

## CAPÍTULO 4

### LIGAÇÕES QUÍMICAS

#### SUMÁRIO

4.1 Introdução .....	98
4.1.1 Um pouco de história .....	99
4.2 Em busca de uma configuração estável.....	99
4.3 Os tipos de ligações químicas: introdução .....	100
4.4 Conceitos importantes.....	102
4.4.1 Distâncias interatômicas.....	102
4.4.1.1 Raios atômicos e iônicos .....	103
4.4.2 Forças e energias de ligação .....	103
4.5 Ligações iônicas .....	105
4.5.1 Interpretação energética e quântica das ligações iônicas .....	106
4.5.2 Forças e energias interatômicas em pares iônicos .....	107
4.5.3 Energia reticular .....	110
4.5.4 Estruturas iônicas.....	111
4.5.5 Propriedades gerais das ligações iônicas .....	112
4.6 Ligações covalentes.....	112
4.6.1 Geometria molecular .....	113
4.6.2 Formas moleculares.....	114
4.6.3 Teoria da repulsão dos pares de elétrons da camada de valência (VSEPR) .....	118
4.6.2 Ligações duplas e triplas .....	139
4.6.3.5 Método dos orbitais moleculares.....	145
4.6.3.5.1 Combinação de orbitais s e s .....	146
4.6.3.5.2 Combinação de orbitais s e p.....	147
4.6.3.5.3 Combinação de orbitais p e p.....	148
4.6.3.5.4 Combinação de orbitais p e d.....	148
4.6.3.5.5 Combinação de orbitais d e d.....	149
4.6.3.5.6 Combinações não-ligantes de orbitais.....	149
4.6.3.5.7 Regra para a combinação linear de orbitais atômicos.....	150
4.6.4 Propriedades gerais das ligações covalentes .....	152

4.7 Ligações metálicas.....	152
4.7.1 Propriedades características dos metais.....	153
4.7.1.1 Elevada condutividade térmica e elétrica.....	153
4.7.1.2 Brilho.....	154
4.7.1.3 Maleabilidade e ductibilidade.....	154
4.7.2 Teorias de ligação nos metais.....	155
4.7.2.1 Teoria dos elétrons livres.....	156
4.7.2.2 Teoria da ligação de valência.....	156
4.7.2.3 Teoria dos orbitais moleculares ou das bandas.....	156
4.7.2.3.1 A teoria de bandas de energia dos cristais.....	160
4.7.3 Condutores, isolantes e semicondutores.....	162
4.7.4 Estrutura cristalina dos metais.....	165
4.8 Ligações secundárias.....	168
4.8.1 Atração entre dipolos permanentes.....	170
4.8.2 Atração entre dipolos permanentes e dipolos induzidos.....	171
4.8.3 Forças de dispersão ou forças de London (atração entre dipolos induzidos flutuantes).....	171
4.8.4 Ponte de hidrogênio.....	172
4.9 Referências bibliográficas do capítulo.....	173
Anexo 4.1.....	174
A teoria de Lewis: regra do octeto.....	174
LISTA DE EXERCÍCIOS.....	179
LIGAÇÕES QUÍMICAS.....	179

## 4 LIGAÇÕES QUÍMICAS

Objetivos deste capítulo

Finalizado o capítulo, o aluno será capaz de:

- definir ligações químicas e estabelecer a importância da configuração eletrônica característica dos gases nobres;
- descrever as forças de atração que mantêm unidos os átomos e as moléculas;
- definir e identificar ligações iônicas e covalentes e descrever a estrutura das moléculas;
- definir ligação metálica e explicar a mobilidade dos elétrons metálicos;
- definir ligações secundárias.

### 4.1 Introdução

São conhecidos na natureza pouco mais de 100 elementos. Porém, já foram caracterizados cerca de 10 milhões de compostos químicos. Estes compostos são formados por combinações específicas de átomos de elementos diferentes, ou seja, átomos se unem para formar compostos com propriedades específicas ou moléculas.

Esta união dos átomos acontece devido ao que é chamado de ligação química, isto é, se quando ocorre a aproximação entre dois átomos for verificado o surgimento de uma força de atração suficientemente forte para mantê-los unidos, estes ficarão ligados quimicamente.

Você poderia responder as perguntas seguintes?

- Por que os átomos se combinam para formar moléculas e como?
- Como os átomos se mantêm unidos numa ligação química?
- Por que a molécula de água tem uma ligação química num ângulo de  $104,5^\circ$ ?
- Por que as moléculas do DNA, portador do código genético se ligam em curiosas formas como hélice?
- Por que os materiais de construção apresentam resistência ao corte ou esforço menores do que o valor teórico esperado?

Como já se pode perceber, a compreensão das ligações químicas não é importante apenas para conhecer os fundamentos o comportamento da matéria, mas é a base para solucionar grandes problemas práticos.

Em um átomo isolado, os elétrons se encontram sob a influência de apenas um núcleo e dos outros elétrons do próprio átomo, porém, quando outro átomo se aproxima, estes elétrons passam a sofrer a influência de outro núcleo e de outros elétrons. A interação pode produzir atração entre os átomos e com isso, um novo arranjo eletrônico energeticamente mais favorável é produzido.

Uma propriedade que quase todos os átomos possuem é a capacidade de se combinar para formar espécies mais complexas. A maneira como os átomos formam as ligações químicas está relacionado com sua estrutura eletrônica.

Ligação química é um processo que possibilita estado energético menor (e assim maior estabilidade) do que o do átomo isolado, caso contrário a Terra seria uma massa de gases rarefeitos se é que ela existiria.

### 4.1.1 Um pouco de história

Os átomos raramente podem ser encontrados isoladamente. As ligações químicas unem os átomos, porém nem todos os átomos conseguem formar ligações. Dois átomos de um gás nobre exercem entre si uma atração mútua tão fraca que não conseguem formar uma molécula. Por outro lado, a maioria dos átomos forma ligações fortes com átomos da própria espécie e com outros tipos de átomos.

Historicamente, a propriedade dos átomos de formar ligações foi descrita como sendo a sua valência. Este conceito é pouco utilizado atualmente. Hoje o termo é usado como adjetivo como, por exemplo, elétron de valência ou camada de valência.

Quando o conceito de valência foi introduzido não se tinha o conhecimento de elétrons, prótons e nêutrons. O descobrimento do elétron, em 1897, possibilitou o desenvolvimento das teorias de valência e das ligações químicas. Embora o conceito de valência já tivesse sido introduzido em 1857 pelo químico Friedrich August Kekulé von Stradonitz, o conceito de ligações químicas não havia sido proposto ainda.

De acordo com Kekulé, a valência era um número que representava o poder de combinação de um elemento e obedecia a regras simples. A valência do hidrogênio era sempre igual a 1. Considerando a fórmula da água ( $H_2O$ ), a valência do oxigênio seria 2. O conceito simples de valência encontrou dificuldades à medida que os químicos foram preparando maior número de compostos. Muitos elementos, como o nitrogênio, enxofre e fósforo, tinham indubitavelmente mais que uma valência possível, embora Kekulé sempre tivesse rejeitado a ocorrência de valências múltiplas. Em 1869, quando Mendeleev publicou sua classificação periódica, que era baseada em pesos atômicos, constatou que as valências dos elementos seguiam um padrão simples dentro da tabela.

Em 1901, o químico Gilbert Newton Lewis tentou explicar a tabela periódica em termos de distribuição eletrônica, porém, o conhecimento mais detalhado da distribuição dos elétrons nos átomos só estaria disponível anos mais tarde, com o desenvolvimento da mecânica quântica.

Lewis propôs, em 1916, uma forma de representação em termos de diagramas estruturais onde os elétrons aparecem como pontos. Um pouco antes dessa data, Ernest Rutherford havia mostrado que o número total de elétrons em um átomo neutro era igual ao seu número de ordem seqüencial, ou número atômico, na tabela periódica. A teoria de Lewis é freqüentemente chamada de teoria do octeto, por causa do agrupamento cúbico de oito elétrons. Por exemplo, o flúor encontra-se no grupo VIIA da tabela periódica, e precisa receber um elétron para completar oito. Isso é conseguido através de uma ligação. O carbono está no grupo IVA e precisa de quatro elétrons para completar oito; forma assim quatro ligações.

### 4.2 Em busca de uma configuração estável

Mas de que maneira os átomos se combinem para formar moléculas, e por que os átomos formam ligações? Uma molécula só será formada se esta for mais estável e tiver menor energia do que os átomos individuais. Como os átomos de todos os elementos são instáveis (com exceção dos gases nobres), todos eles têm tendência de formar moléculas através do estabelecimento de ligações.

Consideremos os elementos do grupo 0 da tabela periódica, que compreendem os gases nobres conhecidos por sua inércia química. Os átomos dos gases nobres geralmente não reagem com nenhum outro átomo. A baixa reatividade decorre do fato de suas energias já serem baixas, e não poderem ser diminuídas ainda mais através da formação de compostos. A baixa energia dos gases nobres está associada ao fato de eles terem o nível eletrônico mais externo completamente preenchido. Essa estrutura é freqüentemente denominada estrutura de gás nobre, e se constitui num arranjo de elétrons particularmente estável.

A formação de ligações químicas envolve normalmente só os elétrons do nível mais externo do átomo e, através da formação de ligações, cada átomo adquire uma configuração eletrônica estável. O arranjo eletrônico mais estável é a estrutura de um gás nobre, e muitas moléculas possuem essa estrutura. Outro detalhe decorrente de uma ligação química é que, além de tornarem-se mais estáveis, os átomos que compõe uma molécula têm seus volumes de espaço vazio que circundam seus núcleos diminuídos.

#### 4.3 Os tipos de ligações químicas: introdução

As ligações interatômicas podem ser classificadas quanto a suas intensidades em ligações primárias ou fortes e ligações secundárias ou fracas.

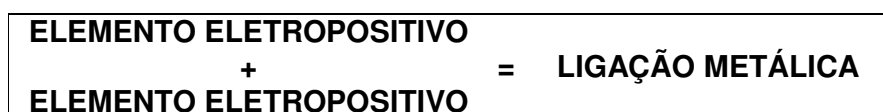
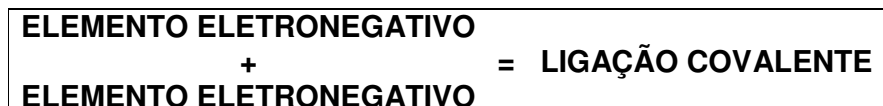
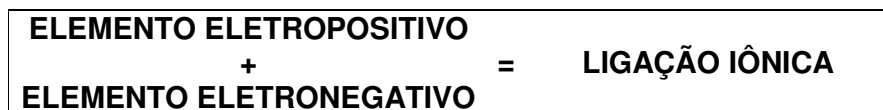
As ligações primárias são cerca de dez vezes mais fortes que as ligações secundárias. As suas energias de ligação são da ordem de 100 kcal/mol (1 cal = 4,184 J). Da observação da tabela 4.1 é possível fazer uma comparação da magnitude das energias de ligação segundo o tipo de ligação química das substâncias.

<i>Bonding Type</i>	<i>Substance</i>	<i>Bonding Energy</i>		<i>Melting Temperature</i> (°C)
		<i>kJ/mol</i> ( <i>kcal/mol</i> )	<i>eV/Atom,</i> <i>Ion, Molecule</i>	
Ionic	NaCl	640 (153)	3.3	801
	MgO	1000 (239)	5.2	2800
Covalent	Si	450 (108)	4.7	1410
	C (diamond)	713 (170)	7.4	>3550
Metallic	Hg	68 (16)	0.7	-39
	Al	324 (77)	3.4	660
	Fe	406 (97)	4.2	1538
	W	849 (203)	8.8	3410
van der Waals	Ar	7.7 (1.8)	0.08	-189
	Cl <sub>2</sub>	31 (7.4)	0.32	-101
Hydrogen	NH <sub>3</sub>	35 (8.4)	0.36	-78
	H <sub>2</sub> O	51 (12.2)	0.52	0

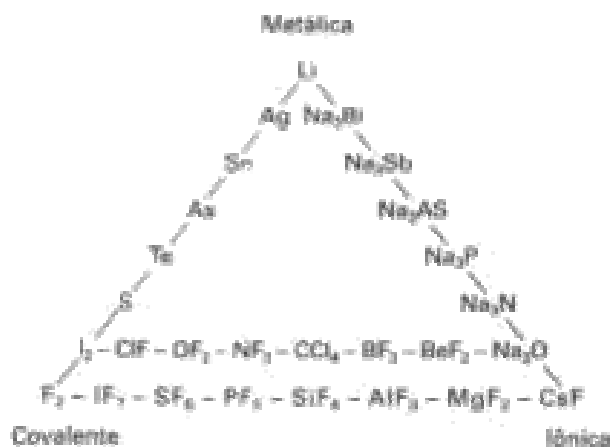
**Tabela 4.1** - Energias de ligação pontos de fusão de algumas substâncias.

Os átomos podem adquirir uma configuração eletrônica estável por três maneiras: perdendo, recebendo ou compartilhando elétrons. Diante disso, os elementos podem ser classificados segundo a sua eletronegatividade ou sua facilidade em doar ou ganhar elétrons da seguinte forma:

- elementos eletropositivos: elementos cujos átomos perdem um ou mais elétrons com relativa facilidade;
  - elementos eletronegativos: elementos cujos átomos tendem a receber elétrons.
- Dependendo do caráter eletropositivo ou eletronegativo dos átomos envolvidos, três tipos de ligações químicas primárias podem ser formadas:



A ligação iônica envolve a transferência completa de um ou mais elétrons de um átomo para outro. A ligação covalente envolve o compartilhamento de um par de elétrons entre dois átomos, e na ligação metálica os elétrons de valência são livres para se moverem livremente através de todo o cristal. Esses tipos de ligações são idealizados. Embora um dos tipos de ligação geralmente predomine, na maioria das substâncias as ligações se encontram em algum ponto entre essas formas limites, por exemplo, o cloreto de lítio é considerado um composto iônico, mas ele é solúvel em álcool, o que sugere um certo caráter de ligação covalente. Caso os três tipos limites sejam colocados nos vértices de um triângulo, como na fig. 4.1, os compostos com ligações que tendem a pertencer a um dos três tipos limites serão representados por pontos próximos dos vértices. Compostos com ligações intermediárias entre dois tipos situar-se-ão ao longo dos lados do triângulo, enquanto que os compostos apresentando algumas das características dos três tipos de ligação serão representados por pontos no interior do triângulo.



**Figura 4.1** - Triângulo ilustrando as transições entre as ligações primárias.

As ligações secundárias envolvem energias de ligação da ordem de 10 kcal/mol. Embora existam alguns tipos de ligações fracas, elas são geralmente agrupadas como forças de Van der Waals. Maiores detalhes das ligações primárias e ligações secundárias serão estudados na seqüência.

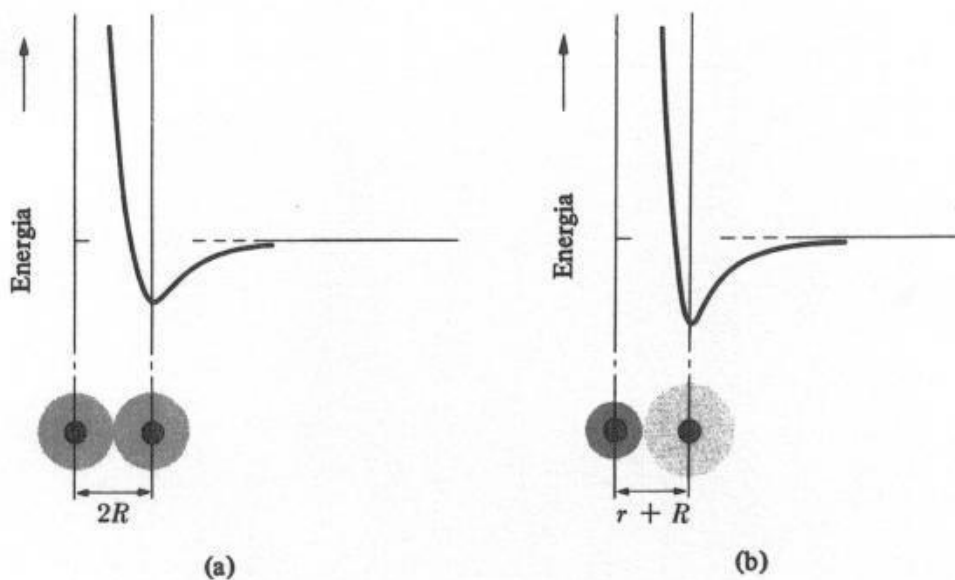
## 4.4 Conceitos importantes

### 4.4.1 Distâncias interatômicas

Embora no caso de moléculas diatômicas haja ligação e coordenação de somente dois átomos, muitos materiais envolvem uma coordenação de alguns átomos numa estrutura integrada. As distâncias interatômicas e os arranjos espaciais são os dois fatores principais de importância.

As forças de atração entre os átomos mantêm os átomos unidos; mas, o que reserva aos átomos essa propriedade de serem levados até essa posição de aproximação? Há muito “espaço” vago no volume que circunda o núcleo de um átomo. A existência desse espaço é evidenciada pelo fato de que nêutrons podem se mover através do combustível e outros materiais de um reator nuclear, viajando entre vários átomos antes de sua paralisação.

O espaço entre átomos é causado pelas forças repulsivas interatômicas, as quais existem em adição às forças atrativas interatômicas. A repulsão mútua é resultado do fato de que a grande proximidade de dois átomos torna muitos elétrons suficientemente próximos, possibilitando a repulsão. A distância de equilíbrio é aquela na qual são iguais as forças atrativas e repulsivas (ver fig. 4.2).



**Figura 4.2** - Comprimento de ligação (distância mínima entre dois átomos adjacentes) (a) num metal puro (átomos iguais) e (b) num sólido iônico (átomos diferentes).

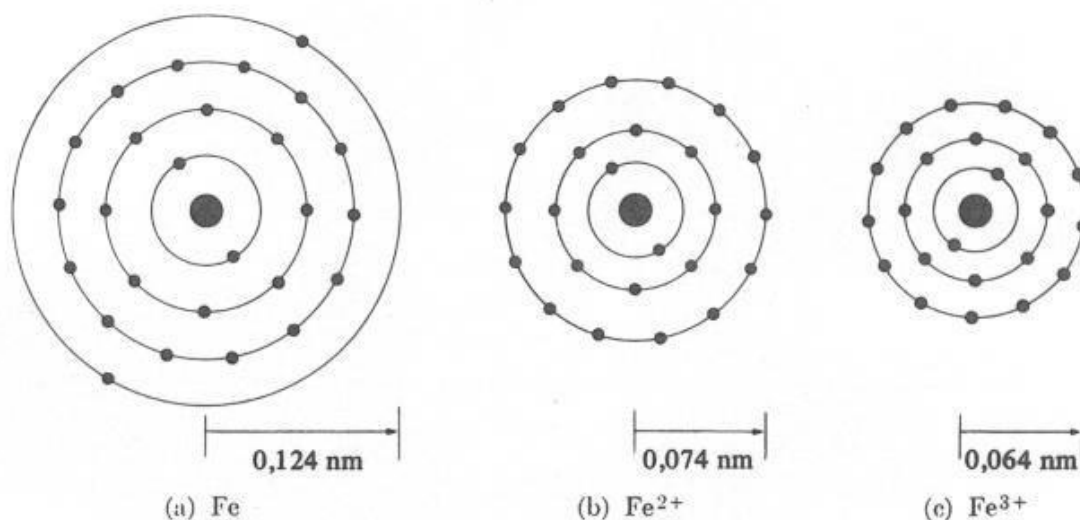
#### 4.4.1.1 Raios atômicos e iônicos

A distância de equilíbrio entre os centros de dois átomos vizinhos pode ser considerada como a soma de seus raios. No ferro metálico, por exemplo, a distância média entre os centros dos átomos é 0,2482 nm na temperatura ambiente. Como os raios são iguais, o raio atômico do ferro vale 0,1241 nm.

Muitos fatores podem alterar a distância entre os centros de átomos. O primeiro é a temperatura. Qualquer aumento de energia aumentará a distância média. Este aumento no espaçamento entre os átomos é responsável pela expansão térmica experimentada pelos materiais.

A valência iônica também influencia o espaçamento interatômico. O íon ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) tem um raio de 0,074 nm, bem menor que o do átomo de ferro metálico. Como os dois elétrons de valência do ferro foram removidos, os remanescentes 24 são atraídos mais efetivamente pelo núcleo, que ainda mantém uma carga positiva de 26. Uma redução a mais no espaçamento interatômico é observada quando um outro elétron é removido a fim de produzir o íon férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ). O raio deste íon é de 0,064 nm (ver fig. 4.3).

Um terceiro fator que afeta o tamanho de um átomo ou íon é o número de átomos adjacentes. Um átomo de ferro tem um raio de 0,1241 nm quando em contato com oito átomos de ferro adjacentes, arranjo normal à temperatura ambiente. Se os átomos fossem rearranjados a fim de que cada um deles contactasse outros 12, o raio atômico seria aumentado ligeiramente. Quanto maior o número de átomos adjacentes, maior a repulsão eletrônica proveniente dos átomos vizinhos e, conseqüentemente, maiores as distâncias interatômicas.



**Figura 4.3** - Dimensões atômicas e iônicas.

#### 4.4.2 Forças e energias de ligação

Muitas das propriedades físicas dos materiais podem ser prognosticadas conhecendo-se as forças interatômicas que mantêm os átomos unidos.



<b>FORÇAS INTERATÔMICAS:</b>	<b>ATRATIVAS (<math>F_A</math>)</b>
	<b>REPULSIVAS (<math>F_R</math>)</b>

A força total ( $F_N$ ) entre dois átomos é:

$$F_N = F_A + F_R. \quad (4.1)$$

A energia também é função da separação interatômica. Energia e força estão relacionadas matematicamente como,

$$E = \int F dr \quad (4.2)$$

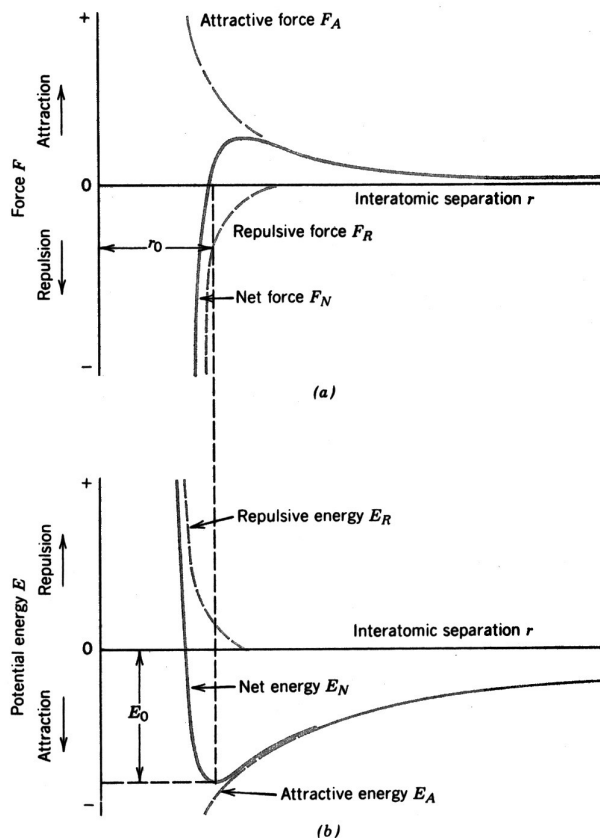
ou, para sistemas atômicos

$$E_N = \int_{\infty}^r F_N dr \quad (4.3)$$

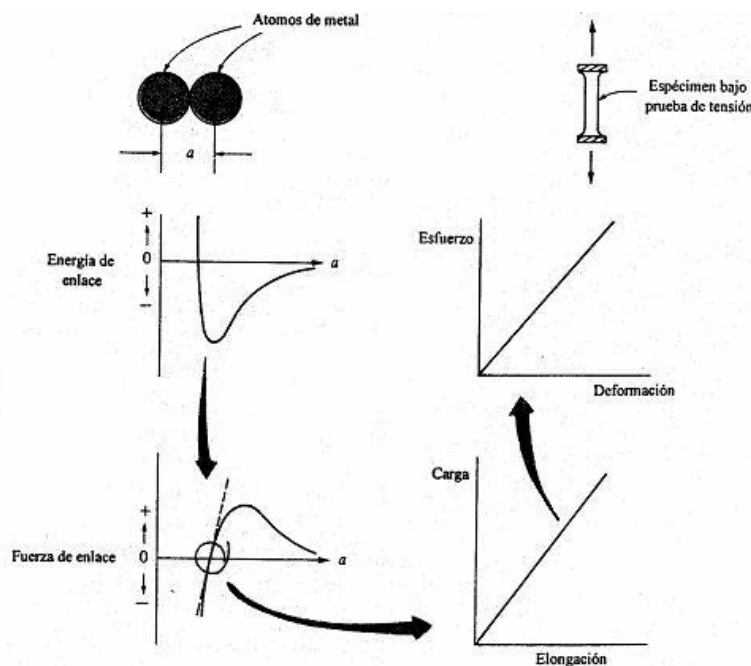
$$E_N = \int_{\infty}^r F_A dr + \int_{\infty}^r F_R dr \quad (4.4)$$

$$E_N = E_A + E_R, \quad (4.5)$$

onde  $E_N$ ,  $E_A$  e  $E_R$  são respectivamente a energia total de ligação, a energia atrativa e a energia repulsiva, para dois átomos isolados e adjacentes. Na fig. 4.4,  $E_0$  é a energia de ligação (energia necessária para separar os dois átomos) no equilíbrio. Na fig. 4.5 é apresentada uma ilustração sobre a relação entre a deformação elástica e o estiramento das ligações atômicas.



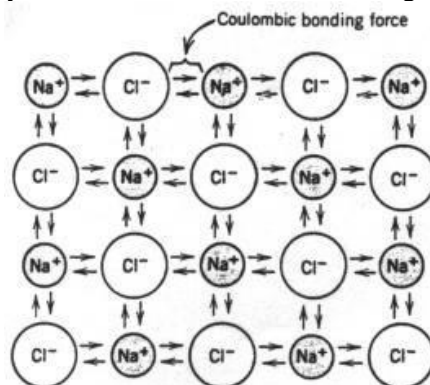
**Figura 4.4** - Gráficos: (a) forças atrativa, repulsiva e total em função da distância interatômica (b)  $E_A$ ,  $E_R$ ,  $E_N$  em função da separação interatômica dos dois átomos.



**Figura 4.5** - Relação entre a deformação elástica e o estiramento das ligações atômicas.

#### 4.5 Ligações iônicas

Formam-se ligações iônicas quando elementos eletropositivos reagem com elementos eletronegativos. Os compostos iônicos incluem sais, óxidos, hidróxidos, sulfetos e a maioria dos compostos inorgânicos. Os sólidos iônicos são mantidos pela força de atração eletrostática entre os íons positivos e negativos. Na fig. 4.6, é ilustrado o arranjo atômico bidimensional da ligação iônica do NaCl.



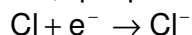
**Figura 4.6** - Representação esquemática da ligação iônica do NaCl.

Considere o átomo de sódio, que tem a configuração eletrônica  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ . O terceiro nível eletrônico contém somente um elétron. Se o átomo de sódio perder o elétron de seu nível mais externo (sofrer ionização), ele atingirá uma configuração eletrônica mais estável, adquirindo assim uma carga positiva de +1, tornando-se o íon sódio,  $Na^+$ . A carga positiva surge porque o núcleo contém 11 prótons e restam apenas 10 elétrons. Os átomos de sódio tendem a perder elétrons

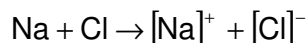
dessa maneira quando lhes é fornecida energia, sendo por isso considerado um elemento eletropositivo.



Átomos de cloro possuem a configuração eletrônica  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ . Falta apenas um elétron para se chegar à estrutura estável de gás nobre. Assim, quando os átomos de cloro reagem, recebem um elétron (ionizam). O cloro é, portanto, um elemento eletronegativo. Adquirindo um elétron, o átomo de cloro eletricamente neutro se transformará num íon cloreto, que possui uma carga negativa,  $\text{Cl}^-$ .



Quando sódio e cloro reagem entre si, o nível mais externo do átomo de sódio é transferido para o átomo de cloro, de modo a formar íons sódio,  $\text{Na}^+$ , e íons cloreto,  $\text{Cl}^-$ . Atração eletrostática entre os íons positivo e negativo os mantém juntos num retículo cristalino. O processo é energeticamente favorecido, pois os dois tipos de átomos atingem a configuração eletrônica estável de gás nobre, tal que o cloreto de sódio,  $\text{Na}^+\text{Cl}^-$ , é facilmente formado.



#### 4.5.1 Interpretação energética e quântica das ligações iônicas

Voltemos a considerar o cloreto de sódio ( $\text{NaCl}$ ). O átomo de sódio só tem um elétron  $3s$ , externo a uma configuração interna estável. Bastam apenas  $5,14 \text{ eV}^*$  para remover este elétrons do sódio. A remoção de um elétron do sódio deixa um íon positivo, com uma configuração completa. O cloro tem a falta de um elétron para completar uma camada fechada. A energia liberada pelo átomo na incorporação de um elétron é a afinidade ao elétron que, no caso do cloro, vale  $3,61 \text{ eV}$ . A aquisição de um elétron por um átomo de cloro forma um íon negativo que tem uma configuração eletrônica esferossimétrica. Assim, a formação de um íon  $\text{Na}^+$  e de um íon  $\text{Cl}^-$ , pela doação de um elétron do sódio ao cloro, exige apenas  $5,14 \text{ eV} - 3,61 \text{ eV} = 1,53 \text{ eV}$  de energia, numa separação infinita. A energia potencial eletrostática dos dois íons separados pela distância  $r$  é  $-\frac{ke^2}{r}$ . Quando a separação dos íons for menor que cerca de  $0,94 \text{ nm}$ , a energia potencial negativa, de atração, tem módulo maior que os  $1,53 \text{ eV}$  necessários para criar os dois íons. Então, nas separações menores que  $0,94 \text{ nm}$ , é energeticamente favorável (isto é, há diminuição da energia total do sistema) para o átomo de sódio doar um elétron ao cloro a fim de formar o  $\text{NaCl}$  (fig. 4.7).

Uma vez que a atração eletrostática aumenta quando os íons ficam cada vez mais próximos, poderia parecer que inexistiria uma distância de equilíbrio. No entanto, quando a separação dos íons for muito pequena, há uma forte repulsão que tem natureza quântica e está relacionada com o princípio da exclusão. Esta repulsão da exclusão é a responsável pela repulsão dos átomos em todas as moléculas (exceto nas de  $\text{H}_2$ ), qualquer que seja o mecanismo da ligação.

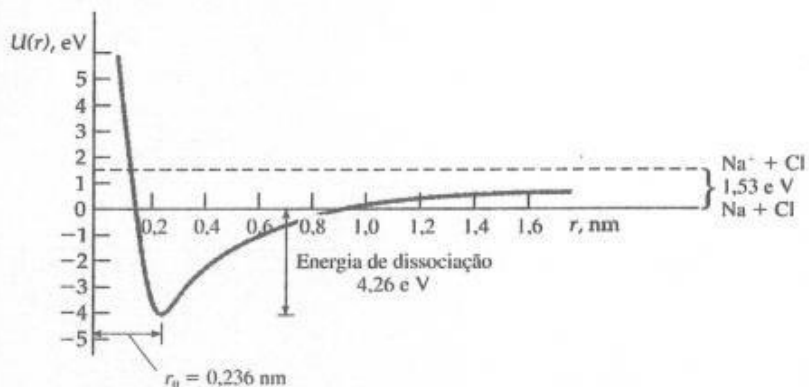
Podemos entender as razões desta repulsão. Quando os íons estiverem muito afastados, a função de onda de um elétron interno não se superpõe à função de onda de qualquer elétron no outro íon. Podemos distinguir os elétrons pelo íon a que pertencem. Isto significa que elétrons, nos dois íons, podem ter os mesmos

---

\* elétron(s)-volt, sendo que  $1 \text{ eV}$  equivale a  $1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$

números quânticos, pois ocupam diferentes regiões do espaço. Se a distância entre os íons diminuir, as funções de onda dos elétrons internos principiam a se superpor; isto é, os elétrons dos dois íons principiam a ocupar a mesma região do espaço. Em virtude do princípio da exclusão, alguns destes elétrons devem ir para estados quânticos com energia mais elevada. Porém, é necessário energia para deslocar os elétrons até estados quânticos com energia mais elevada. Este aumento de energia, quando os íons estiverem muito próximos, é equivalente à repulsão entre os íons. Os estados de energia dos elétrons se alteram gradualmente à medida que os íons se aproximam. Na fig. 4.7, mostra o gráfico da energia potencial dos íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  em função da separação entre os íons. A energia tem valor mínimo na separação correspondente ao equilíbrio, 0,236 nm. Em separações menores, a curva da energia se eleva abruptamente em consequência do princípio da exclusão. A energia necessária para separar os íons e formar os átomos neutros de sódio e de cloro é a energia de dissociação, que é cerca de 4,26 eV para o NaCl.

A distância de separação de equilíbrio de 0,236 nm, vale para o NaCl diatômico, gasoso, que se obtém pela vaporização do NaCl sólido. Normalmente, o NaCl está na forma sólida, com uma estrutura cristalina cúbica, na qual os íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  se alternam nos pontos de uma rede espacial cúbica. A separação dos dois íons no cristal é um tanto maior, cerca de 0,28 nm. Em virtude da presença dos íons vizinhos da rede, com carga elétrica de sinal oposto, a energia coulombiana por par de íons é mais baixa quando os íons estão no cristal.



**Figura 4.7** - Energia potencial da interação dos íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  em função da distância de separação dos dois  $r$ .

#### 4.5.2 Forças e energias interatômicas em pares iônicos

Consideremos um par de íons de cargas opostas, por exemplo, o par  $\text{Na}^+$   $\text{Cl}^-$ , que se aproximam um do outro a partir de uma grande distância  $r$ . À medida que os íons se aproximam um do outro, são mutuamente atraídos pelas forças de Coulomb, isto é, o núcleo de um íon atrai a nuvem eletrônica do outro e vice-versa. Quando os íons se aproximam ainda mais um do outro, haverá eventualmente interações entre as respectivas nuvens eletrônicas, o que origina forças repulsivas. Quando as forças atrativas igualarem-se às forças repulsivas, não haverá nenhuma força global entre os íons e estes estarão a uma distância de equilíbrio, a distância  $r_0$ .

A força total entre um par de íons de cargas opostas é igual à soma das forças atrativas e repulsivas, conforme a eq. (4.1) é

$$F_N = F_A + F_R.$$

A força atrativa entre o par iônico é uma força coulombiana, calculada considerando os íons como cargas pontuais. Utilizando a lei de Coulomb, pode-se escrever a seguinte equação:

$$F_A = \frac{(Z_1e)(Z_2e)}{4\pi\epsilon_0 r^2} = -\frac{Z_1Z_2e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = k \frac{Z_1Z_2e^2}{r^2} \quad (4.6)$$

em que  $Z_1$  e  $Z_2$  são os números de elétrons removidos ou adicionados aos átomos durante a formação dos íons, e  $e$  é a carga do elétron ( $1,6022 \times 10^{-19} \text{C}$ ),  $r$  é a distância interatômica e  $k$  é a constante de Coulomb\*.

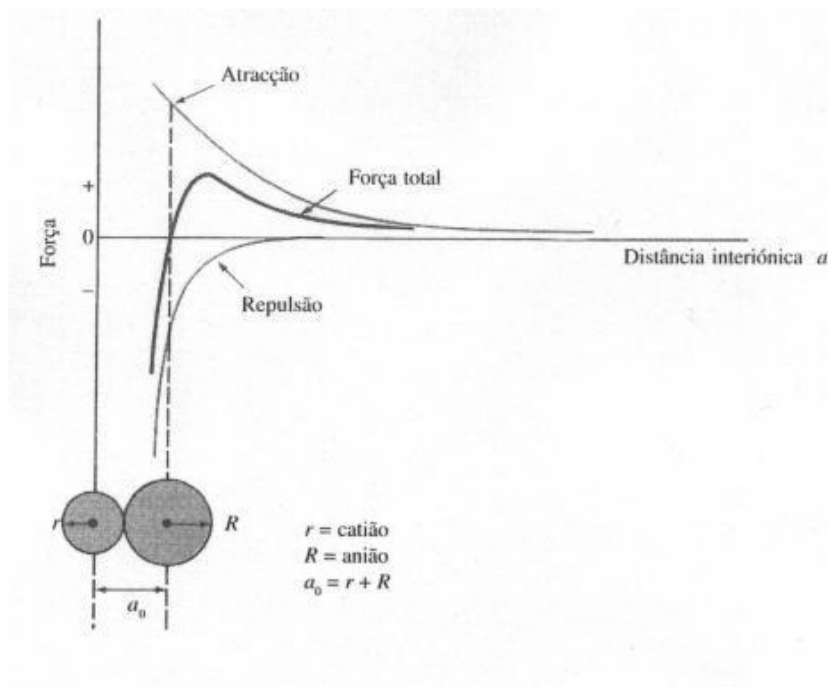
A força repulsiva entre um par de íons é, de acordo com resultados experimentais, inversamente proporcional à distância interatômica, e pode ser descrita pela equação

$$F_R = -\frac{nB}{r^{n+1}} \quad (4.7)$$

em que  $B$  e  $n$  são constantes que dependem do sistema iônico em particular. Substituindo as equações (4.6) e (4.7) na eq. (4.1), obtém-se a força resultante

$$F_N = \frac{Z_1Z_2e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} - \frac{nB}{r^{n+1}} \quad (4.8)$$

No equilíbrio, utiliza-se a distância de equilíbrio  $r_0$  no lugar de  $r$ . Na fig. 4.8 é representada a força em função da distância de separação.



**Figura 4.8** - Força em função da distância de separação.

A energia total,  $E_N$ , para formar uma ligação iônica pode ser representada por:

$$E_N = E_A + E_R + \Delta E, \quad (4.9)$$

\* A constante de Coulomb é tal que  $k = 1/4\pi\epsilon_0$ , onde  $\epsilon_0 = 8,85419 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{Jm}$ , que é a constante de permissividade no vácuo.

onde  $\Delta E$  é a energia necessária para formar íons a partir dos átomos neutros, é a diferença entre a energia de ionização do metal e a afinidade eletrônica do não-metal.  $\Delta E$  resulta da variação de energia entre o potencial de ionização e afinidade eletrônica das partículas, conforme foi visto no subitem anterior, onde foi mostrado um  $\Delta E = (5,14 - 3,62) \text{ eV} = 1,52 \text{ eV}$ , à distância infinita, na formação do NaCl.

A energia atrativa  $E_A$  pode ser expressa por

$$E_A = -\frac{A}{r} \quad (4.10)$$

que deveria tender a zero devido à repulsão quântica relacionada com o princípio de exclusão de Pauli (repulsão entre elétrons com igual números quânticos excetuando o  $H_2$ ).  $E_A$  na eq. (4.11), em função de  $r$ , define-se como a função cujo decréscimo é igual ao trabalho da força

$$E_A = \int F dr \quad (4.11)$$

$$dE_A = F dr \quad (4.12)$$

$$E_A = \int_0^r \frac{A}{r^2} dr \quad (4.13)$$

Na eq. (4.13), a referência zero aparece quando integramos  $F_A$  sabendo que a separação infinita entre duas cargas é igual a zero ( $r = \infty$ ).

$$E_A = \frac{kr^{-2+1}}{-2+1} = -\frac{A}{r} \quad (4.14)$$

onde

$$A = \frac{Z_1 e Z_2 e}{4\pi\epsilon_0} \quad (4.15)$$

sendo  $Z_1$  e  $Z_2$  as cargas em módulo. O valor negativo indica que a energia é cedida à medida que os íons se aproximam até a distância de ligação.

Como a atração eletrostática varia inversamente com a distância, à primeira vista poderia parecer que  $r_0 \rightarrow 0$ . Na verdade quando  $r = \Delta r$ , existe uma forte repulsão quântica relacionada com o princípio da exclusão de Pauli, responsável pela repulsão em todos os tipos de ligação excetuando no  $H_2$ , os elétrons dos íons passam a ocupar a mesma região do espaço

$$E_R = \frac{B}{r^n} \quad (4.16)$$

onde  $E_R$  é esta energia repulsiva,  $n$  é o expoente de Born e  $B$  é uma constante.

A energia atrativa de um íon em um cristal pode ser escrita como

$$E_A = -\alpha k \frac{e^2}{r} \quad (4.17)$$

Para o NaCl,  $r = 0,281 \text{ nm}$ ,  $\alpha$  é a constante de Madelung, que depende da geometria do cristal. Se fossem considerados apenas os seis vizinhos mais próximos,  $\alpha$  seria igual a 6 (a uma distância  $r$ ) mas existem 12 vizinhos a uma distância  $r\sqrt{2}$  e 8 a  $r\sqrt{3}$  (...),  $\alpha$  portanto é a soma de um número infinito de termos

$$\alpha = 6 + \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} + \dots$$

para FCC,  $\alpha = 1,7476$ , para BCC,  $\alpha = 1,7627$ . A energia potencial total de um íon é

$$E_N = -\alpha k \frac{e^2}{r} + \frac{B}{r^n} \quad (4.18)$$

a distância de equilíbrio  $r = r_0$ , a força

$$F = \frac{dE_N}{dr} = 0 \quad (4.19)$$

$$-Ar^{-1} + Br^{-n} = 0 \quad (4.20)$$

$$-(-1)Ar^{-1-1} - nBr^{-n-1} = 0 \quad (4.21)$$

$$\frac{A}{r^2} - \frac{nB}{r^{n+1}} = 0 \quad (4.22)$$

como  $r = r_0$ , tem-se que

$$\frac{A}{r_0^2} = \frac{nB}{r_0^{n+1}} \quad (4.23)$$

A energia de dissociação,  $E_D$ , é a energia necessária para romper a ligação iônica, assim

$$E_D = -E_N \quad (4.24)$$

A energia será mínima para  $r_0 = 0,236\text{nm}$  para uma “molécula” de  $\text{NaCl}_{(g)}$  aquecendo o cristal (no estado sólido,  $r_0 = 0,28\text{nm}$ ). Devido à presença de íons vizinhos de carga oposta,  $E_A$  por par de íons é menor no estado sólido do que no gasoso. (Fig. 4.7)

### 4.5.3 Energia reticular

A energia reticular  $E_N$  de um cristal é a energia liberada quando se forma um mol-grama do cristal a partir dos íons gasosos. As energias reticulares não podem ser medidas diretamente, mas valores experimentais podem ser obtidos a partir de dados termodinâmicos. É possível determinar teoricamente os valores das energias reticulares. Considerando-se apenas um íon positivo e um negativo e supondo-se que se comportem como cargas pontuais, a energia de atração eletrostática entre eles é

$$E_A = -\frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \quad (4.25)$$

No caso de um sistema com mais de dois íons, a energia eletrostática depende de número de íons e também do fator  $\alpha$ , que depende da localização relativa dos íons no espaço. A energia de atração eletrostática para um mol do composto é dada por:

$$E_A = -\frac{N_0 \alpha Z_1 Z_2 e^2}{r} \quad (4.26)$$

onde  $N_0$  é a constante de Avogadro (número de moléculas existentes em um mol, ou seja,  $6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ) e  $\alpha$  é a constante de Madelung, que depende da geometria da cristal (valores tabelados). A equação para as energias de atração entre os íons resulta num valor negativo de energia, isto é, há liberação de energia quando o cristal é formado.

A energia total que permite a formação do cristal é a energia reticular, que é a soma das energias relativas às forças de atração e de repulsão eletrostática.

$$E_N = -\frac{N_0 \alpha Z_1 Z_2 e^2}{r} + \frac{N_0 B}{r^n}, \quad (4.27)$$

onde  $\frac{N_0 B}{r^n}$  representa a parcela de energia referente a força de repulsão, sendo  $B$  uma constante que depende da estrutura (coeficiente de repulsão) e  $n$  é denominado expoente de Born.

A distância de equilíbrio entre os íons é determinada pelo balanço entre os termos de atração e de repulsão, sendo que no equilíbrio  $\frac{dE_N}{dr} = 0$ , e a distância  $r=r_0$ .

$$\frac{dE_N}{dr} = \frac{N_0 \alpha Z_1 Z_2 e^2}{r_0^2} - \frac{n N_0 B}{r_0^{n+1}} = 0, \quad (4.28)$$

que rearranjando, temos B

$$B = \frac{\alpha Z_1 Z_2 e^2 r_0^{n-1}}{n} = 0 \quad (4.29)$$

e substituindo a eq. (4.29) em (4.28), temos

$$E_N = -\frac{N_0 \alpha Z_1 Z_2 e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right). \quad (4.30)$$

Esta equação é designada equação de Born-Landé e permite calcular a energia reticular. Usando unidades SI, a equação fica:

$$E_N = -\frac{N_0 \alpha Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right). \quad (4.31)$$

#### 4.5.4 Estruturas iônicas

A estrutura de muitos sólidos iônicos pode ser explicada considerando-se os tamanhos relativos dos íons positivos e negativos, bem como seus números relativos. Cálculos geométricos simples permitem determinar quantos íons de um dado tamanho podem se arranjar em torno de um íon menor. Se os raios iônicos forem conhecidos, pode-se calcular a relação entre eles  $\left(\frac{\text{raio} \cdot \text{do} \cdot \text{íon} +}{\text{raio} \cdot \text{do} \cdot \text{íon} -}\right)$  e prever o número de coordenação (número de íons que circunda determinado íon) e a estrutura (ver tabela 4.2). A força de atração eletrostática será máxima quando cada íon for circundado pelo maior número possível de íons de carga oposta.

Relação de raios $r^+/r^-$	Número de coordenação	Forma
$< 0,155$	2	linear
$0,155 \rightarrow 0,225$	3	trigonal plana
$0,225 \rightarrow 0,414$	4	tetraédrica
$0,414 \rightarrow 0,732$	5	quadrada plana
$0,414 \rightarrow 0,732$	6	octaédrica
$0,732 \rightarrow 0,999$	8	cúbica de corpo centrado

**Tabela 4.2** - Relações de raios limitantes e estruturas.

É conveniente classificar os compostos iônicos nos grupos AX, AX<sub>2</sub>, AX<sub>3</sub>, dependendo do número relativo de íons positivos e negativos.

Os três arranjos estruturais mais comumente encontrados do tipo AX são estruturas do sulfeto de zinco (ZnS), do cloreto de sódio (NaCl) e a estrutura do cloreto de cério (CsCl). Os arranjos dos compostos do grupo AX<sub>2</sub> são representados pelas estruturas do fluoreto de cálcio ou fluorita (CaF<sub>2</sub>), do rutilo (TiO<sub>2</sub>) e da β-cristobalita ou sílica (SiO<sub>2</sub>).

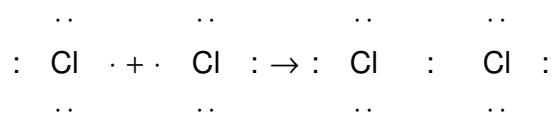


#### 4.5.5 Propriedades gerais das ligações iônicas

- Compostos iônicos são constituídos por íons positivos e negativos dispostos de maneira regular formando um retículo.
- A ligação iônica é não-direcional (atração eletrostática estende-se igualmente em todas direções).
- Materiais muito duros. Alto ponto de fusão e ebulição (requer energia considerável para romper o retículo).
- Compostos iônicos conduzem corrente quando a substância se encontra fundida ou dissolvida. No estado sólido conduzem somente quando apresentam defeitos.
- Reações de compostos iônicos são geralmente rápidas, pois basta a colisão entre as espécies.
- Quando solúveis, serão dissolvidos preferencialmente em solventes polares (água, ácidos minerais).
- Os grupo IA, IIA, VIA e VIIA são fortemente iônicos; outros compostos inorgânicos são parcialmente iônico-covalente ( $\text{SiO}_2$ ).

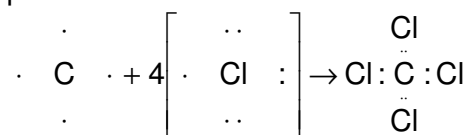
#### 4.6 Ligações covalentes

No capítulo anterior, vimos que a ligação iônica surge da atração puramente eletrostática entre íons e é, portanto, não direcional. Ligação covalente tem propriedades direcionais bem definidas, as moléculas das substâncias covalentes têm formas características que são mantidas mesmo quando essas substâncias sofrem transformações físicas tais como fusão ou vaporização. A ligação covalente entre átomos ocorre quando dois átomos eletronegativos, por exemplo, reagem entre si, neste caso ambos têm a tendência de receber elétrons, mas nenhum mostra tendência alguma em ceder elétrons. Nesse caso os átomos compartilham elétrons para atingir a configuração eletrônica de gás nobre. Por exemplo, na formação da molécula de  $\text{Cl}_2$ :



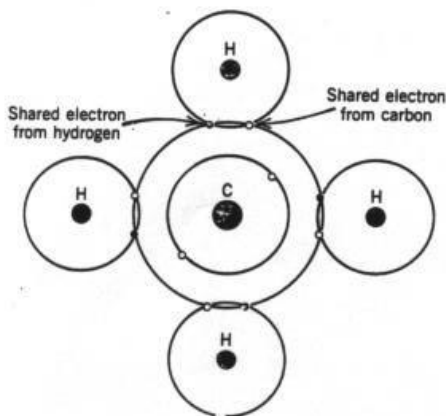
Cada átomo de cloro compartilha um de seus elétrons com o outro átomo. Assim, um par de elétrons é compartilhado igualmente pelos dois átomos, de modo que cada átomo possui agora oito elétrons em seu nível mais externo. Na representação gráfica (estrutura de Lewis) o par de elétrons compartilhado é representado por dois pontos entre os átomos,  $\text{Cl} : \text{Cl}$ . Na representação por ligações de valência esses pontos são substituídos por uma linha que representa uma ligação,  $\text{Cl} - \text{Cl}$ .

Analogamente, uma molécula de tetraclorometano,  $\text{CCl}_4$ , é obtida a partir de um átomo de carbono e quatro átomos de cloro:



O átomo de carbono necessita de quatro elétrons para chegar à estrutura de gás nobre, de modo que ele formará quatro ligações. Os átomos de cloro precisam de um elétron para chegar à estrutura de gás nobre, e cada um deles formará uma

ligação. Compartilhando elétrons dessa maneira, tanto o átomo de carbono como os quatro átomos de cloro atingem a estrutura de um gás nobre. Seguindo a mesma descrição pode ser obtida a molécula de metano,  $\text{CH}_4$ , cujo esquema é mostrado na fig. 4.9.



**Figura 4.9** - Representação esquemática da ligação covalente no  $\text{CH}_4$ .

#### 4.6.1 Geometria molecular

A descrição detalhada dos arranjos de átomos em uma molécula é um problema difícil. Existem dois pontos de vista. Por exemplo, no caso de uma molécula de  $\text{X}_2$ , devemos considerar: a união de dois átomos isolados nos quais apenas a última camada de elétrons interage? ou considerar a molécula como uma entidade nova ou um sistema constituído por dois núcleos e a soma dos elétrons movimentado-se sob a influência dos dois núcleos? Neste caso, é a segunda imagem que está mais próxima da realidade porque não pode afirmar-se que um dos elétrons pertence a tal átomo em particular, o que acontece é que as funções de onda dos elétrons (orbitais moleculares) estão distribuídas por toda a molécula.

A forma das moléculas ou a maneira como os átomos estão arranjados no espaço afeta muitas das suas propriedades físicas e químicas. Uma propriedade física afetada, seria por exemplo, a polaridade das moléculas e uma propriedade química, por exemplo, seria o tipo reação química nos sistemas biológicos uma vez que estes dependem do entrelaçamento dos encaixes específicos e quando um deles falha o organismo morre, é o caso do envenenamento ou das mutações das células por efeito da radioatividade. Desta forma é fundamental o entendimento da geometria molecular uma vez que boa parte das propriedades de um composto depende da geometria de suas moléculas.

Durante o século XIX, graças à análise e síntese químicas, foi possível prever com certo grau de confiabilidade a geometria de algumas moléculas. Hoje, as técnicas experimentais modernas permitem conhecer exatamente qual é o arranjo espacial dos átomos em uma determinada molécula. A partir dessas provas, os químicos têm desenvolvido teorias que permitem reconhecer as formas espaciais das moléculas sem precisar de determinação experimental.

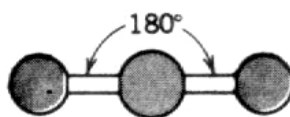
Existem diversas teorias que explicam as estruturas eletrônicas e formas das moléculas conhecidas, bem como as tentativas de prever a forma de moléculas cujas estruturas ainda são desconhecidas. Todas essas teorias têm suas vantagens

e defeitos. Nenhuma delas é rigorosa e as mesmas podem mudar à medida que novos conhecimentos vão sendo incorporados. Entretanto, antes de revisar essas teorias que prevêm e explicam a geometria molecular é necessário fazer uma análise generalizada das formas geométricas adquiridas pelas moléculas.

#### 4.6.2 Formas moleculares

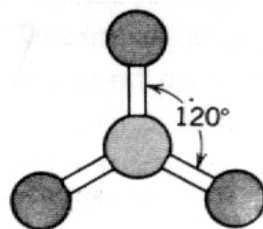
Embora exista um grande número de moléculas diferentes o número de maneiras diferentes em que os átomos se arranjam é bastante limitado. Todas as moléculas são derivadas de um conjunto básico de 6 geometrias diferentes.

Geometria linear: Um arranjo linear de átomos ocorre quando todos eles estão em linha reta (fig. 4.10). O ângulo formado entre as duas ligações que vão para o mesmo átomo central e que pode ser chamado *ângulo de ligação*, é  $180^\circ$ .

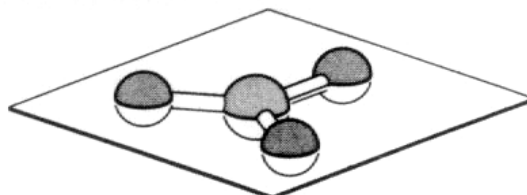


**Figura 4.10** - Molécula linear.

Geometria triangular: Um arranjo triangular de quatro átomos possui todos eles no mesmo plano (fig. 4.12). O átomo central está rodeado pelos outros três, os quais se encontram localizados nos vértices de um triângulo. Todos os três ângulos de ligação são de  $120^\circ$  (fig. 4.11).

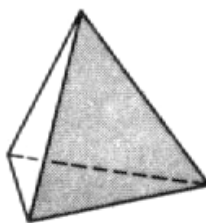


**Figura 4.11** - Molécula triangular.

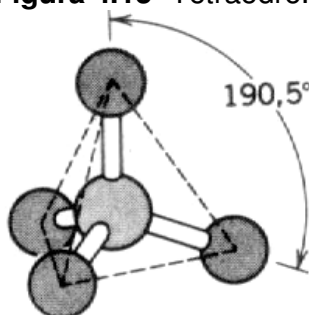


**Figura 4.12** - Vista mostrando como todos os átomos estão no mesmo plano numa molécula triangular.

Geometria tetraédrica: Um tetraedro é uma pirâmide de quatro lados, cujas faces são triângulos equiláteros (fig. 4.13). Numa molécula tetraédrica, o átomo central está localizado no centro deste tetraedro e os quatro outros átomos estão localizados nos vértices (fig. 4.14). Os ângulos de ligação são todos iguais e têm o valor de  $109,5^\circ$ .

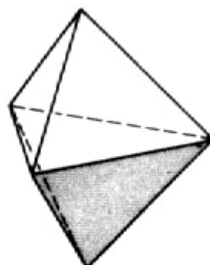


**Figura 4.13** -Tetraedro.



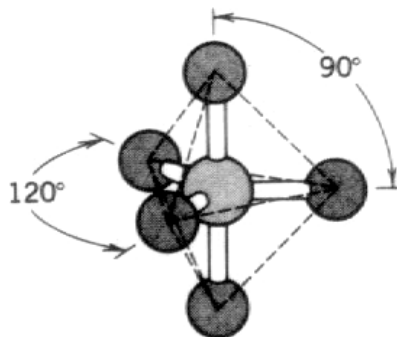
**Figura 4.14** - Molécula tetraédrica.

Geometria bipiramidal trigonal: Uma bipirâmide trigonal consiste de duas pirâmides triangulares (semelhantes a tetraedros) que têm uma face em comum (fig. 4.15).



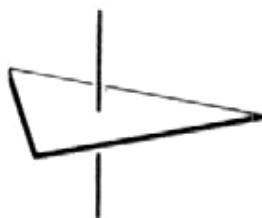
**Figura 4.15** - Bipirâmide trigonal.

Numa molécula bipiramidal trigonal, um átomo central está cercado por cinco outros. O átomo central está localizado no centro da face triangular comum às duas pirâmides. Os cinco átomos ligados a ele estão localizados nos cinco vértices. Neste tipo de molécula os ângulos de ligação não são todos iguais. Entre quaisquer duas ligações situadas no plano triangular central, o ângulo é de  $120^\circ$ . Entre uma ligações no plano triangular e uma ligação que aponte para cima ou para baixo da bipirâmide trigonal, o ângulo é de somente  $90^\circ$  (fig. 4.16).



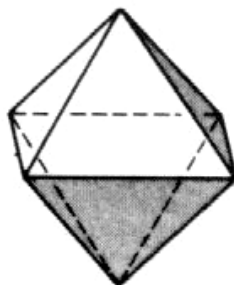
**Figura 4.16** - Molécula bipirâmide trigonal.

Quando desenhamos uma molécula bipiramidal trigonal, esboçamos normalmente um triângulo levemente inclinado e traçamos uma linha para cima e outra para baixo do triângulo (fig. 4.17).



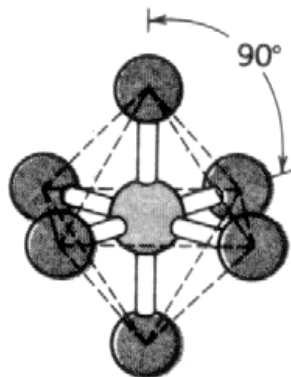
**Figura 4.17** - Representação simplificada de uma bipirâmide trigonal.

Geometria octaédrica: Um octaedro é uma figura geométrica com oito faces. Podemos imaginá-lo como sendo formado por duas pirâmides que possuem a base quadrada em comum. Note que a figura possui somente seis vértices embora possua oito faces (fig. 4.18).



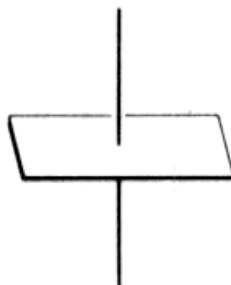
**Figura 4.18** - Octaedro.

Em uma molécula octaédrica, o átomo central está cercado por seis átomos. O átomo central está localizado no centro do quadrado planar que passa pelo meio do octaedro. Os seis átomos ligados a ele estão nos seis vértices do octaedro. O ângulo entre qualquer par de ligações adjacentes é o mesmo e possui o valor de  $90^\circ$  (fig. 4.19).



**Figura 4.19** - Molécula octaédrica.

Um esboço simplificado de um octaedro mostra geralmente o quadrado planar no centro, levemente inclinado, e duas linhas, uma para cima e outra para baixo do octaedro (fig. 4.20).









**Figura 4.20** - Representação simplificada de um octaedro.

Assim, podemos estabelecer algumas afirmações:

- Se houver dois pares de elétrons no nível de valência do átomo central, os orbitais que os contém serão orientados a  $180^\circ$  um do outro. Conclui-se que se esses orbitais interagirem com os orbitais de outros átomos para formar ligações, então a molécula formada será linear.
- Se houver três pares de elétrons no átomo central, estes se situarão a  $120^\circ$  um dos outros, formando uma estrutura trigonal plana.
- No caso de quatro pares de elétrons no átomo central, o ângulo será de  $109^\circ 28'$  e a molécula será tetraédrica.
- Para cinco pares de elétrons, a estrutura da molécula será a de uma bipirâmide trigonal.
- Para seis pares de elétrons, os ângulos serão de  $90^\circ$  e a estrutura será octaédrica.

Na tabela 4.3, é apresentado um resumo das formas moleculares anteriormente descritas.

Número de pares eletrônicos no nível externo	Forma da molécula	Ângulos da ligação
2	Linear 	180°
3	Trigonal plana 	120°
4	Tetraédrica 	109° 28'
5	Bipirâmide trigonal 	120° e 90°
6	Octaédrica 	90°
7	Bipirâmide pentagonal 	72° e 90°

**Tabela 4.3** - Formas moleculares segundo a teoria de Sidwick-Powell.


#### 4.6.3 Teoria da repulsão dos pares de elétrons da camada de valência (VSEPR)

Uma teoria que é extremamente simples e eficiente para explicar a estrutura molecular é a teoria da repulsão dos pares de elétrons da camada de valência (48-60 Lee). Para a aplicação desta teoria não é necessário empregar a noção de orbital atômico. Em vez disso podemos escrever a estrutura da molécula a partir da estrutura de Lewis (ver anexo 4.1 do capítulo). Em 1940, Sidgwick e Powell sugeriram que a geometria aproximada das moléculas poderia ser prevista utilizando-se o número de pares de elétrons na camada de valência do átomo central, no caso de íons e moléculas contendo somente ligações simples. A camada externa contém um ou mais pares de elétrons, que podem ser pares compartilhados ou pares não-compartilhados de elétrons (pares de elétrons isolados). Consideram-se equivalentes os pares de elétrons compartilhados e isolados, já que ambos ocupam algum espaço e se repelem mutuamente. A repulsão entre os pares de elétrons será minimizada se eles estiverem situados o mais distante possível uns dos outros.

Em 1957, a teoria de Sidgwick e Powell foi melhorada por Gillespie, possibilitando a previsão das estruturas moleculares e dos ângulos de ligação de forma mais exata. Esta teoria ficou conhecida como VSEPR (do inglês, Valence Shell Electron Pair Repulsion Theory; pronunciar vesper). Ela pode ser resumida assim:

- Os pares eletrônicos da camada de valência do átomo central numa molécula ou num íon poliatômico tendem a se orientar de forma que sua energia total seja mínima. Isto significa que eles ficam tão próximos quanto possível do núcleo e ao mesmo tempo ficam o mais afastado possível entre si, a fim de minimizar as repulsões intereletrônicas.

- O método procura determinar a orientação mais estável dos pares eletrônicos ao redor de um átomo central numa molécula e, a partir disto, a geometria da molécula. A estrutura das moléculas é determinada pelas repulsões entre todos os pares de elétrons presentes na camada de valência.
- Um par isolado de elétrons ocupa mais espaço em torno do átomo central que um par de elétrons ligante, já que o par isolado é atraído por apenas um núcleo e o par ligante é compartilhado por dois núcleos. Pode-se inferir que a repulsão entre dois pares isolados é maior que a repulsão entre um par isolado e um par de elétrons ligantes, que por sua vez é maior que a repulsão entre dois pares de elétrons ligantes. Assim, pares de elétrons isolados provoca pequenas distorções nos ângulos de ligação da molécula. Se o ângulo entre o par isolado no átomo central e um par ligante aumentar, os ângulos de ligação observados entre os átomos devem diminuir. Em resumo, a repulsão entre pares de elétrons aumenta na seguinte ordem:

par ligante – par ligante par ligante – par de elétrons livres par de elétrons livres – par de elétrons livres	 <b>AUMENTO DA REPULSÃO</b>
--	--

- A magnitude das repulsões entre os pares de elétrons ligantes depende da diferença de eletronegatividade entre o átomo central e os demais átomos.
- Ligações duplas repelem-se mais intensamente que ligações simples, e ligações triplas provocam maior repulsão que ligações duplas.
- Forças repulsivas decrescem bruscamente com o aumento do ângulo entre pares. São fortes em ângulos de  $90^\circ$ , mais fracas em ângulos de  $120^\circ$  e extremamente fracas em ângulos de  $180^\circ$ . Na prática, não é necessário considerar repulsões para ângulos superiores a  $90^\circ$ .

Vejamos um exemplo de aplicação da teoria VSEPR.

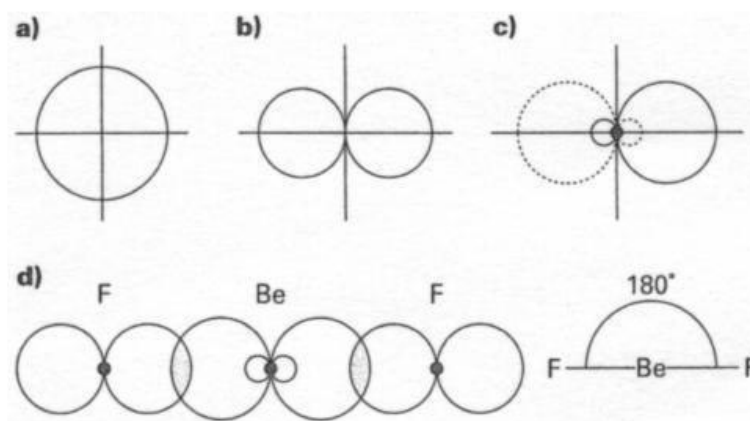
A molécula de fluoreto de berílio gasoso,  $\text{BeF}_2$ . A configuração eletrônica do Be no estado fundamental é  $1s^2 2s^2$ . Não há elétrons desemparelhados, e não pode haver formação de ligações. Fornecendo energia à molécula, um elétron 2s pode ser promovido para um orbital 2p vazio, gerando um átomo no estado excitado com configuração eletrônica  $1s^2 2s^1 2p_x^1$ . Agora existem dois elétrons desemparelhados e o átomo poderá formar duas ligações.

	1s	2s	2p
Átomo de berílio – estado fundamental	↑↓	↑↓	□ □ □
Átomo de berílio – estado excitado	↑↓	↑	↑ □ □
Molécula de $\text{BeF}_2$ que recebeu dois elétrons, formando ligações com átomos de F	↑↓	↑↓	↑↓ □ □



Esta molécula apresenta uma estrutura linear,  $F - Be - F$ , onde o Be é o átomo central da molécula. De acordo com a teoria de Sidgwick – Powell a repulsão será mínima quando os orbitais estiverem a  $180^\circ$  um do outro. Contudo como se forma um orbital  $s$  e um  $p$ , deveríamos esperar energias diferentes nos dois orbitais, e como as ligações  $s$  são não direcionais, resulta impossível prever o ângulo de ligação.

Na realidade as duas ligações são de mesma energia, a molécula é linear e o ângulo de  $180^\circ$ . A comprovação vem do método da hibridização, o qual é útil e apropriado para prever a forma das moléculas, mas não explica porque as moléculas adquirem essa forma (a explicação final vem do entendimento das funções de onda da teoria quântica). Para a molécula de  $BeF_2$ , a hibridação dos orbitais atômicos  $2s$  e  $2p_x$  leva a formação de dois orbitais híbridos  $sp$  que, devido a sua forma, interagem mais efetivamente, formando ligações mais fortes que os orbitais atômicos originais (ver fig. 4.21).

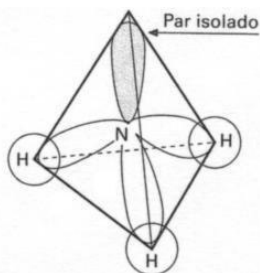


**Figura 4.21** - (a) Orbital  $s$ , (b) orbital  $p$ , (c) formação do orbital híbrido  $sp$  e (d) molécula do  $BeF_2$ .

Torna-se possível uma superposição mais acentuada de orbitais e como os dois pares de elétrons estão agora mais afastados entre si, a repulsão é mínima, portanto orbitais híbridos  $sp$  formam ligações mais fortes que as ligações formadas por sobreposição de orbitais. (Na tabela 2.4 são dadas as energias relativas aproximadas das ligações formadas por vários tipos de orbitais híbridos).

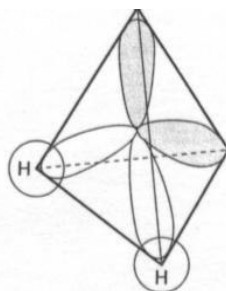
Vamos estudar outros exemplos,

Na amônia ( $NH_3$ ), o átomo central é o N, cuja configuração eletrônica é  $1s^2 2s^2 2p^3$ , tendo na camada de valência 5 elétrons. Três desses elétrons estão sendo usados para formar ligações com três átomos de hidrogênio e dois elétrons formam um par isolado. Assim, a camada de valência fica composta por três pares ligantes e um par isolado. A forma da molécula de  $NH_3$  pode ser descrita como tetraédrica, com um dos vértices ocupado por um par isolado, ou como uma estrutura piramidal. A presença do par isolado provoca uma distorção do ângulo de  $109^\circ 28'$  para  $107^\circ 48'$ .



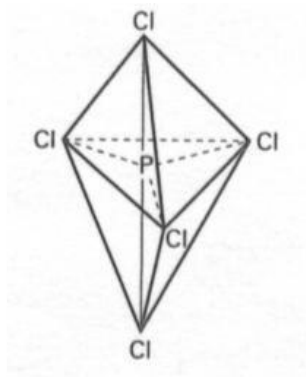
**Figura 4.10** - Estrutura do  $\text{NH}_3$ .

Na água ( $\text{H}_2\text{O}$ ), o átomo central é o O, que apresenta a configuração eletrônica  $1s^2 2s^2 2p^4$ . Desses 6 elétrons da camada de valência, dois formam ligações com dois átomos de hidrogênio, ficando o O com dois pares ligantes e dois pares isolados de elétrons. A estrutura pode ser descrita como tetraédrica, sendo que os dois pares isolados distorcem o ângulo de ligação de  $109^\circ 28'$  para  $104^\circ 27'$ . Moléculas triatômicas devem ser lineares (ângulo de ligação de  $180^\circ$ ) ou angulares. A estrutura da água se baseia na do tetraedro, e portanto é angular.



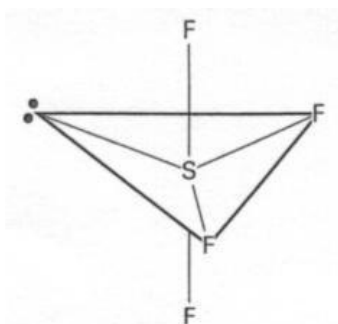
**Figura 4.11** - Estrutura do  $\text{H}_2\text{O}$ .

O pentacloreto de fósforo ( $\text{PCl}_5$ ) gasoso é covalente, tendo o P como átomo central, cuja configuração eletrônica é  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ . Os cinco elétrons de valência são usados para formar cinco ligações com os cinco átomos de cloro, ou seja, há cinco pares ligantes e nenhum par isolado, o que sugere uma estrutura bipirâmide trigonal sem distorções. Contudo, uma bipirâmide trigonal não é uma estrutura completamente regular, apresentando ângulos de  $90^\circ$  e de  $120^\circ$ . Estruturas simétricas são mais estáveis que estruturas assimétricas e por causa disso, a  $\text{PCl}_5$  é muito reativo.



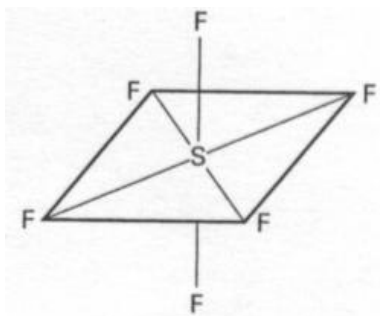
**Figura 4.12** - Estrutura do  $\text{PCl}_5$ .

No tetrafluoreto de enxofre ( $\text{SF}_4$ ), o átomo central é o S, cuja configuração eletrônica é  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ . Quatro dos elétrons de valência são utilizados para formar ligações com quatro átomos de flúor, e dois elétrons são não-ligantes. Apresentando cinco pares eletrônicos na camada de valência do S, a estrutura do  $\text{SF}_4$  é baseada numa bipirâmide trigonal. Para minimizar as forças de repulsão, o par isolado ocupa uma das posições equatoriais, e os átomos de F se situam nos vértices remanescentes.



**Figura 4.13** - Estrutura do  $\text{SF}_4$ .

No hexafluoreto de enxofre ( $\text{SF}_6$ ), o átomo central é o S, de configuração eletrônica  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ . Todos os seis elétrons da camada externos do S são utilizados para formar ligações com os átomos de flúor. Assim, o átomo de enxofre apresenta seis pares ligantes e nenhum par isolado, sugerindo uma estrutura octaédrica totalmente regular, com ângulos de ligação de  $90^\circ$ .



**Figura 4.14** - Estrutura do  $\text{SF}_6$ .

Na tabela 4.3 são apresentados exemplos dos efeitos de pares ligantes e pares isolados nos ângulos de ligação das moléculas,

	Orbitais no átomo central	Forma	Nº de pares ligantes	Nº de pares isolados	Ângulos da ligação
BeCl <sub>2</sub>	2	Linear	2	0	180°
BF <sub>3</sub>	3	Trigonal plana	3	0	120°
CH <sub>4</sub>	4	Tetraédrica	4	0	109° 28'
NH <sub>3</sub>	4	Tetraédrica	3	1	107° 48'
NF <sub>3</sub>	4	Tetraédrica	3	1	102° 30'
H <sub>2</sub> O	4	Tetraédrica	2	2	104° 27'
F <sub>2</sub> O	4	Tetraédrica	2	2	102°
PCl <sub>5</sub>	5	Bipirâmide trigonal	5	0	120° e 90°
SF <sub>4</sub>	5	Bipirâmide trigonal	4	1	86° 33' e 101° 36'
ClF <sub>3</sub>	5	Bipirâmide trigonal	3	2	87° 40'
I <sub>3</sub>	5	Bipirâmide trigonal	2	3	180°
SF <sub>6</sub>	6	Octaédrica	6	0	90°
BrF <sub>5</sub>	6	Octaédrica	5	1	84° 30'
XeF <sub>4</sub>	6	Octaédrica	4	2	90°

**Tabela 4.3** - Efeito de pares ligantes e pares isolados nos ângulos de ligação.

#### 4.6.4 Teoria da ligação de valência

Ela foi proposta por Linus Pauling, que recebeu o Prêmio Nobel de Química de 1954. A teoria da repulsão dos pares de elétrons da camada de valência é útil na previsão da geometria molecular, mas não responde a questões básicas: “Como os átomos compartilham os elétrons entre suas camadas de valência e como esses elétrons evitam uns aos outros?”. Para achar as respostas deve-se olhar para os resultados da mecânica quântica e ver como os orbitais dos átomos interagem entre si quando as ligações são formadas.

Há duas abordagens importantes da ligação química baseadas nos resultados da mecânica quântica. Uma destas, chamada teoria da ligação de valência, permite reter a visão de átomos individuais aproximando-se para formarem uma ligação covalente. A outra, chamada teoria dos orbitais moleculares, vê uma molécula como um conjunto de núcleos positivos com orbitais que se estendem pela molécula inteira. Os elétrons que povoam estes orbitais moleculares não pertencem a nenhum átomo, mas, em vez disso, à molécula como um todo.

O postulado básico da teoria da ligação de valência é que, quando dois átomos se aproximam para formar uma ligação covalente, um orbital atômico de um átomo superpõe-se com um orbital atômico do outro. Esta superposição significa que os dois orbitais partilham de uma mesma região no espaço. O par de elétrons que é associado com uma ligação covalente é partilhado entre os dois átomos nesta região de superposição e a força da ligação covalente, medida como a quantidade de energia necessária para quebrá-la, é proporcional à extensão da superposição dos

orbitais. Como uma consequência, os átomos numa molécula tendem a se posicionar de forma a maximizar a superposição orbital.

Vejamos como esta teoria pode ser aplicada a alguns compostos. O mais simples destes é a molécula de hidrogênio, que é formada por dois átomos de hidrogênio, cada um tendo um único elétron num orbital 1s. De acordo com a teoria da ligação de valência, veríamos a ligação H-H como resultante da superposição de dois orbitais 1s, como é mostrado na fig. 4.15

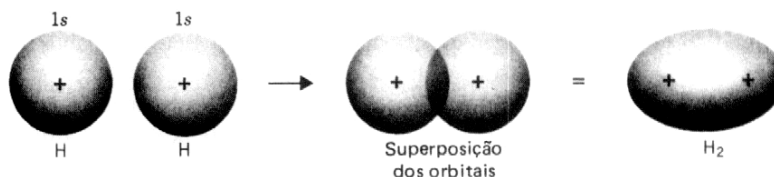
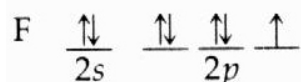


Figura 4.15 – Formação do  $H_2$ , pela superposição de orbitais 1s.

Na molécula de HF temos algo diferente. O flúor tem como configuração na camada de valência



onde encontramos um dos orbitais 2p ocupado por um único elétron. É com este orbital 2p parcialmente ocupado que o orbital 1s do hidrogênio se superpõe, como é ilustrado na fig.4.16. Nesse caso, o elétron do hidrogênio e um elétron do flúor se emparelham e são compartilhados pelos dois núcleos. Devemos notar que o orbital 1s do átomo de hidrogênio não se superpõe a qualquer dos orbitais atômicos já completos do flúor, visto que haveria, então, três elétrons na ligação (dois do orbital 2p do flúor e um do orbital 1s do hidrogênio). Esta situação não é permitida. Apenas dois elétrons com seus spins emparelhados podem ser compartilhados por um conjunto de orbitais superpostos.

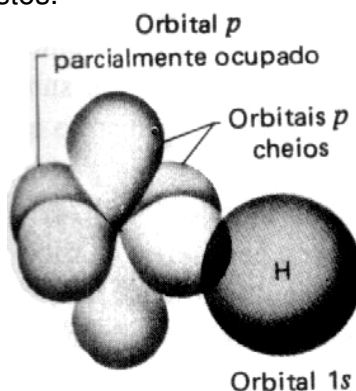
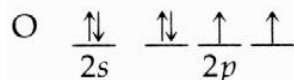


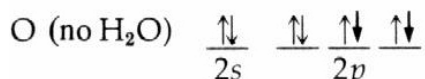
Figura 4.16 – Formação do HF pela superposição do orbital 2p do flúor (orbital parcialmente ocupado).

Consideremos agora a molécula da água,  $H_2O$ . Temos aqui dois átomos de hidrogênio ligados a um átomo de oxigênio. A estrutura eletrônica da camada externa do oxigênio



indicando-nos que há dois elétrons não emparelhados em orbitais p. Isto permite que os dois átomos de hidrogênio, com seus elétrons em orbitais 1s, liguem-se ao

oxigênio por meio da superposição de seus orbitais 1s com esses orbitais p do oxigênio, parcialmente ocupados (fig. 4.17). Podemos representar isso usando o seguinte diagrama orbital:



onde as setas de traço mais fortes representam os elétrons provenientes dos átomos de hidrogênio. Visto que os orbitais p estão orientados a 90° um do outro, esperamos que o ângulo da ligação H-O-H na água também seja de 90°. Na realidade, este ângulo é de 104,5°. Uma explicação para esta discrepância é que, sendo as ligações O-H altamente polares, os átomos de H possuem substancial carga positiva e, assim, se repelem. Este fator tende a aumentar o ângulo H-O-H. Contudo, como o melhor enlace entre os orbitais 1s do hidrogênio e os orbitais 2p do oxigênio ocorre segundo um ângulo de 90°, o ângulo H-O-H não pode aumentar muito sem uma considerável diminuição da superposição, o que produzirá um substancial enfraquecimento da força de ligação. Há, assim, dois fatores trabalhando em oposição, um tendendo a aumentar o ângulo de ligação e o outro tendendo a reduzi-lo para 90°. Parece que um equilíbrio é alcançado quando o ângulo é de 104,5°. Qualitativamente, a teoria da ligação de valência pode justificar a geometria da molécula da água. Podemos, também, aplicar a teoria para a molécula da amônia com razoável sucesso. O nitrogênio, sendo do Grupo 5A, tem três elétrons não compartilhados em sua subcamada p.

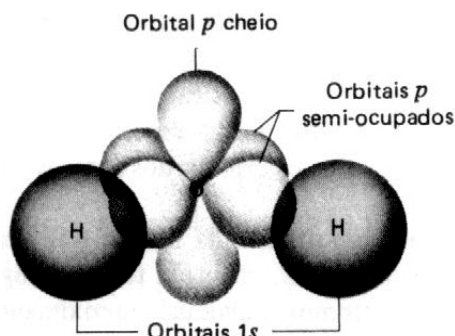
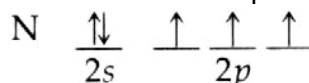
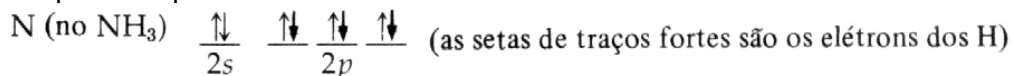


Figura 4.17 – Ligações no H<sub>2</sub>O. Superposição de dois orbitais 2p do oxigênio (orbitais semicheios) com orbitais 1s do hidrogênio.

Três átomos de hidrogênio podem formar ligações com o nitrogênio superpondo os seus orbitais 1s com os orbitais p, parcialmente cheios, conforme mostrado na fig. 4.18a. O diagrama orbital mostra como o nitrogênio completa a sua camada de valência por este processo.



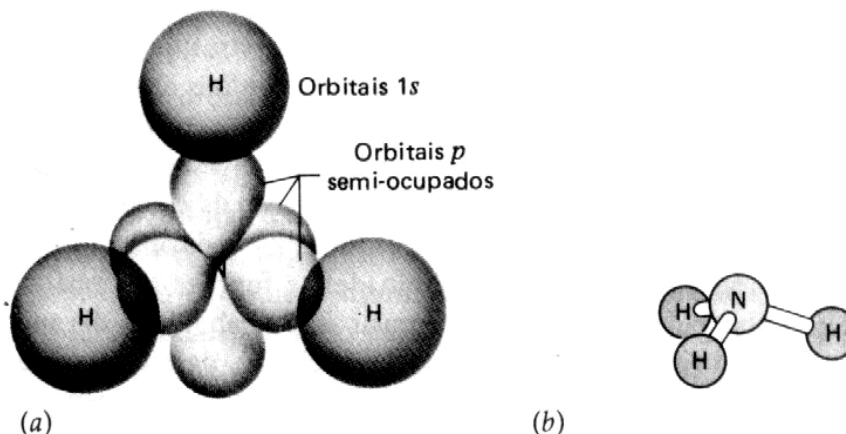
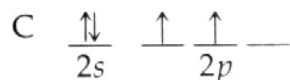


Figura 4.18 – Ligações no  $\text{NH}_3$ , formando uma molécula piramidal. (a) Superposição de orbitais 2p do nitrogênio com orbitais 1s do hidrogênio. (b) Forma piramidal da molécula do  $\text{NH}_3$ .

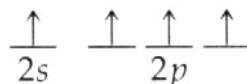
Como na molécula da água, os ângulos das ligações H-N-H são maiores que os esperados  $90^\circ$ , tendo, neste caso, valores de  $107^\circ$ . Como no  $\text{H}_2\text{O}$ , podemos justificar esta ângulo em termos de repulsão entre os hidrogênios. Em qualquer caso, obtemos uma figura para a molécula de  $\text{NH}_3$  semelhante a uma pirâmide, com o átomo do nitrogênio no ápice da pirâmide e os três átomos de hidrogênio nos vértices da base (fig. 4.18b).

#### 5.6.4 Orbitais híbridos

A simples visão da superposição de orbitais atômicos semipreenchidos que foi desenvolvida anteriormente não pode ser usada para justificar todas as estruturas moleculares. Ela funciona bem para o  $\text{H}_2$  e  $\text{HF}$ , mas é apenas razoavelmente aceitável para a água e a amônia. Quando tomamos o metano, ela falha completamente. Com o carbono esperaríamos, inicialmente, serem formadas apenas duas ligações com o hidrogênio, visto que a camada de valência do carbono contém dois elétrons não emparelhados.



A espécie  $\text{CH}_2$ , contudo, não existe como molécula estável. Na verdade, o composto mais simples entre carbono e hidrogênio é o metano, cuja fórmula é  $\text{CH}_4$ . A tentativa de justificar a estrutura desta molécula pela separação de elétrons, formando



sugere que três das ligações C-H serão formadas pelo enlace de orbitais 1s do hidrogênio com orbitais 2p do carbono, enquanto que a ligação restante seria resultado do enlace do orbital 2s do carbono com um orbital 1s do hidrogênio. Esta quarta ligação C-H seria, certamente, diferente das outras três, porque é formada por orbitais diferentes. Experimentalmente, tem sido encontrado, contudo, que todas as quatro ligações C-H são idênticas e que a molécula tem uma estrutura na qual os átomos de carbono situam-se no centro de um tetraedro, com os átomos de hidrogênio localizados nos quatro vértices (fig. 4.19). Aparentemente, os orbitais que

o carbono usa para formar ligações nas moléculas como  $\text{CH}_4$  e aqueles que outros átomos usam para formar ligações nas estruturas mais complexas, como a bipiramidal trigonal e a octaédrica, não são os orbitais atômicos puros e simples. A questão é “Que tipo de orbitais são esses?”

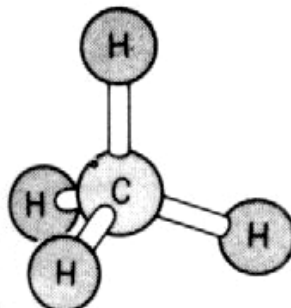


Figura 4.19 – Estrutura do metano,  $\text{CH}_4$ .

A solução deste dilema aparente é encontrada na matemática da mecânica quântica. Segundo esta teoria, a solução da equação de onda de Schrodinger consiste em uma série de funções de onda,  $\psi$ , cada uma das quais descrevendo um orbital atômico diferente. É próprio destas funções matemáticas que, quando elevadas ao quadrado, possibilitam calcular a probabilidade de encontrar o elétron em algum ponto do espaço ao redor do núcleo e, de fato, as esferas e os diagramas em oito que temos esboçado correspondem, aproximadamente, às representações ilustradas das probabilidades de distribuição, previstas pelas funções de onda, para os orbitais s e p, respectivamente.

O que é importante para nós é o fato de ser possível combinar estas funções de onda, somando-as ou subtraindo-as apropriadamente, formando novas funções, que são denominadas orbitais híbridos. Em outras palavras, dois ou mais orbitais atômicos associam-se para produzir um novo conjunto de orbitais e, invariavelmente, estes orbitais híbridos possuem propriedades direcionais diferentes das dos orbitais atômicos dos quais eles foram criados. Por exemplo, a fig. 4.20 ilustra o resultado da combinação de um orbital 2s com um orbital 2p, para formar um novo conjunto de dois orbitais híbridos sp. Neste esboço, devemos notar que tendo indicado que a função de onda para um orbital p tem valores numéricos positivos em algumas regiões ao redor do núcleo e valores negativos em outras. O orbital s, por outro lado, tem o mesmo sinal algébrico, em qualquer ponto. Portanto, quando estas funções de onda são somadas ou subtraídas, os novos orbitais que resultam tornam-se maiores nas regiões onde ambas as funções têm o mesmo sinal e menores nas regiões onde elas são de sinais opostos. Na verdade, os novos orbitais são formados pela interferência construtiva e destrutiva das ondas eletrônicas correspondentes aos orbitais s e p.



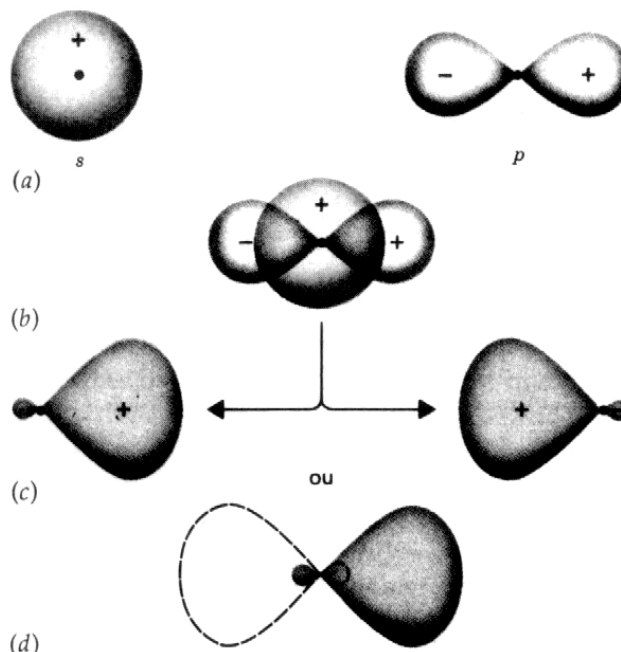


Figura 4.20 – Formação de dois orbitais híbridos  $sp$  a partir de um orbital  $s$  e de um orbital  $p$ . (a) Orbitais  $s$  e  $p$  esboçados separadamente. (b) Orbitais  $s$  e  $p$  antes da hibridização. (c) São formados dois orbitais híbridos  $sp$  (esboçados separadamente). (d) Os dois orbitais híbridos  $sp$ , esboçados juntos para mostrar suas propriedades direcionais.

Estes orbitais híbridos possuem algumas propriedades muito interessantes. Vemos, para cada orbital, que um lóbulo é muito maior que o outro e, por causa disso, um orbital híbrido pode entrelaçar-se bem apenas numa direção – a direção em que o orbital é mais saliente. Um orbital híbrido é, portanto, fortemente direcional na sua tendência de participar da formação de uma ligação covalente. Além disso, como os orbitais híbridos se estendem além do núcleo, mais que os orbitais não-hibridizados, eles são capazes de se entrelaçar mais efetivamente com os orbitais dos outros átomos. Conseqüentemente, as ligações formadas por orbitais híbridos tendem a ser mais fortes que as formadas pelos orbitais atômicos ordinários.

Assim, examinamos o que ocorre quando um orbital  $s$  e um  $p$  se misturam. Outras combinações de orbitais são também possíveis, segundo o número de orbitais no conjunto híbrido, assim como suas orientações, que são determinadas pelos orbitais atômicos combinados. A tabela 4.4 apresenta uma lista de conjuntos de orbitais híbridos que podem ser usados para explicar a maioria das estruturas moleculares estudadas. Suas propriedades direcionais são ilustradas na fig. 4.21. Devemos notar que o número de cada espécie de orbital atômico incluído em uma combinação é especificado por um expoente apropriado, colocado sobre o tipo de orbital atômico. Assim, os híbridos  $sp^3d^2$  são formados por um orbital  $s$ , três orbitais  $p$  e dois orbitais  $d$ .

Orbitais híbridos	Número de orbitais	Orientação
$sp$	2	linear
$sp^2$	3	triangular
$sp^3$	4	tetraédrica
$sp^2d$	4	quadrado-planar
$sp^3d$	5	bipiramidal trigonal
$sp^3d^2$	6	octaédrica

Tabela 4.4 – Orbitais híbridos.

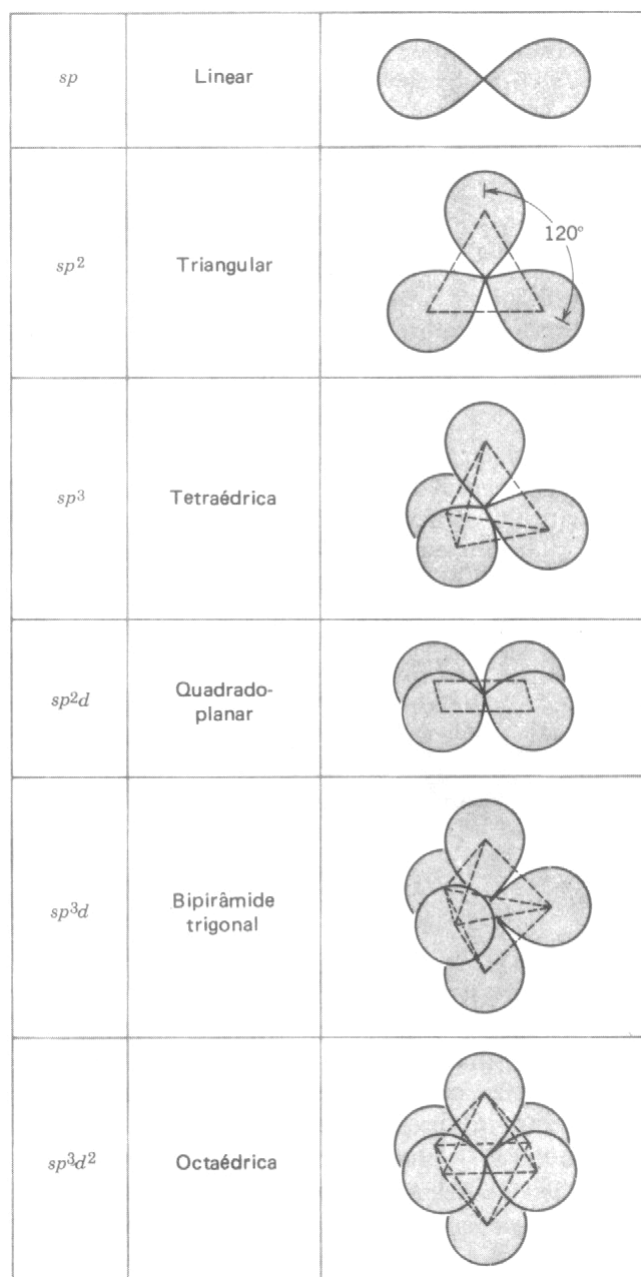
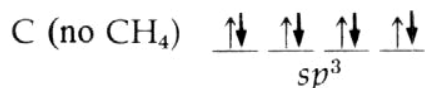


Figura 4.21 – Propriedades direcionais dos orbitais híbridos. Os lóbulos menores foram omitidos para tornar mais clara a figura.



Na fig. 4.23, vemos que estes orbitais apontam para os vértices de um tetraedro. Assim, quando os quatro átomos de hidrogênio são ligados ao carbono pela superposição destes orbitais híbridos  $sp^3$ ,



resulta uma molécula tetraédrica, conforme mostrado na fig. 4.23. Isto concorda com a estrutura que se determina experimentalmente.

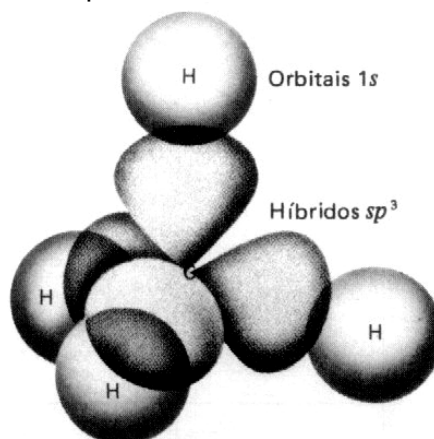
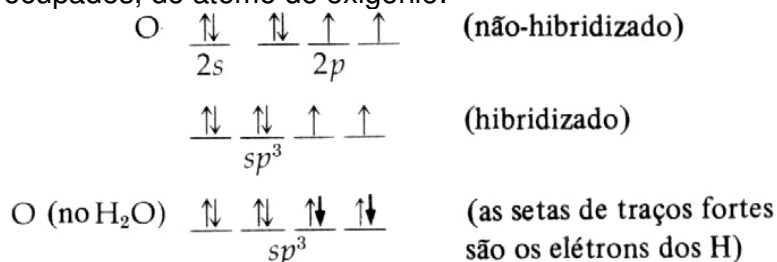


Figura 4.23 – A formação do metano por superposição dos orbitais 1s do hidrogênio com os híbridos  $sp^3$  do carbono.

Vimos anteriormente que as estruturas da  $\text{H}_2\text{O}$  e da  $\text{NH}_3$  resultam da utilização dos orbitais atômicos p, parcialmente ocupados, do oxigênio e do nitrogênio, respectivamente. Uma visão alternativa das ligações nestas moléculas emprega orbitais híbridos  $sp^3$  no átomo central. No conjunto dos híbridos tetraédricos, os orbitais são orientados segundo ângulos de  $109,5^\circ$ . Os ângulos de ligação na água ( $104,5^\circ$ ) e na amônia ( $107^\circ$ ) não são muito diferentes dos ângulos tetraédricos e, usando a água como exemplo, podemos considerar a molécula como resultante da superposição dos orbitais 1s do hidrogênio com dois orbitais  $sp^3$ , parcialmente ocupados, do átomo de oxigênio:



Devemos notar que apenas dois dos orbitais híbridos estão envolvidos na formação da ligação, enquanto que os dois outros abrigam “pares isolados” de elétrons não-ligados. No caso da amônia, três dos orbitais  $sp^3$  são empregados na ligação, enquanto que o quarto orbital contém um par isolado de elétrons (fig. 4.24). Há evidência experimental bastante forte para indicar que este par isolado, na verdade, projeta-se para fora do átomo de hidrogênio, como é mostrado na figura da molécula de  $\text{NH}_3$ . É digno de nota que, em nossas descrições anteriores do  $\text{NH}_3$ , encontramos este par isolado de elétrons num orbital s e que o mesmo estaria simetricamente distribuído ao redor do núcleo.

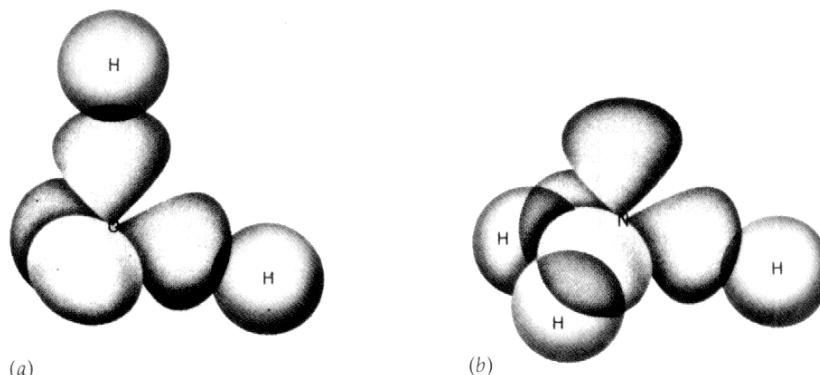
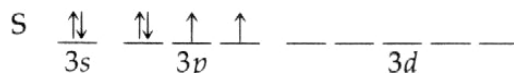


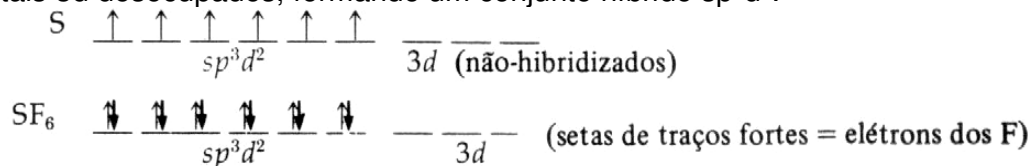
Figura 4.24 – O uso dos híbridos  $sp^3$  nas ligações do (a)  $H_2O$  e (b)  $NH_3$ .

No caso da  $H_2O$  e do  $NH_3$ , os ângulos da ligação H-X-H ( $104,5^\circ$  e  $107^\circ$ , respectivamente) são menores que o ângulo tetraédrico de  $109^\circ$ , observado na molécula de  $CH_4$ . Um modo de justificar isto é através da influência do par isolado de elétrons presente nos orbitais híbridos do átomo central. Um par de elétrons em uma ligação é atraído por dois núcleos e, portanto, espera-se que ele ocupe um volume efetivo menor que um par de elétrons num orbital não ligado e que sofra atração de apenas um núcleo. O par isolado de elétrons, então, por causa de sua exigência de maior espaço, tende a repelir os pares de elétrons localizados nas ligações e assim reduzir o ângulo de ligação para um pouco menos que  $109^\circ$ . Nesta base, antecipamos uma redução maior do ângulo de ligação para a água do que para a amônia, visto que a água tem dois pares de elétrons isolados, enquanto que a amônia tem apenas um.

Como outro exemplo, consideremos a molécula do  $SF_6$ . O enxofre, sendo do grupo 6A, tem seis elétrons de valência distribuídos nas subcamadas 3s e 3p.



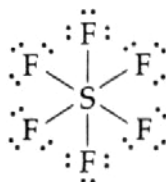
Aqui, estamos mostrando a subcamada 3d vazia e as subcamadas 3s e 3p contendo elétrons. Para que o enxofre forme seis ligações covalentes com o flúor, dever ser criados seis orbitais semipreenchidos. Isto pode ser conseguido utilizando-se dois orbitais 3d desocupados, formando um conjunto híbrido  $sp^3d^2$ .



Os orbitais  $sp^3d^2$  apontam para os vértices de um octaedro, o que explica a geometria octaédrica do  $SF_6$ .

A esta altura, já é possível notar que as orientações dos orbitais híbridos na fig. 4.21 são as mesmas orientações que produzem as repulsões mínimas entre os pares de elétrons (descritas na teoria da repulsão dos pares de elétrons da camada de valência) e que estas duas teorias produzem resultados idênticos. Por exemplo, as formas do metano, água e amônia previstas pela teoria RPECV são as mesmas consideradas pelo uso dos híbridos  $sp^3$  na teoria da ligação de valência. Ambas teorias usam um arranjo tetraédrico dos pares de elétrons nestas moléculas. Esta correlação bastante útil nos dá uma maneira bastante simples de antecipar os tipos de orbitais híbridos que um átomo irá usar numa determinada molécula. Por

exemplo, vejamos novamente o SF<sub>6</sub>. Se desenharmos a estrutura de Lewis para a molécula teremos



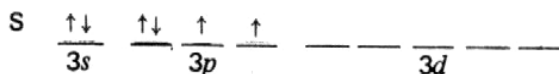
A teoria RPECV prevê que seis pares de elétrons ao redor do enxofre devem ser arranjados octaedricamente. Agora, podemos nos perguntar “que tipo de orbitais híbridos têm uma geometria octaédrica?”. A resposta é  $sp^3d^2$ , que é exatamente o que usamos na nossa explanação sobre a estrutura do SF<sub>6</sub> pela teoria da ligação de valência. Vemos que a teoria RPECV pode ser usada para nos ajudar a escolher os tipos de orbitais híbridos a serem usados na teoria da ligação de valência. As duas teorias complementam-se sutilmente na explicação da ligação química na molécula.

Exemplo 4.1: Determine o tipo de orbitais híbridos usados pelo enxofre no SF<sub>4</sub> e explique a ligação química nesta molécula de acordo com a teoria da ligação de valência.

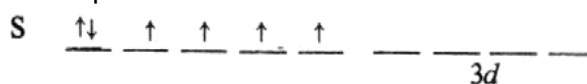
Solução: Usaremos a teoria RPECV para nos ajudar a escolher os orbitais híbridos. Isto significa que precisamos, primeiro, da estrutura de Lewis para o SF<sub>4</sub>. De acordo com o nosso procedimento usual teremos



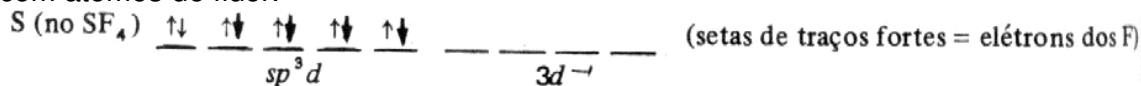
Note que há cinco pares de elétrons em torno do enxofre. A teoria RPECV nos diz que eles só se podem localizar nos vértices de uma bipirâmide trigonal e o conjunto de orbitais híbridos que produz uma bipirâmide trigonal é o  $sp^3d$ . Examinemos, agora, a estrutura eletrônica do enxofre.



Formando-se os híbridos  $sp^3d$  teremos



Note que temos orbitais semipreenchidos suficientes para formar quatro ligações com átomos de flúor.



Isto fornece a nossa “visão” da ligação no SF<sub>4</sub>, na qual um par isolado ocupa um dos orbitais híbridos. A fig. 4.25 mostra a estrutura do SF<sub>4</sub>.

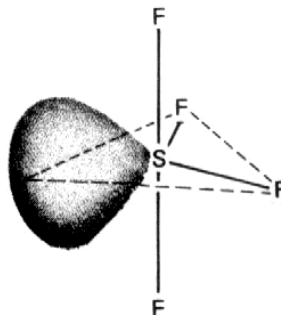
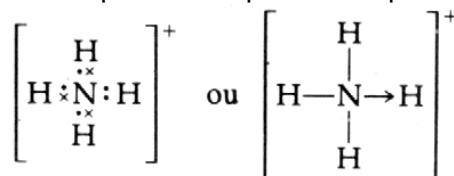
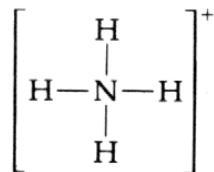


Figura 4.25 – A estrutura do SF<sub>6</sub>.

Antes de prosseguirmos, uma palavra deve ser dita a respeito da ligação covalente coordenada. Um exemplo deste tipo é dado pelo íon amônio.



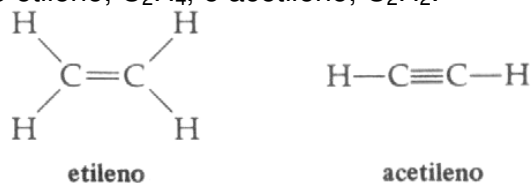
De acordo com a teoria da ligação de valência, dois elétrons são compartilhados por dois orbitais superpostos. Entretanto, não importa de onde os elétrons vêm. Se cada um vem de um dos orbitais que se superpõe forma-se uma ligação covalente “ordinária”. Se um orbital está vazio e o outro cheio, ambos os elétrons podem vir do orbital cheio e forma-se uma ligação covalente coordenada. Assim, podemos imaginar a ligação covalente coordenada no íon amônio como sendo formada pela superposição de um orbital 1s vazio centrado num próton (um íon hidrogênio, H<sup>+</sup>) com um orbital completamente cheio de um par isolado no nitrogênio de uma molécula de amônia. O par de elétrons é compartilhado na região de superposição dos orbitais. Uma vez formada a ligação, ela é uma ligação covalente completa, cujas propriedades independem de sua origem. Conseqüentemente, as quatro ligações N-H no NH<sub>4</sub><sup>+</sup> são idênticas e o íon é, usualmente representado simplesmente como



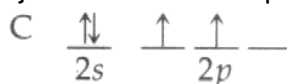
Este mesmo argumento pode ser estendido a outras ligações covalentes coordenadas.

#### 4.6.5 Ligações múltiplas

As ligações duplas ou triplas formam-se quando dois ou três pares de elétrons, respectivamente, são compartilhados entre dois átomos. Como exemplo, temos as moléculas de etileno, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, e acetileno, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.



A ligação no etileno é, geralmente, interpretada de seguinte modo: a fim de formar ligações com três outros átomos (dois de hidrogênio e um de carbono), cada átomo de carbono utiliza um conjunto de híbridos  $sp^2$ .



dando

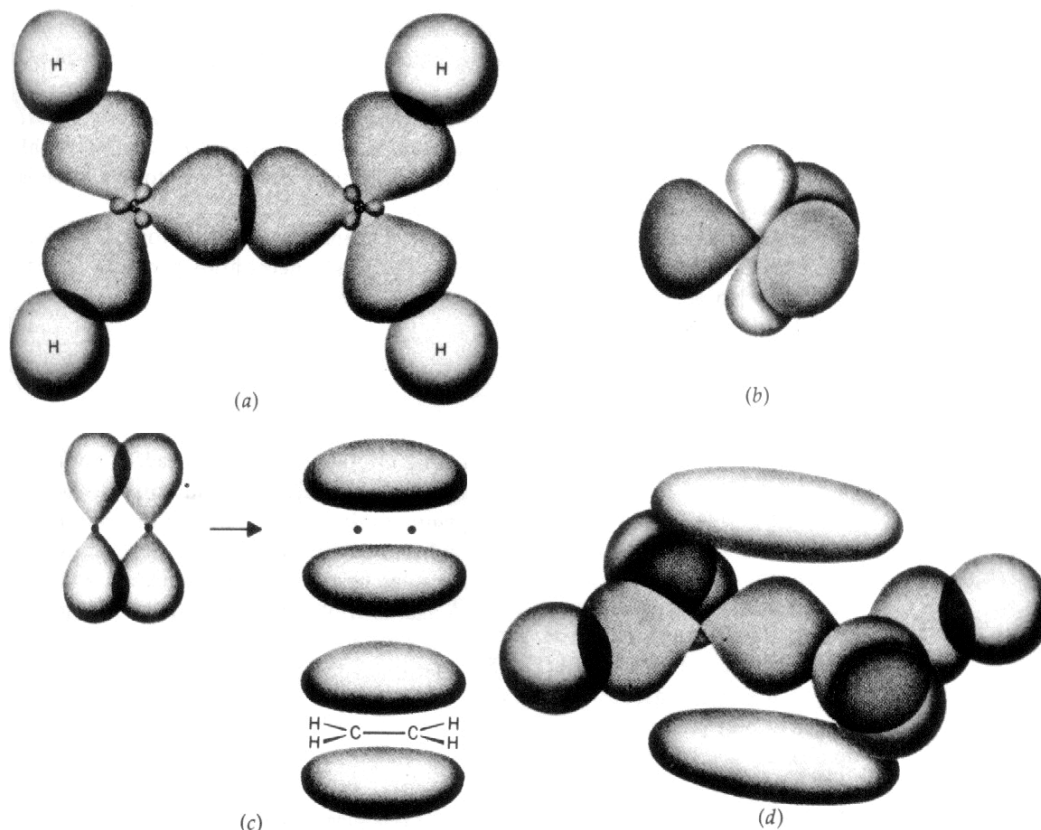
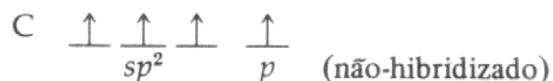


Figura 4.26 – As ligações no etileno,  $C_2H_4$ . (a) Superposição dos orbitais  $1s$  do hidrogênio com os orbitais híbridos do carbono. Os átomos de carbono são, também, ligados por superposição de orbitais híbridos  $sp^2$ . (b) O orbital  $p$  não-hibridizado é perpendicular ao plano dos orbitais híbridos  $sp^2$ . (c) Formação de ligações  $\pi$  por superposição lado a lado de orbitais  $p$ . (d) Representação completa da molécula de etileno.

Dois destes orbitais híbridos são usados para se entrelaçar com os orbitais  $1s$  do hidrogênio, enquanto que o terceiro orbital  $sp^2$  entrelaça com um orbital semelhante do outro átomo de carbono, como é mostrado na fig. 4.26a. Isto compreende todas as ligações C-H no  $C_2H_4$ , como um dos pares de elétrons compartilhados entre os dois carbonos.

Devido à forma como os orbitais  $sp^2$  foram criados, cada átomo de carbono tem, também, um orbital  $p$  não-hibridizado, que é perpendicular ao plano dos orbitais  $sp^2$  e que se projeta para cima e para baixo do plano desses híbridos (fig. 4.26b). Quando dois átomos de carbono se ligam, estes orbitais  $p$  aproximam-se um do

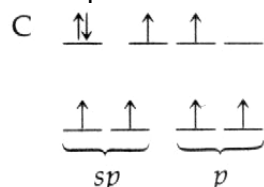


outro lateralmente, e, em adição à ligação formada pela superposição dos orbitais  $sp^2$  forma-se uma segunda ligação, na qual uma nuvem eletrônica concentra acima e abaixo do eixo carbono-carbono (fig. 4.26c).

Em termos desta interpretação, a ligação dupla no etileno consiste de duas espécies de ligações distintamente diferentes e, para diferenciá-las, emprega-se uma notação específica. Uma ligação que concentra a densidade eletrônica ao longo da linha que une os núcleos é chamada de uma ligação  $\sigma$  (ligação sigma). A superposição de orbitais  $sp^2$  de carbonos adjacentes, portanto, dá origem a uma ligação  $\sigma$ . A ligação que é formada por superposição lado a lado de dois orbitais  $p$  e que produz uma densidade eletrônica acima e abaixo da linha que une os núcleos é chamada de uma ligação  $\pi$  (ligação pi). Assim, no etileno, encontramos uma ligação dupla formada por uma ligação  $\sigma$  e uma ligação  $\pi$ . Devemos observar que, nesta ligação dupla, os dois pares de elétrons distribuem-se ocupando diferentes regiões do espaço e, com isso, um evita o outro.

Outro ponto importante é que as ligações formadas por superposição dos orbitais  $1s$  do hidrogênio com os orbitais híbridos  $sp^2$  do carbono (fig. 4.26a) também concentram a densidade eletrônica ao longo da linha que une os átomos. Estas ligações C-H são também chamadas ligações  $\sigma$ .

No acetileno, cada carbono é ligado a apenas dois outros átomos, um átomo de hidrogênio e outro de carbono. Dois orbitais são necessários para esta finalidade e é usado um par de orbitais híbridos  $sp$ .



Isto deixa cada átomo de carbono com dois orbitais  $p$  não-hibridizados, parcialmente ocupados, e que são reciprocamente perpendiculares, assim como também são perpendiculares aos híbridos  $sp$ . Enquanto os átomos de carbono unem-se por meio de uma ligação  $\sigma$  entre um orbital híbrido  $sp$  de cada carbono, os orbitais  $p$  podem, também, entrelaçar-se para formar duas ligações  $\pi$  que circundam o eixo entre os núcleos dos carbonos (fig. 4.27). A ligação tripla consiste, portanto, de uma ligação  $\sigma$  e duas ligações  $\pi$ . As duas ligações  $\pi$  no acetileno (ou em qualquer outra ligação tripla) produzem uma distribuição eletrônica total que é cilíndrica em torno do eixo de ligação (fig. 4.27b).

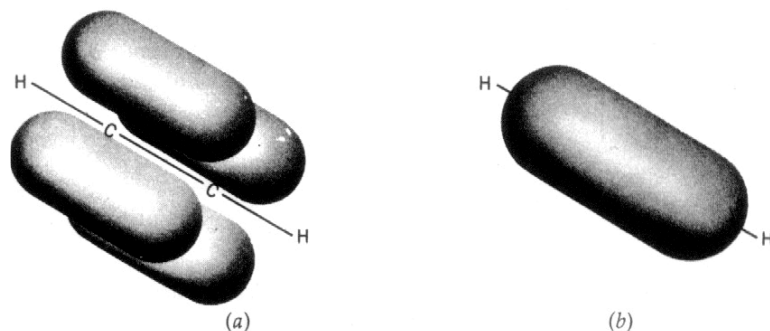
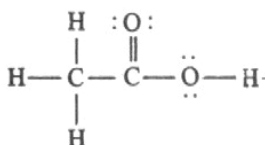


Figura 4.27 – A ligação tripla no acetileno consiste em uma ligação  $\sigma$  e duas  $\pi$ . (a) Duas ligações  $\pi$ . (b) Distribuição eletrônica cilíndrica em torno do eixo da ligação.

Chegando-se à estrutura de uma molécula como a do etileno ou a do acetileno, por exemplo, a forma do esqueleto molecular é determinada pelas ligações  $\sigma$  que surgem do enlace de orbitais híbridos. As ligações duplas e triplas em uma estrutura resultam de ligações  $\pi$  adicionais. Em resumo, encontramos o seguinte:

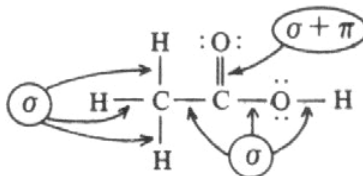
- ligação simples: uma ligação  $\sigma$ ;
- ligação dupla: uma ligação  $\sigma$  e uma  $\pi$ ;
- ligação tripla: uma ligação  $\sigma$  e duas  $\pi$ .

Exemplo 4.2: Identifique os tipos de orbitais híbridos usados pelos átomos no ácido acético, cuja estrutura é



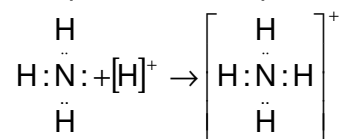
Quais os tipos de ligações ( $\sigma, \pi$ ) existem entre os átomos?

Solução: Para identificar os tipos de orbitais híbridos que um átomo usa, contamos, simplesmente, os grupos de elétrons em torno do átomo. Escolhemos, então, um conjunto híbrido que tenha o mesmo número de orbitais. Por exemplo, o carbono da esquerda possui quatro ligações (quatro pares) e usa orbitais  $sp^3$ . O carbono próximo a ele possui três grupos de elétrons, o que significa que ele usa orbitais  $sp^2$ . O oxigênio duplamente ligado possui três grupos de elétrons, de forma que também usa orbitais  $sp^2$ . Finalmente, o oxigênio ligado unicamente possui quatro grupos de elétrons em torno dele e deve usar, também, híbridos  $sp^3$ . Os hidrogênios usam somente o seu orbital  $1s$  para as ligações. Agora podemos identificar os tipos de ligações na molécula.



Podemos estender este raciocínio para situações que envolvem ligações coordenadas e ligações múltiplas.

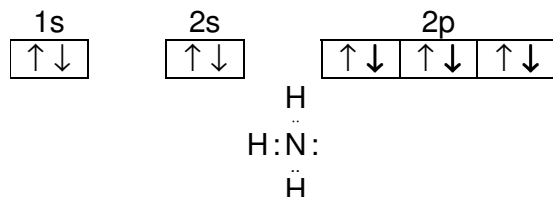
Quando um átomo de nitrogênio combina-se com três átomos de hidrogênio para formar a molécula  $\text{NH}_3$ , o átomo de N completa seu octeto. Podemos supor, portanto, que o número máximo de ligações covalentes que formaria um átomo de N seria três. Todavia, existem situações onde o N pode ter mais que três ligações covalentes. No íon amônio  $\text{NH}_4^+$ , que é formado pela reação



o nitrogênio é covalentemente ligado a quatro átomos de hidrogênio. Quando a ligação adicional entre o  $\text{H}^+$  e o átomo de N é criada, ambos os elétrons da ligação vêm do nitrogênio. Este tipo de ligação, onde um par de elétrons de um átomo é compartilhado por dois átomos, é chamado ligação covalente coordenada ou ligação dativa. É importante lembrar que a ligação covalente coordenada, uma vez formada,

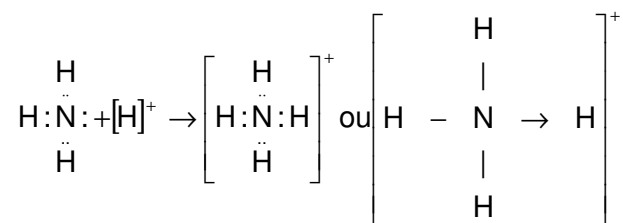
realmente não é diferente de qualquer outra ligação covalente, e que nossa distinção é, principalmente, dirigida para a origem dos elétrons, isto é, “a maneira de escrever”.

Usando a teoria das ligações de valência quando um átomo de N se liga a 3 de H forma  $\text{NH}_3$



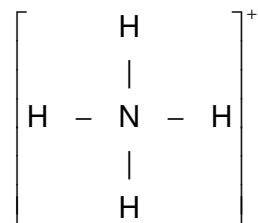
podemos supor que o número máximo de ligações que podem se formadas é 3, entretanto o íon amônio, se um orbital está vazio  $\text{H}^+$  e outro está N, ambos os elétrons podem vir do orbital cheio e formar uma ligação covalente coordenada. Superposição de um orbital 1s vazio do H com orbital 2s cheio do N.

A molécula de amônia,  $\text{NH}_3$ , apresenta uma estrutura eletrônica estável, mas apesar disso pode reagir com íons  $\text{H}^+$ , compartilhando com este seu par de elétrons isolados, e formando o íon amônio,  $\text{NH}_4^+$ .



Quando são traçadas estruturas de Lewis usando traços para representar pares de elétrons, a ligação covalente coordenada é, algumas vezes, indicada por meio de uma seta apontando a partir do átomo que fornece o par de elétrons.

De acordo com a teoria da ligação de valência, dois elétrons são compartilhados por dois orbitais superpostos. Entretanto, não importa de onde os elétrons vêm. Se cada um vem de um dos orbitais que se superpõe forma-se uma ligação covalente “ordinária”. Se um orbital está vazio e o outro cheio, ambos os elétrons podem vir do orbital cheio e formar-se uma ligação covalente coordenada. Assim, podemos imaginar a ligação covalente coordenada no íon amônio como sendo formada pela superposição de um orbital 1s vazio centrado num próton (um íon hidrogênio,  $\text{H}^+$ ) com um orbital completamente cheio de um par isolado no nitrogênio de uma molécula de amônia. O par de elétrons é, então, partilhado na região de superposição dos orbitais. Uma vez formada a ligação, é claro, ela é uma ligação covalente completa, cujas propriedades independem de sua origem. Conseqüentemente, as quatro ligações N - H no  $\text{NH}_4^+$  são idênticas e o íon é, usualmente, representado simplesmente como

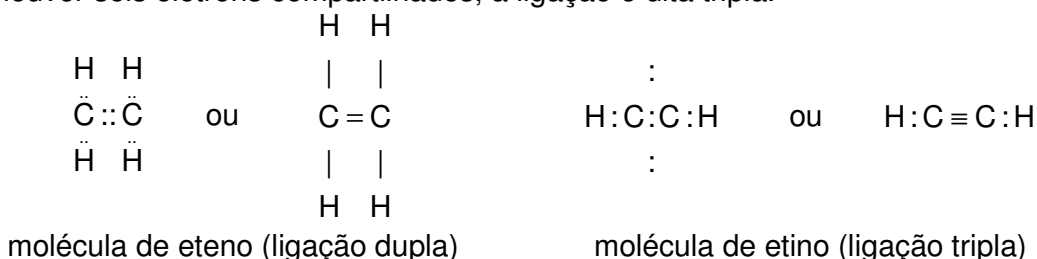


Este mesmo argumento pode ser estendido a outras ligações covalentes coordenadas.

Freqüentemente, representam-se as ligações covalentes por traços contínuos entre os átomos combinados; a ligação covalente coordenada é então representada por uma seta que indica qual dos pares de elétrons está sendo cedido na ligação.

#### 4.6.2 Ligações duplas e triplas

Dois átomos podem compartilhar mais que um par de elétrons. Se houver quatro elétrons compartilhados, a ligação formada recebe o nome de ligação dupla; se houver seis elétrons compartilhados, a ligação é dita tripla.



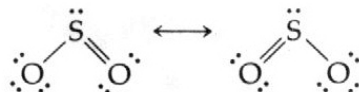
Ligação	Energia de rede (kJ/mol)	Comprimento da ligação (nm)
C – C	370	0,154
C = C	680	0,13
C ≡ C	890	0,12
C – H	435	0,11
C – N	305	0,15
C – O	360	0,14
C = O	535	0,12
C – F	450	0,14
C – Cl	340	0,18
O – H	500	1,10
O – O	220	0,15
O – Si	375	0,16
N – O	250	0,12
N – H	430	0,10
F – F	160	0,14
H – H	435	0,074

**Tabela 4.5** - Energias de ligação e comprimentos de algumas ligações covalentes.

Os valores de energia de rede apresentados na tabela acima são aproximados, uma vez que esta energia é afetada pela “vizinhança”. Além disso, todos os valores são negativos na formação da ligação, pois há a liberação de energia.

### 5.6.6 Ressonância

Há casos para os quais não é possível fixar uma única estrutura de Lewis satisfatória para uma molécula ou íon. Alguns exemplos que podemos citar são  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$  e  $\text{NO}_2^-$ . O dióxido de enxofre, por exemplo, pode ser esboçado como



e a estrutura eletrônica real desta molécula corresponde a um híbrido de ressonância destas duas estruturas.

As estruturas de Lewis esboçadas correspondem aos esquemas das ligações de valência. Cada par de pontos colocado entre dois átomos representa um par de elétrons compartilhado na região onde os orbitais atômicos dos átomos ligados se entrelaçam. Quando tomamos uma das estruturas de ressonância para o  $\text{SO}_2$ , estamos, apenas, nos referindo à figura na qual uma ligação S-O consiste em uma ligação simples  $\sigma$ , enquanto a outra é formada por uma ligação  $\sigma$  e uma ligação  $\pi$ .

Quando a teoria da ligação de valência foi desenvolvida, reconheceu-se que havia numerosos casos em que uma única estrutura de ligação de valência era inadequada para justificar a estrutura molecular e, conseqüentemente, apareceu o conceito de ressonância. A incapacidade, neste caso, para esboçar uma única figura que represente a densidade eletrônica na molécula é uma deficiência da teoria da ligação de valência. Apesar disso, a correspondência entre as estruturas da ligação de valência que são baseadas na superposição de orbitais e as estruturas de Lewis simples tornam muito útil o conceito da ligação de valência.

### 5.7 Teoria dos orbitais moleculares

Em torno de um núcleo atômico, existe um conjunto de orbitais atômicos. A estrutura eletrônica de um átomo particular foi deduzida pela colocação de um número apropriado de elétrons neste conjunto de orbitais atômicos, de modo que:

- não mais que dois elétrons ocupassem um mesmo orbital;
- cada elétron fosse colocado no orbital disponível de energia mais baixa;
- os elétrons fossem espalhados tanto quanto possível, com os spins paralelos, sobre os orbitais de mesma energia.

A teoria dos orbitais moleculares segue de perto este mesmo caminho. De acordo com esta teoria, uma molécula contém um certo arranjo de núcleos atômicos e, distribuído sobre estes núcleos, há um conjunto dos orbitais moleculares. A estrutura eletrônica da molécula é obtida pela colocação do número apropriado de elétrons nestes orbitais moleculares, seguindo as mesmas regras aplicadas ao preenchimento dos orbitais atômicos. Nesta teoria dos orbitais atômicos, os elétrons de valência são tratados como se estivessem associados a todos os núcleos da molécula. Portanto, os orbitais atômicos de átomos diferentes devem ser combinados para formar orbitais moleculares (OM).

Não se tem uma descrição precisa de quais são as formas destes orbitais moleculares numa molécula ou num íon particular. O que parece ser uma descrição aproximadamente correta é considerá-los uma combinação dos orbitais atômicos que residem nos núcleos que constituem a moléculas. Estas combinações são construídas considerando-se as interferências construtivas e destrutivas das ondas eletrônicas dos átomos na molécula. Isto é mostrado na fig. 4.28, para os orbitais 1s de dois núcleos idênticos. Devemos observar que, quando as amplitudes de duas

ondas são adicionadas, o orbital molecular resultante tem uma forma que concentra a densidade eletrônica entre os dois núcleos. Os elétrons colocados em tal orbital molecular tendem a conservar os núcleos juntos e a estabilizar a molécula. Por essa razão, este orbital é chamada orbital molecular ligante. Uma vez que a densidade eletrônica, no orbital, está concentrada ao longo da linha que liga os núcleos atômicos, este é, também, um orbital do tipo  $\sigma$ ; visto que neste caso é formado por dois orbitais atômicos 1s, é designado como orbital molecular  $\sigma_{1s}$ .

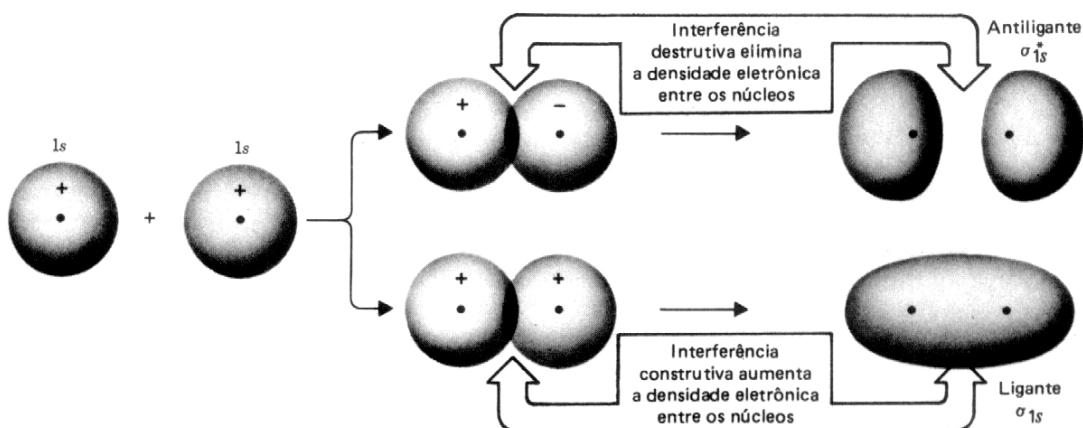


Figura 4.28 – Combinação de orbitais atômicos 1s, formando orbitais moleculares ligantes e antiligantes.

Observa-se na fig. 4.28 que um segundo orbital molecular é obtido por interferência destrutiva das ondas eletrônicas. Neste caso, produz-se um orbital molecular de densidade eletrônica máxima fora da região entre os dois núcleos. Se os elétrons de uma molécula são colocados neste orbital molecular, eles não ajudam a manter os núcleos juntos e, de fato, os núcleos desprotegidos repelem-se. Conseqüentemente, os elétrons colocados neste orbital molecular tendem a desestabilizar a molécula e o orbital é chamado antiligante. Este orbital antiligante tem, também, sua maior densidade eletrônica ao longo da linha que passa através dos dois núcleos e é, assim, um orbital  $\sigma$ . Sua característica antiligante é marcada por um asterisco como expoente; chama-se neste caso de orbital molecular  $\sigma_{1s}^*$ . Pode-se também esboçar figuras semelhantes para a combinação de qualquer par de orbitais s; portanto, numa molécula diatômica, temos, também, os orbitais moleculares  $\sigma_{2s}$ ,  $\sigma_{2s}^*$ ,  $\sigma_{3s}$ , ...

Em uma molécula, os orbitais p são também capazes de interagir para produzir orbitais moleculares ligantes e antiligantes, como é ilustrado na fig. 4.29. aqui escolheu-se arbitrariamente, para designar como eixo internuclear o eixo z do sistema de coordenadas, de modo que os orbitais p, que apontam um para o outro, correspondam aos orbitais  $p_z$ . Novamente verifica-se que uma das combinações de orbitais forma um orbital molecular ligante, com a densidade eletrônica situada entre os dois núcleos, enquanto que uma segunda combinação coloca a maior parte da densidade eletrônica fora da região entre os núcleos. Os orbitais  $p_z$ , como os orbitais s, formam orbitais moleculares tipo  $\sigma$  e, para os orbitais  $2p_z$ , eles serão chamados de  $\sigma_{2p_z}$  e  $\sigma_{2p_z}^*$ .

Tendo escolhido o eixo dos z como eixo internuclear, verifica-se que os orbitais moleculares  $p_x$  e  $p_y$ , nos dois núcleos de nossa molécula, são forçados a se

superporem lateralmente, formando orbitais moleculares  $\pi$  e  $\pi^*$  (fig. 4.29). Os orbitais  $\pi_{px}$  e  $\pi_{px}^*$  são os mesmos que os orbitais  $\pi_{py}$  e  $\pi_{py}^*$ , respectivamente, com exceção de que estão situados a  $90^\circ$  uns dos outros, em relação aos eixos moleculares.

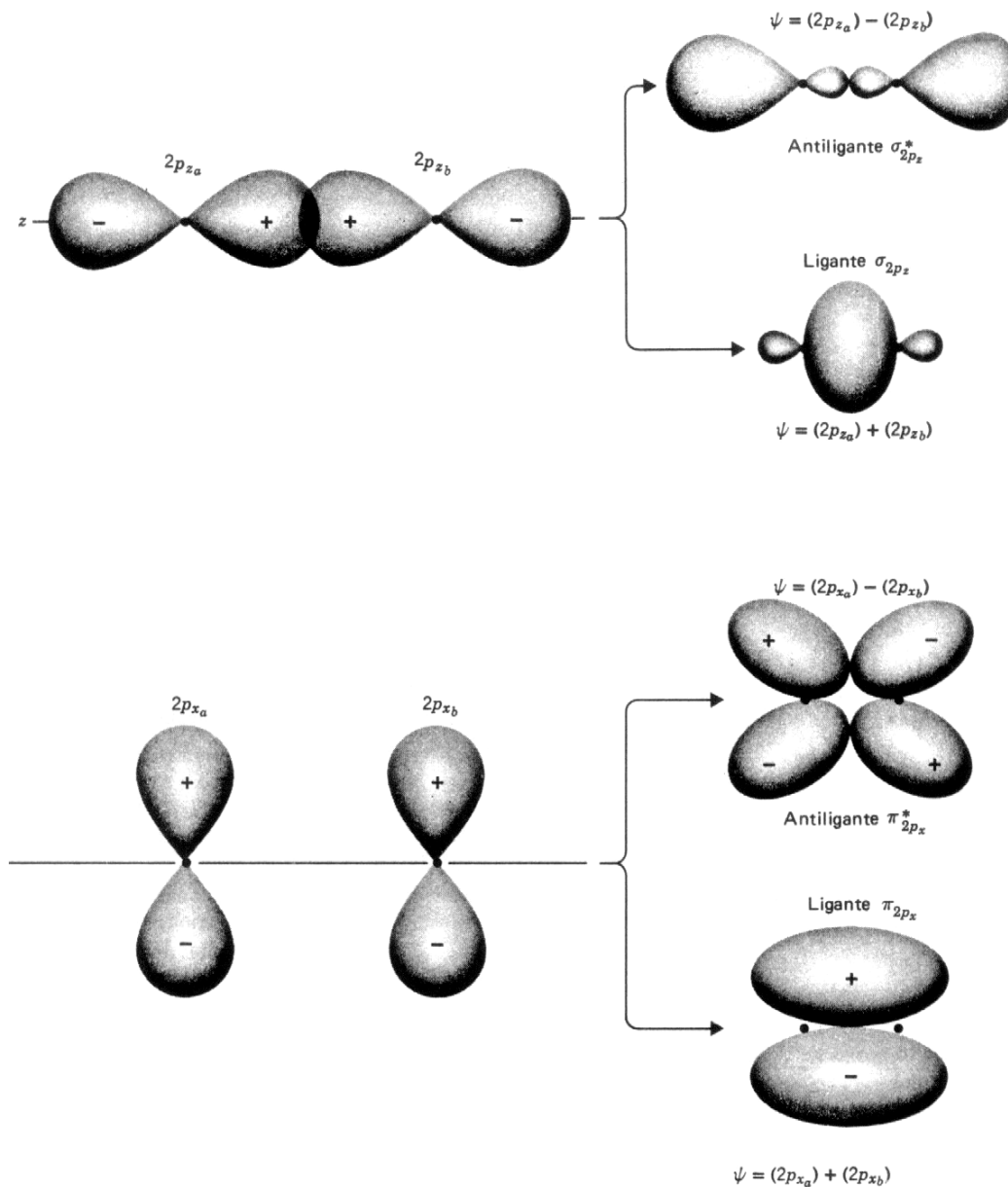


Figura 4.29 – Formação de orbitais moleculares a partir de orbitais atômicos p.

Assim, para uma molécula diatômica, as formas dos orbitais moleculares que podem aparecer em consequência da superposição dos orbitais atômicos. Para discutir a estrutura eletrônica de uma molécula diatômica, contudo, deve-se conhecer as energias relativas desses orbitais. Uma vez isto estabelecido, podemos então, prosseguir preenchendo os orbitais com elétrons, segundo as regras que foram mencionadas anteriormente.

Consideremos, em primeiro lugar, os orbitais  $\sigma_{1s}$  e  $\sigma_{1s}^*$ . Os elétrons colocados no orbital ligante conduzem à formação de uma ligação estável e, portanto, com uma

energia mais baixa que a dos dois átomos isolados. Por outro lado, os elétrons colocados no orbital antiligante conduzem à desestabilização da molécula e, assim, a um estado de energia mais elevado que a dos átomos dos quais a molécula é formada. Pode-se representar isto esquematicamente, como é mostrado na fig. 4.30a, onde as energias dos orbitais atômicos dos átomos isolados aparecem em cada lado do diagrama de níveis de energia, enquanto que as energias dos orbitais moleculares aparecem no centro do digrama.

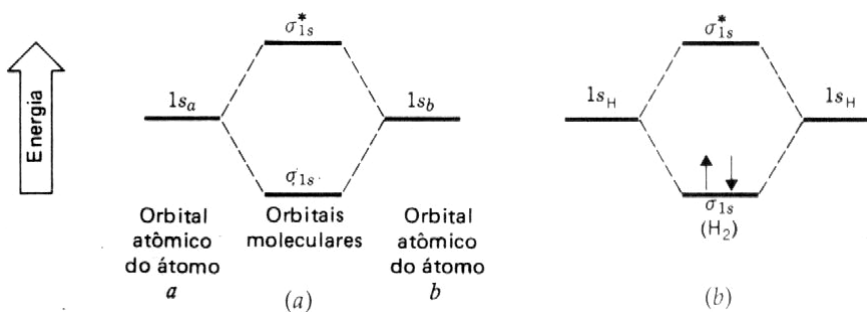


Figura 4.30 – (a) Energias dos orbitais moleculares  $\sigma_{1s}$ , ligante e antiligante. (b) Ligação no  $H_2$ .

Usando este diagrama simples, pode-se examinar a ligação na molécula de  $H_2$ . Há dois elétrons no  $H_2$ , que foram colocados no orbital molecular de mais baixa energia, o  $\sigma_{1s}$  (fig. 4.30b). A distribuição eletrônica no  $H_2$  é, portanto, aquela descrita pela forma do orbital  $\sigma_{1s}$ . Note que esta figura é a mesma desenvolvida para representar a ligação de valência do  $H_2$ . Isto não é tão surpreendente, visto que ambas as teorias procuram descrever a mesma espécie molecular.

Antes de prosseguir, vejamos por que a molécula do  $He_2$  não existe. A espécie  $He_2$  teria quatro elétrons, dois dos quais seriam colocados num orbital  $\sigma_{1s}$ . Os outros dois seriam forçados a ocupar o orbital  $\sigma_{1s}^*$ . O par de elétrons no orbital antiligante cancelaria a influencia estabilizadora do par ligante. Como resultado, a ordem de ligação total, que podemos definir como

$$\text{Ordem de ligação total} = \frac{(\text{n}^\circ \text{ de e}^- \text{ nos OMS ligantes}) - (\text{n}^\circ \text{ de e}^- \text{ nos OMS antiligantes})}{2}$$

tem valor zero para o  $He_2$ . Como a ordem da ligação no  $He_2$  é zero, o  $He_2$  não é uma molécula estável e, portanto, não existe sob condições normais.

Para as moléculas diatômicas dos elementos do segundo período é necessário considerar apenas os orbitais moleculares que são derivados da interação dos orbitais 2s e 2p. Os orbitais 1s estão, efetivamente, envolvidos pelos orbitais da camada de valência e, portanto, não estão envolvidos nas ligações destas espécies. O diagrama de níveis de energia para os orbitais moleculares criados a partir dos orbitais 2s e 2p é mostrado na fig. 4.31, que pode ser usado para justificar as ligações nas moléculas de  $N_2$ ,  $O_2$  e  $F_2$ .



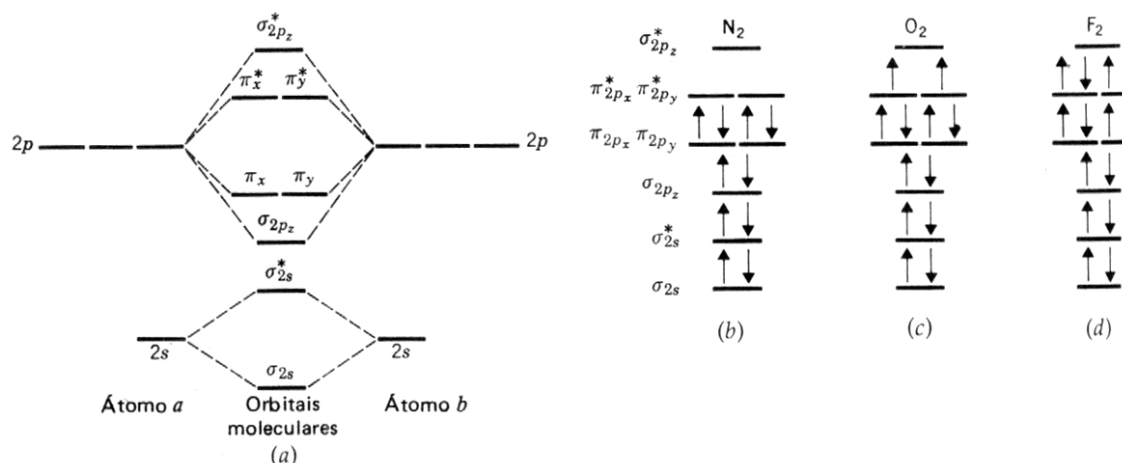


Figura 4.31 – (a) Energias dos orbitais moleculares formados a partir de orbitais atômicos de  $n=2$ , em moléculas diatômicas. (b-d) Configurações eletrônicas por orbitais moleculares, do  $N_2$ ,  $O_2$  e  $F_2$ .

O nitrogênio é do Grupo 5A e, portanto, cada átomo de nitrogênio contribui com cinco elétrons de sua camada de valência para a molécula de  $N_2$ . Isto significa que devemos colocar dez elétrons no conjunto de orbitais moleculares. Como mostra a fig. 4.31b, dois elétrons vão para o orbital  $\sigma_{2s}$ , dois para o orbital  $\sigma_{2s}^*$ , dois mais para o  $\sigma_{2p_z}$  e finalmente, dois vão para cada um dos orbitais ligantes  $\pi$ , o  $\pi_{2p_x}$  e o  $\pi_{2p_y}$ . Como anteriormente, os dois elétrons antiligantes  $\sigma_{2s}^*$  cancelam o efeito dos elétrons ligantes  $\sigma_{2s}$ , deixando um total líquido de seis elétrons ligantes (dois em cada um dos orbitais  $\sigma_{2p_z}$ ,  $\pi_{2p_x}$  e  $\pi_{2p_y}$ ). Se forem tomados dois elétrons para representar uma “ligação”, verifica-se que o  $N_2$  se mantém unido por uma ligação tripla que é composta de uma ligação  $\sigma$  e duas  $\pi$ . Como para o  $H_2$ , chega-se à mesma descrição para as ligações no  $N_2$ , usando ambas as teorias de ligação de valência e dos orbitais moleculares.

Um dos grandes sucessos da teoria dos orbitais moleculares é visto na descrição da molécula do  $O_2$ . Esta espécie, sabe-se experimentalmente, é paramagnética, com dois elétrons desemparelhados. Além disso, seu comprimento de ligação e energia de ligação sugerem que há uma ligação dupla entre os dois átomos de oxigênio. Uma tentativa para representar o  $O_2$  por ligações de valência, contudo, nos dá



em que, para satisfazer à regra do octeto e formar uma ligação dupla, todos os elétrons aparecem em pares.

A descrição por orbitais moleculares do  $O_2$  é vista na fig. 4.31. Os primeiros 10 dos 12 elétrons de valência ocupam todos os mesmo orbitais moleculares, como no  $N_2$ . Os dois elétrons finais devem, então, ser colocados nos orbitais antiligantes  $\pi_{2p_x}^*$  e  $\pi_{2p_y}^*$ . Entretanto, como estes dois orbitais têm a mesma energia, os elétrons espalham-se com seus spins na mesma direção. Estes dois elétrons antiligantes  $\pi$  cancelam os efeitos de dois elétrons  $\pi$  ligantes, de modo que, na análise final, vê-se que o  $O_2$  está ligado por uma ligação dupla líquida (uma ligação  $\sigma$  e uma  $\pi$ ). Além

disso, prevê-se que a molécula tem dois elétrons desemparelhados, o que está em perfeito acordo com a experiência.

Finalmente, com o  $F_2$  (que contém mais dois elétrons que o  $O_2$ ), vê-se que os dois orbitais antiligantes  $\pi^*$  estão cheios (fig. 4.31d). Isto nos deixa com uma ligação simples e, mais uma vez, as teorias da ligação de valência e dos orbitais moleculares dão o mesmo resultado.

O sucesso da teoria dos orbitais moleculares não é restrito meramente a moléculas diatômicas. Em moléculas mais complexas, contudo, os diagramas de níveis de energia são mais difíceis de construir. Um conceito útil na teoria dos orbitais moleculares é a idéia de que estes podem e estender sobre mais de dois núcleos. É neste aspecto que a teoria dos orbitais moleculares possibilita evitar o conceito de ressonância.

Consideremos a molécula do  $SO_3$ . Por experiência, sabe-se que ela é uma molécula planar (todos os quatro átomos estão no mesmo plano) e todas as três ligações S-O são iguais. Esta estrutura pode ser explicada se for suposto que o enxofre utiliza um conjunto de orbitais híbridos  $sp^2$  para formar ligações com os três átomos de oxigênio. Isto permite que um orbital p não-hibridizado do enxofre possa superpor-se, simultaneamente, aos orbitais p dos três átomos de oxigênio, como mostra a fig. 4.32. O resultado é a criação de um orbital molecular que se estende sobre todos os quatro núcleos, de modo que as densidades eletrônicas nas ligações S-O são todas iguais. Obviamente, não há necessidade de se esboçar mais de uma figura para as ligações da molécula; a teoria dos orbitais moleculares é capaz de explicar satisfatoriamente as ligações no  $SO_3$ , sem recorrer, como faz a teoria da ligação de valência, ao conceito bastante grosseiro da ressonância.

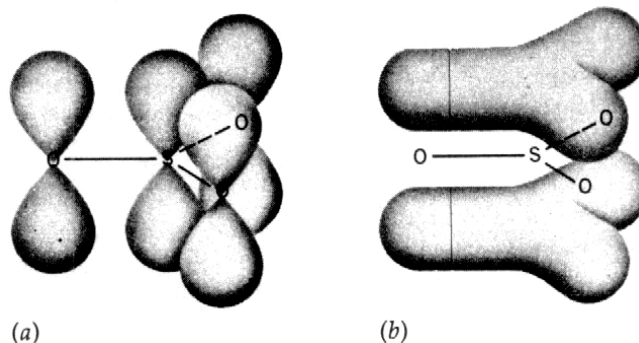


Figura 4.32 – Superposição simultânea dos orbitais atômicos p na molécula de  $SO_3$ .  
(a) Orbitais p dos átomos de enxofre e oxigênio. (b) Orbital molecular  $\pi$  deslocalizado.

#### 4.6.3.5 Método dos orbitais moleculares

O elétron pode ser considerado como partícula ou como onda e portanto, ser descrito como uma partícula ocupando um orbital atômico, ou por uma função de onda  $\psi$ . Os elétrons numa molécula ocupam orbitais moleculares. A função de onda que descreve um orbital molecular pode ser obtida através da combinação linear de orbitais atômicos (CLOA) ou LCAO (do inglês, linear combination of atomic orbitals).

Considerando dois átomos A e B, cujos orbitais atômicos são descritos pelas funções de onda  $\psi_{(A)}$  e  $\psi_{(B)}$ . Se as nuvens eletrônicas desses dois átomos se recobrirem com a aproximação dos átomos, então a função de onda para a molécula (orbital molecular  $\psi_{(AB)}$ ) pode ser obtida por uma combinação linear dos orbitais atômicos  $\psi_{(A)}$  e  $\psi_{(B)}$ :

$$\psi_{(AB)} = N(C_1\psi_{(A)} + C_2\psi_{(B)}) \quad (4.33)$$

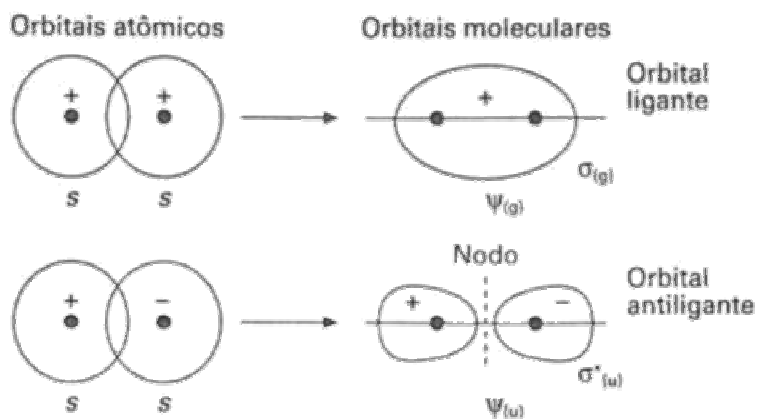
#### 4.6.3.5.1 Combinação de orbitais s e s

Suponha que os átomos A e B sejam átomos de hidrogênio. Os orbitais atômicos 1s dos dois átomos podem ser descritos pelas funções de onda  $\psi_{(A)}$  e  $\psi_{(B)}$ . São possíveis duas combinações lineares dessas funções:

- aquela em que os sinais das duas funções de onda são iguais;
- aquela em que os sinais são diferentes.

Funções de onda que têm o mesmo sinal podem ser consideradas como ondas que estão em fase, que se combinam dando origem a uma onda resultante maior. Funções de onda com sinais contrários correspondem a ondas que estão fora de fase e se cancelam mutuamente por interferência destrutiva.

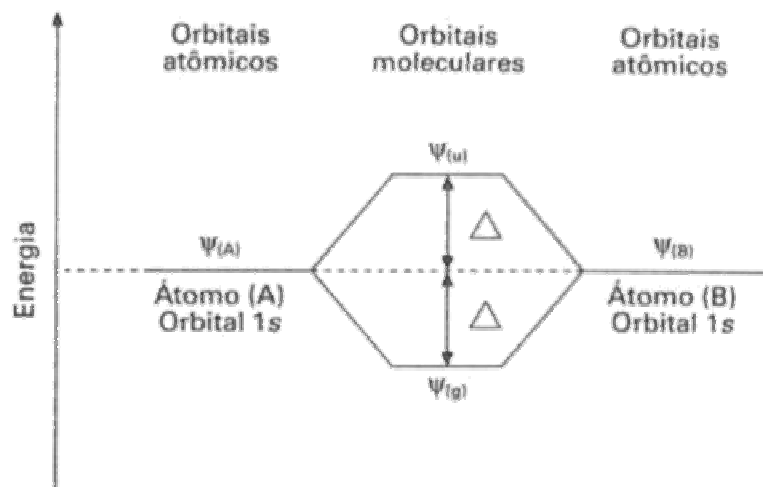
Quando um par de orbitais atômicos  $\psi_{(A)}$  e  $\psi_{(B)}$  se combina, eles dão origem a um par de orbitais moleculares  $\psi_{(g)}$  e  $\psi_{(u)}$ . O número de orbitais moleculares formados deve ser sempre igual ao número de orbitais atômicos utilizados. A função de onda  $\psi_{(g)}$  provoca um aumento da densidade eletrônica entre os núcleos e, portanto, é um orbital molecular ligante. Ele possui uma energia menor que os orbitais atômicos de partida. Já  $\psi_{(u)}$  é constituída por dois lóbulos de sinais opostos, que se cancelam mutuamente e anulam a densidade eletrônica entre os núcleos. Esse é um orbital molecular antiligante, de energia mais elevada que os orbitais iniciais. A designação g e u das funções de onda dos orbitais moleculares se referem à simetria do orbital em relação a seu centro.



**Figura 4.33** - Combinação s-s de orbitais atômicos.

A energia do orbital molecular ligante  $\psi_{(g)}$  passa por um mínimo e a distância entre os átomos nesse ponto corresponde à distância internuclear entre os dois átomos quando eles formarem uma ligação. A energia do orbital molecular ligante é menor que a do orbital atômico por um valor  $\Delta$ , denominada energia de estabilização e a energia do orbital molecular antiligante aumentou de um valor  $\Delta$ . Orbitais atômicos podem conter até dois elétrons de spins opostos e o mesmo vale para

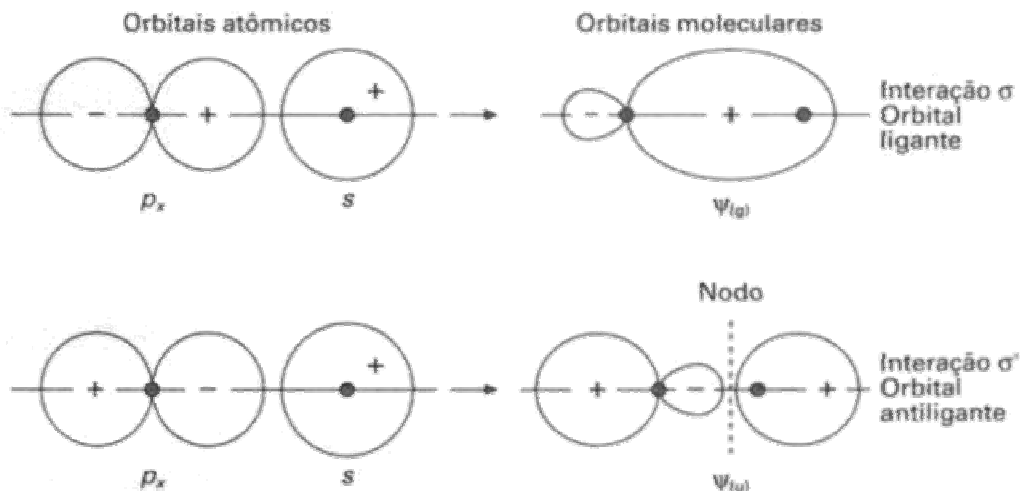
orbitais moleculares. No caso da combinação de dois átomos de hidrogênio, há apenas dois elétrons a serem considerados. Na molécula, os dois elétrons passam a ocupar o orbital molecular ligante  $\psi_{(g)}$ . Isso resulta numa diminuição de energia equivalente a  $2\Delta$ , correspondente à energia de ligação. É somente por causa dessa estabilização do sistema que a ligação é formada.



**Figura 4.34** - Níveis energéticos de orbitais atômicos e orbitais moleculares.

#### 4.6.3.5.2 Combinação de orbitais s e p

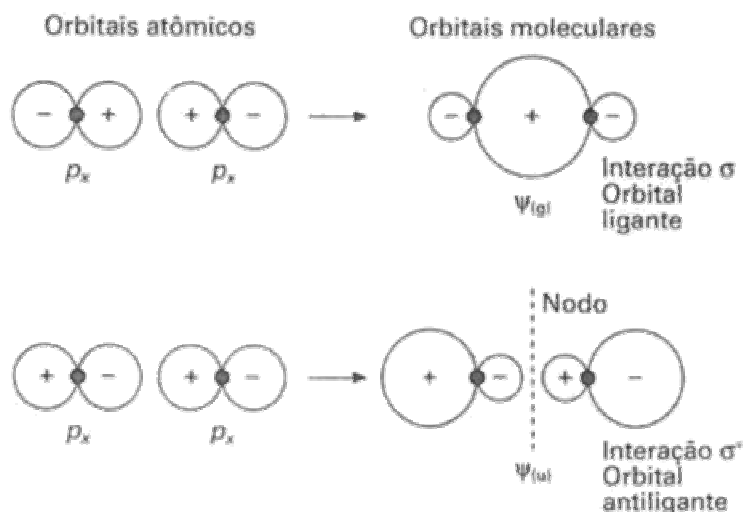
Um orbital s pode se combinar com um orbital p, desde que seus lóbulos estejam orientados ao longo do eixo que une os dois núcleos. Se os lóbulos que interagem tiverem o mesmo sinal, ocorre a formação de um orbital molecular (OM) senão, haverá a formação de um OM antiligante.



**Figura 4.35** - Combinação s-p de orbitais atômicos.

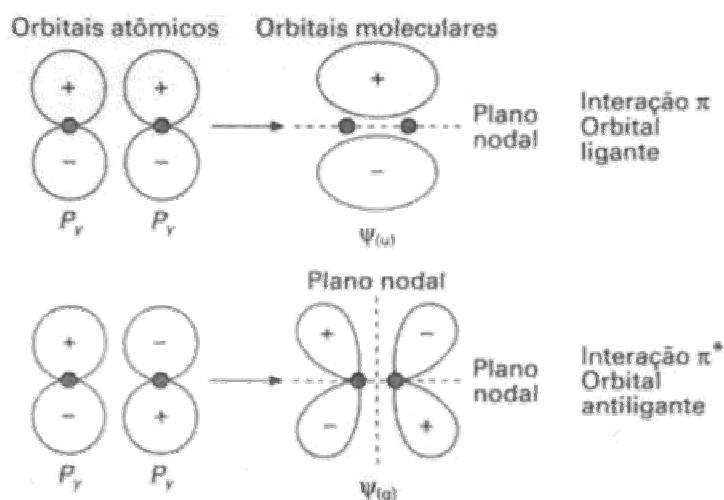
#### 4.6.3.5.3 Combinação de orbitais p e p

Considere inicialmente a combinação de dois orbitais p cujos lóbulos estejam orientados ao longo do eixo que une os dois núcleos. Nesse caso serão formados tanto um OM ligante como um OM antiligante do tipo  $\sigma$ .



**Figura 4.36** - Combinação p-p de orbitais atômicos.

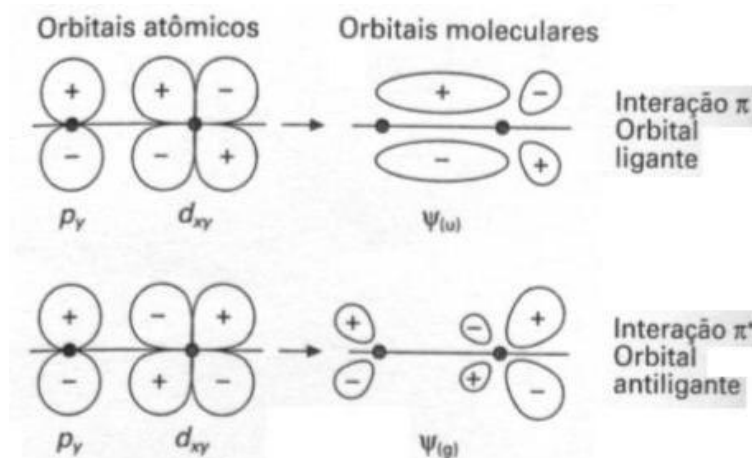
Considere agora a combinação de dois orbitais p cujos lóbulos estejam orientados perpendicularmente ao eixo que une os dois núcleos. Nesse caso pode ocorrer a sobreposição lateral dos orbitais com formação de um OM  $\pi$  ligante e um OM  $\pi^*$  antiligante.



**Figura 4.37** - Combinação p-p com formação de ligação  $\pi$ .

#### 4.6.3.5.4 Combinação de orbitais p e d

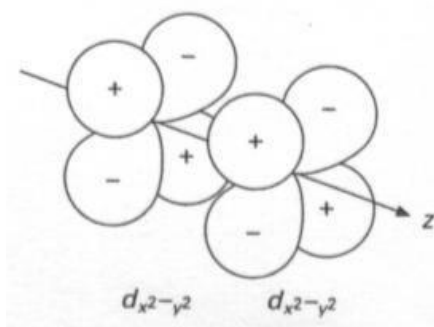
Um orbital p de um átomo pode se sobrepor a um orbital d de outro átomo, dando origem a combinações ligante e antiligante. Como os orbitais não se encontram ao longo do eixo que une os dois núcleos, a interação deve ser do tipo  $\pi$ .



**Figura 4.38** - Combinação p-d de orbitais atômicos.

#### 4.6.3.5.5 Combinação de orbitais d e d

Dois orbitais atômicos d podem ser combinados de modo a formar OM ligante e antiligante, denominados respectivamente  $\delta$  e  $\delta^*$ . Ao se girar esses orbitais em torno do eixo internuclear, os sinais dos lóbulos mudam quatro vezes, em contraste com as duas vezes no caso de orbitais  $\pi$  e nenhuma no caso de OM  $\sigma$ .

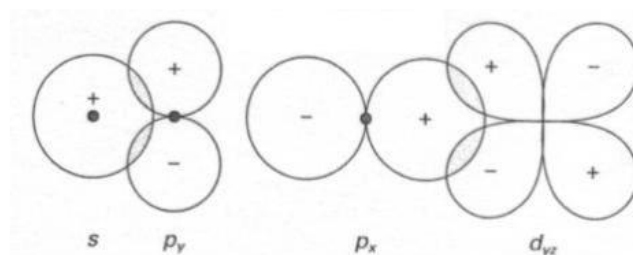


**Figura 4.39** - Ligação d a partir de dois orbitais d.

#### 4.6.3.5.6 Combinações não-ligantes de orbitais

Todas as combinações de orbitais atômicos vistos até o momento resultaram em um OM ligante de energia mais baixa e um OM antiligante de energia mais alta. Para obter um OM ligante com uma densidade eletrônica maior entre os núcleos, os sinais (simetria) dos lóbulos que interagem devem ser iguais. Para a formação de OM antiligantes, os sinais dos lóbulos que interagem devem ser diferentes. Nas combinações da fig. 4.26, qualquer estabilização decorrente da interação de + com + e desestabilizada por igual número de interações + com -. Ou seja, não há variação da energia global do sistema, e essa combinação é denominada não-ligante. Em todas as interações não-ligantes as simetrias dos dois orbitais atômicos são

diferentes, isto é, a rotação em torno do eixo internuclear altera o sinal de apenas um deles.



**Figura 4.40** - Algumas combinações não-ligantes de orbitais atômicos.

#### 4.6.3.5.7 Regra para a combinação linear de orbitais atômicos

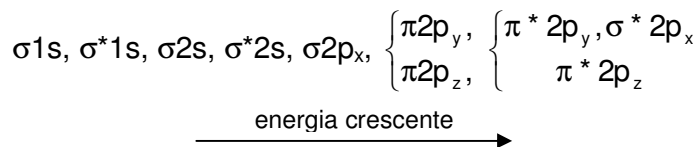
Para decidir quais são os orbitais que podem ser combinados para formar orbitais moleculares, três regras devem ser consideradas:

- Os orbitais atômicos devem ter aproximadamente a mesma energia, o que deve ser verificado na interação de dois tipos diferentes de átomos.
- A sobreposição (overlap) dos orbitais deve ser maximizada, ou seja, os átomos devem estar suficientemente próximos para haver a sobreposição.
- Para formar OM ligantes e antiligantes, os dois orbitais atômicos devem permanecer inalterados ou se alterar de maneira equivalente, após uma rotação em torno do eixo internuclear.

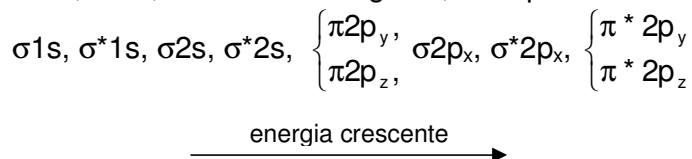
Assim como um orbital atômico é definido por quatro números quânticos, cada orbital molecular também. Os números quânticos principal ( $n$ ), secundário ( $l$ ) e spin têm o mesmo significado que nos orbitais atômicos. O número quântico magnético é substituído por um novo número quântico  $\lambda$ , que varia de  $-l$  a  $+l$ . Quando  $\lambda=0$ , os orbitais são simétricos em torno do eixo e são denominados orbitais  $\sigma$ . Quando  $\lambda=\pm 1$ , eles são denominados orbitais  $\pi$  e, quando  $\lambda=\pm 2$ , são chamados orbitais  $\delta$ .

O princípio de exclusão de Pauli é válido também para os orbitais moleculares, ou seja, numa molécula não pode haver dois elétrons com os quatro números quânticos iguais.

A ordem de energia dos orbitais moleculares foi determinada por dados provenientes de espectroscopia. Em moléculas diatômicas homonucleares, a ordem é:

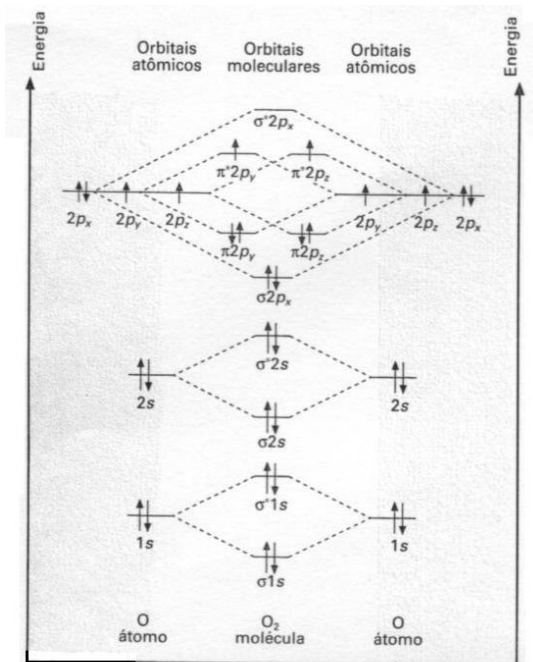
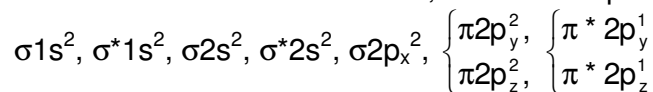


Esta ordem é correta para o oxigênio e os elementos mais pesados, mas para os elementos mais leves, boro, carbono e nitrogênio, a sequência é:



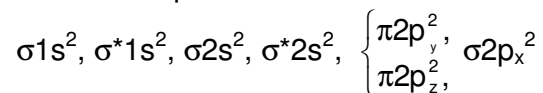
No método dos orbitais moleculares considera-se a molécula como um todo e não os átomos que a constituem. Na “construção” da molécula, o número total de

elétrons provenientes de todos os átomos é distribuído pelos orbitais moleculares. O princípio de Aufbau e a regra de Hund devem ser obedecidos da mesma maneira que no caso de átomos. Vejamos o exemplo da molécula de  $O_2$ . Cada átomo possui 8 elétrons perfazendo um total de 16 na molécula, distribuídos pelos OM:

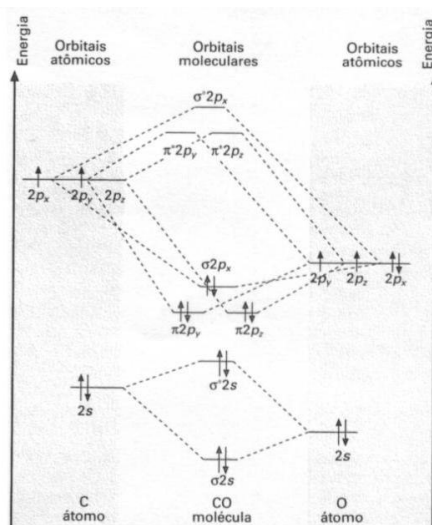


**Figura 4.41** - Configuração eletrônica e orbitais atômicos e moleculares do oxigênio.

No caso de moléculas diatômicas heteronucleares, ou seja, de dois átomos de elementos diferentes, são aplicados os mesmos princípios vistos na combinação de átomos idênticos. Na molécula de monóxido de carbono, CO, tem-se um total de 14 elétrons (C = 6 e O = 8). Nesse caso, não se tem certeza sobre a sequência das energias dos OM, pois é diferente daquelas do C e do O. Suponhamos que a sequência seja aquela encontrada para moléculas diatômicas leves com o C:







**Figura 4.42** - Configuração eletrônica e orbitais atômicos e moleculares do monóxido de carbono.

#### 4.6.4 Propriedades gerais das ligações covalentes

- Compostos covalentes são formados geralmente por moléculas discretas.
- A ligação covalente é direcional, sendo forte entre os átomos da molécula. Entre uma molécula e outra, há apenas forças fracas de van der Waals.
- Geralmente são gases, líquidos ou sólidos pouco consistentes e de baixo ponto de fusão. Exceções: SiO<sub>2</sub>, SiC, GaAs, diamante (materiais muito duros e de elevado ponto de fusão).
- São isolantes elétricos, não apresentam carga elétrica, não conduzindo corrente em nenhum estado da matéria.
- Compostos covalentes reagem lentamente, pois as reações envolvem ruptura da ligação covalente.
- Se forem solúveis, dissolver-se-ão em solventes apolares (benzeno, tetraclorometano).
- Moléculas elementares não metálicas (H<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>, etc), CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, HNO<sub>3</sub> e HF. Elementos de transição IIB a VIIB apresentam certo caráter covalente nas suas ligações.

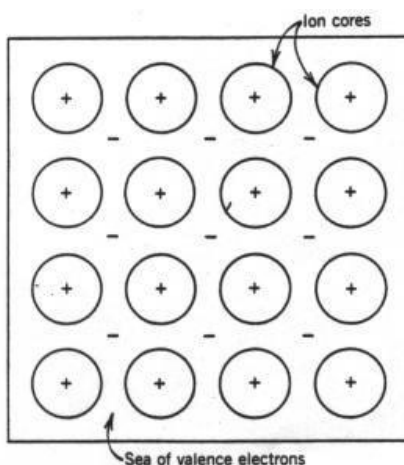
#### 4.7 Ligações metálicas

A ligação metálica ocorre nos metais sólidos. Nestes, os átomos estão empilhados de uma forma relativamente compacta com um arranjo sistemático e regular, a estrutura cristalina. Nesta estrutura, os átomos estão próximos uns dos outros sendo que os elétrons de valência são atraídos para os núcleos dos seus numerosos átomos vizinhos. Os elétrons de valência não estão, por isso estritamente associado com um determinado núcleo em particular; pelo contrário, estão distribuídos pelos diversos átomos. Sob a forma de uma nuvem de elétrons de baixa densidade.

Pode-se considerar que os metais sólidos são constituídos por um cerne de íons positivos e por elétrons de valência dispersos sob a forma de uma nuvem eletrônica, a qual preenche grande parte do espaço.

Num metal sólido, os átomos ligam-se uns aos outros por ligações metálicas de que resulta um estado de menor energia (ou mais estável). Quando os átomos de um metal se ligam uns aos outros por partilhados elétrons de valência, formando um cristal sólido, há diminuição da energia total dos átomos individuais, a qual resulta do processo de ligação. Na ligação metálica, não são necessários pares de elétrons, como no caso da ligação covalente, nem há restrições relacionadas à neutralidade elétrica, como no caso da ligação iônica. Na ligação metálica, os elétrons de valência exteriores são compartilhados por um elevado número de átomos à sua volta e, por isso, a ligação metálica é, em geral, não direcional.

As ligações metálicas não ocorrem somente em metais, mas também em boretos, carbetos, nitretos e hidretos formados pelos elementos de transição e em alguns haletos de metais de transição de baixo estado de oxidação.



**Figura 4.43** - Representação esquemática da ligação metálica.

#### 4.7.1 Propriedades características dos metais

Os metais têm propriedades muito particulares: conduzem a eletricidade e o calor, são maleáveis e dúcteis, possuem geralmente pontos de fusão e de ebulição altos. Essas propriedades são resultado do tipo de ligação que esses elementos apresentam.

Antes de partir para a descrição das teorias que pretendem explicar as ligações metálicas, discutiremos algumas das propriedades físicas que caracterizam os metais.

##### 4.7.1.1 Elevada condutividade térmica e elétrica

A condutividade elétrica nos metais decorre do movimento dos elétrons. Quando elétrons são adicionados a uma extremidade de um metal, outros elétrons são simultaneamente retirados na outra extremidade. Esta passagem de elétrons é a condução metálica “eletrônica”, que difere do mecanismo de condução elétrica que ocorre em soluções aquosas ou amostras fundidas de compostos iônicos, baseado no movimento de íons. Há uma enorme diferença na condutividade elétrica de metais e de qualquer outro tipo de sólido, como pode ser verificar-se na tabela 4.6.

Substância	Tipo de ligação	Condutividade (ohm/cm)
prata	metálica	$6,3 \times 10^5$
cobre	metálica	$6,0 \times 10^5$
sódio	metálica	$2,4 \times 10^5$
zinco	metálica	$1,7 \times 10^5$
cloreto de sódio	iônica	$10^{-7}$
diamante	molécula gigante covalente	$10^{-14}$
quartzo	molécula gigante covalente	$10^{-14}$

**Tabela 4.6** - Condutividade elétrica de vários sólidos.

Praticamente todos os elementos à esquerda do carbono, na tabela periódica, são metais e apresentam orbitais vagos. Tanto o número de elétrons presentes no nível externo (elétrons paramagnéticos\*) como a presença de orbitais desocupados na camada de valência são aspectos importantes que explicam a condutividade nos metais.

Quando calor é adicionado a uma extremidade de um pedaço de metal, o resultado é um aumento de energia cinética média, tanto dos íons que vibram mais intensamente como dos elétrons, que conseqüentemente se movem mais rapidamente através do metal. A capacidade de elétrons livres de transmitir energia de uma extremidade a outra é responsável pela elevada condutividade térmica da maioria dos metais.

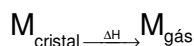
#### 4.7.1.2 Brilho

Os elétrons do metal podem absorver energia da luz e reemitir-la quando os elétrons voltam do estado excitado ao estado/posição normal. Como a luz de todos os comprimentos de onda (cores) é absorvida e imediatamente reemitida, praticamente toda a luz é refletida, ocasionando o brilho. Ou seja, numa superfície lisa o metal reflete completamente a luz em todos os ângulos (substâncias não-metálicas também podem sofrer reflexão total, porém apenas em pequenos ângulos). A cor avermelhada e “dourada” do cobre e do ouro ocorre pela absorção maior de algumas cores em relação a outras.

Muitos metais emitem elétrons quando expostos à luz, o que é conhecido como efeito fotoelétrico. Outros metais emitem elétrons quando irradiados com radiações de comprimentos de onda curtos e outros quando são aquecidos. Este último caso é denominado de emissão termoiônica.

#### 4.7.1.3 Maleabilidade e ductibilidade

São propriedades mecânicas típicas dos metais. Maleabilidade é a capacidade que o metal tem de ser forjado em folhas finas e ductibilidade é a capacidade de ser estirado em fios. Estas características indicam que não há muita resistência à deformação da estrutura, mas que existe intensa força de coesão que mantém os átomos unidos.



\* elétron que se encontra isolado em um orbital, elétron desemparelhado

A força coesiva ou energia coesiva pode ser medida pelo calor de atomização. Os calores de atomização decrescem de cima para baixo num grupo da tabela periódica, o que sugere que são inversamente proporcionais à distância internuclear. A energia de coesão aumenta ao longo do período na tabela periódica, o que sugere que a força de ligação metálica está relacionada com o número de elétrons de valência. Na tabela 4.7 são apresentados alguns valores numéricos da entalpia de atomização para alguns metais.

A energia de coesão nos elementos de transição aumenta no Sc – Ti – V à medida que aumenta o número de elétrons d desemparelhados e decai a um mínimo no Zn à medida que os elétrons d se parificam.

Metal	$\Delta H^\circ$	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)
Li	162	181	1331
Na	108	98	890
K	90	64	766
Rb	82	39	701
Cs	78	29	685
Be	324	1277	2477
Mg	146	650	1120
Ca	178	838	1492
Sr	163	768	1370
Ba	178	714	1638
B	565	2030	3927
Al	326	660	2447
Ga	272	30	2237
Sc	376	1539	2480
Ti	469	1668	3280
V	562	1900	3380
Cr	397	1875	2642
Mn	285	1245	2041
Fe	415	1537	2887
Co	428	1495	2887
Ni	430	1453	2837
Cu	339	1083	2582
Zn	130	420	908

**Tabela 4.7** - Entalpias de atomização  $\Delta H^\circ$  (kJ mol<sup>-1</sup>).

Os pontos de fusão e os pontos de ebulição acompanham as tendências da energia de coesão. Embora as energias coesivas variem num intervalo razoavelmente amplo, elas se aproximam em intensidade ao valor da energia reticular que mantém unidos os cristais em sólidos iônicos e são muito maiores que as fracas forças de van der Waals que mantêm unidas as moléculas covalentes discretas no estado sólido. O mesmo pode ser verificado na tabela 4.8.

#### 4.7.2 Teorias de ligação nos metais

Qualquer teoria adequada da ligação metálica deve explicar tanto a ligação entre um grande número de átomos idênticos num metal puro como a ligação entre átomos de metais diferentes. Além disso, a teoria deve esclarecer o porque a grande mobilidade dos elétrons.

#### 4.7.2.1 Teoria dos elétrons livres

Essa teoria, proposta por Drude, em 1900 e aperfeiçoada em 1923 por Lorentz, sugeria que os metais eram constituídos por um retículo de esferas rígidas (íons positivos), “imersas” num “gás” de elétrons de valência que podiam se mover através dos interstícios existentes no retículo. Esse modelo explica o livre movimento dos elétrons, sendo que a força de coesão resulta da interação dos íons positivos com a nuvem eletrônica. Embora explique de uma maneira qualitativa porque um maior número de elétrons de valência leva a uma maior energia de coesão, os cálculos quantitativos geram resultados muito aquém dos esperados.

#### 4.7.2.2 Teoria da ligação de valência

Tomemos como exemplo um metal simples como o lítio, que possui estrutura cúbica de corpo centrado, com oito vizinhos. Um átomo de lítio tem um elétron na camada mais externa, que pode ser compartilhado com qualquer um de seus vizinhos. O átomo de lítio pode também, caso esteja ionizado, formar duas ligações. Pauling sugeriu que a estrutura real é resultados da mistura de todas as estruturas possíveis. Quanto maior o número de estruturas possíveis, menor será a energia porque a energia de coesão que mantém os átomos unidos é grande. A energia de coesão aumenta do grupo 1 para o grupo 2 e deste para o grupo 13. Isso pode ser explicado pela capacidade crescente dos átomos em formar ligações, dando um número ainda maior de estruturas possíveis. A presença de íons poderia explicar a condutividade elétrica, mas a teoria não é capaz de explicar a condução do calor nos sólidos, o brilho e nem a manutenção das propriedades metálicas no estado líquido ou em solução.

#### 4.7.2.3 Teoria dos orbitais moleculares ou das bandas

A configuração eletrônica do lítio é  $1s^2 2s^1$ . A molécula de  $\text{Li}_2$  existe no estado de vapor e a ligação é formada pela combinação dos orbitais atômicos  $2s$ . Há três orbitais  $2p$  vazios na camada de valência e a presença de orbitais antiligantes vazios é um pré-requisito para a ocorrência de propriedades metálicas.

A camada de valência tem mais orbitais atômicos (OA) que elétrons e, mesmo que todos os elétrons participem de ligações normais, o átomo não pode atingir a estrutura estável de gás nobre. Compostos desse tipo são chamados de elétron-deficientes.

Os OA vazios podem ser usados para formar ligações adicionais de duas maneiras:

- OA vazios podem receber pares isolados de elétrons de outros átomos ou ligantes, formando ligações coordenadas.
- Pode ocorrer a formação de compostos tipo “cluster” (aglomerado), em que cada átomo compartilha seus elétrons com diversos vizinhos, obtendo também uma participação nos elétrons destes. A formação de clusters ocorre em hidretos de boro e carbonatos e é a característica preponderante dos metais.

A teoria dos orbitais moleculares sugere que os seis elétrons da molécula de  $\text{Li}_2$  estão dispostos nos orbitais moleculares de tal forma que a formação de ligação ocorre porque o orbital molecular ligante está completo e o correspondente orbital antiligante está vazio. Ignorando todos os elétrons internos, os OA  $2s$  dos dois

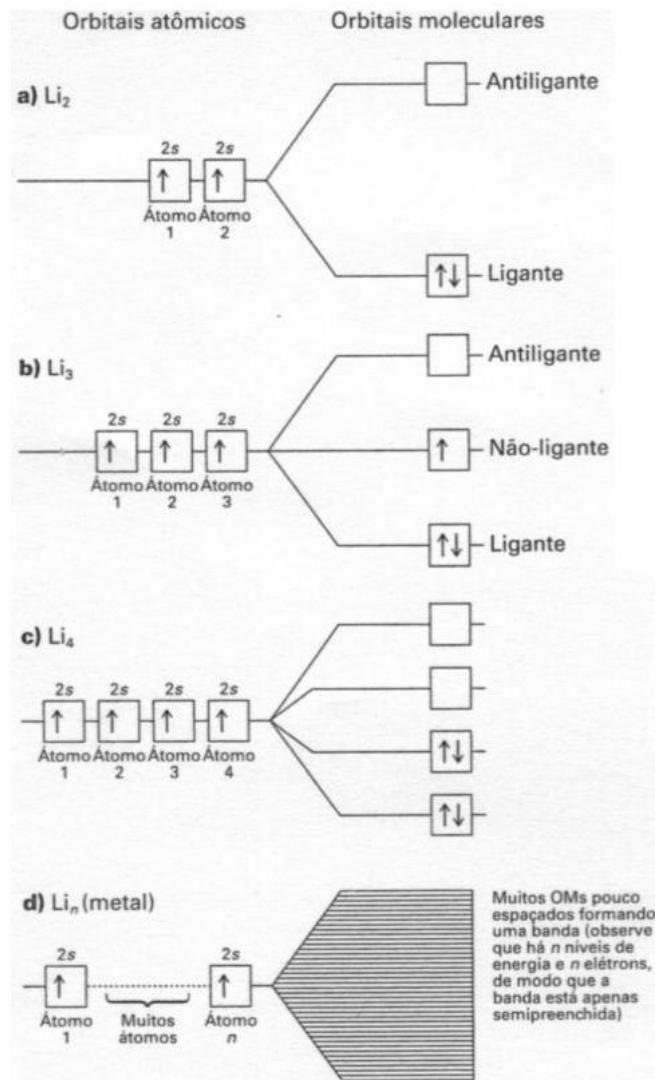
átomos de lítio se combinam para formar dois OM (um ligante outro antiligante). Os elétrons de valência ocupam o OM ligante (fig. 4.30a).

Suponha que existam três átomos de lítio ligando-se para formar  $\text{Li}_3$ . Haveria a combinação de três OA 2s para formar três OM (um ligante, outro não-ligante e outro antiligante). A energia do orbital não-ligante se situa entre a do orbital ligante e do antiligante. Os três elétrons de valência dos três átomos ocupariam a OM ligante e o OM não-ligante (fig. 4.30b).

No  $\text{Li}_4$ , os quatro OM (dois ligantes e dois antiligantes). A presença de dois OM não-ligantes entre os orbitais ligantes e antiligantes diminui a diferença de energia entre os mesmos. Os quatro elétrons de valência devem ocupar os dois OM de menor energia, ambos orbitais ligantes (fig. 4.30c).

A diferença entre os níveis energéticos dos vários orbitais diminui ainda mais à medida que aumenta o número de elétrons no "cluster". E, quando o número de átomos se torna muito grande, os níveis energéticos dos orbitais estão situados tão próximos uns dos outros que quase formam um contínuo (fig. 4.30).

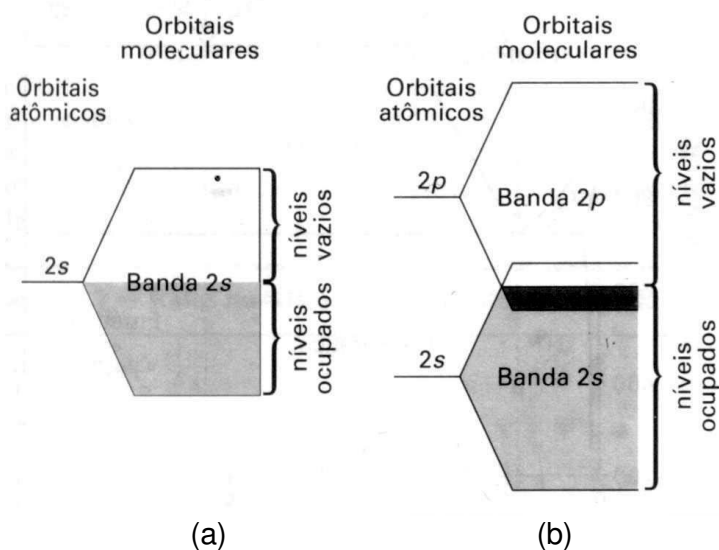
Por definição, o número de OA deve ser igual ao número de OM formados. Como existe apenas um elétron de valência por átomo de lítio e como um OM pode conter até dois elétrons, conclui-se que somente a metade dos OM da banda de valência 2s será preenchida (os OM ligantes). Assim, basta uma pequena quantidade de energia para promover um elétron para um OM desocupado.



**Figura 4.44** - Evolução dos diagramas de orbitais moleculares até a formação de bandas nos metais.

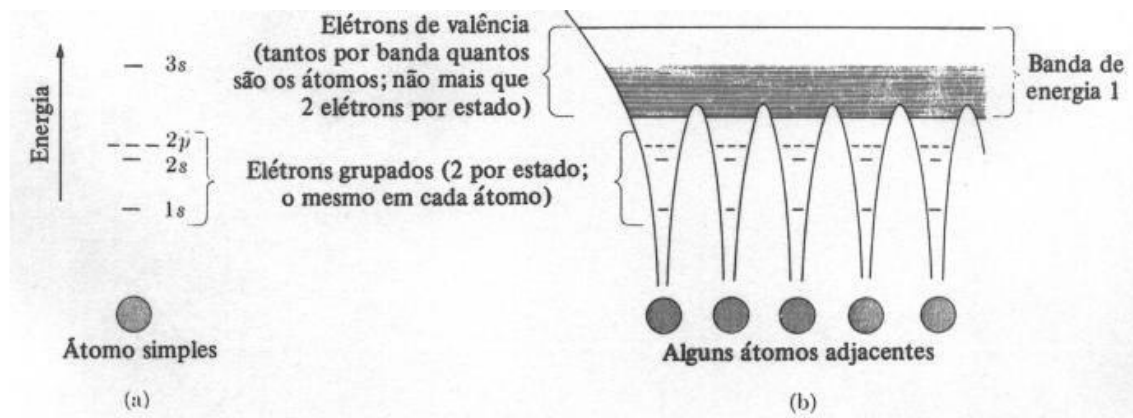
Os OM estendem-se nas três dimensões sobre todos os átomos no cristal, fazendo com que os elétrons passem a ter uma grande mobilidade, que é responsável pela acentuada condutividade térmica e elétrica dos metais. Quando, por exemplo, uma peça metálica é aquecida numa de suas extremidades, os elétrons ali situados adquirem energia e se movem para um OM desocupado, onde podem migrar rapidamente para qualquer outra parte do metal, o que faz com que a peça toda sofra uma elevação de temperatura. Do mesmo modo, a condução da eletricidade ocorre através de uma pequena perturbação que promove um elétron para um nível não-preenchido, onde ele pode mover-se rapidamente. Na ausência de um campo elétrico, igual número de elétrons se move em todas as direções. Quando um campo elétrico for aplicado, os elétrons se deslocarão na direção oposta ao campo e uma corrente líquida circulando a través do metal pode ser medida. A condução existe porque os OM se estendem por todo o cristal, e porque efetivamente não há um salto de energia entre os níveis preenchidos e vazios. No caso do Lítio da fig. 4.44 a ausência de intervalo de energia se explica pelo fato de

estarem ocupado somente os OM da banda de valência (ver figura 4.45a). Na figura 4.45b pode observar-se que no caso do berílio existem dois elétrons de valência por átomo os quais preencher a banda de valência, mas neste caso a parte superior da banda 2s se superpõe a parte inferior da banda 2p. Por causa desta superposição parte da banda 2p esta ocupada e parte da banda 2s esta vazia. Desta forma qualquer perturbação pode promover um elétron para a banda de condução onde ele pode mover-se por todo o cristal. Portanto o berílio se comporta como um metal.



**Figura 4.45** - Dois métodos pelos quais pode ocorrer condução: (a) orbitais moleculares metálicos no lítio mostrando uma banda semipreenchida; (b) orbitais moleculares metálicos no berílio mostrando bandas sobrepostas.

Finalmente na figura 4.46 é apresentada uma comparação dos diagramas de níveis eletrônicos num átomo isolado e numa agrupação de átomos para formar um cristal.

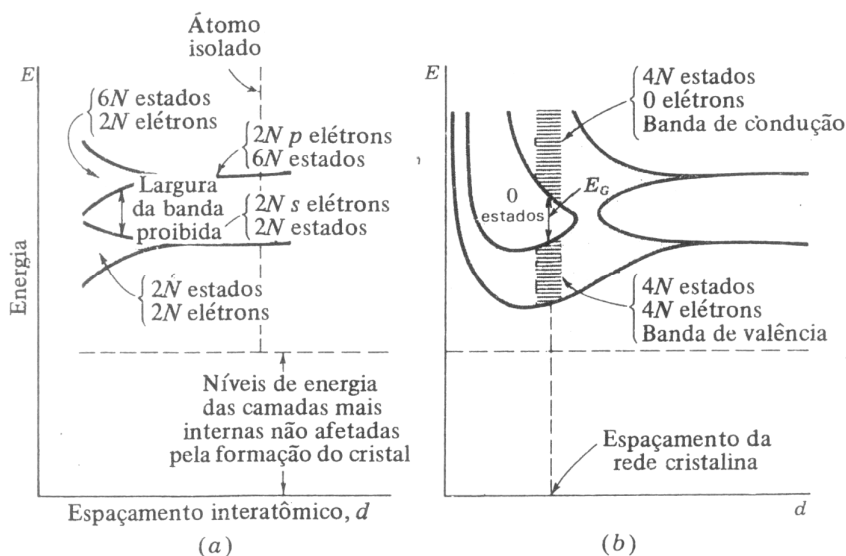


**Figura 4.46** - Elétrons de valência em um metal (sódio).



#### 4.7.2.3.1 A teoria de bandas de energia dos cristais

Os raios X e outros métodos revelam que a maioria dos metais e semicondutores possuem estrutura cristalina. Um cristal consiste em um conjunto de átomos ou moléculas (íons, se falarmos rigorosamente) constituídos por uma repetição regular em três dimensões de alguma unidade estrutural fundamental (célula unitária). Os níveis eletrônicos de energia para um átomo livre (como num gás, onde os átomos estão suficientemente afastados para que não haja influência mútua) não se aplicam ao átomo no cristal, pois o potencial que caracteriza a estrutura cristalina é agora uma função periódica no espaço, cujo valor em qualquer ponto é o resultado das contribuições de todos os átomos. Quando o cristal é formado pelos átomos, os níveis de energia dos elétrons das camadas mais internas de cada átomo não são afetados apreciavelmente pela presença dos átomos vizinhos; entretanto, os níveis de energia dos elétrons da camada mais externa são afetados consideravelmente, visto que estes elétrons são compartilhados por mais de um átomo no cristal. Os novos níveis de energia dos elétrons mais externos podem ser determinados por meio da Mecânica Quântica e sabe-se que o acoplamento entre os elétrons da camada mais externa dos átomos resulta em uma banda de estados de energia muito próximos, ao invés de níveis de energia muito separados do átomo isolado. (fig 4.47).



**Figura 4.47** - A figura mostra como os níveis de energia são divididos em bandas de energia, quando estes átomos são aproximados para formar o cristal.

Consideremos um cristal, formado por  $N$  átomos, de um elemento da tabela 4.9. Imaginemos que é possível variar o espaçamento entre átomos sem alterar o tipo da estrutura cristalina fundamental (célula unitária). Se os átomos estão suficientemente afastados de modo que a influência entre eles possa ser considerada desprezível, os níveis de energia coincidirão com aqueles do átomo isolado. As duas subcamadas externas para cada elemento da tabela 4.9 contêm dois elétrons  $s$  e dois elétrons  $p$ ; assim, se ignorarmos os níveis das camadas mais internas, poderemos ver no lado direito da figura 1.3<sup>a</sup> que há  $2N$  elétrons preenchendo completamente os possíveis  $2N$  níveis  $s$ , todos com a mesma energia. Visto que a subcamada atômica  $p$  apresenta seis estados possíveis, nosso cristal

imaginário com átomos muito espaçados possui  $2N$  elétrons, os quais preenchem em terço dos possíveis  $6N$  estados  $p$ , todos no mesmo nível.

Elemento	Número atômico	Configuração
C	6	$1s^2 2s^2 2p^2$
Si	14	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$
Ge	32	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$
Sn	50	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^2$

**Tabela 4.9** - Configuração eletrônica no grupo IVA.

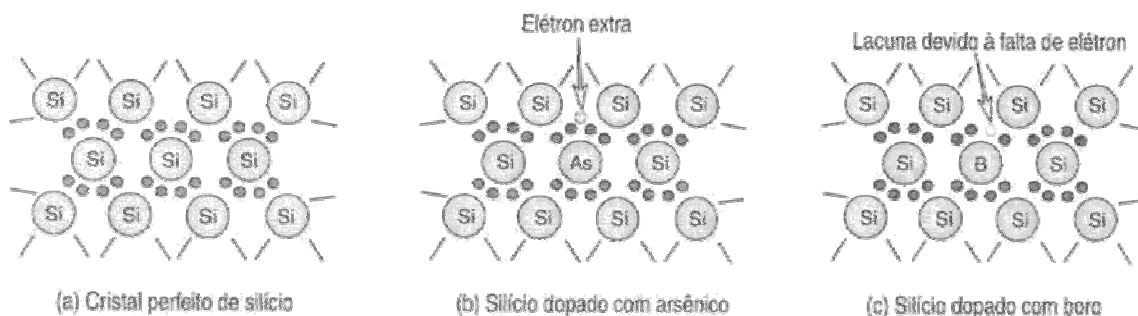
Se diminuirmos o espaçamento interatômico do nosso cristal imaginário (para isto basta que nos desloquemos da direita para a esquerda na fig. 4.47a, um átomo exercerá uma força elétrica sobre os átomos vizinhos. Devido a esta influência entre átomos, haverá superposição (interação) das funções de onda e o cristal se apresentará como um sistema eletrônico que obedece ao princípio da exclusão de Pauli. Assim, os  $2N$  estados  $s$  degenerados se expandem em energia. A separação entre níveis é pequena, mas como  $N$  é muito grande ( $\approx 10^{23} \text{cm}^{-3}$ ) o espalhamento total entre as energias máxima e mínima pode ser de vários elétron-volts, se a distância interatômica for diminuída suficientemente. Este grande número de níveis de energia discretos mas bastante próximos é chamada banda de energia e está indicado esquematicamente pela região inferior sombreada na fig. 4.47a. Os  $2N$  estados nesta banda estão totalmente preenchidos com  $2N$  elétrons. Analogamente, a região superior escura na fig. 4.47a é uma banda de  $6N$  estados, os quais possuem apenas  $2N$  dos seus níveis ocupados por elétrons.

Notamos que há um intervalo de energia (uma banda proibida) entre as duas camadas acima, o qual diminui quando o espaçamento atômico diminui. Para distâncias muito pequenas (não indicadas na fig. 4.47a, mas mostradas na fig. 4.47b), estas bandas ficarão superpostas. Sob tais circunstâncias os  $6N$  estados superiores unem-se com os  $2N$  estados inferiores, dando um total de  $8N$  níveis, metade dos quais são ocupados pelos  $2N + 2N = 4N$  elétrons disponíveis. Neste espaçamento cada átomo fornece quatro elétrons para a banda; assim sendo não podemos mais dizer que estes elétrons pertencem às subcamadas  $s$  ou  $p$  de um átomo isolado, mas sim que pertencem ao cristal como um todo. Levando isto em consideração, os elementos a tabela 4.8 são tetravalentes, pois cada um deles contribui com quatro elétrons para o cristal. A banda ocupada por estes elétrons é chamada de banda de valência.

Se o espaçamento entre os átomos decresce para um valor abaixo daquele para o qual as bandas se superpõem, então a interação entre átomos será muito grande. A estrutura de bandas de energia depende, então da orientação relativa dos átomos o espaço (a estrutura do cristal) e do número atômico, o qual determina a constituição elétrica de cada átomo. As soluções da equação de Schrödinger são complexas e aproximadas e foram obtidas para poucos cristais. Estas soluções nos levam a concluir que o diagrama de bandas de energia é algo parecido com o representado na fig. 4.47b. no espaçamento da rede cristalina (conforme indicado pela linha tracejada vertical) temos a banda de valência preenchida com  $4N$  elétrons separados pela banda proibida (onde nenhum estado de energia é permitido) de extensão  $E_G$  a partir da banda vazia que consiste em  $4N$  estados adicionais. Esta banda superior vazia é chamada de banda de condução.

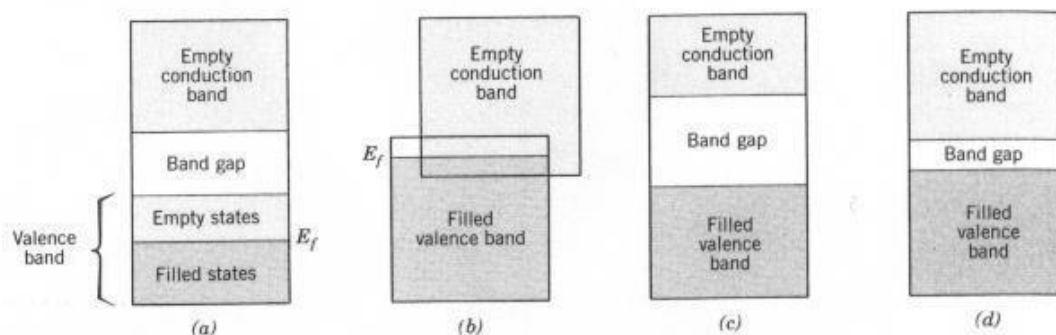
### 4.7.3 Condutores, isolantes e semicondutores

Praticamente toda a tecnologia moderna de comunicação (rádio, TV, fax, computadores, telefones, redes etc) tem base em fenômenos e processos relacionados com a condução de corrente elétrica de maneira muito controlada, por meio de dispositivos semicondutores incorporados em circuitos impressos. Esses dispositivos são feitos de silício muito puro ao qual foram acrescentadas quantidades muito pequenas de outros elementos das famílias adjacentes a sua na tabela periódica, processo chamado de dopagem.



**Figura 4.48** - Excesso ou deficiência de elétrons em um cristal de silício: (a) em um cristal perfeito de silício cada átomo possui quatro elétrons de valência, que circundam os átomos da rede; (b) quando se acrescenta arsênio como impureza, que tem cinco elétrons de valência, gera-se um cristal "doador" de elétrons; (c) se é acrescentado boro, alumínio ou gálio, com três elétrons externos, tem-se um cristal receptor.

Um cristal puro de silício é isolante, ou seja, mal condutor da eletricidade, o que significa que é necessário aplicar uma grande quantidade de energia para conseguir que os elétrons circulem ao longo do cristal. Em um cristal há uma enorme quantidade de átomos e, conseqüentemente, de elétrons (cada átomo de silício tem quatro elétrons de valência). Enquanto os níveis de energia nos átomos isolados estão bem diferenciados, nos sólidos, devido à quantidade de níveis, há uma continuidade desses níveis, chamados "faixas". Os elétrons de valência do silício ocupam o que se conhece como faixa de valência, de energias baixas. A faixa de condução, que tem níveis mais deslocados, mas não contém elétrons, possui energia alta. Só quando os elétrons do silício adquirem a energia suficiente para "pular" da faixa de valência à de condução é que o cristal pode conduzir a corrente elétrica. Em um metal, no qual as faixas de valência e de condução estão juntas, não é preciso muita energia para que os elétrons possam conduzir eletricidade. Isso também explica o brilho dos metais, pois basta a luz visível para que alguns elétrons se desloquem para energias mais altas e, depois, ao voltar, emitam a luz que observamos como brilho metálico.

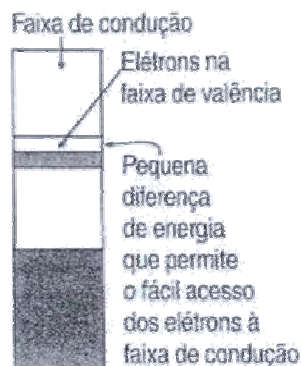


**Figura 4.49** - Estruturas de bandas (a) (b) em condutores, (c) isolantes e (d) semicondutores.

Nos condutores elétricos (metais) a banda de valência está ou apenas parcialmente preenchida ou existe uma sobreposição das bandas de valência e de condução. Assim, não há uma diferença apreciável entre OM preenchidos e vazios, e uma pequena quantidade de energia é suficiente para perturbar o sistema.

Nos isolantes (não-metais), a banda de valência está completa e uma perturbação envolvendo níveis dentro da própria banda é impossível. Por outro lado, há uma diferença apreciável de energia (intervalo de banda) entre a banda de valência e a banda vazia mais próxima. Assim, os elétrons não podem ser promovidos para um nível vazio, onde eles poderiam mover-se livremente.

Os semicondutores intrínsecos são basicamente isolantes onde o intervalo de energia entre as bandas adjacentes é suficientemente pequeno para que a energia térmica promova um pequeno número de elétrons da banda de valência para a banda de condução vazia. Tanto o elétron promovido para a banda de condução como o elétron desemparelhado que permanece na banda de valência podem conduzir a eletricidade. A condutividade dos semicondutores aumenta com a temperatura porque, à medida que aumenta a temperatura, também aumenta o número de elétrons promovidos para a banda de condução. Se, por exemplo, um cristal de silício for contaminado com um elemento que possua um elétron de valência a mais, como o arsênio, os níveis energéticos do material (silício mais arsênio) serão como aqueles apresentados na fig. 4.35. Isso porque o quinto elétron do arsênio não se liga com os outros átomos de Si, pois o Si só precisa de quatro elétrons, ficando livre para se movimentar dentro do cristal, porque a energia necessária para atingir a faixa de condução é muito menor que aquela do silício puro. Esses materiais são conhecidos como semicondutores tipo n (n de negativo). Analogamente, no silício contaminado com boro, haverá uma deficiência de elétrons na faixa de valência, e o cristal será um receptor de cargas, sendo chamado semicondutor tipo p.



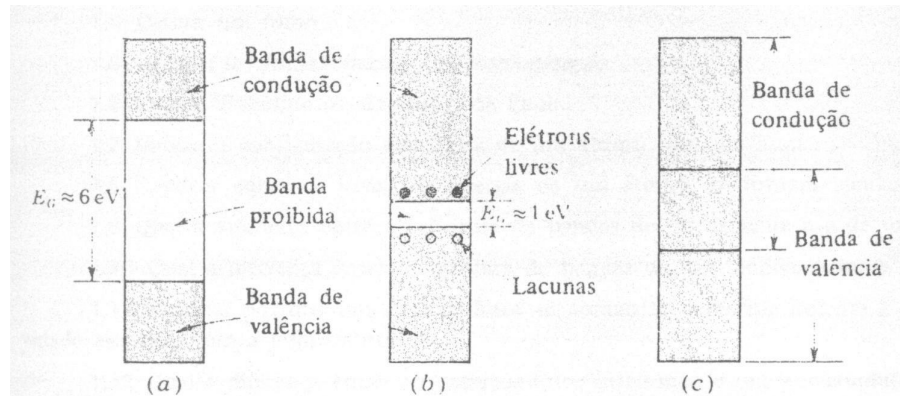
**Figura 4.50** - Semicondutor tipo n.

Um condutor muito pobre de eletricidade é chamado de isolante; um excelente condutor é um metal, e uma substância cuja condutividade está situada entre estes extremos é um semicondutor. Um material (qualquer) pode ser colocado em uma destas três classes, dependendo de sua estrutura de bandas de energia.

**Isolante:** A estrutura de bandas de energia da figura 4.51b em um trecho da rede cristalina é indicada esquematicamente na fig. 4.51a. Para o cristal de diamante (carbono) a região que não contém estados quânticos ( $E_G \approx 6\text{eV}$ ); esta grande banda proibida separa a região de valência preenchida da banda de condução vazia. Se aplicarmos um campo elétrico, a energia fornecida ao elétron para que passe da banda preenchida para a banda vazia será muito pequena; sendo assim, não haverá elétrons na banda de condução; portanto, não haverá condução de corrente, e dizemos que o diamante é um isolante.

**Semicondutor:** Uma substância cuja largura da banda proibida é relativamente pequena ( $\approx 1\text{eV}$ ) é chamada semicondutor. Grafita, uma forma cristalina do carbono, mas com simetria cristalina diferente da do diamante, possui um pequeno valor de  $E_G$  e por esse motivo é um semicondutor. Os mais importantes semicondutores usados na indústria e em laboratórios são germânio e silício, cujos valores de  $E_G$  são  $0,785\text{eV}$  e  $1,21\text{eV}$ , respectivamente, a uma temperatura de  $0\text{K}$ . Energias desta ordem não podem, normalmente, ser obtidas de um campo elétrico aplicado e assim, a banda de valência permanece cheia e a banda de condução vazia; portanto, a baixas temperaturas estes materiais são isolantes. Veremos a seguir que a condutividade aumenta com a temperatura. Estas substâncias são conhecidas como semicondutores intrínsecos (puros).

Quando a temperatura aumenta, alguns dos elétrons de valência adquirem energia térmica maior do que  $E_G$  e, assim, movem-se para a banda de condução, tornando-se elétrons livres; isto é, podem mover-se sob a influência de campos muito pequenos. Estes elétrons de condução são indicados esquematicamente por pontos na fig. 4.51b. O material que antes era isolante torna-se agora ligeiramente condutor: é um semicondutor. O silício e o germânio, quando puros, são conhecidos como semicondutores intrínsecos. A ausência de um elétron na banda de valência é representada por um pequeno círculo na fig. 4.51b e é chamada de lacuna. A expressão "lacunas em um semicondutor" refere-se, portanto, aos níveis de energia "preenchidos com vazios" ou, em outras palavras, refere-se a uma banda de valência preenchida do outro modo (com vazios, isto é, ausência de elétrons).



**Figura 4.51** - Estrutura de bandas de energia de (a) um isolante, (b) um semicondutor e (c) um metal.

A importância da lacuna é que ela é útil como portadora de eletricidade, comparável em eficiência ao elétron livre. Se certos átomos de impureza forem introduzidos no cristal, haverá a criação de estados de energia permitidos na banda proibida; sendo assim, estes níveis de impureza também contribuem para a condução. Um material semicondutor onde predominam estes mecanismos de condução é chamado de semicondutor extrínseco (impuro).

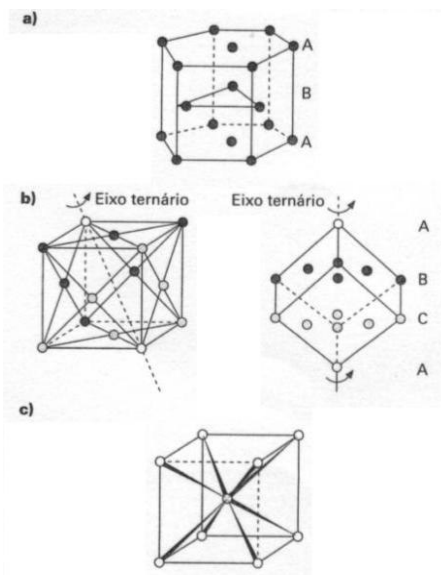
Visto que a largura da banda proibida do cristal é função do espaçamento interatômico, não é surpreendente que  $E_G$  dependa de alguma maneira da temperatura; determinou-se experimentalmente que  $E_G$  diminui com a temperatura.

**Metal:** Um sólido que contém uma estrutura de bandas parcialmente preenchida é chamado metal. Sob a influência de um campo elétrico aplicado, os elétrons podem adquirir uma energia adicional e mover-se para os estados superiores (de maior energia); visto que estes elétrons constituem a corrente, esta substância é um condutor e a região parcialmente preenchida é a banda de condução. Um exemplo da estrutura de bandas do metal é dado na fig. 4.51c, que mostra a superposição das bandas de valência e condução.

#### 4.7.4 Estrutura cristalina dos metais

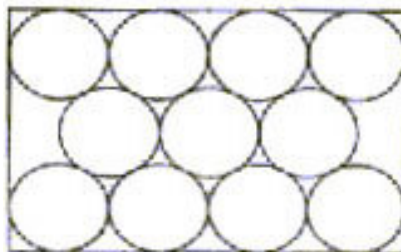
Os íons metálicos estão dispostos segundo um dos três arranjos:

- cúbico de empacotamento compacto (cubo de face centrada ou FCC);
- hexagonal compacto ou HCP;
- cúbico de corpo centrado ou BCC.



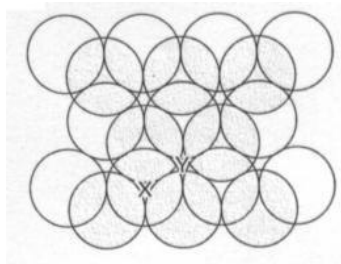
**Figura 4.52** - Estruturas metálicas: (a) hexagonal compacta, (b) cúbica compacta e (c) cúbica de corpo centrado.

Nos arranjos cúbico compacto (FCC) e hexagonal compacto (HCP), os átomos se encontram o mais próximo possível uns dos outros. Supõe-se então que os íons metálicos se comportem como se fossem esferas, preenchendo o espaço o mais efetivamente possível, sendo que cada esfera toca seis outras numa mesma camada. Uma segunda camada de esferas se dispõe sobre a primeira de forma a se encaixar nas concavidades da primeira. Assim, uma esfera da primeira camada toca três esferas da camada acima dela, assim como três esferas de uma camada situada abaixo dela. O número de coordenação nestes arranjos é 12 e as esferas ocupam 74% do espaço total.



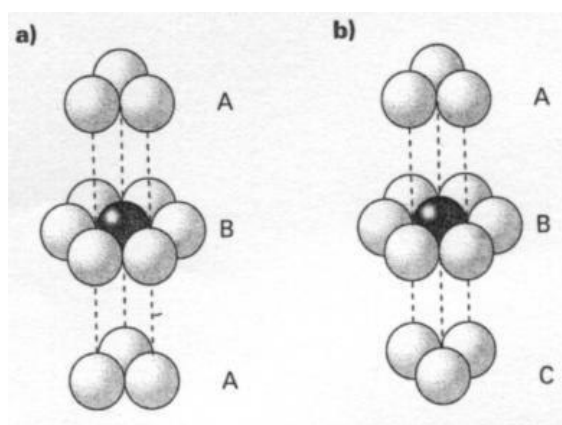
**Figura 4.53** - Empacotamento compacto de esferas em duas dimensões.

São possíveis dois arranjos, sendo que cada esfera preserva o arranjo de empacotamento compacto. Imaginemos três camadas de esferas. Se uma esfera da terceira camada for colocada na depressão X da fig. 4.54, esta ficará exatamente acima de uma esfera da primeira camada. Essa disposição ocorre com todas as esferas das duas camadas e este esquema de empacotamento que se repete é ABABAB... (a primeira camada representada por A e a segunda por B). Essa estrutura é designada hexagonal compacta.



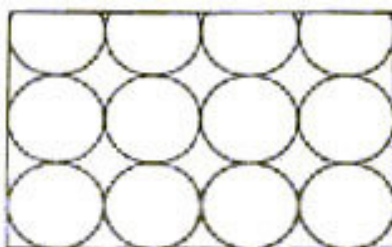
**Figura 4.54** - Duas camadas superpostas de esferas de empacotamento compacto.

A outra possibilidade é da primeira esfera da terceira camada ser colocada na depressão Y da fig. 4.54. Nesse caso, essa esfera não estará exatamente acima de uma esfera da primeira camada, assim como ocorre para todas as esferas das duas camadas. Representando as três camadas por A, B e C, o esquema de repetição das camadas será ABCABCABC... Essa estrutura é cúbica compacta.



**Figura 4.55** - Disposição dos 12 vizinhos mais próximos em estruturas (a) hexagonal e (b) cúbico compacto.

Na estrutura cúbica de corpo centrado, as esferas se encontram em camadas segundo a fig. 4.56. Essa forma de empacotamento é menos eficiente na ocupação do espaço que o empacotamento compacto, ocupando 68% do espaço total e apresentando número de coordenação 8.



**Figura 4.56** - Arranjo cúbico de corpo centrado em duas dimensões.

Propriedades mecânicas como maleabilidade e ductibilidade dependem da facilidade com que as camadas adjacentes de átomos podem deslizar uma sobre as outras. Essas propriedades são também afetadas por imperfeições físicas. A possibilidade de ocorrer o deslizamento dos planos é maior nos materiais com estruturas cúbicas e empacotamento compacto, pois são altamente simétricas e



apresentam planos de deslizamentos das camadas densamente empacotadas em quatro direções. Isso explica porque os sólidos com esse tipo de empacotamento são geralmente mais moles e mais facilmente deformáveis.

Como pode ser observado na fig. 4.57, o tipo de empacotamento varia com a posição do elemento na tabela periódica. Isso está relacionado com o número de elétrons s e p em cada átomo que podem participar da ligação metálica.

Os elementos metálicos comumente reagem com outros elementos metálicos, formando uma grande variedade de ligas. Estes se assemelham a metais e apresentam as propriedades dos metais.

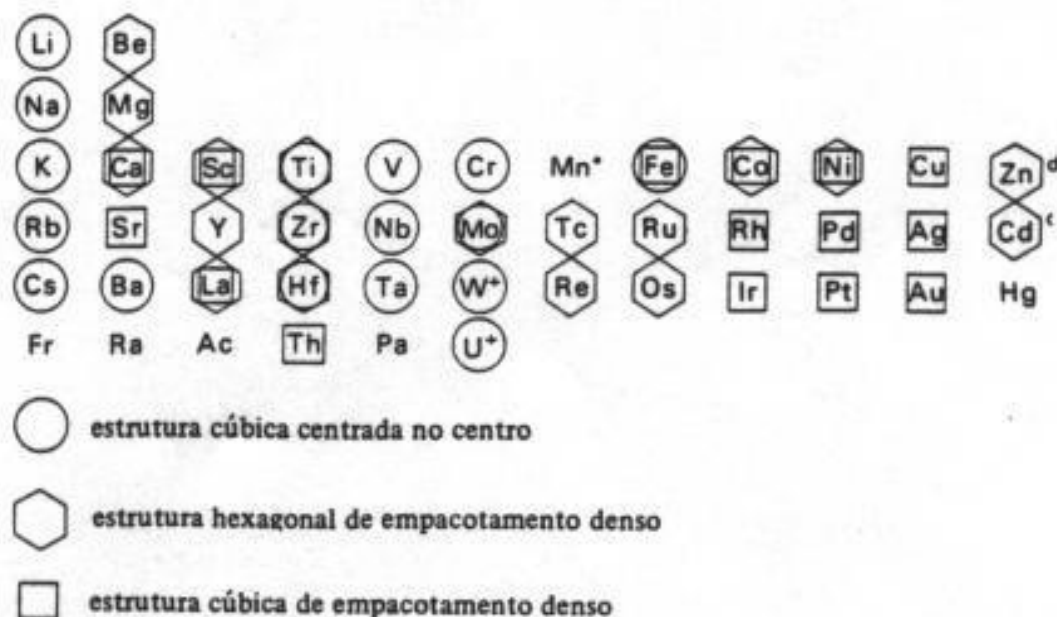


Figura 4.57 - As estruturas dos metais na tabela periódica.

#### 4.8 Ligações secundárias

No interior da molécula, os átomos são mantidos unidos por ligações primárias muito fortes, as quais dependem de forças eletrostáticas relativamente elevadas. Ao mesmo tempo, forças eletrostáticas mais fracas, de natureza secundária, dão origem a atrações entre uma molécula qualquer e suas vizinhas. Apenas desta maneira é que se pode explicar o fato de que um gás se condensa para formar um líquido e de que um líquido se cristaliza para formar um sólido. Propriedades importantes como o ponto de fusão e solubilidade são influenciadas pelas forças eletrostáticas secundárias que atuam entre as moléculas.

Num gás nobre, a camada de valência está completa e neste caso nenhuma das ligações primárias pode ser efetiva, já que requerem ajustes entre elétrons de valência. Como resultado, os átomos desses gases nobres têm pequena atração um pelo outro e com raras exceções permanecem monoatômicos nas temperaturas comuns. Somente em temperaturas extremamente baixas, quando as vibrações térmicas tenham sido reduzidas, estes gases elementares se condensam. Essa condensação torna evidente que há atrações interatômicas fracas mantendo juntos os átomos.

O mesmo é válido para as moléculas, que têm seus requisitos de valência satisfeitos por ligações no interior molecular. A condensação molecular ocorre somente quando as vibrações térmicas são suficientemente reduzidas em energia a fim de permitir que as forças fracas se tornem notadas.

A. Gases nobres			B. Moléculas simples		
Gás	Temperatura de fusão, K	Temperatura de ebulição, K	Molécula	Temperatura de fusão, K	Temperatura de ebulição, K
He	0,96*	4,25	Simétrica		
Ne	24,5	27	H <sub>2</sub>	14,02	21
Ar	84	87,5	N <sub>2</sub>	63	78
Kr	116	120	O <sub>2</sub>	55	90
Xe	161	166	CH <sub>4</sub>	88	145
Rn	202	211	CCl <sub>4</sub>	250	349
			C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	135	274
			Polar		
			NH <sub>3</sub>	195	240
			CH <sub>3</sub> Cl	113	259
			H <sub>2</sub> O	273	373

\* Ponto de fusão com 26 atmosferas de pressão. Na pressão de uma atmosfera o hélio permanece líquido, tão mais próximo de 0 K (−273,16°C) esteja.

**Tabela 4.10** - Temperaturas de fusão e ebulição de gases.

O físico Johannes Diderik van der Waal, em 1873 fez algumas correções na equação  $PV = RT$ , válida apenas para gases “perfeitos”, que passou a ser

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (4.34)$$

onde  $b$  é uma constante que depende do volume real das moléculas do gás,  $a$  é também uma constante sendo que  $\frac{a}{V^2}$  representa a perda de pressão devido às forças de atração entre as moléculas do gás. Uma molécula ou um átomo estável é, como um todo, eletricamente neutro, pois tem prótons e elétrons em igual número. Porém, o “centro” das cargas positivas não deve, necessariamente, coincidir com o centro das cargas negativas. Desse modo, pode-se considerar que a molécula (ou um átomo isolado) possui um “momento de dipolo” resultante. Em essência, existe um dipolo elétrico sempre que existir alguma separação de uma porção positiva de uma negativa em um átomo ou molécula. Essas forças interatômicas fracas são comumente agrupadas como forças de van der Waals, que são de quatro tipos principais, conforme as seções que se seguem.

O momento dipolar ( $\mu$ ) mede a separação de cargas no interior da molécula. Numa molécula linear, como o CO<sub>2</sub>, na qual seus extremos C – O são polares, como um todo é apolar porque as polaridades se cancelam. Já a molécula de H<sub>2</sub>O (não linear) é polar. A forma da molécula é fundamental para determinar seu momento dipolar.

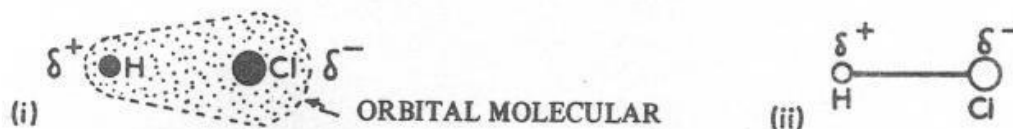
Todas as moléculas diatômicas homonucleares, tais como O<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, são não-polares (ou apolares). Ambos os átomos têm a mesma eletronegatividade e os elétrons compartilhados sofrem igual atração por ambos os núcleos e a densidade eletrônica é simétrica ao redor da linha que une ambos os núcleos.

As moléculas diatômicas heteronucleares, como HF, são polares, pois hidrogênio e flúor são diferentes em eletronegatividade, o que causa uma distribuição assimétrica da densidade eletrônica da molécula, que se distorce em direção do núcleo do flúor.

As ligações covalentes polares podem ser consideradas como intermediárias entre ligações covalentes puras (apolares), como no  $H_2$ , e as ligações iônicas puras. De fato, a ligação covalente polar costuma ser descrita em termos do seu caráter iônico parcial, que é maior quanto maior for a diferença de eletronegatividade entre os átomos da molécula.

#### 4.8.1 Atração entre dipolos permanentes

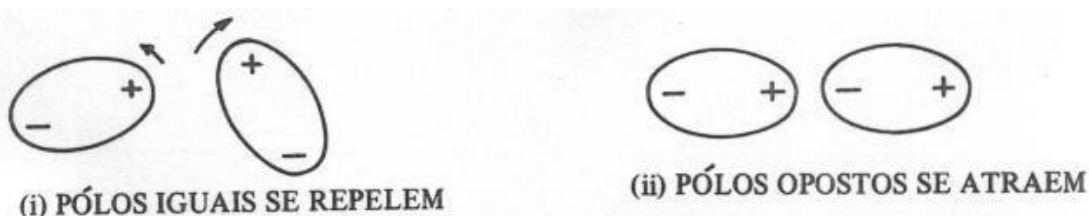
Moléculas assimétricas como  $NH_3$  e  $CH_3Cl$ , por exemplo, jamais têm coincidentes os centros de suas cargas negativas e positivas. Uma molécula do gás HCl contém um átomo de hidrogênio e um átomo de cloro unidos por ligação covalente. No entanto, os elétrons tendem a se concentrar com maior densidade na região do núcleo do cloro (que contém mais cargas positivas). A distribuição desigual dos elétrons, no orbital molecular, é equivalente a uma separação de cargas. Por essa razão, o núcleo de hidrogênio tende a ser mais “exposto”, de tal maneira que esta parte da molécula tem uma pequena carga elétrica resultante positiva ( $\delta^+$ ). Ao contrário, a parte da molécula referente ao núcleo de cloro, está carregada com uma carga negativa de igual valor ( $\delta^-$ ). Essas condições resultam na existência de um momento de dipolo na molécula de HCl.



**Figura 4.58** - Orbital molecular do HCl e a formação de um momento de dipolo.

Uma molécula que apresenta momento de dipolo é denominada polar, enquanto uma molécula de  $H_2$ , na qual as cargas estão igualmente distribuídas, é denominada não-polar ou apolar, devido ao fato de que a mesma, tendo uma simetria, não possui momento de dipolo. As moléculas polares, dependendo da maneira como estão orientadas, vão sofrer atração (ou repulsão) das moléculas polares vizinhas.

O grau de alinhamento mútuo dos dipolos é que governa a extensão da atração intermolecular. As forças dos dipolos são bastante dependentes da temperatura, pois o alinhamento é contrabalançado pela agitação térmica.



**Figura 4.59** - Repulsão e atração eletrostática entre dois dipolos permanentes.

#### 4.8.2 Atração entre dipolos permanentes e dipolos induzidos

Em alguns casos, a proximidade de uma molécula fortemente polar pode afetar o orbital de um átomo de gás nobre ou de uma molécula simétrica apolar. Considere que o “terminal positivo” de um dipolo permanente aproxima-se de um átomo ou molécula apolar na qual a nuvem de elétrons é grande, difusa e passível de fácil distorção. A nuvem de elétrons da partícula apolar é atraída para o terminal positivo do dipolo permanente. Isso leva a uma distorção da nuvem de elétrons da partícula apolar, a ponto de formar um dipolo transitório. Essa distorção de uma nuvem de elétrons é denominada de polarização. O pólo positivo do dipolo permanente atrai os elétrons do átomo ou molécula apolar. O dipolo induzido e o dipolo permanente ficam, então, numa posição tal, que se atraem mutuamente. Contudo, isso não ocorre até que sejam atingidas baixas temperaturas.



Figura 4.60 - Formação de um dipolo induzido.

#### 4.8.3 Forças de dispersão ou forças de London (atração entre dipolos induzidos flutuantes)

Apesar de existirem muitas moléculas que são apolares, ou seja, cuja distribuição espacial de elétrons é simétrica com relação à carga positiva do núcleo, todas as moléculas e átomos de gases nobres têm momentos de dipolo transitórios ou flutuantes. A natureza desses dipolos depende da posição dos elétrons em cada instante que varia com os constantes movimentos dos elétrons e movimentos vibracionais atômicos. Estes movimentos podem causar instantâneas e de vida curta, distorções da simetria elétrica de alguns átomos ou moléculas, que criam um pequeno dipolo elétrico. Este pequeno dipolo pode produzir um deslocamento da distribuição de elétrons de um átomo ou molécula adjacente e induzir este a ser também um dipolo e ficar fisicamente ligado a si.

Considere o caso de dois átomos de um mesmo gás nobre, muito próximos entre si nas três situações da fig. 4.61. Se a nuvem de elétrons está uniformemente distribuída (i), não haverá momento de dipolo resultante em nenhum átomo e, conseqüentemente, os átomos nunca irão sofrer atração ou repulsão mútua. Por outro lado, se houver uma distorção não uniforme da nuvem de elétrons (ii), os átomos irão se repelir mutuamente. Se a nuvem de elétrons estiver distribuída como em (iii), a nuvem de elétrons do átomo A será atraída pelo núcleo “desprotegido” do átomo B.

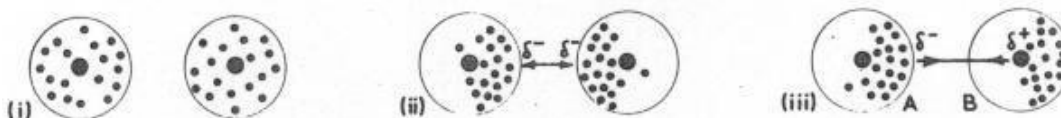


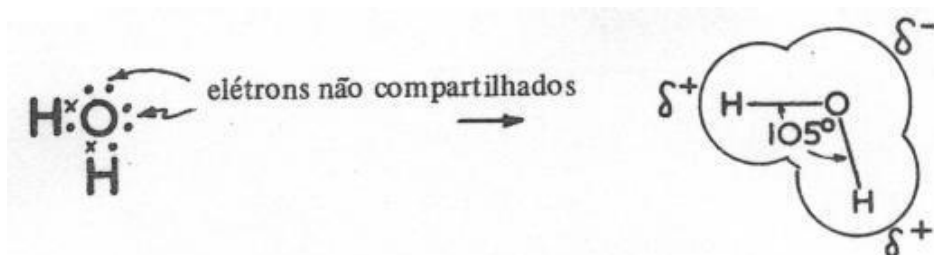
Figura 4.61 - Formação de forças de dispersão entre dois átomos.

O deslocamento de cargas elétricas necessárias para produzir um dipolo é temporário e randômico. Dessa maneira, não há dipolo resultante se considerarmos a molécula como um todo, por um determinado período de tempo. Todavia, se ele tiver, num instante qualquer, um momento de dipolo, este irá induzir outro em uma molécula vizinha, e surgirá então uma força de atração entre ambas. É de se supor, que essas interações devem ser em grande parte responsáveis pelas ligações de van der Waals, entre átomos e moléculas apolares. Com exceção de poucos casos onde existem momentos de dipolos bastante fortes (pontes de hidrogênio), essas forças, quando consideradas em conjunto, excedem em magnitude todas as outras forças intermoleculares. Em geral, quanto maior a molécula e quanto mais elétrons tiver, mais fortes serão as forças de London.

A liquefação e, em alguns casos, a solidificação de gases inertes e de outras moléculas simetricamente e eletricamente neutras, como  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_2$ , são possíveis devido a esse tipo de ligação. As temperaturas de fusão e de ebulição são extremamente baixas para materiais nos quais predomina a ligação de dipolos induzidos. Os sólidos moleculares tendem a ser moles, pois as forças intermoleculares nesse caso são fracas. Eles não são condutores de eletricidade pois não possuem partículas carregadas. (Contrariamente aos compostos iônicos, as substâncias moleculares não conduzem corrente elétrica mesmo no estado líquido.)

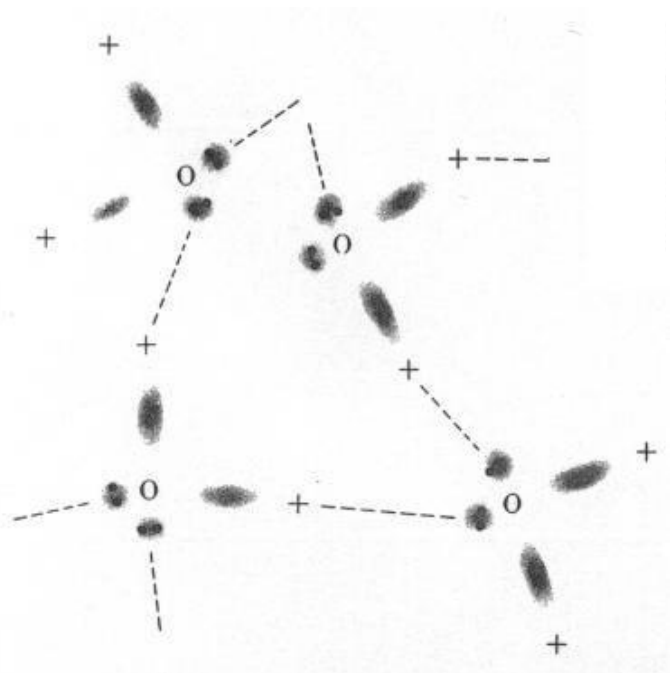
#### 4.8.4 Ponte de hidrogênio

Este tipo de força de ligação consiste em um caso especial que ocorre em moléculas polares. Quando um átomo de hidrogênio está ligado de forma covalente a átomos pequenos e de alta eletronegatividade, tais como carbono, oxigênio, nitrogênio ou flúor, estabelece-se um dipolo permanente de magnitude elevada. Isso se dá porque a nuvem de elétrons tende a ficar concentrada ao redor da parte da molécula que contém os núcleos desses átomos, ficando relativamente desprotegido o núcleo de hidrogênio positivamente carregado (que nada mais é que um próton puro). Dessa maneira, surgem elevadas forças de atração dipolo-dipolo. Essas forças são fundamentalmente da mesma natureza, mas de magnitude muito maior do que as forças dipolo-dipolo permanentes, descritas anteriormente.



**Figura 4.63** - A base da ponte de hidrogênio na molécula de água.

Este efeito ocorre nas moléculas de água. Nesse caso, a parte da molécula, onde fica situado o átomo de oxigênio, contém os elétrons não compartilhados. Essa parte está carregada negativamente, enquanto que as partes de hidrogênio estão carregadas positivamente. Os átomos de hidrogênio formam “pontes” entre si e os átomos de oxigênio de outras moléculas. Isso faz com que as moléculas se liguem entre si com uma energia de ligação de aproximadamente 30kJ/mol, que é uma energia consideravelmente alta entre as ligações de van der Waals.



**Figura 4.64** - Pontes de hidrogênio na água.

Aproximadamente dois terços do valor de vaporização da água, no ponto de ebulição, são gastos na destruição das pontes de hidrogênio. O ponto de ebulição da água é anormalmente alto, devido ao número de ligações de hidrogênio existentes. A água, com um peso molecular de 18 uma, tem o ponto de ebulição mais alto entre todas as moléculas com peso molecular menor que 100 uma.

A molécula de HCl não possui uma forte ligação de hidrogênio por causa do elevado tamanho do átomo de cloro. Já a molécula de HF possui uma forte ligação de hidrogênio devido a o pequeno tamanho do átomo de flúor e a alto caráter eletronegativo do mesmo.

#### 4.9 Referências bibliográficas do capítulo

- CALLISTER JR., W. D. **Materials science and engineering**: an introduction. 4. ed. New York: J. Wiley & Sons, 1997.
- GARRITZ RUIZ, A.; CHAMIZO GUERRERO, J. A. **Química**. São Paulo: Prentice Hall, 2002.
- HIGGINS, R. A. **Propriedades e estruturas dos materiais em engenharia**. São Paulo: Difel, 1982.
- LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. 5. ed. São Paulo: E. Blucher, 2001.
- MAHAN, B. H; MYERS, R. J. **Química**: um curso universitário. 4. ed. São Paulo: E. Blucher, 1997.
- MILLMAN, J; HALKIAS, C. C. **Eletrônica**: dispositivos e circuitos. Rio de Janeiro: Makron Books, 1981. V. 1.
- PADILHA, A. F. **Materiais de engenharia**: microestrutura e propriedades. São Paulo: Hemus, 1997.



2. Elaborar um croqui mostrando os átomos presentes. Geralmente, eliminando o H, o elemento menos eletronegativo deve ocupar a posição central.
3. Unir os átomos com uma linha representando um par de elétrons. Contar a quantidade de ligações desenhadas,  $n$ . A quantidade total de elétrons da ligação será então:

$$N_{ee} = 2n$$

4. Subtrair o número obtido no passo 3 do obtido no passo 1, para obter a quantidade de elétrons restantes, que serão os não-ligantes ou elétrons livres.

$$N_{el} = N_t - N_{ee}$$

- Distribuí-los aos pares entre os átomos externos, até que cada um deles tenha oito, com exceção do hidrogênio que terá dois. Se ainda restarem elétrons, colocá-los no átomo central.
5. Se o átomo central não pertence aos grupos 1, 2 ou 13 da tabela periódicas e tem menos de oito elétrons, usar o número necessário de elétrons dos átomos exteriores (com exceção dos halogênios) para conseguir o octeto, ou então chegar o mais próximo possível, formando ligações duplas ou triplas.
  6. Para saber a carga formal de cada átomo, contar a quantidade de elétrons que este possui na molécula (lembrando que para cada ligação só pode ser usado um elétron) e subtraí-la da quantidade de elétrons que a molécula possui no estado neutro.
  7. No caso de átomos centrais com número de elétrons maior que 10, movimentar pares de elétrons dos átomos externos para diminuir a carga formal, podendo inclusive igualá-la a zero.



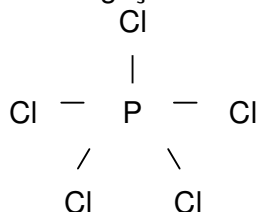
Passo	$\text{NO}_2$	$\text{ClO}_4^-$	$\text{CO}_3^{2-}$	$\text{PCl}_4^+$	$\text{SO}_2$
1 $N_v$	17	32	24	32	18
2					
3 $N_{\text{oe}}$ $N_v - N_{\text{oe}}$	4 13	8 24	6 18	8 24	4 14
4					
5					
6					
7					

**Tabela 4.11** - Alguns exemplos de aplicação do procedimento de desenho de estruturas de Lewis.

Na tabela 4.11, verificamos que o resultado final dos exemplos mostra diversas violações da regra do octeto:

- o N no dióxido de nitrogênio está rodeado por sete elétrons;
- o Cl no íon perclorato está rodeado por 13 elétrons;
- o S no dióxido de enxofre está rodeado por 10 elétrons.

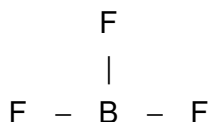
Como foi dito, há exceções à regra do octeto que consistem em um número significativo de casos. Por exemplo, consideremos a molécula de pentacloreto de fósforo,  $\text{PCl}_5$ , na qual o átomo de fósforo é ligado covalentemente a cinco átomos de cloro. O número total de elétrons de valência é 40 (5 do P e 35 dos cinco átomos de Cl). O P é o átomo central e forma cinco ligações:



Neste caso, a camada de valência do átomo de fósforo possui 10 elétrons. Os orbitais ocupados pelos cinco pares são o orbital 3s, os três orbitais 3p e um dos

orbitais 3d do fósforo. Neste caso, dizemos que a camada de valência se expandiu, de maneira a acomodar os cinco pares de elétrons. A expansão da camada de valência somente é possível se o átomo tem orbitais  $nd$  ou  $(n-1)d$  que podem ser usados além dos orbitais  $ns$  e  $np$ . As camadas de valência de átomos dos primeiro e segundo períodos não podem ser expandidas porque não existem  $1d$  e  $2d$  e os orbitais  $3d$  não são disponíveis, pois apresentam uma energia muito alta.

No caso de átomos tais como Be e B que possuem menos de quatro elétrons na última camada, a regra do octeto não é obedecida. Este é o caso do trifluoreto de boro,  $BF_3$ :



Aqui, a camada de valência do boro é ocupada por apenas três pares de elétrons, pois o número total de elétrons de valência é insuficiente para atingir o octeto. Novamente a regra do octeto é desrespeitada. A regra do octeto também não é válida no caso de moléculas com número ímpar de elétrons, como a  $NO$  e o  $ClO_2$ , nem explica por que o  $O_2$  é paramagnético com dois elétrons desemparelhados.

Apesar dessas exceções, a regra do octeto é muito útil e explica satisfatoriamente o número de ligações formadas em moléculas simples. Contudo, ela não fornece nenhuma informação sobre a estrutura das moléculas.


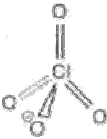
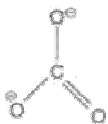
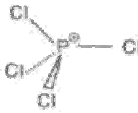

Quando escrevemos uma estrutura de Lewis, podemos reconhecer dois tipos de elétrons que rodeiam cada átomo:

- os grupos de elétrons ligantes: dois em uma ligação simples, quatro em uma dupla ou seis em uma tripla;
- os elétrons livres que, salvo algumas exceções, estão ligados aos pares.

Esses grupos de elétrons se repelem, mantendo-se o mais longe possível entre eles. Por exemplo, a tabela 4.11 mostra a geometria final das moléculas da tabela 4.11. Na segunda fileira da tabela foi contado o número de grupos eletrônicos, que devem se afastar o máximo possível. No caso do  $NO_2$ . Observamos os seguintes três grupos em volta do nitrogênio:

- um elétron livre;
- um par de elétrons ligados com um oxigênio e
- dois pares de elétrons formando uma ligação dupla com o outro oxigênio.

Como temos três grupos, cada um deve ficar a  $120^\circ$  do outro. Da mesma maneira, como a parecem quatro grupos no perclorato,  $ClO_4^-$ , e no  $PCl_4^-$ , a distribuição que lhes permite afastar-se ao máximo uns dos outros consiste em colocá-los nos vértices de um tetraedro regular. As geometrias previstas mediante esse raciocínio (chamado de teoria da repulsão dos pares eletrônicos da camada de valência) são precisamente as que as moléculas e os íons têm na realidade.

	$\text{NO}_2$	$\text{ClO}_4^-$	$\text{CO}_3^{2-}$	$\text{PCl}_4^+$	$\text{SO}_2$
Número de grupos eletrônicos em volta do átomo central	3	4	3	4	3
Ângulo aproximado	O-N-O = $120^\circ$	O-Cl-O = $109,5^\circ$	O-C-O = $120^\circ$	Cl-P-Cl = $109,5^\circ$	O-S-O = $120^\circ$
Fórmula estrutural					
Geometria dos átomos na molécula ou íon	Angular	Tetragonal	Triangular (ou trigonal plana)	Tetragonal	Angular

**Tabela 4.12** - Geometria molecular dos exemplos da tabela 4.11.

O fenômeno da repulsão dos pares de elétrons da camada de valência será detalhado nas seções seguintes.

## LISTA DE EXERCÍCIOS

### LIGAÇÕES QUÍMICAS

- 1) Indique que tipo de composto (iônico ou covalente) seria esperado das possíveis combinações binárias dos seguintes elementos: O, F, Cs, Cl, Na. Considere a eletronegatividade dos elementos.
- 2) Compare as propriedades das substâncias sólidas em função do tipo de ligação que formam (tipo de rede, força de ligação, propriedades e indique alguns exemplos).
- 3) Os compostos iônicos seguintes cristalizam, todos em uma rede NaCl: MgO, MgS, MgSe e MnO. Suas distâncias interiônicas são: 2,10; 2,60; 2,73 e 2,24 Å. Se o raio do íon  $S^{2-}$  é de 1,84 Å. Quais os raios dos demais íons nos outros compostos.
- 4) Calcule a força atrativa entre um íon  $K^+$  e um íon  $O^{2-}$  os centros dos quais estão separados por uma distância de 1.5nm.
- 5) Usando a Tabela periódica determine o número de ligações covalentes que são possíveis para os elementos Ge, P, Se, e Cl.
- 6) Que ligações químicas devem ser formadas por cada um dos seguintes materiais: Xe, borracha, Fluoreto de Cálcio ( $CaF_2$ ), W, CdTe?
- 7) Explique porque o ponto de ebulição do HF é maior que o ponto de ebulição do HCl (19,4 versus  $-85^{\circ}C$ ) embora o massa molecular do HF seja menor.
- 8) O Cl apresenta afinidade eletrônica maior que o F (Flúor), mas sua eletronegatividade é menor que a do F. Qual das extremidades da molécula de ClF você esperaria que fosse positiva? Explique a resposta.
- 9) Descreva brevemente as ligações químicas secundárias.
- 10) Descreva detalhadamente a ligação metálica.
- 11) Na formação de um par NaCl, quando o Na neutro se ioniza para  $Na^+$ , há um consumo de energia de 5.14eV. Quando o  $Cl^-$  é adicionado há um ganho de 3.82eV. Os raios iônicos do  $Na^+$ , e do  $Cl^-$  são respectivamente 0.98 e 1.81Å. Utilizando a expressão abaixo, calcular a energia de ligação do par NaCl em Joules e eV. Antes de fazer os cálculos, indique, qualitativamente, a origem dessa expressão.
- 12) Para cada uma das seguintes moléculas indique:  $BF_3$ ,  $H_2O$ ,  $SF_6$ ,  $NH_4^+$ .
  - a) estrutura mais provável (baseando-se na configuração eletrônica e no desenho)
  - b) O ângulo formado pelo átomo central com os átomos adjacentes.
- 13) Na formação de um par  $K^+Cl^-$ , quando o K neutro se ioniza para  $K^+$ , há um consumo de energia de 4,34eV. Quando o  $Cl^-$  é adicionado há um ganho de 3,82eV. Os raios iônicos do  $K^+$ , e do  $Cl^-$  são respectivamente 1.33 e 1.81Å. Utilizando a expressão abaixo (energia de ligação em equilíbrio) calcular a energia de ligação do par KCl em eV. Antes de fazer os cálculos, indique, qualitativamente, a origem dessa expressão.