

Ligações Químicas

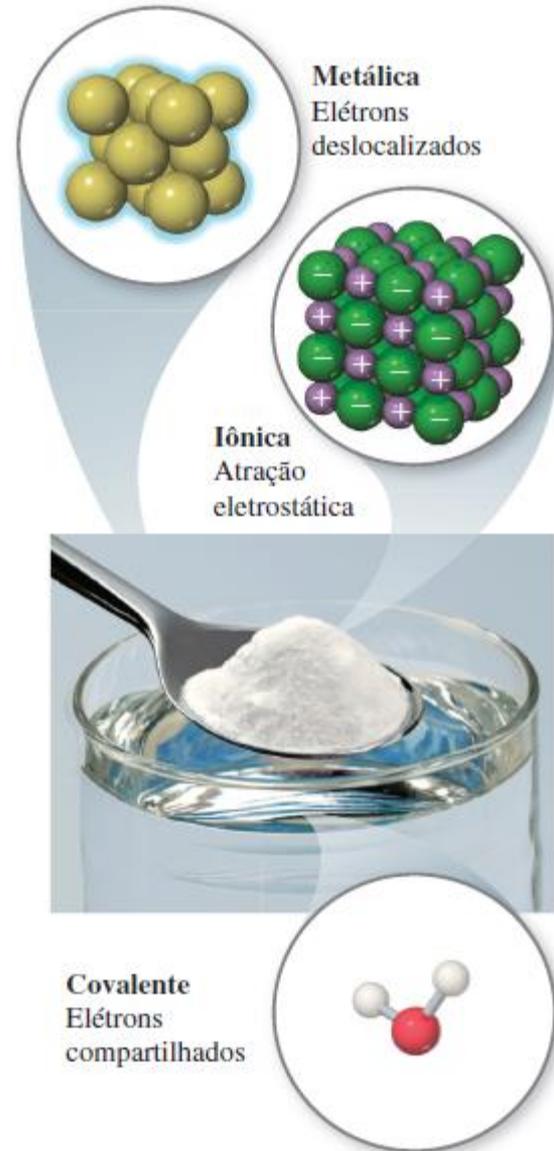


Figura 8.1 Ligações iônicas, covalentes e metálicas. Nas três diferentes substâncias mostradas aqui, há diferentes tipos de ligações químicas.

Ligações Químicas

- Uma ligação química é uma união entre átomos.
- Ela se forma entre dois átomos se o arranjo resultante de seus dois núcleos e seus elétrons tiver:



Energia mais baixa que a energia total dos átomos separados.

Ligação covalente

Se o abaixamento de energia for atingido pelo compartilhamento de elétrons,

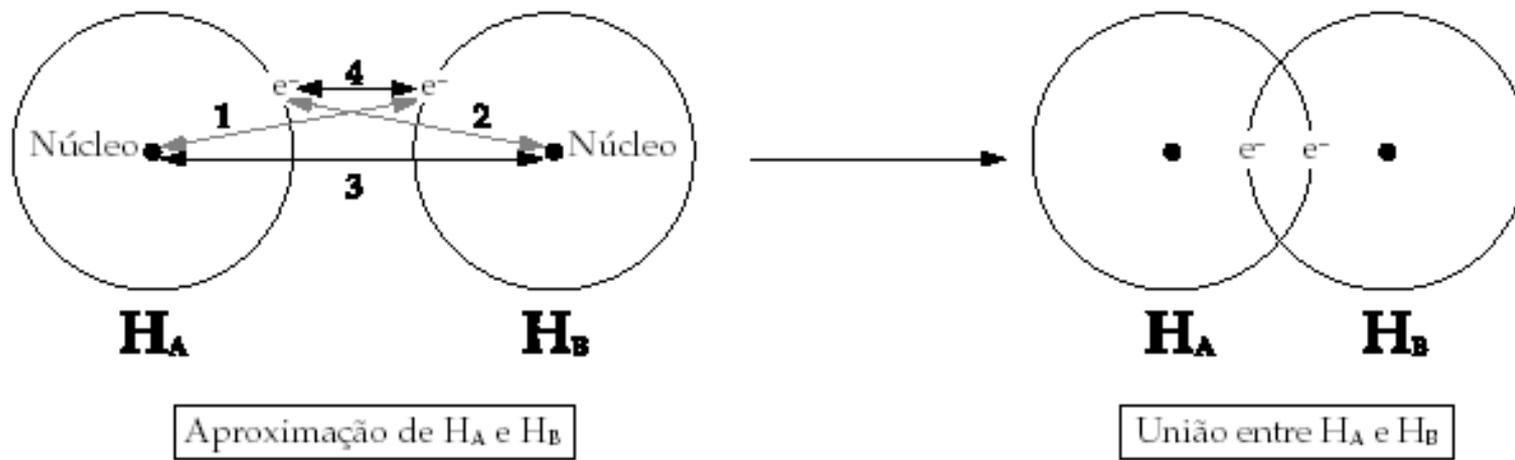
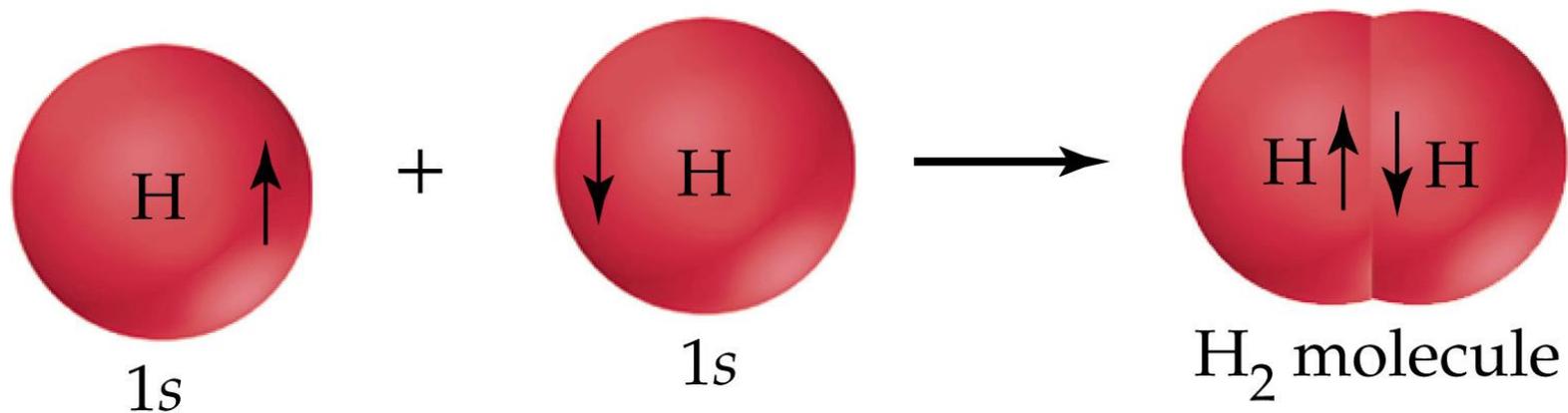


então os átomos se unem por uma Ligação Covalente,

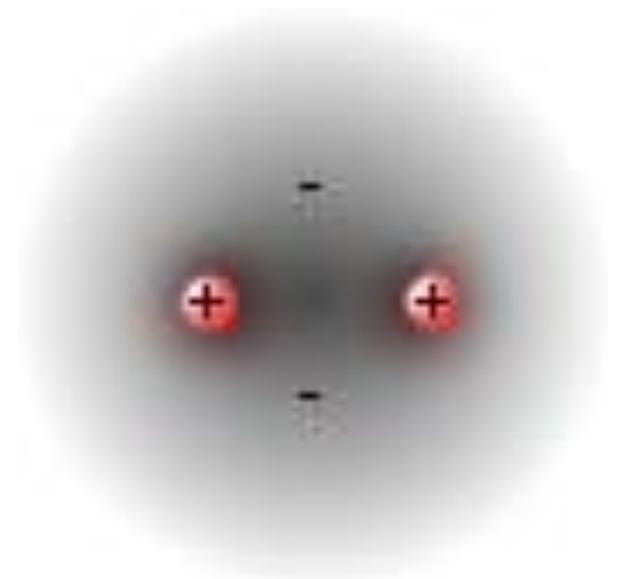
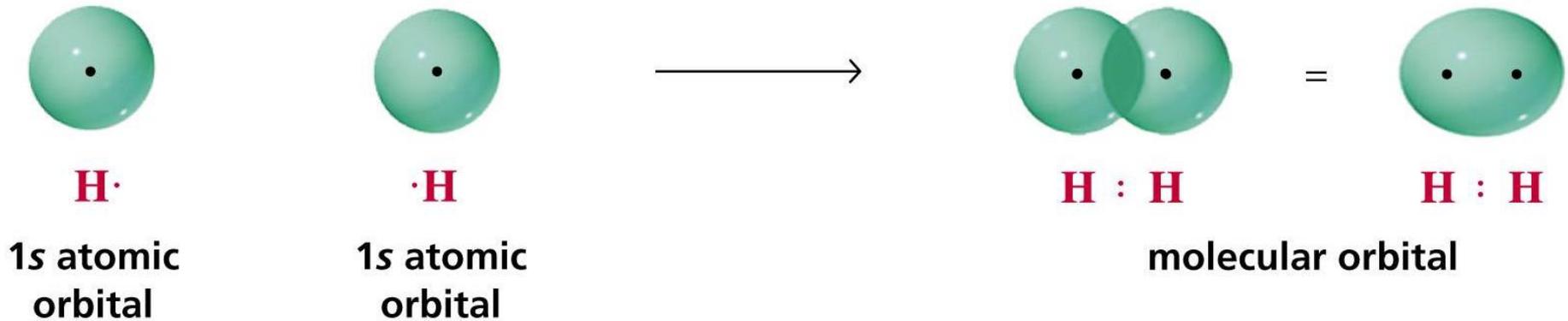


formando-se moléculas.

Formação da molécula de H₂



Ligação covalente

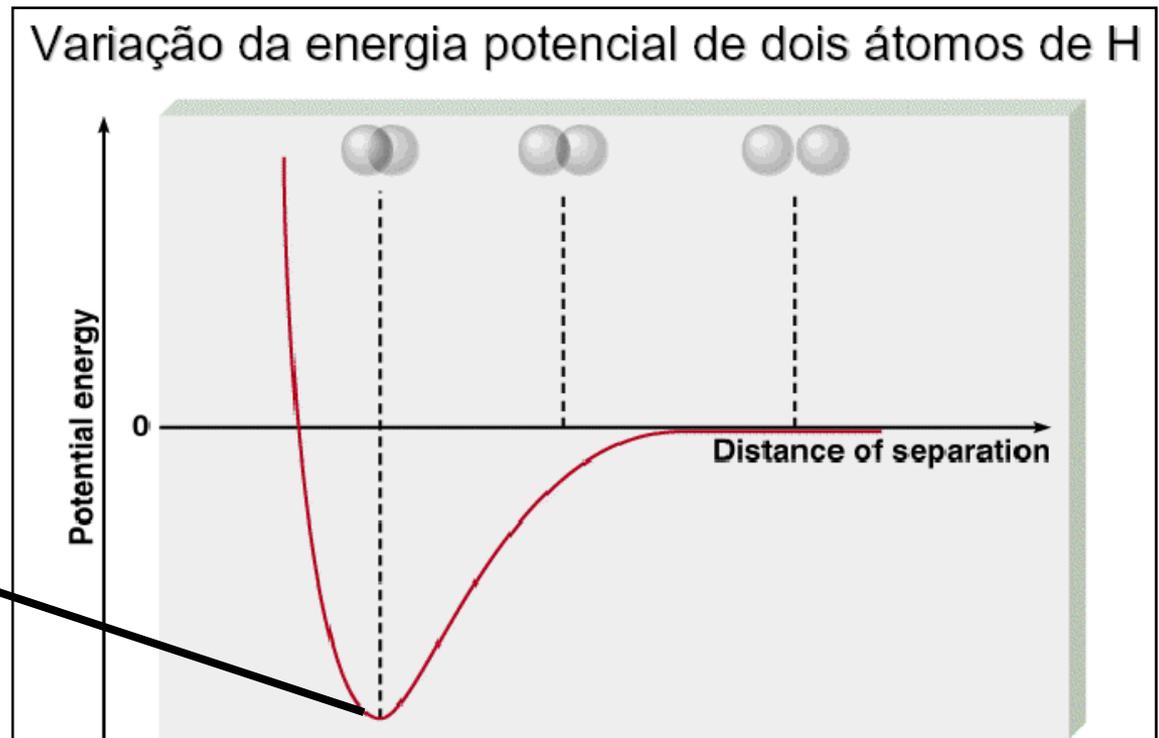


Ligação covalente

Há uma distância ideal entre os núcleos unidos em ligação covalente.

- Distância entre os átomos diminui → Aumenta a superposição → Aumenta a densidade → Diminui a energia potencial → Aumenta a força de ligação

O ponto mínimo da curva indica o balanceamento entre forças de atração e repulsão
0,74 Å



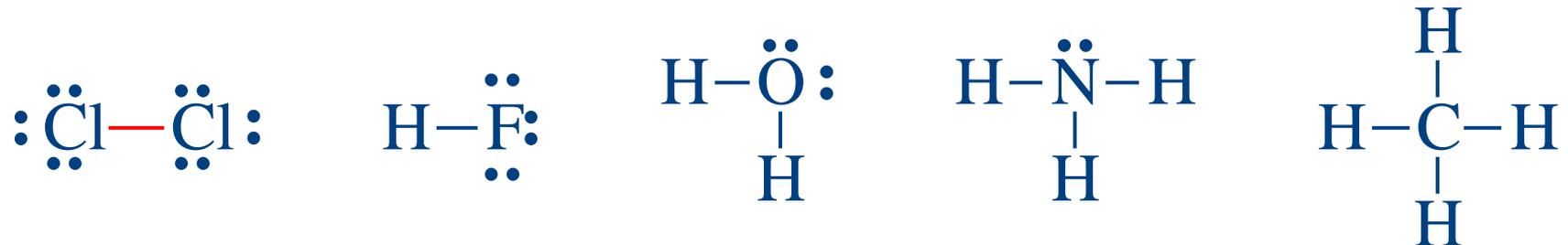
Ligação covalente

Estruturas de Lewis

- As ligações covalentes podem ser representadas pelos símbolos de Lewis dos elementos:

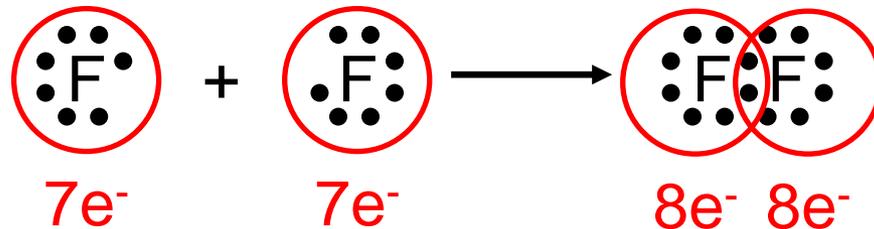


- Nas estruturas de Lewis, cada par de elétrons em uma ligação é representado por uma única linha:



Uma **Ligação Covalente** é uma ligação química na qual dois ou **mais** elétrons são compartilhados por dois átomos.

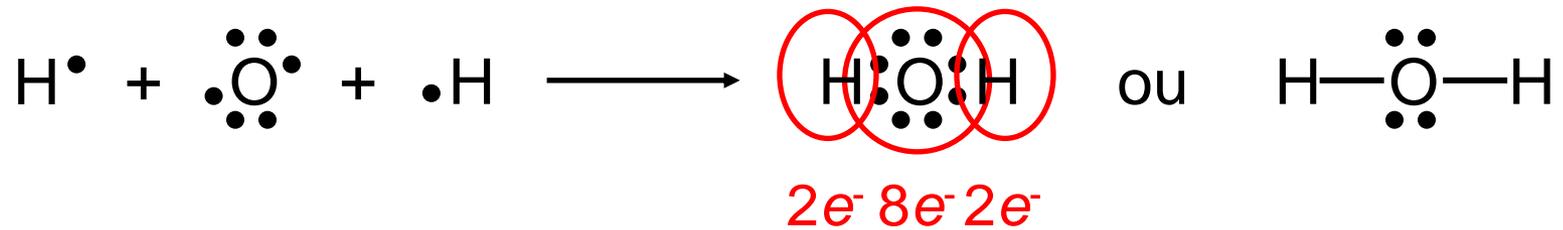
Por que dois átomos deveriam compartilhar elétrons?



Estrutura de Lewis do F_2



Estrutura de Lewis da Água



Ligações covalentes simples
(duas sigma σ)



Ligação covalente

Ligações múltiplas: quando mais de um par de elétrons são compartilhados entre 2 átomos (ligações múltiplas):

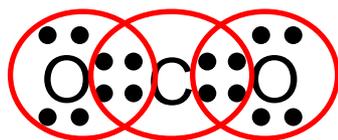
- Um par de elétrons compartilhado: ligação simples (H_2);



- Dois pares de elétrons compartilhados: ligação dupla (O_2);

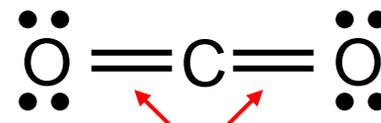


Dupla Ligação— dois átomos compartilham 2 pares de elétrons



8e⁻ 8e⁻ 8e⁻

ou



Ligação dupla
(2 Sigma σ e 2 Pi π)

Ligação covalente

- Três pares de elétrons compartilhados:
- ligação tripla (N_2).

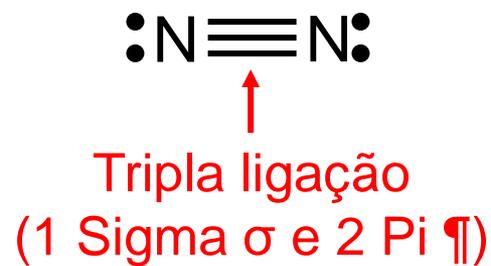


- Em geral, a distância entre os átomos ligados diminui à medida que o número de pares de elétrons compartilhados aumenta.

Tripla ligação – dois átomos compartilham 3 pares de elétrons



ou

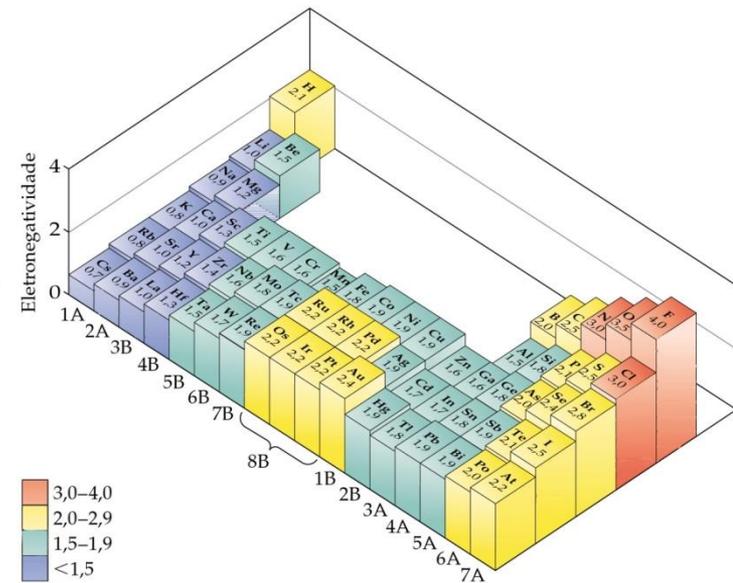


Polaridade da ligação e eletronegatividade

- Em uma ligação covalente, os elétrons são compartilhados.
- O compartilhamento de elétrons para formar uma ligação covalente não significa compartilhamento igual daqueles elétrons.
- Existem algumas ligações covalentes nas quais os elétrons estão localizados mais próximos a um átomo do que a outro.
- O compartilhamento desigual de elétrons resulta em ligações polares.

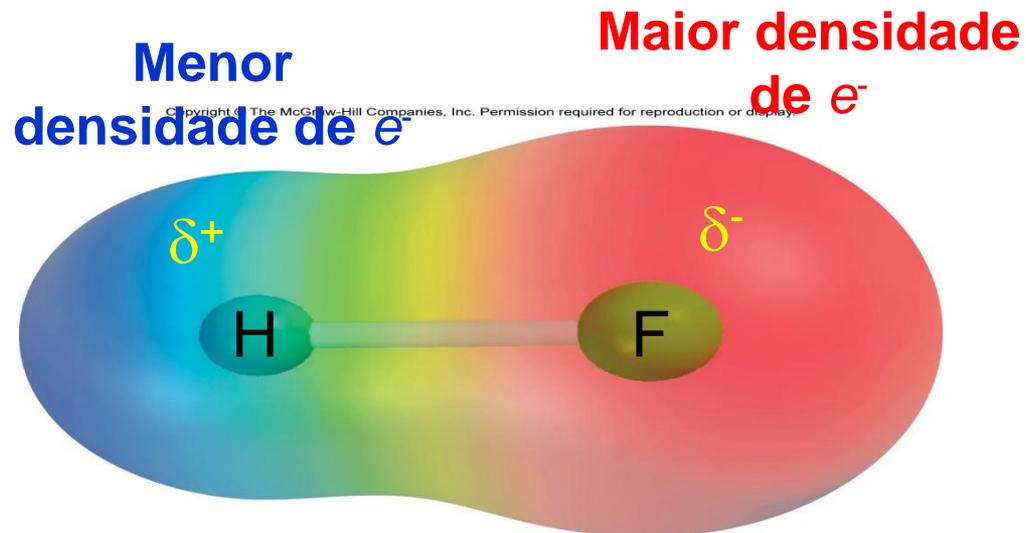
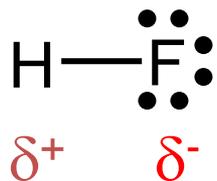
Polaridade da ligação e eletronegatividade

- **Eletronegatividade:** é a habilidade de um átomo de atrair elétrons para si *em certa molécula* .
- Pauling estabeleceu as eletronegatividades em uma escala de 0,7 (**Cs**) a **4,0 (F)**.
- A eletronegatividade aumenta:
 - ao longo de um período e
 - ao descermos em um grupo.

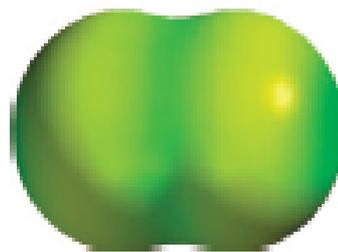
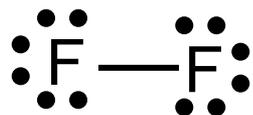


Ligação Covalente Polar

e^- pobre e^- rico



Ligação Covalente Apolar



Polaridade da ligação e eletronegatividade

A diferença na eletronegatividade entre dois átomos é uma medida da polaridade de ligação:

- as diferenças de eletronegatividade próximas a 0 resultam em ligações covalentes apolares (compartilhamento de elétrons igual ou quase igual);
- as diferenças de eletronegatividade próximas a 2, geralmente resultam em ligações covalentes polares (compartilhamento de elétrons desigual);
- as diferenças de eletronegatividade maiores que 2, geralmente, resultam em ligações iônicas (transferência de elétrons).

Polaridade da ligação e eletronegatividade

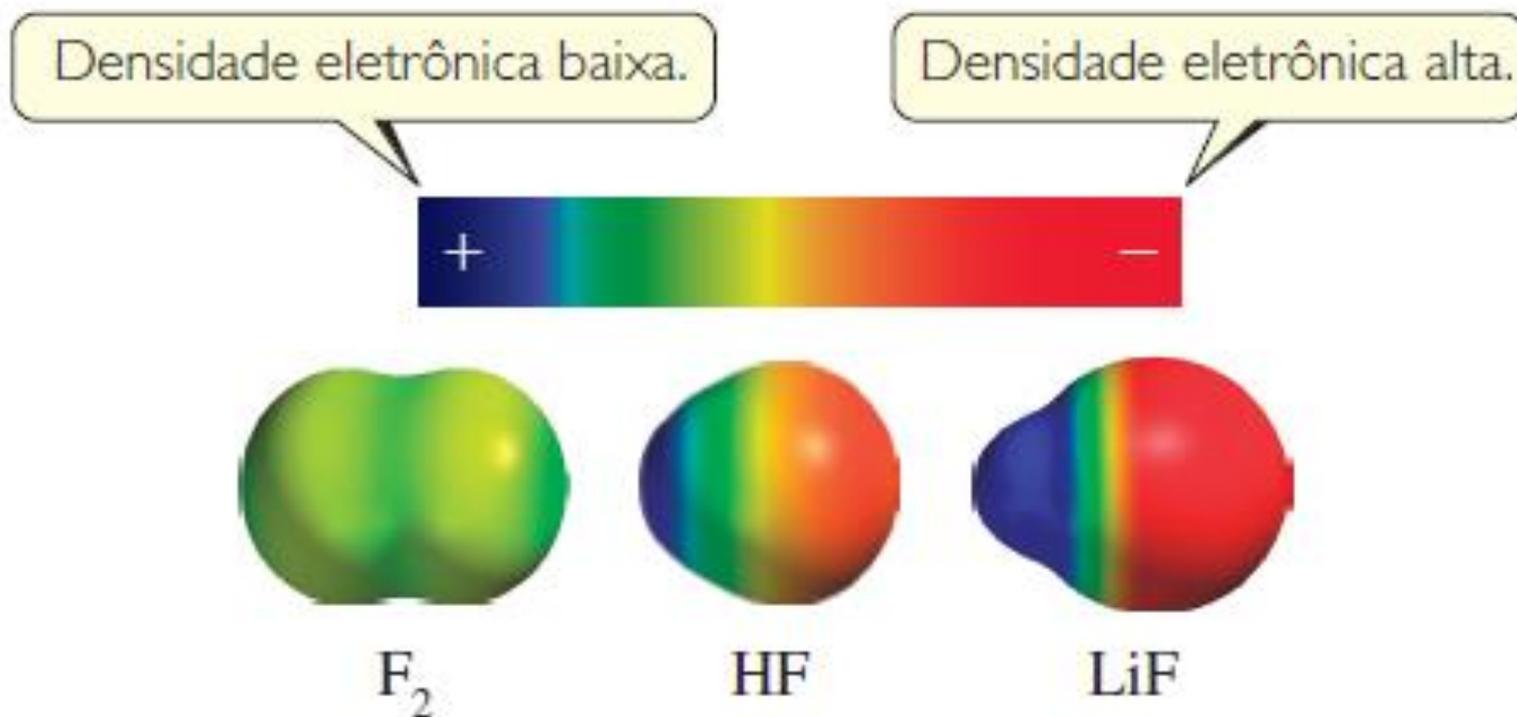


Figura 8.8 Distribuição da densidade eletrônica. Essa representação computacional mostra a distribuição da densidade eletrônica calculada na superfície das moléculas de F_2 , HF e LiF.

Propriedades de compostos covalentes e Comparação com os iônicos

Compostos covalentes: geralmente gases, líquidos ou sólidos de baixo ponto de fusão

Compostos iônicos: sólidos de ponto de fusão elevado.

Propriedade	NaCl	CCl ₄
Aspecto	sólido branco	líquido incolor
Tfusão/ °C	801	- 23
Tebulição/ °C	1413	76.5
solubilidade em H ₂ O	elevada	bastante baixa
Condutividade eléctrica		
	sólido mau	mau
	fundido bom	mau

Cargas Formais e Estruturas de Lewis

- A carga formal de um átomo pode ser obtida pela seguinte fórmula: diferença entre o número de elétrons de valência (N_{EV}) do átomo isolado e o número de elétrons não ligantes (N_{ENL}) a esse átomo em uma estrutura de Lewis.

$$CF = N_{EV} - N_{ENL} - \frac{1}{2} (N_{EL})$$

Onde:

(NEV) = número de elétrons de valência do átomo isolado

(NENL) e o número de elétrons não ligantes a esse átomo em uma estrutura de Lewis.

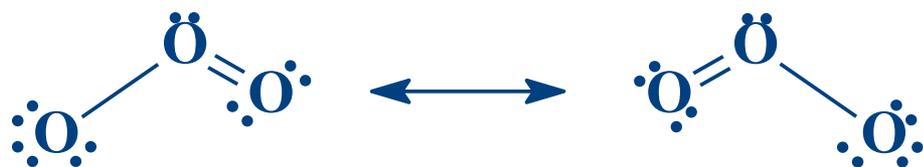
(NEL) = número de elétrons ligantes

A soma das cargas formais dos átomos em uma molécula ou íon devem ser iguais a sua respectiva carga

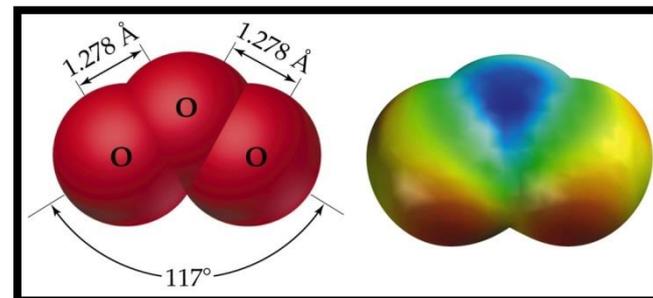
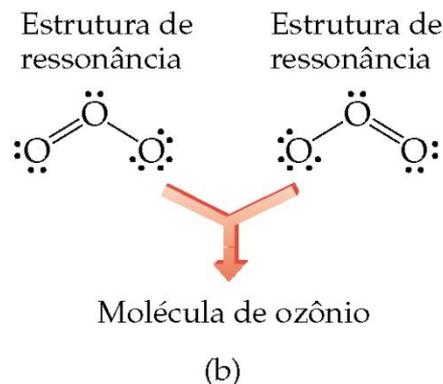
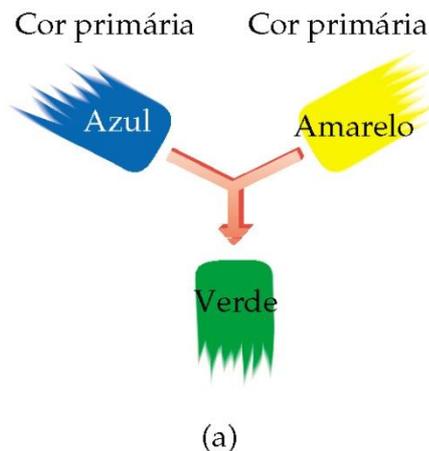
Desenhando as estruturas de Lewis

Estruturas de ressonância

- Exemplo: no ozônio, as possibilidades extremas têm uma ligação dupla e uma simples. A estrutura de ressonância tem duas ligações idênticas de caráter intermediário.



experimentalmente, o ozônio tem duas ligações idênticas, ao passo que a estrutura de Lewis requer uma simples (mais longa) e uma ligação dupla (mais curta).



Método para previsão da geometrias moleculares

1. Contar o número total de eletrons de valência; adicione eletron (s) em caso de carga negativa ou diminua eletron (s) em caso de carga positiva.
2. Definir o átomo central, que é usualmente o menos eletronegativo; átomos de carbono sempre são centrais e átomos de H, sempre estão nas extremidades (exceto ácidos H_3PO_3 e H_3PO_2)
3. Ordene os átomos da extremidade em torno do átomo central, e una-os através de uma ligação simples (1 par de elétrons) ao mesmo;
4. Completar o octeto dos átomos das extremidades, com pares de elétrons;
5. Conte o número total de elétrons: se sobrar, acrescente ao átomo central;
6. Caso não existam elétrons suficientes para completar o octeto do átomo central, tente a realização de ligações múltiplas (duplas ou triplas);
7. Determinam-se as cargas formais de todos os átomos presentes na molécula;
8. Minimiza-se a carga formal do átomo central.

Exemplos: Represente a Estrutura de Lewis Completa para o as seguintes espécies químicas NH_3 , H_2O e NH_4^+ :

a) Amônia (NH_3) =

$$\text{Nev} (\text{NH}_3) = (5 \times 1) + (1 \times 3) + 0 = 8 \text{ ev}$$

1. Contar o Nev; adicione eletron (s) em caso de carga negativa ou diminua eletron (s) em caso de carga positiva.
2. Definir o átomo central
3. Ordene os átomos da extremidade em torno do átomo central, e una-os através de uma ligação simples;
4. Completar o octeto dos átomos das extremidades;
5. Conte o número total de elétrons: se sobrar, acrescente ao átomo central;
6. Caso não existam elétrons suficientes para completar o octeto do átomo central, tente a realização de ligações múltiplas (duplas ou triplas);
7. Determinam-se as cargas formais de todos os átomos presentes na molécula;
8. Minimiza-se a carga formal do átomo central.

Exemplos: Represente a Estrutura de Lewis Completa para o as seguintes espécies químicas NH_3 , H_2O e NH_4^+ :

b) Água (H_2O)

$$\text{Nev} (\text{H}_2\text{O}) = (1 \times 2) + (6 \times 1) + 0 = 8 \text{ ev}$$

1. Contar o Nev; adicione eletron (s) em caso de carga negativa ou diminua eletron (s) em caso de carga positiva.
2. Definir o átomo central
3. Ordene os átomos da extremidade em torno do átomo central, e una-os através de uma ligação simples;
4. Completar o octeto dos átomos das extremidades;
5. Conte o número total de elétrons: se sobrar, acrescente ao átomo central;
6. Caso não existam elétrons suficientes para completar o octeto do átomo central, tente a realização de ligações múltiplas (duplas ou triplas);
7. Determinam-se as cargas formais de todos os átomos presentes na molécula;
8. Minimiza-se a carga formal do átomo central.

Exemplos: Represente a Estrutura de Lewis Completa para o as seguintes espécies químicas NH_3 , H_2O e NH_4^+ :

c) Amônio (NH_4^+) =

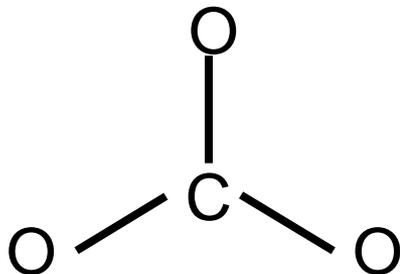
$$\text{Nev} (\text{NH}_4^+) = (5 \times 1) + (1 \times 4) - 1 = 8 \text{ ev}$$

1. Contar o Nev; adicione eletron (s) em caso de carga negativa ou diminua eletron (s) em caso de carga positiva.
2. Definir o átomo central
3. Ordene os átomos da extremidade em torno do átomo central, e una-os através de uma ligação simples;
4. Completar o octeto dos átomos das extremidades;
5. Conte o número total de elétrons: se sobrar, acrescente ao átomo central;
6. Caso não existam elétrons suficientes para completar o octeto do átomo central, tente a realização de ligações múltiplas (duplas ou triplas);
7. Determinam-se as cargas formais de todos os átomos presentes na molécula;
8. Minimiza-se a carga formal do átomo central.

Exemplo d: Represente a Estrutura de Lewis Completa para o íon carbonato (CO_3^{-2})

1. Contar o número total de elétrons de valência; adicione elétron (s) em caso de carga negativa ou diminua elétron (s) em caso de carga positiva.
2. Definir o átomo central, que é usualmente o menos eletronegativo; átomos de carbono sempre são centrais e átomos de H, sempre estão nas extremidades (exceto ácidos H_3PO_3 e H_3PO_2)
3. Ordene os átomos da extremidade em torno do átomo central, e una-os através de uma ligação simples (1 par de elétrons) ao mesmo;
4. Completar o octeto dos átomos das extremidades, com pares de elétrons;
5. Conte o número total de elétrons: se sobrar, acrescente ao átomo central;
6. Caso não existam elétrons suficientes para completar o octeto do átomo central, tente a realização de ligações múltiplas (duplas ou triplas);
7. Determinam-se as cargas formais de todos os átomos presentes na molécula;
8. Minimiza-se a carga formal do átomo central.

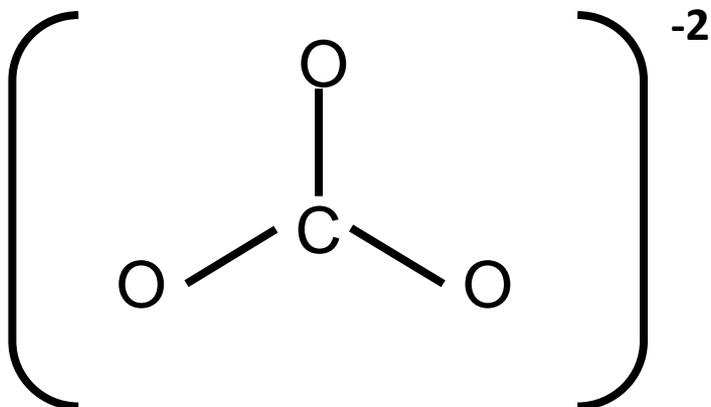
$$N_{ev} (\text{CO}_3)^{-2} = (4 \times 1) + (6 \times 3) + 2 = 24 \text{ ev}$$



1. Contar o N_{ev} ; adicione eletron (s) em caso de carga negativa ou diminua eletron (s) em caso de carga positiva.
2. Definir o átomo central
3. Ordene os átomos da extremidade em torno do átomo central, e una-os através de uma ligação simples;
4. Completar o octeto dos átomos das extremidades;
5. Conte o número total de elétrons: se sobrar, acrescente ao átomo central;
6. Caso não existam elétrons suficientes para completar o octeto do átomo central, tente a realização de ligações múltiplas (duplas ou triplas);
7. Determinam-se as cargas formais de todos os átomos presentes na molécula;
8. Minimiza-se a carga formal do átomo central.

$$CF = N_{EV} - N_{ENL} - \frac{1}{2} (N_{EL})$$

$$\text{Nev} (\text{CO}_3)^{-2} = (4 \times 1) + (6 \times 3) + 2 = 24 \text{ ev}$$



$$\text{CF} = \text{N}_{\text{EV}} - \text{N}_{\text{ENL}} - \frac{1}{2} (\text{N}_{\text{EL}})$$

$$\text{CF}_{\text{C}} = 4 - 0 - \frac{1}{2} (6) = +1$$

$$\text{CF}_{\text{Oa,b,c}} = 6 - 6 - \frac{1}{2} (2) = -1$$

1. Contar o Nev; adicione eletron (s) em caso de carga negativa ou diminua eletron (s) em caso de carga positiva.
2. Definir o átomo central
3. Ordene os átomos da extremidade em torno do átomo central, e una-os através de uma ligação simples;
4. Completar o octeto dos átomos das extremidades;
5. Conte o número total de elétrons: se sobrar, acrescente ao átomo central;
6. Caso não existam elétrons suficientes para completar o octeto do átomo central, tente a realização de ligações múltiplas (duplas ou triplas);
7. Determinam-se as cargas formais de todos os átomos presentes na molécula;
8. Minimiza-se a carga formal do átomo central.

$$\text{Nev } (\text{CO}_3)^{-2} = (4 \times 1) + (6 \times 3) + 2 = 24 \text{ ev}$$

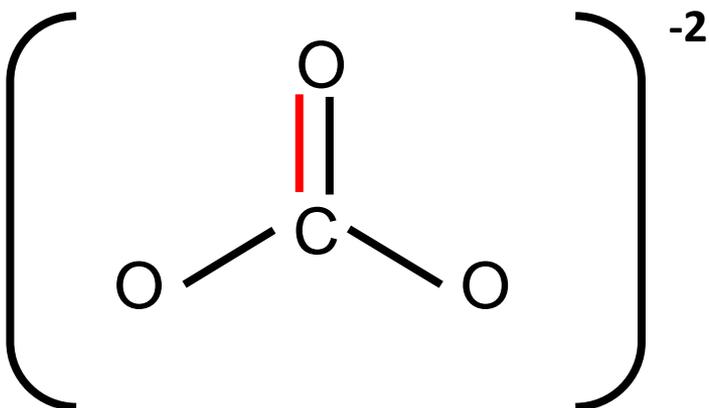
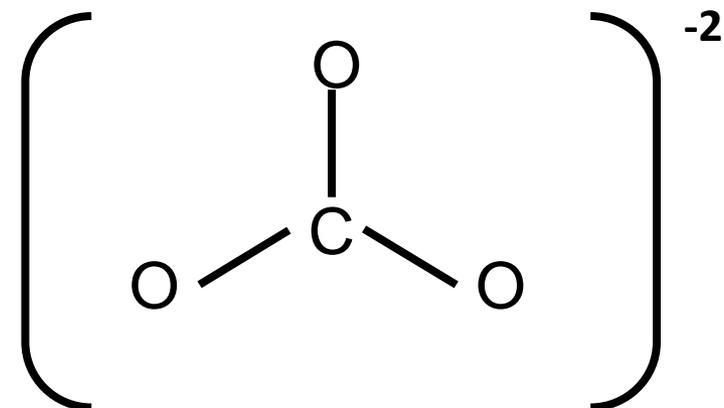
$$\text{CF} = \text{N}_{\text{EV}} - \text{N}_{\text{ENL}} - \frac{1}{2} (\text{N}_{\text{EL}})$$

$$\text{CF}_{\text{C}} = 4 - 0 - \frac{1}{2} (8) = 0$$

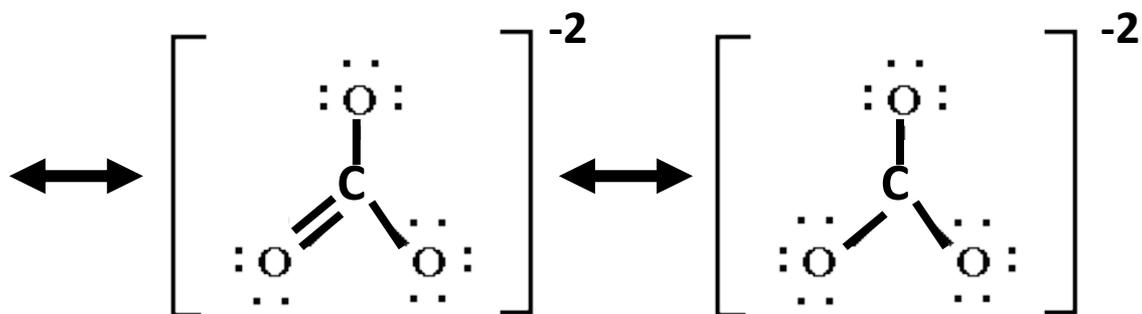
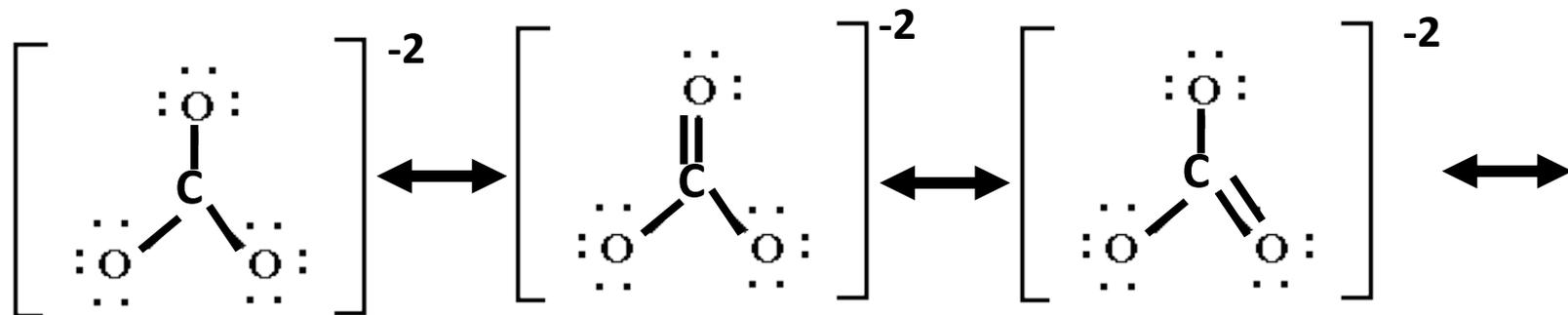
$$\text{CF}_{\text{OA}} = 6 - 4 - \frac{1}{2} (4) = 0$$

$$\text{CF}_{\text{OB}} = 6 - 6 - \frac{1}{2} (2) = -1$$

$$\text{CF}_{\text{OC}} = 6 - 6 - \frac{1}{2} (2) = -1$$



Estruturas de ressonância para o íon carbonato:



Híbrido de Ressonância

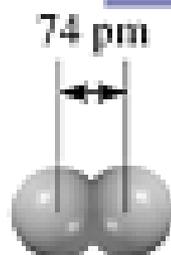
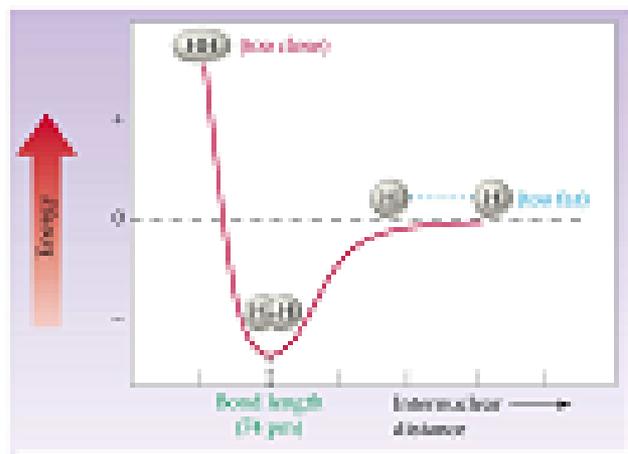
Comprimento ou Distância de Ligação

- é a distância média entre os núcleos dos 2 átomos ligados
- depende do tamanho do átomo
- depende da ordem de ligação (ex.: $C - C > C = C > C \equiv C$)
(mais e^- , maior atração dos núcleos)
- varia de acordo com a vizinhança \implies valores aproximados
- determinada experimentalmente

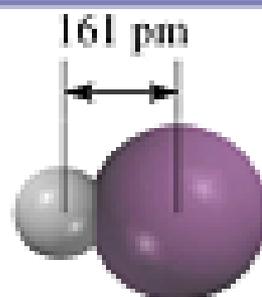
TABLE 2.3 Average and Actual Bond Lengths

Bond	Average bond length, pm	Molecule Molecule	Bond length, pm
C-H	109	H ₂	74
C-C	154	N ₂	110
C=C	134	O ₂	121
C \equiv C*	139	F ₂	142
C#C	120	Cl ₂	199
C-O	143	Br ₂	228
C=O	112	I ₂	268
O-H	96		
N-H	101		
N-O	140		
N=O	120		

Comprimento da Ligação Covalente



H₂



HI

Raio atômico
maior

Comprimento
da Ligação
maior

Comprimento das Ligações

Ligação tripla < Ligação Dupla < Ligação Simples

Tipo da Ligação	Comp. da Ligação (pm)
C-H	107
O-H	96
C-O	143
C=O	121
C-C	154
C=C	138
C≡C	120
C-N	143
C=N	133
C≡N	116
N-O	136

Bibliografia:

BROWN, Theodore L.; LEMAY JR., H. Eugene; BURSTEN, Bruce E.; BURDGE, Julia R. Química: A Ciência Central. 9 ed. São Paulo: Editora Pearson Prentice Hall Inc., 2005.

BROWN, Theodore L. et al. **Química: a ciência central.** 13. ed. São Paulo, SP: Pearson, 2016.

Chang R. Goldsby K. Química 11ª edição, Porto Alegre, AMGH, 2013.

MAIA, Daltamir Justino e BIANCHI, J. C. de A. Química geral. 1 ed. São Paulo: Pearson, 2007.

KOTZ, John C.; TREICHEL JR., Paul M.; WEAVER, Gabriela C. **Química Geral e Reações Químicas - Vol. 1.** 6 ed. São Paulo: Editora Cengage Learning, 2009.

ATKINS, Peter; JONES, Loretta. **Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente.** 5 ed. Porto Alegre: Editora Bookman, 2012.

BROWN, L.S. e HOLME, T.A.; **Química geral aplicada à engenharia.** Tradução: Maria Lucia Godinho de Oliveira. Revisão técnica: Robson Mendes Matos. São Paulo: Cengage Learning, 2009.

Raymond Chang, Trad. 4.ed. Maria J. F. Rebelo, et. All. **Química Geral - Conceitos Essenciais,** Porto Alegre, AMGH, 2010.