



## Noções gerais de física atômica e ligações químicas

### 1. Introdução

Vimos no último capítulo que a mecânica quântica é fundamental para explicar o comportamento dos átomos. Neste capítulo, veremos como são determinadas as chamadas funções de onda, que estabelecem a distribuição espacial dos elétrons ao redor do núcleo, nos diferentes orbitais, ou estados eletrônicos (níveis de energia internos). Esses orbitais têm simetrias bem definidas que dependem dos chamados números quânticos. Esses números definem os possíveis estados dos elétrons nos átomos. Como veremos neste capítulo, a simetria desses orbitais determina o tipo de interação eletrostática entre dois átomos próximos. É isso, juntamente com algumas propriedades quânticas do elétron (que é um férmion, e deve obedecer ao princípio de exclusão de Pauli), que ultimamente define a maneira como os átomos irão se ligar uns aos outros, nas chamadas ligações químicas.

A solução detalhada das ligações moleculares, do ponto de vista da mecânica quântica é, em geral, um problema bastante complexo. Por isso, neste capítulo iremos nos concentrar numa discussão simplificada e mais qualitativa dos principais conceitos e processos físicos que determinam a natureza e propriedades das ligações químicas. Mesmo sem entrar em todos os detalhes, que são importantes mas exigem um formalismo matemático que está além do escopo deste curso, acreditamos que será instrutivo você se familiarizar com a linguagem usada pela física atômica. Você verá que apenas com alguns poucos conceitos e conhecimentos físicos é possível entender como ocorre os principais tipos de ligações moleculares entre os diferentes tipos de átomos: a ligação iônica, a ligação covalente, a ligação metálica e interações dipolares que dão origem às ligações secundárias de Van der Waals e pontes de hidrogênio.

### 2. Princípios gerais

#### 2.1 O papel da distribuição de cargas

A ligação entre os átomos é fundamentalmente de natureza eletrostática. Isto é, devido às forças elétricas atrativas e repulsivas entres os elétrons e os núcleos dos átomos envolvidos. Para haver uma ligação é necessário que a atração supere a repulsão, criando uma situação energeticamente mais estável. Essas interações irão depender fundamentalmente da distribuição (posição) das cargas nos átomos.

Como já adiantamos num capítulo anterior, esses processos envolvem principalmente os elétrons, já que o núcleo é uma distribuição compacta de cargas positivas, muito menor do que o tamanho da eletrosfera (região ao redor do núcleo onde os elétrons estão distribuídos). Isso não significa que o núcleo jamais participa da interação, sendo irrelevante. Se não fosse o núcleo não haveria o átomo, e o número de prótons determina tanto o número de elétrons como a distribuição dos orbitais. O que se pretende dizer apenas é que o núcleo normalmente não participa de forma direta da ligação molecular, e que a maior parte da interação que define a ligação se dá entre os elétrons mais externos: *elétrons de valência*.

Os elétrons de valência são aqueles que ocupam a última camada (mais externa) do átomo. Os elétrons mais internos interagem mais fortemente com o núcleo, a quem estão mais ligados. Por conta disso, esses elétrons mais internos também ajudam a “blindar” a interação dos núcleos no processo, pois ao observarmos de longe, parece que a carga do interior é menor (devido ao “cancelamento” parcial das cargas do núcleo e elétrons mais internos). Tudo isso faz com que os elétrons da última camada, isto é, os elétrons de valência, sejam aqueles que tipicamente determinam o caráter das ligações moleculares. É também a simetria da distribuição espacial (orbitais) desses elétrons que irá definir o tipo de ligação observada. Mais adiante iremos falar um pouco mais sobre isso.

### 2.2. Minimização da energia

Todos os tipos de ligações moleculares surgem por conta da mesma razão fundamental: a energia total da ligação molecular é menor (mais negativa) do que a energia de interação dos átomos isolados. Não fosse isso não haveria a ligação química. Essa interação que reduz a energia total do sistema é o que faz com que haja uma força de atração efetiva entre os átomos, que os mantém “ligados” numa distância característica, chamada distância de equilíbrio molecular ou distância de ligação.

A figura 6.1 mostra uma curva típica da energia de interação entre dois átomos, como função da distância internuclear. Observe que para grandes distâncias a interação é nula, o que corresponde à situação onde os átomos neutros estão isolados. Porém, à medida que eles se aproximam a energia diminui até um valor mínimo, que corresponde ao ponto de equilíbrio da ligação. Neste ponto pode haver uma sobreposição parcial das nuvens eletrônicas dos dois átomos. Se a distância internuclear for reduzida ainda mais, a maior sobreposição das nuvens eletrônicas, aliada a repulsão entre os núcleos positivos, faz com que surja rapidamente uma força repulsiva bastante intensa que impede uma aproximação maior.

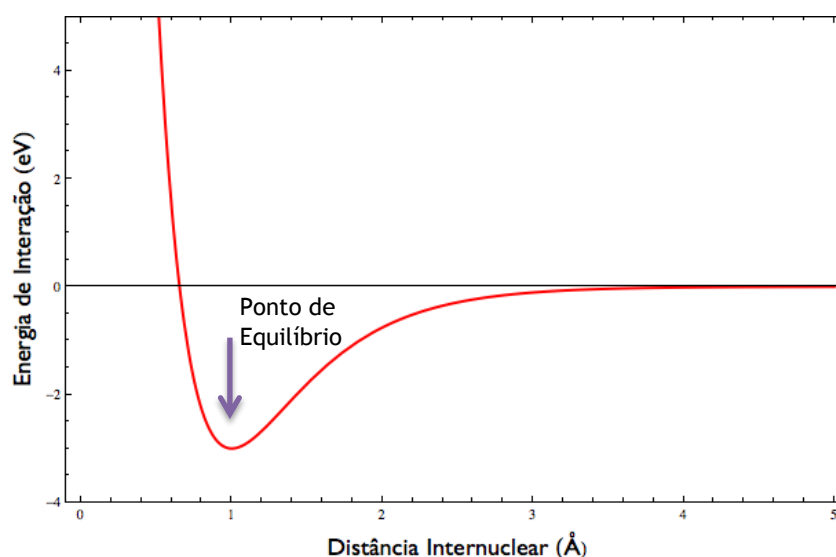


Figura 6.1 – Energia de interação entre dois átomos neutros idênticos em função da distância internuclear.

### 3. Resultados quânticos para o átomo

Faremos aqui uma discussão breve, e bastante geral, sobre alguns dos principais resultados de física atômica, fornecidos pela solução da mecânica quântica para o átomo de hidrogênio. Essa é uma discussão de caráter mais informativo, portanto não se preocupe em entender todos os detalhes neste momento. Sobretudo, não se deixe intimidar. Para acompanhar todos os detalhes apresentados aqui seria necessário uma discussão mais profunda, que está além do escopo e tempo disponível aqui. Tente seguir os aspectos gerais e a origem de algumas nomenclaturas e símbolos que você provavelmente voltará a ver no seu curso de química, onde esses princípios físicos voltarão a ser utilizados.

#### 3.1 A equação de onda de Schroedinger

Após a proposta de [Louis de Broglie](#), outros importantes físicos da época buscaram uma forma geral de determinar as ondas de matéria. Isto é, achar a equação geral que descreve a chamada função de onda de um sistema quântico, como o elétron ao redor de um átomo, por exemplo. O primeiro a propor uma equação diferencial para resolver esse problema foi o físico austríaco [Erwin Schrödinger](#), em 1926, pelo que viria dividir o [prêmio Nobel de 1933](#), com [Paul Dirac](#). Por essa razão a equação de onda recebe o seu nome.



*Erwin Schrödinger.*

A solução da equação de Schrödinger (também pode ser grafado como Schroedinger) é uma função matemática que descreve o comportamento do sistema quântico. Apresentamos a seguir algumas das formas mais gerais dessa equação, para o caso onde não há dependência temporal, mas não se preocupe em entender todos os detalhes agora. Você entenderá melhor a notação usada nessa equação no próximo semestre, no curso de Fundamentos de Matemática II. O objetivo aqui é apenas apresentar-lhe a forma matemática de um dos resultados mais importantes da física moderna.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\vec{r}) + V(\vec{r}) \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r}) \quad (\text{Eq. 6.1a})$$

$$\mathcal{H} [\Psi(\vec{r})] = E \Psi(\vec{r}) \quad \text{onde} \quad \mathcal{H} [ ] = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 [ ] + V(\vec{r}) \cdot [ ] \right) \quad (\text{Eq. 6.1b})$$

Do ponto de vista matemático, essa equação é uma equação diferencial de múltiplas variáveis, da função de onda  $\Psi(\vec{r})$ , que pode depender, também do tempo, e das variáveis espaciais (coordenadas:  $\vec{r} = x \hat{i} + y \hat{j} + z \hat{k}$ ) que descrevem o sistema físico. Em linguagem matemática, costuma-se dizer que a função  $\mathcal{H}$  é um operador matemático, chamado de hamiltoniano (em homenagem a [William Hamilton](#)), que atua sobre a função de onda que estiver dentro dos colchetes a sua frente, e descreve a energia total (soma das energias cinética e potencial) do sistema físico representado pela função de onda.

Um dos resultados mais importantes dessa equação está na primeira parte da equação (6.1b). Nela o valor  $E$  representa a energia do sistema, quando no estado  $\Psi(\vec{r})$ . No caso geral, o sistema físico terá um conjunto de valores (discretos) permitidos para a energia. Para cada valor da energia,  $E_n$  haverá uma função de onda  $\Psi_n$  associada ao estado de índice  $n$ . Em linguagem técnica, essas energias são chamadas de autovalores, ou auto-energias, do hamiltoniano que descreve o sistema físico, enquanto e as funções  $\Psi_n$  são os chamados auto-estados, ou autofunções, da equação de Schroedinger.

Para usar um exemplo mais concreto, podemos lembrar do modelo do átomo de Bohr, por exemplo. No caso do átomo de hidrogênio, os conjuntos  $\{E_n\}$  e  $\{\Psi_n\}$  formam, respectivamente, os conjuntos de energias e estados estáveis (“orbitais”) permitidos ao elétron, ao redor do núcleo. Na verdade, pode-se demonstrar que o módulo ao quadrado da função de onda,  $|\Psi_n(r)|^2$ , é proporcional à distribuição de probabilidade de se encontrar o elétron em algum lugar ao redor do núcleo. Isto é, a forma geométrica (simetria) dos orbitais depende da função de onda  $\Psi_n$ , de cada estado de energia  $E_n$ .

### 3.2. Solução quântica do átomo de hidrogênio

No caso do átomo de hidrogênio, a solução geral pode ser escrita na forma da equação (6.2). Neste caso, a função de onda do elétron está expressa em coordenadas esféricas, por ser mais conveniente. Os índices  $\{n, \ell, m, s\}$  da função de onda indicam um conjunto de números inteiros que especificam os diferentes estados internos (possíveis) do átomo de hidrogênio. Esse conjunto de números recebe a denominação de *números quânticos*, e cada um deles tem um significado físico importante.

$$\Psi_{n,\ell,m,s}(r, \theta, \phi) = C_{n\ell m s} R_{n\ell}(r) \cdot \Theta_{\ell m}(\theta) \cdot \Phi_m(\phi) \cdot S(s) \quad (\text{Eq. 6.2}).$$

O primeiro índice,  $n$ , é o chamado número quântico principal, que indica o número da camada eletrônica onde se encontra o elétron. Quanto maior o número  $n$  mais afastado está o elétron do núcleo, e, portanto, menor sua energia de ligação ao núcleo. No caso mais simples, como visto no modelo de Bohr, esse é o número que define a energia,  $E_n = -\frac{13,6}{n^2} \text{ eV}$ , do estado quântico com  $n = \{1, 2, 3, \dots\}$ .

O segundo índice,  $\ell$ , indica o momento angular do elétron, que também é quantizado no modelo de Bohr. O terceiro índice,  $m$ , indica a projeção do vetor momento angular, na direção do eixo- $z$ , e o último índice,  $s$ , refere-se ao *spin* do elétron. A equação (6.2) indica apenas que a função de onda pode ser escrita numa forma fatorada, isto é, como um produto simples de funções matemáticas que só dependem de uma das variáveis espaciais e dos números quânticos indicados. Assim, a função  $R_{n\ell}(r)$  só depende da coordenada  $r$  (distância radial do núcleo), enquanto as funções  $\Theta_{\ell m}(\theta)$  e  $\Phi_m(\phi)$  só dependem das coordenadas angulares, e, finalmente, a função  $S(s)$  só depende do *spin*. O coeficiente  $C_{n\ell m s}$  é apenas uma constante numérica que depende conjunto de números quânticos  $\{n, \ell, m, s\}$ .

Existem regras bem definidas para os possíveis valores permitidos a esses índices, e para cada um deles existe um estado quântico do sistema, onde o elétron pode existir. Dessa forma, o índice do momento angular só pode assumir valores  $\ell = \{0, 1, 2, \dots, (n - 1)\}$ . Como veremos logo mais esse número tem um papel importante na definição da simetria (forma geométrica) dos orbitais, e convencionou-se chamar os diferentes estados de momento angular de estados  $\{s, p, d, f, g \dots\}$ . Essa nomenclatura tem razões históricas e recebe a denominação de *notação espectroscópica*. Para um dado valor de  $\ell$ , os valores de  $m$  ficam restritos à faixa de números inteiros no intervalo  $m = \{-\ell, \dots, 0, \dots, +\ell\}$ . Por fim, o número quântico de *spin*, no caso do elétron, só pode tomar dois valores discretos:  $-\frac{1}{2}$  e  $\frac{1}{2}$ . Esse último número quântico não afeta a forma espacial do orbital, mas determina como o orbital é ocupado, através do princípio de exclusão de Pauli que será discutido mais adiante.

### 3.3. Orbitais atômicos

Para entender como é a dependência espacial (simetria) dos diferentes estados do átomo de hidrogênio, descrevemos abaixo alguns dos resultados do problema real. Não se preocupe com a aparência das funções matemáticas, que são soluções da Eq. (6.1). Nosso objetivo aqui é apenas mostrar-lhes como essas coisas estão relacionadas.

Para simplificar um pouco a discussão, nós indicaremos abaixo apenas a parte da função de onda que depende das coordenadas espaciais, ignorando, por hora, a dependência com o *spin*. Assim as funções de ondas indicadas abaixo trazem apenas os três primeiros números quânticos:  $\Psi_{n,\ell,m}(\vec{r})$ . A constante  $a_0$  é o chamado raio de Bohr, que representa o “tamanho” do estado fundamental ( $\Psi_{1,0,0}$ ) do átomo de hidrogênio. O valor de  $a_0$  é aproximadamente meio angstrom:  $a_0 = 0,53 \text{ \AA}$ .

$$\Psi_{1,0,0}(\vec{r}) = C_{100} \cdot e^{\left(\frac{-r}{a_0}\right)} \quad (\text{Eq. 6.3a}).$$

$$\Psi_{2,0,0}(\vec{r}) = C_{200} \cdot e^{\left(\frac{-r}{2a_0}\right)} \cdot \left(2 - \frac{r}{2a_0}\right) \quad (\text{Eq. 6.3b}).$$

$$\Psi_{2,1,0}(\vec{r}) = C_{210} \cdot e^{\left(\frac{-r}{2a_0}\right)} \cdot \left(\frac{r}{2a_0}\right) \cdot \cos(\theta) \quad (\text{Eq. 6.3c}).$$

$$\Psi_{2,1,\pm 1}(\vec{r}) = C_{211} \cdot e^{\left(\frac{-r}{2a_0}\right)} \cdot \left(\frac{r}{2a_0}\right) \cdot \text{sen}(\theta) \cdot e^{\pm i\phi} \quad (\text{Eq. 6.3d}).$$

A partir da função de onda, podemos calcular a densidade de probabilidade de encontrar o elétron, numa região em torno de um elemento de volume  $dV$ , através da relação abaixo:

$$dP(r, \theta, \phi) = |\Psi|^2 \cdot dV = |\Psi|^2 \cdot r^2 \text{sen}(\theta) \cos(\phi) dr d\theta d\phi \quad (\text{Eq. 6.4}).$$

A expressão acima descreve o diferencial de probabilidade (cuja soma total deve ser normalizada) em todo o espaço (tridimensional). Para deixar isso mais claro, vamos observar como é a densidade de probabilidade ao longo da coordenada  $r$ , isto é, a distância radial do núcleo. Neste caso, podemos fazer a integração sobre as variáveis angulares e escrever simplesmente:

$$P_n(r) = |\Psi_n|^2 \cdot 4\pi r^2 \quad (\text{Eq. 6.5}).$$

Tomando como exemplos os estados 1s ( $n = 1, \ell = 0, m = 0 \rightarrow \Psi_{1,0,0}$ ) e 2s ( $n = 2, \ell = 0, m = 0$ ), podemos ver, na figura 6.2, as regiões onde é mais provável encontrar os elétrons ao redor do núcleo. Note que para o estado 1s, isso corresponde ao valor  $a_0$ : o raio de Bohr, com esperado.

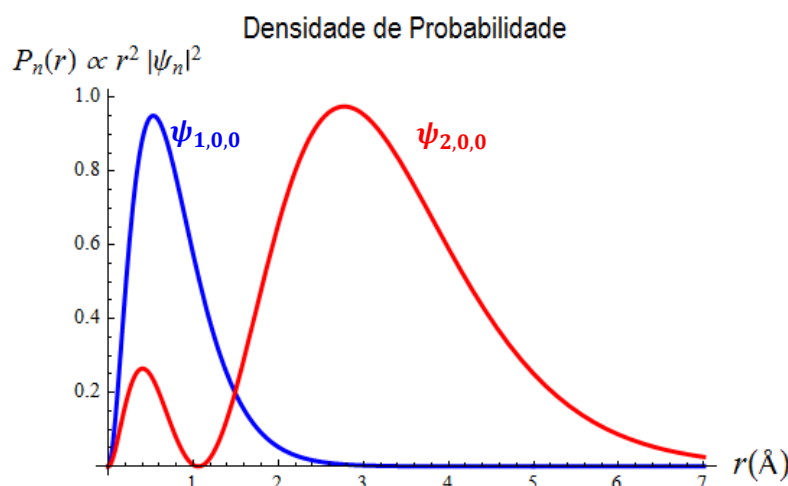
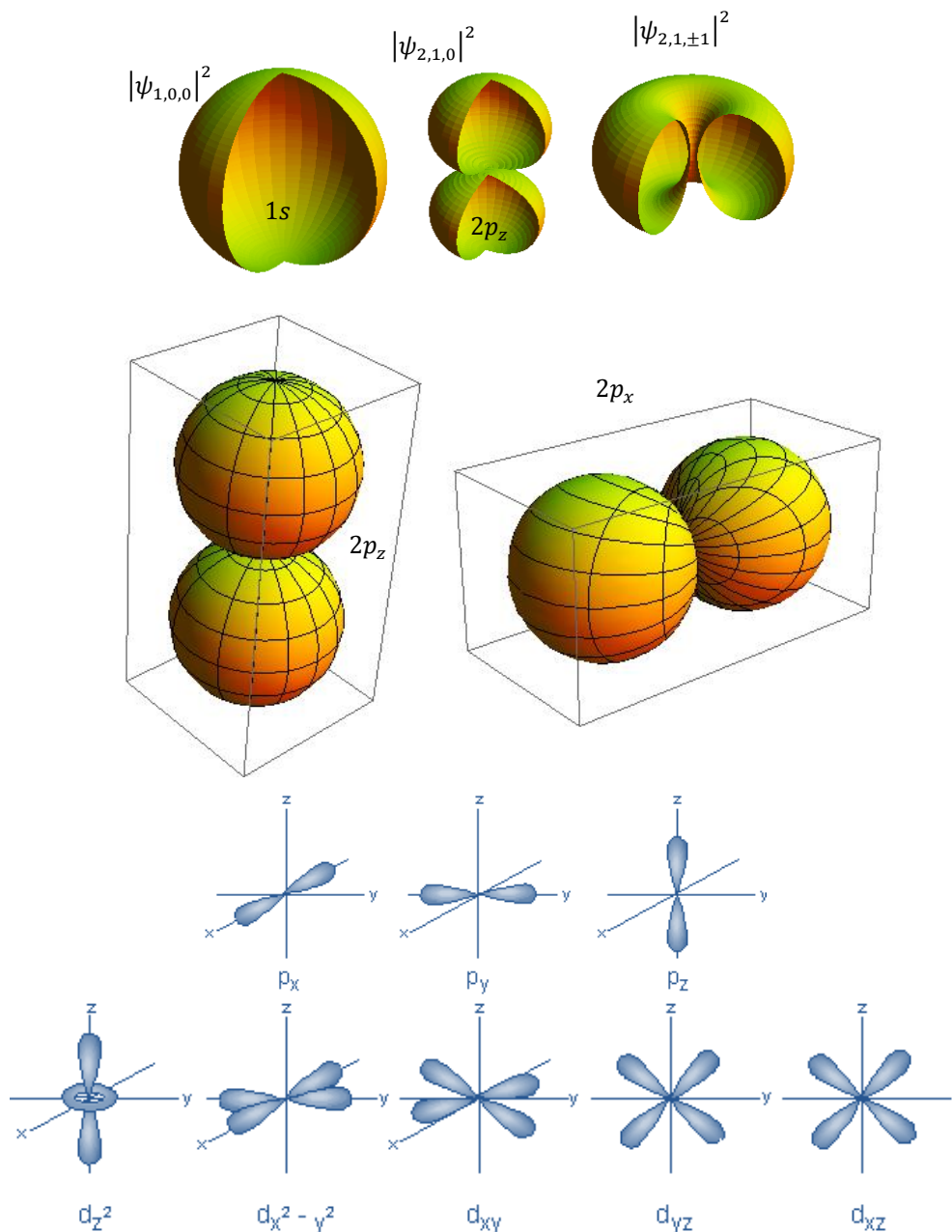


Figura 6.2: Distribuição de probabilidade radial das funções de onda (não normalizada) do hidrogênio.

A figura 6.3 mostra algumas ilustrações tridimensionais de orbitais do átomo de hidrogênio. Observe que os orbitais  $s$  têm simetria esférica, enquanto os orbitais  $p$  têm uma simetria diferente, parecida com um haltere, ao longo de cada direção espacial. Isso dá origem à denominação de orbitais  $p_x$ ,  $p_y$  e  $p_z$ .



**Figura 6.3:** Densidade de probabilidade espacial das funções de onda do elétron no átomo de hidrogênio.

É importante perceber que a partir da densidade de probabilidade, podemos facilmente determinar a distribuição espacial de cargas elétricas, que é fundamental para calcular a interação (força) eletrostática. Neste caso, basta multiplicarmos a densidade de probabilidade pela carga elementar do elétron. É por isso que dissemos que a simetria dos orbitais (dado pela teoria quântica) determina a interação eletrostática que mantém os átomos ligados numa molécula, e, assim, estabelece as propriedades químicas e físicas das ligações moleculares. É isso que dará origem, por exemplo, aos diferentes tipos de hibridização que vocês irão estudar em química orgânica, no próximo semestre.



### 3.3. Princípio de exclusão de Pauli

No primeiro capítulo deste curso nós falamos que o *spin* é um atributo quântico da matéria, segundo o qual podíamos classificar as partículas como bósons ou férmions. Naquela ocasião, também mencionamos que isso tinha consequências importantes no mundo microscópico dos átomos e partículas elementares, mas até agora não usamos o fato do elétron ser um férmion. Como veremos agora isso tem uma consequência fundamental na maneira que os elétrons se distribuem nos orbitais atômicos, e também na forma com os átomos se ligam, para formar as moléculas.

De uma forma resumida, esse efeito pode ser expresso no chamado princípio de exclusão de Pauli, que diz que dois férmions idênticos não podem ocupar o mesmo orbital (estado) simultaneamente. A forma mais rigorosa desse princípio quântico tem a ver com as propriedades de simetria da função de onda de partículas idênticas, numa mesma região do espaço, como dentro de um átomo ou molécula, por exemplo. Outra forma, mais prática, de expressar esse princípio é dizer que dois elétrons no mesmo átomo (molécula) devem ter seus quatro números quânticos diferentes. Como os três primeiros números representam o orbital (estado) eletrônico, isso equivale a dizer que para ocupar o mesmo orbital dois elétrons devem ter spins *diferentes*. Por sua vez, como o *spin* do elétron só pode assumir dois valores, disto resulta que a ocupação máxima de um orbital é de dois elétrons, com *spins* antiparalelos.

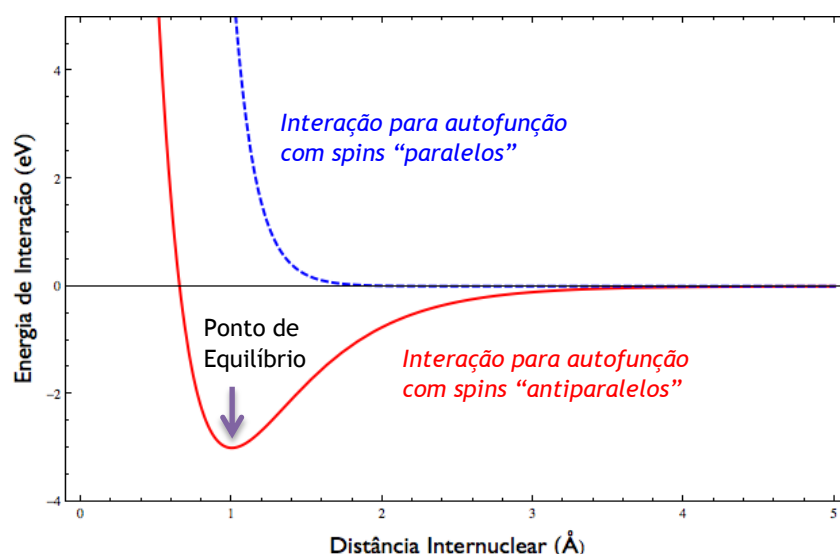


Figura 6.4 – Interação molecular entre dois átomos, levando em conta o spin dos elétrons.

Fisicamente, uma forma de entender como esse princípio se manifesta numa ligação molecular é observar a energia de interação entre dois átomos idênticos que se aproximam, mas desta vez incluindo o efeito do spin. Neste caso, indicado na figura 6.4, pode-se perceber que dependendo do estado de spin dos elétrons a energia de interação poderá diminuir, produzindo uma configuração mais estável, ou sempre aumentar, impedindo a aproximação e formação de uma molécula estável.

## 4. Tipos de ligações moleculares

Como acabamos de ver, a simetria dos orbitais atômicos depende da função de onda do estado em que se encontra o elétron no átomo: o chamado estado eletrônico. Essa simetria define a distribuição de carga ao redor do núcleo. Ao contrário da mecânica clássica, a mecânica quântica fornece uma

distribuição contínua de cargas (elétrons) em torno do átomo, ao invés de órbitas eletrônicas bem definidas, como no modelo de Bohr ou Rutherford. Isso fornece, finalmente, a explicação da estabilidade do átomo, pois na visão quântica o elétron não é mais uma partícula em movimento circular (acelerado) numa órbita fixa, que deveria emitir radiação até decair no núcleo.

Segundo a teoria quântica, o elétron comporta-se como uma onda “delocalizada” ao redor do núcleo, com uma distribuição de probabilidade contínua, cuja forma geométrica depende da função de onda, que define o orbital. Na mecânica quântica podemos apenas falar em densidades de probabilidades e não mais em posição e trajetória definidas. O elétron só volta a se comportar como uma partícula, com posição definida, quando tentamos realizar alguma medida que revele a sua posição. Nesse momento, ao realizar uma medida de posição, diz-se que a função de onda do elétron “colapsa”, isto é, manifesta-se fisicamente, com uma partícula cuja posição segue a distribuição de probabilidade da função de onda.

Assim, é a solução da equação de Schroedinger que determina a simetria dos orbitais e, portanto, como será a interação eletrostática que, em última análise, determina o tipo de ligação química que irá correr entre dois (ou mais) átomos, formando as moléculas.

Ocorre, porém, que em geral a solução da equação de Schroedinger pode ser bastante difícil. Embora um pouco complicada, a solução para o átomo de hidrogênio é possível mesmo analiticamente (de forma matematicamente exata, sem grandes aproximações). Esses resultados concordam muito bem com os resultados experimentais, obtidos por espectroscopia (raias espectrais) do hidrogênio.

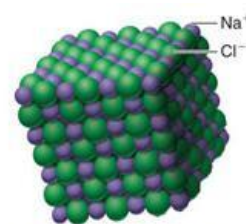
Para átomos com mais de um elétron, a solução passa a ser complicada pela forte interação entre os elétrons, impedindo uma solução analítica completa. Utilizam-se, então, aproximações ou ainda soluções numéricas, calculadas no computador. Essas soluções já são complicadas mesmo para o segundo átomo mais simples, que é o átomo de hélio. Num caso geral, de uma molécula com muitos átomos, a única solução viável, do ponto de vista quântico, é utilizar soluções numéricas, no computador.

Ainda assim, mesmo para átomos com vários elétrons, muito do que aprendemos sobre o átomo de hidrogênio continua valendo. Em particular, a simetria dos orbitais é essencialmente preservada, embora os parâmetros numéricos modifiquem-se um pouco, de modo que é possível ainda entender as ligações moleculares em termos dos orbitais atômicos dos elétrons mais externos.

### 4.1. Ligação iônica.

A ligação molecular entre os átomos depende essencialmente das características dos elétrons de valência. Esses elétrons é que “realizam o contato” entre os átomos, e, portanto, são os mais importantes nas ligações químicas. Dependendo da distribuição eletrônica nos níveis (estados) mais internos, os elétrons de valência podem sofrer um efeito de “blindagem” maior da carga efetiva do núcleo, o que resulta numa energia de ligação menor com o núcleo atômico. Em alguns átomos (como os metais alcalinos, da primeira coluna da tabela periódica dos elementos), há uma probabilidade maior do átomo “ceder” um elétron numa ligação química, enquanto em outros átomos (os *não-metais*, da coluna 7 da tabela periódica, por exemplo) há uma tendência maior de “receber” um elétron extra numa ligação. A essa característica física, associada a energia de interação dos elétrons de valência com o núcleo, dá-se o nome de *afinidade eletrônica* ou *eletronegatividade*.

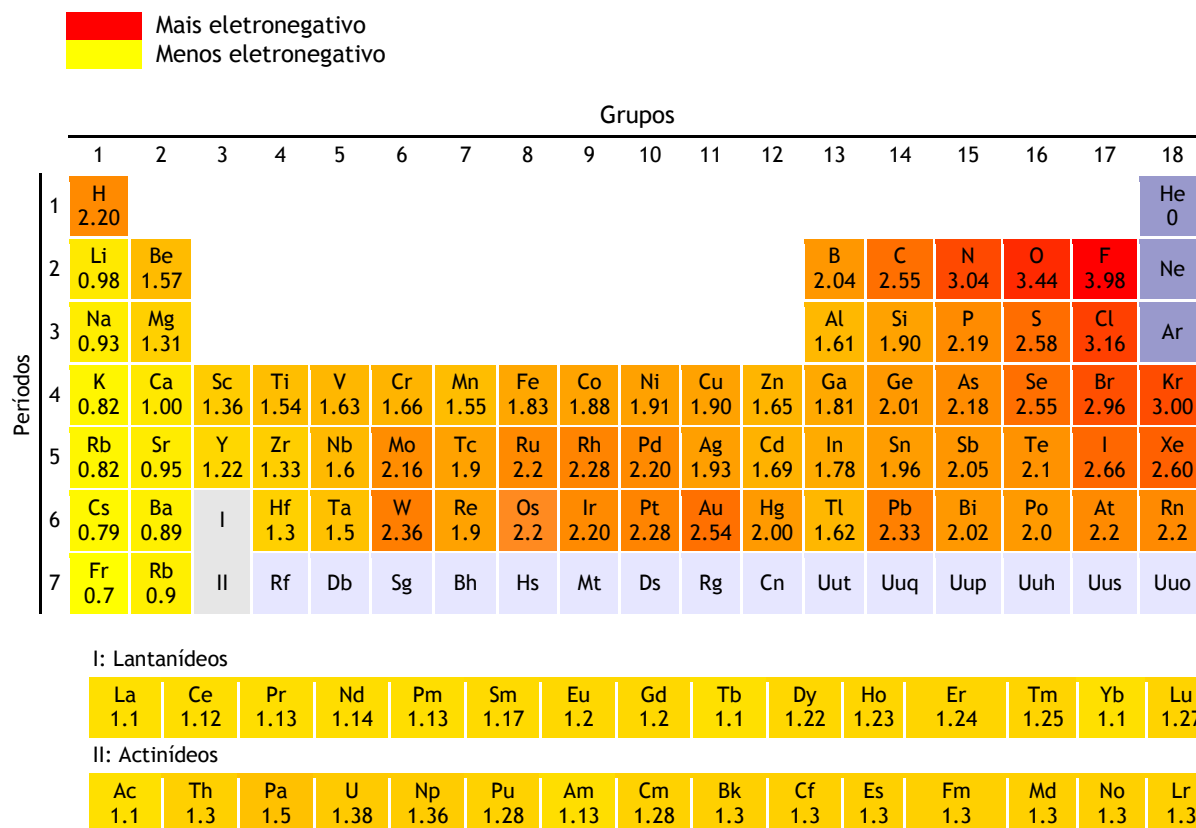
A eletronegatividade está relacionada ao potencial de ionização, que, por sua vez, é a energia necessária para remover um elétron do átomo, produzindo um íon positivo. Embora essa tenha um significado físico bem definido, é comum, especialmente na química (ciência especializada no estudo e



Cristal de NaCl



controle das ligações moleculares), utilizar-se o conceito de eletronegatividade seguindo a escala de intensidade proposta por **Linus Pauling**. Essa escala de afinidade eletrônica é indicada na figura 6.5. A eletronegatividade está associada ao raio atômico que, assim como várias propriedades atômicas, tem comportamento periódico como função do número atômico. Na verdade, todas essas características periódicas, inicialmente observadas empiricamente, podem ser explicadas hoje pela mecânica quântica.



**Figura 6.5** – Escala de Eletronegatividade de Pauling para os Elementos Químicos.

Na escala de Pauling, o valor máximo da eletronegatividade é 4,0, no átomo de flúor, com maior afinidade eletrônica. O valor mínimo é de 0,7 e corresponde ao átomo de frâncio (Fr), que atrai menos os elétrons de valência.

Do ponto de vista da química, ao combinarmos dois elementos, e havendo as condições necessárias, a diferença das respectivas eletronegatividades irá determinar o tipo de ligação entre eles. Se a diferença de eletronegatividade for maior que 1,9, usando a escala de Pauling, teremos um tipo de ligação chamada: *ligação iônica*. Este tipo de ligação ocorre geralmente entre um *metal* e um *não-metal*. Os compostos iônicos apresentam pontos de ebulição e de fusão altos, são duros, frágeis (quebradiços) e maus condutores de eletricidade e calor. No entanto, possuem estruturas moleculares ordenadas, que podem formar cristais. Quando derretem ou se dissolvem em solventes polares são bons condutores de eletricidade. Alguns exemplos são os sais: Cloreto de sódio (NaCl) e brometo de potássio (KBr).

Na ligação iônica, devido a grande diferença de afinidade eletrônica entre os átomos, há uma transferência de carga efetiva de um átomo, que “cede” um elétron e torna-se um íon positivo, para o outro, que “recebe” o elétron extra, tornando-se um íon negativo. A ligação iônica tem uma característica bem peculiar: ela não é direcional. Ela se caracteriza pela atração elétrica entre os íons (cargas), e como consequência disso, permite a formação de estruturas moleculares rígidas, chamados cristais iônicos, onde um cátion (íon positivo) atrai o máximo número de ânions (íon negativos) ao seu redor, produzindo um ordenamento geométrico característico, que depende do tamanho relativos dos íons.

## 4.2. Ligação covalente.

Vamos agora considerar outro importante tipo de ligação molecular, que ocorre mesmo entre dois átomos iguais (de mesma eletronegatividade). Nesse tipo de ligação também ocorre a interação eletrostática entre as cargas elétricas do átomo, da forma indicada na figura 6.1, mas não há uma transferência efetiva de carga de um átomo para outro. Ao invés disso, há um compartilhamento de um (ou mais) elétron(s) entre dois átomos. Neste caso, pode-se pensar que a nuvem eletrônica (compartilhada) fica distribuída numa região entre os dois átomos, de modo a atrair os núcleos em sua direção, mantendo-os ligado através da interação eletrostática entre essas cargas.

Assim, se a diferença de eletronegatividade entre os elementos for menor que 1,9 podemos ter uma ligação covalente. Este tipo de ligação ocorre entre elementos não-metálicos. Os compostos covalentes apresentam uma grande variedade de pontos de fusão e ebulição. São isolantes térmicos e elétricos. E são formados por moléculas com geometrias definidas. Alguns exemplos são: Metano ( $\text{CH}_4$ ), amônia ( $\text{NH}_3$ ), hidrogênio ( $\text{H}_2$ ), nitrogênio ( $\text{N}_2$ ), e oxigênio ( $\text{O}_2$ ).

Ao contrário da ligação iônica, a ligação covalente é altamente direcional, e está diretamente ligada a simetria espacial dos orbitais atômico-moleculares dos elétrons envolvidos na ligação. Como nesta ligação a nuvem eletrônica localiza-se preferencialmente entre os núcleos, ao invés de ao redor de um dos núcleos, como na ligação iônica, é isso faz a ligação covalente ser mais direcional. Esse tipo de ligação pode ocorrer entre vários tipos de orbitais atômicos, que se deformam a fim de produzir os orbitais moleculares hibridizados, como ocorre nas ligações chamadas  $\sigma_{ss}$ ,  $\sigma_{sp}$ ,  $\sigma_{pp}$ , que pode ocorrer entre elétrons nos orbitais atômicos do tipo  $s$  e  $p$ .

Também podem ocorrer mais de uma ligação entre o mesmos átomos, levando às chamadas ligações duplas e triplas, como ocorre entre átomos de nitrogênio e carbono. Nestas ligações múltiplas, que envolvem orbitais  $p$ , após a formação da ligação  $\sigma$ , as demais ligações resultam de deformações dos orbitais atômicos em novos orbitais moleculares que recebem a denominação de ligação  $\pi$ . Esses tipos de ligações são muito importantes na química orgânica (consequentemente, também para a biologia) e, provavelmente, serão revistos no curso de química, no próximo semestre.

Na ligação covalente entre átomos diferentes, dependendo das eletronegatividades, pode haver a formação de moléculas polares. Essas moléculas têm uma distribuição de cargas que lhes confere um dipolo elétrico permanente. Além dos efeitos de ligações secundárias (que serão vistos mais adiante), a presença desses dipolos afeta propriedades físicas importantes, como a solubilidade dessas moléculas em diferentes tipos de solventes. Em geral, moléculas apolares não são solúveis em solventes polares e vice-versa. A figura 6.6 mostra dois exemplos de moléculas covalentes: uma polar ( $\text{H}_2\text{O}$ ) e outra apolar ( $\text{H}_2$ ).

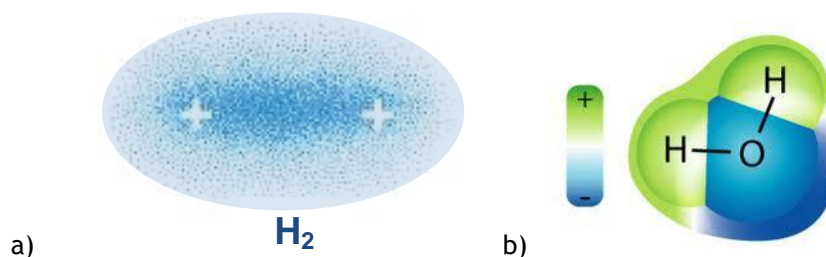
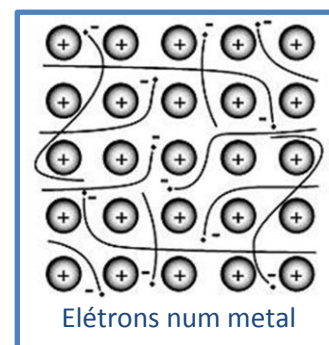


Figura 6.6 – Exemplos de ligações covalentes: (a) apolar e (b) polar.

Ligações covalentes são bastante comuns entre compostos orgânicos, envolvendo o átomo de carbono, que possui três orbitais  $p$  semipreenchidos, isto é, com apenas um elétron em cada orbital. Esses compostos têm uma propriedade importante, pela qual convertem uma ligação dupla (entre átomos de carbono) numa ligação simples, o que lhes permite criar cadeias moleculares gigantescas, denominadas cadeias poliméricas. A ligação forte nessas cadeias ocorre entre os átomos de carbono. Por ser uma ligação forte, ela permite a deformação (plástica) dessas cadeias sem rompimento da ligação química. Isto faz que cadeias de polímeros se torçam e contorçam facilmente, conferindo-lhes grande flexibilidade, o que tem importante aplicação tecnológica.

### 4.3. Ligação metálica.

Há certos tipos de elementos que quando agregados promovem uma completa delocalização da função de onda dos elétrons de valência. Essa delocalização de carga faz com que os elétrons mais externos participem da interação com quase todos os átomos do material, ou seja, os elétrons comportam-se como se pertencessem a todos os átomos desse agregado molecular, ao mesmo tempo. É como se a função de onda  $|\Psi|^2$  abrangesse todo o sólido. É isso que ocorre nos metais, e graças a essa grande mobilidade eletrônica que os metais são tipicamente bons condutores de eletricidade. Por isso, esse tipo de ligação molecular é chamada *ligação metálica*.

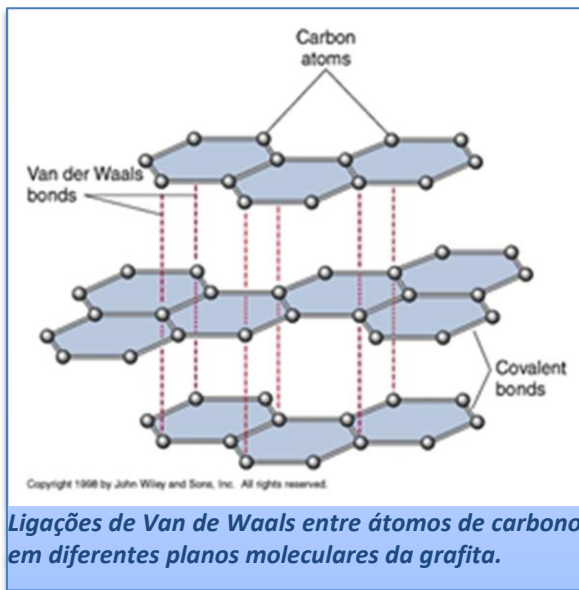


Ao contrário da ligação iônica, onde a função de onda é localizada ao redor de cada núcleo e a interação é majoritariamente eletrostática, ou da ligação covalente, onde a função de onda tem densidade de probabilidade máxima entre dois núcleos, o que lhe dá um caráter direcional, a ligação metálica produz uma função de onda bastante delocalizada, o que faz com os elétrons se comportem quase com um gás “livre”. Na verdade, esse “gás de elétrons” é mantido junto ao metal, devido à interação com os núcleos (caroços) positivos, que por sua vez tendem a formar uma estrutura molecular regular e periódica, que recebe o nome também forma um retículo cristalino característico dos metais.

Devido as característica desse tipo de ligação, os metais apresentam propriedades bem específicas de alta condutividade elétrica e térmica, maleabilidade e etc., que têm importantes aplicações tecnológicas. Por exemplo, ao deformar um sólido é esperado que ao aplicar uma tensão maior que a força de ligação molecular, o material se rompe através de uma fratura dúctil, típica de materiais cerâmicos e outros. No caso dos metais, a nuvem eletrônica é capaz de acompanhar as deformações, produzindo um escoamento da distribuição de carga, antes da ruptura.

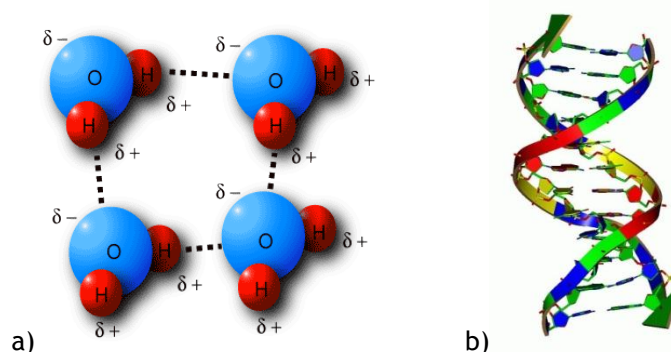
Quanto mais fracamente ligados estão os elétrons externos, menor será a rigidez do metal formado. Assim, os metais alcalinos (Na, K, Cs, Rb) apresentam ligações metálicas mais fracas, como é demonstrado pelo baixo ponto de fusão e sublimação, e grande maleabilidade do metal quando na forma sólida. Já os chamados metais de transição, com orbitais  $d$  incompletos (Fe, Ni, Ti e W), não apresentam uma completa delocalização de seus elétrons e suas ligações são mais fortes, já apresentando um pouco de caráter covalente. Como resultado, esses metais têm propriedades mecânicas bem diferentes: são mais rígidos e resistentes, além de terem pontos de fusão e sublimação bastante elevados.

4.4. Ligações secundárias: Van de Waals e pontes de hidrogênio.



As ligações discutidas acima constituem o corpo principal das ligações moleculares existentes nos materiais. Há, porém, outro tipo de ligação muito menos intensa que as anteriores, que ocorre sem a transferência ou compartilhamento de elétrons. Essa ligação surge devido a interação eletrostática entre os dipolos moleculares, induzidos pela deformação da distribuição de cargas quando os átomos se aproximam. Elas são chamadas de secundárias por serem muito mais fracas que as anteriores, denominadas primárias. Existem dois tipos principais de ligações secundárias, dependendo dos dipolos serem permanentes ou temporários.

Um tipo de ligação secundária que ocorre com dipolos temporários é a que ocorre nos gases nobres. Quando, por exemplo, dois átomos de argônio (Ar) se aproximam qualquer ocorrência de flutuações, faz com que ocorra uma leve interação dipolar, que resulta numa indução mútua entre os dipolos.



**Figura 6.7** – Exemplos de ligações do tipo ponte de hidrogênio: (a) moléculas de água e (b) molécula de DNA, onde as pontes de hidrogênio tem papel importante na formação de hélice-dupla.

Outro tipo de ligação secundária, muito importante para a vida, é aquela que surge entre moléculas covalentes que apresentam dipolos elétricos permanentes. Isso ocorre, por exemplo, com a molécula de água, onde os elétrons do hidrogênio ficam mais presos (próximos) ao átomo de oxigênio, criando uma região mais negativa em torno do oxigênio e positiva no hidrogênio, causando um dipolo elétrico permanente, associado às moléculas polares, como vimos antes (figura 6.6). Quando duas moléculas de água se aproximam, devido à interação eletrostática entre os “polos” elétricos das moléculas. Isso gera uma espécie de ligação entre as moléculas, denominada de pontes de hidrogênio. Esse tipo de ligação é bastante comum, e muito importante, nos materiais orgânicos, como os polímeros (plásticos, por exemplo), e também em moléculas de valor biológico, com proteínas o próprio DNA. No caso do DNA, essas ligações têm papel importante na sua estrutura molecular (como na formação da hélice-dupla), que determina muito da função biológica dessas estruturas.

## Simulação da formação de uma ligação covalente

[Clique aqui para iniciar \(Requer Acrobat Reader\)](#)

*Esta animação tem propósito apenas didático e não tem intenção de ser precisa.*

Produzida para o curso de Licenciatura em Ciências USP-Univesp, por Sérgio R. Muniz© (Junho/2012).