

Ligação Covalente Apolar

Ligação covalente polar

Ligação Iônica

**Critérios para classificar uma substância
como Iônico ou covalente**

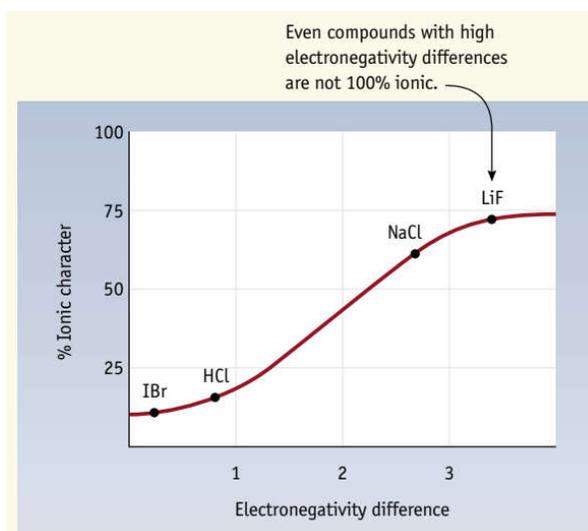
Polarizabilidade

Pontos principais: Um átomo ou íon polarizável é aquele com orbitais de fronteira que ficam próximos em energia; átomos e íons grandes e pesados tendem a ser altamente polarizáveis.

A **polarizabilidade**, α , de um átomo é sua capacidade de ser distorcido por um campo elétrico (como de um íon vizinho). Um átomo ou íon é altamente polarizável se sua distribuição de elétrons pode ser distorcida prontamente. Isso é mais provável de ocorrer para ânions grandes com uma densidade de carga baixa e baixa carga nuclear efetiva. As espécies que distorcem efetivamente a distribuição de elétrons de um átomo ou ânion vizinho são descritas como tendo **poder polarizante**. Esses são tipicamente cátions pequenos e altamente carregados com uma alta densidade de carga.

Eletronegatividade.

A eletronegatividade é um conceito útil, embora um tanto vago. No entanto, está relacionado ao caráter iônico das ligações. Químicos descobriram, como ilustrado na figura, que existe uma correlação entre a diferença na eletronegatividade dos átomos ligados e o grau de ionicidade expresso como “% de caráter iônico”.



Conforme a diferença na eletronegatividade aumenta, o caráter iônico aumenta. Essa tendência nos permite dizer que um composto é iônico e outro é covalente? Não, podemos dizer apenas que um vínculo é mais iônico ou mais covalente do que outro.

A afinidade eletrônica foi introduzida na Seção 7.5. À primeira vista, pode parecer que a eletronegatividade e a afinidade eletrônica medem a mesma propriedade, mas eles não o fazem. A eletronegatividade é um parâmetro que se aplica apenas a átomos em moléculas, enquanto a afinidade eletrônica é uma quantidade de energia mensurável para átomos na fase gasosa.

Embora a afinidade de elétrons tenha sido introduzida anteriormente como um critério com que prever o átomo central em uma molécula, a experiência indica que a eletronegatividade é uma escolha melhor. Ou seja, o átomo central é geralmente o átomo de menor eletronegatividade.

Diferenciando Ligação Iônica e Covalente

Para entender as interações responsáveis pela ligação química, é vantajoso tratar a ligação iônica e covalente separadamente. Essa é a abordagem adotada neste capítulo, bem como na maioria dos outros textos de química em nível de graduação. Na realidade, entretanto, existe uma continuidade entre os extremos da ligação iônica e covalente. Essa falta de uma separação bem definida entre os dois tipos de vínculo pode parecer perturbadora ou confusa à primeira vista.

Os modelos simples de ligações iônicas e covalentes apresentados ajudam muito a compreender e prever as estruturas e propriedades dos compostos químicos. Quando a ligação covalente é dominante, na maioria das vezes esperamos que os compostos existam como moléculas, tendo todas as propriedades que associamos às substâncias moleculares, como pontos de fusão e ebulição relativamente baixos e comportamento não eletrolítico quando dissolvidos em água. Quando a ligação iônica é dominante, esperamos que os compostos sejam frágeis, sólidos de alto ponto de

fusão com estruturas reticuladas estendidas e exibindo um forte comportamento de eletrólito quando dissolvidos em água.

Há, é claro, exceções a essas caracterizações gerais, algumas das quais examinaremos posteriormente. No entanto, a capacidade de categorizar rapidamente as interações de ligação predominantes em uma substância como covalente ou iônica dá uma visão considerável das propriedades dessa substância. A questão então se torna a melhor maneira de reconhecer que tipo de vínculo predomina.

A abordagem mais simples é assumir que a interação entre um metal e um não metal é iônica e que entre dois não metais é covalente. Embora esse esquema de classificação seja razoavelmente preditivo, há muitas exceções para usá-lo cegamente. Por exemplo, o estanho é um metal e o cloro é um não metal, mas o SnCl_4 é uma substância molecular que existe como um líquido incolor à temperatura ambiente. Congela a -33°C e ferve a 114°C . É claro que essa substância não tem as características de uma substância iônica.

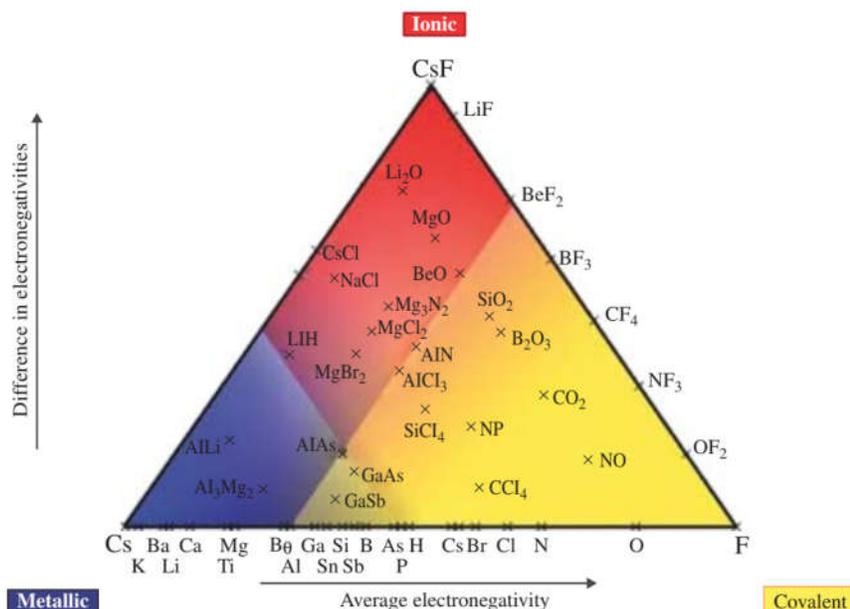
Uma abordagem mais sofisticada é usar a diferença na eletronegatividade como o principal critério para determinar se a ligação iônica ou covalente será dominante. Esta abordagem prevê corretamente que a ligação em SnCl_4 é polar covalente com base em uma diferença de eletronegatividade de 1,2 e, ao mesmo tempo, prevê corretamente que a ligação em NaCl é predominantemente iônica com base em uma diferença de eletronegatividade de 2,1.

Avaliar ligações com base na diferença de eletronegatividade é um sistema útil, mas tem uma deficiência. Os valores de eletronegatividade dados na literatura não levam em consideração as mudanças na ligação que acompanham as mudanças no estado de oxidação do metal. Por exemplo, a diferença de eletronegatividade entre manganês e oxigênio como $3,5 - 1,5 = 2,0$, que cai na faixa onde a ligação é normalmente considerada iônica (a diferença de eletronegatividade para NaCl é $3,0 - 0,9 = 2,1$). Portanto, não é surpreendente saber que o óxido de manganês (II), MnO , é um sólido verde que funde a 1842°C e tem a mesma estrutura cristalina do NaCl .

No entanto, a ligação entre o manganês e o oxigênio nem sempre é iônica. O óxido de manganês (VII), Mn_2O_7 , é um líquido verde que congela a $5,9^\circ C$, o que indica que a ligação covalente em vez de iônica domina. A mudança no estado de oxidação do manganês é responsável pela mudança na ligação. Em geral, à medida que o estado de oxidação de um metal aumenta, também aumenta o grau de ligação covalente. Quando o estado de oxidação do metal é altamente positivo (grosso modo, +4 ou maior), devemos esperar uma covalência significativa nas ligações que ele forma com os não metais. Assim, com metais em estados de alta oxidação, encontramos substâncias moleculares, como Mn_2O_7 , ou íons poliatômicos, como MnO_4^- e CrO_4^- , em vez de compostos iônicos.

Uma ligação covalente pura, onde os elétrons são compartilhados igualmente entre os dois núcleos, ocorre apenas em moléculas diatômicas homonucleares, como H_2 , F_2 e O_2 .

Para qualquer molécula heteronuclear, há sempre um certo caráter iônico percentual à ligação devido à diferença de eletronegatividade entre os átomos. O reconhecimento de que havia uma área cinzenta entre a ligação covalente e iônica levou Anton Eduard van Arkel e J. A. A. Ketelaar para desenvolver triângulos de ligação na década de 1940, como o mostrado na Figura:



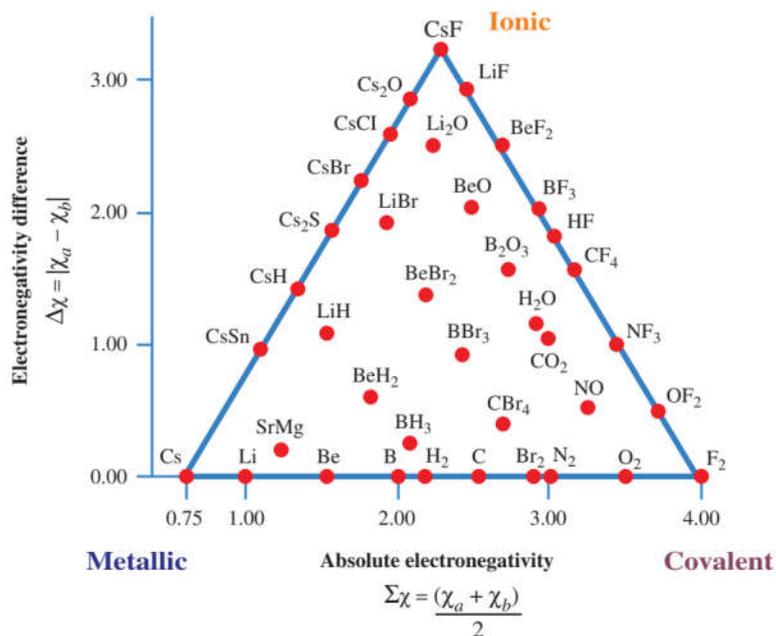
O triângulo van Arkel original de 1941 reconheceu que havia três principais tipos de ligação química, cada um dos quais foi colocado em um dos cantos do triângulo. O eixo y na Figura é proporcional à diferença na eletronegatividade dos átomos envolvidos na ligação, enquanto o eixo x representa a média eletronegatividade dos átomos na ligação. A ligação metálica ocorre quando há uma diferença insignificante ou zero na eletronegatividade e a eletronegatividade média dos átomos é pequeno. A ligação metálica ocorre porque os metais com baixa ionização energias perdem seus elétrons de valência para formar cátions, onde os elétrons ionizados podem ser deslocados sobre todo o sólido metálico. A ligação metálica ocorre entre átomos de metal do mesmo tipo ou entre dois ou mais metais diferentes (nos quais caso sejam chamados de ligas). Os metais são caracterizados por sua resistência, brilho, ductilidade, maleabilidade e condutividade térmica e elétrica. As ligações metálicas são não direcionais, o que faz com que tenham altos pontos de fusão e de ebulição.

À medida que a eletronegatividade média aumenta em uma linha da tabela periódica, há uma transição gradual de ligação metálica para covalente conforme nos aproximamos da transição de metal para não metal. A ligação covalente normalmente ocorre entre o não metal átomos do lado direito da tabela periódica, onde há um insignificante ou diferença zero na eletronegatividade entre os átomos. Em uma ligação covalente, o os elétrons de valência são compartilhados entre os átomos. Esses tipos de títulos são normalmente direcionais por natureza porque o par de ligação ou pares de elétrons são localizados entre os átomos na ligação. Como resultado, os compostos covalentes normalmente têm pontos de fusão e de ebulição muito mais baixos do que as ligações metálicas.

Finalmente, ligações iônicas são formadas entre elementos de lados opostos da tabela periódica (normalmente entre um metal e um não metal), onde há uma grande diferença na eletronegatividade entre os átomos. Porque os metais têm energias de ionização (EIs) muito baixas e não metais têm grandes EIs, uma ligação iônica é

caracterizada pela transferência de um ou mais elétrons de um átomo para outro para formar um par cátion-ânion. Como uma regra geral, a natureza não direcional da atração eletrostática entre os íons leva a pontos de fusão e ebulição razoavelmente altos. A maioria dos sólidos iônicos são isolantes porque os íons são fixados na rede cristalina; no entanto, eles se tornam condutores elétricos quando fundidos ou dissolvidos em solução aquosa.

Os triângulos modernos de ligação, como o mostrado na Figura acima, são quantitativos por natureza. O eixo x é a eletronegatividade média dos átomos envolvidos na ligação. Como a eletronegatividade aumenta em uma linha da tabela periódica, a ligação metálica está, portanto, no lado esquerdo do triângulo de ligação, enquanto a ligação covalente está à direita. O eixo y é a diferença na eletronegatividade entre os dois átomos. Ligações puras metálicas e covalentes ocorrem na base do triângulo, onde há diferença zero na eletronegatividade entre os átomos. A ligação iônica encontra-se no ápice, onde ocorre a maior diferença de eletronegatividade. O triângulo de ligação quantitativo de Norman, que usa a eletronegatividade de Lee Allen como sua base, é mostrada na Figura abaixo:

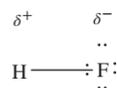


Moléculas covalentes polares situam-se ao longo da borda direita do triângulo de ligação ao longo a linha que conecta ligações covalentes e iônicas. Por causa da diferença de eletronegatividade entre o átomo central e os ligantes, os elétrons de ligação são compartilhados desigualmente entre os átomos.

Ex.1. Quatro elementos arbitrariamente rotulados como A, B, C e D têm eletronegatividades de 3,8, 3,3, 2,8 e 1,3, respectivamente. Coloque os compostos AB, AD, BD e AC em ordem crescente de caráter covalente.

Ex.2. Use o triângulo Ketelaar e os valores de eletronegatividade para prever que tipo de ligação é provável dominar em (a) BCl_3 , (b) KCl , (c) BeO .

Por definição, o átomo mais eletronegativo na ligação atrai os elétrons compartilhados para mais perto de si, desenvolvendo assim uma carga negativa. Em uma molécula diatômica, o átomo mais eletropositivo desenvolve uma carga positiva parcial da mesma magnitude como resultado dessa deficiência na densidade do elétron. Cargas parciais são geralmente representadas pelo



símbolo, conforme mostrado na figura ao lado: , e às vezes são chamadas de cargas atômicas (CA).

As CAs podem ser calculadas a partir da mecânica quântica, particionando a função de onda ou com base nas densidades eletrônicas calculadas. A CA em um átomo em uma molécula covalente polar é sempre intermediária entre seu número de oxidação (que assume que a ligação é 100% iônica) e sua carga formal (CF)(que assume que a ligação é 100% covalente). O percentual de caráter iônico da ligação pode ser estimado usando uma fórmula desenvolvida por Linus Pauling e dada pela equação:

$$\% \text{caráter iônico} = \frac{0,33(\chi_A - \chi_B)^2}{1 + 0,33(\chi_A - \chi_B)^2} * 100\%$$

Exemplo: Usando as eletronegatividades de Pauling dadas na literatura e aplicando a Equação acima, calcule o percentual de caráter iônico para cada uma das seguintes moléculas: (a) HF, (b) HI, (c) LiF e (d) BeCl₂.

Solução. A aplicação da Equação para o HF, por exemplo, produz o seguinte resultado:

$$\% \text{ de caráter iônico} = [0,33 \times (3,98 - 2,20)^2] / [1 + 0,33 \times (3,98 - 2,20)^2] = 0,511 \times 100\% = 51,1\%$$

O caráter iônico percentual calculado para cada exemplo é o seguinte: (a) HF 51,1%, (b) HI 6,53%, (c) LiF 74,8% e (d) BeCl₂ 45,5%. A maior porcentagem de caráter iônico em HF em relação ao HI, é parte da razão pela qual HF é um ácido fraco, enquanto HI é um ácido forte. As maiores CAs em HF ajudam a fortalecer o vínculo para que não é tão fácil dissociar um próton. Esses cálculos levantam uma questão interessante sobre onde traçar a linha de "corte" entre uma ligação iônica e um covalente ligação em uma molécula covalente polar. Em que nível de porcentagem de caráter iônico dispensamos a representação de uma molécula com uma linha que representa o covalente ligação (como em Li - F ou Cl - Be - Cl) e, em vez disso, escreva a molécula como iônica (como Li⁺F⁻ ou Cl⁻Be²⁺Cl⁻)? Naturalmente, não há uma resposta certa para esta pergunta o que seria mais um julgamento baseado na intuição química. Por exemplo, a maioria dos químicos provavelmente escreveria LiF como o Li⁺F⁻ iônico, mas BeCl₂ como o covalente Cl-Be-Cl.

É reconhecido que as moléculas covalentes polares têm Energia de Dissociação (ED) maiores do que a ED médias dos compostos homonucleares correspondentes. Na verdade, essa diferença de energia, conhecida como "*energia de ressonância iônica*", foi a base para escala de eletronegatividade original de Linus Pauling.

A escala de eletronegatividade de Pauling foi desenvolvida em 1932 e ainda é a mais utilizada. Pauling atribuiu arbitrariamente a

eletronegatividade do flúor como 4,00. As eletronegatividades dos outros elementos são baseadas na diferença entre a ED experimental da ligação para uma molécula diatômica heteronuclear e a média das EDs para as moléculas diatômicas homonucleares correspondentes. Essa diferença, dada pelo símbolo Δ nas Equações abaixo, é conhecida como a “*energia de ressonância iônica*”, que é proporcional ao percentual de caráter iônico na ligação.

$$\Delta = ED(A - B) - \frac{ED(A - A) + ED(B - B)}{2}$$

$$\Delta\chi = \chi_A - \chi_B = 0,102\sqrt{\Delta}$$

sendo $\Delta\chi$ a diferença de eletronegatividade.

Uma correção deve ser feita se a molécula diatômica tiver ligações múltiplas, assim como o caso para N_2 ou O_2 . As eletronegatividades de Pauling de elementos selecionados são listadas na **Tabela a seguir**, junto com os valores correspondentes para definições mais modernas de eletronegatividade, conforme demonstrado pelas Equações acima. Esse é porque a atração eletrostática das cargas parciais ajuda a fortalecer a ligação covalente. Pela mesma razão, os comprimentos das ligações covalentes polares também são mais curtos do que a soma de seus raios covalentes. Comparando o N_2 isoeletrônico e espécies de CO entre si, enquanto ambas as moléculas possuem ligação tripla, a ED de CO (1070 kJ/mol) é consideravelmente maior do que o de N_2 (946 kJ/mol). Esta diferença é em grande parte resultado do aumento da porcentagem de caráter iônico no monóxido de carbono.

Claro, também é possível iniciar uma discussão sobre a ligação covalente polar do vértice oposto do triângulo de ligação, começando com o ponto iônico de visualização e introdução de caráter covalente na mistura. Os esboços na Figura 1 ajudam a ilustrar a transição entre uma ligação covalente puramente iônica e uma polar. No uma ligação estritamente iônica, os íons podem ser considerados como esferas duras cujo elétron nuvens não podem se interpenetrar umas com as outras. Quando o cátion e o ânion têm raios iônicos idênticos, como mostrado na Figura 1(a), as esferas duras, o modelo iônico é frequentemente uma boa primeira aproximação.

Tabela: Eletronegatividades de elementos selecionados usando a escala Pauling, a escala Mulliken-Jaffe e as energias de configuração espectroscópica de Allen. As últimas escalas foram convertidas para a escala de Pauling revisada. Os valores Mulliken-Jaffe são listados para a hibridização sp^3 de valência, salvo indicação em contrário.

Element	χ (Pauling)	χ_{MJ} (Mulliken)	χ_{spec} (Allen)
H	2.20	2.25 (s)	2.30
Li	0.98	0.97 (s)	0.91
Be	1.57	1.54 (sp)	1.58
B	2.04	2.04 (sp^2)	2.05
C	2.55	2.48	2.54
N	3.04	3.04	3.07
O	3.44	3.68	3.61
F	3.98	3.91 (14% s)	4.19
Na	0.93	0.91 (s)	0.87
Mg	1.31	1.37 (sp)	1.29
Al	1.61	1.83 (sp^2)	1.61
Si	1.90	2.28	1.92
P	2.19	2.41	2.25
S	2.58	2.86	2.59
Cl	3.16	3.10 (14% s)	2.87
K	0.82	0.73 (s)	0.73
Ca	1.00	1.08 (sp)	1.03
Ga	1.81	2.01 (sp^2)	1.76
Ge	2.01	2.33	1.99
As	2.18	2.38	2.21
Se	2.55	2.79	2.42
Br	2.96	2.95 (14% s)	2.68
Kr	3.00	3.31	2.97
Rb	0.82	0.82 (s)	0.71
Sr	0.95	1.00 (sp)	0.96
In	1.78	1.76 (sp^2)	1.66
Sn	1.96	2.21	1.82
Sb	2.05	2.22	1.98
Te	2.10	2.57	2.16
I	2.66	2.95	2.36
Xe	2.60	3.01	2.58

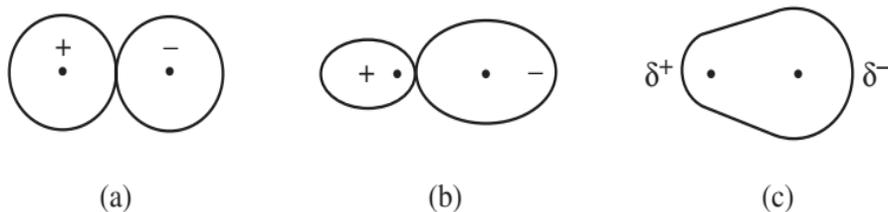


Figura 1.

Como os tamanhos dos dois íons começam a diferir, o tamanho menor do cátion causa um aumento em sua densidade de carga, o que aumenta a capacidade do cátion de polarizar a nuvem de elétrons do ânion maior e mais difuso, conforme mostrado na Figura 1(b). Eventualmente, o grau de polarização aumenta para o ponto onde há sobreposição significativa das nuvens de elétrons dos dois átomos, como mostrado na Figura 1(c). Este compartilhamento de densidade de elétrons entre os dois núcleos é a marca registrada de uma ligação covalente. Porque a densidade do elétron é compartilhada entre os núcleos na Figura 1(c), o conceito de íons individuais não é mais relevante. Em vez de, a ligação é melhor descrita como covalente polar na natureza, onde um positivo parcial carga reside no núcleo que foi previamente classificado como o cátion e um carga negativa encontra-se no núcleo que foi previamente classificado como um ânion.

Em 1923, Kasimir Fajan estabeleceu um conjunto qualitativo de regras (conhecido como regras de Fajan) que permite prever o grau relativo de caráter covalente nesta faixa intermediária de ligação. A covalência do vínculo aumentará com o grau de polarização. Isso, por sua vez, aumentará com:

- i. Cátions pequenos e altamente carregados têm alto poder polarizante.
- ii. Ânions grandes e altamente carregados são facilmente polarizados.
- iii. Os cátions que não têm uma configuração de elétrons de gás nobre são facilmente polarizados.

A última regra é particularmente importante para os elementos do bloco d.

Cátions pequenos e altamente carregados (como Al^{3+} ou Be^{2+}) têm grandes densidades de carga (Z/r) e podem polarizar melhor as nuvens de elétrons de seus vizinhos. Esses tipos de íons às vezes são chamados de íons duros porque o núcleo mantém seus elétrons com bastante força e atua até certo ponto como uma carga pontual positiva. As nuvens de elétrons de ânions que têm uma grande carga negativa e um grande raio são altamente polarizáveis. Esses tipos de íons são considerados "moles" porque seu elétron as nuvens são bastante moles e facilmente distorcidas. Quanto mais negativa a carga, mais elétrons o ânion possuirá e menos firmemente o núcleo será capaz para segurá-los. Da mesma forma, quanto maior o raio do ânion, mais longe da influência do núcleo, o elétron médio será. Quando um cátion duro é posicionado nas proximidades de um ânion mole, a carga positiva altamente concentrada de o cátion polariza os elétrons na nuvem de elétrons fracamente retida do ânion, então que passam mais tempo (em média) deitados ao lado do cátion, como mostrado na Figura 1(b). O excesso de densidade de elétrons no ânion que é orientado em direção ao cátion, por sua vez, polariza a nuvem de elétrons do cátion, repelindo os elétrons do cátion para o lado oposto ao ânion. O grau dessa polarização mútua aumenta ainda mais com a polarizabilidade do ânion. Em casos extremos, a polarização é tão grande que as nuvens de elétrons se sobrepõem, conforme mostrado na Figura 1(c).

Os elétrons agora são compartilhados (embora desigualmente) entre os dois núcleos, de modo que é impossível distinguir quais elétrons pertencem ao cátion e quais pertencem para o ânion. Assim, a ligação é principalmente de natureza covalente.

Um terceiro fator que aumenta a covalência são as configurações eletrônicas específicas dos cátions. Se dois cátions têm densidades de carga idênticas, então o cátion com uma subcamada d parcialmente preenchida será mais polarizante. Isso ocorre porque os elétrons em orbitais d são muito pobres em sentir a carga positiva do cátion em relação a nuvem de elétrons do ânion.

Considere, por exemplo, uma comparação de Hg^{2+} ($r = 116 \text{ pm}$) e Ca^{2+} ($r = 114 \text{ pm}$). As densidades de carga desses dois cátions são essencialmente iguais. De forma mais precisa, a densidade de carga do Ca^{2+} é ligeiramente maior. Contudo, o íon Hg^{2+} é o mais polarizador dos dois. Isso ocorre porque a configuração de elétrons de Hg^{2+} é $[\text{Xe}] 5d^{10}$, enquanto a de Ca^{2+} é $[\text{Ne}] 3s^2 3p^6$. Assim, a carga nuclear de Hg^{2+} será sentida mais fortemente pela nuvem de elétrons do ânion do que a carga nuclear de Ca^{2+} .

Os efeitos do aumento da covalência nas propriedades físicas dos sólidos iônicos são numerosos. Considere, por exemplo, os pontos de fusão dos haletos de lítio (845, 605, 550 e 449 °C para LiF , LiCl , LiBr e LiI , respectivamente). Quanto maior, mais polarizável quanto mais o ânion for, mais covalente será a ligação e mais baixo será o ponto de fusão.

O íon iodeto é muito mais polarizável do que o flúor - portanto, o quase duplo diferença em seus pontos de fusão. Uma tendência semelhante existe para a série de brometos NaBr , MgBr_2 e AlBr_3 (com pontos de fusão de 747, 700 e 97,5 °C, respectivamente).

Quanto maior for a densidade de carga do cátion, mais polarizada será a nuvem de elétrons de o brometo se tornará, diminuindo o ponto de fusão da molécula. O grau de covalência também influencia a solubilidade em solução aquosa. Fluoreto de prata, por exemplo, é livremente solúvel em água, enquanto o Kps para AgCl , AgBr e AgI continua a diminuir à medida que o grau de caráter covalente na ligação aumenta (2×10^{-10} , 5×10^{-13} e 8×10^{-17} , respectivamente). Quanto mais polarizável o ânion, mais covalente a ligação, e menos provável a substância se dissociar em íons em uma solução aquosa.