

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:

$$OL = (n_{eol} - n_{eoa}) / 2$$

onde n_{eol} é o número de elétrons em orbitais ligantes e n_{eoa} , 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 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^+ .

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.

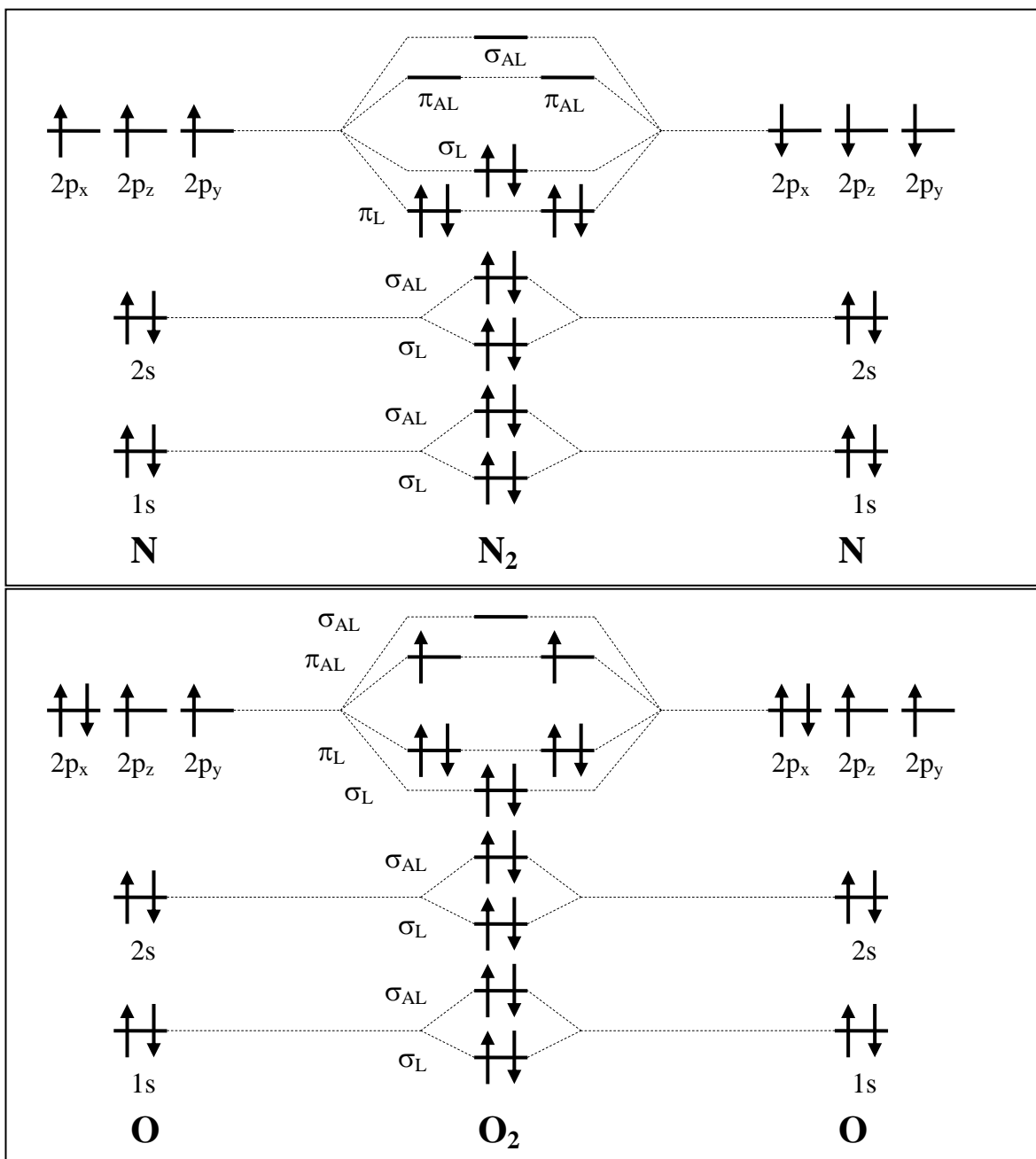


Figura 1 – Níveis energéticos dos orbitais moleculares de N_2 e O_2 . Observe-se que no N_2 a energia do orbital σ é superior à dos orbitais π , e no O_2 ocorre o inverso, para os orbitais ligantes.

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 sp^3

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

Entretanto, 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 CH_4 . A única explicação plausível para isto é a de que ele está utilizando **todos** os seus quatro elétrons mais externos (ou seja, os dos orbitais atômicos $2s$ e $2p$) para estas ligações. Este fato é razoável, pois a energia do orbital $2s$ não é muito menor que a do $2p$, e pode resultar um ganho energético se a energia dos orbitais moleculares formados estiver próxima da dos orbitais $2s$ dos átomos isolados.

Se quisermos descrever o processo de criação destes quatro orbitais moleculares iguais utilizando o mesmo raciocínio de soma de orbitais atômicos até agora empregado (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).

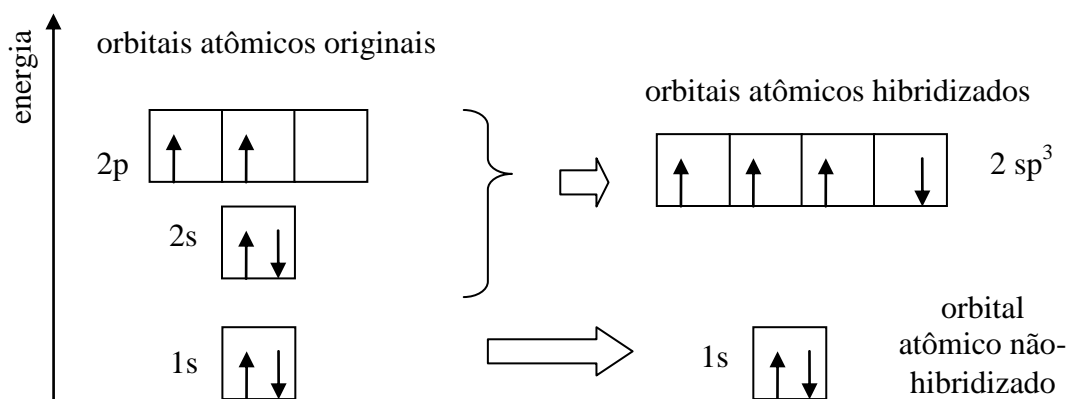


Figura 2 – Hibridização sp^3 do carbono ($Z=6$)

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

No exemplo citado, o ângulo entre os quatro orbitais hibridizados (ou entre os quatro orbitais moleculares formados) é igual, por uma simples questão de simetria. É fácil calculá-lo por geometria: $109,47^\circ$ (ou seja, $109^\circ 28'$) (Figuras 3 e 4-a). Entretanto, **há**

compostos nos quais os orbitais sp^3 **não têm todos os ângulos iguais ente si**. Isto ocorre quando alguns dos orbitais hibridizados não fazem ligações.

Um exemplo típico é o da **amônia, NH_3** . Dos quatro orbitais hibridizados sp^3 do nitrogênio, três formam ligações e o quarto tem um par não-ligado (Figura 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).

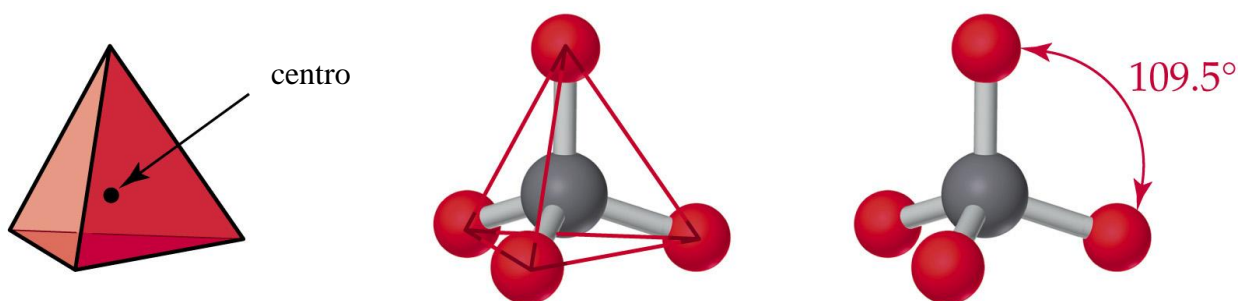


Figura 3 – Estrutura tetraédrica do metano. O mesmo ângulo se observa no diamante.

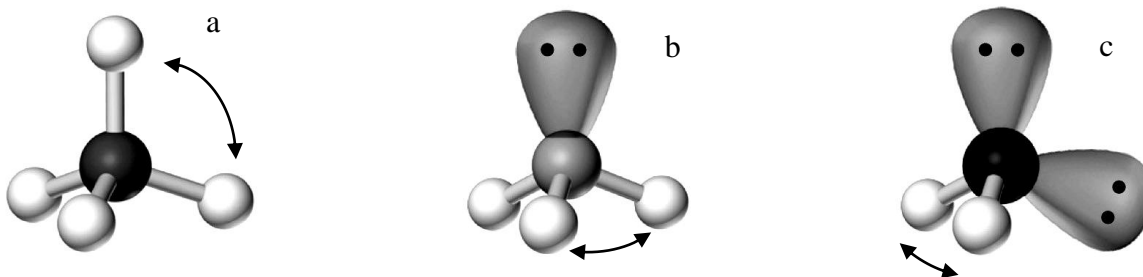


Figura 4 – Estruturas tetraédricas: a) metano ($109,5^\circ$), b) amônia (107°), c) água ($104,5^\circ$)

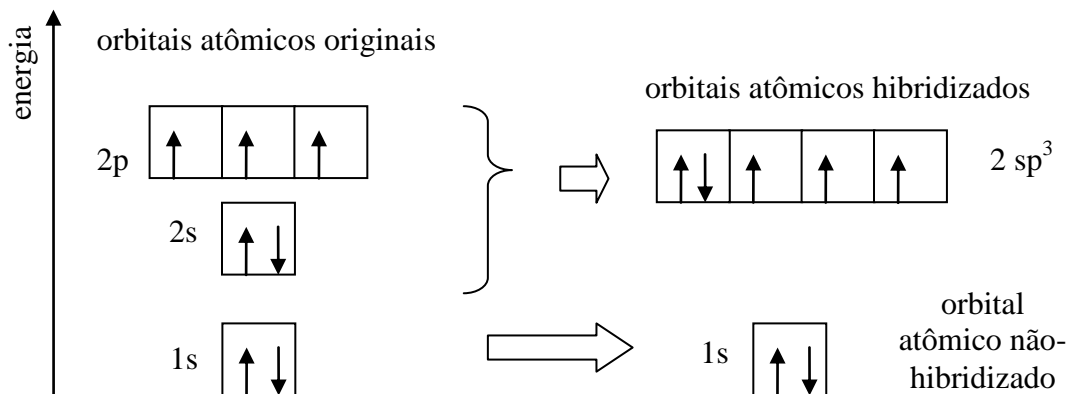


Figura 5 – Hibridização sp^3 do nitrogênio ($Z=7$)

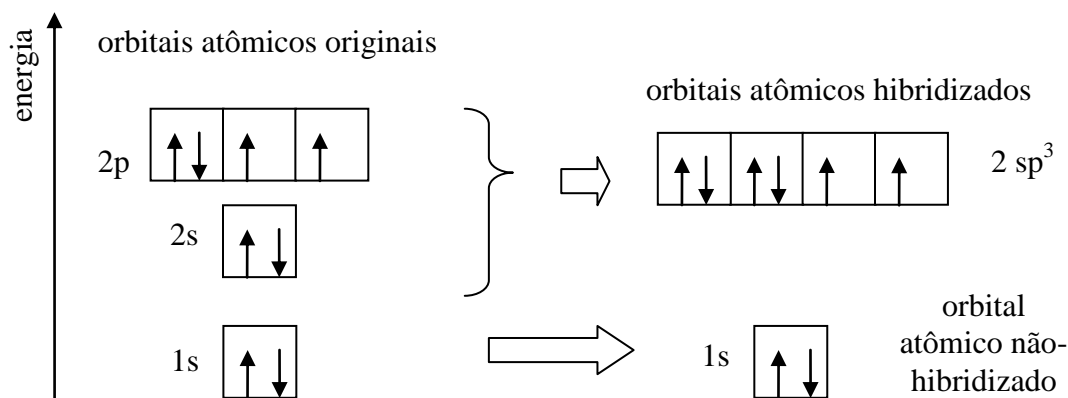


Figura 6 – Hibridização sp^3 do oxigênio ($Z=8$)

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). Resta um orbital 2p não-hibridizado (neste caso, vazio), com eixo a 90° do plano dos sp^2 . Com esta hibridização, ele forma, por exemplo, o BF_3 e o BCl_3 , que são moléculas planas. O **carbono** também pode formar híbridos sp^2 , como, por exemplo, para formar CH_4 . (Figuras 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).

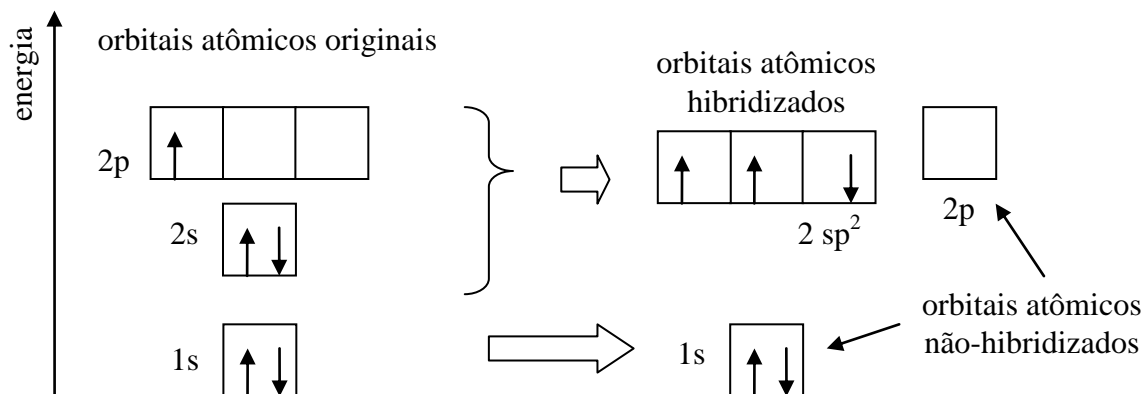


Figura 7 – Hibridização sp^2 do boro

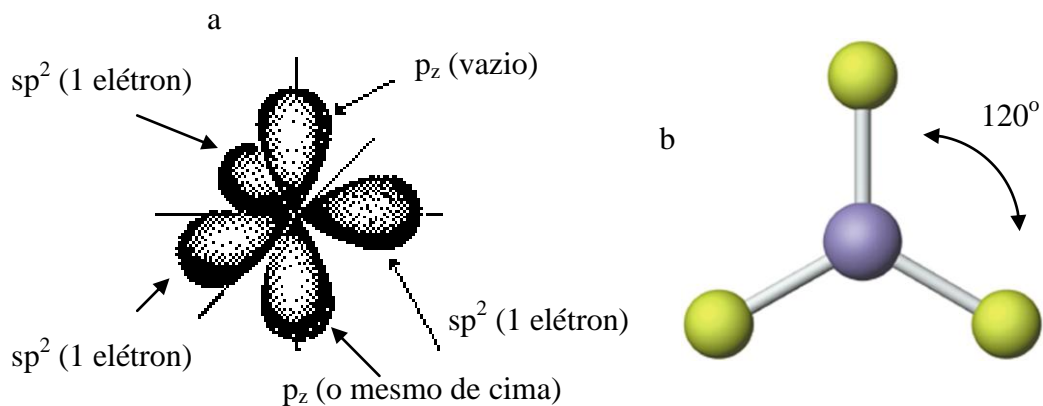


Figura 8 – Hibridização sp^2 do boro. a) Boro hibridizado. b) BF_3 ou BCl_3 , com ligações σ entre os orbitais hibridizados do boro e orbitais p do flúor ou do cloro.

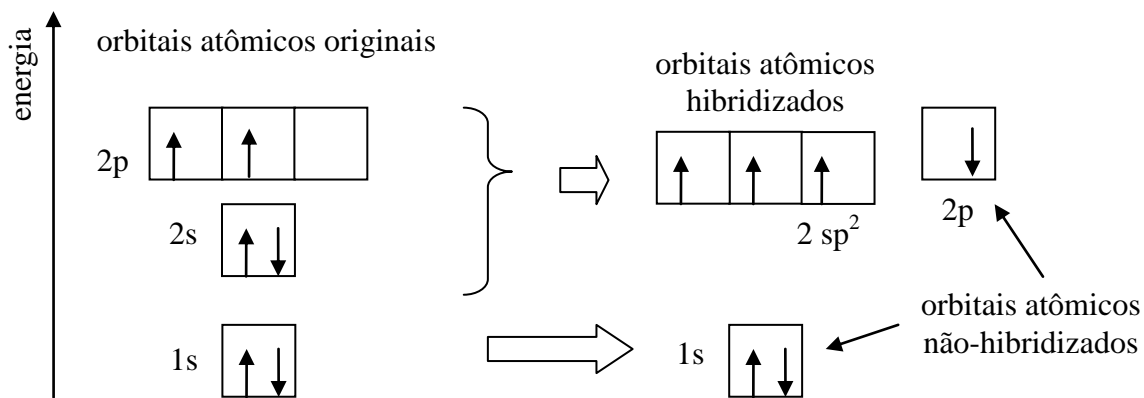


Figura 9 – Hibridização sp^2 do carbono

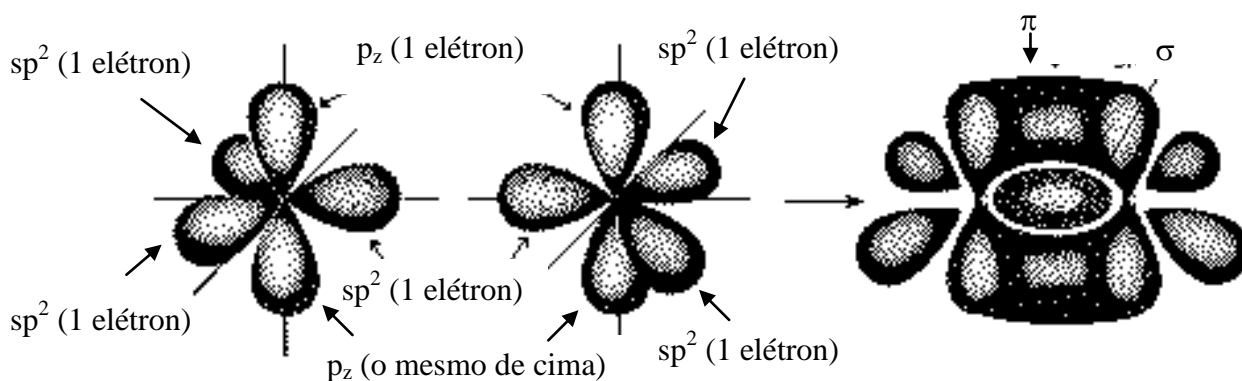


Figura 10 – Formação de uma ligação dupla de carbono (em CH_2 , por exemplo), com uma ligação σ a partir de dois orbitais híbridos sp^2 e uma π a partir de dois orbitais $2p$. Os hidrogênios fazem ligações σ com os quatro orbitais sp^2 restantes do carbono.

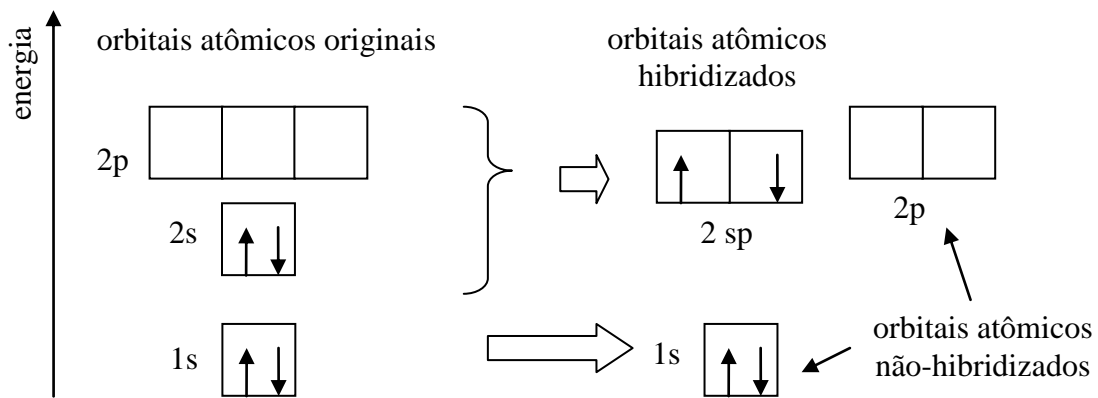


Figura 11 – Hibridização sp do berílio

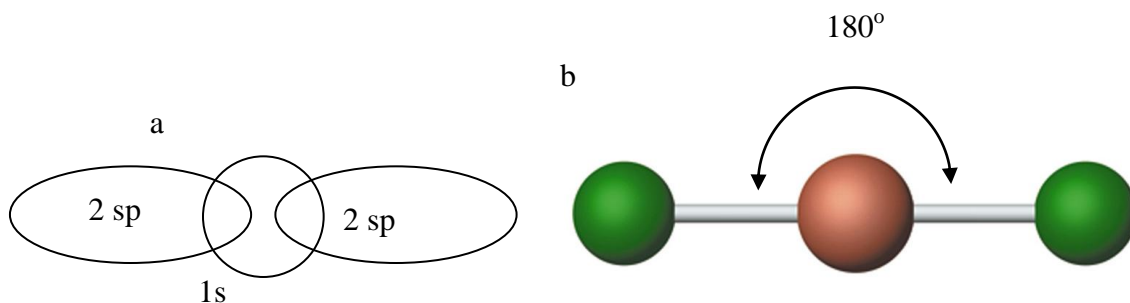


Figura 12 – Hibridização sp do berílio. a) Berílio hibridizado. b) BeCl_2 ou BeH_2 , com ligações σ entre os orbitais hibridizados do boro e orbitais p do cloro ou s do hidrogênio.

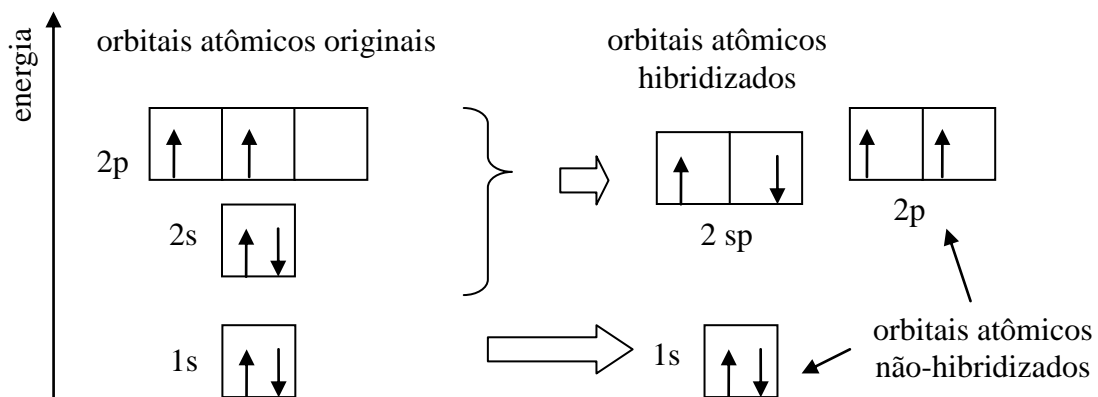
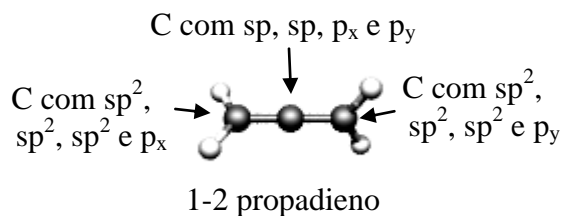


Figura 13 – Hibridização sp do carbono, acima.

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).



Leitura complementar: hibridizações com orbitais d

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

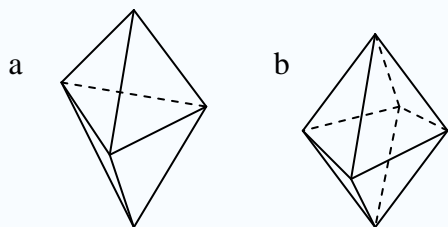


Figura A. Arranjos trigonal piramidal (a) e octaédrico (b). O átomo hibridizado fica no centro destas estruturas.

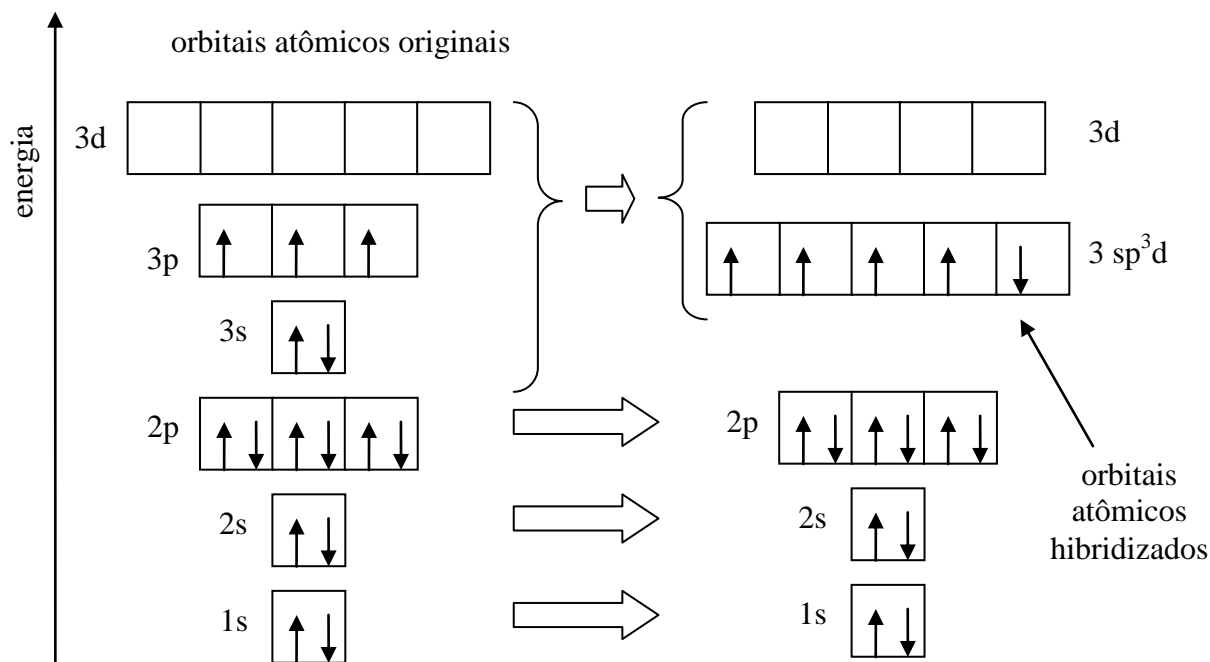


Figura B – Hibridização sp^3d do fósforo

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 **sinais opostos** 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 **CH_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.

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).

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.

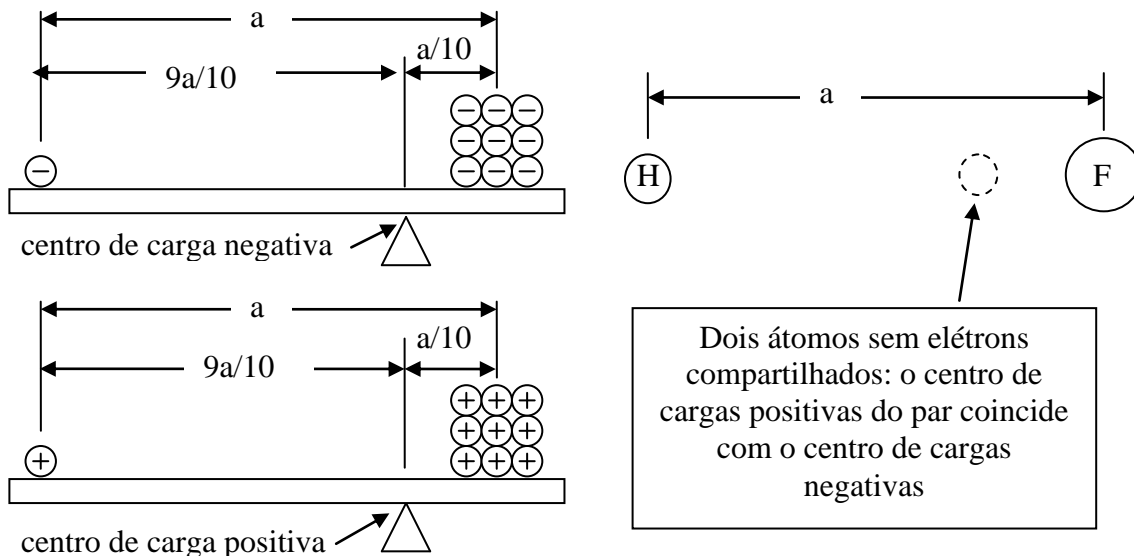


Figura 11 – Posição dos centros de carga elétrica para átomos sem elétrons compartilhados (desenho fora de escala)

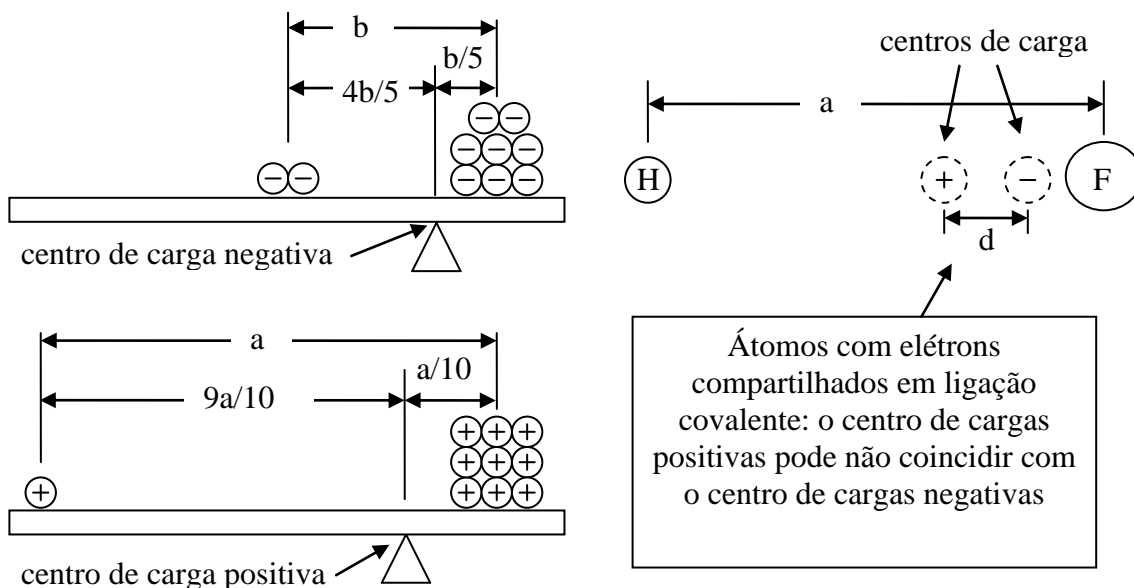


Figura 12 – Posição dos centros de carga elétrica para átomos com elétrons compartilhados (desenho fora de escala)

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.

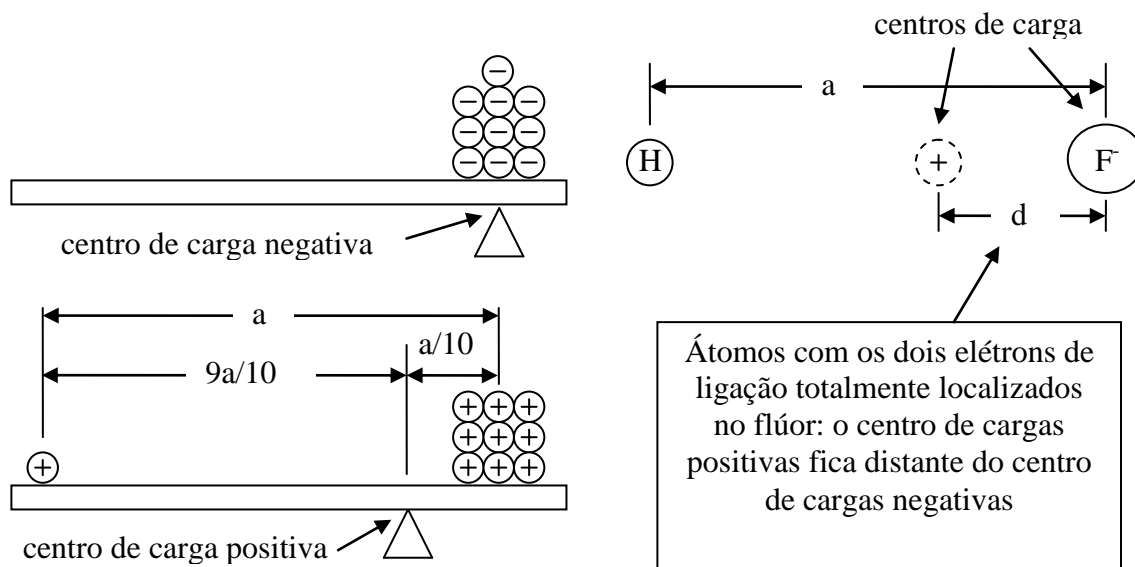


Figura 13 – Posição dos centros de carga elétrica para ligação com caráter totalmente iônico (desenho fora de escala). Pode-se calcular o momento tanto considerando-se todas as cargas e a distância d , como considerando apenas uma carga e a distância a .

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.

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

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 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		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 **consequências** 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 **lantanídeos 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 eletrostática, como no caso dos cristais iônicos. Entretanto, no caso de metais não se consegue estabelecer relações tão simples entre a força da ligação (associada às cargas e à distância) e propriedades mecânicas, como fizemos no caso das ligações iônicas (Tabelas 2-2 a 2-4, Capítulo 2), devido à grande importância de fatores microestruturais que dependem do processamento de cada material. Entretanto, é

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.

possível relacionar a força da ligação com a dificuldade de desagregação, ou seja, com a entalpia de vaporização. Verifica-se que, quanto maior a carga do cátion, maior é esta entalpia (Tabela 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 **são possíveis** 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 **os 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 **ductilidade** do metal. No arranjo HC, só existem planos compactos paralelos à base do hexágono. No CFC, os planos compactos existem em quatro direções no espaço. Assim, é muito mais fácil deformar um metal CFC. Não é por acaso, portanto, que desde a antiguidade a metalurgia se dedique mais a metais cúbicos, como o cobre (CFC), o ouro (CFC), a prata (CFC) e o ferro (CCC), do que a metais HC, como o zinco ou o magnésio. Os primeiros são maleáveis e podem facilmente ser transformados, por deformação mecânica, nas mais diferentes peças.

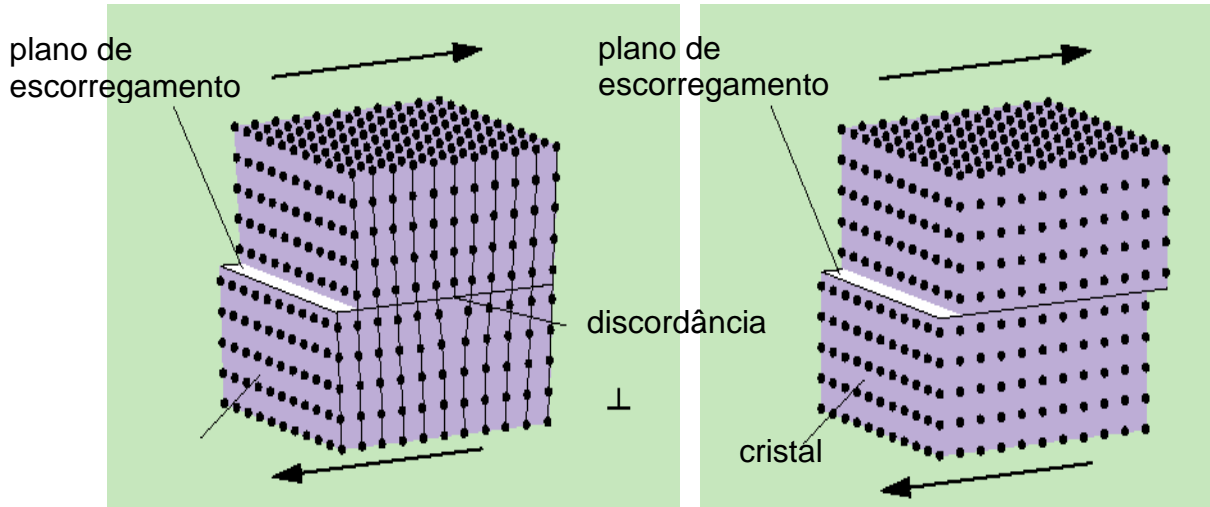


Figura 1 – Deslizamento de um plano compacto em relação a outro em um cristal. O deslizamento não ocorre todo de uma vez, mas sim através da movimentação de um defeito cristalino chamado *discordância*.

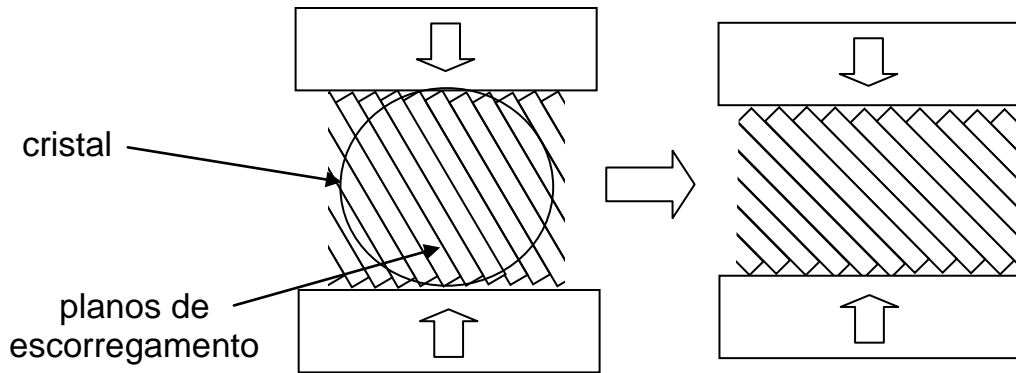


Figura 2 – Deslizamento ao longo de um conjunto de planos compactos gerando a deformação de um cristal quando sob compressão (visão esquemática simplificada)

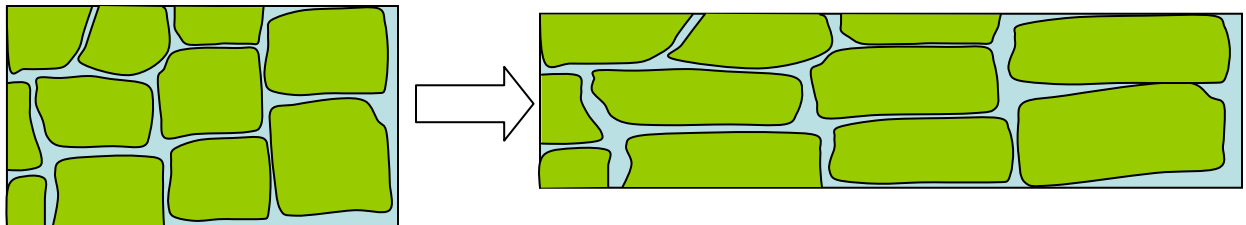


Figura 3 – Deformação de uma peça metálica formada por um conjunto de cristais sob efeito de uma compressão (visão esquemática simplificada)