

Forma e Estrutura das Moléculas

CAPÍTULO

3

Quais são as ideias importantes? As ideias centrais deste capítulo são, em primeiro lugar, que as repulsões entre pares de elétrons determinam a forma das moléculas e, depois, que as ligações químicas podem ser discutidas em termos de duas teorias da mecânica quântica que descrevem a distribuição dos elétrons nas moléculas.

Por que precisamos estudar este assunto? As formas das moléculas determinam seus odores, seus sabores e sua ação como fármacos. As formas das moléculas governam as reações que ocorrem em nosso organismo e contribuem para nos manter vivos. Elas também afetam as propriedades dos materiais que nos rodeiam, incluindo seus estados físicos e suas solubilidades. Percepção, pensamento e aprendizado dependem das formas das moléculas e como elas se alteram. As teorias modernas da estrutura eletrônica das moléculas podem ser extrapoladas e utilizadas para descrever metais e semicondutores, o que coloca as informações mencionadas neste capítulo na raiz do desenvolvimento de novas tecnologias.

O que devemos saber para entender o capítulo? Este capítulo utiliza orbitais atômicos e configurações eletrônicas (Capítulo 1). Ele também amplia o conceito das estruturas de Lewis, introduzido no Capítulo 2. A discussão sobre moléculas polares desenvolve os conceitos de ligações polares, descritos na Seção 2.12.

As cores brilhantes das flores e a variedade de tonalidades das folhas no outono sempre foram uma fonte de prazer, mas somente no século XX os químicos entenderam como as cores dependem da presença de compostos orgânicos cujas características estruturais são comuns. Eles descobriram que pequenas diferenças na estrutura das moléculas desses compostos podem aumentar a fotossíntese, produzir uma vitamina importante e atrair as abelhas, que polinizam as flores. Agora eles sabem que as formas dessas moléculas e os orbitais ocupados por seus elétrons permitem entender as propriedades dos compostos e até mesmo os processos que ocorrem em nossos olhos e que nos permitem ver as cores.

O impacto das teorias modernas das ligações químicas, no entanto, vai muito além do entendimento das cores que estão em nosso redor. O melhor conhecimento das estruturas eletrônicas dos átomos e moléculas de polímeros e semicondutores levou ao desenvolvimento de novas tecnologias. A indústria farmacêutica cada vez mais utiliza o desenho de fármacos com técnicas computacionais – no qual as formas dos compostos e a distribuição dos elétrons exercem um papel crucial – para descobrir novos fármacos mais potentes (Quadro 3.1).

Estudaremos neste capítulo três modelos da forma molecular de complexidade crescente. O primeiro considera a forma das moléculas uma consequência da interação eletrostática (de Coulomb) entre pares de elétrons. Os outros dois modelos descrevem a distribuição dos elétrons e sua participação na determinação da forma da molécula em termos da ocupação dos orbitais. Testaremos esses modelos de duas maneiras: com dados experimentais e com os resultados de cálculos baseados em modelos computadorizados (veja a Técnica Principal 5, que segue o Capítulo 14). Os modelos de computador levam em conta todas as energias de interação entre cada par de átomos de uma molécula.

MODELO VSEPR

As estruturas de Lewis mostram apenas as ligações entre os átomos e a presença de pares isolados. Elas não mostram, *de per se*, o arranjo tridimensional dos átomos no espaço. Nesta seção, desenvolveremos as ideias de Lewis de modo a poder prever as formas de moléculas simples. Trabalharemos em três etapas. Primeiramente, estabeleceremos o modelo básico para moléculas simples, sem pares isolados no átomo central. Depois, incluiremos os efeitos dos pares isolados. Por fim, exploraremos algumas das consequências da forma das moléculas em suas propriedades.



MODELO VSEPR

- 3.1 Modelo VSEPR básico
- 3.2 Moléculas com pares de elétrons isolados no átomo central
- 3.3 Moléculas polares

TEORIA DA LIGAÇÃO DE VALÊNCIA

- 3.4 Ligações sigma e pi
- 3.5 Promoção de elétrons e hibridação dos orbitais
- 3.6 Outros tipos comuns de hibridação
- 3.7 Características das ligações múltiplas

TEORIA DOS ORBITAIS MOLECULARES

- 3.8 Limitações da teoria de Lewis
- 3.9 Orbitais moleculares
- 3.10 Configurações eletrônicas das moléculas diatômicas
- 3.11 Ligações em moléculas diatômicas heteronucleares
- 3.12 Orbitais em moléculas poliatômicas



QUADRO 3.1 Fronteiras da química: Fármacos obtidos por projeto e descoberta

A procura por novos fármacos depende não somente da capacidade dos químicos orgânicos de sínteses, mas também de biólogos, etnobotânicos e pesquisadores médicos. Como existem muitos milhões de compostos, tomariam um tempo muito longo começar com os elementos e combiná-los de diferentes maneiras para, então, testá-los. Em vez disso, os químicos normalmente começam pela *descoberta de um novo fármaco*, isto é, pela identificação e modificação de fármacos promissores que já existem, ou pelo *planejamento racional de fármacos*, isto é, a identificação das características de uma enzima, vírus, bactéria ou parasita, e o projeto de novos compostos que interajam com eles.

No descobrimento de um novo fármaco, o químico normalmente começa pela investigação de compostos que já mostraram ter algum valor medicinal. Um bom caminho é a identificação de um *produto natural*, um composto orgânico encontrado na natureza, do qual se conhecem as características curativas. A Natureza é o melhor de todos os químicos de sínteses, com bilhões de compostos que se adequam a diferentes necessidades. O desafio é encontrar compostos que têm propriedades curativas. Essas substâncias podem ser encontradas de diferentes maneiras: aleatoriamente, a partir de uma coleção “cega” de amostras que serão testadas, ou a partir de coleções de amostras específicas, identificadas por curandeiros locais como tendo efeitos medicinais.

A observação das propriedades das plantas e dos animais pode guiar a procura aleatória. Como exemplo, se certas frutas permanecem frescas enquanto outras estragam ou secam, podemos esperar que as primeiras contenham agentes fungicidas. Um exemplo é a coleta de tunicados e esponjas no Caribe. Os químicos colhem as amostras mergulhando de barcos utilizados para a pesquisa (veja a Fig. F.1). As amostras são testadas para atividades antivirais e antitumorais em laboratórios químicos instalados nesses barcos. O medicamento antiviral didemnina-C



Uma bióloga de campo examina uma planta em uma floresta tropical da América do Sul. A planta sintetiza produtos químicos que serão investigados por seu valor medicinal.

e o anticancerígeno briostatina 1 foram descobertos em organismos marinhos.

A rota guiada normalmente envolve o teste de um número menor de amostras porque o químico trabalha com um curandeiro local – antigos conhecimentos guiando a química moderna. Frequentemente um etnobotânico, especialista nas plantas utilizadas pelos curandeiros, junta-se ao grupo de pesquisa. Esse processo economiza tempo para os cientistas e pode beneficiar os curandeiros e suas tribos. Medicamentos que foram descobertos dessa maneira incluem muitos fármacos contra o câncer e a malária, assim como agentes anticoagulantes, antibióticos e medicamentos para o coração e o sistema digestivo.

Uma vez determinadas as fórmulas empírica e molecular do composto ativo, é necessário definir suas fórmulas estruturais. Nesse ponto, inicia-se o trabalho de síntese. O químico pode identificar compostos de valor medicinal no material e encontrar uma maneira de *sintetizá-los*, ou seja, prepará-los no laboratório, para que estejam disponíveis em grandes quantidades.

No planejamento racional de um novo medicamento, os químicos começam com o tumor ou o organismo que se intenciona erradicar com o fármaco. Virtualmente, todo o procedimento em células vivas depende de *enzimas* específicas, proteínas muito grandes com formas específicas. Normalmente existe um *sítio ativo* na enzima, ao qual somente certas moléculas podem ter acesso e reagir. Se a enzima que controla o crescimento do parasita ou bactéria puder ser identificada e sua estrutura for conhecida, é possível projetar compostos que tenham acesso a seu sítio ativo e bloqueiem as reações. Os químicos que seguem essa rota começam pela identificação de enzimas-chave da bactéria ou parasita. Depois, eles determinam sua estrutura molecular. Programas de computador são utilizados para desenhar e planejar moléculas com estruturas que se ajustem ao sítio ativo. Os novos compostos são sintetizados e seus efeitos benéficos e colaterais são testados.

? COMO VOCÊ PODE CONTRIBUIR?

Apesar de todos os medicamentos já existentes, é sempre muito grande a necessidade de agentes quimioterápicos específicos, com poucos efeitos colaterais. Está, correntemente, em desenvolvimento a investigação de um grande número de produtos naturais e o desenho racional de novos agentes terapêuticos. A seleção de boas moléculas para o desenvolvimento de fármacos dentre o enorme número de compostos disponíveis precisa ser otimizada.

Exercícios relacionados: 3.75 e 3.94

Leitura complementar: D. Hart, “Designer drugs,” *Science Spectra*, no. 8, 1997, p. 52. J. Staunton and K. Weissman, “Medicines from nature,” *The New Chemistry*, edited by N. Hall (Cambridge: Cambridge University Press, 2000), pp. 199-213. R. P. Szuromi, V. Vinson, and E. Marshall, “Rethinking drug discovery,” *Science*, vol. 303, p. 1795 (March 19, 2004). I. Paterson and E. A. Anderson, “The renaissance of natural products as drug candidates,” *Science*, vol. 310, p. 451 (October 21, 2005).

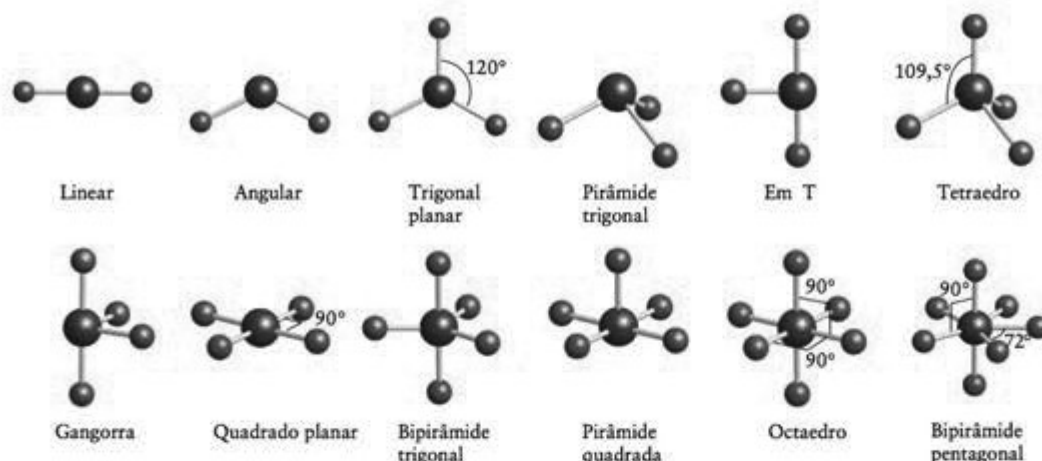


FIGURA 3.1 Nomes das formas de moléculas simples e seus ângulos de ligação. Os pares isolados não foram incluídos porque não são levados em consideração na identificação das formas das moléculas.

3.1 Modelo VSEPR básico

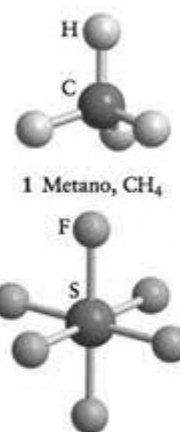
Começaremos por moléculas simples formadas por um átomo central ao qual se unem os demais átomos. Muitas dessas moléculas têm a forma das figuras geométricas apresentadas na Figura 3.1. Assim, CH_4 (1) é um tetraedro, SF_6 (2) é um octaedro e PCl_5 (3) é uma bipirâmide trigonal. Em muitos casos, os ângulos de ligação, isto é, os ângulos entre as linhas retas que unem os núcleos ao átomo central, são fixados pela simetria da molécula. Esses ângulos de ligação estão mostrados na Fig. 3.1. Assim, o ângulo HCH de CH_4 é $109,5^\circ$ (o “ângulo do tetraedro”), os ângulos FSF de SF_6 são 90° e 180° , e os ângulos ClPCl do PCl_5 são 90° , 120° e 180° . Os ângulos de ligação de moléculas que não são determinados pela simetria têm de ser determinados experimentalmente. O ângulo de ligação HOH da molécula angular H_2O , por exemplo, é, experimentalmente, igual a $104,5^\circ$, e o ângulo HNH da molécula NH_3 , uma pirâmide trigonal, é 107° . A principal técnica experimental para determinar os ângulos de ligação de moléculas pequenas é a espectroscopia, especialmente as espectroscopias rotacional e vibracional. A difração de raios X é usada para moléculas maiores.

As estruturas de Lewis que encontramos no Capítulo 2 são representações em duas dimensões das ligações entre os átomos – sua conectividade – e, exceto nos casos mais simples, não traduzem o arranjo dos átomos no espaço. O modelo da repulsão dos pares de elétrons da camada de valência (modelo VSEPR) amplia a teoria da ligação química de Lewis para explicar as formas das moléculas, adicionando regras que explicam os ângulos de ligação. O modelo baseia-se na ideia de que, como os elétrons se repelem, os pares de elétrons de ligação tendem a se afastar o máximo possível. Especificamente:

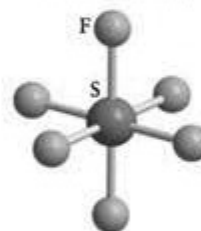
Regra 1 As regiões de altas concentrações de elétrons (ligações e pares isolados do átomo central) se repelem e, para reduzir essa repulsão, elas tendem a se afastar o máximo possível, mantendo a mesma distância do átomo central (Fig. 3.2).

Tendo identificado o arranjo que localiza os pares de elétrons na posição “mais distante” (ligações e pares isolados do átomo central), que é chamado de arranjo dos elétrons na molécula, determinamos a posição dos átomos e identificamos a forma da molécula, dando-lhe um nome de acordo com as formas da Fig. 3.1. Note que para nomear a forma da molécula consideramos apenas a posição dos átomos, ignorando os pares isolados que possam estar presentes no átomo central, mesmo que eles afetem a forma.

BeCl_2 é uma molécula com apenas dois átomos ligados ao átomo central. A estrutura de Lewis é $\text{Cl}-\text{Be}-\text{Cl}$: e não existem pares isolados de elétrons no átomo central. A posição na qual os pares ligantes estão o mais afastados possível é quando eles se encontram em lados opostos do átomo de Be e o arranjo dos elétrons é linear. Os átomos de Cl estão, portanto, em lados opostos do átomo de Be e o modelo VSEPR prediz a forma linear para a molécula de BeCl_2 , com um ângulo de ligação igual a 180° (4). Essa forma é confirmada experimentalmente.

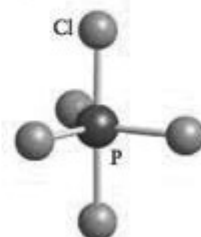


1 Metano, CH_4

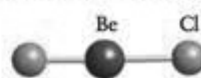


2 Hexafluoreto de enxofre, SF_6

A ideia do modelo VSEPR foi primeiro explorada pelos químicos ingleses Nevil Sidgwick e Herbert Powell e desenvolvida pelo químico canadense Ronald Gillespie.

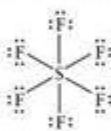
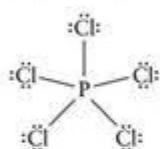
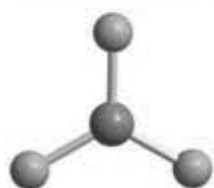
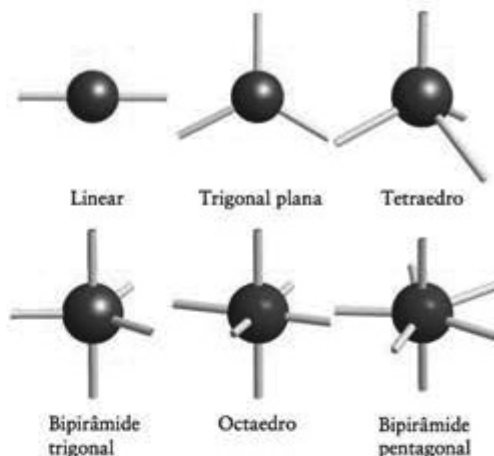


3 Pentacloreto de fósforo, PCl_5

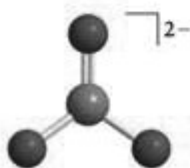
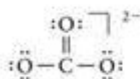


4 Cloreto de berílio, BeCl_2

FIGURA 3.2 Posições, de duas a sete, das regiões de alta concentração de elétrons (átomos e pares isolados) ao redor de um átomo central. Essas regiões são representadas por linhas retas que partem do átomo central. Use este diagrama para identificar o arranjo dos elétrons de uma molécula e depois use a Fig. 3.1 para identificar sua forma a partir da localização dos átomos. O arranjo de bipirâmide pentagonal, com sete regiões, não é único: vários arranjos têm mais ou menos a mesma energia.



Todos os seis átomos terminais são equivalentes em uma molécula octaédrica regular.



A molécula do trifluoreto de boro, BF_3 , tem a estrutura de Lewis mostrada em (5). Existem três pares ligantes no átomo central e nenhum par isolado. De acordo com o modelo VSEPR, para ficarem o máximo possível afastados, os três pares ligantes têm de estar nos vértices de um triângulo equilátero. O arranjo de elétrons é trigonal planar. Como um átomo de flúor liga-se a um dos pares de elétrons, a molécula BF_3 é trigonal planar (6) e os três ângulos FBF são iguais a 120° , um arranjo também confirmado experimentalmente.

O metano, CH_4 , tem quatro pares ligantes no átomo central. Para ficarem o mais afastados possível, os quatro pares devem estar em um arranjo tetraédrico em torno do átomo C. Como o arranjo de elétrons é tetraédrico e um átomo de H liga-se a cada um dos pares de elétrons, espera-se que a molécula seja tetraédrica (veja 1), com ângulos de ligação $109,5^\circ$. A experiência confirma essa forma.

Na molécula de pentacloreto de fósforo, PCl_5 (7), existem cinco pares ligantes e nenhum par isolado no átomo central. De acordo com o modelo VSEPR, os cinco pares e os átomos a que eles se ligam devem estar afastados o máximo possível, em um arranjo de bipirâmide trigonal (veja a Fig. 3.2). Nesse arranjo, três átomos estão nos cantos de um triângulo equilátero e os outros dois, acima e abaixo do plano formado pelo triângulo (veja 3). Essa estrutura tem três ângulos de ligação diferentes. Os ângulos de ligação do plano equatorial são iguais a 120° , o ângulo entre os átomos axiais e equatoriais é 90° e o ângulo axial CIPCl é 180° . Esta estrutura também é confirmada experimentalmente.

A molécula de hexafluoreto de enxofre, SF_6 , tem seis átomos ligados ao átomo central S, que não tem pares isolados (8). De acordo com o modelo VSEPR, o arranjo de elétrons é octaédrico, com quatro pares nos vértices de um quadrado planar e os dois outros pares acima e abaixo do plano do quadrado (veja a Fig. 3.2). Um átomo de F está ligado a cada par de elétrons e prediz-se uma molécula octaédrica. Os ângulos de ligação são iguais a 90° ou 180° e todos os átomos de F são equivalentes.

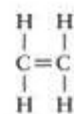
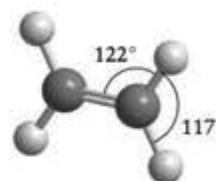
A segunda regra do modelo VSEPR diz respeito ao tratamento de ligações múltiplas:

Regra 2 Não existe distinção entre ligações simples ou múltiplas: uma ligação múltipla é tratada como uma só região de alta concentração de elétrons.

Em outras palavras, os dois pares de elétrons de uma ligação dupla permanecem juntos e repelem outras ligações ou pares isolados como se fossem uma unidade. Os três pares de elétrons de uma ligação tripla também ficam juntos e agem como uma única região de alta concentração de elétrons. Assim, a molécula de dióxido de carbono, $\text{O}=\text{C}=\text{O}$, tem estrutura semelhante à da molécula de BeCl_2 , mesmo com as ligações duplas (9). Uma das estruturas de Lewis do íon carbonato, CO_3^{2-} , é mostrada em (10). Os dois pares de elétrons da ligação dupla são tratados como uma unidade e a forma resultante, (11), é trigonal planar. Como cada ligação, simples ou múltipla, age como uma unidade, para contar o número de regiões de alta concentração de elétrons, basta contar o número de átomos ligados ao átomo central e adicionar o número de pares isolados.

Quando existe mais de um átomo central, as ligações de cada átomo são tratadas independentemente. Como exemplo, para prever a forma de uma molécula de eteno (etileno),

$\text{CH}_2=\text{CH}_2$, consideramos cada átomo de carbono separadamente. Da estrutura de Lewis (12), notamos que cada átomo de carbono tem três átomos ligados e nenhum par isolado. O arranjo ao redor de cada átomo de carbono é, então, trigonal planar. Assim, podemos prever que os ângulos HCH e HCC estarão próximos de 120° (13). Essa previsão é confirmada pela experiência (os valores medidos são 117° e 122° , respectivamente).


 12 Eteno, C_2H_4

 13 Eteno, C_2H_4

EXEMPLO 3.1

Predição da forma de uma molécula que não tem pares isolados no átomo central

Prediga a forma de uma molécula de etino (acetileno), $\text{HC}\equiv\text{CH}$.

PLANEJE Escreva a estrutura de Lewis e identifique o arranjo dos pares de elétrons ao redor de cada átomo “central” (neste caso, os dois átomos C). Trate cada ligação múltipla como uma única unidade. Identifique a forma da molécula (se necessário, consulte a Figura 3.2).

RESOLVA

Escreva a estrutura de Lewis da molécula.

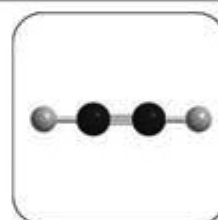


Identifique o arranjo de elétrons em volta de cada átomo “central”.

Linear: Cada átomo de C liga-se a dois outros átomos (um átomo de H e um de C) e não existem pares isolados.

Identifique o arranjo dos átomos ao redor de cada átomo de C.

Linear. A molécula também é linear.



Teste 3.1A Prediga a forma da molécula do pentafluoreto de arsênio, AsF_5 .

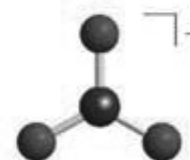
[Resposta: Bipirâmide trigonal]

Teste 3.1B Prediga a forma da molécula do formaldeído, CH_2O .

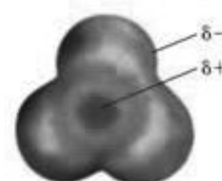
Como, no modelo VSEPR, tratamos ligações simples e múltiplas como equivalentes, não importa que estruturas de Lewis contribuem para a estrutura de ressonância que estamos considerando. Embora possamos, por exemplo, escrever várias estruturas de Lewis diferentes para o íon nitrato, todas elas terão três regiões de concentração de elétrons ao redor do átomo central, N, e espera-se, para qualquer uma delas, uma estrutura trigonal planar (14). Este resultado, isto é, que as três ligações N—O são equivalentes, é confirmado experimentalmente porque as três têm o mesmo comprimento e os três ângulos de ligação são idênticos. Ele é também confirmado pelo cálculo: um diagrama elpot (um mapa de potencial eletrostático, Seção C) mostra a simetria da distribuição eletrônica calculada (15). A equivalência das três ligações é o que se esperaria de um híbrido de ressonância.

Ponto para pensar: Será que você poderia apresentar a teoria VSEPR sem ter de recorrer às estruturas de Lewis?

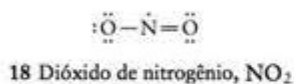
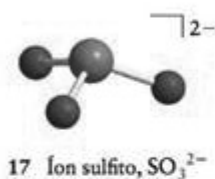
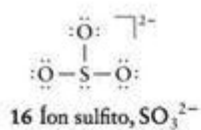
De acordo com o modelo VSEPR, as regiões de alta concentração de elétrons se posicionam de forma a ficar o mais afastadas possível. Os pares de elétrons de uma ligação múltipla são tratados como uma única unidade. A forma da molécula é identificada pela posição relativa de seus átomos.


 14 Íon nitrato, NO_3^-

Lembre-se de que as regiões em vermelho indicam um potencial elétrico negativo (acúmulo de elétrons) e as regiões azuis indicam um potencial positivo (deficiência de elétrons).



15 Íon nitrato



3.2 Moléculas com pares de elétrons isolados no átomo central

Para ajudar a predição da forma das moléculas, usaremos a “fórmula VSEPR” geral, AX_nE_m , para identificar as diferentes combinações de átomos e pares isolados ligados ao átomo central. Fazemos A representar um átomo central; X, um átomo ligado; e E, um par isolado. A molécula BF_3 , que contém três átomos de flúor ligados e nenhum par isolado em B, é um exemplo de uma espécie AX_3 . O íon sulfito, SO_3^{2-} (16), que tem um par de elétrons isolados, é um exemplo de espécie AX_3E . As moléculas que têm a mesma fórmula VSEPR têm essencialmente o mesmo arranjo de elétrons e a mesma forma. Assim, ao reconhecer a fórmula, podemos prever imediatamente a forma (mas não necessariamente o valor numérico preciso dos ângulos de ligação que não são governados pela simetria).

Se não existirem pares isolados no átomo central (uma molécula AX_n), cada região de alta concentração de elétrons tem um átomo ligado e a forma é a mesma do arranjo de elétrons. Se pares isolados de elétrons estão presentes, a forma da molécula é diferente da do arranjo de elétrons, porque somente as posições dos átomos ligados são levadas em consideração na determinação da forma. As quatro regiões de alta concentração de elétrons em SO_3^{2-} estarão suficientemente afastadas se adotarem o arranjo tetraédrico (veja a Fig. 3.2). Todavia, a *forma* do íon é determinada somente pela localização dos átomos. Como três dos vértices do tetraedro estão ocupados pelos átomos e um é ocupado pelo par isolado, o íon SO_3^{2-} é uma pirâmide trigonal (17). A regra a lembrar é

Regra 3 Todas as regiões de densidade eletrônica elevada, pares de elétrons isolados e ligantes, são incluídas na descrição do arranjo de elétrons. Todavia, *somente as posições dos átomos são consideradas quando descrevemos a forma de uma molécula.*

Um elétron desemparelhado também é uma região de alta densidade de elétrons e deve ser tratado como um par isolado na determinação da forma da molécula. Assim, radicais como NO_2 têm um elétron não ligante. Logo, NO_2 (18) tem um arranjo trigonal planar de elétrons (incluindo o elétron desemparelhado de N), mas sua forma é angular (19).

EXEMPLO 3.2

Predição da forma de uma molécula com pares isolados no átomo central

Prediga (a) o arranjo dos elétrons e (b) a forma da molécula trifluoreto de nitrogênio, NF_3 .

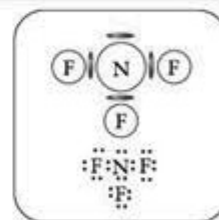
Antecipe A fórmula lembra a da amônia, NH_3 , que é uma pirâmide trigonal; logo, podemos suspeitar que NF_3 também seja uma pirâmide trigonal.

PLANEJE Para o arranjo dos elétrons, desenhe a estrutura de Lewis e use o modelo VSEPR para decidir como os pares ligantes e os pares isolados se arranjam ao redor do átomo central (nitrogênio) (se necessário, consulte a Figura 3.2). (b) Identifique a forma da molécula a partir do arranjo dos átomos, como na Figura 3.1.

RESOLVA

Desenhe a estrutura de Lewis.

Conte as ligações e os pares isolados do átomo central. O átomo central N tem um par de elétrons e três ligações correspondendo a quatro regiões de alta densidade de elétrons.



Determine o arranjo de elétrons.

Tetraédrico



Identifique a forma considerando apenas os átomos.

Os três átomos ligados a N formam uma pirâmide trigonal.



Observe que normalmente o par de elétrons não é mostrado explicitamente quando as estruturas moleculares são desenhadas.

Avalie As medidas espectroscópicas confirmam a predição de que a molécula NF_3 é uma pirâmide trigonal. O valor experimental do ângulo de ligação é 102° .

Teste 3.2A Prediga (a) o arranjo dos elétrons e (b) a forma da molécula IF_3 .

[Resposta: (a) Octaedro; (b) pirâmide quadrada]

Teste 3.2B Prediga (a) o arranjo de elétrons e (b) a forma da molécula SO_2 .

Até agora, tratamos os pares de elétrons como equivalentes a átomos, mas isto é assim mesmo? Previmos, por exemplo, que o arranjo dos elétrons do íon SO_3^{2-} é tetraédrico e, por isso, deveríamos esperar ângulos OSO de $109,5^\circ$. No entanto, sabe-se experimentalmente que, embora o íon sulfito tenha estrutura de pirâmide trigonal, o ângulo de ligação é de apenas 106° (20). Dados experimentais como esses mostram que o modelo VSEPR, como foi descrito, é incompleto e deve ser melhorado.

Para explicar o fato de que os ângulos de ligação em moléculas com pares isolados são geralmente menores do que o esperado, o modelo VSEPR trata os pares isolados como exercendo maior repulsão do que os pares de ligação. Em outras palavras, o par isolado empurra os átomos ligados ao átomo central uns contra os outros. Uma possível explicação desse efeito é que a nuvem eletrônica de um par isolado ocupa um volume maior do que a de um par ligado (ou vários pares ligados, nas ligações múltiplas) que está preso a dois átomos, não a um (Fig. 3.3). Em resumo, o modelo VSEPR oferece predições razoáveis se adotarmos a seguinte regra:

Regra 4 A repulsão é exercida na ordem par isolado-par isolado > par isolado-átomo > átomo-átomo.

Portanto, obtém-se a energia mais baixa quando os pares isolados estão em posições as mais afastadas possível. A energia também é mais baixa se os átomos ligados ao átomo central estiverem afastados dos pares isolados, ainda que isso os aproxime uns dos outros.

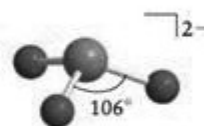
Nosso modelo melhorado ajuda a explicar o ângulo de ligação do íon sulfito, AX_3E . Os pares de elétrons adotam um arranjo tetraédrico ao redor do átomo S. No entanto, o par isolado exerce uma forte repulsão sobre os elétrons ligantes, forçando-os a se aproximarem. Como resultado desse ajuste de posições, o ângulo OSO se reduz do ângulo $109,5^\circ$, do tetraedro regular, para os 106° observados experimentalmente. Note que, embora o modelo VSEPR possa prever a direção da distorção, ele não pode prever sua extensão. Podemos prever que, em qualquer espécie AX_3E , o ângulo XAX será menor do que $109,5^\circ$, mas não podemos prever o valor real, que deve ser medido experimentalmente ou calculado resolvendo-se a equação de Schrödinger numericamente em um computador.

Teste 3.3A (a) Dê a fórmula VSEPR da molécula NH_3 . Prediga (b) o arranjo de elétrons e (c) a forma.

[Resposta: (a) AX_3E ; (b) tetraédrica; (c) pirâmide trigonal (21, L.P. = par isolado), ângulo HNH inferior a $109,5^\circ$]

Teste 3.3B (a) Dê a fórmula VSEPR de um íon ClO_2^- . Prediga (b) o arranjo de elétrons e (c) a forma.

A Regra 4 permite prever a posição que o par isolado ocupa. Assim, o arranjo dos elétrons de uma molécula ou íon AX_3E , como o IF_4^+ , é uma bipirâmide trigonal, mas existem duas posições possíveis para o par isolado. Um par isolado axial encontra-se no eixo da



20 Íon sulfito, SO_3^{2-}

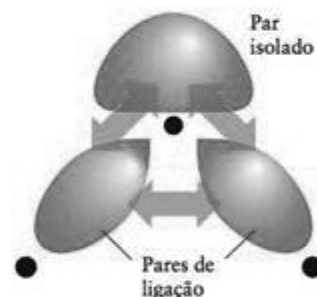
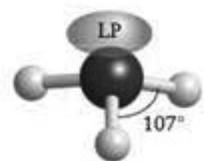


FIGURA 3.3 Uma explicação possível do maior efeito de repulsão dos pares isolados em comparação com os elétrons de ligação. Um par isolado está menos preso do que os pares ligantes e ocupa um volume maior. Os pares ligantes (e seus átomos) se afastam dos pares isolados para reduzir a repulsão.



21 Amônia, NH_3

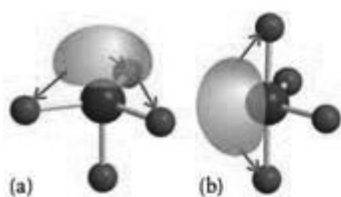


FIGURA 3.4 (a) Um par isolado na posição axial está próximo de três átomos equatoriais, enquanto (b) na posição equatorial, ele está próximo somente de dois átomos. O último arranjo é mais favorável.

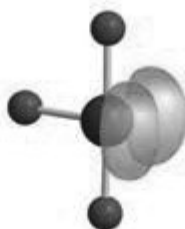


FIGURA 3.5 Dois pares isolados em uma molécula AX_3E_2 adotam posições equatoriais e se afastam ligeiramente um do outro. Como resultado, a molécula tem a forma aproximada de um T.

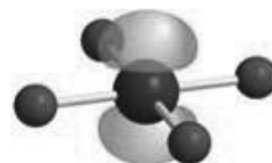
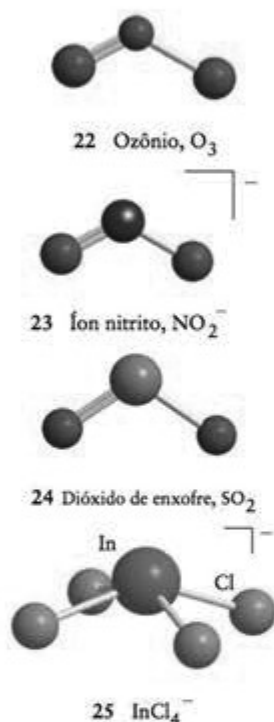


FIGURA 3.6 Arranjo quadrado planar dos átomos em uma molécula AX_4E_2 : os dois pares isolados estão mais distantes quando se encontram em lados opostos do átomo central.



molécula, onde ele repele fortemente três pares de elétrons. Entretanto, um par isolado equatorial encontra-se no equador da molécula, no plano perpendicular ao eixo desta, onde ele repele fortemente dois pares de elétrons (Fig. 3.4). A evidência experimental para essa diferença em repulsão é o fato de que a distância de ligação do P—Cl axial no PCl_5 é 219 pm, mas a distância de ligação do P—Cl equatorial é somente 204 pm. Por isso, obtém-se menor energia quando o par isolado está na posição equatorial, produzindo uma molécula com forma de balanço. Uma molécula AX_3E_2 , como ClF_3 , também tem um arranjo de bipirâmide trigonal de pares de elétrons, mas dois dos pares são pares isolados. Esses dois pares estarão o mais afastados possível se ocuparem duas das três posições equatoriais, porém, um pouco mais afastados um do outro. O resultado é uma molécula em forma de T (Fig. 3.5). Agora, vejamos uma molécula AX_4E_2 , que tem um arranjo octaédrico dos pares de elétrons, dois dos quais são pares isolados. Os dois pares estarão mais distantes se estiverem em posições opostas, levando a uma molécula em um arranjo quadrado planar (Fig. 3.6).

As moléculas que têm a mesma fórmula VSEPR têm sempre a mesma forma, embora os ângulos de ligação possam ser um pouco diferentes. Por exemplo, O_3 é uma espécie AX_2E ($:\ddot{O}-O=\ddot{O}$). Ele tem um arranjo de elétrons trigonal planar e uma forma molecular angular (22). O íon nitrito, NO_2^- , tem a mesma fórmula geral ($:\ddot{O}-\ddot{N}=\ddot{O}^-$) e a mesma forma (23). O mesmo ocorre com o dióxido de enxofre, SO_2 ($:\ddot{O}-\ddot{S}=\ddot{O}$), (24). Ocorrem exceções, às vezes, quando a diferença de energia entre duas estruturas possíveis é pequena. Assim, por exemplo, a energia de uma estrutura AX_4E quadrado-planar é ligeiramente maior do que a de uma estrutura AX_4E em balanço, e algumas espécies AX_4E , como o íon $InCl_4^-$, são uma pirâmide quadrada (25). Exceções das regras VSEPR também são encontradas para átomos tão grandes que os pares de elétrons isolados não afetam a forma da molécula. Por exemplo, o íon $SeCl_6^{2-}$ é octaédrico, mesmo com o átomo de Se contendo um par isolado além de ligações para os seis átomos.

CAIXA DE FERRAMENTAS 3.1

Como usar o modelo VSEPR

BASE CONCEITUAL

Regiões de alta concentração de elétrons – ligações e pares isolados de um átomo central de uma molécula – se rearranjam de modo a reduzir as repulsões mútuas.

PROCEDIMENTO

O procedimento geral para prever a forma de uma molécula é o seguinte:

Etapa 1 Determine quantos átomos e pares de elétrons e pares isolados estão presentes no átomo central escrevendo a estrutura de Lewis da molécula.

Etapa 2 Identifique o arranjo de elétrons, incluindo pares isolados e átomos e tratando uma ligação múltipla como se fosse uma ligação simples (veja a Fig. 3.2).

Etapa 3 Localize os átomos e identifique a forma molecular (de acordo com a Figura 3.1). A forma molecular descreve apenas as posições dos átomos e não os pares isolados.

Etapa 4 Permita que a molécula se distorça até que os pares isolados fiquem o mais distantes possível uns dos outros e dos pares ligantes. A repulsão age na seguinte ordem:

Par isolado-par isolado > par isolado-átomo > átomo-átomo

O Exemplo 3.3 mostra como usar este procedimento.

Predição da forma de uma molécula

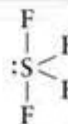
Prediga a forma da molécula de tetrafluoreto de enxofre, SF₄.

PLANEJE Use o procedimento descrito na Caixa de Ferramentas 3.1.

RESOLVA

Etapa 1 Desenhe a estrutura de Lewis.

Como estamos olhando o átomo central, não há necessidade de mostrar os pares de elétrons isolados dos átomos de F.



Etapa 2 Determine o arranjo de elétrons em torno do átomo central.

Cada átomo de F deveria ter três pares de elétrons isolados, deixando 5 regiões de alta densidade de elétrons (4 átomos e 1 par isolado) no átomo de S, logo, bipirâmide trigonal.



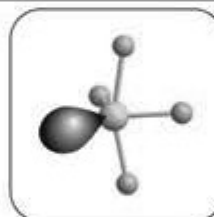
Etapa 3 Identifique a forma molecular, AX₄E.

Para minimizar as repulsões dos pares de elétrons, o par isolado ocupa uma posição equatorial. SF₄ tem a forma de um balanço.



Etapa 4 Permita distorções.

Os átomos se distanciam ligeiramente do par isolado.



Avalie A forma de balanço, ligeiramente torcido, é a encontrada experimentalmente.

Teste 3.4A Prediga a forma do íon I₃⁻.

[Resposta: Linear]

Teste 3.4B Prediga a forma da molécula tetrafluoreto de xenônio, XeF₄.

Nas moléculas que têm pares isolados ou um elétron desemparelhado no átomo central, os elétrons de valência contribuem para o arranjo de elétrons em volta do átomo central, mas só os átomos ligados são considerados na identificação da forma. Os pares isolados distorcem a forma da molécula para reduzir as repulsões entre pares isolados e pares ligantes.

3.3 Moléculas polares

Vimos, na Seção 2.12, que uma *ligação* covalente polar, na qual os elétrons não estão igualmente distribuídos, tem momento de dipolo diferente de zero. Uma **molécula polar** é uma *molécula* com momento de dipolo diferente de zero. Uma molécula *diatômica* é polar se sua ligação for polar. Uma molécula de HCl, com sua ligação covalente polar ($\delta^+ \text{H} - \text{Cl}^{\delta-}$), é uma molécula polar. Seu momento de dipolo, igual a 1,1 D, é típico de moléculas diatômicas polares (Tabela 3.1). Todas as moléculas diatômicas formadas por átomos de elementos diferentes têm alguma polaridade. Uma molécula apolar é uma molécula cujo momento de dipolo elétrico é igual a zero. Todas as moléculas diatômicas homonucleares, formadas por átomos do mesmo elemento, como O₂, N₂ ou Cl₂, são apolares devido a suas ligações apolares.

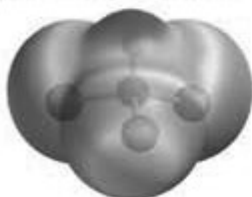
26 Dióxido de carbono, CO₂27 Dióxido de carbono, CO₂28 Água, H₂O29 *cis*-Dicloro-eteno, C₂H₂Cl₂30 *trans*-Dicloro-eteno C₂H₂Cl₂31 Tetracloreto de carbono, CCl₄32 Tricloro-metano, CH₃Cl

TABELA 3.1 Momentos de dipolo de moléculas selecionadas

Molécula	Momento de dipolo (D)	Molécula	Momento de dipolo (D)
HF	1,91	PH ₃	0,58
HCl	1,08	AsH ₃	0,20
HBr	0,80	SbH ₃	0,12
HI	0,42	O ₃	0,53
CO	0,12	CO ₂	0
ClF	0,88	BF ₃	0
NaCl*	9,00	CH ₄	0
CsCl*	10,42	<i>cis</i> -CHCl=CHCl	1,90
H ₂ O	1,85	<i>trans</i> -CHCl=CHCl	0
NH ₃	1,47		

*Para pares de íons na fase gás, não o sólido iônico.

Uma molécula poliatômica pode ser apolar mesmo se suas ligações são polares. Assim, por exemplo, os dois momentos de dipolo $\delta^+C-O\delta^-$ do dióxido de carbono, uma molécula linear, apontam para direções opostas e se cancelam (26). Como resultado, CO₂ é uma molécula apolar. Mesmo havendo regiões de carga positiva ou negativa no interior da molécula, o centro de carga positiva e o centro de carga negativa coincidem e a molécula é apolar. O diagrama de potencial eletrostático (27) ilustra essa conclusão. Como vimos na seção C, as cores mostram como a densidade eletrônica está distribuída na molécula. As regiões parcialmente positivas estão em azul e as regiões parcialmente negativas, em vermelho. No caso da água, ao contrário, os dois dipolos formam um ângulo de 104,5° entre si e não se cancelam. Por isso, H₂O é uma molécula polar (28). A polaridade é uma das razões pelas quais a água é um solvente tão bom para compostos iônicos.

Ponto para pensar: Será que você pode justificar esta última afirmação?

Como vimos ao comparar CO₂ e H₂O, a forma de uma molécula poliatômica define sua polaridade. O mesmo é verdade para moléculas mais complexas. Por exemplo, os átomos e as ligações são os mesmos no *cis*-dicloro-eteno (29) e no *trans*-dicloro-eteno (30); mas, neste último caso, as ligações C—Cl apontam para direções opostas e os dipolos (que estão sobre as ligações C—Cl) se cancelam. Assim, enquanto o *cis*-dicloro-eteno é polar, o *trans*-dicloro-eteno é apolar. Como os momentos de dipolo são direcionados, podemos tratar cada momento de dipolo de ligação como um vetor. A molécula *como um todo* será apolar se a soma vetorial dos momentos de dipolo das ligações for igual a zero.

Se os quatro átomos ligados ao átomo central de uma molécula tetraédrica forem iguais, como no tetracloreto de carbono (tetracloreto de carbono), CCl₄ (31), os momentos de dipolo se cancelam e a molécula é apolar. Entretanto, se um ou mais átomos terminais forem substituídos por átomos diferentes, como no tricloro-metano (clorofórmio), CHCl₃, ou por pares isolados, como no caso do NH₃, então os momentos de dipolo associados às ligações não são todos iguais e não se cancelam. Por isso, a molécula CHCl₃ é polar (32).

A Fig. 3.7 sumaria as formas das moléculas simples que fazem com que elas sejam polares ou apolares.

EXEMPLO 3.4

Predição do caráter polar de uma molécula

Diga se (a) uma molécula de trifluoreto de boro, BF₃, e (b) uma molécula de ozônio, O₃, são polares.

PLANEJE É preciso determinar, em cada caso, a forma da molécula utilizando o modelo VSEPR e, então, verificar se a simetria da molécula provoca o cancelamento dos momentos de dipolo associados às ligações. Se necessário, consulte a Figura 3.7.

Continua →

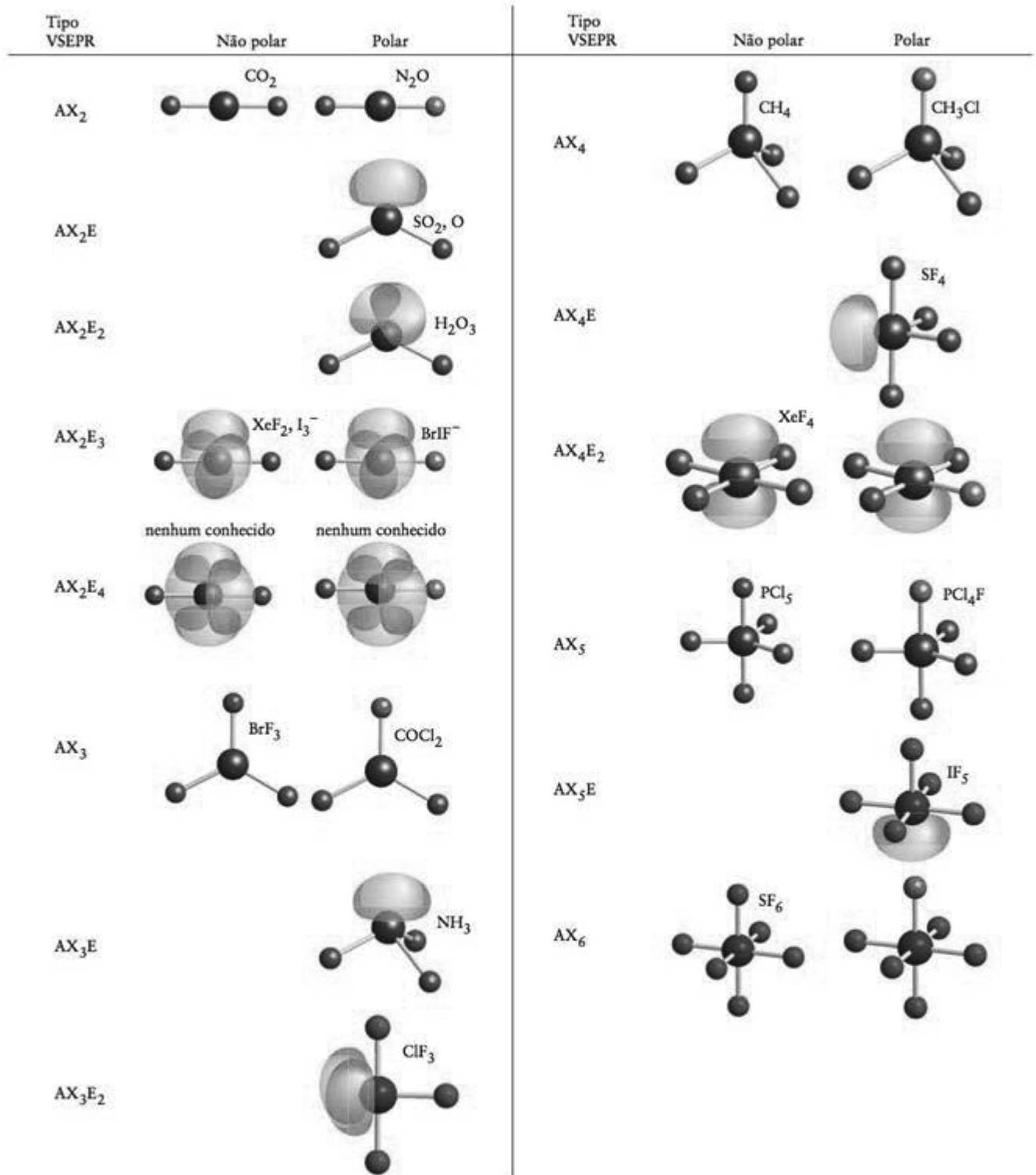


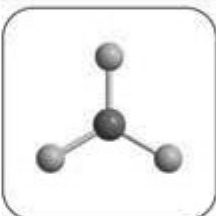
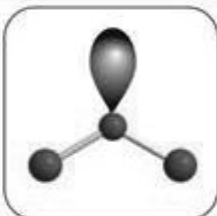
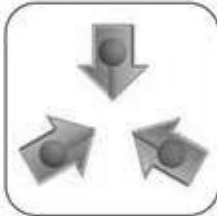
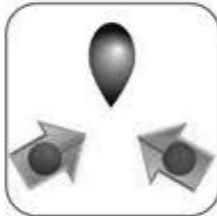


FIGURA 3.7 Arranjos de átomos que levam a moléculas polares e não polares. Na notação, A refere-se ao átomo central, X a um átomo ligado e E a um par isolado. Os átomos idênticos têm a mesma cor, e átomos ligados de cores diferentes são de elementos distintos. Os lobos verdes correspondem aos pares isolados de elétrons.

RESOLVA

	BF_3	O_3
Desenhe a estrutura de Lewis.	$\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{F}}\text{:} \\ \\ \text{:}\ddot{\text{F}}\text{--B--}\ddot{\text{F}}\text{:} \end{array}$	$\text{:}\ddot{\text{O}}\text{--}\ddot{\text{O}}\text{=}\ddot{\text{O}}\text{:}$
Determine o arranjo de elétrons.		
Identifique a fórmula VSEPR.	AX_3	AX_2E
Dê nomes às formas moleculares.	 Trigonal planar	 Angular
Identifique a polaridade.	 Não polar: A simetria faz com que os três dipolos B-F se cancelem.	 Polar: Os dipolos não se cancelam.

Avalie Este exemplo mostra que uma molécula poliatômica homonuclear (O_3) pode ser polar: a forma é mais importante do que a natureza dos átomos e O_3 é polar mesmo que os três átomos sejam de oxigênio. Neste caso, o átomo central de O tem densidade eletrônica diferente associada a ele, em contraste com os outros átomos de O: ele se liga a dois átomos de oxigênio enquanto os outros dois ligam-se a um só.

Teste 3.5A Verifique se estas moléculas são polares ou não polares: (a) SF_4 , (b) SF_6 .

[Resposta: (a) Polar; (b) apolar]

Teste 3.5B Verifique se estas moléculas são polares ou não polares: (a) PCl_5 , (b) IF_5 .

Uma molécula diatômica é polar se a ligação for polar. Uma molécula poliatômica é polar se tiver ligações polares orientadas no espaço, de maneira que os momentos de dipolo associados às ligações não se cancelem.

TEORIA DA LIGAÇÃO DE VALÊNCIA

No modelo de Lewis das ligações químicas, cada par de elétrons ligantes está localizado entre dois átomos ligados, isto é, trata-se de um modelo com os elétrons localizados. Sa-

bemos, no entanto, a partir da dualidade onda-partícula do elétron (Seções 1.5-1.7), que a posição de um elétron em um átomo não pode ser descrita de forma precisa, mas somente em termos da probabilidade de encontrá-lo em algum lugar do espaço definido pelo orbital. O mesmo princípio se aplica aos elétrons nas moléculas, exceto que eles estão distribuídos por mais de um átomo.

A primeira descrição da ligação covalente em termos de orbitais atômicos foi feita por Walter Heitler, Fritz London, John Slater e Linus Pauling, no fim da década de 1920. Ela é chamada de **teoria da ligação de valência** (teoria VB). Essa teoria é um modelo quântico da distribuição dos elétrons pelas ligações que ultrapassa a teoria de Lewis e o modelo VSEPR, e permite o cálculo numérico dos ângulos e dos comprimentos de ligação. Não vamos descrever a metodologia de cálculo, que é muito complicada, porém vamos examinar alguns conceitos qualitativos. Esses conceitos de ligação estão constantemente presentes na linguagem da química, logo é importante saber como aplicá-los.

3.4 Ligações sigma e pi

Comecemos com H_2 , a molécula mais simples de todas. Examinemos os dois átomos de hidrogênio que a formam. Um átomo de hidrogênio no estado fundamental tem um elétron no orbital 1s. Na teoria da ligação de valência supomos que, quando os dois átomos H se aproximam, o par de elétrons 1s (descritos como $\uparrow\downarrow$, como na discussão da estrutura atômica na Seção 1.10) e os orbitais atômicos se fundem (Fig. 3.8). A distribuição de elétrons resultante apresenta a forma de uma salsicha, tem densidade eletrônica acumulada entre os núcleos e é chamada de "ligação σ " (ligação sigma). Formalmente, uma **ligação σ** é simetricamente cilíndrica (é igual em todas as direções ao longo do eixo) e não tem um plano nodal contendo o eixo internuclear. A molécula de hidrogênio é mantida por uma ligação σ . A fusão dos dois orbitais atômicos é chamada de **superposição** de orbitais. Um ponto importante a ter em mente é que quanto maior for a superposição dos orbitais, mais forte é a ligação.

Ligações semelhantes, do tipo σ , ocorrem nos halogenetos de hidrogênio. Assim, antes da combinação dos átomos H e F para formar o fluoreto de hidrogênio, um elétron desemparelhado do átomo de flúor ocupa um orbital $2p_z$ e o elétron desemparelhado do átomo de hidrogênio ocupa um orbital 1s. Esses são os dois elétrons que se emparelham para formar a ligação (33). O emparelhamento ocorre quando os orbitais que eles ocupam se superpõem e se fundem em uma nuvem que se espalha pelos dois átomos (Fig. 3.9). Quando vista de lado, a ligação resultante tem forma mais complicada do que a das ligações σ de H_2 . No entanto, a ligação é muito semelhante – tem simetria cilíndrica e não tem planos nodais contendo o eixo internuclear – quando observada através do eixo internuclear (z). Assim, ela é também uma ligação σ . Todas as ligações covalentes *simples* são ligações σ .

Encontraremos um tipo diferente de ligação na molécula de nitrogênio, N_2 . Existe um elétron desemparelhado em cada um dos três orbitais $2p$ de cada átomo (34). Todavia,

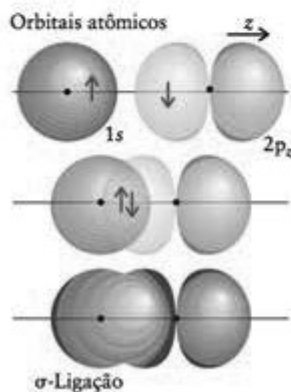
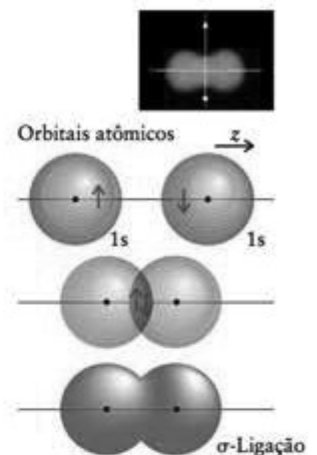


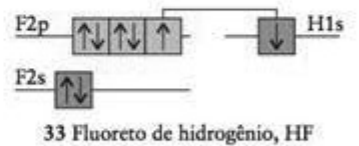
FIGURA 3.9 Uma ligação σ também pode ser formada pelo emparelhamento de elétrons de orbitais 1s e 2p, (em que z é a direção do eixo internuclear). Os dois elétrons da ligação se espalham por toda a região do espaço ao redor da superfície-limite.



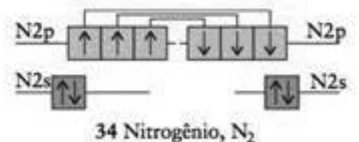
Animação 3.8

FIGURA 3.8 Quando os elétrons de spins opostos (representados como \uparrow e \downarrow) em orbitais 1s de dois hidrogênios se emparelham e os orbitais s se superpõem, eles formam uma ligação σ , aqui representada pela superfície-limite da nuvem eletrônica. A nuvem tem simetria cilíndrica ao redor do eixo internuclear e se espalha sobre os dois núcleos. Nas ilustrações deste texto as ligações σ estão normalmente em azul.

A letra grega sigma, σ , é o equivalente de nossa letra s. Ela nos lembra que, olhando ao longo do eixo internuclear, a distribuição dos elétrons se parece com um orbital s.



Por convenção, a direção da ligação define o eixo z .



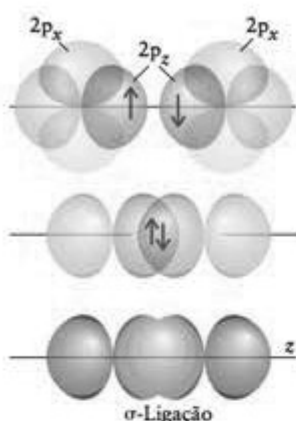


FIGURA 3.10 Uma ligação σ forma-se no emparelhamento de spins de elétrons em dois orbitais $2p$, de átomos vizinhos. Até o momento, estamos ignorando as interações de quaisquer orbitais $2p_x$ (e $2p_y$), que também contêm elétrons desemparelhados mas não podem formar ligações σ . O par de elétrons pode estar em qualquer lugar da superfície mostrada no diagrama da parte inferior da figura. Note que o plano nodal do orbital p_z continua a existir na ligação σ .

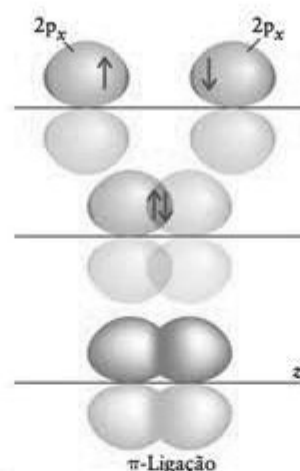


FIGURA 3.11 Uma ligação π forma-se quando elétrons de dois orbitais $2p$ se emparelham e a superposição se dá lateralmente. O diagrama do meio representa a densidade da nuvem de elétrons resultante; o diagrama inferior, a superfície-limite correspondente. Apesar da forma complicada da ligação, com dois lobos, ela é ocupada por um par de elétrons e conta como uma única ligação. Neste texto, as ligações π normalmente estão em amarelo.

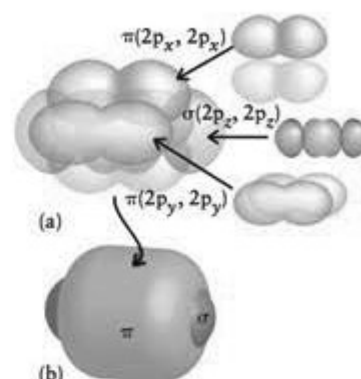


FIGURA 3.12 Padrão de ligação da molécula de nitrogênio, N_2 . (a) Os dois átomos são mantidos juntos por uma ligação σ (em azul) e duas ligações π perpendiculares (em amarelo). (b) Quando as três ligações π se juntam, as duas ligações π se fundem para formar uma longa nuvem em forma de biscoito ao redor da nuvem da ligação σ . A estrutura final cilíndrica lembra um cachorro-quente.

quando tentamos alinhá-los e formar três ligações, somente um dos três orbitais de cada átomo pode se superpor cabeça-cabeça para formar uma ligação σ (Fig. 3.10). Dois dos orbitais $2p$ de cada átomo ($2p_x$ e $2p_y$) são perpendiculares ao eixo internuclear e cada um deles contém um elétron desemparelhado (Fig. 3.11, parte superior). Quando esses elétrons, um de um cada orbital p de um átomo de N, se emparelham, seus orbitais só podem se sobrepor lado a lado. Esse tipo de superposição leva a uma “ligação π ”, uma ligação em que os dois elétrons estão em dois lobos, um de cada lado do eixo internuclear (Fig. 3.11, parte inferior). Mais formalmente, uma ligação π tem um único plano nodal sobre o eixo internuclear. Embora uma ligação π tenha densidade eletrônica nos dois lados do eixo internuclear, existe só *uma* ligação, na qual a nuvem de elétrons tem *dois* lobos, como acontece com o orbital p , que é um orbital com dois lobos. Em uma molécula com duas ligações π , como N_2 , as densidades eletrônicas das duas ligações π se fundem e os dois átomos parecem rodeados por um cilindro de densidade eletrônica (Fig. 3.12).

Ponto para pensar: Como será que se forma uma ligação δ (uma ligação delta)?

Podemos generalizar estes exemplos para a descrição de espécies com ligações múltiplas, de acordo com a teoria da ligação de valência:

Uma ligação simples é uma ligação σ .

Uma ligação dupla é uma ligação σ mais uma ligação π .

Uma ligação tripla é uma ligação σ mais duas ligações π .

Teste 3.6A Quantas ligações σ e quantas ligações π existem em (a) CO_2 e (b) CO ?

[Resposta: (a) Duas σ e duas π ; (b) uma σ e duas π]

Teste 3.6B Quantas ligações σ e quantas ligações π existem em (a) NH_3 e (b) HCN ?

Na teoria da ligação de valência, supomos que as ligações se formam quando elétrons desemparelhados de orbitais atômicos da camada de valência formam pares. Os orbitais atômicos que eles ocupam se superpõem cabeça-cabeça para formar ligações σ ou lateralmente para formar ligações π .

A letra grega pi, π , é equivalente a nossa letra p. Quando olhamos ao longo do eixo internuclear, uma ligação π parece um par de elétrons em um orbital p.

Existem algumas exceções para a regra sobre as ligações duplas: em alguns poucos casos, ambas as ligações de uma ligação dupla são do tipo π .

3.5 Promoção de elétrons e hibridação dos orbitais

Quando tentamos aplicar a teoria VB ao metano, CH_4 , encontramos dificuldades. O átomo de carbono tem a configuração $[\text{He}]2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ com quatro elétrons de valência (35). No entanto, dois elétrons deles já estão emparelhados e somente os dois orbitais 2p incompletos do átomo de carbono estão disponíveis para a ligação. A impressão que se tem é de que o carbono deveria ter valência 2 e formar somente duas ligações perpendiculares. Porém, sabemos que o carbono quase sempre tem valência 4 (é normalmente “tetravalente”) e no CH_4 o arranjo de ligações é tetraédrico.

Para explicar as quatro ligações, notamos que o átomo de carbono teria quatro elétrons desemparelhados disponíveis para a ligação se promovêssemos um elétron 2s para um orbital 2p de energia mais alta. Se colocarmos, então, um elétron 2s no orbital 2p vazio, teremos a configuração $[\text{He}]2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ (36). Sem a alteração, o átomo de carbono pode formar duas ligações, mas, após a mudança, pode formar quatro ligações. Como cada ligação libera energia quando se forma, apesar da energia gasta para promover o elétron, a energia total da molécula CH_4 é menor do que seria se o carbono formasse somente duas ligações C–H.

O caráter tetravalente do carbono deve-se à pequena energia de promoção de um átomo de carbono. Ela é pequena porque um elétron 2s é transferido de um orbital que ele partilha com outro elétron para um orbital 2p vazio. Embora o elétron fique em um orbital de maior energia, ele sofre menos repulsão de outros elétrons do que antes da promoção. Como resultado, somente uma pequena quantidade de energia é necessária para promover o elétron. Essa energia é recuperada com folga pela capacidade do átomo de formar quatro ligações. O nitrogênio, vizinho do carbono, não pode utilizar a promoção para elevar o número de ligações que pode formar, porque a promoção não aumenta o número de elétrons desemparelhados que ele tem (37). O mesmo ocorre com o oxigênio e o flúor. A promoção de um elétron é possível se a carga total, levando em conta todas as contribuições para a energia e, especialmente, o maior número de ligações que podem se formar, está na direção da menor energia. O boro, $[\text{He}]2s^2 2p^1$, como o carbono, é um elemento em que a promoção de um elétron pode levar à formação de mais ligações (três, neste caso), e o boro geralmente forma três ligações.

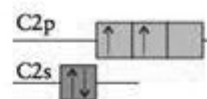
Neste ponto, parece que a promoção de um elétron leva a dois tipos de ligação, uma resultante da superposição de um orbital 1s do hidrogênio com um orbital 2s do carbono e três ligações resultantes da superposição de um orbital 1s de cada hidrogênio com um dos três orbitais 2p do carbono. A superposição com os orbitais 2p deveria levar a três ligações σ a 90° entre si. Este modelo, todavia, não corresponde à estrutura conhecida do metano com quatro ligações equivalentes.

Para melhorar nosso modelo, temos de lembrar que os orbitais s e p são ondas de densidade eletrônica centradas no núcleo do átomo. Podemos imaginar que os quatro orbitais interferem uns nos outros e produzem novos arranjos quando se cruzam, como ondas na água. Onde as funções de onda são todas positivas ou todas negativas, as amplitudes aumentam pela interferência; onde as funções de onda têm sinais opostos, as amplitudes se reduzem e eventualmente se cancelam. O resultado é que a interferência resulta em novos arranjos. Esses novos arranjos são chamados de orbitais híbridos. Cada um dos orbitais híbridos, denominados h_i , forma-se pela combinação linear de quatro orbitais atômicos (note que esses orbitais não estão normalizados: veja os Exercícios 3.47 e 3.48):

$$\begin{aligned} h_1 &= s + p_x + p_y + p_z & h_2 &= s - p_x - p_y + p_z \\ h_3 &= s - p_x + p_y - p_z & h_4 &= s + p_x - p_y - p_z \end{aligned}$$

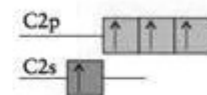
Em h_1 , por exemplo, os orbitais s e p têm os sinais usuais e suas amplitudes se adicionam porque eles são todos positivos. Em h_2 , porém, os sinais de p_x e p_y são invertidos; logo, o padrão de interferência resultante é diferente.

Os quatro orbitais híbridos que construímos só diferem na orientação, cada um apontando para o vértice de um tetraedro (Fig. 3.13). Em todos os outros aspectos eles são idênticos. Esses quatro orbitais híbridos são chamados híbridos sp^3 porque são formados a partir de um orbital s e três orbitais p. Em um diagrama de energia de orbitais, representamos a hibridação como a formação de quatro orbitais de igual energia, intermediária entre as energias dos orbitais s e p pelos quais eles são formados (38). Colorimos os híbridos de verde para lembrar que eles são uma mistura de orbitais s (azuis) e p (amarelos). Os orbi-

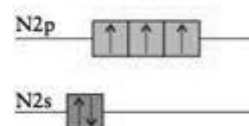


35 Carbono, $[\text{He}]2s^2 2p_x^1 2p_y^1$

O monóxido de carbono, CO , é a única exceção comum à valência do carbono.



36 Carbono, $[\text{He}]2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$



37 Nitrogênio, $[\text{He}]2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$



38 Carbono híbrido sp^3



Animação 3.13

FIGURA 3.13 Estes contornos indicam a amplitude da função de onda do orbital híbrido sp^3 em um plano que o divide em dois e passa pelo núcleo. As cores indicam a variação da densidade eletrônica no orbital: as regiões de alta densidade eletrônica estão em vermelho e as regiões de baixa densidade eletrônica, em azul. Cada orbital híbrido sp^3 aponta para os vértices de um tetraedro.

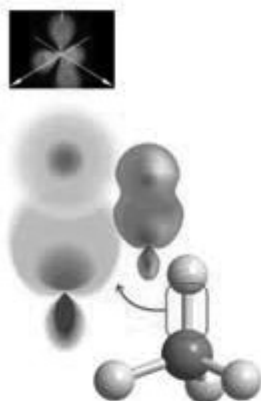
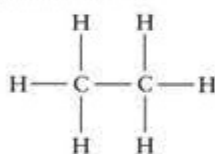


FIGURA 3.14 As ligações C—H do metano são formadas pelo emparelhamento de um elétron 1s do hidrogênio e um elétron de um dos quatro orbitais híbridos sp^3 do carbono. Portanto, a teoria dos orbitais de valência prediz quatro ligações σ equivalentes em um arranjo tetraédrico, o que é coerente com os resultados experimentais. O orbital sp^3 aparece como um contorno (veja a Fig. 3.13) e como uma superfície-limite.

Animação 3.14



39 Etano, CH_3CH_3

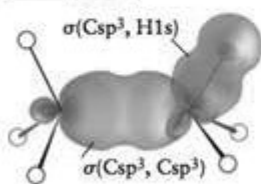
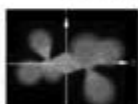


FIGURA 3.15 Descrição da molécula do etano, C_2H_6 , utilizando a teoria da ligação de valência. Só são mostradas as superfícies-limite de duas das ligações. Cada par de átomos vizinhos está ligado por uma ligação σ formada pelo emparelhamento de elétrons dos orbitais $1s$ e dos orbitais híbridos $\text{C}2sp^3$. Todos os ângulos de ligação são $109,5^\circ$, aproximadamente (o ângulo do tetraedro).

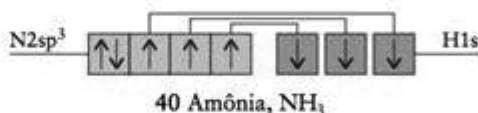
Animação 3.15

tais híbridos sp^3 têm dois lobos, mas um dos lobos se estende além do orbital p original e o outro é mais curto. O fato de que os orbitais híbridos têm suas amplitudes concentradas em um lado do núcleo permite que eles se estendam e se superponham mais efetivamente com outros orbitais e, como resultado, formam ligações mais fortes do que se não ocorresse hibridação.

Agora temos condições de explicar as ligações do metano. No átomo hibridado com um elétron promovido, os quatro orbitais híbridos sp^3 podem formar um par com o elétron do orbital $1s$ de um hidrogênio. As superposições formam quatro ligações σ que apontam para os vértices de um tetraedro regular (Fig. 3.14). A descrição dada pela teoria da ligação de valência é, agora, coerente com o resultado experimental.

Quando existe mais de um átomo central na molécula, examinamos um átomo de cada vez e ajustamos a hibridação de cada átomo à forma predita por VSEPR. Assim, no etano, C_2H_6 (39), por exemplo, os dois átomos de carbono são considerados “centrais”. De acordo com o modelo VSEPR, os quatro pares de elétrons de cada átomo de carbono assumem um arranjo tetraédrico. Esse arranjo sugere a hibridação sp^3 para os átomos de carbono, como no metano (veja a Fig. 3.14). Cada átomo de C tem um elétron desemparelhado em cada um dos quatro orbitais híbridos sp^3 e pode formar quatro ligações σ dirigidas aos vértices de um tetraedro regular. A ligação C—C é formada pelo emparelhamento dos spins de dois elétrons, um em cada orbital híbrido sp^3 de um átomo de C. Chamamos essa ligação de $\sigma(\text{C}2sp^3, \text{C}2sp^3)$ para descrever sua composição: $\text{C}2sp^3$ significa um orbital híbrido composto por orbitais $2s$ e $2p$ de um átomo de carbono, e os parênteses mostram que orbitais de cada átomo estão se superpondo (Fig. 3.15). Cada ligação C—H é formada pelo pareamento do spin dos elétrons dos orbitais sp^3 restantes com um elétron do orbital $1s$ de um átomo de hidrogênio (representado por $\text{H}1s$). Essas ligações são representadas por $\sigma(\text{C}2sp^3, \text{H}1s)$.

Podemos estender essas ideias a moléculas, como a amônia, que têm um par isolado de elétrons no átomo central. De acordo com o modelo VSEPR, os quatro pares de elétrons de NH_3 estão em um arranjo tetraédrico, e podemos descrever o átomo de nitrogênio em termos de quatro orbitais híbridos sp^3 . Como o nitrogênio tem cinco elétrons de valência, um desses orbitais híbridos terá dois elétrons (40). Os elétrons $1s$ dos três átomos de hidrogênio se emparelham com os três elétrons desemparelhados dos orbitais híbridos sp^3 remanescentes para formar três ligações σ N—H. *Sempre que um átomo em uma molécula tiver um arranjo tetraédrico de elétrons, diremos que ele está em hibridação sp^3 .*



40 Amônia, NH_3

A promoção de elétrons só ocorrerá se o resultado for o abaixamento da energia provocado pela formação de novas ligações. Os orbitais híbridos são formados em um átomo para reproduzir o arranjo dos elétrons que é característico da forma experimental determinada para a molécula.

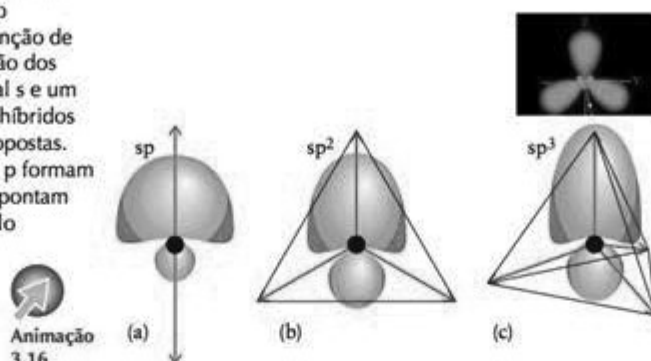
3.6 Outros tipos comuns de hibridação

Podemos utilizar diferentes esquemas de hibridação para descrever outros arranjos de pares de elétrons (Fig. 3.16). Assim, para explicar um arranjo trigonal planar, como o do BF_3 , e de cada átomo de carbono do eteno, misturamos um orbital s e dois orbitais p para produzir três orbitais híbridos sp^2 :

$$\begin{aligned}
 h_1 &= s + 2^{1/2}p_y \\
 h_2 &= s + \left(\frac{3}{2}\right)^{1/2}p_x - \left(\frac{1}{2}\right)^{1/2}p_y \\
 h_3 &= s - \left(\frac{3}{2}\right)^{1/2}p_x - \left(\frac{1}{2}\right)^{1/2}p_y
 \end{aligned}$$

Esses orbitais idênticos (que não estão normalizados nas expressões) estão em um plano e apontam para os vértices de um triângulo equilátero.

FIGURA 3.16 Três esquemas comuns de hibridação mostrados como superfícies de amplitude da função de onda e em termos da orientação dos orbitais híbridos. (a) Um orbital s e um orbital p formam dois orbitais híbridos sp que apontam em direções opostas. (b) Um orbital s e dois orbitais p formam três orbitais híbridos sp^2 que apontam para os vértices de um triângulo equilátero. (c) Um orbital s e três orbitais p formam três orbitais híbridos sp^3 que apontam para os vértices de um tetraedro.



Um arranjo linear de pares de elétrons requer dois orbitais híbridos, então misturamos um orbital s com um orbital p para produzir dois orbitais híbridos sp:

$$h_1 = s + p \quad h_2 = s - p$$

Esses dois (não normalizados) orbitais híbridos sp estão no mesmo eixo afastados por 180° e resultam em uma molécula linear. Este é o arranjo que vemos no CO_2 .

Teste 3.7A Sugira uma estrutura com orbitais híbridos para BF_3 .

[Resposta: Três ligações σ formadas a partir de híbridos $\text{B}2sp^2$ e orbitais $\text{F}2p_z$ em um arranjo trigonal planar]

Teste 3.7B Sugira uma estrutura com orbitais híbridos para cada átomo de carbono de etino, C_2H_2 .

Alguns dos elementos do Período 3 e posteriores podem acomodar cinco pares de elétrons ou mais, como em PCl_5 . Podemos imaginar um esquema de hibridação para descrever esses tipos de ligação usando os orbitais d do átomo central. Para explicar um arranjo de bipirâmide trigonal com cinco pares de elétrons, podemos utilizar um orbital d juntamente com os orbitais s e p do átomo. Os cinco orbitais resultantes são chamados de orbitais híbridos sp^3d (Fig. 3.17).

São necessários seis orbitais para acomodar os seis pares de elétrons ao redor do átomo em um arranjo octaédrico, como em SF_6 e XeF_6 ; assim, é preciso usar dois orbitais d, além dos orbitais s e p, para obter seis orbitais híbridos sp^3d^2 (Fig. 3.18). Esses orbitais idênticos apontam para os seis vértices de um octaedro regular.

A Tabela 3.2 resume as relações entre o arranjo de elétrons e o tipo de hibridação. Não importa quantos orbitais atômicos são misturados, o número de orbitais híbridos é sempre igual ao de orbitais atômicos utilizados.

N orbitais atômicos sempre produzem N orbitais híbridos.

Até agora, não vimos se os átomos terminais, como os átomos de cloro de PCl_5 , são hibridados. Como eles só se ligam a um átomo, não podemos usar os ângulos de ligação para prever esquemas de hibridação. Dados espectroscópicos e cálculos, porém, sugerem que os orbitais s e p dos átomos terminais participam das ligações e é razoável supor que seus

TABELA 3.2 Hibridação e forma molecular*

Arranjo dos elétrons	Número de orbitais atômicos	Hibridação do átomo central	Número de orbitais híbridos
linear	2	sp	2
trigonal planar	3	sp^2	3
tetraédrico	4	sp^3	4
bipirâmide trigonal	5	sp^3d	5
octaédrico	6	sp^3d^2	6

* Outras combinações de orbitais s, p e d podem dar origem às mesmas formas ou a outras, mas as combinações da tabela são as mais comuns.

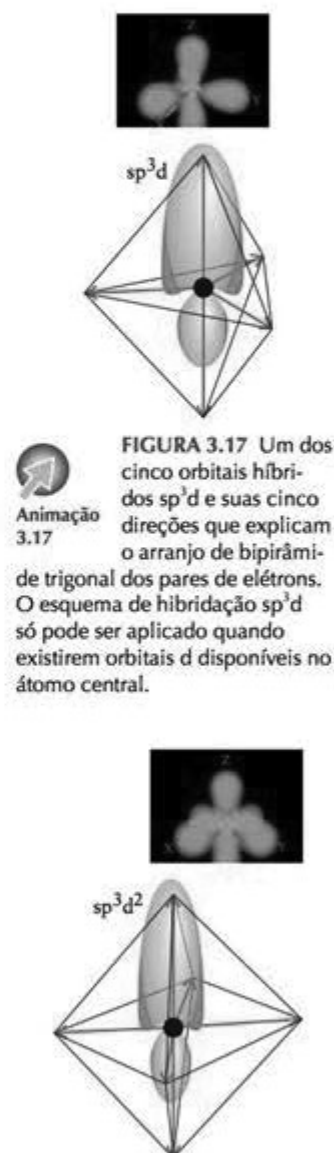


FIGURA 3.17 Um dos cinco orbitais híbridos sp^3d e suas cinco direções que explicam o arranjo de bipirâmide trigonal dos pares de elétrons. O esquema de hibridação sp^3d só pode ser aplicado quando existirem orbitais d disponíveis no átomo central.

FIGURA 3.18 Um dos seis orbitais híbridos sp^3d^2 e as seis direções que podem se formar quando orbitais d estão disponíveis e é preciso reproduzir um arranjo octaédrico de pares de elétrons.

orbitais são hibridados. O modelo mais simples é imaginar que os três pares de elétrons e o par de elétrons da ligação estão em um arranjo tetraédrico e que os átomos de cloro ligam-se ao átomo de fósforo por orbitais híbridos sp^3 .

EXEMPLO 3.5

Identificar esquemas de hibridação

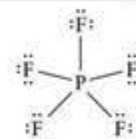
Qual é a hibridação do enxofre no tetrafluoreto de fósforo, PF_5 ?

Antecipe Para formar cinco ligações precisamos de cinco orbitais, o que sugere que um orbital d deve estar envolvido no esquema, além dos quatro orbitais s e p.

PLANEJE Escolha o esquema de hibridação de forma a descrever o arranjo de elétrons predito pelo modelo VSEPR, usando N orbitais atômicos para formar N orbitais híbridos.

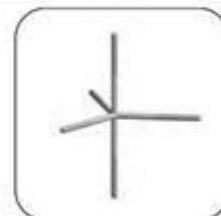
SOLUÇÃO

Desenhe a estrutura de Lewis.



Determine o arranjo de elétrons ao redor do átomo central.

Bipirâmide trigonal



Descreva a forma da molécula.

Bipirâmide trigonal

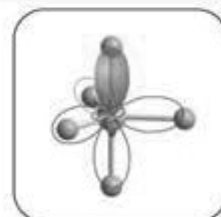


Selecione o número de orbitais atômicos igual ao número de orbitais híbridos.

5

Construa os orbitais híbridos. Comece com o orbital s e, depois, adicione orbitais p e d.

sp^3d



Avalie Como predito, um orbital d é necessário para acomodar todos os elétrons de valência.

Teste 3.8A Descreva (a) o arranjo de elétrons, (b) a forma molecular e (c) a hibridação do cloro, o átomo central do trifluoreto de cloro.

[Resposta: (a) Bipirâmide trigonal; (b) forma de T; (c) sp^3d]

Teste 3.8B Descreva (a) o arranjo de elétrons, (b) a forma molecular e (c) a hibridação do átomo central do BrF_4^- .

O esquema de hibridação é adaptado para descrever o arranjo de elétrons de uma molécula. A expansão do octeto implica o envolvimento de orbitais d.

3.7 Características das ligações múltiplas

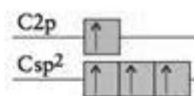
Os átomos dos elementos do Período 2, C, N e O formam ligações duplas uns com os outros, entre si e (especialmente o oxigênio) com átomos de elementos de períodos posteriores. Entretanto, ligações duplas são raras entre os elementos do Período 3 e posteriores porque os átomos e, em consequência, as distâncias de ligações são muito grandes para que a superposição lateral dos orbitais p seja eficiente.

Para descrever as ligações duplas carbono-carbono, utilizamos o modelo do eteno, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$. Os dados experimentais indicam que os seis átomos do eteno estão em um plano, com ângulos de ligação HCH e CCH iguais a 120° . Esse ângulo sugere um arranjo trigonal planar para os elétrons e hibridação sp^2 para os átomos de C (41). Cada orbital híbrido do átomo C tem um elétron disponível para ligação. O quarto elétron de valência de cada átomo de C ocupa o orbital 2p, não hibridado, perpendicular ao plano formado pelos híbridos. Os dois átomos de carbono formam uma ligação σ por superposição de um orbital híbrido sp^2 de cada átomo. Os átomos de H formam ligações σ com os lobos remanescentes dos híbridos sp^2 . Os elétrons dos dois orbitais 2p não hibridados formam uma ligação π por superposição lateral. A Fig. 3.19 mostra que a densidade de elétrons da ligação π encontra-se acima e abaixo do eixo C—C da ligação σ .

No benzeno, os átomos de C e de H, a eles ligados, estão no mesmo plano e os átomos de C formam um anel hexagonal. Para descrever as ligações das estruturas de Kekulé do benzeno (Seção 2.8), é necessário usar, nos termos da teoria VB, orbitais híbridos que reproduzam os ângulos de ligação de 120° do anel hexagonal. Podemos, portanto, considerar os átomos de carbono hibridados em sp^2 , como no eteno (Fig. 3.20). Existe um elétron em cada um dos três orbitais híbridos e um elétron no orbital 2p, não hibridado, perpendicular ao plano dos híbridos. Os orbitais híbridos sp^2 de cada átomo de carbono se superpõem aos de seus vizinhos, resultando em seis ligações entre eles. O orbital híbrido sp^2 restante se superpõe a um orbital 1s do hidrogênio para formar seis ligações carbono-hidrogênio. Por fim, a superposição lateral dos orbitais 2p de cada átomo de carbono resulta em uma ligação π com um dos vizinhos (Fig. 3.21). O resultado é que as ligações π correspondem às duas estruturas de Kekulé e a estrutura final é um híbrido de ressonância das duas. Essa ressonância garante que os elétrons das ligações π se espalhem por todo o anel (Fig. 3.22).

A presença de uma ligação dupla carbono-carbono influencia fortemente a forma da molécula porque impede a rotação de uma parte da estrutura em relação à outra. A ligação dupla do eteno, por exemplo, faz com que a molécula seja planar. A Figura 3.19 mostra que os dois orbitais se superpõem melhor se os dois grupos CH_2 estiverem no mesmo plano. Para que ocorresse rotação em torno da ligação dupla, a ligação π teria de se quebrar e se formar novamente.

As ligações duplas e sua influência sobre a forma das moléculas são extremamente importantes para os organismos vivos. São elas, por exemplo, que permitem que você possa



41 Carbono hibridado sp^2

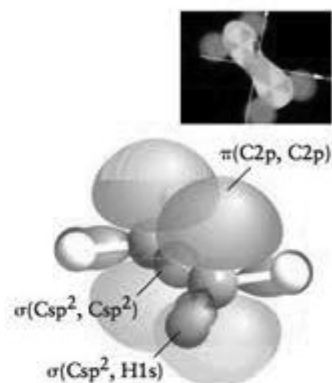


FIGURA 3.19 Uma vista do eteno (etileno), mostrando o esqueleto de ligações σ e a ligação π formada pela superposição lateral dos orbitais $C2p$ não hibridados. A ligação dupla resiste a torções porque isso reduziria a superposição dos dois orbitais $C2p$ e enfraqueceria a ligação π . Aqui a estrutura ligada se sobrepõe a um modelo de bolas e palitos.



Animação 3.19

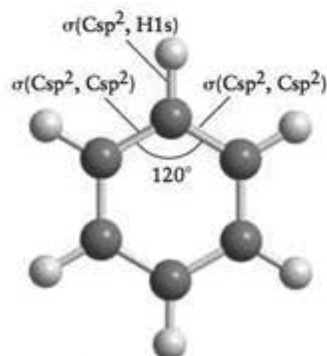


FIGURA 3.20 Esqueleto das ligações σ do benzeno: os átomos de carbono têm hibridação sp^2 , e o conjunto de orbitais híbridos tem os mesmos ângulos (120°) da molécula hexagonal. As ligações de um dos átomos de carbono estão em destaque na figura. As demais ligações são iguais.

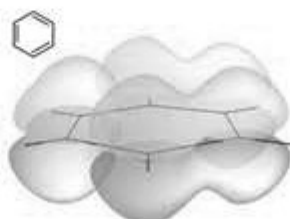
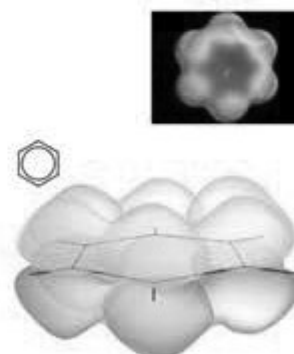
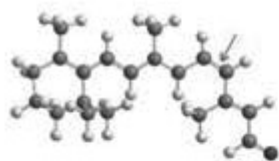
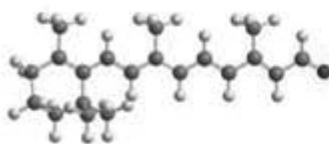
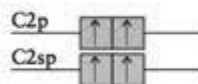


FIGURA 3.21 Os orbitais 2p não hibridados do carbono podem formar ligações π com qualquer um de seus vizinhos. Dois arranjos são possíveis, cada um correspondendo a uma estrutura de Kekulé diferente. A figura mostra uma das estruturas de Kekulé e as ligações π correspondentes.



Animação 3.22

FIGURA 3.22 Como resultado da ressonância entre duas estruturas como a da Fig. 3.21 (correspondendo à ressonância entre duas estruturas de Kekulé), os elétrons π formam uma nuvem dupla, em forma de biscoito, acima e abaixo do plano do anel.

42 *cis*-Retinal43 *trans*-Retinal

44 Carbono hibridado sp

ler estas palavras. A visão depende da forma de uma molécula chamada retinal, que existe na retina do olho. O *cis*-retinal mantém-se rígido por força de suas ligações duplas (42). Quando a luz encontra o olho, ela excita um elétron da ligação π , indicada pela seta. A ligação dupla enfraquece e a molécula pode rodar em torno da ligação σ remanescente. Quando o elétron excitado retorna ao orbital original, a molécula é congelada na forma *trans* (43). Essa mudança de forma dispara um sinal que é transportado pelo nervo óptico até o cérebro, onde é interpretado como uma sensação de visão.

Vejam, agora, os alquinos, hidrocarbonetos com ligações triplas. A estrutura de Lewis da molécula linear etino (acetileno) é $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$. Uma molécula linear tem dois orbitais equivalentes em ângulos de 180° entre si: ou seja, a hibridação sp . Cada átomo de C tem um elétron em cada um dos dois orbitais híbridos sp e um elétron em cada um dos dois orbitais perpendiculares $2p$, não hibridados (44). Os elétrons dos orbitais híbridos sp de dois átomos C se emparelham e formam uma ligação σ carbono-carbono. Os elétrons dos orbitais híbridos sp remanescentes ligam-se aos elétrons $1s$ do hidrogênio para formar duas ligações σ carbono-hidrogênio. Os elétrons dos dois conjuntos de orbitais $2p$ perpendiculares têm superposição lateral e formam duas ligações π em planos perpendiculares. Como na molécula N_2 , a densidade de elétrons das ligações π forma um cilindro em volta do eixo C—C. A Fig. 3.23 mostra o padrão da ligação resultante.

Ponto para pensar: Que forma os átomos de carbono ligados por uma ligação tripla dão às moléculas?

Podemos agora entender por que uma ligação dupla carbono-carbono é mais forte do que uma ligação simples carbono-carbono, porém mais fraca do que a soma de duas ligações simples (Seção 2.15), e por que uma ligação tripla carbono-carbono é mais fraca do que a soma de três ligações simples. Lembre-se de que uma ligação simples C—C é uma ligação σ e que as ligações adicionais de uma ligação múltipla são ligações π . Uma razão para a diferença em força está na superposição lateral dos orbitais p que é menor e mais fraca em uma ligação π do que a superposição ponta-ponta que leva a uma ligação σ . A superposição lateral também explica por que raramente são encontradas ligações duplas nos átomos dos elementos dos períodos posteriores ao Período 3. Os átomos são muito grandes para se sobreporem de maneira eficiente e formarem uma ligação.

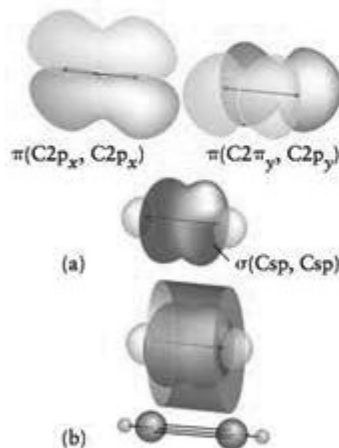


FIGURA 3.23 Modelo de ligação do etino (acetileno). Os átomos de carbono têm hibridação sp e os dois orbitais p remanescentes de cada átomo de C formam duas ligações π . (a) O padrão resultante é bastante semelhante ao proposto para o nitrogênio (Fig. 3.12), com grupos C—H substituindo os dois átomos de N. (b) Embora os dois orbitais π sejam formados por orbitais p , a densidade total de elétrons tem simetria cilíndrica.

Animação 3.23

EXEMPLO 3.6

Explicação da estrutura de uma molécula que tem ligações múltiplas

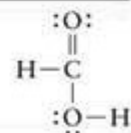
Explique a estrutura de uma molécula do ácido fórmico, HCOOH , em termos de orbitais híbridos, ângulos de ligação e ligações σ e π . O átomo de C liga-se a um átomo de H, a um átomo de O terminal e a um grupo —OH.

Antecipe Como o átomo de C está ligado a três outros átomos, devemos esperar que seu esquema de hibridação seja sp^2 e que um orbital não hibridado permaneça.

PLANEJE Use o modelo VSEPR para identificar a forma da molécula e ache a hibridação coerente com a forma encontrada. Todas as ligações simples são ligações σ e as ligações múltiplas são ligações σ associadas a uma ou mais ligações π . Por fim, permita que as ligações σ e π se formem por superposição dos orbitais.

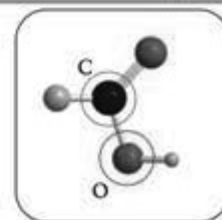
RESOLVA

Desenhe a estrutura de Lewis.



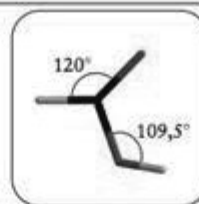
Use o modelo VSEPR para identificar o arranjo de elétrons em volta dos átomos centrais de C e de O.

O átomo de C está ligado a três átomos e não tem pares isolados, portanto, ele está em um arranjo trigonal planar. O átomo de O do grupo —OH tem duas ligações simples e dois pares de elétrons isolados, logo tem arranjo tetraédrico.



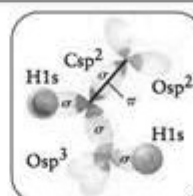
Identifique a hibridação e os ângulos de ligação.

Átomo de C: trigonal planar, logo ângulos de 120° , hibridação sp^2 . Átomo de O do grupo —OH : tetraédrico, logo ângulos próximos a $109,5^\circ$, hibridação sp^3 .



Forme as ligações.

Uma ligação π forma-se por superposição do orbital p do átomo de C com o orbital p do átomo de O terminal.



Avalie Como predito, o esquema de hibridação é sp^2 , deixando um orbital p não hibridado.

Teste 3.9A Descreva a estrutura da molécula do subóxido de carbono, C_2O_2 , em termos de orbitais híbridos, ângulos de ligação e ligações σ e π . Os átomos estão dispostos na ordem OCCCO.

[Resposta: Linear. Todos os ângulos de ligação têm 180° . Todos os átomos C têm hibridação sp , formando uma ligação σ e uma ligação π com cada átomo de C ou O adjacente.]

Teste 3.9B Descreva a estrutura da molécula de propeno, $\text{CH}_3\text{—CH=CH}_2$, em termos de orbitais híbridos, ângulos de ligação e ligações σ e π .

Nas ligações múltiplas, um átomo forma uma ligação σ , usando um orbital híbrido sp ou sp^2 , e uma ou mais ligações π , usando orbitais p não hibridados. A superposição lateral que produz uma ligação π restringe a rotação das moléculas, resulta em ligações mais fracas do que as ligações σ e impede que átomos com raios maiores formem ligações múltiplas.

TEORIA DOS ORBITAIS MOLECULARES

A teoria de Lewis da ligação química foi brilhante, mas ela se baseou muito em suposições inspiradas em sua intuição química. Lewis não tinha como saber por que os pares de elétrons eram tão importantes para a formação de ligações covalentes. A teoria da ligação de valência explicou a importância do par de elétrons em termos do pareamento de spins, mas não pôde explicar as propriedades de algumas moléculas. A teoria dos orbitais moleculares, que também se baseia na mecânica quântica e foi introduzida por Mulliken e Hund no fim da década de 1920, mostrou ser melhor para a descrição da ligação química: ela resolve todas as deficiências da teoria de Lewis e é mais fácil de usar nos cálculos do que a teoria da ligação de valência.

3.8 Limitações da teoria de Lewis

De acordo com a descrição de Lewis e com a teoria da ligação de valência, a molécula de oxigênio é um desafio. Para apreciá-lo, precisamos saber que as substâncias podem ser classificadas de acordo com seu comportamento em um campo magnético: uma substância diamagnética tende a se mover para fora de um campo magnético e uma substância paramagnética é uma substância que tende a se mover para dentro de um campo magnético. O diamagnetismo significa que todos os elétrons de uma molécula estão emparelhados; o paramagnetismo indica que a molécula tem elétrons desemparelhados (Quadro 3.2). De acordo com a descrição de Lewis e a teoria da ligação de valência, o O_2 deveria ser diamagnético. Mas, na verdade, ele é paramagnético (Fig. 3.24).

A teoria de Lewis também falha na descrição do composto diborano, B_2H_6 , um gás incolor que se inflama em contato com o ar. O problema é que o diborano tem 12 elétrons de valência (três de cada átomo de B e um de cada átomo de H), mas para uma estrutura de Lewis seriam necessárias sete ligações, ou seja, 14 elétrons, para ligar os oito átomos! O diborano é um exemplo de um composto deficiente em elétrons, um composto com menos elétrons de valência do que os necessários para ser representado por uma estrutura de Lewis válida. A teoria de ligação de valência pode explicar as estruturas de compostos deficientes em elétrons em termos de ressonância, mas a explicação não é simples.

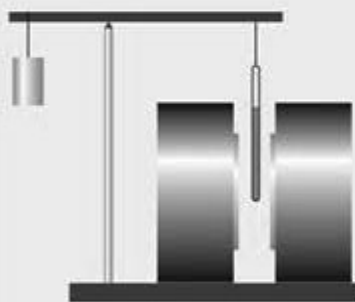


FIGURA 3.24 As propriedades paramagnéticas do oxigênio ficam evidentes quando oxigênio líquido é derramado entre os polos de um ímã. O líquido prende-se ao ímã em vez de fluir.

QUADRO 3.2 Como podemos saber... que os elétrons não estão emparelhados?

Os materiais comuns são normalmente diamagnéticos. A tendência de uma amostra do material de se afastar de um campo magnético pode ser medida suspendendo-se uma amostra longa e fina no braço de uma balança e colocando-a entre os polos de um eletroímã. Esse arranjo, que já foi a técnica mais usada para medir as propriedades magnéticas de materiais, é chamado de *balança de Gouy*. Quando o eletroímã é ligado, a amostra tende a subir para fora do campo e parece pesar menos do que na ausência do campo. O diamagnetismo é uma consequência do efeito do campo magnético sobre os elétrons da molécula: o campo força os elétrons a circularem através da estrutura nuclear. Como os elétrons são partículas carregadas, o movimento provoca o aparecimento de uma corrente elétrica na molécula. Essa corrente cria seu próprio campo magnético, que se opõe ao campo originalmente aplicado. A amostra tende a se afastar do campo para reduzir esse campo contrário.

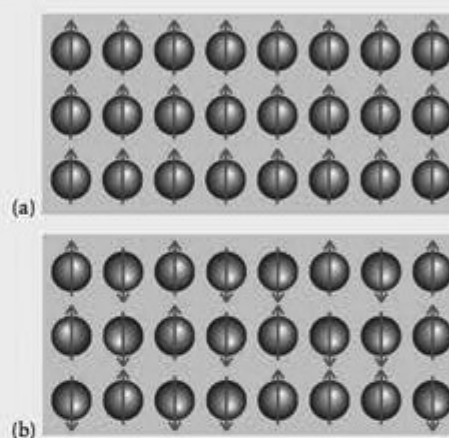
Os compostos que têm elétrons desemparelhados são *paramagnéticos*. Eles tendem a mover-se na direção do campo magnético e podem ser identificados porque parecem pesar mais em uma balança de Gouy, quando um campo magnético é aplicado, do que quando ele está ausente. O paramagnetismo é devido ao spin dos elétrons, que se comportam como pequenas barras magnéticas que tendem a se alinhar com o campo aplicado. Quanto mais elétrons puderem se alinhar dessa forma, maior



Uma balança de Gouy é utilizada para se observar o caráter magnético de um material pela extensão da aproximação ou do afastamento da amostra de um campo magnético.

será a diminuição da energia; então, as amostras tendem a se mover em direção ao campo aplicado. O oxigênio é uma substância paramagnética porque tem dois elétrons desemparelhados: propriedade que é utilizada para detectar a concentração de oxigênio em incubadoras. Todos os radicais são paramagnéticos. Muitos compostos dos elementos do bloco d são paramagnéticos, porque têm elétrons desemparelhados.

Modernamente, usa-se um *aparelho supercondutor de interferência quântica* (SQUID) para medir as propriedades magnéticas de uma amostra. Ele é muito sensível a pequenos campos magnéticos e permite medidas muito precisas em amostras pequenas.



(a) Em um campo magnético, os spins dos elétrons de substâncias paramagnéticas e ferromagnéticas se alinham (o ferromagnetismo está descrito no Capítulo 6). (b) Os spins dos elétrons de uma substância paramagnética retomam uma orientação aleatória quando o campo magnético é removido. Os spins dos elétrons de uma substância ferromagnética, entretanto, permanecem alinhados após a remoção do campo magnético.

O desenvolvimento da teoria dos orbitais moleculares (teoria MO), no final da década de 1920, permitiu que essas dificuldades fossem superadas. Ela explica por que o par de elétrons é tão importante para a formação da ligação e prediz o paramagnetismo do oxigênio. Ela engloba os compostos deficientes em elétrons, como os hidretos de boro, de maneira tão natural como o faz com o metano e a água. A teoria dos orbitais moleculares também pode ser ampliada para explicar as estruturas e as propriedades dos metais e de semicondutores. Ela pode ser usada também para explicar os espectros eletrônicos das moléculas, que são consequência da transição de um elétron de um orbital molecular ocupado a um orbital molecular vazio.

As teorias VB e MO são procedimentos para representar as funções de onda reais dos elétrons como aproximações, mas elas constroem essas aproximações de maneiras diferentes. A linguagem da teoria da ligação de valência, na qual o foco está na ligação entre pares de átomos, está em toda a química orgânica. Os químicos falam de ligações σ e π entre determinados pares de átomos, hibridação e ressonância. No entanto, a teoria dos orbitais moleculares, na qual o foco são os elétrons que se espalham pelo esqueleto nuclear e mantêm junta a coleção de átomos que forma a molécula, desenvolveu-se mais do que a teoria da ligação de valência e é o procedimento quase universalmente empregado no cálculo das estruturas moleculares, como as descritas na Técnica Principal 5, que segue o Capítulo 14.

Ao contrário da teoria de Lewis, a teoria dos orbitais moleculares pode explicar o paramagnetismo do oxigênio e a existência de compostos deficientes em elétrons.

3.9 Orbitais moleculares

Na teoria dos orbitais moleculares, os elétrons ocupam orbitais chamados **orbitais moleculares**, que se espalham por toda a molécula. Em outras palavras, enquanto nos modelos de Lewis e de ligação de valência os elétrons estão localizados em átomos ou entre pares de átomos, na teoria dos orbitais moleculares todos os elétrons de valência estão **deslocalizados** sobre toda a molécula, isto é, não pertencem a nenhuma ligação em particular.

Como fizemos na descrição da ligação de valência, começaremos nesta seção pela molécula mais simples, H_2 , e nas próximas seções aplicaremos os mesmos princípios a moléculas mais complexas e a sólidos. Os orbitais moleculares são sempre construídos a partir de orbitais atômicos que pertencem à camada de valência dos átomos da molécula. Assim, um orbital molecular de H_2 é

$$\psi = \psi_{A1s} + \psi_{B1s} \quad (1)^\circ$$

em que ψ_{A1s} é um orbital 1s centrado em um átomo (A) e ψ_{B1s} é um orbital 1s centrado em outro átomo (B). O termo técnico usado para adicionar funções de onda (algumas vezes com diferentes coeficientes) é “formar uma combinação linear”, e o orbital molecular da Eq. 1 é chamado de **combinação linear de orbitais atômicos (LCAO – linear combination of atomic orbitals)**. Qualquer orbital molecular formado a partir da combinação linear de orbitais atômicos é chamado, por extensão, um **LCAO-MO**. Note que, neste estágio, não existem elétrons no orbital molecular, que é somente uma combinação (neste caso, a soma) de funções de onda. Como os orbitais atômicos, o orbital molecular da Eq. 1 é uma função matemática bem definida que pode ser determinada em qualquer ponto do espaço e desenhada em três dimensões.

O LCAO-MO da Eq. 1 tem energia menor do que qualquer um dos orbitais atômicos empregados em sua construção. Os dois orbitais atômicos são como ondas centradas em núcleos diferentes. Entre os núcleos, as ondas interferem **construtivamente** uma com a outra, no sentido de que a amplitude total da função de onda aumenta onde ocorre superposição (Fig. 3.25). O aumento da amplitude na região internuclear indica que existe uma maior densidade de probabilidade entre os núcleos. Qualquer elétron que ocupa um orbital molecular é atraído por ambos os núcleos e tem energia menor do que quando está confinado ao orbital atômico de um átomo. Além disso, como o elétron pode ocupar agora um volume maior do que quando está confinado a um único átomo, ele também tem energia cinética mais baixa, como acontece com uma partícula confinada em uma caixa de dimensões maiores (Seção 1.7). O orbital resultante da combinação de orbitais atômicos que têm a menor energia total é chamado de **orbital ligante**.

Um aspecto importante da teoria MO é que

N orbitais atômicos podem formar N orbitais moleculares.

No caso do hidrogênio molecular, em que estamos construindo orbitais moleculares a partir da combinação linear de dois orbitais atômicos, existem **dois** orbitais moleculares. No segundo orbital molecular, a interferência dos dois orbitais atômicos é **destrutiva** quando eles se sobrepõem. Este orbital tem a forma

$$\psi = \psi_{A1s} - \psi_{B1s} \quad (2)^\circ$$

O sinal negativo indica que a amplitude de ψ_{B1s} *subtrai-se* da amplitude de ψ_{A1s} quando eles se superpõem (Fig. 3.26), e existe uma superfície nodal nos pontos em que os orbitais atômicos se anulam. No caso da molécula de hidrogênio, a superfície nodal é um plano equidistante dos dois núcleos. Se um elétron ocupa este orbital, ele é excluído fortemente da região internuclear e, conseqüentemente, tem energia mais alta do que quando ocupa um dos orbitais atômicos. A combinação de orbitais atômicos que tem a maior energia total, como na Eq. 2, é chamada de **orbital antiligante**.

Uma nota em boa prática: O que o sinal negativo na Eq. 2 realmente significa é que mudamos o sinal de ψ_{B1s} em todos os pontos (e um pico vira um buraco e vice-versa), e então adicionamos a função de onda resultante a ψ_{A1s} .

As energias relativas dos orbitais atômicos originais e dos orbitais moleculares ligante e antiligante são comumente representadas na forma de **diagramas de níveis de energia dos orbitais moleculares**, como o da Figura 3.27. O acréscimo de energia de um orbital antiligante em relação aos orbitais atômicos é aproximadamente igual ou um pouco maior do que a diminuição de energia do orbital ligante correspondente.

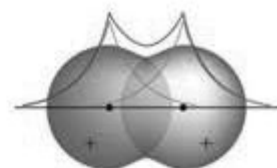


FIGURA 3.25 Quando dois orbitais 1s se superpõem na mesma região do espaço e suas funções de onda têm o mesmo sinal naquela região, elas (linhas vermelhas) interferem construtivamente e dão origem a uma região com maior amplitude entre os dois núcleos (linha azul).

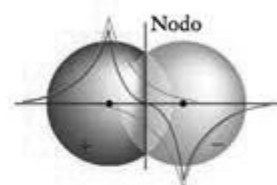


FIGURA 3.26 Quando dois orbitais 1s se superpõem na mesma região do espaço e suas funções de onda têm sinais opostos, elas (linhas vermelha e laranja) interferem destrutivamente e dão origem a uma região com menor amplitude e um nodo entre os dois núcleos (linha azul).

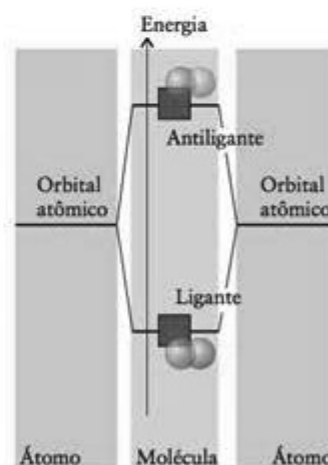


FIGURA 3.27 Diagrama de energia dos orbitais moleculares ligantes e antiligantes, que podem ser construídos a partir de dois orbitais s. Os sinais diferentes dos orbitais s (que indicam como eles se combinam para formar o orbital molecular) são representados por diferentes tonalidades de azul.

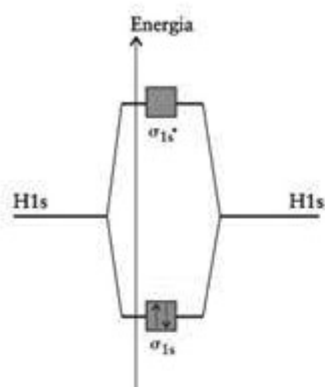


FIGURA 3.28 Os dois elétrons da molécula H_2 ocupam o orbital molecular de menor energia (ligante) e formam uma molécula estável.



FIGURA 3.29 Dois orbitais p podem se sobrepor para formar um orbital σ ligante (inferior) e um orbital π antiligante (superior). Observe que este último tem um plano nodal entre os dois núcleos. Os dois orbitais σ têm nodos que passam através dos dois núcleos mas não segundo o eixo da ligação.

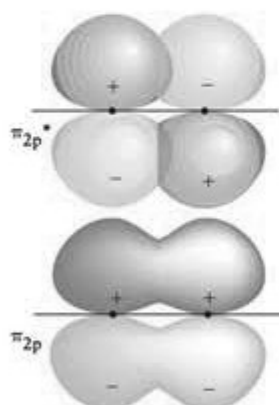


FIGURA 3.30 Dois orbitais p podem se sobrepor lateralmente para formar um orbital π ligante (inferior) e um orbital π antiligante (superior). Observe que este último tem um plano nodal que passa através dos dois núcleos e se assemelha a orbitais p quando observados ao longo do eixo internuclear.

Os orbitais moleculares são formados pela combinação de orbitais atômicos: quando os orbitais atômicos interferem construtivamente, formam-se orbitais ligantes, e quando interferem destrutivamente, formam-se orbitais antiligantes. N orbitais atômicos combinam-se para dar N orbitais moleculares.

3.10 Configurações eletrônicas das moléculas diatômicas

Na descrição dos orbitais moleculares de moléculas diatômicas homonucleares, deve-se construir primeiro todos os orbitais moleculares possíveis, a partir dos orbitais atômicos da camada de valência disponíveis. Os elétrons são, então, acomodados nos orbitais moleculares, segundo o mesmo procedimento do princípio da construção nos orbitais atômicos (Seção 1.13), isto é:

1. Os elétrons são acomodados inicialmente no orbital molecular de mais baixa energia e, depois, sucessivamente, nos níveis de energia mais alta.
2. De acordo com o princípio da exclusão de Pauli, cada orbital molecular pode acomodar até dois elétrons. Se dois elétrons estão no mesmo orbital, eles estão emparelhados.
3. Se mais de um orbital molecular de mesma energia estiver disponível, os elétrons os ocupam um a um, adotando spins paralelos (Regra de Hund).

Vamos ilustrar a aplicação dessas regras inicialmente a H_2 , e, depois, a outras moléculas diatômicas. Os mesmos princípios aplicam-se a moléculas poliatômicas, porém seus orbitais moleculares são mais complicados e suas energias mais difíceis de serem previstas. Programas matemáticos de cálculo dos orbitais moleculares e suas energias são muito comuns, hoje, e mostraremos alguns dos resultados obtidos.

No H_2 , dois orbitais atômicos 1s (um em cada átomo) se fundem para formar dois orbitais moleculares, um orbital ligante σ_{1s} e um orbital antiligante σ_{1s}^* . O símbolo 1s na notação corresponde aos orbitais atômicos usados na formação dos orbitais atômicos. O símbolo σ indica que construímos um orbital σ , um orbital que tem simetria cilíndrica, sem plano nodal que contém o eixo internuclear. Dois elétrons, um de cada átomo H, podem ser usados e ambos ocupam o orbital ligante (de menor energia), resultando na configuração σ_{1s}^2 (Fig. 3.28). Como só o orbital ligante está ocupado, a energia da molécula é menor do que a energia dos átomos quando separados e o hidrogênio existe na forma de moléculas de H_2 . Dois elétrons em um orbital σ formam uma ligação σ , como na ligação σ da teoria VB. Até mesmo um único elétron, entretanto, pode manter dois átomos ligados, embora com energia aproximadamente igual à metade da de um par de elétrons, e, por isso, ao contrário do previsto pela teoria de Lewis e pela teoria da ligação de valência, um par de elétrons não é essencial para manter uma ligação. Ele é, apenas, o número máximo de elétrons permitido pelo princípio da exclusão de Pauli para ocupar um orbital molecular. Até mesmo um único elétron pode manter juntos os átomos da ligação.

Podemos, agora, estender essa ideia a outras moléculas diatômicas homonucleares dos elementos do Período 2. A primeira etapa é a construção do diagrama de energia dos orbitais moleculares a partir dos orbitais atômicos da camada de valência dos átomos. Como os átomos do Período 2 têm orbitais 2s e 2p nas camadas de valência, construímos os orbitais moleculares por superposição desses orbitais atômicos. Existem, no total, oito orbitais atômicos (um orbital 2s e três orbitais 2p em cada átomo), isto é, podemos construir oito orbitais moleculares. Os dois orbitais 2s se superpõem para formar dois orbitais σ , um ligante (o orbital σ_{2s}) e o outro antiligante (o orbital σ_{2s}^*), que se assemelham aos orbitais σ_{1s} e σ_{1s}^* do H_2 . Os seis orbitais 2p (três em cada átomo vizinho) formam os seis orbitais moleculares remanescentes. Eles podem se sobrepor de duas maneiras diferentes. Os dois orbitais 2p direcionados ao longo do eixo internuclear formam um orbital ligante σ (σ_{2p}) e um orbital antiligante σ^* (σ_{2p}^*) (Fig. 3.29). Os dois orbitais 2p de cada átomo que são perpendiculares ao eixo internuclear se superpõem lateralmente para formar "orbitais π " (Fig. 3.30). Um orbital π é um orbital molecular com um plano nodal que contém o eixo internuclear. Existem dois orbitais 2p em cada átomo, perpendiculares ao eixo internuclear; logo, quatro orbitais moleculares, dois orbitais π_{2p} ligantes e dois orbitais π_{2p}^* antiligantes, formam-se por superposição.

Cálculos detalhados mostram que existem pequenas diferenças na ordem dos níveis de energia em diferentes moléculas (Quadro 3.3). A Figura 3.31 mostra a ordem para os elementos do Período 2, com a exceção de O_2 e F_2 , que estão na ordem mostrada na Fig. 3.32. A ordem dos níveis de energia é fácil de explicar para essas duas moléculas. Em primeiro lugar, como cada átomo de O e de F tem muitos elétrons que contribuem para a blindagem, os orbitais 2s ficam muito abaixo dos orbitais 2p e podemos pensar em construir os orbi-

QUADRO 3.3 Como podemos saber... quais são as energias dos orbitais moleculares?

As energias dos orbitais são calculadas, atualmente, pela resolução da equação de Schrödinger com programas de computador. Os programas comerciais disponíveis são hoje tão completos que a solução é tão fácil como digitar o nome da molécula ou desenhá-la em uma tela. No entanto, esses valores são teóricos. Como podemos medir essas energias experimentalmente?

Um dos melhores métodos é usar a espectroscopia fotoeletrônica (PES), uma adaptação do efeito fotoelétrico (Seção 1.4). Um espectrômetro fotoeletrônico (veja a ilustração) contém uma fonte de alta frequência, com radiação de baixo comprimento de onda. A radiação ultravioleta é a mais frequentemente empregada, porém raios X são utilizados na exploração dos orbitais do interior de sólidos. Em ambas as faixas de frequência, os fótons têm energia suficiente para expulsar os elétrons dos orbitais moleculares que eles ocupam.

Suponhamos que a frequência de radiação é ν (nu); logo, cada fóton tem energia $h\nu$. Um elétron que ocupa um orbital molecular tem energia E_{orbital} abaixo do zero de energia (que corresponde a um elétron muito afastado da molécula). Assim, um fóton que colide com o elétron pode expulsá-lo da molécula se tiver a energia necessária. A energia remanescente do fóton, $h\nu - E_{\text{orbital}}$, aparece como a energia cinética, E_c , do elétron ejetado:

$$h\nu - E_{\text{orbital}} = E_c$$

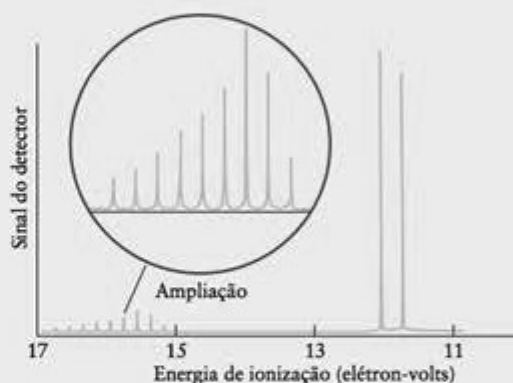
Conhecemos ν , a frequência da radiação que está sendo utilizada para bombardear as moléculas. Se pudermos medir a energia cinética do elétron expulso, E_c , podemos resolver essa equação e encontrar a energia do orbital, E_{orbital} .



Diagrama de um espectrômetro fotoeletrônico.

A energia cinética de um elétron expulso depende de sua velocidade, v , porque $E_k = \frac{1}{2}m_e v^2$ (Seção A). Um espectrômetro fotoeletrônico age como um espectrômetro de massas, porque mede a velocidade dos elétrons, o mesmo que o espectrômetro de massas faz para os íons, como vimos na Seção B. Neste método, os elétrons passam através de um campo elétrico ou um campo magnético, que muda sua trajetória. Quando a intensidade do campo é modificada, a trajetória dos elétrons também se altera até que eles atinjam um detector e forneçam um sinal. Sabendo a intensidade de campo necessária para a obtenção do sinal, podemos calcular a velocidade dos elétrons expulsos de um determinado orbital. A partir da velocidade, podemos calcular a energia cinética dos elétrons e obter a energia do orbital do qual eles saíram.

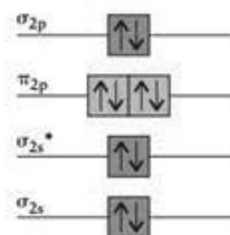
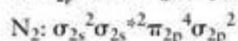
O espectro fotoeletrônico do nitrogênio é mostrado abaixo. Existem diversos sinais, que correspondem a elétrons que são expulsos de orbitais de energias diferentes. Uma análise detalhada mostra que o espectro é uma boa representação do arranjo qualitativo da estrutura (como se pode ver em 45).



O espectro fotoeletrônico do nitrogênio (N_2) tem diversos picos, um padrão que indica que os elétrons podem ser encontrados em vários níveis de energia da molécula. Cada grupo principal de linhas corresponde à energia de um orbital molecular. A "estrutura fina" adicional de alguns grupos de linhas se deve à excitação dos modos de vibração molecular quando um elétron é expulso.

tais σ usando separadamente os dois conjuntos de orbitais. Entretanto, como os átomos dos elementos anteriores no período têm menos elétrons, seus orbitais 2s e 2p têm energias mais próximas do que no caso de O e de F. Como resultado, não é mais possível pensar em um orbital σ formado pelos conjuntos separados de 2s e 2p, e os quatro orbitais devem ser usados para construir os quatro orbitais σ . Fica, então, difícil prever, sem cálculos detalhados, a posição dos quatro orbitais, mas sabemos que eles estão na ordem da Fig. 3.31.

Depois de sabermos que orbitais moleculares estão disponíveis, podemos construir as configurações eletrônicas do estado fundamental das moléculas usando o princípio da construção. Vejamos, por exemplo, N_2 . Como o nitrogênio pertence ao Grupo 15/V, cada átomo contribui com cinco elétrons de valência. Um total de dez elétrons deve ser colocado nos orbitais moleculares da Figura 3.31. Dois deles preenchem o orbital σ_{2s} . Os dois seguintes preenchem o orbital σ_{2s}^* . Na sequência de ocupação estão os dois orbitais π_{2p} , que podem acomodar um total de quatro elétrons. Os dois últimos elétrons ocupam, então, o orbital σ_{2p} . A configuração do estado fundamental é, portanto:



45 Nitrogênio, N_2

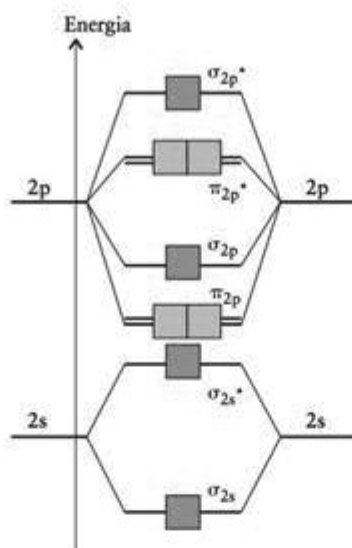


FIGURA 3.31 Diagrama típico de níveis de energia dos orbitais moleculares das moléculas diatômicas homonucleares Li_2 até N_2 . Cada caixa representa um orbital molecular que pode acomodar até dois elétrons.

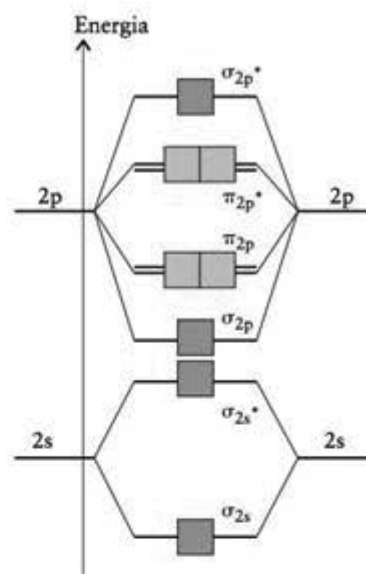


FIGURA 3.32 Diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares das moléculas diatômicas homonucleares que estão à direita do Grupo 2 da Tabela Periódica, especificamente O_2 e F_2 .

Essa configuração está representada em (45), em que as caixas representam os orbitais moleculares. Essa descrição dos orbitais moleculares de N_2 parece muito diferente da descrição de Lewis ($:\text{N}=\text{N}:$). No entanto, elas são muito próximas. Podemos reconhecer isso definindo a **ordem de ligação** (b) na teoria dos orbitais moleculares como o número líquido de ligações, permitindo o cancelamento dos elétrons em orbitais ligantes pelos antiligantes:

$$\text{Ordem de ligação} = \frac{1}{2} \times (\text{número de elétrons nos orbitais ligantes} - \text{número de elétrons nos orbitais antiligantes})$$

$$b = \frac{1}{2} \times (N_e - N_e^*) \quad (3)^*$$

Aqui, N_e é o número de elétrons dos orbitais moleculares ligantes e N_e^* é o número de elétrons dos orbitais moleculares antiligantes. Essa definição é a generalização da definição dada na Seção 2.6, em que contamos somente os pares compartilhados. No caso de N_2 , existem oito elétrons nos orbitais ligantes e dois nos orbitais antiligantes. Assim, a ordem de ligação é $\frac{1}{2}(8 - 2) = 3$. Como a ordem de ligação é 3, N_2 tem efetivamente três ligações entre os átomos de N, exatamente como sugere a estrutura de Lewis.

CAIXA DE FERRAMENTAS 3.2

Como assinalar cargas formais para determinar a estrutura de Lewis mais provável

BASE CONCEITUAL

Quando N orbitais atômicos de valência se superpõem, eles formam N orbitais moleculares. A configuração eletrônica do estado fundamental de uma molécula é obtida pelo uso do princípio da construção para acomodar todos os elétrons de valência nos orbitais moleculares disponíveis. A ordem de ligação é o número de ligações que mantêm junta a molécula.

PROCEDIMENTO

Etapa 1 Identifique *todos* os orbitais das camadas de valência ignorando o número de elétrons que eles contêm.

Etapa 2 Use cada par de orbitais atômicos compatíveis da camada de valência para construir um orbital molecular

ligante e um antiligante e desenhe o diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares (veja as Figs. 3.31 e 3.32).

Etapa 3 Anote o número total de elétrons que estão nas camadas de valência dos dois átomos. Se a espécie é um íon, ajuste o número de elétrons para levar em conta a carga.

Etapa 4 Acomode os elétrons nos orbitais moleculares, de acordo com o princípio da construção.

Etapa 5 Para determinar a ordem de ligação, subtraia o número de elétrons que estão nos orbitais antiligantes do número de elétrons que estão nos orbitais ligantes, e divida o resultado por 2 (Eq. 3).

O Exemplo 3.7 ilustra este procedimento.

Dedução da configuração eletrônica do estado fundamental de uma molécula diatômica

Deduz a configuração eletrônica do estado fundamental da molécula de flúor e calcule a ordem de ligação.

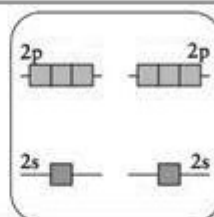
Antecipe Como a estrutura de Lewis para o F_2 é $:\ddot{F}-\ddot{F}:$, podemos antecipar que a ordem de ligação é 1.

PLANEJE Estabeleça o diagrama de níveis de energia e use o princípio de construção para acomodar os elétrons de valência como descrito na Caixa de Ferramentas 3.2. Calcule, então, a ordem de ligação a partir da configuração resultante.

RESOLVA

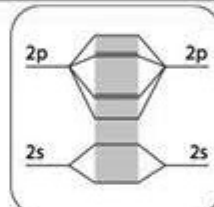
Etapa 1 Identifique os orbitais atômicos de valência.

Cada átomo contribui com um orbital 2s e três orbitais 2p, em um total de oito orbitais.



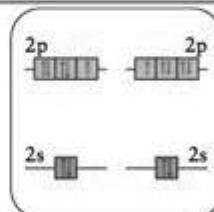
Etapa 2 Construa o diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares.

Veja a Fig. 3.32.

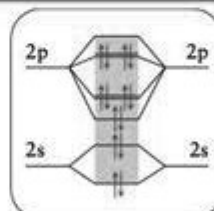
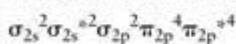


Etapa 3 Conte os elétrons de valência.

$$2 \times 7 = 14$$



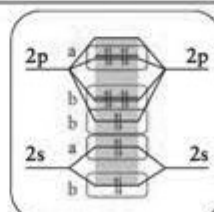
Etapa 4 Construa a configuração de elétrons preenchendo os orbitais na ordem crescente de energia.



Etapa 5 Determine a ordem de ligação a partir de

$$b = \frac{1}{2} \times (N_e - N_e^*)$$

$$b = \frac{1}{2} \times [(2 + 2 + 4) - (2 + 4)] = 1$$

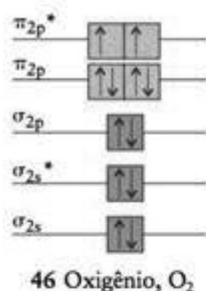


Avalie Como esperado, F_2 é uma molécula com uma ligação simples, de acordo com a estrutura de Lewis. Note que os primeiros dez elétrons repetem a configuração do N_2 (exceto pela mudança na ordem dos orbitais σ_{2p} e π_{2p}).

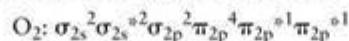
Teste 3.10A Deduz a configuração eletrônica e a ordem de ligação do íon carbeto (C_2^{2-}).

[Resposta: $\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \pi_{2p}^4 \sigma_{2p}^2$, $b = 3$]

Teste 3.10B Sugira uma configuração para o íon O_2^+ e determine a ordem de ligação.



A configuração eletrônica do estado fundamental de O₂ é obtida pela adição dos 12 elétrons de valência (seis de cada átomo) aos orbitais moleculares da Figura 3.32. Os primeiros 10 elétrons repetem a configuração de F₂, como no Exemplo 3.7. De acordo com o princípio da construção, os últimos dois elétrons ocupam dois orbitais π_{2p}^* com spins paralelos. A configuração é, então:



como em (46). Essa conclusão é um pequeno triunfo para a teoria dos orbitais moleculares porque os dois últimos spins estão desemparelhados, seus campos magnéticos não se cancelam e a molécula deve ser paramagnética – exatamente como observado. A ordem de ligação de O₂ é

$$b = \frac{1}{2} \times [(2 + 2 + 4) - (2 + 1 + 1)] = 2$$

A ligação dupla da molécula é, na realidade, uma ligação σ mais duas “meias ligações π ”, cada meia ligação sendo um par de elétrons em um orbital ligante e um elétron em um orbital antiligante.

Ponto para pensar: Será que você pode usar a teoria dos orbitais moleculares para explicar por que o flúor é um gás tão reativo?

As configurações eletrônicas do estado fundamental das moléculas diatômicas são deduzidas pela construção dos orbitais moleculares a partir de todos os orbitais atômicos das camadas de valência dos dois átomos e pela adição dos elétrons de valência aos orbitais moleculares, na ordem crescente de energia e de acordo com o princípio da construção.

3.11 Ligações em moléculas diatômicas heteronucleares

A ligação em uma molécula diatômica heteronuclear, uma molécula diatômica construída com átomos de dois elementos diferentes, é polar com os elétrons sendo compartilhados desigualmente pelos dois átomos. Podemos, então, reescrever a Eq. 1 como a combinação linear

$$\psi = c_A \psi_A + c_B \psi_B \quad (4)^*$$

em que os coeficientes c_A e c_B são diferentes. Como sempre, tomamos os quadrados das funções de onda ao interpretá-las em termos de probabilidades, se c_A^2 é grande, então o orbital molecular fica muito parecido com o orbital atômico de A e a densidade eletrônica é maior perto de A. Se c_B^2 é grande, o orbital molecular fica muito parecido com o orbital atômico de B e a densidade eletrônica é maior perto de B. Em geral, o átomo com os orbitais atômicos de energia mais baixa domina os orbitais moleculares e a densidade eletrônica é maior perto daquele átomo. Os valores relativos de c_A^2 e c_B^2 determinam o tipo de ligação:

- Em uma *ligação covalente apolar*, $c_A^2 = c_B^2$ e o par de elétrons é compartilhado igualmente entre os dois átomos.
- Em uma *ligação iônica*, o coeficiente de um dos íons é praticamente zero, porque o outro íon captura quase toda a densidade eletrônica.
- Em uma *ligação covalente polar*, o orbital atômico do átomo mais eletronegativo tem a energia menor, logo ele contribui mais para o orbital molecular de menor energia (Fig. 3.33). Ao contrário, a contribuição do orbital atômico de maior energia (mais antiligante), que pertence ao átomo menos eletronegativo, é maior para o orbital molecular de maior energia.

Para encontrar a configuração eletrônica do estado fundamental das moléculas diatômicas heteronucleares, utilizamos o mesmo procedimento que usamos para as moléculas diatômicas homonucleares, mas, primeiro, temos de modificar os diagramas de níveis de energia. Vejamos, por exemplo, a molécula de HF. A ligação σ dessa molécula é formada por um par de elétrons em um orbital σ , construído a partir dos orbitais F2p_z e H1s. Como a eletronegatividade do flúor é 4,0 e a do hidrogênio é 2,2, podemos admitir que o orbital σ ligante tem caráter predominantemente F2p_z e que o orbital σ^* antiligante tem maior caráter H1s. Essas suposições são confirmadas por cálculos teóricos (Fig. 3.34). Como os dois elétrons do

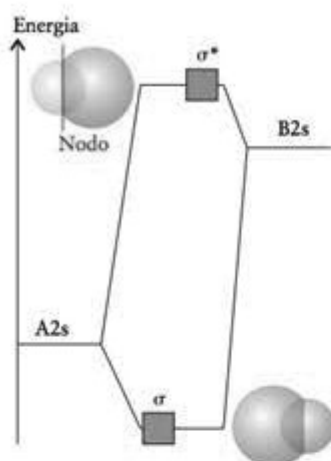


FIGURA 3.33 Diagrama típico de níveis de energia de orbitais moleculares σ de uma molécula diatômica heteronuclear AB. As contribuições relativas dos orbitais atômicos para os orbitais moleculares estão representadas pelo tamanho relativo das esferas e pela posição horizontal das caixas. Neste caso, A é o mais eletronegativo dos dois elementos.

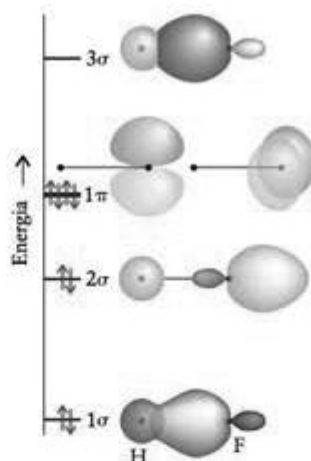


FIGURA 3.34 Diagrama esquemático dos orbitais moleculares da molécula de HF. Os orbitais estão marcados com uma convenção padrão. Os dois orbitais 1π são não ligantes, os três orbitais σ são progressivamente mais antiligantes (1σ , ligante; 3σ , antiligante).

orbital ligante são mais provavelmente encontrados no orbital $F2p$, do que no orbital $H1s$, existe uma carga parcial negativa no átomo de F e uma carga parcial positiva no átomo de H.

Os diagramas de níveis de energia de orbitais moleculares de moléculas diatômicas heteronucleares são muito mais difíceis de prever qualitativamente e temos de calcular cada um deles explicitamente porque os orbitais atômicos contribuem de maneira diferente para cada um deles. A Figura 3.35 mostra o esquema calculado geralmente encontrado para o CO e o NO. Podemos usar esse diagrama para obter a configuração eletrônica usando o mesmo procedimento descrito para as moléculas diatômicas homonucleares.

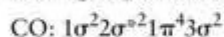
EXEMPLO 3.8

Escrever a configuração de uma molécula ou íon diatômicos heteronucleares

Escreva a configuração eletrônica do estado fundamental da molécula de monóxido de carbono.

PLANEJE Atribua elétrons aos orbitais da Fig. 3.35 de acordo com o princípio da construção.

RESOLVA Existem $4 + 6 = 10$ elétrons de valência para acomodar (quatro de C e seis de O). A configuração resultante, obtida da Fig. 3.35, é



Teste 3.11A Escreva a configuração do estado fundamental do óxido nítrico (monóxido de nitrogênio)

[Resposta: $1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^4 3\sigma^2 2\pi^1$]

Teste 3.11B Escreva a configuração do estado fundamental do íon cianeto, CN^- , supondo que o diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares é idêntico ao do CO.

As ligações em moléculas diatômicas heteronucleares envolvem um compartilhamento desigual dos elétrons de ligação. O elemento mais eletronegativo contribui mais fortemente para os orbitais ligantes e o menos eletronegativo contribui mais fortemente para os orbitais antiligantes.

3.12 Orbitais em moléculas poliatômicas

A teoria dos orbitais moleculares de moléculas poliatômicas segue os mesmos princípios descritos para as moléculas diatômicas, porém os orbitais moleculares se espalham sobre todos os átomos da molécula. O par de elétrons de um orbital ligante ajuda a manter unida toda a molécula, não somente um par de átomos. As energias dos orbitais moleculares das moléculas poliatômicas podem ser estudadas experimentalmente com o uso da espectroscopia no visível e no ultravioleta (veja a Técnica Principal 2, que segue este capítulo).

A descrição da ligação em moléculas poliatômicas pode ser muito complexa. Podemos, entretanto, ilustrar qualitativamente o uso da teoria dos orbitais moleculares descrevendo

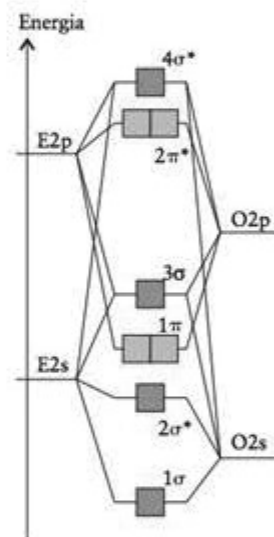


FIGURA 3.35 Esquemas típicos dos orbitais moleculares calculados para uma molécula de um óxido diatômico, EO (em que $E = \text{C}$ para CO e $E = \text{N}$ para NO). Note que os orbitais σ são formados pela mistura de orbitais s e p_z de ambos os átomos. Por isso, são chamados de 1σ , 2σ , etc., na ordem de energia crescente.

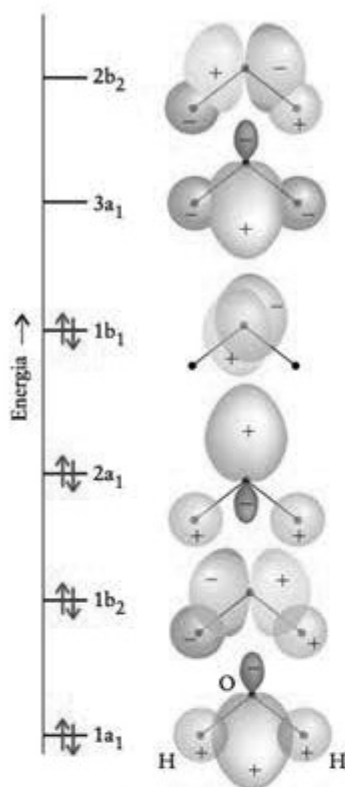


FIGURA 3.36 Diagrama esquemático dos orbitais moleculares de H_2O . Os orbitais estão marcados com uma convenção padrão para moléculas triatômicas angulares. Os orbitais tornam-se progressivamente mais antiligantes ($1a_1$, ligante; $2b_2$, antiligante). O orbital marcado como $1b_1$ é não ligante, porque é formado por um orbital ($\text{O}2p_x$) que não se superpõe a nenhum dos átomos de hidrogênio.

as ligações de uma das moléculas poliatômicas simples mais importantes, a água. A molécula da água tem seis orbitais atômicos (um $\text{O}2s$, três $\text{O}2p$ e dois $\text{H}1s$). Esses seis orbitais são usados na construção de seis orbitais moleculares nos quais o grau do caráter de ligação está relacionado ao número de nodos internucleares (Fig. 3.36). O orbital molecular que não tem nodos entre átomos vizinhos é totalmente ligante e, quando ocupado, contribui para manter todos os átomos juntos. O orbital que tem um nodo entre todos os pares de átomos vizinhos é totalmente antiligante e, se ocupado, contribui para separar todos os átomos. Existem oito elétrons a serem acomodados: seis do átomo de O e um de cada átomo de H. Dois elétrons no orbital de menor energia, mais ligante, mantêm os três átomos juntos. Dois elétrons no orbital formado somente pelo orbital $\text{O}2p_x$ (em que x é perpendicular ao plano da molécula) estão localizados completamente sobre o átomo de oxigênio e não contribuem diretamente para a ligação. Um orbital como este, quando ocupado, não é ligante nem antiligante, e é classificado como um orbital não ligante. Em alguns casos, um orbital não ligante é um único orbital atômico, mas em outros pode ser uma combinação linear de orbitais atômicos de átomos que não são vizinhos e cuja superposição é desprezível.

Ponto para pensar: Os elétrons não ligantes de uma molécula não têm função ou são importantes para as propriedades da água?

Nota em boa prática: Os conceitos de promoção, hibridação e ressonância pertencem à teoria da ligação de valência, não à teoria dos orbitais moleculares. Os orbitais moleculares são construídos a partir de todos os orbitais atômicos não hibridados disponíveis considerando se eles têm ou não a forma correta para se superporem uns aos outros.

Outra molécula poliatômica importante é o benzeno, C_6H_6 , o modelo dos compostos aromáticos. Na descrição dos orbitais moleculares do benzeno, todos os orbitais $\text{C}2s$, $\text{C}2p$ e $\text{H}1s$ contribuem para os orbitais moleculares que se espalham sobre todos os 12 átomos (seis de C e seis de H). Os orbitais que estão no plano do anel (os orbitais $\text{C}2s$, $\text{C}2p_x$ e $\text{C}2p_y$ de cada átomo de carbono e todos os seis orbitais $\text{H}1s$) formam orbitais σ deslocalizados que mantêm os átomos de C juntos e os ligam aos átomos de H. Os orbitais $\text{C}2p_z$ que são perpendiculares ao anel, contribuem para os seis orbitais π deslocalizados que se espalham pelo anel. Os químicos (exceto os que executam cálculos detalhados e usam um esquema MO puro), entretanto, misturam, com frequência, as descrições MO e de orbitais de valência (VB) ao discutir moléculas orgânicas. Como a linguagem da hibridação e entrosamento de orbitais é razoável para a descrição de ligações σ , os químicos costumam descrever o esqueleto σ das moléculas em termos VB. Assim, eles imaginam o esqueleto σ do benzeno como sendo formado pelo entrosamento de orbitais híbridos sp^2 em átomos vizinhos. Em seguida, como a deslocalização é um aspecto fundamental do componente π das ligações duplas conjugadas, que se alternam como em $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-$, eles tratam as ligações π em termos da teoria MO. Faremos o mesmo.

Vejamos primeiro a parte VB da descrição do benzeno. Cada átomo C é hibridado sp^2 , com um elétron em cada orbital híbrido. Cada átomo de C tem um orbital p_z , perpendicular ao plano dos orbitais híbridos, e ele contém um elétron. Cada dois orbitais sp^2 dos átomos de carbono se superpõem para formar ligações σ com os C vizinhos, formando o ângulo de 120° interno do hexágono do benzeno. O terceiro orbital sp^2 de cada C aponta para fora do anel e forma uma ligação σ com um átomo de hidrogênio. O esqueleto σ resultante é idêntico ao ilustrado na Fig. 3.20.

Vejamos, agora, a parte MO da descrição. Formamos, a partir dos seis orbitais $\text{C}2p_z$, seis orbitais π deslocalizados, cujos formatos estão mostrados na Figura 3.37 e suas energias, na Figura 3.38. O caráter dos orbitais varia de ligante a antiligante conforme o número de nodos entre os núcleos aumenta de zero (totalmente ligante) a seis (totalmente antiligante).

Cada átomo de carbono contribui com um elétron para os orbitais π . Dois elétrons ocupam o orbital de menor energia, o orbital mais ligante, e os outros quatro ocupam os orbitais seguintes na ordem crescente de energia (dois orbitais de mesma energia). A Figura 3.38 mostra uma das razões da grande estabilidade do benzeno: os elétrons π ocupam somente orbitais ligantes. Nenhum dos orbitais antiligantes, desestabilizadores, é ocupado.

A deslocalização dos elétrons explica a existência de moléculas com deficiência de elétrons. Como a influência de um par de elétrons se espalha por todos os átomos da molé-

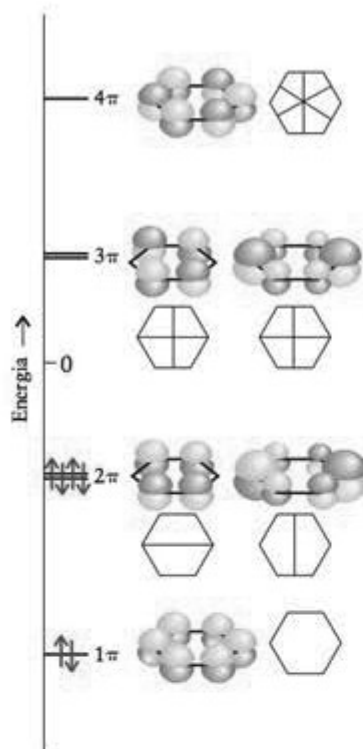


FIGURA 3.37 Os seis orbitais π do benzeno. A posição dos nós é mostrada por desenhos em linhas. Observe que os orbitais variam de totalmente ligante (nenhum nodo internuclear) até totalmente antiligante (seis nodos internucleares). O zero de energia corresponde à energia total dos átomos separados. Os três orbitais com energia negativa têm caráter ligante.

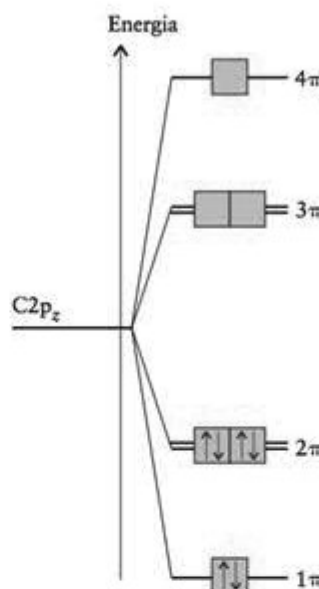


FIGURA 3.38 Diagrama de níveis de energia de orbitais moleculares dos orbitais π do benzeno. No estado fundamental da molécula, estão ocupados somente os orbitais ligantes.

cula, não é necessário que exista um par de elétrons em cada par de átomos. Um número menor de par de elétrons espalhados por toda a molécula pode ser capaz de manter todos os átomos juntos, especialmente se os núcleos não tiverem uma carga muito alta e não se repelirem fortemente. Esse é o caso do diborano, B_2H_6 (Seção 15.11), no qual seis pares de elétrons mantêm os oito núcleos juntos.

Outro mistério resolvido pela teoria dos orbitais moleculares é a existência de compostos hipervalentes, isto é, compostos em que o átomo central forma mais ligações do que o permitido pela regra do octeto (lembre-se da Seção 2.10). Na teoria da ligação de valência, esquemas de hibridação são necessários para explicar esses compostos. Assim, por exemplo, a camada de valência expandida dos elementos do Período 3, como o SF_6 , se explica pela hibridação sp^3d^2 . Entretanto, os orbitais d do enxofre estão em energias relativamente altas e podem não estar acessíveis para a ligação. Na teoria dos orbitais moleculares, um esquema de ligação que não envolve orbitais d pode ser desenhado para o SF_6 . Os quatro orbitais de valência do átomo de enxofre e os seis orbitais dos átomos de flúor que apontam para o átomo de enxofre, em um total de 10 orbitais atômicos, resultam em 10 orbitais moleculares com as energias dadas pela Fig. 3.39. Os 12 elétrons ocupam os seis orbitais de energia mais baixa, que são ou ligantes ou não ligantes, e assim prendem todos os átomos sem a necessidade de usar os orbitais d. Como quatro orbitais ligantes estão ocupados, a ordem de ligação média de cada uma das ligações S–F é $\frac{2}{3}$.

Por fim, voltemos à introdução deste capítulo e vejamos como a teoria dos orbitais moleculares explica as cores dos vegetais. Os elétrons muito deslocalizados das grandes moléculas encontradas nas pétalas das flores, nos frutos e nos vegetais são os grandes responsáveis por suas cores. Como muitos átomos de carbono contribuem com orbitais p para os sistemas π dessas moléculas, existem muitos orbitais moleculares. Um elétron em um sistema π como o dessas moléculas é como uma partícula em uma caixa unidimensional muito grande. Como a “caixa” é muito grande, os níveis de energia são muito próximos. Nessas grandes moléculas, o orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO – *highest occupied molecular orbital*) está muito próximo, em termos de energia, do orbital molecular não ocupado de menor energia (LUMO – *lowest unoccupied molecular orbital*). Em consequência, a energia necessária para excitar um elétron do HOMO para o LUMO é muito pequena (Fig. 3.40). Os fótons da luz visível têm energia

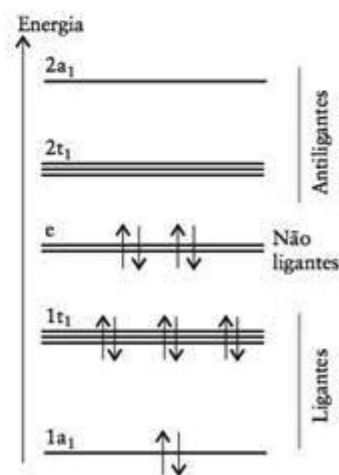
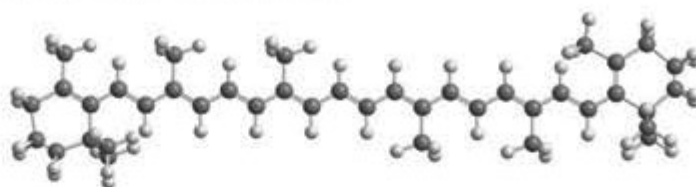


FIGURA 3.39 Diagrama de energia dos orbitais moleculares do SF_6 , e a ocupação dos orbitais pelos 12 orbitais de valência dos átomos. Observe que nenhum dos orbitais antiligantes está ocupado e que há interação total das ligações mesmo sem envolver orbitais d.

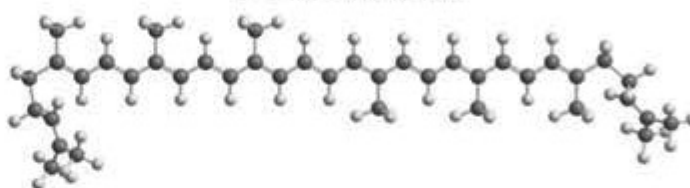


FIGURA 3.40 Em moléculas grandes, existem muitos níveis de energia próximos e a diferença HOMO-LUMO é muito pequena. Essas moléculas são normalmente coloridas, porque os fótons de luz visível podem ser absorvidos quando os elétrons são excitados de HOMO para LUMO.

suficiente para excitar os elétrons e a absorção da radiação resulta na cor que percebemos. O corante das cenouras e precursor da vitamina A, o β -caroteno (47), tem um sistema π altamente deslocalizado. O mesmo acontece com o licopeno (48), o composto vermelho responsável pela cor dos tomates.



47 β -Caroteno, $C_{40}H_{56}$



48 Licopeno, $C_{40}H_{58}$

De acordo com a teoria dos orbitais moleculares, a deslocalização dos elétrons em uma molécula poliatômica espalha os efeitos ligantes dos elétrons por toda a molécula.

CONHECIMENTOS QUE VOCÊ DEVE DOMINAR

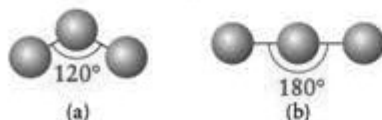
- 1 Explicar a base do modelo VSEPR de ligação em termos das repulsões entre elétrons (Seção 3.1).
- 2 Utilizar o modelo VSEPR para prever o arranjo de elétrons e a forma de uma molécula ou um íon poliatômico a partir de sua fórmula (Caixa de Ferramentas 3.1 e Exemplos 3.1, 3.2 e 3.3).
- 3 Prever o caráter polar de uma molécula (Exemplo 3.4).
- 4 Explicar a estrutura de uma molécula em termos de orbitais híbridos e ligações σ e π (Exemplos 3.5 e 3.6).
- 5 Construir e interpretar um diagrama de níveis de energia de orbitais moleculares de uma espécie diatômica (Seções 3.9 e 3.10).
- 6 Deduzir as configurações eletrônicas do estado fundamental de moléculas diatômicas do Período 2 (Caixa de Ferramentas 3.2 e Exemplos 3.7 e 3.8).
- 7 Utilizar a teoria dos orbitais moleculares para descrever as ligações de moléculas poliatômicas, como a molécula do benzeno (Seção 3.12).

EXERCÍCIOS

Os exercícios marcados com exigem cálculos.

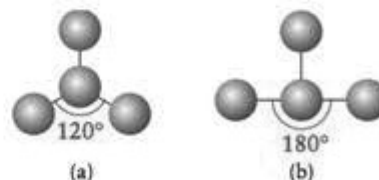
Formas das moléculas e íons

3.1 Abaixo, estão modelos de bolas e palitos de duas moléculas. Em cada caso, indique se deve ou não existir, ou talvez exista, ou não pode ter um ou mais de um par de elétrons no átomo central.



3.2 Abaixo, estão modelos de bolas e palitos de duas moléculas. Em cada caso, indique se deve ou não existir, ou talvez exista,

ou não pode ter um ou mais de um par de elétrons no átomo central.



3.3 (a) Qual é a forma do íon ClO_2^+ ? (b) Qual é o ângulo de ligação OClO?

3.4 (a) Qual é a forma do íon ClO_2^- ? (b) Quais são os valores esperados para os ângulos OClO?

3.5 (a) Qual é a forma da molécula do cloreto de tionila, SOCl_2 ? O enxofre é o átomo central. (b) Quantos ângulos de ligação OSCL diferentes existem na molécula? (c) Quais são os valores esperados para os ângulos OSCL e CISCL?

3.6 (a) Qual é a forma da molécula XeF_2 ? (b) Quais são os valores esperados para os ângulos FXeF ?

3.7 (a) Qual é a forma da molécula ICl_2 , (o iodo é o átomo central)? (b) Qual é o valor esperado para o ângulo ClICl ?

3.8 (a) Qual é a forma do íon SbF_5^{2-} ? (b) Quantos ângulos FSbF diferentes existem na molécula? (c) Quais são os valores esperados para os ângulos FSbF ?

3.9 Utilize as estruturas de Lewis e a teoria VSEPR para dar a fórmula VSEPR e predir a forma de cada uma das seguintes espécies: (a) tetracloreto de enxofre; (b) tricloreto de iodo; (c) IF_4^- ; (d) trióxido de xenônio.

3.10 Utilize as estruturas de Lewis e a teoria VSEPR para dizer a fórmula VSEPR e predir a forma de cada uma das seguintes espécies: (a) PF_4^- ; (b) ICl_4^+ ; (c) pentafluoreto de fósforo; (d) tetrafluoreto de xenônio.

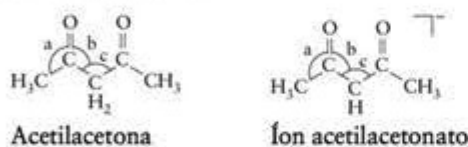
3.11 Dê a fórmula VSEPR, a forma molecular e os ângulos de ligação de cada uma das seguintes espécies: (a) I_3^- ; (b) POCl_3 ; (c) IO_3^- ; (d) N_2O .

3.12 Dê a fórmula VSEPR, a forma molecular e os ângulos de ligação de cada uma das seguintes espécies: (a) SiH_4 ; (b) AsCl_3 ; (c) SCL_2 ; (d) IF_4^+ .

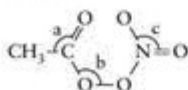
3.13 Escreva as estruturas de Lewis e a fórmula VSEPR, indique a forma da espécie e predir os ângulos de ligação aproximados de: (a) CF_3Cl ; (b) TeCl_4 ; (c) COF_2 ; (d) CH_3^- .

3.14 Escreva as estruturas de Lewis e a fórmula VSEPR, indique a forma da espécie e predir os ângulos de ligação aproximados de: (a) PCl_2F_2 ; (b) SnF_4 ; (c) SnF_6^{2-} ; (d) IF_5 ; (e) XeO_4 .

3.15 O composto 2,4-pentanodiona (também conhecido como acetilacetona e abreviado como acac) é ácido e pode ser desprotonado. O ânion forma complexos com metais que são usados como aditivos de gasolina, lubrificantes, inseticidas e fungicidas. (a) Estime os ângulos de ligação marcados com os arcos e letras minúsculas na 2,4-pentanodiona e no íon acac. (b) Quais são as diferenças, se houver alguma?



3.16 Estime os ângulos de ligação, que estão marcados com arcos e letras minúsculas, do peroxiacetilnitrato, um irritante dos olhos que ocorre na neblina poluída:



3.17 Prediga os ângulos das ligações que envolvem o átomo central dos seguintes íons e moléculas triatômicas: (a) ozônio, O_3 ; (b) íon azido, N_3^- ; (c) íon cianato, CNO^- ; (d) íon hidrônio, H_3O^+ .

3.18 Prediga os ângulos das ligações que envolvem o átomo central dos seguintes íons e moléculas triatômicas: (a) OF_2 ; (b) ClO_2^- ; (c) NO_2^- ; (d) SeCl_2 .

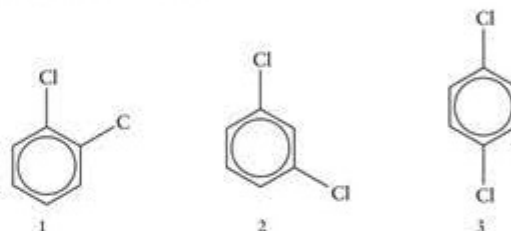
3.19 Escreva as estruturas de Lewis e predir se as seguintes moléculas são polares ou não polares: (a) CH_2Cl_2 ; (b) CCl_4 ; (c) CS_2 ; (d) SF_4 .

3.20 Escreva as estruturas de Lewis e predir se as seguintes moléculas são polares ou não polares: (a) H_2Se ; (b) AsF_3 ; (c) SiO_2 ; (d) NF_3 .

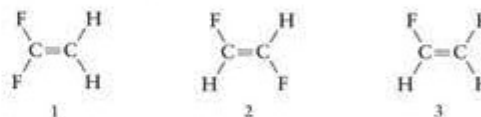
3.21 Diga se as seguintes moléculas devem se comportar como polares ou não polares: (a) $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}$ (piridina, uma molécula semelhante ao benzeno, exceto que um grupo $-\text{CH}-$ é substituído por um átomo de nitrogênio); (b) C_2H_6 (etano); (c) CHCl_3 (tricloro-metano, também conhecido como clorofórmio, um solvente orgânico comum que já foi usado como anestésico).

3.22 Diga se as seguintes moléculas devem se comportar como polares ou não polares: (a) Cl_4 ; (b) CH_3OH (metanol, álcool de madeira); (c) CH_3COCH_3 (2-propanona, acetona, um solvente orgânico comum usado na remoção de esmalte de unhas).

3.23 Existem três dicloro-benzenos, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$, que diferem entre si nas posições relativas dos átomos de cloro ligados ao anel benzeno. (a) Quais das três formas são polares? (b) Qual delas tem o maior momento de dipolo?



3.24 Existem três difluoro-etenos, $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$, que diferem nas posições dos átomos de flúor. (a) Quais das formas são polares e quais são não polares? (b) Qual delas tem o maior momento de dipolo?



3.25 A acrilonitrila, CH_2CHCN , é empregada na síntese de fibras acrílicas (poliacrilonitrilas), como o Orlon. Escreva a estrutura de Lewis da acrilonitrila e descreva os orbitais híbridos de cada átomo de carbono. Qual é o valor aproximado dos ângulos de ligação?

3.26 O xenônio forma XeO_3 , XeO_4 e XeO_6^{4-} , que são poderosos agentes oxidantes. Escreva suas estruturas de Lewis, ângulos de ligação e dê a hibridação dos átomos de xenônio. Qual deles teria as maiores distâncias $\text{Xe}-\text{O}$?

3.27 Prediga a forma e estime os ângulos de ligação de: (a) íon tiosulfato, (a) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$; (b) $(\text{CH}_3)_2\text{Be}$; (c) BH_2^- ; (d) SnCl_2 .

3.28 Para cada uma das seguintes moléculas ou íons, escreva a estrutura de Lewis, liste o número de pares isolados do átomo central, identifique a forma e estime os ângulos de ligação: (a) PBr_3 ; (b) XeOF_2 ; (c) SF_3^- ; (d) IF_3 ; (e) BrO_3^- .

3.29 Escreva as estruturas de Lewis e dê os ângulos de ligação aproximados de: (a) C_2H_4 ; (b) ClCN ; (c) OPCl_3 ; (d) N_2H_4 .

3.30 Escreva as estruturas de Lewis e predir a forma de: (a) TeF_4 ; (b) NH_2^- ; (c) NO_2^+ ; (d) NH_4^+ ; (e) SnH_4 ; (f) OCS .

3.31 Escreva as estruturas de Lewis e prediga as formas de: (a) OSbCl_3 ; (b) SO_2Cl_2 ; (c) IO_2F_2^- . O átomo em negrito é o átomo central.

3.32 Escreva as estruturas de Lewis e prediga as formas de: (a) OCCl_2 ; (b) OSbCl_2^- . O átomo em negrito é o átomo central.

Teoria da ligação de valência

3.33 Dê as orientações relativas dos seguintes orbitais híbridos: (a) sp^3 ; (b) sp ; (c) sp^2 ; (d) sp^3 .

3.34 A orientação das ligações do átomo central de uma molécula que não tem pares isolados de elétrons pode ser qualquer uma das listadas a seguir. Qual é a hibridação dos orbitais utilizados por cada átomo central para acomodar os pares de ligação:

(a) tetraedro; (b) bipirâmide trigonal; (c) octaedro; (d) linear?

3.35 Dê a hibridação do átomo em negrito das seguintes moléculas: (a) BeCl_2 ; (b) BH_3 ; (c) BH_4^- ; (d) SiF_4 .

3.36 Dê a hibridação do átomo em negrito das seguintes moléculas: (a) SF_6 ; (b) $\text{O}_3\text{Cl}-\text{O}-\text{ClO}_2$; (c) $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ (glicina); (d) $\text{OC}(\text{NH}_2)_2$ (ureia).

3.37 Identifique a hibridação usada pelos átomos em negrito nas seguintes espécies: (a) BF_3 ; (b) AsF_5 ; (c) BrF_3 ; (d) SeF_6^+ .

3.38 Identifique os orbitais híbridos utilizados pelos átomos em negrito nas seguintes moléculas: (a) CH_3CCCH_3 ; (b) $\text{CH}_3\text{NN}-\text{CH}_3$; (c) $(\text{CH}_3)_2\text{CC}(\text{CH}_3)_2$; (d) $(\text{CH}_3)_2\text{NN}(\text{CH}_3)_2$.

3.39 Identifique os orbitais híbridos utilizados pelos átomos de fósforo nas seguintes espécies: (a) PCl_4^+ ; (b) PCl_6^- ; (c) PCl_5 ; (d) PCl_3 .

3.40 Identifique os orbitais híbridos utilizados pelos átomos em negrito nas seguintes moléculas: (a) H_2CCCH_2 ; (b) H_3CCH_3 ; (c) CH_3NNN ; (d) CH_3COOH .

3.41 O fósforo branco, P_4 , é tão reativo que inflama ao ar. Os quatro átomos de P_4 formam um tetraedro no qual cada átomo de P está ligado a três outros átomos de P. (a) Sugira um esquema de hibridação para a molécula de P_4 . (b) A molécula de P_4 é polar ou não polar?

3.42 Na fase vapor, o fósforo pode existir como moléculas de P_2 que são muito reativas, enquanto o N_2 é relativamente inerte. Use a teoria da ligação de valência para explicar essa diferença.

3.43 Sabendo que os ângulos de ligação de um átomo hibridado sp^3 são $109,5^\circ$ e os de um átomo hibridado sp^2 são 120° , você esperaria que o ângulo de ligação entre dois orbitais híbridos aumentasse com o aumento do caráter s dos orbitais híbridos ou diminuísse?

3.44 NH_2^- e NH_2^+ são espécies angulares, mas o ângulo de ligação em NH_2^- é menor do que em NH_2^+ . (a) Qual é a razão da diferença? (b) Faça o eixo x perpendicular ao plano da molécula. Será que o orbital $\text{N}2p_x$ participa da hibridação nessas espécies? Justifique de forma resumida sua resposta.

3.45 Descreva a estrutura da molécula de formaldeído, CH_2O , em termos de orbitais híbridos, ângulos de ligação e ligações σ e π . O átomo de C é o átomo central ao qual os outros três átomos estão ligados.

3.46 Descreva a estrutura da molécula de formamida, $\text{H}_2\text{C}=\text{O}-\text{NH}_2$, em termos de orbitais híbridos, ângulos de ligação e ligações σ e π . O átomo de C está ligado a dois átomos de H, a um átomo de O terminal e ao átomo de N. O átomo de N também está ligado a dois átomos de H.

3.47 Sabendo que os orbitais atômicos usados para fabricar os híbridos são normalizados a 1 e são mutuamente ortogonais, (a) mostre que os dois híbridos tetraédricos $h_1 = s + p_x + p_y$

+ p_z e $h_2 = s - p_x + p_y - p_z$ são ortogonais. Construa os dois híbridos tetraédricos restantes, que são ortogonais a esses dois híbridos. *Sugestão:* Duas funções de onda são ortogonais se $\int \psi_1 \psi_2 d\tau = 0$, em que $\int \dots d\tau$ significa "integrado sobre todo o espaço".

3.48 O orbital híbrido $h_1 = s + p_x + p_y + p_z$ a que o Exercício 3.47 se refere não está normalizado. Encontre o fator de normalização N, levando em conta que todos os orbitais atômicos estão normalizados a 1.

3.49 A composição dos híbridos pode ser discutida quantitativamente. O resultado é que, se dois híbridos equivalentes compostos de um orbital s e dois orbitais p formam um ângulo θ , então os híbridos podem ser considerados sp^λ , com $\lambda = -\cos \theta / \cos^2 (\frac{1}{2} \theta)$. Qual é a hibridação dos orbitais de O que formam as duas ligações O-H em H_2O ?

3.50 Levando em conta a informação dada no Exercício 3.49, construa um gráfico que mostre como a hibridação depende do ângulo entre dois orbitais híbridos formados por um orbital s e dois orbitais p e confirme que ele varia de 90° , quando não se inclui o orbital s na mistura, até 120° , em que a hibridação é sp^2 .

Teoria dos orbitais moleculares

3.51 Desenhe um diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares e determine a ordem de ligação esperada para cada uma das seguintes espécies: (a) Li_2 ; (b) Li_2^+ ; (c) Li_2^- . Decida se cada molécula ou íon tem caráter paramagnético ou diamagnético. No caso de ser paramagnético, dê o número de elétrons não emparelhados.

3.52 Desenhe um diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares e determine a ordem de ligação esperada para cada uma das seguintes espécies: (a) B_2 ; (b) B_2^- ; (c) B_2^+ . Decida se cada molécula ou íon tem caráter paramagnético ou diamagnético. No caso de ser paramagnético, dê o número de elétrons não emparelhados.

3.53 (a) Escreva, com base na configuração da molécula neutra F_2 , a configuração dos orbitais moleculares de valência de (1) F_2 ; (2) F_2^+ ; (3) F_2^{2-} . (b) Dê a ordem de ligação esperada para cada espécie. (c) Quais dessas espécies são paramagnéticas, se alguma? (d) O orbital ocupado de mais alta energia tem caráter σ ou π ?

3.54 (a) Escreva, com base na configuração da molécula neutra N_2 , a configuração dos orbitais moleculares de valência de (1) N_2^+ ; (2) N_2^{2+} ; (3) N_2^{2-} . (b) Dê a ordem de ligação esperada para cada espécie. (c) Quais dessas espécies são paramagnéticas, se alguma? (d) O orbital ocupado de mais alta energia tem caráter σ ou π ?

3.55 A configuração eletrônica do estado fundamental do íon C_2^{2-} é $\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \pi_{2p}^4 \sigma_{2p}^2$. Qual é a carga do íon e sua ordem de ligação?

3.56 A configuração eletrônica do estado fundamental do íon B_2^{2-} é $\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \pi_{2p}^3$. Qual é a carga do íon e sua ordem de ligação?

3.57 (a) Desenhe o diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares de N_2 e nomeie os níveis de energia conforme o tipo de orbital do qual eles provêm, isto é, se eles são orbitais σ ou π , e se são ligantes ou antiligantes. (b) A estrutura dos orbitais do íon diatômico heteronuclear NO^+ é semelhante à do N_2 . Como a eletronegatividade diferente de N e de O afeta o diagrama de níveis de energia de NO^+ em relação ao de N_2 ? Use essa informação para desenhar o diagrama de níveis de energia de NO^+ . (c) Nos orbitais moleculares, os elétrons têm maior probabilidade de estar em N ou em O? Por quê?

3.58 (a) Como a teoria dos orbitais moleculares explica as ligações iônicas e as covalentes? (b) O grau de caráter iônico das ligações foi relacionado à eletronegatividade no Capítulo 2. Como a eletronegatividade afeta o diagrama de orbitais moleculares se as ligações tornarem-se iônicas?

3.59 Escreva as configurações eletrônicas da camada de valência e as ordens de ligação de: (a) B_2 ; (b) Be_2 ; (c) F_2 .

3.60 Escreva as configurações eletrônicas da camada de valência e as ordens de ligação de: (a) NO ; (b) N_2^+ ; (c) C_2^{2+} .

3.61 Escreva as configurações eletrônicas da camada de valência e as ordens de ligação de CO e CO^+ . Use essa informação para prever que espécie tem a entalpia de ligação maior.

3.62 Escreva as configurações eletrônicas da camada de valência e as ordens de ligação de CN e CN^+ . Use essa informação para prever que espécie tem a entalpia de ligação maior.

3.63 Quais das seguintes espécies são paramagnéticas: (a) B_2 ; (b) B_2^- ; (c) B_2^{+} ? Se a espécie é paramagnética, quantos elétrons desemparelhados ela tem?

3.64 Quais das seguintes espécies são paramagnéticas: (a) N_2^- ; (b) F_2^- ; (c) O_2^{2+} ? Se a espécie é paramagnética, quantos elétrons desemparelhados ela tem?

3.65 Determine as ordens de ligação e utilize-as para prever que espécie em cada par tem a ligação mais forte: (a) F_2 ou F_2^- ; (b) B_2 ou B_2^+ .

3.66 Determine as ordens de ligação e utilize-as para prever que espécie em cada par tem a ligação mais forte: (a) C_2^+ ou C_2 ; (b) O_2 ou O_2^+ .

3.67 Com base nas configurações eletrônicas da camada de valência, que espécie você esperaria que tenha a menor energia de ionização: (a) C_2^+ ; (b) C_2 ; (c) C_2^- .

3.68 Com base nas configurações eletrônicas da camada de valência, que espécie você esperaria que tenha a maior afinidade eletrônica: (a) Be_2 ; (b) F_2 ; (c) B_2^- ; (d) C_2^+ .

3.69 É conveniente utilizar funções de onda "normalizadas", isto é, em que a integral $\int \psi^2 d\tau = 1$. O orbital ligante da Eq. 1 não está normalizado. Uma função de onda ψ pode ser normalizada escrevendo-a como $N\psi$ e encontrando o fator N que garante que a integral sobre $(N\psi)^2$ é igual a 1. Encontre o fator N que normaliza o orbital ligante da Eq. 1, sabendo que os orbitais atômicos nela utilizados estão normalizados. Expresse sua resposta em termos da "integral de recobrimento" $S = \int \psi_{A1s} \psi_{B1s} d\tau$. (A notação é mesma usada no Exercício 3.47.)

3.70 O orbital antiligante da Eq. 2 não está normalizado (veja o Exercício 3.69). Encontre o fator que o normaliza a 1, sabendo que os orbitais atômicos nela utilizados estão normalizados. Expresse sua resposta em termos da "integral de recobrimento" $S = \int \psi_{A1s} \psi_{B1s} d\tau$. (A notação é mesma usada no Exercício 3.47.) Confirme que os orbitais ligante e antiligante são mutuamente ortogonais, isto é, que a integral do produto das duas funções de onda é zero.

Exercícios integrados

3.71 Escreva a estrutura de Lewis de cada uma das seguintes espécies, diga qual é a forma e a hibridação de cada átomo central, dê os ângulos de ligação e diga se a espécie é polar ou não polar: (a) $GaCl_4^-$; (b) TeF_6 ; (c) $SbCl_5^-$; (d) $SiCl_4$.

3.72 Escreva a estrutura de Lewis de cada uma das seguintes espécies, diga qual é a forma e a hibridação de cada átomo central, dê os ângulos de ligação e diga se a espécie é polar ou não polar: (a) $SnCl_3^-$; (b) TeO_3 ; (c) NO_3^- ; (d) ICl_3 .

3.73 (a) Desenhe as estruturas de Lewis das seguintes espécies: CH_3^+ ; CH_4 ; CH_3^- ; CH_2 ; CH_2^{2+} ; CH_2^{2-} . (b) Identifique cada uma delas como sendo ou não um radical. (c) Coloque-as na ordem crescente de ângulos de ligação HCH. Explique suas escolhas.

3.74 Os halogênios formam compostos entre si. Esses compostos, chamados de *inter-halogênios*, têm a fórmula XX' , XX'_2 e XX'_3 , em que X representa o átomo de halogênio mais pesado. (a) Prediga suas estruturas e ângulos de ligação. Quais deles são polares? (b) Por que o halogênio mais leve não é o átomo central dessas moléculas?

3.75 A massa molar de um composto orgânico destilado da madeira é $32,04 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e ele tem a seguinte composição por massa: 37,5% de C, 12,6% de H e 49,9% de O. (a) Escreva a estrutura de Lewis do composto e determine os ângulos de ligação que envolvem os átomos de carbono e oxigênio. (b) Dê a hibridação dos átomos de carbono e oxigênio. (c) Prediga se a molécula é polar ou não polar.

3.76 Desenhe as estruturas de Lewis de cada uma das seguintes espécies e prediga a hibridação de cada átomo de carbono: (a) H_2CCH^+ ; (b) $H_2CCH_3^+$; (c) $H_3CCH_2^-$.

3.77 (a) Desenhe os orbitais ligantes e antiligantes que correspondem à ligação σ em H_2 . (b) Repita o procedimento para HF. (c) Em que esses orbitais diferem?

3.78 (a) Imagine uma espécie hipotética "HeH". Que carga (magnitude e sinal) ela deveria ter para produzir a molécula ou íon mais estável possível? (b) Qual seria a ordem de ligação máxima que essa molécula ou íon poderia ter? (c) Se a carga dessa espécie aumentasse ou diminuísse de uma unidade, qual seria o efeito sobre a ligação da molécula?

3.79 (a) Coloque as seguintes moléculas na ordem crescente de comprimento da ligação C–F: CF^+ , CF , CF^- . (b) Será que alguma dessas moléculas é diamagnética? Explique seu raciocínio.

3.80 Descreva o mais completamente possível a estrutura e as ligações do íon carbamato, $H_2NCO_2^-$. Os comprimentos das ligações C–O são 128 pm e o da ligação C–N, 136 pm.

3.81 A borazina, $B_3N_3H_6$, um composto que tem sido chamado de "benzeno inorgânico", devido a sua estrutura hexagonal semelhante (mas com átomos de B e de N alternados substituindo os átomos de C), é a base de uma extensa classe de compostos boro-nitrogênio. Escreva sua estrutura de Lewis e diga qual é a composição dos orbitais híbridos utilizados por cada átomo de B e de N.

3.82 Sabendo que o carbono tem valência quatro em quase todos os seus compostos e que ele pode formar cadeias e anéis de átomos de C, (a) desenhe duas das três possíveis estruturas de C_3H_4 ; (b) determine todos os ângulos de ligação de cada estrutura; (c) determine a hibridação dos átomos de carbono das duas estruturas; (d) verifique se as duas são estruturas de ressonância ou não e explique seu raciocínio.

3.83 Os dois orbitais atômicos que contribuem para o orbital antiligante da Eq. 2 são proporcionais a e^{-r/a_0} , em que r é a distância do ponto ao núcleo correspondente. Confirme que existe um plano nodal equidistante dos dois núcleos.

3.84 Lance em gráfico a amplitude dos orbitais ligantes e não ligantes das Eqs. 1 e 2, sabendo da informação dada no Exercício 3.83. Ignore os fatores de normalização e tome a distância internuclear como (a) a_0 ; (b) $2a_0$; (c) $5a_0$. Qual dessas três distâncias de ligação deve estar mais próxima do valor experimental?

3.85 Escreva a estrutura de Lewis, dê a fórmula VSEPR e identifique a forma molecular e os ângulos de ligação do íon inter-halogênio IF_6^+ .

3.86 Moléculas de corantes têm importância comercial, porque são intensamente coloridas. A maioria das moléculas de corantes têm muitas ligações múltiplas e frequentemente são aromáticas. Por que isso é importante para as propriedades dos corantes?

3.87 Trate o sistema π de uma molécula de corante, composta por N átomos de C em uma cadeia conjugada, como se fosse uma caixa de comprimento NR , em que R é a distância média da ligação C—C. Sabendo que cada átomo contribui com um elétron e que cada estado da caixa pode acomodar dois elétrons, derive uma expressão para o comprimento de onda da luz absorvida pela transição de mais baixa energia. Seria necessário aumentar o número de átomos de carbono da cadeia ou seria necessário diminuir a cadeia para deslocar o comprimento de onda para valores mais altos? Veja a Técnica Principal 2, que vem logo depois destes exercícios.

3.88 Mostre que uma molécula com configuração π^4 tem uma distribuição eletrônica cilíndricamente simétrica. *Sugestão:* Faça os orbitais π serem iguais a x e y , em que f é uma função que depende somente da distância do eixo internuclear.

3.89 Além de formar ligações σ e π semelhantes às dos orbitais p , os orbitais d podem se superpor para formar ligações δ . (a) Desenhe diagramas de superposição mostrando três maneiras diferentes de combinar os orbitais d para formar ligações. (b) Coloque os três tipos de ligação $d-d-\sigma$, π e δ —na ordem, da mais forte para a mais fraca.

3.90 Um orbital s e um orbital p em átomos diferentes podem se superpor para formar orbitais moleculares. Uma dessas combinações forma uma ligação σ e a outra é não ligante. Desenhe os diagramas que representam os dois tipos de superposição de orbitais que dão origem aos orbitais ligantes σ e não ligantes.

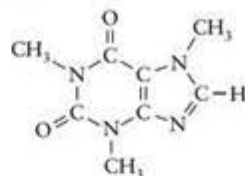
3.91 (a) Descreva as mudanças que podem ocorrer nas ligações do benzeno se dois elétrons forem removidos do HOMO (orbital molecular ocupado de energia mais alta). Esse processo corresponderia à oxidação do benzeno a $C_6H_6^{2+}$. (b) Descreva as mudanças que podem ocorrer nas ligações se dois elétrons forem adicionados ao LUMO (orbital molecular vazio de mais baixa energia). Esse processo corresponderia à redução do benzeno a $C_6H_6^{2-}$. Você esperaria que esses íons fossem diamagnéticos ou paramagnéticos?

3.92 (a) Confirme, utilizando a trigonometria, que os dipolos das três ligações de uma molécula trigonal piramidal, AB_3 , não se cancelam e que a molécula é polar. (b) Mostre que os dipolos das quatro ligações de uma molécula tetraédrica, AB_4 , se cancelam e que a molécula é apolar.

3.93 O benzino é uma molécula muito reativa de fórmula C_6H_4 que só pode ser detectada em baixas temperaturas. Ele está relacionado com o benzeno em função dos seis átomos de carbono do anel, mas, em lugar de três ligações duplas, a estrutura é normalmente desenhada com duas ligações duplas e uma ligação tripla. (a) Desenhe uma estrutura de Lewis para a molécula do benzino. Indique, na estrutura, a hibridação de cada átomo de carbono. (b) Use sua compreensão das ligações químicas para explicar por que essa molécula deve ser muito reativa.

3.94 A estrutura de Lewis da cafeína, $C_8H_{10}N_4O_2$, um estimulante comum, é dada abaixo. (a) Dê a hibridação de cada átomo

que não o hidrogênio. (b) Considerando sua resposta para a parte (a), estime os ângulos de ligação que envolvem cada átomo de carbono e de nitrogênio. (c) Procure na literatura química pela estrutura da cafeína e compare os parâmetros estruturais observados com suas previsões.



3.95 O ciclo-propano, C_3H_6 , é um hidrocarboneto formado por um anel de três átomos de carbono. (a) Determine a hibridação dos átomos de carbono. (b) Prediga os ângulos CCC e HCH de cada carbono, considerando sua resposta no item (a). (c) Quais devem ser os ângulos CCC “reais” do ciclo-propano? (d) Que característica define uma ligação σ em relação a uma ligação π , por exemplo? (e) Como as ligações σ do ciclo-propano ampliam a definição das ligações σ convencionais? (f) Faça um esquema dos orbitais moleculares para ilustrar sua resposta.

3.96 O diâmetro de uma molécula de C_{60} (Seção 15.12) é aproximadamente 700 pm. (a) Será que mais de um átomo de lantânio poderia ocupar o interior de uma molécula de C_{60} ? (b) Como é possível reduzir o C_{60} (seis reduções, etapa por etapa, até C_{60}^{6-} já foram obtidas), também é possível que um ânion La^{3+} exista no interior de uma molécula de C_{60} . Será que dois íons de La^{3+} poderiam ser colocados dentro de uma molécula de C_{60} ?

3.97 Em quais das seguintes moléculas pode ocorrer transição $n \rightarrow \pi^*$? Explique suas escolhas. (a) Ácido fórmico, $HCOOH$; (b) etino, C_2H_2 ; (c) metanol, CH_3OH ; (d) cianeto de hidrogênio, HCN . Veja a Técnica Principal 2, que vem logo após estes exercícios.

3.98 As soluções de compostos que contêm íons Cu^{2+} em água são azuis devido à presença do íon complexo $Cu(H_2O)_6^{2+}$. Este íon absorve na região do visível? Sugira uma explicação. Veja a Técnica Principal 2, que vem logo após estes exercícios.

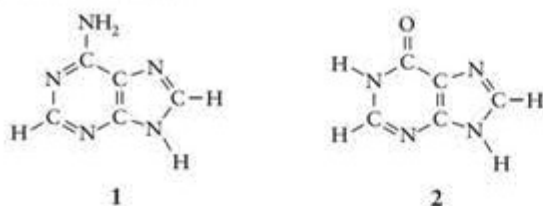
3.99 Examine as ligações em $CH_2=CHCHO$. (a) Desenhe a estrutura de Lewis mais importante. Inclua todas as cargas formais diferentes de zero. (b) Identifique a composição das ligações e a hibridação de cada par isolado — por exemplo, escrevendo $\sigma(H1s, C2sp^2)$.

3.100 Observe as moléculas H_2CCH_2 , H_2CCCH_2 e H_2CCCCH_2 . (a) Desenhe estruturas de Lewis para elas. (b) Qual é a hibridação dos átomos C? (c) Que tipos de ligação existem entre os átomos de carbono (simples, dupla, etc.)? (d) Quais são os ângulos entre as ligações HCH, CCH e CCC dessas moléculas? (e) Será que todos os átomos de hidrogênio estão no mesmo plano? (f) Uma fórmula geral para moléculas desse tipo é $H_2C(C)_xCH_2$, em que x é 0, 1, 2, etc. O que pode ser dito sobre a orientação relativa dos átomos de H das extremidades da cadeia em função de x ?

3.101 Na reação entre SbF_3 e CsF obtém-se, entre outros produtos, o ânion $[Sb_2F_7]^-$. Esse ânion não tem ligações F—F nem Sb—Sb. (a) Proponha uma estrutura de Lewis para o íon. (b) Dê um esquema de hibridação para os átomos de Sb.

3.102 As seguintes moléculas são bases que participam da estrutura dos ácidos nucleicos envolvidos no código genético. Identifique: (a) a hibridação de cada átomo de C e de N, (b) o

número de ligações σ e π , e (c) o número de pares isolados de elétrons das moléculas.



3.103 Assim como o AlCl_3 forma dímeros (Seção 2.11), no íon $[\text{Bi}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ dois dos átomos de Cl formam “pontes” entre os dois átomos de Bi. Proponha uma estrutura para o íon $[\text{Bi}_2\text{Cl}_4]^{2-}$.

3.104 O germânio forma uma série de ânions conhecidos como “germetos”. No íon Ge_4^{4-} os quatro átomos de Ge formam um tetraedro, com cada átomo de Ge ligando-se aos outros três. Cada átomo tem um par isolado de elétrons. Qual é o valor de n , a carga do ânion? Explique seu raciocínio.

3.105 Uma das formas do íon poliatômico I_3^- tem uma estrutura em V pouco comum: um átomo de I fica no vértice do V, com uma cadeia linear de dois átomos de I em cada braço. Os ângulos são 88° no átomo central e 180° nas cadeias laterais. Desenhe uma estrutura de Lewis para I_3^- que explique a forma descrita e indique a hibridação que você daria a cada átomo não terminal.

3.106 Moléculas e íons, como os átomos, podem ser isoeletrônicos, isto é, podem ter o mesmo número de elétrons. Por exemplo, CH_4 e NH_4^+ são isoeletrônicos. Eles têm, portanto, a mesma forma molecular. Identifique uma molécula ou íon que seja isoeletrônico com cada uma das seguintes espécies e mostre que cada par tem a mesma forma: (a) CO_3^{2-} ; (b) O_3 ; (c) OH^- .

3.107 A molécula Al_2Cl_6 , descrita na Seção 2.11, é polar ou não polar? Justifique sua conclusão.

3.108 A estrutura molecular do benzeno, C_6H_6 , é planar. A estrutura molecular do ciclo-hexano, C_6H_{12} , é planar também? (a) Desenhe uma estrutura de Lewis para o ciclo-hexano. (b) Indique os ângulos de ligação de cada átomo. (c) Qual é sua conclusão sobre a forma da molécula do ciclo-hexano?

3.109 Os complexos dos metais dos blocos d e f podem ser descritos em termos de esquemas de hibridação, cada um associado com uma forma em particular. Lembrando que o número de orbitais atômicos hibridados deve ser o mesmo número de orbitais híbridos produzidos, relacione os orbitais híbridos sp^2d , sp^3d^3 e sp^3d^3f às seguintes formas: (a) bipirâmide pentagonal; (b) cubo; (c) quadrado plano.

3.110 (a) A fórmula do íon bromato, BrO_3^- , é semelhante à do íon clorato, ClO_3^- , mas as formas dos íons nitrato e fosfato têm números diferentes de átomos de oxigênio, como as dos íons nitrato e fosfato. Dê estruturas de Lewis para esses quatro íons e explique por que as fórmulas são diferentes. (b) Energia é

transferida para os músculos no organismo através de mudanças no ATP, uma molécula que contém cadeias de íons fosfato ($-\text{PO}_2-\text{O}-\text{PO}_2-\text{O}-\text{PO}_2-\text{O}-$). Explique por que os íons fosfato podem se ligar dessa maneira, mas os íons nitrato não.

Ligações com a química



3.111 O peróxido de hidrogênio, H_2O_2 , é um alvejante não tóxico utilizado em lavanderias industriais e domésticas em substituição ao cloro. O processo de alvejamento é uma oxidação e, quando o peróxido de hidrogênio age como alvejante, o único produto é água.

(a) Desenhe a estrutura de Lewis do peróxido de hidrogênio e determine as cargas formais de cada átomo. Qual é o número de oxidação do oxigênio no peróxido de hidrogênio? Qual é mais útil na predição da capacidade do H_2O_2 de agir como agente oxidante, a carga formal ou o número de oxidação? Explique seu raciocínio.

(b) Prediga os ângulos de ligação em torno de cada átomo de O em H_2O_2 . Os átomos estão todos no mesmo plano? a molécula é polar ou não polar? Explique seu raciocínio.

(c) Escreva a configuração eletrônica de valência de (1) O_2 ; (2) O_2^- ; (3) O_2^+ ; (4) O_2^{2-} . Dê, para cada espécie, a ordem de ligação esperada e indique quais, se alguma, são paramagnéticas.

(d) As seguintes distâncias de ligação foram encontradas: (1) O_2 , 121 pm; (2) O_2^- , 134 pm; (3) O_2^+ , 112 pm; (4) O_2^{2-} , 144 pm. Sugira uma explicação para essas diferenças na base das configurações da parte (c).

(e) Uma reação em que H_2O_2 age como agente oxidante é $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq}) \longrightarrow \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$. Balanceie a equação e determine que massa de ferro(II) pode ser oxidada a ferro(III) por 54,1 mL de uma solução 0,200 M de $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$. Sugestão: Lembre-se de balancear as cargas e as massas.

(f) O peróxido de hidrogênio também pode funcionar como redutor, como em $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$. Balanceie a equação e determine que massa de ferro(III) pode ser reduzida a ferro(II) por 35,6 mL de uma solução 0,200 M de $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$. Sugestão: Lembre-se de balancear as cargas e as massas.

(g) O peróxido de hidrogênio deve ser mantido em garrafas escuras porque na presença da luz pode disporcionar-se, isto é, oxidar-se e reduzir-se na reação $2 \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$. Quantos elétrons são transferidos na reação representada por essa equação?

(h) Embora os peróxidos não gerem resíduos perigosos, podem causar problemas na atmosfera. Se chegar à estratosfera, uma molécula de peróxido de hidrogênio pode quebrar-se em dois radicais OH, que ameaçam a camada de ozônio que protege a Terra de radiações perigosas. Use os dados da Tabela 2.4 para calcular a frequência mínima e o comprimento de onda correspondente da luz necessária para quebrar a ligação HO—OH.

TÉCNICA PRINCIPAL 2 Espectrometria de ultravioleta e visível

Todas as cores da vegetação a nossa volta são consequência da absorção e reflexão seletiva da luz visível. Se os nossos olhos fossem sensíveis à radiação ultravioleta – a radiação eletromagnética de comprimentos de onda menores (frequências maiores) do que os da luz violeta –, poderíamos ver uma variedade de cores ainda maior porque as substâncias também absorvem e refletem seletivamente na região do ultravioleta. As abelhas têm essa capacidade e podem “ver” na faixa do ultravioleta e no visível. A absorção e transmitância seletiva da luz visível e da radiação ultravioleta é a base de uma técnica espectroscópica de identificação de compostos e determinação de suas concentrações em amostras.

Técnica

Quando a radiação eletromagnética incide em uma molécula, ocorre excitação de elétrons para um estado de maior energia. A radiação de frequência ν (nu) pode aumentar a energia da molécula em ΔE :

$$\Delta E = h\nu \quad (1)$$

em que h é a constante de Planck. Esta é a *condição de frequência de Bohr*, que já encontramos na Seção 1.4. Nos comprimentos de onda típicos do ultravioleta (300 nm ou menos, que correspondem à frequência de aproximadamente 10^{15} Hz), um fóton possui energia suficiente para excitar os elétrons de uma molécula a outra distribuição. O estudo da absorção no visível e no ultravioleta, portanto, dá informações sobre os níveis eletrônicos de energia das moléculas.

Espectros de absorção no visível e no ultravioleta (UV) são medidos em espectrômetros de absorção. A fonte emite intensa radiação no visível ou no ultravioleta do espectro. Os comprimentos de onda podem ser selecionados com um prisma de vidro para a luz visível e com um prisma de quartzo ou uma rede de difração para a radiação ultravioleta (que é absorvida pelo vidro). A Figura 1 mostra um espectro típico de absorção, o da clorofila. Note que a clorofila absorve luz vermelha e azul, e reflete a luz verde presente na luz branca. É por isso que a maior parte da vegetação parece verde. O espectro ajuda a avaliação quantitativa da absorção e permite a análise precisa da capacidade de absorção de energia de uma molécula.

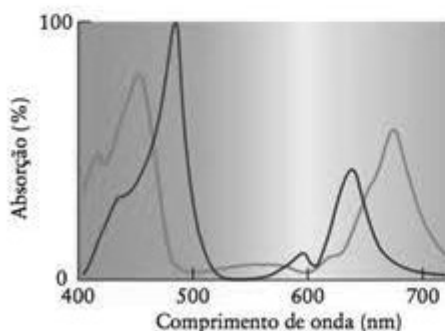


FIGURA 1 Espectro de absorção óptica da clorofila em um gráfico da porcentagem de absorção contra o comprimento de onda. A clorofila a está em vermelho e a clorofila b, em azul.

Cromóforos

O aparecimento de certas bandas de absorção nos espectros visível e ultravioleta está ligado à presença de certos grupos característicos de átomos nas moléculas. Esses grupos de átomos são chamados de *cromóforos*, das palavras gregas para “que trazem a cor”.

Um importante cromóforo é a ligação dupla carbono-carbono. Em termos da linguagem da teoria de orbitais moleculares, quando energia é absorvida ocorre uma transição eletrônica por excitação de um elétron de um orbital ligante π a um orbital antiligante π^* . Essa transição é conhecida como *transição $\pi-\pi^*$ (pi-pi estrela)* (Fig. 2). Essa transição ocorre em 160 nm, aproximadamente, na região do ultravioleta. A transição pode ocorrer, porém, na região do visível quando a diferença de energia entre os orbitais ligantes e antiligantes diminui. Isso ocorre se a molécula tiver uma cadeia de ligações simples e duplas alternadas. Essas ligações duplas “conjugadas” ocorrem em compostos como o caroteno (veja a estrutura 47 no Cap. 3), que é parcialmente responsável pela cor das cenouras, mangas e caquis. Compostos semelhantes são responsáveis pela cor dos camarões e dos flamingos. Essa transição também é a principal responsável pela visão, conforme explicado na Seção 3.7.

Outro cromóforo importante é o grupo carbonila, $>C=O$, que absorve em 280 nm, aproximadamente. A transição responsável por essa absorção é a excitação eletrônica de um par isolado do átomo de oxigênio (um elétron “não ligante”, n) a um orbital vazio antiligante π^* da ligação dupla $C=O$ (Fig. 3). Essa transição é chamada de *transição $n-\pi^*$ (n-pi estrela)*.

Um íon de metal d também pode ser responsável pela cor, como se pode ver pela grande variedade de cores de complexos metálicos d (veja o Capítulo 16). Dois tipos de transição po-

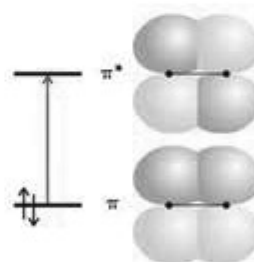


FIGURA 2 Na transição $\pi-\pi^*$, um elétron de um orbital ligante π é excitado a um orbital antiligante π^* vazio.

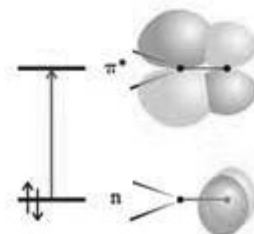


FIGURA 3 Em uma transição $n-\pi^*$ do grupo carbonila, um elétron de um orbital não ligante (localizado no átomo de oxigênio) é excitado a um orbital antiligante π^* espalhado sobre os dois átomos.

dem estar envolvidos. No primeiro, chamado de *transição d-d*, um elétron é excitado de um orbital d, com uma certa energia, para um outro orbital d, com energia mais elevada. Como as diferenças de energia entre os orbitais d são muito pequenas, a luz visível tem a energia necessária para provocar essa excitação. As cores são absorvidas da luz branca e as amostras adquirem cores complementares às absorvidas (Fig. 4). Um segundo tipo de transição que envolve os orbitais d é a chamada *transição de transferência de carga*, na qual elétrons dos átomos ligados ao átomo central migram para orbitais d do metal ou vice-versa. Essa transferência de carga pode levar a uma absorção muito intensa. Ela é responsável, por exemplo, pela forte coloração roxa dos íons permanganato, MnO_4^- .

Exercícios relacionados: 3.87, 3.97 e 3.98



FIGURA 4 A cor percebida de um complexo, sob luz branca, é a cor complementar da luz que ele absorve. Nesta roda de cores, as cores complementares estão em posições opostas. Os números representam comprimentos de onda aproximados, em nanômetros.