

# Polaridade e eletronegatividade

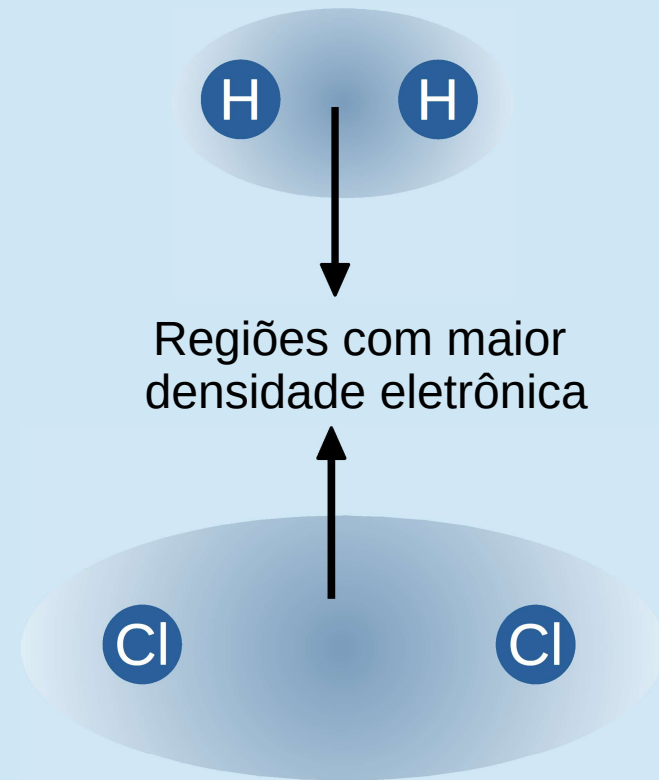
**Prof. Diego J. Raposo**

**UPE – Poli**

**2025.1**

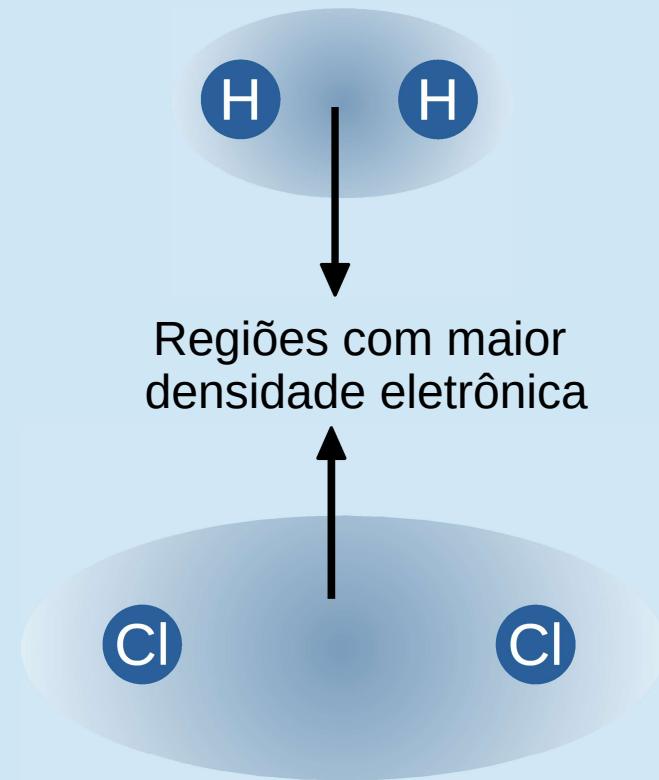
# Polaridade de ligação química

- Átomos possuem tendências próprias de atrair elétrons em ligação química;
- Isso caracteriza o tipo de ligação que será formada;
- Em moléculas formadas por **dois átomos de um mesmo elemento** a tendência de cada átomo é igual. Logo a densidade eletrônica (região com maior probabilidade de encontrar o elétron) se encontra exatamente no meio dos átomos.



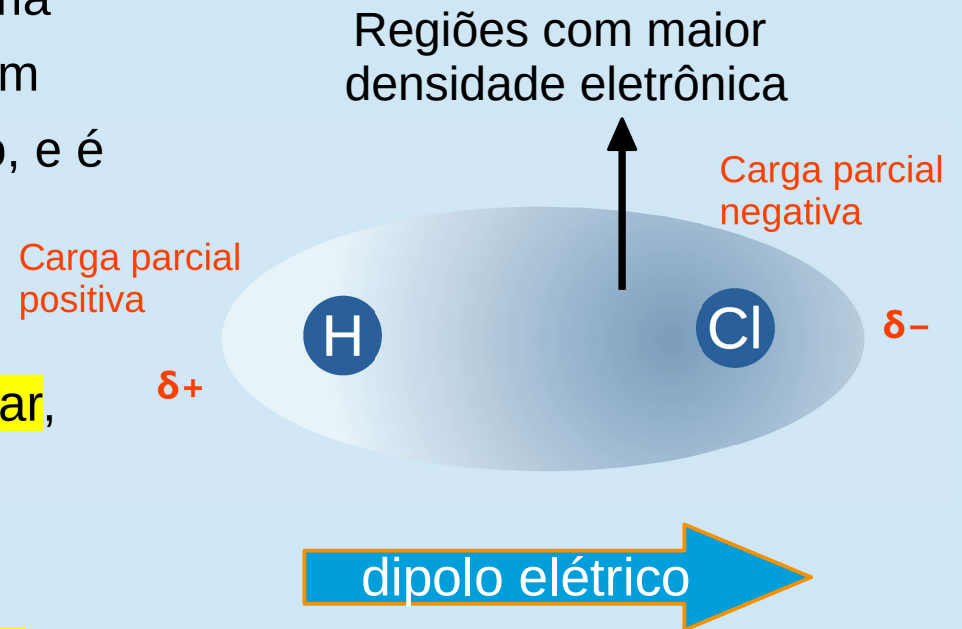
# Polaridade de ligação química

- Esse tipo de ligação é chamada de **covalente apolar**, pois não há dipolos elétricos, nem preferência da nuvem eletrônica por um dos átomos (cargas ao redor dos átomos são equivalentes);
- Ela ocorre entre **ametais de um mesmo elemento**, e entre átomos de hidrogênio ( $H_2$ ).



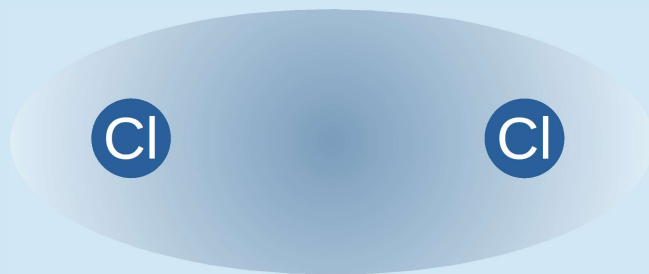
# Polaridade de ligação química

- Se, por outro lado, um dos átomos tem uma tendência maior de atrair elétrons, a nuvem estará mais deslocada em sua direção, e é mais provável encontrar o elétron mais próximo dele;
- Essa ligação é chamada de **covalente polar**, porque um dipolo elétrico permanente é formado na ligação;
- É comum entre **ametais de diferentes tipos entre si** ou ligados ao átomo de hidrogênio.

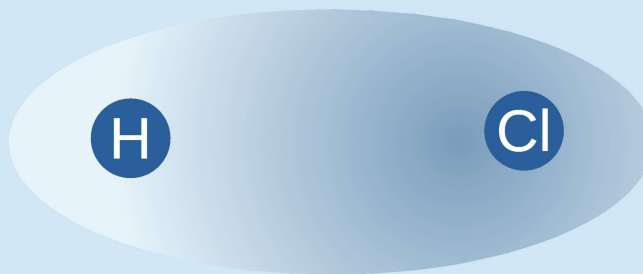


# Polaridade de ligação química

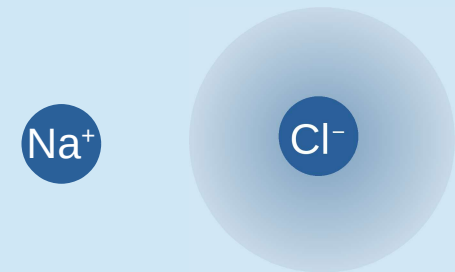
- Se a diferença entre a capacidade relativa de atrair elétrons entre os átomos é muito grande, haverá a transferência de elétrons para o com maior capacidade, ocorrendo uma ligação iônica. Como vimos, ela ocorre sobretudo entre metais e ametais.



**Covalente apolar**  
(ametais iguais)



**Covalente polar**  
(ametais diferentes)



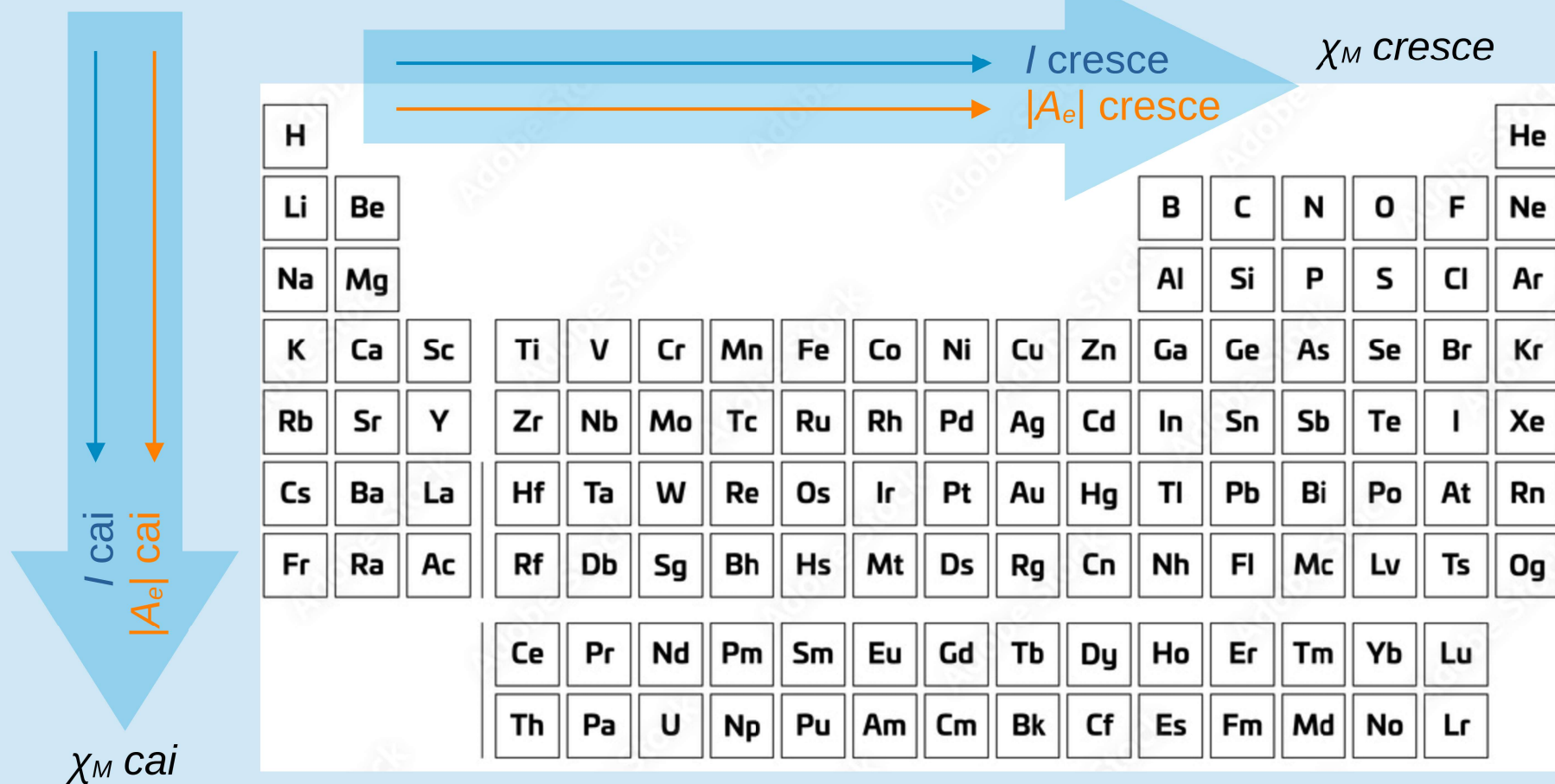
**Iônica**  
(ametal + metal)

# Eletronegatividade de Millikan

- A tendência de um átomo atrair elétrons é chamada de eletronegatividade, uma quantidade que ajuda a prever o tipo de ligação que é formada entre dois ou mais átomos. Ela também auxilia o estudo de propriedades físicas e químicas das substâncias.
- É possível estimar a eletronegatividade de diferentes formas. Uma delas, chamada de **eletronegatividade de Millikan**, combina a energia de ionização e a afinidade eletrônica de um átomo para estimar sua eletronegatividade:

$$\chi_M = \frac{I + A_e}{2}$$

# Eletronegatividade de Millikan



# Eletronegatividade de Pauling

- Ou seja, átomos que possuem uma energia de ionização elevada (dificilmente perdem os elétrons que possuem) e uma afinidade eletrônica também alta (liberam muita energia quando recebem elétrons, pois diminuem bastante em energia ao incorporá-los) são muito eletronegativos.
- A mais usada medida de eletronegatividade é, no entanto, devida a Linus Pauling. A **eletronegatividade de Pauling** ( $\chi_P$ ) é calculada a partir de dados termoquímicos (energias necessárias para romper ligações entre átomos). Essa eletronegatividade se comporta como uma tendência periódica: ela aumenta quando  $Z$  aumenta em um período e diminui quando  $Z$  aumenta em um grupo).



# Eletronegatividade de Pauling

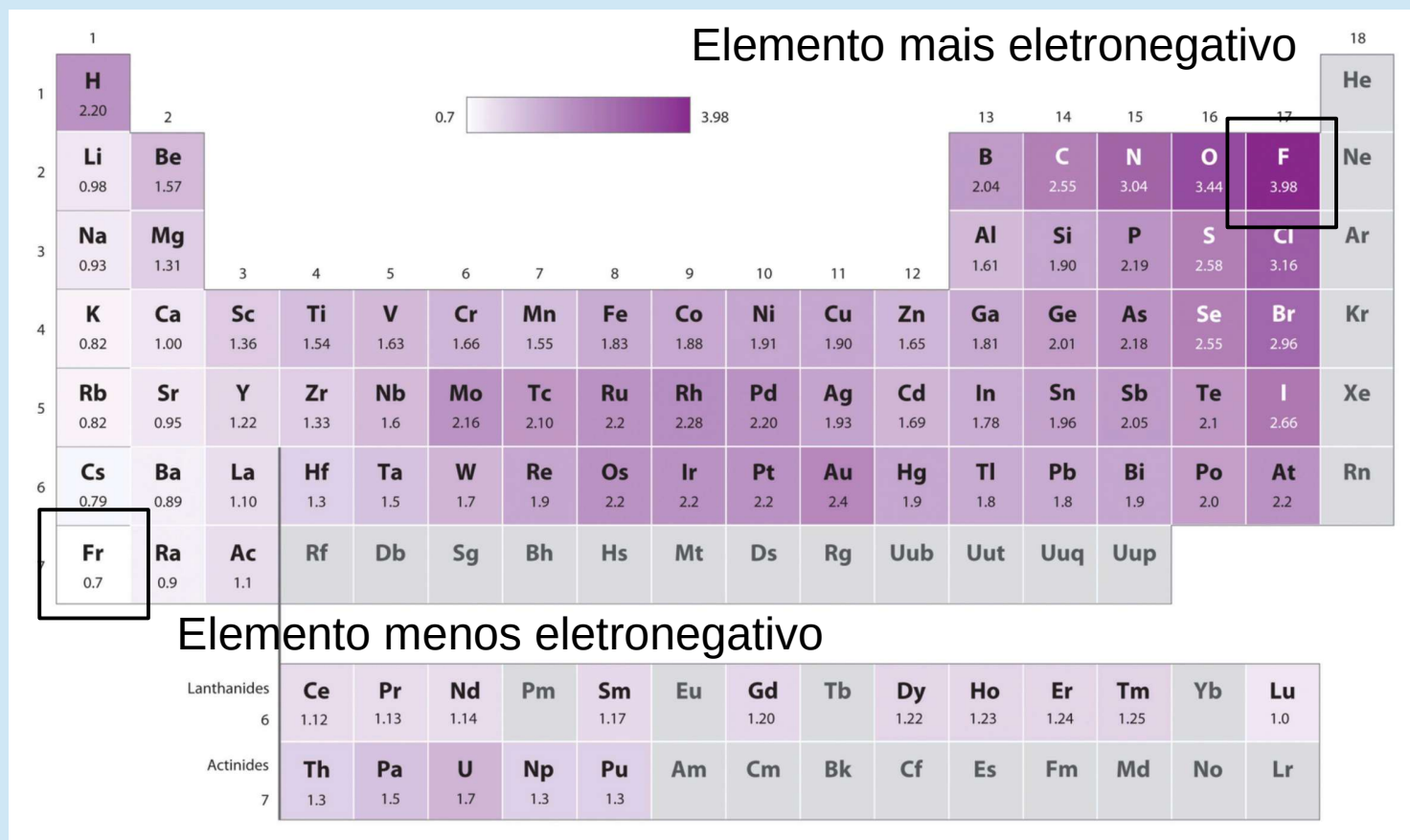
Porque  $n$  aumenta  
(distância núcleo-elétrons)



Porque força núcleo-elétrons diminui



$\chi$  diminui



$\chi$  aumenta



Porque força núcleo-elétrons aumenta



Porque  $Z_{ef}$  aumenta

# Eletronegatividade

Metals have low electronegativity

Nonmetals have high electronegativity

# Eletronegatividade

- Os átomos mais eletronegativos têm **carga nuclear efetiva maior e raios menores**, pois isso maximiza a interação dos elétrons de valência (inclusive os que estão na ligação covalente) com o núcleo;
- A eletronegatividade de Pauling varia de 0,7 (Fr) a 4,0 (F), mas memorizar tais valores não é importante. Por outro lado, saber quais os átomos são mais eletronegativos em um grupo é bastante relevante na determinação do tipo de cada ligação e na polaridade da ligação e da molécula. Essa **comparação relativa** pode ser feita via inspeção da **tabela periódica**.

# Eletronegatividade e tipos de ligação

- Podemos inferir se a ligação tender a ser covalente (isto é, temos uma molécula) ou iônica (formando substâncias sólidas iônicas);

**Método 1:** identificando os elementos na tabela, e se são metais (M), ametais (A) e hidrogênio (H).

H + H → Ligação covalente apolar

H + A → Ligação covalente polar

A + A → Ligação covalente apolar

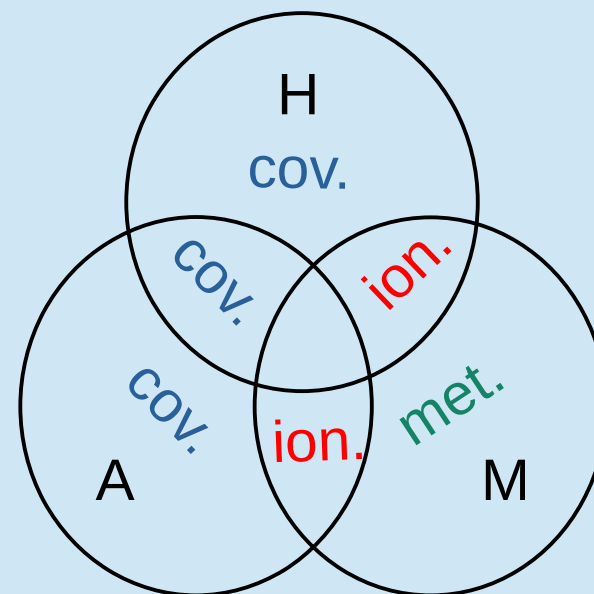
A + A' → Ligação covalente polar

M + M → Ligação metálica

M + M' → Ligação metálica

M + H → Ligação iônica

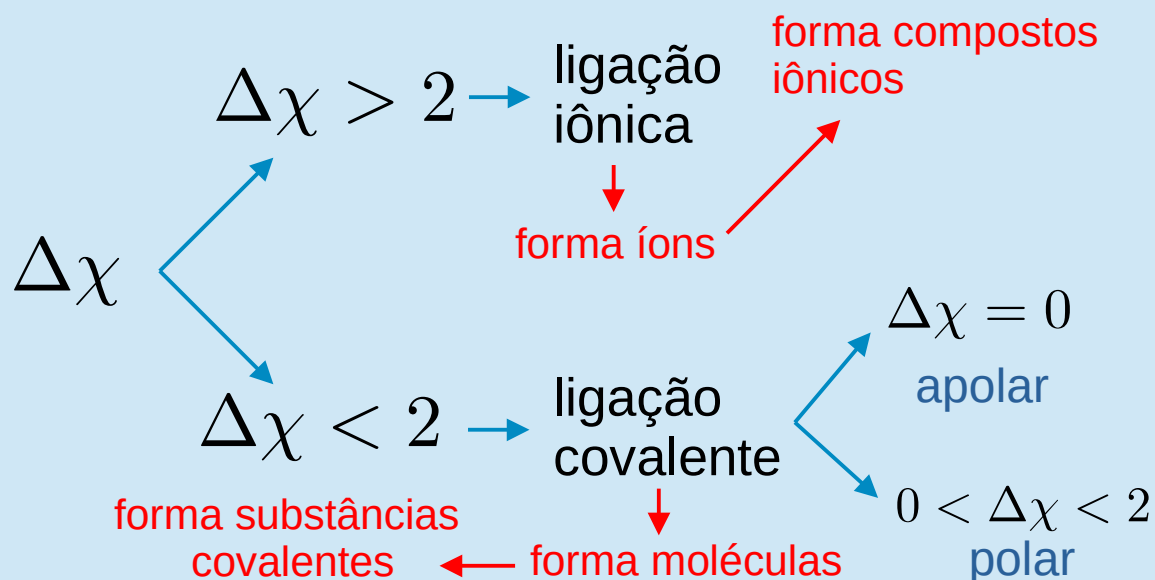
M + A → Ligação iônica



Tal abordagem, porém, tem várias exceções. Ex.:  $\text{SnCl}_4$  é covalente embora seja M + A

# Eletronegatividade e tipos de ligação

- Método 2:** Cálculo de  $\Delta\chi = \chi_A - \chi_B$  para o par de átomos AB, onde  $\chi_A$  é a eletronegatividade do átomo mais eletronegativo e  $\chi_B$  é a eletronegatividade do átomo menos eletronegativo. Portanto:



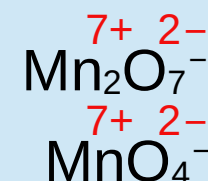
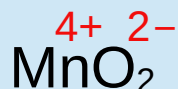
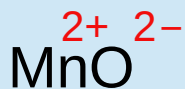
**Ex.:**  $\text{SnCl}_4$

$$\Delta\chi = \chi_{\text{Cl}} - \chi_{\text{Sn}} = 3,16 - 1,96 = 1,2$$

Logo é covalente polar!

# Eletronegatividade e tipos de ligação

- O método 2, no entanto, não funciona tão bem quando metais com **diferentes estados de oxidação** formam compostos. Em geral, quanto maior o estado de oxidação do metal (sobretudo acima de +4) mais significativo o grau de covalência;
- Quanto maior o estado de oxidação mais difícil retirar o elétron do metal, então a tendência é que haja um compartilhamento (ligação covalente) ao invés da transferência para o ametal (ligação iônica).



Ligação iônica

Ligação covalente

# Eletronegatividade e tipos de ligação

1A	2A	Metais de transição										3A	4A	5A	6A	7A	8A
H <sup>+</sup>														N <sup>3-</sup>	O <sup>2-</sup>	H <sup>-</sup>	G A S E S  N O B R E S
Li <sup>+</sup>												Al <sup>3+</sup>		P <sup>3-</sup>	S <sup>2-</sup>	F <sup>-</sup>	
Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Sc <sup>3+</sup>	Ti <sup>4+</sup>	V <sup>5+</sup> V <sup>4+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Mn <sup>2+</sup> Mn <sup>4+</sup>	Fe <sup>2+</sup> Fe <sup>3+</sup>	Co <sup>2+</sup> Co <sup>3+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>+</sup> Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>				Se <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	
K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>																
Rb <sup>+</sup>	Sr <sup>2+</sup>								Pd <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Cd <sup>2+</sup>		Sn <sup>2+</sup> Sn <sup>4+</sup>	Sb <sup>3+</sup> Sb <sup>5+</sup>	Te <sup>2-</sup>	Br <sup>-</sup>	
Cs <sup>+</sup>	Ba <sup>2+</sup>								Pt <sup>2+</sup>	Au <sup>+</sup> Au <sup>3+</sup>	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> Hg <sup>2+</sup>		Pb <sup>2+</sup> Pb <sup>4+</sup>	Bi <sup>3+</sup> Bi <sup>5+</sup>		I <sup>-</sup>	

**Figura 7.15 Estados de oxidação representativos dos elementos.** Observe que o hidrogênio apresenta números de oxidação positivo e negativo, sendo 1 e -1.



**Table 1. Electronegativities and Change with Unit Charge**

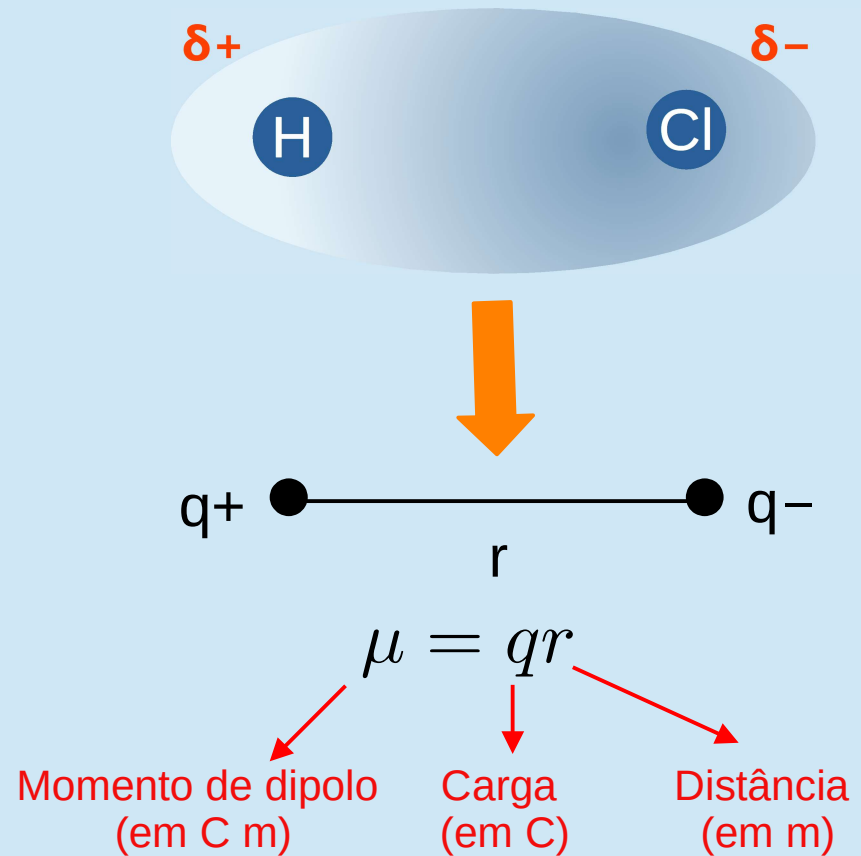
S	$\Delta S_i$		S	$\Delta S_i$		S	$\Delta S_i$		S	$\Delta S_i$	
H	2.592	2.528	Ti (II)	0.64	1.256	Ni (IV)	3.27	2.839	Mo (IV)	1.40	1.858
Li	0.886	1.468	Ti (III)	1.09	1.639	Ni (V)	3.81	3.065	Mo (V)	1.73	2.065
Be (I)	1.56	1.961	Ti (IV)	1.50	1.923	Cu (II)	1.98	2.209	Mo (VI)	2.20	2.329
Be (II)	1.810	2.112	V (II)	0.69	1.304	Zn	2.223	2.341	Ag (I)	1.826	2.122
B (I)	1.53	1.961	V (III)	1.39	1.851	Ga (I)	0.86	1.456	Cd	1.978	2.208
B (II)	2.19	2.323	V (IV)	1.89	2.158	Ga (III)	2.419	2.442	In (I)	0.71	1.323
B (III)	2.275	2.368	V (V)	2.51	2.487	Ge (IV)	2.618	2.540	In (III)	2.138	2.296
C	2.746	2.602	Cr (II)	1.24	1.748	As	2.816	2.635	Sn (II)	1.49	1.916
N	3.194	2.806	Cr (III)	1.66	2.023	Se	3.014	2.726	Sn (IV)	2.298	2.380
O	3.654	3.001	Cr (IV)	2.29	2.376	Br	3.219	2.817	Sb	2.458	2.461
F	4.000	3.140	Cr (V)	2.83	2.641	Rb	0.312	0.866	Te	2.618	2.540
Na	0.835	1.435	Cr (VI)	3.37	2.882	Sr	0.721	1.333	I	2.778	2.617
Mg	1.318	1.802	Mn (II)	1.66	2.023	Y (II)	0.40	0.993	Cs	0.220	0.736
Al (I)	0.84	1.439	Mn (III)	2.20	2.329	Y (III)	0.65	1.260	Ba	0.683	1.298
Al (II)	1.63	2.004	Mn (IV)	2.74	2.599	Zr (II)	0.52	1.132	W (II)	0.73	1.341
Al (III)	1.714	2.055	Mn (V)	3.28	2.843	Zr (III)	0.79	1.395	W (III)	0.98	1.910
Si (III)	1.99	2.215	Mn (VI)	3.82	3.069	Zr (IV)	0.90	1.489	W (IV)	1.23	1.741
Si (IV)	2.138	2.296	Mn (VII)	4.36(?)	3.278	Nb (II)	0.77	1.378	W (V)	1.48	1.910
P	2.515	2.490	Fe (II)	1.64	2.011	Nb (III)	1.02	1.586	W (VI)	1.67	2.029
S	2.957	2.790	Fe (III)	2.20	2.329	Nb (IV)	1.25	1.755	Hg	2.195	2.326
Cl	3.475	2.927	Co (II)	1.96	2.198	Nb (V)	1.42	1.871	Tl (I)	0.99	1.562
K	0.445	1.047	Co (III)	2.56	2.512	Mo (II)	0.90	1.489	Tl (III)	2.246	2.353
Ca	0.946	1.527	Co (IV)	3.10	2.764	Mo (III)	1.15	1.684	Pb (II)	1.92	2.175
Sc (II)	0.64	1.256	Ni (II)	1.94	2.187				Pb (IV)	2.291	2.376
Sc (III)	1.02	1.586	Ni (III)	2.73	2.594				Bi	2.342	2.403

iônica



# Momento de dipolo

- A ligação covalente polar pode ser tratada aproximadamente como um dipolo elétrico, em que as cargas  $q^+$  e  $q^-$  estão separadas por uma distância  $r$ . Em moléculas diatômicas, como a única ligação é polar, a molécula é dita polar. Moléculas polares interagem fortemente entre si e com íons, levando a várias propriedades relevantes;
- O momento de dipolo permite quantificar a polaridade de uma ligação.



# Momento de dipolo

- Usamos essa equação para determinar o momento de dipolo de uma molécula, mas as unidades são tipicamente:
- Ao invés de C m usa-se Debye (D):  $1 \text{ D} = 3,34 \cdot 10^{-30} \text{ C m}$
- Ao invés de C usa-se unidades da carga do elétron:  $1 e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
- Ao invés de m usa-se Å:  $1 \text{ m} = 10^{-10} \text{ Å}$

$$\mu = qr$$

Momento de dipolo  
(em D)

Carga  
(em e)

Distância  
(em m)

A carga é tão maior quanto a diferença de eletronegatividade entre os átomos

A distância entre eles é tão maior quanto os raios dos átomos

# Momento de dipolo

- Ex.: Considere a molécula LiF, cujo momento de dipolo é 6,28 D e o comprimento de ligação é 1,53 Å. Determine a carga dos átomos.

$$\mu = q \cdot r \Rightarrow q = \frac{\mu}{r} = \frac{6,28 \cancel{\text{D}}}{1,53 \cancel{\text{Å}}} \left( \frac{3,34 \cdot 10^{-30} \cancel{\text{C m}}}{1 \cancel{\text{D}}} \right) \left( \frac{1 \cancel{\text{Å}}}{10^{-10} \cancel{\text{m}}} \right) \left( \frac{1 e}{1,602 \cdot 10^{-19} \cancel{\text{C}}} \right) = 0,857 e$$

- Se a ligação fosse completamente iônica (como esperado já que Li é um metal e F é um ametal, e a diferença de eletronegatividade entre eles é maior do que 2 (3,98 – 0,98 = 3,00) a carga seria 1. Mas ela é menor porque há certa parcela de compartilhamento entre os átomos. Ou seja, a ligação não é 100% iônica. Na verdade, nenhuma ligação tem tal característica: **haverá sempre um grau de covalência na ligação**. Por outro lado, ligações 100% covalentes existem: as ligações entre átomos de um mesmo elemento (como no H<sub>2</sub> ou no Cl<sub>2</sub>).

# Momento de dipolo

- Se carga e distância seguem tendências opostas, em geral a separação de **carga influencia mais** o momento de dipolo que a distância:

**Tabela 8.3** Comprimentos de ligação, diferenças de eletronegatividade e momentos de dipolo dos halogenetos de hidrogênio.

Composto	Comprimento da ligação (Å)	Diferença de eletronegatividade	Momento de dipolo (D)
HF	0,92	1,9	1,82
HCl	1,27	0,9	1,08
HBr	1,41	0,7	0,82
HI	1,61	0,4	0,44

$r$  cresce

$q$  decresce

$\mu$  decresce

**Calcule as cargas parciais dos átomos na molécula de BrCl, considerando que o momento de dipolo é 0,57 D e os raios atômicos do Br e do Cl são 1,20 Å e 1,02 Å.**

**Dados:**

$$1 \text{ D} = 3,34 \cdot 10^{-30} \text{ C m}$$

$$1 \text{ e} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

$$1 \text{ Å} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

**Calcule as cargas parciais dos átomos na molécula de BrCl, considerando que o momento de dipolo é 0,57 D e os raios atômicos do Br e do Cl são 1,20 Å e 1,02 Å.**

Distância aproximada:  $(1,20 + 1,02) \text{ Å} = 2,22 \text{ Å}$  Na verdade deve ser menor que isso (sobreposição dos orbitais)

$$\mu = q \cdot r \Rightarrow q = \frac{\mu}{r} = \frac{0,57 \text{ D}}{2,22 \text{ Å}} \left( \frac{3,34 \cdot 10^{-30} \text{ C m}}{1 \text{ D}} \right) \left( \frac{1 \text{ Å}}{10^{-10} \text{ m}} \right) \left( \frac{1 e}{1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}} \right)$$
$$q = \frac{\mu}{r} = \frac{0,57 \cdot 3,34}{2,22 \cdot 1,602} \cdot 10^{-30+10+19} e = 0,054 e$$

A carga é próxima de zero, como esperado, já que a diferença de eletronegatividade entre cloro e bromo é pequena (0,1), e a molécula é muito pouco polar.

**Obrigado e boa sorte!**