

# PMT-3131 – 2017

## AULA 3

### **MOLÉCULAS**

- LIGAÇÕES COVALENTES
  - Orbitais moleculares
    - Energia: ligantes e antiligantes
    - Forma: tipo sigma e tipo pi
  - Hibridização
- MOLÉCULAS
  - Momento dipolo elétrico e caráter iônico
  - Cadeias
  - Forças intermoleculares e estado de agregação
    - Forças de Van der Waals
    - Pontes de hidrogênio

# Visão geral sobre a discussão de ligações químicas

- **ligações iônicas**
- **ligações covalentes**
- **ligações metálicas**
- **ligações de Van der Waals**
- **pontes de hidrogênio**

- **condutores**
- **semicondutores**
- **isolantes**

- **moléculas**
- **cristais**
- **amorfos**

- **orbitais atômicos**
- **orbitais moleculares**
- **elétrons livres**

- **níveis discretos de energia**
- **bandas de energia**

- **materiais metálicos**
- **polímeros**
- **cerâmicas**
- **líquidos**
- **gases**
- **etc**

## já vimos com algum detalhe: cristais, orbitais atômicos

- ligações iônicas
- ligações covalentes
- ligações metálicas
- ligações de Van der Waals
- pontes de hidrogênio

- condutores
- semicondutores
- isolantes

- moléculas
- **cristais**
- amorfos

- **orbitais atômicos**
- orbitais moleculares
- elétrons livres

- níveis discretos de energia
- bandas de energia

- materiais metálicos
- polímeros
- cerâmicas
- líquidos
- gases
- etc

ao falar de cristais, lidamos com ligações iônicas e metálicas (e também covalentes), e com materiais metálicos e cerâmicos

- 
- ligações iônicas
  - ligações covalentes
  - ligações metálicas
  - ligações de Van der Waals
  - pontes de hidrogênio

(adiante, voltaremos a estas ligações)

- condutores
- semicondutores
- isolantes

- moléculas
- **cristais**
- amorfos

- orbitais atômicos
- orbitais moleculares
- elétrons livres

- níveis discretos de energia
- bandas de energia

- materiais metálicos
- polímeros
- cerâmicas
- líquidos
- gases
- etc

**Agora, vamos detalhar as ligações covalentes, orbitais moleculares, moléculas. As discussões considerarão níveis discretos de energia**

- ligações iônicas
- **ligações covalentes**
- ligações metálicas
- ligações de Van der Waals
- pontes de hidrogênio

- condutores
- semicondutores
- isolantes

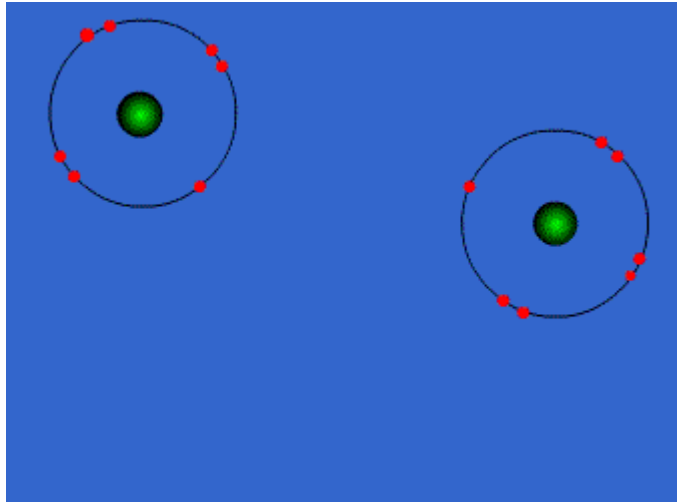
- **moléculas**
- cristais
- amorfos

- orbitais atômicos
- **orbitais moleculares**
- elétrons livres

- **níveis discretos de energia**
- bandas de energia

- materiais metálicos
- polímeros
- cerâmicas
- líquidos
- gases
- etc

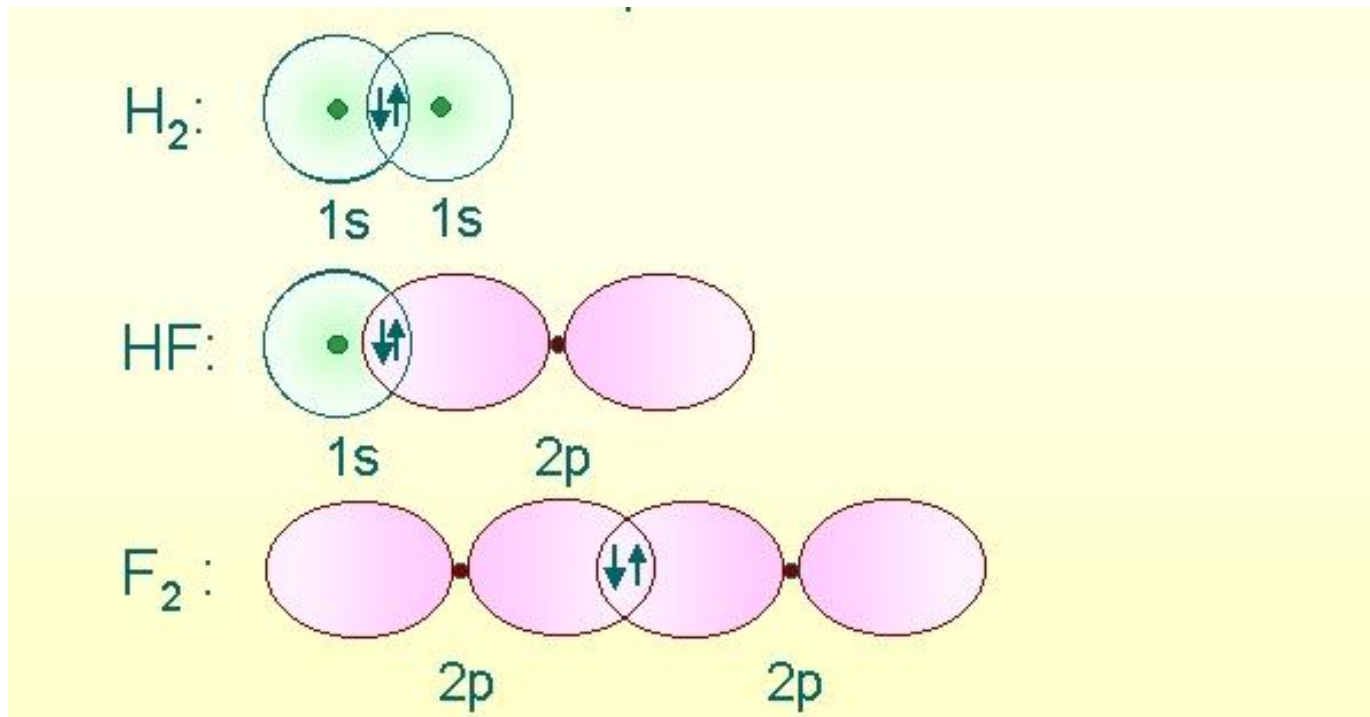
# LIGAÇÕES COVALENTES, ORBITAIS MOLECULARES, MOLÉCULAS



modelinho simplificado: será que dá conta de explicar tudo?

# LIGAÇÕES COVALENTES: CONCEITOS BÁSICOS

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



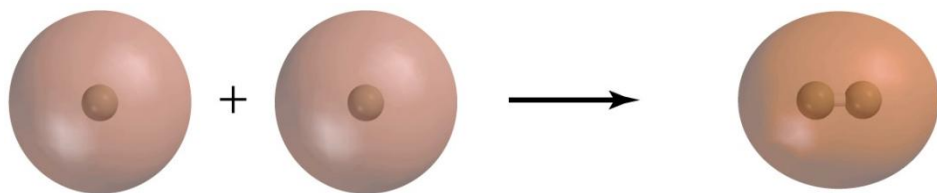
Mas, a partir de dois orbitais atômicos, não se forma apenas um orbital molecular. Formam-se dois.  
**Como é o outro?**



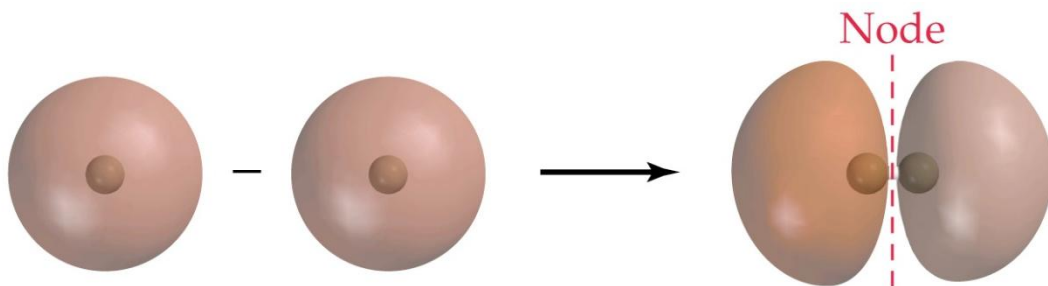
# o outro: orbital antiligante

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

- um orbital de menor energia → ligante (OML)
- um orbital de maior energia → antiligante (OMAL)



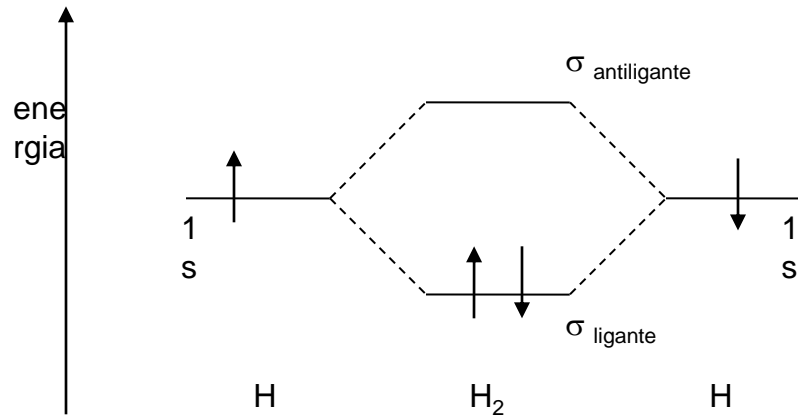
**OML – combinação aditiva**



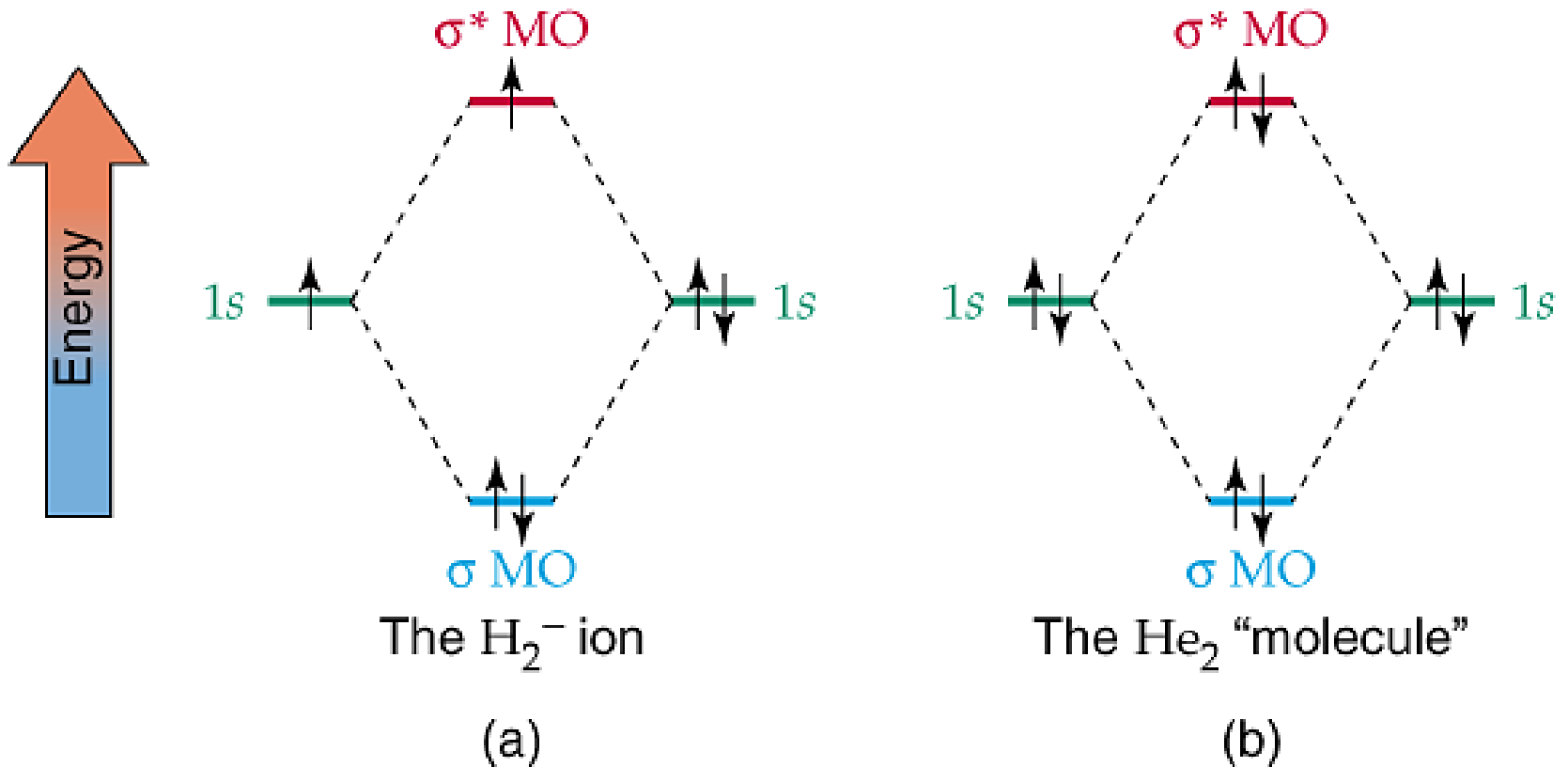
**OMAL – combinação não aditiva**

# orbitais ligantes e antiligantes em termos de energia: comparação com os orbitais atômicos

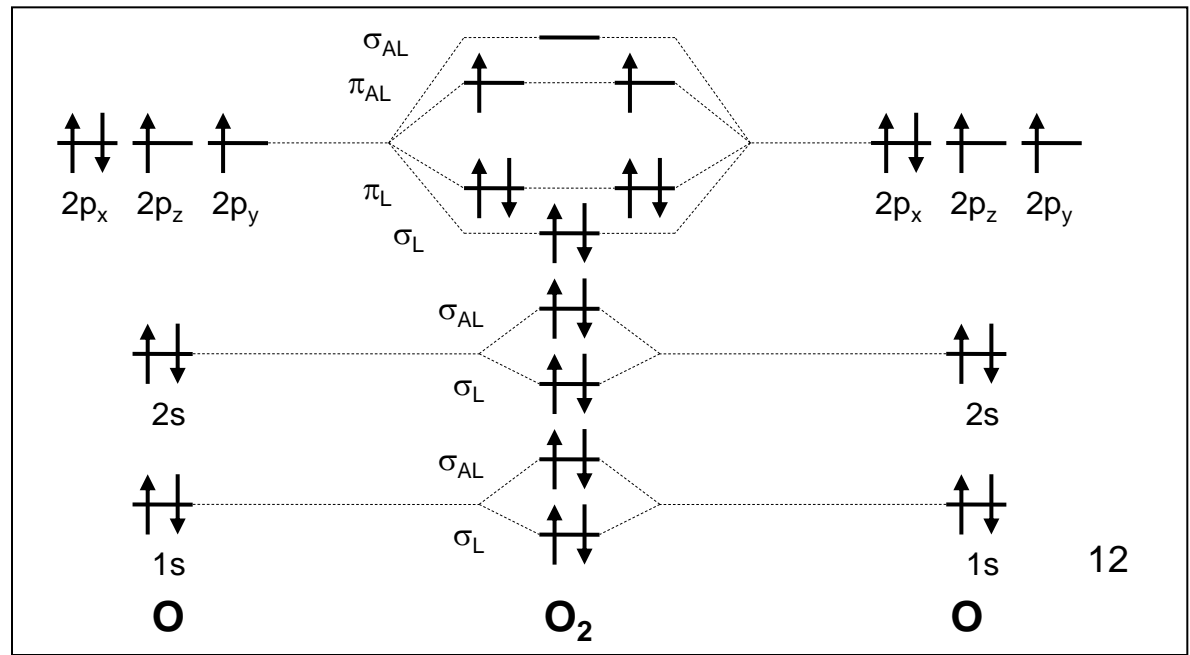
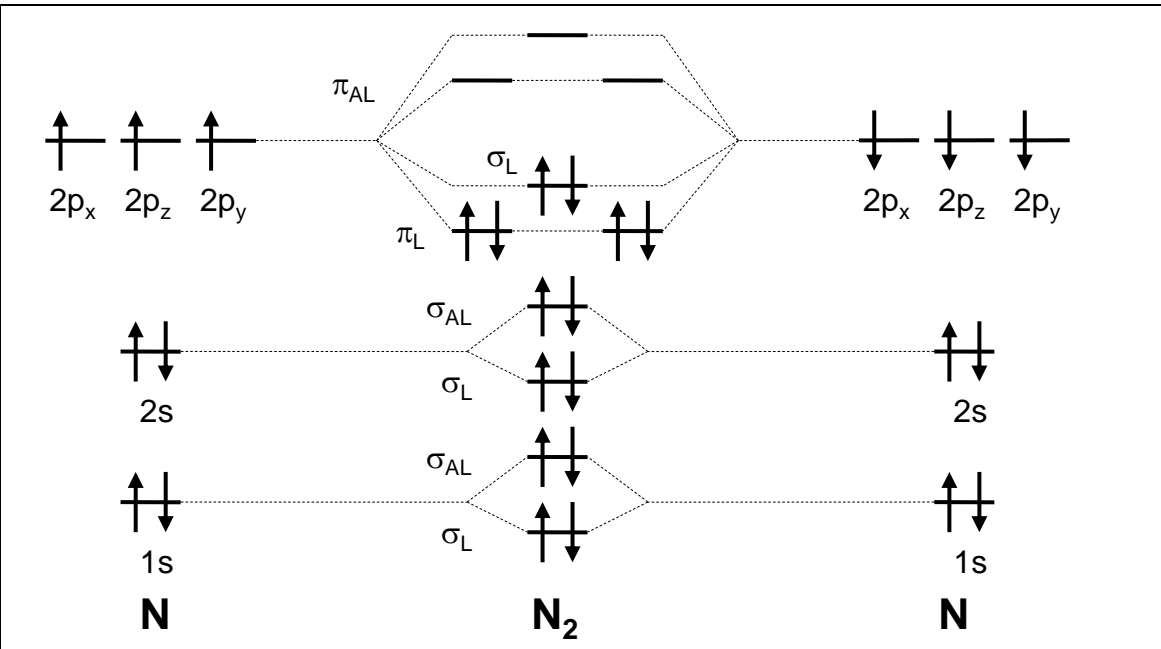
exemplo: molécula de H<sub>2</sub>



# os orbitais antiligantes também podem receber elétrons, mas a energia é alta



**e só compensa  
para elementos  
um pouco mais  
pesados que H  
ou He**



apostila: pg. 57

# Vale a pena? Vejamos a “Ordem de Ligação”

$$OL = ( n_{eol} - n_{noal} ) / 2$$

- $n_{eol}$  - número de elétrons em orbitais ligantes
- $n_{eol}$  - número de elétrons em orbitais ligantes

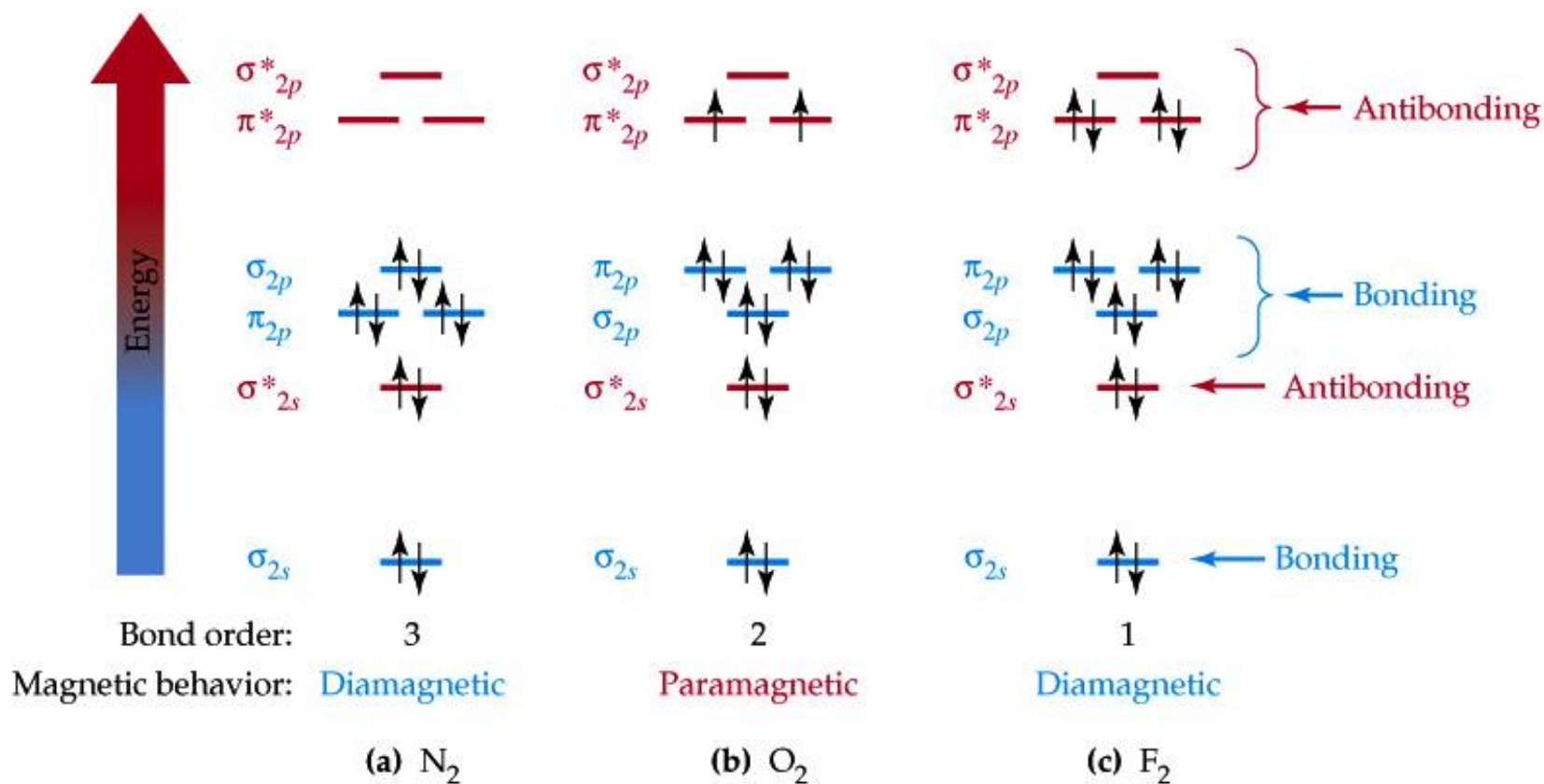
	$n_{eol}$	$n_{noal}$	OL
H <sub>2</sub>	2	0	1
N <sub>2</sub>	10	4	3
O <sub>2</sub>	10	6	2
He <sub>2</sub>	2	2	0
O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	10	5	2,5
N <sub>2</sub> <sup>-</sup>	10	5	2,5

# OL > 0 para íons: isto significa que o íon seria estável *isoladamente*?

- O conceito de ordem de ligação se aplica também a **íons que contenham ligações covalentes**, como  $O_2^+$  ou  $N_2^-$ , por exemplo. Neste caso, uma ordem de ligação positiva não significará, evidentemente, que o íon é estável isoladamente, uma vez que a ordem de ligação **não leva em conta o desbalanceamento de cargas**.
- Mas a comparação de seu valor com a da ordem de ligação da molécula de origem dará uma indicação da **estabilidade de compostos formados com este íon**.
- Comparando-se os dois íons mencionados, observa-se que a formação do primeiro **retira** um elétron de orbital antiligante. Assim,  $O_2^+$  tem ordem de ligação **maior que  $O_2$** , deduzindo-se que aquele íon deve formar compostos razoavelmente estáveis.
- No segundo caso, ocorre o oposto: a formação do íon **coloca** um elétron em orbital antiligante. Assim, o  $N_2^-$  tem ordem de ligação menor que o  $N_2$ , e não deve formar compostos tão estáveis quanto  $O_2^+$ .

# comentário adicional sobre emparelhamento e propriedades magnéticas de moléculas:

- a) diamagnetismo (órbitas: não importa se o elétron está emparelhado ou não)
- b) paramagnetismo (spins: spins opostos têm o momento anulado – observa-se para elétrons desemparelhados)



Existe ainda uma outra  
classificação dos orbitais  
formados: **tipo  $\sigma$  (sigma)**  
e **tipo  $\pi$  (pi)**.

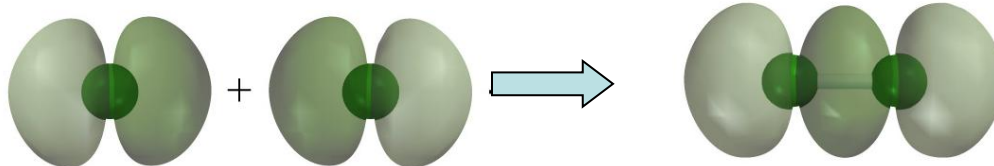


# tipos de orbitais moleculares

apostila: pg. 14

- Por aproximação frontal dos orbitais atômicos:

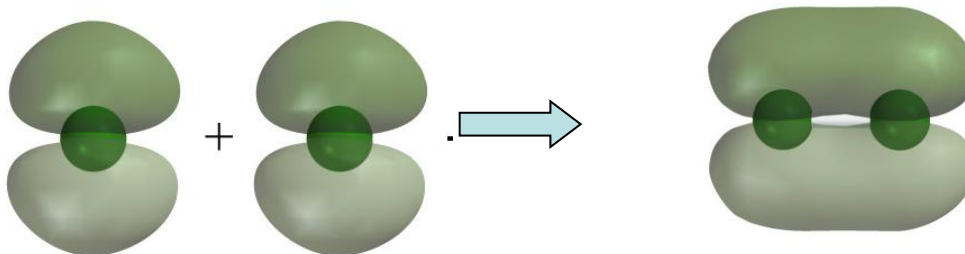
- **Ligações  $\sigma$**



- $\sigma_{s-s}$   $\sigma_{s-p}$   $\sigma_{p-p}$
- Formam-se ligações fortes.
- Átomos podem girar em torno do eixo da ligação.

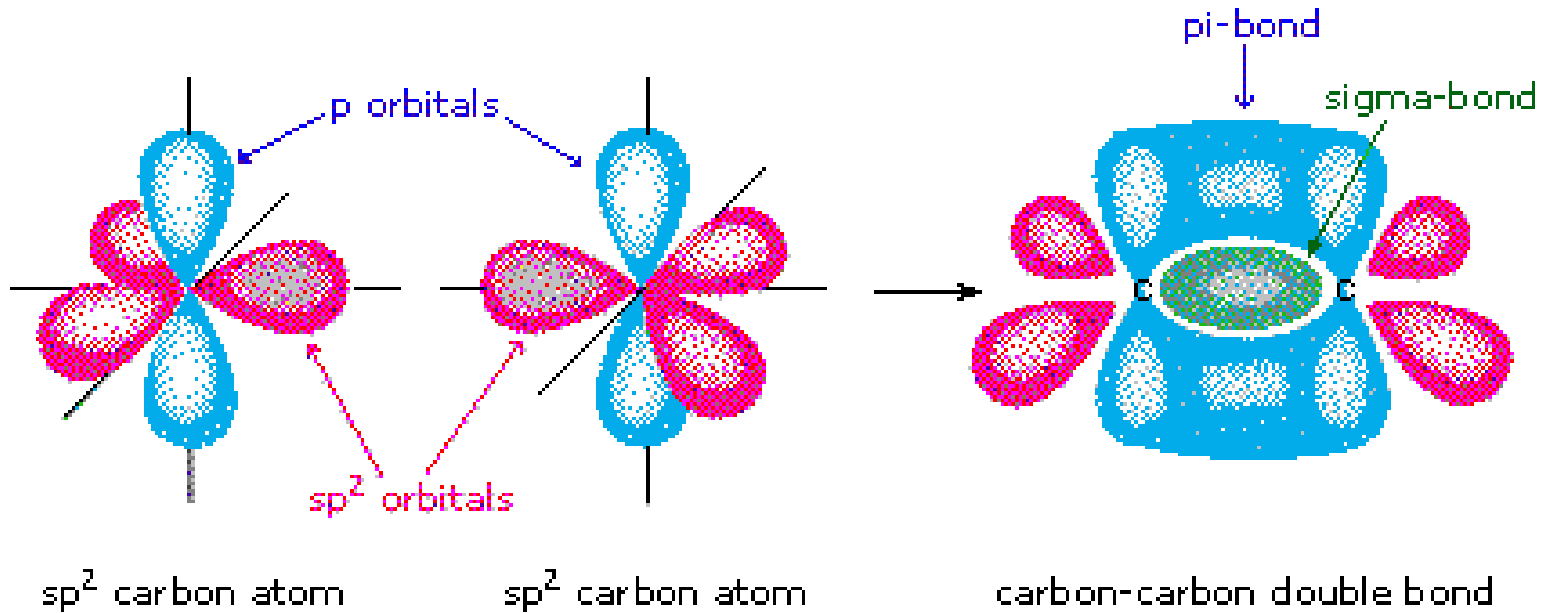
- Por aproximação lateral dos orbitais atômicos:

- **Ligações  $\pi$**



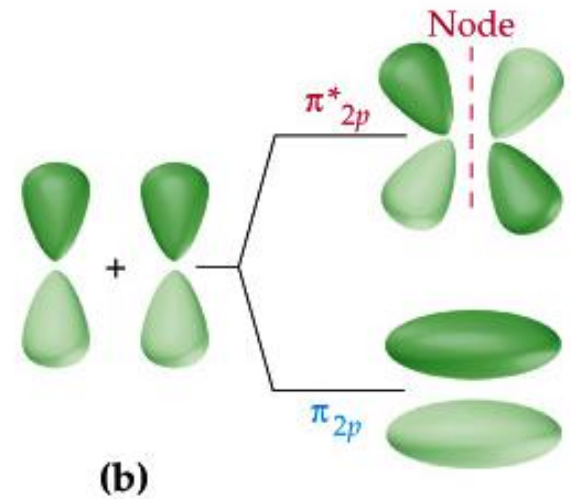
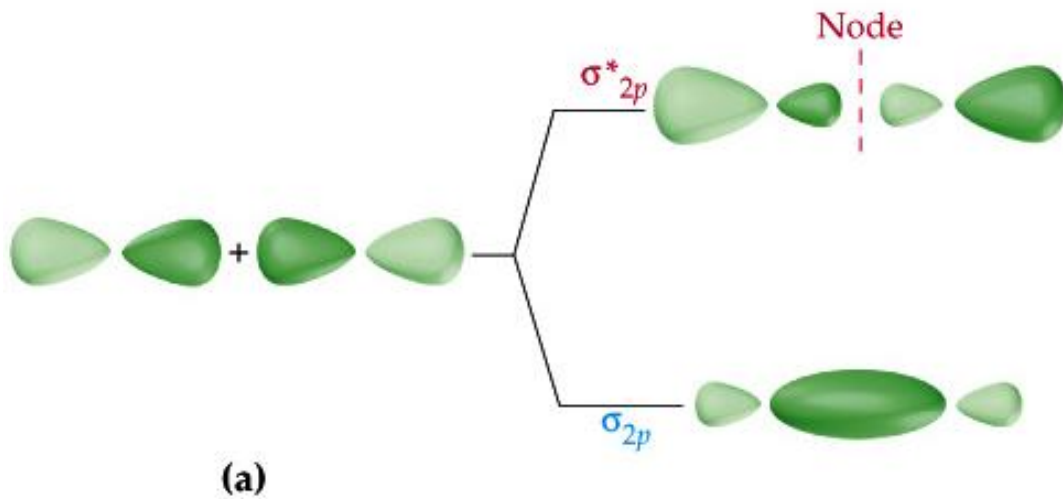
- São formadas entre átomos que já possuem ligação  $\sigma$ .
- Orbitais “s” não formam ligações pi.
- São mais fracas que as ligações  $\sigma$ .
- Não permitem rotação dos átomos em torno do eixo internuclear.

# exemplo de ligações sigma e pi



juntando tudo....

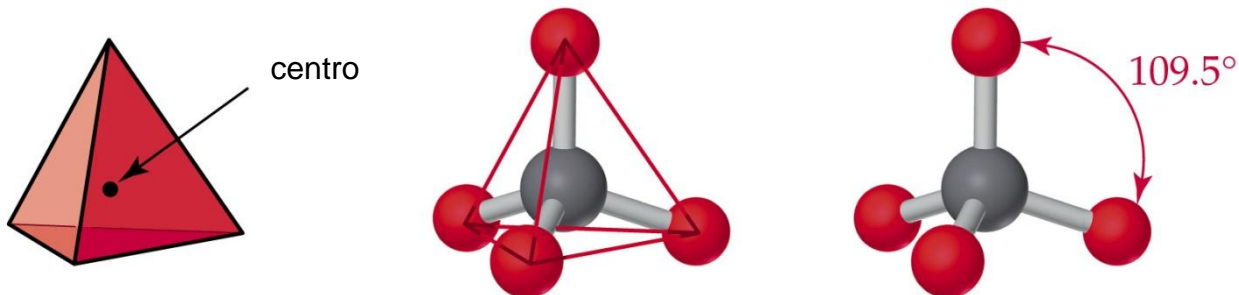
- a) sigma ligante e sigma antiligante
- b) pi ligante e pi antiligante



# Hibridização

## ▪ Átomo de C no metano ( $\text{CH}_4$ ):

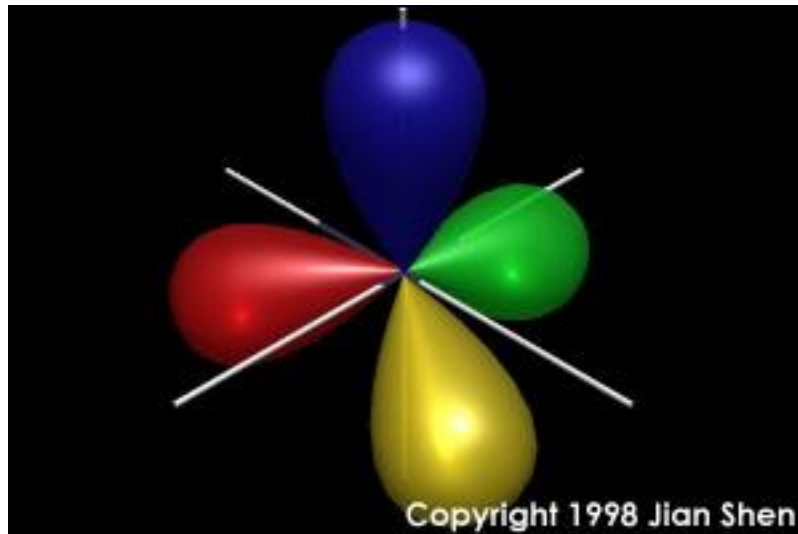
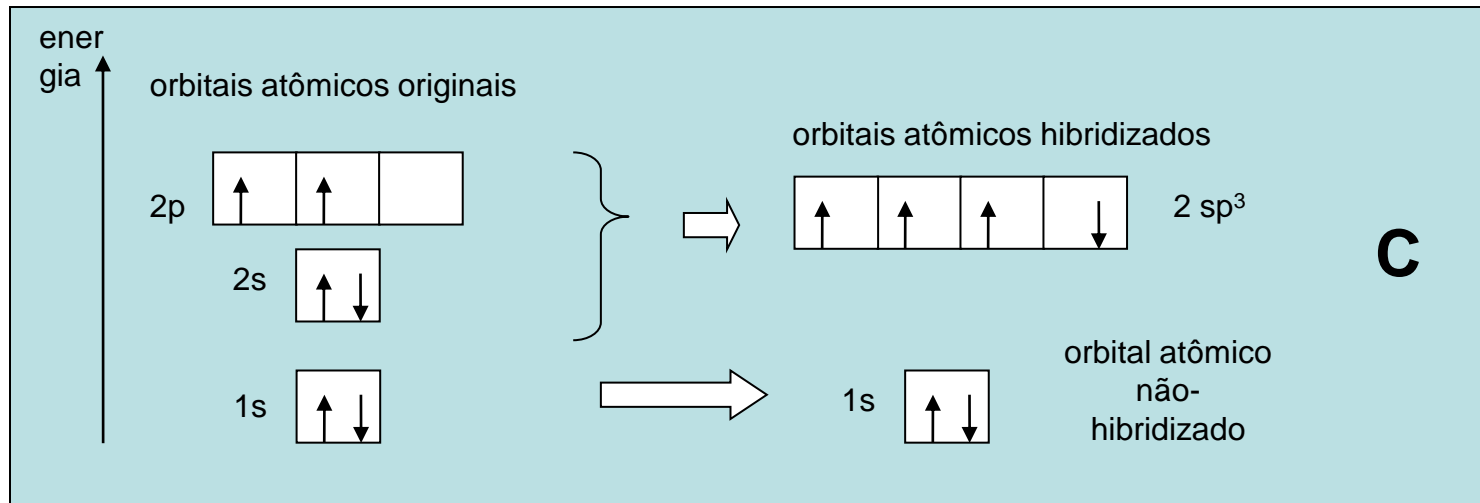
- ✓ Todas as ligações são idênticas (mesma força) – 99,4 kcal/mol
- ✓ Comprimento da ligação: 1,093 Å
- ✓ Todos os ângulos de ligação são iguais a  $109,5^\circ$



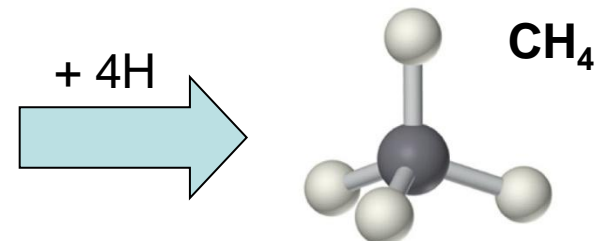
**Essas evidências experimentais não podem ser explicadas pela formação de orbitais moleculares diretamente a partir dos orbitais atômicos do C**

# arranjemos então alguma explicação...

Os orbitais atômicos da camada 2 do carbono se hibridizam antes de se combinarem com os orbitais 1s dos hidrogênios



← 4 orbitais híbridos  $sp^3$



# não necessariamente todos os orbitais híbridos formados formam ligações

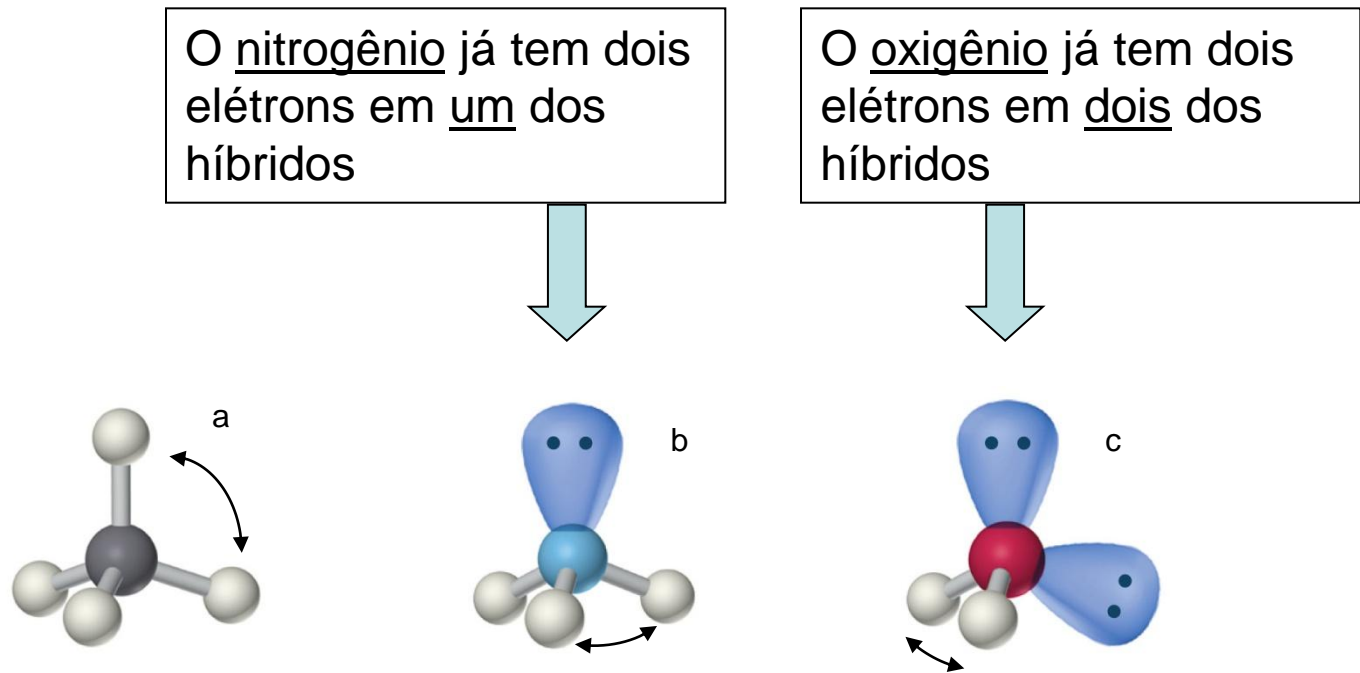
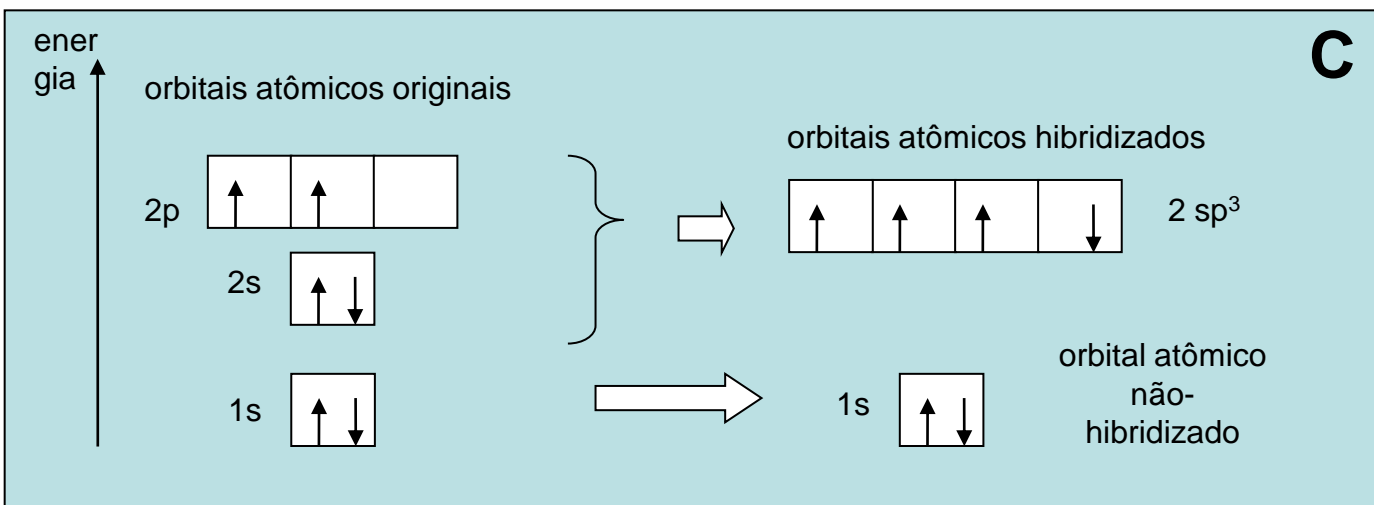
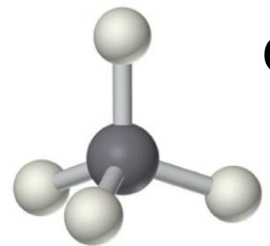


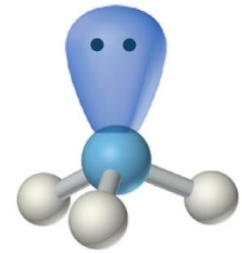
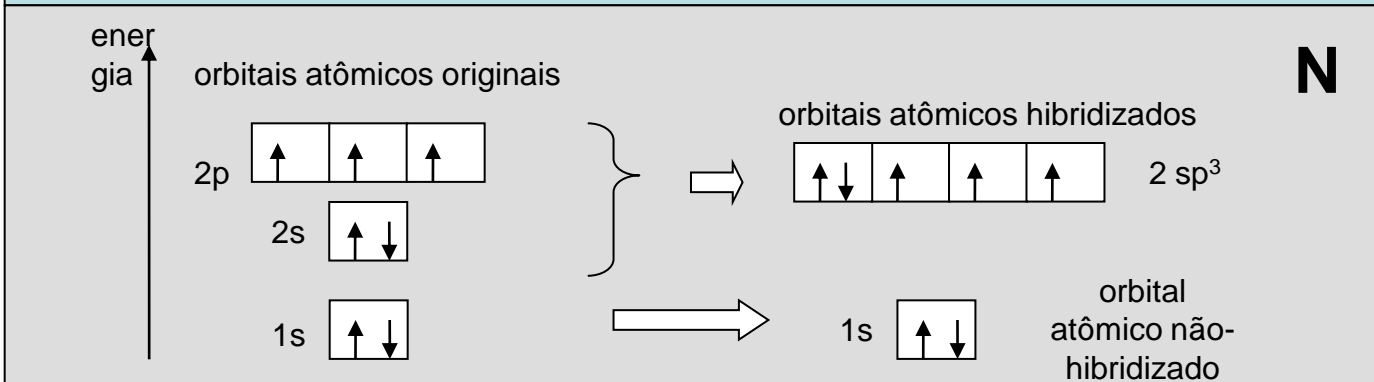
Figura 4 – Estruturas tetraédricas: a) metano ( $109,5^\circ$ ), b) amônia ( $107^\circ$ ), c) água ( $104,5^\circ$ )



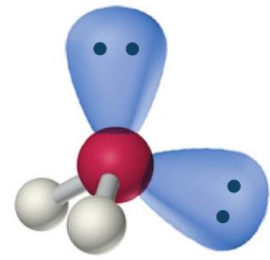
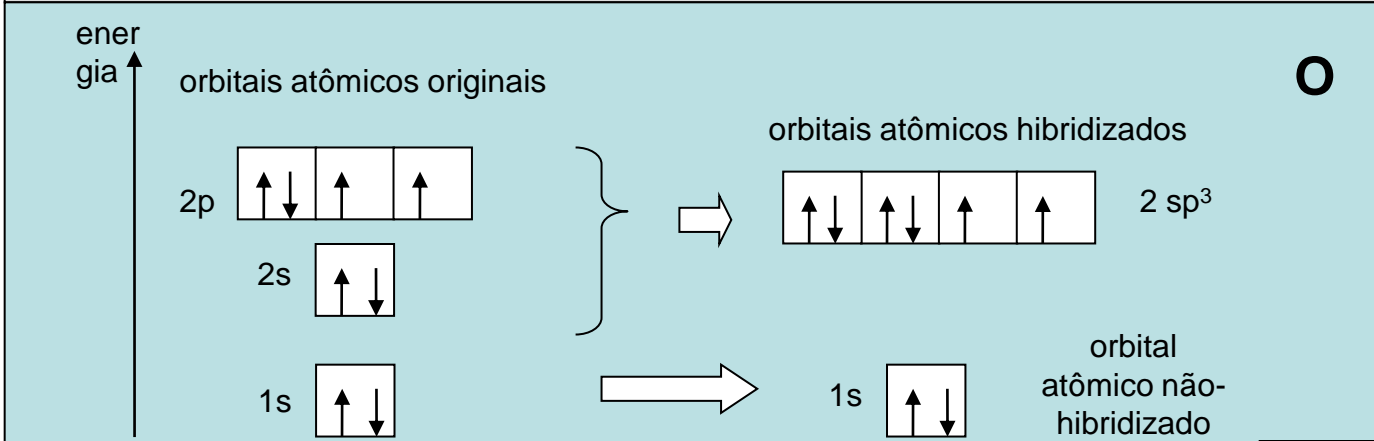
**sp<sup>3</sup>**



**CH<sub>4</sub>**



**NH<sub>3</sub>**



**H<sub>2</sub>O**

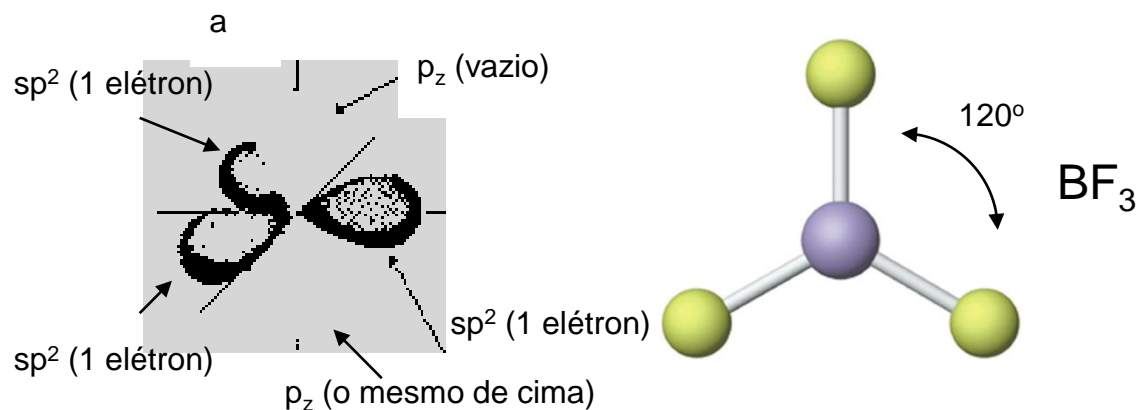
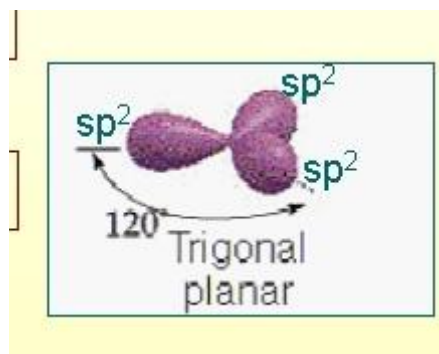
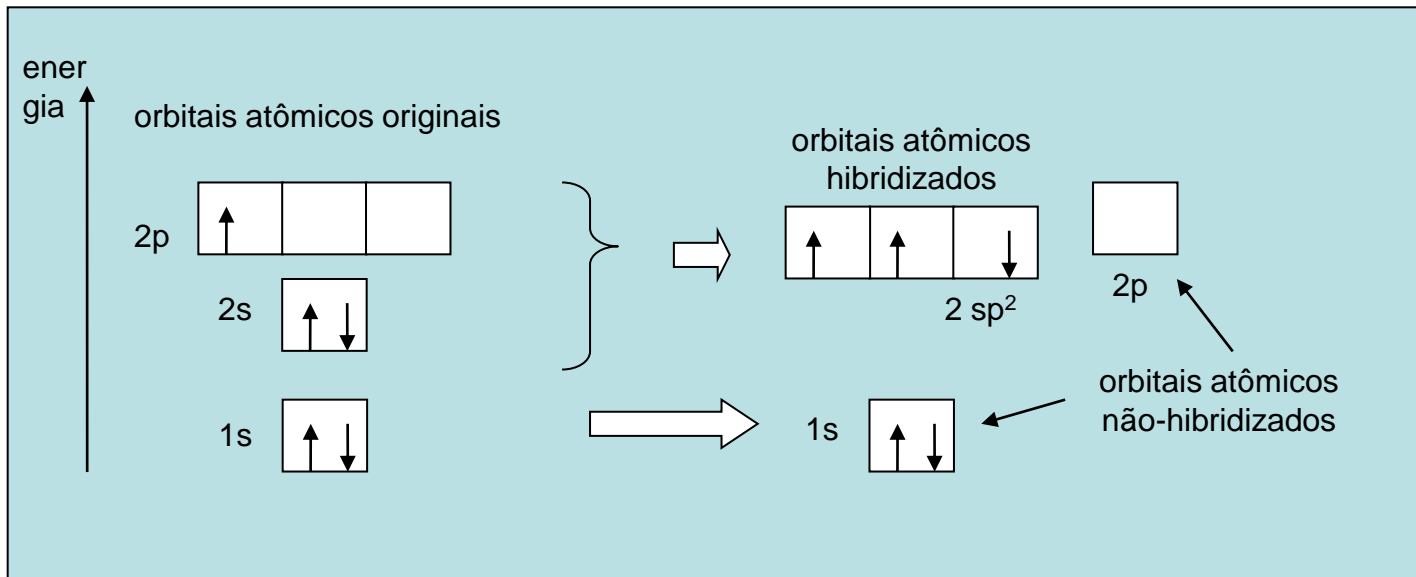
# exemplos de hibridização

- $sp^3$  usando quatro elétrons (C)
  - $sp^3$  usando cinco elétrons (N)
  - $sp^3$  usando seis elétrons (C)
  - $sp^2$  usando três elétrons (+1 n.h.) (C)
  - $sp^2$  usando três elétrons (B)
  - $sp$  usando dois elétrons (Be)
  - $sp$  usando dois elétrons (+2 n.h.) (C)
- } já mostrados

n.h. = não-hibridizados



# sp<sup>2</sup> usando três elétrons: boro



# sp<sup>2</sup> usando três elétrons: carbono (sobra um orbital não-hibridizado, com elétron)

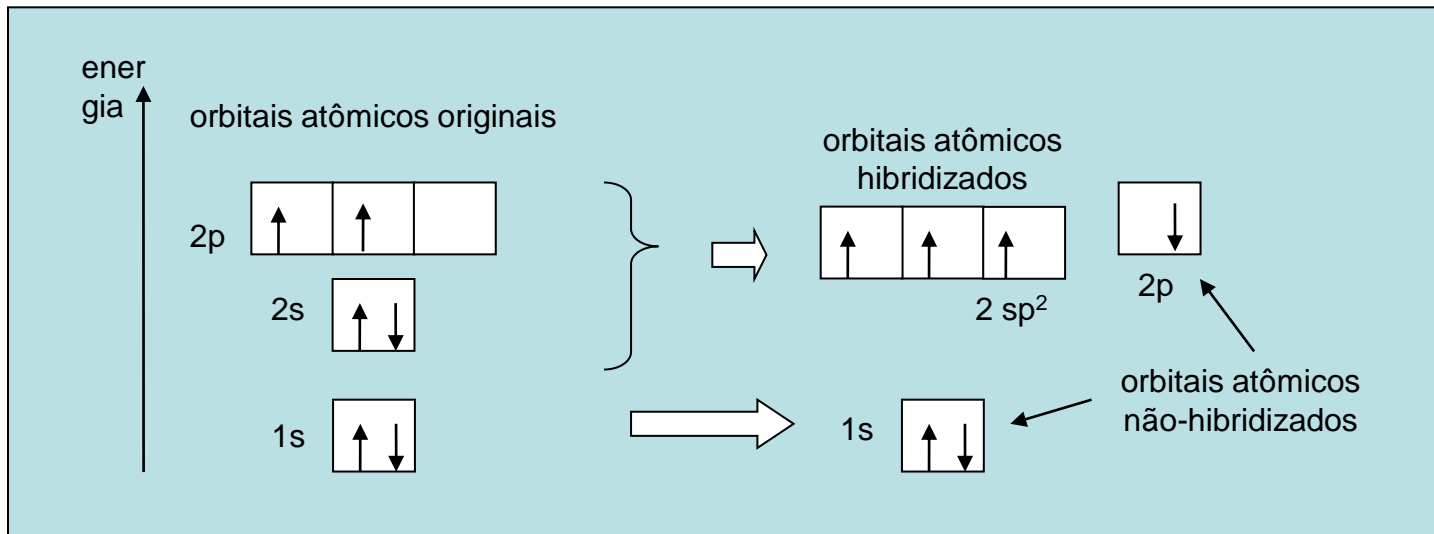
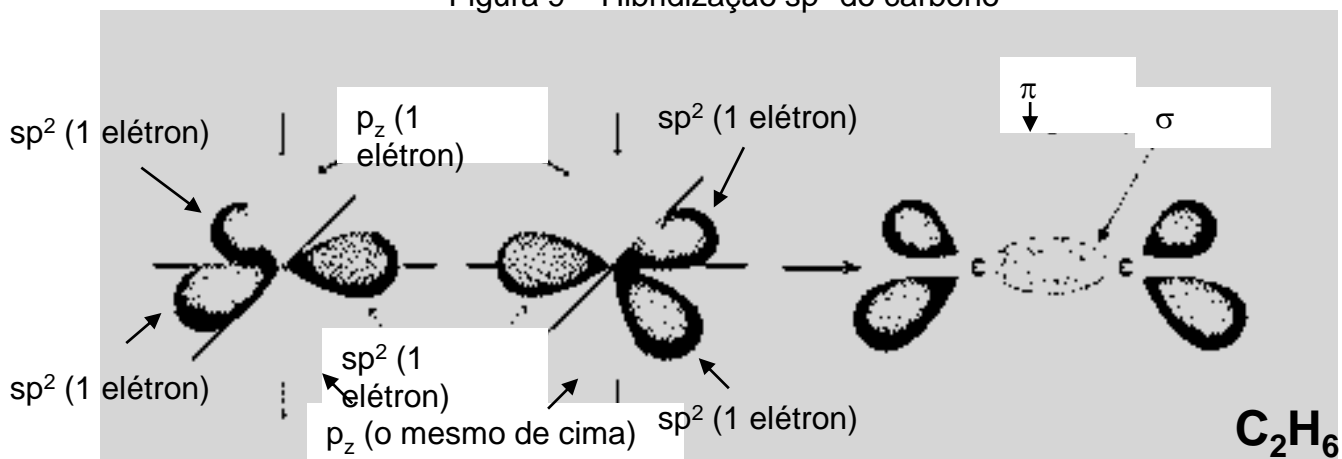
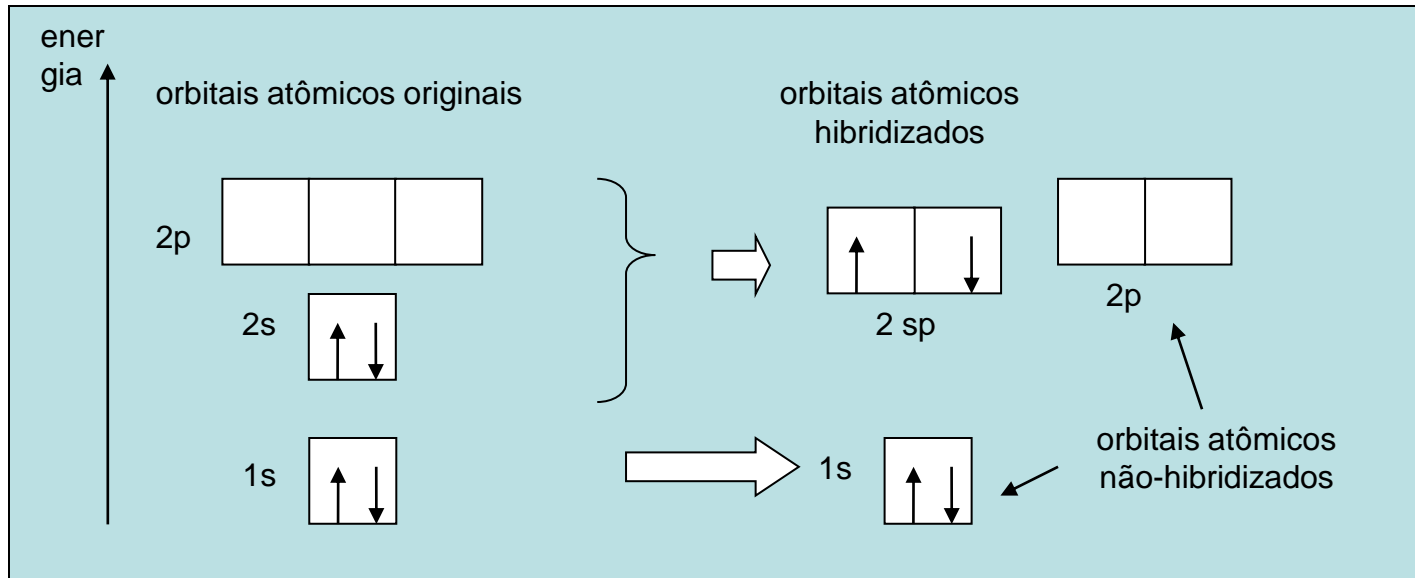


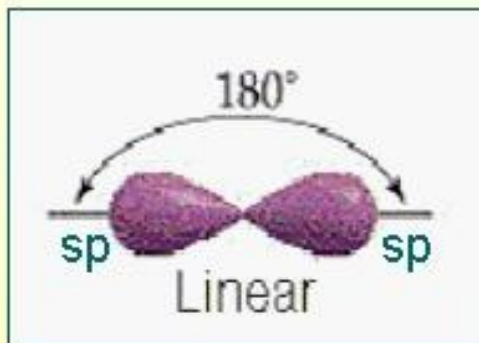
Figura 9 – Hibridização sp<sup>2</sup> do carbono



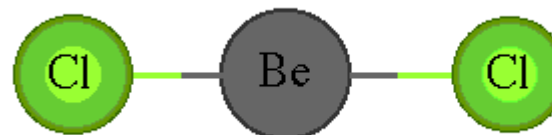
# sp usando dois elétrons: berílio



reparem: a camada p estava originalmente vazia

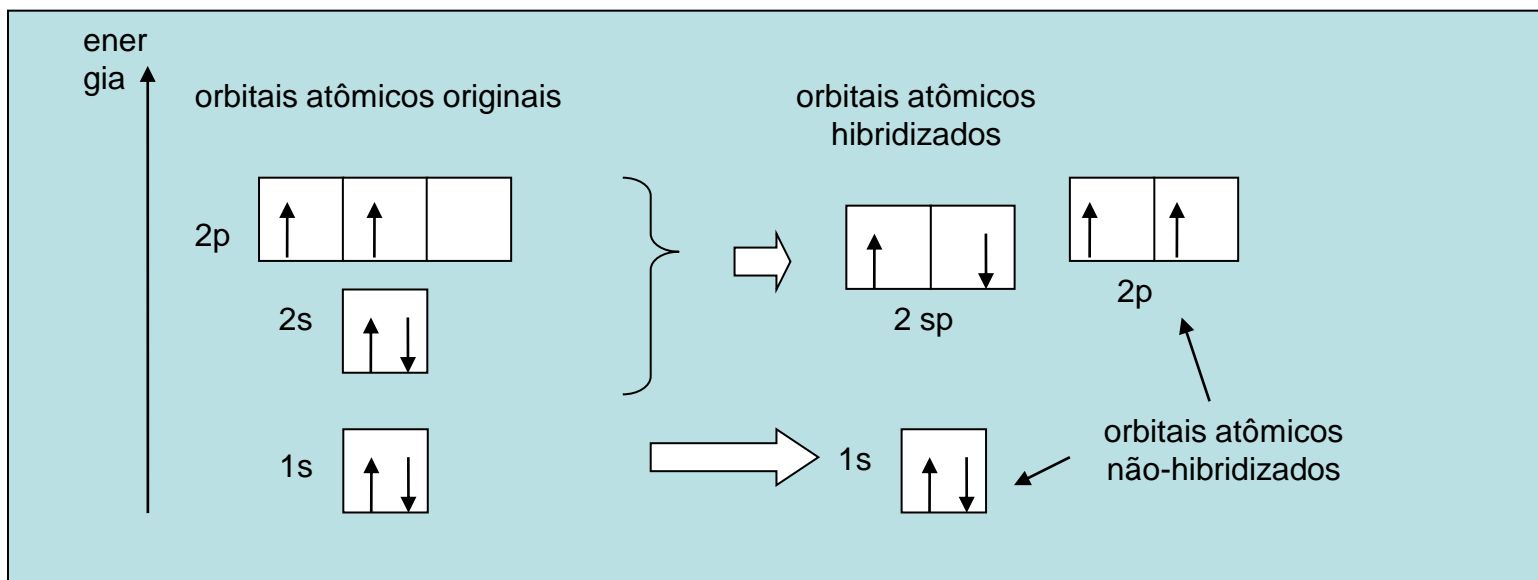


two single bonds which make two electron clouds

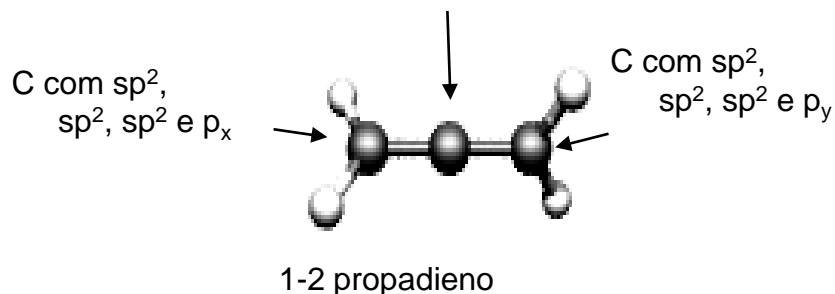


linear with 180 degree bond angle

# sp usando dois elétrons: carbono (sobram dois orbitais p com elétrons)



C com sp, sp,  $p_x$  e  $p_y$



aleno  $C_3H_4$ , que contém C com hibridizações sp e  $sp^2$ , formando duas ligações duplas. As ligações  $\sigma$  são entre sp e  $sp^2$  e as ligações  $\pi$  são entre  $p_x$  e  $p_x$  e entre  $p_y$  e  $p_y$  (os índices x e y são arbitrários).

# Hibridização: resumo

- A hibridização ocorre em um átomo ou íon, e é um caminho para que este venha a formar ligações químicas utilizando os orbitais hibridizados.
- O estado hibridizado tem energia mais alta que o estado não-ligado e que o estado ligado, sendo portanto instável.
- Os orbitais atômicos que se misturam são os mais externos e devem ter energias próximas. Podem ser usados orbitais atômicos que não possuam elétrons originalmente.
- Todos os orbitais hibridizados contêm um ou dois elétrons. Os que tiverem dois elétrons não participarão da ligação.
- Os orbitais atômicos não utilizados para hibridização permanecerão com sua configuração original.
- Os orbitais hibridizados têm formas alongadas e sua orientação espacial se dá da maneira mais simétrica possível.
- As ligações destes orbitais são do tipo  $\sigma$  e podem ocorrer tanto com orbitais  $s$  como com orbitais  $p$  do outro átomo.

# MOLÉCULAS

- Momento dipolo e caráter iônico
- Cadeias
- Forças intermoleculares

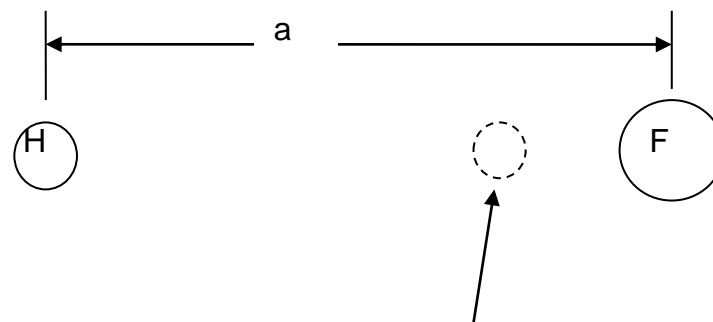
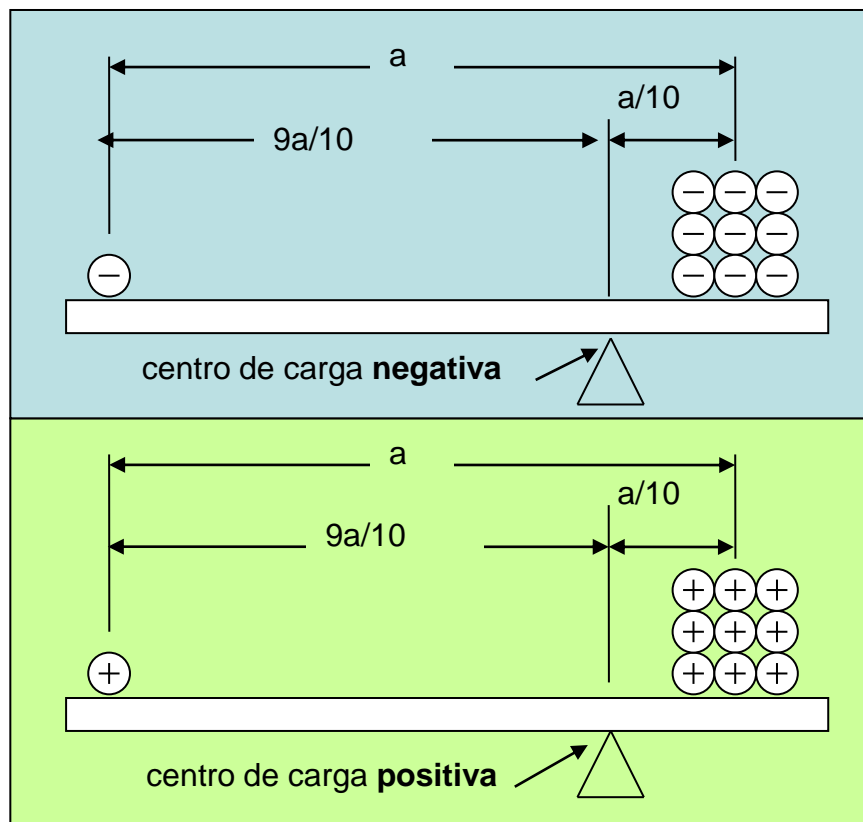
# Momento dipolo elétrico

- $\mu = \text{carga média} \times \text{distância entre cargas}$

Em moléculas:

- Poder de dissolver íons ou moléculas polares
- Força em ligações de van der Waals
- Caráter covalente versus caráter iônico

# centros de carga coincidentes: molécula apolar



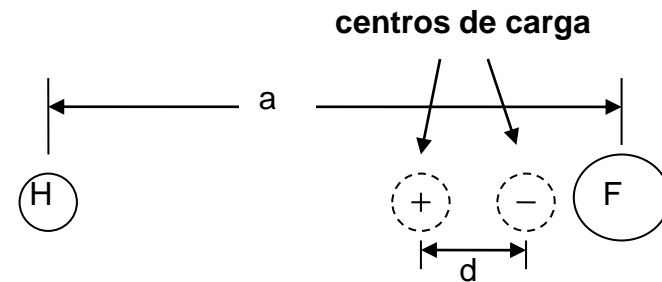
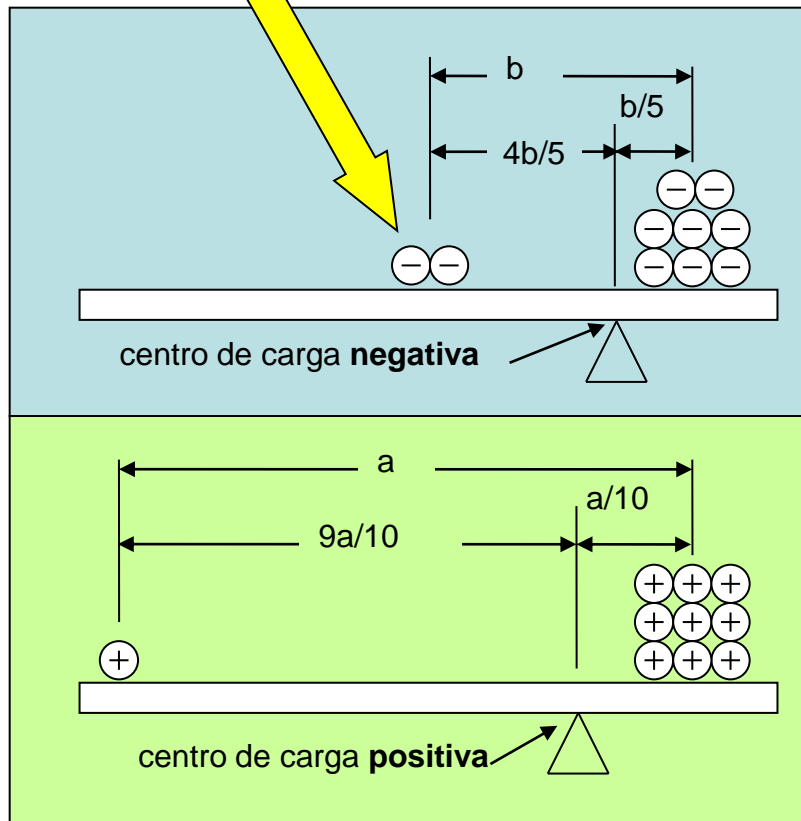
Dois átomos sem elétrons compartilhados: o centro de cargas positivas do par coincide com o centro de cargas negativas

Obs.: O HF evidentemente não é apolar. Estamos apenas considerando casos-limite



# centros de carga não-coincidentes: molécula polar

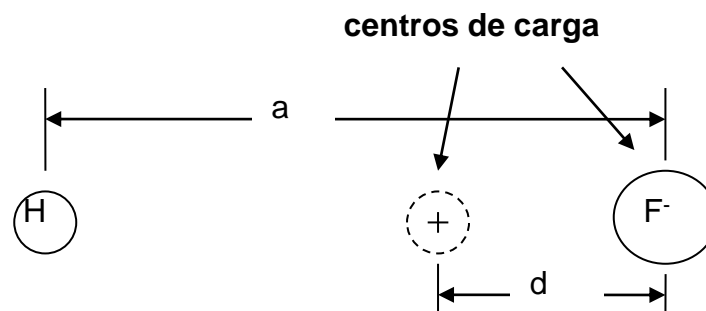
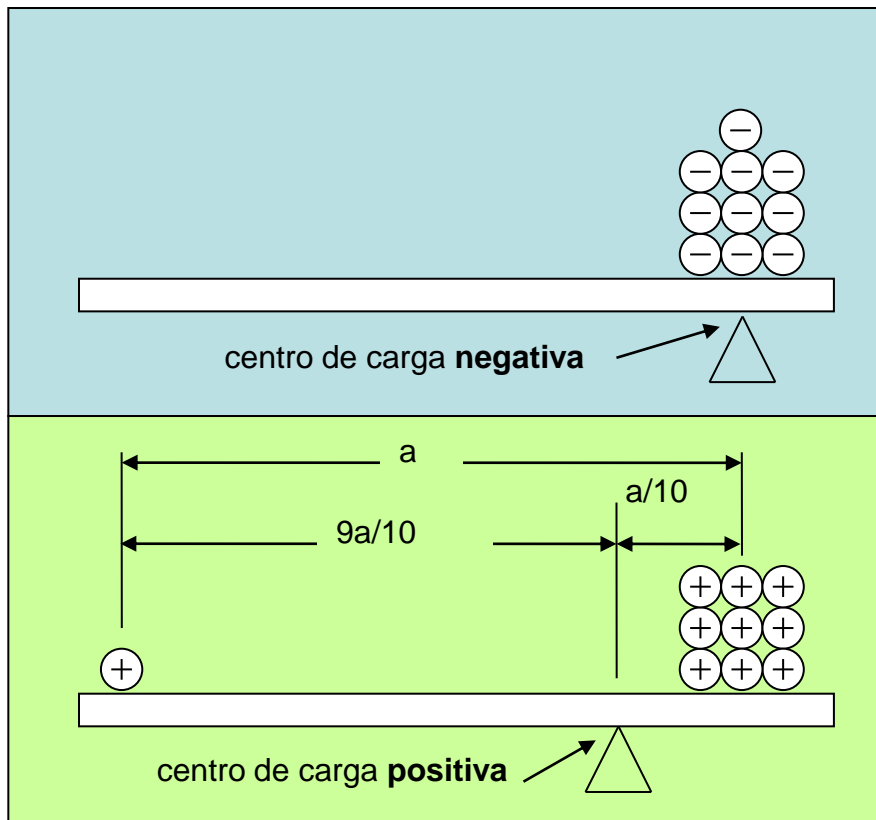
**elétrons compartilhados**



**Átomos com elétrons compartilhados em ligação covalente: o centro de cargas positivas pode não coincidir com o centro de cargas negativas**

qual a posição do centro de carga da ligação covalente se o HF fosse apolar?

# máxima polarização possível



**Átomos com os dois elétrons de ligação totalmente localizados no flúor: o centro de cargas positivas fica distante do centro de cargas negativas**

A máxima polarização corresponderia à situação hipotética de HF formar um par puramente iônico.

# Caráter iônico

- $\mu_{\text{iônico}}$  – momento que a molécula teria no extremo iônico (calculado)
- $\mu_{\text{real}}$  – momento real da molécula (medido)

$$\text{Caráter iônico} = \mu_{\text{real}} / \mu_{\text{iônico}}$$

HF:

distância H-F =  $0,9171 \cdot 10^{-10}$  m ( $\equiv 0,9171$  Å)  
carga do elétron =  $4,8 \cdot 10^{-10}$  esu (CGS)

$$\begin{aligned}\mu_{\text{iônico}} &= 1 \times 4,8 \cdot 10^{-10} \times 0,9171 \cdot 10^{-10} = \\ &= 4,4 \cdot 10^{-20} \text{ esu m} \equiv 4,4 \text{ debye}\end{aligned}$$

$$\mu_{\text{real}} = 1,91 \text{ debye}$$

$$\text{caráter iônico} = 1,91 / 4,4 = 0,43$$

Ou seja, a molécula de HF é 43% iônica.

Tabela 3-2 – Momentos dipolo elétrico para algumas moléculas diatômicas

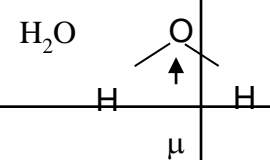
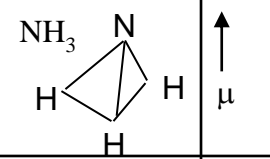
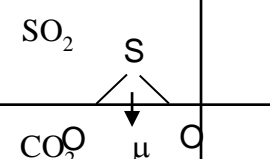
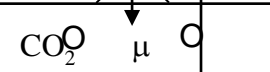
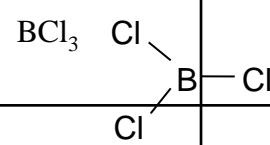
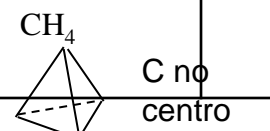
	Distância internuclear (Å)	Eletronegatividade do não-hidrogênio	$\mu$ (Debye)
<b>HF</b>	<b>0,9171</b>	<b>4,1</b>	<b>1,91</b>
<b>HCl</b>	<b>1,275</b>	<b>2,8</b>	<b>1,03</b>
<b>HBr</b>	<b>1,413</b>	<b>2,7</b>	<b>0,78</b>
<b>HI</b>	<b>1,604</b>	<b>2,2</b>	<b>0,38</b>

maior distância → maior momento

maior eletronegatividade → maior momento

**qual dos dois fatores ganhou?**

Tabela 3-3 – Momentos dipolo elétrico para algumas moléculas tri ou mais-atômicas

	esquema	hibridização	$\mu$ (Debye)
H <sub>2</sub> O		sp <sup>3</sup>	1,85
NH <sub>3</sub>		sp <sup>3</sup>	1,49
SO <sub>2</sub>		sp <sup>3</sup>	1,61
CO <sub>2</sub>		O ← C → O sp	0
BCl <sub>3</sub>		sp <sup>2</sup>	0
CH <sub>4</sub>		sp <sup>3</sup>	0

# MOLÉCULAS

- Momento dipolo e caráter iônico
- **Cadeias**
- Forças intermoleculares

# Forma da molécula

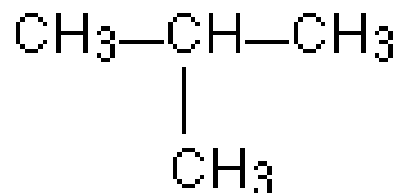
as ramificações impedem uma proximidade maior

butane



B.Pt:  $-0.5^\circ\text{C}$

2-methylpropane



B.Pt:  $-11.7^\circ\text{C}$

Mas o efeito é pequeno. Isto porque o mais importante são as interações de London.



# MOLÉCULAS

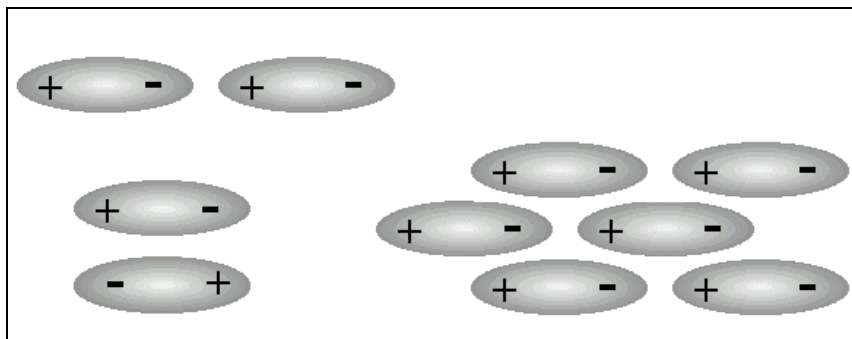
- Momento dipolo e caráter iônico
- Cadeias
- Forças intermoleculares

# Forças intermoleculares

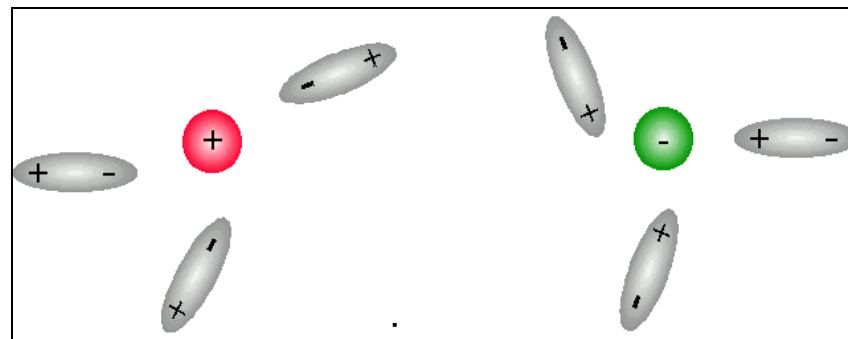
Como se explica que

- moléculas covalentes como CO, H<sub>2</sub>O, etc formem líquidos e sólidos?
- gases nobres formem líquidos?

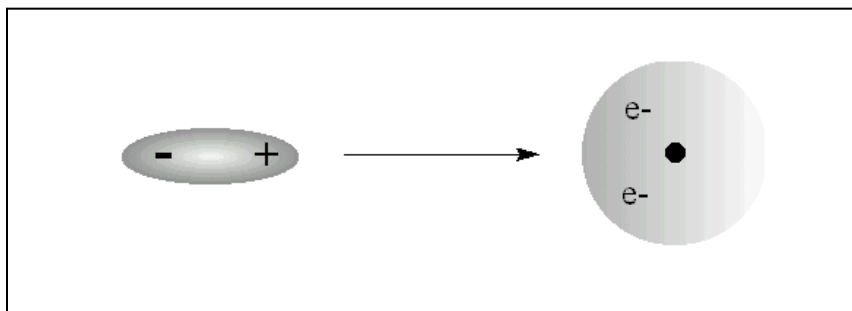
# Forças de Van der Waals



**dipolo - dipolo**

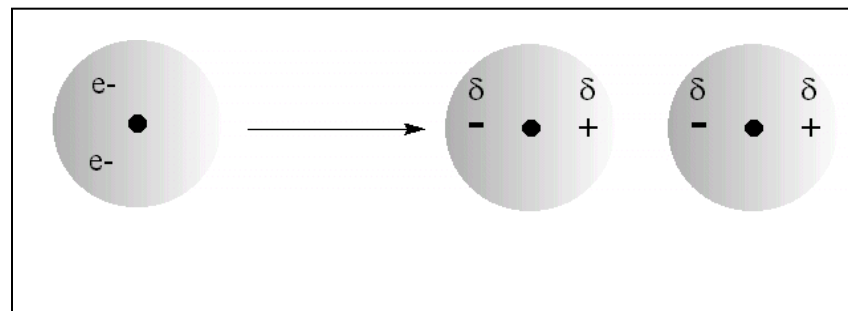


**íon - dipolo**



**dipolo induzido**

*um dipolo induz outro dipolo em átomo ou molécula apolar*



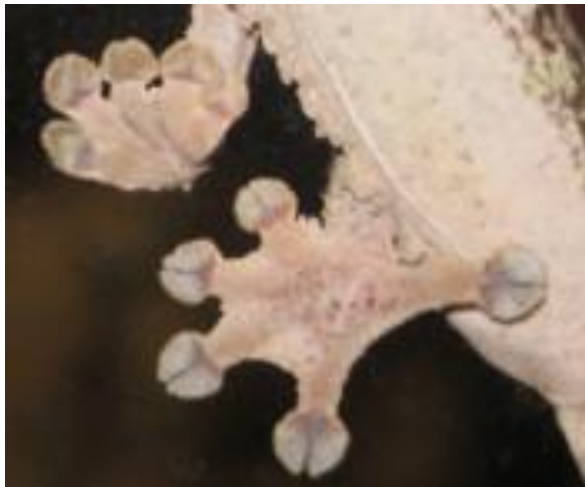
**dipolo – dipolo (forças de London)**

*Um dipolo instantâneo em átomo ou molécula apolar induz um outro apolar*

# Subir em vidro?



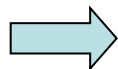
Uroplatus Fimbriatus (Photo By J.W. Connelly)



## Keelson (dipolo-dipolo)

$$E_K = -2 \mu_1 \mu_2 / 3(4\pi\epsilon_0)kTr^6$$

Muito sensível à distância



Agitação térmica destrói a ligação

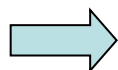
NF <sub>3</sub>	T <sub>ebul</sub> = -129 °C	+ polar
OF <sub>2</sub>	T <sub>ebul</sub> = -145 °C	polar
CF <sub>4</sub>	T <sub>ebul</sub> = -161 °C	apolar

*Mas o efeito é pequeno. Isto porque o mais importante são as interações de London.*

## Debye (íon-dipolo e dipolo-dipolo induzido)

$$E_D = - 2\alpha\mu^2/(4\pi\epsilon_0)^2 r^6$$

Muito sensível à distância



Agitação térmica destrói a ligação

# Força de dispersão de London

<b>Gases raros</b>	<b>Ponto de ebulição (K)</b>
<b>He</b>	<b>4,2</b>
<b>Ne</b>	<b>27</b>
<b>Ar</b>	<b>87</b>
<b>Kr</b>	<b>121</b>
<b>Xe</b>	<b>164</b>
<b>Rn</b>	<b>211</b>

**Átomos grandes → mais polarizáveis**

# London é mais importante

$\text{CHCl}_3$   $T_{\text{ebulição}} = 61.2^\circ\text{C}$   
altamente polar


$\text{CCl}_4$   $T_{\text{ebulição}} = 76.8^\circ\text{C}$   
apolar, mas é grande, com muitos elétrons



**altamente polarizável**

# London é mais importante

dipolo-dipolo      dipolo-dipolo induzido

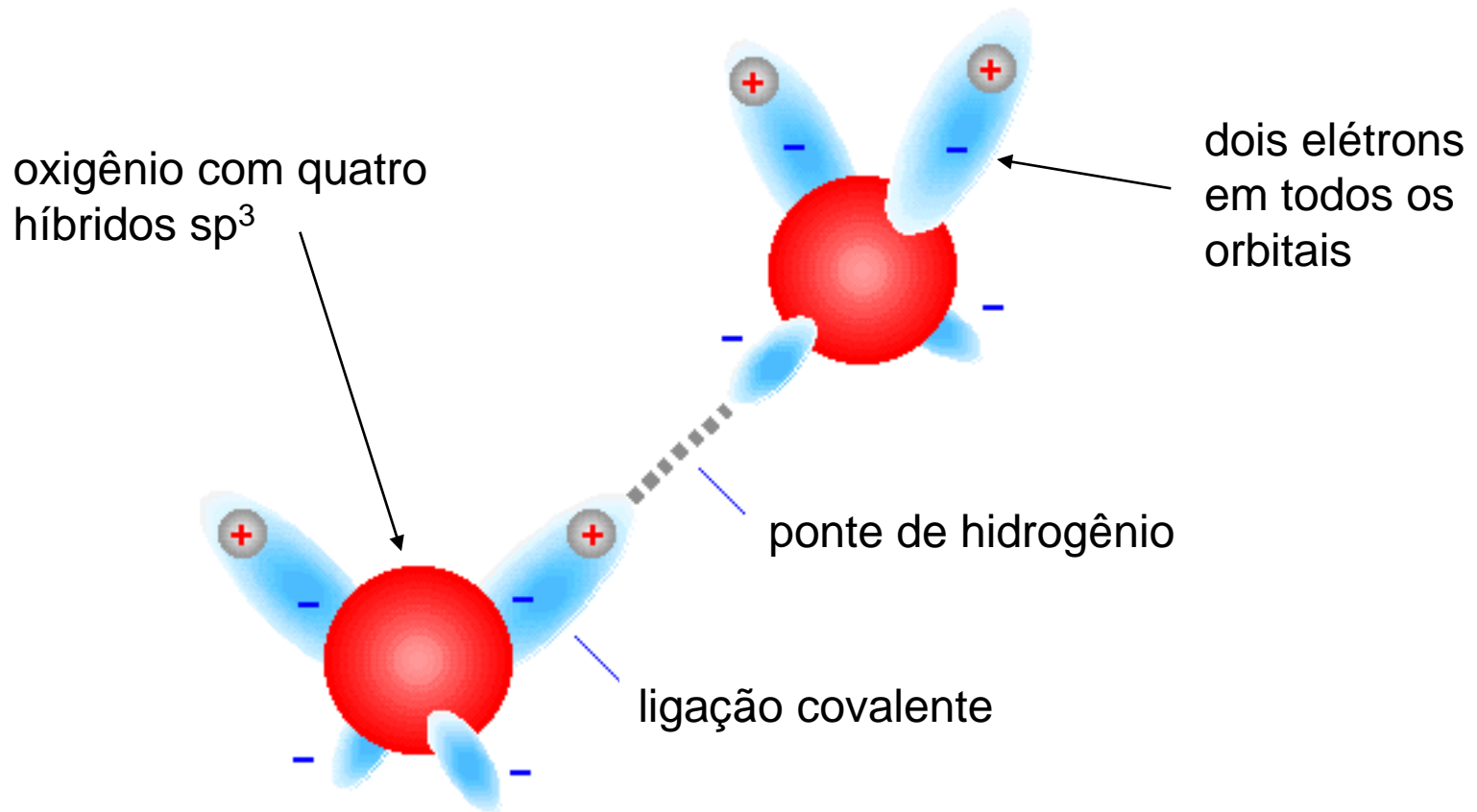


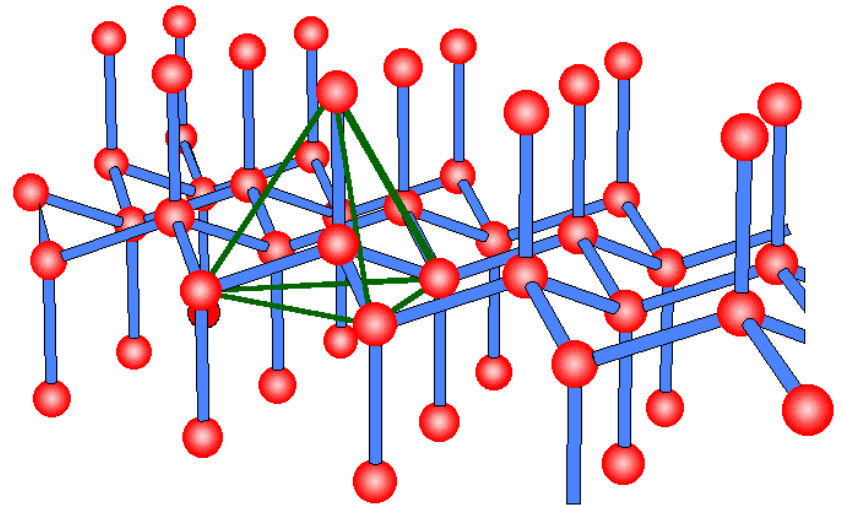
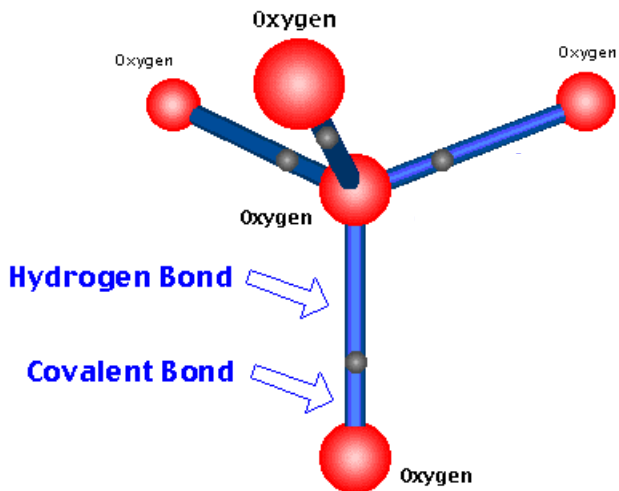
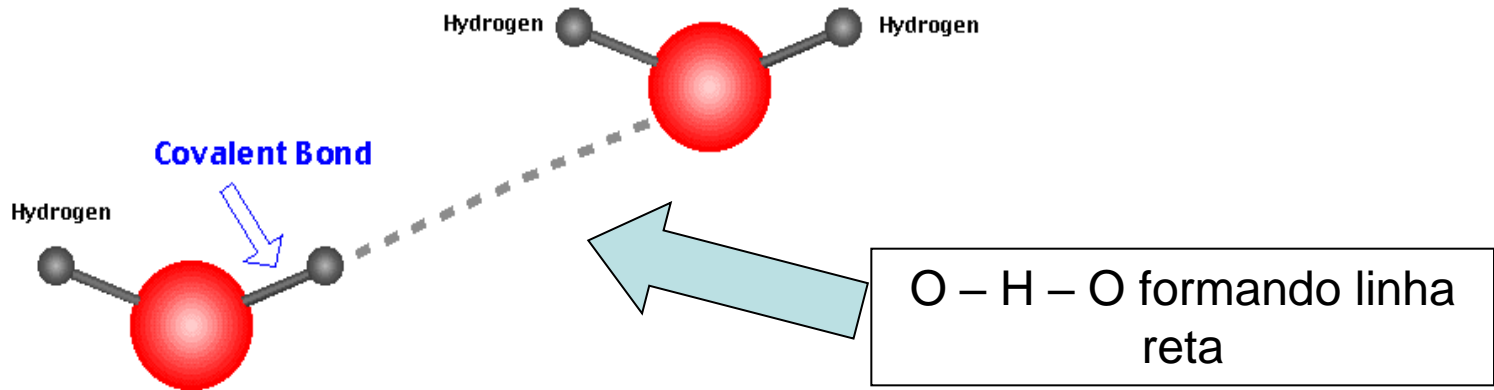
	<b>momento dipolo (Debye)</b>	<b>orientação (%)</b>	<b>indução (%)</b>	<b>London (%)</b>
<b>HI</b>	0.38	0,1	0,4	99,5
<b>HBr</b>	0.78	3,3	2,2	94,5
<b>HCl</b>	1.03	14,4	4,2	81,4
<b>NH3</b>	1.5	44,9	5,3	49,7
<b>CO</b>	0.12	0,0	0,1	99,9

Na apostila, estes valores são energias totais: prefiro comparar porcentagens



# Pontes de hidrogênio





gelo (mostrando-se apenas os oxigênios)

apostila: pg. 83

# Energia das pontes de H

N—H ---- N      6 – 17 kJ/mol

O—H ---- N      6 – 21 kJ/mol

C—H ---- N      6 – 17 kJ/mol

F—H ---- F      29 kJ/mol

O—H ---- S      17 – 21 kJ/mol

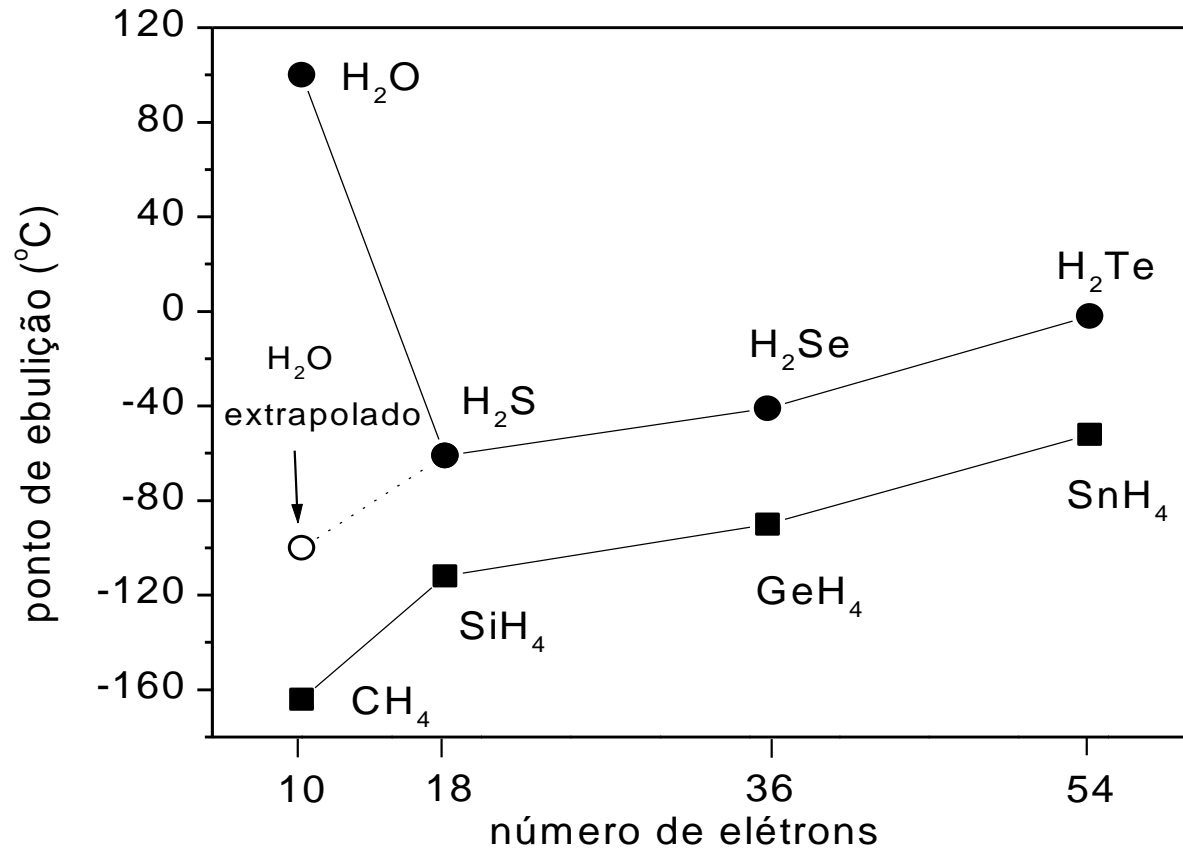
F—H ---- O      46 kJ/mol

HOH ---- F<sup>-</sup>      98 kJ/mol

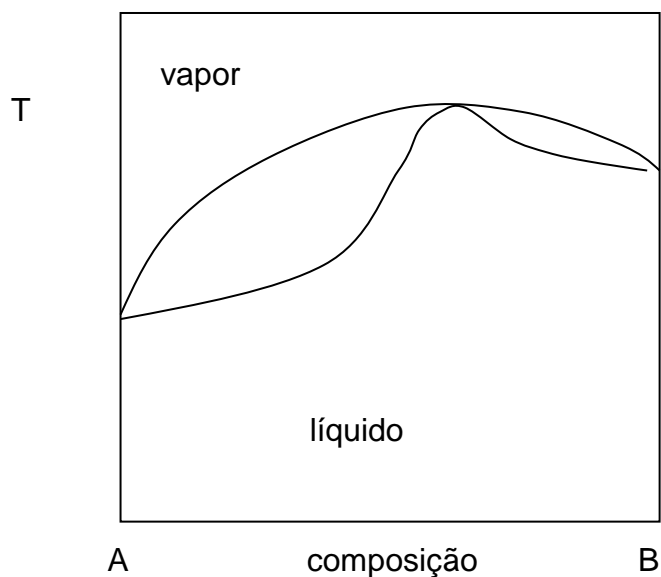
[H<sub>3</sub>O]<sup>+</sup> ---- OH<sub>2</sub>      151 kJ/mol

[FHF]<sup>-</sup>      220 kJ/mol

# A água é líquida...

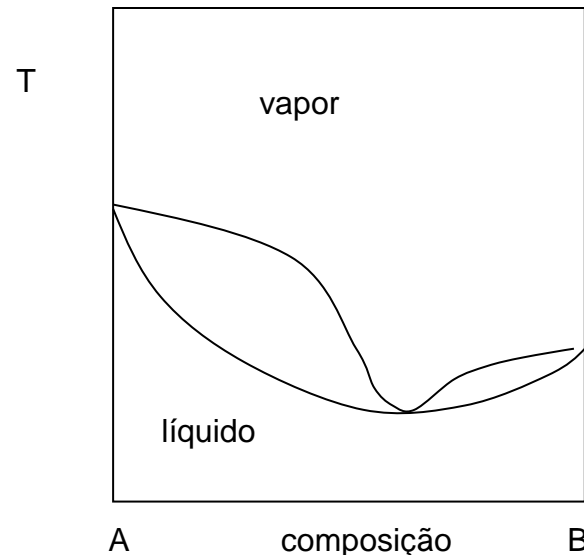
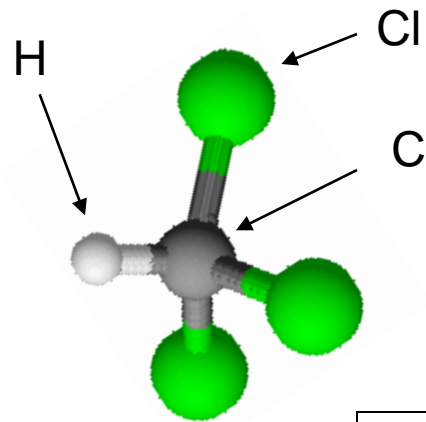
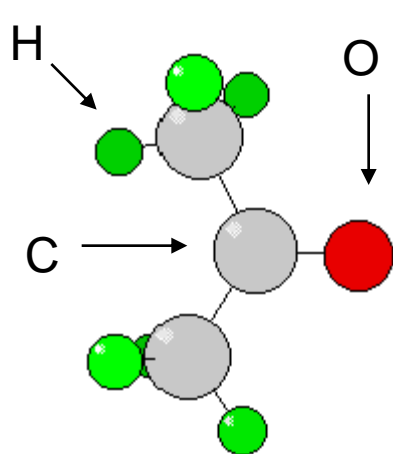


# efeito sobre ponto de ebulição



A – acetona

B - clorofórmio



A – acetona

B – sulfato de amônio

A acetona também faz pontes de H consigo mesma. Com a presença do sulfato de amônio, estas pontes são prejudicadas.

# comparando energias...

Ligação	Energia (eV)	Ligação	Energia (eV)	Ligação	Energia (eV)	Ligação	Energia (eV)
<b>N ≡ N</b>	<b>9,8</b>	<b>H – F</b>	<b>5,4</b>	<b>Si – O</b>	<b>3,8</b>	<b>C – N</b>	<b>3,0</b>
<b>C ≡ N</b>	<b>9,4</b>	<b>O – H</b>	<b>4,8</b>	<b>C – O</b>	<b>3,7</b>	<b>Si – Si</b>	<b>1,8</b>
<b>C ≡ C</b>	<b>8,4</b>	<b>N = N</b>	<b>4,4</b>	<b>C – C</b>	<b>3,6</b>	<b>N – N</b>	<b>1,7</b>
<b>C – O</b>	<b>7,4</b>	<b>C – H</b>	<b>4,3</b>	<b>S – H</b>	<b>3,5</b>	<b>Bi – Bi</b>	<b>1,1</b>
<b>C = C</b>	<b>6,4</b>	<b>N – H</b>	<b>4,1</b>	<b>Si – H</b>	<b>3,1</b>		
<b>O<sub>2</sub>N – O<sub>2</sub>N</b>	<b>0,57</b>	<b>Van der Waals</b>	<b>0,04</b>	<b>Pontes de H</b>	<b>0,08 a 0,45</b>		