



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**

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



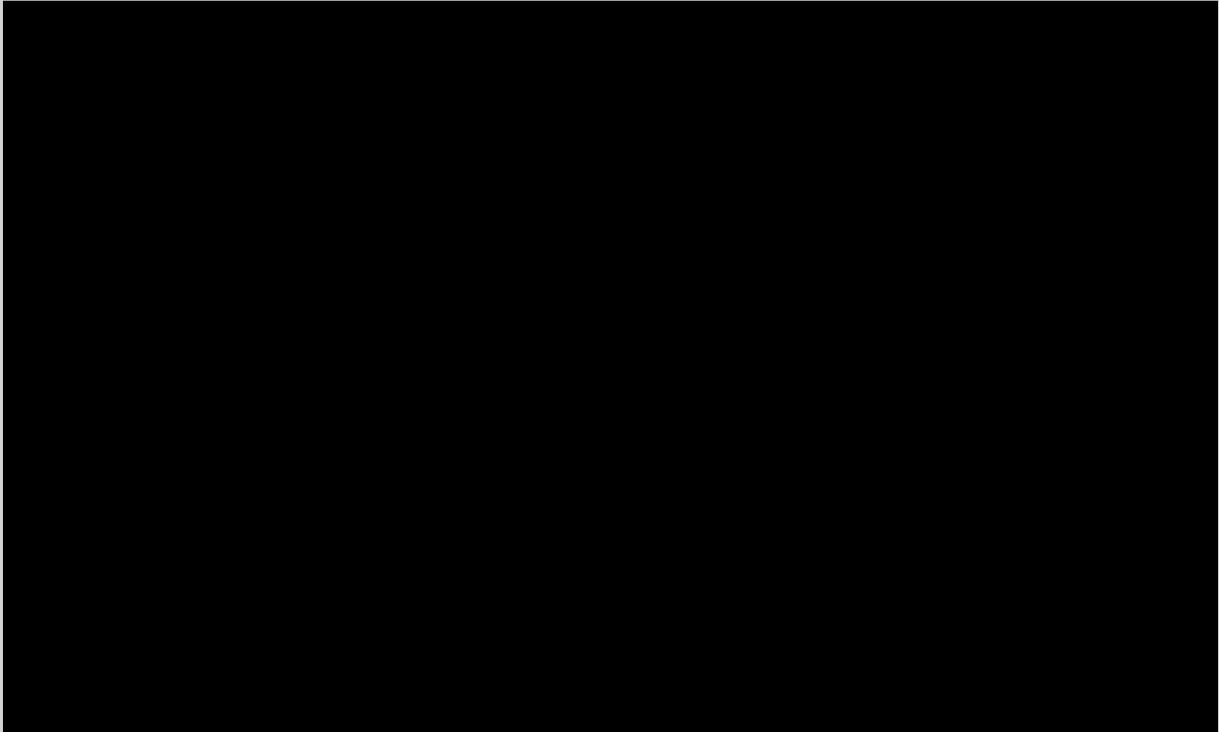
**SECRETARIA
DA EDUCAÇÃO**



Sumário

Vídeo da Semana	2
Ligação iônica.....	2
As estruturas de retículos iônicos como resultante de empacotamentos de esferas de cargas e raios diferentes	3
A energética da ligação iônica – Cálculo teórico da energia reticular. Comparação entre dados calculados e medidos num ciclo de Born-Haber.....	5
Ligação intermolecular: descrição de alguns tipos (dispersão de london e ligação hidrogênio) e energética de algumas delas.....	12
Ligação Hidrogênio.....	17
A importância da ligação hidrogênio em água.....	21
Referências	25

Vídeo da Semana



Ligação iônica

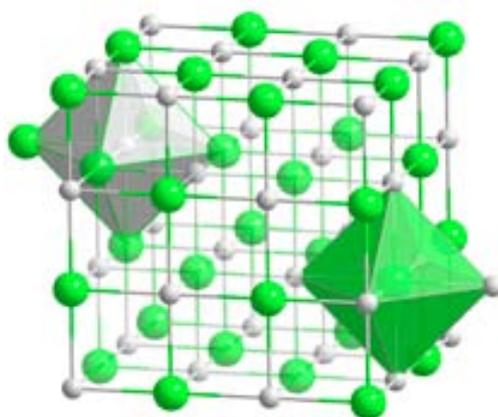
A ligação iônica, como já discutido em termos gerais na Disciplina 5, é formada pela interações entre íons de cargas opostas, dispostos num arranjo regular tridimensional, no qual cátions e ânions se alternam. As interações eletrostáticas de atração e repulsão entre os íons levam à uma estabilização global do arranjo tridimensional infinito dos íons em relação aos íons isolados, envolvendo a chamada **energia reticular**. O que não foi abordado até o momento, é a compreensão de como o arranjo tridimensional de íons alternados dá origem à estrutura tridimensional de sólidos iônicos. Essa é nossa próxima tarefa!

2

As estruturas de retículos iônicos como resultante de empacotamentos de esferas de cargas e raios diferentes

Começamos a discussão do problema das estruturas de sólidos iônicos, considerando um exemplo concreto, que se aproxime ao máximo das características de um sólido iônico ideal – estrutura formada por cargas elétricas pontuais localizadas nos pontos reticulares da estrutura, e interações eletrostáticas iguais em todas as direções ao redor de cada íon do retículo, com suas intensidades dependendo apenas da distância de separação entre os centros das cargas que interagem no retículo (interações onidirecionais). Talvez a substância iônica que mais se aproxime deste modelo seja o LiF, mas vamos utilizar o caso do NaCl, o sal de cozinha, por estar muito próximo de nós no dia-a-dia, e por se aproximar bastante do modelo ideal de composto iônico.

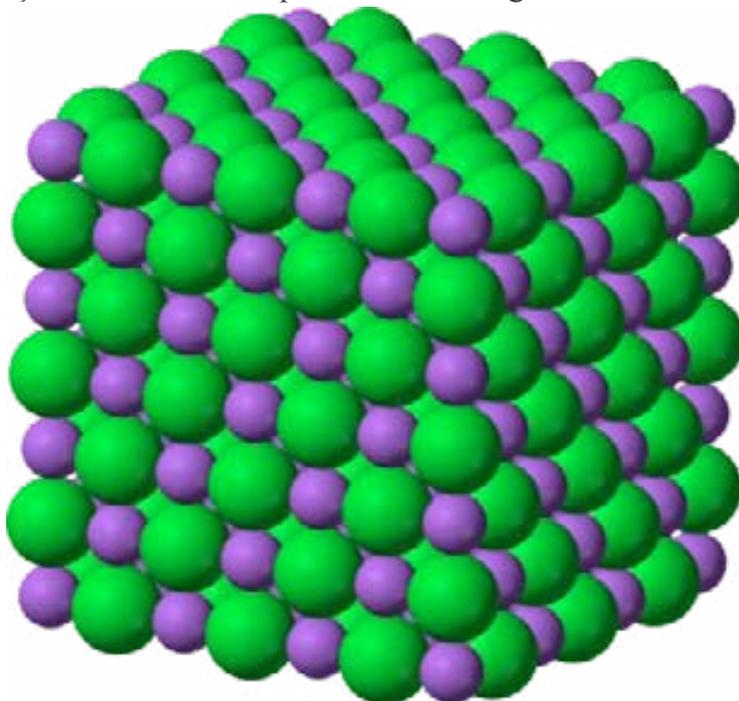
Dados experimentais sobre o NaCl mostram que sua estrutura, denominada de estrutura de sal de rocha (nome sob o qual o sal é encontrado na forma cristalina em jazidas minerais), consiste num cubo de face centrada, onde os íons de carga opostas se alternam e cada íon Na^+ está rodeado de 6 íons Cl^- , localizados todos a iguais distâncias de separação do íon central, nas direções dos vértices de um octaedro regular (diz-se que o íon Na^+ tem um número de coordenação $\text{NC} = 6$). Por outro lado, cada íon Cl^- que compõem a estrutura, está em arranjo semelhante, rodeado por seis íons Na^+ a igual distância de afastamento do íon Cl^- central do arranjo (o Cl^- também tem número de coordenação $\text{NC}=6$ na estrutura). A estrutura tridimensional resultante para o NaCl é mostrada na figura que se segue, na qual as bolas verdes, de raio maior, representam os ânions Cl^- , e as bolas cinzas, de menor raio, os cátions Na^+ . Os octaedros em cinza e verde nas faces do cubo destacam, respectivamente, os octaedros formados por seis íons de cargas opostas à mesma distância, ao redor de um íon Na^+ e Cl^- , respectivamente.



http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/c/c0/NaCl_polyhedra.png

Para tentarmos entender como uma estrutura deste tipo é formada, vamos fazer algumas considerações sobre as entidades que a compõem, os íons Na^+ e Cl^- , ambos com configuração eletrônica de gás nobre, tendo camada eletrônica fechada, com simetria esférica. Dados facilmente encontrados em tabelas indicam que os raios dos íons Na^+ e Cl^- com $\text{NC} = 6$, são iguais a 102 e 181 pm, respectivamente.

Podemos tentar agora utilizar uma extensão do modelo que descreve as estruturas dos metais em termos do empacotamento denso de esferas iguais, para descrever as estruturas de compostos iônicos do tipo do NaCl . A diferença é que no caso do NaCl a estrutura envolve dois íons esféricos de cargas e raios diferentes, que devem se alternar para formar a estrutura do sólido. Podemos dividir o problema, e a tentativa de sua resolução, considerando um processo hipotético que envolve a aproximação dos íons de carga opostas para formar a estrutura do sólido iônico, em duas partes. Na primeira parte podemos supor que os íons de maior raio, no caso os ânions Cl^- , formem um retículo básico pelo empacotamento denso de ânions. Já sabemos a partir dos estudos das estruturas de metais, que mesmo em estruturas formadas por empacotamento denso de esferas, há vazios na estrutura, os interstícios. Na segunda parte do processo hipotético, os íons menores, no caso os cátions Na^+ , ocupariam o tipo de interstício condizente com seu $\text{NC} = 6$, com 6 ânions a igual distância do cátion Na^+ na estrutura do composto iônico. A situação resultante é esquematizada a seguir.



<http://en.wikipedia.org/wiki/File:Sodium-chloride-3D-ionic.png>

O que regula o número de íons de uma determinada carga em torno de um íon central de carga oposta, através de interações puramente iônicas, é a relação entre os raios dos íons. É mais ou menos intuitiva a idéia de que, se o íon central de um tal arranjo de cargas for grande, ele poderá acomodar um número maior de íons de cargas opostas ao seu redor do que um íon central pequeno. Pode-se calcular para os diferentes números de coordenação NC (número de íons de mesma carga elétrica, que estão situados a iguais distâncias de um íon central com carga oposta), através de cálculos geométricos simples (mas de qualquer modo fora dos objetivos de nosso curso), usando apenas conceitos de Geometria Espacial e a aplicação do Teorema de Pitágoras. Estas relações entre o raio do íon maior e o raio do íon menor, e as faixas em que um determinado NC pode existir, são mostradas na tabela que se segue.

Número de Coordenação (NC)	Geometria	Raio menor/raio maior
2	Linear	<0,155
3	Triangular plana	0,155 → 0,225
4	Tetraédrica	0,225 → 0,414
6	Octaédrica	0,414 → 0,732
8	Cúbica de corpo centrado	0,732 → 0,999
12	Dodecaédrica	<1,000

Como exemplo de aplicação dessas relações, vamos utilizar os dados que dispomos sobre os raios iônicos de Na^+ e Cl^- , iguais a 102 e 181 pm, respectivamente. A relação raio do íon menor/raio do íon maior = $102/181 = 0,564$, está compreendido na faixa $0,414 \rightarrow 0,732$. Para esta faixa está prevista um número de coordenação $\text{NC}=6$. Como a relação estequiométrica que existe entre os íons Na^+ e Cl^- é 1:1, ambos os íons devem ter $\text{NC} = 6$. Assim, podemos prever que o NaCl formará uma estrutura em que ambos os íons terão $\text{NC}=6$, e estarão presentes na relação 1:1, exatamente a estrutura determinada experimentalmente.

Este tipo de cálculos permite racionalizar as estruturas dos compostos iônicos mais conhecidos em termos de empacotamento de esferas de raios e cargas diferentes. Infelizmente a extensão do assunto não é compatível com o tempo disponível em nosso curso.

Os interessados podem obter mais exemplos de aplicações dessa abordagem para outros retículos usuais em compostos iônicos em Kotz *et al* (2010).

A energética da ligação iônica – Cálculo teórico da energia reticular. Comparação entre dados calculados e medidos num ciclo de Born-Haber

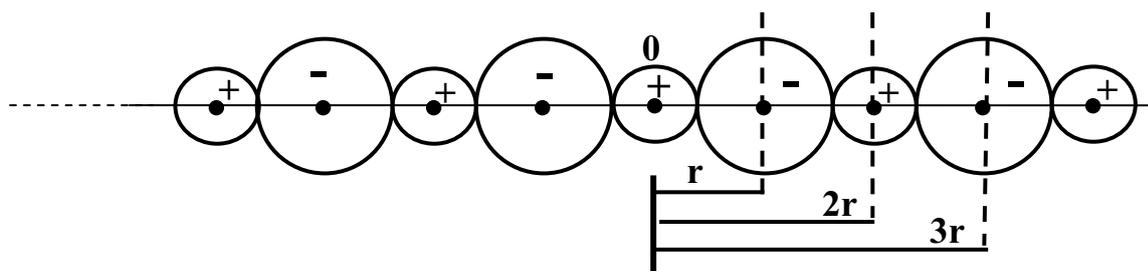
Agora, dispondo de um modelo para a estrutura de um sólido iônico, podemos nos preocupar com a origem da energia que estabiliza um retículo iônico e, caso possível, calculá-la teoricamente.

Anteriormente já havia sido discutido que a suposta estabilidade de íons como Na^+ e Cl^- , pelo simples fato de envolverem íons que obedecem a regra do octeto, não justifica energeticamente a formação do sólido iônico NaCl . A seguir discutiu-se o fato de que a energia de estabilização que acompanha a formação de 1 mol de NaCl sólido em relação aos seus íons constituintes no estado gasoso, denominada **energia reticular** (representada usualmente por U), é um fator decisivo para que o processo global de formação de NaCl sólido através da reação $\text{Na(s)} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 \rightarrow \text{NaCl(s)}$ seja espontâneo.

Posteriormente foi mostrado como, a partir de um ciclo de Born-Haber montado para a reação de formação de 1 mol de NaCl sólido a partir das substâncias Na sólido e Cl_2 gasoso em seus estados padrões, e dispondo-se dos valores de todas as energias envolvidas nas etapas elementares em que se pode dividir o processo, exceto a energia reticular U , pode-se obter o valor de U . O valor da energia reticular obtido a partir do ciclo de Born-Haber para um sólido iônico é tomado como o valor experimental de sua energia reticular, representado pelo símbolo $U_{\text{experimental}}$. É importante salientar que a obtenção desta grandeza por método realmente experimental, é praticamente impossível fisicamente, uma vez que o processo envolveria a manipulação de um mol de cada um dos íons no estado gasoso! Além de propiciar uma visão detalhada sobre as energias envolvidas num processo, esta aplicação é uma das grandes utilidades dos ciclos de Born-Haber: permitir a determinação de grandezas que de outro modo seriam experimentalmente inacessíveis!

Agora, vamos nos dedicar a calcular a energia reticular teoricamente, $U_{\text{calculado}}$, para posteriormente compará-los com os valores obtidos a partir dos ciclos de Born-Haber correspondentes, $U_{\text{experimental}}$. Para calcular a energia reticular precisamos levar em conta todas as interações eletrostáticas de atração e repulsão que surgem numa estrutura tridimensional de um sólido iônico, onde íons de carga oposta se alternam na estrutura. Isto pode ser feito a partir dos dados de uma estrutura tridimensional real, como a do NaCl . No entanto, como

essa abordagem exige uma visão espacial da localização e distâncias entre os íons dentro da estrutura, optamos por utilizar uma simplificação, que leva essencialmente aos mesmos resultados do ponto de vista qualitativo. A simplificação é supor que, ao invés de uma estrutura tridimensional, formamos uma linha reta de íons de cargas opostas alternados, com seus núcleos alinhados sobre uma reta. Começemos o processo hipotético colocando um íon central de uma dada carga, por exemplo, Na^+ . Agora vamos adicionando dois íons de cargas opostas simultaneamente, de modo que seus núcleos fiquem sobre a reta, e em posições opostas em relação ao íon central, e cada um deles tocando um lado do íon central. O processo é continuado indefinidamente, de modo a resultar numa linha infinita de íons alternados. A cada etapa do processo podemos calcular as novas interações eletrostáticas que surgem a partir da situação anterior e, somando as contribuições que surgem em cada etapa do processo, obter a variação total de energia eletrostática que acompanha a formação de 1 mol desta linha de íons de cargas opostas e alternados na estrutura. A situação é esquematizada a seguir.



O cátion Na^+ marcado com **0** é o ponto de partida escolhido arbitrariamente para o início da montagem da linha de íons. A distância entre os núcleos dos íons de carga opostas adjacentes é sempre igual a r . Como o ponto de partida de contagem das distâncias é o núcleo do íon de Na^+ central, a medida que se afasta do ponto central, as distâncias entre os núcleos de íons subsequentes sempre aumentam por r . Sabemos que as energias de interação eletrostática entre íons genéricos de cargas Z_1 e Z_2 é dada pela expressão advinda da eletrostática:

$$E = \frac{|Z_1 Z_2| e^2}{4 \pi \epsilon_0 r}$$

onde:

- **E:** é a energia de interação eletrostática entre os íons de carga Z_1 e Z_2 . E pode ter sinal negativo ou positivo, dependendo dos sinais das cargas serem opostos, ou iguais. No caso de cargas de sinais opostos, a atração eletrostática estabiliza o sistema e, pela convenção termodinâmica que utilizamos terá sinal negativo. Se os sinais forem iguais, a interação será de repulsão, e o sinal será positivo.
- **e:** é a carga do elétron, que no Sistema Internacional de unidades (SI) tem valor igual a $-1,602 \times 10^{-19}$ coulombs.
- **ϵ_0 :** é a permissividade do vácuo, que no SI tem valor igual a $8,854 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ m}^{-2} \text{ N}^{-1}$.
- **r:** é a distância entre os núcleos dos íons que interagem, expressa na unidade SI de comprimento, o metro.

Agora precisamos calcular as energias de atração e repulsão que vão surgindo sobre o íon arbitrariamente escolhido como origem, à medida que nossa linha hipotética de íons é formada. Quando se adiciona os dois primeiros ânions ao lado do cátion de partida temos as seguintes interações eletrostáticas:

- duas interações de atração entre o íon central de carga positiva, e cada um dos íons negativos adjacentes, cada um deles afastado de uma distância r do ponto zero, resultando em:

$$E^1_{\text{atração}} = - 2 \frac{|Z_1 Z_2| e^2}{4\pi \epsilon_0 r}$$

Continuando com o nosso processo hipotético de construção de um retículo iônico em forma de uma linha reta, adicionamos agora dois cátions, cujos centros estão a uma distância $2r$ do átomo central. Esses dois íons interagem com o átomo central através de duas interações de repulsão, resultando em:

$$E^2_{\text{repulsão}} = + 2 \frac{|Z_1 Z_2| e^2}{4\pi \epsilon_0 (2r)}$$

Na terceira sequência de adição de íons à linha anterior, agora são adicionados dois ânions à sequência anterior, cujos centros estão a uma distância $3r$ do átomo central. A interação entre esses ânions e o átomo central agora é de atração, e a energia da interação é dada por

$$E_{\text{atração}}^3 = - 2 \frac{|Z_1 Z_2| e^2}{4\pi \epsilon_0 (3r)}$$

Esse processo pode continuar indefinidamente, mas podemos notar que há um padrão de repetição, e é interessante fazermos um balanço de todas as interações sobre o átomo central, que surgiram até o presente momento, calculando a energia total da interação.

$$E_{\text{total}} = - 2 \frac{|Z_1 Z_2| e^2}{4\pi \epsilon_0 r} + 2 \frac{|Z_1 Z_2| e^2}{4\pi \epsilon_0 (2r)} - 2 \frac{|Z_1 Z_2| e^2}{4\pi \epsilon_0 (3r)} = - 2 \frac{|Z_1 Z_2| e^2}{4\pi \epsilon_0 r} \left(1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} + \dots \right)$$

$$E_{\text{total}} = - 2 \frac{|Z_1 Z_2| e^2}{4\pi \epsilon_0 r} \left(1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \dots \right)$$

O termo 2 que aparece na expressão decorre do próprio “retículo iônico” linear que adotamos para exemplificar o problema, pois na construção do mesmo os íons são adicionados aos pares à sequência anterior do retículo.

Se o processo fosse continuado indefinidamente, o termo inicial, envolvendo várias constantes e a variável r , não sofreriam nenhuma modificação. O que se modificaria seria a sequência de números representada entre parênteses, onde os termos decrescentes têm sinais positivos e negativos que se alternam, constituindo o que os matemáticos denominam de **série**. A soma dos termos da série converge para um limite, que no caso os matemáticos nos dizem ser igual a 0,693. Este limite representa uma contribuição da estrutura para a energia total de estabilização eletrostática do retículo, e é denominada **constante de Madelung**, representada usualmente por M .

Assim, para o exemplo simplificado que escolhemos para o estudo da estabilização de retículos iônicos pelas interações eletrostáticas entre os íons que o formam, a equação resultante será

$$E_{total} = - 2 \frac{|Z_1 Z_2| e^2}{4\pi \epsilon_0 r} M$$

Estendendo este tipo de raciocínio para retículos iônicos tridimensionais, a expressão será semelhante à obtida para nosso retículo iônico linear infinito, sendo dada pela expressão geral que se segue:

$$E_{total} = - \frac{|Z_1 Z_2| e^2}{4\pi \epsilon_0 r} M$$

Como nosso retículo real é formado por um número muito grande de íons, é conveniente expressar o resultado em termos de um mol do retículo iônico formado, bastando para isto multiplicar o resultado obtido para um íon pela constante de Avogadro, $N = 6,02 \times 10^{23}$, resultando na fórmula

$$E_{total} = - \frac{|Z_1 Z_2| e^2 N}{4\pi \epsilon_0 r} M$$

Para retículos tridimensionais encontrados regularmente em sólidos iônicos, o valor da constante de Madelung tem valor ao redor de 1,6. Para o caso particular de um retículo como o do NaCl, por exemplo, $M = 1,7476$. O que isto significa? Analisemos primeiro o significado dos termos da equação obtida. O termo:

$$- \frac{|Z_1 Z_2| e^2 N}{4\pi \epsilon_0 r}$$

10

por exemplo, representa a energia de interação eletrostática de atração existente em um mol de dois íons de cargas opostas, Z_1 e Z_2 , separados por uma distância r . Logo, a constante de Madelung = 1,7476 obtida para a estrutura do NaCl, significa que a existência da estrutura tridimensional, e não um mol de pares de íons isolados, implica num aumento de aproximadamente 75% no valor da energia de estabilização eletrostática total em relação aos pares isolados!

Agora, se examinarmos com atenção a equação obtida, pode-se verificar facilmente que a interação resultante é sempre negativa, isto é, a interação resultante sempre estabiliza o sistema, havendo uma atração total resultante. Se o retículo fosse formado realmente por pontos de cargas, sem dimensões, as cargas nele presentes se atrairiam com força crescente à medida que a atração as aproximasse (pode-se ver pela equação que a energia da interação aumenta à medida que a distância entre os íons diminui). Se a atração fosse o único tipo de interação existente no sistema, as cargas se aniquilariam, e o retículo não seria estável! Obviamente os íons reais não são pontos de carga, e à medida que a distância diminui surgem forças de repulsão de curta distância, que aumentam rapidamente conforme a distância diminui. A estabilidade global de um composto iônico é então um balanço entre essas duas contribuições, e a estrutura final formada pelo sistema é um compromisso entre a máxima atração e a mínima repulsão possíveis. O problema da inclusão da correção do modelo pela introdução das repulsões de curta distância não é conceitualmente difícil, mas está também fora das possibilidades de tempo do nosso curso.

Aos interessados recomenda-se consultar o

[caderno temático 4 da Revista Química Nova na Escola.](#)



Para testar nosso modelo de cálculo de energias reticulares por expressões do tipo que foram aqui discutidos, precisamos comparar os valores calculados com os obtidos em ciclos de Born-Haber para a formação de NaCl. O valor obtido para a energia reticular através da equação teórica, sem a correção pelo termo de repulsão e com essa correção, são iguais a -863 e -755 kJ mol⁻¹, respectivamente. O valor obtido pelo ciclo de Born-Haber correspondente, $U_{\text{experimental}} = -787$ kJ mol⁻¹. Isto dá um desvio de +10% para o valor calculado sem correção pela repulsão, e de -4% para o valor calculado com a referida correção. A concordância entre os dados calculados e os “experimentais”, pode se considerado excelente!

Para possibilitar uma visão mais ampla dos resultados calculados e experimentais obtidos para um número maior de exemplos, são fornecidos os dados da tabela que se segue.

Ligação intermolecular: descrição de alguns tipos (dispersão de London e ligação hidrogênio) e energética de algumas delas.

Dentre as interações que existem entre espécies químicas, as mais fracas são as interações atrativas que ocorrem entre átomos de gases nobres e entre moléculas de camada fechada. Este tipo de interação, designadas genericamente como **forças de van der Waals**, são as mais fracas dentre as responsáveis pela formação de um sólido, aparecendo nos gases nobres, no iodo sólido, nas parafinas, e em substância polares, como a água e o clorofórmio. O nome dessas interações foi dado em homenagem ao cientista holandês que as estudou, Johannes Diderik van der Waals (1837 – 1923)



Johannes Diderik van der Waals (1837 – 1923)

http://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Johannes_Diderik_van_der_Waals.jpg

Até recentemente essas interações fracas não eram consideradas junto com as outras interações químicas mais intensas (essas últimas sendo consideradas como representando as “verdadeiras ligações químicas”), sendo tratadas separadamente, sob a denominação interações, ou forças, intermoleculares. Atualmente, pela definição adotada pela IUPAC, sempre que haja qualquer interação entre átomos ou grupo de átomos que leve à formação de uma entidade molecular independente, considera-se que existe uma ligação química entre esses átomos ou grupos. Foi com base nesta definição de ligação química que se elaborou o presente material.

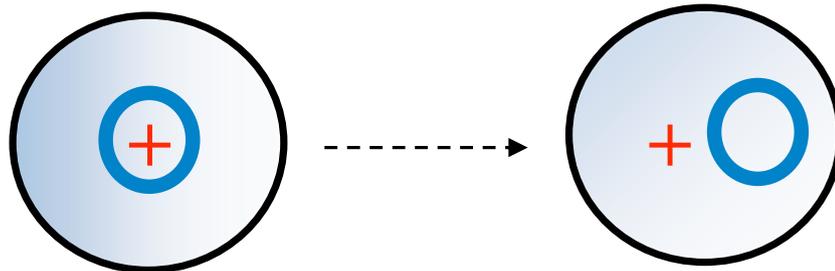
As interações de van der Waals, um termo genérico, costumam ser definidas como englobando os seguintes tipos de interações:

- Dipolo instantâneo-dipolo induzido , também conhecidas como **forças de dispersão de London**)
- Interações dipolo permanente –dipolo permanente
- Interação íon-dipolo permanente
- Interação de dipolo induzido com um íon, ou uma molécula polar
- Ligações Hidrogênio.

Para saber o que são, e como são formadas as ligações intermoleculares, é mais fácil utilizar exemplos do que fornecer definições. Vamos começar com as forças de dispersão de London, que são responsáveis pela formação de sólidos ou líquidos de gases nobres. Tomemos como exemplo o caso do neônio, cujo ponto de fusão é igual à aproximadamente -248°C . Qual é a origem da pequena interação entre os átomos de neônio, que é capaz de estabilizar um sólido por formação de um retículo ordenado, mesmo que numa temperatura extremamente baixa? A razão da pergunta se torna clara quando consideramos as particularidades dos átomos de gases nobres, e do neônio em particular. Esses átomos têm camadas eletrônicas fechadas e nuvens de densidade eletrônica com simetria esférica ao redor do núcleo. Normalmente um átomo deste tipo se apresenta como entidade isolada, com nenhuma, ou com baixíssima tendência a interagir com um átomo vizinho, nas condições de temperatura e pressão ambientes. Como um átomo deste tipo pode interagir com outro, se eles são neutros, e têm distribuição homogênea de suas cargas elétricas, de modo que, na média, os centros de cargas positivas e negativas estão localizados sobre o núcleo do átomo?

A resposta para as questões está relacionada com a natureza probabilística associada à descrição da nuvem eletrônica dos átomos. Na média a probabilidade máxima de encontrar o centro da densidade eletrônica está localizada sobre o núcleo do átomo, coincidindo com o seu centro de carga positiva. No entanto, a natureza probabilística associada à densidade eletrônica possibilita que uma deformação instantânea da nuvem eletrônica resulte, num dado instante, no deslocamento dos centros de cargas, de modo a não mais coincidirem sobre o núcleo; isto faz com que o átomo forme um **dipolo instantâneo**. Esse dipolo pode provocar um deslocamento dos centros de cargas de um átomo vizinho, gerando um **dipolo induzido** sobre o átomo vizinho. Ocorre então uma interação fraca entre os dois átomos, do tipo **dipolo instantâneo – dipolo induzido**. Se os átomos estiverem em temperatura suficientemente baixa, de modo que a energia térmica dos átomos seja pequena, e em pressão suficientemente alta para que haja um número elevado de átomos na unidade de volume, as interações dipolo instantâneo-dipolo induzido podem se tornar suficientemente fortes para dar origem ao retículo de neônio sólido. Isto só ocorre para o neônio quando sua temperatura é de -248°C , o que dá uma idéia de como interações desse tipo são fracas! Como os átomos de neônio têm simetria esférica, as estruturas de seus sólidos seguem uma das estruturas de empacotamento de esferas idênticas, geralmente a cúbica de face centrada.

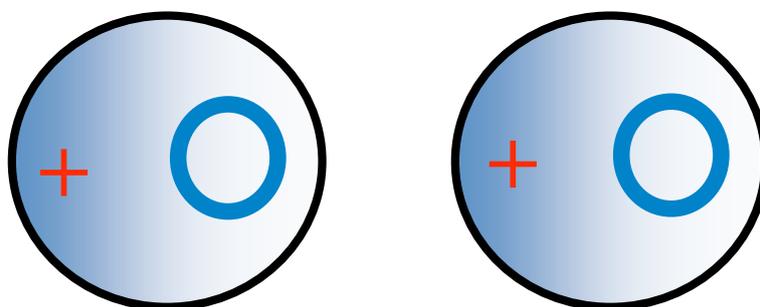
O esquema do que ocorre em nível submicroscópico na formação deste tipo de interação é representado a seguir, dividido em duas partes. Nas duas partes representou-se a forma esférica da simetria esférica da camada fechada do gás nobre como a esfera de raio maior. No interior da esfera representou-se como um anel azul a densidade eletrônica média do átomo, inicialmente centrada no núcleo. O sinal de + em vermelho representa a localização do centro das cargas positivas do átomo. A primeira parte do processo, apresentada a seguir, representa inicialmente a posição coincidente dos centros de carga positivo e negativo, seguido do deslocamento do centro de carga negativa em relação ao centro positivo, pela flutuação instantânea da densidade eletrônica do átomo, formando um dipolo instantâneo.



Átomo com os centros de cargas negativas e positivas coincidentes

Formação de dipolo instantâneo devido à flutuação da densidade eletrônica

Na segunda etapa da representação do processo idealizado, o dipolo instantâneo formado se aproxima de um átomo vizinho inicialmente com seus centros de cargas coincidentes no núcleo, que devido à presença do dipolo instantâneo forma um dipolo induzido, ocorrendo deslocamento dos seus centros de carga em direção oposta ao do dipolo instantâneo. A seguir os dois dipolos interagem através de uma interação do tipo dipolo instantâneo – dipolo induzido.



Dipolo instantâneo

Dipolo induzido

Na tabela que se segue são apresentados os pontos de fusão e ebulição dos gases nobres.

ELEMENTO	PONTO DE FUSÃO (°C)	PONTO DE EBULIÇÃO (°C)
He	-272	-269
Ne	-248	-246
Ar	-189	-186
Kr	-157	-151
Xe	-111	-107
Ra	-71	-62

Uma inspeção rápida das baixas temperaturas em que eles se apresentam no estado sólido, e as estreitas faixas compreendidas entre suas fusões e ebulições, dá uma boa idéia das baixas intensidades das interações que estabilizam esses sólidos e líquidos! Sabe-se que a estabilização advinda das forças de dispersão para esses casos são menores que 1 kJ mol^{-1} , inteiramente coerente com as interações dipolo instantâneo-dipolo induzido envolvidas nesses processos.

Nota-se também que os pontos de fusão e ebulição dos gases nobres aumentam à medida que se desce no grupo. Por exemplo, os pontos de fusão variam continuamente de -272 para He até -71°C para Ra. Esse aumento também está coerente com o modelo proposto para essas interações. À medida que se desce dentro do grupo o raio médio dos átomos aumenta, e torna-se mais fácil deformar as nuvens eletrônicas do átomo devidos às flutuações instantânea das densidades de suas nuvens eletrônicas. Com isto os centros de carga são mais facilmente afastados, as intensidades dos dipolos instantâneos e dos dipolos induzidos aumentam, e as interação dipolo instantâneo-dipolo induzido também se tornam mais intensas, resultando num aumento das temperaturas de fusão e ebulição com o aumento do tamanho do átomo.

As interações responsáveis pelas interações entre moléculas de camada fechada em seus estados sólidos, como por exemplo, as moléculas diatômicas F_2 , Cl_2 , Br_2 e I_2 , são também interações do tipo van der Waals. Os pontos de fusão e ebulição das moléculas diatômicas formadas pelos halogênios estão listados na tabela que se segue.

MOLÉCULA	PONTO DE FUSÃO (° C)	PONTO DE EBULIÇÃO (°C)
F_2	- 219	- 188
Cl_2	- 101	- 34
Br_2	- 7	59
I_2	114	184

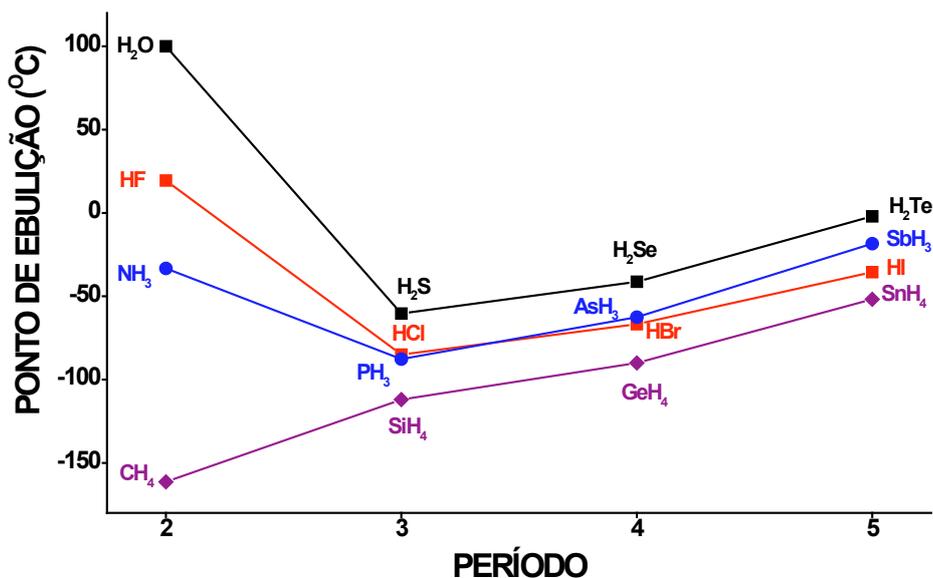
Uma comparação das faixas de temperaturas observadas para o processo de fusão e ebulição dessas moléculas com as dos gases nobres mostra que as moléculas apresentam temperaturas bem mais elevadas. No caso das moléculas os dipolos instantâneos e dipolos induzidos se originam da deformação de nuvens eletrônicas moleculares, muito maiores e mais facilmente deformáveis que as de um átomo pequeno e isolado de gás nobre. Espera-se então que as interações resultantes entre moléculas vizinhas sejam muito mais intensas que as que atuam entre átomos de gás nobre. Com isto, as interações molécula-molécula são mais difíceis de ser rompidas, o que resulta em pontos de fusão e ebulição maiores que os dos gases nobres.

Ligação Hidrogênio

Devido à importância que tem, principalmente por seu envolvimento nas propriedades da água e de substâncias de grande importância biológica, a seguir daremos atenção especial às **ligações hidrogênio**. Os outros tipos de interação serão apenas listados numa tabela final geral, onde são comparadas as energias e entidades formadoras dos diferentes tipos de interações químicas.

A rigor, a ligação hidrogênio é simplesmente um tipo de interação dipolo permanente-dipolo permanente, só que mais intensa que o usual. **Uma ligação hidrogênio é definida como sendo a ligação que existe quando um átomo de hidrogênio está ligado a dois ou mais átomos.** Como um átomo de hidrogênio só tem um orbital $1s$ de baixa energia para interagir via ligação covalente, a ligação hidrogênio não pode ser associada com uma ligação covalente comum! A rigor, a descrição da formação da ligação hidrogênio só pode ser feita pela aplicação dos princípios da TOM ao sistema.

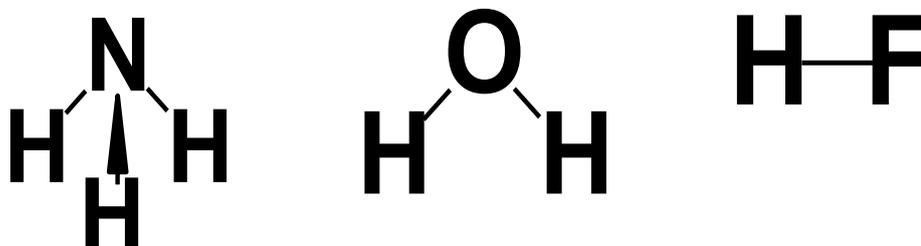
O efeito da existência de ligações hidrogênio pode ser visualizado macroscopicamente, através da variação dos pontos de fusão e de ebulição ao longo das séries de hidretos formados pelos elementos dos grupos do carbono, do nitrogênio, do oxigênio e do flúor, cujos primeiros membros são CH_4 , NH_3 , H_2O e HF , respectivamente. Os dados referentes aos pontos de ebulição dessas moléculas são apresentados no gráfico que se segue.



Para as séries que se iniciam com NH_3 , HF e H_2O , ao se ir do primeiro para o segundo membro de cada série, observa-se uma quebra nos gráficos resultantes, devido aos primeiros membros de cada série apresentarem pontos de ebulição acentuadamente maiores que os dos membros subsequentes. A partir daí, em todos os casos, os pontos de ebulição dos hidretos subsequentes aumentam sistematicamente, de uma maneira praticamente linear!

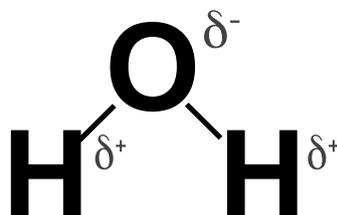
O que diferencia o comportamento dos primeiros hidretos de cada grupo, H_2O , HF e NH_3 , do comportamento dos seus membros subsequentes, no tocante aos seus pontos de ebulição? Os pontos de ebulição mais elevados observados para o primeiro hidreto de cada tipo significam que, para eles, as interações molécula-molécula são mais intensas que nos subsequentes. Esse comportamento é atribuído à formação de ligações hidrogênio entre as moléculas! Por que isto ocorre, e por que as interações via ligações hidrogênio só são significativas para o primeiro hidreto da cada tipo?

Vamos iniciar considerando a geometria dos hidretos H_2O , HF e NH_3 . Aplicando nossos conhecimentos anteriores da TRPECV, pode-se determinar facilmente suas formas geométricas, fornecidas a seguir.

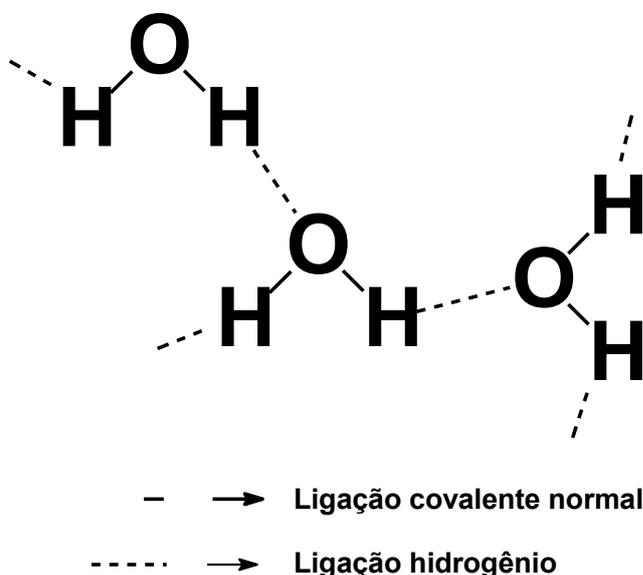


Uma característica comum a esses três hidretos são as grandes diferenças existentes entre as eletronegatividades do átomo de H e o átomo central de cada hidreto (eletronegatividades iguais a 3,98; 3,44 e 3,04, para F, O e N, respectivamente, na escala de Pauling). Devido às diferenças de eletronegatividades existentes entre os átomos centrais do hidretos e o átomo de H, cada uma das suas ligações é bastante polar. A polaridade de cada ligação, aliada às geometrias moleculares, faz com que todas as moléculas desses hidretos sejam polares.

Tomemos como exemplo a molécula H_2O . Como o átomo central de O é mais eletronegativo que o de H, a densidade eletrônica da ligação O-H estará mais deslocada para o lado do átomo de O, gerando uma carga parcial negativa sobre ele. A densidade de carga negativa parcial sobre o átomo de O é representadas por δ^- na estrutura; a carga parcial positiva sobre o átomo de H é representada por δ^+ . A situação é mostrada no esquema que se segue.



Uma vez que cada molécula tem cargas opostas, elas se orientaram no espaço, formando ligações hidrogênio, segundo arranjos tridimensionais ordenados. A situação para a água no estado líquido é esquematizada a seguir.



As ligações hidrogênio, embora mais longas e menos intensas que as ligações covalentes normais, representam uma estabilização adicional de 25 kJ mol^{-1} para a estabilização total da substância água. Esta energia extra de estabilização altera profundamente as propriedades físicas da água!

Fenômenos semelhantes ocorrem para os outros hidretos abordados anteriormente, NH_3 e HF . Esses dois hidretos são polares, e também são estabilizados por ligações hidrogênio, formando interações tridimensionais semelhantes às formadas na água.

O caso do HF é único, pois a ligação hidrogênio é tão intensa, que ela apresenta uma entalpia próxima à de uma ligação covalente normal. Praticamente ocorre a formação de uma nova espécie, FHF^- , como representada pela equação



Por que, em cada uma das séries de hidretos, os hidretos subsequentes não são tão estabilizados por ligações hidrogênio como os primeiros membros de cada série? A resposta está nas diferenças entre os valores das eletronegatividades dos elementos centrais de cada hidreto e os átomos de H periféricos, que são máximas para os primeiros elementos das séries, e depois diminui para os elementos subsequentes. Com isto, as maiores polaridades das ligações ocorrem

para os primeiros membros das séries, HF, H₂O e NH₃. Podemos exemplificar com os casos de H₂O e H₂S, onde as eletronegatividades de O e S são iguais a 3,44 e 2,58, respectivamente, na escala de Pauling. Em consequência da diminuição da eletronegatividade do elemento central, no caso do H₂S os dipolos formados não são tão intensos quanto em H₂O, e as interações entre as moléculas de H₂S passam a ser dominadas pelas interações de van der Waals, muito mais fracas. Como consequência, o ponto de ebulição da substância H₂S é muito mais baixo que o de H₂O. Para o H₂S e membros seguintes da série, as interações aumentam com a facilidade de deformação das nuvens eletrônicas das moléculas, o que aumenta com o crescimento do raio do átomo central. Isto explica o crescimento praticamente linear dos pontos de ebulição observado a partir do segundo membro de cada série de hidretos consideradas!

Analisando o gráfico de pontos de ebulição para a série que se inicia com CH₄, pode-se notar que na série CH₄, SiH₄, GeH₄, SnH₄, os pontos de ebulição aumentam de maneira aproximadamente linear ao se ir de CH₄ para SnH₄. A quebra da seqüência dos pontos de ebulição ao se ir do primeiro para o segundo membro de cada uma das séries já descritas não é observada para o presente caso! A explicação deste comportamento envolve dois aspectos. O primeiro é que todos os elementos centrais dos compostos dessa série têm eletronegatividades baixas, ao redor de 2 na escala de Pauling, o que resulta em baixa polaridade da ligação do átomo central com cada átomo de H periférico. O segundo aspecto é que, embora cada ligação isolada dos hidretos possa até apresentar caráter fracamente polar, a geometria tetraédrica apresentada por todos os hidretos faz com que a polaridade global se anule, e a molécula como um todo seja apolar. Estes dois fatores juntos faz com que não haja possibilidade de formação de ligação hidrogênio entre suas moléculas! As interações entre as moléculas dos hidretos dessa série ocorrem através de interações fracas de van der Waals, resultando em temperaturas de ebulição baixas. Com o aumento da massa e do tamanho dos hidretos, torna-se mais fácil deformar as nuvens eletrônicas das moléculas. Isto faz com que se observe o aumento praticamente linear do pontos de ebulição com o aumento do tamanho e massa molar desses hidretos.

21

A importância da ligação hidrogênio em água

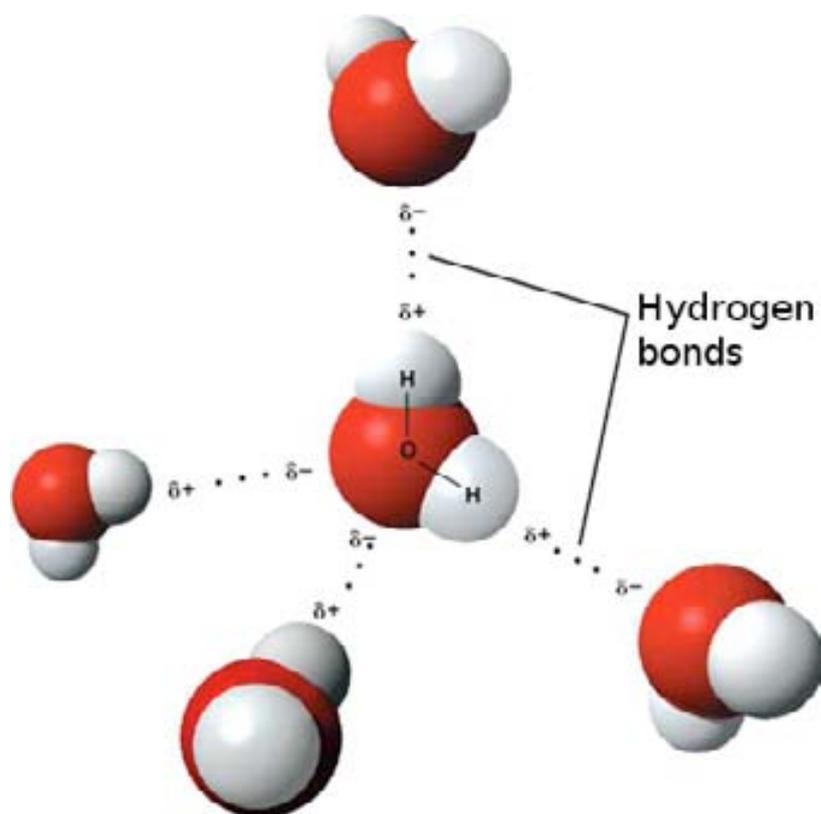
As ligações hidrogênio exercem enorme influência na determinação das propriedades da substância água, influenciando em seus pontos de fusão e ebulição e fazendo com que o gelo apresente densidade menor do que a água líquida em temperaturas ao redor do seu ponto de fusão. A água líquida tem sua densidade máxima a 4°C, sendo que ao congelar o gelo tem densidade

igual a $0,916 \text{ g cm}^{-3}$ a 0°C , enquanto que a água nessa mesma temperatura apresenta densidade igual a $0,998 \text{ g cm}^{-3}$. Com isso o gelo flutua sobre a água líquida!

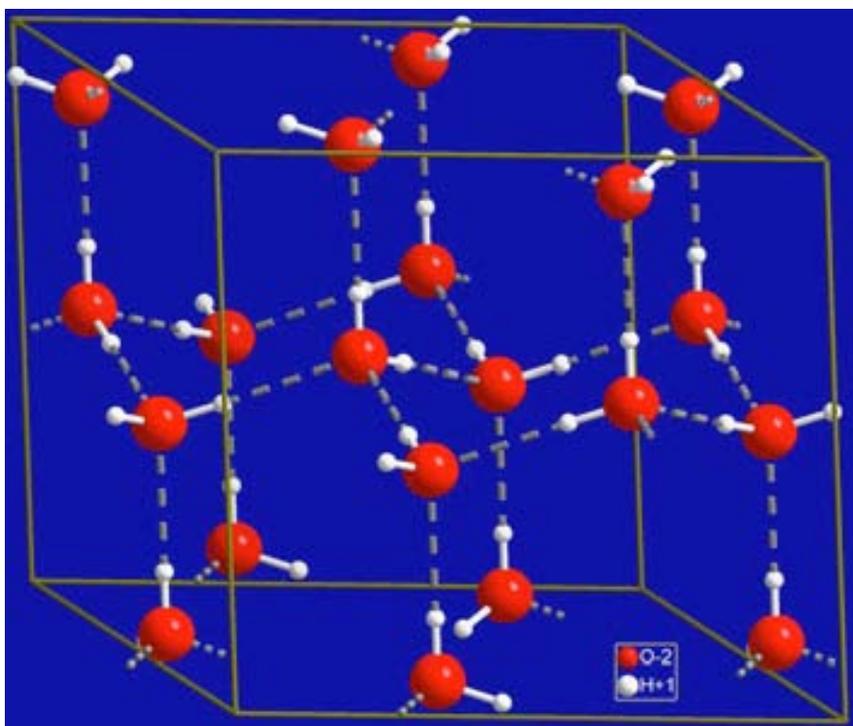
O fato de o gelo ter menor densidade que a água líquida, faz com que ele flutue sobre a água. Esse fenômeno é de fundamental importância para a preservação da vida em países frios durante o inverno. Se o gelo tivesse o comportamento normalmente observado para a maioria das substâncias, para os quais os sólidos têm densidades maiores do que as dos seus respectivos líquidos, ao ocorrer o congelamento da água de rios, lagos e mares no inverno, o congelamento ocorreria desde a superfície até o fundo da massa de água. Caso isso ocorresse, toda a vida presente na água seria destruída! Ao contrário, as propriedades únicas da água fazem com que o gelo flutue sobre a água líquida, e forme uma camada protetora de gelo sobre sua superfície. A camada superficial de gelo evita também a perda de calor pela água líquida abaixo de sua superfície para o ambiente, mantendo a temperatura da água dentro de limites adequados para a manutenção da vida!

Além disto, como a água compõe praticamente 70% da massa dos organismos dos animais e seres humanos, ela é essencial para a manutenção da vida como a conhecemos. Como os processos metabólicos vitais ocorrem praticamente numa solução aquosa no interior do organismo, suas propriedades influíram até na adaptação dos seres vivos durante a evolução, que ao longo da evolução desenvolveram estruturas celulares capazes de garantir a coexistência de moléculas orgânicas apolares, ou pouco polares - como, por exemplo, lipídios, proteínas, ácidos nucleicos -, com o meio essencialmente aquoso e polar!

Vamos começar analisando o que ocorre na estrutura submicroscópica da água quando ela passa para o estado sólido, que faz com que o volume de uma massa de água aumente em relação ao líquido, diminuindo sua densidade. Já vimos que uma molécula polar de água no estado líquido forma ligação hidrogênio com suas vizinhas, de uma maneira mais ou menos ordenada no líquido. Quando se começa a formar os cristais de gelo, a estrutura das ligações hidrogênio se torna bastante ordenada, ocorrendo a formação de um tetraedro dessas ligações ao redor de cada átomo de O. Como consequência da formação desse arranjo ordenado, ocorre a formação de uma estrutura menos compacta no sólido, fazendo o volume da massa de gelo aumentar em relação ao da água. Com isto, a densidade do gelo diminui! Figuras representando o arranjo das moléculas de água formando o tetraedro de ligações e a estrutura do gelo são apresentados a seguir.



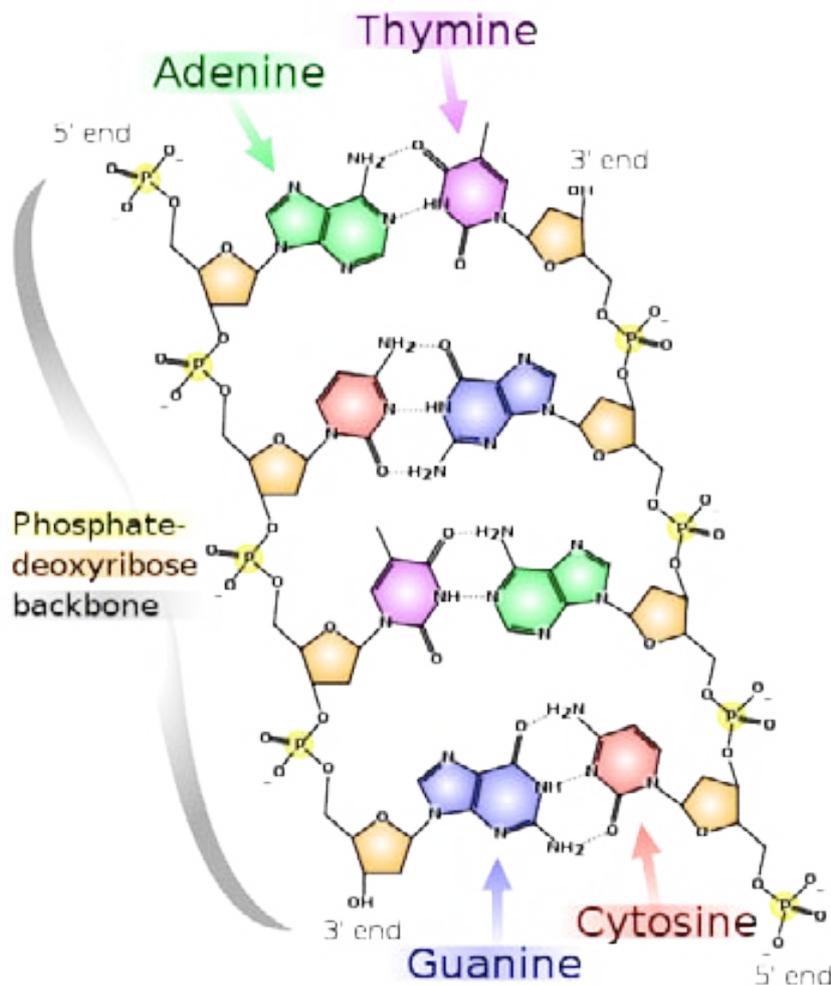
http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/f/f9/3D_model_hydrogen_bonds_in_water.jpg



http://en.wikipedia.org/wiki/File:Hex_ice.GIF

Além de a ligação hidrogênio atuar sobre os organismos vivos em decorrência da influência que ela exerce sobre as propriedades da água, ela também está envolvida diretamente na própria estabilização de moléculas biológicas essenciais para a vida. Como exemplos, podem ser citados a estabilização de estruturas de proteínas e do DNA, esta última envolvida na transmissão dos caracteres hereditários das espécies.

Vamos analisar o papel da ligação hidrogênio no caso da molécula do DNA (ácido desoxirribonucléico). Um pedaço da estrutura de dupla hélice do DNA, destacando as ligações hidrogênio entre as bases complementares adenina-timina e citosina-guanina é mostrado a seguir.



http://en.wikipedia.org/wiki/File:DNA_chemical_structure.svg

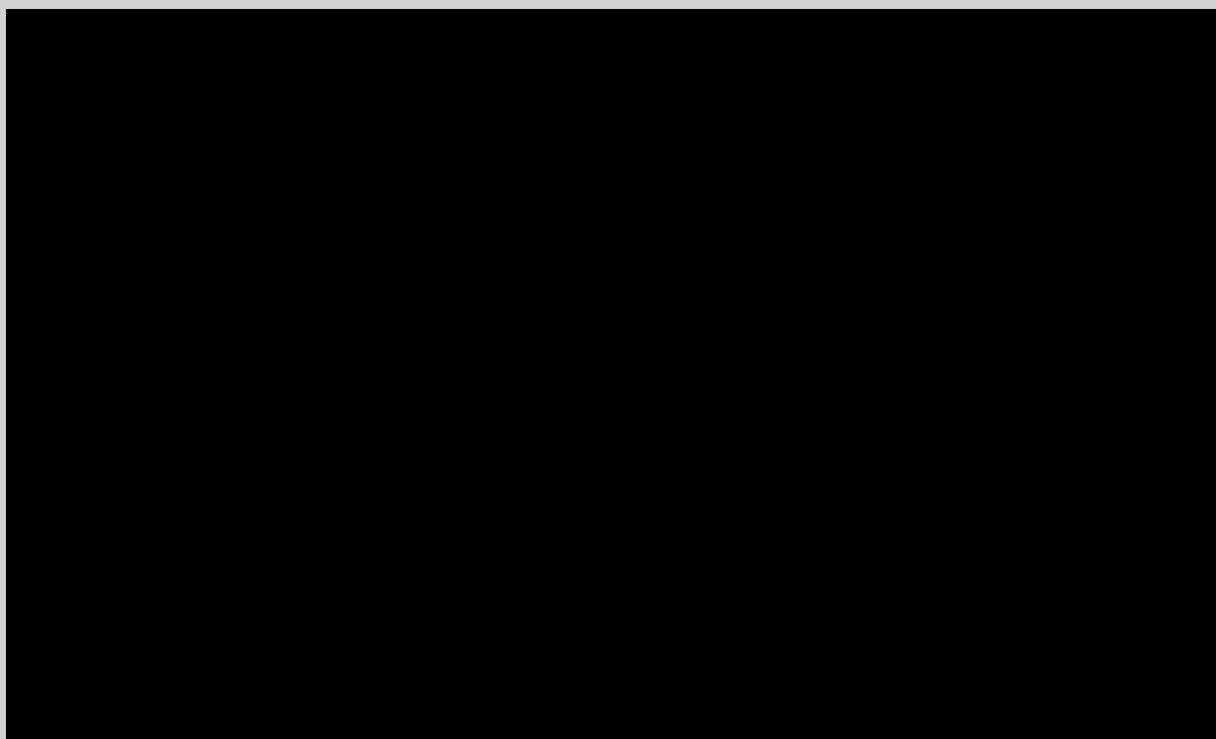
A molécula do DNA humano, por exemplo, contém cerca de 3 bilhões de pares de bases nucleicas! A estrutura e estabilidade desta molécula gigante estão diretamente ligadas ao enorme número de ligações hidrogênio que ocorrem nessa estrutura. Apesar das ligações hidrogênio terem intensidades que variam entre fraca a média quando existentes em pequena extensão, quando estão presentes em estruturas moleculares enormes como DNA, proteínas, etc, assumem um papel de fundamental importância para a estabilização dessas moléculas, tanto estruturalmente como energeticamente!

Tipo de Interação	Energia de Interação (kJ/mol)	Unidade Estrutural/Tipo de estrutura	Exemplos
dipolo instantâneo-dipolo induzido	~ 0,1- 5	Moléculas/Molecular	H ₂ (PE 20 K) CH ₄ (PE 112 K) CF ₄ (PE 112 K) CCl ₄ (PE 350 K) n-C ₂₈ H ₅₈ (PE 336 K)
Dipolo – dipolo induzido	~0,1 – 5	Moléculas/Molecular	Xe(H ₂ O) _n
Íon- dipolo induzido		Íon e molécula/Molecular	Íons numa matriz molecular
Dipolo – dipolo	5- 20	Moléculas/Molecular	NF ₃ -NF ₃ (PE 144K) BrF-BrF (PE 293 K)
Íon – Dipolo	67	Íon e molécula/Molecular	K(H ₂ O) ₆ ⁺
Ligação Hidrogênio	4-50 (em moléculas neutras)	Moléculas/Molecular	(H ₂ O) _x , (HF) _x , álcoois, amins
Ligação iônica	400-500 (para íons de carga +1 e -1)	Cátions e ânions/Reticulo infinito	NaCl, Na ₂ O
Ligação covalente isolada	Variável, na faixa 10 ² -10 ³	Átomos/ Molécula isolada	H ₂ (Energia de Ligação =432 kJ/mol) F ₂ (Energia de Ligação = 156 kJ/mol) Li ₂ (Energia de Ligação = 100 kJ/mol)
Ligação covalente estendida	Variável, a faixa de 10 ² a 10 ³	Átomos/ Molécula gigante	Diamante Silício
Ligação Metálica	Variável, na faixa de 10 ²	Átomos metálicos/ Reticulo infinito	Entalpia de sublimação Ti(473 kJ/mol), Li(161 kJ/mol)

Referências

- ATKINS, P ; JONES, L. **Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. Porto Alegre: Bookman, 2001.
- KOTZ, J.C; TREACHEI, P.M ; WEAVER, G.C. **Química Geral e Reações Químicas**. Vol. 1; São Paulo: Editora Cengage Learning, tradução da 6ª. Edição americana, 2010.
- LIDE, D.R. (Ed.) **Handbook of chemistry and physics**. 89th Ed. Boca Raton: CRC Press, 2009.
- LOPES, Alice Ribeiro Casimiro; MORTIMER, Eduardo Fleury; ROCHA-FILHO, Romeu C. (Ed.). **Cadernos temáticos de química nova na escola**. São Paulo: Sociedade Brasileira de Química, 2001. Disponível em: <<http://qnesc.sbq.org.br/online/cadernos/04/>>. Acesso em: 18 abr. 2011
- PERUZZO, T.M.; CANTO, E. **Química na Abordagem do Cotidiano**. Vol. 1; São Paulo: Editora Moderna, 4ª Ed., 2006.
- MORTIMER, E.F. ; Horta MACHADO, A.H. **QUÍMICA PARA O ENSINO MÉDIO**, Vol. Único, 1ª Ed.; São Paulo: Scipione, 2008.
- TOMA, Henrique E. Ligação química: abordagem clássica ou quântica. **Química nova na escola**, São Paulo, n. 6, p. 8-12, nov. 1997. Disponível em: <<http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc06/conceito.pdf>>. Acesso em: 16 abr. 2011.

Ficha da Disciplina:
Os tipos de ligações
químicas do ponto de vista
energético e estrutural



27

Luiz Antonio Andrade de Oliveira



Camila Silveira da Silva



Olga Maria Mascarenhas de Faria Oliveira



Estrutura da Disciplina

Semana	Temas	Nº da Atividade - Postagem Tipo - Data
1 9/mai a 15/mai	Introdução - Box 1	1 - Diário - indiv. - 9/mai a 15/mai 2 - autocorrigível - indiv. - 9/mai a 15/mai 3 - autocorrigível - indiv. - 9/mai a 15/mai
2 16/mai a 22/mai	1. A Descrição da Ligação Covalente pela Teoria da Ligação de Valência	4 - portfólio - indiv. - 16/jun a 22/jun 5 - autocorrigível - indiv. - 16/jun a 22/jun
3 23/mai a 29/mai	2. A Descrição da Ligação Covalente em Molécula Isolada através da Teoria do Orbital Molecular (TOM).	6 - portfólio - indiv. - 23/mai a 29/mai 7 - formação dos grupos 8 - fórum - grupo - 23/mai a 29/mai 9 - portfólio - grupo - 23/mai a 12/jun
4 30/mai a 5/jun	3. Ligação Metálica - Aspectos Estruturais e Energéticos	10 - portfólio - indiv. - 30/jun a 5/jun 11 - autocorrigível - indiv. - 30/jun a 5/jun
5 6/jun a 12/jun	4. Ligação Iônica	12 - autocorrigível - indiv. - 6/jun a 12/jun 13 - fórum - indiv. - 6/jun a 12/jun 14 - diário - indiv. - 6/jun a 12/jun

Pró-Reitora de Pós-graduação

Marilza Vieira Cunha Rudge

Equipe Coordenadora

Ana Maria Martins da Costa Santos

Coordenadora Pedagógica

Cláudio José de França e Silva

Rogério Luiz Buccelli

Coordenadores dos Cursos

Arte: Rejane Galvão Coutinho (IA/Unesp)

Filosofia: Lúcio Lourenço Prado (FFC/Marília)

Geografia: Raul Borges Guimarães (FCT/Presidente Prudente)

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

Inglês: Mariangela Braga Norte (FFC/Marília)

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

Equipe Técnica - Sistema de Controle Acadêmico

Ari Araldo Xavier de Camargo

Valentim Aparecido Paris

Rosemar Rosa de Carvalho Brena

Secretaria/Administração

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

Guilherme de Andrade Lemeszenski

Marcos Roberto Greiner

Pedro Cássio Bissetti

Rodolfo Mac Kay Martinez Parente

Produção, veiculação e Gestão de material

Elisandra André Maranhe

João Castro Barbosa de Souza

Lia Tiemi Hiratomi

Liliam Lungarezi de Oliveira

Marcos Leonel de Souza

Pamela Gouveia

Rafael Canoletti

Valter Rodrigues da Silva