

Estrutura molecular e ligação química

Modelos de Ligação Covalente

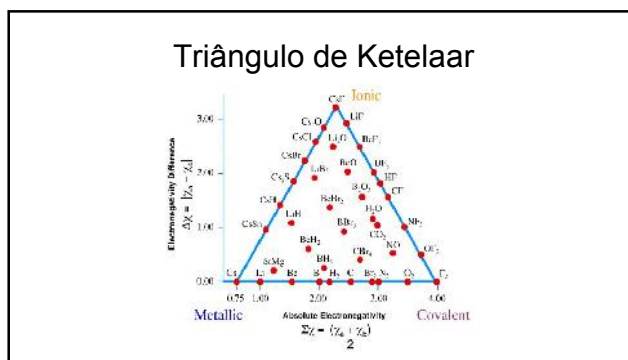
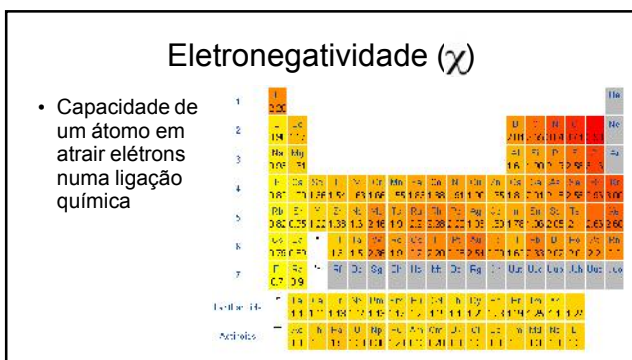
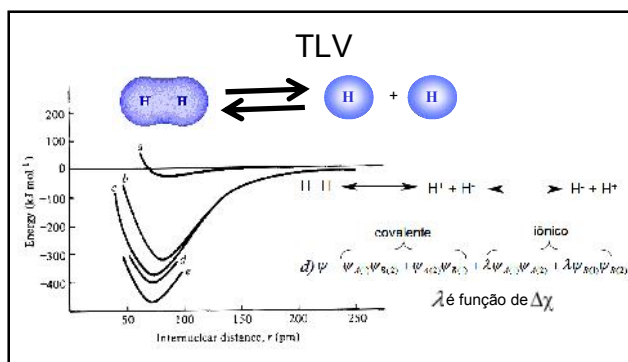
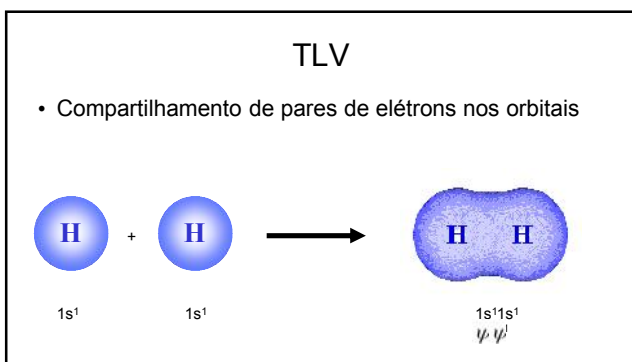
- Teoria da Ligação de Valência - TLV
- Teoria dos Orbitais Moleculares - TOM



L. Pauling
Nobel 1954

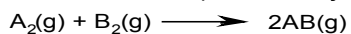


R.S. Mulliken
Nobel 1966



Eletronegatividade de Pauling (χ_P)

- Considerando a entalpia de formação:



- O excesso de energia da ligação A-B em relação às L (A-A) e (B-B) deve-se à contribuição iônica.

$$|\chi_s(A) - \chi_s(B)| = 0,102(\Delta E)^{1/2}$$

$$\Delta E = L(A-B) - \frac{1}{2}\{L(A-A) + L(B-B)\}$$

Ex. A partir da formulação original de Pauling de eletronegatividade, determine χ^P do F.

Table 2.3: Estatísticas nucleares de ligação (kJ/mol) ¹⁰

	H	C	N	O	F	Cl	Br	I	S	F	Si
H	436										
C	412	348 (C)									
		413 (O)									
		827 (N)									
		318 (C)									
N	391	305 (C)	461 (N)								
		413 (O)	207 (O)								
		816 (C)	516 (O)								
O	463	343 (C)	475	470 (O)							
		745 (N)									
F	565	484	274	308	338						
Cl	432	318	226	289	252	212					
Br	364	276			219	182					
I	299	218			218	148	151				
S	326	235	187	525	318	232		258			
								183 (S)			
Si	313									201	750

Teoria dos Orbitais Moleculares

- Orbitais que descrevem a distribuição eletrônica nas moléculas
- Combinação Linear de Orbitais Atômicos

$$\psi = \sum_{i=1}^n c_{ij} \phi_i$$

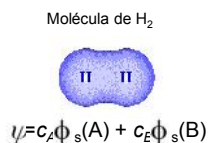
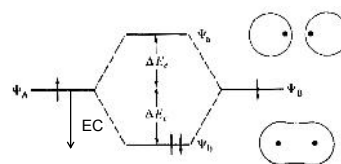


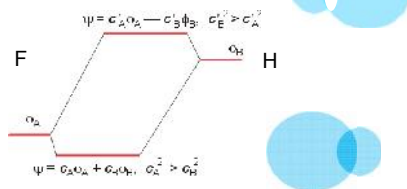
Diagrama de OM



Moléculas Heteronucleares

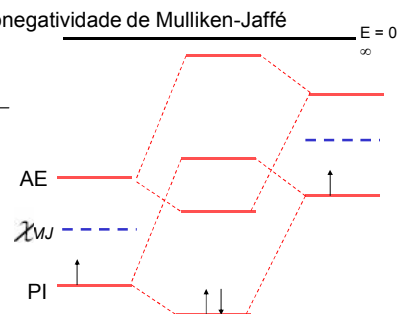
- HF

$$\psi = c_A \phi_A + c_B \phi_B, c_A \neq c_B$$



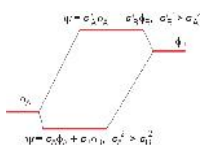
Eletronegatividade de Mulliken-Jaffé

$$\chi_{MJ} = \frac{EI + AE}{2}$$



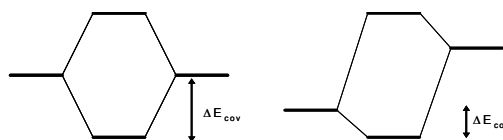
Efeito da eletronegatividade

- A > contribuição no OM ligante vem do átomo mais eletronegativo
- O átomo menos eletronegativo contribui mais para o anti-ligante

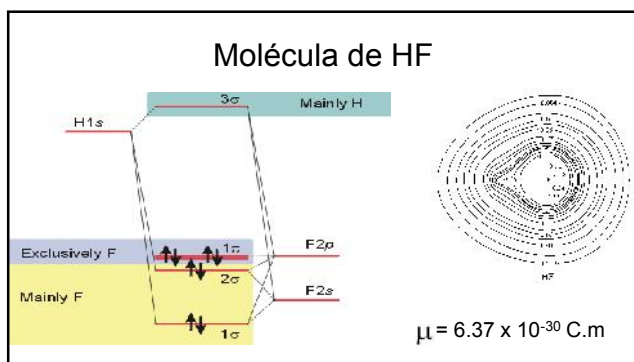


Efeito da eletronegatividade

- qto maior a χ de eletronegatividade:
 - energia de covalência será <
 - interação eletrostática será >



Molécula de HF

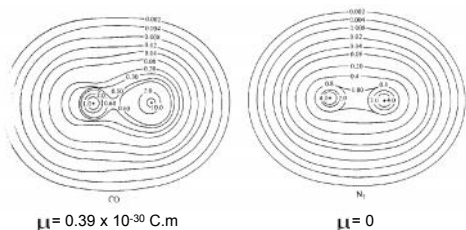


A molécula de CO

- χ_o
- C = 2.55
- O = 3.44
- $\mu = 0.39 \times 10^{-30} \text{ C.m}$
- H = 2.20
- F = 3.98
- $\mu = 6.37 \times 10^{-30} \text{ C.m}$

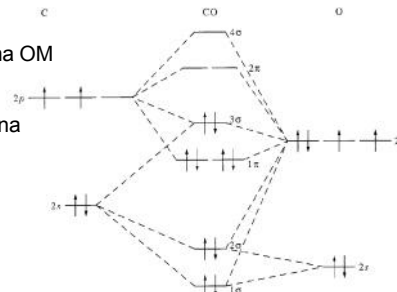
CO

N₂



A molécula de CO

- Construa um diagrama OM para CO
- Obtenha O.L.
- Discuta a polaridade na ligação entre C e O



Varição da eletronegatividade

Electronegativities of the elements

	Pauling χ°	Sanderson χ°	Allred- Rochow χ_{AR}°	Allen χ_{AP}°	Onishi or hybrid	σ	
						Pauling scale ^a	Volts
H	2.20	2.59	2.20	2.20	s	2.25	2.17
Li	0.98	0.89	0.97	0.91	s	0.97	0.85
Be	1.57	1.81	1.57	1.58	sp	1.54	1.53
B	2.04	2.05	2.01	2.02	sp ²	2.04	2.03
C	2.55	2.75	2.50	2.54	sp ³	1.90	2.35
N	3.04	3.19	3.07	3.07	sp ²	2.66	3.01
O	3.44	3.65	3.50	3.61	sp ²	2.78	3.15
F	3.98	4.00	4.10	4.19	sp ²	3.48	3.78
Ne	4.50	4.54	4.70	4.79	p	4.58	4.56

	% s	característica
CH ₄	25	Neutro / $\chi \sim H$
HC≡CH	50	Ácido / $\chi \sim Cl$
Me ₃ N	25	Básico
MeC≡N	50	Neutro