

A Ligação Química em substâncias reais

O desenvolvimento de todos os conteúdos sobre a ligação química abordados nas disciplinas 5 e 6 foi baseado em modelos ideais para as ligações, supondo que a estabilização de uma dada substância se deve exclusivamente a um único tipo de ligação existente entre os átomos que a compõem. A principal razão para o emprego dessa estratégia foi o de evitar complicar desnecessariamente a abordagem inicial do assunto, por si já razoavelmente complexo. Assim, as ligações do tipo forte (covalente, iônica e metálica) foram consideradas como seguindo os modelos ideais de cada uma delas, caracterizadas por:

(01) ligações covalentes entre átomos adjacentes, formadas pelo compartilhamento de elétrons, com densidade eletrônica uniformemente distribuída entre os átomos envolvidos em cada ligação;

(02) ligações iônicas formadas por interações puramente eletrostáticas entre íons adjacentes de cargas elétricas opostas presentes num retículo tridimensional infinito, no qual os íons seriam pontos de cargas (sem dimensão), e as forças de interação eletrostática iguais em todas as direções (onidirecionais), dependendo apenas da distância que separa os pontos de cargas da estrutura e,

(03) ligações metálicas, onde os pontos do retículo são ocupados por átomos neutros, cujos “caroços” (núcleo + elétrons das camadas internas preenchidas, com configuração do gás nobre da camada anterior) formam a estrutura do metal, e cujos elétrons das camadas de valência são totalmente livres e compartilhados por todos os átomos que formam o retículo do metal.

No tocante às ligações intermoleculares, que além de muito mais fracas se originam das interações entre diferentes tipos de unidades estáveis – átomos isolados, moléculas isoladas e íons- não há um padrão definido capaz de abranger todas as suas características gerais, como foi feita para as substâncias envolvendo ligações fortes.

No mundo real vários efeitos tornam a situação da ligação química mais complexa e mais rica, do que se apenas os tipos idealizados de ligação química contribuíssem para a estabilidade de uma substância. Dentre esses efeitos pode-se citar, dentre outros, o fato que: i) íons têm volume finito; ii) um par de elétrons compartilhado entre dois átomos que formam uma ligação pode não estar uniformemente distribuído entre eles; iii) os núcleos dos diferentes átomos que formam uma ligação têm diferentes poderes de atração pelos elétrons que o rodeiam na estrutura da substância.

Embora geralmente uma substância química apresente um tipo de ligação predominante, pode haver também contribuição de outros tipos de ligações menos importantes, cujas energias de estabilização se somam para a estabilização total da substância, influenciando em suas propriedades.

Os casos de ligações químicas fortes mais facilmente abordados são os de: i) substâncias covalentes em que há contribuição de formas iônicas para a estabilidade total; ii) substâncias iônicas em que há contribuição de algum grau de covalência para sua estabilidade total e iii) substâncias metálicas que adquirem algum caráter de covalência, por localização parcial de elétrons entre átomos adjacentes, elétrons que inicialmente estavam totalmente deslocalizados pela estrutura metálica.

A seguir vamos abordar simplificada e alguns desses casos, assim como discutir em linhas gerais a influência do surgimento de ligações químicas intermediárias sobre as propriedades físicas de compostos de uma série homóloga,

Caráter iônico em substâncias covalentes : eletronegatividade e polaridade

Um dos meios que possibilita prever com alguma aproximação se a interação entre os átomos de dois elementos ocorrerá por ligação predominantemente iônica ou covalente, ou se será covalente polar, envolve o uso dos valores das **eletronegatividades** (representadas pela letra grega χ) dos elementos em questão. Se dois átomos têm eletronegatividades diferentes, o de maior eletronegatividade ficará com uma parcela significativa do par eletrônico deslocado para o seu lado, criando uma carga parcial negativa ao seu redor, representada por δ^- . Por outro lado, o átomo de menor eletronegatividade adquire carga parcial positiva ao seu redor, representada por δ^+ , como consequência da diminuição da densidade eletrônica inicial ao seu redor. Empiricamente se verificou que quando a diferença entre os valores das eletronegatividades dos átomos, expressos na escala de Pauling, for menor que 2, a ligação normalmente será covalente polar. Quando a diferença das eletronegatividades for maior que 2, o deslocamento de densidade eletrônica ao redor dos átomos será tão grande, que a interação provavelmente assumirá caráter iônico.

Utilizando a escala de eletronegatividade de Pauling, vamos analisar inicialmente a formação de NaCl a partir dessas regras empíricas.

$$\chi_{\text{Na}} = 0,93 \quad \chi_{\text{Cl}} = 3,2 \quad \Rightarrow |\Delta\chi| = |3,2 - 0,93| = 2,27 \Rightarrow$$

De acordo com essas regras, a ligação em NaCl provavelmente será iônica!

Essa previsão é realmente verificada experimentalmente, com a substância NaCl se apresentando como um sólido iônico formado por um retículo tridimensional infinito, cujos pontos reticulares são ocupados por íons Na^+ e Cl^- alternados. Em decorrência do tipo de interação ser forte, NaCl tem ponto de fusão ao redor de 800°C .

Agora vamos analisar o caso da substância HCl à luz dessas regras empíricas:

$$\chi_{\text{H}} = 2,2 \quad \chi_{\text{Cl}} = 3,2 \quad \Rightarrow |\Delta\chi| = |2,2 - 3,2| = 1,0 \Rightarrow$$

A ligação em HCl é prevista ser covalente, com caráter polar parcial, como realmente se

verifica experimentalmente!

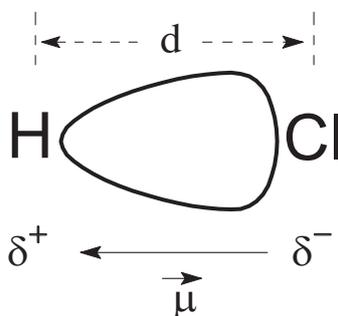
O HCl é uma substância gasosa à temperatura e pressão ambientes, formadas por unidades isoladas, cujas interações com as vizinhas ocorrem por interações intermoleculares fracas, do tipo dipolo permanente- dipolo permanente.

Como em toda regra empírica, a previsão do caráter da ligação que será formada em uma interação química é apenas uma generalização útil, mas que não pode ser considerada como absoluta, mesmo porque não existe uma linha divisória clara entre ligação iônica e covalente!

Do ponto de vista da distribuição do par eletrônico localizado entre os átomos de H e Cl, ele estará deslocado para o lado do átomo mais eletronegativo, o Cl, que adquire assim uma carga negativa parcial δ^- (< -1). Por outro lado, o átomo de H, por ter diminuída a densidade eletrônica ao seu redor, adquire uma carga positiva parcial, δ^+ ($< +1$). Como os centros de cargas estão separados por uma distância d , a distância que separa os centros de carga dos íons, a molécula será polar. A polaridade de uma molécula é medida pelo seu momento de dipolo

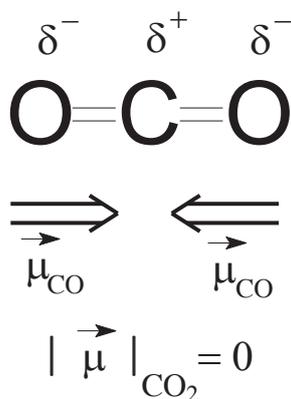
elétrico, uma grandeza vetorial representado pelo símbolo $\vec{\mu}$ que, por convenção, é representado por um vetor orientado do centro de carga negativa para o de carga positiva (na convenção mais antiga o sentido adotado era oposto ao atual). O módulo de $\vec{\mu}$ é dado pela expressão $|\vec{\mu}| = |\delta| d$.

A situação relacionado com a distribuição desigual da densidade eletrônica no eixo compreendido entre os átomos de H e Cl na molécula HCl, a representação em corte da nuvem eletrônica compartilhada pelos dois átomos e das grandezas físicas associadas, são mostradas no esquema que se segue.



A polaridade de uma molécula é uma propriedade importante, que por vezes influi fortemente em suas propriedades. Pelo que foi visto no exemplo anterior, sempre que uma ligação envolver dois átomos diferentes, que necessariamente têm eletronegatividades

diferentes, a ligação resultante será polar. No entanto, nem sempre uma molécula que possui ligações polares tem um momento de dipolo elétrico total, μ_t , diferente de zero. A outra condição a ser considerada para que a molécula seja polar é sua geometria. Esse assunto é mais facilmente abordado usando o exemplo da molécula linear CO_2 , que tem duas ligações duplas $\text{C}=\text{O}$. Como as eletronegatividades de C e O são iguais a 2,6 e 3,4, respectivamente, cada ligação será polar, com o átomo de O sendo o centro de carga parcial negativa δ^- e o átomo de carbono o centro de carga parcial positiva δ^+ . Os vetores $\vec{\mu}$ associados a cada ligação $\text{C}=\text{O}$ da molécula são representados no esquema que se segue.



Cada ligação polar CO dá origem a um vetor de momento de dipolo, cada um deles com sentido oposto ao do outro, dando um momento de dipolo total nulo para a molécula! Embora cada ligação da molécula seja polar, sua geometria faz com que a molécula como um todo seja apolar.

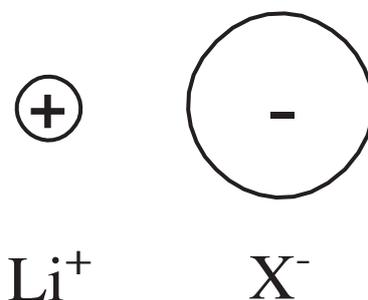
Caráter covalente em ligações iônicas

Para ilustrar o caso do aparecimento gradativo de caráter covalente em ligações primordialmente iônicas, vamos considerar a série de haletos de Li^+ : LiF , LiCl , LiBr e LiI e seus pontos de fusão, iguais a 870, 613, 546 e 446°C, respectivamente. Uma pergunta que surge de imediato é: por que os pontos de fusão diminuem ao se ir de LiF para LiI , se é suposto que em todos esses compostos estão envolvidas, em princípio, interações puramente eletrostáticas entre o cátion Li^+ e os ânions $\text{X}^- = \text{F}^-$, Cl^- , Br^- e I^- ?

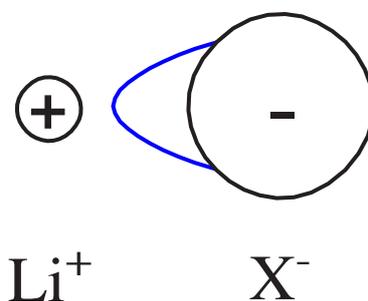
Se nesses compostos a interação eletrostática realmente ocorresse entre pontos de cargas positivos e negativos, que não ocupam lugar no espaço, não se esperaria a variação observada. No entanto, é óbvio que cátions e ânions não são pontos de cargas elétricas, mas ocupam lugar no espaço, isto é, têm dimensões finitas e diferentes de zero!

Agora considerando que cátions e ânions ocupam volume no espaço, e que um cátion geralmente tem geralmente raio menor que um ânion formado por elementos próximos na

tabela periódica, podemos representar a interação puramente eletrostática inicialmente suposta como a interação predominante entre duas esferas rígidas de cargas opostas que compõem o retículo do sólido iônico de $\text{Li}^+ \text{X}^-$, como mostrado no esquema que se segue.



Como o raio de Li^+ (90 pm) é pequeno, [compare com os raios de F^- , Cl^- , Br^- , I^- , iguais a 119, 167, 182 e 206 pm, respectivamente] sua densidade de carga por unidade de área, representada pela relação carga/raio, é elevada! Como consequência dessa densidade de carga elevada, o cátion Li^+ tem elevada capacidade de polarizar um ânion grande que lhe seja vizinho, onde polarizar significa deslocar a densidade da nuvem eletrônica do ânion vizinho na estrutura cristalina em direção do cátions. Como consequência da polarização da nuvem eletrônica do ânion X^- pelo cátion Li^+ , agora há uma concentração de densidade eletrônica na direção do eixo $\text{Li}^+ - \text{X}^-$, que não existiria se as esferas de cargas fossem rígidas ! Essa localização de densidade eletrônica entre dois íons vizinhos, inicialmente supostos interagirem unicamente através de atração eletrostática não direcional (onidirecional), significa conferir algum grau de covalência à ligação inicialmente suposta ser puramente iônica. Essa situação é representada no esquema que se segue, onde em preto se representa a situação original, na qual a interação é suposta inicialmente ser de natureza inteiramente eletrostática entre esferas rígidas de carga, e em azul é representada a polarização provocada pelo cátion sobre a nuvem eletrônica do ânion.



Obviamente, espera-se que o efeito de polarização da nuvem eletrônica do ânion pelo cátion seja tanto maior quanto maior for o raio da nuvem eletrônica do ânion, pois à medida que o tamanho da nuvem eletrônica do ânion aumenta, ela se torna mais facilmente

deformável pelo cátion. Assim, espera-se que o caráter covalente da ligação Li-X cresça ao se ir de F⁻ para I⁻ (raios iguais a 119 e 206 pm, respectivamente). O aumento do caráter covalente da interação Li⁺ X⁻, significa que se fortalece a interação entre íons adjacentes no retículo tridimensional, às custas do enfraquecimento das interações do retículo como um todo. Enfraquecendo-se as interações no retículo como um todo, torna-se mais fácil romper as interações nele existentes, o que resulta na diminuição do ponto de fusão dos sólidos ao se ir de LiF para LiI, como observado experimentalmente.

Caráter covalente em ligações inicialmente metálicas

Um dos exemplos mais característicos desse comportamento é observado no elemento estanho. Além de ser usado em soldas até atualmente, antigamente era também utilizado na fabricação de tubos de órgãos de igrejas e botões de uniformes militares.

À temperatura ambiente e mais elevada, o estanho tem propriedades tipicamente metálicas, sendo maleável, dúctil e um bom condutor térmico e elétrico, com um ponto de fusão de 232°C. Essa forma de estanho é conhecida como estanho β.

Em temperaturas abaixo de 13,2°C o estanho se apresenta na forma de um pó cinzento, que não conduz corrente elétrica. Essa forma de estanho é conhecida como estanho α.

O que faz com que substâncias formadas pelo mesmo elemento apresentem propriedades tão diferentes? A resposta está nos tipos de ligações e estruturas existentes nas duas formas apresentadas pelo elemento em suas substâncias.

Os dados experimentais sobre a forma β do estanho, indicam que ela tem uma estrutura metálica cúbica, o que explica suas propriedades de maleabilidade, ductilidade e condutividade elétrica e térmica elevada.

Por outro lado, os dados experimentais sobre a forma α do estanho, que se forma em temperaturas abaixo de 13,2°C mostram que ela apresenta uma estrutura covalente estendida semelhante à do diamante, com um átomo de estanho se ligando covalentemente e tetraedricamente a quatro outros átomos vizinhos na estrutura. Nessa estrutura os quatro elétrons da camada de valência do estanho são utilizados para formar ligações com os átomos vizinhos, não sobrando elétrons para conduzir corrente elétrica. Por isso, nessa estrutura o estanho não é condutor de eletricidade!

Sobre as mudanças de fases observadas para o estanho em função da temperatura e as diferenças de propriedades associadas, há diversos registros. Um deles, a assim denominada “peste do estanho”, foi observado ao longo da Idade Média, quando tubos de órgãos de igrejas construídos com estanho, se deterioravam em invernos muitos longos e rigorosos! O processo se inicia lentamente, mas uma vez iniciado a transformação se acelera.

O outro registro, sem comprovação histórica, foi a de que a derrota de Napoleão na

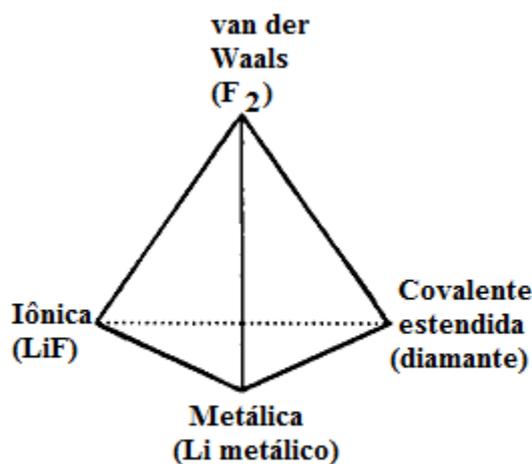
Rússia teria sido em parte acarretada pelo fato dos uniformes dos soldados terem botões de estanho. Segundo esses registros, devido às baixas temperaturas reinantes na Rússia, o estanho presente nos botões teria mudado da estrutura metálica (forma β) para a forma covalente, (forma α), fazendo com que os botões dos uniformes dos soldados se pulverizassem, expondo os soldados ao intenso frio reinante. Tal assunto é abordado no livro de divulgação científica traduzido “ Os Botões de Napoleão – As 17 moléculas que mudaram a História” , de autoria de Penny, Le Couteur e Jay, Burresson , editado pela Editora Jorge Zahar. Recomenda-se a leitura aos interessados.

Há outros tipos de ligações intermediárias que não serão aqui abordadas, por limitações de espaço e tempo.

Considerações finais sobre tipos de ligações químicas em fase sólida

Os tipos de ligações químicas existentes em fase sólida são convenientemente representados pelo Tetraedro de Ligações, proposto por Michael Laing, em 1993 (LAING, M.A. Tetrahedron of Bonding. Educ. Chem., 1993, 30, 160-3.).

O Tetraedro de Ligações, no qual em cada um dos vértices é colocado um tipo de ligação idealizada, e a substância que mais aproxima dessa descrição, é apresentado a seguir.



Nas arestas do tetraedro são colocadas as substâncias em que atuam dois tipos de ligação, sendo as porcentagens de contribuição de cada tipo de ligação para a estabilidade da substância representadas pela localização em que cada substância é colocada ao longo da aresta.

Nos textos anteriores foram abordados alguns dos casos possíveis de substâncias estabilizadas por ligações intermediárias, a saber : metálica – covalente estendida (caso do estanho), van der Waals – iônica (caso de HCl) e iônica – van der Waals (caso dos haletos de

lítio). Outras situações são possíveis, inclusive casos em que há contribuições de até três tipos de ligações envolvidas na estabilização de uma dada substância. Nesse caso, um sistema desse tipo seria representado por um ponto localizado na face do tetraedro formada pelos três vértices representando os tipos de ligações extremas envolvidas.

O cálculo das contribuições de cada tipo de ligação para a estabilidade de uma dada substância não é um assunto trivial, e às vezes até impossível de ser realizado na prática. De qualquer modo, a maior utilidade do Tetraedro de Ligações é apresentar um quadro qualitativo geral sobre o assunto, cuja principal mérito é resolver a ambiguidade existente no caso de espécies químicas formadas por interações covalentes, diferenciando claramente as que existem como entidades isoladas estáveis, como o I_2 e CH_4 , das que formam retículos covalentes estendidos, como o caso do diamante.

Uma consideração final sobre o assunto é a de que atualmente há uma tendência crescente de se descrever as propriedades das substâncias sólidas em termos do tipo de estrutura formadas em cada caso, e não do tipo de ligação existente entre as unidades que as formam.

Como exemplo dessa descrição das propriedades em termos da estrutura, pode-se citar o caso das substâncias MgO, diamante e tungstênio metálico, cujos pontos de fusão são iguais a 2802°C , 3547°C e 3407°C , respectivamente. Quanto ao tipo de ligação, MgO tem sua estrutura formada por ligação iônica, diamante por ligação covalente estendida e tungstênio por ligação metálica.

O que essas três substâncias têm em comum é que todas apresentam estruturas tridimensionais infinitas, e é esta estrutura que estabiliza enormemente essas substâncias, embora as entidades que ocupam os pontos dos retículos sejam diferentes em cada caso, como especificado a seguir:

- a) na substância MgO os pontos reticulares são ocupados alternadamente por íons Mg^{2+} e O^{2-} , e a estrutura é estabilizada por interações eletrostáticas;
- b) na substância diamante os pontos reticulares são ocupados por átomos de carbono tetraédrico, hibridação sp^3 , sendo cada átomo de carbono ligado covalentemente a quatro outros átomos vizinhos na estrutura, e,
- c) na substância tungstênio metálico os pontos reticulares são ocupados por átomos de tungstênio, com seus “caroços” formando um retículo por empacotamento de esferas iguais, e os elétrons de suas camadas de valência formando uma nuvem eletrônica deslocalizada, compartilhada por todos os átomos que formam o retículo.

Assim, os altos pontos de fusão dessas substâncias são devidos à estrutura tridimensional infinita formada por todas elas, e não especificamente dos tipos de ligações químicas existentes entre as unidades que as formam!

Os interessados podem encontrar material sobre o assunto em JENSEN, W.B. J.Chem.
Ed. 1998, 75, 817-828.