

CAPÍTULO IV - LIGAÇÕES QUÍMICAS

(1)

prof. A. SUSTER

1. As ligações químicas são responsáveis por gentes de substâncias. Uma propriedade que quase todos os átomos possuem, é a capacidade de se combinarem com outros átomos para produzir espécies mais complexas. Para manter os átomos unidos, para a formação das substâncias, existem forças de atração chamadas LIGAÇÕES QUÍMICAS ou LIGAÇÕES INTERATÔMICAS.

A ligação química é feita através da eletrosfera, envolvendo somente os elétrons mais externos do átomo, sem jamais atingir o núcleo.

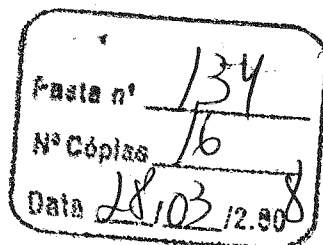
2. ESTABILIDADE ATÔMICA

Exemplo análogo: 2 veículos $v_1 = 180 \text{ km/h}$ $v_2 = 20 \text{ km/h}$
o veículo com v_1 (probabilidade de capotamento maior, quantidade de energia é bem maior $\Rightarrow$ instabilidade)

Portanto a estabilidade de um corpo aumenta com a diminuição da quantidade de energia desse corpo.

Com os átomos a situação é a mesma - eles normalmente são encontrados associados. Essa associação garante a eles um conteúdo energético menor e portanto MAIOR ESTABILIDADE.

Walter Kossel (1886-1956) e Gilbert N. Lewis (1875-1946) químicos, alemão e americano respectivamente, estudaram um grupo de átomos isolados e inertes, que não se combinam.



A análise das configurações mostraram uma uniformidade na última camada. (2)

QUADRO DEMONSTRATIVO

ELEMENTO	K	L	M	N	O	P	Q
He	2						
Ne	2	8					
Ar	2	8	8				
Kr	2	8	18	8			
Xe	2	8	18	18	8		
Rn	2	8	18	32	18	8	

Observando o quadro, todos com $8e^-$ na última camada de valência. Em 1916 - regra do octeto, isto é, a estabilidade de um átomo está no fato de possuir $8e^-$ na última camada. (ou $2e^- \rightarrow He$)

Estas substâncias encontram-se no estado gasoso nas condições ambientes. $\Rightarrow$ GASES NOBRES.

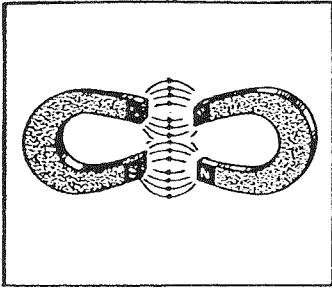
Portanto, um átomo adquire estabilidade, quando tem uma configuração semelhante à dos gases nobres.

Para tal, acontece a união com outros átomos para adquirir essa configuração eletrônica. A união entre os átomos, é chamada de LIGAÇÃO QUÍMICA.

Tipos de ligação química:

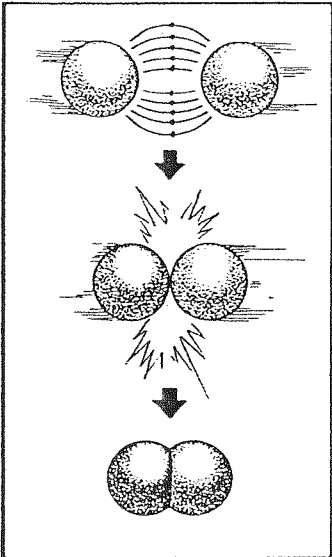
1. ligação iônica ou eletrovalente.
2. ligação covalente ou molecular.
3. ligação metálica.
4. ligação intermolecular.

ATÔMICAS



Imagine dois ímãs em forma de ferradura, exercendo entre si forças de atração, como indica a figura ao lado.

As duas peças, irão unir-se formando um sistema estável.



Imagine agora, dois átomos aproximando-se. Suponhamos que apareçam entre eles, forças de atração como no exemplo dos ímãs, pois, a eletrosfera de um átomo atrai o núcleo de outro átomo. Entretanto, à medida que os átomos vão se aproximando, surgirá uma repulsão entre os núcleos, pois estes possuem cargas positivas.

Em determinada posição, estabelecer-se-á um equilíbrio entre as atrações e repulsões.

Se o equilíbrio for ESTÁVEL, diremos que se estabeleceu uma LIGAÇÃO QUÍMICA entre esses átomos.

As ligações químicas, recebem diversos nomes conforme o tipo das forças de atração que aparecem entre os átomos, que se aproximam.

Existem 4 tipos de ligações:

- "Ligação eletrovalente, iônica ou heteropolar."
- "Ligação covalente, molecular."
- "Ligação metálica."
- "Ligação intermolecular."

que serão estudadas a seguir).

ILUSTRAÇÃO

Metalo - Ñ Metolo

1. LIGAÇÃO IÔNICA OU ELETROVALENTE.

A ligação iônica ocorre quando um ou mais elétrons são transferidos da camada de valência de um átomo para a camada de valência do outro. O átomo que perde elétrons, torna-se um íon positivo - CATION, enquanto que o átomo que ganha elétrons, torna-se um íon negativo - ANION. A ligação iônica é resultante da atração entre os íons de cargas opostas. Esses íons são formados quando se encontram átomos de metais e não metais (ametais).

METAIS

AMETAIS

transferência de elétrons

CÁTIONS + ANIONS

SUBSTÂNCIA IÔNICA (COMPOSTO IÔNICO)

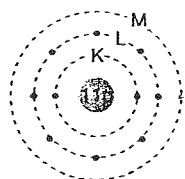
O que causa a formação de uma ligação iônica é o decréscimo de energia das partículas que se ligam para formar um composto. Em geral associa-se o decréscimo de energia de um sistema a um aumento em sua estabilidade. (atração eletrostática)

Ex: ligação entre o sódio (Na) e o cloro (Cl)

Observe os esquemas representando a distribuição eletrônica desses átomos:

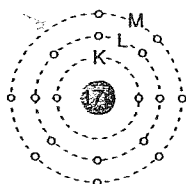
Átomo de sódio: $_{11}\text{Na}$

K	L	M
2	8	1



Átomo de cloro: $_{17}\text{Cl}$

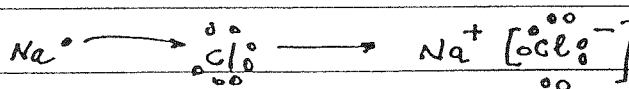
K	L	M
2	8	7



$\text{Na } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

"

$\text{Cl } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

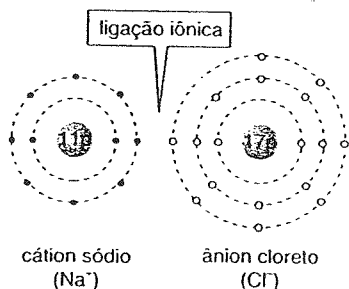
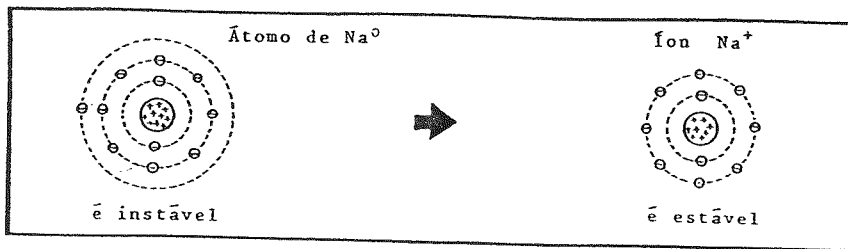


Esquemas de Lewis.

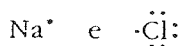
O átomo de sódio possui um elétron na última camada (M), portanto ele não é "nobre". Se ele perder esse elétron, a última camada passará a ser a L, com oito elétrons, ficando com estrutura semelhante à de um gás nobre.

No caso do átomo de cloro, ele possui sete elétrons na última camada (M), não sendo "nobre" também. Se receber mais um elétron, ficará com oito elétrons nessa camada, adquirindo estrutura semelhante à de um gás nobre.

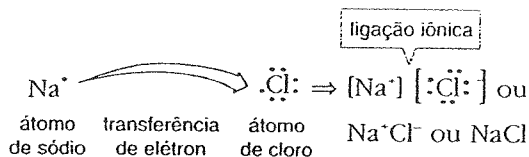
Assim, um átomo de sódio, estabiliza-se quando perde um elétron:



Para tornar mais cômoda a indicação da ligação iônica, é costume usar os esquemas de Lewis, que correspondem ao símbolo do elemento a que o átomo pertence, ladeado pela quantidade de elétrons da última camada, representados por bolinhas, cruzes, asteriscos, etc. Assim, para o sódio e o cloro os esquemas de Lewis são:



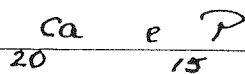
Então, temos:



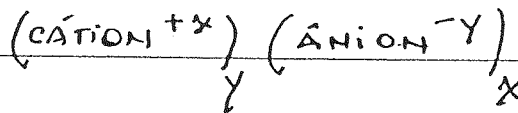
O princípio da ligação iônica, portanto, é a transferência de elétrons. Ela ocorre entre metal, que tem tendência de perder elétron, com não-metal, que tem tendência de receber elétron.

Portanto, princípio da ligação iônica é transferência de e^- (metal $\rightarrow$ ametal). No caso do NaCl é monovalente.

Fazer os seguintes exercícios.



Esquema geral:

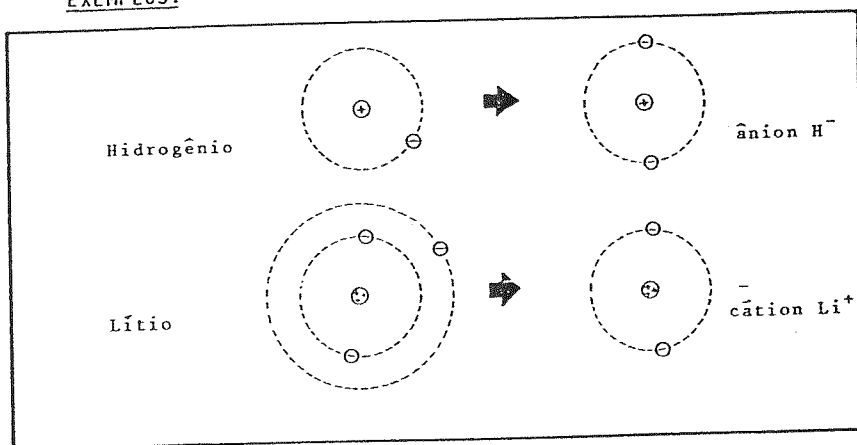


O nº de e^- recebidos é igual aos cedidos resultando carga elétrica nula.

O tipo de força que une os cátions e os ânions é de natureza elétrica, de grande intensidade. Por isso, todos os compostos iônicos à temperatura ambiente e pressão normal, são sólidos com alto ponto de fusão. A estrutura elementar

desses sólidos é uma repetição de cátions e ânions (6)
denominado RETÍCULO CRISTALINO OU CRISTAL. (páginas 7 e 8)

EXEMPLOS:



RESUMINDO:

Um átomo adquire estabilidade, quando possui 8 elétrons na camada periférica. Também será estável o átomo que possuir apenas 2 elétrons na camada K.

Na formação de diversos compostos, os átomos procuram ganhar uma dessas configurações estáveis. Esta é a "REGRA DO OCTETO", para os átomos.

Esta regra é comprovada num grande número de observações, mas apresenta exceções. Sendo assim, pedimos ao leitor não criar a obrigatoriedade da regra do octeto para todos os átomos. Existem compostos, onde os átomos tornam-se estáveis, apresentando na camada externa 4 elétrons, 6 elétrons, 12 elétrons, 18 elétrons, etc como veremos ainda neste capítulo.

Exercícios:

a) Monte os esquemas de Lewis dos seguintes átomos:

K ($Z=19$)

Ca ($Z=20$)

C ($Z=6$)

F ($Z=9$)

S ($Z=16$)

N ($Z=7$)

b) Estabeleça a ligação através dos pares eletrônicos, entre:

1) C e H

2) H e S

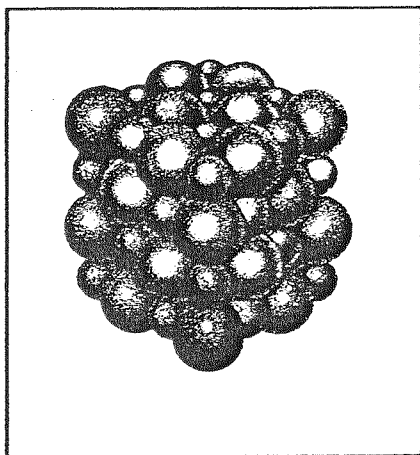
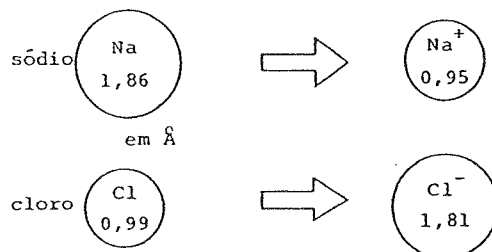
3) N e H

4) átomos de cloro

Estrutura do cloreto de sódio

Estudaremos o cloreto de sódio que é o composto tipicamente iônico.

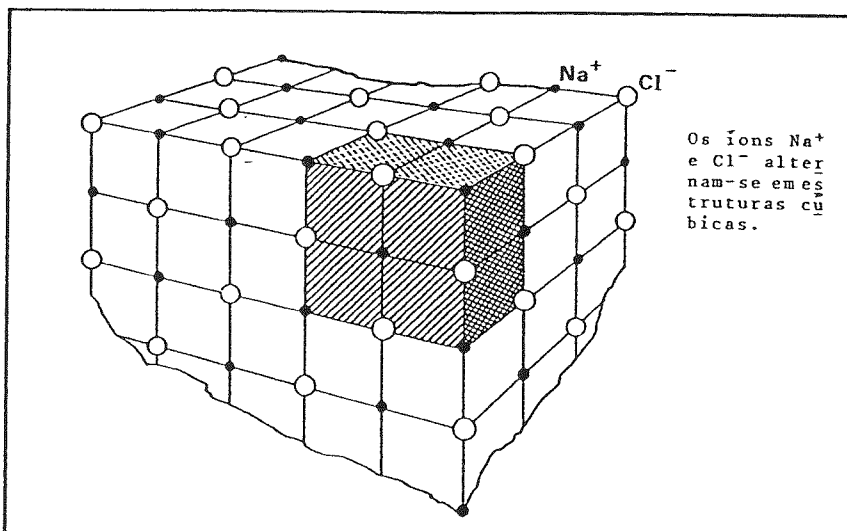
Temos os seguintes raios para os átomos, antes e após as ligações:



Os ânions cloro e cátions sódio, se agregam para formar o cloreto de sódio sólido. As forças que mantêm os íons agrupados, são do tipo eletrostático. Esta pilha de ÍONS, é denominada CRISTAL de cloreto de sódio.

Vamos discutir a estrutura do cristal. Para isso, imaginemos que os íons estão mais afastados entre si. Seria apenas uma "visualização didática", porém, já longe da realidade.

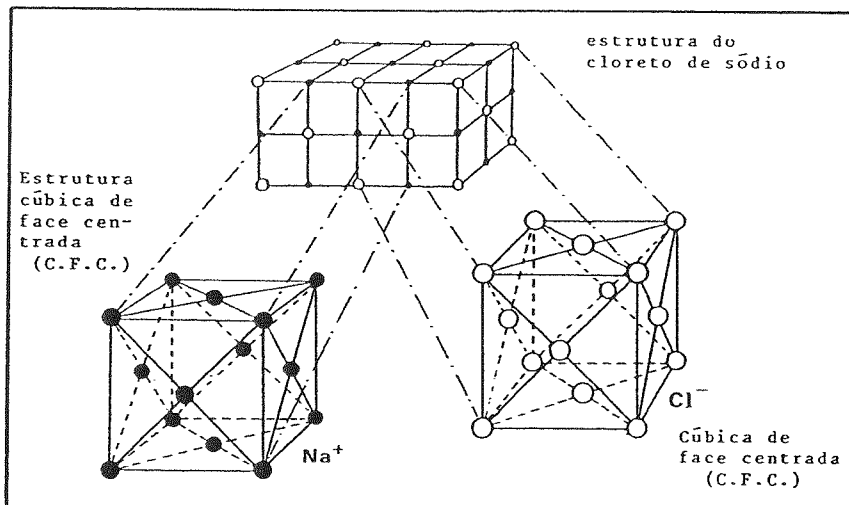
Assim, podemos apreciar melhor a distribuição geométrica espacial dos íons, que constituem o cloreto de sódio.



Acabamos de desenhar a grade, a rede ou o "RETÍCULO CRISTALINO" do cloreto de sódio.

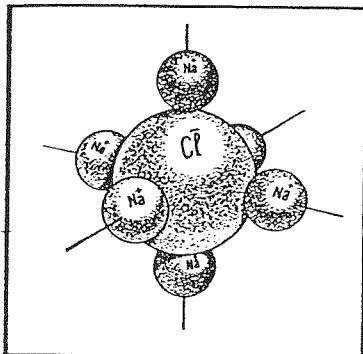
Retirando-se a mínima amostra do cristal, temos a CÉLULA UNITÁRIA do cristal. No desenho corresponde à porção "reticulada".

Agora, vamos desenhar um pedaço do cristal e, analisar as estruturas dos íons Cl^- e dos íons Na^+ separadamente.



Tanto os íons cloro como os íons sódio, constituem estruturas "CÚBICAS DE FACE CENTRADA" (C.F.C.).

Dizemos que o cloreto de sódio é constituído pela interpene- tração de duas estruturas C.F.C.

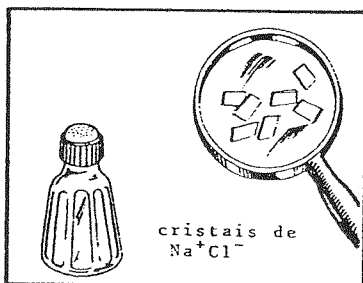


Voltemos ao cristal real e exa- minemos um íon cloro. Em seu redor, estão 6 íons Na^+ que se situam em três eixos triortogonais.

Dizemos que, o número de coorde- nação do Cl^- é 6; isto é, o número de cátions ligados ao Cl^- .

Da mesma forma, o número de coor- denação do Na^+ é 6 porque, em seu re- dor estão 6 ânions Cl^- .

Em outras palavras, cada cloro liga-se a 6 Na^+ e, cada sódio liga-se a 6 Cl^- . Mas, a proporção entre Na^+ e Cl^- é 1:1. Por isso, a fórmula do cloreto de sódio é, Na^+Cl^- .



Então, o que é aquele minúsculo "grãozinho" constituinte do sal?

É um cristal de cloreto de só- dio, ou seja, uma "pilha" formada por um número monstruoso de íons Na^+ e Cl^- , ordenados no sistema C.F.C. e in- terpenetrados.

Por isso é que dizemos que não existe molécula de NaCl .

Imprópriamente, poderíamos dizer que, um cristal dêses, seria uma macromolécula.

Estrutura dos cristais iônicos

Todos os compostos iônicos, formam, no estado sólido, estruturas bem definidas. O tipo da estrutura cristalina depende de 2 fatores:

- Proporção entre números de cátions e ânions, no cristal.
- Relação dos tamanhos dos cátions e ânions.

Exemplos:

(209) O cloreto de cálcio $\text{Ca}^{++}\text{Cl}_2$, não têm estrutura igual à do Na^+Cl^- porque, a proporção cátion-ânion é 1:2.

O cloreto de césio Cs^+Cl^- , tem a mesma proporção de íons que o Na^+Cl^- (1:1). À primeira vista, era de se esperar que o Cs^+Cl^- , tivesse estrutura C.F.C. interpenetradas.

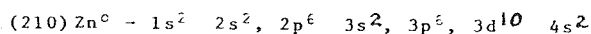
Na realidade, como íon Cs^+ tem tamanho aproximadamente igual do Cl^- , resulta um outro tipo de empilhamento, chamado cúbico de corpo centrado (C.C.C.).

Estrutura eletrônica dos íons

Os ânions, sem exceção, adquirem nos compostos iônicos, as configurações de gases nobres.

Quanto aos cátions: Se for alcalino ou alcalino terroso, apresentará 8 elétrons na camada externa. Sendo outros metais, as configurações são diversificadas.

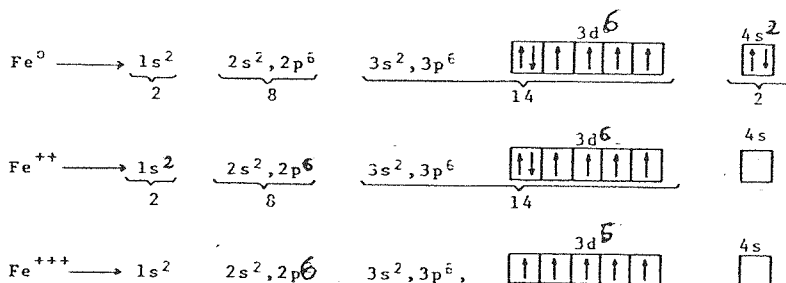
Exemplos:



$\text{Zn}^{++} \rightarrow 1s^2 \quad 2s^2, 2p^6 \quad 3s^2, 3p^6, 3d^{10}$ → estável, com 18 elétrons na camada externa, que é o máximo na camada II.

Os íons Ag^+ , Cu^{++} e Au^+ também estabilizam-se, com 18 elétrons na camada periférica.

Vejamos o caso do Ferro que apresenta os íons Fe^{++} e Fe^{+++} .



A uniformidade da distribuição dos elétrons em 3d no Fe^{+++} , tenta justificar porque, o Fe^{+++} , é mais estável que o Fe^{++} .

Muito bem. Estamos apresentando algumas estruturas "SEM OCTETO", para que o leitor apenas LEMBRE: "Nem sempre os átomos adquirem 8 elétrons na camada externa, para se tornarem estáveis".

2. LIGAÇÃO COVALENTE OU MOLECULAR

(11)

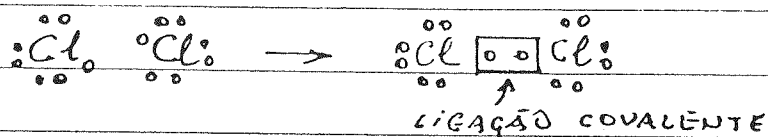
2.1 - LIGAÇÃO COVALENTE COMUM.

A estabilidade se faz por COMPARTILHAMENTO DE e^- , onde o par de elétrons pertence aos dois átomos, simultaneamente. (PAR COVALENTE).

O conjunto estável de átomos ligados entre si - por ligações covalentes, ou seja, por pares eletrônicos, recebe o nome de MOLECULAS.

Exemplo: o átomo de cloro. $\text{Cl} \Rightarrow \begin{array}{l} \cdot\ddot{\text{Cl}}\cdot \\ \cdot\ddot{\text{Cl}}\cdot \end{array} \quad \begin{array}{l} K=2 \\ L=8 \\ M=7 \end{array}$
como existe um composto com 2 átomos de cloro, sendo que cada um tem a necessidade de receber 1 e^- , como é feita a ligação?

A estabilidade é conseguida por compartilhamento de e^- : os átomos se associam e passam a dividir um par de elétrons que pertence aos dois simultaneamente.



Assim, cada átomo fica com 8 e^- na última camada.

Uma molécula pode ser representada por uma fórmula. Dentre os vários tipos de fórmulas as principais são:

a) FÓRMULA ELETRÔNICA - indica os elétrons da última camada de cada átomo e os pares eletrônicos que estabelecem as ligações.

b) FÓRMULA ESTRUTURAL PLANA - indica a ligação entre os átomos por meio de traços e cada traço (12) representa um par de elétrons.

c) FÓRMULA MOLECULAR - indica a quantidade de átomos de cada elemento que constitui a molécula.

QUADRO DEMONSTRATIVO.

Fórmula eletrônica (Lewis)	Fórmula estrutural plana	Fórmula molecular
$\text{:}\ddot{\text{Cl}}\text{:}\equiv\text{:}\ddot{\text{Cl}}\text{:}$	$\text{Cl}-\text{Cl}$	Cl_2
$\text{:}\ddot{\text{O}}\text{:}\equiv\text{:}\ddot{\text{O}}\text{:}$	$\text{O}=\text{O}$	O_2
$\text{H}-\text{:}\ddot{\text{Cl}}\text{:}$	$\text{H}-\text{Cl}$	HCl
$\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:}\equiv\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	H_2O

O princípio da ligação covalente é o compartilhamento de elétrons e ela ocorre entre não-metálicos, e entre não-metal e hidrogênio.

Alguns exemplos:

fazer a configuração eletrônica estrutural e molecular das substâncias: H e F

H e O

H e N

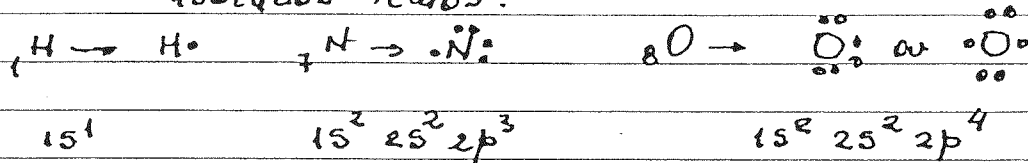
O princípio da ligação covalente é o compartilhamento de elétrons e ela ocorre entre NÃO-METAIS e entre NÃO METAL e o HIDROGÊNIO.

2.2. LIGAÇÃO COVALENTE DATIVA (COORDENADA)

(13)

Às vezes um átomo já está com o seu octeto completo, portanto todos os seus orbitais com elétrons emparelhados. No entanto, este átomo pode ligar-se a outro átomo "emprestando-lhe" um par de elétrons e formar um orbital molecular.

Exemplo: ácido nítrico: HNO_3 . Para os átomos isolados temos:



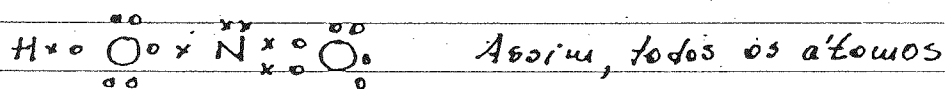
O hidrogênio precisa de $1e^-$ e associa-se com o oxigênio, formando um par de e^- .

$\text{H} \times \cdot \ddot{\text{O}} \cdot$ Então o oxigênio fica com $7e^-$ precisando então, formar mais um par eletrônico. Ele se associa ao nitrogênio.



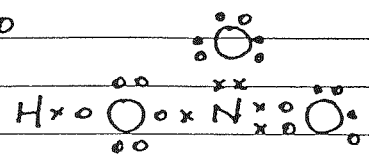
Com isso o oxigênio também está completo, mas o nitrogênio precisa de mais 2 elétrons para alcançar o octeto.

Então, ele recebe esses $2e^-$ de outro átomo de oxigênio, estabelecendo 2 pares eletrônicos com ele:



se completam. Mas, falta um átomo de oxigênio para chegar na fórmula HNO_3 . Como ligar mais um átomo se todos estão completos? Acontece um caso especial de ligação covalente.

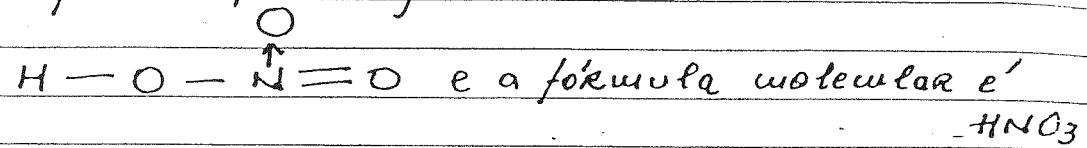
O átomo de oxigênio que está faltando, se liga ao nitrogênio através de um par eletrônico que vem só do nitrogênio



Este tipo de ligação, chama-se

de ligação COVALENTE DATIVA.

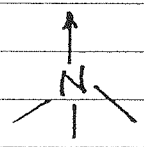
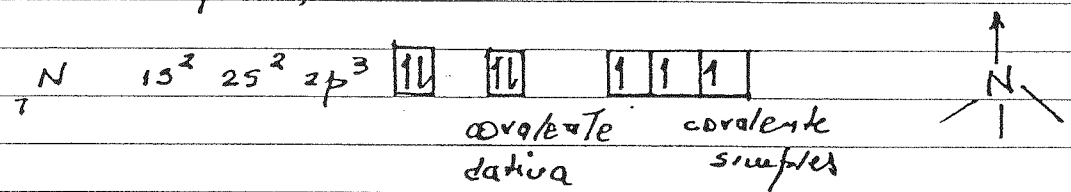
Representação da fórmula estrutural



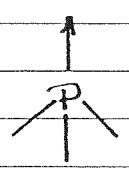
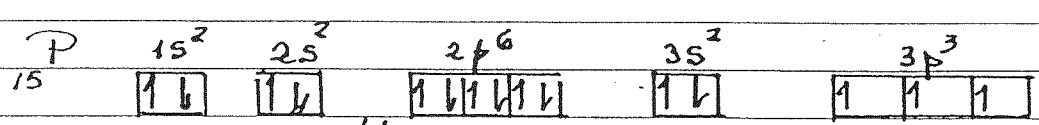
Importante: a ligação covalente dativa só acontece se o átomo que vai contribuir com o par de elétrons, estiver estabilizado pela ligação covalente simples e tiver pares de e⁻ disponíveis.

Vamos caracterizar agora as ligações possíveis de alguns elementos químicos importantes:

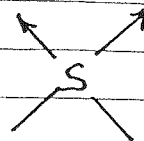
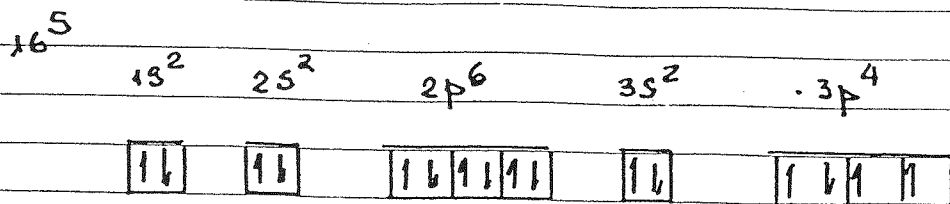
N, P, S e Cl



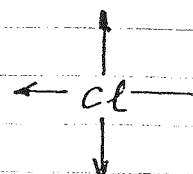
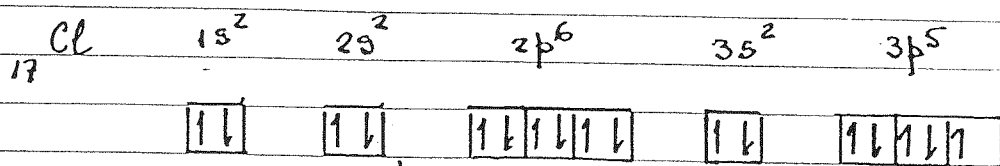
3 covalentes simples
1 covalente dativa



3 covalentes simples
1 covalente dativa



2 covalentes simples e 2 covalentes dativas



1 covalente simples e 3 covalentes dativas.

observações: os compostos que apresentam somente ligações covalentes, em condições ambientes, podem ser sólidos, líquidos ou gasosos.

Exercícios: fazer a fórmula estrutural plana das substâncias:

ácido sulfúrico H_2SO_4

ácido fosfórico H_3PO_4

anidrido sulfúrico SO_3

ácido perclórico $HClO_4$

amônia NH_3

cloroformo $CHCl_3$

PRINCIPAIS ELEMENTOS E NÚMEROS DE ELÉTRONS (16)

NA CAMADA EXTERNA.

Inicialmente, vamos desenhar uma parte da tabela periódica:

I	II	III	IV	V	VI	VII
						(H)
Li	Be	B	C	N	O	F
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
K	Ca		Ge	As	Se	Br
Rb	Sr				Te	I
Cs	Ba					

→ - estes elementos ligam-se entre si por covalências.

Os algarismos romanos indicam "os grupos" da tabela periódica que, para os elementos presentes, é o número de elétrons na camada externa.

Assim, o "N", tem 5 elétrons na camada externa, o "Si" tem 4, o "Br", tem 7 elétrons, etc. Reparem que o hidrogênio, embora tenha apenas 1 elétron, está na coluna VII porque, ele "precisa" de apenas mais um elétron, como os demais desse grupo, para estabilizar-se. O hidrogênio, estabiliza-se com 2 elétrons na camada K.

QUAIS SÃO OS ELEMENTOS QUE EFETUAM LIGAÇÕES COVALENTES?

Todos aqueles que estão à direita da linha tracejada, quando ligam-se entre si, pois eles possuem tendência a tomar elétrons de outros átomos. Quando 2 átomos apresentam essa tendência, eles irão "compartilhar" elétrons. Por exemplo: no " PCl_3 ", temos três ligações (P-Cl) covalentes. O "H", também pertence a esta classe de átomos, compartilhando 1 elétron.

Às vezes o "Be", "Mg" e "Al", efetuam ligações covalentes, mas sofrem hibridações e são considerados casos especiais.