

Teoria da Ligação Química

Lic. em Química Aplicada

e

M.I. em Eng. Química e
Bioquímica

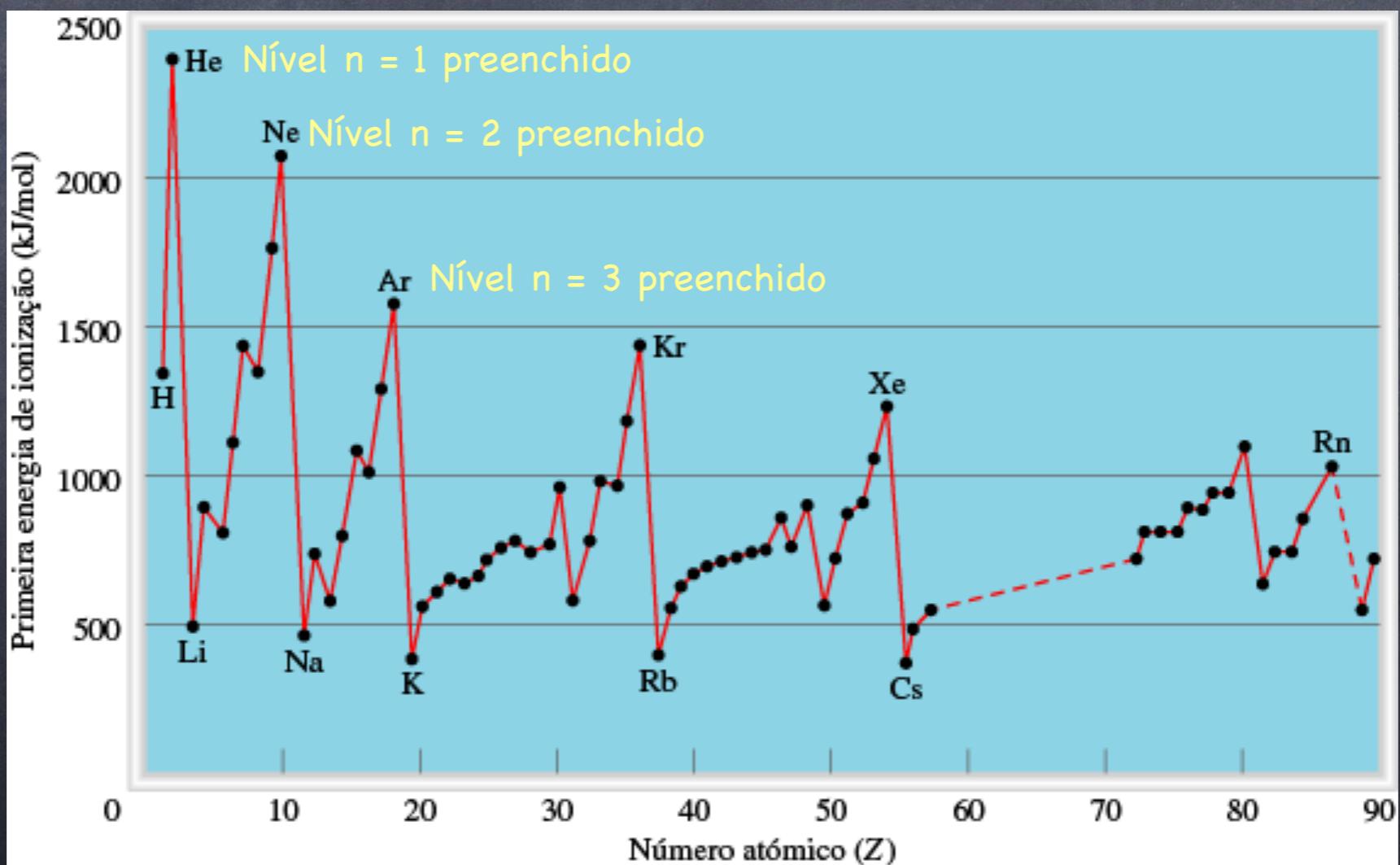
Aula 7

Propriedades dos elementos

- Os iões atómicos formam-se a partir dos átomos neutros, por **perda** ou **ganho de eletrões**.
- A **energia mínima** (kJ/mol) para **remover** um **mole de eletrões** de um **mole de átomos**, no **estado gasoso** e no seu **estado fundamental**, designa-se por **energia de ionização (EI)**.
- A **energia de ionização é sempre positiva**, o que significa que é necessário fornecer energia ao átomo para lhe **remover** um **eletrão**.

Propriedades dos elementos

Variação da primeira energia de ionização com o número atómico.



Propriedades dos elementos

- Os iões atómicos formam-se a partir dos átomos neutros, por **perda** ou **ganho** de **eletrões**.
- A **energia de ionização** aumenta ao longo dos períodos e diminui ao longo dos grupos.
- As flutuações que se observam ao longo dos períodos, devem-se aos átomos com orbitais *s* preenchidas ou com orbitais *p* ou *d* todas semi-preenchidas. Estas situações dão estabilidade adicional aos átomos, aumentando a sua **energia de ionização**.
- É possível remover mais **eletrões** a um átomo previamente ionizado. A energia necessária para remover um segundo **eletrão**, designa-se por **segunda energia de ionização**.

$$I_1 < I_2 < I_3 \dots < I_n$$

Propriedades dos elementos

- ⦿ Os iões atómicos formam-se a partir dos átomos neutros, por **perda** ou **ganho** de **eletrões**.
- ⦿ A **energia de ionização** aumenta ao longo dos períodos e diminui ao longo dos grupos.
- ⦿ As flutuações que se observam ao longo dos períodos, devem-se aos átomos com orbitais *s* preenchidas ou com orbitais *p* ou *d* todas semi-preenchidas. Estas situações dão estabilidade adicional aos átomos, aumentando a sua **energia de ionização**.
- ⦿ É possível remover mais **eletrões** a um átomo previamente ionizado. A energia necessária para remover um segundo **eletrão**, designa-se por **segunda energia de ionização**.
- ⦿ Os maiores saltos energéticos são observados quando se remove o primeiro **eletrão** do nível quântico anterior ao nível de valência.

Propriedades dos elementos

Energias de Ionização (kJ/mol) dos Primeiros 20 Elementos							
Z	Elemento	Primeira	Segunda	Terceira	Quarta	Quinta	Sexta
01	H	1312					
02	He	2373	5251				
03	Li	520	7300	11 815			
04	Be	899	1757	14 850	21 005		
05	B	801	2430	3 660	25 000	32 820	
06	C	1086	2350	4 620	6 220	38 000	47 261
07	N	1400	2860	4 580	7 500	9 400	53 000
08	O	1314	3390	5 300	7 470	11 000	13 000
09	F	1680	3370	6 050	8 400	11 000	15 200
10	Ne	2080	3950	6 120	9 370	12 200	15 000
11	Na	495,9	4560	6 900	9 540	13 400	16 600
12	Mg	738,1	1450	7 730	10 500	13 600	18 000
13	Al	577,9	1820	2 750	11 600	14 800	18 400
14	Si	786,3	1580	3 230	4 360	16 000	20 000
15	P	1012	1904	2 910	4 960	6 240	21 000
16	S	999,5	2250	3 360	4 660	6 990	8 500
17	Cl	1251	2297	3 820	5 160	6 540	9 300
18	Ar	1521	2666	3 900	5 770	7 240	8 800
19	K	418,7	3052	4 410	5 900	8 000	9 600
20	Ca	589,5	1145	4 900	6 500	8 100	11 000

Propriedades dos elementos

- Os iões atómicos formam-se a partir dos átomos neutros, por **perda** ou **ganho** de **eletrões**.
- A energia necessária para remover um mole de **eletrões** de um mole de iões mono-negativos, é designada por **afinidade eletrónica (EA)**.
- A afinidade eletrónica terá sinal **positivo** se for necessário **fornecer** energia ao sistema. Isto é, os iões são mais estáveis do que o conjunto de átomos neutros e dos **eletrões livres**.
- A afinidade eletrónica terá sinal **negativo** se a reacção **libertar** energia. Isto é, os iões são menos estáveis do que o conjunto de átomos neutros e dos **eletrões livres**.
- Quanto **mais positiva** for a EA, maior a tendência do átomo neutro para captar um **eletrão**.

Propriedades dos elementos

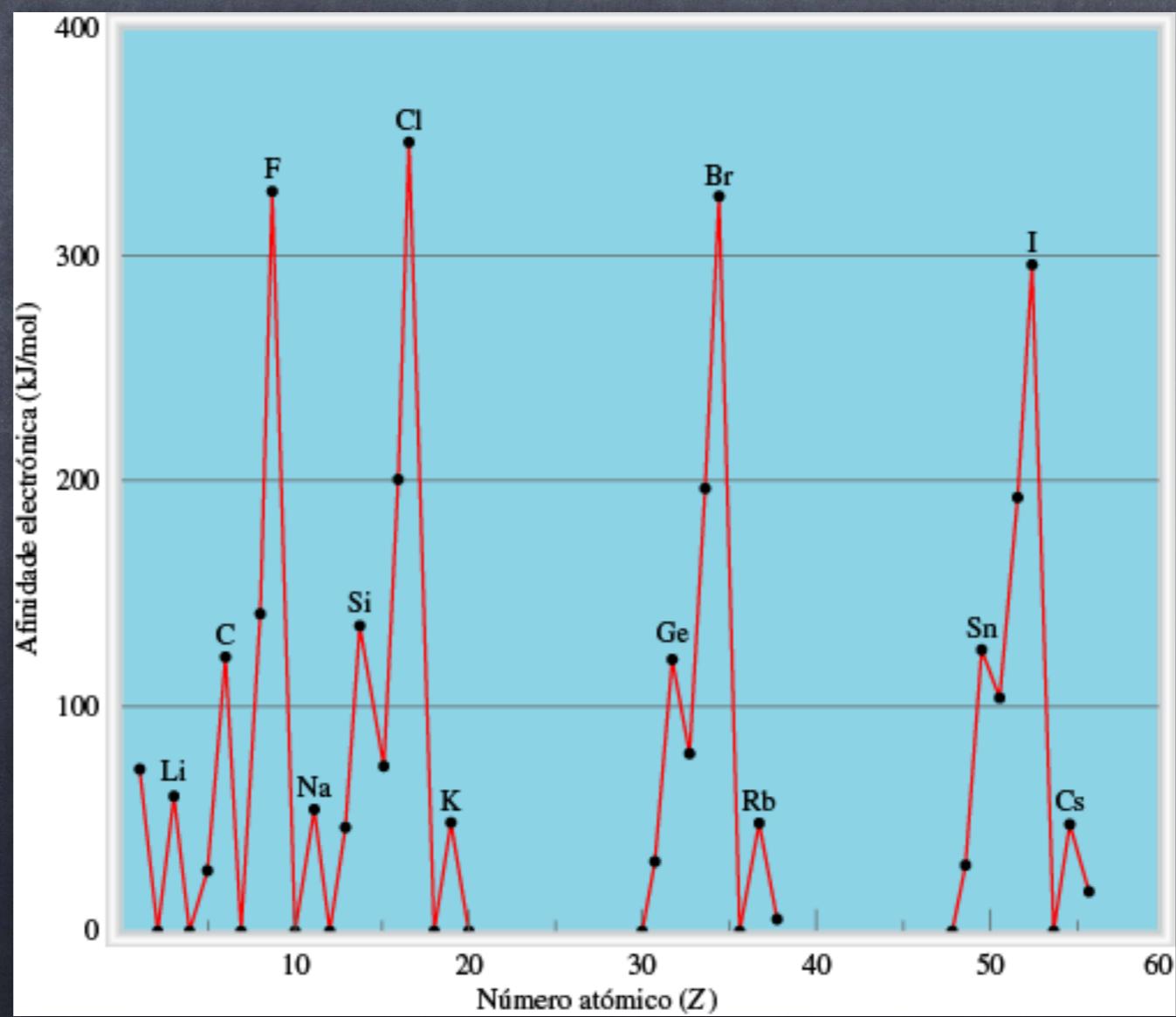
Afinidades Electrónicas (kJ/mol) de Alguns Elementos Representativos e dos Gases Nobres*

1	2	13	14	15	16	17	18
H							He
73							< 0
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
60	≤ 0	27	122	0	141	328	< 0
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
53	≈ 0	44	134	72	200	349	< 0
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
48	2,4	29	118	77	195	325	< 0
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
47	4,7	29	121	101	190	295	< 0
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
45	14	30	110	110	?	?	< 0

* As afinidades electrónicas dos gases nobres, do Be e do Mg não foram determinadas experimentalmente, mas crê-se que sejam próximas de zero ou negativas.

Propriedades dos elementos

Variação da afinidade eletrónica com o número atómico



Propriedades dos elementos

- Os iões atómicos formam-se a partir dos átomos neutros, por **perda** ou **ganho** de **eletrões**.
- A **afinidade eletrónica** varia de forma análoga à da **1ª energia de ionização**. No entanto, ao longo do período o valor mais alto é obtido para os elementos do **grupo 17 e não 18** (gases nobres). Para os gases nobres e elementos com camadas preenchidas como Be: [He]2s², Mg: [Ne]3s² e Zn: [Ar]3d¹⁰4s² ou semi-preenchidas (N: [He]2s²2p³; P: Ne]3s²3p³) os valores da **EA** são muito baixos (≈ 0). Este facto, juntamente com os elevados valores de **EI** para as mesmas situações, confirma a estabilidade adicional das configurações totalmente preenchidas ou semi-preenchidas.

Propriedades atómicas e moleculares

⦿ Ligação química.

- ⦿ Os átomos ligam-se a outros átomos para formarem moléculas.
- ⦿ As ligações químicas que se formam entre os átomos, devem-se às atracções eletrostáticas entre os **núcleos** e os **eletrões**.
- ⦿ Geralmente, apenas os **eletrões** mais **exteriores** dos átomos (nível de valência) são importantes no estabelecimento de ligações químicas.
- ⦿ Para prevermos a forma como os átomos se ligam a outros átomos, normalmente teremos de conhecer apenas a configuração eletrónica dos níveis de valência.

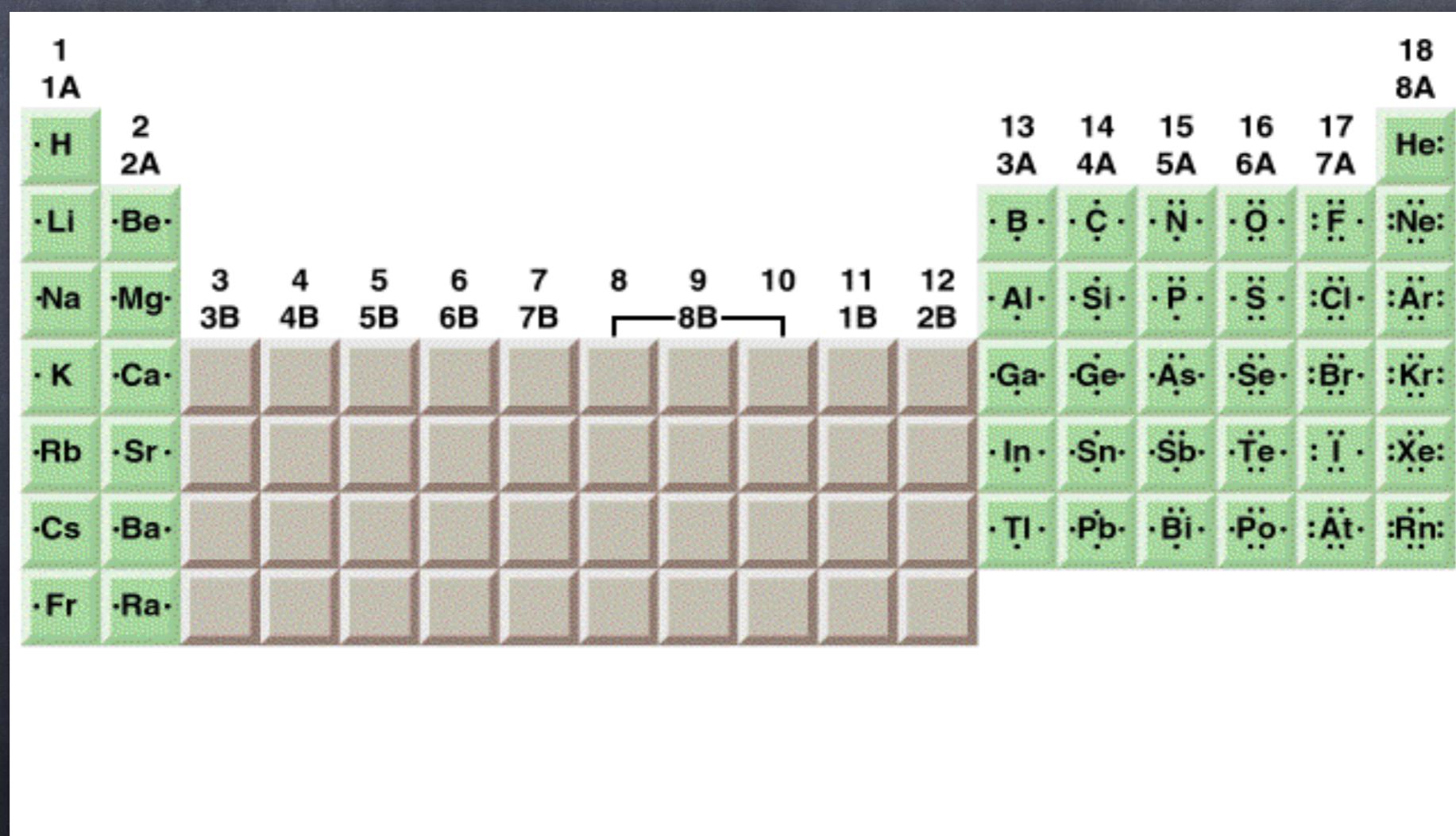
Propriedades atómicas e moleculares

⦿ Ligação química.

Grupo	Configuração e-	#e- valência
1A	ns^1	1
2A	ns^2	2
3A	ns^2np^1	3
4A	ns^2np^2	4
5A	ns^2np^3	5
6A	ns^2np^4	6
7A	ns^2np^5	7

Propriedades atómicas e moleculares

Notação de Lewis para as valências atómicas

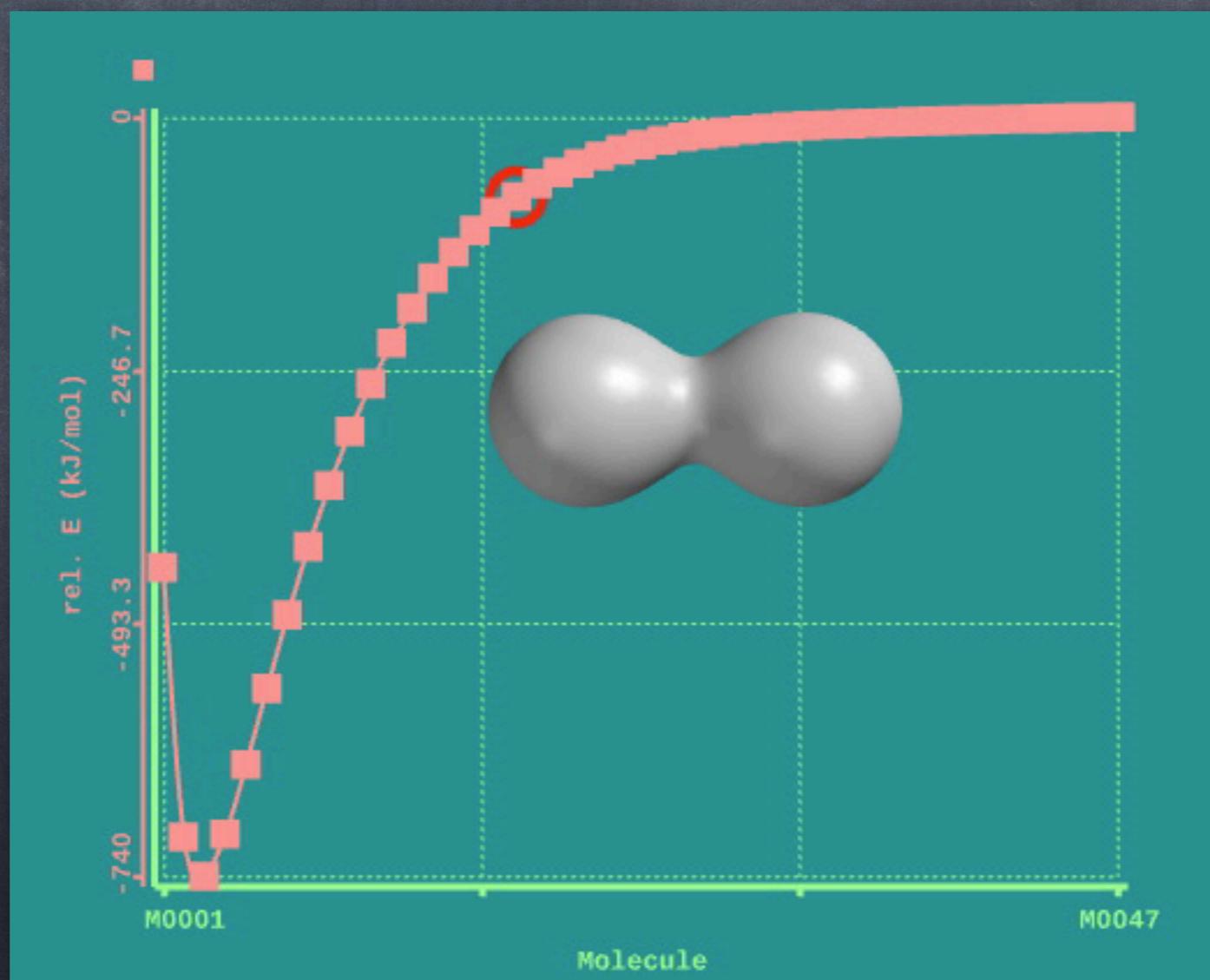


Propriedades atómicas e moleculares

- ⦿ Ligação química.
- ⦿ Ligação covalente (molécula de hidrogénio: H_2).
 - ⦿ Dois átomos de hidrogénio ligam-se entre si para formar uma molécula diatómica.
 - ⦿ As moléculas formam-se porque a energia dos dois átomos ligados é menor do que a energia dos dois átomos isolados.

Propriedades atómicas e moleculares

- ⦿ Ligação química.
- ⦿ Ligação covalente (molécula de hidrogénio: H_2).

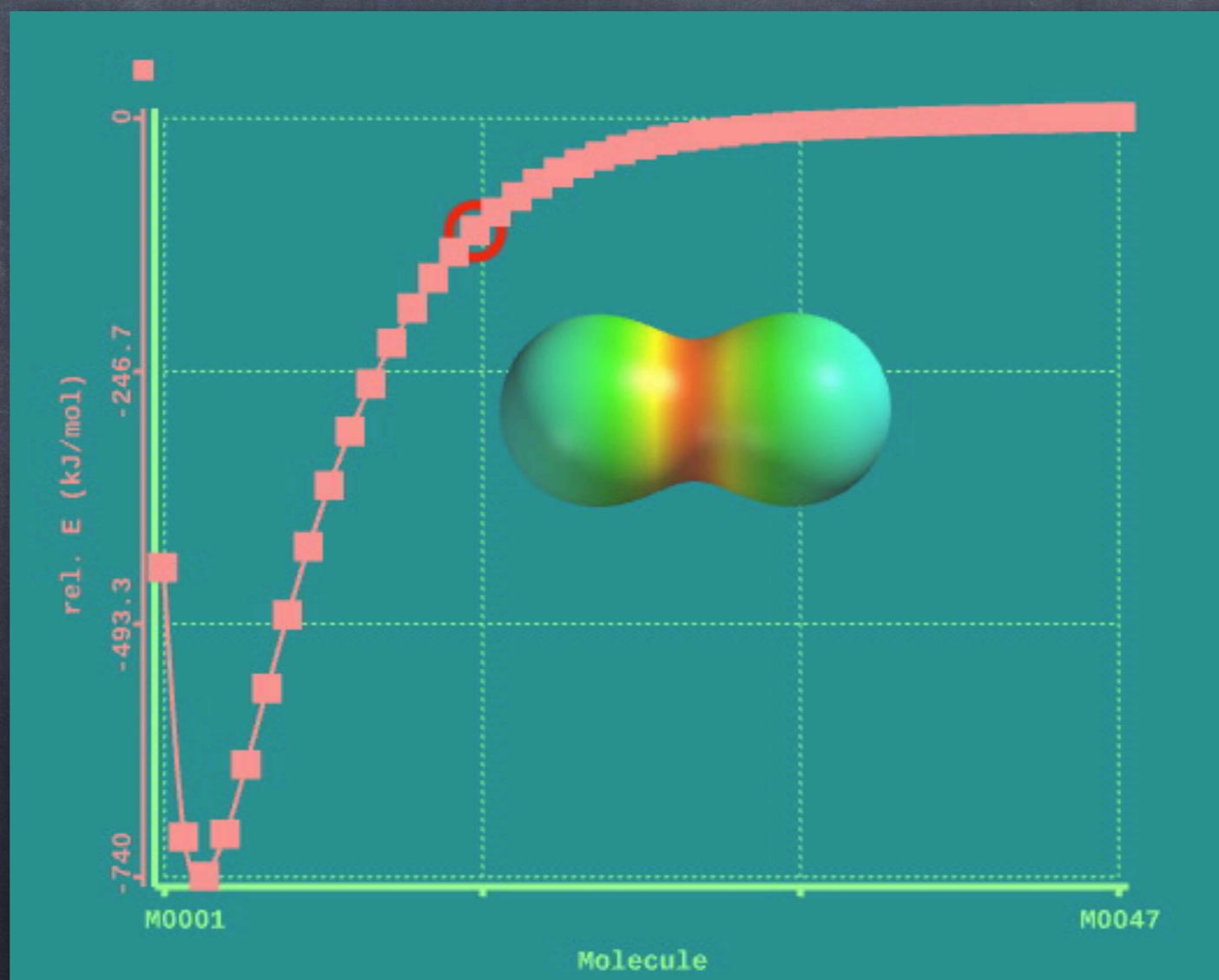


Propriedades atómicas e moleculares

- ⦿ Ligação química.
- ⦿ Ligação covalente (molécula de hidrogénio: H_2).
 - ⦿ Dois átomos de hidrogénio ligam-se entre si para formar uma molécula diatómica.
 - ⦿ As moléculas formam-se porque a energia dos dois átomos ligados é menor do que a energia dos dois átomos isolados.
 - ⦿ A redução de energia deve-se à atracção eletrostática entre os eletrões e os núcleos dos dois átomos.

Propriedades atómicas e moleculares

- ⦿ Ligação química.
- ⦿ Ligação covalente (molécula de hidrogénio: H_2).



Propriedades atómicas e moleculares

- ⦿ Ligação química.
- ⦿ Ligação covalente (molécula de hidrogénio: H_2).
 - ⦿ Dois átomos de hidrogénio ligam-se entre si para formar uma molécula diatómica.
 - ⦿ As moléculas formam-se porque a energia dos dois átomos ligados é menor do que a energia dos dois átomos isolados.
 - ⦿ A redução de energia deve-se à atracção eletrostática entre os eletrões e os núcleos dos dois átomos.
 - ⦿ Há também forças de repulsão: A repulsão entre eletrões e a repulsão entre núcleos.
 - ⦿ Para haver formação duma molécula estável, a atração entre eletrões e núcleos terá de ser mais forte do que as repulsões acima descritas.

Propriedades atómicas e moleculares

- ⦿ Ligação química.
- ⦿ Ligação iônica (molécula de cloreto de sódio: NaCl).
 - ⦿ Quando os dois átomos que se ligam apresentam grandes diferenças de energia de ionização e de afinidade eletrónica, pode acontecer a transferência de um ou mais eletrões, do átomo com menor energia de ionização e menor afinidade eletrónica, para o átomo com maior energia de ionização e maior afinidade eletrónica. O resultado é a formação dum par iônico. O cloreto de sódio pertence a este tipo de compostos, sendo designado, neste caso, como um sal.



Propriedades atómicas e moleculares

- ⦿ Ligação química.
- ⦿ Ligação iônica (molécula de cloreto de sódio: NaCl).
 - ⦿ Quando no estado sólido, as substâncias iónicas organizam-se em redes cristalinas muito estáveis, onde os iões são mantidos por fortes forças eletrostáticas atractivas.
 - ⦿ Na presença de solventes polares, as substâncias iónicas têm tendência a dissociar-se, sendo os iões solvatados pelas moléculas polares do solvente. É por isso que o cloreto de sódio se dissolve muito facilmente em água.

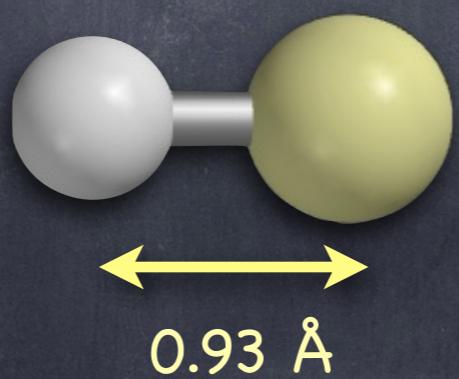


Propriedades atómicas e moleculares

- ⦿ Ligação química.
- ⦿ Ligação covalente.
 - ⦿ A ligação covalente na molécula de hidrogénio é designada por **covalente pura**, porque os dois átomos são iguais e, por isso, a distribuição eletrónica é simétrica.
 - ⦿ No entanto, se os dois átomos forem diferentes, a distribuição eletrónica será assimétrica. Isto é, a probabilidade de encontrar os **eletrões** é maior em torno dum dos **núcleos** do que do outro.
 - ⦿ Este tipo de ligação designa-se por **covalente polar**.

Propriedades atómicas e moleculares

- ⦿ Ligação química.
- ⦿ Ligação covalente polar (molécula de ácido fluorídrico ou fluoreto de hidrogénio: HF).



Propriedades atómicas e moleculares

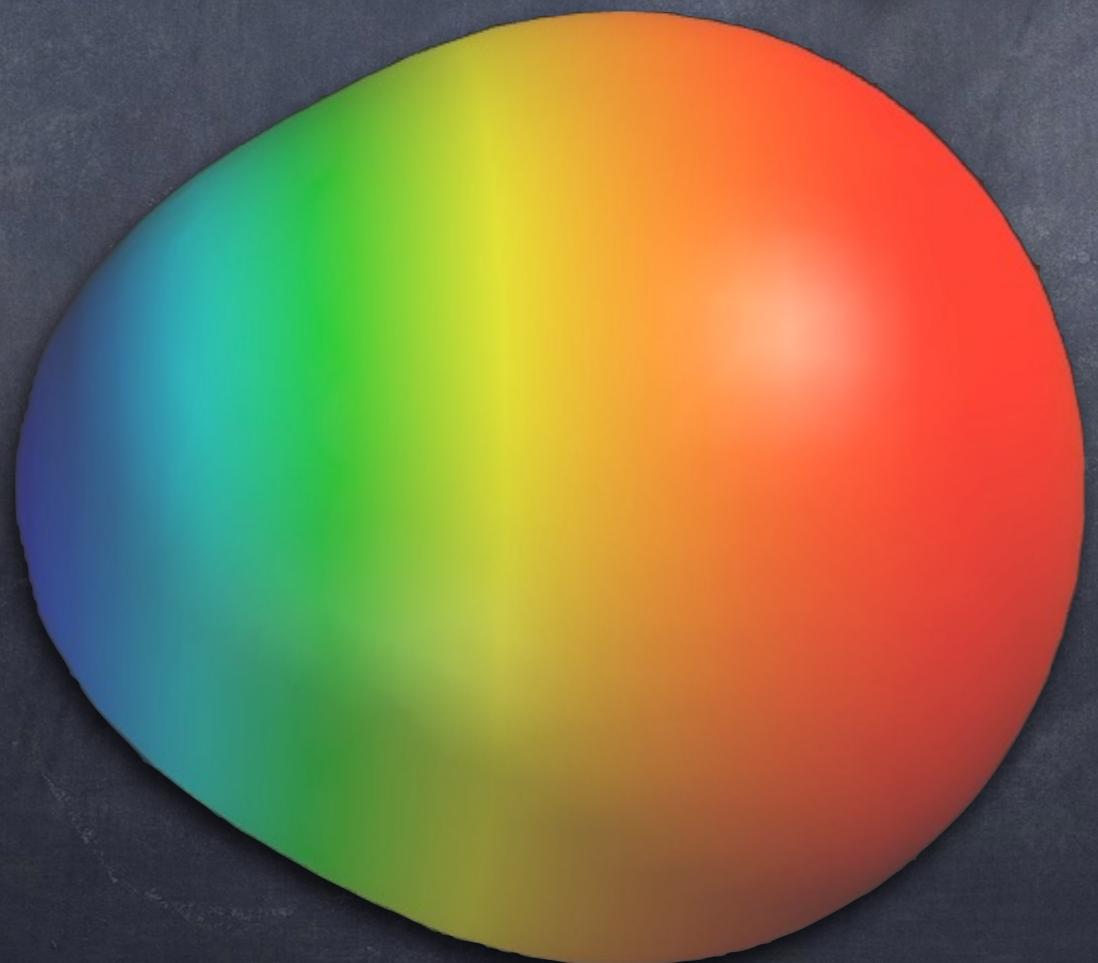
- ⦿ Ligação química.
- ⦿ Ligação covalente polar (molécula de ácido fluorídrico ou fluoreto de hidrogénio: HF).

Propriedades atómicas e moleculares

- ⦿ Ligação química.
- ⦿ Ligação covalente polar (molécula de ácido fluorídrico ou fluoreto de hidrogénio: HF).

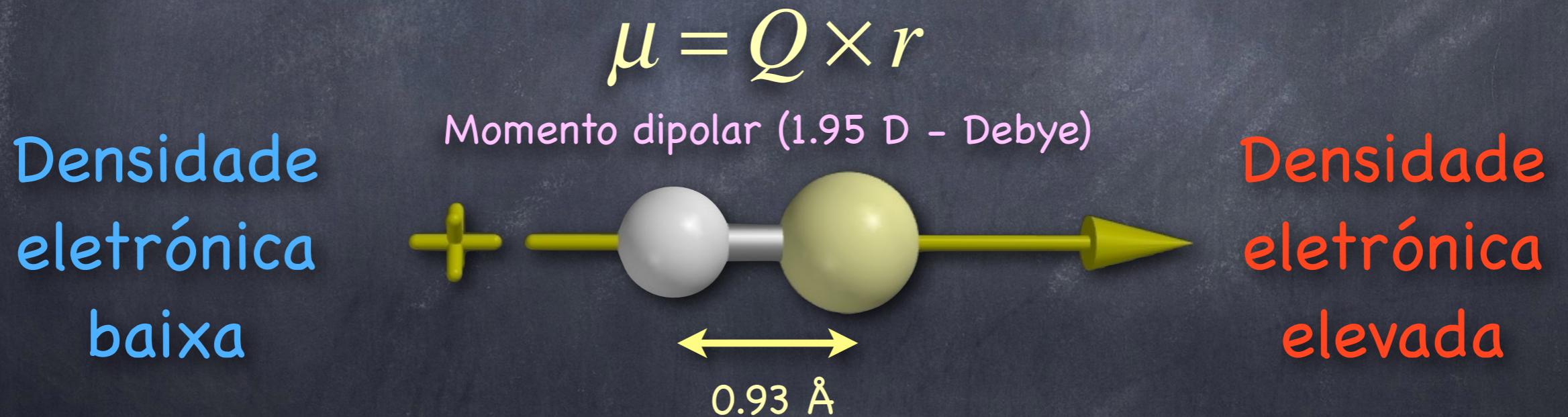
Densidade
eletrónica
baixa

Densidade
eletrónica
elevada



Propriedades atómicas e moleculares

- ⦿ Ligação química.
- ⦿ Ligação covalente polar (molécula de ácido fluorídrico ou fluoreto de hidrogénio: HF).



Propriedades atómicas e moleculares

- ⦿ Ligação química.
- ⦿ Ligação covalente polar (molécula de ácido fluorídrico ou fluoreto de hidrogénio: HF).
 - ⦿ A polarização observada na molécula de HF, deve-se à diferença de afinidades eletrónicas e de energias de ionização. De facto, como o flúor tem maior energia de ionização e maior afinidade eletrónica do que o hidrogénio, não gosta de perder eletrões, mas não tem dificuldades em aceitar carga eletrónica. Assim, o hidrogénio doa parte da sua carga eletrónica ao flúor, resultando numa ligação covalente fortemente polarizada.

Propriedades atómicas e moleculares

- ⦿ Ligação química.
- ⦿ Ligação covalente polar (molécula de ácido fluorídrico ou fluoreto de hidrogénio: HF).
- ⦿ A previsão da polaridade das moléculas com base nas energias de ionização e nas afinidades eletrónicas não é uma tarefa fácil.
- ⦿ Normalmente utilizamos uma outra grandeza, designada por eletronegatividade (EN), que permite a previsão rápida da polaridade duma dada ligação.
- ⦿ A eletronegatividade é definida como a capacidade que um átomo possui para atrair para si os eletrões das ligações químicas em que está envolvido.

Propriedades atómicas e moleculares

- ⦿ Ligação química.
- ⦿ Ligação covalente polar (molécula de ácido fluorídrico ou fluoreto de hidrogénio: HF).
- ⦿ A tabela de **eletronegatividades** que se utiliza actualmente, deve-se a Linus Pauling, que propôs que a **eletronegatividade** fosse calculada com base na diferença de energia de ligação, entre moléculas formadas por ligações covalentes puras e moléculas formadas por ligações covalentes polares.
- ⦿ Vejamos o exemplo do ácido fluorídrico.

Propriedades atómicas e moleculares

- ⦿ Ligação química.
- ⦿ Ligação covalente polar (molécula de ácido fluorídrico ou fluoreto de hidrogénio: HF).
- ⦿ A molécula apolar de hidrogénio (H_2) apresenta uma energia de ligação de 103 kcal/mole.
- ⦿ A molécula apolar de flúor (F_2) apresenta uma energia de ligação de 37 kcal/mole.
- ⦿ A molécula de HF apresenta uma energia de ligação de 135 kcal/mole.
- ⦿ Se a molécula de HF fosse apolar, então a sua energia de ligação deveria ser dada, aproximadamente, pela média geométrica:

$$E_{lig} = \sqrt{37 \times 103} = 62 \text{ kcal / mole}$$

Propriedades atómicas e moleculares

- ⦿ Ligação química.
- ⦿ Ligação covalente polar (molécula de ácido fluorídrico ou fluoreto de hidrogénio: HF).
 - ⦿ No entanto, como a molécula de HF apresenta uma energia de ligação de 135 kcal/mole, a diferença deve ser resultante do carácter polar da ligação, onde uma grande parte da atracção entre os dois átomos é devida a uma interacção puramente eletrostática.
 - ⦿ A diferença entre o valor de energia calculado na equação anterior e o obtido experimentalmente, representa-se por Δ .
 - ⦿ A diferença de eletronegatividade entre os dois átomos H e F, define-se como:

$$EN_F - EN_H = 0.208\sqrt{\Delta}$$

Propriedades atómicas e moleculares

- ⦿ Ligação química.
- ⦿ Ligação covalente polar (molécula de ácido fluorídrico ou fluoreto de hidrogénio: HF).

$$EN_F - EN_H = 0.208\sqrt{\Delta}$$

- ⦿ Como a equação proposta por Pauling apenas permite calcular diferenças de eletronegatividade, é necessário haver uma referência, relativamente à qual todos os outros elementos são medidos.

Propriedades atómicas e moleculares

- ⦿ Ligação química.
- ⦿ Ligação covalente polar (molécula de ácido fluorídrico ou fluoreto de hidrogénio: HF).

$$EN_F - EN_H = 0.208\sqrt{\Delta}$$

Para o HF, $\Delta = 73$ kcal/mole

- ⦿ Como a equação proposta por Pauling apenas permite calcular diferenças de eletronegatividade, é necessário haver uma referência, relativamente à qual todos os outros elementos são medidos.
- ⦿ Pauling propôs que a referência fosse o átomo mais electronegativo, o flúor (F), tendo-lhe atribuído um valor de 3.98.
- ⦿ Da equação acima, deriva-se a eletronegatividade do hidrogénio como sendo 2.20.

Propriedades atómicas e moleculares

Eletronegatividades dos elementos (Pauling)

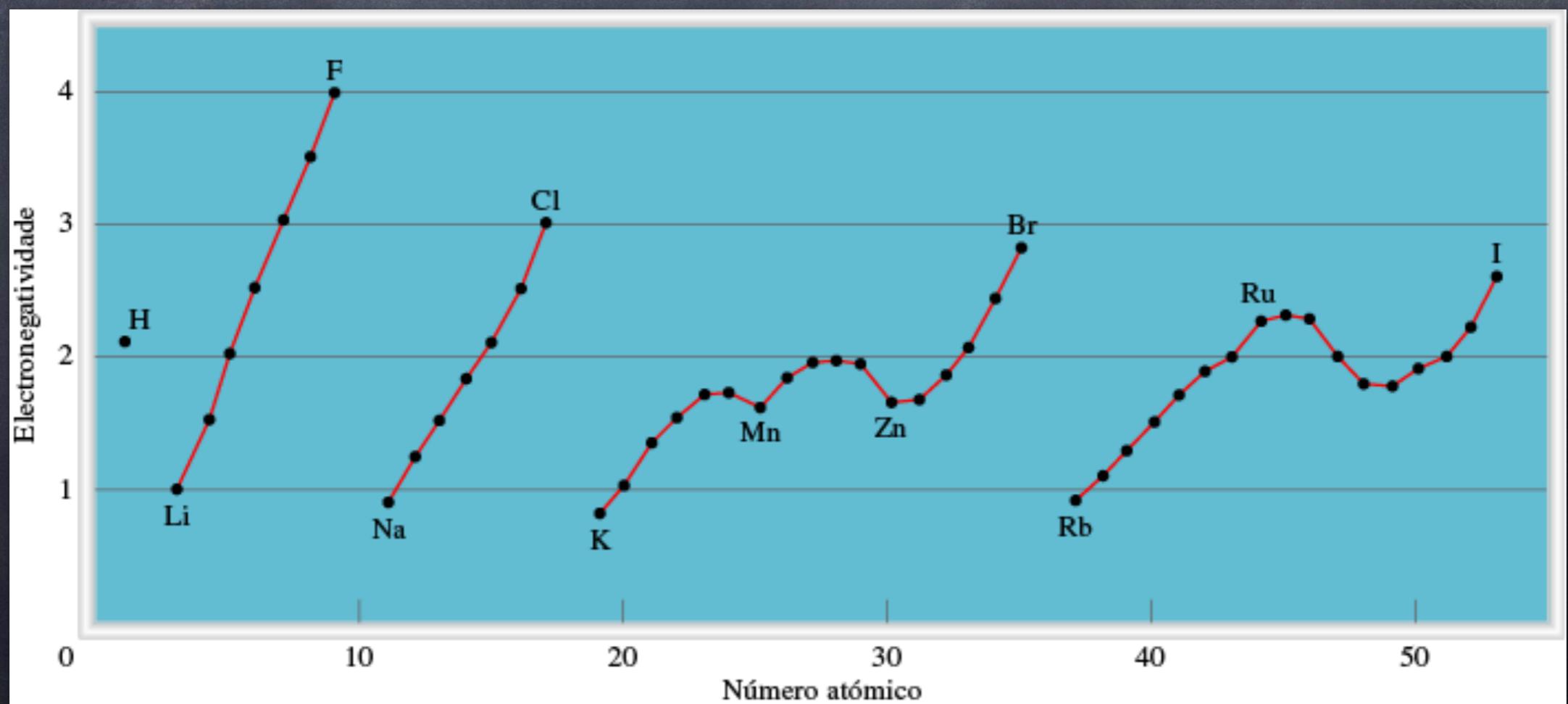
$$EN_F - EN_H = 0.208\sqrt{\Delta}$$

Periodic table of electronegativity using the Pauling scale																			
Group →	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
↓ Period																			
1	H 2.20																	He	
2	Li 0.98	Be 1.57												B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	Ne
3	Na 0.93	Mg 1.31												Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar
4	K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr 3.00	
5	Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.6	Mo 2.16	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.28	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.1	I 2.66	Xe 2.60	
6	Cs 0.79	Ba 0.89	*	Hf 1.3	Ta 1.5	W 2.36	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.20	Pt 2.28	Au 2.54	Hg 2.00	Tl 1.62	Pb 2.33	Bi 2.02	Po 2.0	At 2.2	Rn 2.2	
7	Fr 0.7	Ra 0.9	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo	
* Lanthanoids		La 1.1	Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm 1.13	Sm 1.17	Eu 1.2	Gd 1.2	Tb 1.1	Dy 1.22	Ho 1.23	Er 1.24	Tm 1.25	Yb 1.1	Lu 1.27			
** Actinoids		Ac 1.1	Th 1.3	Pa 1.5	U 1.38	Np 1.36	Pu 1.28	Am 1.13	Cm 1.28	Bk 1.3	Cf 1.3	Es 1.3	Fm 1.3	Md 1.3	No 1.3	Lr 1.3			

Propriedades atómicas e moleculares

Variação da **eletronegatividade** ao longo do período

$$EN_F - EN_H = 0.208\sqrt{\Delta}$$



Propriedades atómicas e moleculares

⦿ Ligação química.

$$EN_F - EN_H = 0.208\sqrt{\Delta}$$

⦿ Classificação do tipo de ligação química em função da diferença de eletronegatividade.

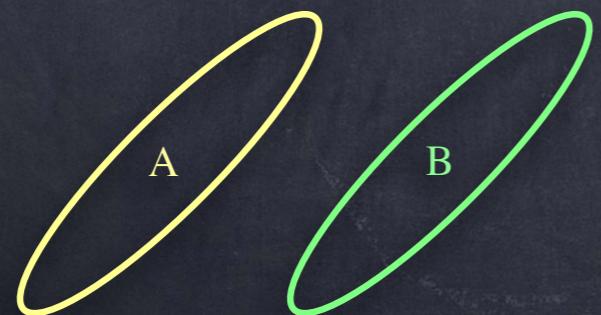
⦿ No caso de dois átomos ligados terem a mesma eletronegatividade, então a ligação química formada entre eles será do tipo covalente pura.

⦿ Se a diferença de eletronegatividade entre os dois átomos estiver compreendida entre 0 (zero) e 2, então a ligação será do tipo covalente polar.

⦿ Se a diferença de eletronegatividade entre os dois átomos for superior a 2, então a ligação será do tipo iônica.

Propriedades atómicas e moleculares

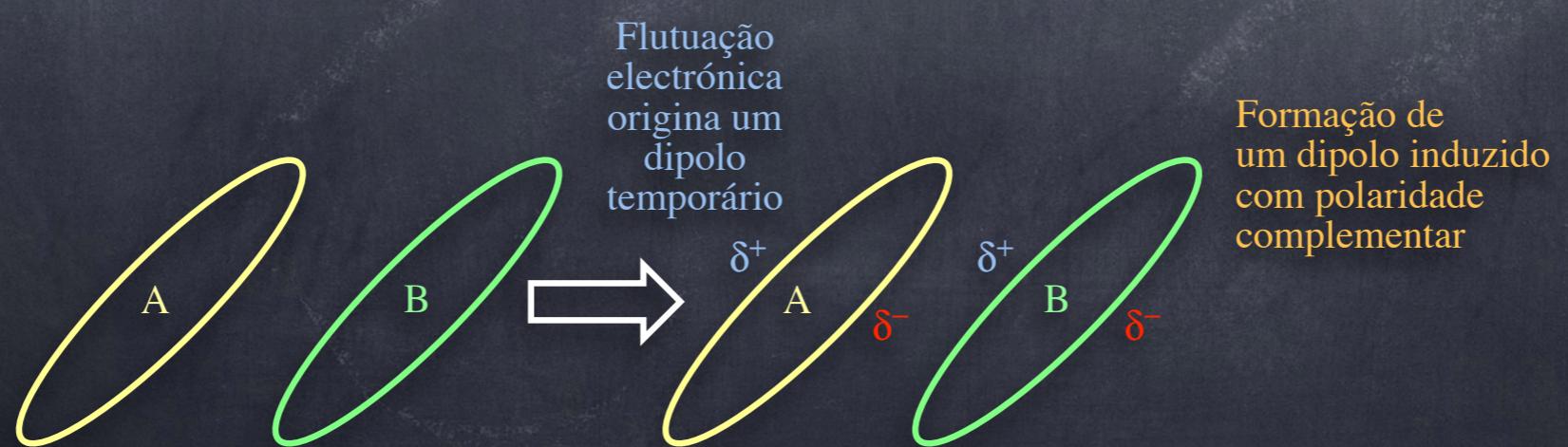
- Consequências da polaridade das ligações químicas.
- Moléculas apolares interagem entre si por forças de Van der Waals.
- As forças de Van der Waals resultam de flutuações da distribuição eletrónica nas moléculas, que originam dipolos temporários. Estes dipolos polarizam as moléculas vizinhas, originando polarizações complementares que permitem a atracção entre as moléculas.



Duas moléculas apolares
Não há atracção

Propriedades atómicas e moleculares

- Consequências da polaridade das ligações químicas.
- Moléculas apolares interagem entre si por forças de Van der Waals.
- As forças de Van der Waals resultam de flutuações da distribuição eletrónica nas moléculas, que originam dipolos temporários. Estes dipolos polarizam as moléculas vizinhas, originando polarizações complementares que permitem a atracção entre as moléculas.



Propriedades atómicas e moleculares

- Consequências da polaridade das ligações químicas.
- Moléculas apolares interagem entre si por forças de Van der Waals.
- As forças de Van der Waals resultam de flutuações da distribuição eletrónica nas moléculas, que originam dipolos temporários. Estes dipolos polarizam as moléculas vizinhas, originando polarizações complementares que permitem a atracção entre as moléculas.
- Este tipo de forças é responsável pelos pontos de ebulação relativos dos alcanos (compostos de carbono mais simples, formados apenas por carbono e hidrogénio).

CH_4 (metano), C_2H_6 (etano), C_3H_8 (propano), C_4H_{10} (butano), etc.

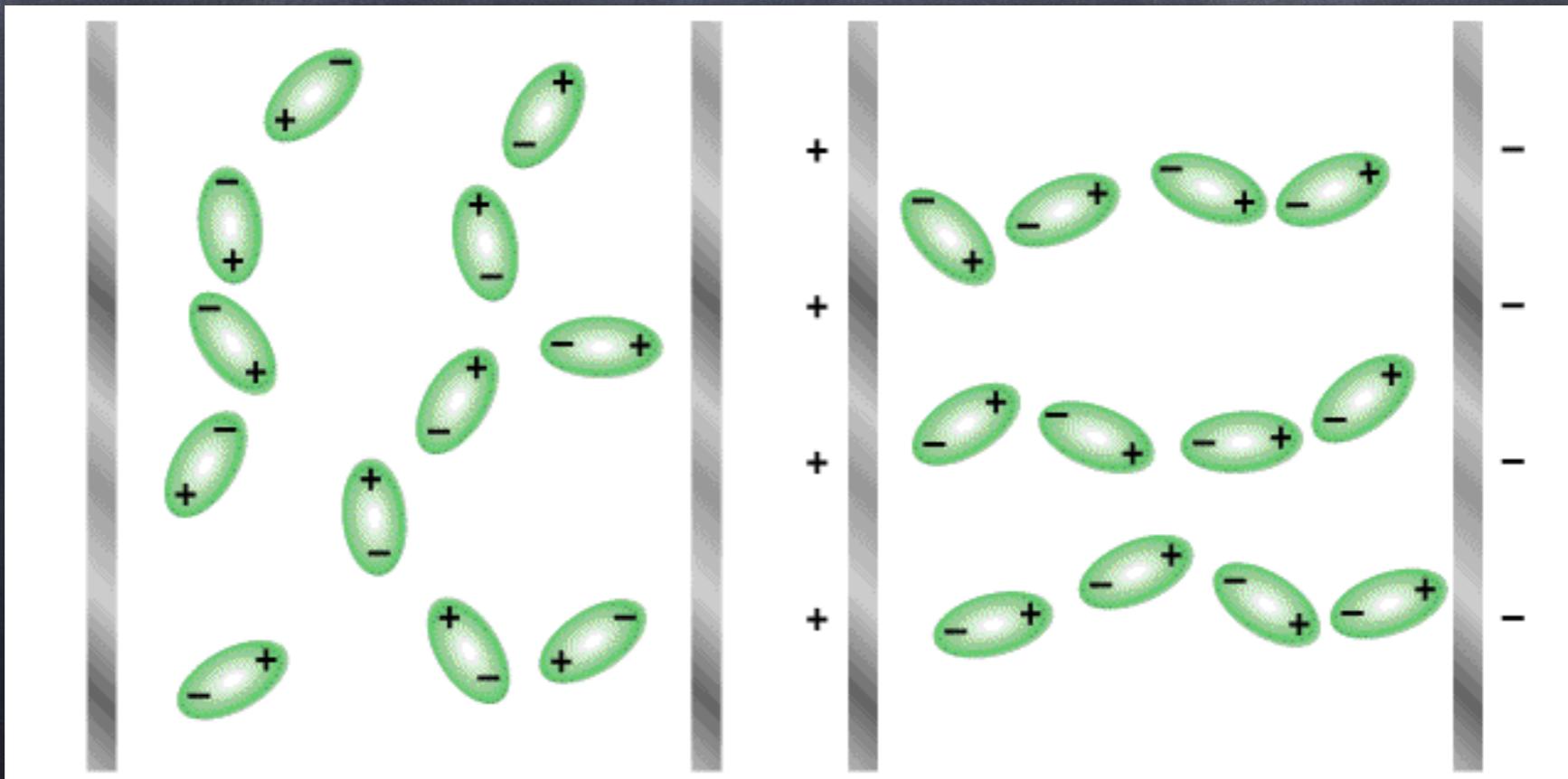
P. ebulação ($^{\circ}\text{C}$):	-162	-89	-42	-1
-------------------------------------	------	-----	-----	----

Propriedades atómicas e moleculares

- ⦿ Consequências da polaridade das ligações químicas.
- ⦿ Moléculas apolares interagem entre si por forças de Van der Waals.
- ⦿ As forças de Van der Waals resultam de flutuações da distribuição eletrónica nas moléculas, que originam dipolos temporários. Estes dipolos polarizam as moléculas vizinhas, originando polarizações complementares que permitem a atracção entre as moléculas.
- ⦿ Este tipo de forças é responsável pelos pontos de ebulação relativos dos alcanos (compostos de carbono mais simples, formados apenas por carbono e hidrogénio).
- ⦿ Alcanos lineares com cadeias maiores são mais polarizáveis e, por isso, permitem a formação fácil de dipolos temporários e dipolos induzidos, originando forças de Van der Waals mais fortes.

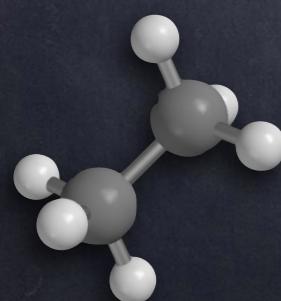
Propriedades atómicas e moleculares

- Consequências da polaridade das ligações químicas.
- Moléculas polares possuem dipolos permanentes, interagindo entre si por forças eletrostáticas entre os dipolos.

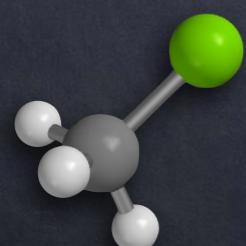


Propriedades atómicas e moleculares

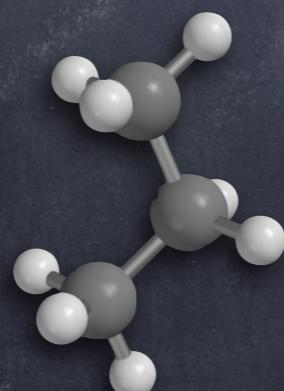
- Consequências da polaridade das ligações químicas.
- Moléculas polares possuem **dipolos permantes**, interagindo entre si por **forças eletrostáticas** entre os dipolos.
- Este tipo de forças é o principal responsável pelos pontos de ebulação relativos entre os alcanos e os cloretos de alquilo de estrutura semelhante.



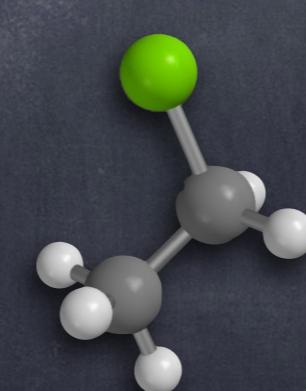
-89 °C



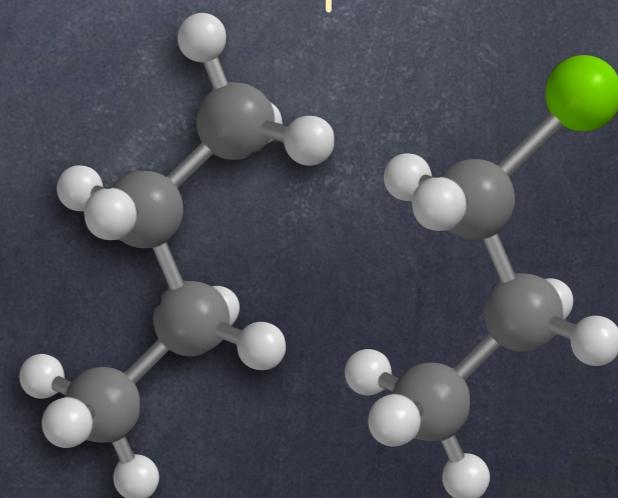
-23.8 °C



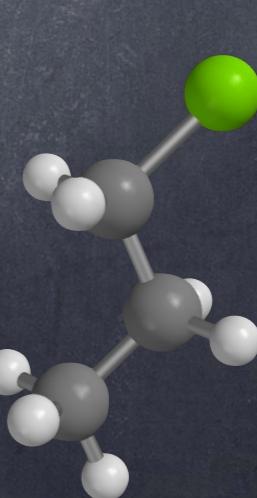
-42 °C



12.3 °C



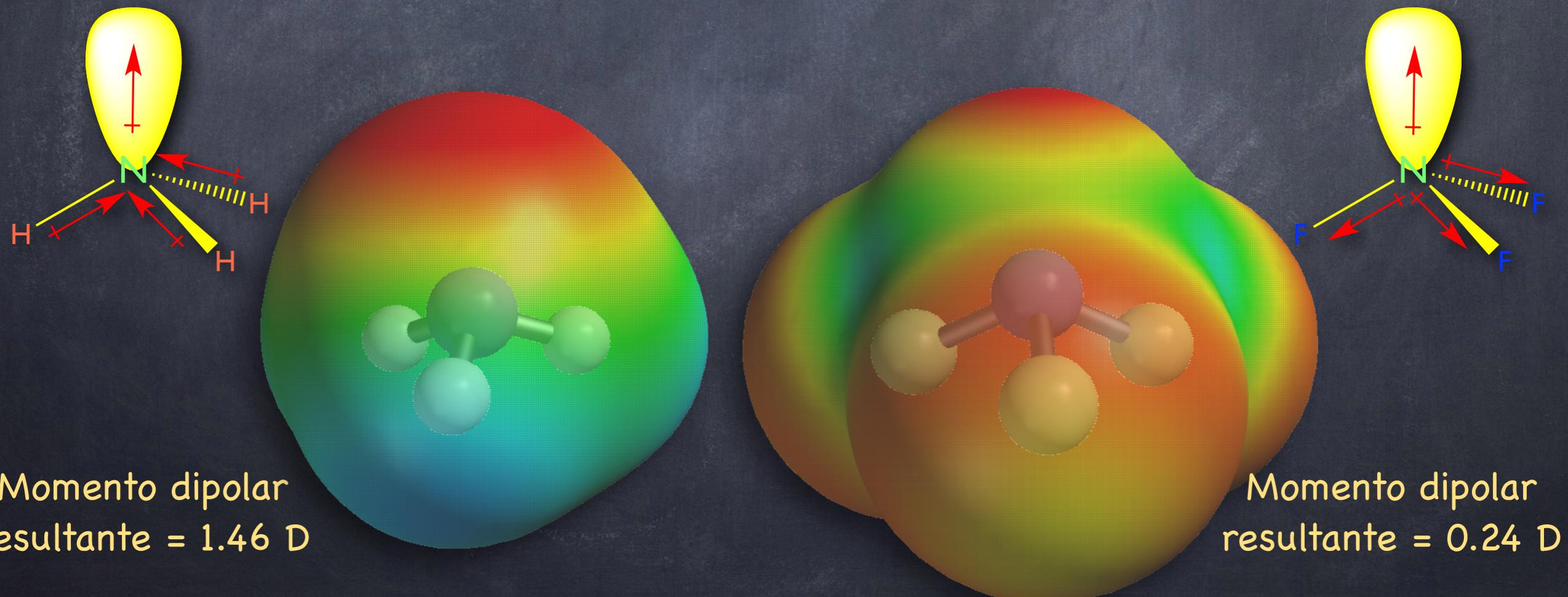
0 °C



46.7 °C

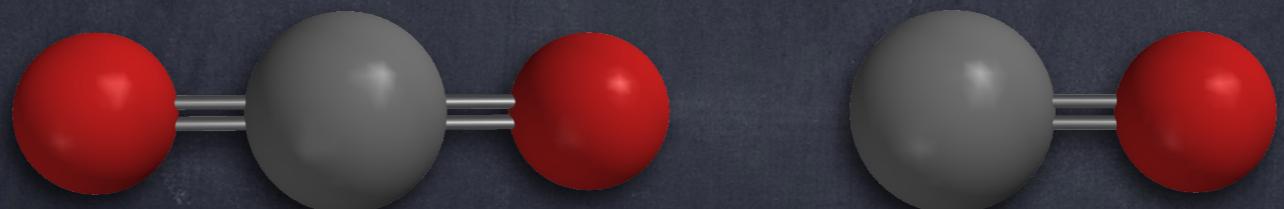
Propriedades atómicas e moleculares

- Consequências da polaridade das ligações químicas.
- Efeitos conjugados de vários momentos dipolares na mesma molécula.



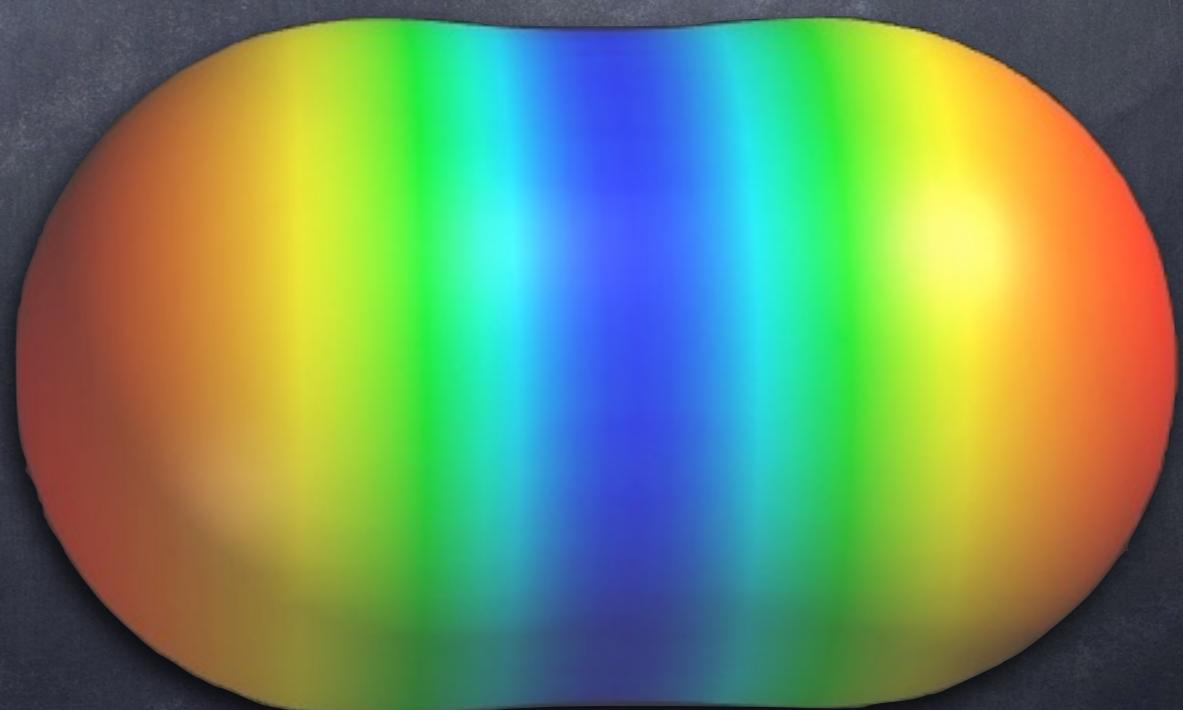
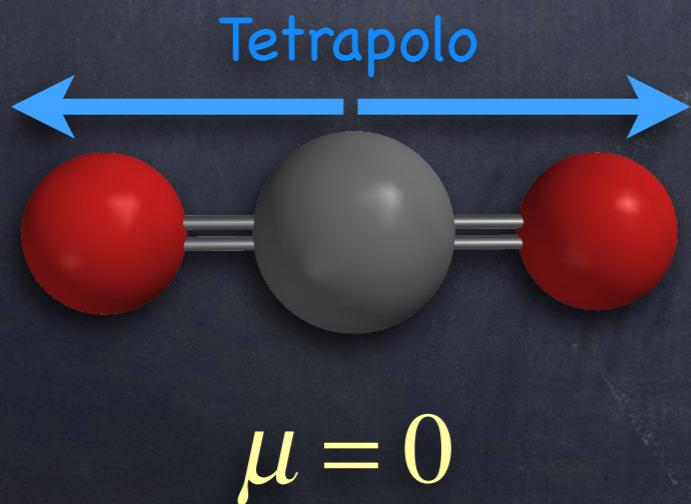
Propriedades atómicas e moleculares

- ⦿ Consequências da polaridade das ligações químicas.
- ⦿ Efeitos conjugados de vários momentos dipolares na mesma molécula.
- ⦿ A molécula de dióxido de carbono (CO_2) será polar ou apolar?
- ⦿ E a molécula de monóxido de carbono (CO)?



Propriedades atómicas e moleculares

- Consequências da polaridade das ligações químicas.
- Efeitos conjugados de vários momentos dipolares na mesma molécula.
- A molécula de dióxido de carbono (CO_2) será polar ou apolar?

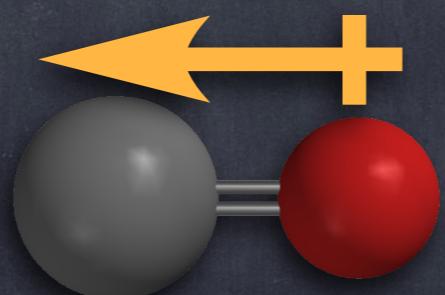


Propriedades atómicas e moleculares

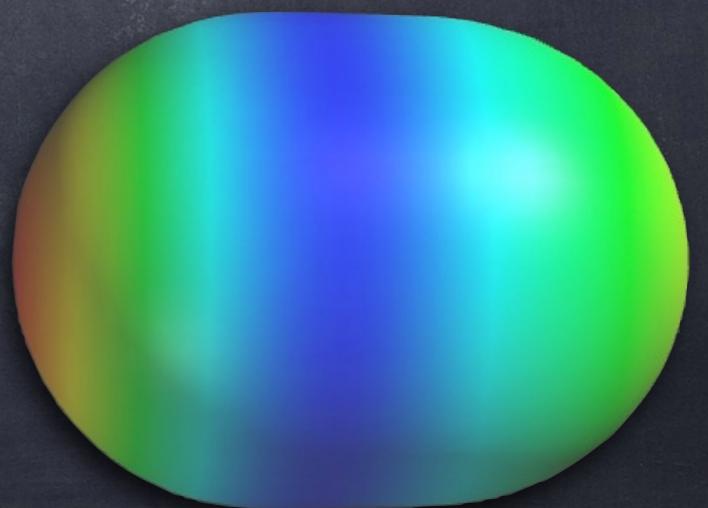
- Consequências da polaridade das ligações químicas.
- Efeitos conjugados de vários momentos dipolares na mesma molécula.
- A molécula de dióxido de carbono (CO_2) será polar ou apolar?
- E a molécula de monóxido de carbono (CO)?



$$\mu = 0$$

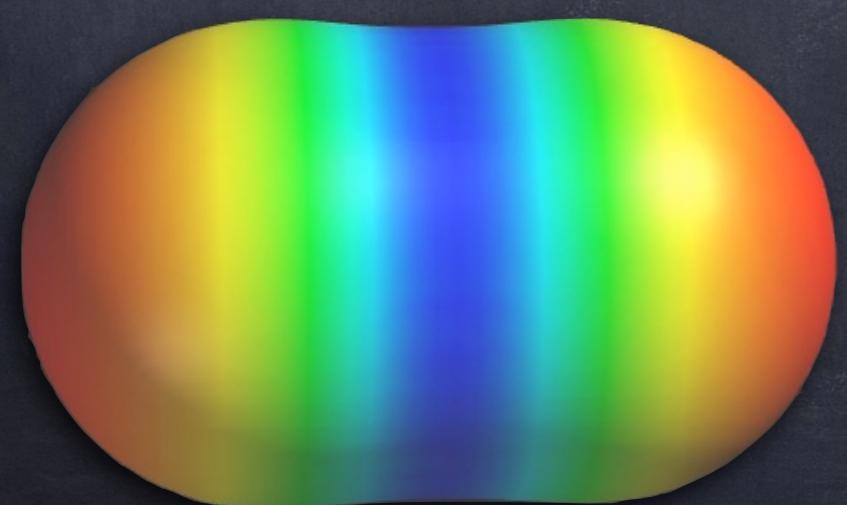


$$\mu = 0.14$$



Propriedades atómicas e moleculares

- ⦿ Consequências da polaridade das ligações químicas.
- ⦿ Efeitos conjugados de vários momentos dipolares na mesma molécula.
- ⦿ A molécula de dióxido de carbono (CO_2) será polar ou apolar?
- ⦿ E a molécula de monóxido de carbono (CO)?



Propriedades atómicas e moleculares

- Consequências da polaridade das ligações químicas.
- Efeitos conjugados de vários momentos dipolares na mesma molécula.

Comparação dos momentos dipolares das moléculas de dióxido de carbono, monóxido de carbono e formaldeído

