

Ligação Química (cap. 9 Chang)

• Porque reagem uns com os outros átomos de elementos diferentes?

• O desenvolvimento da TP e o conceito de configuração electrónica forneceu aos químicos uma base lógica para entender a formação de moléculas e de iões.

- Lewis admitiu que os átomos reagem de forma a alcançarem uma configuração electrónica mais estável.
- Quando os átomos interagem para formar uma ligação química, apenas as suas camadas mais exteriores estão em contacto.
- Para formar a ligação química são fundamentais apenas os eletrões de valência

1

Símbolos de Lewis

Um átomo é representada pelo seu símbolo químico e pelos eletrões de valência

- O nº eletrões de valência coincide com o nº do grupo ou com o último algarismo do nº do grupo (exceto o hélio).
- O nº de e⁻ desemparelhados corresponde ao nº de ligações que um átomo pode formar num composto.

3

3

Eletrões de valência — eletrões da camada exterior de um átomo. Os eletrões de valência são os eletrões que participam nas ligações químicas.

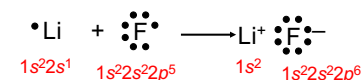
Grupo	Configuração e ⁻	Nº e ⁻ de valência
1	ns ¹	1
2	ns ²	2
13	ns ² np ¹	3
14	ns ² np ²	4
15	ns ² np ³	5
16	ns ² np ⁴	6
17	ns ² np ⁵	7

2

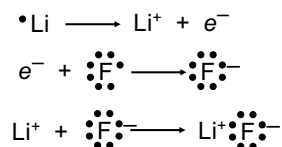
2

Ligação Iónica

- Átomos com Energia de ionização baixa tendem a perder e⁻
- Átomos com afinidade electrónica elevada tendem a captar e⁻



Esta reacção pode ser vista como um processo que acontece em etapas:



Os iões que formam Li⁺F⁻ permanecem juntos devido à **atração eletrostática** entre o catião e o anião. O resultado dessa atração é a formação de uma **ligação iónica**

Como se pode avaliar a estabilidade de um composto iónico?

4

Energia de Rede



Energia de rede (E) — energia necessária para separar completamente uma mole de um composto iónico sólido nos seus iões no estado gasoso.

$$E = k \frac{Q_+ Q_-}{r}$$

Q_+ é a carga do catião

Q_- é a carga do anião

r é a distância entre os iões

A energia de rede (E) aumenta		Composto	<u>Energia de rede</u>	
à medida que Q aumenta		MgF ₂	2957	Q = +2, -1
		MgO	3938	Q = +2, -2
e/ou				
à medida que r diminui.		LiF	1036	r F < r Cl
		LiCl	853	

5

Energia de rede e ponto de fusão

TABELA 9.1

Energias de Rede e Temperaturas de Fusão de Alguns Halogenetos e Óxidos de Metais Alcalinos e Alcalino-Terrosos

Composto	Energia de Rede (kJ/mol)	Temperatura de Fusão (°C)
LiF	1017	845
LiCl	828	610
LiBr	787	550
LiI	732	450
NaCl	788	801
NaBr	736	750
NaI	686	662
KCl	699	772
KBr	689	735
KI	632	680
MgCl ₂	2527	714
Na ₂ O	2570	Sub*
MgO	3890	2800

* Na₂O sublima a 1275°C.

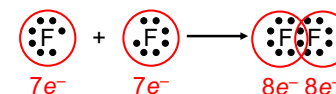
A uma **maior energia de rede** corresponde **maior ponto de fusão**

7

Ligação covalente — ligação na qual dois electrões são partilhados por dois átomos.

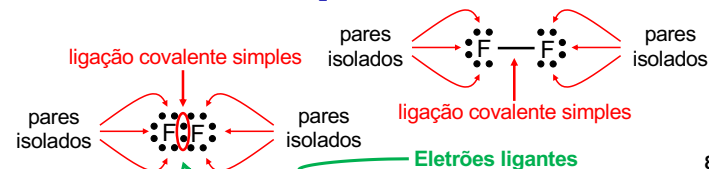


Porque é que dois átomos partilham electrões?



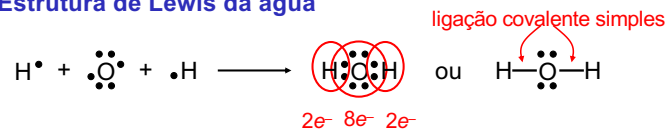
Configuração de gás nobre através da partilha de electrões

Estrutura de Lewis do F₂

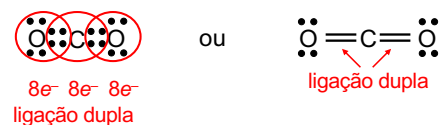


8

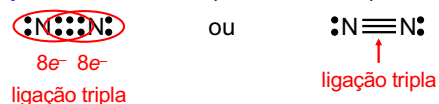
8

Estrutura de Lewis da água

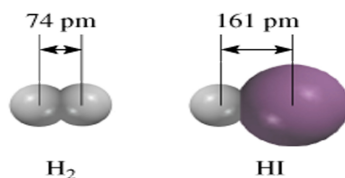
Ligação dupla – dois átomos partilham dois pares de eletrões



Ligação tripla – dois átomos partilham três pares de eletrões



9

Comprimento de Ligações Covalentes

Tipo da Ligação	Comp. da Ligação (pm)
C–C	154
C=C	133
C≡C	120
C–N	143
C=N	138
C≡N	116

Comprimento das Ligações

Ligação tripla < Ligação Dupla < Ligação Simples

Comprimento das Ligações depende: -dos átomos ligados
-do tipo de ligação

11

11

Regra do octeto Qualquer **átomo**, excepto o hidrogénio, tem tendência para formar ligações de forma a ficar **rodeado por 8 e⁻ de valência** (o hidrogénio adquire a configuração do hélio)

Válida apenas para elementos do 2º período

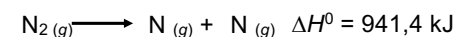
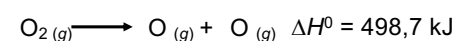
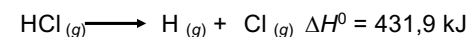
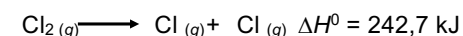
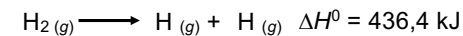
10

10

Força da ligação covalente

é dada pela quantidade de energia necessária para a quebrar.

Energia de ligação — variação de entalpia necessária para quebrar uma ligação particular em 1 mole de moléculas no estado gasoso.

Energias de ligação

Depende dos átomos ligados



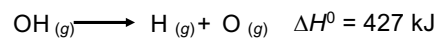
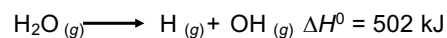
Depende do tipo de ligação

Ligação simples < Ligação dupla < Ligação tripla

12

12

Energia média de ligação em moléculas poliatômicas



$$\text{energia média de ligação de OH} = \frac{502 + 427}{2} = 464 \text{ kJ}$$

TABELA 9.4
Algumas Energias de Ligação de Moléculas Diatômicas* e Energias Médias de Ligação em Moléculas Poliatômicas

Ligação	Energia de Ligação(kJ/mol)	Ligação	Energia de Ligação(kJ/mol)
H—H	436,4	C—S	255
H—N	393	C=S	477
H—O	460	N—N	193
H—S	368	N=N	418
H—P	326	N≡N	941,4
H—F	568,2	N—O	176
H—Cl	431,9	N—P	209
H—Br	366,1	O—O	142
H—I	298,3	O=O	498,7
C—H	414	O—P	502
C—C	347	O=S	469
C=C	620	P—P	197
C≡C	812	P=P	489
C—N	276	S—S	268
C=N	615	S=S	352
C≡N	891	F—F	156,9
C—O	351	Cl—Cl	242,7
C=O	745	Br—Br	192,5
C—P	263	I—I	151,0

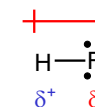
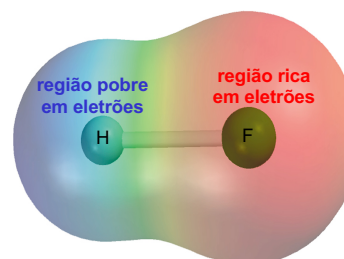
* As energias de ligação das moléculas diatômicas (a esquerda) são mais significativas do que as energias de ligação das moléculas poliatômicas porque as energias de ligação para moléculas diatômicas são diretamente mensuráveis e não o resultado de uma média sobre muitos compostos.
* A energia de ligação C=O em CO₂ é 799 kJ/mol.

13

A ligação covalente exige a partilha de eletrões. Será que a partilha é sempre igual ou haverá variações?

Como podemos saber se uma ligação covalente é polar ou apolar?

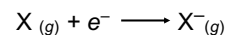
Ligação covalente polar ou **ligação polar** — ligação covalente com maior densidade eletrónica na vizinhança de um dos átomos.



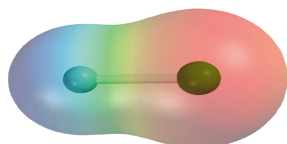
14

Eletronegatividade — tendência de um átomo para atrair a si os eletrões numa ligação.

Afinidade eletrónica — **mensurável**, Cl é mais elevada



Eletronegatividade — **relativa**, F é mais elevada



15

Eletronegatividades dos Elementos Comuns

Aumento de eletronegatividade

1	2	13	14	15	16	17	18
H 2,1		B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0	
Li 1,0	Be 1,5						
Na 0,9	Mg 1,2	Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0	
K 0,8	Cu 1,0	Sc 1,3	Ti 1,5	V 1,6	Cr 1,6	Mn 1,5	Fe 1,8
Rb 0,8	Sr 1,0	Y 1,2	Zr 1,4	Nb 1,6	Mo 1,8	Tc 1,9	Ru 2,2
Cs 0,7	Ba 1,0	La-Lu 1,0-1,2	Hf 1,3	Ta 1,5	W 1,7	Re 1,9	Os 2,2
Fr 0,7	Ra 0,9						

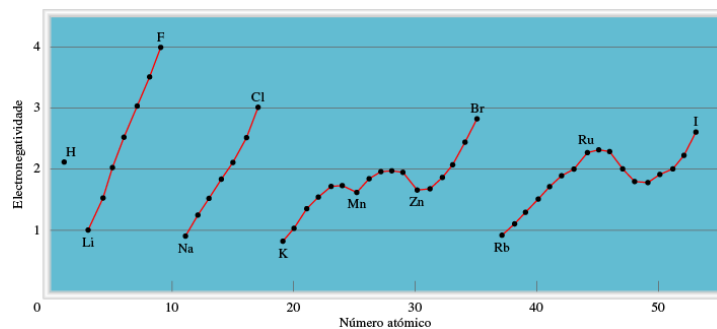
Aumento de eletronegatividade

16

15

16

Variação da eletronegatividade com o número atômico



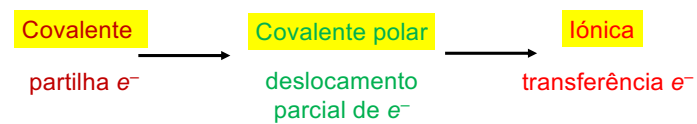
17

17

Classificação das Ligações pela Diferença na Eletronegatividade

Diferença	Tipo de Ligação
0	Covalente
≥ 2	Iônico
$0 < e < 2$	Covalente polar

Aumento da diferença na eletronegatividade →



18

18



Classifique as seguintes ligações como iônicas, covalentes polares ou covalente: a ligação em CsCl; a ligação em H_2S e a ligação NN em H_2NNH_2 .

eletronegatividade

Cs – 0,7 Cl – 3,0

H – 2,1 S – 2,5

N – 3,0 N – 3,0

19

19

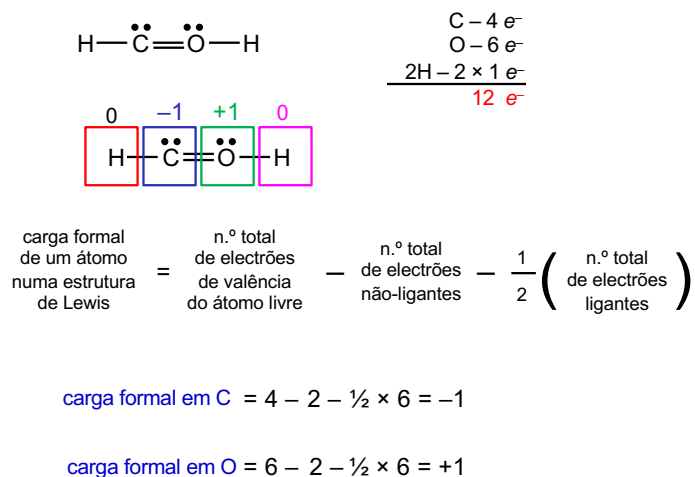
20

Estruturas de Lewis

- Descrevem a ligação covalente de forma simples
- Ajudam a explicar o esquema das ligações em muitos compostos
- Ajudam a prever as propriedades e reações das moléculas

- Como se consegue escrever a estrutura de Lewis de uma molécula?

21



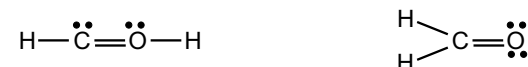
23

23

Carga formal

Exemplo:

Dois esqueletos estruturais possíveis do formaldeído (CH₂O)



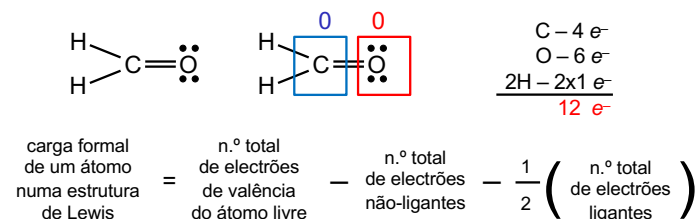
Carga formal de um átomo — carga eléctrica correspondente à diferença entre o n.º de electrões de valência num átomo isolado e o n.º de electrões atribuídos a esse átomo numa estrutura de Lewis.

$$\text{carga formal de um átomo numa estrutura de Lewis} = \frac{n.^\circ \text{ total de electrões de valência do átomo livre} - n.^\circ \text{ total de electrões não-ligantes} - \frac{1}{2} \left(n.^\circ \text{ total de electrões ligantes} \right)}$$

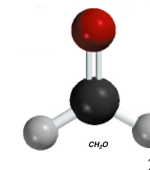
A soma das cargas formais dos átomos numa molécula ou num ião devem ser iguais à carga na molécula ou no ião.

22

22



A determinação da carga formal vai permitir seleccionar uma estrutura de Lewis plausível para uma molécula



24

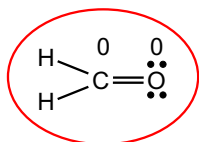
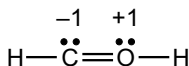
24

Carga Formal e Estruturas de Lewis

1. Para moléculas, uma **estrutura de Lewis** na qual **não existam cargas formais** é preferível a uma estrutura na qual estejam presentes cargas formais.
2. Estruturas de Lewis **com cargas formais elevadas são menos plausíveis** do que aquelas com cargas formais baixas.
3. Entre estruturas de Lewis com distribuições semelhantes de cargas formais, **a estrutura mais plausível** é aquela em que as **cargas formais negativas** estejam localizadas **nos átomos mais eletronegativos**.



Qual é a estrutura de Lewis mais provável para o CH_2O ?



25

25

Exercício



Escreva a estrutura de Lewis do trifluoreto de azoto (NF_3).

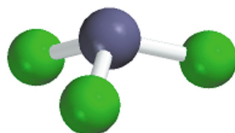
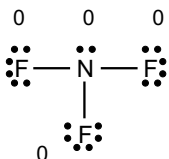
Passo 1 – N é menos electronegativo do que F, coloque N no centro.

Passo 2 – Conte os electrões de valência N: $5(2s^2 2p^3)$ e F: $7(2s^2 2p^5)$
 $5 + (3 \times 7) = 26$ electrões de valência

Passo 3 – Desenhe ligações simples entre os átomos N e F

Passo 4 -- complete os octetos dos átomos de N e F.

Passo 5 – Determine as cargas formais



27

27

Regras para escrever estruturas de Lewis

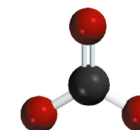
1. Escreva o **esqueleto estrutural do composto** mostrando os átomos que estão ligados uns aos outros. Coloque o elemento menos eletronegativo no centro. O hidrogénio e o fluor ocupam posições terminais.
2. Conte o **número total de electrões de valência**. Adicione 1 por cada carga negativa. Subtraia 1 por cada carga positiva.
3. **Ligar os átomos do esqueleto** entre si usando os pares de e- necessários.
4. Distribuir os pares que sobram em torno dos **elementos mais eletronegativos** até completar o octeto.
5. Determinar a **carga formal** de cada elemento
6. Tentar **anular as cargas formais** tendo em atenção se os átomos obedecem à regra do octeto.

26

26



Escreva a estrutura de Lewis do ião carbonato (CO_3^{2-}).



28

28

Estrutura de ressonância — cada uma de duas ou mais estruturas de Lewis para uma molécula particular que não possa ser descrita adequadamente por apenas uma estrutura de Lewis.



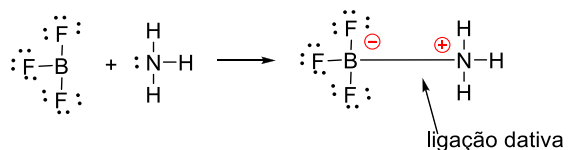
Quais são as estruturas de ressonância do ião carbonato (CO_3^{2-})?



29

29

O BF_3 na presença de um composto que possua um par de elétrons não ligante pode captar esse par de elétrons gerando uma **ligação covalente coordenada** ou **ligação dativa**

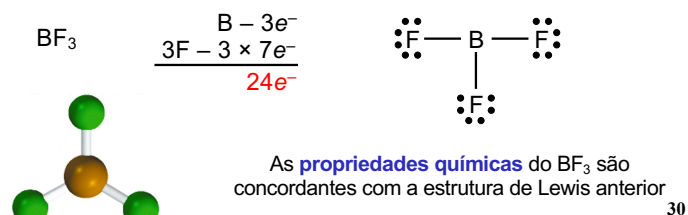
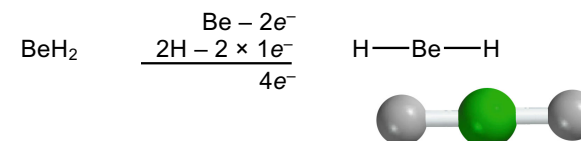


31

31

Exceções à Regra do Octeto

Octeto Incompleto— o nº de e- que rodeia o átomo central é menor que 8

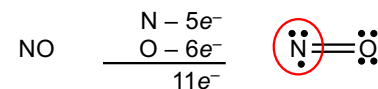


30

30

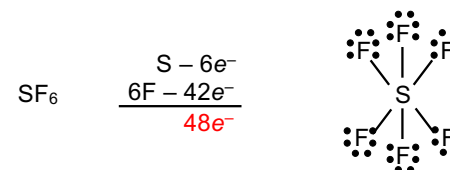
Exceções à Regra do Octeto

Moléculas com Número Ímpar de Elétrons



Octeto Expandido

(átomo central com número quântico principal $n > 2$)



32

32

Escreva as estruturas de ressonância para o ozono (O_3)



Escreva a estrutura Lewis para o H_2SO_4

33

33

Exercícios

1- Escreva as estruturas de Lewis para os seguintes átomos: K, O, Br, N, Pb

2- Escreva as estruturas de Lewis para as seguintes moléculas orgânicas:

a) metanol (CH_3OH)

b) formaldeído ($HCHO$)

3- Escreva a estrutura de Lewis para os seguintes compostos:

N_2H_4 , H_2S , CS_2 , H_2SO_4 , H_3PO_4

4- Escreva as estruturas de Lewis para os iões: CO_3^{2-} , O_2^{2-} , NH_4^+

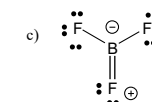
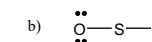
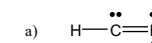
5- As seguintes estruturas de Lewis estão

incorretas. Explicar o que está mal em cada uma

delas e indicar a estrutura correta para a

molécula. (As posições relativas dos átomos

estão indicadas de um modo correto).



34