

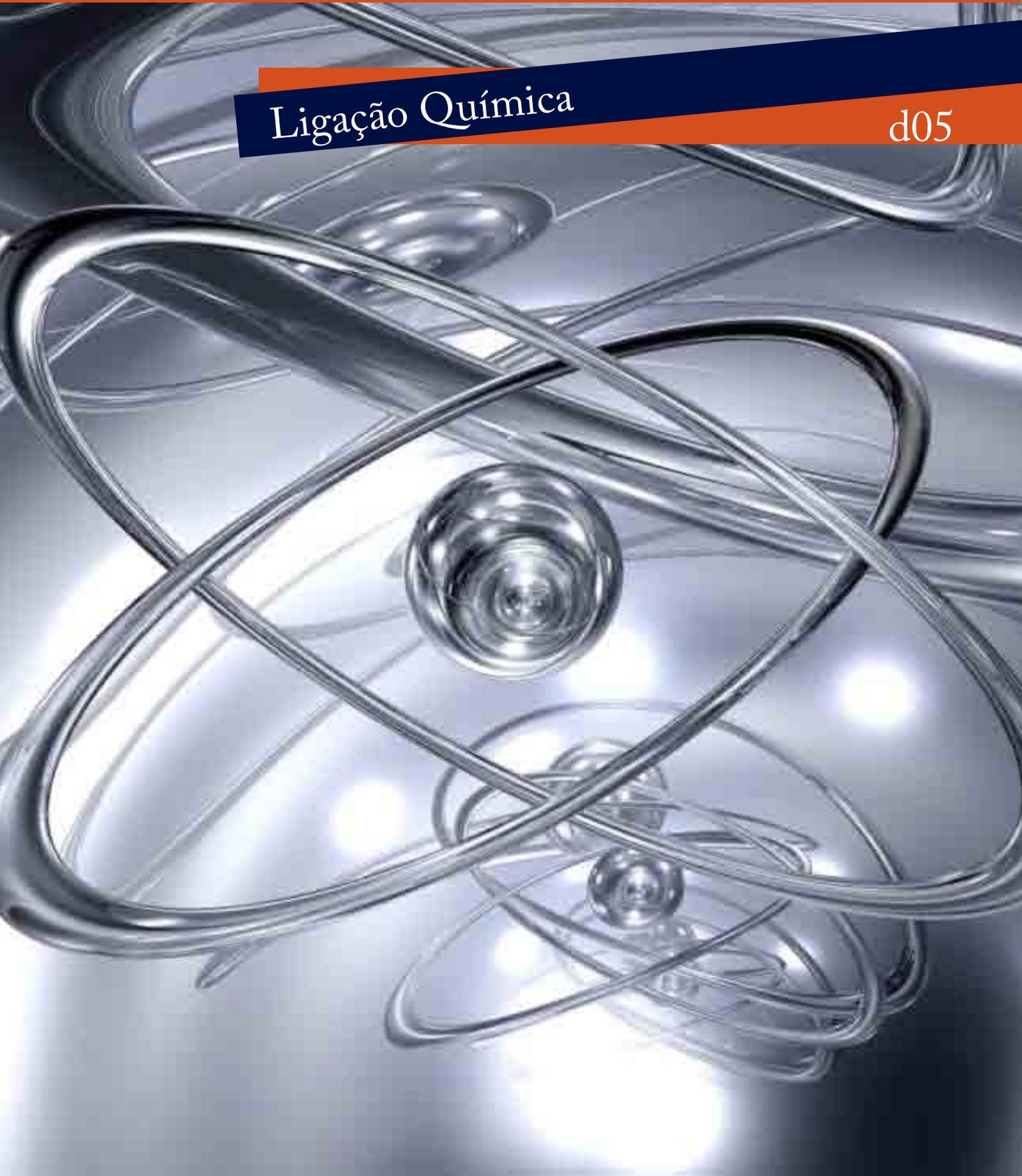
Rede São Paulo de

# Formação Docente

Cursos de Especialização para o quadro do Magistério da SEESP  
Ensino Fundamental II e Ensino Médio

Ligação Química

d05



Rede São Paulo de

# *Formação Docente*

Cursos de Especialização para o quadro do Magistério da SEESP  
Ensino Fundamental II e Ensino Médio

São Paulo  
2012

# Sumário

Evolução histórica do conceito de ligação química.....	1
A Ligação Química no contexto do átomo divisível.....	11
Ligação Química: Conceito e Tipos.....	18
Ligação Covalente em Entidades Isoladas.....	27
Obedecer, ou não, a regra do octeto?.....	44
Referências .....	58

# Evolução histórica do conceito de ligação química



As primeiras ideias das quais se tem registro, sobre o que hoje conhecemos como ligação química, remonta a 410-450 A.C., estando associadas aos nomes de Demócrito. Seguindo a proposição do modelo do átomo indivisível proposto por Leucipo e Demócrito, este último propôs que os átomos eram dotados de “colchetes e ganchos”, através dos quais se uniam para formar sólidos. Posteriormente, antes da afirmação da Química como ciência exata, surgiram outras explicações não científicas para a formação da ligação química, como sendo decorrentes de “as partículas em repouso estarem coladas” e “as partículas serem mantidas juntas por movimentos conspiratórios”.

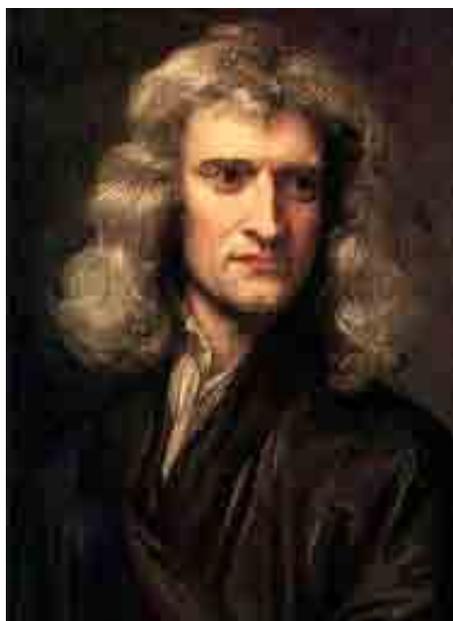
1

Durante quase dois mil anos, a ideia de átomo dos filósofos gregos, e suas ideias adjacentes sobre ligação química, foram abandonadas, sendo substituída pelas ideias do modelo dos quatro elementos de Empédocles e Aristóteles e, posteriormente, pelas da Alquimia. No século XVII, com o reaparecimento das ideias da Teoria Atômica da matéria, através dos tra-

balhos de René Descartes (filósofo e físico francês, 1596-1650), Pierre Gassendi (filósofo e cientista francês, 1592 – 1650) e Isaac Newton (físico e matemático inglês, 1643 – 1727), as idéias dos filósofos gregos para explicar como as partículas se uniam também foram retomadas. Descartes, por exemplo, adotou a idéia da interação dos átomos ocorrerem através de algo semelhante aos colchetes e ganchos dos gregos.



*Pierre Gassendi*  
(1592 - 1655)



*Isaac Newton*  
(1643 – 1727)

Em 1661, Robert Boyle (filósofo e químico inglês, 1627 – 1691), em seu livro “O Químico Cético”, postulou que a matéria é constituída de “aglomerados de partículas”, e que as mudanças químicas resultam de rearranjos dos aglomerados. Em 1704, Newton postulou que as

partículas se atraíam por alguma força, a qual “em contato próximo é extremamente forte, em pequenas distâncias realiza as operações químicas, e em distâncias maiores das partículas não têm efeito sensível”.



*Robert Boyle*  
(1627 - 1691)

Em 1718, utilizando as idéias de Boyle, o químico e físico francês Etienne Francois Geoffroy (1672-1731) desenvolveu a Teoria da Afinidade Química, representada na tabela que se segue.



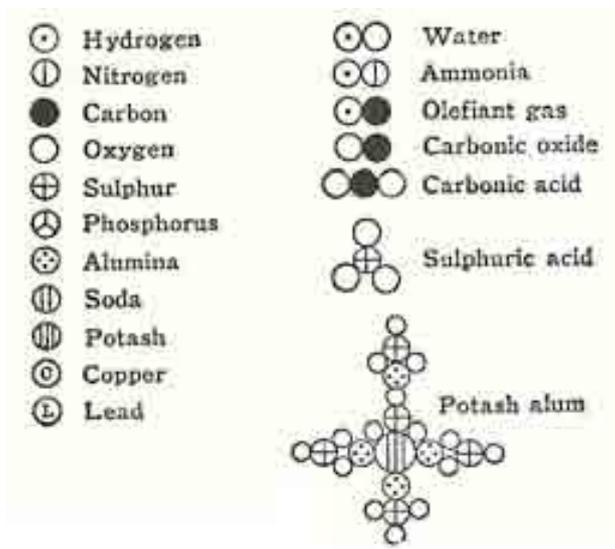
*Etienne François Geoffroy*  
(1672 – 1731)

☉	☉	☉	☉	▽	☉	☉	SM	♁	♀	♁	♀	☾	♂	♁	▽
☉	♂	♂	♁	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☾	♀	♁	♁	♂	▽
☉	♁	♀	☉	☉	☉	☉	☉	♂	☾	♀	PC	♀	♁	♁	☉
▽	♀	♁	☉	☉	☉	☉	☉	♀	♁						
SM	☾	♀	▽		♁		♁	♁	♀						
	♀	☾	♂		♁			☾	♁						
			♀					♁	♁						
			☾					♀							
	☉							☉							

- ☉ Esprits acides.
- ▽ Terre absorbante.
- ☉ Cuivre.
- ♁ Soufre mineral. [Principe.
- ☉ Acide du sel marin.
- ♁ Substances metalliques.
- ♂ Fer.
- ♁ Principe huileux ou Soufre
- ☉ Acide nitreux.
- ♁ Mercure.
- ♁ Plomb.
- ♁ Esprit de vinaigre.
- ☉ Acide vitriolique.
- ♁ Regule d'Antimoine.
- ♁ Etain.
- ▽ Eau.
- ☉ Sel alcali fixe.
- ☉ Or.
- ♁ Zinc
- ☉ Sel.
- ☉ Sel alcali volatil.
- ♁ Argent.
- ♁ Pierre Calaminaire.
- ▽ Esprit de vin et Esprits ar.

Tabela de afinidades de Geoffroy

Em 1803, John Dalton (químico inglês, 1766-1844), após propor sua Teoria do Átomo Indivisível, também propôs incorretamente que os átomos simples se “enganchavam” para formar átomos compostos. Em 1808 Dalton resumiu suas idéias na tabela apresentada a seguir.



O primeiro a ter idéia clara sobre a diferença entre átomo simples e molécula, como conhecemos hoje, foi o cientista italiano Lorenzo Romano Amedeo Avogadro (1776-1856), em 1811. No entanto, só em 1860, após a morte de Avogadro, sua idéia sobre molécula foi aceita pela comunidade química da época.



*Amedeo Avogadro*  
(1776 - 1856)

Embora durante o século XIX vários pesquisadores tenham contribuído para o desenvolvimento da idéia de ligação química, arbitrariamente selecionamos e destacamos apenas os trabalhos do químico inglês Edward Frankland (1825-1899) e do físico austríaco Ludwig Boltzmann (1844-1906). Em 1852 Frankland, a partir dos resultados de seus trabalhos, propôs o conceito de **valência**, conceito que influenciou todo o desenvolvimento do conhecimento químico da época. Em 1898, aplicando o conceito de valência, Boltzmann explicou a formação da molécula de  $I_2$ , e postulou que esta atração química deveria estar associada com uma região relativamente pequena da superfície de cada átomo, que ele chamou de “região sensitiva”. Nas palavras de Boltzmann “Quando dois átomos estão situados de modo que suas regiões sensi-

tivas estão em contato, ou se sobrepõe parcialmente, haverá uma atração química entre eles. Dizemos então que eles estão quimicamente ligados um ao outro”. Embora rudimentar este quadro é surpreendente, pois envolve a primeira descrição detalhada da ligação química como resultante da sobreposição de orbitais atômicos, numa época em que ainda não se dispunha de um modelo para o átomo divisível. É importante lembrar que a descoberta do elétron como constituinte universal da matéria havia sido feita por J. J. Thomson em 1897, apenas um ano antes de Boltzmann publicar suas idéias!

Com o estabelecimento indiscutível da natureza elétrica e divisível do átomo, começou-se a atribuir a formação da ligação química ao compartilhamento de pares de elétrons entre os átomos que a formam, o que posteriormente seria conhecido como ligação covalente. Essas idéias foram inicialmente desenvolvidas pelo químico americano Gilbert Lewis (1875-1946), no período compreendido aproximadamente entre 1902 e 1916. Inicialmente, com base na idéia da grande estabilidade associada a átomos com oito elétrons em suas camadas atômicas, os gases nobres, propôs seu modelo de átomo cúbico, assim como os diagramas de pontos, que viriam a ser conhecidos posteriormente. Suas idéias, incluindo a interpretação da ligação química como sendo devido ao compartilhamento de pares de elétrons, em número suficiente para satisfazer o octeto, foram explicitadas no seu trabalho clássico “The Atom and the Molecule” Lewis, (1916).

<http://upload.wikimedia.org/wikipedia/en/3/32/Lewis-cubic-notes.jpg>

As idéias de Lewis sobre a ligação química foram expandidas pelo físico e químico americano Irving Langmuir (1881-1957), que culminaram nos estudos sobre a natureza da ligação química pelo químico americano Linus Pauling (1901-1994). As idéias de Pauling sobre a ligação estão reunidas no seu livro clássico Pauling, L. *The Nature of the Chemical Bond*. Cornell University Press, publicado pela primeira vez em 1939, constituindo as bases da Teoria de Ligação de Valência. Na visão de Pauling estão incluídas as idéias da ligação química como sendo devido à sobreposição de orbitais dos átomos que compõem a **molécula**, a formação de **orbitais híbridos** para explicar a geometria e número de ligações feitas por átomos como carbono e nitrogênio e a **ressonância** para explicar a equivalência das ligações em estruturas como o benzeno.



*Gilbert Newton Lewis*  
(1875 – 1946)



*Irving Langmuir*  
(1881 – 1957)

Em 1900 o físico alemão Max Planck (1858- 1947) postulou o conceito de **quantização da energia** (**Glossário**) para descrever fenômeno relacionado com a emissão e absorção de energia

por um corpo em função da temperatura. Posteriormente, o conceito de quantização dos níveis de energia foi incorporado na descrição do comportamento do elétron no átomo de hidrogênio, num modelo proposto pelo físico dinamarquês Niels Henrik David Bohr (1885-1962) em 1913.



*Max Planck*  
(1858 – 1947)



*Niels Henrik David Bohr*  
(1885 – 1962)

Como a formação das ligações químicas está associada à interação dos elétrons dos átomos que a formam, era inevitável que os conceitos e métodos da Física Quântica fossem utilizados em sua descrição. Isto foi feito com sucesso em 1927, pelos físicos alemães Fritz London

(1900-1954) e Walter Heinrich Heitler (1904-1981), que aplicaram a **Mecânica Quântica (Glossário)** para explicar a formação da ligação covalente na molécula de hidrogênio. Esta abordagem, que é a base do que hoje se conhece como Teoria da Ligação de Valência, marcou o nascimento da **Química Quântica (Glossário)**.



*Fritz London*  
(1900 – 1954)



*Walter Heinrich Heitler*  
(1904 – 1984)

Em 1929 o químico inglês John Lennard-Jones (1894-1954) propôs descrever a formação dos orbitais moleculares através da combinação linear dos orbitais atômicos (Método CLOA) que compõem uma molécula. Sugeriu também métodos para derivar as estruturas eletrônicas de moléculas como  $F_2$  e  $O_2$  a partir de princípios quânticos básicos. Essas idéias constituem as bases do que hoje se conhece como Teoria do Orbital Molecular



*John Lennard-Jones*  
(1894 – 1954)

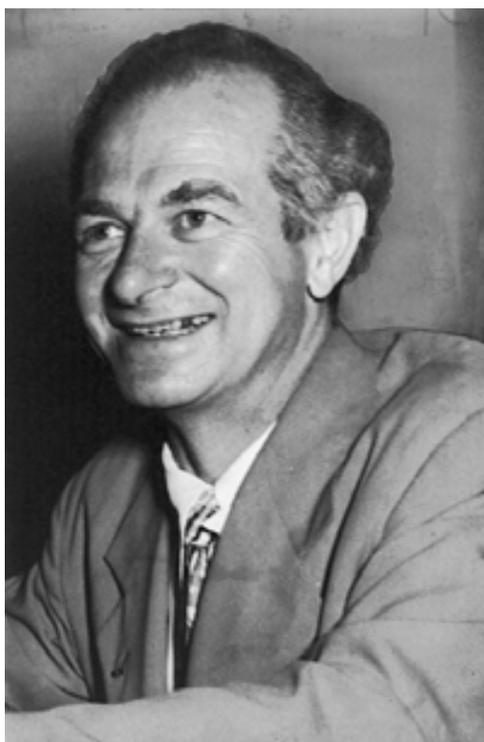
Esses métodos, e seus desdobramentos subsequentes, constituem a base dos cálculos iniciais feitos atualmente pela Química Quântica. No entanto, é bom se destacar que nenhum dos métodos permite uma solução exata dos sistemas, devido à complexidade dos cálculos envolvidos. Mesmo com essa limitação, os cálculos aproximados podem ser desenvolvidos até um ponto em que há excelente concordância entre os resultados obtidos teoricamente e os valores experimentais. Essa concordância obtida entre resultados calculados e experimentais, ao longo dos anos convenceu a comunidade científica da validade da aplicação da Química Quântica na descrição da ligação. Atualmente, embora a realização de cálculos teóricos mais completos esteja restrita aos pesquisadores da área, todas as teorias atuais que explicam a formação dos diferentes tipos de substâncias e ligações químicas, levam em seu bojo as idéias da Química Quântica. Por essa razão, a compreensão dos princípios quânticos básicos, e os conceitos deles derivados – descrição probabilística da matéria, densidade eletrônica, orbital atômico, sobreposição de orbitais, combinação linear de orbitais atômicos, teoria da ligação de valência, teoria do orbital molecular - são essenciais à plena compreensão dos conhecimentos sobre ligação química na atualidade.

# A Ligação Química no contexto do átomo divisível



Como já discutido anteriormente, os trabalhos do químico americano Gilbert Lewis, seguidos dos desenvolvimentos dados por Irving Langmuir e Linus Pauling, resultaram nas bases dos conceitos iniciais para explicar a formação da ligação química. Estes conceitos iniciais estão relacionados às idéias de formação de ligação pelo compartilhamento de pares de elétrons, formando ligações covalentes, ou pela doação/recepção de elétrons, formando cátions e ânions, que interagindo eletrostaticamente formam a ligação iônica, à luz da Regra do Octeto. A Regra do Octeto, por sua vez, foi proposta em virtude da inércia química observada para os gases nobres (frente aos conhecimentos da época!), e sua associação com as configurações eletrônicas de suas camadas de valência, contendo oito elétrons. Devido à sua importância histórica, e sua profunda influência sobre o ensino de Química até os dias de hoje, a Regra do Octeto será abordada no tópico que se segue.

11



*Linus Pauling*  
(1901 – 1994)



*Gilbert Newton Lewis*  
(1875 – 1946)

## 2.1 Regra do Octeto: Importância Histórica, Limites de sua utilização

Uma vez associada à idéia da estabilidade química dos gases nobres às suas configurações eletrônicas com oito elétrons na camada de valência (com exceção do hélio, que tem dois elétrons em sua camada de valência), foi natural propor-se que os átomos que não tinham esta configuração estável, tendem a compartilhar, ou doar/receber elétrons, em número suficiente para adquirir esta configuração estável. Estas idéias foram muito úteis para racionalizar a formação de substâncias covalentes como  $\text{Cl}_2$  e  $\text{CH}_4$ , ou de substâncias iônicas como  $\text{NaCl}$ .

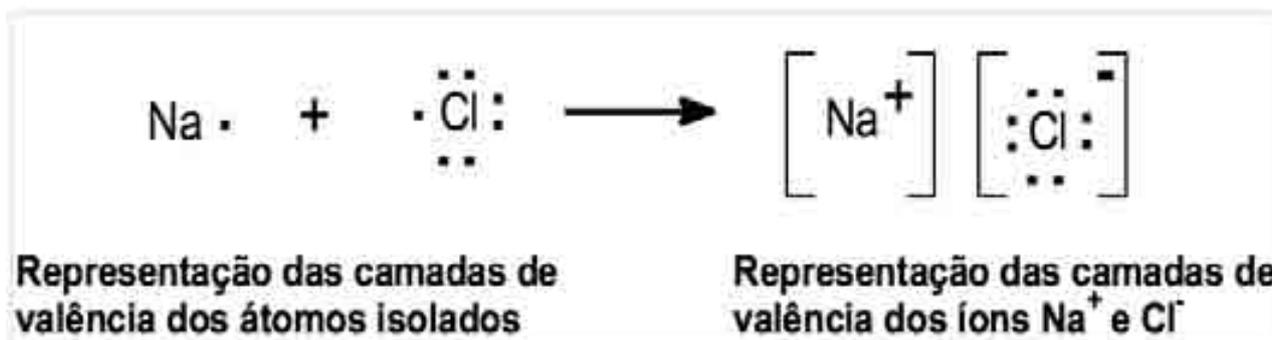
Consideremos o caso da formação de uma substância covalente, por exemplo, o  $\text{Cl}_2$ . O átomo de Cl, número atômico 17, tem sete elétrons em sua camada de valência, o que pode ser determinado tanto utilizando a posição do elemento na Tabela Periódica, como pela aplicação das regras de Pauling para a determinação das distribuições eletrônicas dos átomos,  $1s^2 2s^2 2p^5$ . Como o átomo de cloro não atinge o octeto, esta configuração poderá ser atingida se compartilhar um par de elétrons com outro átomo de cloro, formando a molécula Cl-Cl. Representando esta situação através dos diagramas de pontos propostos por Lewis, onde os elétrons são representados por pontos e, sempre que possível aos pares. Essa situação é representada do seguinte modo:



Pelo diagrama pode-se ver que cada átomo de cloro completa seu octeto pelo compartilhamento de um par de elétrons, satisfazendo assim a regra do octeto, e formando uma molécula estável  $\text{Cl}_2$ .

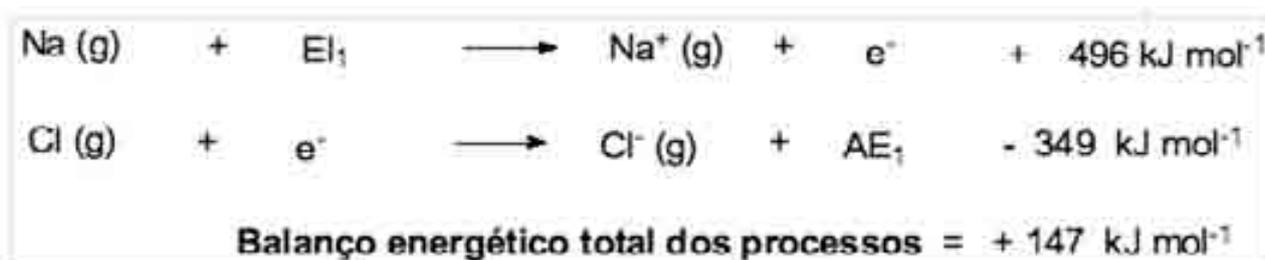
Consideremos agora o caso da formação do  $\text{NaCl}$  sólido, uma substância iônica, à luz da idéia da estabilidade associado ao octeto. Sódio, com número atômico 11, em sua camada de valência tem um elétron a mais que o gás nobre anterior, o neônio. Segundo previsto pela regra do octeto, o átomo de sódio atinge a configuração eletrônica “estável” do gás nobre an-

terior, perdendo um elétron da sua camada de valência, formando o cátion  $\text{Na}^+$ , configuração  $1s^2 2s^2 2p^6$ . Cloro, com número atômico 17, tem sete elétrons na sua camada de valência, faltando um elétron para atingir a configuração “estável” do gás nobre próximo, o argônio. O átomo de cloro pode atingir esta configuração estável recebendo o elétron perdido pelo átomo de sódio, formando o ânion  $\text{Cl}^-$ , com a configuração “estável” da camada de valência do gás nobre argônio. O processo é representado no esquema que se segue, utilizando diagramas de pontos de Lewis.



Normalmente, os livros didáticos concluem que, nestas circunstâncias, tanto o sódio como o cloro adquiriram estabilidade associada ao octeto, pois ao formar íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$ , ambos ficam com oito elétrons em suas camadas de valência. Os íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  possuem cargas opostas, e como tal se atraem mutuamente por interação eletrostática. Essa atração mantém os íons formando a substância iônica estável cloreto de sódio, representado pela fórmula unitária  $\text{NaCl}$ .

Será que existe mesmo uma “estabilidade intrínseca” associada ao octeto? Examinemos do ponto de vista energético os processos de formação, no estado gasoso, dos íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$ , a partir dos átomos neutros de Na e Cl, também no estado gasoso. A perda do elétron pelo  $\text{Na}(\text{g})$  envolve o fornecimento da energia igual à sua primeira energia de ionização,  $EI_1 = +496 \text{ kJ mol}^{-1}$ . A incorporação do elétron na camada de valência do átomo de Cl no estado gasoso, formando o íon  $\text{Cl}^-$  gasoso, envolve a primeira energia de afinidade eletrônica,  $AE_1 = -349 \text{ kJ mol}^{-1}$ , onde o sinal negativo significa que esta energia é desprendida pelo sistema. O processo global e o balanço energético total são representados no esquema que se segue.

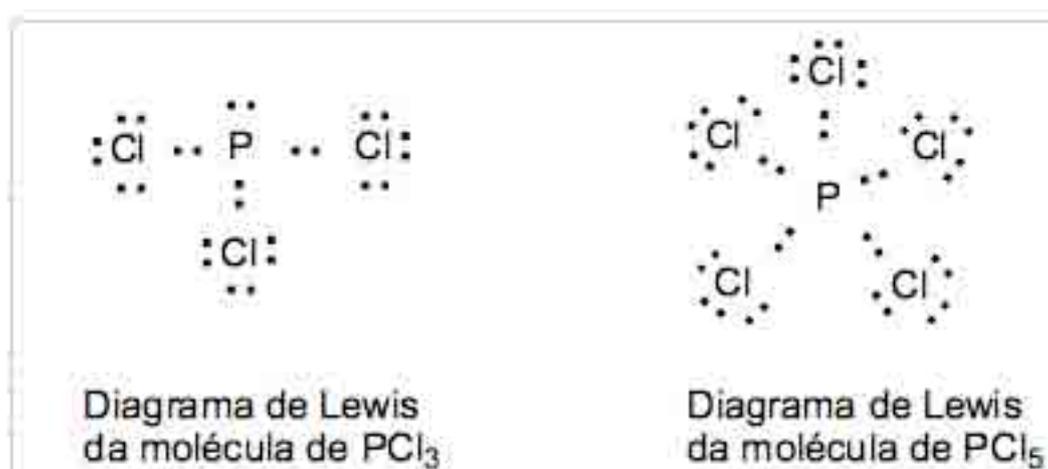


Isto significa que para se formar um mol de cada um dos íons no estado gasoso, é necessário fornecer  $147 \text{ kJ mol}^{-1}$ , não havendo, portanto, nenhuma “estabilidade intrínseca” associada à formação dos octetos! Então, porque  $\text{NaCl(s)}$  é uma substância estável? A resposta está na energia desprendida no processo de interação de 1 mol de cada íon no estado gasoso, formando 1 mol do retículo tridimensional infinito de  $\text{NaCl}$ , formado por íons de cargas opostas ocupando pontos adjacentes do retículo. A energia envolvida neste processo, denominada **energia reticular**, é resultado da soma das atrações e repulsões eletrostáticas dos íons que formam o retículo, que resulta numa energia de estabilização global igual a  $-770 \text{ kJ mol}^{-1}$ , o que torna o processo global de formação de  $\text{NaCl(s)}$  francamente favorecido. Esses processos são convenientemente estudados pelo uso de ciclos de Born-Haber, já vistos anteriormente e que serão utilizados em tópicos subseqüentes do módulo.

Outro problema encontrado com a Regra do Octeto, é que o número de exceções é grande, talvez maior do que os casos em que ela se aplica perfeitamente! Por exemplo, para os elementos do primeiro período da Tabela Periódica, H e He, a configuração estável na realidade envolve dois elétrons, e não oito!

Com relação aos elementos do segundo período da Tabela Periódica, indo de Li a F, as substâncias formadas pelos seus elementos do segundo período são os que mais obedecem a Regra do Octeto. Mesmo assim, há exceções em que o octeto não é atingido, e mesmo assim substâncias estáveis são formadas. É o caso da formação de  $\text{Cl-Be-Cl}$ , com apenas 4 elétrons na camada de valência do Be, e do  $\text{BF}_3$ , onde há apenas 6 elétrons ao redor do átomo de boro central. Substâncias como o  $\text{BeCl}_2$  e  $\text{BF}_3$  são conhecidas como **hipovalentes**.

Já para os elementos do terceiro período da Tabela Periódica, indo de Na a Cl, há casos em que o mesmo elemento forma substância que obedece a Regra do Octeto, e forma também substâncias cujo átomo central tem mais de 8 elétrons ao seu redor. Para este último tipo de substância diz-se que seu átomo central é hipervalente, tendo ocorrido a expansão do seu octeto. Substâncias em que ocorre expansão do octeto neste período envolvem geralmente os elementos P, S e Cl. Exemplos típicos são as substâncias  $\text{PCl}_3$  e  $\text{PCl}_5$  formadas entre os elementos P e Cl, com 5 e 7 elétrons na camada de valência, respectivamente. Os diagramas de Lewis para as duas substâncias, onde ambas têm o átomo de P como elemento central, são representadas a seguir.



No caso da molécula  $\text{PCl}_3$ , verifica-se que tanto o átomo de P central, como os átomos de Cl periféricos tem seus octetos completos, de acordo com a Regra do Octeto. Já a análise do diagrama de Lewis da molécula  $\text{PCl}_5$  mostra claramente que os átomos de Cl periféricos têm seus octetos completos, enquanto que o átomo central de P tem 10 elétrons ao seu redor, não obedecendo a Regra do Octeto. O  $\text{PCl}_5$  é um exemplo típico de substância hipervalente, na qual ocorre expansão do octeto do átomo de P central.

Outro problema associado à Regra do Octeto, e a ideia de considerar a ligação covalente como sendo sempre consequência da formação de pares de elétrons é explicar moléculas com número ímpar de elétrons na camada de valência, como, por exemplo, NO e  $\text{NO}_2$ . Este problema, que também é da Teoria de Ligação de Valência, que será vista oportunamente, só é resolvido por teorias como a Teoria do Orbital Molecular, também a ser abordada na próxima disciplina.

Outro problema mais sério relacionado com a Regra do Octeto está ligado ao modo pelo qual é introduzida no Ensino Médio, sendo normalmente apresentada, tanto nos livros didáticos como pela maior parte dos professores, como sendo uma regra geral, com algumas poucas exceções! Este modo de apresentação do tópico leva o aluno a supor que esta regra é infalível, o que gera um **obstáculo epistemológico** praticamente intransponível quando ele se depara com um grande número de substâncias estáveis que não obedecem a Regra do Octeto! Mesmo em alunos ingressantes em cursos superiores da área de Química, encontra-se grande resistência dos alunos em substituir a Regra do Octeto por tratamentos mais adequados a cada tipo de ligação.

Se há tantos problemas e exceções envolvidos na aplicação da Regra do Octeto, então se pode perguntar: por que ela ainda é ensinada? A primeira resposta é pela sua importância histórica na formulação das primeiras idéias da formação da ligação química, como consequência das interações entre os elétrons da camada de valência que formam a substância. A segunda é pela sua simplicidade e utilidade na previsão do tipo mais provável de interação química envolvida na formação de um grande número de substâncias covalentes e iônicas. A terceira é que cálculos teóricos mostram que em um número razoável de sistemas químicos que obedecem a Regra do Octeto têm energias de estabilização elevadas.

Entende-se perfeitamente que explicar adequadamente o quadro mais geral da estabilidade das ligações químicas envolve conhecimentos cuja complexidade está além dos objetivos do Ensino Médio. Por isto, a Regra do Octeto é útil neste nível de ensino, desde que seja apresentada como uma ferramenta útil e simples para prever o tipo mais provável de ligação que ocorrerá em um grande número de interações entre átomos. No entanto, deve ficar claro que, exatamente por simplificar uma situação global complexa, não é infalível! Assim, ela funciona bem para justificar a formação de  $\text{Cl}_2$  por ligação covalente, e de  $\text{NaCl}$  por ligação iônica, mas é incapaz de apresentar a formação da ligação química como consequência de um balanço favorável de energia que acompanha o processo de formação destas ligações, e não à uma suposta “estabilidade intrínseca” simplesmente porque um dado átomo completou seu octeto, por compartilhamento ou doação/recepção de elétrons! Para elementos do terceiro período e períodos subsequentes, são formadas tanto substâncias que obedecem à Regra do Octeto, como um grande número de substâncias que não a obedecem, e que não constituem apenas “algumas exceções”, como apresentado na maioria dos livros didáticos.

# Ligação Química: Conceito e Tipos



Tendo como base a definição de ligação química adotada pela IUPAC, temos quatro tipos de ligações químicas, a saber: ligação iônica, ligação covalente, ligação metálica e ligações (ou interações) intermoleculares. Embora seja sabido que as interações existentes em uma substância química real dificilmente se enquadram completamente em um desses tipos idealizados de ligação, iniciaremos nossas discussões considerando sistemas ideais. Posteriormente, serão introduzidas correções que admitam, por exemplo, a existência de algum grau de caráter iônico em uma ligação considerada inicialmente como puramente covalente, e vice-versa, e as conseqüências nas propriedades observadas para as substâncias reais.

Para iniciar nossas discussões, iniciaremos por apresentar as características gerais dos quatro tipos de ligações químicas ideais, no tocante à natureza das entidades responsáveis pela sua formação, e à intensidade e direcionalidade das interações envolvidas na formação de cada tipo de ligação.

### 3.1 Características gerais das ligações químicas: ligação covalente

É uma forma de ligação química caracterizada pelo compartilhamento de pares de elétrons entre os átomos que a formam. Como resultado do compartilhamento dos pares eletrônicos, a ligação é **direcional**, estando o par de elétrons localizado na região entre os átomos envolvidos. Como resultado do balanço entre as forças de atração (elétrons-núcleos) e as de repulsão (elétron-elétron e núcleo-núcleo) resultam energias de estabilização elevadas para as interações entre os átomos unidos por este tipo de interação.

Há basicamente dois tipos de substâncias unidas por ligações covalentes: i) moléculas isoladas e, ii) estruturas macromoleculares.

As substâncias covalentes do tipo i) podem existir como espécies isoladas, com composição e geometrias definidas. Como exemplo, pode-se citar as moléculas de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$ , etc. As moléculas isoladas têm ligações internas fortes entre os átomos que a formam, como se pode ver pelo caso da molécula de  $\text{CH}_4$ , cuja energia de ligação média (energia média necessária para quebrar uma ligação C-H) é igual a  $413 \text{ kJ mol}^{-1}$ . No entanto, as interações entre moléculas de  $\text{CH}_4$  adjacentes são fracas, da ordem de no máximo  $10 \text{ kJ mol}^{-1}$ , o que explica os baixos pontos de ebulição e fusão dessa substância (deve ficar claro que ao fundir, ou vaporizar, a substância  $\text{CH}_4$ , são rompidas apenas as interações fracas entre moléculas adjacentes, e não as ligações covalentes internas fortes!). Como consequência, essas substâncias ou são gasosas, como  $\text{HCl}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , etc, ou são líquidos com baixos pontos de ebulição, como o éter e o etanol ( $\text{PE} = 35^\circ\text{C}$  e  $78^\circ\text{C}$ , respectivamente), e de fusão, como o  $\text{I}_2$  e  $\text{CO}_2$  sólidos. As interações existentes entre moléculas isoladas em fase condensada (estado líquido ou sólido) serão estudadas futuramente, no item interações intermoleculares.

As substâncias covalentes do tipo ii) formam redes moleculares gigantes, podendo se apresentar como camadas (p. exemplo, grafite), ou retículos tridimensionais infinitos (p. exemplo, diamante, silício metálico, dióxido de silício). Neste tipo de substância não há moléculas individuais, e o cristal como um todo pode ser considerado como uma macromolécula, onde

cada ponto da estrutura é ocupado por um átomo neutro. As fórmulas unitárias deste tipo de substância apenas indicam a relação entre os átomos componentes da estrutura, não existindo como unidade isolada. Um exemplo típico é o quartzo, que forma um retículo molecular gigante, tendo uma unidade  $\text{SiO}_2$  ligada por ligação covalente em cada ponto do retículo que, no entanto, não existe como unidade isolada. Em decorrência dos elétrons das camadas de valência dos átomos que formam o retículo serem utilizados na formação do retículo gigante, essas substâncias são bons isolantes elétricos, uma vez que não há elétrons livres para conduzir a corrente elétrica. Mesmo quando fundidos, substâncias deste tipo continuam não conduzindo corrente elétrica, pois os retículos são formados por átomos neutros. O elevado número de ligações covalentes fortes faz com que estas substâncias sejam duras e tenham elevados pontos de fusão. Uma exceção deste comportamento geral é o do grafite, decorrente de particularidades de sua estrutura, que será vista em tópico posterior deste módulo.

Do que foi dito até o momento sobre ligações e substâncias do tipo covalente, é importante apontar que generalizações contidas em muitos livros didáticos sobre esses conteúdos apresentam muitos erros conceituais, especialmente no tocante às forças das ligações covalentes e às propriedades físicas destas substâncias. Geralmente a ligação covalente é classificada como fraca nestes textos, pelo fato de substâncias como  $\text{CH}_4$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{O}_2$ , que podem se apresentar como entidades isoladas, terem baixos pontos de fusão e ebulição. É conveniente ressaltar novamente que, quando estas substâncias passam do estado sólido para o líquido, o que está sendo rompido são as interações intermoleculares (entre moléculas diferentes), e não as interações intramoleculares (as ligações químicas covalentes internas, responsáveis pela grande estabilidade destas moléculas isoladas). Já no caso de retículos covalentes gigantes, como já citado no caso de diamante e outros, a mudança do estado sólido para o líquido no processo de fusão, envolve a quebra de um número enorme de ligações covalentes fortes, o que torna o ponto de fusão de uma substância deste tipo extremamente elevado.

### 3.2 Características gerais das ligações químicas: ligação iônica

A ligação iônica é uma forma de ligação química formada pela interação eletrostática entre íons de cargas opostas, que se alternam num retículo tridimensional infinito, formando a estrutura cristalina do sólido. No modelo iônico ideal, as cargas ocupando os pontos do retículo seriam “pontos de cargas”, sem dimensões, o que não é exatamente o que ocorre em casos

reais. Como resultado do fato da estrutura ser mantida por interações eletrostáticas, a ligação é onidirecional, isto é, a interação de um íon com outro depende apenas da distância entre eles, sendo igual em todas as posições à igual distância de um dado íon tomado como referência. A estrutura tridimensional que forma um composto deste tipo é estabilizada pelas interações de atração e repulsão entre os íons que se alternam na estrutura, que resulta numa grande energia global de estabilização da estrutura, conhecida como energia reticular. Este assunto será tratado com maiores detalhes em outros tópicos deste módulo. Em consequência da elevada energia de estabilização de um retículo de uma substância, sólidos deste tipo tem pontos de fusão elevados. Convém destacar que fundir um sólido iônico significa romper o retículo iônico, o que exige energias elevadas, explicando os elevados pontos de fusão encontrados para essas substâncias. Como exemplo típico de compostos que se aproximam da descrição do modelo de substâncias iônicas temos o NaCl e o CaF<sub>2</sub>, cujos pontos de fusão são iguais à 801°C e 1418°C, respectivamente.

Examinemos com mais cuidado o conhecido sal de cozinha, de fórmula mínima NaCl. Como a substância na realidade é um retículo tridimensional infinito, sua fórmula mínima representa apenas a relação existente entre os dois tipos de íons presentes na estrutura, necessários para a preservação da eletroneutralidade da substância, não existindo entidade isolada com esta composição.

No estado sólido uma substância iônica tem condutividade elétrica baixa, sendo um isolante. Este fato é interpretado como sendo consequência dos íons estarem presos nos pontos do retículo, não sendo capazes de deslocarem e conduzirem a corrente elétrica. Quando fundido, passa a conduzir corrente elétrica, pois os íons que se acredita já existirem na estrutura são liberados, podendo atuar na condução da corrente elétrica, através de um fenômeno conhecido como condução iônica. Neste tipo de condução elétrica, os íons liberados na massa fundida se deslocam em direção aos pólos de sinal opostos da fonte externa de corrente elétrica.

### 3.3 Características gerais das ligações químicas: ligação metálica

21

A característica mais marcante dos metais é que são bons condutores elétricos, tanto no estado sólido como líquido. Assim, é esperado que tais substâncias tenham em sua estrutura “elétrons livres”, que possam se movimentar, quando ligados a uma fonte externa de energia elétrica. Acredita-se que a ligação metálica seja resultante da interação eletromagnética entre

elétrons deslocalizados, denominados elétrons de condução, e um retículo tridimensional infinito formado pelos “caroços” dos átomos do metal (por “caroço”, compreende-se o núcleo do átomo + os elétrons da configuração fechada, isto é, todos os elétrons, exceto os da camada de valência do átomo). O “caroço” do átomo, tendo configuração eletrônica de camada fechada, tem a simetria de uma esfera. A estrutura metálica pode ser racionalizada então como sendo decorrente do empacotamento de esferas semelhantes, de modo que a ocupação do espaço seja o mais eficiente possível. Os elétrons da camada de valência dos átomos que formam a estrutura metálica estão deslocalizados por todo o retículo, constituindo o que é denominado às vezes de “mar de elétrons”. Este tipo de ligação é de natureza coletiva, e não existe uma entidade isolada característica de um metal.

Este modelo, além de explicar a condutividade elétrica e térmica dos metais, na qual os elétrons são responsáveis pela condução da energia elétrica e térmica, respectivamente, explica também propriedades como: pontos de fusão e ebulição geralmente elevados, a maleabilidade, a ductilidade, o brilho metálico, dentre outras.

A maleabilidade (capacidade dos metais poderem ser laminados por martelamento ou pressão, sem sofrerem ruptura) e a ductilidade (capacidade dos metais poderem ser transformados em fios, sem ruptura), são propriedades facilmente explicadas considerando uma estrutura formada por empilhamento de esferas idênticas. Nesse tipo de estrutura, em que as esferas formam planos facilmente deslizáveis um sobre o outro, e uma nuvem eletrônica que rapidamente se adapta às modificações que se impõem ao metal, as propriedades de maleabilidade e ductilidade são facilmente explicadas. O brilho metálico, por sua vez, pode ser facilmente explicado através da interação da radiação luminosa com os elétrons deslocalizados da superfície metálica, envolvendo a absorção e reemissão da radiação incidente, o que resulta no brilho metálico prateado ou acinzentado, típicos de superfícies metálicas limpas. Quando parte da radiação incidente é absorvida pelos elétrons da superfície, o metal pode apresentar cor, como é o caso do cobre e do ouro.

Quanto aos pontos de fusão e ebulição dos metais, de uma maneira geral são elevados, o que reflete a grande força de atração decorrente da interação entre os átomos nas estruturas metálicas. Exemplos típicos desta generalização são os metais ferro e tungstênio, cujos pontos de fusão são iguais a 1538°C e 3422°C, respectivamente. Já o mercúrio, gálio e sódio, com pontos

de fusão iguais a  $-39^{\circ}\text{C}$ ,  $30^{\circ}\text{C}$  e  $98^{\circ}\text{C}$ , respectivamente, fogem da generalização. Na realidade, os pontos de fusão dos metais são dependentes do número de elétrons disponíveis em suas camadas de valência para a formação da nuvem eletrônica deslocalizada, e da eficiência do empacotamento dos átomos que formam a estrutura metálica. O que todos os metais tem em comum, independentemente dos seus pontos de fusão e ebulição se enquadrarem, ou não, na generalização, é o fato de serem bons condutores de eletricidade, tanto no estado sólido como no estado líquido.

Maiores detalhes sobre as estruturas metálicas e teoria da ligação metálica serão abordados em outro tópico do módulo.

### 3.4 Características gerais das ligações químicas: ligações (ou interações) intermoleculares

É o tipo de interação que pode ser formada entre duas ou mais moléculas, íons ou átomos, que de outro modo não estariam associadas. São estes tipos de interações que são responsáveis pela manutenção de substâncias formadas por átomos ou moléculas isoladas em suas fases condensadas, no estado sólido ou líquido. Torna-se mais fácil visualizar este tipo de ligação, através de um exemplo concreto. Consideremos o iodo sólido, que é um sólido escuro, que sublima espontaneamente à temperatura e pressão ambientes. Quando aquecido, passa diretamente para o estado gasoso, que é constituído essencialmente por moléculas isoladas de  $\text{I}_2$ , estabilizadas por interações covalentes I-I fortes. Ao se resfriar o sistema, o iodo forma novamente o iodo sólido. Como este sólido é estabilizado, já que cada átomo de iodo tem capacidade de compartilhar apenas um elétron com seu vizinho, formando um par de elétrons que é responsável pela formação da ligação covalente forte existente em cada unidade  $\text{I}_2$ ? O sólido formado é mantido por uma ligação intermolecular, conhecida com Força de Dispersão de London, a ligação intermolecular mais fraca existente. A explicação do surgimento desta força adicional está relacionada com a natureza da nuvem eletrônica existente entre os átomos de I que formam a molécula  $\text{I}_2$ . Se a nuvem eletrônica localizada entre os átomos de I que formam a molécula  $\text{I}_2$  fosse sempre estática, os centros de cargas positivo e negativo estariam localizados sobre o ponto médio da ligação da molécula, e a molécula seria sempre apolar. Como a nuvem eletrônica está em constante movimento, estarão sempre ocorrendo situações em que

a uniformidade da distribuição eletrônica ao redor dos átomos que formam a molécula será rompida, e os centros de carga positivos e negativos não mais coincidem – será gerado um dipolo instantâneo na molécula, no qual ocorrerá um desbalanço instantâneo na distribuição das cargas elétricas da molécula. Este dipolo instantâneo induzirá uma assimetria na distribuição eletrônica de uma molécula vizinha, gerando um dipolo induzido. O dipolo instantâneo e o dipolo induzido poderão interagir através de forças fracas, que quando a temperatura é elevada são insuficientes para estabilizar a estrutura do sólido. Quando a temperatura diminui, as forças intermoleculares podem levar à formação de fases condensadas, como líquidos ou sólidos. No caso particular do iodo sólido, as interações dipolo instantâneo-dipolo induzido, levam à formação de um sólido com baixíssimo ponto de fusão, e facilmente sublimável. Na formação do retículo do  $I_2$  sólido, cada um dos seus pontos será ocupado por uma molécula de  $I_2$ .

É importante enfatizar novamente neste caso particular, que quando as moléculas de  $I_2$  passam para o estado gasoso, são rompidas apenas as ligações intermoleculares fracas que mantêm o sólido, e não ligações covalentes fortes I-I!

Há outros tipos de ligações intermoleculares mais intensas que a do tipo discutido anteriormente, sendo uma das mais importantes, a ligação hidrogênio. No caso específico da ligação hidrogênio, este tipo de ligação desempenha importante papel em fenômenos relacionados com a vida, como o ponto de ebulição e densidade da água e manutenção de estruturas biológicas como proteínas e DNA! Estes e outros aspectos das ligações intermoleculares serão abordados em outro tópico do módulo.

Na tabela que se segue são apresentadas substâncias típicas formadas pelos diferentes tipos de ligações químicas, seus pontos de fusão, condutividade elétrica nos estados sólido e fundido, tipo de entidade presentes nos pontos reticulares dos sólidos e direcionalidade das interações.

## Tabela: Tipos de Ligação

Substância	Fórmula	Ponto de Fusão (°C)	Conduz corrente elétrica no:		Entidade nos pontos do retículo do sólido	Tipo de ligação no estado sólido	Direcionalidade das interações
			estado sólido?	estado líquido?			
Etanol	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	-114	Não	Não	Molécula	Intermolecular	N D
Cloro	Cl <sub>2</sub>	- 102	Não	Não	Molécula	Intermolecular	N D
Água	H <sub>2</sub> O	0	Não	Não	Molécula	Intermolecular	N D
Naftaleno	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	80	Não	Não	Molécula	Intermolecular	N D
Iodo	I <sub>2</sub>	114	Não	Não	Molécula	Intermolecular	N D
Fluoreto de lítio	LiF	858	Não	Sim	Íons	Iônica	Onidirecional
Cloreto de lítio	LiCl	610	Não	Sim	Íons	Iônica	Onidirecional
Brometo de potássio	KBr	734	Não	Sim	Íons	Iônica	Onidirecional
Cloreto de cálcio	CaCl <sub>2</sub>	775	Não	Sim	Íons	Iônica	Onidirecional
Cloreto de sódio	NaCl	801	Não	Sim	Íons	Iônica	Onidirecional
Sódio	Na	30	Sim	Sim	Átomo	Metálica	Deslocalizada
Prata	Ag	962	Sim	Sim	Átomo	Metálica	Deslocalizada
Ouro	Au	1.064	Sim	Sim	Átomo	Metálica	Deslocalizada
Ferro	Fe	1.538	Sim	Sim	Átomo	Metálica	Deslocalizada
Platina	Pt	1.768	Sim	Sim	Átomo	Metálica	Deslocalizada
Tungstênio	W	3.422	Sim	Sim	Átomo	Metálica	Deslocalizada
Diamante	C	> 1700	Não	Não	Átomo	Rede covalente gigante	Direcional e Localizada
Dióxido de silício	SiO <sub>2</sub>	1.650	Não	Não	Unidades de SiO <sub>4</sub>	Rede covalente gigante	Direcional e Localizada

**N D** – Não Direcional. **Direcional**: com direção fixa no espaço. **Onidirecional** – igual em todas as direções, dependendo apenas da distância que separa as entidades. **Localizada**: entre duas entidades adjacentes na estrutura. **Deslocalizada**: que pode se deslocar por toda a estrutura.



# Ligação Covalente em Entidades Isoladas

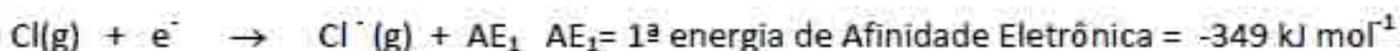
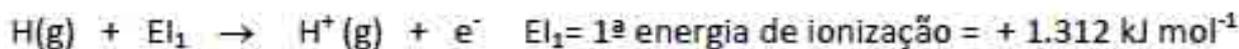
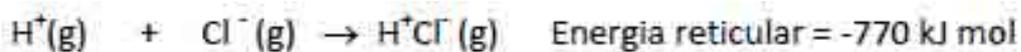


*Vamos agora abordar algumas considerações sobre ligação covalente em entidades isoladas.*

## 4.1 Ligação Covalente versus Iônica - O Caso do NaCl e do HCl

Quando a formação do sólido iônico NaCl(s) a partir de Na<sup>+</sup>(g) e Cl<sup>-</sup>(g) foi discutida em termos energéticos no item 2.1, ficou evidente que a estabilidade da substância se deve principalmente à energia reticular resultante das interações eletrostáticas entre os íons de cargas opostas no retículo iônico. Para o caso específico do NaCl sua energia reticular é igual a -770 kJ mol<sup>-1</sup>.

Suponhamos por um momento que, ao substituirmos o cátion Na<sup>+</sup> por H<sup>+</sup>, seria formada a substância iônica HCl no estado sólido. Se isto ocorrer, é razoável supor que a energia reticular do sólido iônico HCl formado seja aproximadamente igual à do NaCl, pois teríamos uma interação entre íons de cargas +1 e -1 em ambos os retículos, com raios iônicos aproximadamente iguais. Como no caso do NaCl, vamos fazer o balanço energético para o suposto processo de formação do HCl(s), segundo a equação



$$\text{Balanço energético global} = -770 + 1312 - 349 = +193 \text{ kJ mol}^{-1}$$

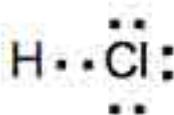
Neste caso, apesar do valor grande da energia reticular que seria envolvida no suposto processo de formação do sólido iônico, a primeira energia de ionização de H(g) é tão grande, que o balanço energético é desfavorável à formação da substância HCl por formação de retículo iônico formado por íons H<sup>+</sup> e Cl<sup>-</sup>. **A conclusão óbvia é que a formação de HCl não pode ser explicada em termos de interação iônica entre H<sup>+</sup> e Cl<sup>-</sup>.**

Como então se justifica a estabilidade da substância HCl? A resposta é que a formação da substância ocorre pelo **compartilhamento de um par de elétrons** entre os átomos H e Cl, formando uma **ligação covalente**, segundo o esquema que se segue.

### Camadas de valências dos átomos isolados



Compartilhamento de um par de elétrons,  
formando a molécula HCl



Com a formação do par de elétrons, tanto H como Cl atingem suas capacidades máximas de elétrons permitidas pelos períodos da Tabela Periódica em que se situam, 2 e 8, respectivamente. As razões para a estabilização da interação através do compartilhamento de um par de elétrons pelos átomos de H e Cl será discutida em tópico posterior da disciplina (item 5.1), assim como a contribuição de componente iônica na ligação originalmente considerada como puramente covalente, em virtude dos diferentes valores das **eletronegatividades** desses elementos.

## 4.2 Geometria de Moléculas Isoladas: Teoria da Repulsão dos Pares de Elétrons da Camada de Valência (TRPECV)

Uma vez que se sabe que uma substância é formada por ligações predominantemente covalentes, e que existe como entidade isolada, constituindo uma **molécula**, é possível fazer previsões sobre a geometria ao redor do átomo central da molécula, através da aplicação de um conjunto de regras empíricas simples. Este conjunto de regras é conhecido pelo nome de **TEORIA DA REPULSÃO DOS PARES DE ELÉTRONS DA CAMADA DE VALÊNCIA (TRPECV)**. Embora não constituam uma teoria no verdadeiro sentido da palavra, estas regras permitem fazer previsões surpreendentes sobre a geometria aproximada de moléculas isoladas, a partir de idéias intuitivas simples! A seqüência se inicia com a montagem dos diagramas de pontos de Lewis para a molécula, e a aplicação da idéia intuitiva de que os pares de

elétrons ao redor do átomo central da molécula, como centros de cargas negativas, tendem a se repelir e se orientar no espaço de modo a minimizar as repulsões eletrostáticas entre eles.

As regras para determinar a geometria de uma molécula pela TRPECV envolvem as seguintes etapas, que ficam mais fáceis de serem compreendidas aplicando para um caso concreto, como por exemplo, a molécula isolada  $\text{PCl}_3$ . Este não é um dos casos mais simples, mas tem a vantagem de envolver a aplicação da maior parte das regras.

### Montagem do diagrama de Lewis da molécula:

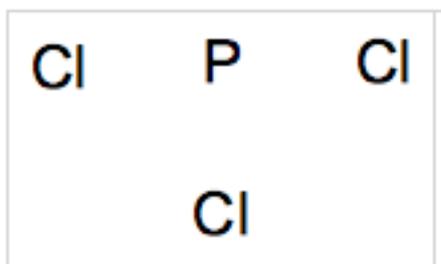
- Determine o número de elétrons na camada de valência de cada átomo que forma a molécula. O número de elétrons da camada de valência pode ser determinado através da aplicação das regras para se obter as configurações eletrônicas dos átomos em seu estado fundamental, ou através de suas posições na Tabela Periódica. No caso em questão, cada átomo de P e Cl, ambos do terceiro período da Tabela Periódica, tem 5 e 7 elétrons em suas camadas de valência, respectivamente.
- Some os elétrons presentes contidos nas camadas de valência de todos os átomos que compõem a molécula. Para o  $\text{PCl}_3$  teremos um total de 26 elétrons, 5 do único átomo de P, e 21 dos 3 átomos de Cl ( $3 \times 7 = 21$ ).
- Como não vamos nos restringir a aplicar as regras dadas somente às moléculas que obedecem à Regra do Octeto, usaremos a idéia de **capacidade máxima de elétrons que um elemento pode acomodar em sua camada de valência, ao invés da Regra do Octeto**. Este número é determinado pela relação empírica proposta por Niels Bohr,  $2(n)^2$ , onde  $n$  é o número do grupo da Tabela Periódica a que pertence um átomo. No caso específico dos átomos que formam a molécula  $\text{PCl}_3$  temos:

- para P e Cl,  $n = 3$      $\longrightarrow$     número máximo de elétrons  
que podem ser acomodados ao redor do átomo =  $2(3)^2 = 18$ .

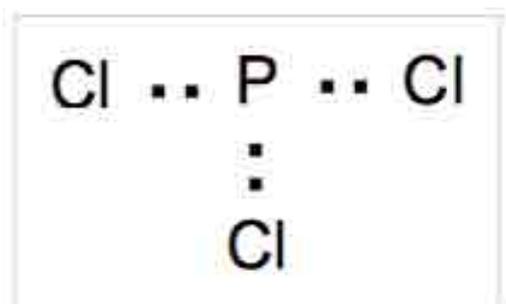
- Quando a molécula for formada por mais de um tipo de átomo, se houver um átomo que seja o único de sua espécie, ele será colocado no centro da estrutura. No caso presente, este átomo é o de P. Os átomos restantes serão colocados ao redor do átomo central.

- Observação: como o átomo de H só pode formar um único par de elétrons e, portanto, só uma ligação, ele **jamais** poderá ocupar a posição central numa molécula em que ele apareça.

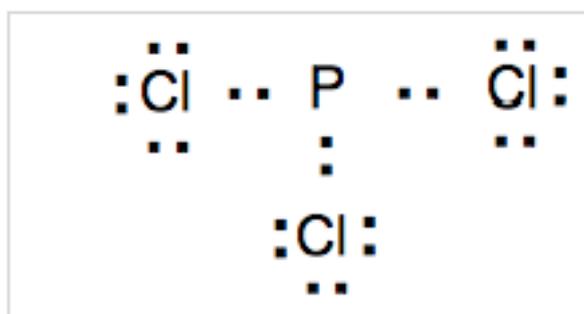
Para o caso do  $\text{PCl}_3$ , o resultado seria



- Distribua os elétrons das camadas de valências dos átomos, aos pares, um entre cada par de átomos adjacentes. No caso do  $\text{PCl}_3$  teríamos a seguinte situação:

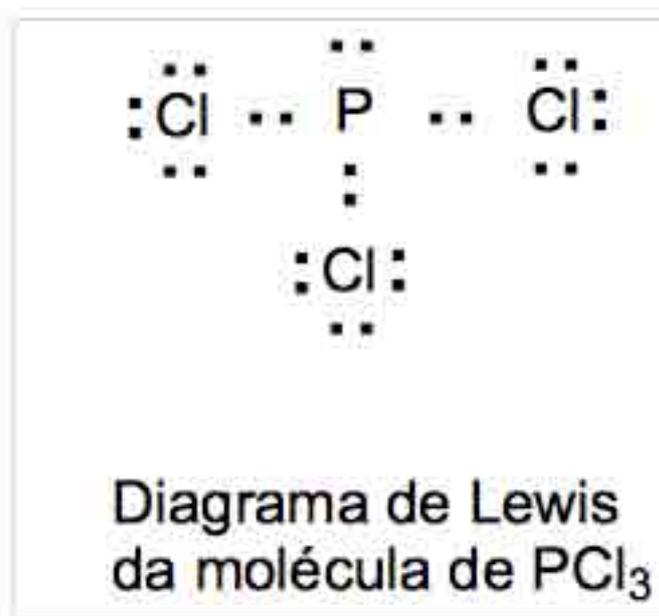


- Distribua os elétrons restantes, aos pares, ao redor de cada átomo periférico (no caso, os átomos de Cl), até completar seus octetos. A situação para o  $\text{PCl}_3$  é representada a seguir.



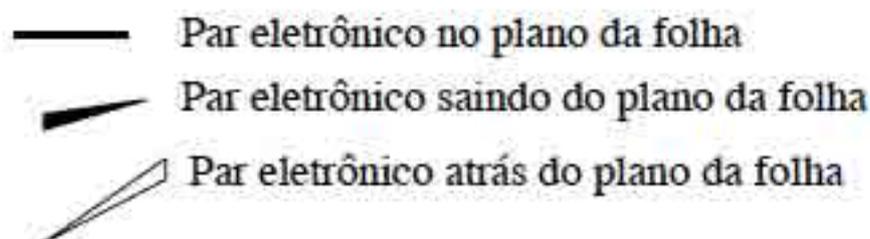
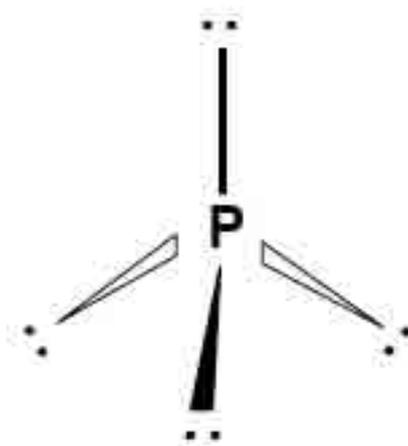
- Some todos os elétrons colocados na estrutura. Caso ainda sobre elétrons do total existentes nas camadas de valências dos átomos da molécula, eles devem ser colocados aos pares ao redor do átomo central. Neste estágio, no caso da molécula de  $\text{PCl}_3$ , já foram utilizados 24 elétrons, sobrando ainda 2 elétrons não utilizados. Esses elétrons são colocados como um par, ao redor do átomo central de P, resultando no diagrama de pontos de Lewis, representado a seguir.

31



- Conte todos os pares de elétrons existentes ao redor do átomo central, tanto os que estão compartilhados entre dois átomos adjacentes, denominados **pares compartilhados**, como os eventualmente presentes ao redor do átomo central, não compartilhados com outros átomos, denominados **pares isolados**. O total obtido na soma é denominado de **número de pares de elétrons estericamente ativos (npea)** significando o número total de pares eletrônicos ao redor do átomo central, que tenderão a adotar a geometria espacial que proporcione o maior afastamento possível entre os pares eletrônicos, de modo a minimizar a repulsão entre eles.

No caso do PCl<sub>3</sub> há 3 pares eletrônicos compartilhados ao redor do átomo de P, cada um correspondente a uma ligação covalente P - Cl, e 1 par isolado ao redor do átomo central de P, com um npea= 4. A geometria dos pares eletrônicos ao redor do átomo central que garante o máximo afastamento de 4 pares de elétrons é a de um tetraedro, com o átomo de fósforo em seu centro e os 4 pares eletrônicos ocupando os vértices de um tetraedro, representado a seguir.

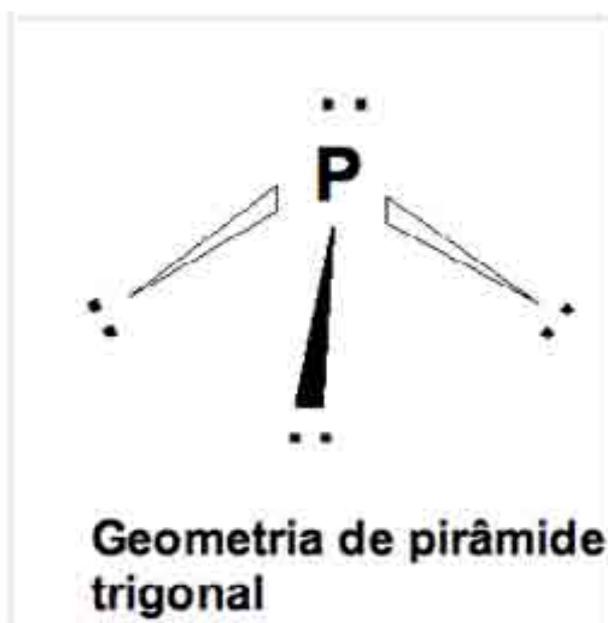


O tetraedro é um sólido geométrico altamente simétrico, com todas as faces e as arestas iguais, com ângulos também todos iguais, com valor de  $109^{\circ} 28'$ . Esta previsão, obtido pela aplicação de regras tão simples, é verificada para todos os compostos de carbono unidos por uma única ligação, constituindo o que se conhece como carbono tetraédrico.

- Determine a geometria molecular, a partir da geometria dos pares de elétrons. Se todos os pares eletrônicos ao redor do átomo central forem compartilhados, a geometria molecular será a mesma que a dos pares eletrônicos. Caso haja a presença de pares isolados ao redor do átomo central, obviamente a geometria molecular será diferente da geometria dos pares de elétrons. Neste caso, embora a geometria molecular seja derivada da geometria dos pares, deve ser analisado o número de pares de elétrons isolados presentes..

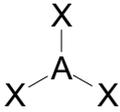
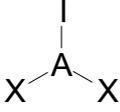
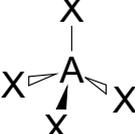
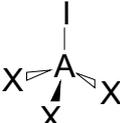
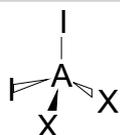
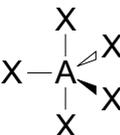
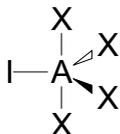
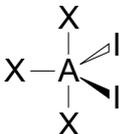
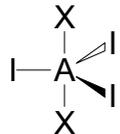
Aplicamos a regra 9 para a molécula  $\text{PCl}_3$ . Neste caso, a geometria molecular resultante será a de uma pirâmide de base triangular (forma de pirâmide trigonal), com o átomo de P em um de seus vértices, o par isolado sobre o átomo central de P ocupando um dos vértices do tetraedro formados pelos pares eletrônicos, e os outros 3 vértices do tetraedro original ocupados por átomos de Cl. A geometria resultante é mostrada a seguir. Para maior clareza, foram representados apenas os pares eletrônicos ao redor do átomo central de P.

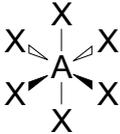
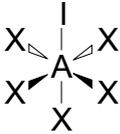
33



E quanto aos ângulos Cl – P – Cl, sendo derivados do tetraedro, serão iguais a  $109^{\circ} 28'$ , o valor previsto para o tetraedro regular, do qual a pirâmide trigonal é derivada? A resposta é não, pois a direção ocupada pelo par isolado é diferente das outras ocupadas pelos pares compartilhados. Como o par isolado se projeta mais no espaço que o par compartilhado, espera-se que o efeito de repulsão do isolado seja maior que o dos pares compartilhados. Se isto for verdade, a maior repulsão do par isolado sobre os pares compartilhados deve forçar o maior afastamento desses últimos, fazendo com que sejam previstos valores menores que  $109^{\circ} 28'$  para os ângulos Cl – P – Cl. Medidas experimentais no estado gasoso pelas técnicas adequadas indicam um valor de  $100^{\circ}$  para os ângulos Cl-P-Cl, em excelente concordância com as previsões qualitativas feitas pela TRPECV. Outra medida experimental que apóia fortemente a geometria prevista pela teoria, é que a molécula  $\text{PCl}_3$  apresenta polaridade, devido às diferenças de eletronegatividades entre P e Cl e à geometria de pirâmide trigonal. Caso a molécula fosse triangular plana, geometria que muito freqüentemente é erroneamente proposta pelos alunos, por ignorarem o efeito do par isolado, a molécula seria apolar, o que está em discordância com os resultados experimentais!

Com base na aplicação das regras da TRPECV foi montada a tabela que se segue, com as geometrias das moléculas de fórmula geral  $\text{AX}_n\text{I}_m$ , onde **A** é o átomo central da molécula, **X** representa um átomo ligados ao átomo central por pares de elétrons compartilhados, **n** sendo o seu número, **I** representa os pares isolados de elétrons, com **m** sendo seu número.

Tipo da Molécula	Geometria dos Pares Eletrônicos	Ângulo X - A - X	Geometria Molecular	Exemplo
AX <sub>2</sub>	X - A - X	180°	Linear	O = C = O
AX <sub>3</sub>		120°	Trigonal Plana	BF <sub>3</sub> , COCl <sub>2</sub>
AX <sub>2</sub> I		< 120°	Forma de V	SO <sub>2</sub> , O <sub>3</sub>
AX <sub>4</sub>		109° 28'	Tetraedro	CH <sub>4</sub> , CH <sub>3</sub> Cl
AX <sub>3</sub> I		< 109° 28'	Pirâmide trigonal	NH <sub>3</sub> , PCl <sub>3</sub>
AX <sub>2</sub> I <sub>2</sub>		< 109° 28'	Forma de V	H <sub>2</sub> O
AX <sub>5</sub>		90° entre o eixo e o plano; 120° no plano	Bipirâmide trigonal (duas pirâmides trigonais opostas pelas bases)	PCl <sub>5</sub>
AX <sub>4</sub> I		No eixo, <180°; no plano <120°	Forma de gangorra distorcidas	SF <sub>4</sub>
AX <sub>3</sub> I <sub>2</sub>		< 90°	Forma de T distorcido	ClF <sub>3</sub>
AX <sub>2</sub> I <sub>3</sub>		180°	Linear	I <sub>3</sub> <sup>-</sup> , XeF <sub>2</sub>

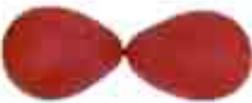
$AX_6$		$90^\circ$	Octaedro (bipirâmide de base quadrada, opostas pelas bases)	$SF_6$
$AX_5I$		$90^\circ$	Pirâmide de base quadrada	$IF_5$
$AX_4I_2$		$90^\circ$	Quadrado planar	$XeF_4$

Observação: as formas geométricas perfeitas, para as geometrias  $AX_2$ ,  $AX_3$ ,  $AX_4$ ,  $AX_5$  e  $AX_6$ , podem ser facilmente visualizadas utilizando-se balões de borracha cheios de ar, todos de mesmo tamanho. Para facilitar a tarefa, amarre os balões cheios usando os próprios bicos, formando pares. O procedimento está detalhado no material de apoio contido em:

### *Como Representar a Geometria das Moléculas Usando Os Balões de Festa?*

As geometrias mais comuns, e o efeito de um par de elétrons isolados usando o procedimento descrito, são mostrados na figura ..... (COLOCAR AQUI AS FOTOS DAS ESTRUTURAS REPRESENTADAS POR BALÕES)

geometria linear	
trigonal plana	
tetraédrica	

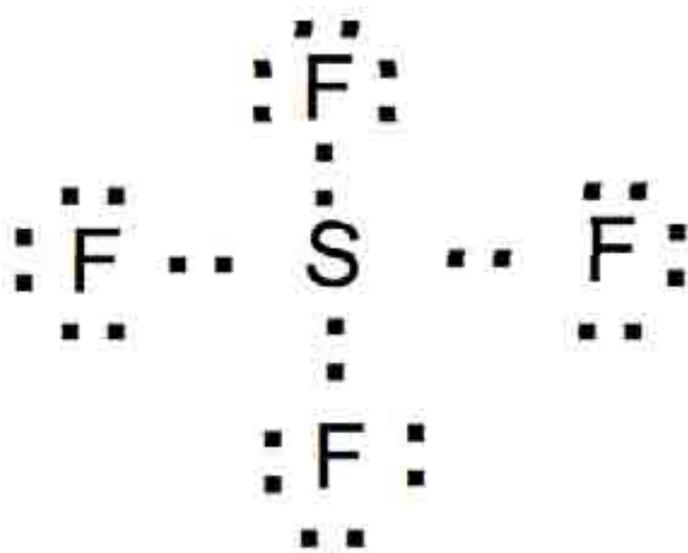
geometria linear	
tetraedro com par isolado	
bipirâmide trigonal	

### 4.3 Outros exemplos de aplicação da TRPECV

Tomemos o caso da molécula  $SF_4$ . S é um elemento do 3º período da Tabela Periódica, com 6 elétrons na camada de valência, e número máximo de elétrons que pode acomodar igual a 18 [ $2 \cdot (3)^2 = 18$ ]. F é um elemento do 2º período, com 7 elétrons na camada de valência, e número máximo de elétrons na camada de valência igual a 8 [ $2 \cdot (2)^2 = 8$ ].

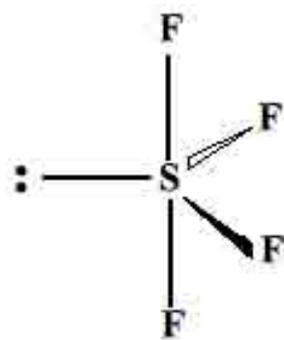
- Átomo central da molécula – S
- N° total de elétrons nas camadas de valência dos átomos que formam a molécula =  $4 \times 7 + 1 \times 6 = 34$  elétrons.

Indo diretamente até a etapa em que os elétrons foram colocados aos pares entre o átomo de S central e cada átomo de F periférico, e a seguir adicionados pares de elétrons até completar os octetos de cada átomo de F, obtemos a representação apresentada a seguir.

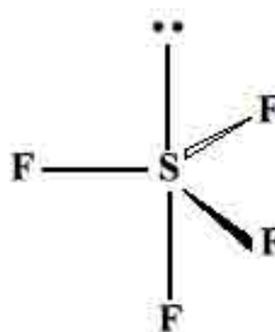


Contando os elétrons, encontramos um total de 32 elétrons contabilizados até agora. Os dois elétrons faltantes devem ser então atribuídos ao átomo central de S, que fica assim com 4 pares de elétrons compartilhados e um par de elétrons isolado, num total de 5 pares de elétrons estericamente ativos, com fórmula geral  $AX_4I$ . Como se vê, o átomo central de S tem 5 pares de elétrons e, portanto, um total de 10 elétrons! Este é um caso de uma **molécula hipervalente estável!**

Para uma molécula com um número total de 5 pares de elétrons ao redor do átomo central, está prevista uma geometria de bipirâmide trigonal para a geometria dos pares. Como um par de elétrons é isolado, a geometria da molécula será derivada, mas não igual à dos pares eletrônicos. Para esta situação são possíveis duas situações distintas, apresentadas a seguir. Por simplicidade, e uma vez que todos os átomos de F periféricos tiveram seus octetos satisfeitos, estamos representando apenas os pares de elétrons estereoativos ao redor do átomo central nas fórmulas.



Geometria A



Geometria B

Na representação A o par eletrônico isolado está colocado no plano horizontal da molécula, enquanto que na B está colocado na posição axial (direção vertical, a  $90^\circ$  do plano horizontal). Qual das duas representações é a que melhor representa a geometria da molécula?

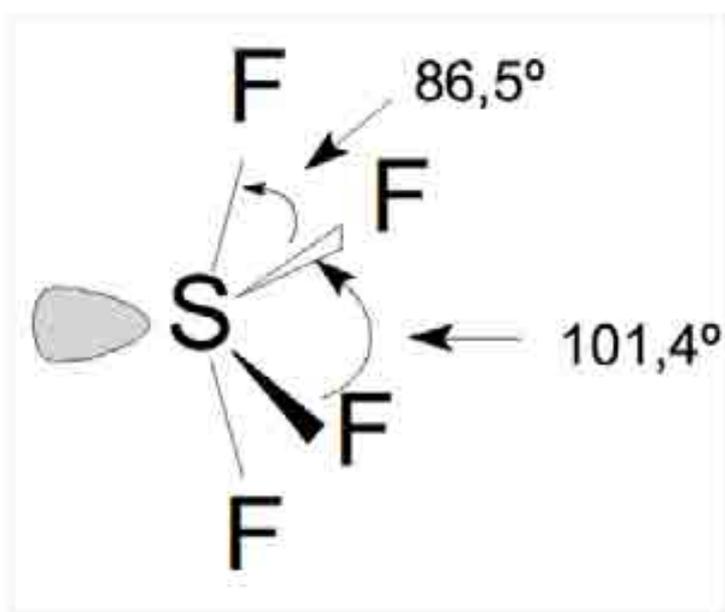
Para responder esta questão, é necessário tecer-se considerações sobre as intensidades das repulsões envolvendo pares isolados e compartilhados, e os ângulos entre eles. Como o efeito de repulsão dos pares isolados é maior que a dos compartilhados, é razoável propor que a intensidade de repulsão será: par isolado-par isolado > par isolado-par compartilhado >> par compartilhado – par compartilhado. Quanto ao ângulo entre os pares eletrônicos, com base em observações empíricas, a ordem esperada de repulsão deve ser:  $90^\circ$  >>  $120^\circ$  >  $180^\circ$ .

Aplicamos estas regras às representações A e B. Como só há um par isolado, só precisamos considerar as interações mais importantes, par isolado-par compartilhado,. Logo, só precisamos considerar os ângulos entre os pares isolados e compartilhados, e especialmente as interações a  $90^\circ$ .

Para a representação A, temos o seguinte balanço: duas interações do par isolado situado no plano horizontal, com os dois pares compartilhados a  $90^\circ$ , nas posições axiais (perpendiculares ao plano horizontal). Para a representação B, onde o par isolado foi colocado numa das posições axiais, haverá 3 interações par isolado- par ligado a  $90^\circ$ .

Logo, com base nas regras simples propostas, a geometria da molécula será dada pela representação A, com o par isolado no plano horizontal, e a molécula tendo a forma aproximada de uma gangorra.

E quantos aos ângulos F - S - F da molécula na geometria favorecida pela menor repulsão, o que podemos dizer? Se todos os pares fossem compartilhados, os ângulos previstos para o arranjo regular seriam de  $120^\circ$  para os pares situados no plano horizontal, e de  $180^\circ$  entre os pares axiais. Com a presença do par isolado ocupando uma das posições do plano horizontal, o seu efeito de repulsão fará com que os ângulos finais sejam menores que os  $120^\circ$  e  $180^\circ$  previstos para a geometria perfeita. Valores medidos experimentalmente são aproximadamente iguais a  $173^\circ$  e  $101^\circ$  para os pares axiais e do plano horizontal, respectivamente. A geometria da molécula SF<sub>4</sub>, com os valores dos ângulos determinados experimentalmente é esquematizada a seguir.



Como se vê, as previsões feitas por uma abordagem tão simples como a TRPCEV, baseada apenas nos diagramas de Lewis das moléculas, e regras surgidas da idéia lógica de pares de elétrons tenderem a manter a máxima separação no espaço para minimizar as repulsões, são surpreendentes! No entanto, mais uma vez se faz a advertência de que um conjunto de regras simples como este, é uma visão simplificada do problema das ligações. O surgimento de interações que se afastem das puramente covalentes – por exemplo, aumento do caráter iônico devido às diferenças de eletronegatividades dos átomos que interagem – pode introduzir outros fatores que não têm condições de serem levadas em conta por uma abordagem tão simples. A TRPCEV, em conjunto com a Regra do Octeto, deve ser encarada como instrumento útil para fornecer uma visão inicial de um problema complexo representado pelas ligações químicas, e como tal não pode ser considerada de uma maneira dogmática, como sendo infalível!

Tomemos como nosso último exemplo, o íon molecular  $\text{NO}_3^-$  (sim, íons moleculares também podem facilmente ser abordados pela TRPECV!). Ambos os átomos formadores do íon molecular pertencem ao 2º período da Tabela Periódica, e cada um pode acomodar até 8 elétrons em sua camada de valência.

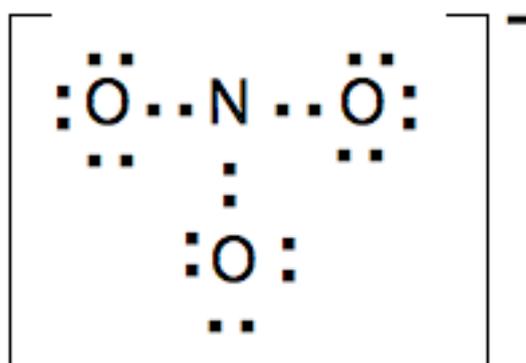
- Número de elétrons na camada de valência de N = 5
- Número de elétrons na camada de valência de O = 6

- Contabilização do número total de elétrons disponíveis nas camadas de valência do íon  $\text{NO}_3^-$ :

$$1 \text{ N} = 1 \times 5 = 5$$

$$3 \text{ O} = 3 \times 6 = 18$$

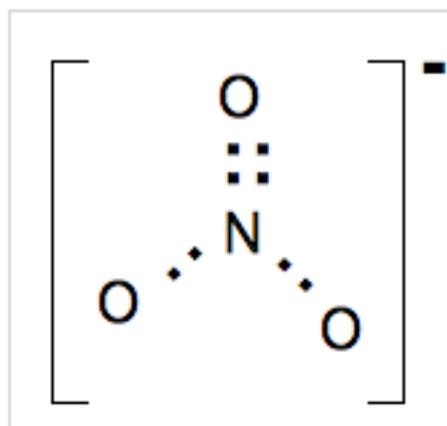
- Carga negativa = + 1 elétron
- Número total de elétrons no íon  $\text{NO}_3^- = 24$
- Montando a estrutura com o N como átomo central, e distribuindo os elétrons entre cada par de átomos, e nos átomos periféricos, inicialmente obtemos o diagrama de Lewis que se segue.



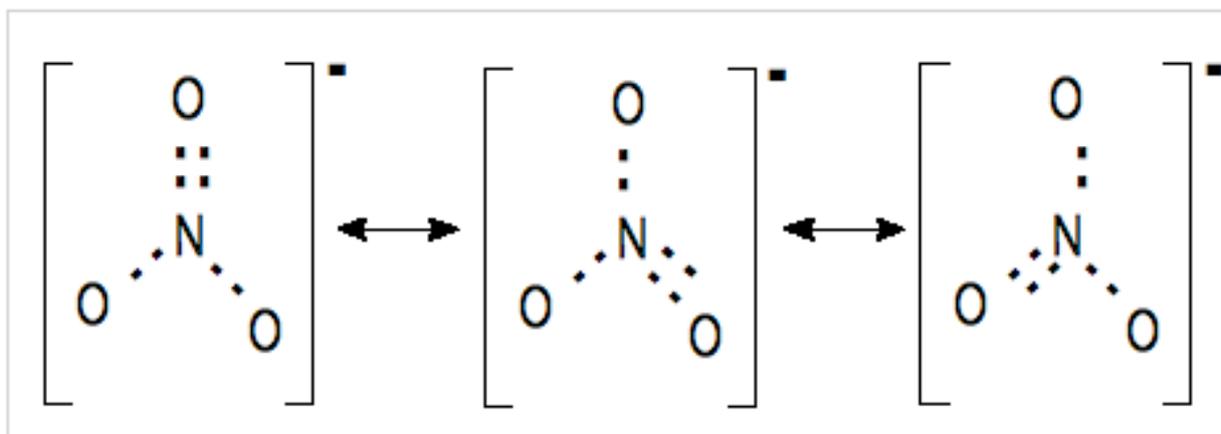
Contando os elétrons no diagrama, verifica-se que os átomos periféricos de O já atingiram sua capacidade máxima de acomodar elétrons (no caso, o octeto!), e que os 24 elétrons já foram utilizados! A contagem dos elétrons ao redor do átomo central de N revela que há apenas 6 elétrons, não tendo sido satisfeita a capacidade máxima de acomodar elétrons de N. Como fazer para que o átomo central de N também tenha seu octeto preenchido? A solução é propor a formação de uma ligação dupla entre um dos átomos de hidrogênio periférico e o átomo central de N, que deste modo ficaria também com sua capacidade máxima de acomodar elétrons satisfeita. Isto é representado no esquema que se segue.

Neste diagrama de Lewis, todos os átomos tiveram seus octetos satisfeitos! Agora se pergunta: qual é a geometria do íon molecular  $\text{NO}_3^-$ ? A resposta é dada facilmente pela TR-PECV, considerando o número de pares de elétrons estericamente ativos ao redor do átomo central de N. Por estericamente ativos, queremos dizer pares de elétrons que ocupam uma direção fixa do espaço. **Para este efeito, uma ligação simples, dupla ou tripla representa uma única direção do espaço, sendo todas elas contadas como contribuindo com um único par**

**estereoativo.** Com isto, ao redor do átomo central de N temos 3 pares de elétrons estereoativos (1 relativo à dupla ligação, e dois relativos a duas ligações simples!). Deste modo, o íon molecular se enquadra na classificação  $AX_3$ , com todos os pares eletrônicos compartilhados, e a geometria da molécula será a trigonal plana, com ângulos O – N – O todos iguais, e com valor de  $120^\circ$ , como mostrado a seguir, representando por simplicidade apenas os pares de elétrons ao redor do átomo central de N.



A partir desta representação da geometria da molécula, surge um problema: uma ligação dupla é mais forte do que uma ligação simples, de modo que se as ligações forem localizadas como representadas no esquema, a ligação dupla deveria ser mais curta que as ligações simples! No entanto, isto não é verificado experimentalmente por nenhuma das técnicas disponíveis que, ao contrário, mostram que as três ligações são todas iguais, todas tendo o mesmo comprimento de ligação! Para compensar esta inadequação, decorrente de associarmos as ligações com pares eletrônicos localizados entre os pares de átomos que as formam, é proposto o conceito de **ressonância**. Segundo este conceito, a dupla ligação estaria deslocalizada pela molécula, sendo igualmente provável de ser formada entre cada um dos pares N - O que compõem a molécula. Como resultado, cada ligação teria  $1/3$  de caráter de dupla, e a molécula seria formada pela contribuição de três formas de ressonância de igual importância, representadas no esquema que se segue.



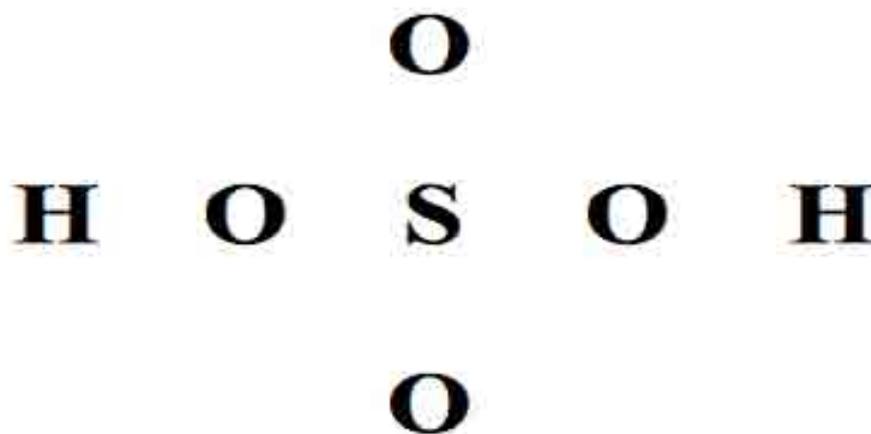
# Obedecer, ou não, a regra do octeto?



Há casos em que é possível escrever várias fórmulas de Lewis, com todas elas obedecendo às regras discutidas até aqui. Dessas fórmulas de Lewis, algumas obedecem a Regra do Octeto, e outras não. Propomos agora uma reflexão: dentre essas fórmulas de Lewis, a que obedece a Regra do Octeto será sempre a mais provável? Propomos abordar esse tópico através do exemplo que se segue.

## 5.1 O Caso do $\text{H}_2\text{SO}_4$ e do ânion $\text{SO}_4^{2-}$

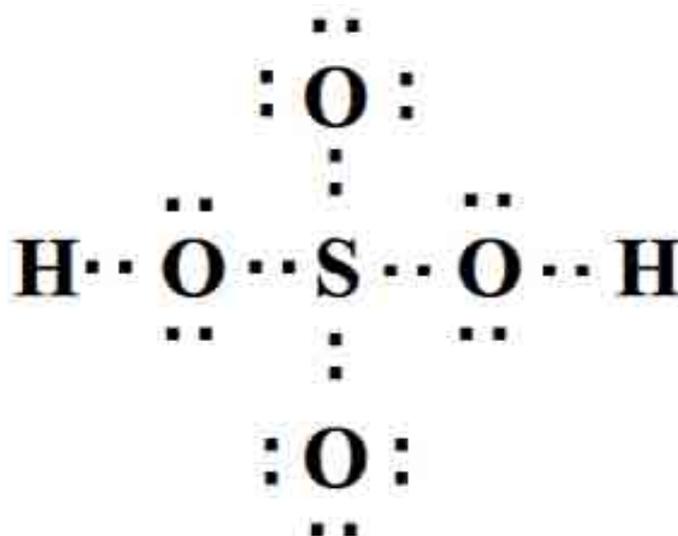
Começemos com o  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Como está presente apenas um átomo de S, ele será o átomo central da molécula. A seguir, ligados diretamente ao átomo central irão os átomos de O (lembre-se que os átomos de H só podem compartilhar um par de elétrons cada um e, portanto, não poderiam estar nos lugares ocupados pelos átomos de O). O esquema inicial resultante, representado no plano por facilidade, é dado no esquema que se segue.



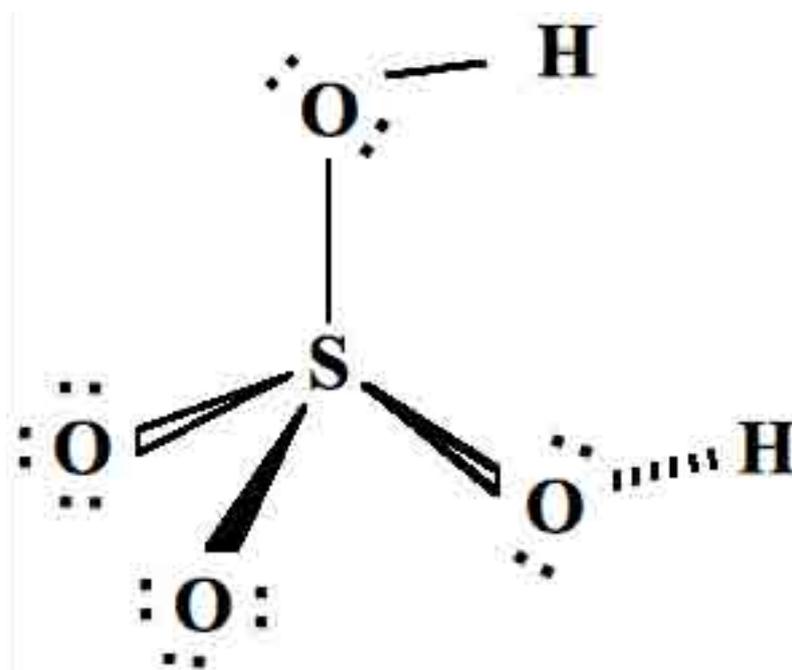
Agora vamos fazer a contabilidade dos elétrons das camadas de valência (CV) dos átomos que formam a molécula:

ÁTOMO	PERÍODO (n)	Nº MÁXIMO DE ELÉTRONS ( $2n^2$ )	Nº DE ELÉTRONS NA CV	CONTRIBUIÇÃO TOTAL DO ÁTOMO
S	3	18	6	6
O	2	8	6	24
H	1	2	1	2
Número total de elétrons nas camadas de valência dos átomos				32

Distribuindo os 32 elétrons das camadas de valências, de acordo com as regras dadas anteriormente, chega-se facilmente ao diagrama de pontos representado a seguir.



Neste diagrama de pontos todos os átomos de S e O têm seus octetos preenchidos, e cada um dos átomos de H periféricos atinge sua capacidade máxima de elétrons em sua camada de valência, ao compartilhar 2 elétrons com o átomo de O vizinho. A partir deste diagrama de Lewis, e do número de pares de elétrons estereotativos ao redor do átomo central de O, igual a 4, todos compartilhados (a molécula é do tipo  $AX_4$ ), pode-se prever que a geometria dos pares eletrônicos e molecular será tetraédrica regular, com ângulos O – S – O iguais a  $109^\circ 28'$ . A geometria resultante é mostrada no esquema que se segue.



Se considerarmos o ânion molecular  $SO_4^{2-}$ , formado pela ionização das duas ligações O-H ao se dissolver ácido sulfúrico em água, o problema de escrever o diagrama de pontos é semelhante. A única diferença é que, no lugar das ligações O-H agora há uma carga negativa em cada átomo de O da ligação original. Do ponto de vista do número total de elétrons presentes nas camadas de valência dos átomos não há nenhuma mudança, pois os dois elétrons que eram provenientes dos átomos de H, agora são procedentes das cargas do ânion, que equivale a dois elétrons a mais. Portanto, tanto a espécie neutra quanto a iônica terá a mesma geometria tetraédrica regular ao redor do átomo central de S. Estas previsões são verificadas experimentalmente, através dos métodos de estudos adequados a cada caso, tanto no tocante aos valores dos ângulos O – S – O, quanto ao comprimento das distâncias S – O, todas iguais no ânion  $SO_4^{2-}$ !

No entanto, apesar da regra do octeto para os átomos de S e O estar sendo obedecida, e das previsões feitas com base na geometria determinada pela TRPECV, os diagramas de ponto en-

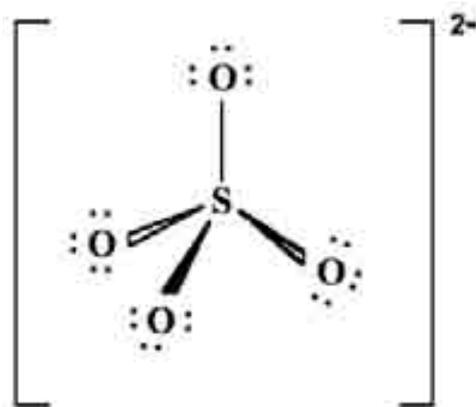
contrados em textos didáticos e científicos são ligeiramente diferentes do que montamos. Qual é razão para esta aparente divergência? O problema é que a geometria proposta deve estar de acordo também com outras propriedades dos átomos, tais como suas eletronegatividades, distribuições de cargas, etc. Para levar em conta essas propriedades, uma regra útil é a da determinação das **Cargas Formais** dos átomos que formam a molécula, ou íon molecular, em estudo.

As regras para a determinações das **Cargas Formais** são simples, e implicam em comparar os elétrons que cada átomo que forma a molécula tinha quando estava isolado, em relação aos elétrons que tem, após a formação da molécula. Depois de formada a molécula, os pares de elétrons isolados ao redor de cada átomo são contados integralmente para o átomo, pois esses elétrons continuam a pertencer **integralmente** ao átomo, não tendo havido mudança em relação à situação em que o átomo tinha quando isolado. Já quanto aos pares de elétrons compartilhados, exatamente por serem compartilhados por dois átomos, é contado um elétron para cada átomo. Destas considerações surge a fórmula geral que permite calcular a carga forma de cada átomo da molécula, dada a seguir, que representa a **primeira regra do procedimento**.

$$\text{Carga Formal de um Átomo} = \text{CF}$$

$\text{CF} = \text{número de elétrons na camada de valência do átomo isolado} - \text{número de elétrons em pares isolados ao redor do átomo na molécula} - \frac{1}{2} \text{número de elétrons em pares compartilhados ao redor do átomo na molécula.}$

Tomemos o caso da geometria proposta para o ânion molecular  $[\text{SO}_4]^{2-}$ , mostrada a seguir, para determinar as cargas formais dos átomos na molécula, e apresentar as outras regras relativas à determinação das cargas formais durante o procedimento.



Carga formal do átomo de S nesse diagrama =  $CF_S = 6 - 0 - 8/2 = 6 - 0 - 4 = +2$

Carga formal de cada átomo de O nesse diagrama =  $CF_O = 6 - 6 - 2/2 = 6 - 6 - 1 = -1$

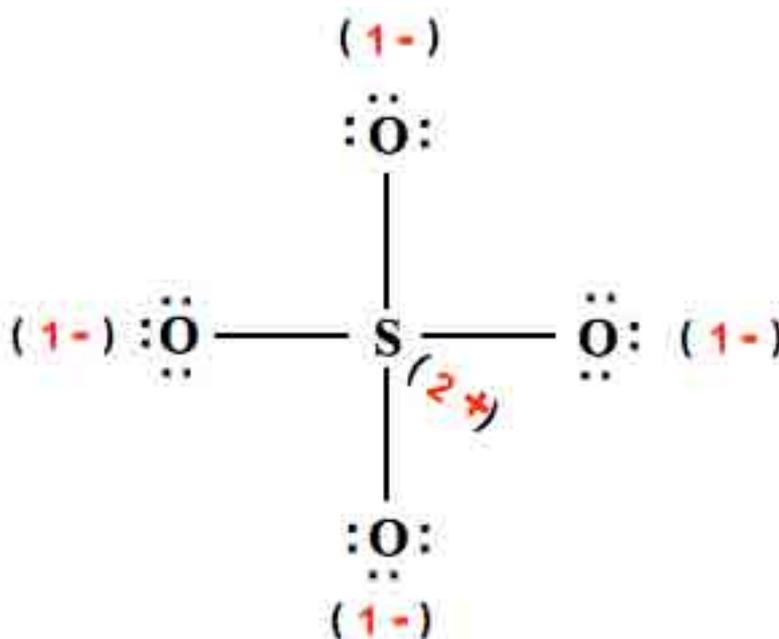
Primeiramente, nota-se que todos os átomos de O são equivalentes no diagrama, bastando um único cálculo de cálculo formal para esses átomos. A **segunda regra** lógica que deve ser obedecida pelas Cargas Formais, é que a soma de todas as cargas formais dos átomos que compõe a molécula neutra, ou a espécie iônica molecular, deve ser igual zero ou à carga do íon, respectivamente. Aplicando esta regra para o presente caso temos:

Somatória de todas as cargas formais dos átomos que compõem

a espécie molecular =  $\Sigma_{CF}$

$$(\Sigma_{CF}) \text{ de } \text{SO}_4^{2-} = 1 \times (+2) + 4 \times (-1) = +2 - 4 = -2$$

Estes resultados estão resumidos no esquema genérico que se segue, no qual foi usada a forma plana e simplificada, por facilidade. As cargas formais calculadas estão representadas em vermelho, colocadas entre parênteses, próximas dos átomos a que estão associadas.

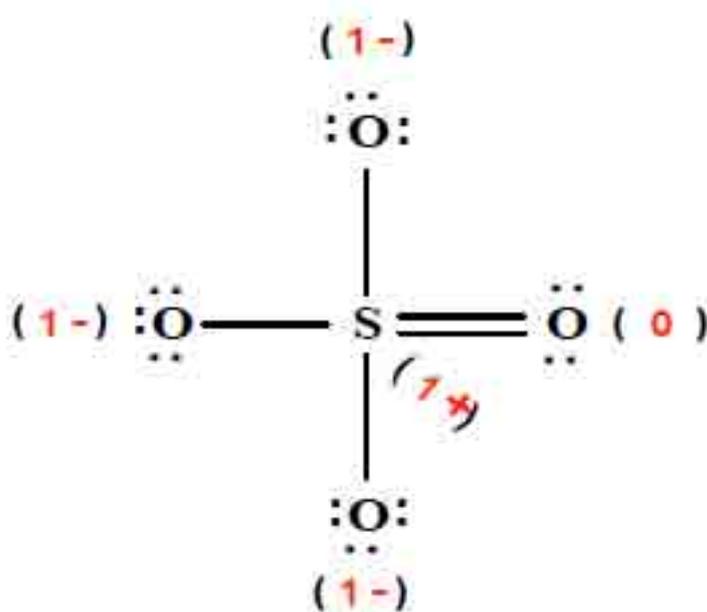


A aplicação da segunda regra é um meio seguro de testar se os cálculos efetuados estão corretos! No presente caso, verifica-se que a segunda regra é obedecida, pois a  $\Sigma_{CF} = -2$ , exatamente a carga do íon  $\text{SO}_4^{2-}$  !

A **terceira regra** relativa ao procedimento, é a que diz que, se várias distribuições eletrônicas forem possíveis para uma mesma geometria, as que tiverem cargas formais de sinais opostos em átomos adjacentes são as mais prováveis. Se forem possíveis várias distribuições e existirem cargas formais de sinais opostos na distribuição proposta, as mais prováveis são aquelas em que as cargas de sinais opostos estejam localizadas em átomos adjacentes. No caso de existirem cargas formais de apenas um sinal, as cargas devem estar localizadas em átomos não adjacentes. Estas regras só permitem propor distribuições eletrônicas que resultem na máxima atração e a mínima repulsão entre as cargas formais. A partir do esquema anterior, verifica-se que a terceira regra também é obedecida pela distribuição eletrônica proposta para o íon  $\text{SO}_4^{2-}$ .

A **quarta regra** do procedimento diz que, caso que seja possível propor distribuições eletrônicas diferentes da determinada inicialmente, que, sem alterar o número total de elétrons da espécie molecular, minimizem as cargas formais ao redor de cada átomo da espécie, a distribuição que resultar nas **menores cargas formais para cada um dos átomos, será a mais provável**.

Aplicando a quarta regra ao último esquema apresentado, verifica-se que é possível construir outra distribuição eletrônica, através do deslocamento de um dos pares eletrônicos inicialmente localizados em qualquer um dos átomos de O periféricos, para a região entre o átomo de O e o átomo de S central. Desta mudança resulta a formação de uma ligação  $\text{S} = \text{O}$ , nesta direção específica. Esta situação, com os valores das cargas formais recalculados, é representada no esquema apresentado a seguir.



Como se vê facilmente pelo esquema, agora há dois átomos que sofreram modificações de suas distribuições eletrônicas, o átomo de S central e o átomo de O ligado por dupla ligação ao átomo central de S. As outras três ligações S – O permaneceram com as mesmas distribuições eletrônicas, e com as mesmas cargas formais que possuíam anteriormente. Os cálculos das cargas formais dos átomos envolvidos na ligação S = O, e o atendimento da segunda regra, são mostrados a seguir.

$$\text{Carga formal do átomo de S central} = CF_S$$

$$CF_S = 6 - 0 - \frac{1}{2} (2 \times 5) = 6 - 0 - 5 = +1$$

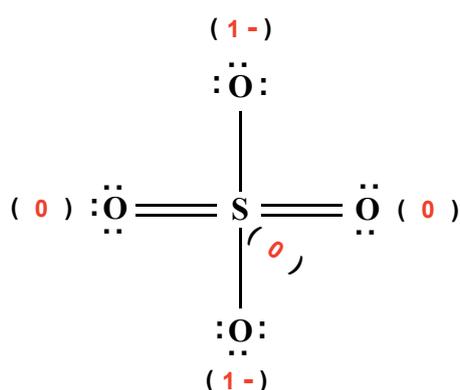
$$\text{Carga formal do átomo de O ligado por dupla ao S} = CF_{O=}$$

$$CF_{O=} = 6 - 4 - \frac{1}{2} (2 \times 2) = 6 - 4 - 2 = 0$$

$$\Sigma CF = 1 \times (1+) + 3 \times (1-) + 1 \times (0) = 1 + (3 -) + 0 = 2-$$

A terceira e quarta regras também são obedecidas, pois os 3 átomos de O ligados ao átomo de S por ligações simples têm cargas formais de sinais diferentes, e a carga formal de S foi reduzida de uma unidade. É importante notar que agora o átomo de S central tem 10 elétrons em sua camada de valência, não mais obedecendo à Regra do Octeto, formando um “**composto hipervalente**”, através da expansão da camada de valência do átomo central de S. Como o número máximo de elétrons que pode ser atingido pelo átomo central de S é 18, por ser um elemento do terceiro período, o S pode sofrer expansão de sua camada de valência sem maiores problemas. Caso um elemento do segundo período estivesse como átomo central de uma espécie análoga, tal expansão não seria possível, pois o número máximo de um elemento do segundo período é 8, suficiente para formar apenas 4 ligações!

Pode-se verificar facilmente que é possível abaixar ainda mais a carga formal positiva existente ao redor do átomo central de S, pela repetição do procedimento anterior com mais um átomo de O ligado por ligação dupla. O resultado é mostrado no esquema que segue, junto com o recálculo da carga formal do átomo de S central.



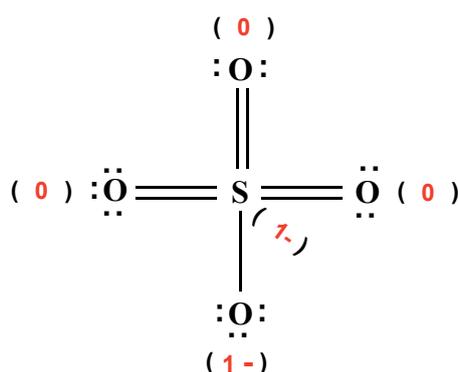
Os cálculos relativos aos dois tipos de átomos de O presentes no diagrama são os mesmos do caso anterior. Apenas o recálculo da carga formal do átomo central de S é apresentado a seguir.

$$\text{Carga formal do átomo de S central} = CF_S$$

$$CF_S = 6 - 0 - \frac{1}{2}(2 \times 6) = 6 - 0 - 6 = 0$$

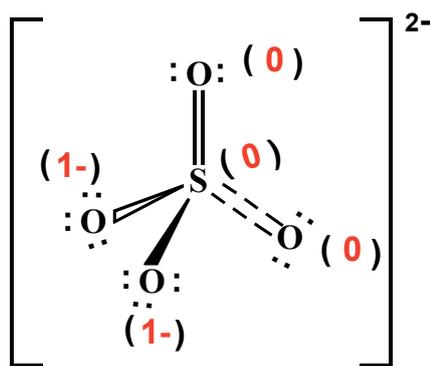
Pela análise dos resultados apresentados no diagrama que representa a situação, pode-se verificar facilmente que todas as regras referentes às cargas formais são obedecidas -  $\sum CF = 2-$ , as cargas formais de mesma carga estão localizadas em átomos não adjacentes e ocorreu diminuição da carga formal do átomo de S central, e de mais um átomo de O periférico. Mais uma vez, no entanto, pode-se verificar que agora o átomo de S central passa a ter 12 elétrons em sua camada de valência, mas ainda dentro de sua capacidade máxima de acomodar elétrons (18 elétrons).

A pergunta que se faz agora é: o procedimento pode continuar ocorrendo, até que todas as ligações entre o átomo central S e os átomos de O periféricos sejam transformadas em duplas, ocasião em que o átomo central de S ficaria com 16 elétrons ao seu redor, número de elétrons mais próximo da configuração eletrônica do gás nobre seguinte, com 18 elétrons? A resposta é facilmente dada se repetirmos mais uma vez o procedimento anterior, chegando à distribuição eletrônica esquematizada a seguir.



A análise desta distribuição mostra que a segunda e a terceira regra são obedecidas, mas não a quarta, pois a carga formal de S passou de zero na estrutura anterior para 1- na atual. Logo, a distribuição eletrônica mais provável, de acordo com as regras simples de cargas formais seria a anterior. A geometria obtida continua sendo de um tetraedro regular, pois embora haja duas ligações S = O e duas S – O, do ponto de vista estérico, ligações duplas ou simples ocupam uma única direção do espaço, sendo equivalentes para a determinação da geometria. Aliás, baseado nisto, é importante salientar que todas as distribuições levam sempre à proposição da mesma geometria, a de um tetraedro perfeito em todos os casos!

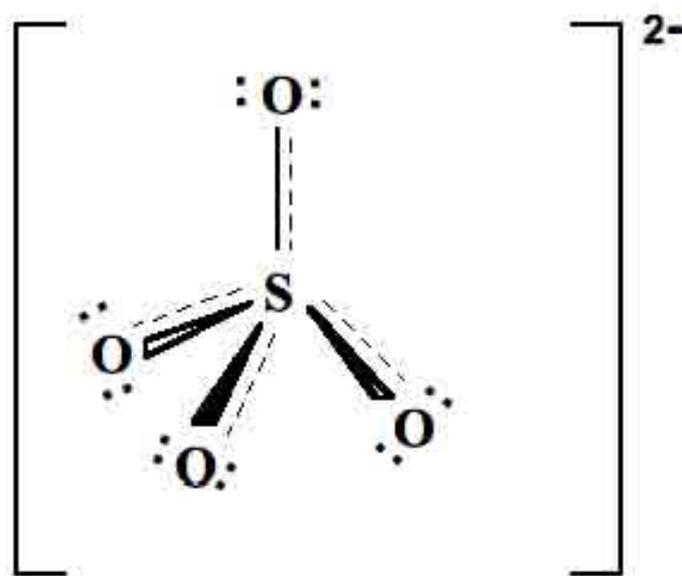
A geometria e distribuição eletrônica mais provável para o ânion molecular, assim como as cargas formais de seus átomos, estão representadas no esquema que se segue.



A análise da distribuição eletrônica final proposta como a mais provável pela aplicação das regras de cargas formais também se mostra compatível com as eletronegatividades dos átomos que formam a molécula. Na escala de Pauling os valores de H, S e O são iguais a 2,20, 2,58 e 3,44, respectivamente. De acordo com esses valores de eletronegatividade, as cargas negativas do íon molecular devem estar localizadas sobre os átomos de O. Os valores de cargas formais

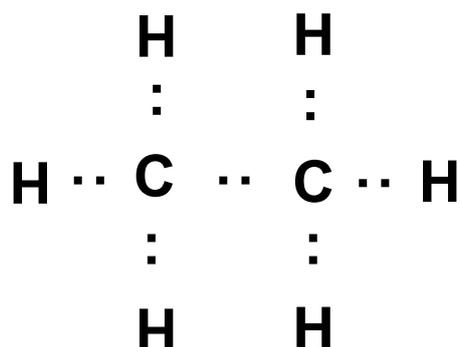
calculados são compatíveis com estas informações, indicando que a distribuição eletrônica proposta é plausível.

Experimentalmente, sabe-se que as quatro ligações entre o átomo central de S e os átomos de O periféricos são todas iguais, apresentando comprimentos iguais. Na distribuição eletrônica proposta, aparentemente haveria duas distâncias de ligação diferentes, pois duas ligações são representadas como ligações S – O e duas como ligações duplas S = O. Como as ligações duplas são previstas serem mais fortes, elas deveriam ser mais curtas que as ligações simples. Na realidade, esta situação é decorrência da inadequação de se supor que os pares de elétrons estão localizados entre átomos adjacentes específicos. Como a formação das duas duplas ligações S = O é igualmente provável de ocorrer entre o átomo central e qualquer um dos átomos de O periféricos, a situação é resolvida pela aplicação do conceito de **ressonância**, já introduzido anteriormente. Segundo este conceito, a distribuição eletrônica do íon molecular  $\text{SO}_4^{2-}$  seria a formada por todas as estruturas de ressonância possíveis, resultando numa situação em que as duas duplas ligações estariam igualmente distribuídas pelas quatro ligações S – O, de modo que cada ligação tivesse uma **ordem de ligação** total igual a uma ligação simples e  $\frac{1}{2}$  de ligação dupla (duas ligações distribuídas entre quatro pares de átomos), todas equivalentes. O resultado é mostrado a seguir.



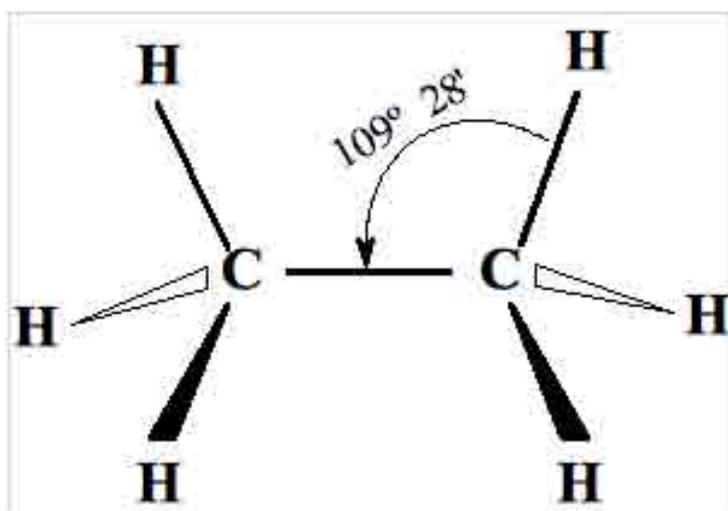
----- = densidade eletrônica deslocalizada



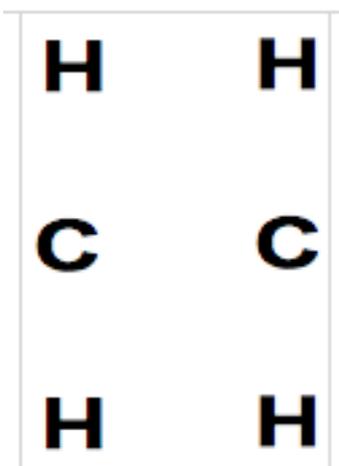


Contando os elétrons neste esquema, vê-se que todos os 14 elétrons presentes nas camadas de valência dos átomos foram utilizados. Contando-se os elétrons ao redor de cada um dos átomos que compõe a molécula, verifica-se que cada átomo de carbono, um elemento do segundo período, atingiu sua capacidade máxima de acomodar elétrons em sua camada de valência, que é igual a 8. Quanto aos átomos de H, todos eles completaram suas capacidades de acomodar elétrons, que é igual a 2 para um elemento do primeiro período.

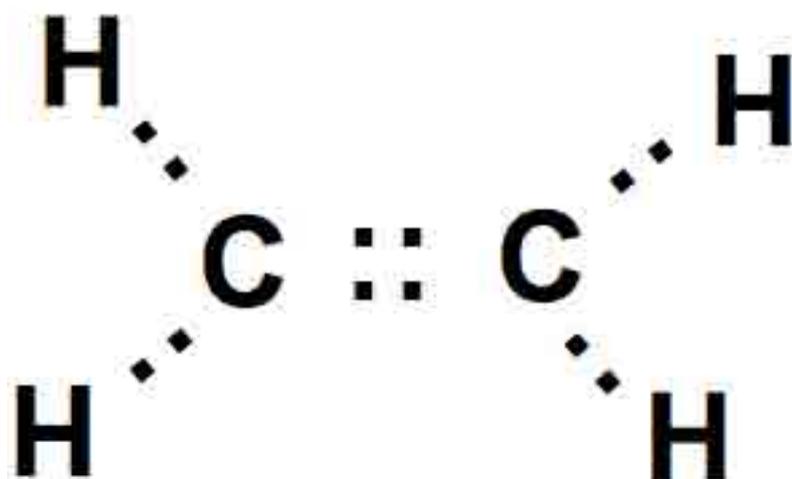
Agora, como a molécula não tem um átomo central, devemos considerar os pares de elétrons em torno de cada um dos átomos de carbono. A partir do diagrama é fácil ver que há 4 pares de elétrons compartilhados em torno de cada átomo de carbono. Assim, para cada átomo de carbono está prevista uma geometria tetraédrica perfeita para os pares eletrônicos ao seu redor. Como não há par de elétrons isolados, a geometria molecular será a mesma da dos pares eletrônicos, apresentando cada átomo de carbono a geometria tetraédrica ao seu redor, com ângulos H – C – H iguais a  $109^\circ 28'$ . A geometria da molécula é apresentada no esquema que se segue.



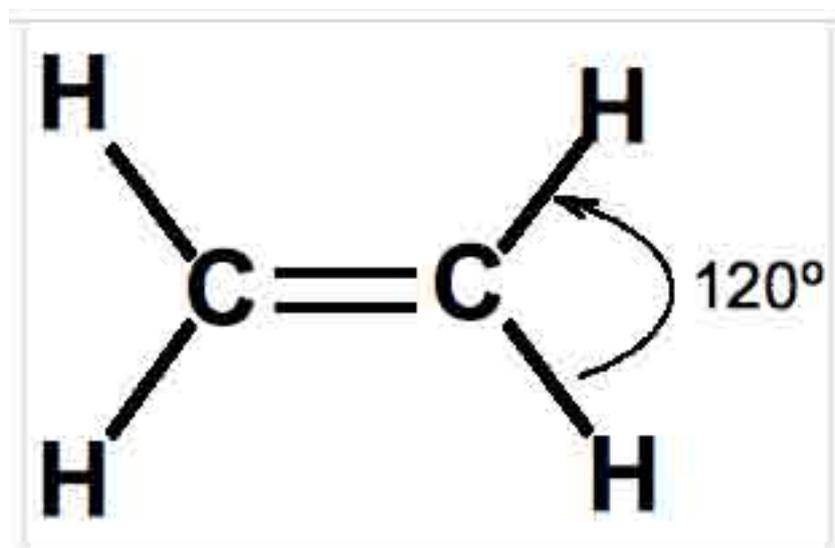
Consideremos agora a molécula estável de fórmula molecular  $C_2H_4$ . Por razões idênticas a do caso anterior, a única distribuição possível dos átomos é a dada no esquema que se segue.



A contagem dos elétrons presentes nas camadas de valência dos átomos de C e H que compõe a molécula é igual a 12, pois há dois átomos de H a menos que no caso anterior. Ao se distribuir os 6 pares de elétrons entre cada par de átomos adjacentes, verifica-se que há somente 5 pares distintos de átomos, sobrando 1 par de elétrons. O único meio de utilizá-lo é colocando-o entre os dois átomos de C, formando uma dupla ligação, já que cada átomo de H comporta apenas 1 par de elétrons. O esquema resultante é mostrado a seguir.



A análise dos pares de elétrons ao redor de cada átomo que compõe a molécula mostra que tantos os átomos de H quanto os de C atingiram suas capacidades máximas de acomodar elétrons em suas camadas de valência. Agora, em torno de cada átomo de C há três pares de elétrons estereoativos (uma ligação dupla e duas simples). Para um átomo com 3 pares de elétrons compartilhados ao seu redor, está prevista uma geometria trigonal plana regular, com ângulos H – C – H iguais a  $120^\circ$ . A representação da geometria da molécula no plano horizontal é mostrada a seguir.



Embora não se pretenda prolongar mais este assunto, as Regras de Cargas Formais também podem ser aplicadas no estudo de casos em que várias seqüências de átomos podem ser acomodadas para uma dada fórmula molecular. Por exemplo, simplesmente a aplicação das regras ao ânion de carga -1, formado por 1N, 1C e 1S, permite propor a seqüência de átomos mais plausível,  $\text{NCS}^-$ , que coincide com a determinada experimentalmente!

57

## Referências

- ATKINS, P.; JONES, L.L. Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente. Porto Alegre: Bookman, 2001.
- KOTZ, J. C.; TreachEL, P. M; Weaver, G. C. Química geral e reações químicas. ; São Paulo: Editora Cengage Learning, 2010. v. 1. Tradução da 6. ed. americana.
- LEWIS, G. N. The Atom and the Molecule. Journal of the American Chemical Society, v. 38, n. 4, p. 762-785, Apr. 1916. DOI: 10.1021/ja02261a002.
- - Peruzzo, T. M.; Canto, E. Química na abordagem do cotidiano. 4. ed. São Paulo: Moderna, 2006. v. 1
- Mortimer, E. F.; Machado, A. H. Química para o ensino médio. São Paulo: Scipione, 2008. (Série Parâmetros).
- QUÍMICA NOVA NA ESCOLA. São Paulo: Instituto de Química – USP, maio 2001. Cadernos temáticos n. 4. Disponível em: <<http://qnesc.sbq.org.br/online/cadernos/04/>>. Acesso em: 15 jan. 2011.

## Glossário

- **Eletronegatividade:** Conceito introduzido como o poder de um átomo em uma ligação de atrair elétrons para ele. Há várias definições e escalas para esta grandeza.
- **Hibridação:** Combinação linear de orbitais atômicos de um mesmo átomo. Orbitais híbridos são freqüentemente usados em química orgânica para descrever as ligações nas moléculas contendo átomos de carbono tetraédricos ( $sp^3$ ), trigonal ( $sp^2$ ) e digonal ( $sp$ ).  
**PAC: sigla** para *International Union of Pure and Applied Chemistry*. Segundo informações obtidas nas publicações da IUPAC, foi fundada em 1919 por químicos da indústria e da academia. Por quase oito décadas a IUPAC tem sido bem sucedida em divulgar informações químicas por todo o mundo e unindo os setores acadêmico, industrial e público da área da Química numa linguagem comum. A IUPAC tem sido reconhecida há longo tempo como a autoridade mundial sobre nomenclatura química, terminologia, métodos padronizados para medidas, massas atômicas e muitos outros dados criticamente avaliados.
- **Ligação Química:** Diz-se que há uma ligação química entre dois átomos ou grupos de átomos no caso em que há forças atuando entre eles, de modo que leva à formação de um agregado com estabilidade suficiente que torne conveniente para o químico considerá-lo como uma “espécie molecular” independente. A principal característica de uma ligação numa molécula é a existência de uma região entre os núcleos superfícies de contorno de potenciais constantes que permitam à energia potencial aumentar substancialmente pela contração atômica à custa de somente um pequeno aumento da energia cinética. Não somente as ligações covalentes direcionais características de compostos orgânicos, mas também ligações como as existentes entre cátions sódio e ânions cloretos num cristal de cloreto de sódio, ou as ligações que unem alumínio à seis moléculas de água em seu ambiente, e mesmo ligações fracas que unem duas moléculas de  $O_2$  em  $O_4$  são atribuídas à ligações químicas.
- **Mecânica Quântica:** É um conjunto de princípios científicos que explica o comportamento da matéria, e suas interações com a energia na escala dos átomos e partículas subatômicas. Envolve a descrição matemática da matéria, baseada nas idéias de quantização das energias, descrição dualístico partícula-onda e o Princípio da Incerteza de Heisenberg. O nome foi cunhado por Max Planck, com base na observação de que algumas

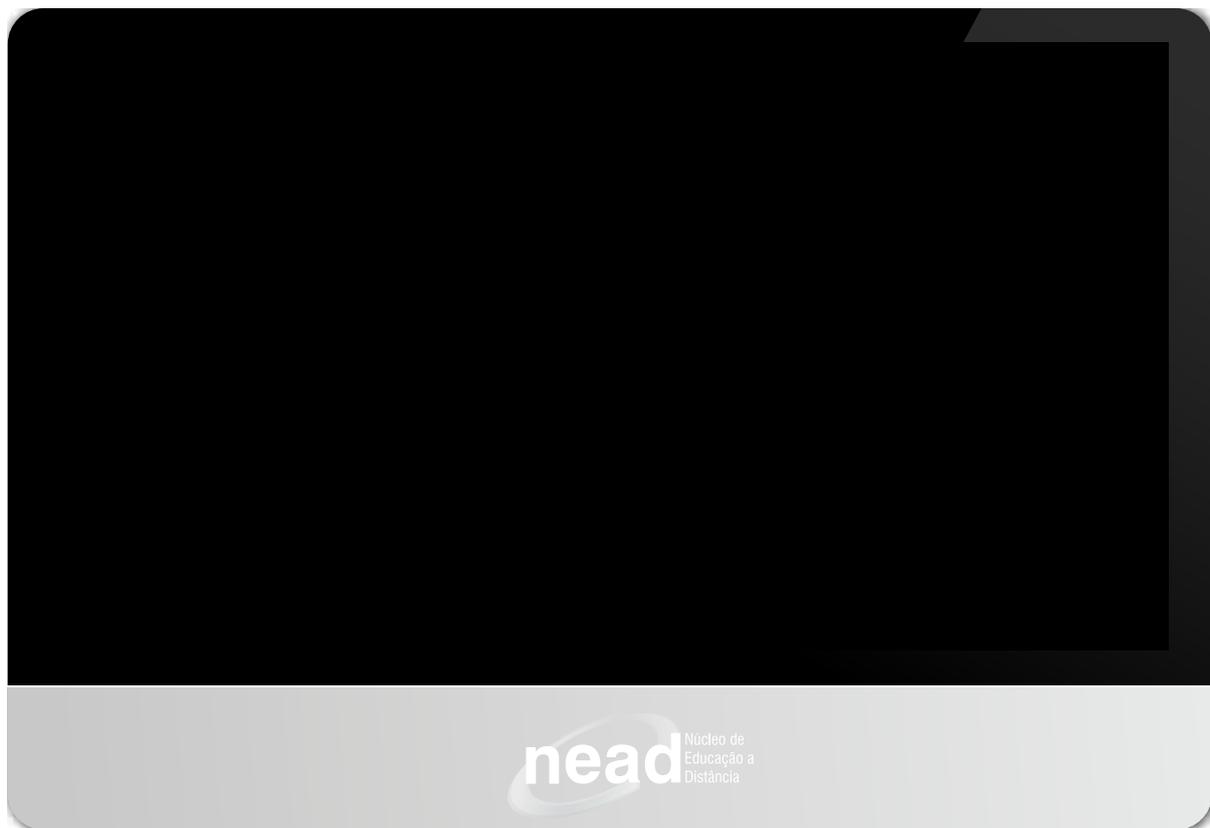
grandezas físicas só podem ser variadas por quantidades discretas, denominada quanta, ao invés de variar continuamente ou por uma grandeza arbitrária. Como consequência da quantização da energia e do Princípio da Incerteza, seus resultados fogem do senso comum associado ao mundo macroscópico, onde as energias variam continuamente e a posição e velocidade podem ser determinadas simultaneamente com precisão absoluta. Outro aspecto da Mecânica Quântica que difere do senso comum associado ao mundo macroscópico, é que o comportamento de partículas subatômicas ligadas num átomo são descritos em termos probabilístico.

- **Molécula:** Uma entidade eletricamente neutra que consiste de mais de um átomo. A rigor, uma molécula deve corresponder a uma depressão na superfície de energia potencial que seja suficientemente profunda para confinar pelo menos um estado vibracional da entidade.
- **Obstáculo epistemológico:** Segundo Gaston Bachelard, são retardos ou perturbações que se incrustam no próprio ato de conhecer, apresentando-se como um instinto de conservação do pensamento, como uma preferência dada mais às respostas do que às perguntas e impondo-se como causas de inércia. Os principais obstáculos, detectados por Bachelard são: a “experiência primeira do senso comum”, o “conhecimento geral” e o “substancialismo” (em Japiassu, H. e MARCONDES, D. DICIONÁRIO BÁSICO DE FILOSOFIA. Rio de Janeiro: Jorge Zahar Ed., 3ª Ed., 2001).
- **Orbital (atômico ou molecular):** função de onda que descreve a probabilidade de encontrar um elétron ao redor do núcleo de um átomo, que depende explicitamente das coordenadas espaciais do elétron sendo descrito.
- **Orbitais híbridos:** Um orbital atômico obtido pela hibridação de orbitais com diferentes números quânticos de momentos angulares ( $l$ ) localizados num mesmo átomo.
- **Ordem de ligação:** A população eletrônica na região entre os átomos A e B que formam uma molécula, às custas da densidade eletrônica na vizinhança imediata dos centros atômicos isolados. O significado mais simples de ordem de ligação, que atribui a formação da ligação química ao compartilhamento de pares eletrônicos, é o número de pares eletrônicos numa dada estrutura de Lewis que representa a molécula.

- **Quantum:** Em Física, *quantum* (plural *quanta*) é a quantidade mínima de qualquer entidade física envolvida numa interação. Isto significa que a sua grandeza só pode assumir certos valores numéricos discretos, ao invés de um valor qualquer. Uma entidade física descrita por este comportamento é dita ser **quantizada**. Um exemplo de uma entidade física que é quantizada é a energia transferida por partículas elementares de matéria, como os elétrons e os fótons. Um fóton é um *quantum* isolado de luz, e é denominada de “*quantum* luminoso”. A energia de um elétron ligado a um átomo em repouso é dito ser quantizado, o que resulta na estabilidade do átomo e, conseqüentemente, da matéria.
- **Ressonância:** No contexto da química, o termo se refere à representação da estrutura eletrônica de uma entidade molecular em termos da contribuição de mais de uma estrutura. Ressonância entre diversas estruturas contribuintes significa que a função de onda total é representada pela “mistura” das funções de onda das estruturas contribuintes. O conceito é a base dos métodos da Mecânica Quântica aplicados que descrevem a ligação de valência. A estabilização resultante da ressonância está ligada ao conceito mecânico-quântico de “energia de ressonância”.
- **Substância Química:** Matéria com composição constante melhor caracterizada pelas entidades que a compõem (moléculas, unidades fórmulas, átomos). As propriedades físicas tais como densidade, índice de refração, condutividade elétrica, ponto de fusão, etc, caracterizam a substância química.
- **Valência:** Atualmente o significado atribuído ao termo pela IUPAC é o de representar o número máximo de átomos univalentes (originariamente hidrogênio ou cloro) que pode combinar com um átomo do elemento sob consideração, ou com um fragmento, ou pelo qual um átomo deste elemento pode ser substituído. Desde sua proposição em 1852 por Frankland, ao termo foram atribuídas várias definições assemelhadas, mas não idênticas à atual.

## Ficha da Disciplina

# Ligação Química



Autoria:

Luiz Antonio Andrade de Oliveira

Camila Silveira da Silva

Olga Maria Mascarenhas de Faria Oliveira

# Estrutura da Disciplina

Semana	Temas	Ativ.	Datas
1	<b>1. Evolução Histórica do Conceito de Ligação Química</b>	1	4/abr a 10/abr
2	<b>2. A ligação Química no Contexto do Átomo Divisível</b> 2.1 Regra do Octeto: Importância Histórica, Limites de sua Utilização	<u>2</u>	11/abr a 17/abr
3	<b>3. Ligação Química: Conceito e Tipos</b> 3.1 Características Gerais das Ligações Químicas: Ligação Covalente 3.2 Características Gerais das Ligações Químicas: Ligação Iônica 3.3 Características Gerais das Ligações Químicas: Ligação Metálica 3.4 Características Gerais das Ligações Químicas: Ligações (ou Interações) Intermoleculares	<u>3</u> , <u>4</u> , <u>5</u>	18/abr a 24/abr
4	<b>4. Ligação Covalente em Entidades Isoladas</b> 4.1 Ligação Covalente versus Iônica - O Caso do NaCl e do HCl 4.2 Geometria de Moléculas Isoladas: Teoria da Repulsão dos Pares de Elétrons da Camada de Valência (TRPECV) 4.3 Outros Exemplos de Aplicação da TRPECV	<u>7</u> , <u>8</u> , <u>9</u>	25/abr a 1/mai
5	<b>5. Obedecer ou não a Regra do Octeto?</b> 5.1 O Caso do H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e do ânion SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 5.2 O Caso em que não há Átomo Central na Molécula.	<u>10</u> , <u>11</u> , <u>12</u> , <u>13</u>	2/mai a 8/mai

## Resumo

A busca da compreensão do por que a matéria sofre transformações, gerando nova matéria com propriedades diferentes das iniciais, e as explicações para essas transformações, têm ocupado a mente humana desde a Antiguidade. Só muito mais recentemente estas transformações foram interpretadas como sendo decorrentes da quebra e formação de ligações químicas.

Atualmente, a ligação química (Glossário) é interpretada como resultante da interação entre os elétrons das camadas de valência dos átomos que formam uma substância (Glossário). Esses elétrons são atraídos por todos os núcleos dos átomos que compõem a substância, e ao mesmo tempo interagem e se repelem entre si, tendo como resultado final um abaixamento de energia da substância formada em relação aos átomos iniciais isolados.

O comportamento dos elétrons ligados aos núcleos de cada um dos átomos isolados que formam uma substância, por sua vez, a rigor é descrito à luz dos conceitos da Química Quântica (Glossário). Deste modo, a descrição da ligação química requer, em algum grau, a utilização de conceitos associados à descrição probabilística do elétron, envolvendo termos como orbital (Glossário), densidade eletrônica, sobreposição de orbitais, ordem de ligação, dentre outros.

Segundo definição recomendada pela IUPAC (Glossário), diz-se que há uma ligação química (Glossário) entre dois átomos ou grupos de átomos quando há forças atuando entre eles, de modo que leve à formação de um agregado com estabilidade suficiente que torne conveniente para o químico considerá-lo como uma “espécie molecular” independente. Com base nesta definição são quatro os tipos de interações existentes entre os átomos que formam uma substância química: ligação iônica, ligação covalente, ligação metálica e interações intermoleculares.

As três primeiras interações – ligação iônica, covalente e metálica – são fortes, e constituem o que tradicionalmente é incluído nos livros didáticos como ligações químicas. O quarto tipo de interação – as interações moleculares – normalmente é muito mais fraca que as três primeiras, e usualmente não são classificadas nos textos didáticos tradicionais como ligações químicas. Embora mais fracas, as interações intermoleculares são muito importantes na compreensão das características físicas de uma substância, como por exemplo, o ponto de fusão, densidade de suas fases, estrutura e estabilidade de proteínas e DNA.

Este importante aspecto da Química, a ligação química, que juntamente com a estrutura e reatividade das substâncias, constitui a espinha dorsal do conhecimento químico atual, será o objeto do terceiro módulo do nosso Curso.



UNESP – Universidade Estadual Paulista  
Pró-Reitoria de Pós-Graduação  
Rua Quirino de Andrade, 215  
CEP 01049-010 – São Paulo – SP  
Tel.: (11) 5627-0561  
www.unesp.br



**GOVERNO DO ESTADO  
DE SÃO PAULO**

Governo do Estado de São Paulo  
Secretaria de Estado da Educação  
Coordenadoria de Estudos e Normas Pedagógicas  
Gabinete da Coordenadora  
Praça da República, 53  
CEP 01045-903 – Centro – São Paulo – SP



**SECRETARIA  
DA EDUCAÇÃO**





UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"

GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO

Governador  
Geraldo Alckmin

SECRETARIA ESTADUAL DA EDUCAÇÃO DE SÃO PAULO (SEESP)

Secretário  
Herman Jacobus Cornelis Voorwald

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Vice-Reitor no Exercício da Reitoria  
Julio Cezar Durigan

Chefe de Gabinete  
Carlos Antonio Gamero

Pró-Reitora de Graduação  
Sheila Zambello de Pinho

Pró-Reitora de Pós-Graduação  
Marilza Vieira Cunha Rudge

Pró-Reitora de Pesquisa  
Maria José Soares Mendes Giannini

Pró-Reitora de Extensão Universitária  
Maria Amélia Máximo de Araújo

Pró-Reitor de Administração  
Ricardo Samih Georges Abi Rached

Secretária Geral  
Maria Dalva Silva Pagotto

FUNDUNESP - Diretor Presidente  
Luiz Antonio Vane

Pró-Reitora de Pós-graduação

Marilza Vieira Cunha Rudge

Equipe Coordenadora

Elisa Tomoe Moriya Schlünzen

Coordenadora Pedagógica

Ana Maria Martins da Costa Santos

Cláudio José de França e Silva

Rogério Luiz Buccelli

Coordenadores dos Cursos

Arte: Rejane Galvão Coutinho (IA/Unesp)

Filosofia: Lúcio Lourenço Prado (FFC/Marília)

Geografia: Raul Borges Guimarães (FCT/Presidente Prudente)

Antônio Cezar Leal (FCT/Presidente Prudente) - *sub-coordenador*

Inglês: Mariangela Braga Norte (FFC/Marília)

Química: Olga Maria Mascarenhas de Faria Oliveira (IQ Araraquara)

Equipe Técnica - Sistema de Controle Acadêmico

Ari Araldo Xavier de Camargo

Valentim Aparecido Paris

Rosemar Rosa de Carvalho Brena

Secretaria/Administração

Vera Reis

## NEaD – Núcleo de Educação a Distância

*(equipe Redefor)*

Klaus Schlünzen Junior

Coordenador Geral

Tecnologia e Infraestrutura

Pierre Archag Iskenderian

Coordenador de Grupo

André Luís Rodrigues Ferreira

Guilherme de Andrade Lemeszenski

Marcos Roberto Greiner

Pedro Cássio Bissetti

Rodolfo Mac Kay Martinez Parente

Produção, veiculação e Gestão de material

Elisandra André Maranhe

João Castro Barbosa de Souza

Lia Tiemi Hiratomi

Lili Lungarezi de Oliveira

Marcos Leonel de Souza

Pamela Gouveia

Rafael Canoletti

Valter Rodrigues da Silva