

CAPÍTULO III

LIGAÇÕES QUÍMICAS



LIGAÇÕES QUÍMICAS

3.1. Introdução

As propriedades dos átomos são determinadas pela carga nuclear (número atômico) e pela forma como os elétrons estão distribuídos ao redor do núcleo (configuração eletrônica).

Os átomos podem interagir com outros átomos, formando compostos químicos simples ou complexos, ou substâncias puras, em estado sólido, líquido ou gasoso. Quando um átomo se aproxima de outro, seus elétrons mais externos são os que primeiro se aproximam. Estes elétrons sentirão primeiro os campos elétricos e magnéticos gerados pelo átomo vizinho, caso a configuração eletrônica do átomo vizinho permita a geração de tais campos. No caso dos átomos de gases nobres, seus elétrons preenchem completamente as subcamadas, de modo que os efeitos provocados pelo núcleo são blindados pelos elétrons e os campos gerados pelos elétrons individuais são também anulados pelos demais elétrons do átomo.

Para a maioria dos átomos, entretanto, os campos não se anulam completamente, assim eles podem ser sentidos por um átomo vizinho e este pode dar origem a uma reação entre ambos os átomos.

Adicionalmente, quando dois átomos se aproximam, outros efeitos ocorrem. As camadas eletrônicas negativamente carregadas se repelem e se deformam. Os núcleos atômicos agora podem agir, mesmo que fracamente. Todos esse efeitos geram forças atrativas e repulsivas entre os dois átomos. O comportamento final será dado pelo balanço entre as duas forças. Esse balanço depende da distância entre os núcleos atômicos. Verifica-se, em geral, que a força é atrativa a partir de uma certa distância. A intensidade dela aumenta à medida que os núcleos se aproximam. A partir de um certo ponto, a força total passa a ser repulsiva e aumenta de intensidade à medida que os núcleos se aproximam mais. Existe uma determinada distância internuclear em que as forças atrativa e repulsiva se anulam. Este é o ponto de equilíbrio.

Podemos falar o mesmo em termos de energia. No ponto de equilíbrio, onde as forças se anulam, ocorre um mínimo de energia. A energia total é negativa, significando que os átomos estão ligados um ao outro. Ao deslocarmos os núcleos deste ponto de equilíbrio, para perto ou para longe, haverá uma força restauradora tentando recolocar os núcleos naquela distância onde a energia é mínima. O valor da energia naquele ponto dá a medida da energia de ligação entre os átomos. As figuras 3.1(a,b) a seguir ilustram o que foi dito.

A magnitude das forças de ligação depende da natureza das forças atrativas envolvidas e elas podem ser divididas em duas grandes categorias: forças de ligação primárias e forças de ligação secundárias. As primeiras são as das ligações covalente, iônica e metálica. As forças das ligações secundárias recebem o nome genérico de forças de Van der Waals.

As ligações primárias são as mais importantes. As que resultam em energias de ligação mais fortes. Elas estão por trás da formação de sólidos e/ou moléculas. As forças de Van der Waals só se tornam importantes quando as forças primárias não atuam. Nesse caso, temos os materiais em estados líquido ou gasoso. A magnitude da energia de ligação reflete na dureza e no ponto de fusão dos materiais. Quanto maior a energia de ligação maior será a temperatura de fusão e, geralmente, a dureza.

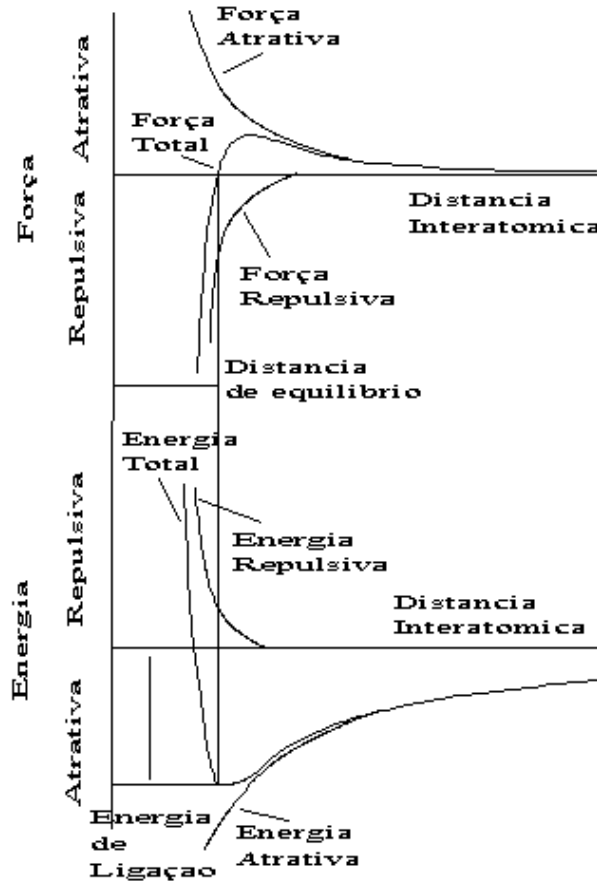


Figura 3.1: Representação das forças eletrostáticas e atração e repulsão (a) e de energia de ligação (b) em função da distância entre os núcleos atômicos.

3.2. Ligação Covalente

A ligação covalente pode apresentar energias de ligação que variam de alta (diamante) a baixa (bismuto).

A ligação covalente se caracteriza pelo compartilhamento de elétrons dos átomos que pertencem à ligação. Quando dois átomos se aproximam, suas camadas externas começam a interagir com cada outra. Essas camadas começam a se sobrepor. Se a energia total dos dois átomos diminuir, os dois orbitais externos que se sobrepõem simplesmente se fundem e se transformam em um só. Os elétrons, que antes pertenciam a orbitais de átomos distintos, passam a pertencer a um orbital da molécula, denominado orbital molecular.

Quando dois átomos iguais formam uma ligação covalente, é natural esperar que a carga elétrica daquele orbital molecular formado irá se dividir igualmente ao redor de ambos. A carga se concentrará no espaço entre os núcleos atômicos.

No caso de átomos diferentes, um deles terá maior eletronegatividade. Quando átomos de eletronegatividades diferentes se ligam covalentemente, um deles, o de maior eletronegatividade, puxa mais para si o elétron do orbital molecular formado. Assim, o orbital molecular fica deformado. Isto gera uma distribuição irregular das cargas positiva e negativa do núcleo e dos



elétrons em torno deles, respectivamente. O resultado é o aparecimento de um dipolo elétrico. A relação entre a diferença de eletronegatividade e o aparecimento de um dipolo elétrico foi usada por Pauling para medir a eletronegatividade dos átomos. O fato de haver uma ligação covalente entre átomos de eletronegatividades distintas não implica em que a molécula tenha um dipolo elétrico resultante. Fatores geométricos podem anular o momento de dipolo elétrico total, pela soma de cada momento.

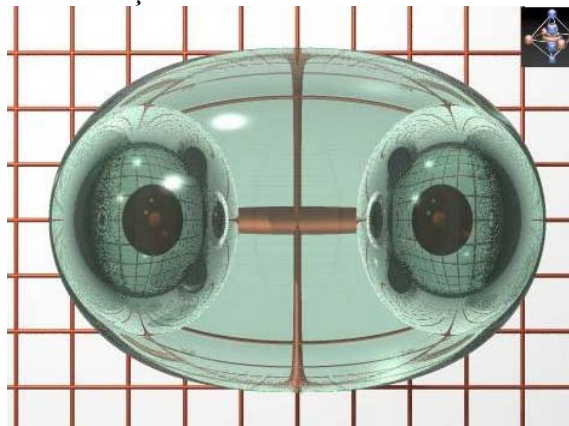
Quando as eletronegatividades são muito diferentes, o átomo mais eletronegativo atrai tanto os elétrons que estes passam a pertencer somente ao dito átomo. Neste caso, a ligação passa a ser iônica. Para os casos intermediários, em que ocorre a deformação das distribuições de cargas, mas não ocorre a tomada de elétrons por um dos átomos, falamos em uma ligação que tem caráter covalente, pois os elétrons pertencem aos dois átomos, e um caráter iônico, pois a localização do elétron mais para o lado de um dos átomos equivale à ionização dos átomos. Assim, haverá também uma atração coulombiana entre os íons, caracterizando a ligação iônica.

Imaginemos agora, para simplificar, a ligação covalente sem considerar o efeito da eletronegatividade sobre a forma das subcamadas. Inicialmente, sabemos que os elétrons estão distribuídos em camadas, relacionadas ao número quântico n . Cada camada é dividida em subcamadas, identificadas pelo número quântico l . Cada subcamada é dividida em orbitais, identificados pelo número quântico m_l . Cada orbital aloja no máximo dois elétrons de spins contrários. Sabemos também que quando dois orbitais atômicos se fundem em uma ligação covalente, eles passam a ser um só orbital molecular. Neste caso, segundo o princípio de exclusão, os elétrons de cada antigo orbital devem ter spins antiparalelos, pois para pertencerem ao mesmo orbital molecular, os elétrons devem ter spins diferentes.

Isto tudo significa que somente orbitais atômicos que possuem apenas um elétron podem participar de uma ligação covalente e que os spins dos elétrons que participam de tal ligação devem ser antiparalelos. Tendo em vista isto, temos que o átomo de hidrogênio possui apenas um elétron em $1s$. Logo ele pode participar de ligações covalentes. O nitrogênio possui configuração $1s^2 2s^2 2p^3$. Os 3 elétrons da subcamada $2p$ ocupam cada um os orbitais p_x , p_y e p_z . Isto significa que todos esses orbitais podem participar de ligações covalentes. Já no caso do oxigênio, temos a configuração $1s^2 2s^2 2p^4$. Temos um dos orbitais $2p$ com dois elétrons e outros dois com um elétron cada. Os dois orbitais incompletos podem participar de ligações covalentes. O orbital completo não pode participar. Este par de elétrons que não participa é chamado de par isolado de elétrons.

Os orbitais moleculares podem ser formados a partir de junções de orbitais s , p e d ou entre estes. Vejamos cada caso. Orbitais de 3 tipos diferentes são obtidos como resultados destas junções: orbitais σ , π e δ . Cada um destes tem característica própria.

A figura 3.2 a seguir mostra um orbital molecular do tipo σ formado a partir dos orbitais atômicos $2s$ e sua seqüência de formação.



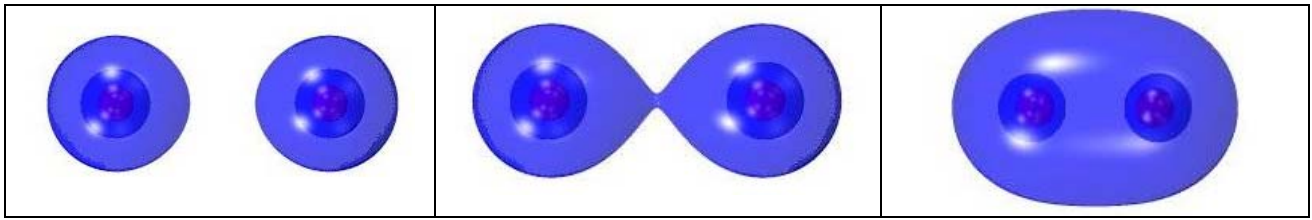


Figura 3.2: Formação do orbital molecular a partir dos orbitais 2s. acima: o orbital molecular já formado. Embaixo da esquerda para a direita: superposição dos orbitais atômicos, levando à formação do orbital molecular. Fonte: The Orbitron.

A figura 3.3 mostra um orbital molecular σ a partir de orbitais 2p e sua formação.

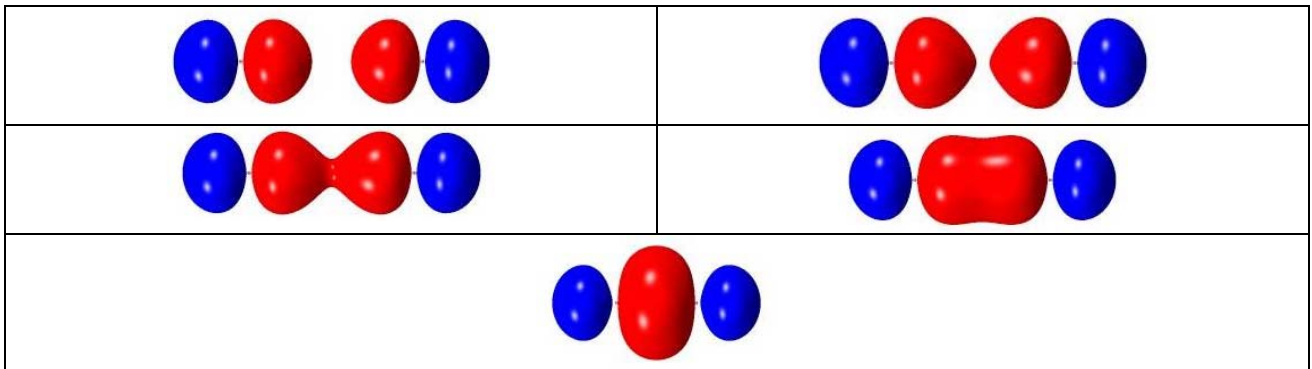
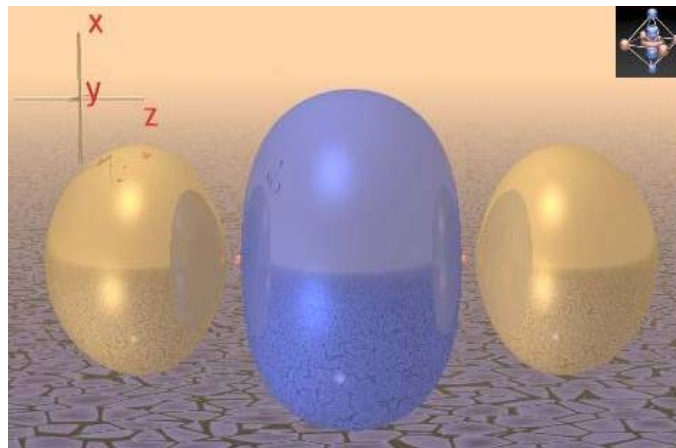
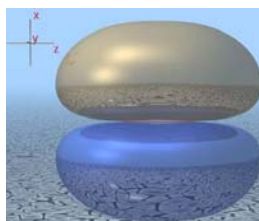


Figura 3.3: Orbital molecular sigma formado a partir de orbitais do tipo 2p (acima) e seqüência de formação deste orbital. Fonte: The Orbitron.

A figura 3.4 mostra um orbital molecular do tipo π e sua formação a partir de orbitais atômicos 2p.



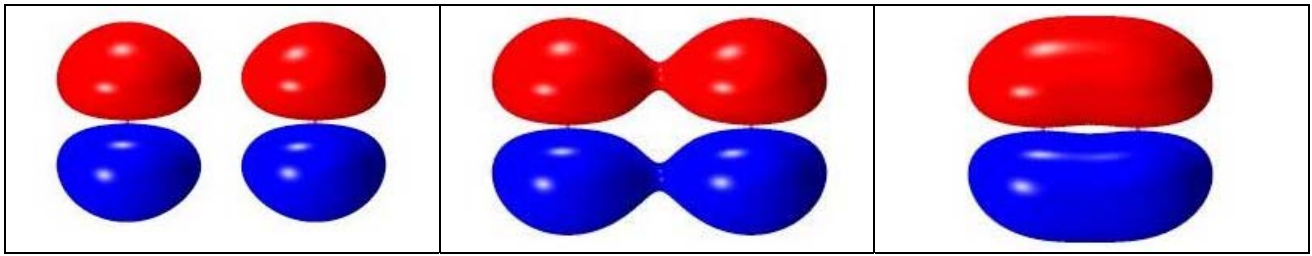


Figura 3.4: Formação do orbital molecular pi a partir dos orbitais 2p. acima: forma do orbital. Abaixo: seqüência de formação deste orbital. Fonte: The Orbitron.

Orbitais também criam outro tipo de orbital molecular, o orbital δ . Isto é mostrado na figura 3.5. Deve ser salientado que em cada orbital só cabem 2 elétrons e o orbital δ é formado por 4 lóbulos, como mostrados pela figura. De todos esses, o orbital σ tem a maior energia de ligação.

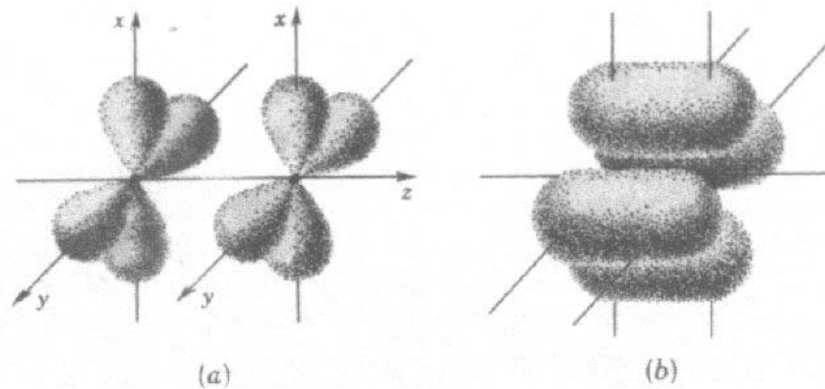


Figura 3.5: Formação do orbital molecular delta. A) orbitais atômicos $d_{x^2-y^2}$ isolados; b) o contorno do orbital molecular δ . Fonte: J.D. Lee.

Ligações σ também podem ser formados por orbitais sp, sd e pd.

Vejam alguns exemplos. A molécula de nitrogênio N_2 . O N tem a configuração eletrônica ${}^7N (1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1)$. Na figura 3.6 temos a seqüência de formação das ligações covalentes. Os núcleos se aproximam pelo eixo y. Os orbitais p são mostrados para cada átomo. Os orbitais $2p_y$ de ambos os átomos se aproximam inicialmente e se fundem para formar um orbital σ_y com dois elétrons (3.6b). A seguir, os orbitais $2p_x$ e $2p_z$ se aproximam lateralmente e formam orbitais π_x e π_z (3.6c). A configuração da molécula de N_2 é, portanto, $N_2 (1s_a^2 1s_b^2 2s_a^2 2s_b^2 \sigma_y^2 \pi_x^2 \pi_z^2)$, onde os índices a e b designam os átomos de N participantes da ligação.

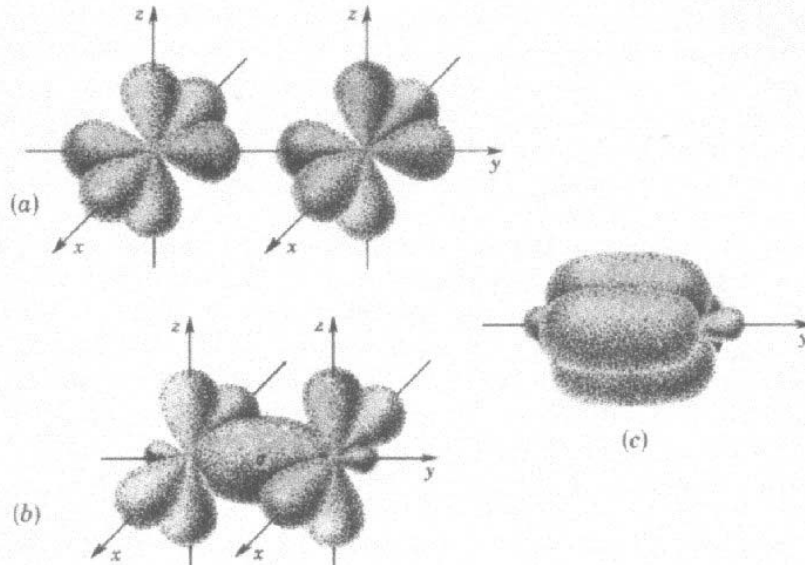


Figura 3.6: Orbitais moleculares na molécula de nitrogênio. A) os três orbitais p semipreenchidos em cada átomo N; b) recobrimento, ao longo do eixo y, para formar o orbital molecular σ ; c) nuvens do tipo salsicha dos dois orbitais moleculares π formados pelo recobrimento ao longo dos eixos x e y. Fonte: J.D. Lee.

Este modelo falha, entretanto, para a molécula CH_4 e não explica bem outras moléculas, como a da água. Para isto, torna-se necessária a introdução do conceito de hibridização de orbitais. Para o caso da água, H_2O , temos o oxigênio com ${}^8\text{O}$ ($1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$). O oxigênio pode formar duas ligações covalentes com o $2p_y$ e o $2p_z$. A figura 3.7 mostra que se formam ligações σ do tipo sp com os dois átomos de hidrogênio. Somente um dos lobos de cada orbital p é mostrado por simplicidade. Até aqui tudo parece bem, porém, deste modo, o ângulo entre as ligações σ seria de 90° , quando experimentalmente mede-se este ângulo como sendo 105° .

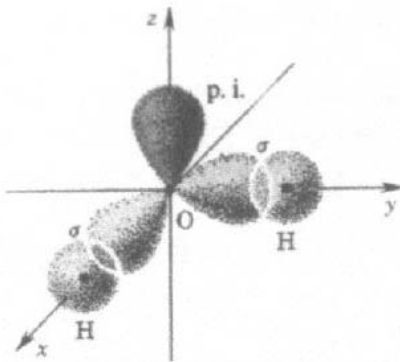


Figura 3.7: o modelo p^2 da molécula de água. Fonte: J.D. Lee.

3.2.1. A Hibridização

Para alguns átomos, a energia que separa os orbitais s e p é mínima. Veja a figura 3.8. Neste caso, é energeticamente vantajoso substituir os orbitais s e p por outro tipo de orbital, ϕ , denominado orbital híbrido. Deste modo, a soma das energias dos orbitais s e p é maior que a soma dos orbitais híbridos ϕ_1 e ϕ_2 criados. As figuras 3.9 e 3.10 mostram como se criam orbitais híbridos sp e como este tipo de orbital é representado, respectivamente. É importante salientar que os orbitais híbridos são criados em um único átomo que participa da ligação.

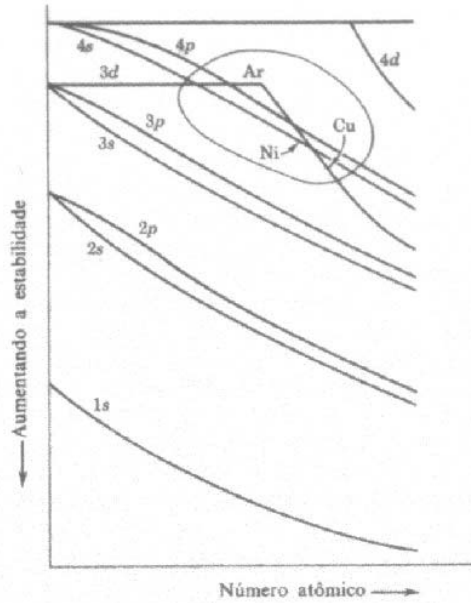


Figura 3.8: As energias relativas dos orbitais para átomos neutros. Note na região circulado a proximidade das energias dos orbitais atômicos s, p e d. Fonte: J.D. Lee.

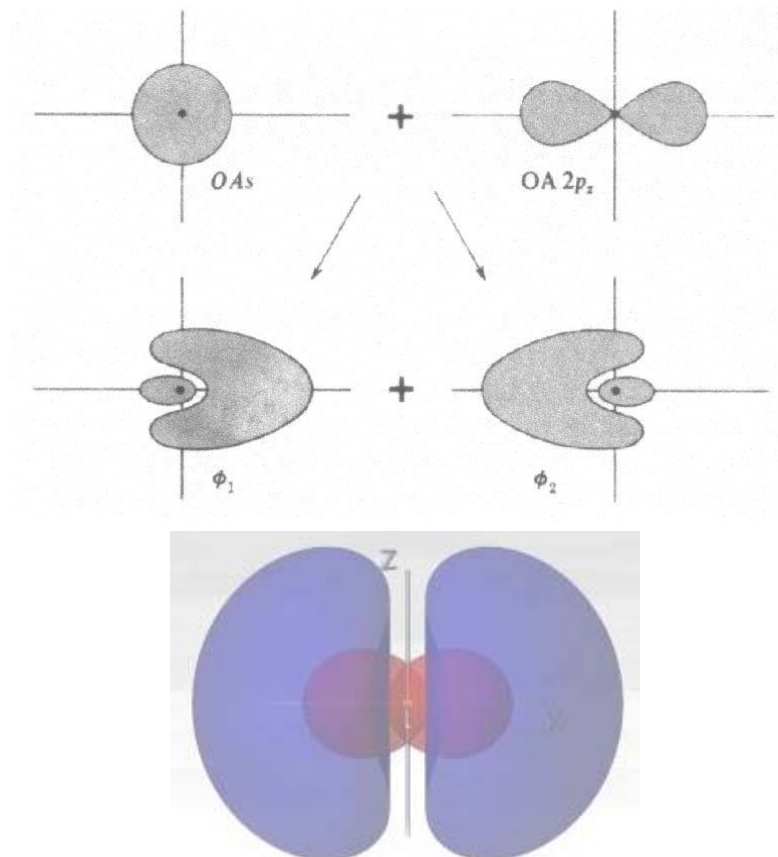


Figura 3.9: formação de orbitais atômicos híbridos ϕ_1 e ϕ_2 , envolvendo os orbitais s e p. A hibridação ocorre em um só átomo. Fonte: J.D. Lee e The Orbitron.

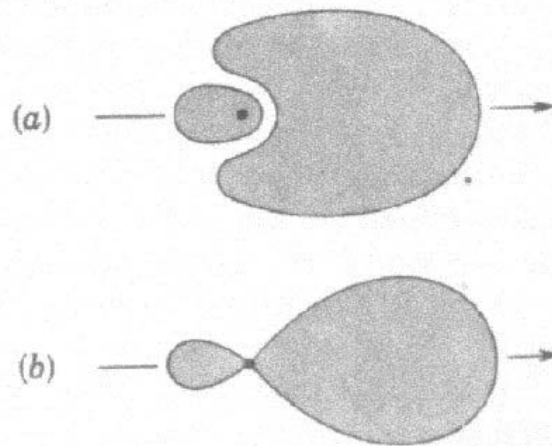
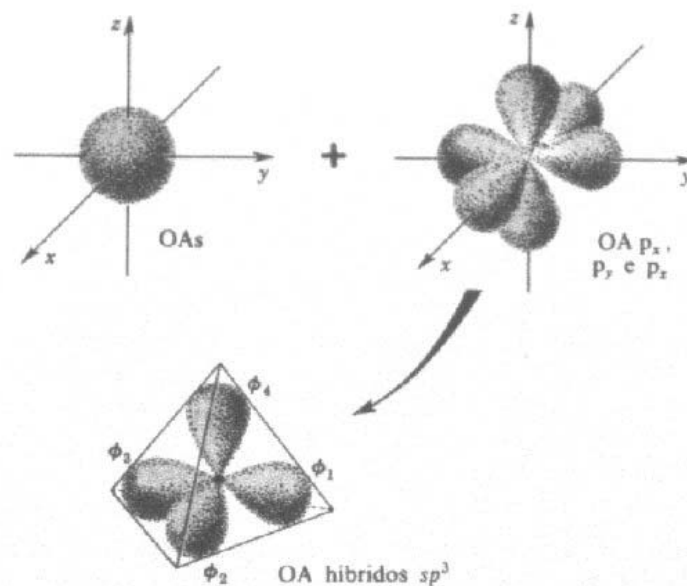


Figura 3.10: Diagrama de contorno de orbital híbrido do tipo sp (a) e a forma gráfica com a qual ele é representado (b). Fonte: J.D. Lee.

Existem outros tipos de hibridização. O orbital s pode formar híbridos com os 3 orbitais p , formando 4 híbridos tetraédricos sp^3 , como mostra a figura 3.11. Na figura 3.11c, somente os lobos maiores dos híbridos são mostrados por simplicidade. Este tipo de híbrido ocorre no carbono para formar o CH_4 . A configuração do carbono é ${}^6C (1s^1 2s^2 2p_x^1 2p_y^1)$. Com a hibridização, torna-se ${}^6C (1s^2 \phi_1^1 \phi_2^1 \phi_3^1 \phi_4^1)$. Cada um orbital ϕ pode formar uma ligação covalente do tipo σ com um átomo de hidrogênio. O ângulo entre os átomos de C e H concorda com as medidas experimentais. Este tipo de hibridização tetraédrica aparece em cerâmicas muito comuns, os silicatos.



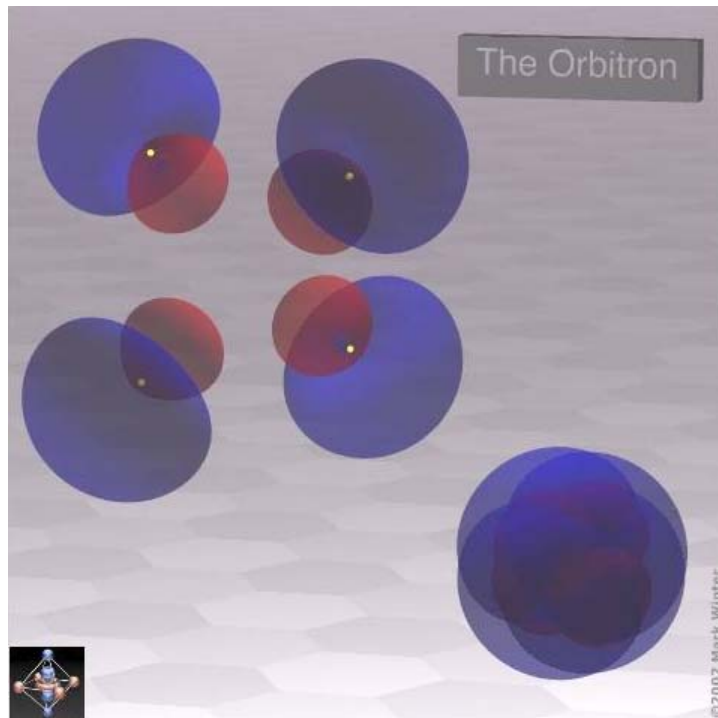
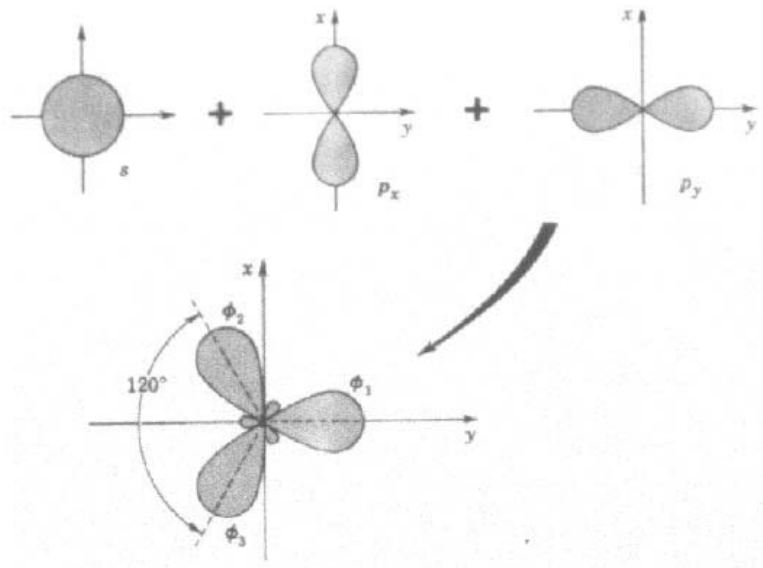


Figura 3.11: Formação dos híbridos tetraédricos sp^3 . Fonte: J.D. Lee e The Orbitron.

Podemos ainda ter híbridos do tipo sp^2 , quando um orbital s se une a dois orbitais p . A figura 3.12 mostra isso. O orbital p que não se ligou é perpendicular ao plano xy . Este tipo de hibridização explica a molécula C_2H_4 . Em cada átomo de carbono se formam orbitais sp^2 , de modo que a configuração se torna ${}^6C (1s^2\phi_1^1\phi_2^1\phi_3^12p_z^1)$. Dois átomos de H de orbitais s se ligam por σ com dois orbitais híbridos de cada carbono. A seguir, o terceiro orbital híbrido ainda livre de cada carbono se liga também em σ . O orbital ortogonal livre $2p_z$ dos dois átomos de carbono se ligam em π . Isso está representado na figura 3.13.



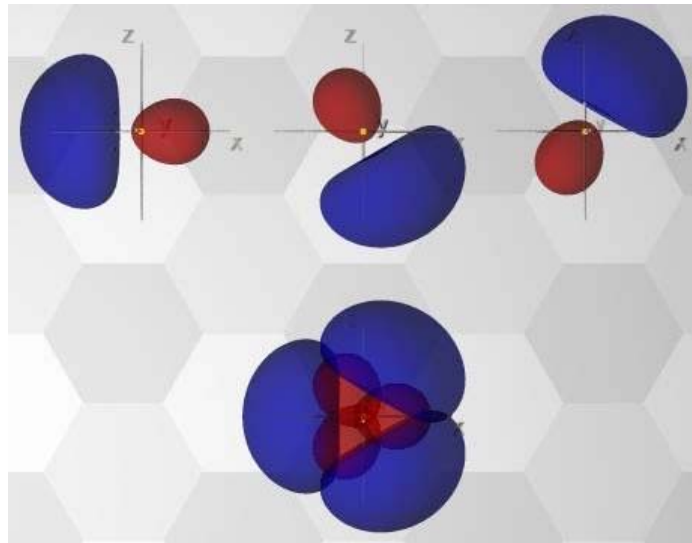


Figura 3.12: Formação dos híbridos trigonais sp^2 . Fonte: J.D. Lee e The Orbitron.

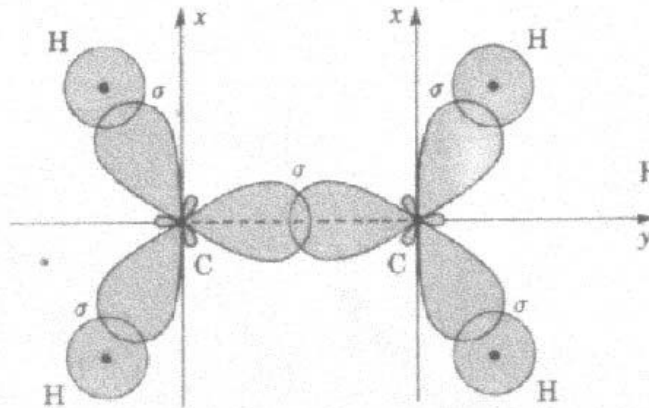


Figura 3.13: A rede sigma do etileno (C_2H_4). Fonte: J.D. Lee.

Como já mencionado, a estrutura da molécula H_2O pode ser melhor explicada pela hibridização sp^3 . O oxigênio tem configuração ${}^8O (1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1)$. Após a hibridização torna-se ${}^8O (1s^2 \phi_1^2 \phi_2^2 \phi_3^1 \phi_4^1)$. Cada um dos orbitais ϕ incompletos forma um σ com o hidrogênio. Isto produz a estrutura mostrada na figura 3.14. Os ângulos do tetraedro são de 109° , mas o ângulo para a água é de 105° . A diferença pode ser explicada através de uma repulsão provocada pelos orbitais com pares isolados e aqueles com pares ligados.

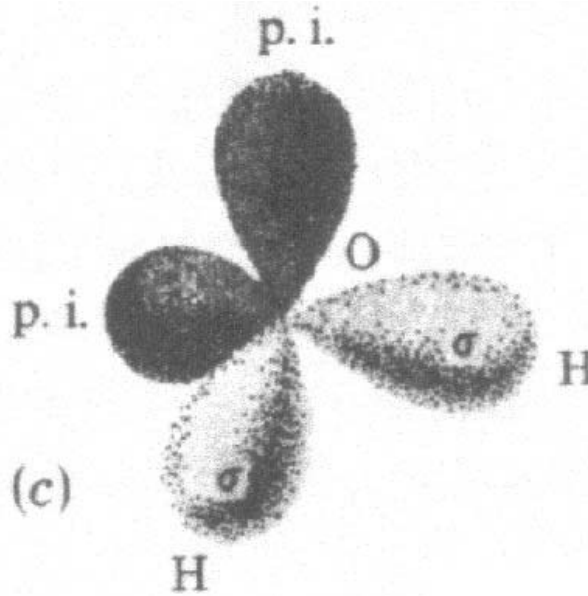


Figura 3.14: A molécula de água considerando a formação de híbridos no oxigênio. Fonte: J.D. Lee.

A introdução do conceito de orbital híbrido pode aparentar um remendo à teoria dos orbitais, mas analisando com critério, os orbitais híbridos são tão possíveis quanto os orbitais s, p d e f inicialmente introduzidos para o átomo de hidrogênio. O hidrogênio é um átomo singular, pois possui um único elétron e este jamais sofre blindagem com o núcleo. O mesmo esquema de orbitais atômicos do átomo de hidrogênio foi aproveitado, com sucesso para a maioria dos casos, para os átomos multi-eletrônicos, embora fosse salientado que a presença de mais elétrons provocasse mudanças devido à blindagem e à repulsão eletrônica. Uma dessas conseqüências foi a alteração da ordem da energia dos orbitais. Outra conseqüência pode muito bem ser a hibridização dos orbitais.

3.3. A Ligação Iônica

A ligação iônica é de natureza eletrostática, ou seja, é conseqüência da atração elétrica existente entre cargas de sinais opostos.

A ocorrência desta ligação está acompanhada de alguns passos: a ionização de um dos átomos, a incorporação de um ou mais elétrons a outro átomo e a atração eletrostática entre dois íons.

Vejamos o caso do cloreto de sódio. O Cl é um halogênio. Ele tem um elétron a menos na subcamada p. Sua afinidade eletrônica, ou seja, a energia envolvida na incorporação de um elétron a ele é de $-92,5\text{kcal/mol}$. O sinal negativo indica que ele libera esta quantidade de energia ao incorporar um elétron. A energia para arrancar um elétron do átomo de sódio, ou seja, sua energia de ionização é de $118,6\text{kcal/mol}$. Vemos que esses dois passos requerem o fornecimento de $26,1\text{kcal/mol}$. O ânion Cl^- atrai e é atraído pelo cátion Na^+ . A energia potencial envolvida nesta atração é mais do que suficiente para fornecer esta energia que falta. Vê-se, portanto, que é energeticamente vantajoso que um elétron saia de um átomo, vá para o outro e que os dois íons se atraiam.

A energia de atração é ainda mais negativa quando os íons se arranjam com regularidade como, por exemplo, em um retículo cristalino. Os compostos que se ligam ionicamente têm facilidade de perder e de ganhar elétrons. Devido a isso, ela é característica de metais e não metais. Os materiais cerâmicos são geralmente ligados ionicamente, em especial os óxidos.



A solução de compostos iônicos em água depende da energia do retículo cristalino iônico e da energia de hidratação. Quando o material é hidratado, significa que os íons positivos atraem as moléculas de água pelo lado do átomo de oxigênio, enquanto que os íons negativos atraem pelo lado dos átomos de hidrogênio. Existe uma energia associada a essa atração. Caso essa energia seja mais negativa que a energia do retículo cristalino, então deverá ocorrer a solvatação. Portanto, cristais iônicos fortemente ligados são insolúveis em água.

A figura 3.15 ilustra uma ligação iônica do NaCl.

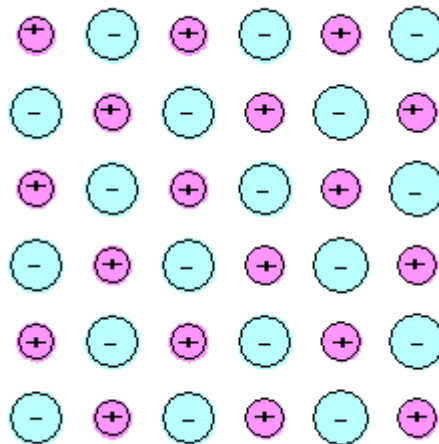


Figura 3.15: Esquematização de um material ligado ionicamente, o NaCl.

3.4. Combinações de Ligações Iônicas e Covalentes

Como já mencionado, é possível falar em caráter iônico ou covalente para uma ligação. Isto vai depender da diferença de eletronegatividade entre os elementos químicos participantes da ligação. Quando o caráter é mais covalente, as eletronegatividades são próximas. Isto significa que o par de elétrons compartilhados se situa mais próximo da metade da distância entre os núcleos. Se o caráter da ligação é mais iônico, as eletronegatividades são mais diferentes e o átomo mais eletronegativo puxa para mais próximo de si o par de elétrons compartilhados. No caso de uma ligação puramente iônica, um dos átomos é tão mais eletronegativo que rouba o elétron do outro e se torna um íon.

Em muitos casos, um composto é formado pela combinação de ligações iônicas e covalentes, ou seja, existe mais de um tipo de ligação atômica no composto. Um exemplo disso é o CaSO_4 (gesso). O íon SO_4^{2-} é formado por ligações covalentes. O ânion SiO_4^{4-} é também ligado covalentemente e, com outros tipos de ligação, forma os silicatos.

3.5. A Ligação Metálica

Este tipo de ligação é o mais esquisito. Os metais têm a tendência de ceder elétrons. Os elétrons são cedidos e ficam livres para circular. Eles são na verdade compartilhados por todos os átomos do material. Este tipo de ligação é característico dos sólidos metálicos puros e ligas metálicas. O sólido metálico é constituído de núcleos positivamente carregados (os núcleos atômicos rodeados pelos elétrons das camadas internas) que são rodeados por um mar de elétrons livres para se mover por todo o material. São justamente estes elétrons que fazem a ligação de toda a estrutura. Eles atraem os núcleos positivos que se repelem mutuamente. Este tipo de ligação confere aos metais propriedades únicas tais como altas condutividades térmica e elétrica e deformabilidade da rede cristalina. A Figura 3.16 ilustra esta situação.

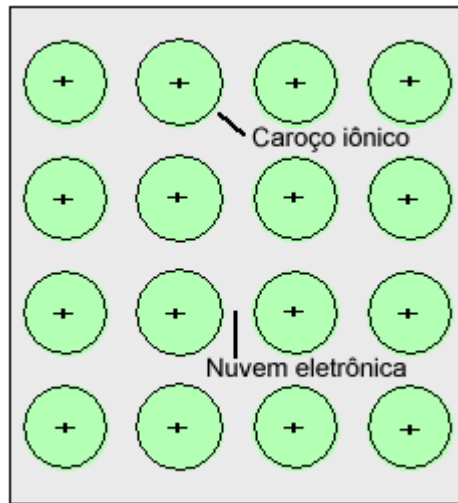


Figura 3.16: Esquemática de uma ligação metálica. Os cátions formados pelos núcleos atômicos e pelos elétrons mais fortemente ligados são unidos por uma nuvem de elétrons livres para circularem por todo o material.

3.6. A Teoria das Bandas

Esta teoria trata de como se comportam os níveis eletrônicos quando muitos átomos estão agrupados, formando uma estrutura compacta, como em um cristal. Ela se aplica, portanto, aos materiais que se ligam covalente, iônica ou metalicamente.

Suponha que existem dois átomos isolados e iguais. Em cada um deles há um conjunto de estados eletrônicos permitidos semelhantes. Ao aproximarmos estes átomos um do outro, teremos primeiro a interferência entre os orbitais eletrônicos mais externos de cada átomo. Os elétrons nesses orbitais, quando os átomos estavam ainda isolados, tinham os mesmos números quânticos. Agora, com a superposição, eles não podem ter os mesmos números quânticos, pois é proibido. Devido a isso, aqueles estados eletrônicos se desdobram em estados diferentes. Suponhamos que a última subcamada dos átomos fosse a 3s. Cada um dos átomos teria a subcamada 3s. Quando elas se superpõem, aparecem na verdade, duas novas subcamadas e as energias destas subcamadas, que antes eram idênticas, passam a ser ligeiramente diferentes.

O mesmo ocorre quando N átomos distintos se agrupam. As subcamadas externas idênticas que se superpõem, se desdobram, de forma que cada estado da subcamada se desdobra em N diferentes estados com N diferentes energias, mas aproximadamente iguais. A diferença entre estas energias é pequena, de modo que quando N se torna muito grande, estes estados passam a formar uma “banda” de energia quase contínua. A diferença entre as energias mais baixa e mais alta de cada banda quase não se altera quando o número N de átomos varia.

Aplicando esse processo para o caso onde a última subcamada é a subcamada p . Temos que para cada subcamada p existem 3 orbitais. Quando N átomos deste tipo se agrupam, a superposição desta subcamada irá dar origem a $3N$ diferentes orbitais. Como em cada orbital cabem dois elétrons, então teremos $6N$ elétrons ao todo como a capacidade destas subcamadas superpostas.

As figuras 3.17 e 3.18 mostram a formação das bandas de energia. Na figura 3.17, temos que o agrupamento de átomos produz o desdobramento dos estados que se sobrepõem. Os novos estados pertencerão ao sólido por completo. A figura 3.18 mostra o desdobramento dos estados, formando bandas de energia, em função do espaçamento entre os núcleos. A aplicação desta teoria a casos reais de sólidos é mais complicada que o mostrado aqui, pois não apenas o número de elétrons em cada subcamada deve ser considerado, mas também a geometria da célula cristalina do material.

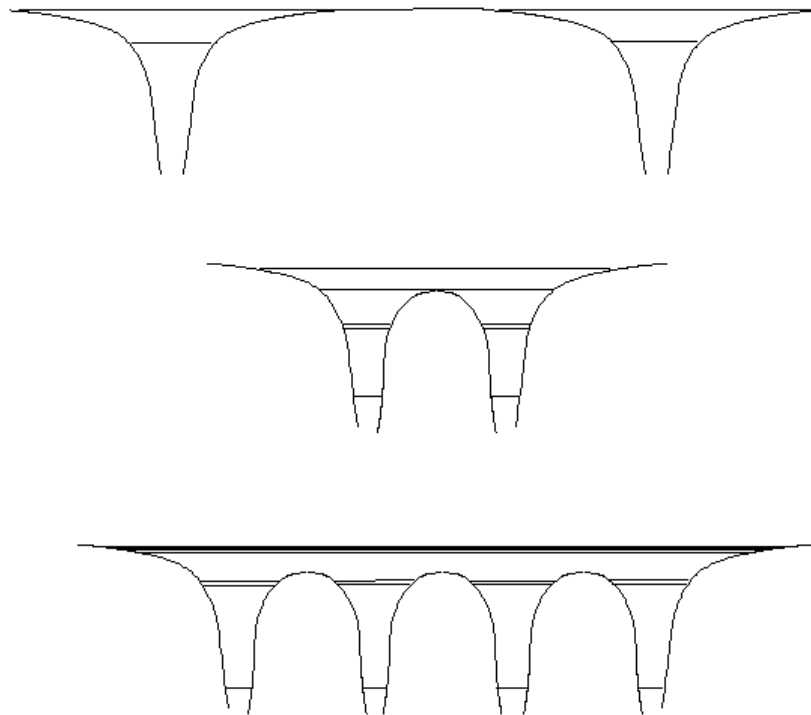


Figura 3.17: Desdobramento de estados eletrônicos quando dois e quatro átomos são aproximados.

O potencial eletrostático dos núcleos iônicos que formam a célula unitária é agora o potencial que age sobre os elétrons de valência. Este potencial dará a forma dos orbitais da rede. Se existirem dois elétrons de valência em cada célula unitária, o estado formado estará completamente ocupado e se houver N células unitárias no cristal, todos os N estados estarão ocupados. Em consequência disso, os estados que compõem a banda de energia estarão totalmente ocupados.

Quando um material é condutor elétrico, ao aplicarmos nele um campo elétrico externo, elétrons deverão adquirir um adicional de energia (mudarão para estados de energia mais alta) e “passearão” pelo cristal, segundo a orientação do campo elétrico aplicado. Para isto, logicamente, o estado a ser ocupado deverá ser compartilhado por todos os íons da estrutura (estados restritos aos caroços iônicos não permitem o passeio dos elétrons) e deverá também estar desocupado. Caso não haja estado desocupado ou a energia ganha não permita o pulo do elétron para um estado de maior energia, o elétron não poderá ser atraído pelo campo e logo o material não conduzirá corrente, sendo isolante.

Materiais tais como os iônicos e os covalentes possuem sempre as camadas de valência completas seja pelo compartilhamento de elétrons seja pela perda-ganho de elétrons entre os átomos participantes da ligação. Os metais possuem sempre as camadas de valência incompletas, portanto exibem estados desocupados dentro das bandas de energia que podem facilmente ser ocupados com um pequeno ganho de energia. Mesmo um material que possua um número par de elétrons de valência em sua célula unitária pode se tornar condutor. Basta que a geometria desta célula, portanto a forma de seu potencial, imponha a superposição de energia entre as bandas de energia. Desta forma, um elétron que está em uma banda cheia pode passar a outra vazia com um pequeno ganho de energia.

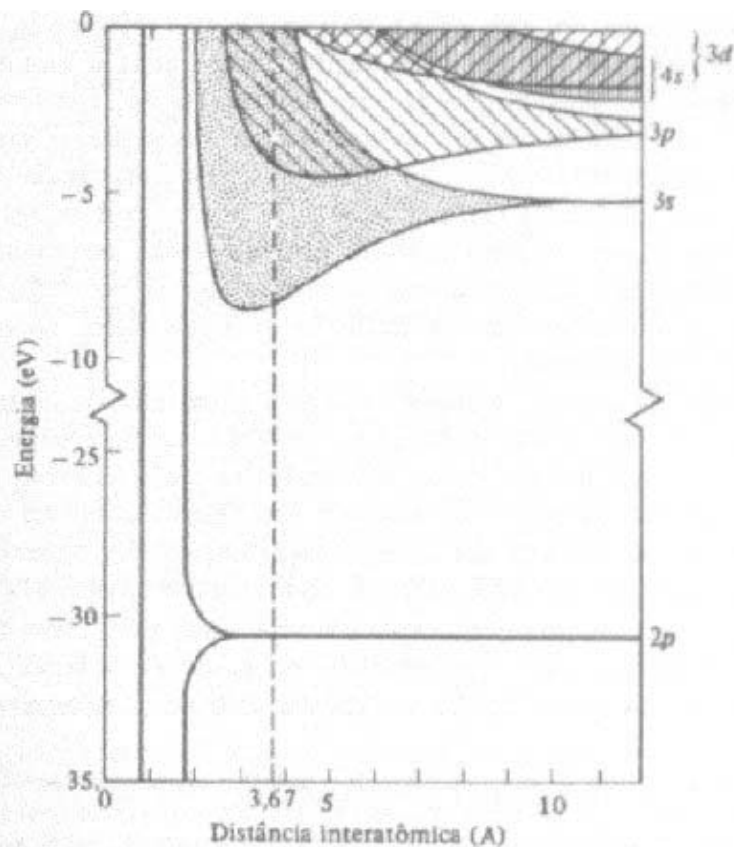


Figura 3.18: Formação das bandas de energia a partir das diferentes subcamadas atômicas em função da distância interatômica. Fonte: Eisberg e Resnick.

Poderíamos resumir dizendo que um material isolante possui uma banda de valência completamente cheia e a diferença entre a energia desta banda e daquela vazia imediatamente superior (a banda de condução), denominada gap de energia, é grande demais, de modo que um salto exigiria um grande ganho de energia para o elétron. Um material é condutor quando a banda de valência está apenas parcialmente ocupada ou quando uma banda de condução se superpõe a uma banda de valência totalmente ocupada.

Com isto, os sólidos iônicos, covalentes e metálicos podem ser representados por uma única teoria.

3.7. Mais Sobre Materiais Covalentes, Iônicos e Metálicos

Devido à natureza das ligações, podemos dizer que as ligações covalentes são direcionais. Como as ligações covalentes dependem dos orbitais ligantes e estes ocupam direções determinadas (exceto o orbital s), então as ligações covalentes só ocorrem em determinadas direções. Já a ligação iônica depende do potencial eletrostático, que é esfericamente simétrico. Logo não há direção preferencial para este tipo de ligação. O mesmo ocorre para a ligação metálica.

Isto influi bastante na estrutura dos materiais formados a partir de tais ligações. Basta atentar para as estruturas bastante peculiares dos polímeros, que são compostos covalentes. Os sólidos iônicos apresentam estruturas que dependem dos tamanhos relativos de cada íon e da carga deles. O ajuntamento mais estável é aquele que apresenta a maior energia de ligação.



Em termos de energia de ligação, a mais alta energia de ligação é a covalente do carbono para formar o diamante. Entretanto, as energias das ligações iônicas são também muito elevadas. Isto explica as altas temperaturas de fusão de muitos compostos iônicos.

Os metais apresentam energias de ligação bastante variadas. Pode ser alta como aquela do tungstênio, que também possui alta dureza e o mais alto ponto de fusão dentre os elementos puros, 3410°C, ou baixa como a do alumínio, que é mole e possui baixo ponto de fusão, 660°. Na média, a energia de ligação dos metais é inferior à energia dos materiais ligados covalente ou ionicamente. Devido a este valor intermediário de energia de ligação e à própria natureza da ligação metálica, estes materiais possuem propriedades de deformabilidade que não são encontradas em materiais iônicos e covalentes.

3.8. Ligações Secundárias. Forças de Van der Waals

Estas ligações, de energias muito baixas, são responsáveis por ligações entre moléculas. Podemos dividir as forças de Van der Waals como a de dipolo flutuante, a de dipolo permanente, a de dipolo permanente – dipolo induzido e a de ponte de hidrogênio.

As interações secundárias surgem como consequência da interação entre dipolos elétricos adjacentes. Dipolos elétricos são formados quando existe a separação espacial de cargas elétricas positivas e negativas em um átomo ou molécula, espontânea ou forçadamente.

O tipo de ligação secundária mais fraca é aquela entre dipolos flutuantes. Átomos ou moléculas que possuem distribuição de carga esféricamente simétrica podem, em um momento qualquer, apresentar uma distorção dessa distribuição, formando um dipolo elétrico. A distribuição de cargas começa então a oscilar em torno de um ponto neutro de equilíbrio. O dipolo elétrico torna-se oscilante. O dipolo de um átomo ou molécula pode gerar outro na molécula vizinha, por indução. Esta indução se propaga a outras moléculas. Estas moléculas ficam então ligadas fracamente entre si. A figura 3.19 esquematiza o mencionado.

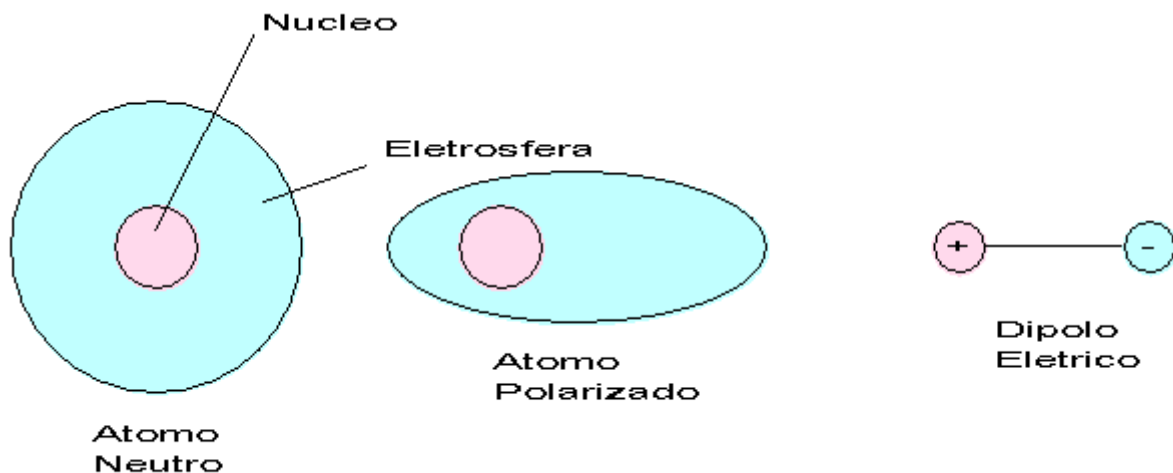


Figura 3.19: Esquematização de dipolo induzido. Um campo elétrico externo produz uma deformação da nuvem eletrônica do átomo. A separação das cargas elétricas produz um momento de dipolo induzido.

O segundo tipo de ligação mais fraca é a do tipo dipolo permanente – dipolo induzido. Algumas moléculas apresentam uma separação natural das cargas elétricas, como é o caso do HCl.



Como mostrado na figura 3.20. Um dipolo pode induzir dipolos em moléculas apolares vizinhas e o dipolo induzido para a interagir com o dipolo permanente.

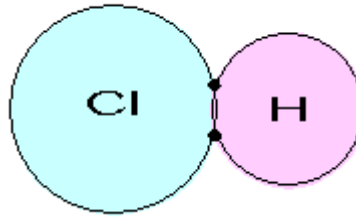


Figura 3.20: A molécula de HCl possui espontaneamente uma separação de cargas. Existe um momento de dipolo permanente.

No caso da ligação entre duas moléculas de dipolos permanentes, temos o mesmo processo, porém os dipolos já são permanentes. Este caso faz com que a ligação seja mais direcional, pois a ligação deve obedecer à orientação dos dipolos, enquanto que no caso de dipolos induzidos, a indução pode ocorrer em qualquer direção.

O primeiro tipo de interação explica a liquefação de solidificação de gases nobres e moléculas apolares, como o H_2 e Cl_2 . Como a interação é muito fraca, os pontos de ebulição e fusão destes compostos são muito baixos. Entretanto, estas ligações não conseguem explicar os altos pontos de fusão e ebulição de HF, H_2O e CH_2 . Isto é causado pela ligação especialmente forte dos dipolos, quando o hidrogênio está ligado às moléculas. Por possuir apenas um elétron e por praticamente perde-lo na ligação covalente (o outro ligante é mais eletronegativo), a região que o hidrogênio ocupa na molécula torna-se muito positiva e atrai fortemente cargas negativas para si, por exemplo os pares eletrônicos isolados do átomo de oxigênio em H_2O . Veja o esquema da figura 3.21. Este é o tipo mais forte de ligação secundária e se assemelha à ligação entre dipolos permanentes.

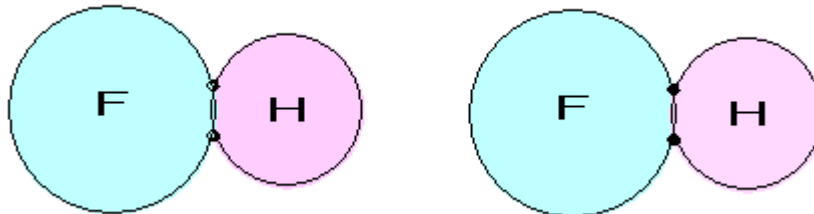


Figura 3.21: Esquematização da ligação por ponte de hidrogênio entre moléculas de HF. A região do hidrogênio é fortemente positiva, atraindo a região mais negativa.



3.9. Exercícios

- 1- Dê as principais características da ligação covalente.
- 2- Descreva a ligação iônica.
- 3- Descreva a ligação metálica.
- 4- Descreva a ligação por ponte de hidrogênio e dê exemplos de sua atuação.
- 5- Quais as ligações típicas dos materiais cerâmicos e quais as propriedades decorrentes destas ligações?
- 6- A energia de ligação entre os átomos é um dos fatores determinantes das propriedades dos materiais. Explique qual a influência da energia de ligação sobre a temperatura de fusão e a solubilidade dos materiais em solventes em geral.



3.10. Referências

R. EISBERG, R. RESNICK, *Física Quântica*, Seg. Edição, Editora Campus, 1983

J.D. LEE, *Química Inorgânica (não tão) Concisa*, Tradução das quarta edição inglesa, Editora Edgard Blücher.

W.D. CALLISTER Jr., *Materials Science & Engineering. An Introduction*. Third Edition. Editora John Wiley & Sons, 1994.

The Orbitron.