

Moléculas e ligação Química

Cap.3/4 –Ligação Química



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.

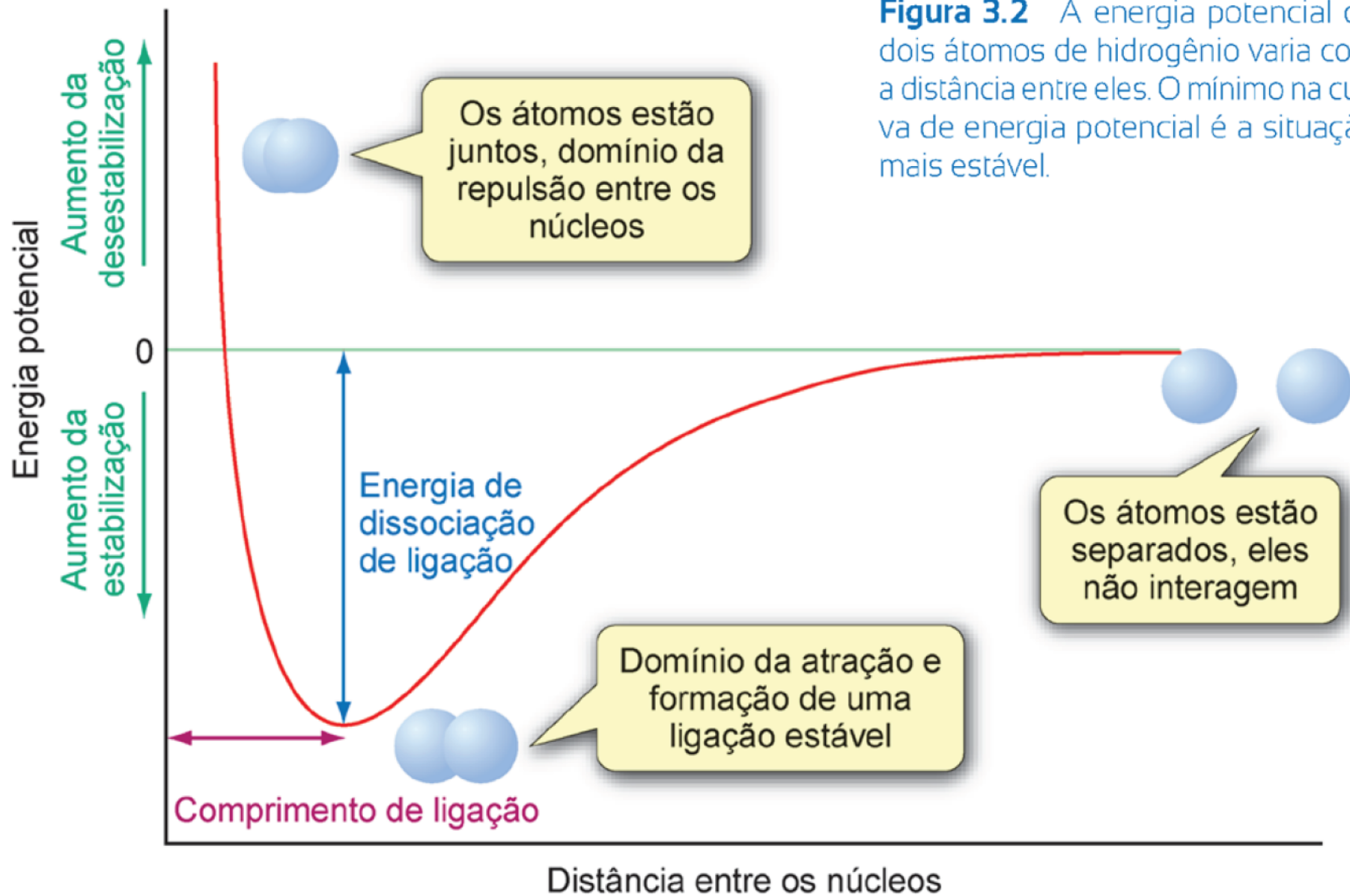


Figura 3.2 A energia potencial de dois átomos de hidrogênio varia com a distância entre eles. O mínimo na curva de energia potencial é a situação mais estável.

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;

$$\chi^p(\text{F}) = 3,98$$

$$\chi^p(\text{H}) = 2,20$$

Eletronegatividade de Pauling, χ^p

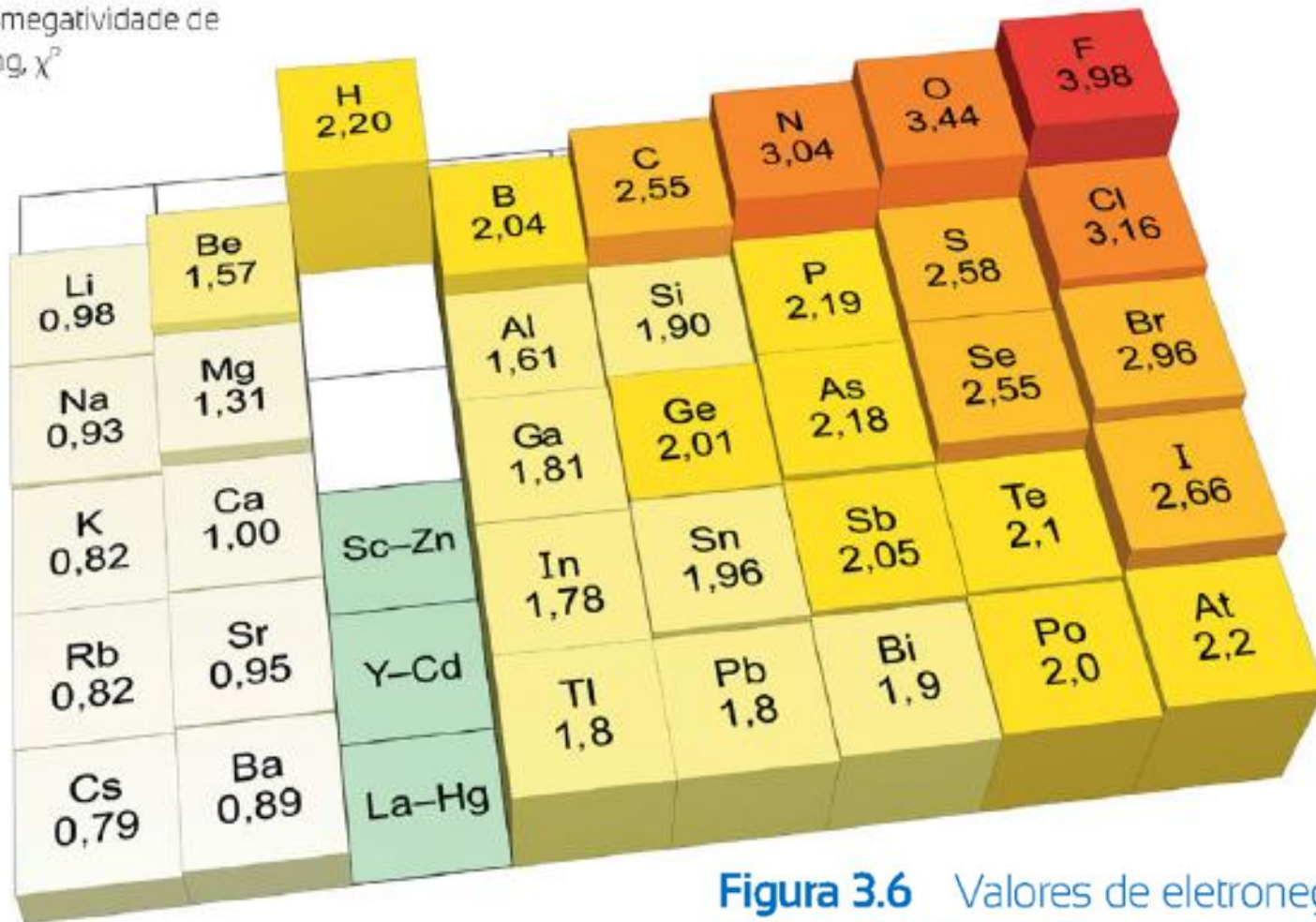


Figura 3.6 Valores de eletronegatividade de Pauling (χ^p) para os elementos dos blocos *s* e *p*. Embora Pauling tenha originalmente utilizado um valor de 4 para o flúor, o valor atualmente usado é ligeiramente menor para tornar as eletronegatividades mais autoconsistentes.



Figura 5.31 Um triângulo de tipos de ligação. Para um composto binário, o tipo de ligação pode ser previsto por representação gráfica da diferença de eletronegatividade para os dois átomos em função de sua eletronegatividade média.

Modelo de Lewis

Para moléculas diatômicas e
poliatômicas

1858. Cannizzaro

N_2, O_2, F_2

Modelo de Lewis

1916

- Regra do octeto

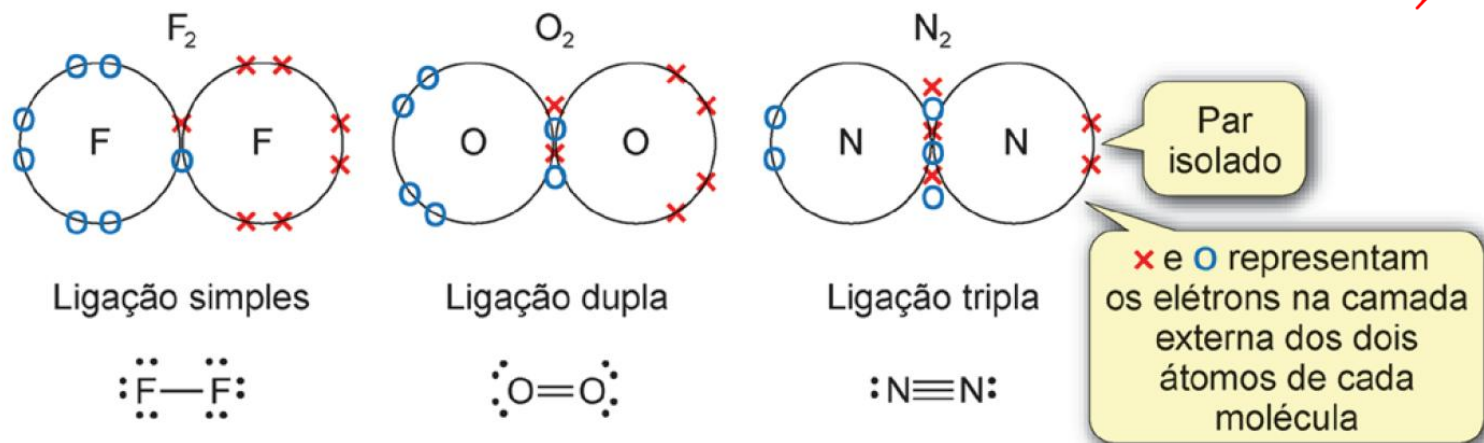


Figura 3.3 Diagramas de pontos e cruzes representando as ligações no F_2 , O_2 e N_2 , juntamente com representações simplificadas. O compartilhamento de elétrons leva cada átomo a atingir a configuração de um gás nobre.

DATIVA

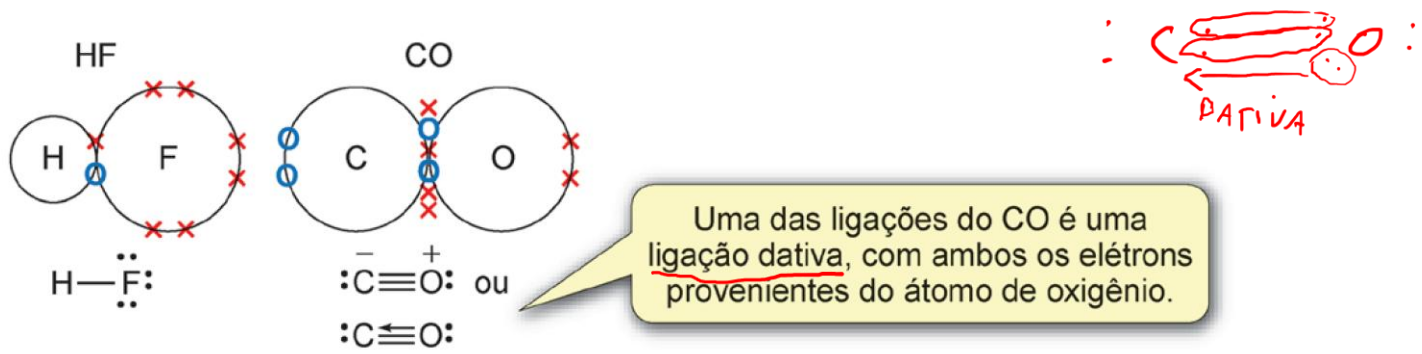
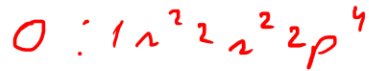
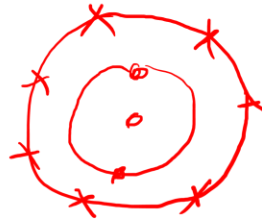
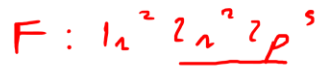
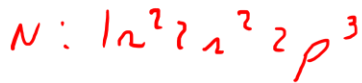


Figura 3.4 Diagramas de ponto e cruz mostrando a ligação no HF e CO, juntamente com representações simplificadas.



HOMONUCLEARES



Ordem de ligação



HETERONUCLEARES

Exc.

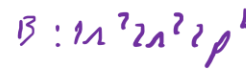
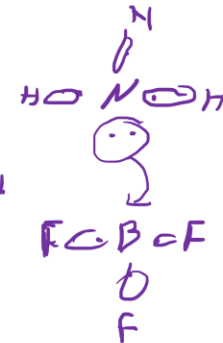
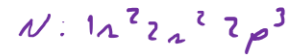
→ Deficientes em e⁻: BH₃, NO₂

→ Hipervalentes: PCl₅, XeO₃,
"octeto expandido"

AC. - BASE LEWIS



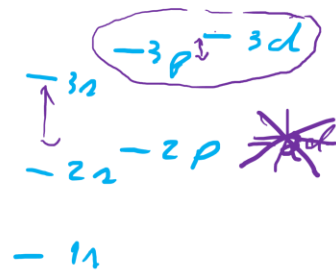
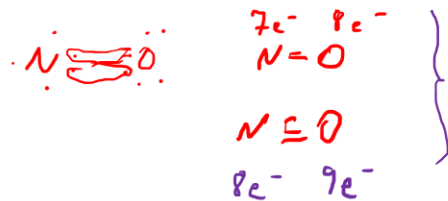
Ac BASE ADUTU



VANTAGENS:

- Geometria molecular
- Conceito de ordem de ligação
- Falhas

Ex: NO

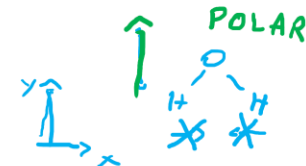
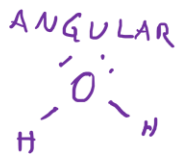
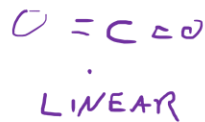


T. Lig. Valência
T. Orbit. molecular

Limitações: paramagnetismo do O_2



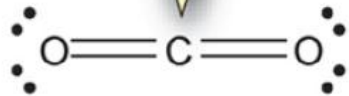
Figura 3.5 O oxigênio líquido é vertido entre os polos de um eletroímã potente. O oxigênio líquido é atraído para o ímã e flutua no ar entre os polos do ímã à medida que evapora.



O átomo de carbono tem 8 elétrons de valência, 4 de cada uma das duas ligações duplas

O átomo de carbono tem 8 elétrons de valência, 2 de cada uma das 4 ligações covalentes

O átomo de oxigênio tem 8 elétrons de valência, 2 de cada uma das ligações covalentes e 2 de cada par isolado.



CO_2 APOLARES

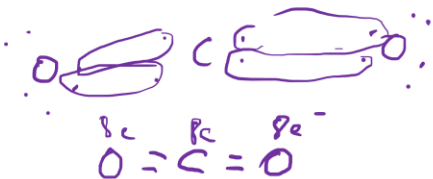
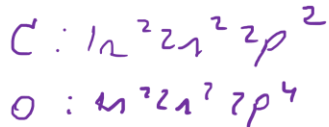
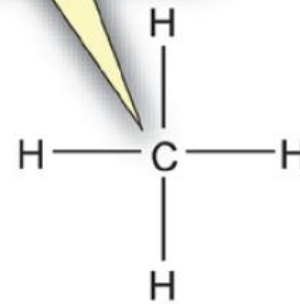
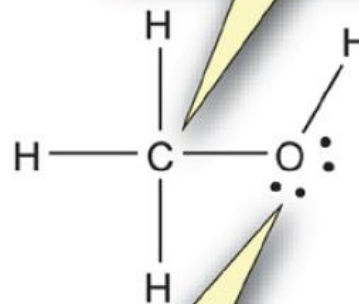
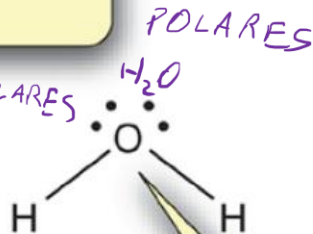


Figura 4.2 Estruturas de Lewis mostrando as ligações covalentes e os pares de elétrons isolados no CO_2 , H_2O , CH_3OH e CH_4 . Cada átomo diferente do hidrogênio tem um octeto de elétrons de valência completo.

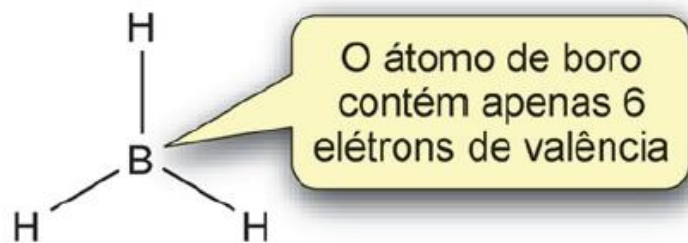
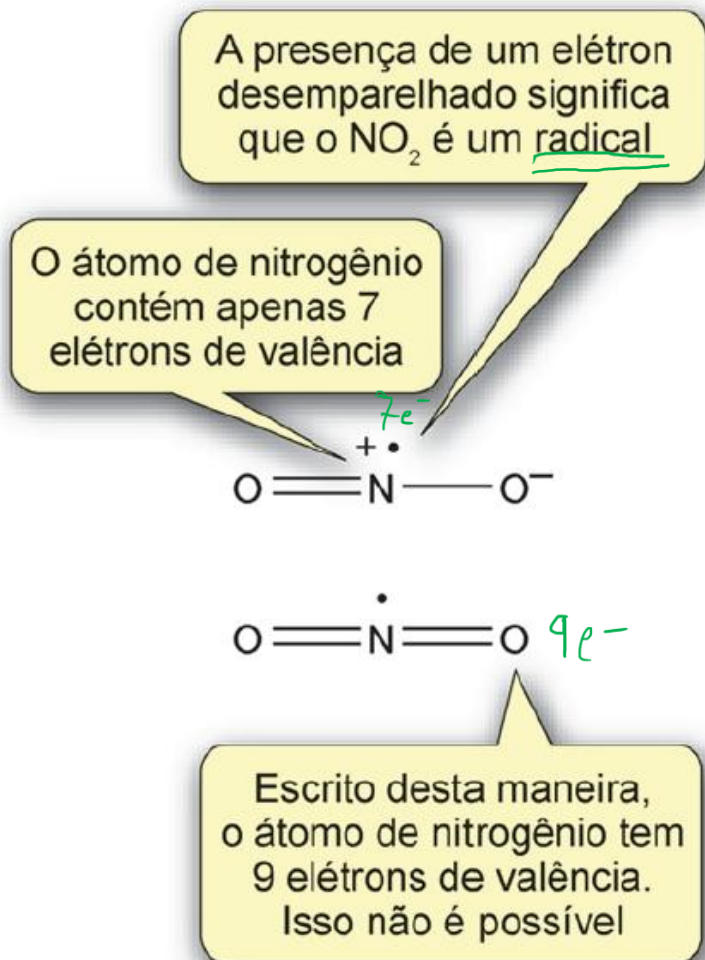


Figura 4.3 Estruturas de Lewis para os compostos deficientes em elétrons NO_2 e BH_3 .



SF_6

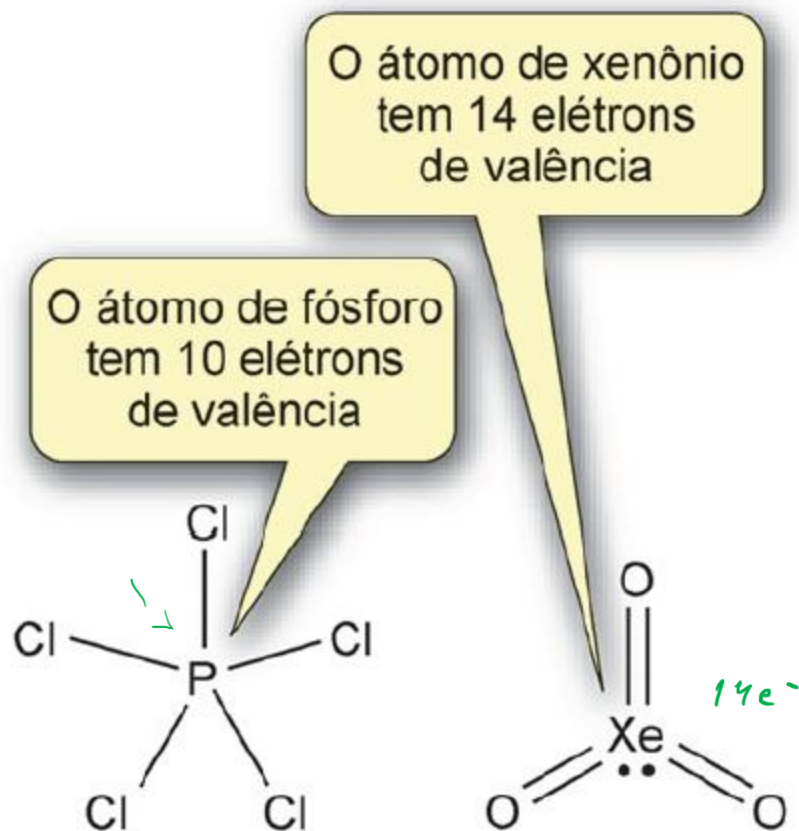


Figura 4.4 Estruturas de Lewis para os compostos PCl_5 e XeO_3 . Ambas as moléculas contêm átomos centrais hipervalentes.

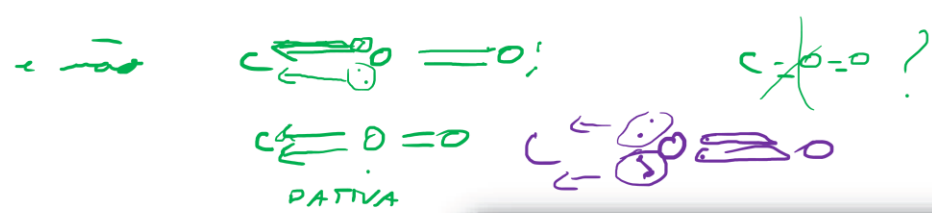
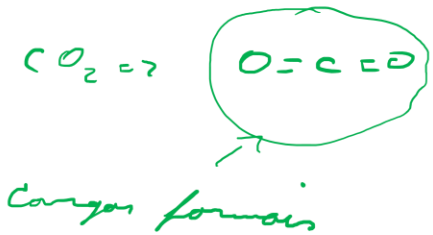
Geometria molecular

- 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

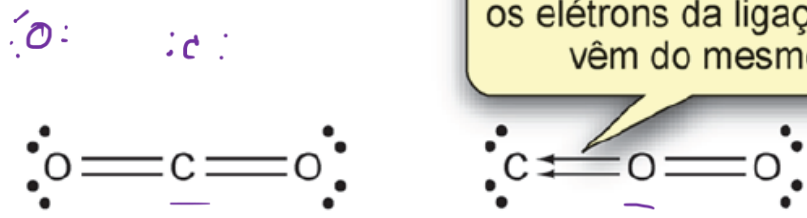
- Teoria da Repulsão dos Pares de Elétrons da Camada de Valência (RPCEV) ou *Valence shell electron pair repulsion (VSEPR)*;
- Sidwick & Powell (1940) – Baseada no modelo de Lewis
- Princípios
 - Os átomos em moléculas são mantidos unidos por pares de elétrons conhecidos como pares ligantes;
 - Alguns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

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



DATIVA

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

– Número de ligações com o átomo

– Número de elétrons não compartilhados

6	4	6	4	6	6
-2	-4	-2	-2	-4	-2
-4	-0	-4	-4	-0	-4

Carga formal =

(Nº de e⁻ na camada de valência do átomo livre) –

(Nº de e⁻ não compartilhados)

– (Nº de ligações com o átomo)

Cargas formais



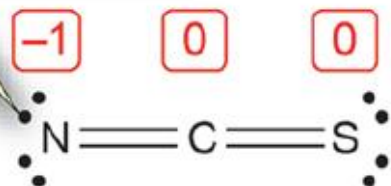
mais barica e mais estável

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

(N_{ox}) aprox. supondo que a lig. é totalmente iônica

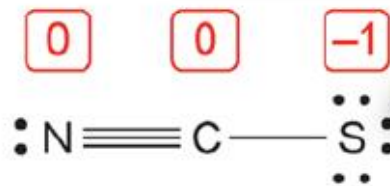
Carga formal) aprox. supondo que a lig. é totalmente covalente

Carga negativa no N
(mais eletronegativo que o S),
então, energia menor



Estrutura A

Carga negativa no S
(menos eletronegativo que o N),
então, energia maior



Estrutura B



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

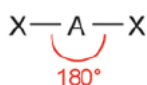
2

Linear

Forma



Ângulos de ligação

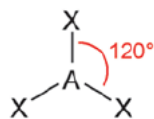
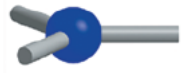


Exemplo



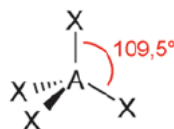
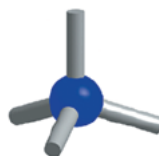
3

Trigonal plana



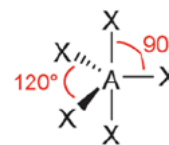
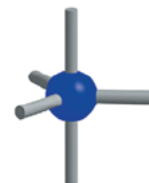
4

Tetraédrica



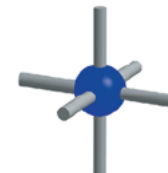
5

Bipiramidal trigonal



6

Octaédrica



7

Bipiramidal pentagonal

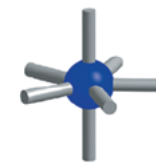
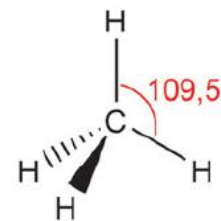
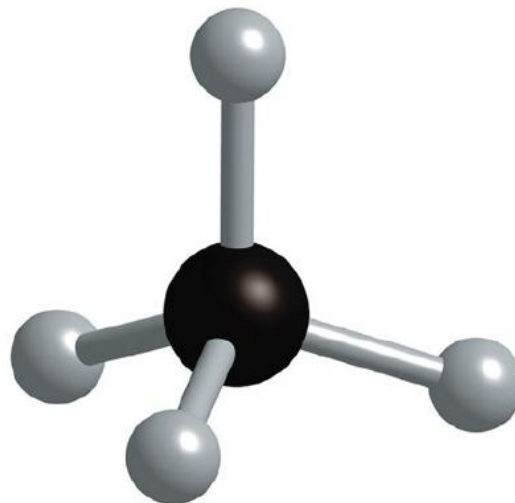
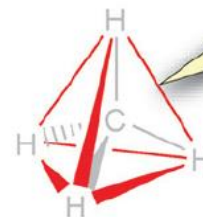


Figura 4.7 As geometrias adotadas pelas moléculas de fórmula geral AX_n ($n = 2-7$) em que todos os pares de elétrons são pares ligantes. O uso de cunhas inteiras e tracejadas para mostrar as ligações que entram e saem na página é descrito na Seção 9.2.

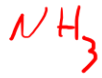
Figura 4.8 A molécula do metano é tetraédrica. Os quatro átomos de hidrogênio ficam posicionados nos vértices de um tetraedro regular, com o átomo de carbono no centro.



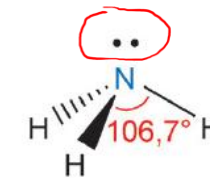
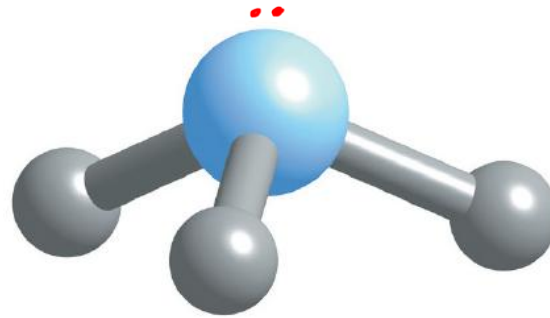
O ângulo de ligação H-C-H é 109,5°.



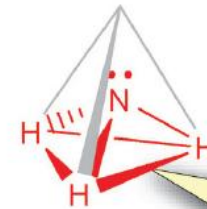
As linhas vermelhas mostram a forma de um tetraedro. As linhas em cinza mostram as ligações covalentes.



geometria base = tetraedro
geometria resultante = pirâmide
trigonal



O ângulo de ligação
H-N-H é 106,7°

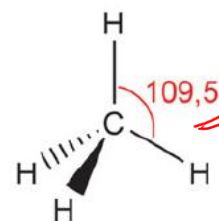
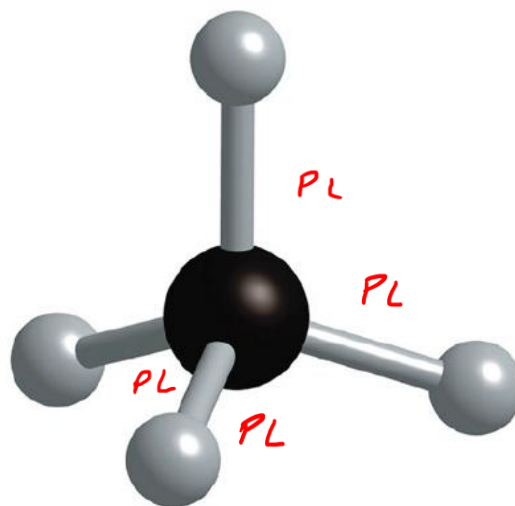


As linhas vermelhas
mostram a forma de
uma pirâmide trigonal.

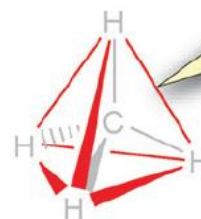
Figura 4.9 A amônia adota uma estrutura piramidal trigonal.



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.



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.

$H_2O \Rightarrow$ geometria angular.

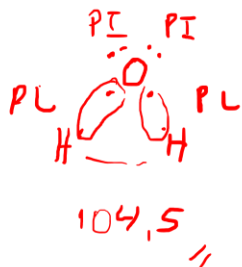
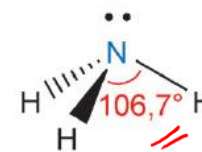
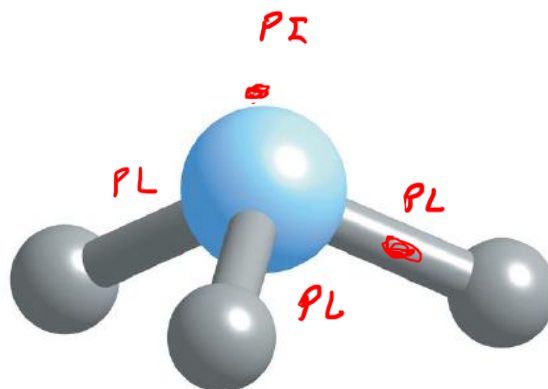
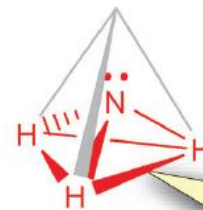


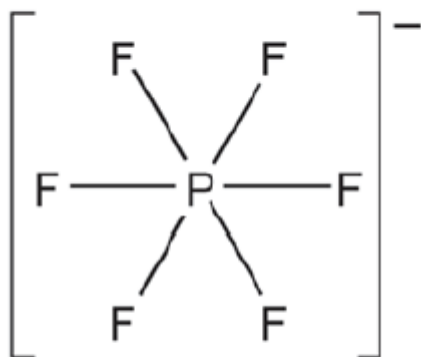
Figura 4.9 A amônia adota uma estrutura piramidal trigonal.



O ângulo de ligação H-N-H é 106,7°.



As linhas vermelhas mostram a forma de uma pirâmide 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^- .

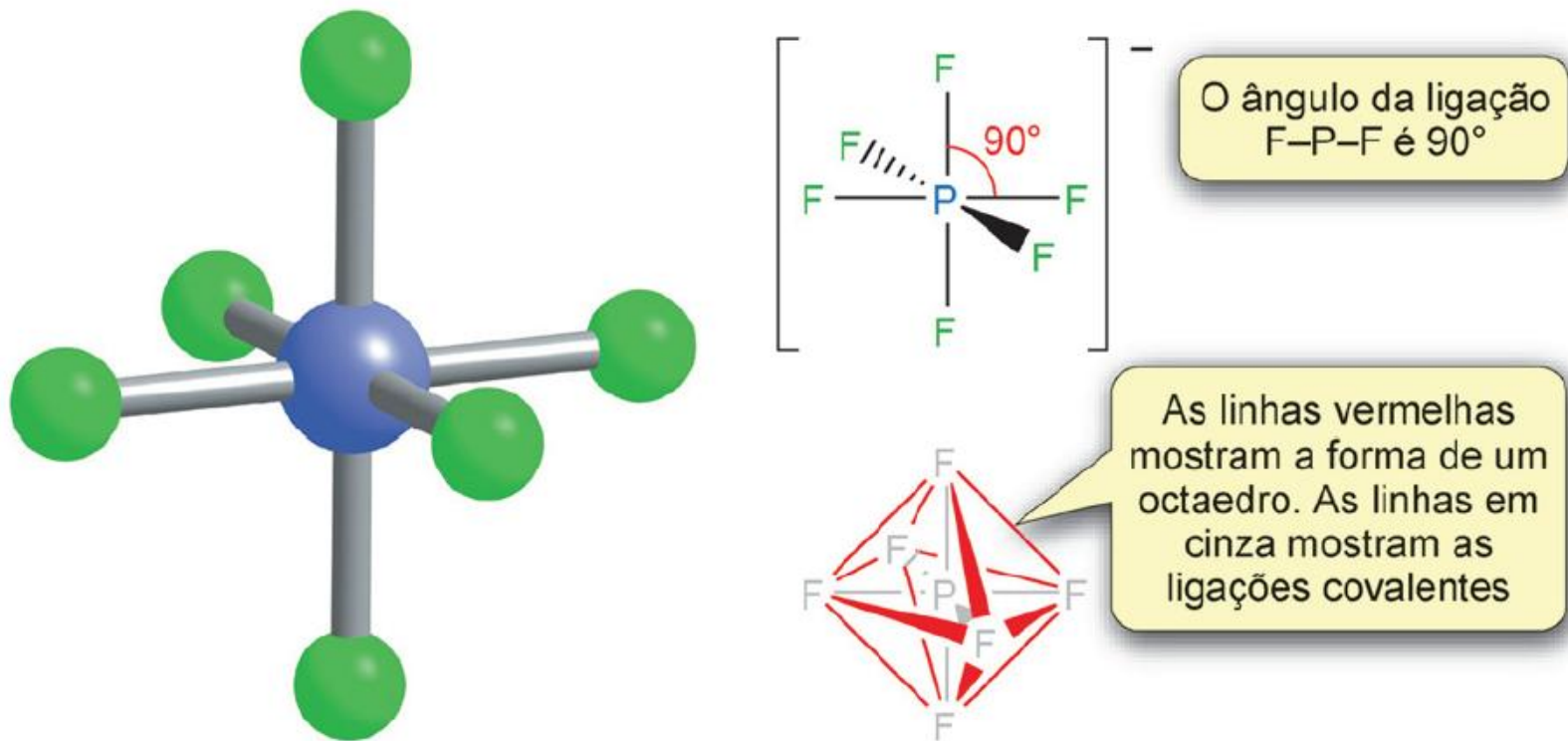


Figura 4.11 O íon PF_6^- tem forma octaédrica. Cada um dos átomos de flúor assenta-se em um dos seis vértices de um octaedro regular com o átomo de fósforo no centro.

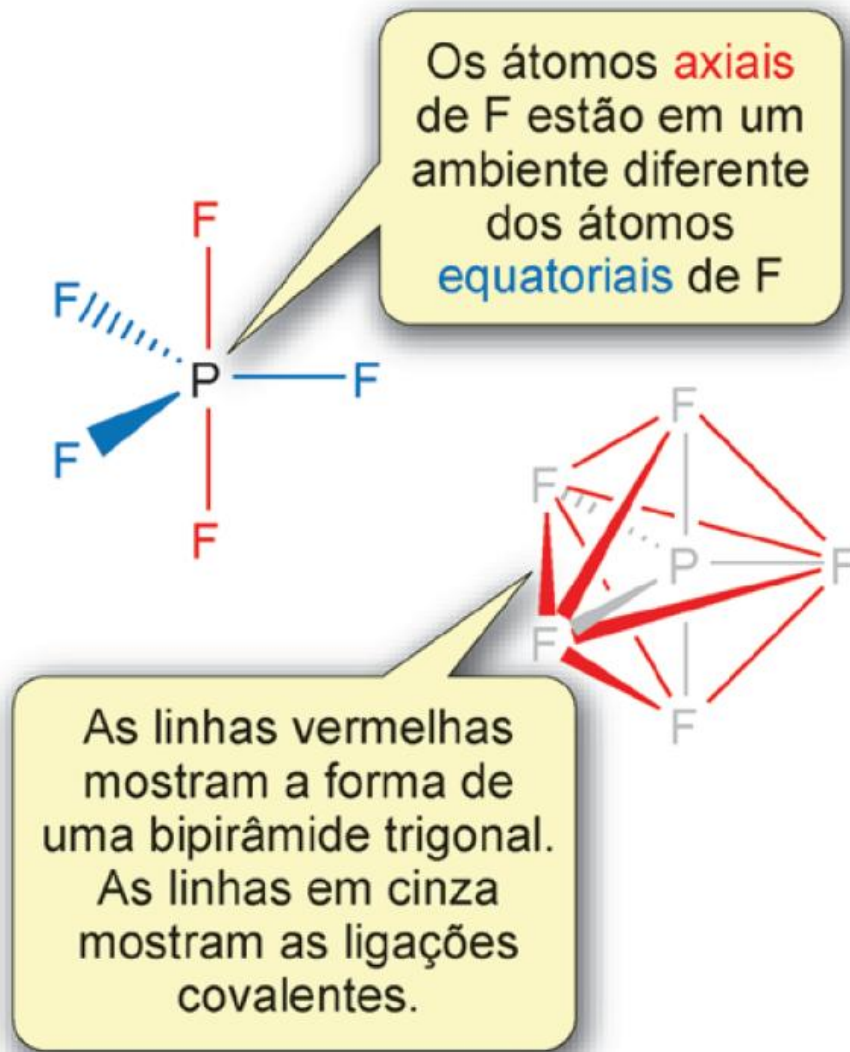
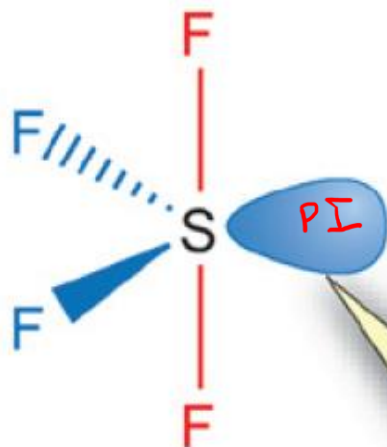


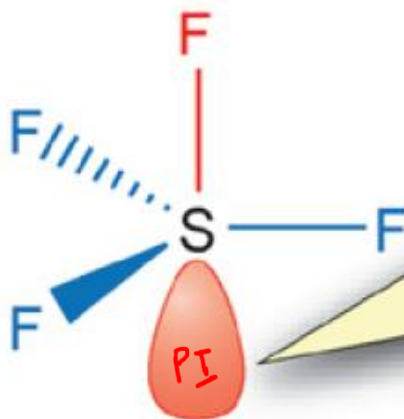
Figura 4.12 Em uma bipirâmide trigonal, os átomos axiais e equatoriais não são os mesmos.

Estrutura A



O par isolado está em uma posição equatorial

Estrutura B



O par isolado está em uma posição axial

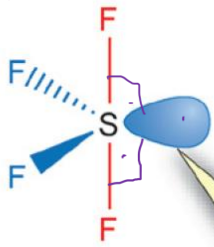
Figura 4.13 Geometrias possíveis para o SF_4 nas quais existem 4 pares ligantes e 1 par isolado em torno do átomo de enxofre.

SF_4

Par isolada = maior repulsão do que P.L.

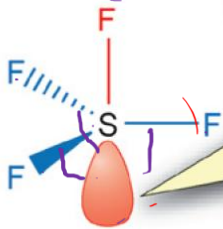
Figura 4.13 Geometrias possíveis para o SF_4 nas quais existem 4 pares ligantes e 1 par isolado em torno do átomo de enxofre.

Estrutura A

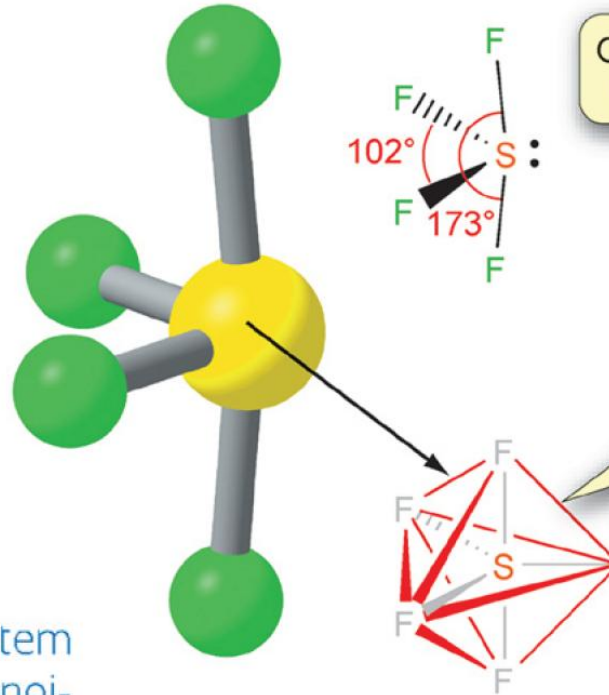
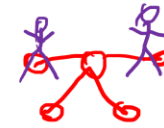


O par isolado está em uma posição equatorial

Estrutura B



O par isolado está em uma posição axial

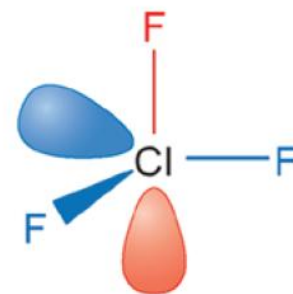
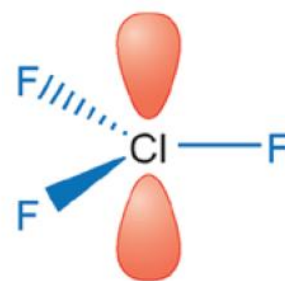
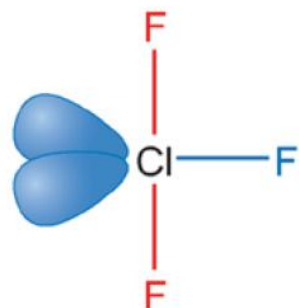


O ângulo F-S-F envolvendo os átomos axiais de F é de 173°

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.

disfenoidal ou gorgona



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

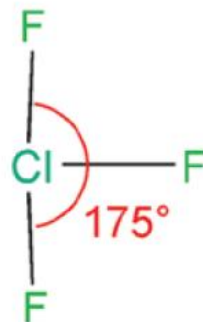
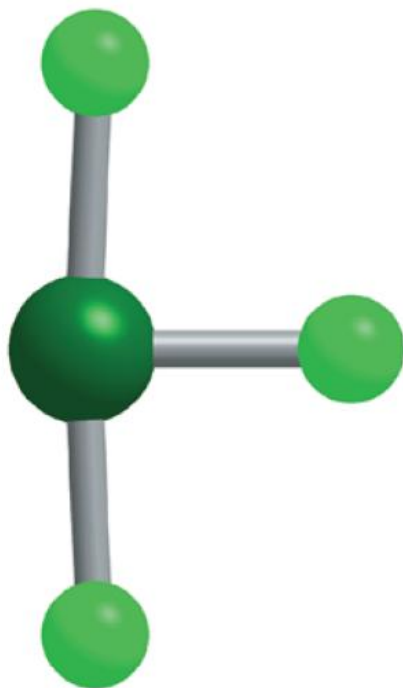
Piramidal

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

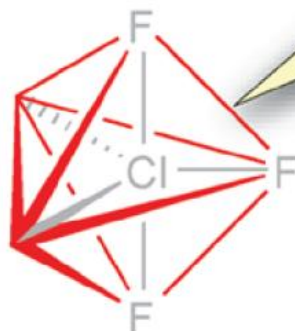
1 pl-pl, 2 pl-pi

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 .

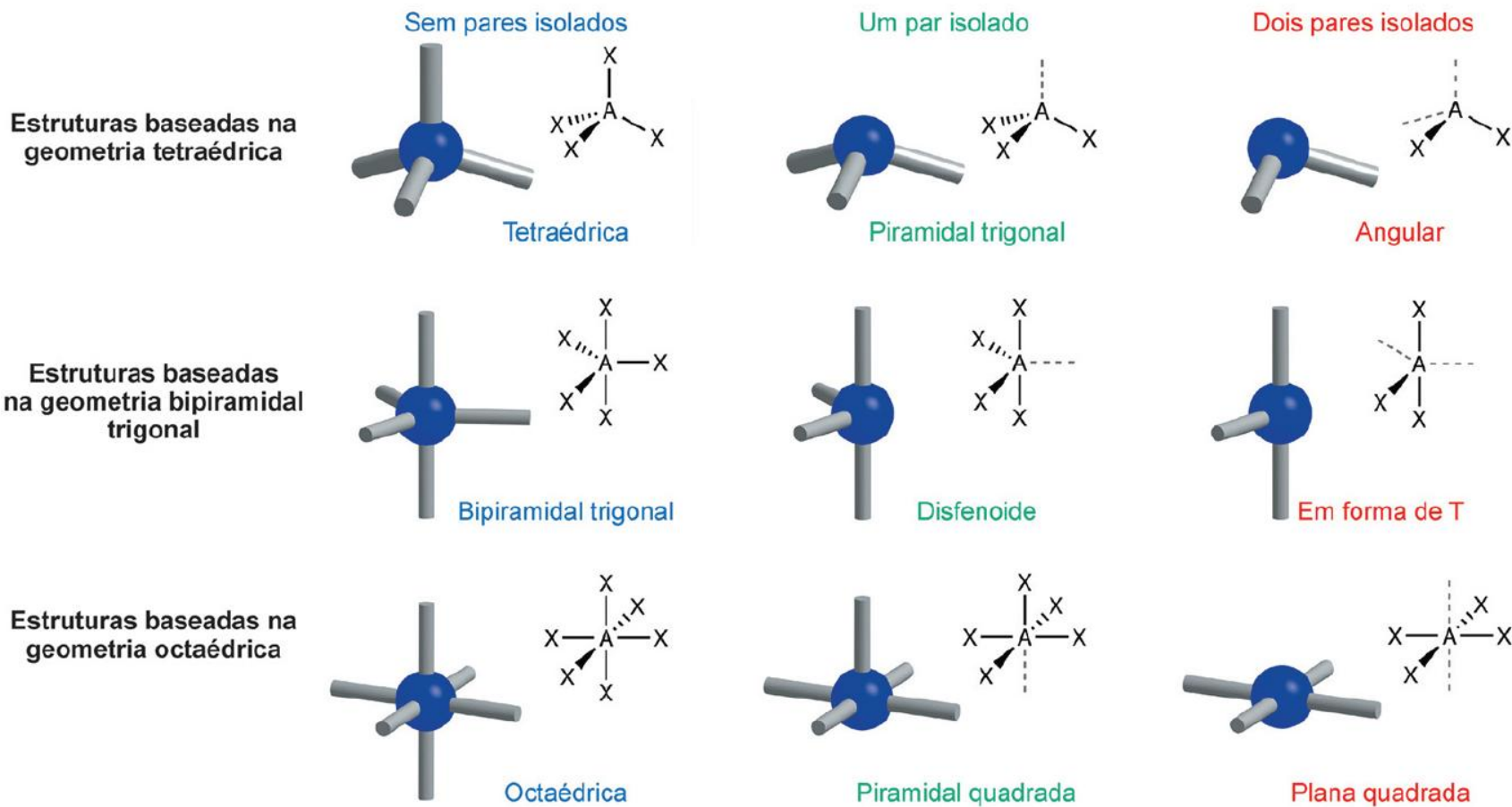


Figura 4.17 Geometrias adotadas pelas moléculas baseadas nas geometrias tetraédrica, trigonal, bipiramidal e octaédrica contendo zero, um ou dois pares isolados. Para aquelas que contêm pares isolados, a forma observada geralmente difere um pouco daquela mostrada por causa do maior efeito repulsivo dos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

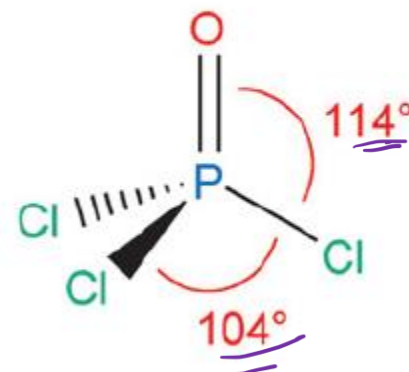
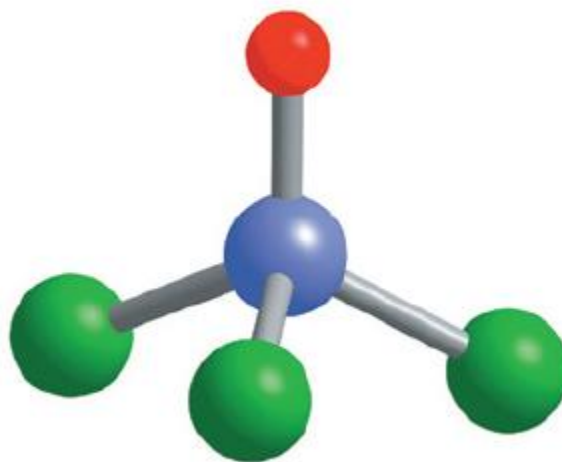
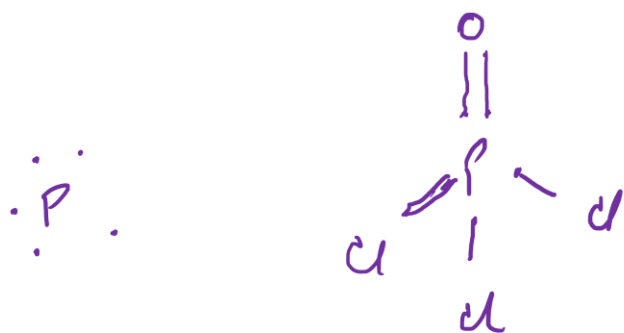


Figura 4.18 A forma do POCl_3

Tetraédrica

CO_3^{2-}
carbonato

carga deslocalizada

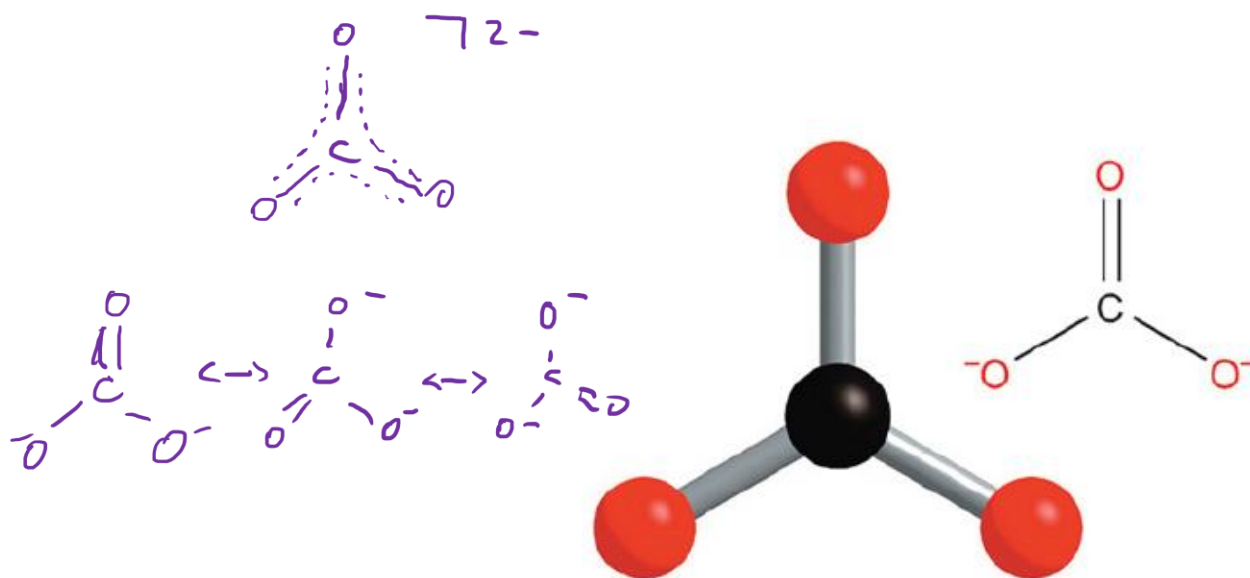
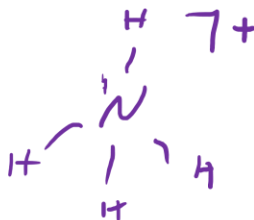
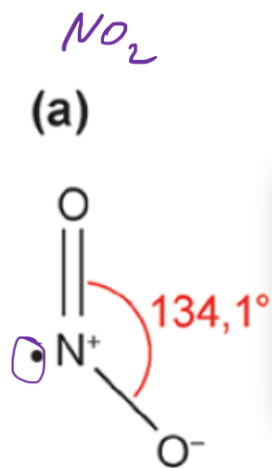


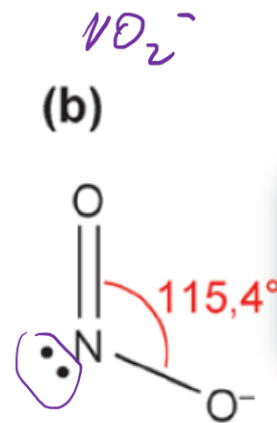
Figura 4.19 A geometria trigonal plana adotada pelo ion carbonato. As medições mostram que os comprimentos das três ligações carbono-oxigênio são idênticos e os ângulos de ligação são todos de 120° .

tetraédrico



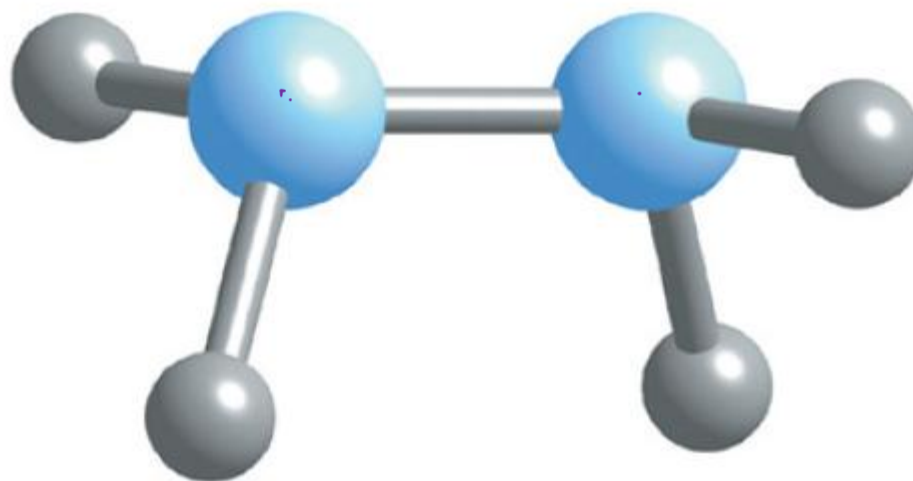


O ângulo de ligação é de 134,1°. Menor repulsão por parte do elétron desemparelhado



O ângulo de ligação é de 115,4°. Maior repulsão por parte do par isolado

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



$\text{H} \diagup \text{N} \text{---} \text{R}$
 $\text{H} \triangle$
 H
 Piramidal
 trigonal

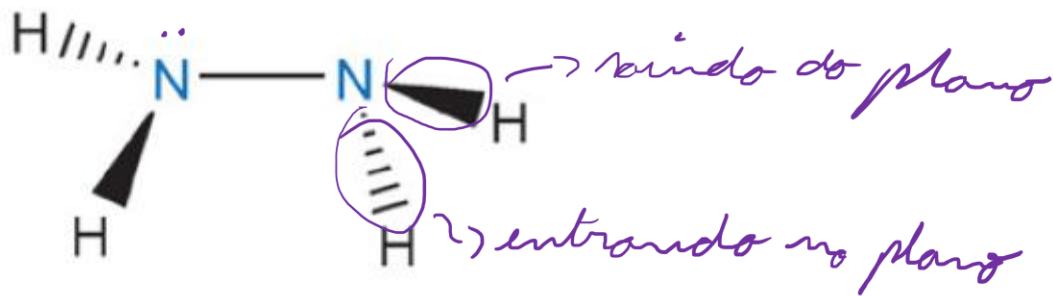


Figura 4.21 A conformação de menor energia da hidrazina (N_2H_4).

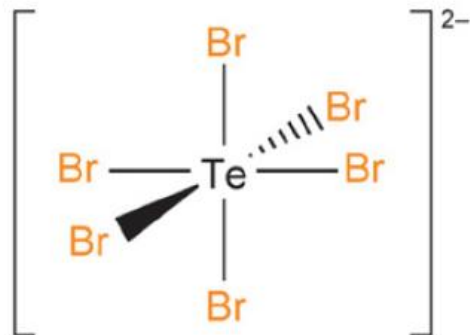
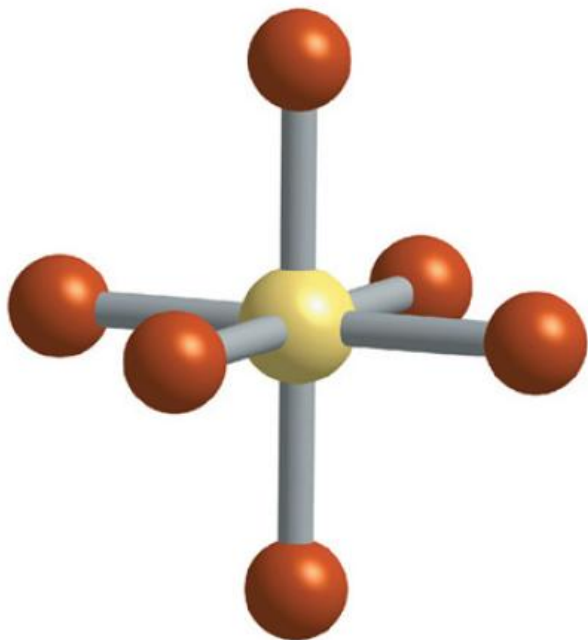
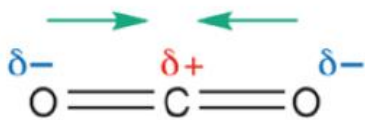


Figura 4.22 O ânion TeBr_6^{2-} é octaédrico, apesar de ter sete pares de elétrons de valência.

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 \blacktriangle	Pares ligantes (X) \blacklozenge	Pares ligantes (E) \blacklozenge	Geometria \blacklozenge	Ângulo das ligações \blacklozenge	Exemplo \blacklozenge	Imagem \blacklozenge
2	2	0	linear	180°	CO ₂	
3	3	0	trigonal plana	120°	BF ₃	
3	2	1	angular	120° (119°)	SO ₂	
4	4	0	tetraédrica	109.5°	CH ₄	
4	3	1	piramidal	109.5° (107.5°)	NH ₃	
4	2	2	angular	109.5° (104.5°)	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	



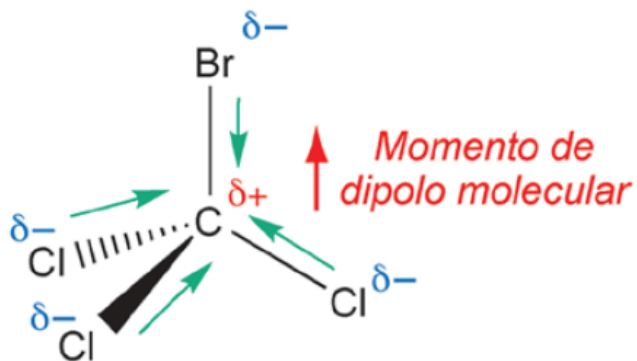
Os dois dipolos dentro da molécula cancelam-se. O CO_2 é apolar



Os dois dipolos dentro da molécula não se cancelam. A H_2O é polar

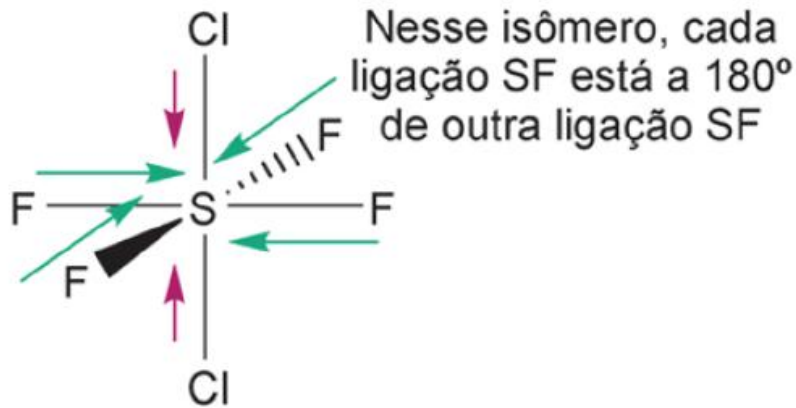
A seta vermelha representa a direção do dipolo molecular

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

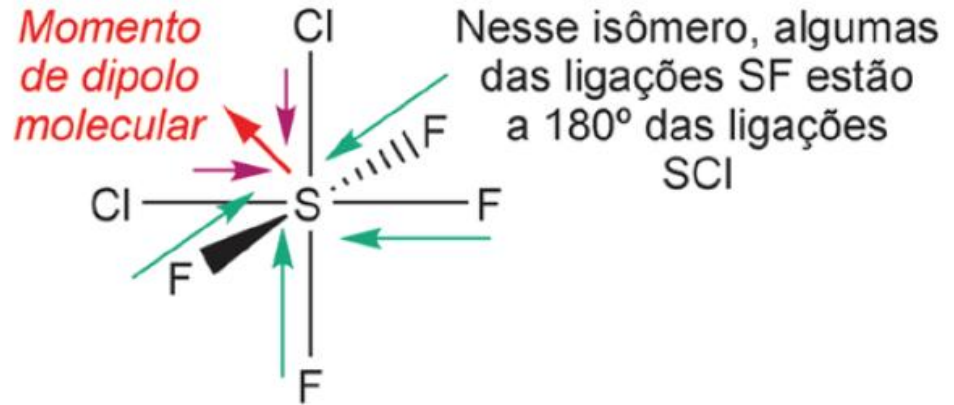


A ligação C–Br é menos polar que as ligações C–Cl. Globalmente, a molécula tem um dipolo pequeno

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.



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.

Moléculas e ligação Química

Cap.3/4 –Ligação Química



Teoria da Ligação de Valência

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”

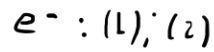
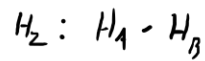
Teoria da Ligação de Valência

- 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.

T.L.V.



$\phi \rightarrow$ função atômica

$\psi \rightarrow$ molecular

$$H_A^{(1)} H_B^{(2)} \psi = \phi_{A(1)} \phi_{B(2)}$$

(longe)

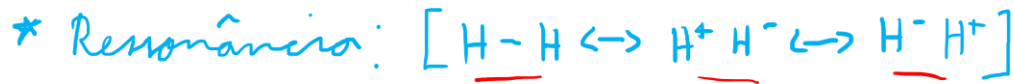
Próximos entre si: H_2

$$\psi_{H_2} = \phi_{A(1)} \phi_{B(2)} + \phi_{A(2)} \phi_{B(1)}$$

\Rightarrow valores calculados

$$\text{dist} = 87,9 \text{ pm}$$

$$D = +303,9 \text{ kJ mol}^{-1}$$



\hookrightarrow não é eq. temporal

valores medidos

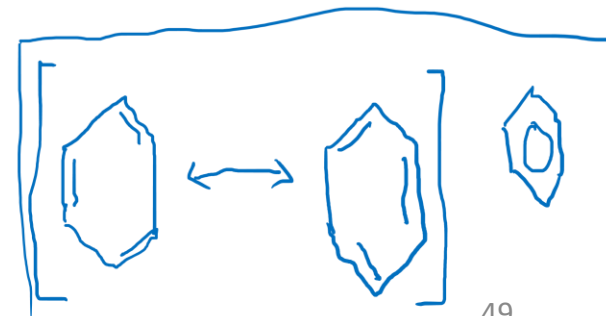
$$\text{dist} = 74,1 \text{ pm}$$

$$D = +435,9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$H_2: \psi_{H_2} = \phi_{A(1)} \phi_{B(2)} + \phi_{A(2)} \phi_{B(1)} + \lambda \phi_{A(1)} \phi_{A(2)} + \lambda \phi_{B(1)} \phi_{B(2)}$$

$$\lambda < 1 \quad \text{p/} H_2 \quad \lambda \approx 0,25,1$$

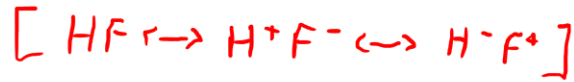
HOMONUCLEAR



HF: HETERONUCLEAR

$$\Psi = \phi_{H(1)} \phi_{F(2)} + \phi_{H(2)} \phi_{F(1)} + \underline{X} \phi_{F(1)} \phi_{F(2)} + \underline{Y} \phi_{H(1)} \phi_{H(2)}$$

x, y const; $x \gg y$



// _____ //

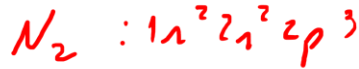
HIBRIDIZAÇÃO

VSEPR

$CH_4 \Rightarrow$ tetraédrico

orbit atômicos

s: esférico 



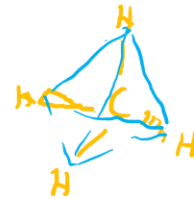
\hookrightarrow ordem 3

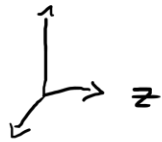


$sp - sp$

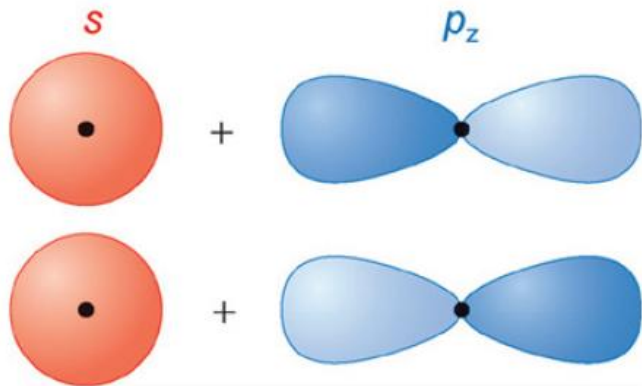
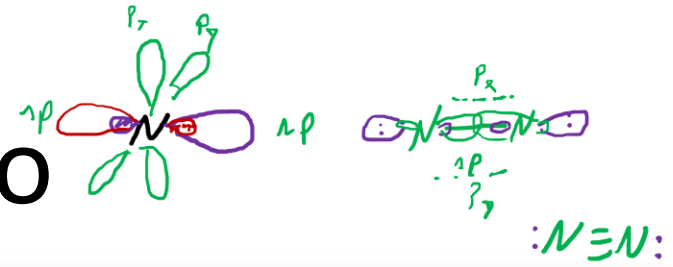
$p_x - p_x$

$p_y - p_y$



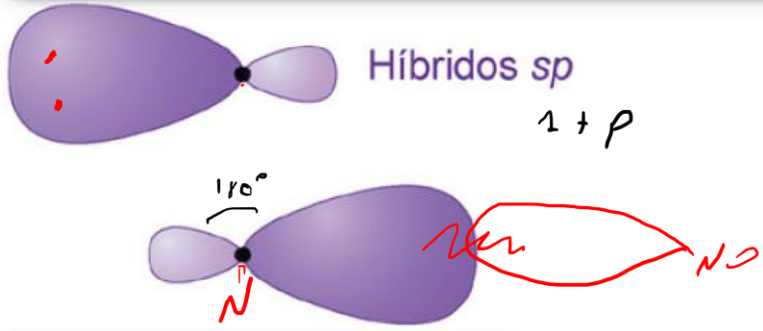


Hibridização



Os orbitais $2s$ e $2p_z$ em um átomo de nitrogênio combinam-se, dando dois orbitais híbridos sp

No presente livro, os orbitais s são mostrados em vermelho, os orbitais, p em azul, e os orbitais mistos, em púrpura



Os orbitais híbridos sp são direcionais e apontam a 180° um do outro

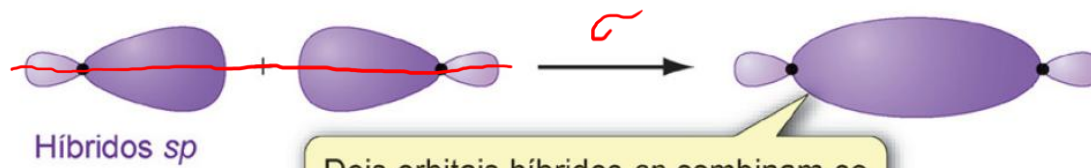
$$s + p_z$$

$$s - p_z$$

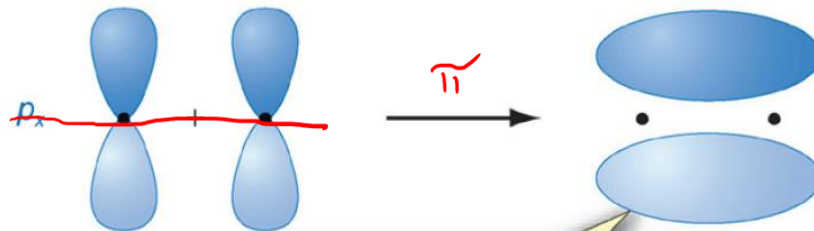
Figura 3.7 A hibridização sp envolve a mistura dos orbitais s e p_z em um átomo, formando dois orbitais híbridos sp . Os pontos negros representam as posições dos núcleos.

Hibridização

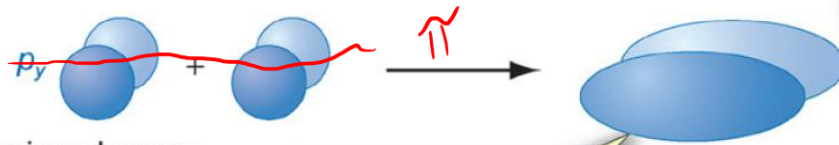
σ : ligação no eixo
 π : fora do eixo



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



Dois orbitais p_x combinam-se formando um orbital ligante π



(Direcionado para fora da página)

Dois orbitais p_y 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

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 .

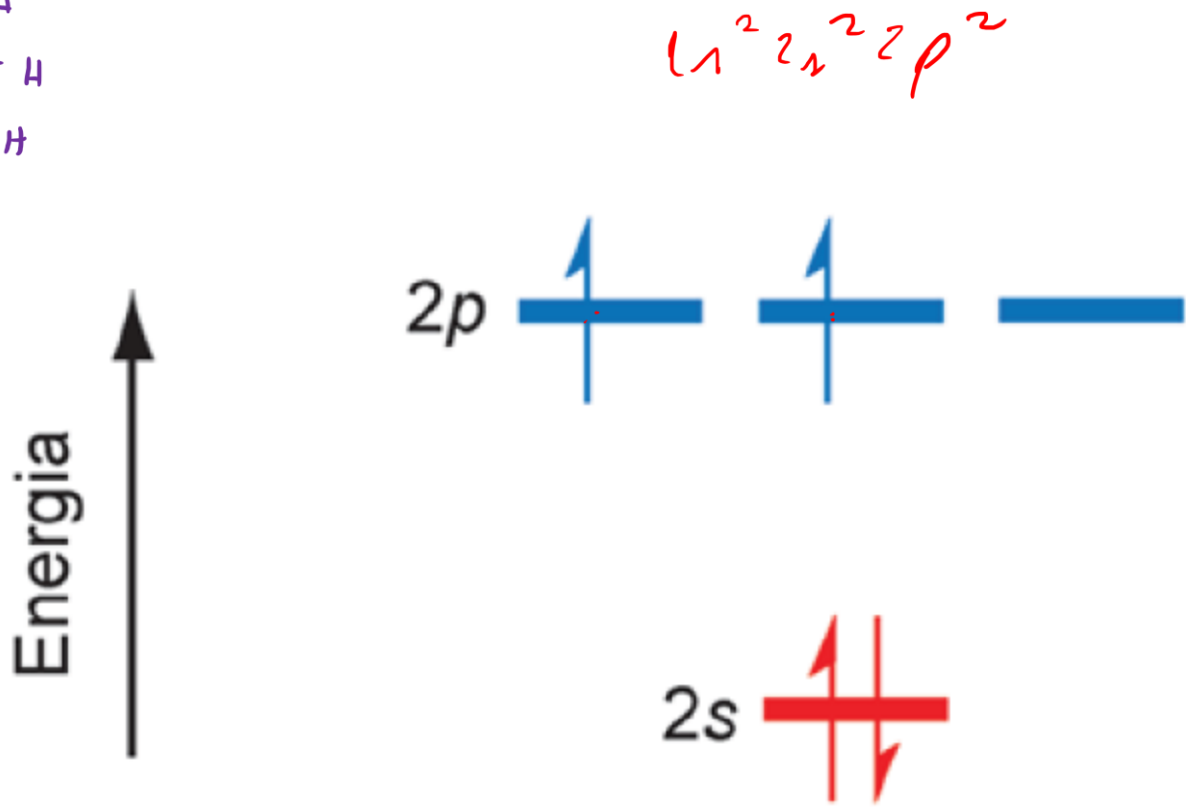
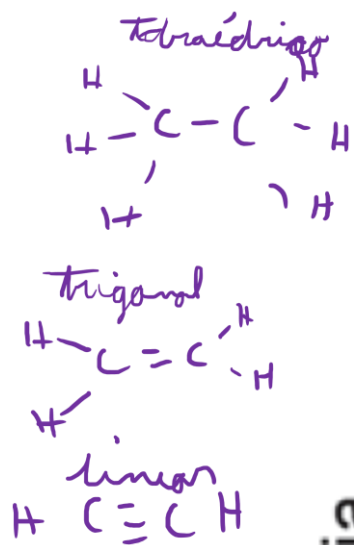


Figura 4.26 O estado eletrônico fundamental de um átomo de carbono.

VSEPR: Tetraedro

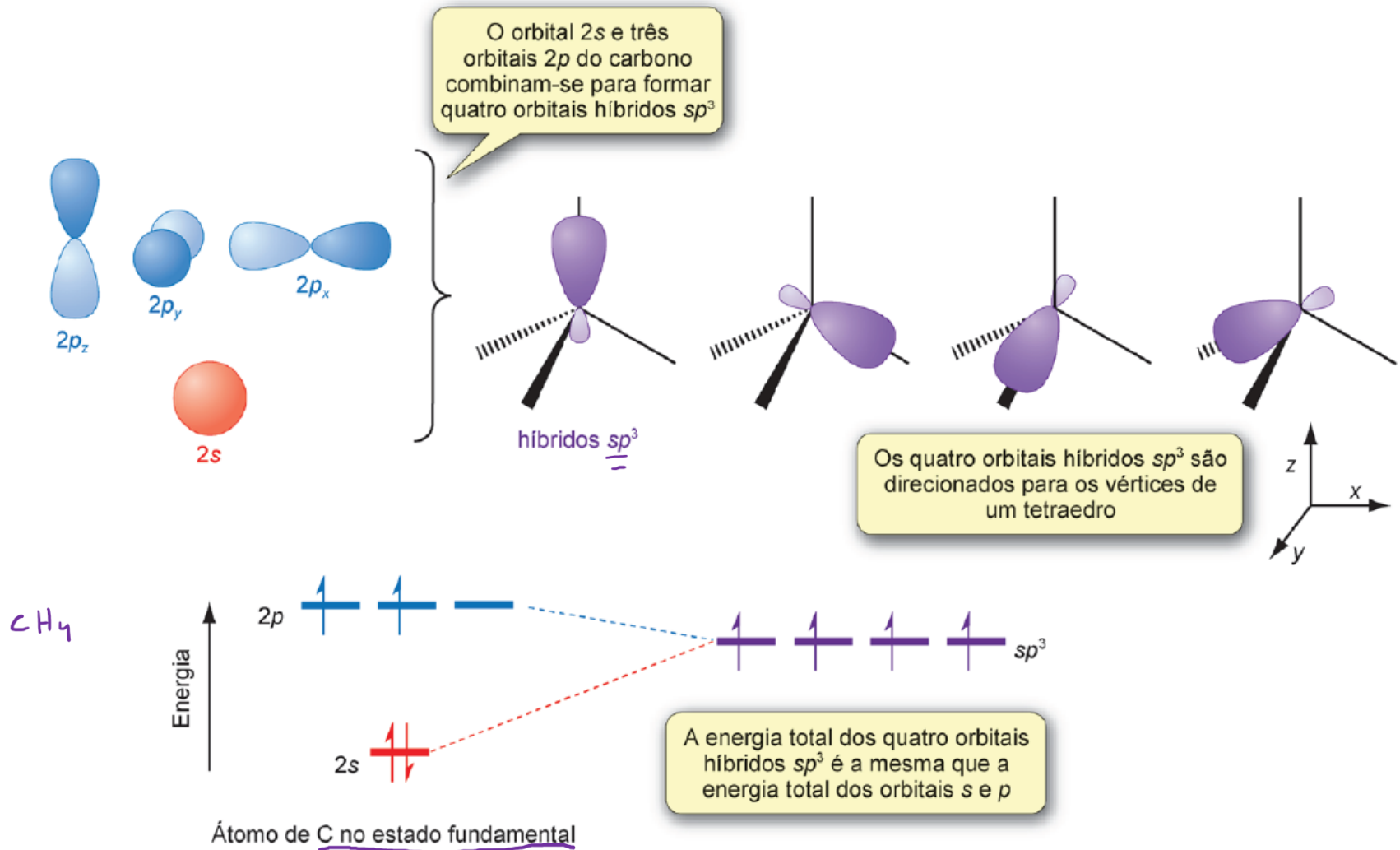
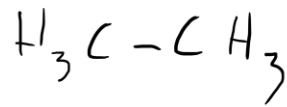


Figura 4.27 Hibridização sp^3 para o carbono. Os quatro orbitais híbridos sp^3 têm um lóbulo maior que o outro e são direcionados do centro de um tetraedro para os quatro vértices.

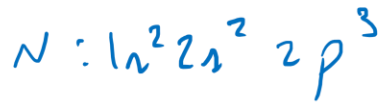
Hibridização



$sp^3 \Rightarrow C: 2s + 2p_x, 2p_y, 2p_z \Rightarrow 4 \times sp^3$ tetraédrica

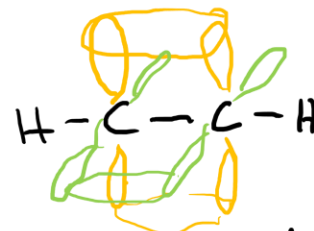
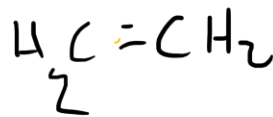
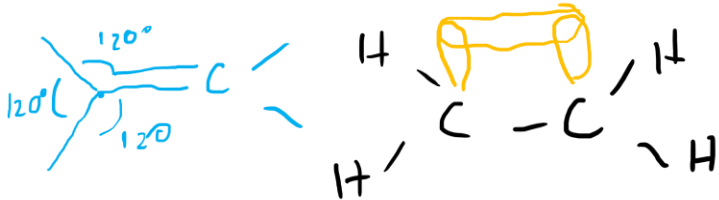
$N: 2s + 2p_x, 2p_y, 2p_z \Rightarrow 4 \times sp^3$

piramidal



$sp^2: C \quad 3 \times sp^2 + 1 \times p_y$

trigonal plano



linear

$sp \quad C \quad 2 \times sp + 1 \times p_x + 1 \times p_y$



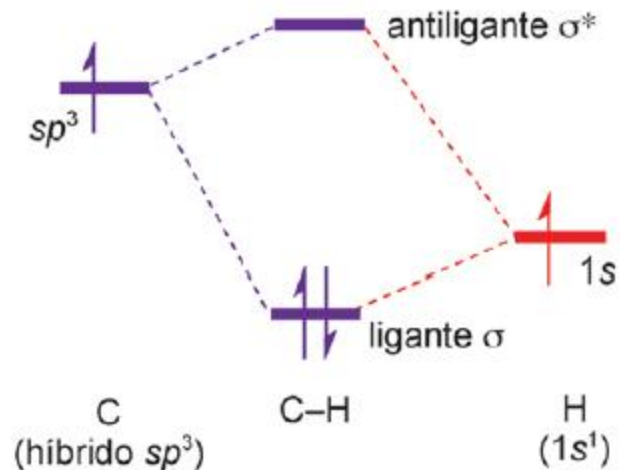


Figura 4.28 A interação entre um híbrido sp^3 do carbono e um orbital $1s$ do hidrogênio leva a um orbital ligante σ , que é preenchido, e um orbital antiligante σ^* , que é vazio.

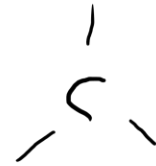
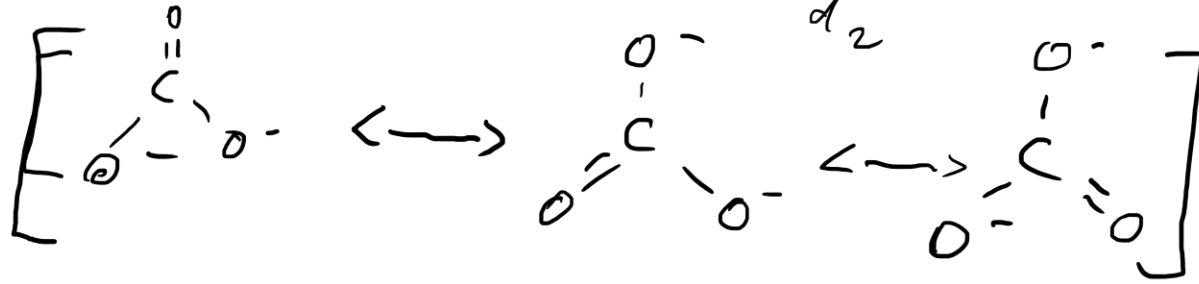
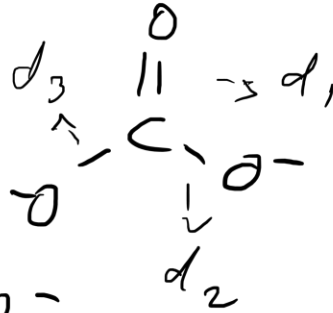
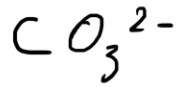
Resonância

$$d_1 = d_2 = d_3$$

D

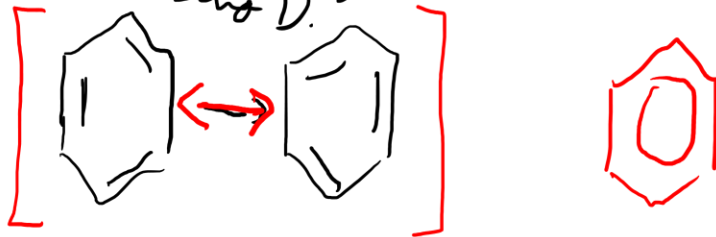
\Rightarrow eq. quim.
 \longleftrightarrow reson.

Lewis



6 ligações iguais e
mesmo D.

Benzeno:



mula = [cavalo \longleftrightarrow burro]

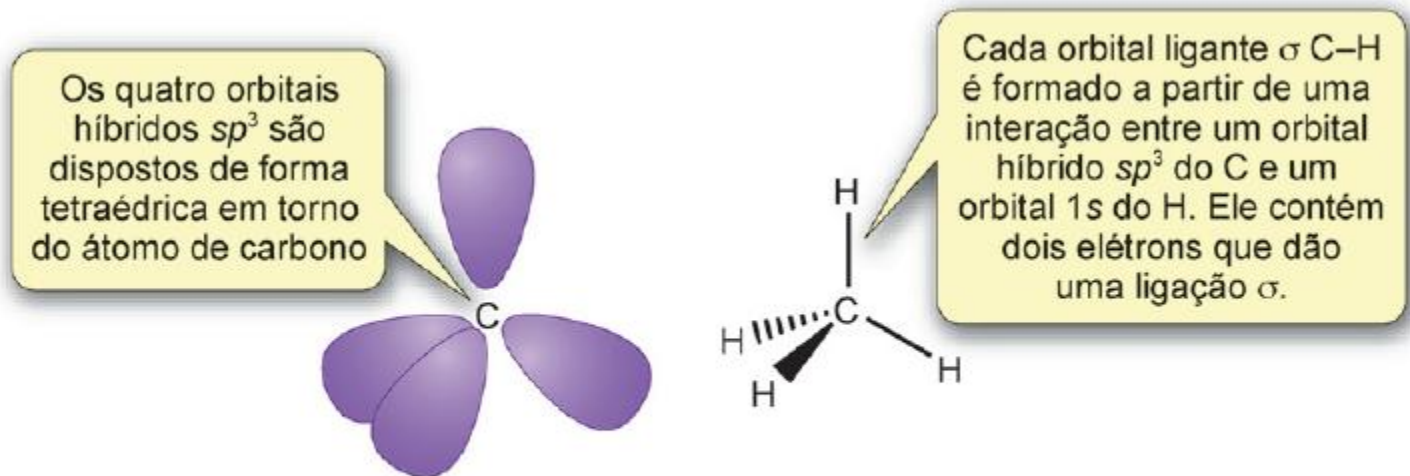
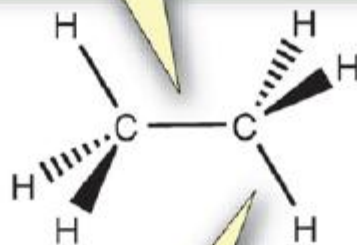


Figura 4.29 A formação de cada uma das quatro ligações σ do metano resulta da interação entre um orbital híbrido sp^3 do carbono e um orbital 1s do hidrogênio.

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 .

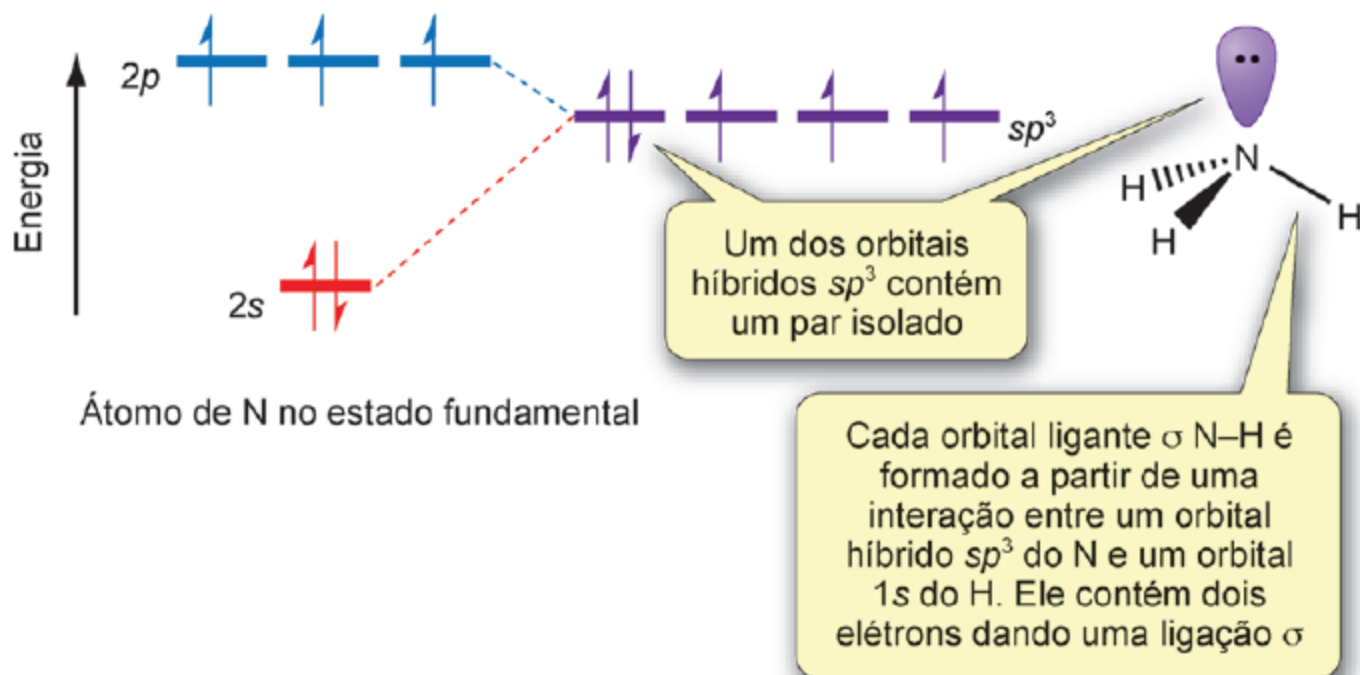


Figura 4.31 Na amônia há três ligações σ formadas das interações entre os orbitais híbridos sp^3 de nitrogênio com orbitais 1s do hidrogênio. O quarto orbital híbrido sp^3 contém um par isolado de elétrons.

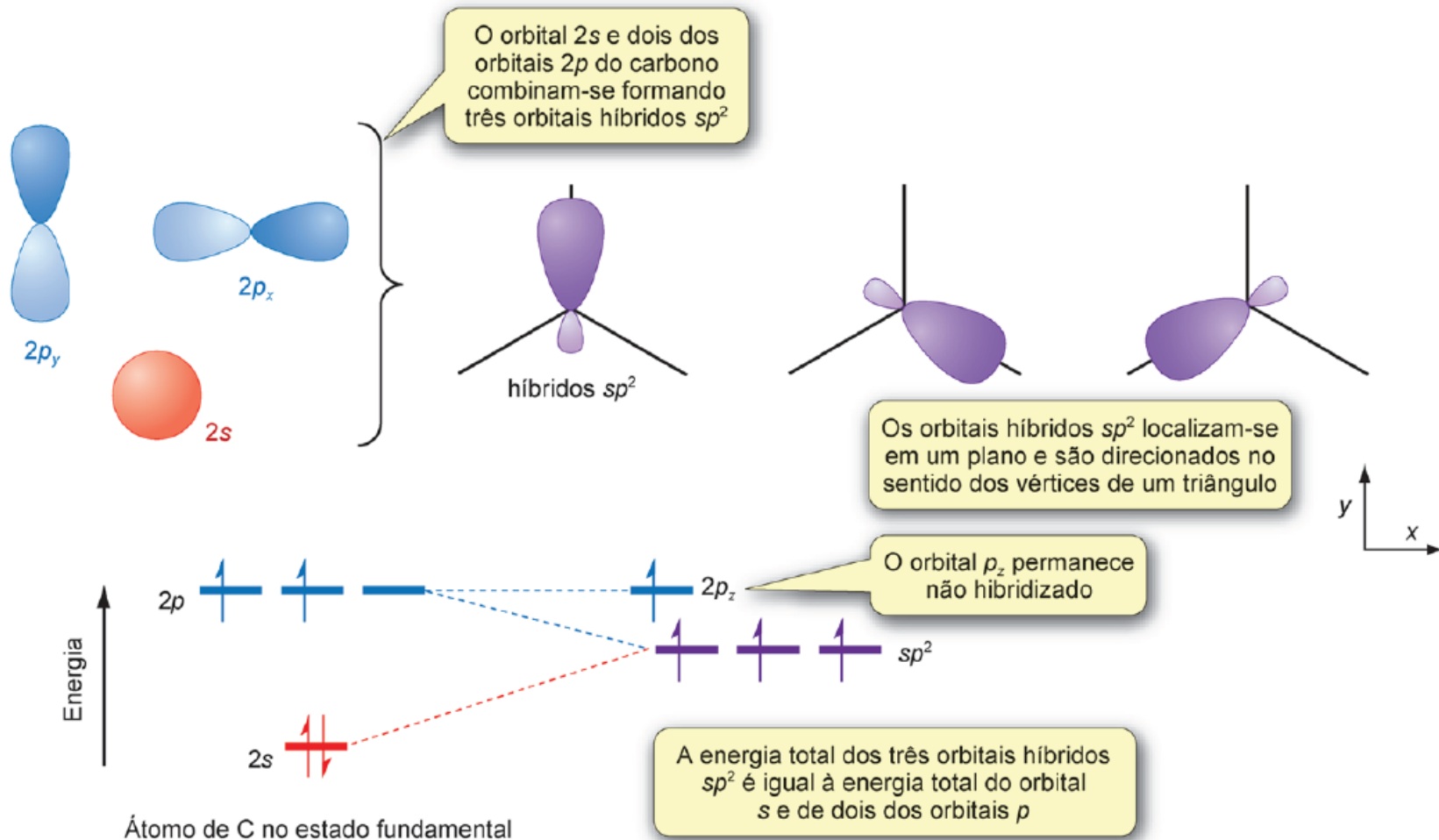
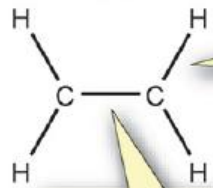


Figura 4.32 Hibridização sp^2 no carbono. Os três orbitais híbridos sp^2 são direcionados do centro de um triângulo para os três vértices.

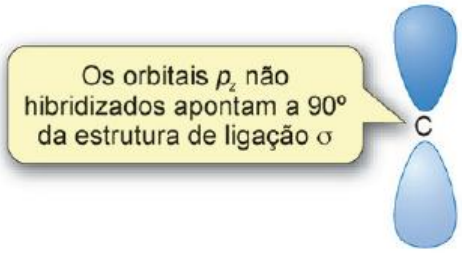


Estrutura plana de ligação σ

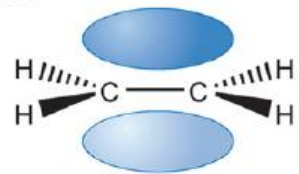


Cada orbital ligante σ C-H é formado a partir de uma interação entre um orbital híbrido sp^2 do C e um orbital $1s$ do H. Ele contém dois elétrons que dão uma ligação σ

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 .

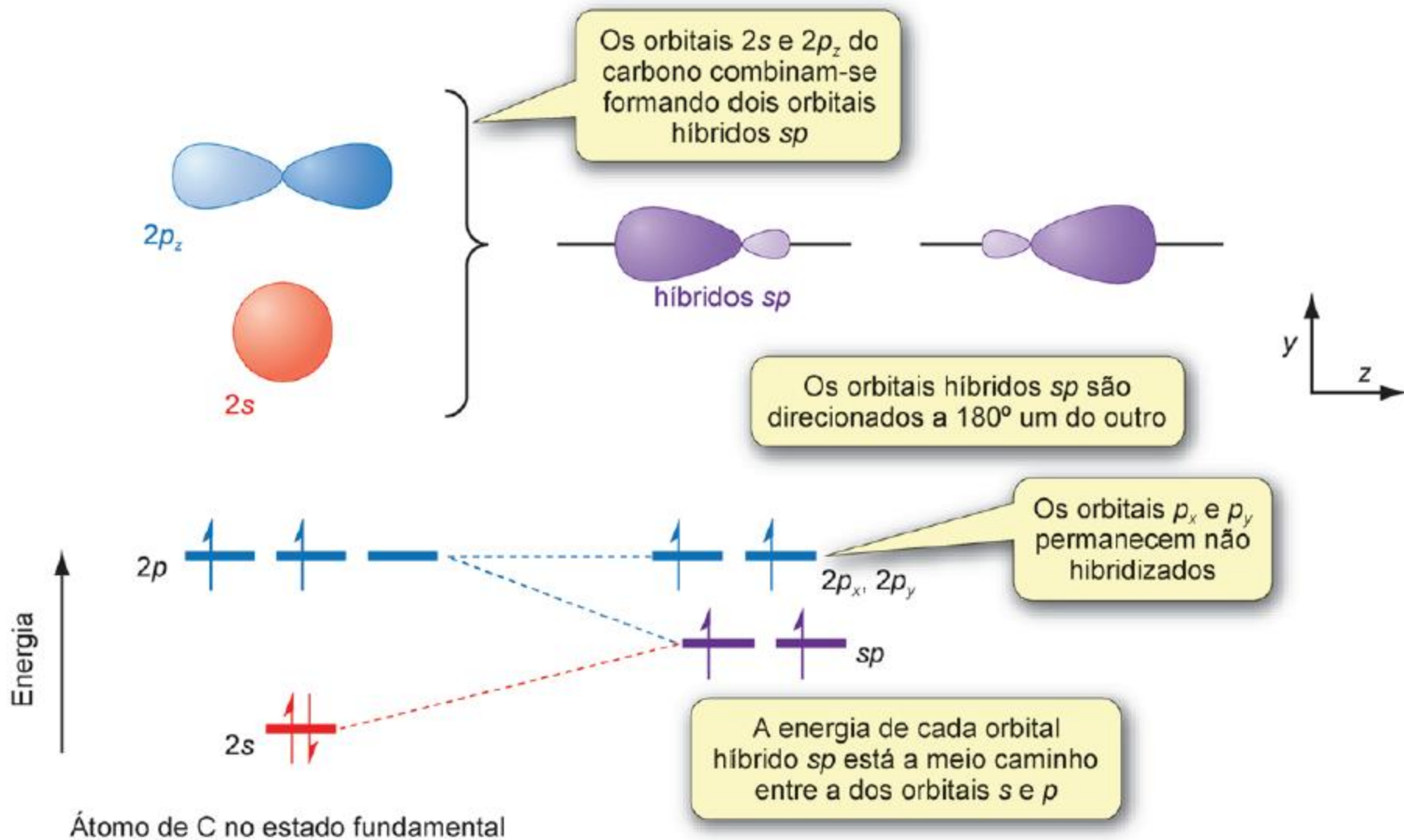


Figura 4.34 Hibridização sp para o carbono. Os dois orbitais híbridos sp são direcionados a 180° um do outro.

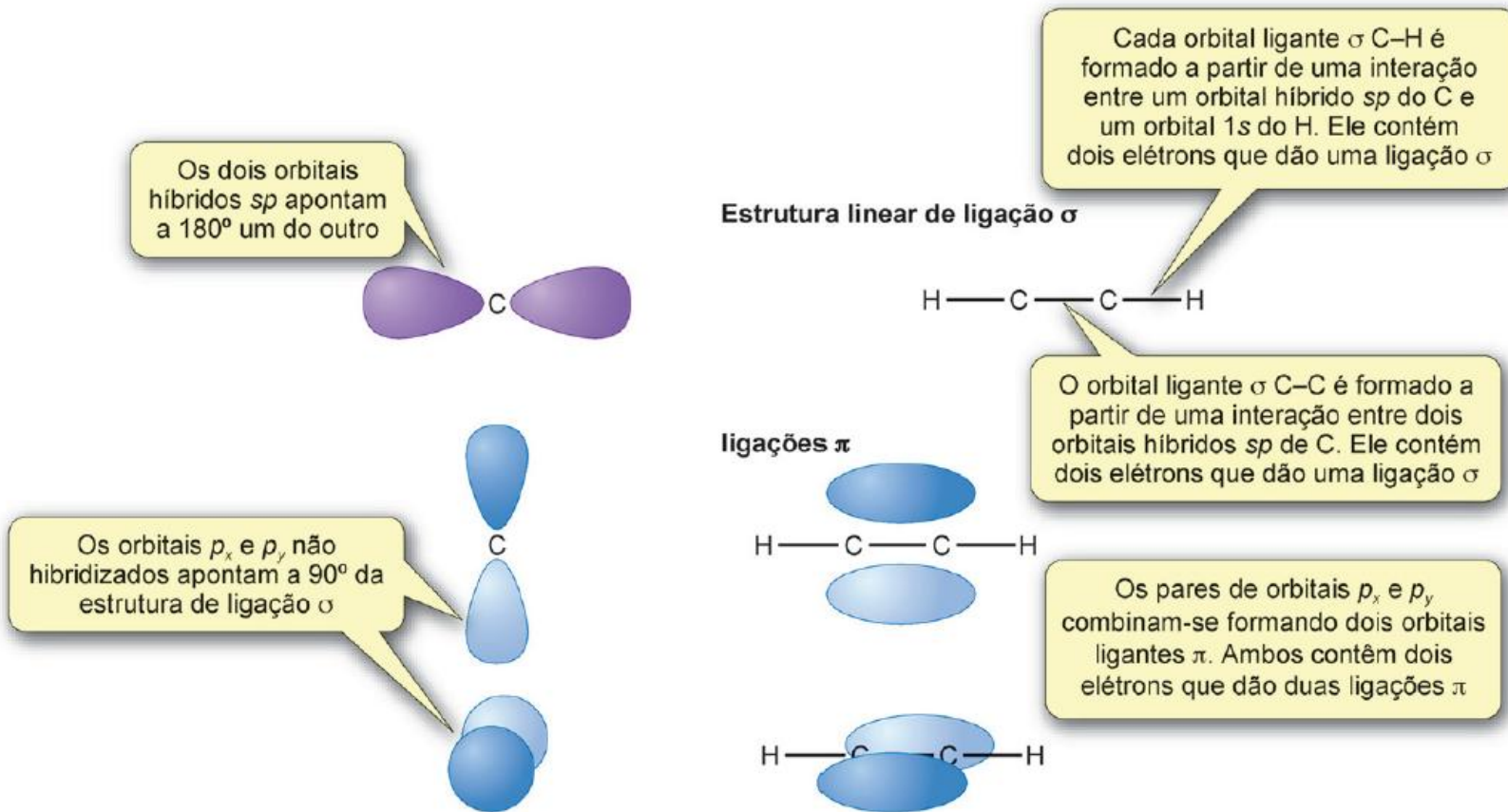
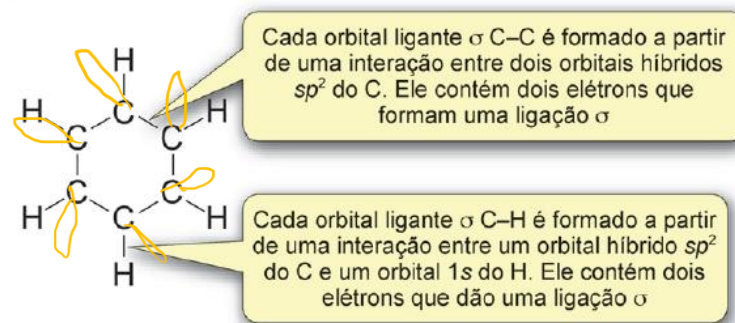


Figura 4.35 A ligação no etino. A tripla ligação $C\equiv C$ compreende uma ligação σ e duas ligações π .

Figura 4.36 A estrutura plana de ligações σ no benzeno.



Teoria do Orbital Molecular

Moléculas diatômicas

Ligação Química

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.

T.O.M.

I.L.V. X T.O.M.

monoeletrônica

→ M.O. → L.C.A.O. → monoeletrônicas

Orbital molecular => combinações lineares de orbitais atômicos

inteiros

- construtivo

- destrutivo

→ Cmax. orbital => $\Psi(1, 2, 3, 4, \dots, N) = \Psi(1) \cdot \Psi(2) \cdot \Psi(3) \dots \Psi(N)$

H₂: H_A = H_B => $\phi_{1s}(H_A) + \phi_{1s}(H_B)$

$$\begin{cases} \Psi_{\text{bond}} = \phi_{1s}(H_A) + \phi_{1s}(H_B) \\ \Psi_{\text{antibond}} = \phi_{1s}(H_A) - \phi_{1s}(H_B) \end{cases}$$

Teoria do Orbital Molecular

95%
Figura 3.9 Superfície de contorno para a combinação em fase de dois orbitais 1s do hidrogênio. Os pontos negros representam as posições dos núcleos. A superfície de contorno contém 95% da densidade eletrônica.

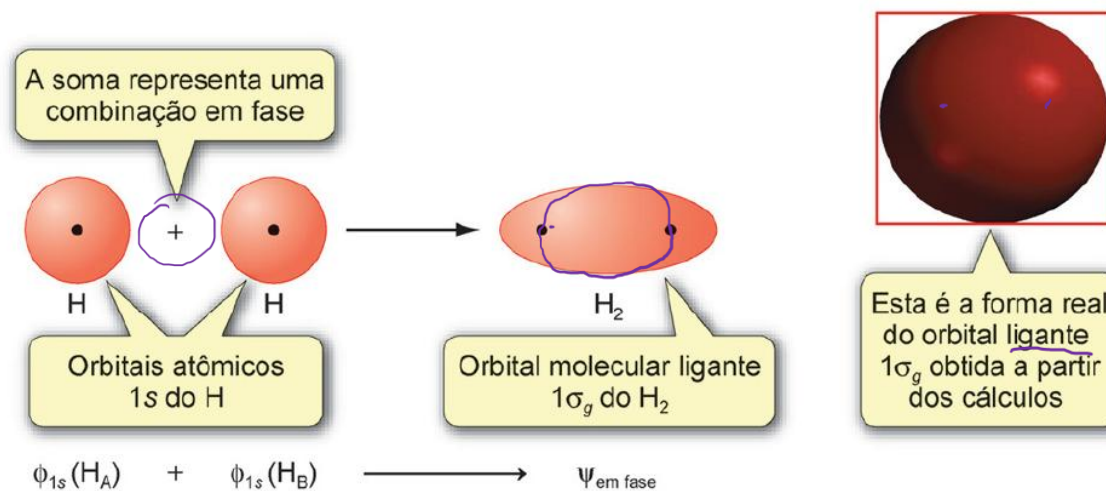
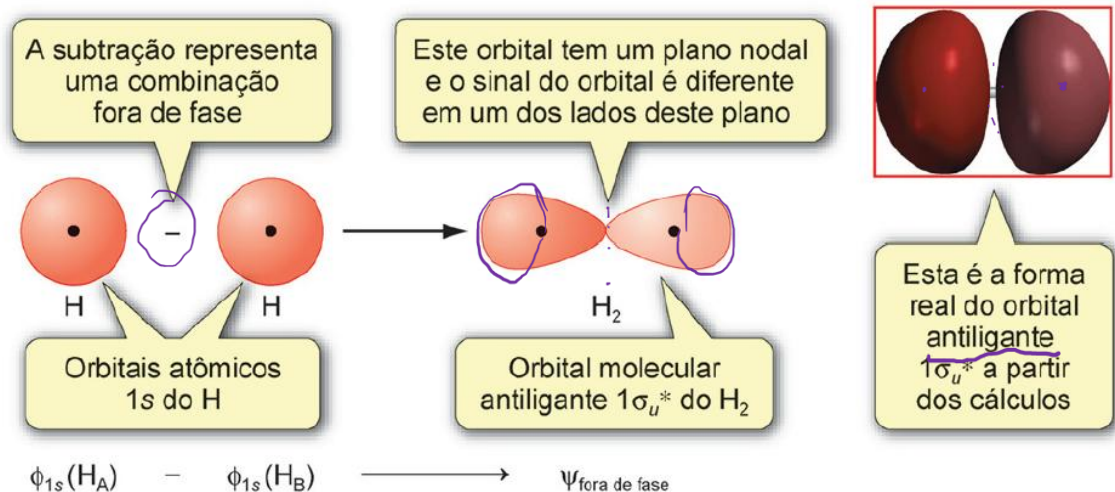


Figura 3.10 Superfície de contorno para a combinação fora de fase de dois orbitais 1s do hidrogênio.



T.O.M,

Orbital molecular = combinação linear dos orbit. atômicos

M.O. - L.C.A.O.

Cyrox. orbital: $\Psi(1, 2, 3 \dots N) = \Psi(1) \cdot \Psi(2) \cdot \Psi(3) \dots \Psi(N)$

$\Psi(\text{M.O.}) = \text{LCAO}(\phi)$

Ondas \Rightarrow interferências construtivas e destrutivas

— // —

H_2

$$\Psi_{\text{em fase}} = \phi_{12}(H_A) + \phi_{12}(H_B)$$

$$\Psi_{\text{fora fase}} = \phi_{12}(H_A) - \phi_{12}(H_B)$$

Teoria do Orbital Molecular

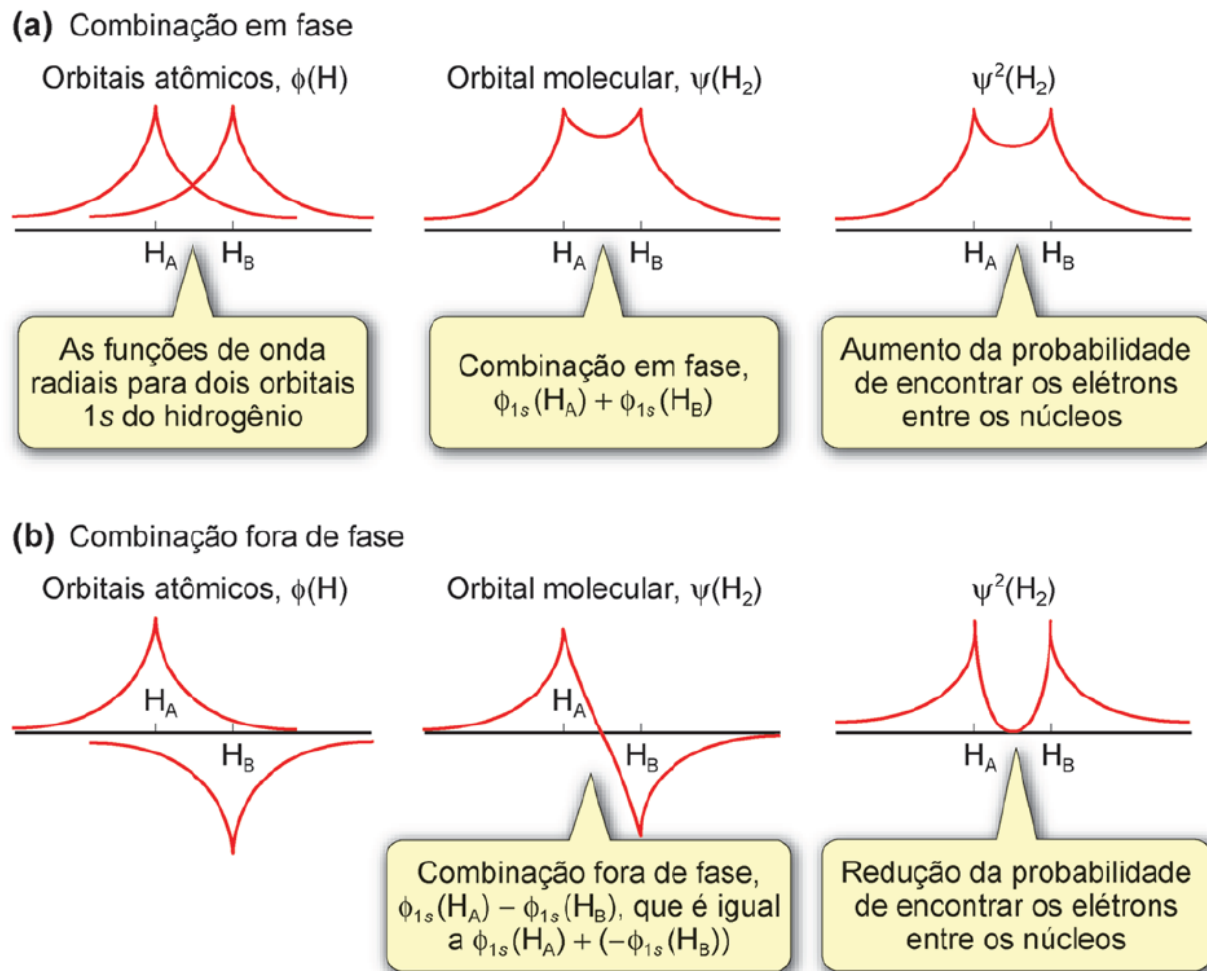


Figura 3.11 As funções de onda radiais para dois orbitais 1s do hidrogênio combinadas em (a) um modo em fase e (b) um modo fora de fase.

Teoria do Orbital Molecular

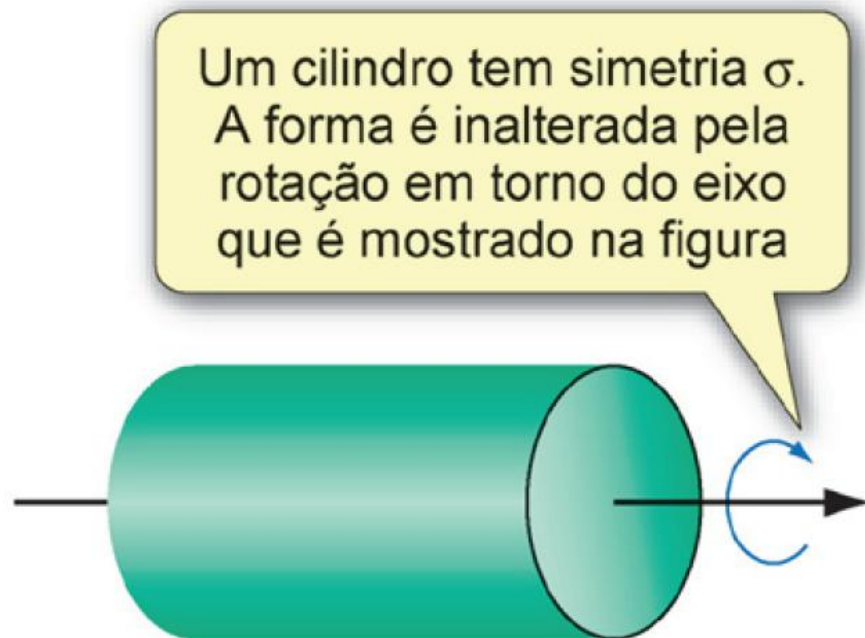


Figura 3.12 Um orbital σ , parecido com o cilindro da ilustração, fica inalterado quando sofre rotação de qualquer ângulo em torno do eixo internuclear.

Teoria do Orbital Molecular

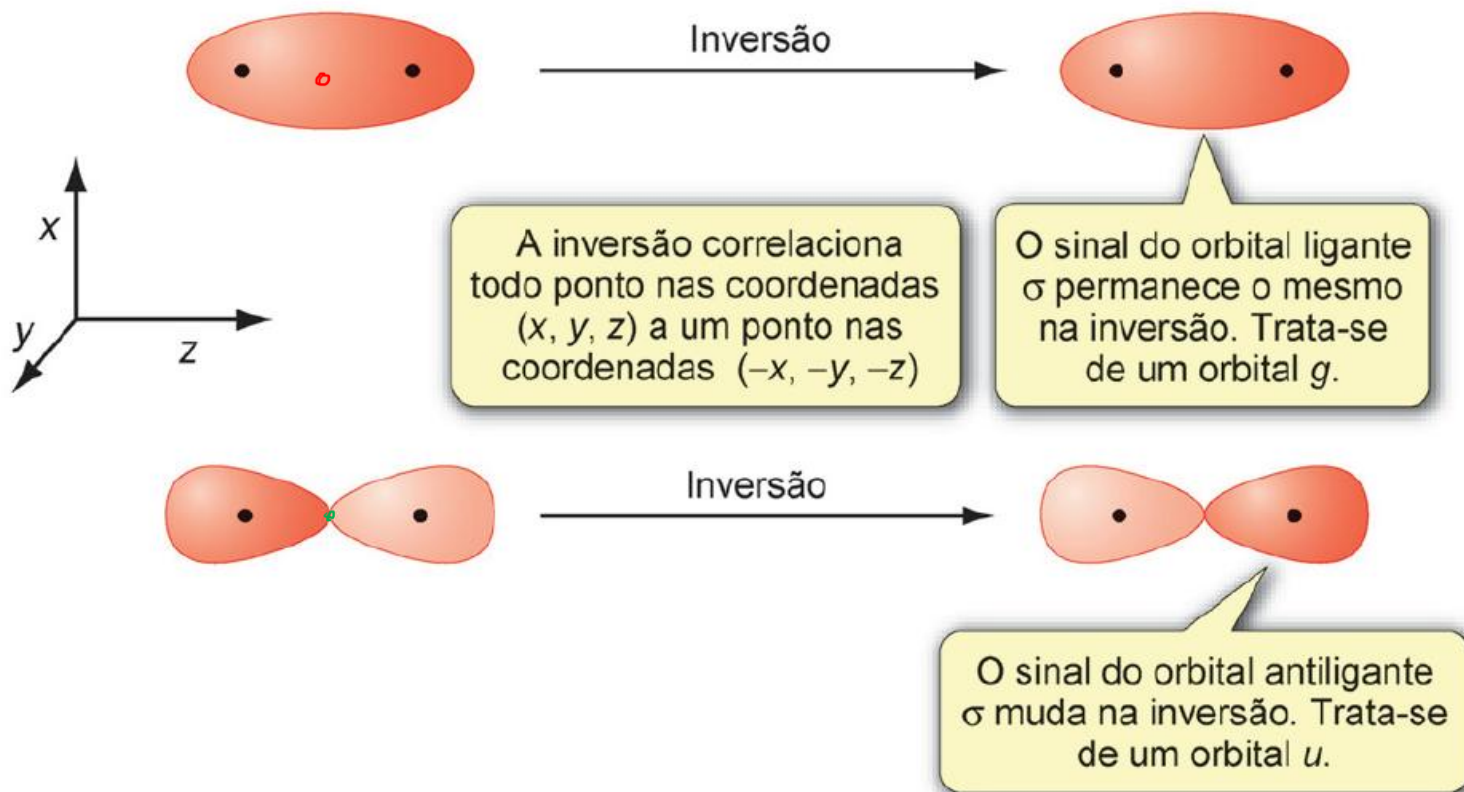


Figura 3.13 Na inversão, o sinal (fase) de um orbital g permanece o mesmo, mas o de um orbital u muda.

gerade

ungerade

Teoria do Orbital Molecular

** antiligante*

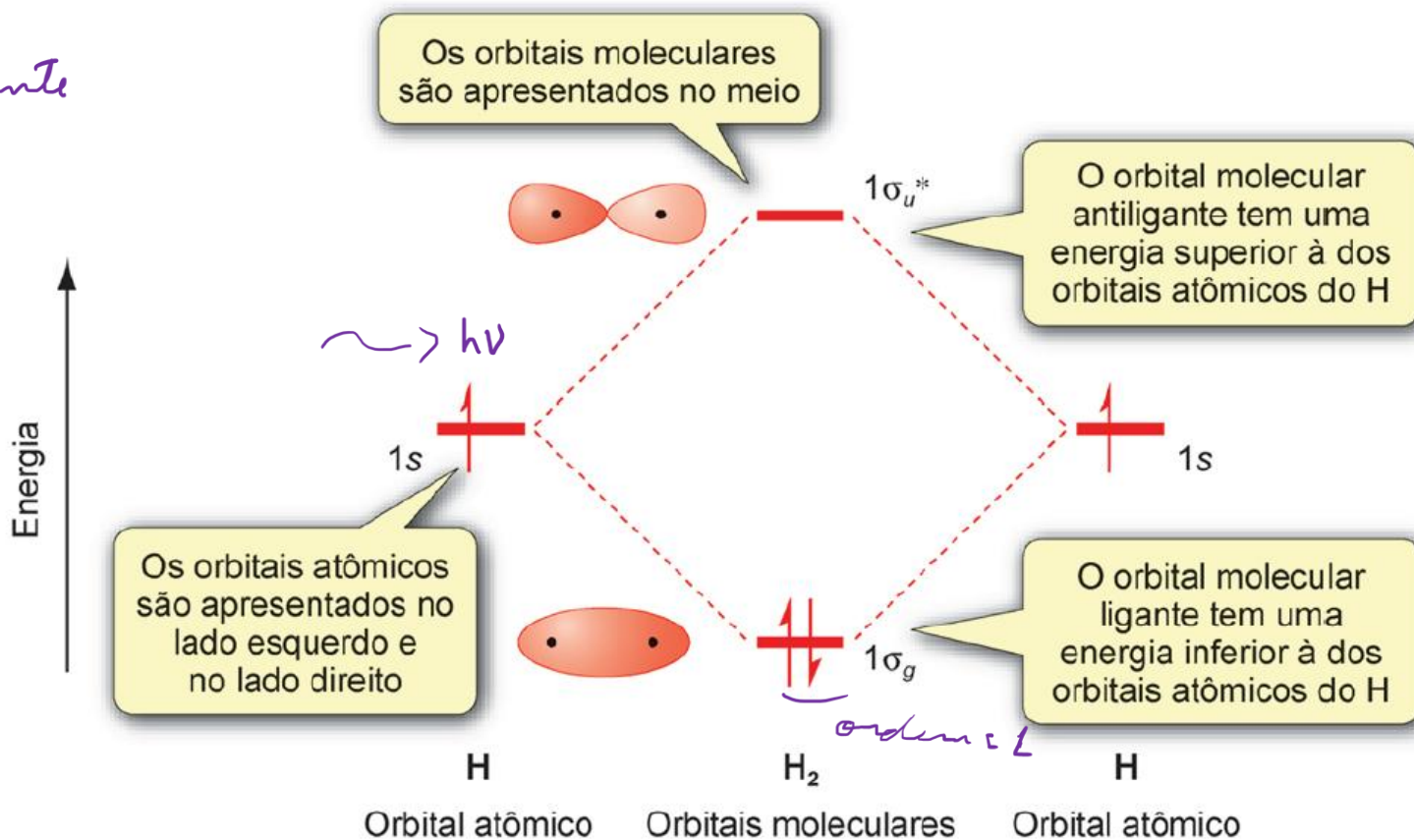


Figura 3.14 Diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares do H_2 . O H_2 tem um orbital ligante ocupado e um orbital antiligante vazio, assim a ordem de ligação do H_2 é 1.

$1e^- = 1/2$ ordem de ligação no ligante

$1e^- = -1/2$ ordem de ligação antilig

Teoria do Orbital Molecular

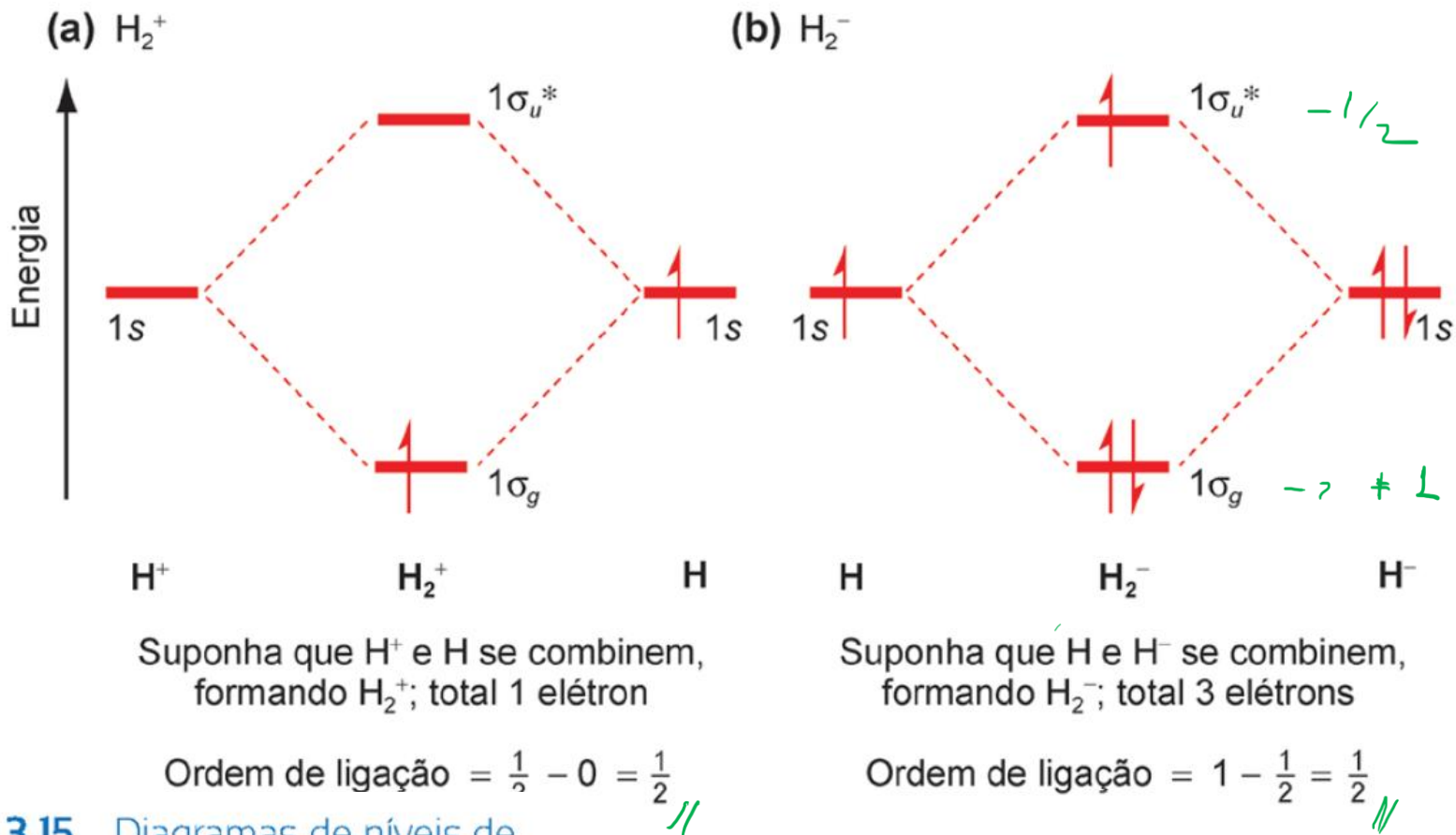


Figura 3.15 Diagramas de níveis de energia dos orbitais moleculares do (a) H_2^+ e (b) H_2^- .

Teoria do Orbital Molecular

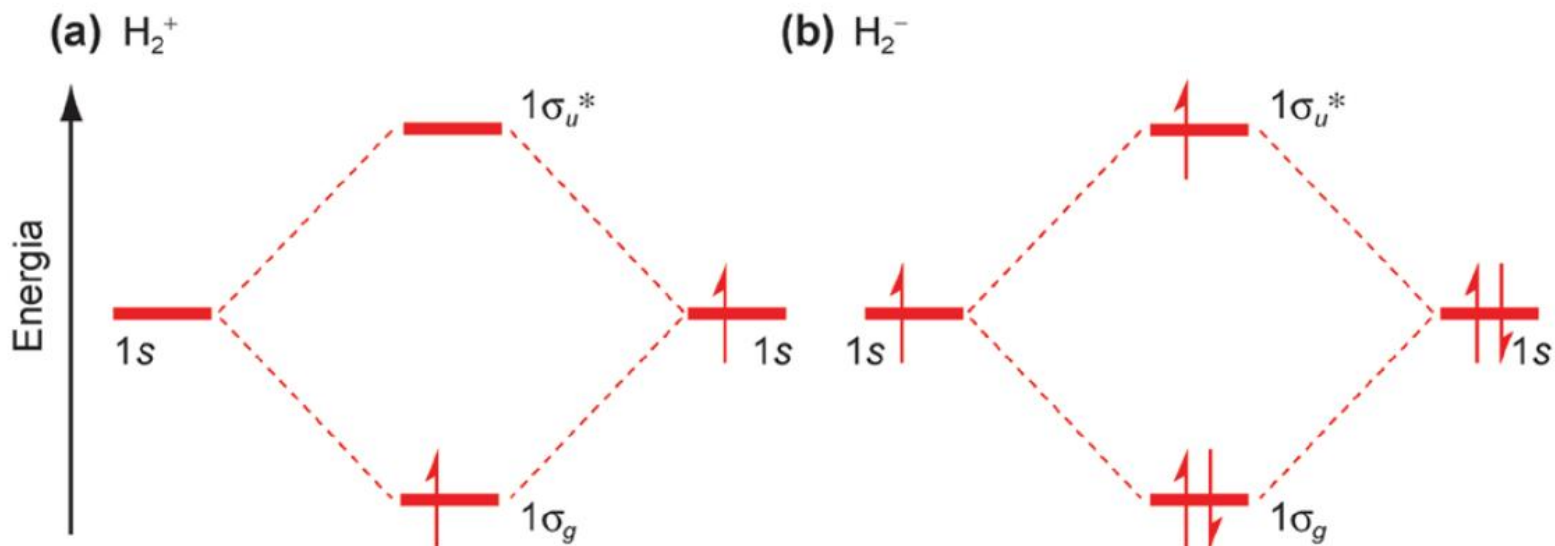
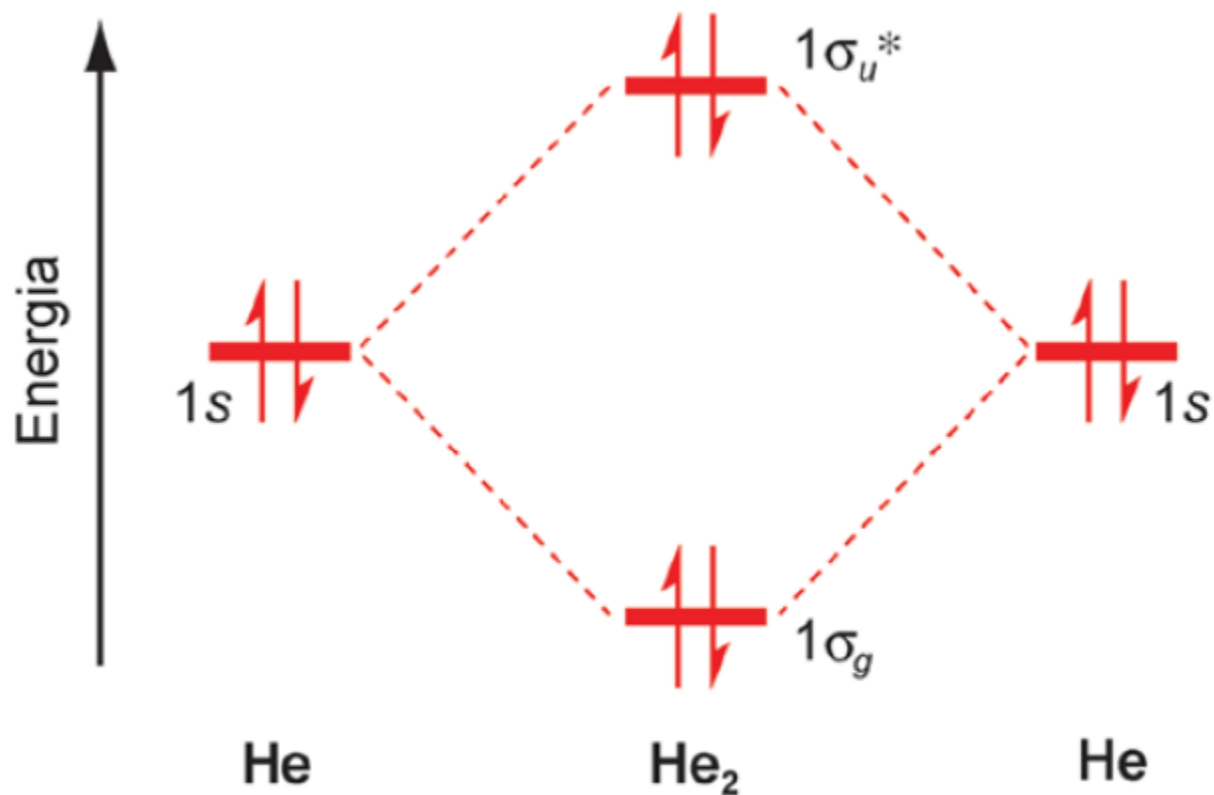


Tabela 3.2 Propriedades do H_2^+ e H_2

	Ordem de ligação	$D/\text{kJ mol}^{-1}$	Comprimento de ligação/pm	Propriedades magnéticas
H_2^+	$\frac{1}{2}$	+256	105,2	Paramagnético
H_2	1	+435,8	74,1	Diamagnético

Teoria do Orbital Molecular

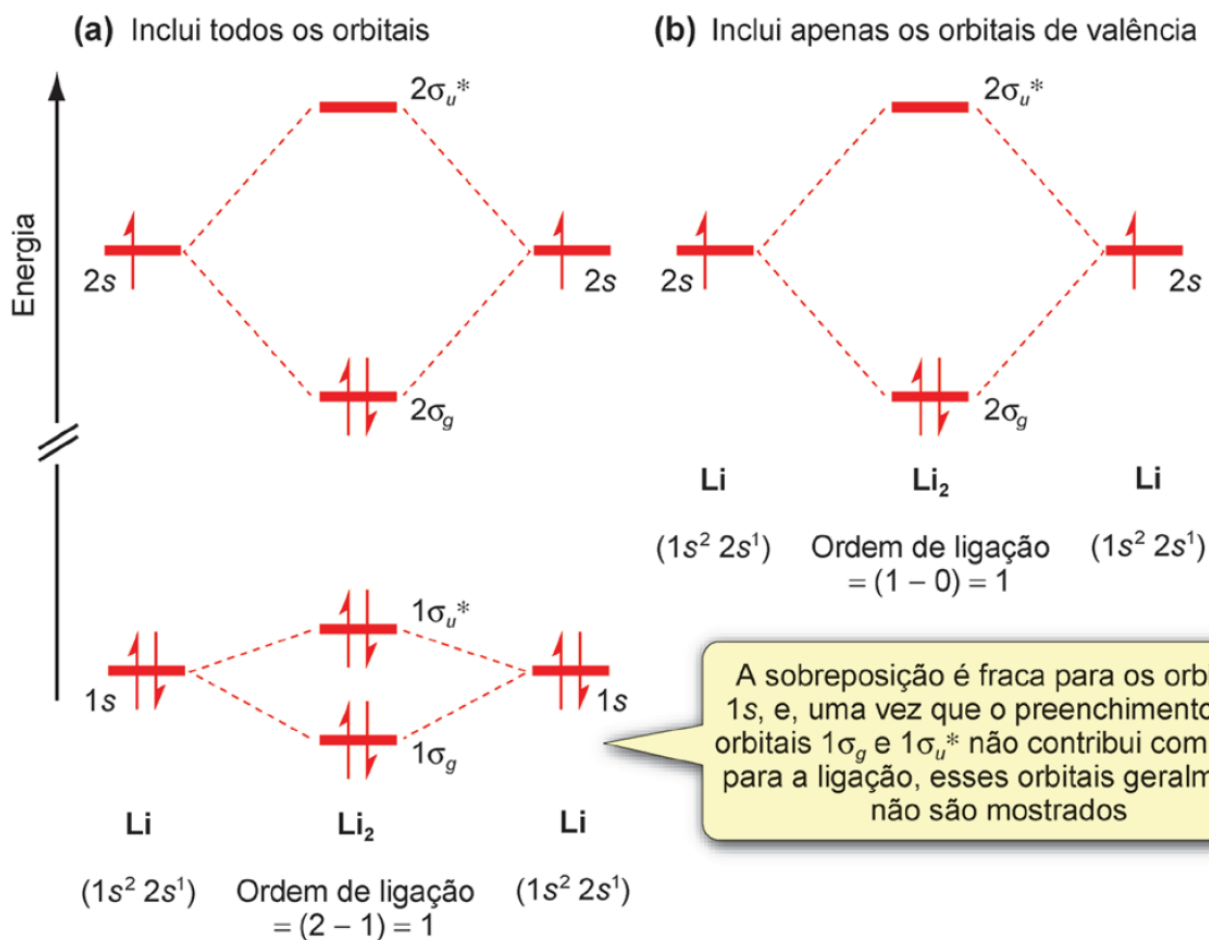
He: $1s^2$



$$\text{Ordem de ligação} = (1 - 1) = 0$$

Figura 3.16 Diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares do He₂. O He₂ tem ordem de ligação zero, de modo que ele não existe.

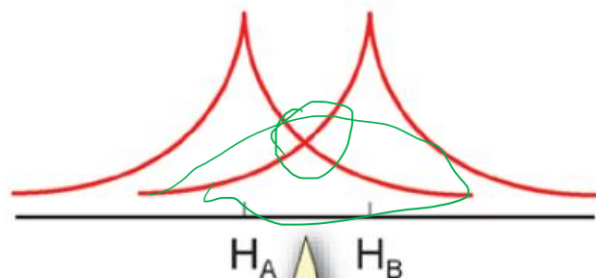
Teoria do Orbital Molecular



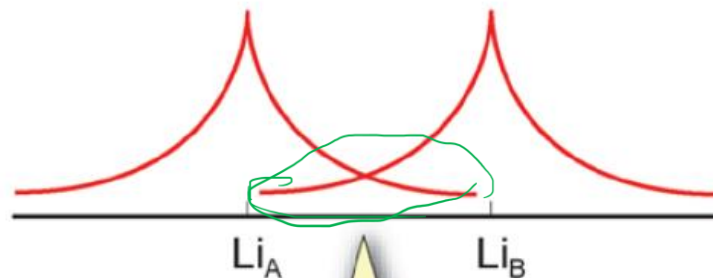
A sobreposição é fraca para os orbitais 1s, e, uma vez que o preenchimento dos orbitais $1\sigma_g$ e $1\sigma_u^*$ não contribui com nada para a ligação, esses orbitais geralmente não são mostrados

Figura 3.17 O diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares do Li_2 , que tem uma ordem de ligação igual a 1. Em (a) são mostrados todos os orbitais moleculares, mas em (b) são omitidos os orbitais 1s e seus orbitais moleculares resultantes, uma vez que eles não fornecem nenhuma contribuição para a ligação.

Teoria do Orbital Molecular



As funções de onda radiais para os dois orbitais 1s orbitais no H_2 . O grau de sobreposição é alto, dando uma ligação forte



As funções de onda radiais para os dois orbitais 1s no Li_2 . O grau de sobreposição é baixo, devido ao aumento da distância internuclear

Figura 3.18 As interações entre os orbitais 1s no H_2 e no Li_2 .

Tabela 3.1 Entalpias de dissociação de ligação, D , e comprimentos de ligação para algumas moléculas diatômicas homonucleares

	$D/\text{kJ mol}^{-1}$	Comprimento de ligação/pm
H ₂	+435,8	74,1
Li ₂	+105,0	267,3
Na ₂	+74,8	307,9
K ₂	+57,0	390,5
N ₂	+944,8	109,8
P ₂	+489,1	189,3
O ₂	+498,4	120,7
S ₂	+425,3	188,9
F ₂	+158,7	141,2
Cl ₂	+242,4	198,8
Br ₂	+193,9	228,1
I ₂	+152,3	266,6

Teoria do Orbital Molecular

Moléculas poliatômicas

Teoria do Orbital Molecular

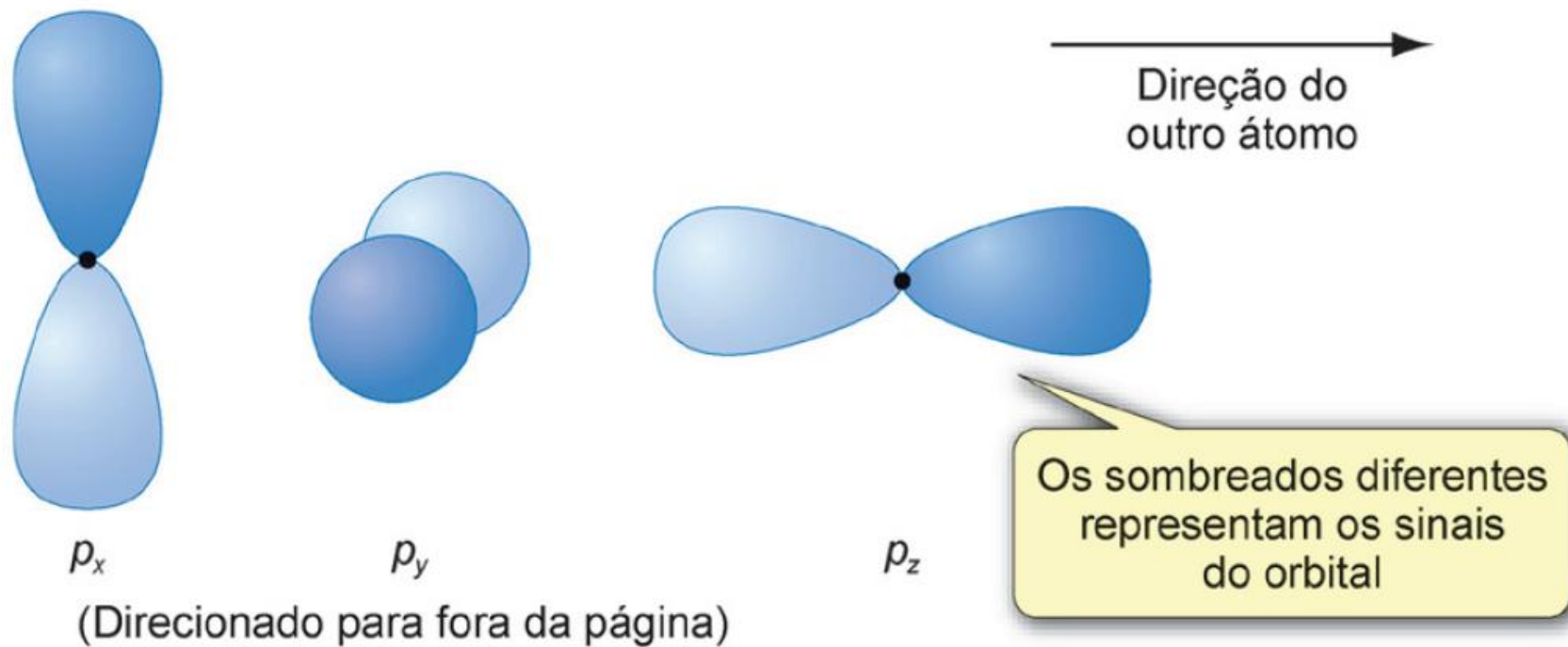


Figura 3.19 Os três orbitais p apontam em diferentes direções. Em uma molécula diatômica, os orbitais p_z estão um na direção do outro.

Teoria do Orbital Molecular

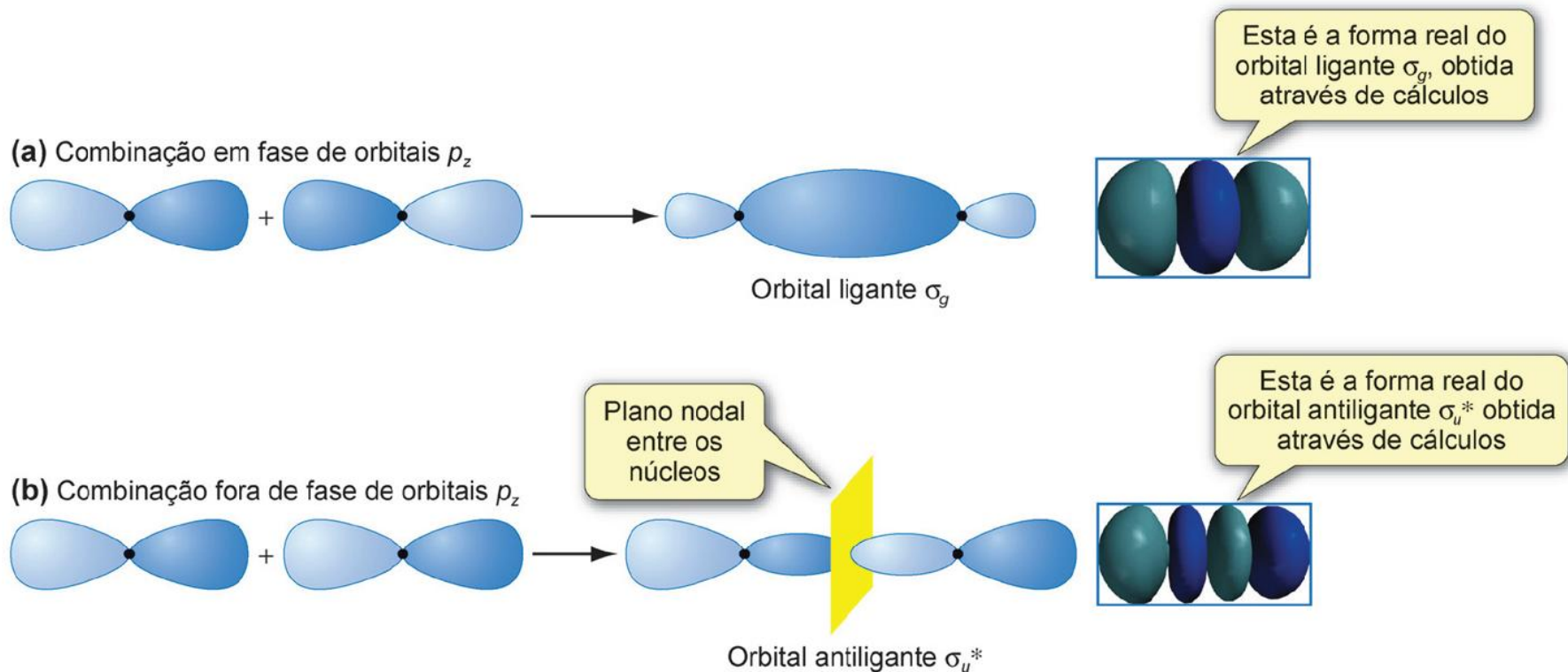
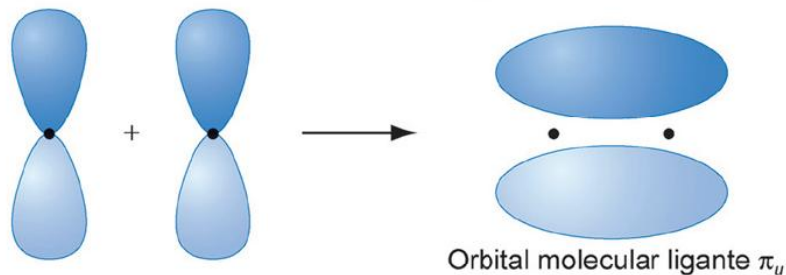


Figura 3.20 Superfícies de contorno para as combinações lineares de dois orbitais atômicos p_z . (a) A combinação em fase produz um orbital ligante σ_g e (b) a combinação fora de fase produz um orbital antiligante σ_u^* .

Teoria do Orbital Molecular

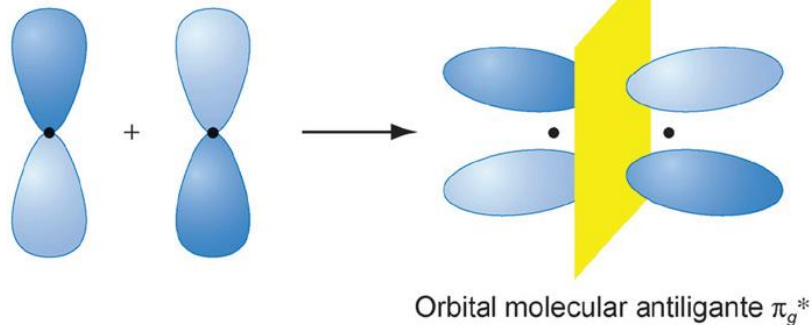
(a) Combinação em fase de orbitais p_x



Esta é a forma real do orbital ligante π_u obtida através de cálculos



(b) Combinação fora de fase de orbitais p_x



Plano nodal entre os núcleos

Esta é a forma real do orbital antiligante π_g^* obtida através de cálculos

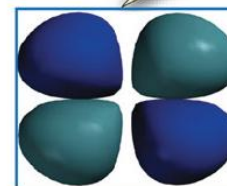


Figura 3.21 Superfícies de contorno para as combinações lineares de dois orbitais atômicos p_x (a) A combinação em fase dá um orbital molecular ligante π_u e (b) a combinação fora de fase dá um orbital molecular antiligante π_g^* .

Teoria do Orbital Molecular

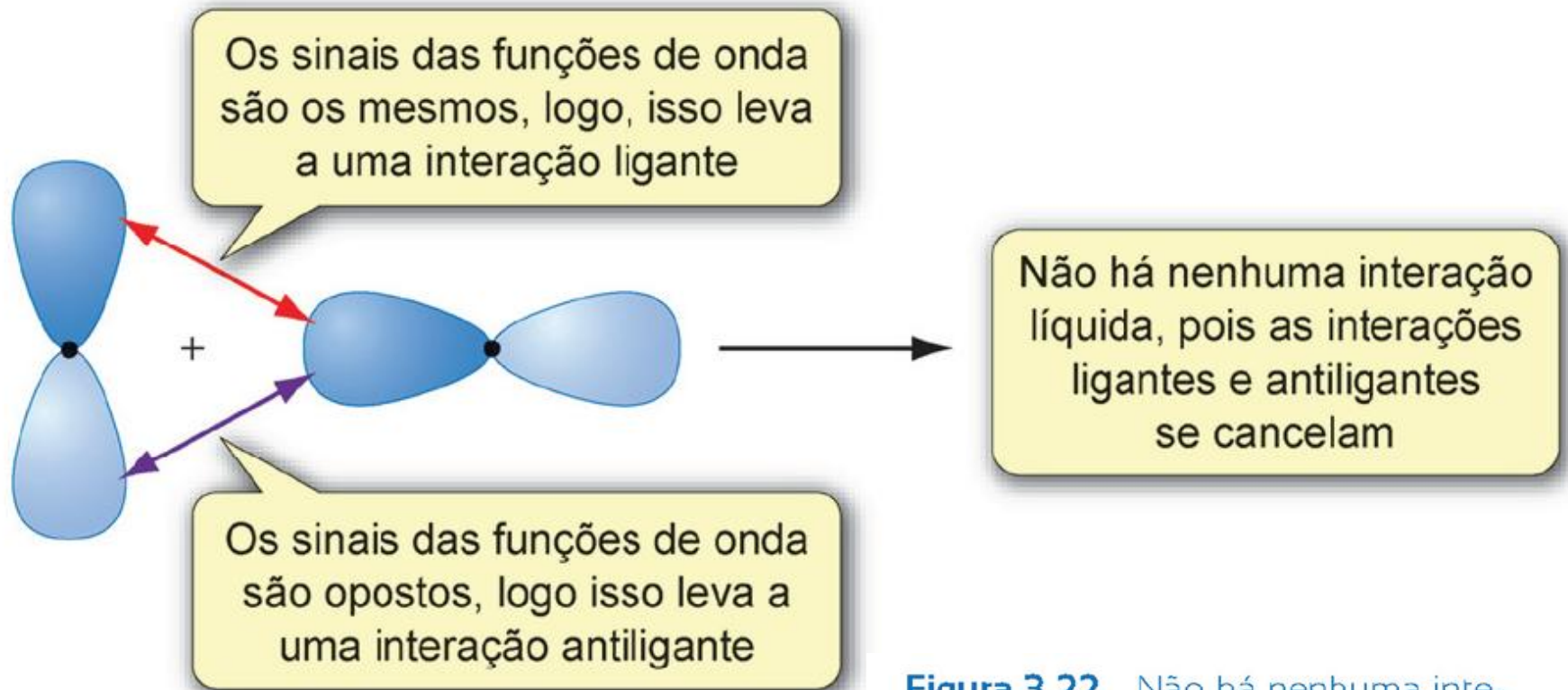


Figura 3.22 Não há nenhuma interação entre um orbital p_x e um orbital p_z , pois eles não têm a simetria correta. As interações ligantes e antiligantes se cancelam.

Teoria do Orbital Molecular

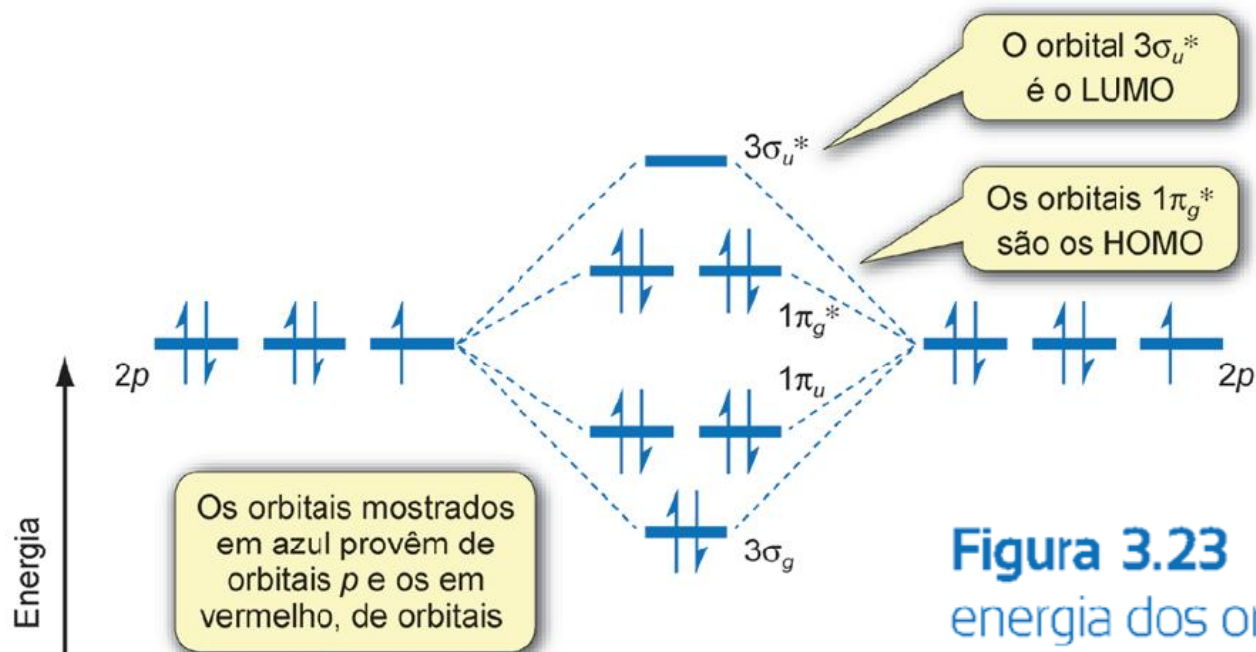
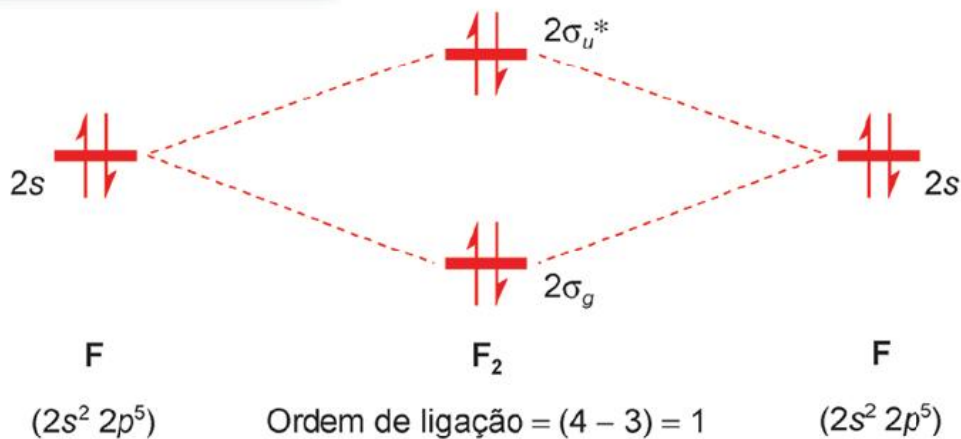


Figura 3.23 Diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares do F_2 .



Teoria do Orbital Molecular

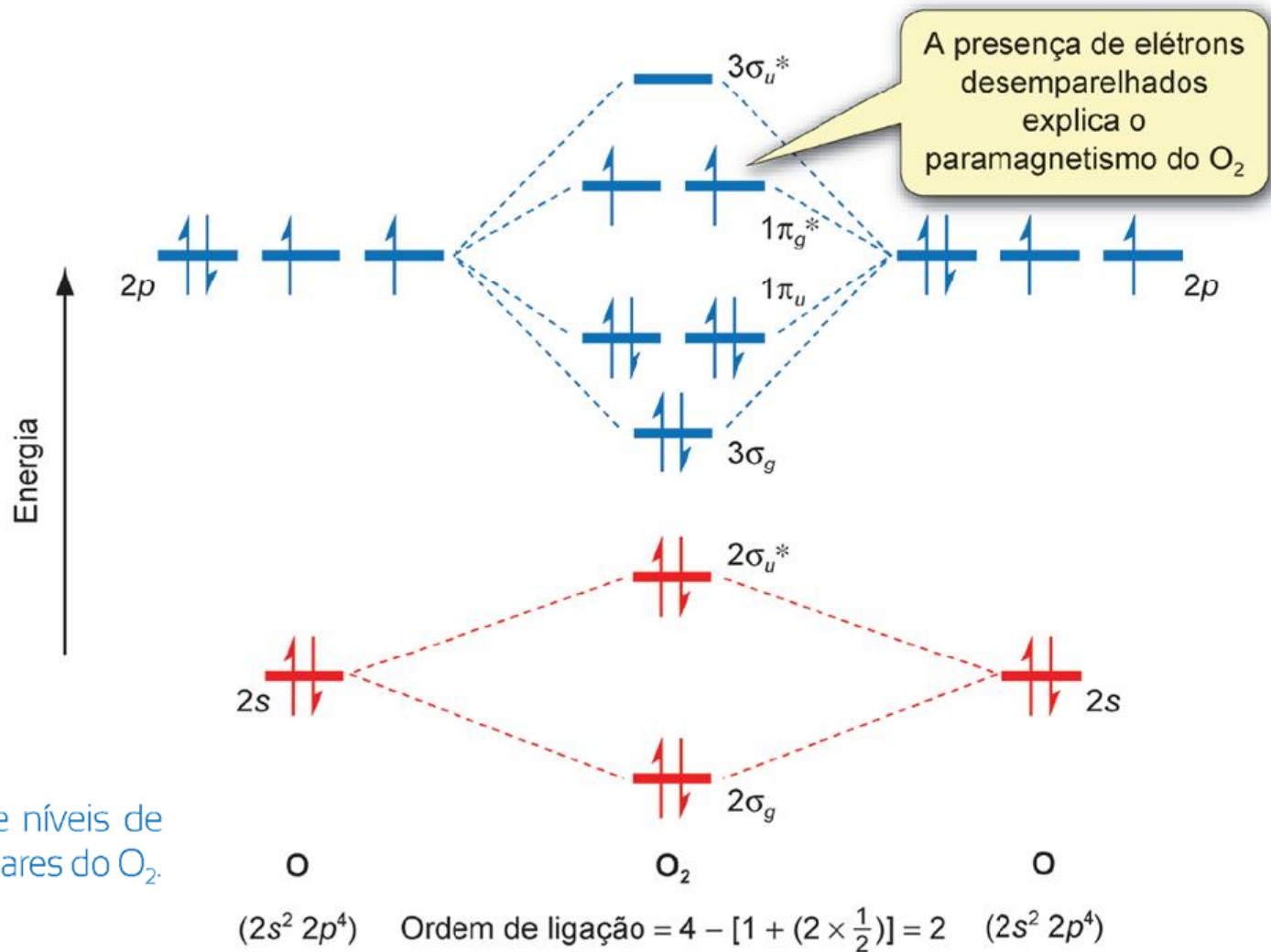


Figura 3.24 Diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares do O_2 .

Teoria do Orbital Molecular

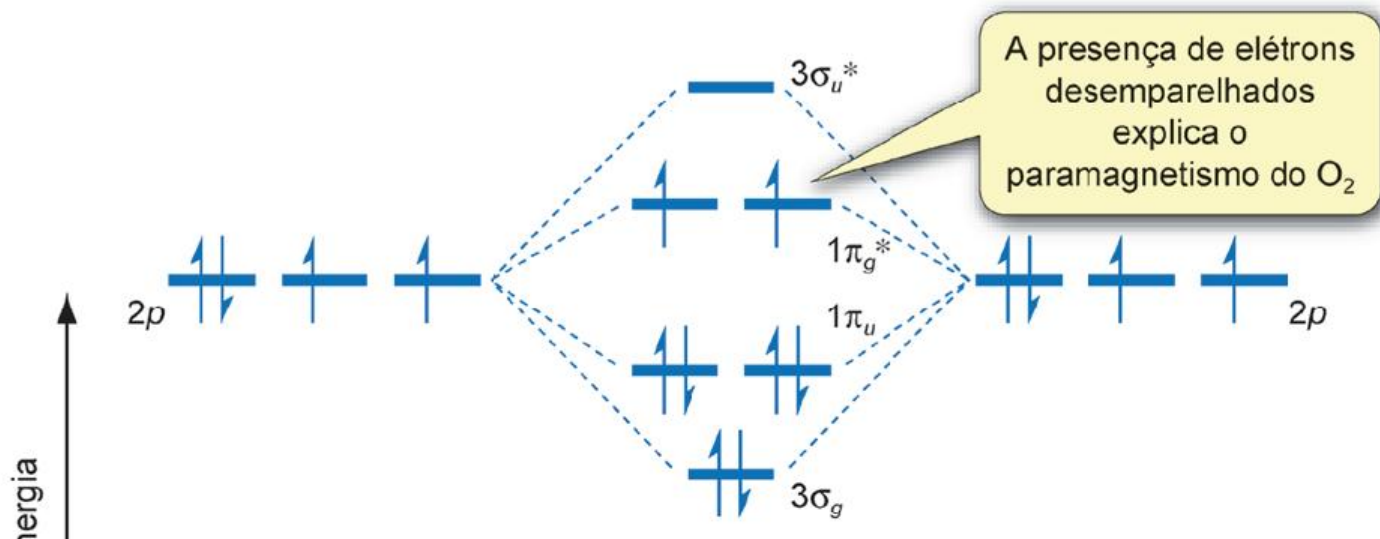


Tabela 3.3 Propriedades do O₂⁺, O₂⁻ e O₂²⁻

	Ordem de ligação	$D/\text{kJ mol}^{-1}$	Comprimento de ligação/pm
O ₂ ⁺	2½	+643	112
O ₂	2	+498,4	120,7
O ₂ ⁻	1½	+360	128
O ₂ ²⁻	1	+155	149



O

$$(2s^2 2p^4) \quad \text{Ordem de ligação} = 4 - [1 + (2 \times \frac{1}{2})] = 2 \quad (2s^2 2p^4)$$

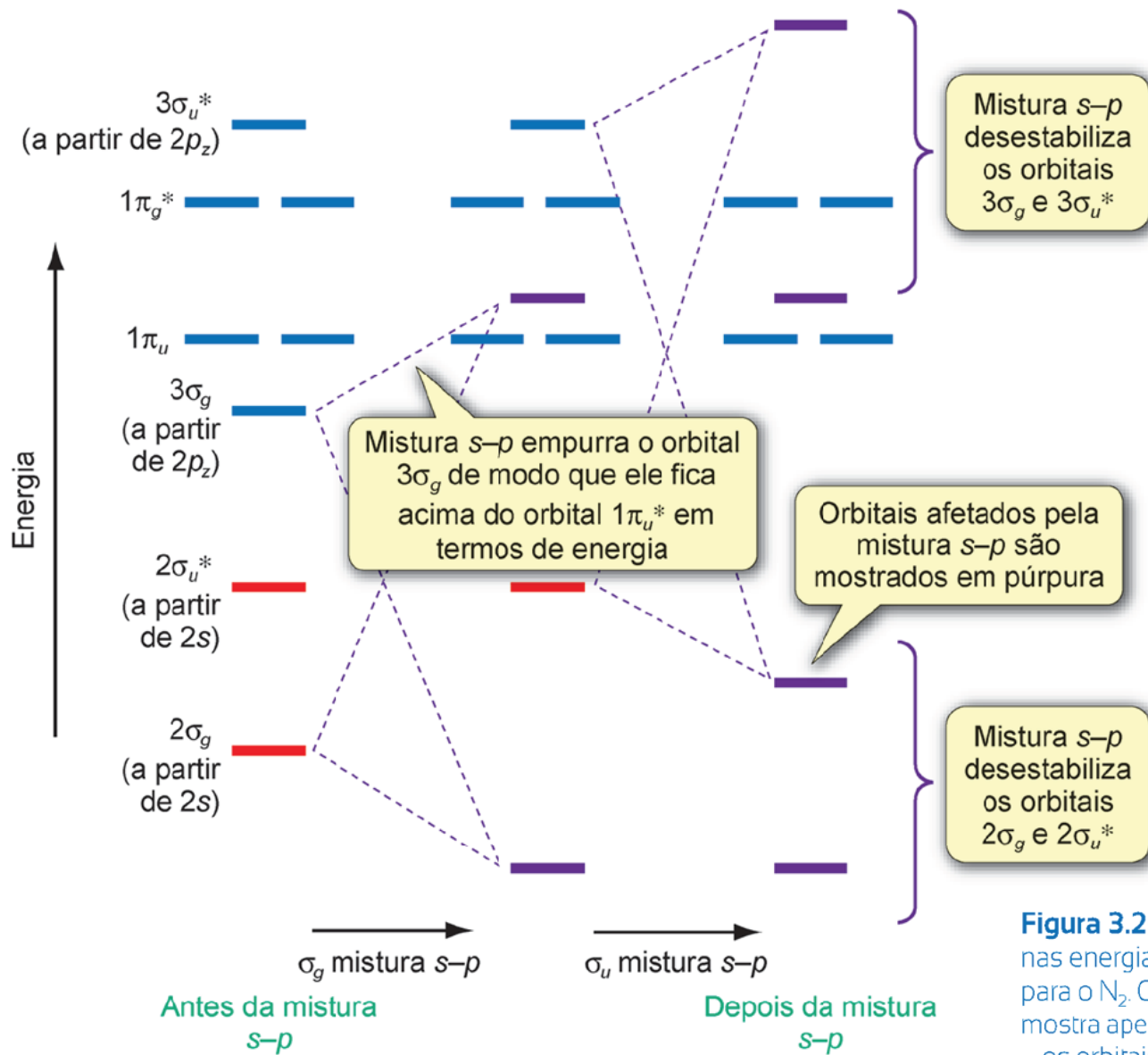


Figura 3.25 Efeitos da mistura $s-p$ nas energias dos orbitais moleculares para o N_2 . Observe que este diagrama mostra apenas os orbitais moleculares – os orbitais atômicos são omitidos. A mistura dos orbitais σ_g e σ_u^* é mostrada separadamente para maior clareza. Os orbitais π_u e π_g^* não são afetados pela mistura $s-p$.

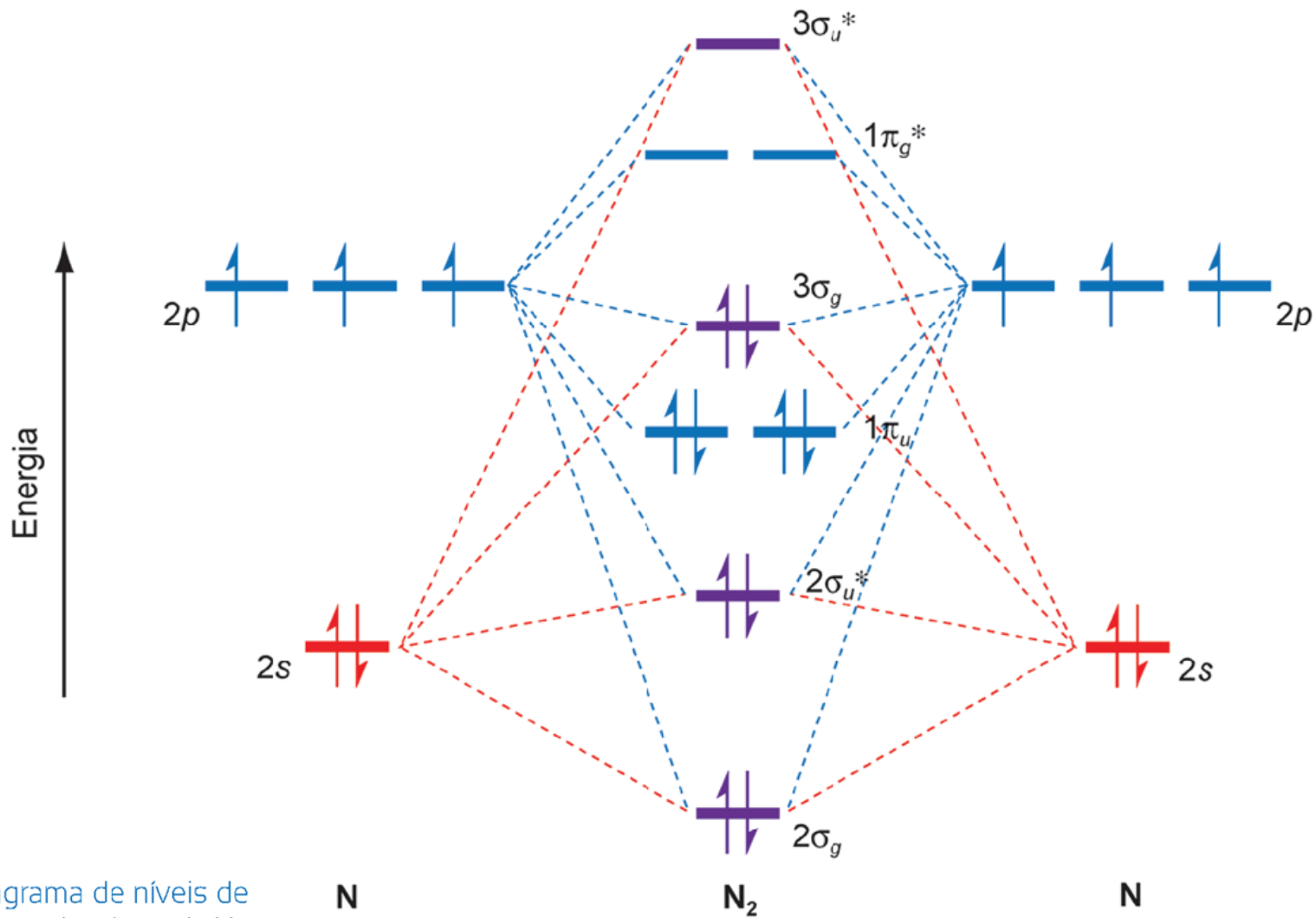


Figura 3.26 Diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares do N₂. A mistura s-p faz com que o orbital 3σ_g fique acima do orbital 1π_u em termos de energia.

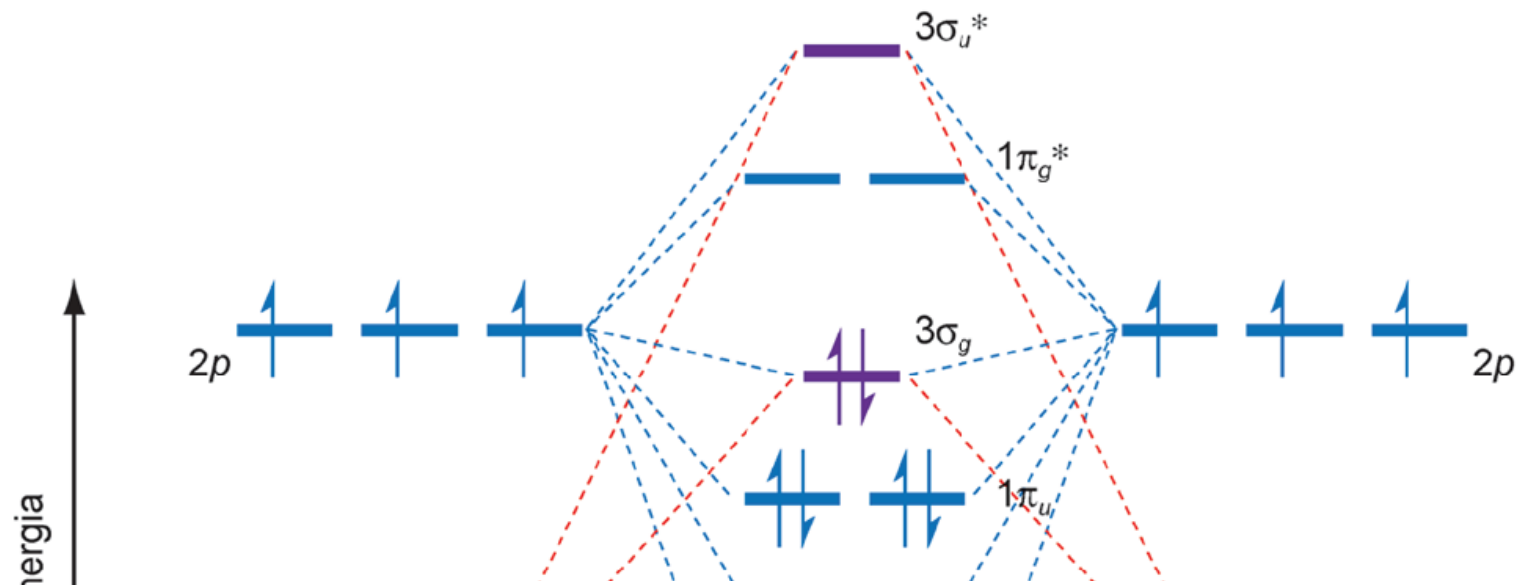


Tabela 3.4 Propriedades do N_2 , N_2^+ , N_2^- e N_2^{2-}

	Ordem de ligação	$D/\text{kJ mol}^{-1}$	Comprimento de ligação/pm
N_2^+	$2\frac{1}{2}$	+840	112
N_2	3	+944,8	109,8
N_2^-	$2\frac{1}{2}$	+765	119
N_2^{2-}	2	Desconhecido	122

Figura 3.26 Diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares do N_2 . A mistura $s-p$ faz com que o orbital $3\sigma_g$ fique acima do orbital $1\pi_u$ em termos de energia.

N
($2s^2 2p^3$)

N_2
Ordem de ligação = $(4 - 1) = 3$

N
($2s^2 2p^3$)

Figura 3.27 Diagramas de níveis de energia dos orbitais moleculares (a) do B_2 e (b) do C_2 .

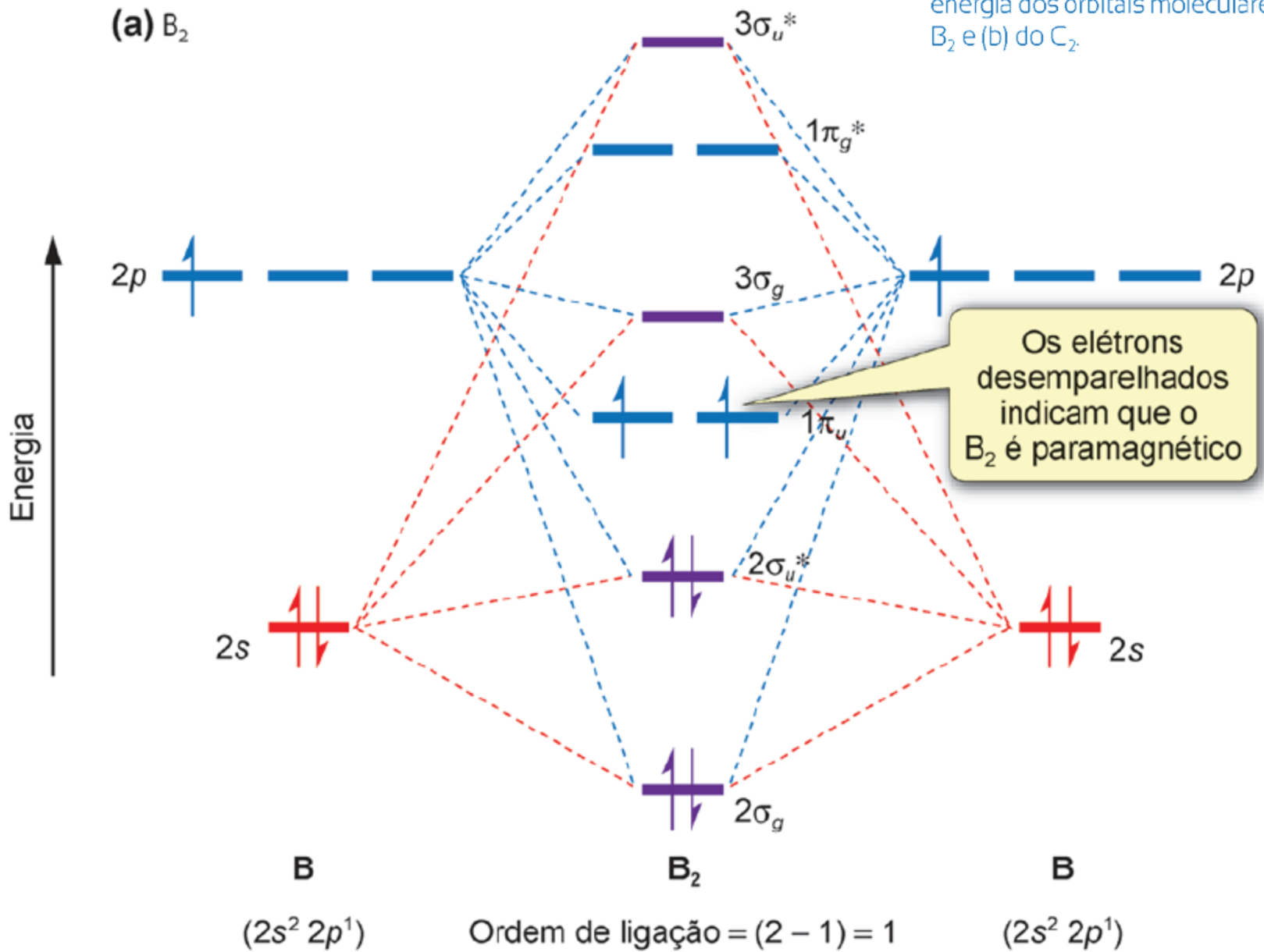
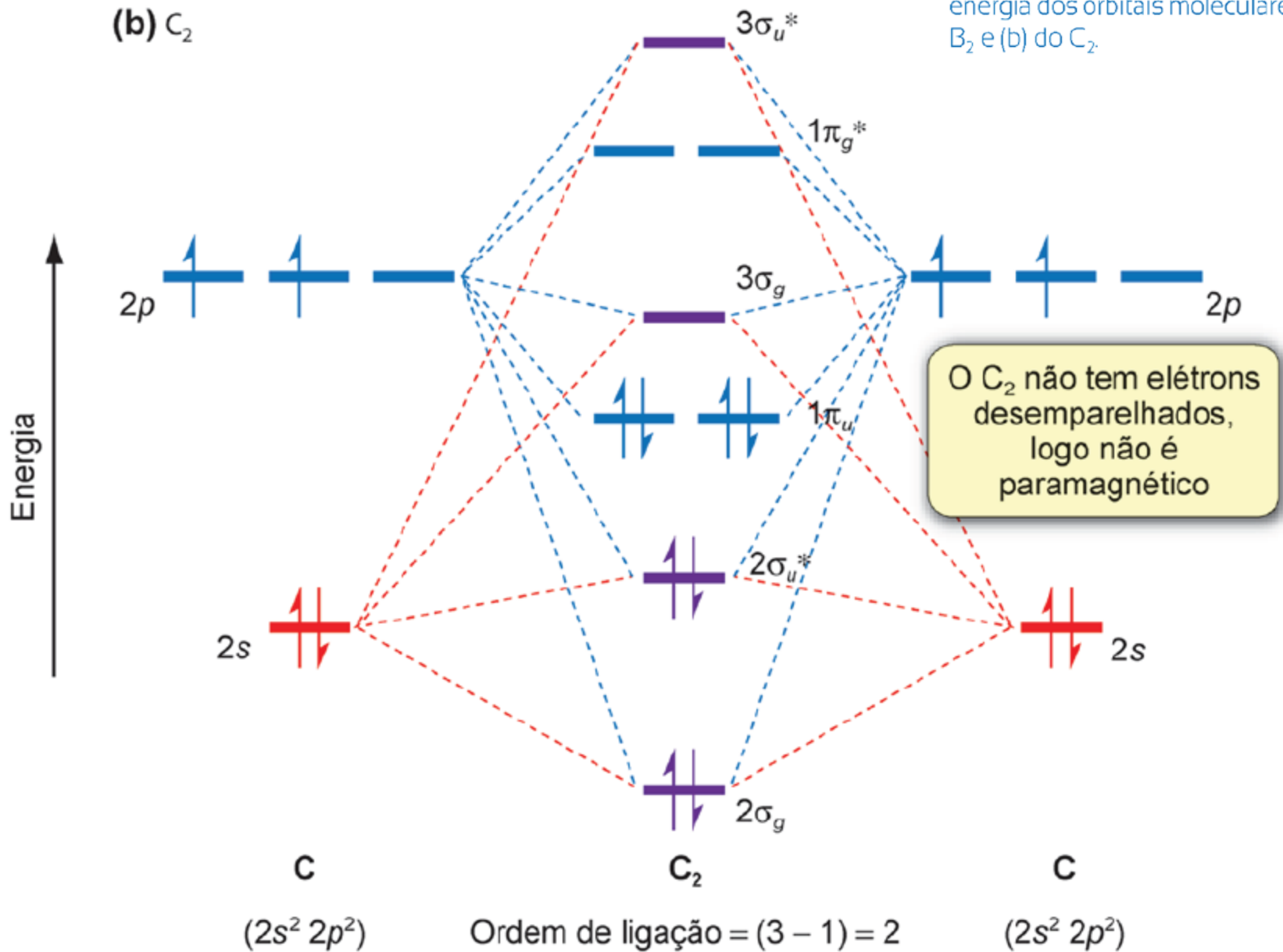
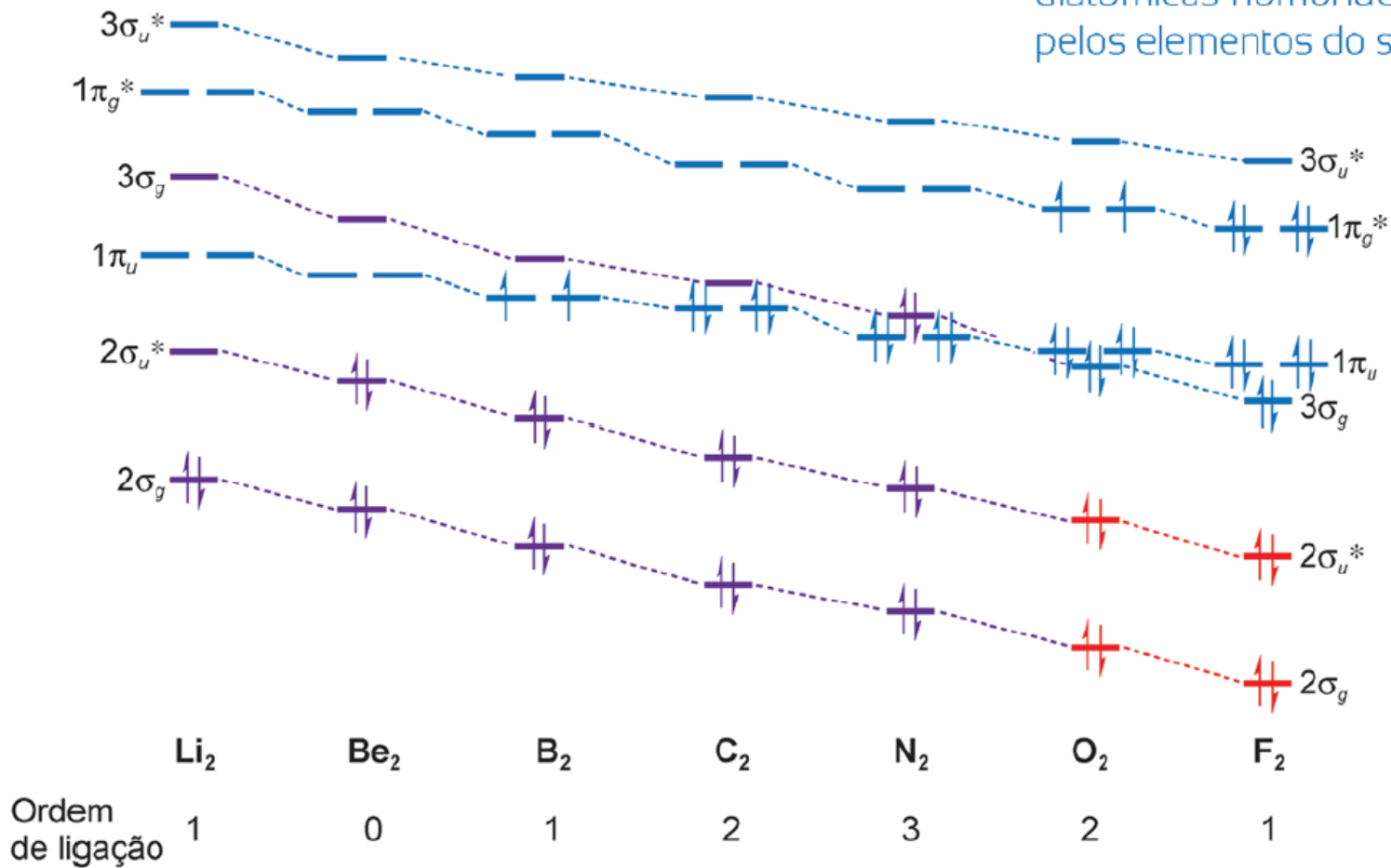


Figura 3.27 Diagramas de níveis de energia dos orbitais moleculares (a) do B_2 e (b) do C_2 .



Teoria do Orbital Molecular

Figura 3.28 Energias relativas dos orbitais moleculares das moléculas diatômicas homonucleares formadas pelos elementos do segundo período.



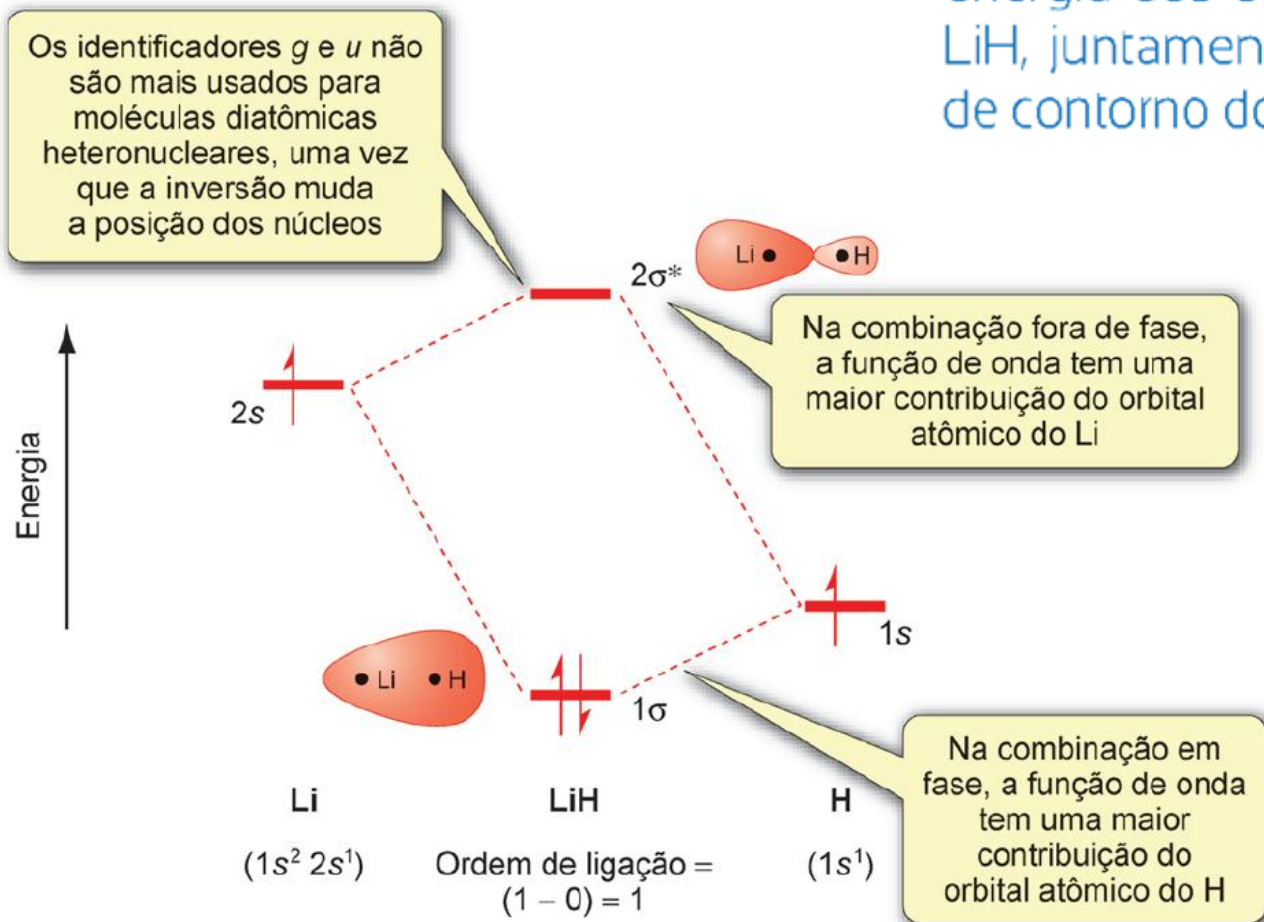
Teoria do Orbital Molecular

Tabela 3.5 Entalpias de dissociação de ligação, D , e comprimentos de ligação para algumas moléculas diatômicas heteronucleares

	$D/\text{kJ mol}^{-1}$	Comprimento de ligação/pm
HF	+569,7	91,7
HCl	+431,4	127,5
HBr	+366,2	141,5
HI	+298,3	160,9
CO	+1076,4	112,8
NO	+631,6	115,1

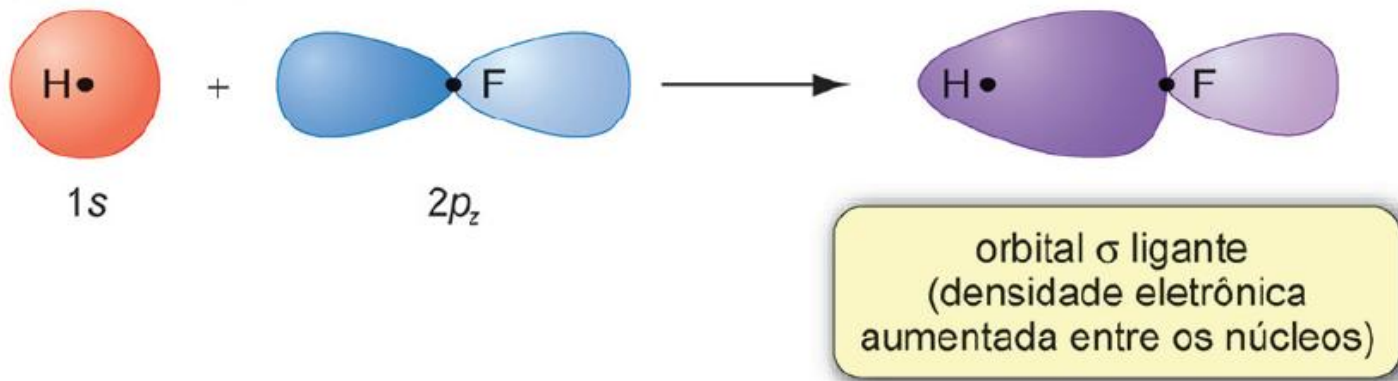
Teoria do Orbital Molecular

Figura 3.29 Diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares do LiH, juntamente com as superfícies de contorno dos orbitais moleculares.



Teoria do Orbital Molecular

(a) combinação em fase



(b) combinação fora de fase

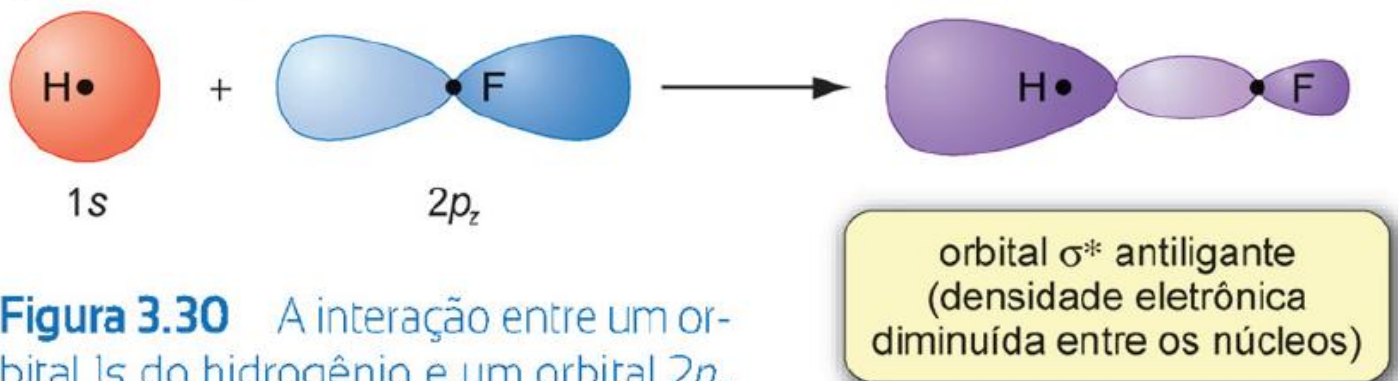


Figura 3.30 A interação entre um orbital 1s do hidrogênio e um orbital 2p_z leva a (a) um orbital σ ligante e (b) um orbital σ^* antiligante.

Teoria do Orbital Molecular

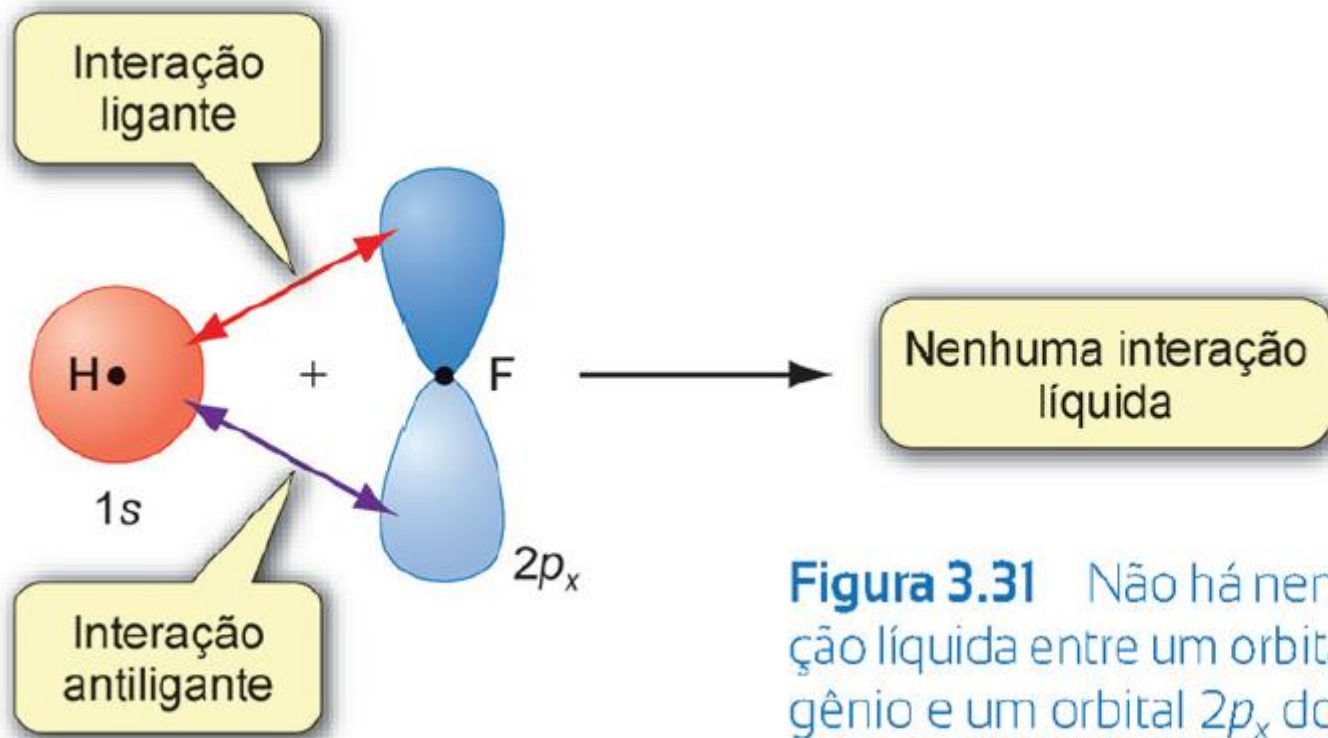


Figura 3.31 Não há nenhuma interação líquida entre um orbital $1s$ do hidrogênio e um orbital $2p_x$ do flúor.

Teoria do Orbital Molecular

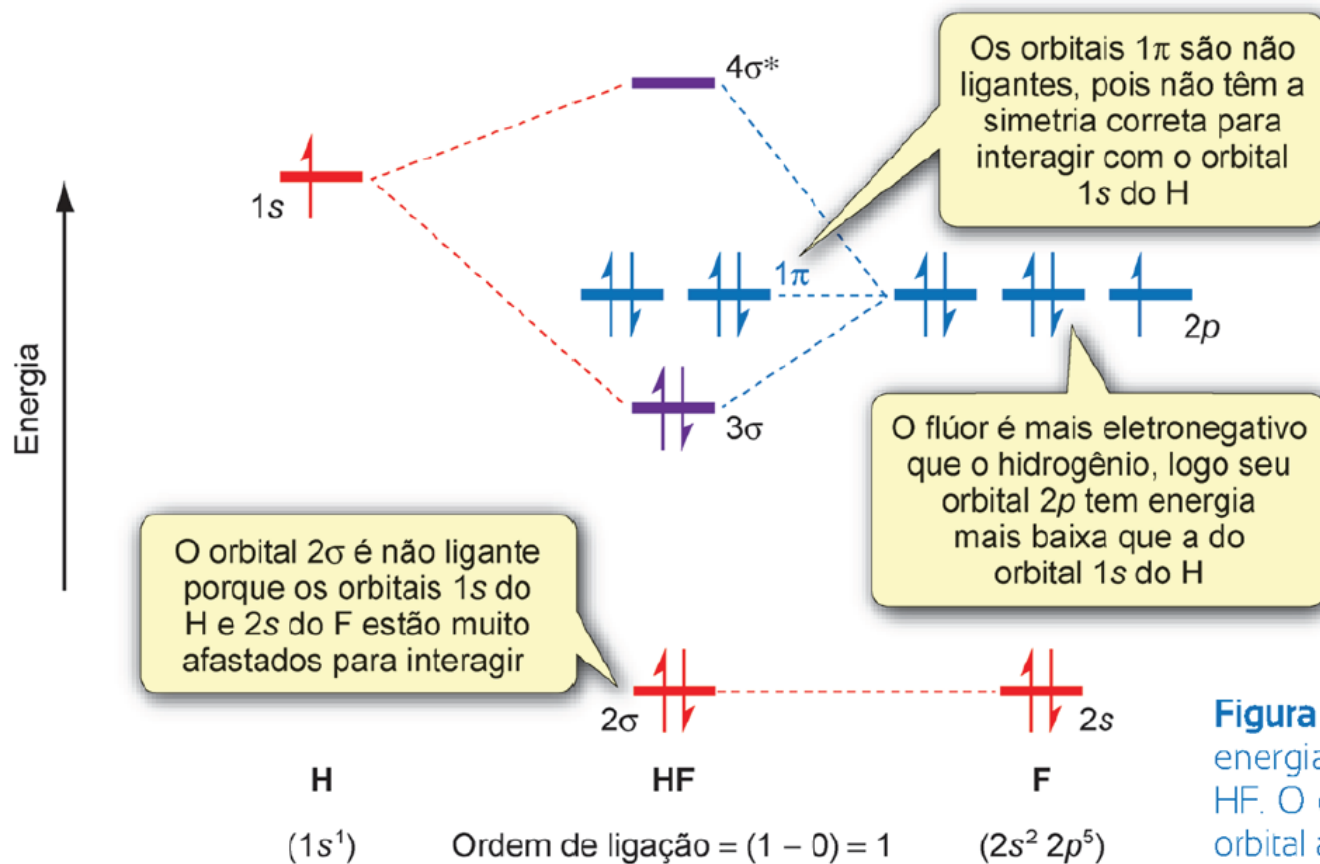


Figura 3.32 Diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares do HF. O orbital 1σ é essencialmente o orbital atômico $1s$ do flúor.

Figura 3.33 Fluxograma mostrando como construir um diagrama de níveis de energia para uma molécula diatômica.

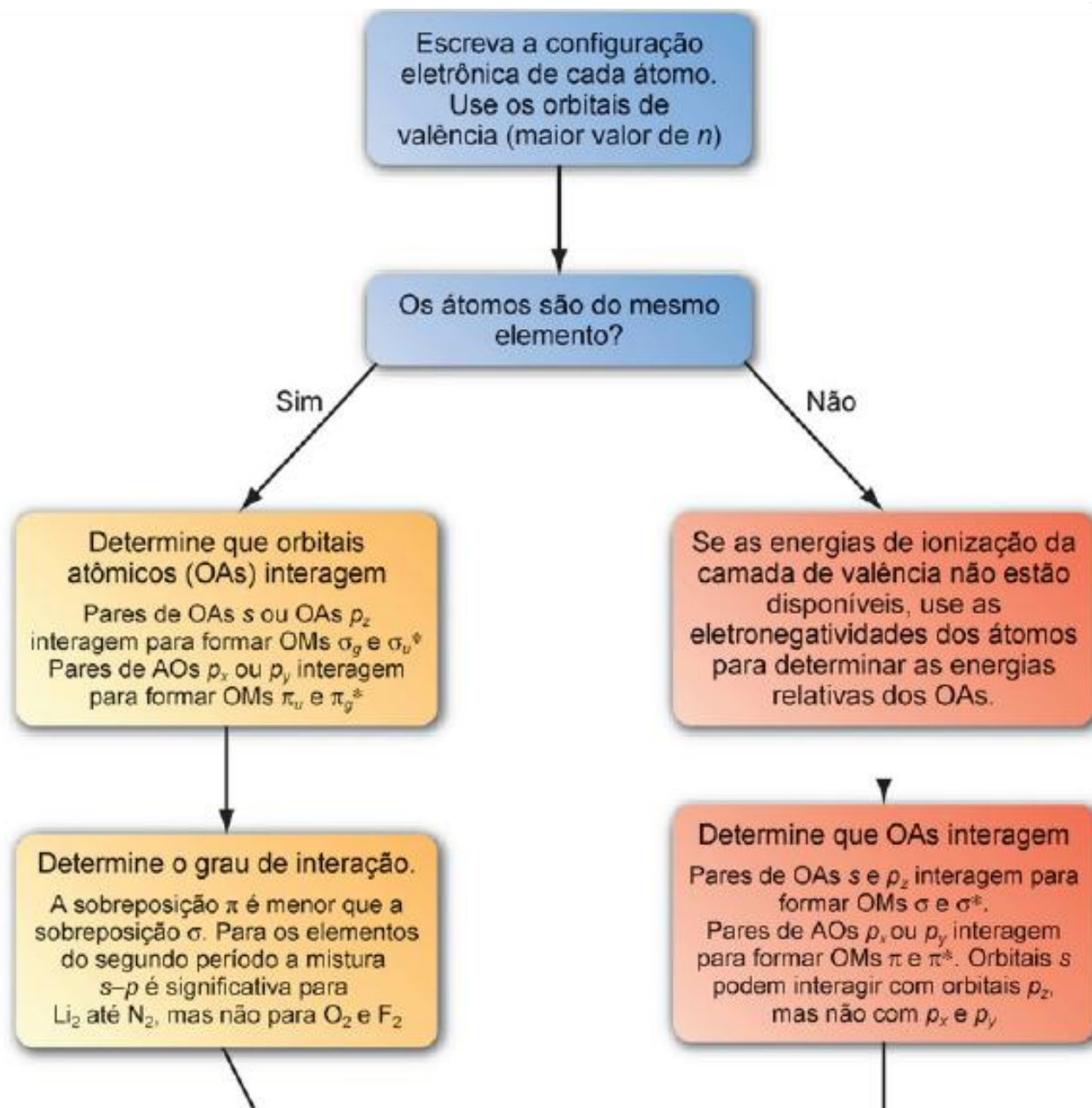


Figura 3.33 Fluxograma mostrando como construir um diagrama de níveis de energia para uma molécula diatômica.

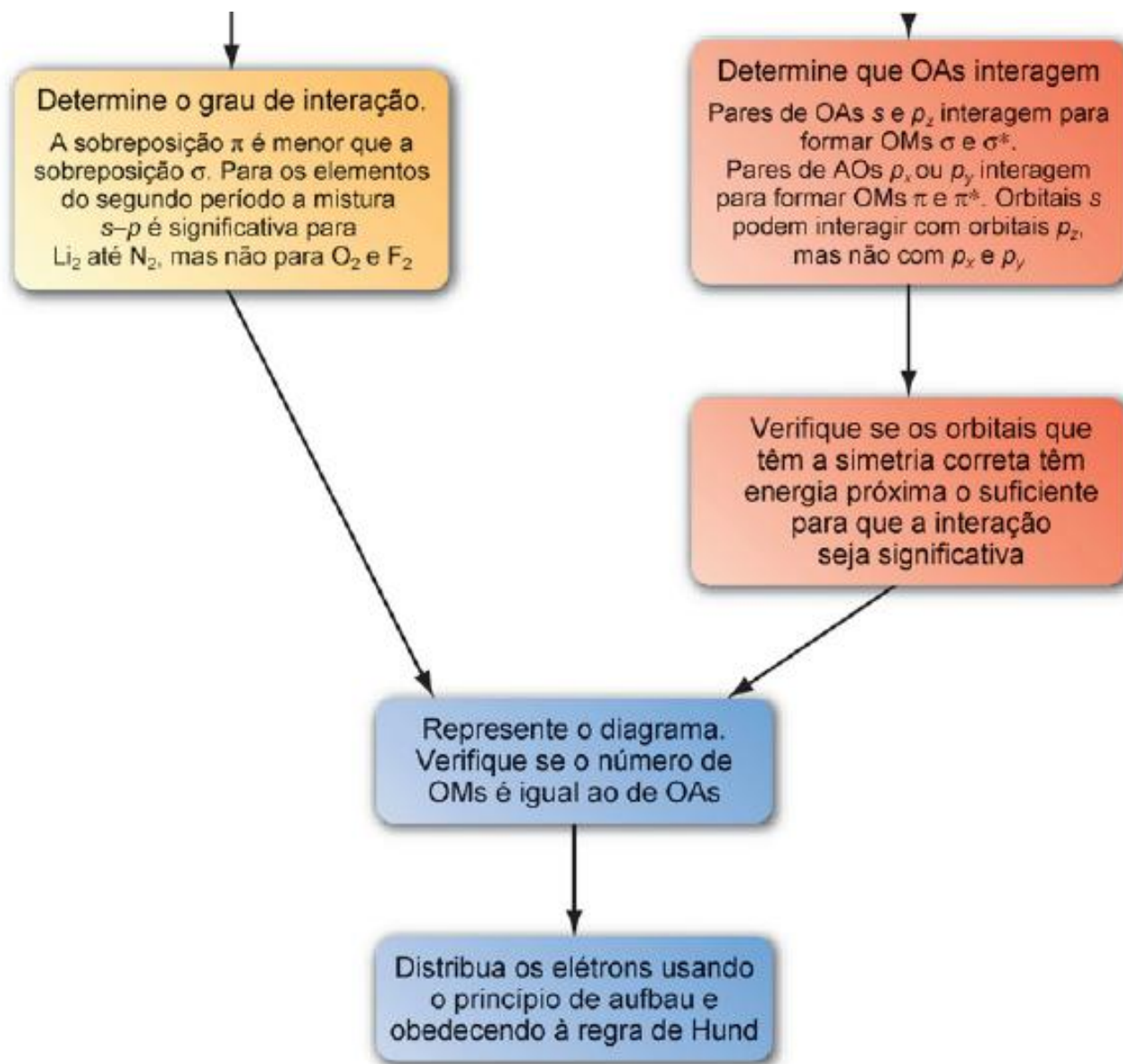


Figura 3.33 Fluxograma mostrando como construir um diagrama de níveis de energia para uma molécula diatômica.

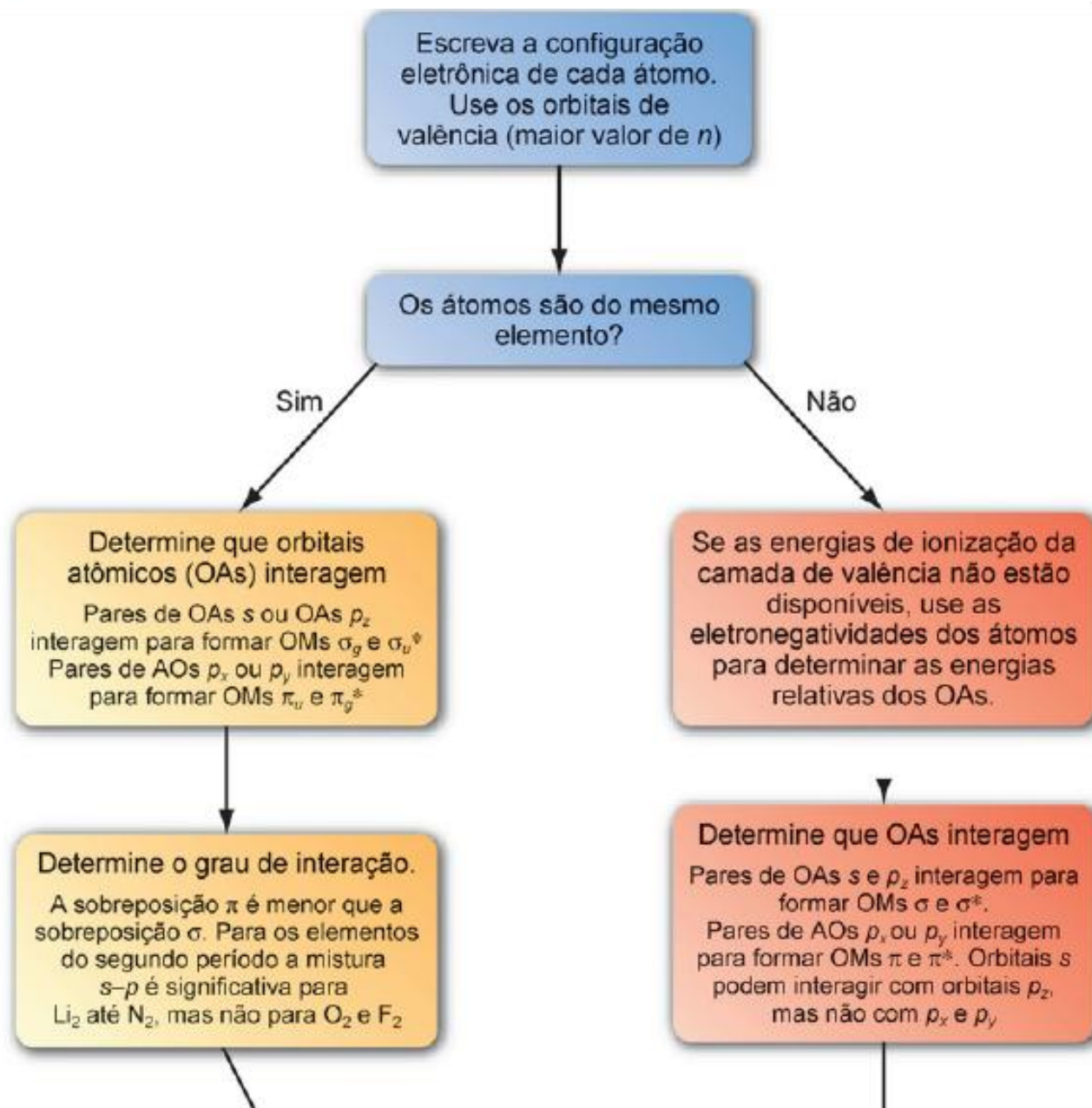
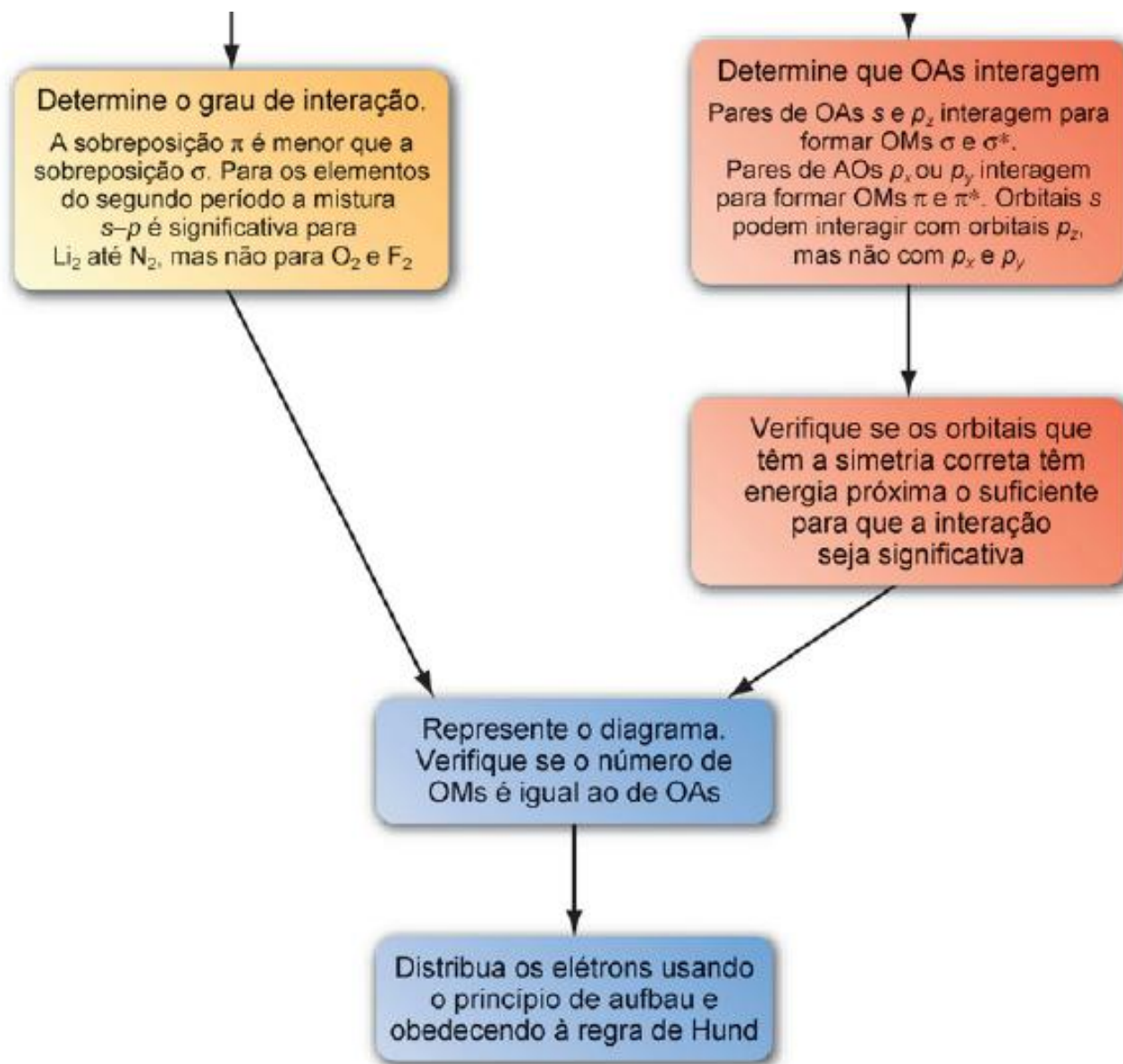


Figura 3.33 Fluxograma mostrando como construir um diagrama de níveis de energia para uma molécula diatômica.



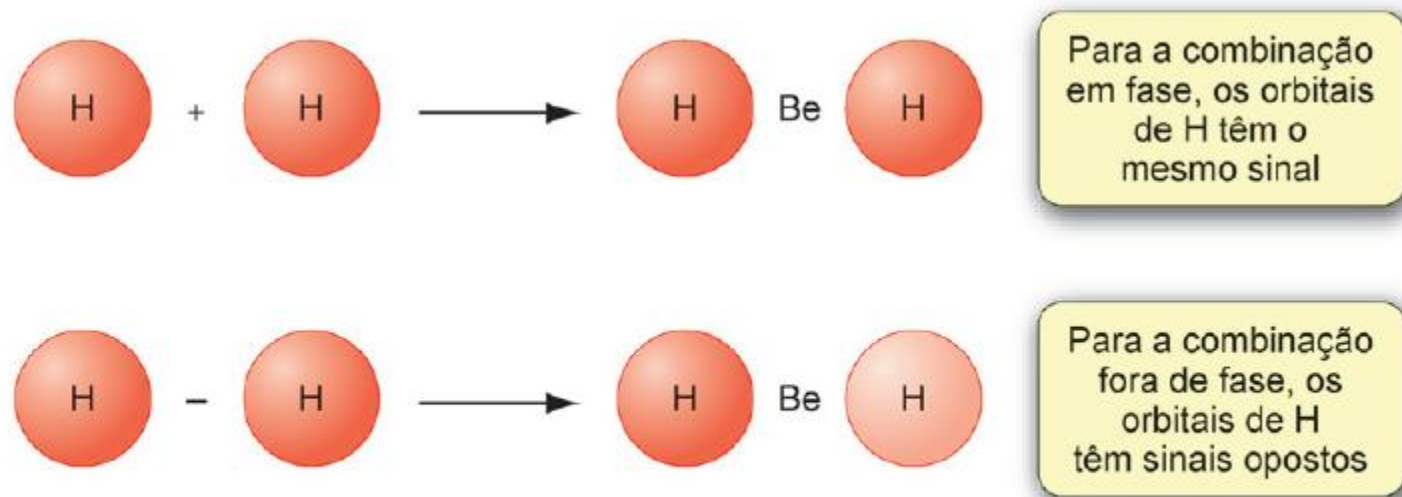
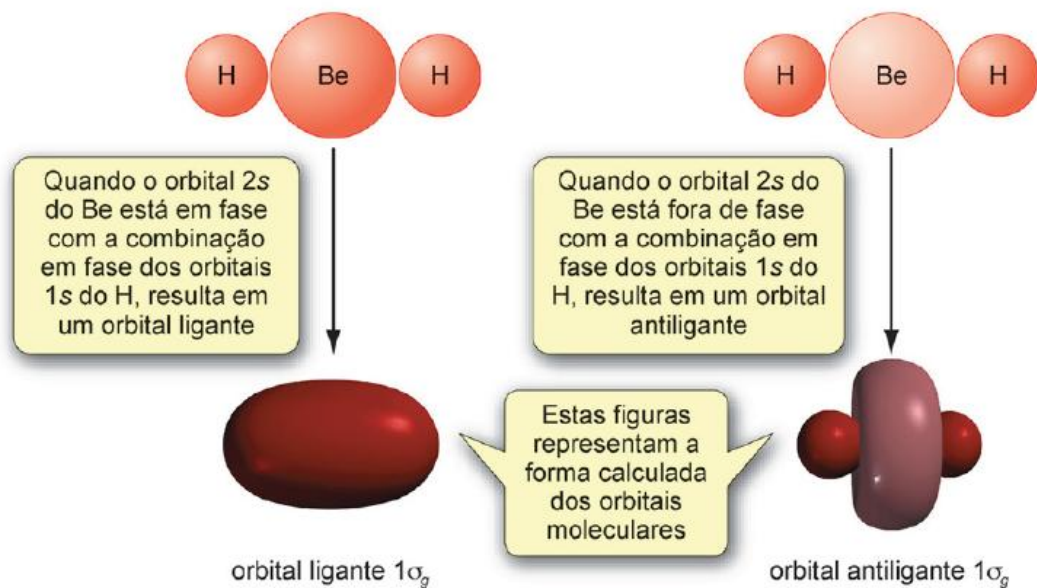


Figura 4.37 As combinações em fase e fora de fase dos orbitais 1s do hidrogênio no BeH_2 .

Figura 4.38 A interação entre a combinação em fase dos orbitais 1s do hidrogênio e o orbital 2s de Be dá um orbital ligante e um orbital antiligante.



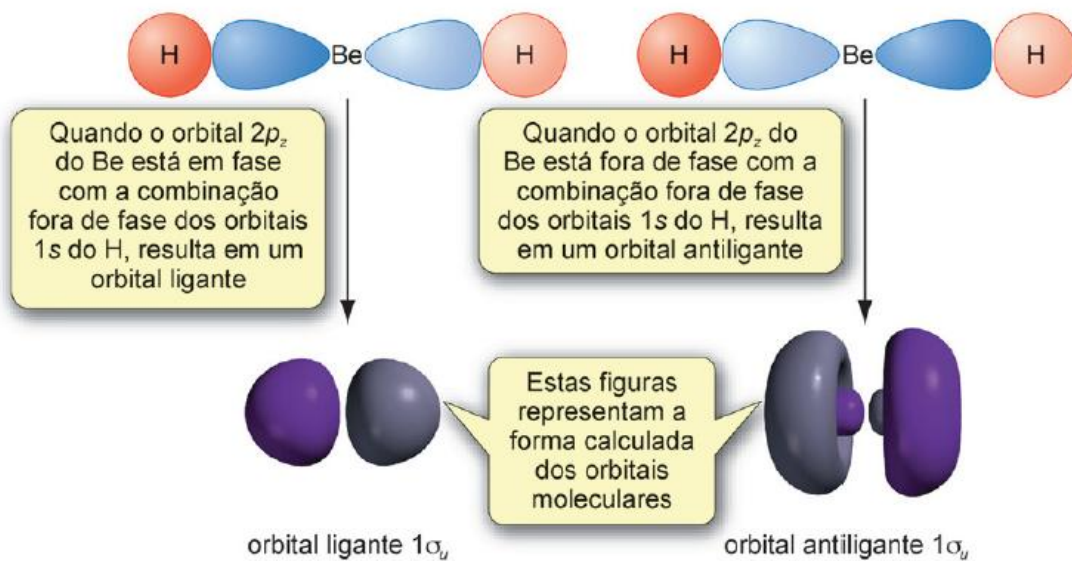


Figura 4.39 A interação entre a combinação fora de fase dos orbitais $1s$ do hidrogênio e o orbital $2p_z$ do Be dá um orbital ligante e um orbital antiligante.

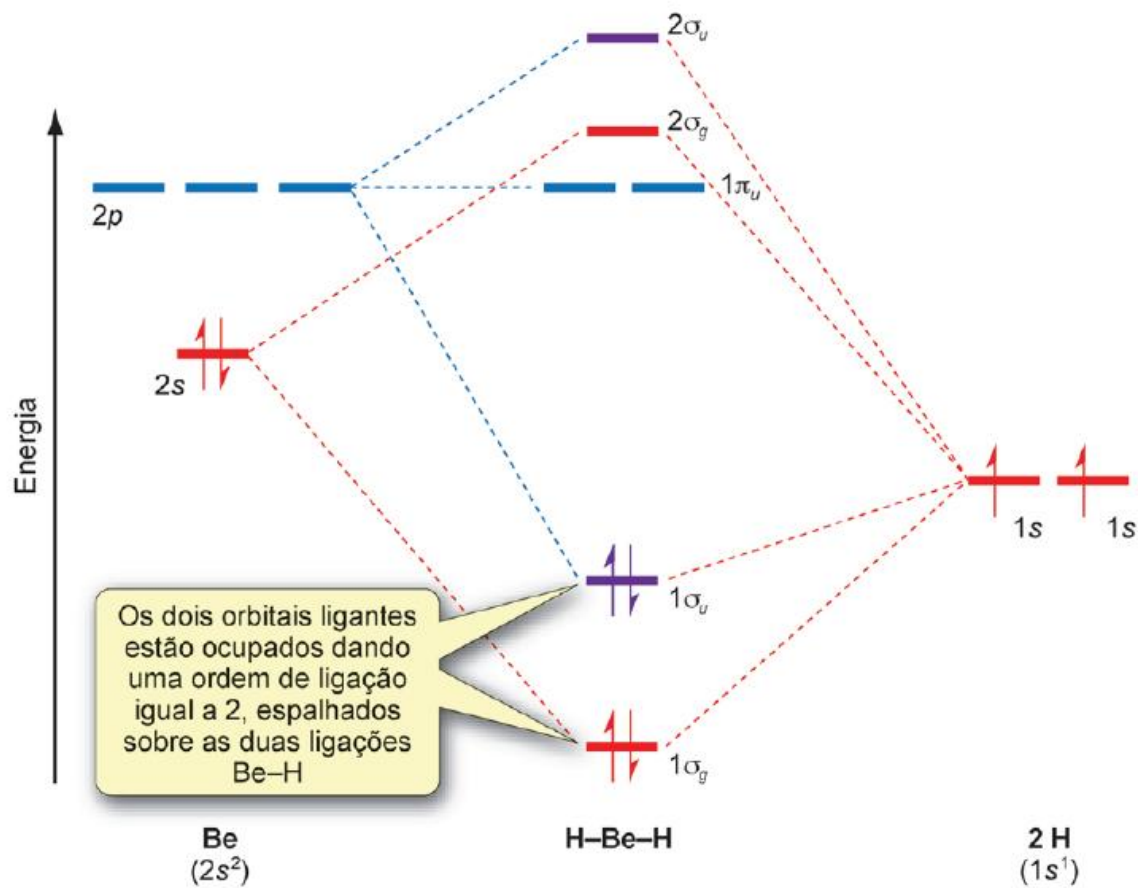
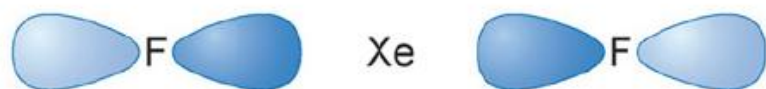
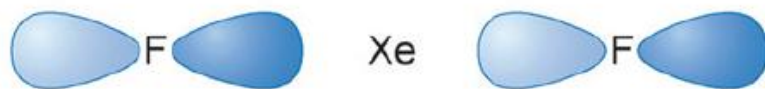


Figura 4.40 Diagrama de níveis de energia do orbital molecular para o BeH_2 gasoso.



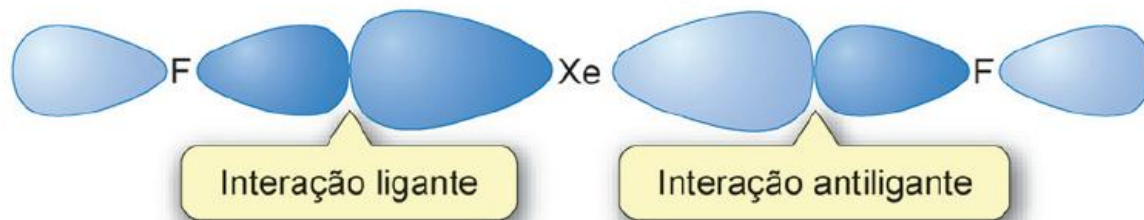
A combinação em fase
dos orbitais p_z do F



A combinação fora de fase
dos orbitais p_z do F

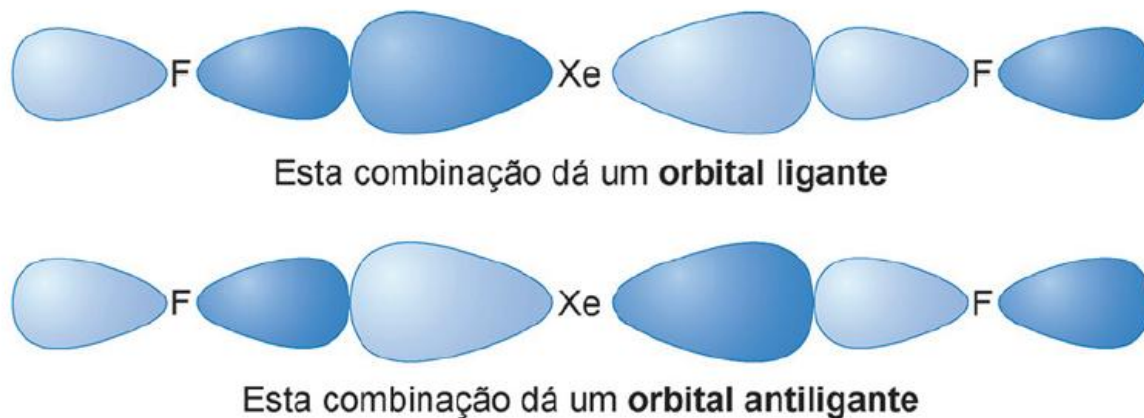
Figura 4.41 As combinações em fase e fora de fase dos orbitais $2p_z$ do flúor no XeF_2 .

(a) A combinação em fase dos orbitais p_z do F



A combinação em fase dos orbitais p_z do F tem a simetria errada para interagir com um orbital p_z do Xe. Essa combinação dos orbitais p do flúor é um **orbital não ligante**

(b) A combinação fora de fase dos orbitais p_z do F



A combinação fora de fase dos orbitais p_z do F interage com o orbital p_z do Xe, resultando em um orbital ligante e um orbital antiligante

Figura 4.42 As interações entre as combinações dos orbitais $2p_z$ do flúor e o orbital $5p_z$ do xenônio. (a) A combinação em fase dos orbitais $2p_z$ do F e (b) a combinação fora de fase dos orbitais $2p_z$ do F.

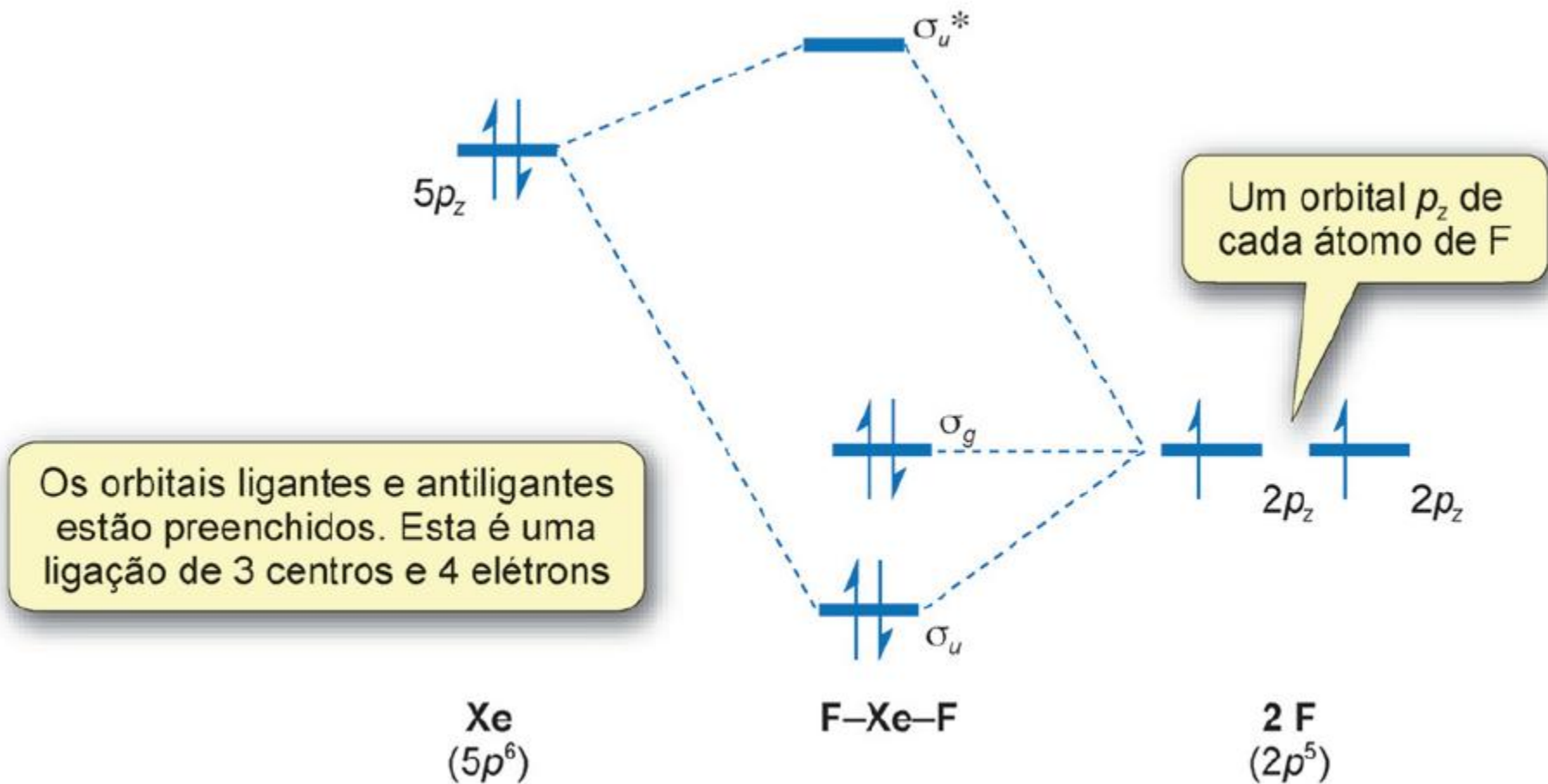


Figura 4.43 Um diagrama parcial de níveis de energia dos orbitais moleculares para o XeF_2 .

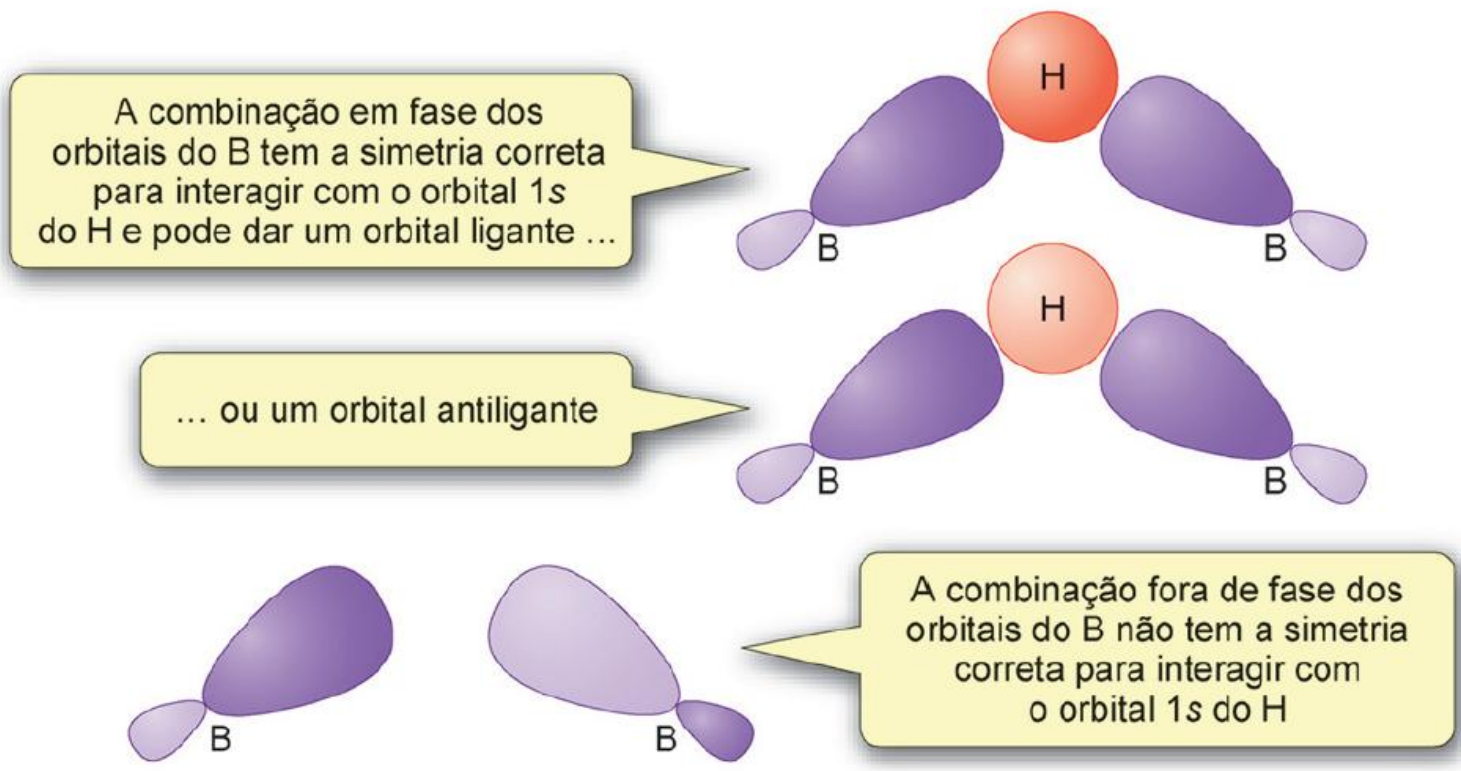


Figura 4.44 As combinações em fase e fora de fase dos orbitais híbridos sp^2 do boro no B_2H_6 e suas interações com o orbital 1s do H.

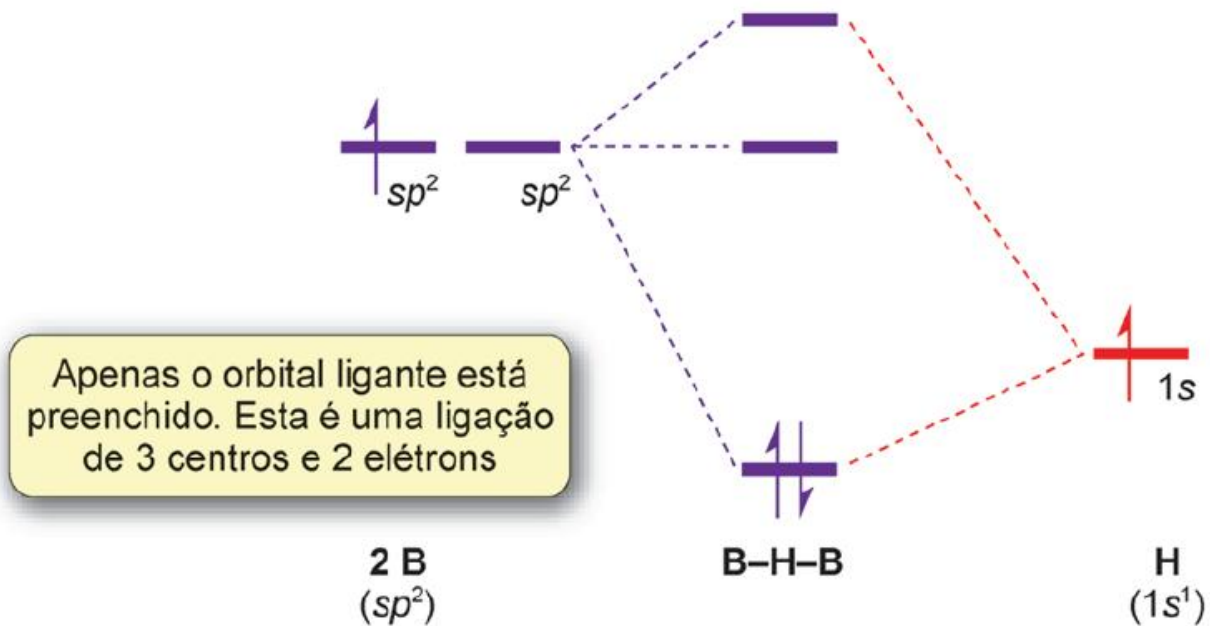
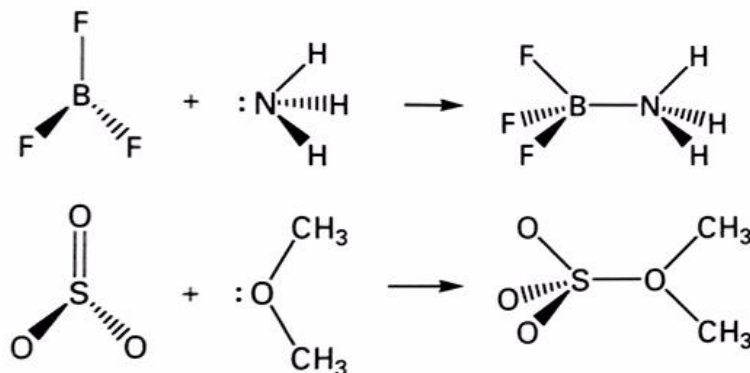


Figura 4.45 Um diagrama parcial dos níveis de energia dos orbitais moleculares para o B_2H_6 .

Dois exemplos são:



Ambas as reações envolvem ácidos e bases de Lewis que são independentemente estáveis, tanto em fase gasosa quanto em solventes que não formam complexos com eles. Conseqüentemente, as espécies individuais (assim como os complexos) podem ser estudadas experimentalmente.

A Figura 4.9 mostra a interação dos orbitais responsáveis pela ligação nos complexos de Lewis. O caráter exotérmico da formação do complexo deriva do fato de que os novos orbitais ligantes formados são povoados pelos dois elétrons fornecidos pela base, enquanto que o orbital antiligante recém formado fica desocupado. Como resultado, há uma redução da energia global quando a ligação se forma.

(a) Reações de deslocamento

Pontos em destaque: Numa reação de deslocamento, um ácido ou uma base expulsa um outro ácido ou base de um complexo de Lewis.

O deslocamento de uma base de Lewis por uma outra é uma reação do tipo

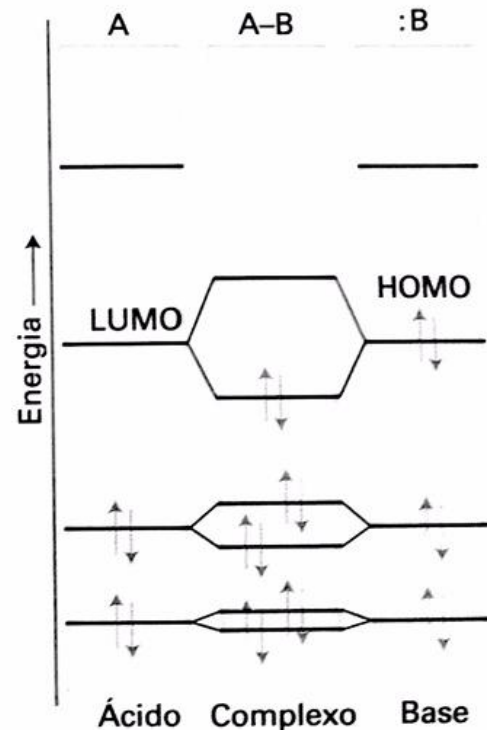
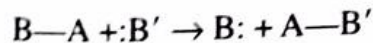


Figura 4.9 A representação por orbitais moleculares da interação orbital responsável pela formação de um complexo entre um ácido de Lewis A e uma base de Lewis :B.

Teoria do Orbital Molecular

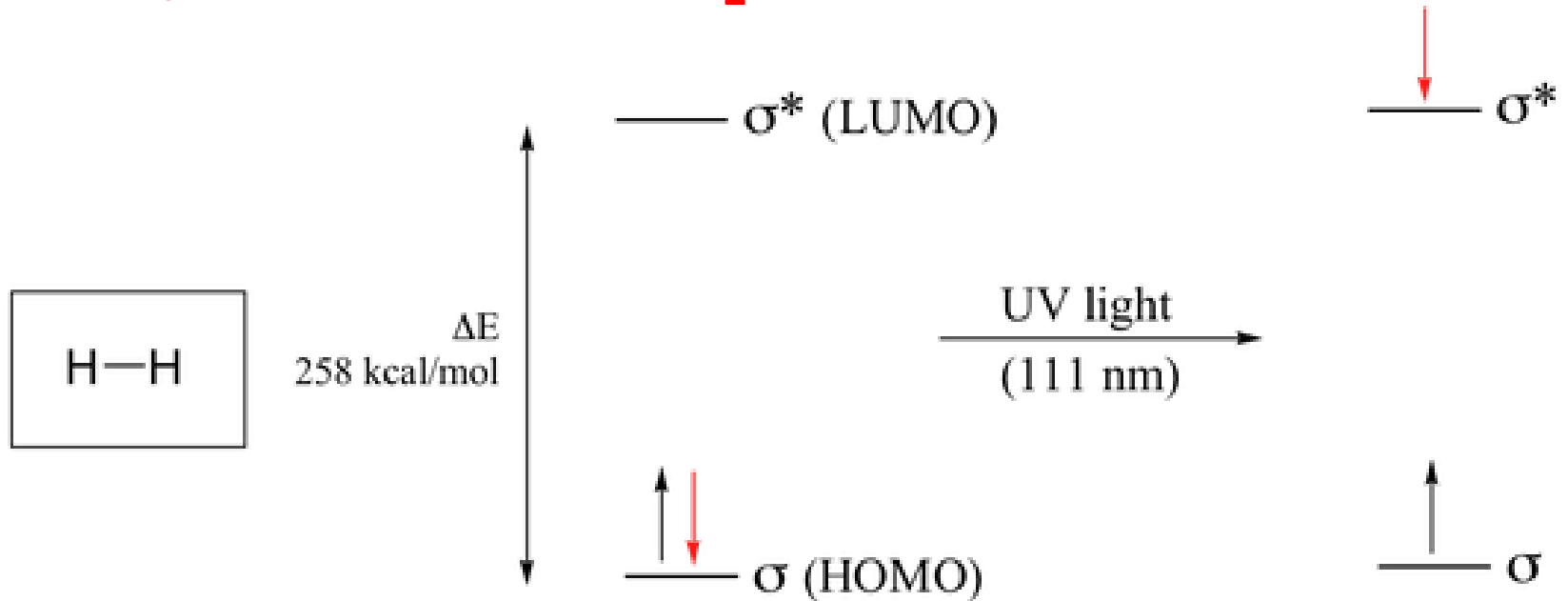
Algumas consequências da TOM



Absorção Molecular e as cores

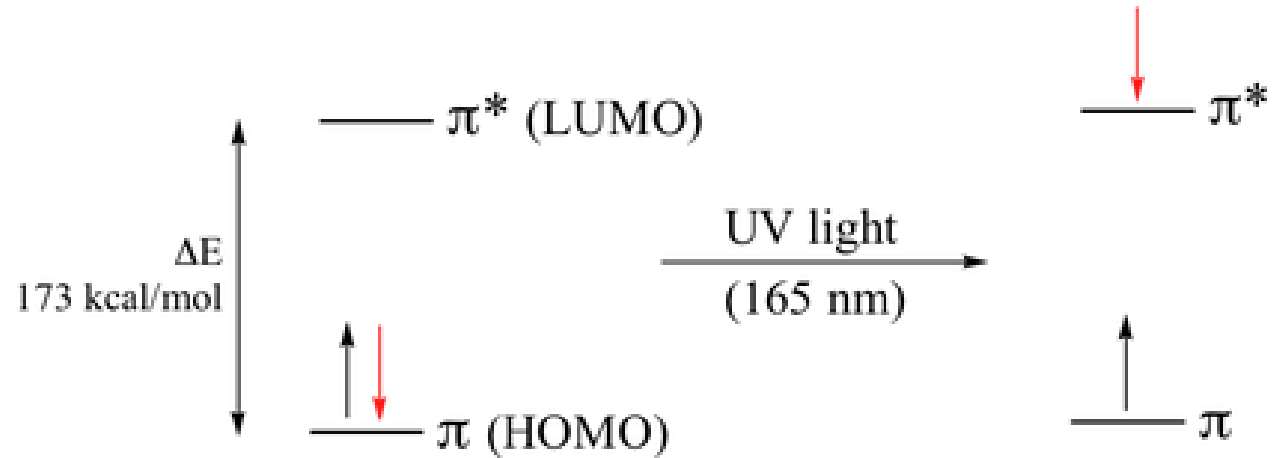
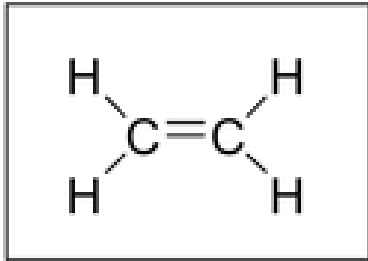
Transição eletrônica

Transição eletrônica do H₂

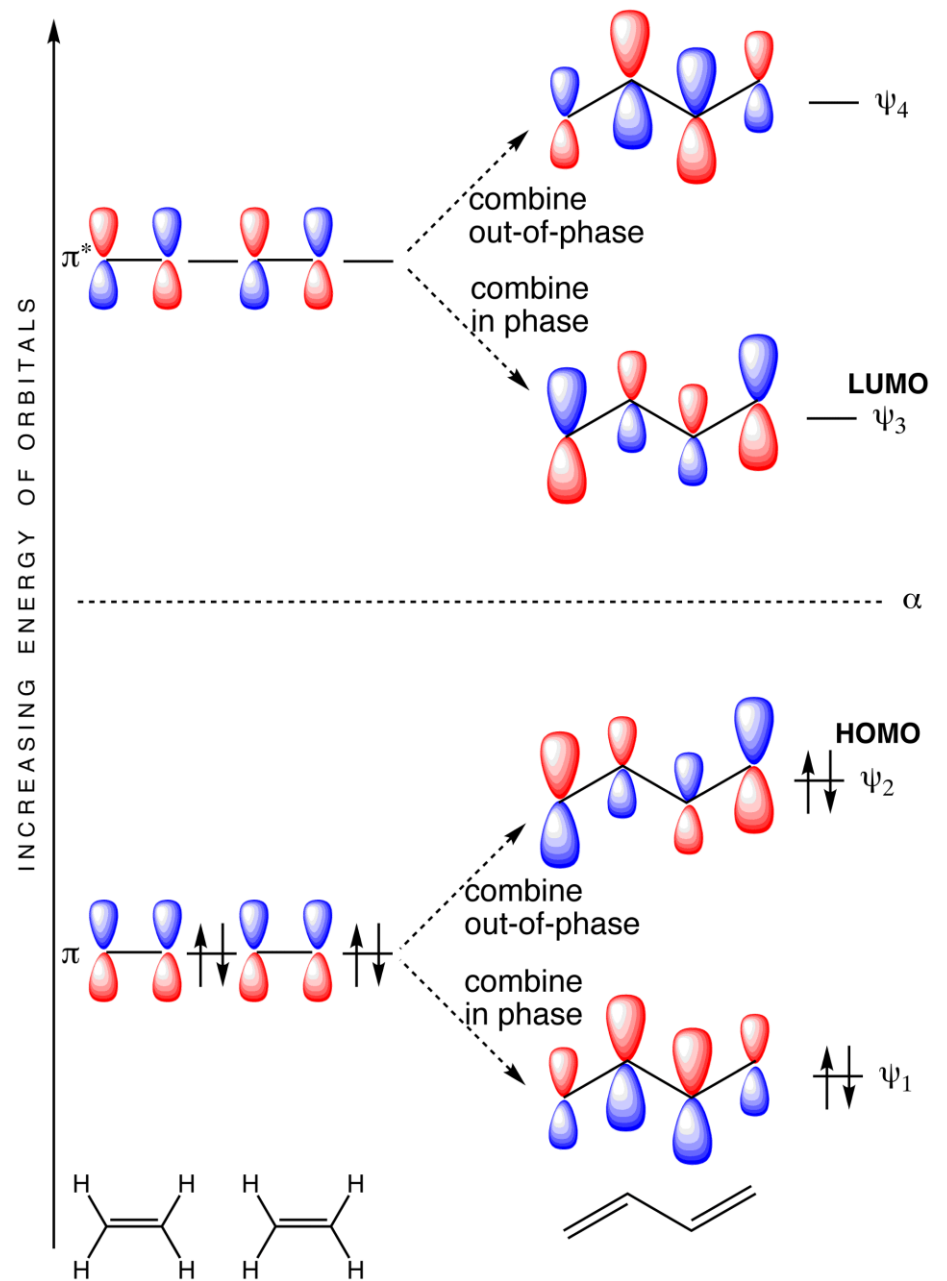
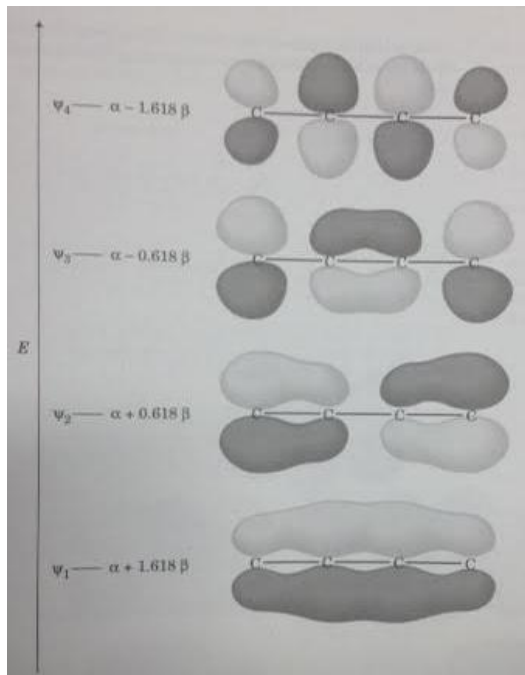


Transição eletrônica

Eteno

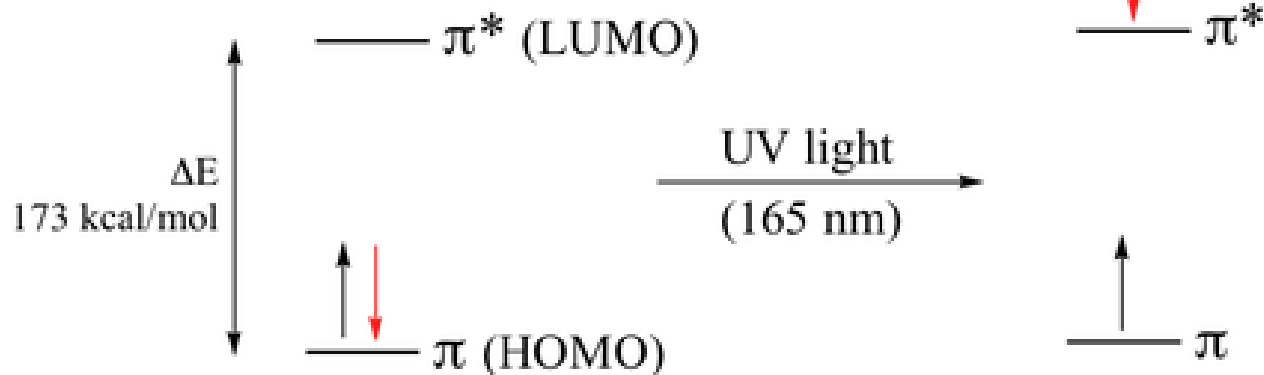
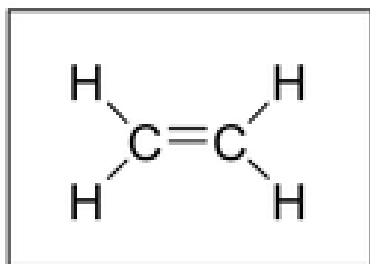


Butadieno

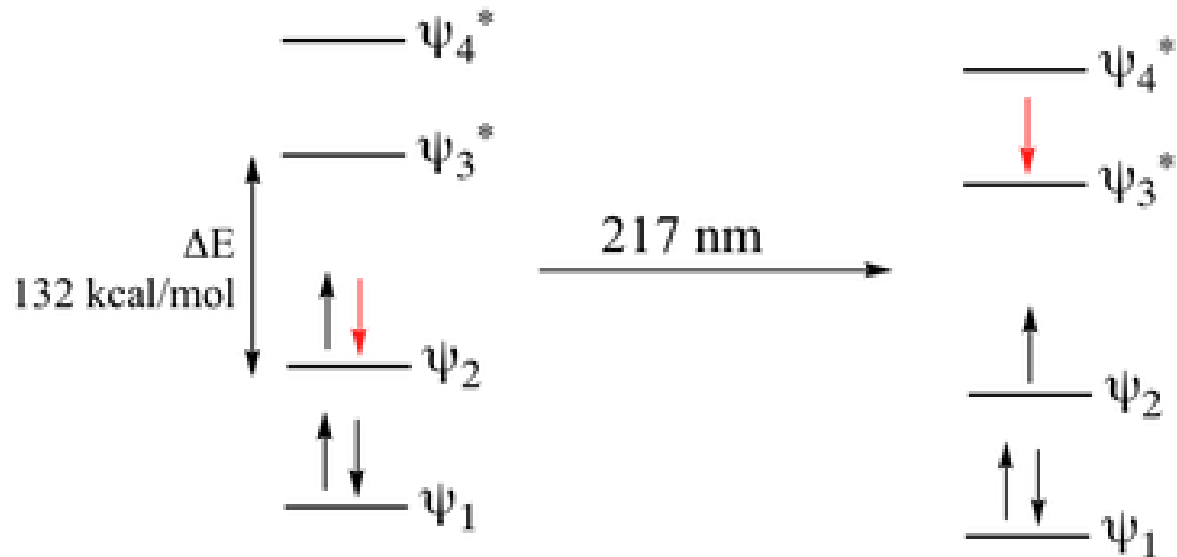
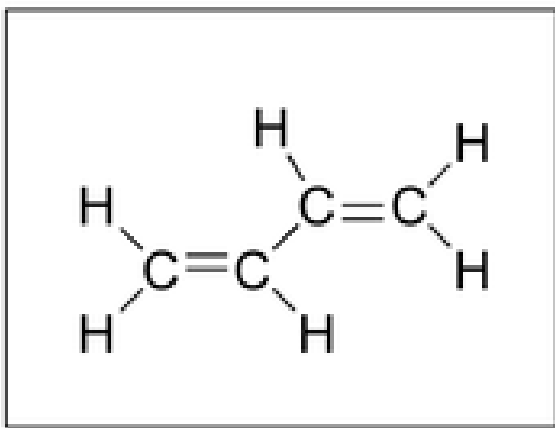


Transição eletrônica

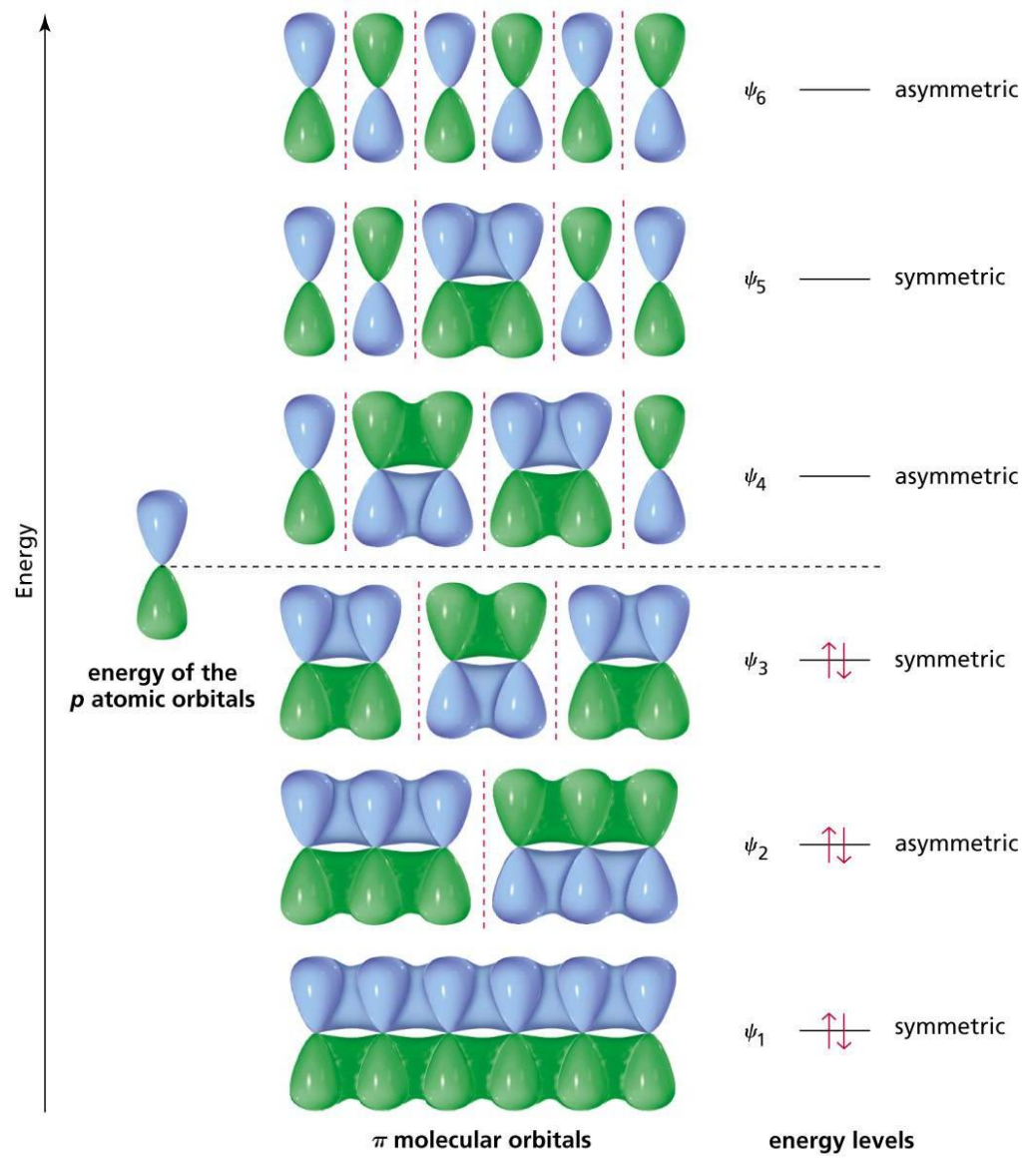
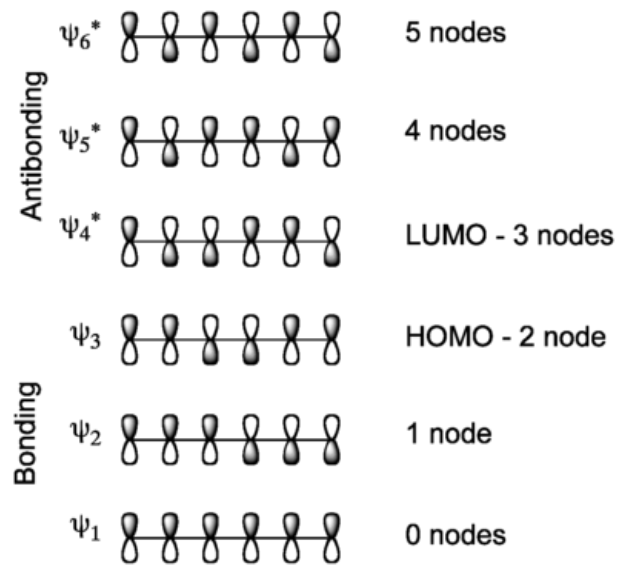
Eteno



Butadieno

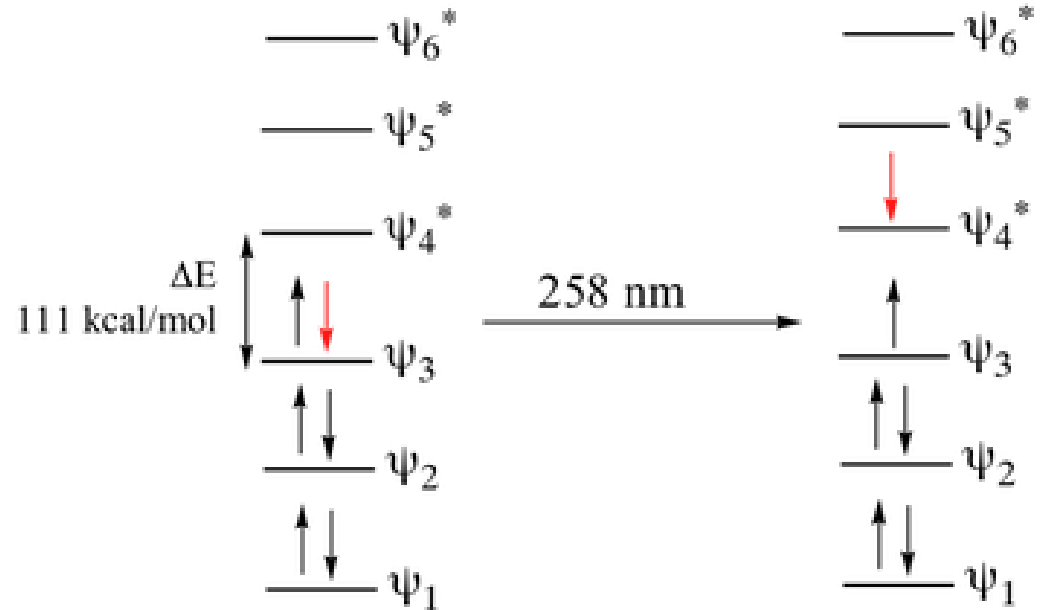
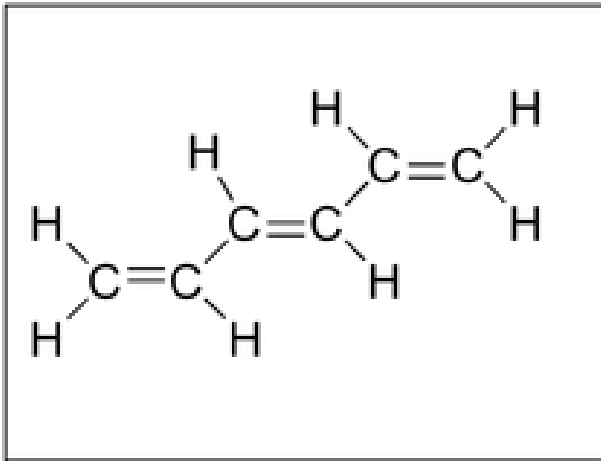


Hexatrieno



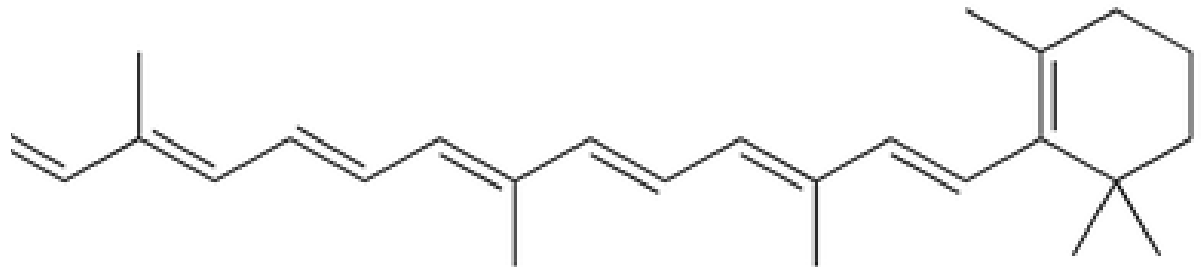
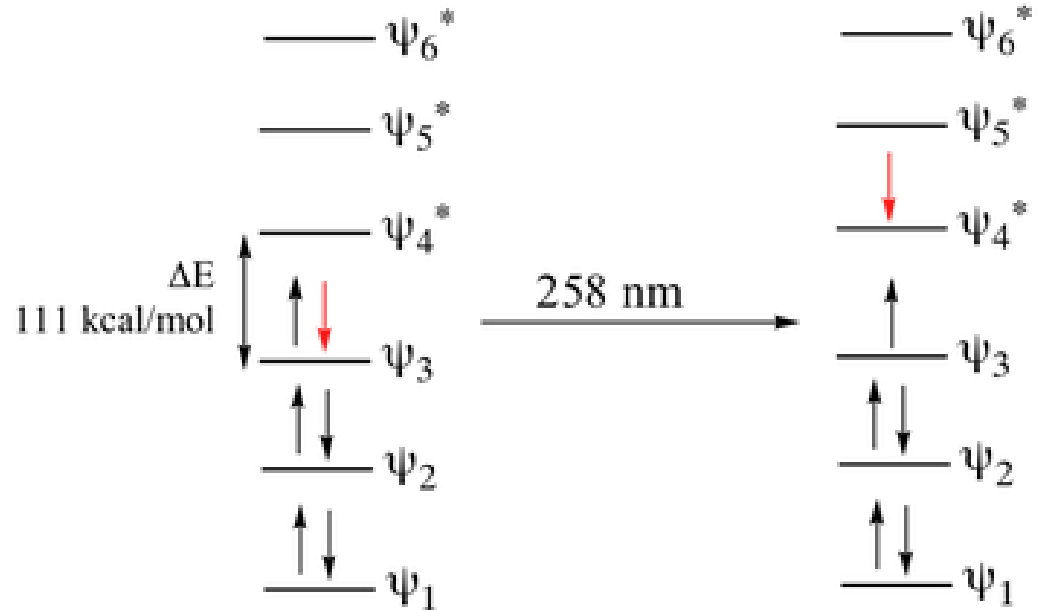
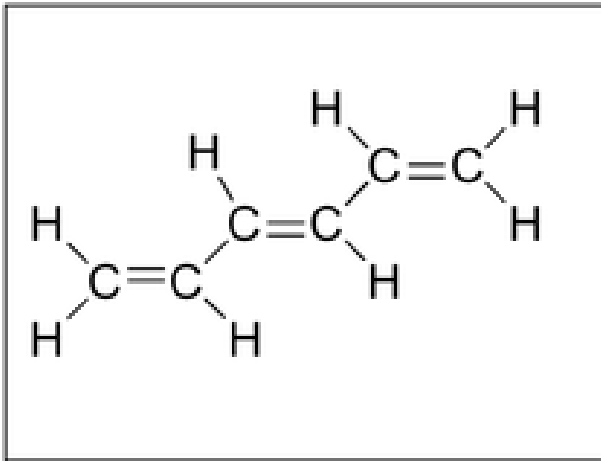
Transição eletrônica

Eteno



Transição eletrônica

Eteno



β -carotene

Espectroscopia eletrônica

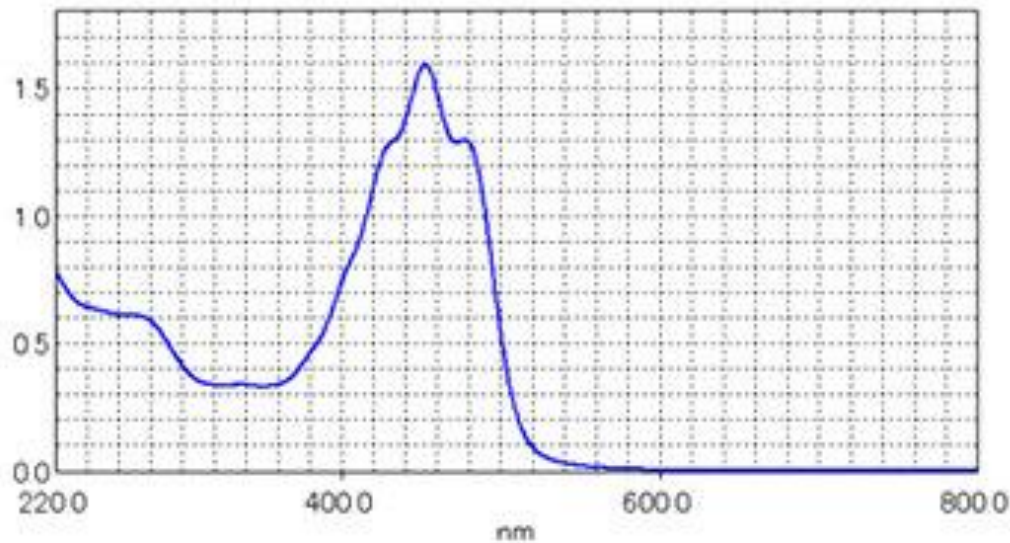
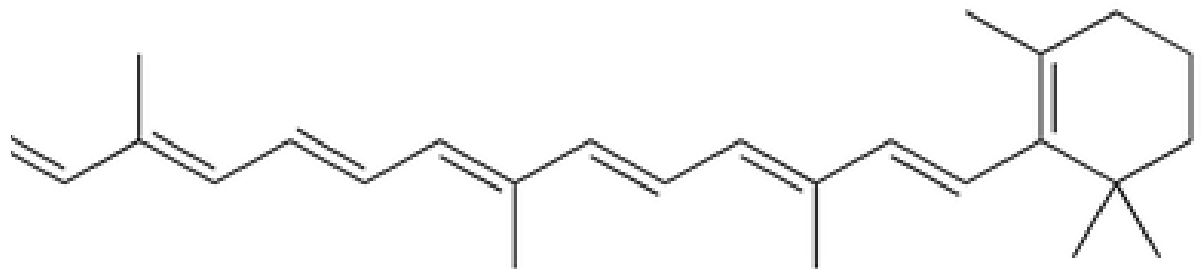
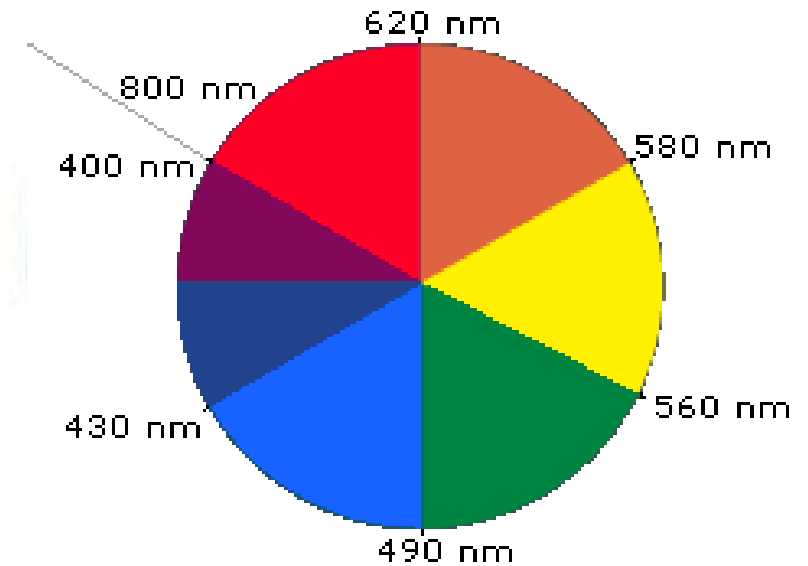
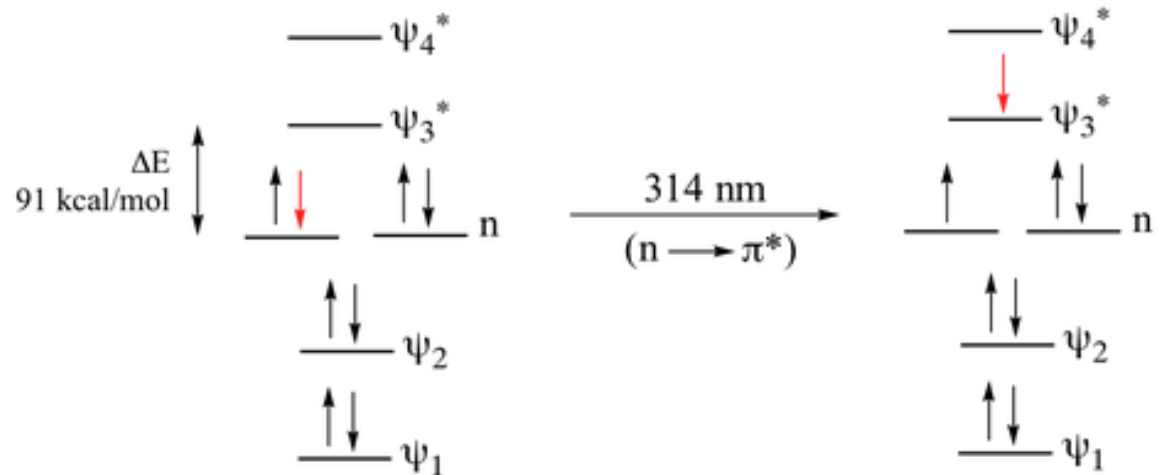
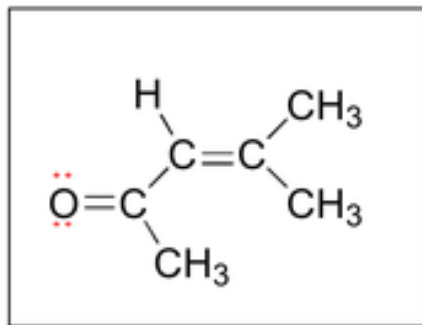
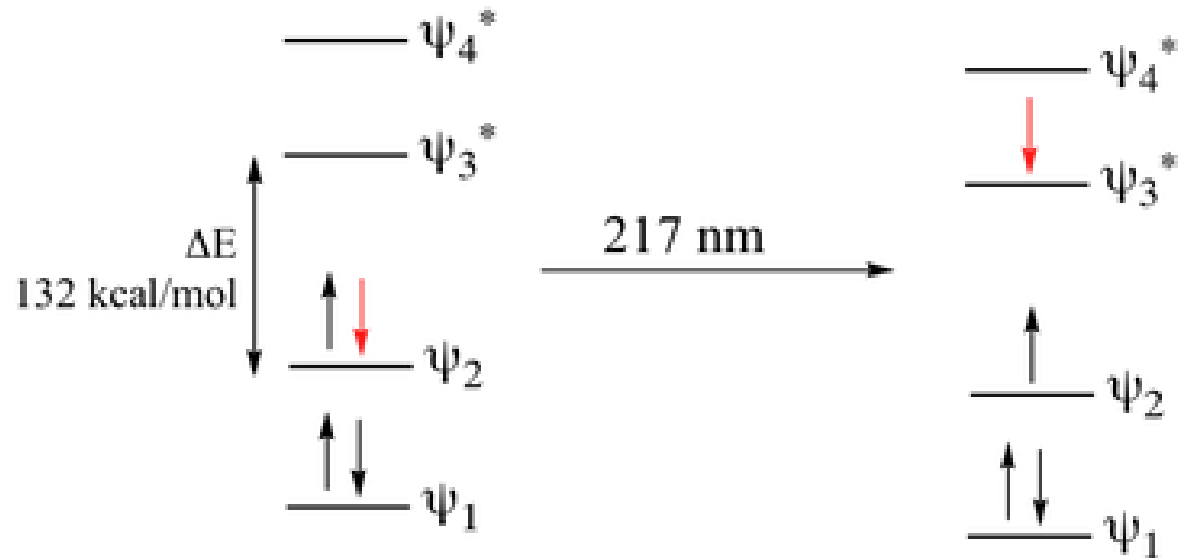
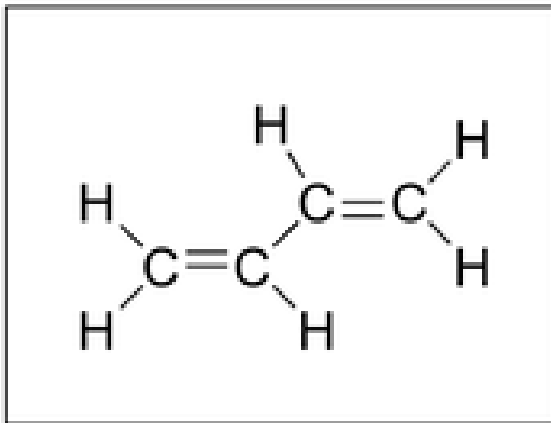


Fig.6 Absorption Spectrum of β -carotene



β -carotene

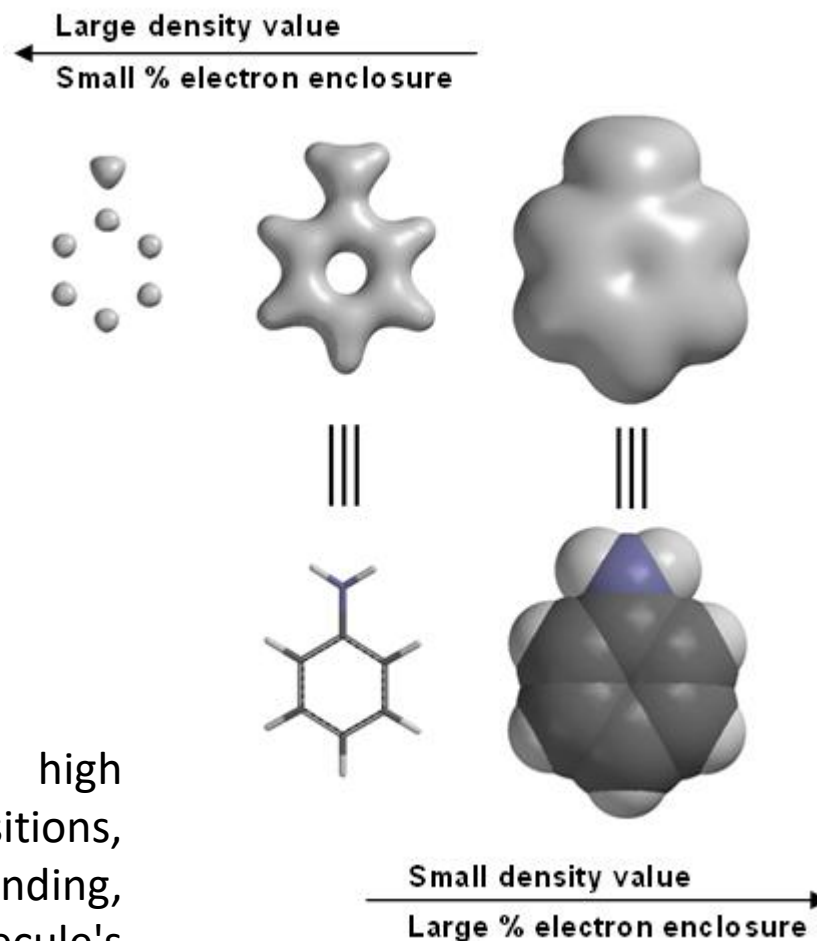
Transição eletrônica



Densidade eletrônica

- Exemplo: Anilina

Electron density calculated for aniline, high density values indicate atom positions, intermediate density values emphasize bonding, low values provide information on a molecule's shape and size.



Interações Intermoleculares

Algumas consequências da TOM

Interações em fase gasosa

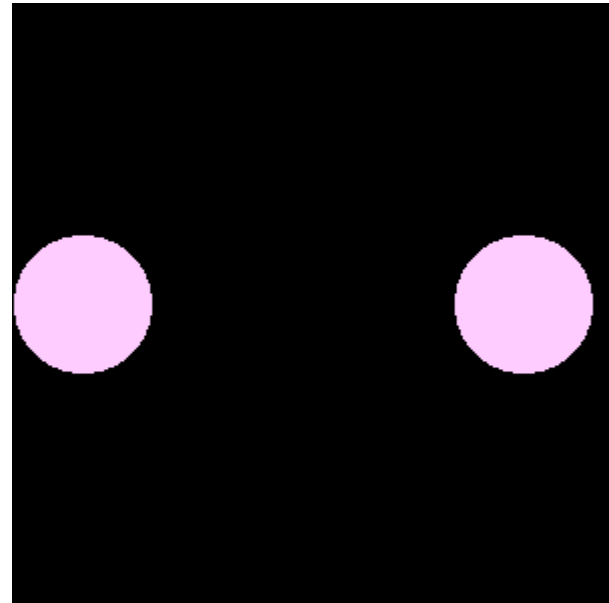
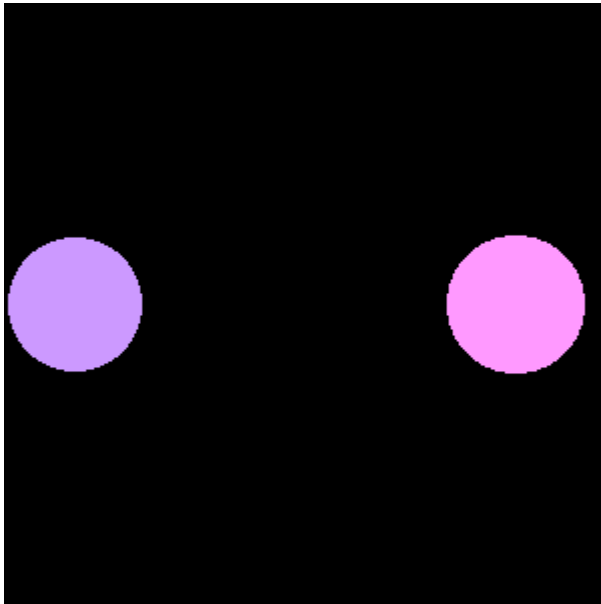
Íon - Íon

$$F = -\frac{Z_1 Z_2}{d^2}$$



Interações em fase gasosa

Momento de dipolo



Interações em fase gasosa

Íon – Dipolo

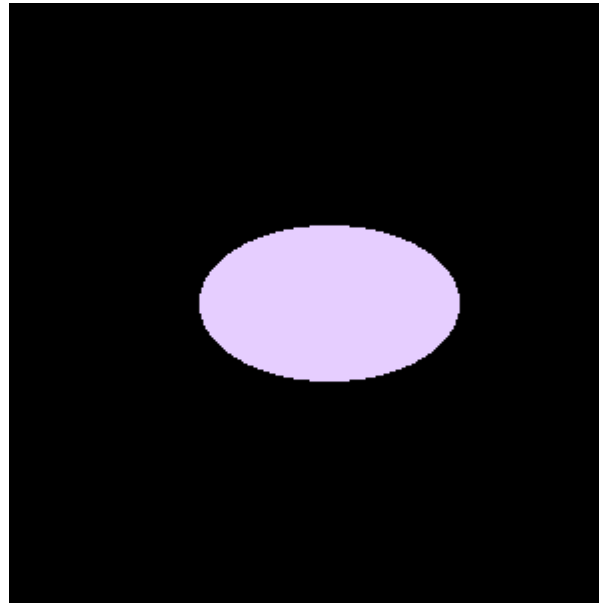


Dipolo-Dipolo



Interações em fase gasosa

Dipolo flutuante em moléculas apolares

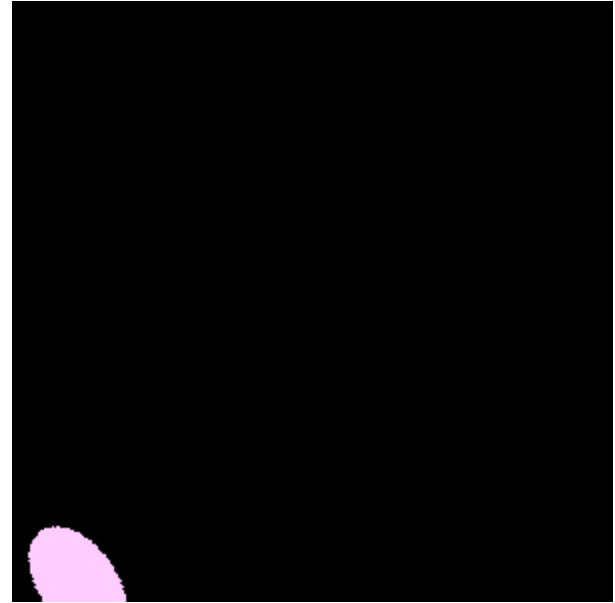


Interações em fase gasosa

Íon – Dipolo induzido



Dipolo-Dipolo induzido



Interações em fase gasosa

Forças de Dispersão (London)



Sólidos

Cap.5 –Sólidos

Interações em moléculas

Relative strength of forces [\[edit\]](#)

Bond type	Dissociation energy (kcal/mol) ^[9]
Ionic Lattice Energy	250–4000 ^[10]
Covalent Bond Energy	30–260
Hydrogen Bonds	1–12 (about 5 in water)
Dipole–Dipole	0.5–2 ^[citation needed]
London Dispersion Forces	<1 to 15 (estimated from the enthalpies of vaporization of hydrocarbons) ^[11]

Note: this comparison is only approximate – the actual relative strengths will vary depending on the molecules involved. Ionic and covalent bonding will always be stronger than intermolecular forces in any given substance.

Interações em moléculas

Relative strength of forces [\[edit\]](#)

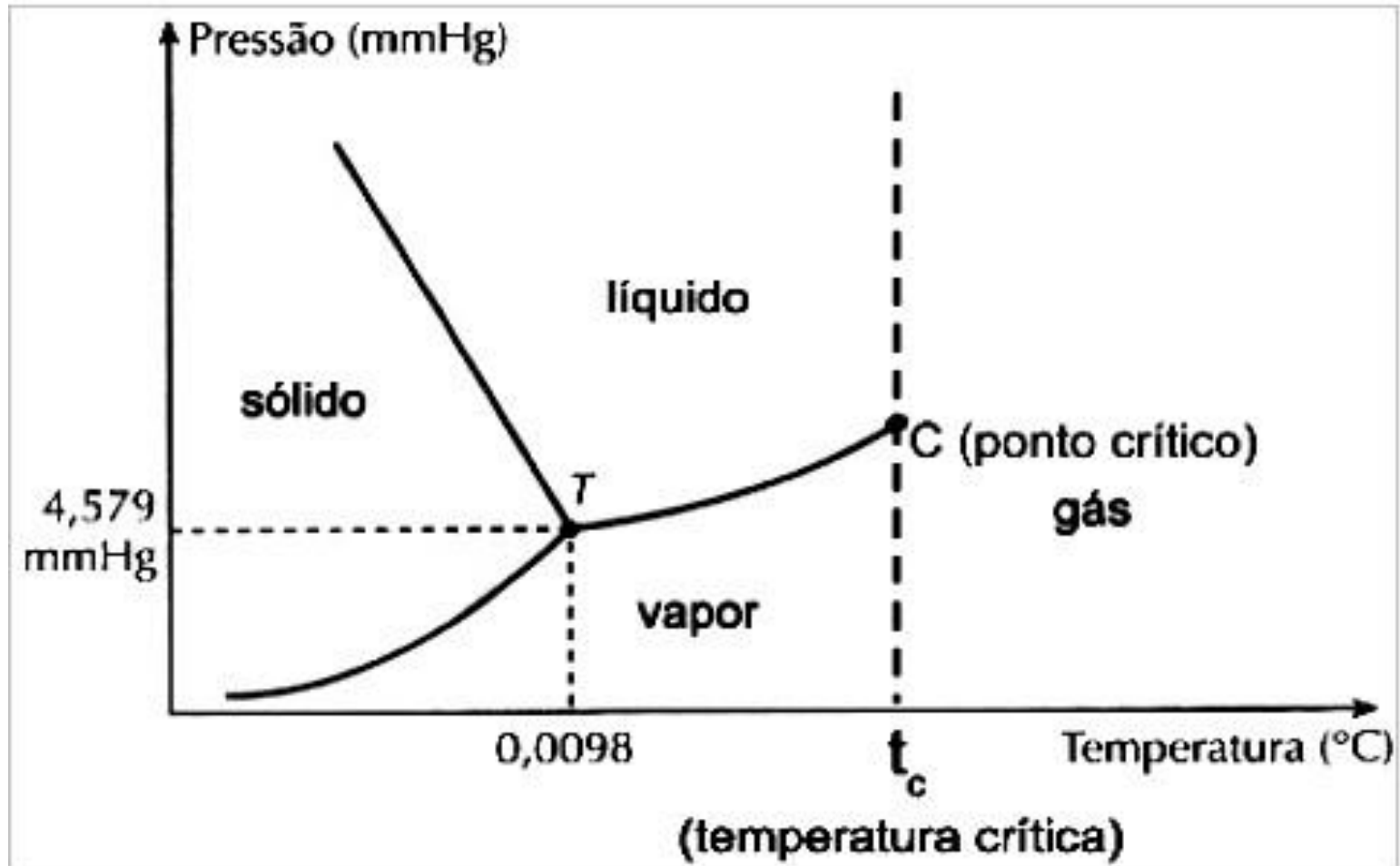
Bond type	Dissociation energy (kcal/mol) ^[9]
Ionic Lattice Energy	250–4000 ^[10]
Covalent Bond Energy	30–260
Hydrogen Bonds	1–12 (about 5 in water)
Dipole–Dipole	0.5–2 ^[citation needed]
London Dispersion Forces	<1 to 15 (estimated from the enthalpies of vaporization of hydrocarbons) ^[11]

Note: this comparison is only approximate – the actual relative strengths will vary depending on the molecules involved. Ionic and covalent bonding will always be stronger than intermolecular forces in any given substance.

Ligação de hidrogênio: H ligado a F, O ou N!

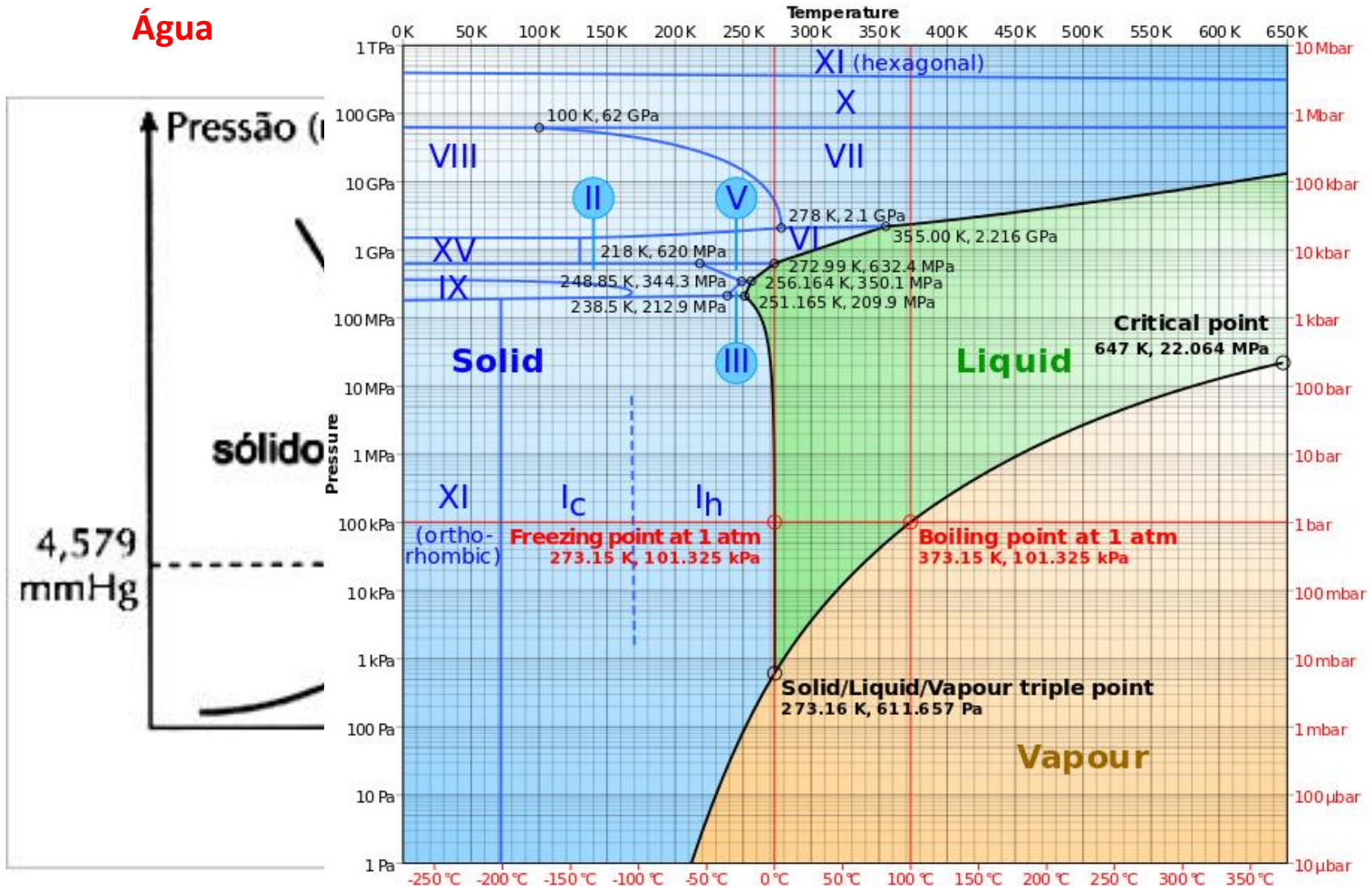
Diagramas de fase

Água



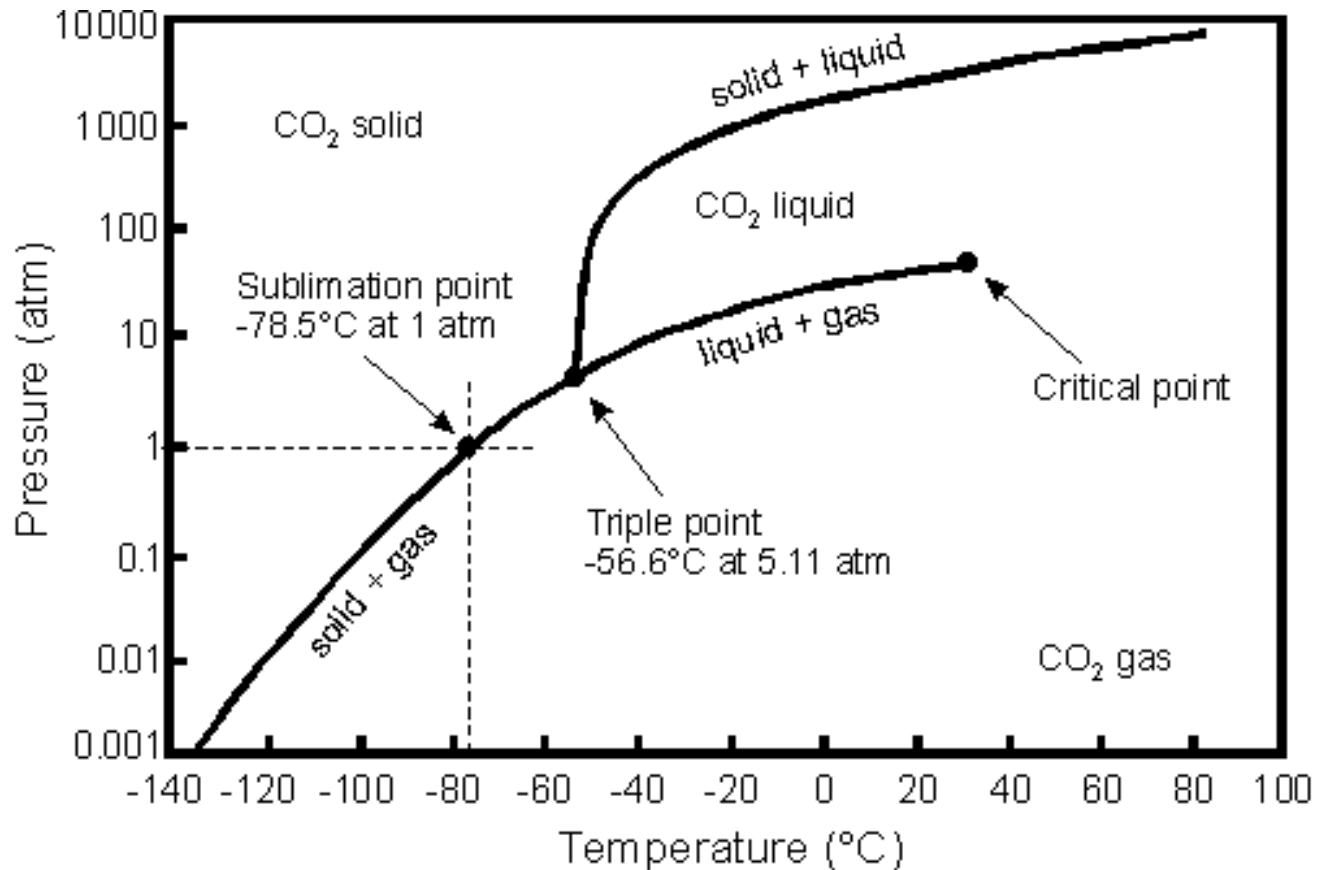
Diagramas de fase

Água



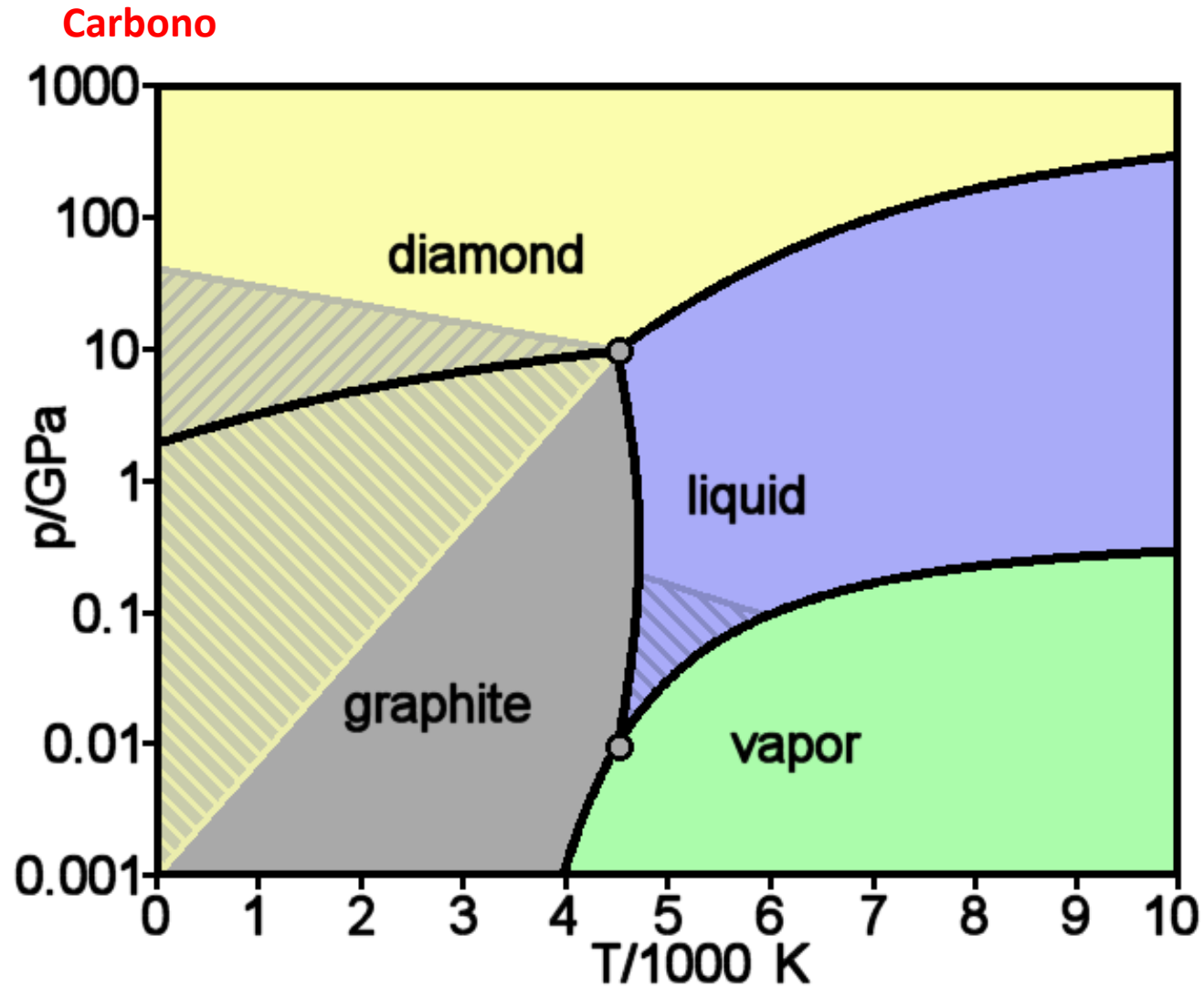
Diagramas de fase

Gás Carbônico

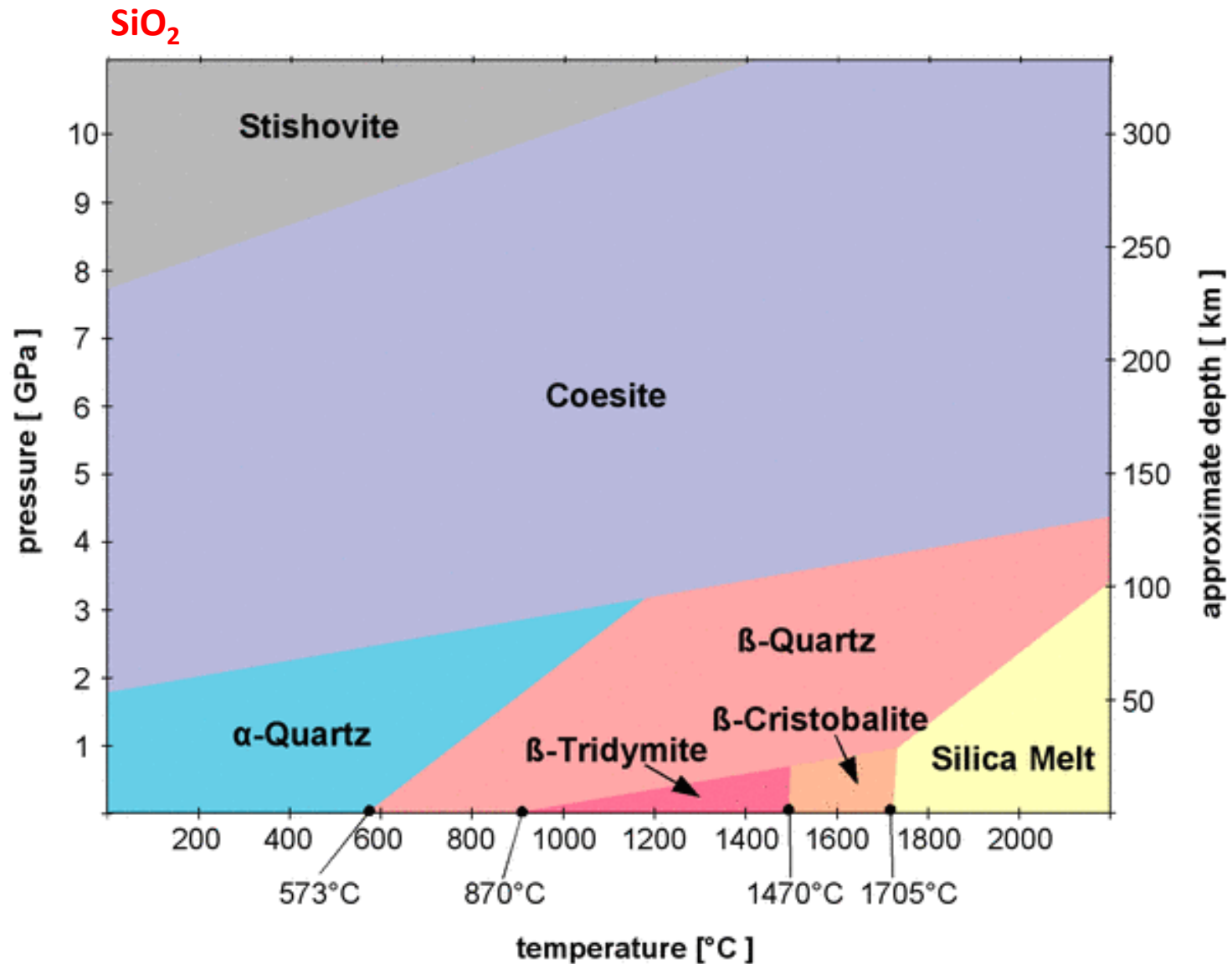


Pressure-Temperature phase diagram for CO₂.

Diagramas de fase

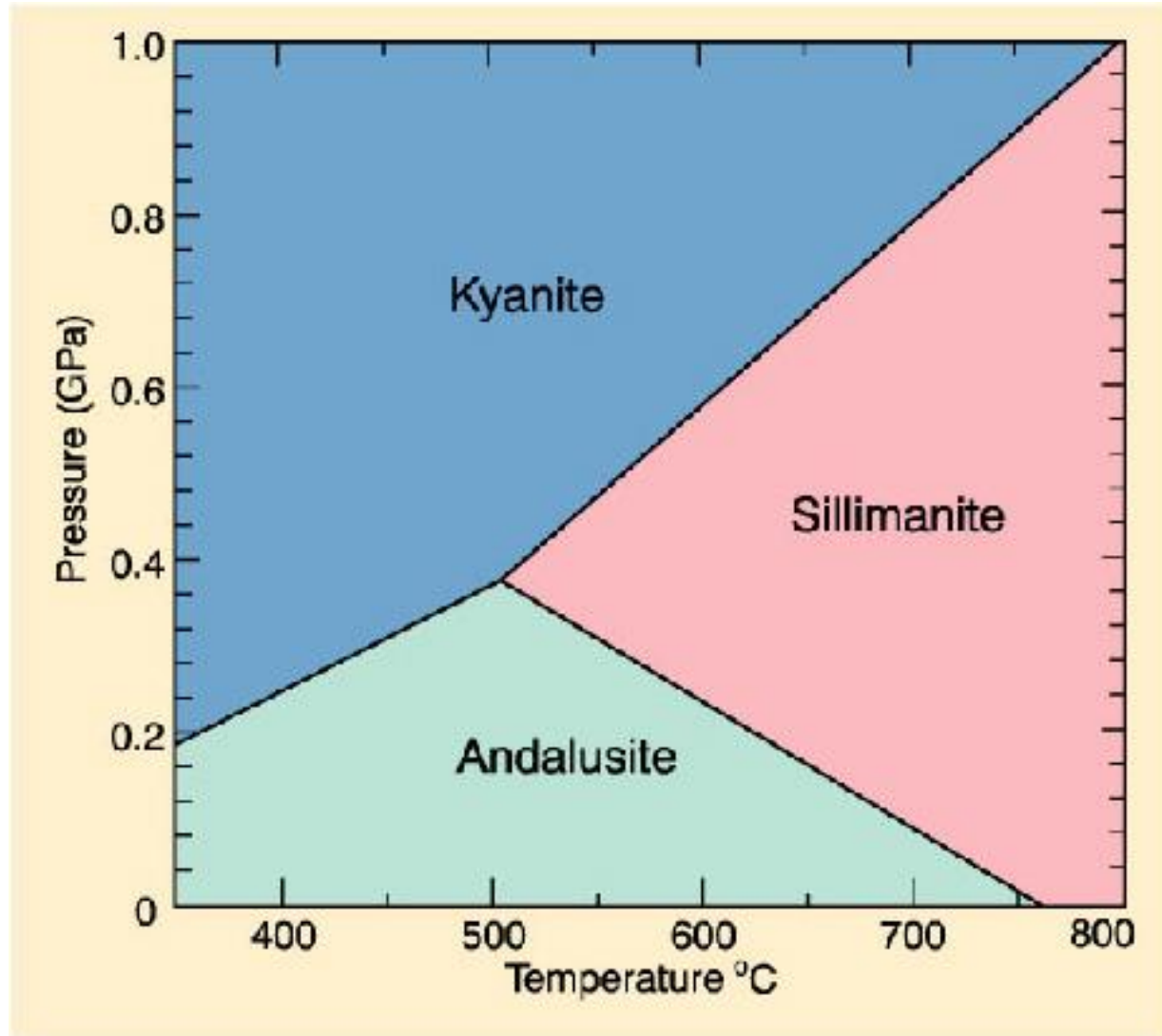


Diagramas de fase



Diagramas de fase

Silicatos

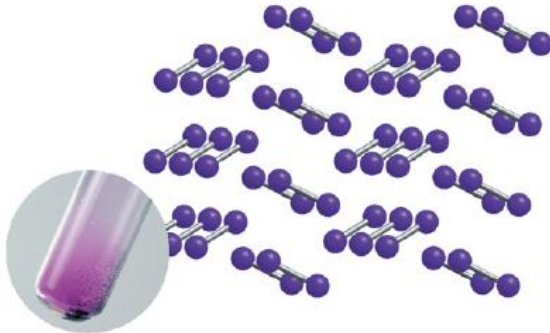




Arranjos de sólidos

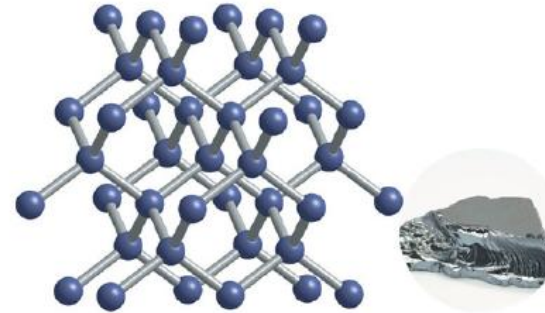
Tipos de sólidos

O iodo é um sólido molecular. Há fortes ligações covalentes entre os átomos de cada molécula, mas as interações intermoleculares são fracas



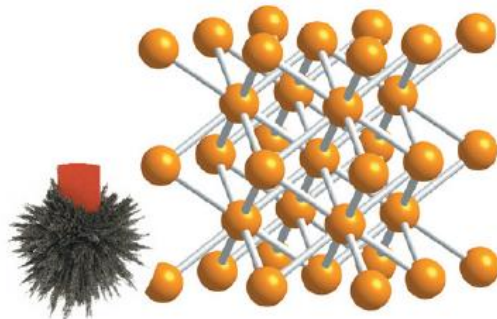
Iodo, I₂

O silício forma uma estrutura de rede covalente, com cada átomo formando ligações covalentes com outras quatro



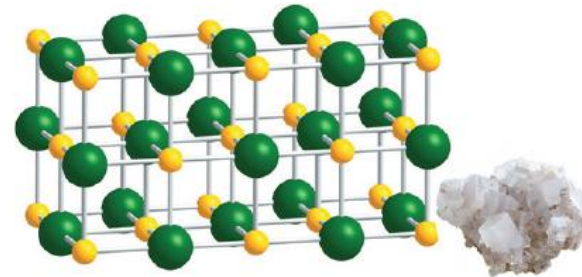
Silício, Si

O ferro é um metal. Os cátions metálicos são unidos por elétrons deslocalizados. Na figura, as linhas unem vizinhos mais próximos e não representam ligações covalentes.



Ferro, Fe

O cloreto de sódio é um sólido iônico. Os íons são mantidos unidos em uma rede por interações eletrostáticas. Na figura, as linhas unem vizinhos mais próximos e não representam ligações covalentes



Cloreto de sódio, NaCl

Figura 5.1 As estruturas dos sólidos: iodo, silício, ferro e cloreto de sódio.

Propriedades de sólidos

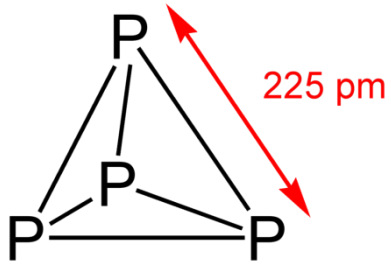
Tabela 5.1 Propriedades de Substâncias com Diferentes Tipos de Ligação

	Exemplos	Condutividade elétrica	Ponto de fusão e ponto de ebulição	Propriedades físicas	Solubilidade
Estruturas moleculares	Iodo (I_2) Água (H_2O) Dióxido de carbono (CO_2)	Isolantes	Baixo	Gases, líquidos, ou sólidos. Se sólido, macio e frequentemente quebradiço	Alguns compostos se dissolvem em água. Muitos se dissolvem em solventes orgânicos
Estruturas de rede covalente	Carbono (C, diamante e grafita) Dióxido de silício (SiO_2) Nitreto de boro (BN)	Normalmente isolantes	Muito alto	Sólidos duros e quebradiços	Geralmente insolúveis em água e solventes orgânicos
Metais	Ferro (Fe) Cobre (Cu) Ouro (Au)	Bons condutores, quando sólidos ou líquidos	Geralmente alto	Sólidos duros, mas maleáveis e dúcteis	Insolúveis em água (embora alguns reajam) e solventes orgânicos
Compostos iônicos	Cloreto de sódio (NaCl) Óxido de magnésio (MgO) Fluoreto de cálcio (CaF_2)	Conduzem quando fundidos ou em solução aquosa	Alto	Sólidos duros e quebradiços	Alguns compostos dissolvem-se em água. Insolúveis em solventes orgânicos

Estruturas de Rede Covalente

- Alotropia:
 - É a capacidade de alguns elementos de formarem mais de uma estrutura.
 - Exemplo: Grafite, diamante e fulereno são alótropos de carbono

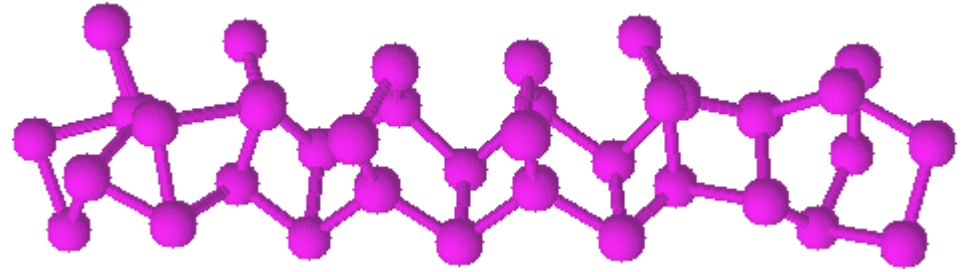
Alotropia do fósforo



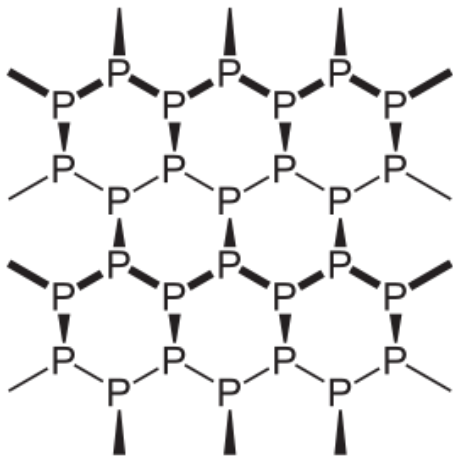
White phosphorus



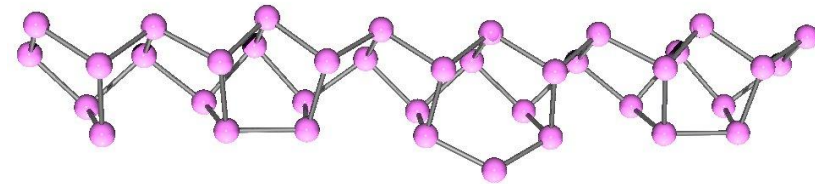
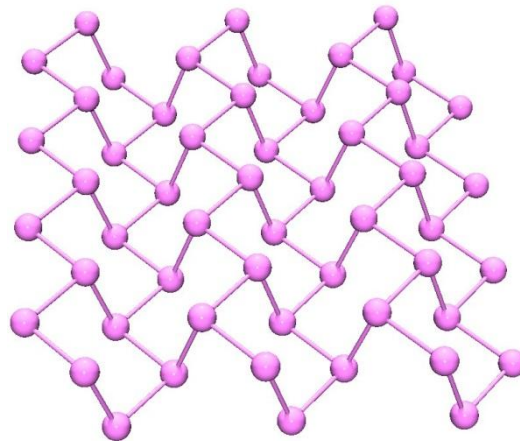
diphosphorous



Red phosphorus



black phosphorus

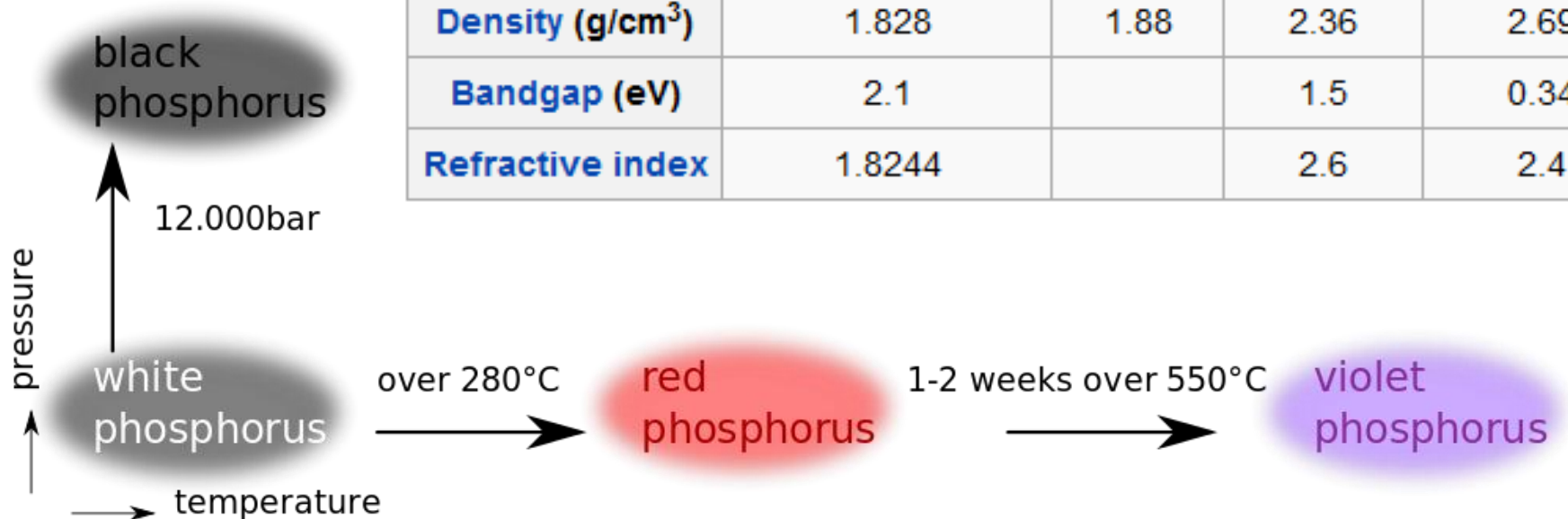


violet phosphorus

Alotropia do fósforo

Properties of some allotropes of phosphorus^{[23][24]}

Form	white(α)	white(β)	violet	black
Symmetry	Body-centred cubic	Triclinic	Monoclinic	Orthorhombic
Pearson symbol		aP24	mP84	oS8
Space group	$\bar{1}43m$	$P\bar{1}$ No.2	P2/c No.13	Cmca No.64
Density (g/cm ³)	1.828	1.88	2.36	2.69
Bandgap (eV)	2.1		1.5	0.34
Refractive index	1.8244		2.6	2.4



Alotropia do carbono

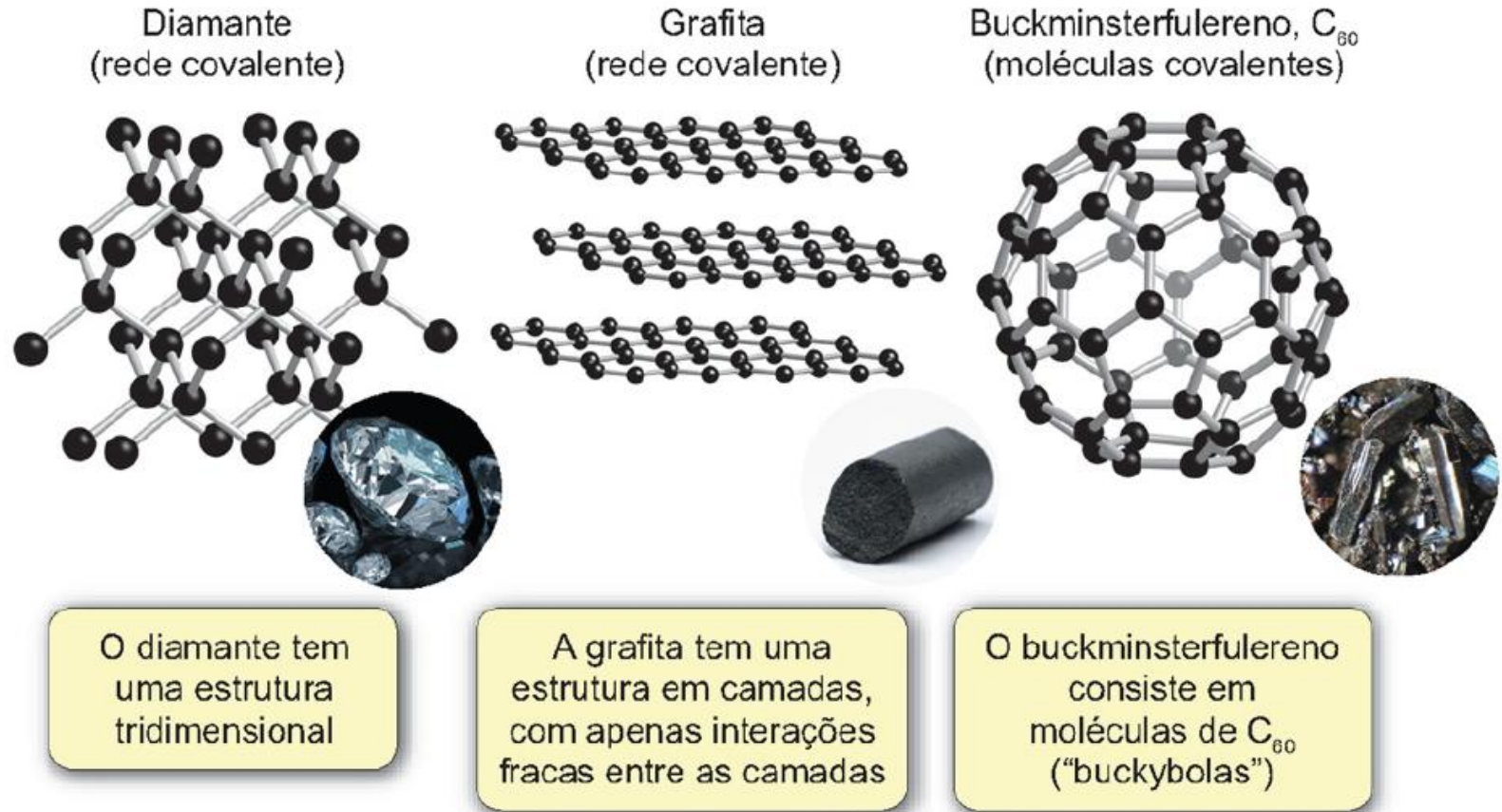
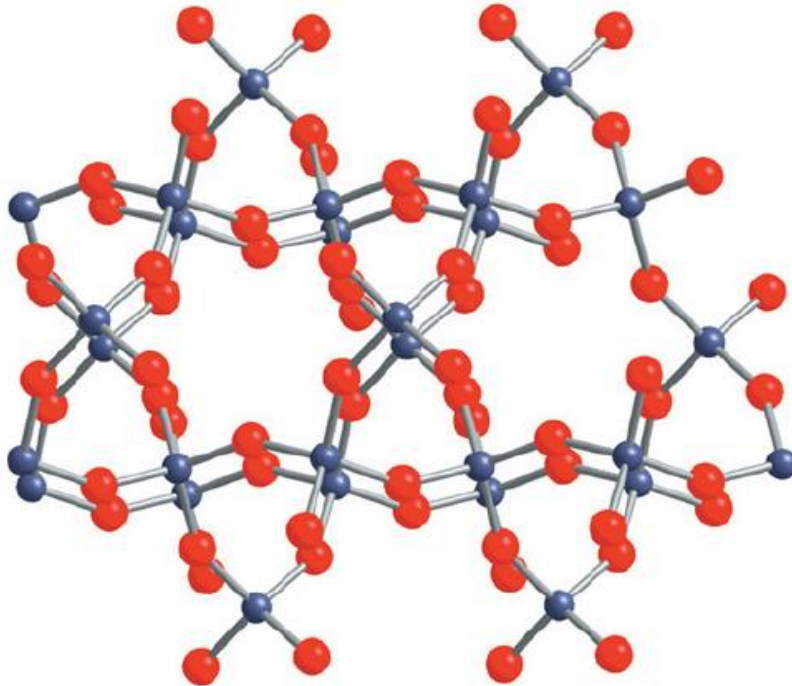


Figura 5.2 Diamante, grafita e buckminsterfulereno são, todos, alótropos do carbono.

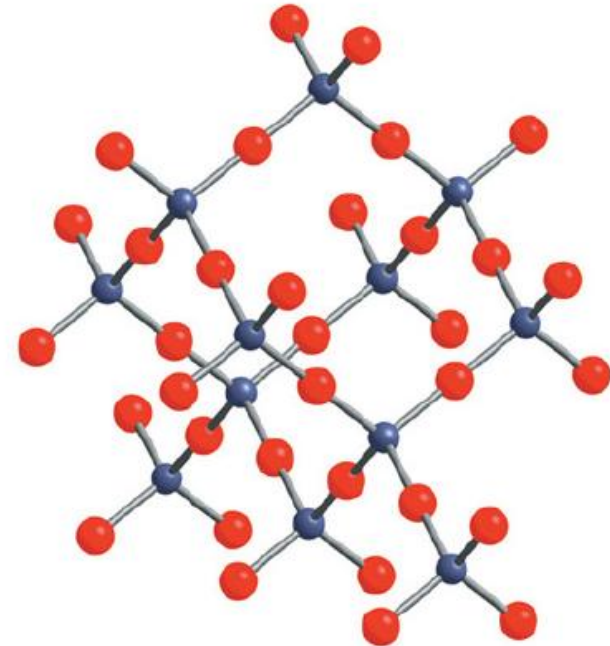
Estruturas do SiO₂

(a)



quartzo

(b)



β -cristobalita

Ambas as estruturas contêm tetraedros de SiO₄, em que cada átomo de silício, mostrado em azul, está ligado a quatro átomos de oxigênio, mostrados em vermelho. As estruturas diferem em como os tetraedros são mantidos unidos

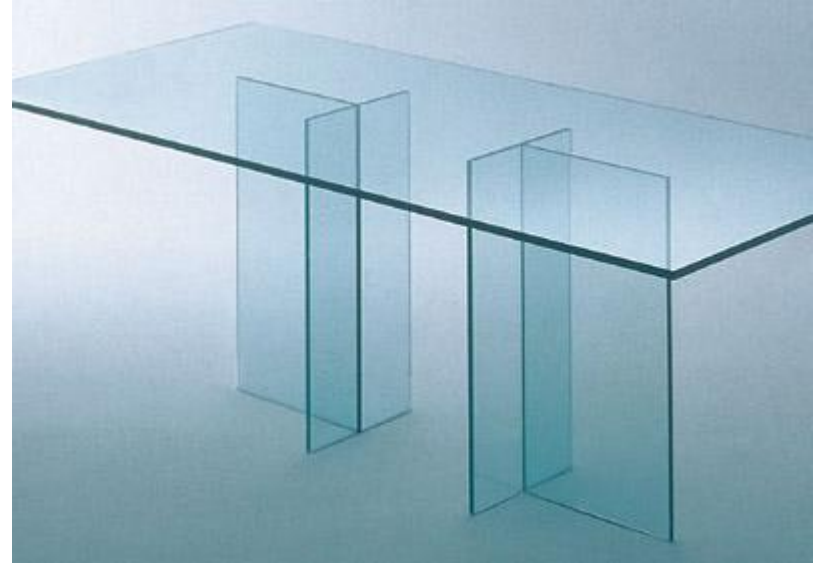
Figura 5.3 As estruturas (a) do quartzo e (b) da β -cristobalita. Esses são polimorfos do SiO₂, com todos os átomos de silício em geometrias tetraédricas cercadas de quatro átomos de oxigênio.

Materiais: cerâmicas



Combinação de compostos!

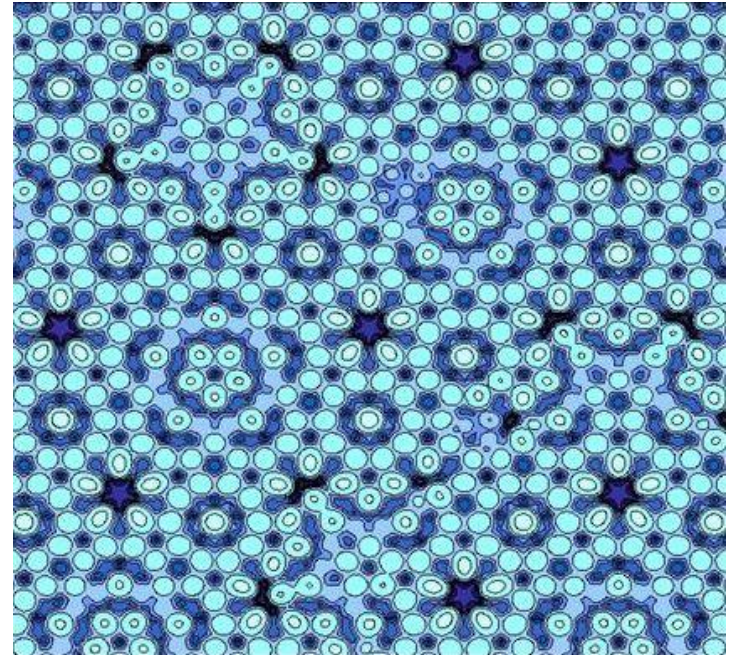
Materiais: vidros



Materiais: Quasicristais


- Estrutura ordenada mas não periódica!

Potential energy surface for silver depositing on an [aluminium-palladium-manganese](#) (Al-Pd-Mn) quasicrystal surface.



- Dan Shechtman
 - Prêmio Nobel de Química em 2011: “for the discovery of quasicrystals”

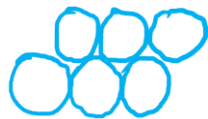
Materiais: ligas metálicas

- Ligas: Material que contém dois ou mais metais ou um metal com não metais.
 - Solução sólida: Mistura entre metais nas mais variadas proporções.
 - Ex: Bronze = solução sólida de Cu e Sn (proporção de 1 a 40%)

 - Composto intermetálico: Possui composição fixa.
 - Ex: Amálgama sódio-mercúrio = NaHg_2 .



Materiais: ligas metálicas

- Solução sólida - tipo mais comum de liga:
 - Liga substitucional: átomos de um metal são trocados pelo de outro na estrutura da rede.
 - Ex: Latão: até $\approx 40\%$ dos átomos da estrutura ECC do cobre podem ser trocados por zinco, sem distorções na rede.
 - Raios atômicos: Cu = 128 pm; Zn = 137 pm.



Materiais: ligas metálicas

- Solução sólida - tipo mais comum de liga:
 - Liga substitucional: átomos de um metal são trocados pelo de outro na estrutura da rede.
 - Ex: Latão: até $\approx 40\%$ dos átomos da estrutura ECC do cobre podem ser trocados por zinco, sem distorções na rede.
 - Raios atômicos: Cu = 128 pm; Zn = 137 pm.
 - Liga intersticial: os átomos de um elemento estão presentes nos sítios intersticiais de uma rede de um metal.
 - Ex: Aço: liga de Fe com até 2% de C, ocupando os sítios intersticiais da rede ECC do Fe.



Materiais: ligas metálicas

- Ligas: Material que contém dois ou mais metais ou um metal com não metais.
 - Solução sólida: Mistura entre metais nas mais variadas proporções.
 - Ex: Bronze = solução sólida de Cu e Sn (proporção de 1 a 40%)
 - Composto intermetálico: Possui composição fixa.
 - Ex: Amálgama sódio-mercúrio = NaHg_2 .
- Tamanho dos átomos influenciam nas propriedades das liga!

Exemplo de ligas: CDs

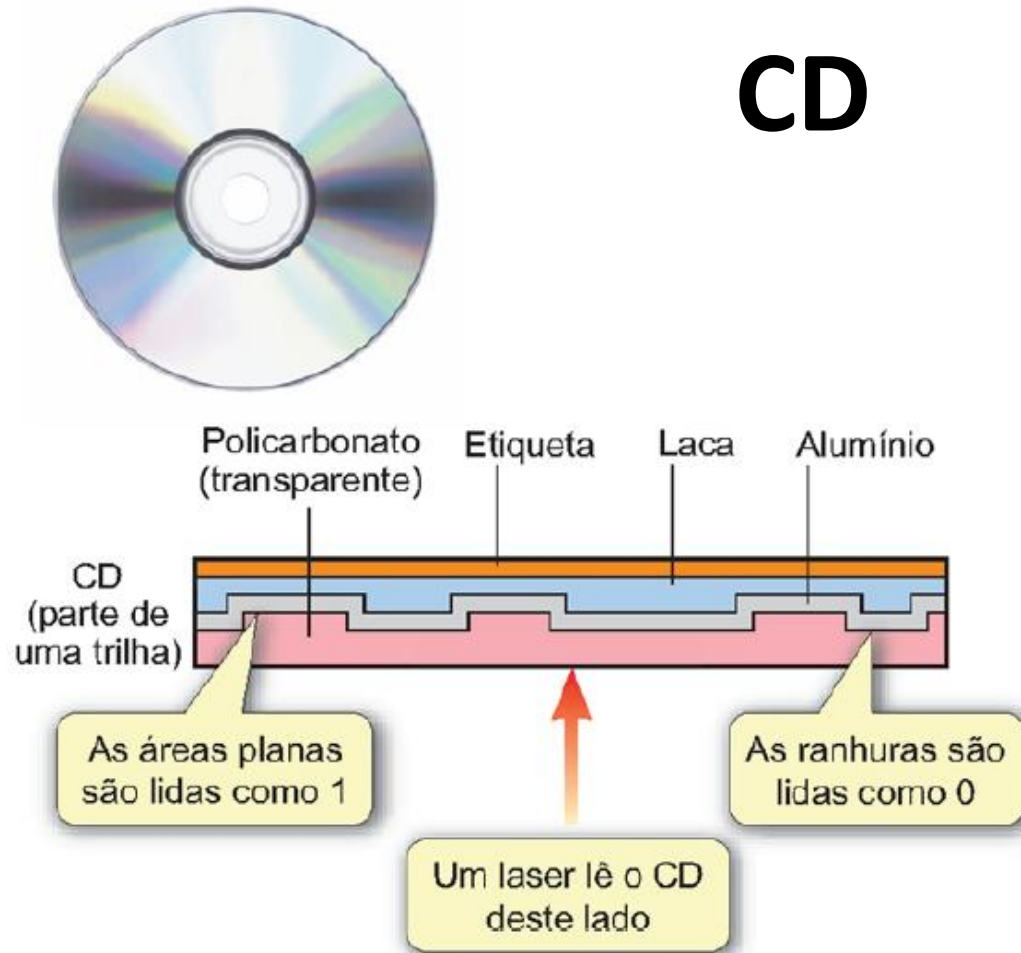


Figura 1 Corte transversal de um disco compacto (CD) de produção comercial.

Exemplo de ligas: CDs



Figura 1 Corte transversal de um disco compacto comercial.

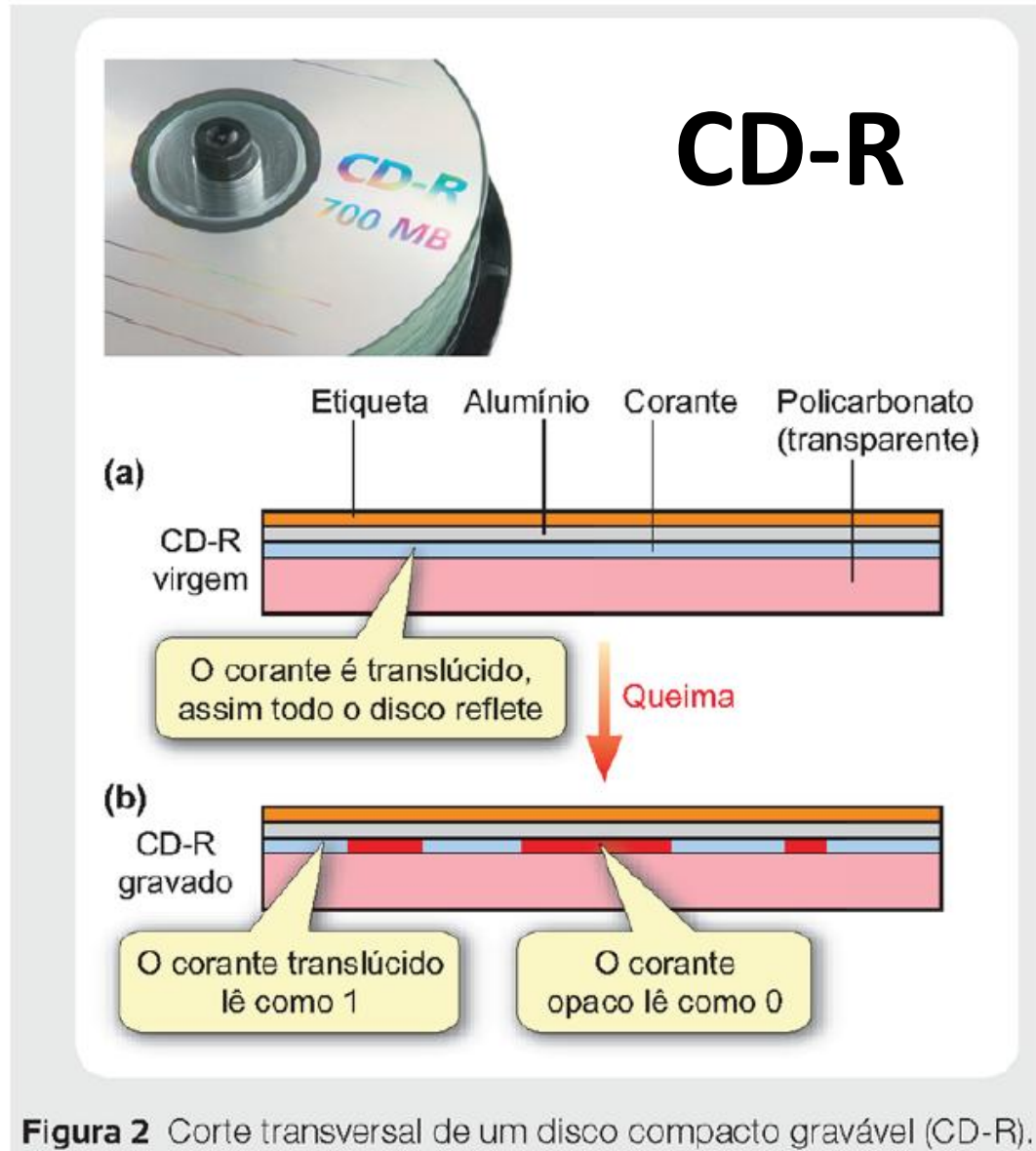


Figura 2 Corte transversal de um disco compacto gravável (CD-R).

Exemplo de ligas: CD

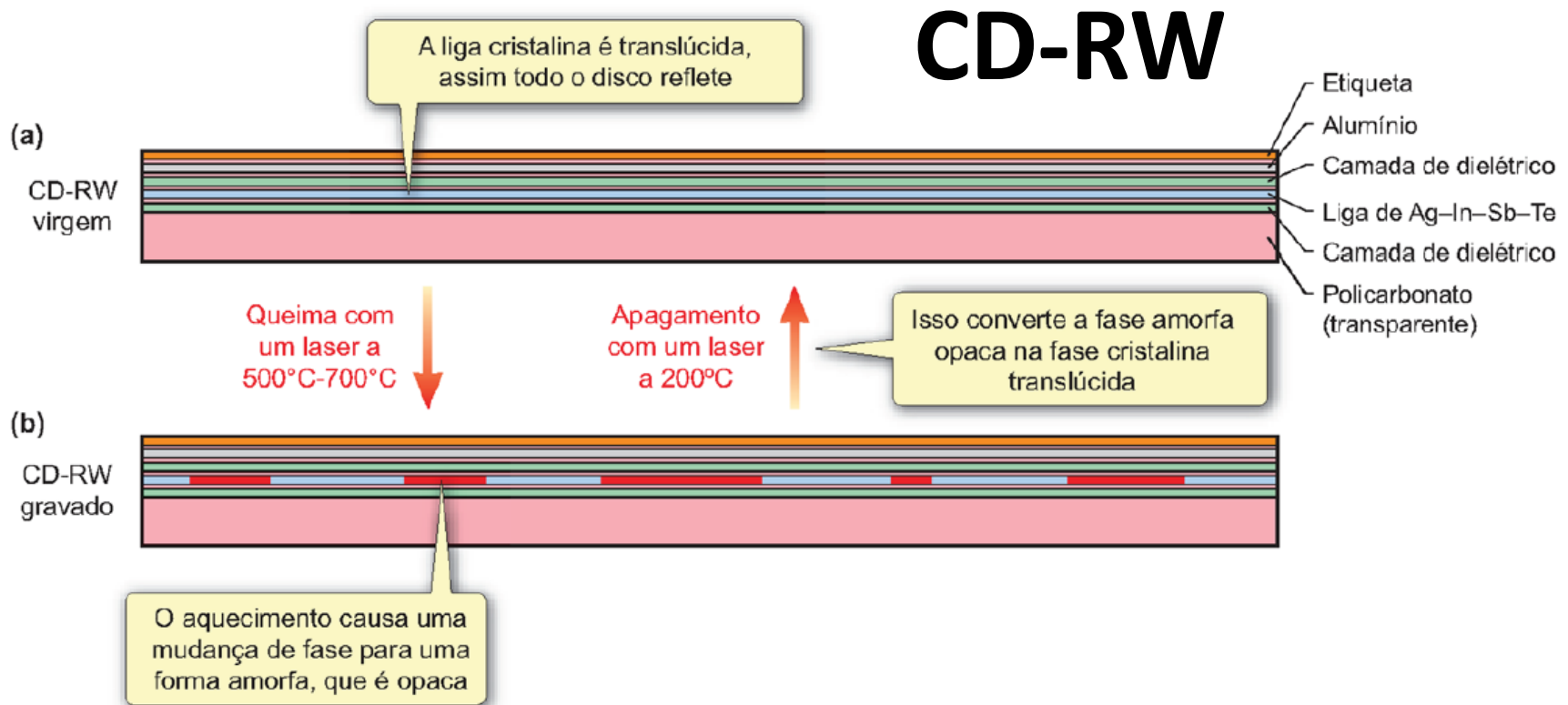


Figura 3 Corte transversal de um disco compacto regravável (CD-RW).



Ligação Metálica

Ligação metálica

- Metais: baixa entalpia de ionização (perde facilmente o elétron da camada de valência);
- Modelo do elétron livre:
 - Íons cercados por um mar de elétrons deslocalizados!

Ligação metálica

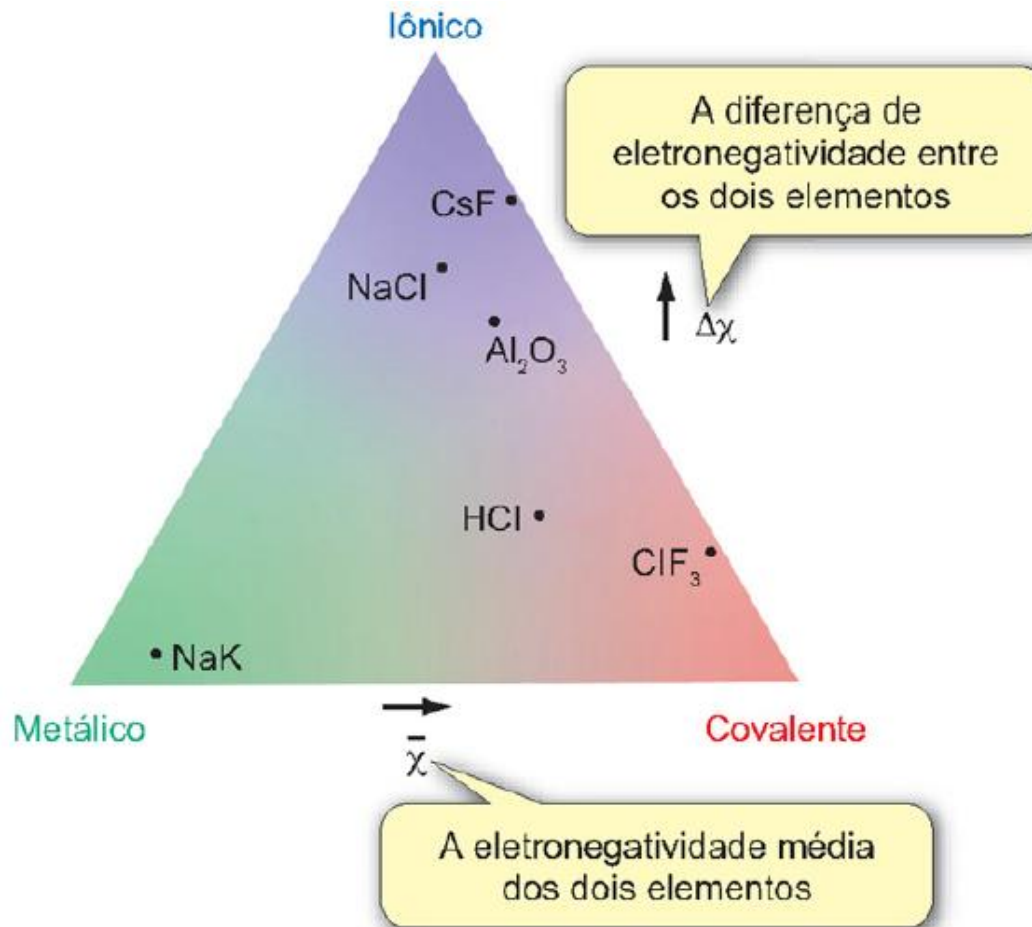


Figura 5.31 Um triângulo de tipos de ligação. Para um composto binário, o tipo de ligação pode ser previsto por representação gráfica da diferença de eletronegatividade para os dois átomos em função de sua eletronegatividade média.

Ligação metálica

- Metais: baixa entalpia de ionização (perde facilmente o elétron da camada de valência);
- Modelo do elétron livre:
 - Íons cercados por um mar de elétrons deslocalizados!
- Quais os movimentos permitidos para os íons nessa estrutura?
- Quais os movimentos permitidos para os elétrons nessa estrutura?

Ligação metálica

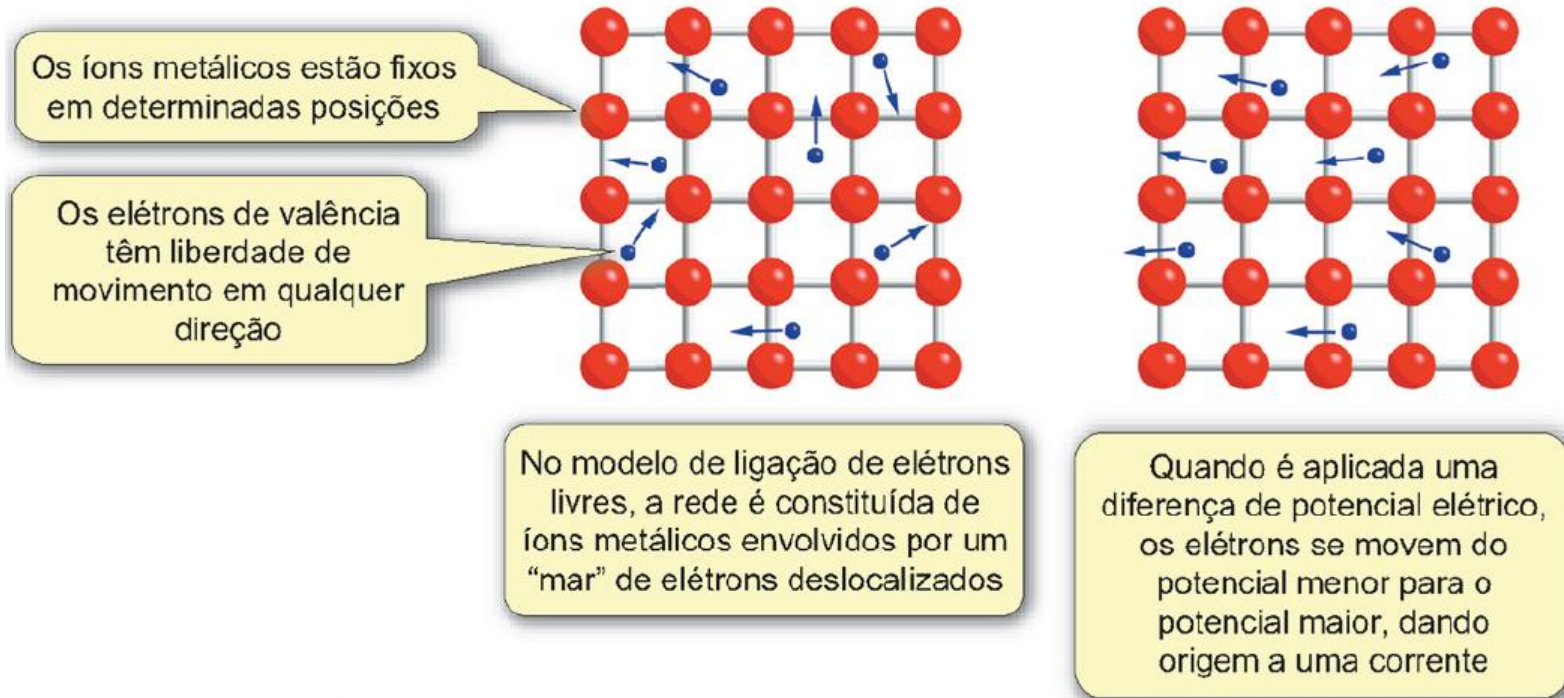


Figura 5.16 No modelo de elétrons livres de ligação nos metais, há uma rede de íons metálicos com os elétrons de valência livres para se movimentar. (As linhas entre os íons são para enfatizar suas posições fixas – elas não representam ligações covalentes. Os íons estão, de fato, tocando uns aos outros.)

Ligação metálica

- Metais: baixa entalpia de ionização (perde facilmente o elétron da camada de valência);
- Modelo do elétron livre:
 - Íons cercados por um mar de elétrons deslocalizados!
- Normalmente os elétrons movem-se em direções aleatórias, mas quando aplicada uma diferença de potencial, os elétrons irão se mover do menor para o maior potencial, originando uma corrente elétrica.

Ligação metálica

- Metais: baixa entalpia de ionização (perde facilmente o elétron da camada de valência);
- Modelo do elétron livre:
 - Íons cercados por um mar de elétrons deslocalizados!
- Características: Maleáveis e dúcteis!

Ligação metálica

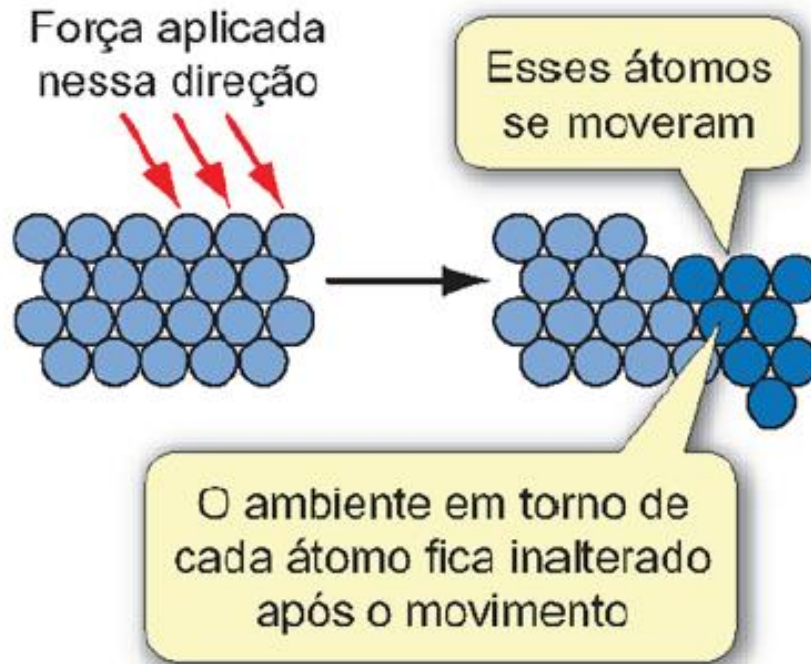


Figura 5.17 A origem da maleabilidade dos metais.

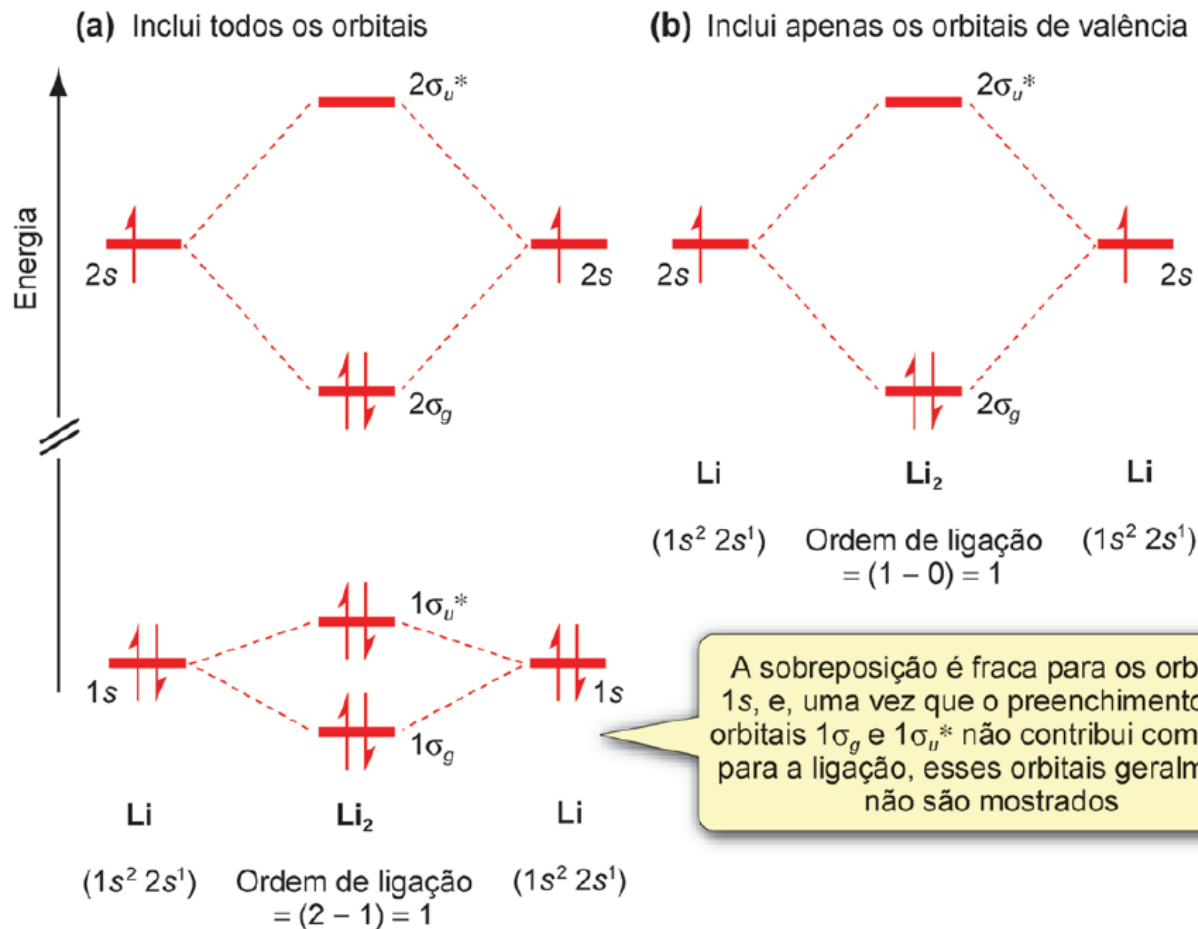
Ligação metálica

- Metais: baixa entalpia de ionização (perde facilmente o elétron da camada de valência);
- Modelo do elétron livre:
 - Íons cercados por um mar de elétrons deslocalizados!
- Características: Maleáveis e dúcteis!
- Por que os metais se tornam piores condutores à medida que a temperatura aumenta?



Teoria de bandas

Revisão: Orbital molecular



A sobreposição é fraca para os orbitais $1s$, e, uma vez que o preenchimento dos orbitais $1\sigma_g$ e $1\sigma_u^*$ não contribui com nada para a ligação, esses orbitais geralmente não são mostrados

Figura 3.17 O diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares do Li_2 , que tem uma ordem de ligação igual a 1. Em (a) são mostrados todos os orbitais moleculares, mas em (b) são omitidos os orbitais $1s$ e seus orbitais moleculares resultantes, uma vez que eles não fornecem nenhuma contribuição para a ligação.

Teoria de bandas

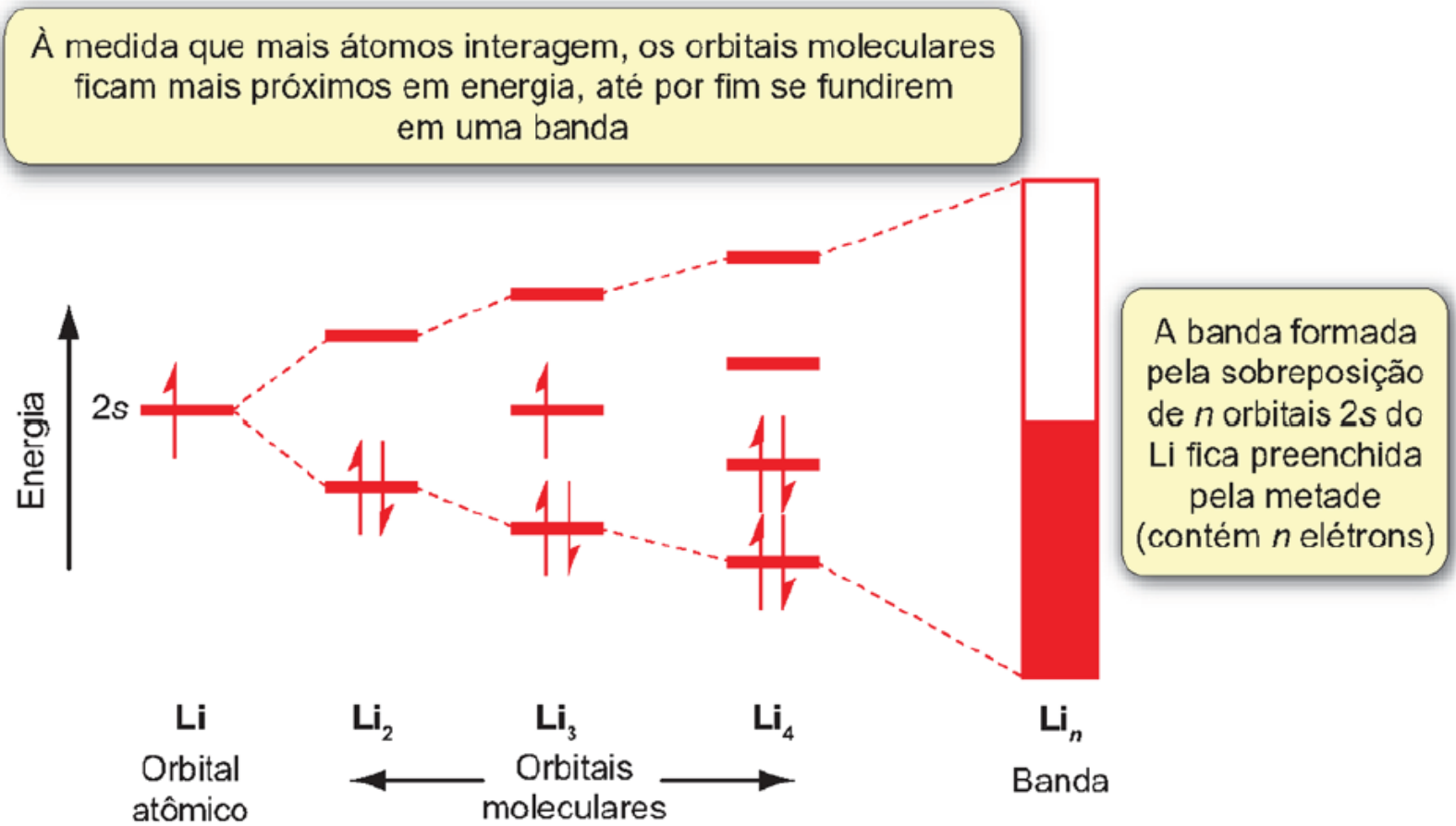
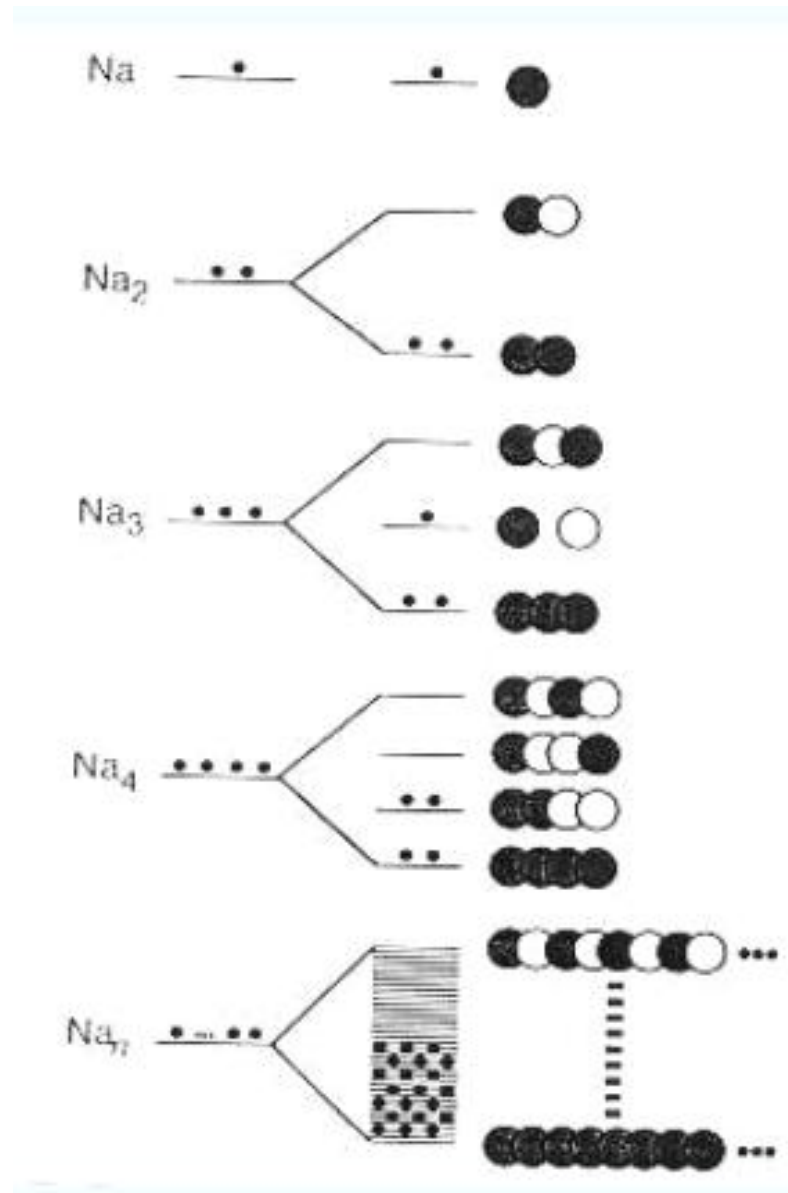


Figura 5.18 A origem da banda de valência do lítio metálico.

Bandas: muitos orbitais atômicos, o sistema vira quase um contínuo.

Teoria de Bandas



Banda de condução!

Banda de valência cheia

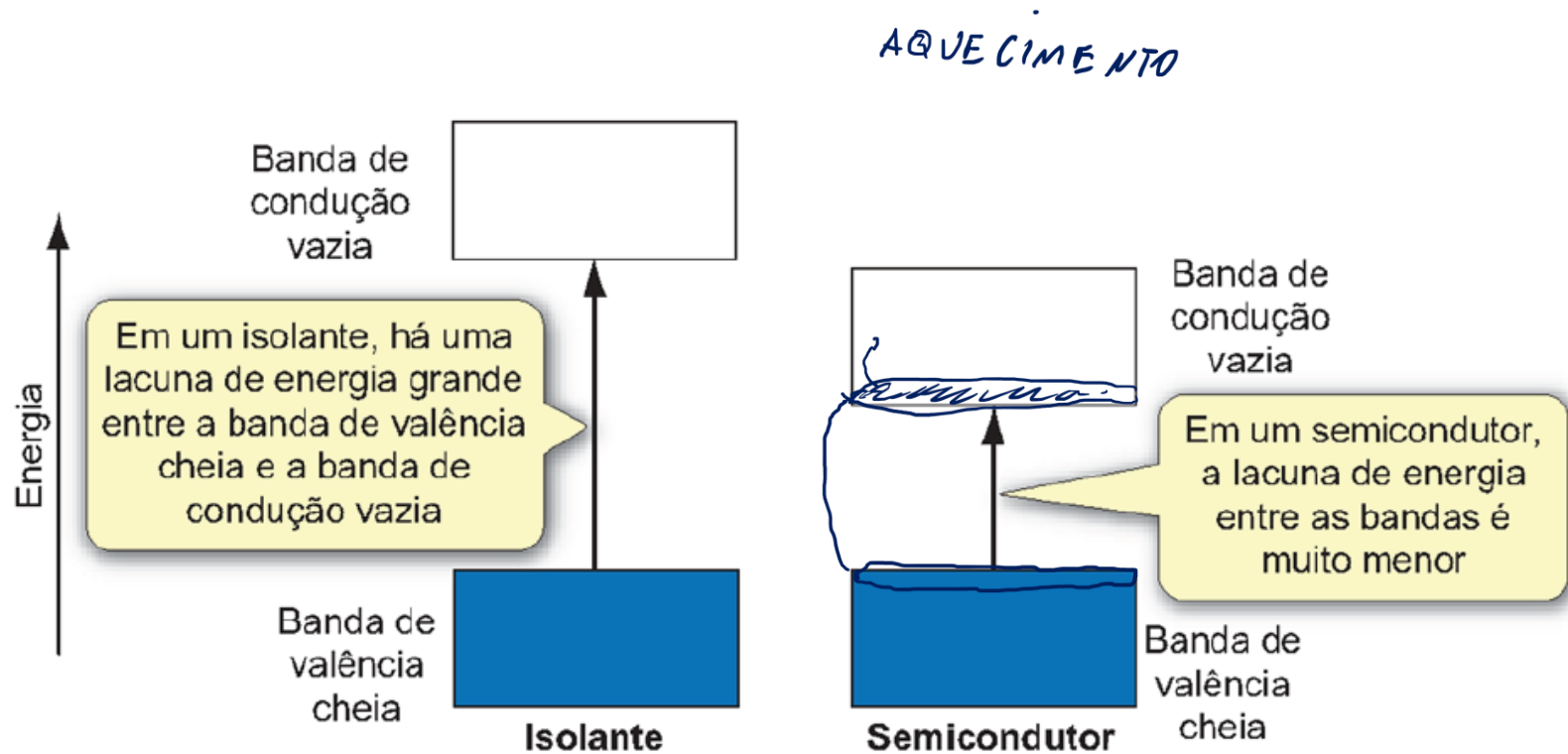
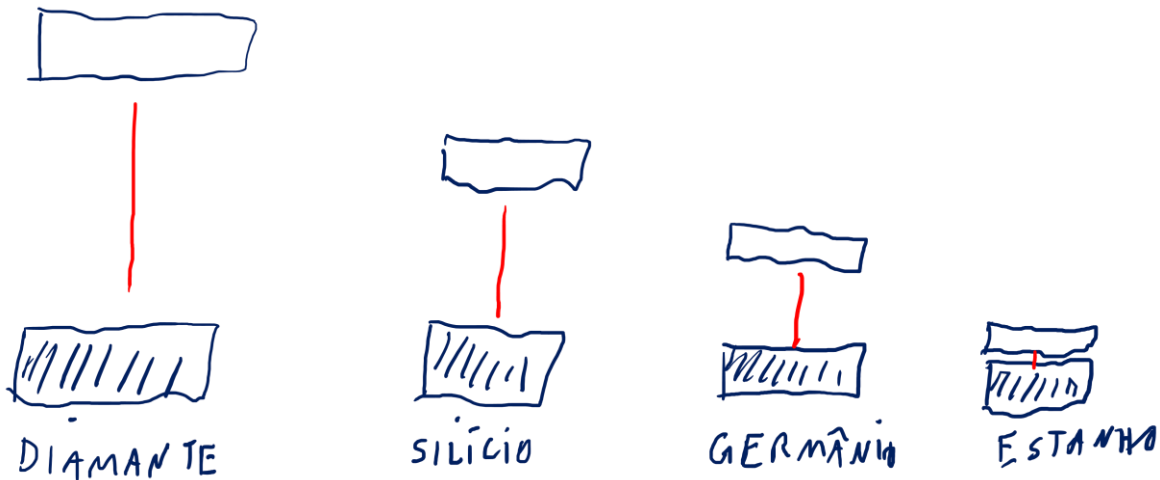


Figura 5.19 Isolantes e semicondutores têm ambas lacunas de banda entre a banda de valência cheia e a banda de condução vazia.

Bandas de valência e condução

Tabela 5.3 Lacunas de banda para os elementos do Grupo 14

Elemento	Lacuna de banda/ kJ mol^{-1}
Carbono (diamante)	527
Silício	107
Germânio	65
Estanho (cinza)	8





Condutividade em sólidos

Condutores, semicondutores e
isolantes

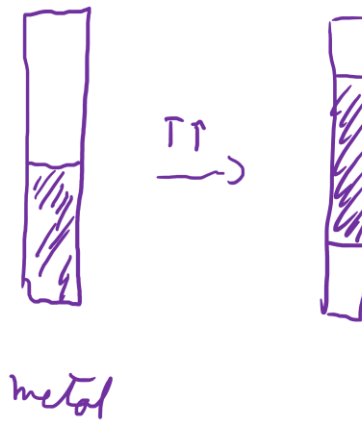
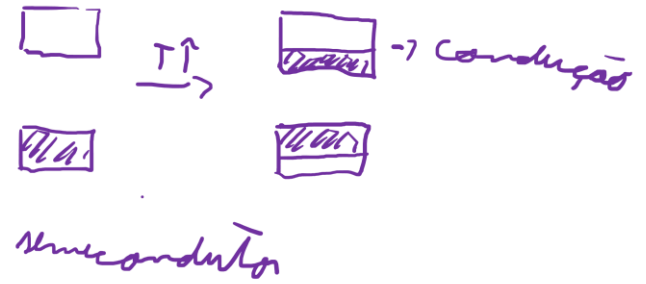
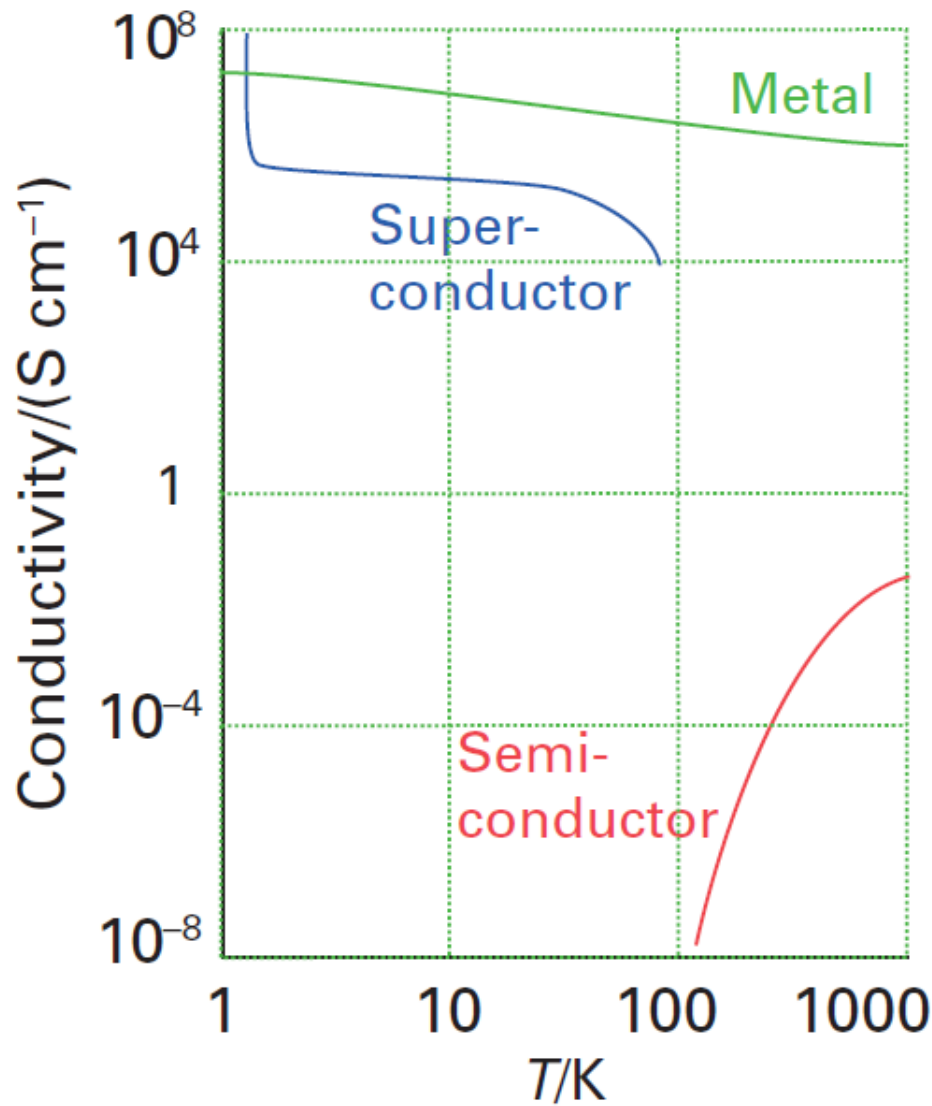


Fig. 3.60 The variation of the electrical conductivity of a substance with temperature is the basis of the classification of the substance as a metallic conductor, a semiconductor, or a superconductor.

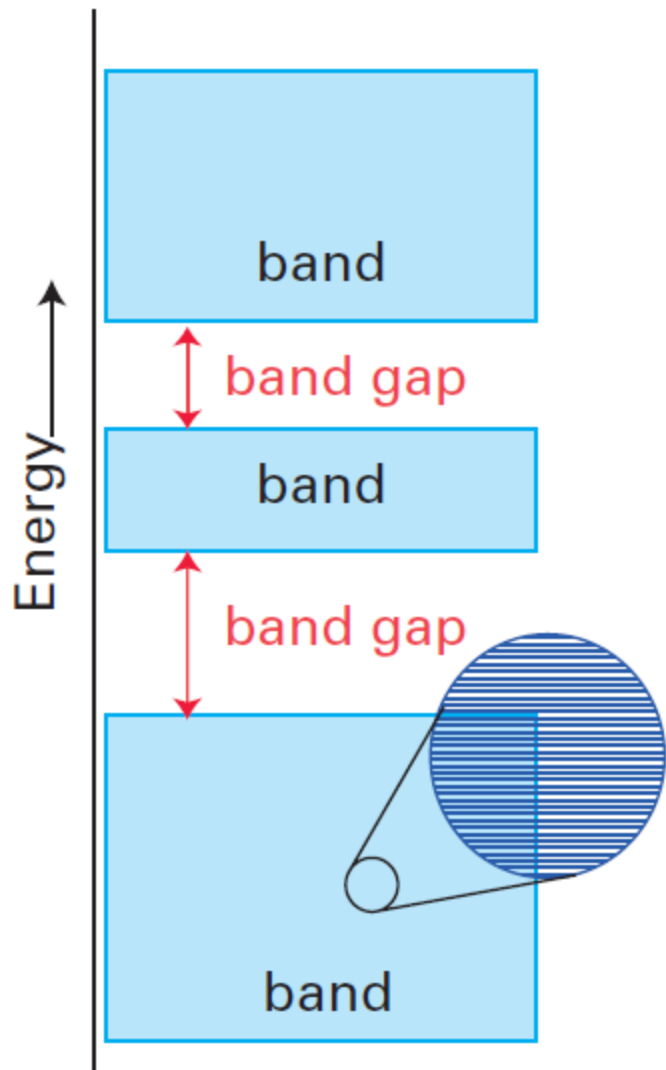


Fig. 3.61 The electronic structure of a solid is characterized by a series of bands of orbitals separated by gaps at energies where orbitals do not occur.

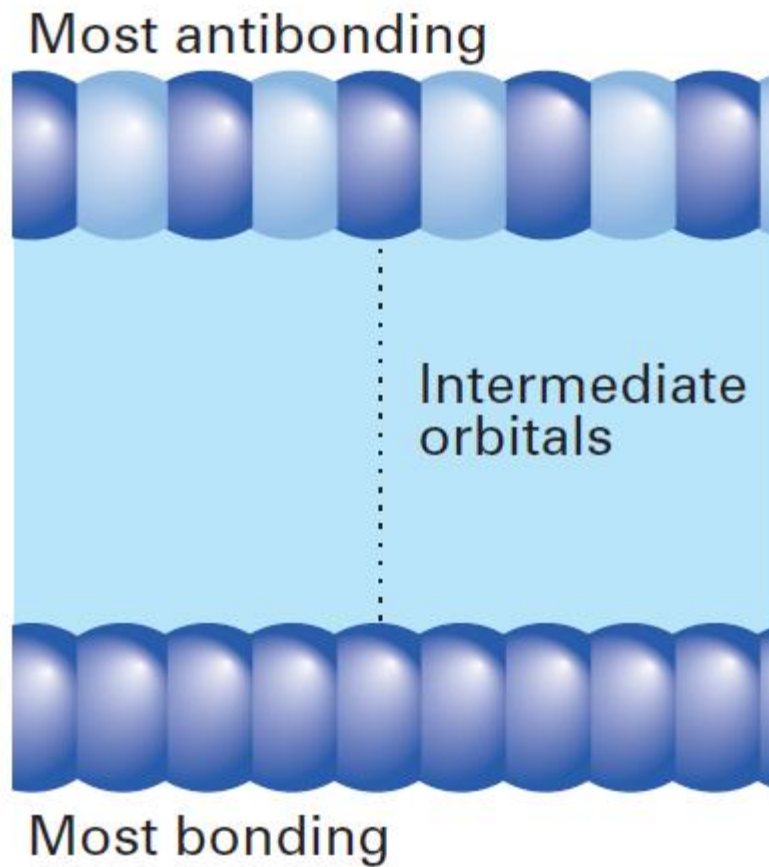


Fig. 3.62 A band can be thought of as formed by bringing up atoms successively to form a line of atoms. N atomic orbitals give rise to N molecular orbitals.

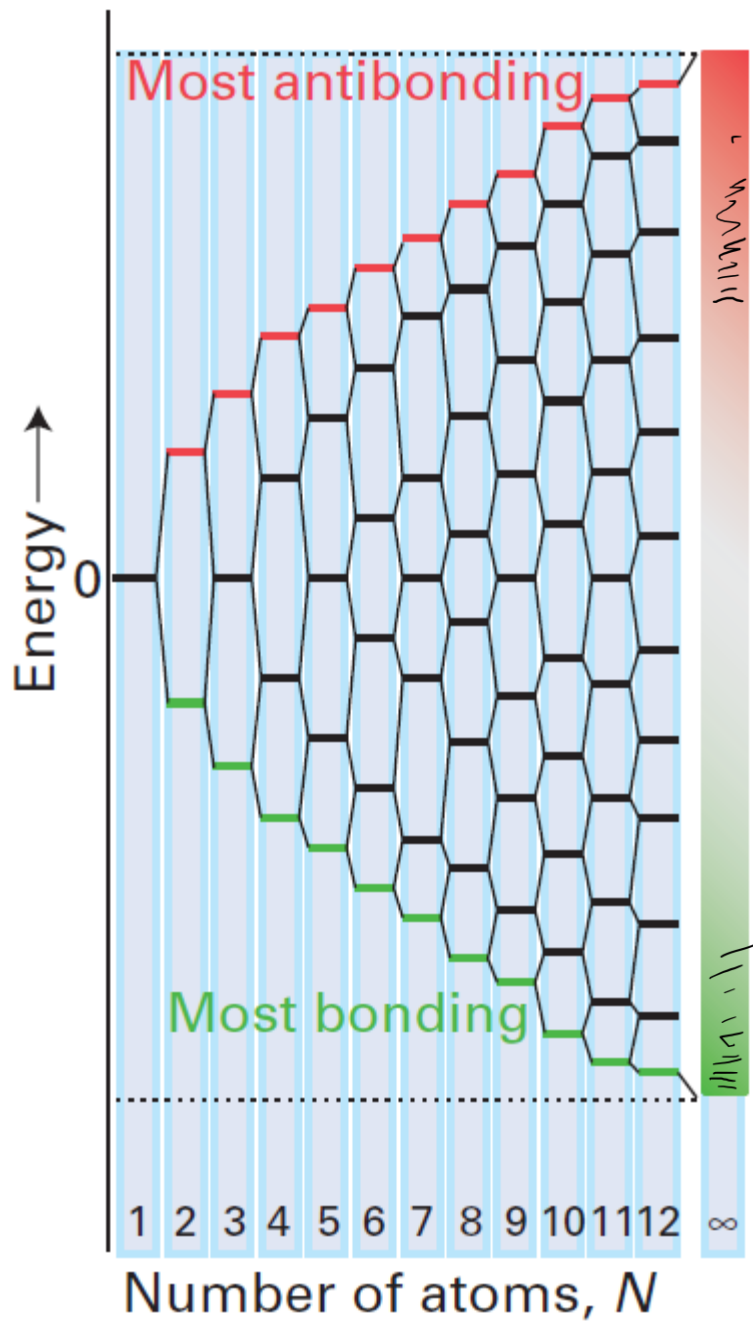


Fig. 3.63 The energies of the orbitals that are formed when N atoms are brought up to form a one-dimensional array.

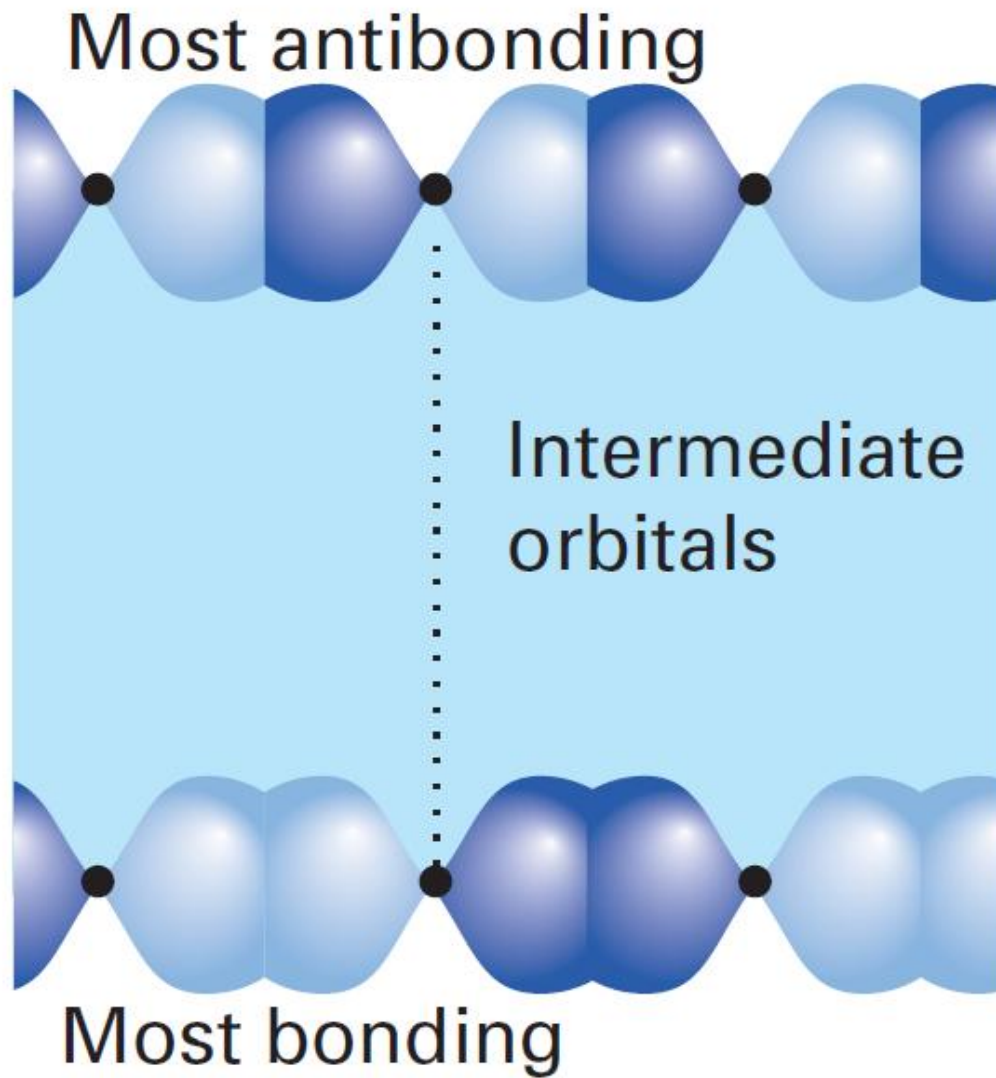
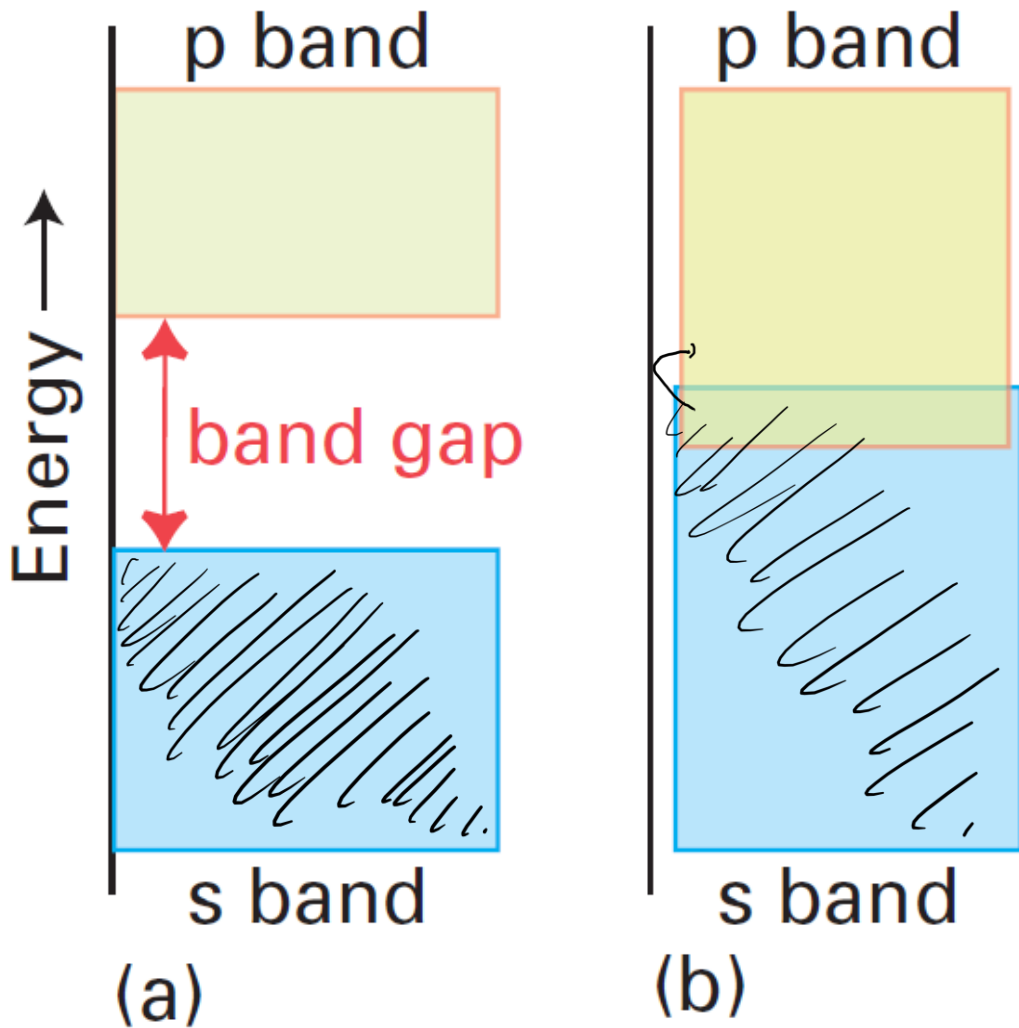


Fig. 3.64 An example of a p band in one-dimensional solid.



Berúlio

Fig. 3.65 (a) The s and p bands of a solid and the gap between them. Whether or not there is in fact a gap depends on the separation of the s and p orbitals of the atoms and the strength of the interaction between them in the solid. (b) If the interaction is strong, the bands are wide and may overlap.

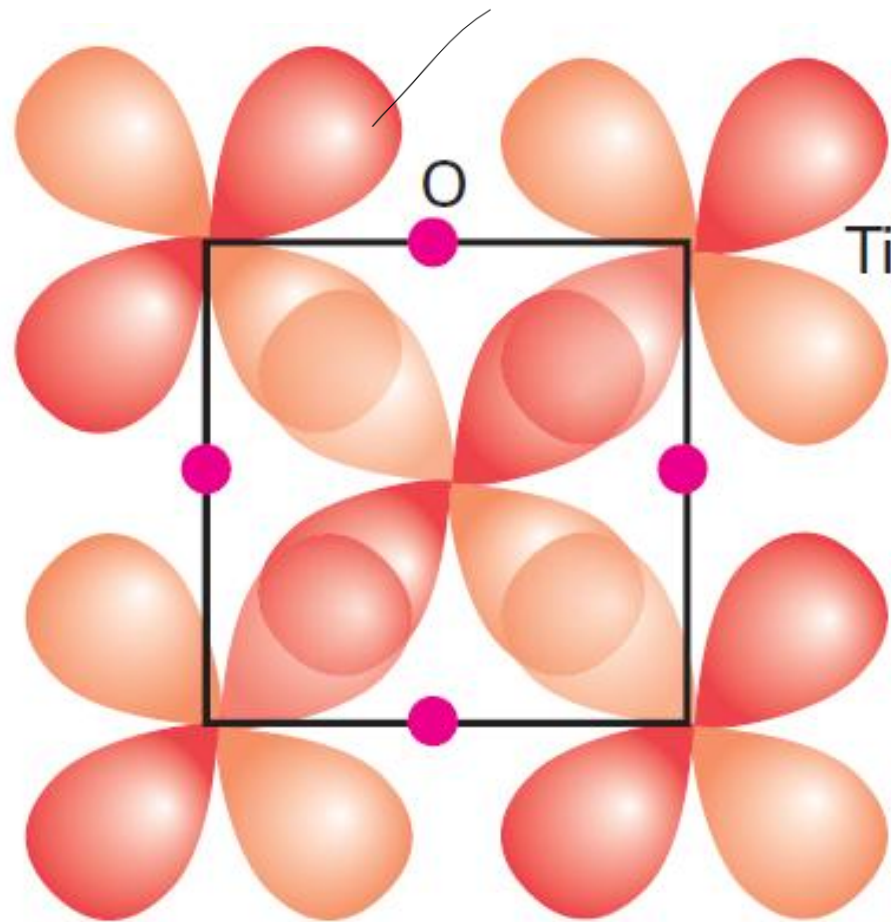


Fig. 3.66 One face of the TiO rock-salt structure showing how orbital overlap can occur for the d_{xy} , d_{yz} , and d_{zx} orbitals.

Ti-O

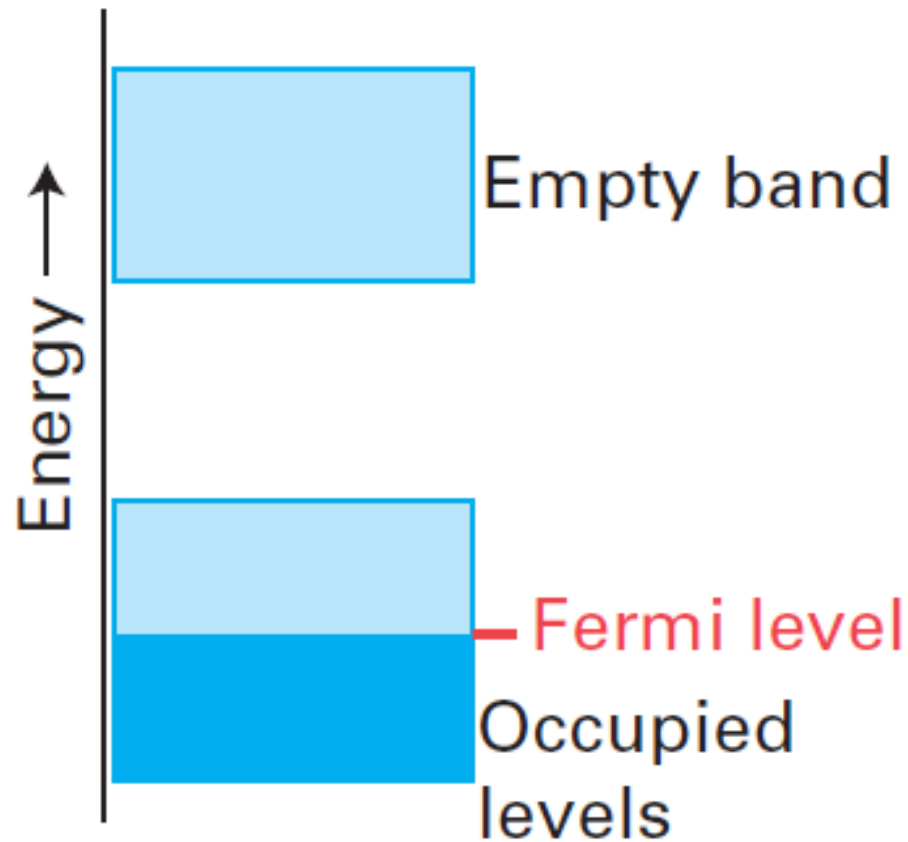


Fig. 3.67 If each of the N atoms supplies one s electron, then at $T = 0$ the lower $\frac{1}{2}N$ orbitals are occupied and the Fermi level lies near the centre of the band.

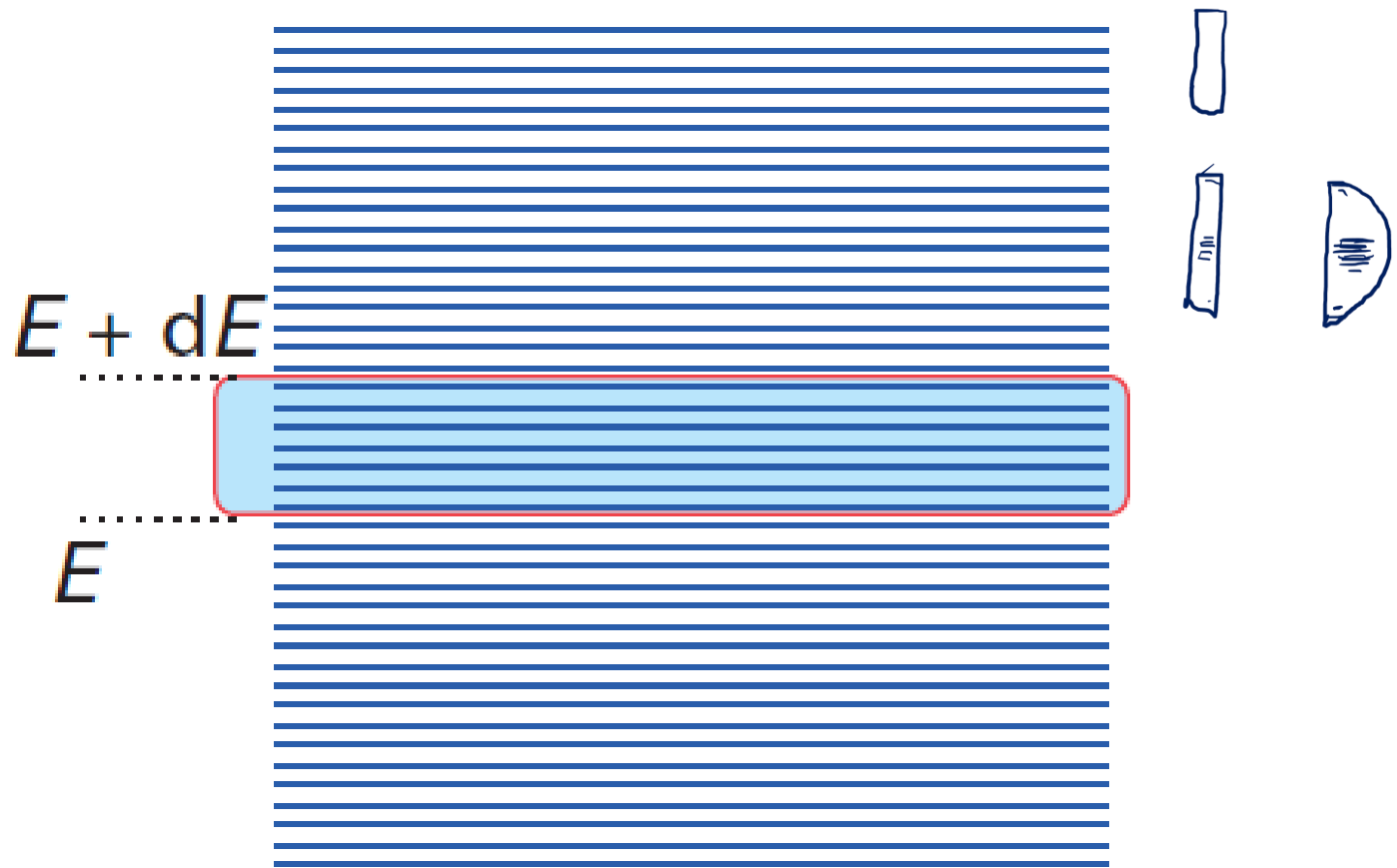


Fig. 3.68 The density of states is the number of energy levels in an infinitesimal range of energies between E and $E + dE$.

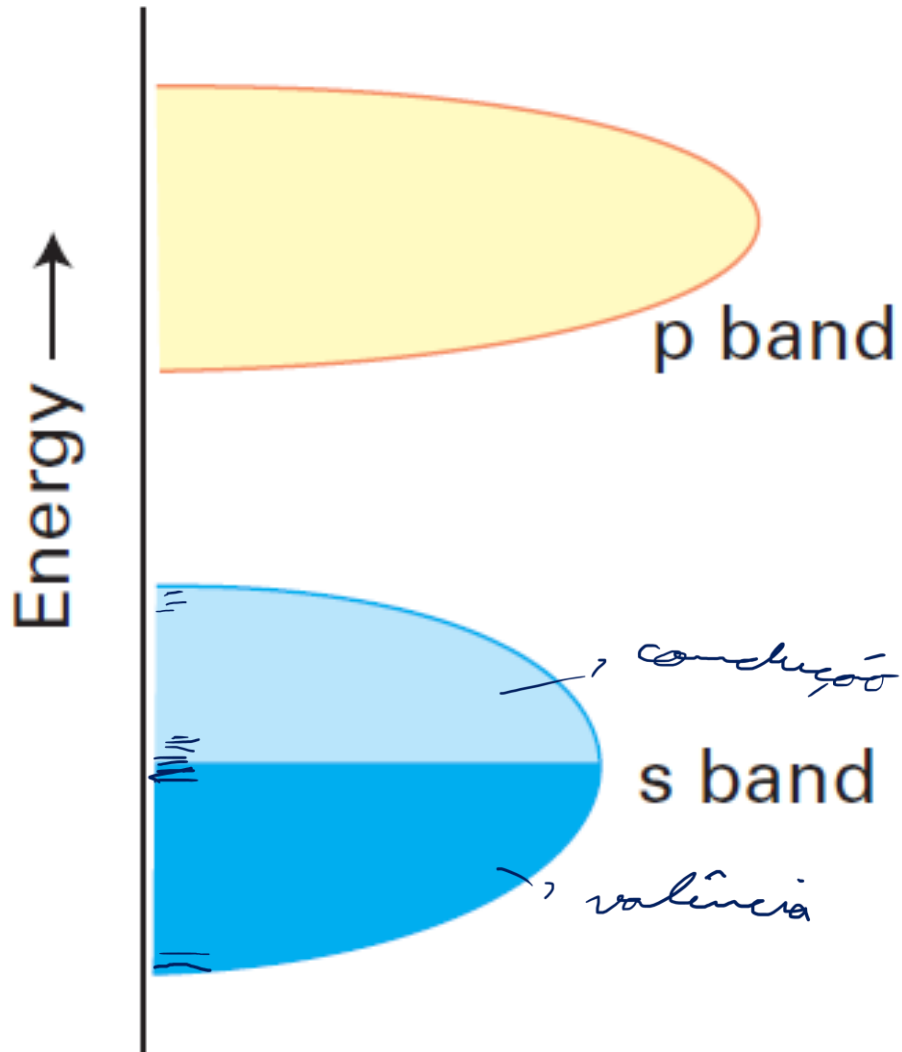


Fig. 3.69 Typical densities of states for two bands in a three-dimensional metal.

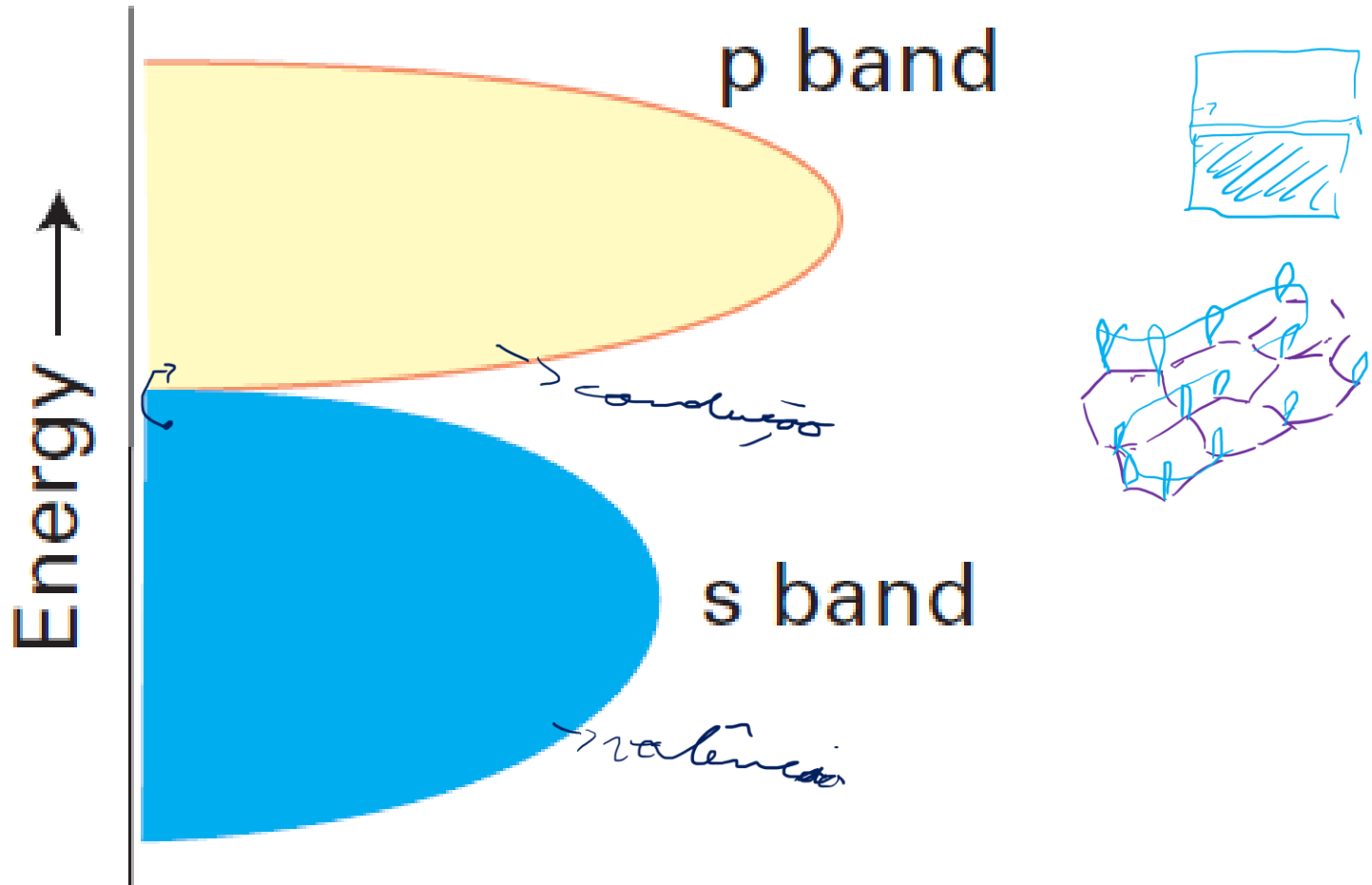


Fig. 3.70 The densities of states in a semimetal.

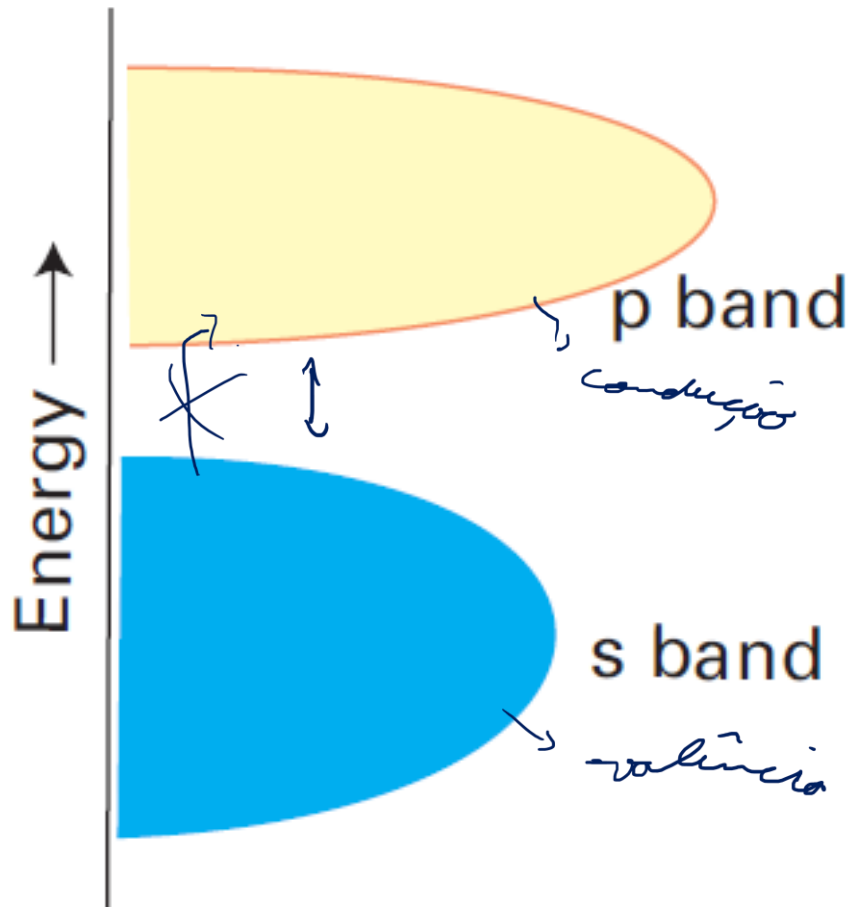


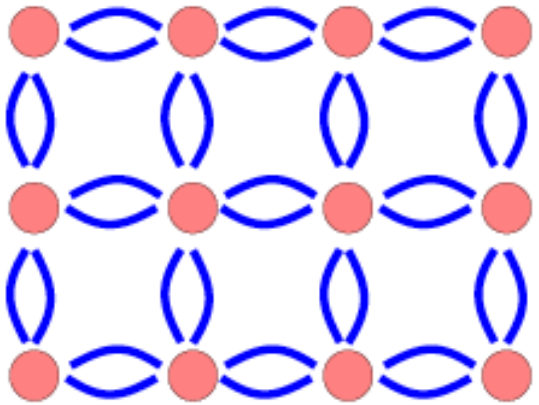
Fig. 3.71 The structure of a typical insulator: there is a significant gap between the filled and empty bands.

Table 3.13 Some typical band gaps at 298 K

Material	E_g /eV
Carbon (diamond)	<u>5.47</u>
Silicon carbide	<u>3.00</u> $\Sigma_i C$
Silicon	<u>1.11</u>
Germanium	<u>0.66</u>
Gallium arsenide	<u>1.35</u>
Indium arsenide	0.36

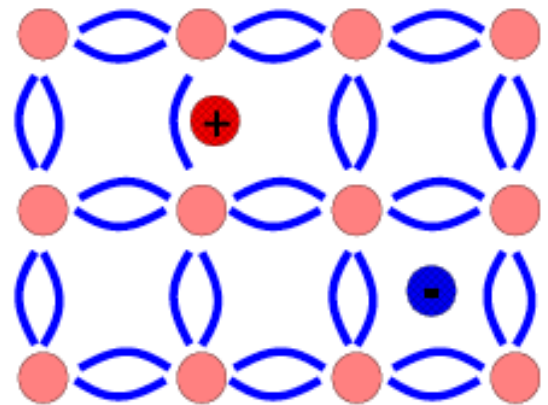
Intrínseco

T = 0 K



a)

T > 0 K

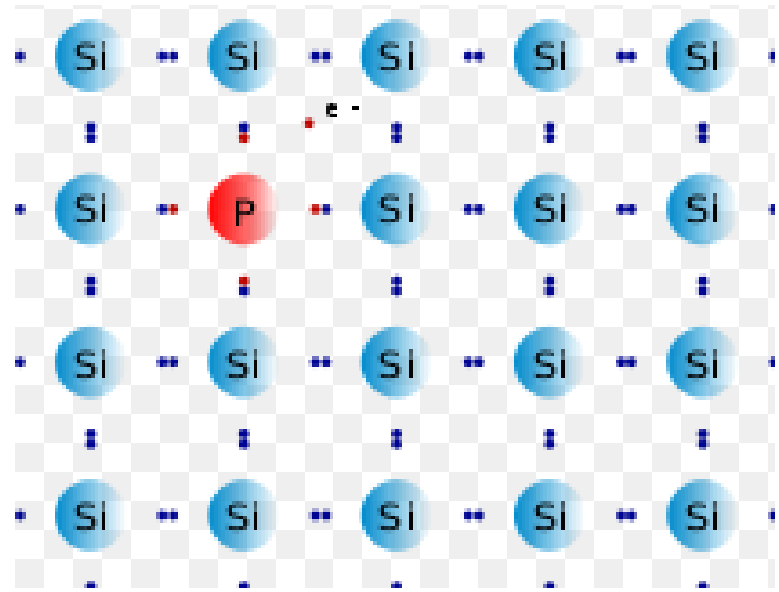


b)

+ Lacuna.

- Elettrone

Extrínseco



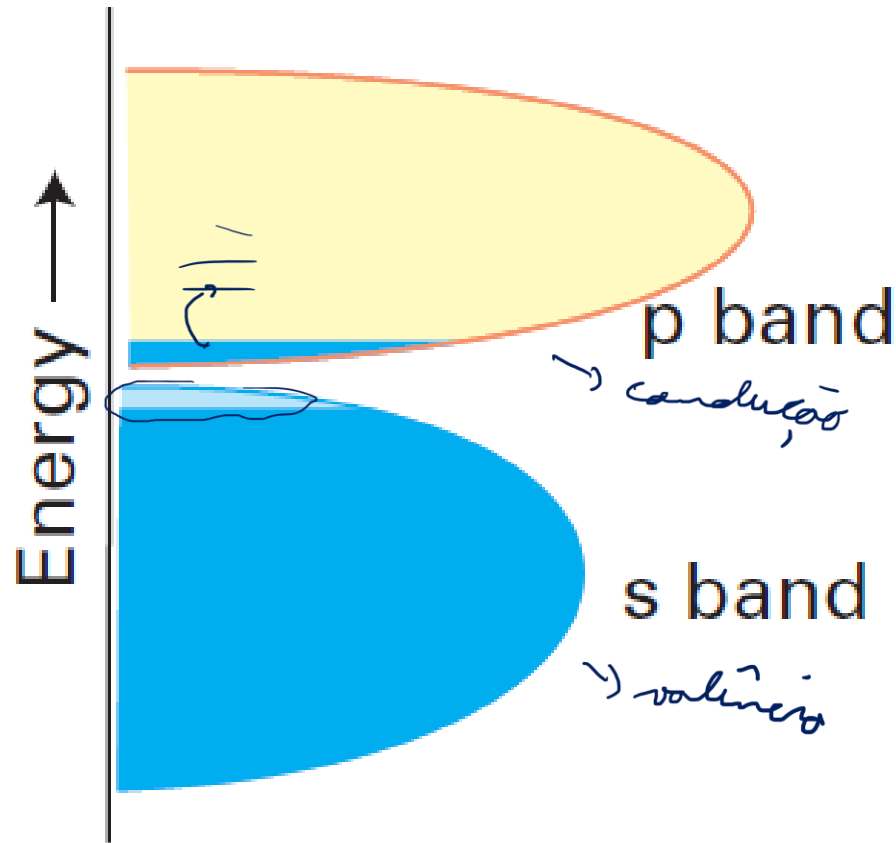


Fig. 3.72 In an intrinsic semiconductor, the band gap is so small that the Fermi distribution results in the population of some orbitals in the upper band.

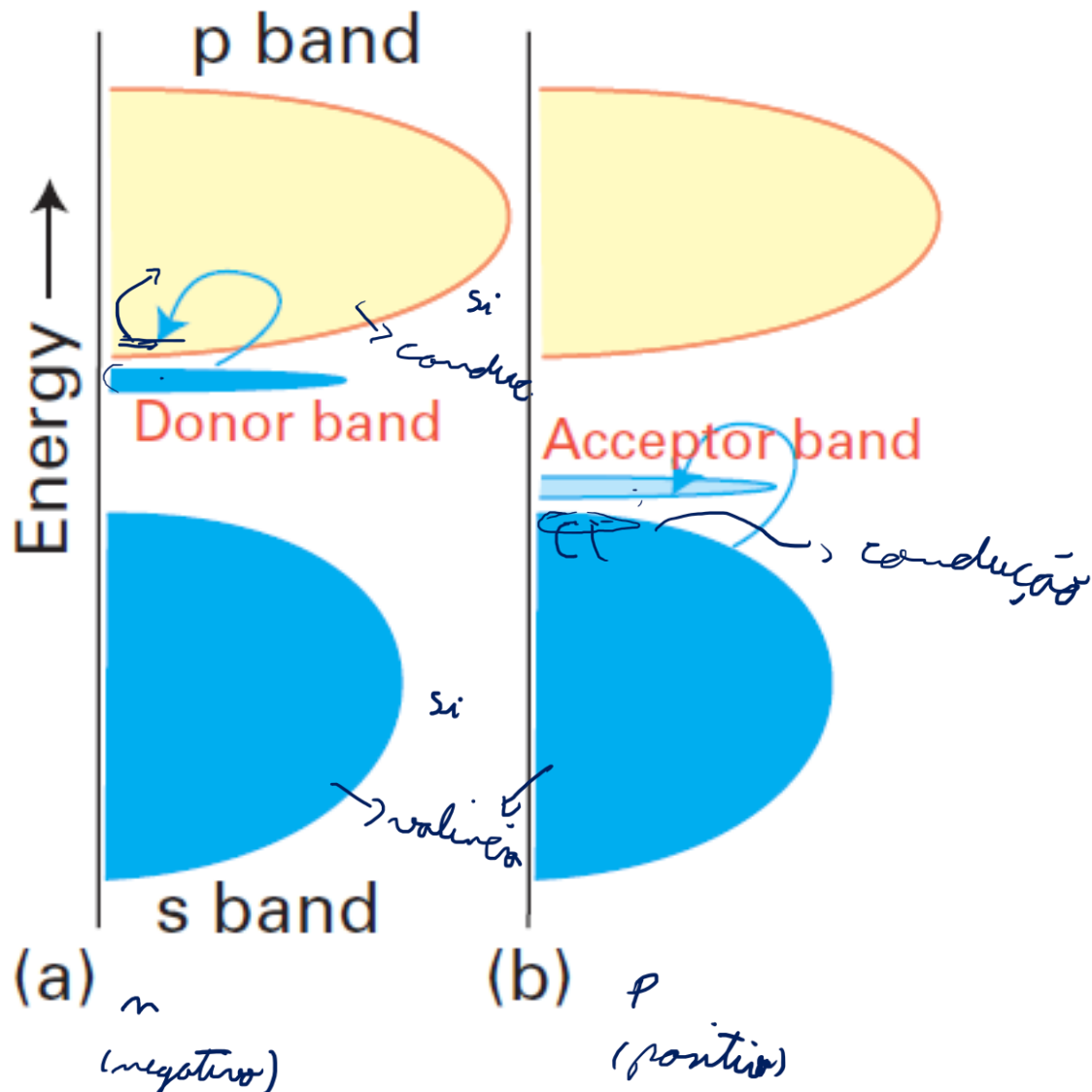
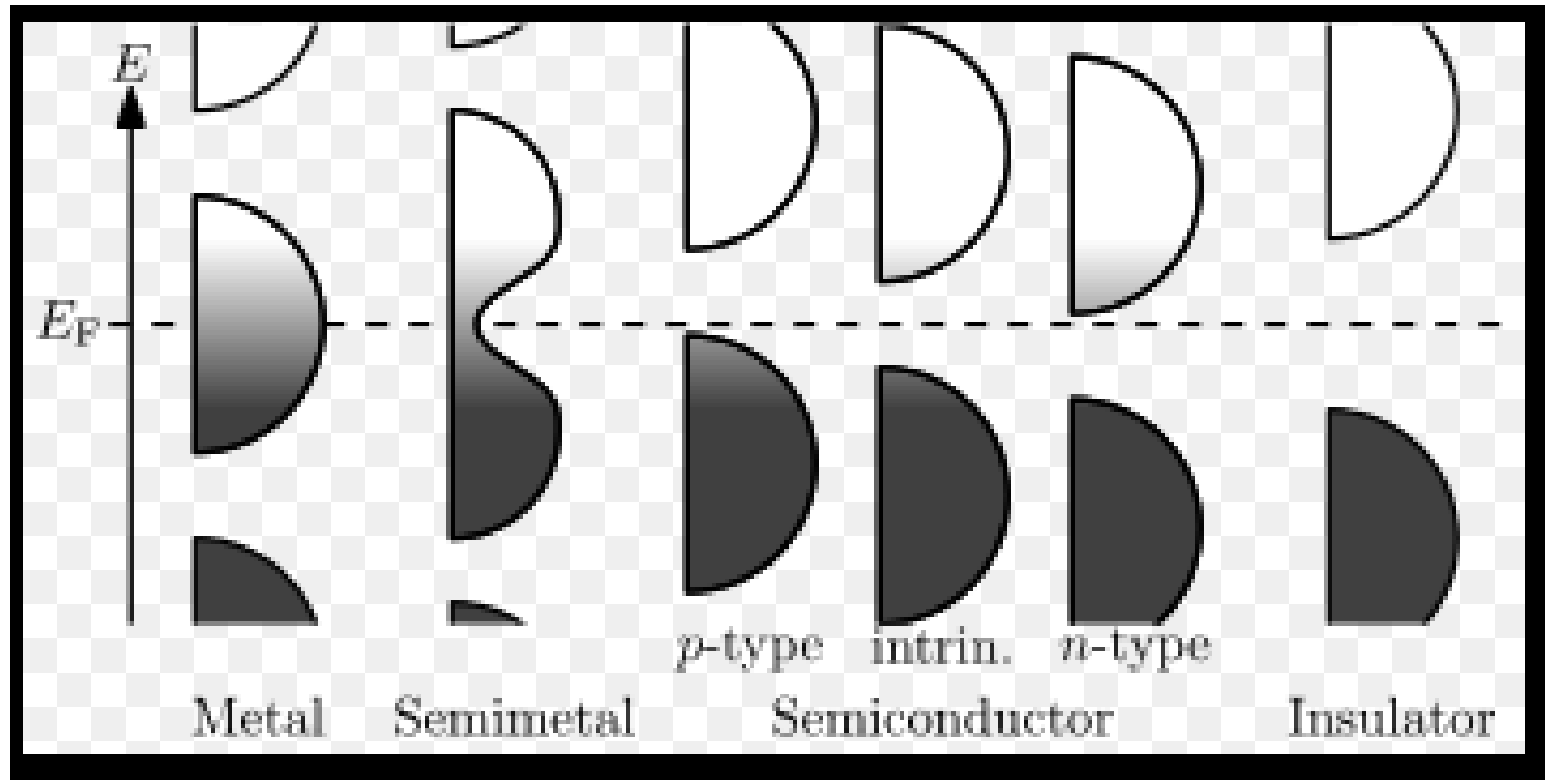


Fig. 3.73 The band structure in (a) an n-type semiconductor and (b) a p-type semiconductor.

Energy de Fermi



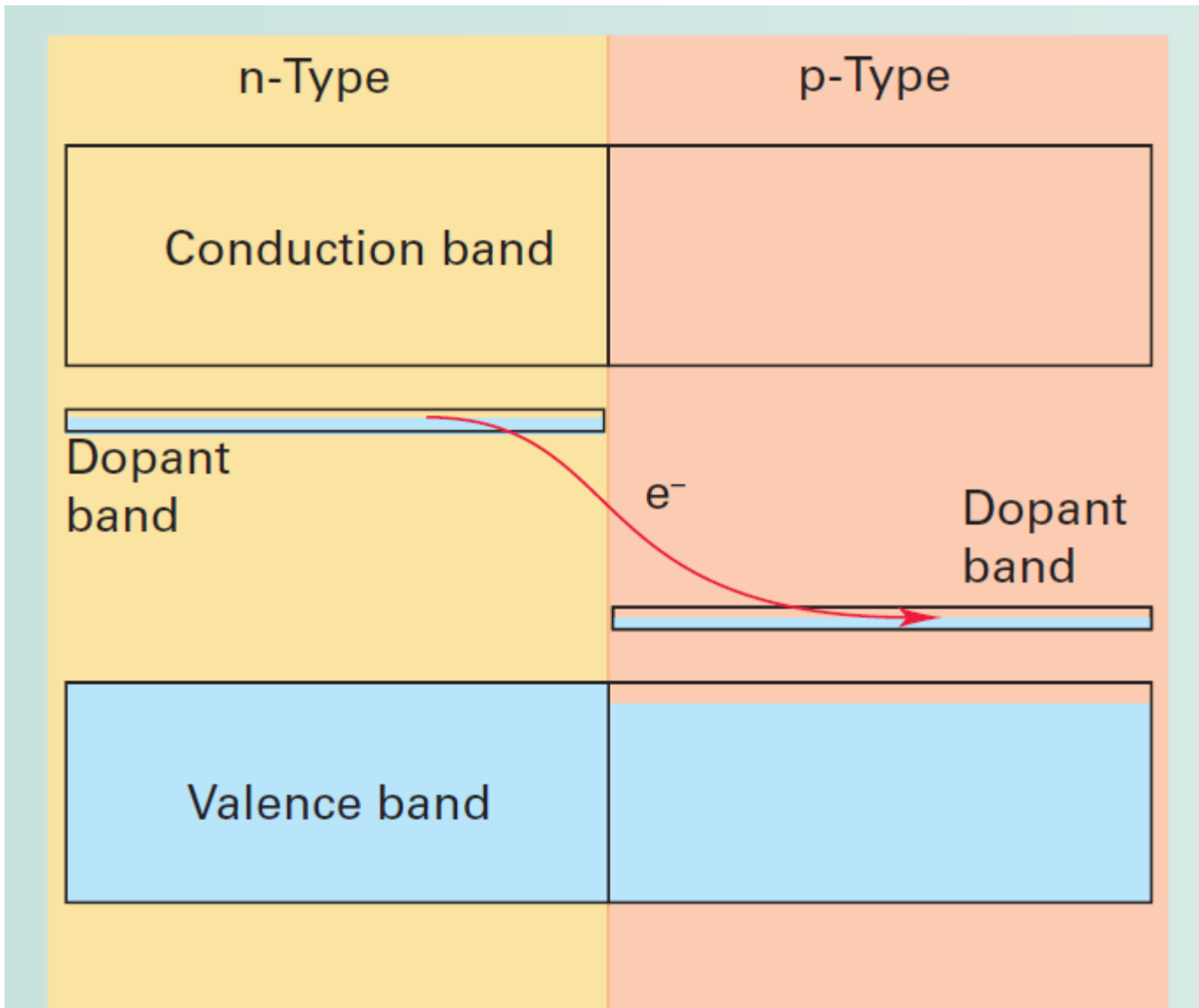
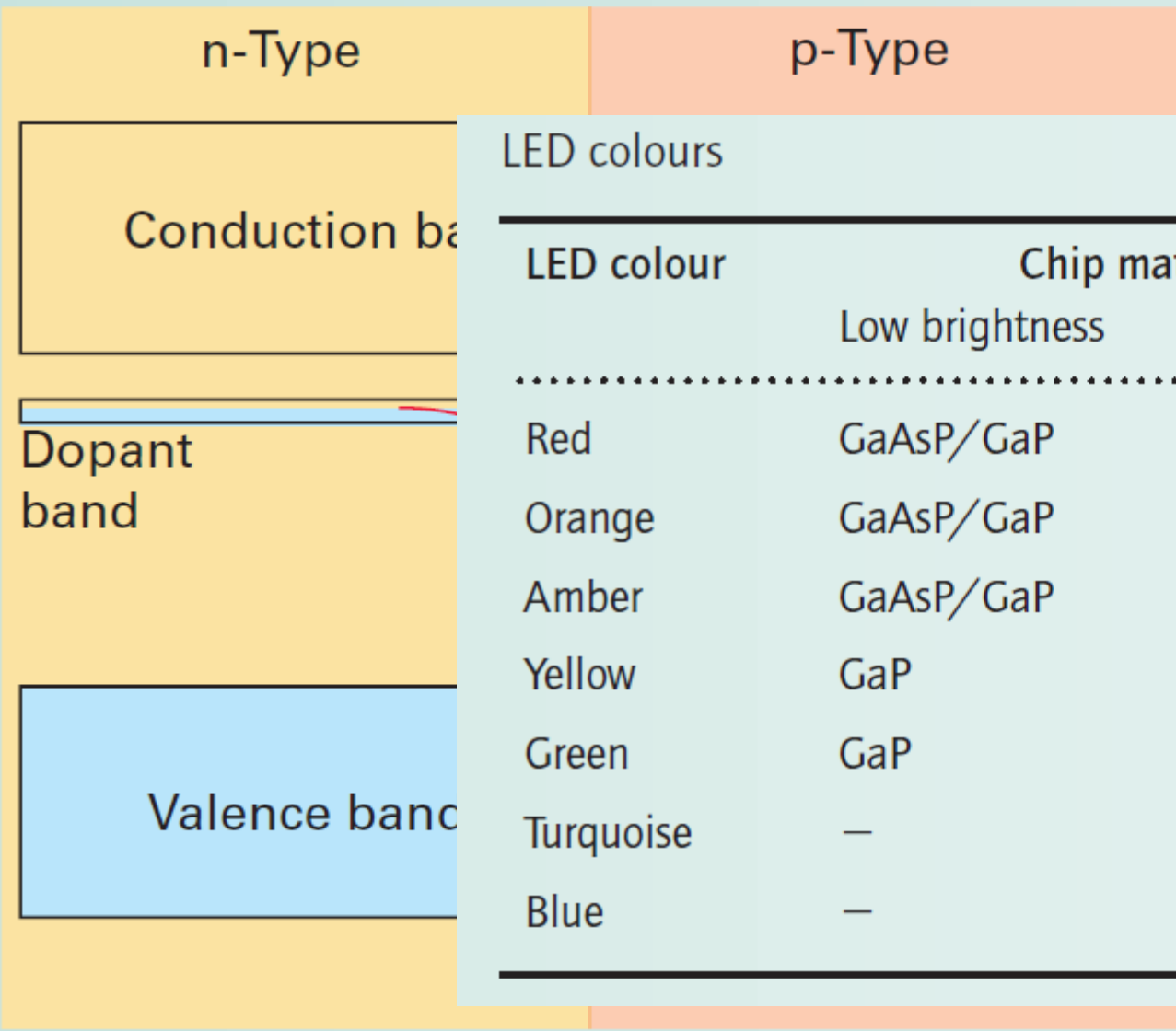


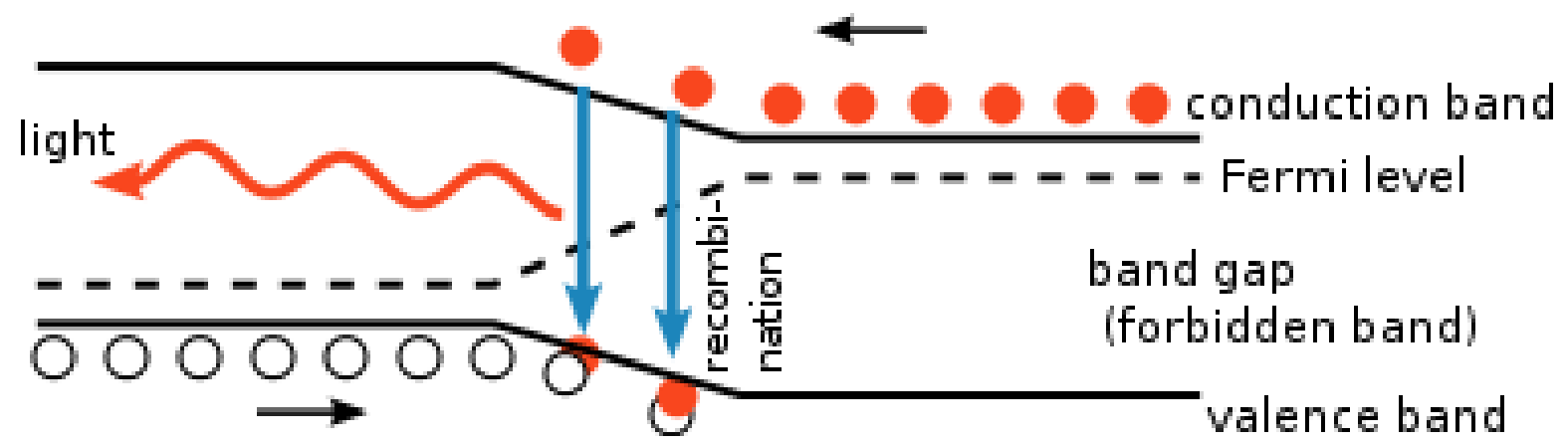
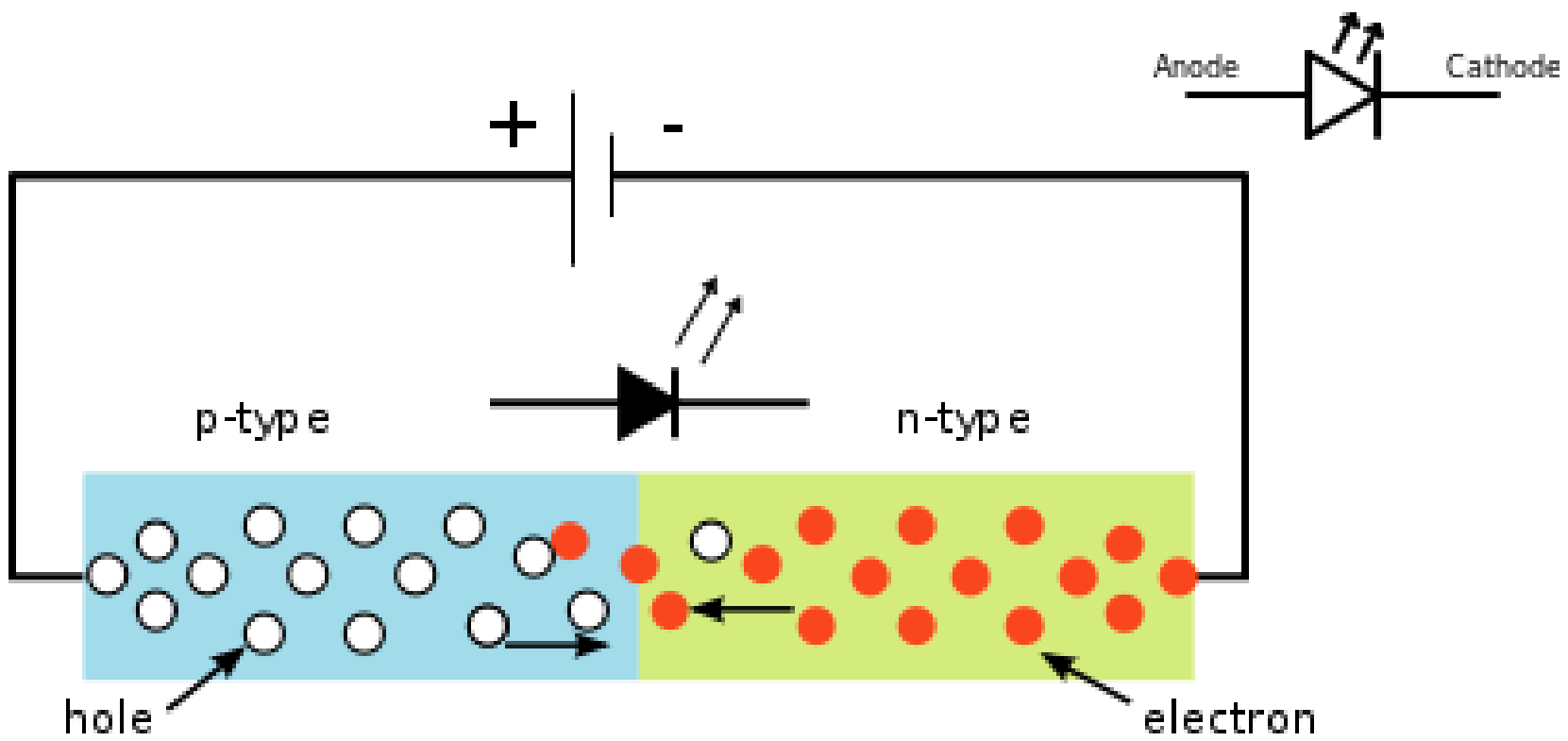
Figure B24.2 The structure of a p-n junction.

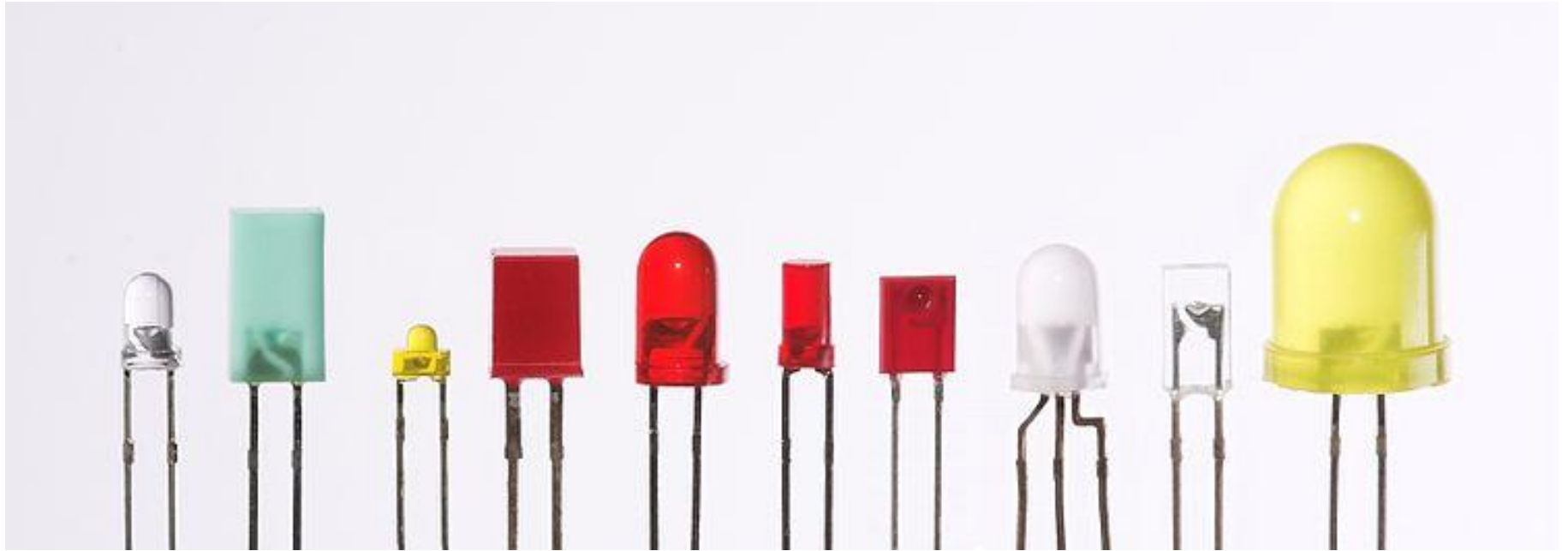


LED colours

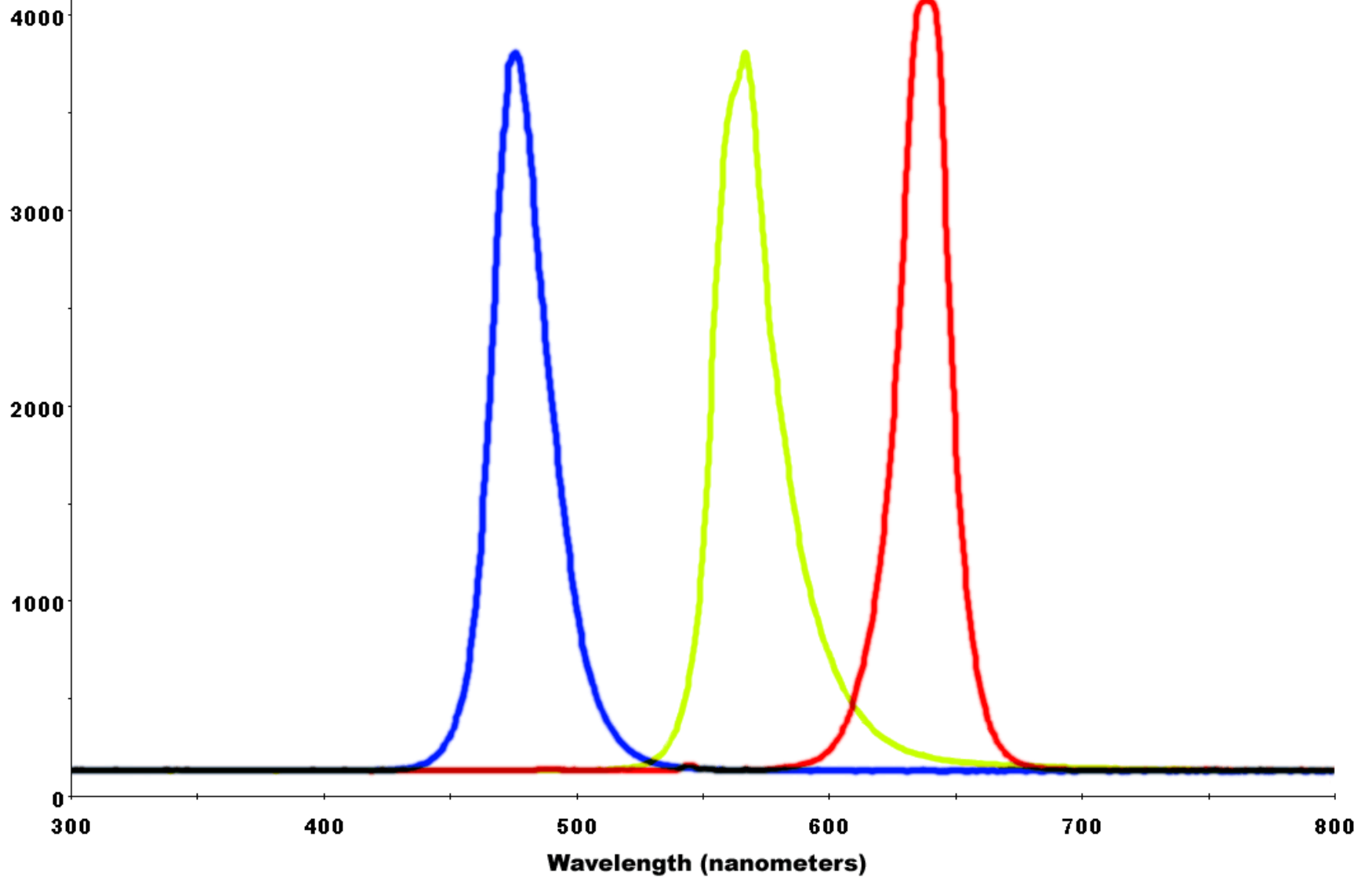
LED colour	Chip material	
	Low brightness	High brightness
Red	GaAsP/GaP	AlInGaP
Orange	GaAsP/GaP	AlInGaP
Amber	GaAsP/GaP	AlInGaP
Yellow	GaP	—
Green	GaP	GaN
Turquoise	—	GaN
Blue	—	GaN

Figure B24.2 The structure of a p-n junction.





**Intensity
(counts)**



	Color	Wavelength [nm]	Voltage drop [ΔV]	Semiconductor material
	Infrared	$\lambda > 760$	$\Delta V < 1.63$	Gallium arsenide (GaAs) Aluminium gallium arsenide (AlGaAs)
	Red	$610 < \lambda < 760$	$1.63 < \Delta V < 2.03$	Aluminium gallium arsenide (AlGaAs) Gallium arsenide phosphide (GaAsP) Aluminium gallium indium phosphide (AlGaInP) Gallium(III) phosphide (GaP)
	Orange	$590 < \lambda < 610$	$2.03 < \Delta V < 2.10$	Gallium arsenide phosphide (GaAsP) Aluminium gallium indium phosphide (AlGaInP) Gallium(III) phosphide (GaP)
	Yellow	$570 < \lambda < 590$	$2.10 < \Delta V < 2.18$	Gallium arsenide phosphide (GaAsP) Aluminium gallium indium phosphide (AlGaInP) Gallium(III) phosphide (GaP)
	Green	$500 < \lambda < 570$	$1.9^{[68]} < \Delta V < 4.0$	Traditional green: Gallium(III) phosphide (GaP) Aluminium gallium indium phosphide (AlGaInP) Aluminium gallium phosphide (AlGaP) Pure green: Indium gallium nitride (InGaN) / Gallium(III) nitride (GaN)
	Blue	$450 < \lambda < 500$	$2.48 < \Delta V < 3.7$	Zinc selenide (ZnSe) Indium gallium nitride (InGaN) Silicon carbide (SiC) as substrate Silicon (Si) as substrate—under development
	Violet	$400 < \lambda < 450$	$2.76 < \Delta V < 4.0$	Indium gallium nitride (InGaN)
	Purple	Multiple types	$2.48 < \Delta V < 3.7$	Dual blue/red LEDs, blue with red phosphor, or white with purple plastic
	Ultraviolet	$\lambda < 400$	$3.1 < \Delta V < 4.4$	Diamond (235 nm) ^[69] Boron nitride (215 nm) ^{[70][71]} Aluminium nitride (AlN) (210 nm) ^[72] Aluminium gallium nitride (AlGaN) Aluminium gallium indium nitride (AlGaInN)—down to 210 nm ^[73]
	Pink	Multiple types	$\Delta V \sim 3.3^{[74]}$	Blue with one or two phosphor layers: yellow with red, orange or pink phosphor added afterwards, or white phosphors with pink pigment or dye over top. ^[75]
	White	Broad spectrum	$\Delta V = 3.5$	Blue/UV diode with yellow phosphor

	Color	Wavelength [nm]	Voltage drop [ΔV]	Semiconductor material
	Infrared	$\lambda > 760$	$\Delta V < 1.63$	Gallium arsenide (GaAs) Aluminium gallium arsenide (AlGaAs)
	Red	$610 < \lambda < 760$	$1.63 < \Delta V < 2.03$	Aluminium gallium arsenide (AlGaAs) Gallium arsenide phosphide (GaAsP) Aluminium gallium indium phosphide (AlGaInP) Gallium(III) phosphide (GaP)
	Orange	$590 < \lambda < 610$	$2.03 < \Delta V < 2.10$	Gallium arsenide phosphide (GaAsP) Aluminium gallium indium phosphide (AlGaInP) Gallium(III) phosphide (GaP)
	Yellow	$570 < \lambda < 590$	$2.10 < \Delta V < 2.18$	Gallium arsenide phosphide (GaAsP) Aluminium gallium indium phosphide (AlGaInP) Gallium(III) phosphide (GaP)
	Green	$500 < \lambda < 570$	$1.9^{[68]} < \Delta V < 4.0$	Traditional green: Gallium(III) phosphide (GaP) Aluminium gallium indium phosphide (AlGaInP) Aluminium gallium phosphide (AlGaP) Pure green: Indium gallium nitride (InGaN) / Gallium(III) nitride (GaN)
	Blue	$450 < \lambda < 500$	$2.48 < \Delta V < 3.7$	Zinc selenide (ZnSe) Indium gallium nitride (InGaN) Silicon carbide (SiC) as substrate Silicon (Si) as substrate—under development
	Violet	$400 < \lambda < 450$	$2.76 < \Delta V < 4.0$	Indium gallium nitride (InGaN)
	Purple	Multiple types	$2.48 < \Delta V < 3.7$	Dual blue/red LEDs, blue with red phosphor, or white with purple plastic

	Color	Wavelength range (nm)	Typical efficacy (lm/W)	Typical efficiency (W/W)
	Red	$620 < \lambda < 645$	72	0.39
	Red-orange	$610 < \lambda < 620$	98	0.29
	Green	$520 < \lambda < 550$	93	0.15
	Cyan	$490 < \lambda < 520$	75	0.26
	Blue	$460 < \lambda < 490$	37	0.35

—down to 210 nm^[73]

added afterwards,
re over top.^[75]



The Nobel Prize in Physics 2014

Isamu Akasaki, Hiroshi Amano, Shuji Nakamura

Share this: [f](#) [g+](#) [t](#) [+](#) 2.3K [e](#)

The Nobel Prize in Physics 2014



Photo: A. Mahmoud

Isamu Akasaki

Prize share: 1/3



Photo: A. Mahmoud

Hiroshi Amano

Prize share: 1/3



Photo: A. Mahmoud

Shuji Nakamura

Prize share: 1/3

The Nobel Prize in Physics 2014 was awarded jointly to Isamu Akasaki, Hiroshi Amano and Shuji Nakamura *"for the invention of efficient blue light-emitting diodes which has enabled bright and energy-saving white light sources"*.