



Ligações Químicas: covalentes e iônicas

Nicolas Adrián Rey

Este documento tem nível de compartilhamento de acordo com a licença 3.0 do [Creative Commons](http://creativecommons.org).



<http://creativecommons.org.br>
<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/3.0/br/legalcode>

Ligações Químicas: covalentes e iônicas



Figura 1:

A imagem digital está disponível para uso público, pois foi criada pela [NASA](#). A política de direitos autorais da NASA diz que "o material da NASA não é protegido por direitos autorais a não ser quando especificado".

http://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:The_Earth_seen_from_Apollo_17.jpg

O planeta Terra é lindo... Lindo e complexo! Montanhas, mares, lagos, rios, planícies, desertos e uma infinidade de formas vivas nos encantam e estimulam a nossa curiosidade há milênios. Alguma vez você já olhou para a Tabela Periódica e pensou que o número de elementos químicos, ou seja, de tipos diferentes de átomos existentes na natureza, não é tão grande assim? E que é a partir desses elementos que toda a complexidade do mundo que nos cerca é construída? E não é espantoso que materiais tão diferentes como a gasolina que movimenta os nossos carros, a naftalina que protege as nossas roupas das temíveis traças e o gás do fogão no qual cozinhamos os alimentos sejam constituídos por átomos de apenas dois tipos, carbono e hidrogênio?

Como isso é possível?



Figura 2: Gasolina, naftalina e gás natural são feitos unicamente de átomos de carbono e hidrogênio. Esses compostos pertencem à classe dos hidrocarbonetos.

Bem, a resposta está na união entre os átomos. É isso mesmo! Os átomos podem se ligar uns aos outros de diversas maneiras para, como se fizessem parte de um “Lego” microscópico, “montar” todas as coisas que estão à nossa volta. Por isso, o estudo da maneira em que os átomos se ligam, ou seja, das **ligações químicas**, é de fundamental importância para entendermos as propriedades da matéria e como ela se comporta.

Há dois modos principais pelos quais as ligações químicas podem ser formadas: em um deles, a **ligação iônica**, as partes envolvidas (“blocos construtores”) encontram-se na forma de **íons** (possuem carga elétrica, decorrente do ganho ou perda de elétrons).

É este o tipo de ligação presente num cristal de sal de cozinha. Já na **ligação covalente**, há o **compartilhamento de elétrons** entre dois **átomos neutros**. Um bom exemplo é o diamante, formado apenas por átomos de carbono ligados covalentemente.

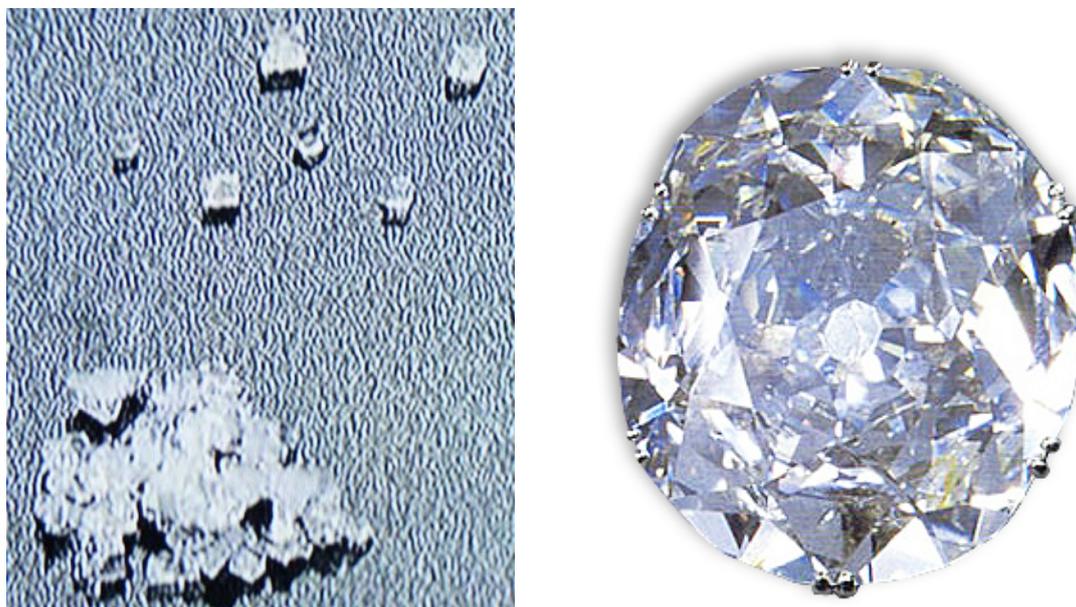


Figura 3: Sal de cozinha – cloreto de sódio (Esq.); diamante (Dir.)

Como sempre é mais fácil começar pelo mais simples, a nossa primeira pergunta será: por que os átomos se unem? Por que a maioria deles não fica na forma de átomos livres, como o fazem o neônio, o argônio e outros gases nobres? E mais: por que os átomos se unem da maneira que se unem? Por que, nas condições normais, encontramos substâncias com fórmulas moleculares C_2H_6 , C_2H_4 e C_2H_2 , porém não encontramos nenhuma substância cuja fórmula molecular seja C_2H_5 ou C_2H_7 ? Por que a fórmula do brometo de potássio é KBr e não K_2Br ou KBr_2 ? Quais são as normas que regem a união dos átomos e íons e o que está por trás delas? O número de substâncias diferentes é enorme, da ordem de milhões! Será que existe um modo simples de explicar a fórmula de cada uma delas? Será que é mesmo possível prever se iremos encontrar na natureza, ou sintetizar no laboratório, uma substância com uma dada fórmula?

São muitas as perguntas e estão entre as principais da Química. As respostas a elas terminam por formar uma das bases do entendimento da estrutura das substâncias e materiais. Nem todas as perguntas estão respondidas por completo e, até hoje, novos estudos são realizados para melhor entender a ligação química. Porém, já sabemos o suficiente para explicar uma boa parte dessas coisas.

Onde estávamos mesmo? Ah, sim... Por que os átomos se ligam? Para ter esta resposta, você tem que se dar conta de que você também está ligado! Sim, você está ligado àquele simpático planeta mostrado na figura que abre este texto, a Terra. Você está ligado a ele pela força da gravidade! Ninguém sabe direito

a origem dessa força, mas conhecemos bem os seus efeitos e até a fórmula matemática que rege a atração gravitacional entre dois corpos: $F = G.m_1.m_2/d^2$. Você deve se lembrar, das suas aulas de Física, que m_1 é a massa de um dos corpos; m_2 , a massa do outro corpo e d é a distância entre eles. G é uma constante, chamada de constante gravitacional, e é igual a $6,67 \times 10^{-11} \text{ N m}^2 \text{ kg}^{-2}$. Você pode alegar que não está tão ligado assim, afinal, quando você pula, você parece realmente se “libertar” da Terra. Mas esta sua liberdade dura pouco: imediatamente, você retorna ao solo. É... Para se livrar por completo da atração gravitacional do nosso planeta é necessário muito esforço. E você só consegue libertar-se mesmo lançando-se para o espaço em um foguete! Você já imaginou a quantidade de energia gasta para lançar um foguete no espaço? Pois é, aquela energia toda é necessária para livrar o foguete, e o que estiver dentro dele, da atração da Terra.

Do mesmo modo que dois corpos de massas m_1 e m_2 experimentam uma atração gravitacional mútua, corpos com carga elétrica também se atraem, se as cargas forem opostas, e se repelem se as cargas forem iguais. A força de atração (ou repulsão) entre duas cargas é dada por $F = K.q_1.q_2/r^2$, onde q_1 e q_2 são as cargas dos corpos e r é a distância entre eles. Por sua vez, K é uma constante que depende do meio que separa as duas cargas: se os dois corpos carregados estiverem no vácuo, K tem um dado valor; se estiverem no ar, o valor é outro; se estiverem na água, o valor é um terceiro e assim por diante. Os átomos, como você já sabe, são muito pequenos; sua massa é muito pequena e é possível mostrar que a atração gravitacional entre eles é também muito pequena, incapaz de explicar as ligações químicas que eles fazem. Ou seja, não podemos apelar para a força gravitacional para explicar as uniões entre átomos ou íons. Mas, e com relação à atração eletrostática? Poderíamos apontá-la como sendo a força causadora das ligações químicas? Vamos ver que sim! E vamos ver também que a chamada **interação eletrostática** leva os átomos e íons a um **estado de MENOR ENERGIA**. Os sistemas geralmente tendem, de forma natural, a um estado de energia mínima e, assim, podemos dizer que os átomos se unem porque, ao fazê-lo, a energia do sistema diminui ou, dito em outras palavras, quando ligados os átomos possuem menor energia do que quando separados. A formação de uma ligação química **sempre** libera energia!

A ligação iônica

Como são formados os íons?

Já sabemos que TODAS as coisas são constituídas por átomos. Muitas vezes, pensamos nos átomos como se fossem minúsculas “bolinhas de gude”, mas, na verdade, não é bem assim. Todos os átomos têm uma parte central muito pequena e densa, chamada de **núcleo**, rodeada de uma grande região de baixa densidade (pouca massa ocupando um grande espaço) que, como se fosse uma tênue nuvem de fumaça, oculta o núcleo e é responsável pelo volume atômico. É a **eletrosfera**. Todo núcleo tem carga

positiva, devido à presença dos prótons, e é o número de cargas positivas (prótons) no núcleo que dá nome ao átomo: se houver somente uma carga positiva, dissemos que o átomo pertence ao elemento hidrogênio; se forem seis, ao elemento carbono; se forem oito, ao oxigênio e assim por diante. Já a eletrosfera é feita de elétrons, minúsculas partículas com carga negativa.

Nos átomos neutros, o número de prótons no núcleo é IGUAL ao número de elétrons na eletrosfera. Algumas vezes, os átomos podem ganhar ou perder elétrons e, assim, as espécies formadas terão carga elétrica resultante diferente de zero: são os ÍONS. As espécies com carga positiva são chamadas de cátions e aquelas com carga negativa, de ânions.

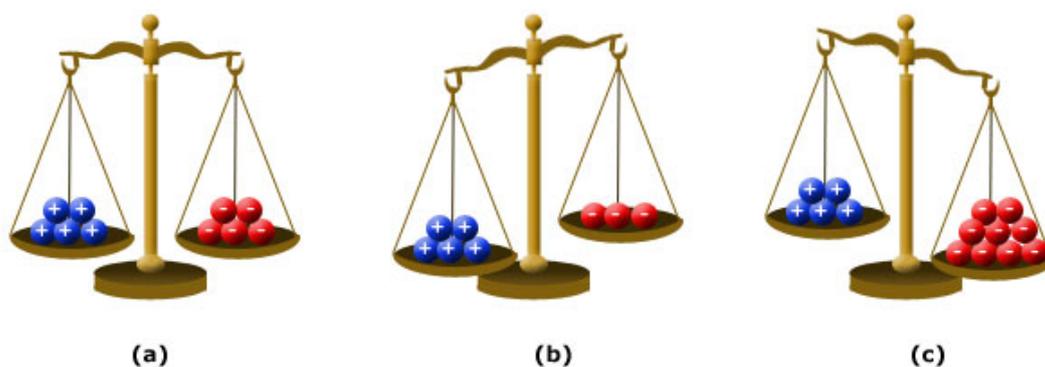


Figura 4

Para retirar elétrons de um átomo, é necessário fornecer energia. Alguns átomos perdem elétrons mais facilmente do que outros, pois têm uma tendência natural para isto. É assim que ocorre com os elementos metálicos. Já alguns outros elementos, especialmente os não-metais como flúor, cloro, bromo e oxigênio, podem acomodar elétrons "extras" na sua eletrosfera e, neste processo, liberar energia. Podemos associar essa maior ou menor tendência dos elementos a ganhar (ou perder) elétrons a uma propriedade periódica fundamental chamada de **eletronegatividade**: quanto maior for a eletronegatividade de um átomo, maior a sua tendência de ganhar elétrons.

IA		IIA												III A					IV A					V A					VI A					VII A				
Li	1.0	Be	1.5											B	2.0	C	2.5	N	3.0	O	3.5	F	4.0															
Na	0.9	Mg	1.2											Al	1.5	Si	1.8	P	2.1	S	2.5	Cl	3.0															
K	0.8	Ca	1.0	Sc	1.3	Ti	1.5	V	1.6	Cr	1.6	Mn	1.5	Fe	1.8	Co	1.8	Ni	1.8	Cu	1.9	Zn	1.6	Ga	1.6	Ge	1.8	As	2.0	Se	2.4	Br	2.8					
Rb	0.8	Sr	1.0	Y	1.2	Zr	1.4	Nb	1.6	Mo	1.8	Tc	1.9	Ru	2.2	Rh	2.2	Pd	2.2	Ag	1.9	Cd	1.7	In	1.7	Sn	1.8	Sb	1.9	Te	2.1	I	2.5					
Cs	0.7	Ba	0.9	La	1.1	Hf	1.3	Ta	1.5	W	1.7	Re	1.9	Os	2.2	Ir	2.2	Pt	2.2	Au	2.4	Hg	1.9	Tl	1.8	Pb	1.8	Bi	1.9	Po	2.0	At	2.2					

 <1.0	 1.5 – 1.9	 2.5 – 2.9
 1.0 – 1.4	 2.0 – 2.4	 3.0 – 4.0

Figura 5: Valores de eletronegatividade para alguns elementos da Tabela Periódica.

Por que uns átomos tendem a perder e outros tendem a ganhar elétrons? A natureza parece nos mostrar que os átomos ficam mais estáveis quando a sua última camada eletrônica está completa e isso acontece, na maioria das vezes, quando ela tem oito elétrons. Esta é a famosa **regra do octeto**. Então, se seguirmos esta regra, metais como o sódio e o potássio têm um elétron “a mais” do que o ideal. Por isso eles tendem a perder este elétron “extra” nas suas reações, formando assim os íons sódio (Na^+) e potássio (K^+), respectivamente. Já o magnésio possui dois elétrons “a mais” e, assim, forma normalmente o íon Mg^{2+} pela perda desses elétrons. No caso dos não-metais, ocorre exatamente o contrário: o cloro, por exemplo, tem sete elétrons em sua camada mais externa (a terceira camada). Ora, muito mais fácil do que perder todos esses sete elétrons e ficar com oito na segunda camada é ganhar um elétron só e completar a terceira! E é justamente isso que ocorre. O cloro tem a tendência natural de ganhar um elétron em muitas de suas reações, originando o íon cloreto (Cl^-). Normalmente, os átomos que apresentam a maior tendência para perder elétrons são os dos grupos dos metais alcalinos e alcalino-terrosos (primeiras duas colunas da Tabela Periódica), pois a sua eletronegatividade é relativamente baixa e os átomos com maior tendência ao ganho de elétrons são aqueles das famílias dos calcogênios (grupo 16 ou VIA) e dos halogênios (grupo 17 ou VIIA da Tabela Periódica), que têm eletronegatividades altas. Os compostos iônicos formam-se, quase sempre, a partir de elementos químicos cujas eletronegatividades são muito diferentes.

Mas a regra do octeto, ou teoria dos octetos, definitivamente, **não é suficiente** para explicar a formação dos compostos iônicos! É claro que o sal de cozinha não existe somente para que o sódio e o cloro obedeçam à regra do octeto... Há um motivo mais forte para o cloreto de sódio existir e ser tão estável. E agora?

Uma vez que os íons estão formados, acontece uma coisa muito importante: os cátions atraem os ânions, e vice-versa. Você está lembrado? Cargas opostas se atraem. É esta atração entre íons de cargas opostas que faz com que os íons se liguem... **Eis a ligação iônica acontecendo!** Para aumentar ao máximo as atrações cátion-ânion, e diminuir tanto quanto possível as repulsões cátion-cátion e ânion-ânion, cada íon positivo fica rodeado pelo maior número possível de íons negativos e se liga fortemente a **todos e cada um** desses vizinhos. Os íons negativos fazem a mesma coisa, sendo envolvidos por íons positivos. No caso do sal de cozinha, por exemplo, cada cátion sódio liga-se fortemente a seis íons cloreto. Cada cloreto, por sua vez, faz o mesmo com seis cátions sódio. Dá para perceber que essa brincadeira pode seguir indefinidamente pela repetição desse desenho regular. Ou, pelo menos, demorar bastante para acabar. Esta organização espacial dos íons forma uma **rede cristalina** (ou **retículo cristalino**) que cresce em todas as direções: para um lado, para o outro, para frente, para trás, para cima e para baixo. É como uma pilha de laranjas arrumadinhas na feira! Ou como os andaimes que os operários da construção civil montam em volta de uma obra. Assim é que são formados os cristais iônicos: a partir da repetição de estruturas relativamente simples, chamadas **celas unitárias**, levando a sistemas altamente organizados. Pense nos andaimes da próxima vez que colocar sal na sua comida.

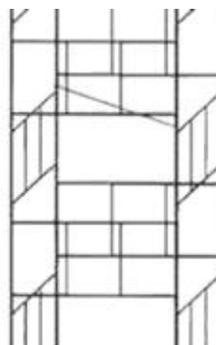
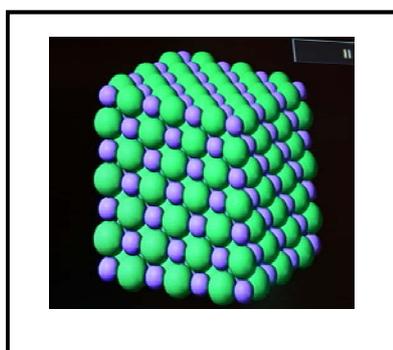
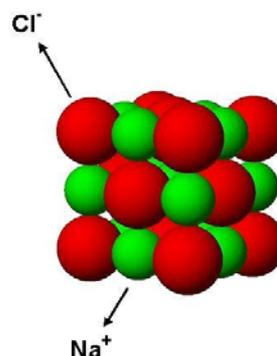


Figura 6

Você pode pensar: por que, então, não vemos o sal de cozinha como um grande cubo? Ou pelo menos alguns grandes cubos? Na verdade, o sal de cozinha está na forma de um fino pó. Mas, se você olhar no microscópio, verá que este pó é formado por minúsculos cristais. Poderíamos comparar um cristal bem formado com uma parede de tijolos. Algumas vezes, quando os íons são colocados juntos em condições em que as interações ocorrem muito rapidamente, não dá tempo deles se acomodarem de forma adequada na rede cristalina e então sólidos micro-cristalinos, que não parecem cristais e sim pó, são obtidos. São como os entulhos de uma parede que desabou: se olharmos bem de perto, veremos pedaços organizados de parede, mas, ao olharmos de longe, parece tudo uma bagunça só. Por outro lado, quando a cristalização ocorre lentamente, os resultados podem ser muito interessantes.

É possível fazer crescer o seu próprio cristal! Assim: primeiro, prepare uma solução saturada de NaCl; para isto, coloque 100 mL de água filtrada em um copo de vidro e adicione 40 g de sal refinado. Mexa bem com uma colher durante 5 min. Você vai ver que, mesmo após mexer, não conseguirá dissolver todo o sal na água: um pouco ficará em suspensão e irá para o fundo do copo. Espere algo em torno de uma hora e, com muito cuidado, passe o líquido para outro copo sem deixar que o sal do fundo vá junto. Tampe o copo com um pires. Agora você tem uma solução límpida (clara) e saturada de NaCl. Estamos quase lá, falta somente preparar a "semente", um pequeno cristalzinho de sal sobre o qual irão se depositando os íons Na^+ e Cl^- da solução. Este cristalzinho você consegue passando um pouco da sua solução saturada para outro copo de vidro e deixando secar ao sol. Quando toda a água tiver evaporado, haverá pequenos cristais no fundo do copo. Escolha, com uma pinça, o mais bonito (mais regular, de paredes mais lisas e sem defeitos) e amarre uma linha (dessas de costura) em volta dele. A outra ponta da linha você amarrará a um pedaço de papelão recortado em forma de círculo com dois furinhos no centro. Esse pedaço de papelão servirá como tampa para a sua solução saturada. Ajuste a altura da linha de forma que a semente possa ficar mergulhada bem no meio da solução. Antes de colocar a sementinha, passe a solução saturada para uma panela, coloque mais duas colheres de sal refinado e aqueça até todo o sal dissolver (NÃO deixe a água ferver). Volte com a solução para o copo e, quando ela estiver apenas morninha, tampe o copo com o círculo de papelão, mergulhando o cristal na solução. Coloque o conjunto (copo de vidro + solução saturada + semente + tampa) num lugar sem vibrações e onde o sol não bata diretamente. Agora, é só esperar. Você pode acompanhar o crescimento do seu cristal por alguns dias. Quando estiver de um tamanho bom, tire-o da solução e enxugue-o com uma toalha de papel, evitando pegar o cristal diretamente com as mãos (isto poderá estragá-lo). Tente repetir o experimento com sulfato de cobre(II) pentaidratado, você pode comprar esta substância em lojas que vendem produtos para piscinas (pois ela é utilizada para combater as algas) e obterá uns bonitos cristais azuis. Os cristais obtidos podem ser guardados ao abrigo da umidade e usados posteriormente para estudar as propriedades dos sólidos iônicos.

Agora olhe para o seu cristal. É perfeito, não é? Ele é assim porque os íons foram se acomodando na rede cristalina aos poucos, de forma organizada, ocupando as posições corretas e repetindo muitas e muitas vezes o padrão da cela unitária. Num cristal de cloreto de sódio, o número de cargas positivas é igual ao número de cargas negativas e, assim, o composto apresenta-se eletricamente neutro. Na verdade, **todo e qualquer** sólido iônico deve ser sempre **eletricamente neutro**. Como tanto Na^+ (o cátion sódio) quanto Cl^- (o ânion cloreto) têm cargas de mesmo módulo (+1 ou -1), as quantidades destes íons no cristal também são iguais. Se o ânion tivesse carga -2 e o cátion, +1, teríamos no cristal duas vezes mais cátions do que ânions. Isso tudo para que a soma total das cargas seja **ZERO**. Será que, depois de ler isto, somos capazes de prever as fórmulas de outros compostos iônicos? Vamos tentar!

Cátion	Ânion	Fórmula?
Na^+	Br^-	NaBr
K^+	O^{2-}	K_2O
Mg^{2+}	Cl^-	MgCl_2
Ba^{2+}	S^{2-}	BaS
Al^{3+}	O^{2-}	Al_2O_3

Tabela 1

Às vezes, nos compostos iônicos, os ânions ou cátions não são formados por um único átomo, mas por um **conjunto de átomos**. São os íons moleculares! O cátion NH_4^+ (íon amônio) e C_7H_7^+ (íon tropílio) são bons exemplos de cátions. Já SO_4^{2-} (íon sulfato), NO_3^- (íon nitrato) e PO_4^{3-} (íon fosfato) constituem alguns ânions típicos desse tipo. Mas independentemente do tipo de íon envolvido, a **carga total** do composto iônico tem que ser **zero**, da mesma forma que acontece para os íons simples.

Quais as fórmulas dos seguintes compostos iônicos?

Cátion	Ânion	Fórmula?
Na^+	SO_4^{2-}	Na_2SO_4
K^+	NO_3^-	KNO_3
NH_4^+	Cl^-	NH_4Cl
NH_4^+	S^{2-}	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$
NH_4^+	PO_4^{3-}	$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$

Tabela 2

A ligação iônica mantém os íons **fortemente** unidos e presos na estrutura 3D do retículo cristalino. Até agora, vimos que a ligação iônica nada mais é do que a atração entre íons de cargas opostas. Ou seja, uma interação puramente eletrostática. Mas, na verdade, nenhuma ligação é 100% iônica e, por isso, devemos falar em **caráter iônico** de uma ligação. Obviamente, quanto maior a **diferença de eletronegatividade** entre os elementos, tanto maior será o caráter iônico da ligação formada entre os seus átomos (veja Tabela abaixo).

Diferença de eletronegatividade	1,0	1,4	1,8	2,2	2,6	3,0
Caráter iônico da ligação	22%	39%	55%	70%	82%	89%

Tabela 3

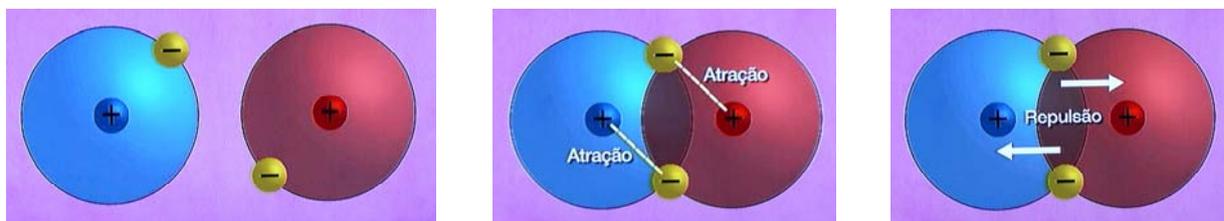
Por exemplo, no caso do cloreto de sódio, a eletronegatividade do cloro é 3,16 e a do sódio é 0,93. Assim, a diferença de eletronegatividade é $3,16 - 0,93 = 2,23$ e o caráter iônico da ligação, de aproximadamente 70%. O fato do caráter iônico de uma ligação **nunca** ser igual a 100% - nem no caso mais favorável do composto CsF, que apresenta a maior diferença possível de eletronegatividade - nos diz que **SEMPRE** há algum **compartilhamento de elétrons** entre as espécies.

Mas, não vimos acima que compartilhamento de elétrons caracteriza a ligação covalente? Pois é. Mesmo as ligações ditas iônicas têm um pouco de covalentes. E, a propósito, ligação covalente é o nosso próximo assunto.

A ligação covalente

Muitas vezes, as diferenças de eletronegatividade entre os elementos não são tão grandes e, assim, a formação de íons não é mais tão favorecida. Vimos anteriormente que interações eletrostáticas entre partículas carregadas são as forças responsáveis por **todas** as ligações químicas conhecidas. Como explicar, então, as ligações covalentes entre átomos se os átomos, como um todo, são neutros?

Em primeiro lugar, devemos lembrar que os átomos têm partículas carregadas. Há os elétrons, que são negativos, e os prótons, no núcleo atômico, que são positivos. Mas, como uma atração de origem elétrica pode explicar uma ligação entre coisas que, embora tenham cargas (prótons e elétrons), são eletricamente neutras? Acontece que, mesmo nessa situação, os átomos podem adquirir o octeto em seu nível de valência e fazem isto por meio do **compartilhamento de pares de elétrons**. Mas atenção! A palavra **compartilhar** tem um significado bem específico em Química. Dizer “um par de elétrons é compartilhado por dois átomos”, digamos **A** e **B**, significa que o par de elétrons existe em algum lugar **ENTRE os NÚCLEOS desses átomos** e se movimenta, principalmente, nessa região internuclear. Desta maneira, serão favorecidas as atrações núcleo(A)-elétron(B) e núcleo(B)-elétron(A) e minimizada a repulsão núcleo-núcleo, o que diminui a energia potencial do sistema e aumenta a sua estabilidade.



7a

7b

7c

Figuras 7a, 7b e 7c:: Atrações e repulsões entre dois átomos em aproximação

Quanto mais próximos os átomos estiverem um do outro, maiores as forças de atração e menor a energia potencial. Mas se **A** e **B** se aproximarem demais, a repulsão entre os núcleos irá dominar. Então, podemos imaginar que deve haver uma separação de equilíbrio, em que as forças de atração se igualem às forças de repulsão. De fato, essa distância existe mesmo e é chamada de **comprimento de ligação**, ao qual corresponde uma energia mínima, a **energia de ligação**. Essa é a energia que deverá ser fornecida ao sistema se quisermos separar os átomos. Isto significa que, para romper a ligação entre dois átomos, separando-os, temos que dar a eles uma quantidade de energia igual àquela que o sistema perdeu à medida que os átomos foram se aproximando, até alcançar um valor mínimo de energia. Por definição, a energia potencial de um sistema constituído somente de átomos livres (não ligados) é **zero**. Mas vimos que, durante o processo de formação de uma ligação, a energia potencial do sistema diminui. Ora, se uma coisa que já é igual a zero diminui ainda mais, ela só pode ter valores negativos. Daí, concluímos que a **energia de ligação é sempre negativa**.

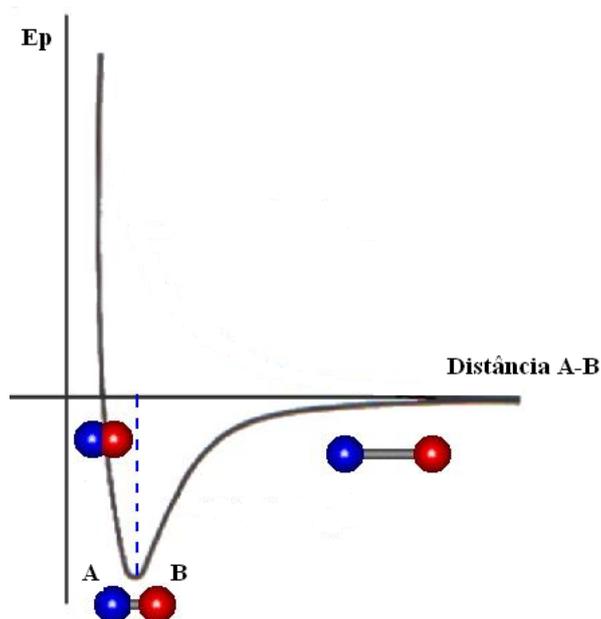


Figura 8: A energia potencial **E_p** depende da distância entre os átomos **A** e **B**. Há uma separação de equilíbrio, o comprimento de ligação, que corresponde à linha tracejada.

Quando a distância de ligação é atingida, a interação entre os átomos é a maior possível e é essa condição que caracteriza a **formação da ligação covalente**.

Vamos ver mais de perto o caso mais simples da ligação entre dois átomos de hidrogênio, lembrando que cada átomo de hidrogênio possui apenas um próton no seu núcleo e um elétron, na sua eletrosfera. Considere que esses átomos estão ainda muito afastados um do outro, a uma distância bem maior que

a separação de equilíbrio. Como estarão os seus elétrons? Você deve lembrar que, nos átomos de hidrogênio não ligados, os elétrons estão em torno do núcleo, em orbitais atômicos. No caso do hidrogênio, seu elétron está em um orbital 1s, que é esférico. Mas cuidado! Um orbital não é uma coisa física, que se possa pegar ou esticar. O orbital corresponde a um volume no espaço, em torno do núcleo, onde se tem maior probabilidade de se achar o elétron. Imagine um satélite em órbita em torno da Terra. Ele tem uma dada trajetória e, obviamente, há 100% de probabilidade de encontrá-lo nesta trajetória. Mas a trajetória, em si, não existe fisicamente. Não há um trilho sólido ou algo assim. Ela pode até ser representada como um círculo em torno da Terra, por exemplo, mas você não espera encontrar uma linha riscada no espaço sideral com os dizeres “órbita do satélite X”. Tal como uma órbita, um orbital também é um lugar no espaço, mas também não existe fisicamente. A sua maior diferença em relação à órbita é que, na órbita, podemos ter a certeza de que o satélite se encontra em algum ponto dela. Eu posso ter 100% de certeza de que o satélite vai passar, mais cedo ou mais tarde, por qualquer ponto da órbita que resolver observar. No caso do elétron em torno do núcleo, não é bem assim: não se tem uma órbita onde, com toda certeza, o elétron vai terminar passando mais cedo ou mais tarde. O que há é um espaço onde a probabilidade de se encontrar o elétron é maior ou menor. No caso do hidrogênio, por exemplo, existe uma distância do elétron em relação ao núcleo onde a probabilidade do elétron ser achado é maior, mas não há 100% de certeza. Assim, o elétron pode ser encontrado a uma distância do núcleo um pouco maior ou menor do que a distância de maior probabilidade.

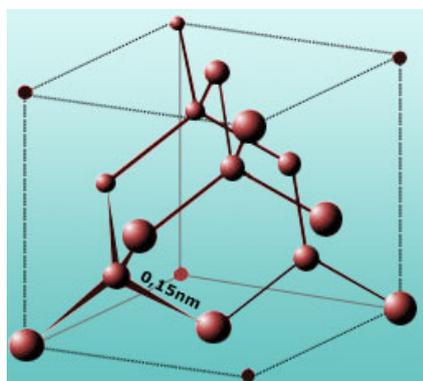
Quando os átomos se aproximarem até atingir a distância de ligação, a qual, como vimos, é caracterizada por um mínimo de energia potencial, os elétrons vão estar numa região do espaço que corresponde a esta energia potencial mínima. Essa região é, principalmente, o espaço internuclear. É importante notar que, então, os dois elétrons se tornam indiferenciáveis, ou seja, cada um deles interage igualmente com os dois núcleos ou, se quisermos, eles “pertencem” aos dois núcleos ou, ainda, eles são compartilhados pelos dois núcleos. Este é o sentido real do conceito de compartilhamento.

Veja que em nosso exemplo da molécula de hidrogênio os dois átomos que estão se ligando são iguais. Daí, o par de elétrons é igualmente compartilhado pelos dois núcleos, ou seja, ele não tende, em média, nem para um núcleo nem para outro. Este tipo de ligação, em que os elétrons envolvidos estão **igualmente compartilhados** entre os dois núcleos, é chamado de ligação covalente **apolar**. Adiante, vamos ver que este compartilhamento nem sempre é igual, o que dá origem às ligações covalentes polares.

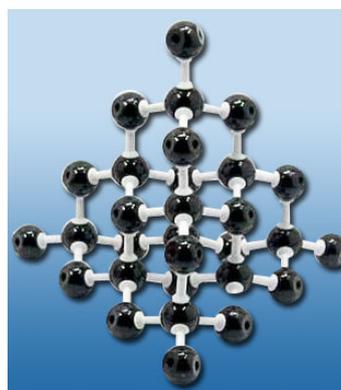
OBSERVAÇÃO: Um caso especial e muito interessante de ligação covalente ocorre quando um metal de transição, neutro ou na forma de cátion ou ânion, se liga a um ou mais não-metais (ligantes) para gerar uma espécie chamada de **complexo de coordenação**. A reação entre o metal e os ligantes é do tipo ácido-base e não segue a teoria dos octetos. Complexos de coordenação ocorrem naturalmente em praticamente todos os seres vivos. Há também os artificiais, sintetizados pelo homem, alguns dos

quais são utilizados como catalisadores na indústria e como remédios para o tratamento de certas doenças, entre outras possíveis aplicações. Pelas suas singulares propriedades e enorme importância em diversas áreas, os complexos de coordenação são hoje alvo de intensa pesquisa científica.

Ao contrário do que acontece com a ligação iônica, que só pode dar origem a compostos iônicos, a ligação covalente é capaz de gerar dois tipos de compostos bem diferentes: os covalentes e os moleculares. Apesar de não possuírem íons em sua estrutura, podemos comparar os **compostos covalentes** aos compostos iônicos, pois eles também formam **redes cristalinas "infinitas"**, só que de **átomos**. Este é o caso do diamante, uma das formas alotrópicas do elemento carbono, em que cada átomo está unido por ligações covalentes a outros quatro, formando um retículo tridimensional. Outro exemplo de composto covalente seria o quartzo (dióxido de silício). Nem todos nós vimos diamantes "ao vivo" alguma vez em nossas vidas, mas dióxido de silício, provavelmente já: ele é o principal constituinte da areia. Então, quando estiver "pegando uma praia", feche os olhos por um instante e se imagine pisando sobre uma imensa rede de ligações covalentes. Parece fantasia, mas é o maravilhoso mundo da Química.



(9a)



(9b)

Figuras 9a e 9b: Estrutura do diamante, um composto covalente. A separação entre quaisquer dois átomos de carbono é de 0,15 nm, ou seja, 0,15 milionésimos de milímetro.

Os **compostos moleculares** são muito diferentes, pois, neles, um número finito de átomos se une covalentemente para produzir um conjunto eletricamente neutro, de estrutura bem definida, chamado **molécula**. A água é um composto molecular. Para formar uma molécula de água, H_2O , dois átomos de hidrogênio se ligam a um átomo de oxigênio. Num copo cheio d'água, temos uma quantidade enorme, mas muito grande mesmo, de moléculas. O açúcar comum também é um exemplo de composto molecular, porém as suas moléculas são bem maiores que as de água: uma única molécula de açúcar

requer 12 átomos de carbono, 22 de hidrogênio e 11 de oxigênio para ser formada. Haja ligação covalente para manter tantos átomos juntos!

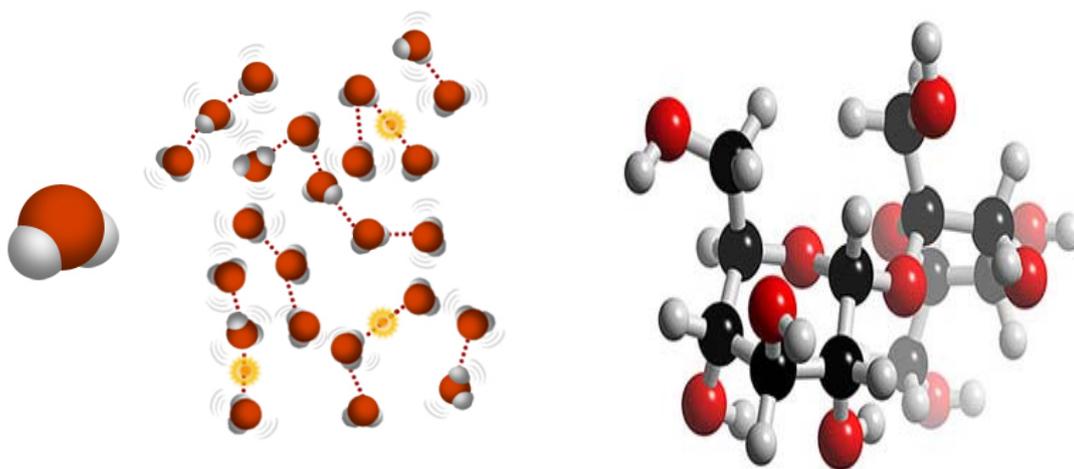


Figura 10: (a) Uma molécula de água (esquerda) e estrutura da água líquida (direita) em que muitas moléculas se mantêm unidas através de interações intermoleculares mais fracas (linhas pontilhadas); (b) Uma molécula de açúcar comum (sacarose). As bolinhas pretas representam átomos de carbono; as vermelhas, de oxigênio e as cinzas, de hidrogênio. Esses átomos estão unidos entre si por ligações covalentes, representadas como traços claros entre as bolinhas.

Se você olhar com atenção para a molécula de sacarose acima, vai perceber que o número de ligações covalentes que determinado átomo faz depende do elemento ao qual ele pertence. O carbono faz quatro ligações; o oxigênio, duas e o hidrogênio, uma só. Por quê? Chamamos o número de ligações covalentes que um certo átomo faz de **valência** e esse número depende da estrutura eletrônica do átomo. Como foi discutido anteriormente, cada ligação covalente corresponde a um par de elétrons compartilhado e cada átomo, pela teoria dos octetos, deve ter oito elétrons na sua camada mais externa. A exceção fica por conta do hidrogênio que, com apenas dois elétrons, atinge a mesma configuração eletrônica do gás nobre hélio ($1s^2$). O brilhante químico americano Gilbert N. Lewis (1875-1946), autor da teoria dos octetos, inventou uma forma bem simples de representar os elétrons externos de átomos e moléculas, que facilita muito o trabalho de contá-los. Trata-se dos famosos símbolos e estruturas de Lewis.

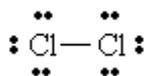
Nas moléculas e sólidos covalentes, podemos distinguir dois tipos diferentes de elétrons: os pares compartilhados (ligantes) e os pares não-compartilhados ou isolados (não-ligantes). Lewis propôs que cada elétron não-ligante fosse representado por um pontinho (•) em volta do símbolo do elemento. Dois pontinhos (••) seriam, então, um par não-ligante, ocupando o mesmo orbital.

Lewis representa a ligação covalente entre dois átomos por um traço (–), o que significa um par ligante ou compartilhado. Assim, cada vez que olharmos para o símbolo –, devemos “enxergar” dois elétrons numa ligação covalente. Dois átomos podem, a princípio, compartilhar mais que um par de elétrons.

Neste caso, teremos ligações múltiplas. Dois pares de elétrons compartilhados entre dois átomos constituem uma **ligação dupla** (=); três pares, uma **ligação tripla** (≡).

Agora, sim, podemos entender o motivo pelo qual, por exemplo, o hidrogênio só faz uma ligação simples, ou seja, compartilha apenas um par de elétrons. Cada átomo de hidrogênio possui um único elétron e, como sabemos, são necessários dois para que ele possa completar a sua camada. Ao fazer uma **ligação simples**, o hidrogênio “empresta” o seu elétron para outro átomo e, em contrapartida, dele recebe um elétron. Assim, passa a ter um par ligante (ou seja, dois elétrons) à sua volta, adquirindo configuração eletrônica de gás nobre. Representamos o hidrogênio ligado como **H–**.

Vamos agora pensar na molécula de Cl₂. A sua estrutura de Lewis é:



Quando isolado, cada átomo de cloro possui sete elétrons na última camada (configuração eletrônica [Ne] 3s² 3p⁵), ou seja, falta somente um elétron para cada um deles atingir o octeto. Ao se ligarem covalentemente, através de uma **ligação simples**, ambos os cloros ficam com oito elétrons à sua volta (isto é, um par ligante e três pares não-ligantes). Por isso, o elemento cloro existe na forma de molécula, Cl₂, e não na forma de átomos livres.

O caso do carbono é muito interessante. De configuração eletrônica [He] 2s² 2p², possui quatro elétrons na última camada. Sabe-se que, em todos os seus compostos moleculares conhecidos, os átomos deste elemento **compartilham quatro pares de elétrons** com átomos vizinhos. Desta forma, ele atinge o octeto e a configuração eletrônica do gás nobre neônio. O mais importante é que ele pode fazer isto de diferentes maneiras: se ligando a *quatro outros átomos*, através de quatro **ligações simples** (como acontece na molécula de sacarose); se ligando a *três outros átomos*, por meio de duas **ligações simples e uma dupla** (como, por exemplo, na molécula de acetona); ou se ligando a *dois outros átomos*, através de **duas ligações duplas** (como na molécula de dióxido de carbono) **ou, alternativamente, uma ligação tripla e uma simples** (como ocorre no etino ou acetileno). Essa impressionante versatilidade do carbono fez dele o elemento escolhido para a formação dos esqueletos estruturais das biomoléculas. Em outras palavras, a vida é baseada no elemento carbono e a Química está por trás dessa escolha!

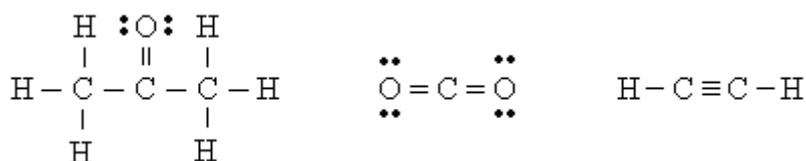


Figura 11: Estruturas de Lewis para a acetona (esquerda), o dióxido de carbono (centro) e o acetileno (direita). Todos os átomos atingem configuração eletrônica de gás nobre.

Como toda regra, a dos octetos também tem exceções. Essencialmente, estas exceções podem ser divididas em três grupos:

- Moléculas com um **número ímpar de elétrons**, como NO e NO₂;
- moléculas com **deficiência de elétrons**, como BF₃ e BeH₂;
- moléculas contendo átomos com capacidade de **expansão do octeto**.

Este último caso é o mais comum de todos. Átomos de elementos a partir do terceiro período (isto é, terceiro, quarto, quinto etc.) podem ficar com **mais de oito elétrons no seu nível de valência**. Por quê? Bem, isto ocorre porque há participação dos orbitais *d*, que podem acomodar esses elétrons “a mais”. Elementos do primeiro e segundo períodos não possuem esse tipo de orbitais no nível de valência. São exemplos de moléculas e íons em que ocorre expansão do octeto: ClF₃, PCl₅, AsF₆⁻, SF₆ e IF₇.

Observação

Até há pouco tempo, era muito comum o ensino de um caso particular de ligação covalente chamada de “ligação covalente coordenada” ou “dativa”. Dizia-se que quando um átomo completasse o octeto, ele ainda poderia doar (sem compartilhar, por isso o nome de “dativa”) um ou mais pares de elétrons para outro átomo ou íon. Mas, realmente, **não há nenhuma diferença entre a natureza de uma ligação covalente “normal” e a de uma ligação “dativa”**. Elas são exatamente iguais, ou seja, ambas envolvem compartilhamento de elétrons. Logo, não há motivo para diferenciá-las e chamá-las de nomes distintos.

Hibridação de orbitais: a “verdadeira” forma das moléculas

Apesar de as estruturas de Lewis serem bastante úteis no estudo das ligações químicas, elas nos dão apenas uma idéia bidimensional (2D) e, portanto, incompleta da aparência real das moléculas. Para se ter uma imagem mais adequada da forma de uma molécula, é necessário saber como os seus átomos estão distribuídos **no espaço**, ou seja, devemos conhecer o **arranjo molecular**. Pelo conceito moderno de átomo, os elétrons, na eletrosfera, ocupam de preferência certas regiões do espaço com formas, orientações e tamanhos bem definidos, chamados de orbitais atômicos. Os orbitais atômicos podem ser de diferentes tipos e os mais comuns são os dos tipos *s*, *p*, *d* e *f*.

Para explicar de maneira satisfatória a estrutura tridimensional de moléculas e sólidos covalentes, foi proposto o seguinte: os átomos “misturam”, ou melhor, combinam os seus orbitais atômicos para gerar **orbitais atômicos híbridos**, num processo conhecido como **hibridação**. O número de orbitais híbridos obtidos é sempre igual ao número de orbitais atômicos combinados. Há vários tipos possíveis de combinação e a escolha está relacionada ao número de átomos ao qual o átomo hibridizado vai se ligar e, também, à presença ou não de pares de elétrons não-ligantes. Nas moléculas, normalmente, é o **átomo central** (aquele que fica no meio e ao qual os demais átomos se ligam) que define a forma tridimensional. O número de coordenação total, ou **NCT**, é a soma do número de átomos “coordenados” e do número de pares não-ligantes em torno do átomo central. Por exemplo, na molécula de CO₂, o carbono é o átomo central e o seu NCT é 2 (porque há dois oxigênios ligados a ele e o carbono não possui pares não-ligantes). É o NCT que “nos diz” o tipo de hibridação que iremos encontrar. Cada conjunto de orbitais híbridos tem um arranjo espacial (ou arranjo geométrico ou, ainda, geometria) diferente e é este arranjo que vai determinar a forma da molécula.

Hoje, existem teorias bem mais modernas (e complexas!) que a dos octetos para explicar a ligação covalente. Talvez, a mais importante delas seja a **Teoria dos Orbitais Moleculares** (TOM). Segundo a TOM, quando dois átomos se ligam covalentemente, os seus orbitais atômicos, ou orbitais atômicos híbridos, externos se superpõem. Isto acaba fazendo com que eles se combinem para gerar **novos orbitais** com formas e energias diferentes, chamados de **orbitais moleculares**. Os elétrons de ligação (elétrons “compartilhados”) ocupam esses orbitais. Ao contrário dos orbitais atômicos, os orbitais moleculares são **policêntricos**, isto quer dizer que eles se espalham por toda a molécula. A teoria dos orbitais moleculares tem sido utilizada para calcular um grande número de estruturas. É bom deixar claro, no entanto, que o fato de existirem outras teorias de ligação não desmerece, em absoluto, o trabalho pioneiro de G. N. Lewis, cuja teoria continua sendo usada até hoje pela sua simplicidade e eficácia no tratamento de diversos sistemas químicos. Lamentavelmente, uma abordagem mais profunda da TOM exige conhecimentos de Mecânica Quântica e, por isso, não iremos nos estender neste tópico.

Por último, é importante destacar que assim como toda ligação iônica tem um certo caráter covalente, muitas ligações covalentes apresentam certo **caráter iônico**. Isto acontece quando os elementos ligados possuem diferentes valores de eletronegatividade. Nesse caso, os elétrons **não são** igualmente compartilhados e a **ligação** é dita **polar**. Quanto maior a diferença de eletronegatividade entre dois elementos, tanto mais polar será a ligação entre eles. E maior o caráter iônico. A polaridade de ligações e moléculas é muito importante para entendermos as forças intermoleculares que atuam sobre estas últimas, mas este é outro assunto...

Terminando (por ora...)

O estudo das ligações químicas não para por aqui. Existem ainda as ligações metálicas que explicam, por exemplo, por que um metal é condutor, enquanto outros compostos não o são. Como foi dito no início, há ainda muitas questões aguardando por respostas. Quem sabe você mesmo, um dia, não possa vir também a contribuir, ajudando a aprimorar o nosso conhecimento sobre um assunto tão importante para a ciência como é a ligação química? O que sabemos até hoje é fruto do trabalho de muitos cientistas. Um deles foi Lewis. Outro entre os principais estudiosos da ligação química foi Linus Pauling, grande químico do século XX, ganhador do prêmio Nobel de Química de 1954. Além deste prêmio Nobel, Pauling também ganhou o Nobel da Paz, em 1962, por sua luta pelo desarmamento nuclear e, provavelmente, pela maneira honrada com que se comportou durante os tempos do Macarthismo (movimento anticomunista surgido nos Estados Unidos após o término da Segunda Guerra Mundial). Talvez Pauling tenha sido o primeiro químico quântico. Além da aplicação da Mecânica Quântica aos estudos da ligação química, que desembocaram na Teoria da Valência, ele dedicou um bom tempo de seus 93 anos de vida a vários outros campos da ciência, como Bioquímica (descobriu a estrutura helicoidal das proteínas), Nutrição, Meio Ambiente, Medicina e muito mais. Vamos terminar, portanto, o nosso texto sobre ligações químicas com um simpático retrato deste grande cientista.

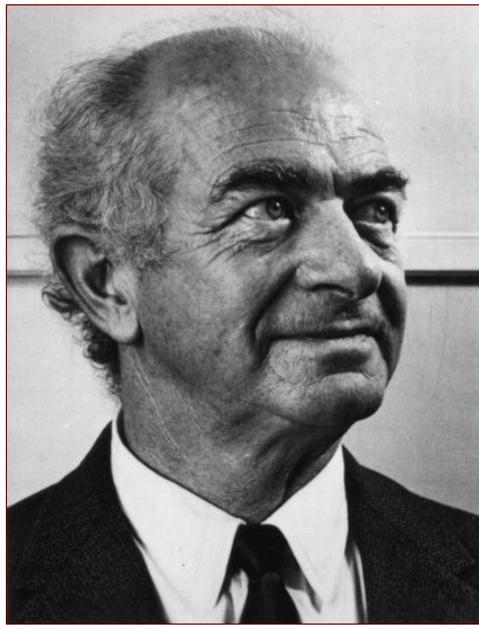


Figura 12: O Prof. Linus Pauling em 1974.

Fonte: Cortesia de Ava and Linus Pauling Papers, da Oregon State University, Estados Unidos da América.