

Química Geral

Prof. Sofia Nikolaou

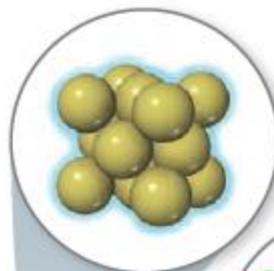
AULA 13 – Modelos de Ligações Químicas LIGAÇÃO IÔNICA E LIGAÇÃO METÁLICA

P. Atkins & L. Jones, Princípios da Química, 5ª edição, editora Bookman

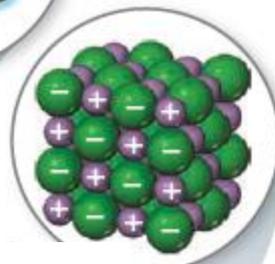
Capítulos 2 e 3

Brown, Química: uma ciência central, 13ª edição

Capítulos 8 e 9



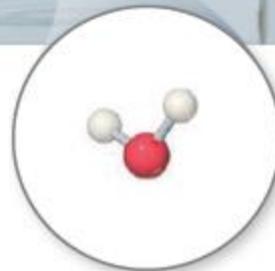
LIGAÇÃO METÁLICA: elétrons deslocalizados



LIGAÇÃO IÔNICA: atração eletrostática



LIGAÇÃO COVALENTE: elétrons “compartilhados”



A ligação química

LIGAÇÃO IÔNICA (Modelo de Lewis)

LIGAÇÃO METÁLICA

LIGAÇÃO COVALENTE: Modelo de Lewis

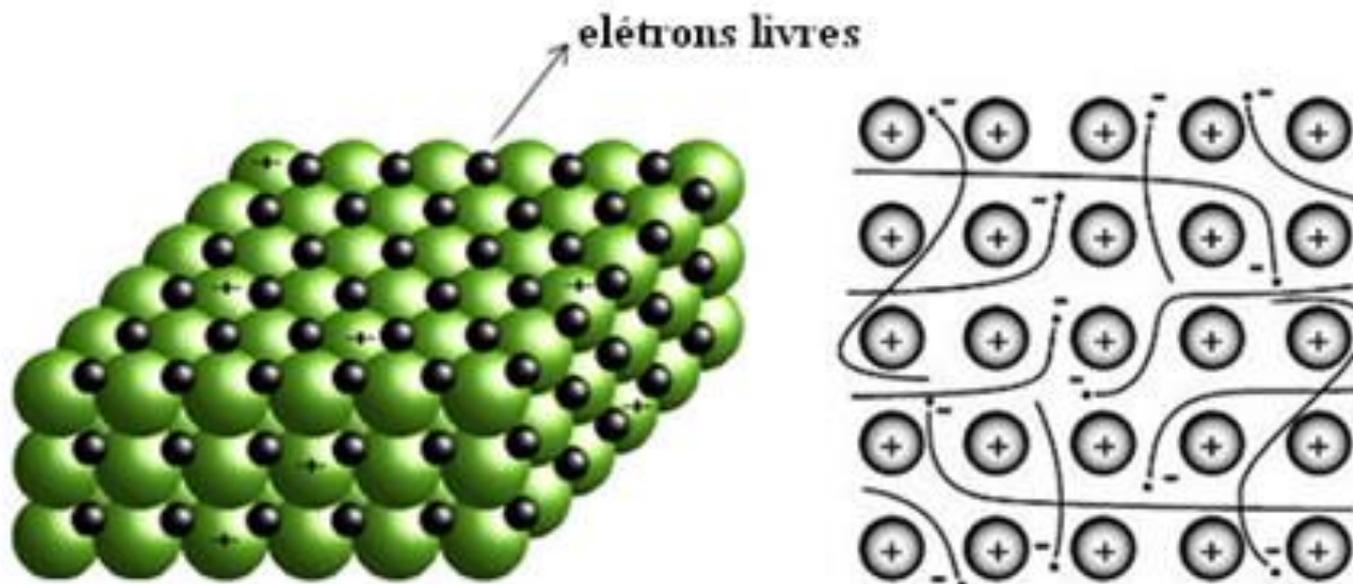
Repulsão dos pares eletrônicos da camada de valência

Orbitais moleculares

Teoria de ligação de valência

INTERAÇÕES FRACAS

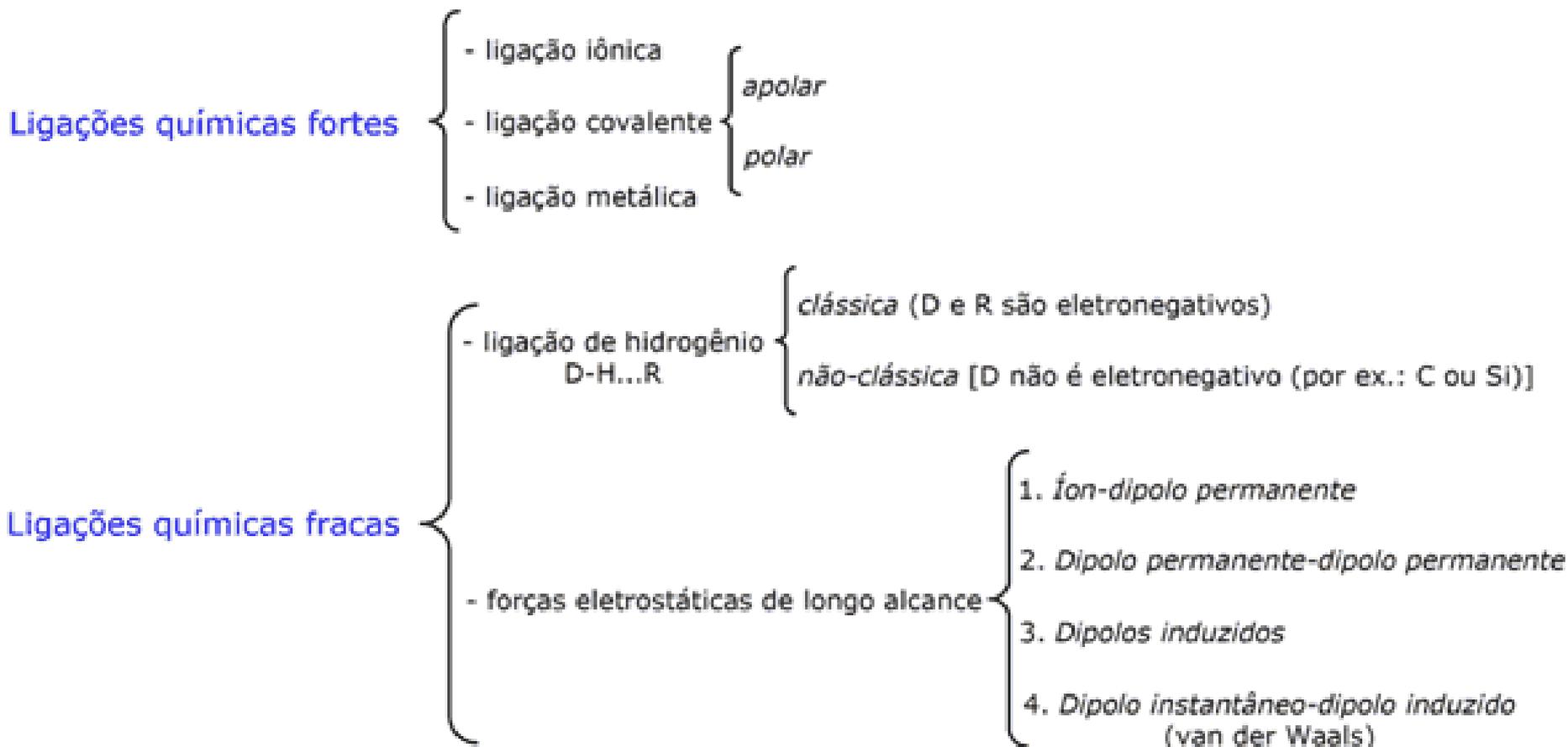
A ligação metálica: todos os elétrons de valência seriam igualmente compartilhados por um grande número de átomos metálicos vizinhos, conferindo “fluidez” à ligação química e explicando a alta condutividade térmica e elétrica dos metais



CONCEITOS IMPORTANTES:

* Átomos se combinam formando ligações químicas SE houver abaixamento de energia, ou seja, se o composto químico formado for mais estável do que os átomos que o compõe separadamente

* **Todas as ligações possuem um caráter covalente e um caráter iônico**



CARÁTER IÔNICO E CARÁTER COVALENTE DE UMA LIGAÇÃO QUÍMICA

Capacidade de polarização de um cátion: os cátions são espécies químicas deficientes em elétrons e que, portanto, tem seu raio diminuído. Consequência: espécies pequenas com carga concentrada.

Polarizabilidade de um ânion: os ânions são espécies químicas ricas em elétrons e que, portanto, tem seu raio aumentado. Consequência: espécies grandes com carga “dispersas” em nuvens.

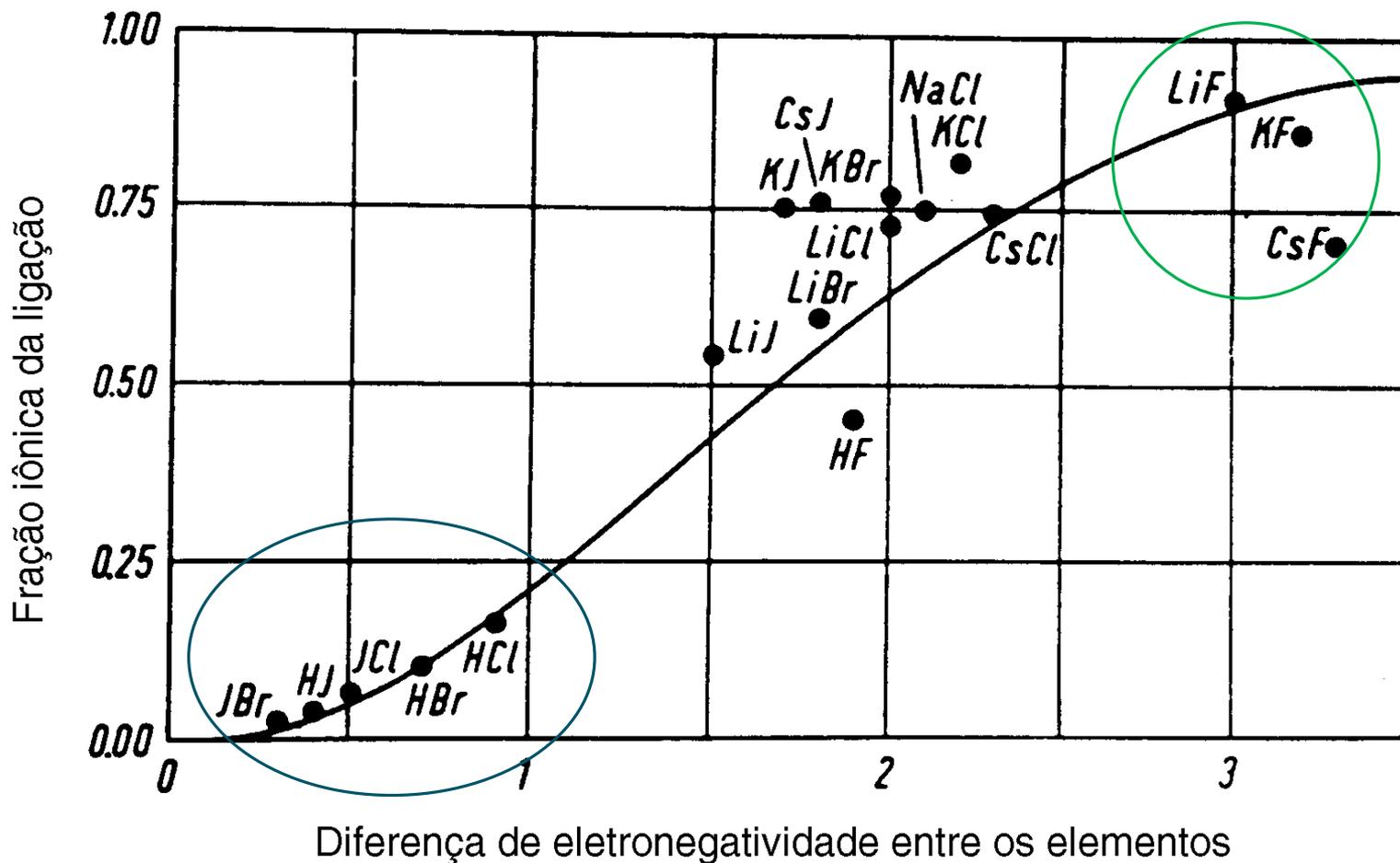


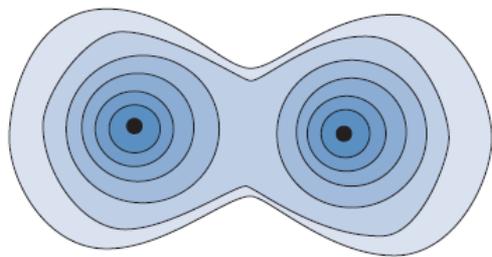
Esses dois aspectos fazem com que haja uma **distorção na nuvem eletrônica envolvida em uma ligação química**, que não precisa ser igualmente compartilhada entre os núcleos envolvidos na ligação. O limite de distorção leva à ligações com caráter predominantemente iônico

CARÁTER IÔNICO E CARÁTER COVALENTE DE UMA LIGAÇÃO QUÍMICA

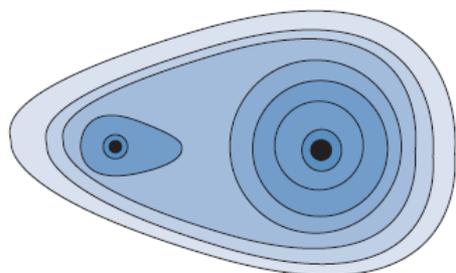
Eletronegatividade: capacidade de um átomo de atrair mais para si um par de elétrons em uma ligação química

- Não é uma propriedade mensurável em termos absolutos, mas sim em uma escala relativas proposta por Linus Pauling, na qual o valor de referência é o flúor, cujo valor é 4,0.
- Quando se combina **elementos parecidos**, há um equilíbrio no compartilhamento dos elétrons da ligação, gerando ligações predominantemente de caráter **covalente apolar**
- Quando se combina elementos **com eletronegatividades diferente**, há um desequilíbrio no compartilhamento dos elétrons da ligação, gerando ligações predominantemente de caráter **covalente polar**
- Quando se combina elementos **muito diferentes**, não há um equilíbrio no compartilhamento dos elétrons da ligação, gerando ligações predominantemente de **caráter iônico**

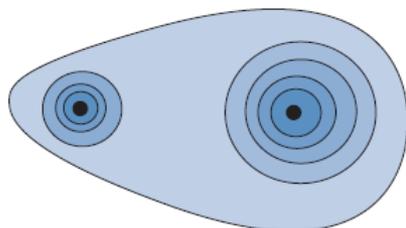




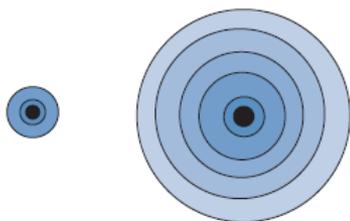
Covalent



Polar covalent



Polarized ionic



Ionic



CARÁTER IÔNICO NA LIGAÇÃO
COVALENTE



CARÁTER COVALENTE NA LIGAÇÃO
IÔNICA

MODELO DE LIGAÇÃO DE LEWIS (1916)

Ligação química é a união de átomos através de pares de elétrons.

Características:

- Os elétrons devem estar dispostos ao redor dos núcleos de modo que a **repulsão inter-eletrônica seja mínima**
- **O número máximo de elétrons ao redor de um núcleo deve ser 8 (Regra do octeto), exceto para H e He**



Lembrando que a **regra do octeto** reflete a estabilidade das configurações de camada cheia dos elementos representativos.

G. N. Lewis, teoria de 1916

REPRESENTAÇÃO DE LEWIS PARA UM ELEMENTO QUÍMICO

- A representação de Lewis também é chamada de representação de pontos.
- Essa representação contempla apenas os elétrons de valência do elemento em questão.
- elétrons desemparelhados (sozinhos em um orbital) são representados por um ponto
- pares de elétrons emparelhados em um mesmo orbital são representados por dois pontos

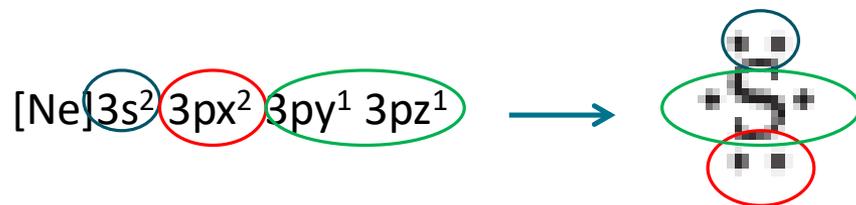


Table 8.1 Lewis Symbols

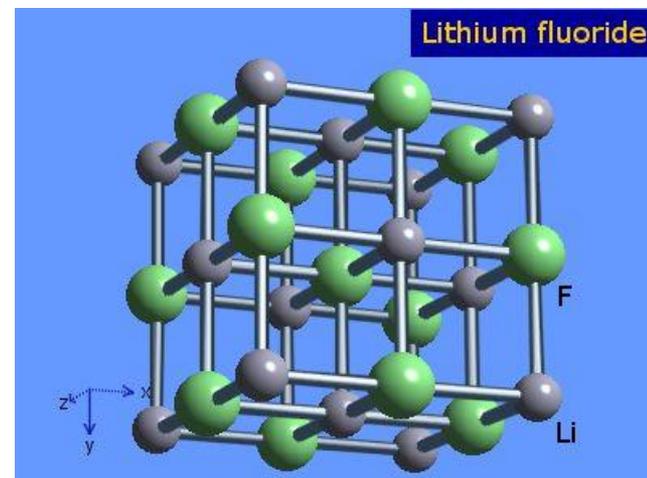
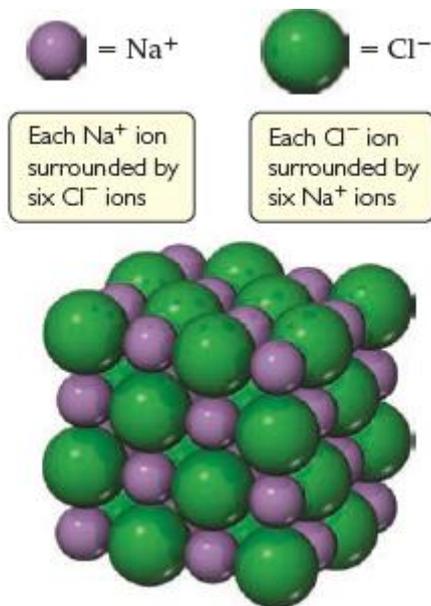
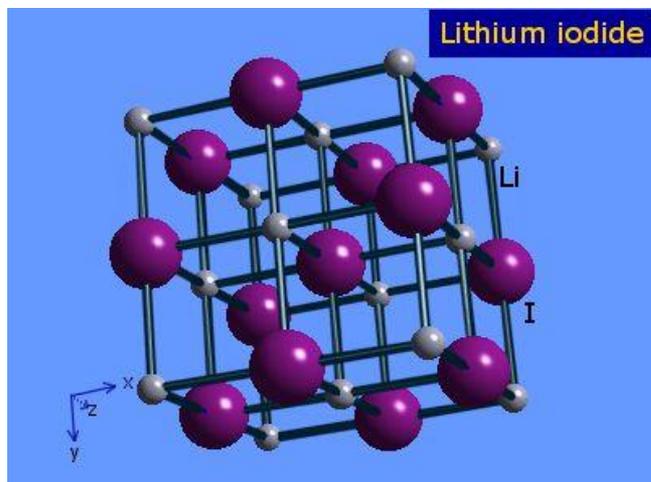
Group	Element	Electron Configuration	Lewis Symbol	Element	Electron Configuration	Lewis Symbol
1A	Li	[He]2s ¹	Li·	Na	[Ne]3s ¹	Na·
2A	Be	[He]2s ²	·Be·	Mg	[Ne]3s ²	·Mg·
3A	B	[He]2s ² 2p ¹	·B·	Al	[Ne]3s ² 3p ¹	·Al·
4A	C	[He]2s ² 2p ²	·C·	Si	[Ne]3s ² 3p ²	·Si·
5A	N	[He]2s ² 2p ³	·N·	P	[Ne]3s ² 3p ³	·P·
6A	O	[He]2s ² 2p ⁴	:O:	S	[Ne]3s ² 3p ⁴	:S:
7A	F	[He]2s ² 2p ⁵	·F·	Cl	[Ne]3s ² 3p ⁵	·Cl·
8A	Ne	[He]2s ² 2p ⁶	:Ne:	Ar	[Ne]3s ² 3p ⁶	:Ar:

A ligação iônica

- Na formação da ligação iônica, ocorre efetivamente (?) a transferência de elétrons do elemento menos eletronegativo para o mais eletronegativo, e a integridade da espécie formada é dada por **atração eletrostática**. **MODELO IÔNICO “PURO”**
- A ligação iônica é o resultado da atração que um íon sente pelos íons de carga oposta que o **circundam em um retículo cristalino**.
- A atração eletrostática é forte, gerando elevados pontos de fusão.
- Materiais iônicos são condutores no estado líquido e dissolvidos (geram soluções eletrolíticas)

Porém, verifica-se na prática que, até mesmo compostos gerados a partir de elementos com muita diferença de eletronegatividade, apresentam algum caráter covalente em suas ligações!!!!

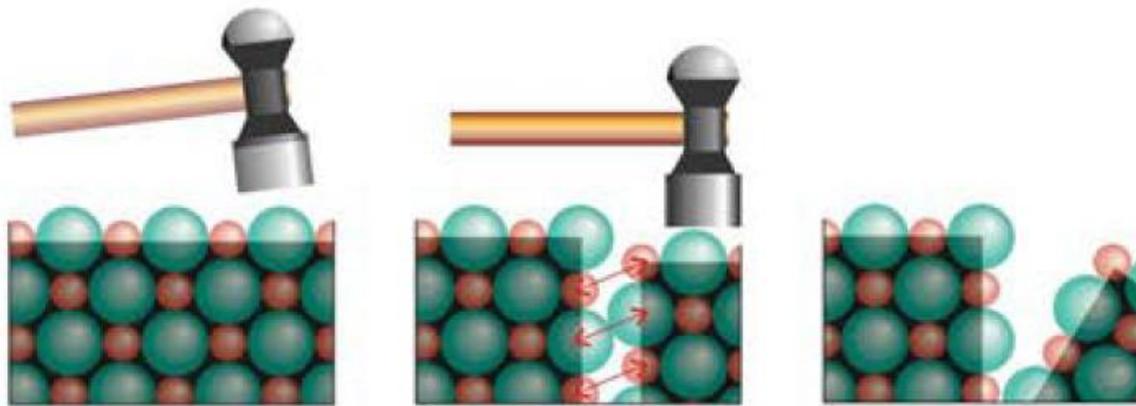
A ligação iônica



- Nos compostos iônicos, não há “uma” entidade discreta, uma fórmula unitária, exemplo NaCl, LiI ou LiF
- Nos compostos iônicos, os íons se organizam no chamado **RETÍCULO CRISTALINO**, no qual a estrutura é “infinita” e um íon se encontra rodeado por íons de carga oposta.

A ligação iônica

O arranjo na forma de retículo explica o fato dos materiais iônicos serem quebradiços



(a)

(b)

(c)



(d)

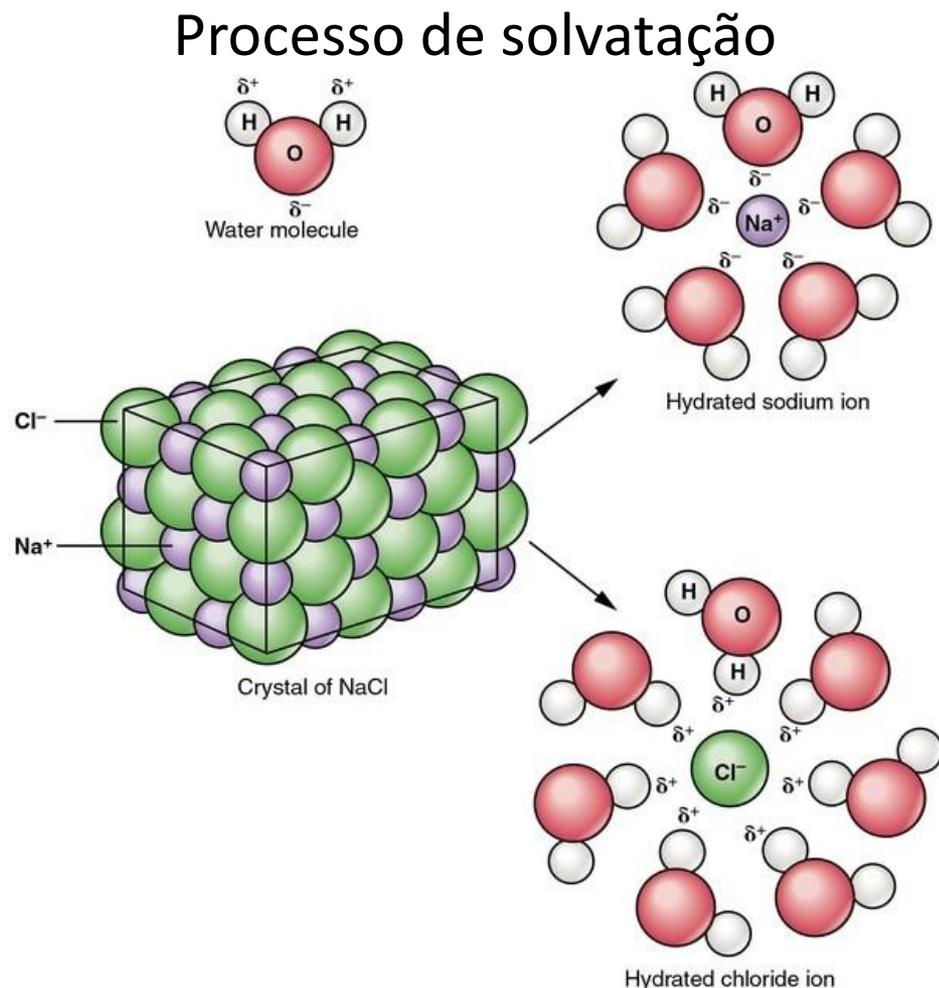


(e)

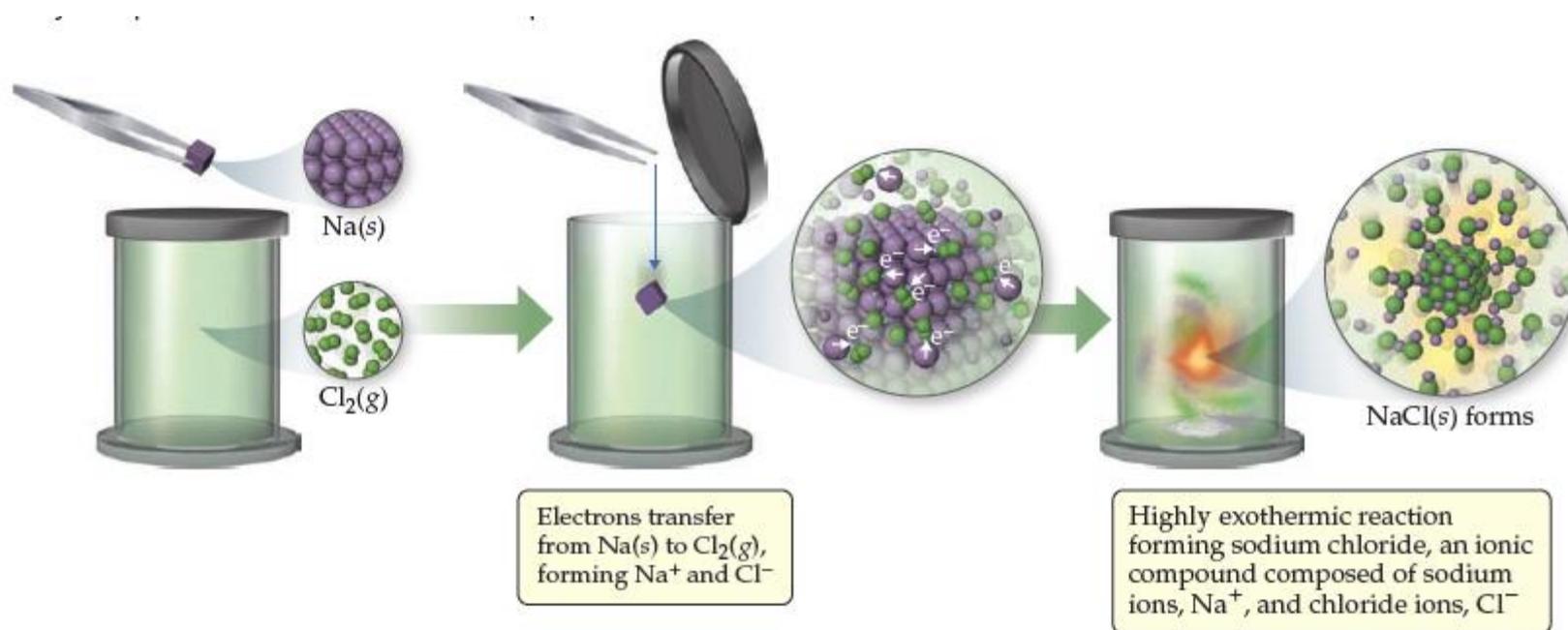
A ligação Iônica

* O arranjo na forma de retículo explica o fato dos materiais iônicos serem condutores

- Quando um composto iônico se funde, os cátions e ânions deixam de ter as posições fixas ditadas pelo arranjo do retículo cristalino.
- Passam a ter mobilidade. Como são espécies carregadas, espécies iônicas fundidas são condutoras de eletricidade
- Quando um composto iônico é dissolvido em água, a atração eletrostática que mantém o retículo cristalino sólido é rompida e **substituída** por interações de natureza eletrostática entre os **íons dissociados** e moléculas de solvente
- a solução resultante conduz eletricidade (**solução eletrolítica**)



Formação da ligação iônica



Formação da ligação iônica

1. A formação do cátion Na^+ “gasta” 496 kJ mol^{-1} de sódio (sua energia de ionização)
2. A formação do ânion Cl^- “libera” 349 kJ mol^{-1} de cloro (sua afinidade eletrônica)

Ou seja: “faltaria” 147 KJ/mol de energia e o composto formado NÃO seria mais estável do que os reagentes em separado

Isso significa que há outras energias envolvidas....

Qual a natureza da afinidade que leva à formação de uma ligação iônica? **ATRAÇÃO ELETROSTÁTICA**



ENERGIA DE REDE: energia necessária (GASTA) para separar um mol de sólido iônico em seus íons separados



Podemos dizer, simplificadamente, que: se precisamos gastar essa energia para romper a atração eletrostática, **essa mesma quantidade de energia é liberada quando há formação do sólido iônico!!!**

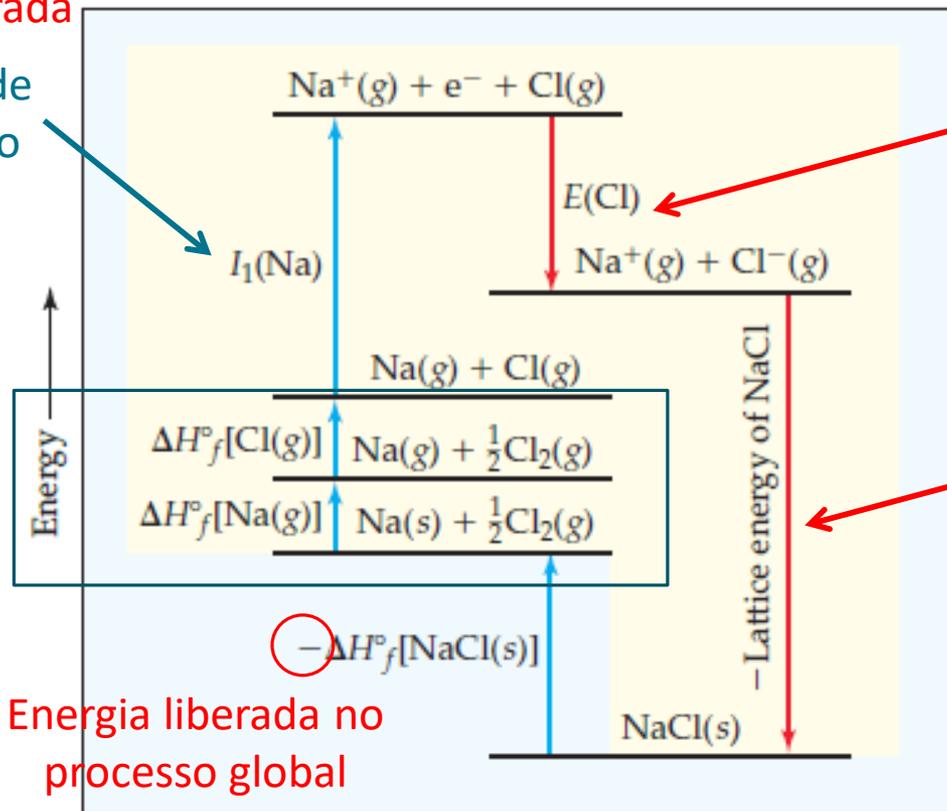
Formação da ligação iônica – ciclo termodinâmico completo

→ Energia gasta

→ Energia liberada

Energia de ionização

Energia gasta para levar os elementos para o estado gasoso



Afinidade eletrônica

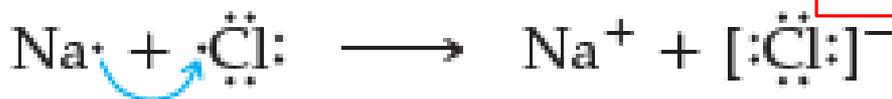
Energia de rede

Energia liberada no processo global



$$\Delta H_f^\circ = -410.9 \text{ kJ}$$

Representação de Lewis



A ligação Iônica

Levando em consideração que a ligação tem natureza eletrostática, existe uma dependência da força dessa ligação, expressa na energia de rede, com carga e tamanho dos íons

$$E_{el} = \frac{\kappa Q_1 Q_2}{d}$$

Table 8.2 Lattice Energies for Some Ionic Compounds

Compound	Lattice Energy (kJ/mol)	Compound	Lattice Energy (kJ/mol)
LiF	1030	MgCl ₂	2326
LiCl	834	SrCl ₂	2127
LiI	730		
NaF	910	MgO	3795
NaCl	788	CaO	3414
NaBr	732	SrO	3217
NaI	682		
KF	808	ScN	7547
KCl	701		
KBr	671		
CsCl	657		
CsI	600		

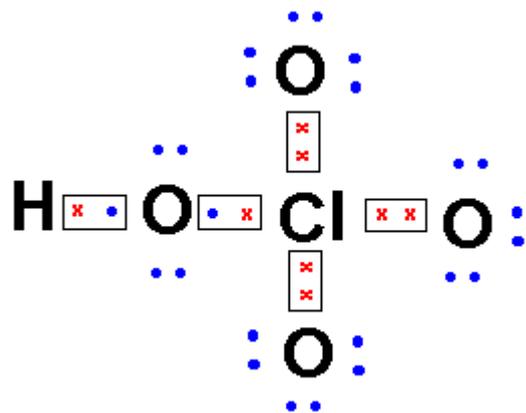
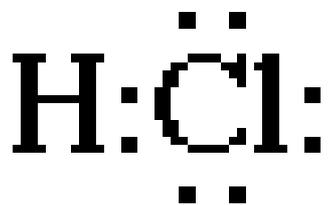
Íons menores (menor distância) e mais carregados (maior carga) proporcionam maiores energias de rede!!

LIGAÇÃO COVALENTE SEGUNDO O MODELO DE LEWIS (1916)

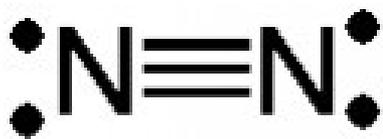
Ligação química é a união de átomos através de **pares** de elétrons.

Características:

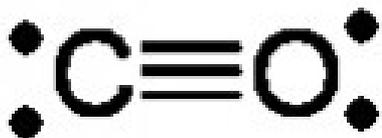
- Os elétrons devem estar dispostos ao redor dos núcleos de modo que a **repulsão intereletrônica seja mínima**
- **O número máximo de elétrons ao redor de um núcleo deve ser 8 (Regra do octeto), exceto para H e He**
- **Ligação simples:** emparelhamento dos elétrons “sozinhos” das camadas de valência dos núcleos combinados.
- **Ligações múltiplas:** número de octetos – número de elétrons de valência = n. de pares de elétrons



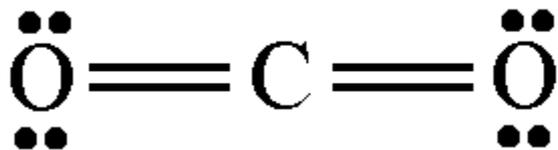
Ligação simples



$16 - 10 = 6$, 3 pares de elétrons, ligação tripla



$16 - 10 = 6$, 3 pares de elétrons, ligação tripla



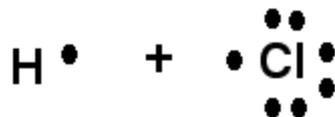
$24 - 16 = 8$, 4 pares de elétrons,
duas ligações duplas

COMO REPRESENTAR AS ESTRUTURAS DE LEWIS EM MOLÉCULAS POLIATÔMICAS?

Exemplos “simples”: HCl

H → 1 elétron de valência

Cl → 7 elétrons de valência → o compartilhamento de um par de elétrons gera o octeto para o Cl e o duplete para o H



COMO REPRESENTAR AS ESTRUTURAS DE LEWIS EM MOLÉCULAS POLIATÔMICAS?

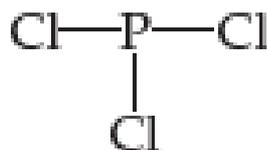
Outro exemplo: PCl_3

O procedimento leva em consideração os seguintes passos:

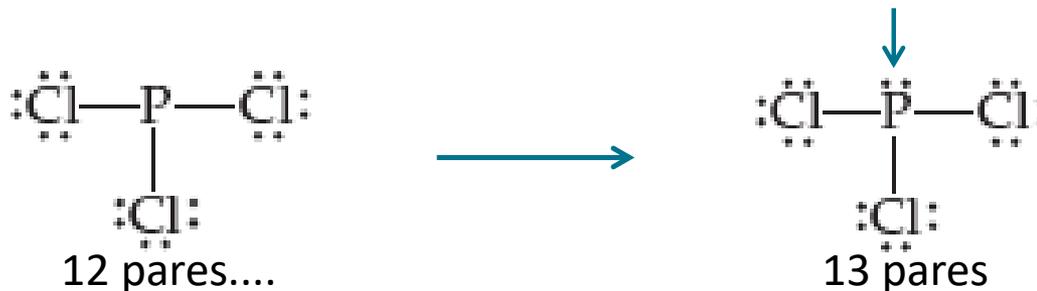
- soma-se o número total de elétrons de valência de todos os elementos envolvidos nas ligações que se quer representar

$$5 + (3 \times 7) = 26 \text{ elétrons de valência (13 pares de elétrons)}$$

- Arranja-se os elementos espacialmente e desenha-se uma linha entre cada átomo, representando uma ligação simples



- Utiliza-se o restante dos pares de elétrons para completar o octeto de todos os átomos



COMO REPRESENTAR AS ESTRUTURAS DE LEWIS EM MOLÉCULAS POLIATÔMICAS?

No caso de haver ligações múltiplas, exemplo HCN

O procedimento leva em consideração os seguintes passos:

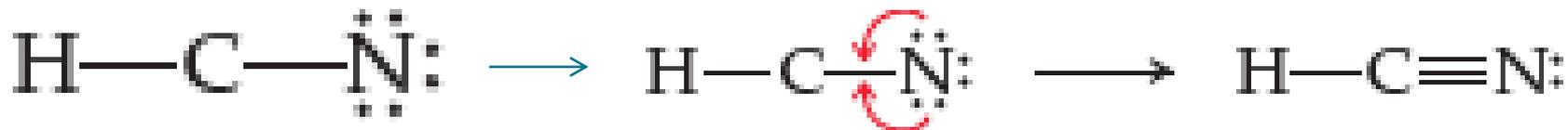
- soma-se o número total de elétrons de valência de todos os elementos envolvidos nas ligações que se quer representar

$$1 + 4 + 5 = 10 \text{ elétrons de valência (5 pares de elétrons)}$$

- Arranja-se os elementos espacialmente e desenha-se uma linha entre cada átomo, representando uma ligação simples



- Utiliza-se o restante dos pares de elétrons para completar o octeto de todos os átomos



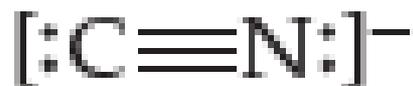
VÁRIAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E **CARGA FORMAL**

- ESTADO DE OXIDAÇÃO: a carga que um íon assume se levarmos em consideração que, na ligação química o par de elétrons NÃO é igualmente compartilhado pelos átomos envolvido, **sendo totalmente transferido para o átomo mais eletronegativo . EXAGERA O CARÁTER IÔNICO DA LIGAÇÃO.**
- CARGA FORMAL: considera que o par de elétrons é igualmente compartilhado por dois átomos em uma ligação química. **EXAGERA O CARÁTER COVALENTE DA LIGAÇÃO.**

A REALIDADE...CARGAS PARCIAIS (OU DENSIDADE DE CARGAS)

VÁRIAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E CARGA FORMAL

Como calculamos cargas formais a partir de uma estrutura de Lewis? Exemplo:



CARGA FORMAL = elétrons de valência – pares de elétrons não-compartilhados – $\frac{1}{2}$ elétrons compartilhados

Para o carbono: $4 - 2 - 3 = -1$

Para o nitrogênio: $5 - 2 - 3 = 0$

Reparem que a **carga resultante (soma das cargas formais de todos os átomos da molécula)** é igual à carga do ânion.

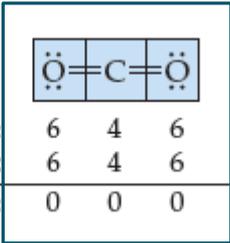
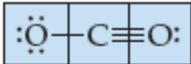
VÁRIAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E CARGA FORMAL

Utilidade:

Quando há mais de uma estrutura de Lewis para representar uma molécula, verifica-se que a estrutura que gera **as cargas formais mais próximas de zero em cada átomo** é a estrutura que mais contribui, ou seja, aquela que corresponde à estrutura verificada experimentalmente.

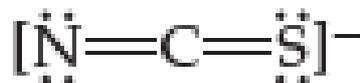
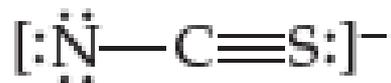
CARGA FORMAL = elétrons de valência – pares de elétrons não-compartilhados – $\frac{1}{2}$ elétrons compartilhados

Estrutura do CO₂

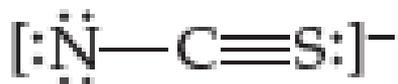
		
Valence electrons:	6 4 6	6 4 6
-(Electrons assigned to atom):	6 4 6	7 4 5
Formal charge:	0 0 0	-1 0 +1

VÁRIAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E CARGA FORMAL

Outro exemplo, íon tiocianato SCN⁻...



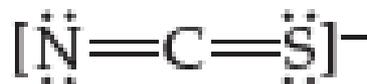
-2 0 +1



Excluimos pois as cargas formais são maiores.

Estrutura com mais sentido físico

-1 0 0



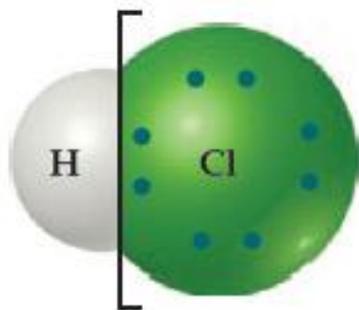
Carga negativa no átomo mais eletronegativo dos três

0 0 -1

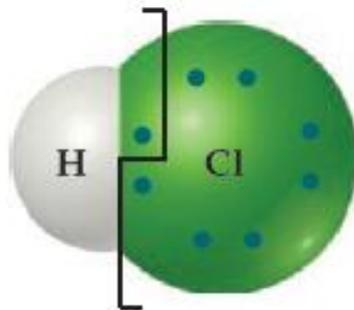


Carga negativa no átomo com eletronegatividade intermediária

NA REPRESENTAÇÃO DE LEWIS...

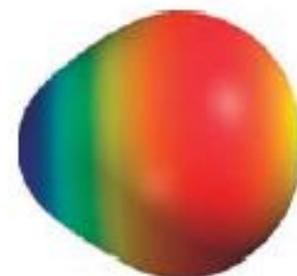


ESTADO DE OXIDAÇÃO
 H^+ E Cl^-



CARGA FORMAL
 H^0 e Cl^0

CARGAS PARCIAIS



Deslocamento **desigual** da
nuvem eletrônica em
direção do átomo mais
eletronegativo