



UNIVERSIDADE ZAMBEZE

FACULDADE DE ENGENHARIA AMBIENTAL E DE RECURSOS NATURAIS

AULA TEÓRICA II

Cadeira: Química Inorgânica

Ano: 1º

Semestre: 1º

Tema II: Ligação química e estrutura das moléculas

2.1. LIGAÇÃO QUÍMICAS, SÍMBOLOS DE LEWIS E A REGRA DO OCTETO

Sempre que átomos ou iões estão muito ligados a outros, dizemos que existe uma **ligação química** entre eles. Existem três tipos gerais de ligações químicas: iónica, covalente e metálica. O termo **ligação iónica** refere-se às forças electrostáticas que existem entre iões de cargas de sinais contrários. Os iões devem ser formados a partir de átomos pela transferência de um ou mais electrões de um átomo para outro. As substâncias iónicas geralmente são resultantes da interacção de metais do lado esquerdo da tabela periódica com não-metais do lado direito (excluindo-se os gases nobres, do grupo 8A).

Uma **ligação covalente** resulta do compartilhamento de electrões entre dois átomos. Os exemplos mais familiares de ligação covalente são vistos nas interacções entre elementos não-metálicos.

As **ligações metálicas** são encontradas em metais como cobre, ferro e alumínio. Nesses metais cada átomo está ligado a vários átomos vizinhos. Os electrões ligantes estão relativamente livres

para mover-se pela estrutura tridimensional do metal. As ligações metálicas dão origem a tais propriedades metálicas como altas condutividades eléctricas e brilho.

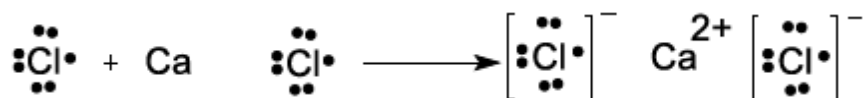
Símbolos de Lewis

Os electrões envolvidos em ligações químicas são os *electrões de valência*, os localizados no nível incompleto mais externo de um átomo. O químico americano G. N. Lewis (1875 - 1946) sugeriu uma maneira simples de mostrar os electrões de valência dos átomos e seguir o rastro deles durante a formação da ligação, usando o que hoje conhecemos como símbolos de pontos de electrões ou simplesmente símbolos de Lewis. O **símbolo de Lewis** para um elemento consiste do símbolo químico do elemento mais um ponto para cada electrão de valência. O enxofre, por exemplo, tem a configuração electrónica $[\text{Ne}]3s^23p^4$; logo, seu símbolo de Lewis mostra seis electrões de valência:



Os pontos são colocados nos quatro lados do símbolo atómico: acima, abaixo e dos lados esquerdo e direito. Cada lado pode acomodar até dois electrões. Todos os lados do símbolo são equivalentes; a colocação de dois electrões em um lado e um electrão do outro é arbitrária.

Para deduzir a fórmula de um composto iónico usando os símbolos de Lewis, representamos primeiro o catião pela remoção de pontos do símbolo do átomo do metal. Depois, representamos o anião transferindo esses pontos para o símbolo de Lewis do átomo de não-metal, de modo a completar sua camada de valência. Talvez seja necessário ajustar o número de iões de cada tipo para poder acomodar todos os pontos removidos do símbolo do átomo do metal nos símbolos dos átomos do não-metal. Por fim, escrevemos a carga de cada ião como um sobrescrito, na forma usual. Um exemplo simples é a fórmula do cloreto de cálcio:



Muitos átomos de elementos metálicos, como os dos blocos p e d, podem perder um número variável de electrões. Eles podem formar compostos diferentes como, no caso do estanho, o óxido de estanho (II), SnO , e o óxido de estanho (IV), SnO_2 . A possibilidade de um elemento formar vários iões é chamada de **valência variável**.

As fórmulas dos compostos formados por iões monoatômicos dos elementos dos grupos principais podem ser preditas supondo que os catiões perdem todos os seus electrões de valência e que os aniões incorporam todos esses electrões em sua camada de valência, de modo que cada ião passa a ter um octeto de electrões ou um duplete, no caso de H, Li e Be. Os átomos de muitos metais dos blocos d e p podem apresentar valência variável.

A regra do octeto

Os átomos frequentemente ganham, perdem ou compartilham seus electrões para atingir o número de electrões do gás nobre mais próximo deles na tabela periódica. Os gases nobres têm distribuições electrónicas muito estáveis, como evidenciado por suas altas energias de ionização, baixas afinidades por electrões adicionais e deficiência geral de reactividade química. Como todos os gases nobres (excepto o He), têm oito electrões de valência, e muitos átomos sofrendo reacções também terminam com oito electrões de valência. Essa observação levou a uma norma conhecida como **regra do octeto**: *os átomos tendem a ganhar, perder ou compartilhar electrões ate que eles estejam circundados por oito electrões de valência*.

Um octeto de electrões constitui-se de subníveis *s* e *p* completos em um átomo. Em termos de símbolos de Lewis, um octeto pode ser definido como quatro pares de electrões de valência distribuídos ao redor do átomo, como na configuração para o [Ne] na tabela abaixo. Existem muitas excepções à regra do octeto, mas ela fornece uma estrutura útil para introduzir muitos conceitos importantes de ligação.

TABELA 8.1 Símbolos de Lewis

Elemento	Configuração eletrônica	Símbolo de Lewis	Elemento	Configuração eletrônica	Símbolo de Lewis
Li	[He]2s ¹	Li·	Na	[Ne]3s ¹	Na·
Be	[He]2s ²	·Be·	Mg	[Ne]3s ²	·Mg·
B	[He]2s ² 2p ¹	·B·	Al	[Ne]3s ² 3p ¹	·Al·
C	[He]2s ² 2p ²	·C·	Si	[Ne]3s ² 3p ²	·Si·
N	[He]2s ² 2p ³	·N·	P	[Ne]3s ² 3p ³	·P·
O	[He]2s ² 2p ⁴	·O·	S	[Ne]3s ² 3p ⁴	·S·
F	[He]2s ² 2p ⁵	·F·	Cl	[Ne]3s ² 3p ⁵	·Cl·
Ne	[He]2s ² 2p ⁶	·Ne·	Ar	[Ne]3s ² 3p ⁶	·Ar·

2.2. LIGAÇÃO IÓNICA

Quando o sódio metálico Na(s), é colocado em contacto com o gás cloro, Cl₂(g), ocorre uma reacção violenta (figura 2.1). o produto dessa reacção muito violenta é o cloreto de sódio, NaCl(s).



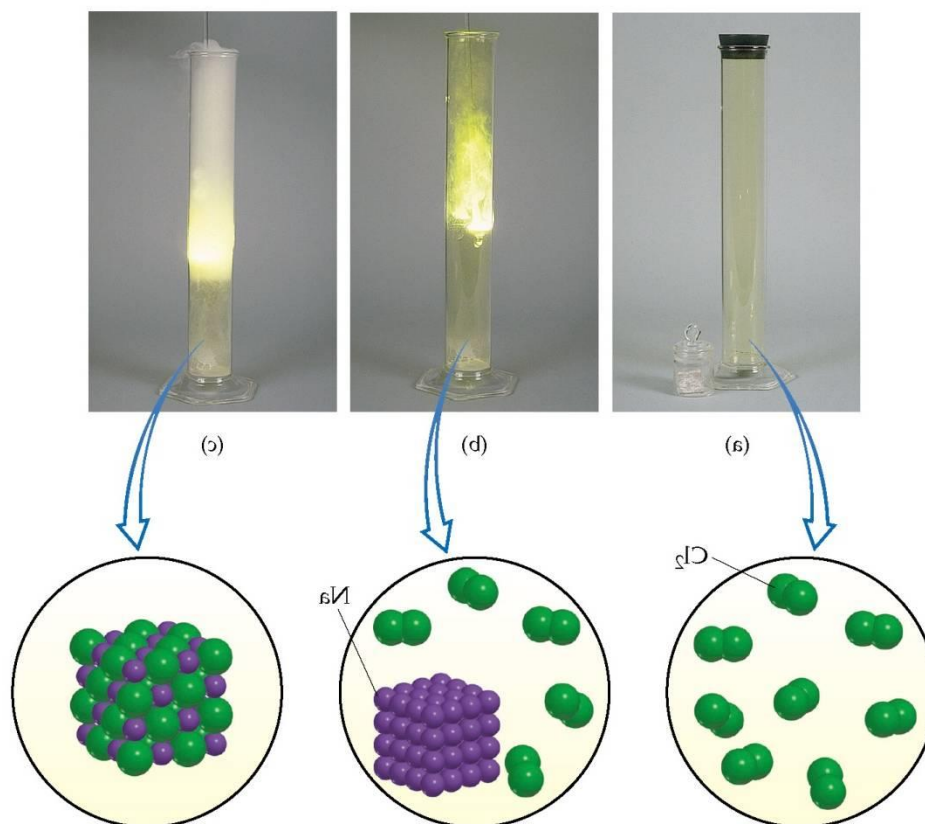
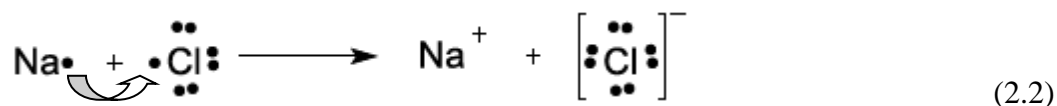


Figura 2.1

O cloreto de sódio é composto de iões Na^+ e Cl^- , arranjados em uma rede tridimensional regular. A formação de Na^+ a partir de Na e de Cl^- a partir de Cl_2 indica que o átomo de sódio perdeu um electrão e um átomo de cloro ganhou um. A transferência de electrões para formar iões de cargas opostas ocorre quando os átomos envolvidos diferem enormemente em suas atracções por electrões. O NaCl é um composto iónico comum porque consiste em um metal de baixa energia de ionização e um não-metal com alta afinidade por electrões. Usando os símbolos de pontos de electrões de Lewis (e um átomo de cloro em vez da molécula Cl_2), podemos representar essa reacção como a seguir:



A seta indica a transferência de um electrão do átomo de Na para um átomo de Cl_2 . Cada ião tem um octeto de electrões, o octeto no Na^+ sendo os electrões $2s^2 2p^6$ que estão abaixo do único electrão de valência $3s$ do átomo de Na . Colocamos os colchetes ao redor do ião cloro para enfatizar que os oito electrões estão localizados exclusivamente no ião Cl^- .

Energias envolvidas na formação da ligação iónica

Como visto na figura 2.1, a reacção do sódio com o cloro é *muito* exotérmica. Na realidade, a equação 2.1 é a reacção de formação de NaCl(s) a partir de seus elementos, portanto aquela variação de entalpia para a reacção é o ΔH_f° para NaCl(s) . O calor de formação das substâncias iónicas são bastantes negativo. Que factores fazem com que a reacção de formação de compostos iónicos seja tão exotérmica?

Na equação 2.2, representa a formação de NaCl pela transferência de electrões de Na para Cl. Entretanto, lembre-se da abordagem sobre energias de ionização: a perda de electrões por um átomo é sempre um processo endotérmico. Remover um electrão de Na(g) para formar $\text{Na}^+(\text{g})$ requer 496 KJ/ mol. De maneira contrária, quando um não-metal ganha um electrão, o processo é geralmente exotérmico, como visto pelas afinidades electrónicas negativas dos elementos. A adição de um electrão a Cl(g) libera 349 kJ/ mol. Se a transferência de um electrão de um átomo para outro fosse o único factor na formação de uma ligação iónica, o processo total raramente seria exotérmico. Por exemplo, a remoção de um electrão de Na(g) e a adição a Cl(g) é um processo endotérmico que requer $496 - 349 = 147$ kJ/ mol. Entretanto, isso propõe que os átomos de sódio e cloro estão infinitamente distantes um do outro.

A principal razão para os compostos iónicos serem estáveis é a atracção entre os iões de cargas opostas. Essa atracção mantém os iões unidos, liberando energia e fazendo com que eles formem um arranjo. Uma medida da quantidade de energia necessária para a estabilização que se obtém quando iões de cargas opostas são agrupados em um sólido iónico é dada pela **energia de rede**. *A energia de rede é a energia requerida para separar completamente um mol de um composto sólido iónico em iões gasosos.* A energia liberada pela atracção entre os iões de cargas contrárias mais do que compensa a natureza endotérmica das energias de ionização, tornando a formação de compostos iónicos um processo exotérmico. As fortes atracções também fazem com que a maioria dos materiais iónicos seja dura e quebradiça, com altos pontos de fusão. (O NaCl funde-se a 801 °C).

O valor da energia de rede de um sólido depende das cargas dos iões, de seus tamanhos e de seus arranjos no sólido. A energia potencial da interacção entre duas partículas carregadas é dada por:

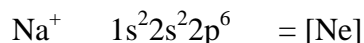
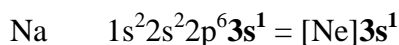
$$E_{el} = \kappa \frac{Q_1 Q_2}{d} \quad (2.3)$$

Nessa equação Q_1 e Q_2 são as cargas nas partículas, d é a distância entre seus centros e κ é uma constante, $8,99 \times 10^9 \text{ J m/ C}^2$. A equação 2.3 indica que as interacções de atracção entre dois iões com cargas de sinais contrários aumentam à medida que os módulos de suas cargas também aumentam e que a distancia entre seus centros diminui. Portanto, *para determinado arranjo de iões, a energia de rede aumenta à proporção que as cargas nos iões aumentam e que seus raios diminuem.* A energia de rede depende basicamente das cargas iónicas, uma vez que os raios iónicos não variam dentro de uma faixa muito larga.

Configurações electrónicas de iões dos elementos representativos

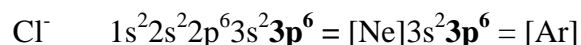
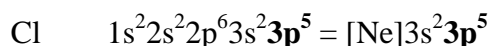
O estudo das energias envolvidas na formação da ligação iónica ajuda a explicar a tendência que muitos iões possuem de adquirir configurações electrónicas de gás nobre. Por exemplo, o sódio

perde rapidamente um electrão para formar Na^+ , que tem a mesma configuração electrónica do Ne;



Mesmo que a energia de rede aumente com o aumento da carga iónica, nunca encontraremos compostos iónicos que contenham iões Na^{2+} . O segundo electrão a ser removido teria de vir de um nível mais interno do átomo de sódio, que requer uma quantidade muito grande de energia. O aumento na energia de rede não é suficiente para compensar a energia necessária à remoção de um electrão de nível mais interno. Assim, o sódio e os outros elementos metálicos do grupo 1A são encontrados em substâncias iónicas apenas como iões $1+$.

Similarmente, a adição de electrões aos não-metais é exotérmica ou apenas ligeiramente endotérmica desde que os electrões sejam adicionados ao nível de valência. Portanto, um átomo de Cl recebe facilmente um electrão para formar Cl^- , que tem a mesma configuração electrónica do Ar:



Um segundo electrão teria de ser adicionado ao próximo maior nível do átomo de Cl, energeticamente muito desfavorável. Consequentemente, nunca observamos iões Cl^{2-} em compostos iónicos.

Usando esses conceitos, esperamos que os compostos iónicos dos metais representativos dos grupos 1A, 2A e 3A contenham catiões com cargas $1+$, $2+$ e $3+$, respectivamente. De modo similar, os compostos iónicos de não-metais dos grupos 5A, 6A e 7A geralmente contêm aniões de cargas $3-$, $2-$ e $1-$, respectivamente. Encontraremos muito raramente compostos iónicos de não-metais do grupo 4A (C, Si e Ge). Os elementos mais pesados do grupo 4A (Sn e Pb) são metais e encontrados normalmente como catiões $2+$ em compostos iónicos: Sn^{2+} e Pb^{2+} . O comportamento está consistente com o aumento do carácter metálico observado quando descemos uma coluna da tabela periódica.

Iões de metais de transição

Como as energias de ionização aumentam de forma rápida para cada electrão removido sucessivamente, as energias de rede dos compostos iónicos são em geral grandes o suficiente para compensar apenas a perda de até três electrões dos átomos. Naturalmente, encontramos catiões com cargas $1+$, $2+$ ou $3+$ em compostos iónicos. Entretanto, muitos metais de transição tem mais de três electrões além do cerne de gás nobre. A prata, por exemplo, tem configuração electrónica $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^1$. Os metais do grupo 1B (Cu, Ag, Au) geralmente são encontrados como iões $1+$ (como em CuBr e AgCl). Ao formar Ag^+ , os electrões de $5s$ é perdido, deixando um subnível $4d$ totalmente preenchido. Como nesse exemplo, os metais de transição quase sempre

não formam iões com configurações de gás nobre. A regra do octeto, apesar de útil, é claramente limitada em seu alcance.

Quando um ião positivo é formado a partir de um átomo, os electrões são sempre perdidos do subnível com o maior valor de n . portanto, *ao formar iões, os metais de transição perdem primeiro os electrões s do nível de valência, em seguida, tantos electrões d quantos necessários para atingir a carga do ião*. Consideremos o Fe, com a configuração electrónica $[\text{Ar}]3d^64s^2$. Ao formar o ião Fe^{2+} , os dois electrões $4s$ são perdidos, levando a uma configuração electrónica $[\text{Ar}]3d^6$. A remoção de um electrão adicional fornece o ião Fe^{3+} , cuja configuração electrónica é $[\text{Ar}]3d^5$.

Iões poliatómicos

Nos iões poliatómicos dois ou mais átomos estão ligados predominantemente por ligações covalentes. Os exemplos incluem o ião amónio, NH_4^+ , e o ião carbonato, CO_3^{2-} . Eles formam um grupo estável que possui carga positiva ou negativa. Examinaremos as forças das ligações covalentes nesses iões mais adiante. No momento, precisamos entender apenas que o grupo de átomos de forma geral age como uma espécie carregada na formação de um composto iónico com um ião de carga oposta.

2.3. LIGAÇÃO COVALENTE

Substâncias iónicas possuem varias propriedades características. Normalmente são substâncias quebradiças com altos pontos de fusão. Em geral são cristalinas, significando que os sólidos tem superfícies planas que fazem ângulos característicos entre si. Cristais iónicos frequentemente podem ser divididos, isto é, quebram-se de maneira regular em superfícies planas. Essas características resultam das forças electrostáticas que mantêm os iões em arranjo tridimensional rígido e bem-definido.

A grande maioria das substâncias químicas não tem as características de materiais iónicos. Muitas das substâncias com as quais temos contacto em nosso dia-a-dia, como a água, tendem a ser gases, líquidos ou sólidos com baixos pontos de fusão. Muitas, como a gasolina, vaporizam-se rapidamente. Outras são maleáveis nas formas sólidas – por exemplo, sacolas plásticas e parafina.

Para a grande classe de substâncias químicas que não se comportam como substâncias iónicas, precisamos de um modelo diferente para a ligação química entre os átomos. G. N. Lewis inferiu que os átomos poderiam adquirir uma configuração electrónica de gás nobre pelo compartilhamento de electrões com outros átomos. Uma ligação química formada desse modo é chamada *ligação covalente*.

A molécula de hidrogénio, H_2 , fornece o exemplo mais simples possível de ligação covalente. Quando dois átomos de hidrogénio estão próximos o suficiente um do outro, ocorrem interações electrostáticas entre eles. Os dois núcleos carregados positivamente repelem-se mutuamente, assim como os dois electrões carregados negativamente, enquanto o núcleo e os electrões atraem

um ao outro. Para que a molécula H_2 exista como entidade estável, as forças atractivas devem exceder as forças repulsivas.

Mas por que isso?

Usando os métodos de mecânica quântica semelhantes aos empregados para os átomos, é possível calcular a distribuição de densidade electrónica nas moléculas. Esse tipo de cálculo para H_2 mostra que as atracções entre os núcleos e os electrões fazem com que a densidade electrónica concentre-se entre os núcleos. Como consequência, o balanço das interacções electrostáticas é de atracção. Assim, os átomos no H_2 são mantidos juntos, principalmente porque os dois núcleos são atraídos electrostaticamente pela concentração de cargas negativas entre eles. Em suma, o par de electrões compartilhado em qualquer ligação covalente actua como uma espécie de ‘cola’ para unir os átomos, como na molécula de H_2 .

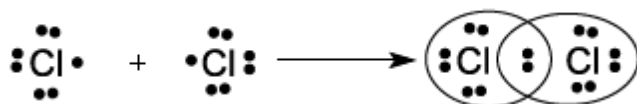
Estrutura de Lewis

A formação de ligações covalentes pode ser representada usando os símbolos de Lewis para os átomos constituintes. A formação da molécula de H_2 a partir de dois átomos de H pode ser representada como:



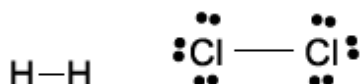
Desse modo, cada átomo de hidrogénio adquire um segundo electrão, atingindo a configuração estável de dois electrões do hélio.

A formação de uma ligação entre dois átomos de cloro para dar uma molécula de Cl_2 pode ser representada de modo similar:

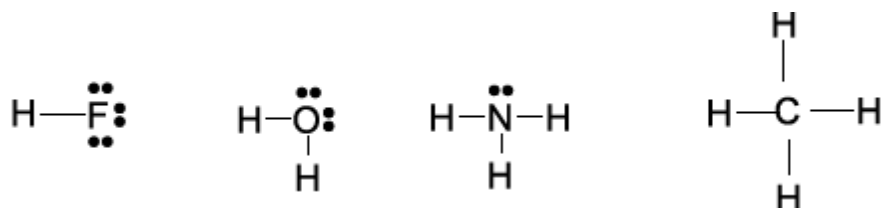


Pelo compartilhamento do par de electrões ligante, cada átomo de cloro tem oito electrões (um octeto) no nível de valência. Atingindo, assim, a configuração electrónica de gás nobre do argónio.

As estruturas mostradas aqui para H_2 e Cl_2 são chamadas **estruturas de Lewis** (ou estruturas de pontos de electrões de Lewis). Ao escrever as estruturas de Lewis, geralmente mostramos cada par de electrões compartilhado entre os átomos como um traço e os pares de electrões não compartilhados como pares de pontos. Escrevendo dessa forma, as estruturas de Lewis para H_2 e Cl_2 são mostradas como a seguir:



Para os não-metaís, o número de electrões de valência em um átomo neutro é o mesmo do número do grupo. Podemos, pois, prever que os elementos da coluna 7A, como o F, formariam uma ligação covalente para atingir um octeto; os elementos de 6A, como o O, formariam duas ligações covalentes; os elementos de 5A, como o N, formariam três ligações covalentes; e os elementos de 4A, como o C, formariam quatro ligações covalentes. Essas previsões são confirmadas em muitos compostos. Por exemplo, considere os compostos mais simples do hidrogénio com não-metaís do segundo período da tabela periódica:



Assim, o modelo de Lewis tem êxito em explicar as composições de muitos compostos de não-metaís, nos quais as ligações covalentes predominam.

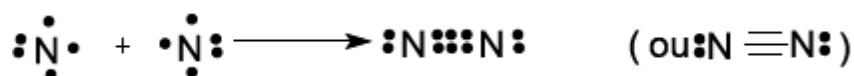
Ligações múltiplas

O compartilhamento de um par de electrões constitui uma ligação covalente simples, geralmente chamada **ligação simples**. Em muitas moléculas, os átomos atingem os octetos pelo compartilhamento de mais de um par de electrões entre eles. Quando dois pares de electrões são compartilhados, dois traços são desenhados, representando uma **ligação dupla**. No dióxido de carbono, por exemplo, as ligações ocorrem entre o carbono, que tem quatro electrões no nível de valência, e o oxigénio, que tem seis:



Como o diagrama mostra, cada oxigénio atinge um octeto de electrões compartilhando dois pares de electrões com o carbono. O carbono, por outro lado, atinge um octeto de electrões compartilhando dois pares com dois átomos de oxigénio.

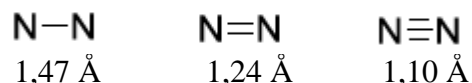
Uma **ligação tripla** corresponde ao compartilhamento de três pares de electrões, como na molécula de N₂:



Uma vez que cada átomo de nitrogénio possui cinco electrões em seu nível de valência, três pares de electrões devem ser compartilhados para atingir a configuração de octeto.

As propriedades de N₂ estão completamente de acordo com a estrutura de Lewis. O nitrogénio é um gás diatômico com reactividade excepcionalmente baixa que resulta da ligação nitrogénio-nitrogénio muito estável. Estudos da estrutura de N₂ revelam que os átomos de nitrogénio estão

separados por apenas 1,10 Å. A curta distância de ligação N – N é uma consequência da ligação tripla entre os átomos. A partir dos estudos estruturais de muitas substâncias diferentes nas quais os átomos de nitrogénio compartilham um ou dois pares de electrões, temos aprendido que a distância média entre os átomos de nitrogénio ligados varia com o número de pares de electrões compartilhados:

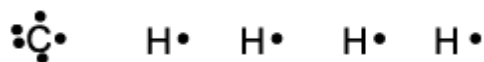


Como regra geral, a distância entre os átomos ligados diminui à medida que o número de pares de electrões compartilhados aumenta.

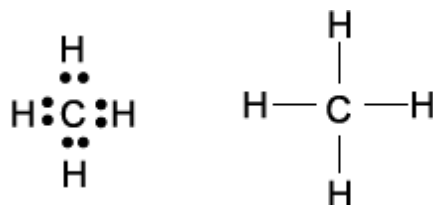
Estruturas de Lewis de espécies poliatómicas

Cada átomo em uma molécula poliatómica completa seu octeto (ou dublete, no caso do hidrogénio) pelo compartilhamento de pares de electrões com seus vizinhos mais próximo. Cada par compartilhado corresponde a uma ligação covalente e é representado por uma linha entre os dois átomos. A estrutura de Lewis não retrata a forma da molécula: ela simplesmente indica que átomos se ligam e quais tem pares isolados.

Vamos escrever a estrutura de Lewis da molécula orgânica mais simples, o hidrocarboneto metano, CH_4 . Começemos por contar os electrões de valência disponíveis de todos os átomos na molécula. No caso do metano, os símbolos de Lewis dos átomos são



Logo, existem oito electrões de valência. O próximo passo é arranjar os pontos, representando os electrões de forma a que o átomo de C tenha um octeto e, cada átomo de H, um dublete. Desenhamos esse arranjo à esquerda, na estrutura (1). A estrutura de Lewis do metano está à direita, estrutura (1). Como o carbono forma quatro ligações com outros átomos, dizemos que o carbono é *tetravalente*, isto é, tem valência 4. Enfatizamos, novamente, que a estrutura de Lewis não mostra a forma da molécula, somente o padrão das ligações.



Estrutura (1): metano, CH_4

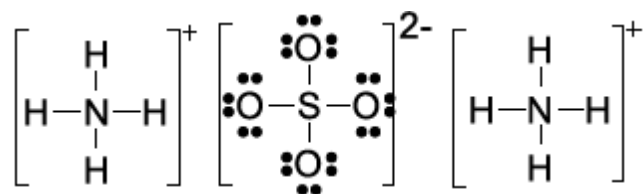
Um par as ligações duplas e triplas são colectivamente chamadas de **ligações múltiplas**. Como no caso das ligações simples, cada linha representa um par de electrões. Assim, uma ligação dupla envolve um total de quatro electrões e, uma ligação tripla, seis electrões. A **ordem de**

ligação é o número de ligações que une um par específico de átomos. Logo, a ordem de ligação em H_2 é 1, no grupo $\text{C}=\text{O}$ é 2, e em $\text{C}\equiv\text{C}$, como etino, é 3.

Para escrever uma estrutura de Lewis, é necessário saber que o átomos estão ligados entre si na molécula. Um átomo “central” é um átomo que se liga a pelo menos dois outros. Dois exemplos de átomos centrais são o átomo O da molécula da água, H_2O , e o átomo C do metano, CH_4 . A estrutura geral da molécula e a identidade do átomo central é conhecida com frequência de antemão, mas, se houver dúvidas, uma boa regra é *escolher como átomo central o elemento com a mais baixa energia de ionização*. Este arranjo frequentemente conduz ao mínimo de energia, porque um átomo central compartilha mais electrões do que um átomo terminal. Os átomos com maiores energias de ionização são mais relutantes em compartilhar e mais propensos a manter seus electrões como pares isolados. Excepto nos compostos estranhos, chamados de boranos, o hidrogénio nunca é central, porque ele só pode formar uma ligação.

Uma outra boa regra para prever a estrutura de uma molécula é *arranjar os átomos simetricamente em torno do átomo central*. Por exemplo, SO_2 é OSO , não SOO . Uma excepção comum a essa regra é o monóxido de dinitrogénio, N_2O (óxido nítrico), que tem o arranjo assimétrico NNO . Outra pista é que, em fórmulas químicas simples, o átomo central é frequentemente escrito primeiro, seguindo-se os átomos a ele ligados. Por exemplo, no composto cuja fórmula química é OF_2 , o arranjo dos átomos é FOF e não OFF ; e no SF_6 , o átomo S está rodeado por seis átomos F . A água, H_2O , e o sulfeto de hidrogénio, H_2S , são duas excepções porque eles são HOH e HSH , respectivamente. Se o composto é um oxoácido, os átomos de hidrogénio ácidos ligam-se aos átomos de oxigénio, que, por sua vez, ligam-se ao átomo central. Assim, o ácido sulfúrico, H_2SO_4 , tem a estrutura $(\text{HO})_2\text{SO}_2$ e o ácido hipocloroso, HClO , tem a estrutura HOCl .

Os iões poliatômicos, como o ião amónio, NH_4^+ , ou o ião sulfato, SO_4^{2-} , são mantidos juntos por ligações covalentes. Usaremos o mesmo procedimento geral para determinar a estrutura de Lewis de iões poliatômicos. Começamos por contar os pontos disponíveis para as ligações e os pares isolados, depois, arranjamos os átomos na ordem apropriada e, então, escrevemos a estrutura de Lewis. No caso dos oxoânioes, normalmente (excepto para H) o átomo escrito primeiro na fórmula química é o átomo central. Em SO_4^{2-} , por exemplo, o átomo S está rodeado por quatro átomos O. Cada átomo contribui com um número de pontos (electrões) igual ao número de electrões de sua camada de valência, mas é preciso ajustar o número total de pontos para representar a carga total. No caso de um catião, subtraímos um ponto para cada carga positiva. No caso de um anião, adicionamos um ponto para cada carga negativa. O catião e o anião tem de ser tratados separadamente porque eles são iões separados, isto é, não se ligam por pares compartilhados. A estrutura de Lewis do sulfato de amónio, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, por exemplo, é escrita como três iões entre colchetes, estrutura (2).



Estrutura (2): sulfato de amônio, $(NH_4)_2SO_4$

Como escrever as estruturas de Lewis de espécies poliatómicas

Etapa 1 – conte o número de electrões de valência em cada átomo. No caso de iões, ajuste o número de electrões para levar em conta a carga. Divida o número total de electrões da molécula por 2 para obter o número de pares de electrões.

Etapa 2 – escrever os arranjos mais prováveis dos átomos usando padrões comuns e regras dadas acima.

Etapa 3 – coloque um par de electrões entre cada par de átomos ligados.

Etapa 4 – complete o octeto (ou dublete, no caso de H) de cada átomo colocando os pares de electrões remanescentes em torno dos átomos. Se não existirem pares de electrões suficientes, forme ligações múltiplas.

Etapa 5 – represente cada par de electrões ligados por uma linha. Para conferir a validade de uma estrutura de Lewis, observe se cada átomo tem um octeto ou um dublete.

2.4. POLARIDADE DA LIGAÇÃO E ELECTRONEGATIVIDADE

Quando dois átomos idênticos se ligam, como em Cl_2 ou N_2 , os pares de electrões devem estar compartilhados igualmente. Em compostos iónicos como NaCl , por outro lado, essencialmente não existe compartilhamento de electrões. O NaCl é mais bem descrito como constituído de iões Na^+ e Cl^- . O electrão 3s do átomo de Na é, na realidade, transferido completamente para o cloro. As ligações que ocorrem na maioria das substâncias covalentes encaixam-se em algum ponto entre esses dois extremos.

O conceito de **polaridade de ligação** ajuda a descrever o compartilhamento de electrões entre os átomos. Uma **ligação covalente apolar** é aquela na qual os electrões estão igualmente compartilhados entre dois átomos. Em uma **ligação covalente polar** um dos átomos exerce maior atracção pelos electrões ligantes que o outro. Se a diferença na habilidade relativa em atrair electrões é grande o suficiente, uma ligação iónica é formada.

Electronegatividade

Usamos a grandeza chamada electronegatividade para estimar se determinada ligação será covalente apolar, covalente polar ou iónica. A **electronegatividade** é definida como a habilidade de um átomo em atrair electrões para si *em certa molécula*. A electronegatividade de um átomo em uma molécula está relacionada a sua energia de ionização e a sua afinidade electrónica, que são propriedade de átomos isolados. A *energia de ionização* mede quão fortemente um átomo segura seus electrões. De forma similar, a *afinidade electrónica* é uma medida de quão facilmente um átomo atrai electrões adicionais. Um átomo com afinidade electrónica muito negativa e alta energia de ionização tanto atrairá electrões de outros átomos quanto resistirá em ter seus electrões atraídos por outros, além do que será altamente electronegativo.

Estimativas numéricas das electronegatividades podem ser baseadas em variedade de propriedades, não apenas a energia de ionização e afinidade electrónica. A primeira e mais usada escala electronegativa foi desenvolvida pelo químico norte-americano Linus Pauling (1901 - 1994), que baseou sua escala em dados termodinâmicos. O flúor, o elemento mais electronegativo, tem electronegatividade de 4,0. O elemento menos electronegativo, o cézio, tem electronegatividade de 0,7. Os valores de todos os outros estão entre esses dois extremos.

Em cada período geralmente existe um aumento contínuo na electronegatividade da esquerda para a direita, isto é, a partir do elemento mais metálico para o menos metálico. Com algumas excepções (especialmente nos metais de transição), a electronegatividade diminui com o aumento do número atómico em um grupo e as afinidades electrónicas não variam muito. Você não precisa memorizar os valores numéricos para as electronegatividades. Em vez disso, você deve saber as tendências periódicas de forma que possa determinar, entre dois elementos, qual será o mais electronegativo.

Electronegatividade e polaridade de ligação

Podemos usar a diferença na electronegatividade entre dois átomos para medir a polaridade da ligação entre eles. Considere esses três compostos contendo flúor:

Composto	F ₂	HF	LiF
Diferença de electronegatividade	4,0 – 4,0 = 0	4,0 – 2,1 = 1,9	4,0 – 1,0 = 3,0
tipo de ligação	Covalente apolar	Covalente polar	Iónica

No F₂ os electrões são compartilhados igualmente entre os átomos de flúor e a ligação covalente é *apolar*. Uma ligação covalente apolar ocorre quando as electronegatividades dos átomos são iguais.

No HF o átomo de flúor tem electronegatividade maior que a do átomo de hidrogénio, tornando o compartilhamento de electrões desigual; a ligação é *polar*. Uma ligação covalente polar ocorre quando átomos diferem nas electronegatividades. No HF o flúor, mais electronegativo, atrai a densidade electrónica afastando-a do átomo de hidrogénio, menos electronegativo. Portanto, parte da densidade electrónica ao redor do núcleo de hidrogénio é puxada para o núcleo de flúor, deixando uma carga parcial positiva no átomo de hidrogénio e uma carga parcial negativa no átomo de flúor. Podemos representar essa distribuição de cargas como:



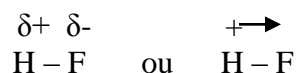
O $\delta+$ e o $\delta-$ (lê-se ‘delta mais’ e ‘delta menos’) simbolizam as cargas parciais positivas e negativas, respectivamente. Esse deslocamento de densidade electrónica em direcção ao átomo mais electronegativo pode ser visto nos resultados de cálculos de distribuições electrónicas.

Quanto maior a diferença na electronegatividade entre os átomos, mais polares serão suas ligações. A ligação covalente apolar situa-se em um extremo de uma serie contínua de tipos de ligação, e a ligação iónica situa-se no outro extremo. Entre elas está uma faixa larga de ligações covalentes, diferindo na extensão na qual existe compartilhamento desigual de electrões.

Momento de dipolo

A diferença de electronegatividade entre H e F leva a uma ligação covalente polar na molécula HF. Como consequência, existe uma concentração de carga negativa no átomo mais electronegativo de F, deixando o átomo menos electronegativo de H no lado positivo da molécula. Toda molécula como a de HF, qual o centro das cargas positivas não coincide com o centro das cargas negativas, denomina-se **molécula polar**. Dessa forma, não apenas descrevemos ligações polares e apolares, mas descrevemos também moléculas inteiras.

Podemos indicar a polaridade da molécula de HF de duas maneiras:



Lembre-se anteriormente que ‘ $\delta+$ ’ e ‘ $\delta-$ ’ indicam as cargas parciais positiva e negativa nos átomos de H e F. Na notação da direita a seta indica o deslocamento da densidade electrónica para o átomo de flúor. a cruz no final da seta pode ser imaginada como sendo um sinal de mais indicando o lado positivo da molécula.

A polaridade ajuda a determinar muitas das propriedades das substâncias que observamos no nível macroscópico, em laboratório e em nosso dia-a-dia. Moléculas polares alinham-se em relação a elas mesmas e em relação aos iões. O lado negativo de uma molécula e o lado positivo de outra se atraem. Moléculas polares são similarmente atraídas por iões. O lado negativo de uma molécula polar é atraído por um ião positivo e o lado positivo é atraído por um ião negativo. Essas interacções explicam varias propriedades de líquidos, sólidos e soluções.

Como você pode quantificar a polaridade de uma molécula como HF? Sempre que duas cargas eléctricas de mesma magnitude mais de sinais contrários são separadas por uma distância, estabelece-se um **dipolo**. A medida quantitativa da magnitude de um dipolo é chamada **momento de dipolo**, denominado μ . Se duas cargas iguais e contrarias. $Q+$ e $Q-$, são separadas por uma distância r , a magnitude do momento de dipolo é o produto de Q e r .

$$\mu = Qr$$

O momento de dipolo aumentará de tamanho à medida que a magnitude da carga separada aumentar e a distância entre as cargas diminuir.

Os momentos de dipolo de moléculas geralmente são relatados em *debye* (D), uma unidade que é igual a $3,34 \times 10^{-30}$ coulomb metros (C m).

Carga formal

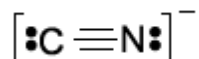
Quando desenhamos a estrutura de Lewis, estamos descrevendo como os electrões estão distribuídos em uma molécula (ou ião). Em alguns casos podemos desenhar varias estruturas de Lewis diferentes que obedecem à regra do octeto. Como decidir qual é a mais razoável? Uma das formas é fazer um tipo de ‘contabilidade’ dos electrões de valência para determinar a **carga formal** de cada átomo em cada estrutura. A carga formal de um átomo é a carga que um átomo teria em uma molécula se todos os outros átomos tivessem a mesma electronegatividade (isto é, se todos os pares de electrões ligantes estivessem igualmente compartilhados entre os átomos).

Para calcular a carga formal em qualquer átomo em uma estrutura de Lewis, atribuímos os electrões aos átomos como a seguir:

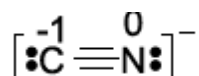
1. *Todos* os electrões não compartilhados (não-ligantes) são atribuídos ao átomo no qual estão localizados;
2. *Metade* dos electrões ligantes é atribuída a cada átomo na ligação.

A carga formal de um átomo é igual ao numero de electrões de valência no átomo isolado menos o numero de electrões atribuídos ao átomo na estrutura de Lewis.

Vamos ilustrar essas regras calculando as cargas formais nos átomos de C e de N no ião cianeto, CN^- , que tem a seguinte estrutura de Lewis:

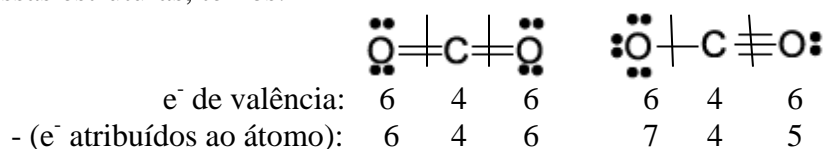


Para o átomo de C, existem dois electrões não-ligantes e três electrões dos seis na ligação tripla, dando um total de 5. O número de electrões de valência em um átomo neutro de C é 4. Portanto, a carga formal no carbono é $4 - 5 = -1$. Para N, existem 2 electrões não-ligantes e 3 electrões da ligação tripla. Como o número de electrões de valência em um átomo neutro de N é 5, sua carga formal é $5 - 5 = 0$. Assim, as cargas formais nos átomos, na estrutura de Lewis, do CN^- são:



Observe que a soma das cargas formais é igual à carga total no ião, 1-. As cargas formais em uma molécula somam zero, enquanto a soma delas em um ião será igual à carga total no ião.

Para ver como a carga formal pode ajudar a distinguir entre as estruturas de Lewis alternativas, vamos considerar a molécula de CO_2 . Como mostrado anteriormente, CO_2 é representado como tendo duas ligações duplas. Entretanto, a regra do octeto é também obedecida em uma estrutura de Lewis contendo uma ligação simples e uma tripla. Calculando a carga formal para cada átomo nessas estruturas, temos:



Carga formal: 0 0 0 -1 0 +1

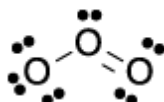
Em virtude de CO_2 ser uma molécula neutra, as cargas formais em ambas as estruturas somam zero.

Como regra geral, quando varias estruturas são possíveis, a mais estável será aquela na qual (1) os átomos ostentem cargas formais muito próximas de zero e (2) qualquer carga negativa esteja localizada nos átomos mais electronegativos. Dessa forma, a primeira estrutura de Lewis de CO_2 é a preferida porque os átomos não carregam cargas formais.

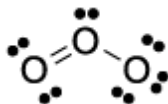
Apesar de o conceito de carga formal ajuda-nos a escolher entre estruturas de Lewis alternativas, *cargas formais não representam cargas reais nos átomos*. As diferenças de electronegatividade entre os átomos são importantes na determinação das distribuições reais de cargas em moléculas e iões.

2.5. ESTRUTURAS DE RESSONÂNCIA

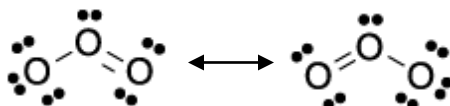
Algumas vezes encontramos moléculas e iões nos quais o arranjo conhecido dos átomos não é descrito adequadamente por uma única estrutura de Lewis. Considere o ozónio, O_3 , que consiste em moléculas angulares com as duas distancias $\text{O} - \text{O}$ iguais. Uma vez que cada átomo contribui com seis electrões no nível de valência, a molécula de ozónio tem 18 electrões no nível de valência. Ao escrever a estrutura de Lewis, descobrimos que devemos ter uma ligação dupla para atingir o octeto de electrões em cada átomo:



Mas essa estrutura não pode por si só estar correcta porque requer que uma ligação $\text{O} - \text{O}$ seja diferente da outra, contrariamente à estrutura observada; podemos esperar que a ligação dupla $\text{O} = \text{O}$ seja mais curta que a ligação simples $\text{O} - \text{O}$. Ao desenhar a estrutura de Lewis, entretanto, poderíamos ter colocado a ligação dupla $\text{O} = \text{O}$ à esquerda:

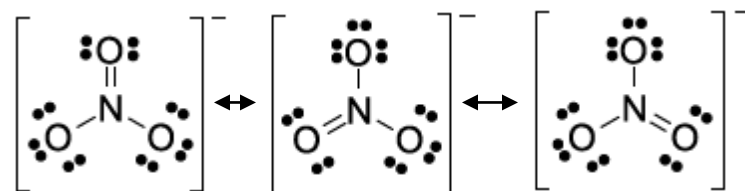


A colocação dos átomos nas duas estruturas de Lewis alternativas para o ozónio é a mesma, mas a colocação dos electrões é diferente. As estruturas de Lewis desse tipo são chamadas **estruturas de ressonância**. Para descrever adequadamente a estrutura do ozónio, escrevemos as duas estruturas de Lewis e indicamos que a molécula real é descrita pela média das duas estruturas de ressonâncias:



A seta de duas cabeças indica que as estruturas mostradas são estruturas de ressonância.

Para entender por que determinadas moléculas necessitam de mais de uma estrutura de ressonância, podemos fazer uma analogia à mistura de tintas. O azul e o amarelo são cores primárias de pigmentos de tinta. Não podemos descrever a tinta verde em termos de uma única cor primária, já que ela tem sua própria identidade. A tinta verde não oscila entre suas duas cores primárias. Não é azul durante parte do tempo e amarela no resto do tempo. Similarmente, moléculas como o ozônio não podem ser descritas por uma única estrutura de Lewis na qual os electrões estão ‘trancados’ em um arranjo determinado. Em vez disso, o arranjo verdadeiro dos electrões deve ser considerado como uma mistura de duas (ou mais) estruturas de Lewis. Por analogia à tinta verde, a molécula tem sua própria identidade separada das estruturas de ressonância individuais; ela não oscila rapidamente entre suas diferentes estruturas de ressonância. Por exemplo, a molécula de ozônio tem duas ligações O – O equivalentes cujos comprimentos são intermediários entre os comprimentos das ligações simples e dupla. Outra maneira de olhá-la é dizer que as regras para desenhar estruturas de Lewis não nos permitem ter uma estrutura única que represente adequadamente a molécula de ozônio. Por exemplo, não existem regras para desenhar meias ligações. Mas podemos desenhar duas estruturas de Lewis equivalentes que, ao ser calculada a média, correspondem a algo muito semelhante ao observado. Como um exemplo adicional de estruturas de ressonância, considere o ião nitrato, NO_3^- , para o qual podemos desenhar três estruturas de Lewis equivalentes:

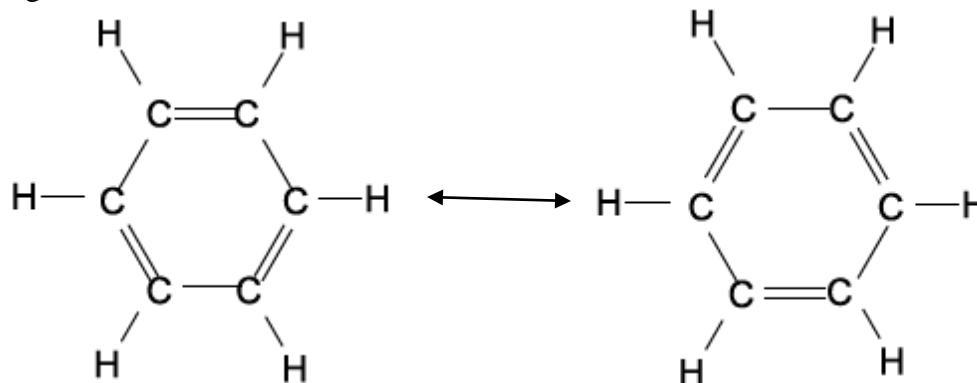


Observe que o arranjo dos átomos é o mesmo em cada estrutura; apenas a colocação dos electrões é diferente. Ao escrever as estruturas de ressonância, os mesmos átomos devem estar ligados a outros em todas as estruturas, de modo que as únicas diferenças estejam no arranjo dos electrões. Todas as três estruturas de Lewis tomadas em conjunto descrevem de forma adequada o ião nitrato, que tem três ligações N – O com distâncias iguais. Em alguns casos as estruturas de Lewis podem não ser equivalentes; uma ou mais estruturas podem representar um arranjo mais estável do que as outras possibilidades. Encontraremos exemplos desse tipo à medida que prosseguirmos.

Ressonância no benzeno

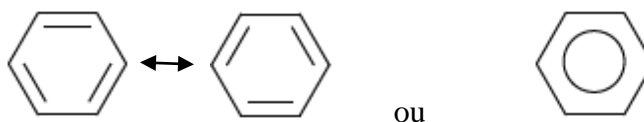
A ressonância é um conceito extremamente importante ao descrever as ligações em moléculas orgânicas, particularmente naquelas chamadas moléculas *aromáticas*. Moléculas orgânicas aromáticas incluem o hidrocarboneto chamado *benzeno*, que tem a fórmula molecular C_6H_6 . Os seis átomos de carbono estão ligados em um anel hexagonal, e um átomo de H está ligado a cada átomo de C.

Podemos escrever duas estruturas de Lewis equivalentes para o benzeno, cada uma das quais satisfaz à regra do octeto. Estas duas estruturas estão em ressonância:



Cada uma dessas estruturas de ressonância mostra três ligações simples C – C e três ligações duplas C = C, mas as ligações duplas estão em locais diferentes na estrutura. A estrutura experimental do benzeno mostra que as seis ligações C – C tem comprimentos iguais, 1,40 Å, intermediário entre os valores para uma ligação simples C – C (1,54 Å) e uma ligação dupla C = C (1,34 Å).

O benzeno pode ser representado omitindo-se os átomos de hidrogénio ligados ao carbono e deixando aparente apenas o esqueleto de carbono-carbono com os vértices sem símbolos. Nessa convenção a ressonância no benzeno é representada como:



Para enfatizar a ressonância entre as estruturas de Lewis, o benzeno é geralmente como hexágono com um círculo dentro dele. Isso enfatiza que as ligações duplas C = C não podem ser atribuídas aos lados específicos do hexágono. Os químicos usam as duas representações do benzeno de maneira intercambiável.

O arranjo de ligações no benzeno lhe confere estabilidade espacial. Como consequência, literalmente milhões de compostos orgânicos contêm o anel de seis membros característico do benzeno. Muitos desses compostos são importantes na bioquímica, em medicamentos e na produção de materiais modernos.

2.6. EXCEPÇÕES À REGRA DO OCTETO

A regra do octeto é tão simples e útil em introduzir os conceitos básicos de ligação que poderíamos afirmar que ela é sempre obedecida. Anteriormente, observamos suas limitações em lidar com compostos iônicos de metais de transição. A regra do octeto também falha em muitas situações envolvendo ligações covalentes. Essas exceções à regra do octeto são de três tipos principais:

1. Moléculas com número ímpar de electrões;
2. Moléculas nas quais um átomo tem menos de um octeto, ou seja, moléculas deficientes em electrões;
3. Moléculas nas quais um átomo tem mais de um octeto, ou seja, moléculas com expansão do octeto.

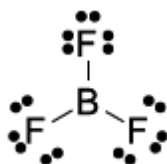
Numero ímpar de electrões

Na grande maioria das moléculas, o numero de electrões é par e ocorre um completo emparelhamento dos electrões. Em alguns poucos casos, como ClO_2 , NO e NO_2 , o número de electrões é ímpar. O completo emparelhamento desses electrões é impossível; um octeto ao redor de cada átomo não pode ser atingido. Por exemplo, NO contém $5 + 6 = 11$ electrões de valência. As duas estruturas de Lewis mais importantes para essa molécula são mostrada à baixo.

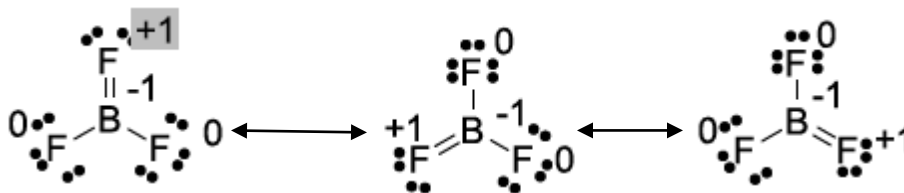


Deficiência em electrões

Um segundo tipo de excepção ocorre quando existe deficiência de electrões em um átomo de certa molécula ou ião poliatômico. Isso também é uma situação relativamente rara e é mais comumente encontrada em compostos de boro e berílio. Por exemplo, vamos considerar o trifluoreto de boro, BF_3 . Se seguimos os primeiros quatro passos do procedimento do começo do corrente tema para desenhar estruturas de Lewis, obteremos a seguinte estrutura:

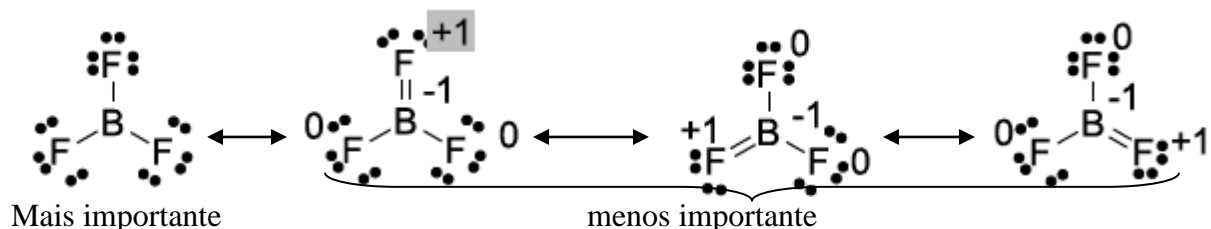


Existem apenas seis electrões ao redor do átomo de boro. Nessa estrutura de Lewis as cargas formais tanto no átomo de B quanto no átomo de F são zero. Poderíamos completar o octeto ao redor do boro formando uma ligação dupla. Ao fazer isso, vemos que existem três estruturas de ressonância equivalentes (as cargas formais em cada átomo estão mostradas nos seus respectivos elementos).

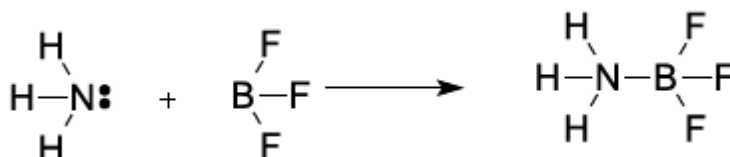


Essas estruturas de Lewis forçam um átomo de flúor a compartilhar electrões adicionais com o átomo de boro, o que é inconsistente com a alta electronegatividade do flúor. na realidade, as

cargas formais expressam que é uma situação desfavorável: o átomo de F que está envolvido na ligação dupla B = F tem carga formal +1 enquanto o átomo de B, que é menos electronegativo, tem carga formal -1. Assim, as estruturas de Lewis nas quais existe uma ligação dupla B – F são menos importantes que aquela na qual existe deficiência de electrões ao redor do boro.



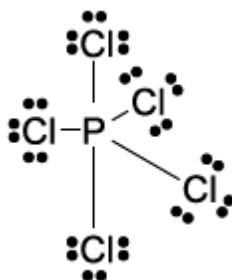
Em geral, representamos BF₃ unicamente pela estrutura de ressonância mais à esquerda na qual existem apenas seis electrões no nível de valência ao redor do boro. O comportamento químico de BF₃ é consistente com essa representação. Dessa forma, BF₃ reage muito energeticamente com moléculas contendo um par de electrões não compartilhado que pode ser usado para formar uma ligação com o boro. Por exemplo, ele reage com amónia, NH₃, para formar o composto NH₃BF₃.



Nesse composto estável o boro tem um octeto de electrões.

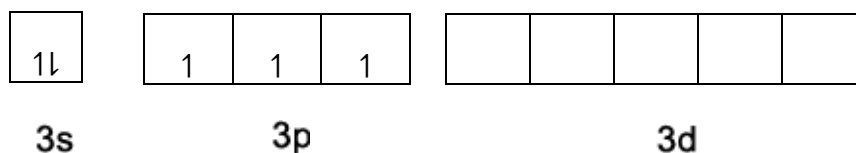
Expansão do octeto

A terceira e maior classe de excepções consiste em moléculas ou iões nos quais existem mais de oito electrões no nível de valência de um átomo. Quando desenhamos a estrutura de Lewis para o PCl₅, por exemplo, somos forçados a ‘expandir’ o nível de valência e colocar dez electrões ao redor do átomo de fósforo central.



Outros exemplos de moléculas com níveis de valência ‘expandido’ são SF₄, AsF₆⁻ e ICl₄⁻. As moléculas correspondentes com um átomo do segundo período, como NCl₅ e OF₄ *não* existem. Vamos dar uma olhada no motivo por que a expansão dos níveis de valência é observada apenas para os elementos do terceiro período da tabela periódica em diante.

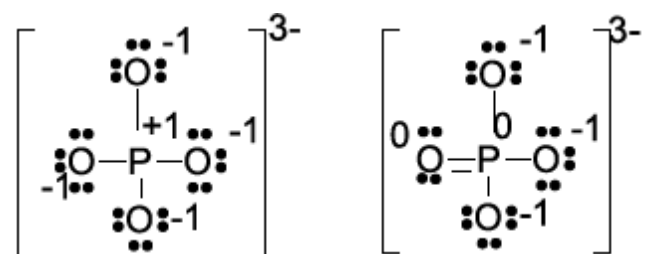
Os elementos do segundo período tem apenas os orbitais 2s e 2p disponíveis para ligação. Como eles podem acomodar um máximo de oito electrões, nunca encontraremos mais de um octeto de electrões ao redor de elementos do segundo período. Os elementos do terceiro período para frente, entretanto, tem orbitais *ns*, *np* e *nd* vazios que podem ser usados na ligação. Por exemplo, a configuração de quadrículas para o nível de valência de um átomo de fósforo é como a seguir:



Apesar de os elementos do terceiro período, como o fósforo, frequentemente satisfazerem a regra do octeto, como no PCl_3 , eles em geral excedem o octeto, dando a impressão de usar seus orbitais *d* vazios para acomodar os electrões adicionais.

O tamanho também tem importante papel para determinar se um átomo pode acomodar mais de oito electrões. Quanto maior o átomo central, maior o numero de electrões que podem rodeá-lo. A ocorrência de níveis de valência expandidos dessa forma aumenta com o aumento do tamanho do átomo central. O tamanho dos átomos circundantes também é importante. Níveis de valência ocorrem mais em geral quando o átomo central está ligado a átomos menores e mais electronegativos, como F, Cl e O.

Algumas vezes você pode ver estruturas de Lewis com expansão dos octetos mesmo que essas estruturas possam ser escritas com um octeto. Por exemplo, considere as seguintes estruturas de Lewis para o ião fosfato, PO_4^{3-} :

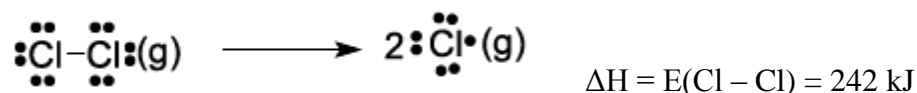


As cargas formais nos átomos são mostradas em cada elemento. À esquerda o átomo de P tem um octeto; à direita o átomo de fósforo expandiu o octeto para cinco pares de electrões. A estrutura da direita é geralmente usada para o PO_4^{3-} porque tem as menores cargas formais nos átomos. A melhor representação do PO_4^{3-} é uma serie de tais estruturas de Lewis em ressonância com uma outra. Entretanto, cálculos teóricos, baseados em mecânica quântica, sugerem que a estrutura à esquerda é a melhor e única estrutura de Lewis para o ião fosfato. Em geral, ao escolher entre estruturas de Lewis alternativas, você pode optar por uma que satisfaça a regra do octeto se for possível fazer dessa forma.

2.7. FORÇAS DAS LIGAÇÕES COVALENTES

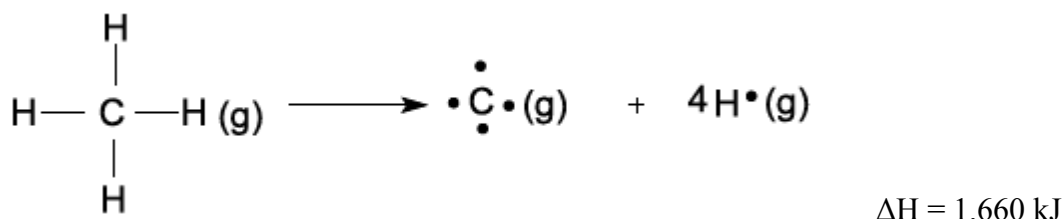
A estabilidade de uma molécula está relacionada com a força das ligações covalentes que ela contem. A força de uma ligação covalente entre dois átomos é determinada pela energia

necessária para quebrar a ligação. É mais fácil relacionar a força de ligação com a variação de entalpia nas reacções nas quais as ligações são quebradas. A **energia de ligação** é a variação de entalpia, ΔH , para a quebra de uma ligação em particular em um mol de substância gasosa. Por exemplo, a entalpia de ligação para a ligação entre os átomos de cloro na molécula de Cl_2 é a variação de entalpia quando um mol de Cl_2 é dissociado em átomos de cloro.



Usamos a designação E (tipo de ligação) para representar as entalpias de ligação.

É relativamente simples atribuir entalpias de ligação a ligações em moléculas diatómicas. A energia de ligação é a única energia necessária para quebrar a molécula diatómica em seus átomos constituintes. Entretanto, para ligações que ocorrem apenas em moléculas poliatômicas (como a ligação C – H), devemos invariavelmente usar as energias médias de ligação. Por exemplo, a variação de entalpia para o seguinte processo (chamado *atomização*) pode ser usada para definir a entalpia de ligação para a ligação C – H.



Como existem quatro ligações C – H equivalentes no metano, o calor de atomização é igual à soma das energias de ligação das quatro ligações C – H. portanto, a entalpia média da ligação C – H para o CH_4 é $E(\text{C} - \text{H}) = (1.660/4) \text{ KJ/ mol}$.

A entalpia de ligação para determinado conjunto de átomos, digamos C – H, depende do resto da molécula da qual essa ligação faz parte. Entretanto, a variação de uma molécula para outra é geralmente pequena. Isso sustenta a ideia de que os pares de electrões ligantes estão localizados entre os átomos. Se considerarmos as entalpias de ligação C – H em vários compostos, encontraremos que a entalpia média de ligação é 413 kJ/ mol, que é muito próximo do valor de 415 kJ/ mol calculado para o CH_4 .

A tabela abaixo relaciona varias entalpias médias de ligação. A *entalpia de ligação é sempre uma grandeza positiva*; é sempre necessário fornecer energia para romper ligações químicas. Contrariamente, a energia é sempre liberada quando uma ligação é formada entre dois átomos gasosos ou fragmentos moleculares. Quanto maior a entalpia de ligação, mais forte é a ligação. Uma molécula com ligações químicas fortes geralmente tem menor tendência a sofrer variações química do que aquela com ligações fracas. Essa relação entre ligação forte e estabilidade química ajuda a explicar a forma química na qual muitos elementos são encontrados na natureza. Por exemplo, ligações Si – O estão entre as ligações mais fortes que o silício forma. Não deve ser surpreendente, portanto, que SiO_2 e outras substâncias contendo ligação Si – O (silicatos) sejam tão comuns; estima-se que mais de 90% da crosta terrestre seja composta de SiO_2 e silicatos.

Tabela de entalpias medias de ligação (kJ/ mol)

Ligações simples							
C – H	413	N – H	391	O – H	463	F – F	155
C – C	348	N – N	163	O – O	146		
C – N	293	N – O	201	O – F	190	Cl – F	253
C – O	358	N – F	272	O – Cl	203	Cl – Cl	242
C – F	485	N – Cl	200	O – I	234		
C – Cl	328	N – Br	243			Br – F	237
C – Br	276			S – H	339	Br – Cl	218
C – I	240	H – H	436	S – F	327	Br – Br	193
C – S	259	H – F	567	S – Cl	253		
		H – Cl	431	S – Br	218	I – Cl	208
Si – H	323	H – Br	366	S – S	266	I – Br	175
Si – Si	226	H – I	299			I – I	151
Si – C	301						
Si – O	368						
Si – Cl	464						
Ligações múltiplas							
C = C	614	N = N	418	O ₂	495		
C≡C	839	N≡N	941				
C = N	615	N = O	607	S = O	523		
C≡N	891			S = S	418		
C = O	799						
C≡O	1.072						

Entalpias de ligação e entalpias de reacção

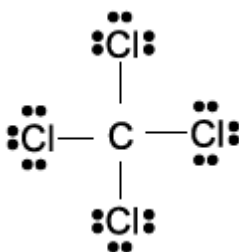
Podemos usar as entalpias médias de ligação da tabela acima para estimar as entalpias de reacções nas quais ligações são quebradas e novas ligações são formadas. Esse procedimento permite-nos estimar rapidamente se determinada reacção será endotérmica ($\Delta H > 0$) ou exotérmica ($\Delta H < 0$), mesmo se não sabemos os ΔH_f° para todas as espécies químicas envolvidas. A estratégia para estimar entalpias de reacção é uma aplicação directa da lei de Hess. Usamos o facto de que a quebra de ligações é sempre um processo endotérmico (ΔH positivo) e a formação de ligações é sempre um processo exotérmico (ΔH negativo). Consequentemente imaginamos que a reacção ocorre em duas etapas: (1) fornecemos energia suficiente para quebrar aquelas ligações nos reagentes que não estão presentes nos produtos. Nessa etapa a entalpia do sistema é aumentada pela soma das entalpias das ligações que são quebradas. (2) Fazemos as ligações nos produtos que não estavam presentes nos reagentes. Essa etapa liberará energia e diminuirá a entalpia do sistema pela soma das entalpias das ligações que foram formadas. A entalpia da reacção, ΔH_r , é estimada como a soma das entalpias de ligações quebradas, menos a soma das entalpias das ligações formadas.

$$\Delta H_r = \Sigma(\text{entalpias de ligação das ligações rompidas}) - \Sigma(\text{entalpias de ligação das ligações formadas})$$

O uso da entalpia média de ligação fornece uma estimativa razoavelmente acurada da variação real de entalpia da reacção. É importante lembrar que as entalpias são derivadas para moléculas gasosas e que são muitas vezes valores médios. Entretanto, as entalpias médias de ligação são úteis para estimar rapidamente as entalpias de reacção, especialmente para reacções em fase gasosa.

2.8. FORMAS ESPACIAIS MOLECULARES

Anteriormente usamos as estruturas de Lewis para explicar as fórmulas dos compostos covalentes. As estruturas de Lewis, entretanto, não indicam as formas espaciais das moléculas; elas simplesmente mostram o número e os tipos de ligações entre os átomos. Por exemplo, a estrutura de Lewis do CCl_4 nos diz apenas que quatro átomos de Cl estão ligados ao átomo de C central:



A estrutura de Lewis é desenhada com os átomos no mesmo plano. Entretanto, na figura 2.2, a disposição tridimensional real dos átomos mostra os átomos de Cl nos vértices de um *tetraedro*, um objecto geométrico com quatro vértices e quatro faces, cada uma das quais é um triângulo equilátero.

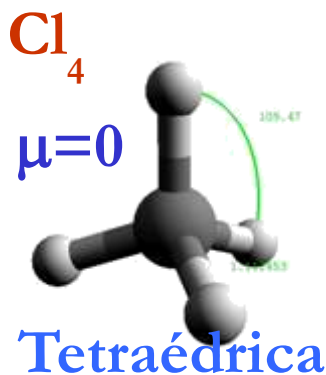


Figura 2.2

A forma espacial como um todo de uma molécula é determinada por seus **ângulos de ligação**, formados pelas linhas que unem os núcleos dos átomos na molécula. Os ângulos de ligação, junto com os comprimentos de ligação, definem de maneira exacta a forma espacial e o tamanho da molécula. No CCl_4 os ângulos de ligação são definidos movendo-se ao longo de uma ligação de um Cl com C e ao longo de outra ligação com outro Cl. Os seis ângulos Cl – C – Cl tem o mesmo valor ($109,5^\circ$, característico de um tetraedro). Além disso, as quatro ligações C – Cl tem o mesmo comprimento ($1,78 \text{ \AA}$). Portanto, a forma espacial e o tamanho do CCl_4 são

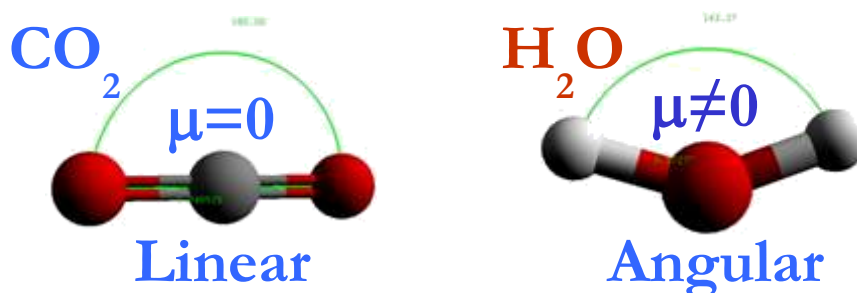
completamente bem entendidos quando se diz que a molécula é tetraédrica com ligações de 1,78 Å de comprimento.

Na abordagem das formas espaciais de moléculas começaremos com moléculas (e iões) que, como o CCl_4 , tem um único átomo central ligado a dois ou mais átomos do mesmo tipo. Tais moléculas estão de acordo com a fórmula geral AB_n , na qual o átomo central A está ligado a n átomos de B. tanto CO_2 quanto H_2O são moléculas do tipo AB_2 , por exemplo, enquanto SO_3 e NH_3 são moléculas do tipo AB_3 , e assim por diante.

As possíveis formas espaciais de moléculas do tipo AB_n dependem do valor de n . Para determinado valor de n , apenas algumas formas espaciais gerais são observadas. As encontradas mais comumente para moléculas dos tipos AB_2 e AB_3 estão mostradas na figura 2.3. Portanto, uma molécula do tipo AB_2 deve ser linear (ângulo de ligação = 180°) ou angular (ângulo de ligação $\neq 180^\circ$). Por exemplo, CO_2 é linear e SO_2 , angular. Para moléculas do tipo AB_3 , as duas formas espaciais mais comuns colocam os átomos de B nos vértices de um triângulo equilátero. Se o átomo A se localiza acima do plano dos átomos B, a forma espacial é chamada *piramidal trigonal* (pirâmide com um triângulo equilátero em sua base). Por exemplo em SO_3 é trigonal plana e NF_3 é piramidal trigonal. Algumas moléculas do tipo AB_3 , como o ClF_3 , exibem a forma espacial menos comum em T.

A forma espacial de qualquer molécula do tipo AB_n em particular pode geralmente ser dividida de uma das cinco estruturas geométricas básicas mostradas na figura 2.4. Quando um átomo é removido de um vértice do tetraedro, o fragmento restante tem geometria piramidal trigonal como a encontrada para NF_3 . Quando dois átomos são removidos, resulta em uma geometria angular.

Por que tantas moléculas do tipo AB_n tem formas espaciais relacionadas às estruturas básicas na figura 2.4? Podemos prever essas formas espaciais? Quando A é um elemento representativo, um dos elementos do bloco p da tabela periódica, podemos responder a essas perguntas usando o **modelo da repulsão do par de electrões no nível de valência (RPENV)**. Apesar de o nome ser muito extenso, o modelo é bastante simples e pode servir para servir para fazer suposições úteis.



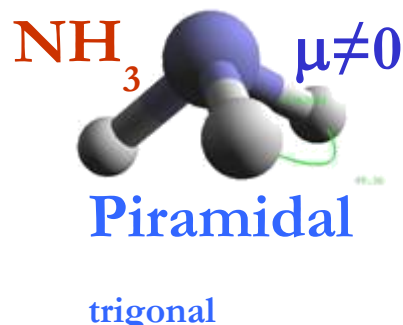
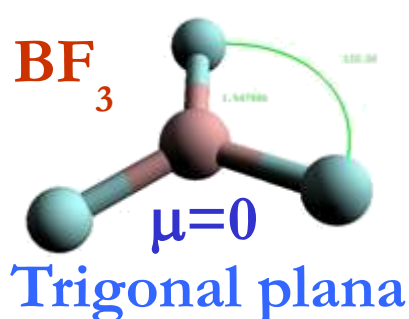


Figura 2.3

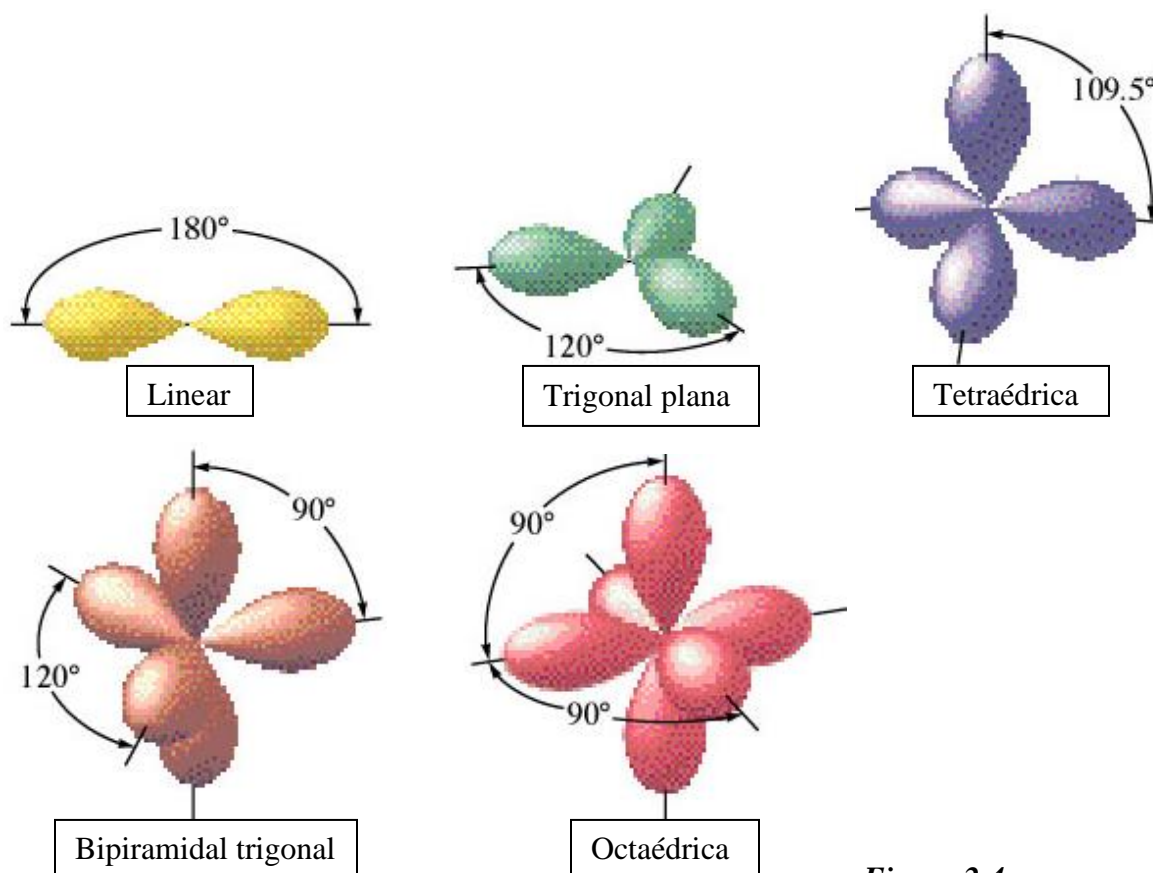
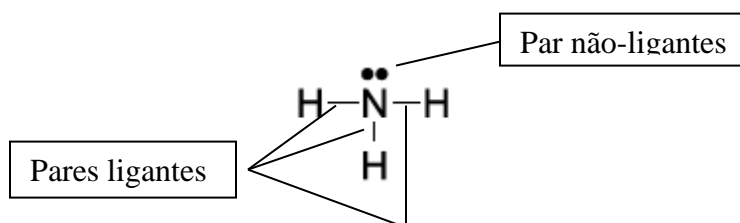


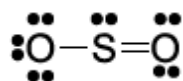
Figura 2.4

2.9. O MODELO RPEV

Vimos que uma única ligação covalente é formada entre dois átomos quando um par de electrões ocupa o espaço entre eles. Um **par ligante** de electrões, portanto, define uma região no espaço, na qual é mais provável que os electrões sejam encontrados. Chamaremos tais regiões de **domínio de electrões**. Igualmente, um **par não-ligante** (ou *par solitário*) de electrões define um domínio de electrões localizado em certo átomo. Por exemplo, a estrutura de Lewis de NH₃ tem um total de quatro domínios de electrões ao redor do átomo de nitrogénio central (três pares ligantes e um não-ligante):


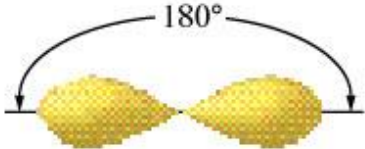
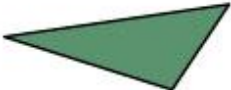
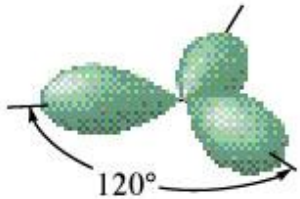
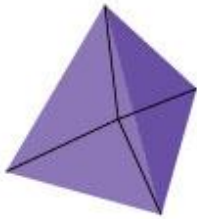
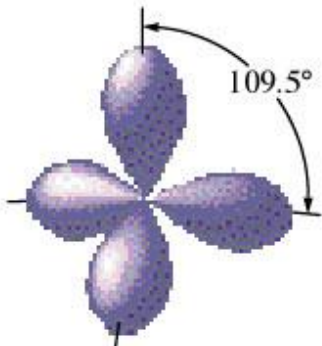

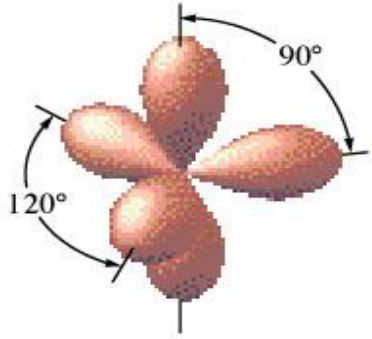

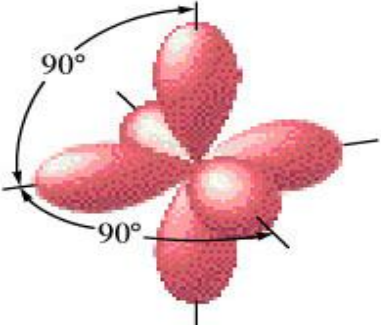


Cada ligação múltipla em uma molécula também constitui um domínio único de electrões. Portanto, a seguinte estrutura de ressonância para SO₂ tem três domínios de electrões ao redor do átomo de enxofre central (uma ligação simples, uma ligação dupla e um par de electrões não-ligante):

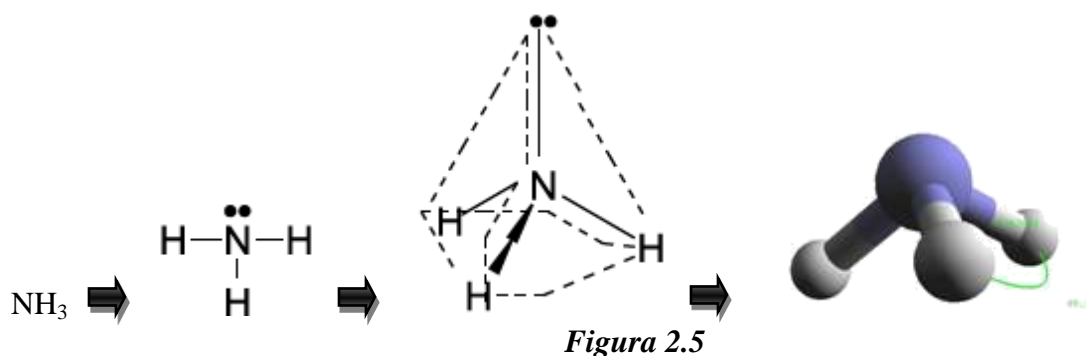


Em geral um domínio de electrões consiste em um par não-ligante, uma ligação simples ou uma ligação múltipla.

Uma vez que os domínios de electrões são carregados negativamente, eles se repelem. Consequentemente, os domínios de electrões tentam ficar fora do caminho do outro. *A melhor disposição de determinado número de domínios de electrões é a que minimiza as repulsões entre eles.* Essa simples ideia é a base do modelo RPEENV. De facto, a analogia entre os domínios de electrões e os balões é tão próxima que as mesmas geometrias preferenciais são encontradas em ambos os casos. Assim, dois domínios de electrões são distribuídos *linearmente*; três, de modo *trigonal plano*, e quatro são distribuídos *tetraedricamente*. Essas quatro distribuições, com aquelas para cinco domínios de electrões (*bipiramidal trigonal*), e seis domínios de electrões (*octaédrica*), estão resumidas na tabela abaixo. Se você comparar os arranjos geométricos da tabela abaixo com os da figura 2.4, verá que eles são os mesmos. *As diferentes formas espaciais das moléculas ou iões do tipo AB_n dependem dos domínios de electrões rodeando o átomo central A.*

Número de domínios de electrões	Arranjo			Distribuição dos domínios de electrões
2		Linear	sp	
3		Trigonal planar	sp^2	
4		Tetraédrico	sp^3	
5		Bipiramidal trigonal	dsp^3	
6		Octaédrico	d^2sp^3	

A molécula de NH_3 tem quatro domínios de electrões ao redor do átomo de nitrogénio. As repulsões entre os quatro domínios de electrões são minimizadas quando os domínios apontam em direcção aos vértices de um tetraedro (tabela acima). Entretanto, um desses domínios é relativo a um par de electrões não-ligantes. A *forma espacial molecular descreve a distribuição dos átomos, não a distribuição dos domínios de electrões*. Com isso a estrutura molecular do NH_3 é piramidal trigonal, como mostrado na figura 2.5. entretanto, é a distribuição tetraédrica dos quatro domínios de electrões que nos leva a determinar a geometria molecular piramidal trigonal.



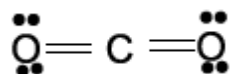
A distribuição dos domínios de electrões ao redor do átomo central de uma molécula ou ião do tipo AB_n é chamada **arranjo**. A **geometria molecular** é a distribuição dos átomos no espaço. No modelo RPENV, determinamos a geometria molecular de uma molécula ou ião a partir de seu arranjo.

Para determinar as formas espaciais das moléculas com o modelo RPENV, usamos os seguintes passos:

1. Desenhe a *estrutura de Lewis* da molécula ou ião e conte o número total de domínios de electrões ao redor do átomo central. Cada par de electrões não-ligante, cada ligação simples, cada ligação dupla e cada ligação tripla são contados como um domínio de electrões.
2. Determine o *arranjo* organizando o número total de domínios de electrões de tal forma que as repulsões entre eles seja minimizada, como mostrado na tabela acima.
3. Use a distribuição dos átomos ligados para determinar a *geometria molecular*.

A figura 2.5 mostra como esses passos são aplicados para determinar a geometria da molécula de NH_3 . Uma vez que a estrutura piramidal trigonal é baseada em um tetraedro, os *ângulos de ligação ideais* são $109,5^\circ$. Como veremos em breve, os ângulos de ligação desviam dos ângulos ideais quando os átomos circundantes e os domínios de electrões não são idênticos.

Vamos aplicar esses passos para determinar a forma espacial da molécula de CO_2 . Primeiro desenhemos a respectiva estrutura de Lewis, que revela dois domínios de electrões (duas ligações duplas) ao redor do átomo de carbono central:

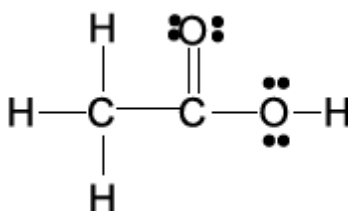


Dois domínios de electrões se distribuirão para dar um arranjo linear (tabela acima). Como nenhum domínio é um par de electrões não-ligantes, a geometria molecular também é linear e o ângulo O – C – O é de 180°.

A tabela acima resume as possíveis geometrias moleculares quando uma molécula do tipo AB_n tem quatro ou menos domínios de electrões ao redor de A. Essas geometrias são importantes porque incluem as formas espaciais mais comuns encontradas para moléculas e iões que obedecem à regra do octeto.

Formas espaciais de moléculas maiores

Apesar de termos considerado até aqui moléculas e iões cujas estruturas contêm apenas um único átomo central, o modelo RPENV pode ser estendido para moléculas mais complexas. Considere a molécula de ácido acético, cuja estrutura de Lewis é:



O ácido acético tem três átomos mais internos, a saber, o átomo de C mais à esquerda, o átomo de C central e o átomo de O mais à direita. Podemos usar o modelo RPENV para determinar a geometria ao redor de cada um desses átomos individualmente:

	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}- \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{:O:} \\ \\ \text{C}- \end{array}$	$\begin{array}{c} \ddot{\text{O}}-\text{H} \\ \\ \ddot{\text{O}} \end{array}$
Número de domínios de electrões	4	3	4
arranjo	tetraédrico	Trigonal plano	Tetraédrico
Ângulos previstos	109,5°	120°	109,5°

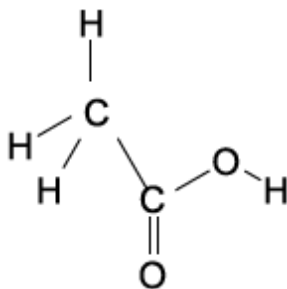


Figura 2.6

O carbono mais à esquerda tem quatro domínios de electrões (todos de pares ligantes), logo a geometria ao redor dele é tetraédrica. O átomo de C central tem três domínios de electrões (contando a dupla ligação como um domínio). Portanto, a geometria ao redor dele é trigonal plana. O átomo de O tem quatro domínios de electrões (dois de pares ligantes e dois de pares não-ligantes), assim o arranjo é tetraédrico e a geometria molecular ao redor do O, angular. Espera-se que os ângulos de ligação ao redor do átomo de C central e do átomo de O sofram pequenos desvios em relação aos valores ideais de 120° e de $109,5^\circ$, devido à demanda espacial das ligações múltiplas e dos pares de electrões não-ligantes. A estrutura da molécula do ácido acético é mostrada na figura 2.6.