

# Revisão de teoria atômica e hibridação

Notas de aula do Módulo 1 da disciplina QUI022 (Química Orgânica), ministrada na Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI) pelo professor Lucas Raposo Carvalho, no 2º semestre de 2024.

Lucas Raposo Carvalho

Atualizado pela última vez em: 22 de agosto de 2024

## Referências principais

1. SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B.; SNYDER, S. A.. (2018). Química Orgânica (12ª ed.). LTC;
2. ATKINS, P.; JONES, L.; LAVERMAN, L. (2018). Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente (7ª ed.). Bookman;
3. CLAYDEN, J.; GREEVES, N.; WARREN, S. (2012). Organic Chemistry (2ª ed.). Oxford University Press.

## Conteúdo

<b>Aula 1 (14/08/2024) – Revisão de teoria atômica</b>	<b>2</b>
1.1 Propriedades atômicas . . . . .	2
1.2 Ligação química . . . . .	3
1.3 Representação de estruturas . . . . .	3
1.4 Mecânica quântica e teoria atômica . . . . .	6
<b>Aula 2 (20/08/2024) – Revisão de teoria atômica</b>	<b>9</b>
2.1 Mecânica quântica e teoria atômica . . . . .	9
2.2 Hibridação de orbitais . . . . .	10
<b>Aula 3 (21/08/2024) – Hibridação</b>	<b>14</b>
3.1 Hibridação de orbitais (heteroátomos) . . . . .	14

## ※ Aula 1 (14/08/2024)

### 1.1 Propriedades atômicas

**Átomos** são os constituintes principais da matéria e formam os **elementos químicos** e **compostos químicos**.

**Átomos** são formados por um **núcleo** denso, pequeno e positivamente carregado, constituído por **prótons** e **nêutrons**, e uma **eletrosfera** volumosa (Tabela 1).

Tabela 1: Símbolos, massas e cargas de partículas subatômicas. As cargas são múltiplas da carga elementar ( $e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$ ) e as massas são múltiplas da unidade de massa atômica ( $u = 1,661 \times 10^{-27} \text{ kg}$ ).

Partícula	Símbolo	Carga	Massa (u)
Elétron	$e^-$	-1	$5,486 \times 10^{-4}$
Próton	p	+1	1,0073
Nêutron	n	0	1,0087

Os **elementos** mais comuns em Química Orgânica são carbono (C), hidrogênio (H), oxigênio (O), nitrogênio (N), fósforo (P), enxofre (S) e os halogênios (F, Cl, Br e I). A Tabela Periódica representa os elementos químicos de uma maneira padronizada.

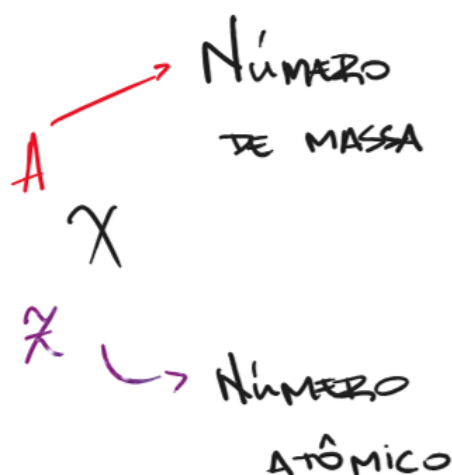


Figura 1: Representação de elementos químicos na Tabela Periódica.

O número de massa do átomo é dado pela soma do número de prótons – ou número atômico,  $Z$  – e de nêutrons. Átomos de um mesmo elemento químico podem possuir um número diferente de prótons e nêutrons. **Isótopos** de um elemento químicos são aqueles que possuem diferentes números de **nêutrons** e, por consequência, diferentes **massas atômicas** ( $A$ ).

Por exemplo, o carbono possui três isótopos notórios,  $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$  e  $^{14}\text{C}$ . Cada um desses isótopos possui uma **abundância relativa** diferente. No caso, o isótopo  $^{12}\text{C}$  possui abundância de 98,93 %, o  $^{13}\text{C}$  de 1,07 % e o  $^{14}\text{C}$  não possui abundância significativa na natureza<sup>1</sup>.

## 1.2 Ligação química

Para fins de ligação química e de compostos químicos, pode-se considerar que os elétrons mais importantes são aqueles da **camada de valência**, sendo a camada mais externa.

Uma maneira simples de se verificar quantos elétrons um elemento químico possui é olhar o número de sua família na Tabela Periódica. Por exemplo, o carbono pertence à família IVA, possuindo quatro elétrons de valência, enquanto o oxigênio pertence à família VIA e possui seis.

Dentre os diferentes tipos de ligação química, os mais presentes em Química Orgânica são:

1. **Ligação iônica:** Formada pela *transferência de elétrons* entre dois átomos;
2. **Ligação covalente:** Formada pelo *compartilhamento de elétrons* entre dois átomos.

De qualquer forma, átomos em ligações químicas tendem a seguir a **regra do octeto**. Essa regra dita que dois átomos envolvidos em uma ligação química tendem a adotar a configuração eletrônica do gás nobre de configuração eletrônica mais próxima.

Deve-se salientar que, na verdade, as ligações químicas dificilmente adotam um caráter *totalmente* iônico ou covalente, sendo que há um espectro de caracteres de ligação, dependendo da diferença de **eletronegatividade** ( $\chi$ ) entre os átomos constituintes. Ou seja, quanto **maior** a diferença de eletronegatividade ( $\Delta\chi$ ), maior o caráter iônico da ligação e, quanto **menor** o  $\Delta\chi$ , maior o caráter covalente.

Ligações iônicas são responsáveis por formar compostos iônicos, ou **sais**, como o NaCl e ligações covalentes formam compostos covalente, ou **moléculas**, como o CH<sub>4</sub>. A grande maioria dos compostos orgânicos são moléculas.

## 1.3 Representação de estruturas

Compostos covalentes possuem fórmulas que são comumente descritas utilizando a notação de Lewis, sendo chamadas de **estruturas de Lewis**. Essas

---

<sup>1</sup>Uma tabela exaustiva com a abundância isotópica é disponibilizada pela [Universidade de Alberta](#).

estruturas são desenhadas a partir do somatório dos elétrons de valência e das **cargas formais** de cada composto. Cada par de elétrons entre dois átomos pode ser desenhado como um traço (-), sendo conhecido como notação de Kekulé (Figura 2).

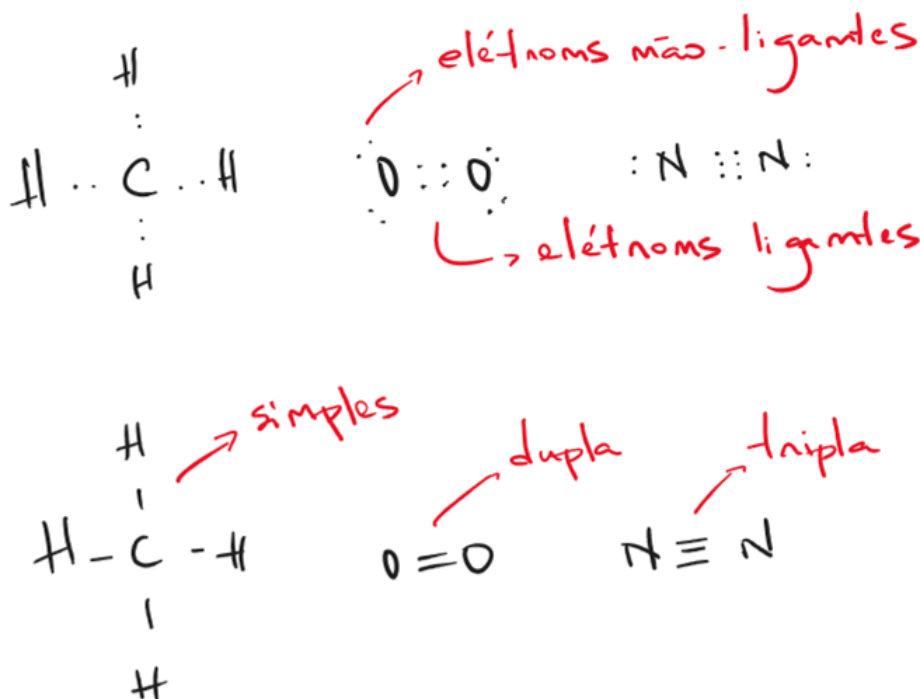


Figura 2: Estruturas de Lewis do metano ( $\text{CH}_4$ ), oxigênio molecular ( $\text{O}_2$ ) e nitrogênio molecular ( $\text{N}_2$ ). Elétrons não-ligantes, ligantes e ligações simples, duplas e triplas são evidenciadas.

Ressalta-se que saber desenhar estruturas de Lewis para moléculas é uma das habilidades desenvolvidas em Química Geral mais importantes para o curso de Química Orgânica. Logo, deve ser praticada constantemente. Além disso, há elementos químicos que não seguem a regra do octeto. Exemplos notórios em Química Orgânica incluem o Boro (B), que se estabiliza com apenas seis elétrons em sua camada de valência, ou seja, três ligações. Também incluem o Enxofre (S) e o Fósforo (P), que podem fazer mais que quatro ligações, por possuírem octeto expandido devido aos orbitais *d*.

Formas alternativas de se representar compostos orgânicos, além das fórmulas de Lewis e de Kekulé, incluem as **fórmulas condensadas** e **fórmulas linha-ângulo** (também chamadas de bastão ou zigue-zague) (Figura 3). A representação por **fórmulas linha-ângulo** são as mais utilizadas.

Embora as fórmulas de Lewis e Kekulé mostrem todos os elétrons de valência, fórmulas como a linha-ângulo são mais usadas por darem a mesma informação e serem mais diretas.

Um ponto importante a se destacar é que as fórmulas de Lewis, Kekulé e condensada não levam em consideração a **geometria** das ligações. Sabe-se

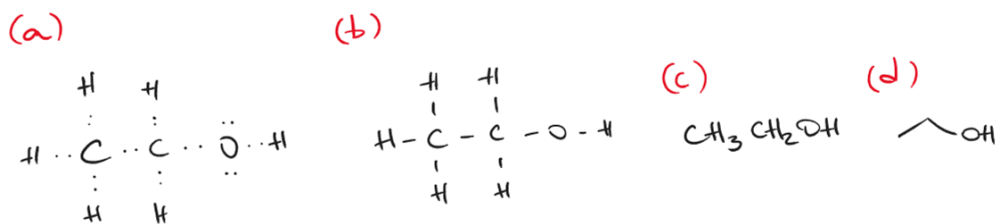


Figura 3: Formas de representação de moléculas. (a) Fórmula de Lewis, (b) de Kekulé, (c) condensada e (d) linha-ângulo para o etanol,  $C_2H_6O$ .

que as ligações C–H e C–C no etanol não formam um ângulo de  $90^\circ$ . No caso, os átomos de carbono adotam uma geometria **tetraédrica**, adotando ângulos de  $109,5^\circ$  entre as ligações.

As fórmulas linha-ângulo (Figura 4) são as mais rápidas de se desenhar e levam em consideração a geometria molecular. Dominar a representação de moléculas com fórmulas linha-ângulo é essencial para agilizar o desenho delas e tornar a tomada de notas, por exemplo, mais eficiente.

Algumas regras para desenhar moléculas com fórmulas linha-ângulo incluem:

- Cada ligação é representada por uma linha, dispostas em zigue-zague;
- Átomos de carbono geralmente são omitidos, sendo os vértices da fórmula. Átomos de carbono que não são vértices devem ser representados;
- Átomos de hidrogênio ligados diretamente a átomos de carbono geralmente são omitidos, a menos que uma perspectiva tridimensional específica seja necessária ou que estejam ligados a átomos que não sejam carbono;
- O número de átomos de hidrogênio ligados a cada carbono é assumido como sendo o necessário para completar o octeto;
- Átomos de elementos diferentes de carbono e hidrogênio são representados pelo seu símbolo.

Além disso, moléculas podem ser representadas com fórmulas linha-ângulo de um modo tridimensional (Figura 4), seguindo as seguintes regras:

- Ligações projetadas para trás do plano do papel são representadas por uma cunha tracejada;
- Ligações projetadas para cima do plano do papel são representadas por uma cunha cheia;

- Ligações no plano são representadas por uma linha normal;
- Ligações sem geometria definida são representadas por uma linha ondulada.

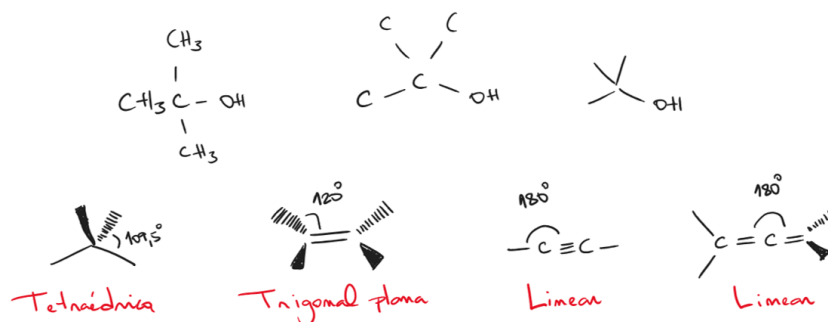


Figura 4: Representação do álcool terc-butílico na fórmula linha-ângulo e representação tridimensional de diferentes geometrias em moléculas orgânicas.

#### 1.4 Mecânica quântica e teoria atômica

O conceito central da mecânica quântica envolve as equações denominadas **funções de onda**, representadas pela letra grega psi ( $\psi$ ).

Cada função de onda  $\psi_i$  descreve um **estado de energia** diferente para um determinado elétron, sendo um subnível no qual, no máximo, dois elétrons podem residir. A **energia** associada ao estado pode ser calculada a partir da função de onda e utilizando a **equação de Schrödinger** ( $\hat{H}\psi = E\psi$ ).

Existe uma **probabilidade** de se encontrar um elétron em uma determinada região do espaço, obtida a partir da função de onda.

A solução de uma função de onda pode ser positiva, negativa ou nula, e a **fase** (Figura 5) de uma função de onda indica se a solução é positiva ou negativa.

Quando duas funções de onda,  $\psi_1$  e  $\psi_2$ , interagem, a relação entre as **fases** de cada uma delas irá determinar o tipo de interação:

1. **Interações construtivas** ocorrem quando funções de onda com **fases iguais** interagem, aumentando a amplitude da função de onda resultante;
2. **Interações destrutivas** ocorrem quando funções de onda com **fases opostas** interagem, diminuindo a amplitude da função de onda resultante, podendo até inverter a fase.

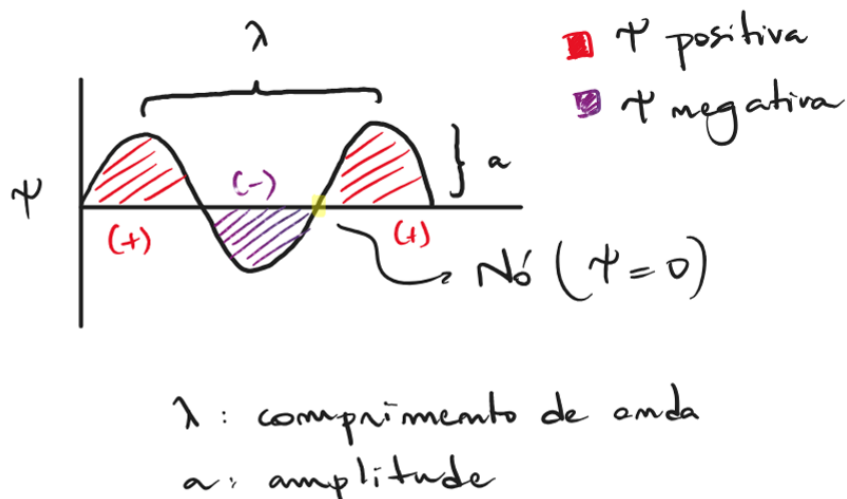


Figura 5: Descrição de uma função de  $\psi$ , mostrando as fases, comprimento de onda ( $\lambda$ ) e amplitude ( $a$ ).

A importância de saber o comportamento de funções de onda se dá pela **dualidade onda-partícula** do elétron, sendo que as propriedades ondulatórias são importantes para se entender a ligação química do ponto de vista quanto-mecânico.

De modo específico, a interpretação física da função de onda, formulada por Max Born, diz que o quadrado da função de onda ( $\psi^2$ ) em uma posição de coordenadas  $(x, y, z)$  expressa a **probabilidade** de se encontrar um elétron nessa posição. Ou seja, caso o valor de  $\psi^2$  em uma posição seja grande, há alta probabilidade de se encontrar o elétron nessa posição. Isso equivale a dizer que a **densidade de probabilidade** na posição é alta.

As noções de densidade de probabilidade levam aos conceitos de **orbitais atômicos**. Um **orbital** é uma região no espaço dentro da qual a probabilidade de se encontrar um elétron é alta. **Orbitais atômicos** são gráficos de  $\psi^2$  nas três dimensões, gerando as formas dos orbitais  $s$ ,  $p$  e  $d$ , por exemplo (Figura 6). As formas conhecidas para tais orbitais representam as posições nas quais a probabilidade de se encontrar o elétron é entre 90 e 95 %.

Orbitais  $s$  são, tipicamente, esféricos. Especificamente, o orbital  $1s$  é uma esfera simples. O orbital  $2s$ , por sua vez, possui uma superfície nodal ( $\psi^2 = 0$ ) interna. Orbitais  $p$  são representados por dois lóbulos que quase se tocam, com forma similar a de um halter. Um lóbulo possui fase oposta a do outro. Ambos os lóbulos são separados por um plano nodal e três orbitais  $p$  de mesma energia, ou seja, **degenerados**, podem ser representados ao longo das direções  $x$ ,  $y$  e  $z$  do plano cartesiano.

Ressalta-se que a **fase** do orbital não é correspondente à **carga** no átomo e que a probabilidade de se encontrar o elétron é sempre positiva, pois  $\psi^2 >$

$0 \forall \psi$ . Também é importante ressaltar que, em orbitais  $p$ , a probabilidade de se encontrar um elétron é igual para ambos os lóbulos.

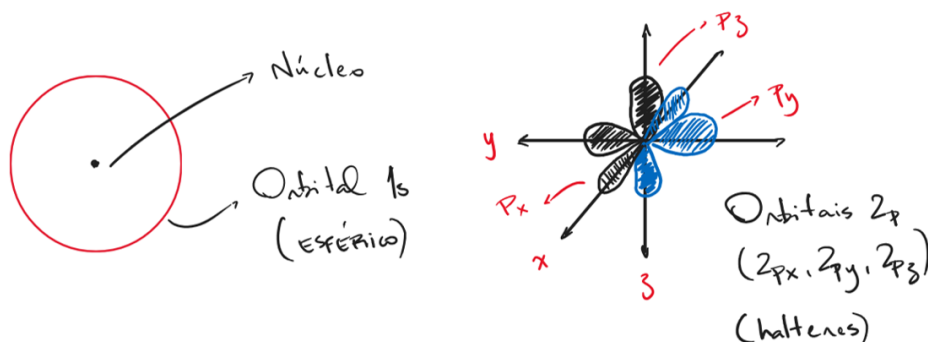


Figura 6: Representação do orbital atômico 1s e 2p.

Os orbitais atômicos e suas camadas podem ser ordenadas de acordo com a distribuição de Pauling. Sendo assim, os elétrons no orbital 1s possuem menor energia, pois estão mais próximos ao núcleo, seguidos pelos elétrons no orbital 2s e 2p. Os elétrons podem ser representados de uma forma mais simples, usando um diagrama de energia (Figura 7).

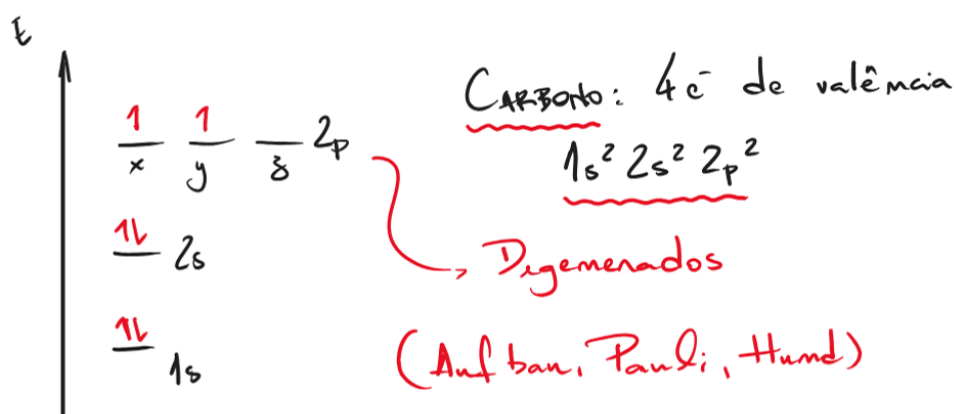


Figura 7: Diagrama de orbitais atômicos do carbono, com os elétrons distribuídos.

O preenchimento dos orbitais atômicos segue (i) o princípio Aufbau, ou seja, começando dos orbitais de menor energia aos de maior, (ii) o princípio da exclusão de Pauli, que rege que um orbital pode conter, no máximo, dois elétrons, contanto que estejam emparelhados<sup>2</sup>, e (iii) a regra de Hund, que dita que orbitais degenerados devem ser preenchidos com um elétron desemparelhado antes de promover o emparelhamento.

<sup>2</sup>Spins emparelhados são caracterizados por conterem números quânticos de spin opostos. Um spin pode possuir número quântico +1 ou -1, representado por uma meia seta para cima ou para baixo, respectivamente.



## ※ Aula 2 (20/08/2024)

### 2.1 Mecânica quântica e teoria atômica

Quando dois átomos formam uma ligação química, seus orbitais atômicos interagem. Dessa forma, há a formação de um novo conjunto de orbitais, denominados **orbitais moleculares**. A interação entre os orbitais atômicos se dá pela sobreposição de ambas as funções de onda, que interagirão de maneira construtiva ou destrutiva, dependendo das fases relativas.

Na formação do hidrogênio molecular,  $H_2$ , os orbitais atômicos 1s de cada átomo são sobrepostos (Figura 8). O orbital molecular resultante representa a região do espaço na qual um ou dois elétrons podem ser encontrados com uma alta probabilidade. Deve-se lembrar que a combinação de  $x$  orbitais atômicos resulta em  $x$  orbitais moleculares.

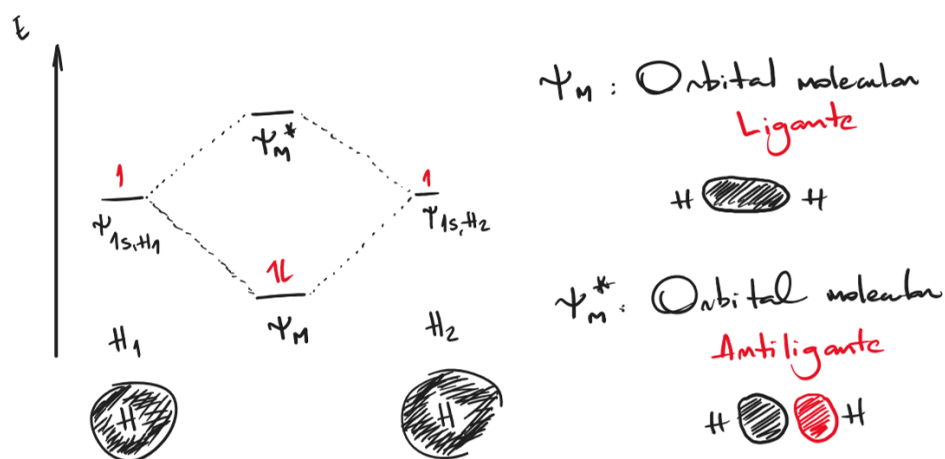


Figura 8: Representação dos orbitais moleculares  $\psi_M$  e  $\psi_M^*$  do hidrogênio molecular ( $H_2$ ).

A interação entre os orbitais 1s do hidrogênio resultam em um **orbital molecular ligante** ( $\psi_M$ ) quando há sobreposição de orbitais de mesma fase. Em contrapartida, um **orbital molecular antiligante** ( $\psi_M^*$ ) resulta da sobreposição de orbitais com fases opostas.

A interação entre dois orbitais atômicos gera um orbitais molecular ligante cuja energia é menor que a dos orbitais parentais. Do mesmo modo, gera um orbital molecular antiligante cuja energia é maior que a dos orbitais parentais.

Um termo muito utilizado em Química Orgânica é o Orbital Ocupado de Maior Energia (em inglês, *Highest Occupied Molecular Orbital*, HOMO) e o Orbital Desocupado de Menor Energia (em inglês, *Highest Unoccupied Molecular Orbital*, LUMO). Esses orbitais são denominados os **orbitais de fronteira** da molécula e são os principais quando se analisa a reação entre duas moléculas. No  $H_2$ , o HOMO é  $\psi_M$  e o LUMO é  $\psi_M^*$ .

## 2.2 Hibridação de orbitais

O metano ( $\text{CH}_4$ ) possui um átomo de carbono que faz quatro ligações com átomos de hidrogênio utilizando seus quatro elétrons de valência, alocados nos orbitais  $2s$  e  $2p$ . De acordo com as geometrias dos orbitais vista anteriormente, seria plausível assumir que o carbono faria três ligações espaçadas em  $90^\circ$ , utilizando seus orbitais  $2p$  degenerados, e uma ligação com um ângulo arbitrário, utilizando seu orbital  $2s$  (Figura 9).

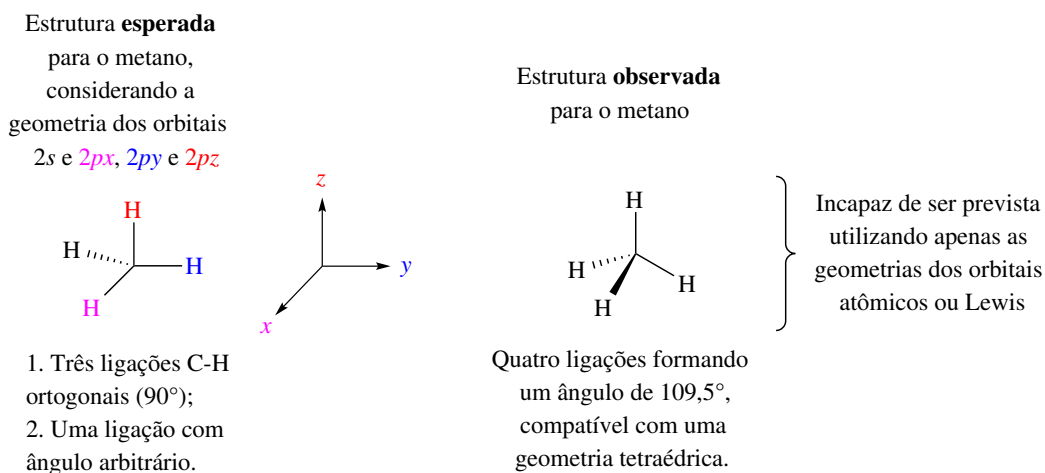


Figura 9: Estruturas esperadas e observada para o metano.

Todavia, sabe-se que o carbono saturado do metano faz quatro ligações espaçadas por  $109,5^\circ$ , caracterizando um **tetraedro** (Figura 9).

Sendo assim, uma maneira de se explicar o resultado observado foi a **hibridação**. Deve-se salientar que a hibridação trata-se de um **MODELO HEURÍSTICO**. Ou seja, o conceito de hibridação é uma forma pragmática que não é perfeita, racionalizada, nem otimizada para responder todos os problemas relacionados à ligação química. Todavia, é um **modelo** que é adequado para explicar alguns fenômenos mais simples.

De acordo com Linus Pauling, os orbitais  $2s$  e  $2p$  do carbono, na presença de quatro átomos de hidrogênio, por exemplo, sofrem **hibridação**.

### Hibridação

Modelo matemático que envolve a *combinação* das funções de onda de orbitais atômicos ( $s$ ,  $p$ ,  $d$  ...), em *diferentes proporções*, formando *orbitais híbridos* com diferentes propriedades.

Em outras palavras, as funções de onda dos orbitais  $2s$  e  $2p$  do carbono podem se combinar matematicamente para formar **orbitais híbridos** do tipo  $sp$ ,  $sp^2$  ou  $sp^3$ . Os três orbitais híbridos possuem diferentes características

que seus orbitais parentais e possuem diferentes porcentagens de orbitais  $s$  e  $p$ . As designações orbitales  $sp$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$  informam a quantidade de cada tipo de orbital<sup>3</sup>.

No caso do metano, as quatro funções de onda ( $\psi_{2s}$ ,  $\psi_{2p_x}$ ,  $\psi_{2p_y}$  e  $\psi_{2p_z}$ ) se combinam para formar quatro orbitais híbridos do tipo  $2sp^3$  (Figura 10). A orientação relativa desses orbitais híbridos é de  $109,5^\circ$ <sup>4</sup>, sendo compatível com o observado experimentalmente para o carbono tetraédrico do  $\text{CH}_4$  (Figura 11). Além de ser compatível com a **geometria** molecular esperada, o modelo da hibridação também consegue justificar as **energias de ligação** C–H.

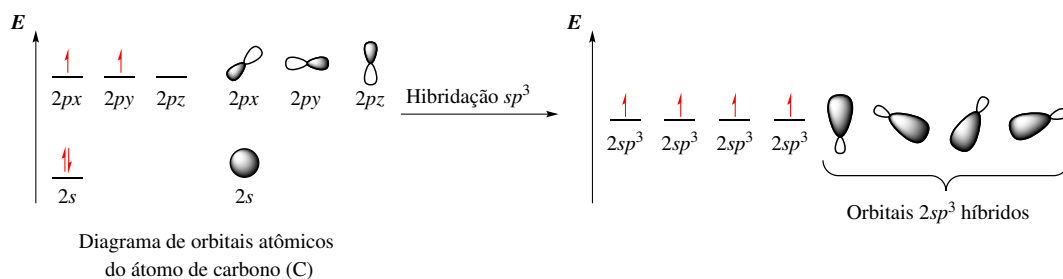


Figura 10: Hibridação dos orbitais atômicos do carbono, formando quatro orbitais híbridos  $2sp^3$ .

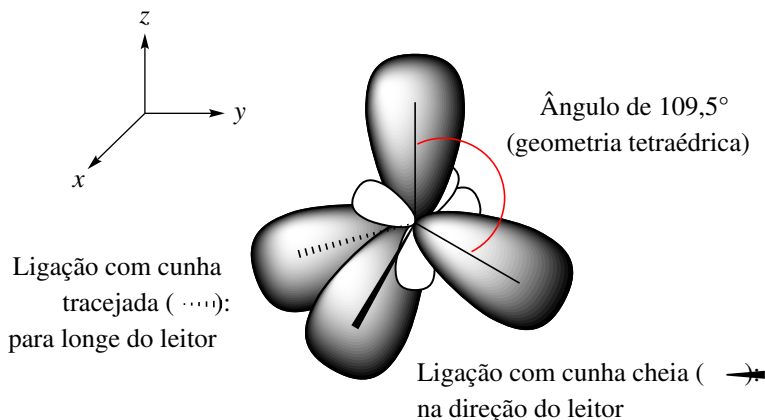


Figura 11: Geometria dos orbitais híbridos  $2sp^3$ .

Sabe-se que as ligações do tipo C–H são consideravelmente fortes quando comparadas com C=C, por exemplo. Isso pode ser justificado pela interação entre os orbitais  $2sp^3$  do carbono e  $1s$  do hidrogênio. Quando o orbital  $sp^3$  interage com o  $1s$  para formar o orbital molecular ligante, ocorre uma apro-

<sup>3</sup>Como se pode observar, o orbital  $sp$  possui 50 % de caráter  $s$ , o  $sp^2$ , 33 % e o  $sp^3$ , 25 %. Essas porcentagens são importantes para justificar/prever certas propriedades de átomos de carbono.

<sup>4</sup>De modo geral, quando se considera a hibridação do tipo  $sp^x$ , o ângulo  $\theta$  entre os orbitais é  $\theta = \arccos\left(-\frac{1}{x}\right)$ .

ximação **frontal** dos lóbulos com mesma fase (Figura 12). Essa aproximação **frontal** garante uma sobreposição máxima dos orbitais.

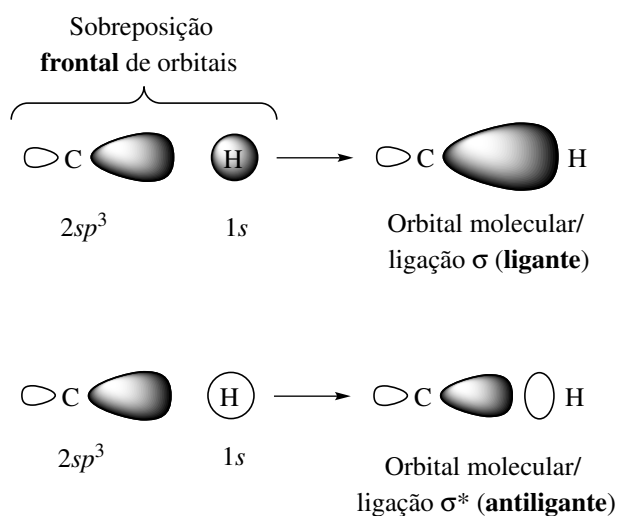


Figura 12: Representação da sobreposição frontal dos orbitais  $2sp^3$  do carbono e  $1s$  do hidrogênio, formando uma ligação  $\sigma$ .

#### Sobreposição orbitalar

De modo geral, quanto maior a sobreposição orbitalar, maior a força da ligação química resultante.

A sobreposição frontal dos orbitais caracteriza a formação de um orbital molecular  $\sigma$  (sigma),  $\psi_{M,\sigma}$ , e, subsequentemente, de uma **ligação  $\sigma$**  (Figura 12). De modo geral, todas as ligações simples são ligações  $\sigma$ . Embora o orbital molecular  $\sigma$  possua uma componente **ligante** e uma **antiligante**, costuma-se representar e considerar apenas a **ligante**, por possuir a maior densidade de probabilidade,  $\psi^2$ .

A formação do **etano**, ( $C_2H_6$ ) segue o mesmo raciocínio da formação do metano, possui uma ligação  $\sigma$  C–C, que é consideravelmente mais fraca que a C–H. Essa ligação possui **simetria cilíndrica**, ou seja, a rotação dessa ligação é *livre* e não necessita de uma grande quantidade de energia. Por conseguinte, grupos unidos por uma ligação  $\sigma$  podem rotacionar livremente entre si.

Seguindo um raciocínio similar, as ligações presentes no **eteno** ( $C_2H_4$ ), com uma ligação C=C também podem ser explicadas pela hibridação de orbitais. No caso, como cada átomo de carbono está ligado a um átomo de carbono e dois de hidrogênio, a hibridação resulta em três orbitais  $sp^2$  ao invés de quatro orbitais  $sp^3$  (Figura 13). Essa hibridação faz com que um orbital  $p$  não seja hibridado e mantenha suas características durante

a ligação. O resultado desse processo matemático aplicado aos orbitais é a formação de três orbitais espaçados em  $120^\circ$ , justificando a geometria **trigonal plana** observada para o eteno. Os três orbitais  $sp^2$  fazem ligações do tipo  $\sigma$ . Em contrapartida, os orbitais  $2p$  não-híbridos sofrem sobreposição **lateral**, resultando em uma ligação  $\pi$  (pi). A ligação  $\pi$  é consideravelmente mais fraca que uma ligação  $\sigma$  devido à sobreposição menos efetiva de orbitais atômicos.

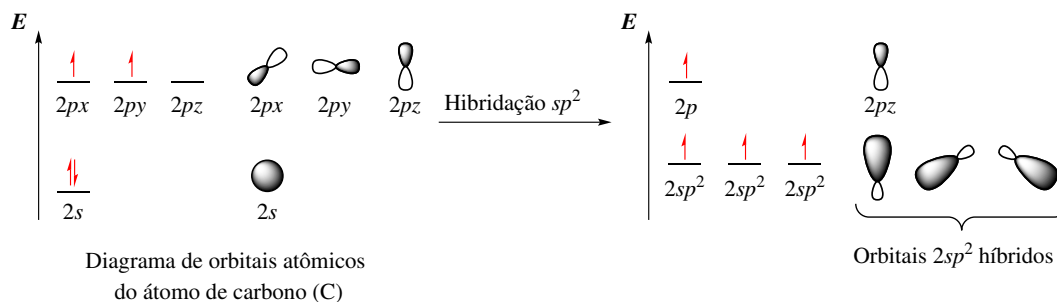


Figura 13: Hibridação dos orbitais atômico do carbono, formando três orbitais híbrido  $2sp^2$  e um  $p$ .

Pode-se observar que, no eteno, a ligação  $C=C$  é formada, na verdade, por uma ligação  $\sigma$ , promovida pela sobreposição **frontal** de dois orbitais  $sp^2$  e uma ligação  $\pi$ , promovida pela sobreposição **lateral** de dois orbitais  $p$  (Figura 14).

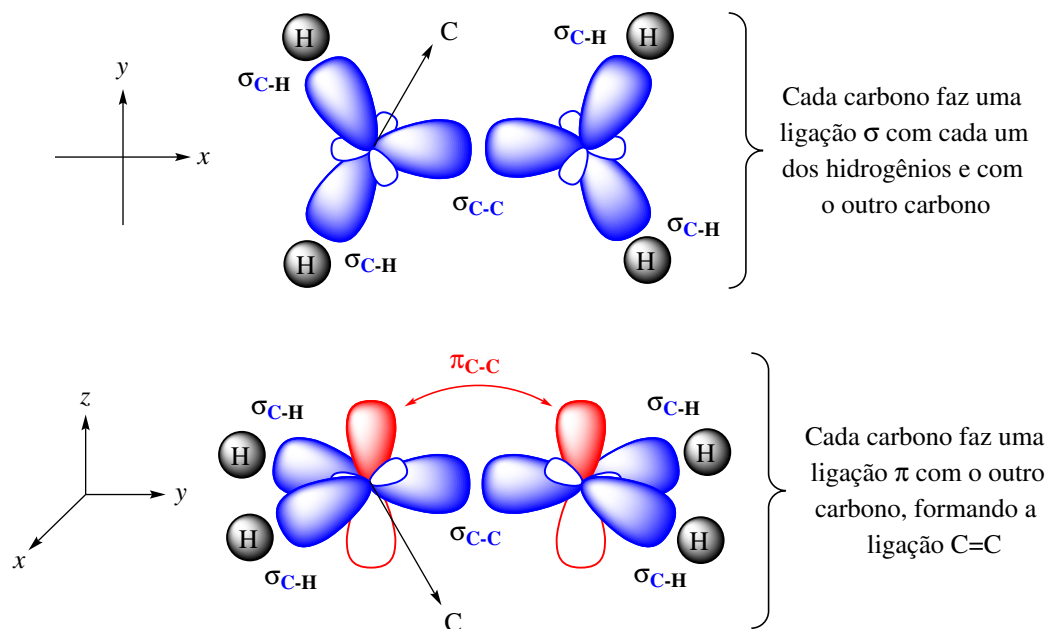


Figura 14: Formação das ligações  $\sigma$  e  $\pi$  no eteno a partir das interações frontais e laterais, respectivamente, dos orbitais.

Um ponto importante a se ressaltar é a simetria da ligação  $\pi$ . Como a sobreposição dos orbitais  $p$  é lateral, há um plano nodal que passa pelos núcleos dos átomos ligados. Além disso, assim como nos orbitais  $p$ , o orbital  $\pi$  possui lóbulos com fases opostas. Sendo assim, a rotação de grupos unidos

por uma ligação  $\pi$  não é livre e há uma **alta barreira energética de rotação**, pois depende da compatibilidade de fases entre os orbitais  $p$  para que a sobreposição máxima seja garantida.

Por fim, a formação do **etino** ( $C_2H_2$ ) também segue o mesmo raciocínio do metano, etano e eteno. Todavia, há uma ligação  $C\equiv C$  entre os átomos de carbono. Como cada átomo de carbono está ligado a um átomo de carbono e um de hidrogênio, apenas um orbital  $s$  e um  $p$  se tornarão híbridos, enquanto dois orbitais  $p$  permanecerão não-híbridos (Figura 15). A combinação matemática resulta na formação de dois orbitais  $sp$ , espaçados por um ângulo de  $180^\circ$ , e dois  $p$ .

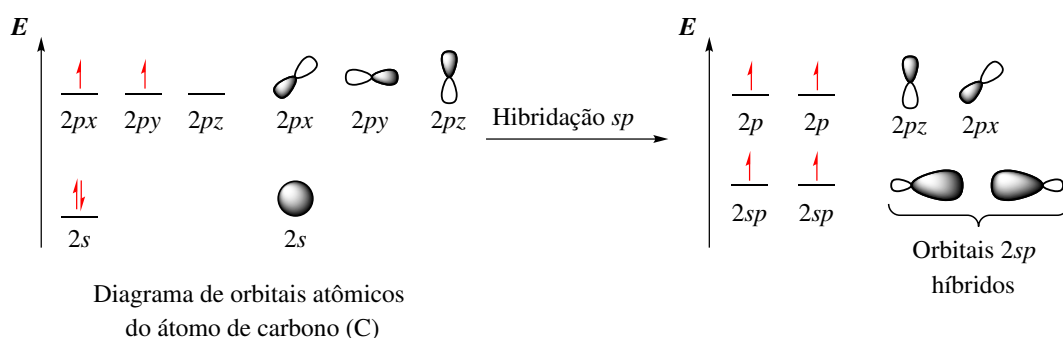


Figura 15: Hibridação dos orbitais atômicos do carbono, formando dois orbitais híbridos  $2sp$  e dois  $2p$ .

A sobreposição entre os dois orbitais  $sp$  dos átomos de carbono resulta em uma ligação  $\sigma$  C–C e a sobreposição entre um orbital  $sp$  e um  $s$  do hidrogênio resulta na ligação  $\sigma$  C–H. Todavia, cada par de orbitais  $p$  dos átomos de carbono resulta na formação de uma ligação  $\pi$ . Sendo assim, a ligação  $C\equiv C$  é composta por uma ligação  $\sigma$  e duas  $\pi$  (Figura 16).

Vale ressaltar que os mesmos aspectos de simetria da ligação  $C=C$  podem ser replicados para a  $C\equiv C$ . Ademais, a rotação é ainda mais restringida, pois é necessário que haja a sobreposição máxima entre dois pares de orbitais  $p$  ao invés de um, aumentando a barreira energética (Figura 17).

## ※ Aula 3 (21/08/2024)

### 3.1 Hibridação de orbitais (heteroátomos)

Os orbitais atômicos de outros átomos além do carbono podem sofrer hibridação. Nessa discussão, iremos considerar, especificamente, os átomos de nitrogênio (N) e oxigênio (O).

Para tal, pode-se considerar a amônia ( $NH_3$ ) como exemplo. Sabe-se que a geometria **molecular** da amônia é trigonal piramidal, com as três

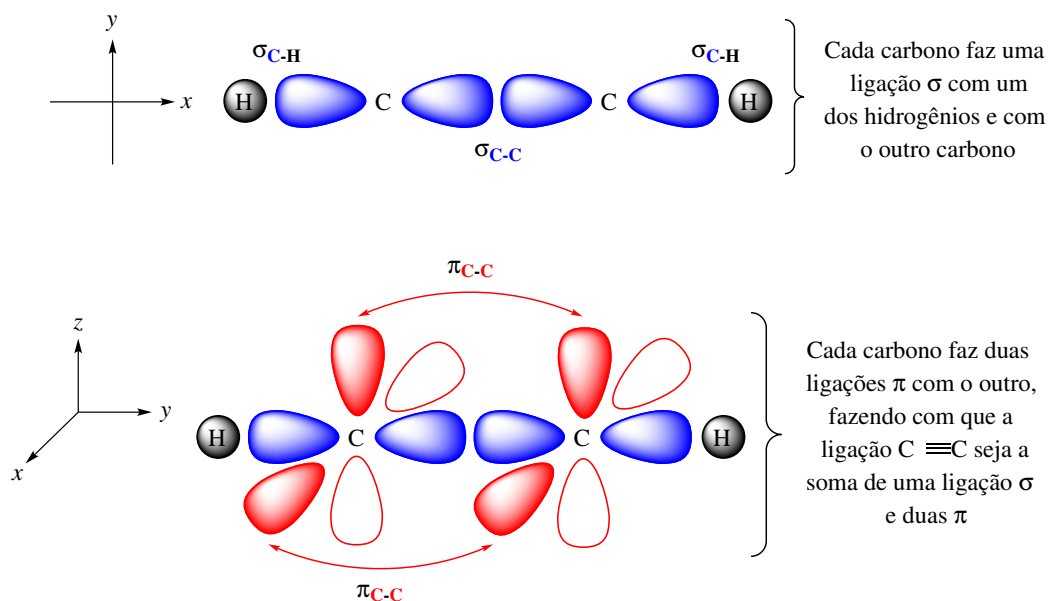
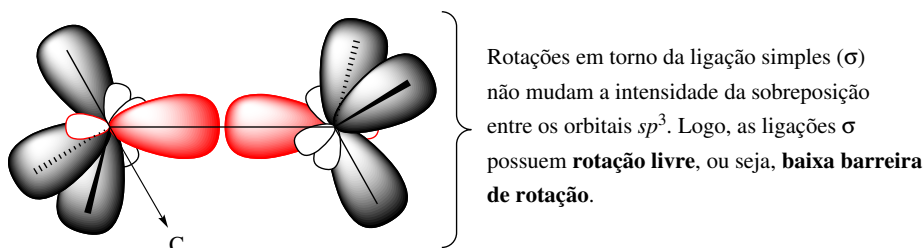


Figura 16: Formação da ligação  $C \equiv C$  a partir da formação de uma ligação  $\sigma$  e duas  $\pi$ .

Carbono com hibridação  $sp^3$  (etano):



Carbono com hibridação  $sp^2$  (eteno/etileno):

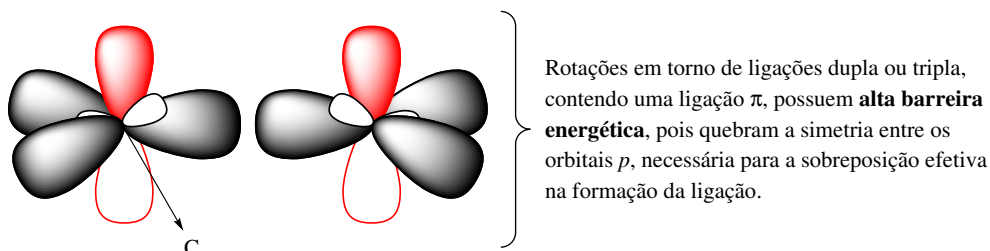


Figura 17: Graus de rotação em torno de ligações entre dois carbonos de acordo com a sobreposição de orbitais.

ligações N–H fazendo um ângulo de  $106,7^\circ$ <sup>1</sup>. Todavia, a completude do octeto é garantida com a presença de um par de elétrons não-ligante no átomo de nitrogênio, fazendo com que a geometria **eletrônica** seja similar a tetraédrica. Percebe-se que os ângulos de ligação são próximos ao valor de  $109,5^\circ$ , observado para o metano.

Sendo assim, de acordo com o que foi discutido previamente, a amônia teria uma geometria tetraédrica, representando uma necessidade de hibrida-

ção para o átomo de nitrogênio do tipo  $sp^3$ . Todavia, ele está ligado a apenas três substituintes, o que seria correspondente a uma hibridação  $sp^2$ . Essa incompatibilidade é importante para o estabelecimento de uma regra útil.

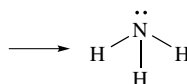
### Geometria e hibridação

A geometria **eletrônica** de um composto deve guiar raciocínios sobre a hibridação dos átomos, e não o contrário. Ou seja, uma geometria tetraédrica requer uma hibridação  $sp^3$ , uma trigonal plana requer  $sp^2$  e uma linear requer  $sp$ .

Para que uma previsão precisa da hibridação dos orbitais atômica possa ser feita, uma adaptação da metodologia estabelecida deve ser feita. Ao invés de considerar apenas os **átomos** ligados ao átomo de interesse, deve-se considerar também os **pares de elétrons não-ligantes** do átomo de interesse (18).

#### Exemplo 1: Amônia ( $NH_3$ )

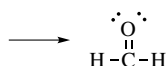
1. Desenhar fórmula de Lewis **completa** (com pares de elétrons não-ligantes)



2. Número de átomos ligados ao N = 3
3. Número de pares de elétrons não-ligantes no N = 1
4. Total de pares eletrônicos no N = 4
5. Número de orbitais necessários para o N = 4
6. Hibridação do N =  $2sp^3$

#### Exemplo 2: Formaldeído ( $H_2CO$ )

1. Desenhar fórmula de Lewis **completa** (com pares de elétrons não-ligantes)



- |                                                       |                                                       |
|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| 2a. Número de átomos ligados ao C = 3                 | 2b. Número de átomos ligados ao O = 1                 |
| 3a. Número de pares de elétrons não-ligantes no C = 0 | 3b. Número de pares de elétrons não-ligantes no O = 2 |
| 4a. Total de pares eletrônicos no C = 3               | 4b. Total de pares eletrônicos no O = 3               |
| 5a. Número de orbitais necessários para o C = 3       | 5b. Número de orbitais necessários para o O = 3       |
| 6a. Hibridação do C = $2sp^2 + 2p$                    | 6b. Hibridação do O = $2sp^2 + 2p$                    |

Figura 18: Exemplos mostrando o raciocínio para prever a hibridação de átomos.

Percebe-se que, ao considerar átomos ligadores e pares de elétrons não-ligantes, desenvolve-se um raciocínio **geral** para prever a hibridação de átomos em moléculas.

Além de ser capaz de justificar **ângulos** relativos de ligações químicas e suas **energias** relativas, a hibridação também é capaz de justificar e prever seus **comprimentos**.

Como mostrado anteriormente, diferentes hibridações possuem diferen-



tes porcentagens do orbital  $s$  em relação ao  $p$ . Tal porcentagem é denominada **caráter  $s$**  (19) e é capaz de justificar algumas propriedades de moléculas, como comprimento de ligação, **acidez** – conforme será discutido em aulas posteriores – e fenômenos observados em certas análises físico-químicas.

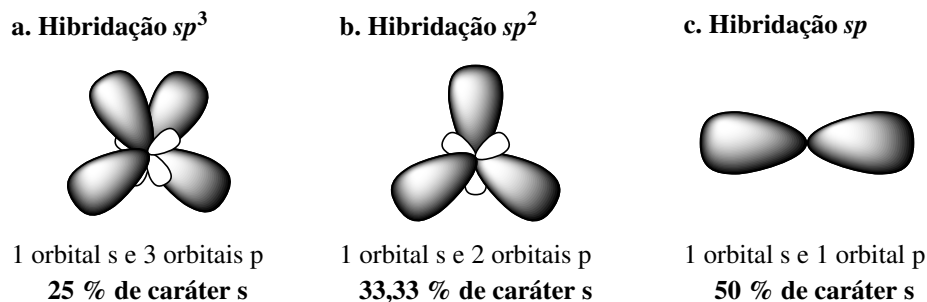


Figura 19: Hibridações  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp$  com seus respectivos caracteres  $s$ .

Considerando que o orbital  $s$  possui simetria esférica e está mais próximo ao núcleo quando comparado ao orbital  $p$ , pode-se considerar que possui maior **eletronegatividade** – *i.e.*, a densidade eletrônica do orbital  $s$  está mais próxima ao núcleo. Dessa forma, quanto maior o caráter  $s$  de um orbital híbrido, mais próxima a densidade eletrônica estará do núcleo e menor será a ligação química formada por esse orbital.

Esse raciocínio reflete corretamente a tendência de comprimentos de ligação, como mostrado na Tabela 2.

Tabela 2: Geometrias e valores de comprimento ( $r$ , Å) e ângulos ( $\angle$ ) de ligação para o etano, eteno e etino.

Composto	Geometria	$r_{CC}$ (Å)	$r_{CH}$ (Å)	$\angle$
Etano ( $C_2H_6$ )	Tetraédrica	1,535	1,094	109,5°
Eteno ( $C_2H_4$ )	Trigonal plana	1,329	1,082	120°
Etino ( $C_2H_2$ )	Linear	1,203	1,060	180°

## Referências

- [1] W. M. Haynes, D. R. Lide, and T. J. Bruno. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, 2015. ISBN 978-1482208672.