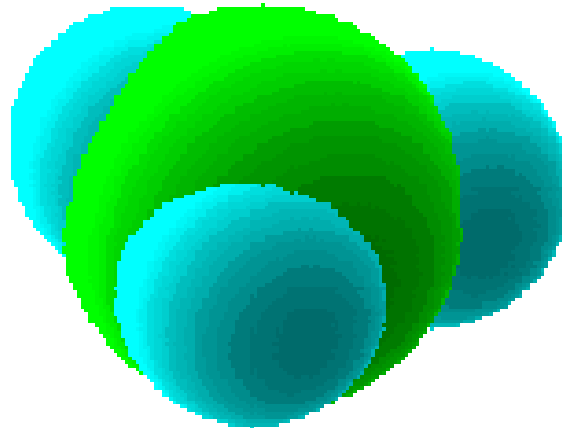
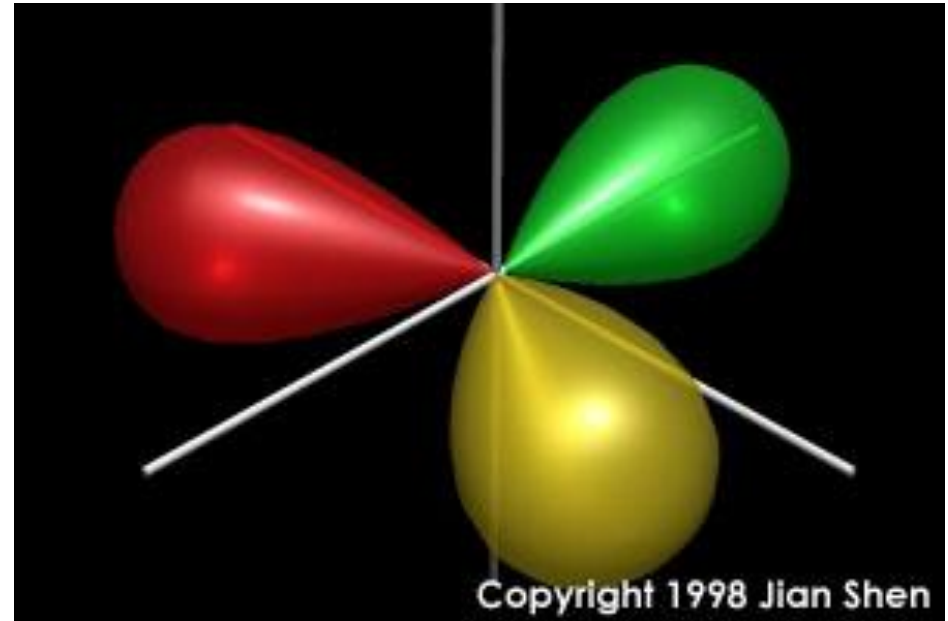
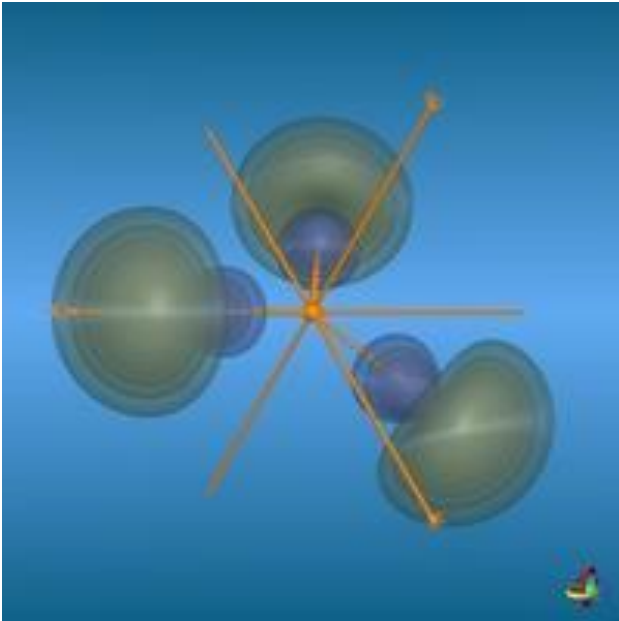
sp^2 Hybrid Orbitals in BF_3

Trigonal planar geometry is achieved using three sp^2 hybrid orbitals.



Um átomo de carbono que realiza dupla ligação também apresenta hibridização sp^2

ORBITAIS HÍBRIDOS sp^2



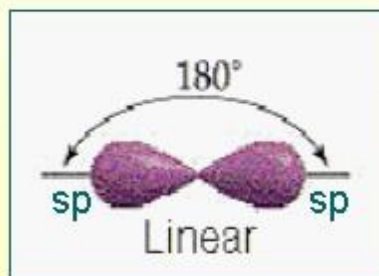
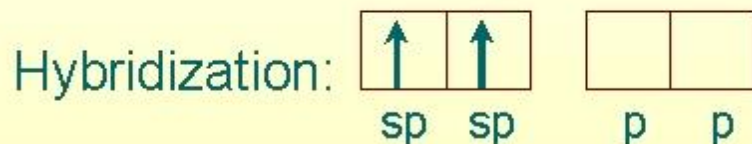
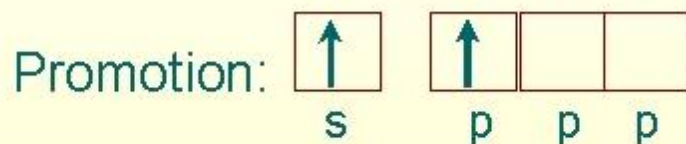
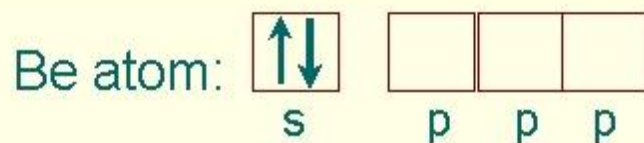
**Molécula
planar**

ORBITAIS HÍBRIDOS sp

▪ A molécula de BeCl_2 ou BeH_2

sp Hybrid Orbitals in BeF_2

Linear geometry is achieved using two sp hybrid orbitals.



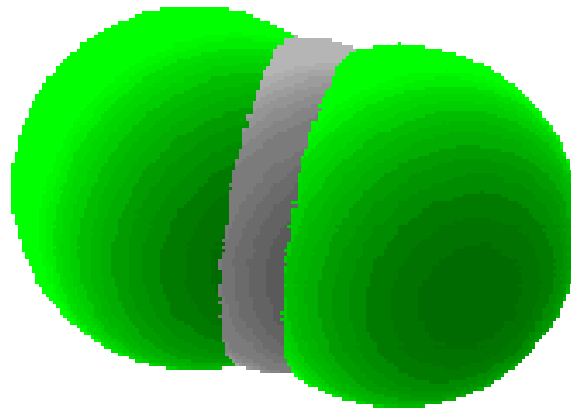
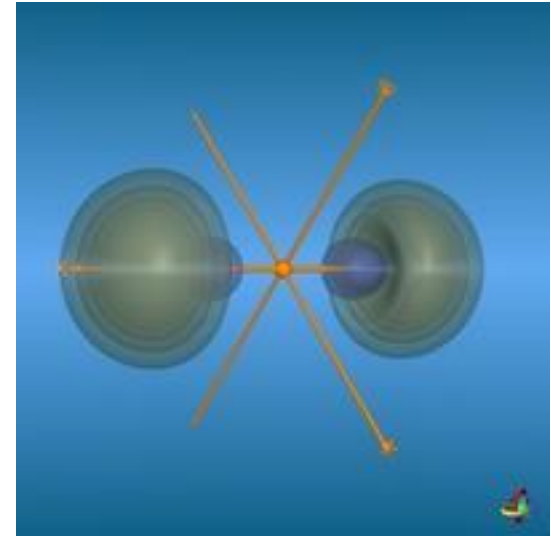
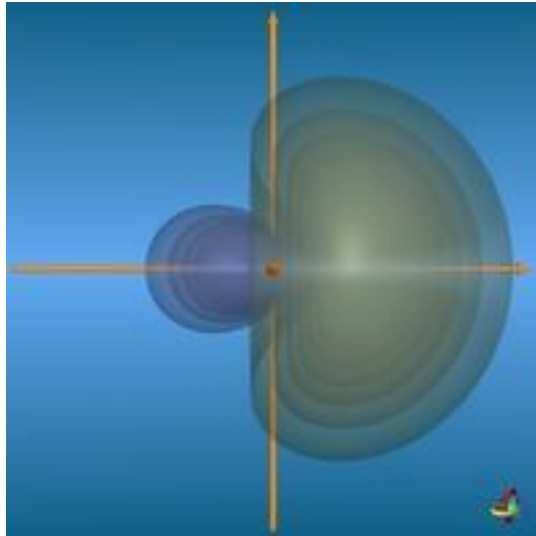
two single bonds which make two electron clouds



linear with 180° degree bond angle

Um átomo de carbono que realiza tripla ligação também apresenta hibridização sp

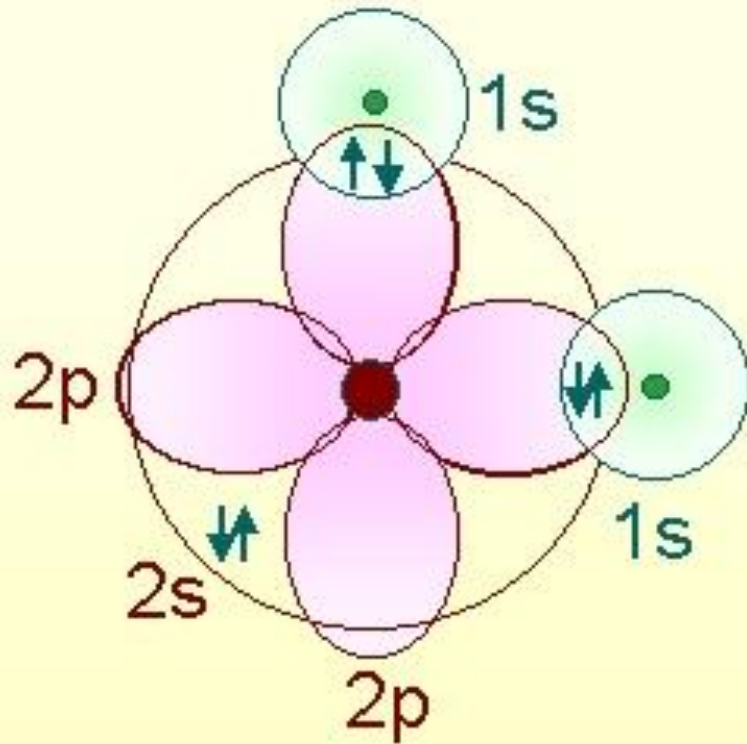
ORBITAIS HÍBRIDOS sp



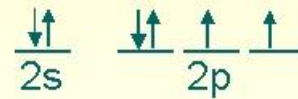
**Molécula
linear**

Hibridização de OA que não formam ligações

- Uma comparação entre as moléculas de H_2O (105°), NH_3 (107°) e CH_4 ($109,5^\circ$).



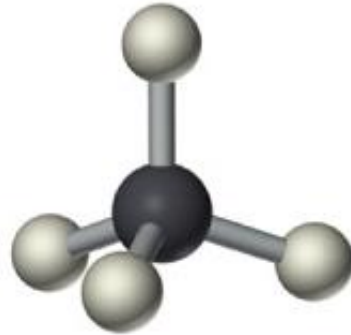
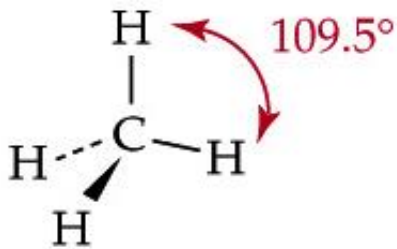
Distribuição eletrônica na última camada do átomo central de O:



A simples sobreposição dos orbitais sugere que o ângulo entre as ligações é de 90° . Porém experimentalmente verifica-se que este ângulo é de $104,45^\circ$!!!!

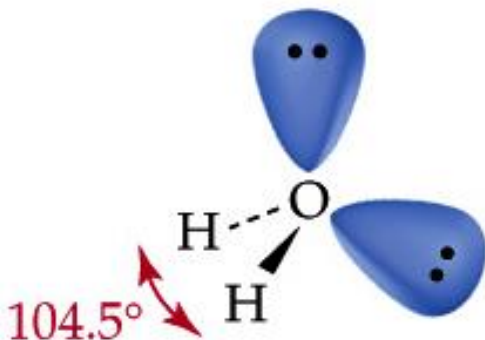
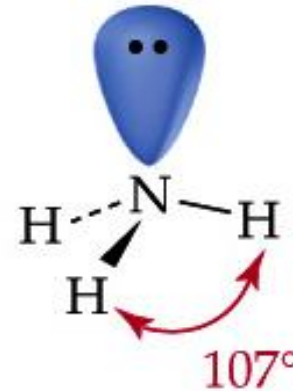
A hibridização dos OA do Oxigênio pode explicar os resultados experimentais encontrados...

HIBRIDIZAÇÃO – OA que não formam ligações



- Carbono - os quatro híbridos sp^3 formam ligações (σ)

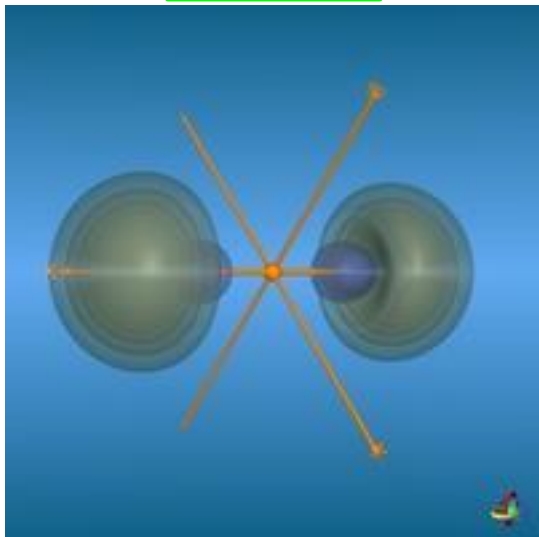
- Nitrogênio – apenas três híbridos sp^3 formam ligações (σ);
- Um orbital híbrido abriga um par de elétrons isolados (não ligante)



- Oxigênio – apenas dois híbridos sp^3 formam ligações (σ);
- Dois orbitais híbridos abrigam dois pares de elétrons isolados (não ligantes).

HIBRIDIZAÇÃO E GEOMETRIA MOLECULAR

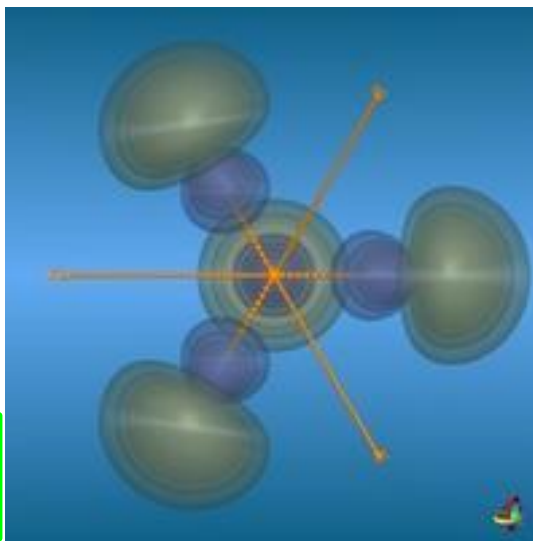
sp



Linear

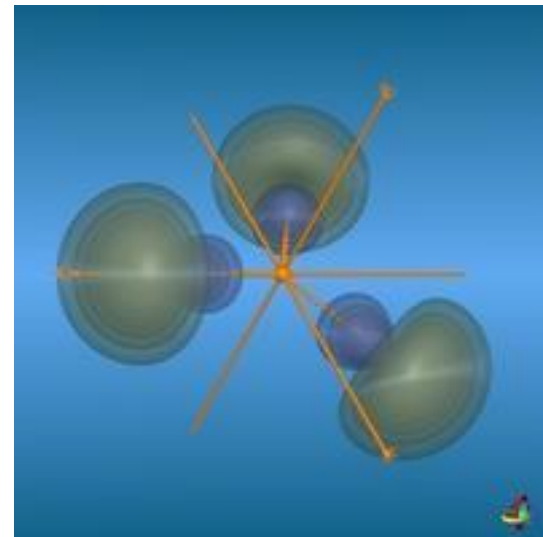
Geometrias mais complexas podem ser explicadas incluindo orbitais “d” na hibridização – NÃO IREMOS ABORDAR

sp³



Tetraédrica

sp²



Trigonal plana

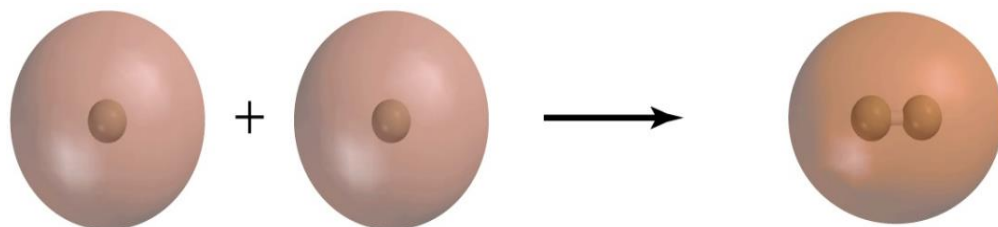
REGRAS DE HIBRIDIZAÇÃO

1. Envolve apenas os elétrons de valência;
2. Fusão de OA de um único átomo;
3. São fundidos orbitais com energias semelhantes;
4. O número de OA misturados é igual ao número de híbridos formados;
5. A distribuição dos elétrons nos híbridos é feita após os orbitais serem misturados (elétrons não são misturados);
6. Na distribuição eletrônica obedece-se os princípios de exclusão de Pauli e a regra de Hund;
7. Os híbridos diferem entre si na orientação no espaço e possuem energias semelhantes;
8. OA “s” comunicam apenas tamanho aos híbridos;
9. As propriedades direcionais dos híbridos são conferidas pelos OA que são direcionais (“p” ou “d”);
10. A hibridização a ser adotada pelo átomo dependerá da geometria da molécula da qual o mesmo participará;
11. Orbitais híbridos não formam ligações “pi”.

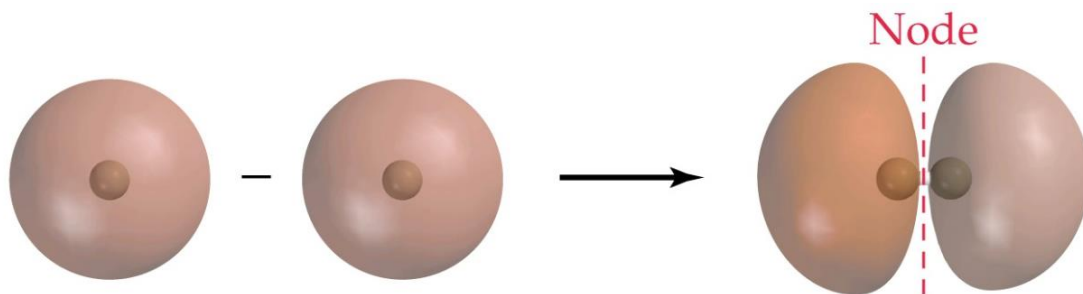
TEORIA DOS ORBITAIS MOLECULARES

▪ A combinação de dois orbitais atômicos dá origem a dois orbitais moleculares:

- Um orbital de menor energia – ligante (MAIS INTUITIVO)
- Um orbital de maior energia – antiligante.

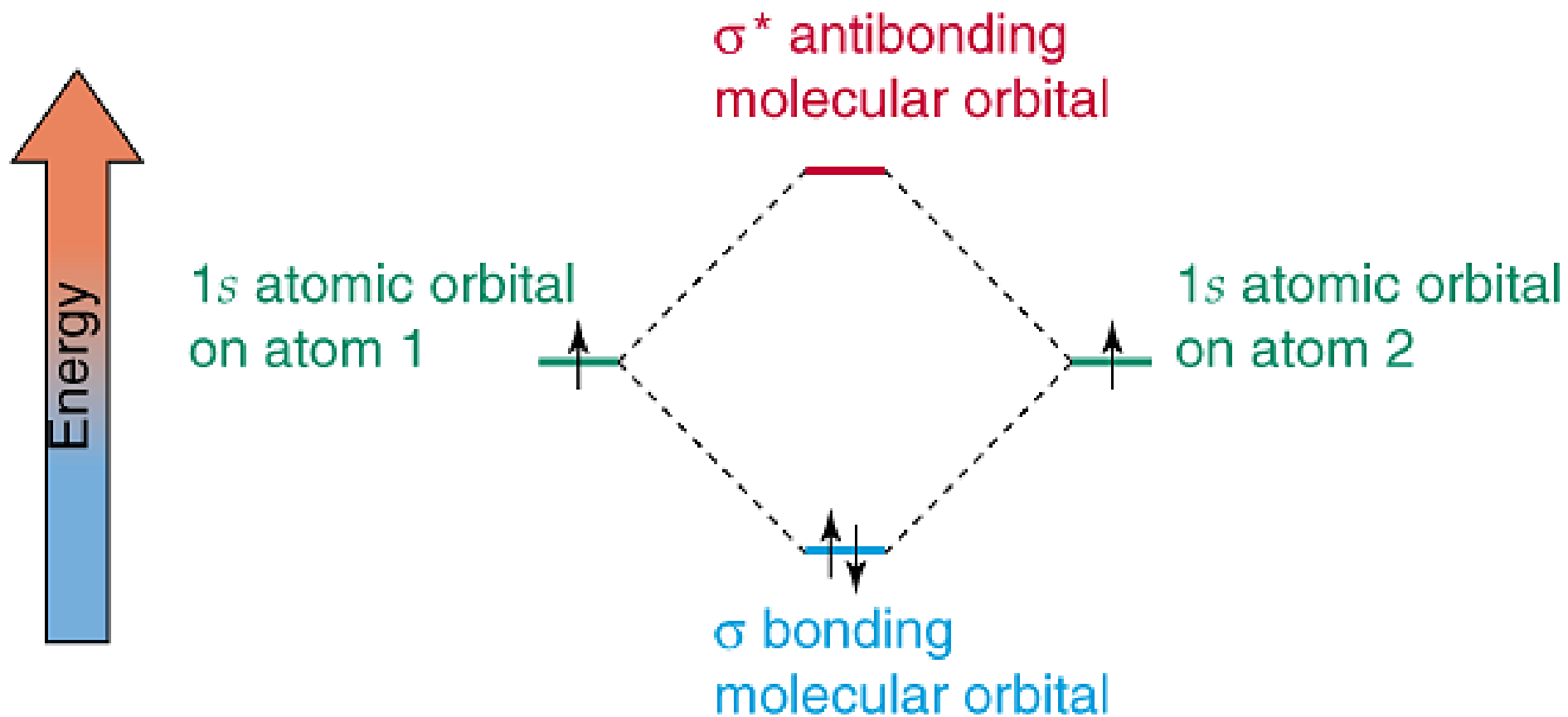


**OML – combinação aditiva
(interferência construtiva
das funções de onda)**

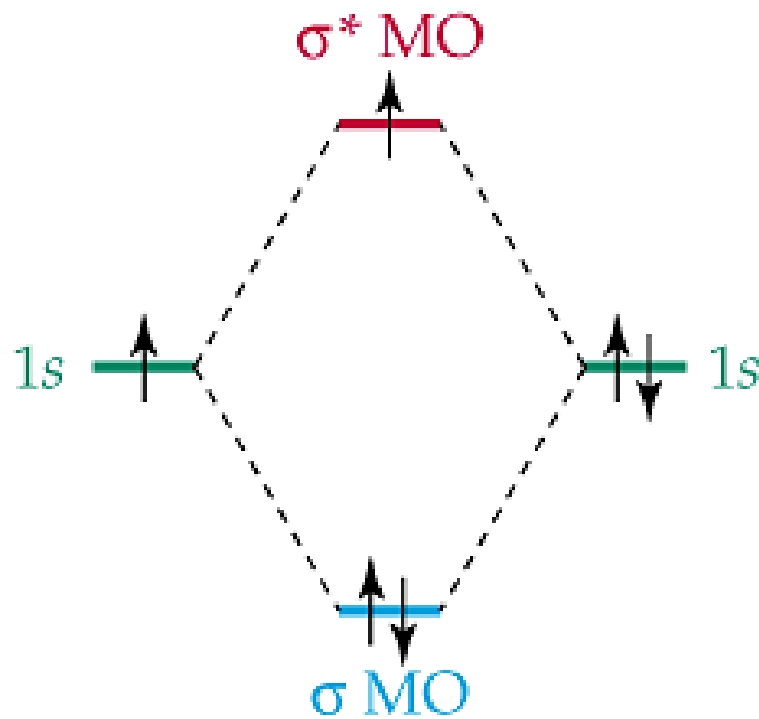


**OMAL – combinação não
aditiva (interferência
destrutiva das funções de
onda)**

OM – MOLÉCULA DE H_2

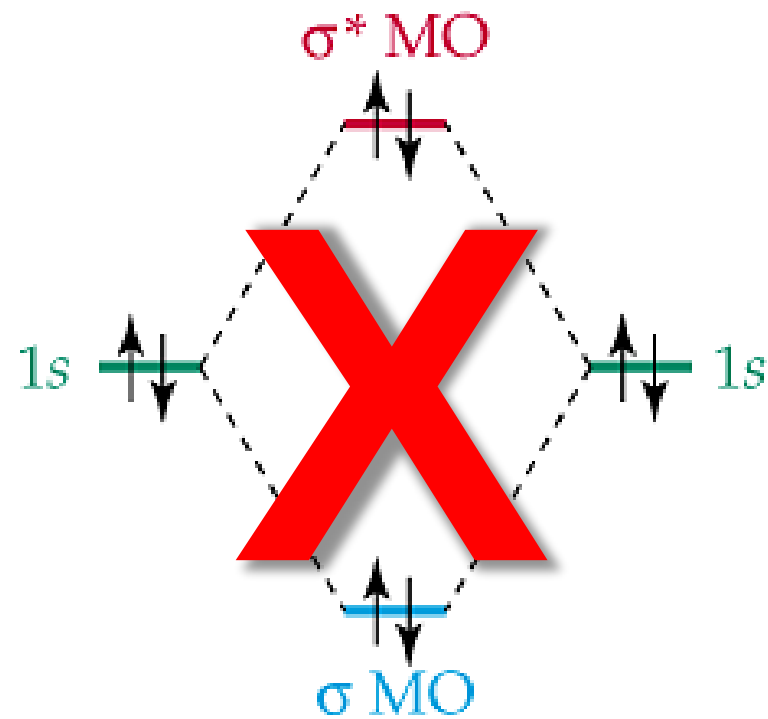


OCUPAÇÃO DOS OM



The H_2^- ion

(a)



The He_2 "molecule"

(b)

Não existe ganho energético, logo, a molécula de He_2 não existe.

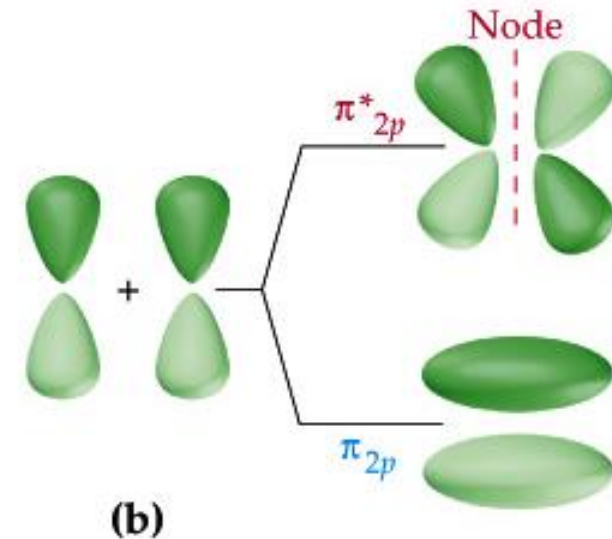
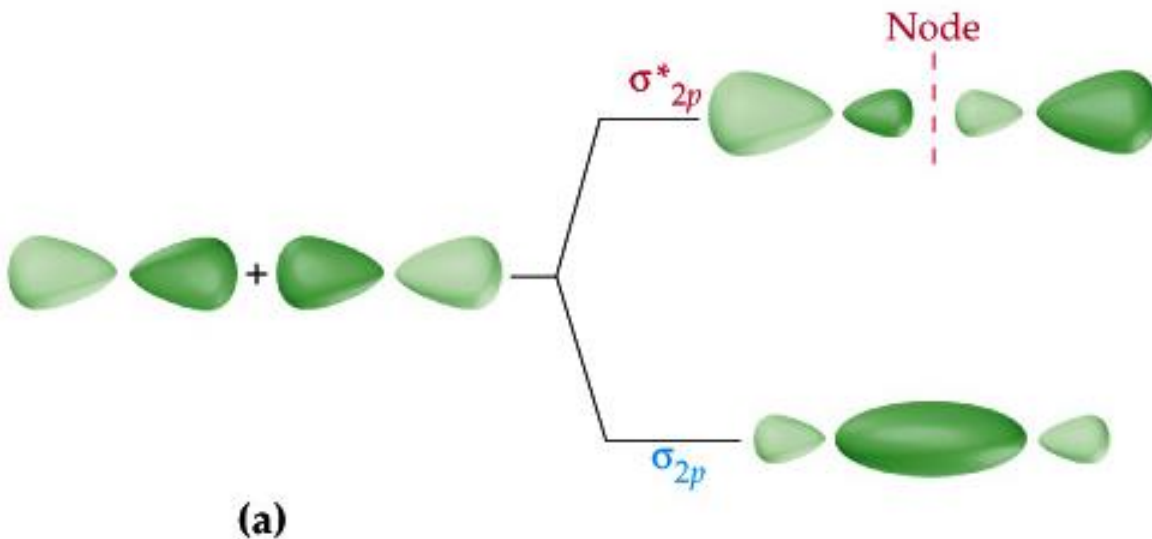
FORMAÇÃO DOS OM

- A combinação de dois OA dá origem a dois OM:
 - OML - com menor energia que os OA de origem.
 - OMAL – com maior energia que os OA de origem.
- Os elétrons ocuparão sempre os orbitais de menor energia que estiverem disponíveis.
- O número de OM formados em uma molécula será igual ao número de OA que se combinaram para formar ligações (não importa se “pi” ou “sigma”).

Generalizando podemos dizer que a combinação de “N” OA dá origem a “N” OM: $N/2$ ligantes e $N/2$ antiligantes

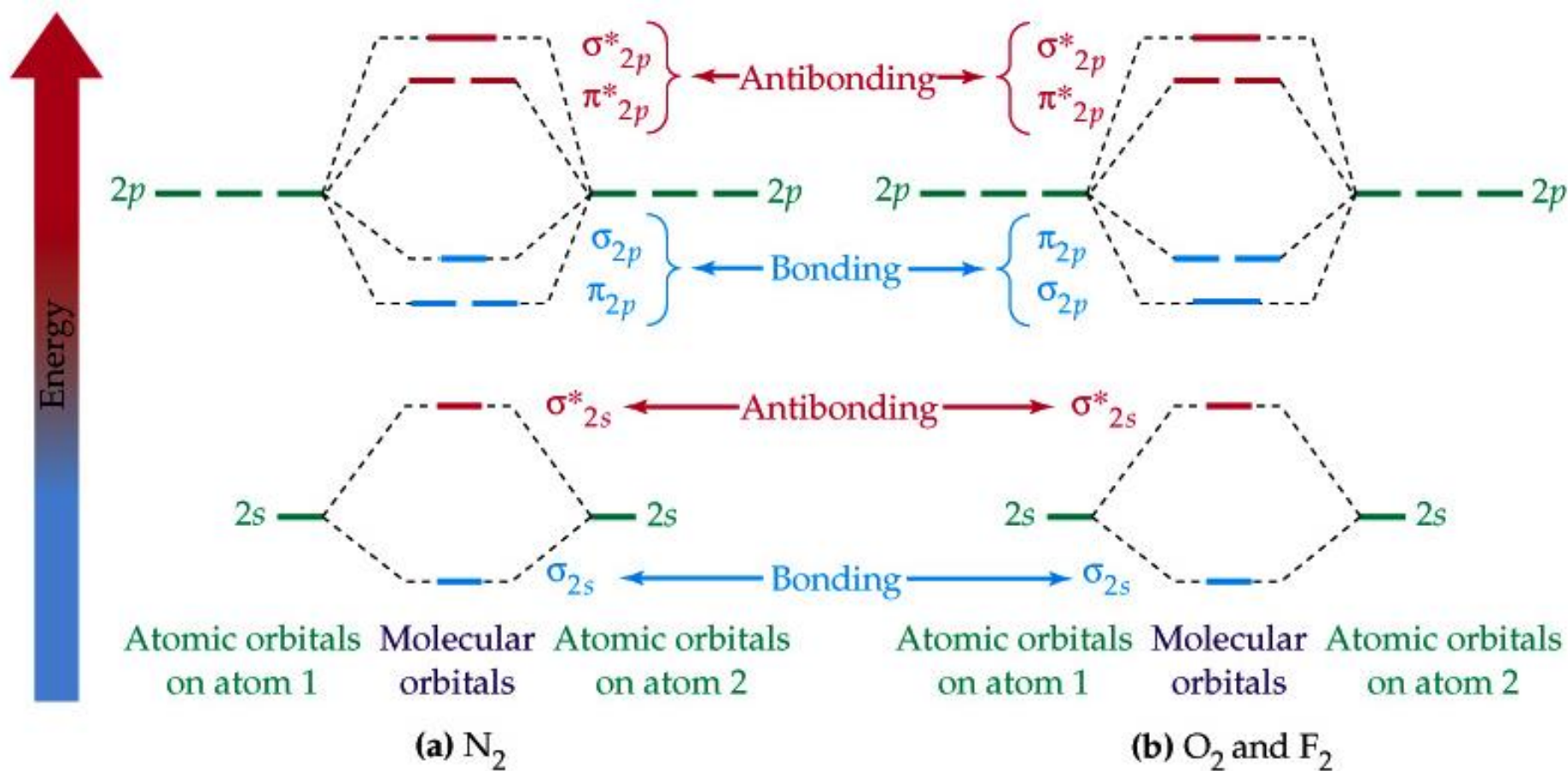
TEORIA DOS ORBITAIS MOLECULARES

- Orbitais moleculares p – ligantes e antiligantes.



TEORIA DOS ORBITAIS MOLECULARES

Orbitais moleculares para os elementos do 2º período

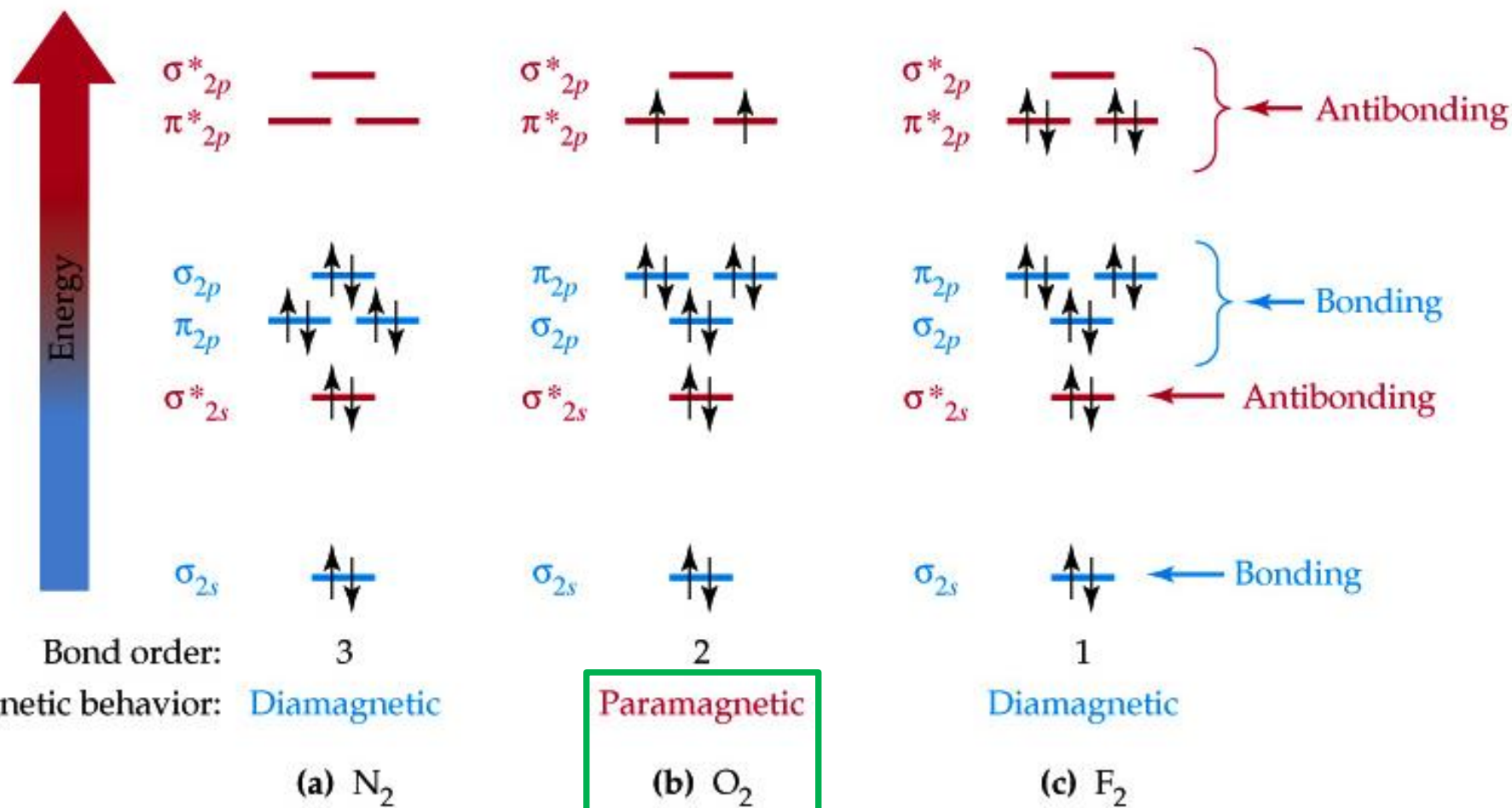


Posição σ_{2p} diferentes nos dois diagramas!



TEORIA DOS ORBITAIS MOLECULARES

Orbitais moleculares para os elementos do 2º período

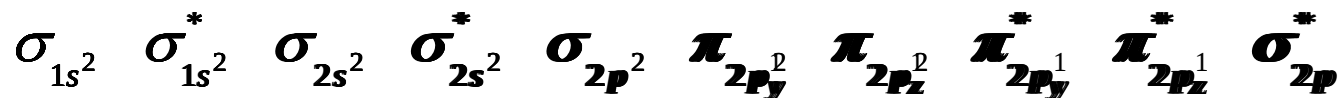


A teoria dos OMs pode prever propriedades magnéticas

TEORIA DOS ORBITAIS MOLECULARES

1. Conte o número de OA de valência dos átomos envolvidos na ligação.
2. Crie o diagrama de energia dos OM ($N(\text{OM}) = N(\text{OA})$).
3. Os elétrons são acomodados inicialmente nos OM de menor energia.
4. Obedeça ao princípio de exclusão de Pauli (dois elétrons por OM).
5. Se mais de um OM tiver a mesma energia, os elétrons irão ocupa-los 1 a 1 adotando spins paralelos (regra de Hund).

Distribuição eletrônica segundo a teoria dos OMs – O_2 (16 e⁻)



Ordem de ligação

Fornece o número de pares de elétrons compartilhados entre os átomos.

$$\text{OL (BO)} = \frac{1}{2} (\text{elétrons ligantes} - \text{elétrons antiligantes})$$

ORDEM DE LIGAÇÃO

- Medida da força de ligação e da estabilidade molecular.
- Se o n° de elétrons nos OML $>$ n° de elétrons nos OMAL, a molécula ou íon pode ser predita como estável.

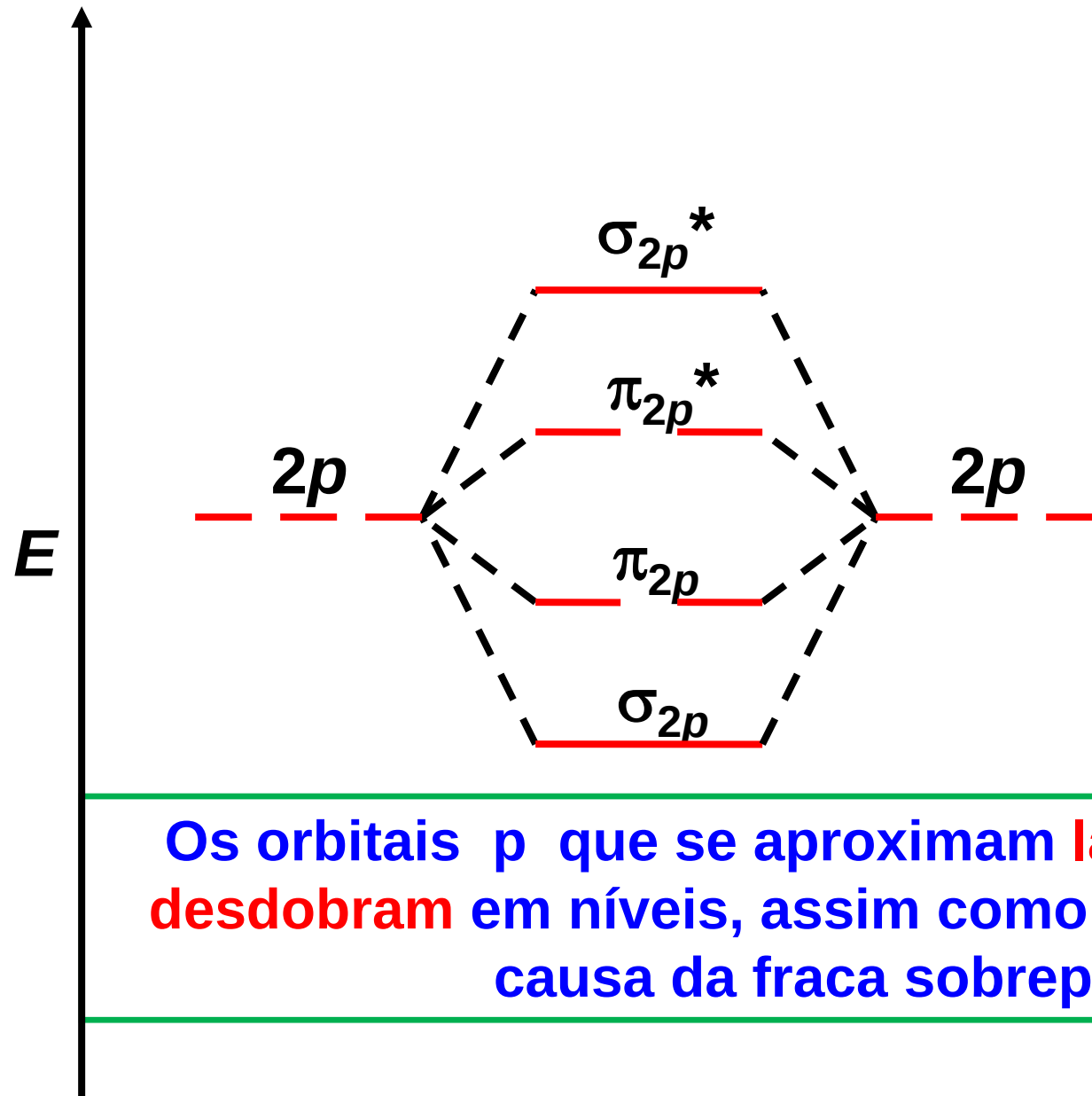
Uma ordem de ligação elevada indica alta energia de ligação e comprimento de ligação curto.

Considere: H_2^+ , H_2 , He_2^+ , He_2

Diatômicos do 1º período – moléculas e íons

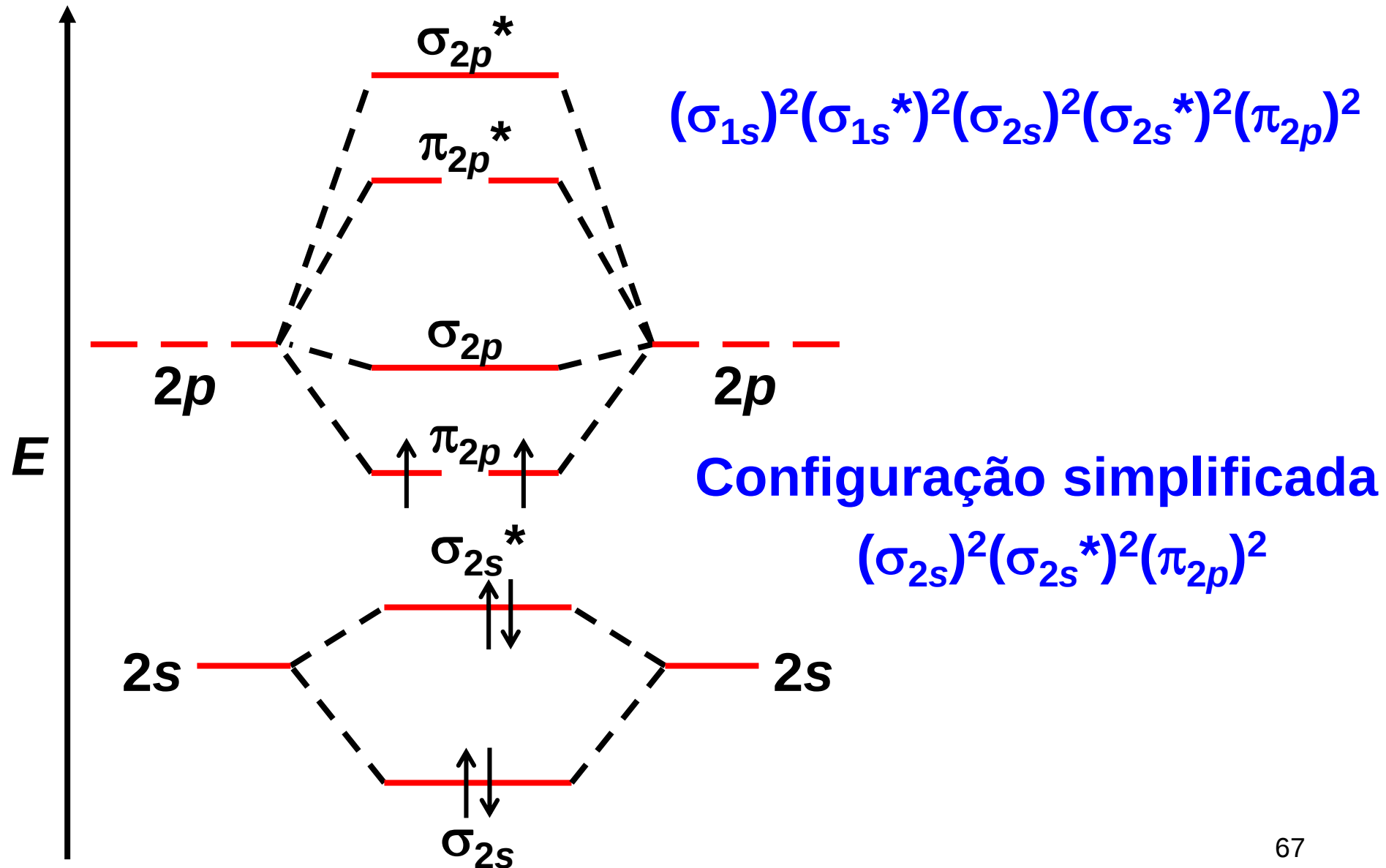
	H_2	H_2^+	He_2^+	He_2
$E \uparrow$ σ_{1s}^* σ_{1s}				
Magnetismo	Dia-	Para-	Para-	—
Ordem de ligação	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0
Energia de ligação (kJ/mol)	436	225	251	—
Comprimento ligação (pm)	74	106	108	—

OM FORMADOS A PARTIR DE ORBITAIS “p”

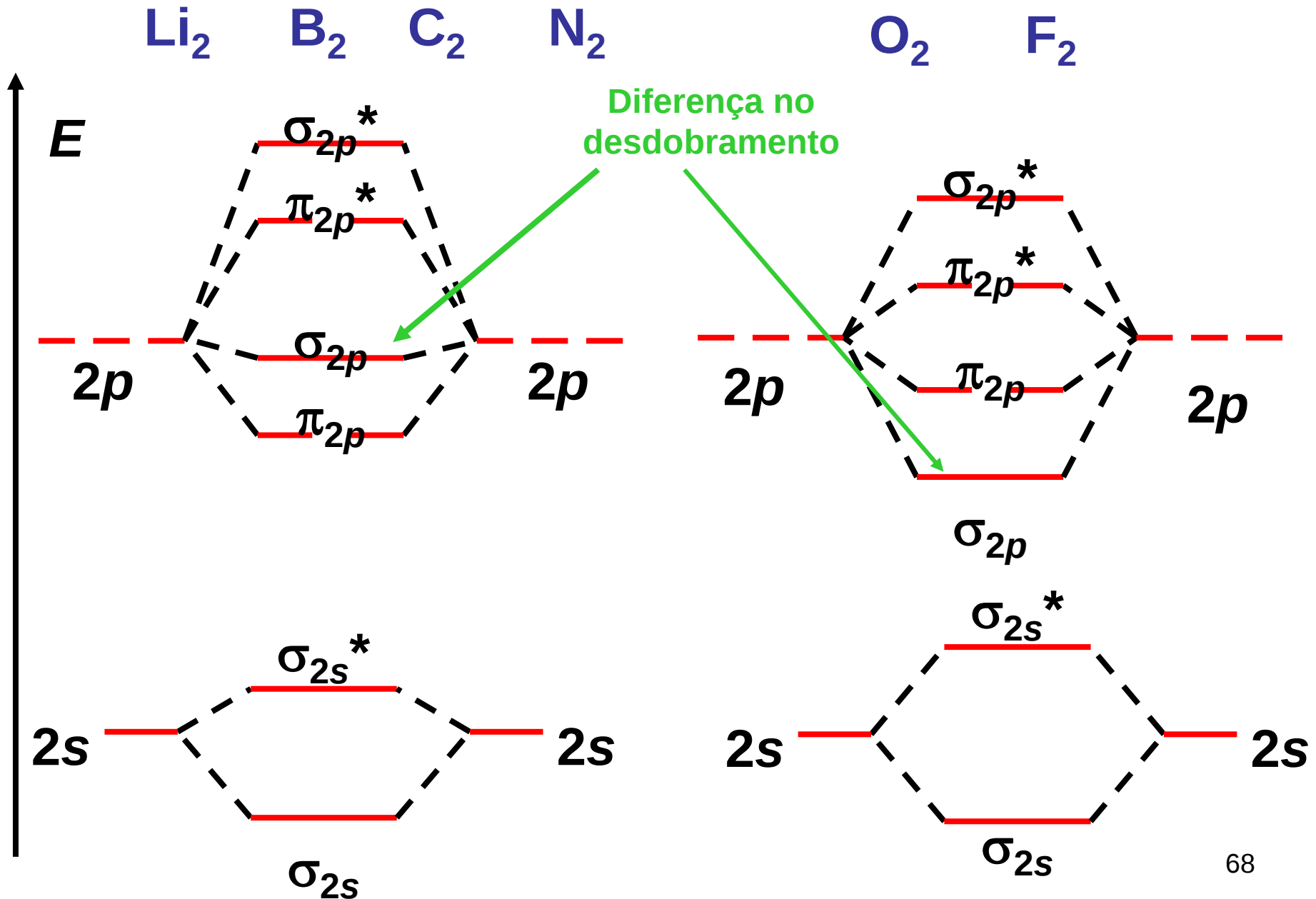


Os orbitais p que se aproximam lateralmente não se desdobram em níveis, assim como os orbitais “s”, por causa da fraca sobreposição

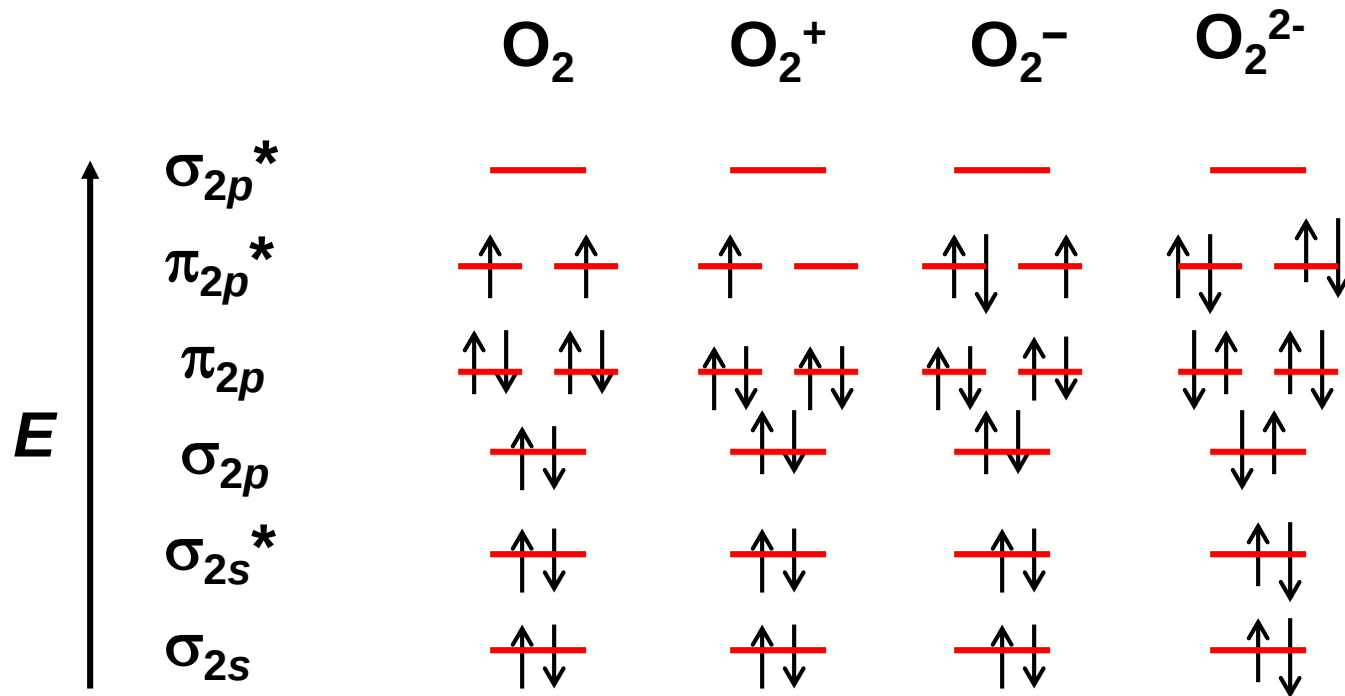
Configuração eletrônica para B₂: (B = [He] 2s²2p¹)



MOLÉCULAS DIATÔMICAS DO SEGUNDO PERÍODO



Determine a ordem de ligação de cada uma das seguintes espécies:



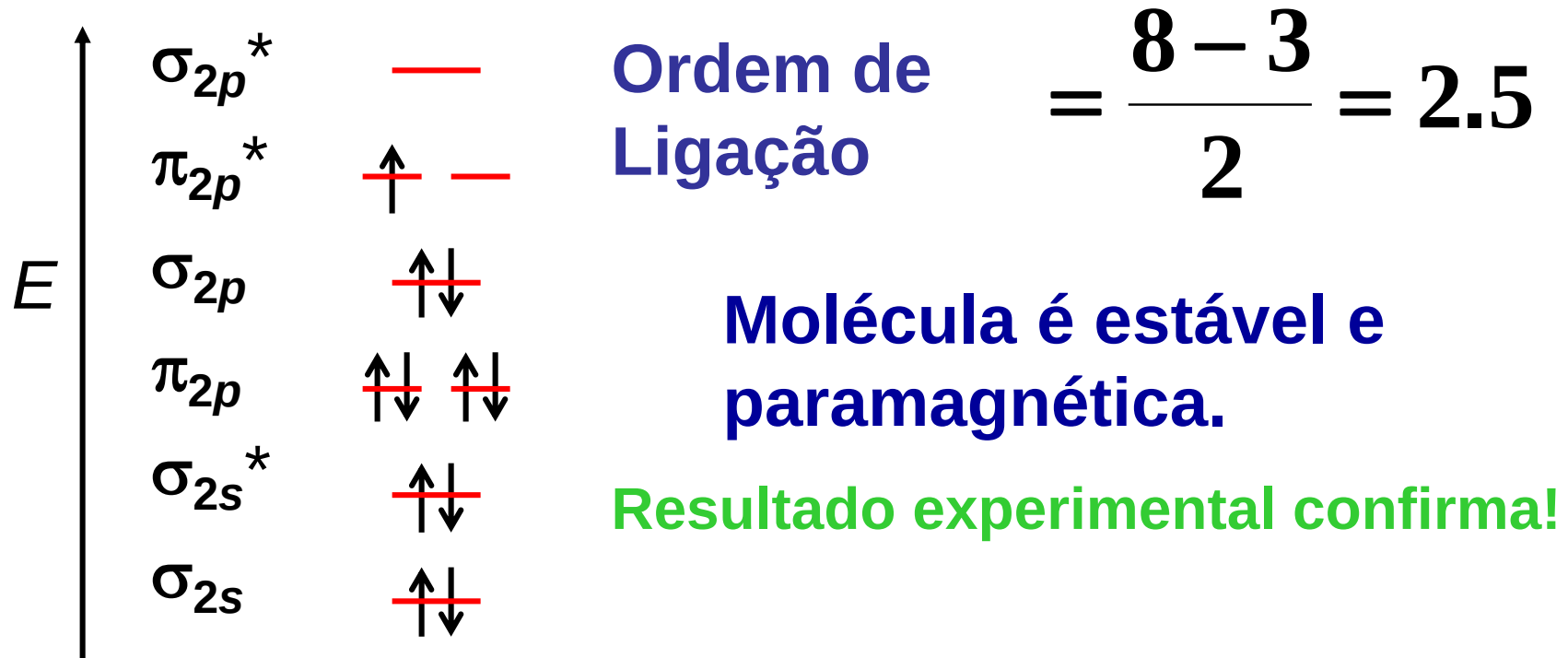
12 e- O_2 : O. L. = $(8 - 4)/2 = 2$

11 e- O_2^+ : O. L. = $(8 - 3)/2 = 2.5$

13 e- O_2^- : O. L. = $(8 - 5)/2 = 1.5$

14 e- O_2^{2-} : O. L. = $(8 - 6)/2 = 1$

Óxido nítrico (NO) 11 e-



NO⁺ e CN⁻ ??