



UFRRJ

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL
DO RIO DE JANEIRO



INSTITUTO DE
Química

Ligação Química - Ligação Covalente

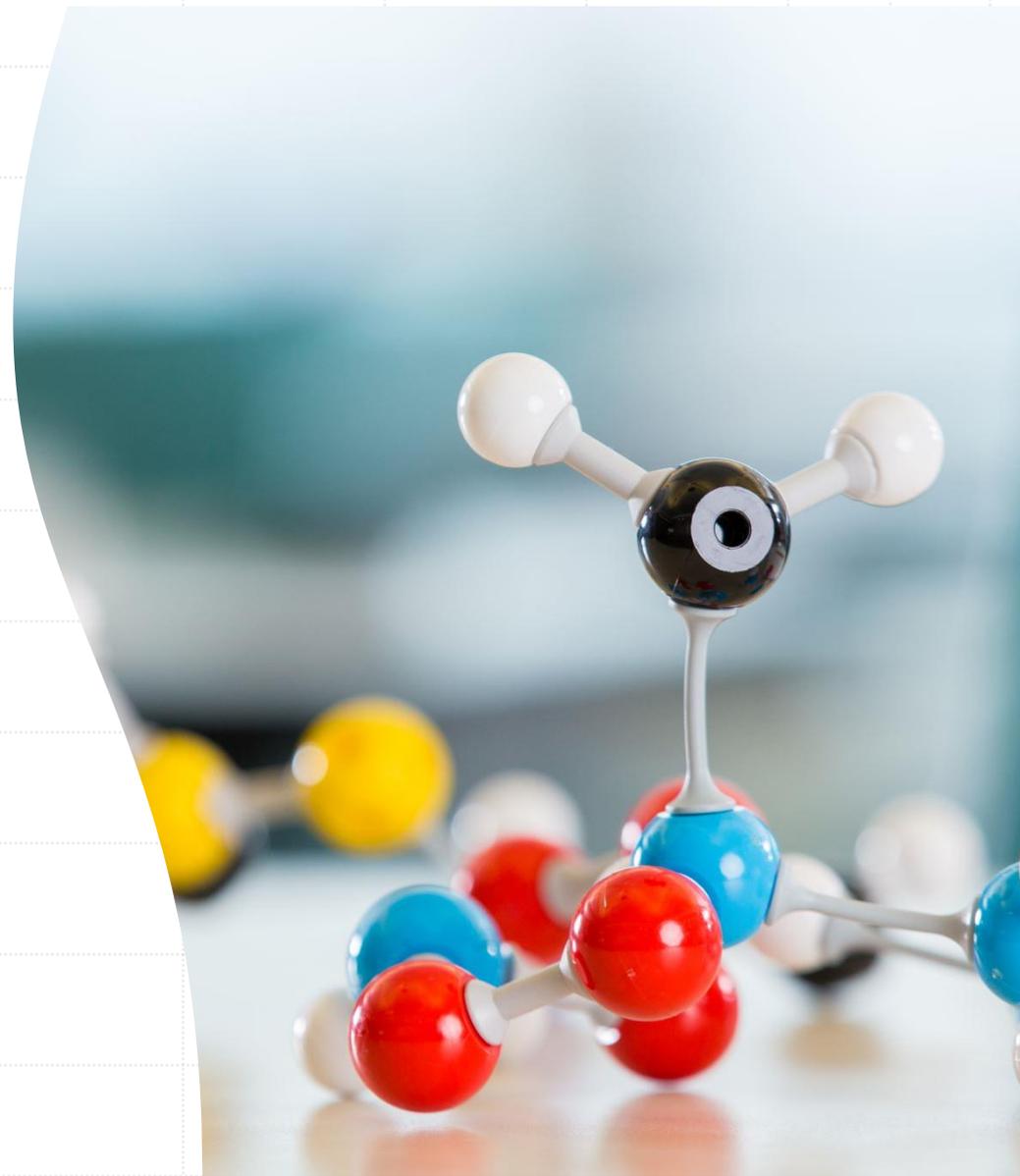
IC 310 – Química Geral

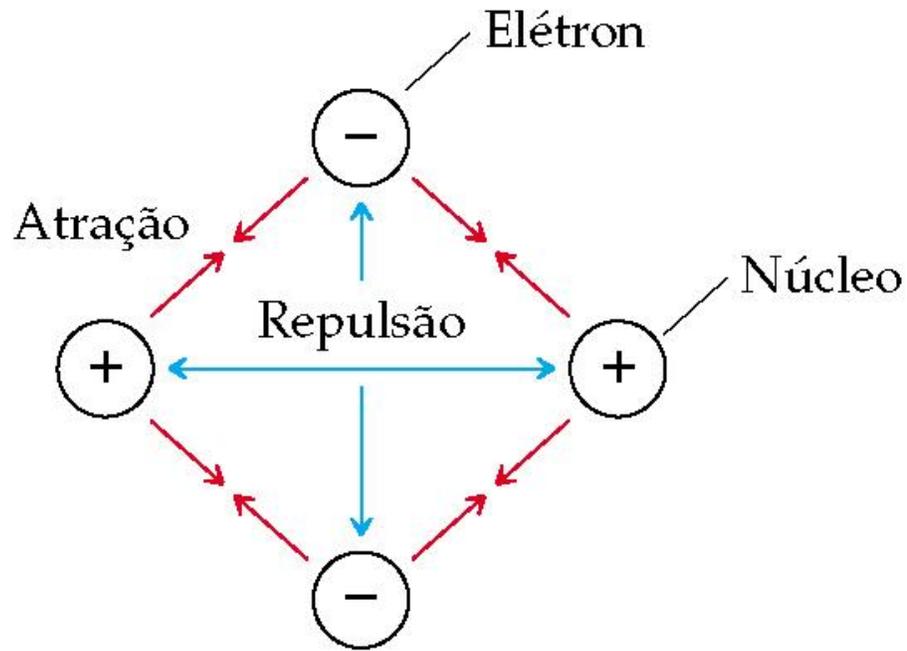
Prof^a. Dr^a. Elaine Felix

09/10/2023

A Ligação Covalente

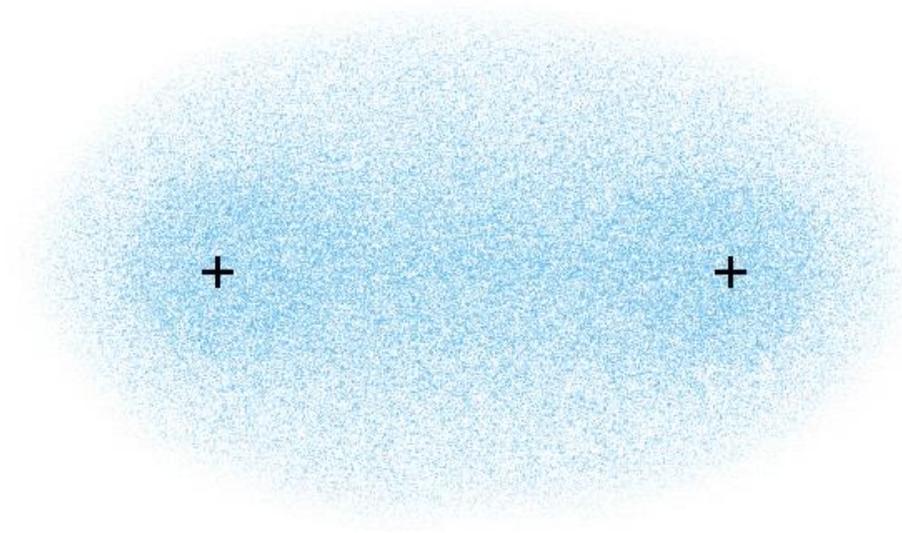
- Os átomos de não-metais têm energias de ionização relativamente altas, por isso é difícil remover os elétrons deles.
- Em se tratando de ligação entre átomos similares, eles compartilham pares de elétrons para que cada um complete o seu octeto.
- A energia potencial é mais baixa quando os elétrons estão entre os núcleos. Elétrons compartilhados mantêm os átomos unidos, atraindo núcleos de ambos os átomos.
- Cada par de elétrons compartilhado constitui uma ligação química. Por exemplo: $\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$ tem 2 elétrons conectando os dois núcleos de H.





(a)

(a) Atrações e repulsões entre elétrons e núcleo na molécula de hidrogênio.



(b)

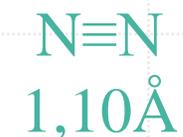
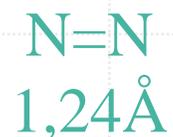
(b) Distribuição eletrônica na molécula de hidrogênio. A concentração de densidade eletrônica entre os núcleos leva a uma força de atração líquida que constitui a ligação covalente que mantém a molécula unida.

As Ligações Covalentes Múltiplas

- É possível que mais de um par de elétrons seja compartilhado entre dois átomos (ligações múltiplas):
 - Um par de elétrons compartilhado = ligação simples (H_2);
 - Dois pares de elétrons compartilhados = ligação dupla (O_2);
 - Três pares de elétrons compartilhados = ligação tripla (N_2).



- Em geral, a distância entre os átomos ligados diminui à medida que o número de pares de elétrons compartilhados aumenta.



As Ligações Covalentes Múltiplas

A **ordem de ligação** é o número de ligações covalentes existentes entre um par de átomos.

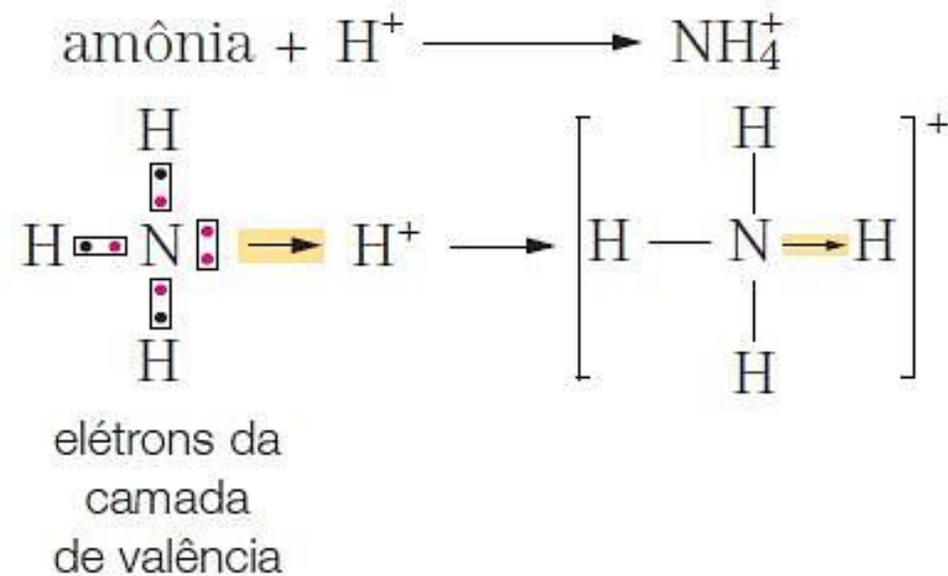
Quanto maior a ordem de ligação, mais fortemente os dois átomos estarão ligados.

	Ordem de Ligação	Comprimento médio da ligação (pm)	Energia de Ligação (kJ/mol)	Frequência vibracional (Hz)
C – C	1	154	370	$3,0 \times 10^{13}$
C = C	2	137	699	$4,9 \times 10^{13}$
C \equiv C	3	120	960	$6,6 \times 10^{13}$
C – O	1	143	350	$3,2 \times 10^{13}$
C = O	2	123	750	$5,2 \times 10^{13}$

A Ligação Covalente Coordenada

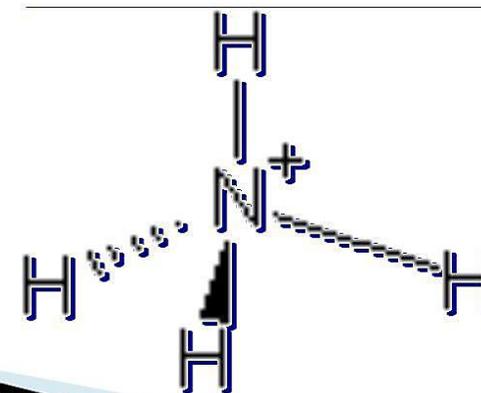
A **ligação covalente coordenada** ocorre quando ao menos um par eletrônico usado na ligação provem de um dos átomos. A espécie gerada pela ligação coordenada é chamado **composto de coordenação**.

a) formação do íon NH_4^+



AMÔNIA

- ▶ Em solução aquosa, comporta-se como uma base, transformando-se num íon amônio, NH_4^+ , com um átomo de hidrogênio em cada vértice do tetraédro:

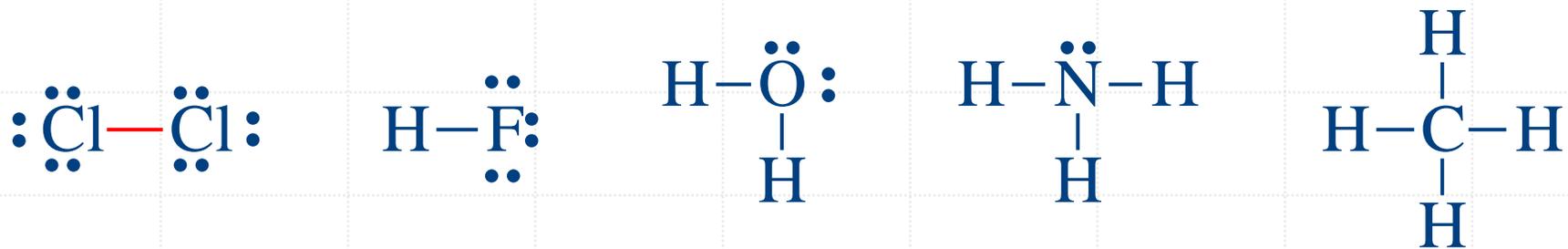


As Estruturas de Lewis

- As ligações covalentes podem ser representadas pelos símbolos de Lewis dos elementos:



- Nas estruturas de Lewis, cada par de elétrons em uma ligação é representado por uma única linha:



As Estruturas de Lewis

1. Some os elétrons de valência de todos os átomos.
2. Escreva os símbolos dos átomos e una-os com uma ligação simples.
3. Complete o octeto dos átomos ligados ao átomo central.
4. Coloque os elétrons que sobrarem no átomo central.
5. Se não existem elétrons suficientes para dar ao átomo central um octeto, tente ligações múltiplas.

As Estruturas de Lewis

Escolhendo o Átomo Central para a Estrutura de Pontos de Lewis

O primeiro passo para construir uma estrutura de pontos de Lewis é escolher o átomo central.

1. O átomo central é geralmente o átomo de menor eletronegatividade. A eletronegatividade é discutida na Seção 8.7.
2. Para moléculas simples e íons, o primeiro átomo na fórmula é frequentemente o átomo central (por exemplo, SO_2 , NH_4^+ , NO_3^-). Entretanto, essa não é sempre uma previsão confiável. Exceções dignas de

nota incluem a água (H_2O) e a maioria dos ácidos comuns (HNO_3 , H_2SO_4), nos quais o hidrogênio do ácido é geralmente escrito primeiro, mas outro átomo (como o N ou o S) é o átomo central.

3. Você reconhecerá que certos átomos aparecem frequentemente como o átomo central, entre eles C, N, P e S.
4. Halogênios são frequentemente átomos terminais que formam uma única ligação com outro átomo, mas podem ser o átomo central

quando combinados com O nos oxiácidos (como HClO_4).

5. O oxigênio é o átomo central na água, mas, quando combinado com carbono, nitrogênio, fósforo ou halogênios, é, em geral, um átomo terminal.
6. Com raras exceções, o hidrogênio é um átomo terminal, porque tipicamente se liga somente a um outro átomo.

Carga Formal

- É possível desenhar mais de uma estrutura de Lewis obedecendo-se a regra do octeto para todos os átomos.
- Para determinar qual estrutura é mais razoável, usamos a carga formal.
- **A carga formal** é a carga que um átomo teria em uma molécula se todos os outros átomos tivessem a mesma eletronegatividade.

Carga Formal

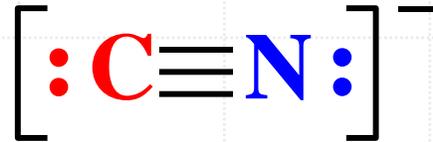
- Para calcular a carga formal:
 - Todos os elétrons não-compartilhados (não-ligantes) são atribuídos ao átomo no qual estão localizados.
 - Metade dos elétrons ligantes é atribuída a cada átomo em uma ligação.
- A **carga formal (CF)** é dada por:

$$CF = EV - (EPI + \frac{1}{2} EL)$$

- Onde: **EV** = elétrons de valência, **EPI** = pares eletrônicos isolados; **EL** = elétrons ligantes.

Carga Formal

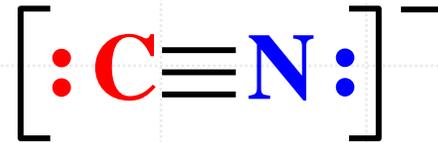
- Considere:



- Para o **C**:
 - Existem 4 elétrons de valência (pela tabela periódica).
 - Na estrutura de Lewis, existem 2 elétrons não-ligantes e 3 da ligação tripla. Há 5 elétrons pela estrutura de Lewis.
 - Carga formal: $4 - 5 = -1$.

Carga Formal

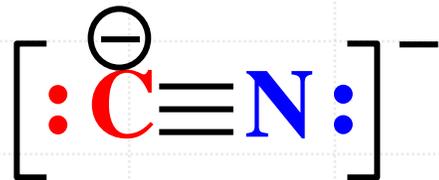
- Considere:



- Para o N:

- Existem 5 elétrons de valência.
- Na estrutura de Lewis, existem 2 elétrons não-ligantes e 3 da ligação tripla. Há 5 elétrons pela estrutura de Lewis.
- Carga formal = 5 - 5 = 0.

- Escrevemos:



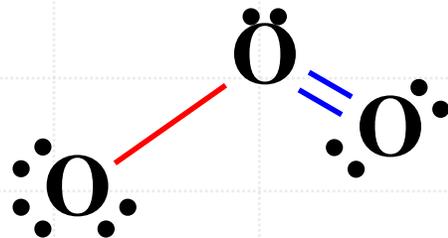
Carga formal

- A estrutura mais estável tem:
 - a carga formal mais baixa em cada átomo,
 - a carga formal mais negativa nos átomos mais eletronegativos

	$O = C = O$	$O - C \equiv O$
e^- valência:	6 4 6	6 4 6
e^- atr. ao átomo	6 4 6	7 4 5
Carga formal:	0 0 0	-1 0 +1

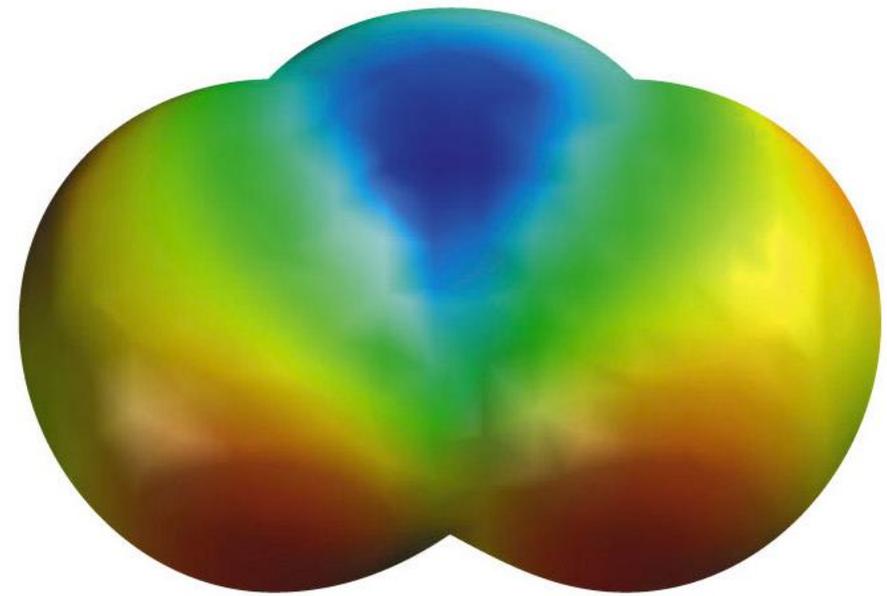
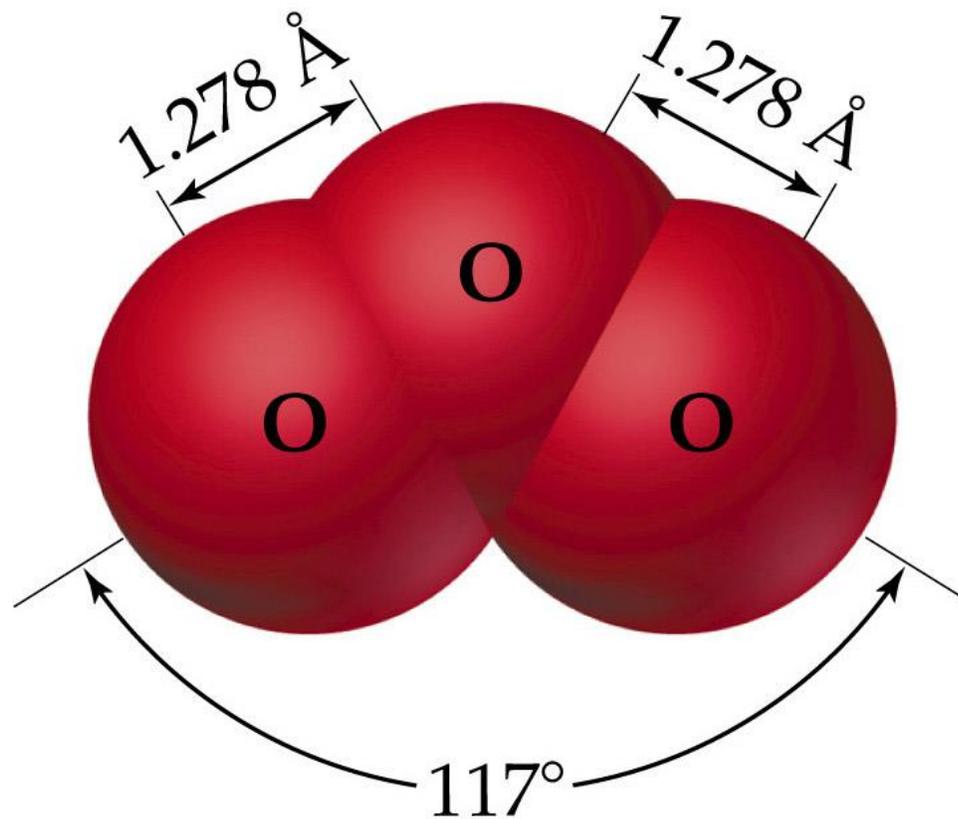
Estruturas de Ressonância

- Algumas moléculas não são bem representadas pelas estruturas de Lewis.
- Exemplo: experimentalmente, o ozônio tem duas ligações idênticas, ao passo que a estrutura de Lewis requer uma simples (**mais longa**) e uma ligação dupla (**mais curta**).



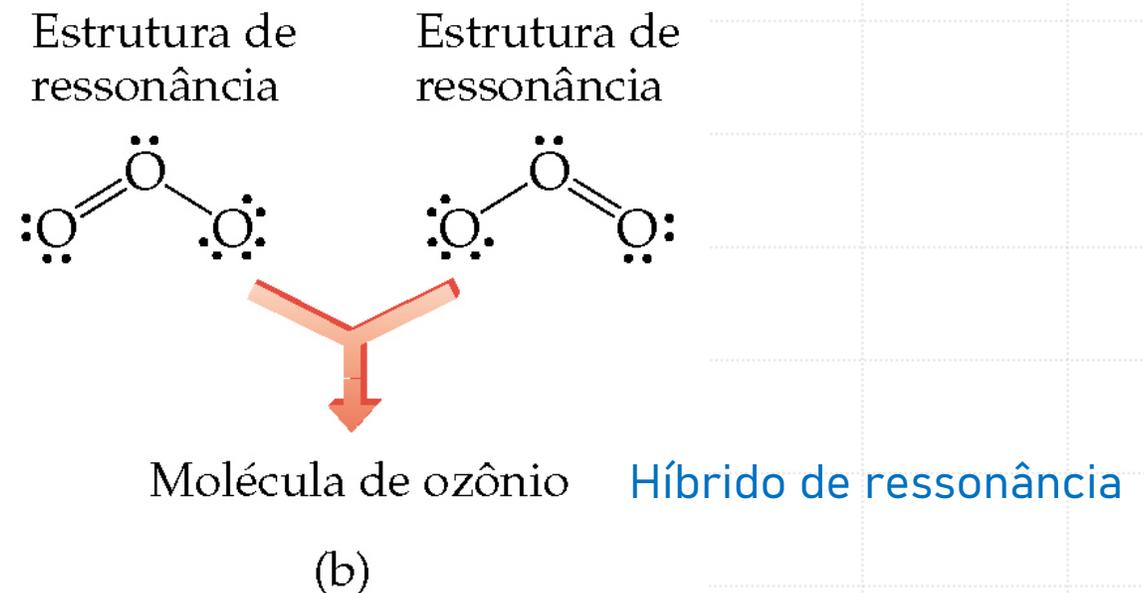
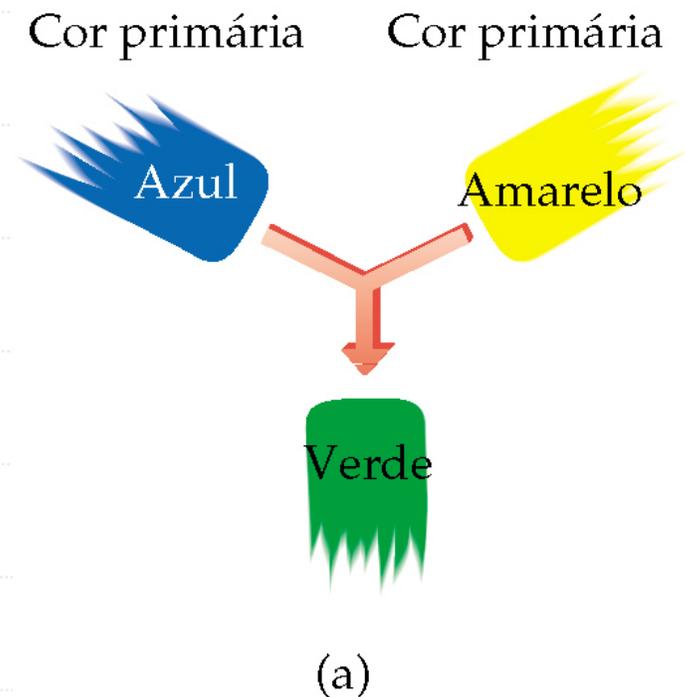
Estruturas de Ressonância

Estrutura Molecular à esquerda e Diagrama de Distribuição Eletrônica do Ozônio à direita



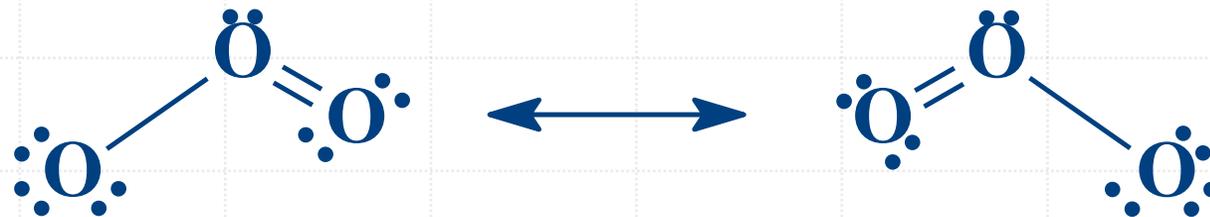
Estruturas de Ressonância

As estruturas de ressonância são **tentativas de representar uma estrutura real**, que é uma mistura entre várias estruturas diferentes, que contribuem em maior ou menor extensão para o híbrido de ressonância.



Estruturas de Ressonância

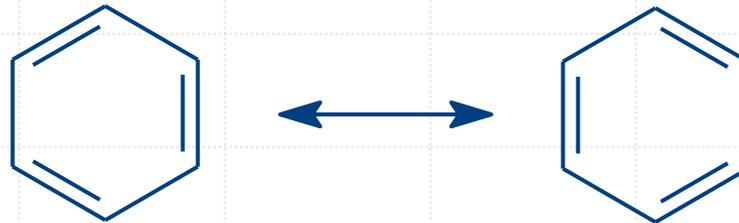
- Exemplo: no ozônio, as estruturas possíveis têm uma ligação dupla e uma simples. A estrutura real (híbrido de ressonância) tem duas ligações idênticas de caráter (força de ligação e distância) intermediário.



- Exemplos comuns: O₃, NO₃⁻, SO₄²⁻, NO₂, benzeno, etc..

Estruturas de Ressonância

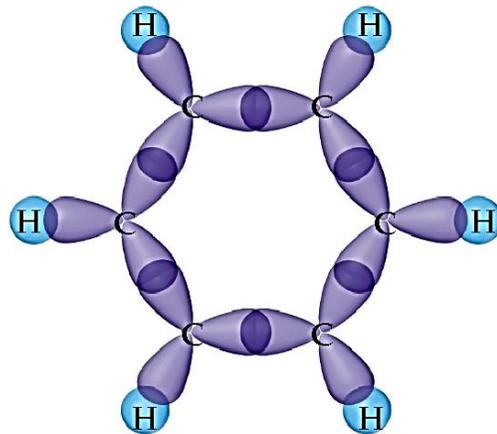
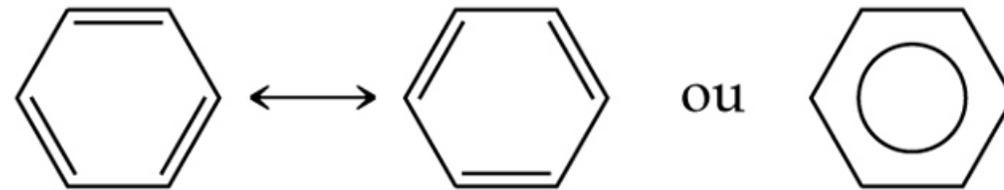
- O benzeno consiste de seis átomos de carbono em um anel hexagonal. Cada átomo de C está ligado a dois outros átomos de C e um átomo de hidrogênio.
- Existem ligações simples e duplas alternadas entre os átomos de C.



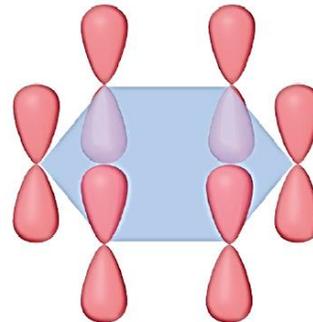
- A estrutura experimental do benzeno mostra que todas as ligações C-C têm o mesmo comprimento.
- Da mesma forma, sua estrutura mostra que o benzeno é plano.

Estruturas de Ressonância

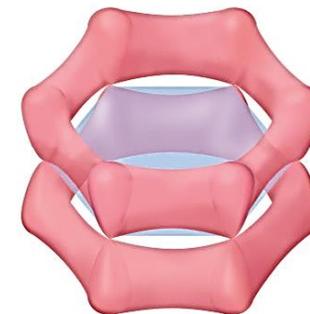
- Escrevemos as estruturas de ressonância para o benzeno de tal forma que haja ligações simples entre cada par de átomos de C e os seis elétrons adicionais estejam deslocalizados por todo o anel:



(a) Ligações σ



(b) Orbitais atômicos $2p$



(c) Ligações π deslocalizadas

Exceções à Regra do Octeto

- Existem três classes de exceções à regra do octeto:
 - moléculas com número ímpar de elétrons;
 - moléculas nas quais um átomo tem menos de um octeto, ou seja, moléculas deficientes em elétrons;
 - moléculas nas quais um átomo tem mais do que um octeto, ou seja, moléculas com expansão de octeto.

Número ímpar de elétrons

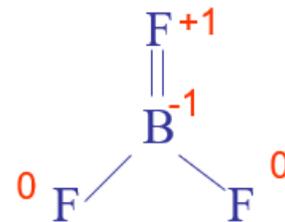
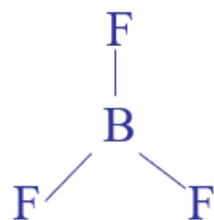
- Poucos exemplos. Geralmente, moléculas como ClO_2 , NO e NO_2 têm número ímpar de elétrons.



Exceções à Regra do Octeto

Deficiência em elétrons

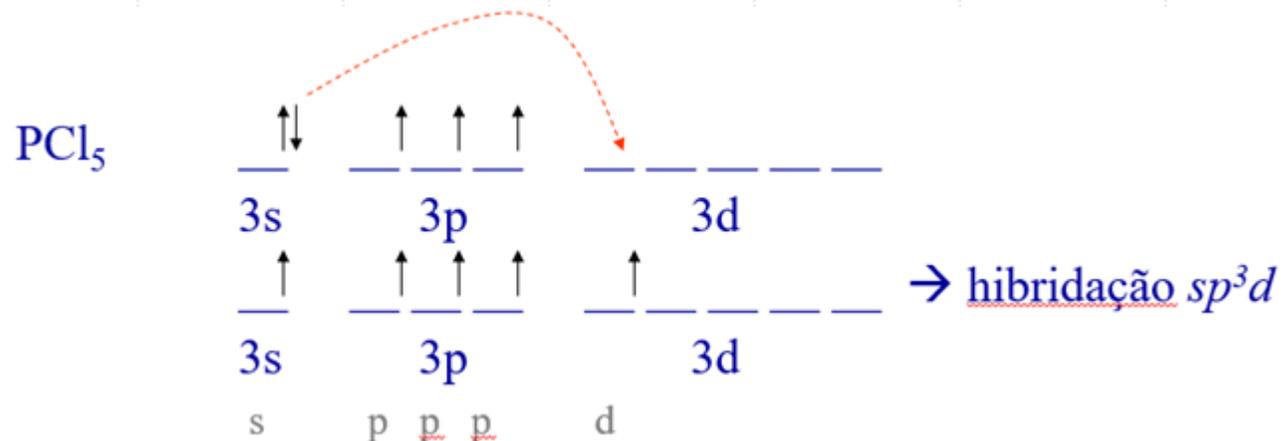
- Relativamente raro.
- As moléculas com menos de um octeto são típicas para compostos dos Grupos 1A, 2A, e 3A.
- O exemplo mais típico é o BF_3 .
- As estruturas de Lewis nas quais existe uma ligação dupla $\text{B}=\text{F}$ são menos importantes que aquela na qual existe deficiência de elétrons.



Exceções à Regra do Octeto

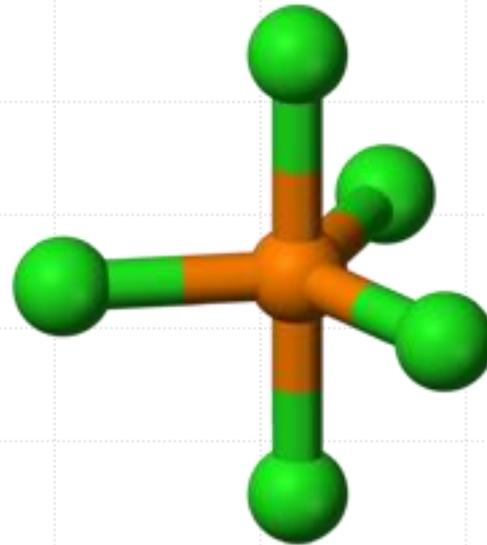
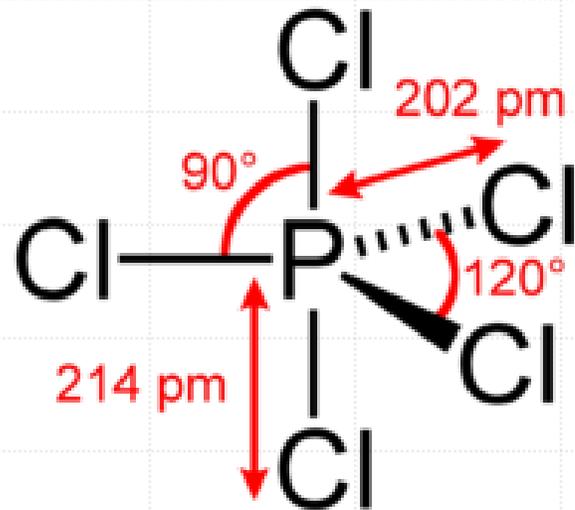
Expansão do octeto

- Esta é a maior classe de exceções.
- Os átomos do 3º período em diante podem acomodar mais de um octeto (os do 2º período não têm orbital “ $2d$ ”)
- Além do terceiro período, os orbitais d são baixos o suficiente em energia para participarem de ligações e receberem a densidade eletrônica extra.



Exceções à Regra do Octeto

Pentacloreto de Fósforo (PCl_5)



Expansão do Octeto

Expansão do octeto



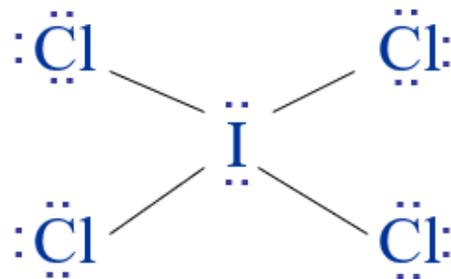
$$\text{I} = 7 e^- \times 1 = 7e^-$$

$$\text{Cl} = 7 e^- \times 4 = 28e^-$$

Carga

$$+ 1 e^-$$

$$36 e^-$$



Polaridade das Ligações Covalentes



$$\Delta\chi = 0,0$$

ligação covalente **apolar**



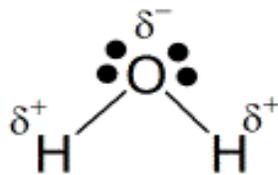
$$\Delta\chi = 1,8$$

ligação covalente **polar**



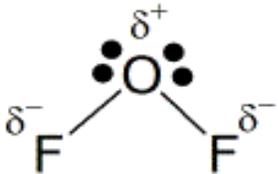
$$\Delta\chi = 0,3$$

ligação covalente **polar**



$$\Delta\chi_{\text{O-H}} = 1,2$$

ligação covalente **polar**



$$\Delta\chi_{\text{O-F}} = 0,6$$

ligação covalente **polar**

Ligação homonuclear: $\Delta\chi = 0$
Ligação heteronuclear: $\Delta\chi > 0$

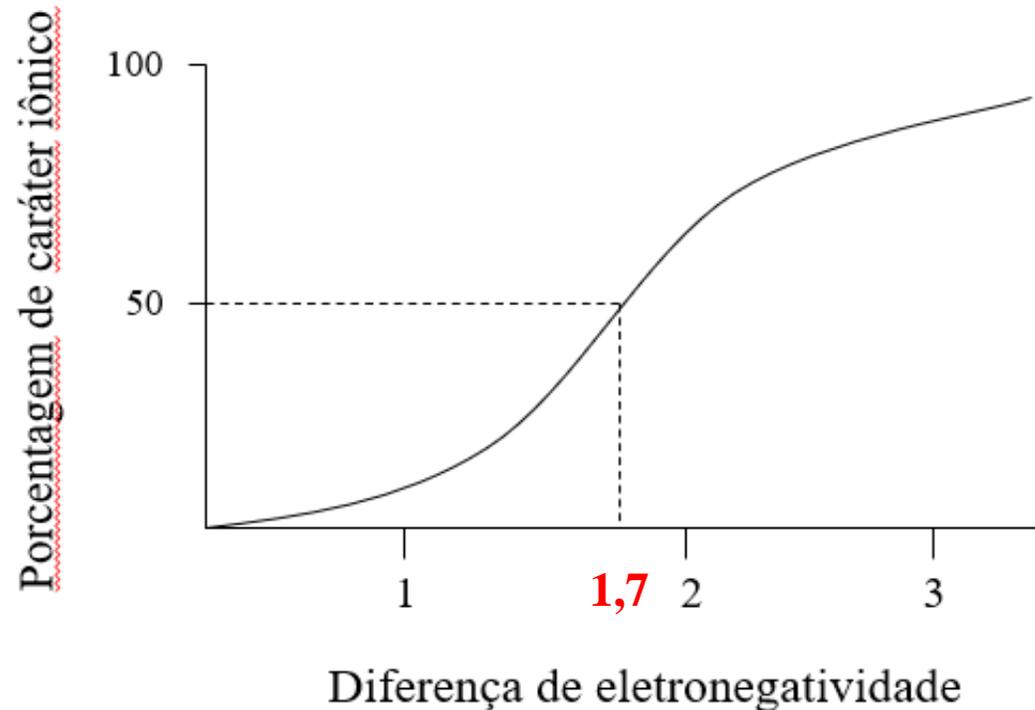
ligação covalente **apolar**
ligação covalente **polar**

Caráter Iônico e Caráter Covalente

- As ligações iônicas e covalentes não são **independentes**, ou seja, não há nenhuma linha divisória que possa ser usada para distinguir a ligação covalente da iônica.
- Os modelos das ligações iônicas e covalentes são extremos e podemos dizer que uma ligação química pode ter um **maior caráter iônico ou um maior caráter covalente**.

Caráter Iônico e Caráter Covalente

- Quanto maior a diferença na eletronegatividade entre os átomos, mais polares serão suas ligações.

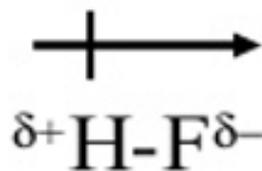


Caráter Iônico e Caráter Covalente

- O AgCl tem um maior caráter covalente da ligação.
- O $AlCl_3$ é predominantemente covalente quando anidro entretanto tem um maior caráter iônico quando em solução.
- O HF do ponto de vista da ligação química tem um acentuado caráter iônico.

Momento de Dipolo (μ)

- A molécula de HF tem uma ligação polar, onde há uma separação de cargas devido a diferença de eletronegatividade entre o hidrogênio e o flúor.
- A forma da molécula (geometria) e a grandeza do vetor momento de dipolo (μ) explicam a polaridade total da molécula.



- Toda molécula como a de HF, na qual o centro de cargas negativas não coincide com o centro de cargas positivas, denomina-se **molécula polar**.
- É necessário analisar se as ligações são polares ou apolares, e, também a molécula como um todo para verificar se a molécula é polar ou apolar.

Momento de Dipolo (μ)

- Desta forma uma molécula polar tem um centro de cargas positivo e um centro de cargas negativo.
- Essa separação de cargas produz um dipolo.
- A magnitude do dipolo é dada pelo momento dipolar que é medido em Debyes (D)

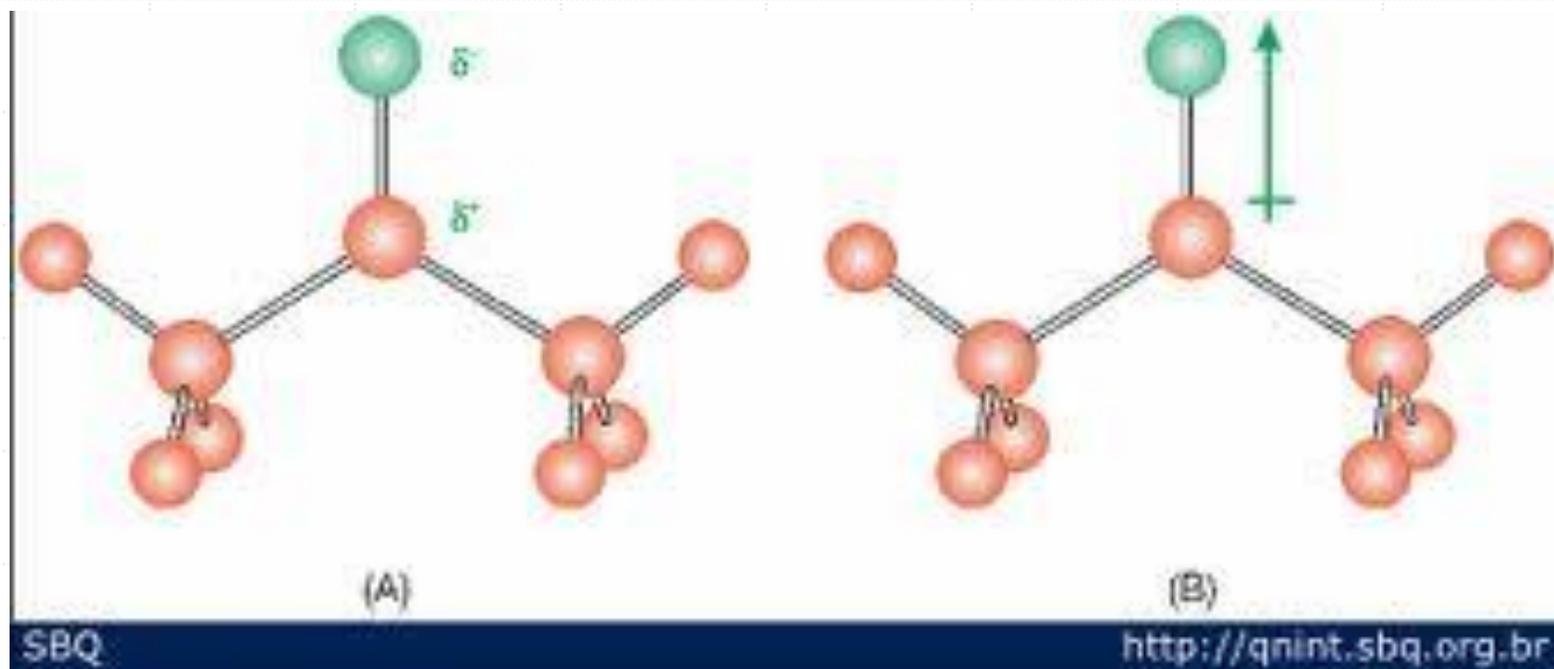
- $1D = 3,34 \times 10^{-30} \text{ C.m}$

Momentos de dipolo para algumas moléculas comuns

Molécula	Estrutura	Momento Dipolar (D)
Hidrogênio	H - H	0
Cloro	Cl - Cl	0
Cloreto de Hidrogênio	H - Cl	1,08
Brometo de Hidrogênio	H - Br	0,82
Monóxido de Carbono	C \equiv O	0,11
Água	H ₂ O	1,85
Cianeto de Hidrogênio	H - C \equiv N	2,98

Momento de Dipolo (μ)

Podemos indicar a polaridade de uma molécula das duas formas:



Na representação da direita (B) a seta indica o deslocamento da densidade eletrônica para o átomo mais eletronegativo.

Quando cargas de igual magnitude e sinais opostos, $Q+$ e $Q-$ são separadas por uma distância “ r ”, um dipolo é produzido.

O momento de dipolo é o produto da grandeza de um dos centros de carga pela distância separação entre os centros.

$$\mu = Q \cdot r$$

Onde: μ = momento de dipolo

Q = carga

r = distância entre os centros de cargas

Momento de Dipolo (μ)

$$\mu = Q \cdot r$$

- A equação acima nos mostra que:
 - a) os momentos de dipolo **umentam** com o aumento da **magnitude das cargas** separadas;
 - b) os momentos de dipolo **umentam** com o aumento da **distância** entre as cargas