

FRENTE: QUÍMICA I

PROFESSOR(A): SÉRGIO MATOS

ASSUNTO: LIGAÇÕES QUÍMICAS

EAD – ITA/IME

AULAS 17 A 19



Resumo Teórico

Ligações sigma e pi

Molécula de H₂

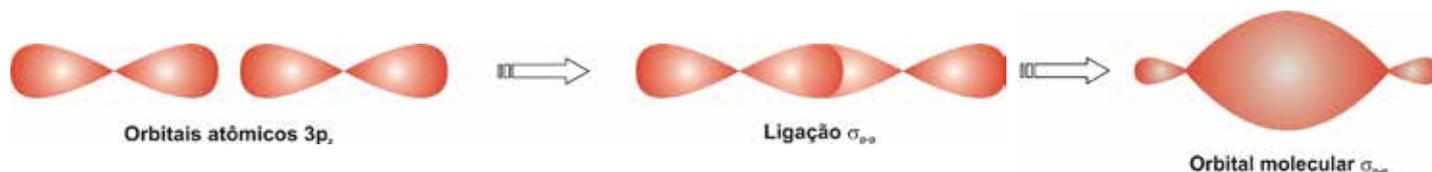
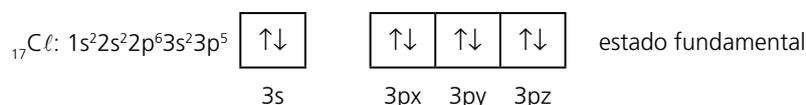
Os átomos de hidrogênio se ligam utilizando seus orbitais 1s para formar uma ligação σ (sigma).



Ligação σ é aquela que se forma através da interpenetração de dois orbitais atômicos ao longo de um mesmo eixo.

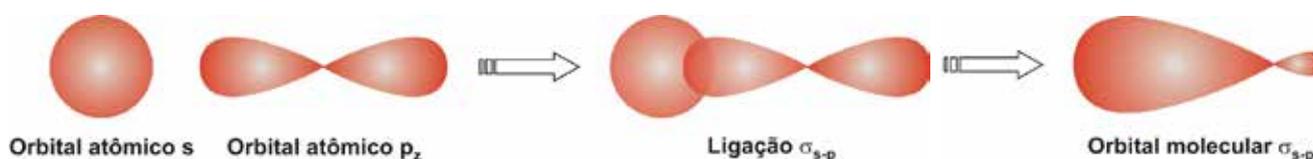
Molécula de Cl₂

Os átomos de cloro se utilizam de seus orbitais p, formando uma ligação σ .



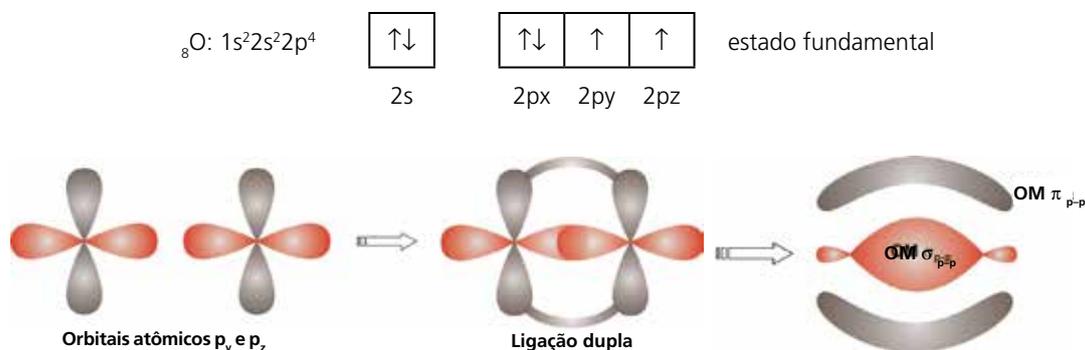
Molécula de HCl

A ligação ocorre pela sobreposição do orbital s do hidrogênio com um orbital p do cloro.



Molécula de O₂

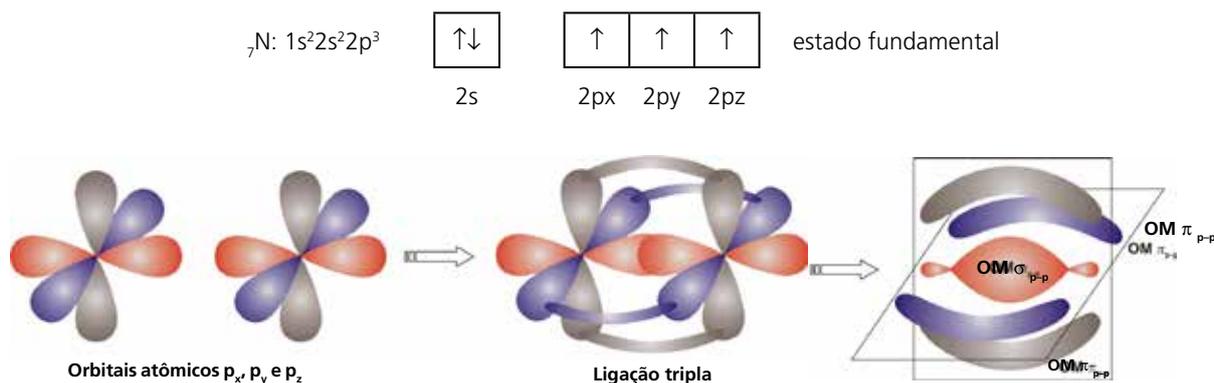
De acordo com a Teoria da Ligação de Valência (T.L.V.), ocorreriam duas ligações: uma σ , pela sobreposição frontal de dois orbitais **p** e uma π pela sobreposição lateral de outros dois orbitais **p**.



Ligação π é aquela que se forma através da interpenetração de dois orbitais atômicos situados em eixos paralelos.

Molécula de N₂

Ocorrem duas ligações σ , pela sobreposição frontal de orbitais **p**, e uma π , pela sobreposição lateral.



Conclusões:

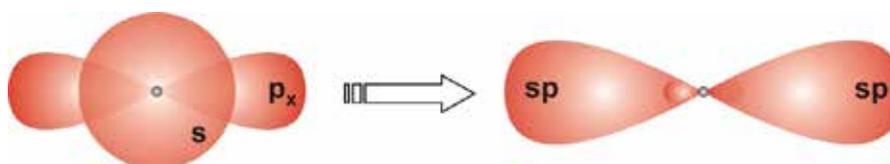
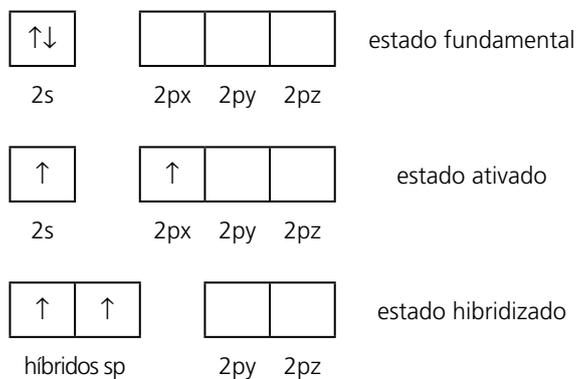
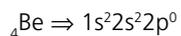
Ligação simples	–	1 σ
Ligação dupla	=	1 σ , 1 π
Ligação tripla	≡	1 σ , 2 π

Hibridização de orbitais

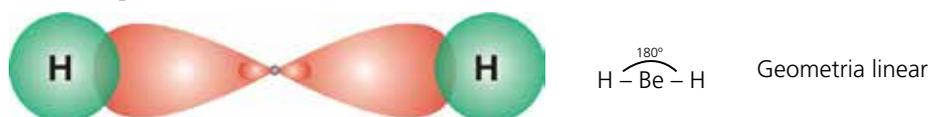
Hibridação é a fusão ou mistura de dois ou mais orbitais atômicos puros para formar novos orbitais atômicos chamados híbridos.

Hibridação sp

Exemplo: molécula BeH₂.

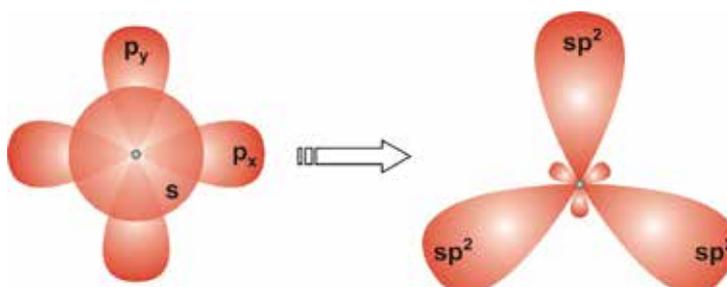
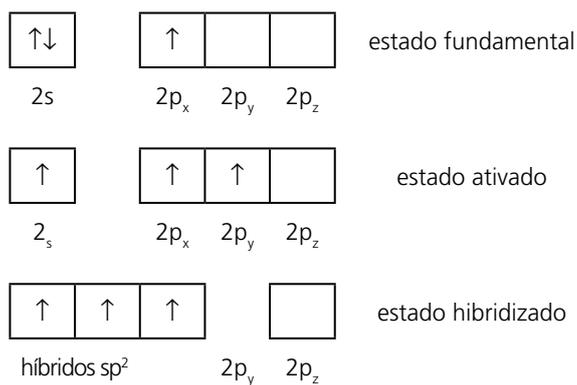
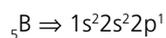


A estrutura da molécula de BeH₂ é, então:

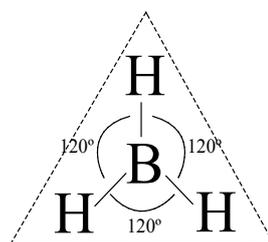
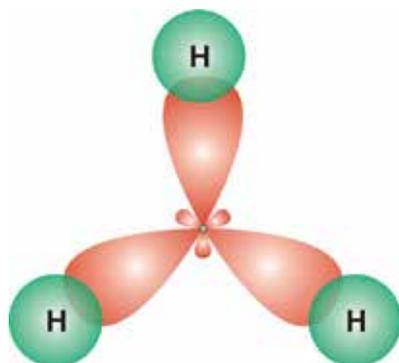


Hibridação sp²

Exemplo: molécula BH₃.



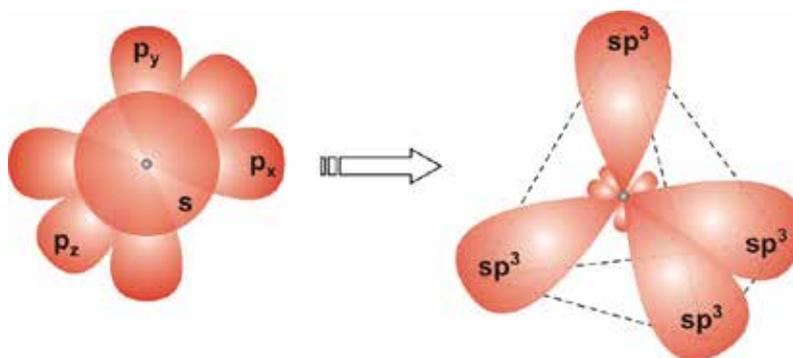
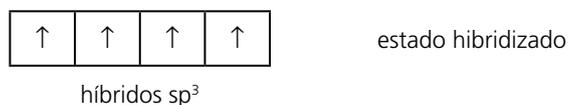
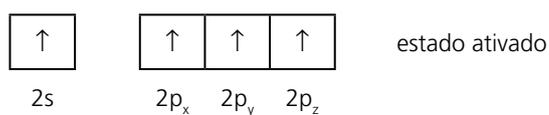
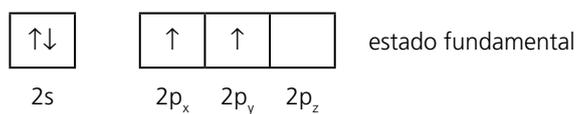
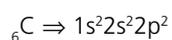
A estrutura da molécula de BH_3 é, então:



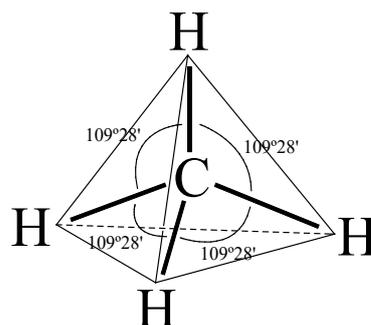
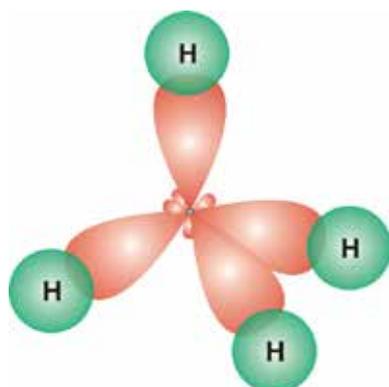
Geometria Trigonal Plana

Hibridação sp^3

Exemplo: molécula CH_4 .



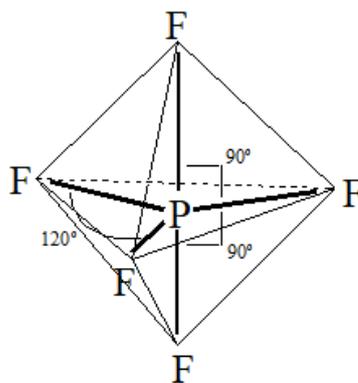
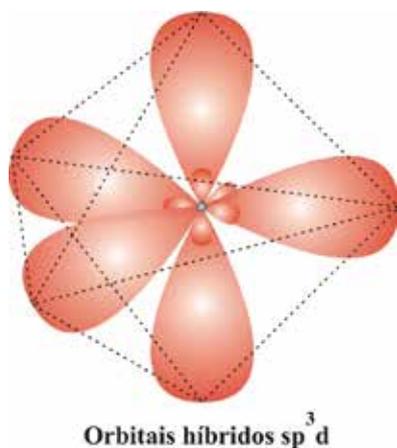
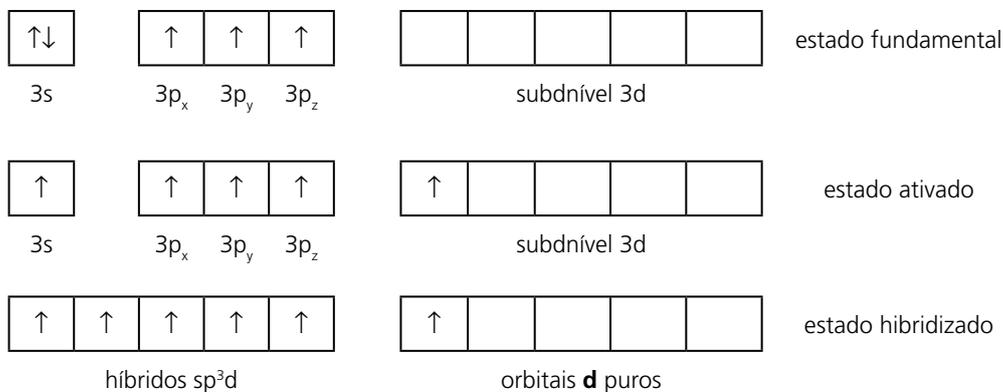
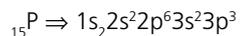
A estrutura da molécula de CH_4 é, então:



Geometria Tetraédrica

Hibridação sp^3d

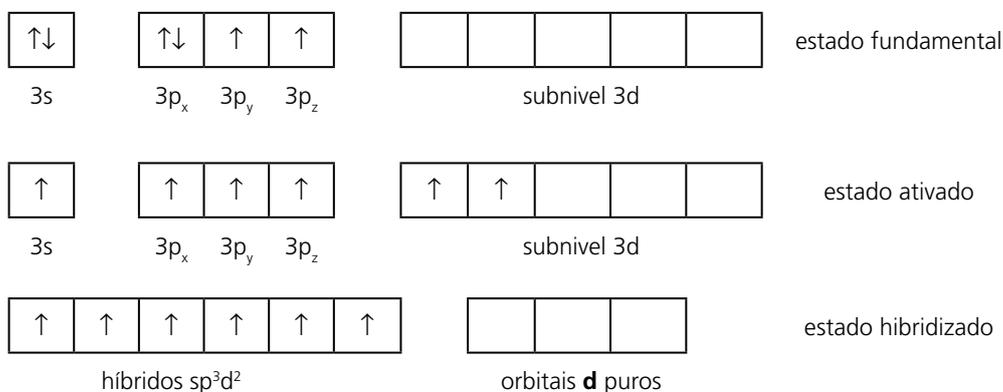
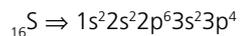
Exemplo: molécula PF_5 .

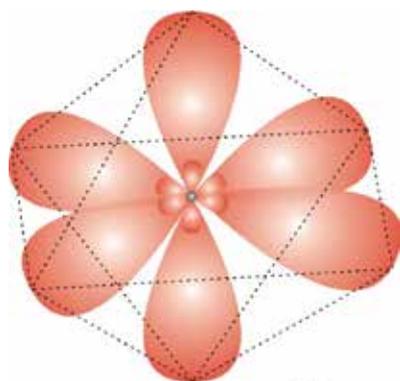


Geometria Bipiramidal Trigonal

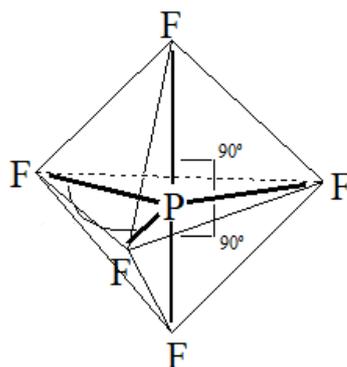
Hibridação sp^3d^2

Exemplo: molécula SF_6 .





Orbitais híbridos sp^3d^2



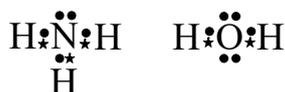
Geometria Octaédrica

Resumo para moléculas sem pares não ligantes no átomo central

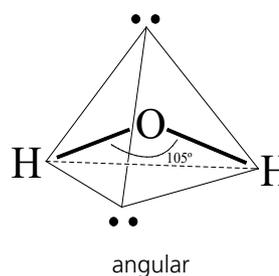
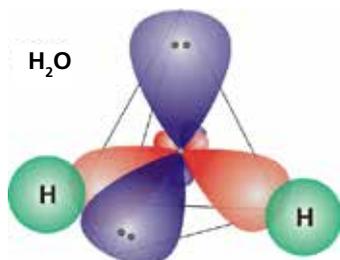
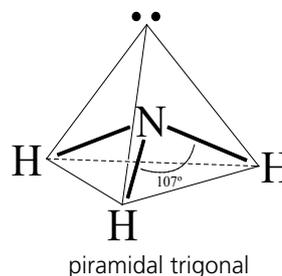
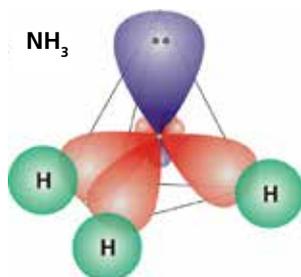
Hibridação	Geometria	Ângulos de ligação	Normalmente ocorre com	Exemplos
sp	linear	180°	Berílio (Be) e Carbono (C)	BeH_2 , CO_2
sp^2	trigonal plana	120°	Boro (B) e Carbono (C)	BF_3 , CH_2O
sp^3	tetraédrica	$109^\circ 28'$	Elementos do grupo 4A (C, Si, Ge, Sn, Pb)	CH_4 , SiF_4
sp^3d	bipiramidal trigonal	90° e 120°	Fósforo (P), Arsênio (As) e Antimônio (Sb)	PF_5 , $AsCl_5$
sp^3d^2	octaédrica	90°	Enxofre (S) e Selênio (Se)	SF_6 , $SeCl_6$

Moléculas com pares não ligantes no átomo central

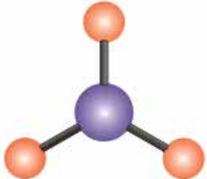
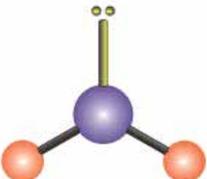
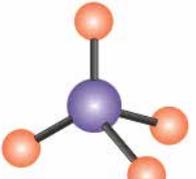
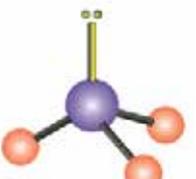
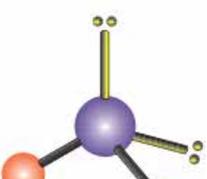
Diversas moléculas com pares de elétrons não ligantes apresentam átomos hibridizados, como é o caso de NH_3 e H_2O , onde o nitrogênio e o oxigênio possuem hibridação sp^3 .

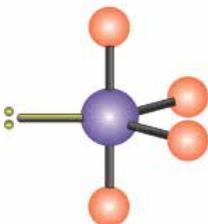
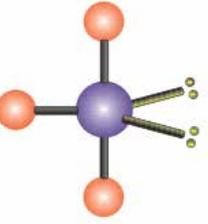
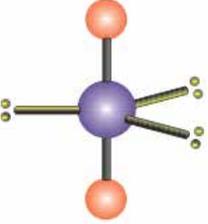
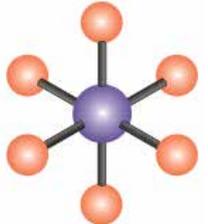
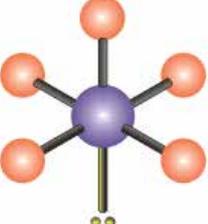
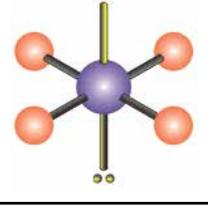


Nessas moléculas, tanto o nitrogênio quanto o oxigênio possuem 4 pares de elétrons em suas camadas de valência. Esses pares de elétrons constituem orbitais híbridos sp^3 , que se distribuem em vértices de tetraedros irregulares (os ângulos entre as ligações são menores que $109^\circ 28'$). Os tetraedros são distorcidos porque os pares não ligantes ocupam mais espaço do que os pares ligantes.



Resumo geral

Tipo de molécula	Hibridação do átomo central	Forma da molécula	Geometria dos pares eletrônicos	Geometria molecular	Exemplos
AX_2	sp		Linear	Linear	BeH_2 CO_2
AX_3	sp^2		Trigonal plana	Trigonal plana	BF_3 CH_2O
AX_2E	sp^2		Trigonal plana	Angular	SO_2 NO_2
AX_4	sp^3		Tetraédrica	Tetraédrica	CH_4 SiF_4
AX_3E	sp^3		Tetraédrica	Piramidal trigonal	NH_3 PCl_3
AX_2E_2	sp^3		Tetraédrica	Angular	H_2O SF_2
AX_5	sp^3d		Bipiramidal trigonal	Bipiramidal trigonal	PF_5 $AsCl_5$

AX_4E	sp^3d		Bipiramidal trigonal	Gangorra (tetraedro distorcido)	SF_4 $SeCl_4$
AX_3E_2	sp^3d		Bipiramidal trigonal	Forma T	CIF_3 $BrCl_3$
AX_2E_3	sp^3d		Bipiramidal trigonal	Linear	KrF_2 $XeCl_2$
AX_6	sp^3d^2		Octaédrica	Octaédrica	SF_6 $SeCl_6$
AX_5E	sp^3d^2		Octaédrica	Piramidal quadrática	BrF_5 ICl_5
AX_4E_2	sp^3d^2		Octaédrica	Quadrática plana	KrF_4 $XeCl_4$

Ressonância

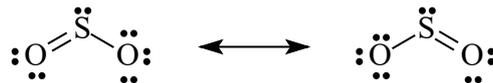
É o fenômeno pelo qual ocorre a deslocalização de pares de elétrons π numa espécie química. As diversas estruturas que podem ser escritas para uma mesma espécie química são chamadas de formas canônicas de ressonância, e a espécie química em si é um híbrido de ressonância.

Exemplos:

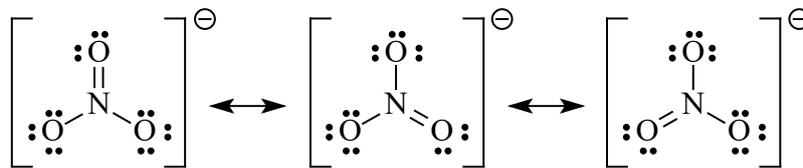
1. N_2O



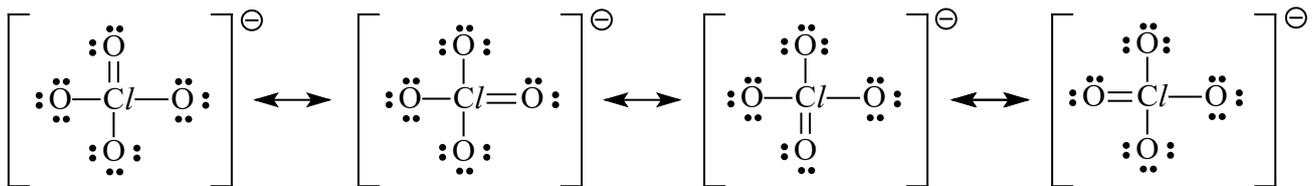
2. SO_2



3. NO_3^-



4. ClO_4^-



Polaridade das ligações e das espécies químicas

Uma ligação química é polar quando os elétrons nela envolvidos são atraídos com maior intensidade por um átomo do que pelo outro.

Se $\Delta EN > 1,7 \Rightarrow$ a ligação é iônica.
 Se $0 < \Delta EN < 1,7 \Rightarrow$ a ligação é covalente polar.
 Se $\Delta EN = 0 \Rightarrow$ a ligação é covalente apolar.

ΔEN = módulo da diferença de eletronegatividades entre os elementos que formam a ligação.

Eletronegatividades dos elementos representativos:

H 2,1							He -
Li 1,0	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0	Ne -
Na 0,9	Mg 1,2	Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0	Ar -
K 0,8	Ca 1,0	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8	Kr -
Rb 0,8	Sr 1,0	In 1,7	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	I 2,5	Xe -
Cs 0,7	Ba 0,9	Tl 1,8	Pb 1,8	Bi 1,9	Po 2,0	At 2,2	Rn -
Fr 0,7	Ra 0,9						

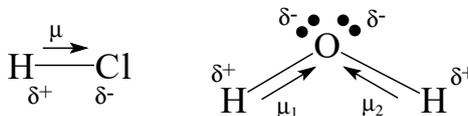
Exemplos:

- Ligação entre Na e O: $\Delta EN = 3,5 - 0,9 = 2,6 \Rightarrow$ ligação iônica
- Ligação entre Al e Br: $\Delta EN = 2,8 - 1,5 = 1,3 \Rightarrow$ ligação covalente polar
- Ligação entre P e H: $\Delta EN = 2,1 - 2,1 = 0 \Rightarrow$ ligação covalente apolar
- Ligação entre H e F: $\Delta EN = 4,0 - 2,1 = 1,9 \Rightarrow$ ligação covalente polar (uma exceção importante!)

Quanto maior for ΔEN , maior o caráter iônico da ligação e menor o caráter covalente.

Quando uma ligação é covalente polar, há um **dipolo elétrico** ou **momento dipolar** (μ) na ligação, o qual possui as seguintes características:

- Direção: eixo internuclear;
- Sentido: do átomo menos eletronegativo para o mais eletronegativo.
- Intensidade: proporcional à diferença de eletronegatividades.



O módulo do momento dipolar (μ) é dado por:

$$\mu = q \cdot r$$

Sendo: q = carga em cada átomo; r = comprimento da ligação
 μ é medido em *debyes* (D), unidade que equivale a $3,34 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$

Exemplo:

Imaginemos duas cargas, $+e$ e $-e$ separadas por uma distância de $1,00\text{\AA}$ ($1,00 \times 10^{-10} \text{ m}$). O momento de dipolo é dado por:

$$\mu = (1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C})(1,00 \cdot 10^{-10} \text{ m}) \cdot \frac{1\text{D}}{3,34 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}} \Rightarrow \mu = 4,79\text{D}$$

Nos caso de uma molécula, para sabermos se é polar ou apolar, devemos analisar o momento dipolar resultante.

Uma molécula é polar quando possui vetor momento dipolar resultante não nulo ($\mu \neq 0$).
 A molécula é apolar quando o vetor momento dipolar resultante é igual a zero ($\mu = 0$).

Vejamos alguns casos:

Exemplo	Fórmula estrutural	Vetores das ligações	Resultante	Tipo de molécula
BeF ₂	F – Be – F		$\mu = 0$	Apolar
H ₂ O			$\mu \neq 0$	Polar
BF ₃			$\mu = 0$	Apolar
PCl ₃			$\mu \neq 0$	Polar
CCl ₄			$\mu = 0$	Apolar

SF ₄			$\mu \neq 0$	Polar
PF ₅			$\mu = 0$	Apolar
BrF ₅			$\mu \neq 0$	Polar
SF ₆			$\mu = 0$	Apolar



Exercícios

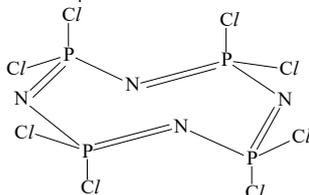
01. (ProfSM) Admitindo moléculas isoladas no estado gasoso, a alternativa que relaciona apenas espécies químicas em que o átomo central possui hibridação de orbitais do tipo sp³ é:

- A) SiH₄, NH₃ e SF₄
- B) CCl₄, H₂O e SO₃
- C) PCl₃, CH₄ e XeF₄
- D) BF₃, H₂S e SO₂
- E) Pb(C₂H₅)₄, CH₃Cl e SiF₄

02. (ProfSM) Assinale a alternativa em que o átomo central de ambas as espécies químicas possui hibridação sp²:

- A) BH₄⁻ e BeH₃⁻
- B) BH₃ e BeH₂
- C) BH₄⁻ e BeH₂
- D) BH₃ e BeH₃⁻
- E) BH₃ e BeH₄²⁻

03. (ProfSM) Embora o nitrogênio e o fósforo não sejam capazes de formar muitas cadeias, podem se ligar para constituírem inúmeras *fosfazenas* — compostos contendo átomos de nitrogênio e fósforo alternados. Um exemplo é:



Nessa molécula, os átomos de nitrogênio e fósforo possuem, respectivamente, as hibridações:

- A) sp² e sp³
- B) sp² e sp²
- C) sp³ e sp³
- D) sp e sp³d
- E) sp e sp³d²

04. (ProfSM) As espécies químicas que possuem átomos de fósforo com hibridação sp³, sp³d e sp³d², nesta ordem, são:

- A) PH₃, PCl₅ e P₄H₂
- B) P₄O₁₀, PF₃Cl₂ e P₂Cl₁₀
- C) PCl₄⁺, PF₄⁻ e POC₃
- D) P₄S₃, PO₄³⁻ e (HPO₃)_n
- E) P₂H₄, PCl₃ e PF₆⁻

05. (ProfSM) Há correta associação entre a molécula, sua geometria e a hibridação do átomo central em:

- A) ClF₃ — trigonal planar, sp².
- B) XeF₄ — tetraédrica, sp³.
- C) SF₄ — gangorra, sp³d².
- D) PF₃ — piramidal trigonal, sp².
- E) POF₃ — tetraédrica, sp³.

06. (ProfSM) Dados os números atômicos:

H=1, B=5, C=6, N=7, O=8, F=9, Al=13, P=15, S=16, Cl=17, I=53

São espécies químicas constituídas por híbridos de ressonância:

- A) SO_2 , PH_3 e ClO_4^-
- B) AlCl_3 , N_2H_4 e CH_2O
- C) HCO_2^- , NO^+ e OCN^-
- D) CO_2 , NO_2 e BF_3
- E) CN^- , HI e N_2O

07. (ProfSM) Assinale a alternativa contendo a série constituída apenas por espécies químicas cujo momento de dipolo é nulo:

- A) BrCl_3 , SiF_4 , BeF_2 e SO_3
- B) AlBr_3 , ClO_4^- , NO_3^- e NH_4^+
- C) CO_2 , CH_2O , PCl_3 e AlH_3
- D) NO_2 , N_2O , N_2 e NO
- E) Cl_2O , ClO_2 , ClO e Cl_2

08. (ProfSM) Certa molécula do tipo XY_2 possui comprimento de ligação r e momento dipolar μ . A carga no átomo X é $+\alpha e$, sendo e a carga elementar e $0 < \alpha < 2$. Admitindo que os momentos dipolares de pares eletrônicos não compartilhados sejam desprezíveis nessa molécula, o ângulo de ligação é:

- A) $\arccos\left[2\left(\frac{\mu}{\alpha er}\right)^2 - 1\right]$
- B) $\arccos\left[\frac{1}{2}\left(\frac{\mu}{\alpha er}\right)^2 - 1\right]$
- C) $\arccos\left[2\left(\frac{\mu}{\alpha er}\right)^2 + 1\right]$
- D) $\arccos\left[\frac{1}{2}\left(\frac{\mu}{\alpha er}\right)^2 + 1\right]$
- E) $\arccos\left[\left(\frac{2\mu}{\alpha er}\right)^2 - 1\right]$

09. (ProfSM) O momento de dipolo elétrico de uma molécula é medido em debyes (D), sendo 1D o momento dipolar existente entre duas cargas com módulo de 10^{-10} statcoulombs separadas por uma distância de 1 angström (1\AA). Sabe-se que 1 statcoulomb corresponde a uma fração de $1\text{m}\cdot\text{s}^{-1}/(10c)$ da carga de 1 coulomb, sendo c a velocidade de uma onda eletromagnética no vácuo ($3,0 \cdot 10^8$ m/s). Sabe-se ainda que a carga elementar (e) vale $1,6 \cdot 10^{-19}$ C e que $1\text{\AA} = 10^{-10}$ m. O comprimento da ligação em uma molécula diatômica com cargas de 0,30 e em cada átomo, em módulo, e momento dipolar de 2,88 D vale:

- A) 1\AA
- B) 2\AA
- C) 3\AA
- D) 4\AA
- E) 5\AA

10. (ProfSM) A molécula linear XYZ, cujo átomo central Y é bivalente, possui comprimento de ligação de 0,10 nm para a ligação X–Y e 0,15 nm para a ligação Y–Z. O momento dipolar da molécula é 2,0 D e a carga no átomo Y é $+0,80 e$, sendo e a carga elementar. São dados: 1nm (nanômetro) = 10^{-9} m, e (carga elementar) = $1,6 \cdot 10^{-19}$ C, 1D (debye) = $3,2 \cdot 10^{-30}$ C · m. As eletronegatividades dos átomos que constituem a molécula estão na sequência $Y < Z < X$. A carga no átomo X é:

- A) $-0,16 e$
- B) $-0,24 e$
- C) $-0,32 e$
- D) $-0,48 e$
- E) $-0,64 e$

11. (ProfSM) Desenhe as estruturas espaciais para as espécies químicas a seguir, no estado gasoso e isoladas, e denomine a hibridação e a geometria molecular do átomo central para cada caso. São dados os números atômicos: F = 9, Cl = 17, Kr = 36, Te = 52, I = 53.

- A) I_3^+
- B) KrF_4
- C) TeCl_4
- D) IF_6^-

12. (ProfSM) O trifluoreto de cloro é um composto interalogenado de fórmula ClF_3 , corrosivo e extremamente reativo. Dados os números atômicos: F = 9, Cl = 17. A respeito do ClF_3 :

- A) Utilizando diagramas de quadrículas, demonstre a hibridação do átomo de cloro.
- B) Represente a estrutura espacial do composto.

13. (ProfSM) O ácido fluorídrico dissolve o vidro para formar o composto H_2SiF_6 . Esta fórmula química representa um superácido, o qual só existe em solução e se encontra 100% ionizado. Desenhe a estrutura espacial para o ânion SiF_6^{2-} e, usando diagrama de quadrículas, demonstre a hibridação do átomo de silício.

14. (ProfSM) Siga o modelo apresentado para completar a tabela a seguir, considerando moléculas no estado gasoso:

Molécula	Hibridação do átomo central	Geometria molecular	Polaridade das ligações	Polaridade da molécula
H_2O	sp^3	angular	polares	polar
SO_2				
SO_2Cl_2				
COBr_2				
CF_4				
AsCl_5				

15. (ProfSM) Considere uma molécula hipotética AX_2Y com geometria trigonal planar, ângulos de ligação de 120° e momento dipolar de 0,8D. Admita que o momento dipolar da ligação A–X seja de 1,2D e que o comprimento de ligação seja 1\AA para A–X e 2\AA para A–Y. Sabendo que o átomo A é menos eletronegativo que X e Y, calcule a carga no átomo A em função da carga elementar (e). Mostre os cálculos. Considere a ligação A–Y mais polar que a ligação A–X.

Dados: 1D (1 debye) = $3,3 \cdot 10^{-30}$ C · m; $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ C, $1\text{\AA} = 10^{-10}$ m.

Gabarito

01	02	03	04	05
E	D	A	B	E
06	07	08	09	10
D	B	A	B	E
11	12	13	14	15
–	–	–	–	–

– Demonstração.