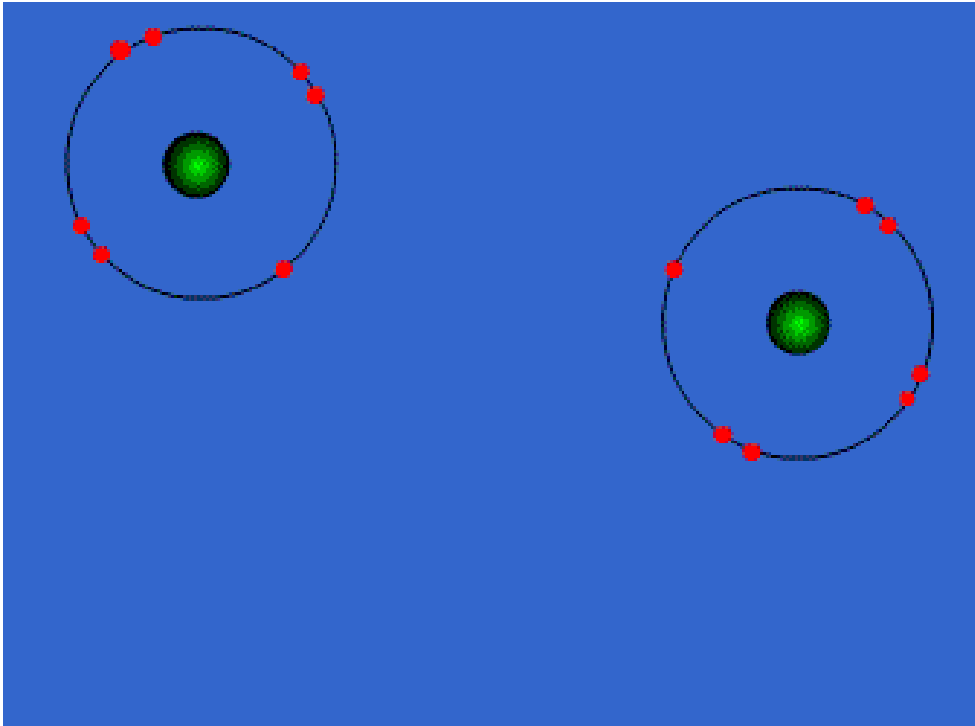


Ligações covalentes



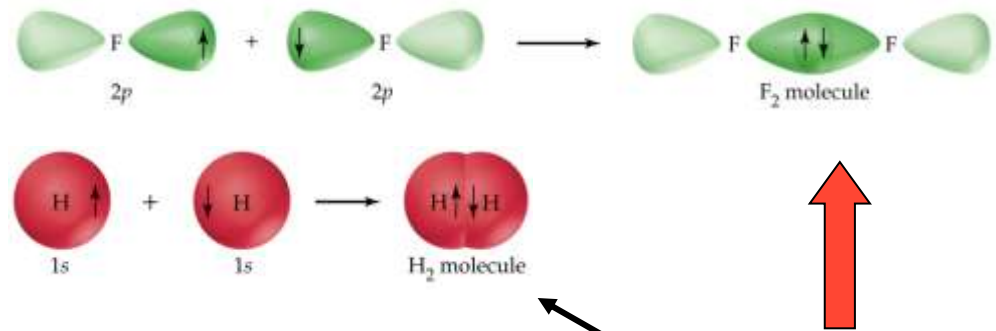
Modelinho simplificado: será que dá conta de explicar tudo?

Ligação Covalente

- Características

Aproximação de dois átomos, podendo ser iguais

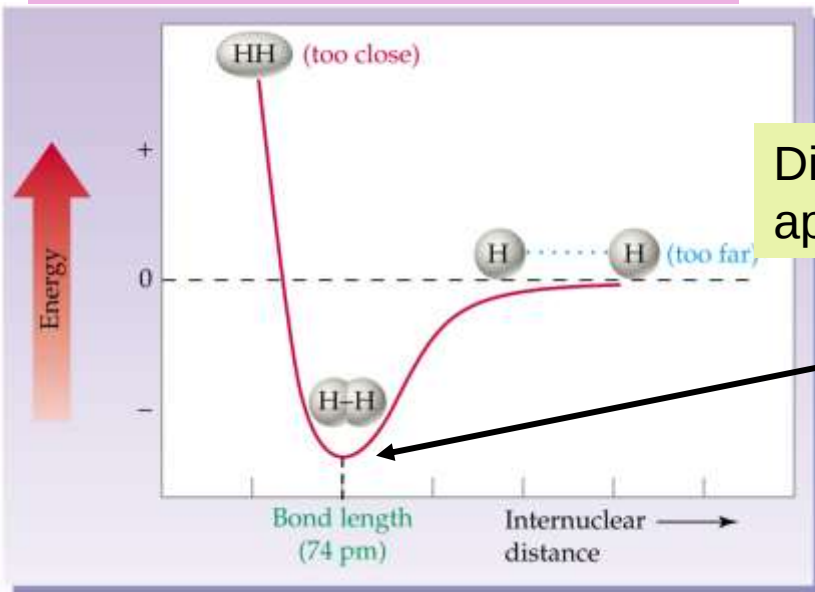
Sobreposição de orbitais atômicos semipreenchidos, gerando orbitais moleculares e compartilhamento de elétrons



Formam-se moléculas

Alta energia de ligação – varia entre 100 e 200 kcal/mol de ligações

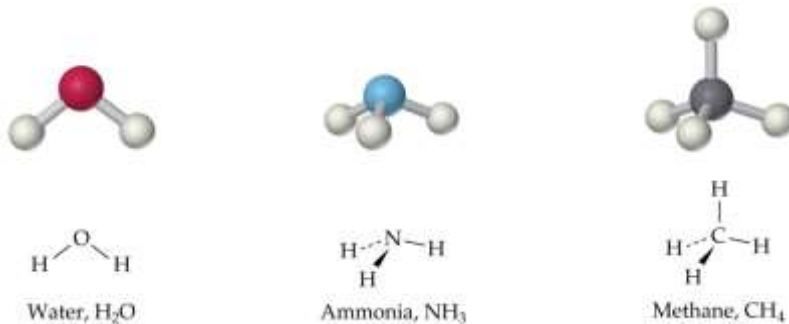
Diagrama de energia na aproximação de dois átomos



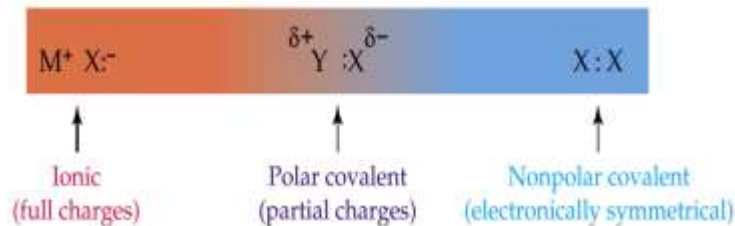
A ligação covalente leva o sistema de dois átomos ligados a um estado de **menor energia**, portanto de maior estabilidade

Características de compostos covalentes

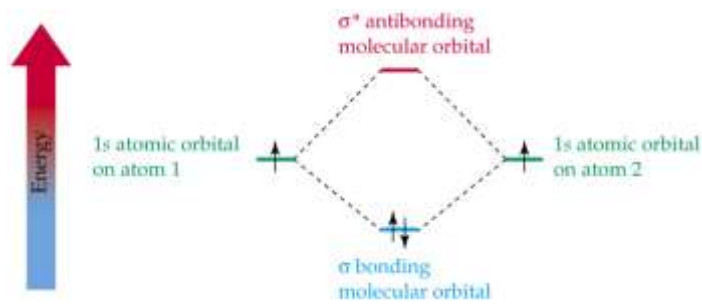
- Moléculas



Podem ser polares ou apolares



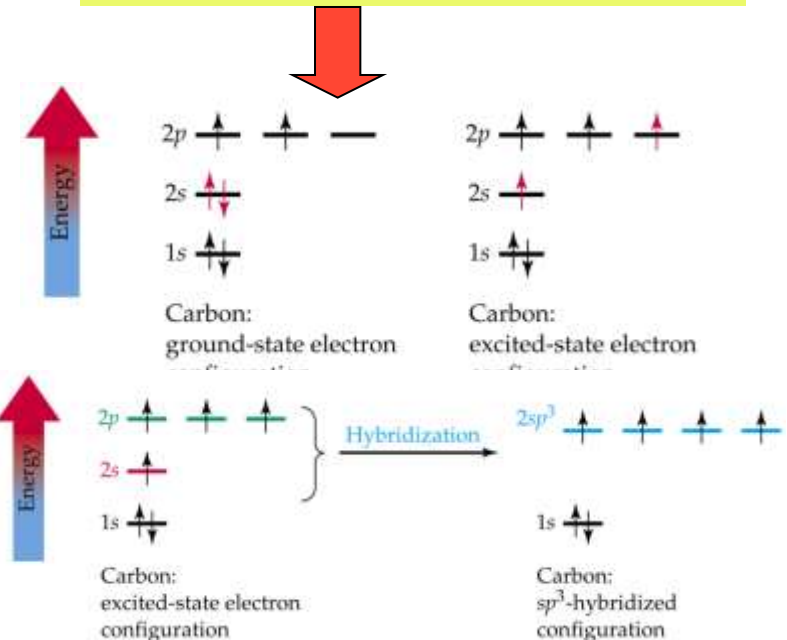
ORBITAIS MOLECULARES LIGANTES E ANTILIGANTES



Ligação **direcional** por excelência

Ângulo de ligação bem definido

Ângulo de ligação real explicado pela hibridização



Características de compostos covalentes

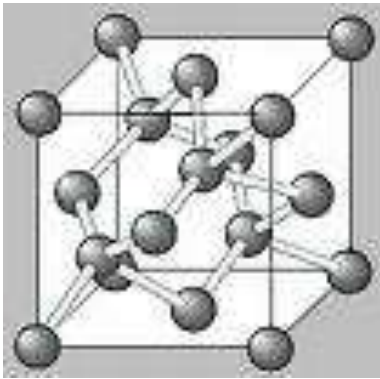
- Cristais ou redes covalentes

Ligação direcional por excelência

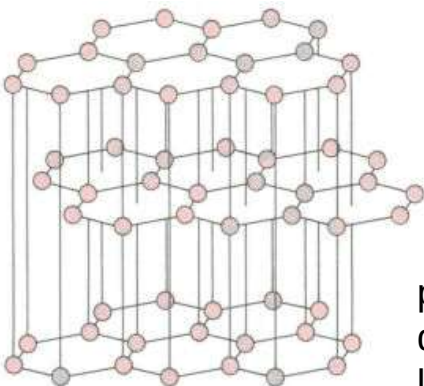
Ângulo de ligação entre átomos, bem definido

Elevadíssima energia de ligação!!

Este não é cristal covalente!!! É molecular



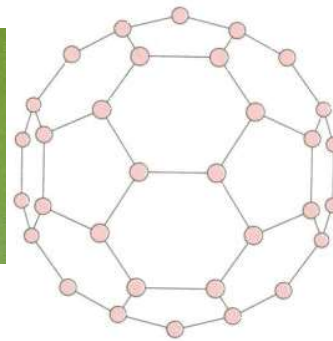
Diamante - alta dureza e baixa condutividade elétrica



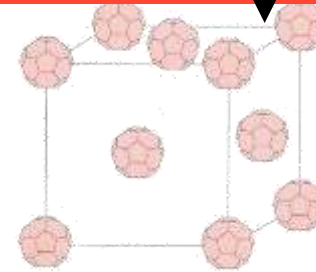
Grafita – é condutora e tem brilho



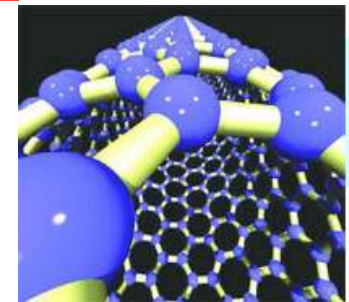
produção de mina de lápis, cadinhos e lubrificantes



Molécula de fulereno C60



Estrutura cristalina cfc de moléculas de fulereno



Nanotubos de carbono

Força da ligação covalente

▪ Energias de dissociação de ligações covalentes:

H_2 – 424 kJ/mol

N_2 – 932 kJ/mol

SiH – 318 kJ/mol

N_2 – 932 kJ/mol

O_2 – 484 kJ/mol

PH – 322 kJ/mol

O_2 – 484 kJ/mol

F_2 – 146 kJ/mol

SH – 338 kJ/mol

CO – 1062 kJ/mol

HCl – 419 kJ/mol

F_2 – 146 kJ/mol

Cl_2 – 230 kJ/mol

Br_2 – 181 kJ/mol

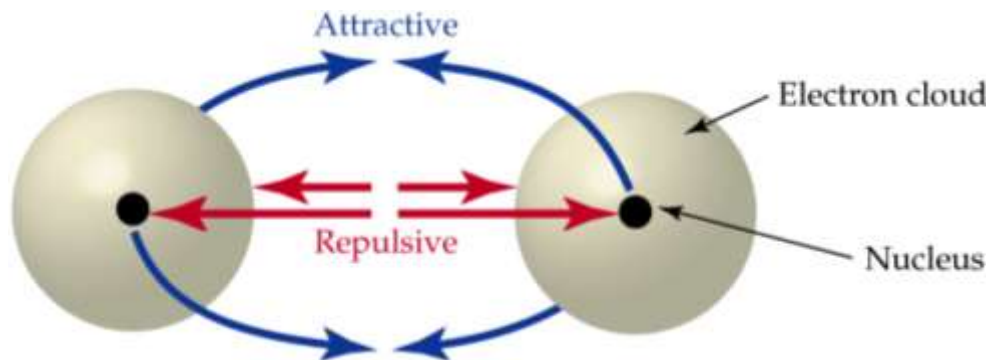
I_2 – 139 kJ/mol

▪ Energias de dissociação de ligação média (kJ/mol)

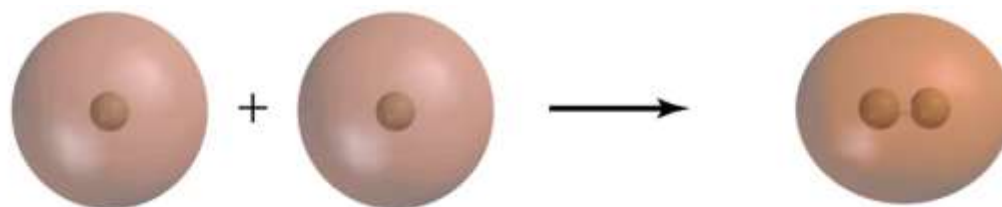
C-H (412); C-C (348); C=C (612); $\text{C}\equiv\text{C}$ (837); C-O (360); C=O (743)

A energia de ligação cresce quando a multiplicidade da ligação aumenta, e quando diminui o raio atômico.

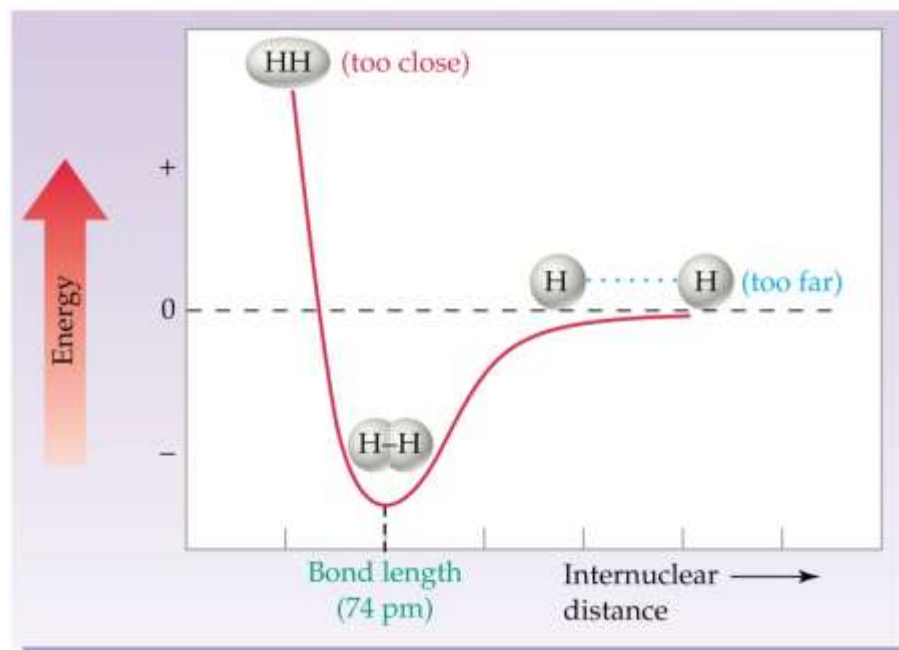
FORMAÇÃO DA LIGAÇÃO COVALENTE



A combinação aditiva de dois orbitais atômicos 1s leva a uma condição de menor energia.



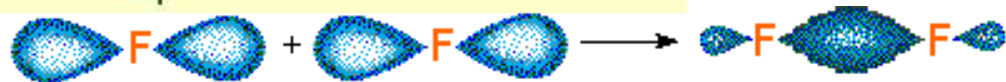
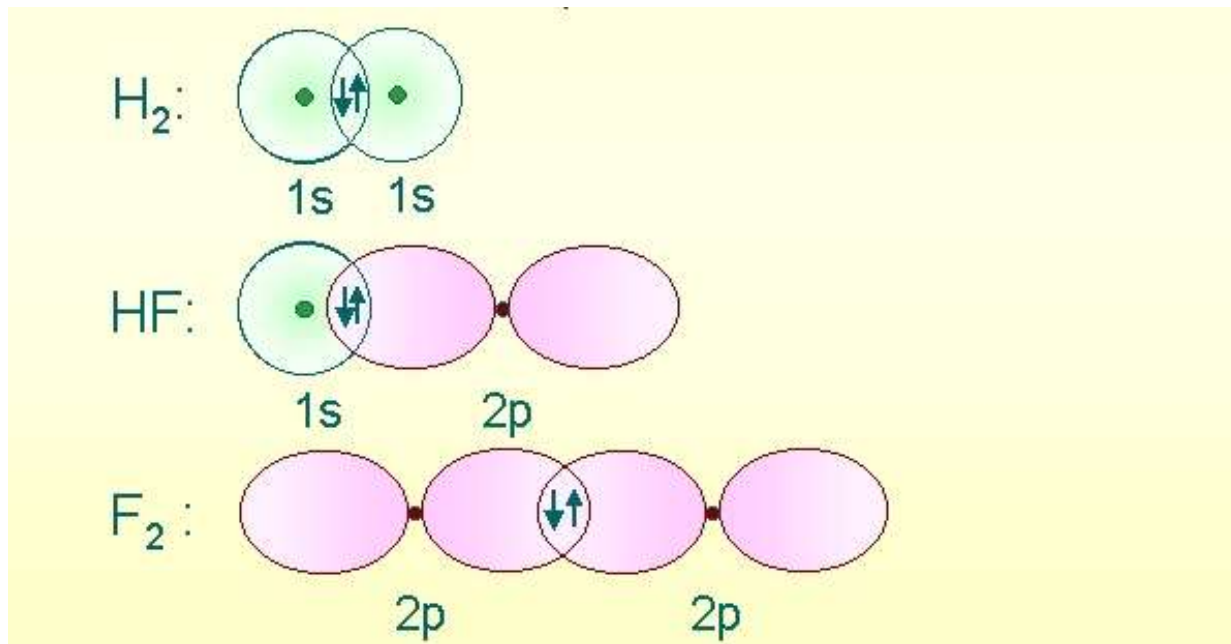
A ligação por covalência de 1 mol de H_2 libera 436 kJ/mol



LIGAÇÕES COVALENTES

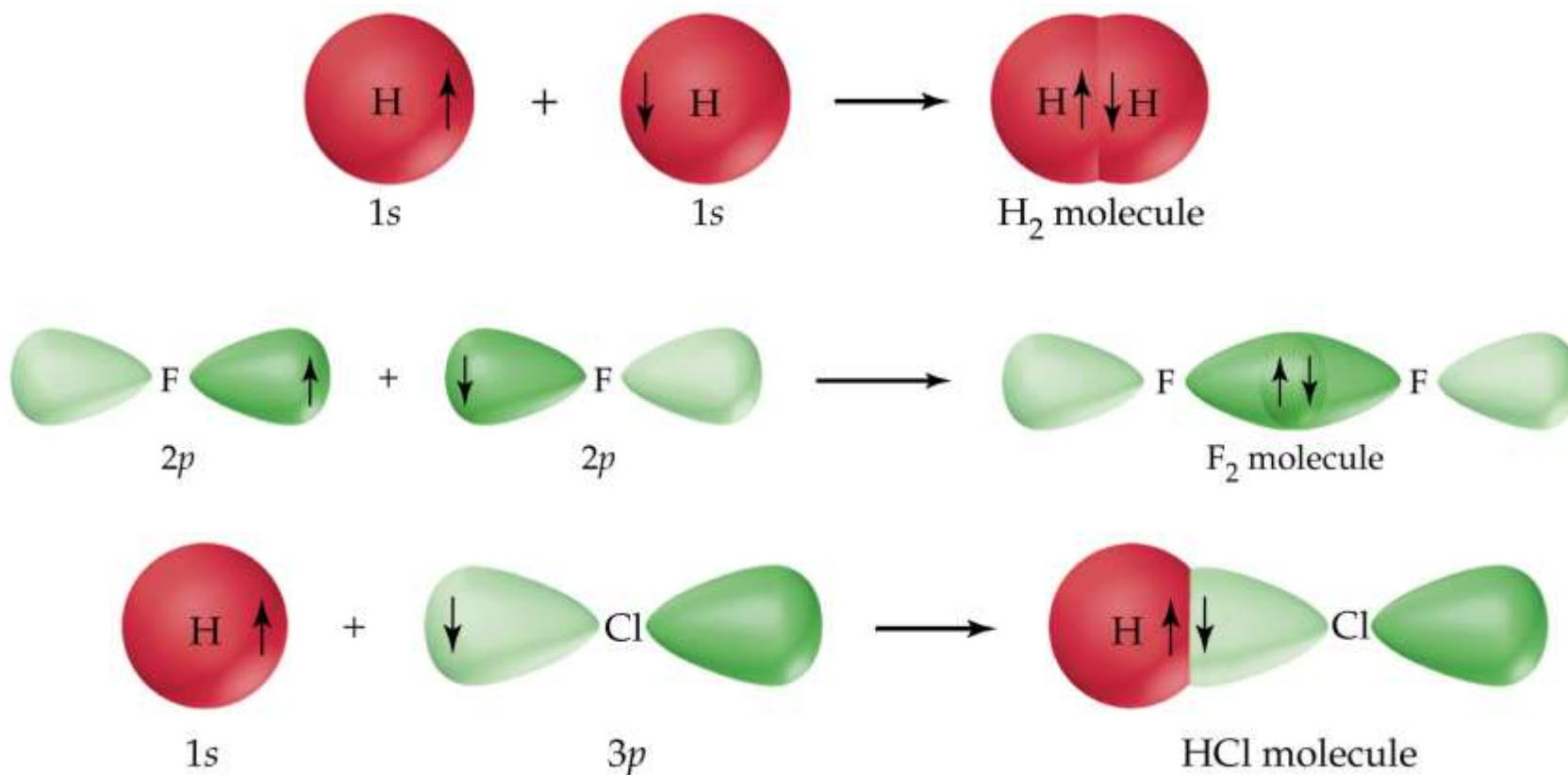
Teoria da ligação de valência

- Os orbitais atômicos semipreenchidos se aproximam e se sobrepõem.
- Aumenta a probabilidade de encontrar os elétrons entre os núcleos.
- Compartilhamento de elétrons.
- Obediência à regra do octeto nas ligações covalentes: com o compartilhamento, os átomos ficam com dois ou oito e- na última camada.



A σ -orbital formation from two p-orbitals

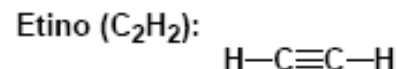
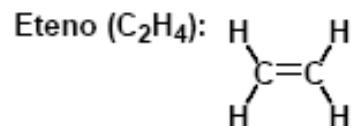
Teoria da ligação de valência



Ligam-se átomos iguais ou de eletronegatividades próximas

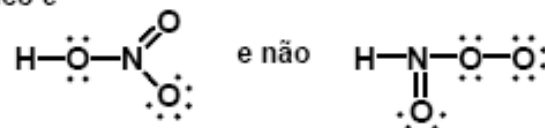
Estruturas de Lewis – átomos com configuração de gás nobre com o compartilhamento ou com ligação dativa

Em alguns casos, podem ser usadas ligações múltiplas para dar ao átomo a configuração de gás nobre. Exemplos:



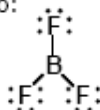
Lembrar que **SEMPRE** é preciso saber como os átomos estão conectados entre si para poder escrever as estruturas de Lewis. Por exemplo:

A estrutura do ácido nítrico é



Exceções à Regra do Octeto

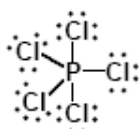
- Elementos do segundo período da tabela periódica podem ter um máximo de quatro ligações:
 - possuem somente orbitais 2s e 2p
- Regra do octeto é válida para os elementos acima. Exceções: alguns compostos de berílio e de boro. Exemplo:



Boro: 6 elétrons de valência

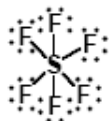
- Elementos do terceiro período, e além desse, têm orbitais d que podem ser usados para ligação. Assim eles podem formar mais que quatro ligações covalentes. Exemplos:

PCl_5 :



Fósforo: 10 elétrons

SF_6 :



Enxofre: 12 elétrons

dsp^3

d^2sp^3

Tipos de ligações covalentes

- Por aproximação e recobrimento frontal dos orbitais atômicos:

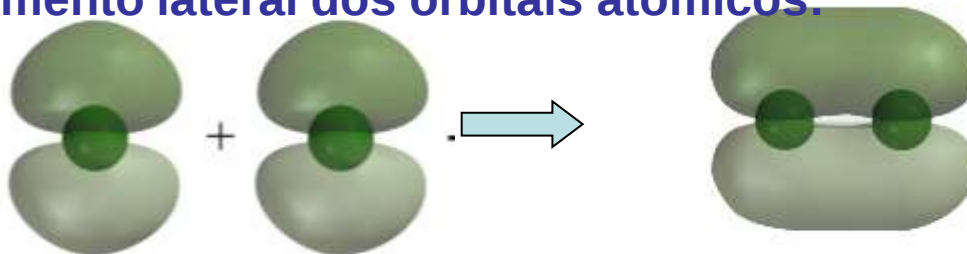
- *Ligações σ*



- σ_{s-s} σ_{s-p} σ_{p-p}
- Forma ligações fortes.
- Átomos podem rotacionar em torno do eixo da ligação.
- Não apresentam plano nodal no eixo internuclear.
- Apresentam simetria cilíndrica em torno do eixo de ligação.
- Todas as ligações covalentes simples são sigma.

- Por aproximação e recobrimento lateral dos orbitais atômicos:

- *Ligações π*



- São formadas entre átomos que já possuem ligação σ .
- Orbitais “s” não formam ligações pi.
- São mais fracas que as ligações σ .
- Não permitem rotação dos átomos em torno do eixo internuclear.
- Possuem um plano nodal no eixo internuclear.

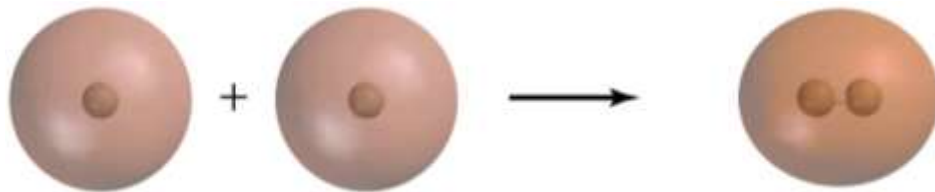
Teoria dos orbitais moleculares – Orbitais ligantes e antiligantes

▪ A combinação de dois orbitais atômicos dá origem a dois orbitais moleculares:

- Um orbital de menor energia – ligante (já estudado)
- Um orbital de maior energia – antiligante.

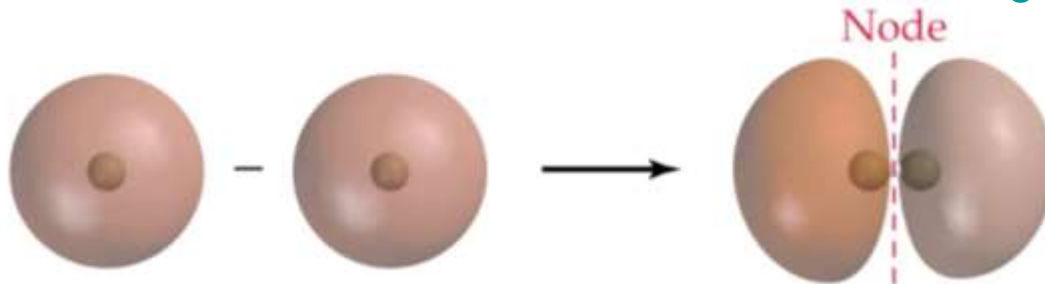
Orbitais atômicos s

ligante



**OML – combinação aditiva
(interferência construtiva
das funções de onda)**

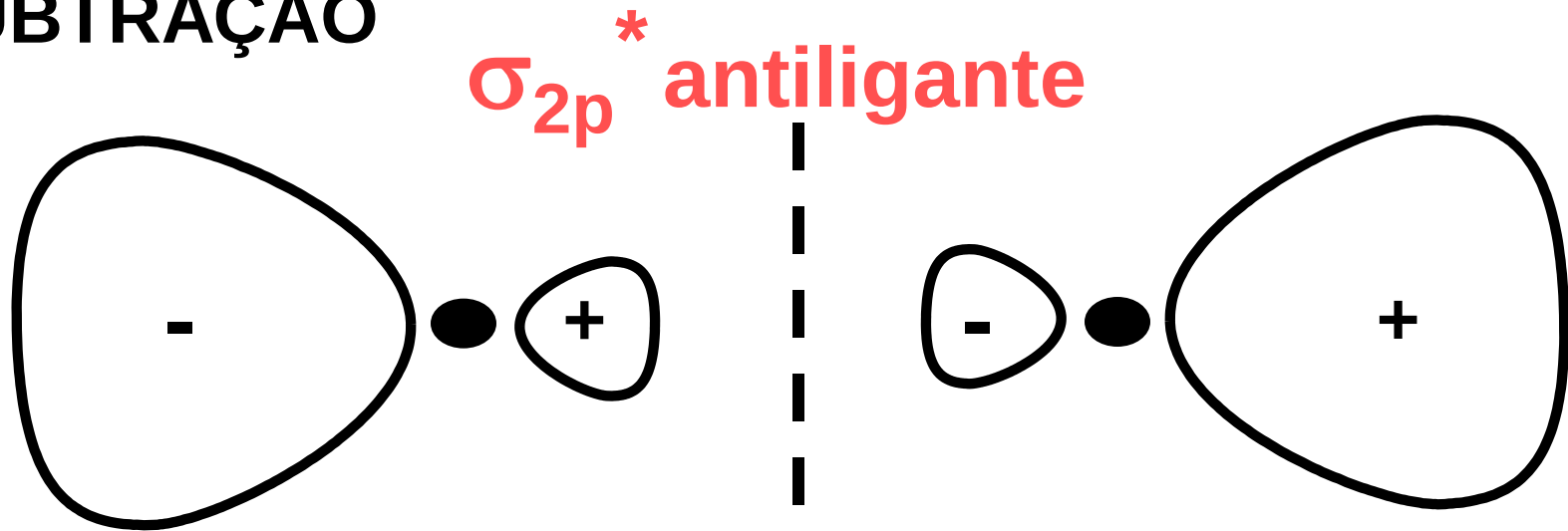
Antiligante



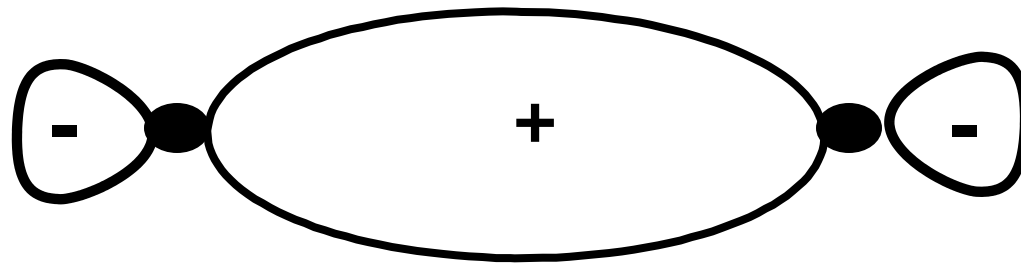
**OMAL – combinação não
aditiva (interferência
destrutiva das funções de
onda)**

orbitais moleculares σ

SUBTRAÇÃO



ADIÇÃO

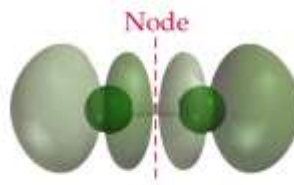


σ_{2p} ligante

Orbitais moleculares a partir de orbitais atômicos p

Orbitais moleculares σ

Orbitais atômicos p_x



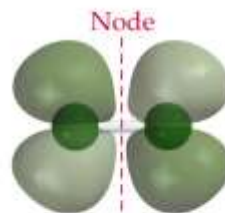
antiligante



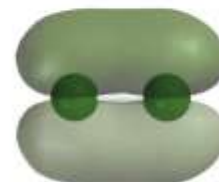
ligante

(a) Orbitais moleculares π

Orbitais atômicos p_y



Antiligante

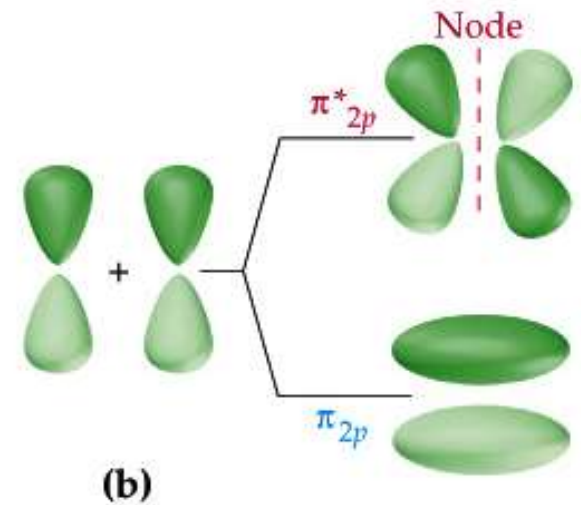
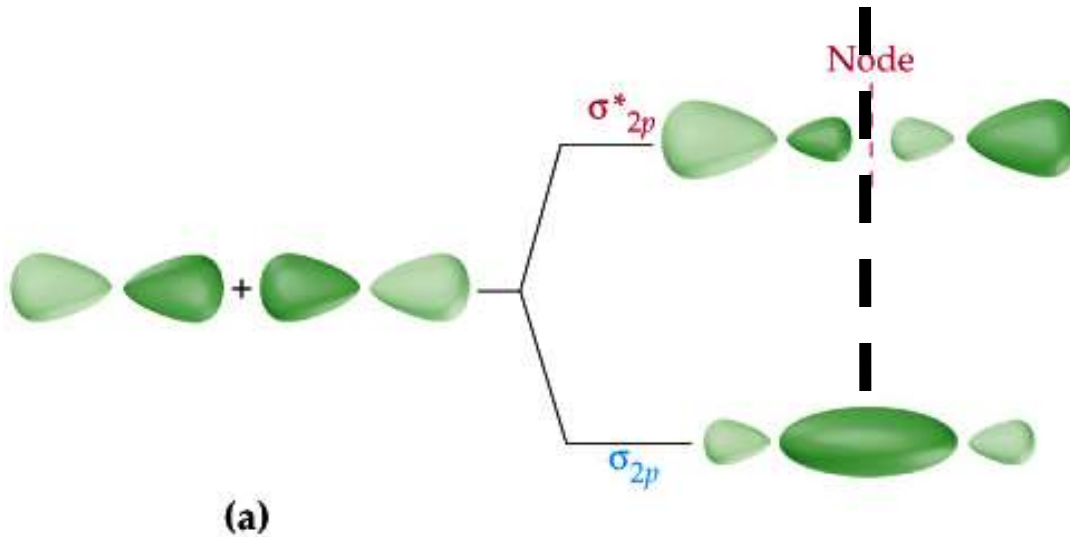


ligante

(b)

OMs

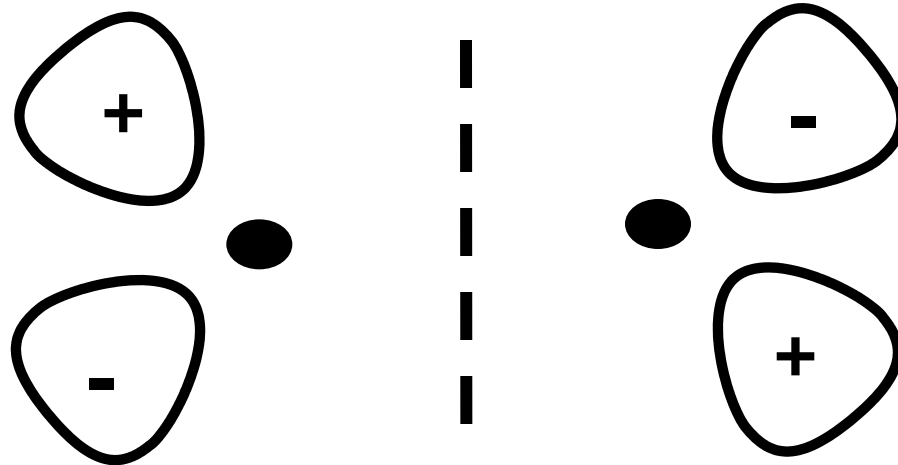
- Orbitais moleculares $\uparrow$ – ligantes e antiligantes



Orbitais moleculares π

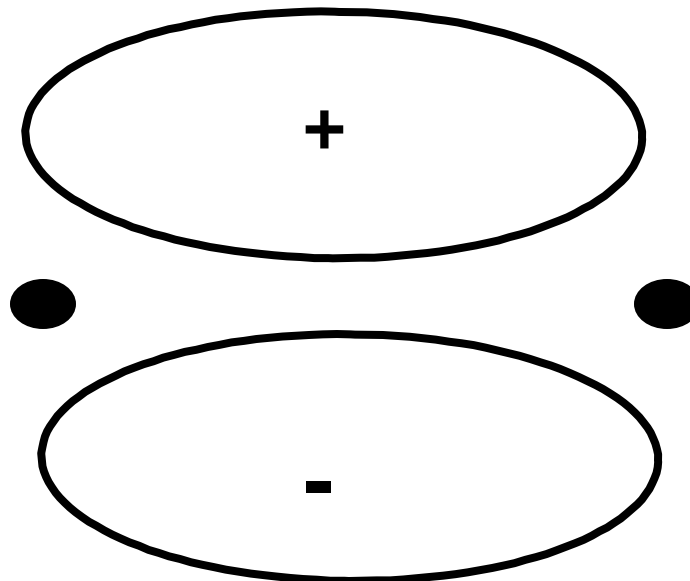
SUBTRAÇÃO

π_{2p}^* antiligante



ADIÇÃO

π_{2p} ligante

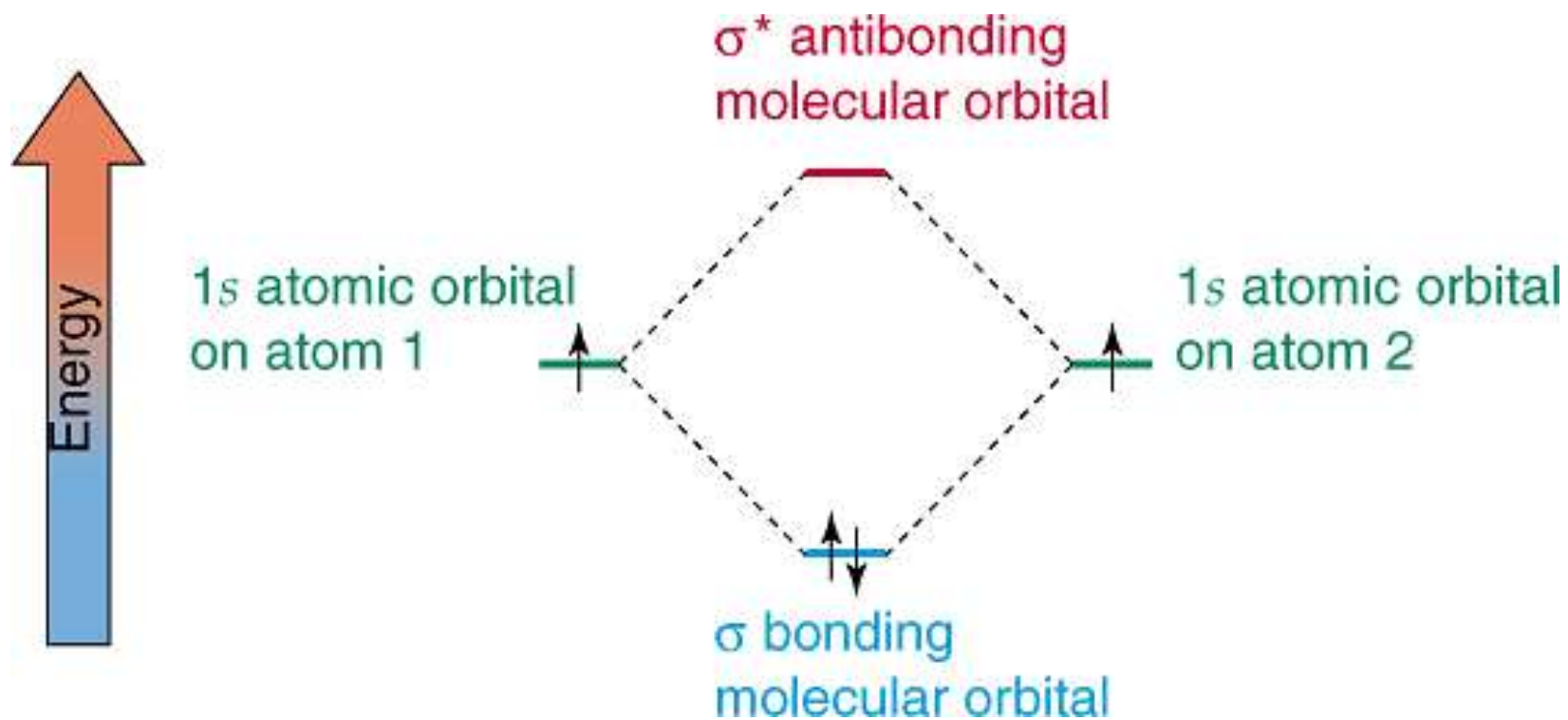


OMs

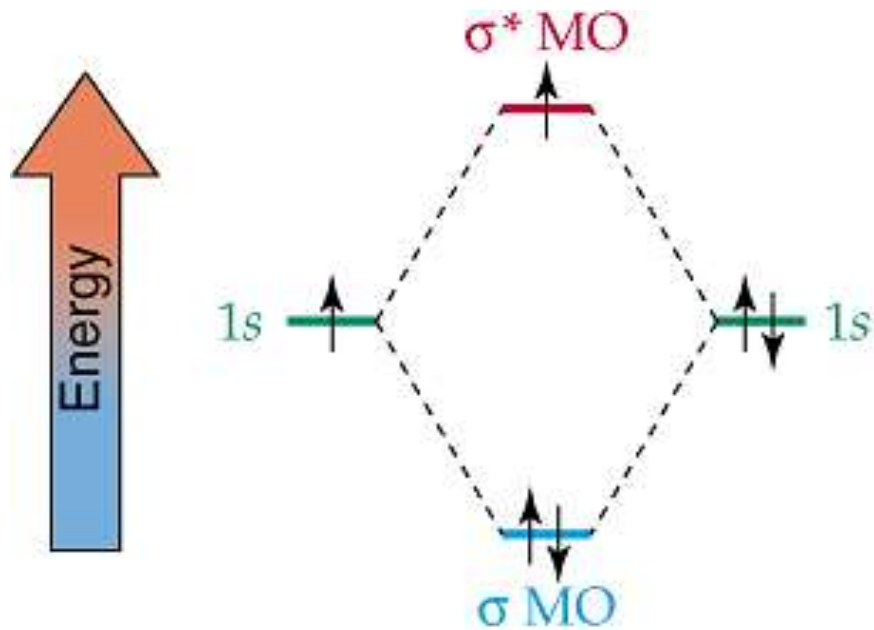
- A combinação de dois OAs dá origem a dois OMs:
 - OML - com menor energia que os OAs de origem.
 - OMAL – com maior energia que os OAs de origem.
- Os elétrons ocuparão sempre os orbitais de menor energia que estiverem disponíveis.
- O número de OMs formados em uma molécula será igual ao número de OAs que se combinaram para formar ligações (não importa se “pi” ou “sigma”).

Generalizando podemos dizer que a combinação de “N” OAs dá origem a “N” OMs: N/2 ligantes e N/2 antiligantes

OMs – molécula de H_2

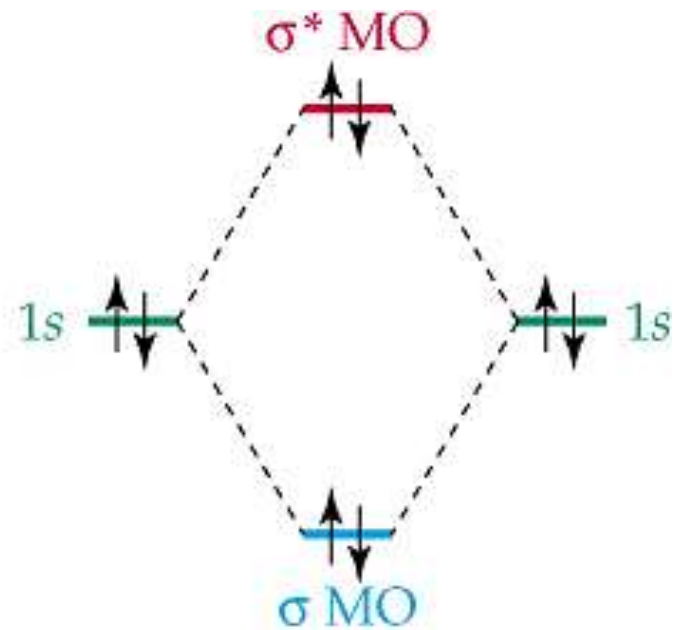


OMs



The H_2^- ion

(a)

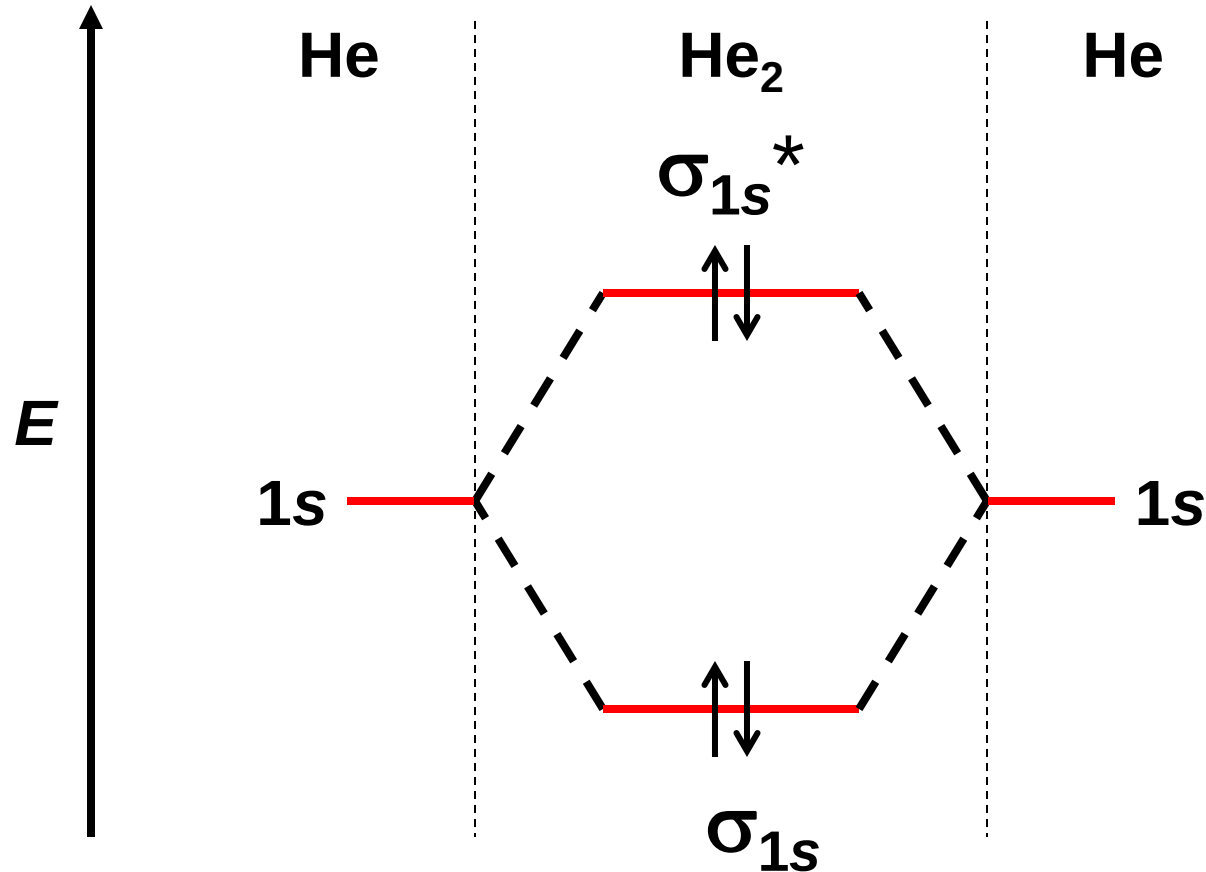


The He_2 "molecule"

(b)



A molécula de He_2 não é uma espécie estável

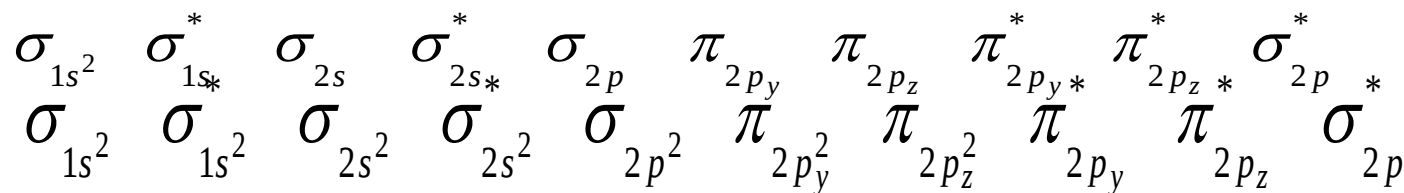


O efeito **ligante** de $(\sigma_{1s})^2$ é cancelado pelo efeito **antiligante** do $(\sigma_{1s}^*)^2$

Teoria dos orbitais moleculares

1. Conte o número de OAs de valência dos átomos envolvidos na ligação.
2. Crie o diagrama de energia dos OMs (**OMs = OAs**).
3. Os elétrons são acomodados inicialmente nos OMs de menor energia.
4. Obedeça ao princípio de exclusão de Pauli (**dois elétrons por OM**).
5. Se mais de um OM tiver a mesma energia, os elétrons irão ocupa-los 1 a 1 adotando spins paralelos (**regra de Hund**).

Distribuição eletrônica segundo a teoria dos OMs – O₂



Ordem de ligação

Fornece o número de pares de elétrons compartilhados entre os átomos situados em orbitais ligantes e que caracterizam a formação de espécies estáveis.

$$OL = \frac{1}{2} (\text{elétrons ligantes} - \text{elétrons antiligantes})$$

ORDEM DE LIGAÇÃO

Uma medida da força de ligação e da estabilidade molecular.

Se o n0. de elétrons nos ligantes > n0. de elétrons nos antiligantes, a molécula pode ser predita como estável

$$\text{Ordem ligação} = \frac{1}{2} \left\{ \begin{array}{l} \text{N0, elétrons} \\ \text{ligantes}(n_l) \end{array} - \begin{array}{l} \text{N0. elétrons} \\ \text{antiligantes}(n_{al}) \end{array} \right\}$$
$$= \frac{1}{2} (n_l - n_{al})$$

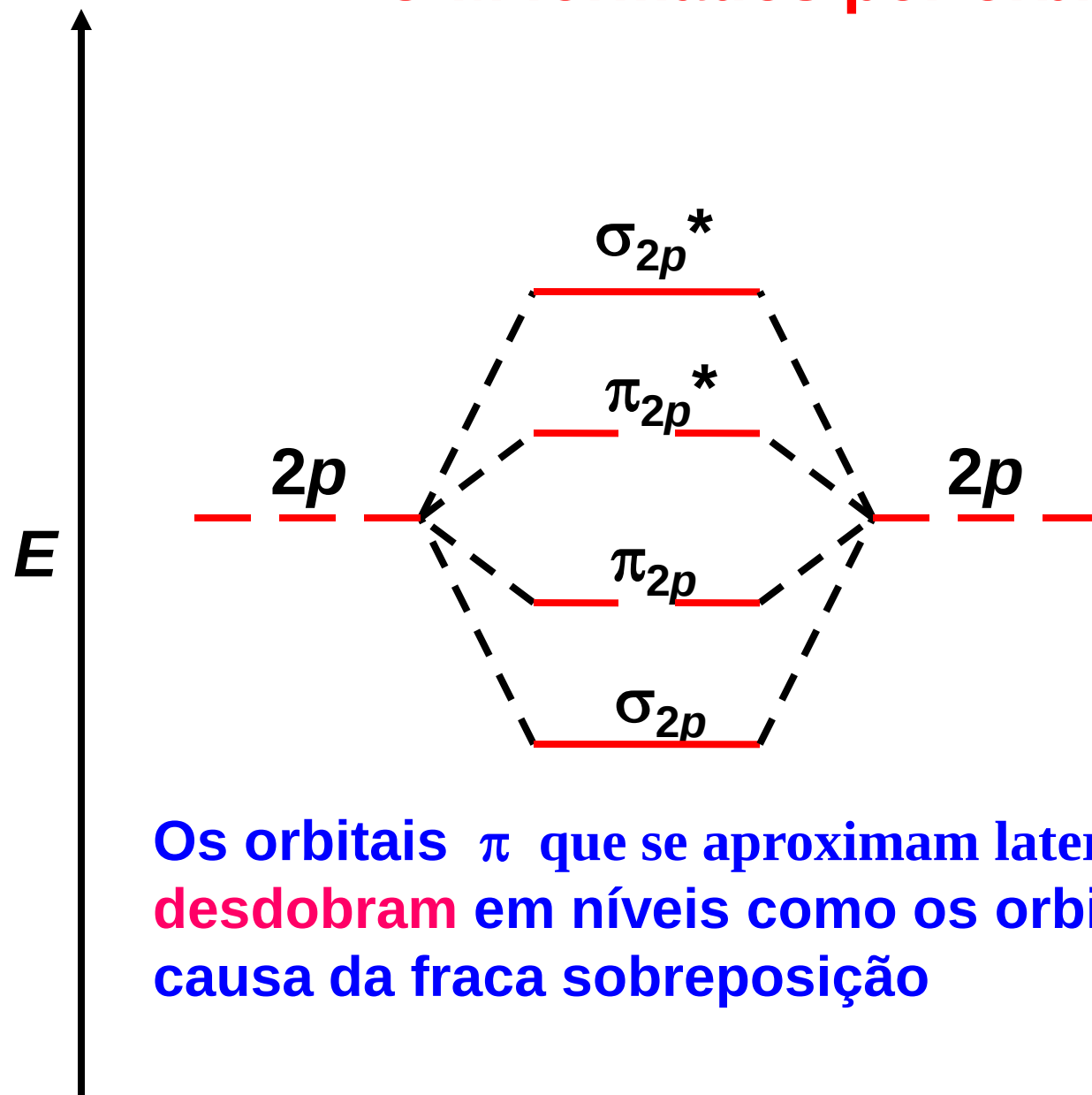
Uma alta ordem de ligação indica alta energia de ligação e comprimento de ligação curto

Considere H_2^+ , H_2 , He_2^+ , He_2

Diatômicos do 1^o. período - moléculas e ions

	H ₂	H ₂ ⁺	He ₂ ⁺	He ₂
$E \uparrow$ σ_{1s}^* σ_{1s}				
Magnetismo	Dia-	Para-	Para-	—
Ordem de ligação	1	½	½	0
Energia de ligação (kJ/mol)	436	225	251	—
Comprimento ligação (pm)	74	106	108	—

O.M formados por orbitais p

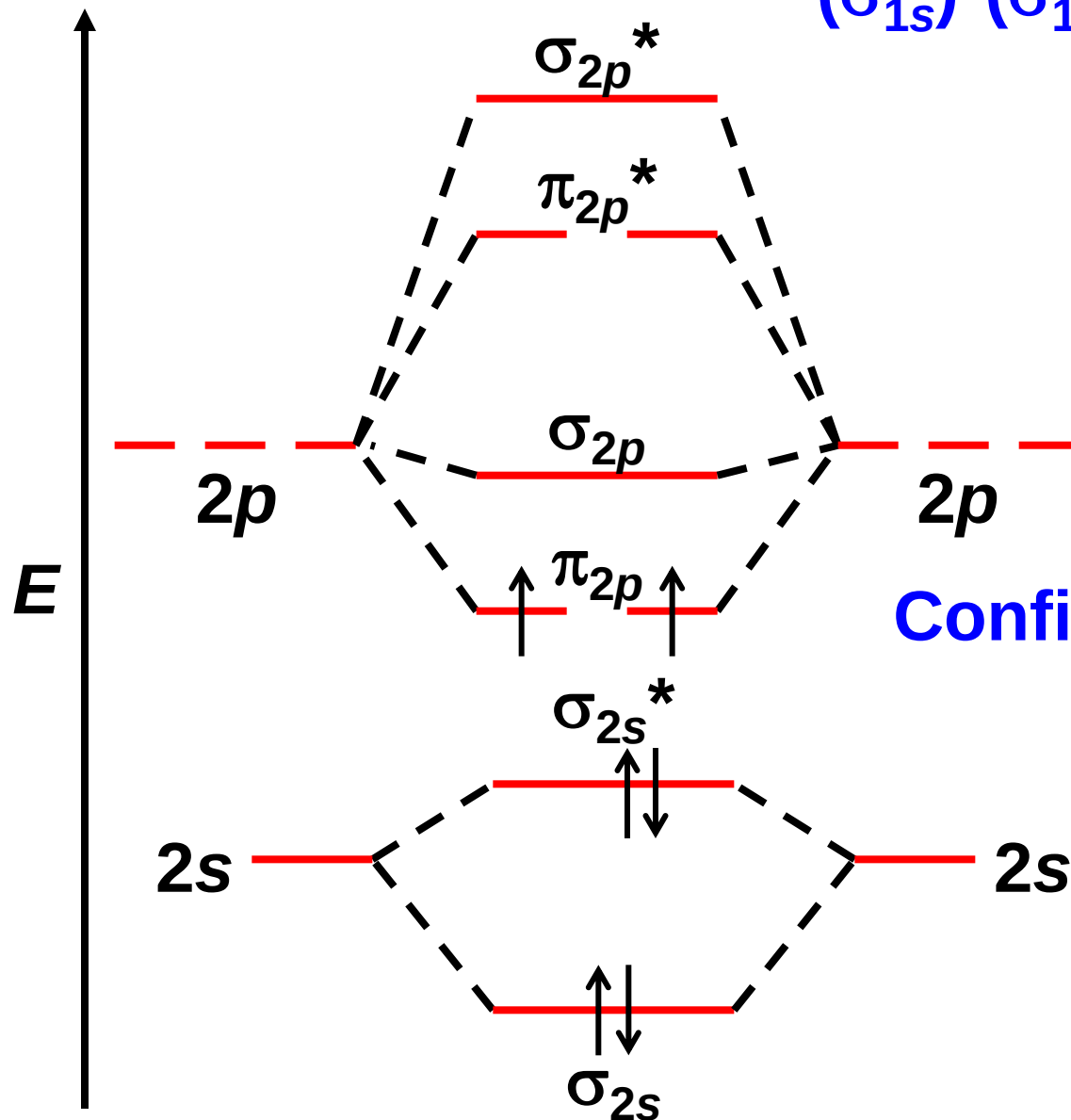


Os orbitais π que se aproximam lateralmente **não se desdobram** em níveis como os orbitais σ por causa da fraca sobreposição

Configuração eletrônica para B₂:

$$(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p})^2$$

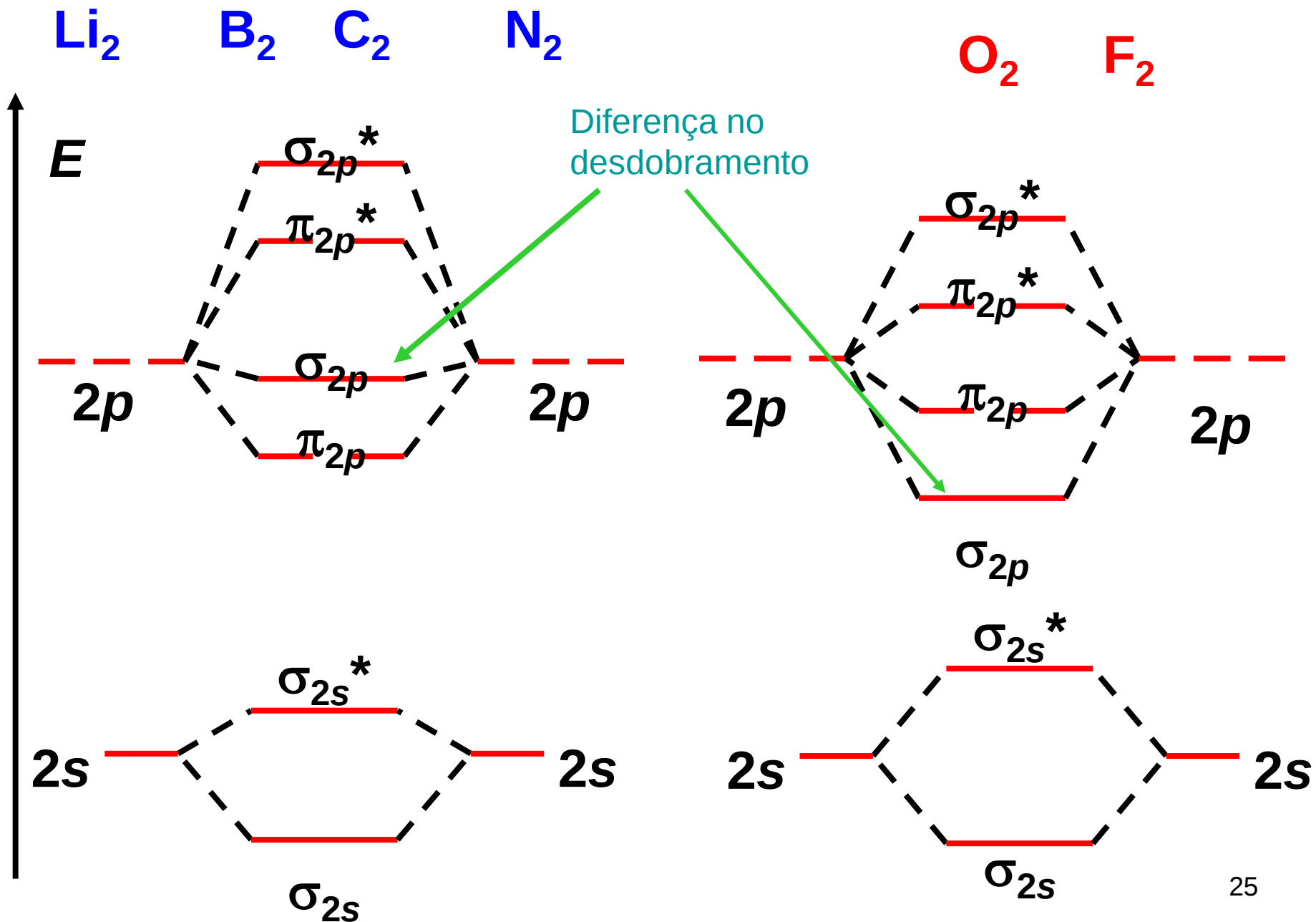
B is [He] 2s²2p¹



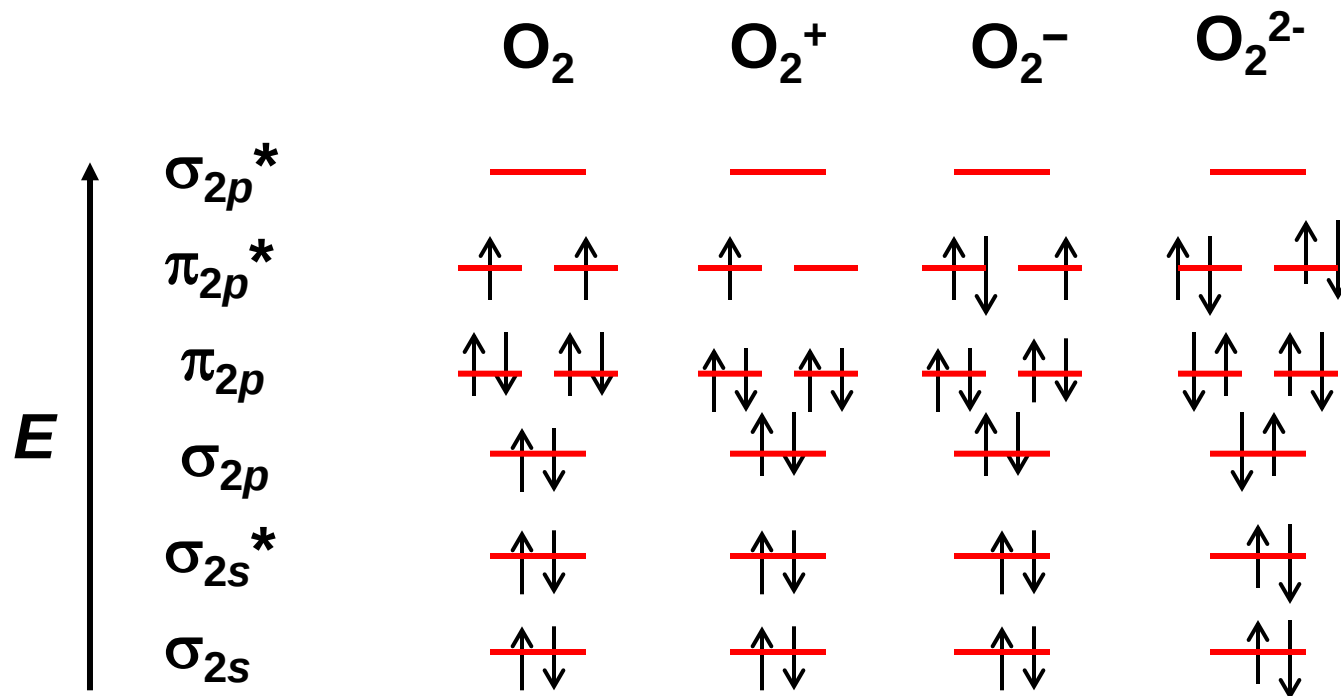
Configuração simplificada

$$(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p})^2$$

MOLÉCULAS DIATÔMICAS DO SEGUNDO PERÍODO



Determine a ordem de ligação de cada uma das seguintes espécies:



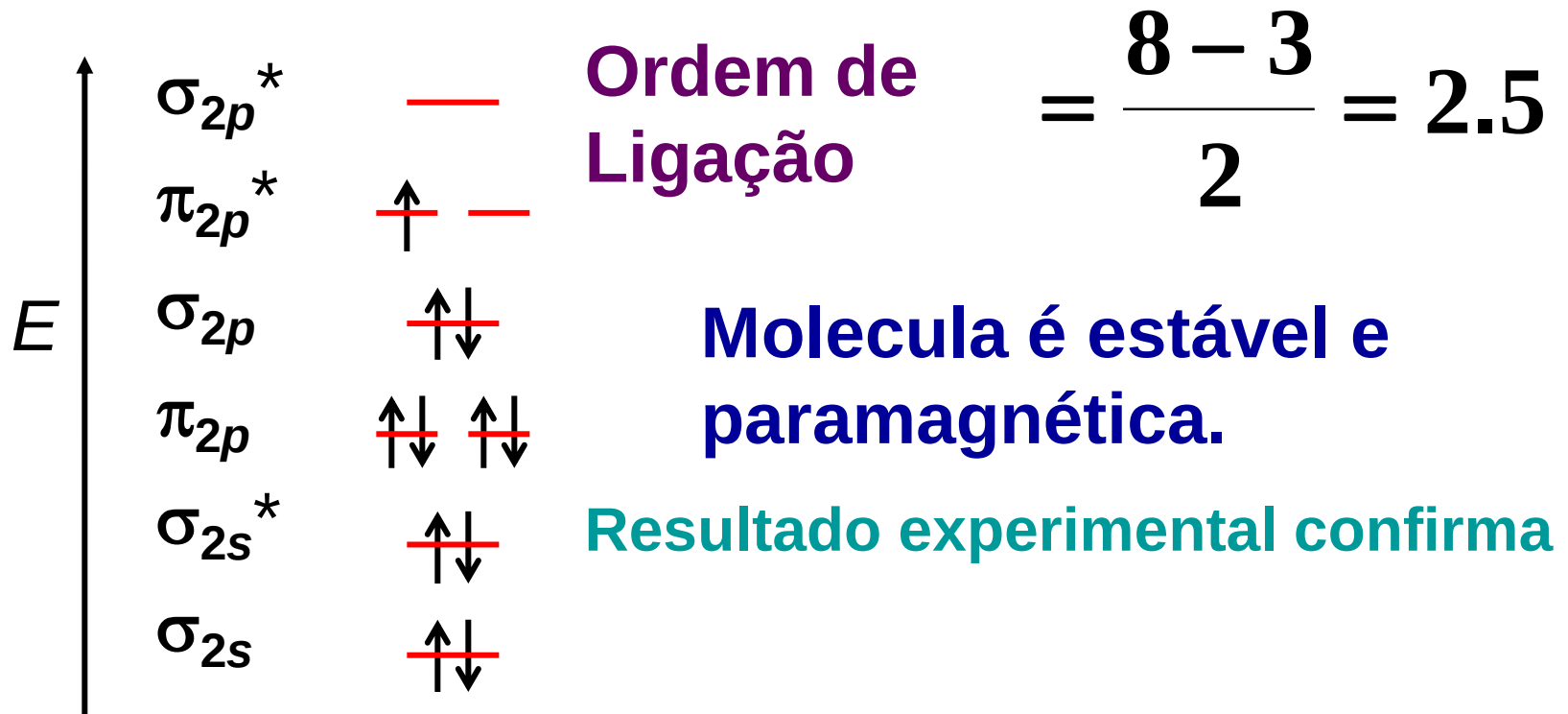
12 e- O_2 : O. L. = $(8 - 4)/2 = 2$

11 e- O_2^+ : O. L. = $(8 - 3)/2 = 2.5$

13 e- O_2^- : O. L. = $(8 - 5)/2 = 1.5$

14 e- O_2^{2-} : O. L. = $(8 - 6)/2 = 1$

Óxido nítrico (NO) 11 e-



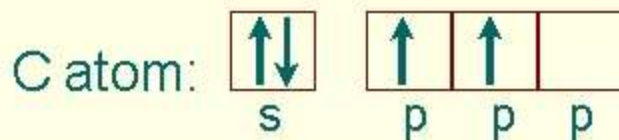
NO⁺ and CN⁻ ??

Hibridização

▪ Evidências experimentais para o átomo de C no metano (CH_4):

- ✓ Todas as ligações são idênticas (mesma força) – 99,4 kcal/mol;
- ✓ Comprimento da ligação: 1,093 Å
- ✓ Todos os ângulos de ligação são iguais a $109,5^\circ$ - **configuração tetraédrica da molécula.**

Essas evidências experimentais não podem ser explicadas pelo modelo de distribuição de elétrons em orbitais atômicos adotado até o presente!!

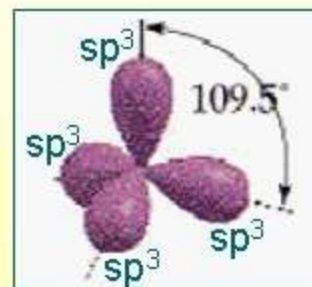
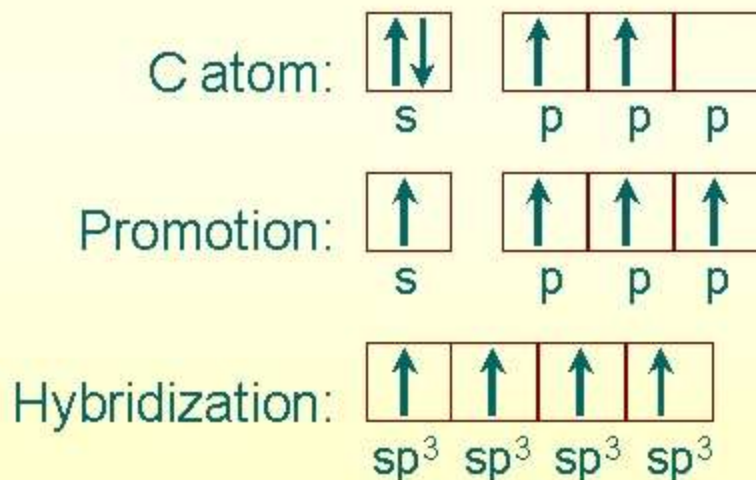


Hibridização

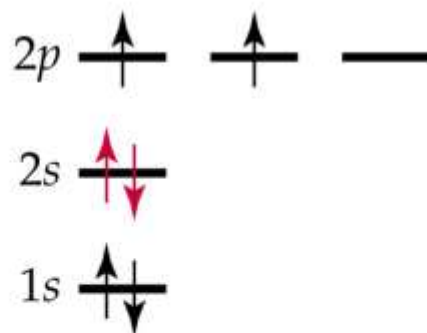
- Mistura de orbitais atômicos (OA) com energias semelhantes, dando origem a novos OAs com energia com valor intermediário com relação aos valores originais.
- A teoria da hibridização atende adequadamente as evidências de geometria molecular adquiridas experimentalmente

sp^3 Hybrid Orbitals in CH_4

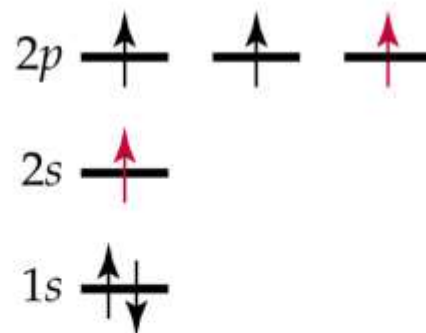
Tetrahedral geometry is achieved using four sp^3 hybrid orbitals.



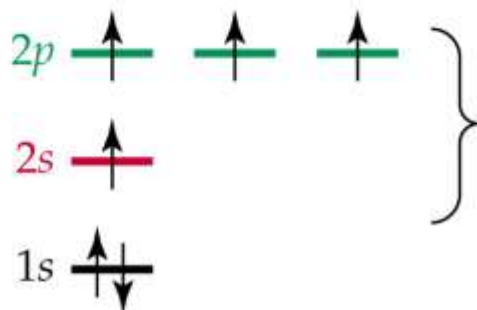
Hibridização sp^3 do carbono



Carbon:
ground-state electron
configuration

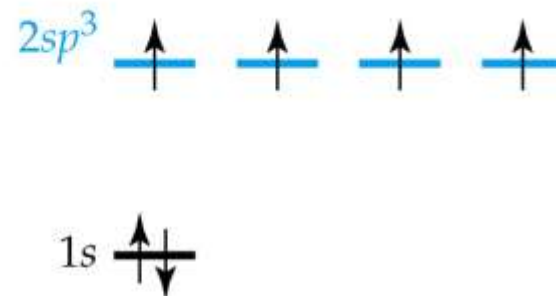


Carbon:
excited-state electron
configuration



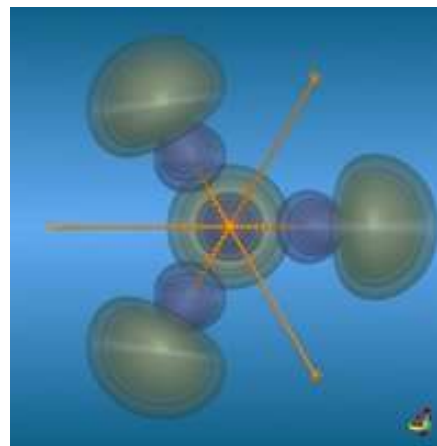
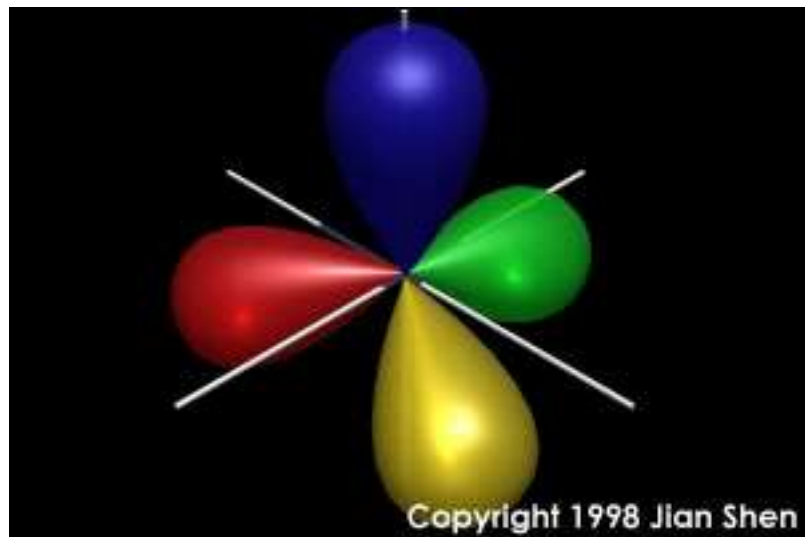
Carbon:
excited-state electron
configuration

Hybridization

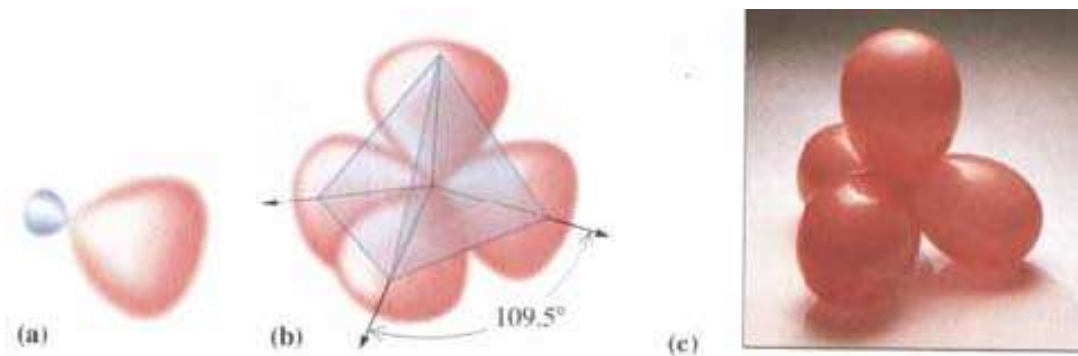
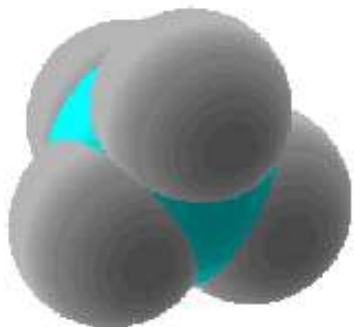


Carbon:
 sp^3 -hybridized
configuration

Orbitais híbrido sp^3



Geometria tetraédrica

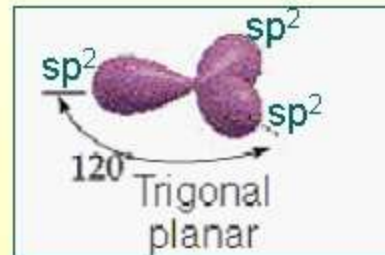
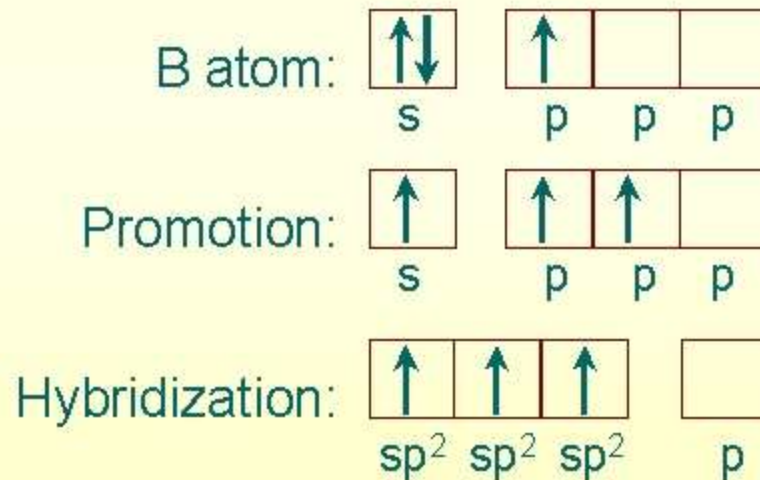


Hibridização sp^2

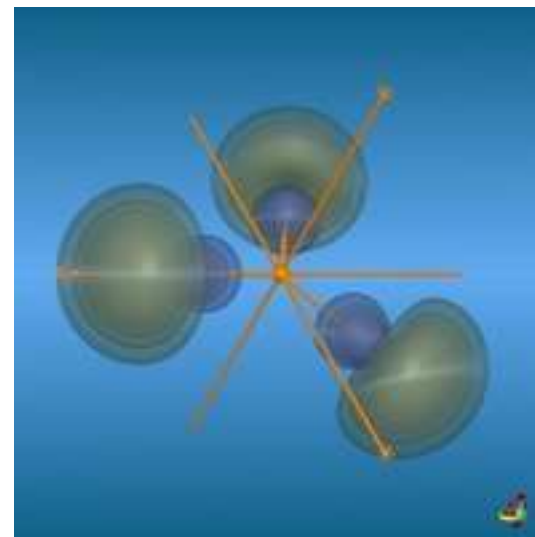
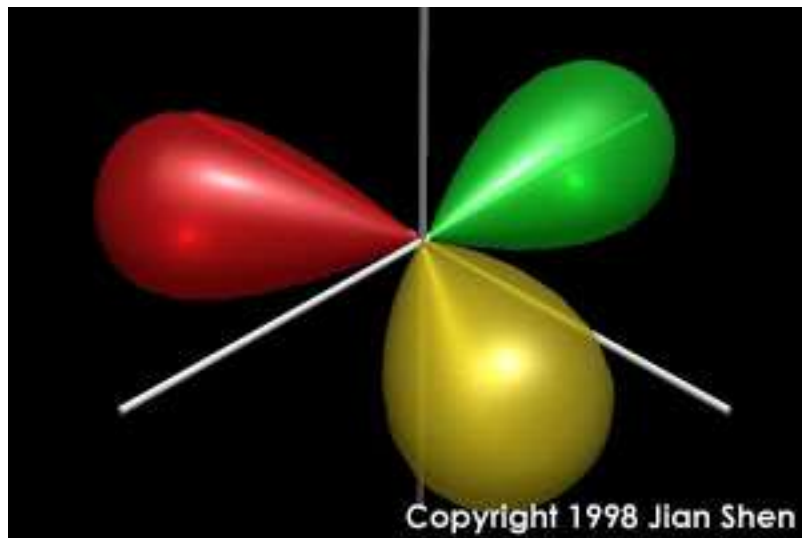
- A molécula de BF_3

sp^2 Hybrid Orbitals in BF_3

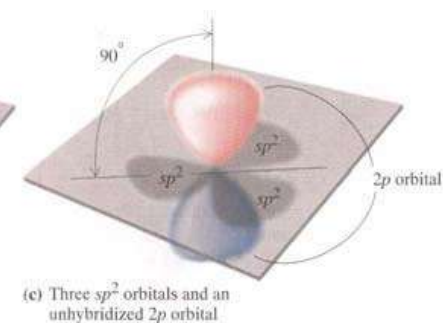
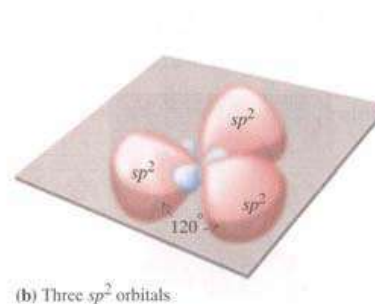
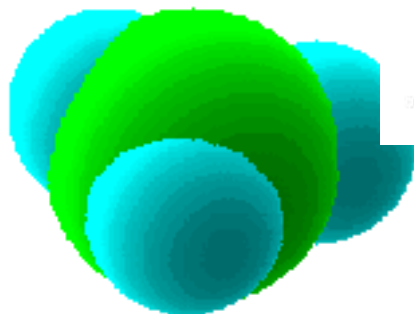
Trigonal planar geometry is achieved using three sp^2 hybrid orbitals.



Orbitais híbridos sp^2

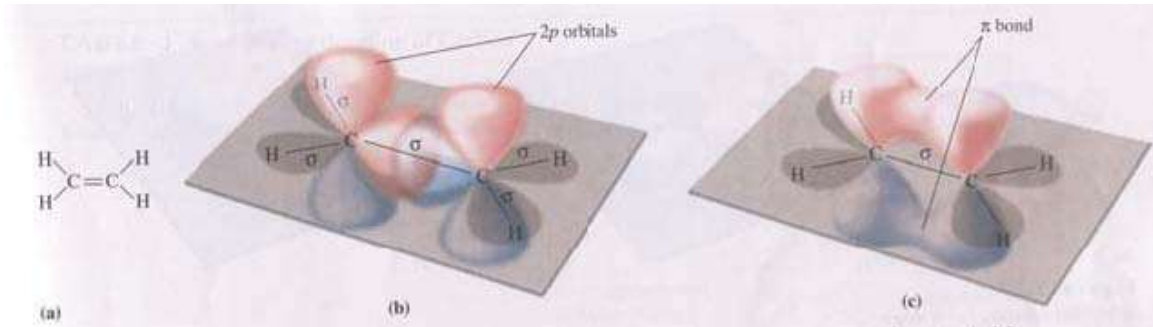


Geometria trigonal plana



Orbitais híbridos sp^2 são usados na formação de ligações duplas

Exemplo: etileno

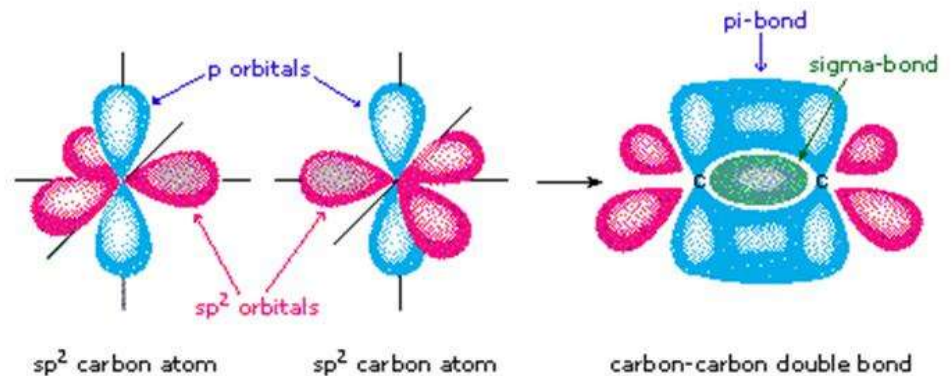


Duas ligações carbono – carbono:
uma ligação σ (sp^2 - sp^2) uma
ligação π ($p - p$)

Ligação π :

a) ligação π é uma ligação covalente formada pela sobreposição de orbitais paralelos p .

b) A ligação π é mais fraca do que a ligação σ .

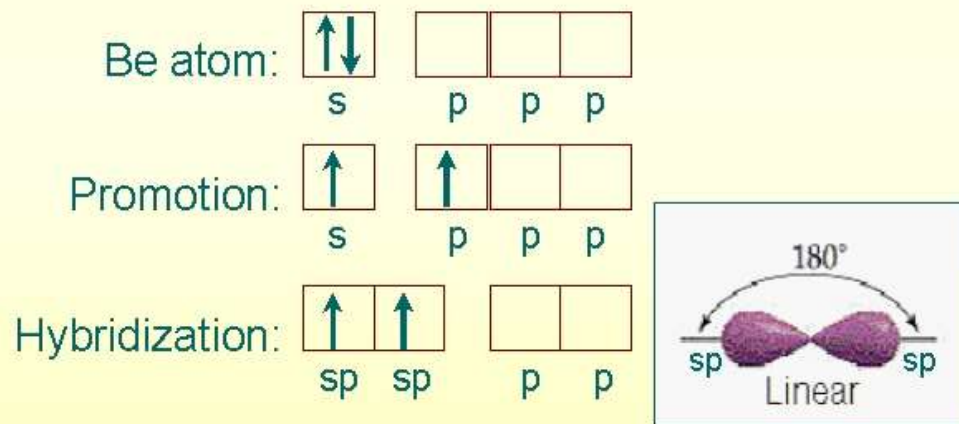


Hibridização sp

- A molécula de BeCl_2 ou BeH_2

sp Hybrid Orbitals in BeF_2

Linear geometry is achieved using two sp hybrid orbitals.

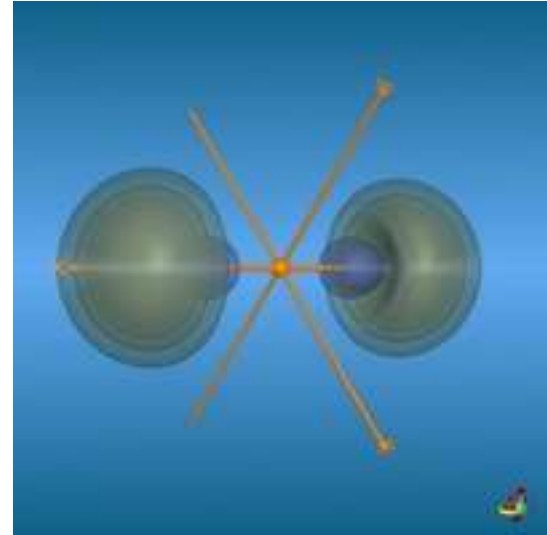
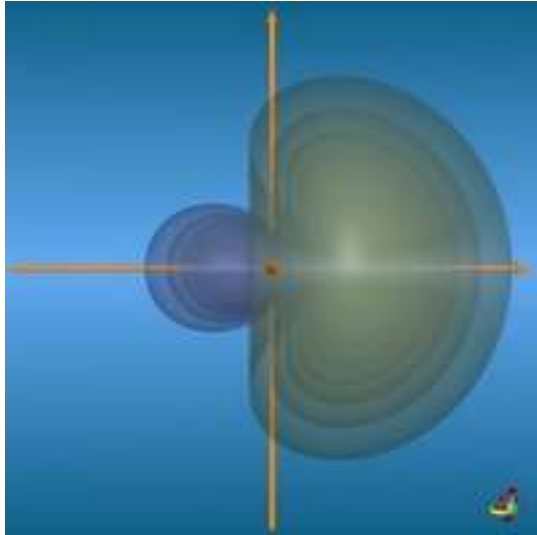


two single bonds which make two electron clouds

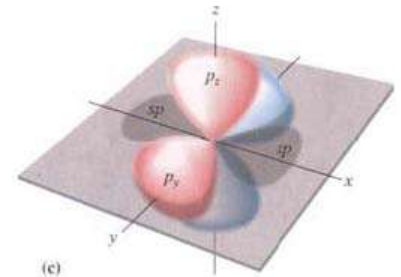
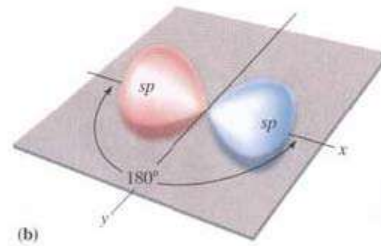
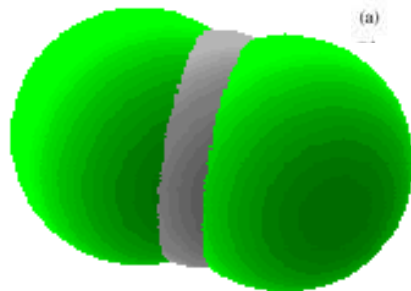


linear with 180 degree bond angle

Orbitais híbridos sp



Geometria linear



Orbitais híbridos sp são usados na formação de ligações triplas

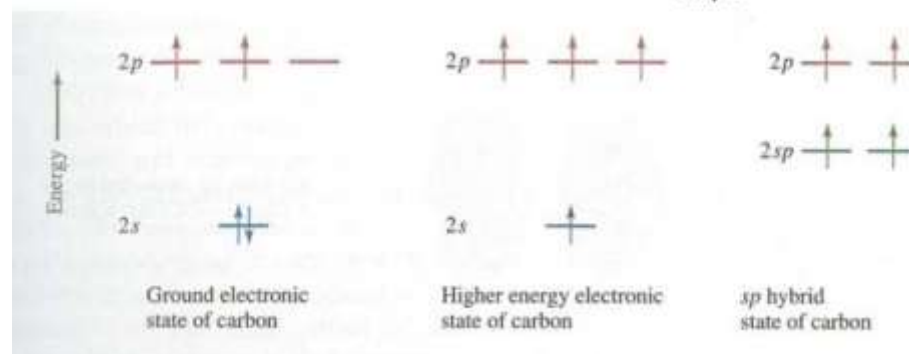
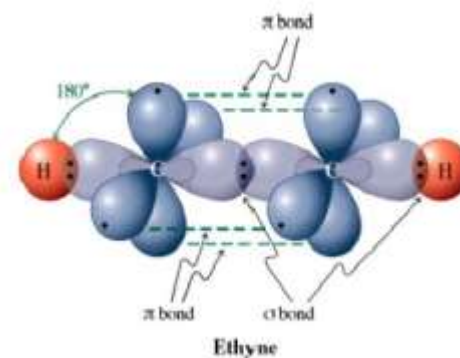
Exemplo: etino (nome comum: acetileno)



Três ligações carbono – carbono:
uma ligação σ (sp - sp)
duas ligações π (p - p)

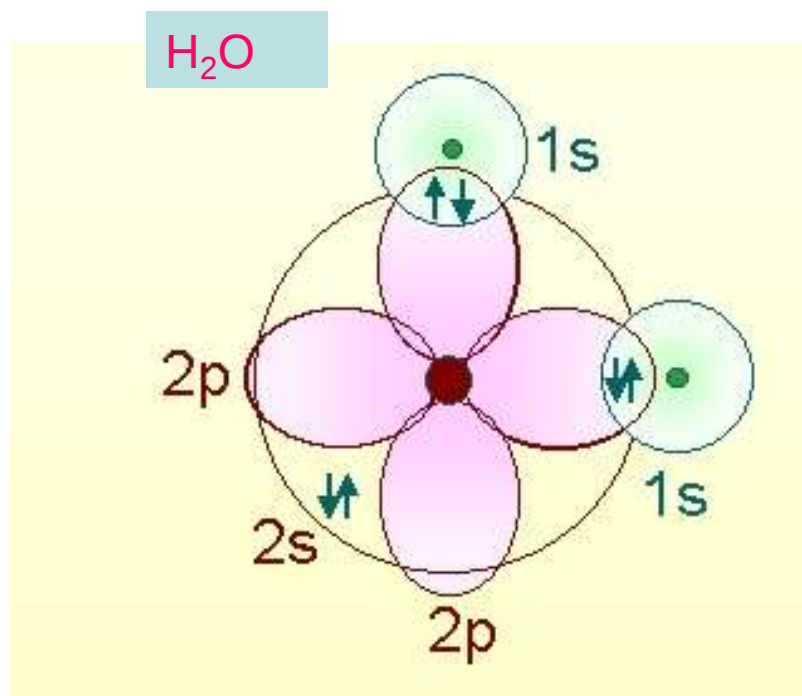


ligações carbono – carbono:
a ligação σ (sp - sp)
duas ligações π (p - p)



Hibridização para explicar ângulos reais

- Uma comparação entre as moléculas de H_2O (**104,5°**), NH_3 (**107°**) e CH_4 (**109,5°**).

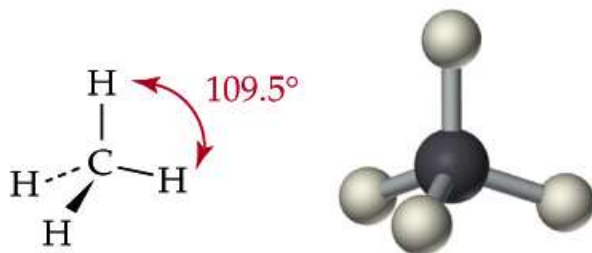


A simples sobreposição dos orbitais sugere que o ângulo entre as ligações é de 90°. Porém experimentalmente verifica-se para H_2O que este ângulo é de 104,45°!!!!

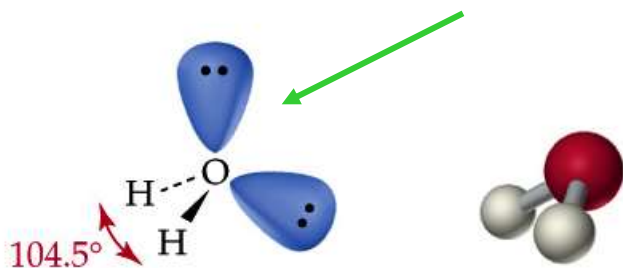
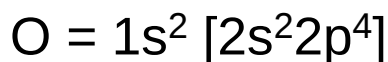


A hibridização sp^3 dos OAs do Oxigênio pode explicar os resultados experimentais encontrados...

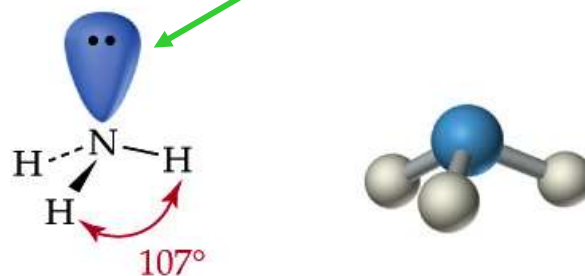
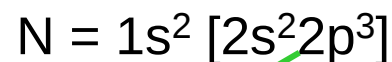
A hibridização sp^3 nas três moléculas: H_2O , NH_3 e CH_4



Tomar o número de elétrons da última camada do átomo a ser hibridizado (N, O e C) e distribuí-los entre os orbitais híbridos para se ligarem por ligação sigma aos outros orbitais puros de outro átomo e os elétrons que restarem acomodá-los como pares isolados de elétrons nos orbitais híbridos restantes.



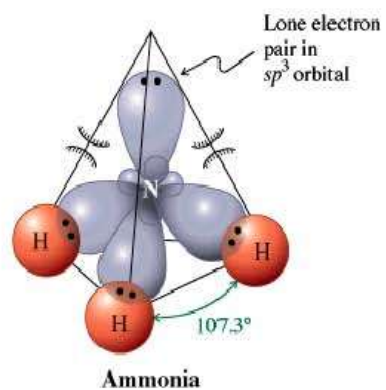
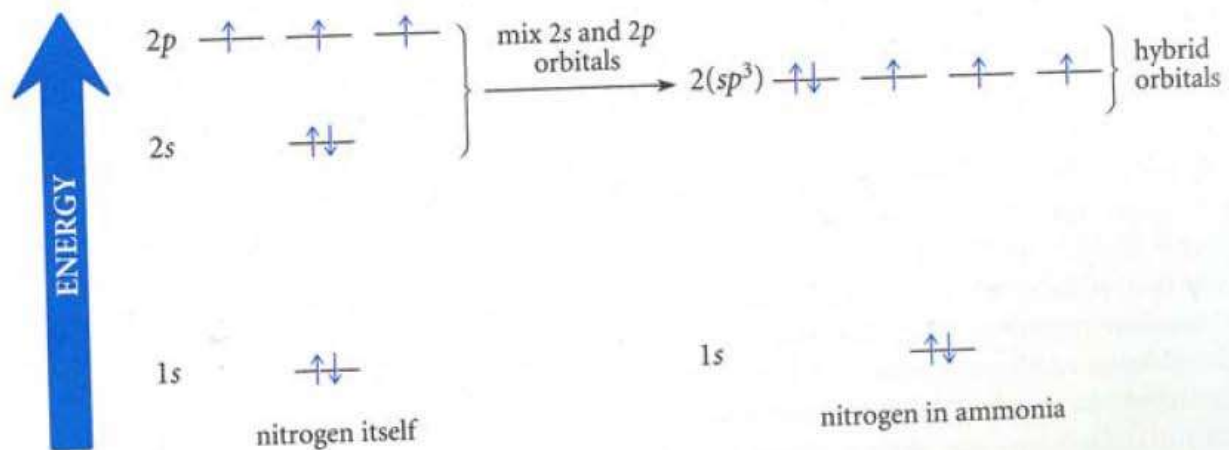
Repulsão dos pares de elétrons isolados = fechamento do ângulo tetraédrico

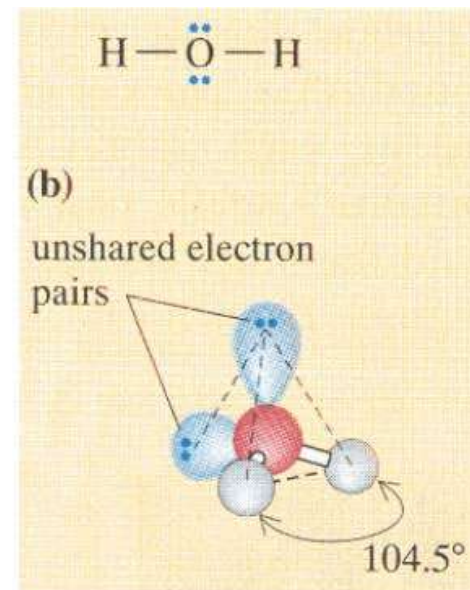
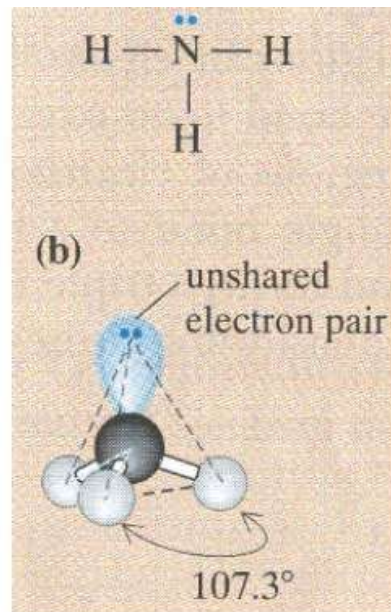
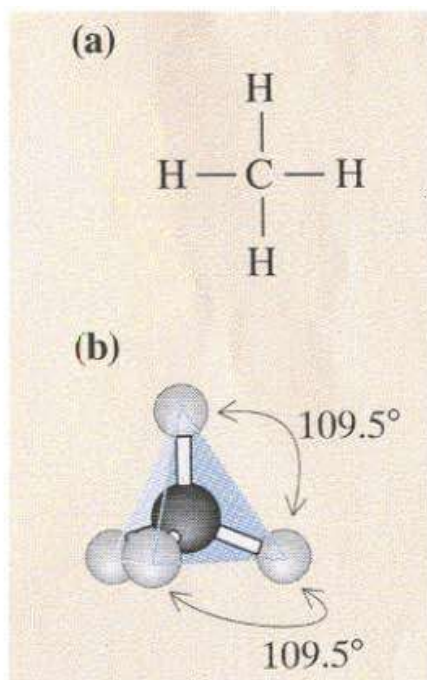


Repulsão menor entre par isolado e par de ligação

Orbitais Híbridos sp^3

Exemplo 2 – Amônia:





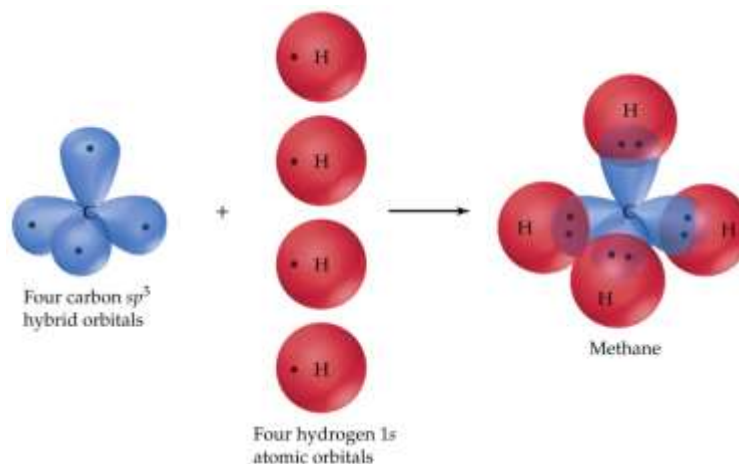
O par de elétrons não compartilhado no nitrogênio (ou no oxigênio) repele os pares de elétrons adjacentes mais fortemente do que os pares ligantes repelem cada um.

Regras de hibridização

1. Fusão de OAs de um único átomo;
2. São fundidos orbitais com energias semelhantes;
3. O número de OAs misturados é igual ao número de híbridos formados;
4. A distribuição dos elétrons nos híbridos é feita após os mesmos serem misturados (elétrons não são misturados);
5. Os híbridos diferem entre si na orientação no espaço e possuem energias semelhantes;
6. OAs “s” comunicam apenas tamanho aos híbridos;
7. As propriedades direcionais dos híbridos são conferidas pelos OAs que são direcionais;
8. A hibridização a ser adotada pelo átomo dependerá da geometria da molécula da qual o mesmo participará.
9. Orbitais híbridos não formam ligações “pi”.

Hibridização

- Serão formados tantos orbitais híbridos quantos forem os OAs puros que se envolveram no processo.
- Os orbitais híbridos são formados de maneira a minimizar a energia da molécula,
- OAs não ocupados devem permanecer na forma pura.
- Assumem a distribuição espacial mais simétrica possível para um dado número de híbridos. Ex: 4 hib - geometria tetraédrica, 3hib - geometria trigonal plana, 5 hib - pbipirâmide trigonal, 6 híb - geometria octaédrica
- Orbitais híbridos só participam de ligações sigma. Estas ligações podem ser realizadas com outro OA híbrido ou com um OA puro.



Em uma ligação covalente polar os elétrons não são compartilhados igualmente. A tendência de um átomo atrair elétrons para ele mesmo em uma ligação covalente é indicada por sua eletronegatividade.

Diferença de Eletronegatividade Entre os Átomos Ligados	Tipo de Ligação
menor do 0,5	covalente não polar
0,5 a 1,9	covalente polar
maior do que 1,9	iônica

Ligação C-H: Covalente Polar ou não Polar?

Ligação H-Cl: Covalente Polar ou não Polar?

TABLE 1.5 Electronegativity Values for Some Atoms (Pauling Scale)

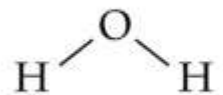
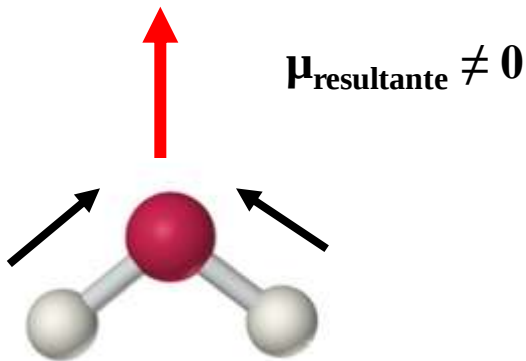
IA		IIA		H 2.1										IIIA		IVA		VA		VIA		VIIA			
Li 1.0	Be 1.5											B 2.0		C 2.5		N 3.0		O 3.5		F 4.0					
Na 0.9	Mg 1.2	IIIB		IVB		VB		VIB		VIIB		VIIIB										IIB		IIB	
K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.5	Fe 1.8	Co 1.8	Ni 1.8	Cu 1.9	Zn 1.6	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8									
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.4	Nb 1.6	Mo 1.8	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.2	Pd 2.2	Ag 1.9	Cd 1.7	In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5									
Cs 0.7	Ba 0.9	La 1.1	Hf 1.3	Ta 1.5	W 1.7	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.2	Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.8	Pb 1.8	Bi 1.9	Po 2.3	At 2.2									

Recordando...

Eletronegatividade: mede a habilidade de um átomo em atrair elétrons.

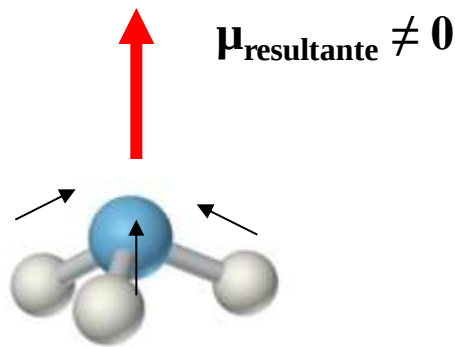
Momento de dipolo elétrico

- Todas as moléculas diatômicas formadas por átomos diferentes são polares;
- Moléculas diatômicas homonucleares são apolares;
- Para moléculas poliatômicas a geometria das mesmas é fundamental para determinar a polaridade.



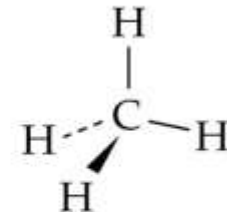
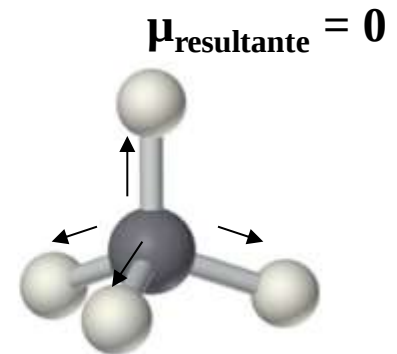
Water, H_2O

polar



Ammonia, NH_3

polar

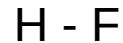


Methane, CH_4

apolar

Percentagem de caráter iônico

Assume-se que a molécula tem 100% de caráter iônico



$$\mu = q \cdot r$$

- a unidade para medir momento de dipolo elétrico é o Debye
- Debye= momento de dipolo para dois pontos de cargas de 1.10^{-10} ues separadas de 1 Å)
- $\mu = 1.10^{-10}$ ues x 1 Å = 1 Debye
- A carga de 1 elétron = $4,8.10^{-10}$ ues.
- HF – distância internuclear = 0,9171 Å.
- $\mu_{\text{HF}} = 4,4 \text{ D}$ (0,9171 Å x $4,810^{-10}$ ues).
- Momento de dipolo experimental = 1,91 D.
- Percentagem de caráter iônico = 43 % (1,91/4,4).

HCl = 1,275 Å; 1,03 D (21%)

HBr = 1,413 Å; 0,78 D (11,5%)

H₂O = 1,85 D

NH₃ = 1,49 D

CO₂ = 0

SO₂ = 1,61 D