

Ligações Químicas:

Ligação Iônica, Covalente e Metálica

Hélio A. Duarte

A natureza da ligação química é revelada a partir da estrutura eletrônica dos átomos, mostrando como esta afeta as propriedades macroscópicas das substâncias. Os três tipos mais comuns de ligações químicas, consideradas fortes e que estão presentes na maioria das moléculas (ligação iônica, ligação covalente e ligação metálica), são discutidas em detalhe.

► ligação química, ligação covalente, ligação iônica, ligação metálica, TOM, TLV ◀

14

Introdução

A partir do desenvolvimento da mecânica quântica e da resolução da equação de Schrödinger, compreendeu-se a relação entre as propriedades químicas dos elementos e a sua estrutura eletrônica. Com as evidências experimentais de que os elétrons se comportam como onda e também como partícula, além do fato de que a energia é quantizada, tornou-se possível explorar o mundo microscópico em sua intimidade, descobrindo-se a causa das propriedades muitas vezes observada no nosso mundo macroscópico. Através da estrutura eletrônica de camadas dos átomos explicam-se as propriedades periódicas. A energia e a forma dos orbitais explicam, em última análise, a reação química, a reatividade química e a forma como novas substâncias são formadas. Na química moderna, fazemos sempre a relação entre as propriedades químicas de uma certa substância com a estrutura geométrica e eletrônica de suas moléculas.

A ligação química, sendo a interação de dois átomos (ou grupos de átomos), está intimamente ligada ao rearranjo da estrutura eletrônica, ou melhor,

dos elétrons dos átomos dentro de uma nova molécula. O potencial de ionização e a afinidade eletrônica são duas propriedades periódicas que podem nos auxiliar a compreendermos a natureza da ligação química. Lembremos, inicialmente, que o potencial de ionização é a energia requerida para retirar um elétron do átomo (PI) e a afinidade eletrônica é a energia liberada quando um átomo recebe um elétron (AE):



A Tabela 1 mostra PI e AE para os elementos do segundo período da tabela periódica. Observa-se que aquele elemento que se tem maior dificuldade em retirar elétrons, ou que apresenta menor afinidade eletrônica, é o átomo de neônio. Em outras palavras, dentre todos os átomos da segunda linha da tabela periódica, o neônio é o que apresenta menor tendência a receber ou doar elétrons. Ele

precisa de 2080 J.mol⁻¹ para que um elétron seja retirado e para receber um elétron, precisaria ainda de 29 J.mol⁻¹ (valor negativo na Tabela).

Vemos que outros elementos tendem a doar seus elétrons mais facilmente e outros a receber elétrons liberando energia. O processo de receber ou doar elétrons leva à formação de ânions ou cátions, respectivamente. Espera-se, assim, que os dois íons formados interajam devido às forças de atração de cargas formando uma ligação química.

A natureza da ligação química dependerá de como acontece o rearranjo dos elétrons na molécula formada.

Tabela 1: Afinidade eletrônica e potencial de ionização dos elementos do segundo período (Dados em kJ.mol⁻¹).

Elementos	Afinidade eletrônica*	Potencial de ionização
Li	60	520
Be	-18	900
B	27	800
C	122	1086
N	-9	1402
O	141	1314
F	328	1681
Ne	-29	2080

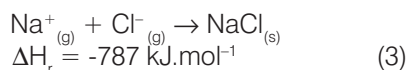
* Valor positivo significa que o processo $X + e^- \rightarrow X^-$ é exotérmico.

Neste capítulo trataremos de três tipos de ligações químicas, consideradas fortes e que estão presentes na maioria das substâncias: ligação iônica, ligação covalente e ligação metálica.

Ligação iônica

Normalmente reação química entre metais alcalinos (Li, Na, K) e halogênios (F, Cl) leva a formação de sais que, se dissolvidos em solução aquosa, conduzem eletricidade. Esta é uma evidência de que os sais são formados por íons. Seria então a energia de coesão de um sal oriunda de interações eletrostáticas?

Para respondermos a esta questão, precisamos inicialmente compreender o que é energia de rede. Seja o sal de cozinha, NaCl, formado a partir do cátion Na^+ e do ânion Cl^- , respectivamente:



Observe que a energia de rede é a energia liberada quando os íons estão na fase gasosa, ou seja, eles estão muito distantes um do outro de tal forma que não haja interação entre eles, para então se aproximarem e formar o sólido iônico. Esta energia pode ser calculada a partir de dados de termodinâmicos (Barros, 1995) e é devida unicamente à formação da ligação química no sólido, uma vez que os reagentes estão completamente na sua forma atômica e ionizada. Podemos descrever a energia de rede a partir da energia de interação entre duas cargas:

$$E = \frac{Z^+ Z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (4)$$

onde Z^+ , Z^- , e^- e ϵ_0 são a carga do cátion, do ânion, a carga do elétron e a permissividade no vácuo, respectivamente. A Eq. (4) descreve a interação de apenas duas cargas e não de um sólido que, em princípio, podemos considerar com um número infinito de íons. Além disso, temos que imaginar que em um sólido temos uma carga positiva rodeada por cargas negativas, que por sua vez estão rodeadas por cargas positivas e assim por diante. Logo, a energia de rede é a soma da interação de um íon com todos os outros,

seja a interação atrativa ou repulsiva.

Imaginemos o sólido iônico unidimensional como mostrado na Figura 1

A energia de rede deste sólido hipotético seria dada pela soma de todas as contribuições:

$$E = 2 \left(\frac{Z^+ Z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{Z^+ Z^+ e^2}{4\pi\epsilon_0 (2r)} + \frac{Z^+ Z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 (3r)} + \frac{Z^+ Z^+ e^2}{4\pi\epsilon_0 (4r)} + \frac{Z^+ Z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 (5r)} + \frac{Z^+ Z^+ e^2}{4\pi\epsilon_0 (6r)} \dots \right) \quad (5)$$

O fator 2 deve-se ao fato de termos sempre duas cargas de mesmo sinal e a mesma distância em relação ao íon de referência. Substituindo o termo $Z^+ Z^+$ por $-Z^+ Z^-$, podemos escrever a Eq. (5) da seguinte forma:

$$E = 2 \frac{Z^+ Z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \left(\underbrace{1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \frac{1}{5} - \frac{1}{6} + \dots}_{A} \right) = \frac{2 Z^+ Z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 r} A \quad (6)$$

A constante A é chamada de constante de Madelung. Para este caso hipotético o seu valor é exatamente $\ln(2) = 0,69315$. A constante de Madelung é um número adimensional que está relacionada com as características geométricas do sólido. Para cada forma de empacotamento do sólido existe uma constante de Madelung. No entanto resta-nos uma dúvida: a Eq. (6) explica a estabilidade do sólido? Para responder esta questão precisamos de analisar a Eq. (6). O fator $Z^+ Z^-$ é sempre negativo, o que implica que a energia de rede será sempre negativa. Termodinamicamente o valor da energia negativa implica que o sistema libera energia quando da sua formação de acordo com a Eq. (3). Com exceção de r, todos os outros parâmetros são constantes, logo a energia de rede

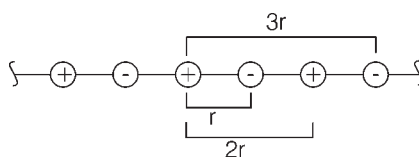


Figura 1: Cristal iônico linear. r é a distância entre dois íons quaisquer.

como escrita na Eq. (6) é função de $-1/r$, como mostrada na Figura 2.

Observando apenas a linha pontilhada, vamos perceber que quanto mais r diminui, ou seja, quanto menor a distância entre dois íons, menor é a energia de rede. Seguindo o raciocínio, o sistema seria tanto mais estável quanto menor for o valor de r. Ou seja, a separação entre os íons tenderia para zero, levando o sistema ao colapso. Deve haver alguma força de repulsão entre dois íons de carga oposta quando a distância entre os dois íons torna-se muito pequena. Foi Born-Landé que propôs que a repulsão seria proporcional ao valor de r, de acordo com a equação:

$$E_{\text{repulsão}} = \frac{B}{r^n} \quad (7)$$

Onde B é dado por

$$B = \frac{AZ^+ Z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 n} r_e^{n-1} \quad (8)$$

n é o expoente de Born e r_e é a distância de equilíbrio encontrada no sólido. A repulsão mesmo para íons de cargas opostas deve ser entendida como sendo devida à superposição das distribuições eletrônicas dos íons quando r se torna muito pequeno. Por isso, o expoente de Born foi parametrizado em função da configuração eletrônica do íon (ver Tabela 2).

Tabela 2. Expoentes de Born em função da configuração eletrônica.

Configuração do íon	N
He	5
Ne	7
Ar	9
Kr	10
Xe	12

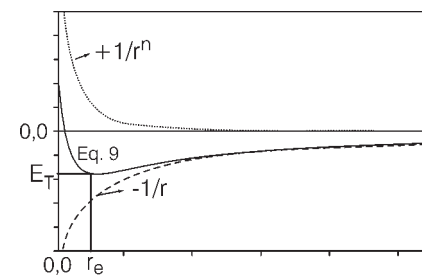


Figura 2 Variação da energia com a distância entre dois íons de cargas opostas.

A Eq. (7) é também mostrada na Figura 2. Desta forma a energia de rede em função de r é dada pela soma das contribuições devido à atração eletrostática e à repulsão devido à superposição das distribuições eletrônicas dos dois íons.

$$E = \frac{AZ^+Z^-e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{B}{r^n} \quad (9)$$

A Eq. (9), que também é representada na Figura 2, descreve a energia de rede do sólido e explica a sua estabilidade. Esta curva mostra que não é possível obter energia menor do que aquela quando a distância de equilíbrio é alcançada. Sendo esta energia, para $r = r_e$, a energia de rede, ela pode ser calculada pela fórmula

$$E_r = \frac{AZ^+Z^-e^2}{4\pi\epsilon_0 r_e} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (10)$$

A Eq. (10) descreve a energia de rede de um sólido iônico a partir de um modelo puramente iônico. A Tabela 3 mostra que a Eq. (10) explica cerca de 98% da energia de rede de sistemas considerados iônicos. E os outros 2% que faltam, se deve a que tipo de interação? Na natureza os átomos se unem e, em função da eletronegatividade que eles apresentam, podem atrair os elétrons mais ou menos para si. Esta capacidade de atrair mais ou menos para si os elétrons está correlacionada com o seu potencial de ionização e com a afinidade eletrônica (Huheey, 1983). De acordo com a definição de Mulliken, a eletronegatividade é dada por $c = 1/2 (PI + AE)$. Quando a transferência de elétrons pode ser considerada como uma aproximação válida face a diferença de

eletronegatividade dos átomos, podemos tratar o sistema como sendo uma interação entre íons, ou seja, puramente eletrostática. No entanto, há sempre uma interação devida ao fato de que os elétrons sempre têm uma pequena probabilidade de ser encontrados nas vizinhanças do átomo menos eletronegativo; é o que chamamos de covalência (que será tratada na próxima seção).

Ligação Covalente

Foi visto para o caso da ligação iônica que a ligação química pode ser considerada como a interação eletrostática entre dois íons. No entanto, certamente, este não é o caso das moléculas diatômicas como O_2 , N_2 , F_2 e H_2 . Neste caso, os dois átomos competem igualmente pelos elétrons. A química quântica mostra que a distribuição da função de onda destes elétrons

implica na probabilidade igual de se encontrar o elétron tanto em um átomo quanto no outro. Deste modo, os elétrons são compartilhados pelos dois átomos. Mas quantos elétrons serão compartilhados pelos átomos? Observamos que somente os elétrons de valência, ou seja, aqueles que estão na última camada e, conseqüentemente, com maior energia, estarão disponíveis para serem transferidos (como numa ligação iônica) ou compartilhados (como na ligação covalente). Dois átomos iguais se unem para compartilhar seus elétrons de valência porque a matéria formada apresenta geral-

mente maior potencial de ionização e menor afinidade eletrônica, ou seja, torna-se mais estável em relação a tendência dos elétrons de escaparem do sistema. Em termos da termodinâmica, o potencial de ionização e a afinidade eletrônica estão relacio-

nados ao potencial químico e à dureza do sistema (Duarte, 2001).

A chamada regra do octeto surge do fato de que quando os átomos doam, recebem ou compartilham elétrons de tal forma que passam a apresentar configuração eletrônica semelhante a dos gases nobres, eles tornam-se mais estáveis em relação a tendência dos elétrons de escaparem do sistema, ou seja, o sistema como um todo torna-se mais estável.

Como podemos compreender a formação de ligação química do ponto de vista da química quântica? Como ficam os orbitais atômicos? Para respondermos estas questões, precisamos compreender que um sistema de muitos elétrons, seja um átomo ou um arranjo deles (moléculas), é sempre descrito a partir da solução da equação de Schrödinger apresentada no artigo de introdução ao conceito de modelagem mo-

lecular. Esta equação pode ser resolvida por pelo menos dois métodos bem populares entre os químicos: a TLV (Teoria de Ligação de Valência) ou a TOM (Teoria dos Orbitais Moleculares).

Todas são evocadas para racionalizar a estrutura, reatividade e propriedades de sistemas químicos em geral. Os aspectos matemáticos da resolução da equação de Schrödinger estão fora do escopo deste trabalho. Restringir-nos-emos à interpretação das soluções desta equação e aos aspectos relevantes para a química.

Teoria dos orbitais moleculares (TOM)

Inicialmente, vamos estudar uma molécula simples: a molécula de H_2 . Em termos da TOM, resolver a molécula de hidrogênio consiste em achar uma função de onda que minimize a energia total do sistema calculado pela equação de Schrödinger (Levine, 1991),

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (11)$$

onde \hat{H} é um operador matemático (Hamiltoniano do sistema) que inclui a

Dois átomos iguais se unem para compartilhar seus elétrons de valência porque a matéria formada apresenta geralmente maior potencial de ionização e menor afinidade eletrônica, ou seja, torna-se mais estável em relação a tendência dos elétrons de escaparem do sistema

Tabela 3 Comparação entre a energia de rede calculada pela Eq. (10) e o valor experimental*.

Composto iônico	E_r (kJ/mol)	$\Delta H_{rede}(298 K)$ (kJ.mol ⁻¹)
CaCl ₂	-2520,0	-2635,0
NaCl	-764,6	-787,0
CsF	-730,0	-740,8
CsCl	-636,4	-655,0
CsBr	-613,0	-629,6

*Determinada de acordo com o Ciclo de Born-Haber (Barros, 1995).

energia cinética dos elétrons e o potencial eletrostático onde os elétrons se movem devido aos núcleos dos dois átomos e a interação eletrostática elétron-elétron. Este último tem caráter repulsivo uma vez que corresponde a interação de partículas com cargas de mesmo sinal. A função de onda, Ψ , é uma função matemática das coordenadas dos dois elétrons que compõem a molécula, ou seja,

$$\Psi = \Psi(x_1, y_1, z_1, s_1, x_2, y_2, z_2, s_2) \quad (12)$$

as variáveis x_i , y_i e z_i correspondem à posição do elétron no espaço cartesiano e s_1 e s_2 correspondem as coordenadas de spin. A função de onda tem as mesmas propriedades que os orbitais atômicos. Torna-se necessário observar que a função de onda por si não tem necessariamente significado físico. Deve ser considerada um 'artifício' matemático. Na verdade, qualquer rotação desta função também é uma solução da equação de Schrödinger; em outras palavras, há infinitas soluções que minimizam a energia da molécula de hidrogênio. Porém esta função contém toda a informação necessária para se obter as propriedades observáveis da molécula, como por exemplo momento de dipolo, energia cinética, potencial de ionização etc. O quadrado da função de onda, Ψ^2 , consiste na probabilidade de se encontrar os elétrons no espaço. Observe que para qualquer rotação que se faça em Ψ , o seu quadrado será sempre o mesmo. Ou seja a probabilidade de se encontrar o elétron (Ψ^2) é invariante com relação a rotação da função de onda no espaço².

Para facilitar (e tornar factível) o cálculo de orbitais moleculares, descreveremos a função de onda, Ψ , como um produto de funções de um elétron, χ_i , conhecido como produto de Hartree. Posteriormente, reconheceu-se a necessidade de garantir o princípio de exclusão de Pauli. Em termos da física moderna, dizemos que a função de onda tem que ser antissimétrica com relação à troca das coordenadas de dois elétrons. Este requisito

é garantido usando-se ao invés de um produto simples o determinante de Slater.

$$\Psi = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) \end{vmatrix} \quad (13)$$

No caso da molécula de hidrogênio, o princípio da antissimetria é garantido se lembrarmos que cada orbital molecular pode ser ocupado com no máximo dois elétrons com spins opostos. Colocando explicitamente a função de spin (α ou β), a função de um elétron pode ser assim rescrita

$$\chi_1(1) = \phi(1)\alpha(1) \quad (14a)$$

$$\chi_2(2) = \phi(2)\beta(2) \quad (14b)$$

temos então que a função de onda completa pode ser escrita da seguinte forma:

$$\Psi = \underbrace{\phi(1)\phi(2)}_{\text{Espacial}} \underbrace{(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2))}_{\text{spin}} \quad (15)$$

A Eq. (15) mostra que a função de onda é composta por uma parte espacial e outra de spin. A parte de spin é antissimétrica com relação a troca da coordenadas, logo a parte espacial $\phi(1) = \phi(x_1, y_1, z_1)$, pode e deve ser simétrica. Resta-nos agora a seguinte questão: como podemos descrever os orbitais moleculares ϕ ? O método comum é a combinação linear de orbitais atômicos (CLOA), ou seja, para o exemplo da molécula de H_2 ,

$$\phi(1) = c_1 1s_A + c_2 1s_B \quad (16)$$

onde o subscritos A e B se referem aos dois átomos de hidrogênio, $1s$ é o respectivo orbital e os coeficientes c_1 e c_2 devem ser determinados de modo a minimizar a energia, ou seja, permitir a melhor combinação entre os orbitais atômicos.

Na prática procuramos os coeficientes c_1 e c_2 que minimizem a energia dada pela Eq. (11). O princípio variacional garante que a energia eletrônica calculada pela Eq. (11) nunca será mais baixa que o valor exato, ou seja,

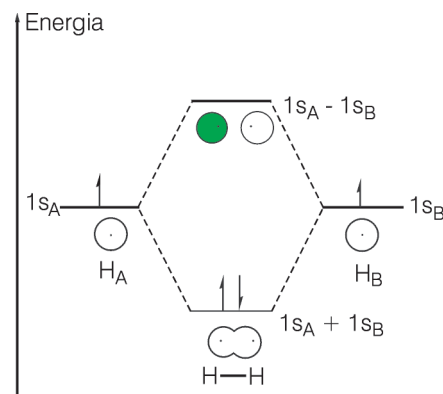


Figura 3: Diagrama da formação de orbitais moleculares da molécula de H_2 . Observe a ocupação dos orbitais pelos elétrons. Os orbitais moleculares de mais baixa energia são ocupados primeiramente desde que o princípio de exclusão de Pauli seja satisfeito.

$$E_0 \leq E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (17)$$

onde E_0 é a energia exata do sistema.

Para o exemplo acima, o resultado desta minimização nos leva aos seguintes valores para os coeficientes: $c_1 = c_2 = 1$ ou $c_1 = 1$ e $c_2 = -1$. A Figura 3 mostra esquematicamente o que ocorre: o orbital $1s$ dos átomos de hidrogênio A e B se combinam para formar dois orbitais moleculares, um mais estável, chamado de ligante, e um outro, menos estável, chamado antiligante.

Observa-se que os orbitais moleculares de mais baixa energia são ocupados primeiramente. Inspeccionando a Figura 3, podemos afirmar que a energia dos orbitais atômicos é mais alta do que a dos orbitais moleculares ocupados. Temos assim outra forma de explicar a formação da ligação química.

Vejamos o exemplo da molécula hipotética He_2 . Neste caso cada orbital atômico contribuiria com dois elétrons e conseqüentemente com a formação da molécula; os orbitais moleculares ligante e antiligante estariam ocupados. A estabilização devido à formação do orbital ligante seria completamente perdida com a ocupação do orbital antiligante que desestabiliza o sistema. Por isso a molécula de He_2 não é formada.

Na Figura 4, o valor de Ψ^2 é desenhado ao longo do eixo entre os dois átomos. Observa-se que o orbital molecular ligante apresenta probabilidade

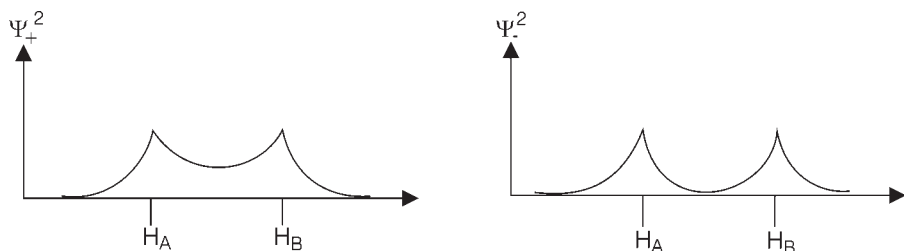
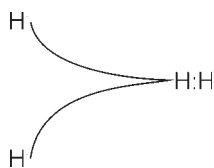


Figura 4: Função de probabilidade, Ψ_{\pm}^2 da molécula de H_2 . Os subscritos + e - são relativos aos orbitais moleculares ligante e antiligante, respectivamente.

igual de se encontrar os dois elétrons próximos aos dois núcleos e também uma alta probabilidade de se encontrar os dois elétrons entre eles, contribuindo assim para a formação da ligação química. Dizemos que houve a formação de uma ligação química covalente, onde dois elétrons são igualmente compartilhados ($c_1 = c_2$). O orbital antiligante, por sua vez, não apresenta probabilidade de se encontrar os elétrons entre os dois átomos, mas apenas próximo aos núcleos ($c_1 = -c_2$); por isso é chamado de antiligante.

A Figura 4 nos mostra claramente o que a estrutura de Lewis nos mostra esquematicamente. A molécula de H_2 compartilha seus dois elétrons igualmente como mostrado no Esquema 1.

A TOM é largamente usada qualitativamente para racionalizar a reação química seja na química orgânica, inorgânica, bioquímica etc. Atualmente, cálculos precisos são possíveis de serem feitos devido ao grande desenvolvimento dos computadores e de metodologias dos cálculos teóricos. A grande vantagem da TOM é que nenhum conhecimento prévio da molécula é necessário, apenas as quatro constantes básicas da física, a saber: velocidade da luz (c), constante de Planck (h), carga do elétron (e) e o número atômico (Z) são necessárias. Ligações químicas serão ou não formadas dependendo do sistema calculado. Por isso, estes cálculos são



Esquema 1: Formação da molécula de H_2 de acordo com a estrutura de Lewis.

chamados de *ab initio* ou de *primeiros princípios*. Infelizmente estes cálculos não são possíveis para moléculas ou agregados com mais que algumas dezenas de átomos pertencentes à segunda linha da tabela periódica devido ao esforço computacional. Aproximações são possíveis de serem feitas para diminuir o custo computacional e permitir o cálculos de sistemas ainda maiores; este é o caso dos métodos semiempíricos. São chamados assim porque em seu formalismo alguns parâmetros

são estimados a partir de dados experimentais de uma série de moléculas conhecidas. Por fim, a mecânica molecular surge como uma possibilidade para tratar sistemas muito grandes. Neste método, a ligação química é representada por molas com a constante de Hooke parametrizada para reproduzir a ligação no equilíbrio, ou seja, é uma abordagem clássica da ligação química. Embora a utilidade deste método seja evidente para estudar propriedades geométricas e conformações de moléculas grandes como aquelas encontradas em sistemas biológicos, a estrutura eletrônica não pode ser descrita com tais métodos.

Teoria de ligação de valência (TLV)

Esta teoria é geralmente usada para racionalizar a ligação química em compostos orgânicos por tratar-se de uma teoria que é facilmente aplicada, pelo menos em termos qualitativos. Sabemos que os elétrons de valência estão disponíveis para a formação de ligação

química, por dois motivos básicos:

1. Os elétrons de valência estão desemparelhados ou podem se desemparelhar com um custo energético relativamente baixo. Lembremos que as energias dos orbitais atômicos são inversamente proporcionais ao número quântico principal ($\sim 1/n^2$), logo para as camadas mais externas esta diferença tende a diminuir. Além disso, as subcamadas, ou seja, os orbitais de diferentes números quânticos secundários (l) são degenerados (mesma energia) para o átomo de hidrogênio e muito próximas em energia para os átomos multieletrônicos (como foi visto no artigo de modelos teóricos para a compreensão da estrutura da matéria).

Logo a energia para desemparelhar ou excitar os elétrons é relativamente baixa.

2. Na formação de uma ligação química os orbitais devem se superpor. Os orbitais de valência são mais difusos, isto é, têm um raio médio maior, permitindo que a superposição entre eles

seja mais eficiente.

Embora, do ponto de vista qualitativo, esta forma de racionalizar a ligação química esteja correta, sabemos que os elétrons mais internos participam indiretamente da formação da ligação, polarizando os orbitais de valência na direção da ligação. A nossa proposta aqui é discutir alguns conceitos básicos que surgem a partir da TLV e não de cálculos intensos e complicados relacionados à química teórica, por isso nos deteremos na análise qualitativa da ligação química pela TLV.

A formação de uma ligação química, de acordo com a TLV, ocorre quando dois orbitais, cada um com apenas um elétron, se superpõem construtivamente. Esta premissa mostra desde já um ponto fraco da TLV: ela super enfatiza o caráter covalente da ligação química (McQuarrie, 1983). O mesmo não ocorre com a TOM, cujos coeficientes moleculares são balanceados de forma a levar em conta o caráter iônico de uma ligação. Este caráter iônico está sempre presente quando se trata de

A formação de uma ligação química, de acordo com a TLV, ocorre quando dois orbitais, cada um com apenas um elétron, se superpõem construtivamente. Esta premissa mostra desde já um ponto fraco da TLV: ela super enfatiza o caráter covalente da ligação química

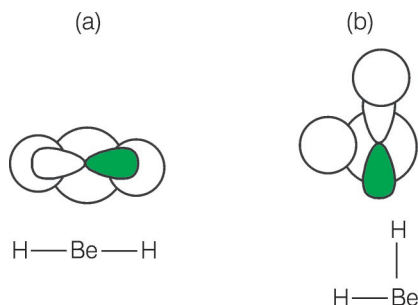


Figura 5: Possível forma de formar ligação química a partir dos orbitais 2s e $2p_x$ do Be e de 1s dos átomos de hidrogênio.

uma ligação entre átomos de diferentes eletronegatividades.

Analisemos novamente a formação da molécula de H_2 . Cada átomo de hidrogênio apresenta o orbital 1s ocupado com um elétron. Quando os dois átomos estão suficientemente próximos para que haja superposição dos dois orbitais, ocorre a formação da ligação química. O Esquema 1 ilustra bem esta idéia.

Vejam os casos mais interessantes: o hidreto de berílio, BeH_2 . Como a ligação química é formada? A configuração eletrônica do berílio é $1s^2 2s^2$, estando todos os seus elétrons emparelhados. Alguém poderia desatenciosamente pensar que este átomo não forma ligações químicas. Sabemos que trata-se de um metal alcalino terroso muito reativo. Afinal, como a TLV racionaliza a formação do BeH_2 se ele não apresenta orbitais com apenas um elétron para formar a ligação química? Nosso conhecimento da estrutura eletrônica do Be nos permite dizer que a camada de valência (número quântico principal 2) apresenta outros três orbitais vazios, a saber: $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$. Um elétron do orbital 2s pode ser facilmente excitado para um dos orbitais 2p. Observe que a energia liberada com a formação da ligação química é muito maior do que a energia gasta

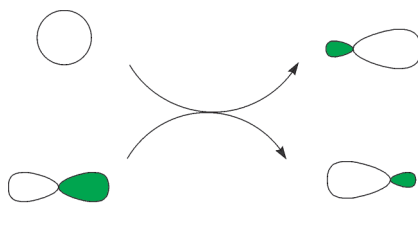


Figura 6: Formação dos orbitais híbridos sp.

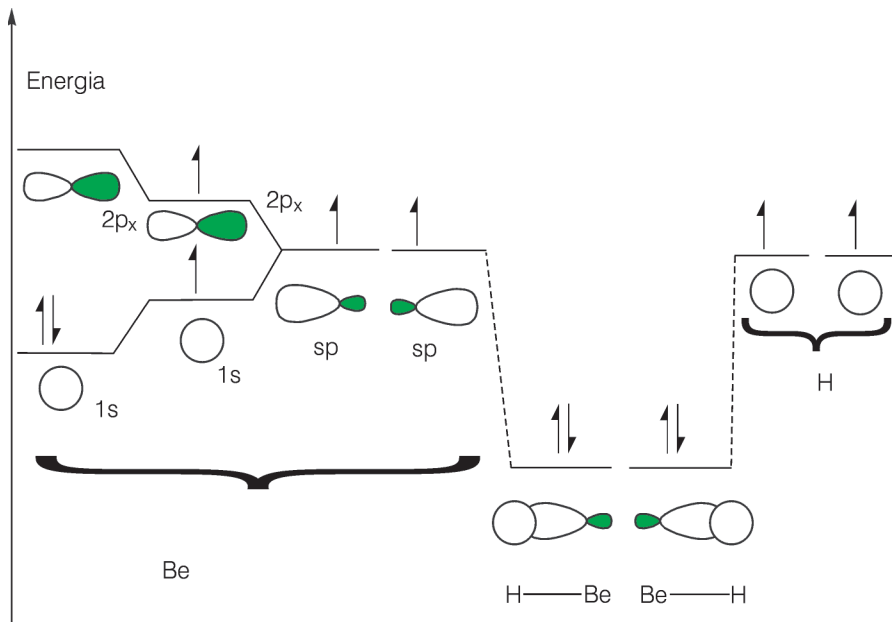


Figura 8: Perfil energético da formação da ligação química no composto BeH_2 de acordo com a TLV.

para a excitação deste elétron para o orbital 2p. O processo de formação da ligação total continua sendo favorecido.

No entanto, o fato de termos dois orbitais com um único elétron não explica ainda a formação da ligação química. Observe na Figura 5 o desenho (a); ele mostra a formação de uma molécula linear. Porém dificilmente a ligação química ocorreria, pois um dos átomos de hidrogênio teria uma superposição destrutiva com relação ao orbital 2p, isto é, sinais opostos. Na Figura 5b, a superposição ocorre, mas por questões de repulsão eletrostática, uma ligação química com um ângulo de 90 graus nesta situação não seria favorecida.

Como foi discutido na teoria dos orbitais moleculares, os orbitais não têm necessariamente significado físico e qualquer rotação destes orbitais no espaço consiste em solução da equação de Schrödinger. Em outras palavras, isto significa que dois orbitais quaisquer podem sempre ser mistura-

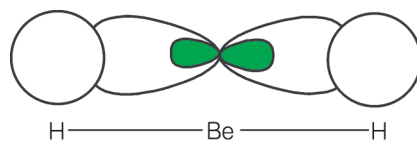


Figura 7: Ligação química do BeH_2 de acordo com a TLV.

dos para formar dois outros orbitais. A estes dois novos orbitais chamamos de orbitais híbridos. A Figura 6 mostra como o orbital 2s e o orbital $2p_x$ se misturam para formar dois orbitais híbridos sp.

Cada orbital híbrido sp tem um elétron e está pronto para se superpor ao orbital 1s do hidrogênio e formar a ligação Be-H. Logo a ligação química na molécula de BeH_2 é esquematicamente mostrada na Figura 7.

Podemos então dizer que na formação da ligação química os orbitais atômicos são primeiramente preparados ou ajustados para melhor atender os requisitos de superposição dos orbitais. A Figura 8 mostra esquematicamente cada uma das etapas de formação da ligação química.

Em outros compostos onde se formam mais de duas ligações químicas, os orbitais híbridos são formados a partir de um número maior de orbitais atômicos. Como estes orbitais híbridos

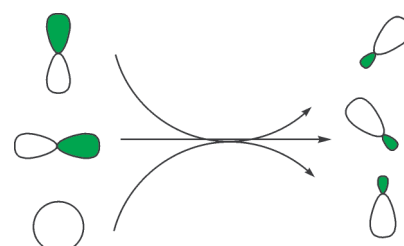


Figura 9: Formação de orbitais híbridos sp^2 a partir dos orbitais s, p_x e p_y .

equivalem a uma rotação dos orbitais atômicos canônicos, sempre um certo número de orbitais atômicos gerará um número igual de orbitais híbridos. Para a molécula de BF_3 , o átomo de boro tem configuração eletrônica de valência $2s^2 2p^1$. Para que haja três ligações químicas com o boro, este tem que ter 3 orbitais disponíveis para formar a ligação química, ou seja, contendo apenas 1 elétron cada. Ocorre um processo semelhante ao do BeH_2 , onde um elétron do orbital $2s$ é promovido a um orbital $2p$ vazio. Os três orbitais contendo um elétron ($2s$, $2p_x$, $2p_y$) se misturam para formar três outros orbitais híbridos chamados de sp^2 . Estes três orbitais estão no plano (plano xy se usarmos os orbitais $2p_x$ e $2p_y$) e fazem um ângulo entre si de 120 graus. Por isso o BF_3 tem geometria triangular plana, pois os átomos de flúor vão se orientar ao longo destes eixos para fazer uma melhor superposição de seu orbital $2p$ com um elétron e o orbital híbrido sp^2 (a Figura 9 ilustra a formação do orbital sp^2).

Vejamos agora as moléculas isoeletrônicas CH_4 , NH_3 e H_2O ; todas apresentam 10 elétrons, sendo que o átomo central tem ocupado parcialmente os orbitais $2p$. No caso do CH_4 , o carbono precisa de 4 orbitais com um elétron em cada para se ligarem aos orbitais $1s$ do hidrogênio. O carbono no estado fundamental tem configuração eletrônica $2s^2 2p^2$. Promovendo um elétron do orbital $2s$ para o orbital $2p$, podemos gerar os orbitais híbridos sp^3 . São 4 orbitais atômicos gerando 4 orbitais híbridos, cada um voltado para a direção dos vértices de um tetraedro, formando assim a molécula de metano. Em termos de diagrama simplificado podemos escrever como mostrado na Figura 10. Sabemos que em um tetraedro o ângulo entre as ligações é de exatamente 109,5 graus. No caso de NH_3 , um dos orbitais híbridos

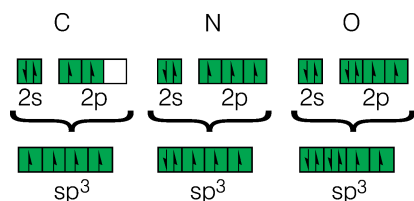


Figura 10: Formação dos orbitais híbridos sp^3 nos átomos de C, N e O.

está duplamente ocupado, por isso ele não se liga. Apenas três orbitais híbridos estão disponíveis para se superpor ao orbital $1s$ do hidrogênio. Embora os orbitais híbridos se disponham no espaço na forma de um tetraedro, a molécula de NH_3 é uma pirâmide trigonal como mostrada na Figura 12. O par de elétrons está disposto na direção de um dos vértices do tetraedro. A molécula de H_2O segue o mesmo raciocínio, ou seja, dois de seus orbitais híbridos estão duplamente ocupados, logo apenas dois orbitais sp^3 estão disponíveis para interagir com os átomos de hidrogênio (veja Figura 10). A molécula, por isso, é angular. O ângulo entre as ligações H-O-H é por volta de 104,5 graus. Esta distorção em relação ao tetraedro perfeito deve-se ao fato de que os dois pares de elétrons não-ligantes ocupam um espaço maior do que se estivessem sendo compartilhados por dois átomos. Este fato leva a uma re-

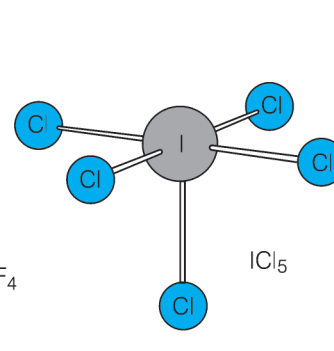
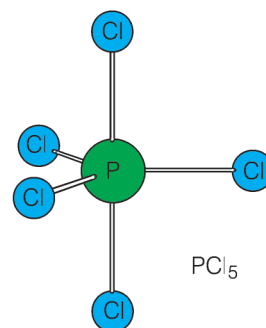
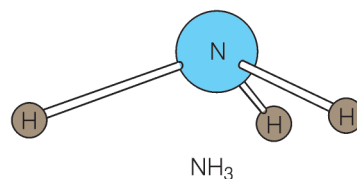
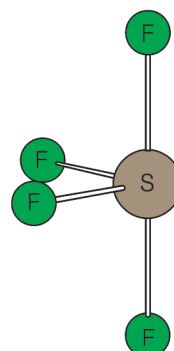
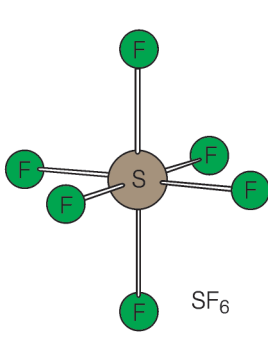
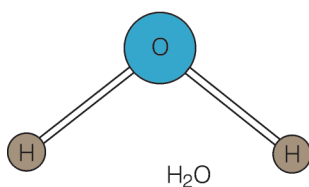
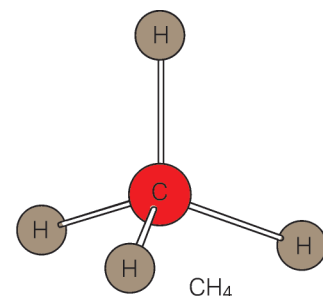


Figura 12. Exemplo de possíveis geometrias de algumas moléculas.

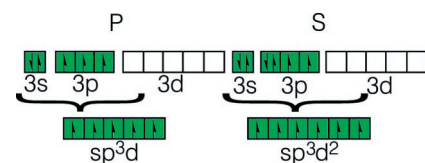


Figura 11: Formação dos orbitais híbridos sp^3d e sp^3d^2 nos átomos de fósforo e enxofre, respectivamente.

pulsão maior entre os pares não-ligantes e os pares compartilhados na ligação O-H, forçando a diminuição do ângulo de ligação.

Naqueles átomos, cuja camada de valência apresenta orbitais d vazios, pode ocorrer a expansão do octeto e acomodar ao seu redor mais átomos que alguém poderia esperar em se tratando da regra do octeto. A partir da terceira linha da tabela periódica os elementos podem sofrer a expansão do octeto, ou seja, elétrons são excitados para os orbitais d , e estes juntamente

com os orbitais s e p formam orbitais híbridos. Isto sempre ocorre em moléculas cujos átomos possuem mais de 4 ligações químicas. O PCl_5 é um bom exemplo deste fato. O fósforo apresenta valência $3s^2 3p^3$, apresentando apenas três elétrons desemparelhados. Como o orbital 3d está vazio, este pode receber elétrons para desemparelhar 5 elétrons preparando orbitais para fazer ligação com os 5 átomos de cloro. Então temos o esquema da Figura 11.

A estrutura que possui o menor número de interações par não-ligante - par não-ligante com ângulo de 90 graus é o mais estável, pois os pares não-ligante são mais volumosos, e por isso a repulsão eletrostática é maior

Deste modo o PCl_5 tem geometria bipirâmide trigonal, como mostrada na Figura 12. O átomo de nitrogênio está na mesma coluna do fósforo na tabela periódica e, conseqüentemente, tem a mesma configuração eletrônica de valência. No entanto, a molécula NCl_5 não existe, pois o átomo de nitrogênio não sofre expansão do octeto pelo fato de não possuir orbitais d em sua camada de valência.

Uma outra molécula interessante é o SF_6 , cujo átomo central sofre expansão do octeto e forma orbitais híbridos sp^3d^2 , levando a uma geometria octaédrica. (Figura 12). Observe que moléculas como o ICl_5 e SF_4 possuem par de elétrons não-ligantes que estarão ocupando um dos orbitais híbridos. Porém, diferentemente do que foi visto para o caso das moléculas NH_3 e H_2O , dependendo de qual orbital híbrido for ocupado pelo par não-ligante (PNL), temos uma estrutura molecular diferente. Neste caso, uma avaliação da interação eletrostática entre par de elétrons não-ligante e par de elétrons ligante deve ser realizada para verificar qual estrutura é mais estável. A estrutura que possui o menor número de interações par não-ligante - par não-ligante com ângulo de 90 graus é o mais estável, pois os pares não-ligante são mais volumosos, e por isso a repulsão eletrostática é maior. Em seguida, o que tiver menor número de interações a 90 graus do tipo par não-ligante - par ligante (PL) é a mais estável. De um modo geral temos que as interações entre pares de elétrons

seguem a seqüência: PNL-PNL > PNL-PL > PL-PL.

Em cálculos teóricos todas estas interações são automaticamente levadas em conta. A geometria mais estável é sempre aquela cuja função de onda, seja ela TLV ou TOM, gera a menor energia total da molécula. Observa-se que a TLV gera naturalmente a estrutura de Lewis para as moléculas devido ao fato de se basear no compartilhamento de elétrons. A sua maior deficiência está no fato de não levar em conta o caráter iônico em uma ligação covalente. Mesmo assim, há sérias dificuldades em se tratar moléculas que apresentam elétrons desemparelhados em seu estado fundamental, como, por exemplo, a molécula de O_2 . Esta molécula apresenta dois elétrons desemparelhados. A TOM prevê a formação desta molécula com dois orbitais π degenerados. Estes orbitais π são formados a partir da interação entre dois orbitais 2p dos átomos de oxigênio. Os orbitais π são ocupados por apenas dois elétrons, que de acordo com a regra de Hund, vão estar desemparelhados.

Ligação metálica

Os metais são materiais formados por apenas um elemento e apresentam uma estrutura geométrica bem definida. Desde a descoberta do elétron por Thompson em 1897, foram várias as tentativas de descrever a estrutura eletrônica dos metais. Uma das primeiras tentativas foi feita por Drude, em 1900. Em sua teoria, um metal era tratado como um gás uniforme de elétrons. Drude aplicou a teoria cinética dos gases e obteve alguns resultados razoáveis para a época em relação à condução térmica e elétrica do metal (Ashcroft &

Mermen, 1976). Esta idéia de se utilizar um modelo tão simples está relacionada ao fato de que se acreditava que a boa condução elétrica dos metais era devido aos elétrons estarem livres. Este modelo foi logo refutado por não levar em conta as interações elétron-elétron e nem o potencial eletrostático devido aos núcleos atômicos.

A geometria mais estável é sempre aquela cuja função de onda gera a menor energia total da molécula. Observa-se que a TLV gera naturalmente a estrutura de Lewis para as moléculas devido ao fato de se basear no compartilhamento de elétrons

O fato do metal ser constituído de apenas um elemento leva-nos a pensar que a ligação metálica apresenta caráter essencialmente covalente. Em princípio podemos imaginar uma molécula constituída de alguns elementos metálicos onde outros elementos do metal vão sendo adicionados para formar o metal. Neste caso, o que aconteceria com os orbitais moleculares? Como seriam os orbitais moleculares no limite da formação do metal? Para responder a estas duas questões temos que invocar a teoria dos orbitais moleculares e lembrar que dois orbitais atômicos vão sempre formar dois orbitais moleculares: um ligante e outro antiligante. Como no metal temos todos os orbitais atômicos com a mesma ener-

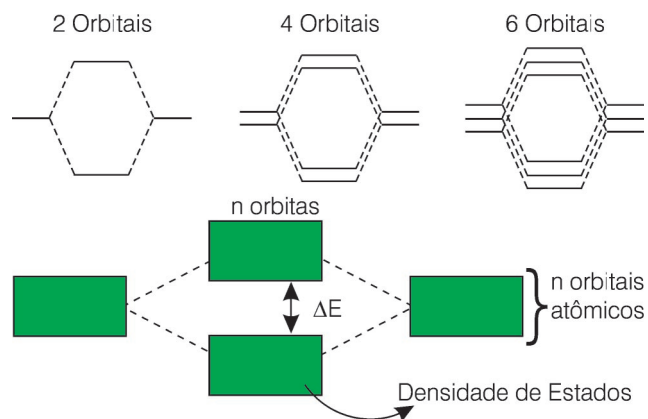


Figura 13: O esquema mostra como o aumento do número de orbitais atômicos participando da ligação química explica a ligação metálica e a densidade de estados.

gia e forma, então, por exemplo, em um agregado de 4 átomos teremos 4 orbitais d_{xy} , cada um com um elétron, formando 4 orbitais moleculares, todos deslocalizados sobre os quatro átomos, haja visto que eles têm a mesma simetria (forma) e a mesma energia. Em um pedaço de metal que contenha 1 mol de átomos, em relação aos orbitais d , que correspondem aos orbitais de valência dos metais de transição, o equivalente a $5 \times 6,02 \times 10^{23}$ orbitais atômicos estariam envolvidos na formação da ligação metálica. Um número equivalente de orbitais moleculares seria, conseqüentemente, formado. Acontece que para um número tão grande de orbitais com energia muito próxima torna-se difícil distinguir cada orbital molecular. Passamos, então, a falar em banda, como se houvesse um contínuo de estados eletrônicos (orbitais moleculares) possíveis para os elétrons e, no limite, realmente o é. A Figura 13 mostra como o diagrama de orbitais moleculares fica na formação da ligação metálica.

Em metais alcalinos a banda mais alta em energia é chamada de banda s , devido ao fato de que esta banda é constituída basicamente dos elétrons da camada de valência dos átomos alcalinos. Pelo fato de que estes metais tem um potencial de ionização relativamente baixo em relação aos outros elementos da tabela periódica, os elétrons nesta banda estão deslocalizados, permitindo assim a sua fácil condução. Falamos em banda d , que corresponde àquela faixa de energia onde se encontram os estados devidos às interações dos orbitais d . Falamos também de densidade de estados como sendo o número de estados em uma estreita faixa de energia. Em metais como o alumínio e o sódio, os estados são tão deslocalizados que no limite dos estados ocupados ele segue a aproximação de um gás uniforme de elétrons.

de mais alta energia ocupado é chamado, no jargão da física do estado sólido, de energia de Fermi e é tomada como referência fazendo-a igual a zero. A energia de Fermi está relacionada à função de trabalho do metal, que por analogia podemos dizer que é o potencial de ionização do metal. Valores negativos da energia se referem aos estados ocupados e os positivos aos estados não ocupados. A diferença entre a banda de valência, próximo ao nível de Fermi, e a banda dos estados não ocupados, chamamos de lacuna de energia (*energy gap*) e está relacionada a importantes propriedades dos metais, como por exemplo a condutividade. Dependendo desta lacuna de energia, o metal é considerado condutor, semicondutor ou isolante. Quando, ao nível de Fermi, ocorre uma grande densidade de estados, seguindo a regra de Hund, os elétrons tendem a ficar desemparelhados, e a superfície metálica passa a apresentar paramagnetismo. O paládio é um caso interessante, pois ele não apresenta paramagnetismo em seu estado fundamental, mas devido ao fato de se ter grande densidade de estados próximo ao nível de Fermi, a susceptibilidade magnética do paládio é muito grande. Basta dizer que um simples defeito da estrutura cristalina do Pd, ou impurezas, é suficiente para tornar o metal paramagnético, ou seja, desemparelhar os elétrons.

Na física do estado sólido, vários métodos são usados para tratar sistemas metálicos. Alguns deles partem do modelo de que os elétrons estão livres e se movimentam em um potencial dado pelos núcleos dos átomos metálicos. Dada a grande dimensão do sistema, o método do Funcional de Densi-

dade é normalmente usado, ou a sua aproximação chamada de método $X\alpha$. Nestes métodos a variável básica é a densidade eletrônica ao invés da função de onda, que é muito mais complexa, pois leva em conta explicitamente as coordenadas espaciais e de spin para cada elétron do sistema. Este método baseia-se no princípio de que a energia total de um sistema é um funcional da densidade eletrônica³. No entanto, o funcional exato da energia não é ainda conhecido, e aproximações são usadas. Esta é uma área que tem sido intensamente estudada pelos físicos e químicos teóricos na tentativa de obter funcionais cada vez mais exatos.

Densidade de estados é o número de estados em uma estreita faixa de energia. Em metais como o alumínio e o sódio, os estados são tão deslocalizados que no limite dos estados ocupados ele segue a aproximação de um gás uniforme de elétrons

Ligação química

Nesta seção refletimos um pouco sobre o que é ligação química no sentido mais amplo da palavra. De um modo geral uma molécula deve ser definida como sendo um ente capaz de ser caracterizado por métodos experimentais tais como espectroscopia, difração de raio-X, análise química via úmida ou seca tradicional. Toda interação entre dois átomos, agregados de átomos ou moléculas que leva a um estado de equilíbrio, e conseqüentemente estável em relação ao tempo relativamente longo também deve ser considerada como uma ligação química. Em outras pala-

avras, ligação química leva sempre a um abaixamento da energia do sistema, estabilizando-o⁴. Esta interação pode ser mais fraca ou mais forte dependendo das forças envolvidas. Quando dois átomos de hidrogênio e um de oxigênio interagem entre si para formar a molécula de água em fase gasosa, ou seja, que pode ser consi-

derada isolada, dizemos que houve a formação da ligação covalente H-O-H. Porém, duas destas moléculas podem se encontrar para formar um agregado ligado por interações devido a ligações de hidrogênio e eletrostáticas, devido aos dipolos da molécula H_2O . Este agregado também é uma molécula. Porém, como as forças envolvidas são

O estado de mais alta energia ocupado é chamado, no jargão da física do estado sólido, de energia de Fermi e é tomada como referência fazendo-a igual a zero. A energia de Fermi está relacionada à função de trabalho do metal, que por analogia podemos dizer que é o potencial de ionização do metal

bem mais fracas que a ligação covalente, elas podem se dissociar mais facilmente nas duas moléculas de água. Quando olhamos para o meio condensado com uma 'lupa' (*in loco*), por exemplo o líquido água, será muito difícil distinguir as moléculas de H₂O. As interações de dipolo-dipolo e ligações de hidrogênio irão ofuscar a nossa idéia do que é água líquida. Esta dificuldade deve-se ao fato de que a nossa percepção do mundo é estática, e a química, como de um modo geral a natureza, é antes de mais nada dinâmica. Mesmo em sistemas em equilíbrio, dizemos que ocorre equilíbrio dinâmico, ou seja, ao nível microscópico há sempre mudanças ocorrendo, porém em nosso mundo macroscópico percebemos apenas uma média de todos esses processos. Felizmente, muito dos processos que estudamos na química podem ser facilmente desacoplados de outros processos considerados dinâmicos.

A ligação química da qual tratamos aqui envolve uma energia de ligação grande, o que impede que as ligações sejam modificadas em uma escala de tempo curta. Logo a nossa aproximação da formação de uma ligação estática é, para todos os propósitos, plausível. Não devemos esquecer, porém, que no líquido puro

temos 10⁻⁷ mol/L de H⁺ e OH⁻ que estão sendo formados e consumidos continuamente, ou seja, há quebra da ligação H-O-H em quantidades pequenas, mas existentes. Se olharmos para a água na nossa temperatura ambiente, observaremos que as ligações mais fracas, tais como ligações de hidrogênio, estão sendo rompidas e formadas continuamente em relação a nossa escala de tempo: há uma agitação térmica. Por isso, dizemos que o líquido água é formado essencialmente de moléculas H₂O, pois elas são entidades que podemos distinguir. Quando abaixamos a temperatura ao ponto de congelamento da água, então as interações mais fracas passam a ser importantes e o líquido se cristaliza de forma a

maximizar a formação de ligações de hidrogênio. Resta então a questão: o cubo de gelo formado é uma molécula ou um composto de várias moléculas de H₂O ligadas por ligações fracas? Tudo vai depender da definição que fazemos de molécula.

As ligações químicas iônica, covalente e metálica são as mais fortes que existem e normalmente definem a formação de moléculas.

Na catálise, que tem grande interesse tecnológico, procuramos sempre uma forma de quebrar ligações covalentes ou iônicas com um custo energético menor, ou seja, diminuindo o custo de produção. As refinarias de petróleo utilizam maciçamente catalizadores a base de zeólitas para fazer o craqueamento do óleo cru. O petróleo é normalmente constituído de alcanos de cadeias longas e os catalizadores levam à quebra destas cadeias, que depois são separadas por destilação em

Quando olhamos para o meio condensado com uma 'lupa' (*in loco*), por exemplo o líquido água, será muito difícil distinguir as moléculas de H₂O. Esta dificuldade deve-se ao fato de que a nossa percepção do mundo é estática, e a química, como de um modo geral a natureza, é antes de mais nada dinâmica

frações que consistem na gasolina, diesel, óleo combustível e outros. Muitos catalizadores são baseados nos metais nobres como Pd, Rh e Ru. O processo catalítico consiste, na maior parte das vezes, no fato de que quando um composto interage com o metal, este doa elétrons populando os orbitais antiligantes, facilitando assim a quebra de suas ligações químicas. Esta é uma área de intensa pesquisa na área de química experimental e crescente na área de química teórica. Afinal pouco se sabe ainda do mecanismo e da natureza destas reações a nível molecular.

Uma outra área a ser relacionada são as reações fotoinduzidas. Basicamente, consiste no fato de que quando um elétron recebe um fóton com energia bem definida, este é excitado para orbitais antiligantes enfraquecendo assim a ligação química, levando até mesmo à sua ruptura.

Embora as ligações covalentes sejam as mais fortes, também deve ser dada atenção para as interações mais fracas (discutidas no artigo de interações

moleculares), pois elas apresentam flexibilidade suficiente para que processos importantes sejam realizados. A estrutura na forma de hélice das proteínas, que em última análise garante a formação da vida, é sustentada por ligações de hidrogênio. O alto ponto de fusão da água e o seu papel no controle da temperatura na Terra é devido em grande parte a estas interações fracas. Enfim, cabe a nós químicos analisar cada propriedade, cada sistema e cada processo, com a devida cautela, com as ferramentas corretas, sem esquecer do todo, ou seja, de que tudo é química.

Hélio A. Duarte (duarte@netuno.qui.ufmg.br), doutor em química teórica, é professor no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais.

Notas

1. Em relação a este item, Pearson, em 1987, sugeriu o princípio da dureza máxima (η), que é aproximado pela equação $\eta = I - A$. Os conceitos de potencial químico e dureza são apresentados em detalhe no artigo de revisão de DUARTE, H.A. *Química Nova*, 2001, no prelo (sobre Pearson, ver Ref. 37)

2. Matematicamente dizemos que o valor esperado da energia total do sistema é invariante com relação a transformações unitárias da função de onda.

3. Quando $F = F(g)$ e $g = g(x)$, dizemos que F é um funcional de g .

4. Em outras palavras, dizemos que há um mínimo na superfície de energia potencial.

Leitura recomendada

ASHCROFT, N.W.; MERMIN, N.D. *Solid state physics* Nova Iorque: Saunders College Publishing, 1976.

BARROS, H.L.C. *Química inorgânica, uma introdução*. Belo Horizonte: SEGRAC, 1995.

DUARTE, H.A. *Química Nova*, 2001, no prelo.

HUHEEY, J.E. *Inorganic Chemistry*, Nova Iorque: HarperCollins Publishers, 1983.

LEVINE, I.N. *Quantum Chemistry* Englewood Cliffs: Prentice Hall, 1991.

MCQUARRIE, D.A. *Quantum Chemistry* Mill Valley: University Science Books, 1983.