

Universidade Federal do ABC

# Estrutura da Matéria

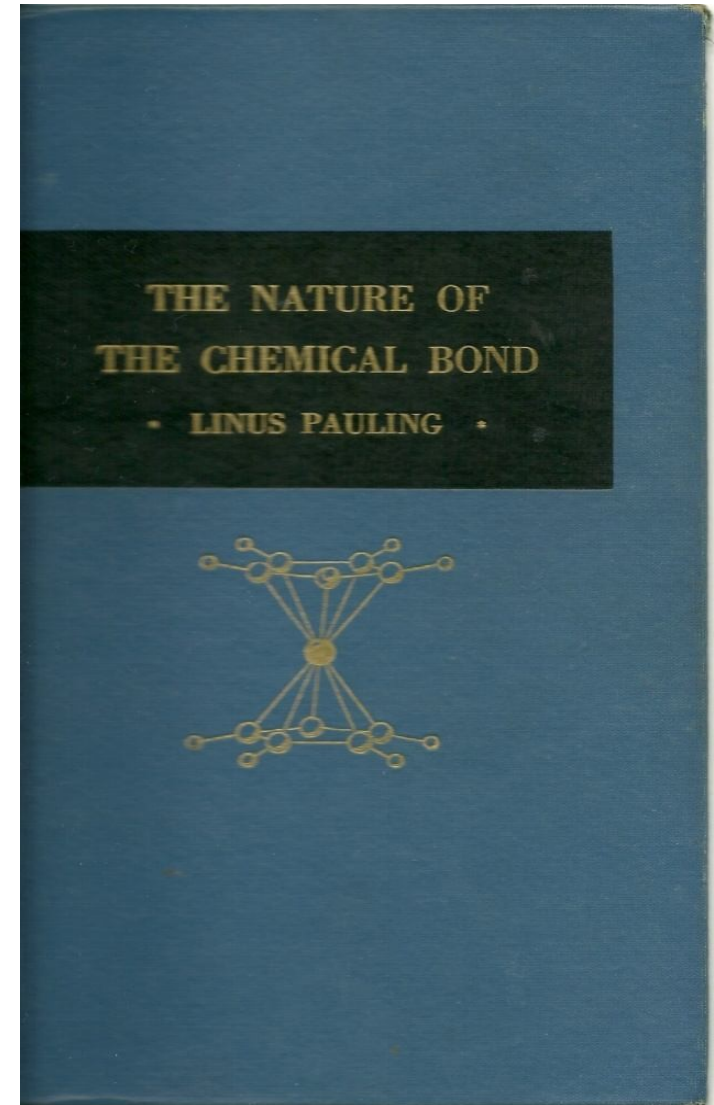
## Ligação Química I

<http://professor.ufabc.edu.br/~pieter.westera/Estrutura.html>

# Ligações Químicas

“We shall say that there is a chemical bond between two atoms or groups of atoms in case that the forces acting between them are such as to lead to the formation of an aggregate with sufficient stability to make it convenient for the chemist to consider it as an independent molecular species” Linus Pauling- The Nature of the Chemical Bond, 1960, pg.6.

=> Há **ligação química entre** dois **átomos** ou grupos de átomos, caso as **forças** agindo entre eles formam um **composto** suficientemente **estável** para considerá-lo uma **espécie molecular independente**.



# Ligações Químicas

As **Substâncias Puras** podem ser classificadas em

- **Elementos** (Átomos)
- **Compostos** (Moléculas): Conjuntos de átomos ligados por ligações químicas

**Ligações Químicas**: Forças de interação Primárias (mais fortes):

- Ligação covalente
- Ligação iônica,
- Ligação metálica (caso limite da ligação covalente)

**Forças Intermoleculares** ou de interação Secundárias (mais fracas):

- Ligação de Hidrogênio
- Ion-dipolo,
- Dipolo-dipolo
- Dipolo-não polar
- Forças van der Waals (London, Keesom, ...)

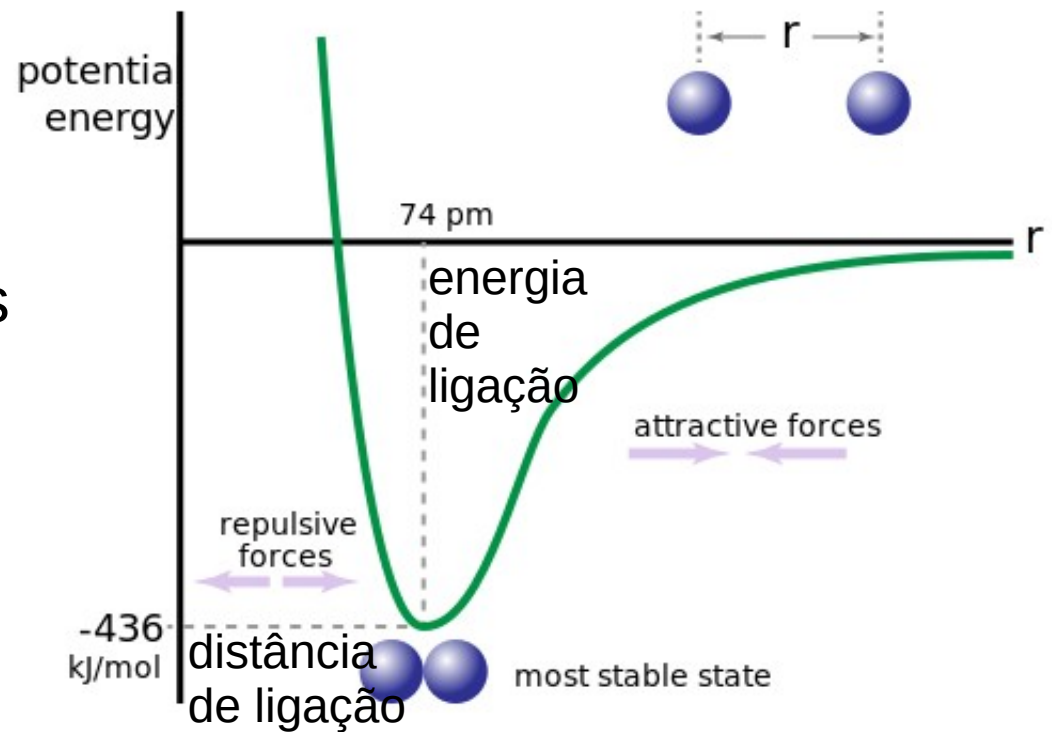
# Ligações Químicas

## Energia e Distância de Ligação

A **energia de ligação** ou de **dissociação** é a energia necessária para **separar** os **átomos**, ou seja, a **diferença de energia** entre os estados

- átomos **separados**  
(em distância infinita)
- átomos **ligados**

Numa ligação, os átomos se encontram na **distância de menor energia**, que é, então a distância ou **comprimento de ligação**.

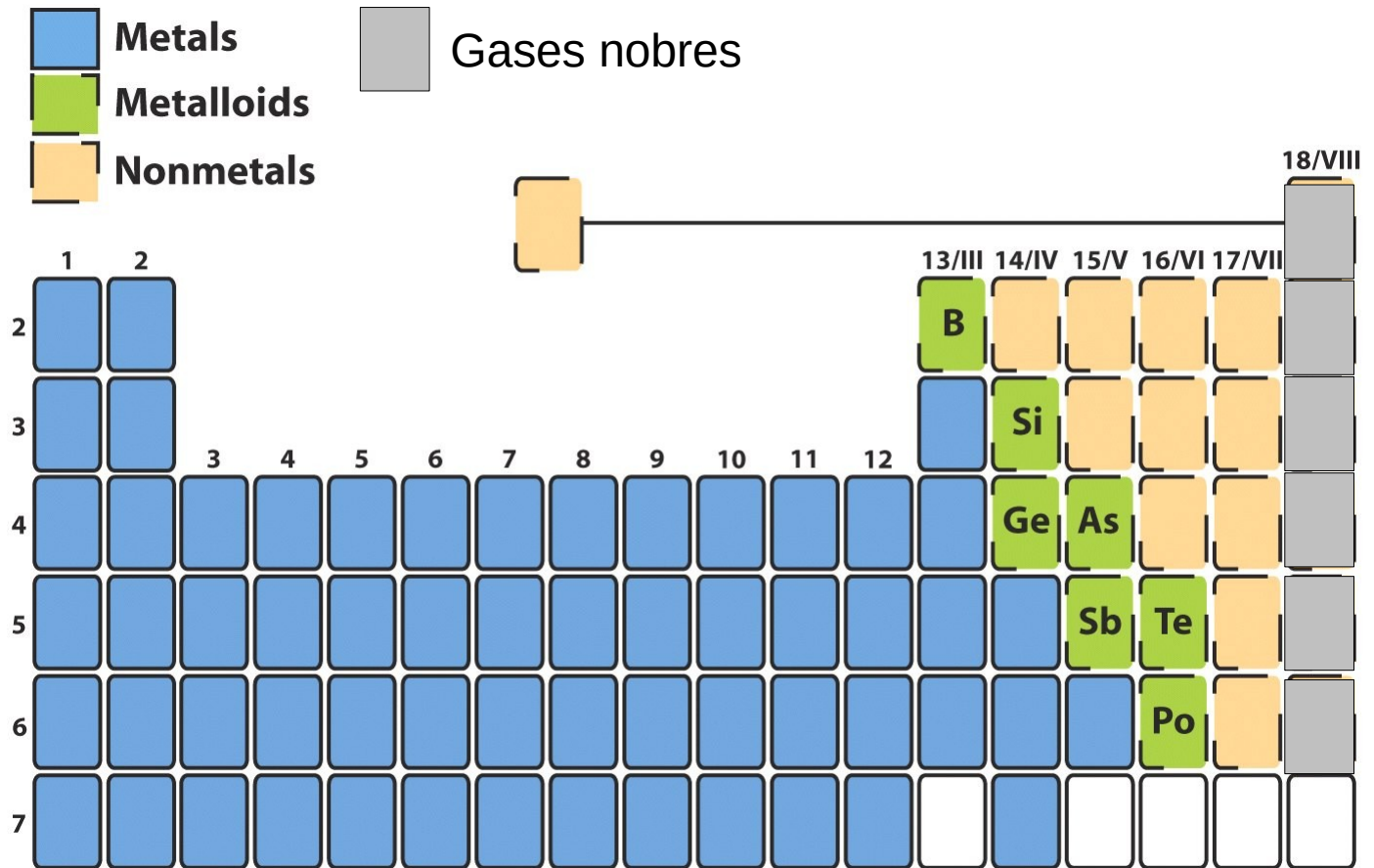


# A Tabela Periódica

Os elementos podem ser subdivididos em quatro categorias:

Os **metais** têm poucos elétrons na camada de valência  
=> Eles facilmente perdem estes elétrons e se tornam íons positivos (cátions).

Os **não-metais** ou **ametais** têm a camada de valência quase cheia.  
=> Eles facilmente “adotam” os elétrons que faltam para enchê-la e se tornam íons negativos (ânions).







# Ligações entre Átomos

Em geral, átomos de **não-metais** entre si formam **ligações covalentes**, formando **moléculas**.

Átomos de **metais** formam **ligações metálicas**.

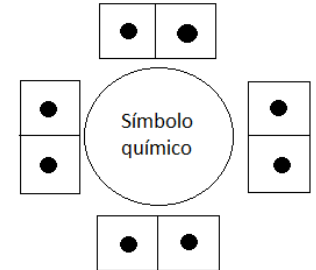
Entre átomos de **metais** e átomos de **não-metais** se formam **ligações iônicas** (às vezes covalentes, especialmente em certas moléculas orgânicas complexas).

**Gases nobres não** formam ligações.

# Símbolos de Lewis

Forma simples de mostrar a estrutura de **elétrons de valência** dos átomos:

- No meio, o **símbolo** do elemento.
- Em torno, os **elétrons de valência**:

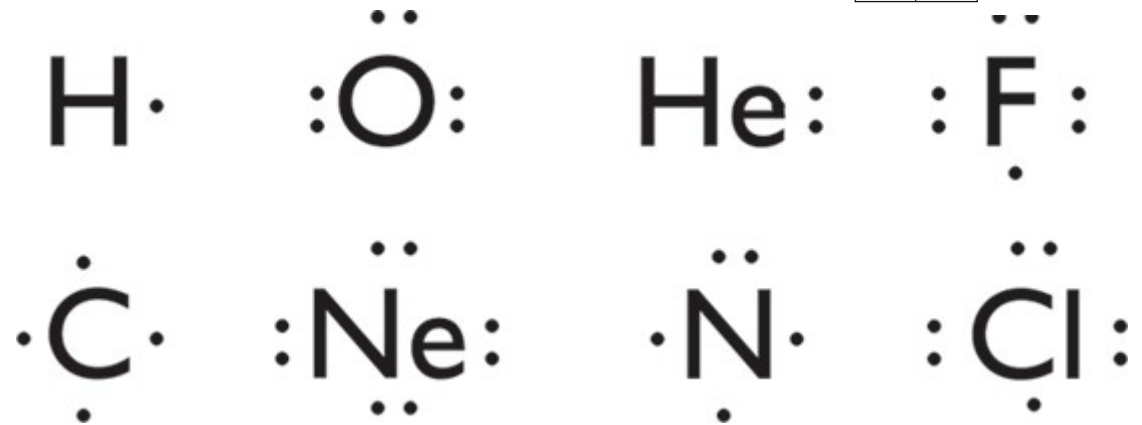


Um ponto representa um único  $e^-$  em um orbital.

Um par de pontos ao mesmo lado do símbolo representa dois  $e^-$  emparelhados no mesmo orbital.

Exemplo: O nitrogênio (N) tem dois  $e^-$  no orbital  $2s$ ,

e um em cada um dos três orbitais  $2p$  ( $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$ ).





# Símbolos de Lewis

## Os Elementos dos segundo e terceiro Períodos

TABELA 8.1 Símbolos de Lewis

Elemento	Configuração eletrônica	Símbolo de Lewis	Elemento	Configuração eletrônica	Símbolo de Lewis
Li	$[\text{He}]2s^1$	$\text{Li}\cdot$	Na	$[\text{Ne}]3s^1$	$\text{Na}\cdot$
Be	$[\text{He}]2s^2$	$\cdot\text{Be}\cdot$	Mg	$[\text{Ne}]3s^2$	$\cdot\text{Mg}\cdot$
B	$[\text{He}]2s^22p^1$	$\cdot\overset{\cdot}{\text{B}}\cdot$	Al	$[\text{Ne}]3s^23p^1$	$\cdot\overset{\cdot}{\text{Al}}\cdot$
C	$[\text{He}]2s^22p^2$	$\cdot\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{C}}}\cdot$	Si	$[\text{Ne}]3s^23p^2$	$\cdot\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{Si}}}\cdot$
N	$[\text{He}]2s^22p^3$	$\cdot\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{N}}}}\cdot$	P	$[\text{Ne}]3s^23p^3$	$\cdot\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{P}}}}\cdot$
O	$[\text{He}]2s^22p^4$	$:\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{O}}}}\cdot$	S	$[\text{Ne}]3s^23p^4$	$:\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{S}}}}\cdot$
F	$[\text{He}]2s^22p^5$	$\cdot\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\underset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{F}}}}}\cdot$	Cl	$[\text{Ne}]3s^23p^5$	$\cdot\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\underset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{Cl}}}}}\cdot$
Ne	$[\text{He}]2s^22p^6$	$:\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\underset{\cdot}{\underset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{Ne}}}}}}\cdot$	Ar	$[\text{Ne}]3s^23p^6$	$:\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\underset{\cdot}{\underset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{Ar}}}}}}\cdot$



# Símbolos de Lewis

Para mostrar que a camada de valência está **cheia**, pode se usar

**colchetes**:  $[\text{Ne}]$

Para a maioria dos elementos de interesse, é preciso de um **octeto**, q. d. **8** elétrons, 2 no orbital 2s (ou 3s) e 6 no orbital 2p (ou 3p) para encher a camada **de valência** => **Regra do octeto**,

exceto para o **hidrogênio** (e o hélio, o lítio e o berílio), que precisa apenas de um **duplete**, q. d. **2** e<sup>-</sup>, no orbital 1s (ou 2s).

Cada **orbital de valência** “semi-cheio”, q. d. ocupado por **apenas um elétron**, pode fazer **uma ligação química**.

Exemplos:

Átomos de hidrogênio, H•, com o orbital 1s “semi-cheio”, podem fazer uma ligação.

Átomos de nitrogênio, orbitais 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub> e 2p<sub>z</sub> “semi-cheios”, podem fazer três ligações.

# Teoria da Ligação de Valência

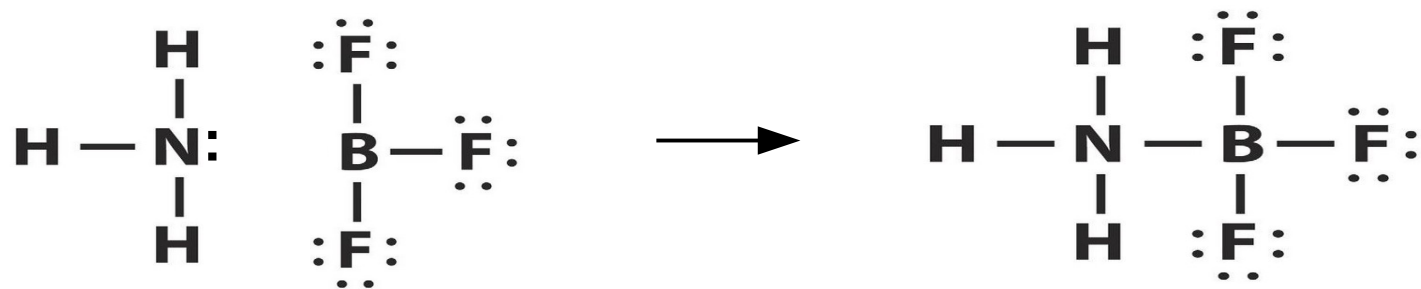
Ligações covalentes são pares de elétrons compartilhadas por dois átomos. São os elétrons de valência que são responsáveis para as ligações químicas / de valência.

Exemplo: H<sub>2</sub>



Em símbolos de Lewis, ligações covalentes são representados por linhas.

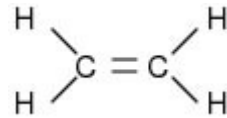
Ligações Covalentes Coordenadas (pares de elétrons podem vir de apenas um dos átomos da ligação)



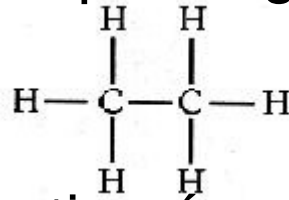
# Ligações Múltiplas

Entre um determinado par de átomos (elementos), uma **ligação dupla** é **mais forte** e **curta** do que uma **ligação simples**. A **ligação tripla** é **mais forte** e **curta** ainda.

Exemplo: A ligação dupla entre os dois átomos de carbono na molécula de eteno:



é mais forte e curta que a ligação simples entre os dois átomos de carbono no etano:



A ligação tripla no etino é mais forte e curta ainda



**Acetileno**  
**(ou Etino)**

Porém: Uma **ligação dupla** é **mais fraca** do que a soma de **duas ligações simples**.

# Ligações Múltiplas

## Energias e Comprimentos de Ligação

**TABLE 2.2** Bond Dissociation Energies of Diatomic Molecules ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

Molecule	Bond dissociation energy
$\text{H}_2$	424
$\text{N}_2$	932
$\text{O}_2$	484
$\text{CO}$	1062
$\text{F}_2$	146
$\text{Cl}_2$	230
$\text{Br}_2$	181
$\text{I}_2$	139
$\text{HF}$	543
$\text{HCl}$	419
$\text{HBr}$	354
$\text{HI}$	287

**TABLE 2.4** Average and Actual Bond Lengths (pm)

Bond	Average bond length	Molecule	Bond length
$\text{C-H}$	109	$\text{H}_2$	74
$\text{C-C}$	154	$\text{N}_2$	110
$\text{C=C}$	134	$\text{O}_2$	121
$\text{C}\cdots\text{C}^*$	139	$\text{F}_2$	142
$\text{C}\equiv\text{C}$	120	$\text{Cl}_2$	199
$\text{C-O}$	143	$\text{Br}_2$	228
$\text{C=O}$	112	$\text{I}_2$	268
$\text{O-H}$	96		
$\text{N-H}$	101		
$\text{N-O}$	140		
$\text{N=O}$	120		

\*In benzene.



# Símbolos de Lewis

## Exceções à Regra do Octeto

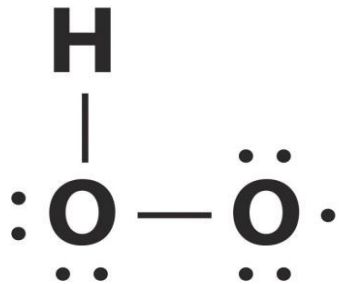
Existem três classes de exceções à regra do octeto:

- 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 é hipervalente, isto é, tem mais do que um octeto, ou seja, moléculas com expansão de octeto.

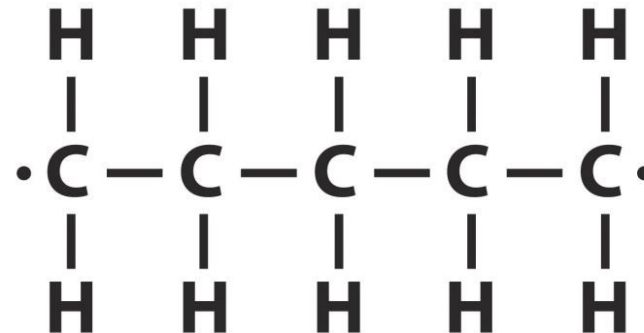
# Símbolos de Lewis

## Exceções à Regra do Octeto: Radicais

As espécies que têm elétrons com **spins não emparelhados** são chamadas de **radicais**. Eles são, em geral, **muito reativos**.



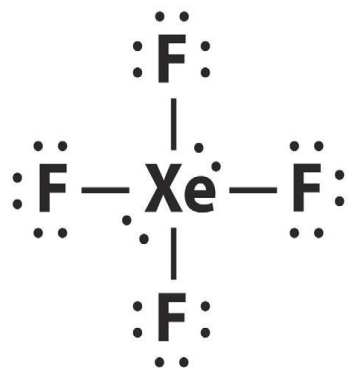
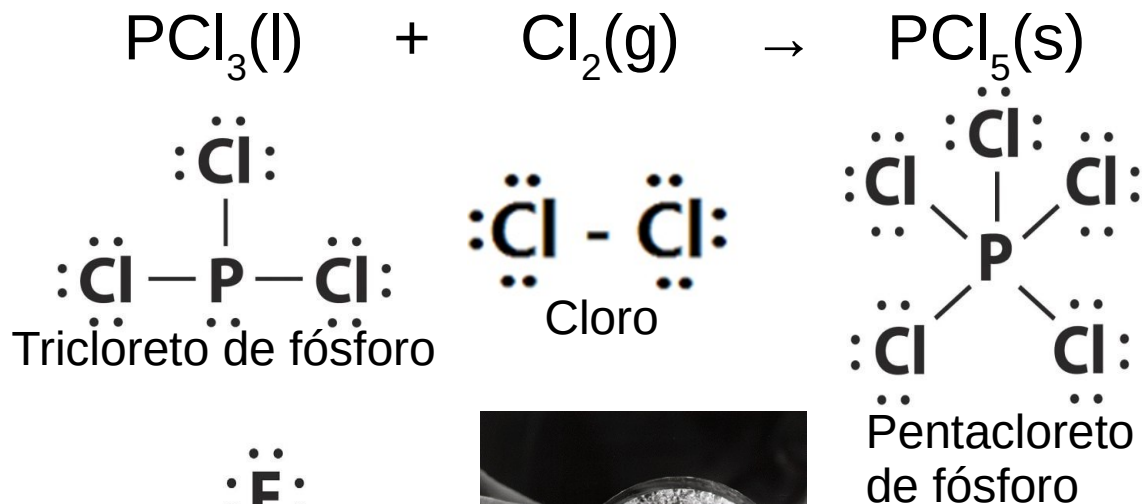
Hydrogenperoxyl,  $\text{HO}_2\cdot$



# Símbolos de Lewis

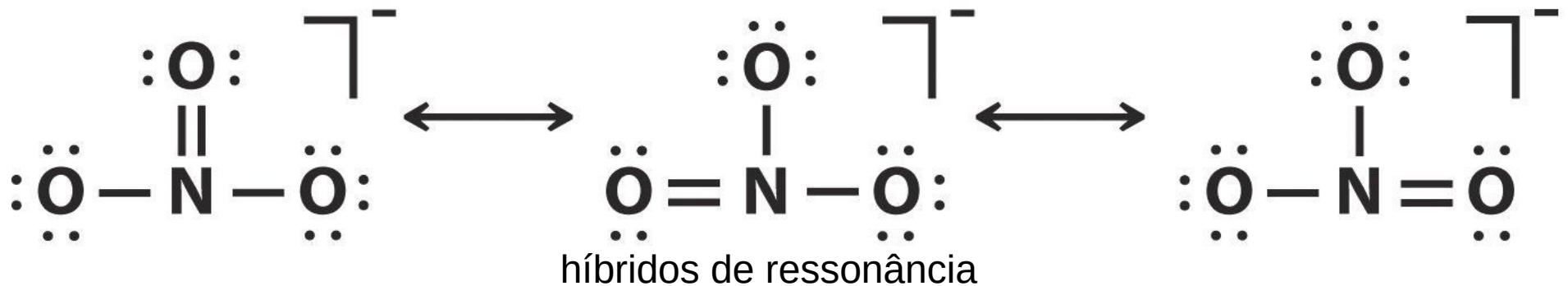
Exceções à Regra do Octeto: Octeto Expandido

Espécies as quais demandam a presença de **mais** do que um **octeto** de elétrons ao redor de um átomo, são denominadas **hipervalentes**. Para ter octeto expandido, o átomo deve possuir **orbitais *d* vazios** na camada de valência e ter **grande raio** atômico.



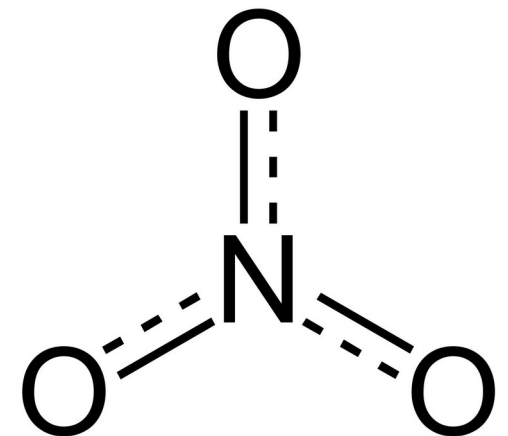
# Ressonância

Algumas **moléculas** têm **estruturas** que **não** podem ser expressas corretamente por uma **única estrutura** de Lewis.



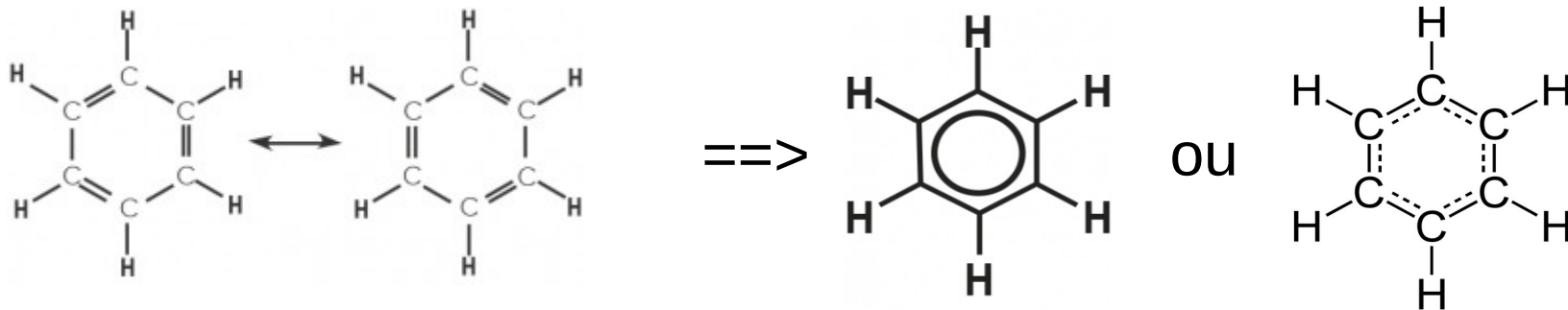
A **ressonância** entre estruturas de Lewis **reduz** a **energia** calculada da molécula e contribui para a distribuição da ligação sobre toda a molécula.

De certa forma, a molécula **alterna** entre as diferentes estruturas (ou está em todas ao mesmo tempo):

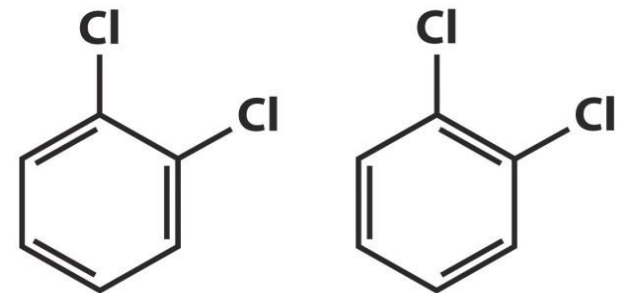


# Ressonância

Uma **única estrutura** de Lewis para molécula de **benzeno**,  $C_6H_6$ , **não explica** todas as **evidências experimentais**:



- **Reatividade**: O benzeno **não** sofre as **reações típicas** de compostos com **ligações duplas**.
- **Comprimento de ligação**: **Todas** as **ligações** carbono-carbono têm o **mesmo comprimento**.
- **Evidência estrutural**: Só existe **um dicloro-benzeno** no qual os dois átomos de cloro estão ligados a carbonos adjacentes.



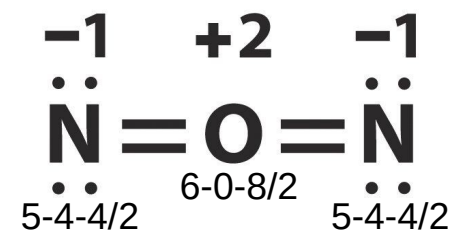
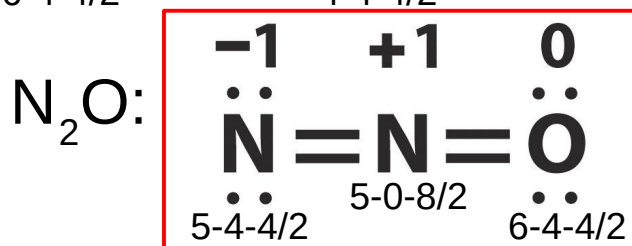
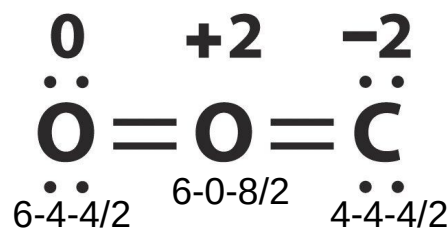
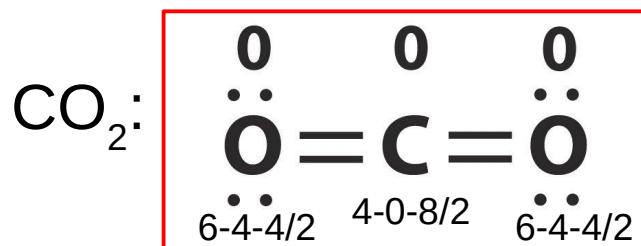
# Carga Formal

É a carga que um átomo teria se os **pares de elétrons** fossem **compartilhados igualmente**:

$$f = V - L - \frac{1}{2} \cdot P$$

onde:  $V$  = no. de **elétrons** de **valência** do **átomo livre**  
 (=  $Z$  menos no. de elétrons em camadas “cheias”);  
 $L$  = no. de elétrons presentes nos **pares isolados**;  
 $P$  = no. de elétrons **compartilhados**.

As estruturas de Lewis com **baixas módulos** de **cargas formais** geralmente têm a **menor energia** (regra a ser aprimorada).





# Eletronegatividade

Grandeza  $\chi$  (chi) que quantifica a capacidade de um átomo (elemento) para **atrair elétrons** dentro de uma **ligação química**:

Numa ligação química, os  $e^-$  da ligação ficam **mais perto** do átomo com **maior eletronegatividade**.

Quanto **maior** é a **diferença** de **eletronegatividade** entre os dois átomos numa ligação,  $\Delta\chi$ , tanto mais **polarizada** é a ligação.

Geralmente a **estrutura de menor energia** é aquela com:  
(1) os **menores módulos** de **cargas formais** nos átomos; e  
(2) a estrutura na qual ao **elemento mais eletronegativo** é atribuída uma **carga formal negativa** e ao elemento **menos eletronegativo** é atribuída uma **carga formal positiva**.

Aula anterior: A eletronegatividade **aumenta dentro** de um **período** e **diminui** de um período pro **próximo**.

# Ligações Iônicas

Ligações **iônicas** são ligações entre átomos de **metais** (com elétrons de valência “quase soltos”) e de **não-metais** (buracos sobrando na camada de valência).

=> O átomo de metal **perde** os seus **elétrons de valência** para o **não-metal** (caso extremo de uma ligação polar).

=> O primeiro se torna um **cátion** e o segundo um **ânion**.

Exemplo: Sódio e Cloro



A **ligação** é resultado da **atração eletrostática** entre os dois **íons**.

# Eletronegatividade

## Eletronegatividade de Pauling $\chi_p$

Uma das escalas de eletronegatividade mais usadas é a eletronegatividade de Pauling  $\chi_p$ .

$\chi_p$  varia de 0.79 (Cs) a 4.0 (F).

A partir de  $\Delta\chi_p$  de  $\sim 1$ , ligações podem ser consideradas **polares**.

A partir de  $\Delta\chi_p$  de  $\sim 1.7$ , ligações podem ser consideradas **iônicas**.

Exemplos:

- C-H:  $\chi_{p,C} - \chi_{p,H} = 0.51 \Rightarrow$  ligação quase não-polarizada
- H-F:  $\chi_{p,F} - \chi_{p,H} = 1.8 \Rightarrow$  A ligação H-F é polarizada, os elétrons se concentrando no átomo de F.
- Na-Cl:  $\chi_{p,Cl} - \chi_{p,Na} = 2.3 \Rightarrow$  ligação iônica

# Eletronegatividade

## Eletronegatividade de Pauling $\chi_p$

**Table 14.2**

*Electronegativities of the main-group elements*

H						
2.1						
Li	Be	B	C	N	O	F
1.01	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
0.9	1.2	1.5	1.8	2.1	2.5	3.0
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br
0.8	1.0	1.6	1.8	2.0	2.4	2.8
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I
0.8	1.0	1.7	1.8	1.9	2.1	2.5
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	
0.7	0.9	1.8	1.8	1.9	2.0	

# Eletronegatividade

## Eletronegatividade de Pauling $\chi_P$

1A	2A											3A	4A	5A	6A	7A
Li 1.0	Be 1.6	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: inline-block;">H 2.2</div>										B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0
Na 0.9	Mg 1.3	3B	4B	5B	6B	7B	8B			1B	2B	Al 1.6	Si 1.9	P 2.2	S 2.6	Cl 3.2
K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.4	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.7	Mn 1.5	Fe 1.8	Co 1.9	Ni 1.9	Cu 1.9	Zn 1.6	Ga 1.8	Ge 2.0	As 2.2	Se 2.6	Br 3.0
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.3	Nb 1.6	Mo 2.2	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.3	Pd 2.2	Ag 1.9	Cd 1.7	In 1.8	Sn 2.0	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.7
Cs 0.8	Ba 0.9	La 1.1	Hf 1.3	Ta 1.5	W 2.4	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.3	Au 2.5	Hg 2.0	Tl 1.6	Pb 2.3	Bi 2.0	Po 2.0	At 2.2

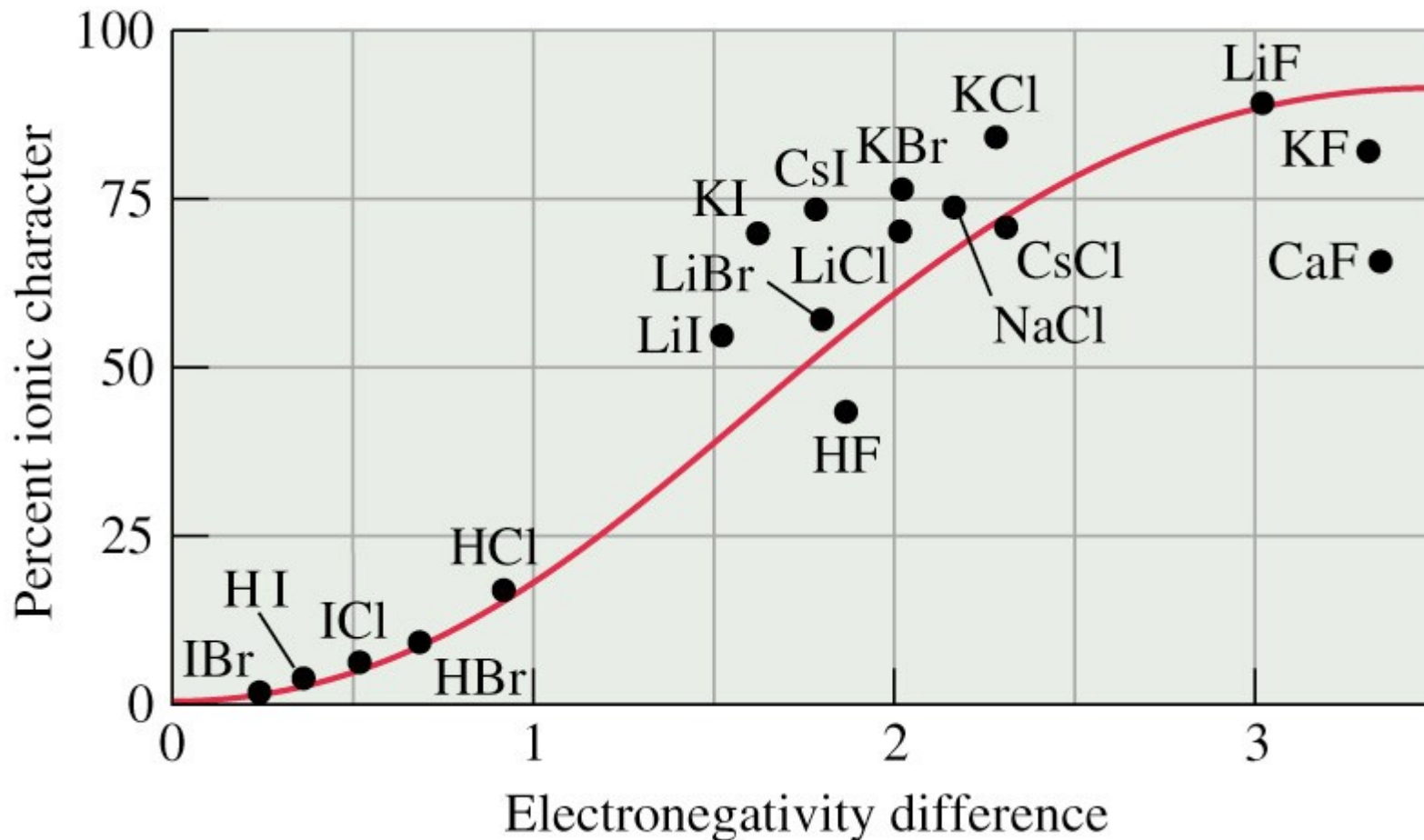
	<1.0		1.5–1.9		2.5–2.9
	1.0–1.4		2.0–2.4		3.0–4.0

**FIGURE 8.11** Electronegativity values for the elements according to Pauling. Trends for electronegativities are the opposite of the trends defining metallic character. Nonmetals have high values of electronegativity; the metalloids have intermediate values, and the metals have low values. Values for these elements as well as for the noble gases and for the lanthanides and actinides are available in the following handbook: Emsley, J., *The Elements*, 3rd edition, Clarendon Press, Oxford, 1998.

# Eletronegatividade

## Eletronegatividade de Pauling $\chi_p$

Quanto **maior** a **diferença** de **eletronegatividade** entre dois átomos, tanto **maior** é o **caráter iônico** de uma **ligação** entre eles.





# Número de Oxidação

A **carga formal** é um parâmetro obtido **exagerando-se** o **caráter covalente** de uma ligação.

O **número de oxidação** (nox) ou “estado de oxidação” é um parâmetro obtido exagerando-se o **caráter iônico** de uma ligação, uma **ferramenta** importante para reconhecer se houve **transferência de elétrons** em uma **reação química**.

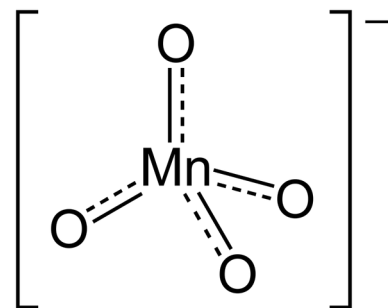
Ele pode ser considerado como a **carga** que um átomo teria **se** o átomo **mais eletronegativo** em uma ligação **ficasse** com **os dois elétrons** da ligação.

Algumas regras:

- os **cátions** do **metais alcalinos** (Grupo 1, eletronegatividade baixa) quase sempre têm nox **+1**
- os **metais alcalino-terrosos** (Grupo 2, tb. baixa  $\chi$ ), **+2**
- os elementos **muito eletronegativos** F, Cl e Br, **-1**; O, **-2**, N, **-3**
- elementos com **eletronegatividade intermediária** podem ter nox **diferentes**, dependendo dos “parceiros” das suas ligações

# Número de Oxidação

Exemplo: Qual é o número de oxidação do Mn no íon permanganato,  $\text{MnO}_4^-$ ?



$$\chi_{\text{P,O}} = 3.5, \chi_{\text{P,Mn}} = 1.5$$

=> Os 7 elétrons de valência do Mn ficam nos O  
(no caso exagerado considerado pro cálculo do nox).

=> O número de oxidação do Mn é +7 (e o dos O, -2 )

Ex. para fazer em casa: O cloro pode existir nos estados de oxidação positivo ou negativo. Qual é o máximo número de oxidação positivo e, negativo que o cloro pode ter?

Dê a configuração eletrônica de cada um desses estados.

Justifique.

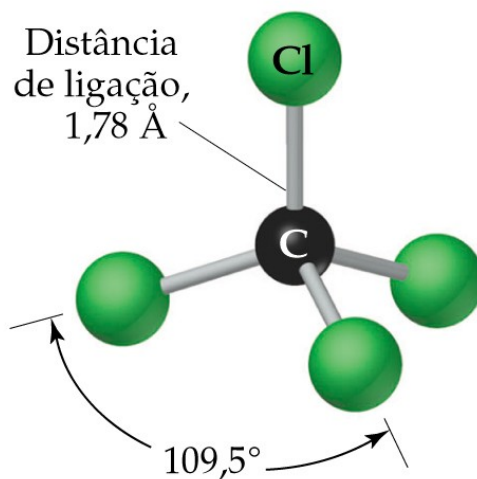
# Forma Geométrica das Moléculas

Para prevermos a **forma molecular**, supomos que os **elétrons de valência** se **repelem** e, conseqüentemente, a **molécula** assume a **geometria 3D** que **minimize** essa **repulsão**.

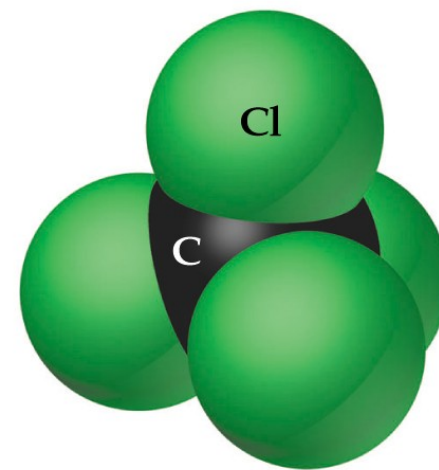
Denominamos este processo de teoria de **Repulsão do Par de Elétrons no Nível de Valência (RPENV)** ou **VSEPR** (do inglês *Valence Shell Electron Pair Repulsion*).



(a)



(b)

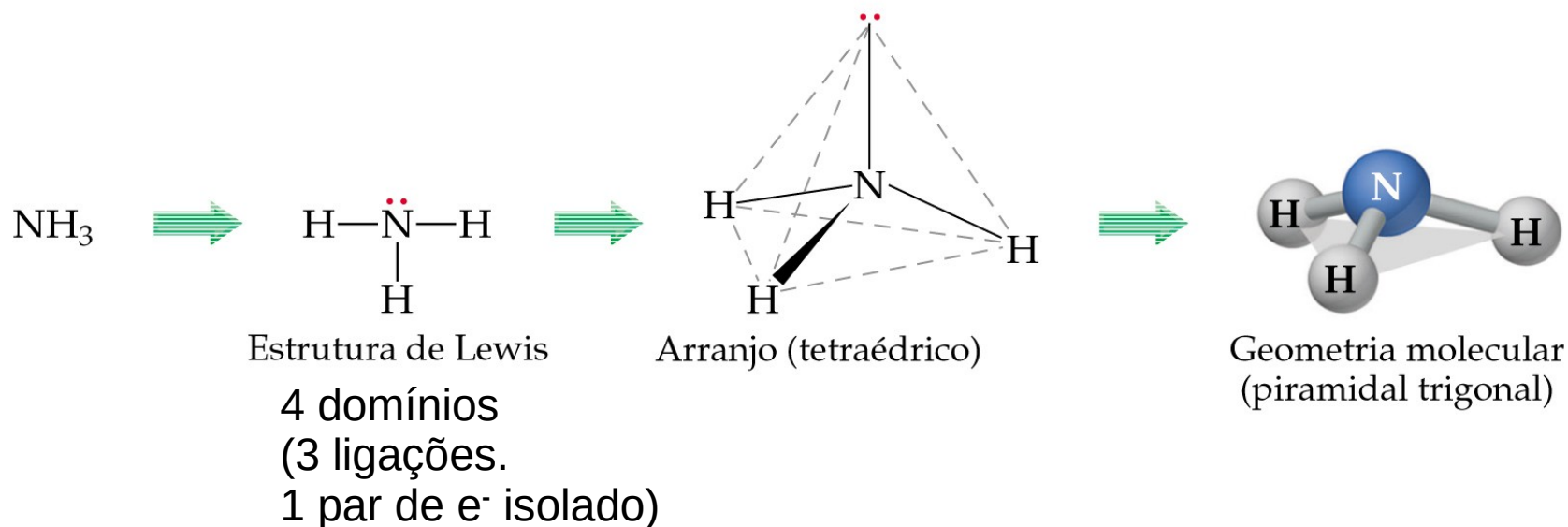


(c)

# Forma Geométrica das Moléculas

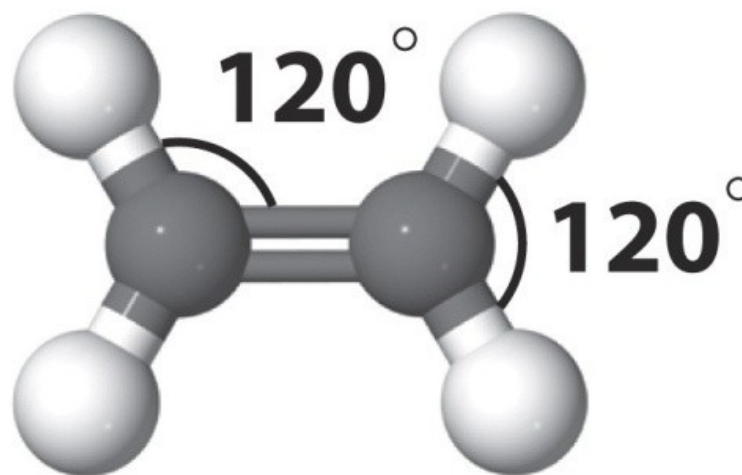
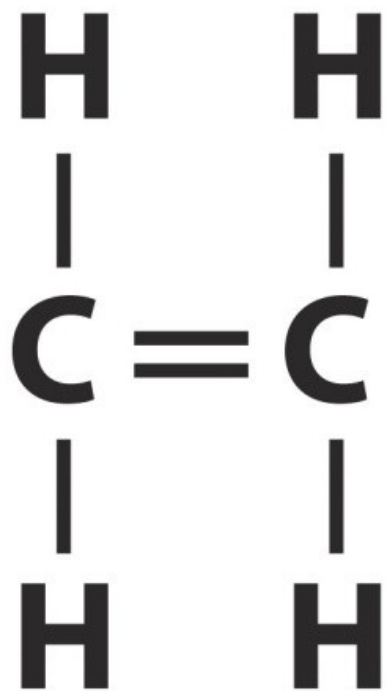
As **ligações** e os **pares de elétrons isolados** do **átomo central** de uma molécula são **regiões de densidade de elétrons elevada** (domínios) e devem ser considerados na identificação da forma molecular.

=> A **geometria** das ligações (os **ângulos** entre elas) vai depender do **número de domínios** em torno do átomo.



# Forma Geométrica das Moléculas

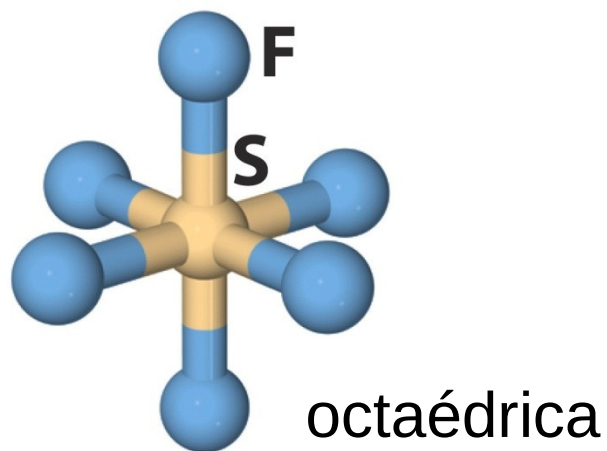
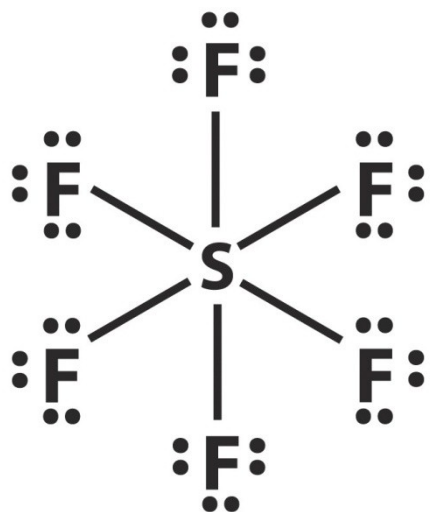
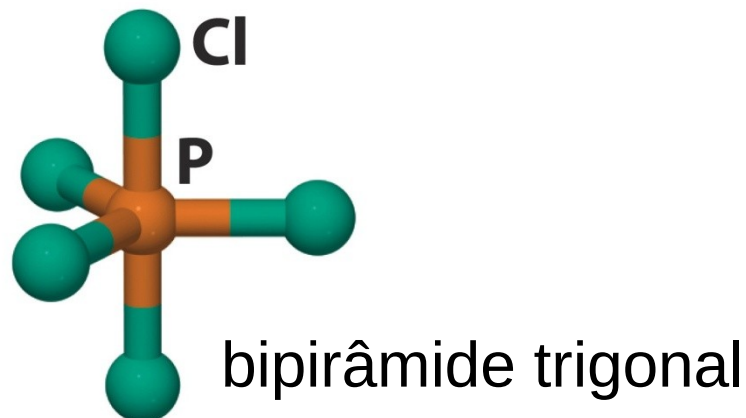
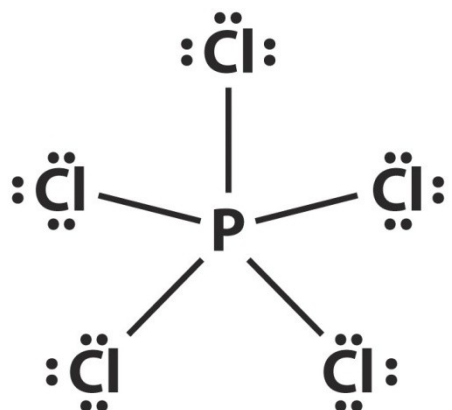
Exemplos envolvendo uma **ligação dupla**.



trigonal planar

# Forma Geométrica das Moléculas

Exemplos de moléculas com **átomos hipervalentes**.

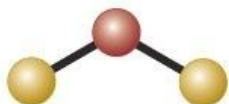




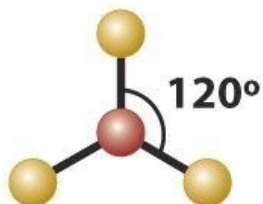
# Forma Geométrica das Moléculas



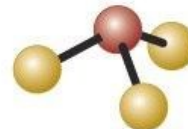
Linear



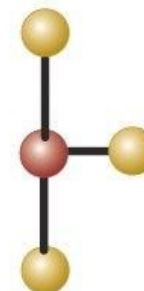
Angular



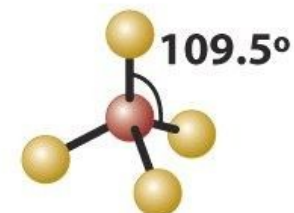
Trigonal planar



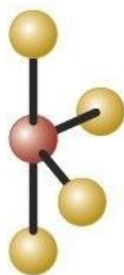
Trigonal pyramidal



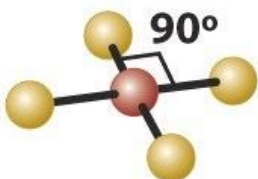
T-shaped



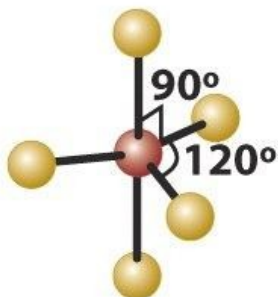
Tetrahedral



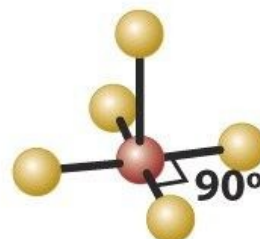
Seesaw



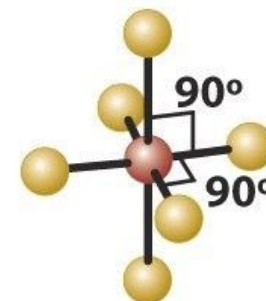
Square planar



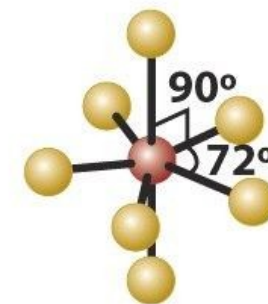
Trigonal bipyramidal



Square pyramidal



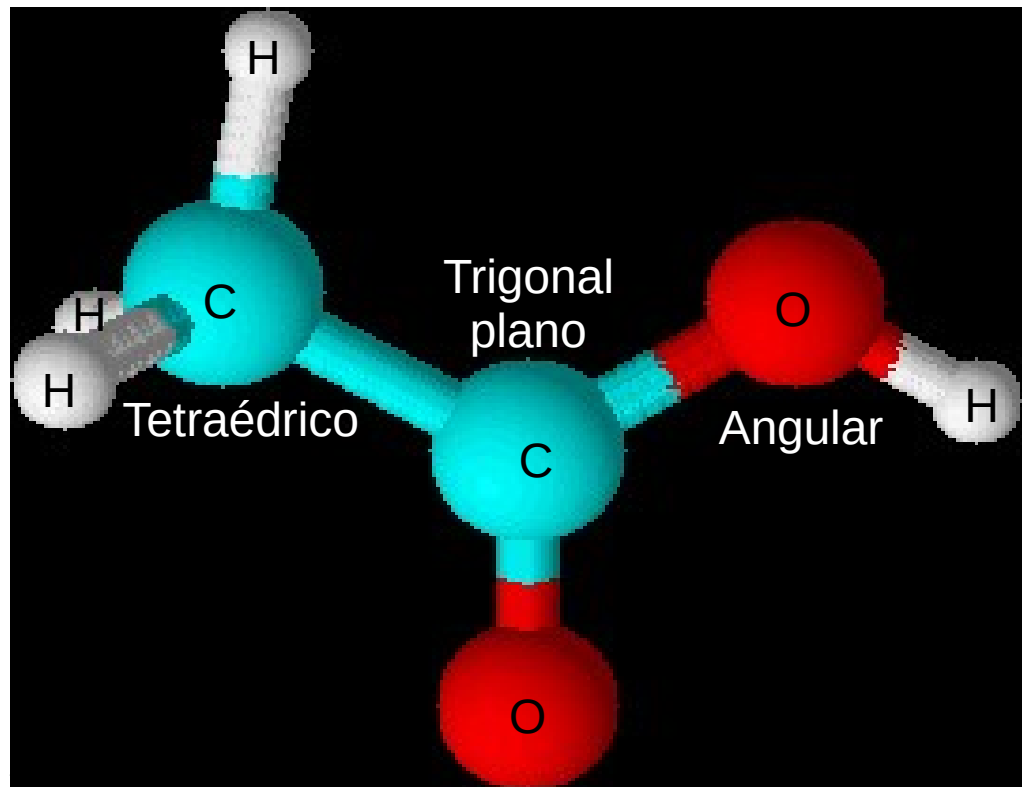
Octahedral



Pentagonal bipyramidal

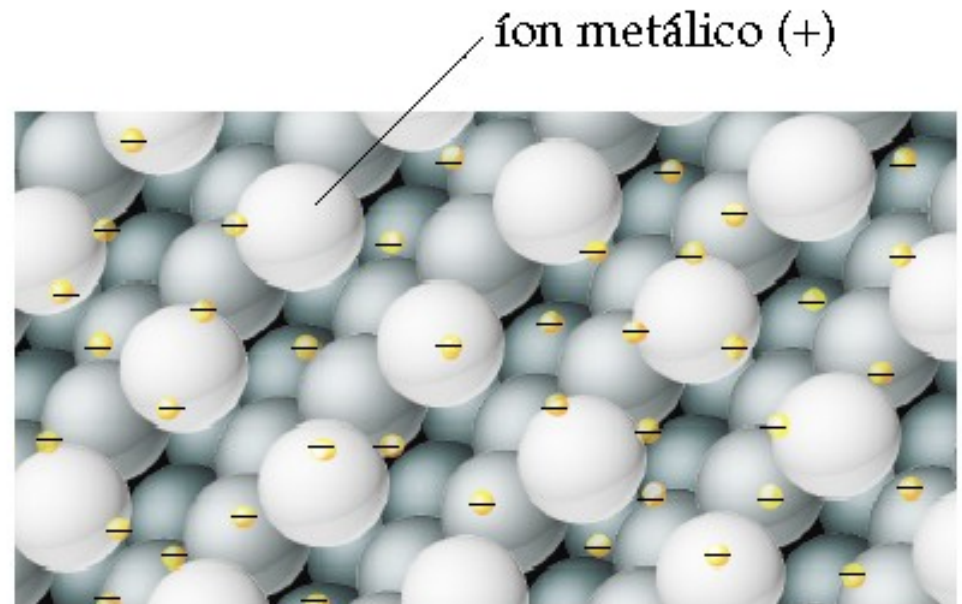
# Forma Geométrica das Moléculas

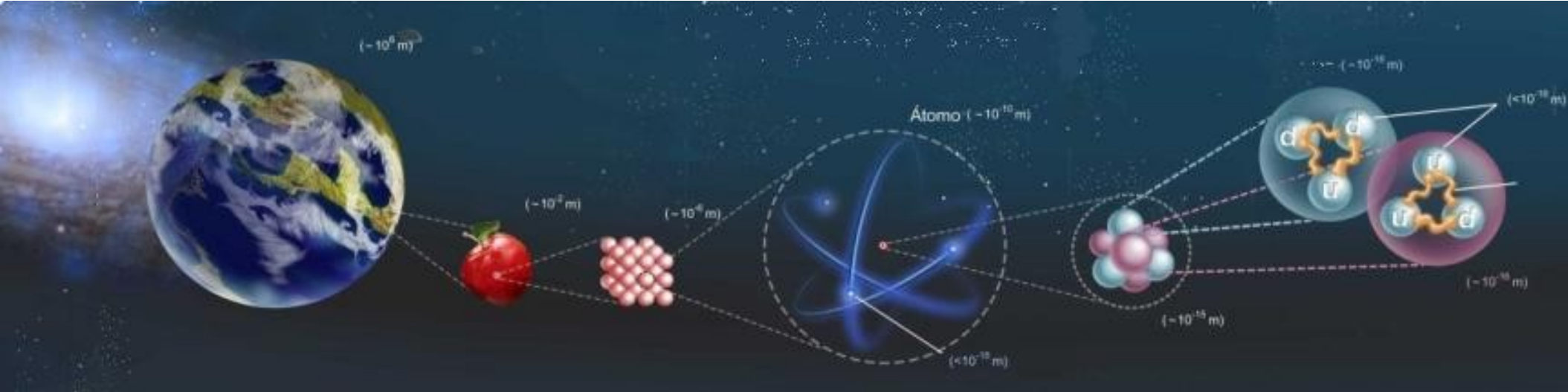
Em moléculas maiores, as estruturas podem ser combinações destas formas:



# Ligações Metálicas

- Os átomos de metais têm facilidade de **doar elétrons**. São os **átomos menos** os **elétrons de valência** (**cátions**) que formam as **estruturas**.
- Os **elétrons de valência** se **movimentam livremente** pelo material (**delocalizados** como se o pedaço de metal fosse uma molécula gigante). Por isto, metais são bons **condutores de eletricidade**.
- Consistem de um tipo de átomo (elemento) formando **estruturas regulares e periódicas** => **cristais**.





Universidade Federal do ABC

# Estrutura da Matéria

FIM pra hoje

<http://professor.ufabc.edu.br/~pieter.westera/Estrutura.html>