

QUI109 – QUÍMICA GERAL
(Ciências Biológicas)
7ª aula / 2016-2

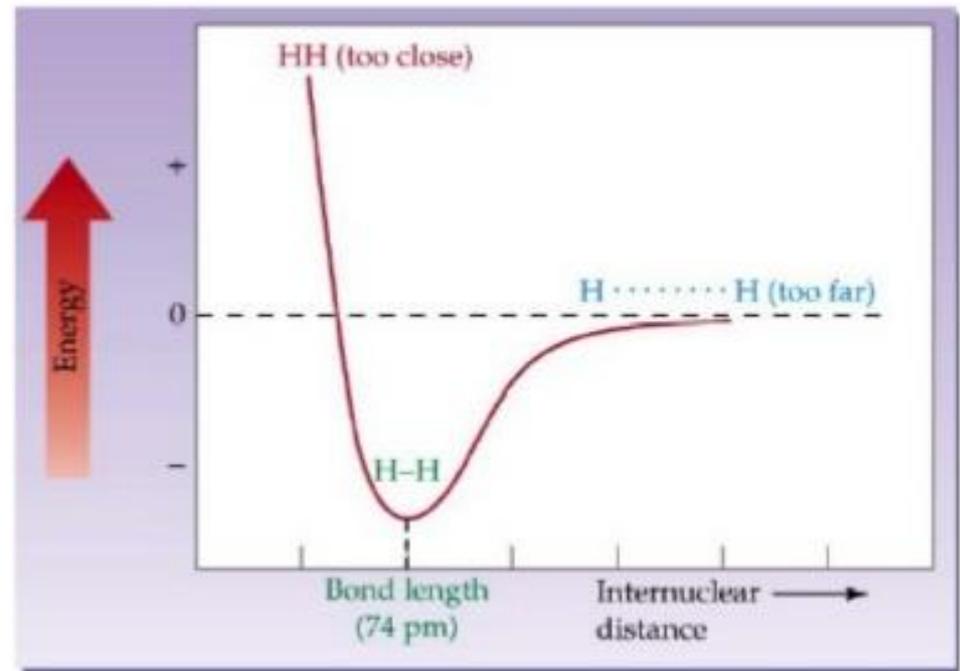
Prof. Mauricio X. Coutrim

(disponível em: <http://professor.ufop.br/mcoutrim>)

LIGAÇÃO QUÍMICA

É A FORÇA QUE MANTÉM ÁTOMOS E/OU ÍONS UNIDOS NAS ESTRUTURAS QUÍMICAS (molecular, cristalina ou metálica) DAS SUBSTÂNCIAS

Uma ligação química entre dois átomos acontece quando a energia entre os núcleos e os elétrons apresenta uma energia menor que a energia dos átomos separados



1 nanometro = 1 nm = $1,0 \cdot 10^{-9}$ m
1 Ångström = 1 Å = $1,0 \cdot 10^{-10}$ m
1 picometro = 1 pm = $1,0 \cdot 10^{-12}$ m

LIGAÇÃO QUÍMICA

Há três tipos principais de ligação química:

- 1. Ligação iônica (forças eletrostáticas)**
- 2. Ligação covalente (compartilhamento eletrônico)**
- 3. Ligação metálica (mar de elétrons /superposição de orbitais atômicos)**

LIGAÇÃO QUÍMICA

As propriedades das substâncias indicam a intensidade das ligações químicas envolvidas (p. ex., temperaturas de mudança de estado físico).

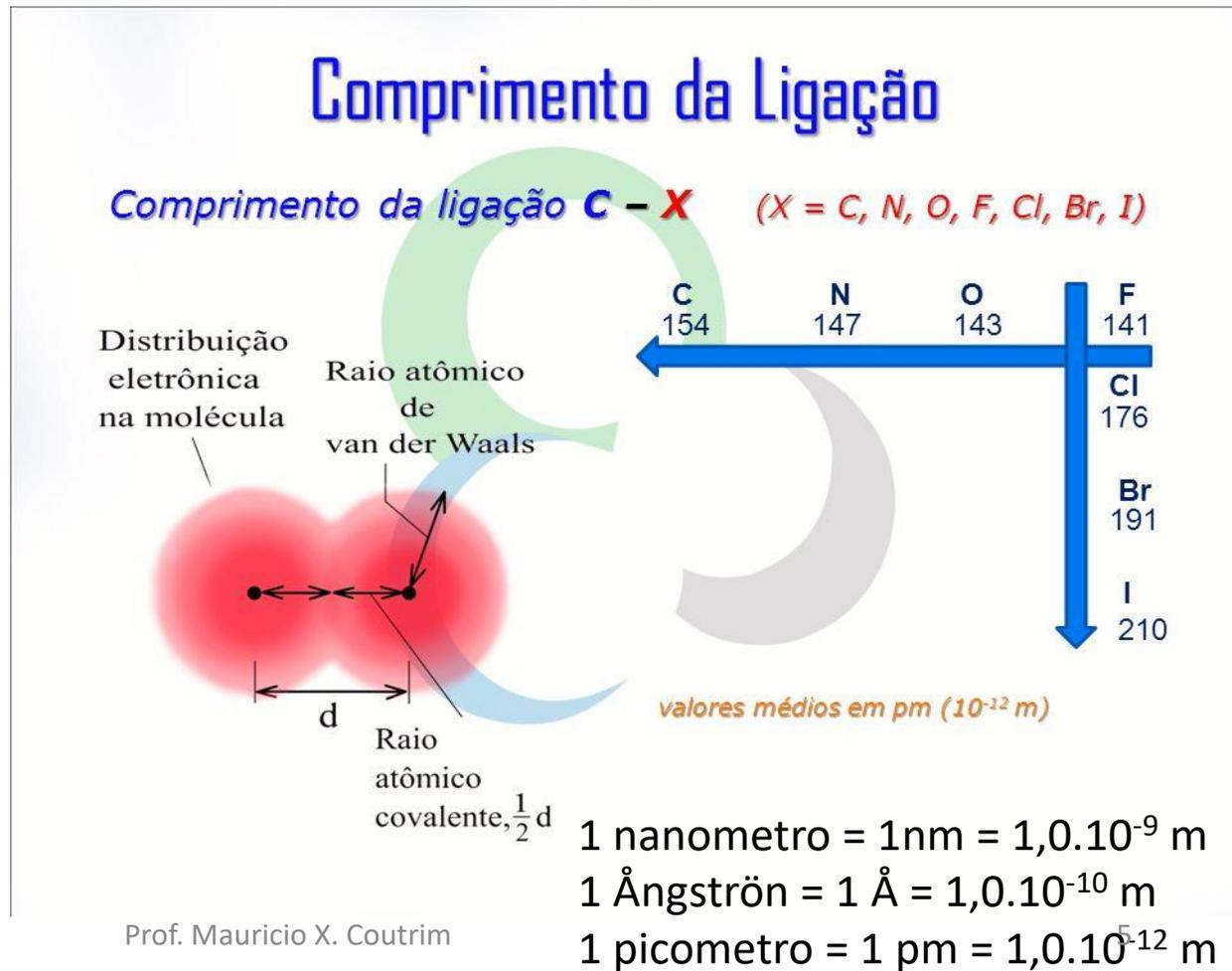
Dois parâmetros importantes:

1. Comprimento de ligação: distância entre os núcleos dos átomos participantes de ligação covalente;
2. Energia de ligação: energia que mantém unidos os átomos participantes da ligação.

LIGAÇÃO QUÍMICA: Comprimento

O comprimento de ligação é um parâmetro utilizado para avaliar intensidade de **ligações covalentes**.

Mais forte será a ligação quanto menor a distância entre os núcleos dos átomos ligados comparada à soma dos raios dos átomos neutros



LIGAÇÃO QUÍMICA: Comprimento

Os comprimentos de ligações covalentes

Bond	Average bond length, pm	Molecule Molecule	Bond length, pm
C-H	109	H ₂	74
C-C	154	N ₂	110
C=C	134	O ₂	121
C-C*	139	F ₂	142
C≡C	120	Cl ₂	199
C-O	143	Br ₂	228
C=O	112	I ₂	268
O-H	96		
N-H	101		
N-O	140		
N=O	120		

C=C é mais forte que C-C

C=O é mais forte que C-O

* In benzene.

LIGAÇÃO QUÍMICA: Comprimento

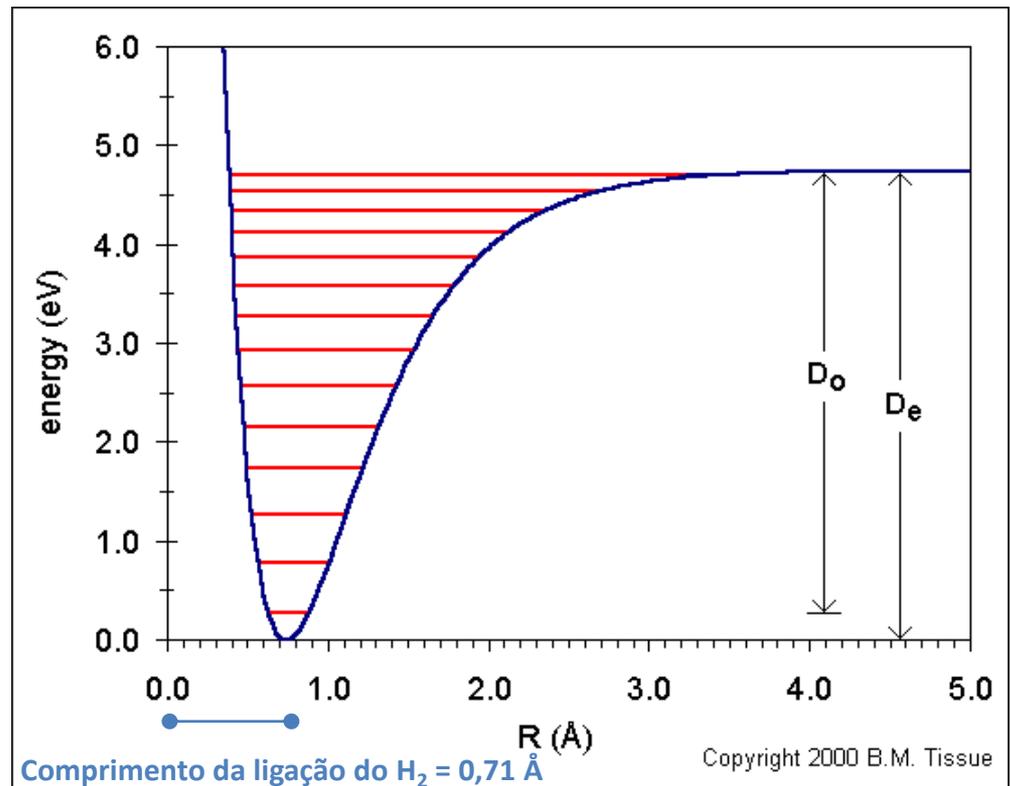
ENERGIA vs COMPRIMENTO DE LIGAÇÃO COVALENTE

- O comprimento da ligação se refere à distância média na qual os elétrons compartilhados entre os átomos ligados se encontram num estado de menor energia

1 nanometro = 1nm = $1,0 \cdot 10^{-9}$ m

1 Ångström = 1 Å = $1,0 \cdot 10^{-10}$ m

1 picometro = 1 pm = $1,0 \cdot 10^{-12}$ m



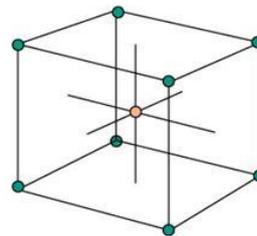
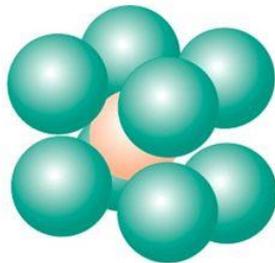
Potencial de energia dos elétrons na molécula do H₂

LIGAÇÃO QUÍMICA

As ligações iônicas formam estruturas cristalinas. E a distância entre os átomos participantes da ligação depende da cela unitária do retículo formado.

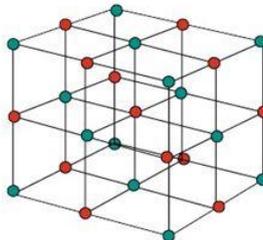
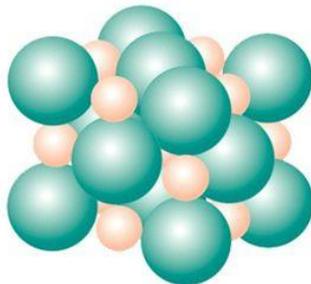
As estruturas dos sólidos iônicos

Compostos do tipo MX



tipo cloreto de céσιο

Retículo cúbico simples, cátions em sítio cúbico
($CN^{\text{cation}} = CN^{\text{anion}} = 8$
 $R > 0.73$)
CsCl, CsBr, CsI, NH_4Cl etc..



tipo cloreto de sódio

Retículo cúbico de face centrada, cátions em sítio octaédrico
($CN^{\text{cation}} = CN^{\text{anion}} = 6$,
 $R > 0.414$)
NaCl, KBr, RbI, MgO, CaO, AgCl etc..

LIGAÇÃO QUÍMICA: Energia

Propriedade Física

QUANTO MAIOR A ENERGIA DE UMA LIGAÇÃO MAIS FORTE ELA SERÁ.

Ligação covalente: A energia de ligação é obtida da energia de dissociação (energia para separar dois átomos ligados, no estado gasoso)

Ligação iônica: A energia de ligação é obtida da entalpia de rede (Ciclo de Born-Haber / Energia de ionização)

Bonding Energies and Melting Temperatures for Various Substances

Bonding Type	Substance	Bonding Energy		Melting Temperature (°C)
		<i>kJ/mol</i> (<i>kcal/mol</i>)	<i>eV/Atom,</i> <i>Ion, Molecule</i>	
Ionic	NaCl	640 (153)	3.3	801
	MgO	1000 (239)	5.2	2800
Covalent	Si	450 (108)	4.7	1410
	C (diamond)	713 (170)	7.4	>3550
Metallic	Hg	68 (16)	0.7	-39
	Al	324 (77)	3.4	660
	Fe	406 (97)	4.2	1538
	W	849 (203)	8.8	3410
van der Waals	Ar	7.7 (1.8)	0.08	-189
	Cl ₂	31 (7.4)	0.32	-101
Hydrogen	NH ₃	35 (8.4)	0.36	-78
	H ₂ O	51 (12.2)	0.52	0

1 KJ = 238,35 cal
1 eV = 3,83.10⁻²⁰ cal
1 eV = 1,60.10⁻²² J
1 cal = 4,18 J

PROPRIEDADES PERIÓDICAS

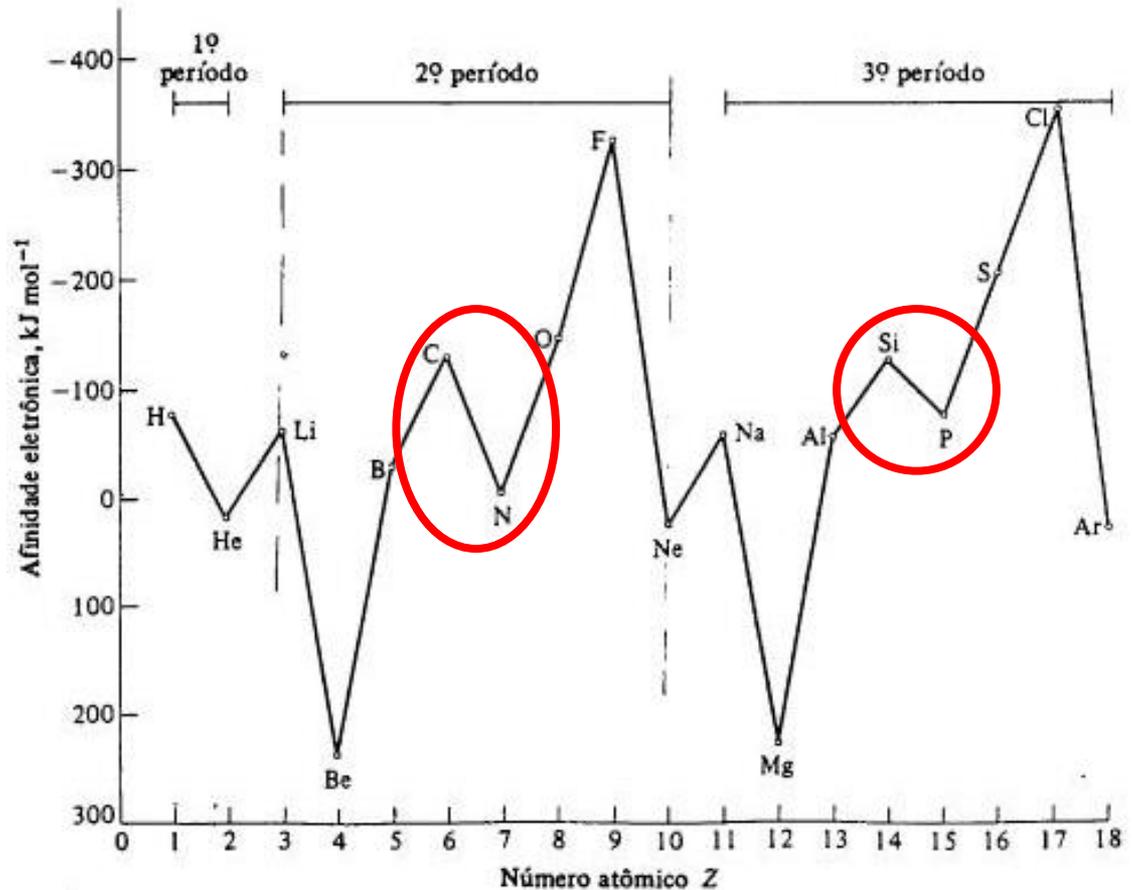
Afinidade Eletrônica ou Eletroafinidade

É a energia
adquirida pelo
átomo ao lhe ser
adicionado um
elétron

(mede a atração do átomo
pelo elétron).

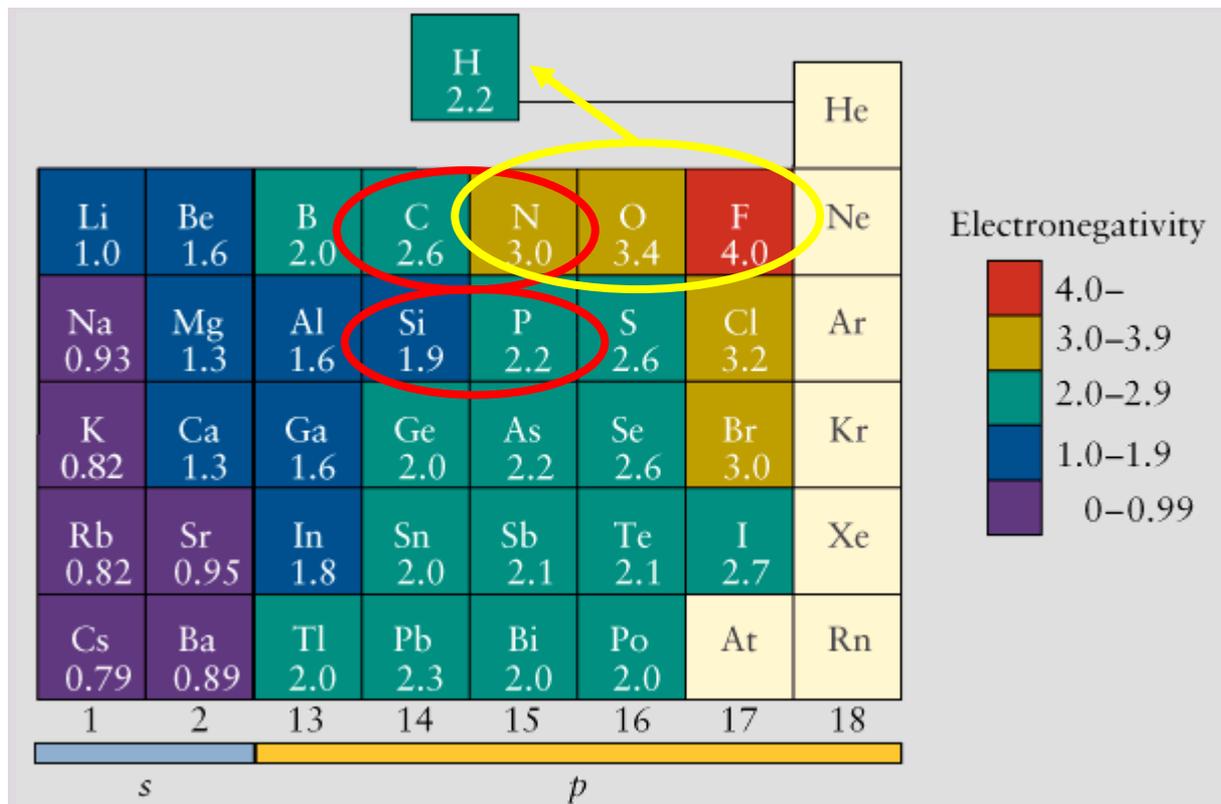
Afin. Eletron. $C > N$ e $Si > P$

Gráfico com as energias de afinidade eletrônica



LIGAÇÃO QUÍMICA: Eletronegatividade

Eletronegatividade (χ) é a capacidade do núcleo de um átomo atrair a nuvem eletrônica para si (depende de diversos fatores).

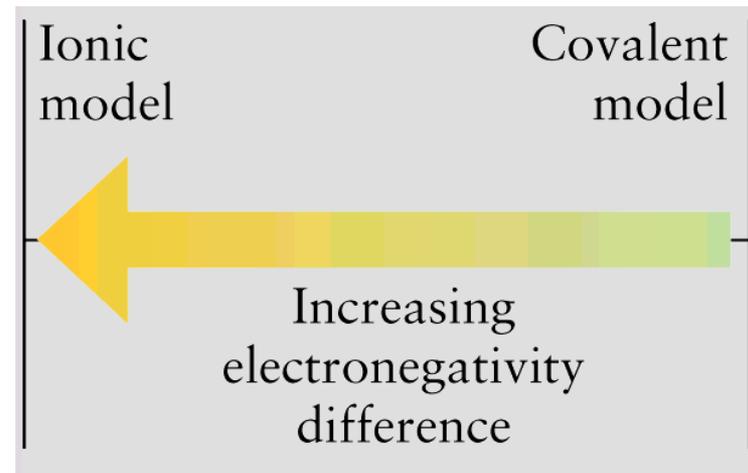
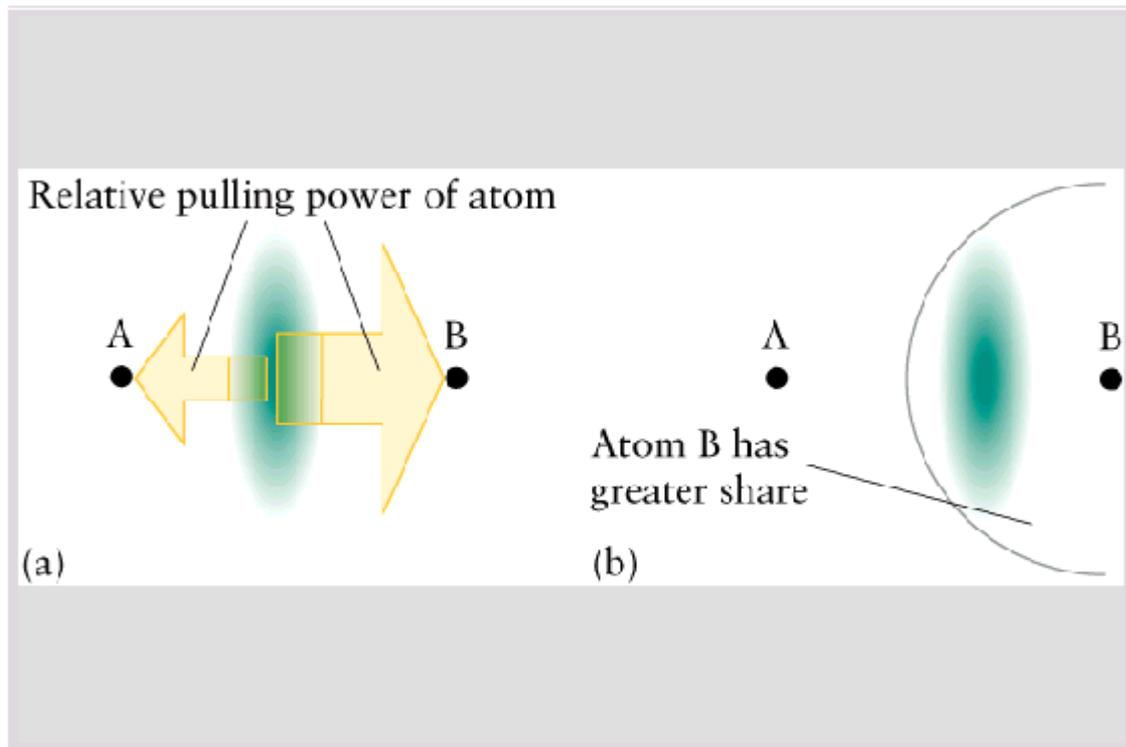


ATENÇÃO!

Afinid. Eletron. $\neq \chi$

Observe que as afinidade eletrônica do C é maior do que a do N. Porém, o N é mais eletronegativo que o C!!! O mesmo ocorre com Si e P.

LIGAÇÃO QUÍMICA: Eletronegatividade



Atividade: Dê exemplo de um átomo para A e um para B

Força relativa de atração da nuvem eletrônica pelo núcleo do átomo

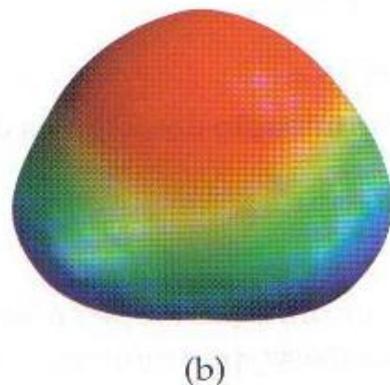
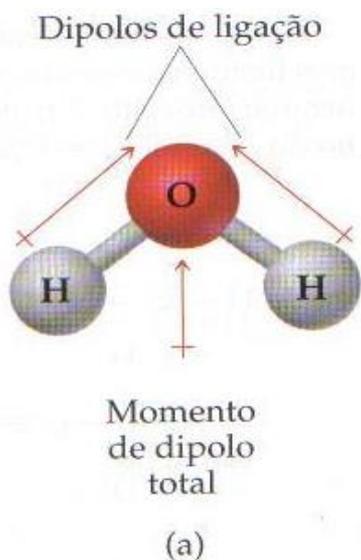
- Forças iguais (mesma eletronegatividade) = ligações apolares
- Forças diferentes (diferente eletronegatividade) = ligações polares

LIGAÇÃO QUÍMICA: Eletronegatividade

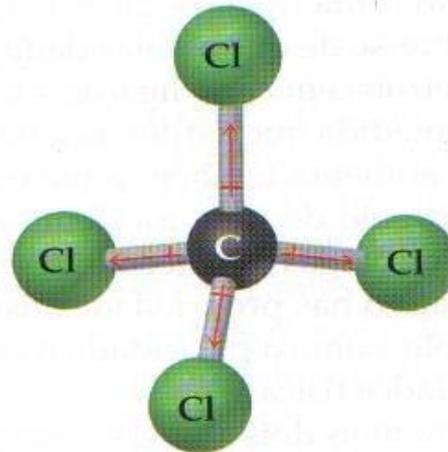
POLARIDADE \Rightarrow diferença de eletronegatividade

(polaridade de ligação \neq polaridade de molécula)

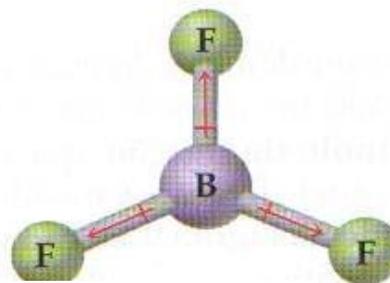
Na água as ligações e molécula são polares



Ligação e molécula polares



Ligações polares / Molécula apolar



Ligações polares / Molécula apolar

Pensando: A ligação O – H é polar? E a molécula de água?

Pensando: As ligações nessas moléculas são apolares ou polares? E as moléculas?

LIGAÇÃO QUÍMICA: Eletronegatividade

Avaliação de três diferentes possibilidades:

- 1º caso:

um dos átomos tem uma grande tendência de doar elétrons e outro uma grande tendência de aceitá-los, $|\Delta En_{AB}| \gg 0$

⇒ **ligação iônica** (grande diferença de eletronegatividade)

- 2º caso:

os dois átomos tendem a aceitar elétrons (En's altas e comparáveis)

⇒ eles compartilham dois elétrons ⇒ **ligação covalente**

$|\Delta En_{AB}| \cong 0$ (**ligação covalente apolar**); (não há diferença significativa de eletronegatividade)

$|\Delta En_{AB}| > 0$ (**ligação covalente polar**) (pequena diferença de eletronegatividade)

- 3º caso:

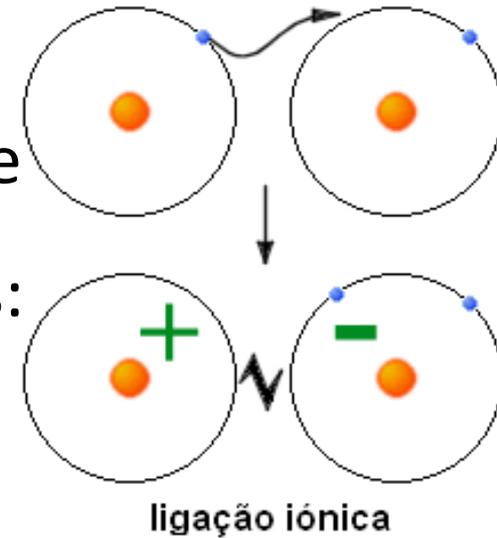
os dois átomos tendem a doar elétrons (têm En baixa)

⇒ vários átomos doam seus elétrons de valência formando um mar de elétrons que são compartilhados por todos os átomos

$|\Delta En_{AB}| \cong 0$ (e En baixas) ⇒ **ligação metálica** (não há diferença de eletronegatividade porque os átomos são os mesmos)

LIGAÇÃO IÔNICA

A **LIGAÇÃO IÔNICA** é a força eletrostática que mantém unidos dois íons com cargas opostas: ânion (-) e cátion (+).

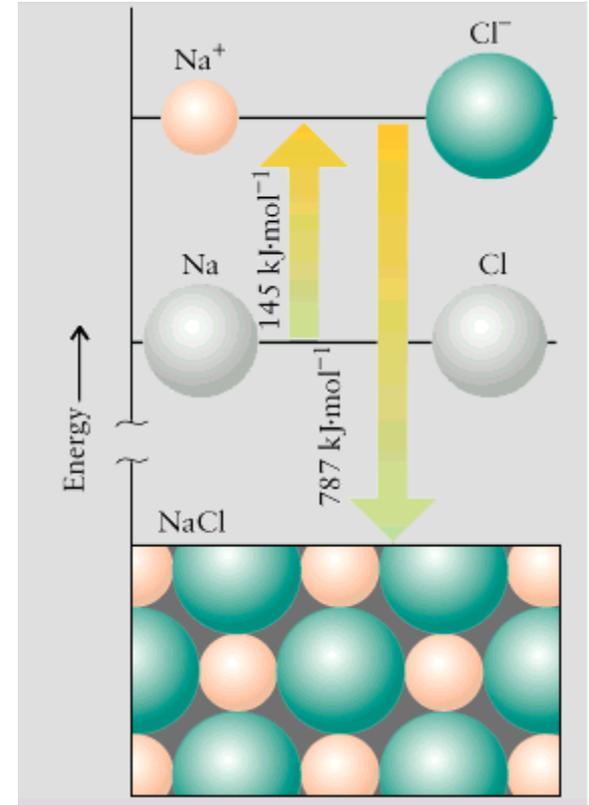
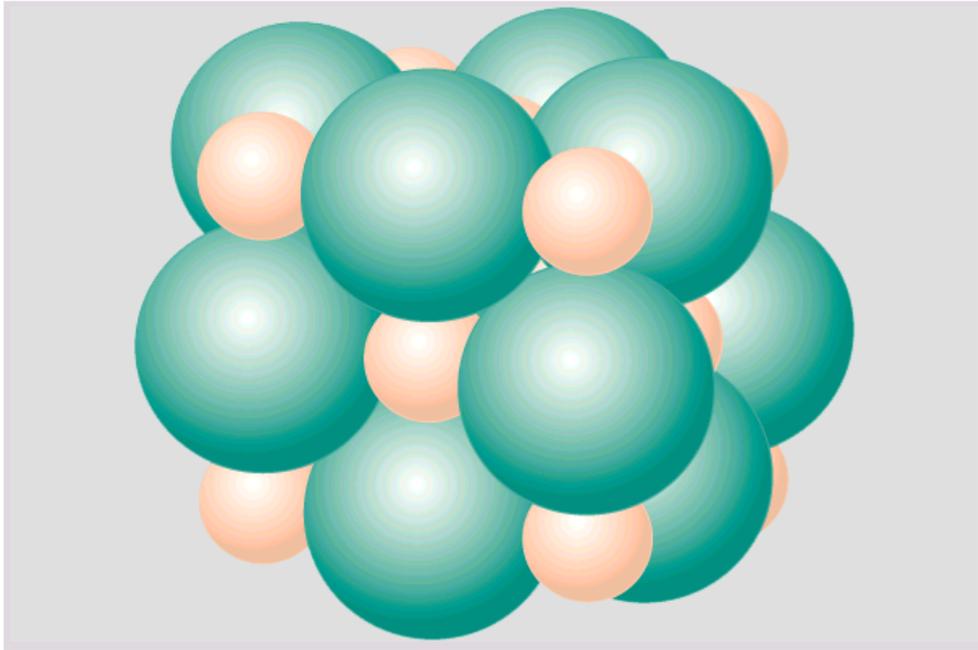


Metais (baixa energia de ionização) **tendem a formarem cátions**

Não metais (alta afinidade eletrônica) **tendem a formarem ânions**

LIGAÇÃO IÔNICA

ARRANJO CRISTALINO DO NaCl



É necessário energia para produzir íons de átomos neutros. A diminuição de energia que leva à formação do sólido iônico vem da forte atração entre os cátions e ânions no sólido.

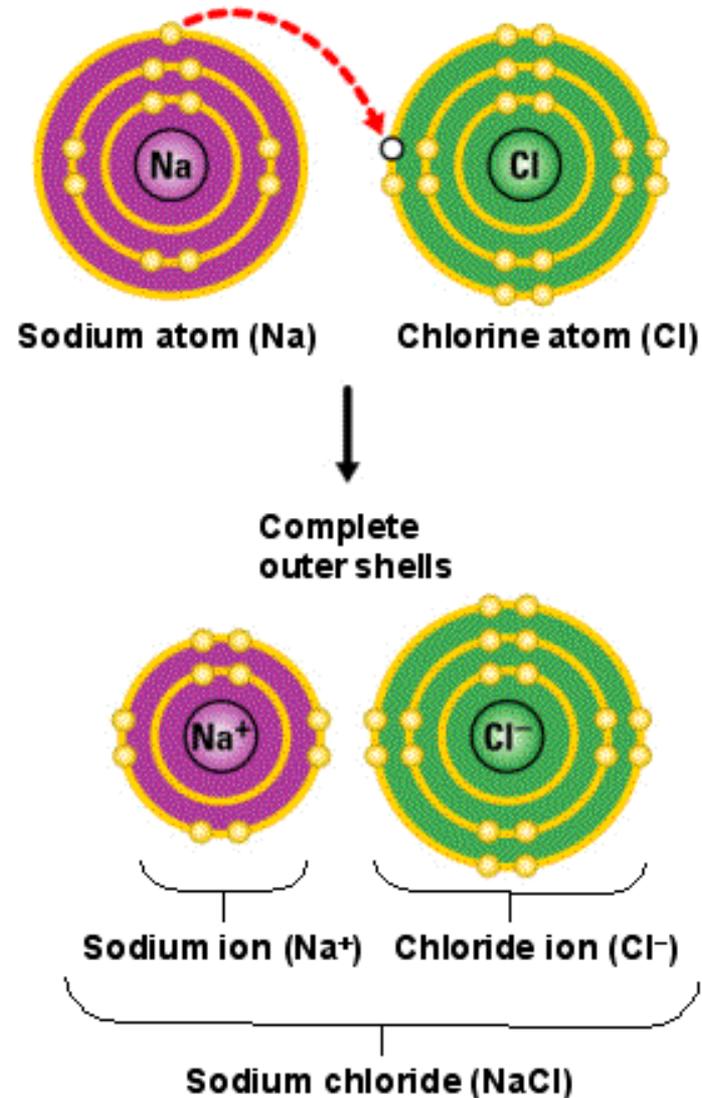
LIGAÇÃO IÔNICA

FORMAÇÃO DE ÍONS

Exemplo: **NaCl**

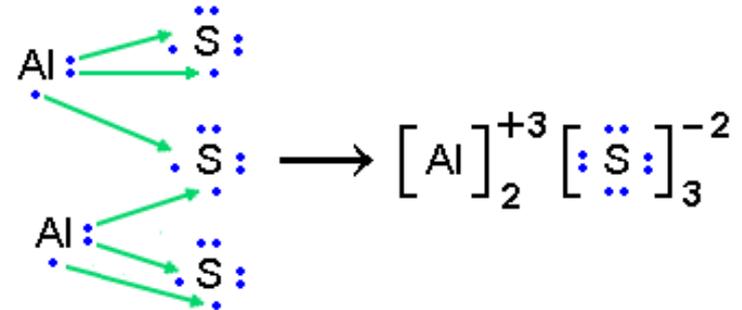
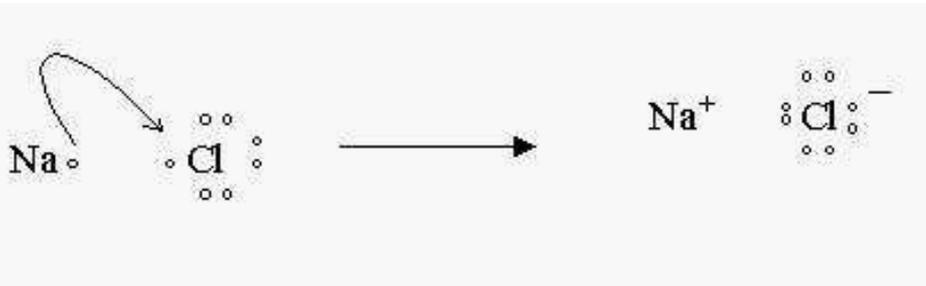
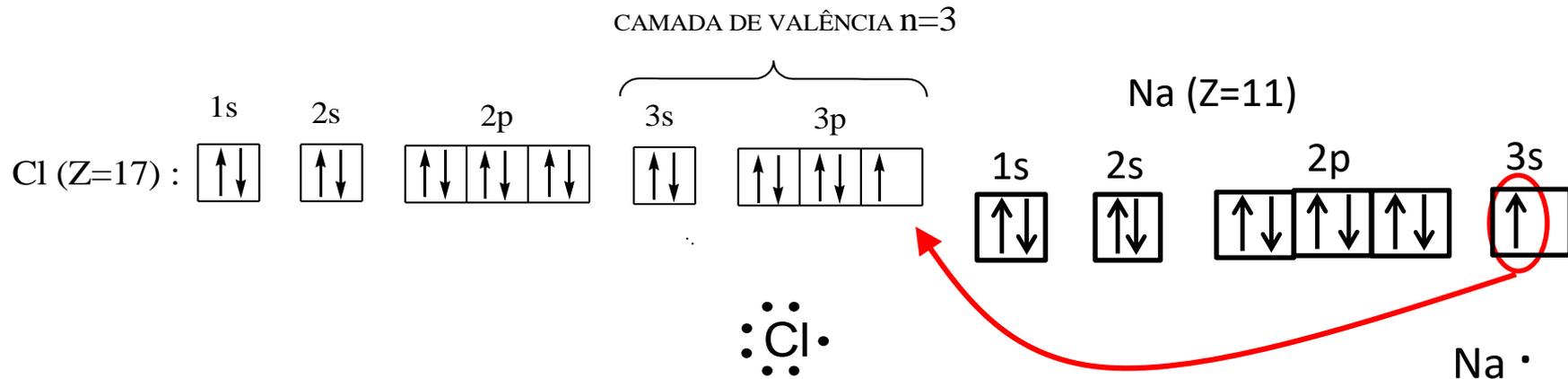
(sal de cozinha)

Na ligação iônica há a transferência completa de um ou mais elétrons para a eletrosfera de um dos átomos participantes (formação de íons)



LIGAÇÃO IÔNICA

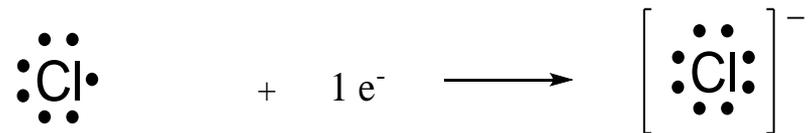
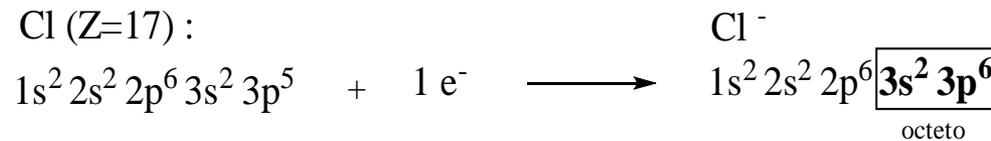
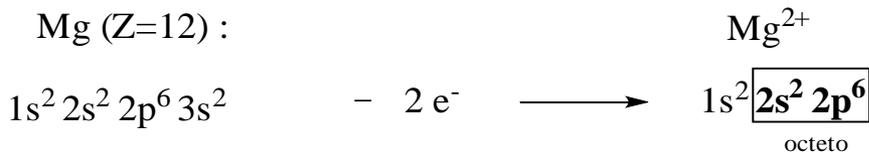
Estrutura de Lewis: Representa os elétrons da camada de valência dos átomos e íons. P. ex., **Cl**, **NaCl** e **Al₂S₃**



LIGAÇÃO IÔNICA

Regra do Octeto: Os átomos tendem a ganhar ou perder elétrons até atingirem oito elétrons na camada de valência (configuração de um gás nobre / condição de menor energia / $ns^2 np^6 = 8$ elétrons = octeto).

Exemplos: **Mg, Mg²⁺, Cl e Cl⁻.**



LIGAÇÃO IÔNICA

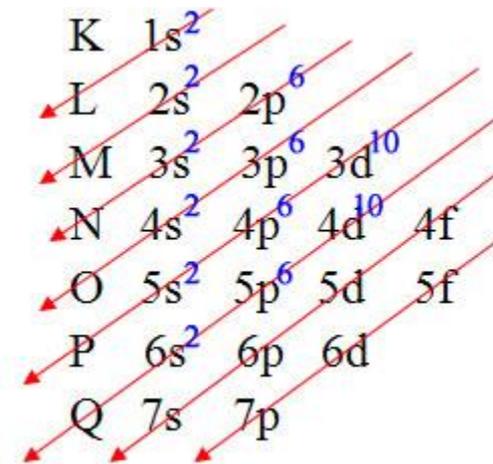
Determine os íons que os átomos dos seguintes elementos formam normalmente: $^{38}\text{Sr}_{87,62}$; $^{16}\text{S}_{32,05}$; $^{13}\text{Al}_{26,98}$.

Sr (38 elétrons): $1s^2; 2s^2; 2p^6; 3s^2; 3p^6; 4s^2; 3d^{10}; 4p^6; 5s^2$. Último nível energético ($n = 5$) com 2 é! Íon = Sr^{2+} (perde 2 é / octeto no nível $n = 4$)

S (16 elétrons): $1s^2; 2s^2; 2p^6; 3s^2; 3p^4$. Último nível energético ($n = 3$) com 6 é! Íon = S^{2-} (ganha 2 é / octeto no nível $n = 3$)

Al (13 elétrons): $1s^2; 2s^2; 2p^6; 3s^2; 3p^1$. Último nível ($n = 3$) com 3 é! Íon = Al^{3+} (perda de 3 é)

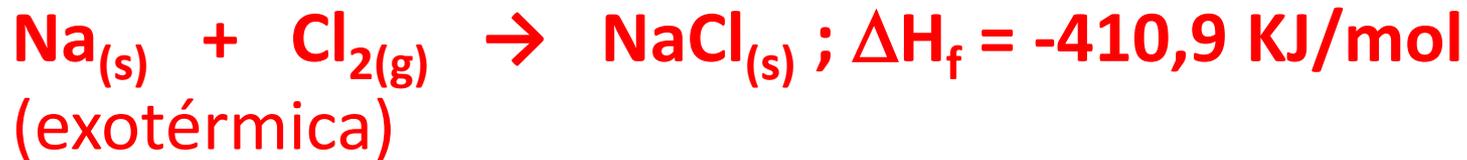
Atividade: Mostre a estrutura de Lewis para o produto da reação entre Mg e N.



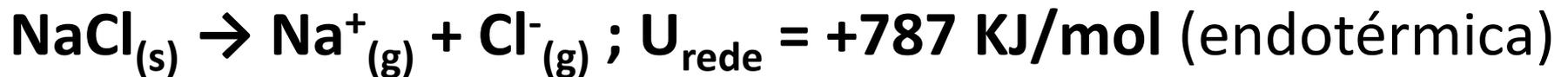
LIGAÇÃO IÔNICA

Energia de rede (U_{rede}): Energia necessária para separar completamente um mol de um composto sólido iônico em íons gasosos (representa a força/magnitude da ligação)

A variação da entalpia (energia, ΔH_f) de formação de um composto iônico (NaCl) é a energia da reação das espécies elementares [$\text{Na}_{(s)}$ e $\text{Cl}_{2(g)}$] para formar o sólido iônico [$\text{NaCl}_{(s)}$].

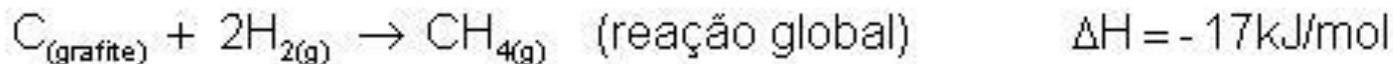
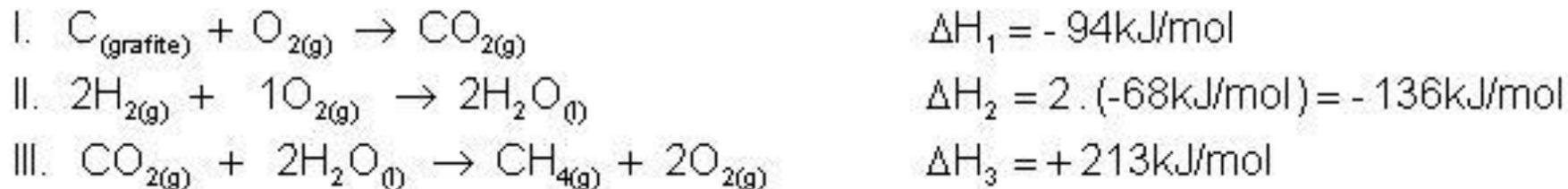


Energia de rede :



LEI DE HESS (Energia de reação)

Se uma reação for executada numa série de etapas a variação de entalpia (ΔH) para a reação será igual à soma das variações de entalpia para as etapas individuais.



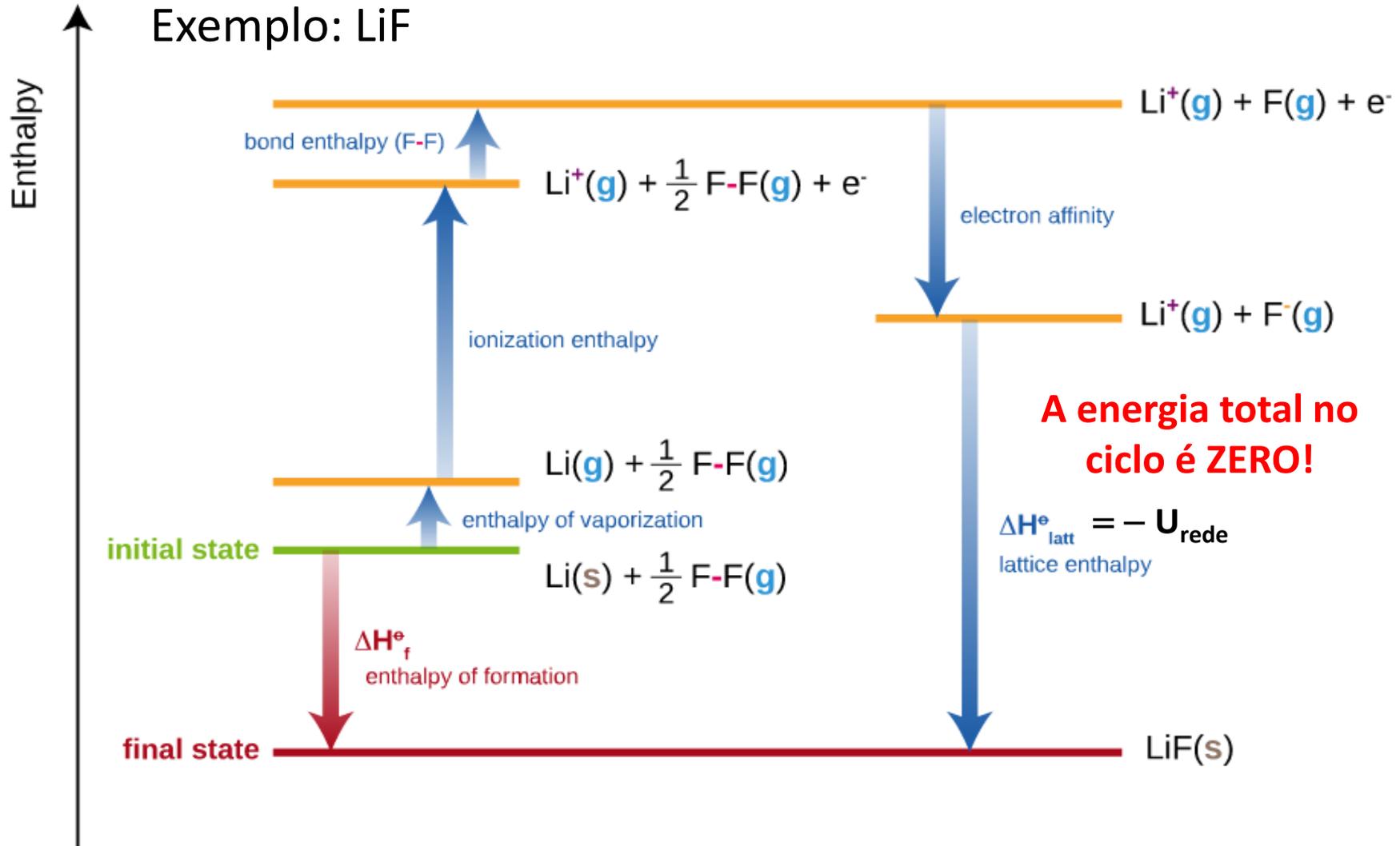
$$\text{Lei de Hess: } \Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = (-94) + (-136) + 213 = -17\text{kJ/mol}$$

A equação da reação global é a soma das reações parciais e a energia dela é a soma das parciais

Energia de rede (U): Ciclo De Born-Haber

Estratégia para obtenção da Energia de Rede (U_{rede})

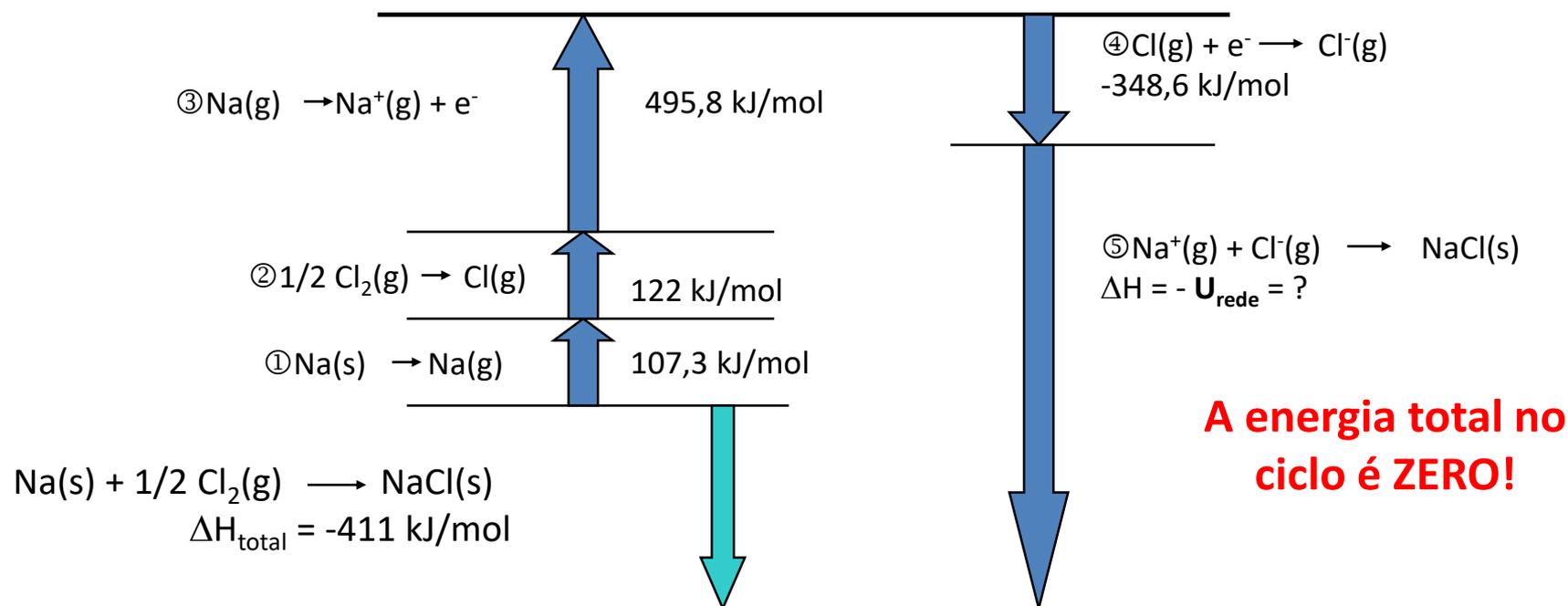
Exemplo: LiF



Fonte: https://en.wikipedia.org/wiki/Born-Haber_cycle, consultado em 24/jan/17

Energia (entalpia) de rede: Ciclo De Born-Haber

Exemplo de cálculo de Energia de Rede (U_{rede}) – NaCl



Calcule a energia de rede (U_{rede}) do NaCl a partir do ciclo acima

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 = \Delta H_{\text{total}} = 0 = 411 + 107,3 + 122 + 495,8 - 348,6 + \Delta H_5$$
$$\Delta H_5 = -787 \text{ kJ/mol}; U_{\text{rede}} = +787 \text{ kJ/mol}$$

Fonte: http://pt.slideshare.net/cmdantasba/ligacao-quimica-introduo?from_action=save, consultado em 30/jan/17