

Ligação Covalente: Teoria da Ligação de Valência

Química Geral Teórica

Prof. Guilherme Duarte, Ph. D.

1 Ligações sigma e pi

Vimos em aulas anteriores que a Teoria do Orbital Molecular é capaz de descrever bem as propriedades eletrônicas das moléculas por meio da distribuição dos elétrons em orbitais moleculares, isto é, funções de onda moleculares que se espalham por toda a molécula. Ao estudar estruturas de Lewis e a teoria VSEPR, entretanto, vimos que o conceito de ligação química localizada entre dois núcleos é essencial para descobrir com rapidez e eficiência as geometrias moleculares. A Teoria da Ligação de Valência (TLV) é uma ferramenta que discute as ligações químicas em termos de orbitais localizados entre dois núcleos, sendo frequentemente utilizada para avaliações de natureza qualitativa de reações químicas. Conforme vimos em TOM, a TLV parte do conceito de ligações σ e π . No primeiro caso:

Uma **ligação σ** é cilíndricamente simétrica, isto é, tem as mesmas propriedades em todas as direções partindo do eixo entre os núcleos, sem planos nodais ao longo da ligação.

Dois orbitais atômicos se sobrepõem frontalmente e formam uma ligação química; quanto maior for a sobreposição, mais forte é a ligação. Todas as ligações simples são ligações σ . Já no segundo caso:

Uma **ligação π** contém um plano nodal contendo o eixo internuclear.

De forma semelhante ao que discutimos ao estudar a TOM, as ligações químicas podem ser visualizadas como:

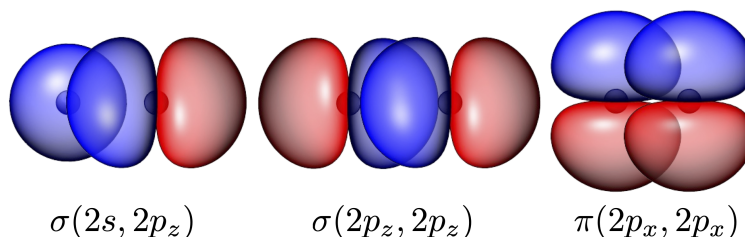


Figura 1: Ligações σ e π . Observe a simetria cilíndrica nas ligações σ e o plano nodal na ligação π .

Segundo a TLV, ligações duplas e triplas necessariamente contêm uma ou duas ligações π , assim:

1. A molécula de F_2 tem uma ligação σ .
2. A molécula de O_2 tem uma ligação σ e uma ligação π .
3. A molécula de N_2 tem uma ligação σ e duas ligações π .

2 Hibridização

A forma que a TLV lida com as moléculas está relacionada ao seu número estérico ($S = m + n$, onde m é o número de grupos ligados e n é o número de par de elétrons). Para simplificar a discussão, considere o carbono central na molécula de metano CH_4 , $S = 4$. Como a distribuição eletrônica do átomo de carbono é $1s^2 2s^2 2p^2$, a princípio parece estranho que faça quatro ligações covalentes. Uma observação ingênua sugeriria que o carbono seria capaz de fazer duas ligações covalentes com seus elétrons $2p$ desemparelhados e receber um par de elétrons em uma ligação covalente coordenada, o que não acontece. A TLV explica a formação de quatro ligações por meio da promoção de um elétron do nível $2s$ para o nível $2p$ devido à influência do ambiente, se tornando $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$. A formação da ligação cria quatro orbitais atômicos híbridos: os três orbitais $2p$ e o orbital $2s$ se combinam para formar quatro orbitais $2sp^3$, como mostra a Figura 2. O fenômeno

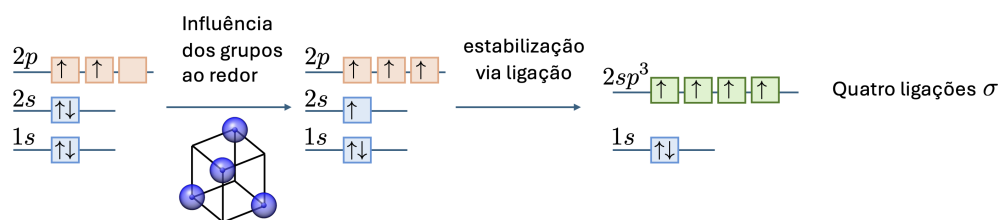


Figura 2: Formação dos orbitais sp^3 .

de transformação dos orbitais atômicos é denominado **hibridização**. É importante ressaltar que a promoção do elétron não é uma etapa necessária para a formação de orbitais híbridos. Os átomos centrais das moléculas de amônia (NH_3) e das de água (H_2O) não precisam ter suas valências alteradas para realizar suas ligações mas ainda assim são hibridizados.

Um caso um pouco diferente é o de um átomo de carbono na molécula de etileno (eteno), $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$, que tem número estérico $S = 3$. Após a promoção do elétron $2s$, como o átomo de carbono está cercado por três grupos, ele fará três ligações σ por meio de orbitais sp^2 (Figura 3). O orbital $2p$ remanescente, com um elétron desemparelhado, é o responsável pela formação da ligação π , o que explica a ligação dupla na molécula de etileno. Compostos de boro e alumínio, como BH_3 , BF_3

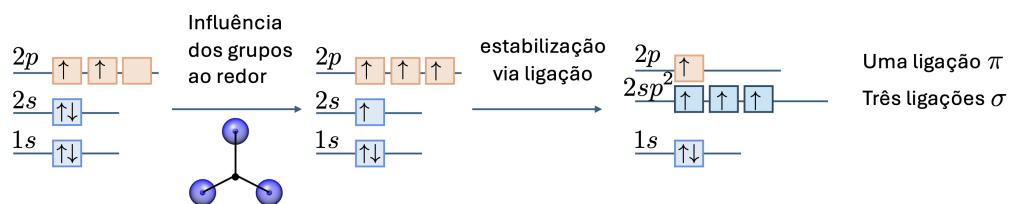


Figura 3: Formação dos orbitais sp^2 .

e AlCl_3 , ficam com um orbital p desocupado perpendicular ao plano da molécula trigonal plana. Esse orbital p vazio pode ser usado para receber pares de elétrons e formar ligações covalentes coordenadas.

Um raciocínio semelhante pode ser aplicado a um átomo de carbono na molécula de acetileno (etino), $\text{HC}\equiv\text{CH}$, que tem número estérico $S = 2$. Os dois grupos promovem a formação de duas ligações σ diametralmente opostas por meio de orbitais sp e deixam dois orbitais $2p$ disponíveis para fazer

a ligação tripla característica do acetileno. O hidreto de berílio, BeH_2 , apesar de não ter nenhuma

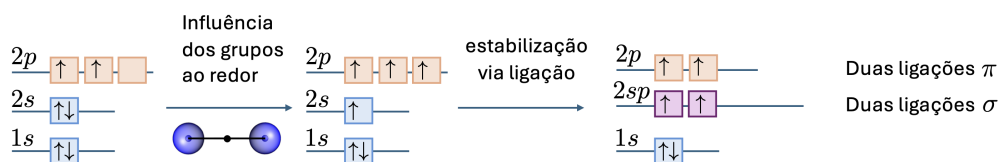


Figura 4: Formação dos orbitais sp .

ligação π , também tem o seu átomo central, Be, com hibridização sp . Os formatos de orbitais sp^3 , sp^2 e sp e os ângulos entre si podem ser vistos na Figura 5.

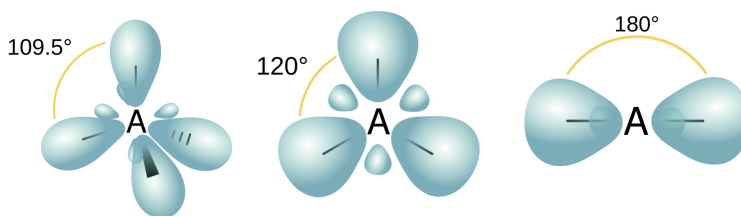


Figura 5: Orbitais sp^3 , sp^2 e sp . Figura adaptada de suas versões livremente disponíveis na *Wikipedia*.

Átomos centrais de elementos de períodos com camada de valência $n \geq 3$ também podem sofrer hibridização incluindo orbitais d . A molécula de pentacloreto de fósforo, PCl_5 (Figura 6), tem a geometria trigonal bipiramidal (AX_5E_0) devido a cinco orbitais sp^3d dispostos na direção das ligações covalentes. Esses orbitais híbridos são formados pela combinação de um orbital $3s$, com três orbitais $3p$ e um orbital $3d$. De forma semelhante, o átomo de enxofre na molécula de SF_6 (AX_6E_0) tem a geometria octaédrica devido aos seis orbitais híbridos sp^3d^2 formados a partir de um orbital $3s$, três orbitais $3p$ e dois orbitais $3d$.

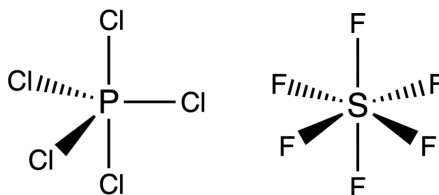


Figura 6: Moléculas de PCl_5 e SF_6 .

Perceba que o número total de orbitais híbridos é igual à soma do número dos orbitais usados para a hibridização:

$$\text{número de orbitais híbridos} = a + b + c, \text{ em que } s^a p^b d^c. \quad (1)$$

3 Propriedades gerais de ligações químicas

Ao manterem átomos unidos, as ligações químicas são responsáveis por uma miríade de efeitos importantes. O primeiro deles, a estabilização, é consequência direta da formação da ligação pois os elétrons passam a ocupar um orbital molecular ligante de energia mais baixa que os orbitais atômicos originais. A energia de estabilização, chamada energia de ligação tem uma relação direta com o comprimento de ligação. A Figura 7 mostra a curva de energia potencial da ligação H–H na molécula de H₂ e traz três informações importantes: quando os núcleos estão separados por grandes distâncias, a energia da ligação tende a zero, indicando um estado de ligação dissociada. À medida que se aproximam os núcleos, a energia diminui, indicando a formação da ligação. A energia é mínima no chamado estado de equilíbrio, que corresponde ao comprimento de ligação que conseguimos medir por técnicas diversas (cristalografia de raios-X, espectroscopia de microondas etc). Se continuarmos a diminuir a distância entre os núcleos a partir da distância de equilíbrio, a energia aumenta drasticamente devido à repulsão entre os núcleos. Resumindo:

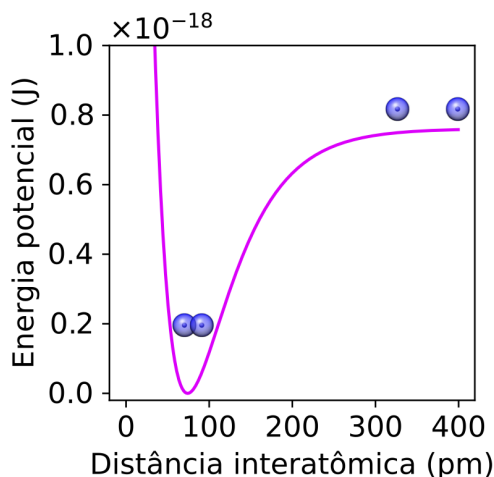


Figura 7: Curva de energia de uma ligação H–H em função da distância entre os dois núcleos.

A energia potencial da ligação tende a zero quando o comprimento tende a infinito e tende a infinito quando a distância interatômica tende a zero. A energia da ligação é mínima no comprimento de ligação.

O princípio físico por trás da estabilização via formação de ligação química é o **princípio da minimização da energia**: ao interagirem, as partículas (sejam elas átomos ou moléculas) diminuem sua energia, algo que pode ser verificado experimentalmente por calorimetria.

Em uma ligação química, a diferença de energia entre o estado de energia mais baixa e o ponto de quebra homolítica (ou dissociação) da ligação covalente é chamada de energia de dissociação, que está relacionada às energias de ligação tabeladas em livros-texto. As energias de ligação ($\Delta U_{\text{ligação}}^{\circ}$) são as quantidades de energia necessária para quebrar 1 mol de ligações do tipo de interesse. São energias da ordem de 10^2 kJ mol^{-1} , implicando que a formação de ligações covalentes estabilizam bastante o sistema. Quando essas ligações se quebram e formam outras novas, fenômeno é dramático

o suficiente para ser estudado à parte como reações químicas. A energia liberada ou absorvida durante a quebra e formação de ligações em uma reação química pode ser medida indiretamente por calorimetria. A variação de temperatura é proporcional à energia liberada ou absorvida no processo. Seja a reação:



A variação de energia da reação será igual à:

$$\Delta_r U = \sum_j^{\text{produtos}} U_j - \sum_i^{\text{reagentes}} U_i. \quad (3)$$

$\Delta_r U$ causa uma variação na temperatura que pode ser lida por calorimetria:

$$\Delta_r U = Q \approx C^{\text{calorímetro}} \Delta T \quad (4)$$

onde Q é o calor transferido para o calorímetro e $C^{\text{calorímetro}}$ é a sua capacidade calorífica. O mesmo vale para reações que ocorrem sob pressão constante, onde a leitura da diferença de temperatura permite a inferência da entalpia de reação, $\Delta_r H$. As entalpias de ligação, $\Delta H_{\text{ligação}}^\circ$, podem ser vistas na Tabela 1. O comprimento e a força de uma ligação variam de acordo com a sua natureza.

Tabela 1: Energias e comprimentos de algumas ligações químicas.

	$\Delta H_{\text{ligação}}^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	r / pm
H–H	436	74
H–F	568	92
H–Cl	431	127
C–H	414	110
C–C	347	154
C=C	619	134
C≡C	812	120
C–O	351	143
C=O	724	120
C–N	276	147
C=N	615	128
C≡N	887	116

Ligações triplas são mais curtas que ligações duplas; ligações simples são as mais longas. As energias de ligação também são maiores em ligações triplas e duplas com relação às simples.

Uma propriedade importante de ligações químicas com consequências macroscópicas importantes é a capacidade de rotação dos grupos adjacentes ao redor de uma ligação (ângulo diédrico). Grupos ligados a ligações simples, em regra, podem ser rotacionados livremente ao redor do eixo da ligação σ (Figura 8). O mesmo não ocorre na presença de ligações π : ao mudar o ângulo diédrico, os orbitais que formam a ligação π deixam de se sobrepor e a ligação se rompe, formando uma espécie com elétrons desemparelhados – um radical livre. Por conta disso, a barreira de rotação de ligações duplas é muito mais alta, pois envolve a quebra da ligação π (Figura 9). Em aulas futuras veremos como todo o conteúdo visto até hoje pode ser aproveitado em contextos macroscópicos.

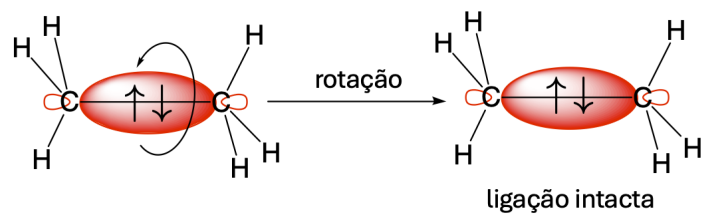


Figura 8: Mudanças no ângulo diédrico com centro em uma ligação simples são permitidos sem quebra de ligação.

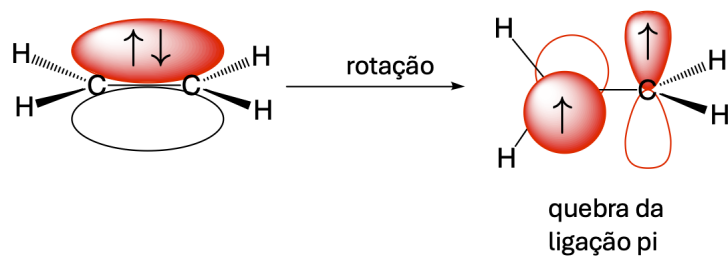


Figura 9: Mudanças no ângulo diédrico com centro em uma ligação simples são permitidos sem quebra de ligação.

4 Exercícios de fixação

1. Identifique a hibridização de todos os átomos presentes e conte quantas ligações σ e π há na molécula a seguir.

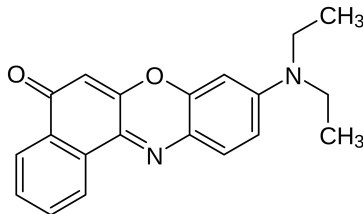


Figura 10: Uma molécula do corante *Nile red*.

2. O gráfico a seguir mostra as variações de energia de uma ligação simples, uma dupla e uma tripla com relação a deslocamentos a partir da posição de equilíbrio. Explique a razão das diferenças.

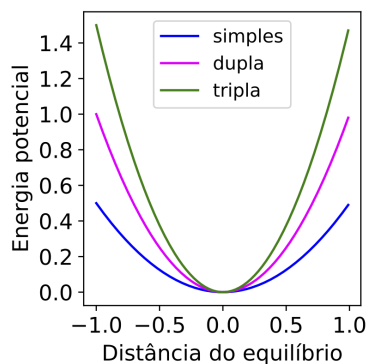


Figura 11: Curvas de três energias relativas de ligação com respeito à sua distância de equilíbrio.