

QUÍMICA

A Ciência Central

9ª Edição

Capítulo 8

Conceitos básicos de ligação química

David P. White

Ligações químicas, símbolos de Lewis e a regra do octeto

- **Ligação química:** é a força atrativa que mantém dois ou mais átomos unidos.
- **Ligação covalente:** resulta do compartilhamento de elétrons entre dois átomos. Normalmente encontrada entre elementos não-metálicos.
- **Ligação iônica:** resulta da transferência de elétrons de um metal para um não-metal.
- **Ligação metálica:** é a força atrativa que mantém metais puros unidos.

Ligações químicas, símbolos de Lewis e a regra do octeto

Símbolos de Lewis

- Para um entendimento através de figuras sobre a localização dos elétrons em um átomo, representamos os elétrons como pontos ao redor do símbolo do elemento.
- O número de elétrons disponíveis para a ligação é indicado por pontos desemparelhados.
- Esses símbolos são chamados símbolos de Lewis.
- Geralmente colocamos os elétrons nos quatro lados de um quadrado ao redor do símbolo do elemento.

Ligações químicas, símbolos de Lewis e a regra do octeto

Símbolos de Lewis

TABELA 8.1 Símbolos de Lewis

Elemento	Configuração eletrônica	Símbolo de Lewis	Elemento	Configuração eletrônica	Símbolo de Lewis
Li	[He]2s ¹	Li·	Na	[Ne]3s ¹	Na·
Be	[He]2s ²	·Be·	Mg	[Ne]3s ²	·Mg·
B	[He]2s ² 2p ¹	·B·	Al	[Ne]3s ² 3p ¹	·Al·
C	[He]2s ² 2p ²	·C·	Si	[Ne]3s ² 3p ²	·Si·
N	[He]2s ² 2p ³	·N:	P	[Ne]3s ² 3p ³	·P:
O	[He]2s ² 2p ⁴	:O:	S	[Ne]3s ² 3p ⁴	:S:
F	[He]2s ² 2p ⁵	·F:	Cl	[Ne]3s ² 3p ⁵	·Cl:
Ne	[He]2s ² 2p ⁶	:Ne:	Ar	[Ne]3s ² 3p ⁶	:Ar:

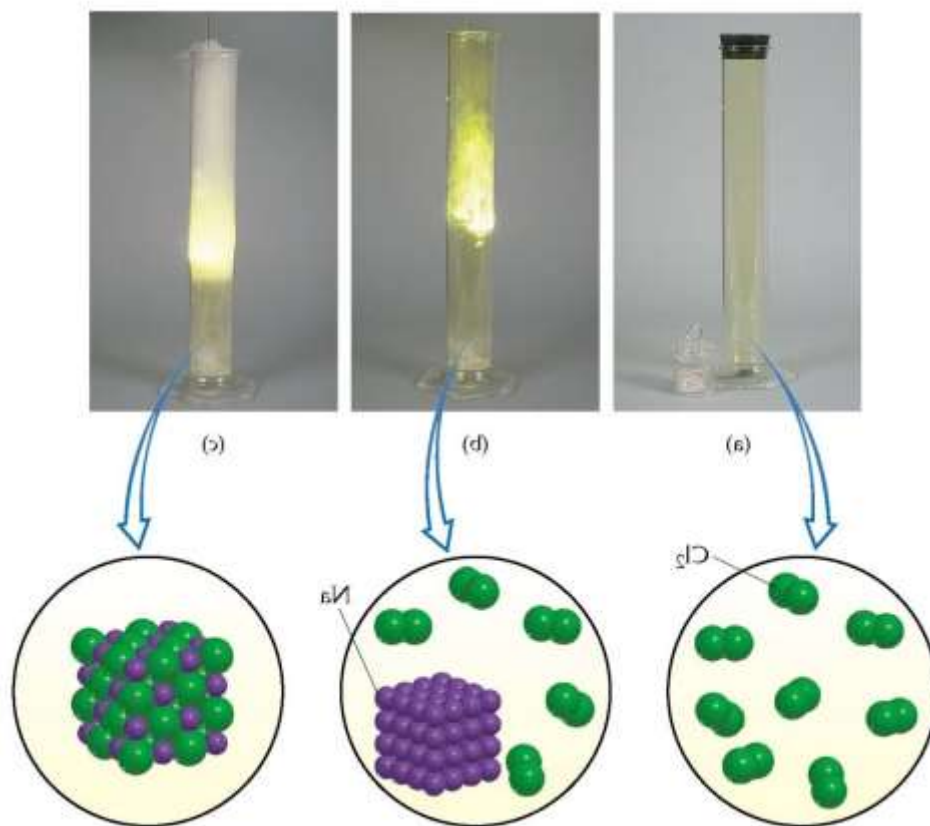
Ligações químicas, símbolos de Lewis e a regra do octeto

A regra do octeto

- Todos os gases nobres, com exceção do He, têm uma configuração s^2p^6 .
- **A regra do octeto:** os átomos tendem a ganhar, perder ou compartilhar elétrons até que eles estejam rodeados por 8 elétrons de valência (4 pares de elétrons).

Ligação iônica

Considere a reação entre o sódio e o cloro:



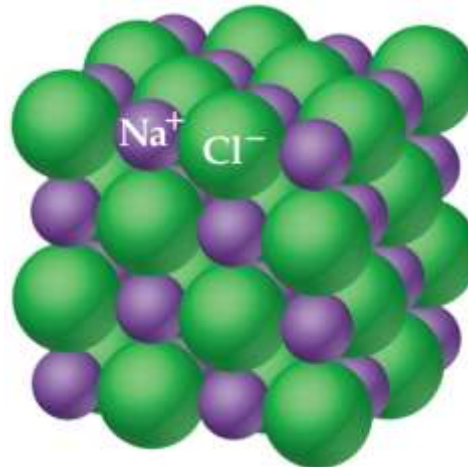
Ligação iônica

- A reação é violentamente exotérmica.
- Inferimos que o NaCl é mais estável do que os elementos que o constituem. Por quê?
- O Na perdeu um elétron para se transformar em Na^+ e o cloro ganhou o elétron para se transformar em Cl^- . Observe: Na^+ tem a configuração eletrônica do Ne e o Cl^- tem a configuração do Ar.
- Isto é, tanto o Na^+ como o Cl^- têm um octeto de elétrons circundando o íon central.



Ligação iônica

- O NaCl forma uma estrutura muito regular na qual cada íon Na^+ é circundado por 6 íons Cl^- .
- Similarmente, cada íon Cl^- é circundado por seis íons Na^+ .
- Há um arranjo regular de Na^+ e Cl^- em 3D.
- Observe que os íons são empacotados o mais próximo possível.
- Observe que não é fácil encontrar uma fórmula molecular para descrever a rede iônica.



Energias envolvidas na formação da ligação iônica

- **Energia de rede:** é a energia necessária para separar completamente um mol de um composto sólido iônico em íons gasosos.
- A energia de rede depende das cargas nos íons e dos tamanhos dos íons:

$$E_l = \kappa \frac{Q_1 Q_2}{d}$$

κ é uma constante ($8,99 \times 10^9 \text{ J m/C}^2$), Q_1 e Q_2 são as cargas nas partículas e d é a distância entre seus centros.

Energias envolvidas na formação da ligação iônica

- A energia de rede aumenta à medida que:
 - As cargas nos íons aumentam
 - A distância entre os íons diminui

Ligação iônica

TABELA 8.2 Energias de rede para alguns compostos iônicos

Composto	Energia de rede (kJ/mol)	Composto	Energia de rede (kJ/mol)
LiF	1.030	MgCl ₂	2.326
LiCl	834	SrCl ₂	2.127
LiI	730		
NaF	910	MgO	3.795
NaCl	788	CaO	3.414
NaBr	732	SrO	3.217
NaI	682		
KF	808	ScN	7.547
KCl	701		
KBr	671		
CsCl	657		
CsI	600		

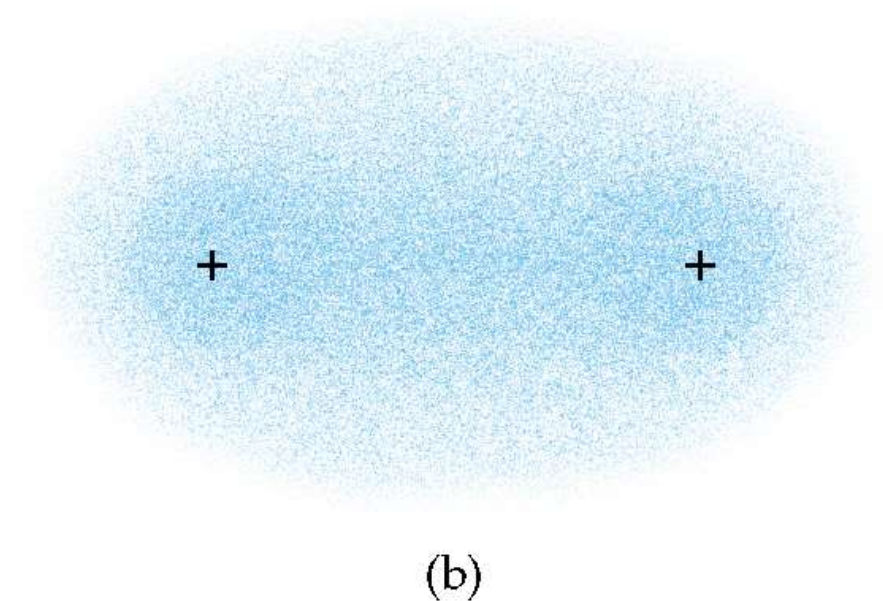
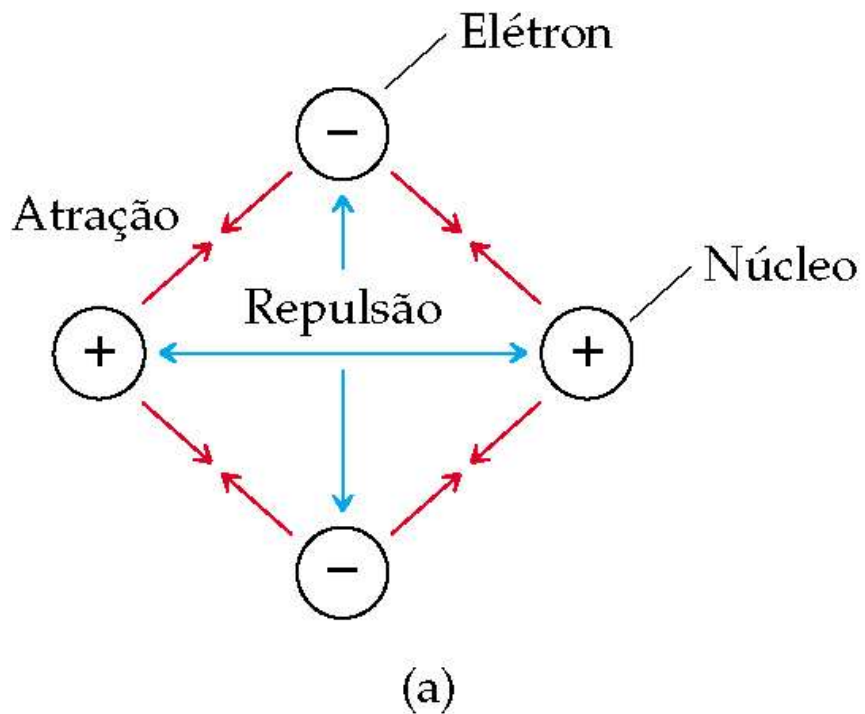
Configurações eletrônicas de íons dos elementos representativos

- Esses são derivados da configuração eletrônica dos elementos com o número necessário de elétrons adicionados ou removidos do orbital mais acessível.
- As configurações eletrônicas podem prever a formação de íon estável:
 - Mg: $[\text{Ne}]3s^2$
 - Mg^+ : $[\text{Ne}]3s^1$ **não estável**
 - Mg^{2+} : $[\text{Ne}]$ **estável**
 - Cl: $[\text{Ne}]3s^23p^5$
 - Cl^- : $[\text{Ne}]3s^23p^6 = [\text{Ar}]$ **estável**

Ligação covalente

- Quando dois átomos similares se ligam, nenhum deles quer perder ou ganhar um elétron para formar um octeto.
- Quando átomos similares se ligam, eles compartilham pares de elétrons para que cada um atinja o octeto.
- Cada par de elétrons compartilhado constitui uma ligação química.
- Por exemplo: $\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$ tem elétrons em uma linha conectando os dois núcleos de H.

Ligação covalente

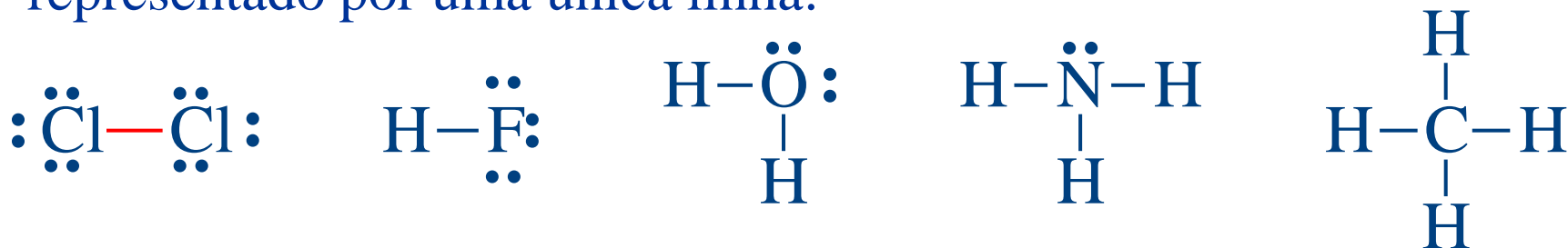


Estruturas de Lewis

- 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:



Ligações múltiplas

- É possível que mais de um par de elétrons seja compartilhado entre dois átomos (ligações múltiplas):
 - Um par de elétrons compartilhado = ligação simples (H_2);
 - Dois pares de elétrons compartilhados = ligação dupla (O_2);
 - 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.

Polaridade da ligação e eletronegatividade

- Em uma ligação covalente, os elétrons estão 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

- **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.

Polaridade da ligação e eletronegatividade

Eletronegatividade e polaridade de ligação

- 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 resultam em ligações covalentes polares (compartilhamento de elétrons desigual);
 - as diferenças de eletronegatividade próximas a 3 resultam em ligações iônicas (transferência de elétrons).

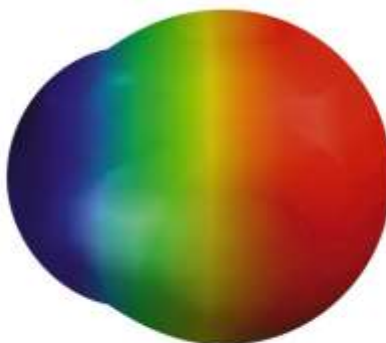
Polaridade da ligação e eletronegatividade

Eletronegatividade e polaridade de ligação

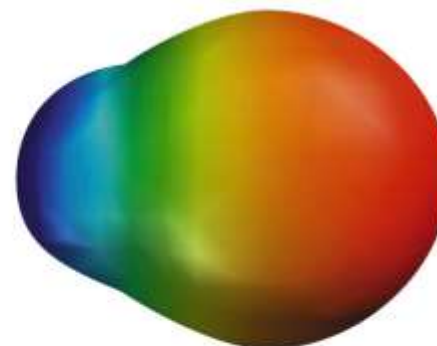
- Não há distinção acentuada entre os tipos de ligação.
- A extremidade positiva (ou polo) em uma ligação polar é representada por $\delta+$ e o polo negativo por $\delta-$.



F₂



HF



LiF

Polaridade da ligação e eletronegatividade

Momentos de dipolo

- Considere HF:
 - A diferença de eletronegatividade leva a uma ligação polar.
 - Há mais densidade eletrônica no F do que no H.
 - Uma vez que há **duas** ‘extremidades’ diferentes da molécula, chamamos o HF de um **dipolo**.
- **O momento de dipolo, μ** , é a ordem de grandeza do dipolo:

$$\mu = Qr$$

onde Q é a grandeza das cargas.

Polaridade da ligação e eletronegatividade

Tipos de ligação e nomenclatura

- O nome do elemento mais eletronegativo termina em *-eto* e, em geral, vem antes no nome, seguido do prefixo 'de'.
- O elemento menos eletronegativo recebe o nome em seguida.
- Os compostos iônicos recebem seus nomes de acordo com seus íons, inclusive a carga no cátion de sua variável.
- Os compostos moleculares recebem seus nomes com prefixos.

Polaridade da ligação e eletronegatividade

Tipos de ligação e nomenclatura

Iônica		Molecular	
MgH_2	Hidreto de magnésio	H_2S	Sulfeto de hidrogênio
FeF_2	Fluoreto de ferro(II)	OF_2	Difluoreto de oxigênio
Mn_2O_3	Óxido de manganês(III)	Cl_2O_3	Trióxido de dicloro

Desenhando as estruturas de Lewis

1. Some os elétrons de valência de todos os átomos.
2. Escreva os símbolos para os átomos a fim de mostrar quais átomos estão ligados entre si e una-os com uma ligação simples.
 - Complete o octeto dos átomos ligados ao átomo central.
 - Coloque os elétrons que sobrarem no átomo central.
 - Se não existem elétrons suficientes para dar ao átomo central um octeto, tente ligações múltiplas.

Desenhando as estruturas de Lewis

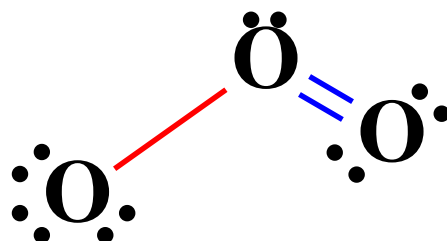
Estruturas de ressonância

- Algumas moléculas não são bem representadas pelas estruturas de Lewis.
- Normalmente, as estruturas com ligações múltiplas podem ter estruturas similares às ligações múltiplas entre diferentes pares de átomos.

Desenhando as estruturas de Lewis

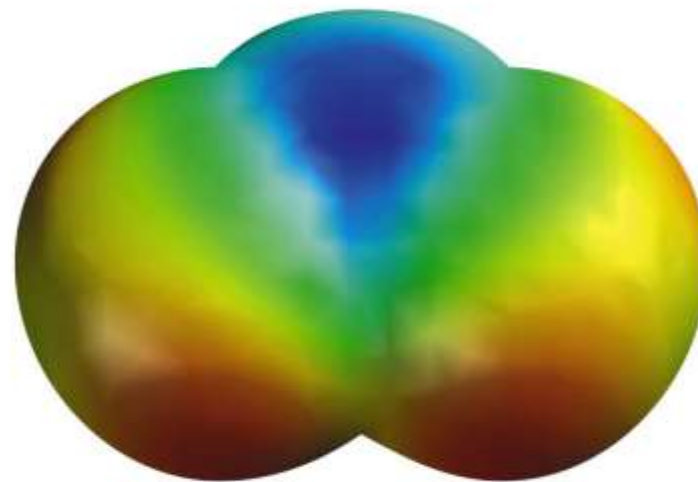
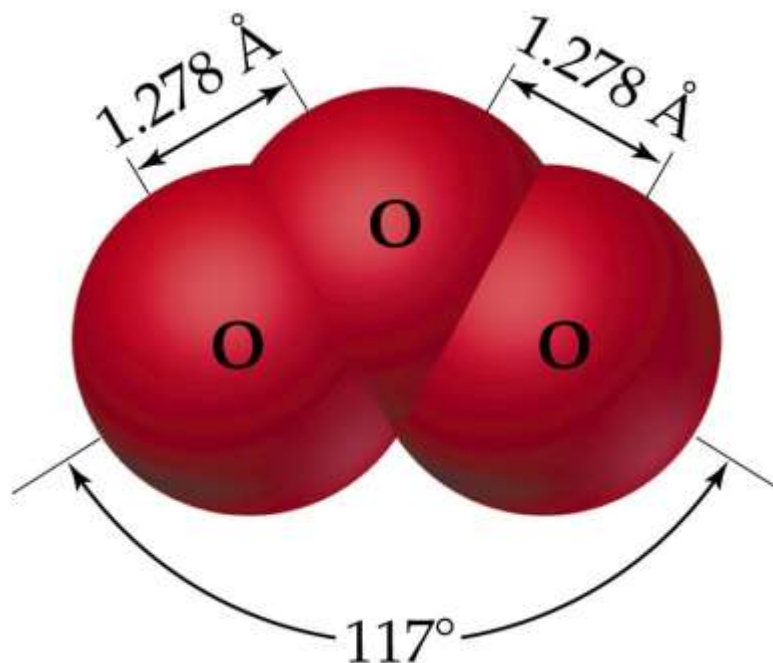
Estruturas de ressonância

- Exemplo: 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**).



Desenhando as estruturas de Lewis

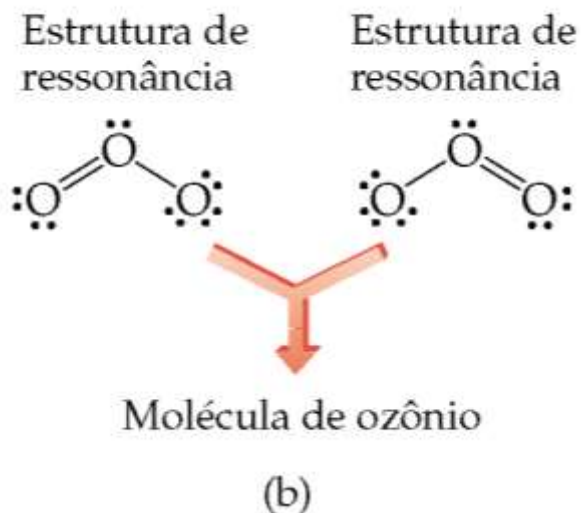
Estruturas de ressonância



Desenhando as estruturas de Lewis

Estruturas de ressonância

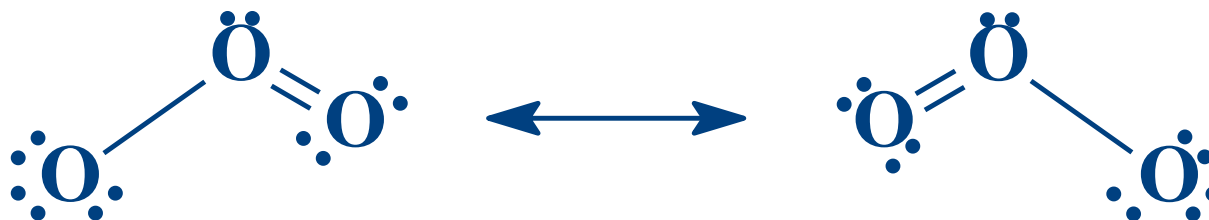
- As estruturas de ressonância são tentativas de representar uma estrutura real, que é uma mistura entre várias possibilidades extremas.



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.

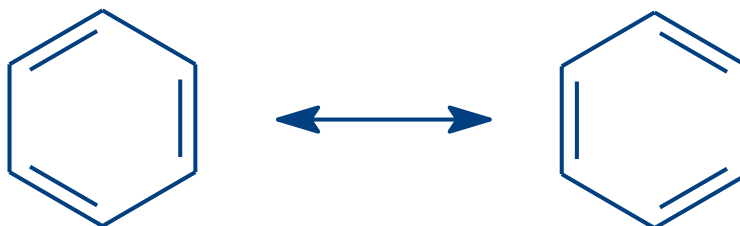


- Exemplos comuns: O_3 , NO_3^- , SO_4^{2-} , NO_2 e benzeno.

Desenhando as estruturas de Lewis

Ressonância no benzeno

- O benzeno consiste de seis átomos de carbono em um anel hexagonal. Cada átomo de C está ligado a dois outros átomos de C e um átomo de hidrogênio.
- Existem ligações simples e duplas alternadas entre os átomos de C.



- A estrutura experimental do benzeno mostra que todas as ligações C-C têm o mesmo comprimento.
- Da mesma forma, sua estrutura mostra que o benzeno é plano.

Desenhando as estruturas de Lewis

Ressonância no benzeno

- Escrevemos as estruturas de ressonância para o benzeno de tal forma que haja ligações simples entre cada par de átomos de C e os seis elétrons adicionais estejam deslocalizados por todo o anel:



- O benzeno pertence a uma categoria de moléculas orgânicas chamada de compostos aromáticos (devido ao seu cheiro).

Exceções à regra do octeto

- Existem três classes de exceções à regra do octeto:
 - moléculas com número ímpar de elétrons;
 - moléculas nas quais um átomo tem menos de um octeto, ou seja, moléculas deficientes em elétrons;
 - moléculas nas quais um átomo tem mais do que um octeto, ou seja, moléculas com expansão de octeto.

Número ímpar de elétrons

- Poucos exemplos. Geralmente, moléculas como ClO_2 , NO e NO_2 têm um número ímpar de elétrons.



Exceções à regra do octeto

Expansão do octeto

- Esta é a maior classe de exceções.
- Os átomos do 3º período em diante podem acomodar mais de um octeto.
- Além do terceiro período, os orbitais d são baixos o suficiente em energia para participarem de ligações e receberem a densidade eletrônica extra.

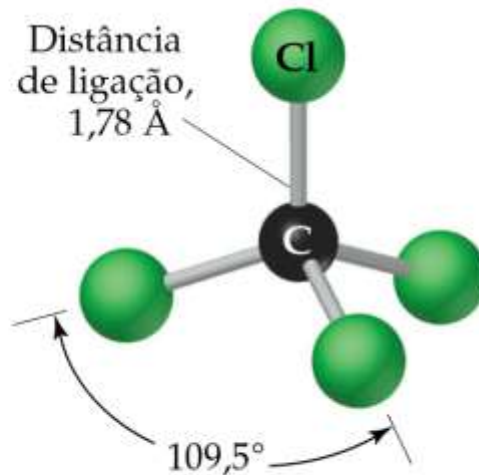
Formas espaciais moleculares

- As estruturas de Lewis fornecem a conectividade atômica: elas nos mostram o número e os tipos de ligações entre os átomos.
- A forma espacial de uma molécula é determinada por seus ângulos de ligação.
- Considere o CCl_4 : no nosso modelo experimental, verificamos que todos os ângulos de ligação Cl-C-Cl são de $109,5^\circ$.
 - Conseqüentemente, a molécula não pode ser plana.
 - Todos os átomos de Cl estão localizados nos vértices de um tetraedro com o C no seu centro.

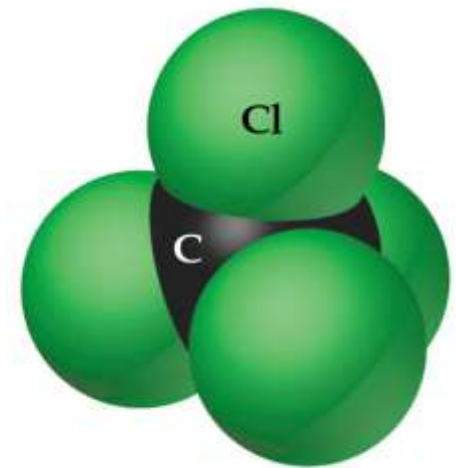
Formas espaciais moleculares



(a)



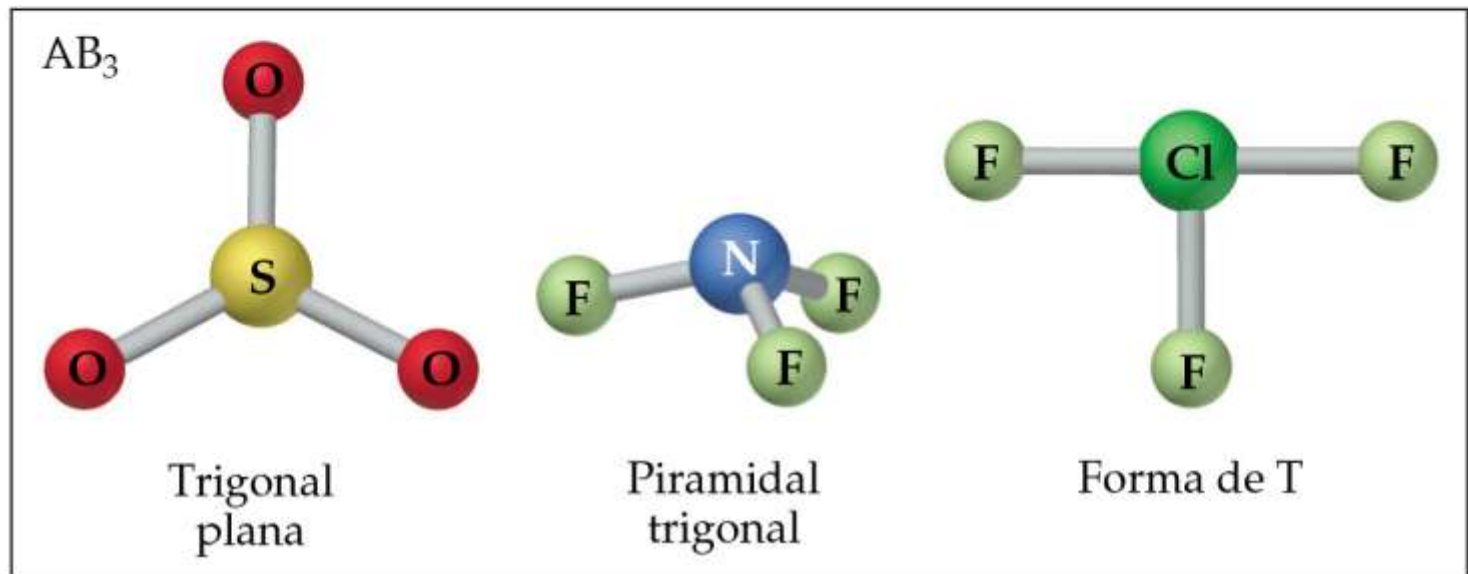
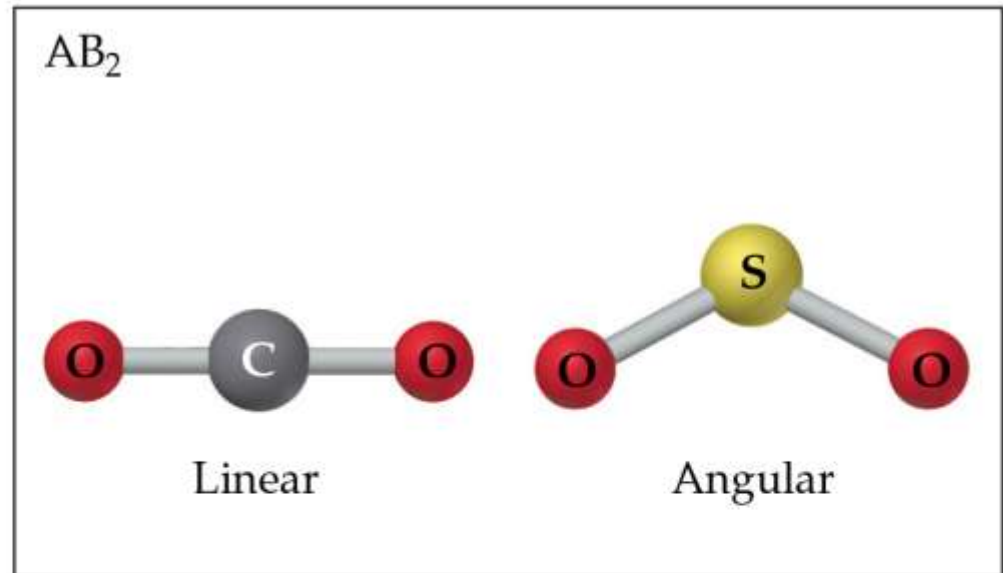
(b)



(c)

Formas espaciais moleculares

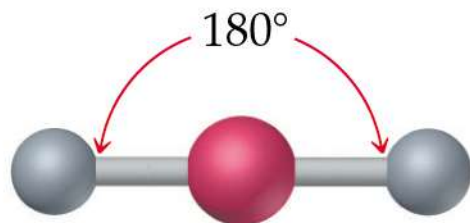
- Para prevermos a forma molecular, supomos que os elétrons de valência se repelem e, conseqüentemente, a molécula assume qualquer geometria 3D que minimize essa repulsão.
- Denominamos este processo de teoria de **R**epulsão do **P**ar de **E**létrons no **N**ível de **V**alência (**RPENV**).
- Existem formas simples para as moléculas AB_2 e AB_3 .



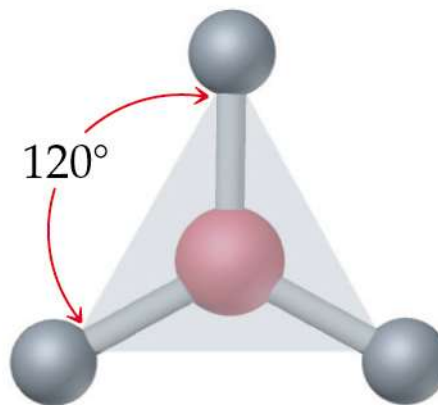
Formas espaciais moleculares

- Existem cinco geometrias fundamentais para a forma molecular:

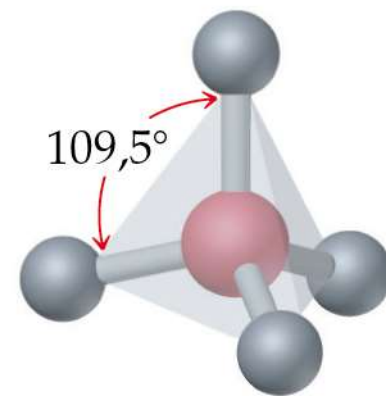




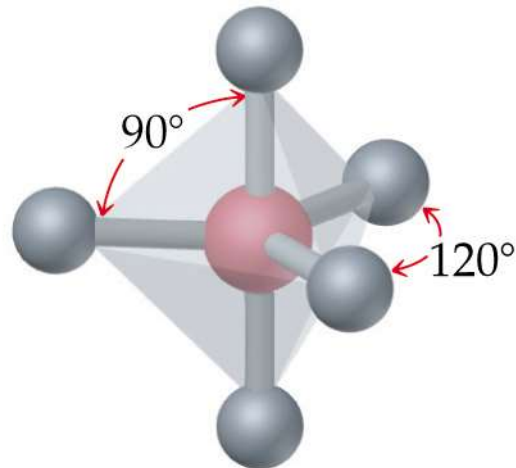
Linear



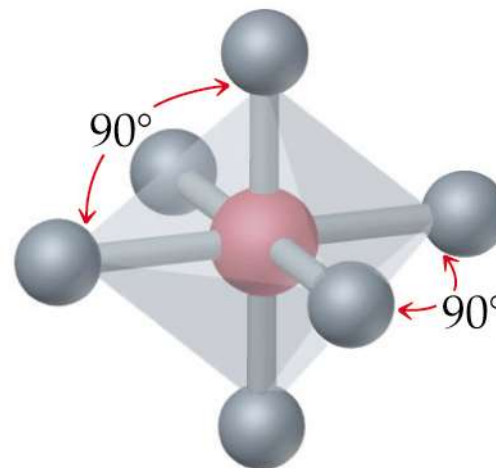
Trigonal plana



Tetraédrica



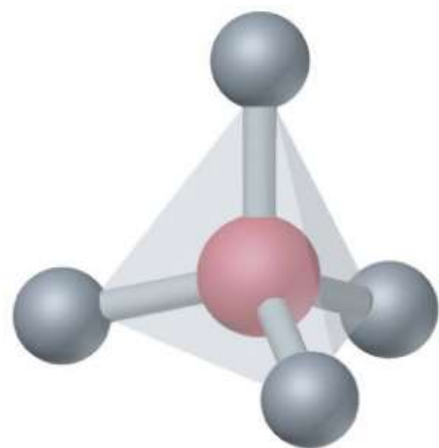
Bipiramidal trigonal



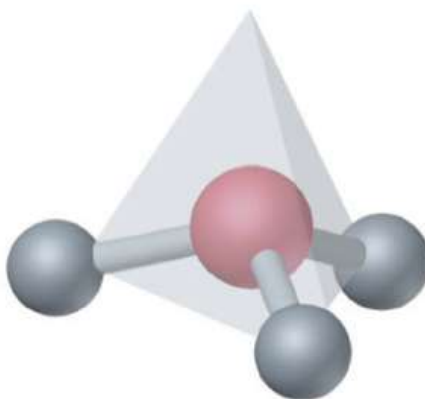
Octaédrica

Formas espaciais moleculares

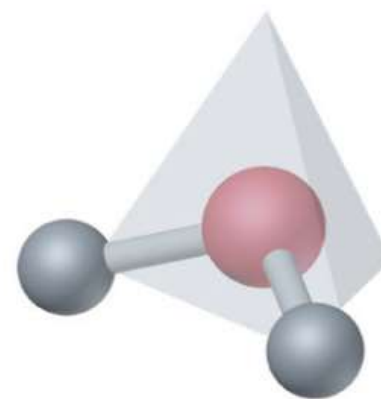
- Ao considerarmos a geometria ao redor do átomo central, consideramos todos os elétrons (pares solitários e pares ligantes).
- Quando damos nome à geometria molecular, focalizamos somente na posição dos átomos.



Tetraédrica



Piramidal trigonal



Angular

Modelo RPENV

- Para se determinar a forma de uma molécula, fazemos a distinção entre pares de elétrons solitários (ou pares não-ligantes, aqueles fora de uma ligação) e pares ligantes (aqueles encontrados entre dois átomos).
- Definimos o arranjo eletrônico pelas posições no espaço 3D de **TODOS** os pares de elétrons (ligantes ou não ligantes).
- Os elétrons assumem um arranjo no espaço para minimizar a repulsão e^-e^- .

TABELA 9.1 Arranjos em função do número de domínios de elétrons

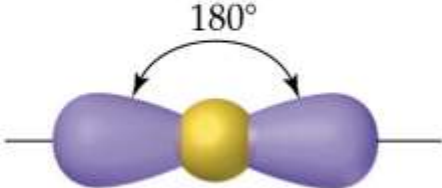
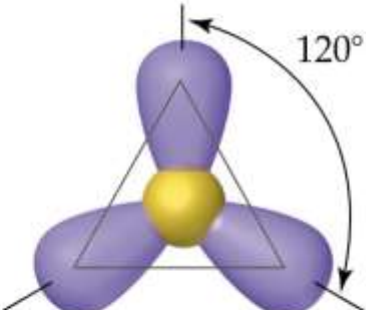
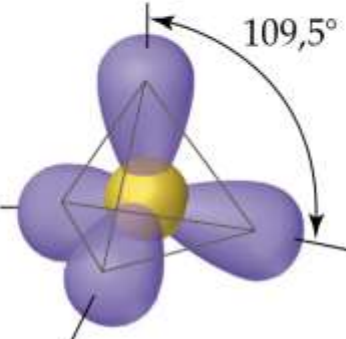
Número de domínios de elétrons	Distribuição dos domínios de elétrons	Arranjo	Ângulos de ligação previstos
2	 <p>A central yellow sphere is surrounded by two purple lobes. A horizontal line passes through the center. A curved double-headed arrow above the center indicates a 180-degree angle between the two lobes.</p>	Linear	180°
3	 <p>A central yellow sphere is surrounded by three purple lobes. A triangle is drawn around the lobes. A curved double-headed arrow between two lobes indicates a 120-degree angle.</p>	Trigonal plano	120°
4	 <p>A central yellow sphere is surrounded by four purple lobes. A tetrahedron is drawn around the lobes. A curved double-headed arrow between two lobes indicates a 109,5-degree angle.</p>	Tetraédrico	109,5°

TABELA 9.1 Arranjos em função do número de domínios de elétrons

Número de domínios de elétrons	Distribuição dos domínios de elétrons	Arranjo	Ângulos de ligação previstos
5		Bipiramidal trigonal	120° 90°
6		Octaédrico	90°

Modelo RPENV

- Para determinar o arranjo:
 - Desenhe a estrutura de Lewis,
 - conte o número total de pares de elétrons ao redor do átomo central,
 - ordene os pares de elétrons em uma das geometrias acima para minimizar a repulsão e⁻-e⁻ e conte as ligações múltiplas como um par de ligação.

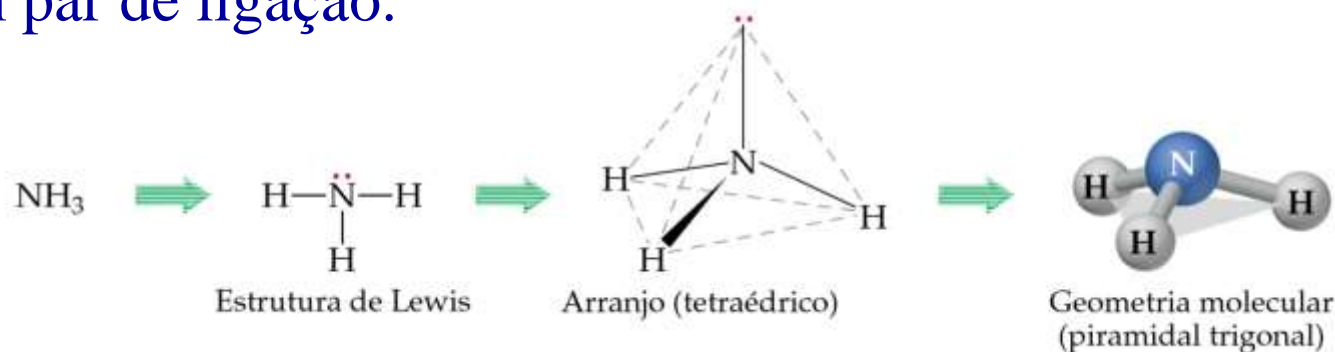



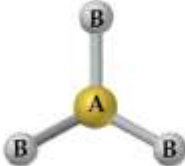
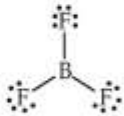
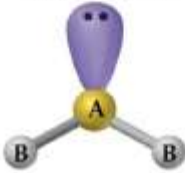
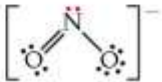

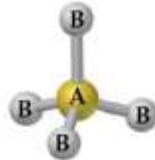
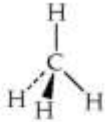
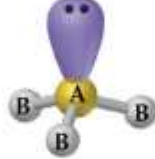

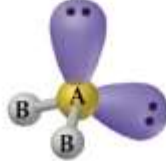


TABELA 9.2 Arranjos e formas espaciais para moléculas com dois, três e quatro domínios de elétrons ao redor do átomo central

Número de domínios de elétrons	Arranjo	Domínios ligantes	Domínios não-ligantes	Geometria molecular	Exemplos
2	 Linear	2	0	 Linear	$\ddot{\text{O}}=\text{C}=\ddot{\text{O}}$
3	 Trigonal plano	3	0	 Trigonal plana	
		2	1	 Angular	
4	 Tetraédrico	4	0	 Tetraédrica	
		3	1	 Piramidal trigonal	
		2	2	 Angular	