

Capítulo 9

Ligação Química I: Conceitos Básicos

- Símbolos de Lewis
- Ligação Iónica
- Energia de Rede de Compostos Iónicos
- Ligação Covalente
- Electronegatividade
- Escrita de Estruturas de Lewis
- Carga Formal e Estruturas de Lewis
- Conceito de Ressonância
- Excepções à Regra do Octeto
- Energia de Ligação

Cópia baseada na apresentação fornecida pelo editor e não dispensa a consulta do livro "QUÍMICA GERAL", Chang, McGraw-Hill

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

Grupo	Configuração e ⁻	# e ⁻ de valência
1A	ns ¹	1
2A	ns ²	2
3A	ns ² np ¹	3
4A	ns ² np ²	4
5A	ns ² np ³	5
6A	ns ² np ⁴	6
7A	ns ² np ⁵	7

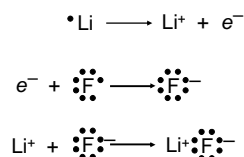
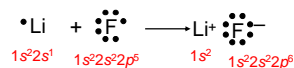
9.1

Símbolos de Lewis

1 1A	2 2A																	18 8A
·H·	·He·																	·Ne·
·Li·	·Be·																	·F·
·Na·	·Mg·	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8 8B	9	10	11 1B	12 2B	·Al·	·Si·	·P·	·S·	·Cl·	·Ar·	
·K·	·Ca·											·Ga·	·Ge·	·As·	·Se·	·Br·	·Kr·	
·Rb·	·Sr·											·In·	·Sn·	·Sb·	·Te·	·I·	·Xe·	
·Cs·	·Ba·											·Tl·	·Pb·	·Bi·	·Po·	·At·	·Rn·	
·Fr·	·Ra·																	

9.1

Ligação Iónica



9.2

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.

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

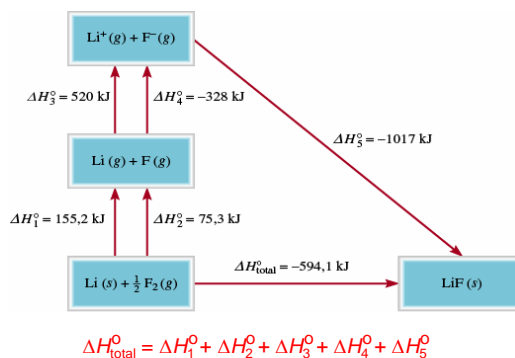
Q_+ é a carga do catião
 Q_- é a carga do anião
 r é a distância entre os iões

Composto	Energia de rede	
MgF ₂	2957	$Q = +2, -1$
MgO	3938	$Q = +2, -2$
LiF	1036	$r_{\text{F}} < r_{\text{Cl}}$
LiCl	853	

A energia de rede (E) aumenta à medida que Q aumenta e/ou à medida que r diminui.

9.3

Ciclo de Born-Haber para a Determinação de Energias de Rede



9.3

TABELA 9.1

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

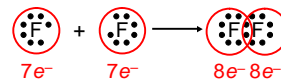
Composto	Energia de Rede (kJ/mol)	Temperatura de Fusão (°C)
LiF	1017	845
LiCl	828	610
LiBr	787	550
LiI	732	450
NaCl	788	801
NaBr	736	750
NaI	686	662
KCl	699	772
KBr	689	735
KI	632	680
MgCl ₂	2527	714
Na ₂ O	2570	Sub*
MgO	3890	2800

* Na₂O sublima a 1275°C.

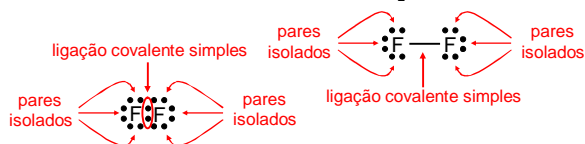
9.3

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

Porque é que dois átomos partilham electrões?



Estrutura de Lewis do F₂

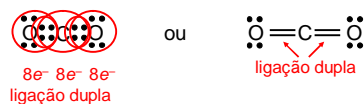


9.4

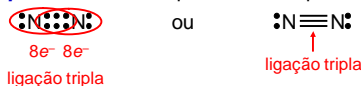
Estrutura de Lewis da água



Ligação dupla — dois átomos partilham dois pares de electrões

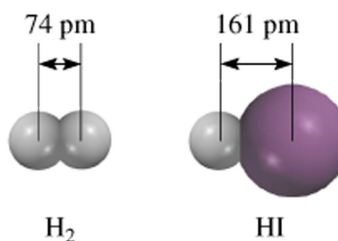


Ligação tripla — dois átomos partilham três pares de electrões



9.4

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

9.4

TABELA 9.3

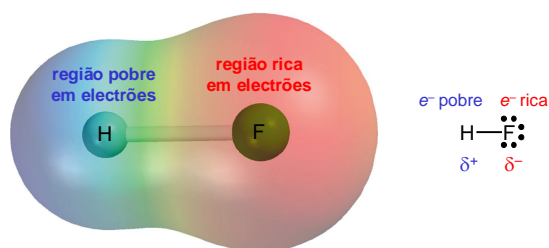
Comparação de Algumas Propriedades Gerais de um Composto Iónico e de um Composto Covalente

Propriedade	NaCl	CCl ₄
Aspecto	Sólido branco	Líquido Incolor
Temperatura de fusão (°C)	801	-23
Entalpia de fusão molar* (kJ/mol)	30,2	2,5
Temperatura de ebulição (°C)	1413	76,5
Entalpia de vaporização molar* (kJ/mol)	600	30
Densidade (g/cm ³)	2,17	1,59
Solubilidade em água	Alta	Muito baixa
Condutividade eléctrica		
Sólido	Mau	Mau
Líquido	Bom	Mau

* As entalpias molares de fusão e de vaporização são, respectivamente, as quantidades de energia necessárias para fundir uma mole de sólido e para vaporizar uma mole de líquido.

9.4

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



9.5

Escreva a estrutura de Lewis do trifluoreto de azoto (NF₃).

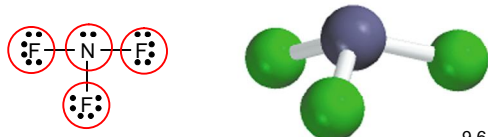
Passo 1 – N é menos electronegativo do que F, coloque N no centro.

Passo 2 – Conte os electrões de valência N: 5(2s²2p³) e F: 7(2s²2p⁵)
5 + (3 × 7) = **26 electrões de valência**

Passo 3 – Desenhe ligações simples entre os átomos N e F e complete os octetos dos átomos N e F atoms.

Passo 4 – Verifique se o n.º e⁻ na estrutura é igual ao n.º e⁻ de valência?

3 ligações simples (3 × 2) + 10 pares isolados (10 × 2) = **26 electrões de valência**



9.6

Escreva a estrutura de Lewis do ião carbonato (CO₃²⁻).

Passo 1 – C é menos electronegativo do que O, coloque C no centro

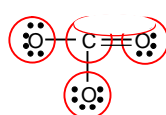
Passo 2 – Conte os electrões de valência C: 4 (2s²2p²) e O: 6 (2s²2p⁴)
-2 carga: 2e⁻
4 + (3 × 6) + 2 = **24 electrões de valência**

Passo 3 – Desenhe ligações simples entre os átomos C e O e complete o octeto nos átomos C e O.

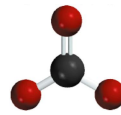
Passo 4 – Verifique se o # e⁻ na estrutura é igual ao # e⁻ de valência?

3 ligações simples (3 × 2) + 10 pares isolados (10 × 2) = **26 electrões de valência**

Passo 5 - Demasiados electrões: forme ligações duplas e reverifique o # e⁻

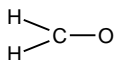
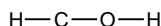


2 ligações simples (2 × 2) = 4
8 pares isolados (8 × 2) = 16
1 ligação dupla = 4
Total = 24



9.6

Dois esqueletos estruturais possíveis do formaldeído (CH₂O)

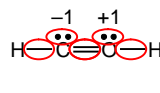


Carga formal de um átomo — carga eléctrica correspondente à diferença entre o n.º de electrões de valência num átomo isolado e o n.º de electrões atribuídos a esse átomo numa estrutura de Lewis.

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

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

9.7



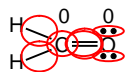
C - 4 e⁻
O - 6 e⁻
2H - 2 × 1 e⁻
12 e⁻
2 ligações simples (2 × 2) = 4
1 ligação dupla = 4
2 pares isolados (2 × 2) = 4
Total = 12

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

$$\text{carga formal em C} = 4 - 2 - \frac{1}{2} \times 6 = -1$$

$$\text{carga formal em O} = 6 - 2 - \frac{1}{2} \times 6 = +1$$

9.7

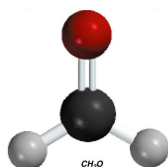


C - 4 e⁻
O - 6 e⁻
2H - 2 × 1 e⁻
12 e⁻
2 ligações simples (2 × 2) = 4
1 ligação dupla = 4
2 pares isolados (2 × 2) = 4
Total = 12

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

$$\text{carga formal em C} = 4 - 0 - \frac{1}{2} \times 8 = 0$$

$$\text{carga formal em O} = 6 - 4 - \frac{1}{2} \times 4 = 0$$

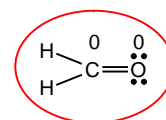
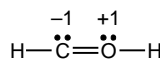


9.7

Carga Formal e Estruturas de Lewis

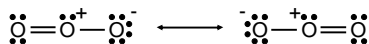
1. Para moléculas, uma estrutura de Lewis na qual não existam cargas formais é preferível a uma estrutura na qual estejam presentes cargas formais.
2. Estruturas de Lewis com cargas formais elevadas são menos plausíveis do que aquelas com cargas formais baixas.
3. Entre estruturas de Lewis com distribuições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

Qual é a estrutura de Lewis mais provável para o CH₂O?

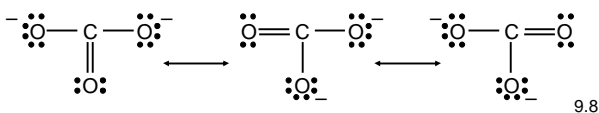


9.7

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.



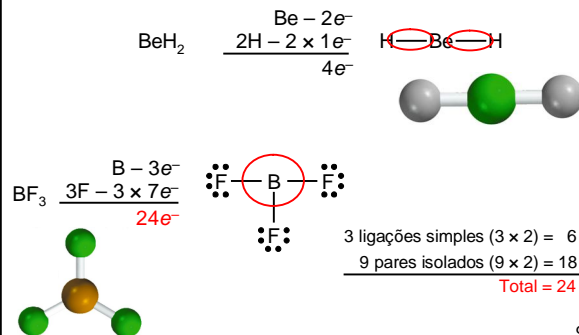
Quais são as estruturas de ressonância do ião carbonato (CO_3^{2-})?



9.8

Exceções à Regra do Octeto

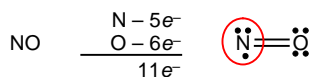
Octeto Incompleto



9.9

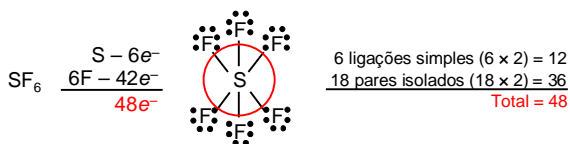
Exceções à Regra do Octeto

Moléculas com Número Ímpar de Electrões



Octeto Expandido

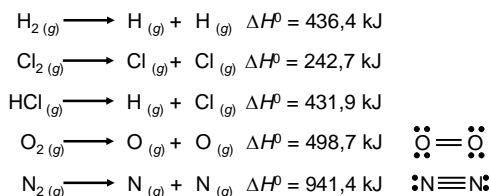
(átomo central com número quântico principal $n > 2$)



9.9

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

Energias de ligação

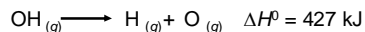
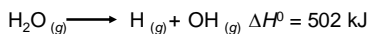


Energias de Ligação

Ligação simples < Ligação dupla < Ligação tripla

9.10

Energia média de ligação em moléculas poliatômicas



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

9.4

Algumas Energias de Ligação de Moléculas Diatómicas* 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	391	C-S	477
H-O	460	N-N	193
H-S	368	N-N	418
H-P	336	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	158,9
C=O	751	Cl-Cl	242,7
C-O	745	Br-Br	192,8
C=O	265	I-I	151,0

* As energias de ligação das moléculas diatómicas (a negrito) dão mais informações significativas do que as energias de ligação das moléculas poliatômicas porque as energias de ligação para moléculas diatómicas são diretamente comparáveis a este e resultam de uma análise sobre moléculas simples.

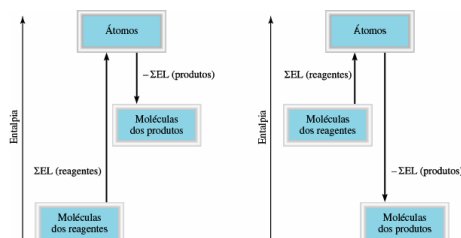
* A energia de ligação C=O em CO_2 é 799 kJ/mol.

9.10

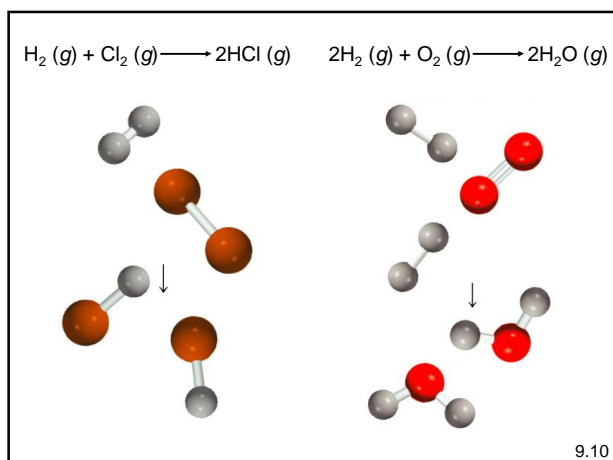
Energias de Ligação (EL) e Alterações da Entalpia de Reações

Imagine uma reacção onde há quebra (reagentes) e formação (produtos) de ligações:

$\Delta H^\circ = \text{energia total fornecida} - \text{energia total libertada}$
 $= \Sigma \text{EL}(\text{reagentes}) - \Sigma \text{EL}(\text{produtos})$



9.10



Calcule a variação de entalpia a partir das energias de ligação.

$\text{H}_2 (g) + \text{F}_2 (g) \longrightarrow 2\text{HF} (g)$

$\Delta H^0 = \Sigma \text{EL}(\text{reagentes}) - \Sigma \text{EL}(\text{produtos})$

Tipo de ligações quebradas	Número de ligações quebradas	Energia de ligação (kJ/mol)	Alteração da energia (kJ)
H — H	1	436,4	436,4
F — F	1	156,9	156,9

Tipo de ligações formadas	Número de ligações formadas	Energia de ligação (kJ/mol)	Alteração da Energia (kJ)
H — F	2	568,2	1136,4

$\Delta H^0 = 436,4 + 156,9 - 2 \times 568,2 = -543,1 \text{ kJ}$

9.10