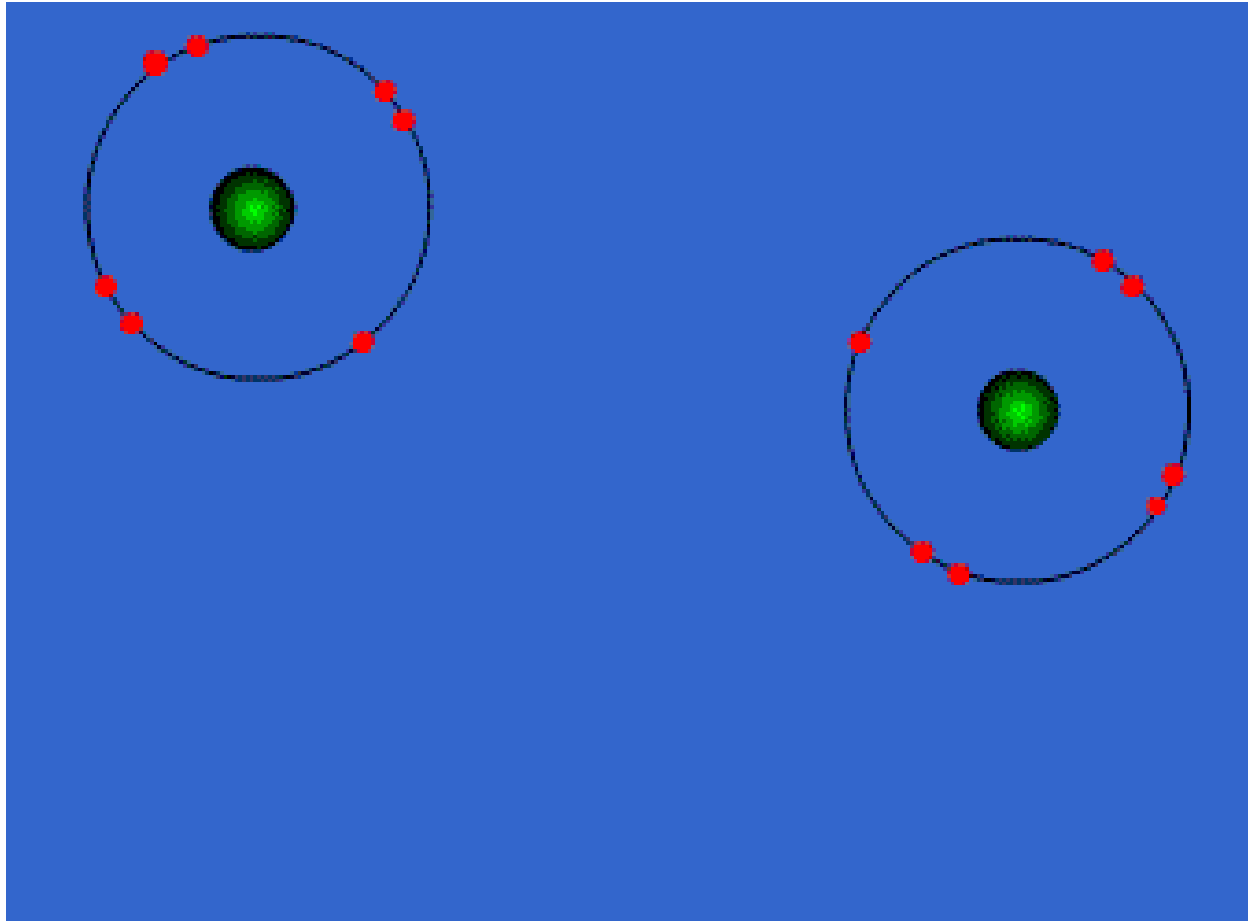


Ligações covalentes



Ligações covalentes

Características:

- ✓ Forma compostos moleculares;
- ✓ Compartilhamento de elétrons;
- ✓ Não metais (**elevada AE e eletronegatividade**)
- ✓ Ligação altamente direcional;
 - ✓ **Elevada energia de ligação;**
 - ✓ **Fortes interações intramoleculares – entre os átomos da molécula;**
 - ✓ **Interações fracas com outras moléculas;**
- ✓ As moléculas possuem geometria definida;
- ✓ Formam substâncias não condutoras (**algumas raras exceções**);
- ✓ Raramente formam cristais quando solidificados (**exceções**).
- ✓ Estado físico depende do tamanho das moléculas – **gera interações eletrostáticas mais intensas.**

sentido crescente da eletroafinidade

sentido crescente da eletroafinidade

IA								VIIA	VIIIA
H 73.5								H 73.5	He *
	IIA								
Li 60.4	Be *								
		IIIA	IVA	VA	VIA				
Na 53.2	Mg *	B 27	C 123.4	N -7	O 142.5	F 331.4	Ne *		
K 48.9	Ca *	Al 46	Si 135.0	P 72.4	S 202.5	Cl 352.4	Ar *		
Rb 47.4	Sr *	Ga 30	Ge 120	As 78	Se 197.0	Br 327.9	Kr *		
Cs 46.0	Ba *	In 29	Sn 122	Sb 102	Te 192.1	I 298.4	Xe *		
Fr 44.5	Ra *	Tl 30	Pb 110	Bi 110	Po 190	At 270	Rn *		

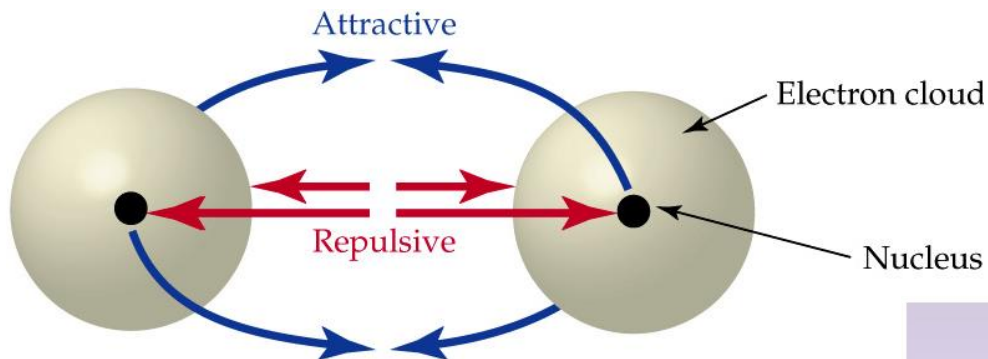
TABLE 1.5 Electronegativity

TABLE 1.5 Electronegativity Values for Some Atoms (Pauling Scale)

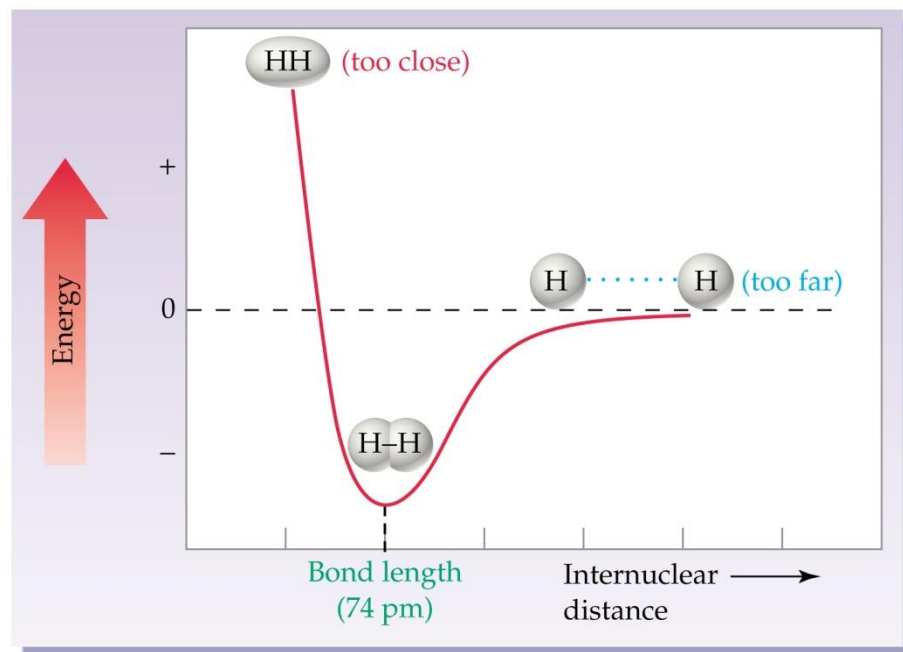
IA	IIA	III										IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA
Li 1.0	Be 1.5	H 2.1										B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0
Na 0.9	Mg 1.2	VIII										Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0
K 0.8	Ca 1.0	IIIB	IVB	VB	VIB	VII	Fe 1.8	Co 1.8	Ni 1.8	Cu 1.9	Zn 1.6	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.4	Nb 1.6	Mo 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 2.0	At 2.2

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

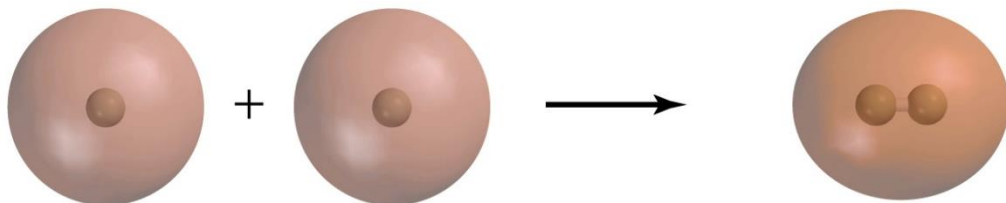
FORMAÇÃO DA LIGAÇÃO COVALENTE



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

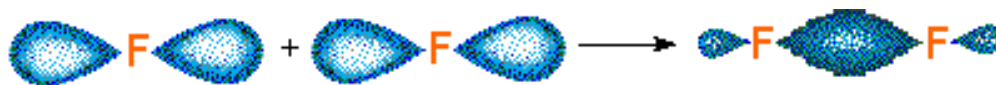
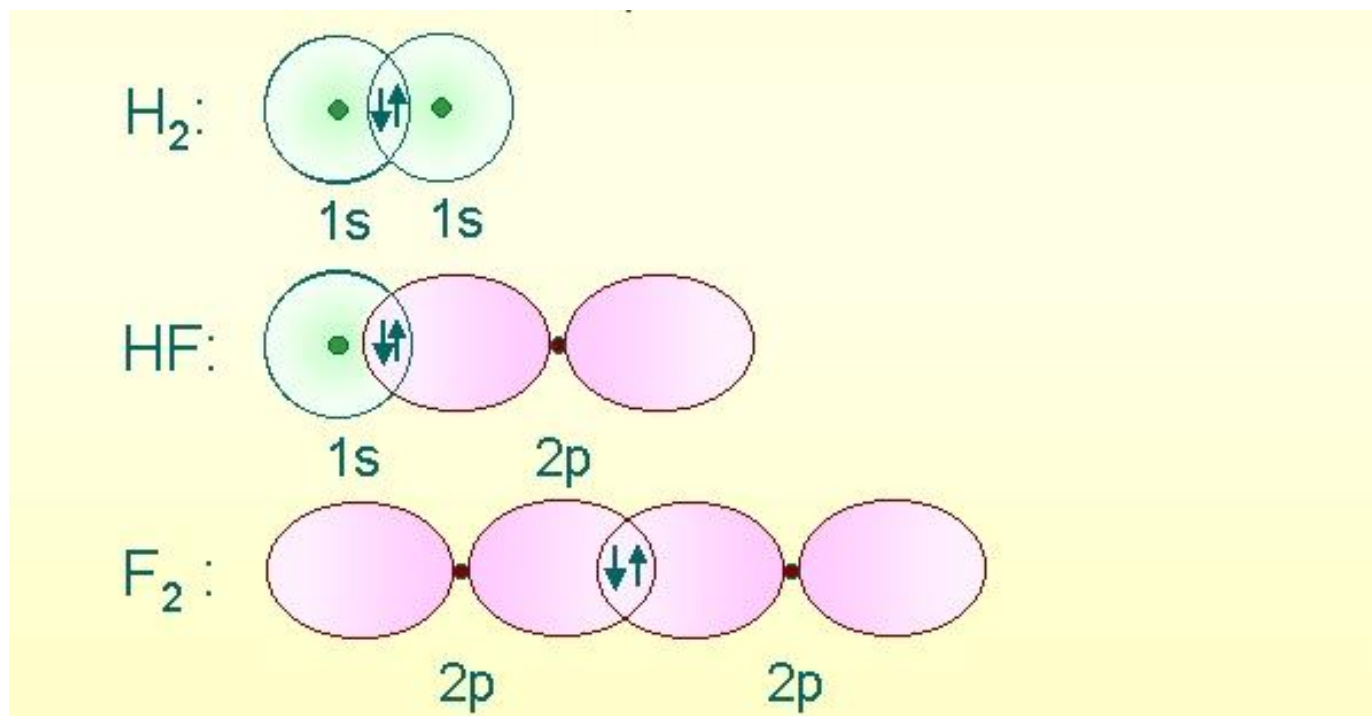


A combinação aditiva de dois orbitais atômicos 1s leva a uma condição de menor energia.



LIGAÇÕES COVALENTES

- Compartilhamento de elétrons.
- Os orbitais atômicos se sobrepõem.
- Formam-se orbitais moleculares.
- Aumenta a probabilidade de encontrar os elétrons entre os núcleos.



A σ -orbital formation from two p -orbitals

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)

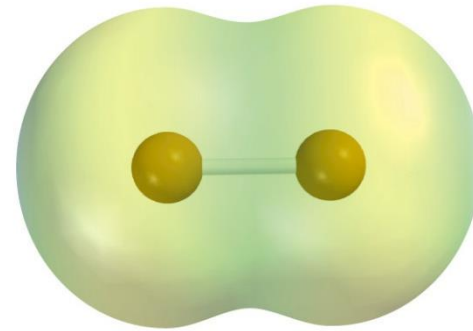
A energia de ligação cresce quando a multiplicidade da ligação aumenta, e quando diminui o raio atômico.

LIGAÇÃO COVALENTE - POLARIDADE

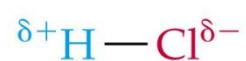
As ligações covalentes podem ser polares ou apolares



A nonpolar covalent bond

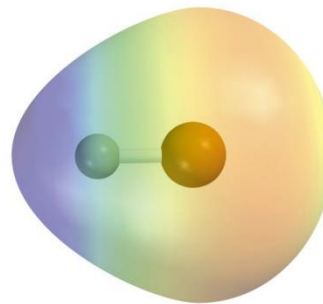


✓ Não polar – os elétrons são compartilhados igualmente entre os átomos



A polar covalent bond.

The bonding electrons are attracted more strongly by Cl than by H.



✓ Polar – densidade eletrônica deslocada para o átomo mais eletronegativo.

POLARIDADE – MOMENTO DE DIPOLO

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

Percentagem de caráter iônico

- Duas cargas pontuais ($1,6 \times 10^{-19} \text{C}$) separadas pela distância de 1A tem momento de dipolo de 4,8 D ($1 \text{ D} = 3,33 \times 10^{-30} \text{ C.m}$).
- HF – distância internuclear = 0,9171 A.
- HF 100% iônico = 4,4 D ($0,9171 \times 4,8$).
- Momento de dipolo experimental = 1,91 D.
- Percentagem de caráter iônico = 43 % ($1,91/4,4$).

HCl = 1,275 A; 1,03 D (17%)

HBr = 1,413 A; 0,78 D (11,5%)

H₂O = 1,85 D

NH₃ = 1,49 D

CO₂ = 0

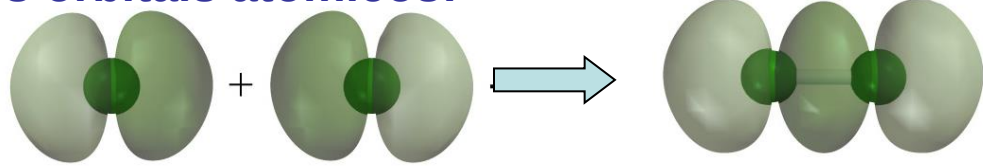
SO₂ = 1,61 D

Momento de dipolo aumenta com a diferença entre as eletronegatividades e com a distância entre os átomos (comprimento da ligação)

TIPOS DE LIGAÇÕES COVALENTES

▪ Por aproximação frontal dos orbitais atômicos:

• *Ligações σ*

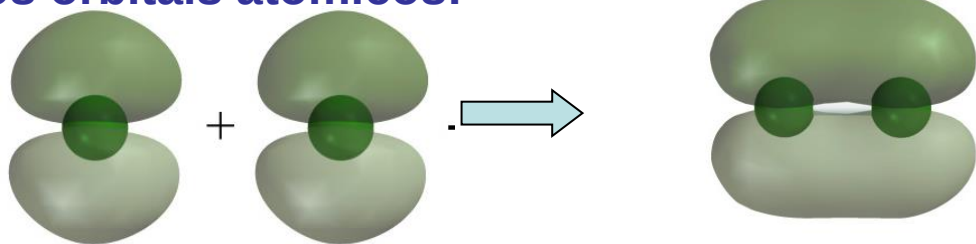


▪ σ_{s-s} σ_{s-p} σ_{p-p}

- Forma ligações fortes.
- Átomos podem girar 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.

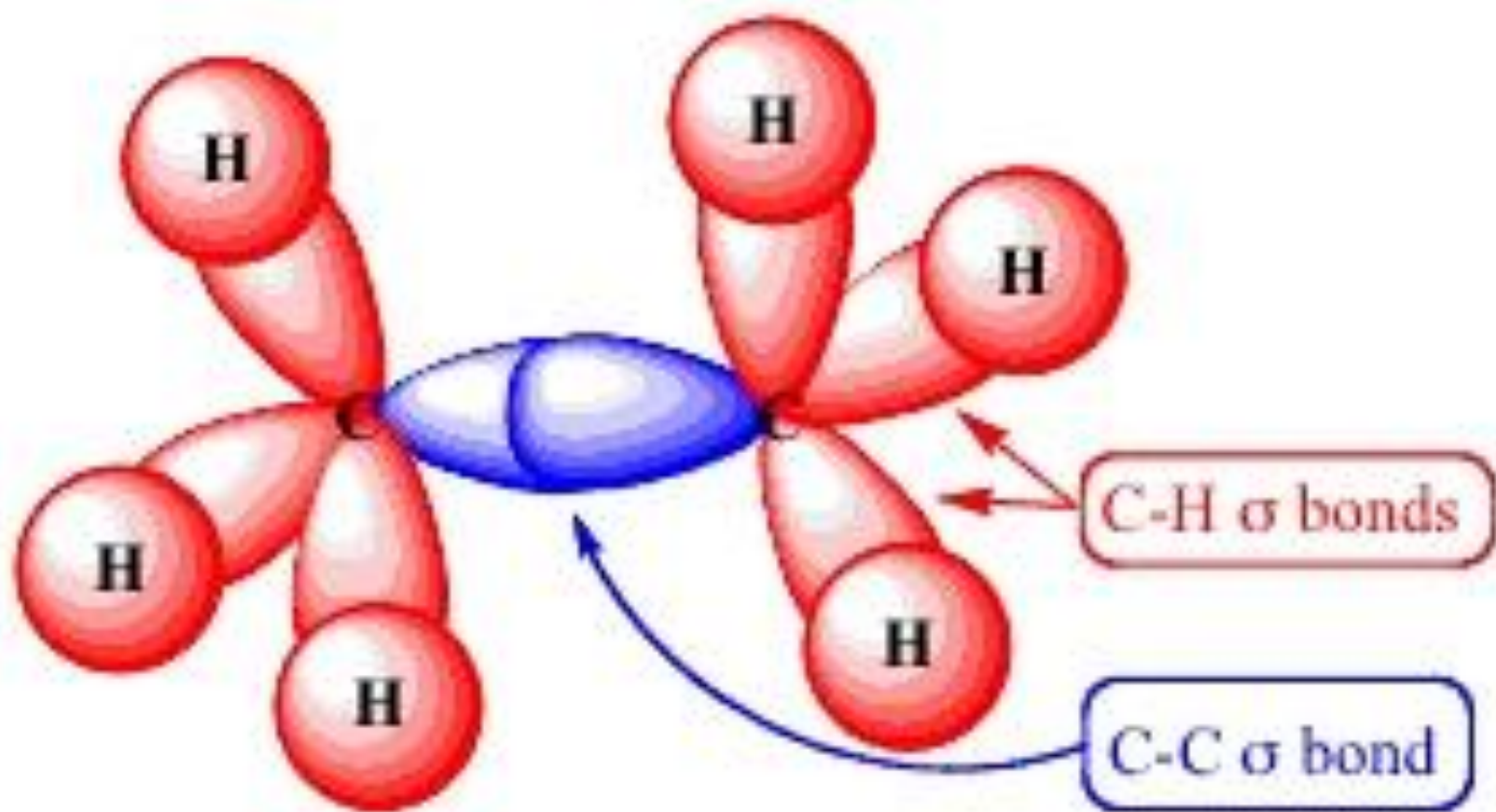
▪ Por aproximação lateral dos orbitais atômicos:

• *Ligações π*

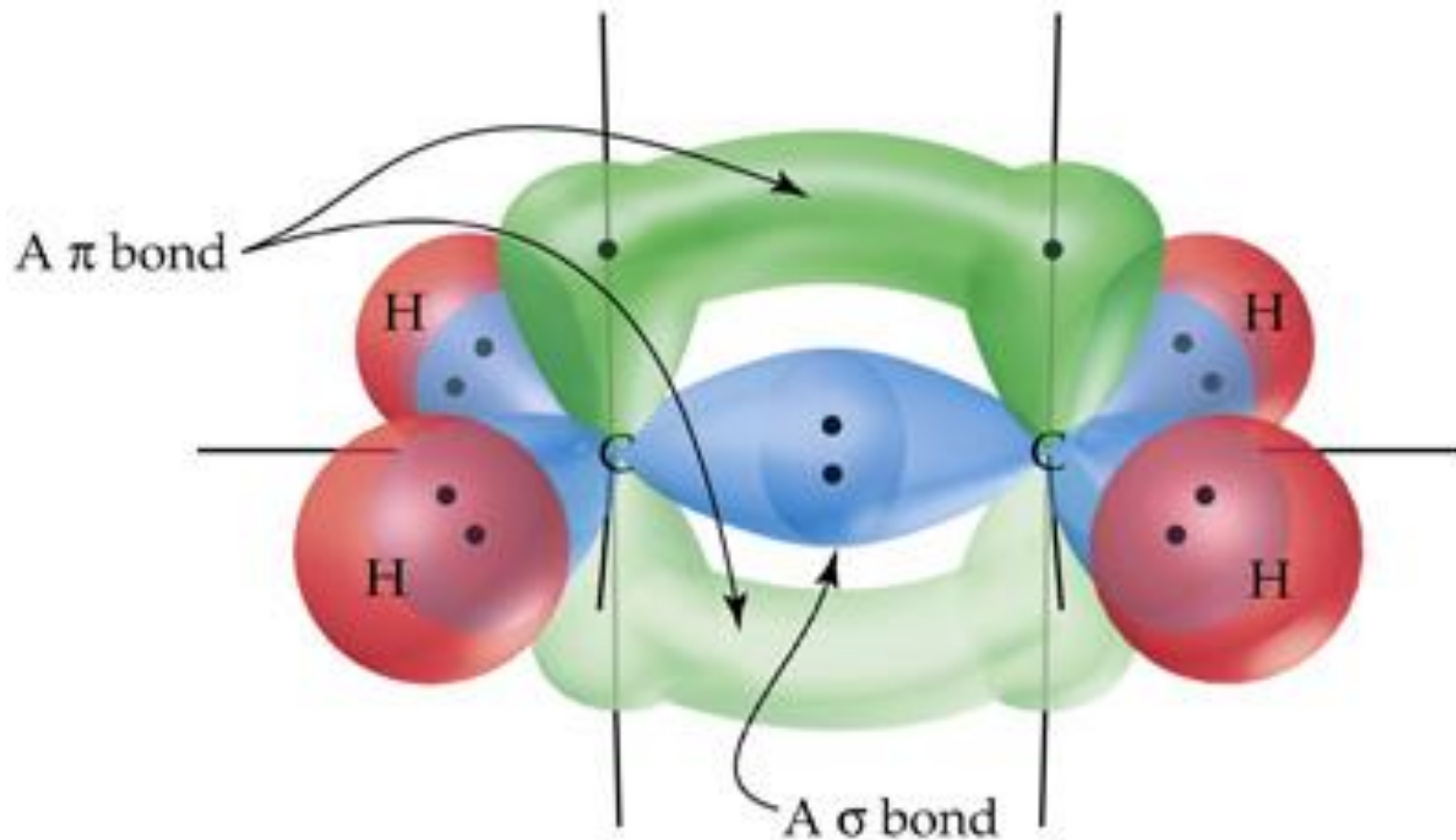


- São formadas entre átomos que já possuem ligação σ .
- Orbitais “s” não formam ligações pi.
- São mais fracas que as ligações σ .
- Não permitem rotação dos átomos em torno do eixo internuclear.
- Possuem um plano nodal no eixo internuclear.

TIPOS DE LIGAÇÕES COVALENTES



TIPOS DE LIGAÇÕES COVALENTES

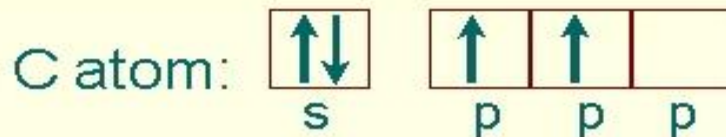


HIBRIDIZAÇÃO

• 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!!

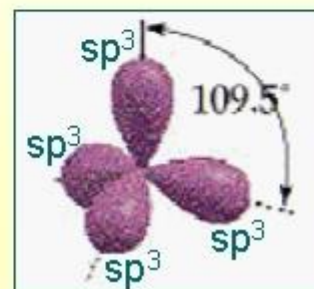
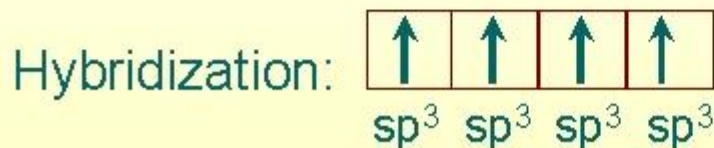
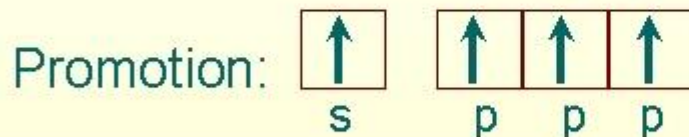
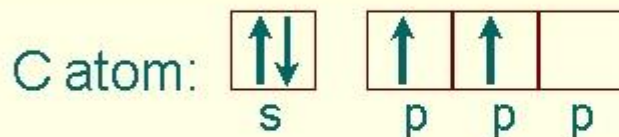


HIBRIDIZAÇÃO

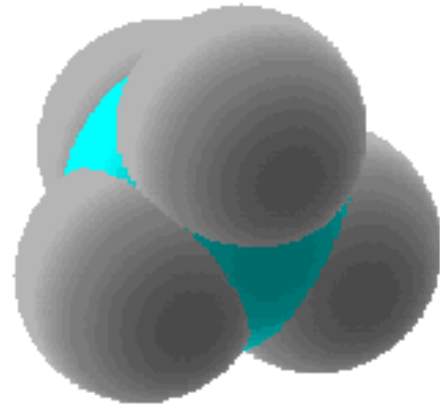
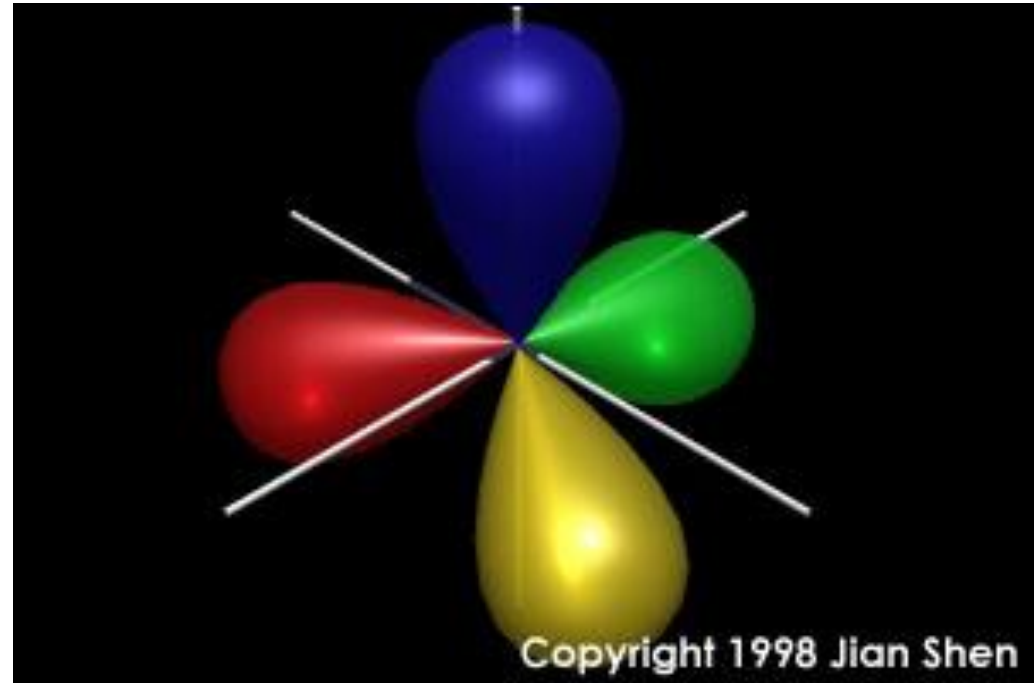
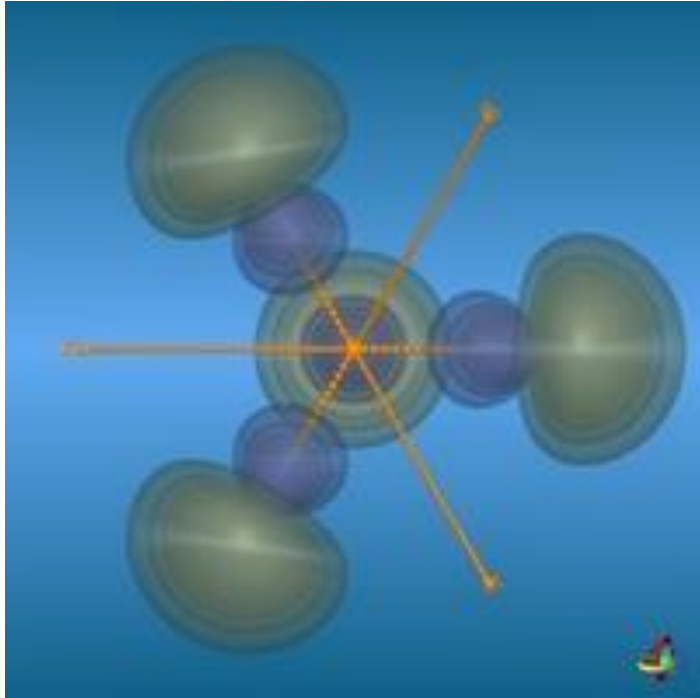
- **Mistura de orbitais atômicos (OA)** com energias semelhantes, dando origem a novos OA com **valores intermediários de energia** em relação aos originais.
- A teoria da hibridização atende adequadamente às **evidências de geometria molecular e forças de ligação** adquiridas experimentalmente

sp^3 Hybrid Orbitals in CH_4

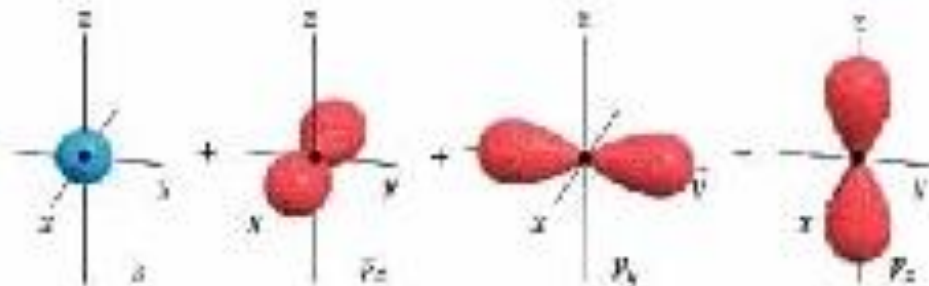
Tetrahedral geometry is achieved using four sp^3 hybrid orbitals.



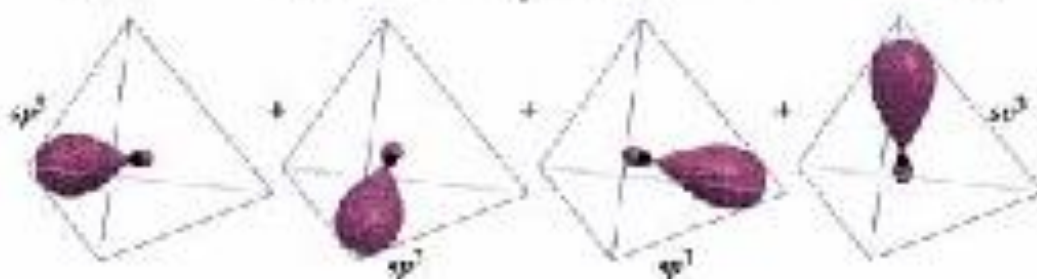
ORBITAIS HÍBRIDOS sp^3



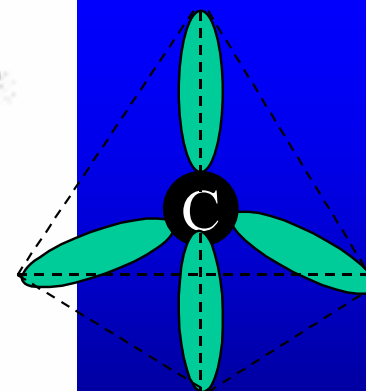
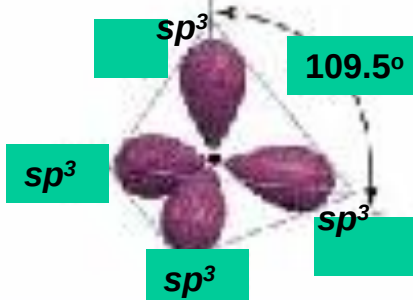
sp^3 hybridization and bond directionality



Hybridizing s and three p orbitals form 4 identical sp^3 orbitals

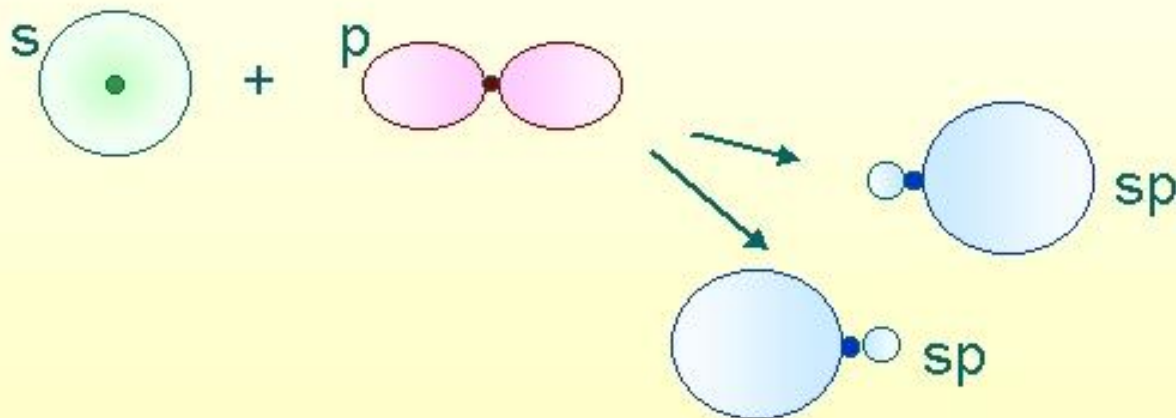


Shown together (large lobes only)



HIBRIDIZAÇÃO

- Serão formados tantos orbitais atômicos híbridos quantos forem os OA puros que se envolveram no processo – **conservação no número de orbitais**.
- Os orbitais atômicos híbridos são formados de maneira a minimizar a energia da molécula – os orbitais nas ligações ficam mais distantes.
- Um átomo só se hibridiza para se ligar a outro átomo, porém todos os orbitais atômicos híbridos não participam necessariamente de uma ligação.
- Orbitais atômicos híbridos só participam de ligações sigma.
- Um OA híbrido pode se ligar a outro OA híbrido ou a um OA puro.
- Alguns OA do átomo podem permanecer na forma pura.

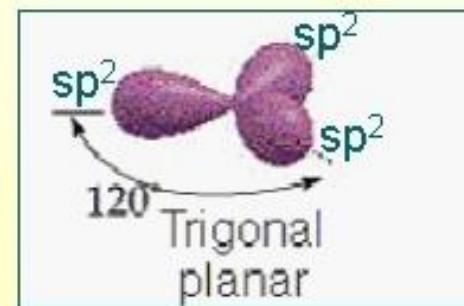
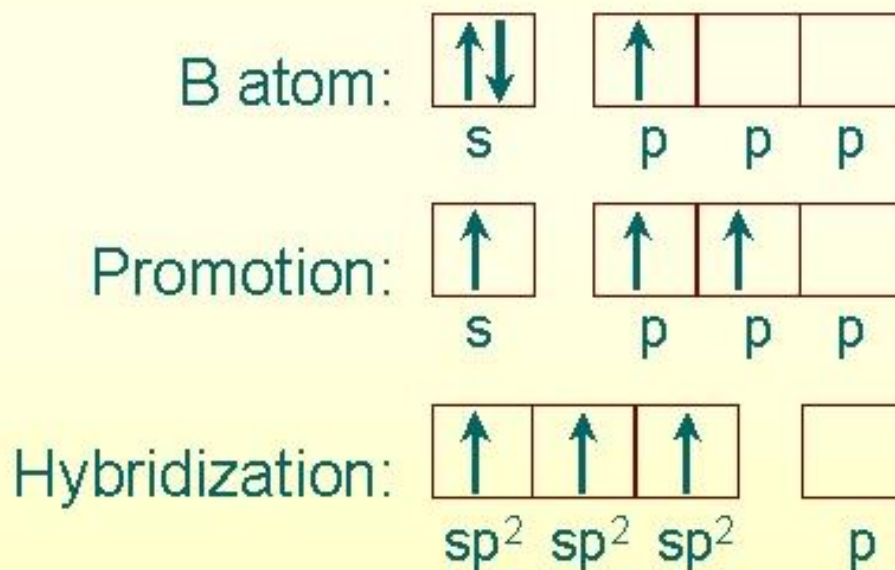


ORBITAIS HÍBRIDOS sp^2

▪ A molécula de BF_3

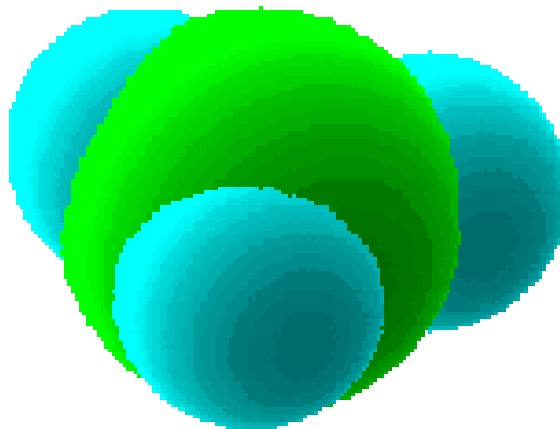
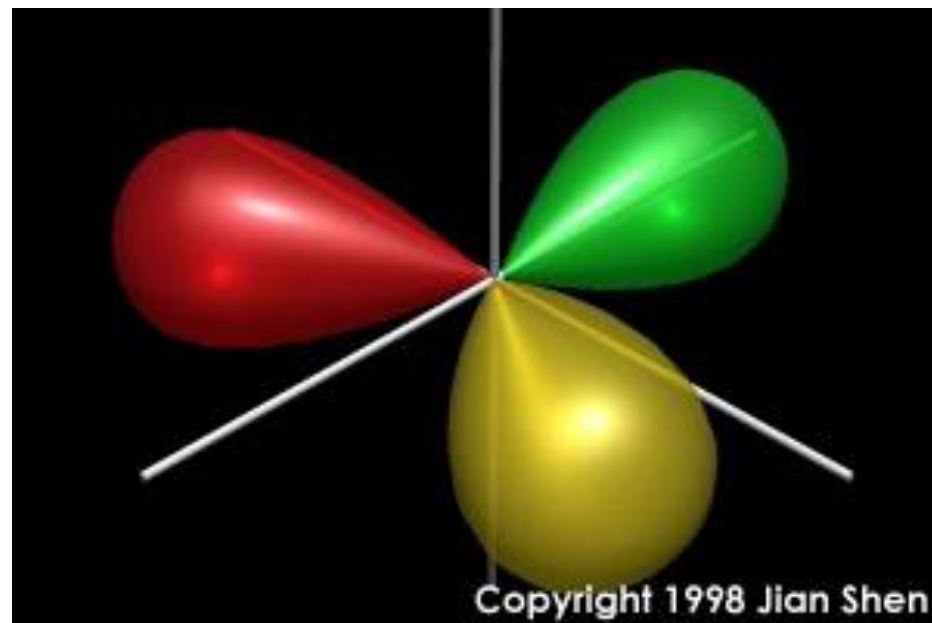
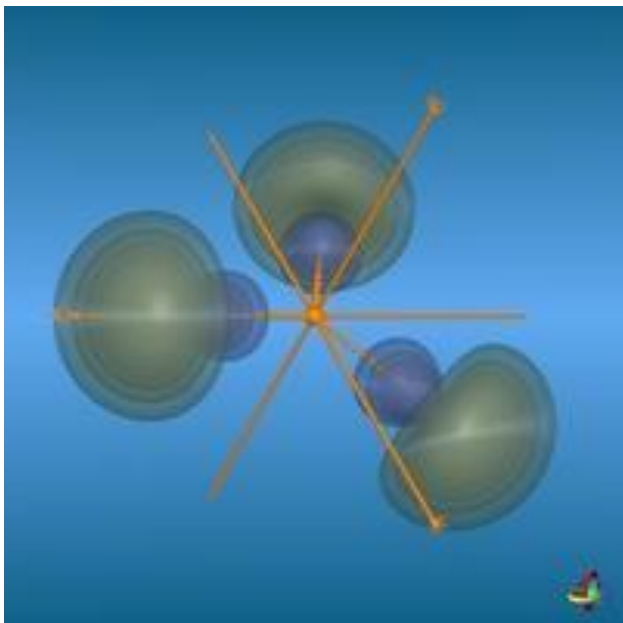
sp^2 Hybrid Orbitals in BF_3

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



Um átomo de carbono que realiza dupla ligação também apresenta hibridização sp^2 . Neste caso um dos OA p permanece na forma pura.

ORBITAIS HÍBRIDOS sp^2



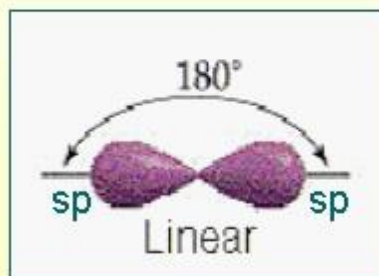
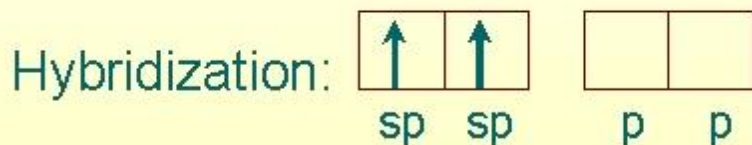
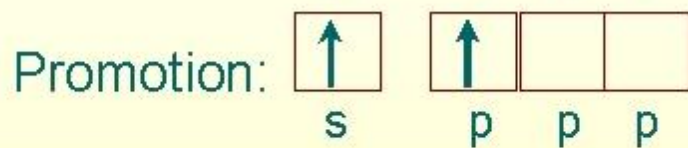
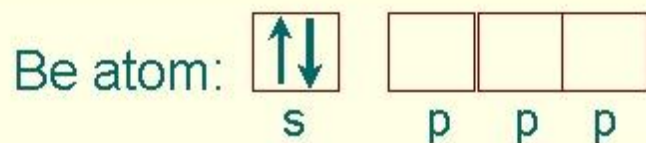
**Molécula
planar**

ORBITAIS HÍBRIDOS sp

▪ A molécula de BeCl_2 ou BeH_2

sp Hybrid Orbitals in BeF_2

Linear geometry is achieved using two sp hybrid orbitals.



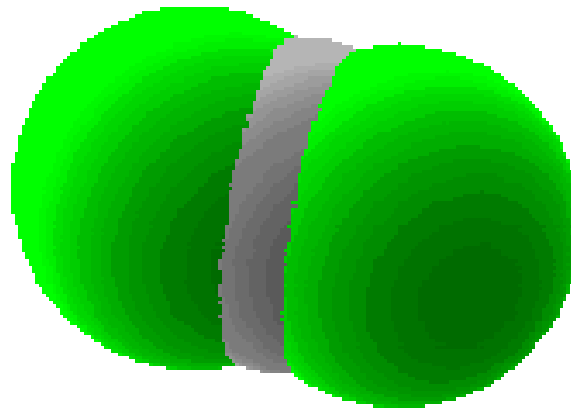
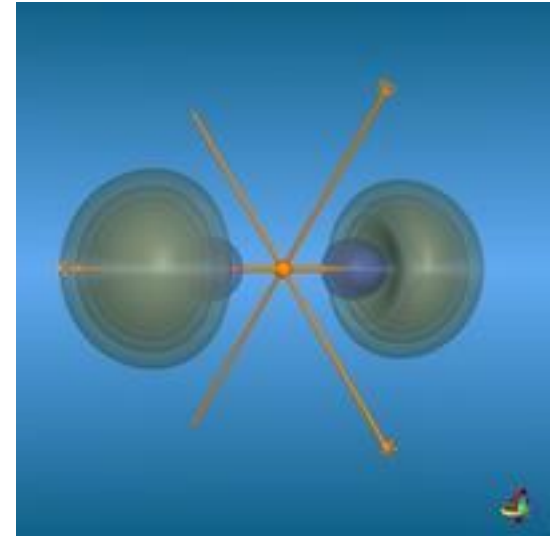
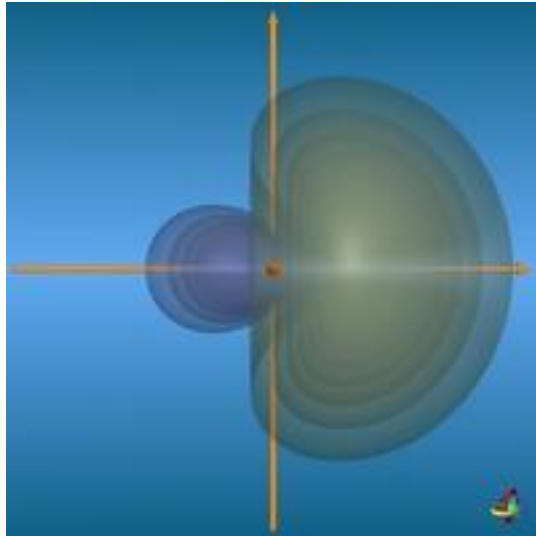
two single bonds which make two electron clouds



linear with 180° degree bond angle

Um átomo de carbono que realiza tripla ligação também apresenta hibridização sp . Dois OA p permanecem na forma pura.

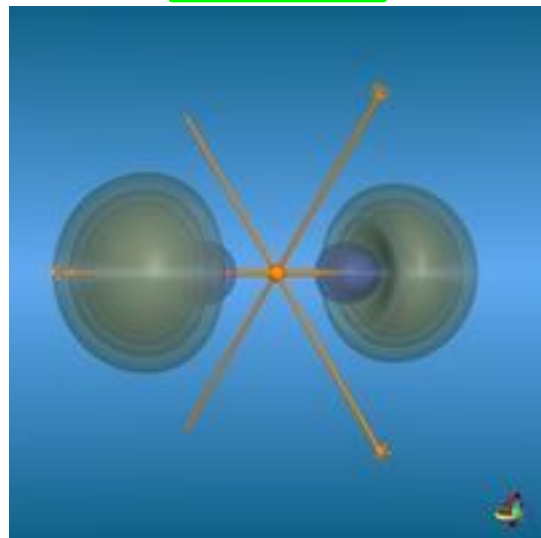
ORBITAIS HÍBRIDOS sp



**Molécula
linear**

HIBRIDIZAÇÃO E GEOMETRIA MOLECULAR

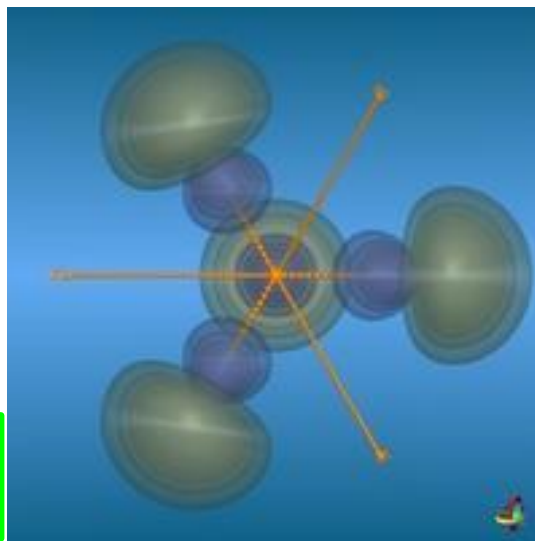
sp



Linear

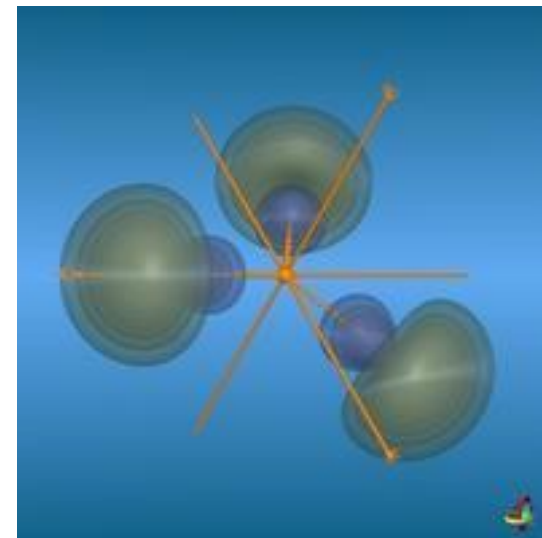
Geometrias mais complexas podem ser explicadas incluindo orbitais “d” na hibridização – NÃO IREMOS ABORDAR

sp³



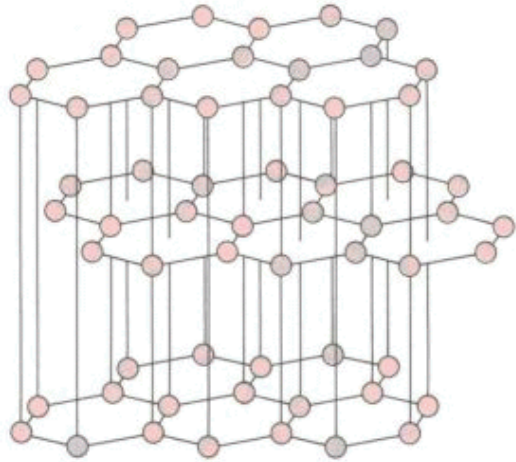
Tetraédrica

sp²

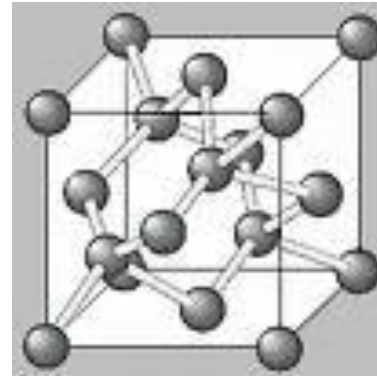


Trigonal plana

Ligações covalentes



Grafite



Diamante

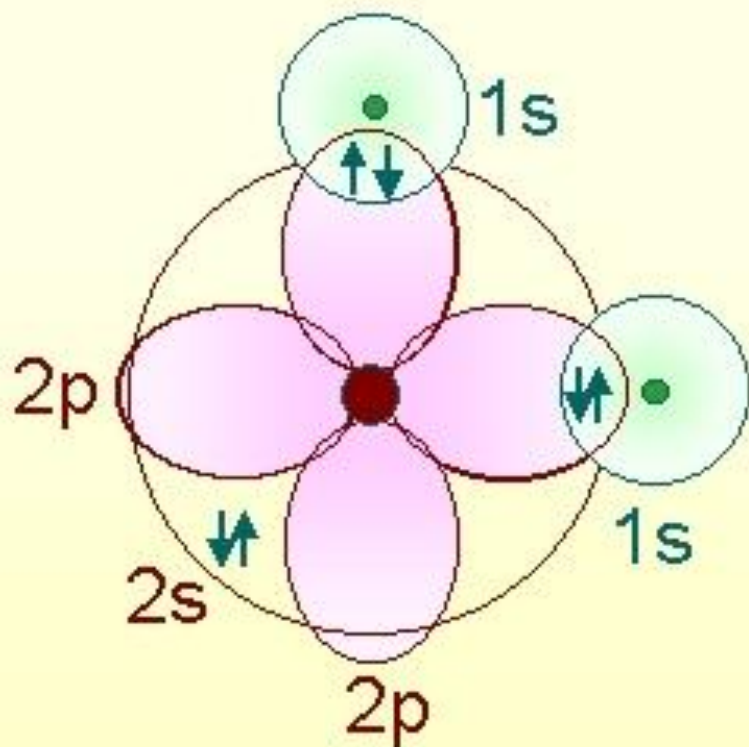
Cristais ou redes covalentes

- Sólido de baixa dureza;
- Densidade – $2,26 \text{ g/cm}^3$
- Ângulo da ligação – 120°
- Condução térmica – não
- Condução elétrica - sim

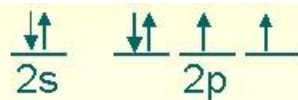
- Sólido mais duro;
- Densidade – $3,51 \text{ g/cm}^3$
- Ângulo da ligação $\approx 109^\circ$
- Condução térmica – sim
- Condução elétrica - não

Hibridização de OA que não participam de ligações

- Uma comparação entre as moléculas de H_2O (**105°**), NH_3 (**107°**) e CH_4 (**109,5°**).



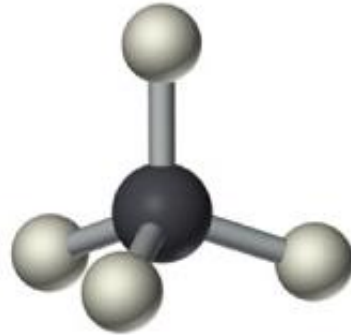
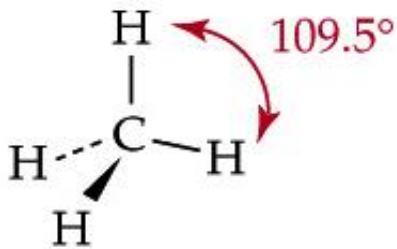
Distribuição eletrônica na última camada do átomo central de O:



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

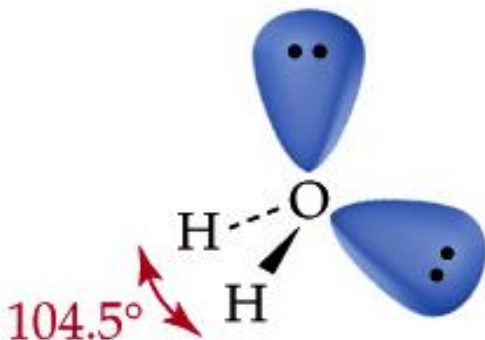
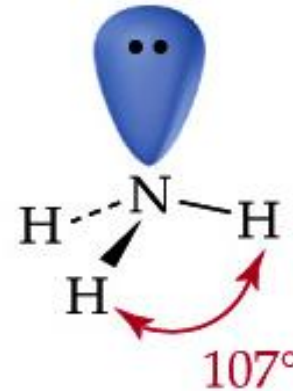
A hibridização dos OA do Oxigênio pode explicar os resultados experimentais encontrados...

HIBRIDIZAÇÃO – OA que não formam ligações



- Carbono - os quatro híbridos sp^3 formam ligações (σ)

- Nitrogênio – apenas três híbridos sp^3 formam ligações (σ);
- Um orbital híbrido abriga um par de elétrons isolados (não ligante)

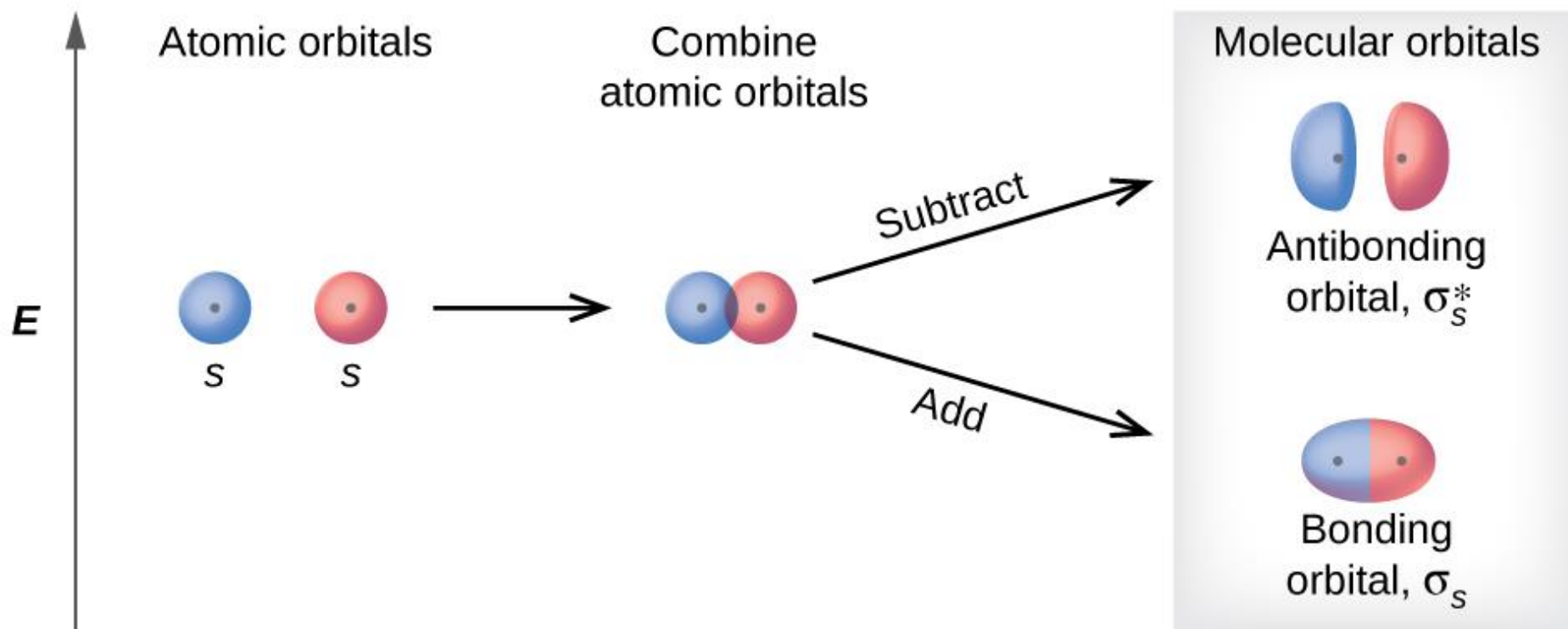


- Oxigênio – apenas dois híbridos sp^3 formam ligações (σ);
- Dois orbitais híbridos abrigam dois pares de elétrons isolados (não ligantes).

REGRAS DE HIBRIDIZAÇÃO

1. Envolve apenas os elétrons de valência;
2. Fusão de OA de um único átomo;
3. São fundidos orbitais com energias semelhantes;
4. O número de OA misturados é igual ao número de híbridos formados;
5. A distribuição dos elétrons nos híbridos é feita após os orbitais serem misturados (elétrons não são misturados);
6. Na distribuição eletrônica obedece-se os princípios de exclusão de Pauli e a regra de Hund;
7. Os orbitais híbridos diferem entre si na orientação no espaço e possuem energias semelhantes;
8. OA “s” comunicam apenas tamanho aos híbridos;
9. As propriedades direcionais dos híbridos são conferidas pelos OA que são direcionais (“p” ou “d”);
10. O tipo de hibridização do átomo determinará a geometria da molécula da qual o mesmo participará;
11. Orbitais híbridos não formam ligações “pi”;
12. Nem todos os orbitais híbridos participam de ligações, podendo abrigar pares de elétrons isolados

TEORIA DOS ORBITAIS MOLECULARES - TOM

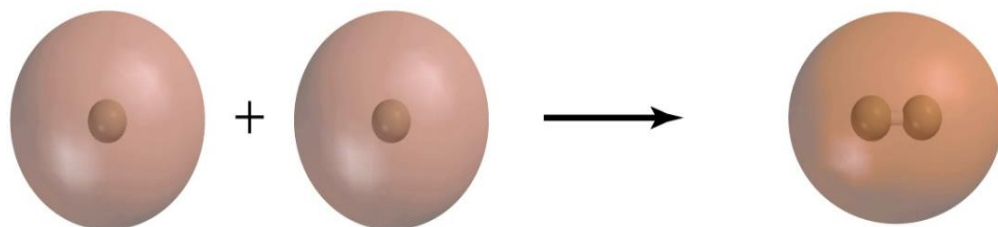


- São formados orbitais (OM) que se espalham por toda a molécula;
- Elétrons de valência estão deslocalizados em toda a molécula;
- Útil para explicar propriedades como: magnetismo, cores, propriedades de metais e de semicondutores.

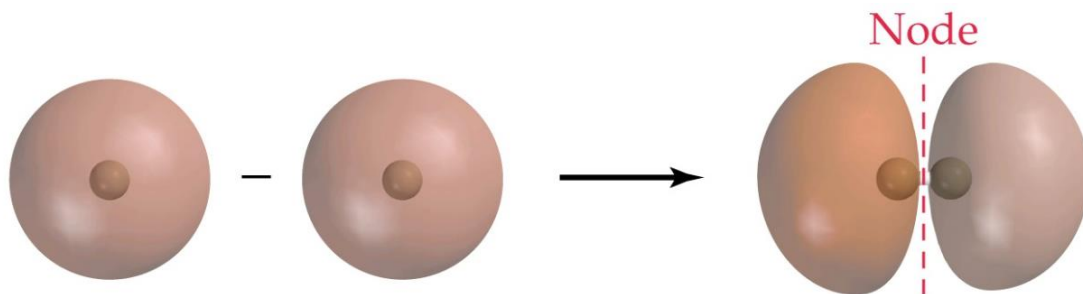
TEORIA DOS ORBITAIS MOLECULARES

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

- Um orbital de menor energia – ligante (MAIS INTUITIVO)
- Um orbital de maior energia – antiligante.



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



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

TEORIA DOS ORBITAIS MOLECULARES

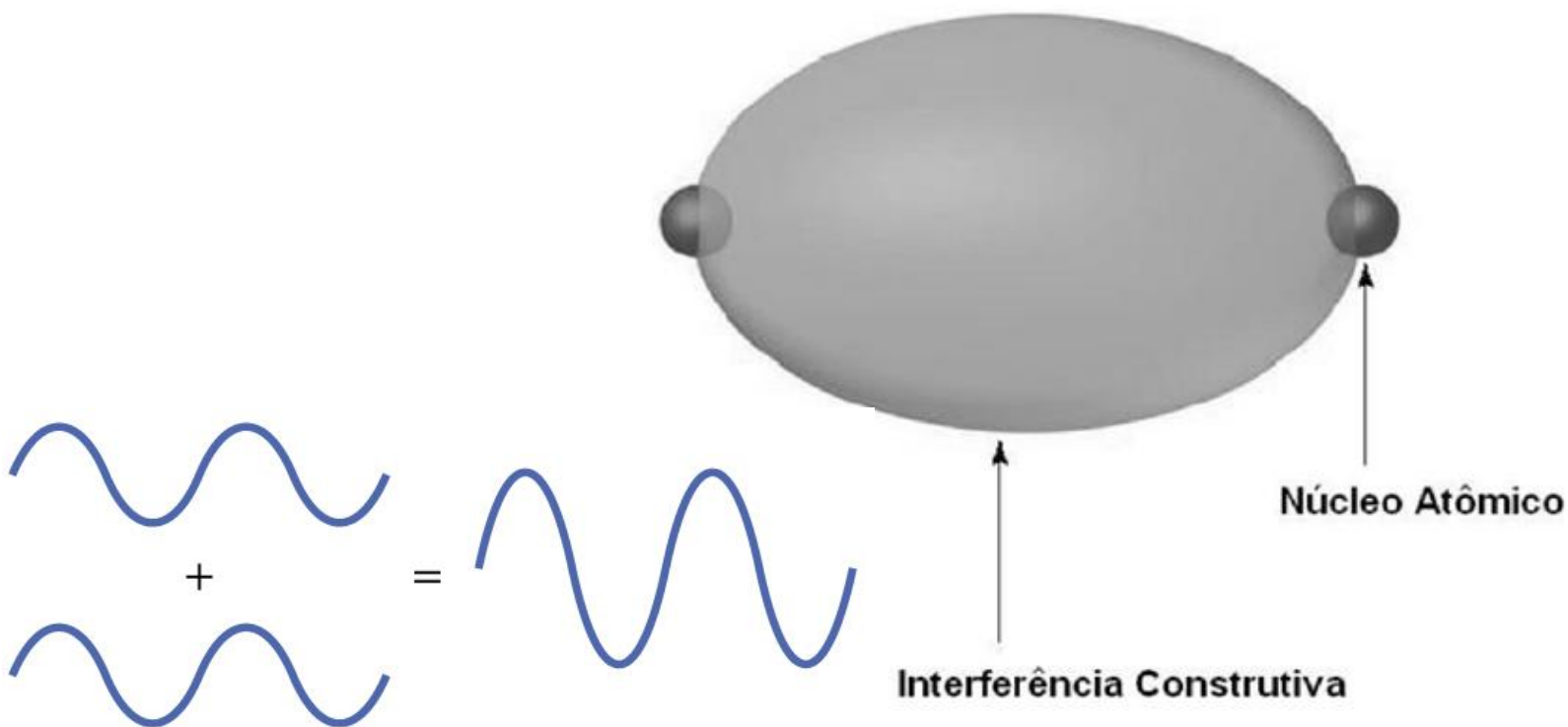


Figura 1: Orbitais Moleculares Ligante. Aumento da probabilidade de encontrar um elétron na região internuclear.

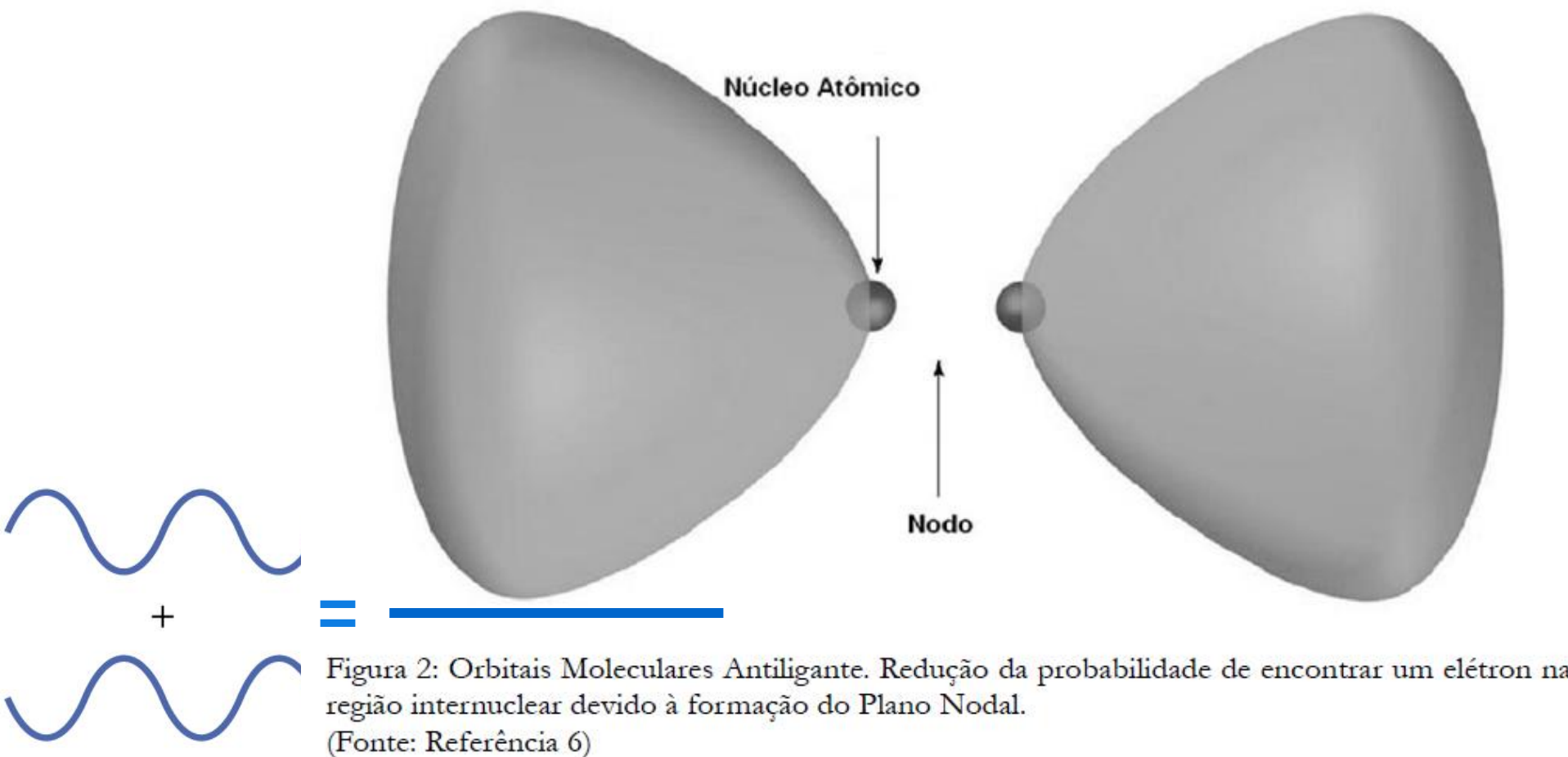
OML – aumenta a amplitude da função de onda entre os dois núcleos.

Elétron apresenta maior probabilidade de ser encontrado na região internuclear.

6. BROWN, T. L.; LEMAY JR, H. E.; BURSTEN, B. E.; MURPHY, C. J.
Chemistry: The Central Science. 11th Edition, Pearson Education Ltd.
2009.

CNX Chem 08 04 waveadd.jpg (1300×274) (opentextbc.ca)

TEORIA DOS ORBITAIS MOLECULARES



OMAL – cancela a amplitude da função de onda – plano nodal na região internuclear
Elétron que ocupa o OMAL não contribui para a formação da ligação química.

6. BROWN, T. L.; LEMAY JR, H. E.; BURSTEN, B. E.; MURPHY, C. J.
Chemistry: The Central Science. 11th Edition, Pearson Education Ltd.
2009.

TEORIA DOS ORBITAIS MOLECULARES

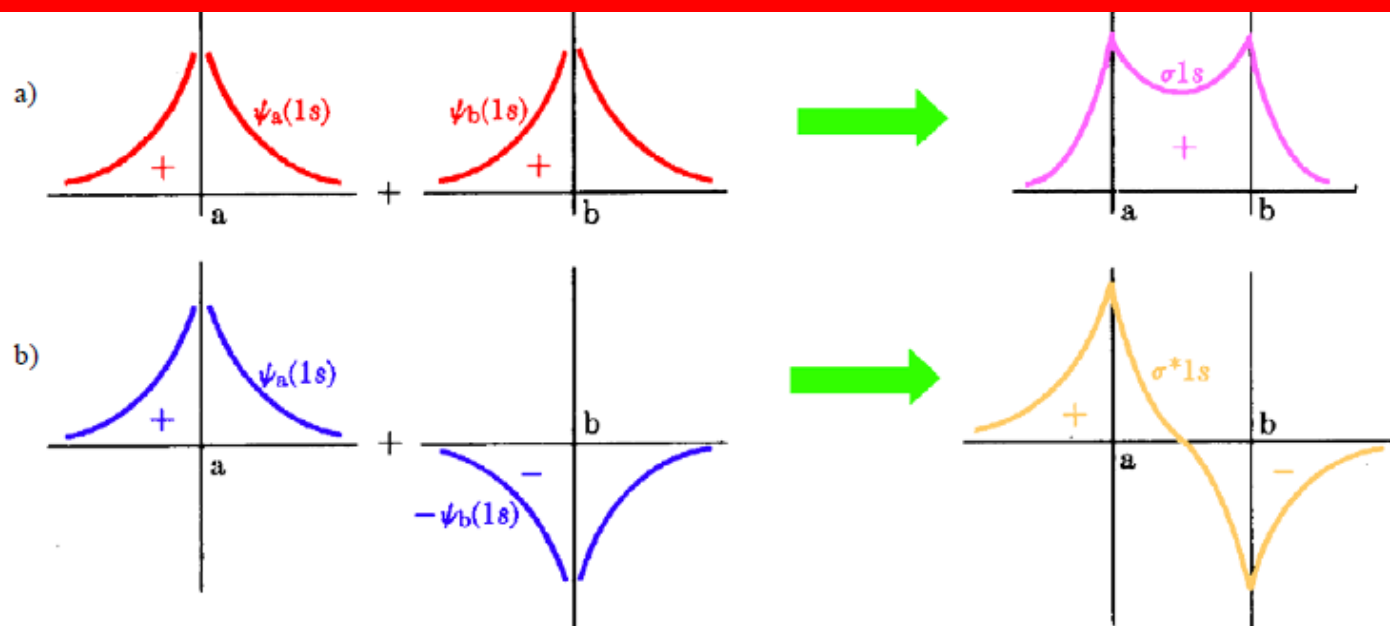
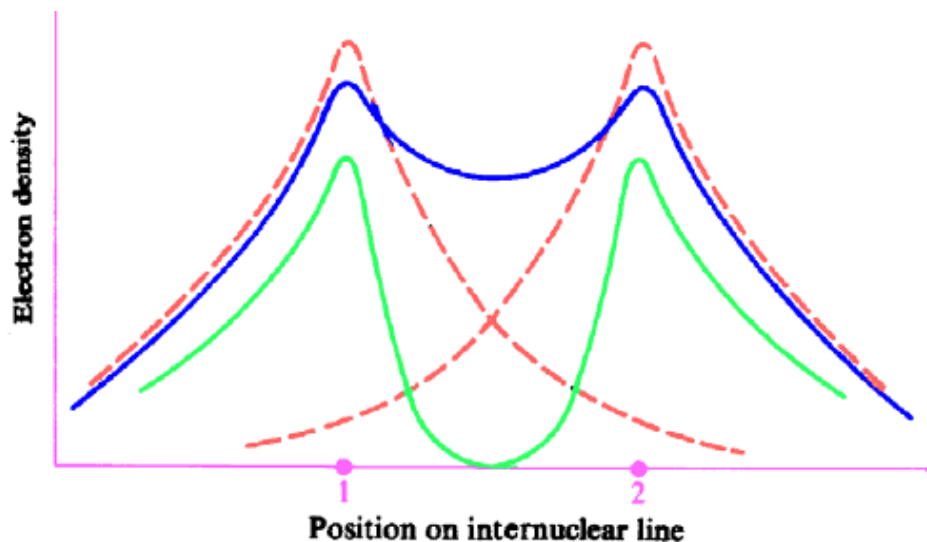
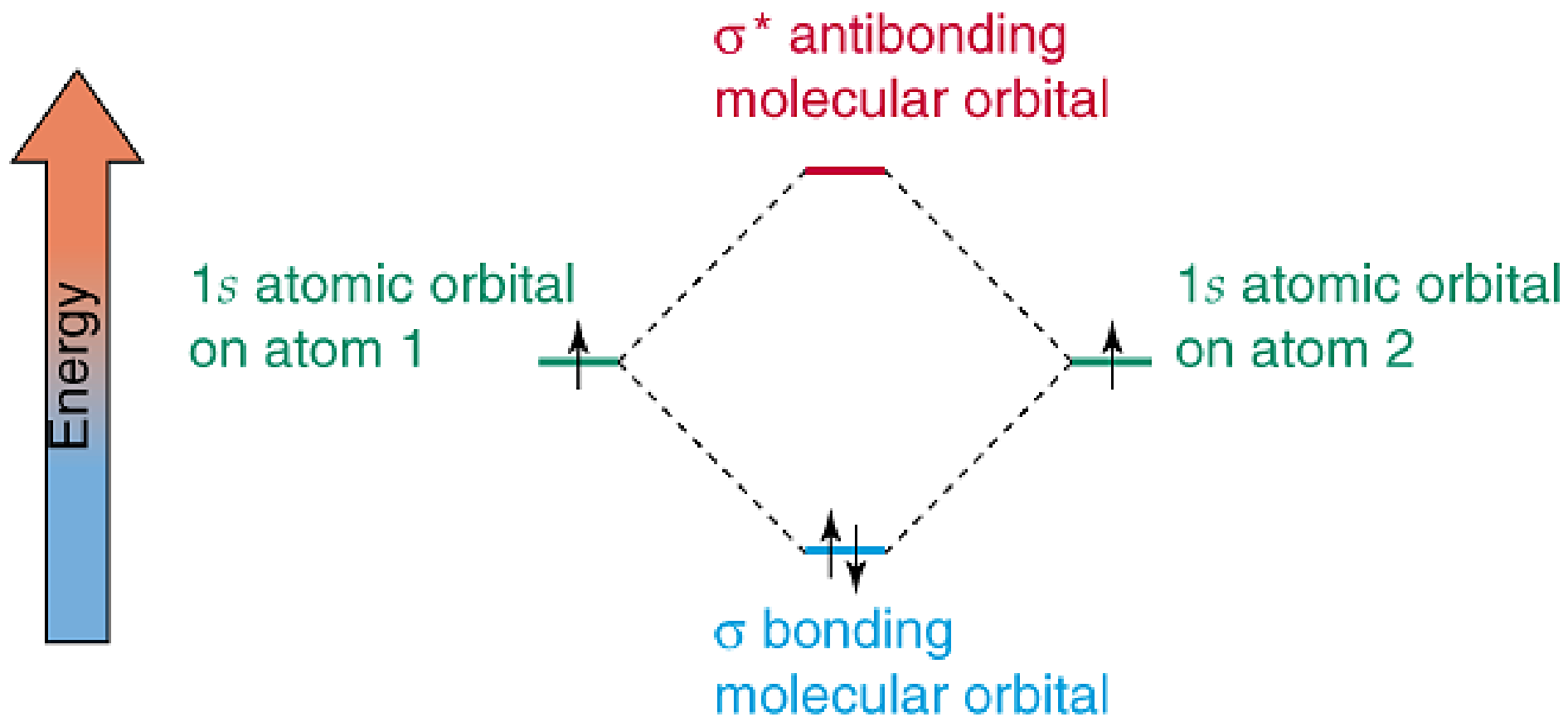


Figura 2 - Formação de orbitais moleculares ligantes e antiligante pela adição e subtração de orbitais atômicos

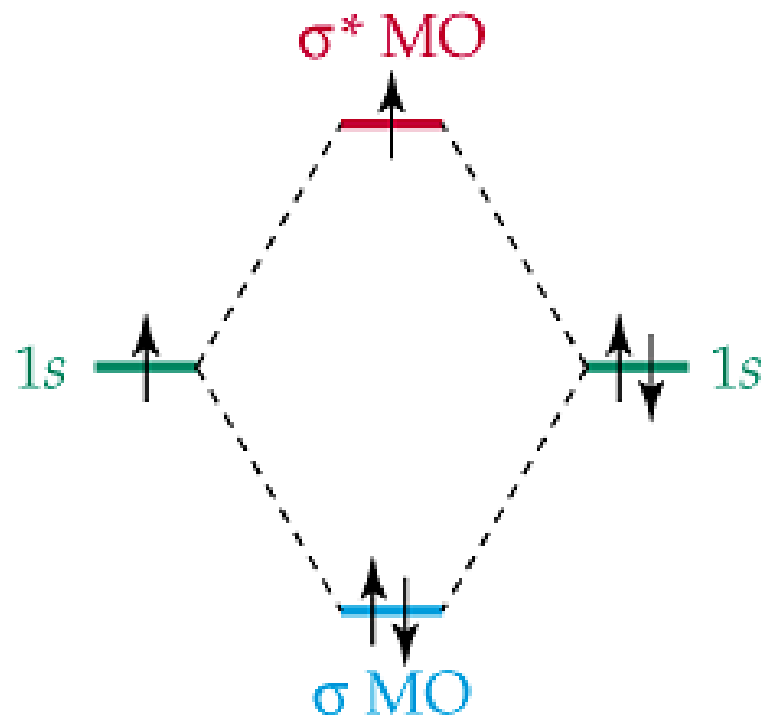


Plotagem da densidade eletrônica representativa da interação construtiva (**adição**) e destrutiva (**subtração**) de orbitais atômicos.

OM – MOLÉCULA DE H_2

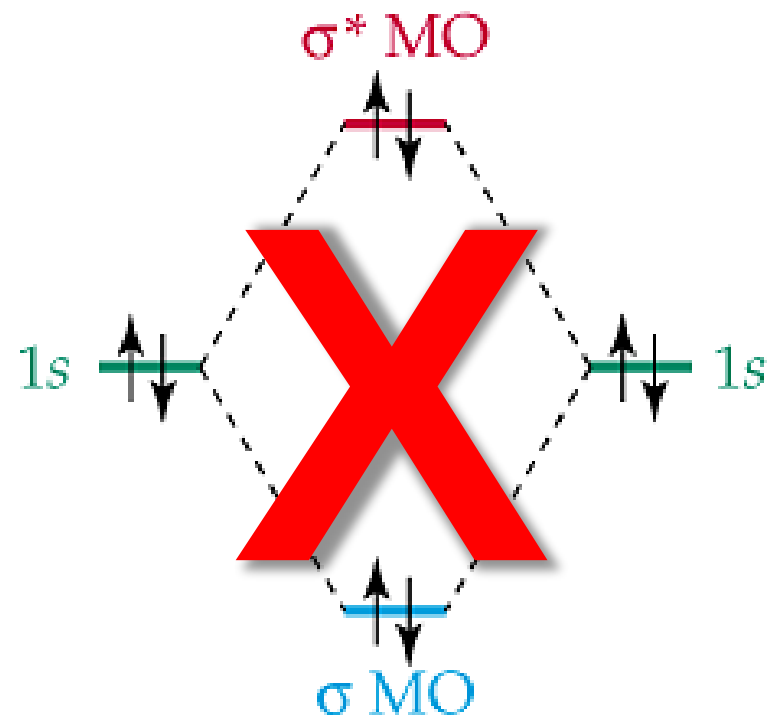


OCUPAÇÃO DOS OM



The H_2^- ion

(a)



The He_2 "molecule"

(b)

Não existe ganho energético, logo, a molécula de He_2 não existe.

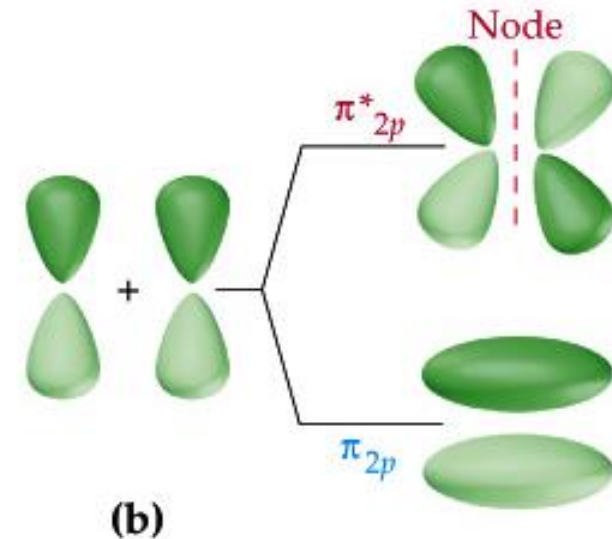
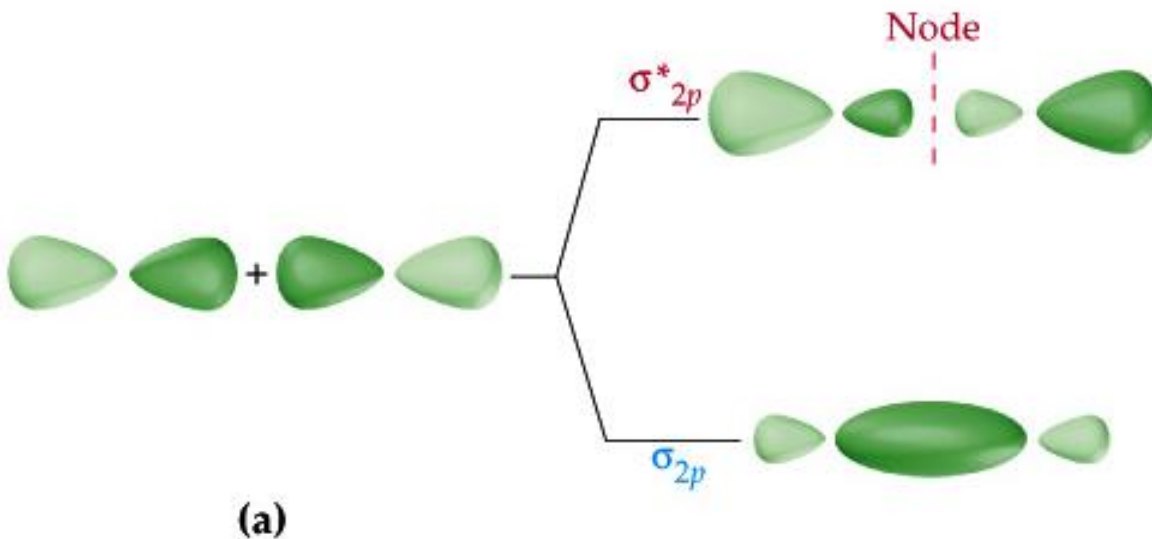
FORMAÇÃO DOS OM

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

Generalizando podemos dizer que a combinação de “N” OA dá origem a “N” OM: $N/2$ ligantes e $N/2$ antiligantes

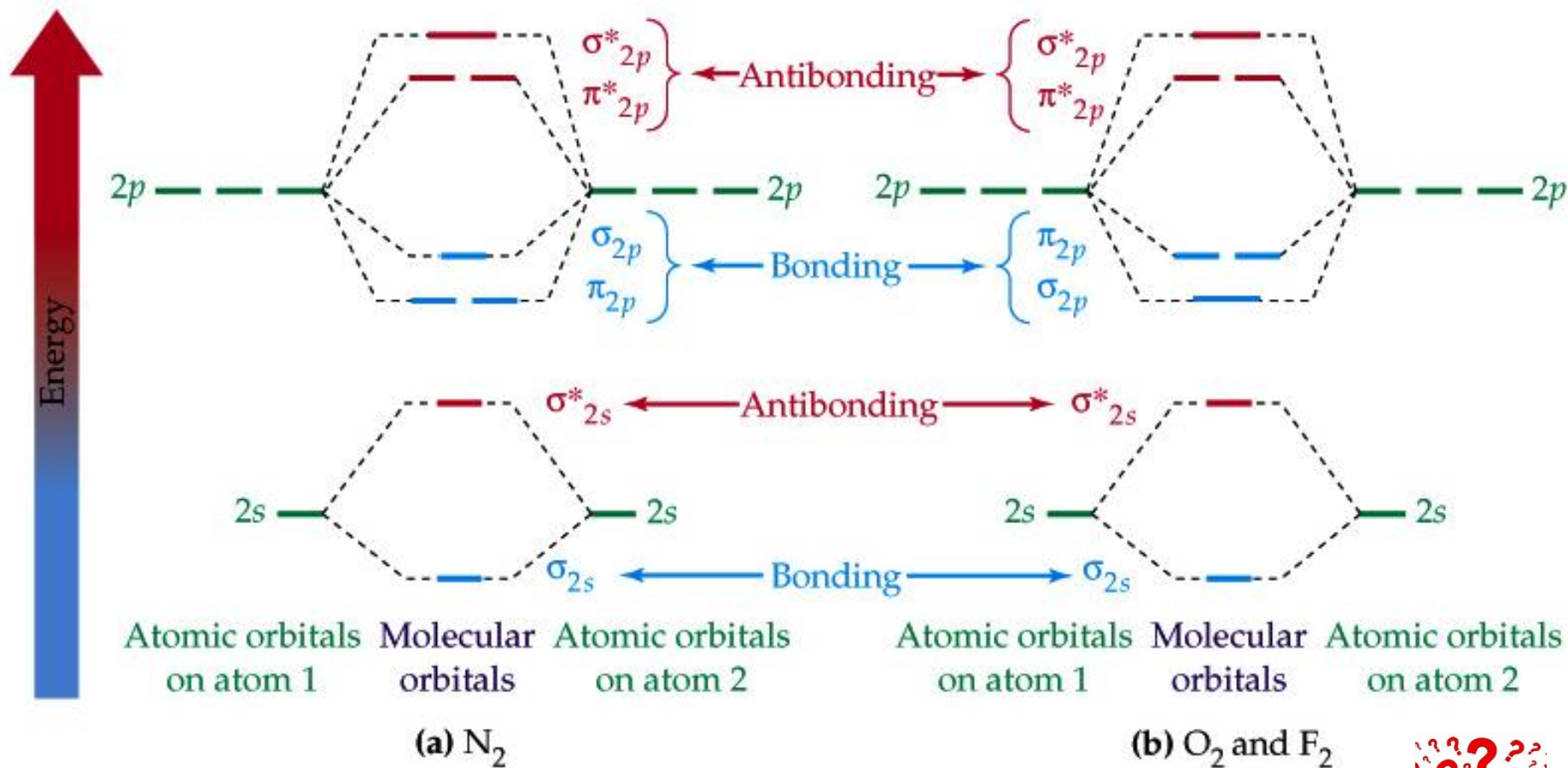
TEORIA DOS ORBITAIS MOLECULARES

- Orbitais moleculares p – ligantes e antiligantes.



TEORIA DOS ORBITAIS MOLECULARES

Orbitais moleculares para os elementos do 2º período



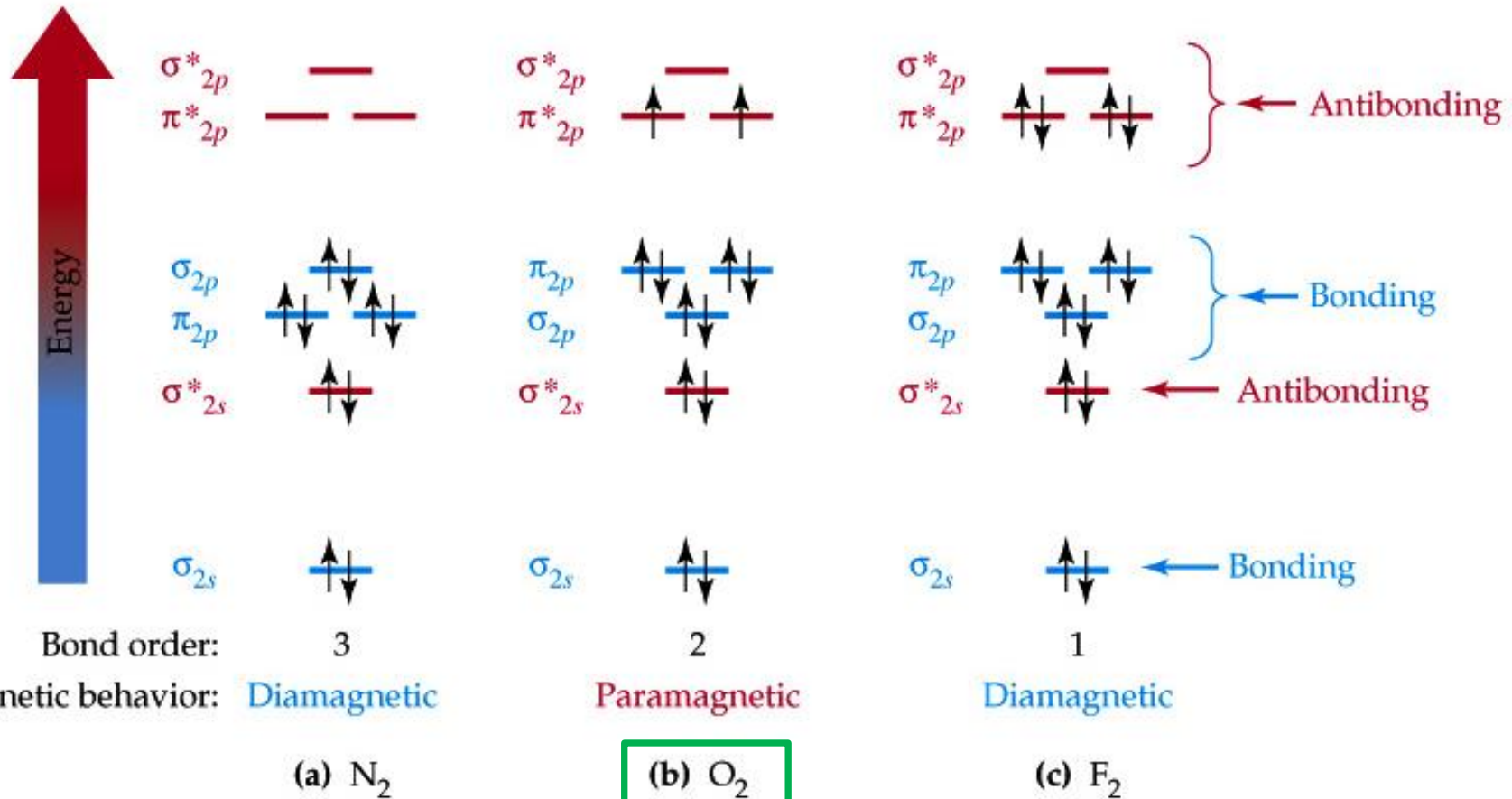
Posição σ_{2p} diferentes nos dois diagramas!



Para a molécula de N₂ e moléculas mais leves ocorre repulsão entre os elétrons que ocupam o OMAL σ_{2s}^* e o OML σ_{2p}

TEORIA DOS ORBITAIS MOLECULARES

Orbitais moleculares para os elementos do 2º período

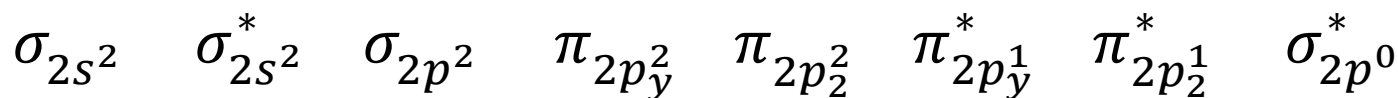


A teoria dos OMs pode prever propriedades magnéticas

TEORIA DOS ORBITAIS MOLECULARES

1. Conte o número de OA de valência dos átomos envolvidos na ligação.
2. Crie o diagrama de energia dos OM ($N(\text{OM}) = N(\text{OA})$).
3. Os elétrons são acomodados inicialmente nos OM 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 ocupá-los 1 a 1 adotando spins paralelos (regra de Hund).

Distribuição eletrônica segundo a teoria dos OMs – O_2 (12 e⁻ de valência – 6 de cada átomo)



Ordem de ligação

Fornece o número de pares de elétrons compartilhados entre os átomos.

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

ORDEM DE LIGAÇÃO

- Medida da força de ligação e da estabilidade molecular.
- Se o n° de elétrons nos OML $>$ n° de elétrons nos OMAL, a molécula ou íon pode ser predita como estável.

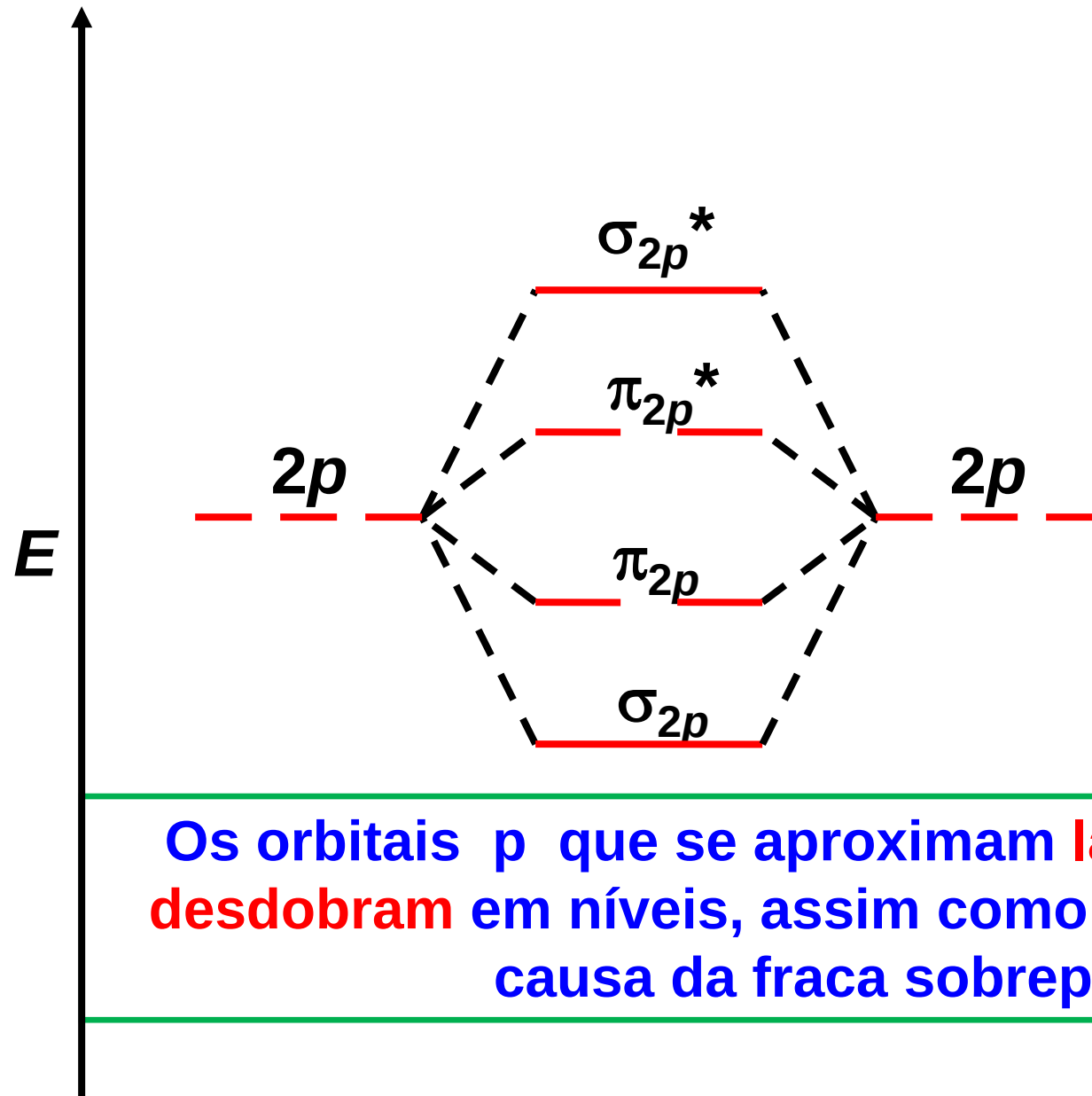
Uma ordem de ligação elevada indica alta energia de ligação e comprimento de ligação curto.

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

Diatômicos do 1º período – moléculas e íons

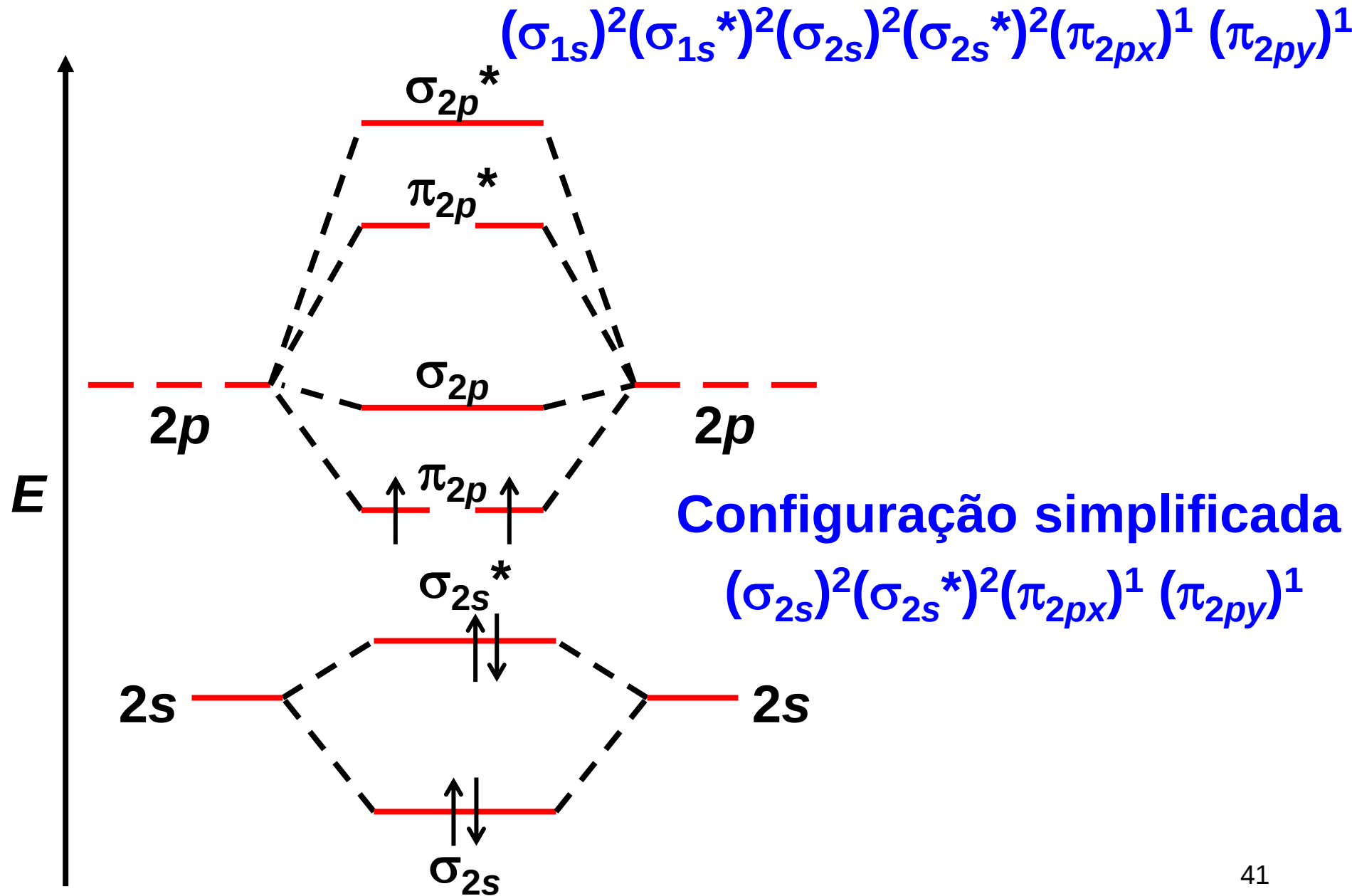
	H_2	H_2^+	He_2^+	He_2
$E \uparrow$ σ_{1s}^* σ_{1s}				
Magnetismo	Dia-	Para-	Para-	—
Ordem de ligação	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0
Energia de ligação (kJ/mol)	436	225	251	—
Comprimento ligação (pm)	74	106	108	—

OM FORMADOS A PARTIR DE ORBITAIS “p”

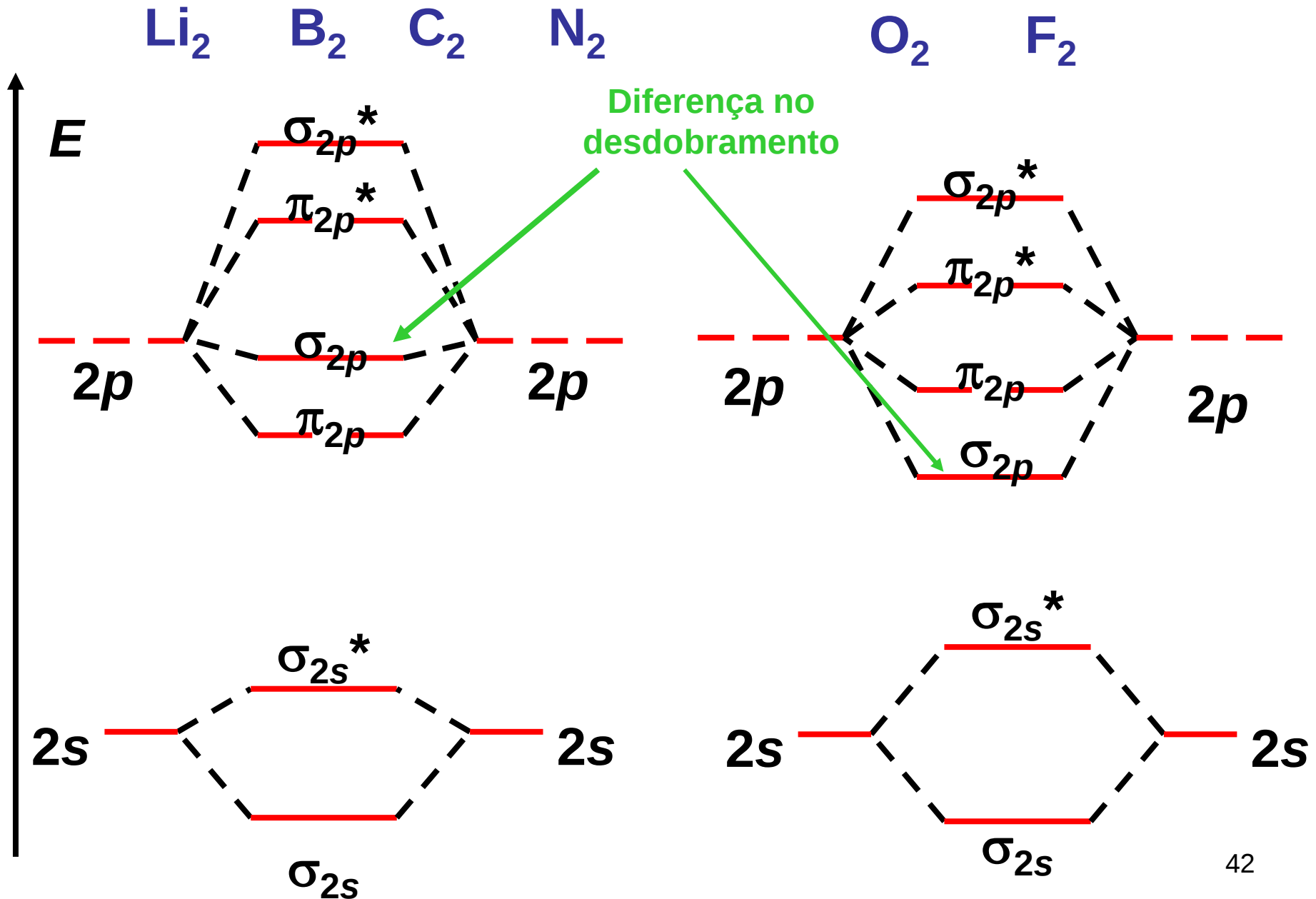


Os orbitais p que se aproximam lateralmente não se desdobram em níveis, assim como os orbitais “s”, por causa da fraca sobreposição

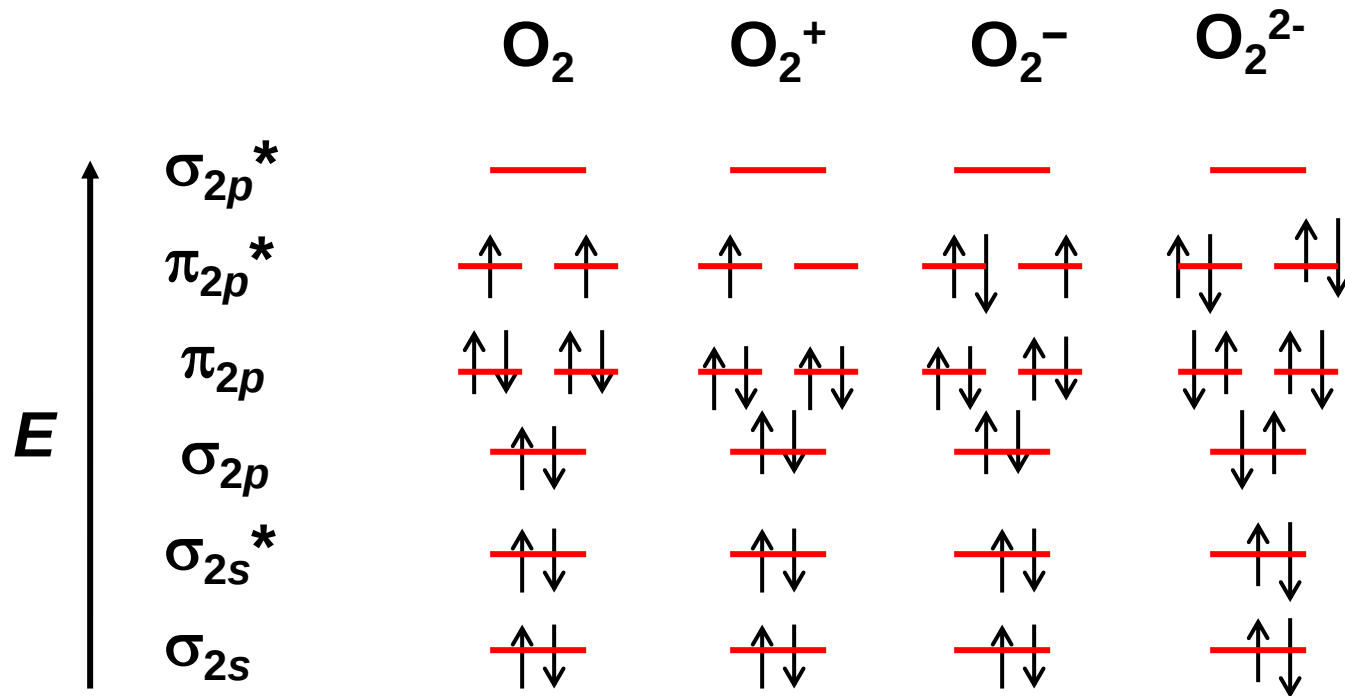
Configuração eletrônica para B₂: (B = [He] 2s²2p¹)



MOLÉCULAS DIATÔMICAS DO SEGUNDO PERÍODO



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



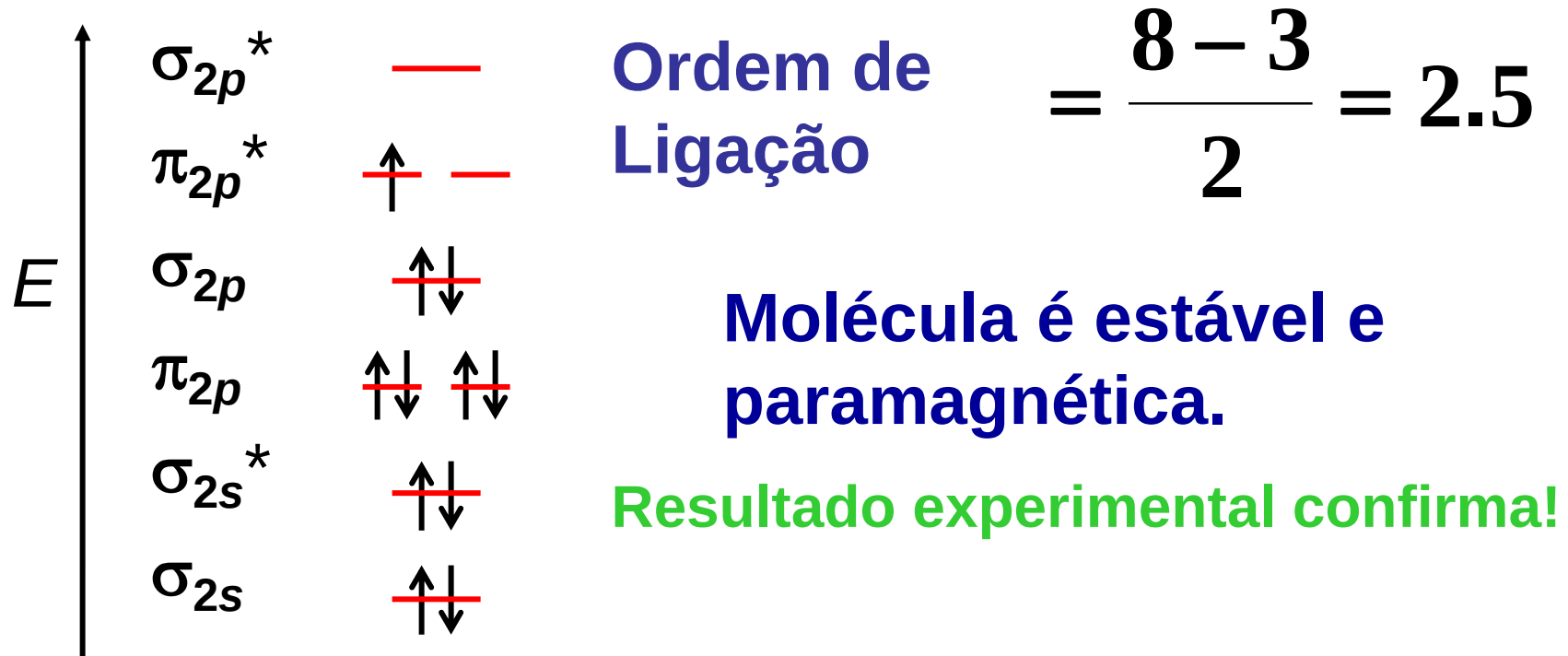
12 e- O_2 : O. L. = $(8 - 4)/2 = 2$

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⁺ e CN⁻ ??