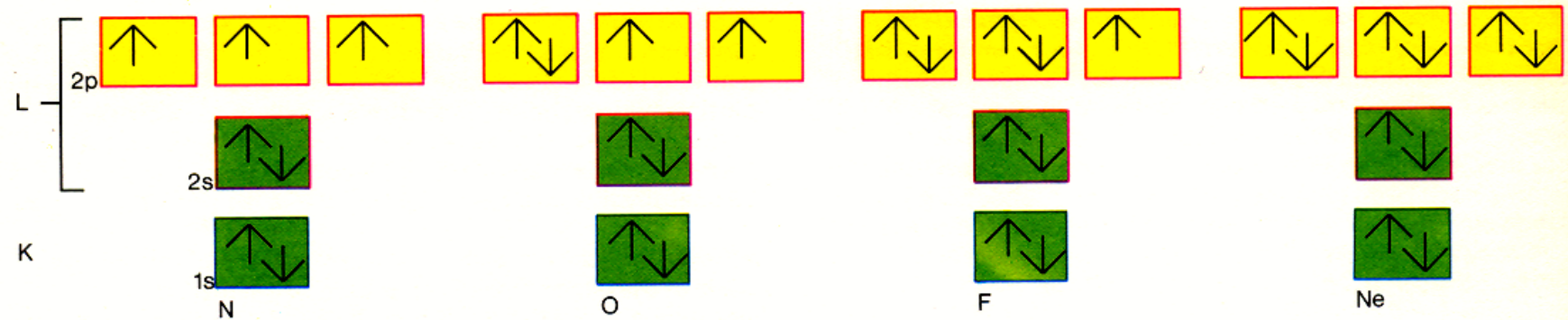
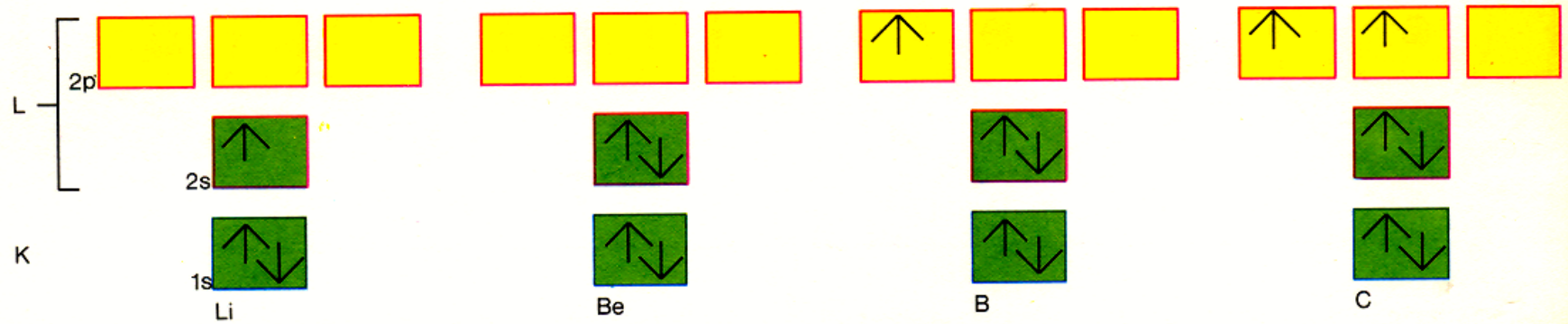
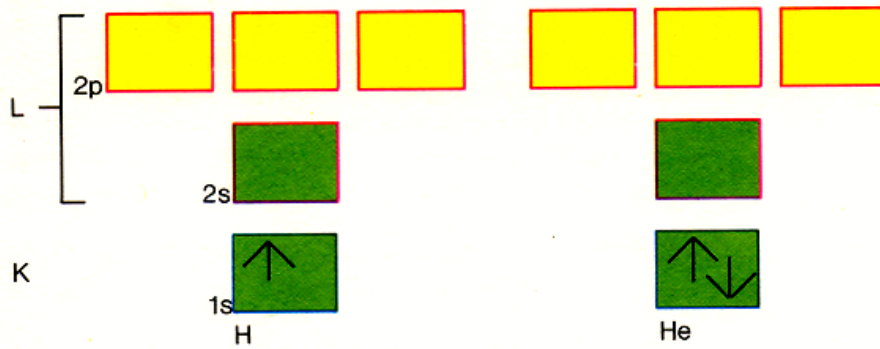


# Distribuição de elétrons nos elementos leves



$E=0$

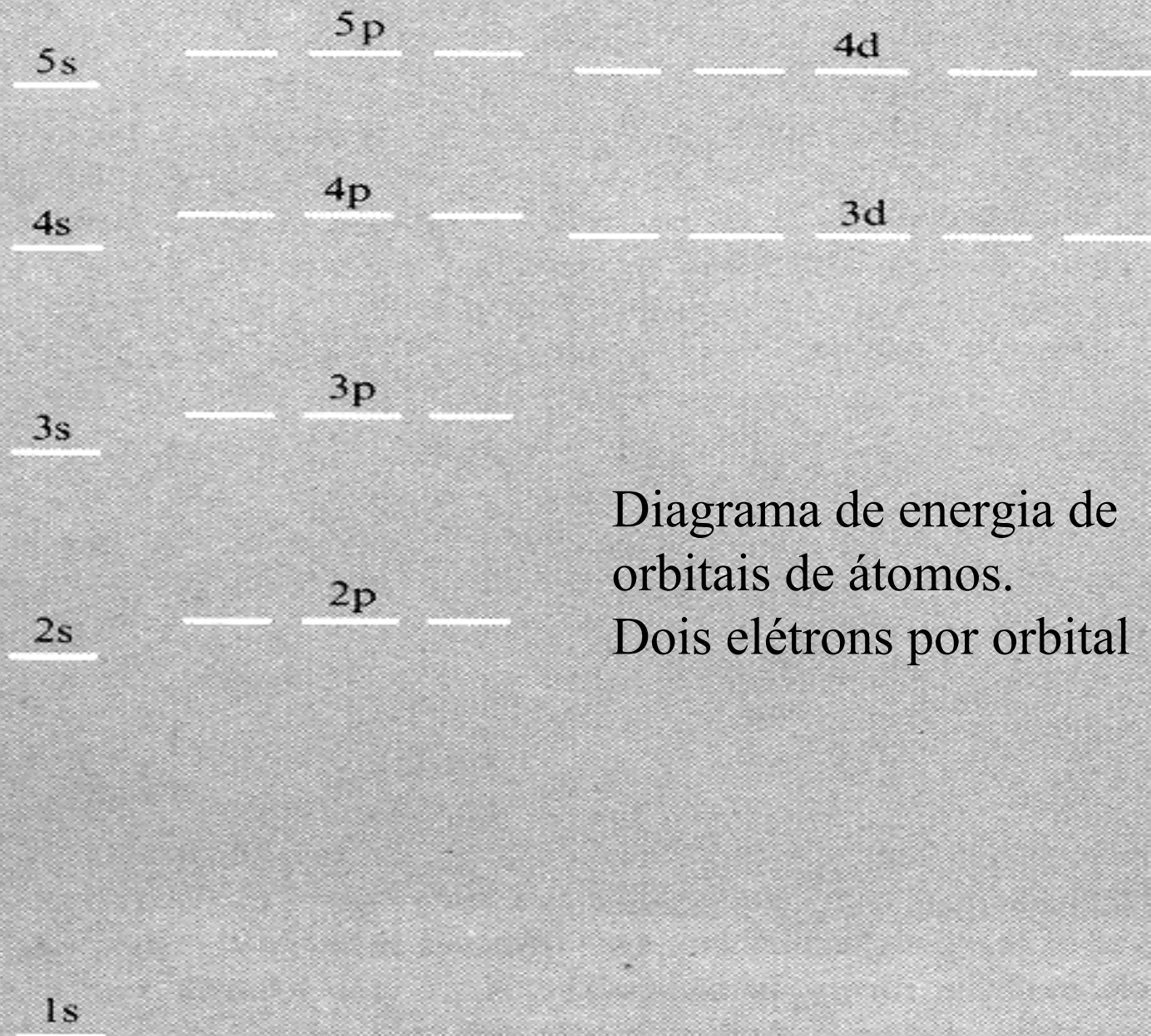
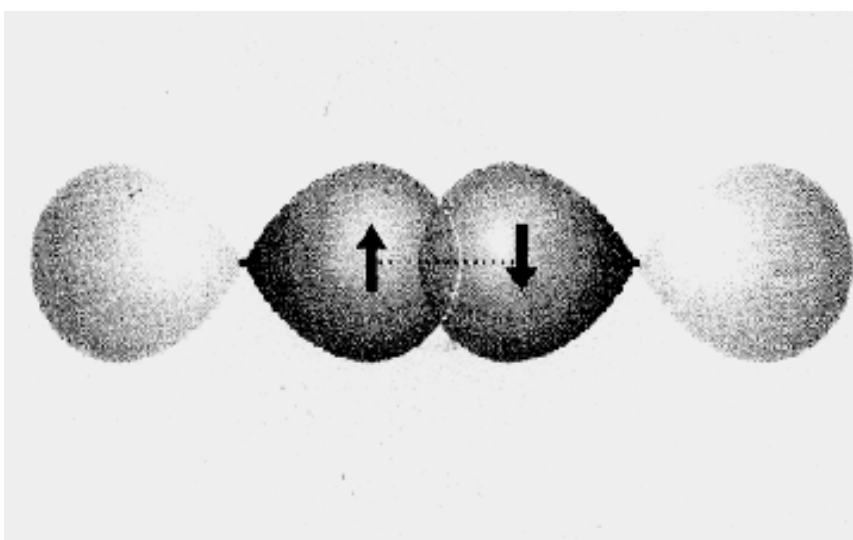
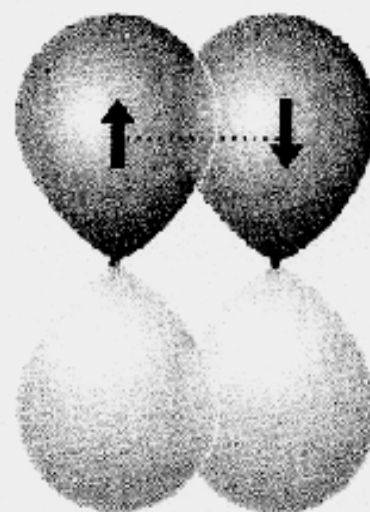


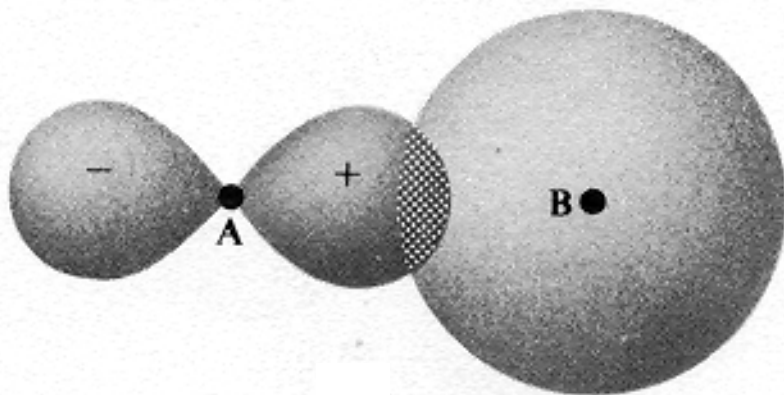
Diagrama de energia de orbitais de átomos.  
Dois elétrons por orbital



**Figura 3.4** A formação de uma ligação  $\sigma$  na teoria LV é representada graficamente como surgindo do emparelhamento de elétrons nos dois orbitais atômicos contribuintes e da sua sobreposição.

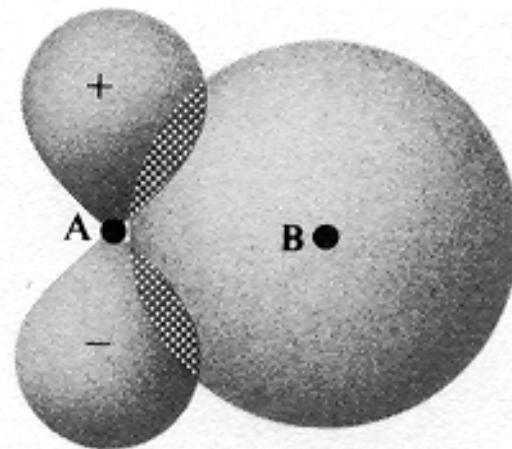


**Figura 3.5** Formação da ligação  $\pi$  na teoria LV quando dois elétrons desemparelhados estão em um par de orbitais vizinhos e há sobreposição dos orbitais.

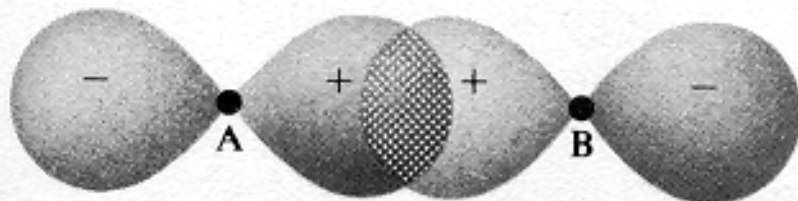


$\sigma$

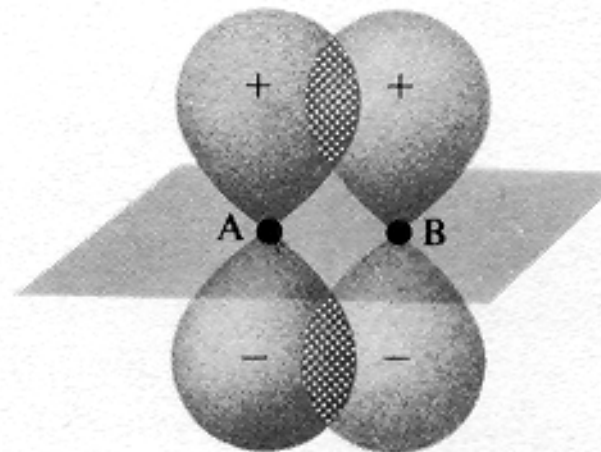
Recobrimento de diferentes tipos de orbitais atômicos



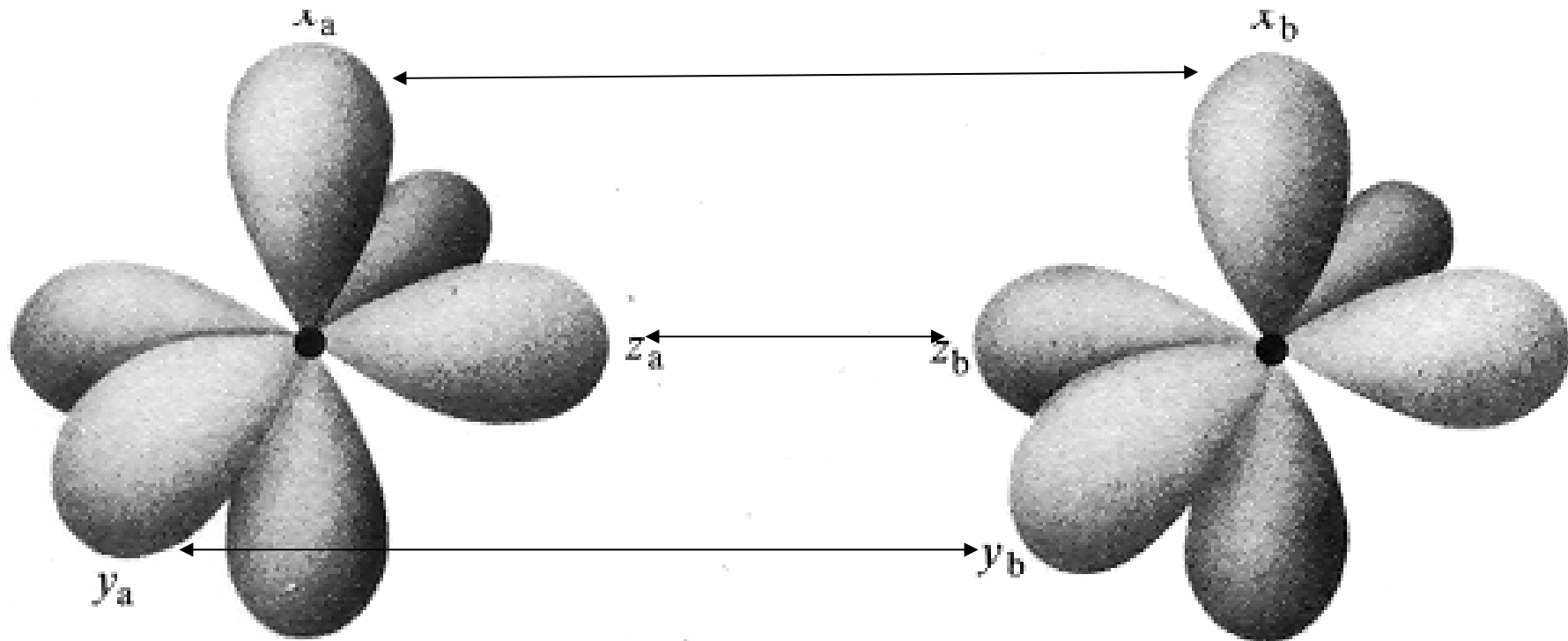
Recobrimento zero, por simetria



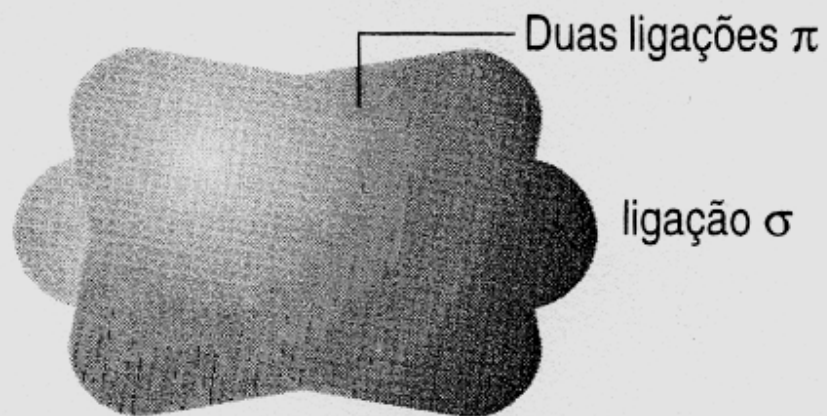
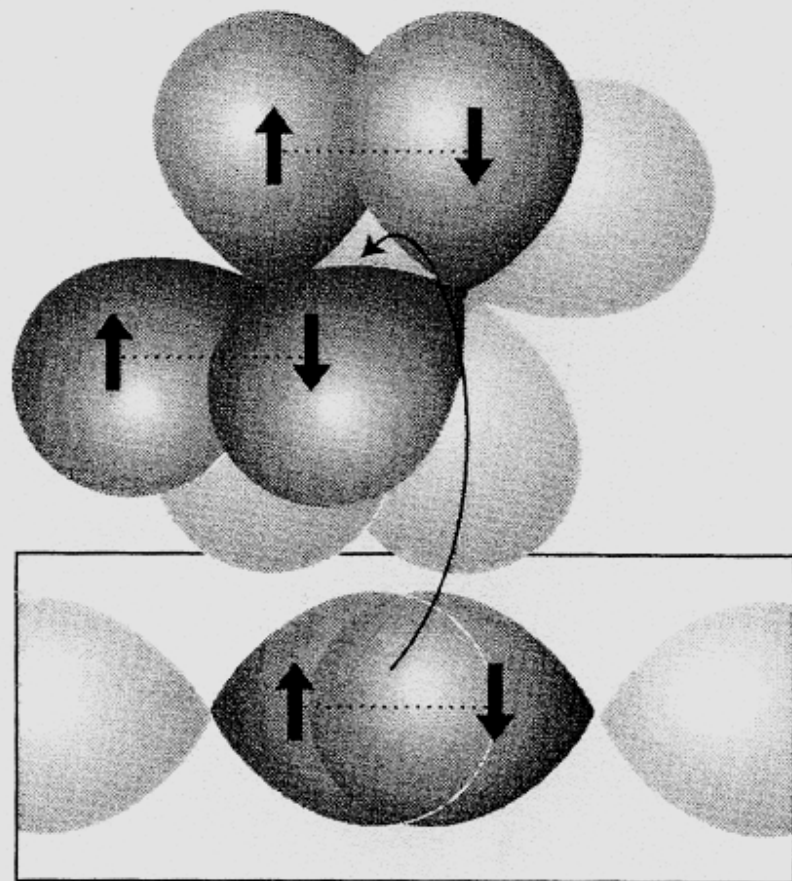
$\sigma$



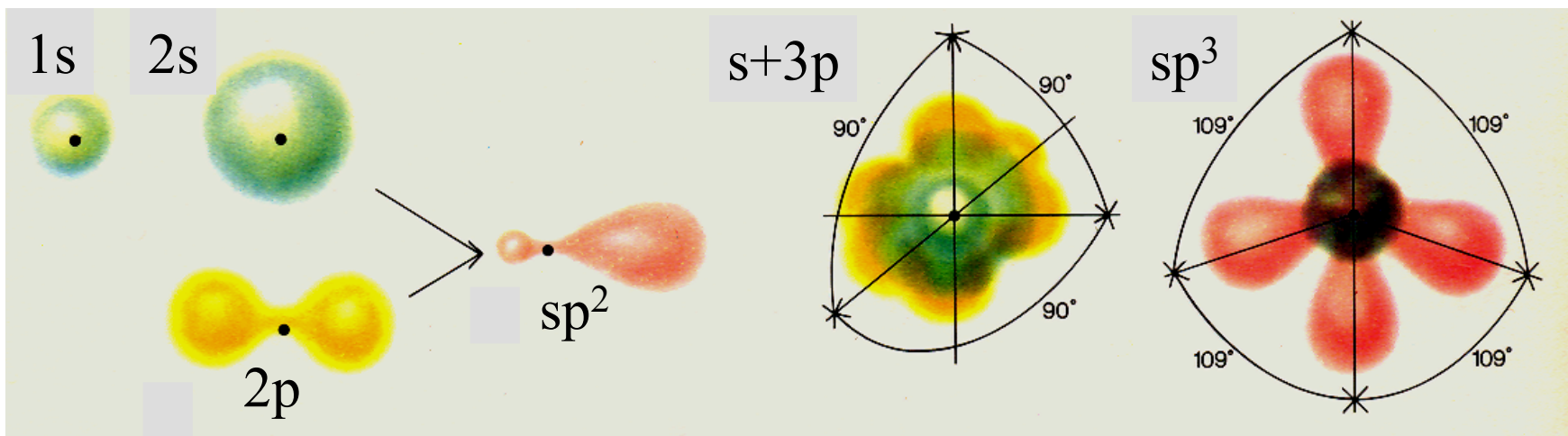
$\pi$



Ligação tripla no  $N_2$  = uma ligação sigma + duas pi







- Orbitais atômicos podem ser *hibridizados*, isto é, combinados formando um novo conjunto de orbitais, com geometria diferente da dos orbitais formadores.
- 1 orbital s e 3 orbitais p formam um híbrido  $sp^3$ , com simetria tetraédrica.

**Tabela 3.8** Alguns tipos de hibridização

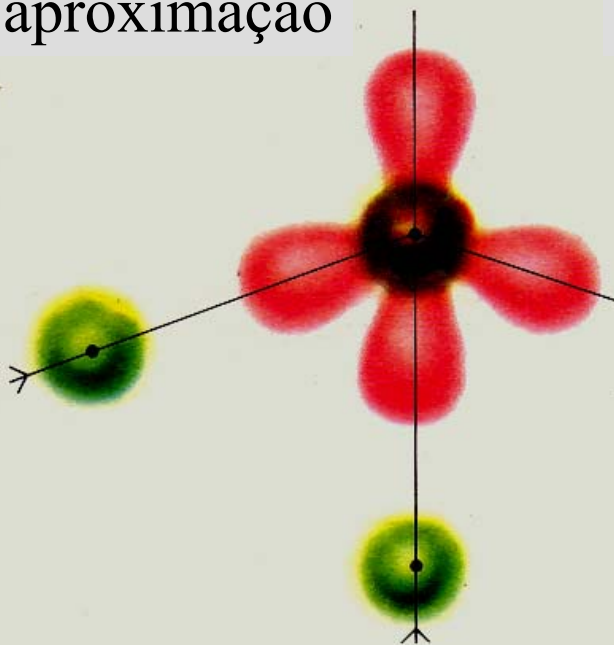
Número de coordenação	Arranjo	Composição
2	Linear	$sp, pd, sd$
	Angular	$sd$
3	Trigonal planar	$sp^2, p^2d$
	Planar assimétrico	$spd$
	Bipiramidal trigonal	$pd^2$
4	Tetraédrico	$sp^3, sd^3$
	Tetraédrico irregular	$spd^2, p^3d, pd^3$
	Quadrado planar	$p^2d^2, sp^2d$
5	Bipiramidal trigonal	$sp^3d, spd^3$
	Bipiramidal tetragonal	$sp^2d^2, sd^4, pd^4, p^3d^2$
	Pentagonal planar	$p^2d^3$
6	Octaédrico	$sp^3d^2$
	Trigonal prismático	$spd^4, pd^6$
	Trigonal antiprismático	$p^3d^3$

Fonte: H. Eyring, J. Walter e G.E. Kimball, *Quantum chemistry*. Wiley, New York (1944).

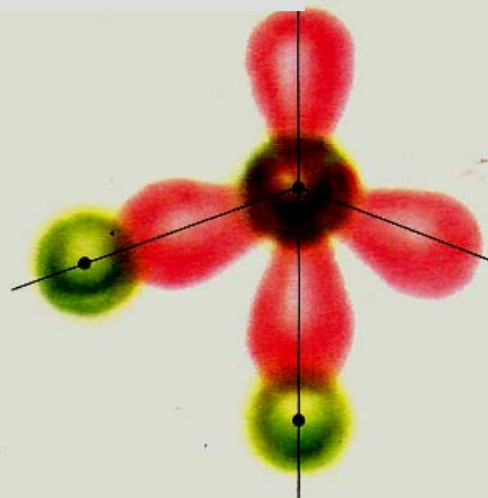




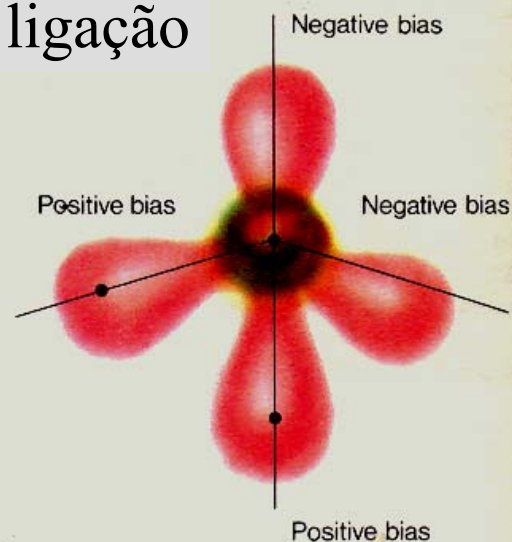
aproximação



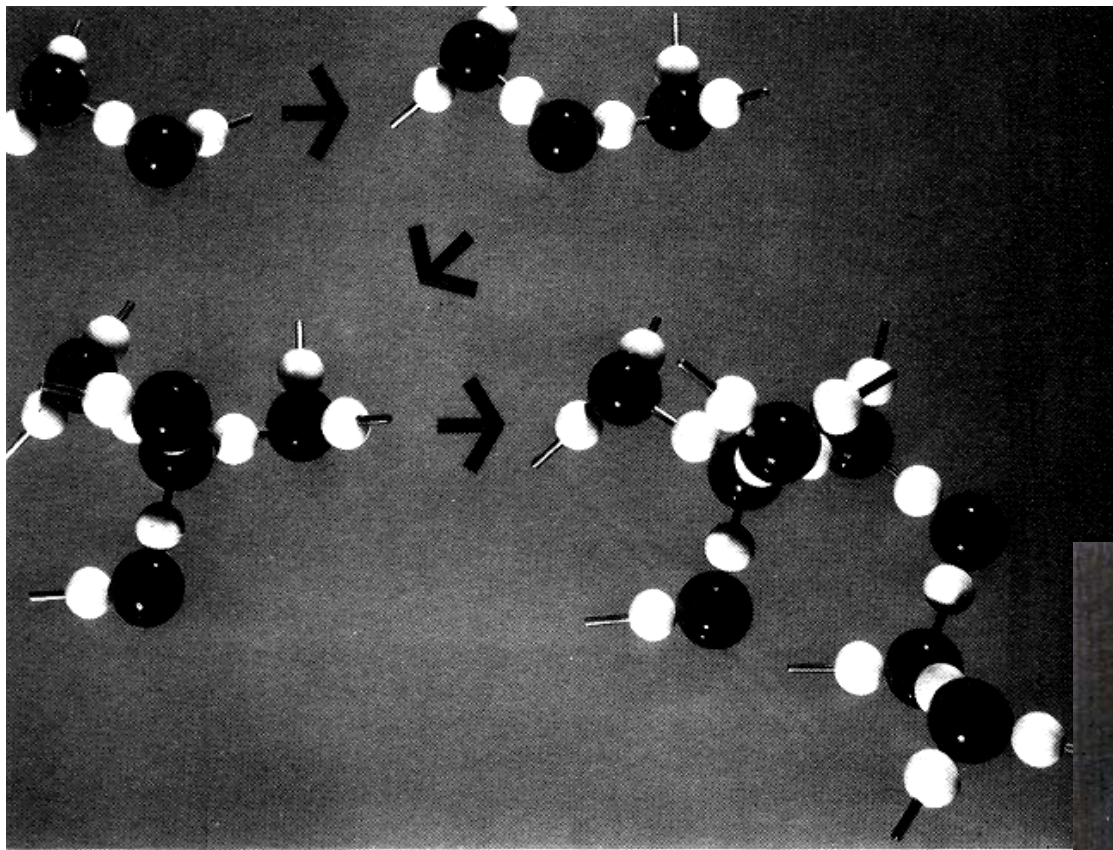
recobrimento



ligação

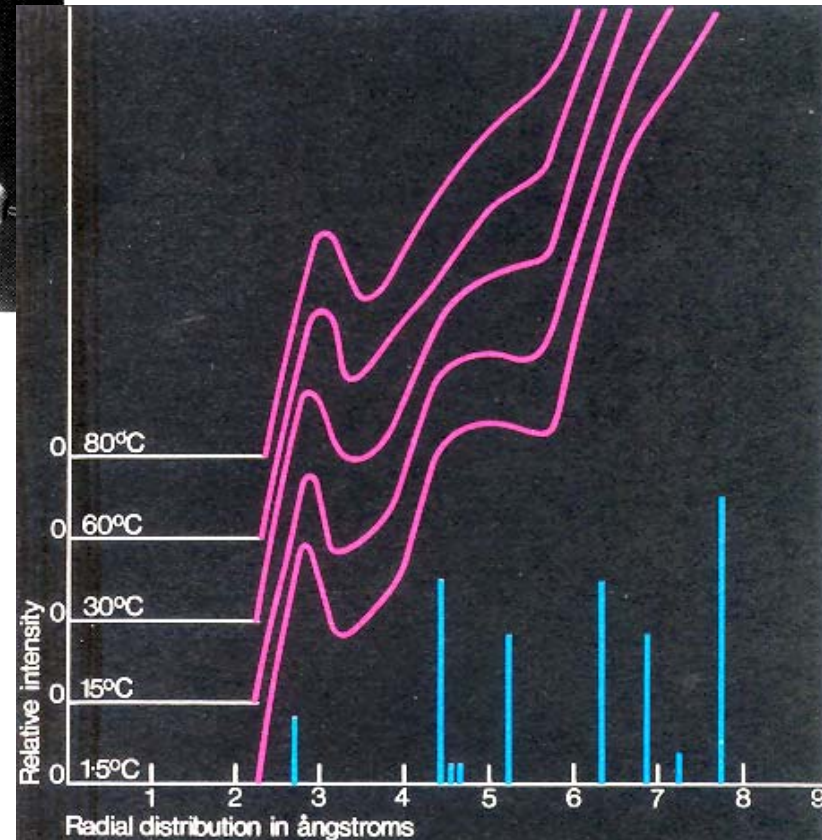


A geometria da molécula de água mostra um ângulo de  $105^\circ$  entre os H, portanto não se trata apenas de ligação de elétrons s de H com elétrons p de O

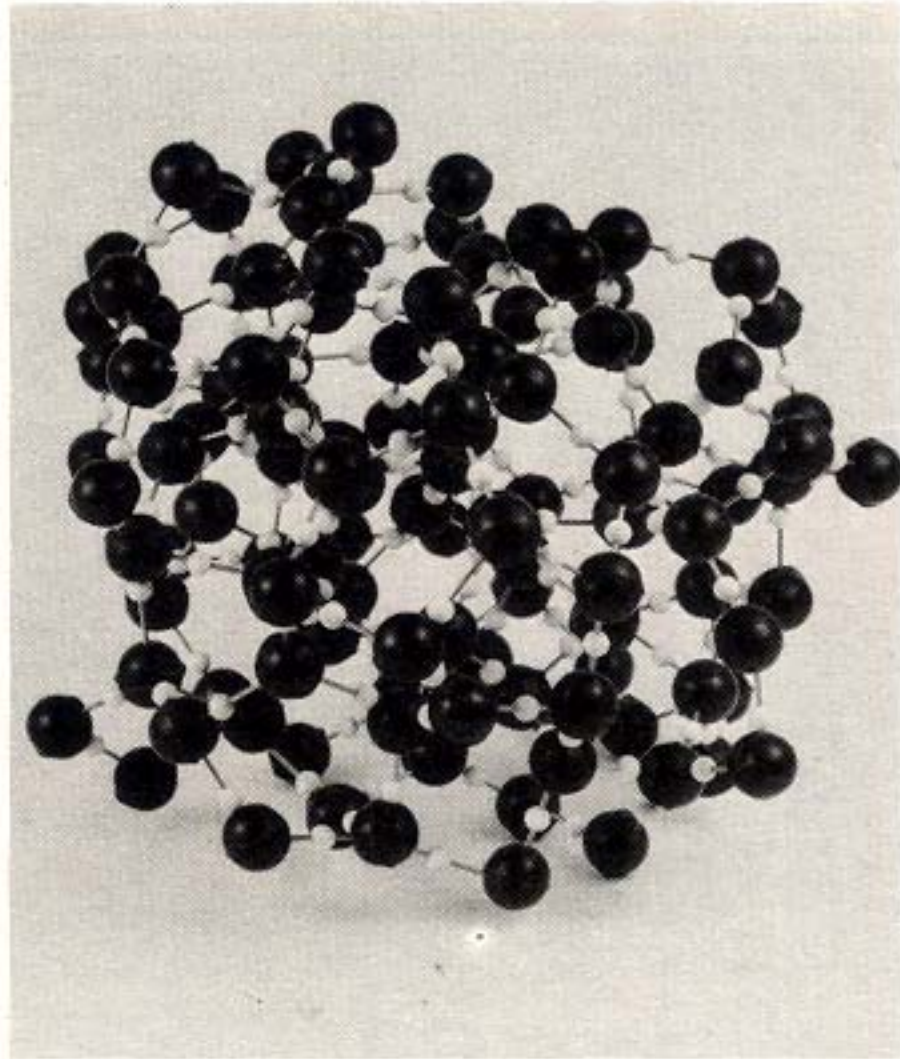
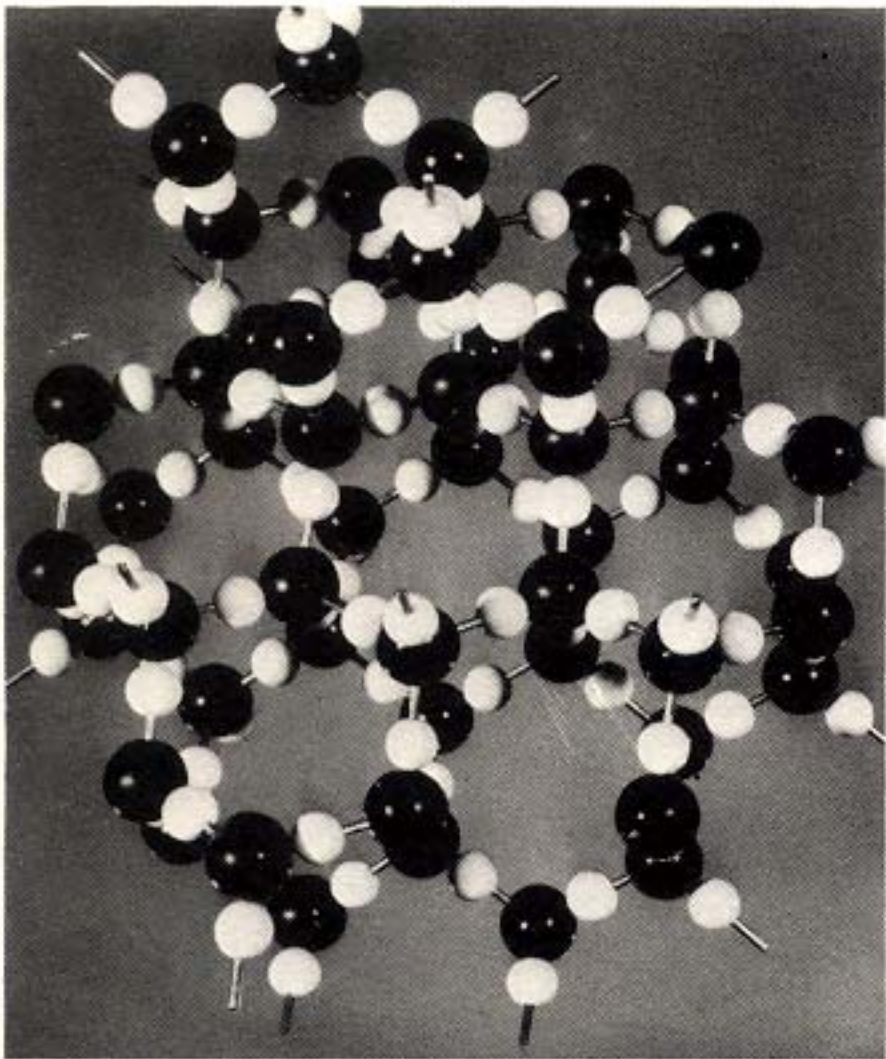


Curvas de distribuição radial da água em várias temperaturas. As distâncias são contadas a partir de uma molécula central e as intensidades são proporcionais ao número de moléculas vizinhas

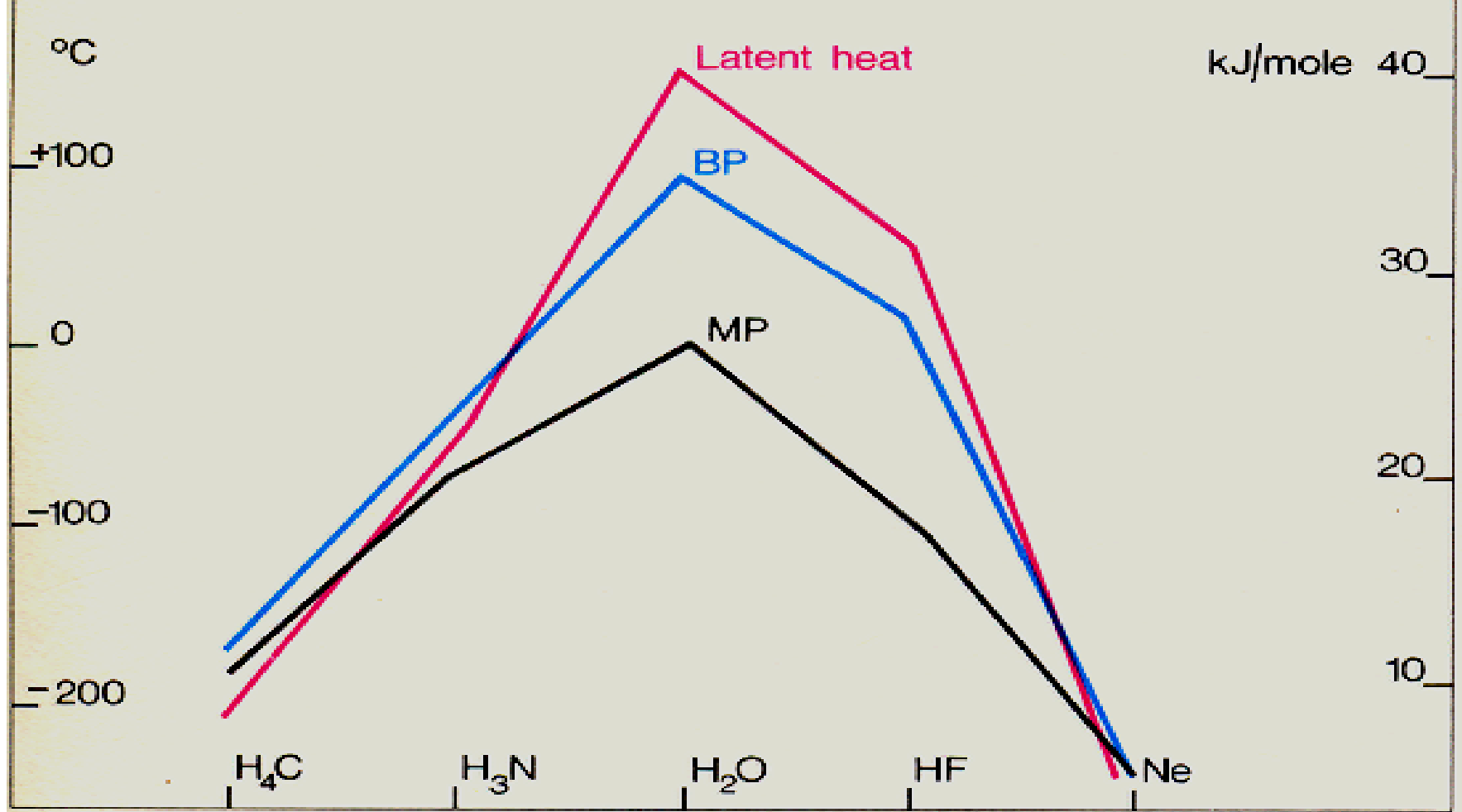
Modelo de formação de pontes H entre moléculas de água





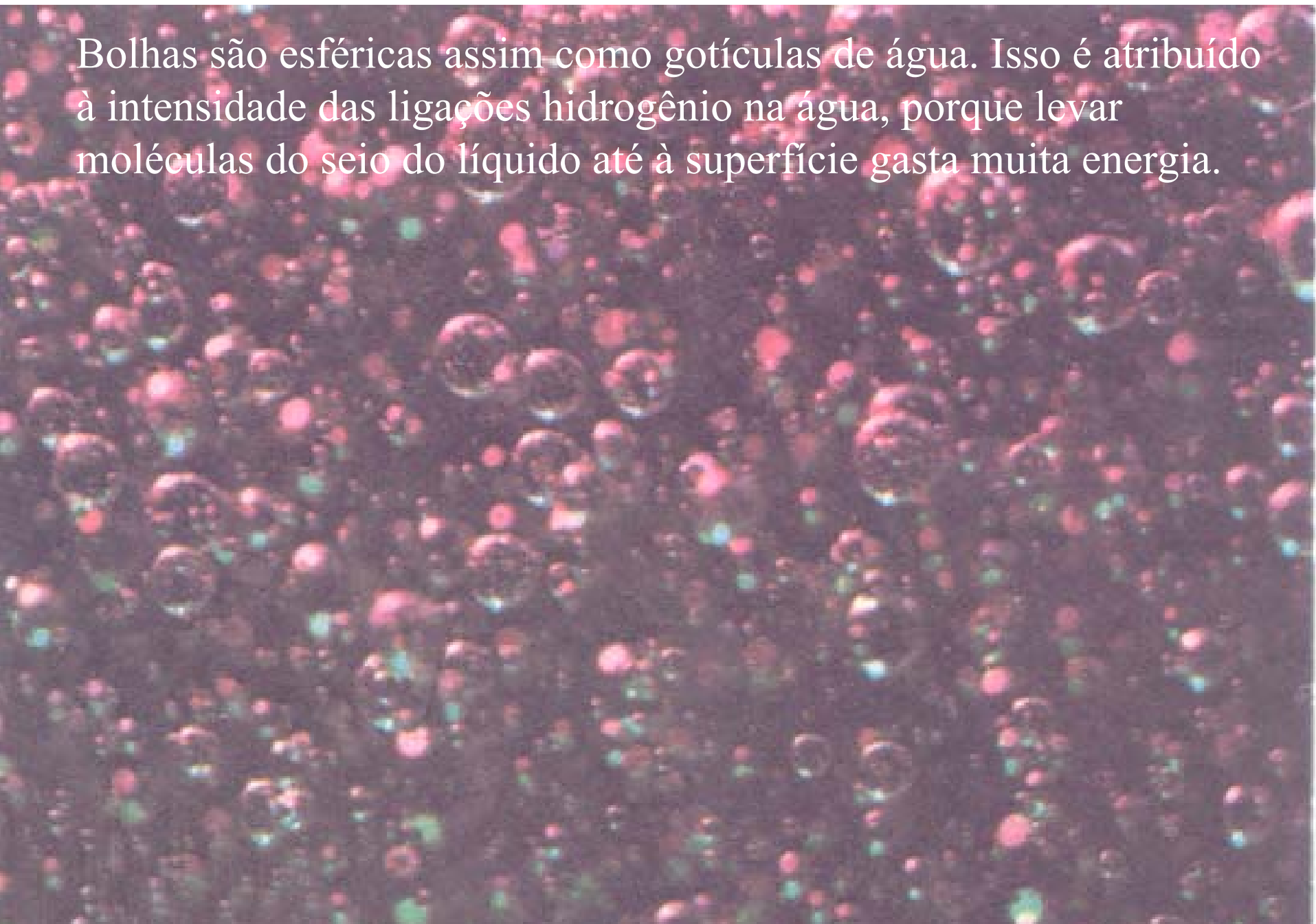


Dois modelos de organização das moléculas de água líquida. Nos dois casos há vazios que podem ser preenchidos por moléculas desconectadas ou por outras substâncias (“clatratos”).



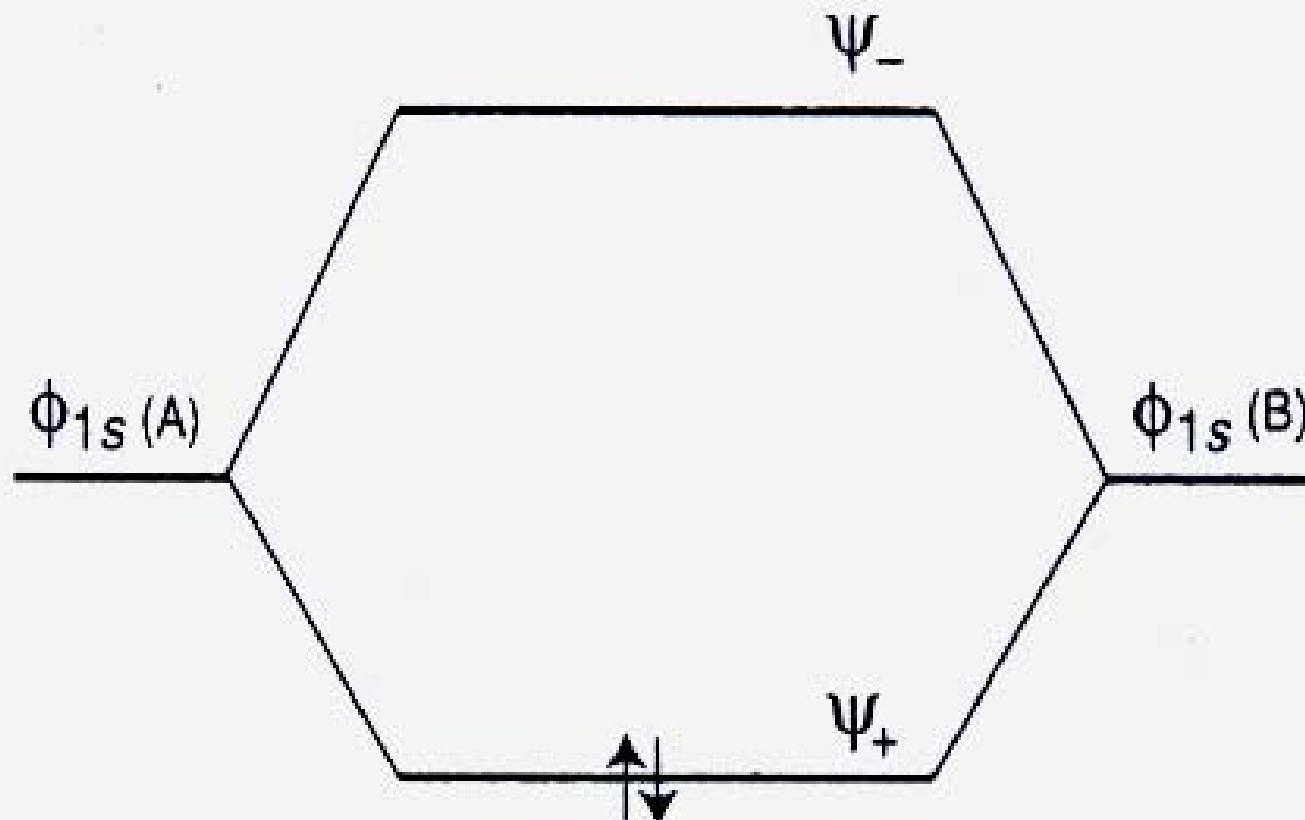
- Todas essas moléculas são isoeletrônicas, mas suas propriedades físicas macroscópicas dependem muito da *polaridade* da ligação com hidrogênio.

Bolhas são esféricas assim como gotículas de água. Isso é atribuído à intensidade das ligações hidrogênio na água, porque levar moléculas do seio do líquido até à superfície gasta muita energia.



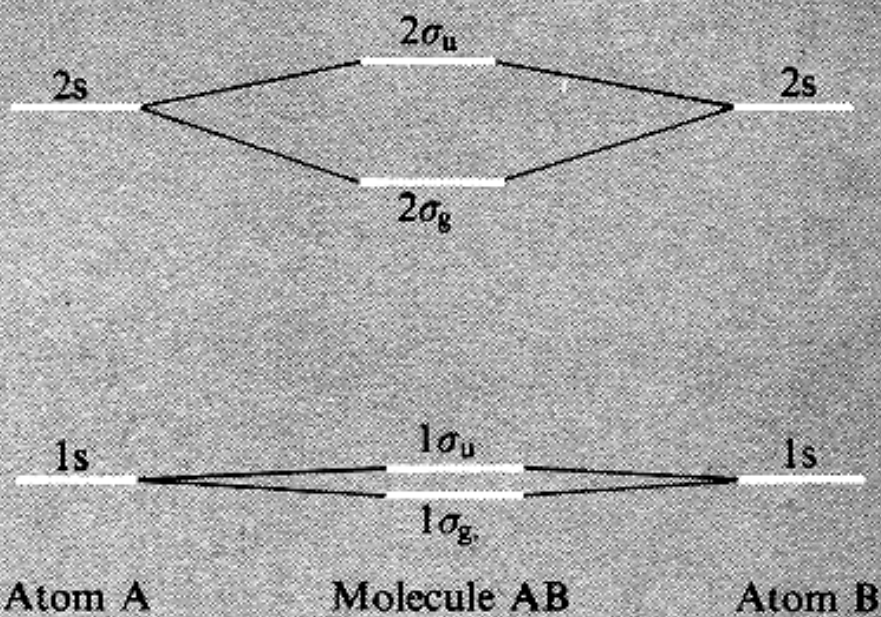
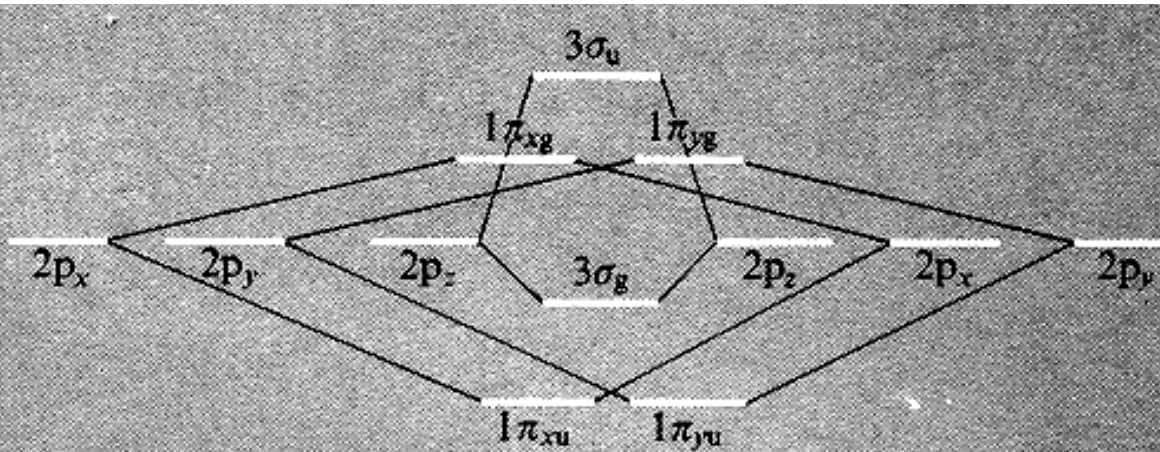
- A formação de ligações covalentes se dá pelo *compartilhamento* de elétrons.
- Na descrição de *orbitais moleculares*, os orbitais atômicos se combinam formando orbitais que contêm elétrons compartilhados pelos átomos ligados.



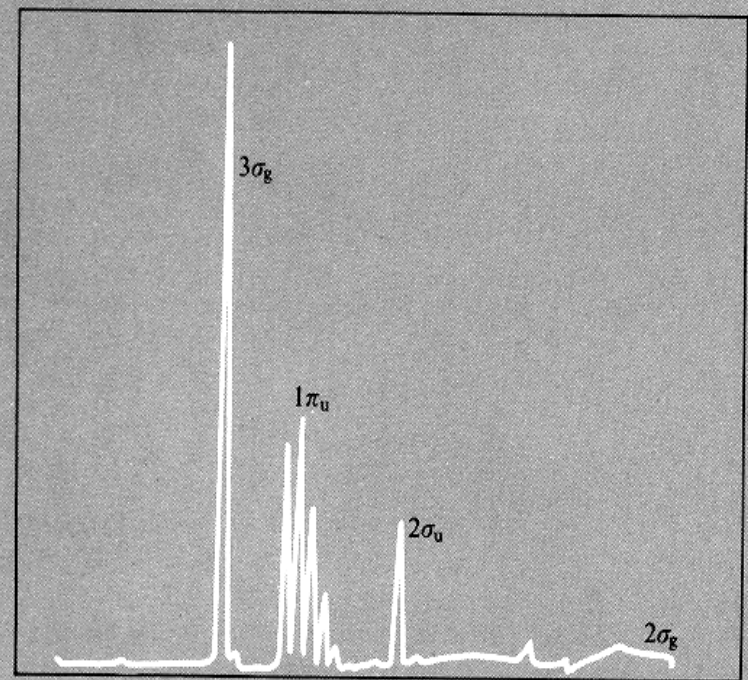


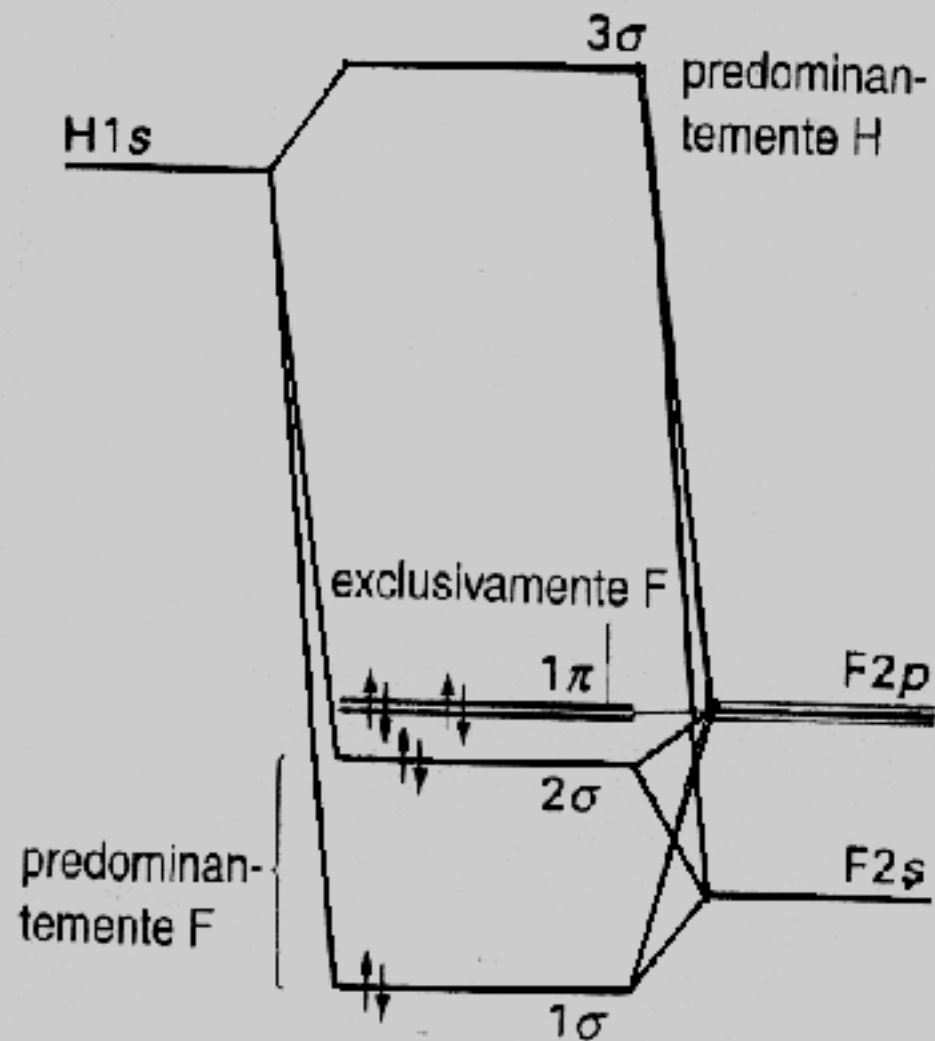
**Figura 3.11** Diagrama de nível de energia do orbital molecular para o  $H_2$  e moléculas análogas.

# Formação de orbitais moleculares em uma molécula diatômica, a partir dos orbitais atômicos

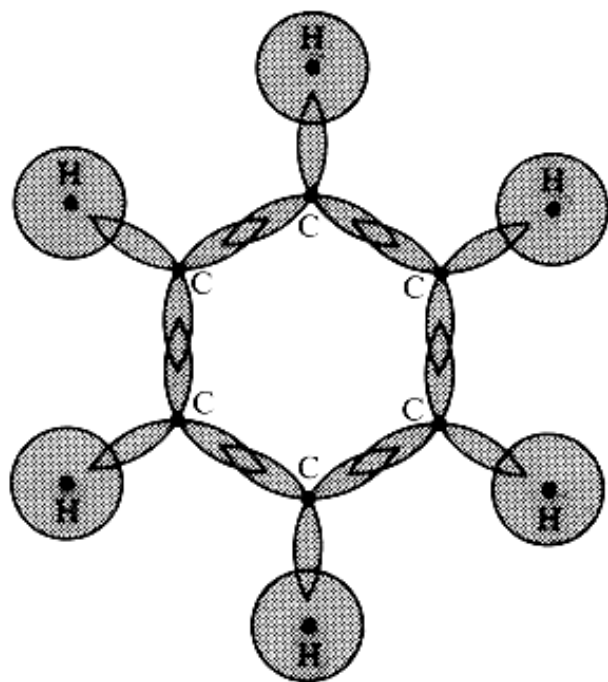


Espectro fotoeletrônico do  $N_2$ , mostrando a ionização de quatro orbitais

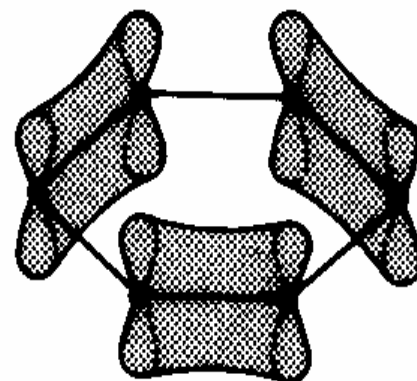
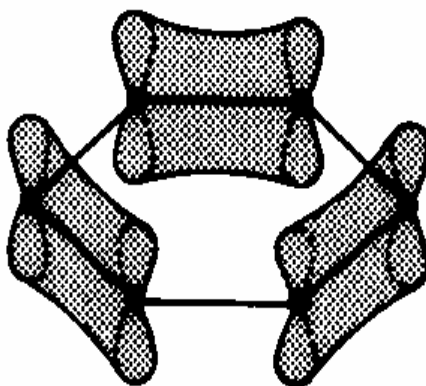
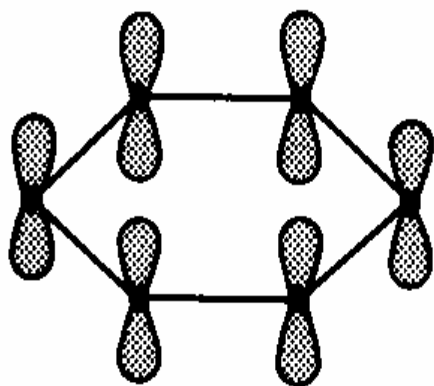


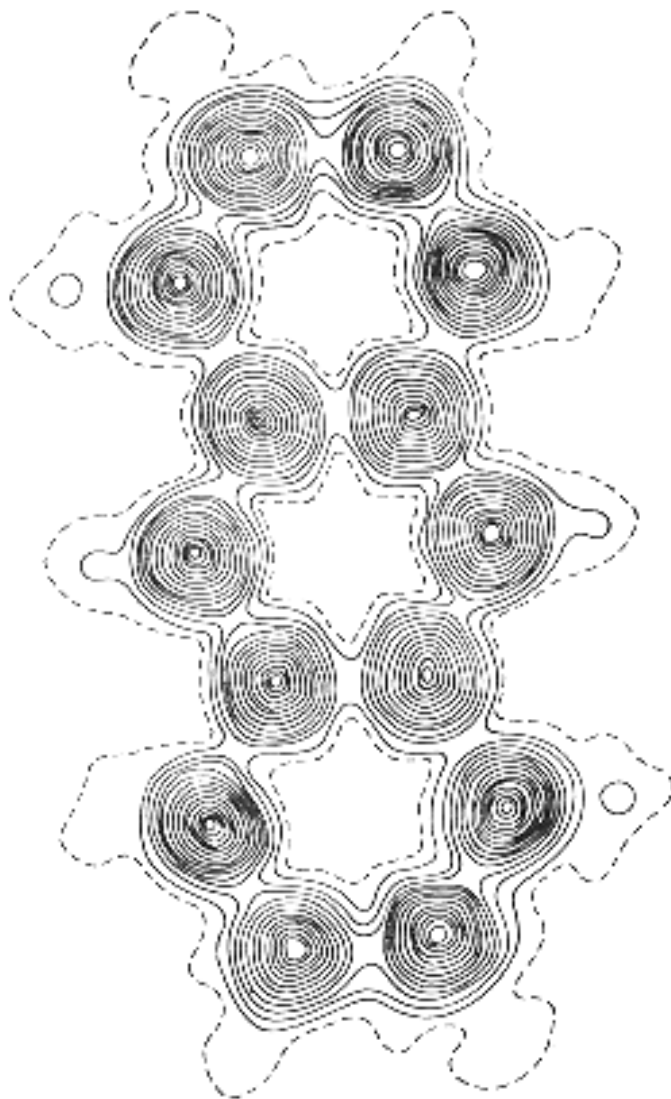


**Figura 3.21** Diagrama de nível de energia do orbital molecular para o HF. As posições relativas dos orbitais atômicos refletem as energias de ionização dos átomos.



Benzeno: ligações sigma e pi  
 Todas as distâncias do anel  
 são idênticas e as densidades  
 eletrônicas são equivalentes.

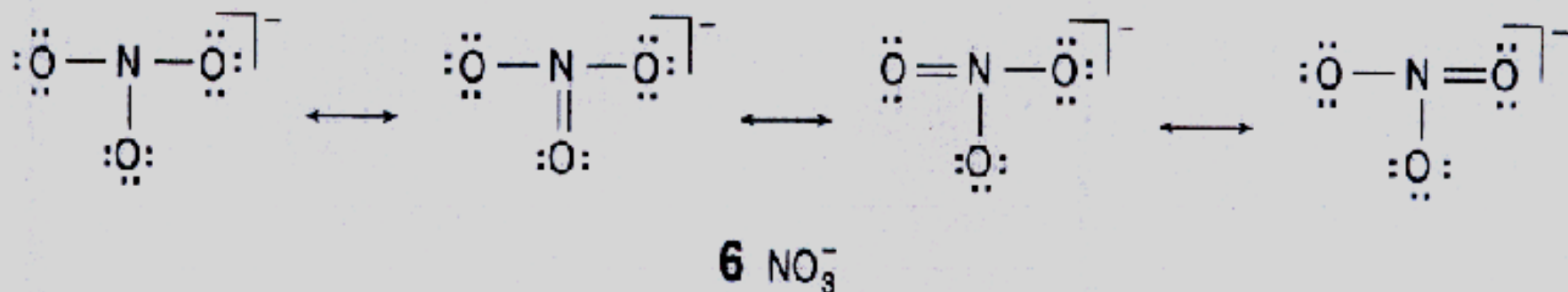




Mapa de distribuição das densidades eletrônicas em antraceno:  $C_{14}H_{10}$

- Ligações entre carbonos são duplas ou simples?
- Há distinção nítida entre os H?

► A ressonância entre estruturas de Lewis abaixa a energia calculada da molécula e modela o caráter de ligação, distribuindo-a sobre uma molécula. As estruturas de Lewis com energias similares fornecem uma maior estabilização de ressonância.





**Tabela 3.3** Comprimentos de ligação

	$R_e / \text{\AA}$
H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1,06
H <sub>2</sub>	0,74
HF	0,92
HCl	1,27
HBr	1,41
HI	1,60
N <sub>2</sub>	1,09
O <sub>2</sub>	1,21
F <sub>2</sub>	1,44
Cl <sub>2</sub>	1,99
I <sub>2</sub>	2,67

Fonte: G. Herzberg, *Spectra of diatomic molecules*, Van Nostrand, Princeton (1950).

**Tabela 3.4** Raios covalentes\* ( $r_{\text{cov}} / \text{\AA}$ )

<b>H</b>			
0,37			
<b>C</b>	<b>N</b>	<b>O</b>	<b>F</b>
0,77(1)	0,74(1)	0,66(1)	0,64
0,67(2)	0,65(2)	0,57(2)	
0,60(3)			
<b>Si</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Cl</b>
1,18(1)	1,10	1,04(1)	0,99
		0,95(2)	
<b>Ge</b>	<b>As</b>	<b>Se</b>	<b>Br</b>
1,22(1)	1,21	1,04	1,14
	<b>Sb</b>	<b>Te</b>	<b>I</b>
	1,41	1,37	1,33


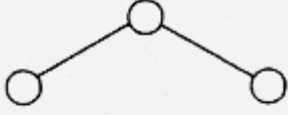
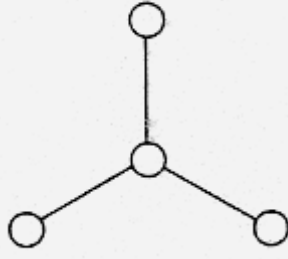

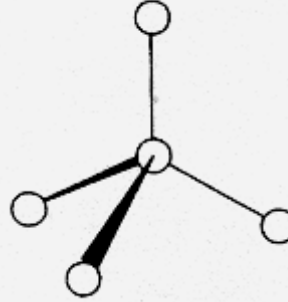
\*Valores para ligações simples, exceto onde estabelecido (em parênteses).

**Tabela 3.5** Entalpias médias de ligação\* ( $B / \text{kJ mol}^{-1}$ )

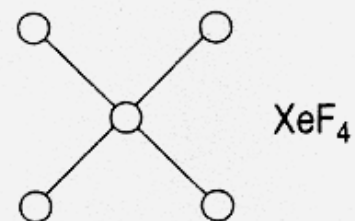
	H	C	N	O	F	Cl	Br	I	S	P	Si
H	436										
C	412	348(1) 612(2) 518(a)									
N	388	305(1) 613(2) 890(3)	163(1) 409(2) 946(3)								
O	463	360(1) 743(2)	157	146(1) 497(2)							
F	565	484	270	185	155						
Cl	431	338	200	203	254	242					
Br	366	276				219	193				
I	299	238				210	178	151			
S	338	259			496	250	212		264		
P	322(1) 480									201	
Si	318			466							226

\*Valores para ligações simples, exceto onde estabelecido (em parênteses); (a) indica aromático.

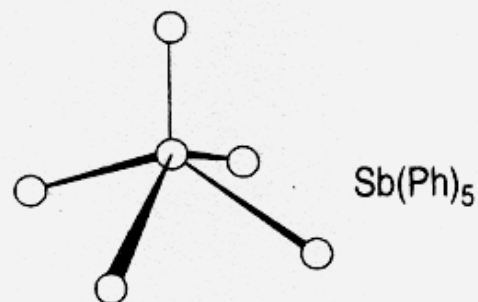
**Tabela 3.7** Descrição de formas moleculares

Linear		HCN, CO <sub>2</sub>
Angular		H <sub>2</sub> O, O <sub>3</sub> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
Trigonal planar		BF <sub>3</sub> , SO <sub>3</sub> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
Trigonal piramidal		NH <sub>3</sub> , SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
Tetraédrica		CH <sub>4</sub> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> NSF <sub>2</sub> <sup>+</sup>

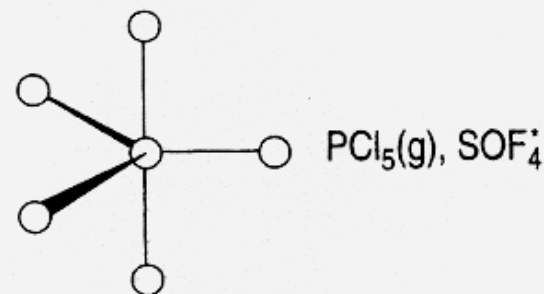
Quadrada planar



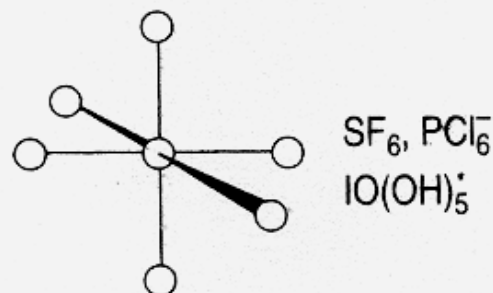
Quadrada piramidal



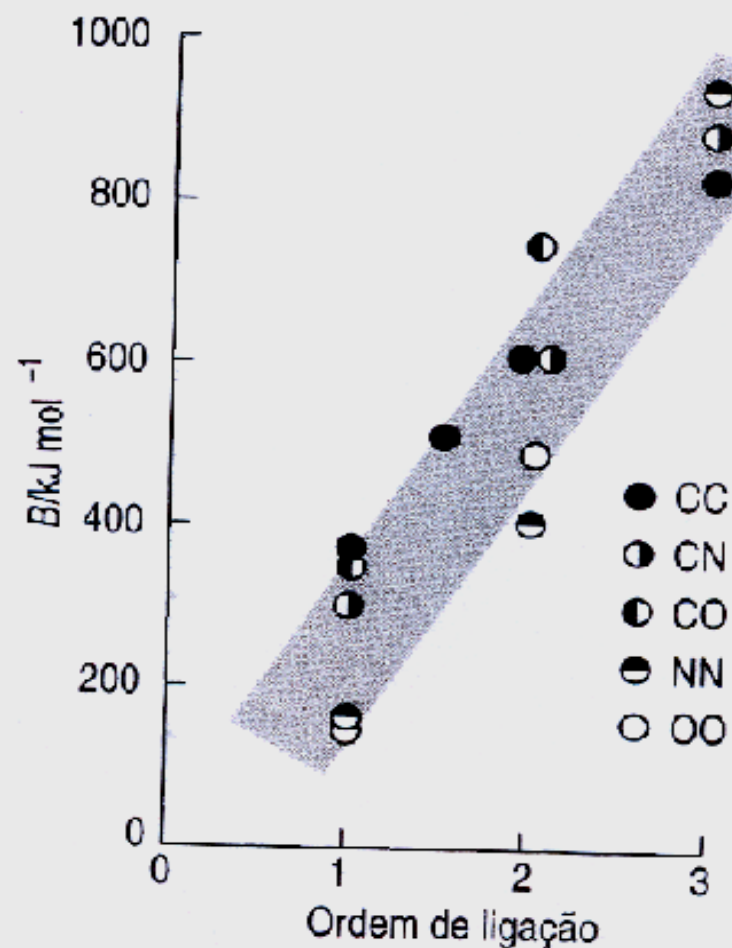
Trigonal bipiramidal



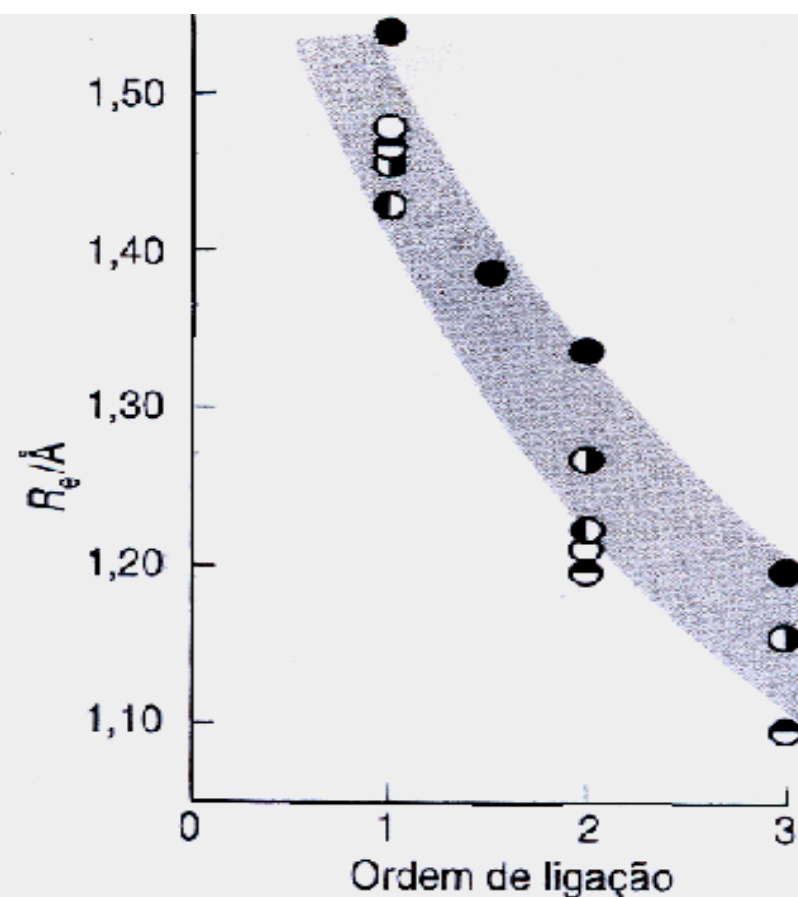
Octaédrica



\* Forma aproximada

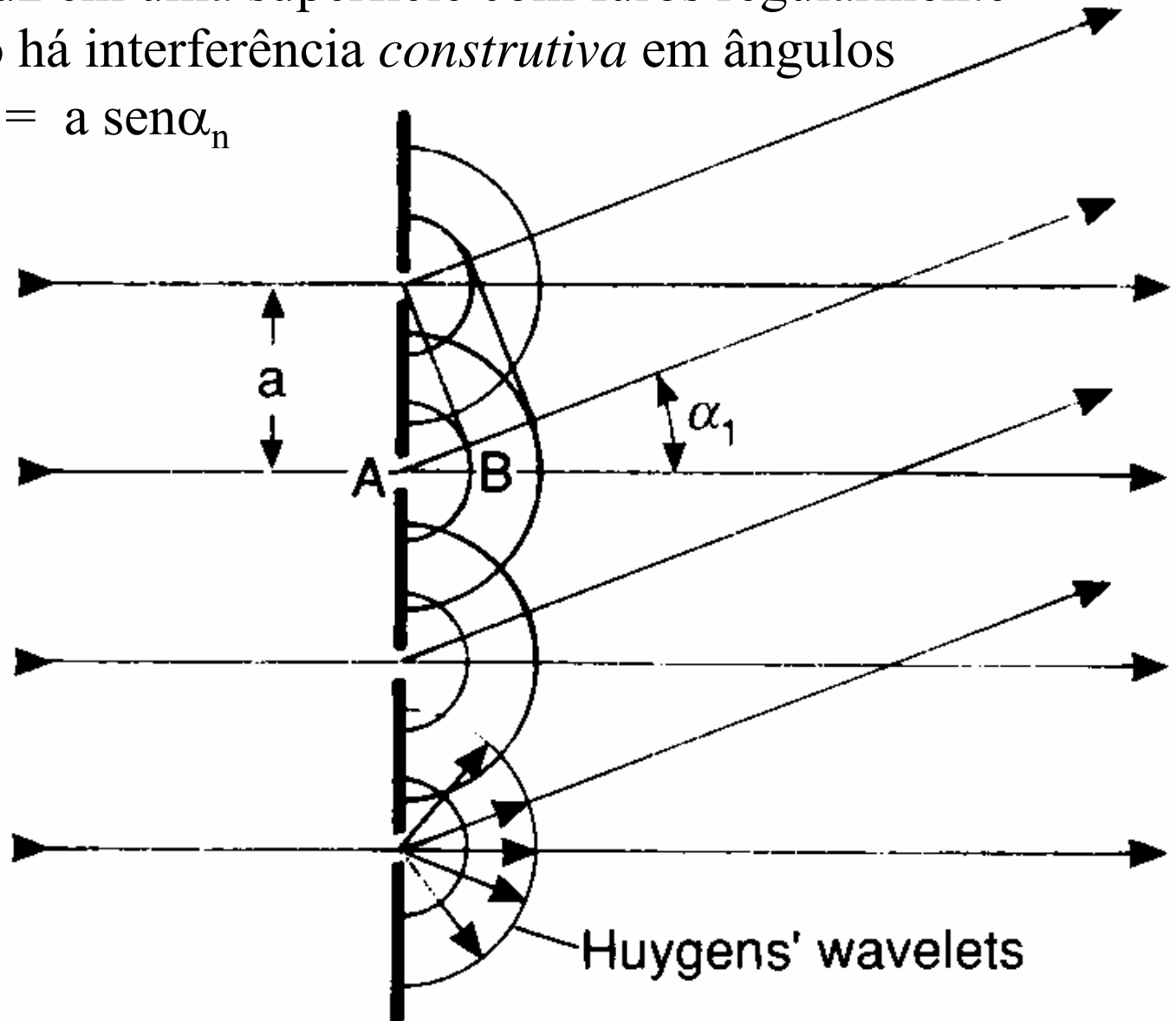


**Figura 3.25** Correlação de força de ligação e ordem de ligação.



**Figura 3.26** Correlação do comprimento de ligação e ordem de ligação. A legenda para esses pontos é o mesma da Figura 3.25.

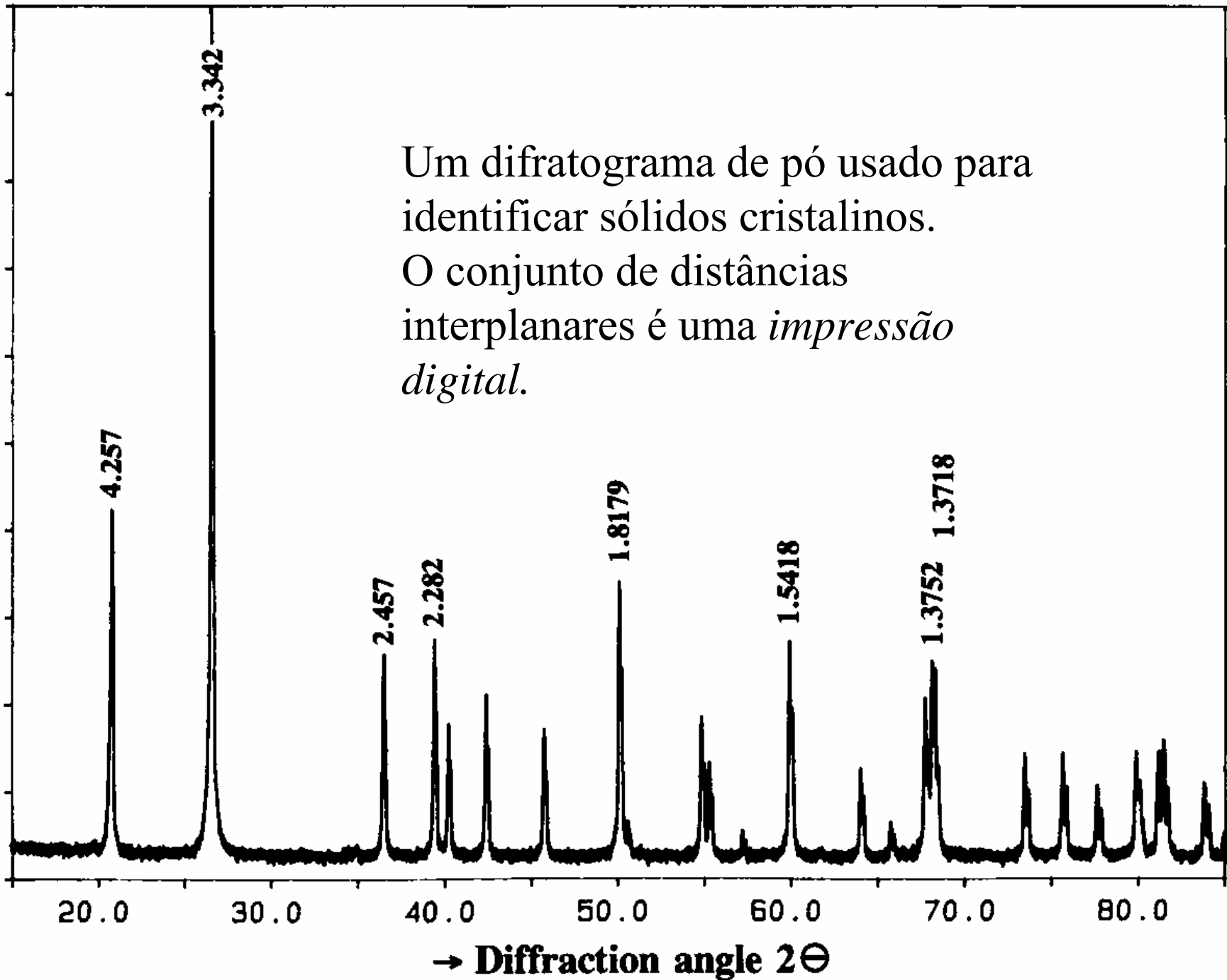
Difração da luz em uma superfície com furos regularmente espaçados: só há interferência *construtiva* em ângulos definidos:  $n\lambda = a \sin \alpha_n$






→ Square root of intensity (arbitrary scale)

Um difratograma de pó usado para  
identificar sólidos cristalinos.  
O conjunto de distâncias  
interplanares é uma *impressão  
digital*.



The image displays an electron diffraction pattern on a black background. A large, bright, circular central spot is surrounded by a regular grid of smaller, dimmer spots. The spots are arranged in a square lattice, with some spots appearing slightly more intense than others, characteristic of the first-order diffraction spots in a face-centered cubic (fcc) lattice. The overall pattern is symmetric and centered.

Difratograma de elétrons  
de um sólido fcc