

CAPÍTULO 1

PRINCÍPIOS DA LIGAÇÃO COVALENTE: ESTRUTURAS DE LEWIS

Prof. Gianluca C. Azzellini
Instituto de Química – USP



ÍNDICE

1.Ligação Química Aspectos Gerais.....	03
2. Estruturas de Lewis para Átomos.....	04
3. Ligação Covalente.....	06
3.1. Formação da Ligação Covalente.....	06
3.2. Regra do Octeto e Estruturas de Lewis para Íons e Moléculas.....	09
3.3. Desenhando Estruturas de Lewis.....	13
4. Um Pouco Mais Sobre Estruturas de Ressonância.....	22
5. Exceções à Regra do Octeto.....	23
7. Regras de Pauling para Cargas Formais.....	29
8. Bibliografia.....	33

MATERIAL SUPLEMENTAR 01_V1

CAPÍTULO 1

PRINCÍPIOS DA LIGAÇÃO COVALENTE: ESTRUTURAS DE LEWIS

1. Ligação Química Aspectos Gerais

A ligação química refere-se à força atrativa que mantém os átomos unidos nos diversos compostos. Existem três classes principais de ligação química:

- (1) **Ligação iônica**, que resulta das interações eletrostáticas entre íons.
- (2) **Ligação covalente**, que se origina no compartilhamento de um ou mais pares de elétrons entre dois átomos.
- (3) **Ligação Metálica**, que é um tipo de ligação presente no estado sólido, em que os elétrons de valência do metal encontram-se em bandas de energia estabilizando os centros metálicos na estrutura tridimensional (rede) do estado sólido.

As ligações iônica, covalente e metálica representam os extremos dos tipos de ligação, entretanto, uma grande parte dos compostos apresentam um certo grau destes tipos de ligação.

Compostos contendo predominantemente ligação iônica são chamados compostos iônicos. Aqueles que são mantidos unidos, principalmente por ligações covalentes são chamadas de compostos covalentes e obviamente aqueles contendo predominantemente ligações metálicas são denominados de compostos metálicos.

Abaixo é mostrada de forma esquemática os três tipos de ligação nos vértices de um triângulo e alguns compostos que apresentam maior ou menor caráter dos tipos principais. À título de exemplo, analisando o lado de baixo do triângulo em que temos em um vértice esquerdo COVALENTE e no vértice direito IÔNICA podemos assumir que F_2 é puramente covalente; CsF é puramente iônico e que SiF_4 apresenta caráter tanto covalente como iônico (não necessariamente 50% de cada tipo como pode induzir a sua posição na escala).

Compostos iônicos são normalmente formados entre dois elementos com diferenças significativas de eletronegatividade, usualmente um metal e um não-metal (ametal) enquanto compostos covalentes são normalmente formados entre dois elementos com eletronegatividades similares, usualmente não-metais (ametais).

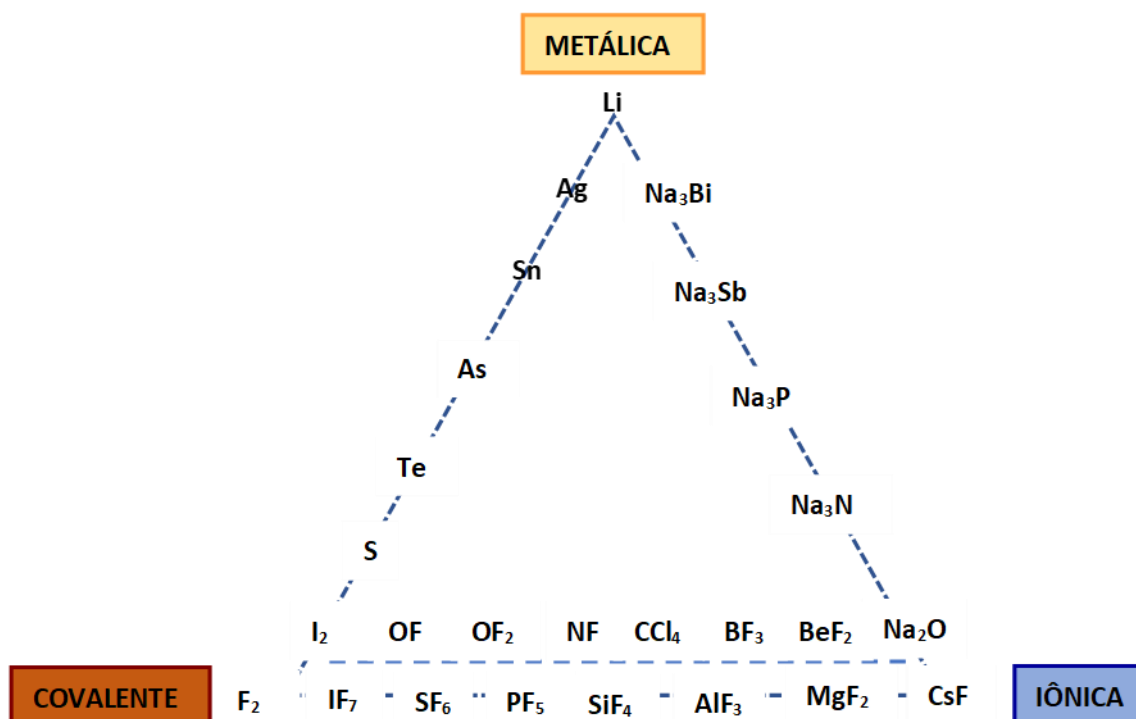


Figura 1. Triângulo Ilustrando as transições entre as ligações iônica, covalente e metálica.

2. Estruturas de Lewis para Átomos

O número de elétrons e a distribuição dos elétrons nas camadas mais externas dos átomos determinam as propriedades químicas e físicas (neste caso as propriedades físicas não são as relacionadas à mudança de estado físico, mas propriedades tais como afinidade eletrônica e energia de ionização dos elementos), bem como os tipos de ligações químicas que estes átomos formam.

Escrevemos fórmulas de “pontos” de Lewis (ou representações de ponto de Lewis, ou apenas estruturas de Lewis) como um método de representação conveniente destes elétrons que são tão importantes sob o ponto de vista das propriedades químicas.

A ligação química geralmente envolve apenas os elétrons mais externos dos átomos, também chamados de elétrons de valência. Nas representações Lewis, apenas os elétrons que ocupam orbitais *s* e *p* mais externos são mostrados como pontos. A Tabela I mostra as fórmulas de Lewis para os elementos representativos. Todos os elementos de um determinado grupo têm a mesma configuração eletrônica mais externa.

É um pouco arbitrário de que lado do símbolo do átomo devemos escrever os pontos que representam os elétrons. Temos, no entanto, que representar um par de elétrons como um par de pontos e um elétron desemparelhado como um único ponto.

Tabela I. Fórmulas de “pontos” de Lewis para os Elementos Representativos

Grupo	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
<i>Nº de elétrons na camada de valência</i>	1	2	3	4	5	6	7	8 <i>Exceto He</i>
Período 1	H ·							He :
Período 2	Li ·	Be :	B ·	C ·	· N ·	· O :	· F :	: Ne :
Período 3	Na ·	Mg :	Al ·	Si ·	· P ·	· S :	· Cl :	: Ar :
Período 4	K ·	Ca :	Ga ·	Ge ·	· As ·	· Se :	· Br :	: Kr :
Período 5	Rb ·	Sr :	In ·	Sn ·	· Sb ·	· Te :	· I :	: Xe :
Período 6	Cs ·	Ba :	Tl ·	Pb ·	· Bi ·	· Po :	· At :	: Rn :
Período 7	Fr ·	Ra :						

Para os elementos do Grupo A, o número de elétrons de valência (representados por pontos nas fórmulas de Lewis) para os átomos *neutros* é igual ao número do grupo.

Exemplificando, o alumínio (Al) pertence ao grupo IIIA. O alumínio apresenta uma distribuição eletrônica [Ar] $3s^2 3p^1$. Existem três elétrons de valência e três pontos na representação de Lewis. O par de elétrons representando os dois elétrons $3s$ e o ponto isolado o elétron $3p$.

Como exceção do número de pontos na fórmula de Lewis em relação ao número do grupo, temos o He (Grupo VIII) que apresenta apenas dois elétrons de valência, embora pertença ao Grupo VIIIA.

3. Ligação Covalente

A ligação iônica não pode ocorrer em uma reação entre dois não-metais, porque a diferença de eletronegatividade não é grande o suficiente para que a transferência de elétrons aconteça. Por sua vez, reações entre dois não-metais resultam em ligações covalentes.

A ligação covalente é formada quando dois átomos compartilham um ou mais pares de elétrons. A ligação covalente ocorre quando a diferença de eletronegatividade (ΔEN), entre elementos (átomos) é zero ou é relativamente pequena.

Em compostos predominantemente covalentes as ligações entre átomos na molécula (ligações intramoleculares) são relativamente fortes, mas as forças de atração entre as moléculas (forças intermoleculares) são relativamente fracas. Como resultado, os compostos covalentes têm menores pontos de fusão e ebulição que os compostos iônicos.

3.1 Formação da Ligação Covalente

Vamos analisar o caso mais simples de ligação covalente, a reação dos dois átomos de hidrogênio para formar a molécula diatômica H_2 . Um átomo de hidrogênio isolado tem configuração eletrônica $1s^1$, com uma densidade de probabilidade para este elétron distribuída esfericamente em torno do núcleo de hidrogênio. À medida que os dois átomos de hidrogênio se aproximam um do outro, o elétron de cada átomo de hidrogênio é atraído pelo núcleo do outro átomo de hidrogênio, bem como por seu próprio núcleo. Se estes dois elétrons têm spins opostos, para que possam ocupar a mesma região (orbital), ambos os elétrons podem agora preferencialmente ocupar a *região entre os dois núcleos*, porque eles agora são atraídos por ambos os núcleos. Os elétrons são compartilhados entre os dois átomos de hidrogênio, e uma ligação covalente simples é formada. Dizemos que os orbitais $1s$ dos átomos se *sobrepõem (overlapping)*, e ambos os elétrons estão agora no orbital de ambos os átomos de hidrogênio

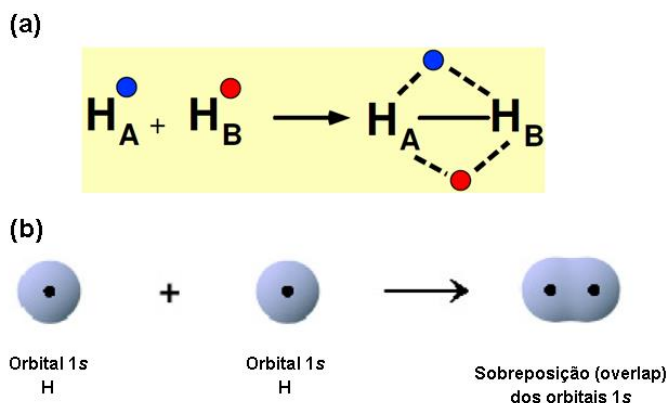


Figura 2. (a) Representação dos elétrons individuais dos átomos de hidrogênio separados em que os elétrons (esferas azul e vermelha) encontram-se apenas sob a influência dos respectivos núcleos H_A e H_B e após a formação da ligação em que cada elétron é atraído simultaneamente pelos núcleos H_A e H_B . (b) Sobreposição (overlap) dos orbitais atômicos 1s de dois átomos de hidrogênio na formação de H_2 . Na molécula H_2 ocorre um aumento da densidade eletrônica na região internuclear devido ao compartilhamento de elétrons e formação da ligação covalente.

A formação da ligação química resulta em uma maior estabilização dos dois átomos de hidrogênio ligados (molécula de H_2) em relação aos átomos separados. Esta estabilização do sistema pode ser observada em um gráfico de energia potencial em função da distância de separação entre os dois núcleos dos átomos de hidrogênio (Fig. 3).

Quando os átomos se encontram suficientemente separados não existe interação entre os elétrons ou os núcleos dos átomos de hidrogênio e não existe variação de energia. À medida que os átomos de hidrogênio se aproximam e ocorre sobreposição dos orbitais s dos átomos de hidrogênio e ocorrendo a atração simultânea dos dois núcleos em cada elétron. A energia começa a diminuir (energia potencial negativa) como resultado desta maior estabilização dos elétrons. A estabilização máxima ocorre quando os núcleos de hidrogênio encontram-se separados a uma distância de 74 pm, distância esta que corresponde ao comprimento de ligação observado experimentalmente. Podemos observar que quando se estabelece a ligação química o mínimo na curva de potencial é obtido e no caso da formação da molécula de hidrogênio corresponde à -436 kJ/mol. Esta energia (a energia de estabilização máxima na formação da ligação) é conhecida como *energia de ligação*. Isto significa que se quisermos romper a ligação na molécula de H_2 devemos fornecer ao menos este valor de energia. Caso aproximarmos mais os dois átomos de hidrogênio de forma que

a distância entre os dois núcleos seja menor que 74 pm, observamos que a energia potencial cresce rapidamente (energia torna-se cada vez mais positiva) em decorrência da repulsão entre os dois núcleos. Logo podemos concluir pelo diagrama de energia potencial da Figura 4, que o comprimento de ligação corresponde a uma situação em que a *atração* prótons – elétrons e a *repulsão* próton – próton são as ideais para resultar em uma estabilização máxima do sistema. Distâncias maiores ou menores implicam em uma situação energética menos favorável.

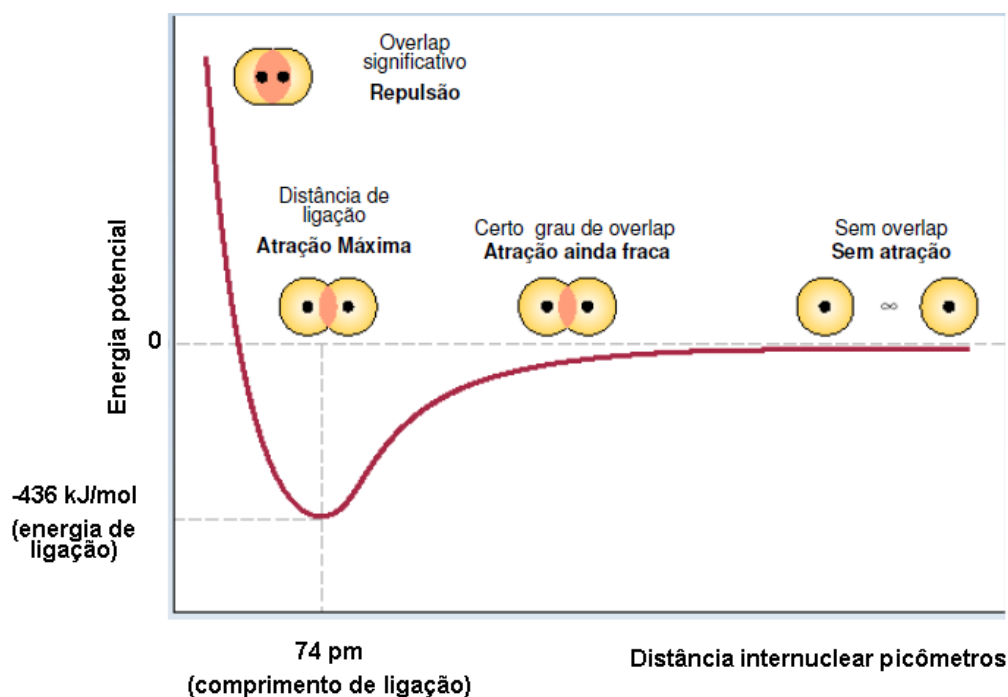


Figura 3. Diagrama de energia potencial em função da separação (distância) dos núcleos dos átomos de hidrogênio. A descrição do comportamento da curva em função da distância é apresentada no texto.

Outros pares de átomos dos não-metais compartilham pares de elétrons para formar ligações covalentes. O resultado desse compartilhamento é que cada átomo atinge uma configuração eletrônica mais estável, com frequência a mesma configuração que a do gás nobre mais próximo. Isso resulta em um arranjo mais estável para os átomos ligados. A maioria das ligações covalentes envolve o compartilhamento de dois, quatro ou seis elétrons, isto é, um, dois ou três pares de elétrons.

Dois átomos formam uma *ligação covalente simples*, quando eles compartilham *um par de elétrons*, uma *ligação covalente dupla* quando compartilham *dois pares de elétrons*, e uma *ligação covalente tripla* quando compartilham *três pares de elétrons*. Estas ligações são geralmente chamadas de *ligações simples, duplas e triplas*.

3.2 Regra do Octeto e Estruturas de Lewis para Íons e Moléculas

Ao compartilhar elétrons para formar ligações covalentes, uma grande parte dos elementos representativos adquire a configuração eletrônica de um gás nobre, ou seja, assume uma configuração eletrônica em que a *camada de valência* apresenta *oito elétrons*.

Portanto, os elementos representativos quando formam ligações químicas sejam covalentes, sejam iônicas, *perdem, ganham* ou *compartilham* elétrons de forma a assumir a configuração eletrônica de um gás nobre. Neste capítulo já vimos a distribuição eletrônica de Na^+ e Cl^- para formar a substância iônica NaCl . Ao perder um elétron o Na origina o cátion Na^+ que assume a configuração eletrônica do neônio (Ne), um gás nobre. O Cl ao receber um elétron adicional origina o ânion Cl^- que assume a configuração eletrônica do argônio (Ar).

Este comportamento de assumir a distribuição eletrônica de um gás nobre na formação das ligações químicas é conhecido como **regra do octeto**, em referência ao estabelecimento de uma distribuição eletrônica da camada de valência de oito elétrons encontrada nos gases nobres, sendo exceção o hidrogênio que assume configuração do gás nobre He com dois elétrons.

Em função da observação de que muitos compostos tanto iônicos como covalentes seguem a regra do octeto, G.N. Lewis propôs a representação da fórmula dos compostos através de representações similares às fórmulas de Lewis para os átomos. Referir-mo-nos às fórmulas de Lewis *para compostos* exclusivamente como *estruturas de Lewis*, uma vez que é a designação mais usual.

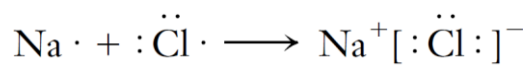
No caso de compostos iônicos formam-se íons pela perda ou ganho de elétrons, então o elemento que cede *todos* os seus elétrons de valência fica sem “pontos” e o elemento é representado com a respectiva carga positiva referente ao número de elétrons cedidos. O elemento mais eletronegativo que ganha os elétrons é agora representado com “pontos”

adicionais correspondentes ao número de elétrons recebidos e a carga negativa proveniente dos elétrons adicionais.

Para ilustrar a representação da estrutura de Lewis para compostos iônicos vamos descrever a estrutura de Lewis para o cloreto de sódio (NaCl.).

O Sódio (Na) apresenta um elétron de valência ($3s^1$) e o cloro (Cl) sete elétrons de valência ($3s^2 3p^5$). O NaCl é constituído pelos íons Na^+ e Cl^- , portanto, a estrutura de Lewis para Na^+ é a do símbolo do elemento apenas com a indicação da carga positiva adquirida pela ausência do único elétron de valência. A estrutura de Lewis para Cl^- é a do símbolo do elemento com oito elétrons de valência (4 pares de elétrons, ou 4 pares de pontos) e da carga negativa adquirida por conter mais um elétron.

Abaixo é mostrada a estrutura de Lewis para os átomos de Na e Cl e para os íons Na^+ e Cl^- no NaCl:

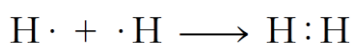


Para representar estruturas de compostos iônicos com íons *poliatômicos* é necessário aprender a representar inicialmente as fórmulas de Lewis para compostos covalentes uma vez que um *policátion* ou um *poliíon* nada mais é do que um composto covalente deficiente ou excedente em elétrons.

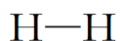
A estrutura de Lewis para compostos é essencialmente a mesma que a dos átomos excetuando-se o fato que agora os elétrons que são compartilhados na ligação covalente são representados por um traço entre os átomos que formam a referida ligação.

Vamos representar a estrutura de Lewis para dois compostos diatômicos, H_2 e F_2 e para maior clareza vamos representar as estruturas de Lewis dos átomos separados na reação de formação do composto.

Para a reação de formação do H_2 temos:

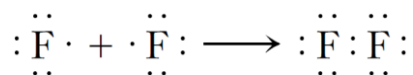


Ou simplesmente:

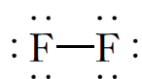


Através desta representação podemos observar que existe um par de elétrons comum entre os dois hidrogênios. Desta forma cada hidrogênio na molécula de hidrogênio tem dois elétrons, que corresponde à distribuição eletrônica do gás nobre seguinte o He. Como existe apenas um par de elétrons compartilhado, ocorre a formação de uma *ligação covalente simples* que é representada por um traço entre os dois átomos que formam a ligação.

Para a reação de formação de F₂ temos:



Ou simplesmente:



Cada átomo de flúor isolado apresenta sete elétrons de valência. Ao compartilhar um par de elétrons, cada átomo de F na molécula de F₂ assume uma distribuição eletrônica com oito elétrons de valência, logo estabelecendo a regra do octeto.

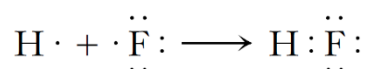
É importante notar que nesta estrutura de Lewis além do traço que representa a ligação covalente simples entre os dois átomos de flúor, também são representados em cada átomo, **os elétrons que não fazem parte da ligação química**.

Cada átomo de flúor apresenta três pares de elétrons (seis elétrons) que não participam da ligação química. Estes elétrons são denominados **elétrons não-compartilhados**. Os pares de elétrons não-compartilhados em um mesmo orbital são chamados de **pares isolados**.

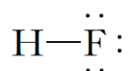
Neste exemplo, temos 3 *pares de elétrons isolados* nos orbitais 2p de cada átomo de flúor que forma o F₂.

Apesar de não formarem a ligação química os pares de elétrons isolados têm uma grande importância nas propriedades moleculares. As propriedades decorrentes dos pares de elétrons isolados serão estudadas ao longo do curso.

A formação de moléculas diatômicas heteronucleares (contendo átomos diferentes) pode ser exemplificada para a formação da molécula de HF:



Ou simplesmente:



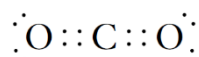
Como nos exemplos anteriores, com o estabelecimento de apenas uma ligação simples entre o átomo de hidrogênio e o átomo de flúor, o hidrogênio assume uma distribuição eletrônica de dois elétrons e o flúor uma distribuição de oito elétrons; dois destes elétrons são elétrons compartilhados da ligação covalente e seis elétrons não-compartilhados, que correspondem aos três pares de elétrons isolados dos orbitais $2p$.

Antes de introduzir as regras para a elaboração de estruturas de Lewis em molécula ou íons mais complexos, vamos ilustrar a estrutura de Lewis para uma molécula com três átomos, CO_2 .

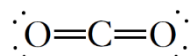
A distribuição eletrônica do C é $1s^2 2s^2 2p^2$. Portanto, o carbono apresenta 4 elétrons de valência (2 elétrons $2s$ e 2 elétrons $2p$) e para estabelecer a regra do octeto precisa então compartilhar quatro pares de elétrons.

A distribuição eletrônica do O é $1s^2 2s^2 2p^4$. O oxigênio apresenta então 6 elétrons de valência (2 elétrons $2s$ e 4 elétrons $2p$) e para estabelecer a regra do octeto precisa então compartilhar 2 pares de elétrons.

Conseguimos montar a molécula de CO_2 de forma a estabelecer o número de pares de elétrons compartilhados necessários para cada átomo se colocarmos o carbono no centro e cada um dos oxigênios ao lado do carbono central:



Ou simplesmente:



Vemos que o estabelecimento de duas ligações duplas satisfaz o octeto de todos os átomos envolvidos na molécula. Adicionalmente a estrutura de Lewis nos mostra que o átomo de C no CO₂ apresenta apenas pares de elétrons de ligação (as duas duplas), enquanto os átomos de oxigênio além de dois pares de elétrons de ligação apresentam adicionalmente dois pares de elétrons isolados.

3.3 Desenhando Estruturas de Lewis: Regras para Representação Correta das Estruturas de Lewis

Desenhar estruturas de Lewis para moléculas diatômicas é um processo simples e mesmo para moléculas triatômicas, como fizemos acima para o CO₂ também não é tão complicado, porém o grau de dificuldade já é maior, e na verdade da forma que o fizemos, é um processo de tentativa e erro. A dificuldade aumenta quando o número de átomos em uma estrutura aumenta e quando a espécie é um ânion ou um cátion. Adicionalmente, temos que a regra do octeto é válida para muitos compostos, porém existem muitas exceções. Mesmo no caso destas exceções é possível representar as respectivas estruturas de Lewis e como veremos estas representações serão muito importantes na determinação da geometria molecular.

A seguir mostraremos um conjunto de regras para a formulação correta das estruturas de Lewis. Ao longo de cada etapa ilustraremos as regras para uma molécula relativamente simples o *formaldeído*, CH₂O. Depois mostraremos alguns exemplos com moléculas um pouco mais complexas.

A. Determinação do átomo central na estrutura:

- O átomo central é geralmente o átomo de menor afinidade eletrônica (o menos eletronegativo).
- Frequentemente temos como átomo central C, N, P, S.

- Halogênios são normalmente átomos terminais, porém nos oxiácidos são os átomos centrais, pex: HClO_4 .
- Hidrogênio é sempre átomo terminal.
- Na grande maioria dos casos o átomo central é o que se encontra em menor número na fórmula.

Para CH_2O temos na estrutura apenas átomos de C, O e H. O átomo de H não pode ser o central, pois é sempre o átomo terminal. Entre C e O, oxigênio é o mais eletronegativo que carbono, logo o átomo central só pode ser o C.

B. Determinação do número total de elétrons de valência

- Devemos determinar o número de elétrons de valência de cada um dos átomos contidos na fórmula. No caso de CH_2O :

C: $1s^2 2s^2 2p^2 = 4$ elétrons

H: $1s^1 = 2 \times 1 = 2$ elétrons (pois existem dois H na fórmula)

O: $1s^2 2s^2 2p^4 = 6$ elétrons

Portanto no formaldeído existe um total de **12 elétrons de valência (6 pares de elétrons)**.

Podemos também obter o número total de elétrons de valência através da localização do átomo na Tabela Periódica. Por exemplo, H é do grupo IA, logo tem 1 elétron de valência; C do grupo IVA tem 4 elétrons de valência e oxigênio do grupo VIA tem 6 elétrons de valência.

- Para ânions: adiciona-se ao número total de elétrons obtidos pela configuração eletrônica a carga formal do ânion.
- Para cátions: subtrai-se do número total de elétrons obtidos pela configuração eletrônica a carga formal do cátion.

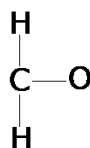
Supondo hipoteticamente que quiséssemos obter a estrutura de Lewis do mono *ânion* do formaldeído, CH_2O^- , deveríamos adicionar mais um elétron ao número total de elétrons de valência, teríamos então $12 + 1 = 13$ elétrons.

No caso do mono *cátion* do formaldeído CH_2O^+ , deveríamos subtrair um elétron, teríamos então $12 - 1 = 11$ elétrons.

C. Formação das Ligações Simples:

- Unir o átomo central aos periféricos.
- Para cada ligação simples é utilizado um par de elétrons.

Para CH_2O resulta:

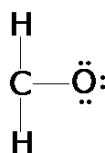


Como foram formadas três ligações simples do total de 12 elétrons (6 pares de elétrons) foram utilizados *3 pares de elétrons* na formação destas ligações, logo temos 3 pares de elétrons remanescentes.

D. Distribuição dos pares de elétrons remanescentes:

- Os pares de elétrons remanescentes são distribuídos nos átomos periféricos (exceto H) de tal forma que o número total seja de oito elétrons (4 pares totais).

Para CH_2O resulta:

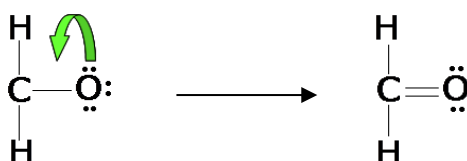


Como os átomos periféricos são H e O, apenas o oxigênio pode aceitar estes pares de elétrons. Neste ponto vemos que o oxigênio apresenta 4 pares de elétrons; um da ligação simples e três pares de elétrons isolados. E o carbono apenas três pares de elétrons, todos eles contidos nas três ligações simples. Por sua vez os hidrogênios já estabeleceram a sua estabilização com a formação da ligação simples (um par de elétrons).

E. Completar o octeto do átomo central:

Caso o átomo central não tiver completado o octeto, mover os pares de elétrons isolados para formar ligações duplas/triplas.

Como já mencionado na etapa anterior para o formaldeído o carbono apresenta apenas três pares de elétrons. O quarto par é fornecido pelo oxigênio:



Neste ponto vemos que todos os átomos obedecem à regra do octeto, o H com apenas um par de elétrons, o carbono com quatro pares (quatro ligações simples) e o oxigênio com uma ligação dupla (dois pares, sendo um par em cada ligação) e dois pares de elétrons isolados.

Exemplo 1

Representar a estrutura de Lewis para a amônia, NH_3 .

Resolução:

A amônia é uma estrutura simples que pode ser facilmente representada utilizando o método de tentativa e erro; apesar de ser uma estrutura simples é um exemplo conveniente para o treinamento da aplicação das regras que vimos acima.

A amônia é formada por 3 átomos de H e um de N.

O átomo central só pode ser o N, uma vez que:

- a) é o átomo que se encontra em menor número na fórmula;
- b) os hidrogênios são sempre átomos terminais.

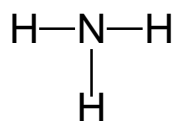
O segundo passo é determinar o número total de elétrons de valência, como H é do grupo IA (1) e N do grupo VA (15) temos:

N: 5 elétrons

H: 1 x 3 = 3 elétrons

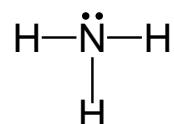
Total de elétrons de valência dos átomos: 8 elétrons (4 pares de elétrons).

O terceiro passo é a formação das ligações simples:



Foram utilizados 3 pares de elétrons para formar as três ligações simples, logo ainda existe 1 par de elétrons remanescente.

Os átomos periféricos são hidrogênios e já apresentam um par de elétrons compartilhados pelo estabelecimento das ligações simples, estes átomos já estabeleceram a regra do octeto (lembrar que hidrogênio estabelece a configuração eletrônica do gás nobre mais próximo, o He, com apenas dois elétrons). Portanto, neste caso o par de elétrons remanescente vai para o átomo central, N:



Nesta representação de Lewis, o átomo de N estabelece o octeto com quatro pares de elétrons, sendo três pares das ligações simples e o quarto par constituído pelo *par isolado*.

Portanto, todos os átomos estabeleceram a sua configuração permitida e foram utilizados todos os elétrons de valência na construção da representação de Lewis.

Esta representação de Lewis para a amina mais simples a amônia, mostra um aspecto estrutural importante que é a existência de um par de elétrons isolado no átomo de nitrogênio que resulta nas propriedades básicas desta classe de compostos. As propriedades gerais das aminas serão estudadas ao longo do curso.

Exemplo 2

Representar a estrutura de Lewis para o ânion perclorato, ClO_4^-

Resolução:

O ânion perclorato é formado por 4 átomos de O e um de Cl.

O átomo central só pode ser o Cl, uma vez que:

- a) é o átomo que se encontra em menor número na fórmula;
- b) o cloro é um halogênio e o ânion perclorato dá origem a um oxiácido HClO_4 .

O segundo passo é determinar o número total de elétrons de valência, como O é do grupo VIA (16) e Cl do grupo VIIA (17) temos:

Cl: 7 elétrons

O: $6 \times 4 = 24$ elétrons

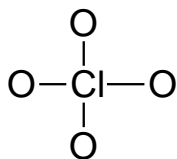
Total de elétrons de valência dos átomos: 31 elétrons.

Devemos lembrar que a contabilização do número total de elétrons ainda não está concluída, pois estamos construindo a estrutura de um *ânion*, e neste caso devemos levar em consideração a carga do ânion.

O número total de elétrons é então:

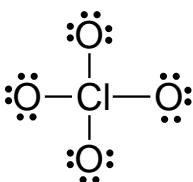
$31 + 1 = 32$ elétrons (16 pares de elétrons).

O terceiro passo é a formação das ligações simples:



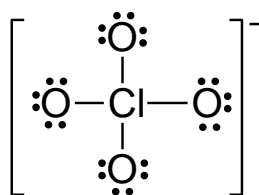
Neste ponto da construção da representação de Lewis já podemos observar que: a) o átomo central estabeleceu o octeto com quatro pares de elétrons das quatro ligações simples; b) dos 16 pares de elétrons disponíveis para esta estrutura restam 12 pares uma vez que 4 pares já foram utilizados nas 4 ligações simples.

O quarto passo é a distribuição dos pares remanescentes entre os átomos periféricos tentando estabelecer o octeto:



Distribuindo três pares em cada oxigênio, utilizamos todos os elétrons disponíveis e todos os oxigênios periféricos apresentam o octeto completo.

A estrutura de Lewis ainda não está finalizada, pois esta estrutura corresponde a um ânion, logo precisamos deixar claro que este número total de elétrons que foram distribuídos ao longo das ligações e os localizados nos pares isolados geram uma espécie monovalente negativa. Isto é feito colocando a estrutura entre colchetes e a carga é representada no canto superior direito:



Exemplo 3

Representar a estrutura de Lewis para o ânion carbonato, CO_3^{2-} .

Resolução:

O ânion carbonato é formado por átomos de C e O. Portanto o átomo central é o C, que é menos eletronegativo que O e se encontra em menor número na fórmula.

O segundo passo é determinar o número total de elétrons de valência, como C é do grupo 4A (14) e oxigênio do grupo VIA (16) temos

C: 4 elétrons

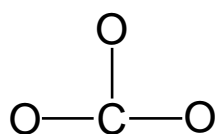
O: $6 \times 3 = 18$ elétrons

Total de elétrons de valência dos átomos: 22 elétrons

Entretanto devemos notar que carbonato é um ânion divalente, portanto a carga do ânion deve ser somada aos elétrons de valência.

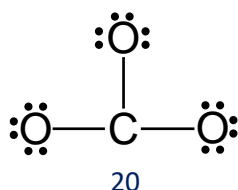
Total de elétrons $22 + 2 = 24$ elétrons (12 pares de elétrons)

O terceiro passo é a formação das ligações simples:



Foram utilizados 3 pares de elétrons para formar as três ligações simples, logo existem 9 pares de elétrons remanescentes.

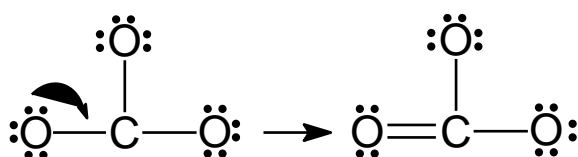
O quarto passo é a distribuição dos pares remanescentes entre os átomos periféricos tentando estabelecer o octeto:



Distribuindo 3 pares para cada um dos oxigênios, os átomos de oxigênio estabelecem o octeto.

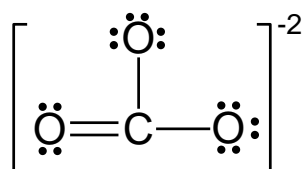
Entretanto o átomo central, carbono, apresenta apenas três pares de elétrons.

A última etapa é completar o octeto do átomo central movendo pares isolados dos átomos periféricos para formar o número de ligações convenientes para estabelecer o octeto:

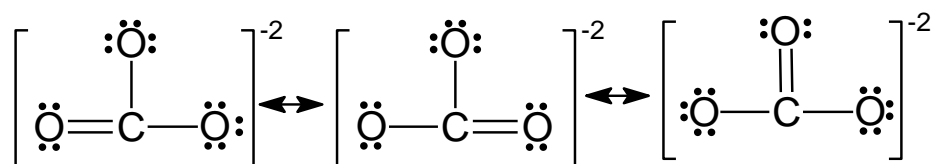


Agora todos os átomos da estrutura apresentam oito pares de elétrons e o octeto está estabelecido.

Como carbonato é um ânion a estrutura de Lewis deve explicitar a formação do ânion, isto é feito colocando a estrutura entre colchetes e a carga é representada no canto superior direito:



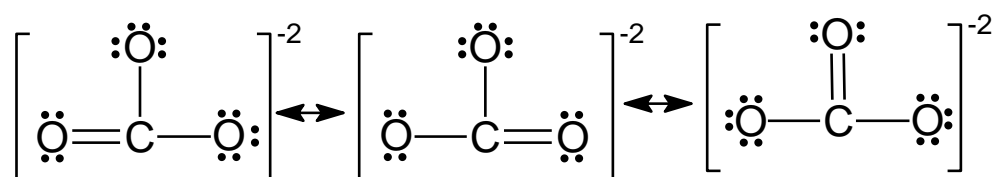
Devemos notar que para completar o octeto do átomo central utilizamos o par de elétrons isolado do oxigênio localizado à esquerda do átomo central, porém poderíamos ter utilizado o par isolado de qualquer um dos outros dois oxigênios, uma vez que todos os oxigênios nesta estrutura são equivalentes. Isto significa que na verdade o ânion carbonato não é apenas a estrutura mostrada acima, mas sim um “**híbrido**” de três estruturas como mostrado abaixo:



O fato de a dupla ligação não estar necessariamente localizada entre dois átomos, mas sim por um conjunto de átomos equivalentes é denominado de *ressonância*. A dupla flecha indica que existe ressonância nas estruturas de Lewis. Estudaremos a ressonância mais detalhadamente a seguir.

4. Um Pouco Mais Sobre Estruturas de Ressonância

Representamos as estruturas de Lewis para o íon carbonato, CO_3^{2-} :



Estas três estruturas correspondem às estruturas de *ressonância*.

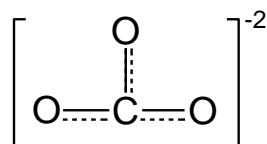
Esta representação não significa que as estruturas do carbonato se alternam entre a primeira, a segunda e a última, o carbonato é na verdade, um *híbrido* destas três estruturas. Se isso é verdade, não existem necessariamente ligações simples e duplas no carbonato, mas sim uma ligação intermediária entre estes dois tipos de ligação.

A confirmação experimental é mostrada pelos comprimentos de ligação observados no carbonato. Baseado em medidas realizadas em vários compostos, os comprimentos da ligação simples C–O é de 1,43 Å, e o de uma ligação dupla C=O típica é 1,22 Å.

Experimentalmente temos que o carbonato apresenta três ligações de mesmo comprimento, 1,29 Å. Este valor é intermediário entre o encontrado para a ligação simples e a ligação dupla. Caso houvesse alternância entre estas formas ou não existisse ressonância o íon carbonato apresentaria duas ligações C–O de 1,43 Å e uma ligação C=O de 1,22 Å, ou seja, o reflexo de termos ligações localizadas – fixas.

Este resultado indica, portanto, que a existência de estruturas de ressonância resulta em um híbrido entre as várias estruturas possíveis.

Embora a estrutura do carbonato e de outras estruturas de ressonância possa normalmente ser representada como fizemos anteriormente através das estruturas de Lewis, outra maneira de representar a *não-localização* das ligações duplas (*delocalização*) é:



As linhas tracejadas indicam que alguns elétrons compartilhados entre o C e O são deslocalizados entre os quatro átomos da estrutura; isto é, os quatro pares de elétrons compartilhados são igualmente distribuídos entre as ligações C–O. A influência da ressonância na estabilização energética dos compostos será discutida posteriormente.

5. Exceções à Regra do Octeto

Existem inúmeras exceções à regra do octeto, na verdade esta regra é aplicada particularmente para os elementos dos grupos IA e IIA (na formação de compostos iônicos), os halogênios e os elementos representativos do segundo período.

As principais exceções são:

A. Substâncias com número ímpar de elétrons

Exemplo NO:

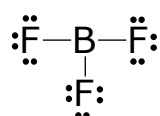


Quando contabilizamos o número total de elétrons na molécula de NO obtemos 11 elétrons de valência, o que equivale a 5 pares + 1 elétron. Neste caso procedemos normalmente à

construção da estrutura de Lewis, porém um dos átomos irá apresentar um número ímpar de elétrons não-compartilhados. Moléculas que apresentam números ímpares de elétrons de valência são normalmente instáveis e muito reativas.

B. Compostos com átomos contendo menos que oito elétrons de valência

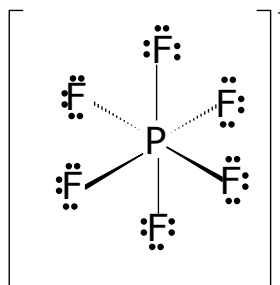
Compostos de boro normalmente apresentam moléculas estáveis em que o átomo central, o boro, é estabilizado com apenas três pares de elétrons, como por exemplo, BF_3 .



C. Compostos com átomos centrais contendo mais que oito elétrons de ligação (geralmente para os elementos do 3º período ou períodos superiores)

Nestes casos usamos as regras convencionais de construção da estrutura de Lewis e quando ligamos o átomo central aos periféricos resulta em um *número maior* que 4 ligações simples (o que equivale a mais de 4 pares de elétrons no átomo central). Podemos observar no exemplo abaixo, que o átomo de P apresenta 6 ligações simples ou 12 elétrons comuns, ao invés dos 8 elétrons como estabelecido na regra do octeto.

Exemplo: PF_6^-



D. Compostos com átomos centrais contendo mais que oito elétrons contendo além das ligações pares de elétrons isolados

Este tipo de exceção é comum em compostos dos *inter-halogênios*, como ClF_4^- e nos compostos formados por alguns gases nobres. Exemplificaremos a construção da estrutura de Lewis para um composto de gás nobre o XeF_4 .

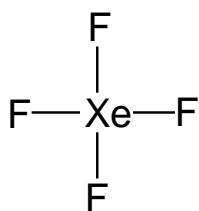
O átomo central é o Xe.

O número total de elétrons de valência é:

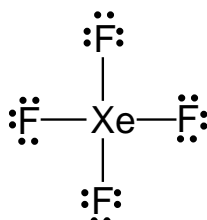
Xe: 8 elétrons

F: $7 \times 4 = 28$

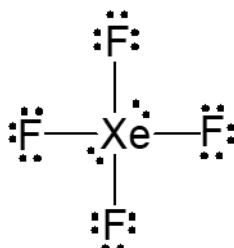
Total: 36 elétrons (18 pares)



Após a formação das ligações simples restam 14 pares de elétrons. Estes elétrons remanescentes vão para os átomos periféricos. Como temos 4 átomos de flúor já formando uma ligação simples com o átomo central, bastam três pares de elétrons para que estes átomos formem o octeto:



Como foram utilizados 12 pares dos remanescentes, ainda restam **dois pares de elétrons**. Quando os átomos periféricos e o átomo central já estabeleceram o octeto e restam pares de elétrons, estes pares de elétrons são atribuídos na estrutura de Lewis **ao átomo central**, neste caso o Xe:



Pela estrutura de Lewis acima podemos averiguar que o Xe apresenta um total de 6 pares de elétrons, sendo 4 pares localizados nas ligações simples e dois pares de **elétrons isolados**, logo ultrapassando os oito elétrons esperados pela regra do octeto.

Como já mencionado, a existência de pares de elétrons livres determina as propriedades moleculares, entre elas influi na geometria molecular.

Uma comprovação experimental de que o Xe possui elétrons acima do esperado pela regra do octeto no XeF_4 é que este composto é *quadrado planar*. Caso não existissem estes pares de elétrons adicionais o XeF_4 seria *tetraédrico*. A geometria em função da estrutura de Lewis será investigada no próximo capítulo.

6. Cargas Formais

As cargas formais nos fornecem uma ideia da carga assumida por cada átomo na estrutura e, adicionalmente, permitem reconhecer a estrutura de Lewis mais favorável (mais estável) entre as estruturas possíveis.

A *Carga Formal* (CF) é uma carga hipotética nos átomos de uma molécula ou poliíon assumindo que todos os elétrons da ligação são compartilhados igualmente pelos átomos que formam a ligação.

A carga formal de um átomo é facilmente calculada através da fórmula:

$$CF = (EV) - [(LC) + (EPI)]$$

Onde:

CF= carga formal.

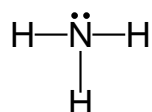
EV= número de valência (número do grupo para os elementos representativos).

LC= número de ligações covalentes.

EPI= *número total* dos elétrons presentes nos pares isolados (número de elétrons não-compartilhados).

Vamos na sequência, a título de ilustração calcular as cargas formais para a molécula de NH₃ e para o íon NH₄⁺.

A estrutura de Lewis para a NH₃ é:



a) Cálculo CF para o N:

O nitrogênio apresenta 5 elétrons de valência (grupo VA ou 15), três ligações covalentes simples (LC) dois elétrons não-compartilhados (elétrons dos pares isolados, EPI), logo a carga do nitrogênio na amônia é:

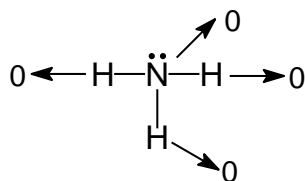
$$CF^{\text{N}} = 5 - [(3) + (2)] = 0$$

b) Cálculo CF para o H:

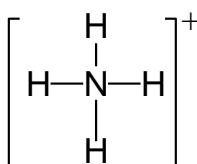
O hidrogênio apresenta apenas 1 elétron de valência, uma ligação covalente simples (LC) e nenhum par de elétrons isolados (EPI), logo sua carga formal é:

$$CF^{\text{H}} = 1 - [(1) + (0)] = 0$$

Temos então:



A estrutura de Lewis para NH_4^+ é:



a) Cálculo CF para o N:

O nitrogênio apresenta 5 elétrons de valência (grupo VA ou 15), quatro ligações covalentes simples (LC) e neste caso nenhum elétron não-compartilhado (elétrons dos pares isolados), logo sua carga formal no íon amônio é:

$$\text{CF}^{\text{N}} = 5 - [(4) + (0)] = +1$$

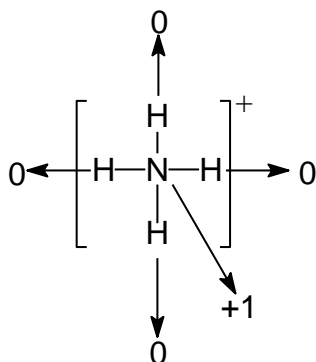
b) Cálculo CF para o H:

O hidrogênio apresenta apenas 1 elétron de valência (grupo IA ou 1), uma ligação covalente simples (LC) e nenhum par de elétrons isolados (EPI), logo sua carga formal é:

$$\text{CF}^{\text{H}} = 1 - [(1) + (0)] = 0$$

Neste ponto já podemos observar que nas estruturas covalentes o hidrogênio sendo o átomo terminal sempre *terá uma carga formal igual a zero*.

Temos então para NH_4^+ :



Vemos comparativamente que a amônia é uma molécula neutra e a soma de todas as cargas formais é zero. Já o íon amônio é monovalente positivo e a soma de todas as cargas formais é +1.

7. Regras de Pauling para Cargas Formais

Linus Pauling elaborou algumas regras relacionadas à atribuição das cargas formais em uma espécie química:

- Em uma estrutura de Lewis a soma das cargas formais deve ser igual a zero para uma molécula neutra e igual a carga de um íon.
- As cargas formais em uma estrutura devem ser as menores possíveis.
- Em uma determinada estrutura de Lewis as cargas formais negativas estão localizadas preferencialmente nos átomos mais eletronegativos e as cargas formais positivas nos átomos menos eletronegativos.
- Estruturas em que cargas formais de mesmo sinal aparecem em átomos adjacentes são improváveis.

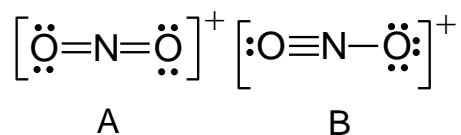
i) se as cargas foram atribuídas corretamente (por exemplo, se para um íon a soma das cargas formais for zero significa que ocorreu um erro na atribuição das cargas formais).

ii) Decidir entre duas ou mais estruturas de Lewis qual é a mais provável (por exemplo, se ocorrem duas cargas formais de mesmo sinal em átomos vicinais esta estrutura é improvável ou se o número de cargas formais de uma representação de Lewis for maior que uma segunda representação é um indicativo que a primeira é menos estável/provável que a segunda.

Para ilustrar a aplicação das *Regras de Pauling*, vamos calcular as cargas formais para o íon “nitrônio” (NO_2^+).

Obs: O íon nitrônio (NO_2^+) é uma espécie intermediária importante, por exemplo, nas reações de nitração.

Podemos representar o íon nitrônio através de duas estruturas de Lewis:



a) Cálculo CF para o N da estrutura **A**:

O nitrogênio apresenta 5 elétrons de valência (grupo VA ou 15), duas ligações duplas (o que equivale a um total de 4 LC) e nenhum elétron não-compartilhado (elétrons dos pares isolados, EPI), logo sua carga formal é:

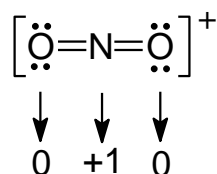
$$\text{CF}^{\text{N}} = 5 - [(4) + (0)] = +1$$

b) Cálculo CF para o O da estrutura **A**:

O oxigênio apresenta 6 elétrons de valência (grupo VIA ou 16), uma ligação dupla (o que equivale a um total de 2 LC) e quatro elétrons não-compartilhado (elétrons dos pares isolados, EPI), logo sua carga formal é:

$$CF^O = 6 - [(2) + (4)] = 0$$

Temos então:



a) Cálculo CF para o N da estrutura B:

O nitrogênio apresenta 5 elétrons de valência (grupo VA ou 15), uma ligação tripla e uma ligação simples (o que equivale a um total de 4 LC) e nenhum elétron não-compartilhado (elétrons dos pares isolados, EPI), logo sua carga formal é:

$$CF^N = 5 - [(4) + (0)] = +1$$

b) Cálculo CF para o O da estrutura B:

Aqui temos dois tipos de oxigênio, vamos primeiro calcular a CF do oxigênio envolvido na formação da tripla ligação.

O oxigênio apresenta 6 elétrons de valência (grupo VIA), uma ligação tripla (o que equivale a um total de 3 LC) e 2 elétrons não-compartilhado (elétrons dos pares isolados, EPI), logo sua carga formal é:

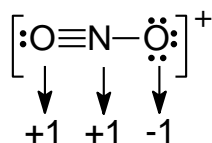
$$CF^O = 6 - [(3) + (2)] = +1$$

Para o oxigênio envolvido na ligação simples:

O oxigênio apresenta 6 elétrons de valência (grupo VIA), uma ligação simples (o que equivale a um total de 1 LC) e 6 elétrons não-compartilhado (elétrons dos pares isolados, EPI), logo sua carga formal é:

$$CF^O = 6 - [(1) + (6)] = +1$$

As cargas resultantes são então:



Analisando as cargas formais da estrutura **B** observamos que esta estrutura *viola uma série de regras*:

i) Comparativamente à estrutura A, a estrutura B apresenta muito mais cargas (a estrutura B apresenta carga em todos os átomos, enquanto na estrutura A apenas o átomo de N apresenta carga) logo B menos favorável.

ii) A estrutura B mostra duas cargas de mesmo sinal (+1 e +1) em átomos vicinais. Logo isto origina uma forte repulsão e que desestabiliza a molécula.

iii) Um dos oxigênios (o oxigênio da tripla ligação mostra uma carga positiva). Oxigênio é um átomo mais eletronegativo que nitrogênio, logo não deveria apresentar uma carga positiva.

Portanto, a estrutura de Lewis que corresponde ao íon nitrônio é a estrutura **A**. A estrutura **B** apresenta uma série de fatores que levam a uma espécie molecular muito pouco estável comparativamente à estrutura **A**.

8. Bibliografia

- ❑ J.D. Lee “Concise Inorganic Chemistry”, Chapter 2, Chapman Hall, 4th Edition, 1991.
(Obs: Existe versão traduzida da 4^a e 5^a Edições pela Edgard Blücher Editora).

- ❑ J.B. Russell, “Química Geral”, Cap. 8, MacGraw-Hill do Brasil, 1982.

- ❑ J.C. Kotz, P.M. Treichel Jr, and J.R. Townsend, “Chemistry and Chemical Reactivity”, Chapter 8, Brooks-Cole Cengage Learning, 8th Edition, 2012. (Obs: Existe versão traduzida pela editora Thomson do Brasil de edições anteriores, 2005).

- ❑ P.W. Atkins and L. Jones, “Chemical Principles”, Chapter 2, 5^a ed. W.H. Freeman, 2010.
(Obs: Existe versão traduzida)