

# Eletronegatividade

19/06/2023

# Eletronegatividade

Veremos 3 escalas de eletronegatividade

- Eletronegatividade de Mulliken
- Eletronegatividade de Pauling
- Eletronegatividade de Allred-Rochow

# Eletronegatividade

É a atração que um átomo exerce sobre os elétrons de uma ligação química.

- Nota-se que é um conceito relacionado com a Teoria de Ligação de Valência (TLV)
- No contexto da Teoria de Orbitais Moleculares, seria a capacidade de um átomo em atrair a densidade eletrônica para si.
- Embora a eletronegatividade dos elementos apareça indicada em muitas tabelas periódicas, a eletronegatividade depende da carga do átomo (ou do seu número de oxidação) e de quantos átomos estão ligados a ele.

# Eletronegatividade

Escala de Mulliken (1934)

$$\chi = \frac{1}{2} (E.I. + A.E.)$$

A escala de Mulliken não é muito utilizada porque não são conhecidos valores confiáveis de Afinidade ao Elétron (A.E.) para todos os elementos.

# Eletronegatividade

## Escala de Pauling

- A escala de Pauling considera que a energia da ligação química entre dois átomos A e B é a soma da energia da ligação covalente com a energia da ligação iônica.

$$E_{AB} = E_{\text{cov.}} + E_{\text{ion.}}$$

# Eletronegatividade

Escala de Pauling

- A energia da ligação covalente pode ser avaliada como a média das energias de ligação de A-A e B-B.

$$E_{\text{cov.}} = \frac{1}{2} (E_{\text{AA}} + E_{\text{BB}})$$

# Eletronegatividade

Escala de Pauling

- A energia da ligação iônica é proporcional ao valor absoluto da diferença das eletronegatividades de A e B.

$$E_{\text{ion.}} = 23 (\chi_A - \chi_B)^2 \quad (\text{em kcal mol}^{-1})$$

$$E_{\text{ion.}} = 96,232 (\chi_A - \chi_B)^2 \quad (\text{em kJ mol}^{-1})$$

# Eletronegatividade

Escala de Pauling

- Sabendo-se as energias de ligação  $E_{AB}$ ,  $E_{AA}$  e  $E_{BB}$ , pode-se calcular a diferença de eletronegatividade de A e B.

$$E_{AB} = E_{\text{cov.}} + E_{\text{ion.}}$$

$$E_{AB} = \frac{1}{2} (E_{AA} + E_{BB}) + 96,232 (\chi_A - \chi_B)^2$$

# Eletronegatividade

Escala de Pauling

- Assumindo-se que o elemento com maior eletronegatividade é o Flúor e que o valor da sua eletronegatividade é igual a 3,98 (originalmente foi assumido o valor de 4,0), pode-se calcular o valor das eletronegatividades dos outros elementos.

# Eletronegatividade

## Escala de Pauling

- Trata-se, portanto, de uma escala arbitrária, onde os valores da constante de proporcionalidade (96,232) e  $\chi(\text{F}) = 3,98$ , foram ajustados para que a diferença de eletronegatividades forneça o valor do momento de dipolo (na unidade Debye) das ligações químicas.

# Eletronegatividade

Escala de Pauling

- É uma escala termodinâmica, pois usa os valores das energias de ligação para calcular os valores de eletronegatividade dos elementos.

## Exemplo: cálculo da eletronegatividade do H na escala de Pauling

$$E_{AB} = \frac{1}{2} (E_{AA} + E_{BB}) + 96,232 (\chi_A - \chi_B)^2$$

Energias de ligação (energias de dissociação):

$$D_{HF} = 569,935 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$D_{HH} = 435,998 \text{ kJ mol}^{-1} \quad D_{FF} = 158,78 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$569,935 = \frac{1}{2} (435,998 + 158,78) + 96,232 (\chi_F - \chi_H)^2$$

$$569,935 = 297,389 + 96,232 (\chi_F - \chi_H)^2$$

$$272,546 = 96,232 (\chi_F - \chi_H)^2$$

$$2,8322 = (\chi_F - \chi_H)^2$$

Exemplo: cálculo da eletronegatividade do H na escala de Pauling

$$E_{AB} = \frac{1}{2} (E_{AA} + E_{BB}) + 96,232 (\chi_A - \chi_B)^2$$

$$2,8322 = (\chi_F - \chi_H)^2$$

$$1,6829 = \chi_F - \chi_H$$

Como, arbitrariamente,  $\chi_F = 3,98$

$$\chi_H = 3,98 - 1,6829$$

$$\chi_H = 2,30 \text{ (valor aceito 2,20)}$$

Exemplo: cálculo da eletronegatividade do O considerando a molécula da água, na escala de Pauling

$$E_{AB} = \frac{1}{2} (E_{AA} + E_{BB}) + 96,232 (\chi_A - \chi_B)^2$$

Notar que água tem duas ligações O-H e o O<sub>2</sub> tem uma ligação dupla.

Energias de ligação (energias de dissociação):

$$D_{\text{HOH}} = 926,997 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$D_{\text{HH}} = 435,998 \text{ kJ mol}^{-1} \quad D_{\text{O=O}} = 498,346 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$926,997/2 = \frac{1}{2} (435,998 + 498,340/2) + 96,232 (\chi_{\text{O}} - \chi_{\text{H}})^2$$

$$463,499 = 342,586 + 96,232 (\chi_{\text{O}} - \chi_{\text{H}})^2$$

$$120,913 = 96,232 (\chi_{\text{O}} - \chi_{\text{H}})^2$$

$$1,256 = (\chi_{\text{O}} - \chi_{\text{H}})^2$$

Exemplo: cálculo da eletronegatividade do O na escala de Pauling

$$E_{AB} = \frac{1}{2} (E_{AA} + E_{BB}) + 96,232 (\chi_A - \chi_B)^2$$

$$1,256 = (\chi_O - \chi_H)^2$$

$$1,121 = \chi_O - \chi_H$$

Como determinamos que  $\chi_H = 2,30$

$$\chi_O = 1,121 + 2,30$$

$$\chi_O = 3,42 \text{ (valor aceito} = 3,44)$$

Exemplo: cálculo da eletronegatividade do N considerando a molécula da amônia, na escala de Pauling

$$E_{AB} = \frac{1}{2} (E_{AA} + E_{BB}) + 96,232 (\chi_A - \chi_B)^2$$

Notar que o  $\text{NH}_3$  tem 3 ligações N-H e o  $\text{N}_2$  tem uma ligação tripla.

Energias de ligação (energias de dissociação):

$$D_{\text{NH}_3} = 1172,598 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$D_{\text{HH}} = 435,998 \text{ kJ mol}^{-1} \quad D_{\text{N}\equiv\text{N}} = 945,366 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$1172,598/3 = \frac{1}{2} (435,998 + 945,366/3) + 96,232 (\chi_{\text{N}} - \chi_{\text{H}})^2$$

$$390,859 = 375,560 + 96,232 (\chi_{\text{N}} - \chi_{\text{H}})^2$$

$$15,299 = 96,232 (\chi_{\text{N}} - \chi_{\text{H}})^2$$

$$0,159 = (\chi_{\text{N}} - \chi_{\text{H}})^2$$

Exemplo: cálculo da eletronegatividade do N na escala de Pauling

$$E_{AB} = \frac{1}{2} (E_{AA} + E_{BB}) + 96,232 (\chi_A - \chi_B)^2$$

$$0,159 = (\chi_N - \chi_H)^2$$

$$0,399 = \chi_N - \chi_H$$

Como determinamos que  $\chi_H = 2,30$

$$\chi_N = 0,399 + 2,30$$

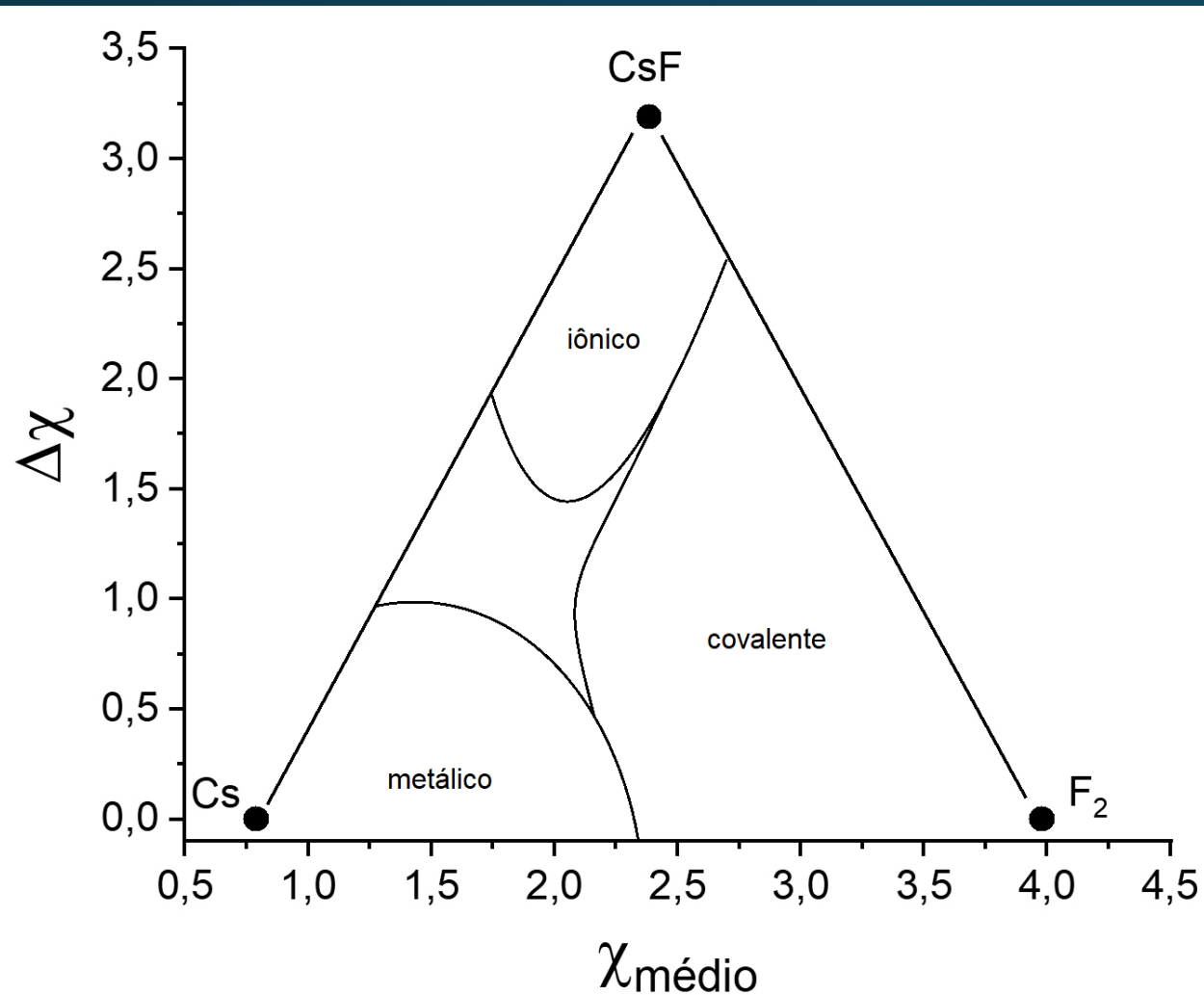
$$\chi_N = 2,70 \text{ (valor aceito } 3,04)$$

# Eletronegatividade

## Triângulo de Ketelaar

- Geralmente considera-se que um composto é iônico quando a diferença de eletronegatividade entre os elementos é maior do que 1,7.
- O Triângulo de Ketelaar amplia esse conceito, considerando também a eletronegatividade média dos elementos.
- Permite classificar alguns compostos como metálicos.

# Eletronegatividade



Triângulo de Ketelaar

## Exemplos de classificação pelo Triângulo de Ketelaar

MgO (iônico)

$$\chi_{\text{Mg}} = 1,31 \quad \chi_{\text{O}} = 3,44 \quad \chi_{\text{médio}} = 2,38 \quad \Delta\chi = 2,13$$

SiO<sub>2</sub> (covalente)

$$\chi_{\text{Si}} = 1,90 \quad \chi_{\text{O}} = 3,44 \quad \chi_{\text{médio}} = 2,67 \quad \Delta\chi = 1,54$$

SO<sub>2</sub> (covalente)

$$\chi_{\text{S}} = 2,58 \quad \chi_{\text{O}} = 3,44 \quad \chi_{\text{médio}} = 3,01 \quad \Delta\chi = 0,86$$

# Eletronegatividade

## Escala de Allred-Rochow

- É uma escala que busca evitar a dependência dos valores de energia de dissociação de compostos binários, alguns deles difíceis de determinar.
- Utiliza o valor do raio covalente,  $r$ , em picômetros, de cada elemento.
- Utiliza o valor teórico da carga nuclear efetiva,  $z^*_{AR}$ , calculada pelas Regras de Slater, considerando-se todos os elétrons do átomo.

# Eletronegatividade

Escala de Allred-Rochow

$$\chi_{AR} = 0,744 + 3590 (z^*_{AR})/r^2$$

Ex.: cálculo da eletronegatividade do Br na escala de Allred-Rochow

$$\chi_{\text{AR}} = 0,744 + 3590 (z^*_{\text{AR}})/r^2$$

Raio covalente (Br) = 114 pm

$$z^*_{\text{AR}}(\text{Br}) = 7,25$$

$$\chi_{\text{AR}}(\text{Br}) = 0,744 + 3590 (7,25)/114^2$$

$$\chi_{\text{AR}}(\text{Br}) = 0,744 + 0,0154$$

$$\chi_{\text{AR}}(\text{Br}) = 2,75$$

$$\chi_{\text{Pauling}}(\text{Br}) = 2,96$$

# Eletronegatividade

Escala de Allred-Rochow

	$\chi$ ( Allred-Rochow)	$\chi$ ( Pauling)
Li	0,97	0,98
Be	1,47	1,57
B	2,01	2,04
C	2,50	2,55
N	3,07	3,04
O	3,50	3,44
F	4,10	3,98

# Eletronegatividade

## Efeito da hibridação na escala de Pauling

Uma vez que os orbitais  $s$  têm amplitude diferente de zero no núcleo, a densidade eletrônica é atraída mais fortemente para o núcleo nos orbitais híbridos com maior caráter  $s$ .

	$\chi$ (Pauling)		$\chi$ (Pauling)
C	2,55	N	3,04
C(sp <sup>3</sup> )	2,48	N(sp <sup>3</sup> )	3,04
C(sp <sup>2</sup> )	2,66	N(sp <sup>2</sup> )	3,26
C(sp)	2,99	N(sp)	3,68