

Símbolos de Lewis

- Para um entendimento através de figuras sobre a localização dos elétrons em um átomo, representamos os elétrons como pontos ao redor do símbolo do elemento.
- O número de elétrons disponíveis para a ligação é indicado por pontos desemparelhados.
- Esses símbolos são chamados símbolos de Lewis.
- Geralmente colocamos os elétrons nos quatro lados de um quadrado ao redor do símbolo do elemento.

Símbolo de Lewis

TABELA 8.1 Símbolos de Lewis

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

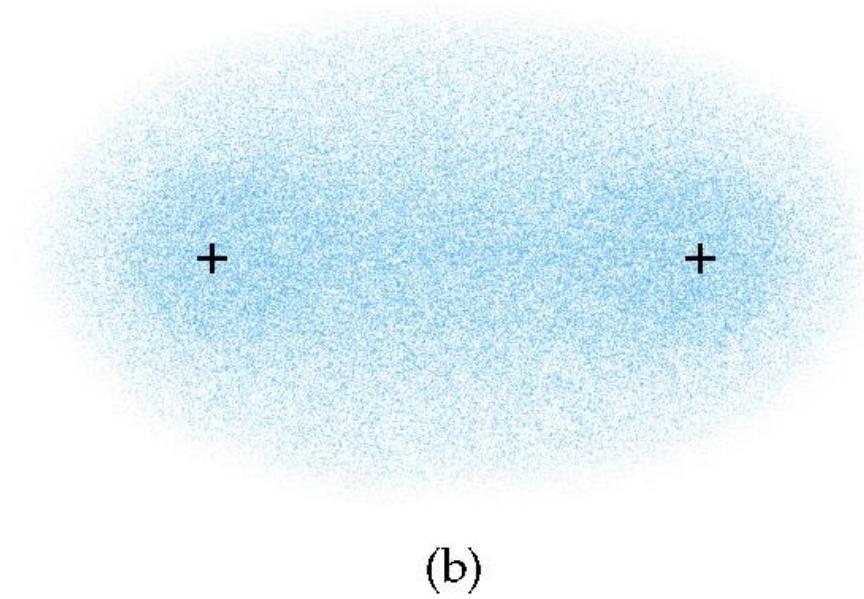
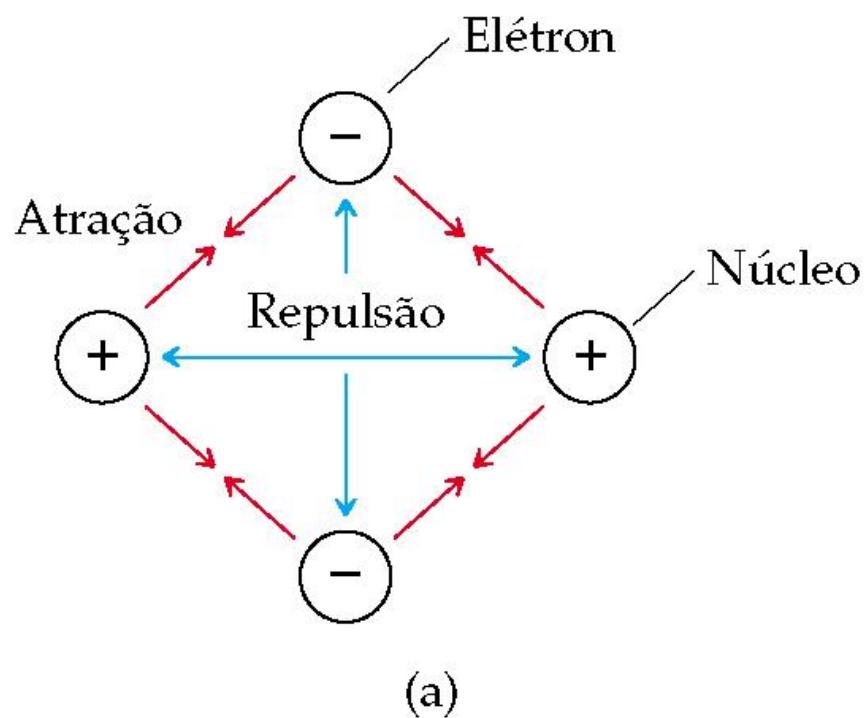
Regra do octeto

- Todos os gases nobres, com exceção do He, têm uma configuração s^2p^6 .
- **A regra do octeto:** os átomos tendem a ganhar, perder ou compartilhar elétrons até que eles estejam rodeados por 8 elétrons de valência (4 pares de elétrons).
- **Cuidado:** existem várias exceções à regra do octeto.

Ligaçāo covalente

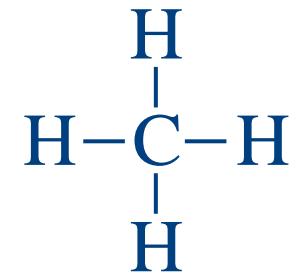
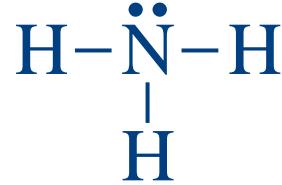
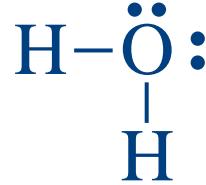
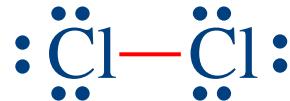
- Quando dois átomos similares se ligam, nenhum deles quer perder ou ganhar um elétron para formar um octeto.
- Quando átomos similares se ligam, eles compartilham pares de elétrons para que cada um atinja o octeto.
- Cada par de elétrons compartilhado constitui uma ligação química.
- Por exemplo: $H + H \rightarrow H_2$ tem elétrons em uma linha conectando os dois núcleos de H.

Ligaçāo covalente



Ligaçāo covalente

- As ligações covalentes podem ser representadas pelos símbolos de Lewis dos elementos:
- Nas estruturas de Lewis, cada par de elétrons em uma ligação é representado por uma única linha:



Ligaçāo covalente

Ligações múltiplas

- É possível que mais de um par de elétrons seja compartilhado entre dois átomos (ligações múltiplas):
 - Um par de elétrons compartilhado = ligação simples (H_2);
 - Dois pares de elétrons compartilhados = ligação dupla (O_2);
 - Três pares de elétrons compartilhados = ligação tripla (N_2).



- Em geral, a distância entre os átomos ligados diminui à medida que o número de pares de elétrons compartilhados aumenta.

Polaridade da ligação e eletronegatividade

- Em uma ligação covalente, os elétrons estão compartilhados.
- O compartilhamento de elétrons para formar uma ligação covalente não significa compartilhamento igual daqueles elétrons.
- Existem algumas ligações covalentes nas quais os elétrons estão localizados mais próximos a um átomo do que a outro.
- O compartilhamento desigual de elétrons resulta em ligações polares.

Polaridade da ligação e eletronegatividade

Eletronegatividade

- **Eletronegatividade:** é a habilidade de um átomo de atrair elétrons para si *em certa molécula* .
- Pauling estabeleceu as eletronegatividades em uma escala de 0,7 (**Cs**) a **4,0 (F)**.
- A eletronegatividade aumenta:
 - ao logo de um período e
 - ao descermos em um grupo.

Polaridade da ligação e eletronegatividade

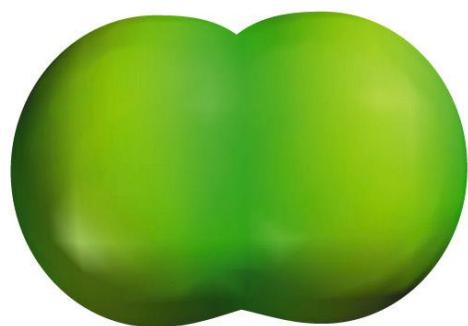
Eletronegatividade e polaridade de ligação

- A diferença na eletronegatividade entre dois átomos é uma medida da polaridade de ligação:
 - as diferenças de eletronegatividade próximas a 0 resultam em ligações covalentes apolares (compartilhamento de elétrons igual ou quase igual);
 - as diferenças de eletronegatividade próximas a 2 resultam em ligações covalentes polares (compartilhamento de elétrons desigual);
 - as diferenças de eletronegatividade próximas a 3 resultam em ligações iônicas (transferência de elétrons).

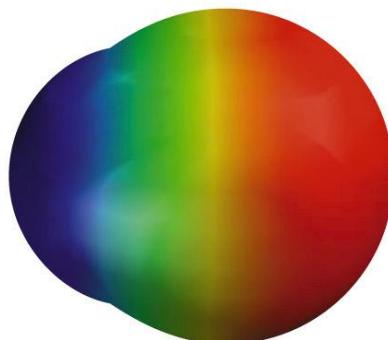
Polaridade da ligação e eletronegatividade

Eletronegatividade e polaridade de ligação

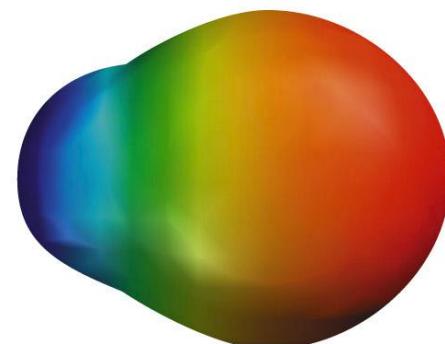
- Não há distinção acentuada entre os tipos de ligação.
- A extremidade positiva (ou polo) em uma ligação polar é representada por $\delta+$ e o polo negativo por $\delta-$.



F_2



HF



LiF

Desenhando as estruturas de Lewis

1. Some os elétrons de valência de todos os átomos.
 2. Escreva os símbolos para os átomos a fim de mostrar quais átomos estão ligados entre si e una-os com uma ligação simples.
- Complete o octeto dos átomos ligados ao átomo central.
 - Coloque os elétrons que sobrarem no átomo central.
 - Se não existem elétrons suficientes para dar ao átomo central um octeto, tente ligações múltiplas.

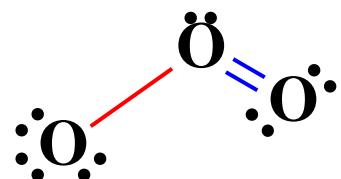
Ressonância

Ressonância = mistura das estruturas individuais de Lewis

“ Ressonância é uma mistura com o mesmo arranjo de átomos, mas com diferentes arranjos de elétrons. Isto espelha o caráter de ligação múltipla sobre uma molécula e também diminui a sua energia”.

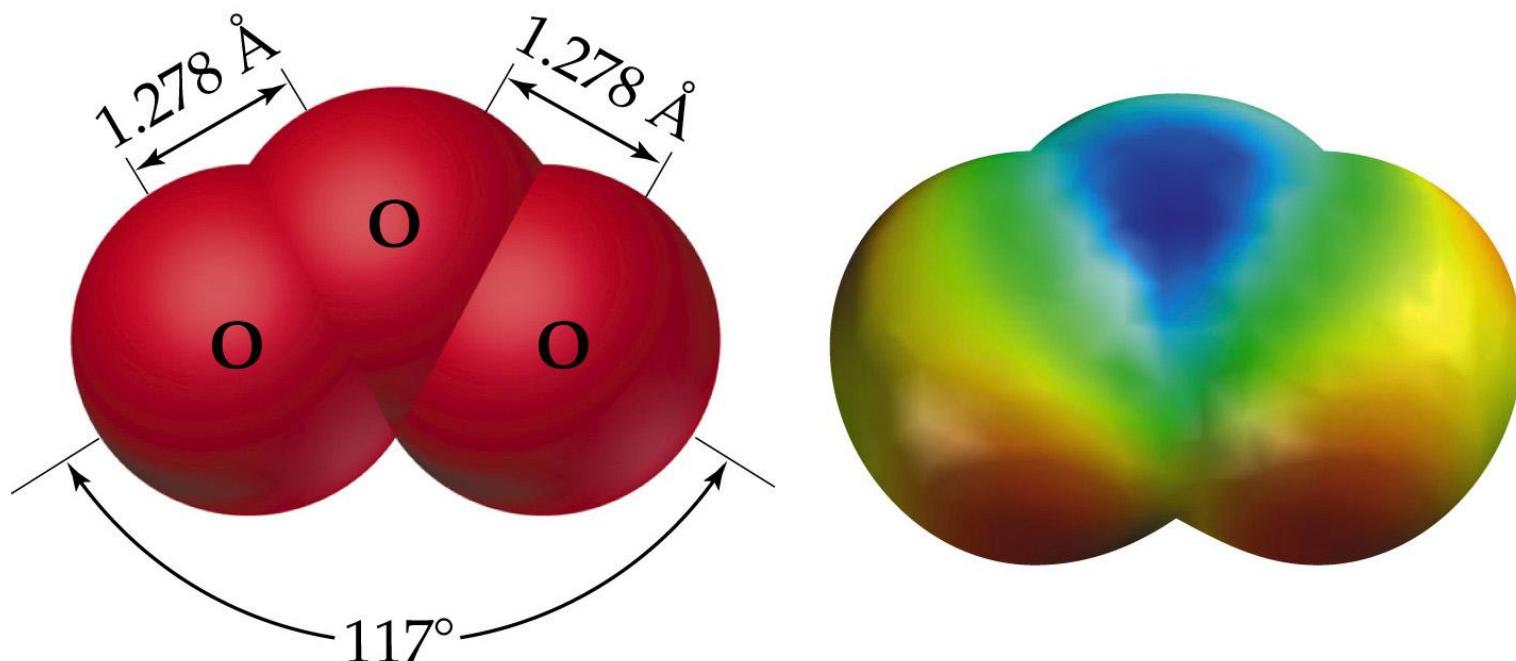
Ressonância

- Exemplo: experimentalmente, o ozônio tem duas ligações idênticas, ao passo que a estrutura de Lewis requer uma simples (mais longa) e uma ligação dupla (mais curta).



Desenhando as estruturas de Lewis

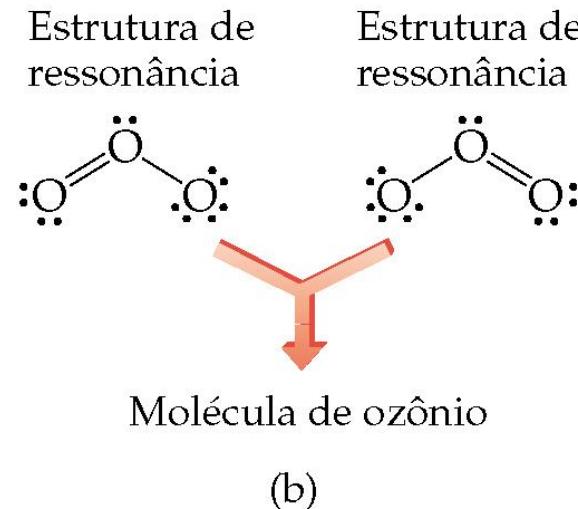
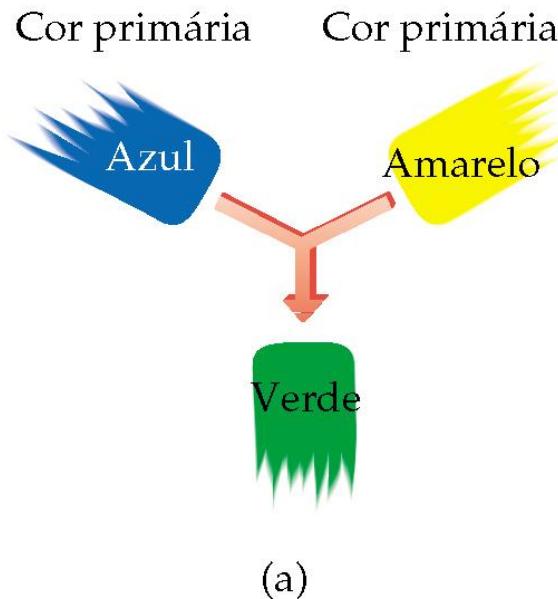
Estruturas de ressonância



Desenhando as estruturas de Lewis

Estruturas de ressonância

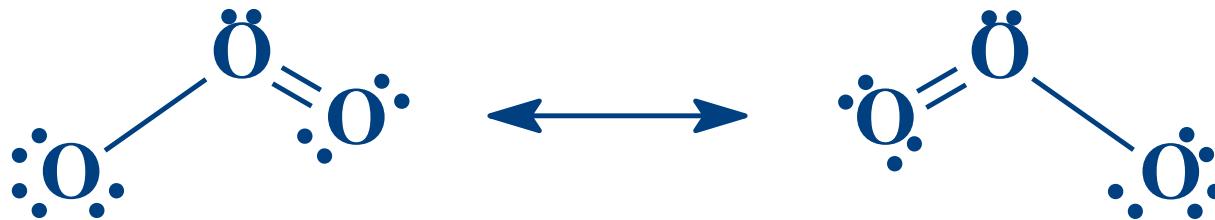
- As estruturas de ressonância são tentativas de representar uma estrutura real, que é uma mistura entre várias possibilidades extremas.



Desenhando as estruturas de Lewis

Estruturas de ressonância

- Exemplo: no ozônio, as possibilidades extremas têm uma ligação dupla e uma simples. A estrutura de ressonância tem duas ligações idênticas de caráter intermediário.



- Exemplos comuns: O_3 , NO_3^- , SO_4^{2-} , NO_2 e benzeno.

Desenhando as estruturas de Lewis

Carga formal

- Para calcular a carga formal:

$$CF = V - \left(L + \frac{1}{2}S \right)$$

- V = nº de elétrons de valênciado átomo livre
- L = nº de elétrons presentes como pares isolados
- S = nº de elétrons comprtilhados

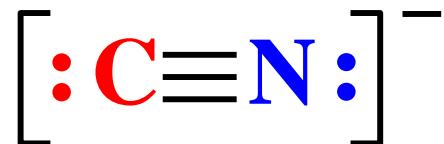
Carga Formal – Outra Possibilidade

- 1º Um átomo possui um elétron de cada par de ligação preso a ele.
- 2º Um átomo possui seus pares de elétrons isolados completamente
- 3º Conte o número de elétrons atribuídos a um átomo dessa forma (área), e subtraia do número de elétrons de valência no átomo livre.

Desenhando as estruturas de Lewis

Carga formal

- Considere:



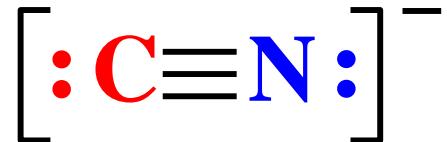
- Para o C:

- Existem 4 elétrons de valência (pela tabela periódica).
- Na estrutura de Lewis, existem 2 elétrons não-ligantes e 3 da ligação tripla. Há 5 elétrons pela estrutura de Lewis.
- Carga formal: $4 - 5 = -1$.

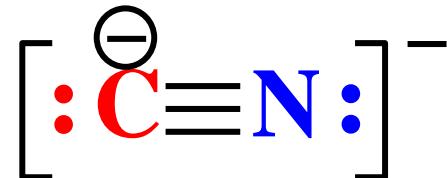
Desenhando as estruturas de Lewis

Carga formal

- Considere:



- Para o N:
 - Existem 5 elétrons de valência.
 - Na estrutura de Lewis, existem 2 elétrons não-ligantes e 3 da ligação tripla. Há 5 elétrons pela estrutura de Lewis.
 - Carga formal = 5 - 5 = 0.
- Escrevemos:



Desenhando as estruturas de Lewis

- A estrutura mais estável tem:
 - a carga formal mais baixa em cada átomo,
 - a carga formal mais negativa nos átomos mais eletronegativos.

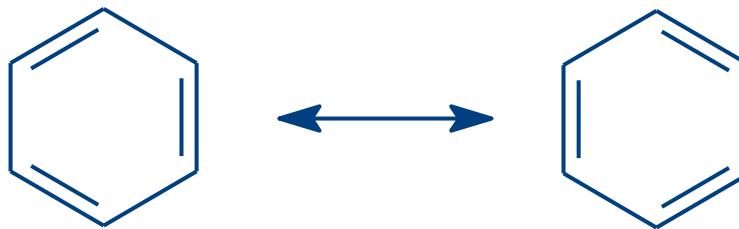
Estruturas de ressonância

- Normalmente, as estruturas com ligações múltiplas podem ter estruturas similares às ligações múltiplas entre diferentes pares de átomos.
- “A carga formal dá uma indicação da extensão da perda ou ganho de elétrons por um átomo no processo da formação da ligação covalente; estruturas com as menores cargas formais são as mais prováveis de terem as menores energias”.

Desenhando as estruturas de Lewis

Ressonância no benzeno

- O benzeno consiste de seis átomos de carbono em um anel hexagonal. Cada átomo de C está ligado a dois outros átomos de C e um átomo de hidrogênio.
- Existem ligações simples e duplas alternadas entre os átomos de C.



- A estrutura experimental do benzeno mostra que todas as ligações C-C têm o mesmo comprimento.
- Da mesma forma, sua estrutura mostra que o benzeno é plano.

Desenhando as estruturas de Lewis

Ressonância no benzeno

- Escrevemos as estruturas de ressonância para o benzeno de tal forma que haja ligações simples entre cada par de átomos de C e os seis elétrons adicionais estejam deslocalizados por todo o anel:



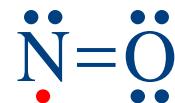
- O benzeno pertence a uma categoria de moléculas orgânicas chamada de compostos aromáticos (devido ao seu cheiro).

Exceções à regra do octeto

- Existem três classes de exceções à regra do octeto:
 - moléculas com número ímpar de elétrons;
 - moléculas nas quais um átomo tem menos de um octeto, ou seja, moléculas deficientes em elétrons;
 - moléculas nas quais um átomo tem mais do que um octeto, ou seja, moléculas com expansão de octeto.

Número ímpar de elétrons

- Poucos exemplos. Geralmente, moléculas como ClO_2 , NO e NO_2 têm um número ímpar de elétrons.



Exceções à regra do octeto

Deficiência em elétrons

- Relativamente raro.
- As moléculas com menos de um octeto são típicas para compostos dos Grupos 1A, 2A, e 3A.
- O exemplo mais típico é o BF_3 .
- As estruturas de Lewis nas quais existe uma ligação dupla B—F são menos importantes que aquela na qual existe deficiência de elétrons.

Exceções à regra do octeto

- $\text{F} - \text{B} - \text{F} \Rightarrow$ o Boro têm seu octeto incompleto
- F Camada de valência com $6e^-$
- \Rightarrow Híbrido de ressonância entre 2 tipos de estruturas de Lewis \Rightarrow com ligações simples BF_3 .
- \Rightarrow O B completa seu octeto somente se outro átomo ou íons ceder um par isolado de e^- ambos e^- .
- \Rightarrow Esta ligação de par de $e^- \Rightarrow$ Ligação Covalente Coordenada

Exceções à regra do octeto

- Ex: $\text{AlCl}_3 \Rightarrow$ o Cl usa um de seus pares isolados para formar uma ligação covalente coordenada.
- “Compostos de boro e Al podem ter suas estruturas de Lewis não-usuais, nas quais o B e o Al têm seus octetos incompletos ou átomos de halogênios agindo como pontes”.

Complexos ácidos e bases de Lewis

Formação de ligações covalentes coordenadas

- \Rightarrow espécies que fornecem o par de $e^- \Rightarrow$ bases de Lewis
- \Rightarrow espécies que aceitam o par de $e^- \Rightarrow$ ácidos de Lewis

Complexos ácidos e bases de Lewis

- Ácido + : base → complexo
- No exemplo anterior: BF_3 é um ácido e F^- é a base de Lewis e BF_4^- é o complexo ácido–base de Lewis.
- “Um ácido de Lewis é um receptor de par de elétrons; uma base de Lewis é um doador de par de elétrons; eles reagem para formar um complexo ácido-base pela formação de uma ligação covalente coordenada”.

Exceções à regra do octeto

Expansão do octeto

- Esta é a maior classe de exceções.
- Os átomos do 3º período em diante podem acomodar mais de um octeto.
- Além do terceiro período, os orbitais *d* são baixos o suficiente em energia para participarem de ligações e receberem a densidade eletrônica extra.

Forças das ligações covalentes

Entalpia de ligação e comprimento de ligação

- Sabemos que as ligações múltiplas são mais curtas do que as ligações simples.
- Podemos mostrar que as ligações múltiplas são mais fortes do que as ligações simples.
- Quando o número de ligações entre os átomos aumenta, os átomos são mantidos mais próximos e mais firmemente unidos.