

Cap. 3 – Moléculas diatômicas

Ligação química



Figura 3.1 Os tipos de ligação podem ser imaginados como um espectro, com a ligação covalente em um dos extremos e a ligação iônica no outro.

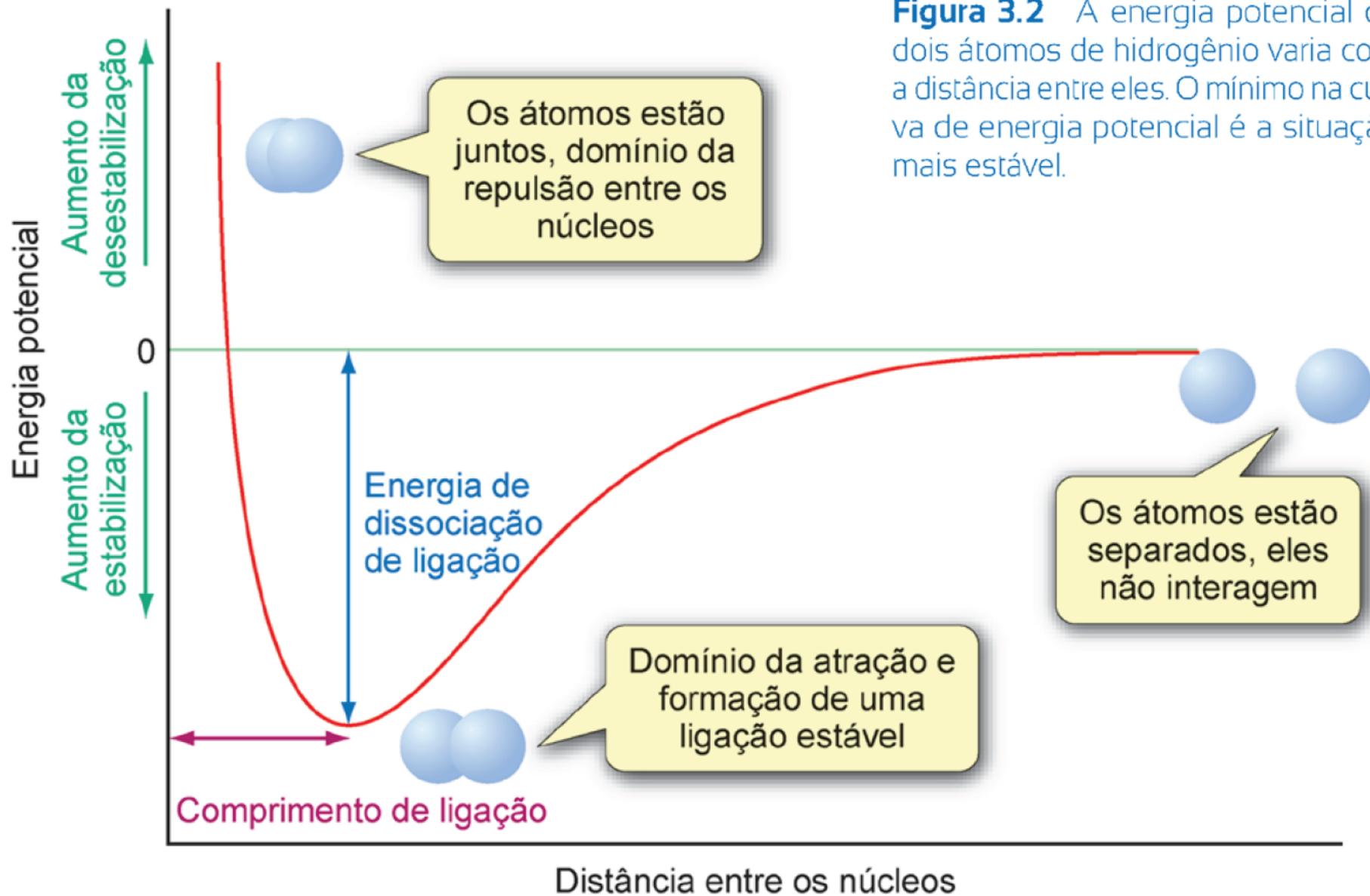


Figura 3.2 A energia potencial de dois átomos de hidrogênio varia com a distância entre eles. O mínimo na curva de energia potencial é a situação mais estável.

Eletronegatividade (χ)

- É o poder de um átomo em uma molécula em atrair o elétron para si.
- Eletronegatividade de Pauling (χ^p)
 - Pauling percebe que moléculas diatômicas heteronucleares (XY) tem sempre entalpia de dissociação maior que a média das homonucleares (X_2 e Y_2);
 - Ele conclui que essa diferença é uma medida do caráter iônico dessa ligação XY, e chama de eletronegatividade.
 - Escala de Pauling: $\chi^p = 4$ para o Flúor;

Eletronegatividade de Pauling, χ^p

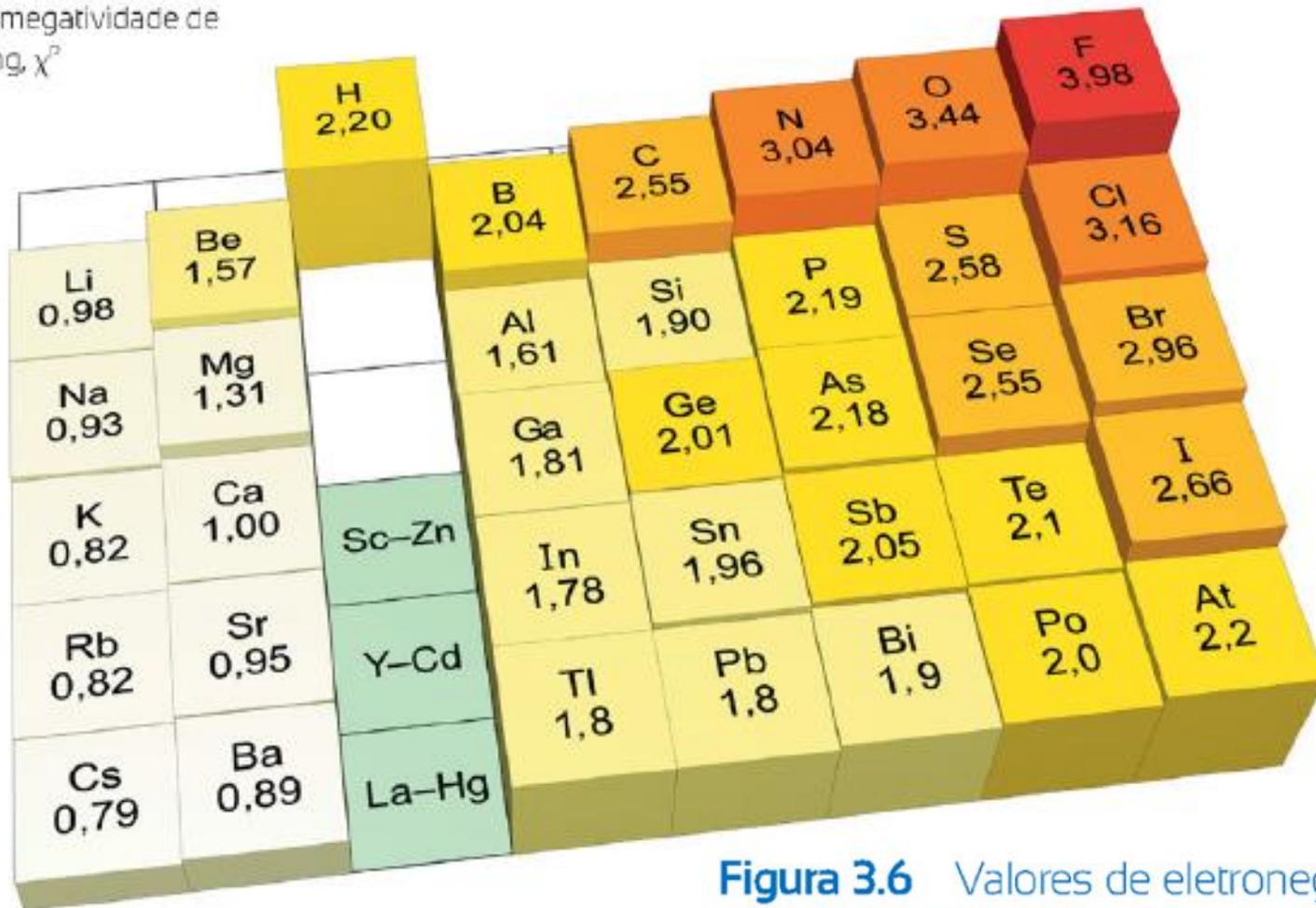


Figura 3.6 Valores de eletronegatividade de Pauling (χ^p) para os elementos dos blocos *s* e *p*. Embora Pauling tenha originalmente utilizado um valor de 4 para o flúor, o valor atualmente usado é ligeiramente menor para tornar as eletronegatividades mais autoconsistentes.

Ligação Química

- Modelo de Lewis
- Teoria da Ligação de Valência (TLV)
- Teoria do Orbital Molecular (TOM)

Modelo de Lewis

1916

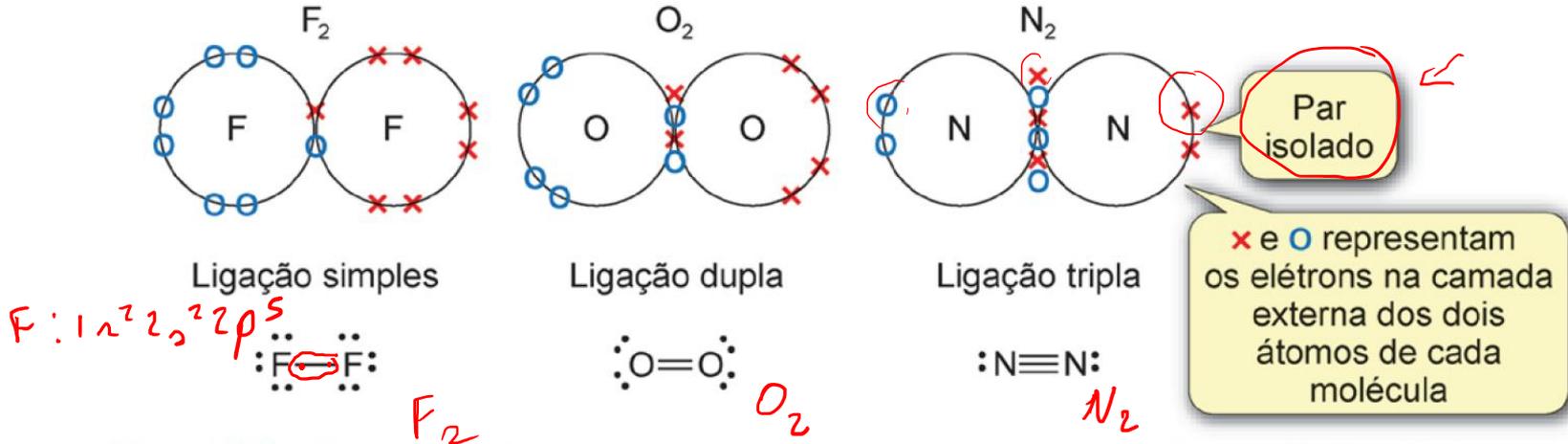


Figura 3.3 Diagramas de pontos e cruzes representando as ligações no F_2 , O_2 e N_2 , juntamente com representações simplificadas. O compartilhamento de elétrons leva cada átomo a atingir a configuração de um gás nobre.

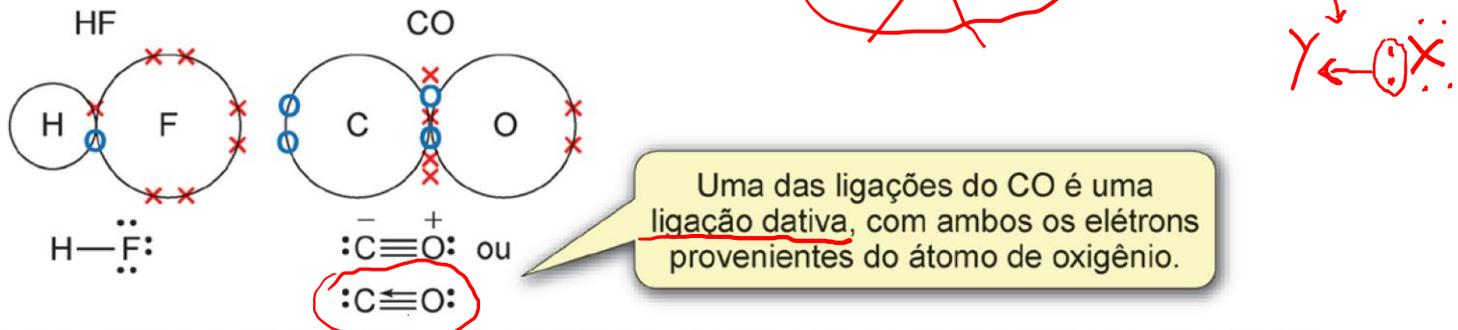


Figura 3.4 Diagramas de ponto e cruz mostrando a ligação no HF e CO, juntamente com representações simplificadas.

Limitações: paramagnetismo do O_2



Figura 3.5 O oxigênio líquido é vertido entre os polos de um eletroímã potente. O oxigênio líquido é atraído para o ímã e flutua no ar entre os polos do ímã à medida que evapora.

Lewis

- Regra do octeto
- Pares de elétrons
- Ordem de ligação

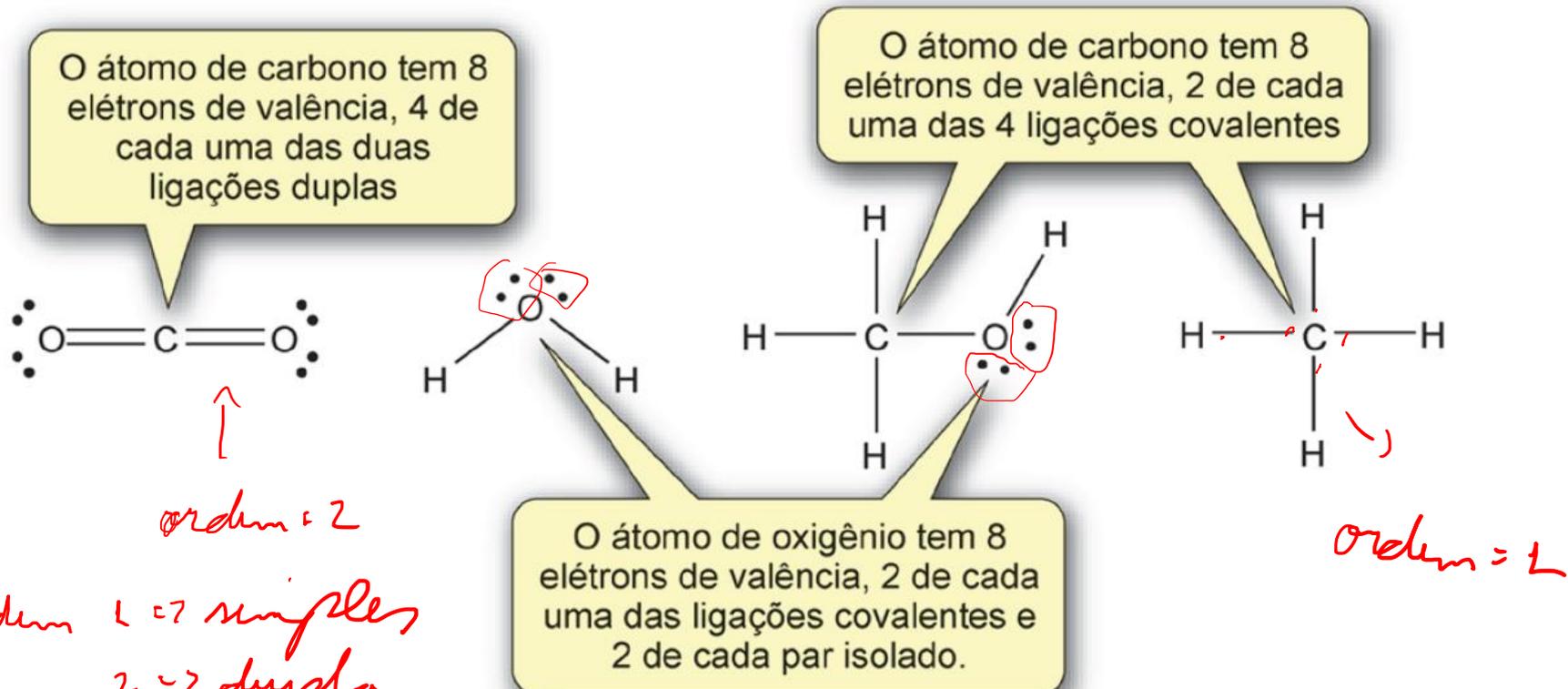
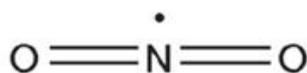
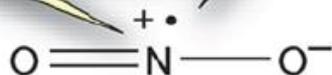


Figura 4.2 Estruturas de Lewis mostrando as ligações covalentes e os pares de elétrons isolados no CO_2 , H_2O , CH_3OH e CH_4 . Cada átomo diferente do hidrogênio tem um octeto de elétrons de valência completo.

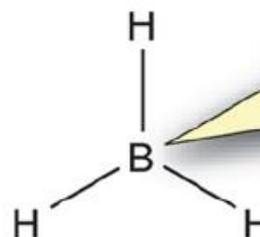


A presença de um elétron desemparelhado significa que o NO_2 é um radical

O átomo de nitrogênio contém apenas 7 elétrons de valência



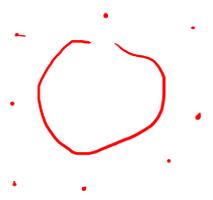
Escrito desta maneira, o átomo de nitrogênio tem 9 elétrons de valência. Isso não é possível



O átomo de boro contém apenas 6 elétrons de valência

Figura 4.3 Estruturas de Lewis para os compostos deficientes em elétrons NO_2 e BH_3 .

N regular o octeto



O átomo de xenônio tem 14 elétrons de valência

O átomo de fósforo tem 10 elétrons de valência

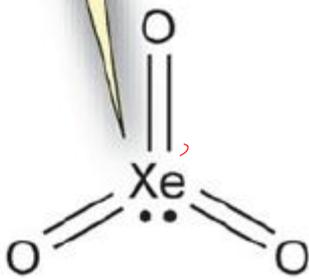
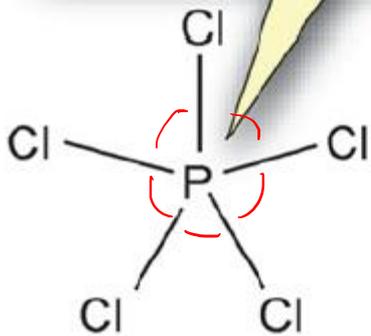
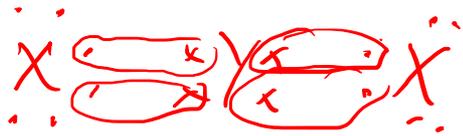


Figura 4.4 Estruturas de Lewis para os compostos PCl_5 e XeO_3 . Ambas as moléculas contêm átomos centrais hipervalentes.

→ não seguem o octeto

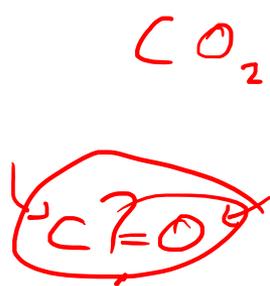
Geometria molecular

- Teoria da Repulsão dos Pares de Elétrons da Camada de Valência (RPCEV) ou *Valence shell electron pair repulsion* (VSEPR);
- Sidwick & Powell (1940) – Baseada no modelo de Lewis
- Princípios
 - Os átomos em moléculas são mantidos unidos por pares de elétrons conhecidos como **pares ligantes**;
 - Alguns átomos dentro de uma molécula podem ter pares de elétrons não envolvidos na ligação: **pares isolados**.
 - Como os pares de elétrons são carregados negativamente, eles se repelem. Em cada átomo, os pares de elétrons adotam a posição mais distante possível do outro.

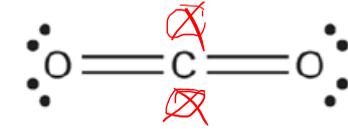
Geometria molecular

- Teoria da Repulsão dos Pares de Elétron da Camada de Valência (RPCEV) ou *Valence shell electron pair repulsion (VSEPR)*;
- Sidwick & Powell (1940) – Baseada no modelo de Lewis
- Princípios
 - Os átomos em moléculas são mantidos unidos por pares de elétrons conhecidos como pares ligantes;
 - Alguns átomos dentro de uma molécula podem ter pares de elétrons não envolvidos na ligação: pares isolados.

O primeiro passo é a identificação do átomo central, o que pode ser feito com o auxílio das cargas formais.



As setas mostram que ambos os elétrons da ligação covalente vêm do mesmo átomo



Número de elétrons na camada de valência de um átomo livre

6 4 6 4 6 6

- Número de ligações com o átomo

-2 -4 -2 -2 -4 -2

- Número de elétrons não compartilhados

-4 -0 -4 -4 -0 -4

Cargas formais

$\boxed{0}$ $\boxed{0}$ $\boxed{0}$ $\boxed{-2}$ $\boxed{+2}$ $\boxed{0}$

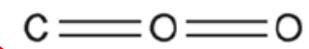
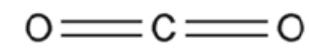
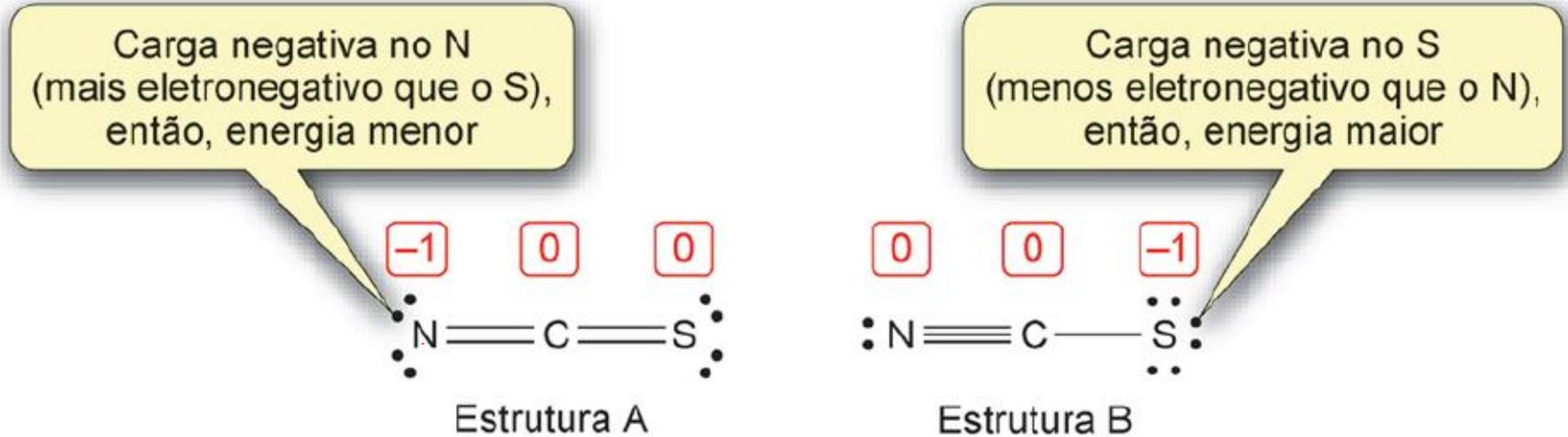


Figura 4.5 Cargas formais para os átomos em duas estruturas possíveis para o dióxido de carbono.

Ligação é 100% covalente

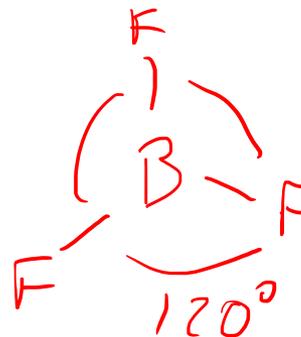
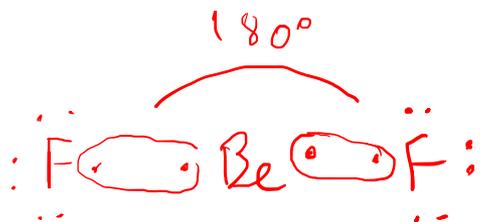
minimiza as cargas formais

CSN



Ressonância

Figura 4.6 Duas estruturas possíveis para o ânion tiocianato. A Estrutura A é mais importante, pois a carga negativa se encontra localizada no átomo mais eletronegativo.



Número de pares de elétrons em torno do átomo central

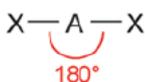
2

Linear

Forma



Ângulos de ligação

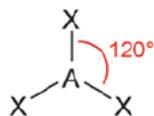
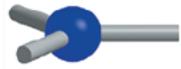


Exemplo



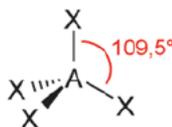
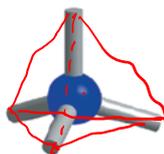
3

Trigonal plana



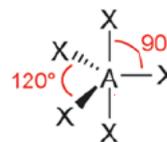
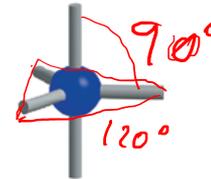
4

Tetraédrica



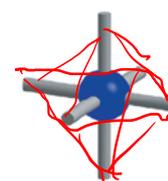
5

Bipiramidal trigonal



6

Octaédrica



7

Bipiramidal pentagonal

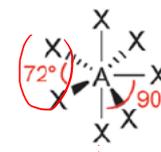
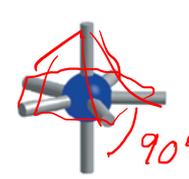


Figura 4.7 As geometrias adotadas pelas moléculas de fórmula geral AX_n ($n = 2-7$) em que todos os pares de elétrons são pares ligantes. O uso de Cunhas inteiras e tracejadas para mostrar as ligações que entram e saem na página é descrito na Seção 9.2.

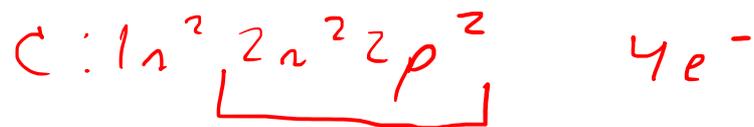
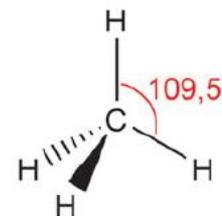
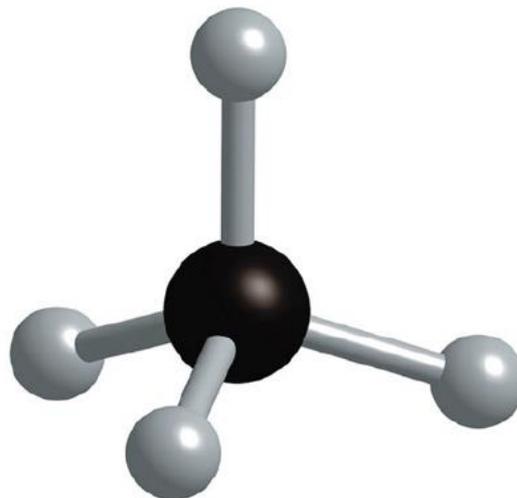
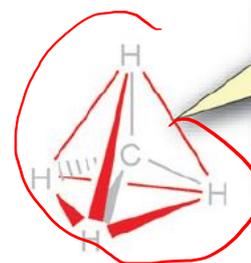


Figura 4.8 A molécula do metano é tetraédrica. Os quatro átomos de hidrogênio ficam posicionados nos vértices de um tetraedro regular, com o átomo de carbono no centro.

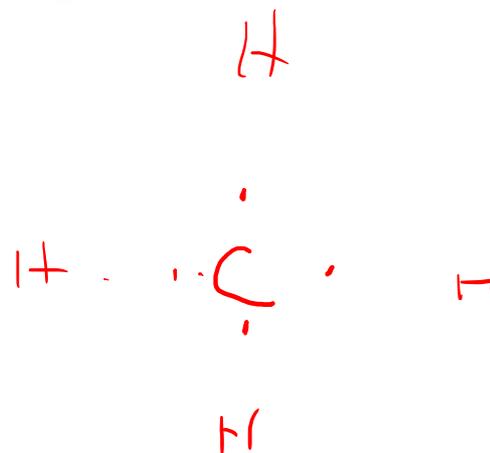


O ângulo de ligação H-C-H é 109,5°.



As linhas vermelhas mostram a forma de um tetraedro. As linhas em cinza mostram as ligações covalentes.

Tetraedro



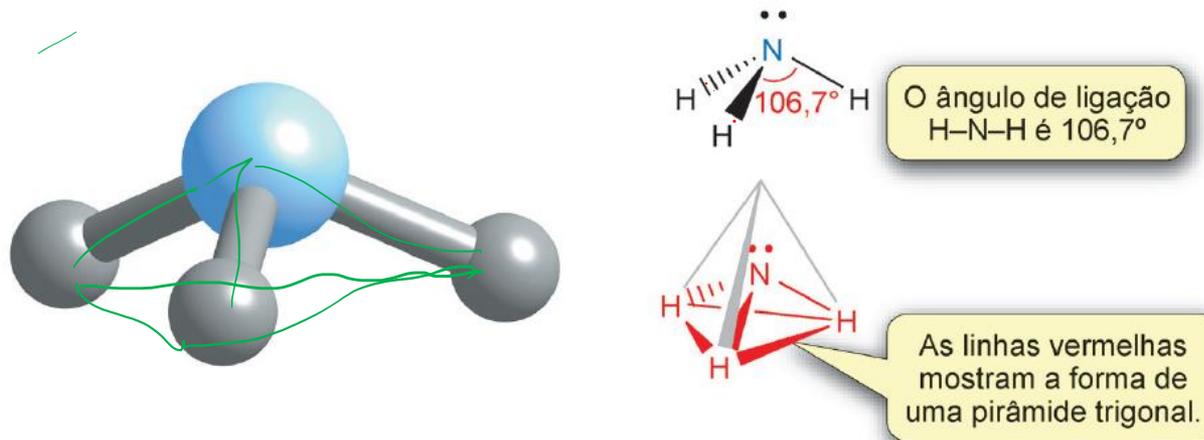
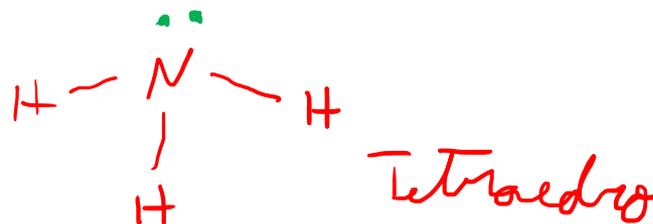


Figura 4.9 A amônia adota uma estrutura piramidal trigonal.



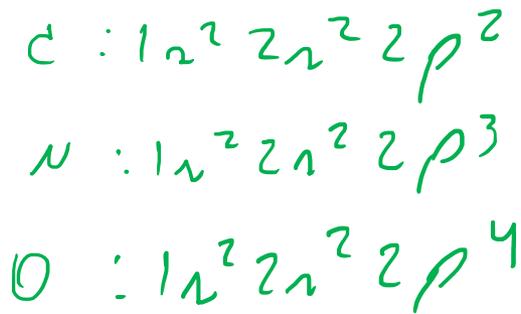
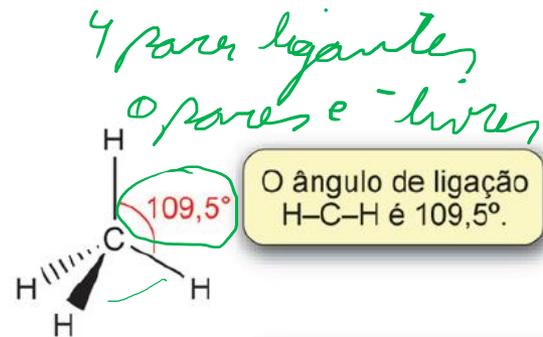
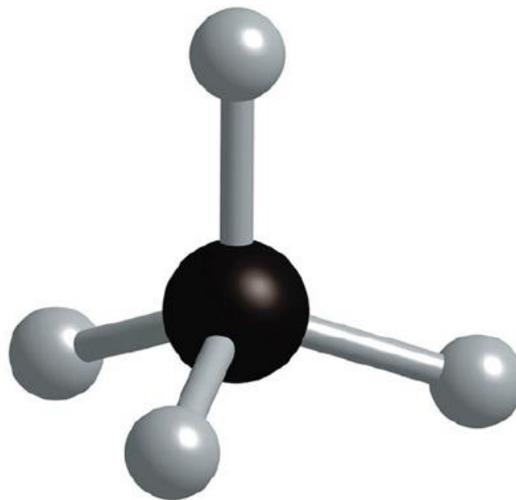
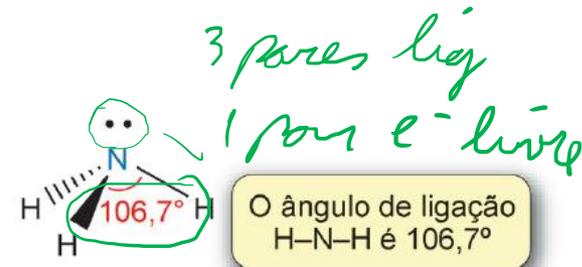
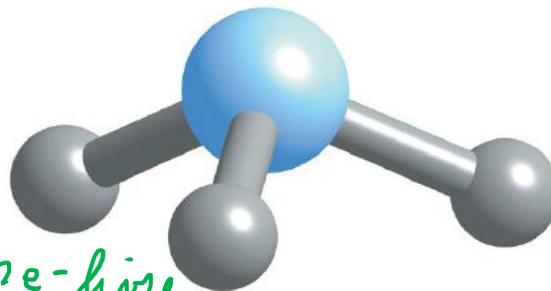


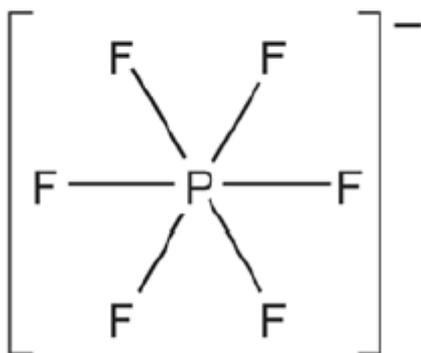
Figura 4.8 A molécula do metano é tetraédrica. Os quatro átomos de hidrogênio ficam posicionados nos vértices de um tetraedro regular, com o átomo de carbono no centro.



2 pares lig | 2 pares e⁻ livres

Figura 4.9 A amônia adota uma estrutura piramidal trigonal.

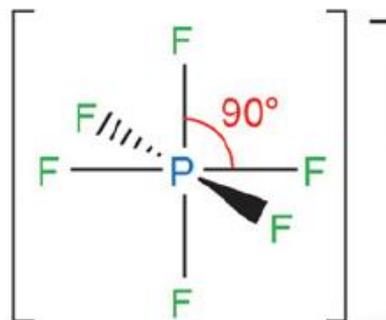
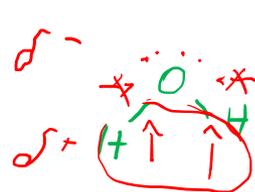
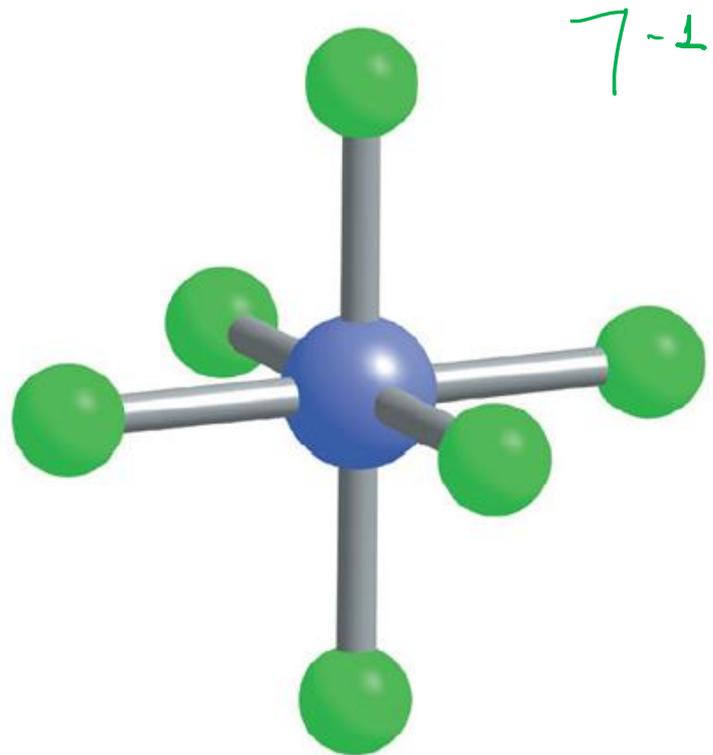




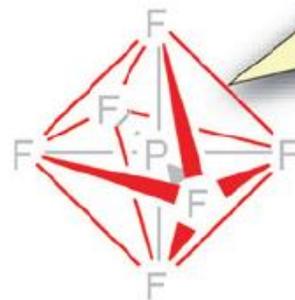
Estrutura de Lewis PF_6^-

Número de elétrons na camada de valência de um átomo de P livre	5
- Número de ligações com o átomo de P	-6
- Número de elétrons não compartilhados	-0
Carga formal no P	-1

Figura 4.10 Cálculo da carga formal no átomo de P no PF_6^- .



O ângulo da ligação F-P-F é 90°



As linhas vermelhas mostram a forma de um octaedro. As linhas em cinza mostram as ligações covalentes

Figura 4.11 O íon PF_6^- tem forma octaédrica. Cada um dos átomos de flúor assenta-se em um dos seis vértices de um octaedro regular com o átomo de fósforo no centro.

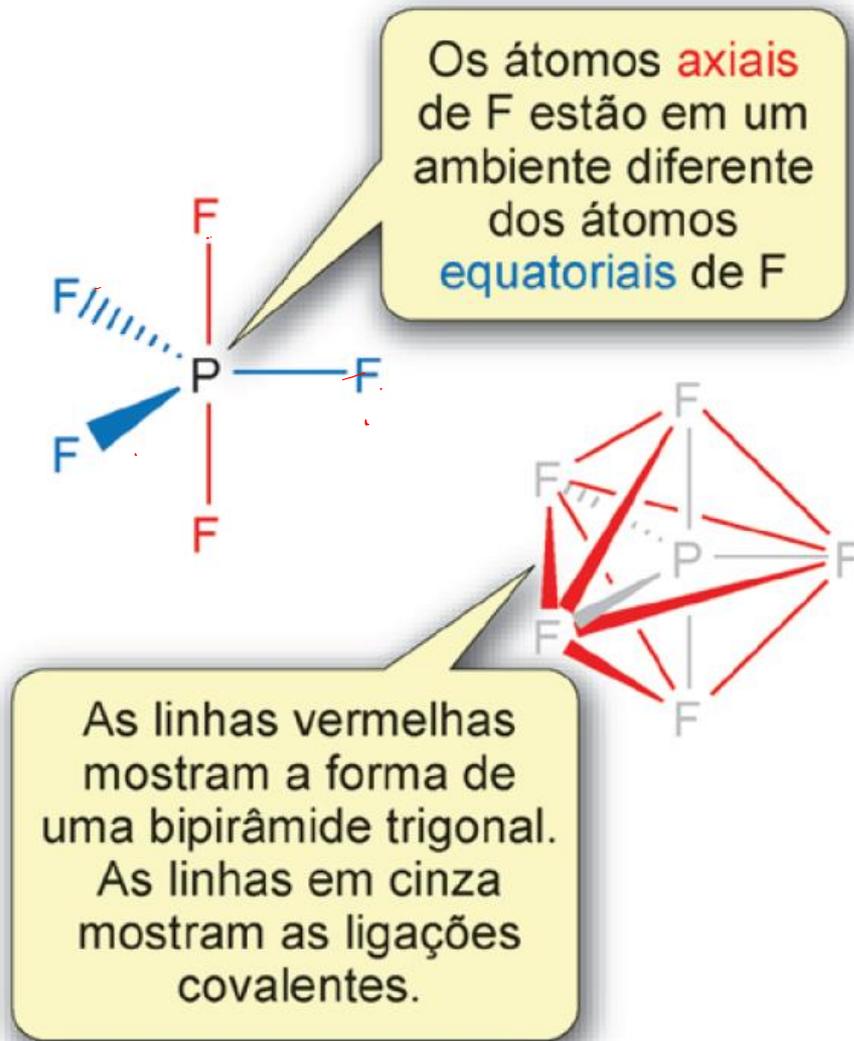
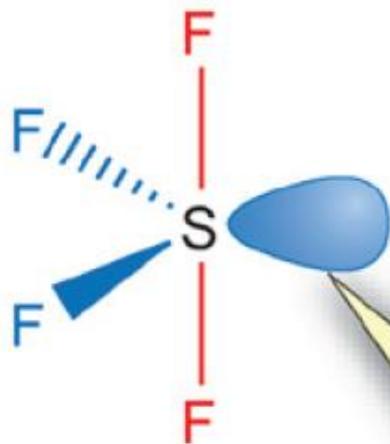


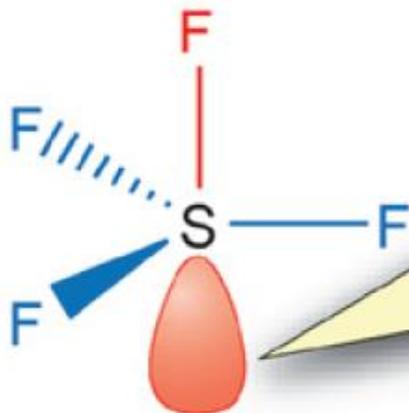
Figura 4.12 Em uma bipirâmide trigonal, os átomos axiais e equatoriais não são os mesmos.

Estrutura A



O par isolado está em uma posição equatorial

Estrutura B



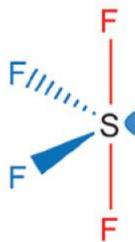
O par isolado está em uma posição axial

Figura 4.13 Geometrias possíveis para o SF_4 nas quais existem 4 pares ligantes e 1 par isolado em torno do átomo de enxofre.

$\text{SF}_4 \Rightarrow 4 \text{ lig}$
 1 isolado

Figura 4.13 Geometrias possíveis para o SF_4 nas quais existem 4 pares ligantes e 1 par isolado em torno do átomo de enxofre.

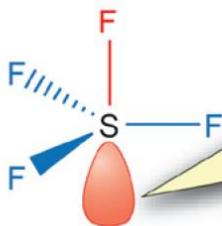
Estrutura A



2 viz 90°
2 viz 120°

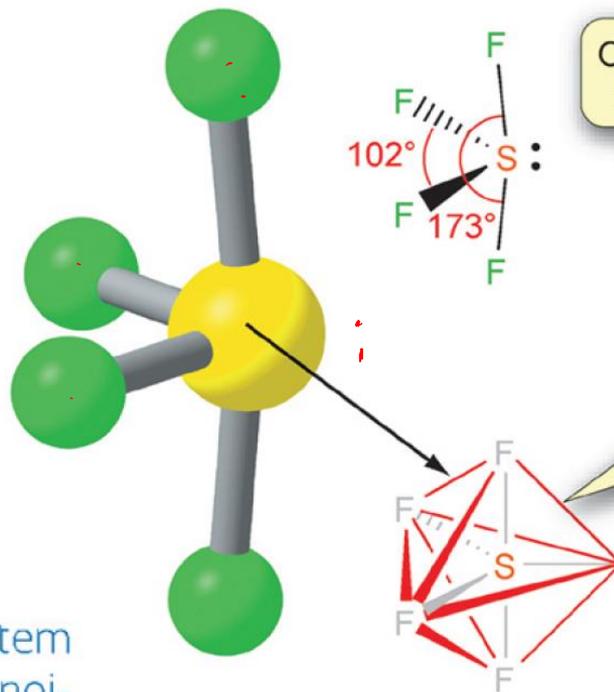
O par isolado está em uma posição equatorial

Estrutura B



O par isolado está em uma posição axial

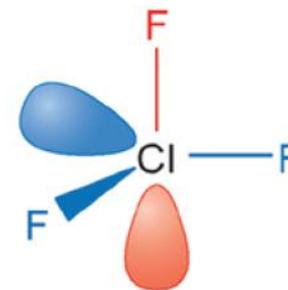
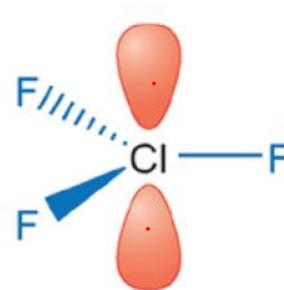
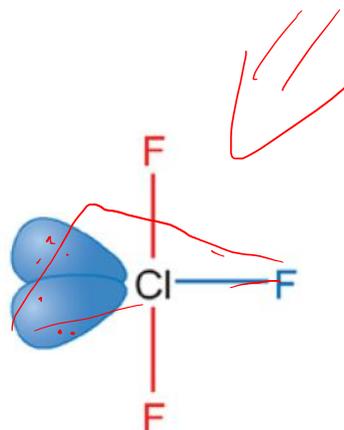
3 vizinhos a 90°



O ângulo F-S-F envolvendo os átomos axiais de F é de 173°

As linhas vermelhas mostram a forma de uma bipirâmide trigonal. As linhas em cinza mostram os pares de elétrons.

Figura 4.14 O SF_4 tem uma geometria disfenoidal em que um dos vértices equatoriais de uma bipirâmide trigonal é ocupado por um par isolado.



Forma da molécula:

repulsões de 90°

repulsões de 120°

repulsões de 180°

Forma de T

2 pl-pl, 4 pl-pi

2 pl-pi, 1 pi-pi

1 pl-pl

Trigonal plana

6 pl-pi

3 pl-pl

1 pi-pi

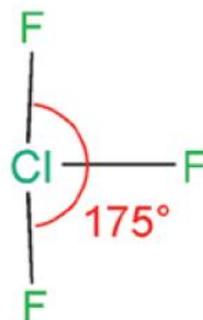
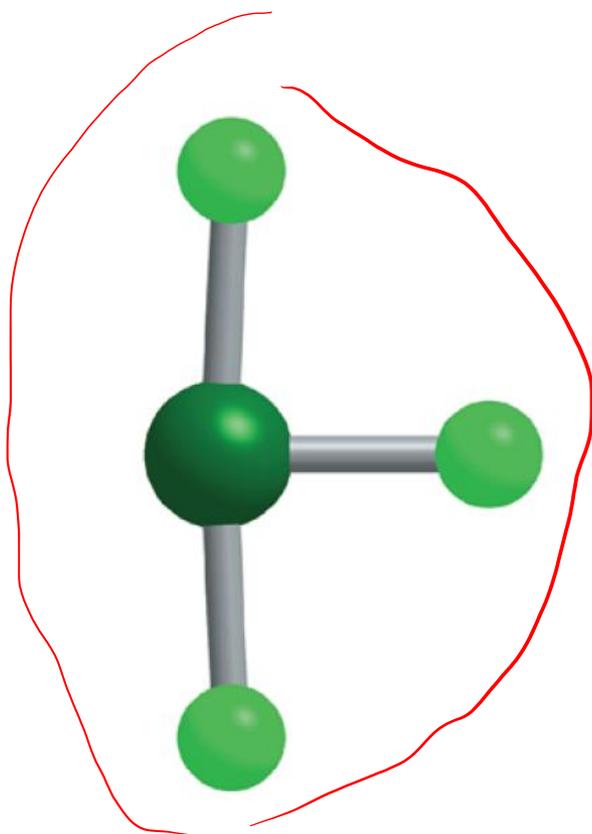
Piramidal

2 pl-pl, 3 pl-pi, 1 pi-pi

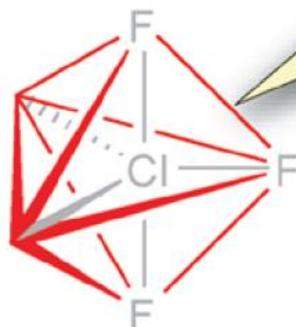
1 pl-pl, 2 pl-pi

1 pl-pi

Figura 4.15 As geometrias possíveis para o ClF_3 . Em cada geometria, duas das cinco posições de uma bipirâmide trigonal seriam ocupadas pelos pares isolados. pl = par ligante; pi = par isolado.



O ângulo F–Cl–F envolvendo os átomos axiais de F é de 175°



As linhas vermelhas mostram a forma de uma bipirâmide trigonal. As linhas em cinza mostram os pares de elétrons

Figura 4.16 A geometria em forma de T adotada pelo ClF_3 .

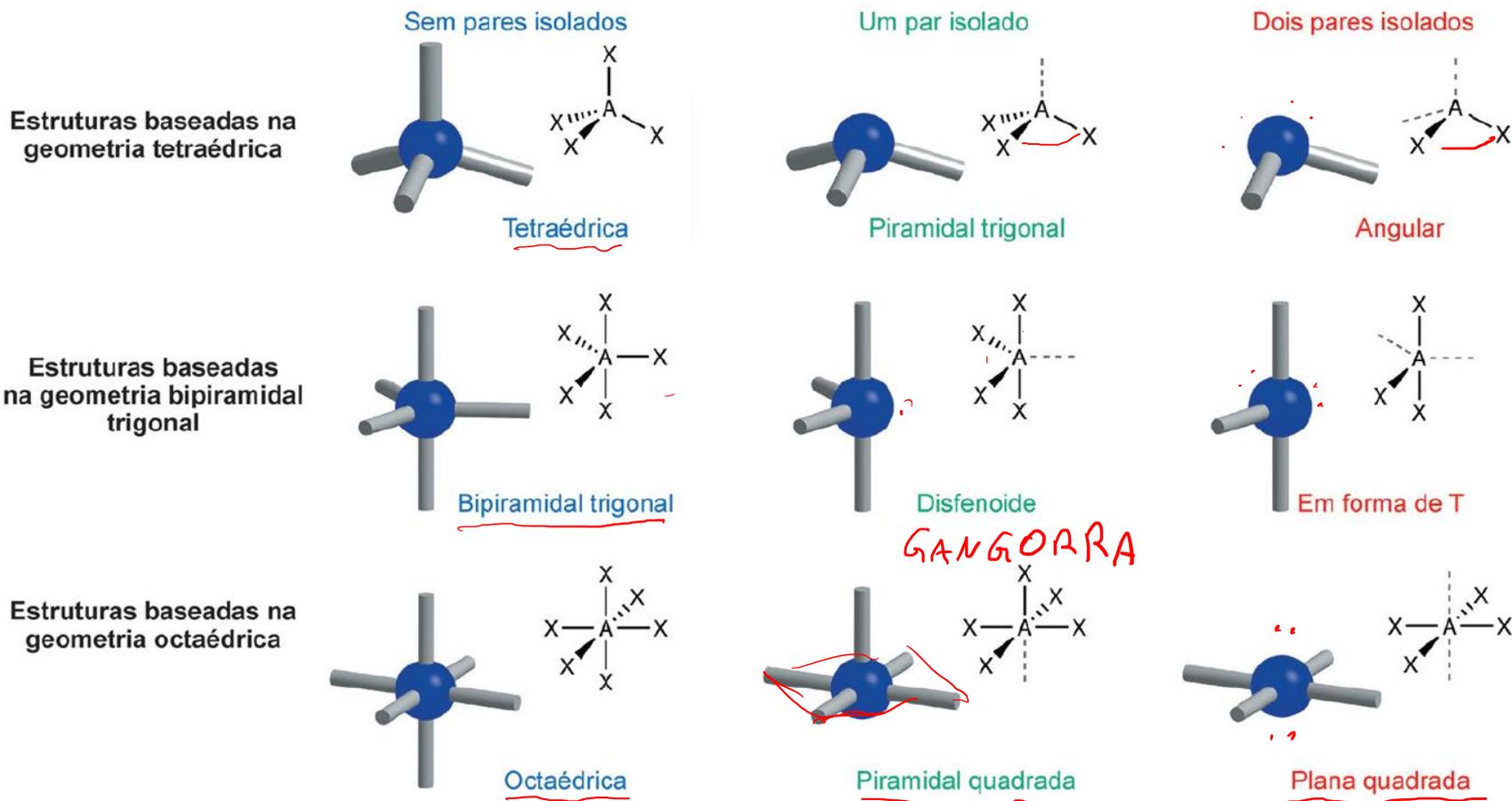
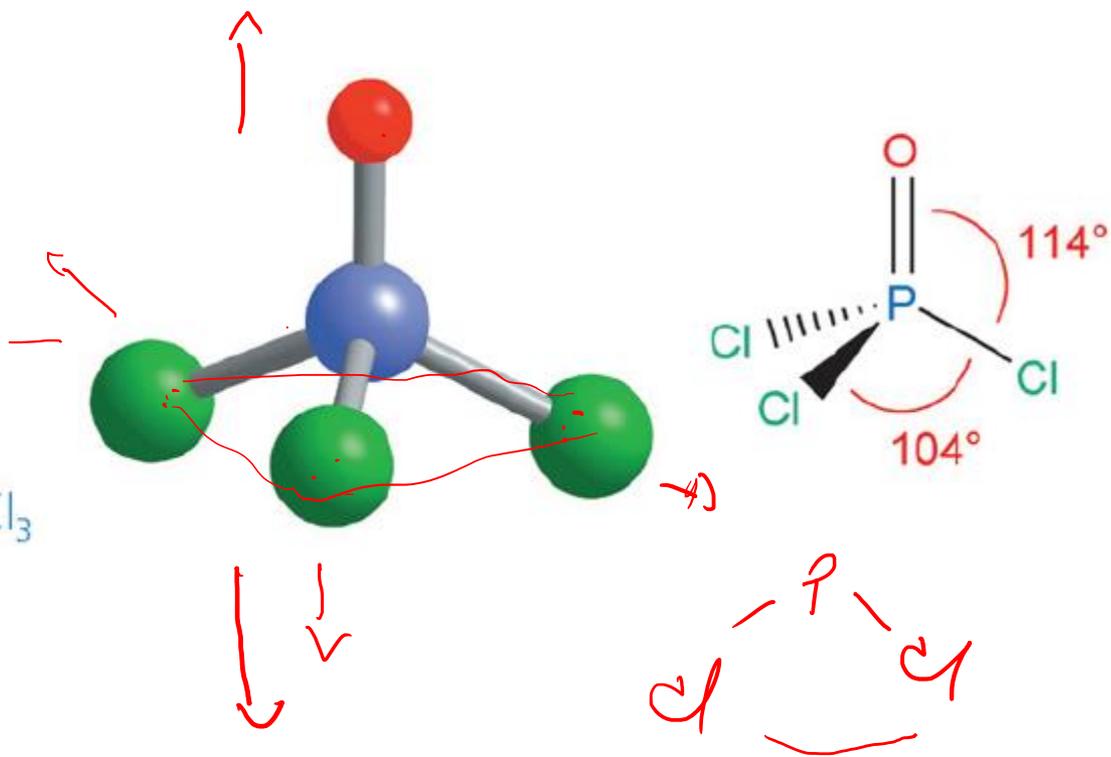


Figura 4.17 Geometrias adotadas pelas moléculas baseadas nas geometrias tetraédrica, trigonal, bipiramidal e octaédrica contendo zero, um ou dois pares isolados. Para aquelas que contêm pares isolados, a forma observada geralmente difere um pouco daquela mostrada por causa do maior efeito repulsivo dos pares isolados. A única exceção é a plana quadrada.

Figura 4.18 A forma do POCl_3



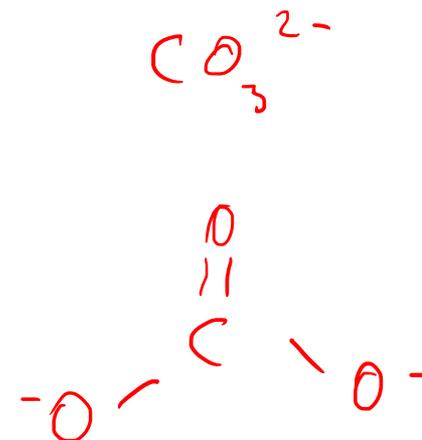
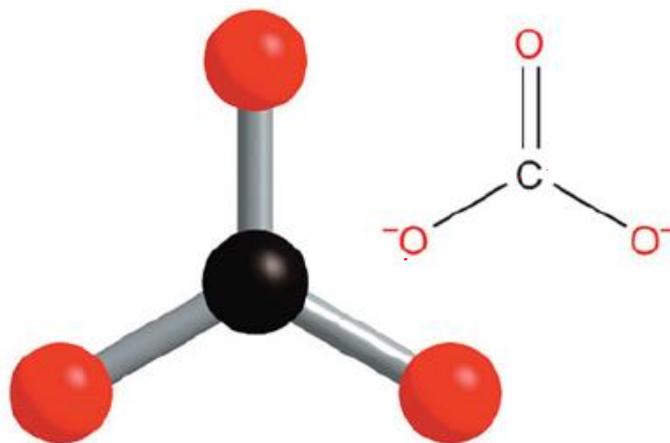
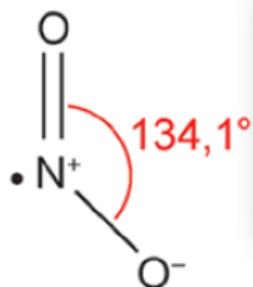


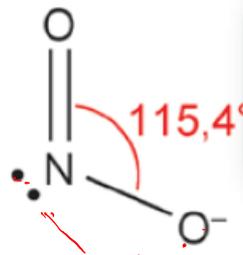
Figura 4.19 A geometria trigonal plana adotada pelo ion carbonato. As medições mostram que os comprimentos das três ligações carbono-oxigênio são idênticos e os ângulos de ligação são todos de 120° .

(a)



O ângulo de ligação é de $134,1^\circ$. Menor repulsão por parte do elétron desemparelhado

(b)



O ângulo de ligação é de $115,4^\circ$. Maior repulsão por parte do par isolado

Figura 4.20 As formas do (a) NO_2 e (b) NO_2^- .

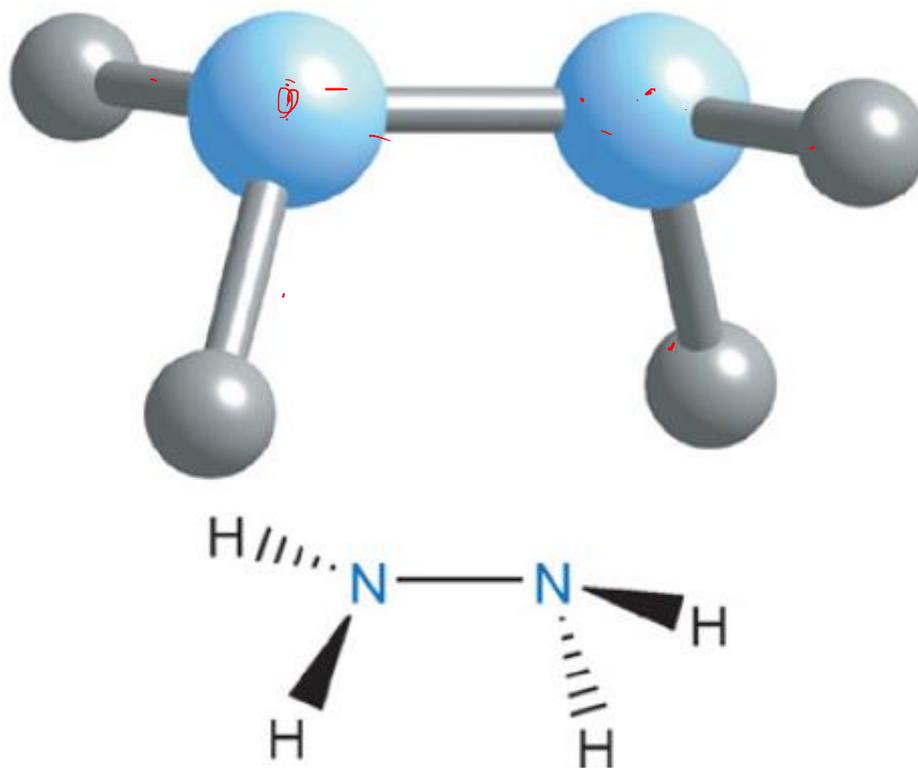


Figura 4.21 A conformação de menor energia da hidrazina (N_2H_4).

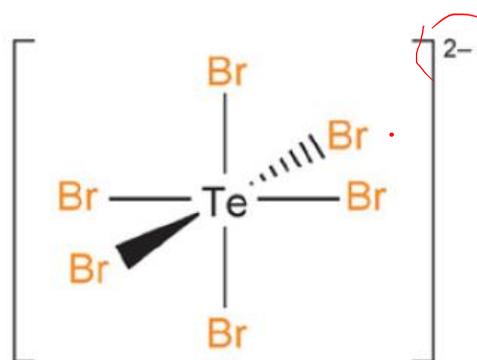
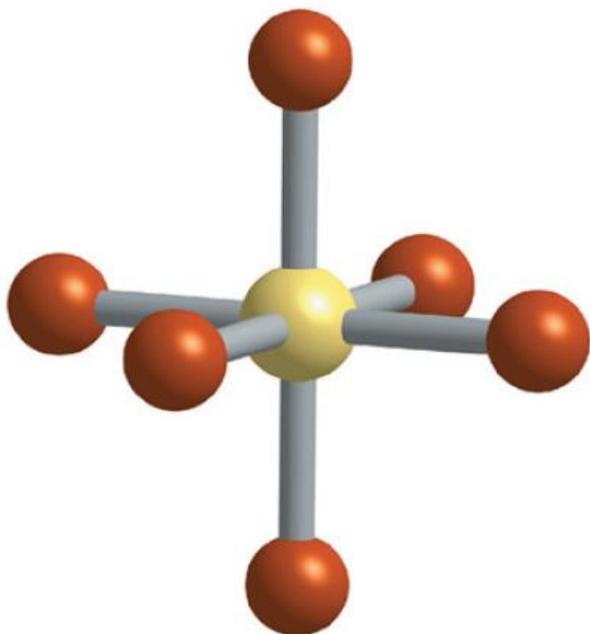


Figura 4.22 O ânion TeBr_6^{2-} é octaédrico, apesar de ter sete pares de elétrons de valência.

Num. Estérico	Geometria básica 0 pares não ligantes	1 par não ligante	2 pares não ligantes	3 pares não ligantes
2	 Linear (CO ₂)			
3	 Trigonal planar (BCl ₃)	 Angular (SO ₂)		
4	 Tetraédrica (CH ₄)	 Piramidal (NH ₃)	 Angular (H ₂ O)	
5	 Bipiramidal Trigonal (PCl ₅)	 Gangorra (SF ₄)	 formato T (ClF ₃)	 Linear (I ₃ ⁻)
6	 Octaédrica (SF ₆)	 Piramidal quadrada (BrF ₅)	 Quadrada plana (XeF ₄)	
7	 Bipiramidal pentagonal (IF ₇)	 Piramidal Pentagonal (XeOF ₅ ⁻)	 Pentagonal plana (XeF ₅ ⁻)	

Número Estérico \blacktriangleleft	Pares ligantes (X) \blacktriangleright	Pares ligantes (E) \blacktriangleright	Geometria \blacktriangleright	Ângulo das ligações \blacktriangleright	Exemplo \blacktriangleright	Imagem \blacktriangleright
2	2	0	linear	<u>180°</u>	CO ₂	
3	3	0	trigonal plana	120°	BF ₃	
3	2	1	angular	<u>120° (119°)</u>	SO ₂	
4	4	0	tetraédrica	109.5°	CH ₄	
4	3	1	piramidal	109.5° (107.5°)	NH ₃	
4	2	2	angular	<u>109.5° (104.5°)</u>	H ₂ O	
5	5	0	bipiramidal trigonal	90°, 120°	PCl ₅	
5	4	1	gangorra	180°, 120° (173.1°, 101.6°)	SF ₄	
5	3	2	forma de T	90°, 180° (87.5°, < 180°)	ClF ₃	
5	2	3	linear	180°	XeF ₂	
6	6	0	octaédrica	90°	SF ₆	
6	5	1	piramidal quadrada	90° (84.8°)	BrF ₅	
6	4	2	quadrada plana	90°	XeF ₄	
7	7	0	bipiramidal pentagonal	90°, 72°	IF ₇	

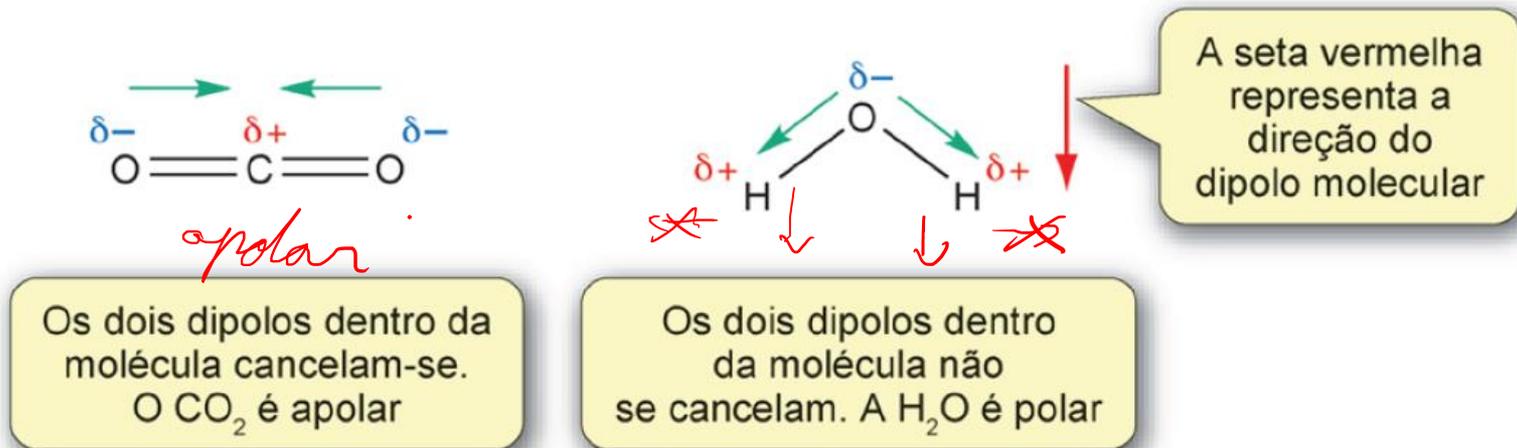
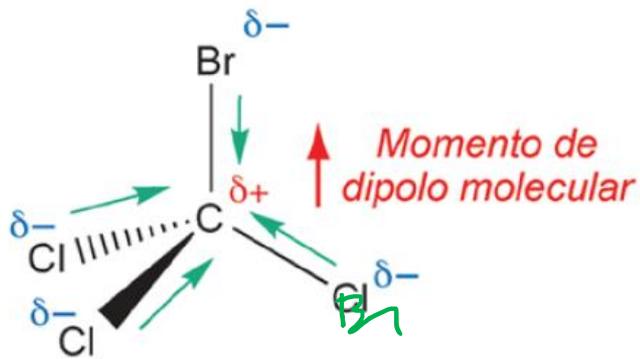


Figura 4.23 O CO_2 e a H_2O contêm ligações polares, mas somente a H_2O é uma molécula polar.



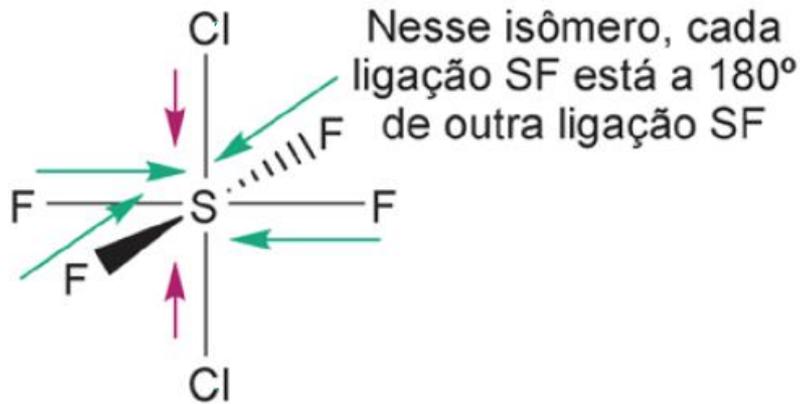
A ligação C–Br é menos polar que as ligações C–Cl. Globalmente, a molécula tem um dipolo pequeno



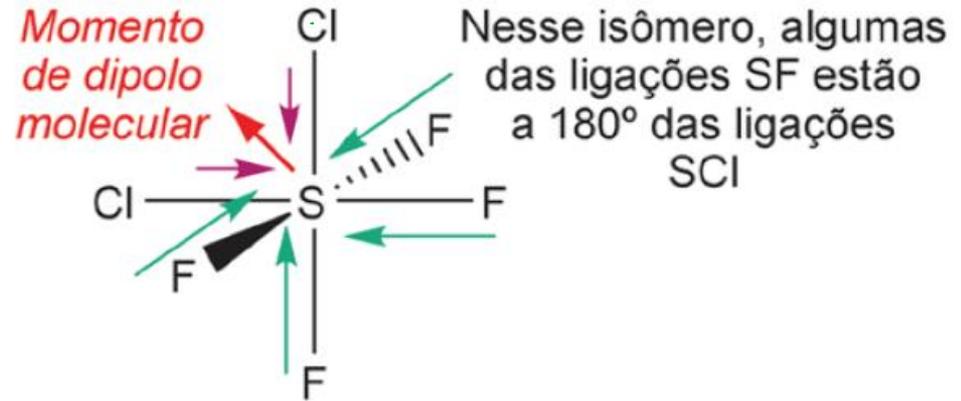
- apolar CH_4 metano
- polar $\text{C}\text{H}_3\text{Cl}$ cloro metilico
- $\text{Cl}\text{H}_2\text{Cl}_2$ dicloromet
- ClHCl_3 cloroformio

Figura 4.24 O CBrCl_3 é polar, pois os dipolos das três ligações C–Cl não são completamente cancelados pelo dipolo menor da ligação C–Br.

- apolar CCl_4 tetracloreto
- carbônico



Os **dipolos** grandes S-F se cancelam, conforme o fazem os **dipolos** menores S-Cl. Esse isômero do SF_4Cl_2 é apolar



Os **dipolos** grandes S-F não são cancelados pelos **dipolos** menores S-Cl. Esse isômero do SF_4Cl_2 é polar

Figura 4.25 O SF_4Cl_2 forma dois isômeros, um dos quais é polar e o outro não é.

Modelos mais avançados como a **Teoria da Ligação de Valência** e a **Teoria do Orbital Molecular** permitem o melhor entendimento da **ligação covalente** e a solução das limitações do modelo de Lewis!

Ligação química

- Ambas concebidas na primeira metade do século XX e, por muito tempo foram teorias concorrentes.
- Teoria da Ligação de Valência (LV): Concebida por Linus Pauling.
- Teoria do Orbital Molecular (OM): Concebida por Friedrich Hund e Robert Mulliken.



Reconhecimentos

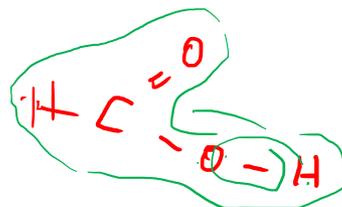
- Linus C. Pauling
 - Prêmio Nobel de Química em 1954: “for his research into the nature of the chemical bond and its application to the elucidation of the structure of complex substances”
- Robert S. Mulliken
 - Prêmio Nobel de Química em 1966: “for his fundamental work concerning chemical bonds and the electronic structure of molecules by the molecular orbital method”

Teoria da Ligação de Valência

- Está ligada à ideia de Lewis dos pares de elétrons compartilhados formando a ligação entre os átomos.
- Uma ligação tem origem na interação entre os orbitais atômicos dos dois átomos, que produz um orbital ligante, localizado entre os dois átomos.
- Esse orbital ligante contém dois elétrons.

Teoria do Orbital Molecular

- Nessa abordagem, os orbitais atômicos de uma molécula combinam-se, formando um conjunto de orbitais moleculares que são espalhados sobre toda a molécula.
- São chamados orbitais deslocalizados.
- Os orbitais moleculares são uma propriedade da molécula como um todo, e os elétrons da molécula ficam distribuídos dentro desses orbitais.



TLV

Resonância

\longleftrightarrow

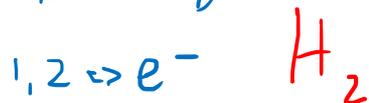


moleculares

iônicas

$\Psi \Rightarrow$ eq. moléculas

$\phi \Rightarrow$ eq. átomos



$$\Psi_{H_2} = \phi_A(1) \phi_B(2) + \phi_A(2) \cdot \phi_B(1) + \lambda \phi_A(1) \cdot \phi_A(2) + \lambda \phi_B(1) \phi_B(2)$$

ρ / H_2

$$\lambda \approx 0,25$$

$$\lambda \ll 1$$

$$\psi = \phi_{A(1)} \phi_{B(2)} + \phi_{B(1)} \cdot \phi_{A(2)} \quad \text{sem os termos} \\ \text{iónicos}$$

$$\text{distância} = 87 \text{ pm}$$

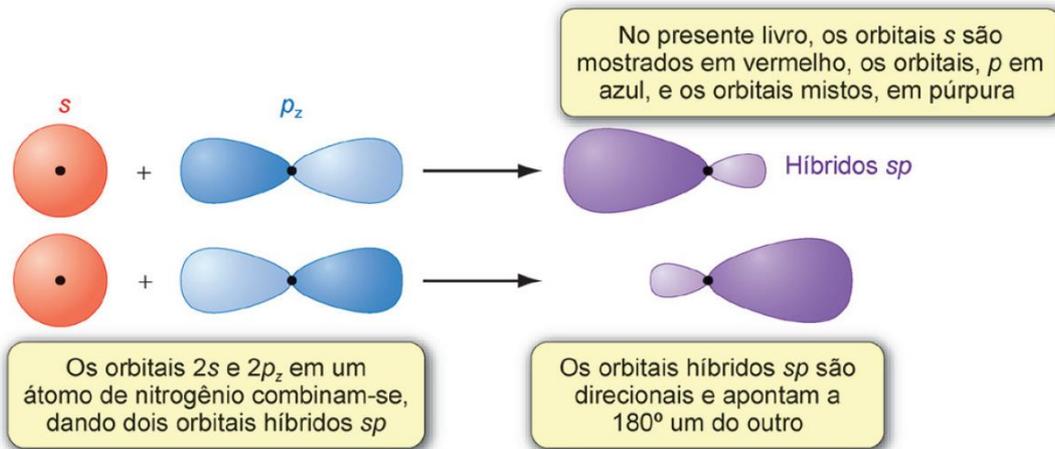
$$D (\text{entropia}) = +303 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Valores empíricos

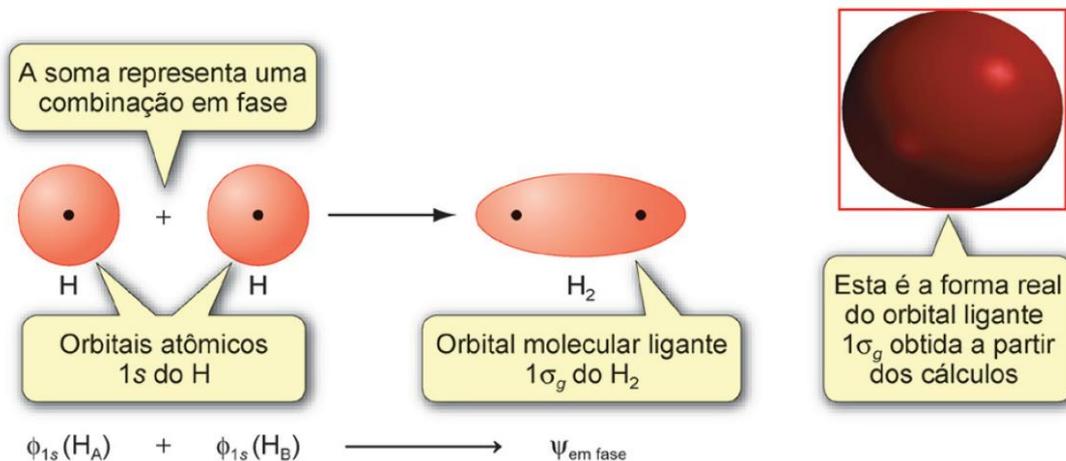
$$d = 74,17 \text{ pm}$$

$$D = +435,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Ligação de Valência



Orbital molecular



Hibridização

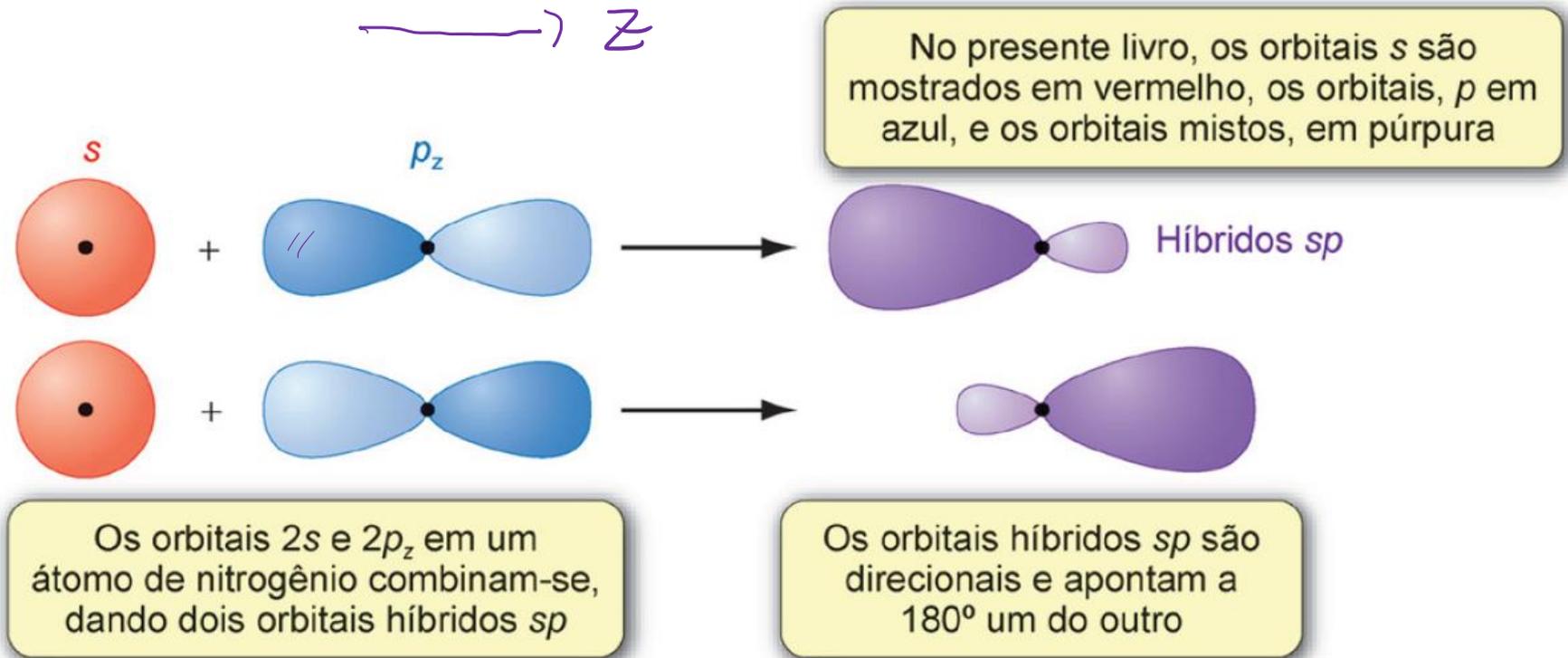
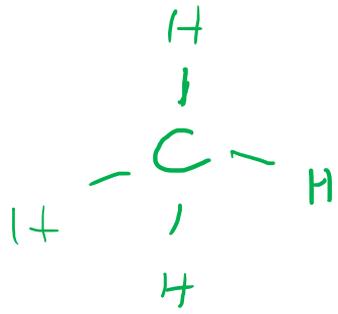


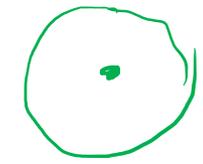
Figura 3.7 A hibridização sp envolve a mistura dos orbitais s e p_z em um átomo, formando dois orbitais híbridos sp . Os pontos negros representam as posições dos núcleos.

CH_4 é um tetraedro

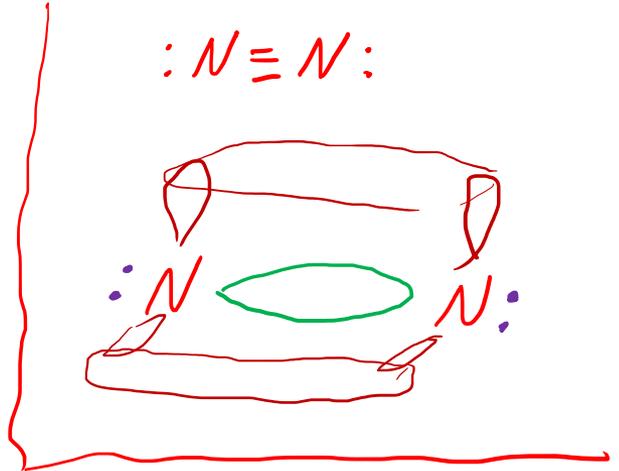
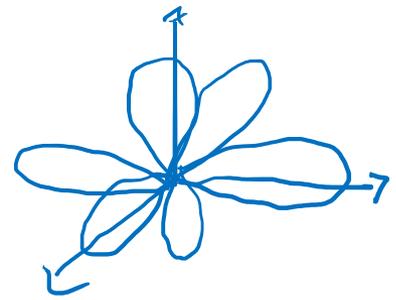
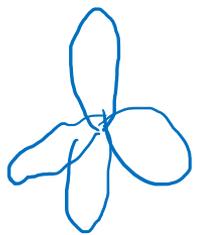


$$C: 1s^2 2s^2 2p^2$$

s: esférico



p: p_x, p_y, p_z

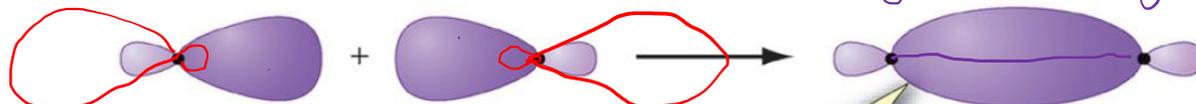


s com p

Hibridização



$s p$



Híbridos sp

Dois orbitais híbridos sp combinam-se formando um orbital ligante σ



p_x

Dois orbitais p_x combinam-se formando um orbital ligante π

Na teoria da ligação de valência, a tripla ligação no N_2 é formada por uma ligação σ e duas ligações π



Cada átomo de nitrogênio tem um par de elétrons isolado que consiste em dois elétrons em um orbital híbrido sp



p_y

Dois orbitais p_y combinam-se, formando um orbital ligante π

(Direcionado para fora da página)

Figura 3.8 A teoria da ligação de valência prevê que a tripla ligação no N_2 consiste em uma ligação σ e duas ligações π .

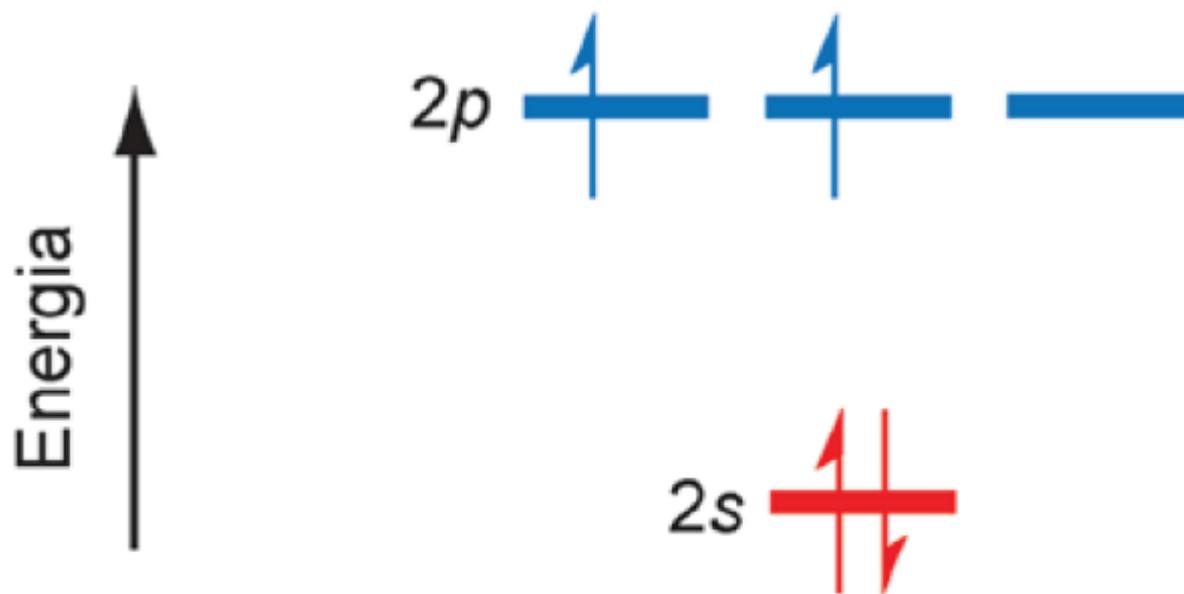


Figura 4.26 O estado eletrônico fundamental de um átomo de carbono.

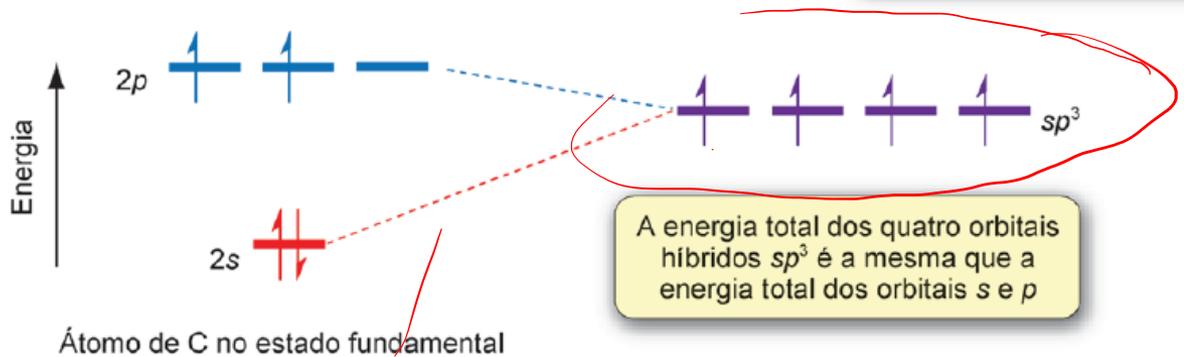
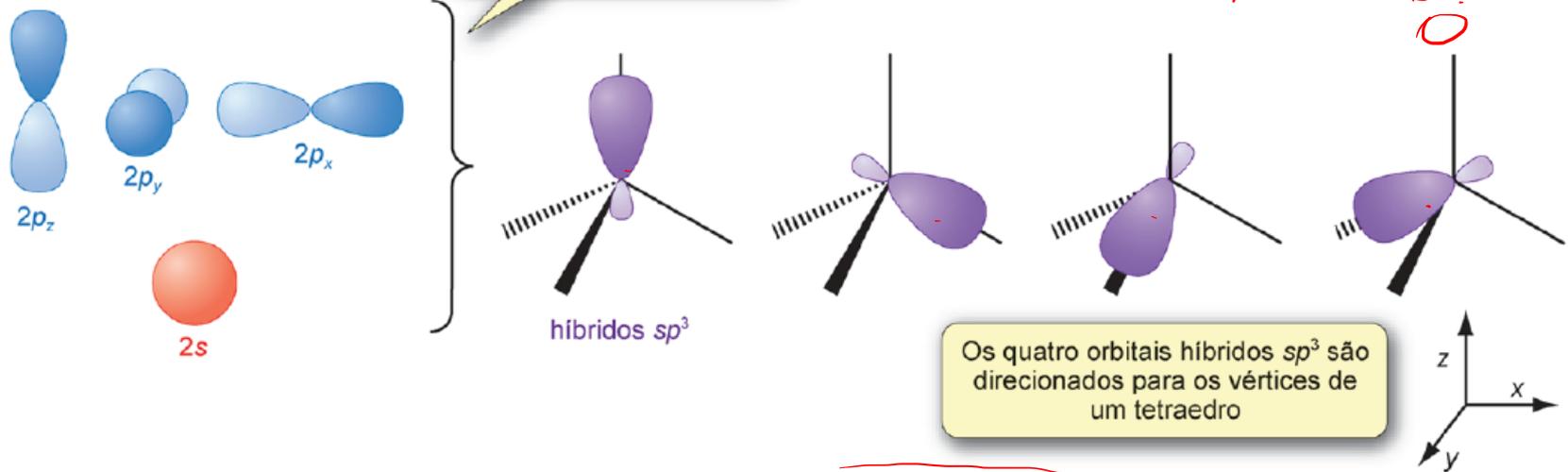


Figura 4.27 Hibridização sp^3 para o carbono. Os quatro orbitais híbridos sp^3 têm um lóbulo maior que o outro e são direcionados do centro de um tetraedro para os quatro vértices.

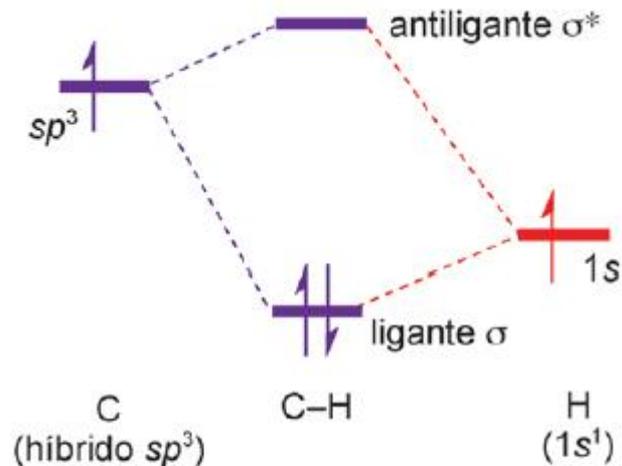


Figura 4.28 A interação entre um híbrido sp^3 do carbono e um orbital $1s$ do hidrogênio leva a um orbital ligante σ , que é preenchido, e um orbital antiligante σ^* , que é vazio.

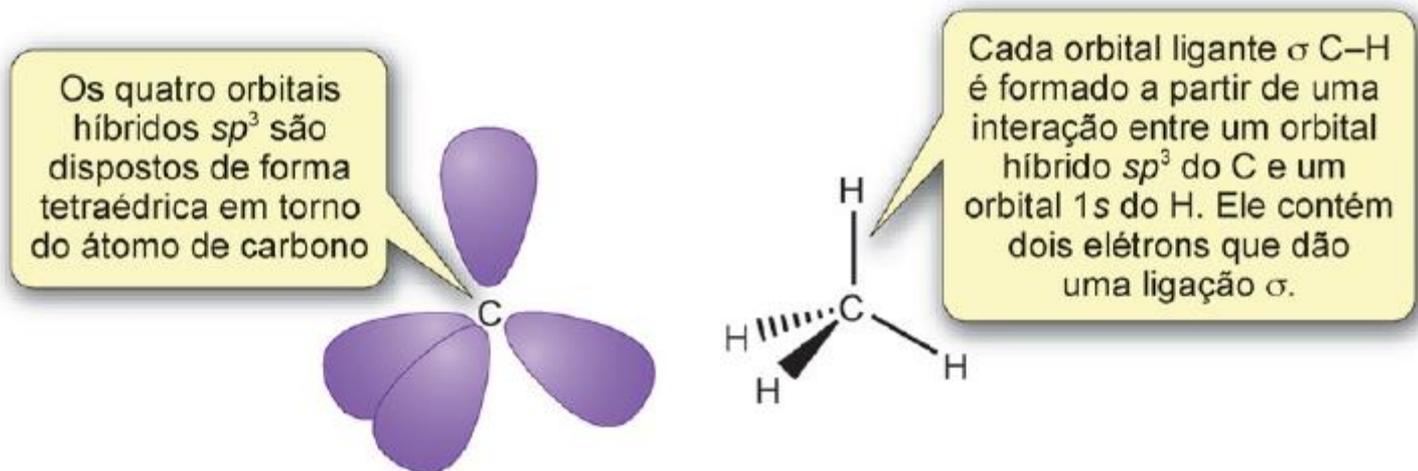
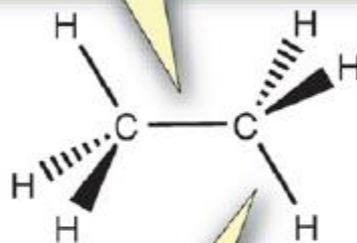


Figura 4.29 A formação de cada uma das quatro ligações σ do metano resulta da interação entre um orbital híbrido sp^3 do carbono e um orbital 1s do hidrogênio.

O orbital ligante σ C–C é formado a partir de uma interação entre dois orbitais híbridos sp^3 do C. Ele contém dois elétrons dando uma ligação σ



Cada orbital ligante σ C–H é formado a partir de uma interação entre um orbital híbrido sp^3 do C e um orbital 1s do H. Ele contém dois elétrons dando uma ligação σ

Figura 4.30 As ligações no etano. Ambos os átomos de carbono estão em ambientes tetraédricos, o que é condizente com a hibridização sp^3 .

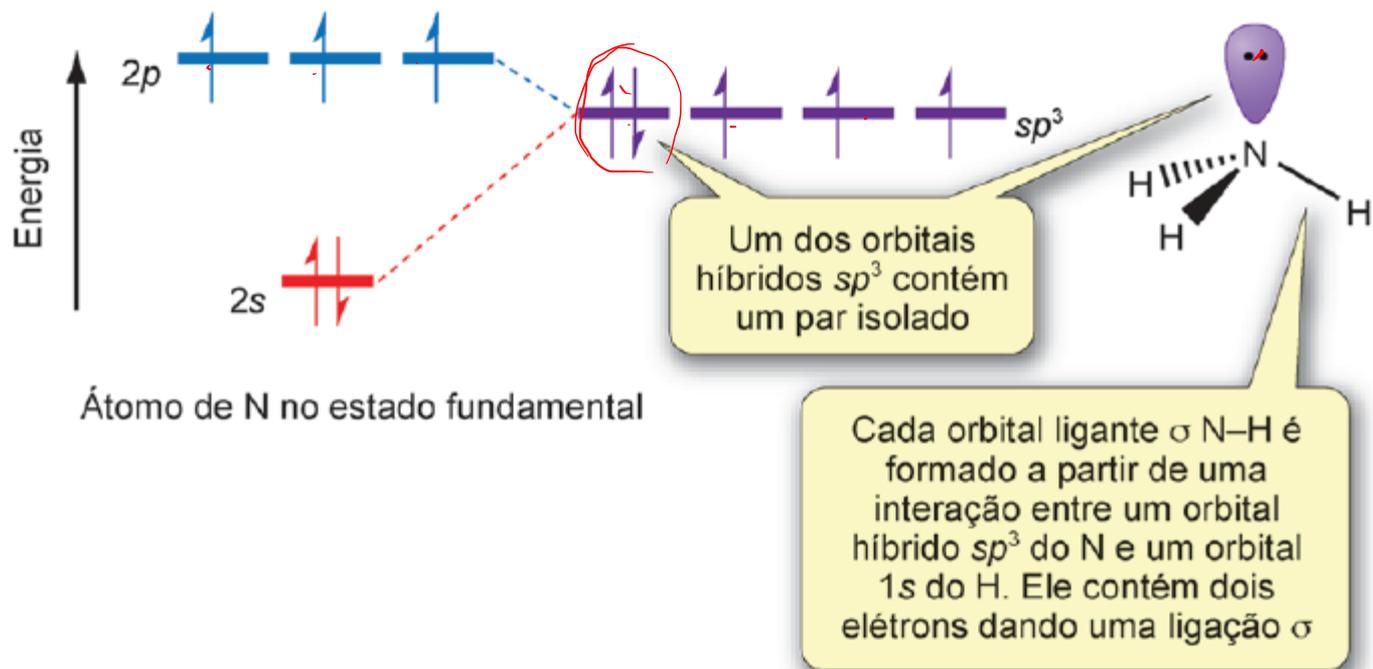


Figura 4.31 Na amônia há três ligações σ formadas das interações entre os orbitais híbridos sp^3 de nitrogênio com orbitais 1s do hidrogênio. O quarto orbital híbrido sp^3 contém um par isolado de elétrons.

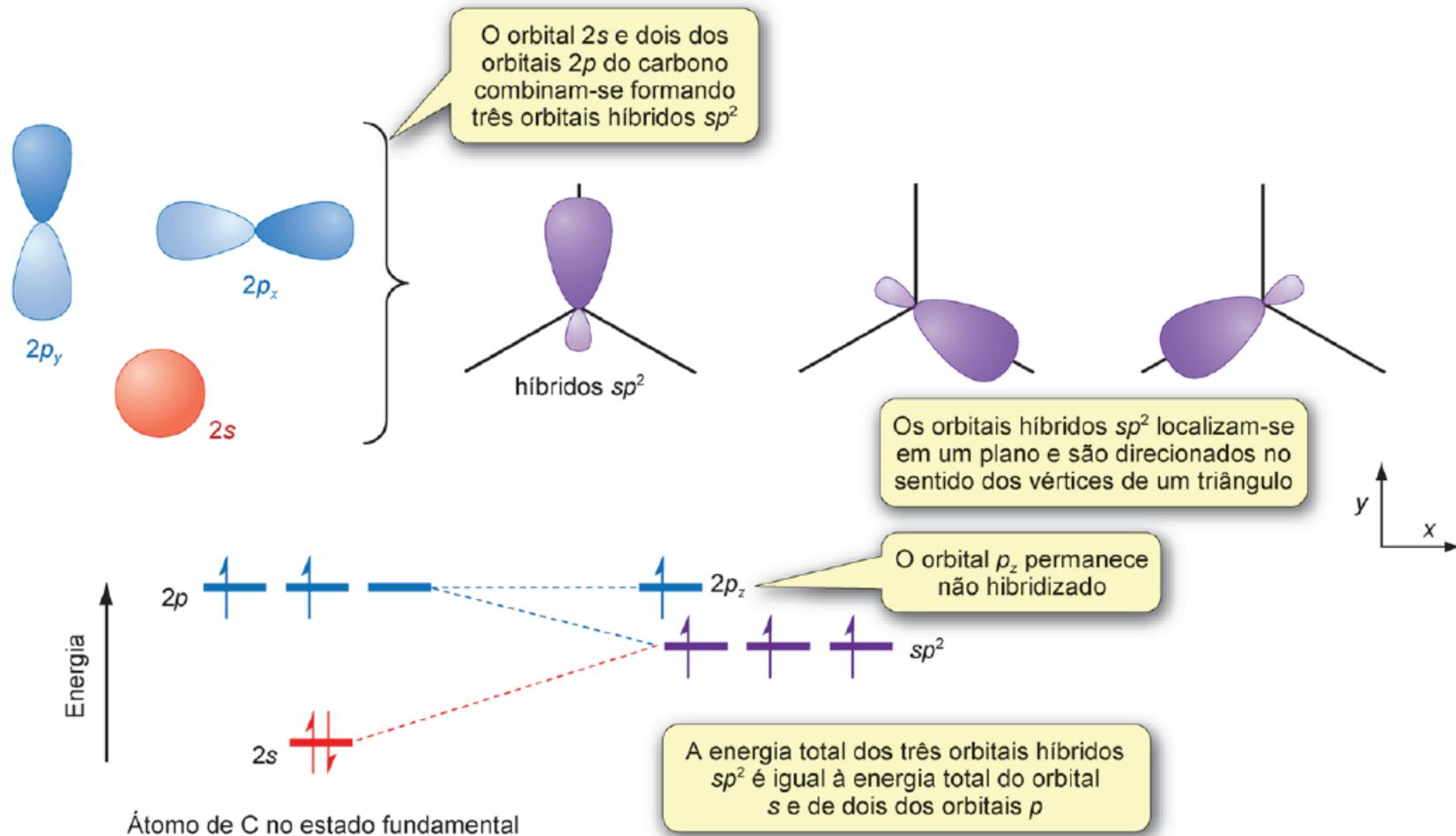
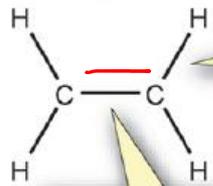


Figura 4.32 Hibridização sp^2 no carbono. Os três orbitais híbridos sp^2 são direcionados do centro de um triângulo para os três vértices.

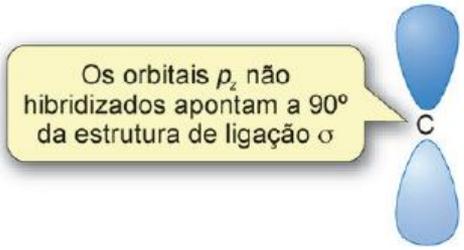


Estrutura plana de ligação σ

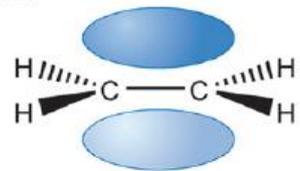


Cada orbital ligante σ C-H é formado a partir de uma interação entre um orbital híbrido sp^2 do C e um orbital $1s$ do H. Ele contém dois elétrons que dão uma ligação σ

O orbital ligante σ C-C é formado a partir de uma interação entre dois orbitais híbridos sp^2 de C. Ele contém dois elétrons que dão uma ligação σ



ligação π



Os orbitais p_z combinam-se formando um orbital ligante π , que fica acima e abaixo da estrutura plana de ligação σ . Ele contém dois elétrons que dão uma ligação π

Figura 4.33 A ligação no eteno. A dupla ligação C=C consiste em uma ligação σ e uma ligação π .

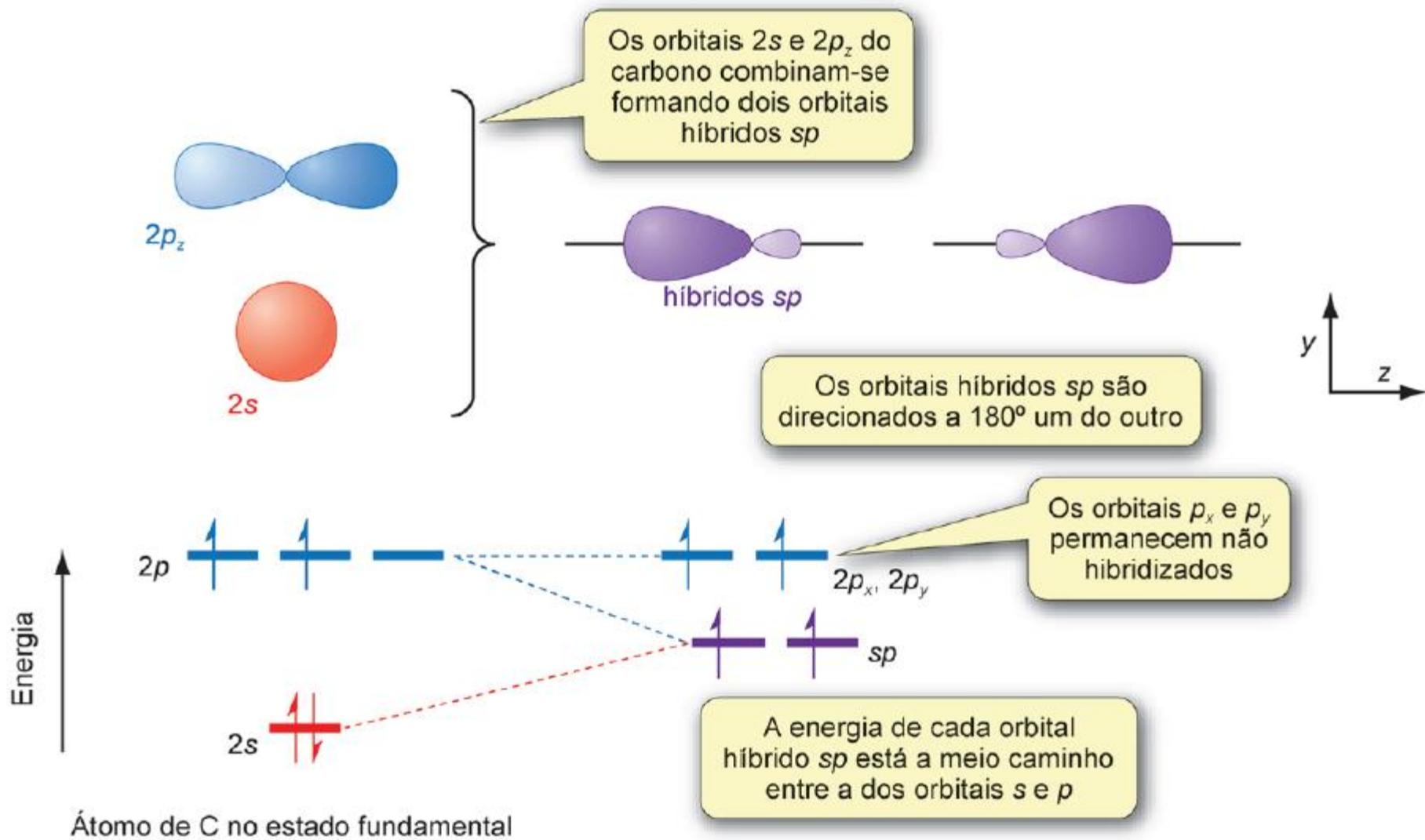


Figura 4.34 Hibridização sp para o carbono. Os dois orbitais híbridos sp são direcionados a 180° um do outro.

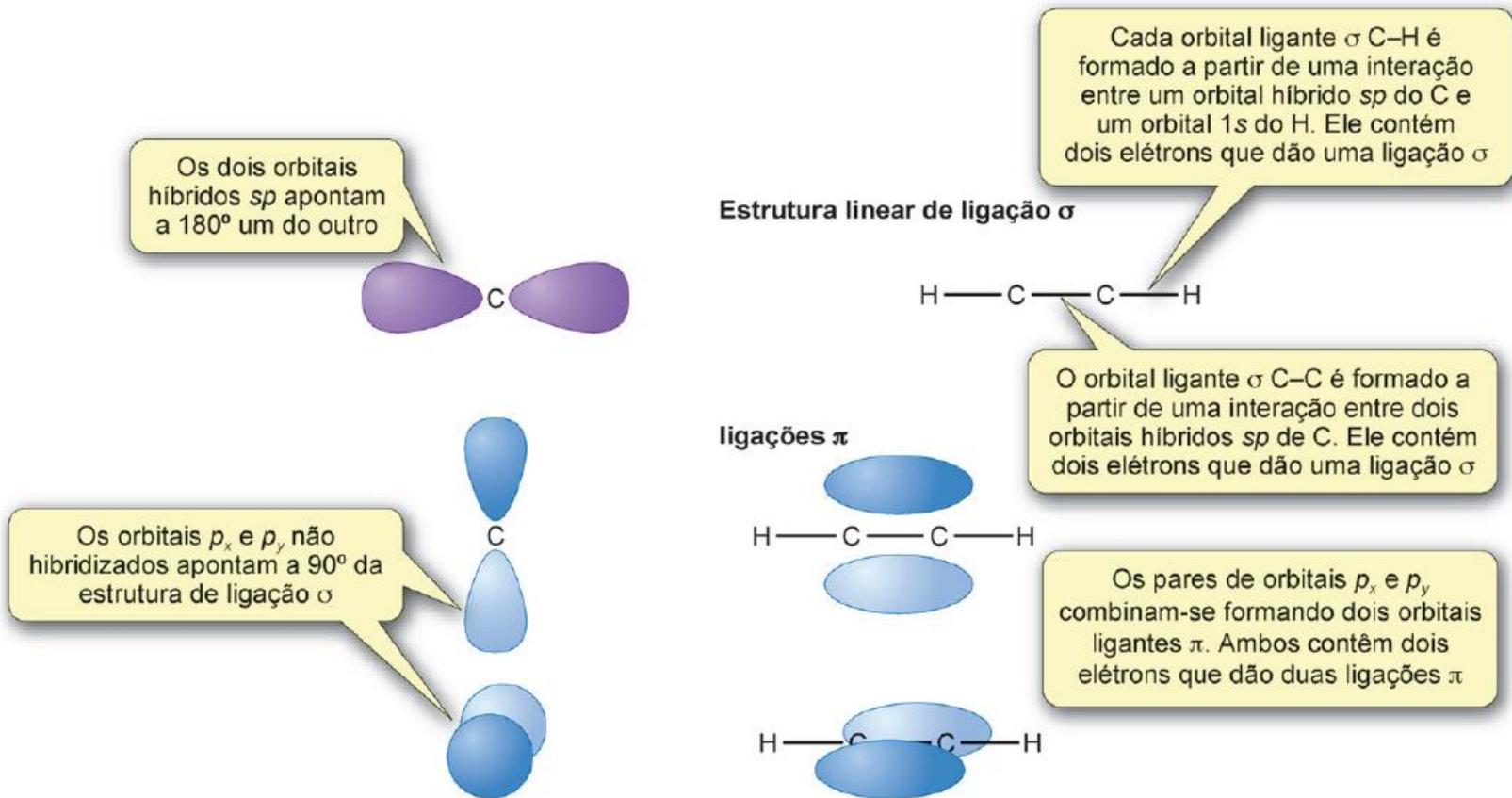


Figura 4.35 A ligação no etino. A tripla ligação $C\equiv C$ compreende uma ligação σ e duas ligações π .

Figura 4.36 A estrutura plana de ligações σ no benzeno.

