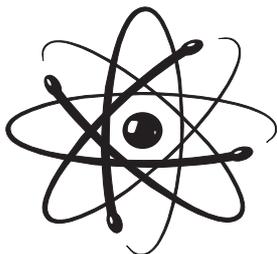


Ligação Química:



Abordagem

Clássica

ou

Quântica?

Henrique E. Toma

A seção “Conceitos científicos em destaque” engloba artigos que abordam de maneira nova ou crítica conceitos químicos ou de interesse direto dos químicos.

Este artigo procura ressaltar que os modelos de ligação química não são absolutos; ao contrário, são construções de uma outra ordem de realidade — a realidade do mundo infinitamente pequeno — que só podemos compreender com o uso de teorias que se modificam com o desenvolvimento da ciência. A partir das teorias analisadas, podemos refletir sobre qual modelo de ligação devemos ensinar a nossos alunos no nível médio, de modo que seja compatível com o modelo atômico adotado e com as explicações que pretendemos desenvolver a partir desses modelos.

8

► ligação química, Lewis, Linnett, Mulliken, modelo de bandas ◀

O meio material ao nosso redor, com suas formas, propriedades e valores, reflete a enorme variedade de maneiras como os átomos se ligam para formar compostos. Por isso, as ligações químicas representam um assunto de fundamental importância, e seu conhecimento é essencial para um melhor entendimento das transformações que ocorrem em nosso mundo. Algumas substâncias, como as que compõem os alimentos e combustíveis, fornecem energia mediante a quebra e a formação de ligações químicas; outras interagem dando origem a novos compostos ou facilitam a dissolução de resíduos em um meio fluido (solventes, detergentes). Desse modo, a dinâmica das ligações químicas acaba regendo a nossa vida.

A explicação do meio material pode ser feita utilizando-se modelos propostos para as ligações químicas, e está longe de ser uma questão fechada, em termos científicos ou pedagógicos. Um exemplo disso é o artigo escrito por Ogilvie (1990) sobre ligações químicas, no qual o autor

expressa com convicção: *There are no such things as orbitals!* (“Orbitais não existem!”). A resposta a essa provocação foi dada magistralmente por Pauling (1992), em artigo que resgata o uso da mecânica quântica para tratar das ligações químicas.

Modelos de ligações

A escolha do modelo no ensino de ligações químicas deve ser compatível com o modelo atômico adotado, conforme destacado por Chassot (1996), e ao mesmo tempo, adequar-se aos objetivos de ensino-aprendizagem, fornecendo a base necessária para o desenvolvimento cognitivo do aluno. O uso de orbitais na descrição de estruturas, ligações e propriedades é generalizado nos cursos de química no ensino superior; contudo, a transposição para o ensino médio ainda requer cuidados. De fato, o

aluno passará a ter necessidade de modelos quânticos (orbitais) quando a descrição dos compostos e materiais se basear na distribuição espacial dos átomos e elétrons e na dinâmica das transformações. Essa necessidade deverá se expandir com a crescente popularização dos programas computacionais de modelagem (simulação) molecular e realidade virtual em todos os níveis do ensino.

As teorias atuais sobre ligação química foram em grande parte inspiradas na idéia da união por meio de pares de elétrons, proposta por G.N. Lewis em 1916, logo após o lançamento da teoria de Bohr. A ligação ficaria representada por meio de dois pontos, que seriam os elétrons, colocados entre os símbolos dos elementos, ou por um traço, simbolizando a união. Na concepção de Lewis, os dois elétrons da ligação são atraídos eletrostaticamente pelos dois núcleos atômicos, sendo compartilhados pelos mesmos. Associada a esse modelo de ligação está a teoria do octeto. Segundo Lewis, os elétrons ficariam dispostos ao redor do núcleo de modo a minimizar a repulsão entre os mesmos. O número

máximo de elétrons de valência seria oito, com exceção dos elementos do primeiro período (H, He). O octeto de Lewis, embora seja normalmente representado por oito pontos ao longo de um círculo ou por quatro pares de pontos ao redor do símbolo do elemento, na realidade ex-

pressa a disposição espacial de um cubo, pois é a geometria que conduz à menor repulsão entre os elétrons.

As ligações químicas representam um assunto de fundamental importância, e seu conhecimento é essencial para um melhor entendimento das transformações que ocorrem em nosso mundo

Com a movimentação dos elétrons, a disposição cúbica acaba por tornar-se uma distribuição esférica ao redor do núcleo.

Na idéia de compartilhamento eletrônico, está inerente a questão da afinidade dos átomos por elétrons (afinidade eletrônica, potencial de ionização), bem como a questão da igualdade ou desigualdade com que estes são atraídos pelos núcleos. A afinidade associa-se ao conceito de valência como maneira de expressar a capacidade de combinação dos átomos. Para tratar das desigualdades atômicas, Pauling introduziu o conceito de eletro-negatividade (em termos de energias de ligação), que foi reeditado sob várias formas — por exemplo, por Mulliken, em termos de potenciais de ionização e afinidade eletrônica, e por Allred-Rochow, em termos da força de atração do núcleo pelo elétron da ligação.

A ligação química apresenta três características importantes: polaridade, distância e energia. Essas características podem ser avaliadas experimentalmente, e fazem parte do banco de dados do químico. A eletronegatividade permite racionalizar a assimetria das cargas na ligação, explicando o aparecimento de dipolos elétricos, e conduz naturalmente ao problema da separação de cargas, que leva à formação de íons. Ao mesmo tempo, é útil na previsão de distâncias e energias de ligação.

J.W. Linnett ampliou o modelo de Lewis de forma a assimilar o Princípio de Pauli. Conseqüentemente, conforme descrito por Luder (1967), o par eletrônico deve ser representado por dois elétrons de spins opostos, e o octeto passa a ser constituído por dois quartetos de elétrons, diferenciados

pelos spins. Enquanto no modelo de Lewis os elétrons são representados da mesma forma ('o', por exemplo), no modelo de Linnett os diferentes spins são representados por símbolos distintos (por exemplo 'o', 'x'). Mantendo a distribuição cúbica, os elétrons de mesmo spin ficam dispostos segundo os vértices de um tetraedro, aumentando ao máximo a distância entre os mesmos de modo a minimizar a repulsão. O resultado conduz a dois tetraedros geminados, formando um

cubo. Dois elétrons de spins opostos ficam unidos pela aresta do cubo separados, portanto, por uma distância menor que a observada entre dois elétrons de mesmo spin. O uso dos quartetos duplos preserva a simplicidade do octeto e

permite a colocação dos spins, possibilitando tratar de propriedades magnéticas e de ordens de ligação fracionárias, ao contrário do que acontece com o modelo de Lewis.

Um exemplo interessante onde se faz necessário o uso de quartetos duplos é o da molécula de NO. Com um total de 11 elétrons de valência, seria necessário compartilhar cinco elétrons entre os dois átomos. Por isso, não é possível construir uma estrutura de Lewis com octetos completos. Entretanto, na teoria dos quartetos duplos, basta compartilhar três elétrons de mesmo spin ('o') e dois de spins contrários ('x'). Na realidade, é a única opção. Com isso, a montagem da estrutura de Linnett poderia ser feita como explicado no quadro abaixo.

A representação espacial da distribuição eletrônica requer um pouco de imaginação, lembrando sempre que cada quarteto de elétrons está disposto em forma de tetraedro. Como pode ser visto, a molécula apresenta

uma ordem de ligação fracionária igual a 2,5, existindo no balanço global um elétron desemparelhado, compatível com o caráter paramagnético observado experimentalmente.

Abordagem quântica da ligação química

O modelo de Lewis é bastante útil na descrição qualitativa das ligações químicas. Porém, quando se quer discutir questões energéticas, geometrias ou aspectos de natureza espectroscópica, torna-se necessário lançar mão de teorias quânticas que enfocam a ligação química em termos da combinação de orbitais. Esse tipo de abordagem exige o ensino do modelo quântico para o átomo, e considera que quando dois átomos se ligam, o compartilhamento eletrônico se dá pela combinação dos orbitais que estão interagindo. Os dois orbitais atômicos são representados pelas funções de onda Ψ_A e Ψ_B . O resultado dessa combinação é a formação de novos orbitais estendidos sobre os dois átomos, denominados orbitais moleculares. Essas idéias constituem a base da Teoria dos Orbitais Moleculares, proposta por R.S. Mulliken, em 1932.

De modo geral, um orbital molecular de uma molécula AB — isto é, Ψ_{AB} — pode ser descrito por uma combinação linear (soma ou diferença) dos orbitais atômicos localizados em A e em B, respectivamente ($\Psi_{AB} = c_A \Psi_A \pm c_B \Psi_B$). A combinação dos dois orbitais pode ocorrer em proporções variáveis, expressas pelos coeficientes c_A e c_B . Quando os orbitais são equivalentes, como é o caso dos orbitais 1s na molécula de H_2 , esses coeficientes são iguais, isto é, $c_A = c_B$. Esses coeficientes diferem cada vez mais à medida que aumenta a diferença de energia entre os orbitais. Quando $c_A \gg c_B$, a participação do Ψ_A é dominante e o orbital molecular Ψ_{AB} se assemelha a Ψ_A e vice-versa. Isso equivale a dizer que os elétrons não são compartilhados eqüitativamente, podendo ficar a maior parte do tempo em A ou em B, dependendo dos valores relativos de c_A e c_B . Isso está relacionado com a diferença de eletronegatividade entre os elementos.

Deve-se lembrar que os orbitais antiligantes contribuem para a composição dos vários estados de energia da molécula, os quais podem ser monitorados por meio de técnicas espectroscópicas



1) colocação dos cinco elétrons compartilhados entre N e O.

2) formação de dois quartetos de mesmo spin ('o') — cada quarteto está disposto em forma de tetraedro.

3) formação de dois quartetos complementares ('x').

Na mecânica quântica, as energias são calculadas por meio da equação de Schrödinger, cuja representação genérica é do tipo $H\Psi_{AB} = E\Psi_{AB}$, sendo H , conhecido como operador hamiltoniano, uma expressão matemática dos termos energéticos da molécula, englobando por exemplo a energia cinética dos elétrons, a atração dos núcleos pelos elétrons de ligação, a repulsão entre os elétrons e a repulsão internuclear.

A solução da equação de Schrödinger sempre conduz a dois valores de energia, E^+ e E^- , associados às combinações, por soma ou diferença, dos orbitais atômicos. A solução E^+ , de menor energia, provém da combinação dos orbitais atômicos com o mesmo sinal, formando um orbital molecular denominado ligante que leva à estabilização da molécula. A solução E^- provém da combinação dos orbitais atômicos com sinais opostos, produzindo um orbital molecular de maior energia denominado antiligante. Uma ilustração desses orbitais pode ser vista na Figura 1.

O diagrama de energia dos orbitais moleculares mostra que a formação da ligação química está relacionada à estabilização proporcionada pelo preenchimento do orbital ligante. Quando colocamos elétrons nos orbitais antiligantes, diminuímos essa estabilização. A combinação por soma leva a um reforço na densidade eletrônica entre os núcleos, de modo que os elétrons possam promover uma aproximação dos mesmos, resultando em uma ligação. Por outro lado, a combinação por diferença desloca a densidade eletrônica da região internuclear para as extremidades opostas, deixando os núcleos expostos a uma interação fortemente repulsiva. A ocupação desse orbital por elétrons favorece a quebra da ligação (dissociação).

A teoria dos orbitais moleculares permite expressar a ordem da ligação em termos da metade da diferença entre o número de elétrons ligantes e o de antiligantes. Assim, na molécula de H_2 , como só existem dois elétrons em orbital ligante, a ordem da ligação será 1, isto é, equivalente a uma ligação simples. No caso de uma molécula hipotética de He_2 , teríamos dois elétrons ligantes e dois antiligantes, e a ordem de ligação seria nula. De fato, o hélio é um gás nobre e não forma moléculas estáveis. Contudo, a teoria prevê a existência da molécula-íon He_2^+ com ordem de ligação 1/2. A força da ligação depende da energia de interação entre dois orbitais, também chamada de energia de ressonância. Quando os orbitais estão muito distantes, apresentam simetrias que não permitem um recobrimento efetivo ou têm energias muito diferentes, sua

interação é diminuída.

A descrição dos orbitais moleculares como ligantes ou antiligantes pode oferecer dificuldades para o aluno principiante. Nesse ponto deve-se

lembrar que os orbitais antiligantes contribuem para a composição dos vários estados de energia da molécula, os quais podem ser monitorados por meio de técnicas espectroscópicas. Portanto, não se trata de ficção científica. Uma das consequências mais óbvias da existência

dos orbitais moleculares é o aparecimento da cor nos compostos.

O modelo de bandas

A teoria de bandas admite vários formalismos; um deles estende a teoria dos orbitais moleculares para um número grande ou infinito de átomos. Assim como a combinação de dois orbitais atômicos conduz a dois orbitais moleculares, a combinação de n orbitais atômicos dará origem a n orbitais moleculares, porém com forte superposição, formando uma banda de orbitais (Fig. 2).

A situação mais simples no diagrama é a do átomo isolado ($n = 1$) ou de moléculas pequenas ($n = 2, 3, \dots$), para os quais todos os níveis são discretos. A situação intermediária, com bandas de valência separadas umas das outras, é típica dos elementos não metálicos encadeados. Nesses elementos, o último nível com elétrons está completo e encontra-se separado do nível vazio mais próximo por uma diferença significativa de energia (ΔE), como pode ser visto na Figura 2. A condução eletrônica exige a promoção dos elétrons da banda cheia para a banda vazia (banda de condução), mediante, por exemplo, energia térmica ou de luz. Em princípio, um elemento não metálico pode tornar-se condutor à custa de uma energia de promoção igual à diferença de energia entre os níveis ocupado e vazio. Quando essa energia não é muito grande, os sistemas são considerados semicondutores.

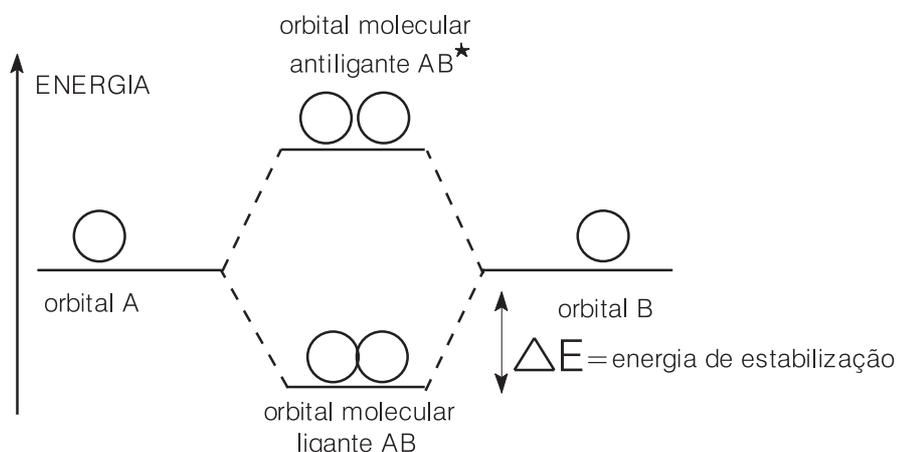


Figura 1: Representação de um diagrama simplificado de orbitais moleculares.

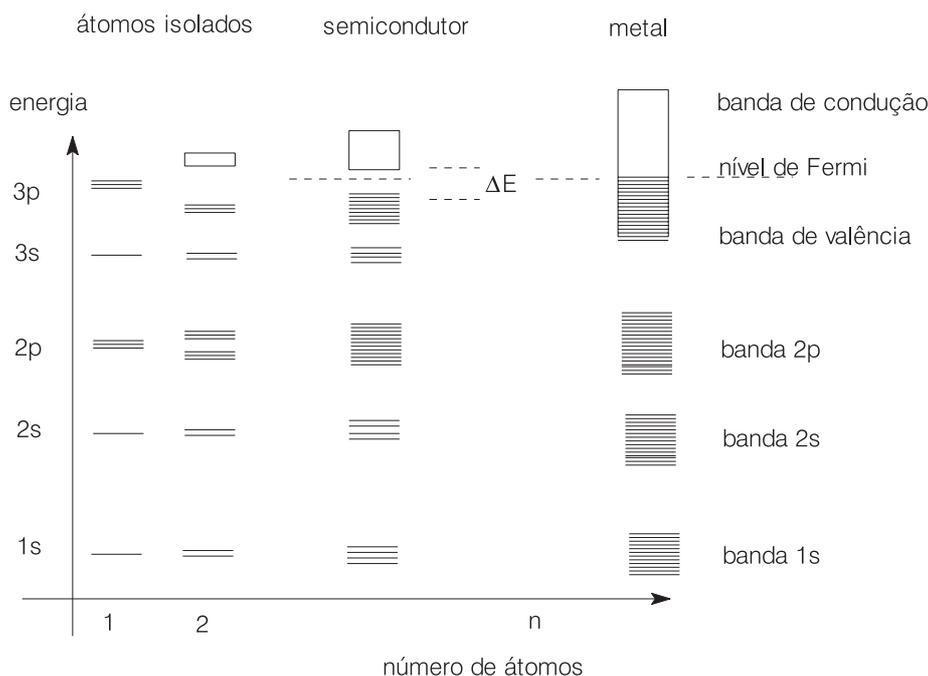


Figura 2: Extensão dos orbitais moleculares mostrando a multiplicação dos níveis com o aumento do número de átomos, até formar bandas de orbitais moleculares.

No estado metálico ocorre forte superposição entre a banda cheia e a banda vazia superior, de modo que a passagem do elétron para a banda de condução exige uma quantidade insignificante de energia ($\Delta E \approx 0$). Também é possível que a última banda eletrônica esteja apenas parcialmente preenchida, apresentando vacância para condução, sem necessidade da interpenetração energética com o nível vazio superior. Nesse caso, também se observa um caráter metálico.

Nos sistemas metálicos, os elétrons se distribuem dentro da banda como se fossem um fluido dentro de um copo. O limite de separação entre a parte ocupada e a vazia equivaleria à superfície do líquido, isto é, forma um nível de ocupação bem-definido. Esse nível é denominado limite de Fermi. Nos semicondutores, um aumento de temperatura favorece a condução, contribuindo para a promoção dos elétrons para a banda vazia. Nos metais, o aumento de temperatura tem efeito contrário, dificultando a condução eletrônica pelo aumento da resistência ao percurso dos elétrons, devido à vibração térmica da rede.

Os elementos dos grupos 13 (Al, Ga, In) e 15 (P, As, Sb), quando combinados, formam materiais semi-

condutores de grande aplicação prática, principalmente em dispositivos eletro-ópticos, isto é, que convertem energia elétrica em energia luminosa ou vice-versa. O arseneto de gálio, GaAs, por exemplo, tem um ΔE de 138 kJ/mol e, quando conduz corrente, os elétrons da banda de condução podem decair para a banda de valência com emissão de luz — no caso, com comprimento de onda de 870 nm (infravermelho próximo). Esse é o princípio do funcionamento do dispositivo conhecido como LED (*light-emitting diode*) e de lasers semicondutores.

Manipulando ligações químicas na Era da Informática

O desenvolvimento vertiginoso da computação vem tornando acessíveis inúmeros programas de modelagem molecular baseados em mecânica molecular (clássica) ou em mecânica quântica. Esse tipo de recurso já está sendo usado nos cursos de graduação em química, e com certeza chegará ao ensino médio. Na mecânica molecular, trabalha-se com forças de campo; os movimentos atômicos são descritos por constantes de força (como as de oscilador harmônico) de estiramento e torção. Além disso,

incluem-se barreiras conformacionais, interações eletrostáticas, pontes de hidrogênio e forças de dispersão como a de van der Waals. As equações usadas são relativamente simples, e o cálculo de uma estrutura molecular pode ser feito com o auxílio de parâmetros experimentais como as já conhecidas constantes de força. A energia total é dada pela soma de todas as energias (ligação, torção, conformacional, eletrostática, van der Waals e pontes de hidrogênio), que por sua vez depende de distâncias, ângulos e cargas. Essas variáveis podem ser alteradas gradualmente até se chegar ao mínimo de energia, situação que define a geometria mais estável da molécula.

Os cálculos de mecânica molecular podem ser conduzidos em níveis altamente sofisticados, sendo de interesse, principalmente, na previsão da estrutura e atividade de fármacos e na construção de sistemas com capacidade de reconhecimento molecular. Sob o ponto de vista didático, a modelagem molecular permitirá que o aluno explore em detalhes a estrutura tridimensional das moléculas, reconhecendo aspectos conformacionais e estéricos.

Outra opção faz uso da mecânica quântica. Estruturas moleculares podem ser simuladas a partir da solução da equação de Schrödinger, utilizando programas de computador que têm evoluído continuamente. Existem vários programas executáveis em microcomputadores pessoais que podem ser usados por estudantes de cursos introdutórios de química. Atualmente, os métodos de mecânica molecular seriam os mais adequados para alunos de ensino médio.

Ligação química: a visão atual

A visão sobre a ligação química não pode se restringir ao compartilhamento de um par de elétrons entre dois átomos, ou à idéia de um par de elétrons ocupando um orbital molecular formado pela combinação de dois orbitais atômicos. A idéia de orbitais deslocalizados, como no caso do benzeno e do grafite, deve ser explorada, para explicar a equivalência das distâncias C-C do primeiro e as pro-

priedades condutoras do segundo. Esse modelo poderá ser facilmente ampliado para explicar a existência de polímeros condutores (poliacetileno, polianilinas e polipirróis), fios moleculares e materiais supercondutores.

A estrutura de biomoléculas como o DNA permite mostrar a importância das ligações de hidrogênio e a complementaridade das bases nucleicas. Outra oportunidade interessante para discutir as interações de hidrogênio é

fornecida pela piezoelectricidade em cristais de dihidrogenofosfato de potássio, KH_2PO_4 , onde os dipolos elétricos oscilam ao longo das ligações P-O-H...O-P pelo simples deslocamento do átomo de hidrogênio que atua como ponte. A partir do conhecimento das interações intermoleculares, o aluno poderá entender o significado do reconhecimento molecular, bem como discutir a questão da inteligência molecular.

Com a exploração sistemática dos vários tipos de ligações, o aluno terá maior contato com os aspectos espaciais (tridimensionais) da química, passará a perceber a existência dos elementos de simetria nas moléculas e materiais, e talvez venha a ter uma nova visão estética do mundo em que vive.

Henrique E. Toma, bacharel e licenciado em química, doutor em ciências, é professor titular do Instituto de Química da USP, em São Paulo - SP.

Referências bibliográficas

OGILVIE, J.F. The nature of the chemical bond - 1990, *Journal of the Chemical Education*, v. 67, n.4, p. 281-289, 1990.

PAULING, L. The nature of the chemical bond - 1992, *Journal of the Chemical Education*, v. 69, n. 7, p. 519-521, 1992.

CHASSOT, A. Sobre prováveis modelos de átomos, *Química Nova na Escola*, n. 3, p. 1, 1996.

LUDER, W. F., *The electron-repulsion theory of the chemical bond*. New York: Reinhold Publishing Corp., 1967.

Para saber mais

Para obter um questionamento à idéia da molécula como objeto real e

uma abordagem crítica das concepções clássicas de ligação química, ver:

MORTIMER, E. Para além das fronteiras da química: relações entre filosofia, psicologia e ensino de química. *Química Nova*, v. 20, n. 2, p. 200-207, 1997.

MORTIMER, E. O significado das fórmulas químicas. *Química Nova na Escola*, n. 3, p. 19-21, 1996