

Ligações Covalentes: Estruturas de Lewis

Química Geral Teórica

Prof. Guilherme Duarte, Ph. D.

1 A fórmula de Lewis pode ser usada para representar um átomo e seus elétrons de valência

Na aula passada estudamos compostos iônicos, formados pela interação de cátions e ânions. Uma das formas de visualizar compostos iônicos foi desenvolvida por Gilbert Lewis que criou a uma representação chamada de **fórmula de Lewis**: cada átomo é representado pelo seu símbolo da tabela periódica e é cercado pelos seus elétrons de valência. Assim, os elementos do segundo período são representados, em suas formas neutras, por: Cada elétron é representado por um ponto. Note

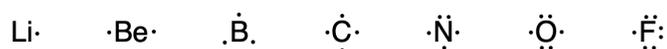


Figura 1: Fórmulas de Lewis de átomos do segundo período da tabela periódica.

que na 1, um átomo com configuração de valência $ns^i np^j$, $i = 1, 2$ e $j = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ possui $i + j$ pontos ao seu redor. Íons são facilmente representados por fórmulas de Lewis por meio da indicação do número correto de elétrons e da carga resultante:

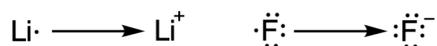


Figura 2: Fórmulas de Lewis dos íons lítio e fluoreto.

Perceba que é importante deixar claro, além do número de elétrons presentes ao redor do átomo representado, a carga assumida pelo íon. Outra questão importante é que os elétrons, sempre que possível, devem ser representados em pares: Na Figura 3, os elétrons desemparelhados presentes

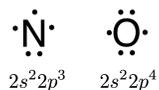


Figura 3: Fórmulas de Lewis dos átomos de nitrogênio e oxigênio e suas configurações de valência.

nos orbitais $2p$ dos átomos de nitrogênio e oxigênio foram deixados em evidência para destacar uma propriedade importante: como esses átomos seguem a regra do octeto, eles podem se tornar mais estáveis não só tomando para si elétrons e se tornando espécies iônicas, mas **compartilhando elétrons**, isto é, formando ligações covalentes. O poder real das fórmulas de Lewis é indicar as **ligações covalentes** existentes entre os diversos átomos.

2 Ligações covalentes envolvem o compartilhamento de elétrons

Nas aulas passadas estudamos as diferenças de energia entre os orbitais atômicos, as energias de ionização e as afinidades eletrônicas podem indicar se uma espécie tenderá a se tornar um cátion ou um ânion e se tornar parte de um composto iônico. Em muitos casos, entretanto, temos átomos de elementos diferentes com orbitais atômicos de energias próximas interagindo entre si e não ocorre uma transferência de elétrons entre os dois lados, mas sim um compartilhamento. Chamamos esse tipo de ligação de **covalente** e indicamos sua existência conforme mostra a Figura 4. A

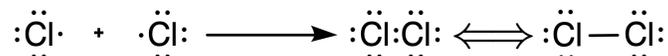


Figura 4: Fórmulas de Lewis de átomos de cloro formando uma ligação covalente. Perceba que o traço que representa a ligação covalente representa um par de elétrons compartilhados por ambos os átomos.

ilustração mostrada no lado direito da Figura 4 é chamada de **estrutura de Lewis** do Cl_2 . Ao compartilhar elétrons, ambos átomos de cloro satisfazem a **regra do octeto** e essa é uma tendência bastante observada na formação de ligações covalentes. Esse mesmo comportamento pode ser visto em outras moléculas como o oxigênio (dioxigênio, O_2) e o nitrogênio (dinitrogênio, N_2), que fazem ligações múltiplas para adquirir a configuração eletrônica do octeto (Figura 5). **Ligações múltiplas diferem das ligações simples em serem mais fortes e terem o comprimento ligeiramente menor.** Em termos de força de ligação, $\equiv > = > -$. Em termos de comprimento de ligação, $- > = > \equiv$.

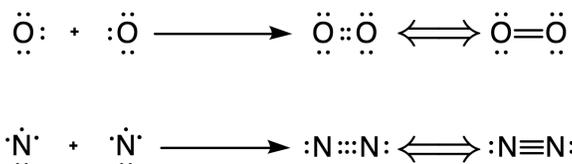


Figura 5: Estruturas de Lewis das moléculas de O_2 e N_2 , espécies químicas que apresentam ligações múltiplas.

3 Estrutura de Lewis de moléculas complexas

Os procedimentos discutidos anteriormente para desenhar estruturas de Lewis de moléculas diatômicas podem ser generalizados para moléculas com três ou mais átomos. Podemos sistematizar o desenho das estruturas de Lewis seguindo os quatro passos a seguir:

1. Organize os símbolos dos átomos que serão ligados na molécula um do lado do outro. Procure inferir qual será o átomo central a partir da valência: geralmente, quanto maior a valência (isto é, quanto maior a necessidade de ligações para atingir o octeto), maior é a probabilidade de que o átomo seja o átomo central.

2. Calcule o número total de elétrons de valência na molécula contabilizando todos os elétrons da molécula. Se ela for iônica (ex.: NH_4 ou NO_3^-), você deve levar em consideração a carga total no processo de adição de elétrons.
3. Represente cada ligação covalente de dois elétrons como um traço unindo os dois átomos
4. Arranje os elétrons de valência remanescente como pares de elétrons isolados ao redor de cada átomo de forma que o octeto seja respeitado em cada um deles.

Por exemplo, a molécula de tetrafluorometano, CF_4 tem 32 elétrons de valência em seus átomos constituintes (Figura 6) Note que o carbono têm quatro elétrons em sua camada $n = 2$, mas o efeito

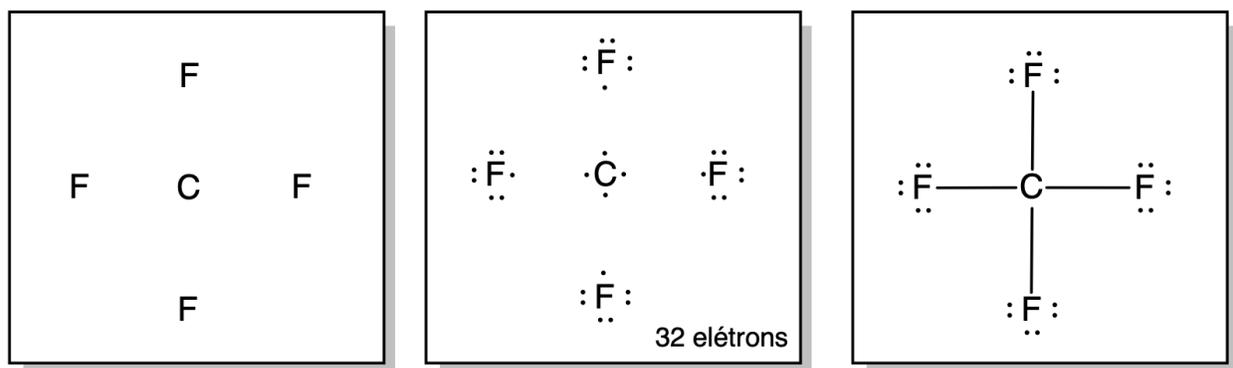


Figura 6: Estrutura de Lewis do tetrafluorometano. Primeiro organizam-se os átomos, depois contam-se os elétrons de valência e, por fim, desenha-se as ligações.

do “par inerte” mencionado na aula anterior não se aplica a átomos do segundo período, logo todos os elétrons $2s^2 2p^2$ estão disponíveis para ligação. A explicação para isso será dada em aulas futuras.

Outro caso interessante é o do metanol (CH_4O ou CH_3OH). Uma regra que sempre pode ser lembrada é que hidrogênios, por conta da sua capacidade de fazer apenas uma ligação covalente, sempre ficam na extremidade. Assim, se seguirmos a mesma sequência de passos, encontramos que a estrutura de Lewis do metanol é equivalente à da Figura 7. Alguns compostos, como o BF_3 ,

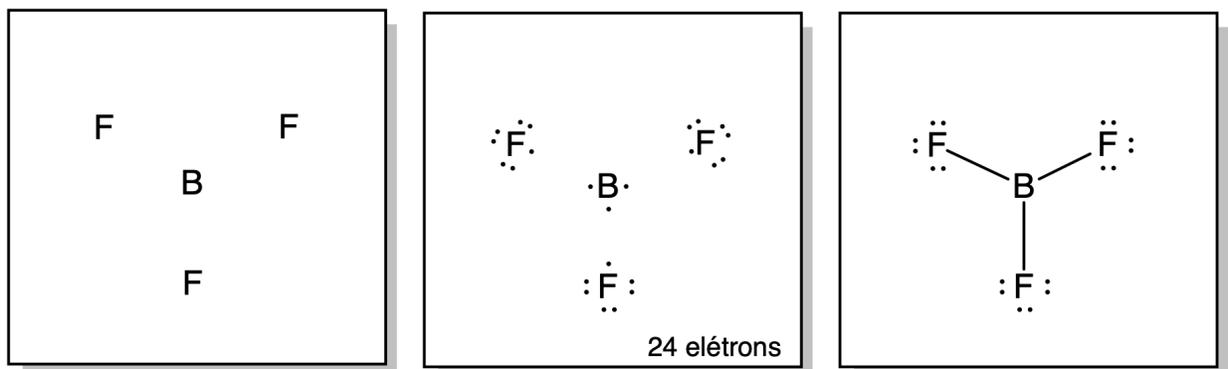


Figura 7: Estrutura de Lewis do metanol.

não conseguem completar o octeto mesmo fazendo ligações covalentes com seus elétrons disponíveis

(Figura 9). Para completá-lo, podem receber pares de elétrons de outra espécie química, formando uma **ligação covalente coordenada**. Obter a estrutura de Lewis do ânion BF_4^- exige o mesmo procedimento usado para desenhar as demais estruturas até aqui feitas.

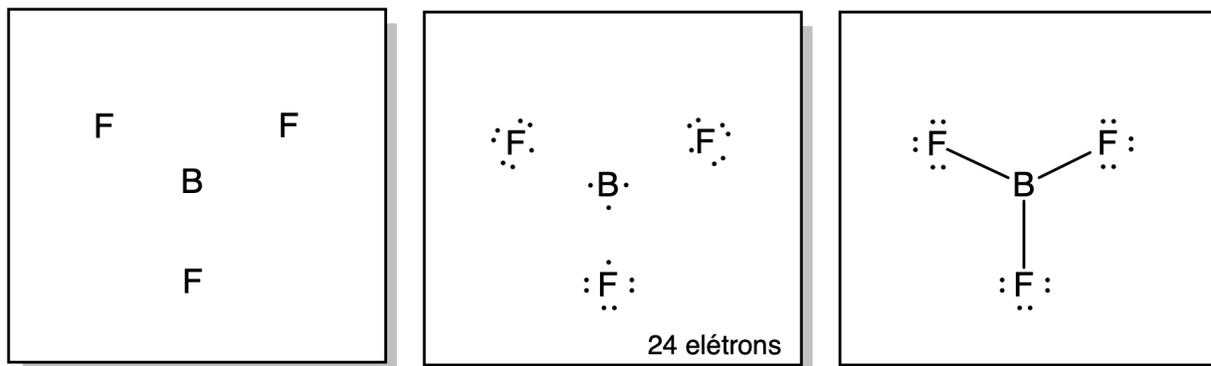


Figura 8: Estrutura de Lewis do trifluoroborano.

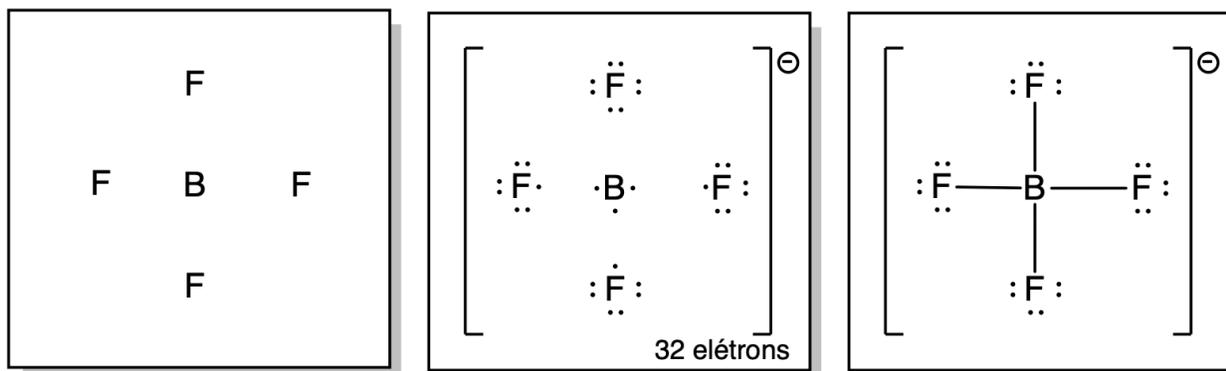


Figura 9: Estrutura de Lewis do tetrafluoroborato. Observe que o octeto do boro é atingido mediante uma ligação covalente coordenada com um íon fluoreto.

Em muitos casos há a possibilidade de duas ou mais estruturas de Lewis que satisfaçam a regra do octeto. Para escolher a estrutura correta, é costume designar **cargas formais** para cada átomo do sistema, que recebem esse nome por serem conferidas por uma regra que não necessariamente reflete a densidade eletrônica e a distribuição de cargas real na molécula. Para designar cargas formais, nós **presumimos** que cada par de elétrons é compartilhado igualmente entre os átomos formando a ligação (raramente isso é verdade) e designamos um elétron para cada. Pares isolados são designados aos átomos a quem pertencem. A carga formal é definida matematicamente por:

$$\left(\begin{array}{c} \text{carga formal} \\ \text{atômica em uma} \\ \text{estrutura de Lewis} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{número total de} \\ \text{elétrons de valência} \\ \text{no átomo livre} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{número total} \\ \text{de pares de} \\ \text{elétrons isolados} \end{array} \right) - \frac{1}{2} \left(\begin{array}{c} \text{número total} \\ \text{de elétrons} \\ \text{compartilhados} \end{array} \right) \quad (1)$$

Assim, considere as ilustrações da molécula de NH_3O da primeira linha da Figura 10. Ambas as estruturas fazem sentido pois tanto o nitrogênio quanto o oxigênio estão obedecendo à regra do octeto. No primeiro caso, o nitrogênio faz uma ligação covalente coordenada com o oxigênio por

meio de seu par de elétrons que poderia estar isolado. No segundo caso, nenhuma das ligações covalentes formadas envolve doação de par de elétrons de valência. Ao se calcular as cargas formais,

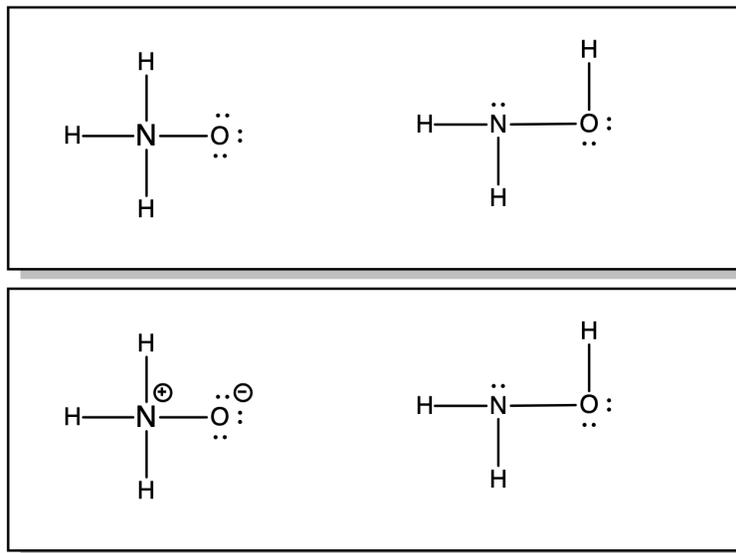


Figura 10: Possíveis estrutura de Lewis da molécula de NH_3O . A estrutura correta é aquela em que as cargas formais são nulas ou a que tem as menores cargas formais em si.

verifica-se que no primeiro caso (Figura 10, segunda linha à esquerda), ao se usar a Equação 1, o nitrogênio tem uma carga formal +1 e o oxigênio tem uma carga formal -1 . No segundo caso, todos os átomos têm carga formal igual a zero. A estrutura de Lewis da molécula de NH_3O é a segunda.

4 Formas de Ressonância

Muitas moléculas e íons podem ser descritos satisfatoriamente por fórmulas de Lewis distintas. O ânion nitrito (NO_2^-), por exemplo, pode ser desenhado de ambas as formas mostradas na Figura 11, que obedecem à regra do octeto. Os átomos de oxigênio da molécula de nitrito são equivalentes, o que permite inferir que a carga negativa do íon estará igualmente distribuída sobre os dois átomos. Chamamos o uso de múltiplas estruturas de Lewis equivalentes de **ressonância** e cada fórmula é chamada de **estrutura de ressonância**. Um dos mais importantes exemplos de ressonância é a



Figura 11: Estruturas de Lewis do ânion nitrito, NO_2^- . A seta de duas pontas é chamada de seta de ressonância.

molécula de benzeno, que pode ser desenhada de ambas as formas mostradas na Figura 12. As consequências da ressonância são importantes: todos os átomos de carbono são equivalentes e todas as ligações entre eles têm o mesmo comprimento.

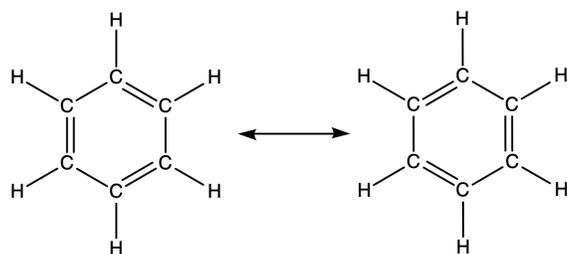


Figura 12: Estruturas ressonância do benzeno, C_6H_6 .

5 Moléculas com valência expandida

Conforme vimos em aulas anteriores, a regra do octeto é uma boa aproximação para explicar as configurações eletrônicas de elementos do segundo período da tabela periódica. Quando estamos lidando com compostos de átomos com elétrons de valência $n \geq 3$, é comum lidar com exceções, como vimos na regra dos 18 elétrons para as configurações iônicas de alguns metais de transição. No caso de moléculas contendo átomos de elementos do terceiro período para frente, a proximidade energética dos orbitais de valência ns , np com orbitais $(n - 1)d$ provoca o fenômeno da **expansão do octeto**, ou seja, temos uma camada de valência expandida. Esse fenômeno é bastante comum em compostos de enxofre (ex.: íon sulfato, SF_4), oxiácidos de halogênios (ex.: $HClO$, $HBrO$) e até mesmo em compostos de gases nobres (ex.: XeO_4). A lógica de se desenhar as estruturas de Lewis de compostos com a valência expandida é idêntica à lógica de desenhar estruturas de Lewis de compostos do segundo período.

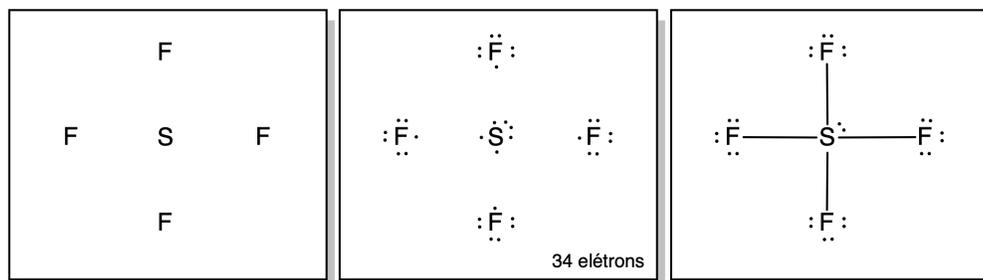


Figura 13: Estrutura de Lewis do tetrafluoreto de enxofre.

6 Exercícios de Fixação

1. Desenhe as estruturas de Lewis das seguintes moléculas representando ligações como um traço e sem deixar de representar os pares de elétrons isolados como dois pontos.

- (i) HCN
- (ii) SiH_4
- (iii) CH_2O

- (iv) NO_3^-
- (v) SO_3
- (vi) H_3PO_4
- (vii) C_2H_4
- (viii) C_2H_2
- (ix) SO_4^{2-}
- (x) N_2H_4
- (xi) SF_6
- (xii) HClO_3