



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	4
A descrição da ligação covalente pela teoria da ligação de valência	4
A descrição da formação da molécula de CH ₄ pela Teoria da Ligação de Valência.....	12
A descrição da formação das moléculas de C ₂ H ₄ e C ₂ H ₂ pela Teoria da Ligação de Valência	17
A descrição da formação de moléculas inorgânicas pela Teoria da Ligação de Valência.....	21
Vantagens, desvantagens e limitações no uso da TLV na descrição da Ligação Química	23
Caso das Substâncias Ligadas por Ligações Covalentes em Retículos Tridimensionais Infinitos: estruturas do diamante e silício metálico.....	25
Bibliografia Geral da Disciplina 06.....	27

Vídeo da Semana

The image shows a video player interface with a teal background and the word 'unesp' in white lowercase letters.

A descrição da ligação covalente pela teoria da ligação de valência

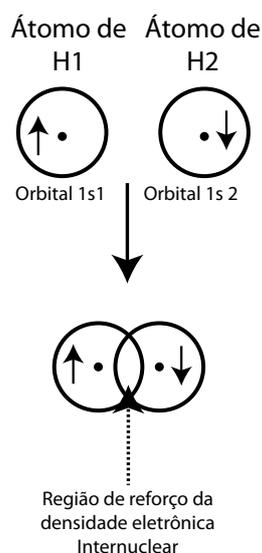
A Teoria da Ligação de Valência (TLV) explica a formação da ligação pelo aumento da densidade eletrônica na região entre os núcleos que compartilham, no mínimo, um par de elétrons. Por isto, ela se preocupa apenas com a situação em que o Princípio de Exclusão de Pauli é obedecido, com os elétrons das nuvens eletrônicas que interagem tendo spins opostos. Obviamente, a TLV também tem uma descrição matemática relacionada com o cálculo do recobrimento dos orbitais das camadas de valência dos átomos que formam a molécula e da energia de estabilização resultante dos processos. No entanto, como já dito anteriormente, serão abordados apenas os aspectos qualitativos da TLV.

2

Resumindo, os princípios básicos da TLV são os seguintes:

- A formação da ligação covalente ocorre pela interação entre os orbitais atômicos das camadas de valência dos átomos que compõem a molécula, que apresentem energias próximas e condições de simetria adequadas para a interação;
- A ligação química é associada à formação de pares de elétrons compartilhados entre átomos adjacentes que formam a molécula;
- Os elétrons que compõem o par compartilhado entre átomos adjacentes obedecem ao Princípio de Exclusão de Pauli, isto é, estão emparelhados, tendo spins opostos.
- A formação da ligação química ocorre como consequência do recobrimento dos orbitais atômicos das camadas de valências dos átomos que compõem a molécula, resultando em aumento da densidade eletrônica na região entre os núcleos.

Talvez seja mais fácil entender os princípios anteriores estudando a formação da molécula de H_2 , a partir da interpenetração dos orbitais esféricos 1s de dois átomos de H, cada orbital contendo um elétron. A situação é esquematizada a seguir, com os círculos representando os orbitais 1s dos átomos de H, os pontos centrais representando a posição dos núcleos dos átomos de H, e as setas os spins de cada elétron.

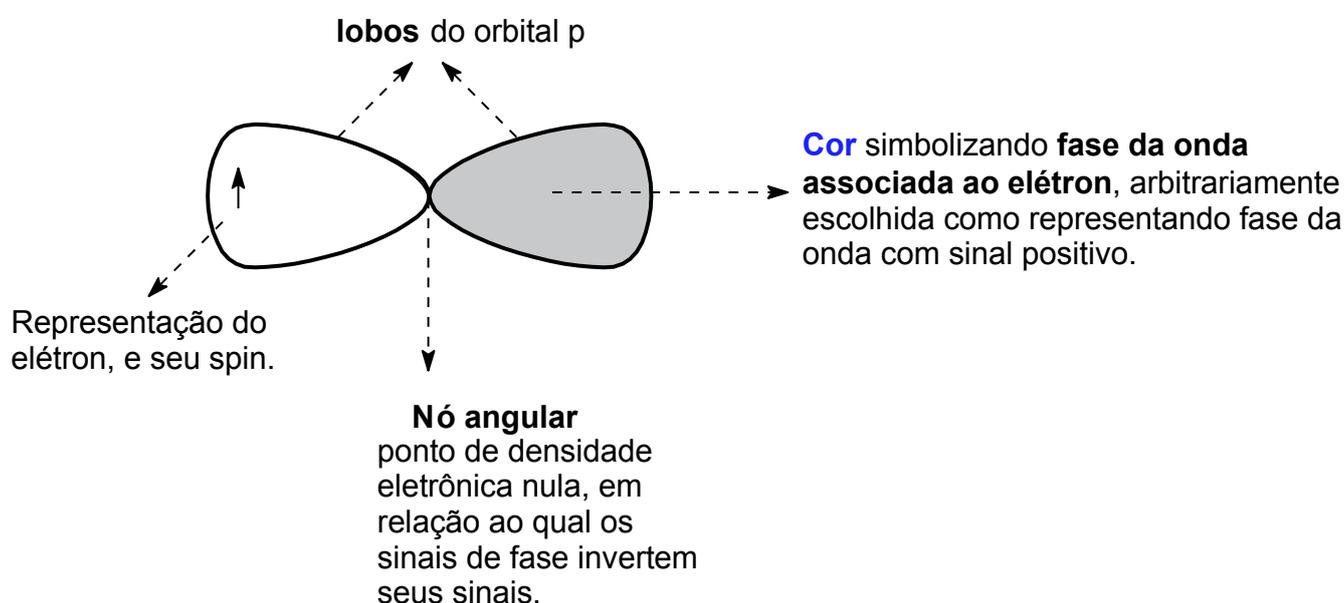


A molécula é estabilizada pelo reforço da densidade eletrônica na região internuclear, que ocorreu devido à soma das densidades eletrônicas originais de cada átomo de H, que agora fazem parte da molécula. Um conceito da TLV, derivada da associação da formação da ligação covalente a pares de elétrons, é o de **ordem de ligação**. Para o caso da formação da molécula de H_2 , com um par de elétrons compartilhados, a ordem de ligação é igual a 1. Isto significa que ocorre a formação de uma ligação simples entre os átomos de H. Com a formação da ligação por compartilhamento de par eletrônico pelos dois átomos de H, cada um deles tem completada sua capacidade máxima de acomodar elétrons, igual a 2 ($2 \times 1^2 = 2$, previsto para um elemento do primeiro período).

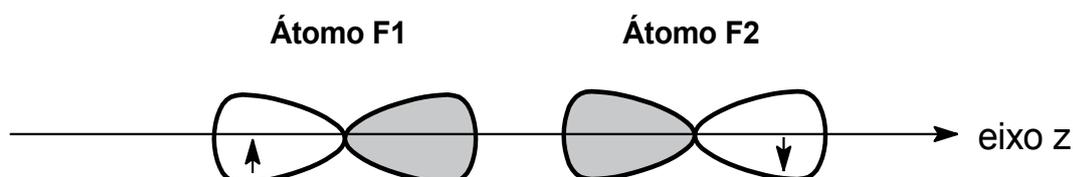
Consideremos outro exemplo, agora envolvendo um elemento do segundo período da Tabela Periódica, o flúor, com número atômico 9, e a formação da molécula diatômica estável F_2 , que ele forma. Começemos com a determinação da configuração eletrônica do átomo de flúor. A partir das regras já conhecidas, sabemos que sua configuração eletrônica é $1s^2 2s^2 2p^5$, que também pode ser representada pela notação $He] 2s^2 2p^5$, com o símbolo He] representando a configuração de camada cheia do gás nobre anterior. O passo seguinte é encontrar, dentre os subníveis da camada de valência dos átomos, se há algum orbital que ainda não esteja preenchido e, portanto, disponível para formar uma ligação covalente por compartilhamento de elétron com outro átomo. A análise do caso do flúor, com configuração da camada de valência $2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^1$ mostra facilmente que apenas o seu orbital $2p_z$ ainda não está completo, e pode formar ligação com outro átomo (Observação: a escolha dos rótulos dos orbitais p preenchidos e vazios é totalmente arbitrária; normalmente se escolhe o orbital na direção z como sendo o semipreenchido, porque é usual considerar-se o eixo z como o de formação da ligação química numa molécula diatômica).

Antes de analisar o processo hipotético de formação da molécula F_2 , vamos recordar algumas características fundamentais de cada um dos três orbitais presentes num subnível p. Cumpre lembrar que os contornos dos orbitais p, assim como o de todos os outros orbitais, são na realidade superfícies tridimensionais. Nos casos dos orbitais p suas funções angulares são parecidas com a forma que se obtém unindo duas berinjelas pelos seus lados menores. Por facilidade de representação, as superfícies de rotação são representadas pelas projeções no plano do papel do corte realizado na direção do eixo z. Em relação aos orbitais s, as funções angulares dos orbitais p têm diferenças marcantes, apresentando em suas funções de onda um

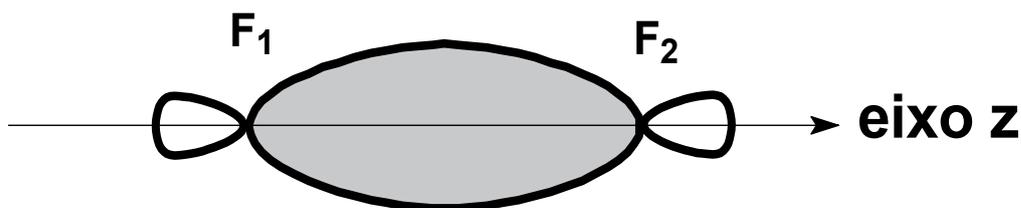
nó angular, não presente nos orbitais s. Um nó angular significa que as superfícies que representam a parte angular da função de onda tem sinais de fase opostos em relação a cada um dos lados do nó. Nas representações empregadas, as fases diferentes são representadas por cores de preenchimentos diferentes. (Lembre-se: os sinais empregados nos diagramas que representam os orbitais simbolizam apenas fases das ondas associadas ao elétron, e não cargas elétricas; a função de onda como um todo, representa o elétron ligado ao núcleo, que tem sempre carga elétrica negativa). O nó angular encontra-se no ponto em que as duas superfícies se tocam, com densidade eletrônica nula, ponto em relação ao qual os sinais das fases de ondas se invertem. O núcleo de cada átomo de flúor está localizado exatamente sobre o **nó angular**. Essas características dos orbitais p e seus significados são detalhadas no esquema que se segue.



A situação inicial do processo hipotético de formação da ligação covalente para formar a ligação F-F pela interação dos orbitais $2p_z$ de cada átomo de flúor, adotando arbitrariamente o eixo z como sendo o de formação da ligação covalente, é esquematizada a seguir.



Consideremos a aproximação dos núcleos dos átomos de F na direção z, até que os lobos dos seus orbitais se interpenetrem. Como as funções de ondas associadas aos dois elétrons contidos nos dois orbitais têm o mesmo sinal de fase, ocorre aumento da densidade eletrônica na região dos núcleos, resultando na formação da ligação simples que estabiliza a molécula F_2 . A situação está esquematizada a seguir, onde F1 e F2 simbolizam as posições dos núcleos dos átomos de flúor que formam a molécula F_2 .



Analisando o esquema de orbitais resultantes, observamos que:

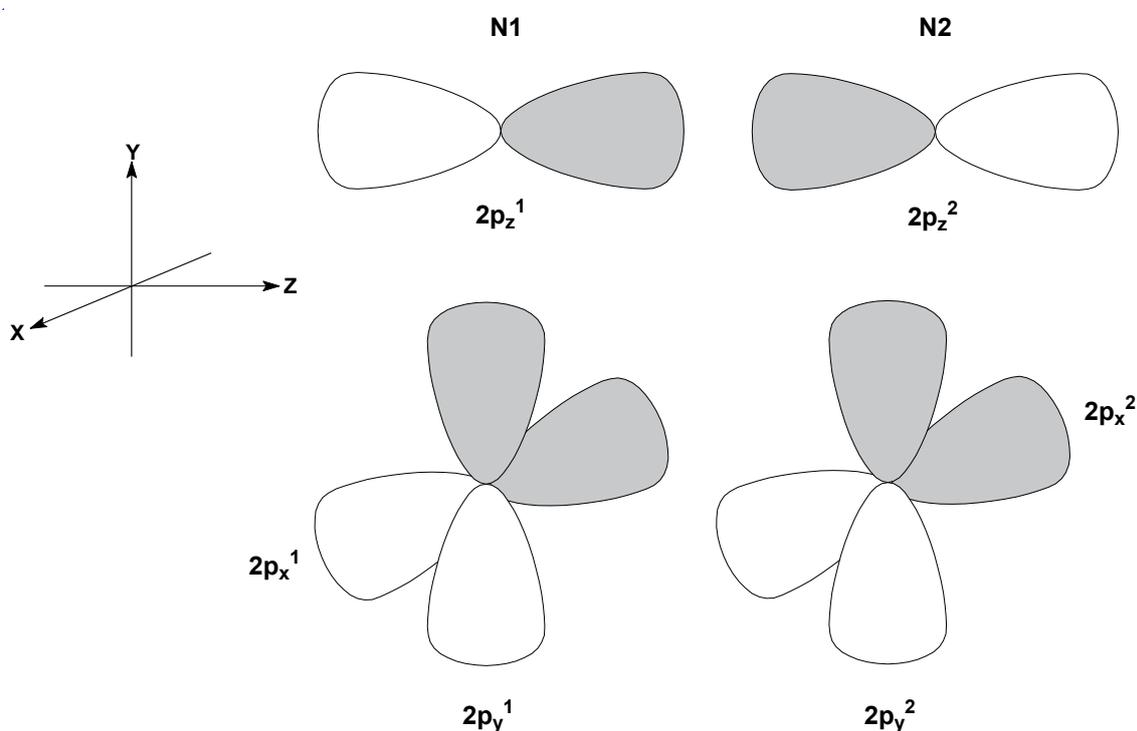
1. Com o compartilhamento de um par de elétrons pelos dois átomos de F, cada átomo de flúor completa sua capacidade máxima de acomodar elétrons em sua camada de valência, igual a 8 ($2 \times 2^2 = 8$, máximo para um elemento do segundo período).
2. Há aumento da densidade eletrônica na região internuclear, devido à sobreposição e reforço das densidades eletrônicas dos orbitais dos átomos de F, às custas da diminuição da densidade eletrônica fora da região internuclear.
3. A molécula F_2 é estabilizada em relação aos átomos de F isolados que a formam por uma ligação simples, tendo uma ordem de ligação igual a 1.
4. No diagrama resultante, que representa o orbital molecular formado no processo, a função de onda resultante tem simetria de rotação em torno do eixo z, o eixo de ligação. Isto significa que não ocorre alteração de forma e sinal da função, ao se efetuar rotação por qualquer ângulo em torno do eixo z. Quando isto ocorre, diz-se que a ligação formada é do tipo sigma, representada pela letra grega correspondente, σ . Uma ligação simples é sempre do tipo sigma.

Vamos analisar agora outro caso, para apresentar outro aspecto da descrição da formação da ligação covalente pela abordagem da TLV, o da formação da molécula estável N_2 a partir da interação entre os orbitais da camada de valência de dois átomos de nitrogênio, número atômico 7. Como já discutimos o processo com detalhes nos casos anteriores, vamos nos deter apenas no que houver de diferente no presente caso, e ir diretamente ao diagrama que representa a situação final.

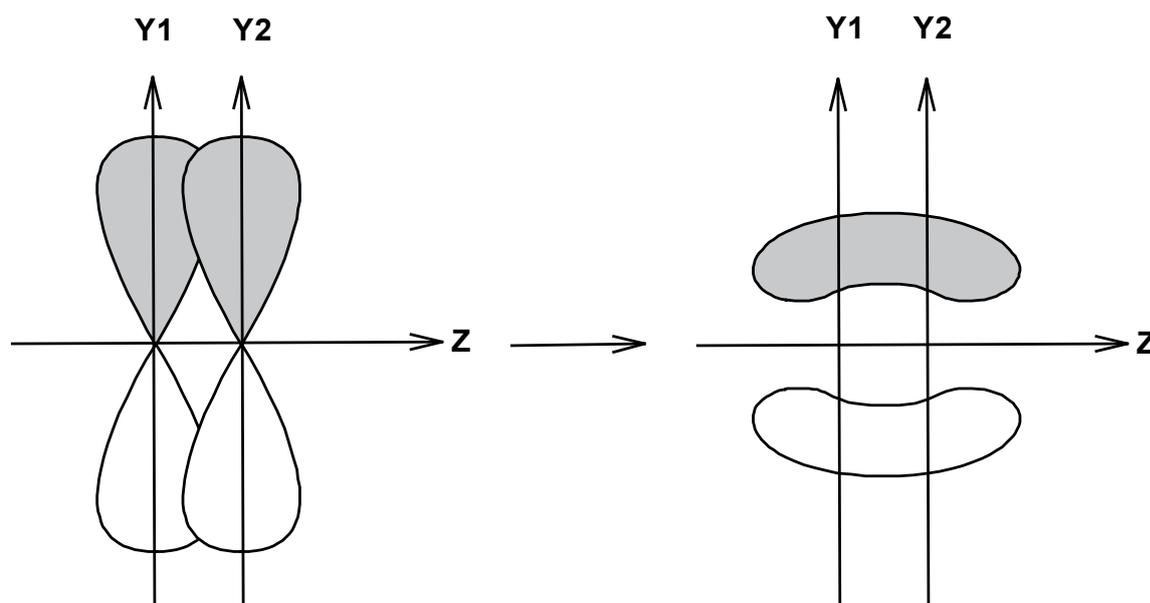
Configuração eletrônica do átomo: ${}_{7}\text{N} - 1s^2 2s^2 2p^3$

Configuração eletrônica da camada de valência: $2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$

A diferença em relação ao caso da molécula F_2 , é que nesta molécula cada átomo de F possui apenas um orbital atômico semipreenchido em sua camada de valência. Com isto, só há condições de ocorrer a formação de uma única ligação química, por compartilhamento de um par eletrônico na direção que une os núcleos dos átomos, arbitrariamente convencionado como z. No presente caso, cada átomo de N, com 5 elétrons na camada de valência, pode formar três ligações a partir de seus orbitais 2p semipreenchidos, completando assim a capacidade máxima de acomodar elétrons para um elemento do segundo período. A situação dos orbitais atômicos 2p das camadas de valência dos átomos de nitrogênio, e o sistema de coordenada adotada para os orbitais atômicos que se combinarão para formar a molécula diatômica N_2 , são apresentados no esquema que se segue. Para evitar dificuldades de visualização, os orbitais, todos pertencentes aos mesmos átomos de N, foram separados em dois conjuntos, um na direção z, e o outro nas direções x e y.



Adotada essa orientação, na direção z será formada uma ligação do tipo sigma, exatamente como no caso do F_2 , razão pela qual não repetiremos o procedimento aqui. As diferenças no presente caso surgem nas direções x e y . Se considerarmos, por exemplo, a situação na direção y , os orbitais $2p_y^1$ e $2p_y^2$ só podem interagir lateralmente, resultando no aumento das densidades eletrônicas na região internuclear, conforme mostrado no esquema que se segue.



Como se pode visualizar facilmente, se a combinação resultante for girada de 180° em torno do eixo z , não há mais simetria de rotação, pois as fases das nuvens eletrônicas acima e abaixo do plano xz têm sinais opostos. Diz-se que o plano xz é um **plano nodal** da combinação molecular resultante! Quando isto ocorre, diz-se que a ligação formada é do tipo pi, representada pela letra grega correspondente, π . Como a interação entre os orbitais atômicos ocorre na direção y , mais especificamente no plano yz (o plano da folha), o orbital que resulta nesta combinação de orbitais atômicos é denominado π_y .

A análise da interação que ocorre nas direções $X1$ e $X2$ mostra que uma situação semelhante ocorre também no plano xz , a direção perpendicular ao plano da página. A combinação resultante tem um lobo resultante com a fase da onda com um sinal na frente do plano do papel, e um lobo atrás do plano da folha, com o sinal de fase oposto em relação ao primeiro. Novamente, a combinação resultante é também do tipo π , e o orbital resultante é denominado π_x .

Um balanço global das interações que ocorrem na formação da molécula de N_2 a partir da combinação dos orbitais semipreenchidos dos átomos de N que a formam, mostra a formação de três tipos de interações, uma σ e duas π , cada uma contendo um par de elétrons compartilhado. Uma das interações ocorre na direção z, a direção do eixo internuclear, sendo uma de natureza σ , e as outras duas nos plano xz e yz, de natureza π , denominadas π_x e π_y , respectivamente. Deste modo, a formação da molécula de N_2 envolve a formação de três pares eletrônicos, resultando numa ordem de ligação igual a 3, uma ligação covalente tripla. A configuração eletrônica da molécula de N_2 pode também ser representada de forma mais simples, sem especificar a combinação dos orbitais que a originam, através do emprego da estrutura de Lewis correspondente.



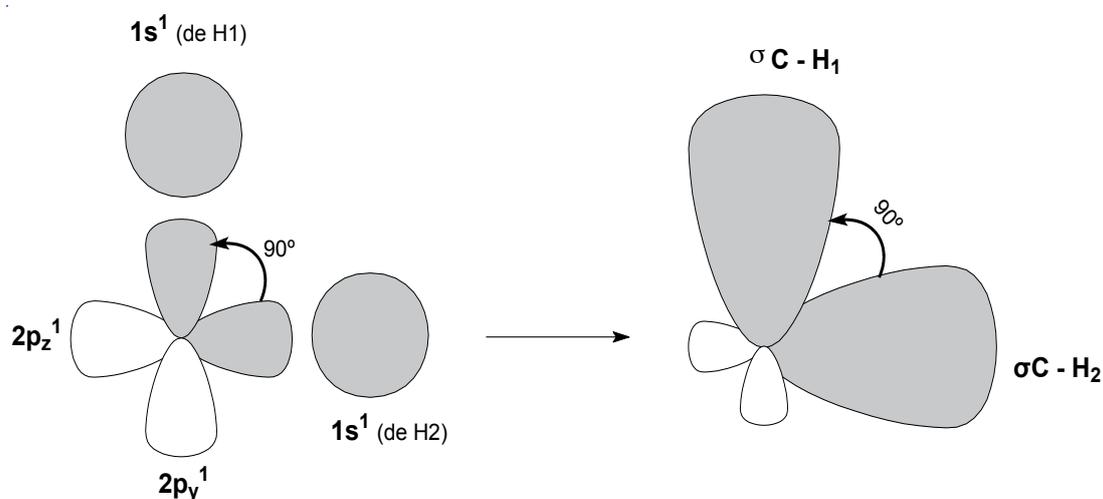
Como dito anteriormente, a concordância das previsões feitas por uma teoria com os dados experimentais obtidos para os sistemas sob estudo é o critério empregado para testar a validade de uma teoria. Embora apenas do ponto de vista qualitativo, vamos testar se a descrição da formação de ligação em moléculas diatômicas discutidas até o momento pela abordagem da TLV para as moléculas de F_2 e N_2 estão de acordo com algum dado medido experimentalmente, por exemplo, suas distâncias de ligação. Pela descrição da TLV, as moléculas diatômicas F_2 e N_2 têm ordens de ligação iguais a 1 e 3, correspondendo a ligações simples e tripla, respectivamente. Deste modo, com base nesses resultados, espera-se que a ligação N-N seja mais forte que a ligação F-F; com isto, com base nos resultados obtidos pela TLV, pode-se prever que a distância de ligação $N-N < F-F$, uma vez que uma ligação tripla é esperada ser mais forte que uma ligação simples. Uma consulta rápida às tabelas de distâncias de ligação medidas experimentalmente para as moléculas N_2 e F_2 , facilmente encontradas na literatura, mostra que essas distâncias são iguais a 110 e 142 pm (1 pm = 1 picometro = 10^{-12} m), para N-N e F-F, respectivamente. Esta ordem é exatamente a prevista a partir dos resultados das ordens de ligação obtidos pela TLV! Embora num nível bastante qualitativo, esta concordância entre a teoria e a prática é uma evidência que dá suporte aos princípios empregados pela TLV na descrição da formação das duas moléculas abordadas, pelo menos com base nos dados considerados até o momento.

A descrição da formação da molécula de CH_4 pela Teoria da Ligação de Valência

As estruturas eletrônicas das camadas de valência dos átomos de C e H que formam a molécula de CH_4 , são: - átomo de ${}_6\text{C} - \text{He}] 2s^2 2p_z^1 2p_y^1$ e - átomo de ${}_1\text{H} - 1s^1$.

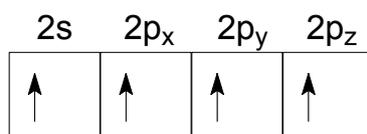
Aplicando as regras simples da TRPCEV à molécula CH_4 , pode-se facilmente determinar que a molécula, com um número total de 8 elétrons nas camadas de valência dos átomos que a formam, terá 4 quatro pares de elétrons compartilhados. A partir do número de pares de elétrons igual a 4, pode-se prever a geometria molecular de um tetraedro regular para a molécula CH_4 . Para esta geometria molecular está previsto que todas as distâncias de ligação C-H são iguais, o mesmo devendo ocorrer com os ângulos H - C - H, que devem apresentar o valor de $109^\circ 28'$, esperado para um tetraedro regular. Essas previsões são totalmente comprovadas por medidas experimentais dessas grandezas!

Com base nessas informações, vamos agora aplicar os princípios da TLV empregados até agora, para discutir a formação da molécula estável CH_4 , de geometria tetraédrica regular. Partindo da configuração eletrônica da camada de valência do átomo de carbono central em seu estado fundamental, $2s^2 2p_z^1 2p_y^1$, verifica-se facilmente que há apenas dois orbitais atômicos semipreenchidos, cujos lobos estão a 90° um do outro. Se a configuração da camada de valência do átomo de C central no seu estado fundamental de energia for utilizada para justificar a formação da molécula entre e C e H, estaria prevista a formação de uma molécula com composição CH_2 , e ângulo H - C - H igual a 90° , como esquematizado a seguir.



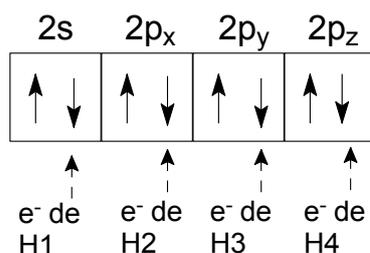
Obviamente, essas previsões estão em total desacordo com os dados experimentais, e mesmo com previsões corretas feitas por abordagens mais simples, como a da TRPECV! O que está ocorrendo? Esse é um exemplo típico de uma inadequação de um modelo simples e restritivo como a TLV, para explicar uma situação que está longe de ser simples, que é o da formação da ligação química.

Para harmonizar suas previsões com os dados experimentais, a TLV postula que no caso do átomo de carbono envolvido na formação da molécula CH_4 , não é o seu estado fundamental da camada de valência que participa do processo, mas sim um “estado excitado virtual” (um estado que é postulado, mas que não pode ser isolado e estudado independentemente) de maior energia. A formação desse estado excitado envolve a promoção de um elétron originalmente presente no orbital $2s$ para o orbital $2p$ vazio. Este estado excitado tem a configuração $2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$, ou, pela representação alternativa na forma de “casinhas” representando os orbitais, mostrada a seguir.



Camada de valência do
átomo de C central em CH_4

Usando o estado excitado do átomo central de carbono, pode-se justificar a formação das 4 ligações C-H, pois agora cada átomo de H pode emparelhar seus elétrons com os provenientes do átomo de C, que semipreenchem os orbitais do estado excitado. A interação é esquematizada a seguir.

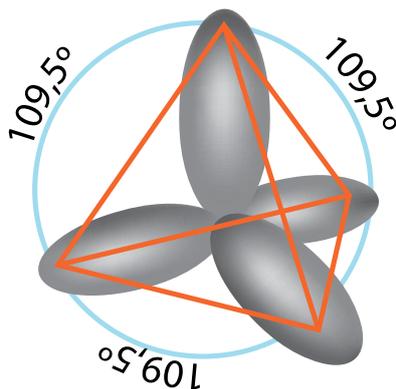


Se a suposição de que é o estado excitado do átomo de carbono que atua na formação da molécula CH_4 é capaz de justificar a formação de 4 ligações C-H, não consegue explicar a equivalência dessas ligações, e nem os ângulos de ligação H-C-H. A razão dessas discrepâncias são facilmente entendidas como decorrentes de se ter dois tipos de orbitais diferentes envolvidos no estado excitado virtual postulado: um orbital s de simetria esférica, e três orbitais p, cujos lobos formam ângulos de 90° entre eles!

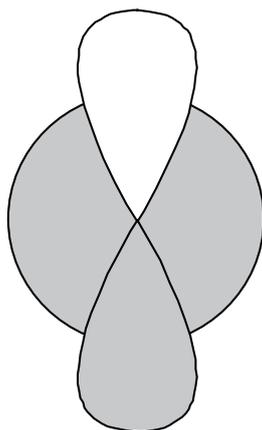
Para tornar todas as ligações equivalentes, a TLV postula que os orbitais do estado excitado virtual se misturam através de um processo denominado **hibridação** de orbitais atômicos. A hibridação de orbitais atômicos é, na realidade, a combinação dos orbitais atômicos de um mesmo átomo, gerando igual número de orbitais híbridos. Os orbitais híbridos formados no processo de combinação são todos iguais, e cada um deles tem a mesma contribuição percentual dos orbitais atômicos cuja mistura o originou. Esses orbitais híbridos tendem a manter o máximo afastamento possível, de modo a minimizar as repulsões entre os pares de elétrons que os ocupam. Outra característica dos orbitais híbridos é que eles só podem formar ligações do tipo sigma, ao longo de cada direção do espaço ocupado pelos orbitais.

Uma pergunta que costuma aparecer a essa altura sobre o processo de hibridação é: se a formação do “estado excitado virtual” implica na promoção de um elétron, envolvendo gasto de energia, que vantagem há no processo de hibridação? A resposta é que com a hibridação do átomo de C central, ele pode formar quatro ligações CH, ao invés de somente duas que seria capaz de formar caso a interação ocorresse em sua camada de valência no estado fundamental. A formação das duas ligações CH adicionais compensa plenamente, do ponto de vista energético, o eventual gasto inicial de energia para formar o “estado excitado virtual”!

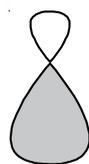
Vamos ver o significado de cada um dos termos empregado até agora, usando o caso concreto da formação dos 4 orbitais híbridos obtidos pela mistura dos 4 orbitais atômicos do estado excitado do átomo de carbono na formação da molécula CH_4 . Os 4 orbitais híbridos obtidos nessa mistura são representados pela sigla sp^3 , que significa que foram formados pela mistura de um orbital s e 3 orbitais p, todos do átomo de carbono central. Como foram misturados um total de 4 orbitais atômicos, diz-se que cada híbrido sp^3 tem 25% de caráter s [1 orbital de um total de 4 orbitais misturados = $(1/4) \times 100 = 25\%$], e 75% de caráter p [3 orbitais de um total de 4 orbitais misturados = $(3/4) \times 100 = 75\%$]. Os 4 orbitais híbridos equivalentes do tipo sp^3 , com os respectivos ângulos, são mostrados no esquema que se segue.



Como o processo de combinação de 4 orbitais atômicos para formar os 4 orbitais híbridos sp^3 é difícil de representar espacialmente, escolhemos utilizar o processo mais simples de mistura de apenas dois orbitais, um s e um p, para ilustrar o processo de formação de 2 orbitais híbridos do tipo sp . A situação escolhida é representada a seguir.

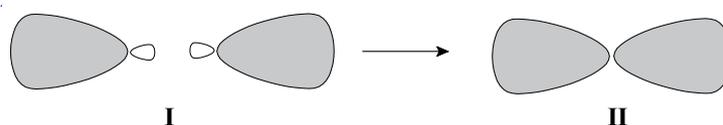


Consideremos a situação representada no esquema no tocante às fases das funções de onda que representam os orbitais atômicos que se combinam, ambos provenientes do mesmo átomo central. Devido às interações entre as fases das ondas associadas aos orbitais, ocorre reforço da densidade eletrônica em um dos lobos do orbital p e a diminuição do lobo oposto, como mostrado no esquema que se segue.

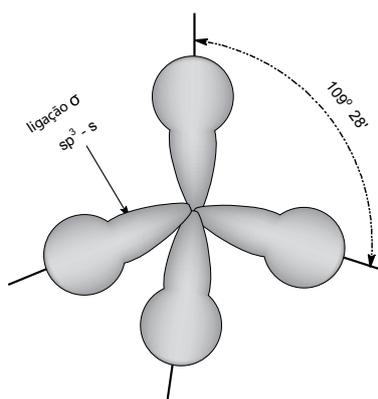


Considerando que as fases da função de onda p sejam mantidas, e a fase da função de onda s seja invertida, situação que tem a mesma probabilidade de ocorrer que a anterior, haverá a formação de um orbital híbrido exatamente idêntico ao anterior, só que com orientação oposta.

Como misturamos dois orbitais atômicos, são gerados dois orbitais híbridos idênticos, no caso denominados de orbitais híbridos sp , exatamente por estarem envolvidos um orbital s e um orbital p no processo de mistura. Como os orbitais híbridos sp formados se orientam no espaço? A resposta é: adotando a orientação linear, minimizando desse modo as repulsões intereletrônicas entre os elétrons que os ocuparão! Essa situação é representada no esquema que se segue. Devido às dificuldades de representação do lobo menor existente em cada orbital híbrido, lobos que podem ser visualizados na situação I do esquema que se segue, geralmente eles são omitidos na representação gráfica, como mostrado na situação II do mesmo esquema.



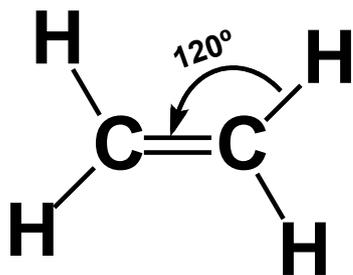
Usando a representação espacial simplificada para a hibridação sp^3 do átomo de C central, a formação das ligações dos átomos central de C com os átomos de H periféricos em CH_4 é mostrada no esquema que se segue.



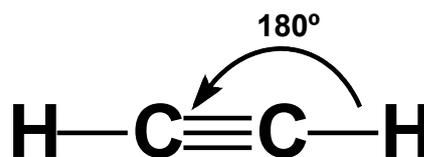
Embora agora a molécula não possua apenas um único eixo internuclear, como nos casos tratados anteriormente, cada ligação C-H tem uma simetria do tipo s em relação à rotação em torno do eixo que une os núcleos de cada um desses pares de átomos. Assim, cada ligação C-H é do tipo $\sigma sp^3 - s$, formada pela interação de um σ orbital híbrido sp^3 do átomo de carbono central e o orbital $1s$ de um dos átomos de H periféricos.

A descrição da formação das moléculas de C_2H_4 e C_2H_2 pela Teoria da Ligação de Valência

Os métodos experimentais de determinação de estruturas moleculares, ou a aplicação das regras simples da TRPECV, indicam que as moléculas em questão têm as geometrias moleculares, as fórmulas de Lewis e os ângulos de ligação representados no esquema que se segue.

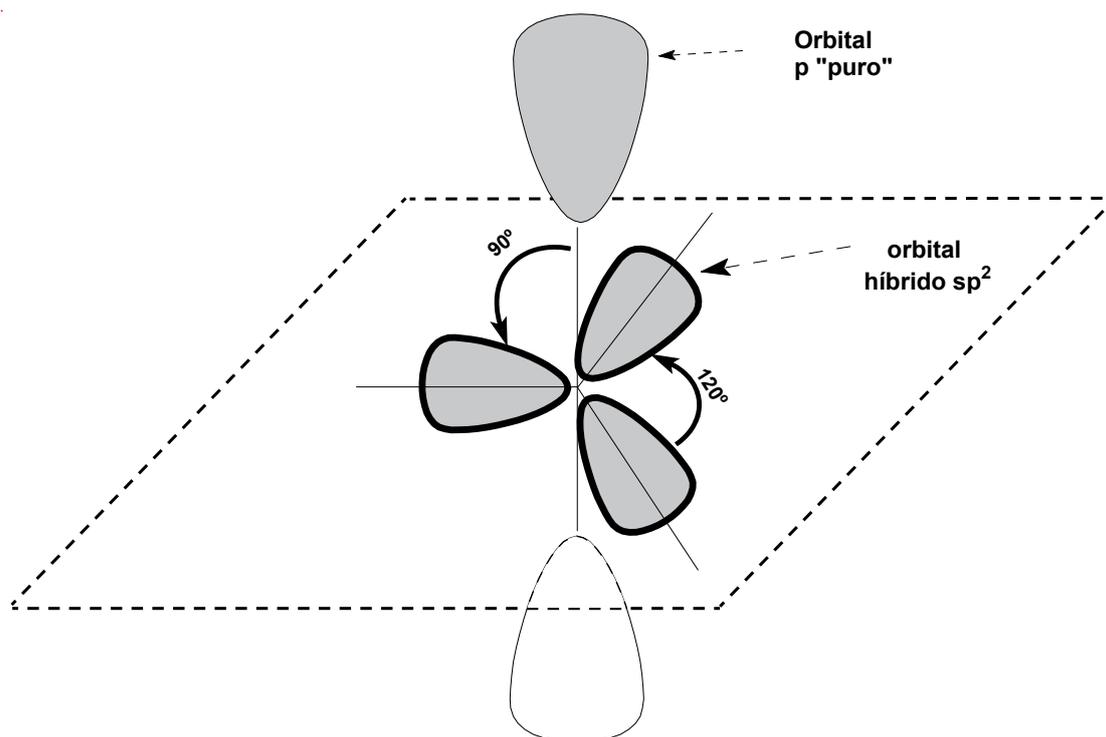


Eteno



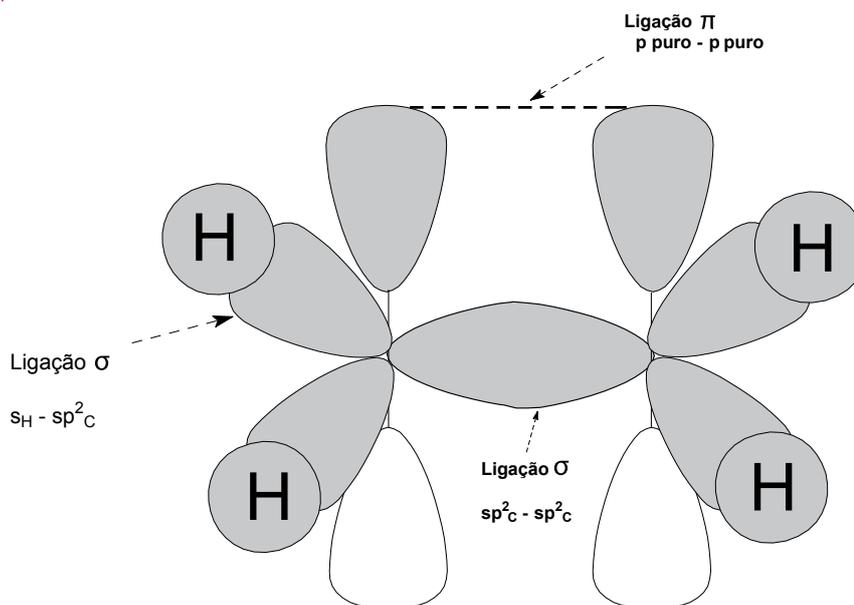
Etino

Começamos pelo caso do eteno. Como já vimos anteriormente, ao redor de cada átomo de carbono há três direções de ligação equivalentes no plano, e que fazem ângulos H-C-H todos iguais a 120° . Portanto, vê-se facilmente que não é possível explicar o número de ligações e geometria da molécula com base na camada de valência do estado fundamental do átomo de carbono central. Para descrever adequadamente a geometria da molécula é necessária a utilização de três orbitais híbridos equivalentes, formados pela combinação de um orbital s e dois orbitais p, formando três orbitais híbridos equivalentes denominados sp^2 . Esses três orbitais híbridos se distribuem uniformemente no espaço, de modo a minimizar a repulsão intereletrônica, quando ocupados. Para garantir isto, os orbitais híbridos se distribuem num plano, assumindo a geometria trigonal plana, formando ângulos adjacentes de 120° . Resta agora um orbital p que não participa da hibridação, denominado orbital p puro, que se localiza no plano perpendicular ao ocupado pelos três orbitais híbridos equivalentes. É interessante destacar que, para garantir a equivalência dos três orbitais híbridos formados, a única possibilidade para a localização do “orbital p puro” é na direção perpendicular ao plano ocupado pelos híbridos. A situação do átomo de carbono com hibridação sp^2 é mostrada no esquema que se segue.



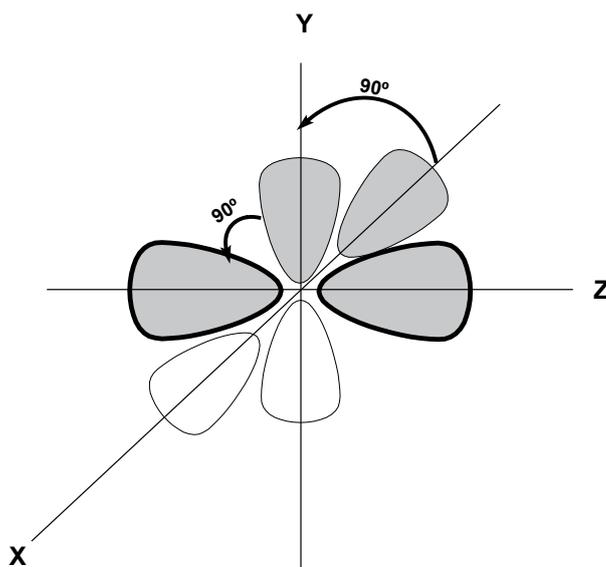
Observações: Os 3 orbitais híbridos tiveram seu contornos reforçados, para destacá-los dos demais, e facilitar a visualização. Para mostrar a situação do orbital “p puro” em relação ao plano formado pelos orbitais híbridos sp^2 , os lobos do orbital p puro estão representados deslocados em relação ao plano dos orbitais híbridos. Outro detalhe que merece destaque é que os lobos dos orbitais híbridos têm todos os mesmos sinais da fase associado ao elétron, o que é representado pelos preenchimentos de mesma cor. Em contraste, o orbital p puro tem duas fases diferentes em relação ao plano da molécula, característica típica de uma função p, o que é representado pelos preenchimentos diferentes dos seus lobos, acima e abaixo do referido plano.

Na formação da molécula de eteno, dois átomos de carbono no estado de hibridação sp^2 interagem frontalmente, formando uma ligação σ ($sp^2 - sp^2$) na direção da reta que une os núcleos dos átomos de C. Cada um dos dois orbitais híbridos sp^2 restantes em cada átomo de carbono interage com um orbital 1s de um átomo de H, formando uma ligação σ ($sp^2_C - s_H$). Os dois orbitais p puros, perpendiculares ao plano ocupado pela molécula, interagem lateralmente, formando uma ligação do tipo π . A situação final das ligações na molécula C_2H_4 é esquematizada a seguir.



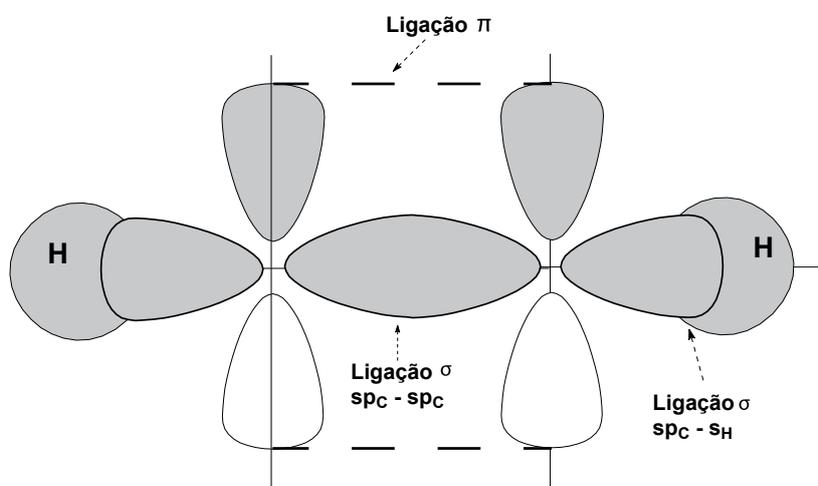
No esquema resultante, vê-se que ocorre a formação de uma ligação dupla, constituída por uma ligação σ , localizada no mesmo plano que os orbitais híbridos dos dois átomos de carbono, e uma ligação π , perpendicular ao plano em que se localiza a molécula.

Vamos considerar agora o caso da descrição das ligações químicas existentes na molécula de etino (nome comum, acetileno), segunda o modelo da TLV. Em torno de cada átomo de carbono há duas direções equivalentes, uma correspondente à direção da ligação C-H, e uma referente à direção da ligação C-C, formando um ângulo de 180° entre elas. Para explicar a formação das duas ligações equivalentes, a geometria e o ângulo formado, são necessários dois orbitais híbridos equivalentes ao redor de cada átomo de carbono da molécula. Para se obter a formação de dois orbitais híbridos equivalentes, é necessário combinar um orbital atômico s e um orbital atômico p de cada átomo de carbono, dando origem a dois orbitais híbridos rotulados como orbitais híbridos sp. Do mesmo modo e pelas mesmas razões já discutidas anteriormente, os dois orbitais híbridos se distribuem no espaço de modo a minimizar as repulsões intereletrônicas, se distribuindo ao longo de uma linha. Outra conclusão que se pode tirar da situação, é que na formação dos orbitais híbridos sp, dois orbitais p do átomo permanecem como “p puros”, ambos perpendiculares ao eixo formado pelos orbitais híbridos, e perpendiculares entre si. A situação é esquematizada a seguir.



Observação: Como no exemplo anterior, os contornos dos orbitais híbridos foram destacados em relação aos dos p puros, numa tentativa de facilitar a visualização espacial.

Quando os dois átomos de carbono em estado de hibridação sp se aproximam, ocorre a formação de uma ligação σ do tipo $sp_C - sp_C$, ao longo do eixo que une os núcleos dos dois átomos, utilizando um orbital híbrido de cada átomo. Resta um orbital híbrido em cada átomo de carbono! Cada um deles interage com orbitais s de dois átomos de H periféricos, formando duas ligações do tipo $sp_C - s_H$. Os dois orbitais p puros sobre cada átomo de C interagem lateralmente aos pares, formando duas ligações do tipo π perpendiculares ao eixo internuclear, e perpendiculares entre si. A situação é esquematizada a seguir, representando-se apenas os orbitais p no plano da folha de papel, para evitar sobreposição e dificuldade de visualização. Na molécula real, ocorre interação semelhante à anterior no plano perpendicular à folha do papel, que não está representada aqui para maior clareza de visualização.

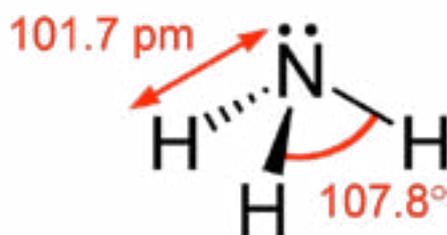


Observação: Há mais uma ligação do tipo π , perpendicular ao plano do papel, com um lobo de uma dada fase localizado na frente do plano do papel, e o lobo de fase oposta atrás do plano do papel, não mostrada no esquema de ligações em C_2H_4 .

A descrição da formação de moléculas inorgânicas pela Teoria da Ligação de Valência

Os formalismos da TLV podem também ser empregados para descrever a ligação química em espécies inorgânicas neutras como amônia, íons moleculares como NO_3^- , compostos de coordenação como $[Co(NH_3)_6]^{2+}$, etc. Como exemplo, consideraremos a descrição da formação das ligações químicas existentes na molécula de amônia, de fórmula NH_3 .

Como previsto pela TRPECV, e confirmado por medidas experimentais, a geometria da molécula de NH_3 é de pirâmide trigonal, com ângulos de $107,8^\circ$ e distância de ligação N-H de $101,7 \text{ pm}$ ($1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$), como mostrado na figura a seguir.

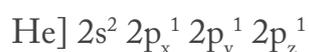


Na estrutura da molécula pode-se verificar o efeito do par isolado sobre o átomo de nitrogênio, que faz com que os ângulos H – N – H da molécula NH_3 sejam menores que o que seria esperado para um arranjo regular com quatro pares de elétrons estereoaativos, que teria ângulos iguais a $109^\circ 28'$.

19

Agora vamos descrever a formação das ligações químicas na molécula de NH_3 pela abordagem da TLV.

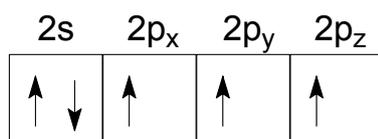
Configuração eletrônica do átomo de ${}_7N$ central em seu estado fundamental:



Configuração eletrônica de cada um dos átomos de H
em seu estado fundamental: $1s^1$

Como podemos verificar pela configuração eletrônica do átomo central de N, há três orbitais **p** semipreenchidos, que por si já são suficientes para explicar a formação das três ligações N-H da molécula de amônia. No entanto, se forem utilizados os três orbitais **p** do estado fundamental da camada de valência do átomo de N para formar as três ligações N-H, a geometria final obtida seria a de três ligações N-H formando ângulos H-N-H iguais a 90° . Esta previsão seria consequência do fato dos orbitais **p** formarem ângulos de 90° entre eles. Esse resultado não está de acordo com a previsão da TRPECV e as medidas experimentais!

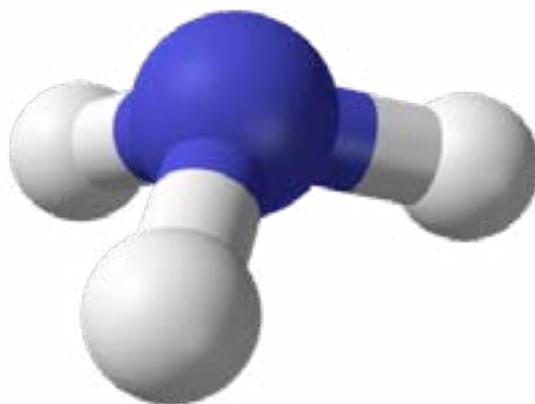
Como resolver o problema? Para resolver o problema, mais uma vez a TLV utiliza o conceito de hibridação dos orbitais do átomo central, desta vez um átomo de nitrogênio, supondo que há formação do estado excitado virtual, representado a seguir.



Configuração eletrônica do "estado excitado virtual" da camada de valência do átomo de N em NH₃

Supõe-se então que seja esse “estado excitado virtual” que forma as ligações da molécula, após a hibridação dos orbitais que o formam. Como anteriormente, para tornar os orbitais geometricamente equivalentes, eles são combinados, formando 4 orbitais híbridos sp^3 . A diferença no presente caso é que um dos orbitais híbridos é ocupado por um par de elétrons do próprio átomo de N central. Com isto, embora a geometria dos pares de elétrons seja a de um tetraedro, a geometria molecular prevista para a molécula de amônia será inferior à geometria dos pares. Como uma das direções do tetraedro é ocupada por um par de elétrons isolados proveniente do átomo de N, nesta direção é impossível ser formada uma ligação com um átomo de H. Nesta direção da molécula está localizado o par de elétrons isolados da molécula! A geometria molecular prevista para a molécula é então a de uma pirâmide trigonal, com ângulo

$H - N - H < 109^\circ 28'$, em consequência do efeito de repulsão do par isolado sobre os pares compartilhados, como mostrado a seguir, usando um modelo de bolas (N = bola azul; H = bola branca)



As hibridações abordadas até aqui envolveram apenas orbitais **s** e **p**, mas que são úteis e suficientes para o estudo de praticamente toda a Química Orgânica. Um número muito maior de hibridações surge no caso de átomos que têm orbitais **d**, formando híbridos como **dsp³**, **d²sp³**, capazes de formar 5 e 6 ligações, respectivamente. Esses orbitais híbridos são utilizados na discussão das ligações e geometrias que ocorrem em compostos inorgânicos. No entanto, por limitação de tempo e espaço, esse assunto não será abordado no presente Curso!

Vantagens, desvantagens e limitações no uso da TLV na descrição da Ligação Química

A Teoria de Ligação de Valência tem como uma de suas grandes vantagens a sua relativa simplicidade. A TLV associa a formação da ligação química à formação de par de elétrons compartilhado entre os átomos adjacentes que formam a molécula. A formação do par de elétrons é descrita pela TLV como consequência do recobrimento dos orbitais atômicos das camadas de valência dos átomos que formam a molécula. Usada em conjunto com a Teoria da Repulsão dos Pares de Elétrons da Camada de Valência (TRPECV) - que não é parte integrante da Teoria da Ligação de Valência -, permite descrever as geometrias e ligações formadas pelas moléculas orgânicas e inorgânicas mais simples.

21

Como desvantagens da TLV podem-se listar suas limitações:

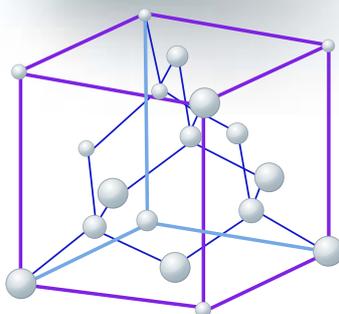
1. Para descrever a formação da molécula, ela se preocupa somente com a região internuclear dos pares de átomos que formam uma ligação. As outras regiões da molécula são consideradas essencialmente idênticas às dos átomos de origem, anteriormente à formação da ligação química.
2. Por se preocupar apenas em justificar a estabilidade do estado fundamental de uma molécula, ela é incapaz de descrever fenômenos associados com estados excitados (de energia maior que a do estado fundamental), não conseguindo explicar satisfatoriamente fenômenos como os espectros de absorção e emissão de energia eletrônica por uma molécula.
3. Por associar a formação da ligação à formação de pares de elétrons, ela tem grandes dificuldades em explicar convenientemente a estabilidade e formação de moléculas com números ímpar de elétrons, como por exemplo, NO ($7 + 8 = 15$ elétrons no total) e NO₂ ($7 + 2 \cdot 8 = 23$ elétrons), ambas estáveis.
4. Como já vimos anteriormente, ela precisa utilizar conceitos como hibridação para explicar, por exemplo, o número de ligações e as geometrias formadas em moléculas que têm o átomo de carbono como o átomo central da molécula.
5. Para justificar a equivalência das ligações em espécies como O₃, NO₃⁻, SO₄²⁻, e outras espécies, ela precisa apelar para o conceito de ressonância.
6. Ela prevê incorretamente que a molécula O₂, com um número total de 16 elétrons, deveria apresentá-los todos emparelhados, e ser diamagnética (propriedade que apresenta uma substância que tem todos os seus elétrons emparelhados, de praticamente não interagir com um campo magnético externo aplicado). A molécula de O₂ é paramagnética, isto é, ela é atraída pelos pólos de um ímã, o que está associado com a presença de elétrons desemparelhados na molécula!

Por essas e outras razões, ela foi sendo gradativamente substituída por teorias de ligação mais completas, como por exemplo, a Teoria do Orbital Molecular. Esta teoria será abordada em seus aspectos básicos em tópico a ser apresentado futuramente nessa disciplina.

Esse é um exemplo típico de que, quando se diz que uma teoria é substituída por outra mais completa, não significa obrigatoriamente que a teoria anterior deva ser completamente abandonada! Conhecendo-se os limites de sua utilização, a Teoria de Ligação de Valência é extremamente útil para estudar a maior parte das propriedades dos compostos orgânicos e das substâncias inorgânicas mais simples. Não é porque se dispõe de uma teoria mais completa, e geralmente de uso mais complexo, como a Teoria do Orbital Molecular, que ela precise ser sempre utilizada. Nos casos mais simples e introdutórios da descrição da ligação química, onde não são necessários cálculos detalhados, trabalho com estados excitados, etc, e dentro dos limites de sua utilização, a Teoria da Ligação de Valência é muito útil, exatamente pela sua simplicidade de uso.

Caso das Substâncias Ligadas por Ligações Covalentes em Retículos Tridimensionais Infinitos: estruturas do diamante e silício metálico

Algumas substâncias como o diamante e o silício metálico, dentre outras, formam estruturas cristalinas que podem ser consideradas como autênticas “moléculas gigantes”, onde os átomos vizinhos são unidos por ligações covalentes fortes. Substâncias como o diamante, cuja estrutura cristalina é estabilizada por interações deste tipo, formam ligações denominadas **ligações covalentes estendidas**. Fica mais simples entender o que isto significa se considerarmos o exemplo da menor porção representativa da estrutura cristalina do diamante, denominada cela unitária, apresentada a seguir. Pela repetição da cela unitária nas três dimensões do espaço, pode-se representar o retículo tridimensional infinito do diamante.



Em cada ponto da cela unitária está presente um átomo de carbono com hibridação sp^3 , apresentando geometria tetraédrica ao seu redor, com cada orbital híbrido contendo 1 elétron. Cada átomo de carbono forma 4 ligações covalentes com seus vizinhos na cela unitária, e assim sucessivamente. Na estrutura do diamante sólido, cada átomo de carbono tetraédrico está ligado covalentemente a quatro outros átomos de carbono tetraédrico vizinhos, através de ligações σ sp^3 - sp^3 .

Devido ao caráter forte da ligação σ , e o enorme número de ligações no retículo cristalino formado, o diamante é a substância que apresenta a maior dureza na natureza, apresentando também elevado ponto de fusão (na ausência de oxigênio, pois ao ser aquecido na presença deste, sofre combustão, formando dióxido de carbono). Estas propriedades são consequência da alta energia de estabilização associada ao retículo.

Além disso, como todos os quatro elétrons da camada de valência de cada átomo de carbono são totalmente empregados na formação de ligações com os átomos vizinhos, o diamante não tem elétrons livres em sua estrutura para conduzir corrente elétrica, sendo um isolante elétrico.

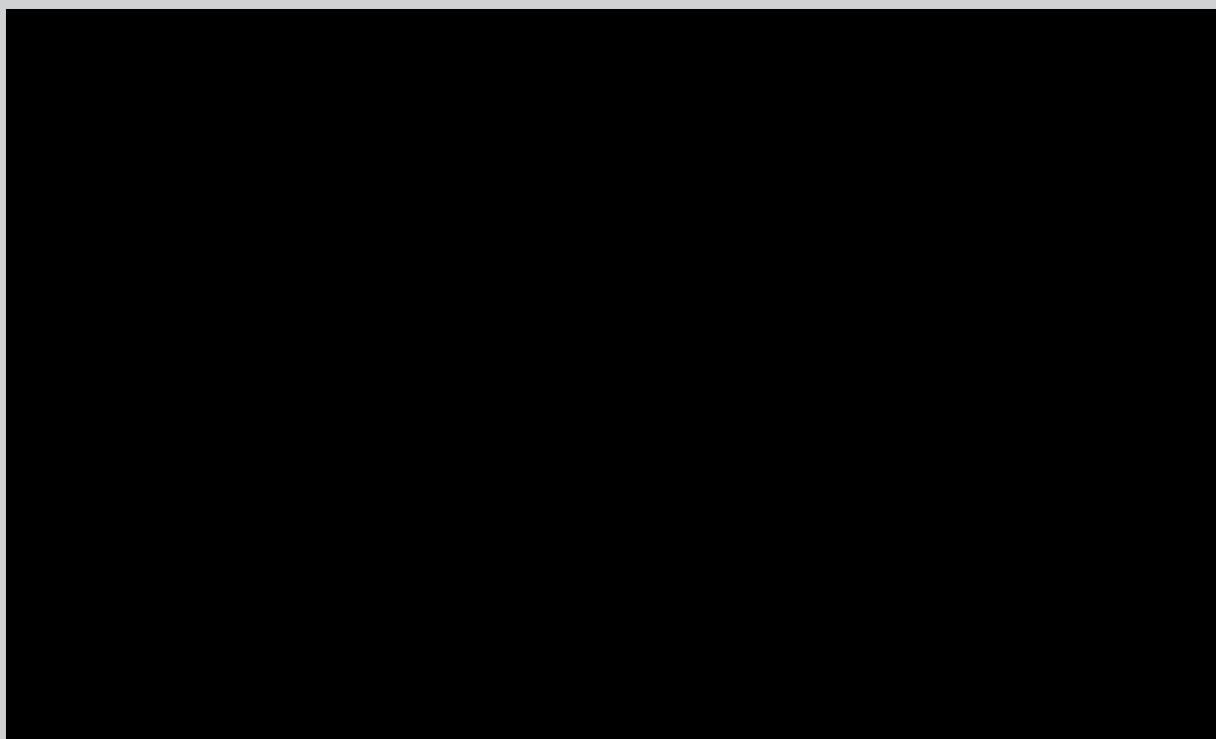
O diamante tem também uma grande inércia química, também uma decorrência da grande estabilização da estrutura pelas interações covalentes fortes nela existentes, englobando toda sua estrutura. A descrição mais detalhada da origem da estabilização energética decorrente da estrutura do diamante, e substâncias assemelhadas, que formam uma espécie de “molécula gigante”, será abordada juntamente com a dos metais, que possuem estruturas tridimensionais semelhantes à do diamante.

A esta altura cabe aproveitar a oportunidade para tentar corrigir um engano freqüente que aparece em grande número de livros didáticos. A maioria desses livros considera **erroneamente** que as interações covalentes são fracas, baseando-se em exemplos como o do iodo e naftaleno sólidos, que apresentam baixos pontos de fusão e ebulição. É preciso lembrar que, embora essas moléculas isoladas sejam realmente estabilizadas por ligações covalentes internas fortes, a estabilização da estrutura dos respectivos sólidos não envolve interações covalentes entre as entidades que a formam, mas sim forças fracas do tipo **forças de dispersão de London**. A fusão de sólidos deste tipo envolve a quebra dessas interações fracas (e não das ligações covalentes internas I-I e C-C, das moléculas de I_2 e naftaleno, que são fortes, e permanecem intactas durante o processo de fusão!), o que faz com que suas temperaturas de fusão e de ebulição dessas substâncias sejam baixas! As forças de dispersão de London serão abordadas mais adiante na disciplina.

Bibliografia Específica do Tema 02

- 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.
- 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.

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



26

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

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)

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

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 Maranhão

João Castro Barbosa de Souza

Lia Tiemi Hiratomi

Lilium Lungarezi de Oliveira

Marcos Leonel de Souza

Pamela Gouveia

Rafael Canoletti

Valter Rodrigues da Silva