

APOSTILA 2017 – PARTE 1 - LIGAÇÕES QUÍMICAS
PMT-3131 – Química dos Materiais Aplicada à Engenharia Elétrica
PQI-3110 – Química Aplicada (Engenharias de Computação e Mecatrônica)

Coordenador da Disciplina: Prof. Dr. Hercílio Gomes de Melo

Texto do Prof. Dr. Augusto Camara Neiva

SUMÁRIO

1. LIGAÇÕES QUÍMICAS	3
1.1 INTRODUÇÃO.....	3
1.1.1 Por que estudar ligações químicas?	3
1.1.2 Tipos de ligações químicas e de arranjos espaciais dos átomos	6
1.2 ÁTOMOS E ÍONS	9
1.2.1 Átomos - orbitais atômicos.....	9
1.2.2 Íons	13
1.3 APROXIMANDO ÁTOMOS OU ÍONS – ORBITAIS MOLECULARES E BANDAS DE ENERGIA.....	16
1.3.1 Introdução	16
1.3.2 Orbitais moleculares.....	17
1.3.3 Bandas de energia	18
1.4 MOLÉCULAS – LIGAÇÕES COVALENTES.....	22
1.4.1 Ordem de ligação.....	22
1.4.2 Hibridização	23
1.4.3 Momento Dipolo Elétrico	29
1.5 CRISTAIS.....	31
1.5.1 Cristais Metálicos.....	31
1.5.2 Cristais Iônicos	38
1.5.3 Cristais Covalentes.....	44
1.5.4 Cristais Formados por Forças de Van Der Waals e Pontes de Hidrogênio	44
1.6 FORÇAS DE VAN DER WAALS E PONTES DE HIDROGÊNIO	46
1.6.1 Forças de Van der Waals	46
1.6.2 Pontes de Hidrogênio	47

Apresentação

A disciplina PMT-3131 (Química dos Materiais Aplicada à Engenharia Elétrica) está sendo apresentada pela primeira vez em 2017, e é herdeira de PQI-3110 (Química Aplicada), que foi criada em 2014 e era oferecida à Engenharia Elétrica e também às Engenharias de Computação e Mecatrônica. Estes dois últimos cursos continuam oferecendo PQI-3110 em sua estrutura curricular. Como o objetivo dos dois cursos é o mesmo, decidiu-se unificar seus conteúdos. Este é o motivo de esta apostila ser voltada às duas disciplinas.

O texto apresenta cerca de 60 figuras. A maioria delas foi criada especificamente para ele. Algumas, contudo, foram obtidas de outras apostilas, ou da internet. Neste caso, não citamos as fontes, dada a premência da impressão. Mas, como elas são conceitualmente de domínio público (por exemplo, desenhos de orbitais), não há maiores problemas. Alguns dados numéricos também não trazem menção das fontes. Na maioria dois casos, estes dados também são de domínio público.

1. LIGAÇÕES QUÍMICAS

1.1 INTRODUÇÃO

1.1.1 POR QUE ESTUDAR LIGAÇÕES QUÍMICAS?

Ligações iônicas, covalentes, metálicas, de Van der Waals ... isto interessa para quem não pretende ser químico? Nesta introdução, queremos mostrar que sim. Por exemplo, que tipo de material você escolheria para suportar um determinado esforço, apresentando o menor peso? É claro que em uma situação real você não consultaria apenas uma Tabela Periódica, mas queremos mostrar que com base nela você poderia compreender e orientar melhor sua escolha. E faremos o mesmo em relação a outras propriedades dos materiais, como seu comportamento elétrico, óptico, térmico ou químico. Voltemos então à escolha do material. As propriedades mecânicas correspondentes a esforço suportado e peso são respectivamente o **módulo de Young (E)**¹ e a **densidade (ρ)**. A [Figura 1.1](#) apresenta os valores destas propriedades para um grande número de materiais. Pode-se observar que há grupos de materiais que formam regiões bem delimitadas no gráfico:

- Materiais metálicos
- Materiais poliméricos
 - não-porosos
 - porosos (espumas)
 - medianamente porosos (madeiras)
- Materiais cerâmicos
 - de alta tecnologia (alta densidade aparente)
 - tradicionais (baixa densidade aparente)

O que diferencia os três grandes grupos de materiais é o tipo de ligação química preponderante:

- Materiais metálicos → ligações metálicas
- Materiais poliméricos → ligações covalentes e de Van der Waals
- Materiais cerâmicos → ligações covalentes e iônicas

A [Figura 1.1](#) deixa claro, assim, que, para um mesmo grau de porosidade dos materiais (vide quadro “Microestrutura”), o tipo de ligação química preponderante define a faixa de valores do módulo de Young e da densidade.

Recordemos agora a relação entre a Tabela Periódica e as ligações químicas. A formação de ligações iônicas, covalentes e metálicas depende da configuração da camada de valência dos elementos envolvidos, ou seja, depende de sua posição na Tabela Periódica. Mais precisamente, depende da relação entre as eletronegatividades dos elementos envolvidos (veja [Figura 1.2](#)).

O diagrama da [Figura 1.3](#) indica o tipo de ligação preponderante para um dado par de elementos, em função de suas eletronegatividades. Para o par Fe+Co, por exemplo, as eletronegatividades são 1,6 e 1,7, respectivamente, e assim cairíamos na região das ligações predominantemente metálicas. Para Na+Cl, teríamos 1,0 e 2,8, e cairíamos na região das ligações iônicas. Com elementos puros, estaríamos sobre a hipotenusa e a ligação teria caráter metálico, covalente ou misto, mas não iônico. Para Cl puro (ou seja, Cl+Cl),

¹ O Módulo de Young é o módulo de elasticidade de materiais sujeitos a uma força de tração. Ele é dado pela relação entre a tensão aplicada (força/área) e a deformação obtida ($\Delta l/l_0$), e tem unidades de tensão.

por exemplo, a eletronegatividade é 2,8, e cairíamos na região de ligações covalentes. Para Ge, cuja eletronegatividade é 2,0, teríamos ligações com características covalentes e metálicas.²

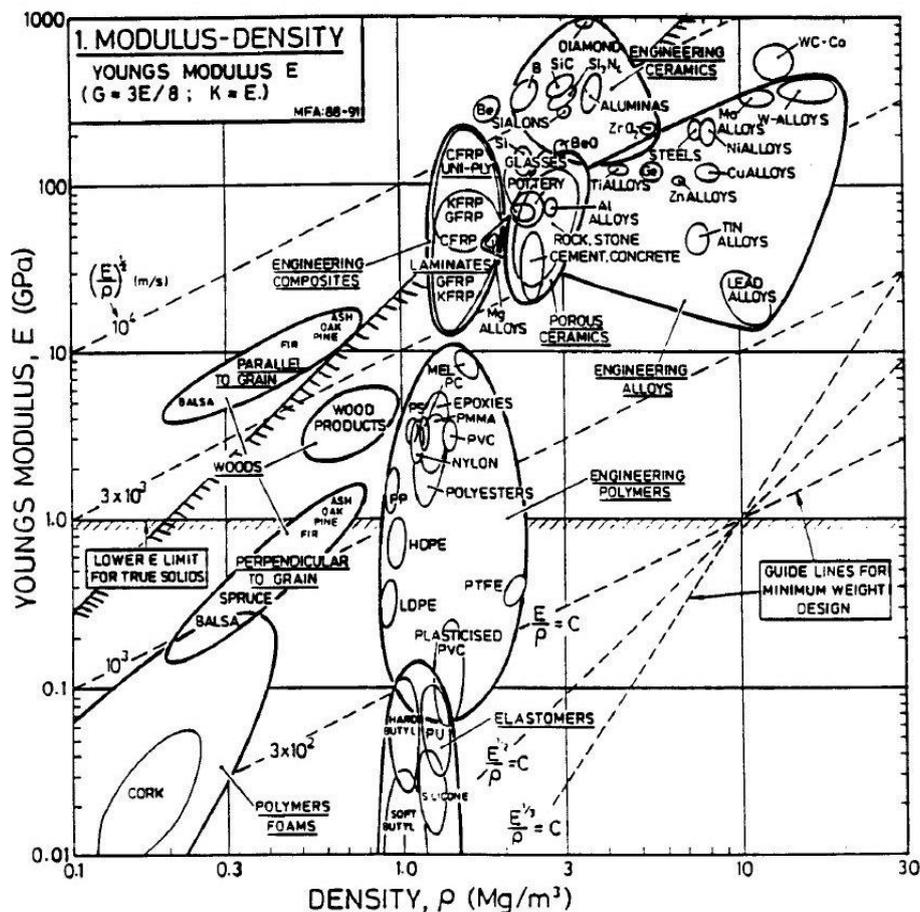


Figura 1.1 – Módulo de Young em função da densidade (Ashby)

Leitura complementar: Microestrutura

Como vemos na Figura 1, dois materiais de mesma composição química podem estar em campos diferentes caso um seja poroso e o outro não. A porosidade é uma característica **microestrutural** dos materiais. Há outras características microestruturais — como o tamanho e a forma dos grãos, a presença de defeitos cristalinos, etc — que também podem afetar fortemente algumas propriedades. Por exemplo, aços de mesma composição química podem estar em pontos bem diferentes dentro da região dos materiais metálicos, em virtude de terem sido submetidos a diferentes temperaturas e graus de deformação em seu processamento — o que lhes modifica a microestrutura. Mas este assunto é tratado no curso de Ciência dos Materiais. Lá vocês descobrirão também o que são os *grãos* ou os *defeitos cristalinos*, que mencionamos nesta nota.

² O Si, com eletronegatividade 1,7, estaria mais próximo dos metais de transição que dos semi-metais. Na verdade, poder-se-ia esperar para o Si uma eletronegatividade intermediária entre as do Ge (2,0) e do C (2,5) e o seu comportamento químico realmente seria mais realisticamente representado por valores em torno de 2,0 a 2,1. Esta anomalia na escala de eletronegatividade de Alfred & Rochow também se observa com Al, P e S, e se deve à redução do volume atômico de Ga, Ge, As e Se em relação a Al, Si, P e S, provocada pelos orbitais 3d.

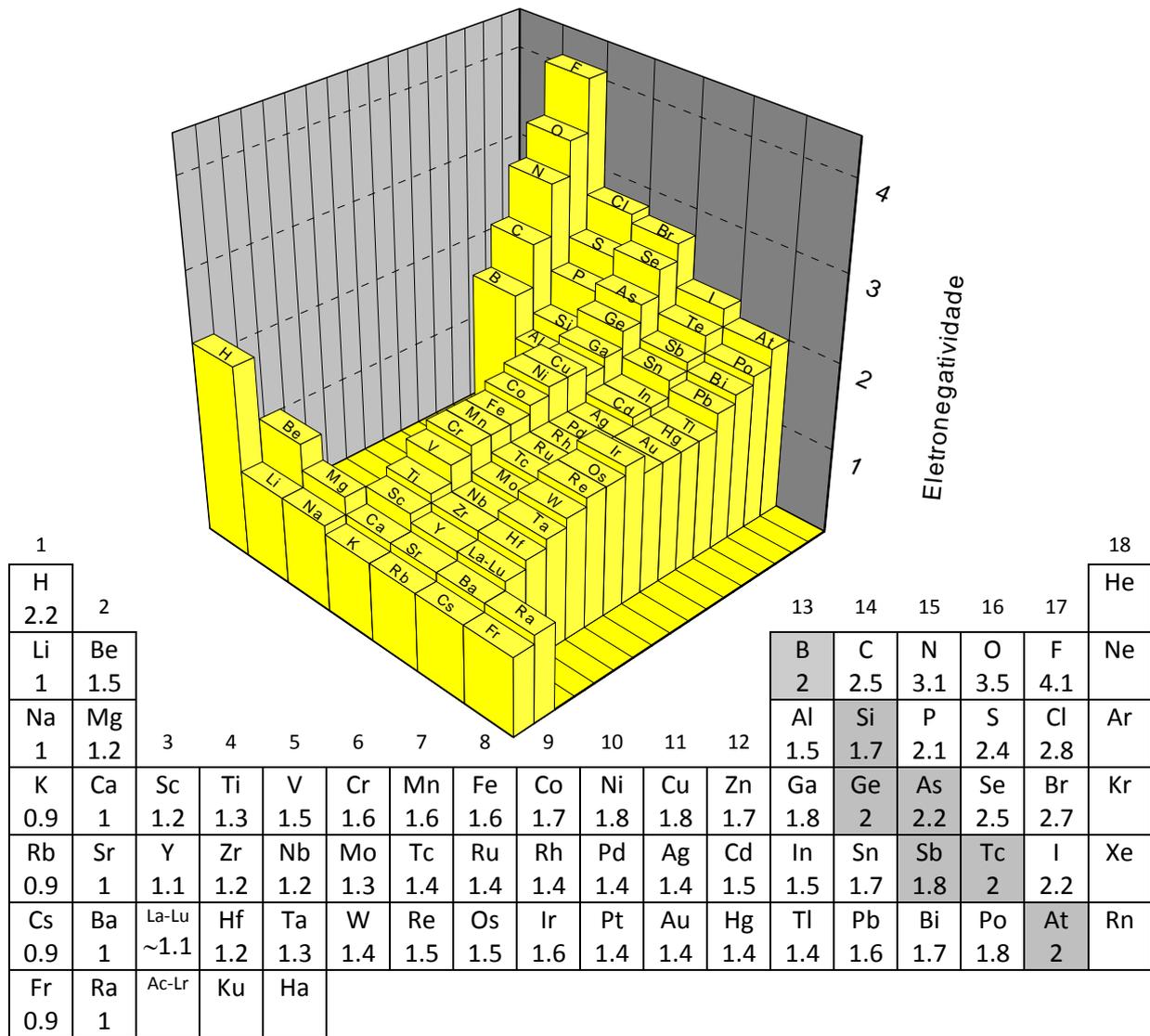


Figura 1.2 - Eletreonegatividade dos elementos, pela escala de Alfred & Rochow

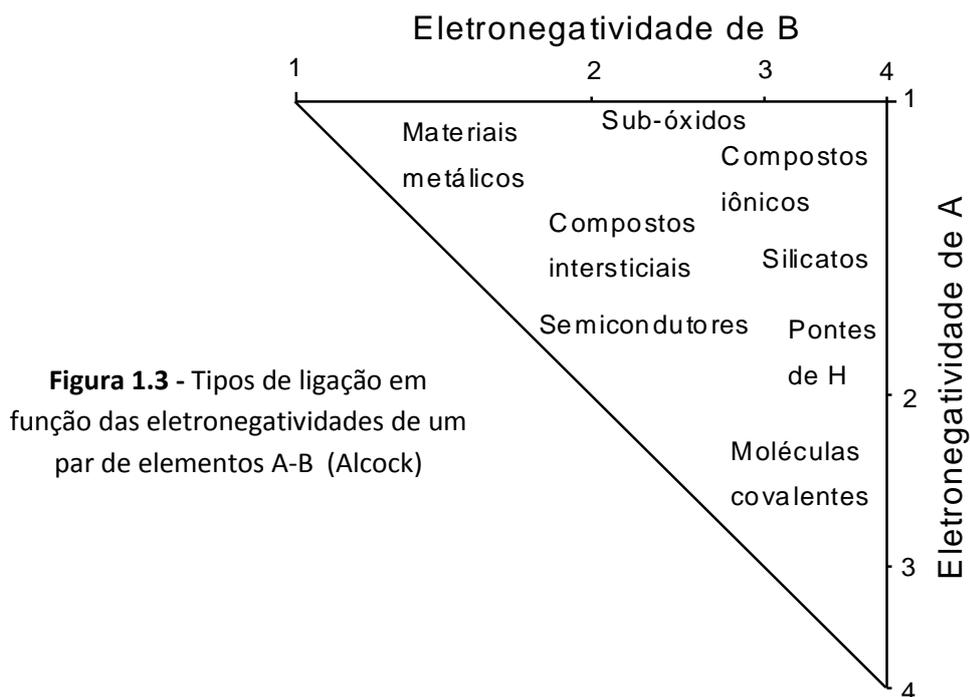


Figura 1.3 - Tipos de ligação em função das eletronegatividades de um par de elementos A-B (Alcock)

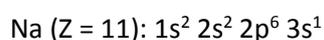
Na [Tabela 1.1](#), apresentamos um resumo das propriedades associadas aos vários tipos de ligação. Estas questões serão detalhadas nos capítulos subseqüentes, sendo recomendável retornar a ela após sua leitura.

Leitura complementar: ELETRONEGATIVIDADE

A primeira escala de eletronegatividades foi proposta por Pauling e se baseava nas energias de ligação entre diferentes elementos. A diferença entre a energia de uma ligação A-B (de caráter iônico e covalente) e a média das ligações A-A e B-B (de caráter covalente) é atribuída à contribuição iônica à ligação A-B. A eletronegatividade corresponderia ao “poder de um átomo em uma molécula de atrair elétrons para si”. A diferença entre as eletronegatividades de dois elementos definiria o grau de caráter iônico da ligação entre eles. Atribuindo-se um valor arbitrário à eletronegatividade de algum dado elemento, pode-se então determinar valores para os demais elementos.

1.1.2 TIPOS DE LIGAÇÕES QUÍMICAS E DE ARRANJOS ESPACIAIS DOS ÁTOMOS

Conhecemos bem a estrutura eletrônica dos elementos, que é a base da Tabela Periódica. Assim, por exemplo, temos:



Entretanto, esta é a estrutura de **átomos isolados**, que raramente encontramos na natureza. Aquelas estruturas eletrônicas têm alta energia em comparação com as dos compostos, dos metais, etc. Por isso, é importante compreender estas configurações. O tipo de configuração assumida depende de qual é o próprio elemento e de quais são os seus vizinhos. Se tivermos, por exemplo, apenas átomos de Na, Fe ou Mn, tanto sozinhos como misturados, eles formarão ligações com características **predominantemente metálicas**, como mostrado na Figura 1.3. Este conjunto de elementos são os chamados metais. Pelo contrário, se tivermos, por exemplo, apenas átomos de não-metais, como O, N ou Cl, tanto sozinhos como misturados, teremos ligações **predominantemente covalentes**. Finalmente, se tivermos metais misturados com não-metais, teremos ligações **predominantemente iônicas**.

A principal diferença entre estes três tipos de ligação está no **compartilhamento de elétrons**:

- Nas ligações puramente iônicas, **não há compartilhamento**.
- Nas ligações metálicas, **uma parte dos elétrons é compartilhada por todos os átomos** do cristal ou da peça.
- Nas ligações covalentes, **pares de elétrons são compartilhados** entre dois átomos (ou um número um pouco maior de átomos).

Mais adiante, discutiremos separadamente as características de cada uma destas ligações.

As discussões sobre ligações envolverão o conceito de **estabilidade e energia** das diversas configurações. Usualmente, costumamos descrever cada tipo de ligação como se elas fossem originadas a partir de átomos isolados. Para explicar o cloreto de sódio, por exemplo, dizemos que o sódio “perdeu” um elétron e o cloro “ganhou” um elétron, “tornando-se” íons que se atraem eletrostaticamente. Possivelmente, contudo, o caminho para a formação deste sal não partiu de átomos isolados, mas sim de outras ligações químicas. Da mesma forma, descrevemos os orbitais moleculares como se fossem formados a partir dos orbitais atômicos, o que igualmente pode não ter ocorrido. E assim por diante. Ainda assim, a comparação das configurações presentes nas ligações químicas com as presentes em átomos isolado pode ser muito útil para calcularmos a estabilidade e a energia de uma ligação.

Tabela 1.1 - Exemplos de propriedades conferidas pelos principais tipos de Ligações Químicas

PROPRIEDADE	TIPO DE LIGAÇÃO				Van der Waals (residual)
	Iônica (eletrostática)	Covalente (compartilhamento de elétrons)	Metálica		
Força da ligação	Forte	Muito forte		Força variável, mas geralmente moderada	Fracas
Mecânicas	<ul style="list-style-type: none"> - Dureza - moderada a alta, dependendo da distância interiônica e da carga; - Frágeis. 	<ul style="list-style-type: none"> - Grande dureza; - Frágeis. 		<ul style="list-style-type: none"> - Dureza - geralmente de baixa a moderada; - Desliza facilmente; - Alta plasticidade; - Fácil de cortar; 	Cristais macios e relativamente plásticos.
Elétricas	<ul style="list-style-type: none"> - Baixa condutividade no estado sólido; - Quando fundidos ou em solução, conduzem por transporte iônico. 	<ul style="list-style-type: none"> - Isolantes tanto em estado sólido como em estado líquido. 		<ul style="list-style-type: none"> - Bons condutores; - A condução se faz por transporte de elétrons. 	Isolantes tanto em estado sólido como líquido.
Térmicas - (Ponto de Fusão P.F.; Coeficiente de Expansão)	<ul style="list-style-type: none"> - PF de moderados a elevados - os valores dependem da distância interiônica e da carga; - Baixo Coef. 	<ul style="list-style-type: none"> - PF elevado; - Baixo Coef; - Fornece átomos e moléculas quando fundidos. 		<ul style="list-style-type: none"> - PF variável; - Coef variável; - Quando fundido fornece átomos. 	<ul style="list-style-type: none"> - PF baixo; - Coef elevado; - Quando fundidos fornecem moléculas de
Solubilidade	<ul style="list-style-type: none"> - Solúvel em solventes polares, fornecendo soluções contendo íons. 	Muito baixa.		<ul style="list-style-type: none"> - Insolúvel, exceto em ácidos ou álcalis via reação química. 	<ul style="list-style-type: none"> - Solúveis em solventes orgânicos dando
Estruturais	<ul style="list-style-type: none"> - Não direcionais; - Origina estruturas com alto grau de coordenação e simetria. 	<ul style="list-style-type: none"> - Altamente direcional; - Origina estruturas com baixo grau de coordenação e de 		<ul style="list-style-type: none"> - Não direcionais; - Origina estruturas de altíssima coordenação e 	<ul style="list-style-type: none"> - Não direcionais; - Baixa simetria devido à forma das
Exemplos	Haleto (NaCl); calcita (CaCO ₃); fluorita (CaF ₂); a maioria dos minerais	Diamante (C); moléculas de O ₂ ; moléculas orgânicas.		-Cobre (Cu); Prata (Ag); Ouro (Au); ligas metálicas	Iodo (I ₂); compostos orgânicos: grafite

Fonte: C. Klein and C.S. Hurlbut Jr., *Manual of Mineralogy*, 1985 John Wiley and Sons, Inc. Retirado com modificações do site www.britannica.com

Leitura complementar:**Quem determina a elasticidade e a densidade**

A **elasticidade** (ou seja, o Módulo de Young) da maioria dos materiais depende de dois fatores: a rigidez das ligações químicas, e a densidade de ligações por área. As ligações covalentes são rígidas, as metálicas e as iônicas são um pouco menos rígidas, e as de van der Waals são muito pouco rígidas. O diamante é muito rígido porque suas ligações são covalentes e a densidade de ligações é elevada (pois seus átomos são pequenos). Os metais também apresentam módulos razoavelmente elevados, pois suas densidades de ligações químicas são altas (em vista do empacotamento bastante compacto) e as ligações metálicas são razoavelmente fortes. Já os polímeros apresentam baixos módulos de Young. Eles são formados por ligações covalentes e por ligações de van der Waals. Ao sofrer tracionamento, são estas últimas que, por serem fracas, são deformadas.

A **densidade** de um sólido depende de três fatores: a massa atômica média de seus átomos ou íons, seu tamanho médio e o modo como eles estão empilhados. O maior átomo da tabela periódica tem aproximadamente o dobro do tamanho do menor átomo. O empacotamento mais denso, igualmente, apresenta aproximadamente o dobro de aproveitamento de espaço que o dos empacotamentos menos densos. Ou seja, estes dois fatores juntos afetam a densidade por um fator de, no máximo, 4. Já a massa atômica varia imensamente ao longo da tabela periódica (1 para o hidrogênio e 207 para o chumbo, por exemplo). Assim, os metais são densos porque são feitos de átomos pesados, empilhados com empacotamentos bastante compactos. Os polímeros apresentam baixas densidades porque são feitos com átomos leves e empacotamentos menos compactos. As cerâmicas, em sua maioria, são menos densas que os metais, por conterem elementos leves como O, N ou C. (Obs.: Estamos falando da densidade *real* de sólidos, mas não devemos esquecer que na Figura 1 o que aparece são densidades *aparentes*, que são

Leitura complementar:**Escolhendo um material na Figura 1**

Nós apresentamos o quadro da Figura 1 com o intuito de motivá-los ao nosso primeiro tema, as ligações químicas. Mas, se alguém ficou curioso sobre o uso daquele gráfico para seleção de materiais, damos algumas dicas. A barra mais leve que suporta uma dada carga sem exceder uma dada deflexão é a que tiver o máximo valor de E/ρ . Como os eixos do gráfico são $\log(E)$ e $\log(\rho)$, um dado valor de E/ρ corresponderia a uma reta com inclinação 1 (45° , se as escalas fossem iguais). Valores maiores de E/ρ correspondem a retas paralelas a ela, situadas mais acima, e vice-versa. Para $E/\rho=10^3$, por exemplo, a maioria das madeiras (mesmo que sofressem esforços perpendiculares às fibras) e inúmeros polímeros já dariam conta do recado, e todos os materiais metálicos e cerâmicos atenderiam às exigências com folga. Para uma exigência maior, como $E/\rho=10^4$, apenas algumas cerâmicas “de engenharia” (cerâmicas com microestrutura controlada, preparadas com cuidados especiais) e alguns compósitos resolveriam. Em uma faixa intermediária de exigência, os materiais metálicos e as cerâmicas tradicionais poderiam também ser utilizados.

Se o componente a ser fabricado for uma coluna que vá sofrer esforços de compressão, então o critério passa a ser o máximo valor de $E^{1/2}/\rho$. As retas correspondentes a $E^{1/2}/\rho$ constante têm inclinação 2, ou seja, são mais inclinadas que as anteriores, mas o raciocínio é idêntico.

Se o componente for um painel que deva suportar uma dada pressão com o mínimo de deflexão, então o critério passa a ser o máximo valor de $E^{1/3}/\rho$, e as retas passam a ser ainda mais inclinadas. Para um painel, observa-se que a faixa de utilização dos polímeros seria correspondente à dos materiais metálicos.

Ou seja, o átomo isolado, embora raro na vida real, é um estado de referência importante. Mas é bom lembrar que muitos destes átomos ou íons podem ter passado grandes períodos sem ter assumido a configuração de átomos isolados. Outros conceitos que farão parte das discussões são os **tipos de arranjo formados entre os átomos ou íons**. Dois deles são particularmente importantes:

- As **moléculas**, que são conjuntos de átomos com quantidades definidas³ de cada elemento, como H₂, CO₂, etc, e geometria definida. Elas são formadas por ligações covalentes.
- Os **cristais**, que são arranjos tridimensionais de tamanho indefinido.⁴ A maioria deles são formados por ligações iônicas, como NaCl, ou por ligações metálicas, como Fe. Entretanto, alguns cristais, como o de silício ou o de diamante, são formados por ligações covalentes. Outros, ainda, são formados por conjuntos covalentes agregados por forças de Van der Waals, como é o caso da grafita, ou então por moléculas pequenas unidas por pontes de hidrogênio, como é o caso do gelo. Finalmente, outros cristais são formados pela justaposição de moléculas longas, como é o caso de inúmeros polímeros.

As **moléculas** podem ter tamanhos muito diferentes. H₂, O₂, CO, CO₂, H₂O, por exemplo, correspondem a poucos átomos. Algumas cadeias poliméricas, as proteínas, o DNA, pelo contrário, podem envolver milhares de átomos. As **moléculas menores** assumem o estado de agregação **gasoso** em temperatura ambiente, e só assumem o estado líquido ou sólido em temperaturas muito baixas (H₂O é uma exceção, explicada pelas suas pontes de hidrogênio). As **moléculas maiores** apresentam estado de agregação **sólido** em temperatura ambiente, e as **intermediárias** podem assumir o estado gasoso, líquido ou sólido. Em qualquer destes casos, o que garante a agregação nos estados sólido e líquido são as **forças de Van der Waals** e as **pontes de hidrogênio**. É importante notar que as moléculas em si permanecem **intactas** nestes três estados. Elas só se desfazem em temperaturas muito elevadas, ou então através de reações químicas.

Os **cristais** também podem ter tamanhos muito variados. Em peças solidificadas muito rapidamente, por exemplo, podem existir cristais de dimensões nanométricas. No extremo oposto, encontramos cristais naturais ou artificiais com dimensões da ordem de centímetros ou decímetros, como é o caso dos cristais de quartzo encontrados na natureza, ou das palhetas das turbinas de aviação (que são monocristais), ou ainda dos cristais de Fe nas chapas de Fe-Si dos transformadores. A maioria dos materiais metálicos e cerâmicos, contudo, têm cristais da ordem de alguns microns a algumas centenas de microns.

Leitura complementar: sólidos amorfos

Quando não ocorre um arranjo tridimensional que mantenha as relações de simetria a médias e longas distâncias, considera-se que se tem um arranjo amorfo. Os líquidos e os gases, por exemplo, são amorfos. Grande parte dos sólidos, pelo contrário, forma cristais. Alguns, contudo, não os formam. É o caso dos vidros, é o caso de algumas ligas metálicas solidificadas por meio de resfriamento muito rápido. É o caso de muitos polímeros.

1.2 ÁTOMOS E ÍONS

1.2.1 ÁTOMOS - ORBITAIS ATÔMICOS

Nos primeiros modelos atômicos desenvolvidos no século XIX, imaginou-se que os elétrons desenvolvessem trajetórias circulares, com raios crescentes para energias crescentes. Este é o chamado modelo de Bohr. O desenvolvimento da física quântica, contudo, deixou claro que não se consegue determinar qual é a trajetória de um elétron, mas sim, apenas, a **probabilidade** que ele tem de ocupar uma determinada região do espaço. Os modelos quânticos partem do princípio de que os elétrons estão em contínuo movimento e em constante interação eletrostática com outras cargas, possuindo a cada instante uma diferente **energia cinética**, associada à sua velocidade, e uma diferente **energia potencial**, associada à sua posição. Tanto uma como

³ Há autores, contudo, que consideram como moléculas, por exemplo, os planos dos cristais de grafita. Neste caso, seu tamanho é indefinido.

⁴ Um cristal sempre pode ganhar ou perder átomos ou íons sem perder suas características intrínsecas. Uma molécula, pelo contrário, deixa de ser o que era se perder ou ganhar átomos.

outra variam continuamente, mas a soma delas só pode assumir alguns determinados **valores discretos**. Para **átomos isolados**, os valores discretos permitidos de energia correspondem aos **orbitais** descritos na Tabela Periódica: 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, etc, denominados **orbitais atômicos** (OAs). O valor da energia associada a cada um destes orbitais, por sua vez, é característico de cada elemento químico, e cresce ao longo da Tabela Periódica (Figura 1.4).

A descrição da probabilidade de se encontrar um elétron em um dado ponto do espaço é obtida a partir da aplicação da equação de Schrödinger⁵ a átomos isolados.

Para **orbitais do tipo s**, por exemplo, esta probabilidade depende apenas da distância da região considerada até o centro do átomo, como exposto na Figura 1.5-a. Ou seja, estes orbitais têm simetria esférica. Se delimitarmos a região do espaço com, digamos, 95% de probabilidade de se encontrar aquele elétron, esta região será uma esfera (Figura 1.5-b). O tamanho da esfera e o número de máximos da distribuição de probabilidades crescem como o número quântico principal (n).

Para **orbitais do tipo p**, a distribuição de probabilidades não depende apenas da distância ao centro, mas também da direção no espaço. Assim, a simetria deixa de ser esférica. A região com 95% de probabilidade de se encontrar o elétron de um orbital p é ilustrada na Figura 1.6. Na verdade, como se vê, são *duas* regiões no espaço. Este orbital apresenta dois tipos de simetria: a) uma das duas regiões corresponde à reflexão da outra por um espelho que passa pelo centro do átomo, e b) ambas as regiões têm simetria de rotação em torno de um eixo perpendicular àquele espelho, passando pelo centro do átomo. Como os orbitais p têm uma orientação no espaço, pode haver diferentes orbitais p com o mesmo tamanho e energia em um dado átomo. Eles são três, triortogonais, e costumamos designá-los como p_x, p_y e p_z. Estas três direções correspondem aos três valores assumidos pelo número quântico magnético para orbitais p: -1, 0 e +1.

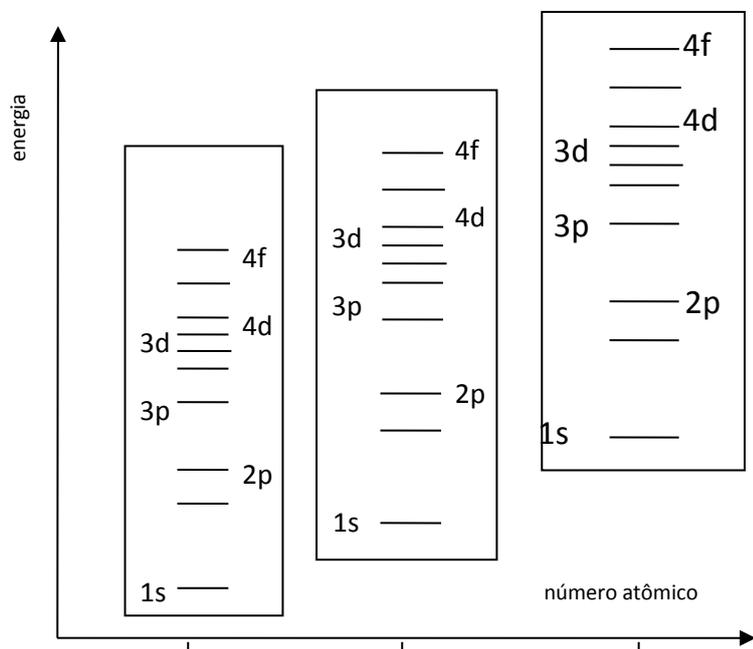


Figura 1.4 – Energias dos orbitais atômicos. Representação esquemática das energias dos orbitais dos níveis 1, 2, 3 e 4 para três elementos consecutivos na Tabela Periódica. Observe-se que a energia de um dado tipo de orbital cresce com Z. Observe-se também que, para cada elemento, a energia do orbital 4s é menor que a do 3d.

Para **orbitais do tipo d**, existem cinco configurações ou orientações diferentes no espaço. A Figura 1.7 ilustra um orbital 3d_{xy}, que se divide em quatro sub-regiões. Os orbitais 3d_{xz} e 3d_{yz} são semelhantes ao 3d_{xy}. Os outros

⁵ A formulação geral da equação de Schrödinger é dada pela integral de ψ^2 de $-\infty$ a $+\infty$ em relação a $dx dy dz$. Não iremos detalhar seu significado, nem o de ψ . Para maior aprofundamento, consultem livros sobre Estrutura da Matéria, Física do Estado Sólido, etc.

dois orbitais do tipo *d* têm geometrias diferentes. ⁶ Os orbitais do tipo *f* têm sete configurações ou orientações diferentes. Como seria de se esperar, sua geometria é ainda mais complicada, e não vale a pena representá-la aqui.

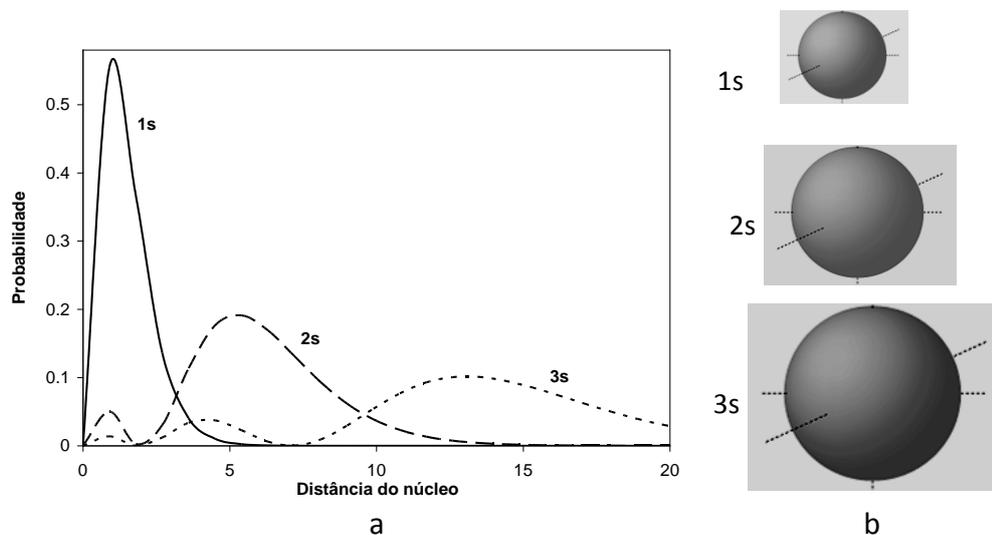


Figura 1.5 – Orbitais do tipo s. a) Probabilidade de se encontrar o elétron em função da distância ao núcleo. b) Regiões com 95% de probabilidade de se encontrar o elétron.

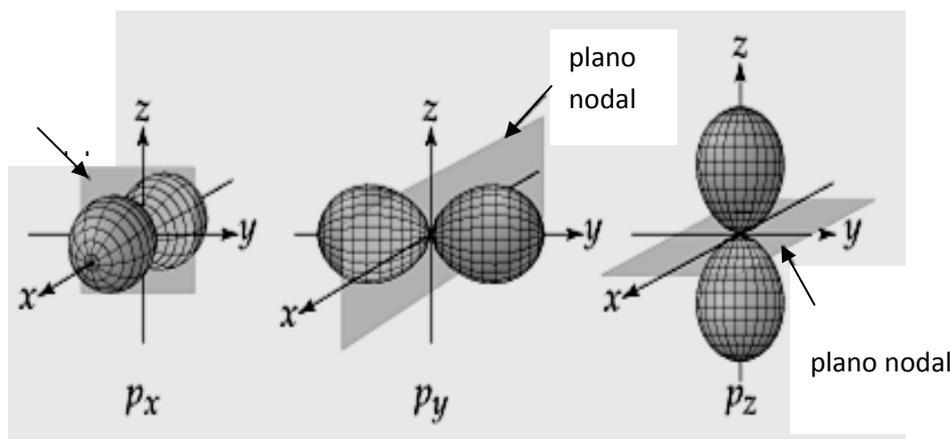


Figura 1.6 - Orbitais do tipo p. Regiões com 95% de probabilidade de se encontrar o elétron.

O preenchimento das camadas eletrônicas pode, assim, ser entendido em termos das energias dos níveis quânticos:

- A energia cresce com $n+l$.
- No caso de empate, a energia cresce com n .

Estas regras podem ser visualizadas pelo esquema mostrado na [Figura 1.8](#), e nos exemplos da [Tabela 1.2](#). Devemos destacar que esta sequência não corresponde a uma lei, mas simplesmente a uma tendência baseada em balanços de energia. Em alguns casos, a sequência não é seguida rigorosamente. O primeiro exemplo, para números atômicos crescentes, é o do cobre.

⁶ Além de diferentes, as outras duas geometrias *d* são menos intuitivas: os três primeiros orbitais *d* parecem preencher simetricamente espaços vagos deixados pelos três orbitais *p*, mas os outros dois não se encaixam nesta visão simplista.

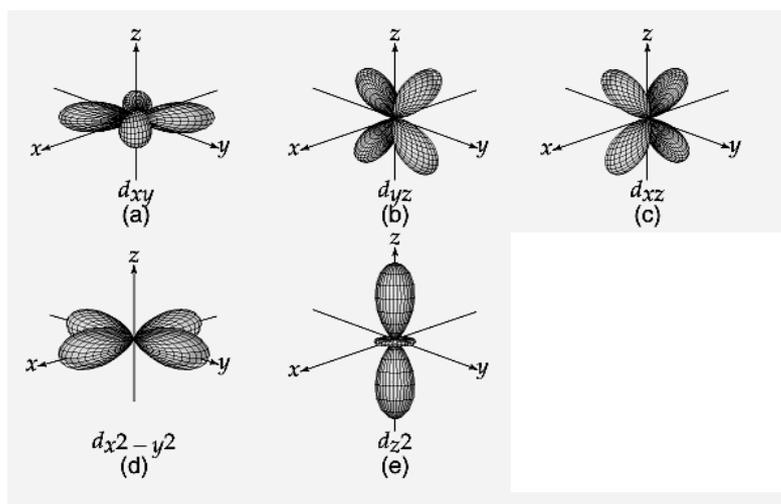


Figura 1.7 - Orbitais do tipo d. Regiões com 95% de probabilidade de se encontrar o elétron.

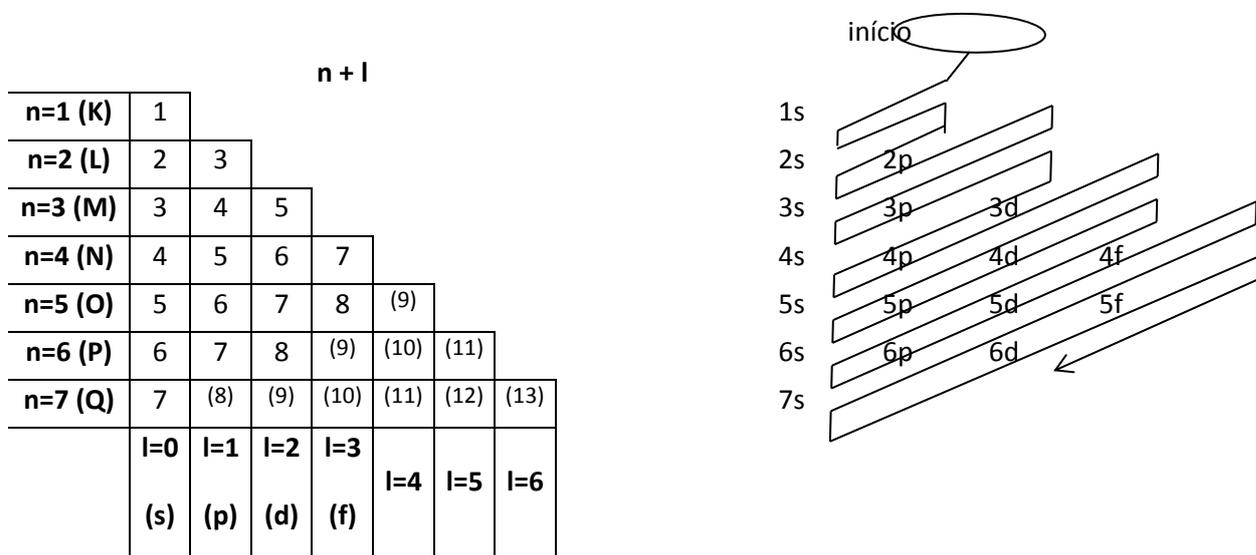


Figura 1.8 – Sequência de preenchimento dos orbitais (Obs.: Os valores de n+l que foram colocados entre parêntesis correspondem a subcamadas teoricamente possíveis, mas que, em virtude de só se conhecerem 106 elementos na Tabela Periódica, não chegam a existir. Assim, a subcamada mais energética que efetivamente se conhece no estado fundamental é a 6d.)

Tabela 1.2 – Exemplos de seqüência de preenchimento dos orbitais

	z	CSP	configuração eletrônica
O	8	2p	$1s^2 2s^2 2p^4$
F	9	2p	$1s^2 2s^2 2p^5$
Ne	10	2p	$1s^2 2s^2 2p^6$
Na	11	3s	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$
Mg	12	3s	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$
Al	13	3p	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$
Cl	17	3p	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$
Ar	18	3p	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$
K	19	4s	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$
Ca	20	4s	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$

	z	CSP	configuração eletrônica
Fe	26	3d	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$
Co	27	3d	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^7$
Ni	28	3d	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^8$
Cu	29	3d	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$
Zn	30	3d	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$
Se	34	4p	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^4$
Br	35	4p	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^5$
Kr	36	4p	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6$
Rb	37	5s	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1$
Sr	38	5s	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2$

CSP – camada sendo preenchida (sigla nossa)

Na Tabela 1.3, apresentamos a estrutura das diversas camadas (1 a 7, ou K a P) dos gases nobres. Com exceção do He, eles apresentam sempre oito elétrons em sua última camada. Apenas eles apresentam átomos estáveis nas condições ambientes.

Tabela 1.3 - Distribuição eletrônica dos gases nobres

Gás nobre	Camadas eletrônicas					
	K	L	M	N	O	P
He	1s ² : 2					
Ne	1s ² : 2	2s ² + 2p ⁶ : 8				
Ar	1s ² : 2	2s ² + 2p ⁶ : 8	3s ² + 3p ⁶ : 8			
Kr	1s ² : 2	2s ² + 2p ⁶ : 8	3s ² +3p ⁶ +3d ¹⁰ : 18	4s ² +4p ⁶ : 8		
Xe	1s ² : 2	2s ² + 2p ⁶ : 8	3s ² +3p ⁶ +3d ¹⁰ : 18	4s ² +4p ⁶ +4d ¹⁰ : 18	5s ² +5p ⁶ : 8	
Ra	1s ² : 2	2s ² + 2p ⁶ : 8	3s ² +3p ⁶ +3d ¹⁰ : 18	4s ² +4p ⁶ +4d ¹⁰ +4f ¹⁴ : 32	5s ² +5p ⁶ +5d ¹⁰ : 18	6s ² +6p ⁶ : 8

1.2.2 ÍONS

Os íons elementares⁷ apresentam estrutura eletrônica semelhante à dos átomos, diferindo apenas com respeito ao número de elétrons em sua camada de valência. Devido a seu desbalanceamento de cargas, eles não são estáveis isoladamente, e persistem como íons apenas quando este desbalanceamento de cargas é compensado por interações eletrostáticas, como ocorre quando imersos em soluções eletrolíticas, ou quando formam ligações iônicas.

1.2.2.1 CONFIGURAÇÃO DA CAMADA ELETRÔNICA

Em inúmeros casos, o acréscimo ou remoção de elétrons para a formação de um íon leva a uma configuração em que o nível eletrônico externo fica completo. Alguns exemplos são apresentados na Tabela 1.4. Como vemos, íons dos elementos que antecedem ou sucedem os gases nobres na Tabela Periódica apresentam configuração eletrônica igual à deste gás nobre, com oito elétrons no nível externo (ou dois, como no caso do Li⁺, que tem a estrutura eletrônica do He). A Tabela 1.4 também traz exemplos de íons com níveis externos completos, mas cujas estruturas eletrônicas não se assemelham à dos gases nobres, pois contêm camadas “d” (completas, com dez elétrons) em seu nível externo. Estas estruturas são usualmente denominadas de “pseudo gás nobre”.

Na Tabela 1.5, apresentam-se exemplos de íons com nível eletrônico externo incompleto. Na formação do íon 2+, retiram-se elétrons de orbital “s” e a camada “d” não se altera. Na formação do íon 3+, retira-se um elétron da camada “d”. O preenchimento destas camadas “d” é ilustrado na Figura 1.9. É interessante observar que se observam neste caso dois diferentes tipos de ganho ao se formar o íon (compensando em parte seu desbalanceamento de carga):

- Ganho pelo desaparecimento de um orbital “s” isolado, muito externo
- Ganho pelo aumento do número de orbitais com elétrons desemparelhados, na camada “d”

⁷ Nos íons não-elementares, como, por exemplo, NO₃⁻¹, CO₃⁻², NH₄⁺ ou SO₄⁻², a estrutura eletrônica dos elementos encontra-se modificada por ligações de caráter essencialmente covalente.

Tabela 1.4 – Exemplos de íons com nível externo completo, com estrutura eletrônica de gás nobre ou de pseudo gás nobre

	z	íon	orbitais afetados	configuração eletrônica do átomo	configuração eletrônica do íon		n _{ext}
O	8	O ⁻²	2p (+2)	1s ² 2s ² 2p ⁴	1s ² [2s ² 2p ⁶]	Ne (z=10)	8
F	9	F ⁻¹	2p (+1)	1s ² 2s ² 2p ⁵			
Na	11	Na ⁺	3s (-1)	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ¹			
Mg	12	Mg ⁺²	3s (-2)	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ²			
S	16	S ⁻²	3p (+2)	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁴	1s ² 2s ² 2p ⁶ [3s ² 3p ⁶]	Ar (z=18)	8
Cl	17	Cl ⁻	3p (+1)	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁵			
K	19	K ⁺	4s (-1)	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ¹			
Ca	20	Ca ⁺²	4s (-2)	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ²			
Se	34	Se ⁻²	4p (+2)	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁴	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰ [4s ² 4p ⁶]	Kr(z=36)	8
Br	35	Br ⁻	4p (+1)	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁵			
Rb	37	Rb ⁺	5s (-1)	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁶ 5s ¹			
Sr	38	Sr ⁺²	5s (-2)	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁶ 5s ²			
Cu	29	Cu ⁺	4s (-1)	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ¹ 3d ¹⁰	1s ² 2s ² 2p ⁶ [3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰]	pseudo gás nobre	18
Zn	30	Zn ⁺²	4s (-2)	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 3d ¹⁰			
Ga	31	Ga ⁺³	4s (-2) 4p (-1)	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 3d ¹⁰ 4p ¹			

Tabela 1.5 – Exemplos de íons com nível eletrônico externo incompleto

	z	íon	orbitais afetados	configuração eletrônica do átomo	configuração eletrônica do íon	n _{ext}
Fe	26	Fe ⁺²	4s (-2)	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 3d ⁶	1s ² 2s ² 2p ⁶ [3s ² 3p ⁶ 3d ⁶]	14
Fe	26	Fe ⁺³	4s (-2) 3d (-1)	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 3d ⁶	1s ² 2s ² 2p ⁶ [3s ² 3p ⁶ 3d ⁵]	13
Co	27	Co ⁺²	4s (-2)	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 3d ⁷	1s ² 2s ² 2p ⁶ [3s ² 3p ⁶ 3d ⁷]	15
Co	27	Co ⁺³	4s (-2) 3d (-1)	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 3d ⁷	1s ² 2s ² 2p ⁶ [3s ² 3p ⁶ 3d ⁶]	14

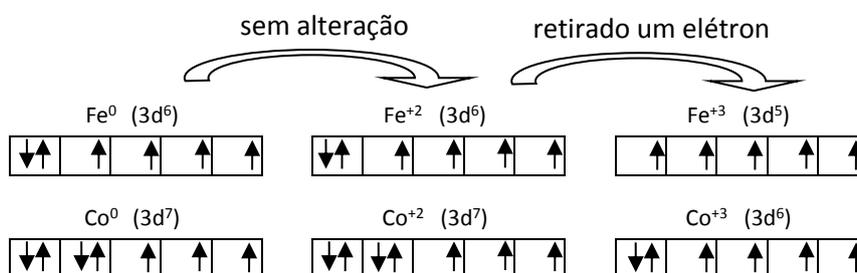


Figura 1.9 - Orbitais “d” externos de íons de metais de transição.

1.2.2.2 ENERGIA NECESSÁRIA PARA A FORMAÇÃO DE CÁTIONS

Denomina-se Potencial de Ionização ou Energia de Ionização a quantidade de energia necessária para remover elétrons externos do átomo neutro. Para o primeiro elétron, tem-se a Primeira Energia de Ionização, para o segundo tem-se a Segunda Energia de Ionização, e assim por diante.

Para o sódio, por exemplo, é muito mais fácil retirar seu primeiro elétron (de um orbital 3s, que desaparece) do que o segundo (de um orbital “p”, que se torna incompleto). Assim, existe uma grande diferença entre a primeira e a segunda energia de ionização, como se observa na Tabela 1.6. Para o magnésio, a diferença entre a primeira e a segunda energia de ionização é muito menor, pois em ambos os casos o elétron está sendo retirado da camada 3s.

Tabela 1.6 – Primeira e Segunda Energias de Ionização de Na e Mg (kJ/mol)

		Primeira Energia de Ionização (kJ/mol)	Segunda Energia de Ionização (kJ/mol)	Diferença (kJ/mol)
Na	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$	496 (retirar e ⁻ de $3s^1$)	4560 (retirar e ⁻ de $2p^6$)	4064
Mg	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$	738 (retirar e ⁻ de $3s^2$)	1450 (retirar e ⁻ de $3s^2$)	712

Na [Figura 1.10](#), apresentamos as diversas energias de ionização para os elementos do período de Na a Ar. Como se observa, existe uma tendência de crescimento destes valores com o número atômico ao longo de um período (pois a carga do núcleo aumenta e o diâmetro do íon diminui), com exceções bem marcantes da Segunda Energia de Ionização, que decresce do Na para o Mg, da Terceira do Mg para o Al, da Quarta do Al para o Si, e assim por diante. O primeiro caso, entre Na e Mg, já foi mostrado na Tabela 1.6 e já foi justificado. Com respeito à Terceira Energia de Ionização, a diferença ocorre na camada 2p ou 3p. Para o Mg ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$), ela corresponde a retirar um elétron de uma camada 2p completa ($2p^6 \Rightarrow 2p^5$), o que envolve uma grande quantidade de energia. Para o Al, com estrutura $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$, retirar o terceiro elétron corresponde a eliminar a camada incompleta $3p^1$, e, portanto, a quantidade de energia envolvida é muito menor. O mesmo raciocínio se aplica aos demais casos.

Na [Figura 1.10](#), verificamos que a tendência de crescimento das Primeiras Energias de Ionização com o número atômico também não é obedecido do Mg para o Al. Ou seja, embora a carga do núcleo aumente e o diâmetro do íon diminua, é mais fácil retirar o primeiro elétron do Al que do Mg. Isso se explica pela presença de um elétron 3p no caso do Al, que, por assim dizer, ajuda a “diluir” a atração entre elétrons do nível 3 e o núcleo. O mesmo fenômeno se observa entre O e N, Be e B, P e S, etc.

1.2.2.3 ENERGIA LIBERADA NA FORMAÇÃO DE ÂNIONS

A energia liberada com a incorporação de um elétron para a formação de um ânion é denominada Afinidade Eletrônica ou Eletroafinidade. Quanto maior esta energia, mais fácil será se formar o ânion. A [Tabela 1.7](#) apresenta estes valores para os principais elementos da Tabela Periódica, e a [Figura 1.11](#) representa estes mesmos valores tridimensionalmente. Como esperado, os halogênios (coluna 17) apresentam os maiores valores, pois assumem uma estrutura de gás nobre com a incorporação de apenas um elétron (v. Tabela 1.4). Em seguida, como também esperado, aparece o grupo do oxigênio (coluna 16). Surpreende um pouco, contudo, observar que as afinidades eletrônicas de alguns metais, como Pt (coluna 10, período 6, 206 kJ/mol) e Au (coluna 11, período 6, 223 kJ/mol), são um pouco maiores que as do grupo do oxigênio.

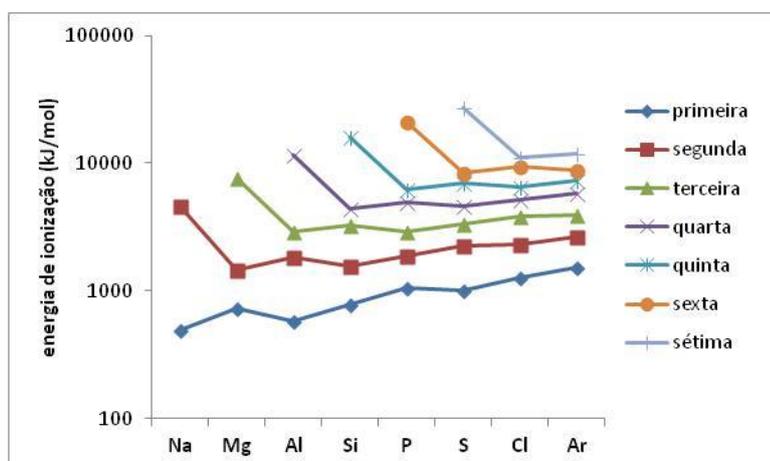


Figura 1.10 - Energias de ionização para os elementos de Na a Ar

Tabela 1.7 – Afinidade eletrônica (kJ/mol) em função do período e do grupo na Tabela Periódica

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	73																	*
2	60	*											27	122	*	141	328	*
3	53	*											42	134	72	200	349	*
4	48	2	18	8	51	65	*	15	64	112	119	*	41	119	79	195	343	*
5	47	5	30	41	86	72	*	101	110	54	126	*	39	107	101	190	295	*
6	46	14			31	79	*	104	150	205	223	*	36	35	91			*

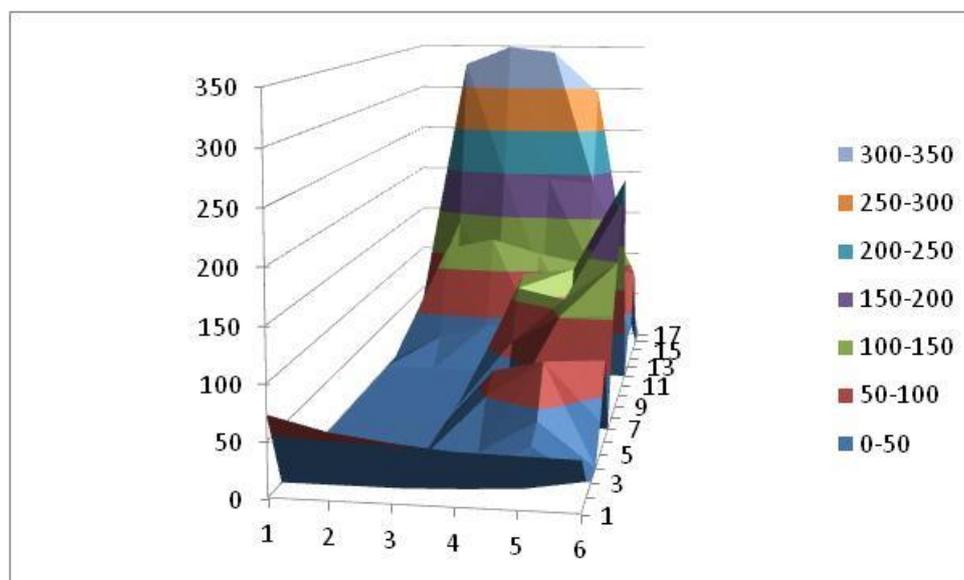


Figura 1.11 – Representação espacial dos valores da Tabela 1.7

1.3 APROXIMANDO ÁTOMOS OU ÍONS – ORBITAIS MOLECULARES E BANDAS DE ENERGIA

1.3.1 INTRODUÇÃO

Quando os átomos ou íons se agrupam, tanto a distribuição espacial como a energia das nuvens eletrônicas se alteram.

Em termos de **distribuição espacial**, podemos distinguir três situações:

- **Orbitais atômicos** – Orbitais semelhantes aos descritos para os átomos isolados, ou seja, orbitais atômicos, continuam presentes nos **íons** e nas **camadas internas** dos átomos que participam de ligações covalentes e metálicas.
- **Orbitais moleculares** – Distribuições correspondentes ao compartilhamento dos elétrons entre dois átomos (ou eventualmente um número um pouco maior), os orbitais moleculares estão presentes tanto em moléculas como em cristais covalentes.
- **Compartilhamento geral de elétrons** – Distribuições presentes nas ligações metálicas, ou em elétrons livres de semi-condutores, em cristais, quase-cristais e sólidos amorfos.

Em termos de **energia**, duas situações se apresentam:

- **Níveis discretos** – Encontrados em átomos ou íons isolados, em moléculas, e nas camadas eletrônicas *internas* de cristais, semi-cristais e sólidos amorfos.

- **Bandas de energia** – Encontrada nas camadas eletrônicas externas de cristais, semi-cristais e sólidos amorfos, sejam eles metálicos, iônicos ou covalentes.

Fica claro, destas classificações, que *não se pode estabelecer um vínculo direto entre distribuição espacial e energia*. Por exemplo, um orbital molecular em uma molécula de O_2 pode ter uma distribuição espacial muito semelhante à de um orbital molecular em um cristal de silício ou de diamante. No O_2 , contudo, este orbital terá uma energia única, discreta. No silício ou no diamante, haverá uma faixa de energias associadas a este orbital.

Da mesma forma, os orbitais atômicos do NaCl apresentam grandes semelhanças aos do Na e do Cl isolados, com diferenças apenas na ocupação das camadas mais externas e, eventualmente, em uma leve distorção de forma. Em termos de energia, contudo, os níveis eletrônicos mais externos do cristal formarão bandas, em lugar dos níveis discretos dos átomos isolados.

Vejamos com mais detalhe, então, a distribuição espacial dos orbitais moleculares, a energia dos mesmos em moléculas isoladas, e as bandas de energia.

1.3.2 ORBITAIS MOLECULARES

Quando os elétrons são compartilhados por um pequeno conjunto de átomos (usualmente dois), a distribuição espacial de probabilidades destes orbitais moleculares pode, simplificada, ser entendida como a **soma** das distribuições espaciais de orbitais atômicos que lhes teria dado origem.

Na molécula de H_2 , por exemplo, o orbital ocupado pelos dois elétrons teria uma forma alongada, correspondente à soma dos orbitais $1s$ de cada átomo de hidrogênio ([Figura 1.12-a](#)). Da mesma forma, dois orbitais p que se juntassem *frente a frente* formariam também um orbital alongado, desta vez com três regiões distintas ([Figura 1.12-b](#)). Em ambos os casos, os orbitais apresentam uma simetria de rotação em torno do eixo que liga dos dois núcleos, o que é uma característica dos **orbitais moleculares do tipo σ** .

Quando, porém, dois orbitais p se juntam *lado a lado*, o orbital obtido não tem simetria de rotação em torno do eixo, mas sim uma simetria especular em relação a um plano que passa por este eixo ([Figura 1.13](#)). Esta é uma característica dos **orbitais moleculares do tipo π** .

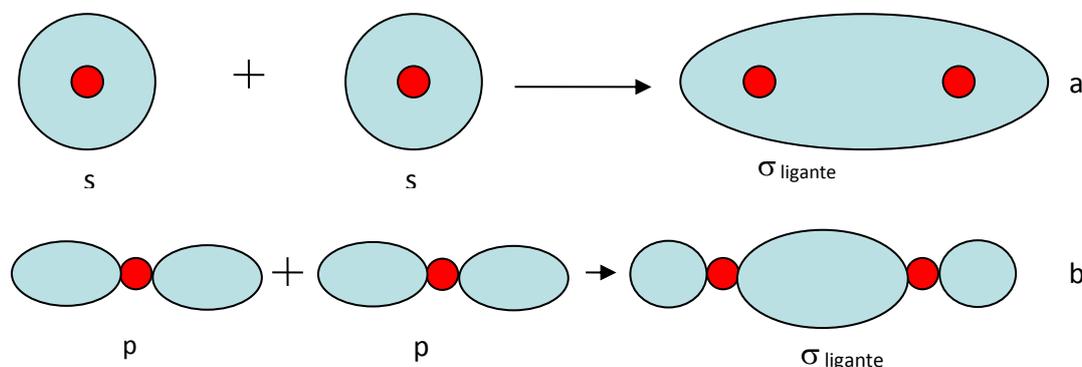


Figura 1.12 – Orbitais ligantes do tipo σ : a) a partir de $s + s$; b) a partir de $p + p$. Forma-se σ também a partir de $s + p$.

Nas Figuras 1.12 e 1.13, representamos apenas os orbitais ditos **ligantes**, cuja energia é *menor* que a dos orbitais que lhes deram origem. Entretanto, a soma de dois orbitais atômicos dá origem também a um orbital **antiligante**, cuja energia é *maior* que as dos orbitais de origem.⁸ A geometria de orbitais antiligantes para o orbital σ da Figura 1.12-a é mostrada na [Figura 1.14](#) (para outros orbitais moleculares, a tendência é semelhante à desta). Um esquema que mostra as energias dos orbitais atômicos de origem e dos orbitais moleculares obtidos é mostrado na [Figura 1.15](#), para uma molécula isolada (no exemplo, H_2). Caso a ligação covalente ocorra em um **cristal**, haverá a formação de uma **banda de energia**, que trataremos adiante.

⁸ Como veremos mais adiante, uma ligação química covalente será estável se houver mais orbitais ligantes ocupados que orbitais antiligantes ocupados.

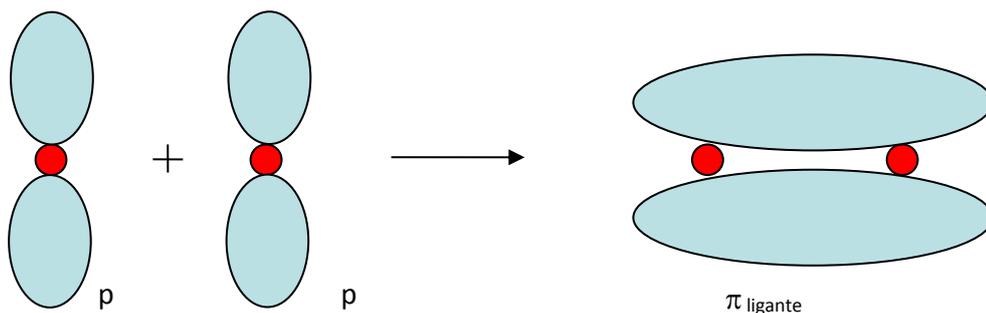


Figura 1.13 – Orbitais ligantes do tipo π , a partir de $p + p$.

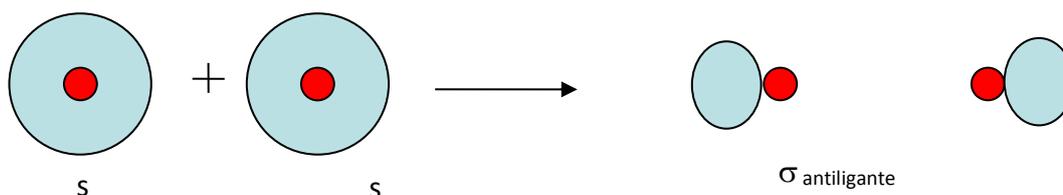


Figura 1.14 – Orbital antiligante do tipo σ , a partir de $s + s$.

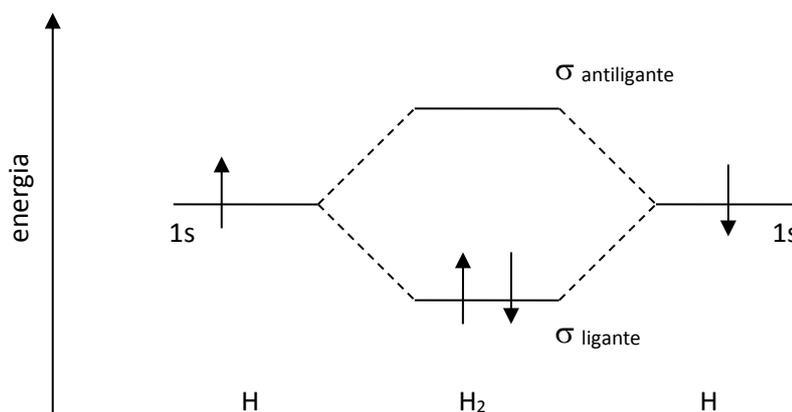


Figura 1.15 – Energia de orbitais atômicos 1s em átomos de hidrogênio e dos orbitais moleculares σ resultantes (ligante e antiligante)

1.3.3 BANDAS DE ENERGIA

Em contraste com o pequeno número de níveis de energia observados nos átomos isolados, moléculas isoladas e camadas eletrônicas internas em geral, um número muito grande de níveis de energia é observado nas camadas eletrônicas externas dos sólidos cristalinos, quase-cristalinos e amorfos, **qualquer que seja o tipo de ligação química envolvido**. Este número é tão grande que não se consegue distinguir um nível de outro e se considera que existem **bandas contínuas de energia**. Cada banda tem uma energia mínima e uma energia máxima, e entre as bandas existem **faixas proibidas de energia**.

Uma visão simplificada da formação de uma banda de energia pode ser dada a partir de um esquema semelhante ao da [Figura 1.16](#), agora com mais participantes. Para ser um exemplo realista, colocaremos um metal $3s^1$, formando um cristal com ligações metálicas, no lugar de hidrogênio. Mas poderíamos também, por exemplo, substituir o hidrogênio por carbono, que forma cristais covalentes, ou então por Na e Cl, que formam cristais iônicos.

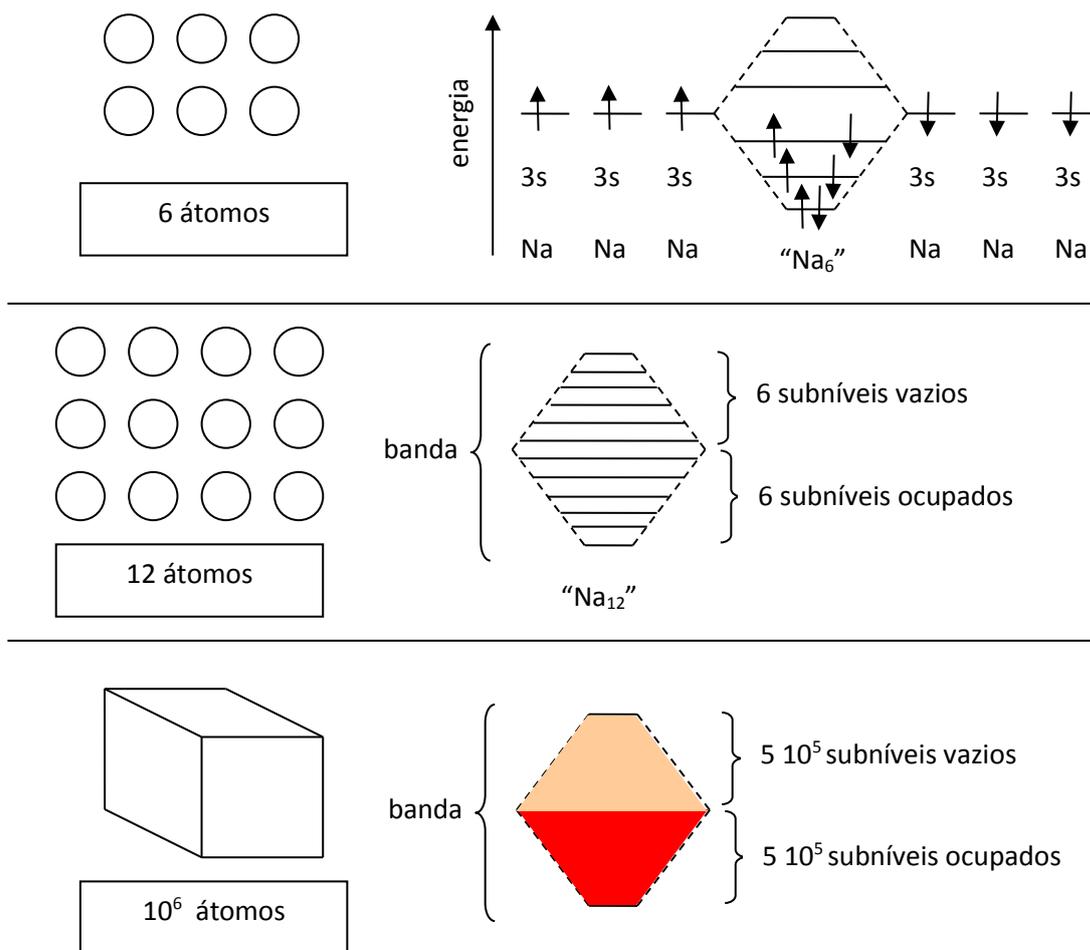


Figura 1.16 – Visão esquemática da formação de uma banda 3s, em um cristal de Na com 10⁶ átomos. As etapas com 6 e 12 átomos são irrealistas e têm objetivo puramente didático. A distribuição de energias da banda final é simplificada: em cristais reais ela pode não ser simétrica em relação à energia do orbital 3s.

No exemplo da Figura 1.16, temos, como já mencionado, um **metal**. Neste caso, os elétrons originalmente pertencentes às camadas eletrônicas atômicas mais externas passam a ser compartilhados por um grande número de átomos, tornando-se **deslocalizados**. Neste caso, é razoavelmente intuitivo entender que eles não podem conservar aquele nível único de energia inicial, uma vez que são muitos os elétrons a serem compartilhados e, de acordo com a Regra de Pauli, apenas dois deles podem ocupar cada nível. O cristal de sódio ($Z = 11$) do exemplo tem um milhão de átomos e, portanto, onze milhões de elétrons, dos quais dez milhões permanecem em orbitais atômicos ($1s^2$, $2s^2$ e $2p^6$). Os demais elétrons, 9,1% do total, ficam deslocalizados. Eles pertenceriam ao orbital 3s caso os átomos estivessem isolados, mas no cristal têm uma situação diferente: eles são compartilhados por todos os átomos do conjunto. Como mencionado, apenas cada dois destes elétrons podem ter um mesmo valor de energia. Assim, são necessários 500 mil diferentes níveis de energia para abrigar este milhão de elétrons.⁹ Existem ainda outros 500 mil níveis que permanecem **desocupados**.¹⁰ Estes 1.000.000 níveis de energia são muito próximos entre si e pertencem à **banda de energia** 3s do cristal de sódio. Esta banda, portanto, está **parcialmente ocupada**. Se adotarmos o mesmo raciocínio para o metal seguinte (Mg, $Z=12$), veremos que sua banda 3s estará **totalmente ocupada**. Ou seja,

⁹ No caso dos orbitais mais internos, atômicos, os elétrons de cada átomo não interagem com os núcleos e elétrons dos outros átomos, e portanto não precisam obedecer coletivamente à Regra de Pauli, mas sim apenas localmente. Entretanto, um orbital um pouco mais externo, mesmo que não seja compartilhado, pode-se apresentar como uma banda de energia.

¹⁰ Estes níveis desocupados na banda 3s do sódio decorrem do fato de o orbital 3s do átomo isolado de sódio possuir apenas um elétron.

um milhão de átomos correspondem a dois milhões de elétrons 3s, que ocupam todos os subníveis criados (um milhão). Para cristais covalentes e iônicos, o mesmo raciocínio se aplica, ainda que não haja um compartilhamento geral de elétrons.

Bandas e condutividade elétrica

Quando submetido a uma diferença de potencial elétrico, um elétron tem a tendência a se mover em direção ao pólo positivo. Para que isto aconteça, dois fatos são necessários:

- ele não pode estar “preso” a um orbital local
- ele precisa aumentar sua energia

Assim, para um material ser condutor, *não basta ter elétrons deslocalizados*. É também necessário que eles possam ter sua energia aumentada. Se o material tiver uma banda **parcialmente ocupada**, ele poderá aumentar um pouco sua energia, pois haverá subníveis disponíveis acima do seu. Ou seja, ele será **condutor** (Figura 1.17-a). Se, contudo, ele estiver em uma banda **completamente preenchida**, ele só conduzirá se seus elétrons puderem saltar para outra banda, desocupada. Neste caso, três situações podem ocorrer:

- Existe uma banda desocupada cuja faixa de energia se sobrepõe parcialmente à da banda ocupada. Neste caso, o material também é **condutor** (Figura 1.17-b).
- A banda desocupada mais próxima não se sobrepõe, mas não exige um salto de energia muito grande para ser atingida. Neste caso, o material é **semicondutor** (Figura 1.17-c).
- A banda desocupada mais próxima exige um salto muito grande de energia. Neste caso, o material é **isolante** (Figura 1.17-d).

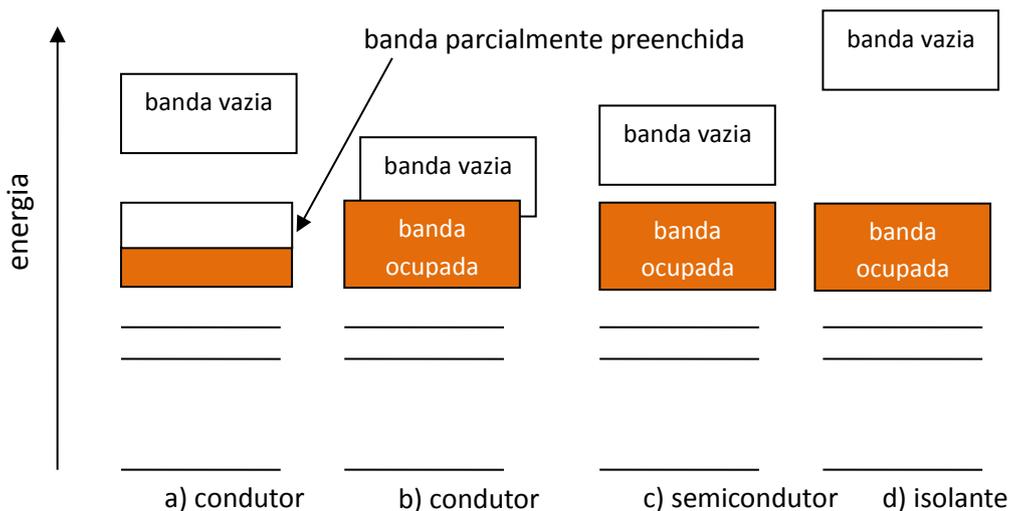


Figura 1.17 – As bandas eletrônicas e a condutividade elétrica

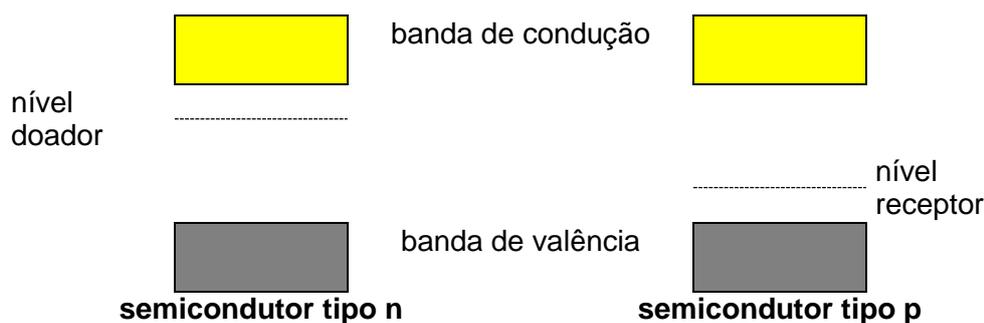
Leitura complementar: SEMICONDUTORES INTRÍNSECOS E EXTRÍNSECOS

Já mencionamos que o silício e o germânio apresentam uma banda proibida pequena o suficiente para que, na temperatura ambiente, haja certo número de elétrons na banda de condução. Sua condutividade cresce rapidamente com a temperatura. Estes semicondutores elementares são classificados como **semi-condutores intrínsecos**.

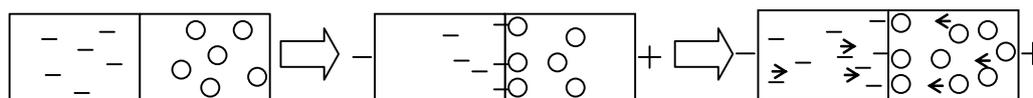
Quando se adicionam pequenas quantidades de outros elementos (denominados **dopantes**) que modificam as características de condução destes semicondutores, temos os **semicondutores extrínsecos**. Eles são de dois tipos: **tipo n**, nos quais predominam portadores negativos de carga, e **tipo p**, nos quais predominam os portadores positivos.

O fósforo é um dopante negativo para o silício. Pela Tabela Periódica, vemos que o fósforo tem cinco elétrons de valência, e o silício quatro. Quando se adicionam alguns átomos de fósforo ao silício, quatro de seus cinco elétrons de valência são necessários para as ligações com os átomos vizinhos de silício (esta é uma solução sólida **substitucional**, com ligações covalentes). O quinto elétron fica extremamente instável e cria um **nível doador** um pouco abaixo da banda de condução do cristal. Como a diferença energética entre o nível doador e a banda de condução é pequena, os elétrons do nível doador facilmente saltam para a banda de condução.

O alumínio, pelo contrário, é um dopante positivo para o silício. Possuindo apenas três elétrons na camada de valência, sua introdução no cristal de silício deixa uma ligação covalente incompleta. Assim, cria-se um nível energético não-preenchido, ávido por elétrons, denominado **nível receptor**. Este nível está um pouco acima da banda preenchida do silício. Assim, os elétrons desta banda saltam para o nível receptor, deixando **vazios positivos** na banda.



A combinação de semicondutores *p* com semicondutores *n* é a base da microeletrônica. O exemplo mais simples é um diodo formado pela junção de um *p* com um *n*. A corrente elétrica no componente *p* corresponde a um fluxo de vazios positivos. No componente *n*, ela corresponde a um fluxo de elétrons. Apliquemos tensão ao dispositivo abaixo, que tem um componente *p* à direita e um *n* à esquerda:



Quando aplicamos o polo positivo no lado *p*, os vazios se movimentam em direção à junção *p-n*. No lado *n*, ao mesmo tempo, os elétrons se movimentam em sentido contrário (ou seja, em direção à junção). Na junção, os elétrons passam a preencher os vazios, e a corrente flui (no polo positivo passam a ser criados novos vazios, enquanto no polo negativo passam a ser introduzidos novos elétrons).

Quando invertemos a polaridade, o fluxo inicial é no sentido contrário. Entretanto, ele não tem continuidade, pois a junção é incapaz de fornecer elétrons para o lado *n* e vazios para o lado *p*. Assim, o diodo não conduz.

1.4 MOLÉCULAS – LIGAÇÕES COVALENTES

Na seção anterior, discutiu-se o conceito de orbital atômico e orbital molecular, e foram mostrados exemplos de orbitais moleculares criados a partir de orbitais atômicos s e p , bem como foi discutido o conceito de orbitais ligantes e antiligantes. No presente capítulo, discutiremos mais detalhes sobre as ligações covalentes: ordem de ligação, hibridização, ângulo de ligação e momento-dipolo.

1.4.1 ORDEM DE LIGAÇÃO

No caso da formação de H_2 , já mencionada, fica claro o ganho de energia ao se formar a molécula, uma vez que os dois elétrons ocupam o orbital ligante, cuja energia é inferior à dos orbitais $1s$ dos átomos isolados. O orbital antiligante não é preenchido, de modo que sua energia não afeta o processo. Para outras moléculas, contudo, **alguns orbitais antiligantes podem ser preenchidos**. É o caso do N_2 que, embora deixe vazios seus orbitais antiligantes originados pelos orbitais $2p$, ocupa seus orbitais antiligantes originados por $1s$ e $2s$, como ilustra a Figura 1.18. Neste caso, também, fica claro o ganho energético ao se formar a molécula, pois há dez elétrons em orbitais ligantes e apenas quatro em orbitais antiligantes. Para O_2 (também apresentado na Figura 1.1), dois orbitais antiligantes formados pelos orbitais p também seriam preenchidos, mas eles ainda seriam menos numerosos que os elétrons em orbitais ligantes e a molécula resulta estável.

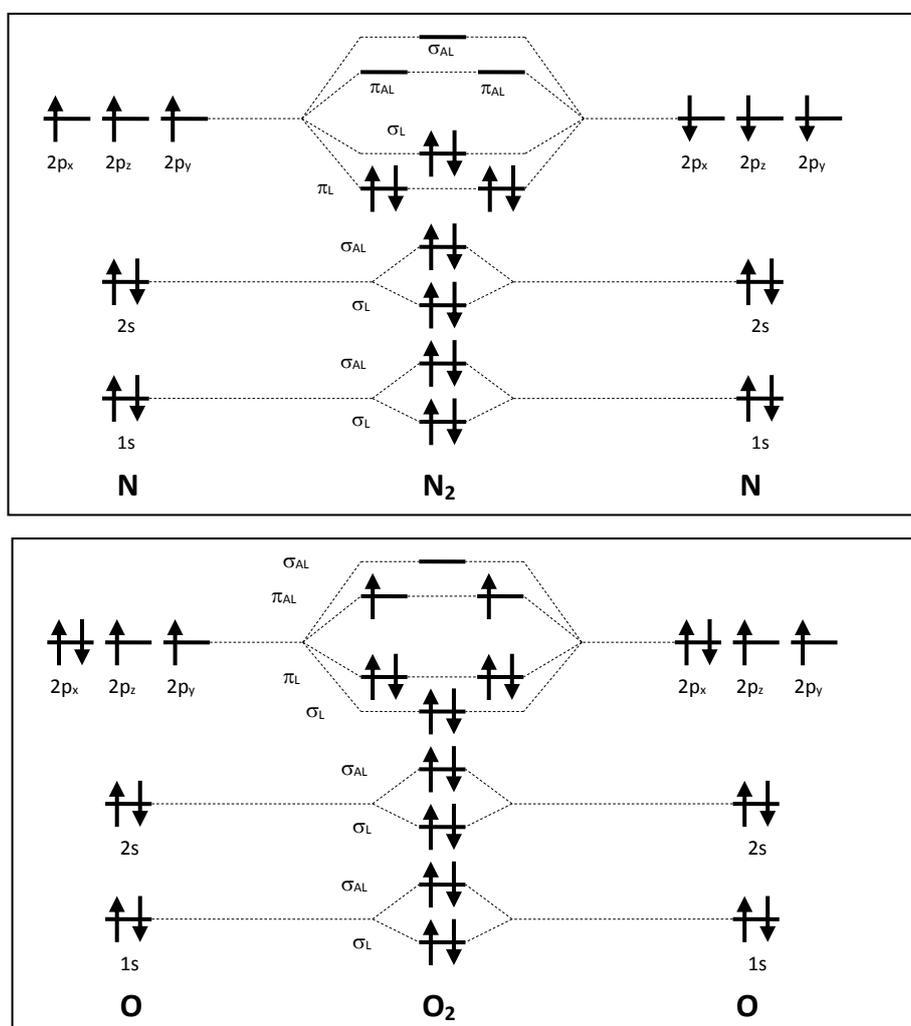


Figura 1.18 – Níveis energéticos dos orbitais moleculares de N_2 (em cima) e de O_2 (em baixo). Observe-se que no N_2 a energia do orbital σ é superior à dos orbitais π , e no O_2 ocorre o inverso, para os orbitais ligantes.

Entretanto, se esquecêssemos a vocação metálica do berílio e tentássemos formar uma molécula de Be_2 , o número de elétrons em orbitais ligantes seria igual ao de elétrons em orbitais antiligantes, e provavelmente não haveria qualquer ganho energético na formação da molécula¹¹. O mesmo acontece com He_2 . Esta relação entre o número de elétrons em orbitais ligantes e antiligantes é expressa pela chamada “**ordem de ligação**” OL, que será superior a zero para moléculas estáveis:

$$\text{OL} = (n_{\text{eol}} - n_{\text{noal}}) / 2$$

onde n_{eol} é o número de elétrons em orbitais ligantes e n_{noal} , em orbitais antiligantes (veja exemplos na [Tabela 1.8](#)).

O conceito de ordem de ligação se aplica também a **íons que contenham ligações covalentes**, como O_2^+ ou N_2^- , por exemplo. Neste caso, uma ordem de ligação positiva não significará, evidentemente, que o íon é estável isoladamente, uma vez que a ordem de ligação **não leva em conta o desbalanceamento de cargas**. Mas a comparação de seu valor com a da ordem de ligação da molécula de origem dará uma indicação da estabilidade de compostos formados com este íon. Comparando-se os dois íons mencionados, observa-se que a formação do primeiro **retira** um elétron de orbital antiligante. Assim, O_2^+ tem ordem de ligação maior que O_2 , deduzindo-se que aquele íon deve formar compostos razoavelmente estáveis. No segundo caso, ocorre o oposto: a formação do íon **coloca** um elétron em orbital antiligante. Assim, o N_2^- tem ordem de ligação menor que o N_2 , e não deve formar compostos tão estáveis quanto O_2^+ .

Tabela 1.8 – Ordem de ligação para os exemplos deste texto

	n_{eol}	n_{noal}	OL	estável?
H_2	2	0	1	sim
He_2 ou Be_2	2	2	0	não
O_2	10	6	2	sim

	n_{eol}	n_{noal}	OL	estável?
N_2	10	4	3	sim
O_2^+	10	5	2,5	só em composto
N_2^-	10	5	2,5	só em composto

1.4.2 HIBRIDIZAÇÃO

1.4.2.1 ORBITAIS sp^3

Até agora, todos os exemplos que demos de orbitais moleculares correspondiam a somas diretas de orbitais s ou p . Se existissem apenas estes tipos de orbitais moleculares, esperaríamos que o carbono, por exemplo, formasse apenas ligações simples (uma ligação σ a partir de orbitais atômicos p) ou duplas (uma ligação σ e uma ligação π , ambas formadas a partir de orbitais atômicos p).

Entretanto, no diamante, por exemplo, o carbono apresenta **quatro** ligações covalentes, iguais e simétricas entre si. Da mesma forma, o carbono forma também moléculas com esta configuração, como o CH_4 . A única explicação plausível para isto é a de que ele está utilizando **todos** os seus quatro elétrons mais externos (ou seja, os dos orbitais atômicos $2s$ e $2p$) para estas ligações. Este fato é razoável, pois a energia do orbital $2s$ não é muito menor que a do $2p$, e pode resultar um ganho energético se a energia dos orbitais moleculares formados estiver próxima da dos orbitais $2s$ dos átomos isolados.

Se quisermos descrever o processo de criação destes quatro orbitais moleculares iguais utilizando o mesmo raciocínio de soma de orbitais atômicos até agora empregado, precisaremos supor a existência de um **estado intermediário** com **quatro** orbitais atômicos similares e simétricos, cada qual contendo um elétron. Dois deles seriam provenientes do orbital $2s$, e os outros dois dos orbitais $2p$. Este estado intermediário é denominado **estado hibridizado** ([Figura 1.19](#)).

¹¹ Dizemos “provavelmente” porque estamos adotando um modelo simplificado que supõe o orbital molecular como uma soma exata de orbitais atômicos. A realidade pode ser um pouco diferente, de modo que um ganho “zero” pode ser na verdade levemente positivo ou negativo.

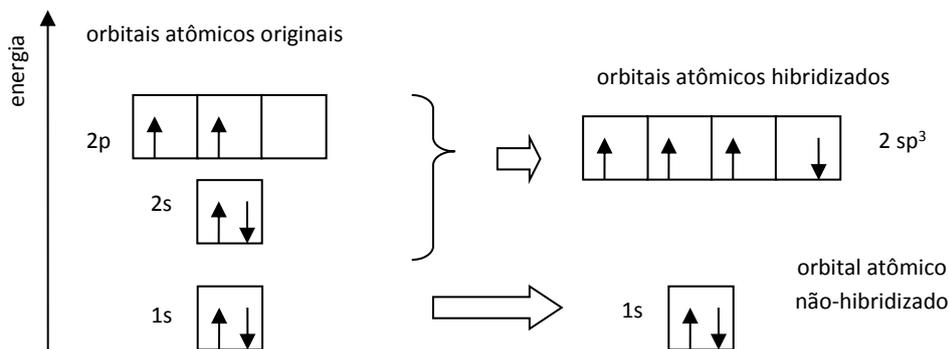


Figura 1.19 – Hibridização sp^3 do carbono ($Z=6$)

Neste exemplo, os orbitais criados recebem a denominação de sp^3 , por terem sido originados de *um* orbital *s* e *três* orbitais *p*. É importante mencionar que a energia de seus elétrons, no total, é **maior** que no estado não-hibridizado. Assim, o estado hibridizado é **instável**, e é imaginado apenas como um **caminho** para a formação de orbitais moleculares de menor energia.

No exemplo citado, o ângulo entre os quatro orbitais hibridizados (ou entre os quatro orbitais moleculares formados) é igual, por uma simples questão de simetria. É fácil calculá-lo por geometria: $109,47^\circ$ (ou seja, $109^\circ 28'$) (Figuras 1.20 e 1.21-a). Entretanto, **há compostos** nos quais os orbitais sp^3 **não têm todos os ângulos iguais ente si**. Isto ocorre quando alguns dos orbitais hibridizados não fazem ligações.

Um exemplo típico é o da **amônia, NH_3** . Dos quatro orbitais hibridizados sp^3 do nitrogênio, três formam ligações e o quarto tem um par não-ligado (Figura 1.22). Como o orbital não-ligado está sob atração de apenas um átomo, seus elétrons ocupam um volume maior, exercendo assim maior repulsão sobre os orbitais ligados, o que diminui o ângulo entre os mesmos, tornando-o *menor* que $109,47^\circ$ (Figura 1.21-b). Outro exemplo é o da **água e do H_2S** . O oxigênio e o enxofre formam quatro orbitais hibridizados sp^3 , mas *dois deles estão preenchidos*, restando dois para a ligação (Figura 1.23). Como os dois orbitais preenchidos têm um maior poder de repulsão e ocupam, tal como na amônia, um maior volume que os compartilhados, o ângulo entre os orbitais compartilhados é *menor* que $109,47^\circ$ (Figura 1.21-c).

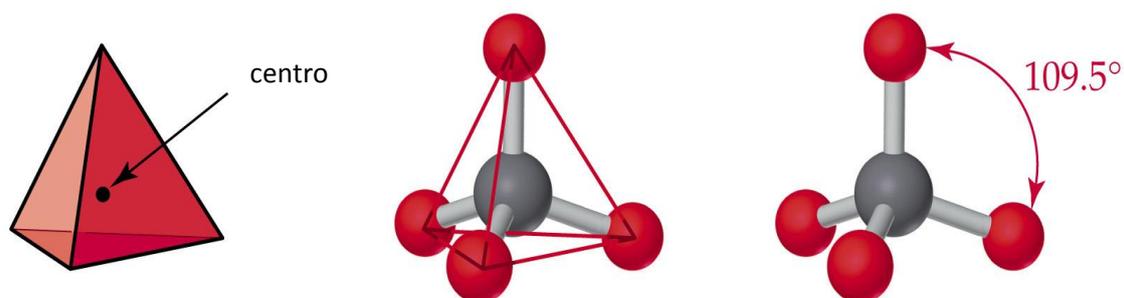


Figura 1.20 – Estrutura tetraédrica do metano. O mesmo ângulo se observa no diamante.

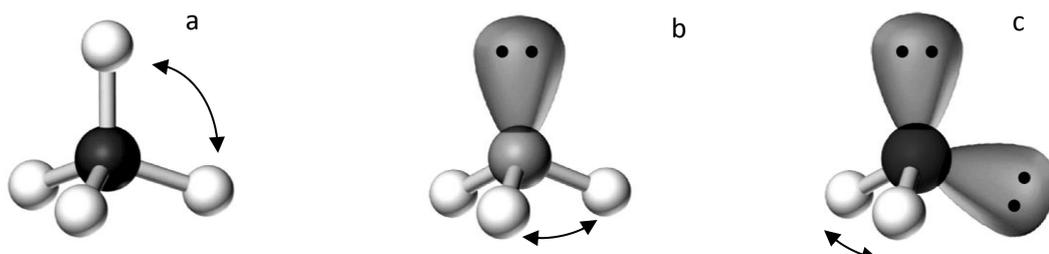


Figura 1.21 – Estruturas tetraédricas: a) metano ($109,5^\circ$), b) amônia (107°), c) água ($104,5^\circ$)

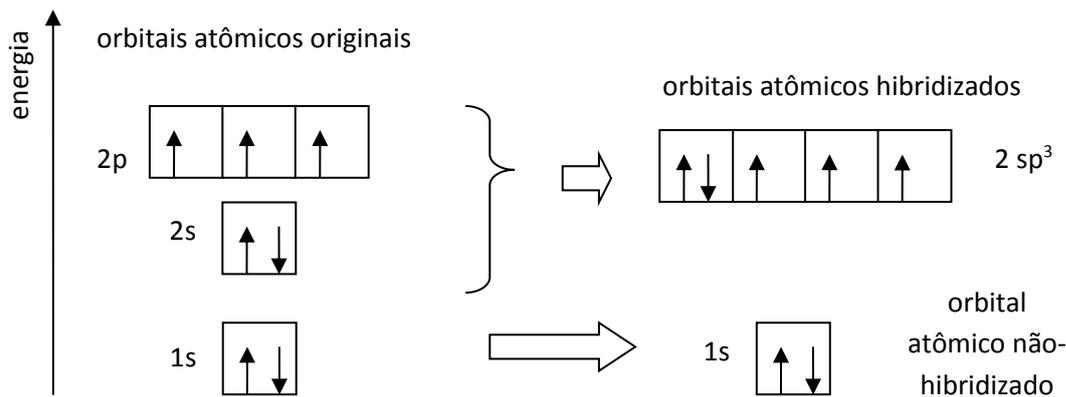


Figura 1.22 – Hibridização sp^3 do nitrogênio ($Z=7$)

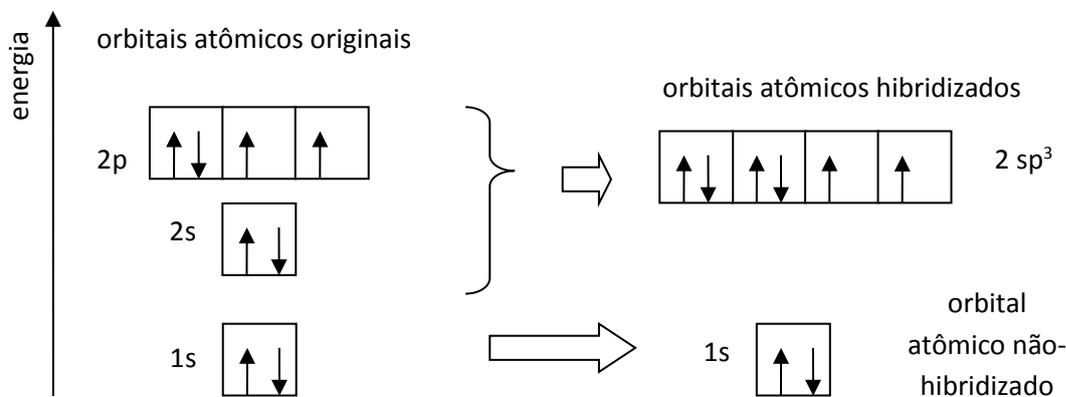


Figura 1.23 – Hibridização sp^3 do oxigênio ($Z=8$)

1.4.2.2 ORBITAIS sp^2 E sp

Como vimos, as hibridizações sp^3 explicam as configurações tetragonais, cujos compostos tinham os **quatro** orbitais ocupados, seja por elétrons compartilhados ou não. Outros arranjos são explicados pela formação de **apenas três ou dois** orbitais híbridos.

O **boro**, por exemplo, têm **três** elétrons na camada 2. Assim, ele forma **três** orbitais híbridos, denominados **sp^2** (Figura 1.24), que ficam em um mesmo plano, com um ângulo de 120° entre si (Figura 1.8). Resta um orbital 2p não-hibridizado (neste caso, vazio), com eixo a 90° do plano dos sp^2 . Com esta hibridização, ele forma, por exemplo, o BF_3 e o BCl_3 , que são moléculas planas. O **carbono** também pode formar híbridos sp^2 , como, por exemplo, para formar CH_4 . (Figuras 1.25 e 1.26).

O **berílio**, por sua vez, tem apenas **dois** elétrons na camada 2, sendo portanto um metal. Mas ele pode formar dois orbitais híbridos, denominados **sp** (Figura 1.27), a 180° um do outro, dando origem, por exemplo, a BeH_2 e $BeCl_2$, que são moléculas lineares. Restam dois orbitais 2p não-hibridizados (neste caso, vazios), a 90° entre si e a 90° do eixo dos orbitais sp . É interessante notar que a hibridização do berílio utiliza uma subcamada originalmente vazia, a 2p. O carbono também forma híbridos sp , como por exemplo para formar o aleno C_3H_4 (Figura 1.28).

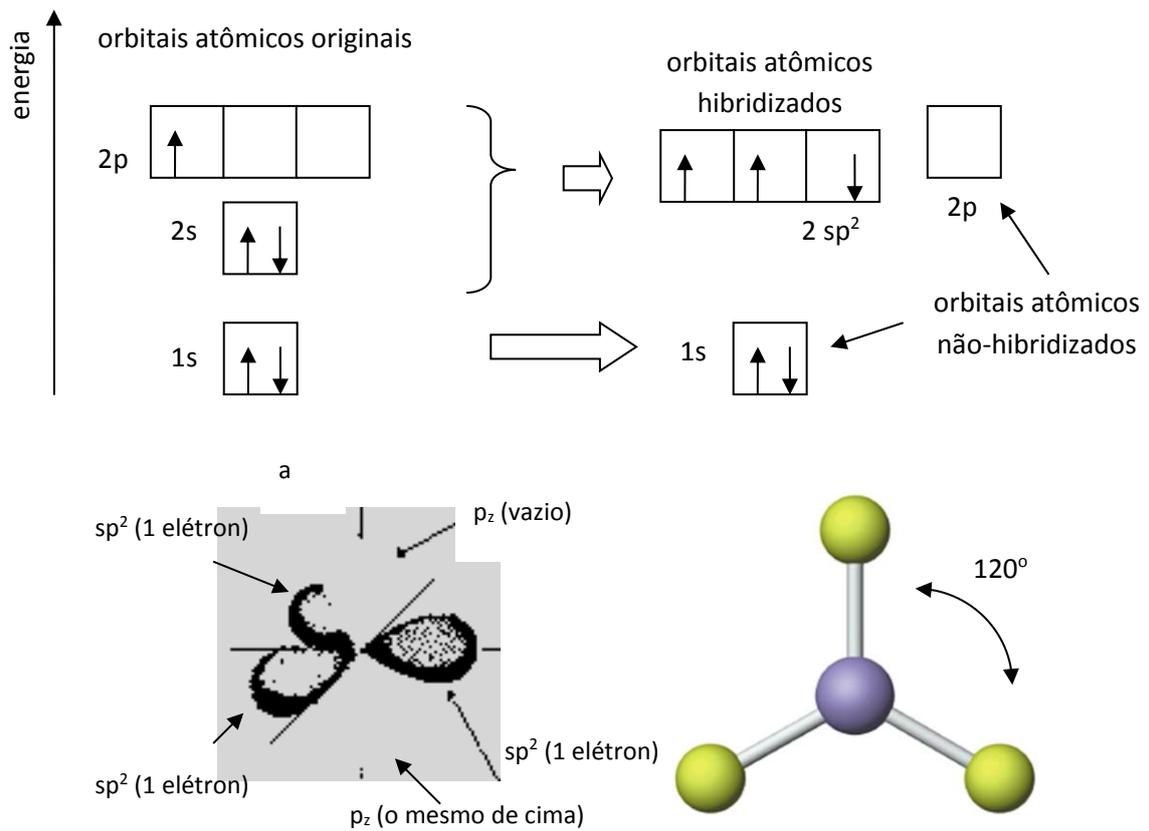


Figura 1.24 – Hibridização sp^2 do boro. a) Boro hibridizado. b) BF_3 ou BCl_3 , com ligações σ entre os orbitais híbridos do boro e orbitais p do flúor ou do cloro.

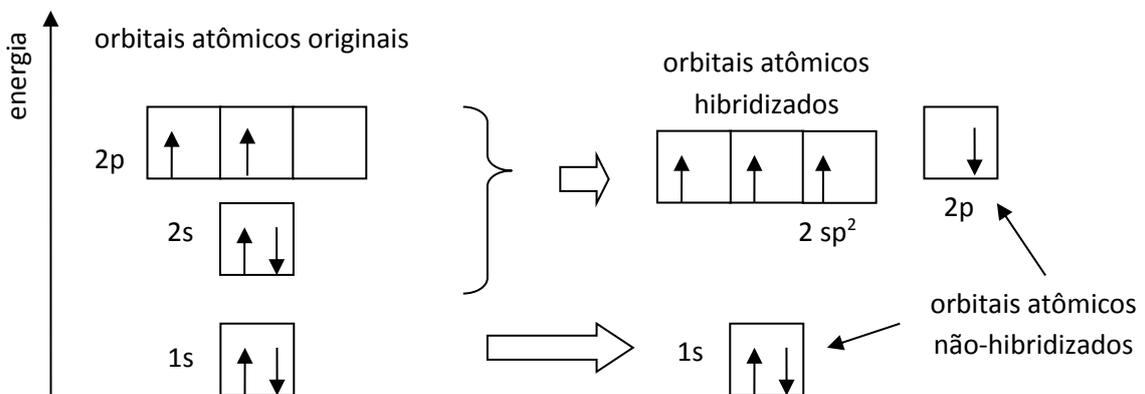


Figura 1.25 – Hibridização sp^2 do carbono

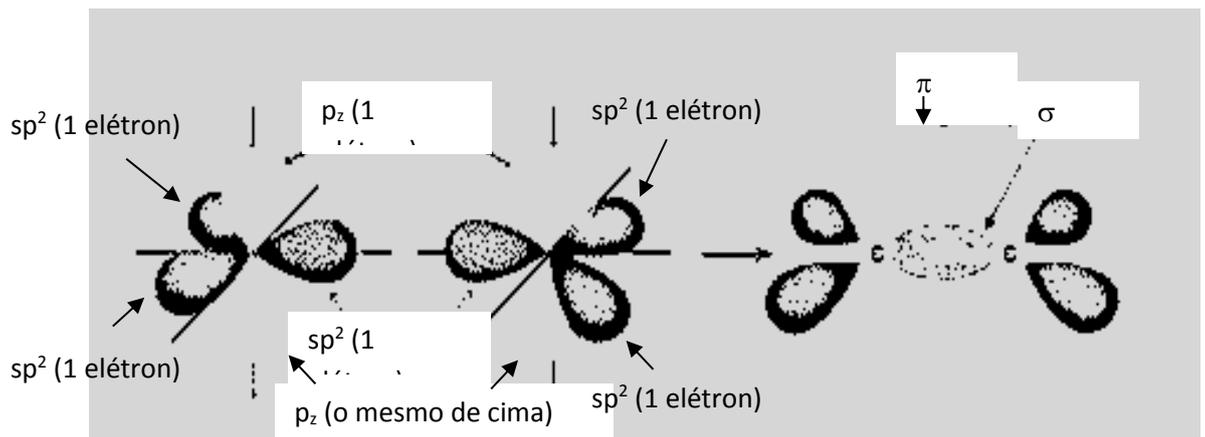


Figura 1.26 – Formação de uma ligação dupla de carbono (em CH_2 , por exemplo), com uma ligação σ a partir de dois orbitais híbridos sp^2 e uma π a partir de dois orbitais $2p$. Os hidrogênios fazem ligações σ com os quatro orbitais sp^2 restantes do carbono.

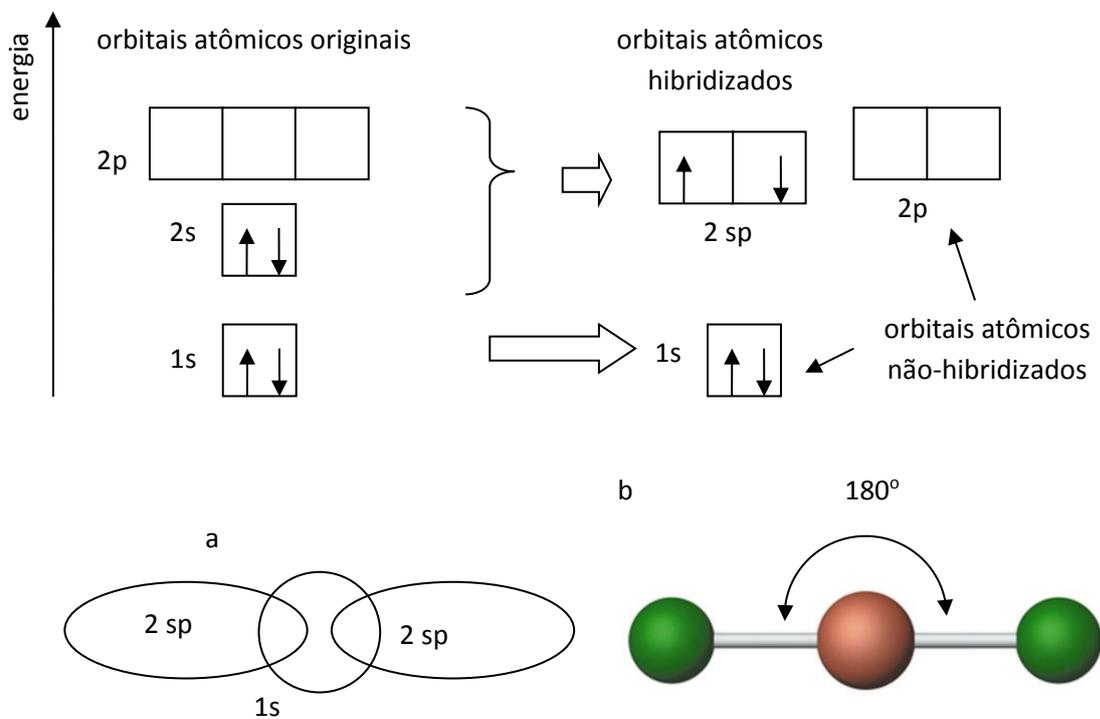


Figura 1.27 – Hibridização sp do berílio. a) Berílio hibridizado. b) BCl_2 ou BH_2 , com ligações σ entre os orbitais híbridos do boro e orbitais p do cloro ou s do hidrogênio.

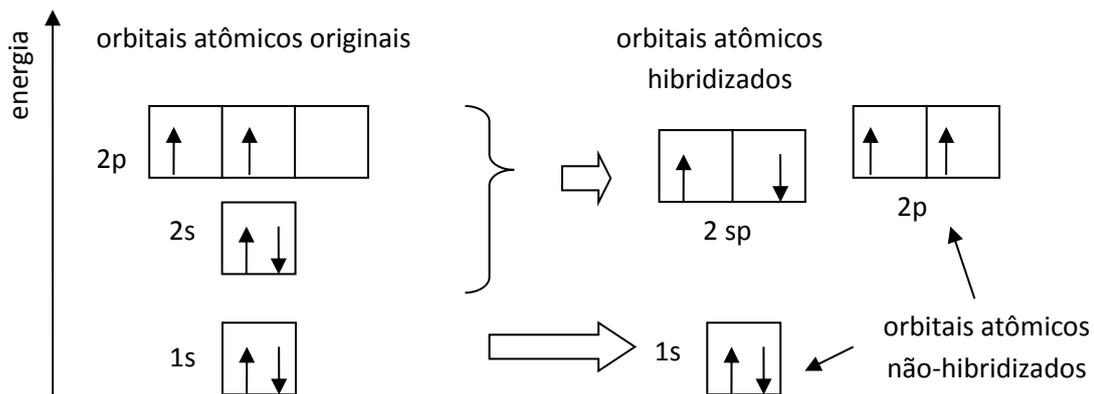
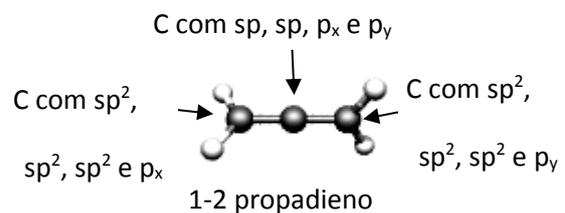


Figura 1.28 – Hibridização sp do carbono, acima. Ao lado, o aleno C_3H_4 , que contém C com hibridizações sp e sp^2 , formando duas ligações duplas. As ligações σ são entre sp e sp^2 e as ligações π são entre p_x e p_x e entre p_y e p_y (os índices x e y são arbitrários).



1.4.2.3 RESUMO SOBRE HIBRIDIZAÇÃO

- A hibridização ocorre em um átomo ou íon, e é um caminho para que este venha a formar ligações químicas utilizando os orbitais hibridizados.
- O estado hibridizado tem energia mais alta que o estado não-ligado e que o estado ligado, sendo portanto instável.
- Os orbitais atômicos que se misturam são os mais externos e devem ter energias semelhantes. Podem ser usados orbitais atômicos que não possuam elétrons originalmente.
- Todos os orbitais hibridizados contêm um ou dois elétrons. Os que tiverem dois elétrons não participarão da ligação.
- Os orbitais atômicos que não forem utilizados para hibridização permanecerão com sua configuração original.
- Os orbitais hibridizados têm formas alongadas e sua orientação espacial se dá da maneira mais simétrica possível.
- As ligações destes orbitais são do tipo σ e podem ocorrer tanto com orbitais s como com orbitais p do outro átomo.

Leitura complementar: hibridizações com orbitais d

Várias moléculas apresentam um átomo central com **cinco** ou **seis** ligações covalentes (às vezes denominadas ligações *hipervalentes*), como o PCl_5 e o SF_6 , por exemplo. Elas podem ser explicadas por hibridizações envolvendo uma subcamada d originalmente vazia (tal como a sp do berílio envolve uma subcamada p originalmente vazia) e recebem as denominações sp^3d e sp^3d^2 , respectivamente. A primeira leva a um arranjo trigonal bipiramidal e a segunda a um arranjo octaédrico.

1.4.3 MOMENTO DIPOLO ELÉTRICO

Define-se **momento dipolo elétrico** μ como o produto do valor de duas cargas elétricas de sinal oposto pela distância entre as mesmas.

$$\mu = \text{carga média} \cdot \text{distância entre as cargas} = z \cdot e \cdot d$$

onde z é o número médio de cargas, e é a carga do elétron e d é a distância¹².

Uma **molécula** terá um momento dipolo se o centro de suas cargas positivas **não coincidir** com o centro de suas cargas negativas. O valor do momento dipolo é uma característica importante que afeta a **coesão** entre moléculas através de forças de Van der Waals, o **poder de dissolução** de um líquido, seu **efeito sobre um campo elétrico**, etc. Por questões de simetria, uma molécula **homonuclear** como O₂, N₂ ou H₂ evidentemente não terá um momento dipolo. Moléculas **simétricas em relação a um átomo central**, como CO₂ ou NH₄, também não terão momento.

Nos demais casos, usualmente as moléculas apresentam um momento dipolo, pois o compartilhamento de elétrons dificilmente mantém o centro de cargas negativo no mesmo lugar em que estaria se os elétrons estivessem apenas nos orbitais atômicos. Na **Figura 1.28** apresentamos esquemas para uma molécula de HF, em três situações: a) átomos afastados (não-ligados), b) átomos com ligação covalente real, e c) átomos com os dois elétrons da ligação totalmente incorporados ao flúor, formando assim dois íons. Nestas figuras, fazemos um paralelo entre centro de carga elétrica e centro de massa.

No **primeiro caso** (Figura 1.28-a), as cargas positivas e negativas são iguais em cada átomo e, portanto, os centros de carga coincidem. No **segundo caso** (Figura 1.28-b), com a formação da ligação covalente, dois elétrons vão para uma região entre os átomos. Quanto mais próxima do flúor for esta região, maior a distância entre os centros de carga e, portanto, maior o momento dipolo.

No **terceiro caso** (Figura 1.28-c), um caso extremo, supôs-se que os dois elétrons seriam totalmente atraídos pelo flúor. Teríamos, na realidade, uma ligação iônica, que corresponderia ao maior momento dipolo possível entre hidrogênio e flúor¹³.

Deste modo, observa-se que o momento dipolo cresce com a **diferença de eletronegatividade** entre os dois participantes da ligação covalente, e é uma **medida do grau de caráter iônico** da mesma. Numericamente, o grau de caráter iônico pode ser dado pela relação entre o **momento real** de uma molécula (μ_{real} , que pode ser medido) e o **momento caso a ligação fosse puramente iônica** ($\mu_{\text{iônico}}$, que pode ser calculado). Calculemos, por exemplo, o valor teórico de $\mu_{\text{iônico}}$ para o HF, sabendo que a distância entre H e F é de $0,9171 \cdot 10^{-10}$ m (que equivale a $0,9171 \text{ \AA}$) e que a carga do elétron é $4,8 \cdot 10^{-10}$ esu:

$$\mu_{\text{iônico}} = 1 \cdot 4,8 \cdot 10^{-10} \cdot 0,9171 \cdot 10^{-10} = 4,4 \cdot 10^{-20} \text{ esu m} \equiv 4,4 \text{ debye}$$

O momento dipolo real do HF é $\mu_{\text{real}} = 1,91$ debye. Portanto, seu grau de caráter iônico é $\mu_{\text{real}} / \mu_{\text{iônico}} = 1,91 / 4,4 = 0,43$. Ou seja, a molécula de HF é 43% iônica.

Apresentamos na **Tabela 1.9** os momentos dipolo elétrico de algumas moléculas diatômicas. De HF até HI, observa-se uma diminuição da eletronegatividade do segundo elemento e um aumento da distância internuclear. O primeiro fator leva a uma diminuição do momento dipolo, enquanto o segundo leva a seu aumento. Observa-se que o primeiro efeito prepondera sobre o segundo.

¹² Uma unidade usual do momento dipolo elétrico é o Debye (ou D), que corresponde a 10^{-20} esu m ou $3,336 \cdot 10^{-30}$ Coulomb metro (esu é a unidade de carga elétrica no sistema CGS).

¹³ Este caso corresponderia a um caráter totalmente iônico de uma ligação covalente. Mas é bom mencionar que, obviamente, um cristal iônico, como um todo, **não** apresenta momento dipolo. Cada par ânion-cátion, por assim dizer, apresentaria um momento dipolo local, mas os diversos momentos se anulariam ao longo do cristal.

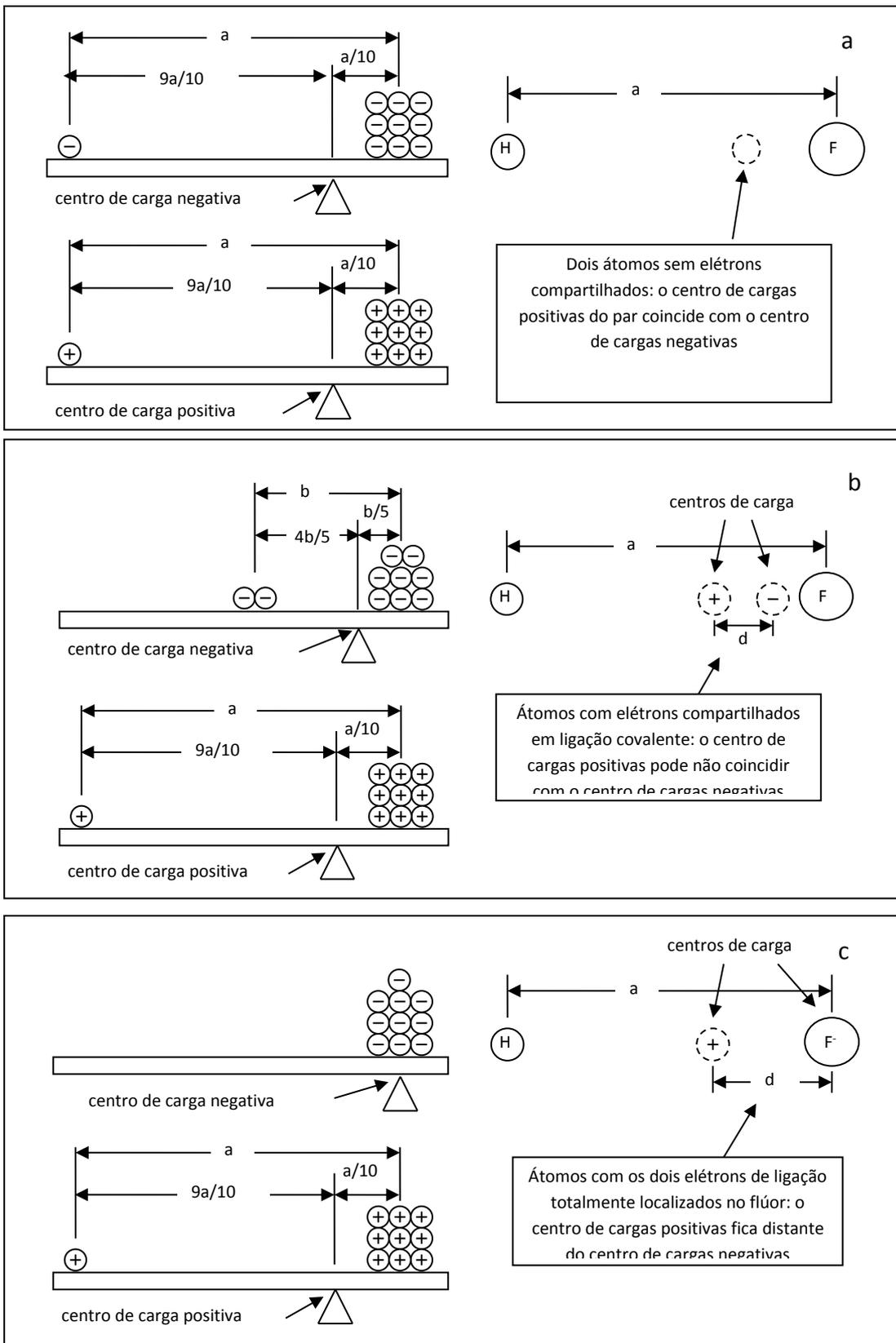


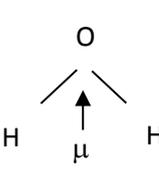
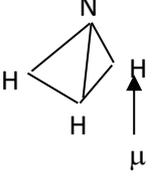
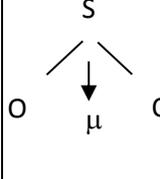
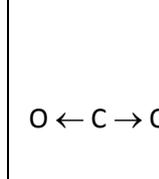
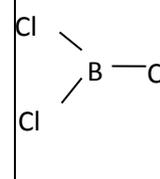
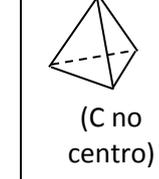
Figura 1.28 – Posição dos centros de carga elétrica para átomos em três situações: a) sem elétrons compartilhados; b) elétrons compartilhados; c) com caráter totalmente iônico.). Pode-se calcular o momento tanto considerando-se todas as cargas e a distância d , como considerando apenas uma carga e a distância a . (Desenhos fora de escala)

Na Tabela 1.10, apresentamos algumas moléculas com mais de dois componentes. Só apresentam momento, evidentemente, as que não têm uma distribuição simétrica em torno do átomo central. É o caso de H₂O (hibridização sp³ com duas ligações), NH₃ (hibridização sp³ com duas ligações) e SO₂ (hibridização sp² com duas ligações¹⁴). Ou seja, são sempre casos em que um ou dois orbitais hibridizados não participam da ligação, o que gera uma estrutura assimétrica.

Tabela 1.9 – Momentos dipolo elétrico para algumas moléculas diatômicas

	Distância internuclear (Å)	Eletronegatividade do não-hidrogênio	μ (Debye)
HF	0,9171	4,1	1,91
HCl	1,275	2,8	1,03
HBr	1,413	2,7	0,78
HI	1,604	2,2	0,38

Tabela 1.10 – Momentos dipolo elétrico para algumas moléculas tri ou mais-atômicas

H ₂ O	NH ₃	SO ₂	CO ₂	BCl ₃	CH ₄
					
sp ³	sp ³	sp ³	sp	sp ²	sp ³
1,85 Debye	1,49 Debye	1,61 Debye	0 Debye	0 Debye	0 Debye

1.5 CRISTAIS

Como já mencionamos, um determinado tipo de cristal pode ter qualquer extensão, mantendo ao longo dela suas propriedades. Por exemplo, qualquer que seja seu tamanho, um cristal de NaCl tem uma quantidade igual de íons de sódio e de cloro, um cristal de Fe tem apenas átomos de ferro, um cristal de Fe₂O₃ tem três átomos de ferro para cada dois de oxigênio, etc. Em termos de arranjo espacial, o mesmo ocorre. Descrevemos um cristal por meio de uma **unidade mínima** que se repete indefinidamente nas três direções do espaço.

1.5.1 CRISTAIS METÁLICOS

No caso das **ligações metálicas**, o cristal pode ser descrito simplificadamente como um conjunto de cátions imerso em um mar de elétrons (Figura 1.29).¹⁵ A agregação do cristal é mantida pela atração eletrostática entre os cátions e os elétrons. Como as forças eletrostáticas não são direcionais, elas não definem direções preferenciais no arranjo dos átomos. Ou seja, elas são **não-direcionais**. Assim, os cátions podem se organizar como se fossem, por exemplo, laranjas ou bolinhas de gude em uma grande caixa. Ou seja, os átomos podem procurar posições relativas que garantam os arranjos mais compactos e o maior número possível de vizinhos.

¹⁴ Inúmeros autores propõem a ocorrência de hipervalência no SO₂, o que implicaria em estrutura mais complexa que sp².

¹⁵ No caso do sódio, por exemplo, os cátions seriam formados pelos núcleos, de carga +11, e pelas camadas eletrônicas que permaneceram não-compartilhadas (1s², 2s² e 2p⁶), de carga total -10. O mar de elétrons, por sua vez, seria formado pelos elétrons da banda 3s.

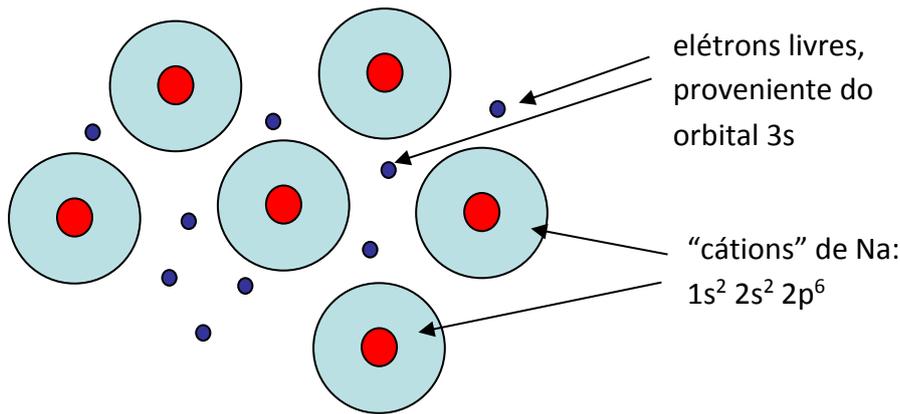


Figura 1.29 –
Modelo simples da
ligação metálica:
cátions e elétrons
livres

O número máximo de vizinhos que se consegue arrumar desta forma é doze, que ocorre nas estruturas cúbicas de face centradas e nas hexagonais compactas, mostradas a seguir. Grande número dos metais puros apresenta uma destas duas estruturas cristalinas. Outros tantos apresentam a estrutura cúbica de corpo centrado, que é um pouco menos compacta, com oito vizinhos por átomo (ver mais adiante).

1.5.1.1 ESTRUTURAS CRISTALINA

a) Cristais com arranjos compactos (hexagonal compacto e cúbico de face centrada)

Num arranjo de esferas idênticas (sejam laranjas ou átomos), o arranjo mais compacto corresponde ao empilhamento de planos como os mostrados na [Figura 1.30](#).

Vemos que neste plano (que chamaremos de Plano A) cada átomo tem 6 vizinhos próximos. Como mostra a [Figura 1.31](#), se colocarmos um plano semelhante, mas deslocado (Plano B), sob o Plano A, o átomo x terá três vizinhos próximos no outro plano. Se colocarmos sobre o plano A um terceiro plano em posição semelhante à do Plano B, o átomo cinza terá outros três vizinhos próximos. Assim, no total, cada átomo terá **doze** vizinhos próximos (seis no próprio plano, três no cima e três no de baixo). Este valor (12) é o chamado **número de coordenação**.

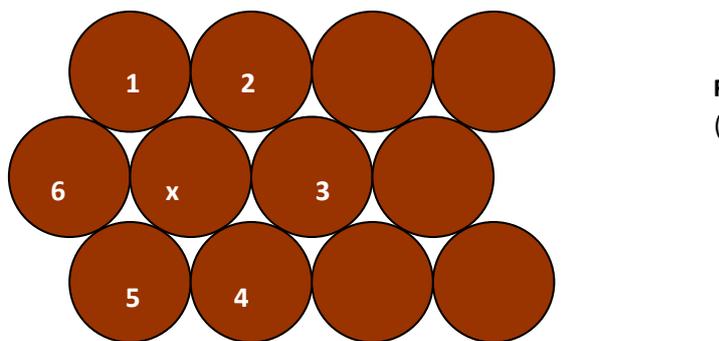


Figura 1.30 – Plano compacto
(mostrando-se que o átomo x
tem 6 vizinhos).

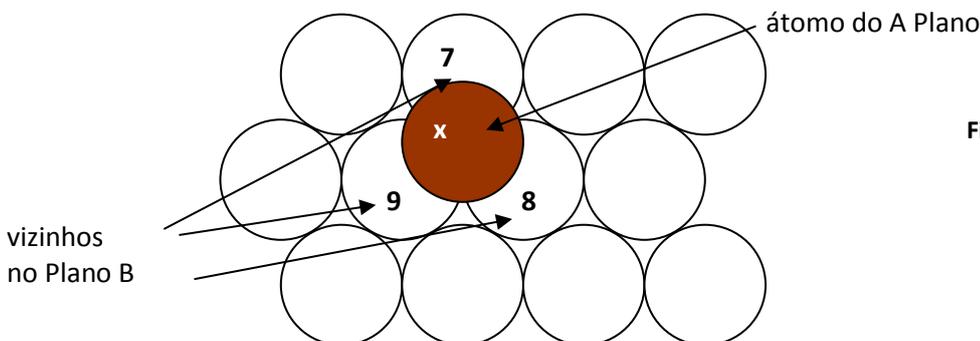


Figura 1.31– Três vizinhos no
plano compacto de baixo
(átomos brancos)

Na [Figura 1.32](#), observa-se que o plano de baixo e o plano de cima estão em posições equivalentes (ou seja, se não houvesse o plano do meio entre os dois, os átomos se tocariam topo a topo). Podemos dizer que ambos estão na posição A, e que o plano do meio está na posição B. Se prosseguirmos empilhando planos, teremos uma seqüência ABABAB..... Este tipo de arranjo cristalino é muito usual e se denomina **hexagonal compacto (HC)**. Sua célula unitária é mostrada na [Figura 1.33](#). É um prisma romboédrico (com ângulos de 120° e 60° na base) que liga os centros de 8 átomos de dois planos de mesma posição.

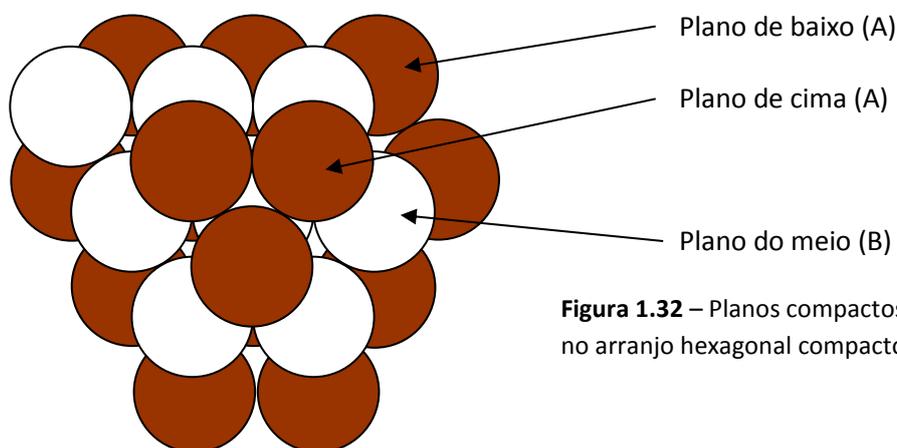


Figura 1.32 – Planos compactos sobrepostos no arranjo hexagonal compacto

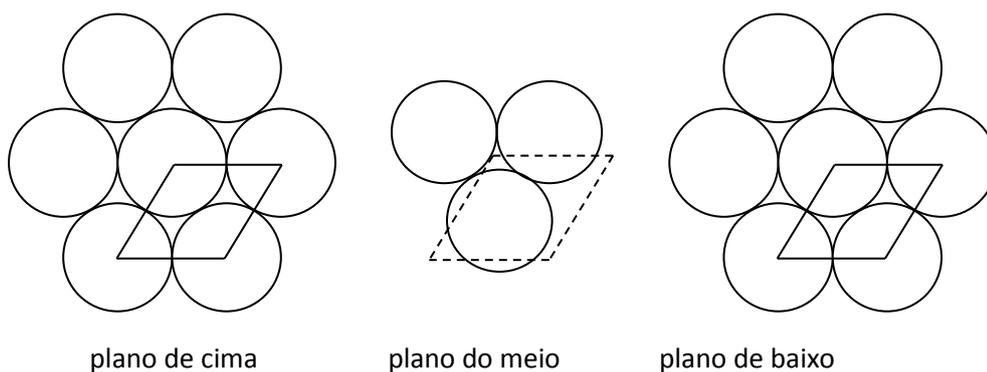


Figura 1.33 – Célula unitária do sistema hexagonal compacto

Um outro tipo de arranjo muito usual é o **cúbico de face centrada (CFC)**. Sua célula unitária é um cubo que une centros de átomos ([Figura 1.34](#)).

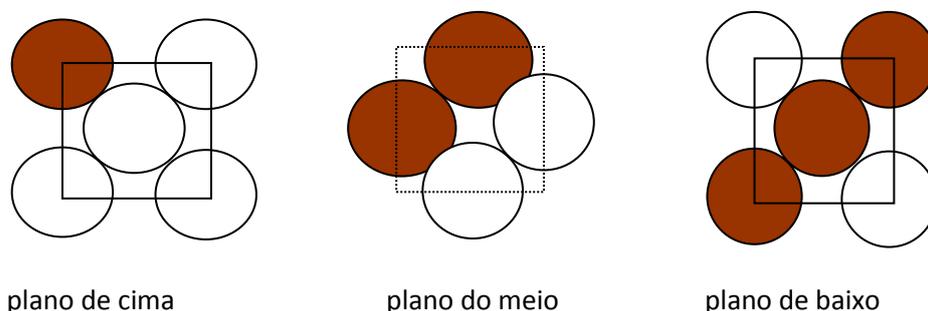


Figura 1.34 – Célula unitária do sistema cúbico de face centrada

Embora à primeira vista não pareça, este arranjo é tão compacto quanto o hexagonal compacto. O plano formado pelos seis átomos assinalados em cinza é um plano compacto igual aos do sistema hexagonal. A única diferença é que, ao invés de termos uma seqüência de empilhamento ABABAB..., agora temos ABCABC.... Ou seja, os planos compactos se alternam em três posições diferentes, ao invés de duas. É fácil ver a diferença ao compararmos a [Figura 1.35](#) à [Figura 1.32](#), diferentes apenas pelo deslocamento do plano mais de baixo:

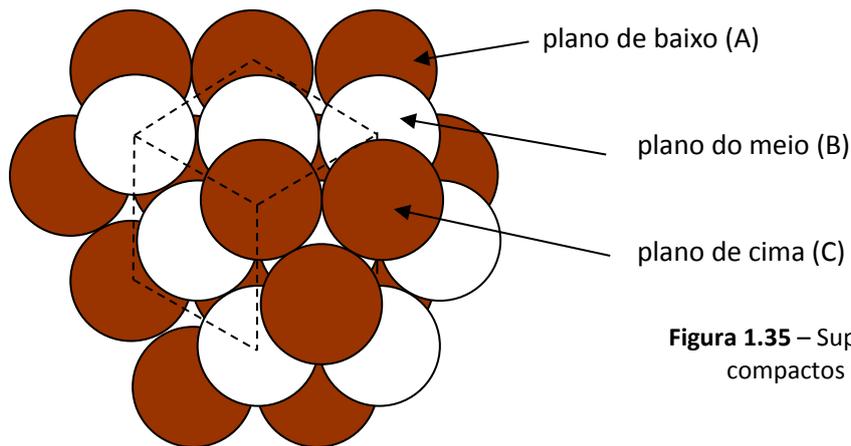


Figura 1.35 – Superposição de planos compactos no sistema CFC

Se, na Figura 1.35, selecionarmos átomos adequados, podemos ver uma célula unitária CFC. Tirando alguns átomos do caminho, temos a Figura 1.36. Observem que o desenho mostra 14 átomos (8 nos vértices e 6 nas faces). Entretanto, a célula unitária só contém 4 átomos, pois só 1/8 de cada átomo de vértice e só 1/2 de cada átomo de face está dentro da célula:

$$n_{\text{CFC}} = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$$

Tomando-se a face do cubo (Figura 1.37), é fácil observar a relação entre o parâmetro de rede a (aresta do cubo) e o raio r dos átomos. Na diagonal do quadrado da face tem-se quatro raios atômicos. Assim, por Pitágoras:

$$(4r)^2 = a^2 + a^2 \Rightarrow r = a\sqrt{2} / 4$$

É fácil verificar que o número de coordenação do CFC também é 12. A relação entre o “volume dos átomos” dentro da célula unitária e o volume da célula unitária é denominado **fator de empacotamento** e é igual a 0,74 tanto para o HC como para o CFC.

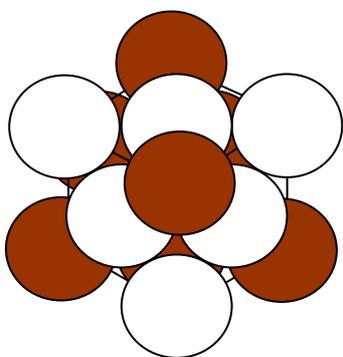


Figura 1.36 – Célula CFC

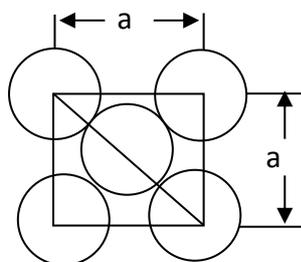


Figura 1.37 – Face CFC

b) Cristais cúbicos de corpo centrado (CCC)

Existe um outro arranjo cristalino que é um pouco menos compacto que o HC e o CFC, mas também é muito usual para metais puros. É o sistema **cúbico de corpo centrado**, cuja célula unitária possui um átomo em cada vértice e um átomo no centro do cubo (Figura 1.38).

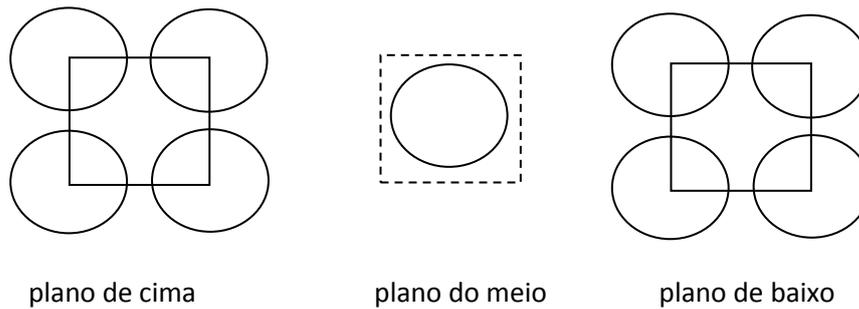


Figura 1.38 – Célula unitária do sistema cúbico de face centrada

Observa-se que os átomos das faces não se tocam. Os átomos se tocam nos planos diagonais, como representado na [Figura 1.39](#). Podemos utilizar esta figura para calcular a relação entre o raio do átomo r e o parâmetro de rede a :

$$(4r)^2 = (a\sqrt{2})^2 + a^2 \quad \Rightarrow \quad r = a\sqrt{3} / 4$$

É fácil verificar que o **número de coordenação** do CCC é igual a 8, ou seja, é menor que o dos sistemas compactos. Correspondentemente, o **fator de empacotamento** — 0,68 — é também menor. A célula CCC possui 2 átomos (8 vezes $1/8$ nos vértices, e 1 no centro):

$$n_{\text{CCC}} = 8 \times 1/8 + 1 = 2$$

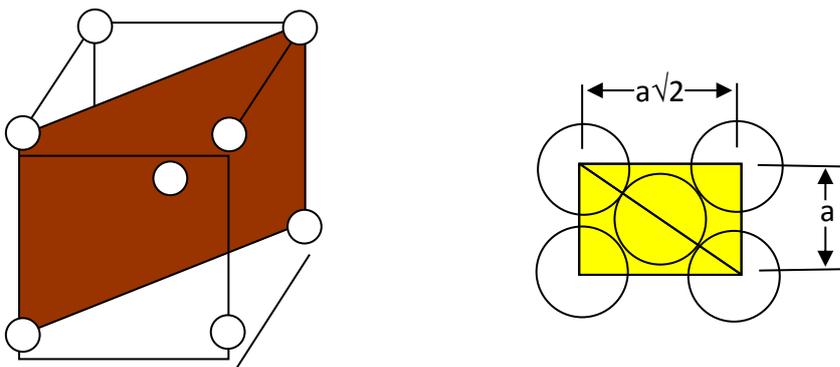


Figura 1.39 – Plano diagonal (no qual os átomos se tocam) no CCC

c) Outros cristais não-compactos

Quase todos os metais puros utilizam um dos três sistemas cristalinos descritos acima. Devemos registrar, contudo, que, além das simetrias cúbicas e hexagonais, existem outras simetrias possíveis, freqüentemente observadas em compostos intermetálicos, como as romboédricas, as tetragonais, as ortorrômbicas, as monoclinicas e as triclinicas.

1.5.1.2 PROPRIEDADES DOS MATERIAIS METÁLICOS

Nas ligações metálicas, como já vimos, os átomos podem ser vistos como cátions imersos em um mar de elétrons deslocalizados, cujas energias estão dentro de uma ou mais bandas. A coesão dos sólidos metálicos se deve à atração eletrostática entre os cátions e os elétrons livres. Destes fatos resultam algumas conseqüências importantes:

- Como a interação eletrostática entre os cátions e os elétrons livres **não depende da direção no espaço**, os cátions podem se ordenar no espaço livremente, privilegiando em grande parte arranjos que minimizem as distâncias entre eles, maximizem o número de vizinhos e tenham alta simetria. Este fato favorece a formação de **estruturas cristalinas compactas** como HC e CFC, ou um pouco menos compactas (mas ao menos cúbicas) como o CCC.

- Como as estruturas cristalinas não exigem grande similaridade total entre os cátions, é possível fazer **soluções sólidas cristalinas**¹⁶ **substitucionais** (quando os cátions têm tamanhos não muito dissimilares) ou **intersticiais** (quando os tamanhos são muito dissimilares) em amplas faixas de composição.
- Como não existem ligações rígidas nestes cristais (como ocorre nos cristais covalentes) nem íons com sinais opostos (como ocorre nos cristais iônicos), é possível realizar escorregamento entre planos compactos vizinhos, o que possibilita a **deformação plástica** dos materiais metálicos.
- Como as estruturas contêm elétrons livres e existem níveis energéticos disponíveis para que estes aumentem sua energia cinética, os metais são **condutores elétricos** e **bons condutores térmicos**¹⁷.
- Como os elétrons livres têm uma ampla variedade de energias (por pertencerem a uma banda), eles absorvem ampla faixa de frequências da luz visível, e reemitem também uma ampla faixa, dando origem ao **brilho metálico**.

O motivo para a formação da ligação metálica é a alta energia associada aos elétrons dos orbitais mais externos, nos átomos isolados. Eles estão sujeitos a uma atração eletrostática pequena, uma vez que estão muito afastados do núcleo, e a uma repulsão eletrostática grande, uma vez que entre eles e o núcleo encontram-se todos os elétrons das camadas mais internas. As energias envolvidas na retirada destes elétrons já foram discutidas no Capítulo 2 (Ligações Iônicas). Observa-se que ela tende a ser tanto menor quanto maior a redução do raio quando o átomo se torna cátion. Isto é mostrado na Tabela 1.11.

Tabela 1.11 – Energia de ionização para o primeiro elétron e redução do raio com a ionização

ionização	potencial de ionização (kJ)	raio iônico (Å) / raio atômico (Å) (%)
Na → Na ⁺	495,8	0,95 / 1,57 = 61 % (redução: 39%)
Ag → Ag ⁺	731,0	1,26 / 1,34 = 94 % (redução: 6%)

1.5.1.3 OS METAIS NA TABELA PERIÓDICA

Como vimos, os metais compartilham elétrons provenientes de subcamadas *s* da camada mais externa (e também, em alguns casos, elétrons de orbitais *p* externos, como veremos adiante).

O sódio, por exemplo, só tem **um** elétron na camada mais externa, e ele pertence à subcamada 3*s*. O cálcio tem apenas **dois** elétrons na camada mais externa, e eles pertencem a subcamada 4*s*. O mesmo ocorre com os chamados **metais de transição**, que também só têm um ou dois elétrons na camada mais externa¹⁸. A diferença entre os metais de transição e os metais das colunas IA e IIA é que nos metais de transição a camada que está sendo preenchida está um ou dois níveis abaixo (ou seja, subcamada *d* ou *f*) ao da camada externa, enquanto nas colunas IA e IIA a própria camada externa está sendo preenchida.

Como a **camada d** pode ter até dez elétrons, existem trinta metais de transição *d* nos níveis 4*s*, 5*s* e 6*s*. Como, nestes metais, o nível *d* acaba se tornando externo após a formação do cátion, ele contribui razoavelmente para suas características. Assim, eles apresentam uma **ampla gama de propriedades** químicas e físicas, como reatividade, ponto de fusão, densidade, etc.

A **camada f**, por sua vez, continua interna mesmo após a formação dos cátions, pois ela está **dois níveis** abaixo da camada externa. Assim, o fato de haver alguns elétrons a mais nesta camada não afeta sensivelmente algumas de suas propriedades físicas e químicas. Assim, os **lantânídeos e actinídeos**

¹⁶ Uma solução sólida cristalina consiste na dissolução, no estado sólido, de um dado elemento no cristal de um outro elemento. Ouro e cobre, por exemplo, formam soluções sólidas **substitucionais** com estrutura CFC. Já o carbono, que é um átomo pequeno, forma uma solução sólida **intersticial** no Fe CFC.

¹⁷ A condução térmica não se dá apenas por meio dos elétrons, mas a sua disponibilidade para o processo garante elevados valores de condutividade.

¹⁸ Eles terão dois elétrons na camada mais externa se obedecerem ao Diagrama de Pauling, e apenas um se não obedecerem. A maioria obedece, mas há inúmeras exceções, como Cr, Cu, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Ce, Gd, Pt, Au, Ac, Th, Pa, U, Np e Cm.

apresentam, por exemplo, **comportamentos químicos muito semelhantes**, o que faz com que eles sejam encontrados misturados entre si, na natureza, e com que sua separação seja trabalhosa.

Finalmente, incluem-se também entre os metais alguns elementos das colunas III-A, IV-A e V-A, como Al, Sn, Pb, Bi, etc. Neste caso, a camada mais externa inclui um a três elétrons na camada *p*, que são também compartilhados. O alumínio, por exemplo, compartilha seus dois elétrons 3s e seu elétron 3p.

1.5.1.4 FORÇA DA LIGAÇÃO

A força da ligação metálica é eletrostática, como no caso dos cristais iônicos. Entretanto, no caso de metais não se consegue estabelecer relações tão simples entre a força da ligação (associada às cargas e à distância) e propriedades mecânicas, como fizemos no caso das ligações iônicas, devido à grande importância de fatores microestruturais que dependem do processamento de cada material. Entretanto, é possível relacionar a força da ligação com a dificuldade de desagregação, ou seja, com a entalpia de vaporização. Verifica-se que, quanto maior a carga do cátion, maior é esta entalpia (Tabela 1.12).

Tabela 1.12 – Entalpia de vaporização

elemento	carga	entalpia de vaporização (kcal/mol)
Na	+1	23
Mg	+2	32
Al	+3	68

1.5.1.5 DEFORMAÇÃO PLÁSTICA

Os materiais metálicos usualmente são formados por um grande número de cristais, que se formam separadamente durante a solidificação, crescendo dentro do líquido até sua solidificação completa. Cada cristal terá, portanto, uma orientação cristalina diferente. Existe, assim, uma fronteira entre um cristal e outro, ou seja, entre cristais semelhantes mas com orientações cristalinas diversas.

A deformação plástica deste material consiste essencialmente na soma das deformações de cada um destes cristais. A deformação de cada cristal, por sua vez, se dá por meio de deslizamentos entre planos compactos contíguos. A Figura 1.40 ilustra o deslizamento de um único plano em um cristal, resultando uma pequena deformação do mesmo. A Figura 1.41, por sua vez, ilustra, esquematicamente, o deslizamento de inúmeros planos sob efeito de uma compressão externa, resultando na diminuição da altura e aumento da largura de m cristal. A Figura 1.42, finalmente, ilustra esquematicamente a deformação de um conjunto de cristais, em uma peça metálica.

Como já mencionado, estes deslizamentos entre planos compactos é possível por não existirem ligações covalentes rígida nestes cristais, nem íons com sinais opostos, que se repeliriam ao se deslocar suas posições relativas.

A maior ou menor facilidade de deformação depende de muitos **fatores microestruturais**, como o tamanhos dos cristais (denominados *grãos* pelos metalurgistas), a presença de defeitos cristalinos, etc, que dependem do **processamento** do material. Mas existe um fator mais simples e fundamental que afeta este comportamento: **o tipo de estrutura cristalina**. Vimos que as estruturas HC e CFC são aparentemente muito parecidas. Ambas são empilhamentos de planos compactos. Entretanto, o fato de um arranjo ser hexagonal e o outro ser cúbico afeta muito a ductilidade do metal. No arranjo HC, só existem planos compactos paralelos à base do hexágono. No CFC, os planos compactos existem em quatro direções no espaço. Assim, é muito mais fácil deformar um metal CFC. Não é por acaso, portanto, que desde a antiguidade a metalurgia se dedique mais a metais cúbicos, como o cobre (CFC), o ouro (CFC), a prata (CFC) e o ferro (CCC), do que a metais HC, como o zinco ou o magnésio. Os primeiros são maleáveis e podem facilmente ser transformados, por deformação mecânica, nas mais diferentes peças.

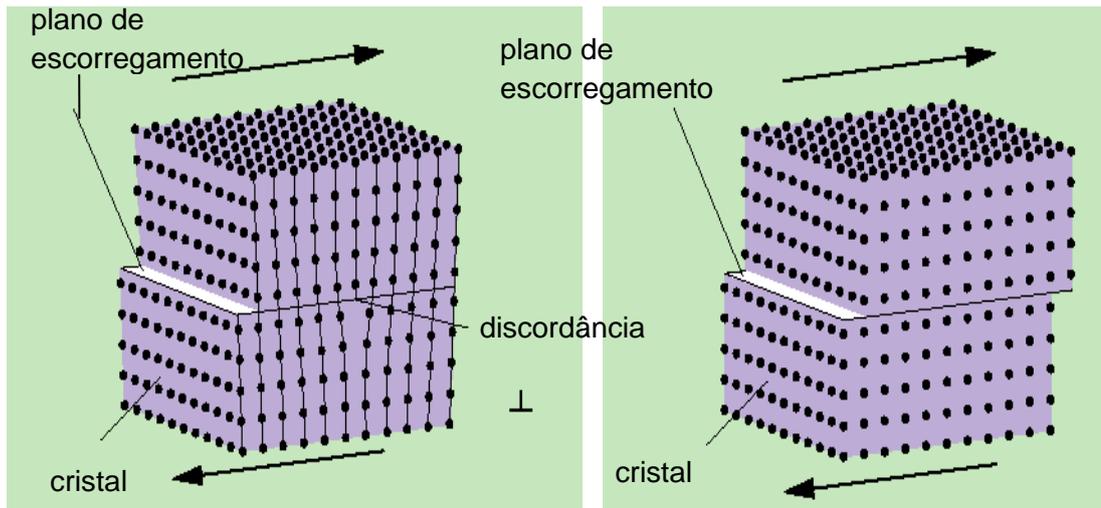


Figura 1.40 – Deslizamento de um plano compacto em relação a outro em um cristal. O deslizamento não ocorre todo de uma vez, mas sim através da movimentação de um defeito cristalino chamado *discordância*.

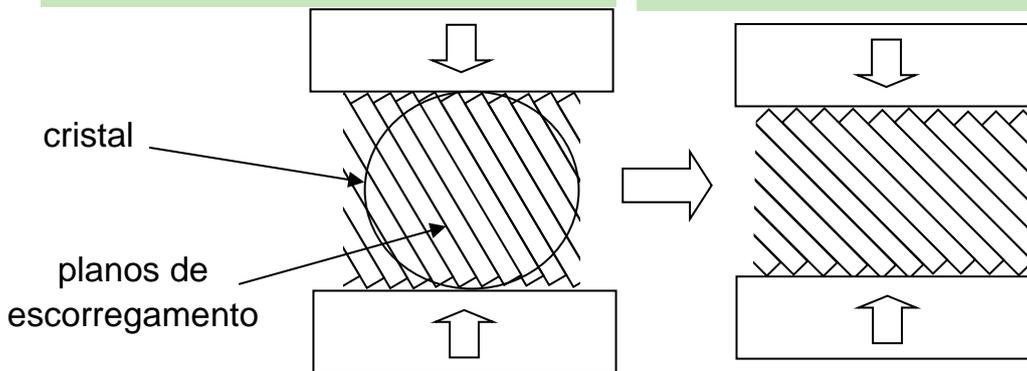


Figura 1.41 – Deslizamento ao longo de um conjunto de planos compactos gerando a deformação de um cristal quando sob compressão (visão esquemática simplificada)

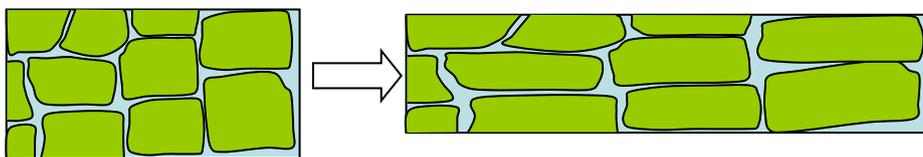


Figura 1.42 – Deformação de uma peça metálica formada por um conjunto de cristais sob efeito de uma compressão (visão esquemática simplificada)

1.5.2 CRISTAIS IÔNICOS

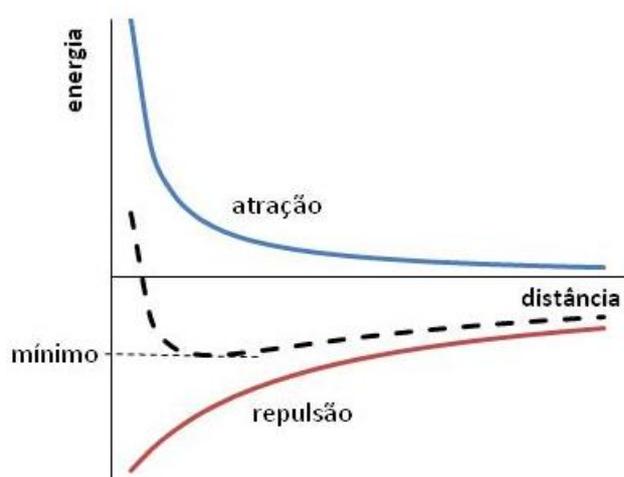
1.5.2.1 ESTRUTURA CRISTALINA

No caso dos **cristais iônicos**, o que mantém agregado o cristal é a atração eletrostática entre íons de cargas opostas, que devem ficar vizinhos na estrutura. À medida, porém, que os íons de sinal oposto se aproximam excessivamente, suas nuvens eletrônicas começam a se repelir, como ilustrado na Figura 1.43. Assim, para um par cátion-ânion, o equilíbrio é definido pela minimização da energia total. Para uma estrutura cristalina com vários cátions e ânions, contudo, as distâncias e posições são também afetadas pelas forças de repulsão, a uma distância maior, entre íons de mesmo sinal. Ou seja, íons de mesmo sinal se repelem, e não devem ficar vizinhos uns dos outros. Este fato impede, por exemplo, um arranjo com doze vizinhos por íon. Se, por exemplo, na Figura 1.30, a esfera *x* fosse um cátion, então as esferas 1, 2, 3, 4, 5 e 6 deveriam ser ânions, uma vez que, devido à repulsão, cátions não podem ser vizinhos de cátions. Mas as esferas 1 e 2, por exemplo, são vizinhas. Assim, elas não podem ser ambas ânions.

A minimização da energia total de um cristal iônico é obtida quando os ânions tem o máximo possível de cátions como vizinhos próximos, e vice-versa. Esta quantidade é denominada "número de coordenação". Como vimos, este número ser menor que doze. Considerações geométricas e resultados experimentais mostram que este número máximo é oito, valor que se encontra, por exemplo, no CsCl. Quando os tamanhos relativos dos cátion e dos ânions se tornam mais diferentes, este arranjo deixa de ser possível, passando-se para seis vizinhos por íon (por exemplo, NaCl) ou quatro vizinhos por íon (por exemplo, ZnS).

Este efeito é ilustrado na [Figura 1.44](#). Nos casos “a” e “b”, os cátions tem quase o mesmo tamanho que os ânions e é possível um arranjo com número de coordenação 4: 4 (no plano, o que corresponde, no caso, a 6:6 no espaço) sem que os ânions “se toquem”¹⁹, o que só vem a ocorrer nos casos “c” e “d”. Os casos “c” e “d”, portanto, são impossíveis, e a relação $R_{\text{cátion}}/R_{\text{ânion}}$ passa a exigir um arranjo diferente, tal como o representado no caso “e”. Com a diminuição subsequente da relação $R_{\text{cátion}}/R_{\text{ânion}}$, o arranjo de “e” torna-se também inviável, como mostrado no caso “f”.

Figura 1.43 – Energia de atração e de repulsão em função da distância entre centros de íons de sinais opostos. A linha tracejada corresponde à resultante das duas energias.



As relações $R_{\text{cátion}}/R_{\text{ânion}}$ referentes a situações-limite como as dos casos “c” e “f” podem ser calculadas por simples geometria. A [Tabela 1.13](#) apresenta os números de coordenação e os arranjos cristalinos do íon de maior raio (usualmente o ânion)²⁰. Os números de coordenação correspondentes à maioria dos compostos iônicos são 4 e 6, e correspondem aos arranjos mais frequentes de vazios intersticiais, os octaédricos e os tetraédricos. A [Figura 1.45](#) apresenta representantes destas estruturas. A [Tabela 1.14](#), por sua vez, apresenta exemplos de compostos dos diversos tipos de coordenação. Finalmente, a [Figura 1.46](#) mostra os arranjos cristalinos correspondentes a estes exemplos.

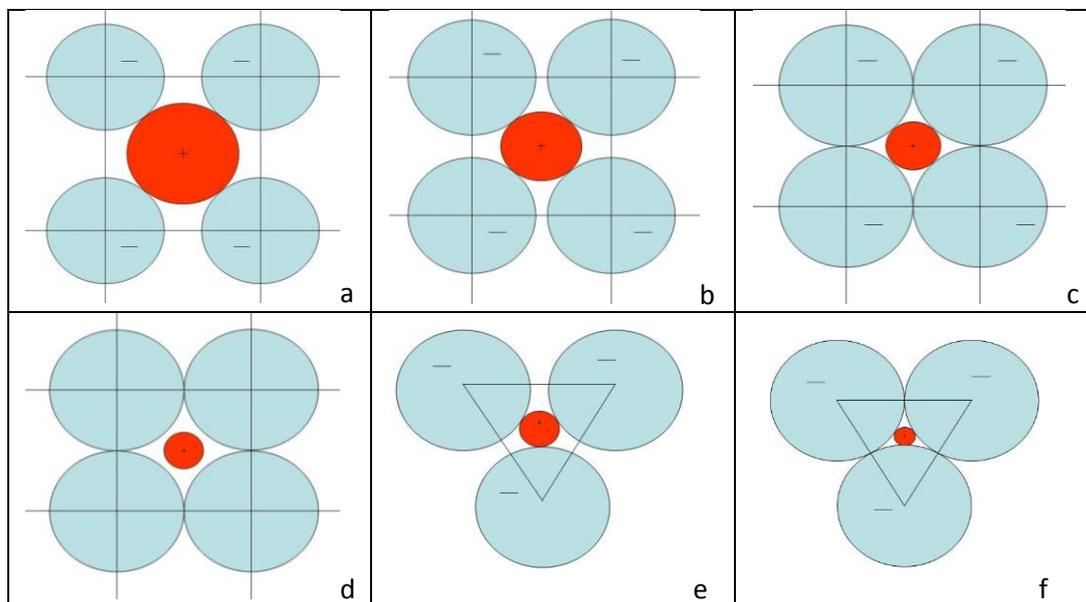


Figura 1.44 – Ilustração esquemática dos possíveis arranjos espaciais de ânions e cátions. Quando ânions “encostam” uns nos outros, a estrutura é impossível (casos “c”, “d” e “f”).

¹⁹ É claro que o verbo “tocar” refere-se apenas à representação simbólica do íon como uma esfera.

²⁰ Ao se descrever a estrutura cristalina a partir das posições dos íons de maior tamanho, entende-se que os de menor tamanho se alojam nos interstícios destas estruturas.

Tabela 1.13 – Relação entre raios de esferas pequenas (r) e grandes (R)

Número de coordenação de M	Arranjo de R	Relação entre raios r:R
8	Cúbico	> 0,73
6	Octaédrico	0,41-0,73
4	Tetraédrico	0,225-0,41
4	Planar Quadrada	0,41-0,73
3	Triangular	0,15 – 0,225

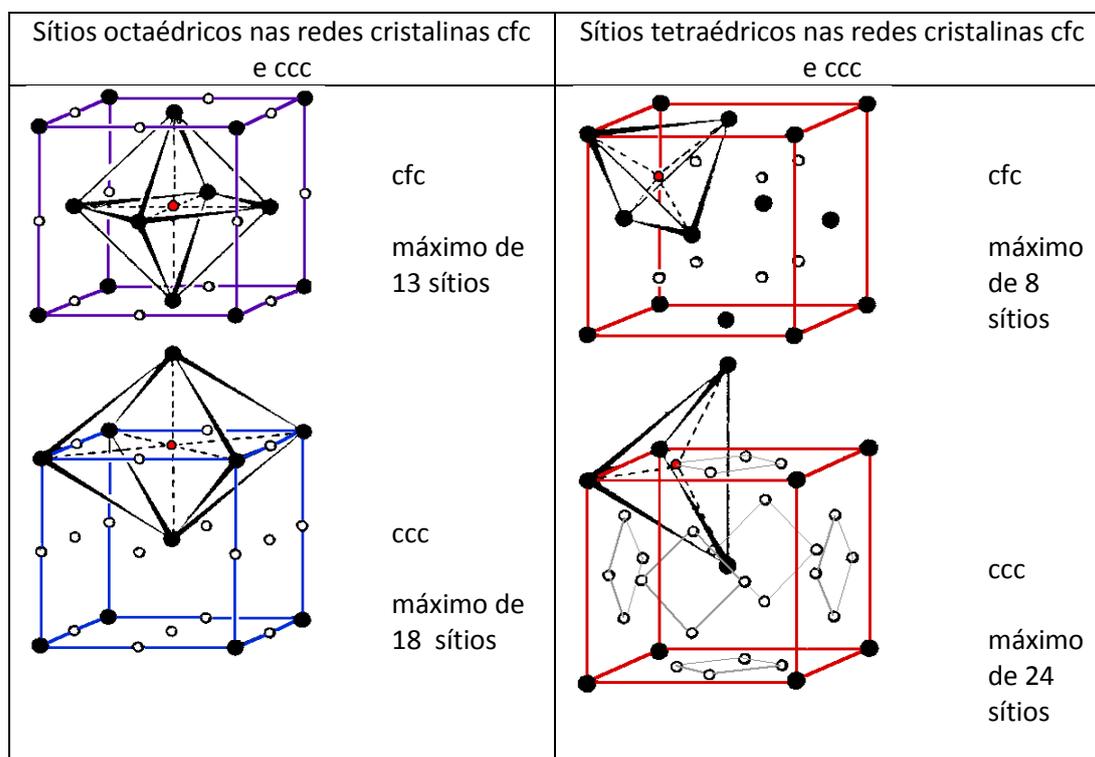


Figura 1.45 – Sítios octaédricos e tetraédricos

Tabela 1.14 – Geometrias de coordenação em cristais iônicos

Número de Coordenação	Geometria	Relação limite de raios	Íon coordenado	Composto
8	cúbica	0,732	Cs, Cl	CsCl
6	octaédrica	0,414	Na, Cl / Ti / Al	NaCl / TiO ₂ / Al ₂ O ₃
6	prisma trigonal	0,528	Ni	NiAs
4	tetraédrica	0,225	F / Zn, S / Be	CaF ₂ / ZnS / BeF ₂
3	Trigonal plana	0,155	O	TiO ₂

1.5.2.2 FORÇA DA LIGAÇÃO IÔNICA

Como já vimos, a principal força que mantém a agregação de um cristal iônico é a atração eletrostática, expressa pela Lei de Coulomb:

$$F = - z_1 z_2 q^2 / r^2$$

Assim, devemos esperar que várias propriedades dos cristais iônicos estejam relacionadas às distâncias entre íons e às suas cargas. Um primeiro exemplo pode ser dado pela dureza. Se compararmos compostos iônicos mantendo certas características constantes, verificamos que, para cargas iguais, a dureza decresce claramente com o aumento da distância entre íons. A Figura 1.47 ilustra este fato. Se, pelo contrário, mantivermos

aproximadamente constante a distância entre íons, verificamos que a dureza aumenta com a carga, como ilustra a [Figura 1.48](#).

	<p>Coordenação cúbica (8:8) – estrutura do composto CsCl</p> <p>Este tipo de estrutura ocorre para o CsCl, CsBr e CsI</p> <p>não é comum</p>
	<p>Coordenação octaédrica (6:6) – estrutura NaCl –</p>
	<p>'Coordenação (4:4) - blenda e wurtzita</p> <p>Nesses compostos a relação entre os raios é maior que 0,414:1. Assim, fica claro que aqui o tamanho dos íons não é o fato controlador da estabilidade.</p>
	<p>Estrutura cristalina para compostos iônicos com estequiometria AB₂</p> <p>Coordenação (8:4) fluorita (CaF₂).</p> <p>coordenação 6:3, do rutilo, TiO₂</p>

Figura 1.46 – Estruturas cristalinas típicas para diversas relações de coordenação

Um segundo exemplo pode ser dado pela temperatura da decomposição de carbonatos em óxidos. Nos carbonatos, como o ânion CO₃ é muito grande, o raio iônico do cátion tem pouca influência na distância entre os íons. Nos óxidos, pelo contrário, o ânion O²⁻ é muito pequeno, e o raio iônico do cátion tem grande influência na distância entre íons. Assim, ao se aumentar o tamanho do cátion, temos dois efeitos:

- O carbonato tem uma pequena diminuição da força de agregação
- O óxido tem uma grande diminuição da força de agregação

Ou seja, ao se aumentar o tamanho do cátion, desfavorece-se a decomposição do carbonato em óxido. Em outras palavras, esta decomposição ocorre em temperaturas mais altas. Isto é ilustrado na [Figura 1.49](#).

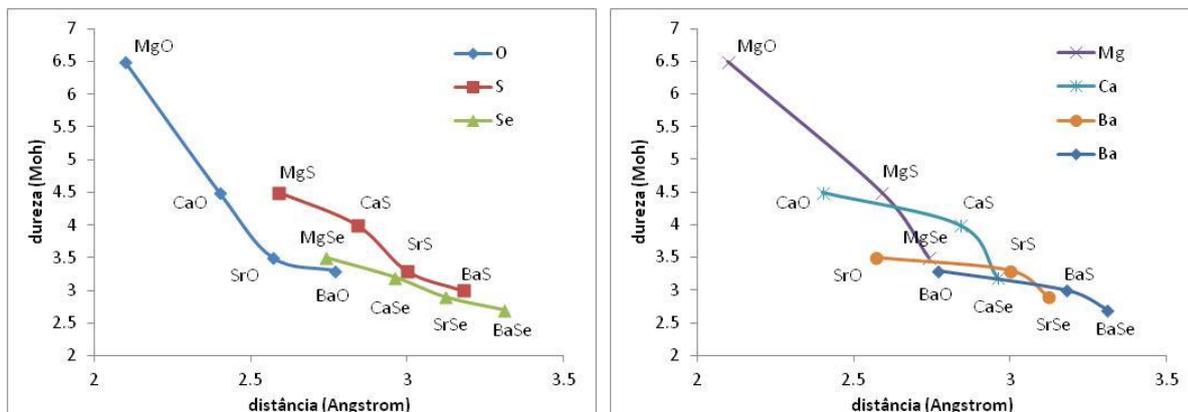


Figura 1.47 – Variação da dureza na Escala de Moh com a distância MX (cátion-ânion) para alguns cristais com estrutura NaCl e cargas +1 e -1

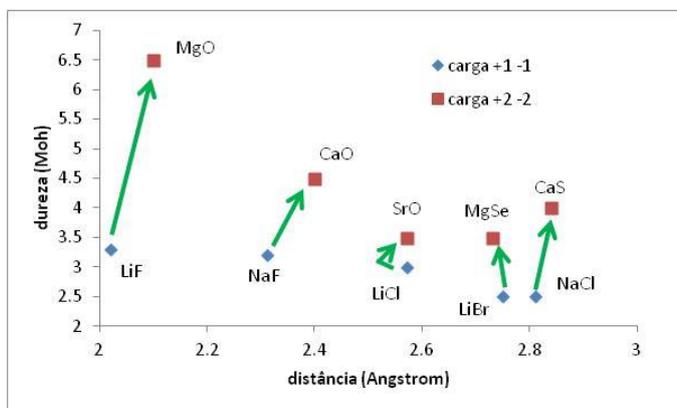


Figura 1.48 – Variação da dureza com a carga iônica em alguns cristais com estrutura NaCl

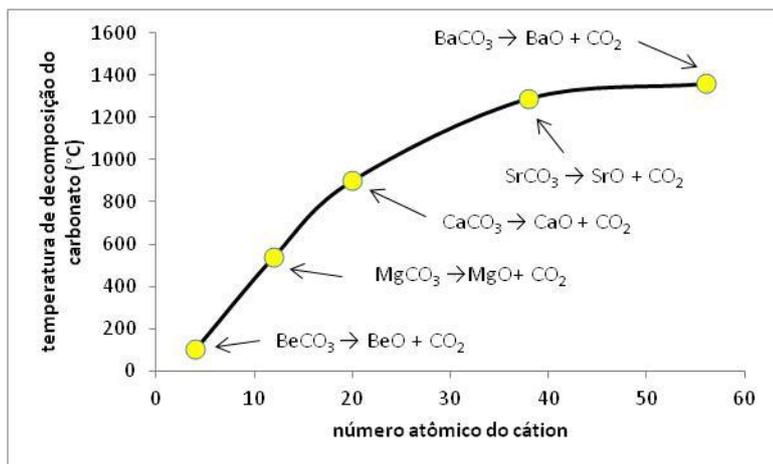


Figura 1.49 – Temperatura de decomposição de carbonatos em função do número atômico de seus cátions

1.5.2.3 FUGA DO CARÁTER IÔNICO

O modelo de ligação iônica apresentado até aqui não discutiu o efeito que um íon pode ter sobre a nuvem eletrônica de seus vizinhos. Um cátion pequeno, por exemplo, atrai em sua direção a nuvem eletrônica de um ânion grande, deformando-a. A este fenômeno se denomina “polarização” do ânion. A configuração final se aproxima daquela de uma ligação covalente, em que há compartilhamento da nuvem eletrônica entre dois átomos. O aumento do caráter covalente da ligação iônica resulta em aumento de sua estabilidade e é regido pelas chamadas “Regras de Fajans”. As duas primeiras são intuitivas:

- O caráter covalente aumenta ao **diminuir o tamanho** ou ao **aumentar a carga do cátion**.
- O caráter covalente aumenta ao **aumentar o tamanho** ou a **carga do ânion**.

A terceira regra é um pouco menos intuitiva:

- Mantidas as demais condições, o caráter covalente é menor para íons com configuração de gás nobre do que para os demais.

A relação entre a carga do cátion e seu raio iônico é denominada “potencial iônico”. Em vista do fenômeno da polarização, tal denominação pode causar alguma confusão, pois um aumento do potencial iônico conduz a um aumento do caráter covalente (pela primeira Regra de Fajans), ou seja, a uma maior fuga do caráter iônico.

1.5.3 CRISTAIS COVALENTES

Tanto nos cristais metálicos como nos iônicos, a agregação é assegurada por forças eletrostáticas que, como mencionado, são não-direcionais (ou seja, sua intensidade só depende da distância). Nos cristais covalentes, pelo contrário, as ligações são **altamente direcionais**, pois elas estão vinculadas a orbitais moleculares. O diamante, o silício e o germânio são exemplos de cristais covalentes. Nestas estruturas, o C, o Si e o Ge apresentam quatro orbitais moleculares com ângulos de xx graus entre si. Assim, a única estrutura possível é a mostrada na Figura 1.50. Ela apresenta simetria **cúbica de face centrada**. Da figura, tem-se inicialmente a impressão de que a estrutura é mais complicada que a CFC. Contudo, se observarmos um par C-C como o indicado na figura, verificamos que cada um destes átomos de carbono obedece à simetria CFC, e portanto o par obedece à mesma.

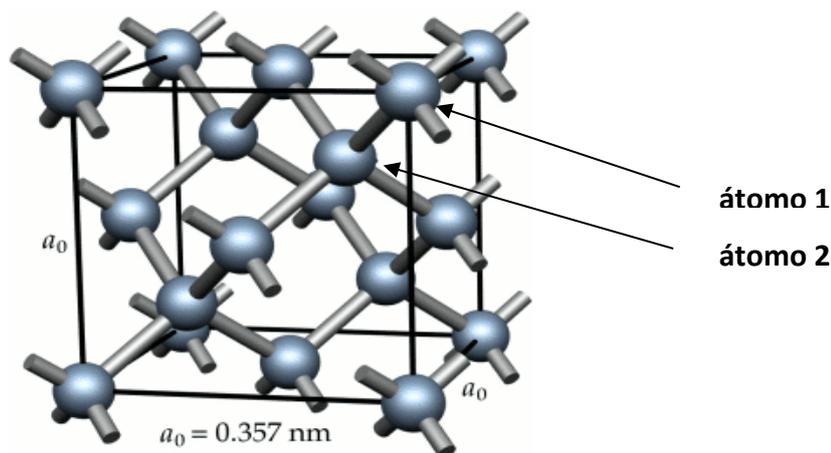


Figura 1.50 – Exemplo de cristal covalente: diamante

Para ficar mais claro, apresentamos na Figura 1.51 os três planos superiores do cubo da Figura 1.50, e indicamos o par de átomos considerado. O átomo 1 evidentemente obedece à simetria CFC. O átomo 2 também obedece: para verificar, basta desenhar o seu plano de maneira mais completa, o que é feito na Figura 1.51-b. Pode-se observar que este plano é semelhante ao do topo (e também ao de meia altura) e que, portanto, estes átomos de C seguem a simetria CFC.

1.5.4 CRISTAIS FORMADOS POR FORÇAS DE VAN DER WAALS E PONTES DE HIDROGÊNIO

O gelo consiste em moléculas de água unidas por pontes de hidrogênio. Na estrutura resultante, entre dois oxigênios haverá um hidrogênio. Ele poderá estar em uma das duas situações mostradas na Figura 1.52. Se esquecermos os hidrogênios, a estrutura do gelo é hexagonal, como mostra a Figura 1.53. Cada oxigênio está ligado a outros quatro oxigênios, através de quatro hidrogênios. Dois deles estarão ligados a ele por covalência. Haverá assim, diversos arranjos possíveis para a estrutura. Cada tetraedro poderá ter seis

diferentes configurações, mostradas na [Figura 1.54](#). Se o arranjo for ordenado, cada oxigênio terá exatamente duas ligações covalentes e duas pontes. No gelo real, contudo, o arranjo é desordenado.

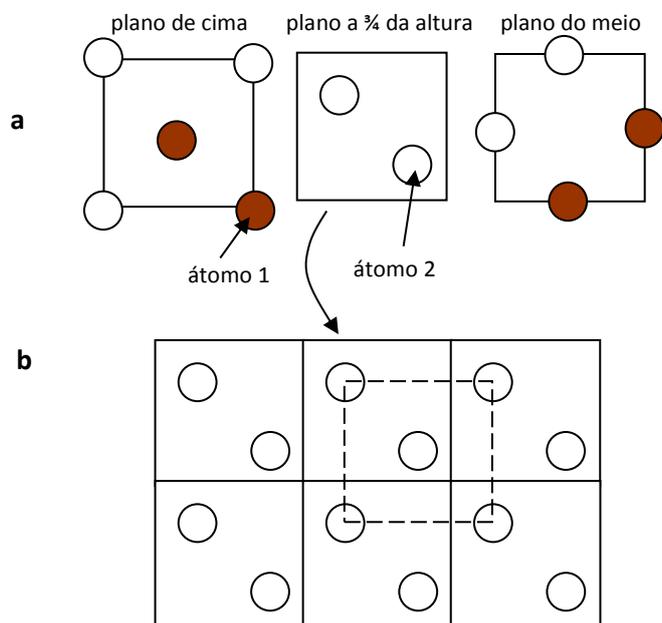


Figura 1.51 – Planos da estrutura do diamante. a) os três planos superiores (os átomos escuros são os quatro vizinhos próximos do átomo 2); b) visualização mais ampla do plano a $\frac{1}{4}$ da altura, com seis cubos.



Figura 1.52 – Posições do próton H^+

Figura 1.53 – Estrutura do gelo

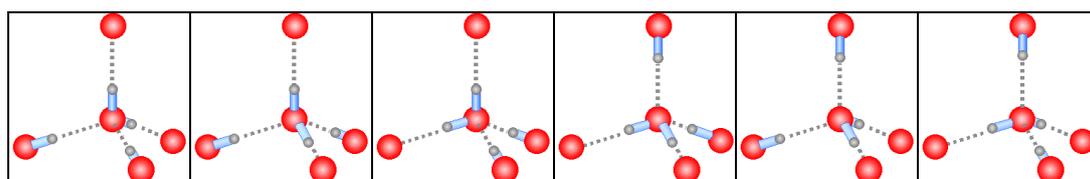
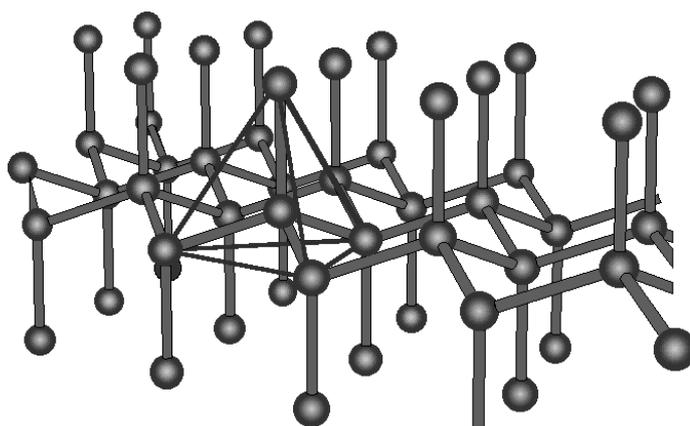


Figura 1.54 – Os seis possíveis arranjos na estrutura do gelo

1.6 FORÇAS DE VAN DER WAALS E PONTES DE HIDROGÊNIO

1.6.1 FORÇAS DE VAN DER WAALS

Forças de Van der Waals são forças de natureza eletrostática, de fraca intensidade (tipicamente de 1 a 10 kcal/mol), que atuam entre moléculas ou átomos, ou internamente a moléculas. Eles ocorrem entre átomos e moléculas que possuem orbitais saturados e que, portanto, não podem mais formar ligações covalentes. Elas podem operar em distâncias onde existe pouco ou nenhum recobrimento eletrônico, mas sua intensidade decrece muito rapidamente com o aumento da distância (tipicamente, estas forças são proporcionais ao raio⁻⁶). Por este motivo, elas são muito sensíveis ao aumento de temperatura, uma vez que a agitação térmica é responsável por variações das distâncias entre as moléculas ou átomos. Por este motivo, usualmente os compostos moleculares apresentam baixos pontos de fusão, exceto quando suas cadeias são muito longas, como é o caso de inúmeros polímeros.

Por não estarem vinculadas à geometria dos orbitais, as forças de Van der Waals têm **caráter não direcional**, tal como as ligações puramente iônicas ou puramente metálicas. Diferentemente destas, contudo, apenas em casos específicos elas estão vinculadas à formação de estruturas cristalinas, devido à forma mais complexa das moléculas.

A natureza dos diferentes tipos de forças de Van der Waals é ilustrada na [Figura 1.55](#). Duas delas dependem da polarização de nuvens eletrônicas:

- Dipolo permanente – dipolo induzido: nesta interação, um dipolo permanente induz um dipolo em uma nuvem eletrônica apolar.
- Forças de London: nesta interação, duas nuvens eletrônicas originalmente apolares induzem uma à outra durante uma oscilação instantânea em sua polarização, e se mantêm polarizadas.

Outra duas dependem apenas de dipolos permanentes, e portanto só ocorrem em moléculas polares:

- Dipolo permanente – dipolo permanente.
- Dipolo permanente – íon.

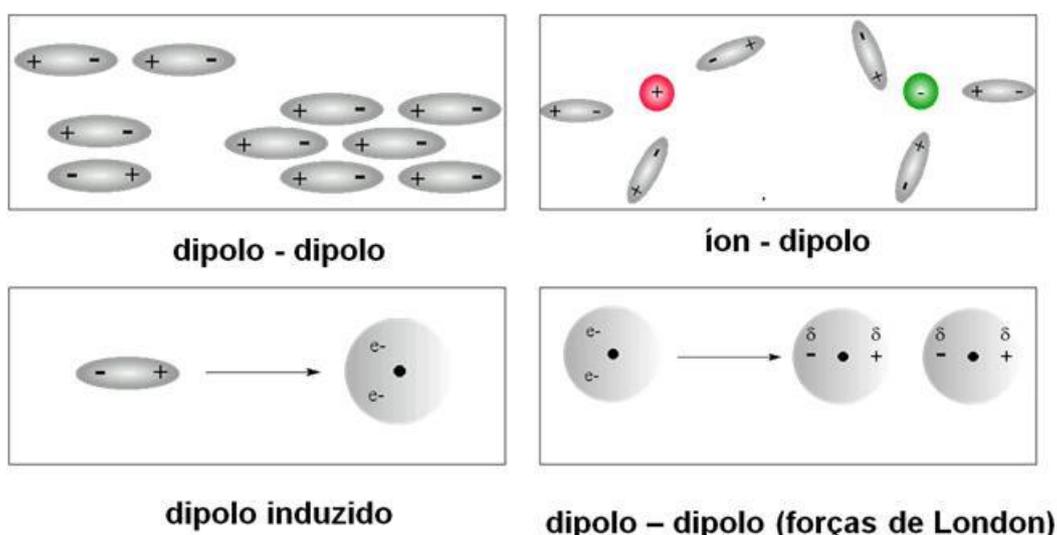


Figura 1.55 – Forças de Van der Waals

Destas quatro formas de interação, as menos intuitivas são as Forças de London. Entretanto, elas são muito importantes, mesmo em compostos polares. A [Figura 1.56](#) ilustra este fato. Para compostos apolares, como CO, ou pouco polares, como HI, as Forças de London superam em milhares de vezes as demais forças,

como esperado. Para os compostos polares, como HBr, HCl ou NH₃, as interações envolvendo dipolos permanentes ganham grande expressão, mas continuam menos importantes que as Forças de London.

A intensidade das Forças de London e das interações dipolo permanente – dipolo induzido depende da facilidade de polarização das nuvens induzidas. Esta facilidade, denominada “polarizabilidade”, cresce com o tamanho das nuvens eletrônicas. Assim, por exemplo, a temperatura de fusão dos gases nobres cresce com seu número atômico, como ilustra a [Figura 1.57](#).

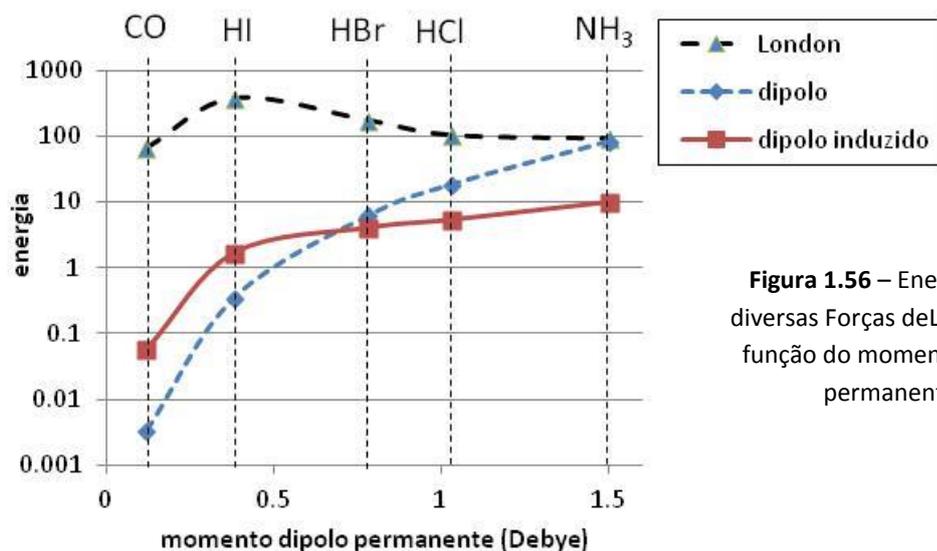


Figura 1.56 – Energias das diversas Forças de London em função do momento dipolo permanente

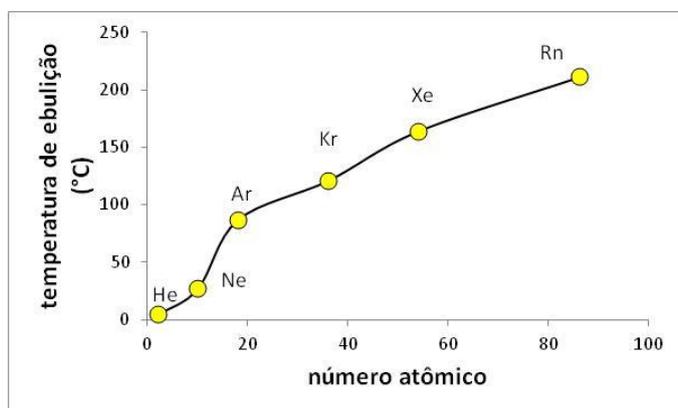


Figura 1.57 – Temperatura de ebulição de gases nobres em função de seu número atômico

1.6.2 PONTES DE HIDROGÊNIO

Pontes de hidrogênio são ligações que se estabelecem entre átomos que já estão ligados a moléculas através de ligações covalentes. Elas envolvem um próton (H⁺) razoavelmente livre de elétrons, e um par de elétrons isolados, pertencentes a um outro átomo. Para estar “razoavelmente livre de elétrons” (ou seja, para que a densidade eletrônica a seu redor seja pequena), o hidrogênio deve pertencer a uma ligação covalente polar com algum átomo ávido por elétrons (X⁻). O par de elétrons isolados, por sua vez, deve pertencer a um átomo (Y) que tenha também alguma ligação covalente, e que pode ou não estar na mesma molécula que o hidrogênio.

Usualmente as pontes de hidrogênio são representadas por linhas tracejadas (e as covalentes por linhas cheias): $X^- \text{---} H^+ \text{----} Y^-$. A [Figura 1.58](#) mostra a representação de uma ponte de hidrogênio entre duas moléculas de água, no estado sólido. Neste exemplo, X e Y são ambos átomos de oxigênio (teríamos assim a seguinte representação: $O^- \text{---} H^+ \text{----} O^-$).

Na [Figura 1.58](#) podem-se observar dois detalhes importantes:

- O próton H^+ da ponte fica aproximadamente sobre a reta que une os dois núcleos de oxigênio de moléculas diferentes (ou seja, $O^- \text{---} H^+ \text{----} O^-$ formam aproximadamente uma reta no espaço)
- A ponte mantém um ângulo determinado com as ligações covalentes do oxigênio que contribui com os elétrons isolados (o da direita, na representação acima)

Esquemáticamente, podemos representar estes dois fatos do seguinte modo (para duas moléculas de água unidas por uma ponte de hidrogênio):

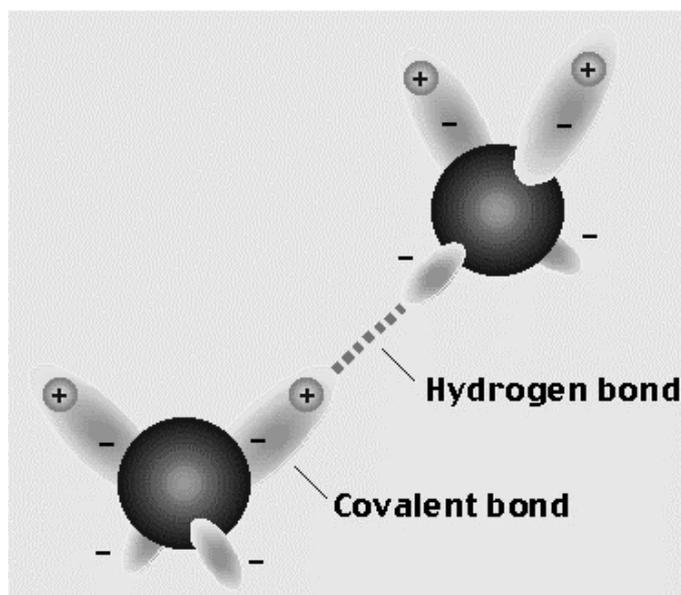
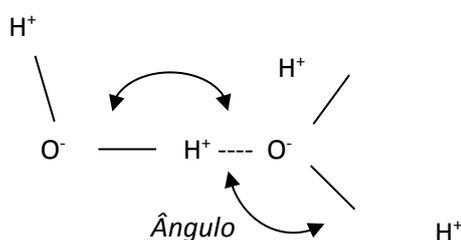


Figura 1.58 – Pontes de hidrogênio entre duas moléculas de água. O sinal “-“ indica simplesmente que a nuvem é de elétrons, e não o número de elétrons.

Um critério para definição da existência de uma ligação por ponte de hidrogênio é que a distância entre X e Y seja inferior à soma de seus raios de van der Waals²¹. No exemplo do gelo, a distância entre os dois oxigênios é de 276pm, e a soma de seus raios de van der Waals é 304pm. Em outros compostos, a distância O-O pode ser ainda menor (por exemplo, 240pm na Ni-etilmetilglicoxima, e também 240pm no sal ácido do ácido cloromaleico).

²¹ Define-se *raio de van der Waals* como aquele correspondente à mínima distância entre dois centros de átomos na ausência de ligação química.

Energia das pontes de hidrogênio

A energia das pontes de hidrogênio usualmente é baixa, da ordem de poucas dezenas de kJ/mol, principalmente quando formada entre moléculas neutras. Por exemplo:

N—H ---- N	6 – 17 kJ/mol	O—H ---- N	6 – 21 kJ/mol
C—H ---- N	6 – 17 kJ/mol	F—H ---- F	29 kJ/mol
O—H ---- S	17 – 21 kJ/mol	F—H ---- O	46 kJ/mol

(Dados de B.E.Douglas et al.)

Quando formadas por sistemas íon-molécula, as energias são maiores.

HOH ---- F ⁻	98 kJ/mol	(Dados de N.W.Alcock)
[H ₃ O] ⁺ ---- OH ₂	151 kJ/mol	
[FHF] ⁻	220 kJ/mol	

Efeitos das pontes de hidrogênio

a) Aumento de pontos de ebulição

Mesmo quando suas energias são baixas, as pontes de hidrogênio modificam substancialmente as propriedades dos compostos onde elas existem. Por exemplo, como mostra a [Figura 1.59](#), a água teria um ponto de ebulição da ordem de -100°C se não houvesse pontes de hidrogênio unindo suas moléculas no estado líquido.

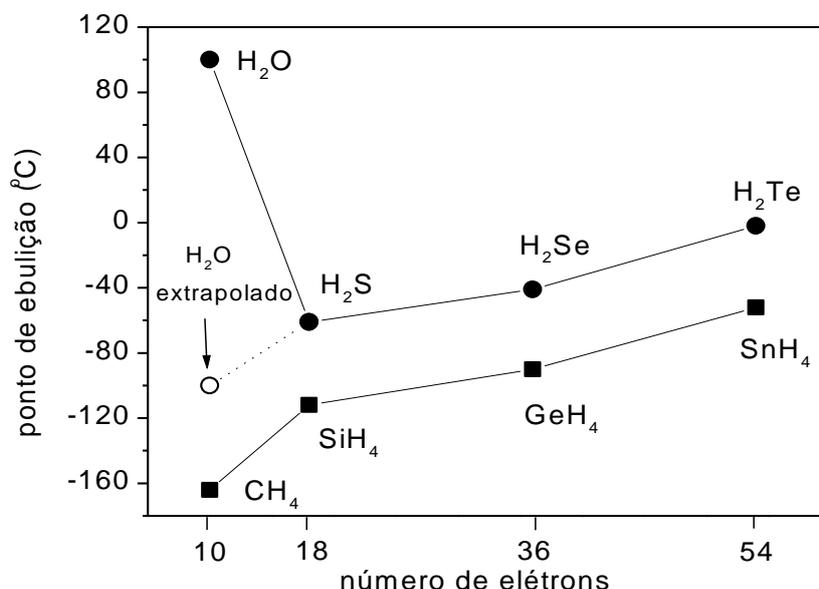


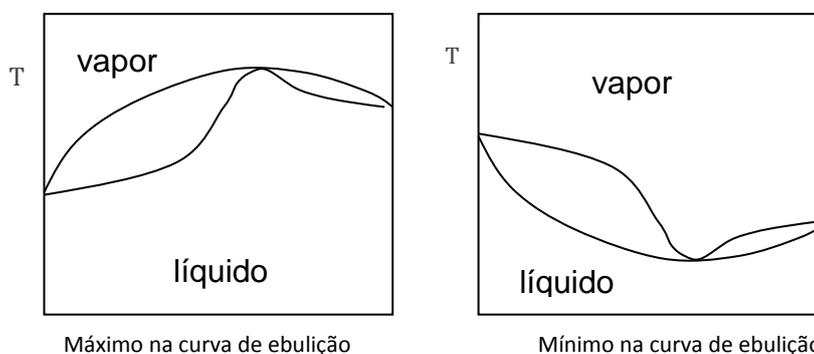
Figura 1.59 – Efeito da ponte de hidrogênio sobre o ponto de ebulição da água

b) Comportamento azeotrópico

Ao misturarmos líquidos que não apresentam pontes de hidrogênio fortes quando sozinhos, mas as apresentam quando agrupados, pode-se observar a formação de um máximo nas curvas de ebulição, para

uma dada proporção dos líquidos (Figura 1.60). Isto corresponde a um desvio negativo da Lei de Raoult²², ou seja, a uma interação mais forte entre moléculas diferentes do que entre moléculas iguais. Em outras misturas ocorre o fenômeno contrário, ou seja, um desvio positivo da Lei de Raoult, que gera um mínimo nas curvas de ebulição. Seria o caso em que pontes de hidrogênio se formam mais facilmente entre moléculas iguais do que entre moléculas diferentes. Se o desvio for muito intenso, o sistema pode separar-se em duas fases, como no caso de água e hidrocarbonetos.

Figura 1.60 –
Comportamento azeotrópico



c) Solubilidade

Os açúcares são solúveis em água devido à formação de pontes de hidrogênio com a água. Da mesma maneira, as fortes pontes de hidrogênio formadas entre os íons hidratados e os oxoânions contribuem para a grande solubilidade dos sais na água. Quando um composto orgânico eletricamente neutro é razoavelmente solúvel em água, esta solubilidade se deve à formação de pontes de hidrogênio com a água. Por exemplo, $C_4H_8O_2$ pode formar mais pontes do que $(C_2H_5)_2O$. Em decorrência, o primeiro é totalmente solúvel em água, enquanto o segundo dissolve-se apenas moderadamente. Em solventes não-aquosos, as pontes de hidrogênio também podem ter papel importante. Por exemplo, clorofórmio é um bom solvente de ácidos graxos, uma vez que suas ligações polares C—H podem formar pontes de hidrogênio.

d) Aumento de constantes dielétricas

Líquidos que formam pontes de hidrogênio podem apresentar constantes dielétricas muito mais elevadas que aqueles que não as formam. Isto pode ser explicado pela formação de moléculas poliméricas cujo momento dipolar é maior que o da soma dos monômeros que as constituem.

Estado de agregação

Quando ocorrem *entre* moléculas, as pontes de hidrogênio diminuem a liberdade de movimento entre as mesmas. Ou seja, as pontes de hidrogênio tendem a transformar gases em líquidos ou sólidos (o que corresponde a dizer que as pontes elevam os pontos de sublimação e de ebulição). Assim, há poucos gases que contenham pontes entre moléculas (um exemplo é o H_2F_2).

Nos sólidos formados pela agregação de moléculas, estas não perdem suas características estruturais básicas (embora, como veremos adiante, a formação de pontes de hidrogênio pode ser vista como a formação de novos orbitais moleculares, em substituição a orbitais atômicos originalmente presentes nas moléculas). Estes sólidos são diferentes, portanto, daqueles formados essencialmente por ligações metálicas ou iônicas, e são denominados *sólidos moleculares*. Eles podem formar cadeias (como no caso do HF, descrito mais adiante), ou redes planas (ácido bórico, por exemplo), ou redes espaciais (gelo e ácido telúrico, por exemplo). (Vide quadro “Estrutura do gelo”)

²² A Lei de Raoult diz que a pressão total de vapor de uma mistura é uma função linear da composição molar: $P_t = N_i P_i^o + (1 - N_i) P_j^o$. Ela é seguida por soluções ideais, ou seja, soluções nas quais as moléculas não distinguem soluto e solvente.

Nos líquidos, as pontes de hidrogênio não impedem totalmente o movimento relativo das moléculas, por existirem em menor quantidade. A grande mobilidade de íons nestes líquidos (por exemplo do íon $[H_3O]^+$, que na realidade vem sendo descrito de modo mais complexo, como $[H_9O_4]^+$) pode ser explicada pelo fato de as pontes de hidrogênio se desfazerem e refazerem facilmente.

A importância das pontes de hidrogênio

As pontes de hidrogênio têm grande importância em química e biologia. Entre os compostos orgânicos, os grupos N-H e O-H formam pontes de hidrogênio em quase todas as moléculas de importância biológica. A água — meio biológico universal — forma pontes de hidrogênio tanto como doador quanto como receptor. Estas interações dominam as estruturas das proteínas. As partes das cadeias de polipetídios que não possuem doadores ou receptores de pontes de hidrogênio são hidrofóbicas (rejeitam a água). Outras partes possuem doadores ou receptores, e são hidrofílicas (atraem a água). As partes hidrofóbicas unem-se entre si através de ligações de van der Waals. As partes hidrofílicas tendem a se voltar para fora, circundadas por um escudo de moléculas de água. As pontes de hidrogênio têm ainda papel preponderante na definição do código genético, ao agregarem os pares de nucleotídeos que tornam complementares as duas cadeias de DNA (vide quadro). Elas também estão presentes na celulose, $(C_6H_{10}O_5)_n$, com n valendo de 100 a 800, que constitui o tecido de sustentação e a membrana das células nos vegetais.

No campo da nanotecnologia, as pontes de hidrogênio são importantes como formadoras dos clatratos, compostos cuja estrutura aberta “aprisiona” átomos ou moléculas.

As pontes de hidrogênio, como já mencionado, têm também papel importante na definição de estruturas cristalinas, ao afetar a solubilidade de compostos na água e em outros solventes, ao criar azeotrópicos, ao aumentar pontos de fusão e ebulição, etc. Elas podem estar presentes também em materiais cerâmicos, como no exemplo do quadro “Ferroelétricos com pontes de hidrogênio”.