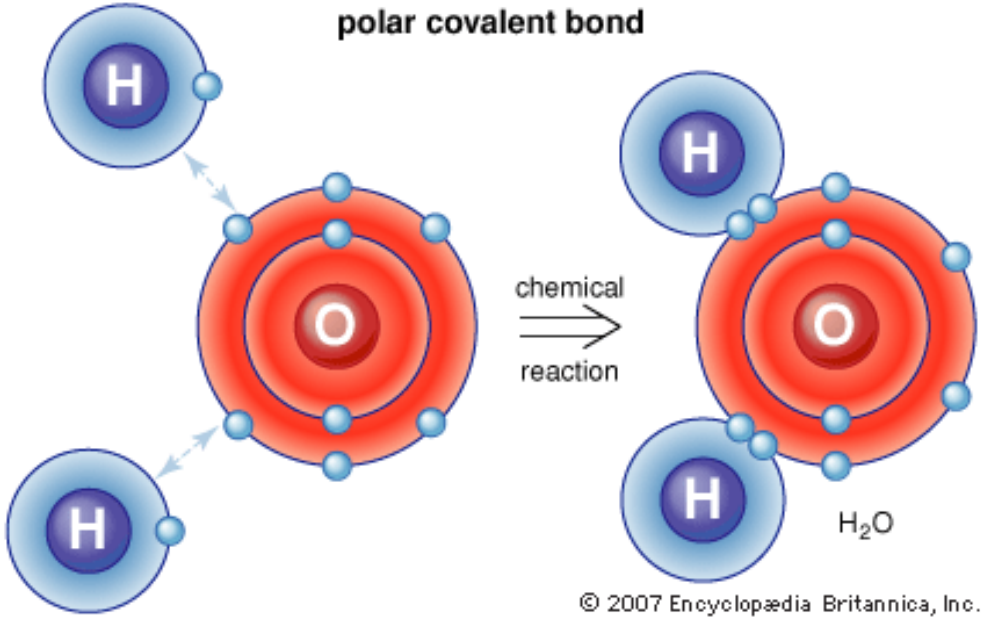
Ligação Química

Símbolos de Lewis, regra do octeto e energia de ligação

Ligações químicas

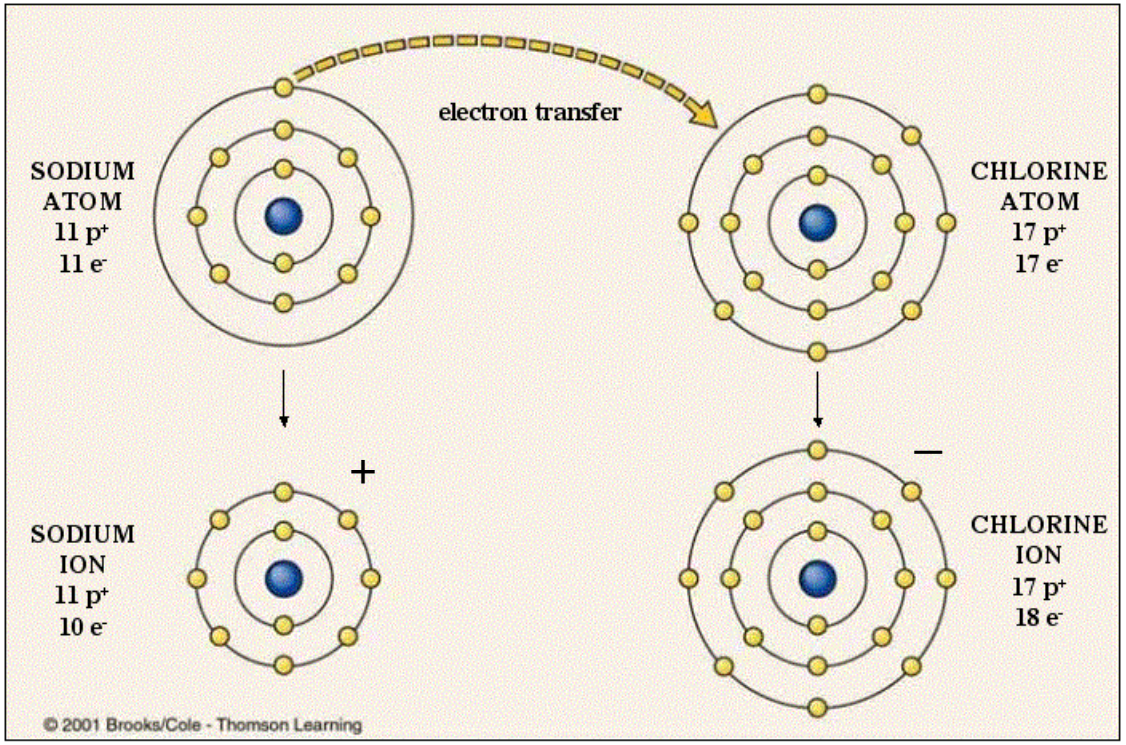
- **Ligação química:** é a força atrativa que mantém dois ou mais átomos unidos.

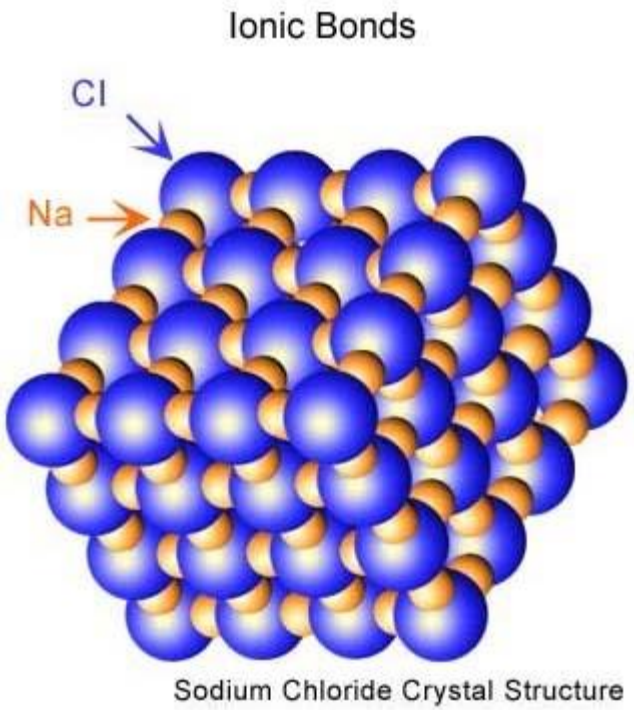
- **Ligação covalente:** resulta do compartilhamento de elétrons entre dois átomos. Normalmente encontrada entre elementos não-metálicos.



Ligações químicas

- **Ligação iônica:** resulta da transferência de elétrons de um metal para um não-metal.

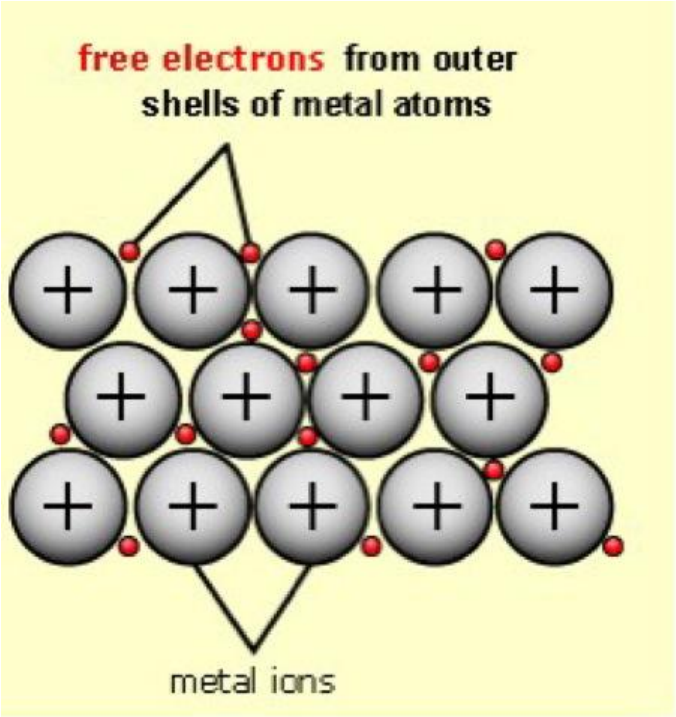


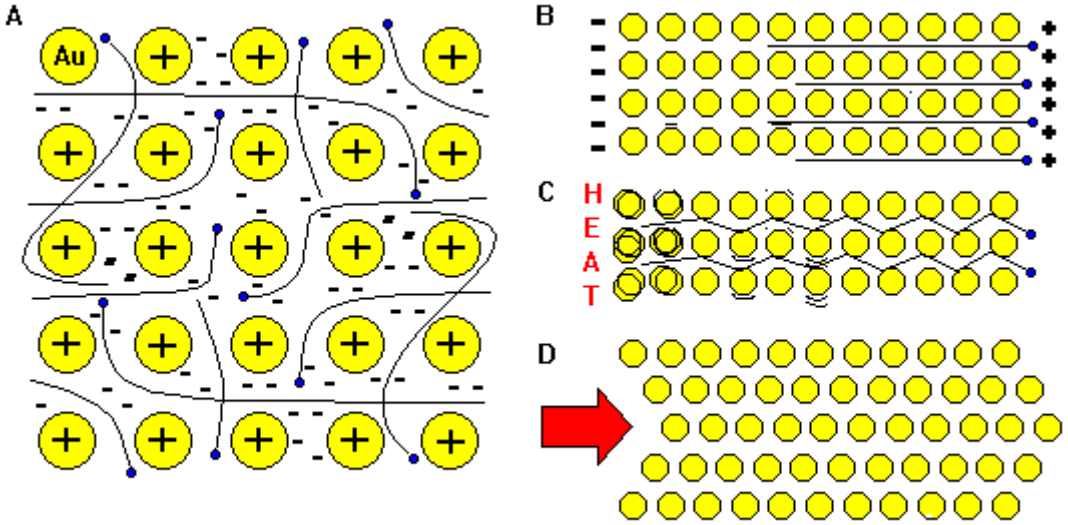


http://ibchem.com/IB/ibfiles/bonding/bon_img/NaCl4.jpg

Ligações químicas

- **Ligação metálica**: é a força atrativa que mantém os átomos de metais unidos.

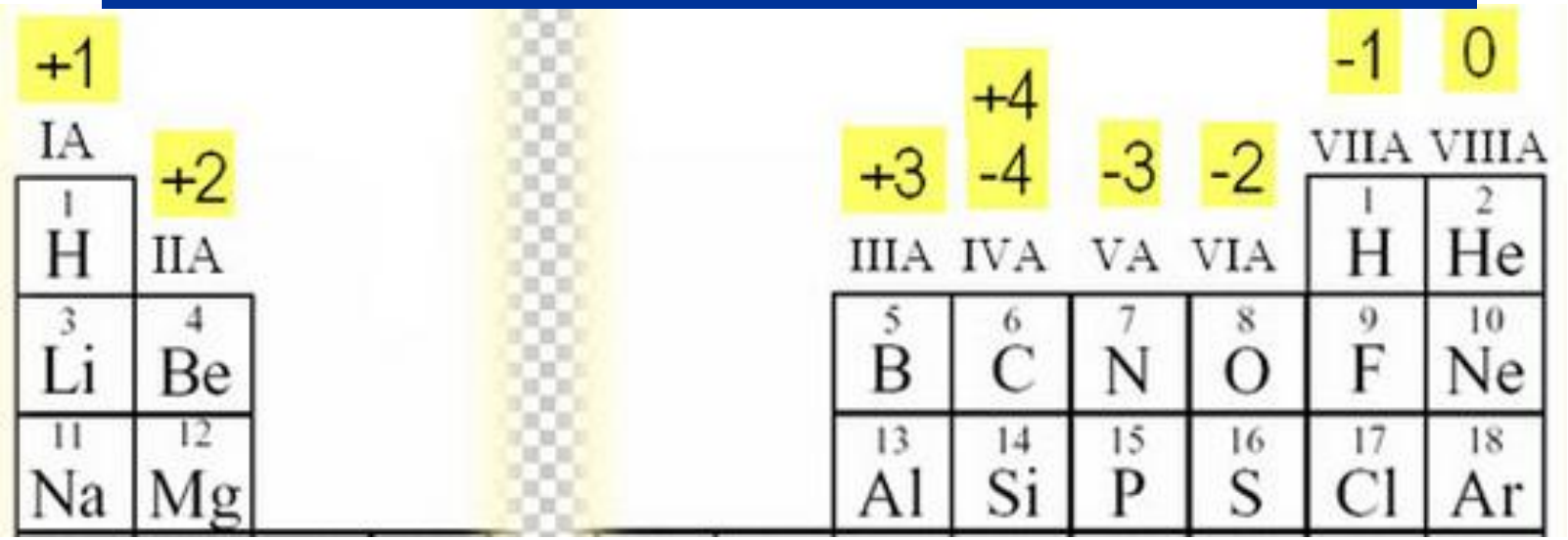




A regra do octeto

- Todos os gases nobres, com exceção do He ($1s^2$) , têm uma configuração $ns^2\ np^6$:
    - $1s^2$
    - $2s^2\ 2p^6$
    - $3s^2\ 3p^6$
    - $4s^2\ 4p^6$…
- A regra do octeto: os átomos tendem a ganhar, perder ou compartilhar elétrons até que eles possuam a configuração eletrônica de um gás nobre
- Na maioria dos casos, até que estejam rodeados por 8 elétrons de valência (4 pares de elétrons).
- Cuidado: existem várias exceções à regra do octeto.

A regra do octeto e os estados de oxidação



Li: $1s^2\ 2s^1$ → $Li^{+:}$ $1s^2$ = [He]

Be: $1s^2\ 2s^2$ → $Be^{2+:}$ $1s^2$ = [He]

B: $1s^2\ 2s^2\ 2p^1$ → $B^{3+:}$ $1s^2$ = [He]

C: $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$ → $C^{4+:}$ $1s^2$ = [He]

C: $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$ → $C^{4-:}$ $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$ = [Ne]

N: $1s^2\ 2s^2\ 2p^3$ → $N^{3-:}$ $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$ = [Ne]

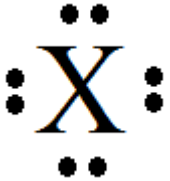
O: $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$ → $O^{2-:}$ $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$ = [Ne]

F: $1s^2\ 2s^2\ 2p^5$ → $F^{-:}$ $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$ = [Ne]

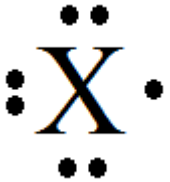
Símbolos de Lewis

- Para um entendimento através de figuras sobre a localização dos elétrons em um átomo, representamos os elétrons ***de valência*** como pontos ao redor do símbolo do elemento.

- Geralmente colocamos os elétrons nos quatro lados de um quadrado ao redor do símbolo do elemento. No exemplo, o elemento "X" teria 8 elétrons na camada de valência.



- O número de elétrons disponíveis para a ligação é indicado por pontos desemparelhados. No exemplo, o elemento "X" teria um elétron disponível para ligação.



- Esses símbolos são chamados símbolos de Lewis.

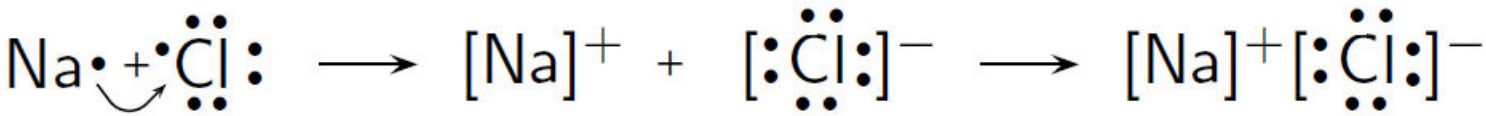
Símbolos de Lewis

1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8A
H·							He:
Li·	·Be·	·B·	·C·	·N·	·O·	·F:	:Ne:
Na·	·Mg·	·Al·	·Si·	·P·	·S·	·Cl:	:Ar:

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	$[He]2s^22p^1$	·$\dot{B}$·	Al	$[Ne]3s^23p^1$	·$\dot{Al}$·
C	$[He]2s^22p^2$	·$\dot{C}$·	Si	$[Ne]3s^23p^2$	·$\dot{Si}$·
N	$[He]2s^22p^3$	·$\dot{N}$:	P	$[Ne]3s^23p^3$	·$\dot{P}$:
O	$[He]2s^22p^4$	:$\dot{O}$:	S	$[Ne]3s^23p^4$	:$\dot{S}$:
F	$[He]2s^22p^5$	·$\ddot{F}$:	Cl	$[Ne]3s^23p^5$	·$\ddot{Cl}$:
Ne	$[He]2s^22p^6$	:$\ddot{Ne}$:	Ar	$[Ne]3s^23p^6$	:$\ddot{Ar}$:



transferência do elétron do sódio para o cloro — *formação dos octetos* — *formação do par iônico*

Na: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1$

Cl: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^5$

Na^+: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$

Cl^-: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$

Forças das ligações

- A energia necessária para quebrar uma ligação covalente é denominada **entalpia de dissociação de ligação**, *D*.

- Para a molécula de Cl_2, a $D_{Cl\text{-}Cl}$ é dada pelo ΔH para a reação:

$$Cl_2(g) \rightarrow 2Cl(g) \qquad \Delta H = +243 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- Para a molécula de hidrogênio:

$$H_2\,(g) \rightarrow 2H(g) \qquad \Delta H = +432 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Forças das ligações

- Quando mais de uma ligação é quebrada: **entalpia média de dissociação de ligação:**

$$CH_4(g) \rightarrow C(g) + 4H(g) \qquad \Delta H = 1660 \text{ kJ}$$

- A entalpia média de ligação é uma fração do ΔH para a reação de atomização:

$$\Delta H_{C—H} = \tfrac{1}{4}(1660 \text{ kJ}) = 415 \text{ kJ}$$

- As entalpias de ligação são positivas (<u>energia necessária</u> para quebrar a ligação)

TABELA 8.4 Entalpias médias de ligação (kJ/mol)

Ligações simples

C — H	413	N — H	391	O — H	463	F — F	155
C — C	348	N — N	163	O — O	146		
C — N	293	N — O	201	O — F	190	Cl — F	253
C — O	358	N — F	272	O — Cl	203	Cl — Cl	242
C — F	485	N — Cl	200	O — I	234		
C — Cl	328	N — Br	243			Br — F	237
C — Br	276			S — H	339	Br — Cl	218
C — I	240	H — H	436	S — F	327	Br — Br	193
C — S	259	H — F	567	S — Cl	253		
		H — Cl	431	S — Br	218	I — Cl	208
Si — H	323	H — Br	366	S — S	266	I — Br	175
Si — Si	226	H — I	299			I — I	151
Si — C	301						
Si — O	368						
Si — Cl	464						

Ligações múltiplas

C = C	614	N = N	418	O_2	495
C ≡ C	839	N ≡ N	941		
C = N	615	N = O	607	S = O	523
C ≡ N	891			S = S	418
C = O	799				
C ≡ O	1.072				

Forças das ligações

Entalpias de ligação e entalpias de reação

- Podemos usar as entalpias de ligação para calcular a entalpia para uma reação química.

- Admitimos que em qualquer reação química ligações nos reagentes são quebradas ($\Delta H > 0$) e novas ligações são formadas ($\Delta H < 0$) nos produtos.

Forças das ligações

Entalpias de ligação e entalpias de reação

$$H_2(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2HCl(g)$$

Separando a reação em três etapas e usando as energias de ligação da tabela anterior

$H_2\,(g) \rightarrow 2H(g)$	$\Delta H = 432$ kJ mol^{-1}
$Cl_2(g) \rightarrow 2Cl(g)$	$\Delta H = 243$ kJ mol^{-1}
$2H(g) + 2Cl(g) \rightarrow 2HCl(g)$	$\Delta H = 2(-431)$ kJ mol^{-1}
Total: $H_2(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2HCl(g)$	$\Delta H = -187$ kJ mol^{-1}

<u>Energia liberada:</u>

reação exotérmica, processo energeticamente favorável

Forças das ligações

Entalpias de ligação e entalpias de reação

Reação entre o metano, CH_4, e o cloro gasoso:

$$CH_4(g) + Cl_2(g) \rightarrow CH_3Cl(g) + HCl(g) \qquad \Delta H = ?$$

A entalpia da reação pode ser dada pela soma das entalpias das ligações quebradas (ΔH positivos) e das ligações formadas (ΔH negativos)

Forças das ligações

Entalpias de ligação e entalpias de reação

- Nessa reação, uma ligação C-H e uma ligação Cl-Cl são quebradas enquanto uma ligação C-Cl e uma ligação H-Cl são formadas:

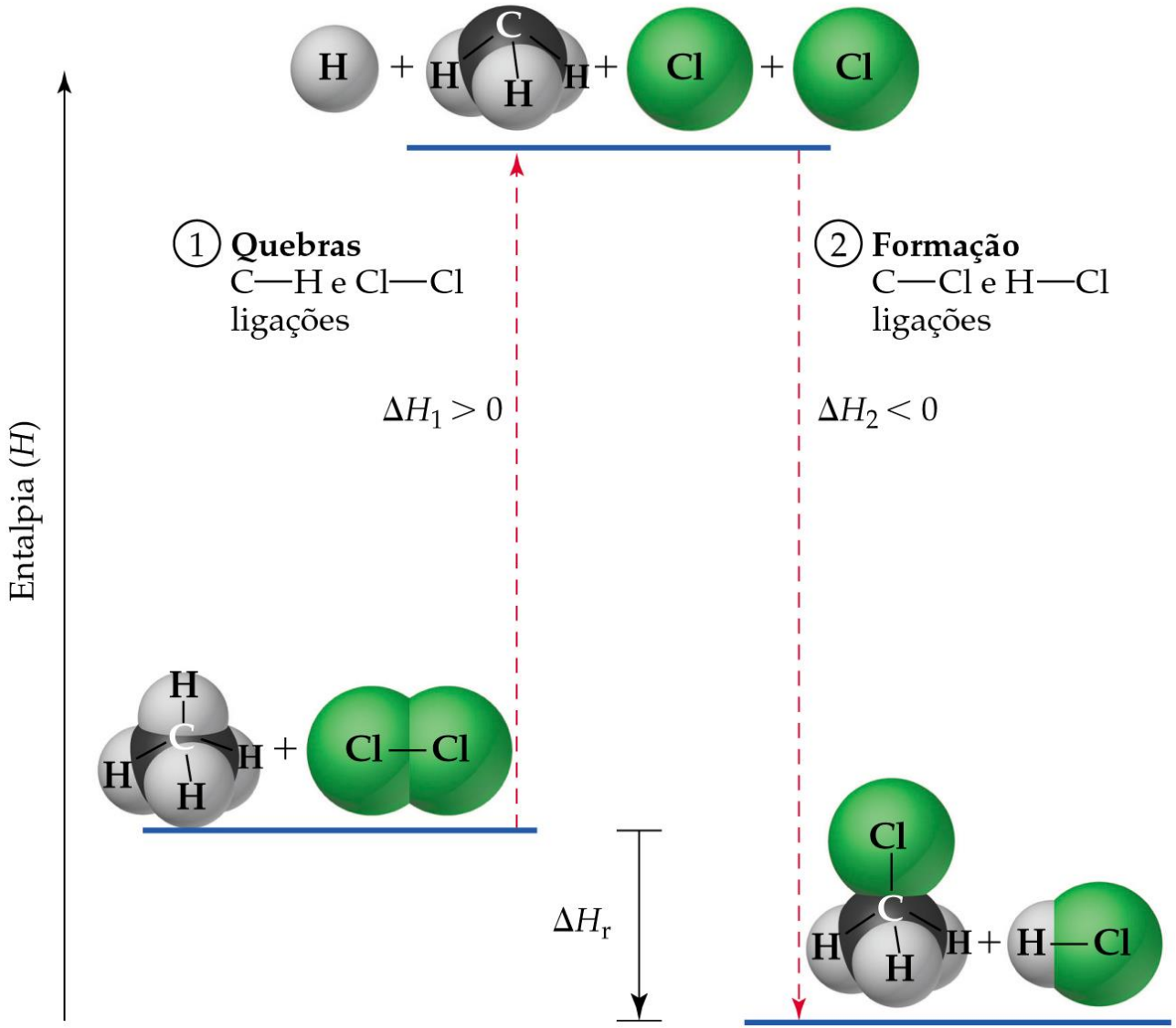
$$CH_4(g) + Cl_2(g) \rightarrow CH_3Cl(g) + HCl(g) \qquad \Delta H = ?$$

$$\Delta H = \overbrace{D_{C—H} + D_{Cl—Cl}}^{\text{Ligações quebradas}} \overbrace{- D_{C—Cl} - D_{H—Cl}}^{\text{Ligações formadas}}$$

$$\Delta H = -\ 104\ \text{kJ mol}^{-1}$$

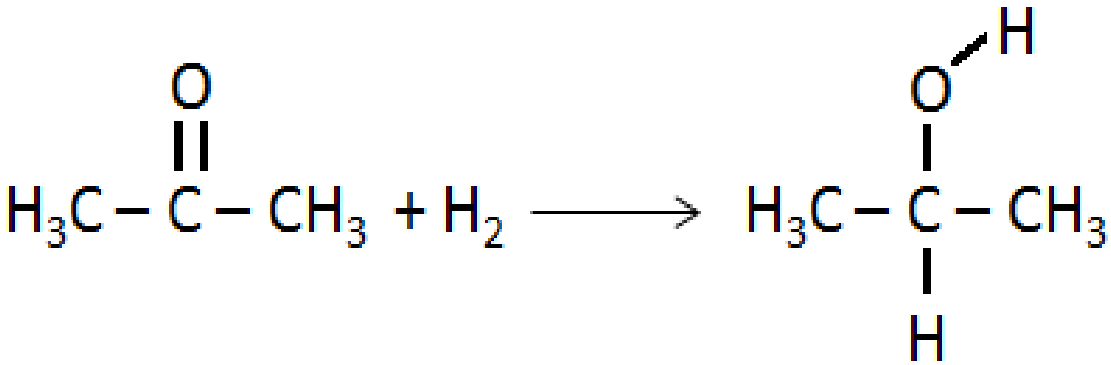
- A reação como um todo é *exotérmica*, o que significa que as *ligações formadas são mais fortes do que as ligações quebradas*.

Forças das ligações



Forças das ligações

Entalpias de ligação e entalpias de reação



Entalpias de ligação médias (kJ/mol)	
C – C	346
C – O	358
C = O	804
C – H	413
O – H	463
H – H	1181

Resp.: $\Delta H = +751$ kJ/mol

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 muitas ligações covalentes nas quais os elétrons estão localizados mais próximos a um átomo do que a outro.
- O compartilhamento desigual de elétrons resulta em <u>ligações polares.</u>

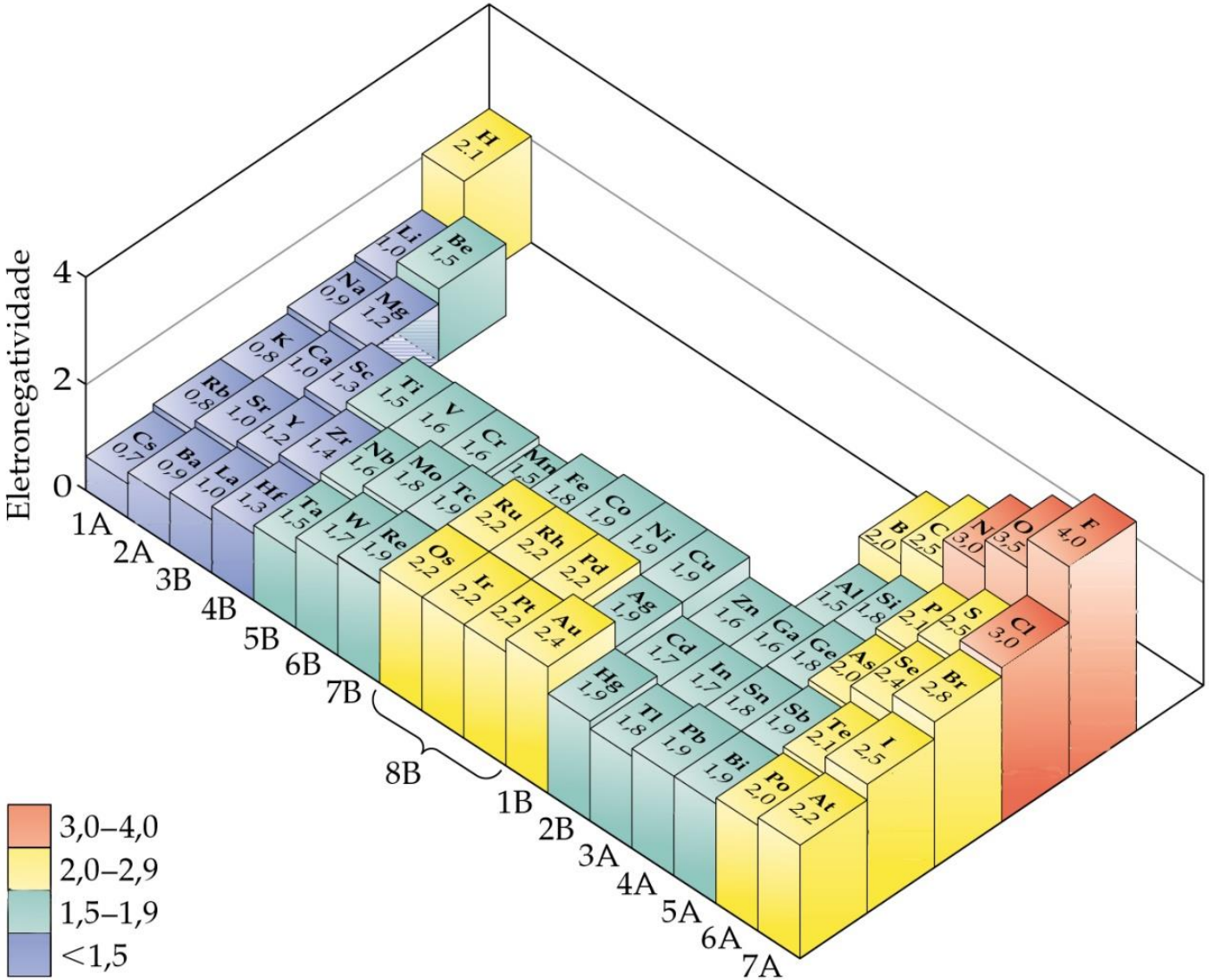
Polaridade da ligação e eletronegatividade

- Eletronegatividade: é a habilidade de um átomo de atrair elétrons para si *em uma molécula*

- Pauling estabeleceu as eletronegatividades em uma escala de 0,7 (Cs) a 4,0 (F).

- Na tabela periódica a eletronegatividade aumenta:
  - ao logo de um período e
  - ao subirmos em um grupo.

Polaridade da ligação e eletronegatividade



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 igual ou quase igual de elétrons);
  - as diferenças de eletronegatividade de até 1,7 resultam em *ligações covalentes* ***polares*** (compartilhamento desigual de elétrons);
  - as diferenças de eletronegatividade maiores que 1,7 resultam em *ligações predominantemente iônicas* (“transferência” de elétrons).

Eletronegatividade

Caráter iônico e covalente das ligações

A polaridade de uma ligação pode ser descrita como o *caráter iônico de uma ligação covalente*

Compostos de elementos apresentando uma *diferença grande de eletronegatividade* *(maior que 1,7)* tendem a apresentar *maior caráter iônico na ligação*

Eletronegatividade

A polaridade de uma ligação pode ser imaginada como o *caráter iônico de uma ligação covalente*

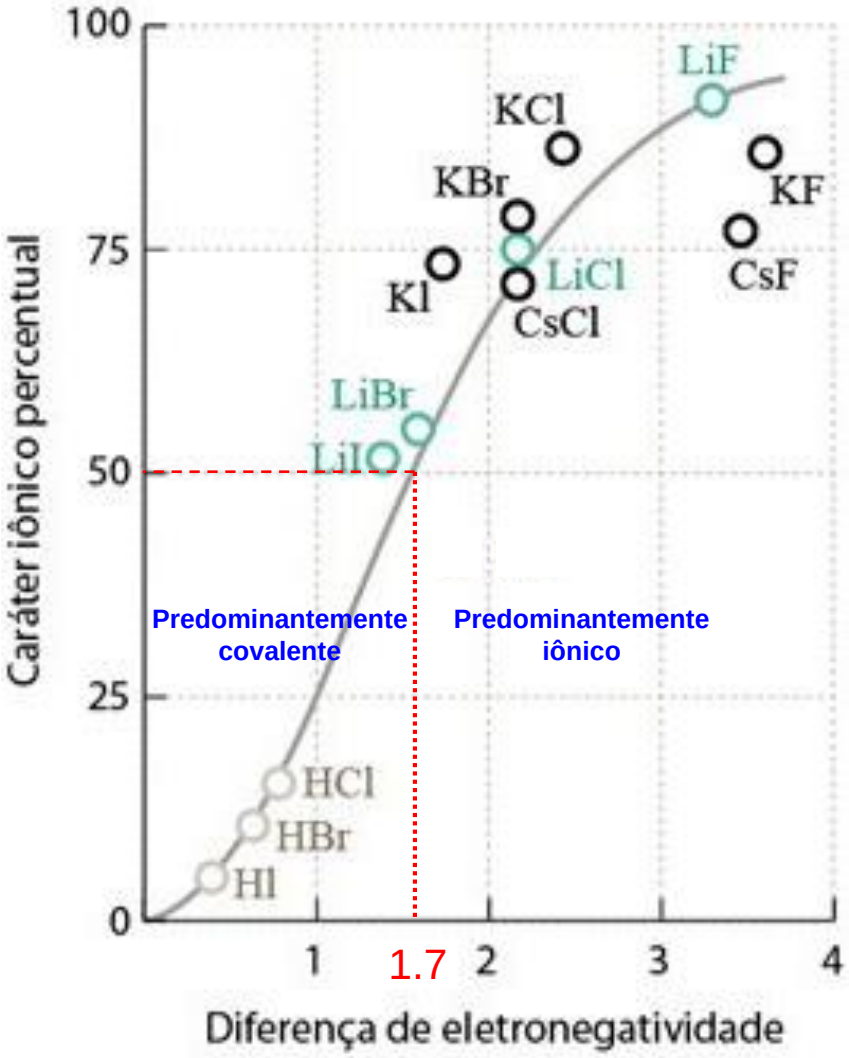
Compostos de elementos

apresentando uma

grande diferença de eletronegatividade

tendem a apresentar

maior caráter iônico na ligação

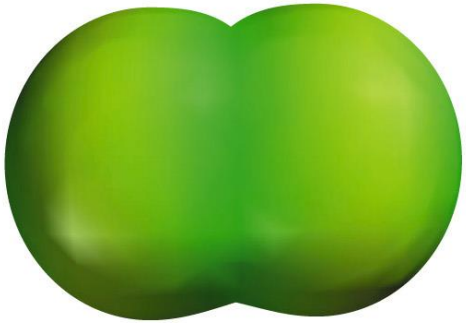


Polaridade da ligação e eletronegatividade

- A diferença de eletronegatividade em uma ligação gera um dipolo

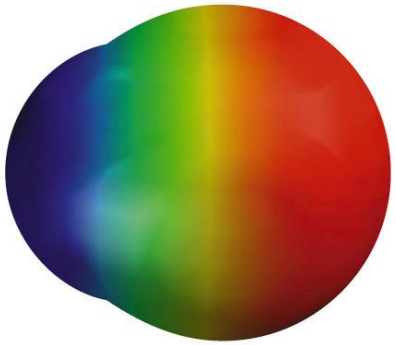
- A extremidade positiva (ou polo) em uma ligação polar é representada por δ+ e o polo negativo por δ-.

4,0 – 4,0 = 0



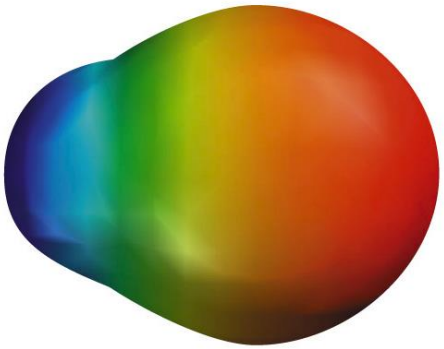
F_2

4,0 – 2,1 = 1,9

δ+  δ-

HF

4,0 – 1,0 = 3,0

δ+  δ-

LiF

Polaridade da ligação e eletronegatividade

Idéia básica: quanto maior a diferença de eletronegatividade <u>mais iônica será a ligação</u>

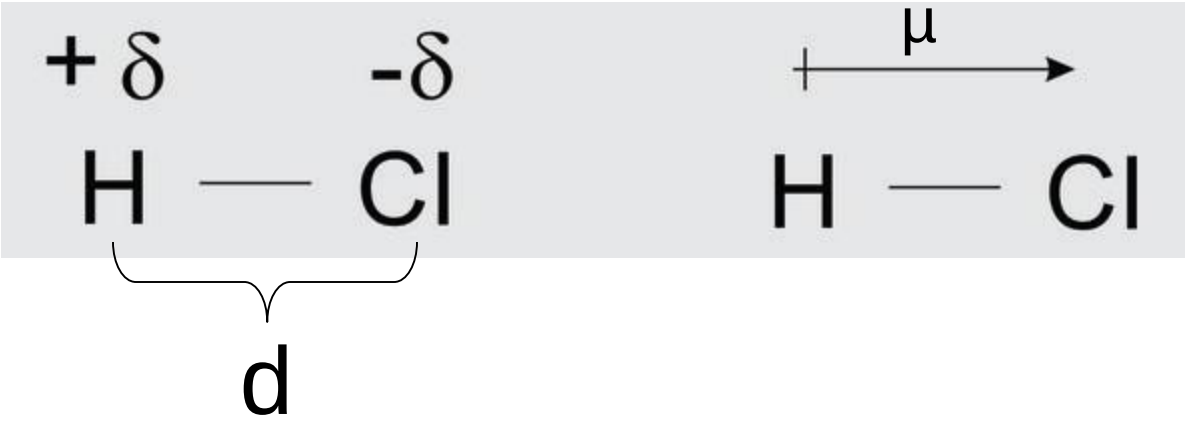
- Exemplo: Qual dos compostos abaixo deve apresentar um caráter de ligação intermediário (ou seja, covalente-polar)?

	Cl-Cl	O-H	Na-Cl
Δ_{elet}	0	1.2	2.3
	Cl_2	H_2O	NaCl

Polaridade da ligação e eletronegatividade

O momento dipolar (μ) é a multiplicação entre o valor da carga elétrica parcial (δ), sem o sinal, e a distância (d) entre os dois extremos do dipolo.

$$\mu = \delta . d$$



Polaridade da ligação e eletronegatividade

Já o **momento dipolar resultante** *é a soma dos vetores de cada ligação polar da molécula.*

$\vec{\mu r} = 0$: Molécula apolar

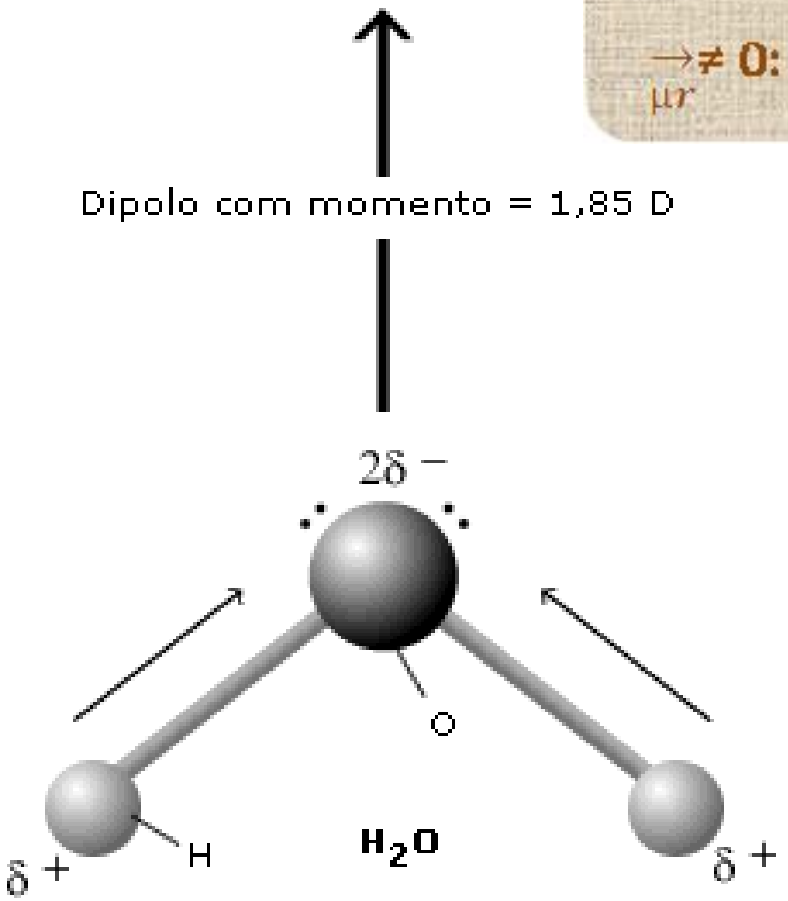
$\vec{\mu r} \neq 0$: Molécula polar

Polaridade da ligação e eletronegatividade

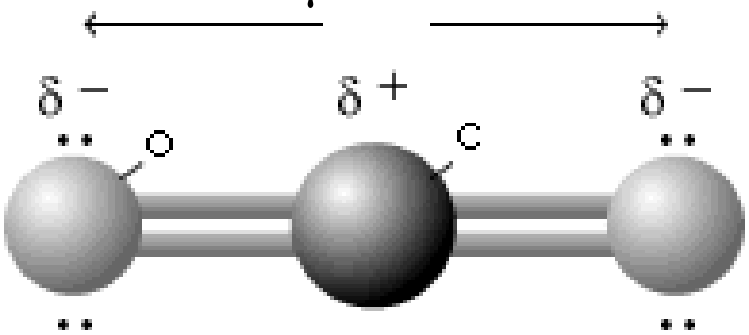
$\vec{\mu}_r = 0$: Molécula apolar

$\vec{\mu}_r \neq 0$: Molécula polar

Dipolo com momento = 1,85 D



$\mu = 0$



Não há momento de dipolo

CO_2

Polaridade da ligação e eletronegatividade

Momentos de dipolo

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

$$\mu = \delta \cdot d$$

onde δ é o valor da carga elétrica parcial, em Coulomb, e d é a distância de ligação, em metros.

Polaridade da ligação e eletronegatividade

Momentos de dipolo

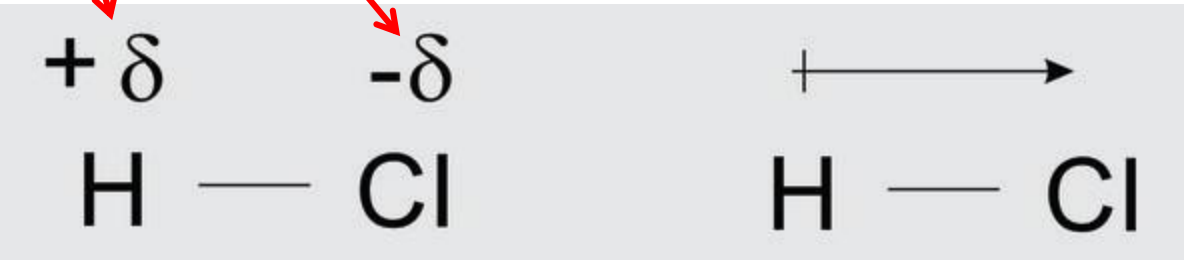
O momento de dipolo, μ, é a ordem de grandeza do dipolo dada em debyes: 1D = 3,34 x 10^{-30} Coulomb $\times$ metro (C $\times$ m)

$$\mu = \delta \cdot d$$

Polaridade da ligação e eletronegatividade

- *Calcule o momento de dipolo, μ, na molécula de HCl, em D, que resultaria se as cargas dos átomos de H e Cl fossem +1 e -1, respectivamente*

$$\mu = \delta \cdot d$$



δ = 1 = carga eletrônica = 1,60 x 10^{-19} C

$d_{H\text{-}Cl}$ = 1,27 Å = 1,27 x 10^{-10} m

Polaridade da ligação e eletronegatividade

δ = carga eletrônica = 1,60 x 10^{-19} C

$d_{H\text{-}Cl}$ = 1,27 Å = 1,27 x 10^{-10} m

$$\mu = \delta \cdot d$$

μ = 1,60 x 10^{-19} C $\times$ 1,27 $\times$ 10^{-10} m

μ = 2.032 $\times 10^{-29}$ C $\times$ m

1 D ---------- 3,340 x 10^{-30} C $\times$ m

μ (D) ---------- 2.032 x 10^{-29} C $\times$ m → μ = 6,08 D

Valor experimental de μ = 1,08 D

Polaridade da ligação e eletronegatividade

Momentos de dipolo

- Considere HCl:
- *O valor experimental de* μ = 1.08 D
- *d* = 1,27 Å (1 Å = 10^{-10} m)
- δ = carga eletrônica *parcial* = ?

$$\delta = \frac{\mu}{d}$$

$$\delta = \frac{1{,}08D\left(\frac{3.34\times10^{-30}C\times m}{1D}\right)}{(1{,}27\text{Å})\left(\frac{10^{-10}m}{1\text{Å}}\right)} = 2{,}84\times10^{-20}C$$

$1e^-$ ------- $1{,}60 \times 10^{-19}$ C

δ ------- $2{,}84 \times 10^{-20}$ C → δ = 0.178 e^-

0,178+ 0,178-

H ----- Cl