

TENDÊNCIAS DAS ENERGIAS DAS LIGAÇÕES π (PI) EM SISTEMAS HOMO E HETERONUCLEARES

Vanderlei Inácio de Paula
Professor nos Cursos de Processos Químicos,
Engenharia Química e Engenharia de Alimentos no
Centro Universitário Padre Anchieta

Resumo

Livros-texto de química apresentam estruturas de Lewis como método eficaz para prever a geometria dos compostos e suas propriedades. Várias abordagens para o desenho do ponto eletrônico têm sido realizadas, no entanto, o tratamento das estruturas dos compostos que envolvem os ametais de 3p a 5p é ambíguo em muitos livros didáticos, principalmente de ensino médio. A ambigüidade está na explicação dos compostos “deficientes em elétrons” e dos “hipervalentes”. A estrutura do ácido sulfúrico é discutida como neutra e iônica; assim, os valores das energias de ligações sigma e π elucidam as tendências das ligações e sua estabilidade química.

Palavras-chave: Energia de ligação. Ligações sigma e π .

Abstract

Chemistry textbooks present Lewis structures as an effective method to predict the geometry of the compounds and their properties. Several approaches to the design of electronic point has been made, however, the treatment of the structures of compounds involving the nonmetals of 3p to 5p is ambiguous in many textbooks, mainly in the high school's. The ambiguity is in the explanation of the "deficient in electrons" compounds and the "hypervalent" ones. The structure of sulfuric acid is discussed as ion and neutral, therefore, the values of the energies of sigma and π bonding enlighten the trends of bonding and their chemical stability.

Keywords: Bond energy. Sigma and π bonding.

Introdução

As ligações químicas são uniões entre os átomos e constituem as estruturas básicas de qualquer substância.

As estruturas de Lewis são representações dos elétrons da camada de valência de um átomo ou de um íon; os elétrons são representados por pontos colocados ao redor do símbolo do elemento. Cada ponto representa um elétron, por exemplo, a representação do íon sulfato é mostrada na figura 1 com os pares de elétrons livres.

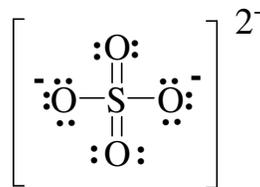


Figura 1: Representação da estrutura de Lewis do íon sulfato.

A teoria de Lewis foi publicada em 1916 e depara ultimamente com várias adaptações para se sanarem problemas conceituais (LEWIS, 1916). Alguns problemas conceituais são gerados pela extrapolação da teoria, pois a base do modelo atômico utilizado é o de Bohr, onde não há considerações que os orbitais atômicos são diferenciados em forma e simetria. As representações das estruturas se baseiam em um conceito de estabilidade química quando a configuração de um gás nobre é alcançada, e não é considerada a existência de compostos sem o “octeto completo” (LOGAN, 2001).

Na Teoria de Ligação de Valência (TLV), os elétrons desemparelhados nos orbitais atômicos tendem a se combinar, formando pares de elétrons (SHRIVER, 2003). As ligações químicas formadas são chamadas de simples e duplas pela teoria de Lewis. A ligação simples ocorre pela interação entre os orbitais atômicos: s-s, s-p e p_x-p_x; as ligações simples são designadas ligações σ (sigma) pela teoria de ligação de valência. A ligação conhecida por dupla ocorre pela interação dos orbitais atômicos: p_y-p_y e p_z-p_z; as ligações duplas são denominadas ligações π (Pi).

Existem várias estratégias descritas na literatura para a montagem de estruturas de Lewis (MIBURO, 1998), no entanto, não devem ser adotadas como uma receita de bolo, pois existem várias possibilidades para a constituição de compostos a partir da mesma fórmula molecular (isômeros). A natureza se incumbe de proporcionar uma extensa variedade de compostos a partir de alguns elementos químicos dos quais se irão constituir vários grupos funcionais químicos.

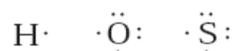
Para se dar início à estratégia da montagem da estrutura de Lewis, deve-se conhecer o máximo de informações a respeito do composto químico, principalmente do grupo funcional que o melhor descreve. Descrever os átomos com as representações dos elétrons de valência é muito interessante no caso dos átomos que podem ser descritos pela regra do octeto. Entre os átomos descritos, deve-se determinar qual átomo poderá ser o átomo central; geralmente o átomo central é o que possui o maior

número de elétrons de valência que pode ser compartilhado e é o menos eletronegativo.

Na montagem das ligações químicas, podem ocorrer vários erros caso não se tenha um conhecimento das características do composto em estudo. Primeiramente é interessante montar as ligações simples com os átomos mais eletronegativos ligados ao átomo central. Os elétrons adicionais do átomo central podem ser usados para formação de ligações duplas. Vários artigos e livros exploram a montagem didática dos compostos de Lewis; no artigo de AHMAD de 1992 e 2000 apontam-se os procedimentos de montagem da estruturas de Lewis descritos abaixo.

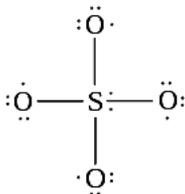
Um composto extremamente popular é o ácido sulfúrico, H_2SO_4 ; a estratégia de montagem da sua estrutura de Lewis é bem interessante.

Os átomos envolvidos na constituição do ácido sulfúrico são representados abaixo com seus respectivos elétrons de valência.

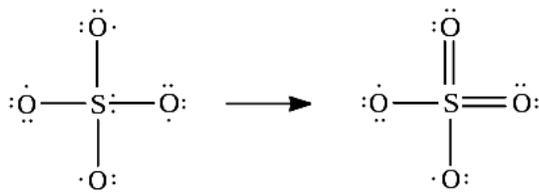


A escolha do átomo central deve privilegiar o átomo que apresenta o maior número de ligações e que seja menos eletronegativo. Neste caso, o átomo de enxofre deve ser o átomo central da estrutura de Lewis.

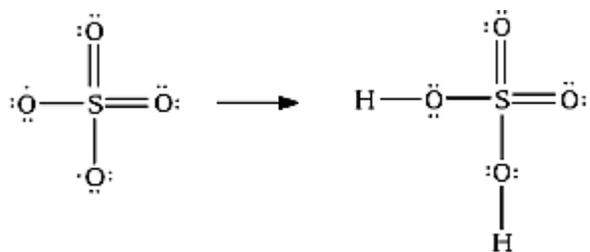
O enxofre possui seis elétrons, os quais irá compartilhar com os átomos de oxigênio. Assim, dos seis elétrons, quatro são compartilhados em ligações simples com o oxigênio, e há dois elétrons ainda não compartilhados, como mostra a estrutura abaixo.



Os dois elétrons não compartilhados poderão ser utilizados na formação de duas ligações duplas entre os átomos de enxofre e o oxigênio.



Os átomos de hidrogênio podem ser ligados com os átomos de oxigênio, pois ainda há dois átomos de oxigênio com possibilidade de compartilhamento de um elétron cada.



A estrutura apresentada é interessante pois a característica ácida é devida à facilidade de ionização do átomo de hidrogênio, e isso pode ser explicado pela ligação do átomo de hidrogênio ao átomo de oxigênio no contexto da estrutura discutida.

A estrutura apresentada para o ácido sulfúrico é coerente com as características deste composto e corretamente pertinente a fórmula molecular proposta, no entanto, há várias discussões a respeito desta estrutura. O que se discute é a existência das ligações duplas entre os átomos de enxofre e oxigênio (S=O) ou a formação de ligação simples (S-O) com diferença de cargas, ou seja, polarizada (MIBURO, 1998; STRAUB, 1995 e SUIDAN, 1995). As discussões apresentam fundamentos por dados obtidos por cálculos teóricos de estrutura e por dados apurados de equipamentos, como os de raios-X, que apresentam comprimentos de ligação.

O comprimento de ligação das moléculas deve ser avaliado para afirmar a presença de duplas ligações, pois se o comprimento de ligação for pequeno é um indício de dupla ligação. Na estrutura do ácido sulfúrico, o comprimento de ligação SO é menor em relação à ligação SOH (STRAUB, 1995). No entanto, também é possível imaginar que na estrutura do íon sulfato há uma dupla ligação ou um caráter fortemente iônico sobre o oxigênio.

Os livros didáticos apresentam a estrutura do ácido sulfúrico contendo as ligações duplas entre enxofre e oxigênio (S=O) (LEE, 1996; SHRIVER, 2003).

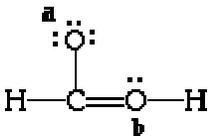
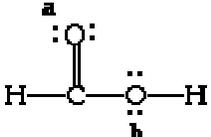
Um parâmetro importante para determinar se a estrutura de Lewis é adequada é o cálculo da carga formal da molécula. Esse cálculo consiste na carga que a molécula deveria possuir se a ligação fosse perfeitamente covalente, ou seja, o compartilhamento de elétrons ocorrendo igualmente entre os dois átomos ligados (SHRIVER, 2003). Esse parâmetro permite ajudar a decidir a localização de carga na molécula, assim como comparar se as várias estruturas de Lewis possíveis estão corretas.

O cálculo para a carga formal de um átomo em uma estrutura de Lewis pode ser feito com a fórmula abaixo:

$$\text{Carga Formal} = \text{N}^{\circ} \text{ de elétrons de valência} - \left(\text{N}^{\circ} \text{ de elétrons não ligantes} + \frac{1}{2} \text{n}^{\circ} \text{ de elétrons ligantes} \right)$$

Para efeito de comparação entre as estruturas de Lewis, foram montadas duas estruturas de Lewis para o ácido fórmico. As características do ácido fórmico permitem imaginar determinado grupo funcional químico, porém seguem duas estruturas semelhantes, descritas na tabela 1. Os cálculos de carga formal permitem verificar que as estruturas apresentam diferenças de carga entre dois oxigênios.

Tabela 1: Cálculo da carga formal do ácido fórmico.

Estrutura 1		$CF(H) = 1e - (0e + 1/2 2e) = 0$ $CF(C) = 4e - (0e + 1/2 8e) = 0$ $CF(O_b) = 6e - (2e + 1/2 6e) = 1$ $CF(O_a) = 6e - (6e + 1/2 2e) = -1$
Estrutura 2		$CF(C) = 4e - (0e + 1/2 8e) = 0$ $CF(O_a) = 6e - (4e + 1/2 4e) = 0$ $CF(O_b) = 6e - (4e + 1/2 4e) = 0$

Qual das duas estruturas de Lewis mostradas na tabela 1 melhor representa a estrutura para o ácido fórmico? Ou melhor, qual estrutura possui a menor carga formal nos átomos?

A exploração do cálculo da carga formal permite escolher a estrutura 2 como a representação de Lewis mais provável para o ácido fórmico, pois a estrutura apresenta a menor carga formal nos átomos.

Algumas vezes, uma única estrutura de Lewis não representa a estrutura de uma molécula ou íon de forma adequada, sendo necessário o cálculo das cargas formais das diversas estruturas. Há casos que várias estruturas são possíveis com a mesma carga formal, por exemplo, considere o íon carbonato (CO_3^{2-}), que possui três estruturas de ressonância, conforme mostrado na figura 2.

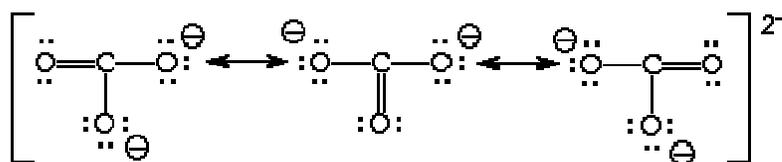


Figura 2: Possíveis estruturas de ressonância do íon carbonato.

As três estruturas de Lewis apresentadas na figura 2 são equivalentes, pois possuem a mesma carga formal; assim, as três estruturas podem ser descritas para o íon carbonato. A verdadeira estrutura

do íon é uma média destas três estruturas; esse fenômeno é chamado de **Formas de Ressonância**, que podem ser representadas entre colchetes e unidas por setas duplas. As estruturas de ressonância podem ser representadas por um **híbrido de ressonância**, sendo que a linha pontilhada é utilizada para indicar os elétrons deslocalizados, como mostrado na figura 3.

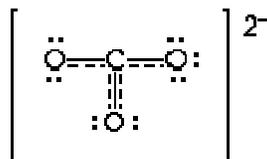


Figura 3: Esquema do híbrido de ressonância do íon carbonato.

Pelo conceito da teoria de Lewis, os elementos do 2º período não violam a regra do octeto, mas os elementos do 3º período observa-se irregularidade em relação à regra. A existência da molécula de PCl_5 (Figura 4) só é possível pela extrapolação da teoria de Lewis; nesse caso, isso se chama hipervalência. O átomo de fósforo (P) apresenta 10 elétrons em sua camada de valência; após as ligações químicas, há um par de elétrons para cada ligação P-Cl.

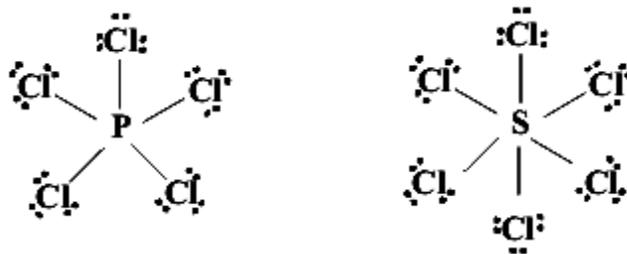


Figura 4: Estruturas de Lewis do PCl_5 e do SCl_6 .

Similarmente, a molécula de SCl_6 (Figura 4), apresenta 12 elétrons em sua camada de valência através de seis pares de elétrons nas ligações S-Cl. A explicação tradicional de hipervalência é a expansão da regra do octeto, e tal acontecimento é devido à disponibilidade de orbitais *d* para acomodar os elétrons adicionais.

Resultados / discussão:

Para elucidar os questionamentos recorrentes às tendências de ligações formalizadas acima, é necessário um estudo sobre o comportamento dos elementos e suas respectivas energias de ligação, bem como sobre as contrições das energias de ligação π (pi) e sigma nas famílias.

Para todos os elementos das famílias 4A, 5A e 6A, as energias das ligações homonucleares ($X=X$, onde $X = 4A, 5A$ e $6A$) decrescem à medida que se percorre a mesma família. A diminuição da energia de ligação dupla entre os elementos da mesma família pode ser vista no gráfico 1. A tendência descrita está relacionada com o aumento do raio atômico; conseqüentemente, maiores são os orbitais atômicos envolvidos, e assim a sobreposição dos orbitais atômicos na constituição da ligação dupla não é efetiva.

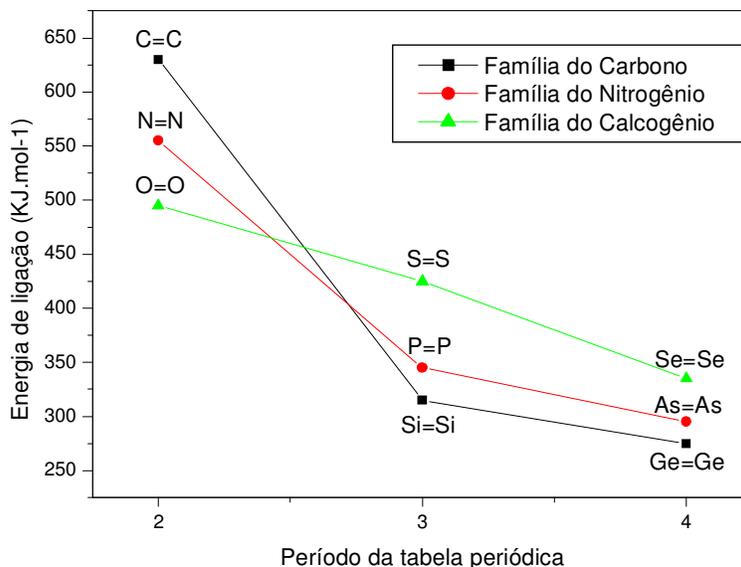


Gráfico 1: Energia de ligação homonuclear das famílias 4A, 5A e 6A.

Para o segundo período dos elementos na tabela periódica, a energia de ligação diminui nas famílias na seguinte ordem: 4A, 5A e 6^a; tal comportamento se deve ao aumento dos pares de elétrons não compartilhados existentes nas famílias, ou seja, quanto mais elétrons livres os átomos tiverem, maior será a repulsão entre os pares de elétrons e, conseqüentemente, menor será a energia de ligação.

No terceiro e quarto período da tabela periódica, a energia de ligação dos elementos diminui na seguinte ordem nas famílias: 6A, 5A e 4A (gráfico 1); esta tendência está relacionada ao tamanho dos átomos, isto é, ao tamanho dos orbitais atômicos envolvidos na ligação química. Os orbitais atômicos de menor tamanho favorecem a sobreposição, o que torna as ligações mais fortes; assim, no caso das ligações duplas para o terceiro e quarto período da tabela periódica, os orbitais crescem na seguinte ordem: 6A, 5A e 4A, e apresentam energia de ligação crescente na seguinte ordem: 4A, 5A, 6A.

A contribuição das energias de ligação sigma (σ) e pi (π) no 3^o e 4^o períodos é muito semelhante, como mostram os gráficos 2 e 3; os valores reduzidos de contribuição para as energias de ligação π ajudam a explicar a baixa estabilidade química, ou melhor, a alta reatividade dos compostos que apresentam duplas ligações homonucleares ($X=X$) no terceiro e quarto períodos.

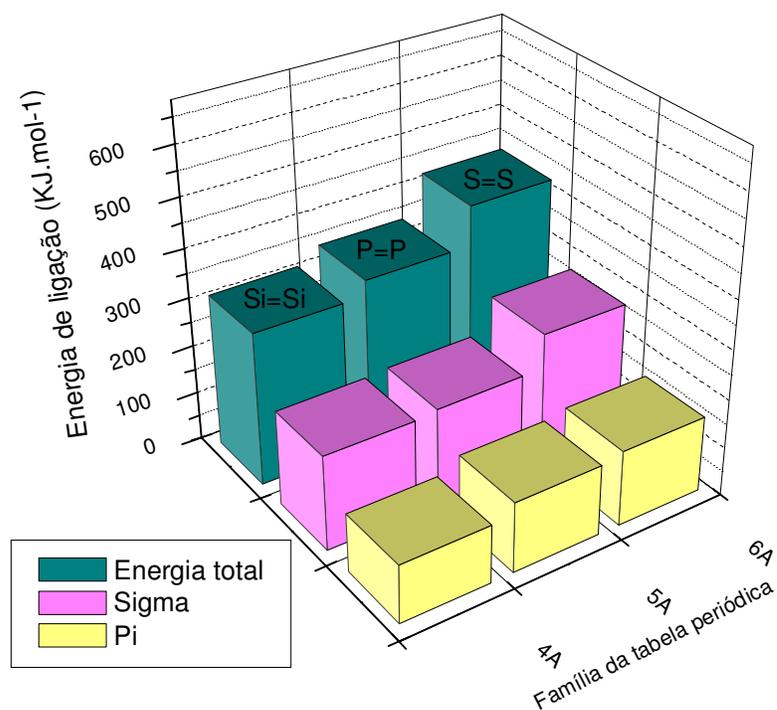


Gráfico 2: Contribuição das energias de ligação σ e π para os elementos do 3º período.

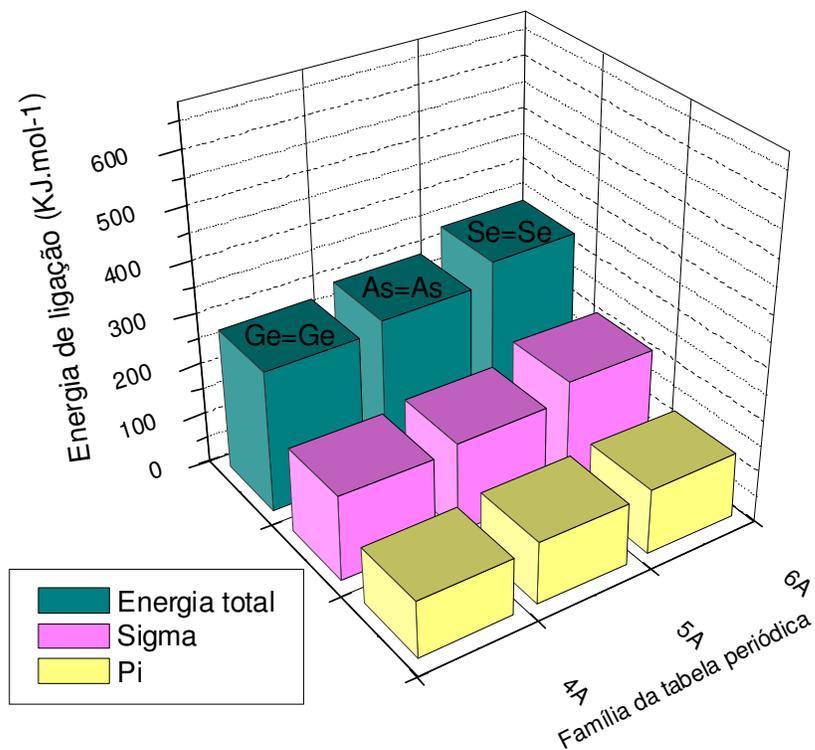


Gráfico 3: Contribuição das energias de ligação σ e π para os elementos do 4º período.

Os valores das energias de ligação heteronuclear ($X=O$, onde $X = 4A, 5A$ e $6A$) mostram praticamente as mesmas tendências das energias de ligação homonuclear em uma família da tabela periódica. No entanto, outro parâmetro tem de ser levado em consideração, que é a diferença de eletronegatividade entre os elementos. No gráfico 4 são mostradas as ligações $X=O$ entre os elementos C, N, Si, P e S. Observa-se que à medida que caminha no período há uma diminuição da energia de ligação. Não é possível comparar a família dos calcogênios com as demais famílias, pois no segundo período há uma ligação homonuclear ($O=O$), e não apresenta a influência da eletronegatividade.

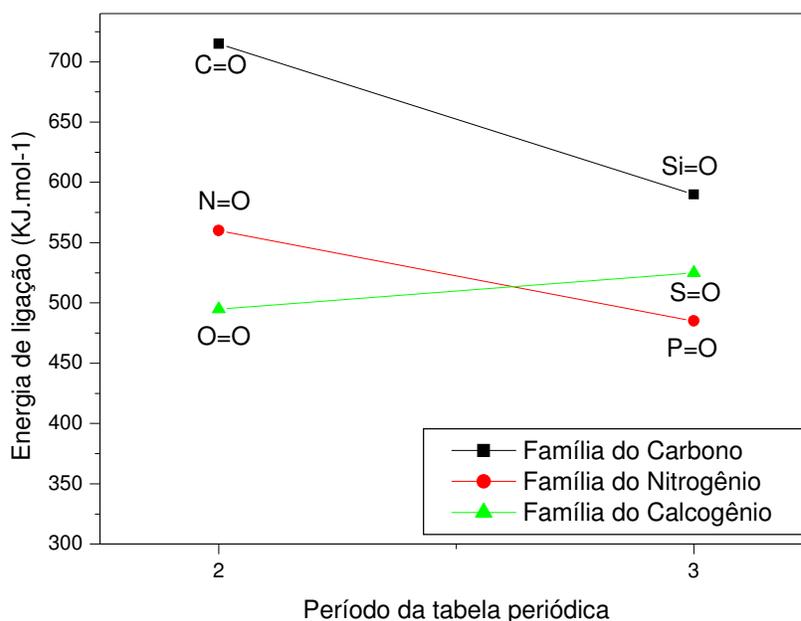


Gráfico 4: Comportamento da energia de ligação entre átomos heteronucleares.

As contribuições das energias de ligação sigma e pi na família do carbono são diferentes ao longo dos períodos (gráfico 5). Na ligação $C=O$ há uma maior contribuição de ligação π em relação à ligação σ ; os dados numéricos permitem imaginar que a ligação dupla $C=O$ apresenta estabilidade; no entanto, compostos contendo ligações duplas são largamente encontrados na natureza e proporcionam a constituição de vários grupos funcionais químicos. A ligação $Si=O$ apresenta maior contribuição energética de ligação σ e baixa contribuição de energia de ligação π , o que confere com o fato de existirem poucos compostos na natureza com esse tipo de ligação.

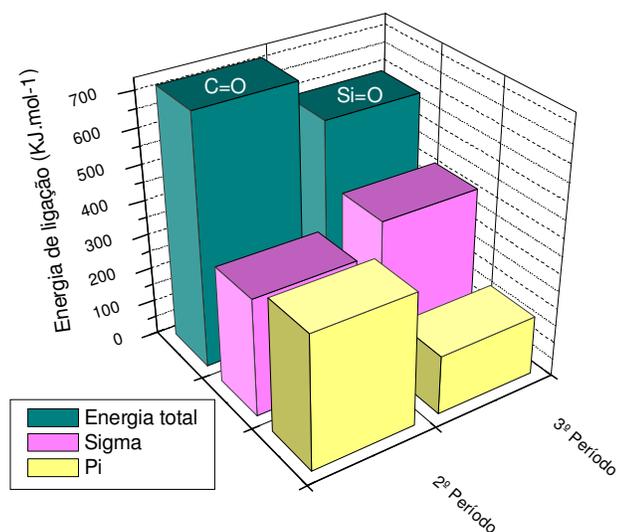


Gráfico 5: Contribuição das energias σ e π nas energias de ligação heteronucleares na família 4A.

O comportamento descrito para a família do carbono é similar ao da família do nitrogênio. Assim, ligações N=O apresentam maior estabilidade química em relação à ligação P=O devido à maior energia de ligação π (Gráfico 6).

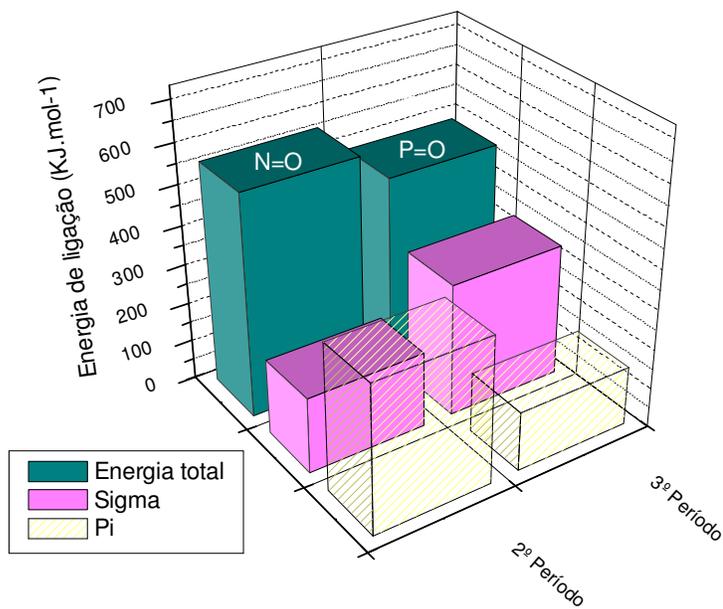


Gráfico 6: Contribuição das energias σ e π nas energias de ligação heteronucleares na família 5A.

A energia de ligação π é mais acentuada para o segundo período da tabela periódica nas ligações heteronucleares ($X=O$ e $X=N$, onde $X = 4A, 5A$ e $6A$), ou seja, a contribuição pi é maior que a contribuição sigma independente da família (gráficos 7 e 8). O menor tamanho dos átomos está relacionado com o menor tamanho dos orbitais atômicos; assim, as maiores interações entre os orbitais ligantes p-p irão constituir a ligação π .

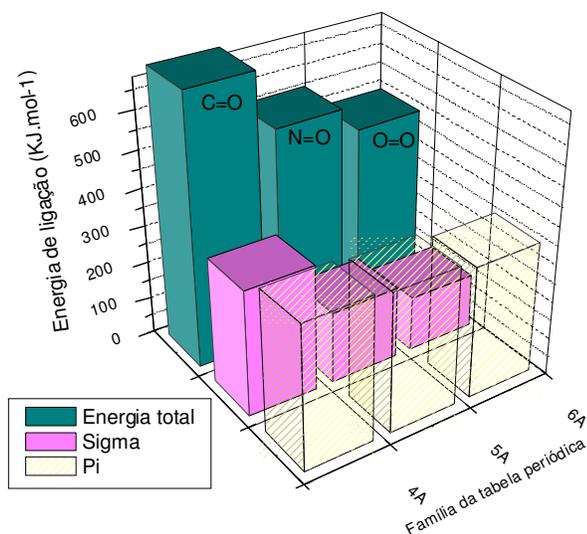


Gráfico 7: Contribuição das energias σ e π nas energias de ligação $X=O$ do 2º período.

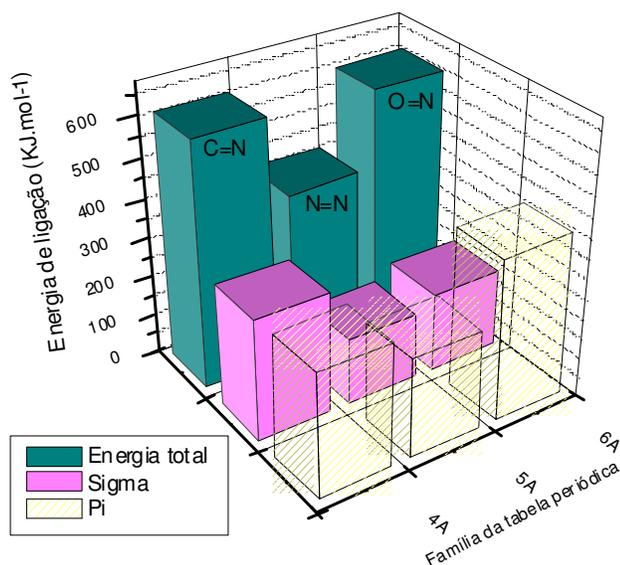


Gráfico 8: Contribuição das energias σ e π nas energias de ligação $X=N$ do 2º período.

A energia de ligação heteronuclear entre enxofre e oxigênio (S=O) apresenta similares contribuições de energias de ligação σ e π (gráfico 9); deste modo, é um conveniente argumento para a discussão da estrutura do ácido sulfúrico, como comentado anteriormente. Os valores encontrados para a energia da ligação π sugerem que a ligação S=O seja estável quimicamente, no entanto, os cálculos teóricos apontam que a estrutura de Lewis do ácido sulfúrico mais estável é a que contém o íon sulfato representado por ligações simples e número de coordenação no enxofre igual a quatro com carga formal igual a +2, conforme mostrado na tabela 2. Ambas as elucidaciones estão certas. No final das contas, o importante é saber considerar qual o modelo mais adequado para a explicação de um dado fenômeno.

Tabela 2: Cálculo da carga formal do ácido sulfúrico.

Estrutura 3		$CF(H) = 1e - (0e + 1/2 \cdot 2e) = 0$ $CF(S) = 6e - (0e + 1/2 \cdot 12e) = 0$ $CF(Oa) = 6e - (4e + 1/2 \cdot 4e) = 0$ $CF(Ob) = 6e - (4e + 1/2 \cdot 4e) = 0$
Estrutura 4		$CF(H) = 1e - (0e + 1/2 \cdot 2e) = 0$ $CF(S) = 6e - (0e + 1/2 \cdot 8e) = +2$ $CF(Oa) = 6e - (4e + 1/2 \cdot 4e) = 0$ $CF(Ob) = 6e - (6e + 1/2 \cdot 2e) = -1$

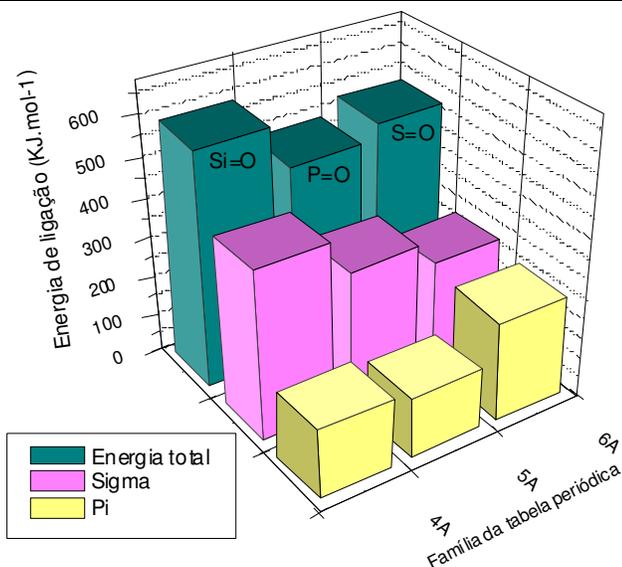


Gráfico 9: Contribuição das energias σ e π nas energias de ligação X=O do 3º período.

Conclusão:

O tamanho dos átomos, a presença de pares de elétrons e a eletronegatividade são fatores importantes para compreender as tendências de energias de ligações simples e duplas nos períodos e nas famílias.

Os valores de energias de ligação π (pi) podem ser utilizados para explicar a estabilidade química de ligações X=X, X=O e X=N, portanto, é possível prever a estabilidade das ligações.

Referências

- AHMAD, W.Y.; OMAR, S.; *Journal of Chemical Education*; v.69, nº 10, pg. 791, **1992**.
- AHMAD, W.Y.; ZAKARIA, M. B.; *Journal of Chemical Education*; v.77, nº 3, pg. 329, **2000**.
- LEE, J. D.; *Química inorgânica não tão concisa*; trad. Toma, H. E.; ARAKI, K.; Rocha, R. C.; 5ª Ed.; São Paulo: Edgard Blücher, **1996**.
- LEWIS, G.N.; *The Journal of the American Chemical Society*, 38(4), pp. 762, **1916**.
- LOGAN, S. R.; *Journal of Chemical Education*; v.78, nº 11, pg. 1457, **2001**.
- MIBURO, B. B.; *Journal Chemical Education*; vol.75, nº 3, 317, **1998**.
- SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; *Química Inorgânica*; trad. Gomes, M. A.; 3ª Ed.; Porto Alegre: Bookmann, **2003**.
- STRAUB, D. K.; *Journal Chemical Education*; vol.72, nº 10, 889, **1995**.
- SUIDAN, L.; BADENHOOP, J. K.; GLENDENING, E. D.; WEINHOLD, F.; *Journal Chemical Education*; vol.72, nº 7, 583, **1995**.