

Aula 6

TEORIA DE LIGAÇÃO DE VALÊNCIA (TLV) E REPULSÃO DOS PARES DE ELÉTRONS DA CAMADA DE VALÊNCIA (RPECV)

META

Apresentar os tipos de teorias de ligações químicas.

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:

Apresentar as Teorias de ligação envolvidas na formação das ligações covalentes.

PRÉ-REQUISITOS

Conhecer a classificação dos tipos de ligações químicas;
Fundamentação teórica de ligação iônica.

Eliana Midori Sussuchi
Danilo Oliveira Santos

INTRODUÇÃO

Nas aulas anteriores de Estrutura Atômica nós aprendemos como os elétrons estão arrançados nos átomos e vimos que existe um conjunto de átomos que compõem a Tabela Periódica e que são denominados de gases nobres. Vimos também que todos os demais elementos tendem a reagir de maneira a adquirir a configuração de um gás nobre.

Nesta aula vamos abordar as ligações químicas entre os átomos, o que determina o tipo de ligação em cada substância e o as propriedades das substâncias determinadas em grande parte por esta ligação. Para tanto, examinaremos as relações entre estrutura eletrônica, forças das ligações químicas e tipos de ligações químicas. Enfatizaremos as teorias que fundamentam a formação da **ligação covalente**, entre as quais destacamos a Teoria de ligação de valência e Teoria da repulsão dos pares eletrônicos da camada de valência.

TEORIA DA REPULSÃO DOS PARES ELETRÔNICOS DA CAMADA DE VALÊNCIA (TRPECV).

A TRPECV propõe que a geometria de uma determinada molécula pode ser determinada, principalmente, pela repulsão dos pares de elétrons ocupantes de orbitais, essencialmente, localizados ao redor de um átomo central e de maneira que a distância média entre os respectivos pares de elétrons seja a maior possível. É importante destacar que a natureza desta repulsão não é puramente eletrostática como Lewis acreditava, mas também possui natureza quântica, visto que o princípio de exclusão de Pauli afirma que elétrons com o mesmo valor do número quântico de spin (m_s) tendem a se manterem afastados o máximo possível.

Inicialmente, iremos observar o caso em o átomo possui 8 elétrons na camada de valência, onde 4 possuem spin $+1/2$ e os outros 4 possuem spin $-1/2$. De acordo com o princípio de Pauli as posições mais prováveis para que os 4 elétrons com spin $+1/2$ mantenham a maior distância possível um do outro são os vértices de um tetraedro, como mostrado na Figura 1 (o mesmo raciocínio deve ser aplicado para os 4 elétrons que possuem spin $-1/2$). No caso de átomos ou íons livres, Ne, Xe, Cl, S^{2-} ou O^{2-} , o arranjo tetraédrico dos elétrons com mesmo número quântico de spin não possui orientação fixa, logo, estes elétrons podem ser encontrados em qualquer região do orbital de valência, em outras palavras, a distribuição de densidade eletrônicas de elétrons com o mesmo spin é esférica. Somente baseado no Princípio de Pauli não seria possível descrever um arranjo preferencial de uma série de elétrons com o mesmo spin em relação à outra. No entanto, a

repulsão eletrostática reforça a idéia de arranjos tetraédricos distintos para elétrons com spins iguais, de maneira que as duas séries de elétrons ocupam alternadamente os vértices de um cubo (Figura 1 (c)). Novamente, o relativo arranjo cúbico não tem orientação fixa, logo a distribuição total dos elétrons no orbital de valência é esférica.

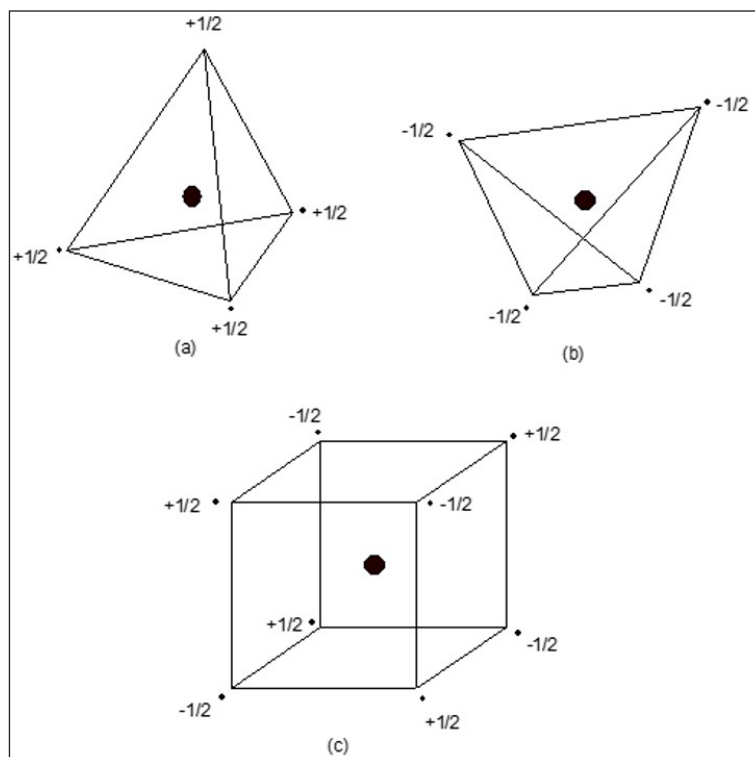


Figura 1: Mais provável arranjo dos elétrons de: (a) spin $+1/2$; (b) spin $-1/2$; (c) duas séries de elétrons alternadas nos vértices de um cubo.

Com a formação de uma molécula a distribuição eletrônica esférica de um átomo livre é perturbada pelo(s) átomo(s) com que ele se combina. Como exemplo, vamos discutir o caso do íon esférico O^{2-} que durante a formação da molécula de água combina-se com dois prótons. Baseado no princípio de Pauli, cada próton H^+ atrai dois elétrons de spins opostos fazendo com que os distintos tetraedros sejam coincidentes, logo 4 pares de elétrons são formados, sendo dois pares responsáveis pelas ligações entre o oxigênio e dois átomos de hidrogênio, enquanto os outros dois pares permanecem isolados (livres). Ao contrário do íon O^{2-} isolado, a molécula de H_2O possui 4 regiões distintas, fixadas no espaço em relação aos átomos de hidrogênio, em que é mais provável encontrar pares de elétrons, Figura 2.

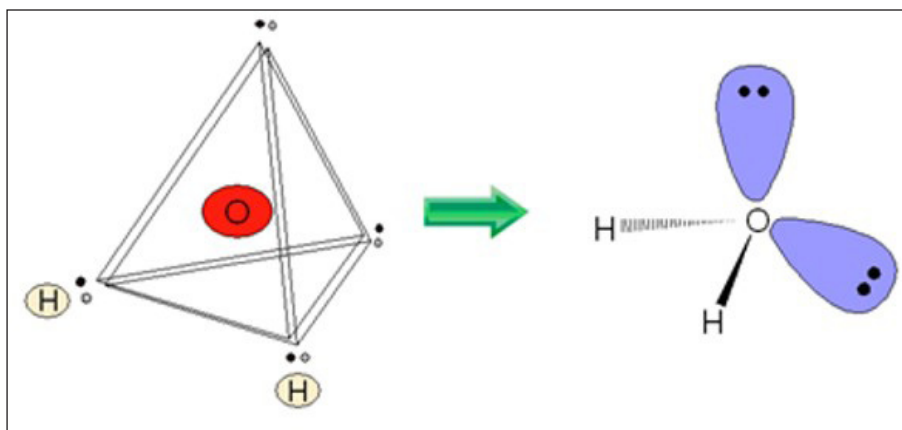


Figura 2: Emparelhamento dos elétrons com spins opostos na molécula de H_2O .

Similarmente podemos aplicar o mesmo raciocínio para os íons livres N^3- e C^4+ interagindo com 3 e 4 prótons respectivamente. Na molécula do NH_3 , o átomo de nitrogênio possui um par de elétrons que não participa da ligação química, enquanto no CH_4 todos os pares de elétrons do carbono participam das ligações químicas (Figura 3).

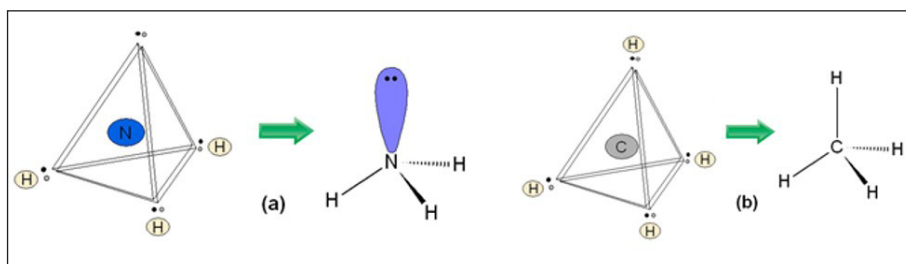


Figura 3: Emparelhamento dos elétrons nas moléculas de: (a) NH_3 ; (b) CH_4 .

Agora vamos assumir que um próton (H^+) combine com o íon Cl^- para formar a molécula do ácido clorídrico (HCl). Como descrito anteriormente, dois elétrons de spins oposto são juntos para formar a ligação química, porém os dois tetraedros formados pelos elétrons de spins opostos permanecem livres para girar ao redor do eixo da ligação química do HCl , como ilustrado na Figura 4.

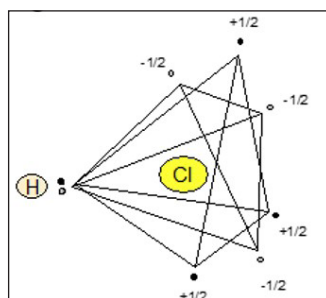


Figura 4: Mais provável arranjo dos elétrons no orbital de valência do cloro na molécula de HCl .

A partir dos exemplos discutidos até então, é fundamental constatar que quando dois elétrons de spins contrários são emparelhados, independente se são pares responsáveis pela ligação química ou pares de elétrons não compartilhados, eles tornam-se suficientemente localizados em uma determinada região do espaço onde há uma grande probabilidade de serem encontrados. Esta fração do espaço ao redor do elemento central pode ser definida como região de domínio de elétrons. Vale destacar, que estas regiões de domínio de elétrons são importantes para definir a geometria molecular.

Geometria Molecular e a Teoria da Repulsão dos Pares de Elétrons da Camada de Valência (TRPECV)

Como discutido anteriormente, a geometria de uma molécula é definida pelas posições nos núcleos dos átomos que a constitui. Ou seja, geometria da molécula depende profundamente das orientações espaciais dos x pares de elétrons envolvidos nas ligações químicas, enquanto os pares de elétrons não compartilhados apenas influenciam de maneira menos efetiva. Admita a seguinte notação AB_xE_y para molécula mais simples, onde:

A— representa o átomo central;

B— representa o segundo átomo ou grupo de átomos ligado ao central

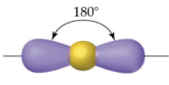
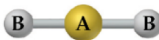
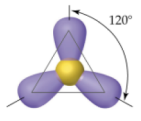
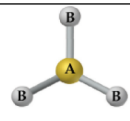
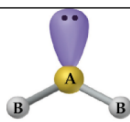
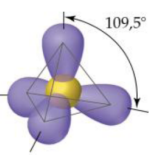
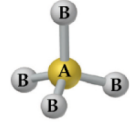
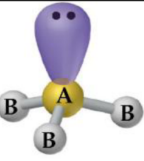
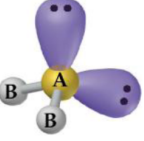
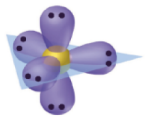
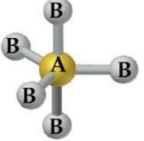
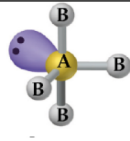
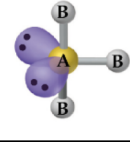
x — representa o número de pares de elétrons partilhado entre A e B, também pode ser interpretado como o número de átomos ou grupo de átomo ligado ao elemento central;

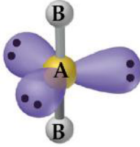
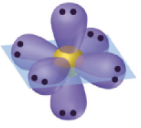
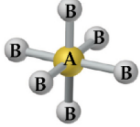
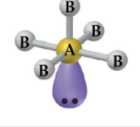
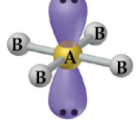
y — representa o número de pares de elétrons não partilhados inerentes ao átomo central.

Logo, de acordo com essa notação uma molécula em que x átomos independentes B, se ligam ao elemento central e em que este dispõe ainda um número y de pares de elétrons não partilhados.

Na Tabela 1 é mostrado a previsão da geometria de diversas moléculas do tipo AB_xE_y pela RPECV.

Tabela 1: Geometria Molecular em função do número de domínio de elétrons.

Nº de domínio de elétrons	Distribuição espacial do domínio de elétrons	Geometria Molecular	Geometria	Tipo (AB_xE_y)	Exemplo
2	 Linear		Linear	AB_2	BeH ₂ , CO ₂ , CS ₂ , BeCl ₂
3	 Trigonal Plana		Trigonal Plana	AB_3	BF ₃ , AlCl ₃
			Angular	AB_2E_1	PbCl ₂ , SnCl ₂
4	 Tetraédrica		Tetraédrica	AB_4	CH ₄ , CCl ₄
			Pirâmide Trigonal	AB_3E_1	NH ₃ , PH ₃ , NF ₃
			Angular	AB_2E_2	H ₂ O, H ₂ S
5	 Bipirâmide Trigonal		Bipirâmide Trigonal	AB_5	PCl ₅
			Tetraédrica Irregular, "gangorra"	AB_4E_1	SeCl ₄
			Em forma de "T"	AB_3E_2	BrF ₃ , ClF ₃

			Linear	AB_2E_3	XeF_2, I_3^-
6	 Octaédrica		Octaédrica	AB_6	SF_6, SeF_6
			Piramidal Quadrada	AB_5E_1	BrF_5
			Quadrática Plana	AB_4E_2	$PtCl_4,$ XeF_4

Fonte: Referência 6.

Até o presente momento, vimos a geometria de moléculas de 2 à 6 domínios de elétrons, porém vamos considerar 7 domínios, onde 6 pares participam da ligação química e 1 par não está compartilhado. Neste caso em especial a geometria não seria octaédrica, contudo podemos encontrar algumas moléculas nestas condições, por exemplo, $TeCl_6^{2-}$, $TeBr_6^{2-}$, $SbBr_6^{2-}$ que possuem geometria octaédrica perfeita. Isto pode ser explicado, admitindo que a repulsão entre os seis átomos ligados ao elemento central condiciona a geometria de tal maneira que não há espaço para o par de elétrons não compartilhado, de tal maneira, que este tem que adotar uma distribuição esférica. Contudo, em casos em que o elemento central, A , possui volume considerável ou os 6 átomos B são bastante pequenos, é possível que haja espaço para o par de elétrons não compartilhado, portanto, a geometria adotada seria distorcida da octaédrica. Um bom exemplo é o hexafluoreto de xenônio, XeF_6 , que apesar de não se ter a estrutura determinada por investigações de raios-X, existe evidências que a geometria seja um octaedro distorcido, como ilustrado na Figura 5.

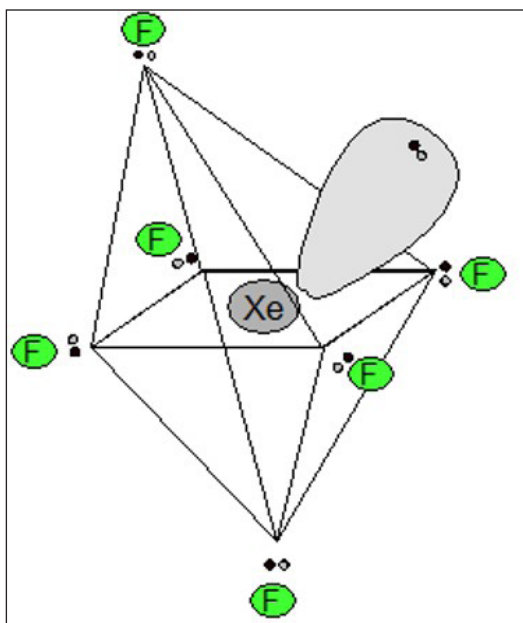


Figura 5: Octaedro distorcido proposta para o XeF_6 .

Efeito dor de elétrons não compartilhado

Ao longo da nossa discussão identificamos que os pares de elétrons que estão envolvidos nas ligações químicas são os principais responsáveis pelo arranjo geométrico da molécula. Contudo, agora iremos refinar o modelo RPECV para justificarmos as pequenas distorções da geometria ideal. Para exemplificar, iremos discutir o caso das seguintes moléculas, CH_4 , NH_3 e H_2O , que por sua vez possuem distribuição espacial do domínio de elétrons tetraédrica, mas seus respectivos ângulos de ligação apresentam pequenas discrepâncias, Figura 6.

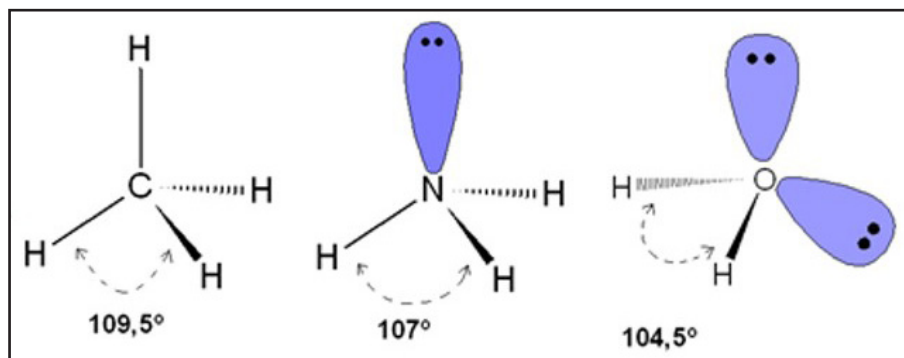


Figura 6: Distorções dos ângulos de ligação das moléculas de NH_3 e H_2O .
(Fonte: Referência 6)

Observe que o ângulo de ligação diminui com aumento do número de pares não ligantes, isto pode ser justificado devido ao fato de a região de domínio de elétrons não compartilhados ocuparem um maior volume de espaço, pois esta região sofre atração apenas do núcleo do átomo central. Isto implica que a região de domínio de elétrons não compartilhados exerce forte repulsão sobre as regiões adjacentes que tendem a comprimir os ângulos de ligação.

Teoria da Ligação de Valência (TLV) e a ligação covalente

Vimos que o modelo **RPENV** fornece uma maneira simples de determinar as formas espaciais de moléculas. Entretanto, nem esse modelo e nem as estruturas de Lewis explicam por que as ligações entre os átomos existem. Somente após juntar as noções de Lewis sobre ligações por pares de elétrons com a idéia de orbitais atômicos é que se chegou ao modelo de ligação química chamado de **Teoria da Ligação de Valência**. Fazamos então uma abordagem a cerca dessas duas teorias:

a) Na **Teoria de Lewis** a ligação covalente ocorre com o compartilhamento de elétrons e concentração da densidade eletrônica entre os núcleos dos átomos envolvidos;

b) Na **Teoria da ligação de valência** os orbitais compartilham uma região do espaço, ou superpõem-se. Esta superposição de orbitais permite que elétrons de spins contrários compartilhem um espaço comum entre os núcleos, formando uma ligação covalente. Na Figura 7 podemos observar a aproximação dos orbitais na formação da ligação covalente nas moléculas de H_2 , HCl e Cl_2 .

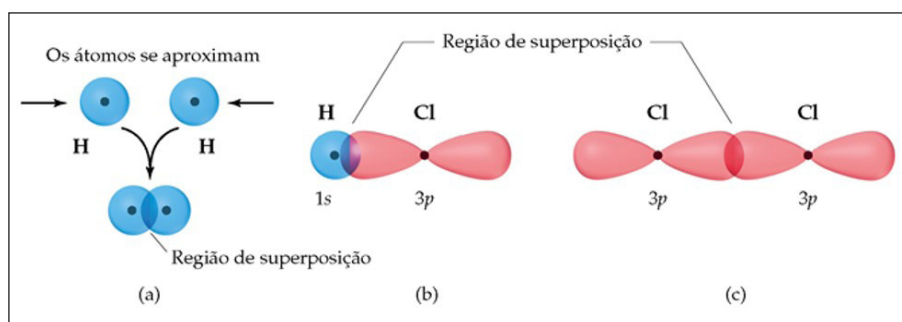


Figura 7: Superposição dos orbitais na formação de ligações covalentes. (a) A ligação em H_2 resulta da superposição de dois orbitais $1s$ de dois átomos de H. (b) A ligação em HCl resulta da superposição de um orbital $1s$ do átomo de H com um dos lóbulos de um orbital $3p$ de Cl. (c) A ligação em Cl_2 resulta da superposição de dois orbitais $3p$ de dois átomos de Cl.

(Fonte: Referência 6)

Portanto, no exemplo acima devemos observar que para a molécula de H_2 o que se tem é:

- a) Uma ligação covalente simples resultante da sobreposição de um orbital 1s de cada um dos átomos de hidrogênio. Os átomos de H se aproximam acontecendo a sobreposição dos orbitais 1s. Cada elétron começa a sentir a força atrativa de ambos os prótons dos núcleos, Figura 8.
- b) A ligação tem uma simetria cilíndrica sobre o eixo que une o centro dos dois átomos. Isto é conhecido como ligação σ .
- c) A ligação no H_2 (H-H) pode ser resumida em: $1s(H) - 1s(H)$ à ligação σ .

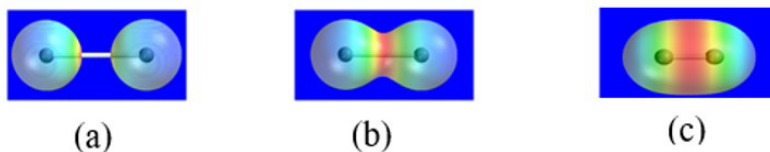


Figura 8: A formação da ligação covalente no H_2 . (a) Cada átomo de H apresenta 1 elétron no orbital do subnível 1s. Este elétron encontra-se atraído pelo único próton existente no núcleo do átomo de H. (b) Os átomos de H se aproximam acontecendo a sobreposição dos orbitais 1s. Cada elétron começa a sentir a força atrativa de ambos os prótons dos núcleos. (c). Na molécula de H_2 os dois orbitais atômicos 1s dão origem a um orbital molecular que engloba os dois elétrons existentes na ligação covalente.

Hibridização

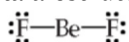
Quando aplicamos a teoria da ligação de valência às moléculas poli-atômicas, devemos explicar tanto a formação das ligações por pares de elétrons quanto às geometrias observadas para as moléculas. Entretanto, para explicar as geometrias frequentemente supomos que os orbitais atômicos em um átomo “misturam-se” para formar novos orbitais chamados **orbitais híbridos**, os quais são iguais entre si, mas diferentes dos orbitais originais. A diferença destes novos orbitais atômicos acontece tanto na geometria (forma) como no conteúdo energético. O número dos orbitais híbridos obtidos será o mesmo dos orbitais existentes antes de serem misturados.

Para um melhor entendimento tomaremos os exemplos comentados a seguir:

Hibridização sp

Os orbitais híbridos sp são formados com um orbital s e um orbital p. Conseqüentemente, restam dois orbitais p não-hibridizados. Vamos considerar a molécula de BeF_2 (sabe-se experimentalmente que ela existe) e analisar cada item abaixo:

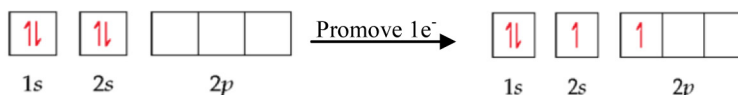
- a) A molécula de BeF_2 apresenta a estrutura de Lewis



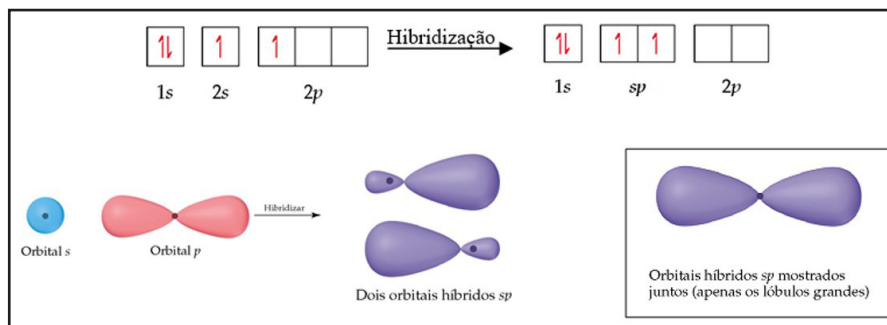
- b) O Be tem uma configuração eletrônica $1s^2 2s^2$.
- c) Observe que não existem elétrons desemparelhados disponíveis para ligações. Entretanto, sabemos (teoria de RPENV) que o ângulo de ligação F-Be-F é de 180° .

d) Um elétron de Be é compartilhado com cada um dos elétrons desemparelhados do F. Mas como, se vimos anteriormente que não existem elétrons desemparelhados?

e) Se admitirmos que os orbitais do Be na ligação Be-F estão distantes de 180° , então devemos promover um elétron do orbital $2s$ no Be para o orbital $2p$ para obtermos dois elétrons desemparelhados e desta forma justificar as duas ligações. Contudo, a geometria ainda não estaria explicada porque teremos dois elétrons desemparelhados, porém em diferentes níveis de energia.



f) Podemos solucionar o problema admitindo que: O orbital $2s$ e um orbital $2p$ no Be misturam-se para formar um orbital híbrido chamado de orbital híbrido sp , no qual os lóbulos destes orbitais estão a 180° de distância entre si.

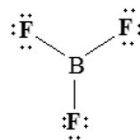


Finalmente, já que somente um dos orbitais $2p$ do Be foi utilizado na hibridização, ainda existem dois orbitais p não-hibridizados no Be.

Hibridização sp^2

Os orbitais híbridos sp^2 são formados a partir da hibridização de um orbital s e dois orbitais p , resultando na formação de três orbitais híbridos sp^2 . Consequentemente resta um orbital p não-hibridizado. Vamos considerar a molécula de BF_3 e analisar cada item abaixo:

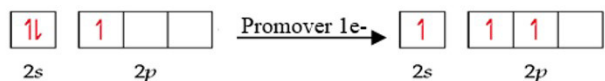
a) BF_3 apresenta a estrutura de Lewis



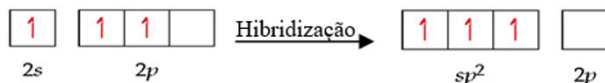
b) B tem uma configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^1$

c) Se admitirmos que os orbitais do B na ligação B-F estão distantes de 120° , então devemos promover um elétron do orbital $2s$ no B para o orbital $2p$ para obtermos três elétrons desemparelhados e desta forma

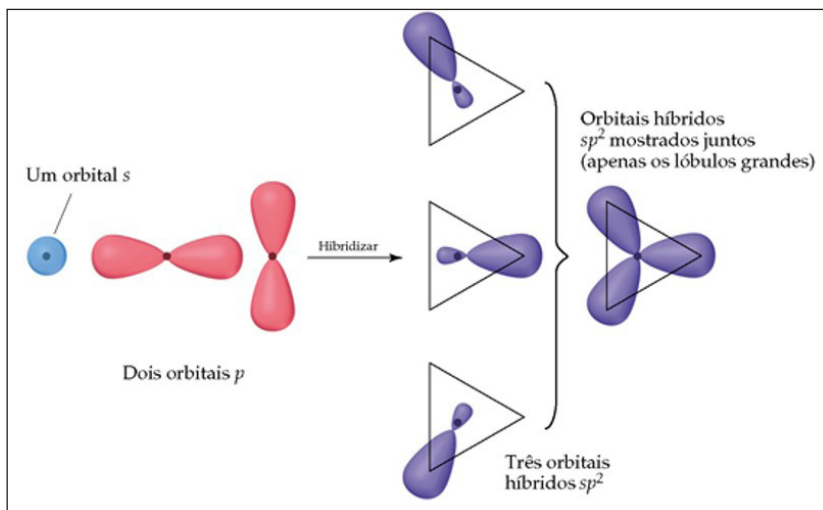
justificar as três ligações. Contudo, a geometria ainda não estaria explicada porque teremos três elétrons desemparelhados, porém em diferentes níveis de energia. Portanto,



d) Portanto, o orbital $2s$ e um orbital $2p$ no B misturam-se para formar um orbital híbrido chamado de **orbital híbrido sp^2** , no qual os lóbulos destes orbitais estão a 120° de distância entre si.



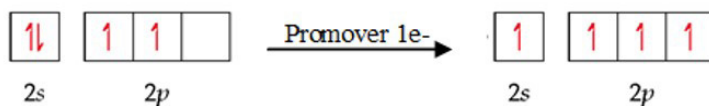
e) Os grandes lóbulos dos híbridos sp^2 encontram-se em um plano trigonal.
 f) Todas as moléculas com arranjo trigonal plano têm orbitais sp^2 no átomo central.



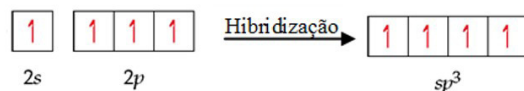
Hibridização sp^3

Os orbitais híbridos sp^3 são formados a partir da hibridização de um orbital s com três orbitais p . Consequentemente, há quatro lóbulos grandes. Vamos considerar a molécula de CH_4 e analisar cada item abaixo:

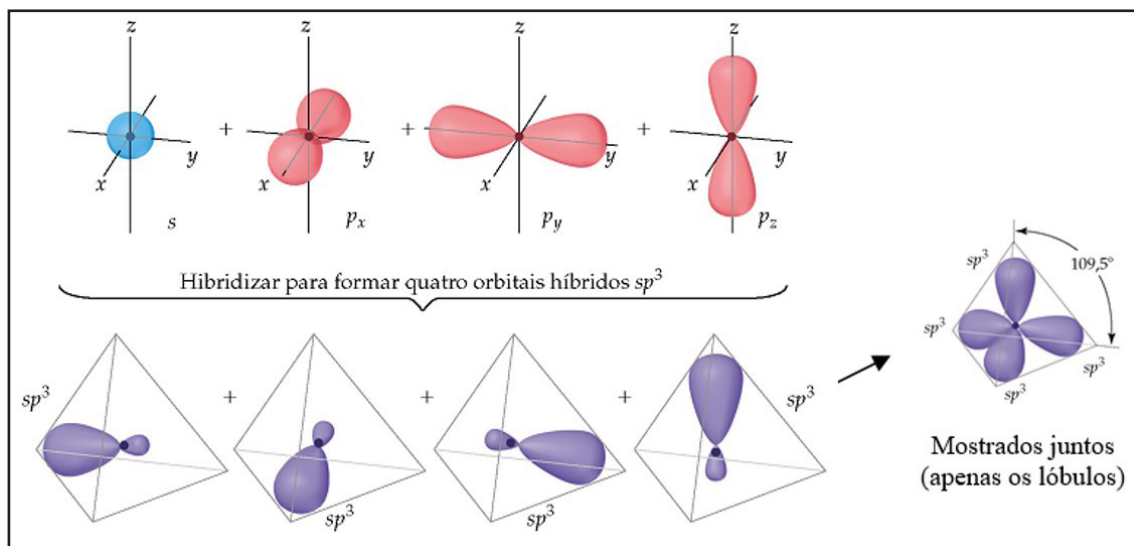
- C tem uma configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^2$
- Se admitirmos que os orbitais do C na ligação C-H estão distantes de 109° , então devemos promover um elétron do orbital $2s$ no C para o orbital $2p$ para obtermos quatro elétrons desemparelhados e desta forma justificar as quatro ligações. Contudo, a geometria ainda não estaria explicada porque teremos quatro elétrons desemparelhados, porém em diferentes níveis de energia.



c) Portanto, o orbital $2s$ e três orbitais $2p$ no C misturam-se para formar quatro orbitais híbridos chamados de sp^3 .



d) Todas as moléculas com arranjos tetraédricos são hibridizadas sp^3 .



Orbitais moleculares a partir de orbitais atômicos $2p$

Existem duas formas nas quais dois orbitais p se superpõem:

a) Frontalmente, de forma que o OM (orbital molecular) resultante tenha densidade eletrônica no eixo entre os núcleos (por ex., o orbital do tipo σ).



b) lateralmente, de forma que o OM resultante tenha densidade eletrônica acima e abaixo do eixo entre os núcleos (por exemplo, o orbital do tipo π).



As ligações do tipo π serão discutidas no próximo tópico utilizando a Teoria do Orbital Molecular.

CONCLUSÃO

Ao final desta aula você deverá ser capaz de:

Aplicar o modelo de Lewis para explicar a estrutura de moléculas covalentes simples.

Saber usar a teoria da ligação de valência e a teoria da repulsão dos pares de elétrons da camada de valência para explicar a ligação covalente e a geometria de uma molécula.



RESUMO

Nesta aula fizemos um estudo sobre as teorias de ligação que explicam as **ligações covalentes**. Dentro deste contexto, focamos nossa atenção no Modelo de Lewis para explicar a estrutura de moléculas covalentes simples; Teoria de RPECV para explicar o arranjo dos elétrons nos átomos e a Teoria da ligação de valência para explicar as ligações covalentes.



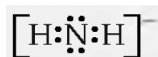
ATIVIDADES

1) Indique a hibridização dos orbitais empregados pelo átomo central em cada um dos seguintes: (a) NH_2^- (b) SF_4 .

Solução

Para determinar os orbitais híbridos usados pelo átomo na ligação, devemos saber seu arranjo. Assim, desenhamos a estrutura de Lewis para determinar o número de domínios de elétrons ao redor do átomo central. A hibridização está em conformidade com o número de domínios de elétrons e com o arranjo ao redor do átomo central como previsto pelo modelo RPECV.

(a) A estrutura de Lewis do NH_2^- é como a seguir:



Uma vez que existem quatro domínios de elétrons ao redor de N, o arranjo é tetraédrico. A hibridização que fornece um arranjo tetraédrico é sp^3 . Dois dos orbitais híbridos contêm pares de elétrons não-ligantes, e os outros dois são usados para fazer duas ligações de dois elétrons com os átomos de hidrogênio.

(b) Existem cinco domínios de elétrons ao redor de S, originando um arranjo bipiramidal trigonal. Com um octeto expandido de dez elétrons, um orbital

d do enxofre deve ser usado. O arranjo bipiramidal trigonal corresponde a uma hibridização sp^3d . Um dos orbitais híbridos que aponta na direção equatorial contém um par de elétrons não-ligante; os outros quatro são usados para formar as ligações S-F.



AUTO-AVALIAÇÃO

- 1) Reveja a geometria e a distribuição espacial da região do domínio de elétrons para as moléculas: (a) ClF_3 ; (b) ICl_4^- ; (c) PF_6^- ; (d) NH_4^+ ; (e) N_3 ; (f) CO_2 ; (g) HCN ; (h) BrF_3 ; (i) ClO_4^- .
- 2) O metano, CH_4 , e o íon perclorato, ClO_4^- , são descritos como tetraédricos. O que você poderia discutir em relação aos ângulos de ligação dessas moléculas.
- 3) Preveja a geometria e determine o número e os tipos de regiões de domínio de elétrons para as seguintes moléculas: (a) AB_1E_0 ; (b) AB_2E_2 ; (c) AB_3E_1 ; (d) AB_6E_1 ; (e) AB_4E_1 ; (f) AB_0E_4 ; (g) AB_1E_4 ; (h) AB_2E_0 ; (i) AB_7E_1 ; (j) AB_0E_0 . Justifique sua resposta.
- 4) (a) Quais condições devem ser satisfeitas para que uma molécula com ligações polares seja apolar? (b) Quais geometrias darão moléculas apolares para as geometrias AB_2 , AB_3 e AB_4 ?
- 5) Desenhe a estrutura de Lewis para o íon SO_3^{2-} . Qual é o arranjo? Qual é a geometria molecular? Determine o ângulo de ligação O-S-O. Quais os orbitais híbridos que o enxofre usa na ligação?
- 6) (a) Se os orbitais atômicos de valência de um átomo são hibridizados sp , quantos orbitais p não-hibridizados permanecem no nível de valência? Quantas ligações π o átomo pode formar? (b) Quantas ligações σ e π geralmente fazem parte de uma ligação tripla? (c) De que modo ligações múltiplas trazem rigidez às moléculas?
- 7) Os átomos de nitrogênio em N_2 participam da ligação múltipla, enquanto na hidrazina, N_2H_4 , eles não participam. Como você pode explicar essa observação considerando a hibridização nos átomos de nitrogênio nas duas moléculas?



PRÓXIMA AULA

A Teoria do Orbital Molecular será importante na explicação do conteúdo energético das ligações covalentes.

REFERÊNCIAS

1. MAHAN, B. M.; MYERS, R. J. **Química um curso universitário**. 4ª Edição, São Paulo, Editora Edgard Bücher LTDA, 1995.
2. SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; LANGFORD, C. H. **Inorganic Chemistry**. 2ª edition, Oxford, Oxford University Press. 1994.
3. BARROS, H.L.C. **Química inorgânica, uma introdução**. Belo Horizonte: SEGRAC, 1995.
4. LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão concisa**. 5ª Edição, Editora Edgard Blücher, 1997.
5. ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química. Questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 3ª Edição, Editora Bookman, 2006.
6. BROWN, T. L.; LEMAY JR, H. E.; BURSTEN, B. E.; MURPHY, C. J. **Chemistry: The Central Science**. 11th Edition, Pearson Education Ltd. 2009.