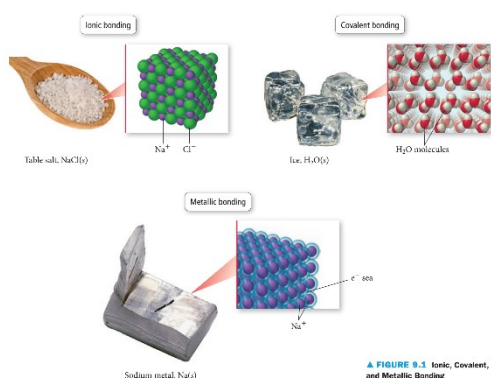


Aula – Ligações Químicas

Por que os elementos se ligam a outros elementos? Quando observamos a natureza, podemos perceber que todos os elementos ocorrem na forma de compostos. Metais, não metais, gases, todos são obtidos na forma de compostos. Por exemplo, o Ferro quando extraído na natureza geralmente é encontrado na



▲ FIGURE 9.1 Ionic, Covalent, and Metallic Bonding

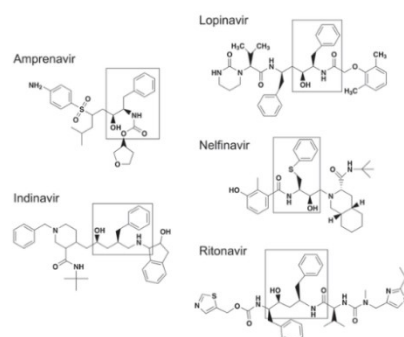
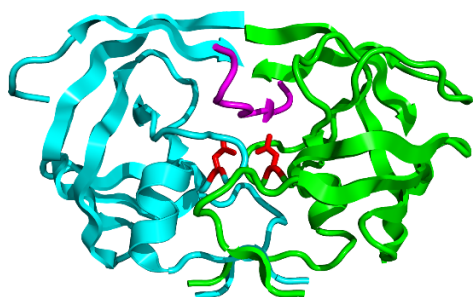
forma de óxidos (Fe_2O_3 , Fe_3O_4), carbonatos e sulfetos. O oxigênio que respiramos ocorre na natureza na forma de O_2 e O_3 .

Os únicos elementos encontrados na forma atômica são os gases nobres (argônio, xenônio, etc.) que ocorrem na natureza como gases de seus átomos individuais. Como essa exclusividade neste comportamento pode ser explicada? Iremos discutir aqui porque razão os elementos se ligam e o que se espera obter com a formação destas ligações.

Importância prática das teorias de ligações Químicas

Em 1989, pesquisadores usando cristalografia de raios-X, determinaram a estrutura de uma molécula chamada HIV-protease. Essa proteína é crucial para a capacidade do vírus de se multiplicar e causar a síndrome da imunodeficiência adquirida, ou AIDS. Sem a protease do HIV, o HIV não pode se espalhar no corpo humano porque o vírus não pode se replicar. Em outras palavras, sem a protease do HIV, a AIDS não pode se desenvolver.

Com o conhecimento da estrutura da protease do HIV, as empresas farmacêuticas começaram a criar uma molécula que desativaria a protease do HIV, ligando-a à parte funcional da molécula chamada de sítio ativo. Para projetar tal molécula, os pesquisadores usaram teorias de ligação – modelos que preveem como os átomos se unem para formar moléculas – para simular a forma de potenciais moléculas de drogas e determinar como elas interagiriam com a molécula de protease. No início dos anos 1990, empresas farmacêuticas desenvolveram moléculas que inibem a ação da protease do HIV, e foram chamadas de inibidores de protease.



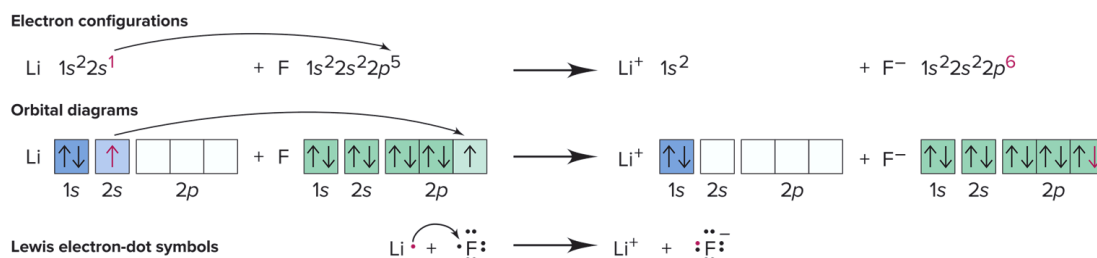
As teorias de ligação são fundamentais para a química porque explicam como os átomos se unem para formar moléculas. Eles explicam por que algumas combinações de átomos são estáveis e outras não. As teorias de ligação também preveem as formas das moléculas, que por sua vez, determinam muitas das propriedades físicas e químicas dos compostos.

Como sabemos, os átomos são partículas com cargas positivas (os prótons no núcleo) e cargas negativas (os elétrons). Quando dois átomos se aproximam, os elétrons de um átomo são atraídos para o núcleo do outro de acordo com a lei de Coulomb. Porém, ao mesmo tempo, os elétrons de cada átomo repelem os elétrons do outro, e o núcleo de cada átomo repele o núcleo do outro. O resultado é um conjunto complexo de interações entre partículas carregadas potencialmente grandes. Uma ligação química se forma se essas interações levarem a uma redução geral da energia líquida entre as partículas carregadas. As teorias de ligação nos ajudam a prever as circunstâncias sob as quais as ligações se formam e as propriedades das moléculas resultantes.

Ligações – o modelo iônico.

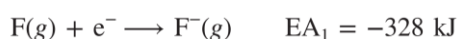
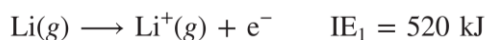
O modelo iônico, a descrição da ligação em termos de íons, é apropriado para descrever compostos binários formados a partir de um elemento metálico, especialmente um metal do bloco s, e um elemento não metálico. Um sólido iônico reúne cátions e ânions empilhados juntos em uma matriz regular.

A ideia central do modelo de ligação iônica é a transferência de elétrons de átomos metálicos para átomos não metálicos para formar íons que se atraem e formam um composto sólido. Na maioria dos casos, o íon que se forma tem um nível externo (valência) preenchido de dois ou oito elétrons (regra do octeto). Em outras palavras, um metal perderá o número de elétrons necessários para atingir a configuração do gás nobre que o precede na tabela periódica, enquanto um ametal ganhará o número de elétrons necessários para atingir a configuração do gás nobre no final do seu período.

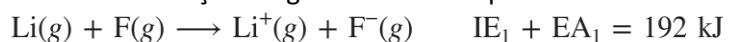


A importância da Energia de rede - Você pode se surpreender ao saber que a energia precisa ser absorvida (não espontâneo) durante a transferência de elétrons nas ligações iônicas. Então, por que isso ocorre? E, dada essa absorção de energia, por que existem substâncias iônicas? Como você verá, a resposta envolve a enorme quantidade de energia liberada após a transferência de elétrons, pois os íons formam um sólido altamente organizado.

Transferência de elétrons - Para a formação da ligação, alguns processos intermediários estão envolvidos: Energia de ionização e a afinidade eletrônica.

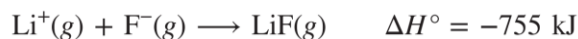


Fazendo o balanço energético dessas etapas temos :



Outros processos que absorvem energia – ida do átomo de lítio para o estado gasoso (161 KJ mol⁻¹) e a quebra homolítica da ligação do F₂ (79,5 KJ mol⁻¹).

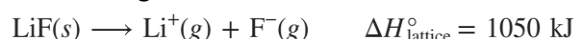
Etapas que liberam energia – Apesar dessas etapas endotérmicas, a entalpia padrão de formação (ΔH°) do LiF sólido é -617 kJ mol^{-1} . Se a reação geral liberar energia, deve haver alguma etapa exotérmica o suficiente para compensar as etapas endotérmicas. Esta etapa envolve a forte atração entre pares de íons de cargas opostas. Quando 1 mol de $\text{Li}^+(\text{g})$ e 1 mol de $\text{F}^-(\text{g})$ formam 1 mol de moléculas gasosas de LiF, uma grande quantidade de calor é liberada:



Em condições normais, o LiF não existe como moléculas gasosas, desta forma ainda mais energia será liberada quando os íons gasosos separados coalescem em um sólido cristalino porque cada íon atrai vários íons de cargas opostas:



O valor negativo da variação da entalpia é 1050 kJ, que seria a energia de rede do LiF. A energia da rede (ΔH° rede) então esta relacionada com o processo inverso da equação anterior \rightarrow 1 mol de sólido iônico se separa em íons gasosos:



Determinando a Energia de Rede com o Ciclo de Born-Haber - A magnitude da energia de rede é uma medida da força das interações iônicas e influencia propriedades macroscópicas, como ponto de fusão, dureza e solubilidade. Apesar de desempenhar esse papel crucial na formação de compostos iônicos, a energia de rede geralmente não é medida diretamente. Uma maneira de determiná-la aplica a lei de Hess em um ciclo de Born-Haber, uma série de etapas de elementos para sólidos iônicos para os quais todas as entalpias* são conhecidas, exceto a energia de rede.

As etapas podem ser descritas como: 1. Mudança de fase do metal para o estado gasoso (atomização) \rightarrow 2. Separação (quebra) homolítica da ligação do elemento (F_2 para 2F) \rightarrow 3. Ionização do metal no estado gasoso \rightarrow 4. Afinidade eletrônica do não metal \rightarrow 5. Reação dos gases para a formação do sólido.

Sabendo que a Entalpia de formação é tabelada, podemos montar um sistema de equações:

$$\Delta H_f = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_{\text{rede}} \text{ (sempre tomar cuidado com os sinais do } \Delta H)$$

1. $\text{Li}(\text{s}) \longrightarrow \text{Li}(\text{g}) \quad \Delta H_{\text{step 1}}^\circ = \Delta H_{\text{atom}}^\circ = 161 \text{ kJ}$
2. $\frac{1}{2}\text{F}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{F}(\text{g}) \quad \Delta H_{\text{step 2}}^\circ = \frac{1}{2}(\text{BE of F}_2) = \frac{1}{2}(159 \text{ kJ}) = 79.5 \text{ kJ}$
3. $\text{Li}(\text{g}) \longrightarrow \text{Li}^+(\text{g}) + \text{e}^- \quad \Delta H_{\text{step 3}}^\circ = \text{IE}_1 = 520 \text{ kJ}$
4. $\text{F}(\text{g}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{F}^-(\text{g}) \quad \Delta H_{\text{step 4}}^\circ = \text{EA}_1 = -328 \text{ kJ}$
5. $\text{Li}^+(\text{g}) + \text{F}^-(\text{g}) \longrightarrow \text{LiF}(\text{s}) \quad \Delta H_{\text{step 5}}^\circ = -\Delta H_{\text{lattice}}^\circ \text{ of LiF} = ?$
6. $\text{Li}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{F}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{LiF}(\text{s}) \quad \Delta H_{\text{overall}}^\circ = \Delta H_f^\circ = -617 \text{ kJ (Global)}$

Isolando a Energia de rede, temos:

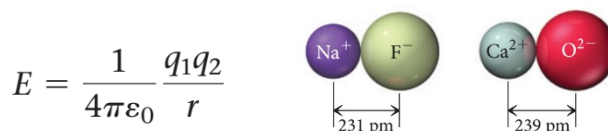
$$\begin{aligned} -\Delta H_{\text{lattice}}^\circ \text{ of LiF} &= \Delta H_f^\circ - (\Delta H_{\text{step 1}}^\circ + \Delta H_{\text{step 2}}^\circ + \Delta H_{\text{step 3}}^\circ + \Delta H_{\text{step 4}}^\circ) \\ &= -617 \text{ kJ} - [161 \text{ kJ} + 79.5 \text{ kJ} + 520 \text{ kJ} + (-328 \text{ kJ})] \\ &= -1050 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\Delta H_{\text{lattice}}^\circ \text{ of LiF} = -(-1050 \text{ kJ}) = 1050 \text{ kJ}$$

O ciclo de Born-Haber mostra que a energia necessária para que os elementos formem íons é fornecida pela atração entre os íons no sólido. E a "lição principal" é que os sólidos iônicos

existem apenas porque a energia de rede excede em muito a energia total necessária para formar os íons.

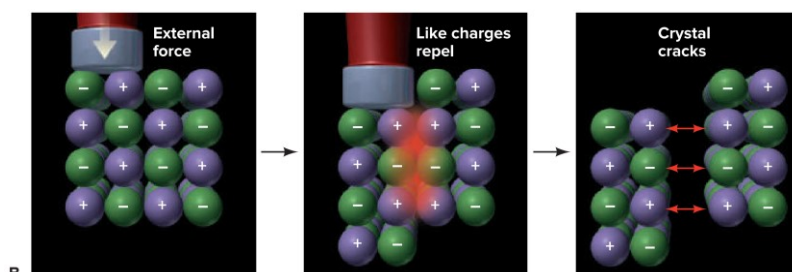
Tendências nas energias de rede – Porque a energia de rede pode variar tanto entre diferentes compostos iônicos? A explicação reside nas cargas dos íons. Lembre-se da lei de Coulomb, que a magnitude da energia potencial de duas cargas interagindo depende não apenas da distância entre elas, mas também do produto das cargas.



Compound	Lattice Energy (kJ/mol)
NaF	-910
CaO	-3414

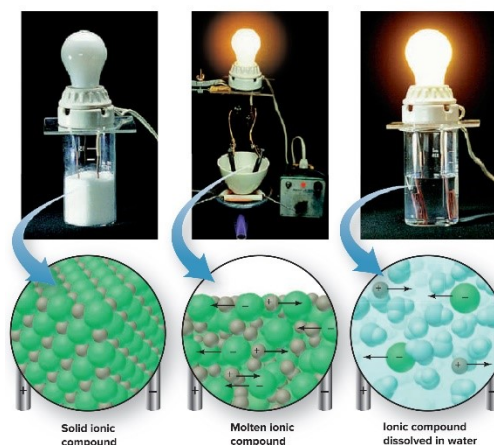
Propriedades dos compostos iônicos - Como podemos usar o modelo de ligações iônicas para explicar as propriedades dos sólidos iônicos.

1. **Comportamento físico.** Como um composto iônico típico, um pedaço de sal de rocha (NaCl) é duro (não amassa), rígido (não dobra) e quebradiço (racha sem deformar). Essas propriedades surgem das forças atrativas fortes que mantêm os íons em posições específicas. Movê-los para fora da posição requer superar essas forças, então o sal de rocha não amassa ou dobra. Se for aplicada força suficiente, íons de mesma carga são trazidos um ao lado do outro, e as repulsões entre eles fazem com que a amostra rache repentinamente.



2. **Condutividade elétrica.**

Compostos iônicos geralmente não conduzem eletricidade no estado sólido, mas conduzem quando fundidos ou dissolvidos. De acordo com o modelo, o sólido consiste em íons fixos, mas quando ele derrete ou se dissolve, os íons podem se mover e transportar uma corrente.



3. **Ponto de fusão e ebulição.** Grandes quantidades de energia são necessárias para liberar os íons de suas posições e separá-los. Assim, esperamos que os compostos iônicos tenham pontos de fusão elevados e pontos de ebulição muito mais altos (Tabela). Na verdade, a atração entre íons é tão forte que um composto iônico vaporizado consiste em pares de íons, moléculas iônicas gasosas, em vez de íons individuais. Em seu estado normal, como você sabe, os compostos iônicos são matrizes sólidas de íons, e não existem moléculas separadas.

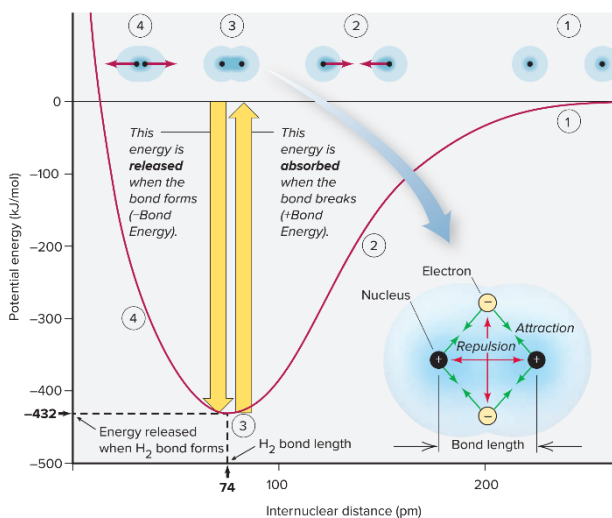
Compound	mp (°C)	bp (°C)
CsBr	636	1300
NaI	661	1304
MgCl ₂	714	1412
KBr	734	1435
CaCl ₂	782	>1600
NaCl	801	1413
LiF	845	1676
KF	858	1505
MgO	2852	3600

tenham pontos de fusão elevados e pontos de ebulição muito mais altos (Tabela). Na verdade, a atração entre íons é tão forte que um composto iônico vaporizado consiste em pares de íons, moléculas iônicas gasosas, em vez de íons individuais. Em seu estado normal, como você sabe, os compostos iônicos são matrizes sólidas de íons, e não existem moléculas separadas.

O modelo Covalente

Substâncias covalentes podem existir como a simples molécula de hidrogênio diatômico até macromoléculas biológicas e sintéticas com muitos milhares de átomos e até mesmo alguns minerais que possuem ligações covalentes em toda a amostra. As ligações covalentes também ocorrem em todos os íons poliatômicos. Sem dúvida, o compartilhamento de elétrons é a principal maneira pela qual os átomos interagem.

A formação da ligação covalente - Por que o gás hidrogênio consiste em moléculas de H₂ e não em átomos separados de H? Traça a energia potencial de um sistema de dois átomos de hidrogênio isolados em relação à distância entre seus núcleos (Figura).



Vamos começar pela extremidade direita da curva e movê-la para a esquerda, à medida que os átomos se aproximam:

No **ponto 1**, os átomos estão distantes e cada um age como se o outro não estivesse presente. No **ponto 2**, a distância entre os átomos diminuiu o suficiente para que cada núcleo comece a atrair o elétron do outro átomo, o que diminui a energia potencial. À medida que os átomos se aproximam, essas atrações aumentam, mas também aumentam as repulsões entre os núcleos e entre os elétrons.

No **ponto 3** (fundo do "poço" de energia), a atração máxima é alcançada diante da crescente repulsão e o sistema tem sua energia mínima.

No **ponto 4**, se fosse alcançado, os átomos estariam muito próximos e o aumento na energia potencial das crescentes repulsões entre os núcleos e entre os elétrons os empurraria em direção ao ponto 3 novamente.

Compartilhando elétrons - Para obter um nível mais externo totalmente preenchido de elétrons, cada átomo em uma ligação covalente "conta" os elétrons compartilhados como pertencentes inteiramente a si mesmo. Assim, os dois elétrons compartilhados em H₂ preenchem simultaneamente o nível externo de ambos os átomos de hidrogênio:



Propriedades das ligações covalentes:

Ordem de ligação - A ordem de ligação é o número de pares de elétrons compartilhados por um determinado par de átomos: podendo ser de ordem 1 (simples), 2 (dupla) ou 3 (tripla).

Bond	Bond Order	Average Bond Length (pm)	Average Bond Energy (kJ/mol)
C—O	1	143	358
C=O	2	123	745
C≡O	3	113	1070
C—C	1	154	347
C=C	2	134	614
C≡C	3	121	839
N—N	1	146	160
N=N	2	122	418
N≡N	3	110	945

Energia de ligação - A força de uma ligação covalente depende da magnitude da atração entre os núcleos e os elétrons compartilhados. A energia de ligação (também chamada de entalpia de ligação ou força de ligação) é a energia necessária para superar essa atração e é definida como a variação de entalpia padrão para quebrar a ligação em 1 mol de moléculas gasosas.



A mesma quantidade de energia absorvida para quebrar a ligação (processo endotérmico) é liberada quando a ligação se forma. A formação da ligação é um processo exotérmico.

Distância de ligação - Uma ligação covalente tem um comprimento de ligação, que é a distância entre os núcleos dos dois átomos ligados. Na Figura anterior, o comprimento da ligação é a distância entre os núcleos no ponto de energia mínima (fundo do poço), e a Tabela a seguir mostra os comprimentos de algumas ligações covalentes. Assim como as energias de ligação, esses valores são comprimentos médios de ligação para uma ligação em diferentes substâncias. O comprimento de ligação está relacionado à soma dos raios dos átomos ligados.

Bond	Energy	Length	Bond	Energy	Length	Bond	Energy	Length	Bond	Energy	Length
Single Bonds											
H—H	432	74	N—H	391	101	Si—H	323	148	S—H	347	134
H—F	565	92	N—N	160	146	Si—Si	226	234	S—S	266	204
H—Cl	427	127	N—P	209	177	Si—O	368	161	S—F	327	158
H—Br	363	141	N—O	201	144	Si—S	226	210	S—Cl	271	201
H—I	295	161	N—F	272	139	Si—F	565	156	S—Br	218	225
			N—Cl	200	191	Si—Cl	381	204	S—I	~170	234
C—H	413	109	N—Br	243	214	Si—Br	310	216			
C—C	347	154	N—I	159	222	Si—I	234	240	F—F	159	143
C—Si	301	186							F—Cl	193	166
C—N	305	147	O—H	467	96	P—H	320	142	F—Br	212	178
C—O	358	143	O—P	351	160	P—Si	213	227	F—I	263	187
C—P	264	187	O—O	204	148	P—P	200	221	Cl—Cl	243	199
C—S	259	181	O—S	265	151	P—F	490	156	Cl—Br	215	214
C—F	453	133	O—F	190	142	P—Cl	331	204	Cl—I	208	243
C—Cl	339	177	O—Cl	203	164	P—Br	272	222	Br—Br	193	228
C—Br	276	194	O—Br	234	172	P—I	184	246	Br—I	175	248
C—I	216	213	O—I	234	194				I—I	151	266
Multiple Bonds											
C=C	614	134	N=N	418	122	C≡C	839	121	N≡N	945	110
C=N	615	127	N=O	607	120	C≡N	891	115	N≡O	1020	106
C=O	745	123	O ₂	498	121	C≡O	1070	113			

(799 in CO₂)

A ordem, energia e comprimento de uma ligação covalente estão inter-relacionados. Dois núcleos são mais fortemente atraídos por dois pares de elétrons compartilhados do que por um, portanto, átomos com ligação dupla são atraídos mais próximos um do outro e são mais difíceis de serem separados do que átomos com ligação simples. Portanto, para um determinado par de átomos:

Uma ordem de ligação mais alta resulta em um comprimento de ligação menor. À medida que a ordem de ligação aumenta, o comprimento da ligação diminui.

Uma ordem de ligação mais alta resulta em uma energia de ligação mais alta. À medida que a ordem de ligação aumenta, a energia de ligação também aumenta.

Propriedades dos sólidos covalentes

O modelo de ligação covalente propõe que o compartilhamento de elétrons entre pares de átomos leva a ligações fortes e localizadas. A maioria, mas não todas, as substâncias covalentes consistem em moléculas individuais.

Propriedades físicas de substâncias moleculares covalentes. À primeira vista, o modelo parece inconsistente com as propriedades físicas de substâncias covalentes. A maioria são gases (como metano e amônia), líquidos (como benzeno e água) ou sólidos de baixo ponto de fusão (como enxofre e cera de parafina). Se as ligações covalentes são tão fortes (~200 a 500 kJ mol⁻¹), por que as substâncias covalentes se fundem e fervem a temperaturas tão baixas? Para responder a isso, vamos nos concentrar em duas forças diferentes:

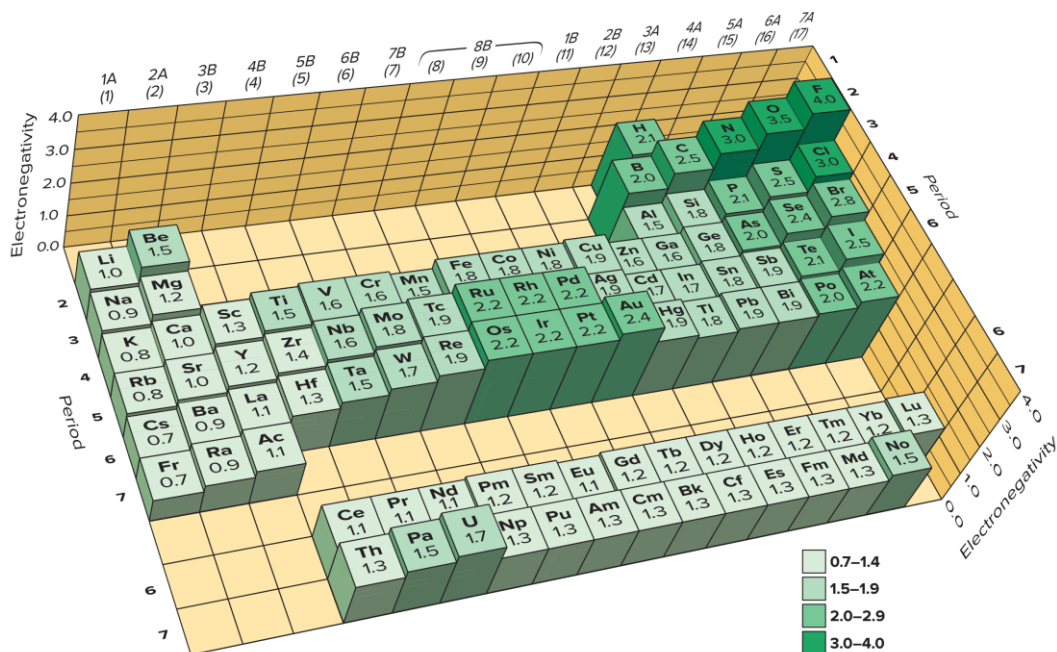
- (1) fortes forças de ligação mantêm os átomos juntos dentro da molécula, e
- (2) forças intermoleculares fracas atuam entre moléculas separadas na amostra.

Propriedades físicas de sólidos covalentes em rede. Algumas substâncias covalentes não consistem em moléculas separadas. Em vez disso, esses sólidos covalentes de rede são mantidos juntos por ligações covalentes entre os átomos em toda a amostra, e suas propriedades refletem a força das ligações covalentes.

Condutividade elétrica. Uma corrente elétrica é transportada por elétrons móveis ou íons móveis. A maioria das substâncias covalentes são maus condutores elétricos, sejam derretidas ou dissolvidas porque seus elétrons estão localizados como pares compartilhados ou não compartilhados e não são móveis, e nenhum íon está presente.

Eletronegatividade (EN) - capacidade relativa de um *átomo ligado* para atrair elétrons compartilhados. O químico americano Linus Pauling teorizou que se um átomo atrair o par de elétrons compartilhado com mais força do que outro, os elétrons passarão mais tempo perto de F. Esse compartilhamento desigual torna uma extremidade da ligação parcialmente negativa e a outra extremidade parcialmente positiva. A atração eletrostática entre essas cargas parciais aumenta a energia necessária para quebrar a ligação. A partir de estudos com muitos compostos, Pauling derivou uma escala de valores EN relativos com base no flúor com o valor EN mais alto, 4,0.

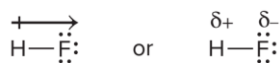
Tendências na eletronegatividade. Eletronegatividade está inversamente relacionada ao tamanho atômico porque o núcleo de um átomo menor está mais próximo do par compartilhado do que o núcleo de um átomo maior, então atrai os elétrons mais fortemente.



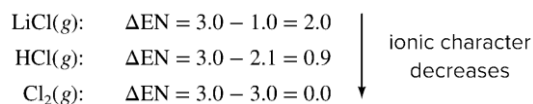
Eletronegatividade e número de oxidação. Um uso importante da eletronegatividade é determinar o número de oxidação de um átomo. O átomo mais eletronegativo em uma ligação recebe todos os elétrons compartilhados; o átomo menos eletronegativo é atribuído nenhum.

Polaridade da ligação e caráter iônico parcial. Sempre que átomos com diferentes eletronegatividades formam uma ligação, o par de ligação é compartilhado de forma desigual, pois o átomo mais eletronegativo atrai o par compartilhado com mais força do que o átomo menos eletronegativo. Essa distribuição desigual da densidade eletrônica resulta em uma ligação covalente polar. A distribuição desigual é indicada por uma seta polar (vetor momento de

dipolo), apontando para o polo parcialmente negativo (o átomo mais eletronegativo) ou pelos símbolos $\delta+$ e $\delta-$.

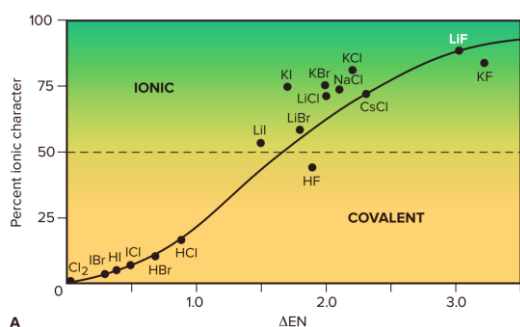
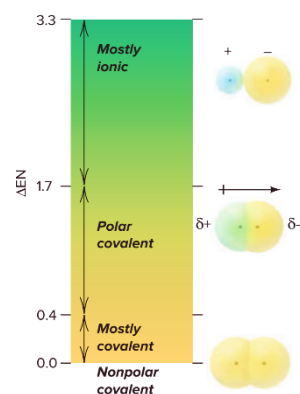


A diferença de eletronegatividade (ΔEN), a diferença entre os valores de EN dos átomos ligados, está diretamente relacionada à polaridade de uma ligação. Outro parâmetro intimamente relacionado com ΔEN é o caráter iônico parcial de uma ligação: um maior ΔEN resulta em maiores cargas parciais e maior caráter iônico parcial. Considere três moléculas gasosas contendo Cl:

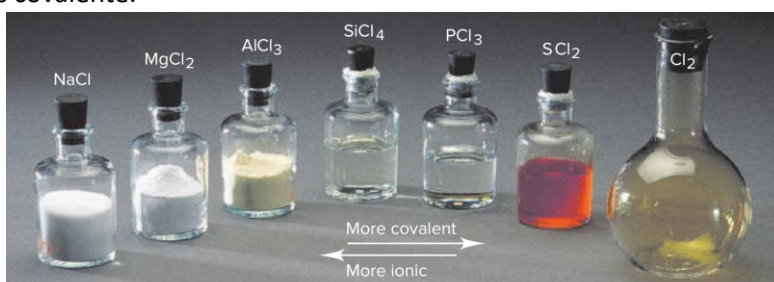


Aqui estão duas abordagens para quantificar o caráter iônico. Ambos usam cortes arbitrários, o que não é realmente consistente com a gradação real na ligação:

1. Faixa ΔEN . Essa abordagem divide as ligações em principalmente iônicas, covalentes polares, principalmente covalentes e covalentes apolares com base em uma faixa de valores ΔEN ;
2. Porcentagem de caráter iônico. Esta abordagem é baseada no comportamento de uma molécula diatômica gasosa em um campo elétrico. Um gráfico de porcentagem de caráter iônico vs. ΔEN para várias moléculas mostra que, como esperado, o percentual de caráter iônico geralmente aumenta com ΔEN .



Um metal e um não metal, elementos dos lados esquerdo e direito da tabela periódica têm um ΔEN relativamente grande e normalmente formam um composto iônico. Dois não-metais, ambos do lado direito da tabela, têm um pequeno ΔEN e formam um composto covalente. A medida que ΔEN diminui, a ligação torna-se mais covalente e o caráter da substância muda de sólido iônico para gás covalente.



Ligações Metálicas

O modelo de mar de elétrons da ligação metálica propõe que todos os átomos de metal na amostra contribuam com seus elétrons de valência para formar um “mar” de elétrons deslocalizado em toda a peça, com os íons metálicos (núcleos e elétrons do núcleo) dispostos em uma matriz ordenada.

Todos os átomos da amostra compartilham os elétrons, e a peça é mantida unida pela atração mútua dos cátions metálicos pelos elétrons de valência móveis. Assim, a ligação em metais é fundamentalmente diferente dos outros dois tipos:

- Em contraste com a ligação iônica, nenhum ânion está presente e os íons metálicos não são mantidos no lugar tão rigidamente.
- Em contraste com a ligação covalente, nenhum par particular de átomos de metal é ligado por meio de um par de elétrons localizado.
- Em vez de formar compostos, dois ou mais metais normalmente formam ligas, misturas sólidas de composição variável.

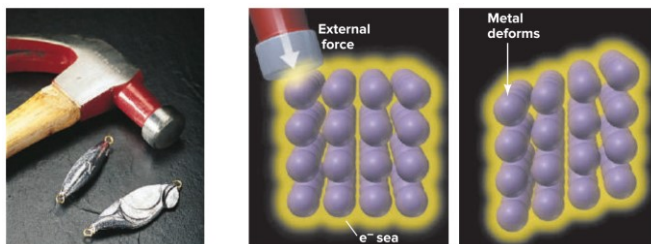
Propriedades dos Metais

Pontos de fusão e ebulição. Quase todos os metais são sólidos com pontos de fusão moderados a altos e pontos de ebulição muito mais altos. Estas propriedades estão relacionadas com a energia de ligação metálica. Os pontos de fusão são apenas moderadamente altos porque os cátions podem se mover sem interromper sua atração pelos elétrons circundantes. Os pontos de ebulição são muito altos porque cada cátion e seu(s) elétron(s) de valência devem se separar dos outros para vaporizar.

Element	mp (°C)	bp (°C)
Lithium (Li)	180	1347
Tin (Sn)	232	2623
Aluminum (Al)	660	2467
Barium (Ba)	727	1850
Silver (Ag)	961	2155
Copper (Cu)	1083	2570
Uranium (U)	1130	3930

- *Abaixo de um grupo*, os pontos de fusão diminuem porque os íons metálicos maiores têm uma atração mais fraca para o mar de elétrons.
- *Ao longo de um período*, os pontos de fusão aumentam. Os metais alcalinos terrosos têm pontos de fusão mais altos do que os metais alcalinos porque seus cátions 2+ têm atração mais forte para o dobro de elétrons de valência.

Propriedades mecânicas. Quando um pedaço de metal é deformado por um martelo, os íons metálicos não se repelem, mas deslizam um pelo outro através do mar de elétrons e terminam em novas posições; assim, os metais amassam e dobram



Condutividade elétrica. Ao contrário das substâncias iônicas e covalentes, os metais são bons condutores de eletricidade, tanto no estado sólido quanto no líquido, por causa de seus elétrons

móveis. Quando um pedaço de fio de metal é conectado a uma bateria, os elétrons fluem do terminal negativo para o fio, substituindo os elétrons que fluem do fio para o terminal positivo.

Condutividade térmica. Os elétrons móveis também tornam os metais bons condutores de calor. Coloque sua mão em um pedaço de metal e um pedaço de madeira que estejam ambos em temperatura ambiente. O metal parece mais frio porque conduz o calor para longe de sua mão muito mais rápido do que a madeira. Os elétrons móveis e deslocalizados no metal dispersam o calor de sua mão mais rapidamente do que os pares de elétrons localizados nas ligações covalentes da madeira.

Geometria molecular

Quando átomos se unem em uma ligação química cada átomo, elétrons compartilhados e elétrons não ligantes assumem posições específicas no espaço relativo a sua redondeza. Logo ângulos e distâncias entre estes átomos são determinados pelas forças atrativas e repulsivas que governam a matéria.

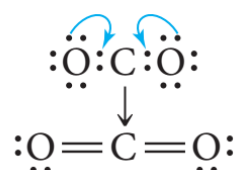
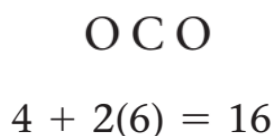
Estrutura de Lewis

Embora a regra do octeto e as estruturas de Lewis não apresentem um quadro completo da ligação covalente, elas ajudam a explicar o esquema de ligação em muitos compostos e explicam as propriedades e reações das moléculas. Por esse motivo, é importante a compreensão da escrita de estruturas de Lewis de compostos.

Regras:

1. Escreva a estrutura do esqueleto da molécula.
2. Calcule o número total de elétrons para a estrutura de Lewis somando os elétrons de valência de cada átomo na molécula.
3. Distribua os elétrons entre os átomos, dando octetos (ou duetos no caso do hidrogênio) ao maior número de átomos possível.
4. Se algum átomo não tiver um octeto, forme ligações duplas ou triplas conforme necessário para fornecer octetos a eles.

Exemplos: CO_2 e NH_3 .



Estruturas de Ressonância

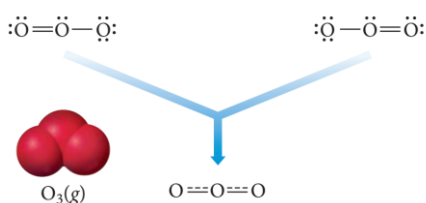
A ressonância, aparece em casos onde dois ou mais estruturas de Lewis válidas podem ser desenhadas para o mesmo composto e carga formal, um sistema de contabilidade de elétrons que nos permite discriminar entre estruturas de Lewis alternativas. Usemos o O_3 como exemplo:



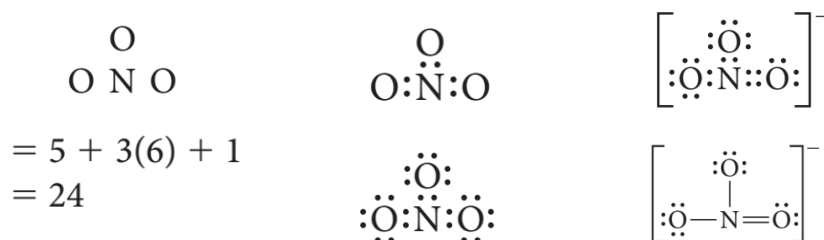
Em casos como este, onde existem duas ou mais estruturas de Lewis válidas para a mesma molécula, descobrimos que, na natureza, a molécula é uma média das duas estruturas de Lewis. Ambas as estruturas de Lewis para O_3 preveem que O_3 contém duas ligações diferentes. No entanto, quando examinamos experimentalmente a estrutura do O_3 , descobrimos que as ligações na molécula de O_3 são equivalentes. Cada um é intermediário em força e comprimento entre ligações duplas e simples. Nós explicamos isso representando a molécula com ambas as estruturas, chamadas estruturas de ressonância, com uma seta de duas pontas entre elas:



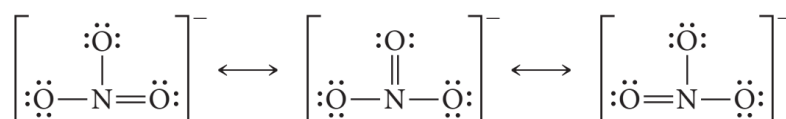
A estrutura real da molécula é intermediária entre as duas (ou mais) estruturas de ressonância e é chamado de híbrido de ressonância.



Exemplo: Íon Nitrato.

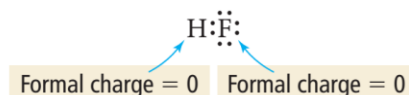


Híbridos de ressonância:



Carga Formal

Uma carga formal é uma carga fictícia atribuída a cada átomo em uma estrutura de Lewis que nos ajuda a distinguir entre duas estruturas de Lewis possíveis para a mesma molécula. A carga formal de um átomo em uma estrutura de Lewis é a carga que ele teria se todos os elétrons de ligação fossem compartilhados igualmente entre os átomos ligados.



Podemos calcular a carga formal de qualquer átomo como a diferença entre o número de elétrons de valência e o número de elétrons que ele “possui” em uma estrutura de Lewis.

$$\text{Carga forma} = [\text{EL} - (\text{EN} + \text{EB}/2)]$$

Onde: EL = Elétrons de valência; EN – Elétrons não ligantes; EB – Elétrons de ligações.

O conceito de carga formal é útil porque pode nos ajudar a distinguir entre estruturas esqueléticas concorrentes ou estruturas de ressonância concorrentes. Em geral, quando calculamos cargas formais, essas quatro regras se aplicam:

1. A soma de todas as cargas formais em uma molécula neutra deve ser zero.
2. A soma de todas as cargas formais em um íon deve ser igual à carga do íon.
3. Cargas formais pequenas (ou zero) em átomos individuais são melhores do que cargas grandes.
4. Quando a carga formal não pode ser evitada, a carga formal negativa deve residir no átomo mais eletronegativo.

Exemplo: HCN, SO₂, .

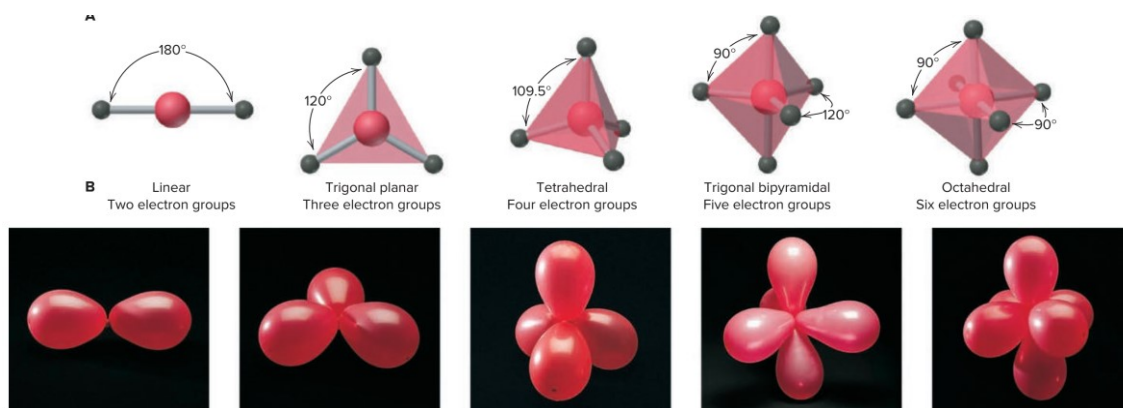
Teoria Da Repulsão De Par De Eletrônicos De Camada De Valência

Para determinar a forma molecular (Espacial), usamos como ponto de partida a estrutura de Lewis e então aplicamos a *teoria da repulsão do par de elétrons da camada de valência* (VSEPR). Seu princípio básico é que, para minimizar as repulsões, cada “grupo de elétrons” de valência em torno de um átomo central está localizado o mais afastado possível dos outros.

Possíveis grupos de elétrons:

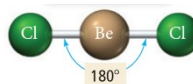
- Uma ligação simples, ligação dupla ou tripla
- Um par de elétrons não ligantes
- Um elétron desemparelhado.

Apenas grupos de elétrons ao redor do átomo central afetam a forma; elétrons em átomos diferentes do átomo central não. A forma molecular é o arranjo tridimensional que os átomos adotam após a formação de suas ligações entre eles.



Sistema com 02 grupos de elétrons.

Considere a estrutura de Lewis de BeCl_2 , que tem dois grupos de elétrons (duas ligações simples) sobre o átomo central:



De acordo com a teoria VSEPR, a geometria do BeCl_2 é determinada pela repulsão entre esses dois grupos de elétrons, que maximizam sua separação assumindo um ângulo de ligação de 180° ou uma geometria linear

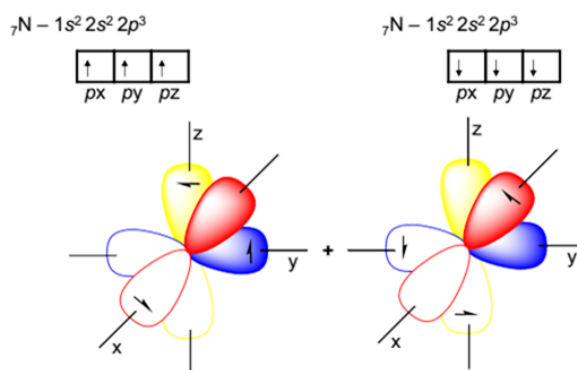
Teoria de Ligação de Valência (TLV)

No modelo de Lewis, usamos pontos para representar elétrons. No entanto, sabemos através da Química quântica que tal tratamento é uma simplificação. As teorias de ligação mais avançadas tratam os elétrons de uma maneira quântica. Essas teorias são, na verdade, extensões da mecânica quântica aplicadas às moléculas.

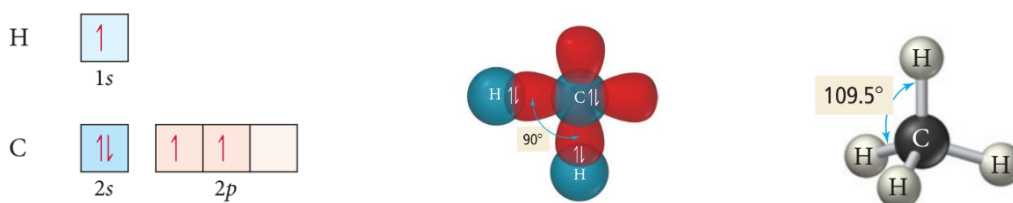
A teoria da ligação de valência é a mais simples entre outras teorias de ligação mais avançadas. De acordo com a TLV, os elétrons residem em orbitais localizados em átomos individuais. Esses orbitais geralmente são simplesmente os orbitais atômicos padrões s , p , d e f . Em outros casos, esses orbitais são orbitais atômicos hibridizados, uma mistura ou combinação de dois ou mais orbitais atômicos padrões.

Quando aplicamos a teoria da ligação de valência a um número de átomos e suas moléculas correspondentes, chegamos à seguinte observação geral: a energia de interação é geralmente negativa (estabilização) quando os orbitais atômicos interativos contêm um total de dois elétrons que podem atuar como pares (spins opostos).

Podemos usar os conceitos gerais da TLV para descrever a molécula de N_2 , com suas ligações e configuração molecular.



Embora a sobreposição de orbitais atômicos padrão parcialmente preenchidos explique adequadamente a ligação no N_2 , ela não pode explicar adequadamente a ligação em muitas outras moléculas. Por exemplo, suponha que tentamos explicar a ligação entre hidrogênio e carbono usando a mesma abordagem. As configurações eletrônicas de valência de H e C são as seguintes:

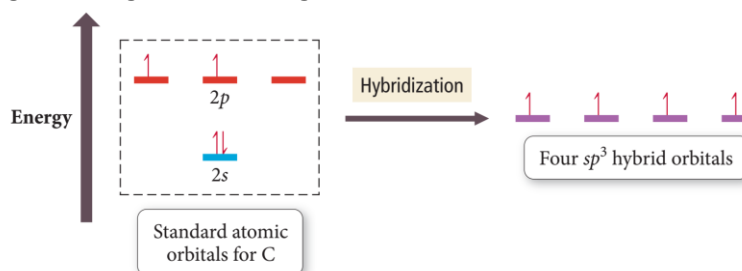


Como podemos observar apenas sobrepondo os elétrons em orbitais semi-preenchidos não conseguimos explicar de forma satisfatória a molécula formada entre C e H, o metano, que tem a fórmula CH_4 com uma geometria tetraédrica.

Até agora, assumimos que os orbitais sobrepostos que formam ligações químicas são simplesmente os orbitais atômicos padrões s, p ou d. O conceito de hibridização na teoria da ligação de valência é essencialmente um passo em direção ao reconhecimento de que os orbitais em uma molécula não são necessariamente os mesmos que os orbitais em um átomo. A hibridização é um procedimento matemático no qual o padrão dos orbitais atômicos são combinados para formar novos orbitais híbridos que correspondem mais de perto à distribuição real de elétrons em átomos quimicamente ligados. Os orbitais híbridos ainda estão localizados em átomos individuais, mas suas formas e energias diferem dos orbitais atômicos padrões.

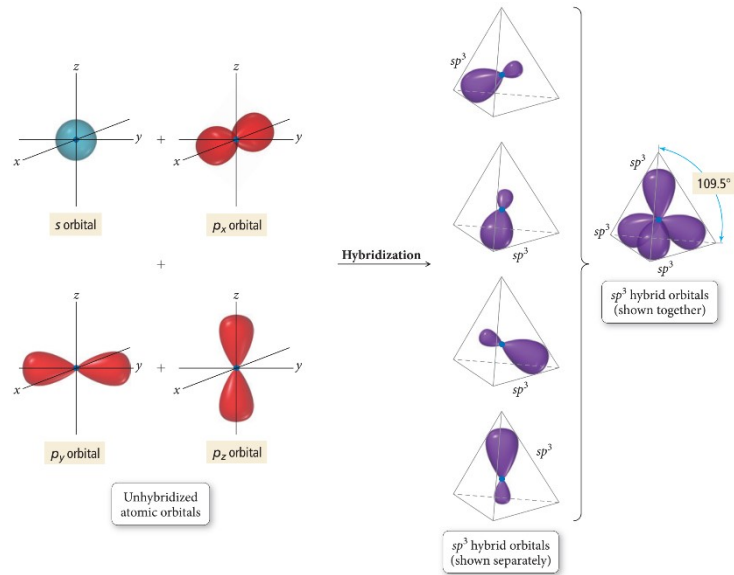
Hibridização sp^3

Podemos explicar a geometria tetraédrica em CH_4 hibridizando um orbital 2s e os três orbitais 2p no átomo de carbono. Os quatro novos orbitais resultantes, chamados híbridos sp^3 , são mostrados no seguinte diagrama de energia:



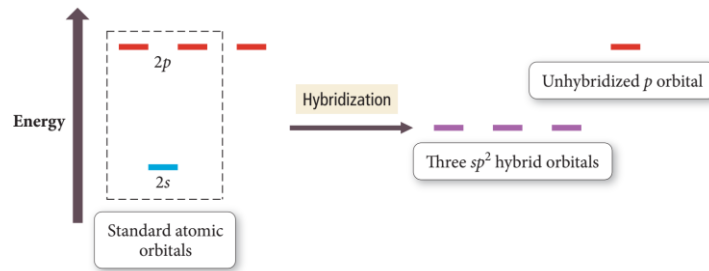
A notação sp^3 indica que os orbitais híbridos são misturas de um orbital s e três orbitais p. Observe que todos os orbitais híbridos têm a mesma energia (degenerados).

A geometria dos orbitais sobrepostos (os híbridos) é tetraédrica, com ângulos de $109,5^\circ$ entre os orbitais, de modo que a geometria resultante da molécula é tetraédrica, com ângulos de ligação de $109,5^\circ$. Isso concorda com a geometria medida experimentalmente do CH_4 e com a geometria prevista no modelo VSEPR.

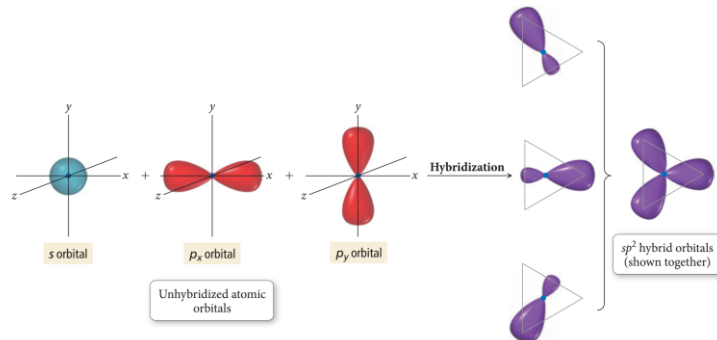


Hibridização sp^2 e ligações duplas

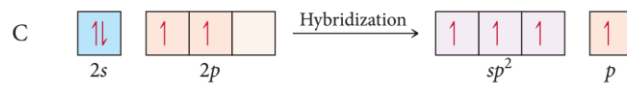
A hibridização de um orbital s e dois orbitais p resulta em três híbridos sp^2 e um orbital p não hibridizado remanescente:



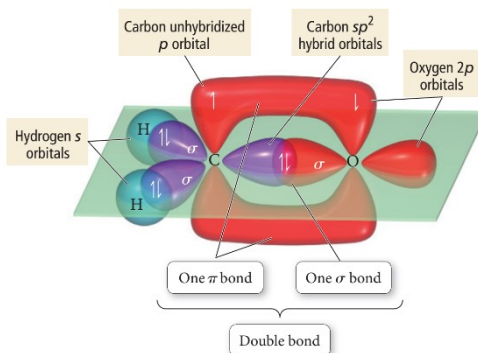
A notação sp^2 indica que os híbridos são misturas de um orbital s e dois orbitais p. Observe que os três orbitais híbridos têm uma geometria planar trigonal com ângulos de 120° entre eles. O orbital p não hibridizado é perpendicular aos três orbitais hibridizados. Como exemplo de uma molécula com orbitais híbridos sp^2 , considere o H_2CO . As configurações eletrônicas de valência não hibridizadas de cada um dos átomos são as seguintes:



O carbono é o átomo central e a hibridização de seus orbitais é sp^2 :



Cada um dos orbitais sp^2 está semipreenchido. O elétron restante ocupa o orbital “p” puro, embora tenha uma energia ligeiramente mais alta. Podemos ver agora que o átomo de carbono tem quatro orbitais semipreenchidos e pode formar quatro ligações: duas com dois átomos de hidrogênio e duas (uma ligação dupla) com o átomo de oxigênio. Desenhamos a molécula e os orbitais sobrepostos da seguinte forma:

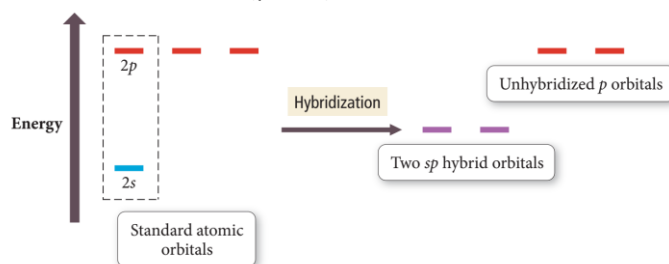


Observe a sobreposição entre os orbitais p semipreenchidos nos átomos de carbono e oxigênio. Quando os orbitais p se sobrepõem dessa maneira (lado a lado), a ligação resultante é uma ligação pi (π), e a densidade eletrônica está acima e abaixo do eixo internuclear. Quando os orbitais se sobrepõem frente a frente, como é o caso de todas as demais ligações da molécula, a ligação resultante é uma ligação sigma (σ).

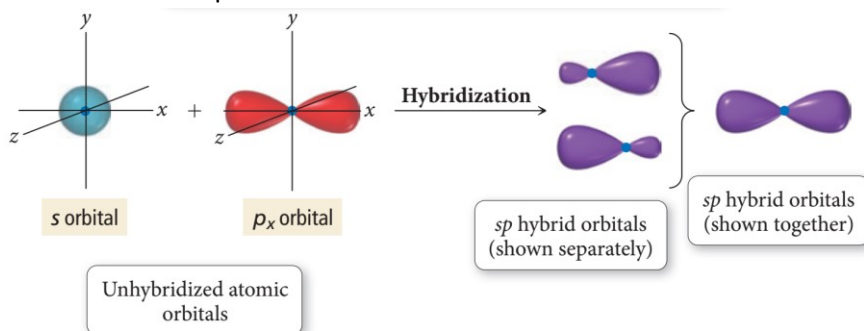
Neste exemplo, vemos os orbitais híbridos sp^2 no átomo central são trigonais planares com ângulos de 120° entre eles, então a geometria prevista resultante da molécula é trigonal planar com ângulos de ligação de 120° . Os ângulos de ligação medidos experimentalmente em H_2CO , conforme discutido anteriormente, são $121,9^\circ$ para a ligação HCO e $116,2^\circ$ para o ângulo de ligação HCH, próximos dos valores previstos.

hibridização sp e ligações triplas

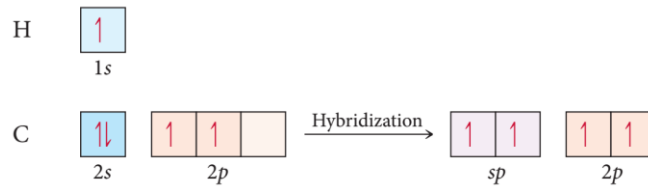
A hibridização de um orbital s e um orbital p resulta em dois orbitais híbridos sp e dois orbitais p não hibridizados restantes (puros):



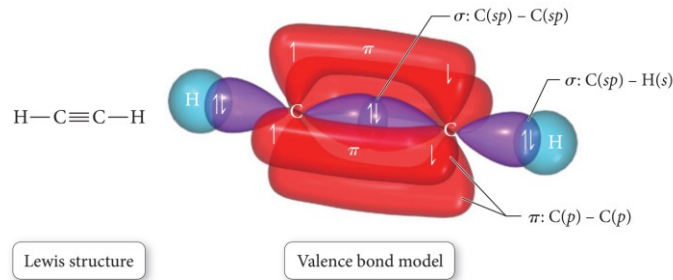
Observe que os dois orbitais híbridos sp estão dispostos em uma geometria linear com um ângulo de 180° entre eles. Os orbitais p não hibridizados são orientados no plano perpendicular aos orbitais sp hibridizados.



A molécula de acetileno, C_2H_2 , possui orbitais híbridos sp . Os quatro elétrons de valência do carbono se distribuem entre os dois orbitais híbridos sp e os dois orbitais p:



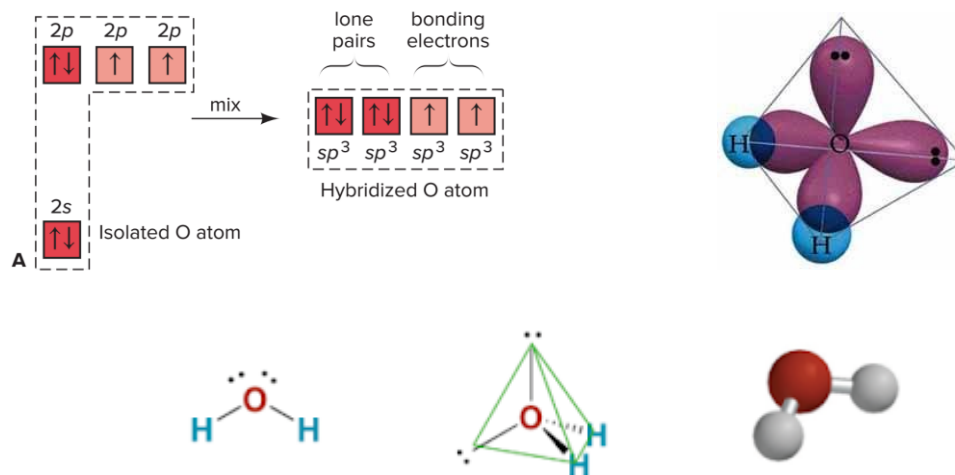
Cada átomo de carbono tem então quatro orbitais semipreenchidos e podem formar quatro ligações: uma com um átomo de hidrogênio e três (uma ligação tripla) com o outro átomo de carbono. Desenhamos a molécula e os orbitais sobrepostos da seguinte forma:



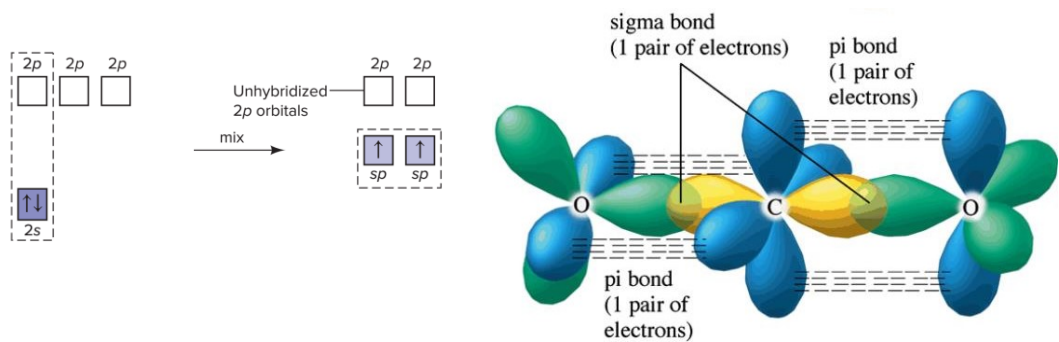
Observe que a ligação tripla entre os dois átomos de carbono consiste em duas ligações p (orbitais p sobrepostos) e uma ligação s (orbitais sp sobrepostos). Os orbitais sp nos átomos de carbono são lineares com 180° entre eles, então a geometria resultante de cada carbono na molécula é linear com ângulos de ligação de 180°

Usando o formalismo da TLV, podemos chegar as estruturas de várias moléculas, como a água e o CO2.

Água:



CO2:

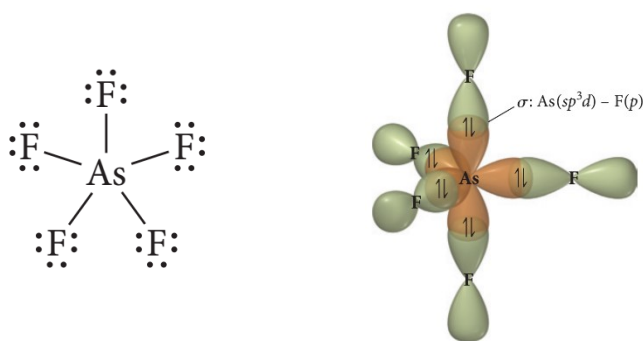


Hibridizações sp^3d e sp^3d^2

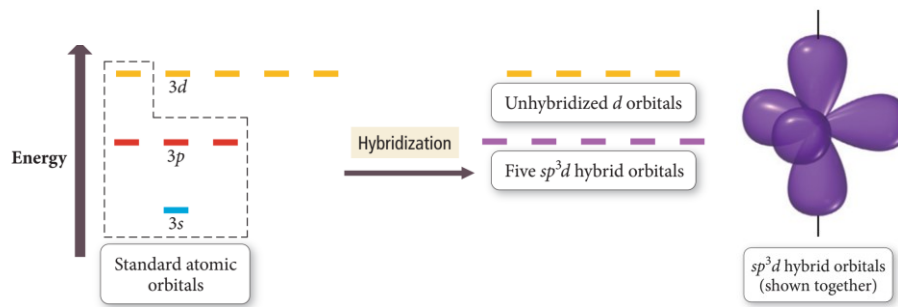
Lembre-se de que, de acordo com o modelo de Lewis, os elementos que ocorrem na terceira linha da tabela periódica (ou abaixo) podem exibir octetos expandidos. O conceito equivalente na teoria da ligação de valência é a hibridização envolvendo os orbitais d. Para elementos de terceiro período, os orbitais 3d estão envolvidos na hibridização porque suas energias estão próximas das energias dos orbitais 3s e 3p.

Híbridos sp^3d

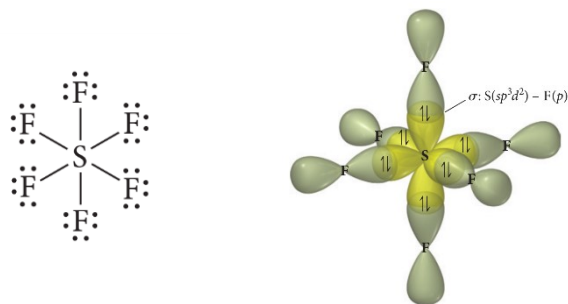
Como exemplo de hibridização sp^3d , considere o pentafluoreto de arsênio, AsF_5 . O átomo de arsênio se liga a cinco átomos de flúor por sobreposição entre os orbitais híbridos sp^3d no arsênio e os orbitais p nos átomos de flúor, conforme mostrado aqui:



Os orbitais sp^3d no átomo de arsênio são bipiramidais trigonais, então a geometria molecular é bipiramidal trigonal:



A hibridização de um orbital s , três orbitais p e dois orbitais d resulta em orbitais híbridos sp^3d^2 . Os seis orbitais híbridos sp^3d^2 têm uma geometria octaédrica. Como exemplo de hibridização sp^3d^2 , considere o hexafluoreto de enxofre, SF_6 . O átomo de enxofre se liga a seis átomos de flúor pela sobreposição entre os orbitais híbridos sp^3d^2 no enxofre e os orbitais p nos átomos de flúor:



Orbitais sp^3d^2 na forma hibridizada:

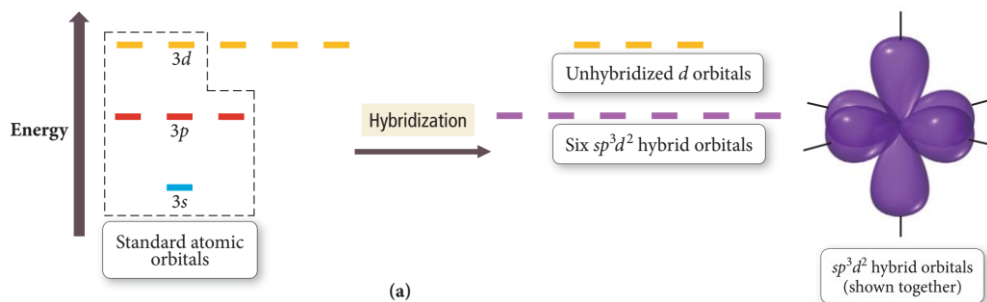

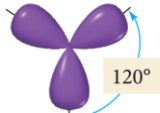
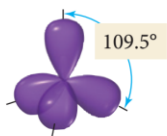
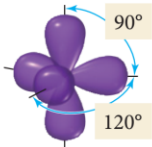
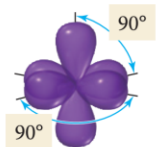
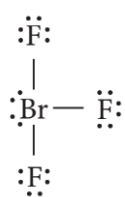
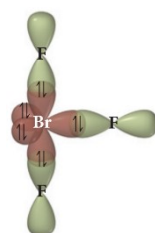


TABLE 10.3 Hybridization Scheme from Electron Geometry		
Number of Electron Groups	Electron Geometry (from VSEPR Theory)	Hybridization Scheme
2	Linear	sp 
3	Trigonal planar	sp^2 
4	Tetrahedral	sp^3 
5	Trigonal bipyramidal	sp^3d 
6	Octahedral	sp^3d^2 

Exemplo – demonstre a hibridização do BrF_3 e para o Ácido acético.



Estrutura de Lewis

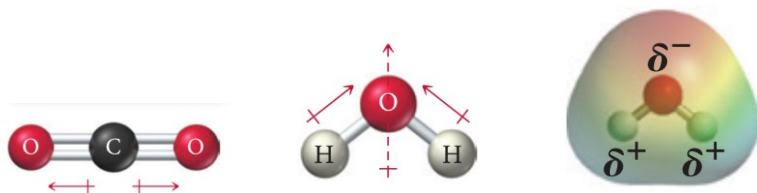


Forma Hibridizada

Geometria molecular e a polaridade

Em moléculas poliatômicas, ligações polares podem ou não resultar em uma molécula polar, dependendo da geometria molecular. Se a geometria molecular é tal que os momentos de dipolo de ligações polares individuais se somam a um momento de dipolo líquido (resultante), então a molécula é polar. Mas, se a geometria molecular é tal que os momentos de dipolo das ligações polares individuais se anulam (soma a zero), então a molécula é apolar. Tudo depende da geometria da molécula.

Os momentos de dipolo podem se cancelar porque são quantidades vetoriais com magnitude e direção. Pense em cada ligação polar como um vetor, apontando para o átomo mais eletronegativo. O comprimento do vetor é proporcional à diferença de eletronegatividade entre os átomos de ligação.



O mapa de potencial eletrostático revela uma região rica em elétrons na extremidade de oxigênio da molécula. Consequentemente, a água é uma molécula polar.

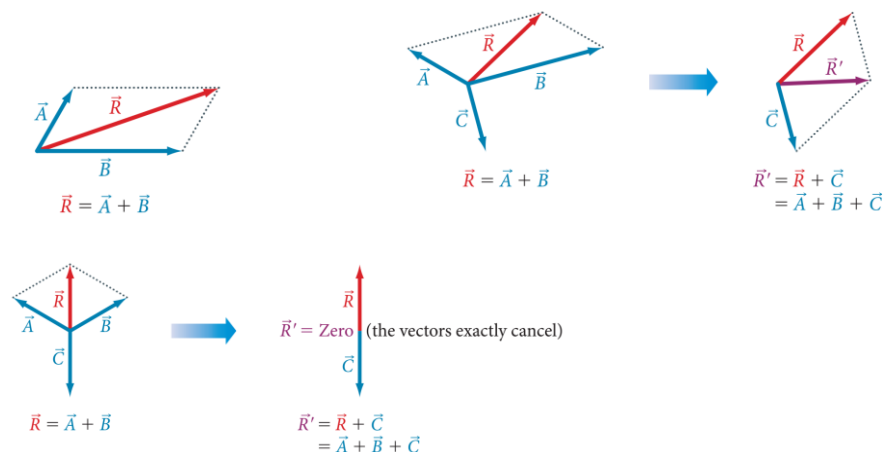
Soma de vetores

Determinamos se uma molécula é polar somando os vetores associados aos momentos dipolares de todas as ligações polares na molécula. Se a soma dos vetores for zero, a molécula é apolar.

Uma Direção - Para adicionar dois vetores que estão na mesma linha, atribua uma direção como positiva. Os vetores que apontam nessa direção têm magnitudes positivas. Considere vetores apontando na direção oposta como tendo magnitudes negativas. Em seguida, some os vetores:

$$\begin{array}{c} +5 \\ \overrightarrow{A} \end{array} + \begin{array}{c} +5 \\ \overrightarrow{B} \end{array} = \begin{array}{c} +10 \\ \overrightarrow{R} = \overrightarrow{A} + \overrightarrow{B} \end{array} \quad \begin{array}{c} -5 \\ \overrightarrow{A} \end{array} + \begin{array}{c} +10 \\ \overrightarrow{B} \end{array} = \begin{array}{c} +5 \\ \overrightarrow{R} = \overrightarrow{A} + \overrightarrow{B} \end{array}$$

Duas ou mais direções - Para adicionar dois vetores, desenhe um paralelogramo no qual os dois vetores formam dois lados adjacentes. Desenhe os outros dois lados do paralelogramo paralelos e com o mesmo comprimento dos dois vetores originais. Desenhe o vetor resultante começando na origem e estendendo-se até o canto mais distante do paralelogramo:



Moléculas polares e apolares têm propriedades diferentes. Água e óleo não se misturam, por exemplo, porque as moléculas de água são polares e as moléculas que compõem o óleo geralmente são apolares. Moléculas polares interagem fortemente com outras moléculas polares porque a extremidade positiva de uma molécula é atraída para a extremidade negativa de outra, assim como o pólo sul de um ímã é atraído para o pólo norte de outro ímã.

Ex.: éter, organoclorados, cloro-benzenos, ozônio, SO₂.