

Ligação Covalente

Gabriel Braun



1F.1 A ligação covalente	1
1F.1a As estruturas de Lewis	1
1F.1b A ressonância	3
1F.1c A carga formal	3
1F.2 Além da regra do octeto	4
1F.2a Os radicais	4
1F.2b As camadas de valência expandida	4
1F.2c Os octetos incompletos	6
1F.3 As propriedades das ligações	6
1F.3a A energia de dissociação	6
1F.3b O comprimento de ligação	6

1F.1 A ligação covalente

A natureza das ligações entre átomos de não metais, cujas energias de ionização são muito altas para que uma ligação iônica seja possível, intrigou os cientistas até 1916, quando G. N. Lewis publicou uma explicação. Com intuição brilhante, e antes mesmo do desenvolvimento da mecânica quântica ou do conceito de orbitais, Lewis propôs que uma **ligação covalente** consiste em um par de elétrons compartilhados por dois átomos. Assim, a molécula de hidrogênio, formada por dois átomos de hidrogênio que compartilham um par de elétrons, é representada pelo símbolo H—H.

1F.1a As estruturas de Lewis

Uma ligação covalente é o resultado do compartilhamento de pares de elétrons. Lewis observou que os átomos compartilham elétrons até atingirem a configuração de um gás nobre. Esse princípio é conhecido como **regra do octeto**:

- Na formação de uma ligação covalente, os átomos tendem a completar seus octetos pelo compartilhamento de pares de elétrons.

Por exemplo, um átomo de flúor tem sete elétrons de valência e pode atingir um octeto aceitando um elétron fornecido por outro átomo. Um **par isolado** é um par de elétrons de valência que não participa diretamente das ligações. A **estrutura de Lewis** de uma molécula representa os átomos por seus símbolos químicos, as ligações covalentes por linhas e os pares isolados por pares de pontos. As estruturas de Lewis ajudam a explicar as propriedades das moléculas, incluindo suas formas e reações. No caso do F₂,



Os pares isolados de cada átomo de F repelem os pares isolados do outro átomo de F, e essa repulsão é quase suficiente para compensar a atração favorável do par ligante que mantém a molécula de F₂ unida. Essa repulsão é uma das razões da alta reatividade do gás flúor: a ligação entre os átomos das moléculas de F₂ é muito fraca.

As ligações múltiplas

Em muitos casos, os átomos vizinhos atingem seus octetos compartilhando mais de um par de elétrons. Um par de elétrons compartilhado é chamado de **ligação simples**. Dois pares de elétrons compartilhados por dois átomos constituem uma **ligação dupla**, e três pares formam uma **ligação tripla**. Uma ligação dupla é escrita como C=O em uma estrutura de Lewis. De modo semelhante, uma ligação tripla é escrita como C≡C. As ligações duplas e triplas são coletivamente chamadas de ligações múltiplas. A ordem de ligação é o número de ligações que une um par específico de átomos. Logo, a ordem de ligação em H₂ é 1, no grupo C=O é 2, e em C≡C, como no etino, C₂H₂, é 3.

A determinação da estrutura de Lewis

Para construção da estrutura de Lewis você precisa saber que átomos estão ligados na molécula. Um átomo *terminal* liga-se a somente um átomo. Os H do metano são um exemplo. Um átomo *central* é um átomo que se liga a pelo menos dois outros. Dois exemplos de átomos centrais são o átomo de O da molécula da água, H₂O, e o átomo de C do metano, CH₄. Se houver dúvida em relação a qual átomo é o central, uma boa regra prática consiste em escolher como átomo central o elemento com a mais baixa energia de ionização. Este procedimento frequentemente conduz ao mínimo de energia, porque um átomo central compartilha mais elétrons do que um átomo terminal. Os átomos com maiores energias de ionização são mais relutantes em compartilhar e mais propensos a manter seus elétrons como pares isolados.

- No geral, átomo central normalmente é o elemento de menor eletronegatividade.

Outra boa regra para prever a estrutura de uma molécula é arranjar os átomos simetricamente em torno do átomo central. Por exemplo, SO₂ é OSO, não SOO. Uma exceção comum a essa regra é o monóxido de dinitrogênio, N₂O (óxido nítrico), que tem o arranjo assimétrico NNO. Outra dica é que, em fórmulas químicas simples, o átomo central é frequentemente escrito primeiro, seguido dos átomos a ele ligados. Por exemplo, no composto cuja fórmula química é OF₂, o arranjo dos átomos é FOF, e não OFF, e no SF₆, o átomo S está rodeado por seis átomos de F. Os ácidos são exceção a esta regra porque os átomos de H são sempre escritos na frente, como em H₂S, que tem o arranjo HSH. Se o composto é um oxoácido, os átomos de hidrogênio ácidos ligam-se aos átomos de oxigênio, que, por sua vez, ligam-se ao átomo central. Assim, o ácido sulfúrico, H₂SO₄, tem a estrutura (HO)₂SO₂. No ácido hipocloroso, de fórmula HClO, os átomos estão ligados como HClO.

O mesmo procedimento geral é usado para determinar a estrutura de Lewis de íons poliatômicos, exceto que adicionamos ou retiramos elétrons para levar em conta a carga do íon:

- No caso de um cátion, subtraia um elétron para cada carga positiva.
- No caso de um ânion, adicione um elétron para cada carga negativa.

O cátion e o ânion têm de ser tratados separadamente porque eles são íons separados e não se ligam por pares compartilhados.

EX. 1F.1 Determinação da estrutura de Lewis de uma molécula

Determine a estrutura de Lewis das moléculas:

- a. H_2O b. H_2CO c. NO_2^-

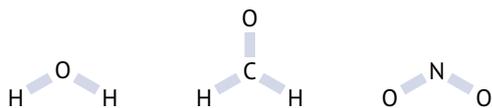
Etapa 1. Conte o número de elétrons de valência em cada átomo. No caso de íons, ajuste o número de elétrons para levar em conta a carga. Divida o número total de elétrons da molécula por 2 para obter o número de pares de elétrons.

$$\text{H}_2\text{O} : (2 \times 1) + 6 = 8 \text{ (4 pares)}$$

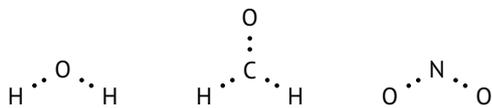
$$\text{H}_2\text{CO} : (2 \times 1) + 4 + 6 = 12 \text{ (6 pares)}$$

$$\text{NO}_2^- : 5 + (2 \times 6) + 1 = 18 \text{ (9 pares)}$$

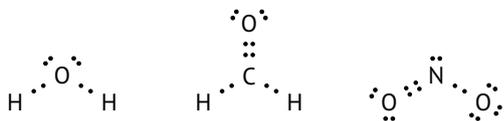
Etapa 2. Escreva os arranjos mais prováveis dos átomos usando padrões comuns e as indicações dadas no texto (os átomos ligados são indicados pelos retângulos).



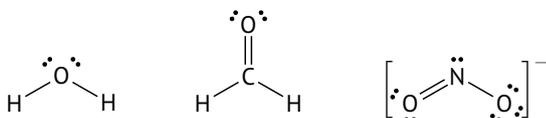
Etapa 3. Coloque um par de elétrons entre cada par de átomos ligados.



Etapa 4. Complete o octeto (ou dubleto, no caso de H) de cada átomo colocando os pares de elétrons remanescentes em torno dos átomos. Se não existirem pares de elétrons suficientes, forme ligações múltiplas em vez de uma ou mais ligações simples.



Etapa 5. Represente cada par de elétrons ligados por uma linha e indique as cargas.



Para conferir a validade de uma estrutura de Lewis, observe se

cada átomo tem um octeto ou um dubleto (no caso do hidrogênio). Uma exceção comum dessa regra ocorre quando o átomo central é de um elemento do Período 3 ou superior. Um átomo desse tipo pode acomodar mais de oito elétrons em sua camada de valência.

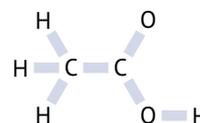
EX. 1F.2 Determinação da estrutura de Lewis de moléculas com mais de um átomo central

Determine a estrutura de Lewis do ácido acético, CH_3COOH .

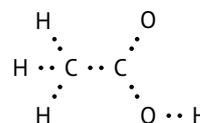
Etapa 1. Conte o número de elétrons de valência em cada átomo. Divida o número total de elétrons da molécula por 2 para obter o número de pares de elétrons.

$$(2 \times 4) + (4 \times 1) + (2 \times 6) = 24 \text{ (12 pares)}$$

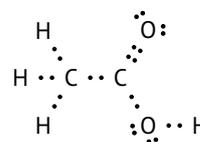
Etapa 2. Escreva o arranjo dos átomos.



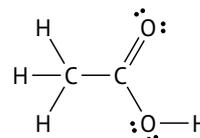
Etapa 3. Coloque um par de elétrons entre cada par de átomos ligados.



Etapa 4. Complete o octeto (ou dubleto, no caso de H) de cada átomo colocando os pares de elétrons remanescentes em torno dos átomos. Se não existirem pares de elétrons suficientes, forme ligações múltiplas em vez de uma ou mais ligações simples.



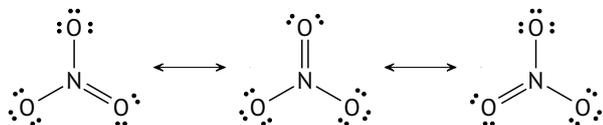
Etapa 5. Represente cada par de elétrons ligados por uma linha.



Na estrutura de Lewis, todos os elétrons de valência são usados para completar os octetos (ou dubletos) dos átomos presentes.

1F.1b A ressonância

Algumas moléculas não são representadas adequadamente por uma única estrutura de Lewis. Vejamos, por exemplo, o íon nitrato, NO_3^- . Na forma de nitrato de potássio, o íon é usado como fonte de oxigênio em fogos de artifício e de nitrogênio em fertilizantes. As três estruturas de Lewis diferem somente na posição da ligação dupla.



Elas são igualmente válidas e têm exatamente a mesma energia. Se uma delas fosse correta e as outras não, você perceberia duas ligações simples, mais longas, e uma ligação dupla, mais curta, porque uma ligação dupla entre dois átomos é mais curta do que uma ligação simples entre os mesmos tipos de átomos. Entretanto, a evidência experimental é que as ligações do íon nitrato são todas iguais. A distância é 124 pm, o que as torna mais longas do que uma ligação dupla N=O típica (120 pm), porém mais curtas do que uma ligação simples N—O típica (140 pm). A ordem de ligação no íon nitrato está entre 1 (uma ligação simples) e 2 (uma ligação dupla).

Como as três ligações são idênticas, um modelo melhor para o íon nitrato é uma combinação das três estruturas de Lewis, com cada ligação tendo propriedades intermediárias entre uma simples e uma dupla. Essa fusão de estruturas é chamada de **ressonância** e é indicada por setas de duas pontas. A estrutura resultante dessa combinação é um **híbrido de ressonância** das estruturas de Lewis que contribuem para (ou participam da) sua formação.

ATENÇÃO

A molécula não oscila entre as três estruturas de Lewis diferentes: um híbrido de ressonância é uma fusão de estruturas, da mesma forma que uma mula é uma fusão entre um cavalo e um burro e não uma criatura que se alterna entre os dois.

Os elétrons que podem ocupar posições diferentes nas estruturas de ressonância são chamados de elétrons **deslocalizados**. A deslocalização significa que o par de elétrons compartilhado distribui-se por diversos pares de átomos e não pode ser relacionado a apenas um par de átomos. As três estruturas de ressonância do NO_3^- não existem como moléculas de fato. Elas são apenas uma maneira de mostrar que os elétrons estão espalhados em toda a molécula. Além de deslocalizar os elétrons pelos átomos, a ressonância também abaixa a energia do híbrido, tornando-o mais estável do que qualquer estrutura participante, e ajuda a estabilizar a molécula. Esse abaixamento de energia ocorre por razões quânticas. De modo geral, a função de onda que descreve a estrutura de ressonância é uma descrição mais acurada da estrutura eletrônica da molécula do que a função de onda de qualquer estrutura participante, e quanto mais acurada for a função de onda, mais baixa será a energia correspondente.

Os seguintes pontos ajudarão você a escrever estruturas de ressonância apropriadas e a identificar aquelas que mais contribuem com a estrutura observada:

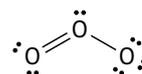
- Em cada estrutura participante, os núcleos permanecem nas mesmas posições: só as posições dos pares de elétrons isolados e ligados mudam.
- Estruturas de mesma energia (chamadas de *estruturas equivalentes*) contribuem igualmente para a ressonância.
- Estruturas de energias mais baixas contribuem mais para a ressonância do que as estruturas de energia mais alta.

Por exemplo, embora você possa escrever as duas estruturas hipotéticas NNO e NON para o óxido de dinitrogênio (óxido nitroso), não há ressonância entre elas porque os átomos estão em posições diferentes.

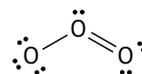
EX. 1F.3 Determinação das estruturas de ressonância de uma molécula

Determine as estruturas de ressonância do ozônio, O_3 .

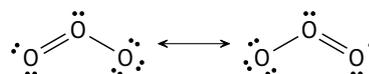
Etapa 1. Escreva uma estrutura de Lewis para a molécula.



Etapa 2. Escreva uma segunda estrutura trocando as posições das ligações.



Etapa 3. Escreva o híbrido de ressonância com as duas estruturas de ressonância ligadas por uma seta de duas pontas.



A ressonância é uma fusão de estruturas que têm o mesmo arranjo de átomos e arranjos diferentes de elétrons. Ela distribui o caráter de ligação múltipla sobre uma molécula e diminui sua energia.

1F.1c A carga formal

As estruturas de Lewis não equivalentes — estruturas de Lewis que não correspondem à mesma energia — em geral não contribuem igualmente para o híbrido de ressonância. Um modo de decidir que estruturas contribuem mais efetivamente é comparar o número de elétrons de valência distribuídos em cada átomo da estrutura com o número de elétrons do átomo livre. Quanto menor for essa diferença, maior será a contribuição da estrutura para o híbrido de ressonância.

Uma medida da redistribuição de elétrons é a **carga formal** de um átomo em uma dada estrutura de Lewis, isto é, a carga que ele teria se as ligações fossem perfeitamente covalentes e o átomo tivesse exatamente a metade dos elétrons compartilhados das ligações. Em outras palavras, a carga formal leva em consideração o número de elétrons que um átomo *possui* na molécula. Ele *possui* todos os seus pares de elétrons isolados e a metade de cada par compartilhado. A diferença entre esse número e o número de elétrons de valência do átomo livre é a carga formal:

$$\text{Carga formal} = V - \left(L + \frac{1}{2} B \right)$$

em que V é o número de elétrons de valência do átomo livre, L é o número de elétrons presentes nos pares isolados e B é o número de

elétrons compartilhados. e o átomo tem mais elétrons na molécula do que quando é um átomo neutro e livre, então o átomo tem carga formal negativa, como um ânion monoatômico. Se a atribuição de elétrons deixa o átomo com menos elétrons do que quando ele está livre, então o átomo tem carga formal positiva, como se fosse um cátion monoatômico.

A carga formal pode ser utilizada para prever o arranjo mais favorável dos átomos em uma molécula e a estrutura de Lewis mais provável para aquele arranjo:

- Uma estrutura de Lewis em que as cargas formais dos átomos individuais estão mais próximas de zero representa, em geral, o arranjo de menor energia dos átomos e elétrons.

Uma carga formal baixa indica que um átomo sofreu uma redistribuição muito restrita de elétrons em relação ao átomo livre. A estrutura com cargas formais próximas de zero tem, geralmente, a energia mais baixa dentre todas as estruturas possíveis. Por exemplo, a regra da carga formal sugere que a estrutura OCO é mais provável para o dióxido de carbono do que COO:



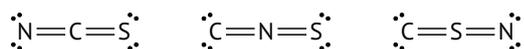
Ela também sugere que a estrutura NNO é mais provável para o óxido nítrico do que NON:



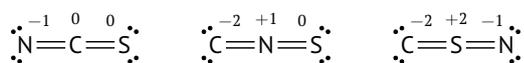
EX. 1F.4 Seleção da configuração atômica mais provável para uma molécula

Determine a estrutura de Lewis mais provável do íon tiocianato, SCN^- .

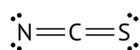
Etapa 1. Escreva as possíveis estruturas de Lewis.



Etapa 2. Determine as cargas formais de cada átomo.



Etapa 3. Selecione a estrutura com as menores cargas formais.



Embora a carga formal e o número de oxidação deem informações sobre o número de elétrons em torno de um átomo em um composto, eles são determinados de maneira diferente e têm, com frequência, valores diferentes:

- A carga formal exagera o caráter covalente das ligações quando supõe que todos os elétrons são compartilhados igualmente.
- O número de oxidação exagera o caráter iônico das ligações. Ele representa os átomos como íons, e **todos** os elétrons de uma ligação são atribuídos ao átomo com a energia de ionização mais baixa (o átomo com a maior atração por elétrons).

Por isso, embora a carga formal de C na estrutura de CO_2 seja zero, seu número de oxidação é +4, porque todos os elétrons das ligações são atribuídos aos átomos de oxigênio para dar uma estrutura que poderia ser representada por $\text{O}^{2-}\text{C}^{4+}\text{O}^{2-}$. As cargas formais dependem da estrutura de Lewis que você escreve, mas os números de oxidação, não.

A carga formal dá uma indicação da extensão da medida da perda ou do ganho de elétrons por um átomo no processo de formação da ligação covalente. As estruturas com as menores cargas formais são as que têm provavelmente as menores energias.

1F.2 Além da regra do octeto

A regra do octeto explica as valências de muitos elementos e as estruturas de vários compostos, sobretudo os formados por elementos do Período 2 (especificamente o carbono, o nitrogênio, o oxigênio e o flúor). Porém, ela tem diversas exceções:

- Uma molécula pode ter um número ímpar de elétrons, logo, a formação de octetos é numericamente impossível.
- Os átomos de determinados elementos podem acomodar mais de oito elétrons em suas camadas de valência.
- Um átomo pode formar compostos com octetos incompletos.

1F.2a Os radicais

Algumas espécies têm número ímpar de elétrons de valência, o que significa que pelo menos um de seus átomos não pode ter um octeto. As espécies que têm elétrons com spins não emparelhados são chamadas de radicais. Dois exemplos são o radical metila, $\cdot\text{CH}_3$, e o óxido nítrico, $\cdot\text{N}=\text{O}$.

De modo geral, os radicais são muito reativos. Exceto casos especiais, a maior parte tem vida muito curta. O radical metila, CH_3 , ocorre na chama durante a queima de hidrocarbonetos combustíveis. O elétron isolado é indicado por um ponto no átomo C em $\cdot\text{CH}_3$. Os radicais são cruciais para as reações químicas que ocorrem na atmosfera superior, onde eles contribuem para a formação e decomposição do ozônio. Eles também desempenham um papel na nossa vida diária, muitas vezes destrutivo. Eles são responsáveis pelo ranço da comida e pela degradação de plásticos sob a luz solar. Os danos causados pelos radicais podem ser retardados por um aditivo chamado de **antioxidante**, que reage rapidamente com os radicais antes que eles possam agir. Acredita-se que o envelhecimento humano é devido parcialmente à ação de radicais e que antioxidantes, como as vitaminas C e E, podem retardar o processo. O óxido nítrico tem papel importante no organismo, como neurotransmissor e vasodilatador. Como é um radical, o NO é muito reativo e pode ser eliminado em alguns poucos segundos. Como é pequena, a molécula de NO consegue mover-se facilmente pelo corpo. Essas propriedades permitem ao NO cumprir vários papéis, que incluem o controle da pressão sanguínea e o combate a infecções durante a resposta imune.

Um radical é uma espécie com um elétron desemparelhado. Um birradical tem dois elétrons desemparelhados no mesmo átomo ou em átomos diferentes.

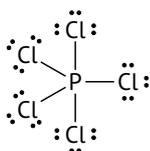
1F.2b As camadas de valência expandida

A regra do octeto diz que o compartilhamento de elétrons prossegue até oito elétrons preencherem a camada externa para atingir

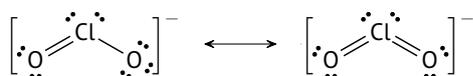
a configuração da camada de valência de um gás nobre ns^2np^6 . Contudo, quando o átomo central na molécula tem orbitais d vazios com energia semelhante à dos orbitais de valência, é possível acomodar 10, 12 ou mais elétrons e adquirir uma camada de valência expandida. Esta expansão pode ocorrer de duas maneiras (às vezes de ambas):

- O número de átomos ligados ao átomo central pode ultrapassar o valor permitido pela regra do octeto.
- O número de átomos é igual ao permitido pela regra do octeto, mas algumas ligações simples são substituídas por ligações duplas.

Um composto que contém um átomo com mais átomos ligados a ele do que o permitido pela regra do octeto (a primeira possibilidade dada) é chamado de composto hipervalente, como na formação do PCl_5 :

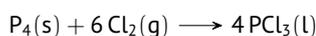


A hipervalência muitas vezes é associada com a covalência variável, isto é, a formação de compostos com diferentes números de átomos ligados, como no PCl_3 e no PCl_5 . A segunda possibilidade dada é mais comumente associada com a capacidade de escrever diferentes estruturas de Lewis para uma molécula, com diversos arranjos de pares eletrônicos, como nas estruturas do íon clorito, ClO^- :

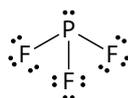


Somente os átomos do bloco p do Período 3 ou seguintes podem expandir a camada de valência. Os átomos desses elementos têm orbitais d vazios na camada de valência. Outro fator — possivelmente o mais importante — que determina se outros átomos, além dos permitidos pela regra do octeto, podem se ligar ao átomo central é o tamanho deste último. Um átomo de P é grande o suficiente para que até seis átomos de cloro se acomodem em torno dele. O PCl_5 é um reagente comum de laboratório. Um átomo de N, porém, é muito pequeno e o NCl_5 é desconhecido.

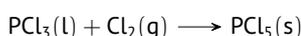
A valência variável do fósforo é um exemplo muito interessante. Ele reage diretamente com uma quantidade limitada de cloro para formar o tricloreto de fósforo, um líquido incolor e tóxico, segundo a reação:



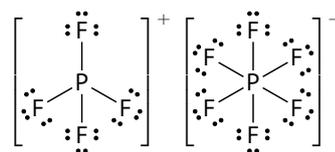
O produto formado, PCl_3 , obedece à regra do octeto:



Entretanto, quando o tricloreto de fósforo reage com excesso de cloro, produz-se o pentacloreto de fósforo, um sólido cristalino amarelo-claro, na reação:



O pentacloreto de fósforo é um sólido iônico formado por cátions PCl_4^+ e ânions PCl_6^- , que em 160°C sublima a um gás formado por moléculas de PCl_5 . As estruturas de Lewis dos íons poliatômicos são:

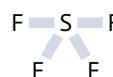


No ânion PCl_6^- , o átomo P tem a camada de valência expandida para 12 elétrons fazendo uso de dois de seus orbitais 3d. No PCl_5 , o átomo expande a camada de valência para 10 elétrons usando um de seus orbitais 3d.

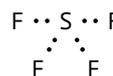
EX. 1F.5 Determinação da estrutura de Lewis de uma molécula com camada de valência expandida

Determine a estrutura de Lewis do SF_4 .

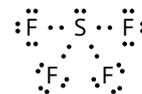
Etapa 1. Escreva o arranjo dos átomos.



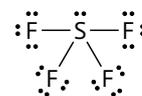
Etapa 2. Coloque um par de elétrons entre cada par de átomos ligados.



Etapa 3. Complete o octeto dos átomos de flúor. Coloque os dois elétrons adicionais no átomo de S.



Etapa 4. Represente cada par de elétrons ligados por uma linha.

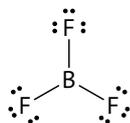


Quando estruturas de ressonância diferentes são possíveis, algumas dando um octeto ao átomo central de um composto, outras mostrando a camada de valência expandida (como no íon clorito, ClO^-), a estrutura de ressonância dominante é identificada avaliando as cargas formais dos átomos. A estrutura dominante e mais provável é a que tem as cargas formais mais baixas. Entretanto, ocorrem muitas exceções, e a seleção da melhor estrutura depende frequentemente de uma análise cuidadosa dos dados experimentais.

A expansão da camada de valência para mais de oito elétrons ocorre nos elementos do Período 3 e períodos seguintes. Estes elementos podem exibir covalência variável e ser hipervalentes. A carga formal ajuda a identificar a estrutura de ressonância dominante.

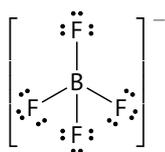
1F.2c Os octetos incompletos

Alguns compostos são formados por átomos com um **octeto incompleto**. O boro é o principal exemplo. Uma das estruturas de Lewis do trifluoreto de boro, BF_3 , um gás incolor, mostra que ele tem uma camada de valência com apenas seis elétrons:

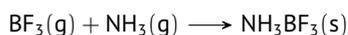


Tudo indica que o átomo de boro completaria seu octeto compartilhando mais elétrons com o flúor porém o flúor tem energia de ionização tão alta que é pouco provável que ele possa existir com uma carga formal positiva. Evidências experimentais, como os comprimentos de ligação B–F relativamente curtos, sugerem que a verdadeira estrutura do BF_3 é um híbrido de ressonância dos dois tipos de estruturas de Lewis e que a estrutura com as ligações simples dá a maior contribuição.

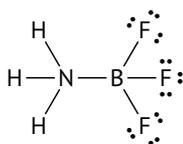
Um átomo de boro ou de elementos semelhantes consegue completar seu octeto por meio de um processo interessante: outro átomo ou íon com um par isolado de elétrons pode formar uma ligação doando ambos os elétrons. Uma ligação na qual ambos os elétrons vêm de um dos átomos é chamada de **ligação covalente coordenada**. O ânion tetrafluoro-borato, BF_4^- , por exemplo, forma-se quando o trifluoreto de boro passa sobre um fluoreto de metal:



Observe que ambos os elétrons ligantes são fornecidos pelo íon fluoreto. Outro exemplo de ligação covalente coordenada é a que se forma quando o trifluoreto de boro reage com amônia:

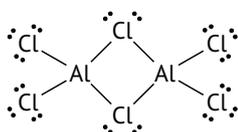


A estrutura de Lewis do produto, um sólido molecular branco, é:



Nessa reação, o par isolado do átomo de nitrogênio da amônia, NH_3 , completa o octeto do boro em BF_3 pela formação de uma ligação covalente coordenada.

Outra maneira de gerar ligações covalentes coordenadas para completar um octeto é mediante a formação de **dímeros** (pares de moléculas unidas). O cloreto de alumínio é um sólido branco volátil que sublima em 180°C para dar um gás formado por moléculas de Al_2Cl_6 . Essas moléculas sobrevivem como gás até cerca de 200°C e somente então se separam em moléculas de AlCl_3 . As moléculas de Al_2Cl_6 existem porque um átomo de Cl de uma molécula de AlCl_3 usa um de seus pares isolados para formar uma ligação covalente coordenada com o átomo de Al da molécula de AlCl_3 vizinha:



Este arranjo é possível no cloreto de alumínio, mas não no tricloreto de boro, porque o raio atômico do Al é maior do que o do B. Além disso, o átomo de Cl pode se aproximar do átomo de Al a ponto de formar uma ligação tipo ponte.

Os compostos de boro e alumínio podem ter estruturas de Lewis incomuns, nas quais o boro e o alumínio têm octetos incompletos ou os átomos de halogênio agem como pontes.

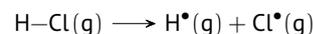
1F.3 As propriedades das ligações

As características de uma ligação covalente entre dois átomos se devem principalmente às propriedades desses átomos. Elas variam pouco com a natureza de outros átomos presentes na molécula. Isso permite prever algumas características de uma ligação com razoável certeza conhecendo os dois átomos que a formam, independentemente dos outros átomos na molécula. Assim, desde que a ordem de ligação seja a mesma, o comprimento e a força de uma ligação A–B são aproximadamente os mesmos, independentemente da molécula em que estão. Por isso, é possível entender as propriedades de moléculas grandes, como, a replicação do DNA em nossas células e a transferência da informação genética, estudando as características das ligações C=O e N–H de compostos muito mais simples, como o formaldeído, $\text{H}_2\text{C=O}$, e a amônia, NH_3 .

Outra questão importante é que as ligações iônicas e covalentes são dois modelos extremos da ligação química. A maior parte das ligações reais tem caráter intermediário, parte iônica e parte covalente. A ligação covalente é um bom modelo para descrever as ligações entre não metais. Quando um metal e um não metal estão presentes em um composto simples, a ligação iônica é um bom modelo. Em muitos compostos, entretanto, as ligações parecem ter propriedades entre esses dois modelos extremos. É possível descrever essas ligações com mais precisão aperfeiçoando os dois modelos fundamentais?

1F.3a A energia de dissociação

A força de uma ligação química é medida por sua **energia de dissociação**, D , a energia necessária para separar completamente os átomos ligados. Em um gráfico da energia potencial de uma molécula diatômica em função da distância internuclear, a energia de dissociação é a diferença de energia entre o fundo do poço de potencial e a energia dos átomos separados (Figura 3). Quando uma ligação deste tipo se rompe, cada átomo fica com um dos elétrons da ligação. Um exemplo é:



Uma energia de dissociação alta indica um poço de potencial profundo e, portanto, uma ligação forte, que exige muita energia para ser quebrada. A ligação mais forte conhecida entre dois átomos de não metais é a ligação tripla do monóxido de carbono, cuja energia de dissociação é 1062 kJ mol^{-1} . Uma das ligações mais fracas conhecidas é a de dois átomos de iodo, no iodo molecular, cuja energia de dissociação é somente 139 kJ mol^{-1} .

A força de uma ligação entre dois átomos é medida por sua energia de dissociação: quanto maior é a energia de dissociação, mais forte é a ligação.

1F.3b O comprimento de ligação

O comprimento de ligação é a distância entre os centros de dois átomos em ligação covalente. Ele corresponde à distância internuclear no mínimo de energia potencial dos dois átomos (Figura

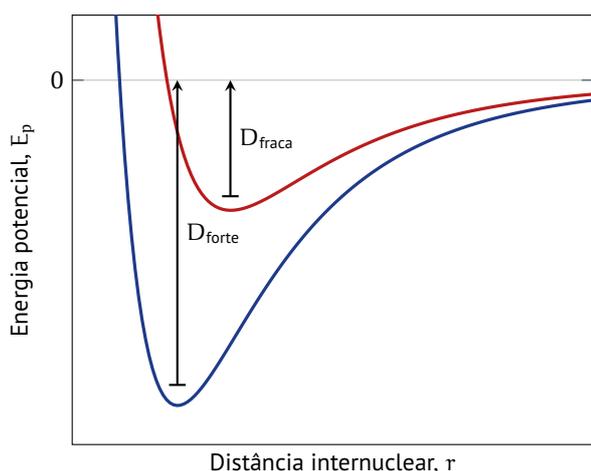


FIG. 1F.1 A variação da energia de uma molécula diatômica com a distância entre os núcleos de seus átomos constituintes para ligações fortes e fracas. A energia de dissociação é uma medida da profundidade do poço. (Na prática, precisamos considerar a pequena energia do ponto zero da molécula vibrante. Por essa razão, a energia de dissociação é ligeiramente menor do que a profundidade do poço.)

3). Os comprimentos de ligação afetam o volume total e a forma de uma molécula. A transmissão da informação hereditária no DNA, por exemplo, depende dos comprimentos de ligação porque os dois ramos da hélice dupla devem encaixar-se como peças de um quebra-cabeças. Os comprimentos de ligação são também cruciais para a ação das enzimas, porque somente uma molécula com o volume e a forma corretos pode se ajustar ao sítio ativo da molécula da enzima (Tópico 3I). Os comprimentos de ligação são determinados experimentalmente por espectroscopia ou difração de raios X.

Como mostra a Tabela 1, os comprimentos das ligações entre elementos do Grupo 2 estão, em geral, entre 100 pm e 150 pm. As ligações entre átomos pesados tendem a ser mais longas do que as de átomos leves porque os átomos pesados têm raios maiores. Entre os mesmos dois elementos, as ligações múltiplas são mais curtas do que as ligações simples porque os elétrons de ligação adicionais atraem os núcleos mais fortemente e os aproximam: compare os comprimentos das várias ligações carbono-carbono da Tabela 1. O efeito da ressonância sobre as ligações também fica claro: o comprimento das ligações carbono-carbono do benzeno é intermediário entre os das ligações simples e duplas de uma estrutura de Kekulé (porém mais próximo do valor da ligação dupla).

Algumas correlações úteis podem ser obtidas com esses dados. Por exemplo, nas ligações entre o mesmo par de átomos, *a ligação mais curta é mais forte*. Assim, uma ligação tripla $C\equiv C$ é mais forte e mais curta do que uma ligação dupla $C=C$. O mesmo acontece com uma ligação dupla $C=O$, que é mais forte e mais curta do que uma ligação simples $C-O$.

Assim como as energias de ligação são essencialmente transferíveis entre moléculas, os raios atômicos são semelhantes, independentemente das moléculas formadas por esses átomos. Cada átomo tem uma contribuição característica, chamada de **raio covalente**, para o comprimento de uma ligação. O comprimento de ligação é aproximadamente a soma dos raios covalentes dos dois átomos envolvidos. O comprimento da ligação $O-H$ do etanol, por exemplo, é a soma dos raios covalentes de O e de H , $37\text{ pm} + 66\text{ pm} = 103\text{ pm}$. Contudo, o valor exato depende da ordem da ligação: o raio covalente de um átomo em uma ligação múltipla é menor do que em uma ligação simples do mesmo átomo.

Os raios covalentes decrescem, tipicamente, da esquerda para a direita em um período. O motivo é o mesmo observado para os raios atômicos (Tópico 1C): o aumento da carga nuclear efetiva

TAB. 1F.1 Comprimentos de ligação médios e experimentais

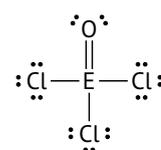
Ligação	r/pm	Molécula	r/pm
$C-H$	109	H_2	74
$C-C$	154	N_2	110
$C=C$	134	O_2	121
$C\equiv C$	139	F_2	142
$C\equiv H$	120	Cl_2	199
$C-O$	143	Br_2	228
$C=O$	112	I_2	268
$O-H$	96		
$N-H$	101		
$N-O$	140		
$N=O$	120		

puxa os elétrons e torna o átomo mais compacto. Como os raios atômicos, os raios covalentes crescem de cima para baixo em um grupo porque, em períodos sucessivos, os elétrons de valência ocupam camadas cada vez mais distantes do núcleo e são blindados mais efetivamente pelo caroço de elétrons.

O raio covalente de um átomo é a contribuição que ele dá para o comprimento de uma ligação covalente. Os raios covalentes devem ser somados quando se deseja estimar os comprimentos de ligação em moléculas.

Nível I

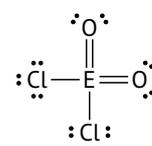
1F.01 Um elemento E do grupo principal e do Período 3 forma o composto a seguir.



Assinale a alternativa com o elemento E .

- A** Nitrogênio **B** Oxigênio **C** Silício
D Fósforo **E** Enxofre

1F.02 Um elemento E do grupo principal e do Período 4 forma o composto a seguir.



Assinale a alternativa com o elemento E .

- A** Silício **B** Enxofre **C** Germânio
D Arsênio **E** Selênio

1F.03 Considere as espécies:

- NO_2^- • CH_3 • OH • CH_2O

Assinale a alternativa que relaciona as espécies que são radicais.

- A** CH_3 **B** OH
C CH_3 e OH **D** NO_2^- , CH_3 e OH
E CH_3 , OH e CH_2O

1F.04 Considere as espécies:

- NO_3 • ICl_2^+ • HOO • HOCO

Assinale a alternativa que relaciona as espécies que são radicais.

- A** HOO **B** NO_3 e HOO
C NO_3 e HOCO **D** ICl_2^+ , HOO e HOCO
E NO_3 , HOO e HOCO

1F.05 Considere as espécies:

- ICl_2^+ • ICl_4^- • ICl_3 • ICl_5

Assinale a alternativa que com o número de pares de elétrons (ligantes e desemparelhados) do átomo de iodo em cada espécie, respectivamente.

- A** 4; 6; 6; 5 **B** 4; 6; 5; 6 **C** 5; 6; 4; 6
D 6; 5; 6; 4 **E** 5; 4; 6; 6

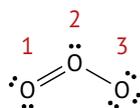
1F.06 Considere as espécies:

- PCl_3 • PCl_5 • PCl_4^+ • PCl_6^-

Assinale a alternativa que com o número de pares de elétrons (ligantes e desemparelhados) do átomo de fósforo em cada espécie, respectivamente.

- A** 4; 4; 6; 5 **B** 6; 5; 4; 4 **C** 4; 6; 4; 5
D 4; 5; 4; 6 **E** 4; 4; 5; 6

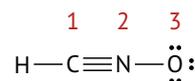
1F.07 Considere um híbrido de ressonância do ozônio.



Assinale a alternativa com a carga formal dos átomos 1, 2 e 3, respectivamente.

- A** -1; +1; 0 **B** -1; 0; +1 **C** 0; -1; +1
D +1; 0; -1 **E** 0; +1; -1

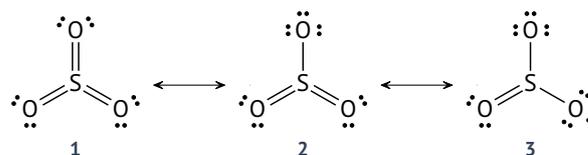
1F.08 Considere um híbrido de ressonância do ácido fulmínico.



Assinale a alternativa com a carga formal dos átomos 1, 2 e 3, respectivamente.

- A** -1; 0; +1 **B** +1; 0; -1 **C** -1; +1; 0
D 0; -1; +1 **E** 0; +1; -1

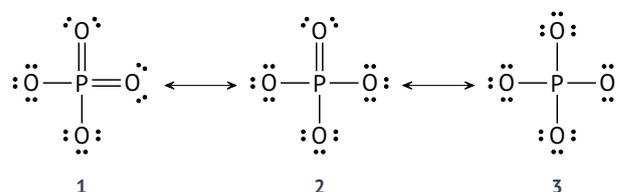
1F.09 Considere os híbridos de ressonância do SO_3 .



Assinale a alternativa que relaciona os híbridos de menor energia.

- A** 1 **B** 2 **C** 1 e 2 **D** 1 e 3 **E** 2 e 3

1F.10 Considere os híbridos de ressonância do PO_4^{3-} .



Assinale a alternativa que relaciona os híbridos de menor energia.

- A** 1 **B** 2 **C** 1 e 2 **D** 1 e 3 **E** 2 e 3

1F.11 Apresente a estrutura de Lewis para cada molécula:

- a. CCl_4 b. COCl_2 c. ONF d. NF_3
e. SCl_2 f. AsF_3 g. SiH_4 h. InCl_3
i. CO_2 j. $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$

1F.12 Apresente a estrutura de Lewis para cada molécula:

- a. NH_3 b. H_2NNH_2 c. CNO^- d. N_2F_2 e. BH_4^-
f. BrO^- g. NH_2^- h. ONO^+ i. ClO_2^- j. O_2^{2-} .

1F.13 Apresente a estrutura de Lewis para cada molécula:

- a. I_3^- b. SF_6 c. XeF_2 d. AsF_6^- e. TeCl_4
f. BrF_5 g. ICl_2^- h. XeOF_2 i. XeF_4 j. XeOF_4

1F.14 Apresente a estrutura de Lewis para cada molécula:

- a. IO_4^- b. HPO_4^{2-} c. HClO_3 d. AsO_4^{3-} e. H_2PO_3^-
 f. BrO_4^- g. XeO_3 h. IF_5 i. AsF_5 j. H_2SO_3

1F.15 Apresente a estrutura de Lewis para cada molécula:

- a. BeCl_2 b. BH_3 c. BF_3 d. B_2H_6 e. Al_2Cl_6

1F.16 Apresente a estrutura de Lewis para cada molécula:

- a. CH_3 b. HOO c. NO d. NO_2 e. ClO_2

1F.17 Apresente a estruturas de ressonância das moléculas:

- a. HCOO^- b. NO_2^- c. $\text{C}(\text{NH}_2)_3^+$
 d. ClNO_2 e. HClO_3

1F.18 No íon Se_4^{2+} , os átomos de selênio formam um quadrado.

Apresente duas estruturas de ressonância para o Se_4^{2+} .

1F.19 Considere as moléculas:

- NO^+ • N_2 • CO • C_2^{2-} • CN^- .

Apresente a estrutura de Lewis para cada molécula.

1F.20 Apresente a estrutura de Lewis para cada molécula:

- a. SO b. SO_2 c. SO_3 d. SO_2^{2-} e. SO_4^{2-}

1F.21 O ácido hipocloroso, HClO , é encontrado nos glóbulos brancos do sangue, onde auxilia na destruição de bactérias.

a. Apresente duas estruturas de Lewis com arranjos atômicos diferentes para o HClO .

b. Determine qual é a estrutura mais provável para o HClO .

1F.22 O fluoreto de nitrosila, NOF , é um agente oxidante utilizado como combustível espacial.

a. Apresente três estruturas de Lewis com arranjos atômicos diferentes para o HClO .

b. Determine qual é a estrutura mais provável para o HClO .

Nível II

1F.23 Considere as moléculas:

- CO • CO_2 • CO_3^{2-}

Assinale a alternativa que relaciona as moléculas em ordem decrescente de comprimento de ligação CO .

- A** $\text{CO}; \text{CO}_2; \text{CO}_3^{2-}$ **B** $\text{CO}_3^{2-}; \text{CO}_2; \text{CO}$
C $\text{CO}_3^{2-}; \text{CO}; \text{CO}_2$ **D** $\text{CO}; \text{CO}_3^{2-}; \text{CO}_2$
E $\text{CO}_2; \text{CO}_3^{2-}; \text{CO}$

1F.24 Considere as moléculas:

- SO_3 • SO_3^{2-} • SO_4^{2-}

Assinale a alternativa que relaciona as moléculas em ordem decrescente de comprimento de ligação SO .

- A** $\text{SO}_4^{2-}; \text{SO}_3; \text{SO}_3^{2-}$ **B** $\text{SO}_3; \text{SO}_4^{2-}; \text{SO}_3^{2-}$
C $\text{SO}_3; \text{SO}_3^{2-}; \text{SO}_4^{2-}$ **D** $\text{SO}_4^{2-}; \text{SO}_3^{2-}; \text{SO}_3$
E $\text{SO}_3^{2-}; \text{SO}_4^{2-}; \text{SO}_3$

1F.25 Considere as moléculas:

- HCN • CH_2NH • CH_3NH_2

Assinale a alternativa que relaciona as moléculas em ordem decrescente de comprimento de ligação CN .

- A** $\text{HCN}; \text{CH}_2\text{NH}; \text{CH}_3\text{NH}_2$ **B** $\text{HCN}; \text{CH}_3\text{NH}_2; \text{CH}_2\text{NH}$
C $\text{CH}_3\text{NH}_2; \text{HCN}; \text{CH}_2\text{NH}$ **D** $\text{CH}_2\text{NH}; \text{CH}_3\text{NH}_2; \text{HCN}$
E $\text{CH}_3\text{NH}_2; \text{CH}_2\text{NH}; \text{HCN}$

1F.26 Considere as moléculas:

- NO • NO_2 • NO_3^-

Assinale a alternativa que relaciona as moléculas em ordem decrescente de comprimento de ligação NO .

- A** $\text{NO}; \text{NO}_3^-; \text{NO}_2$ **B** $\text{NO}_2; \text{NO}_3^-; \text{NO}$
C $\text{NO}; \text{NO}_2; \text{NO}_3^-$ **D** $\text{NO}_3^-; \text{NO}; \text{NO}_2$
E $\text{NO}_3^-; \text{NO}_2; \text{NO}$

1F.27 Considere as moléculas:

- C_2H_2 • C_2H_4 • C_2H_6

Assinale a alternativa que relaciona as moléculas em ordem decrescente de comprimento de ligação CC .

- A** $\text{C}_2\text{H}_6; \text{C}_2\text{H}_4; \text{C}_2\text{H}_2$ **B** $\text{C}_2\text{H}_2; \text{C}_2\text{H}_4; \text{C}_2\text{H}_6$
C $\text{C}_2\text{H}_6; \text{C}_2\text{H}_2; \text{C}_2\text{H}_4$ **D** $\text{C}_2\text{H}_4; \text{C}_2\text{H}_6; \text{C}_2\text{H}_2$
E $\text{C}_2\text{H}_4; \text{C}_2\text{H}_2; \text{C}_2\text{H}_6$

1F.28 Considere as moléculas:

- CH_3OH • CH_2O • CH_3OCH_3

Assinale a alternativa que relaciona as moléculas em ordem decrescente de comprimento de ligação CO .

- A** $\text{H}_2\text{CO}; \text{CH}_3\text{OCH}_3; \text{CH}_3\text{OH}$ **B** $\text{CH}_3\text{OCH}_3; \text{H}_2\text{CO}; \text{CH}_3\text{OH}$
C $\text{CH}_3\text{OCH}_3; \text{CH}_3\text{OH}; \text{H}_2\text{CO}$ **D** $\text{H}_2\text{CO}; \text{CH}_3\text{OH}; \text{CH}_3\text{OCH}_3$
E $\text{CH}_3\text{OH}; \text{H}_2\text{CO}; \text{CH}_3\text{OCH}_3$

1F.29 Considere as moléculas:

- CF_4 • CCl_4 • CBr_4

Assinale a alternativa que relaciona as moléculas em ordem *de-crescente* de energia de ligação.

- A** CF_4 ; CBr_4 ; CCl_4 **B** CBr_4 ; CCl_4 ; CF_4 **C** CF_4 ; CCl_4 ; CBr_4
D CCl_4 ; CF_4 ; CBr_4 **E** CBr_4 ; CF_4 ; CCl_4

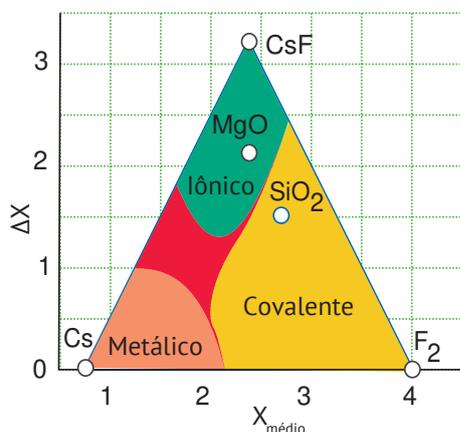
1F.30 Considere as moléculas:

- NHCH_2 • NH_2CH_3 • HCN

Assinale a alternativa que relaciona as moléculas em ordem *de-crescente* de energia de ligação CN.

- A** HCN ; NH_2CH_3 ; NHCH_2 **B** HCN ; NHCH_2 ; NH_2CH_3
C NH_2CH_3 ; HCN ; NHCH_2 **D** NHCH_2 ; NH_2CH_3 ; HCN
E NH_2CH_3 ; NHCH_2 ; HCN

1F.31 O diagrama de van Arkel-Ketelar apresenta uma visão integrada das ligações químicas de compostos binários, representando os três tipos clássicos de ligação nos vértices de um triângulo. Os vértices esquerdo e direito da base correspondem, respectivamente, aos elementos menos e mais eletronegativos, enquanto o vértice superior do triângulo representa o composto puramente iônico.



Assinale a alternativa com o composto binário de maior caráter covalente, de acordo com o diagrama.

- A** CCl_4 **B** C_3N_4 **C** CO_2 **D** NO **E** OF_2

1F.32 Segundo a teoria dos orbitais, as ligações covalentes são formadas a partir da interpenetração dos orbitais atômicos. Esta interpenetração leva à formação de orbitais moleculares. Considere uma molécula de N_2 cujos núcleos atômicos estão localizados ao longo do eixo z .

Assinale a alternativa *correta*.

- A** O N_2 possui uma ligação tripla constituída por dois orbitais moleculares π e um orbital molecular $\sigma(p_x - p_x)$.
B O N_2 possui uma ligação tripla constituída por dois orbitais moleculares π e um orbital molecular $\sigma(s - s)$.
C O N_2 possui uma ligação tripla constituída por dois orbitais moleculares π e um orbital molecular $\sigma(p_z - p_z)$.
D O N_2 possui uma ligação tripla constituída por três orbitais $\sigma(s - s)$.
E O N_2 possui uma ligação tripla constituída por duas ligações $\sigma(s - s)$ e uma ligação π .

1F.33 **Assinale** a alternativa *correta*.

- A** O número máximo de ligações covalentes possível para os elementos da família dos calcogênios é 2.
B O nitrato de sódio é um composto iônico que apresenta ligações covalentes.
C Uma molécula com ligações polares é uma molécula polar.
D Não existe força de atração eletrostática entre moléculas apolares.
E As forças de atração entre as moléculas do ácido iodídrico são denominadas ligações de hidrogênio.

1F.34 Considere sejam feitas as seguintes afirmações a respeito das formas cristalinas do carbono:

1. As formas polimórficas do carbono são: diamante, grafite e fulerenos.
2. O monocristal de grafite é bom condutor de corrente elétrica em uma direção, mas não o é na direção perpendicular à mesma.
3. O diamante é uma forma polimórfica metaestável do carbono nas condições normais de temperatura e pressão.
4. No grafite, as ligações químicas entre os átomos de carbono são tetraédricas.

Assinale a alternativa que relaciona as proposições *corretas*.

- A** 1, 2 e 3 **B** 1 e 3 **C** 2 e 4
D 4 **E** 1, 2, 3 e 4

1F.35 Os elementos berílio ($Z = 4$) e boro ($Z = 6$) constituem exceções a regra do octeto, pois não se estabilizam com 8 elétrons na camada de valência. Para os compostos formados por estes elementos.

Assinale a alternativa *incorreta*.

- A** Para o composto BeH_2 , as ligações entre berílio e hidrogênio são do tipo $\sigma(sp - s)$.
B O berílio pode formar compostos iônicos, no qual há ligações covalentes, e a hibridação do átomo central de berílio é sp^3 .
C Para o composto BF_3 , as ligações entre boro e flúor são do tipo $\sigma(sp^2 - s)$.

- D** O boro pode formar compostos iônicos, no qual há ligações covalentes, e a hibridação do átomo central de boro é sp^3 .
- E** Pode-se afirmar, portanto, que o ponto de fusão do BF_3 é maior que o do $AlCl_3$.

1F.36 Considere os compostos moleculares a seguir:

1. CO_2 2. ClO_2 3. NO 4. N_2O 5. NO_2

Assinale a alternativa com o número de compostos paramagnéticos.

- A** 1 **B** 2 **C** 3 **D** 4 **E** 5

1F.37 **Assinale** a alternativa com o composto com o menor comprimento de ligação entre o carbono e o oxigênio.

- A** CO **B** CO_2 **C** $HCOOH$
D H_2CO_3 **E** $H_2C_2O_4$

1F.38 **Assinale** a alternativa que apresenta a relação *incorreta* a respeito do comprimento de ligação.

- A** Ligação C–O: $CO < CO_2$
B Ligação N–O: $NO^+ < NO^-$
C Ligação N–O: $NO_2^- < NO_2^+$
D Ligação N–N: $N_2F_2 < N_2F_4$
E Ligação S–O: $SO_3 < SO_3^{2-}$

Gabarito: Nível I

- 1F.01 **D** 1F.02 **E** 1F.03 **A** 1F.04 **E** 1F.05 **B** 1F.06 **D**
1F.07 **E** 1F.08 **E** 1F.09 **A** 1F.10 **B**

Gabarito: Nível II

- 1F.23 **B** 1F.24 **D** 1F.25 **E** 1F.26 **E** 1F.27 **B** 1F.28 **C**
1F.29 **C** 1F.30 **B** 1F.31 **E** 1F.32 **C** 1F.33 **B** 1F.34 **A**
1F.35 **E** 1F.36 **C** 1F.37 **A** 1F.38 **C**