



**ESCOLA POLITÉCNICA
USP**

**QUÍMICA TECNOLÓGICA
PQI-3120**

Para as turmas de Eng. Naval e Eng. Mecânica

APOSTILA DE TEORIA

Assunto	Pág.
Introdução às Ligações Químicas	1
Ligações Iônicas	27
Ligações Covalentes	51
Ligações Metálicas	64
Ligações de van der Waals e de hidrogênio	68

2020

LIGAÇÕES QUÍMICAS – INTRODUÇÃO E CONCEITOS INICIAIS

Augusto Neiva

1. Por que estudar ligações químicas?

Ligações iônicas, covalentes, metálicas, de Van der Waals ... isto interessa para quem já passou no vestibular e 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 (inclusive porque ela não traz os preços dos materiais), 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 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.

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.

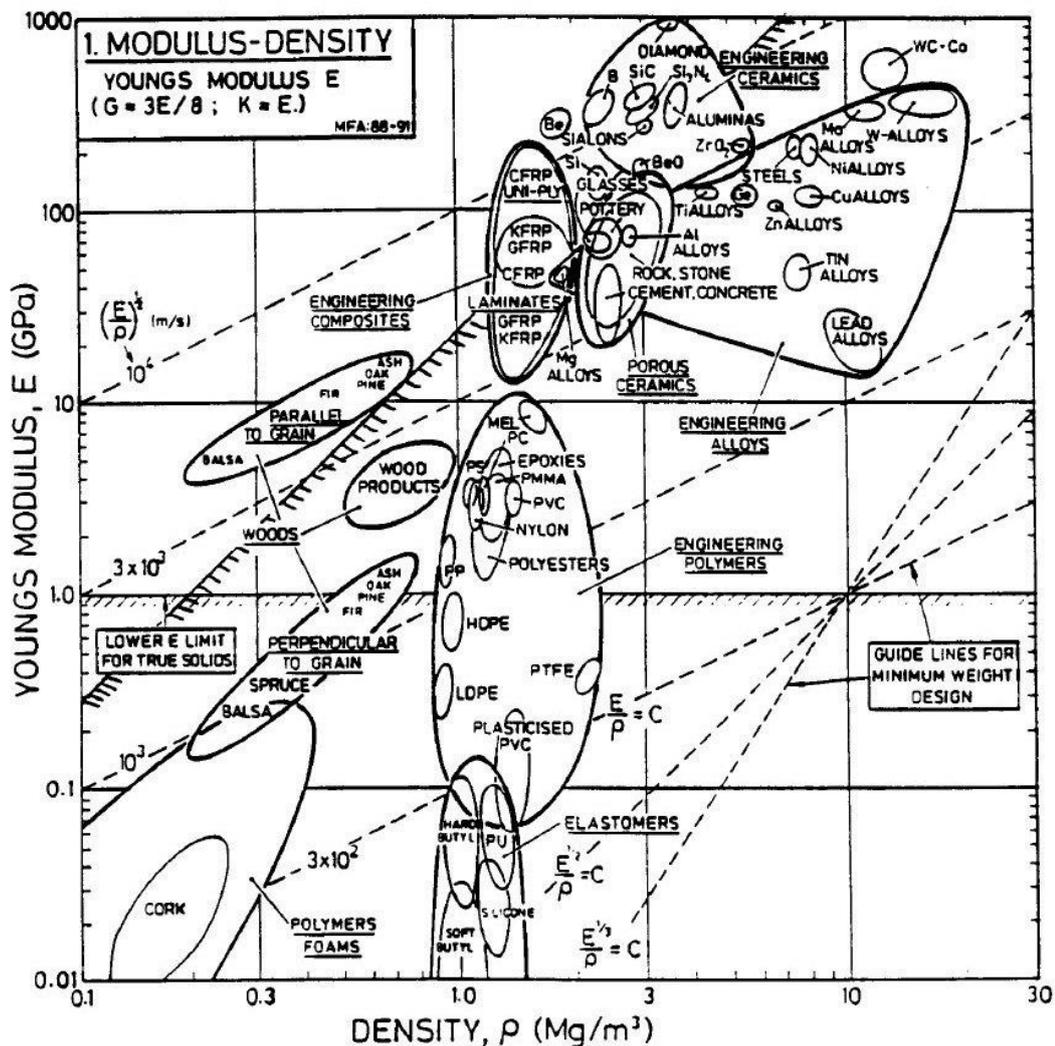
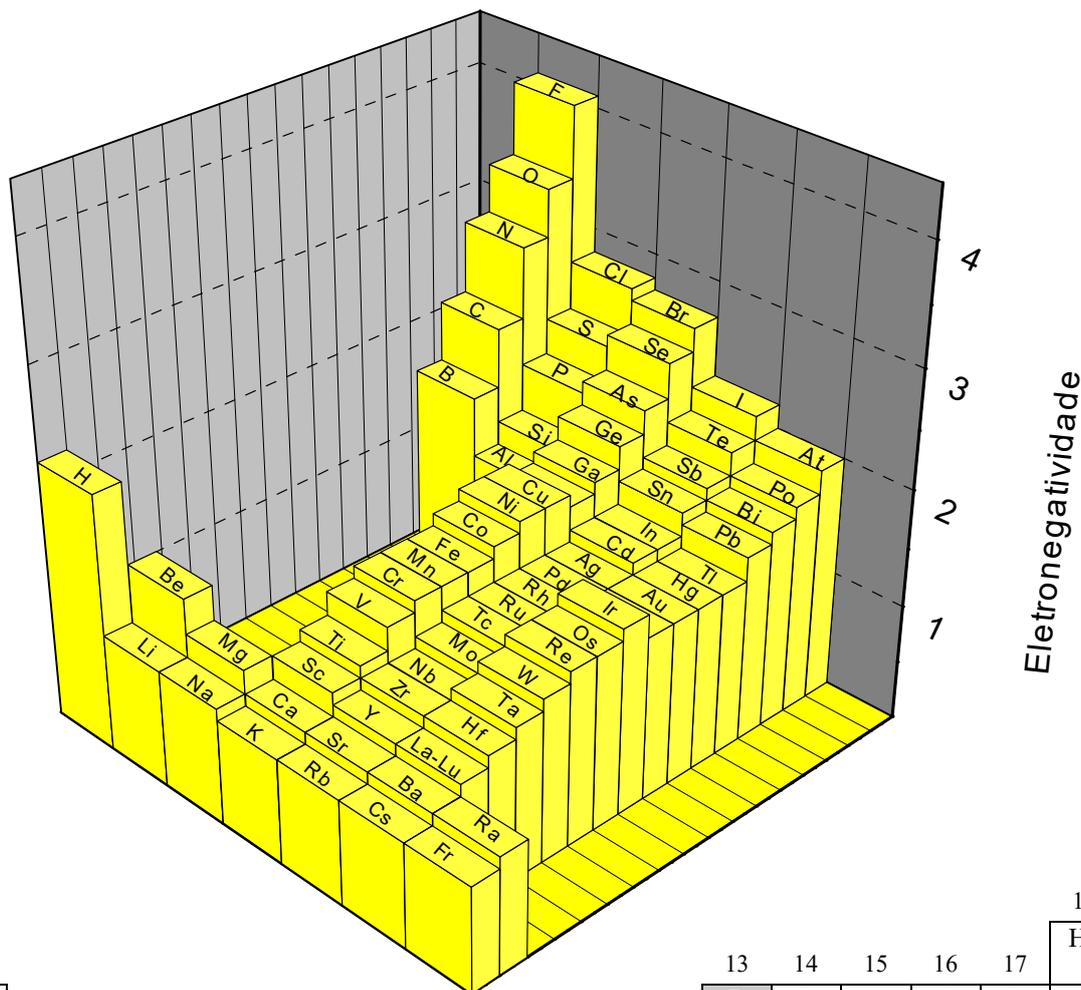


Figura 1 – Módulo de Young em função da densidade (Ashby)

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 2).

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.



1																	18
H 2.2																	He
Li 1	Be 1.5											B 2	C 2.5	N 3.1	O 3.5	F 4.1	Ne
Na 1	Mg 1.2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al 1.5	Si 1.7	P 2.1	S 2.4	Cl 2.8	Ar
K 0.9	Ca 1	Sc 1.2	Ti 1.3	V 1.5	Cr 1.6	Mn 1.6	Fe 1.6	Co 1.7	Ni 1.8	Cu 1.8	Zn 1.7	Ga 1.8	Ge 2	As 2.2	Se 2.5	Br 2.7	Kr
Rb 0.9	Sr 1	Y 1.1	Zr 1.2	Nb 1.2	Mo 1.3	Tc 1.4	Ru 1.4	Rh 1.4	Pd 1.4	Ag 1.4	Cd 1.5	In 1.5	Sn 1.7	Sb 1.8	Tc 2	I 2.2	Xe
Cs 0.9	Ba 1	La-Lu ~1.1	Hf 1.2	Ta 1.3	W 1.4	Re 1.5	Os 1.5	Ir 1.6	Pt 1.4	Au 1.4	Hg 1.4	Tl 1.4	Pb 1.6	Bi 1.7	Po 1.8	At 2	Rn
Fr 0.9	Ra 1	Ac-Lr	Ku	Ha													

Figura 2 - Eletronegatividade dos elementos, pela escala de Alfred & Rochow

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.

O diagrama da Figura 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), 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

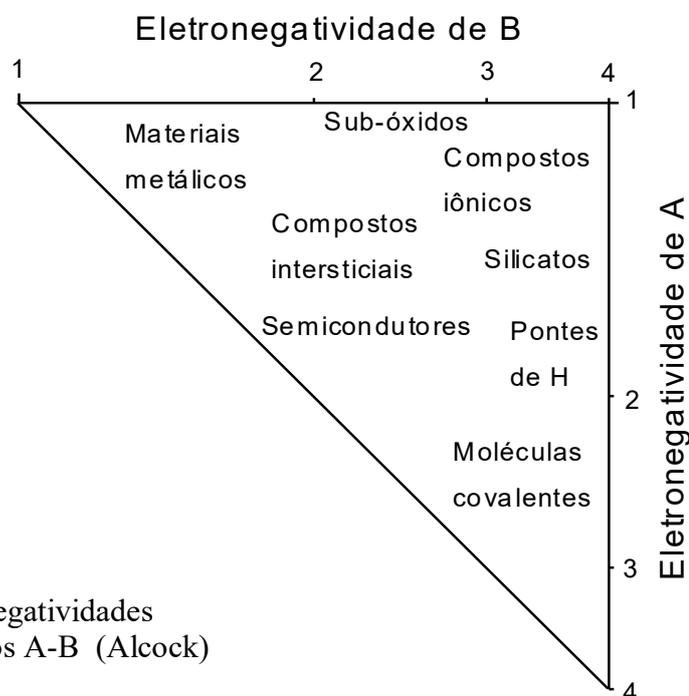


Figura 3 - Tipos de ligação em função das eletronegatividades de um par de elementos A-B (Alcock)

Na Tabela 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.

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.

Tabela 1 - Exemplos de propriedades conferidas pelos principais tipos de Ligações Químicas

PROPRIEDADE	TIPO DE LIGAÇÃO			
	Iônica (eletrostática)	Covalente (compartilhamento de elétrons)	Metálica	Van der Waals (residual)
Força da ligação	Forte	Muito forte	Força variável, mas geralmente moderada	Fracas
Mecânicas	- Dureza - moderada a alta, dependendo da distância interiônica e da carga; - Frágeis.	- Grande dureza; - Frágeis.	- Dureza - geralmente de baixa a moderada; - Desliza facilmente; - Alta plasticidade; - Fácil de cortar; - Dútil; - Maleável.	Cristais macios e relativamente plásticos.
Elétricas	- Baixa condutividade no estado sólido; - Quando fundidos ou em solução, conduzem por transporte iônico.	Isolantes tanto em estado sólido como em estado líquido.	- Bons condutores; - A condução se faz por transporte de elétrons.	Isolantes tanto em estado sólido como líquido.
Térmicas - (Pont: o de Fusão P.F.; Coeficiente de Expansão Térmica: Coef.)	- PF de moderados a elevados - os valores dependem da distância interiônica e da carga; - Baixo Coef.	- PF elevado; - Baixo Coef; - Fornece átomos e moléculas quando fundidos.	- PF variável; - Coef variável; - Quando fundido fornece átomos.	- PF baixo; - Coef elevado; - Quando fundidos fornecem moléculas de cristal líquido.
Solubilidade	- Solúvel em solventes polares, fornecendo soluções contendo íons.	Muito baixa.	- Insolúvel, exceto em ácidos ou álcalis via reação química.	- Solúveis em solventes orgânicos dando origem a soluções.
Estruturais	- Não direcionais; - Origina estruturas com alto grau de coordenação e simetria.	- Altamente direcional; - Origina estruturas com baixo grau de coordenação e de simetria.	- Não direcionais; - Origina estruturas de altíssima coordenação e simetria.	- Não direcionais; - Baixa simetria devido à forma das moléculas.
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 (ligações fracas).

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 1.1 o que aparece são densidades *aparentes*, que são afetadas pela presença de poros.)

Leitura complementar:**ESCOLHENDO UM MATERIAL**

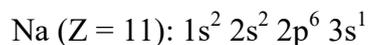
Nós apresentamos o quadro da Figura 1.1 com o intuito de motivá-los ao nosso primeiro tema, as ligações químicas. Mas, se alguém ficou curioso sobre o uso daquele gráfico para seleção de materiais, damos algumas dicas. A barra mais leve que suporta uma dada carga sem exceder uma dada deflexão é a que 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.

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:



(Para mais detalhes sobre distribuição eletrônica e números quânticos, leiam o texto de revisão no Anexo 1, página 27)

Entretanto, esta é a estrutura de **átomos isolados**, que raramente encontramos na natureza. Informalmente, poderíamos dizer que:

- os átomos não gostam daquelas estruturas³, e
- os átomos sempre fazem o que gostam, nos limites estabelecidos pelas condições externas.

Ou seja, aquelas estruturas eletrônicas têm **alta energia**. Se houver condições para que os átomos assumam configurações de menor energia, eles o farão.

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 3. Este conjunto de elementos são os chamados metais. Pelo contrário, se tivermos, por exemplo, apenas átomos de não-metais (Figura 1), 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.

³ ... a menos que eles sejam gases nobres.

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. 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 definidas⁴ 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.⁵ 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. 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

⁴ Há autores, contudo, que consideram como moléculas, por exemplo, os planos dos cristais de grafita. Neste caso, seu tamanho é indefinido.

⁵ 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.

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 com baixa cristalinidade

Quando não ocorre um arranjo tridimensional que mantenha as relações de simetria a médias e longas distâncias, considera-se que se tem um arranjo não cristalino. 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 e polímeros que podem apresentar ordem de curta distância, por serem formados por moléculas muito longas. Algumas ligas metálicas solidificadas por meio de resfriamento muito rápido apresentam baixíssimo nível de cristalinidade.

3. 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 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 4).

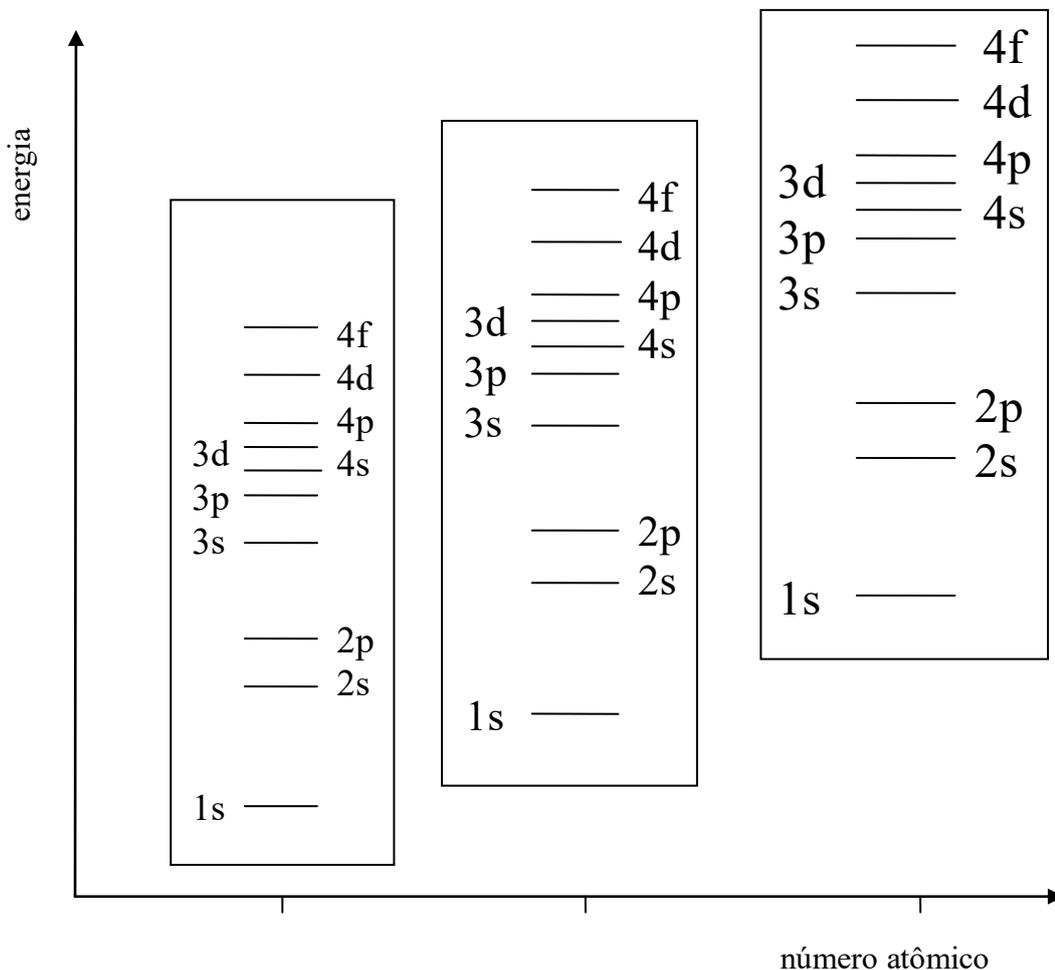


Figura 4 – Energias dos orbitais atômicos. Representação esquemática das energias dos orbitais dos níveis 1, 2, 3 e 4 para três elementos consecutivos na Tabela Periódica. Observe-se que a energia de um dado tipo de orbital cresce com Z . Observe-se também que, para cada elemento, a energia do orbital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

A descrição da probabilidade de se encontrar um elétron em um dado ponto do espaço é obtida a partir da aplicação da equação de Schrödinger⁶ 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 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 5-b). O tamanho da esfera e o número de máximos da distribuição de probabilidades crescem como o número quântico principal (n).

⁶ A formulação geral da equação de Schrödinger é dada por Não iremos detalhar seu significado. Para maior aprofundamento, consultem livros sobre Estrutura da Matéria, Física do estado Sólido, etc.

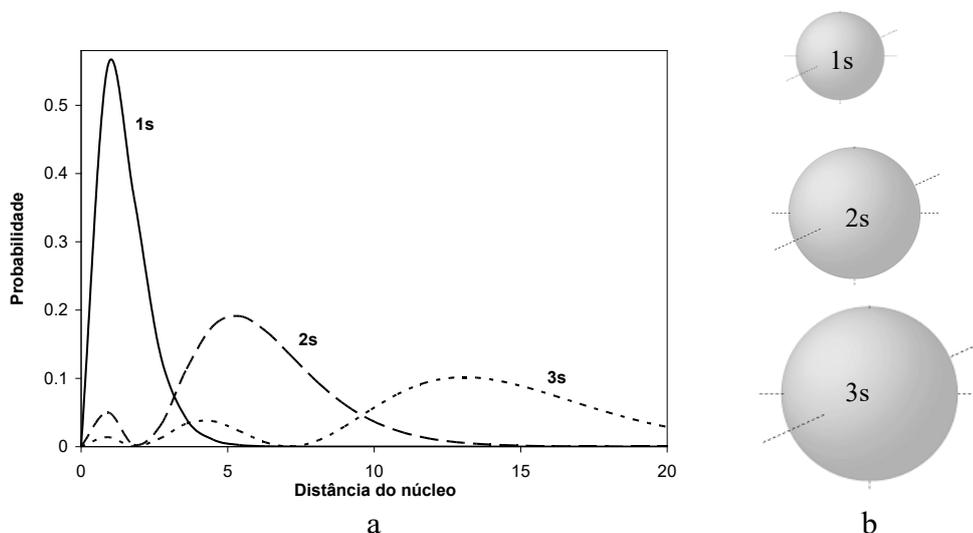


Figura 5 – Orbitais do tipo s. a) Probabilidade de se encontrar o elétron em função da distância ao núcleo. b) Regiões com 95% de probabilidade de se encontrar o elétron.

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 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 $+1$.

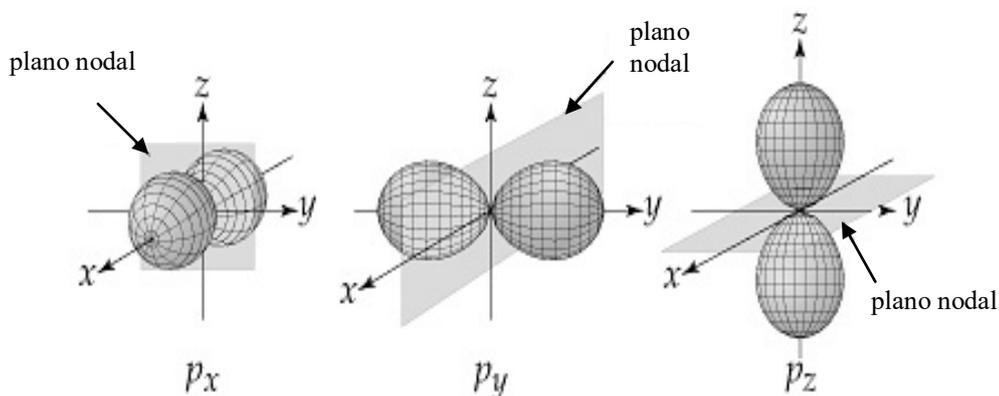


Figura 6 - Orbitais do tipo p. Regiões com 95% de probabilidade de se encontrar o elétron.

Para **orbitais do tipo d**, existem cinco configurações ou orientações diferentes no espaço. A Figura 7 ilustra um orbital $3d_{xy}$, que se divide em quatro subregiões. Os orbitais $3d_{xz}$ e $3d_{yz}$ são semelhantes ao $3d_{xy}$. Os outros dois orbitais do tipo *d* têm geometrias diferentes.⁷

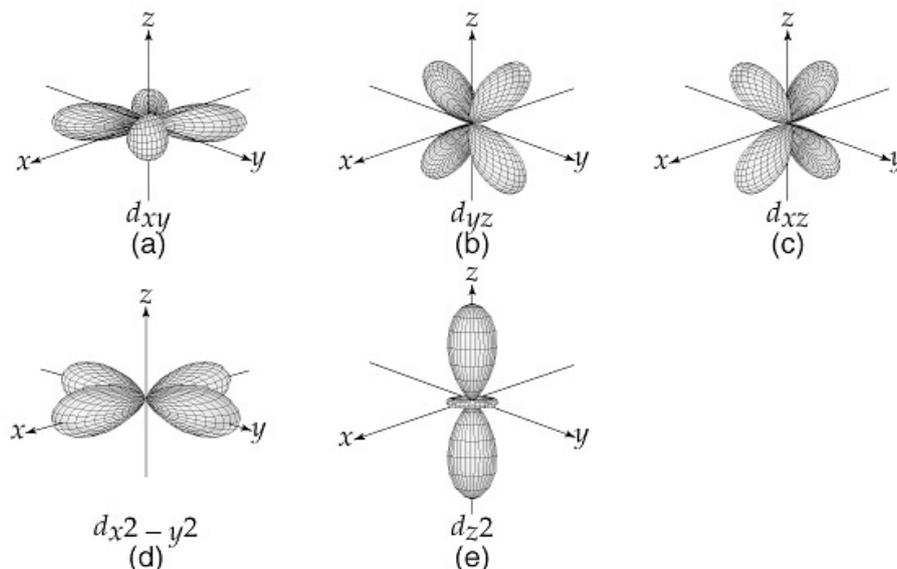


Figura 7 - Orbitais do tipo d. Regiões com 95% de probabilidade de se encontrar o elétron.

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.

4. Átomos e íons agrupados

4.1 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.

⁷ 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.

- **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 O₂ pode ter uma distribuição espacial muito semelhante à de um orbital molecular em um cristal de silício ou de diamante. No O₂, 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.

4.2 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 H₂, por exemplo, o orbital ocupado pelos dois elétrons teria uma forma alongada, correspondente à soma dos orbitais *1s* de cada átomo de hidrogênio (Figura 8-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 8-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 9). Esta é uma característica dos **orbitais moleculares do tipo π** .

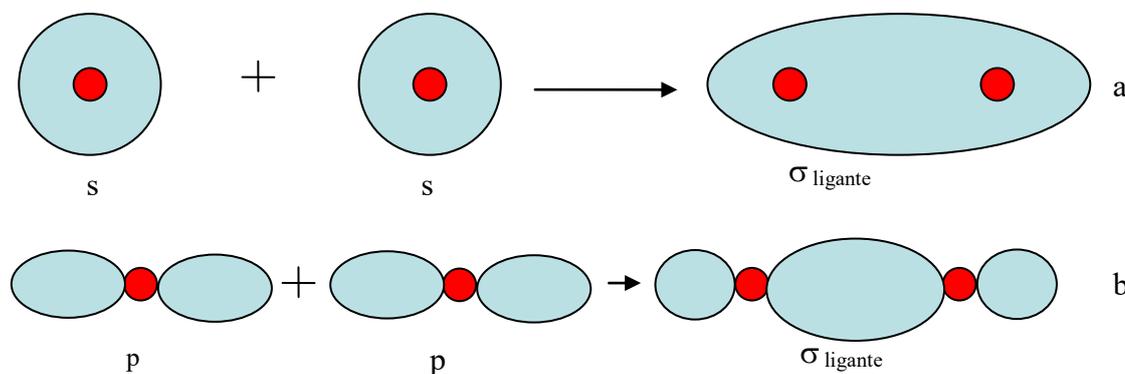


Figura 8 – Orbitais ligantes do tipo σ : a) a partir de $s + s$; b) a partir de $p + p$.
Forma-se σ também a partir de $s + p$.

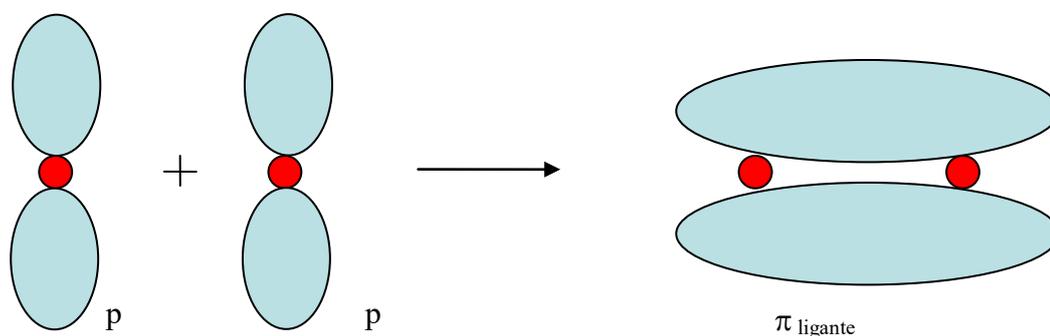


Figura 9 – Orbitais ligantes do tipo π , a partir de $p + p$.

Nas Figuras 8 e 9 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 8-a é mostrada na Figura 10 (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 11, para uma molécula isolada (no exemplo, H_2). Caso a ligação covalente ocorra em um **crystal**, 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.

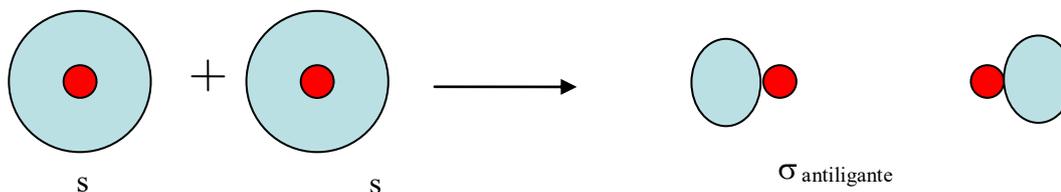


Figura 10 – Orbital antiligante do tipo σ , a partir de $s + s$.

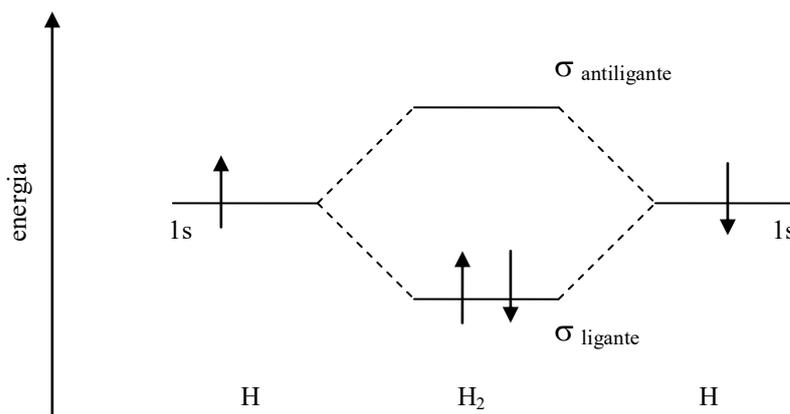


Figura 11 – Energia de orbitais atômicos 1s em átomos de hidrogênio e dos orbitais moleculares σ resultantes (ligante e antiligante)

4.3 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 12, 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.

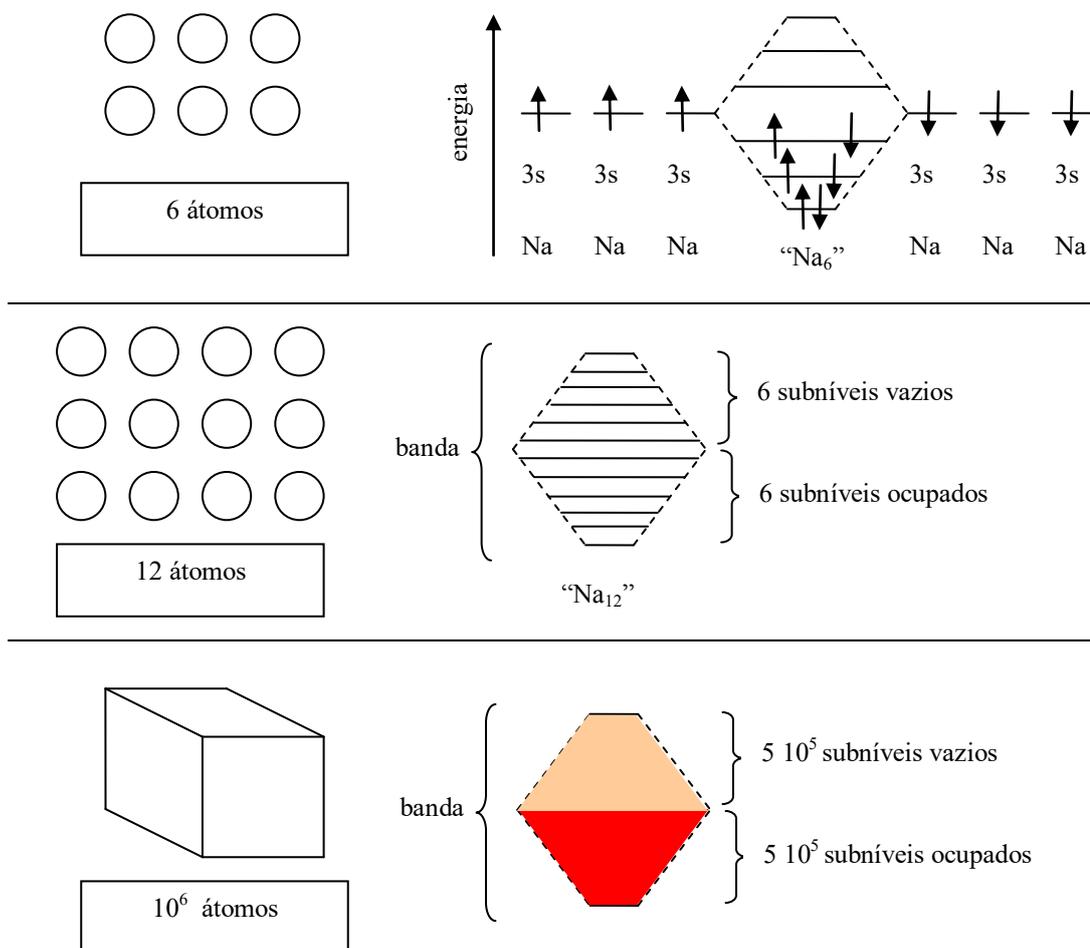


Figura 12 – Visão esquemática da formação de uma banda 3s, em um cristal de Na com 10^6 átomos. As etapas com 6 e 12 átomos são irrealistas e têm objetivo puramente didático. A distribuição de energias da banda final é simplificada: em cristais reais ela pode não ser simétrica em relação à energia do orbital 3s.

No exemplo da Figura 12, 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, 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 13-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 13-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 13-c).
- A banda desocupada mais próxima exige um salto muito grande de energia. Neste caso, o material é **isolante** (Figura 13-d).

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.

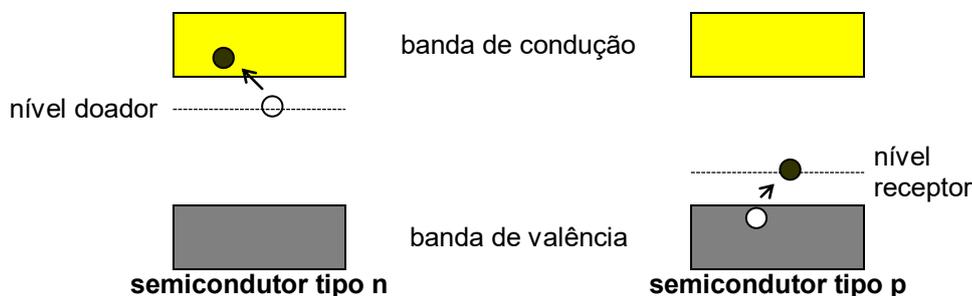
Leitura complementar: SEMICONDUTORES INTRÍNSECOS E EXTRÍNSECOS

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 **semicondutores intrínsecos**.

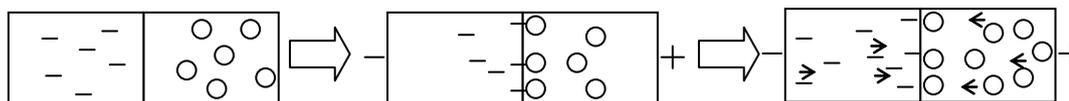
Quando se adicionam pequenas quantidades de outros elementos (denominados **dopantes**) que modificam as características de condução destes semicondutores, temos os **semicondutores extrínsecos**. Eles são de dois tipos: **tipo n**, nos quais predominam portadores negativos de carga, e **tipo p**, nos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

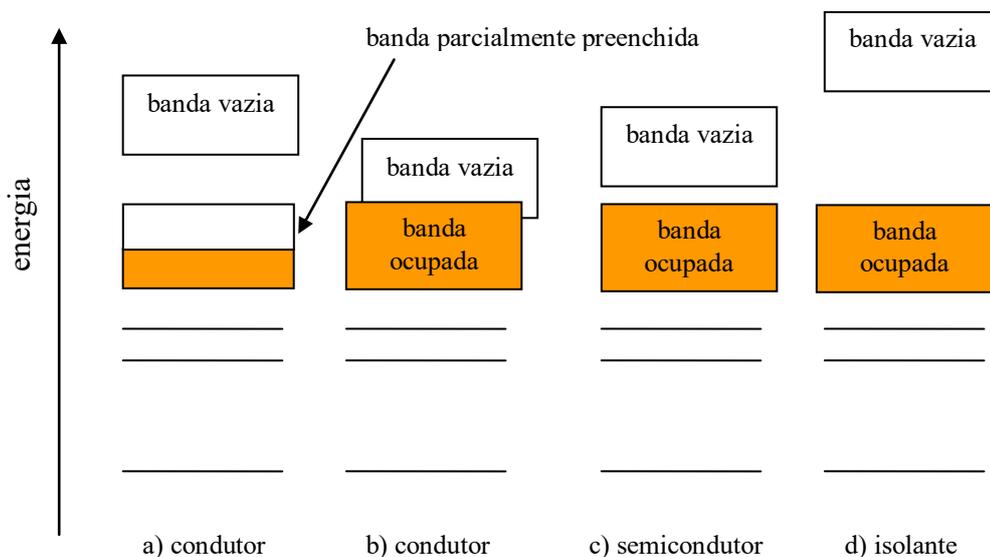


Figura 13 – As bandas eletrônicas e a condutividade elétrica

4.4 Moléculas e cristais

Como já mencionamos, um determinado tipo de molécula tem uma quantidade determinada de átomos de cada elemento, enquanto que um determinado tipo de cristal pode ter qualquer extensão.

Assim, em termos de composição química, a molécula pode ser descrita por esta quantidade, enquanto os cristais são descritos pela proporção entre as quantidades de cada elemento. 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. No caso das estruturas moleculares, cada molécula de, digamos, C₁₀H₂₂ terá exatamente esta quantidade de átomos.

Em termos de arranjo espacial, o mesmo ocorre. No caso das moléculas, descrevemos a **molécula como um todo** (ao menos conceitualmente). Um exemplo é mostrado na Figura 14. No caso dos cristais, descrevemos apenas a **unidade mínima** que se repete indefinidamente nas três direções do espaço. Um exemplo de estrutura **cúbica de face centrada** é mostrado na Figura 15.

Os cristais, como já mencionado, podem ser formados por ligações metálicas, por ligações iônicas e, menos freqüentemente, por ligações covalentes.

No caso das **ligações metálicas**, o cristal pode ser descrito simplificadaamente como um conjunto de cátions imerso em um mar de elétrons (Figura 14).¹¹ A agregação do cristal é mantida pela atração eletrostática entre os cátions e os

¹¹ 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.

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. 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 (Figura 18).

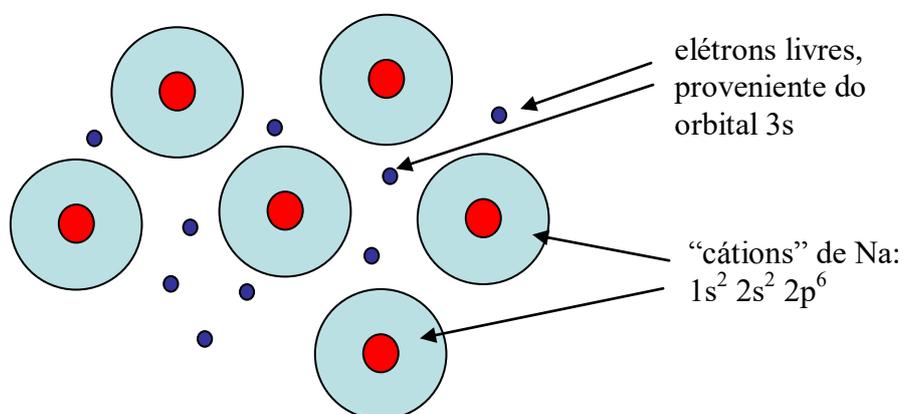


Figura 14 – Modelo simples da ligação metálica: cátions e elétrons livres

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 este (Figura 15):

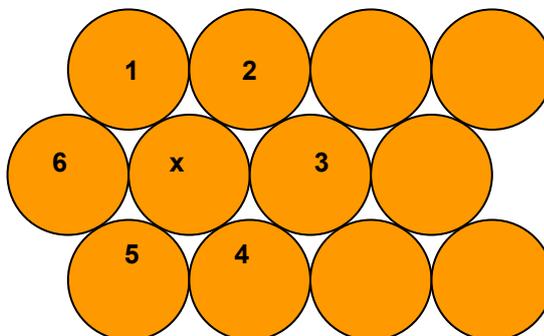


Figura 15 – Plano compacto (mostrando-se que o átomo *x* tem 6 vizinhos).

Vemos que neste plano (que chamaremos de Plano A) cada átomo tem 6 vizinhos próximos. Como mostra a Figura 16, 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**.

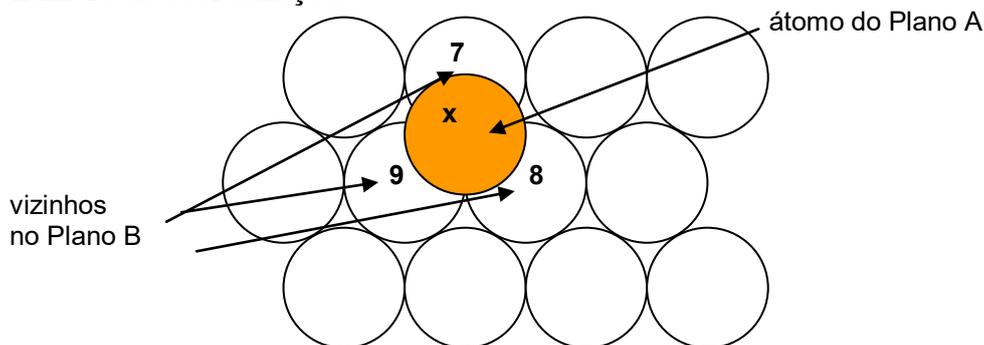


Figura 16 – Três vizinhos no plano compacto de baixo (átomos brancos)

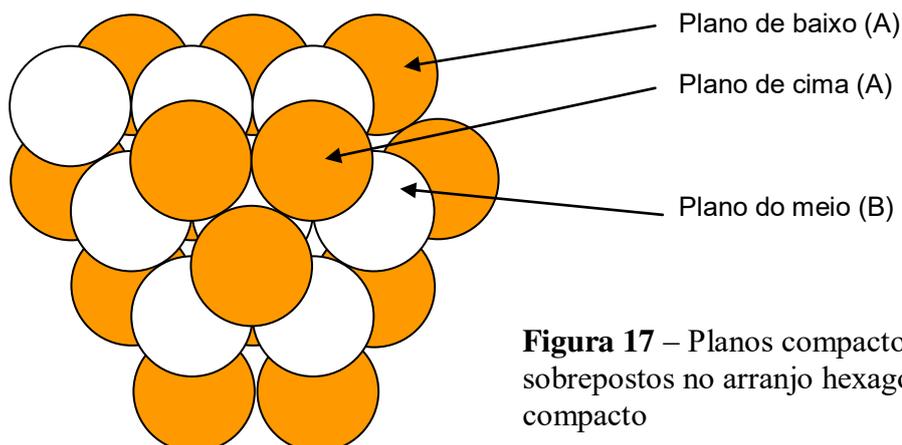
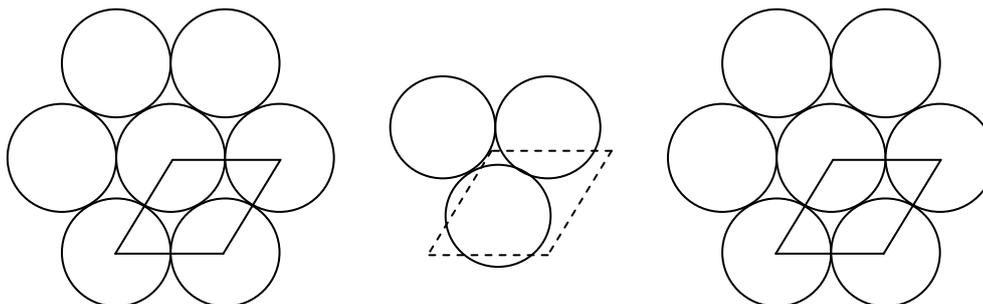


Figura 17 – Planos compactos sobrepostos no arranjo hexagonal compacto

Na Figura 17, 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 18. 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.



plano de cima plano do meio plano de baixo

Figura 18 – 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 19).

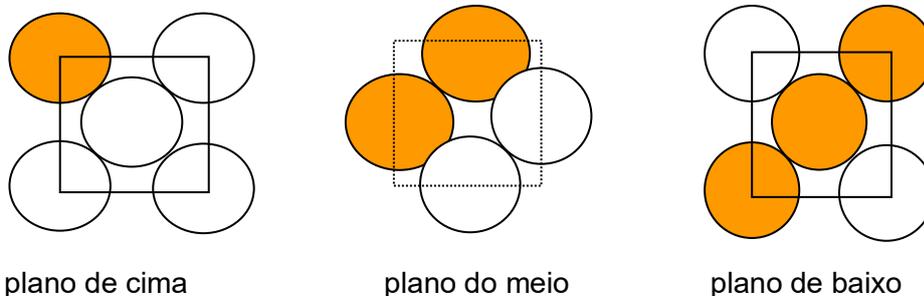


Figura 19 – Célula unitária do sistema cúbico de face centrada

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 20 à Figura 17, diferentes apenas pelo deslocamento do plano mais de baixo:

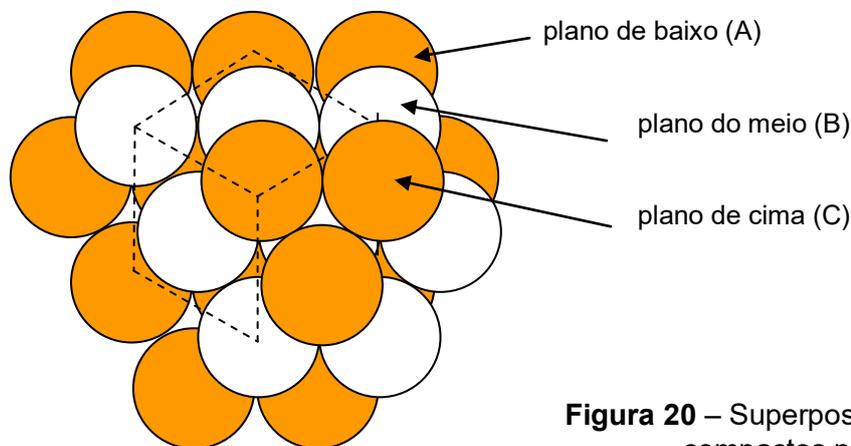
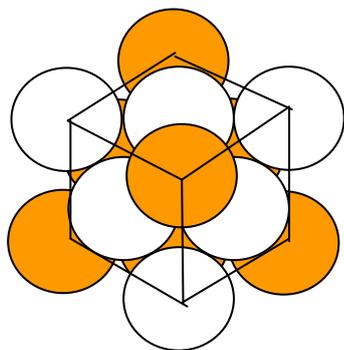


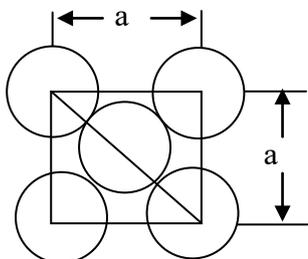
Figura 20 – Superposição de planos compactos no sistema CFC



Se, na Figura 20, selecionarmos átomos adequados, podemos ver uma célula unitária CFC. Tirando alguns átomos do caminho, temos a Figura 21. 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:

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

Figura 21 – Célula CFC



Tomando-se a face do cubo (Figura 22), 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:

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

Figura 22 – Face CFC

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.

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 23).

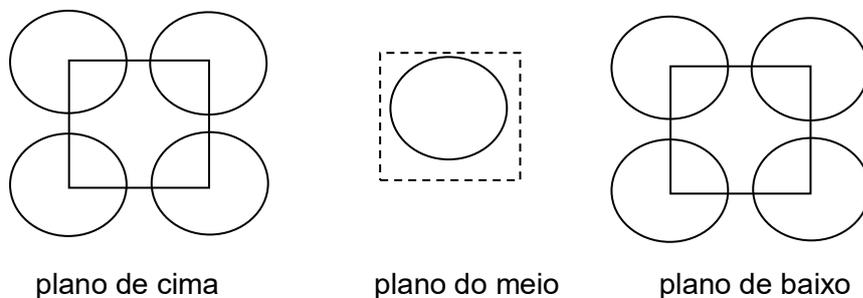


Figura 23 – Célula unitária do sistema cúbico de face centrada

Observa-se que os átomos das faces não se tocam. Os átomos se tocam nos planos diagonais, como representado na Figura 24. Podemos utilizar esta figura para calcular a relação entre o raio do átomo r e o parâmetro de rede a :

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

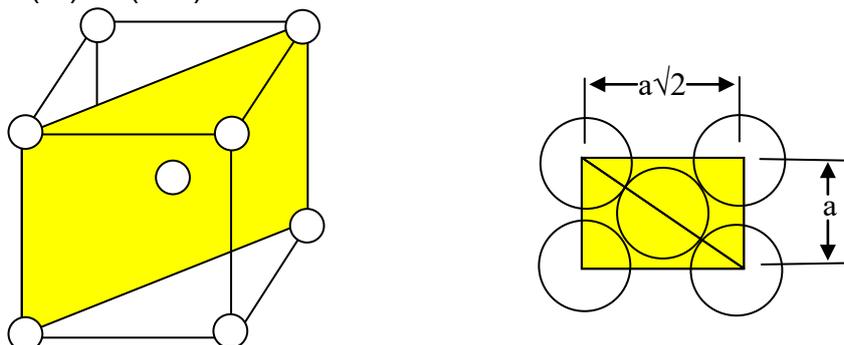


Figura 24 – Plano diagonal (no qual os átomos se tocam) no CCC

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):

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

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 ortorrômbricas, as monoclinicas e as triclinicas.

d) *Cristais iônicos*

No caso dos **cristais iônicos**, a situação muda. O que mantém agregado o cristal é a atração entre íons de cargas opostas, que devem ficar vizinhos na estrutura. Íons de mesma carga, pelo contrário, 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 15, 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.

Deste modo, o número máximo de vizinhos em cristais iônicos deve ser menor que doze. Considerações geométricas e resultados experimentais mostram que este número máximo é oito, valor que se encontra, por exemplo, no CsCl (Figura 25). 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), como será visto no capítulo sobre ligações iônicas.

No caso do CsCl, poderíamos ter a impressão inicial de que temos um sistema cúbico de corpo centrado. Afinal, a menos das cores diferentes, a Figura 25-a é semelhante à Figura 24. Entretanto, o sistema cristalino **não é CCC**, mas sim **cúbico simples**. Como os átomos de Cs e de Cl são diferentes, a unidade que se repete simetricamente em todas as direções é o **par Cs-Cl**, e não um átomo ou íon genérico. E, como deixa claro a Figura 25-b, o modo como um dado par Cs-Cl se

repete no espaço corresponde a translações simples nas direções x, y e z, o que corresponde a um cubo simples.

Um outro modo de se entender a questão consiste em considerar o cristal formado pelos ânions Cl^- , que tem simetria cúbica simples, e considerar que os cátions Cs^+ ocupam os interstícios octaédricos entre os ânions. Este tipo de abordagem será utilizado no capítulo sobre ligações iônicas. Como veremos, os cristais iônicos podem assumir, além da estrutura cúbica simples aqui apresentada, estruturas cúbicas de corpo centrado, cúbicas de face centrada, hexagonais, etc.

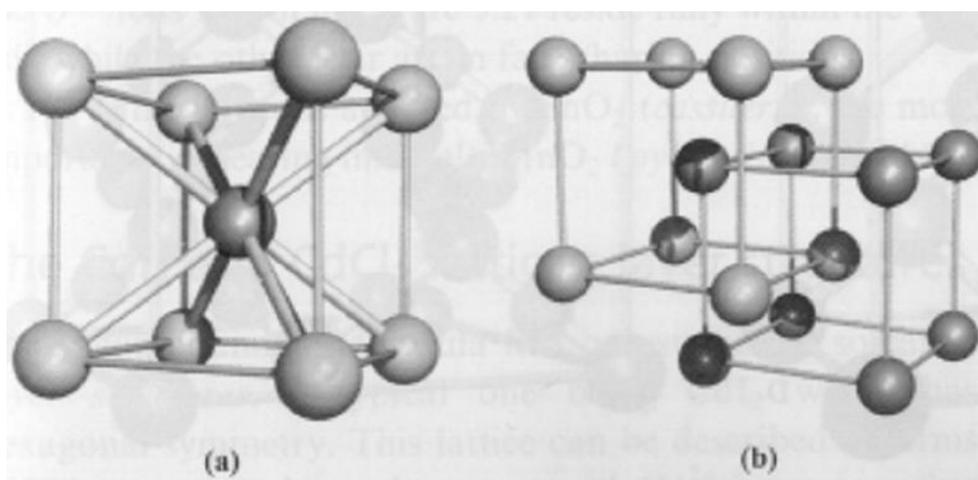


Figura 25 – Célula unitária de cristal iônico (CsCl)

d) 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 $109,5^\circ$ entre si. Assim, a única estrutura possível é a mostrada na Figura 26. 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. Para ficar mais claro, apresentamos na Figura 27 os três planos superiores do cubo da Figura 26, 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 28-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.

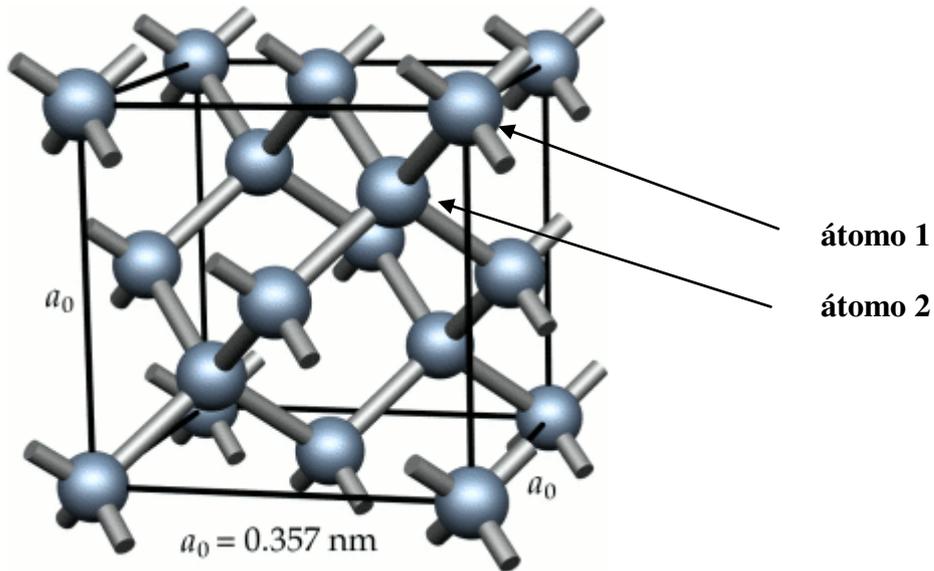


Figura 27 – Cristal covalente: diamante

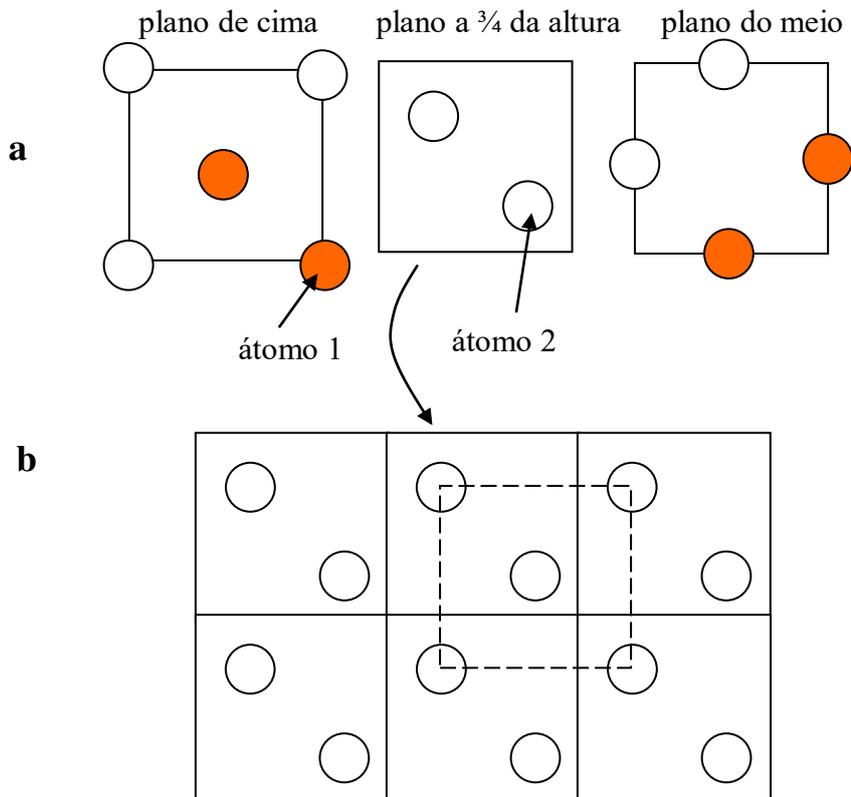


Figura 28 – Planos da estrutura do diamante. a) os três planos superiores (os átomos escuros são os quatro vizinhos próximos do átomo 2); b) visualização mais ampla do plano a $\frac{3}{4}$ da altura, com seis cubos.

CAPÍTULO 2 LIGAÇÕES IÔNICAS

Profa. Idalina Vieira Aoki

A ligação iônica é importante porque está presente, de forma preponderante, nos seguintes materiais: sais, óxidos simples e complexos, bem como nos argilo-minerais e materiais da cerâmica clássica ou avançada, em geral.

Arrhenius foi quem primeiro desenvolveu a idéia de que “compostos iônicos” são formados por um conjunto de cátions e ânions mantidos ligados por forças eletrostáticas. Esses compostos sempre envolvem um elemento químico metálico e elementos químicos não-metálicos e eletronegativos. Ele chegou a essa conclusão estudando a condutividade de soluções formadas pela dissolução de compostos iônicos em água. No princípio, poucos acreditaram nas suas proposições, mas em 1903 ele ganhou o Prêmio Nobel em Química.

CONCEITOS NECESSÁRIOS PARA ABORDAR A LIGAÇÃO IÔNICA

É necessário entender a formação de íons, cátions e ânions, e saber porque alguns elementos químicos (metálicos) formam cátions com mais facilidade, e outros formam ânions (não metais). As grandezas mais importantes relacionadas à facilidade de um átomo neutro perder ou ganhar elétrons são o potencial ou energia de ionização e afinidade eletrônica, respectivamente.

Potencial ou energia de ionização (P.I.) - quantidade de **energia necessária** para remover um elétron mais externo do átomo neutro



Primeiro potencial de ionização - energia necessária para retirar o elétron mais externo e formar um íon positivo (cátion).

Um íon pode possuir ainda um segundo e um terceiro potenciais de ionização, que são mais elevados que o primeiro.

De maneira geral, quanto maior o raio atômico \Rightarrow menor o potencial de ionização

Exemplos:	P.I. (eV)
C - $1s^2 2s^2 2p^2$	11,3
N - $1s^2 2s^2 2p^3$	14,5
O - $1s^2 2s^2 2p^4$	13,6

Sucessivas Energias de Ionização [kJ/mol](#)

Elemento	Primeiro	Segundo	Terc e	Quarto	Quinto	Sexto	Sétimo
Na	496	4.560					
Mg	738	1.450	7.730				
Al	577	1.816	2.881	11.600			
Si	786	1.577	3.228	4.354	16.100		
P	1,060	1.890	2.905	4.950	6.270	21.20 0	
S	999.6	2.260	3.375	4.565	6.950	8.490	27.107
Cl	1.256	2.295	3.850	5.160	6.560	9.360	11.000
Ar	1.520	2.665	3.945	5.770	7.230	8.780	12.000

Os metais possuem um baixo valor de potencial de ionização, por isto têm tendência a formar cátions.

Afinidade eletrônica ou eletroafinidade (A.E.) - é a **energia liberada** por um átomo neutro ao receber um elétron e formar um íon negativo - ânion.



Valores de afinidade eletrônica para os elementos químicos em kJ/mol

<u>Group</u> →	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u>	<u>10</u>	<u>11</u>	<u>12</u>	<u>13</u>	<u>14</u>	<u>15</u>	<u>16</u>	<u>17</u>	<u>18</u>
↓ <u>Period</u>																		
<u>1</u>	H 73																	He *
<u>2</u>	Li 60	Be *											B 27	C 122	N *	O 141	F 328	Ne *
<u>3</u>	Na 53	Mg *											Al 42	Si 134	P 72	S 200	Cl 349	Ar *
<u>4</u>	K 48	Ca 2	Sc 18	Ti 8	V 51	Cr 65	Mn *	Fe 15	Co 64	Ni 112	Cu 119	Zn *	Ga 41	Ge 119	As 79	Se 195	Br 343	Kr *
<u>5</u>	Rb 47	Sr 5	Y 30	Zr 41	Nb 86	Mo 72	Tc *	Ru 101	Rh 110	Pd 54	Ag 126	Cd *	In 39	Sn 107	Sb 101	Te 190	I 295	Xe *
<u>6</u>	Cs 46	Ba 14	*	Hf 31	Ta 79	W *	Re 104	Os 150	Ir 205	Pt 223	Au *	Hg 36	Tl 35	Pb 91	Bi *	Po *	At *	Rn *
<u>7</u>	Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo

-Via de regra os **metais** apresentam **baixas A.E.**; os **não-metais** apresentam **altas A.E.** <http://en.wikipedia.org/wiki/Actinides>

Como consequência das afirmações acima, temos que os metais perdem elétrons com facilidade, formando cátions enquanto os não metais têm tendência a receber elétrons e formar ânions.

Formação de íons

Íons são formados pela perda ou ganho de elétrons pelos átomos neutros. A formação de íons só é possível se a configuração eletrônica dos íons a serem formados é estável. A seguir são colocadas as possíveis configurações eletrônicas estáveis.

1) Configuração eletrônica estável de gás nobre

Para a formação de íons, é preciso que sejam removidos ou adicionados elétrons ao átomo do elemento químico, de maneira que o mesmo adquira a configuração de gás nobre, com oito elétrons na camada mais externa, (ou dois elétrons -configuração do He), a qual é energeticamente mais estável, por semelhança com a distribuição eletrônica dos gases nobres.

Exemplos:

1.1 - Para o elemento sódio (Na):

Número atômico = 11;

Configuração eletrônica - $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$;

Na formação da ligação iônica, o átomo de sódio perde o elétron do orbital mais externo (3s), e adquire a configuração do gás nobre Neônio;

íon Na^+ - apresenta configuração eletrônica: $1s^2 [2s^2 2p^6]$ semelhante à do neônio

1.2 - Para o cloro (Cl):

Número atômico - 17;

Configuração eletrônica - $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$;

Na formação da ligação iônica, o átomo de cloro ganha um elétron passando a ter 6 elétrons em seu orbital mais externo(3p), adquirindo a configuração eletrônica do gás nobre argônio;

íon Cl^- - $1s^2 2s^2 2p^6 [3s^2 3p^6]$ semelhante à do argônio

2) Configuração eletrônica estável de pseudo-gás nobre com 18 elétrons na última camada

2.1 – Para o zinco (Zn):

Número atômico – 30;

Configuração eletrônica – $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 [3p^6 4s^2 3d^{10}]$;

O Zinco perde dois elétrons formando o cátion Zn^{+2} , o qual possui configuração eletrônica estável com dezoito elétrons na camada mais externa.

3) Configuração eletrônica estável de cátions de elementos de transição com elétrons d desemparelhados

Os elementos de transição são aqueles que possuem subníveis d ou f incompletos, eles ocorrem na parte central da tabela periódica.

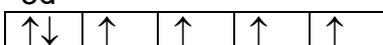
3.1. Ferro (Fe):

Número atômico – 26;

Configuração eletrônica – $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$;

A formação do cátion Fe^{+2} envolve a perda dos dois elétrons mais externos ($4s^2$), e no novo subnível mais externo ($3d^6$), a distribuição eletrônica será a seguinte:

$3d^6$



Neste subnível existe apenas um par de elétrons emparelhados, porém, a configuração torna-se mais estável quando todos os elétrons encontram-se desemparelhados, e o ferro pode formar o íon Fe^{+3} , o qual é mais estável.

A distribuição eletrônica do subnível mais externo do íon Fe^{+3} é:

$3d^5$



3.2. Cobalto (Co):

Número atômico: 27

Configuração eletrônica: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^7$;

O íon Co^{+2} é formado com a perda dos dois elétrons mais externos ($4s^2$), e o novo subnível mais externo ($3d^7$), possui a seguinte distribuição eletrônica:

$3d^7$



O Cobalto pode ainda formar o íon Co^{+3} pela perda de um dos elétrons do subnível 3d, passando a possuir a distribuição eletrônica abaixo, a qual é mais estável:

$3d^6$



Quanto maior for o número de elétrons desemparelhados, mais estável será a configuração eletrônica e, conseqüentemente, mais estável o íon formado.

4) Configuração eletrônica estável na formação de complexos- teoria do campo cristalino

Nos complexos há um cátion central rodeado por um certo número de ligantes(moléculas ou íons). Estes ligantes, quando possuem alto momento de dipolo elétrico(molécula) ou alta carga (íons) podem alterar a energia dos

orbitais d, fazendo com que os orbitais d_{z^2} e $d_{y^2-x^2}$ apresentem uma separação de energia indo para níveis mais altos em relação aos outros três orbitais d, formando-se o chamado complexo de campo forte.

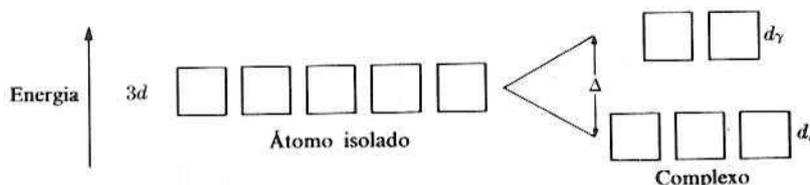


Figura 4 – Separação das energias do orbital d do átomo central pela aproximação ou campo do ligante

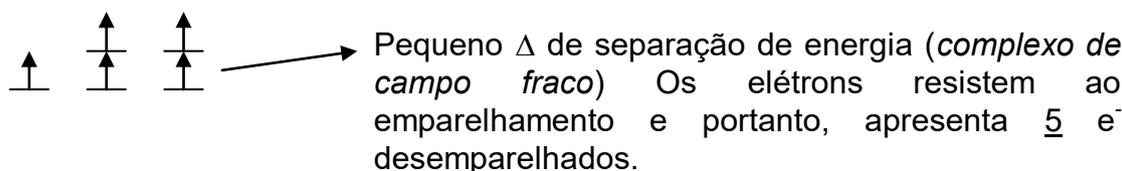
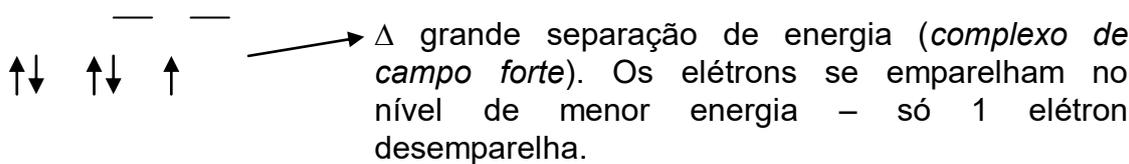
Exemplos: íon Fe^{+3} com distribuição $3d^5$ pode formar os complexos: $[Fe(CN)_6]^{-3}$ e $[Fe F_6]^{-3}$ que são paramagnéticos

1 elétron d desemparelhado

5 elétrons d desemparelhados

complexo campo forte

complexo campo fraco



LIGAÇÃO IÔNICA

Caracteriza-se pela cessão de um ou mais elétrons de um átomo para outro. Neste tipo de ligação são formados cátions (doadores de elétrons) e ânions (receptores de elétrons) que adquirem a configuração de gás nobre ou qualquer outra configuração estável. Os íons formados passam a se atrair eletrostaticamente, segundo a lei de Coulomb, formando um composto iônico.

A força atrativa presente é inversamente proporcional ao quadrado da distância entre os íons de carga oposta:

$F = -z_1.z_2 \frac{q^2}{d^2}$

A energia potencial associada à interação é inversamente proporcional à distância entre os íons atraídos:

$E = z_1.z_2 \frac{q^2}{d}$

z_1 e z_2 são as cargas de cátion e ânion, respectivamente (Ex.: $z_1=+2$ e $z_2=-1$)
 q = carga do elétron
 d = distância entre centro dos íons

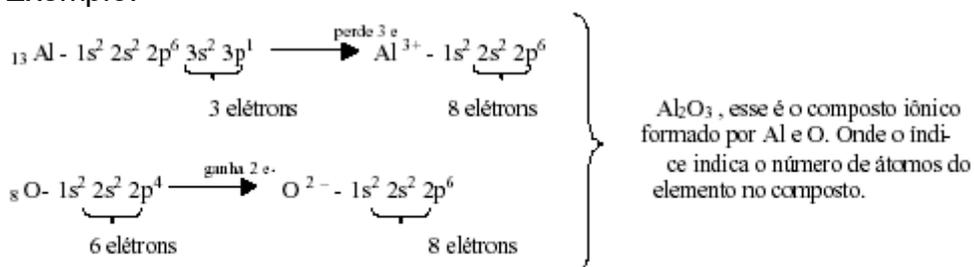
Cargas iguais: Força – e Energia + (repulsão)
 Cargas opostas: Força + e Energia – (atração)

A carga dos íons e a distância entre eles rege a intensidade da ligação iônica

Nos compostos iônicos sempre temos um balanço de cargas de modo que haja eletroneutralidade no composto. São constituídos de cátions e ânions na proporção correta. Assim, compostos iônicos envolvendo dois elementos podem ter somente uma das 5 fórmulas abaixo:

Fórmula	Cargas	Exemplo
AB	+1 e –1 +2 e -2	NaCl MgO
AB ₂	+2 e -1	CaF ₂
A ₂ B	+1 e -2	Cu ₂ O
A ₂ B ₃	+3 e -2	Al ₂ O ₃
AB ₃	+3 e -1	AlF ₃

Exemplo:



Pode-se ter compostos iônicos formados por íons simples, mas também por radicais como NO₃⁻¹; CO₃⁻²; NH₄⁺ e SO₄⁻² ou mesmo compostos em que os ânions são polímeros complexos como os silicatos ou outros óxidos complexos como os da tabela I.

Tabela 2.1 – Óxidos complexos

Nome	Fórmula típica
Espinélio	Fe_3O_4 , MgAl_2O_4
Perovsquita	SrTiO_3
Scheelita	CaWO_4
Zirconita	ZrSiO_4
Pirocloro	$\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$

Propriedades características de compostos iônicos

Os íons de um sal se mantêm juntos com grande rigidez por meio de forças coulombianas intensas. Uma vez que os íons não estão livres para moverem-se, os cristais iônicos são geralmente **maus condutores de eletricidade no estado sólido**. Se a rede cristalina é rompida, fundindo-se o composto ou dissolvendo-o em solvente polar, os íons ficam livres para moverem-se num campo elétrico e transportar corrente.

A condutividade de um sal fundido ou de uma solução salina é determinada pela mobilidade dos íons que depende do tamanho e carga destes. A mobilidade dos íons de carga elevada decresce por associação com íons de carga oposta e com moléculas do solvente.

As intensas forças eletrostáticas entre os íons, fazem com que os cristais iônicos apresentem elevadas energias de ligação (~200kcal/mol) e sejam relativamente **duros** e tenham **elevados pontos de fusão e ebulição**.

A influência da carga iônica e a distância interiônica sobre a dureza pode ser verificada:

- a) em cristais com estruturas semelhantes e a mesma carga iônica, a dureza aumenta ao diminuir a distância interiônica.

Tabela 2.2 – Variação da dureza na Escala de Moh com a distância MX (cátion-ânion) para alguns cristais com estrutura NaCl

Ânion	Metal	Mg	Ca	Sr	Ba
O^{-2}	Distância M-X (Å)	2,10	2,40	2,57	2,77
	Dureza	6,5	4,5	3,5	3,3
S^{-2}	Distância M-X (Å)	2,59	2,84	3,00	3,18
	Dureza	4,5	4,0	3,3	3,0
Se^{-2}	Distância M-X (Å)	2,74	2,96	3,12	3,31
	Dureza	3,5	3,2	2,9	2,7

- b) em cristais com estrutura semelhante e distâncias interiônicas iguais, a dureza aumenta ao aumentar a carga iônica.

Tabela 2.3– Variação da dureza com a carga iônica em alguns cristais com estrutura NaCl

	LiF	MgO	NaF	CaO	LiCl	SrO
Distância M-X (Å)	2,02	2,10	2,31	2,40	2,57	2,57
Dureza	3,3	6,5	3,2	4,5	3	3,5
	LiCl	MgS	NaCl	CaS	LiBr	MgSe
Distância M-X (Å)	2,57	2,59	2,81	2,84	2,75	2,73
Dureza	3,0	4,5-5	2,5	4,0	2,5	3,5
	CuBr*	ZnSe*	GaAs*	GeGe*		
Distância M-X (Å)	2,46	2,45	2,44	2,43		
Dureza	2,4	3,4	4,2	6		

*- compostos com estrutura de blenda de zinco

- c) em compostos que contêm cátion com configuração tipo gás inerte, a dureza é maior que para aqueles que contem cátions com outras configurações eletrônicas estáveis. Outros fatores, como distância interiônica, carga e estrutura cristalina devem ser semelhantes, para comparação.

Tabela 2.4– Variação da dureza de alguns cristais que diferem na configuração eletrônica de seus cátions.

	CaSe	PbSe	CaTe	PbTe
Distância M-X (Å)	2,96	2,97	3,17	3,22
Dureza	3,2	2,8	2,9	2,3
	CaF₂	CdF₂	SrF₂	PbF₂
Distância M-X (Å)	2,36	2,34	2,50	2,57
Dureza	6	4	3,5	3,2
	AlP	GaP	AlAs	GaAs
Distância M-X (Å)	2,36	2,35	2,44	2,44
Dureza	5,5	5	5	4,2

Características da ligação iônica:

A ligação é feita por meio de forças eletrostáticas que atuam em todas as direções **não sendo, portanto, direcional ou localizada**. Envolve todos os íons que estão sendo ligados (ligação onipresente).

Envolve **alta energia de ligação** (± 200 kcal/mol), resultante das forças eletrostáticas de Coulomb.

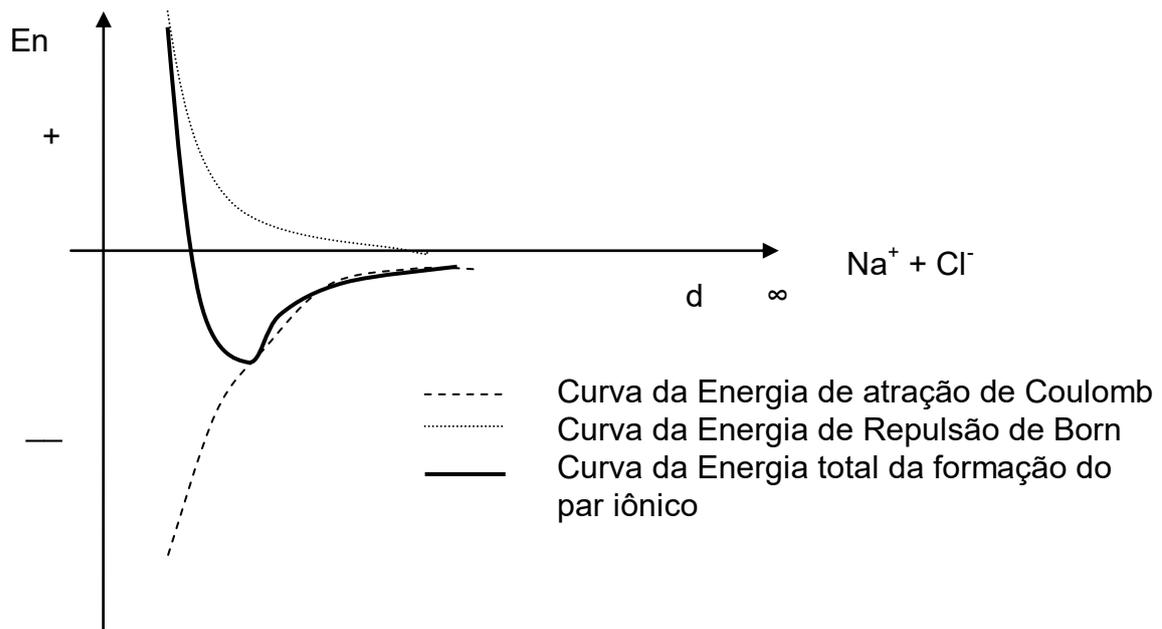
É formada por um elemento metálico que dá origem aos cátions e um não-metal, que dá origem aos ânions.

Formam sólidos cristalinos com **altos pontos de fusão e de ebulição**,

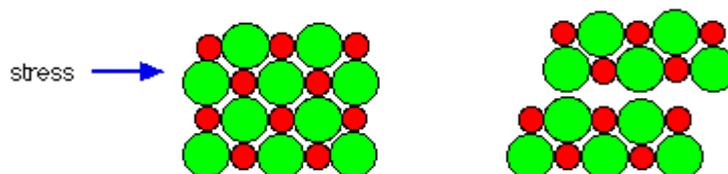
Pontos de fusão de alguns compostos iônicos:

KF	857 °C
KCl	772 °C
KBr	735 °C
KI	685 °C
NaF	988 °C
MgF ₂	1266 °C
AlF ₃	1291 (sublimes)

Na aproximação de um cátion e de um ânion atuam simultaneamente duas forças: uma de atração entre as cargas opostas (força de Coulomb) e uma de repulsão (força de Born), pela aproximação excessiva dos íons fazendo com que as nuvens eletrônicas dos íons se toquem. Dessa forma, haverá uma distância entre os íons em que se terá um mínimo de energia no diagrama de energia total para formação do par iônico, como mostrado no esquema abaixo.

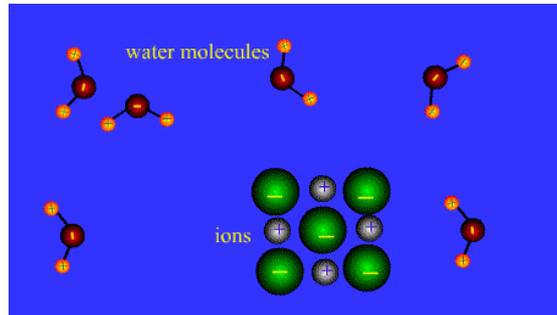


A ligação iônica forma **sólidos duros**, porém **quebradiços**, pois a tentativa de provocar deslizeamento entre planos cristalinos, resulta no confronto de cargas iguais, levando à clivagem dos cristais, sendo estes classificados, do ponto de vista mecânico, como **frágeis**.



Os compostos iônicos conduzem corrente elétrica quando no estado líquido (fundido), ou em solução; óxidos de metais de transição com defeitos na estrutura cristalina também conduzem (Ex. óxidos de ferro ou de níquel e sais de Ag).

O quadro abaixo mostra a dissolução de um sal pela ação das moléculas de água que envolvem cada íon hidratando-o, o que leva o sistema a uma situação de maior estabilidade, permitindo a dissolução.



Estruturas cristalinas iônicas

Os compostos iônicos assumem estruturas que maximizam sua energia atrativa, mas experimentam tanto a atração como a repulsão. Assim, eles devem:

- maximizar a atração entre os íons positivos e negativos
- minimizar a repulsão entre íons de mesma carga.

Os íons se aproximam um dos outros tanto quanto possível, até que seja atingida a distância limite. A partir desta distância, as nuvens eletrônicas em volta de cada íon, começam a interferir entre si, e as forças de repulsão passam a ser maiores que as de atração, o aumentando a energia do cristal.

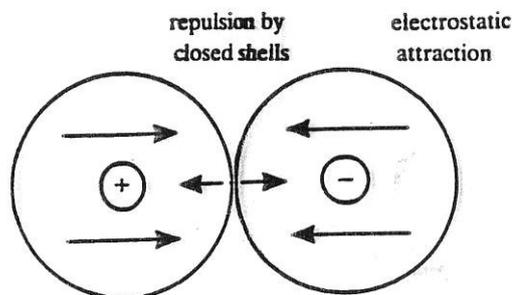


Figura 2.1 – Aproximação limite de cation e ânion. A força atrativa entre as cargas opostas é igual à força repulsiva devido à interferência entre as núvens de elétrons (flechas menores). (Alcock)

Número de coordenação

Numa estrutura ordenada como a estrutura cristalina de composto iônicos, é preciso ordenar unidades(íons) de diferentes cargas e diferentes tamanhos, pois os ânions geralmente são maiores que os cátions. Nessas estruturas, número de coordenação é o número de íons vizinhos mais próximos de um outro íon que forma a rede cristalina

Compostos iônicos sólidos devem ter, normalmente, número de coordenação menor que 12, pois as tentativas de se obter estruturas com grande empacotamento, resultam em instabilidade, pelo confronto entre cargas iguais que se repelem, como mostrado na Figura 2.2.

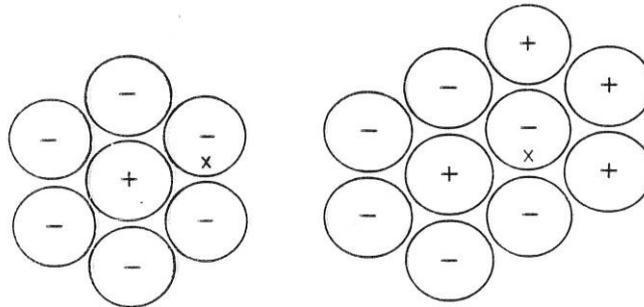
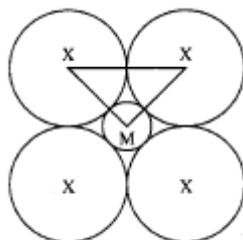


Figura 2.2 – (a) Empacotamento de um cátion cercado por 12 ânions (6 nesta camada, 3 abaixo e acima) (b) Extensão da camada mostrada em (a). (Alcock)

Geometria de coordenação

Esta característica com que cada cristal é construído envolvendo íons, dependerá da relação de tamanhos entre cation e ânion. A relação de tamanhos entre cátion e ânion ditará o tipo de coordenação para cada íon e a geometria de coordenação resultante. Normalmente, numa rede cristalina de compostos iônicos, os ânions (são maiores) definem o tipo de rede e os cátions entram nos interstícios. Usualmente um composto adotará uma estrutura que maximize o número de ânions em torno de um cátion, sem que os ânions se toquem.

Relação limite mínima para coordenação octaédrica do cátion:



$$\begin{aligned} (2r_X)^2 &= (r_M + r_X)^2 + (r_M + r_X)^2 \\ 4r_X^2 &= 2(r_M + r_X)^2 \\ \sqrt{2}r_X &= r_M + r_X \\ r_M/r_X &= (\sqrt{2} - 1) = 0.414 \end{aligned}$$

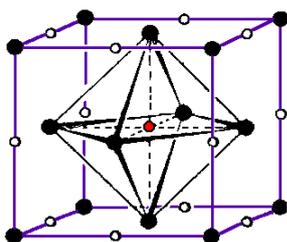
Relação limite mínima $r_{\text{cation}}/r_{\text{anion}}$ para coordenação tetraédrica do cátion:

Em vista de que na estrutura cristalina de compostos iônicos, a rede é definida por um dos íons (ânions que são maiores) e os outros menores (cátions) entram nos interstícios, é preciso identificar interstícios tetraédricos e octaédricos nas celas unitárias já vistas (CCC, CFC e HC).

Vazios ou sítios octaédricos

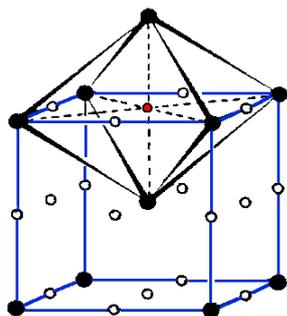
O íon (cátion) intersticial terá seis vizinhos (ânions) mais próximos estando no centro de um octaedro formado pelos ânions que constituem a rede.

Sítios octaédricos nas redes cristalinas cfc e ccc



cfc

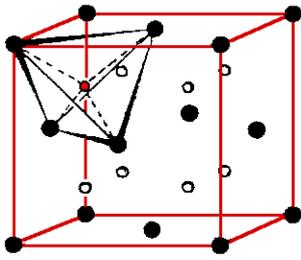
Máximo de 13 sítios octaédricos



ccc

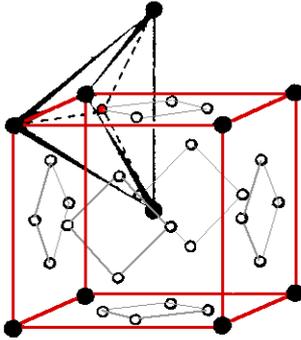
Máximo de 18 sítios octaédricos

Sítios tetraédricos nas redes cristalinas cfc e ccc



cfc

Máximo de 8 sítios



ccc

Máximo de 24 sítios

As geometrias de coordenação mais frequentes (4 e 6) estão relacionadas com os tipos de vazios intersticiais mais importantes (octaédricos e tetraédricos) das redes cristalinas.

Na tabela 2.5 aparecem as geometrias de coordenação mais frequentes nos compostos iônicos bem como a relação mínima de tamanhos entre íons para definir essas geometrias de coordenação. Na tabela 2.6 aparecem as faixas de valores para a relação entre os raios das esferas maiores e das menores que definem as diferentes geometrias de coordenação.

Tabela 2.5 – Geometrias de coordenação em cristais iônicos

Número de Coordenação	Geometria	Relação limite de raios cátion/ânion	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

Tabela 2.6 -Arranjo estável de esferas rígidas maiores de raios R em torno de uma esfera menor de raio r

Número de coordenação de M	Arranjo de R	Relação entre raios r:R
2	Linear	Até 0,15
3	Triangular	0,15 – 0,25
4	Tetraédrico	0,25-0,41
4	Planar Quadrada	0,41-0,73
6	Octaédrico	0,41-0,73
8	Cúbico	Maior que 0,73

Número de coordenação	Relação entre raios, r/R*	Geometria da coordenação
3	$\geq 0,155$	
4	$\geq 0,225$	
6	$\geq 0,414$	
8	$\geq 0,732$	
12	1,0	—

* r – raios menores; R – raios maiores.

Tipos de coordenação em compostos iônicos

O número de coordenação em compostos iônicos deve ser definido em termos da coordenação do cátion e da coordenação do ânion, nessa ordem, expressa como, por exemplo: 8:8, indicando que a coordenação do cátion é 8 (ele está cercado por 8 ânions) e que a coordenação do ânion é 8 (ele está cercado por 8 cátions).

Coordenação cúbica (8:8) – estrutura do composto CsCl

O maior número de coordenação satisfatório em compostos iônicos simples é 8, quando se tem cátions e ânions de tamanho similar. Tem-se um cátion céσιο no centro de um cubo simples formado de ânions cloreto.

A Figura 2.3 a mostra a coordenação de 1 cátion (centro do cubo) rodeado de 8 ânions (vértices do cubo). Empilhando 8 destes cubos juntos (2.3 b), podemos verificar que cada ânion também está cercado por 8 cátions.

Este tipo de estrutura ocorre para o CsCl, CsBr e CsI, e, embora este seja o maior número de coordenação, a mesma não é comum.

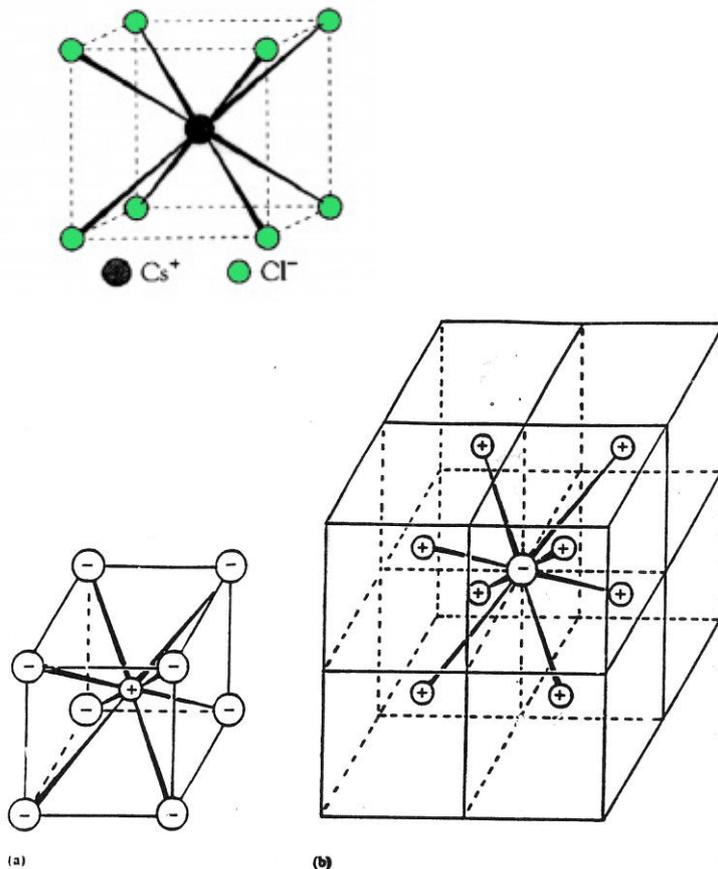


Figura 2.3 – A estrutura CsCl. (a) coordenação 8 de ânions num cubo ao redor de um cátion central. (b) coordenação de oito cátions ao redor de cada ânion. (Alcock)

Coordenação octaédrica (6:6) – estrutura NaCl –

Nessa estrutura cada cátion está cercado por 6 ânions, e cada ânion por 6 cátions (coordenação octaédrica para cátion e para ânion (6:6)). Tem-se uma estrutura cfc formada pelos ânions cloreto com os cátions sódio ocupando os sítios octaédricos dessa estrutura cfc.

O exemplo mais conhecido dessa estrutura é o NaCl. Outros compostos com essa estrutura são:

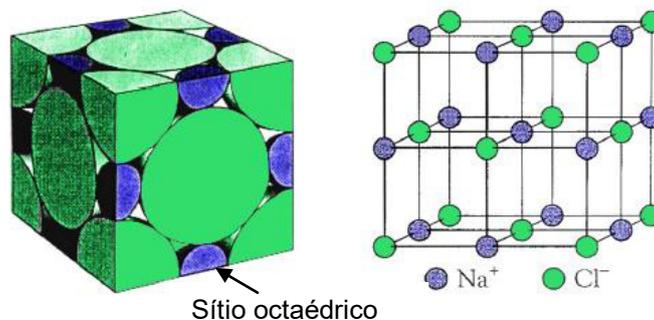


Figura 2.4 – A estrutura NaCl (a) seis ânions (Cl^-) ao redor de cada cátion (Na^+); seis cátions completam a coordenação de cada ânion; os cátions sódio estão nos vazios octaédricos da estrutura cfc formada pelos ânions cloreto.

Nessa estrutura, se a razão entre o raio do cátion e o raio do ânion for menor que 0,414 : 1, os ânions entram em contato entre si. Isso torna a estrutura instável e a coordenação (4:4) passa a ser a preferida.

Coordenação (4:4) - blenda e wurtzita

Para essa coordenação, há duas estruturas similares de sulfeto de zinco, ZnS, as quais são conhecidas como blenda de zinco e wurtzita. Nesses compostos a relação entre os raios é **maior** que 0,414:1. Assim, fica claro que o tamanho dos íons não é o fato controlador da estabilidade para essa coordenação. Os cátions zinco ocupam 4 vazios tetraédricos da rede cfc formada pelos ânions sulfeto na blenda de zinco. Na wurtzita, os os cátions zinco ocupam metade dos vazios tetraédricos da rede hc formada pelos ânions sulfeto.

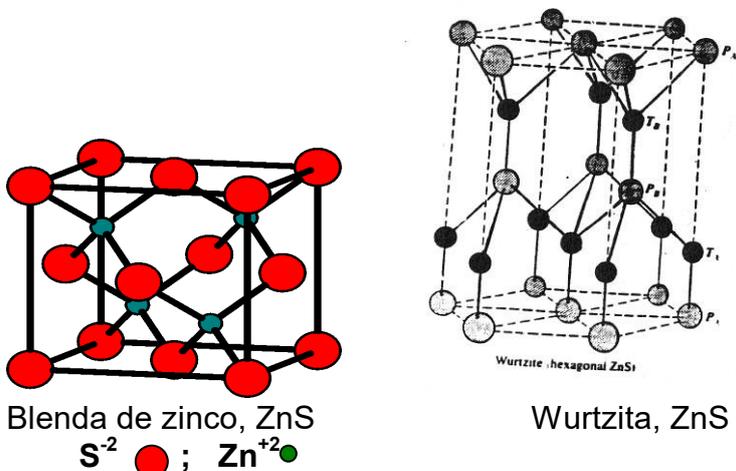


Figura 2.5 – Estrutura da blenda de zinco (cúbica cfc) e da wurtzita (hexagonal compacta) (Douglas et. alii)

Estrutura cristalina para compostos iônicos com estequiometria AB_2 –

Para compostos com estequiometria AB_2 onde A é o cátion e B o ânion. Oito é também o número máximo de coordenação, sendo que 8 ânions coordenam cada cátion, enquanto haverá somente 4 cátions para cada ânion.

Essa é a **coordenação (8:4)(8 para cátions e 4 para ânions)** e a estrutura típica é a da fluorita (CaF_2).

Nessa estrutura os ânions fluoreto ocupam os sítios tetraédricos da estrutura cfc formada pelos cátions cálcio. Há a estrutura antifluorita adotada pelos compostos com estequiometria A_2B onde A é cátion e B é o ânion. Um exemplo é o K_2O , óxido de potássio, onde os íons óxido formam a rede cfc e os cátions potássio ocupam os 8 vazios tetraédricos com uma coordenação 4:8.

Há também a **coordenação 6:3**, do rutilo, TiO_2

No rutilo, o cátion Ti está coordenado octaedricamente por seis ânions oxigênio. O ânion oxigênio está coordenado por 3 cátions Ti num arranjo triangular plano.

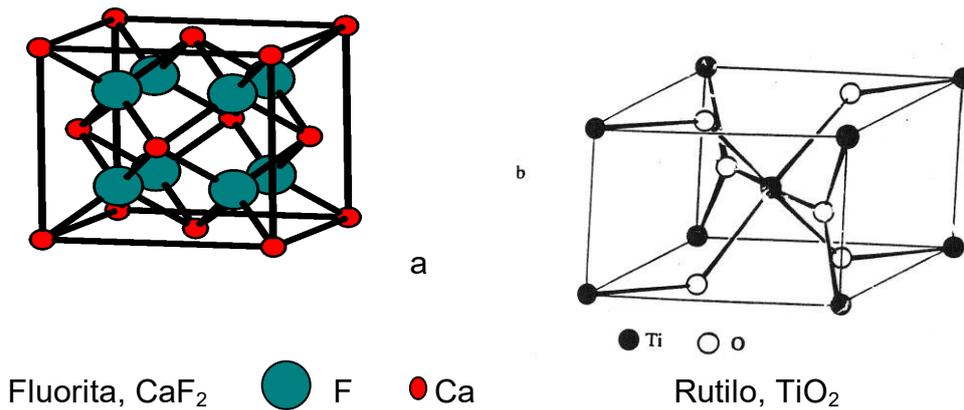


Figura 2.6 – Estruturas AB_2 (a) cela unitária cfc de fluorita, CaF_2 mostrando os íons F^- ocupando os oito vazios tetraédricos (coordenação 4 para o ânion fluoreto) e oito F^- ao redor de cada Ca^{+2} (coordenação 8 para o o cátion cálcio) (b) estrutura de TiO_2 (rutilo) mostrando o arranjo octaédrico (coodenação 6) para O^{-2} em torno de Ti e o arranjo trigonal plano para Ti em torno de O^{-2} . (Alcock)

Hidratação de íons

Sólidos iônicos geralmente são solúveis em água porque o dipolo da água interage com os íons do retículo cristalino do composto iônico. O centro de cargas negativas do dipolo coordena-se ao cátion e o centro de cargas positivas do dipolo se coordena ao ânion. A força da interação aumenta com a diminuição do tamanho do cátion e sua carga crescente. Assim se formam os íons hidratados ou solvatados por água ou outro solvente polar (Figura 2.7).

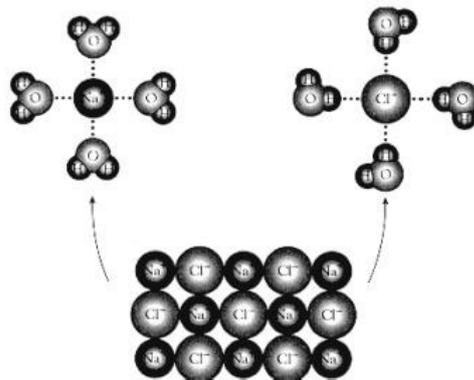


Figura 2.7: Hidratação de íons na dissolução de compostos iônicos

Influência do tamanho dos íons na energia reticular do composto

Como já visto, a energia reticular vai variar com o inverso do quadrado da distância interiônica, $1/r^2$ e na presença de cátions muito pequenos, ocorre o fenômeno de polarização que imputa um caráter covalente ao composto iônico,

umentando a sua estabilidade e portanto a sua energia reticular(energia liberada na formação do retículo cristalino a partir dos seus íons).

A energia reticular de um composto contendo um ânion muito grande não é influenciada perceptivelmente pelo tamanho do cátion, pois a distância $r_+ + r_-$ é determinada por r_- . A energia reticular de um óxido é influenciada pelo tamanho do cátion porque os raios do íon oxigênio e dos cátions são comparáveis. Assim, os óxidos de cátions menores são muito mais estáveis que os de cátions maiores e a decomposição dos carbonatos que dão origem aos óxidos ficará facilitada pela formação de um óxido mais estável (ver Tabela 2.7). O carbonato de berílio se decompõe muito facilmente(a 100°C) porque a sua decomposição gerará um óxido muito estável em função do pequeno cátion de berílio, que provoca o fenômeno de polarização e o conseqüente aumento do caráter covalente na ligação presente nesse óxido.

Carbonatos	Temperatura de decomposição
$\text{BeCO}_3 \rightarrow \text{BeO} + \text{CO}_2$	100°C
$\text{MgCO}_3 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}_2$	540°C
$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$	900°C
$\text{SrCO}_3 \rightarrow \text{SrO} + \text{CO}_2$	1290°C
$\text{BaCO}_3 \rightarrow \text{BaO} + \text{CO}_2$	1360°C

Cálculo da energia reticular

Energia envolvida na formação da rede cristalina iônica

Cálculo pelo Método de Born

A estabilidade de uma rede iônica pode determinar-se a partir das interações coulombianas entre os íons. Um par de íons de carga oposta se atrai e a energia potencial varia com o inverso da primeira potência da distância internuclear d .

Quando os íons ficam muito próximos, eles se repelem entre si devido à interpenetração das nuvens eletrônicas. A energia de repulsão varia com o inverso da enésima potência de d . O expoente de Born, n , aumenta ao aumentar a densidade eletrônica ao redor dos íons ($n=5$ para a configuração do He, $n=7$ para Ne, 9 para Ar ou Cu^{+1} , 10 para Kr ou Ag^{+} e 12 para Xe ou Au^{+}). Se o cátion e o ânion têm configurações diferentes, se utiliza um valor médio para n).

A equação de Born da energia potencial para um par de íons quando Z_1 e Z_2 são as cargas (valores inteiros e sinais adequados), e é a carga do elétron, d a separação internuclear, n o expoente de Born e b um coeficiente de repulsão.

$$EP = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_1 Z_2 e^2}{d} + \frac{be^2}{d^n}$$

Equação 2.1

A energia potencial é negativa (energia liberada) quando d é maior que a separação internuclear d_0 , uma vez que para íons de carga oposta, o primeiro termo é negativo. O termo repulsão aumenta e se torna o maior dos dois para valores de d muito pequenos. A energia potencial é mínima para d_0 e se torna positiva quando d é muito pequeno.

A equação 1 fornece a energia liberada quando um cátion e um ânion, separados por uma distância infinita se aproximam até a distância d . Num cristal de NaCl, cada íon sódio está rodeado por seis íons cloreto a uma distância d . Outros doze íons sódio estão localizados a uma distância $\sqrt{2}d$; os oito íons cloreto a $\sqrt{3}d$; mais seis íons Na^+ à distância $2d$; 24 íons cloreto a uma distância $\sqrt{5}d$ e 24 íons sódio a uma distância $\sqrt{6}d$ e assim por diante (ver Figura 2.7)

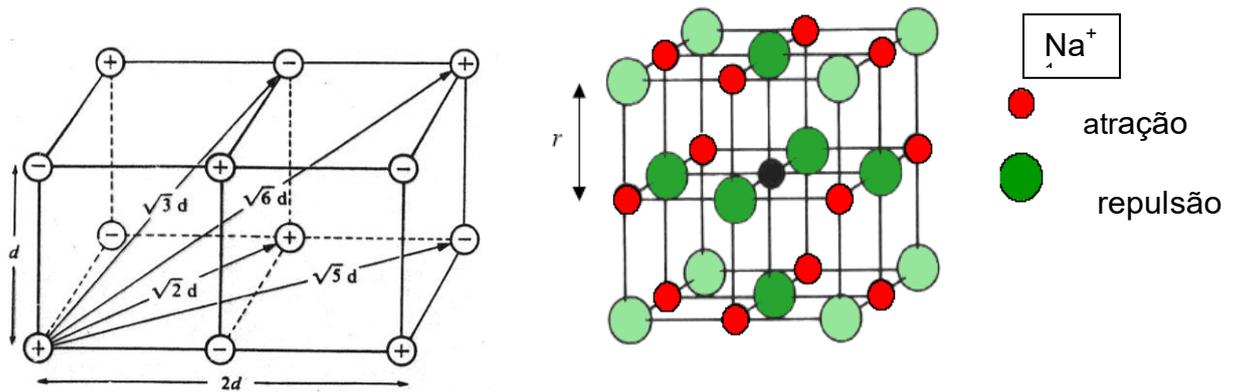


Figura 2.8– Distâncias entre íons vizinhos na rede cristalina de NaCl e as forças de atração e repulsão (Douglas et. alli)

O primeiro termo da expressão da energia potencial liberada ao trazer um íon sódio do infinito até sua posição estável na rede de NaCl, se obtém somando todas as interações:

$$EP_{(1)} = \frac{-6e^2}{d} + \frac{12e^2}{\sqrt{2}d} - \frac{8e^2}{\sqrt{3}d} + \frac{6e^2}{2d} - \frac{24e^2}{\sqrt{5}d} + \frac{24e^2}{\sqrt{6}d} \dots$$

Equação 2.2

$$EP_{(1)} = \frac{-e^2}{d} \left(6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{2} + \frac{24}{\sqrt{5}} - \frac{24}{\sqrt{6}} \right) \dots$$

Equação 2.3

A equação 3 é o somatório de uma série infinita que converge para o valor 1,747558. Esta é a constante de Madelung para a estrutura de NaCl. É utilizada para qualquer sal com essa estrutura, uma vez que depende da disposição geométrica dos íons. Os valores da constante de Madelung para outras estruturas se avaliam de forma semelhante. Na tabela 2.7, aparecem valores dessa constante para algumas estruturas comuns.

Tabela 2.7 – Valores da constante de Madelung para diferentes compostos iônicos

Estrutura	Constante de Madelung	Estrutura	Constante de Madelung
Cloreto de sódio	1,74756	Rutilo (TiO ₂)	4,816
Cloreto de césio	1,76267	Anatasio(TiO ₂)	4,800
Blenda de zinco (ZnS)	1,63806	Iodeto de cádmio	4,71
Wurtzita (ZnS)	1,64132	β-quartzo (SiO ₂)	4,402
Fluorita (CaF ₂)	5,03878	Corundum	24,242

O segundo termo na expressão da energia potencial para íons num cristal real, leva em conta as forças repulsivas resultantes da interpenetração das nuvens eletrônicas. Com este termo se pode operar mais simplesmente do que com o primeiro, pois a repulsão varia inversamente com d^n e só se consideram os íons vizinhos mais próximos. Cada íon Na⁺ está rodeado por seis íons Cl⁻ de forma que o termo da energia de repulsão é de $6be^2/d^8$. O número de vizinhos mais próximos multiplicado por b , se designa B , o coeficiente de repulsão.

A energia potencial de um íon num cristal, considerando as interações de todos os íons vizinhos, num cristal, é dada por:

$$EP = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{AZ^2e^2}{d} + \frac{Be^2}{d^n}$$

Equação 2.4

Onde A é a constante de Madelung, B é o coeficiente de repulsão e Z é o fator comum mais frequente das cargas iônicas (1 para NaCl, Na₂O, MgCl₂ e 2 para MgO e TiO₂).

Deve-se somar um termo extra de repulsão quando a repulsão ânion-ânion é muito grande, como no caso de muitos sais de lítio.

A posição de equilíbrio mais estável de um íon será alcançada quando as forças de atração e de repulsão estejam em equilíbrio, e, assim, a energia potencial será mínima e $d=d_0$.

Derivando a expressão da energia potencial em relação a d e igualando a zero, se determina d_0 por:

$$d_0 = \frac{nB^{\left(\frac{1}{n-1}\right)}}{AZ^2}$$

Equação 2.5

$$B = \frac{d_0^{(n-1)}AZ^2}{n}$$

Equação 2.6

Substituindo o valor de B na equação 4, a energia potencial é dada por:

$$(EP)_0 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ae^2Z^2}{d_0} \left(\frac{1}{n} - 1 \right) \quad \text{Equação 2.7}$$

A energia do retículo cristalino (rede) se define como a energia liberada na formação de um mol de MX (cristal) a partir dos íons gasosos separados entre si por distâncias infinitas. $U_0 = -(EP)_0N$, onde N é o número de Avogadro.

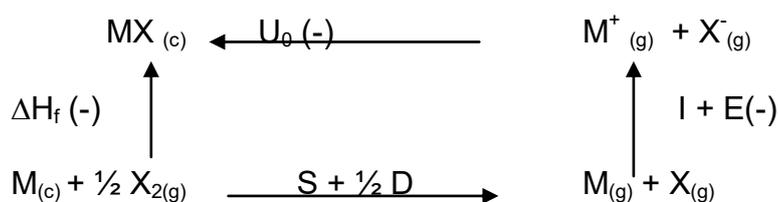
$$U_0 = N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ae^2Z^2}{d_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right) \quad \text{Equação 2.8}$$

Essa energia de formação do retículo cristalino é muito útil para se estabelecerem relações nas propriedades de substâncias iônicas, porque a formação ou destruição do cristal é frequentemente o passo mais importante nas reações envolvendo compostos iônicos.

Neste método de Born, supõe-se que os íons são esferas rígidas e que não estão distorcidas pelos íons vizinhos. O aumento da distorção corresponde ao aumento do caráter covalente, o que resulta em energias de rede calculadas pela equação 8, menores que o valor experimental.

Cálculo da energia de reticulado cristalino pelo Ciclo Haber-Born

As energias de retículo não têm sido obtidas por medidas diretas, mas podem ser calculadas utilizando o ciclo de Haber-Born, o qual relaciona a energia da rede cristalina com outras grandezas termoquímicas. A formação de um sal sólido (MX) a partir dos elementos químicos se pode representar por dois caminhos diferentes pelo ciclo:



Onde :

U_0 é a energia de formação da rede cristalina

I é o potencial de ionização de $\text{M}_{(g)}$

E é a afinidade eletrônica de $\text{X}_{(g)}$

D é o calor de dissociação de $\text{X}_{2(g)}$

S é a energia de sublimação do metal

ΔH_f é o calor de formação de $\text{MX}_{(c)}$ a partir dos elementos.

Os sinais negativos depois de ΔH_f , E e U indicam que estes processos no sentido e mque estão escritos correspondem `liberação de energia. Uma vez que a troca de energia não depende do caminho, se pode igualar ΔH_f a uma soma algébrica das outras grandezas termoquímicas. Da mesma forma, U_0 pode ser expresso por:

$$U_0 = \Delta H_f + S + \frac{1}{2} D + I - E \quad \text{Equação 2.9}$$

Assim, a energia da rede pode ser obtida de outras grandezas que podem ser obtidas experimentalmente. Pode-se obter o valor de U_0 teórico pela equação 8 e o valor experimental pela equação 9 e comparar os resultados obtidos. A concordância é geralmente boa, exceto para sais que contêm íons de elevada carga ou cátions tipo pseudo-gás nobre, para os quais a ligação tem um caráter covalente apreciável como para HgS , HgSe e PbO_2

Um exemplo numérico:

Sistema contendo 1 mol de átomos de Na gasosos e 1 mol de átomos de Cl gasoso,

Ionização de Na: $\text{P.I.} + \text{Na}_{(g)} \rightarrow \text{Na}^+ + e^-$ (necessita de 118,6 kcal/mol de átomos)

Afinidade eletrônica do Cl: $\text{Cl} + e^- \rightarrow \text{Cl}^-$ (desprende 92,5 kcal/mol de átomos).

Para a criação de íons na fase gasosa sem interação, necessitamos fornecer 26,1 kcal:



A formação de pares iônicos libera 118 kcal/mol; a formação de quadrados iônicos libera 152 kcal/mol e a formação de um reticulado sólido cristalino libera 206 kcal/mol. Há mais estabilização na formação de um reticulado sólido cristalino, visto que o sistema fica em um estado menos energético.

Fuga do caráter iônico

Os compostos iônicos podem apresentar uma certa covalência, o que vai resultar em maior energia das ligações existentes, em virtude do fenômeno de polarização sobre o ânion provocada pelo cátion, resultando em parcial compartilhamento de elétrons das núvens eletrônicas de cation e ânion.

Polarização – é a deformação que aparece principalmente em um ânion grande causada por um cátion pequeno; pode ocorrer num retículo cristalino iônico, conferindo um caráter covalente à ligação iônica. É favorecida por situações definidas pelas **Regras de Fajans**:

- 1) O caráter covalente aumenta ao **diminuir o tamanho ou ao aumentar a carga do cátion**. Cátions muito pequenos ou com grande carga apresentam alta densidade de carga e tendem a distorcer ou polarizar a nuvem eletrônica ao redor do ânion. Quanto maior a polarização do ânion, mais covalente será a ligação entre os átomos.

- 2) O caráter covalente aumenta ao **aumentar o tamanho ou a carga do ânion**, quanto maior é o ânion, ou mais elevada sua carga negativa, mais facilmente será polarizado pelos cátions, uma vez que seus elétrons estão menos atraídos pelo núcleo
- 3) O caráter covalente é maior para **uma configuração distinta da de gás inerte** do que para esta. Os cátions com estrutura de 8 e- na última camada causam menos distorção e se distorcem menos que aqueles com estrutura contendo 18 elétrons (estrutura de pseudo-gás inerte). Se compararmos cátions com o mesmo tamanho (Na^+ e Cu^+) o cátion Cu^+ com 18 elétrons tem uma carga nuclear muito mais elevada e os elétrons dessa camada externa com 18e- não neutralizam de forma eficaz a carga nuclear e este cátion pode se polarizar e provocar a polarização de ânions vizinhos. Alguns íons com configuração eletrônica diferente da de gás nobre:

Ag^+ , Cu^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Tl^+ , etc.

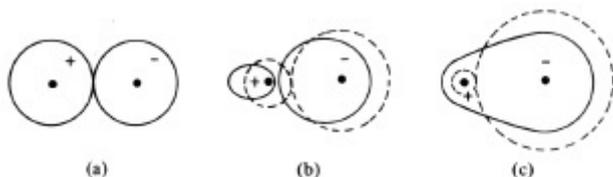


Figura 2.9 : Efeitos de polarização: a) para iônico sem polarização; b) para iônico duplamente polarizado; c) polarização suficiente para formar uma ligação covalente

Cátions polarizantes são capazes de distorcer a nuvem de elétrons do ânion na direção do cátion.

- Potencial iônico – é a razão entre a carga do cátion e o seu raio em Å.

Cristais com grande P.I. levam a uma covalência parcial do composto iônico aumentando a sua estabilidade, aumentando seu ponto de fusão e dureza.

- Quem é o mais iônico: Na_2O ou MgO ? $-r_{\text{Na}^+} = 0,95\text{Å}$ e $r_{\text{Mg}^{2+}} = 0,65\text{Å}$

$\text{Na}^+ = (1/0,95) = 1,05$ (mais iônico)

$\text{Mg}^{++} = (2/0,65) = 3,08$ (mais covalente).

Na_2O é o composto com maior caráter iônico

Defeitos estruturais

Os cristais são estruturas ordenadas mas sua perfeição é menor que se supõe. As imperfeições nos cristais iônicos são resultado de discordâncias de íons, vazios na rede cristalina, proporção não estequiométrica dos íons presentes, ou, simplesmente devido à presença de impurezas (íons estranhos na rede)

Nos cristais estequiométricos apresentam-se dois tipos de defeitos de rede: os **defeitos de Schottky e os defeitos de Frenkel**.

Os defeitos de Schottky são resultado da presença, em igual número, de vazios aniônicos e vazios catiônicos.

A Figura 2.10 apresenta um trecho de rede de NaCl com defeitos de Schottky.

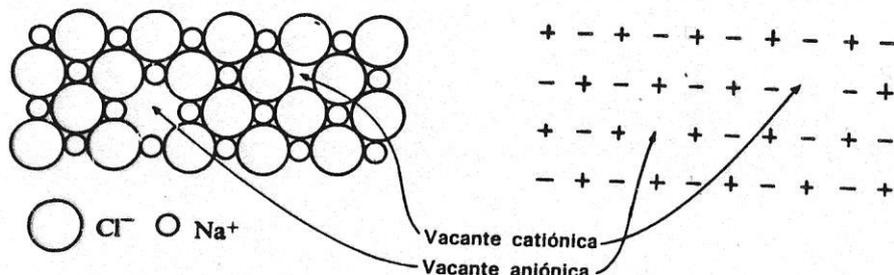


Figura 2.10 – Defeitos de Schottky em cloreto de sódio. (Douglas et. alii)

Se um íon deixa sua posição normal na rede e se desloca para uma posição intersticial, o cristal apresenta um defeito Frenkel. Esse tipo de defeito é mais provável em cristais em que o ânion e o cátion diferem muito em tamanho. Na figura 2.11 se apresenta esse defeito em brometo de prata.

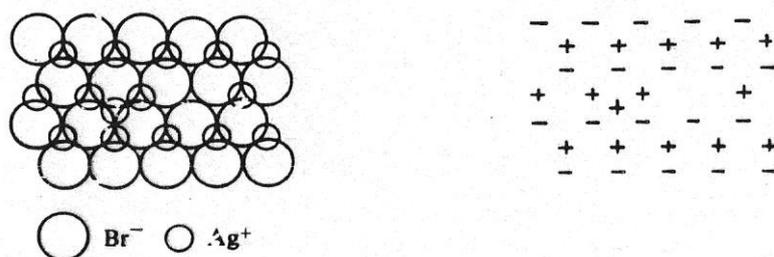


Figura 2.11 – Defeitos Frenkel em brometo de prata.(Douglas et. alii)

O aparecimento de vazios e discordâncias na rede cristalina, diminui o calor (entalpia) de formação de um cristal, mas o aumento de entropia que acompanha a diminuição da ordem, favorece o processo de formação, pois o ΔG fica mais negativo.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

ΔS é mais positivo para um aumento de entropia

Esses defeitos são mais notados em compostos parcialmente covalentes, pois em cristais iônicos esses defeitos podem levar o equilíbrio de forças coulombianas a um ponto crítico.

BIBLIOGRAFIA

1. DOUGLAS, B.E.; McDANIEL, D.H. Conceptos y modelos de química inorgánica. Editorial Reverté, Barcelona, 1977.
2. ALCOCK, N.W. Bonding and structure – Structural principles in inorganic and organic chemistry. Ellis Horwood Ltd, 1990. Capítulo 4.
3. COMPANION, A. Ligações Químicas. Ed. Edgard Blucher/EDUSP. 1971.

LIGAÇÕES QUÍMICAS

CAPÍTULO 3 - LIGAÇÕES COVALENTES

Augusto Neiva e Patrícia Matai

No Capítulo 1, foi exposta a característica mais importante das ligações covalentes: o compartilhamento de elétrons em um orbital comum a dois átomos ou a um número pequeno de átomos. Também lá foi discutido 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.

3.1 ORDEM DE LIGAÇÃO

No caso da formação de H_2 , discutida no Capítulo 1 (páginas 14 e 15), 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. 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), 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.

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 molécula¹. 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 3-1).

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

¹ 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.

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^+ .

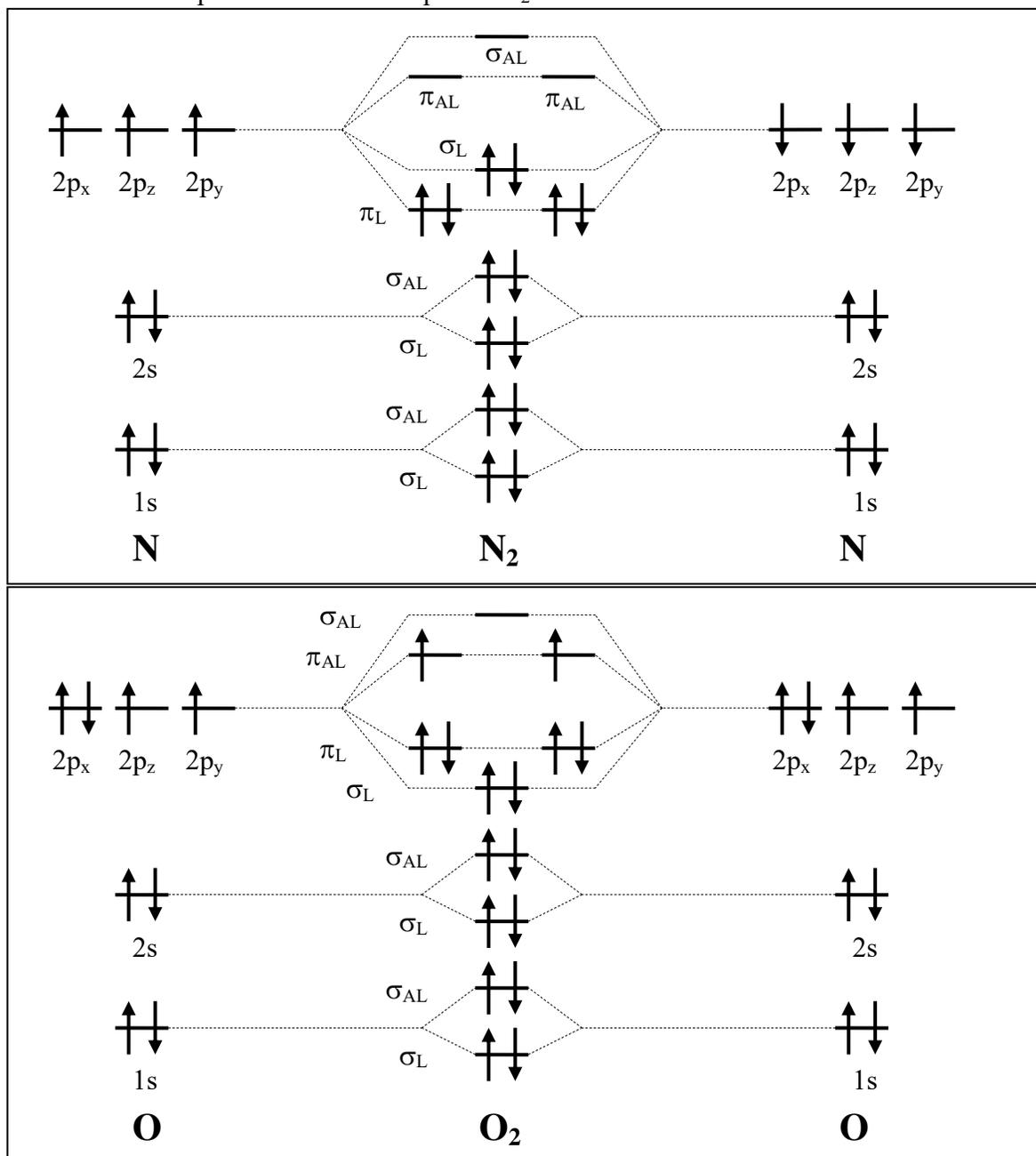


Figura 1 – Níveis energéticos dos orbitais moleculares de N_2 e O_2 . Observe-se que no N_2 a energia do orbital σ é superior à dos orbitais π , e no O_2 ocorre o inverso, para os orbitais ligantes.

Tabela 3-1 – Ordem de ligação para os exemplos deste texto

	n_{eol}	n_{noal}	OL	estável?		n_{eol}	n_{noal}	OL	estável?
H_2	2	0	1	sim	N_2	10	4	3	sim

He ₂ (ou Be ₂)	2	2	0	não	O ₂ ⁺	10	5	2,5	só em composto
O ₂	10	6	2	sim	N ₂ ⁻	10	5	2,5	só em composto

3.2 HIBRIDIZAÇÃO

3.2.1 Orbitais sp³

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, nosso exemplo de cristal covalente (Capítulo 1, Figura 27) foi o diamante, no qual o carbono apresenta **quatro** ligações covalentes, iguais e simétricas entre si. Da mesma forma, o carbono forma também moléculas com esta configuração, como o CH₄. 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 (por exemplo, na Figura 8 do Capítulo 1), 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 2).

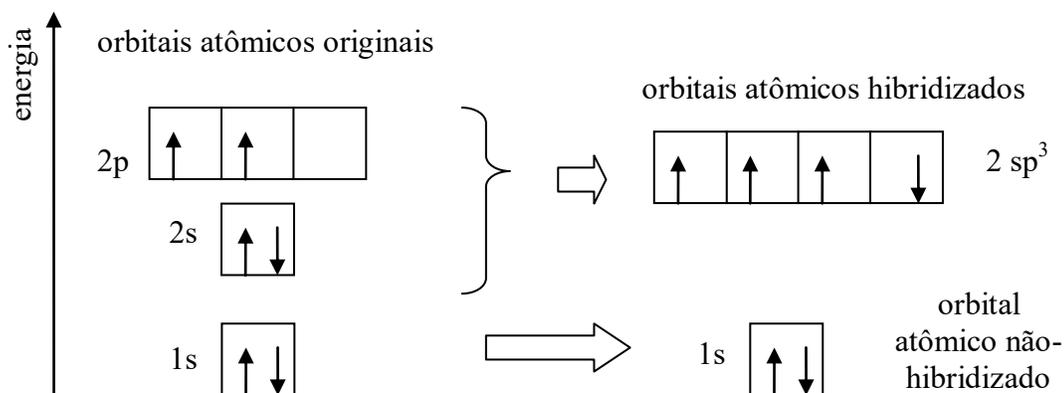


Figura 2 – Hibridização sp³ do carbono (Z=6)

Neste exemplo, os orbitais criados recebem a denominação de **sp³**, 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 3 e 4-a). Entretanto, **há compostos** nos quais os orbitais sp^3 **não têm todos os ângulos iguais entre 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 5). 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 4-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 6). 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 4-c).

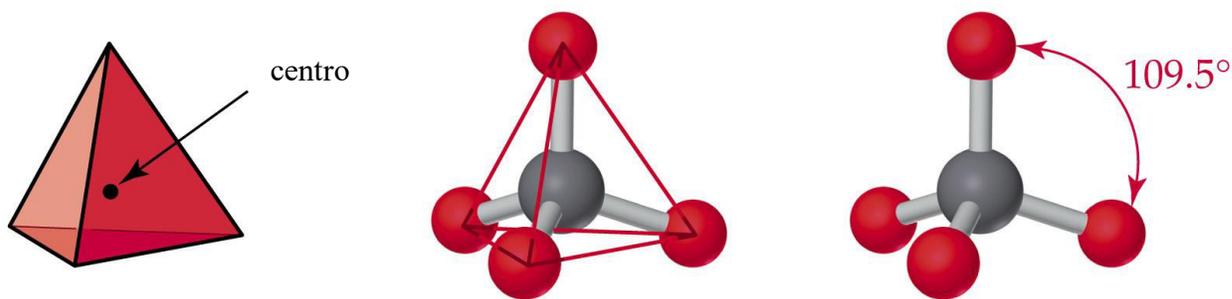


Figura 3 – Estrutura tetraédrica do metano. O mesmo ângulo se observa no diamante.

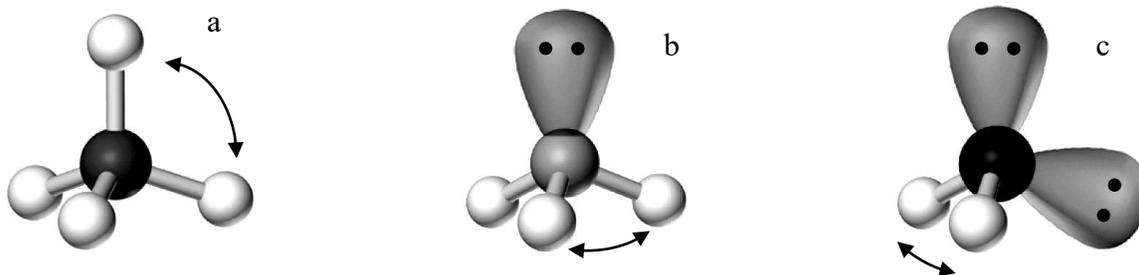


Figura 4 – Estruturas tetraédricas: a) metano ($109,5^\circ$), b) amônia (107°), c) água ($104,5^\circ$)

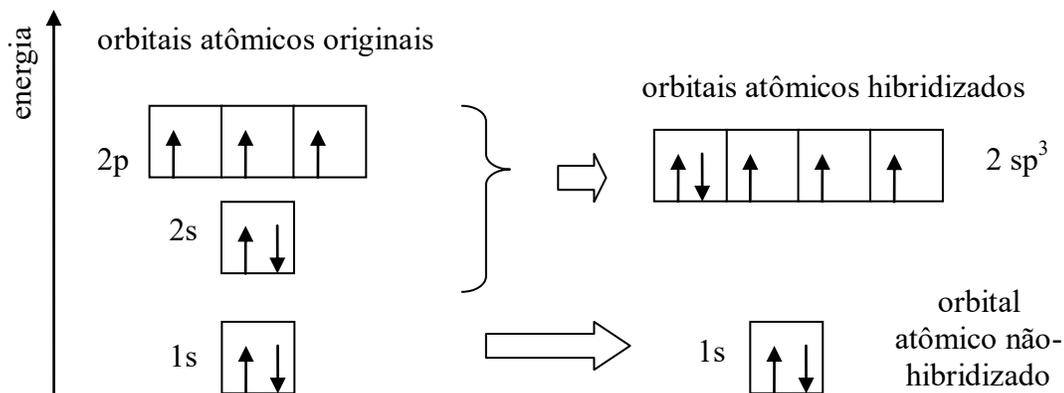


Figura 5 – Hibridização sp^3 do nitrogênio ($Z=7$)

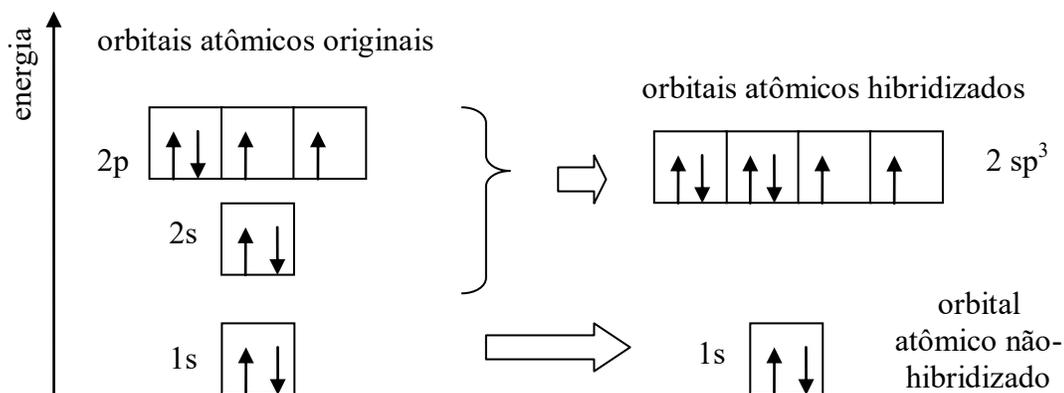


Figura 6 – Hibridização sp^3 do oxigênio ($Z=8$)

3.2.2 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 7), que ficam em um mesmo plano, com um ângulo de 120° entre si (Figura 8). Restam 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 9 e 10).

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 11), a 180° um do outro, dando origem, por exemplo, a BeH_2 e $BeCl_2$ (Figura 12), 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 13).

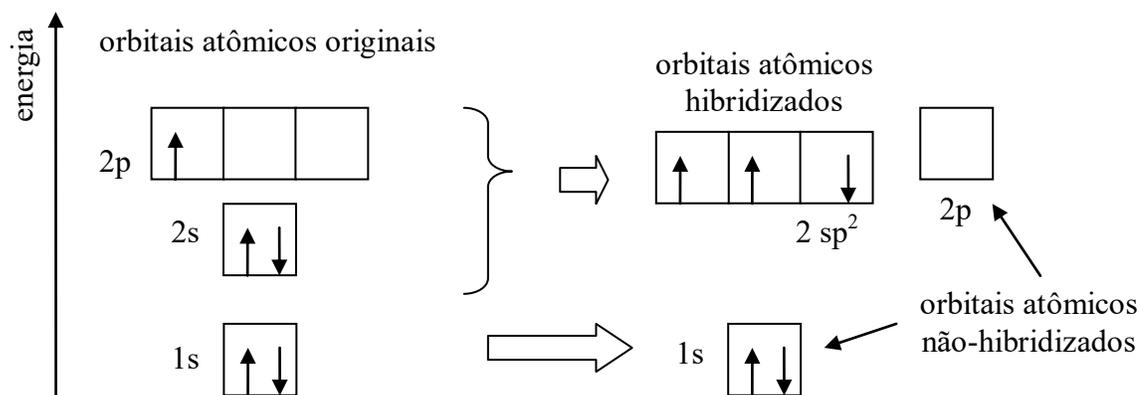


Figura 7 – Hibridização sp^2 do boro

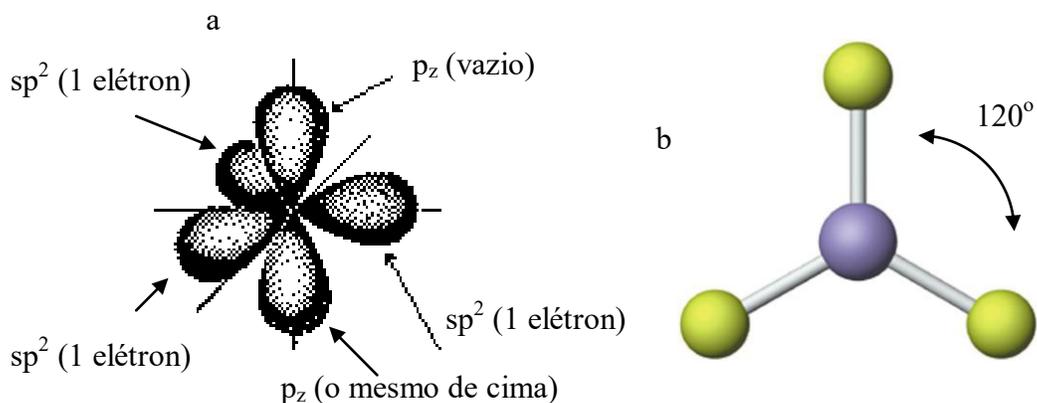


Figura 8 – Hibridização sp^2 do boro. a) Boro hibridizado. b) BF_3 ou BCl_3 , com ligações σ entre os orbitais hibridizados do boro e orbitais p do flúor ou do cloro.

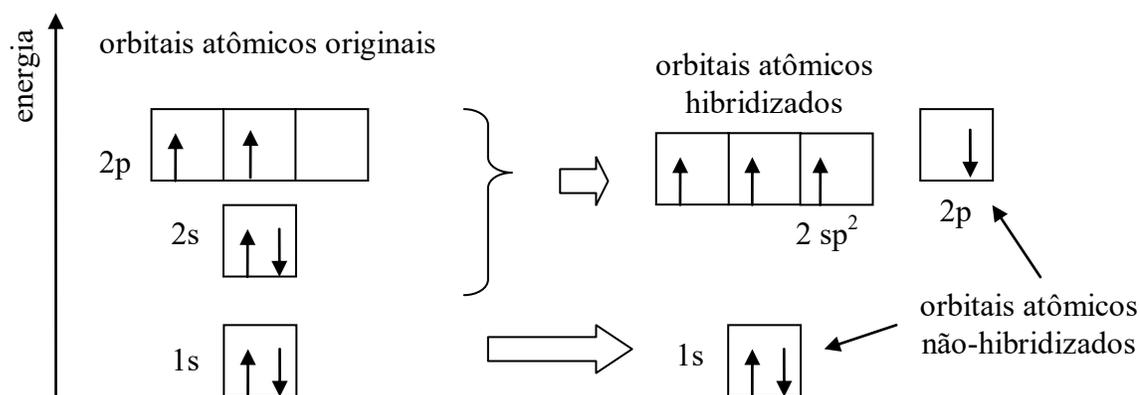


Figura 9 – Hibridização sp^2 do carbono

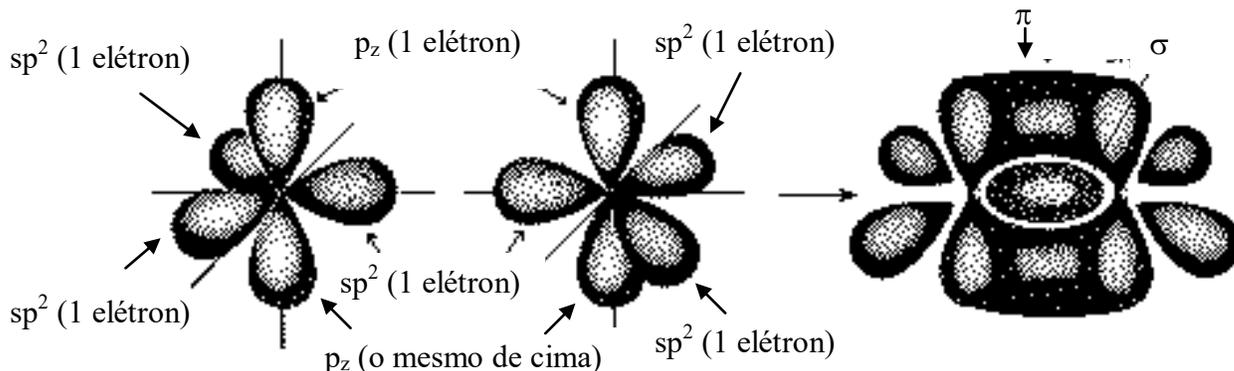


Figura 10 – Formação de uma ligação dupla de carbono (em CH_2 , por exemplo), com uma ligação σ a partir de dois orbitais híbridos sp^2 e uma π a partir de dois orbitais $2p$. Os hidrogênios fazem ligações σ com os quatro orbitais sp^2 restantes do carbono.

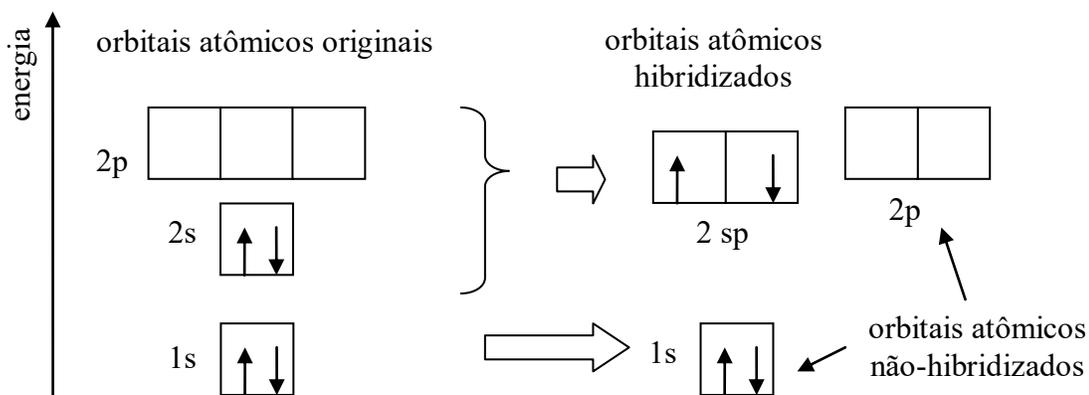


Figura 11 – Hibridização sp do berílio

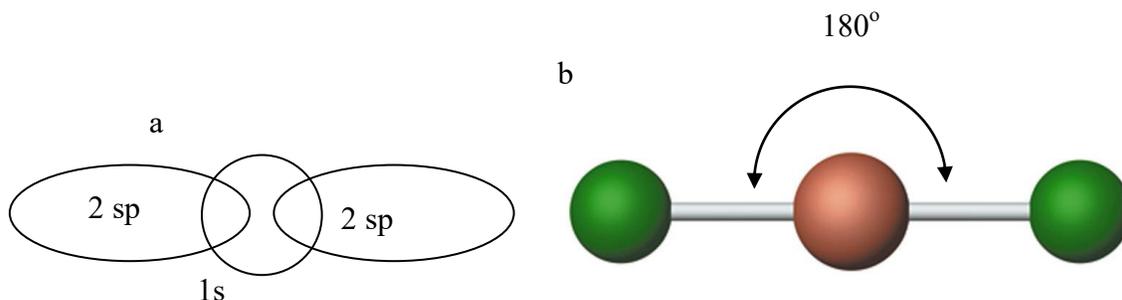


Figura 12 – Hibridização sp do berílio. a) Berílio hibridizado. b) BCl_2 ou BH_2 , com ligações σ entre os orbitais híbridos do boro e orbitais p do cloro ou s do hidrogênio.

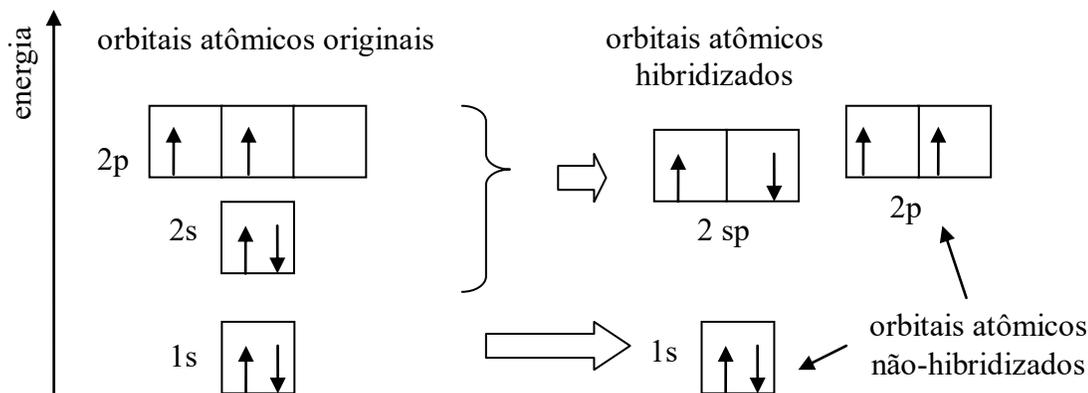
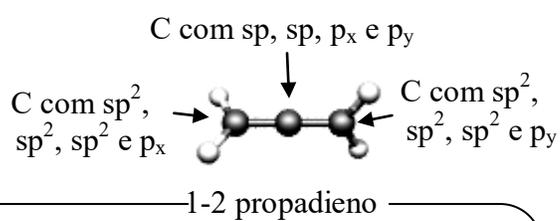


Figura 13 – Hibridização sp do carbono, acima.

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).



Lc

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 (Figura A). Um esquema de ocupação de spins para a sp^3d é mostrado na Figura B. Por brevidade, não mostramos um diagrama semelhante para a sp^3d^2 , que pode ser facilmente deduzida.

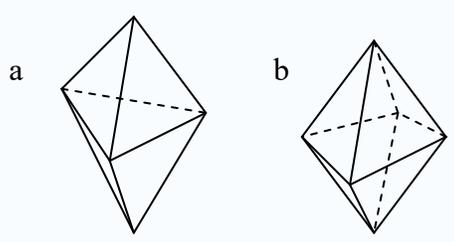


Figura A. Arranjos trigonal piramidal (a) e octaédrico (b). O átomo hibridizado fica no centro destas estruturas.

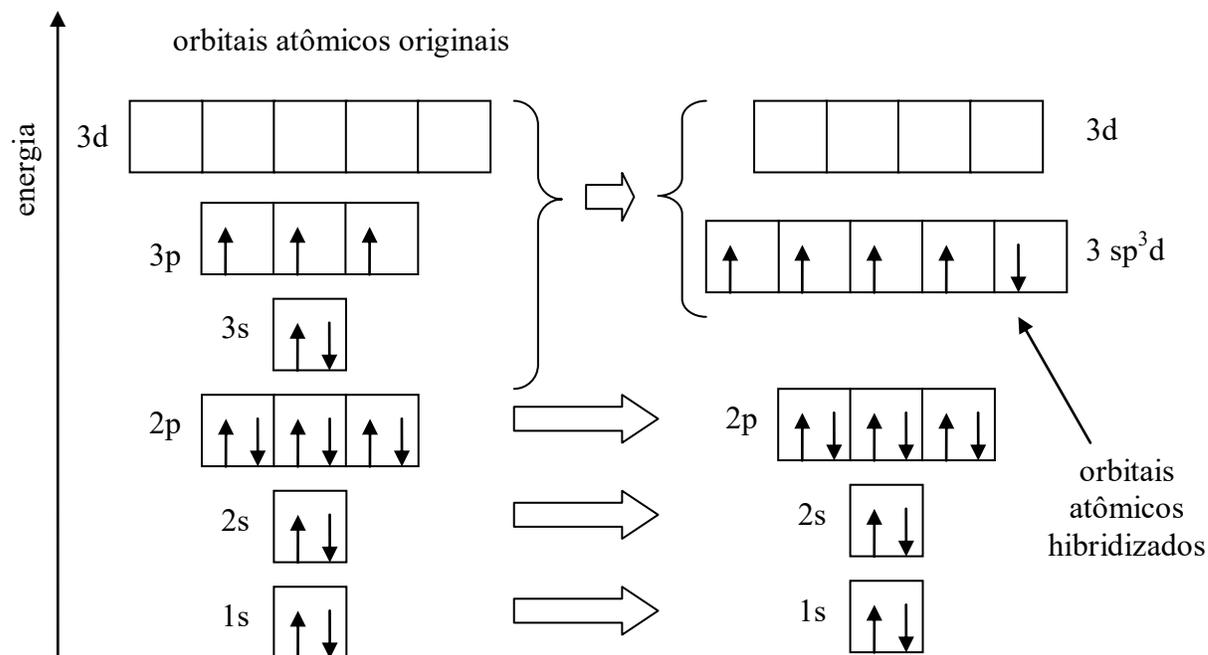


Figura B – Hibridização sp^3d do fósforo

Tal como mostramos nas hibridizações sp^3 , as moléculas com hibridizações envolvendo orbitais d podem ter alguns de seus orbitais híbridos já preenchidos com um par de elétrons. No composto, estes orbitais não formarão ligações. É o caso, por exemplo, do SF_4 (tetraedro distorcido), ClF_3 (ligação em “T”), XeF_2 (linear), I_3^- (linear), BrF_5 (pirâmide de base quadrada), XeF_4 (quadrado planar), etc.

Devemos destacar, contudo, que alguns estudos mais atuais sobre moléculas hipervalentes indicam uma participação muito pequena do caráter d na definição de suas propriedades, o que diminuiria a importância do conceito de hibridização nestes casos.

3.2.3 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.

4. 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 distância².

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 O_2 , N_2 ou H_2 evidentemente não terá um momento dipolo. Moléculas **simétricas em relação a um átomo central**, como CO_2 ou NH_4 , 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. Nas Figuras 11, 12 e 13 apresentamos um esquema 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 11), as cargas positivas e negativas são iguais em cada átomo e, portanto, os centros de carga coincidem.

No segundo caso (Figura 12), 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.

² 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).

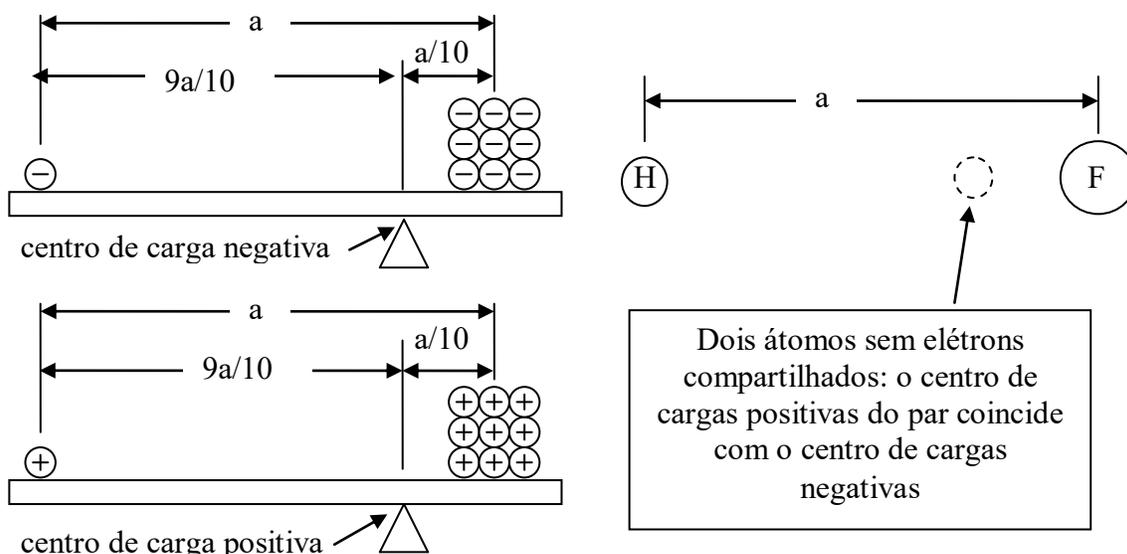


Figura 11 – Posição dos centros de carga elétrica para átomos sem elétrons compartilhados (desenho fora de escala)

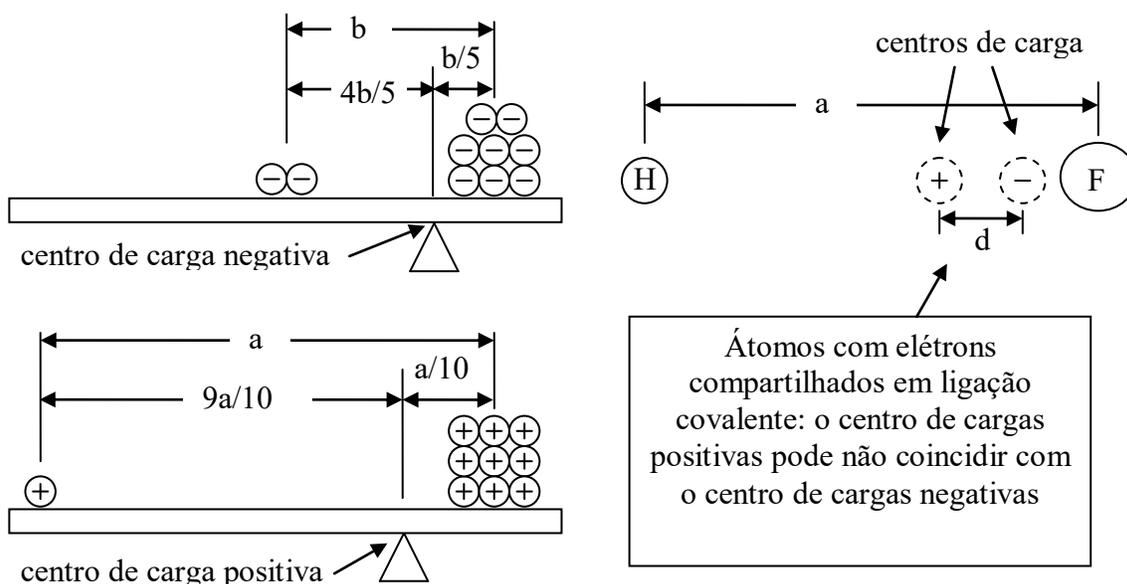


Figura 12 – Posição dos centros de carga elétrica para átomos com elétrons compartilhados (desenho fora de escala)

No terceiro caso (Figura 13), um caso extremo, supõe-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 flúor³.

³ 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

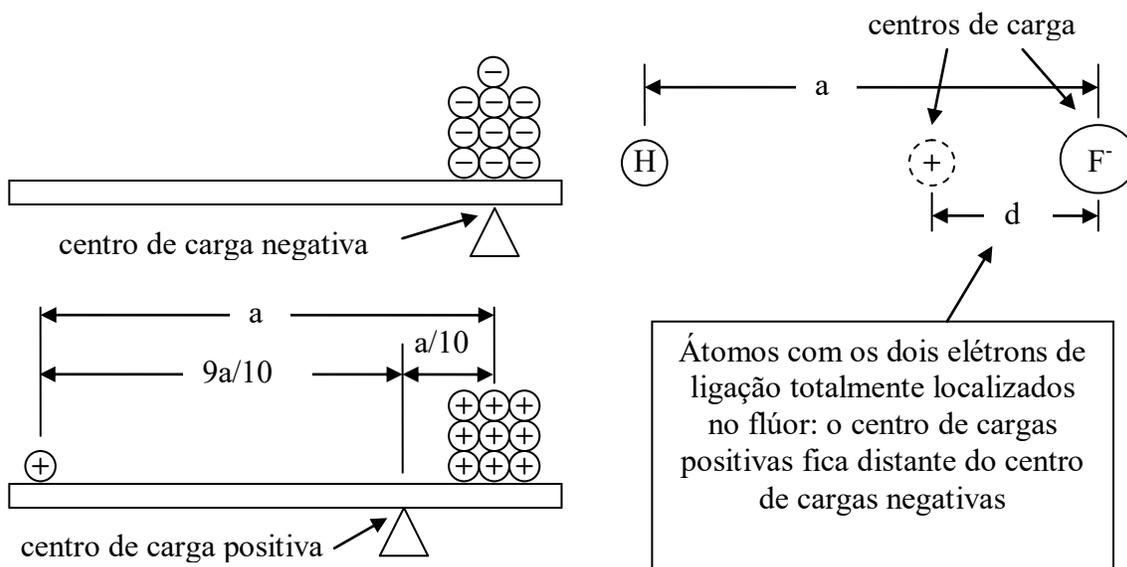


Figura 13 – Posição dos centros de carga elétrica para ligação com caráter totalmente iônico (desenho fora de escala). Pode-se calcular o momento tanto considerando-se todas as cargas e a distância d , como considerando apenas uma carga e a distância a .

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 3-2 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. Na Tabela 3-3, apresentamos algumas moléculas com mais de dois componentes. Só apresentam momento, evidentemente, as que não têm uma

assim dizer, apresentaria um momento dipolo local, mas os diversos momentos se anulariam ao longo do cristal.

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 ligações⁴). Ou seja, são sempre casos em que um ou dois orbitais hibridizados não participam da ligação, o que gera uma estrutura assimétrica.

Tabela 3-2 – 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 3-3 – Momentos dipolo elétrico para algumas moléculas tri ou mais-atômicas

	esquema	hibridização	μ (Debye)
H ₂ O		sp ³	1,85
NH ₃		sp ³	1,49
SO ₂		sp ³	1,61
CO ₂	O ← C → O	sp	0
BCl ₃		sp ²	0
CH ₄	 C no centro	sp ³	0

⁴ Inúmeros autores propõem a ocorrência de hipervalência no SO₂, o que implicaria em estrutura mais complexa que sp².

LIGAÇÕES QUÍMICAS

CAPÍTULO 4 - LIGAÇÕES METÁLICAS

Augusto Neiva

No Capítulo 1, foi apresentado um modelo geral das ligações metálicas, que consistia no compartilhamento de elétrons originários de orbitais externos por um número muito grande de átomos (Capítulo 1, Figura 14). Estes átomos, ao perder a posse individual destes elétrons, podem ser vistos como cátions imersos em um mar de elétrons deslocalizados cujas energias estão dentro de uma ou mais bandas (Capítulo 1, seção 4.4). 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 cristalinas⁵ 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 térmicos⁶**.
- 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 4-1.

⁵ 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.

⁶ A condução térmica não se dá apenas por meio dos elétrons, mas a sua disponibilidade para o processo garante elevados valores de condutividade.

Tabela 4-1 – 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%)

4.1 OS METAIS NA TABELA PERIÓDICA

Como mencionado no Capítulo 1, 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 3s. O cálcio tem apenas **dois** elétrons na camada mais externa, e eles pertencem a subcamada 4s. O mesmo ocorre com os chamados **metais de transição**, que também só têm um ou dois elétrons na camada mais externa⁷. 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 4s, 5s e 6s. 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** 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.

4.2 FORÇA DA LIGAÇÃO

A força da ligação metálica é semelhante à ligação covalente, com formação de orbitais moleculares ligantes e não ligantes dando origem às bandas de energia(ver Introdução às Ligações Químicas). Incluem-se 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,

⁷ 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.

quanto maior a carga do cátion metálico que forma o retículo cristalino, maior é esta entalpia (Tabela 4-2).

Tabela 4-2 – Entalpia de vaporização

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

4.3 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 ilustra o deslizamento de um único plano em um cristal, resultando uma pequena deformação do mesmo. A Figura 2, 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 3, 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 no Capítulo 1 que as estruturas HC e CFC são aparentemente muito parecidas (Figuras 17 e 20, páginas 21 e 22). Ambas são empilhamentos de planos compactos como os mostrados na Figura 15 (página 20). Entretanto, o fato de um arranjo ser hexagonal e o outro ser cúbico afeta muito a utilidade 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.

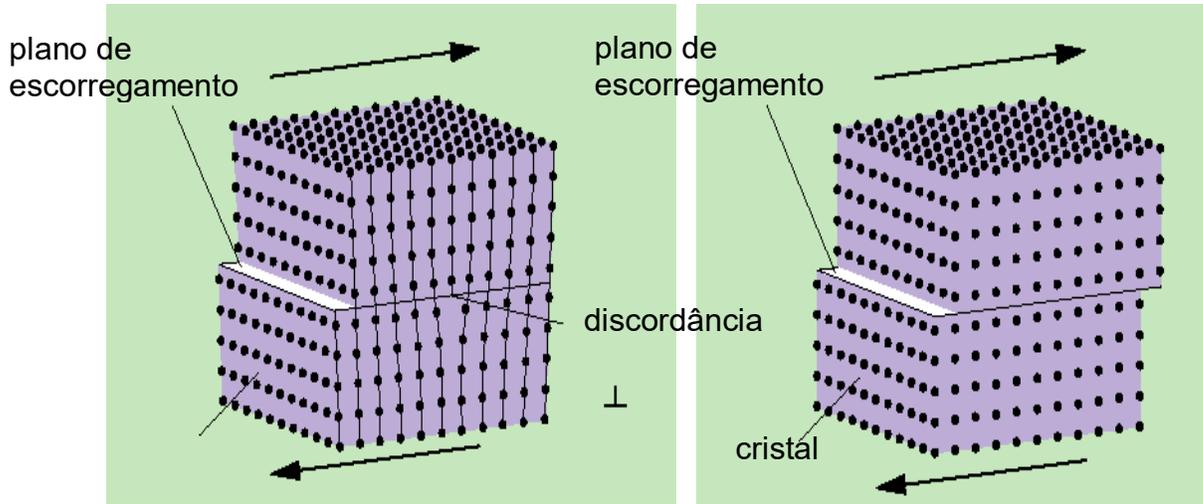


Figura 1 – Deslizamento de um plano compacto em relação a outro em um cristal. O deslizamento não ocorre todo de uma vez, mas sim através da movimentação de um defeito cristalino chamado *discordância*.

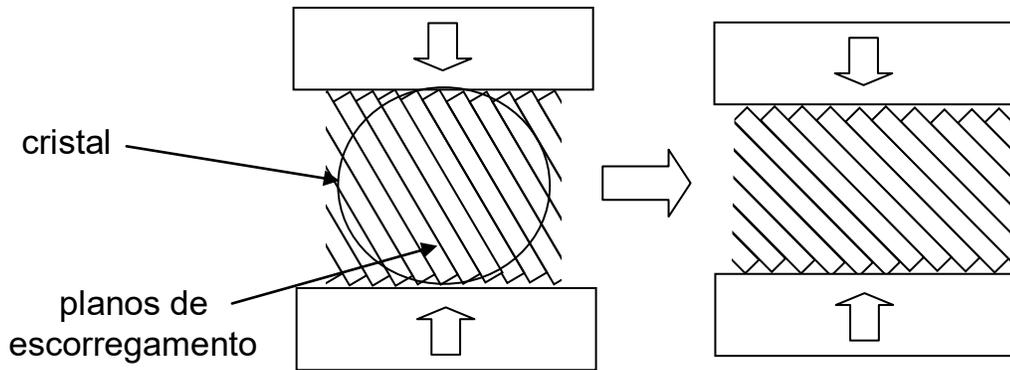


Figura 2 – Deslizamento ao longo de um conjunto de planos compactos gerando a deformação de um cristal quando sob compressão (visão esquemática simplificada)

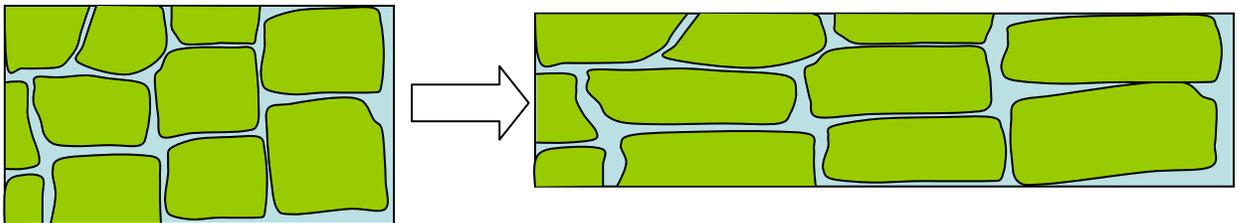


Figura 3 – Deformação de uma peça metálica formada por um conjunto de cristais sob efeito de uma compressão (visão esquemática simplificada)

CAPÍTULO 5 - LIGAÇÕES QUÍMICAS FORÇAS DE VAN DER WAALS

Prof. Hercílio Gomes de Melo e Profa. Isabel Correia Guedes

1 INTRODUÇÃO

Forças de Van der Waals é o nome genérico dado às forças de natureza eletrostática e de fraca intensidade, tipicamente de 1 a 10 kcal/mol, que existem entre átomos que não fazem parte de um reticulado cristalino, seja ele iônico ou metálico. Estas forças são responsáveis pelas interações entre átomos e moléculas que possuem orbitais saturados e que, portanto, não podem mais formar ligações covalentes.

A denominação “força de Van der Waals” é uma homenagem ao físico holandês Johannes D. van der Waals que, em 1873, primeiro postulou a existência destas forças ao desenvolver a teoria para explicar as propriedades dos gases reais (www.britannica.com).

As forças de Van der Waals são classificadas como sendo forças de natureza secundária podendo ser de caráter intra ou intermolecular (principalmente intermolecular). No primeiro caso elas são decisivas para a determinação da geometria de moléculas ligadas por ligações covalentes, e no segundo são as responsáveis pela possibilidade de liquefação de gases (oxigênio, nitrogênio, argônio) e pelo fato dos polímeros apresentarem-se sólidos à temperatura ambiente.

As forças de Van der Waals podem operar em distâncias onde existe pouco ou nenhum recobrimento eletrônico. No entanto, caem muito rapidamente à medida que os átomos ou moléculas afastam-se um dos outros, sendo também sobrepujadas pelas forças de repulsão quando ocorre uma aproximação excessiva entre átomos e moléculas.

A atuação das forças de Van der Waals pode ser entendida pelo fato de que, na mecânica quântica, existe uma probabilidade finita dos elétrons pertencentes a um determinado átomo se encontrarem no infinito. Logo, as forças de atração entre o núcleo (prótons) e os elétrons de um determinado átomo não acabam abruptamente no último orbital atômico preenchido, permitindo a interação entre o núcleo e elétrons pertencentes a outros átomos.

A agitação térmica dos átomos e moléculas opõe-se fortemente à atuação das forças de Van der Waals sendo suficiente para sobrepujá-las mesmo em temperatura ambiente. Em virtude deste fato, em geral, os compostos moleculares apresentam baixos pontos de fusão, pois nestas condições temos pouca agitação térmica. Uma exceção a este comportamento são os polímeros, que, algumas vezes, apresentam elevados pontos de fusão, mas este comportamento deve-se ao tamanho das suas cadeias, e neste caso poder-se-ia afirmar que a “união faz a força”.

Por serem de natureza eletrostática as forças de Van der Waals têm **caráter não direcional**. Porém, contrariamente aos metais e aos cristais iônicos, o grau de simetria dos sólidos moleculares é baixo devido à forma mais complexa das moléculas.

As forças de Van der Waals podem ser compostas de três componentes distintas, apresentadas a seguir:

2. Interação íon-dipolo permanente e dipolo permanente-dipolo permanente – Energia de Orientação

Essas forças são conhecidas como forças de orientação de Keeson.

Já foi visto no capítulo sobre ligações covalentes que em átomos ligados covalentemente, na grande maioria dos casos, o centro de cargas positiva e negativa não são coincidentes, gerando, desta maneira, substâncias polares. A exceção são as moléculas diatômicas homonucleares ou então compostos polinucleares simétricos onde o momento de dipolo é igual a zero.

Quando moléculas polares aproximam-se uma da outra, o pólo positivo de uma atrai o pólo negativo da outra e as mesmas tendem a orientar-se convenientemente. As figuras 1 a 3 mostram como a atração entre moléculas polares pode variar com a orientação.

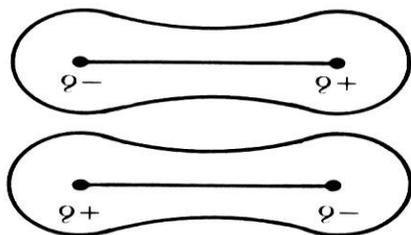


Fig. 1 - Duas moléculas dipolares com orientação atrativa (Alcock)

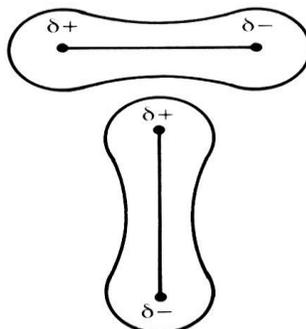


Fig. 2 - Duas moléculas dipolares com orientação neutra – não há interação (Alcock)

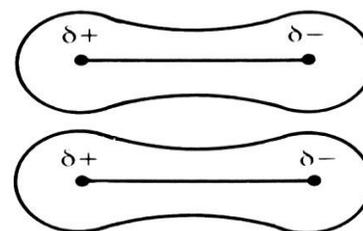


Fig. 3 - Duas moléculas dipolares com orientação repulsiva (Alcock)

A energia das forças de orientação de Keeson é de fraca intensidade, e varia com o inverso da temperatura e da sexta potência da distância entre o centro dos átomos. Este comportamento mostra que estas forças caem muito rapidamente com a distância, e que a agitação térmica das moléculas polares tende a se opor à orientação das mesmas. A energia resultante da atuação das forças de Keeson pode ser calculada por:

$$E_K = -2\mu_1 \mu_2 / 3(4\pi\epsilon_0)kTr^6 \quad (1)$$

O efeito da interação dipolo permanente-dipolo permanente sobre a coesão de moléculas covalentes pode ser avaliado comparando-se os pontos de ebulição do NF₃ (-129° C), OF₂ (-144,8° C), e CF₄ (-161° C). A primeira das substâncias, por ser mais polar, apresenta maior ponto de ebulição, enquanto a última, devido à sua simetria, e conseqüente apolaridade, apresenta o menor valor para esta grandeza.

3. Interação íon-dipolo induzido e dipolo permanente-dipolo induzido – Energia de indução

Uma molécula polar ou um íon, pode induzir o aparecimento de um dipolo sobre um átomo ou molécula apolar, causando o aparecimento de uma força de atração entre as duas entidades. A energia envolvida nesta interação, é conhecida como **força de Debye**, pode ser calculada pela relação expressa na equação 2:

$$E_D = - 2\alpha\mu^2/(4\pi\epsilon_0)^2 r^6 \quad (2)$$

Como no caso da energia de orientação pode-se verificar que a energia de indução diminui rapidamente com a distância entre os centros das moléculas, porém depende fortemente da polarizabilidade da molécula da espécie apolar. A Figura 4 mostra qualitativamente a formação de um dipolo induzido em um átomo eletricamente neutro, sob a influência de uma molécula polar.

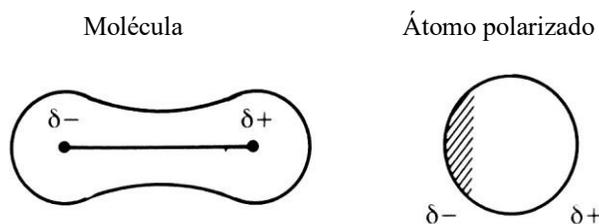


Figura 4 - Interação dipolo-dipolo induzido.

Por **polarizabilidade** de um átomo ou molécula entende-se a capacidade de deformação da nuvem eletrônica dos mesmos. Quanto maior o átomo ou molécula, maior a possibilidade de deformação da nuvem eletrônica, pois a mesma encontra-se menos influenciada pelas forças de atração de seu próprio núcleo. Desta maneira, os hidratos formados pelos gases nobres são tanto mais estáveis quanto maior o número atômico do gás.

Um exemplo marcante da influência da energia de indução na estabilização de entidades químicas pode ser visto na formação de complexos entre cátions com elevado potencial iônico e água, e entre estes mesmos cátions e a amônia. Embora o momento dipolar permanente da molécula de água seja superior ao da amônia (pois o oxigênio é muito eletronegativo), os complexos dos referidos cátions são mais estáveis com esta última. A explicação para tal comportamento deve-se ao fato da molécula de amônia ser mais polarizável que a de água, desta maneira, o momento dipolar total, que é igual à soma dos momentos dipolares permanente e induzido, é maior na primeira, formando complexos mais estáveis.

4. Interação dipolo instantâneo-dipolo induzido – Energia de dispersão de London

A explicação para a origem do terceiro tipo de força de Van der Waals requer que se recorra aos conceitos da mecânica quântica, ou seja, tem-se que considerar o fato de que a nuvem eletrônica dos átomos e moléculas estão em constante vibração. Para melhor entender como as **forças de dispersão de London** influenciam nas atrações intermoleculares, tomemos como exemplo os gases nobres.

Sabe-se que os gases nobres apresentam o último nível eletrônico completo e, portanto, não têm tendência a combinarem-se com outros átomos ou moléculas. No entanto, é possível obter He, Ne, Ar, Kr e Xe líquidos em temperaturas muito baixas. Como explicar este fato?

Sob o ponto de vista estatístico, em um intervalo de tempo qualquer, os centros de cargas negativas e positivas de um gás nobre, ou de uma molécula apolar, são coincidentes, não apresentando qualquer tipo de polaridade. No entanto, os elétrons encontram-se em constante movimento ao redor do núcleo, e em um determinado instante, que pode ser um intervalo tão curto quanto 10^{-14} a 10^{-15} segundos, os centros de cargas negativas e positivas podem não coincidir. Logo, o movimento dos elétrons faz com que estes átomos ou moléculas formem dipolos temporários, ou instantâneos.

Os dipolos instantâneos podem induzir à formação de dipolos nos átomos ou moléculas apolares adjacentes, o que resulta em forças de atração conhecidas sob o nome específico de forças de London ou forças de dispersão. Estas forças resultam em uma diminuição da energia global dos átomos e moléculas envolvidos, uma vez que suas nuvens eletrônicas passam a oscilar cooperativamente.

A Figura 6 abaixo apresenta de maneira esquemática às forças de atração e repulsão entre dois átomos neutros.

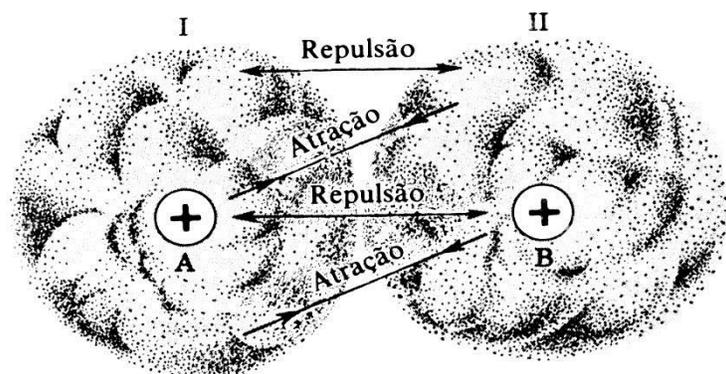


Fig. 6 – Interações coulombianas entre dois átomos (Companion

As **forças de dispersão London** estão presentes mesmo em moléculas permanentemente polares, pois a polaridade não impede totalmente o movimento dos elétrons, e se constituem, em geral, na mais importante das contribuições das forças de Van der Waals. Sendo também mais intensas em átomos ou moléculas mais facilmente polarizáveis. Desta maneira, átomos e moléculas com nuvens eletrônicas mais difusas, ou seja, mais largas, apresentam pontos de fusão mais elevados. Assim, moléculas não polares com elevados pesos moleculares tendem a apresentar pontos de fusão mais elevados que as moléculas polares mais leves, porque, em geral, maior peso molecular está associado a uma nuvem eletrônica mais difusa.

A Tabela 1 apresenta os pontos de ebulição dos gases nobres, onde é possível notar que, em uma mesma família da tabela periódica, quanto maior o número atômico maior o ponto de ebulição. A Tabela 2 apresenta as ordens de grandeza relativas das contribuições dos três tipos de forças de Van der Waals.

Tabela 1 - Pontos de ebulição dos gases raros

Gases raros	Ponto de ebulição (K)
He	4,2
Ne	27
Ar	87
Kr	121
Xe	164
Rn	211

Tabela 2 - Ordens de grandeza relativas das contribuições de orientação, indução e dispersão de London para a atração total de van der Waals.

Molécula	μ permanente D	Energia de Orientação	Energia de Indução	Energia de Dispersão de London
HI	0.38	0.35	1.68	382
HBr	0.78	6.2	4.05	176
HCl	1.03	18.6	5.4	105
NH ₃	1.5	84	10	93
CO	0.12	0.0034	0.057	67.5

Referências do Capítulo 5

1. "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 2ªed., B. E. Douglas, D. H. McDaniel e J. J. Alexander, Wiley, N.York (Capítulo V)
2. "Bonding and Structure", N. W. Alcock, Ellis Horwood, N.York, 1990 (Capítulos 7 e 10)

LIGAÇÕES QUÍMICAS – CAPÍTULO 6 PONTES DE HIDROGÊNIO

Augusto Neiva

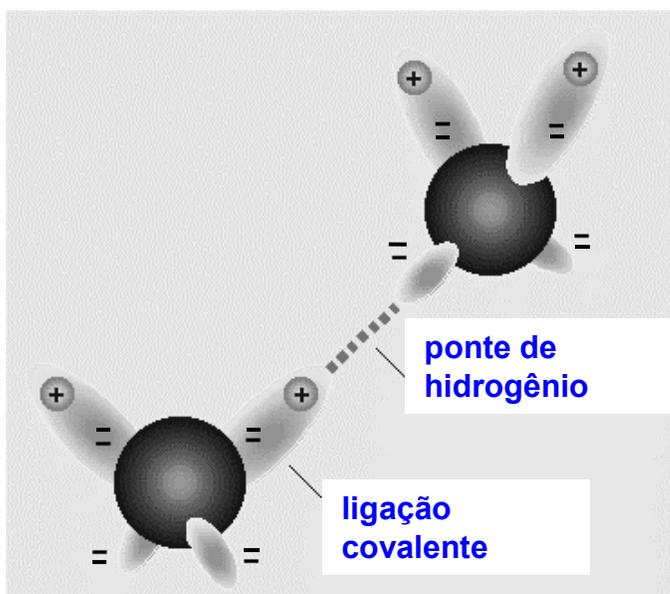
1 Introdução

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): $X^- — H^+ ---- Y^-$.

A Figura 6 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: $O^- — H^+ ---- O^-$).



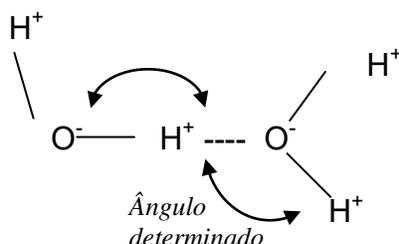
Na figura 6 podem-se observar dois detalhes importantes:

- O próton H^+ da ponte fica aproximadamente sobre a reta que une os dois núcleos de oxigênio de moléculas diferentes (ou seja, $O^- — H^+ ---- O^-$).

Figura 6 – Ponte de hidrogênio entre moléculas de H_2O

- 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):



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 Waals¹. 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).

2. Energia das ligações de hidrogênio

A energia das ligações 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.

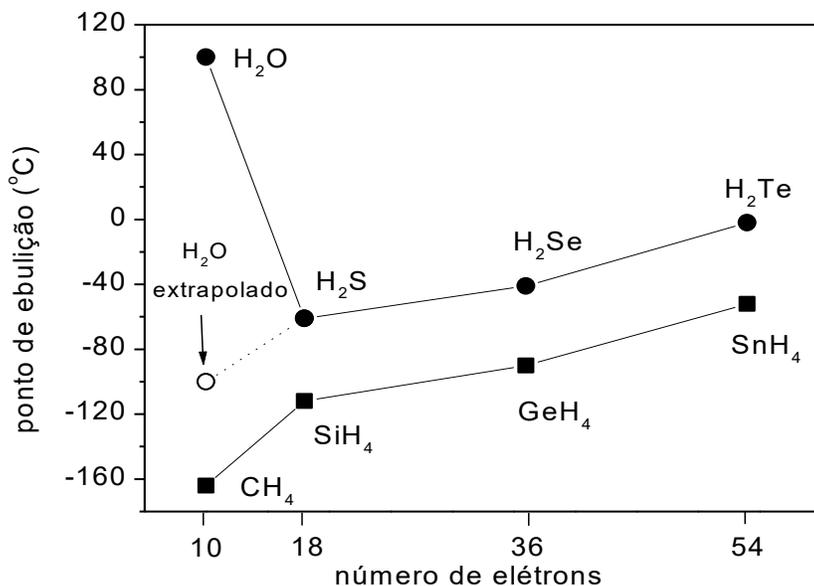
HOH ---- F ⁻	98 kJ/mol	(Dados de N.W.Alcock)
[H ₃ O] ⁺ ---- OH ₂	151 kJ/mol	
[FHF] ⁻	220 kJ/mol	

3. Efeitos das ligações de hidrogênio

Aumento de pontos de ebulição

¹ Define-se *raio de van der Waals* como aquele correspondente à mínima distância entre dois centros de átomos na ausência de ligação química.

Mesmo quando suas energias são baixas, as ligações de hidrogênio modificam substancialmente as propriedades dos compostos onde elas existem. Por exemplo, como mostra a Figura 7, a água teria um ponto de ebulição da ordem de -100°C se não houvesse pontes de hidrogênio unindo suas moléculas no estado líquido. É interessante lembrar que se não houvesse água líquida na temperatura da superfície terrestre, a vida não seria possível aqui.



Comportamento azeotrópico

Quando misturamos 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. Isto corresponde a um desvio negativo da Lei de Raoult², 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.

² A Lei de Raoult diz que a pressão total de vapor de uma mistura é uma função linear da composição molar: $P_t = N_i P_i^{\circ} + (1 - N_i) P_j^{\circ}$. Ela é seguida por soluções ideais, ou seja, soluções nas quais as moléculas não distinguem soluto e solvente.

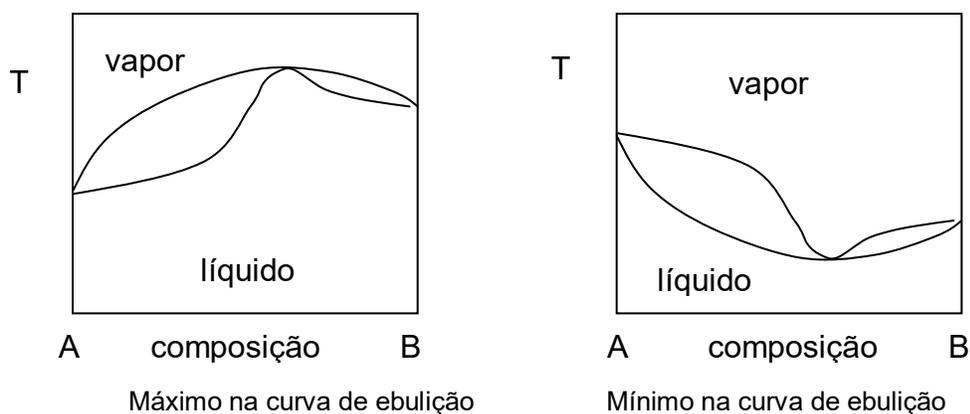


Figura 8 – Comportamento azeotrópico

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.

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.

4. 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”)

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.

5 A importância das ligações de hidrogênio

As ligações 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 as 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”.

Referências do Capítulo 6

3. "Concepts and Models of Inorganic Chemistry", 2ªed., B. E. Douglas, D. H. McDaniel e J. J. Alexander, Wiley, N.York (Capítulo V)
4. "Bonding and Structure", N. W. Alcock, Ellis Horwood, N.York, 1990 (Capítulos 7 e 10)
5. Página <http://mdp2.phys.ucl.ac.uk/Talks/lce/lce.htm> (figuras sobre gelo)
6. "DNA: Structure and Base Pairing" - Página <http://www.chem.wsu.edu/Chem102/102-DNAstruct.htm>
7. Página: <http://antoine.fsu.umd.edu/chem/senese/1...ids/faq/h-bonding-vs-london-forces.shtm>
8. Página: <http://www.britannica.com>.

COMPLEMENTO – ENERGIA DE LIGAÇÕES COVALENTES E DAS LIGAÇÕES SECUNDÁRIAS

A tabela abaixo apresenta uma comparação entre as energias envolvidas nas interações intermoleculares (forças de Van der Waals e pontes de Hidrogênio) e algumas ligações covalentes. Pode-se verificar que a ordem de grandeza da energia envolvida nas interações intermoleculares é bem inferior àquela apresentada pelas ligações covalentes.

Tabela - Energias envolvidas nas interações intermoleculares e algumas ligações covalentes (adaptado de [www. Britannica.com](http://www.britannica.com))

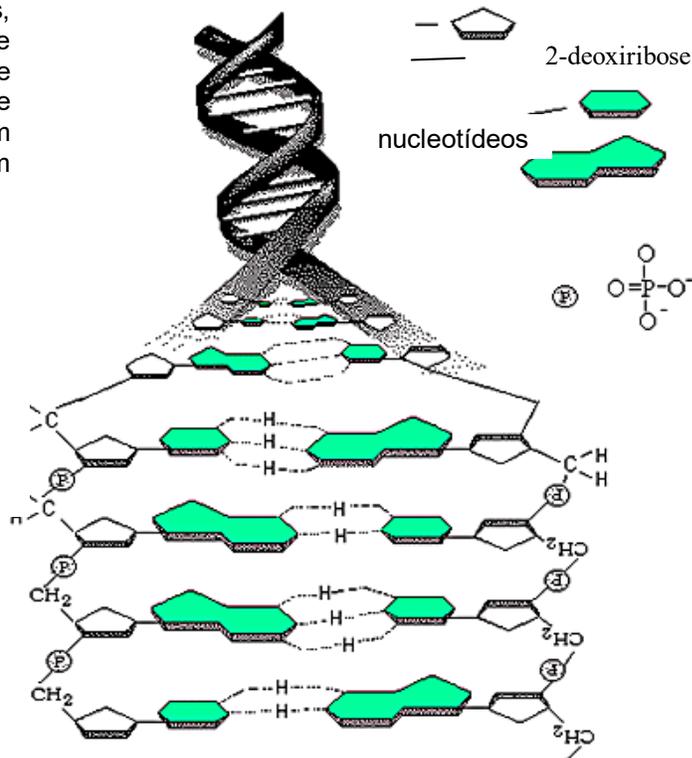
Ligação	Energia (eV)	Ligação	Energia (eV)	Ligação	Energia (eV)	Ligação	Energia (eV)
$N \equiv N$	9,8	H – F	5,4	Si – O	3,8	C – N	3,0
$C \equiv N$	9,4	O – H	4,8	C – O	3,7	Si – Si	1,8
$C \equiv C$	8,4	N = N	4,4	C – C	3,6	N – N	1,7
C – O	7,4	C – H	4,3	S – H	3,5	Bi – Bi	1,1
C = C	6,4	N – H	4,1	Si – H	3,1		
$O_2N - O_2N$	0,57	Van der Waals	0,04	Pontes de H	0,08 a 0,45		

Leitura complementar:

DNA

O DNA é um polímero. No seu esqueleto existem meros formados por duas moléculas 2-deoxiribose unidas por um fosfato de hidrogênio. (No caso do homem, esta cadeia chega a um comprimento de 12cm e tem massa equivalente a 150 bilhões de átomos de hidrogênio.) Às moléculas 2-deoxiribose do esqueleto acoplam-se lateralmente outras moléculas, os nucleotídeos, que podem ser de 4 tipos diferentes (tiamina, adenina, citosina e guanina).

As cadeias assim formadas agrupam-se em pares, unidos por pontes de hidrogênio formadas entre as bases de uma cadeia e da outra (tiamina com adenina, ou citosina com guanina).



Leitura complementar

A ESTRUTURA DO GELO

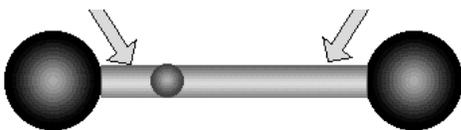
O gelo consiste em moléculas de água unidas por pontes de hidrogênio. Na estrutura resultante, entre dois oxigênios haverá um hidrogênio. Ele poderá estar em uma destas duas situações:

ligação covalente

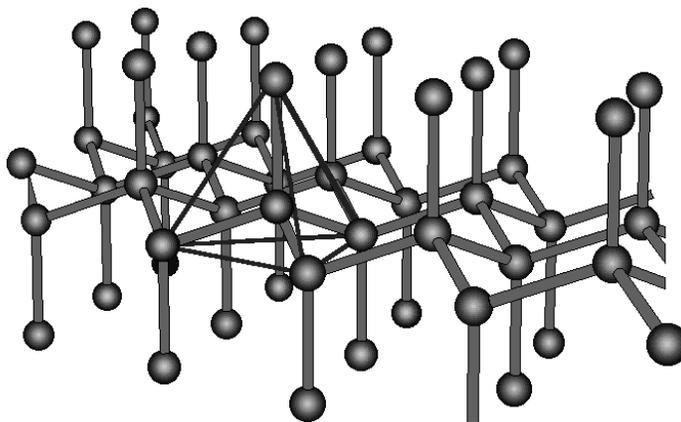
ponte de hidrogênio

ponte de hidrogênio

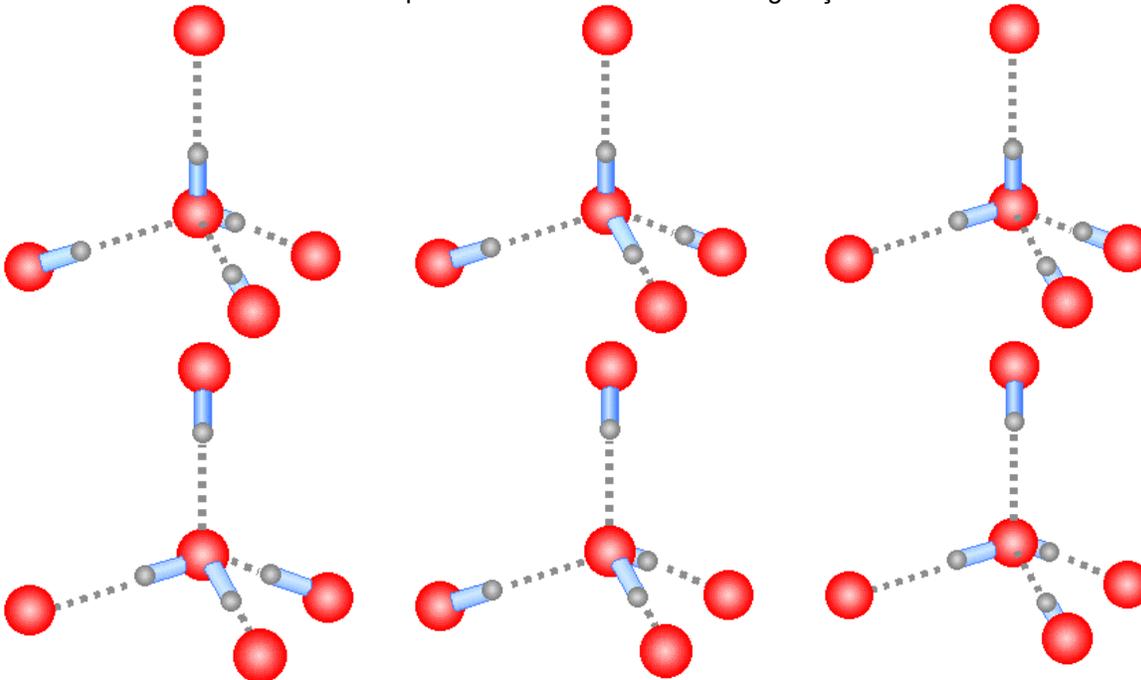
ligação covalente



Se esquecermos os hidrogênios, a estrutura do gelo é a seguinte:



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 acima. Cada tetraedro poderá ter seis diferentes configurações:



Se o arranjo for ordenado, cada oxigênio terá exatamente duas ligações covalentes e duas pontes. No gelo real, contudo, o arranjo é desordenado.

Leitura complementar: FERROELÉTRICOS COM PONTES DE HIDROGÊNIO

Nós já vimos que as pontes $O - H \cdots O$ (assim como outras) têm natureza assimétrica. Esta característica permite que o hidrogênio alterne entre as duas posições:



ligação covalente ponte de hidrogênio estrutura ligação covalente ponte de hidrogênio os
 (Fig. 14.17) que possuem quatro pontes de hidrogênio com centros tetraédricos. Em temperatura ambiente, estas pontes estão arranjadas aleatoriamente. Resfriando-se a 123K, a estrutura se torna ordenada, com as ligações curtas (covalentes) dos hidrogênios sempre situadas acima dos centros dos tetraedros, formando uma estrutura eletricamente polarizada (Figura a). Se for aplicado um campo elétrico intenso, os hidrogênios (ou seja, os prótons) se movem para o outro lado das pontes, invertendo a polaridade do cristal (Figura b).

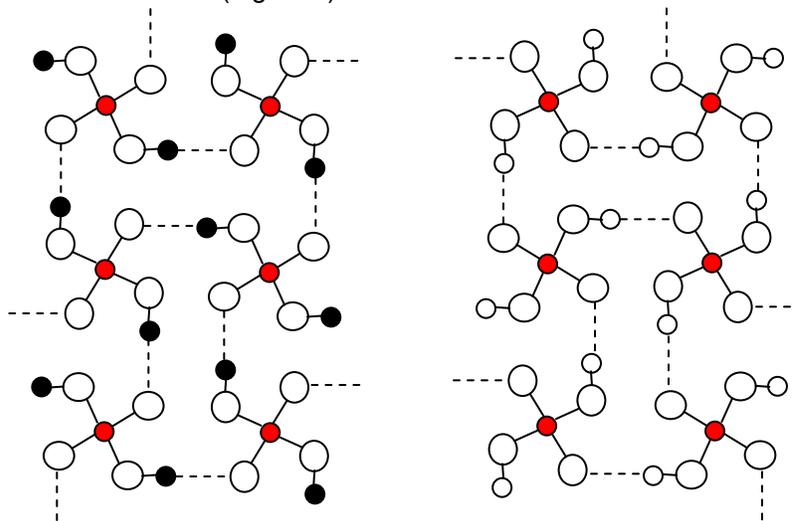


Figura a – Átomos de hidrogênio (pequenos, pretos) acima do centro dos tetraedros (com base em Alcock)

Figura b – Átomos de hidrogênio (pequenos, brancos) abaixo do centro dos tetraedros (com base em Alcock)