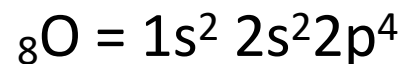


4.2. Usando diagramas de orbitais moleculares, explique os seguintes comprimentos de ligação:

Espécie	$d/pm$
$O_2^+$	112
$O_2$	121
$O_2^-$	126
$O_2^{2-}$	149

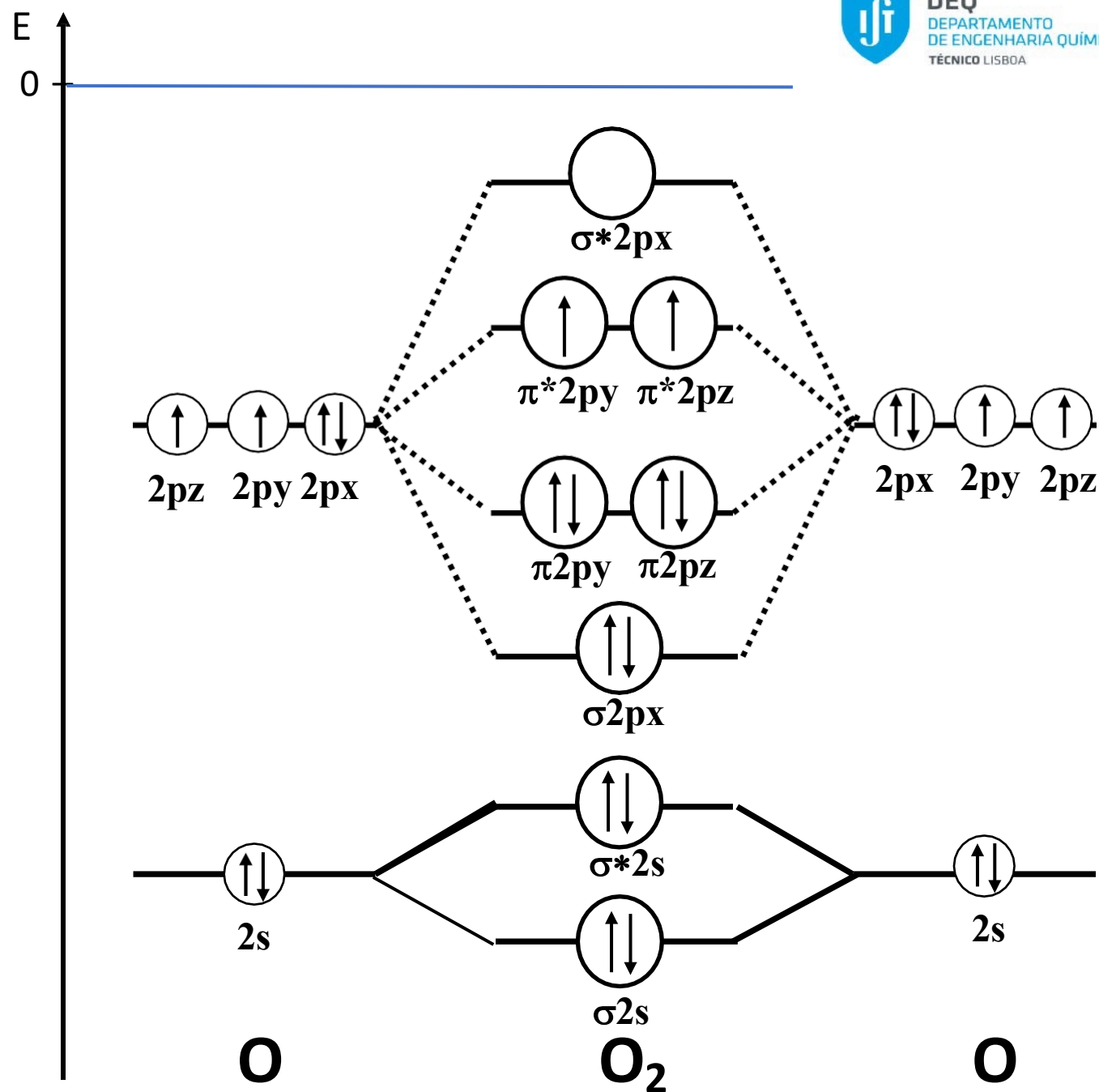
Vamos começar com a espécie molecular



O oxigénio situa-se no final do 2º período, pelo que se considera que a diferença de energia entre as orbitais 2s e 2p é suficientemente grande para que não ocorra mistura s-p

$$OL = \frac{8-4}{2} = 2$$

PARAMAGNÉTICA

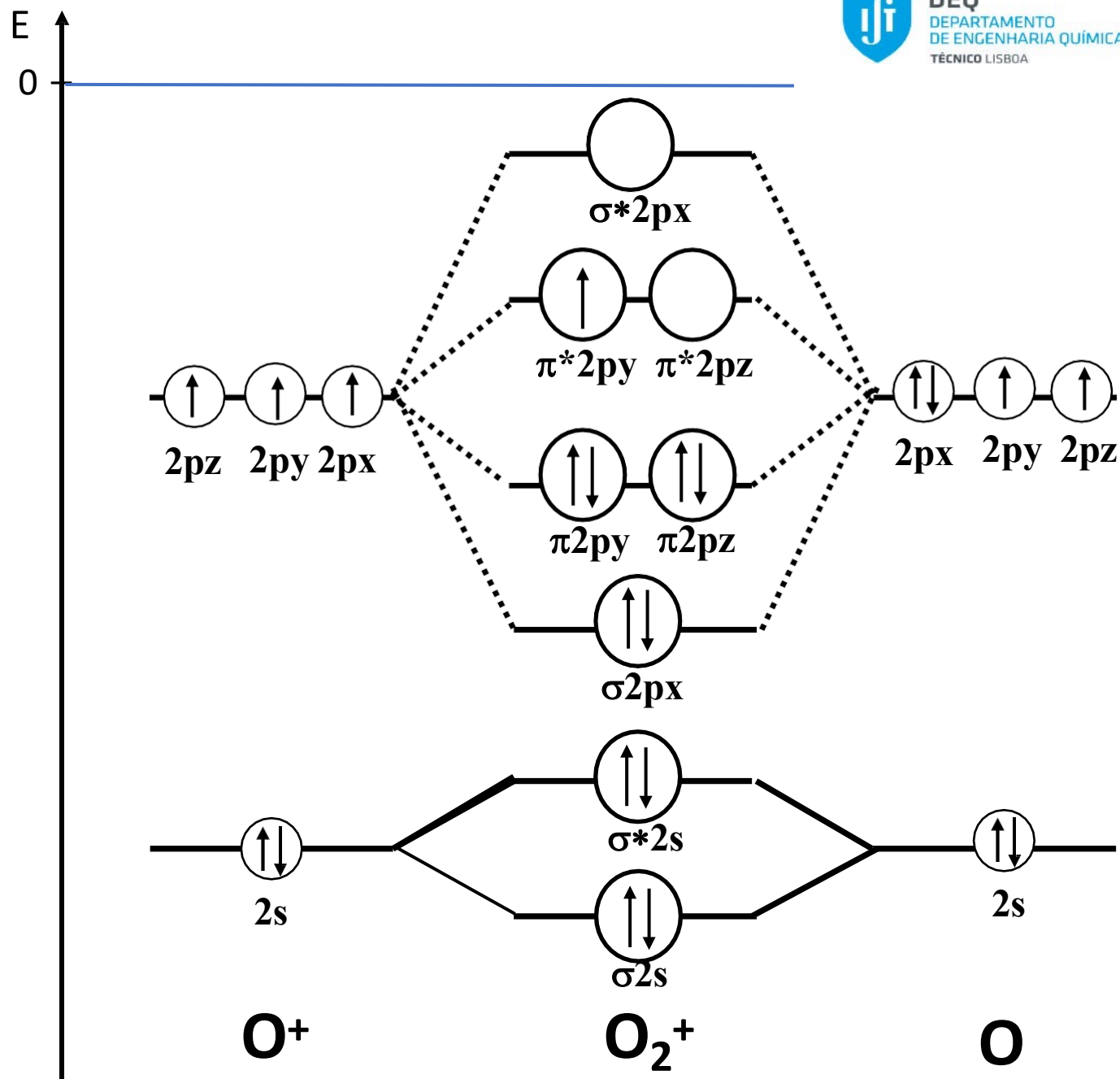


Quanto mais forte a ligação entre os átomos  
 mais curta a distância da ligação.  
 ou seja: quanto maior a ordem de Ligação (OL)  
 mais curta a distância da ligação

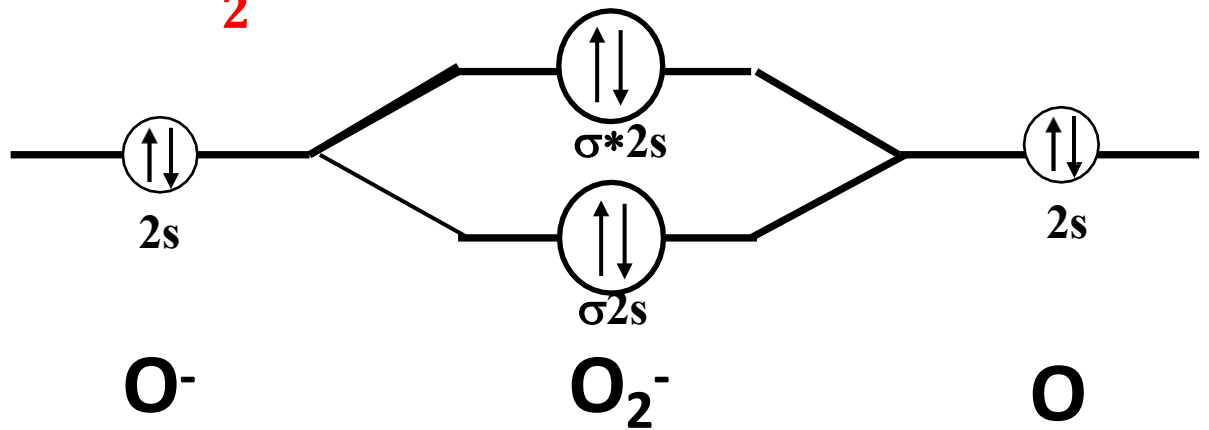
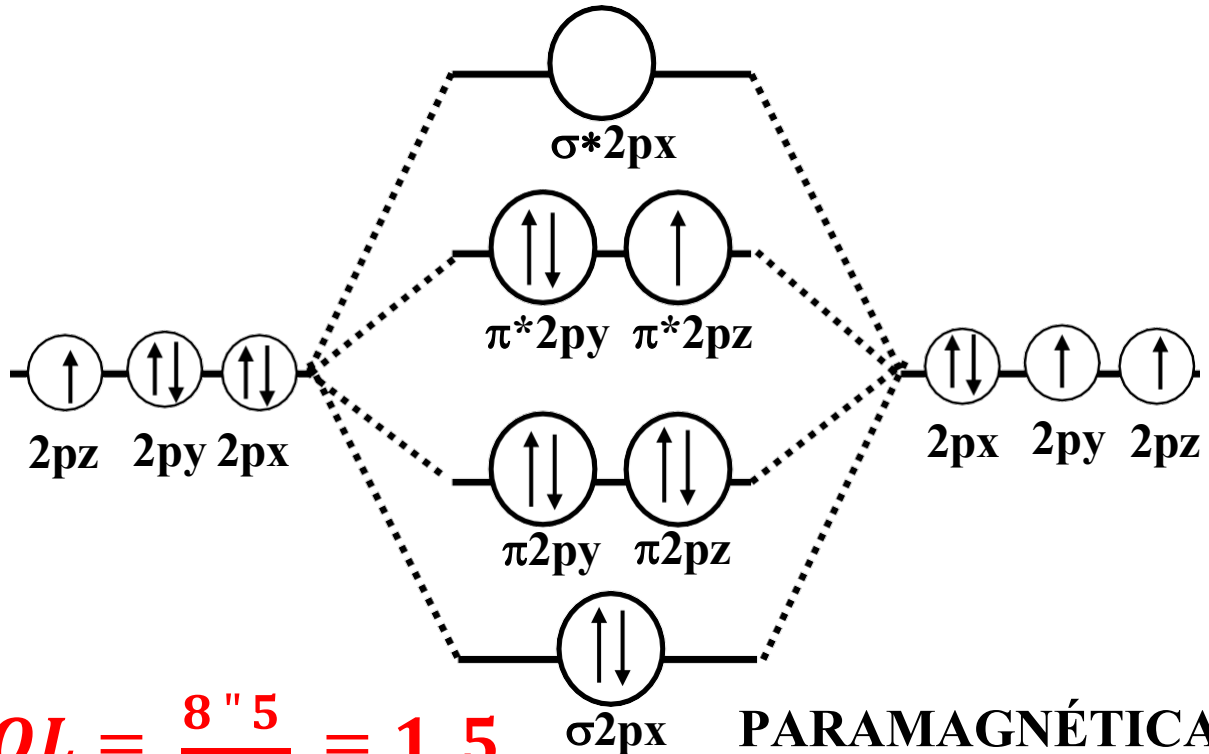
Passemos ao  $O_2^+$  (semelhante a  $O + O^+$ )

$$OL = \frac{8 - 3}{2} = 2,5$$

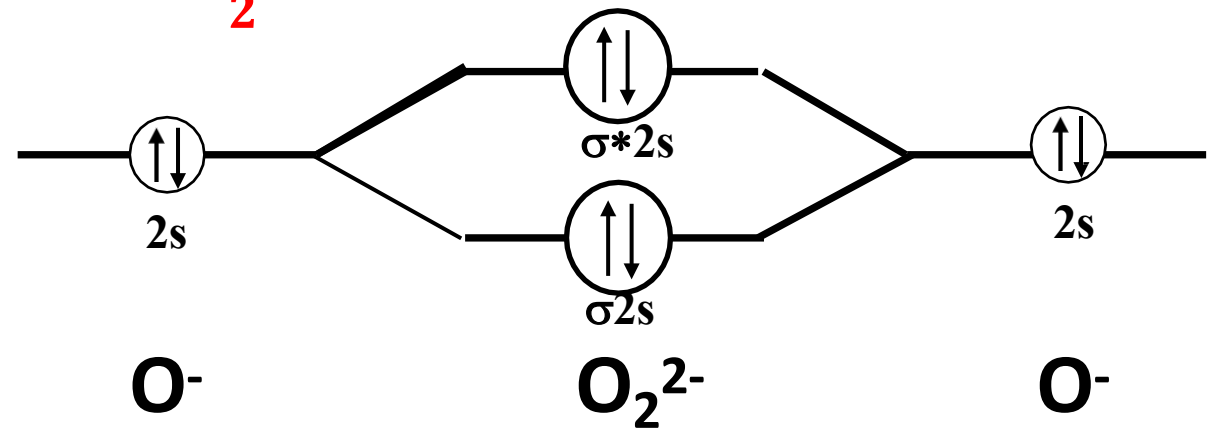
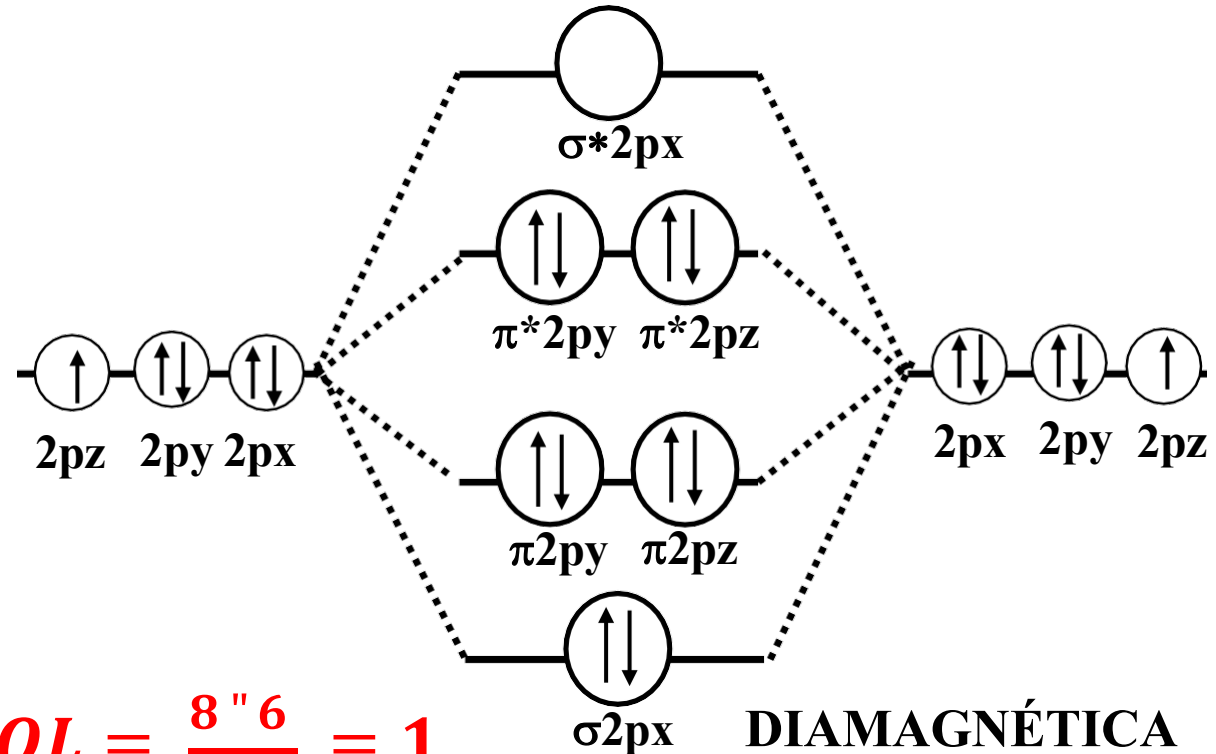
**PARAMAGNÉTICA**



$O_2^-$  (semelhante a  $O + O^-$ )



$O_2^{2-}$  (semelhante a  $O^- + O^-$ )



Podemos assim completar a Tabela inicial

<b>Espécie</b>	<b>d/pm</b>	<b>Ordem ligação</b>
$O_{2+}$	112	2.5
$O_2$	121	2
$O_{2-}$	126	1.5
$O_{22-}$	149	1

Verifica-se assim que quanto maior a ordem de ligação (e, conseqüentemente, quanto mais forte a ligação) menor é o comprimento de ligação

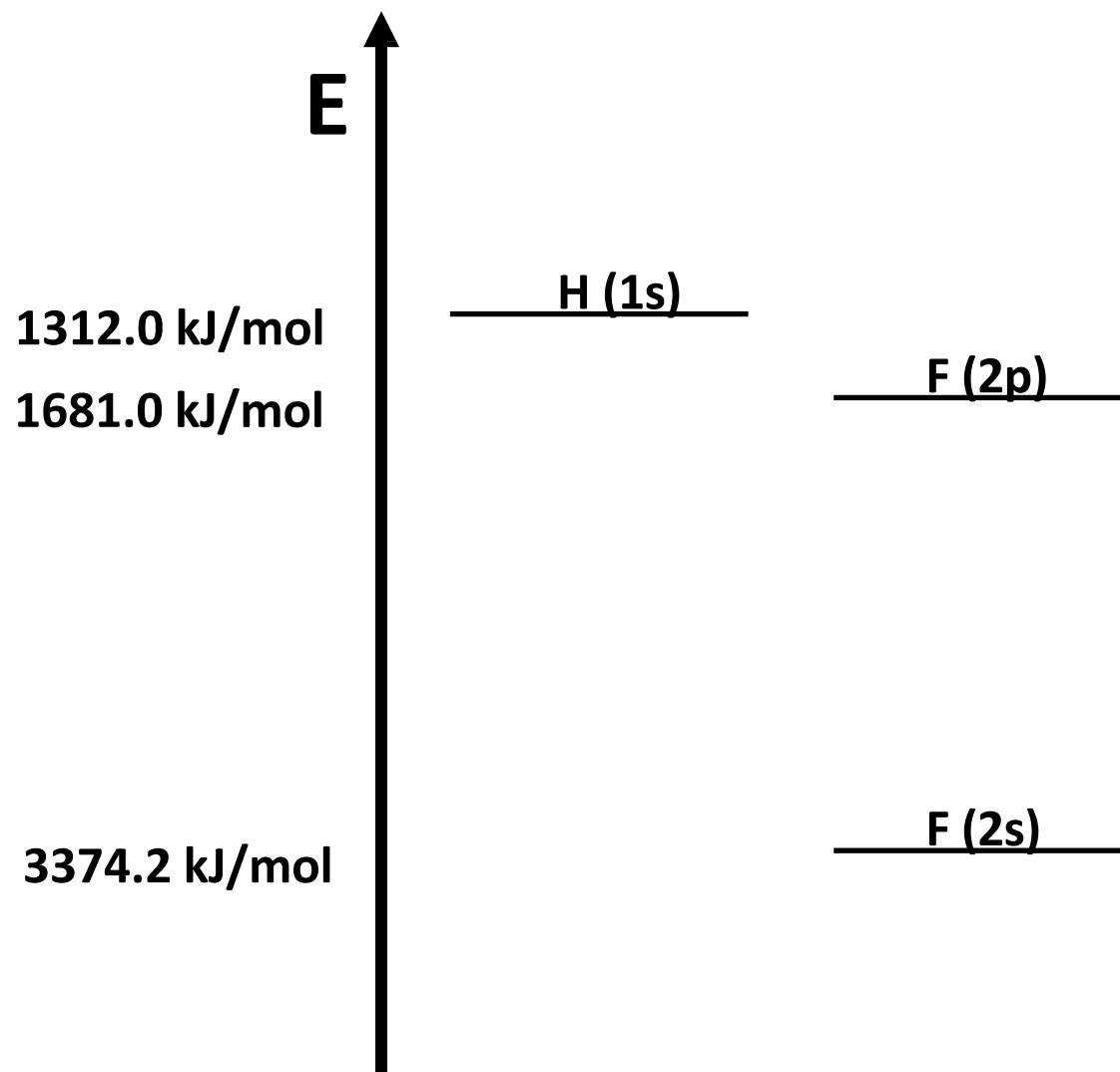
**4.4.** Esboce o diagrama de orbitais moleculares do HF. Calcule a ordem de ligação nesta molécula. Estime a distância internuclear no HF, sabendo que o momento dipolar experimental tem o valor 1.90 D. Compare com a soma dos raios covalentes. Comente a diferença encontrada.

1ª Energia Ionização H (1s) = 1312.0 kJ/mol

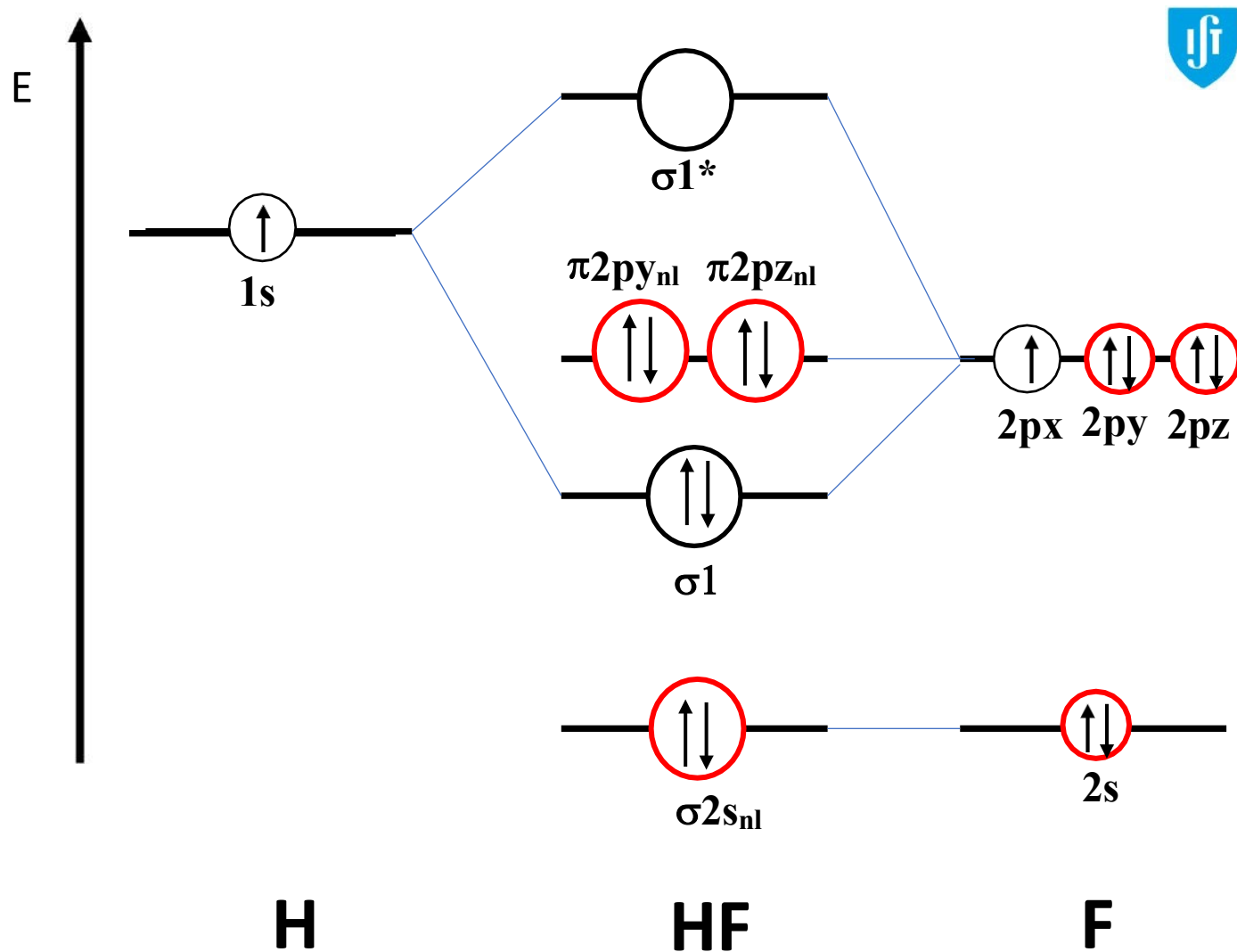
1ª Energia Ionização F (2p) = 1681.0 kJ/mol

Energia Ionização F (2s) = 3374.2 kJ/mol

NO CASO DA MOLÉCULA DE HF AS ORBITAIS DE ENERGIA MAIS SEMELHANTE E SIMETRIA ADEQUADA PARA A COALESCÊNCIA SÃO AS 1s DO H E AS 2p<sub>x</sub> do F SE CONSIDERARMOS O EIXO DOS XX COMO O EIXO INTERNUCLEAR



$$OL = \frac{2 - 0}{2} = 1$$



$$\% CI = \frac{\mu}{\mu_{i\acute{o}nico}} \times 100$$

A % carácter iónico é calculada a partir da diferença de electronegatividades entre os elementos

$$\chi(H) = 2.20$$

$$\chi(F) = 3.98$$

$$\chi(F) - \chi(H) = 1.78$$

Diferença de electronegatividade	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0	2,2	2,4	2,6	2,8	3,0	3,2
Percentagem de carácter iónico	0,5	1	4	9	15	22	30	39	47	55	63	70	76	82	86	89	92

Com base nesta tabela (ver Tabela Periódica) a %CI pode ser considerada 55% (visto que  $1.78 \approx 1.8$ )

Mas tal nem sempre se verifica pelo que é mais correto proceder a uma interpolação entre os valores mais próximos acima e abaixo do valor de diferença de electronegatividades da molécula em estudo

Neste caso a interpolação será entre os valores da %CI para diferenças de electronegatividade de 1.6 e 1.8

Diferença de electronegatividade	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0	2,2	2,4	2,6	2,8	3,0	3,2
Percentagem de carácter iónico	0,5	1	4	9	15	22	30	39	47	55	63	70	76	82	86	89	92

$$\Delta\chi = 1.6 \longrightarrow \%CI = 47\%$$

$$\Delta\chi = 1.8 \longrightarrow \%CI = 55\%$$

$$0.2 \longrightarrow 8\%$$

$$0.02 \longrightarrow 0.8\%$$

$$(0.2 = 1.8 - 1.6; 0.02 = 1.8 - 1.78)$$

$$\%CI = 55 - 0.8 = 54.2\%$$

Sabendo a %CI e o valor do momento dipolar ( $\mu$ ) é possível calcular o momento dipolar iónico ( $\mu_{\text{iónico}}$ , momento dipolar de uma hipotética ligação 100% iónica)



$$\mu_{iónico} = \frac{\mu}{\% CI} \times 100 = \frac{1.90}{54.2} \times 100 = 3.51 D = 1.17 \times 10^{-29} C.m$$

$$1 D (\text{Debye}) = 3.3333 \times 10^{-30} C.m$$

$$e = 1.602 \times 10^{-19} C$$

Uma vez que o  $\mu_{iónico}$  é igual ao produto da carga do electrão pela distância entre os átomos é possível calcular esta última

$$\mu_{iónico} = e \times d \leftrightarrow d = \frac{\mu_{iónico}}{e} = \frac{1.17 \times 10^{-29}}{1.602 \times 10^{-19}} = 7.30 \times 10^{-11} m = 0.73 \text{ Angstrom}$$

Comparando com o somatório dos raios covalentes

$$r_{cov}(H) = 30 \text{ pm}$$

$$r_{cov}(F) = 72 \text{ pm}$$

$$d = \Sigma r_{cov} = 30 + 72 = 102 \text{ pm} = 102 \times 10^{-12} m = 1.02 \text{ Angstrom}$$

O valor obtido é menor do que o somatório dos raios covalentes, uma vez que a molécula tem um elevado carácter iónico, o que contribui para que os átomos se atraiam, reduzindo a distância entre si

**4.6.** Sabendo que os momentos dipolares experimentais,  $\mu_{\text{HCl}}$  e  $\mu_{\text{HBr}}$ , são, respectivamente, de 1.80 D e 0.79 D, e sendo as distâncias internucleares  $d_{\text{HCl}} = 1.28 \text{ \AA}$  e  $d_{\text{HBr}} = 1.41 \text{ \AA}$ , calcule a % de carácter iónico da ligação H-X nas duas moléculas. Compare com os valores obtidos com base nas electronegatividades dos átomos em questão. Comente as diferenças encontradas.

$$\% \text{ CI} = \frac{\mu}{\mu_{\text{iónico}}} \times 100 \quad \mu_{\text{iónico}} = e \times d$$

$$\% \text{ CI(HCl)} = \frac{1.80 \times 3.3333 \times 10^{-30}}{1.602 \times 10^{-19} \times 1.28 \times 10^{-10}} \times 100 = 29.3$$

$$\% \text{ CI(HBr)} = \frac{0.79 \times 3.3333 \times 10^{-30}}{1.602 \times 10^{-19} \times 1.41 \times 10^{-10}} \times 100 = 11.7$$

$$1 \text{ D (Debye)} = 3.3333 \times 10^{-30} \text{ C.m}$$

$$e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$$

Diferença de electronegatividade	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0	2,2	2,4	2,6	2,8	3,0	3,2
Percentagem de carácter iónico	0,5	1	4	9	15	22	30	39	47	55	63	70	76	82	86	89	92

$$\chi(\text{H}) = 2.20 \quad \chi(\text{Cl}) = 3.16 \quad \chi(\text{Cl}) - \chi(\text{H}) = 0.96$$

$$\chi(\text{H}) = 2.20 \quad \chi(\text{Br}) = 2.96 \quad \chi(\text{Br}) - \chi(\text{H}) = 0.76$$

$$\Delta\chi = 0.8 \quad \longrightarrow \quad \% \text{CI} = 15\%$$

$$\Delta\chi = 1.0 \quad \longrightarrow \quad \% \text{CI} = 22\%$$

$$\Delta\chi = 0.6 \quad \longrightarrow \quad \% \text{CI} = 9\%$$

$$\Delta\chi = 0.8 \quad \longrightarrow \quad \% \text{CI} = 15\%$$

$$0.2 \quad \longrightarrow \quad 7\%$$

$$0.04 \quad \longrightarrow \quad 1.4\%$$

$$0.2 \quad \longrightarrow \quad 6\%$$

$$0.04 \quad \longrightarrow \quad 1.2\%$$

$$\% \text{CI} (\text{HCl}) = 22 - 1.4 = 20.6\%$$

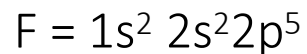
$$\% \text{CI} (\text{HBr}) = 15 - 1.2 = 13.8\%$$

Valores obtidos a partir de dados experimentais: 29.3 % (HCl) e 11.7 % (HBr)

A diferença entre valores experimentais e valores obtidos a partir de dados da Tabela aumentam à medida que aumenta o carácter iónico da ligação

4.1. Esboce o diagrama de energia das orbitais moleculares (OM) para as espécies seguintes e preveja qual a espécie em cada par que apresenta a ligação mais forte.

a)  $F_2$  e  $F_2^{2-}$



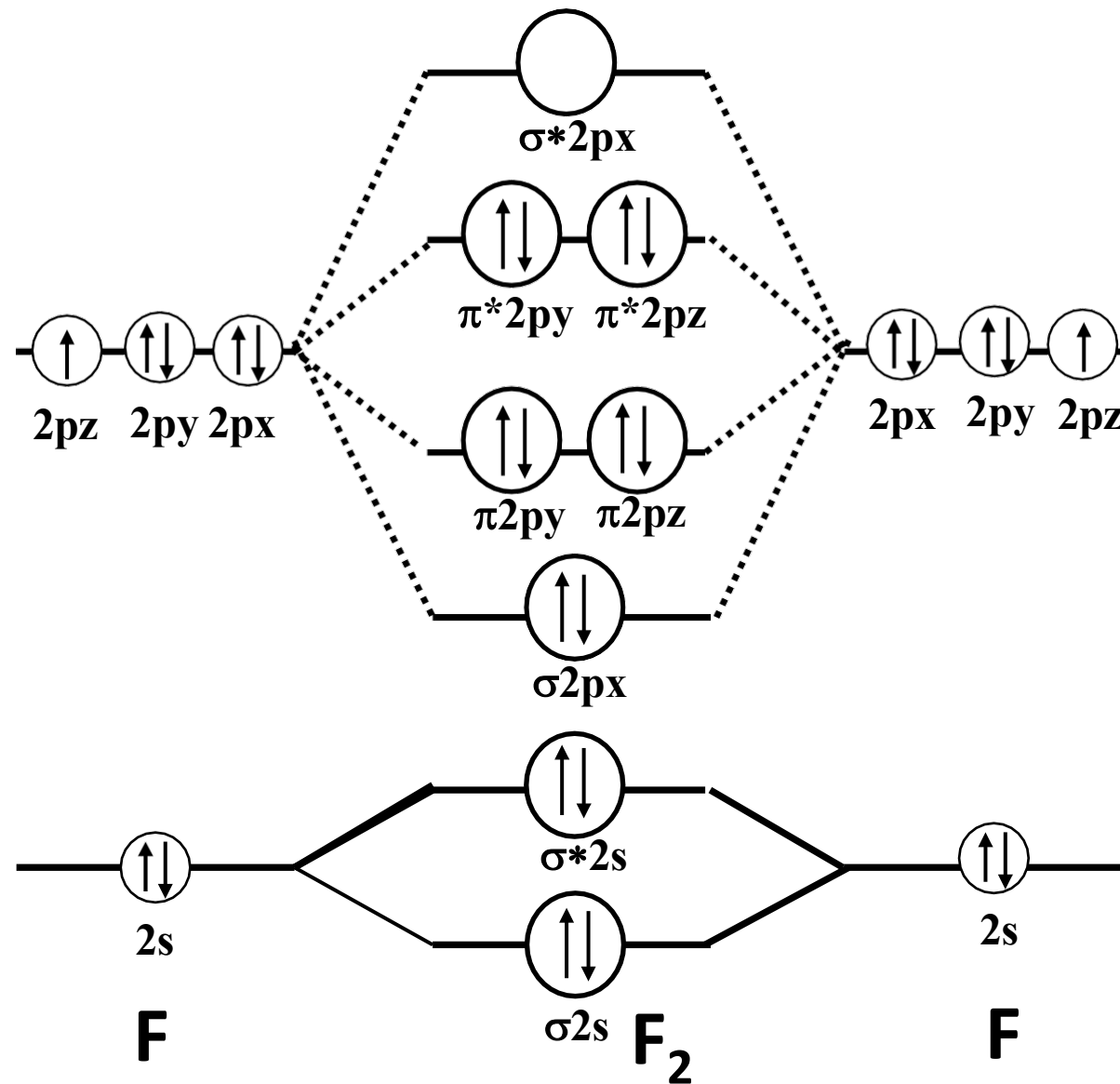
O Flúor situa-se no final do 2º período, pelo que a diferença de energia entre as orbitais 2s e 2p é demasiado grande para que ocorra mistura s-p

A Energia de ligação é tanto maior quanto maior a ordem de ligação (OL) na molécula

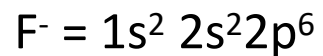
$$OL = \frac{\text{eletrões ligantes} - \text{electrões antiligantes}}{2}$$

Para o  $F_2$ :

$$OL = \frac{8-6}{2} = 1$$



Podemos considerar o  $F_2^{2-}$  como a combinação de dois iões  $F^-$



Para o  $F_2^{2-}$

$$OL = \frac{8-8}{2} = 0$$

A ligação na molécula  $F_2$  é mais forte do que no ião  $F_2^{2-}$  uma vez que tem uma ordem de ligação superior (1).

Para além disso o ião  $F_2^{2-}$  não é suficientemente estável para sequer existir, o que é comprovado pelo facto de apresentar uma ordem de ligação 0

DIAMAGNÉTICA

