Rede São Paulo de

Formação Docente

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

São Paulo
2011

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

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

A Ligação Química no contexto do átomo divisível

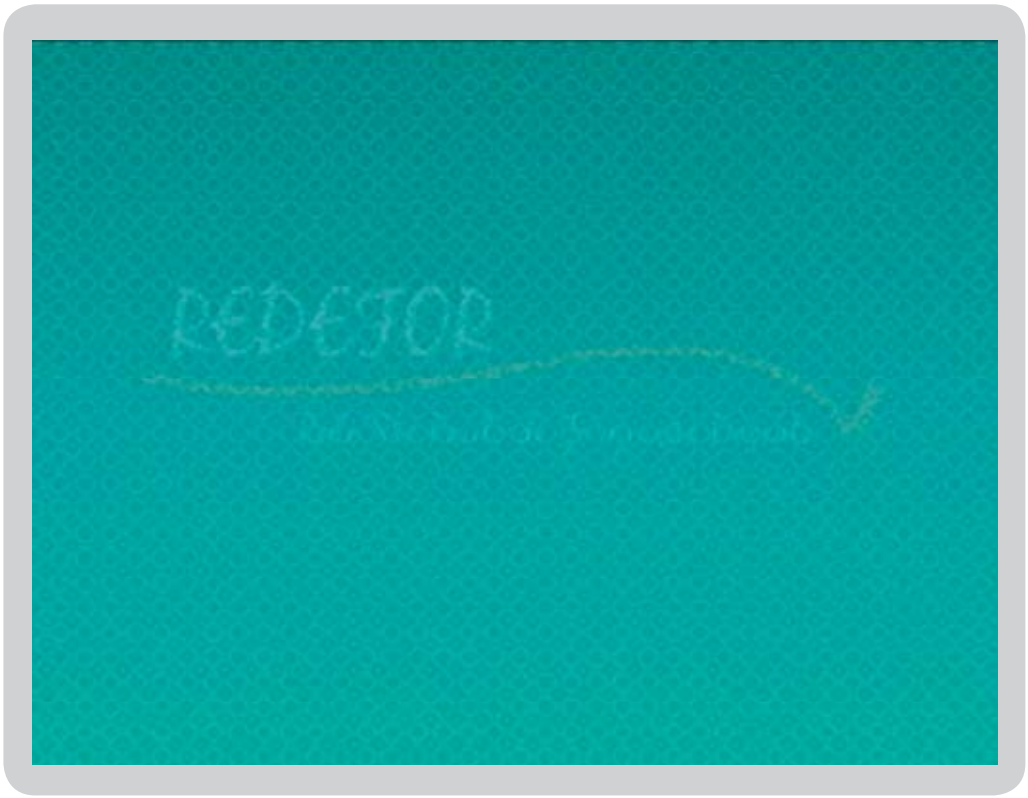
Sumário

Vídeo da Semana 2

2. A Ligação Química no contexto do átomo divisível 2

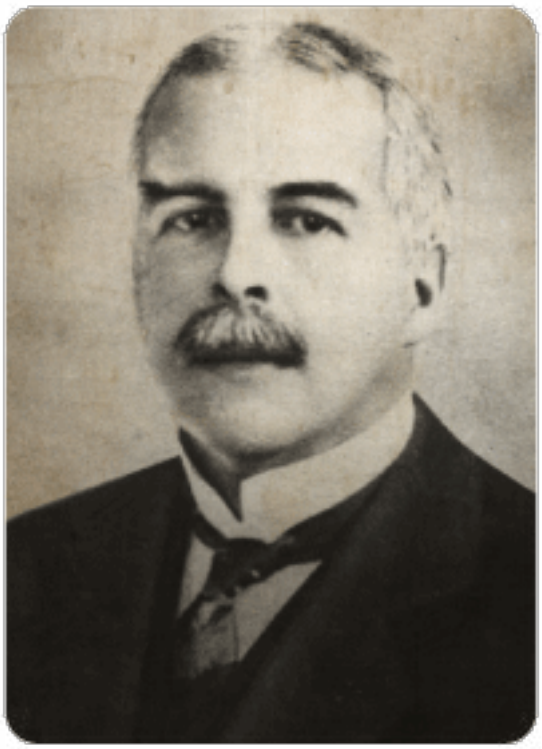
2.1 Regra do Octeto: Importância Histórica, Limites de sua utilização 3

Vídeo da Semana

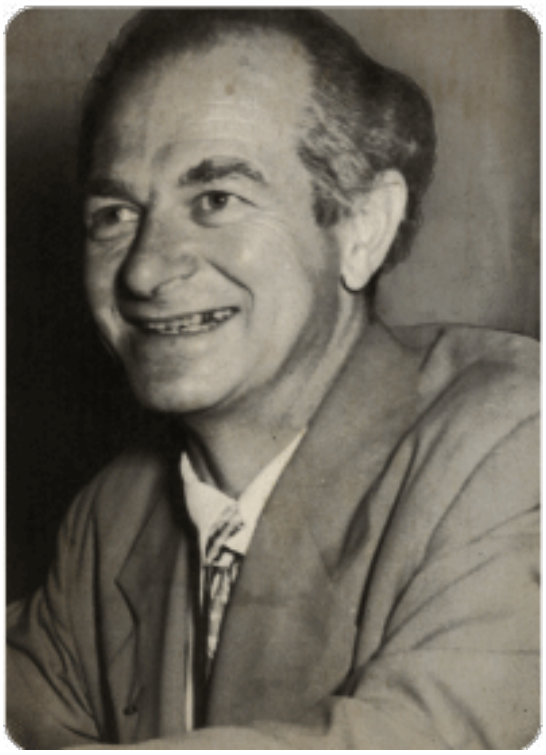


2. A Ligação Química no contexto do átomo divisível

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



Gilbert Newton Lewis - (1875 – 1946)



Linus Pauling - (1901 – 1994)

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

Uma vez associada à idéia da estabilidade química dos gases nobres às suas configurações eletrônicas com oito elétrons na camada de valência (com exceção do hélio, que tem dois elétrons em sua camada de valência), foi natural propor-se que os átomos que não tinham esta configuração estável, tendem a compartilhar, ou doar/receber elétrons, em número suficiente para adquirir esta configuração estável. Estas idéias foram muito úteis para racionalizar a formação de substâncias covalentes como Cl_2 e CH_4, ou de substâncias iônicas como NaCl.

Consideremos o caso da formação de uma substância covalente, por exemplo, o Cl_2. O átomo de Cl, número atômico 17, tem sete elétrons em sua camada de valência, o que pode ser determinado tanto utilizando a posição do elemento na Tabela Periódica, como pela aplicação das regras de Pauling para a determinação das distribuições eletrônicas dos átomos, $1s^2$

$2s^2\ 2p^5$. Como o átomo de cloro não atinge o octeto, esta configuração poderá ser atingida se compartilhar um par de elétrons com outro átomo de cloro, formando a molécula Cl-Cl. Representando esta situação através dos diagramas de pontos propostos por Lewis, onde os elétrons são representados por pontos e, sempre que possível aos pares. Essa situação é representada do seguinte modo:

Diagrama de Lewis do átomo de Cl

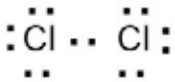


Diagrama de Lewis da molécula de Cl_2

Pelo diagrama pode-se ver que cada átomo de cloro completa seu octeto pelo compartilhamento de um par de elétrons, satisfazendo assim a regra do octeto, e formando uma molécula estável Cl_2.

Consideremos agora o caso da formação do NaCl sólido, uma substância iônica, à luz da idéia da estabilidade associado ao octeto. Sódio, com número atômico 11, em sua camada de valência tem um elétron a mais que o gás nobre anterior, o neônio. Segundo previsto pela regra do octeto, o átomo de sódio atinge a configuração eletrônica "estável" do gás nobre anterior, perdendo um elétron da sua camada de valência, formando o cátion Na^+, configuração $1s^2\ 2s^2 2p^6$. Cloro, com número atômico 17, tem sete elétrons na sua camada de valência, faltando um elétron para atingir a configuração "estável" do gás nobre próximo, o argônio. O átomo de cloro pode atingir esta configuração estável recebendo o elétron perdido pelo átomo de sódio, formando o ânion Cl^-, com a configuração "estável" da camada de valência do gás nobre argônio. O processo é representado no esquema que se segue, utilizando diagramas de pontos de Lewis.

Representação das camadas de valência dos átomos isolados

Representação das camadas de valência dos íons Na^+ e Cl^-

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

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

$$Na\,(g) + EI_1 \longrightarrow Na^+\,(g) + e^- \quad + 496\ kJ\ mol^{-1}$$

$$Cl\,(g) + e^- \longrightarrow Cl^-\,(g) + AE_1 \quad - 349\ kJ\ mol^{-1}$$

Balanço energético total dos processos = + 147 kJ mol^{-1}

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

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

Com relação aos elementos do segundo período da Tabela Periódica, indo de Li a F, as substâncias formadas pelos seus elementos do segundo período são os que mais obedecem a Regra do Octeto. Mesmo assim, há exceções em que o octeto não é atingido, e substâncias estáveis são formadas. É o caso da formação de Cl-Be-Cl, com apenas 4 elétrons na camada de valência do Be, e do BF_3, onde há apenas 6 elétrons ao redor do átomo de boro central.

Já para os elementos do terceiro período da Tabela Periódica, indo de Na a Cl, há casos em que o mesmo elemento forma substâncias que obedecem a Regra do Octeto, e forma também substâncias cujo elemento central tem mais de 8 elétrons ao seu redor. Para este último tipo de substância diz-se que seu átomo central é **hipervalente**, tendo ocorrido a **expansão** do seu octeto. Substâncias em que ocorre expansão do octeto neste período envolvem geralmente os elementos P, S e Cl. Exemplos típicos são as substâncias PCl_3 e PCl_5 formadas entre os elementos P e Cl, com 5 e 7 elétrons na camada de valência, respectivamente. Os diagramas de Lewis para as duas substâncias, onde ambas têm o átomo de P como elemento central, são representadas a seguir.

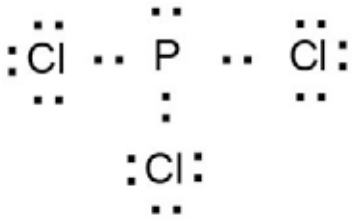


Diagrama de Lewis da molécula de PCl_3

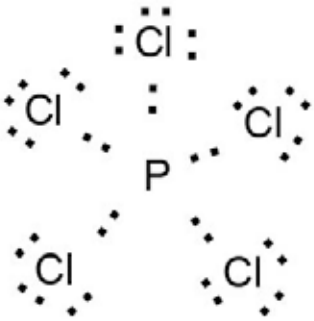


Diagrama de Lewis da molécula de PCl_5

No caso da molécula PCl_3, verifica-se que tanto o átomo de P central, como os átomos de Cl periféricos tem seus octetos completos, de acordo com a Regra do Octeto. Já a análise do diagrama de Lewis da molécula PCl_5 mostra claramente que os átomos de Cl periféricos têm seus octetos completos, enquanto que o átomo central de P tem 10 elétrons ao seu redor, não obedecendo a Regra do Octeto. O PCl_5 é um exemplo típico de substância hipervalente, na qual ocorre expansão do octeto do átomo de P central.

Outro problema associado à Regra do Octeto, e à idéia de considerar a ligação covalente como sendo sempre consequência da formação de pares de elétrons é explicar moléculas com número impar de elétrons na camada de valência, como, por exemplo, NO e NO_2. Este problema, que também é da Teoria de Ligação de Valência, que será vista oportunamente, só é resolvido por teorias como a Teoria do Orbital Molecular, também a ser abordada na próxima disciplina.

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

Segundo Gaston Bachelard, são retardos ou perturbações que se incrustam no próprio ato de conhecer, apresentando-se como um instinto de conservação do pensamento, como uma preferência dada mais às respostas do que às perguntas e impondo-se como causas de inércia. Os principais obstáculos, detectados por Bachelard são: a "experiência primeira do senso comum", o "conhecimento geral" e o "substancialismo" (em Japiassu, H. e MARCONDES, D. DICIONÁRIO BÁSICO DE FILOSOFIA. Rio de Janeiro: Jorge Zahar Ed., 3ª Ed., 2001).

Se há tantos problemas e exceções envolvidos na aplicação da Regra do Octeto, então se pode perguntar por que ela ainda é ensinada? A primeira resposta é pela sua importância histórica na formulação das primeiras idéias da formação da ligação química como conseqüência das interações entre os elétrons da camada de valência que formam a substância. A segunda é sua simplicidade e utilidade na previsão do tipo mais provável de interação química envol-

vida na formação de um grande número de substâncias covalentes e iônicas. A terceira é que cálculos teóricos mostram que em um número razoável de sistemas químicos que obedecem a Regra do Octeto têm energias de estabilização elevadas associadas.

Entende-se perfeitamente que explicar adequadamente o quadro mais geral da estabilidade das ligações químicas envolve conhecimentos cuja complexidade está além dos objetivos do Ensino Médio. Por isto, a Regra do Octeto é útil neste nível de ensino, desde que seja apresentada como uma ferramenta útil e simples para prever o tipo mais provável de ligação que ocorrerá em um grande número de interações entre átomos. No entanto, deve ficar claro que, exatamente por simplificar uma situação global complexa, não é infalível. Assim, ela funciona bem para justificar a formação de Cl_2 por ligação covalente, e de NaCl por ligação iônica, mas é incapaz de apresentar a formação da ligação química como consequência de um balanço favorável de energia que acompanha o processo de formação destas ligações, e não à uma suposta "estabilidade intrínseca" simplesmente porque um dado átomo completou seu octeto, por compartilhamento ou doação/recepção de elétrons! Para elementos do terceiro período e períodos subsequentes, são formadas tanto substâncias que obedecem à Regra do Octeto, como um grande número de substâncias que não a obedecem, e que não constituem apenas "algumas exceções", como apresentado na maioria dos livros didáticos.

Ficha da Disciplina:

Ligação Química

Luiz Antonio Andrade de Oliveira

Camila Silveira da Silva

Olga Maria Mascarenhas de Faria Oliveira

Estrutura da Disciplina

Semana	Temas	Ativ.	Datas
1	**1. Evolução Histórica do Conceito de Ligação Química**	1	4/abr a 10/abr
2	**2. A ligação Química no Contexto do Átomo Divisível** 2.1 Regra do Octeto: Importância Histórica, Limites de sua Utilização	2	11/abr a 17/abr
3	**3. Ligação Química: Conceito e Tipos** 3.1 Características Gerais das Ligações Químicas: Ligação Covalente 3.2 Características Gerais das Ligações Químicas: Ligação Iônica 3.3 Características Gerais das Ligações Químicas: Ligação Metálica 3.4 Características Gerais das Ligações Químicas: Ligações (ou Interações) Intermoleculares	3, 4, 5	18/abr a 24/abr
4	**4. Ligação Covalente em Entidades Isoladas** 4.1 Ligação Covalente versus Iônica - O Caso do NaCl e do HCl 4.2 Geometria de Moléculas Isoladas: Teoria da Repulsão dos Pares de Elétrons da Camada de Valência (TRPECV) 4.3 Outros Exemplos de Aplicação da TRPECV	7, 8, 9	25/abr a 1/mai
5	**5. Obedecer ou não a Regra do Octeto?** 5.1 O Caso do H_2SO_4 e do ânion SO_4^{2-} 5.2 O Caso em que não há Átomo Central na Molécula.	10, 11, 12, 13	2/mai a 8/mai

Resumo

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

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

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

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

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

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

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"

Pró-Reitora de Pós-graduação
Marilza Vieira Cunha Rudge

Equipe Coordenadora
Cláudio José de França e Silva
Rogério Luiz Buccelli
Ana Maria da Costa Santos

Coordenadores dos Cursos
Arte: Rejane Galvão Coutinho (IA/Unesp)
Filosofia: Lúcio Lourenço Prado (FFC/Marília)
Geografia: Raul Borges Guimarães (FCT/Presidente Prudente)
Inglês: Mariangela Braga Norte (FFC/Marília)
Química: Olga Maria Mascarenhas de Faria Oliveira (IQ Araraquara)

Equipe Técnica - Sistema de Controle Acadêmico
Ari Araldo Xavier de Camargo
Valentim Aparecido Paris
Rosemar Rosa de Carvalho Brena

Secretaria
Márcio Antônio Teixeira de Carvalho

NEaD – Núcleo de Educação a Distância
(equipe Redefor)

Klaus Schlünzen Junior
Coordenador Geral

Tecnologia e Infraestrutura
Pierre Archag Iskenderian
Coordenador de Grupo

André Luís Rodrigues Ferreira
Marcos Roberto Greiner
Pedro Cássio Bissetti
Rodolfo Mac Kay Martinez Parente

Produção, veiculação e Gestão de material
Elisandra André Maranhe
João Castro Barbosa de Souza
Lia Tiemi Hiratomi
Liliam Lungarezi de Oliveira
Marcos Leonel de Souza
Pamela Gouveia
Rafael Canoletti
Valter Rodrigues da Silva