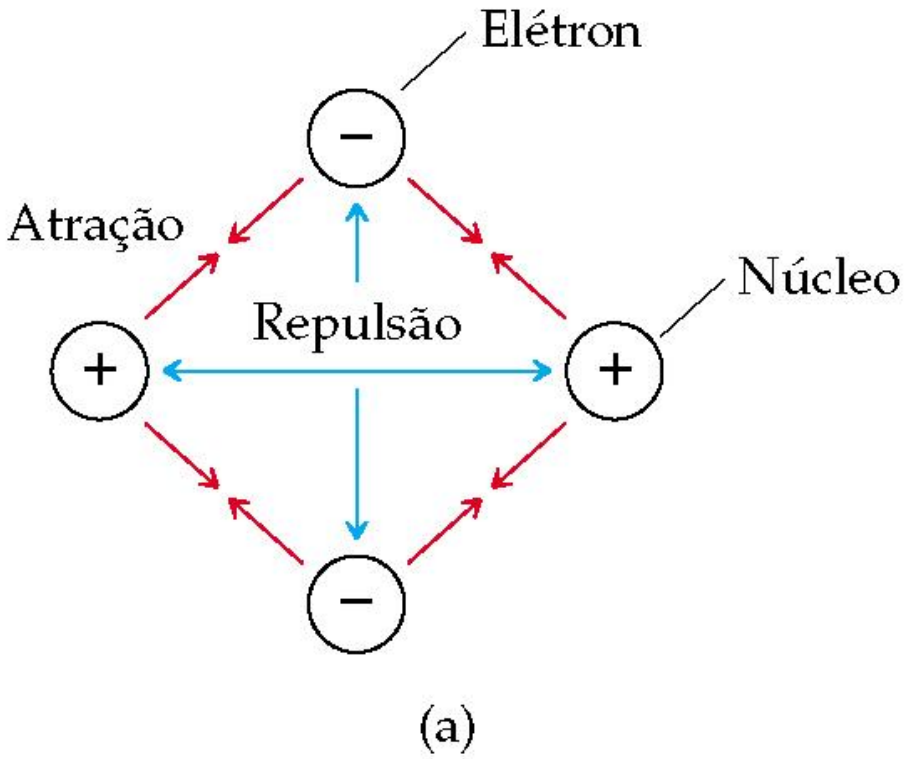
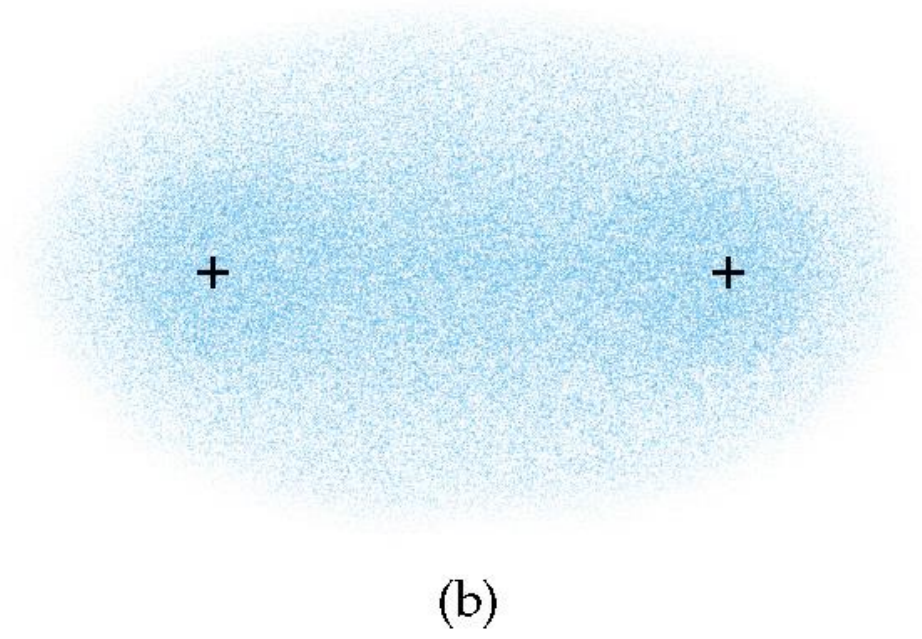
Ligação Covalente

- Quando dois átomos similares se ligam, nenhum deles quer perder ou ganhar um elétron para formar um octeto.
- Em se tratando de ligação entre átomos similares , eles compartilham pares de elétrons para que cada um atinja o octeto.
- Cada par de elétrons compartilhado constitui uma ligação química.
- Por exemplo: $H + H \rightarrow H_2$ tem 2 elétrons conectando os dois núcleos de H.

Ligação Covalente na Molécula H_2



(a) Atrações e repulsões entre elétrons e núcleo na molécula de hidrogênio.



(b) Distribuição eletrônica na molécula de hidrogênio. A concentração de densidade eletrônica entre os núcleos leva a uma força de atração líquida que constitui a ligação covalente que mantém a molécula unida.

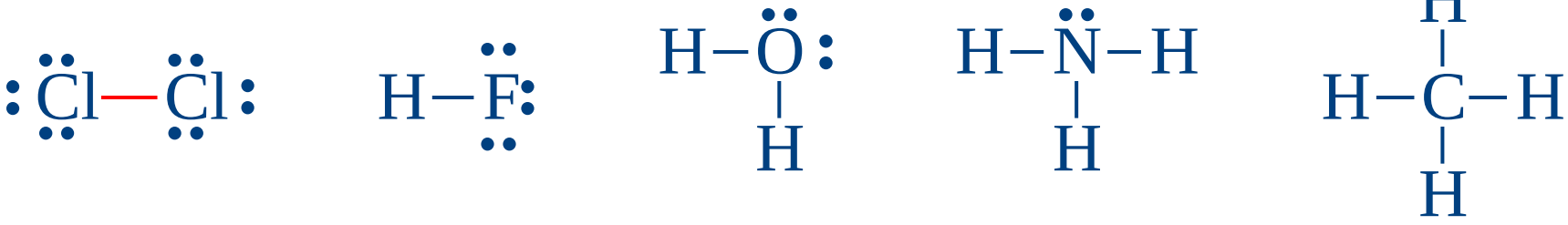
Ligação Covalente em Várias Moléculas

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:



Ligação Covalente Simples e Múltipla

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 (CO_2);
  - Três pares de elétrons compartilhados = ligação tripla (N_2).

H−H O=C=O :N≡N:

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

N-N	N=N	N≡N
1,47Å	1,24Å	1,10Å

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.

3. Complete o octeto dos átomos ligados ao átomo central.
4. Coloque os elétrons que sobrarem no átomo central.
5. Se não existem elétrons suficientes para dar ao átomo central um octeto, tente ligações múltiplas.

Desenhando as Estruturas de Lewis

1-Some os elétrons de valência de todos os átomos. (Detalhes)

Use a tabela periódica quando necessário para ajudá-lo a determinar o número de elétrons de valência em cada átomo.

Para um ânion adicione um elétron para cada carga negativa.

Para um cátion, subtraia um elétron para cada carga positiva.

Não se preocupe em lembrar a origem dos elétrons.

Apenas o nº total de elétrons é importante.

Desenhando as Estruturas de Lewis

2- Escreva os símbolos para os átomos a fim de mostrar quais átomos estão ligados entre si e una-os com uma ligação simples

As fórmulas químicas são geralmente escritas na ordem nas quais os átomos estão ligados na molécula ou íon como o HCN.

Quando um átomo central tem um grupo de outros átomos ligados a ele, átomo central normalmente é escrito primeiro, como em $[CO_3]^{2-}$ e SF_4.

Lembre-se que o átomo central é, em geral, menos eletronegativo que os átomos ao seu redor.

Em outros casos maiores informações são necessárias.

Desenhando as Estruturas de Lewis

Carga Formal

- É possível desenhar mais de uma estrutura de Lewis obedecendo-se a regra do octeto para todos os átomos.

- Para determinar qual estrutura é mais razoável, usamos a carga formal.

- **A carga formal** é a carga que um átomo teria em uma molécula se todos os outros átomos tivessem a mesma eletronegatividade.

Desenhando as Estruturas de Lewis

Carga Formal

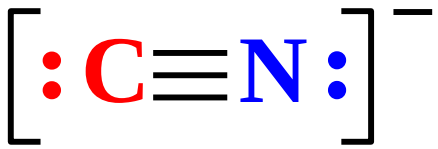
- Para calcular a carga formal:
  - Todos os elétrons não compartilhados (não-ligantes) são atribuídos ao átomo no qual estão localizados.
  - Metade dos elétrons ligantes é atribuída a cada átomo em uma ligação.
- A carga formal (CF) é:

CF = elétrons de valência – elétrons atribuídos ao átomo na estrutura de Lewis

Desenhando as Estruturas de Lewis

Carga formal

- Considere:



- Para o **C**:
  - Existem 4 elétrons de valência (pela tabela periódica).
  - Na estrutura de Lewis, existem 2 elétrons não-ligantes e 3 da ligação tripla. Há 5 elétrons pela estrutura de Lewis.
  - Carga formal: 4 - 5 = -1.

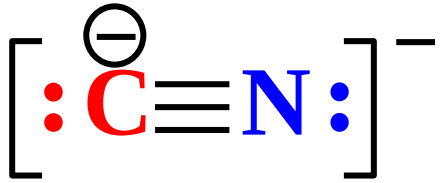
Desenhando as Estruturas de Lewis

Carga formal

- Considere:

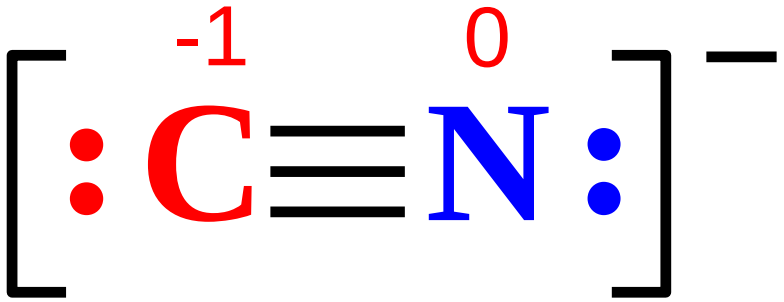
- Para o **N**: 

  - Existem 5 elétrons de valência.
  - Na estrutura de Lewis, existem 2 elétrons não-ligantes e 3 da ligação tripla. Há 5 elétrons pela estrutura de Lewis.
  - Carga formal = 5 - 5 = 0.

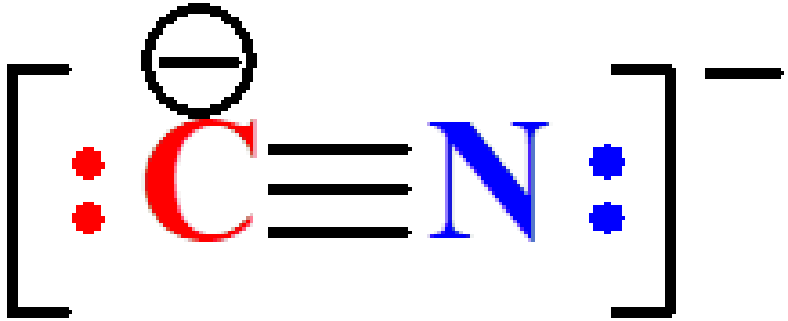
- Escrevemos: 

Carga Formal

Assim, as carga formais nos átomos, na estrutura de Lewis, do ânion cianeto são:

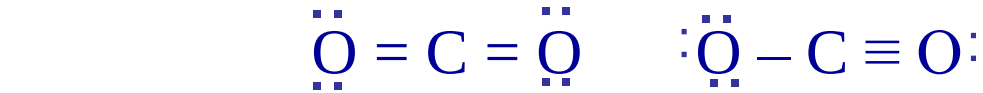


Escrevemos



Carga Formal

- A estrutura mais estável tem:
  - a carga formal mais baixa em cada átomo,
  - a carga formal mais negativa nos átomos mais eletronegativos.

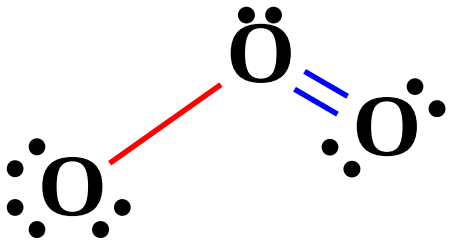


e^- valência:	6	4	6	6	4	6
e^- atr. ao átomo	6	4	6	7	4	5
Carga formal:	0	0	0	-1	0	+1

Estruturas de Ressonância

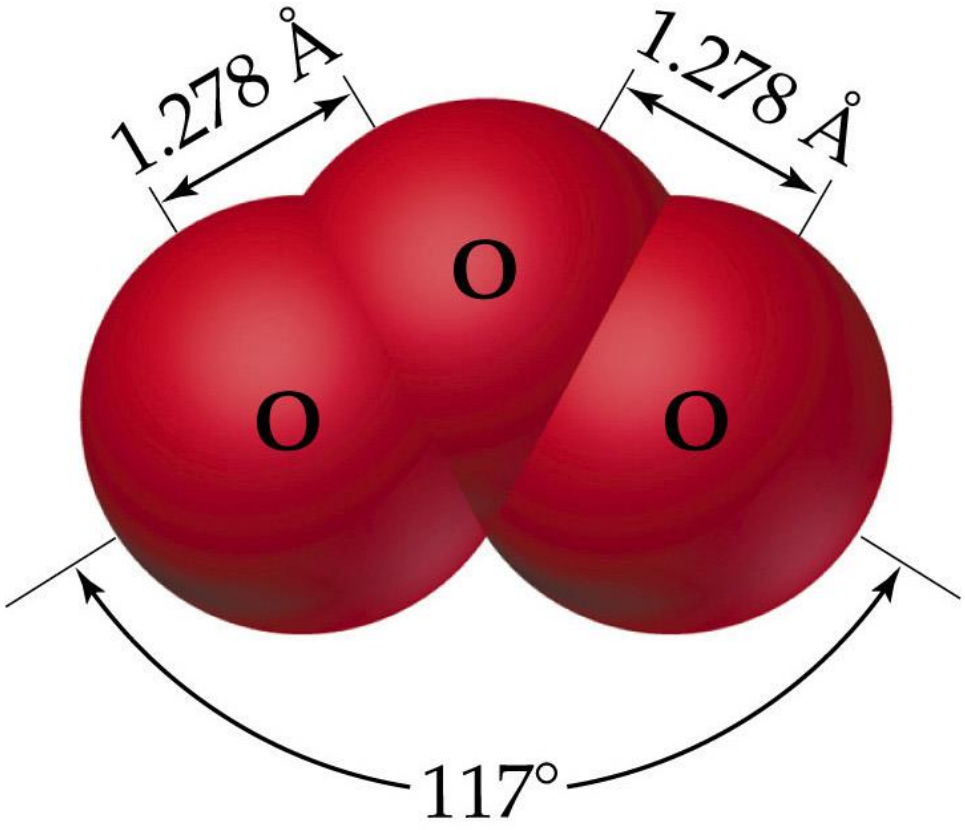
- Algumas moléculas não são bem representadas pelas estruturas de Lewis.

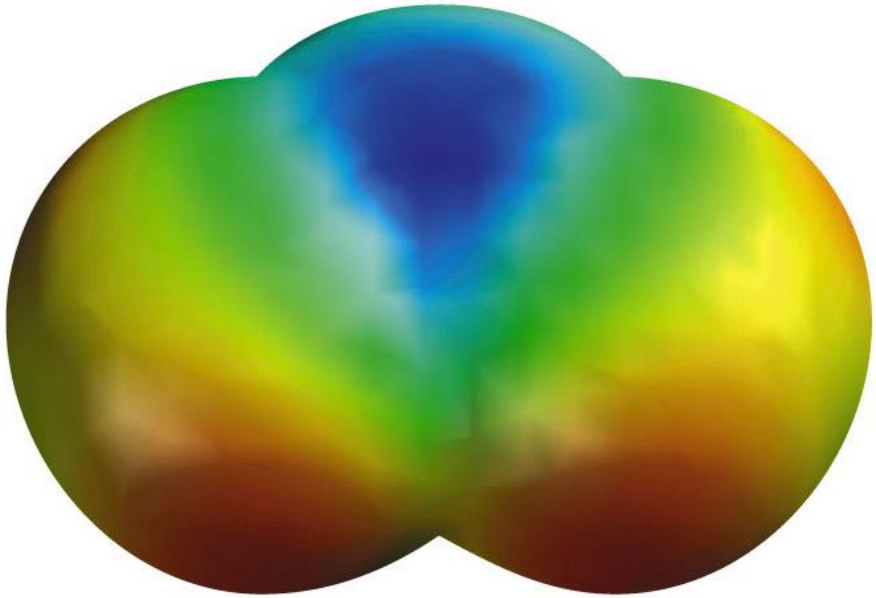
- Exemplo: experimentalmente, o ozônio tem duas ligações idênticas, ao passo que a estrutura de Lewis requer uma simples (**mais longa**) e uma ligação dupla (**mais curta**).



Estrutura Molecular e Diagrama de Distribuição Eletrônica do Ozônio

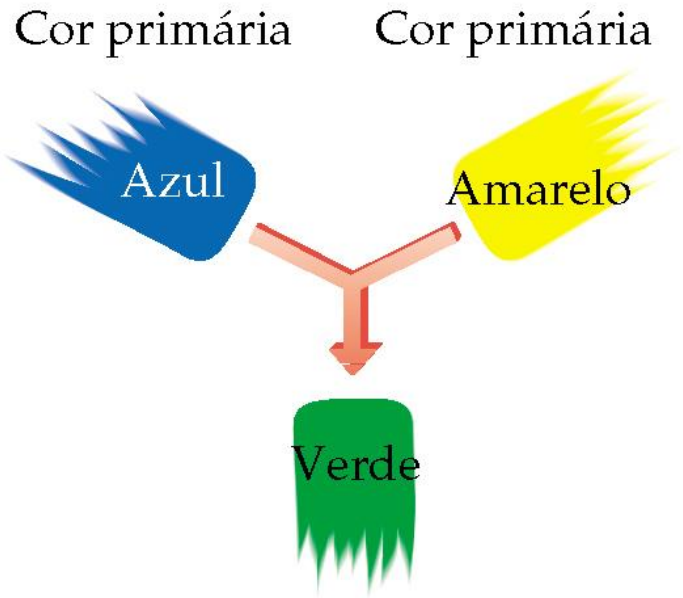
Estrutura Molecular à esquerda e Diagrama de Distribuição Eletrônica do Ozônio à direita



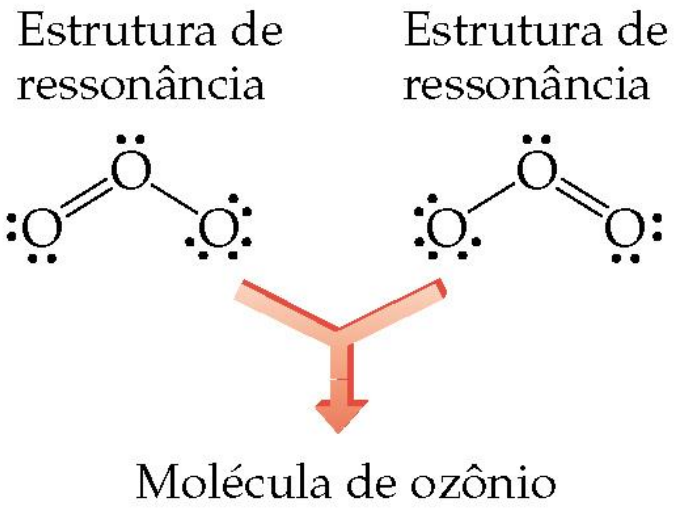


Estruturas de Ressonância

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



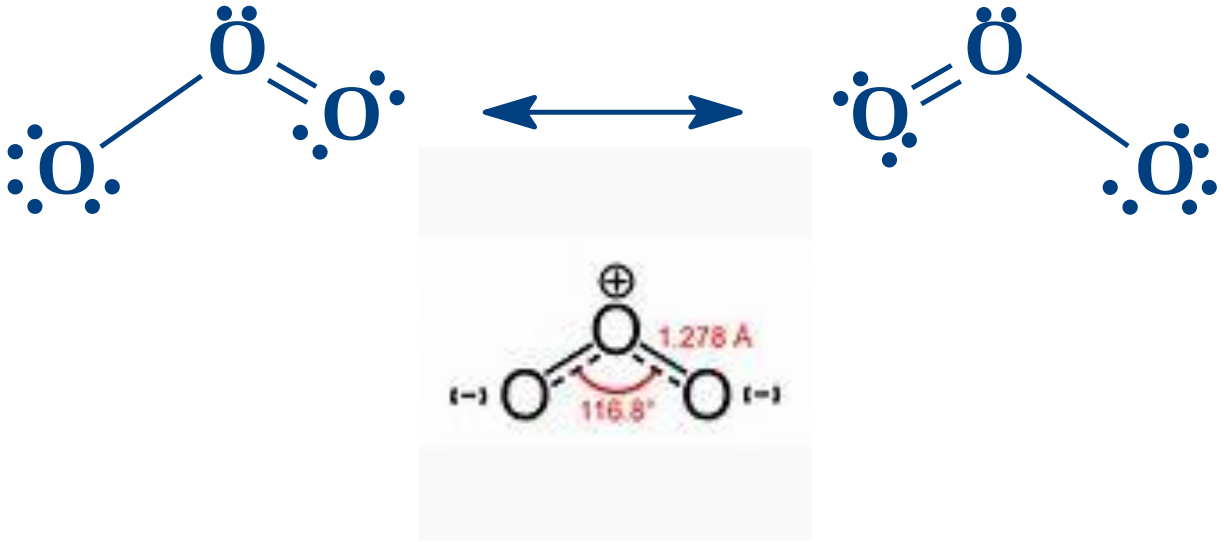
(a)



(b)

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.



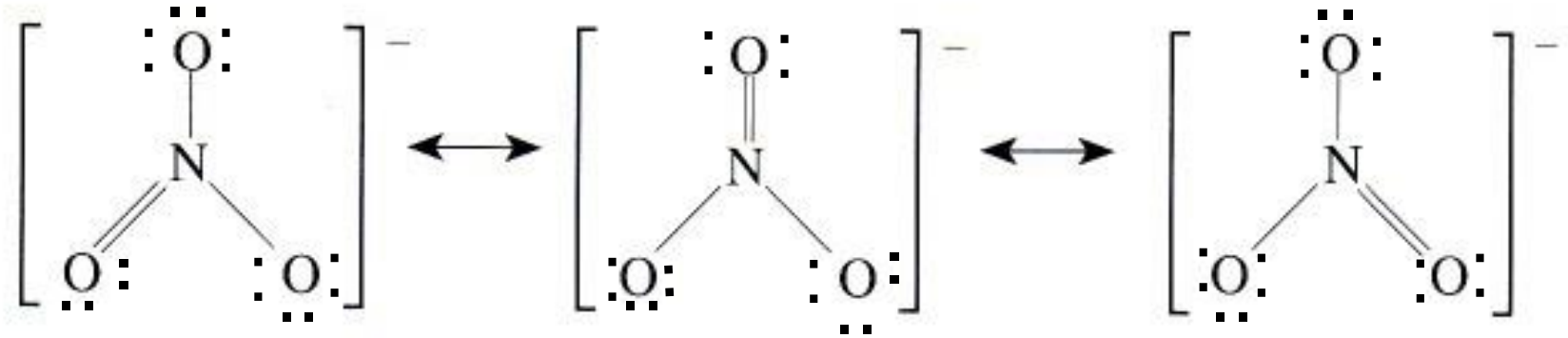
- Exemplos comuns: O_3, NO_3^-, SO_4^{2-}, NO_2 e benzeno.

Estruturas de Ressonância do Ânion Nitrato

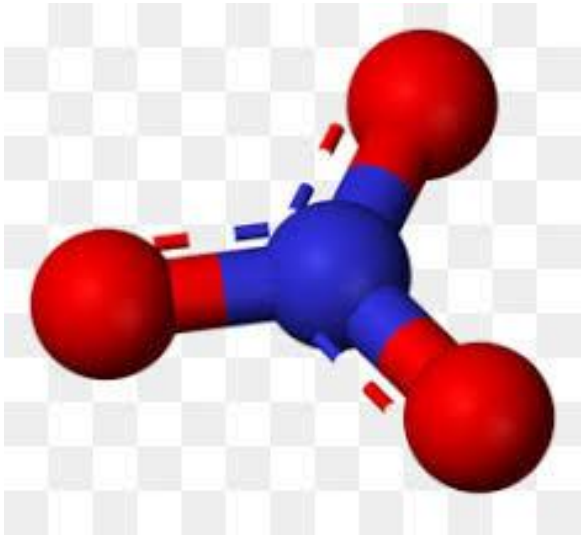
- Outro exemplo de estruturas de ressonância é o ânion nitrato para o qual podemos propor três estruturas de Lewis equivalentes.

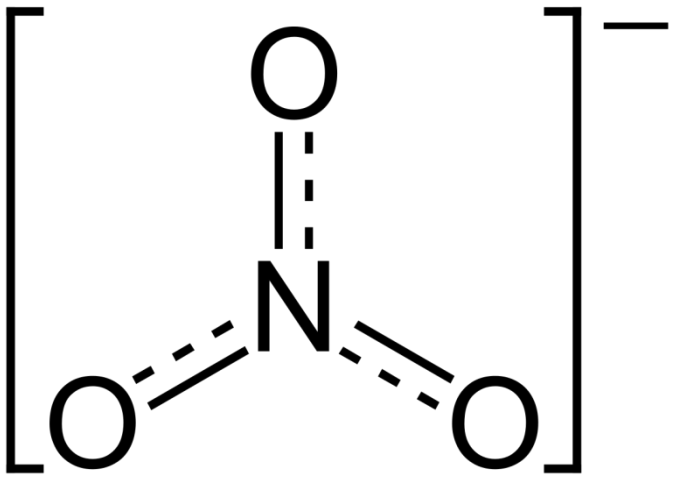
- Observe que o arranjo dos átomos é o mesmo nas três estruturas, apenas a disposição dos elétrons é diferente.

Estruturas de Ressonância do Ânion Nitrato



Híbrido de Ressonância





Estruturas de Ressonância do Ânion Nitrato

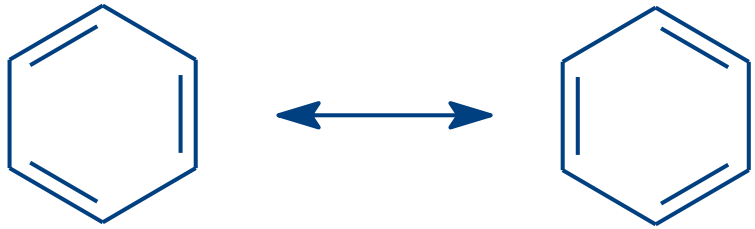
- Destacamos que ao desenhar as estruturas de ressonância os mesmos átomos devem estar ligados a outros em todas as estruturas, de modo que as únicas diferenças estejam no arranjo dos átomos.

Estruturas de Ressonância do Ânion Nitrato

- No ânion nitrato todas as três ligações N-O tem o mesmo comprimento de ligação. Ainda mais o comprimento da ligação é intermediário entre o comprimento de uma ligação dupla e o de uma ligação simples. Isso reforça o fato de que a estrutura real do ânion é o híbrido de ressonância.

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.

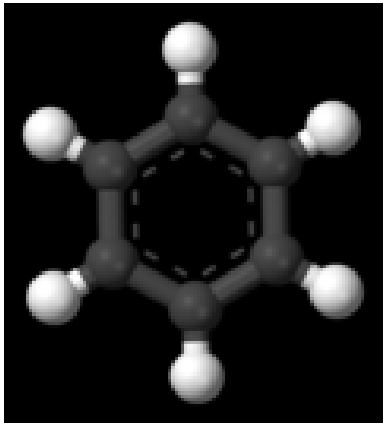


- A estrutura experimental do benzeno mostra que todas as ligações C-C têm o mesmo comprimento.
- Da mesma forma, sua estrutura mostra que o benzeno é plano.

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:





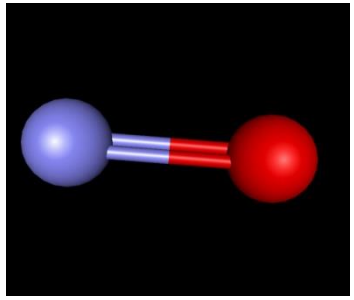
Exceções à Regra do Octeto

- 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.

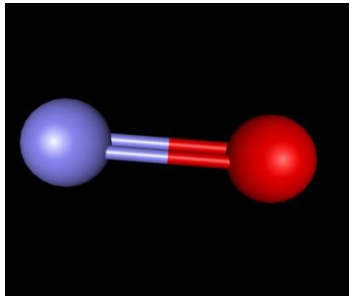




Exceções à Regra do Octeto

Número ímpar de elétrons





Logo como não é possível emparelhar um número ímpar de elétrons, um octeto ao redor de cada átomo não pode ser atingido.

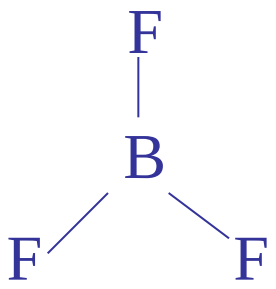
No caso do NO temos 11 elétrons de valência sendo 5 do nitrogênio e 6 do oxigênio.

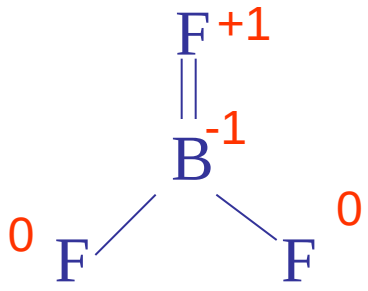
Exceções à Regra do Octeto

Deficiência em elétrons

Relativamente raro. Mais encontrado em compostos de B e Be

- As moléculas com menos de um octeto são típicas para compostos dos Grupos 1, 2 e 3 da tabela periódica.
- Um exemplo típico é o BF_3.
- As estruturas de Lewis nas quais existe uma ligação dupla B—F são menos importantes que aquela na qual existe deficiência de elétrons.

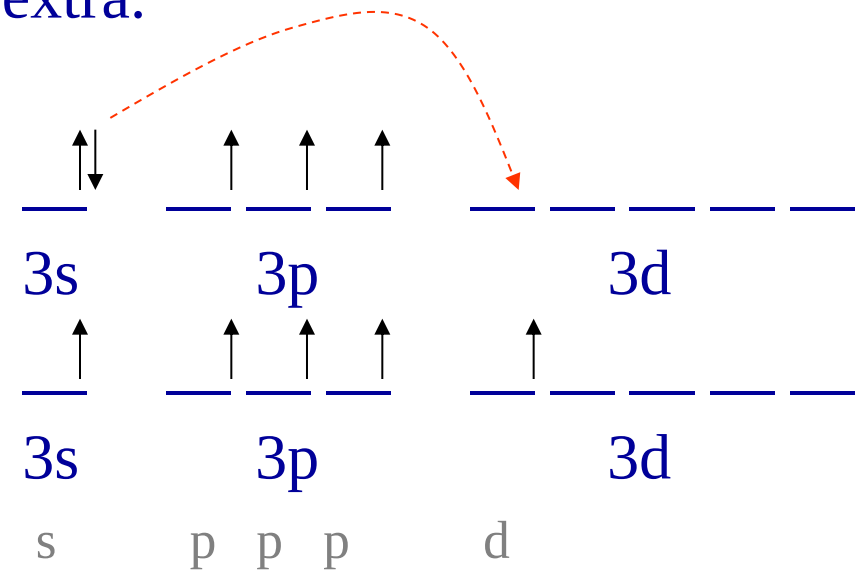




Exceções à regra do octeto

Expansão do octeto

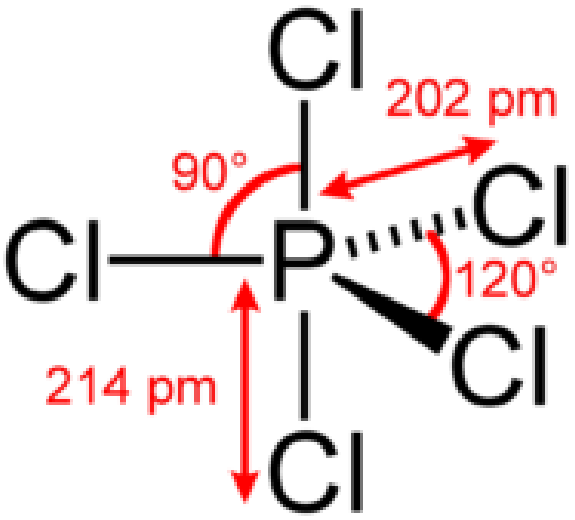
- Esta é a maior classe de exceções.
- Os átomos do 3º período em diante podem acomodar mais de um octeto (os do 2° período não têm orbital "2*d* ")
- Além do terceiro período, os orbitais *d* são baixos o suficiente em energia para participarem de ligações e receberem a densidade eletrônica extra.
- PCl_5

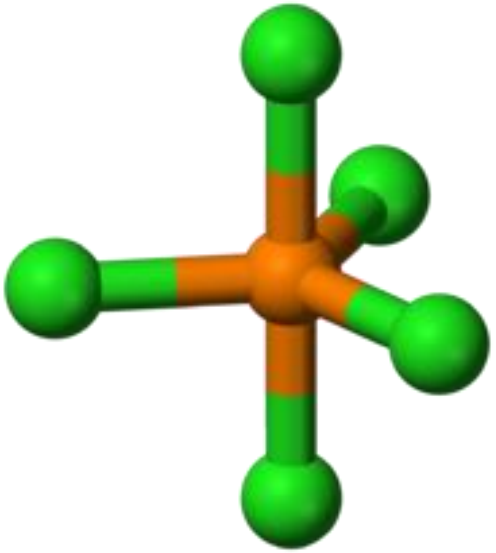


→ hibridação sp^3d

Exceções à regra do octeto

Pentacloreto de Fósforo

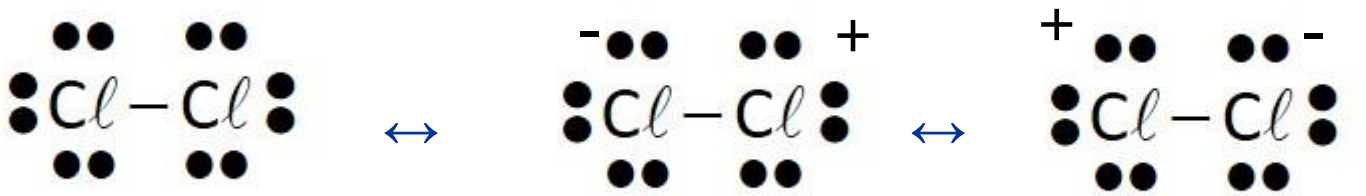




Correção do Modelo Covalente: Eletronegatividade

Todas as ligações podem ser vistas como híbridos de ressonância de estruturas puramente iônicas ou puramente covalentes.

Assim a molécula de cloro pode ser descrita como:

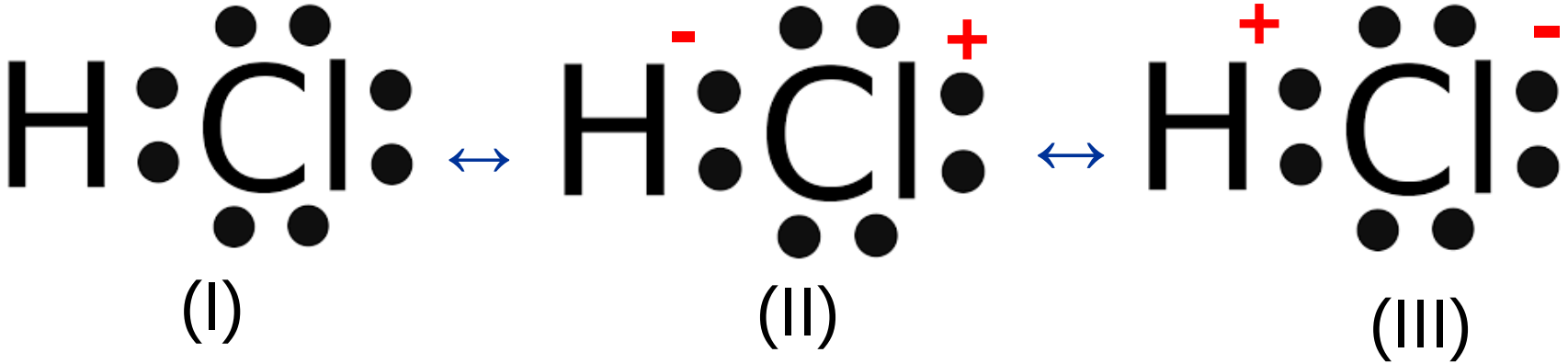


Correção do Modelo Covalente: Eletronegatividade

Neste caso, as estruturas iônicas contribuem muito pouco para o híbrido de ressonância e podemos descrever a ligação como quase puramente covalente.

Correção do Modelo Covalente: Eletronegatividade

Todavia numa molécula composta de elementos diferentes, como o HCl, a ressonância é importante porque há contribuições diferentes das duas estruturas iônicas (estruturas de ressonância II e III)



Correção do Modelo Covalente: Eletronegatividade

A estrutura iônica de ressonância de menor energia é



Como o átomo de cloro tem uma eletronegatividade maior que o hidrogênio a estrutura com uma carga negativa no átomo de cloro (estrutura acima) contribui mais efetivamente do que a estrutura com uma carga negativa no átomo de hidrogênio (estrutura II).

Correção do Modelo Covalente: Eletronegatividade

Em síntese, como resultado, existe uma pequena carga residual negativa no átomo de cloro e uma pequena carga residual positiva no átomo de hidrogênio.

As cargas nos átomos são chamadas de cargas parciais.

Mostramos que existem cargas parciais nos átomos escrevendo:



Correção do Modelo Covalente: Eletronegatividade

Todas as ligações entre átomos de elementos diferentes são, até certo ponto, polares.

As ligações de moléculas diatômicas do mesmo elemento e íons são **não polares**.

Correção do Modelo Covalente: Eletronegatividade

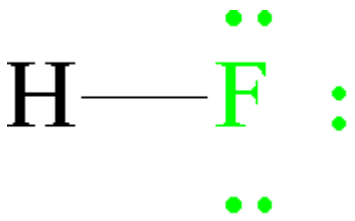
Quando dois átomos de uma ligação tem uma pequena diferença de eletronegatividade, as cargas parciais são muito pequenas. Ex. BrCl

Quando a diferença de eletronegatividade aumenta, também crescem as cargas parciais. Ex. HF

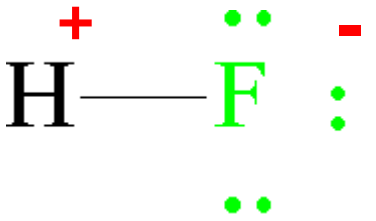
Correção do Modelo Covalente: Eletronegatividade

Se as eletronegatividades são muito diferentes, um dos átomos pode ficar mais associado com o par de elétrons e a estrutura de ressonância iônica (II) contribui mais apreciavelmente para a a ressonância em comparação com a estrutura de ressonância covalente (I)

ressonância covalente (I)



ressonância iônica (II)



Correção do Modelo Covalente: Eletronegatividade

Como o elemento mais eletronegativo se apropriou mais do par de elétrons compartilhado, ele tem uma carga parcial negativa e pode ser correlacionado a um ânion e, o elemento mais eletropositivo, que tem uma carga parcial positiva, pode ser correlacionado a um cátion.

Dizemos que a ligação desse tipo tem caráter iônico apreciável.

Correção do Modelo Covalente: Eletronegatividade

Se a diferença de eletronegatividade é muito grande, como no KF, a contribuição iônica domina em relação a contribuição covalente e a ligação é considerada iônica.

Em resumo não há uma linha divisória nítida entre a ligação iônica e covalente.

Assim podemos dizer que o HI é 4% iônico, o HBr é 11% iônico, o HCl é 19% iônico e o HF é 45% iônico.

Correção do Modelo Iônico: Polarizabilidade

Todas as ligações iônicas têm algum caráter covalente.

Analisando-se como o caráter covalente pode se manifestar consideremos um ânion monoatômico (como o Cl^-) próximo de um cátion (como o Na+).

Correção do Modelo Iônico: Polarizabilidade

Como as cargas positivas do cátion atraem os elétrons do ânion , a nuvem eletrônica esférica do ânion distorce-se na direção do cátion.

Podemos entender esta distorção como uma tendência do par de elétrons de deslocar-se para a região entre os núcleos e formar uma ligação covalente.

Correção do Modelo Iônico: Polarizabilidade

As ligações iônicas adquirem progressivamente maior caráter covalente quando a distorção da nuvem eletrônica do ânion aumenta.

Íons que sofrem distorção são ditos polarizáveis.

Íons capazes de provocar distorções em seus vizinhos são ditos polarizantes.

Correção do Modelo Iônico: Polarizabilidade

Em síntese, os cátions são polarizantes e os ânions são polarizáveis.

Ex: No composto NaCl o cátion sódio (Na^+) tem um poder polarizante. O ânion Cl^- (cloreto) é uma espécie polarizável.

Na^+ o cátion é polarizante

Cl^- o ânion é polarizável

Correção do Modelo Iônico: Polarizabilidade

Quanto maior a carga do cátion mais polarizante ele será.

Ex. O poder polarizante cresce na ordem

$$Na^{+} < Be^{2+} < Al^{3+}$$

Quanto maior a carga do ânion mais polarizável ele será:

$$F^{-} < O^{2-}$$

O ânion óxido é mais polarizável que o ânion fluoreto.

Correção do Modelo Iônico: Polarizabilidade

No grupos de cima para baixo diminui o poder polarizante dos cátions.

$Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+ > Fr^+$

Nos períodos quanto o menor o cátion e maior a sua carga cresce o poder polarizante dos mesmos.

Ex. $Na^+ < Be^{2+} < Al^{3+}$

Correção do Modelo Iônico: Polarizabilidade

Por derradeiro cargas elevadas em ambos os íons favorecem a covalência.

A carga elevada no cátion favorece o poder polarizante e também a covalência.

A carga elevada no ânion favorece a polarizabilidade e portanto a covalência.

Correção do Modelo Iônico: Polarizabilidade

Em que composto, NaBr ou $MgBr_2$ as ligações devem ter maior caráter covalente?

Resp. $MgBr_2$

Em que composto, CaS ou CaO as ligações devem ter maior caráter covalente?

Resp. CaS