Ligação Química

Eletronegatividade e
ligação *predominantemente* iônica

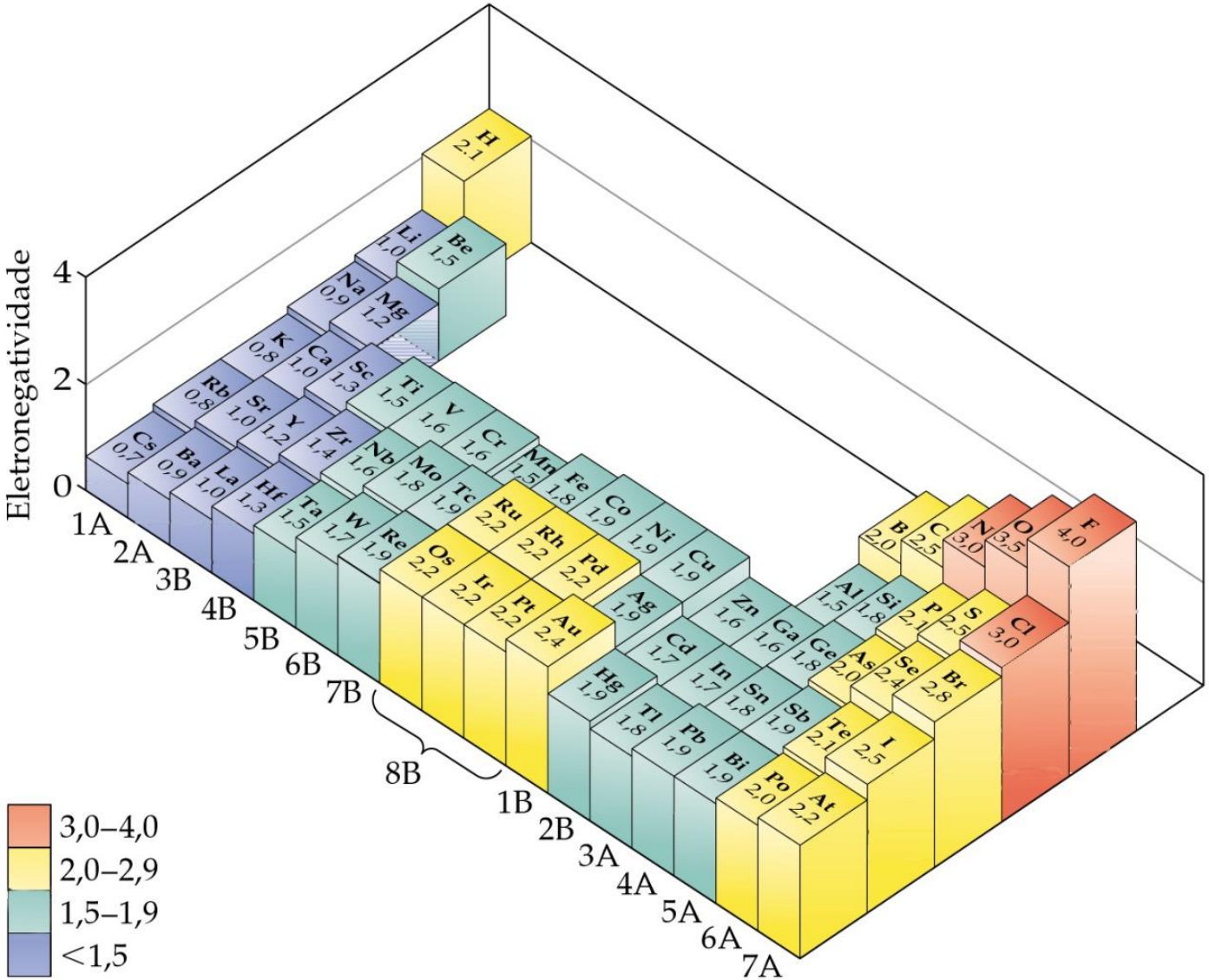
Polaridade da ligação e eletronegatividade

- **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

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

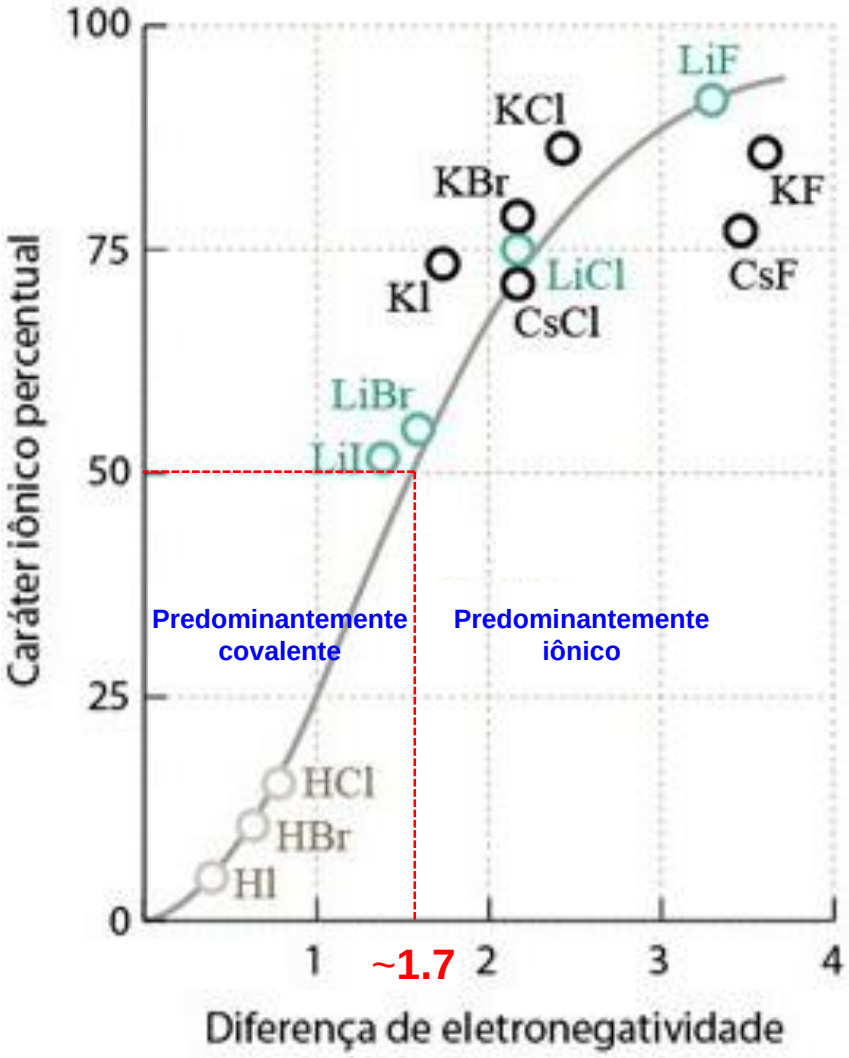
Compostos de elementos

apresentando uma

grande diferença de eletronegatividade

tendem a apresentar

maior caráter iônico na ligação

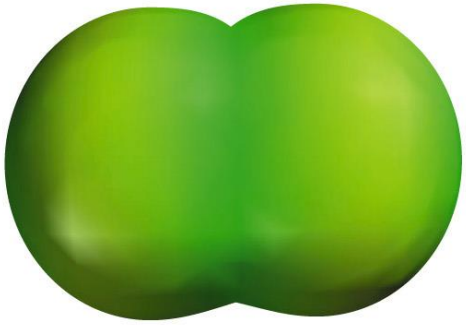


Polaridade da ligação e eletronegatividade

- **A diferença de eletronegatividade em uma ligação gera um dipolo**

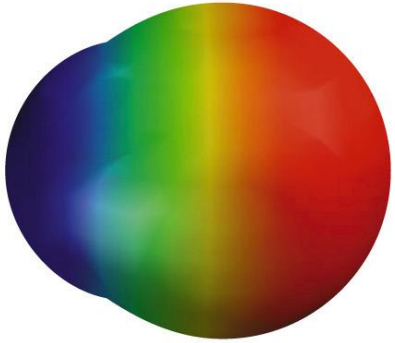
- **A extremidade positiva (ou polo) em uma ligação polar é representada por δ+ e o polo negativo por δ-.**

4,0 – 4,0 = 0



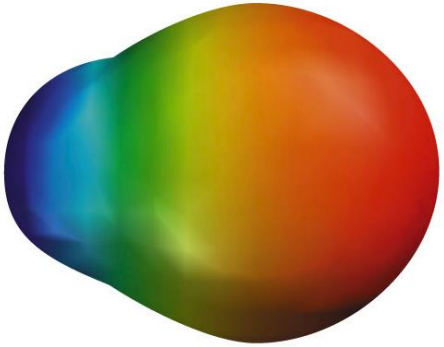
F_2

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 predominantemente iônico?**

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

Compostos iônicos:
Ligação química, aspectos estruturais e termodinâmicos

A regra do octeto

- Todos os gases nobres, com exceção do He, têm uma configuração $ns^2\ np^6$.

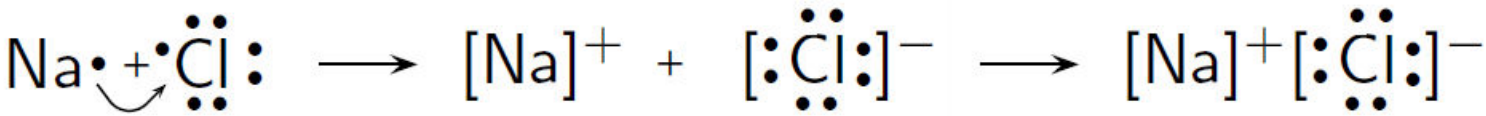
- **A regra do octeto:** quando formam ligações, os átomos tendem a ganhar, perder ou compartilhar elétrons até que eles estejam rodeados por 8 elétrons de valência (4 pares de elétrons).

- **Cuidado**: existem várias exceções à 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	$[He]2s^22p^1$	·$\dot{B}$·	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

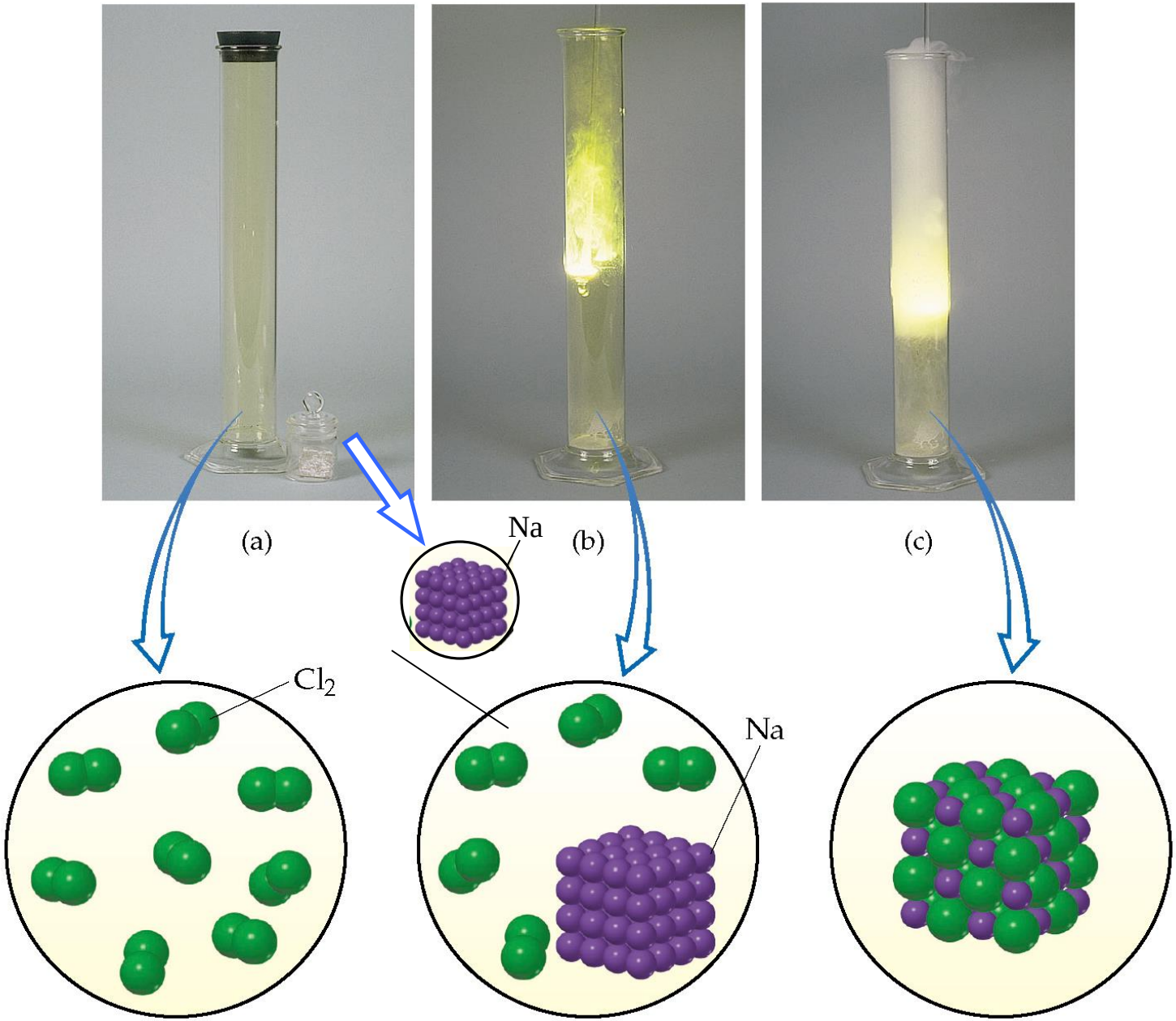
formação dos octetos

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

Considere a reação entre o sódio e o cloro:



Considere a reação entre o sódio e o cloro:

"Camada de valência completa"
"Octetos estáveis"
"Regra do octeto"

$$Na: 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1 \rightarrow Na^+: 1s^2\ 2s^2\ 2p^6 + e^-$$

$$Cl: 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^5 + e^- \rightarrow Cl^-: 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$$

$$Na(s) + \tfrac{1}{2}Cl_2(g) \rightarrow NaCl(s) \qquad \Delta H = -411\ kJ$$

$$2Na(s) + Cl_2(g) \rightarrow 2NaCl(s) \qquad \Delta H = -822\ kJ$$

"Esta energia é liberada para que Na e Cl tenham octetos estáveis"

Será que é verdade??? NÃO.

Compostos iônicos: ligação química. Aspectos estruturais e termodinâmicos

$Na(g) \longrightarrow Na^{+}(g) + e^{-}(g)$

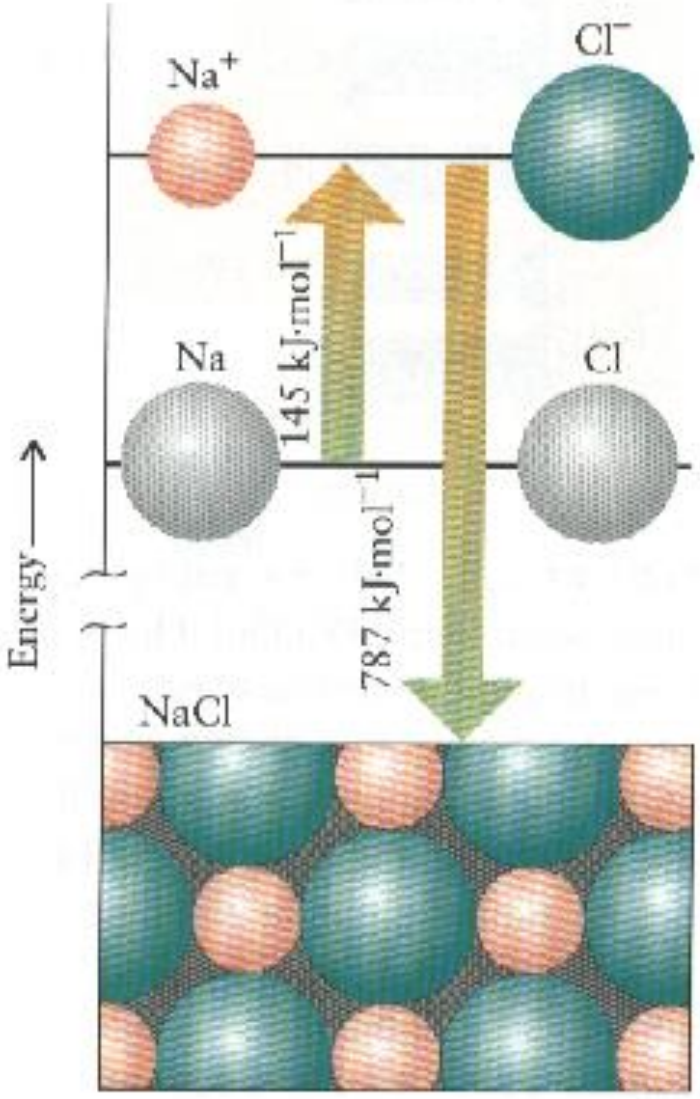
energia requerida = + 494 $kJ.mol^{-1}$

$Cl(g) + e^{-}(g) \longrightarrow Cl^{-}(g)$

energia liberada = - 349 $kJ.mol^{-1}$

en. req. + en. lib. = + 145 $kJ.mol^{-1}$

A energia de atração
entre cátions e ânions
é mais importante do que
a formação do octeto!!



Formação do Par Iônico

Etapa	*Processo*	ΔH, *kJ mol*$^{-1}$
1	$Na\cdot \longrightarrow Na^{+} + e^{-}$	+418 (E absorvida)
2	$\cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}: + e^{-} \longrightarrow [:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:]^{-}$	-349 (E liberada)
3	$Na^{+} + [:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:]^{-} \longrightarrow Na^{+}[:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:]^{-}$	-787 (E liberada)
Total	$Na\cdot + \cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}: \longrightarrow Na^{+}[:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:]^{-}$	-642 (E líq. liberada)

Formação do Par Iônico

Etapa	*Processo*	ΔH, *kJ mol*$^{-1}$
1	$Na\cdot \longrightarrow Na^+ + e^-$	+418 (E absorvida)
2	$\cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}: + e^- \longrightarrow [:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:]^-$	-349 (E liberada)
3	$Na^+ + [:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:]^- \longrightarrow Na^+[:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:]^-$	-787 (E liberada)
Total	$Na\cdot + \cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}: \longrightarrow Na^+[:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:]^-$	-642 (E líq. liberada)

Formação do “retículo cristalino”

O retículo cristalino

Os retículos cristalinos são aglomerados com formas geométricas bem definidas, provenientes da atração entre os íons.

No retículo cristalino iônico, os cátions e os ânions são atraídos ao mesmo tempo.

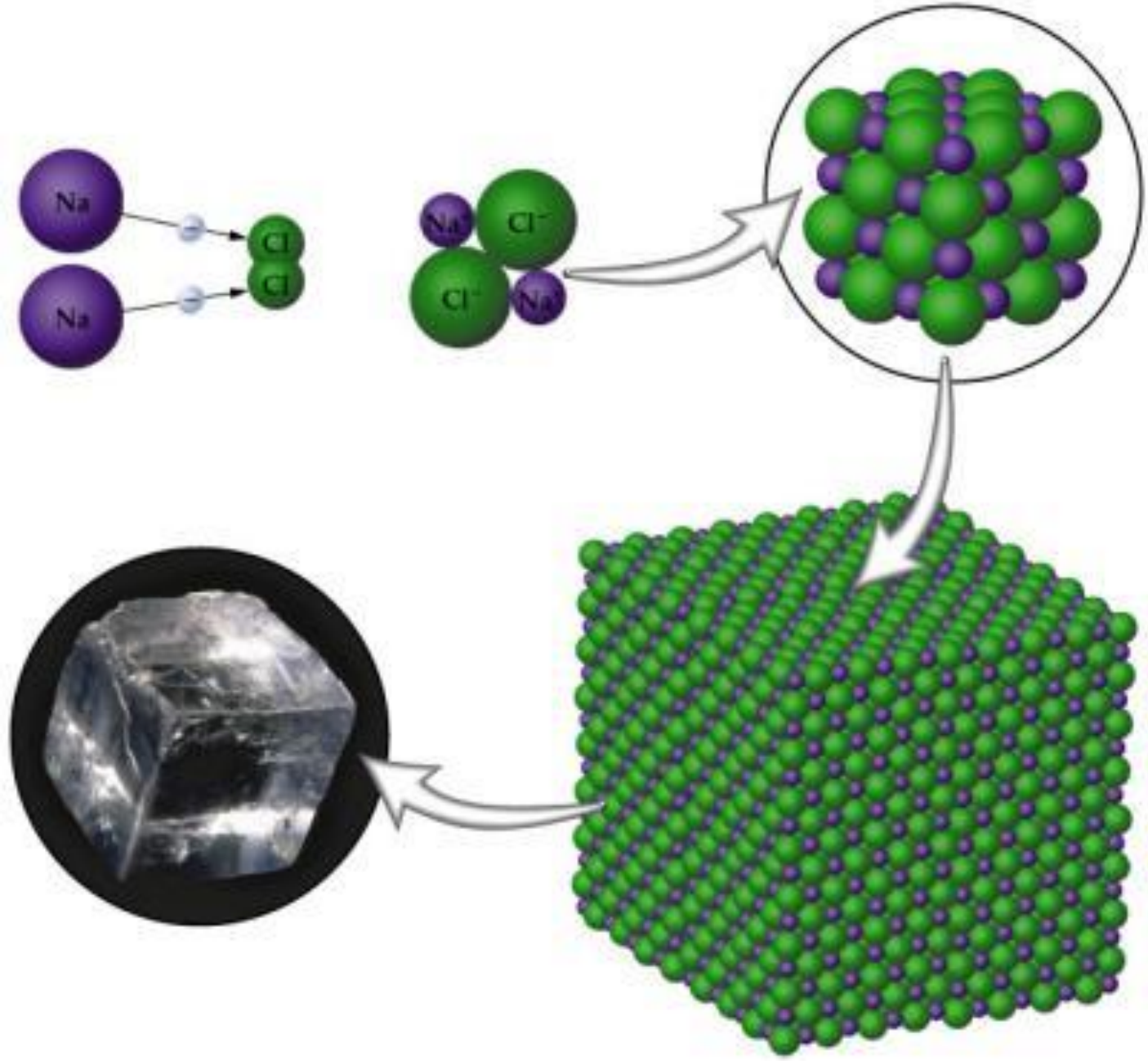
A energia do retículo cristalino é:

Energia ***necessária*** (**$\Delta H_{ret} > 0$)** para que um composto iônico seja decomposto em íons gasosos,

ou

Energia ***liberada*** (**$\Delta H_{ret} < 0$)** por íons no estado gasoso ao se combinarem e formarem um produto no estado sólido

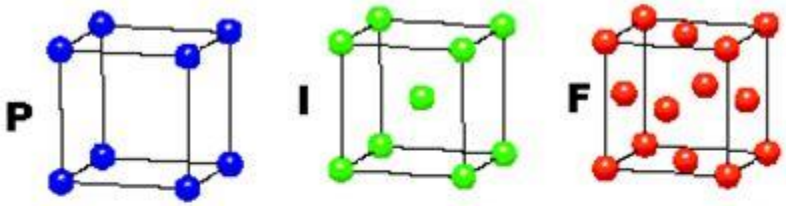
O retículo cristalino



Os 14 retículos cristalinos de Bravais

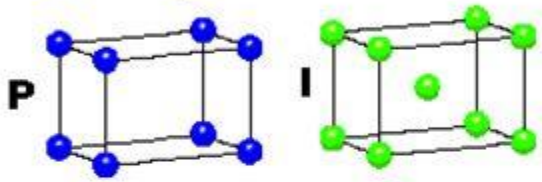
cúbico

$a = b = c$
$\alpha = \beta = \gamma = 90°$



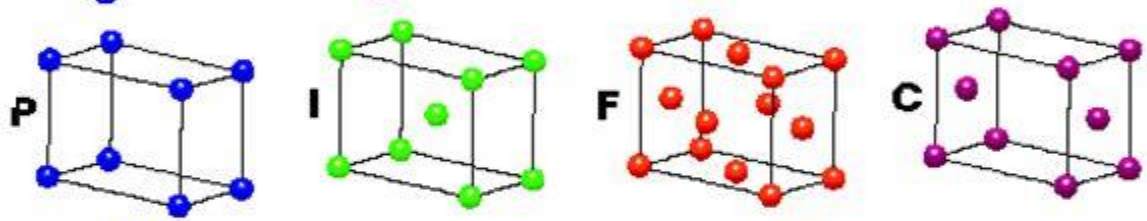
tetragonal

$a = b \neq c$
$\alpha = \beta = \gamma = 90°$



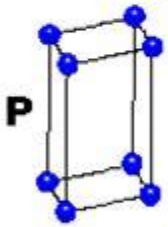
ortorrômbico

$a \neq b \neq c$
$\alpha = \beta = \gamma = 90°$



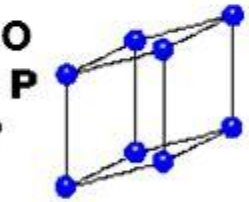
HEXAGONAL

$a = b \neq c$
$\alpha = \beta = 90°$
$\gamma = 120°$



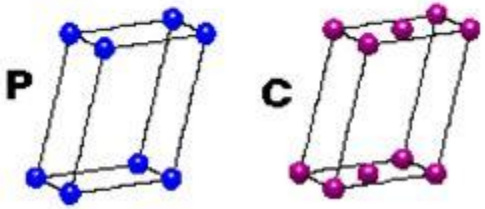
romboédrico

$a = b = c$
$\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$



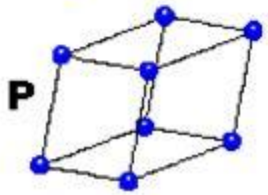
monoclínico

$a \neq b \neq c$
$\alpha = \gamma = 90°$
$\beta \neq 120°$

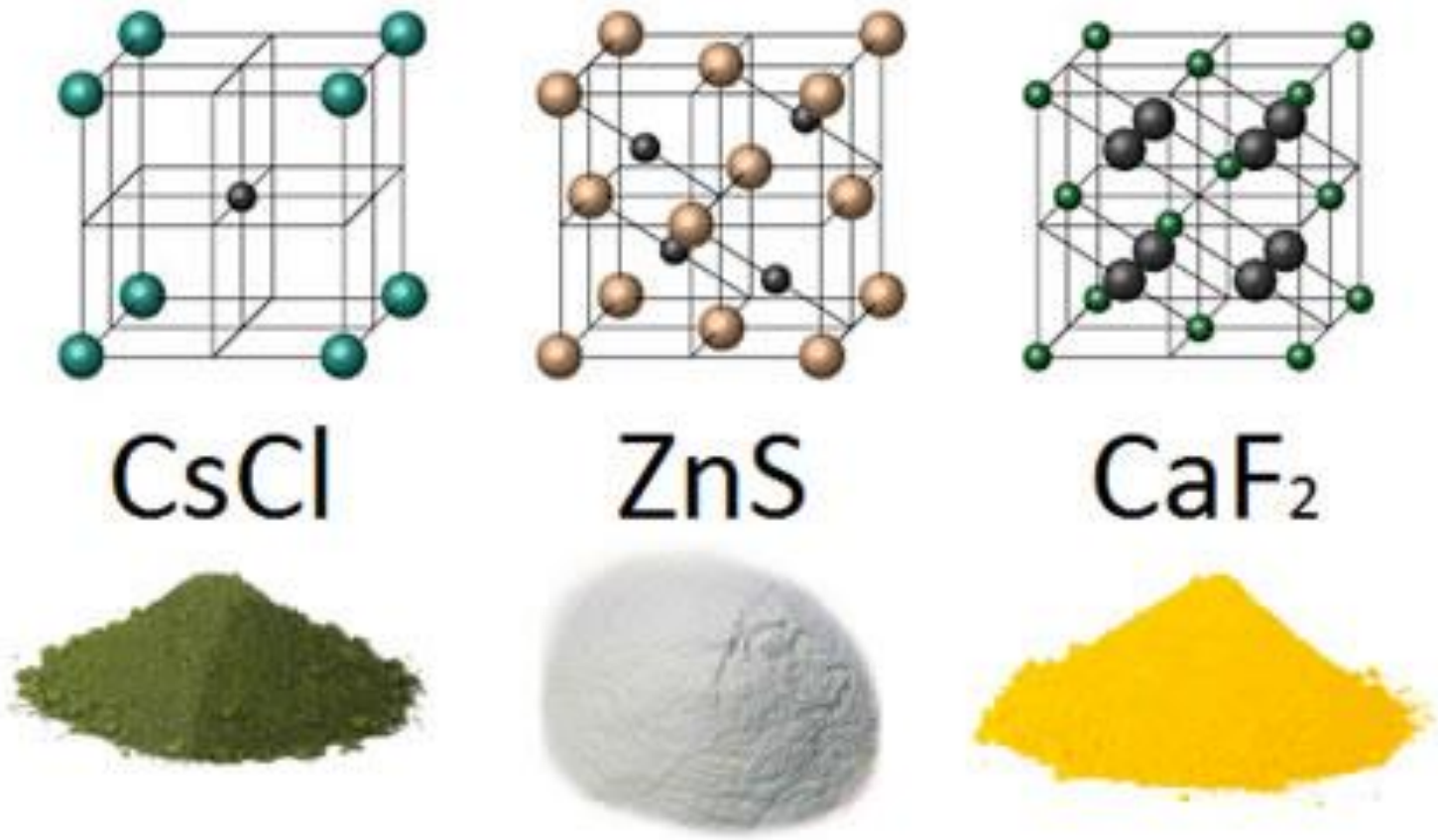


triclínico

$a \neq b \neq c$
$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$



O retículo cristalino



A energia do retículo cristalino (ΔH_{ret})

$$\Delta H_{ret} = -\frac{Z_1 \cdot Z_2 \cdot e^2 \cdot N_A \cdot A}{d_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

Z_1 e Z_2: cargas do cátion e do ânion em valor absoluto

e: carga do elétron

N_A: número de Avogadro

A: constante de Madelung

n: coeficiente de Born ou fator de compressibilidade

$$\Delta H_{ret} \propto \frac{Z_1 \cdot Z_2}{d_0}$$

A energia do retículo cristalino

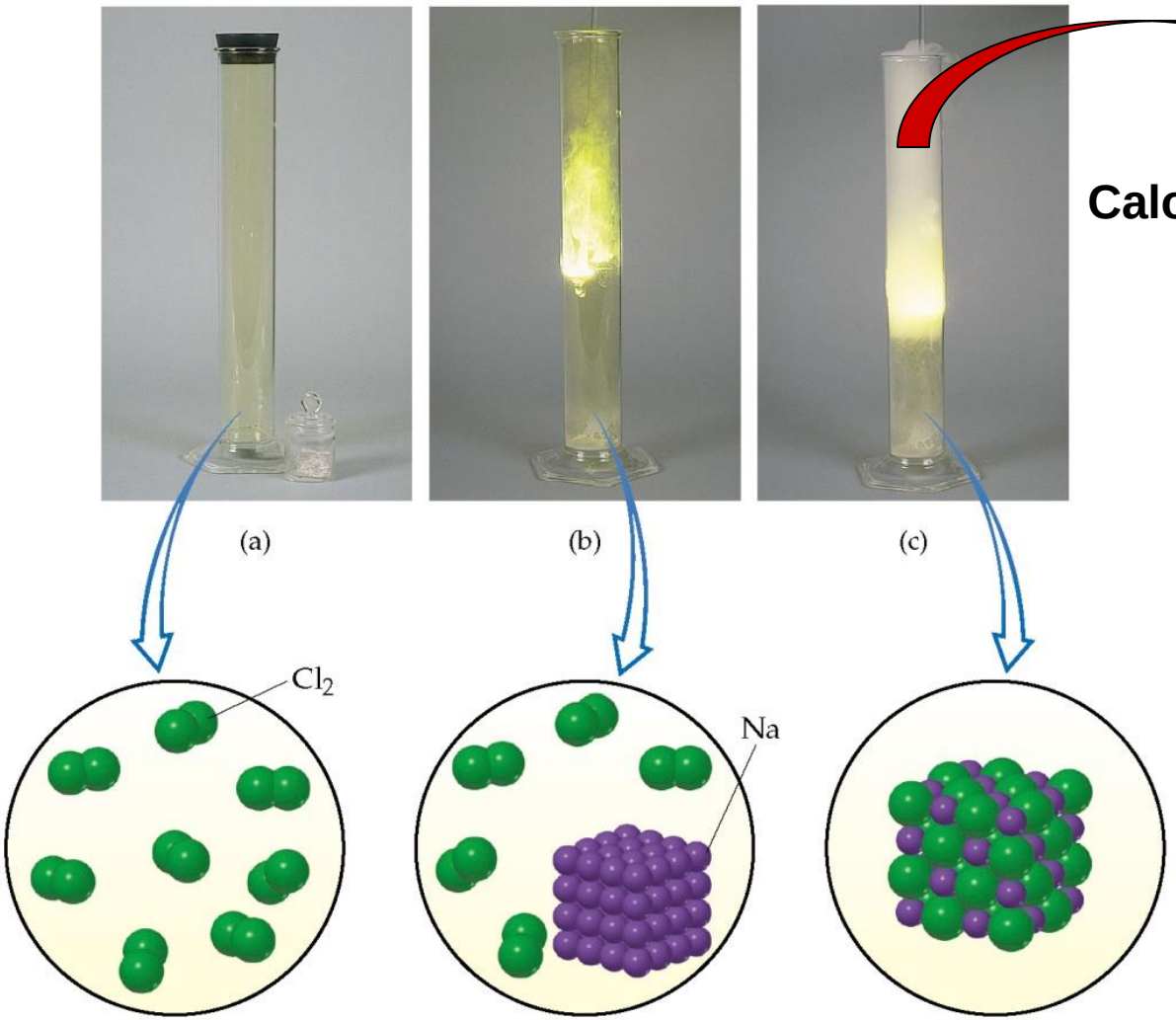
Exemplo: que composto tem a maior energia reticular?

- **$FeCl_2$ ou $FeCl_3$**
- **FeO ou Fe_2O_3**
- **NaF ou NaCl**

$$\Delta H_{ret} \propto \frac{Z_1 \cdot Z_2}{d_0}$$

Ciclo de Born-Haber

$$Na(s) + \tfrac{1}{2}Cl_2(g) \rightarrow NaCl(s) \qquad \Delta H_f = -411\ kJ \cdot mol^{-1}$$



Calor liberado: $\Delta H_f = -411\ kJ \cdot mol^{-1}$

Ciclo de Born-Haber

Etapa	Processo	Energia transferida
1	$Na(s) \rightarrow Na(g)$	$\Delta H_{subl} = +89$ kJ
2	$Na(g) \rightarrow Na^+(g) + e^-$	$\Delta H_{ion} = +418$ kJ
3	$\frac{1}{2}Cl_2 \rightarrow Cl(g)$	$\frac{1}{2}\Delta H_{diss} = +122$ kJ
4	$e^- + Cl(g) \rightarrow Cl^-(g)$	$\Delta H_{a.e.} = -349$ kJ
5	$Na^+(g) + Cl^-(g) \rightarrow NaCl(s)$	$\Delta H_{ret} = ?$
Total	$Na(s) + \frac{1}{2}Cl_2(g) \rightarrow NaCl(s)$	$\Delta H_f = -411$ kJ

$$\Delta H_f = \Delta H_{subl} + \Delta H_{ion} + \frac{1}{2}\Delta H_{diss} + \Delta H_{a.e.} + \Delta H_{ret}$$

$$-\Delta H_{ret} = -\Delta H_f + \Delta H_{subl} + \Delta H_{ion} + \frac{1}{2}\Delta H_{diss} + \Delta H_{a.e.} \rightarrow \Delta H_{ret} = -691 \text{ kJ}$$

$$- \Delta H_{ret} = - \Delta H_f + \Delta H_{subl} + \Delta H_{ion} + ½ \Delta H_{diss} + \Delta H_{a.e.}$$

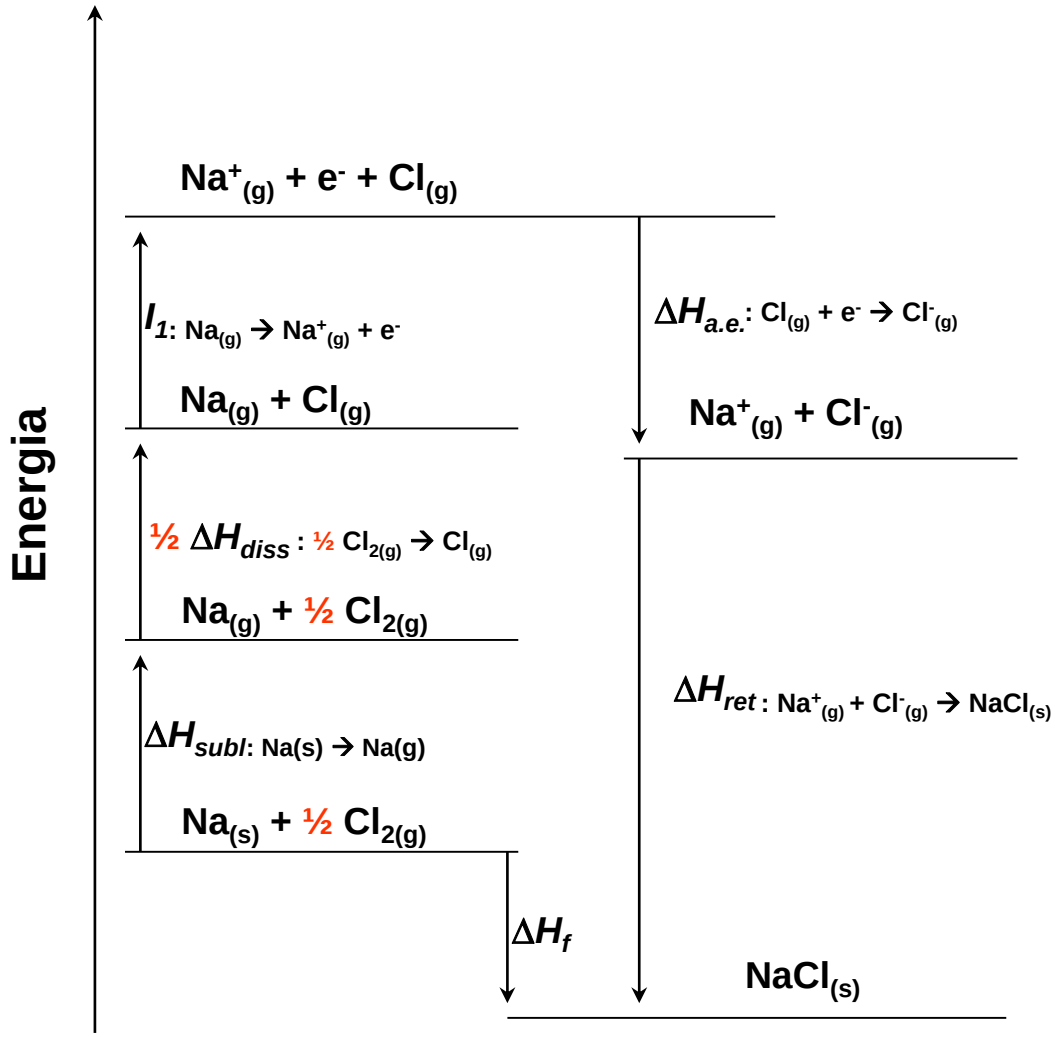
$$\rightarrow \Delta H_{ret} = - 691 \text{ kJ}$$

É esperado sinal positivo no ΔH_{ret} pois, pela definição da energia reticular, *é necessário energia* para quebrar um mol de NaCl sólido em íons $Na^+(g)$ e $Cl^-(g)$.

Mas o Ciclo de Born-Haber indica a *energia liberada* quando um mol de íons $Na^+(g)$ e $Cl^-(g)$ se unem para formar mol de NaCl sólido.

Ciclo de Born-Haber

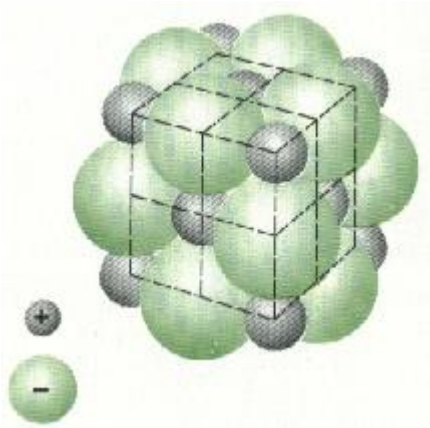
Formação do NaCl: $Na_{(s)} + ½\ Cl_{2(g)} \rightarrow NaCl_{(s)}$ $\Delta H_f = ?$

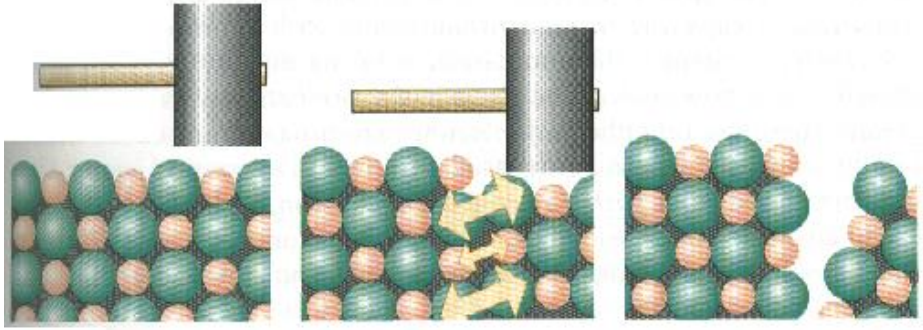


$$\Delta H_f = \Delta H_{subl} + \frac{\Delta H_{diss}}{2} + I_1 + A.E. + \Delta H_{ret}$$

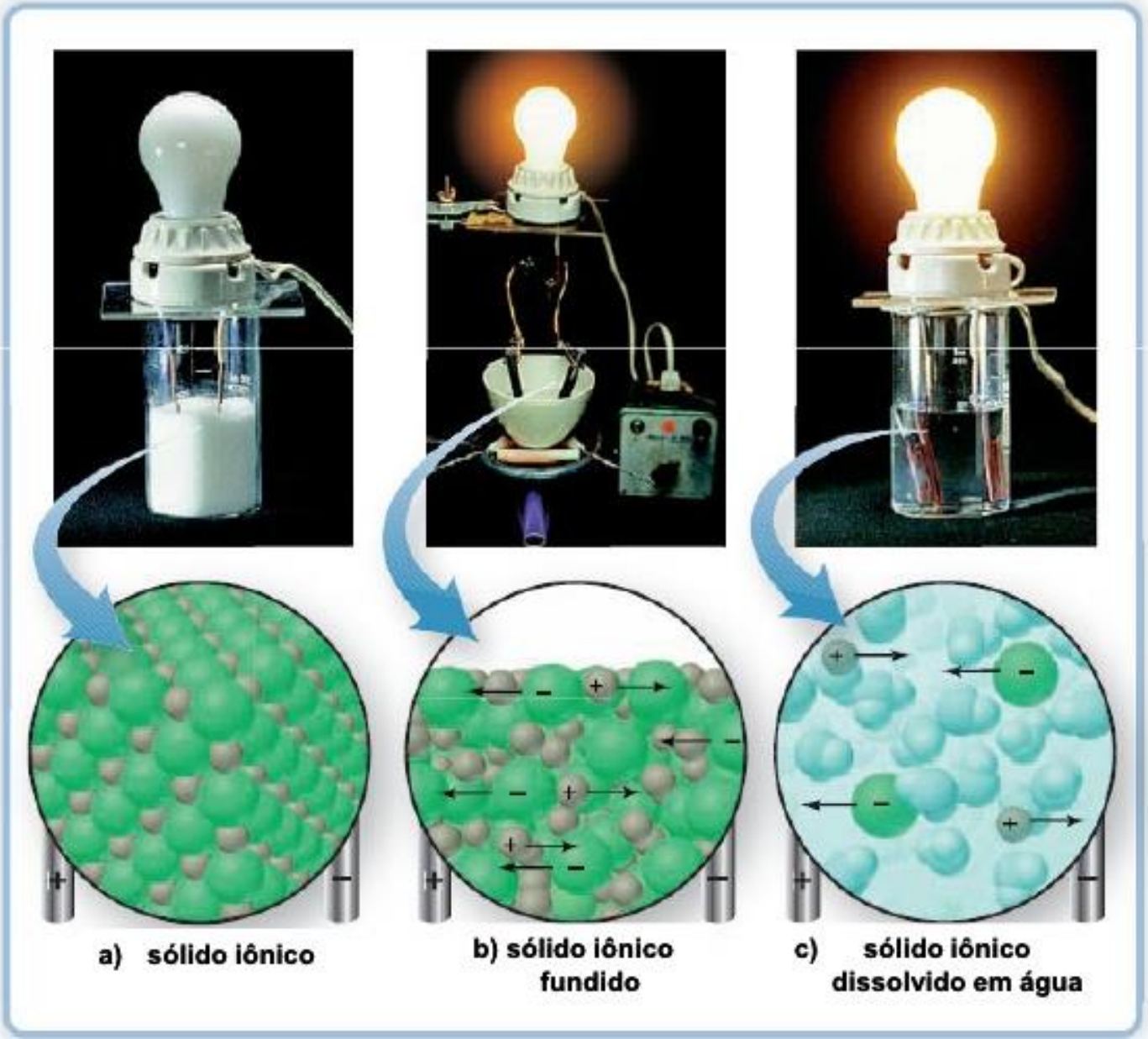
Propriedade dos compostos iônicos

Força de atração entre cargas: eletrostática e multidirecional





<u>Compostos iônicos</u>

- P.E. e P.F. elevados;
- Duros e quebradiços;
- A maioria é solúvel em água;
- Fundidos conduzem corrente elétrica;
- Soluções conduzem corrente elétrica.

Propriedade dos compostos iônicos