

Os tipos de ligações químicas do ponto de vista energético e estrutural

Introdução

Numa substância real geralmente há uma forma de ligação química predominante, como por exemplo, a ligação covalente existente numa molécula isolada de H_2 molécula formada por dois átomos de H idênticos. Quando em baixa pressão e temperatura elevada, cada molécula de H_2 está praticamente isolada, não sofrendo interações significativas com as moléculas vizinhas, muito distantes umas das outras. Neste caso, a energia de estabilização da molécula isolada em relação aos seus átomos constituintes é essencialmente de origem covalente, proveniente das interações dos dois elétrons do par eletrônico com os núcleos atômicos da molécula.

Para a molécula isolada HCl no estado gasoso, embora a energia de estabilização global da substância em relação aos seus átomos constituintes ainda seja de caráter predominantemente covalente, há uma contribuição significativa (cerca de 16% do total), devido às formas de caráter iônico existentes na molécula, devido às diferenças de eletronegatividades existente entre os átomos de hidrogênio e cloro que formam a molécula.

A descrição dos tipos de ligações química a partir de um caso real, onde a energia de estabilização global geralmente envolve contribuições de diferentes tipos, é um assunto complexo. Caso fosse abordado um sistema real para introduzir o assunto, essa escolha tornaria o assunto muito complicado para uma abordagem inicial. Assim, por motivos puramente didáticos vamos iniciar nossa descrição dos tipos de ligações química a partir de modelos ideais, já descritos na Disciplina 5. Nesses sistemas ideais, as interações que estabilizam uma substância numa determinada condição são praticamente de um só tipo – ou covalente, ou iônica, ou metálica, ou intermolecular –, seguindo as características gerais já vistas anteriormente para cada uma delas.

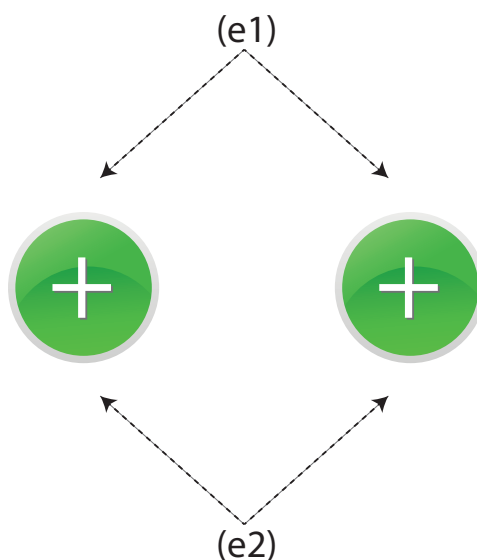
Teorias da Ligação Covalente em moléculas isoladas: Teoria da Ligação de Valência (TLV) e Teoria do Orbital Molecular (TOM)

Como já visto anteriormente na disciplina 5, as formas geométricas ao redor do átomo central de moléculas isoladas (ou ao redor de átomos de carbono em uma cadeia carbônica de um composto orgânico), podem ser previstas com relativa facilidade e razoável aproximação em relação aos dados obtidos experimentalmente, através da aplicação das regras da Teoria da Repulsão dos Pares de Elétrons na Camada de Valência (TRPECV) às fórmulas de Lewis do compostos. Por isto, este assunto não será retomado.

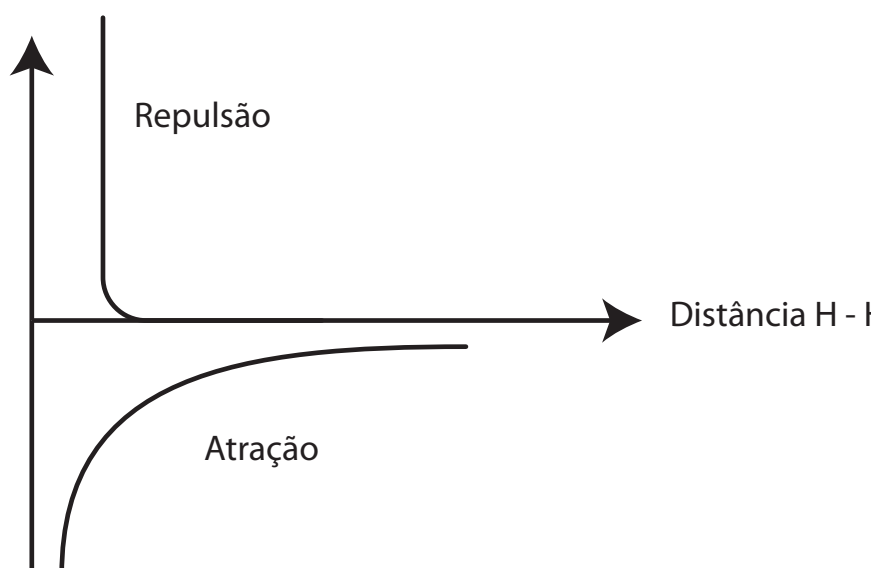
Resta então entender porque o compartilhamento de pares eletrônicos entre os átomos que formam a molécula levam à estabilização da molécula em relação aos átomos isolados que a formam. Como em todo processo espontâneo que ocorre na natureza, a formação da molécula estável deve ser acompanhado de um abaixamento de energia da molécula formada em relação aos seus átomos constituintes isolados!

Na tentativa de entender o que ocorre quando uma molécula é formada, consideremos a formação da molécula mais simples que existe, a molécula de H_2 , a partir de dois átomos de H isolados. Cada átomo de H tem um único próton no núcleo, e um único elétron em sua eletrosfera, que em seu estado fundamental de energia está localizado num orbital atômico $1s$, de geometria esférica. Por simplicidade de representação, ao invés de usar uma esfera para representar os orbitais s , vamos utilizar a projeção de um corte da esfera ao longo de seu diâmetro no plano, o que resulta num círculo.

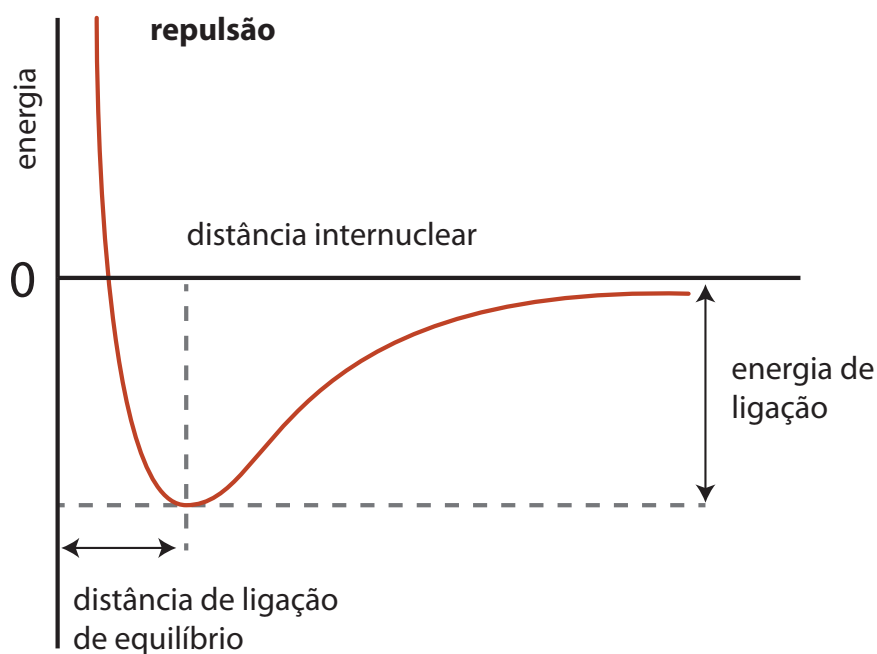
Consideremos que inicialmente os dois átomos de H, designados arbitrariamente como 1 e 2, estão separados por uma distância infinita entre seus núcleos, de modo que o elétron do átomo 1 (e_1) só sofre atração do núcleo 1, e o elétron 2 (e_2) só é atraído pelo núcleo 2. A energia desta situação de separação é tomada arbitrariamente como sendo o **zero de energia**. Agora, num processo mental, imaginemos que os dois núcleos se aproximam por uma distância menor que a inicial, de modo que cada elétron passe a sofrer a atração simultânea dos dois núcleos. Esta situação é esquematizada a seguir.



Como consequência da atração simultânea de cada elétron pelos dois núcleos, deve haver um abaixamento da energia potencial do sistema em relação ao zero arbitrário estabelecido para o sistema (separação infinita entre os núcleos dos átomos de H). Para a Química, na descrição de um sistema sob estudo, o que interessa é sua energia interna. Por convenção, sempre que, como resultado de uma interação, a energia interna do sistema abaixa, desprendendo energia para o ambiente, a esta energia é atribuído sinal negativo. Se o processo hipotético for continuado, espera-se que haja um decréscimo contínuo da energia interna do sistema devido à interação entre os elétrons e os núcleos, à medida que diminui a separação entre os núcleos dos átomos que formam a molécula de H_2 . Será que esta estabilização aumenta indefinidamente, à medida que a distância de separação entre os núcleos dos átomos de H diminui? Obviamente que não, pois os átomos de H ocupam volume no espaço, e quando as distâncias entre os núcleos se tornam pequenas, as interações de repulsão elétron-elétron e núcleo-núcleo começam a aumentar rapidamente. Pela convenção adotada, as interações de repulsão, por resultarem em aumento da energia interna do sistema, têm sinal positivo. Representando estas contribuições – atração elétron-núcleo, elétron-elétron e núcleo-núcleo num gráfico de energia *vs* distância de separação entre os núcleos dos átomos de H, temos a situação esquematizada a seguir.



Como resultado global das interações de atração e repulsão existentes na molécula de H_2 , obtém-se a curva de potencial esquematizada a seguir.



Nesta curva de energia total nota-se que há um ponto de energia mínima, com valor de $-458,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ para a molécula H_2 , que é exatamente a distância entre os núcleos dos átomos de H em uma molécula de H_2 , a distância de ligação H - H, igual a 74,2 pm.

A curva resultante descreve a situação quando os dois orbitais **1s** dos átomos de H se aproximam, com os elétrons dos átomos de H tendo spins opostos, obedecendo assim ao Princípio de Exclusão de Pauli. Nesta situação, as densidades eletrônicas associadas aos dois átomos de H interagem e se somam, resultando no aumento da densidade eletrônica na região entre os seus núcleos. Este reforço da densidade eletrônica na região internuclear corresponde exatamente à formação da ligação química, na qual a densidade eletrônica localizada nessa região é atraída simultânea pelos dois núcleos.

Há outra possibilidade de aproximação dos dois átomos de H, que é a dos elétrons terem os mesmos spins. Nesta situação, o Princípio de Exclusão de Pauli não é obedecido, não há aumento de densidade eletrônica na região entre os núcleos, e não há estabilização energética do sistema em relação aos átomos inicialmente isolados.

A descrição da formação da ligação química pelo recobrimento das densidades eletrônicas dos elétrons contidos nos orbitais das camadas de valência dos átomos que formam a molécula, geralmente é descrita por duas abordagens, que levam a resultados praticamente equivalentes em seus aspectos gerais: a Teoria da Ligação de Valência (TLV) e a Teoria do Orbital Molecular (TOM).

As duas teorias descrevem o processo que ocorre na formação da molécula a partir dos átomos isolados, com base em seus postulados básicos, alguns coincidentes e outros não, envolvendo aspectos qualitativos e quantitativos. Os aspectos qualitativos do processo envolvem tópicos como a determinação de quais são os orbitais atômicos das camadas de valência dos átomos que reúnem condições de interagirem dentro da geometria molecular, resultando em aumento da densidade eletrônica total na região compreendida entre os núcleos, estabilizando assim a molécula em relação aos seus átomos separados. Os aspectos quantitativos envolvem cálculos das densidades eletrônicas em cada ponto da molécula, da energia de ligação da molécula, de propriedades físico-químicas como energias de ionização, espectros de emissão e absorção, e a validação do modelo pela comparação entre as previsões teóricas e os dados experimentais medidos para cada grandeza.

Dos dois aspectos envolvidos na descrição das moléculas, devido à complexidade matemática envolvida na abordagem quantitativa, fora dos objetivos de nossa disciplina, abordaremos apenas os aspectos qualitativos do problema. Felizmente, a abordagem qualitativa, mesmo

sendo mais simples, permite-nos ter uma visão surpreendente sobre a formação da ligação química, permitindo prever estabilidades, formas geométricas, propriedades magnéticas e elétricas, tendências e explicação de propriedades, dentre outros aspectos.

Na abordagem qualitativa que se segue sobre essas teorias de ligação e seus modelos, pretende-se mostrar os princípios gerais em que se baseiam cada uma delas, suas semelhanças e diferenças, suas aplicações e comparação entre as previsões teóricas e dados experimentais, suas vantagens e desvantagens, assim como os limites de suas aplicações.

..... Alguns comentários sobre modelos científicos e seus usos

Nessa altura, antes de começarmos a utilizar modelos científicos, é importante destacar que um modelo científico difere fundamentalmente de modelos filosóficos, como os empregados pelos antigos filósofos gregos para explicar as propriedades da matéria e do cosmo, em vários aspectos. Um modelo filosófico é baseado apenas na lógica e na razão!

Um modelo científico só tem validade, e é aceito e utilizado pela comunidade científica, quando preenche uma série de requisitos, dentre os quais pode-se citar: i) capacidade de explicar os dados disponíveis na época em que foi proposto; ii) capacidade de prever dados novos, e explicar dados não previstos e não disponíveis na época de sua proposição e, iii) principalmente, que suas previsões teóricas sejam comprovadas por medidas experimentais. Quando um modelo não consegue explicar observações novas que surgiram, inicialmente seus postulados básicos são revistos e adaptados. Se com essas modificações o modelo consegue se adaptar à nova realidade existente, ele continua a ser aceito e utilizado pela comunidade científica, constituindo o que na terminologia de Thomas Kuhn, constitui um paradigma. Caso haja uma incompatibilidade fundamental que não possa ser conciliado com os novos dados por pequenas revisões, o modelo é eventualmente abandonado por outro, ou, ao menos, são delimitados os limites de sua aplicação. Quando o modelo é abandonado por outro, baseado em postulados divergentes dos anteriores, temos o que Kuhn denominou de quebra de paradigma. Um exemplo típico de quebra de paradigma é o do início da Física Quântica no início do Século XX, quando se verificou que o princípio da energia contínua da Física Clássica não conseguia explicar fenômenos relacionados com o mundo submicroscópico dos átomos. A substituição da energia contínua da Física Clássica pela energia quantizada e descontínua proposta por Planck para explicar propriedades do átomo representa um exemplo clássico de quebra de paradigma.

Após a proposição da Física Quântica, a Física Clássica foi abandonada? Neste caso é óbvio que não! A Física Clássica continua prevendo com precisão o movimento de planetas e naves espaciais, descrevendo o movimento de mísseis e grãos de poeira, calculando a relação entre eletricidade e magnetismo, e outros conhecimentos científicos envolvidos no nosso cotidiano, todos relacionados com o mundo macroscópico. No entanto, sabe-se hoje que os princípios da Física Clássica falham na descrição do mundo atômico, tendo de ser substituído neste limite pelos princípios da Física Quântica.

Bibliografia

- QUEIROZ, Salete Linhares; BATISTA, Alzir Azevedo. Funções biológicas do óxido nítrico. **Química nova**, São Paulo, v. 22, n. 4, p. 584-590, 1999. Disponível em: <[http://quimicanova.sbq.org.br/qn/qnol/1999/vol22n4/v22_n4_%20\(16\).pdf](http://quimicanova.sbq.org.br/qn/qnol/1999/vol22n4/v22_n4_%20(16).pdf)>. Acesso em: 15 abr. 2011.
- 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.
- 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.