



Ligações Químicas

João Antônio Pimentel





1 Introdução

1.1 Motivação

As ligações químicas são fundamentais para compreendermos a estrutura e as propriedades dos materiais. Elas determinam como os átomos se unem para formar moléculas e cristais, influenciando suas propriedades físicas e químicas. Existem diversos tipos de ligações químicas, como a iônica, covalente e metálica, que são tipos de ligações intramoleculares, também existem outros tipos de ligações como a ligação de hidrogênio, dipolo-dipolo entre outras, que são chamadas de intermoleculares, cada uma com características e propriedades distintas. Neste material, iremos explorar cada um desses tipos de ligações, discutindo seus princípios fundamentais, exemplos práticos e aplicações em diversas áreas da química e da tecnologia. Compreender as ligações químicas é essencial para quem busca compreender a natureza da matéria e suas interações.

1.2 Estrutura de Lewis

A estrutura de Lewis é uma representação bem simplificada dos elétrons presentes na camada de valência do composto. É usado para mostrar como os elétrons estão distribuídos em torno dos átomos individuais em uma molécula. Os elétrons são mostrados como pontos ou, no caso de elétrons de ligação, como uma linha entre os dois átomos. O objetivo é obter a melhor configuração de elétrons, ou seja, a regra do octeto e as cargas formais precisam ser satisfeitas. Para desenhar a estrutura de Lewis basta por os elétrons que o elemento possui em sua última camada ao redor dele e assim, ligar ele a outro elemento, como visto na figura abaixo:

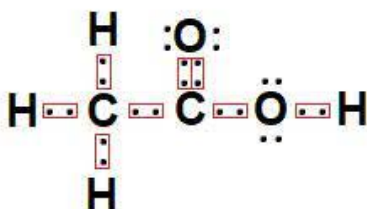


Figura 1: Estrutura de Lewis do ácido acético

1.3 Estabilidade dos átomos

Para atingir uma configuração mais estável e de menor energia, os átomos necessitam completar seus orbitais eletrônicos. Essa estabilidade é alcançada quando todos os orbitais do átomo ou íon estão preenchidos. A maioria dos elementos químicos pode alcançar essa estabilidade adquirindo a configuração eletrônica do gás nobre mais próximo, o que é conhecido como a Regra do Octeto (Lewis)

Por exemplo, o nitrogênio gosta de fazer 3 ligações, pois possui 5 elétrons em sua camada de valência e para atingir a sua configuração mais estável precisa ganhar três elétrons.



Gás nobre	Elétrons na camada de valência
Hélio (He)	2
Neônio (Ne)	8
Argônio (Ar)	8
Criptônio (Kr)	8
Xenônio (Xe)	8
Radônio (Rn)	8

Tabela 1: Gases nobres e seus elétrons na camada de valência

1.4 Exceções a regra do octeto

1.4.1 Camada de valência expandida

A regra do octeto diz que o compartilhamento de elétrons prossegue até oito elétrons preencherem a camada externa para atingir a configuração da camada de valência de um gás nobre $ns^2 np^6$. Contudo, quando o átomo central na molécula tem orbitais d vazios com energia semelhante à dos orbitais de valência, é possível acomodar 10, 12 ou mais elétrons e adquirir uma camada de valência expandida

Essa expansão pode ocorrer de duas maneiras:

1. O número de átomos ligados ao átomo central pode ultrapassar o valor permitido pela regra do octeto
2. O número de átomos é igual ao permitido pela regra do octeto, mas algumas ligações simples são substituídas por ligações duplas.

Um composto que contém mais átomos do que o permitido pela regra do octeto é chamado de composto hipervalente, um exemplo é o PCl_5

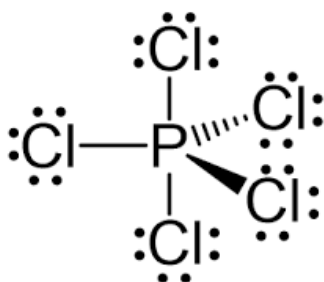


Figura 2: Estrutura do pentacloreto de fósforo

Note que somente os átomos do bloco p do Período 3 ou seguintes podem expandir a camada de valência. Os átomos desses elementos têm orbitais d vazios na camada de valência. Outro fator, possivelmente o mais importante, que determina se outros átomos, além dos permitidos pela regra do octeto, podem se ligar ao átomo central é o tamanho deles. Um átomo de fósforo é grande o suficiente para que até seis átomos de cloro se acomodem em torno dele. O PCl_5 é um reagente comum de laboratório. Um átomo de N, porém, é muito pequeno e o NCl_5 é desconhecido.



1.4.2 Octetos incompletos

Alguns compostos são formados por átomos com um octeto incompleto, isto ocorre geralmente com os átomos dos elementos do segundo período da tabela periódica. O berílio e o boro são exemplos de elementos cujos átomos sofrem contração ao formar compostos. O BF_3 , por exemplo, possui uma estrutura de Lewis que mostra que ele tem uma camada de valência com apenas seis elétrons.

Mas por que o BF_3 é estável? Evidências experimentais sugerem que a verdadeira estrutura do BF_3 é um híbrido de ressonância dos dois tipos de estruturas de Lewis e que a estrutura com as ligações simples dá a maior contribuição.

Parte I - Ligações intramoleculares

2 Ligação iônica

2.1 A ligação iônica

A formação de ligações iônicas é uma característica presente nos elementos pertencentes aos Grupos 1 e 2, e também em ametais como os halogênios. Esse tipo de ligação ocorre quando um elemento com baixa energia de ionização cede um elétron para um elemento com alta afinidade eletrônica. Desse modo, ocorre a combinação de elementos eletropositivos (metais alcalinos e alcalino-terrosos) com elementos eletronegativos (halogênios). Em geral, dizemos que a ligação iônica ocorre quando temos uma ligação química entre um metal e um ametal.

2.2 Sólidos iônicos

Um sólido iônico é um arranjo de cátions e ânions empilhados em uma estrutura regular. Por exemplo, no cloreto de sódio, os íons sódio se alternam com os íons cloro nas três dimensões. Os sólidos iônicos são exemplos de sólidos cristalinos, ou sólidos formados por átomos, moléculas ou íons amontoados em um arranjo regular. A estrutura cristalina do cloreto de sódio pode ser observada abaixo.

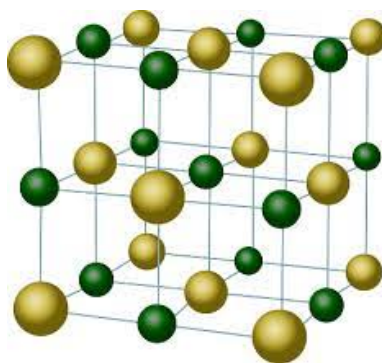


Figura 3: Estrutura cristalina do cloreto de sódio

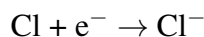
Veja que a ligação iônica é formada, pois o sódio, cuja distribuição eletrônica é $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$, quer perder o elétron de seu nível mais externo para atingir a configuração eletrônica estável, assim o sódio adquire uma carga positiva +1, sendo denominado íon sódio, Na^+ . A carga positiva surge porque o núcleo contém 11 prótons, cada qual com uma carga positiva, mas restam apenas 10



elétrons. Os átomos de sódio tendem a perder elétrons dessa maneira quando lhes é fornecida energia. Logo, o sódio é um elemento eletropositivo.



Os átomos de cloro possuem a distribuição eletrônica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$. Ou seja, falta apenas um elétron para ele chegar a estrutura estável de acordo com a regra do octeto. Assim, quando os átomos de cloro reagem, eles recebem um elétron, portanto, o cloro é um elemento eletronegativo.

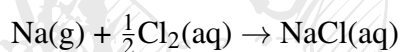


Quando o sódio e o cloro reagem entre si, o elétron no nível mais externo do átomo de sódio é transferido para o átomo de cloro, de modo a formar íons sódio, Na^+ , e íons cloreto, Cl^- . A atração eletrostática entre os íons positivos e negativos os mantém juntos em um retículo cristalino como mostrado na figura 1.

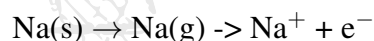
2.3 Ciclo de Born-Haber

O ciclo de Born-Haber é um **ciclo termodinâmico** usado em geral para análise das etapas de formação de composto iônicos a partir da reação entre metais e ametais.

Exemplo: Podemos entender a formação do cloreto de sódio a partir do ciclo de Born-Haber

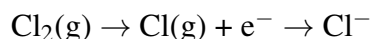


O NaCl é composto por cátions sódio e ânions cloro, então para que a reação de fato aconteça, o sódio precisa virar gás e para que isso ocorra o sódio precisa absorver energia para gerar sódio gasoso. Agora o sódio gasoso precisa perder um elétron para gerar o cátion sódio. Assim:



Já no caso do cloro, precisamos dissocia-lo para que o produto dele seja apenas um cloro, após esta etapa, vamos formar o ânion cloreto adicionando um elétron em sua camada de valência:

Então:



Agora temos o ânion cloreto e o cátion sódio, a última etapa para formar o cloreto de sódio é chamada de energia reticular cristalina ou energia de rede, esta etapa serve para reorganizar os íons para formar o NaCl .

No final, podemos calcular a energia total que foi utilizada para que o NaCl se formasse, podemos fazer isso, pois a entalpia é uma função de estado, ou seja, seu caminho não importa

$$\Delta H_f = \Delta H_{\text{sub}} + EI + \Delta H_{\text{diss}} + AF + \Delta H_{\text{reti}}$$

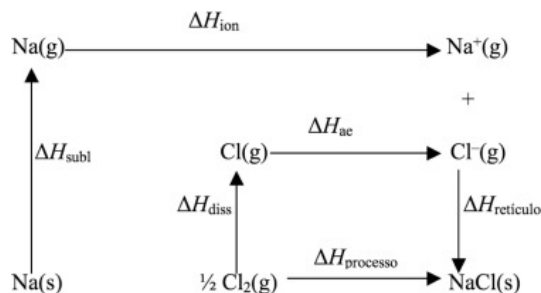


Figura 4: Ciclo de Born-Haber

2.4 Propriedades dos compostos iônicos

As propriedades dos compostos iônicos estão diretamente relacionadas à sua estrutura e à natureza das ligações entre os íons. Algumas das propriedades mais importantes são:

Ponto de fusão e ebulição elevados: Os compostos iônicos são sólidos cristalinos à temperatura ambiente, com altos pontos de fusão e ebulição. Isso ocorre devido à forte atração eletrostática entre os íons na rede cristalina, que requer uma grande quantidade de energia para ser quebrada.

Condutividade em solução aquosa: Os compostos iônicos só conduzem eletricidade quando estão em solução ou no estado fundido. Isso ocorre porque em solução aquosa os íons são livres para se moverem e transportar cargas elétricas.

Baixa tenacidade: O termo tenacidade está relacionado com a resistência mecânica que um material apresenta quando submetido a uma força externa. Os compostos iônicos são pouco tenazes. O cristal de cloreto de sódio, por exemplo, pode ser quebrado facilmente quando sofre a ação de uma força.

Alta dureza Os compostos iônicos possuem uma dureza elevada, pois os íons são mantidos por uma forte força de atração, já que os íons positivos e negativos são fortemente atraídos um pelo outro e são difíceis de serem separados.

Velocidade das reações Geralmente os compostos iônicos reagem muito rapidamente, isso ocorre, pois as espécies envolvidas nas reações iônicas são íons, e como estes já se encontram presentes no meio, basta que eles colidam com o outro íon para reagirem.

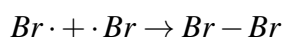
Solubilidade Se forem solúveis, os compostos iônicos serão dissolvidos preferencialmente em solventes polares. São solventes com elevada constante dielétrica, como por exemplo, água e ácidos minerais.

3 Ligação covalente

3.1 A ligação covalente

Quando dois átomos eletronegativos reagem entre si, ambos têm a tendência de receber elétrons, mas nenhum mostra tendência de doar elétrons, assim, os átomos compartilham os elétrons para atingir a configuração eletrônica do gás nobre mais próximo.

Considere a reação abaixo que mostra como dois radicais bromo reagem para formar uma molécula de Br_2





Cada átomo de bromo compartilha um de seus elétrons com outro átomo de bromo. Assim um par de elétrons é compartilhado igualmente pelos dois átomos, de modo que cada átomo possui agora oito elétrons em sua camada de valência, seguindo a regra do octeto

3.2 Tipos de ligação covalente

Ligação covalente simples Ocorre quando há o compartilhamento de um único par de elétrons, originando uma única ligação, chamada de ligação simples. Esta possui o maior comprimento de ligação entre os 3 tipos de ligação covalente e é a ligação mais fraca. Exemplo: H_2 .

Ligação covalente dupla São formadas quando dois elementos compartilham dois pares de elétrons, originando duas ligações covalentes. Esta possui o segundo maior comprimento de ligação entre os 3 tipos de ligação covalente e é a segunda mais forte. Exemplo: O_2 .

Ligação covalente tripla Nelas se estabelece o compartilhamento de três pares de elétrons entre os átomos, e são representadas por três traços entre os dois átomos. Esta possui o menor comprimento de ligação entre os 3 tipos de ligação covalente e é a mais forte de todas. Exemplo: N_2 .

3.3 Ressonância e carga formal

3.3.1 Ressonância

Algumas moléculas não são representadas adequadamente por uma única estrutura de Lewis, por exemplo o íon NO_3^- , este íon possui 3 estruturas válidas, elas são

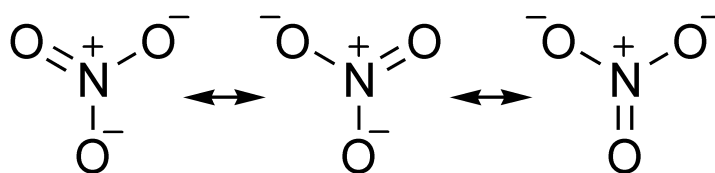


Figura 5: Estruturas de ressonância do íon nitrato

Inicialmente, presumimos que a ligação dupla é menor que a ligação simples, porém a evidência experimental é que as ligações do íon nitrato são todas iguais. A distância é 124 pm, o que as torna mais longas do que uma ligação dupla $N = O$ típica (120 pm), porém mais curtas do que uma ligação simples $N - O$ típica (140 pm).

Como as três ligações são idênticas um modelo melhor para o íon nitrato é uma combinação das três estruturas de Lewis, com cada ligação tendo propriedades intermediárias entre uma simples e uma dupla. Essa fusão de estruturas é chamada de ressonância e é indicada na figura 2 por setas de duas pontas. Entenda que a molécula não oscila entre as três estruturas de Lewis diferentes, juntas elas formam um híbrido de ressonância que é uma fusão de estruturas, da mesma forma que uma mula é uma fusão entre um cavalo e um burro e não uma criatura que se alterna entre os dois.

3.3.2 Carga formal

As estruturas de Lewis que não correspondem à mesma energia, em geral não contribuem igualmente para o híbrido de ressonância. Uma maneira de decidir que estruturas contribuem mais efetivamente é comparar o número de elétrons de valência distribuídos em cada átomo da estrutura com o número de elétrons do átomo livre. Uma medida da redistribuição de elétrons é a carga formal



de um átomo em uma dada estrutura de Lewis, isto é, a carga que ele teria se as ligações fossem perfeitamente covalentes e o átomo tivesse exatamente a metade dos elétrons compartilhados das ligações. Em outras palavras, a carga formal leva em consideração o número de elétrons que um átomo "possui" na molécula

A carga formal pode ser calculada da seguinte maneira

$$\text{Carga formal} = V - (L + \frac{1}{2}B)$$

Em que V é o número de elétrons de valência do átomo livre, L é o número de elétrons presentes nos pares isolados e B é o número de elétrons compartilhados.

4 Relação entre a ligação iônica e covalente

A maior parte das ligações reais tem caráter intermediário, parte iônica e parte covalente. A ligação covalente é um bom modelo para descrever as ligações entre não metais. Quando um metal e um não metal estão presentes em um composto simples, a ligação iônica é um bom modelo. Em muitos compostos, entretanto, as ligações parecem ter propriedades entre esses dois modelos extremos.

4.1 As cargas parciais

Em uma molécula composta por elementos diferentes, tem-se de analisar as suas estruturas de ressonância e perceber que as estruturas de ressonância tem contribuições diferentes das duas estruturas iônicas. Por exemplo, o cloreto de sódio, como o átomo de cloro tem afinidade eletrônica maior do que o hidrogênio, a estrutura com uma carga negativa no átomo de Cl, contribui mais efetivamente do que . Como resultado, existe uma pequena carga negativa residual no átomo de Cl e uma pequena carga positiva residual no átomo de H.

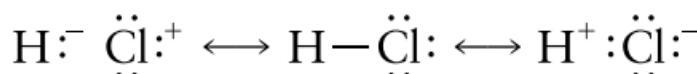


Figura 6: Estruturas de ressonância do HCl

Os resíduos de carga nos átomos são chamados de cargas parciais e são simbolizado da seguinte forma:

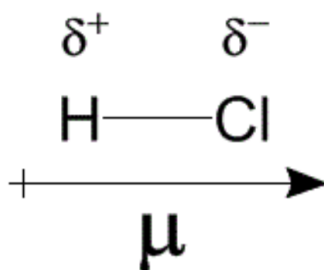


Figura 7: Cargas parciais do HCl

Uma ligação na qual existem cargas parciais diferentes de zero é chamada de **ligação covalente polar**, uma ligação na qual as cargas parciais são nulas, ou seja, os átomos dos elementos são iguais,



é chamada de **ligação covalente apolar**. As cargas parciais nos dois átomos em uma ligação covalente polar formam um dipolo elétrico, assim, para medir esse dipolo elétrico, os físicos e químicos estimaram que o tamanho de um dipolo elétrico é uma boa forma de medir sua intensidade, por isso, foi criado o momento de dipolo elétrico (μ).

Quando a diferença em eletronegatividade entre os dois átomos em uma ligação é muito pequena, as cargas parciais também são pequenas. Quando a diferença de eletronegatividade aumenta, também crescem as cargas parciais. Se a diferença nas eletronegatividades for muito grande, um dos átomos pode ficar com a maior parte do par de elétrons, e a estrutura iônica correspondente contribui apreciavelmente para a ressonância. Como se apropriou da maior parte do par de elétrons compartilhado, o elemento muito eletronegativo lembra um ânion, e o outro, um cátion. Essas ligações têm caráter iônico considerável.

4.2 Polarizabilidade

Os átomos e íons com nuvens de elétrons que sofrem forte distorção são considerados muito polarizáveis. Pode-se esperar que um ânion seja muito polarizável se ele for volumoso, como o íon iodeto, I^- . Como o íon iodeto é muito grande (MM = 127g/mol), o núcleo exerce pouco controle na eletrosfera, pois a carga nuclear efetiva sentida pelos elétrons de valência é pequena.

Os átomos e íons capazes de provocar grandes distorções na nuvem eletrônica de seus vizinhos têm alto poder de polarização e a ligação química dos compostos formados por cátions e ânions muito polarizáveis tem forte caráter covalente.

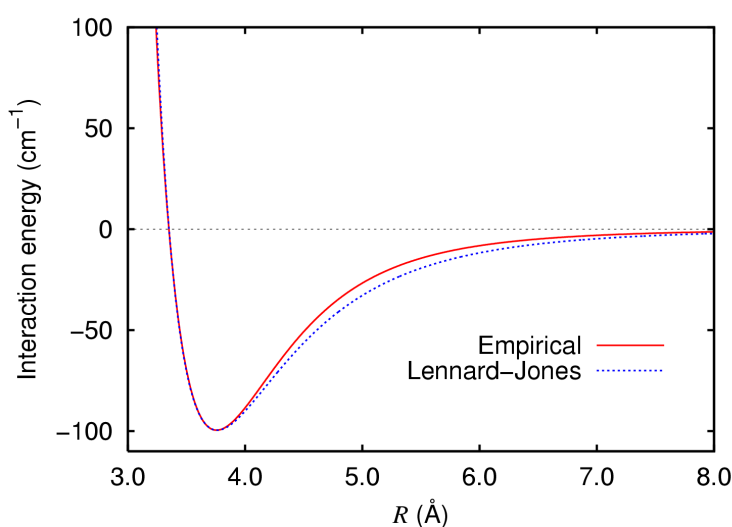


Figura 8: Gráfico de Lennard - Jones

4.3 Propriedades da ligação covalente

As propriedades dos compostos covalentes estão diretamente relacionadas à sua estrutura. Algumas das propriedades mais importantes são:

Estado físico Nas condições ambientes, os compostos moleculares e covalentes são encontrados nos três estados físicos (sólido, líquido e gasoso).



Ponto de fusão e ebulição Em geral, os pontos de fusão e ebulição dessas substâncias são menores que os das substâncias iônicas.

Condutividade Os compostos covalentes são maus condutores de eletricidade.

Tenacidade A resistência das substâncias covalentes ao impacto ou choque mecânico é baixa. Em geral, são sólidos quebradiços, como mostra o caso do vidro, que é formado por silicatos de sódio e de cálcio.

Dureza Os compostos covalentes possuem uma baixa dureza em relação a compostos iônicos, mas ainda sim são consideravelmente duros.

Solubilidade Os compostos covalentes polares serão solúveis em soluções de compostos polares e compostos covalentes apolares serão solúveis em soluções covalentes apolares.

5 Ligação metálica

5.1 Teoria do Mar de Elétrons

Em geral, os átomos dos metais apresentam poucos elétrons em sua camada externa, que está localizada a uma grande distância do núcleo atômico. Isso resulta em uma alta eletropositividade, o que significa que esses átomos possuem uma forte tendência a perder esses elétrons externos. Quando isso ocorre, os elétrons liberados são conhecidos como semilivres ou livres.

Ao perder elétrons, os átomos transformam-se em cátions, que possuem carga positiva. No entanto, esses elétrons livres não se desprendem completamente da estrutura do metal, pois são atraídos pelos cátions, e podem se mover livremente através da estrutura cristalina do metal. Em alguns casos, os cátions podem receber elétrons e voltar a se tornar átomos neutros, iniciando novamente o ciclo.

Portanto, os metais são formados por átomos neutros e cátions, que estão cercados por uma "nuvem" ou "mar" de elétrons. Essa nuvem de elétrons funciona como a ligação metálica que mantém os átomos do metal unidos.

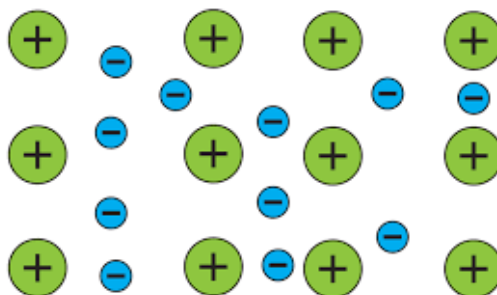


Figura 9: Mar de elétrons

5.2 Propriedades das ligações metálicas

Os compostos metálicos possuem características únicas e por isso são muito utilizados na indústria. Algumas de suas propriedades são:



Condutividade elétrica: As ligações metálicas são excelentes condutores de eletricidade, pois os elétrons dos átomos metálicos formam uma "nuvem" de elétrons que se movem livremente por toda a estrutura cristalina do metal.

Maleabilidade: Os metais são facilmente deformáveis sem quebrar, graças à sua estrutura cristalina e à natureza das ligações metálicas, que permitem que as camadas de átomos deslizem umas sobre as outras.

Ductilidade: Os metais podem ser esticados em fios finos sem se quebrar. Isso ocorre porque a estrutura cristalina dos metais é composta por camadas regulares de átomos que podem deslizar facilmente umas sobre as outras, permitindo que o metal seja esticado em fios longos e finos.

Brilho metálico: Os metais têm um brilho metálico característico devido à maneira como os elétrons da "nuvem" de elétrons refletem a luz.

Ponto de fusão e ebulição elevados: Os metais têm pontos de fusão e ebulição elevados, pois as ligações metálicas são fortes e exigem uma quantidade significativa de energia para quebrá-las.

Condutividade térmica: Os metais também são excelentes condutores de calor devido à capacidade dos elétrons da "nuvem" de elétrons de transferir energia térmica rapidamente pela estrutura cristalina.

Dureza: Os metais podem ser muito duros, devido à força das ligações metálicas. Alguns metais, como o ferro, podem ser endurecidos ainda mais pela adição de pequenas quantidades de outros elementos metálicos para formar ligas metálicas.

6 Diagrama de Van-Arkel-Ketelar

o diagrama de Van Arkel-Ketelar, este gráfico indica se um composto é covalente, iônico ou metálico.

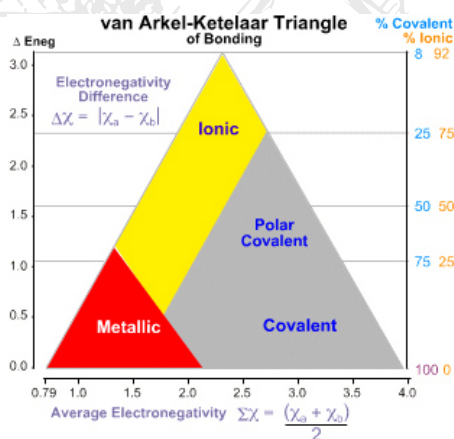


Figura 10: Diagrama de Van-Arkel-Ketelar

Sendo χ a eletronegatividade. Usando este gráfico conseguimos identificar facilmente se o composto é covalente, iônico ou metálico.

Exemplo: CCl_4

O CCl_4 tem dois elementos, o cloro e o carbono. Sabemos que a eletronegatividade do cloro é igual a 3 e a do carbono é igual a 2,5. Primeiro vamos calcular o $\Delta\chi$



$$\Delta\chi = |3 - 2,5| = 0,5 \quad (1)$$

Agora vamos calcular a média aritmética:

$$\Sigma\chi = \frac{3 + 2,5}{2} = 2,75 \quad (2)$$

Então, podemos concluir que o CCl_4 é covalente.

7 Conclusão

Em conclusão, as ligações químicas são fundamentais para a compreensão e explicação da estrutura e comportamento das substâncias químicas. Além disso, as ligações químicas são importantes para explicar fenômenos naturais, como a formação de moléculas orgânicas e a reatividade química. Por exemplo, a presença de ligações covalentes duplas ou triplas em moléculas orgânicas resulta em maior rigidez e menor reatividade, enquanto a presença de ligações polares resulta em moléculas solúveis em solventes polares. Em suma, a compreensão das ligações químicas é fundamental para o avanço da química e da ciência como um todo, permitindo a criação de novos materiais e compostos com propriedades e aplicações específicas.

Referências bibliográficas Lee, J. D. Química inorgânica não tão concisa. Tradução da 5ª ed. inglesa. Editora Edgard Blücher Ltda. pp. 24, 217, 360-370. 1999. ATKINS, P.W.; JONES, Loretta. Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente. 3.ed. Porto Alegre: Bookman, 2006. 965 p.