

# Ligação Química

# Ligação Química

São as forças de atracção que ligam os átomos de modo a formar substâncias mais complexas.

Podem-se classificar em 3 grandes grupos:

➤ **Ligação iónica:** refere-se às forças electrostáticas que existem entre iões de carga oposta. As substâncias iónicas geralmente resultam da interacção de metais do lado esquerdo da tabela periódica com elementos não metálicos do lado direito da tabela (excluindo os gases nobre, 8A).

➤ **Ligação covalente:** resultam da partilha de electrões. Os exemplos mais comuns é a ligação entre elementos não metálicos.

➤ **Ligação metálica:** encontra-se em metais sólidos como o cobre, o ferro e o alumínio. Nos metais, cada átomo liga-se a vários outros átomos vizinhos.

# Notação de Lewis

- Colocar o símbolo do elemento
- Representar os electrões de valência através de pontos ou cruces;

**Exercício:** Represente por notação de Lewis o Li, Be, B, C, N, O, F e o Ne.

Verificou-se que os átomos tendem a ganhar, perder ou partilhar electrões de modo a ter na camada de valência 8 electrões ficando com a configuração electrónica do gás nobre mais próximo na tabela periódica. **Regra do Octeto.**

**Exercício:** Represente por notação de Lewis os seguintes compostos iónicos:

LiF; CaO; Li<sub>2</sub>O, Mg<sub>2</sub>N<sub>3</sub> e o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

# Ligação Covalente

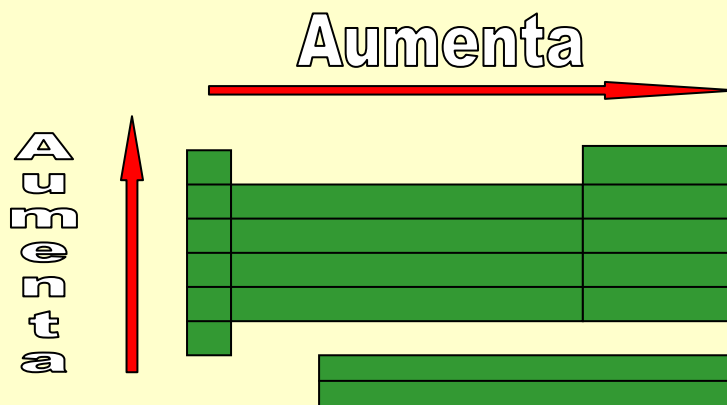
É a ligação química que se forma por partilha de electrões - H:H; Cl:Cl.

Os electrões partilhados não estão só localizados entre os núcleos. Existem as ligações simples (1 par de electrões garante a ligação), duplas (2 pares de electrões garantem a ligação) e triplas (3 pares de electrões estabelecem a ligação).

Ex: O::C::O, N:::N.

**Polaridade da ligação:** ocorre quando um dos átomos exerce uma maior atracção pelos electrões partilhados, formando uma carga parcial positiva ( $\delta^+$ ) e uma carga parcial negativa ( $\delta^-$ ).

**Electronegatividade:** é definida como a capacidade que o átomo da molécula tem em atrair electrões para si.



# Geometria molecular

- É o *arranjo tridimensional* dos átomos numa molécula, que é determinado pela orientação relativa das suas ligações covalentes. Esta estrutura é mantida quer a substância seja sólida, líquida ou gasosa.
- É um parâmetro fundamental para a *previsão* da polaridade da molécula;
- Permite inferir sobre o *tipo e intensidade* das interações intermoleculares e como tal prever as propriedades físicas: (temp de fusão, de ebulição, a densidade) e propriedades químicas dos compostos.
- Experimentalmente é determinada pela técnica de difracção de *raios-X*. Esta técnica fornece-nos os comprimentos os ângulos das ligações.
- Um método simples que nos permite prever razoalmente a geometria de uma molécula baseia-se na hipótese de que os pares electrónicos da camada de valência (contêm os electrões envolvidos na formação de ligações químicas) de um átomo se repelem mutuamente. Assim numa molécula poliatómica com duas ou mais ligações entre o átomo central e os átomos que o rodeiam, a repulsão entre os electrões de diferentes pares ligantes faz com estes tendam a afastar-se o mais possível uns dos outros. A geometria que a molécula acaba por adoptar (definida pelas posições de todos os átomos) é aquela que minimiza esta repulsão – é o **Modelo de Repulsão dos Pares Electrónicos da Camada de Valência**.

# Método para previsão da geometrias moleculares (Ex: $\text{NO}_2^-$ )

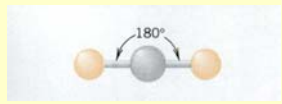


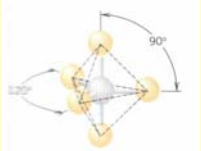

1. Contar o número total de electrões de valência; no exemplo são  $5+2 \times 6+1 = 18$ .
2. Definir o átomo central, que é usualmente o menos electronegativo; no exemplo é o azoto.
3. Determinar o número total de electrões dos átomos periféricos, considerando que têm a sua camada de valência completamente preenchida; no exemplo é  $2 \times 8 = 16$ .
4. Calcula-se o número de electrões não partilhados pertencentes ao átomo central, que corresponde à diferença entre o número total de electrões de valência presentes na molécula (1) e o número de electrões dos átomos periféricos (3); no exemplo  $18-16 = 2$ , isto é tem 1 par electrónico não ligante, ou um domínio não ligante.
5. Usa-se o *Modelo de Repulsão dos Pares Electrónicos da Camada de Valência*; no exemplo a molécula tem geometria angular (ver quadros).

# Determinação da fórmula estrutural

- Associam-se equitativamente os electrões de valência ainda não distribuídos, pelos átomos periféricos; ( $18-6 = 12$  electrões pelos 2 átomos de oxigénio);
- Determinam-se as cargas formais de todos os átomos presentes na molécula;
- Minimiza-se a carga formal do átomo central.

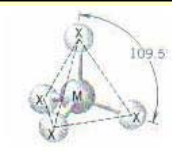

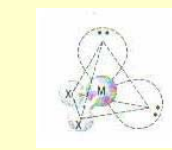
- **FIG**

# Geometria de Base



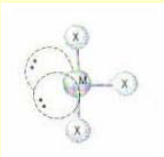

| Número de pares de elétrons | Forma   | Geometria Molecular  | Exemplo                           |
|-----------------------------|---|----------------------|-----------------------------------|
| 2                           |    | Linear               | $\text{BeCl}_2$ , $\text{HgCl}_2$ |
| 3                           |    | Triangular planar    | $\text{BCl}_3$                    |
| 4                           |    | Tetraédrica          | $\text{CH}_4$ , $\text{NH}_4^+$   |
| 5                           |  | Bipiramidal trigonal | $\text{PCl}_5$                    |
| 6                           |  | Octaédrica           | $\text{SF}_6$                     |



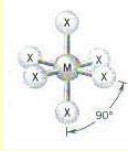


# Formas moleculares com 4 pares de electrões em volta do átomo central

| Pares electrões em ligações | Pares electrões não ligantes | Estrutura   | Geometria                                       |
|-----------------------------|------------------------------|---|---|
| 4                           | 0                            |   | Tetraédrica;<br>todos os<br>ângulos 109.5°      |
| 3                           | 1                            |   | Piramidal<br>trigonal (Ex:<br>NH <sub>3</sub> ) |
| 2                           | 2                            |  | Ângular (Ex:<br>H <sub>2</sub> O)               |

# Formas moleculares com 5 pares de electrões em volta do átomo central

| Número de pares em ligações | Número de pares não ligantes | Estrutura  | Geometria   |
|-----------------------------|------------------------------|--|---|
| 5                           | 0                            |    | Trigonal bipiramidal (Ex: $\text{PCl}_5$ )  |
| 4                           | 1                            |    | Tetraedro irregular ou distorcido (Ex: $\text{SF}_4$ , $\text{XeO}_2\text{F}_2$ ; $\text{IF}_4^+$ ) |
| 3                           | 2                            |   | Em forma de T (Ex: $\text{ClF}_3$ )   |
| 2                           | 3                            |  | Linear (Ex: $\text{I}_3^-$ , $\text{XeF}_2$ )   |

# Formas moleculares com 6 pares de electrões em volta do átomo central

| Número de pares ligantes | Números de pares não ligantes | Estrutura  | Geometria  |
|--------------------------|-------------------------------|--|--|
| 6                        | 0                             |   | Octaédrica (todos os ângulos com 90°)                      |
| 5                        | 1                             |   | Pirâmidal quadrada (Ex: $\text{BrF}_5$ , $\text{XeOF}_4$ ) |
| 4                        | 2                             |  | Quadrada plana ( $\text{XeF}_4$ , $\text{ICl}_4^-$ )       |

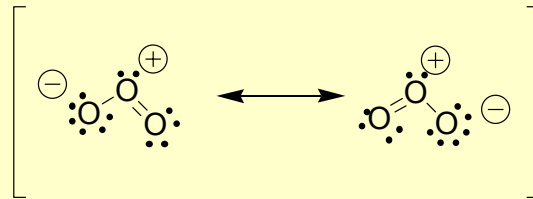
# Exceções à regra do octeto

São principalmente 3:

- (a) Moléculas com número ímpar de electrões;  $\text{ClO}_2$ ;  $\text{NO}$ .
- (b) Moléculas nas quais um átomo tem menos que 8 electrões; Ex:  $\text{BF}_3$ ;  $\text{NH}_3\text{BF}_3$ .
- (c) Moléculas nas quais um átomo tem mais que 8 electrões; EX:  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{ICl}_4^-$ .

# Estruturas de ressonância

**Estruturas de ressonância:** são estruturas que representam o mesma substância. Ex:  $O_3$ .



**Exercício: 1-** Desenhe as estruturas de ressonância do ião  $NO_2^-$

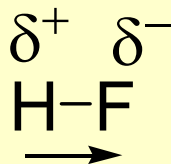
**2-** Qual a ligação S-O mais pequena nas moléculas  $SO_3$  ou  $SO_3^{2-}$

# Polaridade das moléculas e geometria molecular

A Polaridade das moléculas determina as propriedades físicas dos compostos, como o ponto de fusão e de ebulição.

**Momento dipolar ( $\mu$ ):** é definido como o produto da carga  $q$  pela distância entre as cargas  $r$ , é uma medida quantitativa da polaridade de uma ligação química. Exprime-se em D (Debye) =  $3,33 \times 10^{-30}$  Cm

Como **exemplo** temos a molécula de fluoreto de hidrogénio em que se verifica um deslocamento de densidade electrónica do H para o F, pois o fluor é mais electronegativo do que o átomo de H. Existe uma separação de cargas que se pode representar por



# Polaridade nas moléculas

- *Moléculas diatómicas:*

- 1- Com átomos do mesmo elemento são **apolares**

- 2- Com átomos de diferentes elementos são **polares**

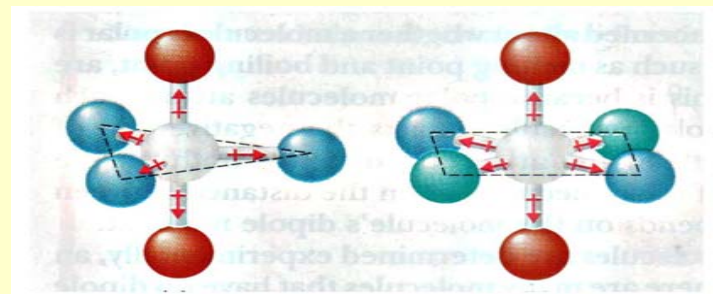
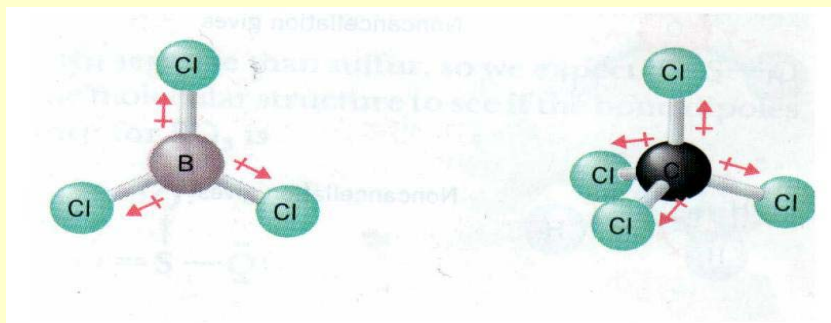
- *Moléculas poliatômicas;* a sua polaridade depende

- 1- Polaridade das ligações

- 2- Geometria molecular

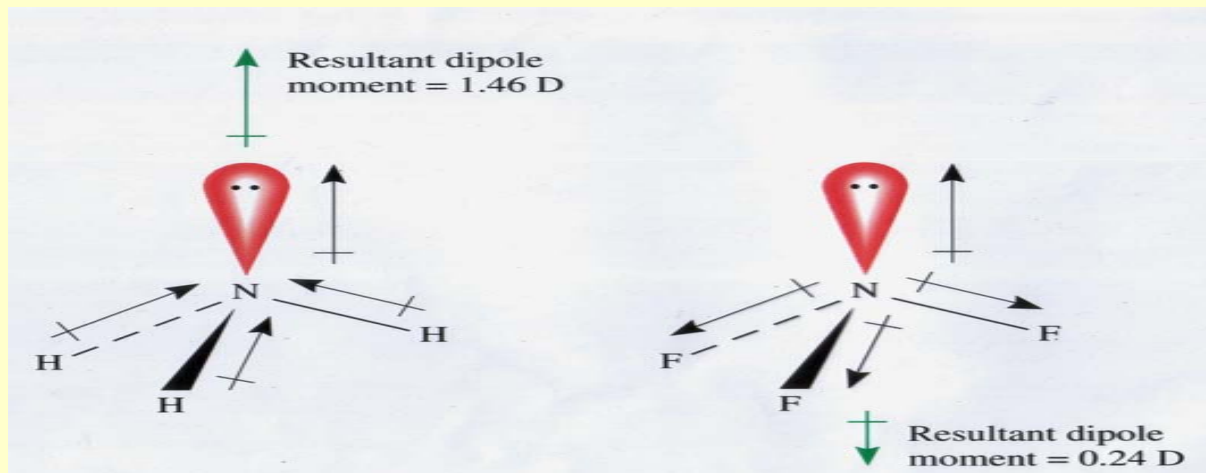
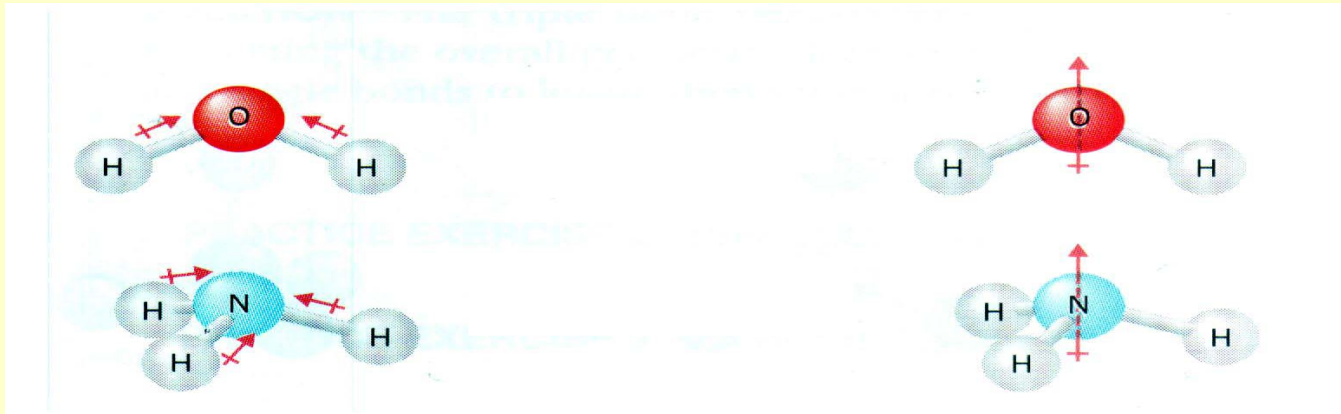
# Moléculas apolares

Exemplos de moléculas poliatômicas com ligações polares, mas dada a sua geometria o momento dipolar resultante é zero, são o  $\text{BeCl}_2$ ;  $\text{BCl}_3$   $\text{CCl}_4$ .





# Moléculas polares

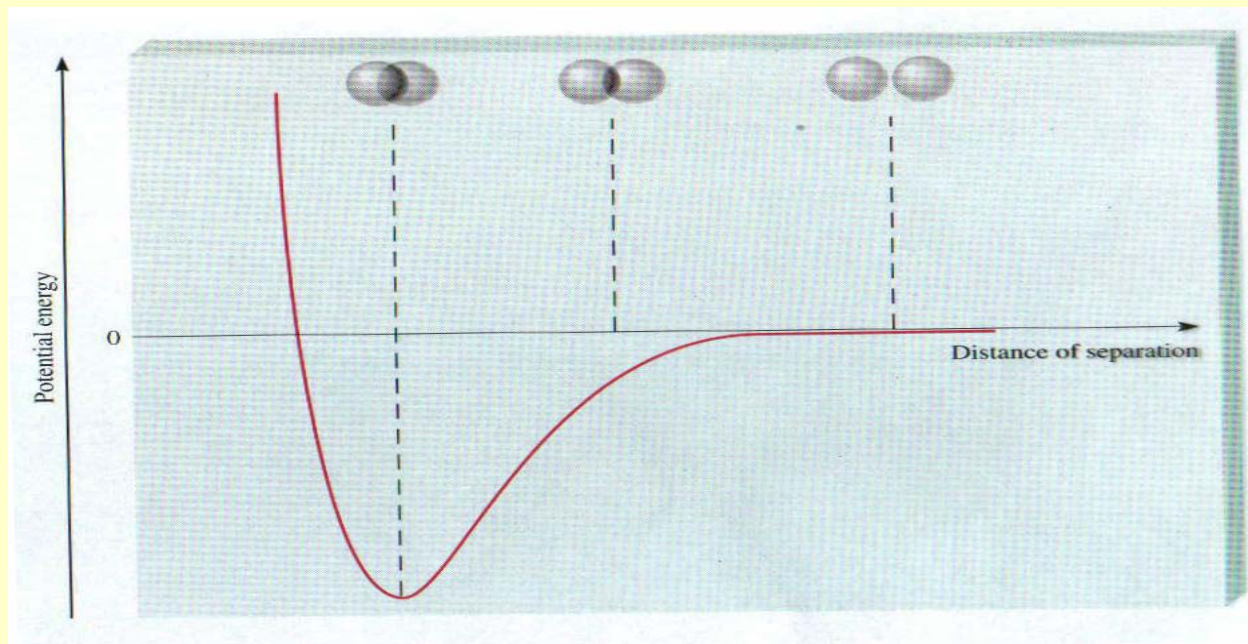


# Mecânica quântica e ligação covalente

- Falha na *teoria da ligação de Lewis*: descreve a ligação química como o emparelhamento de dois electrões não justificando as diferenças nos comprimentos de ligação e nas energias de dissociação; ex: H-H, 74 pm, 436,4 KJ/mol; F-F, 142 pm, 142 KJ/mol
- Existem 2 teorias semelhantes, baseadas na *Mecânica Quântica*, que servem para descrever a formação de ligações covalentes e a estrutura electrónica das moléculas:
- **Teoria do Enlace da Valência**: postula que os electrões numa molécula ocupam orbitais atómicas dos átomos individuais formando-se a ligação quando estas se sobrepõem;
- **Teoria das Orbitais Moleculares**: pressupõe a formação de orbitais moleculares a partir das orbitais atómicas.

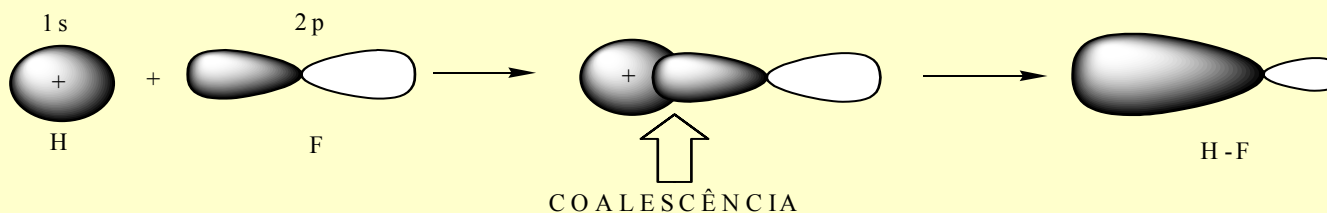
# Teoria do Enlace da Valência (I)

Formação da molécula de hidrogénio: A ligação covalente na molécula de  $H_2$  (H-H) forma-se devido à sobreposição espacial (ou seja coalescência) de duas orbitais  $1s$  dos átomos de H.

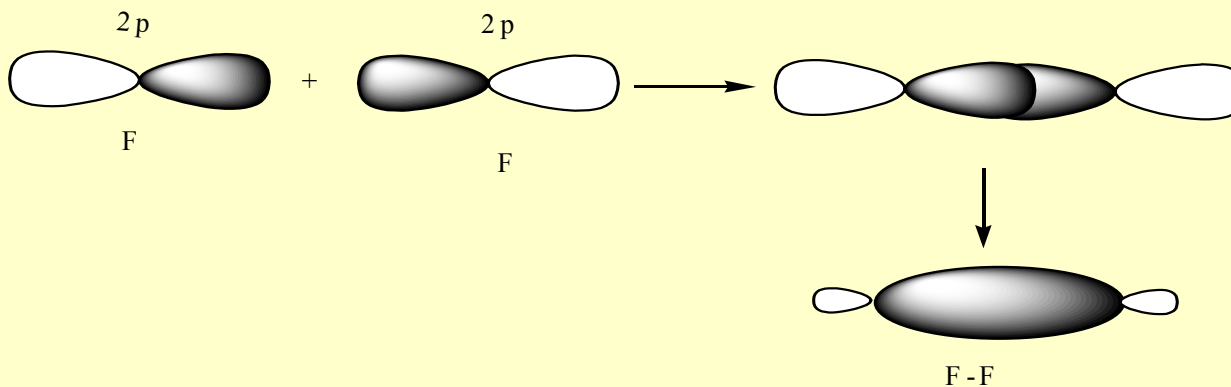


# Teoria do Enlace da Valência (II)

## Formação da molécula de ácido fluorídrico

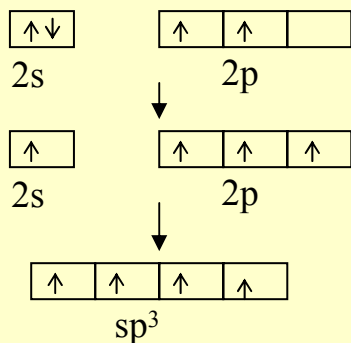


## Formação da molécula de fluor ( $F_2$ )



# Hibridação de orbitais atômicas: são uma mistura de orbitais

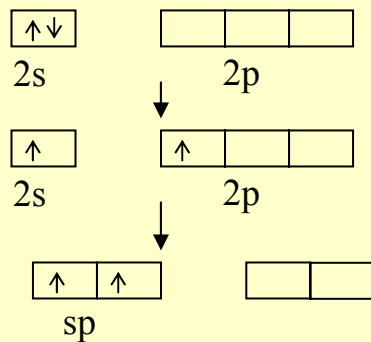
(1) Hibridação  $sp^3$  no átomo de carbono; Ex:  $CH_4$ ,  $NH_3$



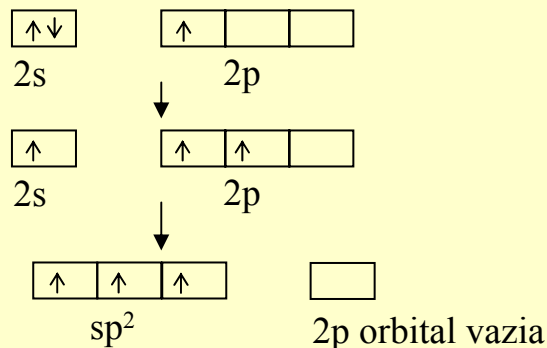
Formam-se orbitais híbridas  $sp^3$  (no caso acima no átomo de carbono) a partir de orbitais  $s$  e  $p$  para descrever a formação de ligações químicas, quando o modelo RPECV prever o arranjo tetraédrico dos pares de electrões.

# Outros exemplos de outros tipos de hibridação

(2) Hibridação  $sp$  no átomo de Be, Ex:  $\text{BeCl}_2$

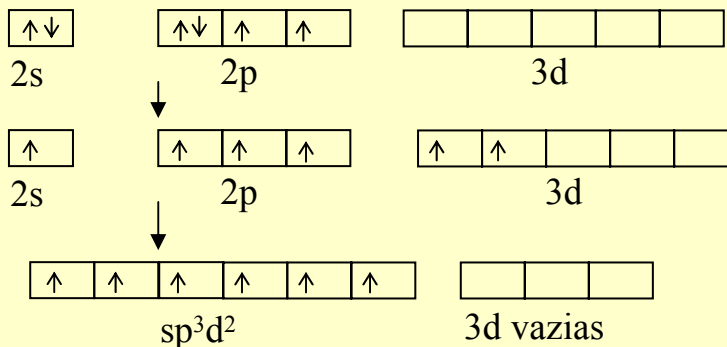


(3) Hibridação  $sp^2$  no átomo de B; Ex:  $\text{BF}_3$



# Outros exemplos de outros tipos de hibridação

(4) Hibridação de orbitais s, p e d no átomo de enxofre; Ex: SF<sub>6</sub>



Exercício:

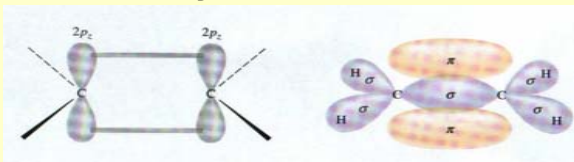
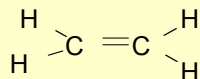
1-Preveja se cada uma das seguintes moléculas possui momento dipolar ou se, pelo contrario são apolares: a) IBr    b) BF<sub>3</sub>    c) CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>    d) SO<sub>2</sub>

2- Determine o estado de hibridação do átomo central (sublinhado) de cada uma das seguintes moléculas: a) HgCl<sub>2</sub>    b) Al<sub>3</sub>    c) PF<sub>3</sub>

# Hibridação em moléculas com ligações duplas e tripla (I)

Ex: C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (etileno)

Podemos justificar a geometria e as ligações no etileno se admitirmos que cada átomo de carbono tem uma hibridação sp<sup>2</sup>.



Geometria plana

Da coalescência lateral das duas orbitais 2p<sub>z</sub> dos dois átomos de carbono, forma-se a ligação π

C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> tem uma ligação dupla C=C em que as duas ligações covalentes são diferentes: uma ligação sigma (σ) e a outra é uma ligação pi (π).

**Ligação sigma (σ):** forma-se quando as moléculas coalescem de topo para formar uma ligação covalente, a nuvem electrónica resultante está concentrada entre os núcleos dos átomos envolvidos na ligação.

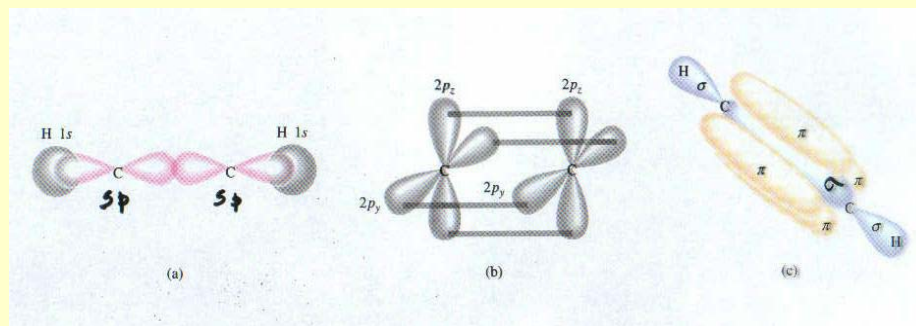
**Ligação pi (π):** forma-se quando a ligação é formada por orbitais que coalescem lateralmente, tem a nuvem electrónica concentrada acima e abaixo do plano dos núcleos dos átomos envolvidos na ligação.



# Hibridação em moléculas com ligações duplas e tripla (II)

EX<sub>2</sub>:. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>; acetileno, tem geometria linear

Podemos explicar a sua geometria e ligações se admitirmos que cada átomo de carbono tem uma hibridação sp. As 2 orbitais híbridas sp de cada átomo de carbono formam uma ligação sigma com o outro átomo de carbono. Além disso formam-se duas ligações p por coalescência lateral das duas orbitais 2p<sub>y</sub> a 2p<sub>z</sub> não híbridas.



**Regra:** C=C, a sua hibridação é sp<sup>2</sup>

C≡C, a sua hibridação é sp

**Exercício:** Descreva as ligações químicas na molécula de formaldeído;

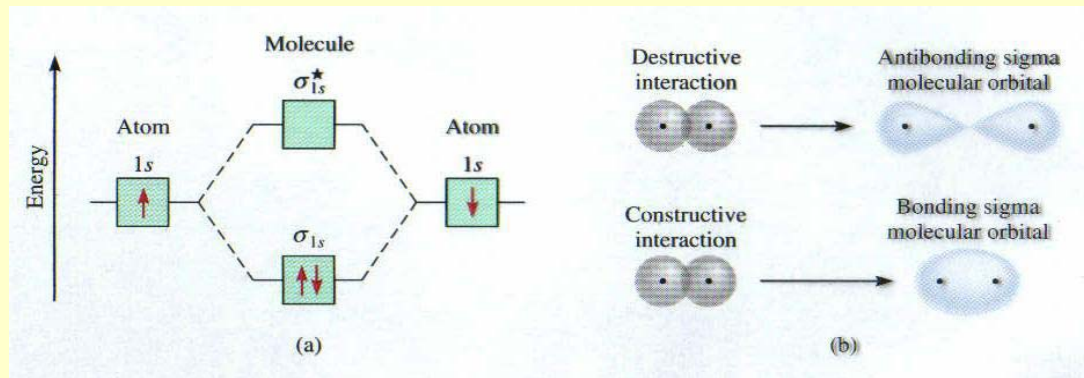
CH<sub>2</sub>CO

# Teoria das Orbitais Moleculares

- As ligações covalentes resultam da interacção das orbitais atómicas envolvidos na ligação e estão associadas à molécula como um todo, ou sejam formam orbitais moleculares.
- Quando 2 orbitais atómicas coalescem formam duas orbitais moleculares uma *ligante* e outra *anti-ligante*.
- Se colocarmos os electrões numa orbital molecular ligante obtemos uma ligação covalente estável. Se colocarmos os electrões numa orbital molecular antiligante resulta uma ligação instável.
- Nas orbitais moleculares ligantes, a densidade electrónica é máxima entre os núcleos dos átomos envolvidos na ligação. Por outro lado, nas orbitais moleculares antiligantes, a densidade electrónica entre os núcleos é mínima (zero) numa determinada zona entre os núcleos dos átomos.

# Coalescência das orbitais $s$

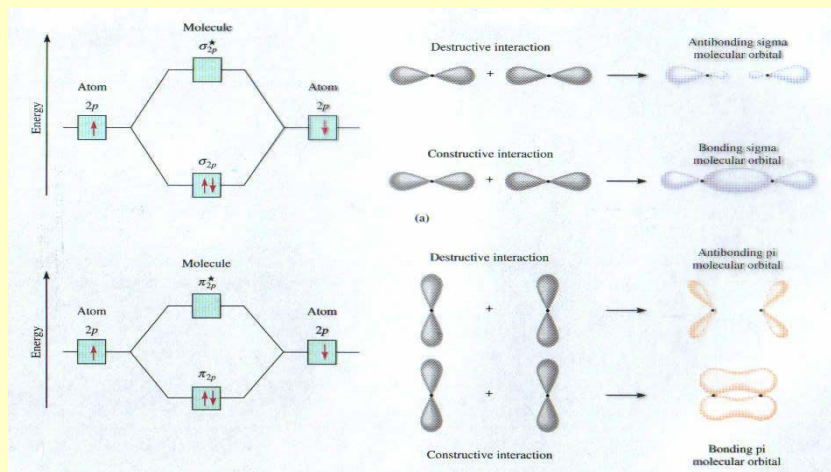
Para o caso das orbitais  $s$  elas interactivam e produzem duas orbitais moleculares **sigma**, uma ligante e outra antiligante;



# Coalescência das orbitais $p$

Para o caso das orbitais  $p$  elas podem interactuar entre si de duas formas:

- 1- Se as orbitais se aproximarem de topo, produzem-se duas orbitais moleculares sigma, uma ligante e outra antiligante;
- 2- Se coalescerem lateralmente para dar origem a duas orbitais moleculares pi, uma ligante e outra antiligante



# Configurações das orbitais moleculares

A distribuição dos electrões pelas várias orbitais moleculares. Segue as mesmas regras que a distribuição electrónica nos átomos.

Regras que ajudam a compreender as estabilidades das orbitais moleculares:

- O número de orbitais moleculares que se forma é sempre igual ao número de orbitais atómicas que se combina
- Quanto mais estável for a orbital molecular ligante, menos estável será a orbital molecular antiligante correspondente
- Numa molécula estável, o número de electrões em orbitais moleculares ligantes é sempre superior ao número de electrões em orbitais moleculares antiligantes;
- Tal como uma orbital atómica, cada orbital molecular pode acomodar, no máximo, dois electrões com spins opostos, de acordo com o princípio de exclusão de Pauli
- Quando se preenchem orbitais moleculares com a mesma energia, o arranjo mais estável é o previsto pela regra de Hund; isto é os electrões ocupam estas orbitais moleculares com spins paralelos;
- O número de electrões nas orbitais moleculares é igual à soma de todos os electrões presentes nos átomos envolvidos na ligação.
- Para avaliar a força da ligação calculamos a ordem de ligação (PAB)

$$P_{AB} = \frac{\text{electrões em OML} - \text{electrões em OMAL}}{2} = n^{\circ} \text{ de dupletos ligantes}$$

# Números de oxidação (I)

È a carga que resulta, quando os electrões na ligação covalente, está deslocada no sentido do átomo mais electronegativo. Não corresponde às cargas reais nos átomos excepto no caso de substâncias iónicas.

Regras para determinar o número de oxidação:

- 1- O número de oxidação de uma elemento na sua forma elementar é zero; Ex: Na, N<sub>2</sub>, P<sub>4</sub>.
- 2- O número de oxidação do ião monoatômico é o mesmo que a sua carga.
- 3- Em compostos com diferentes elementos, o elemento com maior electronegatividade é atribuída carga negativa igual à sua carga em compostos iónicos do elemento;
- 4- A soma dos números de oxidação é igual a zero para um composto electricamente neutro e numa espécie iónica é igual à carga geral

Notas: metais alcalinos - +1 ;

metais alcalino-terrosos - +2

fluor - -1

oxigénio - -2; excepção para o peróxido ( O<sub>2</sub><sup>2-</sup> ) que é -1

**Exercício:** Determine as formas de estrutura usando a TOM:

a)  $\text{NH}_3$  b)  $\text{H}_2\text{O}$  c)  $\text{H}_2\text{O}_2$  d)  $\text{BF}_3$  e)  $\text{CO}$  f)  $\text{PCl}_5$  g)  $\text{ClO}_3^-$

h)  $\text{O}_3$  i)  $\text{N}_2\text{H}_4$

**Exercício:** Determine o estado de oxidação do enxofre em cada um dos compostos: (a)  $\text{H}_2\text{S}$ ; (b)  $\text{S}_8$ ; (c)  $\text{SCl}_2$ ; (d)  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , (e)  $\text{SO}_4^{2-}$ , (f)  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; (g)  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (h)  $\text{SnBr}_4$ ; (i)  $\text{BaO}_2$ .

# Forças Intermoleculares



# Forças Intermoleculares

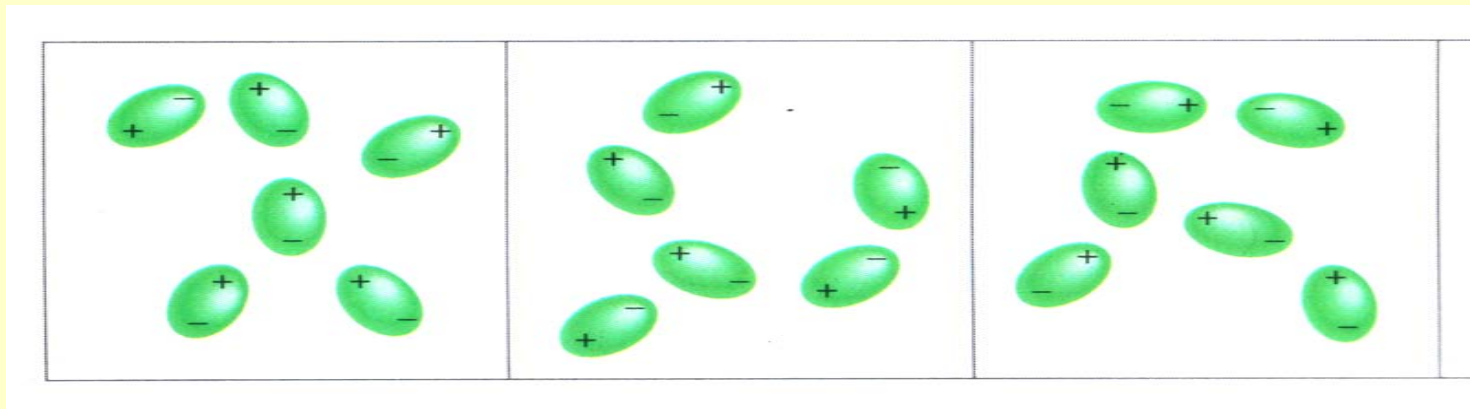
- (def:) são as forças atractivas entre as moléculas
- Asseguram a existência dos estados condensados da matéria: líquido e sólido;
- São as principais responsáveis pelas *propriedades físicas* da matéria: ponto de fusão e ponto de ebulição;
- São *mais fracas* que as forças intramoleculares, portanto a evaporação de um líquido requer muito menos energia do que a necessária para partir as ligações dentro das moléculas do líquido.

# Tipos de Forças Intermoleculares

- Forças de Van der Waals
  - dipolo-dipolo
  - dipolo-dipolo induzido
  - forças de dispersão
- Forças ião-dipolo
- Ligação de hidrogénio

# Forças de dipolo-dipolo

- São forças que actuam entre *moléculas polares*. Quanto maiores forem os momentos dipolares e mais pequenas forem as moléculas, maior é a força. As moléculas tendem a alinhar-se de tal modo que, em média a interacção atractiva é máxima.



# Forças ião-dípolo

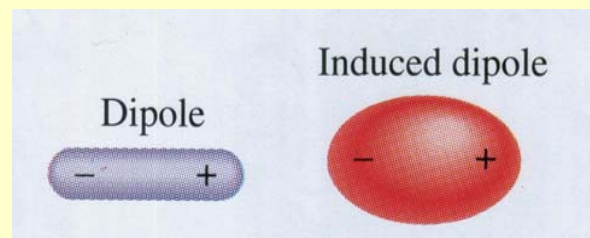
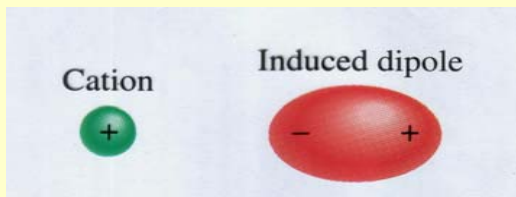
- Ocorrem entre um ião (um catião ou um anião) e uma molécula polar;
- A sua intensidade depende da (1) carga, do (2) tamanho do ião, do (3) momento dipolar e (4) tamanho da molécula por outro;
- Como os catiões são mais pequenos que os aniões (quando isoelectrónicos) e no caso das cargas serem iguais em valores absolutos, a interacção de um catião com um dipolo é mais forte do que a de uma anião.

# Dípolos instantâneos

- **Dípolos instantâneos** ocorrem por exemplo no átomo de He, em que os electrões movem-se a uma certa distância do núcleo, pelo que em qualquer instante é provável que o átomo tenha um momento dipolar criado pelas posições específicas dos electrões.
- As forças atractivas que surgem como resultado destes dípolos instantâneos designam-se por **forças de dispersão ou forças de London**.
- As forças de dispersão aumentam com a *massa molar*, podendo ser iguais ou superiores às forças dipolo-dipolo entre moléculas polares.

# Forças ião - dipolo induzido e dipolo - dipolo induzido

- Se colocarmos um ião ou uma molécula perto de um átomo neutro (ou de uma molécula apolar), a distribuição electrónica do átomo (ou molécula) fica distorcida pela força exercida pelo ião ou pela molécula polar, forma-se o dipolo induzido.
- A interacção atractiva entre um ião e o dipolo induzido chama-se interacção ião - dipolo induzido



- A interacção atractiva entre uma molécula polar chama-se dipolo-dipolo induzido.

# A probabilidade de um momento dipolar ser induzido depende

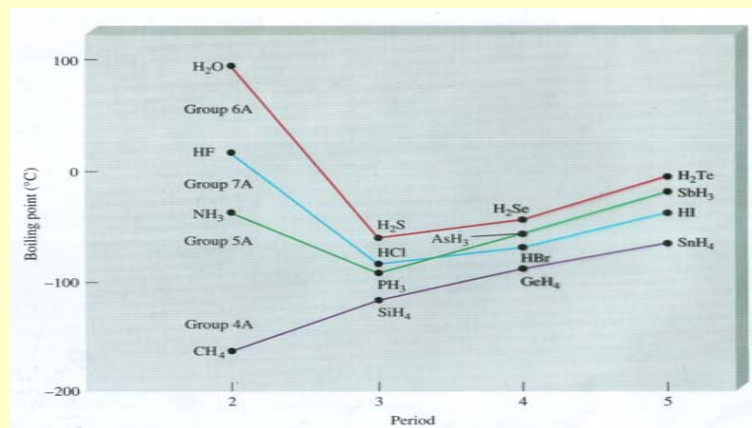
1. Da carga do ião;
2. Da *polarizibilidade* do átomo neutro ou da molécula. Polarizibilidade (def.) é facilidade com que a distribuição electrónica do átomo neutro (ou molécula) pode ser distorcida.

**Tabela 1:** Temperaturas de fusão de compostos apolares semelhantes

| Composto                      | Temperatura de fusão (°C) |
|-------------------------------|---------------------------|
| CH <sub>4</sub>               | -182,5                    |
| C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | -183,3                    |
| CF <sub>4</sub>               | -150,0                    |
| CCl <sub>4</sub>              | -23,0                     |
| CBr <sub>4</sub>              | 90,0                      |
| CI <sub>4</sub>               | 171,0                     |
| CH <sub>3</sub> F             | -141,8                    |

# Ligações de Hidrogénio

- É um tipo especial de interacção dipolo-dipolo entre o átomo de hidrogénio numa ligação polar como as N-H, O-H ou F-H, e um átomo electronegativo O, N, e F.
- Ocorre um aumento da massa molar do HCl para o HI o que causa um aumento das **Forças de London** o que conduz ao aumento do p.e.. No caso do HF, composto com maior p.e. é o que tem forças intermoleculares mais fortes que são as pontes de hidrogénio.



**Figura 1:** Variação do ponto de ebulição dos compostos formados a partir de elementos de diferentes períodos da tabela periódica.