

INSTITUTO POLITÉCNICO DE TOMAR
ESCOLA SUPERIOR DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA INDUSTRIAL

Textos de apoio à disciplina de

QUÍMICA APLICADA I

CURSO de TECNOLOGIA e ARTES GRÁFICAS



Valentim M.B. Nunes

Tomar - 1998

CAPÍTULO I

ESTRUTURA ATÓMICA E TABELA PERIÓDICA

1.1. A evolução dos modelos atômicos

A noção de átomo tem os seus primórdios no filósofo grego *Demócrito* que, no séc. IV a.c., e contra as idéias dominantes de Aristóteles, considerava a matéria composta de partículas indivisíveis, os **átomos**.

Só em 1808 um cientista inglês, *Dalton*, formulou uma definição precisa acerca dos átomos. As suas hipóteses foram as seguintes:

↪ Os elementos são constituídos por partículas extremamente pequenas, chamados átomos. Todos os átomos de um dado elemento são idênticos, têm o mesmo tamanho, massa e propriedades químicas. Os átomos de um elemento são diferentes dos átomos de outro elemento qualquer.

↪ Os compostos são constituídos por átomos de mais do que um elemento. Em qualquer composto a razão entre o número de átomos de qualquer dos elementos é um número inteiro, ou uma fracção simples.

↪ Uma reacção química envolve apenas separação, combinação ou rearranjo dos átomos. Não resulta na sua criação ou destruição.

Dalton imaginava o átomo como uma unidade indivisível, mas na realidade este possui uma estrutura interna de partículas subatómicas: **electrões, protões e neutrões**.

A descoberta do electrão deve-se à invenção do tubo de raios catódicos (ver figura 1.1.)

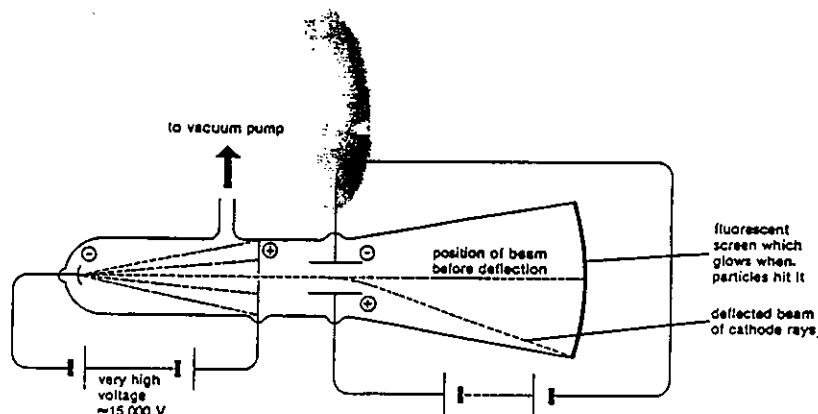


Figura 1.1. Deflexão de raios catódicos por meio de um campo eléctrico.

Partículas emitidas pelo cátodo são dirigidas para o ânodo. Um orifício permite que estas partículas o atravessem, originando o raio catódico. Este raio vai posteriormente atingir uma placa fluorescente. Colocando um campo eléctrico no caminho do raio catódico, este é atraído pelo prato possuindo carga positiva e repellido pelo prato possuindo carga negativa, o que indica tratarem-se de partículas carregadas negativamente: os electrões.

Os átomos , contendo electrões, são contudo electricamente neutros, pelo que cada átomo deveria conter igual número de cargas positivas e de cargas negativas.

Segundo *Thomson*, o átomo seria como um "bolo de passas", ou seja os electrões "embebidos" numa esfera uniforme e positiva.

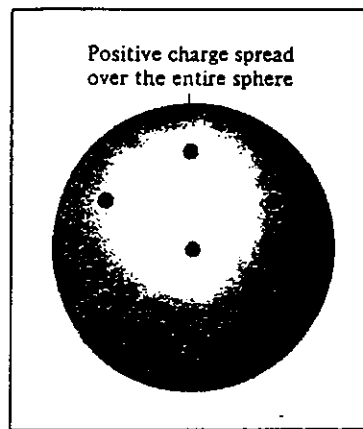
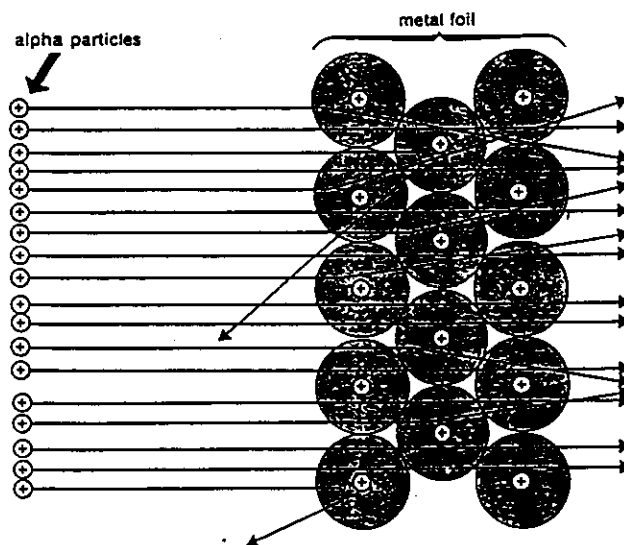


Figura 1.2. Modelo de Thomson para o átomo.

Em 1910, **Rutherford** decide usar partículas α (emitidas por átomos radioactivos) para provar a estrutura do átomo. Para isso bombardeou finas películas de ouro com estas partículas α , sendo os resultados surpreendentes: a maioria das partículas atravessava a película, algumas mudavam de direcção, e outras voltavam para trás.

Figura 1.3. Experiência de Rutherford; maioria das partículas α atravessa uma película de ouro, apenas algumas mudam de direcção.

Rutherford propôs assim, que as cargas positivas estavam concentradas num **núcleo**, na parte central do átomo.

As cargas positivas no núcleo são chamadas de prótons. Cada um tem uma massa de $\approx 1.67252 \times 10^{-24}$ g, ou seja cerca de 1840 vezes a massa de um electrão. O átomo é cerca de 10000 vezes maior do que o seu respectivo núcleo.

Apesar do sucesso de Rutherford, na tentativa de explicar a estrutura do átomo, continuavam muitos aspectos por esclarecer. Por exemplo, sabia-se que o hidrogénio continha um próton e o hélio 2 prótons, mas a relação de massas não era de 2:1 mas sim de 4:1 (despreza-se a massa dos electrões que é muito pequena comparada com a dos prótons).

Isto só foi resolvido com a descoberta do neutrão por **Chadwick**, em 1932. Chadwick bombardeou uma película de berílio com partículas α , e o metal emitia uma radiação altamente energética, constituída por partículas neutras, e com uma massa ligeiramente superior à do próton: o neutrão.

Com esta descoberta, a constituição do átomo ficou definitivamente estabelecida: os átomos são constituídos por núcleos muito pequenos e muito densos, cercados por "nuvens" de electrões a relativamente grandes distâncias do núcleo. Todos os núcleos contêm prótons. Núcleos de todos os átomos, excepto o hidrogénio, contêm também neutrões.

Na tabela seguinte sumarizam-se a massa e carga das três partículas subatómicas importantes em química:

Partícula	Massa (g)	Carga (C)	unid. de carga
electrão	9.1095×10^{-28}	$- 1.6022 \times 10^{-19}$	- 1
próton	1.67252×10^{-24}	1.6022×10^{-19}	+ 1
neutrão	1.67495×10^{-24}	0	0

1.2. Número atômico, número de massa e isótopos

Todos os átomos podem ser identificados pelo número de prótons e de nêutrons que os constituem.

O **número atômico** (Z) é o número de prótons no núcleo de cada átomo de um elemento. Num átomo neutro, o número de prótons é igual ao número de elétrons, pelo que o número atômico indica também o número de elétrons no átomo.

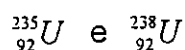
Só o hidrogénio tem 1 próton, só o hélio tem 2 prótons, só o lítio tem 3 prótons, etc. Isto significa que o número atômico é a característica que distingue os elementos uns dos outros.

O **número de massa** (A) é o número total de nêutrons e prótons presentes no núcleo de um átomo. Daqui pode concluir-se que o número de nêutrons é dado por $A - Z$.

A forma de representar o **nuclido** de um átomo é ${}^A_Z X$. Exemplos são o ${}^7_3\text{Li}$, ${}^{23}_{11}\text{Na}$, etc.

Em muitos casos, átomos de um mesmo elemento não têm todos a mesma massa. Isto deve-se a existirem átomos com o mesmo número de prótons, mas diferente número de nêutrons. Átomos com o mesmo número atômico mas diferente número de massa são chamados **isótopos**.

Um exemplo de isótopos são os dois isótopos do urânio:



Outro exemplo são os três isótopos do hidrogénio: o hidrogénio, o deutério e o trítio: ${}^1_1\text{H}$, ${}^2_1\text{H}$ e ${}^3_1\text{H}$.

As propriedades químicas de um elemento são determinadas sobretudo pelo número de protões e electrões no átomo. Neutrões não entram em reacções químicas, em condições normais, logo isótopos de um mesmo elemento têm propriedades químicas semelhantes.

1.3. Estrutura electrónica dos átomos

1.3.1. Radiação electromagnética

Como sabemos, a luz solar é constituída pela sobreposição de radiações de diferentes cores, desde o vermelho ao violeta, sendo o conjunto dessas radiações designado por **espectro visível**.

De facto, desde os trabalhos de *Newton* que se sabia que, embora a luz do sol seja branca, quando um feixe dessa luz atravessa certos meios transparentes origina uma série de cores, que vão do vermelho ao violeta. A luz branca é constituída por uma série contínua de radiações que podem ser separadas num prisma, dando origem ao espectro visível.

Existem também outras radiações, para além do visível, que se manifestam de outra forma, como as radiações no infravermelho, ultravioleta, ondas de rádio, raios X, etc.

Durante muito tempo discutiu-se a natureza dessas radiações. Surgiram as teorias **corpúscular** (Newton) e **ondulatória** (*Huygens*), acabando por vencer esta última pois explicava todos os fenómenos até então conhecidos, como a reflexão, difracção, interferências, etc.

Em 1864 *Maxwell* estabeleceu que qualquer radiação visível ou invisível era a propagação de um campo eléctrico e de um campo magnético vibratórios, constantemente normais entre si. Esta propagação dá-se com

uma velocidade constante, c , que no vácuo tem o mesmo valor para todas as radiações: $c = 3 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$.

As principais características de uma radiação são o seu **comprimento de onda**, λ , que é a distância entre dois pontos consecutivos na mesma fase de vibração, e a **frequência**, ν , que é o número de vibrações produzidas na unidade de tempo. A relação entre ambas vem:

$$\lambda = \frac{c}{\nu}$$

O espectro electromagnético estende-se das ondas de rádio (baixa frequência) até aos raios γ (alta frequência).

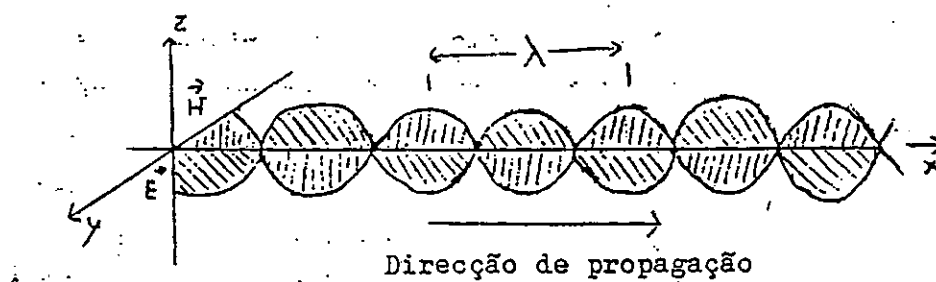


Figura 1.4. Raio luminoso polarizado; o campo eléctrico E vibra num plano perpendicular ao campo magnético H .

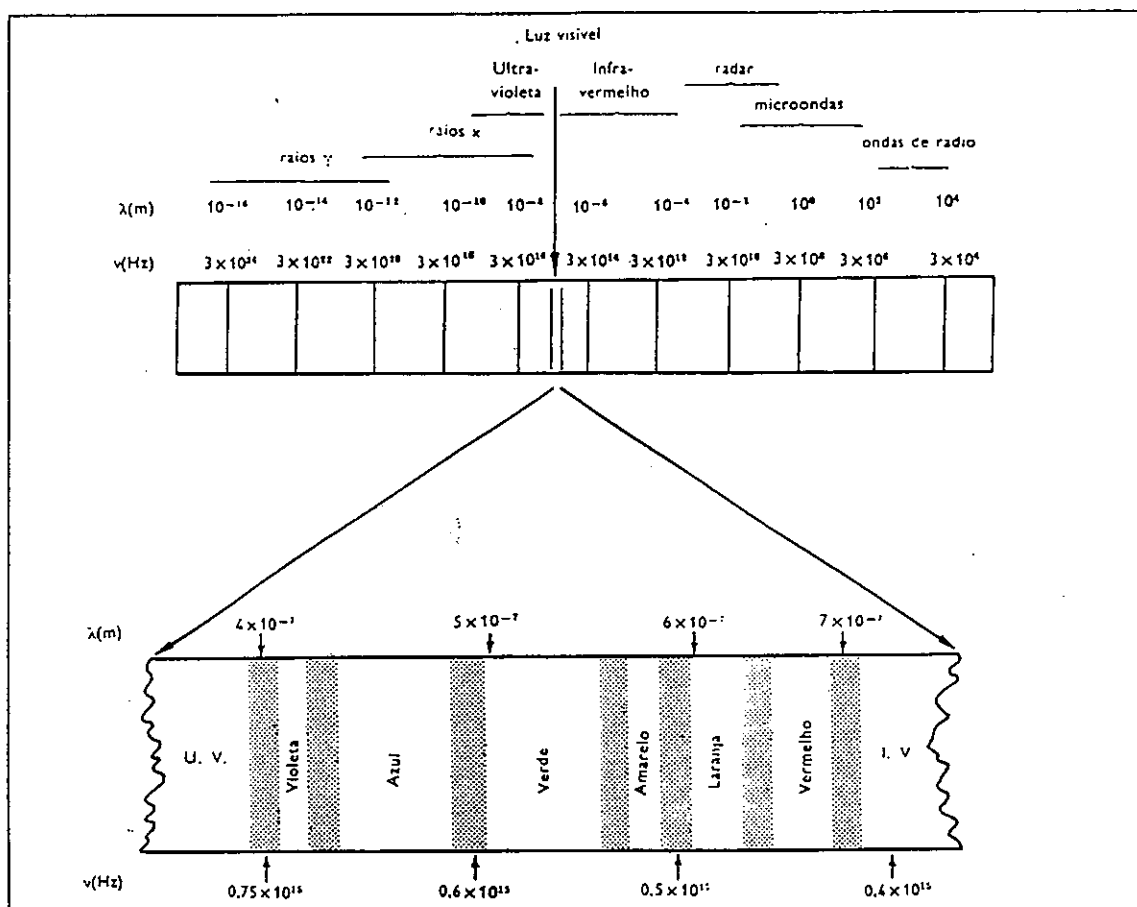


Figura 1.5. Espectro das radiações electromagnéticas. A luz visível é apenas uma pequena fracção do espectro, com comprimentos de onda entre os 400 e os 700 nm

1.3.2. Radiação como forma de energia (teoria de Planck)

Vimos que a radiação electromagnética tem características ondulatórias. Contudo, qualquer radiação transporta energia. Podemos apercebermo-nos disso quando um corpo aquece por acção da luz solar, ou quando esta é utilizada na fotossíntese.

Quando sólidos são aquecidos emitem radiações, com vários comprimentos de onda (por exemplo o fio de tungsténio das lâmpadas).

Em 1900, **Planck** descobriu que a energia das radiações emitidas (ou absorvidas) por átomos e moléculas só poderia assumir quantidades

discretas, isto é, um oscilador atómico só poderia ter energias dadas pela expressão fundamental:

$$E = nh\nu$$

onde ν é a frequência, n é um número inteiro e h é uma constante, a **constante de Planck**, cujo valor é:

$$h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}$$

Planck deu o nome de **quantum** à mais pequena quantidade de energia que pode ser emitida ou absorvida e que é dada por $h\nu$.

De acordo com a teoria de Planck, a energia é sempre emitida ou absorvida em múltiplos de $h\nu$, isto é, $h\nu$, $2h\nu$, $3h\nu$, etc., mas nunca $1.67 h\nu$, ou $3.48h\nu$, por exemplo. Esta teoria rompeu com as idéias clássicas da física e inaugurou a física moderna.

Com base nesta teoria, **Einstein** explicou o **efeito fotoelétrico** (emissão de electrões por metais sob acção de luz incidente), supondo que a luz é constituída por corpúsculos, os **fotoões**, de energia $h\nu$ cada, e que se propagam no espaço como uma "saraivada de projecteis com a velocidade da luz". No entanto há propriedades da luz, como as interferências, que só podem ser explicadas supondo que a luz é uma onda! De facto a luz apresenta um comportamento dual de partícula-onda, como veremos adiante.

A interpretação do efeito fotoelétrico, e do espectro do **hidrogénio** (como veremos a seguir) provaram a autenticidade da hipótese, revolucionária para a época, de Planck.

1.3.3. Espectros de emissão

Os trabalhos de Einstein ajudaram a resolver outro dos mistérios da época: os espectros de emissão das substâncias.

Com efeito, sólidos incandescentes, líquidos e gases a alta pressão emitem radiação dando origem a espectros contínuos. Contudo, quando uma descarga eléctrica atravessa uma amostra de gás rarefeito, este emite radiação apenas a comprimentos de onda específicos, dando origem a **espectros de riscas**.

Por exemplo, se aquecermos um sal de sódio na chama, este emite radiação que corresponde a uma risca amarela, na região do visível.

Cada elemento tem o seu espectro de emissão único, o que é um meio de identificar esse elemento.

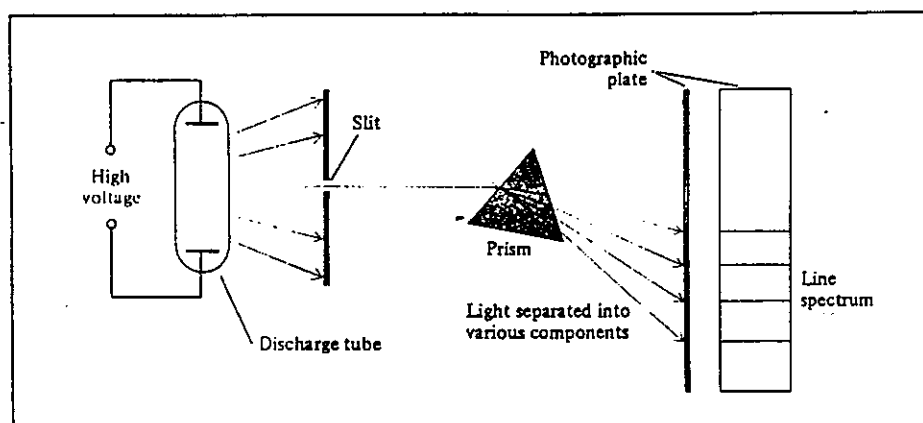


Figura 1.6. Montagem experimental para estudar o espectro de emissão de átomos e moléculas.

1.3.4. Espectro do hidrogénio e teoria de Bohr

Se introduzirmos hidrogénio rarefeito numa ampola de vidro e fizermos passar uma descarga eléctrica através da ampola, haverá emissão de luz. Se analisarmos essa luz com um espectrógrafo, verificaremos que esse espectro é **descontínuo**, isto é, constituído por diversas riscas.

Em 1885, **Balmer** mostrou que o inverso do comprimento de onda, λ , ou número de onda, $\bar{\nu}$, de qualquer banda do espectro visível do hidrogénio podia ser dado pela fórmula empírica:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

onde R é a constante de **Rydberg** e $n = 3, 4, 5$, etc.

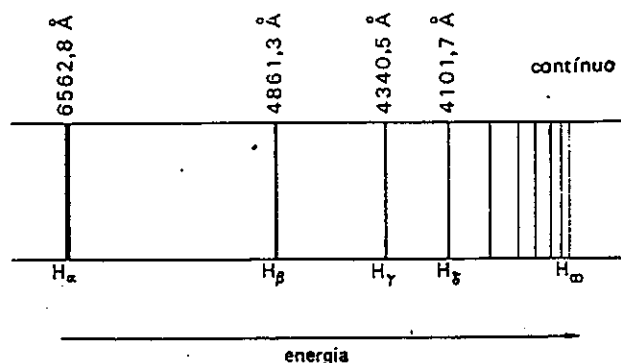


Figura 1.7. Espectro do hidrogénio na região do visível (série de Balmer)

No entanto, o hidrogénio não emite apenas na região do visível, mas também na zona do ultravioleta e do infravermelho.

As riscas do espectro do hidrogénio agrupam-se em séries, sendo as principais conhecidas pelo nome dos cientistas que as descobriram: **Lyman**, **Balmer**, **Prashen**, **Brackett** e **Pfund**.

Verificou-se que para todas as séries a expressão de Balmer era válida, na forma genérica:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Na tabela seguinte mostra-se um quadro resumo para o espectro do hidrogénio.

Série	Região do espectro	n_1 e n_2
Lyman	ultravioleta	$n_1=1, n_2=2,3,4\dots$
Balmer	visível/ultravioleta	$n_1=2, n_2=3,4,5\dots$
Pashen	infravermelho	$n_1=3, n_2=4,5,6\dots$
Brackett	infravermelho	$n_1=4, n_2=5,6,7\dots$
Pfund	infravermelho	$n_1=5, n_2=6,7,8\dots$

Os factos descritos não podiam ser explicados em termos de uma teoria clássica. Os trabalho de Rutherford (que vimos atrás) não deixaram dúvidas de que os átomos eram constituídos por um núcleo de carga positiva (onde se localizava a massa do átomo) em torno do qual giravam os electrões.

Como o átomo de hidrogénio é constituído por um protão e um electrão, teriamos segundo o modelo de Rutherford o seguinte:

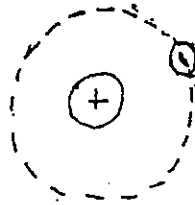


Figura 1.8. Modelo de Rutherford para o átomo de hidrogénio

Uma carga eléctrica girando em torno do núcleo tem evidentemente um movimento periódico caracterizado por uma dada frequência, ou seja, o electrão girando em torno do núcleo não é mais do que um oscilador eléctrico. Se admitirmos um comportamento clássico para esse oscilador, haveria então emissão de radiação electromagnética. Mas se assim fosse, o electrão aproximar-se-ia sucessivamente do núcleo, até que colidiria com o núcleo, perdendo o átomo a sua individualidade (ver figura).

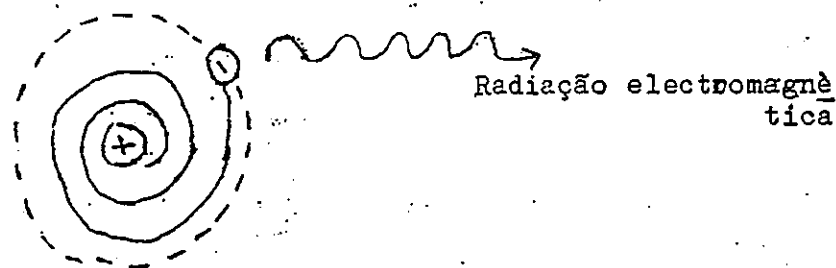


Figura 1.9. Emissão de radiação electromagnética pelo átomo de hidrogénio, segundo as ideias clássicas.

Ao aproximar-se do núcleo, o electrão percorreria uma gama contínua de frequências. Portanto, segundo o modelo de Rutherford, o átomo não era estável, e emitia um espectro contínuo. Tais conclusões são contrárias às evidências experimentais.

Bohr, baseado no modelo de Rutherford, avançou com alguns postulados, revolucionários para a época, e que lhe valeram o prémio Nobel da Física em 1922, justamente por ter explicado o espectro do átomo de hidrogénio.

Bohr imaginava o átomo à semelhança do sistema solar. Os electrões moviam-se em torno do núcleo sendo atraídos por este, através da atracção mútua de partículas carregadas de sinal contrário, o que era equilibrado pela aceleração centrífuga, devida ao deslocamento dos electrões a alta velocidade.

Os postulados de Bohr foram os seguintes:

↪ Os electrões movem-se em torno do núcleo descrevendo órbitas circulares estacionárias (isto é, não variam com o tempo).

↪ A energia dos electrões numa dada órbita permanece constante, quer dizer, os electrões movem-se numa dada órbita sem emitir ou absorver energia.

↪ Fornecendo energia a um electrão ele poderá "saltar" para uma órbita mais externa e portanto mais energética. A energia recebida é a diferença entre a energia da órbita inicial e a energia da órbita final.

↪ Os electrões podem "saltar" de uma órbita de energia E_f , para outra de menor energia, E_i , sendo a diferença de energias emitida sob a forma de radiação, de frequência ν , dada pela equação:

$$\Delta E = E_f - E_i = h\nu$$

↗ As órbitas **permitidas** estão relacionadas com um número inteiro, n , e são aquelas para as quais o produto da massa do electrão, m , pela sua velocidade, v , e pelo raio da órbita, r , é múltiplo de $h/2\pi$, isto é:

$$mvr = n \frac{h}{2\pi}$$

Dado o electrão descrever uma órbita sem emitir energia, a cada órbita deve corresponder uma energia constante, que será a soma da energia cinética e da energia potencial (fórmula de Coulomb), isto é:

$$E_{total} = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{e^2}{r}$$

onde e é a carga do electrão.

No entanto, para que o electrão se mantenha na órbita é necessário que a força de Coulomb (atração) seja igual mas de sinal contrário à força centrífuga, logo:

$$\frac{e^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r} \Leftrightarrow \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2} \frac{e^2}{r}$$

Substituindo na expressão para a energia total obtemos:

$$E_{total} = \frac{1}{2} \frac{e^2}{r} - \frac{e^2}{r} = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{r}$$

Pelos postulados de Bohr, os raios das órbitas permitidas são dados pela expressão:

$$r = \frac{nh}{mv2\pi}$$

Elevando ambos os membros da expressão ao quadrado, obtemos:

$$r^2 = \frac{n^2 h^2}{m^2 v^2 4\pi^2}$$

Como $mv^2 = e^2/r$, podemos substituir na equação anterior sendo que o raio das órbitas vem dado por:

$$r = \frac{n^2 h^2}{me^2 4\pi^2}$$

Finalmente, substituindo o valor de r na expressão para a energia total, obtemos as energias permitidas para o electrão no átomo de hidrogénio:

$$E_{total} = -\frac{2\pi^2 me^4}{n^2 h^2}$$

Para $n = 1$, teremos a órbita permitida mais próxima do núcleo a que corresponde a energia mais baixa. A órbita $n = 1$ caracteriza o **estado fundamental do átomo**.

Para $n = 2, 3, 4$, etc., teremos estados de energia mais elevados, isto é, **estados excitados do átomo**.

Bohr assumiu então que o átomo emitirá um fóton quando o electrão transitar de uma órbita para outra mais interna. Consideremos a órbita mais interna designada por n_1 e a mais externa por n_2 . Quando o electrão transitar de n_2 para n_1 será emitido um fóton, cuja energia é dada por:

$$h\nu = \frac{2\pi^2me^4}{n_1^2h^2} - \frac{2\pi^2me^4}{n_2^2h^2}$$

correspondente à diferença de energia entre as duas órbitas. Uma vez que a frequência é dada por $\nu = c/\lambda$, podemos escrever:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{2\pi^2me^4}{ch^3} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Esta expressão é análoga à equação empírica de Balmer, sendo a constante de Rydberg dada por $2\pi^2me^4/ch^3$. O valor experimental de R é 109737 cm^{-1} , o que está em boa concordância com o valor teórico de $109677.58 \text{ cm}^{-1}$.

A teoria de Bohr explica pois com sucesso o espectro do átomo de hidrogénio. As diferentes riscas no espectro correspondem a transições electrónicas entre os vários níveis energéticos, que por sua vez correspondem a transições entre as diferentes órbitas do átomo, como se observa na figura seguinte:

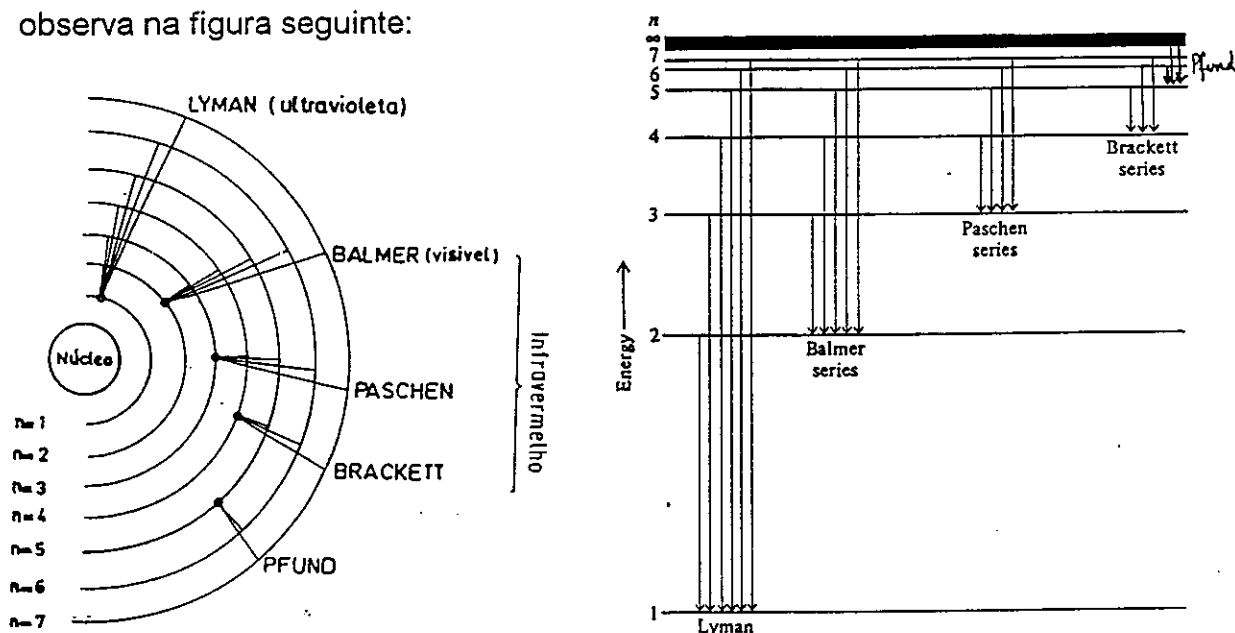


Figura 1.10. Níveis de energia no átomo de hidrogénio e séries de emissão. Cada nível de energia corresponde à energia associada com o movimento do electrão numa órbita, como postulado por Bohr

Resumindo, a emissão de energia pelos átomos ocorre quando estes passam de estados excitados para estados de mais baixa energia. A frequência da radiação emitida é proporcional à energia libertada, de acordo com a equação de Planck: $\Delta E = h\nu$.

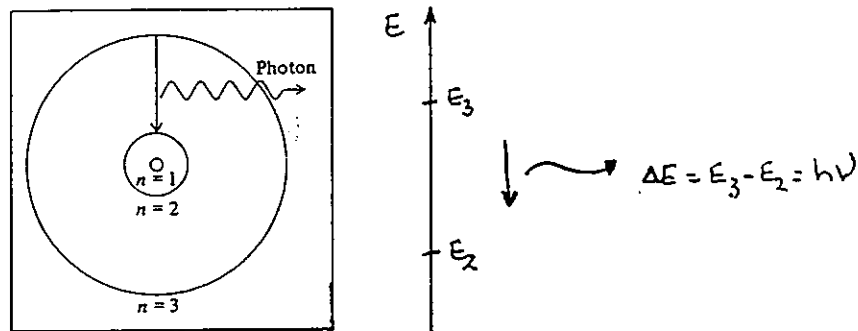


Figura 1.11. Processo de emissão de acordo com a teoria de Bohr: o electrão de um átomo de hidrogénio originalmente numa órbita para a qual $n = 3$ passa para uma órbita $n = 2$, emitindo um fotão de energia $h\nu$.

Se os átomos só podem emitir radiações de frequência ν_1, ν_2 , etc., bem definidas, é porque só podem apresentar estados de energia bem determinados. Podemos comparar esta situação com uma esfera que cai ao longo de alguns degraus. Podemos encontrar a esfera em vários degraus, mas nunca entre eles.

O modelo de Bohr quando aplicado a átomos com mais do que 1 electrão já não consegue explicar os dados experimentais. Da mesma forma, a teoria de Bohr não consegue explicar a estrutura das moléculas ou a reactividade química. Isto não significa que as idéias expostas sejam abandonadas, pois com efeito trata-se de um passo fundamental no desenvolvimento da moderna **Teoria Quântica**, como veremos de seguida.

As idéias básicas de Bohr, como a existência de estados estacionários e de transições entre estados têm sido confirmadas pela experiência e pela teoria quântica moderna.

1.3.5. A dualidade partícula-onda

O passo fundamental para o estabelecimento da teoria quântica foi dado por *Louis de Broglie*, em 1924.

Vimos que para interpretar o fenómeno fotoelétrico, Einstein considerou um quantum de energia como um corpúsculo chamado fotão, ou seja assumiu a equivalência:

$$E_{\text{fotão}} = h\nu$$

Também notamos que fenómenos de interferência e difracção só podem ser explicados admitindo uma natureza ondulatória para a radiação.

Será que os dois aspectos são irreconciliáveis? Cerca de 20 anos antes, Einstein através da teoria da relatividade estabeleceu a equivalência massa-energia:

$$E = mc^2$$

onde E é a energia de um corpo de massa m , e c é a velocidade da luz. O significado físico desta expressão é que uma dada quantidade de energia E corresponde a uma massa m , e vice-versa.

Por outro lado, a energia do fóton é dada por $E = h\nu$. Assim, segundo Einstein, a energia corresponderá a uma massa m , tal que:

$$mc^2 = h\nu$$

Por outro lado, $\nu = c/\lambda$, pelo que se obtém facilmente:

$$\lambda = \frac{h}{mc}$$

A expressão anterior é a célebre **relação de De Broglie**, e que relaciona claramente o aspecto ondulatório e corpuscular da radiação. De Broglie estabeleceu de forma irrefutável que as partículas subatómicas apresentam um carácter dual de partícula-onda, tendo por isso muito justamente recebido o prémio Nobel da Física em 1929.

O trabalho de De Broglie veio responder a uma questão que nem o próprio Bohr conseguia explicar. Porque estaria a energia do electrão num átomo de hidrogénio quantizada? Por outras palavras, porque estaria o electrão condicionado a certas órbitas a distâncias fixas do núcleo?

A resposta deu-a De Broglie. Se o electrão se comporta como uma onda estacionária, o perímetro da órbita deve ser um múltiplo do comprimento de onda, caso contrário as onda cancelar-se-iam em órbitas sucessivas. Isto implica que:

$$2\pi r = n\lambda$$

Mas, como vimos atrás, $\lambda = h/mv$. Substituindo na equação anterior obtemos:

$$mvr = \frac{nh}{2\pi}$$

que é precisamente a expressão do postulado de Bohr!

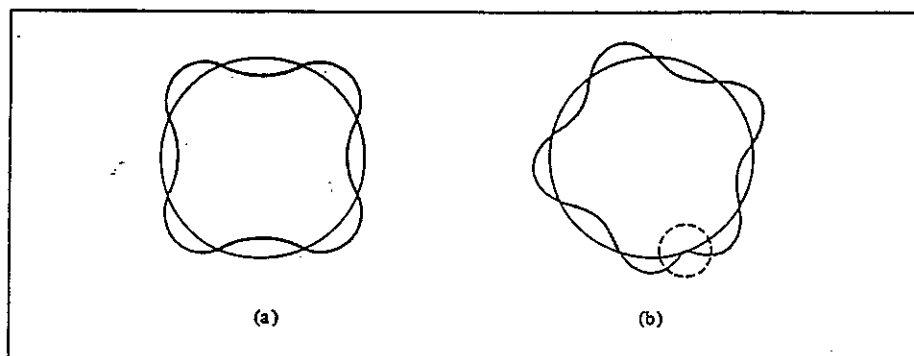


Figura 1.12. (a) Perímetro da órbita deve ser igual a um número inteiro de comprimentos de onda. Esta é uma órbita permitida. (b) Órbita não permitida pois em sucessivas órbitas as ondas anular-se-iam.

Assim, também o electrão apresenta um carácter dual partícula-onda. Dois anos antes da teoria de De Broglie ter sido apresentada, **Davisson** e **Germer** do Bell Telephone Laboratory demonstraram a difracção de electrões por um cristal de níquel. Este comportamento é uma característica importante das ondas. Mostra claramente que os electrões têm propriedades ondulatórias. Uma das aplicações são os modernos microscópios electrónicos.

1.3.6. Fundamentos da teoria quântica moderna: princípio da incerteza de Heisenberg

Como os electrões têm comportamento ondulatório quando se movem em dimensões da ordem de grandeza do λ a ele associado ($\sim 10^{-10}$ m), e como esta é a ordem de grandeza da dimensão dos átomos, é obvio que o comportamento dos electrões nos átomos é fundamentalmente ondulatório. Isto quer dizer que a mecânica clássica não é adequada para descrever os electrões num átomo. Surge assim a teoria quântica ou **Mecânica Quântica**.

De Broglie sugerira que se o electrão tem um comportamento ondulatório, tem um λ a ele associado. Contudo, uma onda pura de comprimento de onda λ é infinitamente extensa. Por outro lado, a partícula é uma entidade localizada no espaço. Parece não existir qualquer tipo de compatibilidade entre estes dois conceitos!

Uma das mais importantes consequências da dualidade partícula-onda é o **princípio da incerteza de Heisenberg**. Heisenberg estabeleceu que é impossível determinar simultaneamente o momento linear, p ($p = mv$), e a posição, x , de uma partícula, para além de uma incerteza dada por:

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{h}{4\pi}$$

onde Δx é a incerteza na posição e Δp a incerteza no momento linear.

A dedução desta expressão está para além do âmbito deste curso. Heisenberg foi um dos fundadores da mecânica quântica, tendo por isso recebido o prémio Nobel da Física em 1932.

A expressão anterior significa que quanto maior a precisão na localização do electrão, menor a precisão na determinação da sua

velocidade. Isto rompe com a teoria de Bohr, pois não podemos saber simultaneamente a posição e velocidade do electrão.

De acordo com o princípio da incerteza de Heisenberg temos de abandonar a primitiva idéia de que os electrões podem ser encontrados em órbitas. Deixa-se de falar em órbitas, mas sim em **orbitais**, isto é, zonas em torno do núcleo onde é elevada a **probabilidade** de encontrar um electrão com uma dada energia.

Para os químicos, a noção de **orbital atómico** é extremamente importante.

A descrição satisfatória do átomo nestes termos é a **equação de Schrodinger**. Os movimentos dos electrões passam a ser descritos por uma função de onda, Ψ , e a probabilidade de encontrar um electrão num ponto do espaço de coordenadas x,y,z é $\Psi^2(x,y,z)$.

1.3.7. A equação de Schrodinger

A equação de Schrodinger é bastante complicada, e de muito difícil resolução. Schrodinger foi um físico austriaco genial, tendo recebido o prémio Nobel da Física em 1933.

Não sendo objectivo deste curso a sua resolução, apresenta-se aqui de forma ilustrativa o estabelecimento da equação, bem como as soluções que se obtêm, o que é o mais importante para nós.

Para uma onda estacionária (por exemplo uma corda em vibração), de comprimento de onda λ , e cuja amplitude em qualquer ponto ao longo de x pode ser descrita por uma função $f(x)$, demonstra-se que:

$$\frac{d^2 f(x)}{dx^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} f(x)$$

Considerando-se o electrão como uma onda, movendo-se a uma direcção temos:

$$\frac{d^2 \Psi}{dx^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \Psi$$

Como o electrão pode mover-se segundo três dimensões, x,y e z, a expressão acima escreve-se:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \Psi$$

Substituindo as três derivadas parciais pelo símbolo ∇ , obtemos:

$$\nabla^2 \Psi = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \Psi$$

A teoria de De Broglie estabelece que $\lambda = h/mv$, pelo que substituindo na equação anterior vem:

$$\nabla^2 \Psi + \frac{4\pi^2 m^2 v^2}{h^2} \Psi = 0$$

A energia total do sistema, E, é constituída pela energia cinética, dada por $\frac{1}{2} mv^2$ e pela energia potencial, V, logo:

$$E = \frac{1}{2} mv^2 + V \Leftrightarrow \frac{1}{2} mv^2 = E - V$$

ou

$$v^2 = \frac{2}{m}(E - V)$$

Introduzindo o valor de v^2 na equação atrás, obtemos a equação de Schrodinger:

$$\nabla^2\Psi + \frac{8\pi^2m}{h^2}(E - V)\Psi = 0$$

Aplicando a equação de Schrodinger ao átomo de hidrogénio, verifica-se que há várias funções de onda que são soluções possíveis da equação, Ψ_1 , Ψ_2 , etc., a que correspondem energias E_1 , E_2 , etc.

Estas funções de onda são dadas pela expressão geral:

$$\Psi(x, y, z, n, l, m, t) = \phi(x, y, z, n, l, m) e^{-iE(n)t/\hbar}$$

onde ϕ é uma função real, x, y e z são coordenadas espaciais, t é o tempo, E é a energia, h é a constante de Planck reduzida, isto é $\hbar = h/2\pi$, e i é o número imaginário.

Os símbolos n , l e m são os chamados **números quânticos**.

A mecânica quântica diz-nos pois que são necessários 3 números quânticos para descrever o electrão num átomo de hidrogénio. O mesmo se aplica a outros átomos. Estes números são derivados da resolução matemática da equação de Schrodinger, e são designados por **número quântico principal**, n , **número quântico secundário ou de momento angular**, l , e **número quântico magnético**, m .

1.3.8. Números quânticos

1.3.8.1. Número quântico principal, n

Pode ter valores de $n = 1, 2, 3, \dots$, etc., e corresponde ao número n da equação de Bohr. No átomo de hidrogénio determina a energia do electrão (noutros átomos isso não é verdade). Quanto maior n maior a energia e maior a distância do electrão ao núcleo.

1.3.8.2. Número quântico secundário

A utilização de espectroscópios potentes (de melhor resolução) na análise de radiações emitidas por átomos polieletrónicos, mostra que dentro de cada nível de energia existem sub-níveis de energia bastante próximos. Para caracterizar cada um dos sub-níveis é necessário considerar o número quântico secundário.

Este número indica-nos a "forma" da região do espaço que o electrão ocupa. Os valores possíveis de l são, para cada n , de 0 a $n-1$. Se $n = 1$, então só há um valor possível de $l = 0$. Se $n = 2$ existem dois valores possíveis, $l = 0$ e $l = 1$. Se $n = 3$, existem três valores possíveis de $l = 0, l = 1$ e $l = 2$. Os valores de l são designados por letras, como consta no quadro seguinte:

l	0	1	2	3	4	5
nome do subnível	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>

A energia não depende só do valor de n , mas também do sub-nível em que o electrão se encontra.

1.3.8.3 Número quântico magnético, m

Este número está relacionado com a orientação da orbital no espaço. Os valores de m vão de $-l, \dots, 0, \dots, +l$. Se $l = 0$, então $m = 0$. Se $l = 1$, podem existir 3 valores de m ($-1, 0$ e $+1$). Existem pois 3 regiões do espaço, chamadas **orbitais atômicas** associadas ao sub-nível l . São designadas por orbitais p_x , p_y e p_z .

1.3.8.4. Número quântico de spin, m_s

Experiências com átomos de hidrogénio e de sódio indicaram a necessidade de um quarto nº quântico, o número quântico de spin. Estas experiências indicaram que um feixe de átomos de hidrogénio, ao passar por um campo magnético forte era dividido em dois, com igual intensidade.

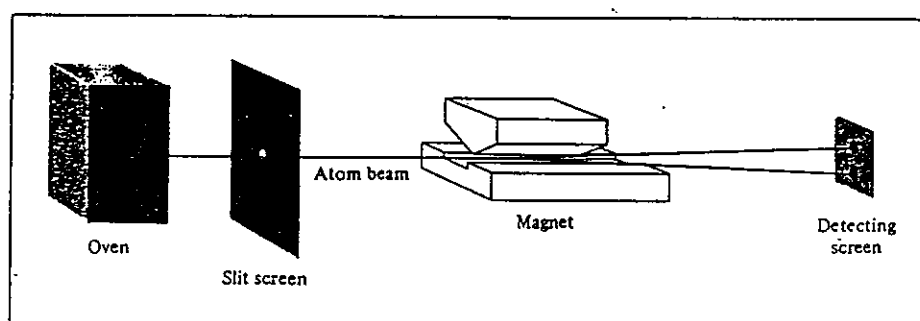


Figura 1.13. Dispositivo experimental para estudar o movimento de spin dos electrões.

Isto deve-se aos electrões possuírem um movimento de rotação (spin em inglês) em torno de si próprios, e serem carregados electricamente. Os valores possíveis para m_s são $+\frac{1}{2}$ e $-\frac{1}{2}$. A diferença está no sentido de rotação do electrão, como mostra a figura seguinte:

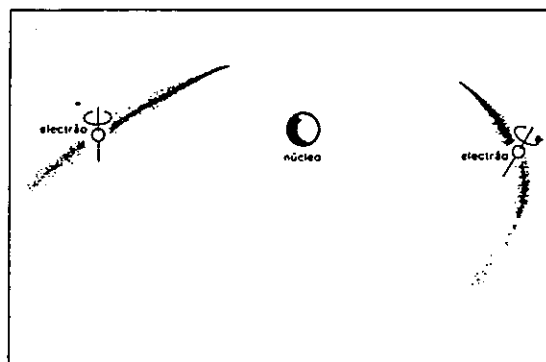


Figura 1.14. Dois elétrons com spin diferentes, $-\frac{1}{2}$ e $+\frac{1}{2}$.

1.3.9. Orbitais atômicos

Os números quânticos permitem descrever completamente os orbitais atômicos, em átomos polieletrônicos. Na tabela seguinte mostra-se a relação entre os números quânticos e os orbitais atômicos.

n	l	m	nº de orbitais	designação
1	0	0	1	1s
2	0	0	1	2s
	1	-1, 0 e +1	3	2p _x , 2p _y e 2p _z
3	0	0	1	3s
	1	-1, 0 e +1	3	3p _x , 3p _y e 3p _z
	2	-2, -1, 0, +1 e +2	5	3d _{xy} , 3d _{yz} , 3d _{xz} , 3d _{x²-y²} e 3d _{z²}
etc.				

Uma das questões que se colocará agora é saber qual é o aspecto físico de uma orbital. Em verdade, uma orbital não tem uma forma bem definida, pois a função de onda que a caracteriza estende-se até ao infinito. Por outro

lado, é importante pensarmos nas orbitais em termos de uma forma específica, nomeadamente para melhor compreender a **ligação química** (que estudaremos no capítulo II). Este é um aspecto bastante importante para os químicos.

Retomemos as soluções da equação de Schrodinger. As funções de onda $\Psi(x,y,z,n,l,m,t)$ descrevem os estados de movimento do electrão no átomo. Essas funções de onda não podem ser quaisquer umas, mas apenas as que correspondem aos valores possíveis dos números quânticos n , l e m . Quer isto dizer que os movimentos do electrão correspondem a estados bem determinados.

A cada função de onda corresponde um valor de energia, E , que, para o caso do átomo de hidrogénio é função apenas do número quântico principal, n . Isto quer dizer que para cada movimento do electrão corresponde um valor fixo de energia. Por outro lado, e embora o electrão se mova, a energia permanece constante, e logo não há emissão de energia. Os estados descritos pela função de onda designam-se por **estados estacionários**.

Quando o sistema transita de um estado estacionário para outro há emissão ou absorção de energia, $h\nu$. Repare-se como as idéias de Bohr, nomeadamente os primeiros postulados permanecem válidos!

Vimos pelo princípio da incerteza de Heisenberg que a posição e quantidade de movimento do electrão não podem ser definidas simultaneamente no mesmo instante, t . No entanto **Max Born** demonstrou que $\Psi^2 dx dy dz$ nos dá a probabilidade de encontrar o electrão num elemento de volume dv em torno de um ponto de coordenadas x,y,z .

Podemos então representar Ψ^2 graficamente e determinar quais as regiões do espaço em torno do núcleo onde a **probabilidade** de encontrar o electrão é máxima. Tais regiões de probabilidade máxima são designadas por **orbitais atómicos**.

Não interessa no âmbito deste curso a forma das funções de onda Ψ , mas apenas a representação gráfica da função Ψ^2 , isto é, a forma das orbitais. Para cada estado de movimento corresponderá um orbital atómico, o qual é identificado pelos números quânticos. Assim, para $n = 1$, só teremos um orbital atómico designado **orbital 1s** (ver tabela atrás). O orbital 1s, e todos orbitais s têm **simetria esférica**.

Na figura seguinte mostra-se a forma da orbital 1s, bem como a variação da densidade electrónica total em função da distância ao núcleo.

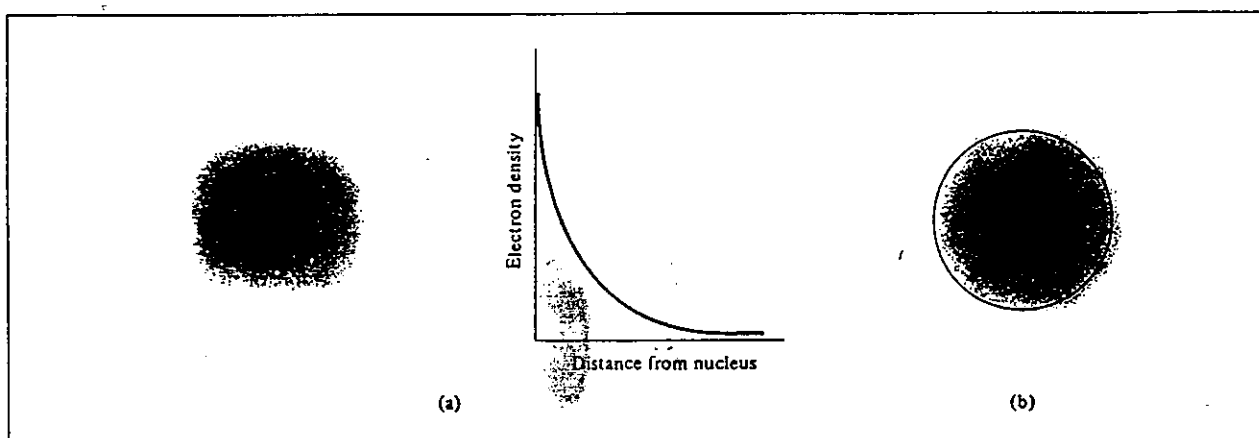


Figura 1.15. (a) Representação da densidade electrónica na orbital 1s do hidrogénio, em função da distância ao núcleo. (b) Diagrama de superfície para a orbital 1s.

As representações das orbitais é possível porque desenhamos a superfície de forma a englobar aproximadamente 90% da densidade electrónica total da orbital. Significa isto, que o electrão tem 90% de probabilidade de se encontrar naquela região do espaço.

Na figura seguinte mostra-se a distribuição da densidade electrónica com o raio, para as orbitais 1s, 2s e 3s.

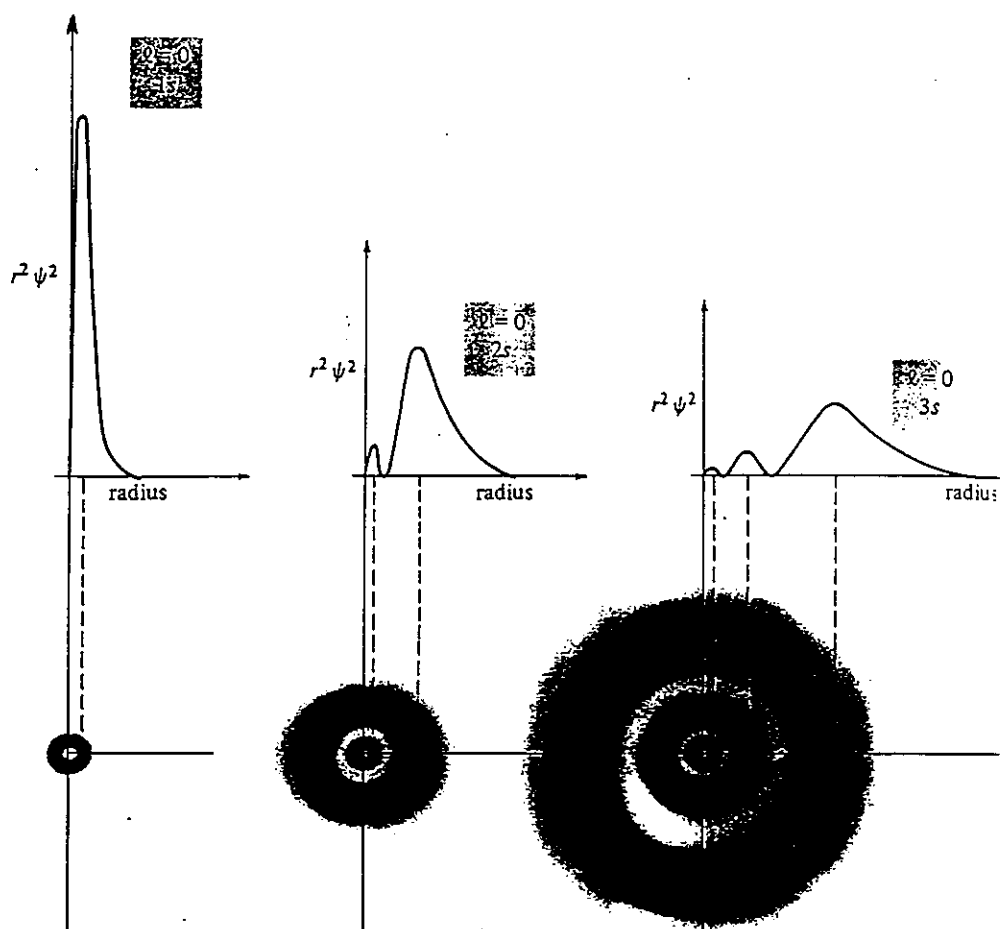


Figura 1.16. Distribuição da densidade eletrônica para as orbitais 1s, 2s e 3s.

Os orbitais p surgem com o número quântico $n = 2$. Existem 3 orbitais 2p, isto é, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$. Estas três orbitais são idênticas em tamanho, forma e energia, diferindo apenas na orientação espacial, como mostra a figura seguinte:

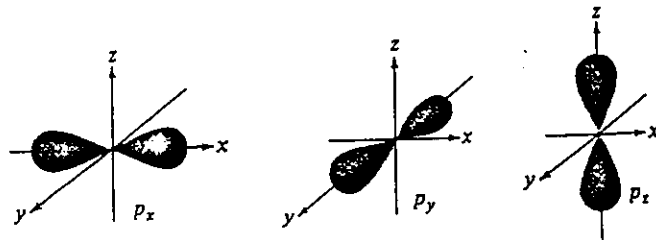


Figura 1.17. Orbitais $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$.

Na figura 1.18. mostram-se as 3 orbitais 2p em conjunto:

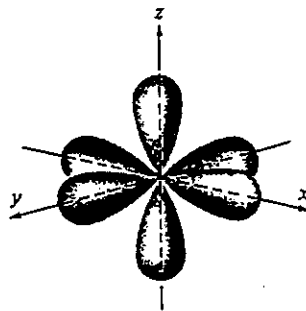


Figura 1.18. Conjunto das orbitais 2p

Quando $l = 2$ existem cinco valores possíveis de m , que correspondem a 5 orbitais d, como mostra a figura 1.19.

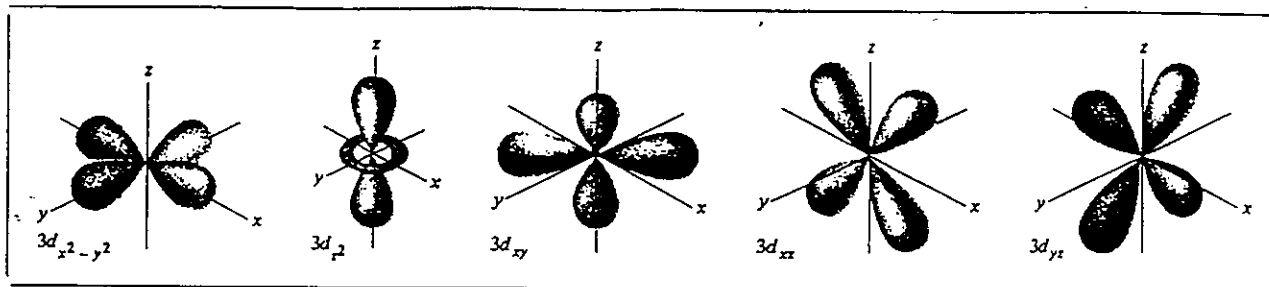


Figura 1.19. Orbitais $3d_{x^2-y^2}$, $3d_{z^2}$, $3d_{xy}$, $3d_{xz}$ e $3d_{yz}$.

A forma das orbitais f, g e h, de mais alta energia, é de difícil representação mas, para os objectivos deste curso podem ser por agora ignoradas.

1.3.10. Configuração electrónica dos átomos

A função de onda para um átomo descreve simultaneamente todos os electrões num átomo. A equação de Schrodinger é muito mais complicada para átomos polieletrónicos relativamente ao átomo de hidrogénio. No entanto, podemos continuar a pensar em termos de orbitais identificadas do mesmo modo que para o átomo de hidrogénio.

A **nuvem electrónica** de um átomo é assumida como a sobreposição dos vários orbitais para os electrões individuais.

No átomo de hidrogénio a energia é determinada apenas pelo número quântico principal, isto é, a energia dos orbitais aumenta do seguinte modo:

$$1s < 2s = 2p < 3s = 3p = 3d < 4s = 4p = 4d = 4f < \dots$$

Contudo, em átomos polieletrónicos, a energia depende não só do número quântico principal, mas também do número quântico secundário. Isto

significa que, por exemplo, as orbitais $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$ já têm energia diferente da orbital $2s$.

Então, quando temos um átomo com o n° atômico z , como se distribuem os z electrões pelas diferentes camadas de orbitais? O arranjo electrónico que vamos descrever para cada átomo é a chamada **configuração electrónica do estado fundamental**. Isto corresponde ao átomo isolado no seu estado de menor energia.

Para escrever a configuração electrónica de um átomo vamos usar o **princípio de Aufbau**: Cada átomo é "construído" da seguinte forma: (1) adicionando o número apropriado de prótons e neutrões especificados pelos números atômico e de massa e (2) adicionando o número necessário de electrões, de modo a obter a energia total mínima possível, para o átomo.

A ordem de energias das orbitais num átomo é ilustrada no diagrama de energias da figura 1.20.

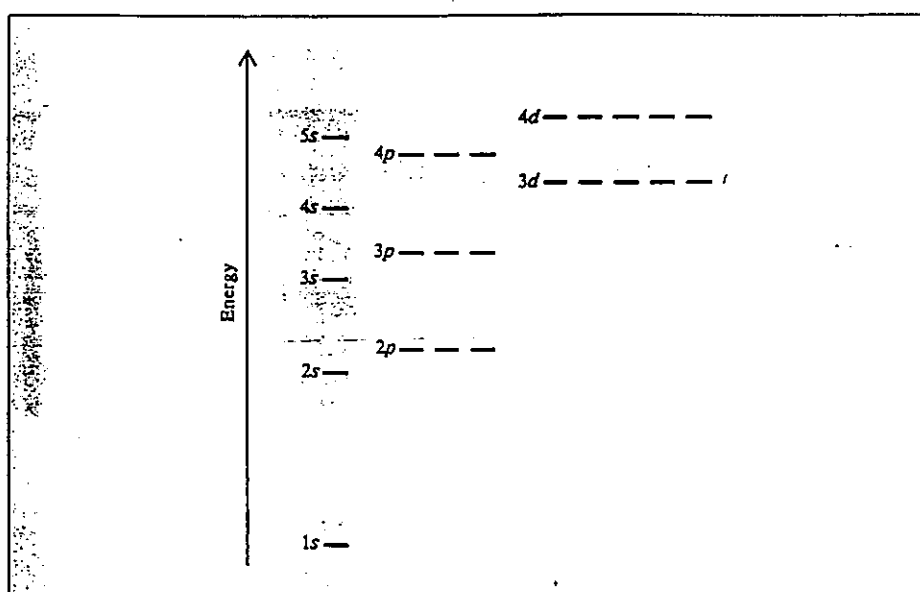


Figura 1.20. Diagrama de níveis de energia para os orbitais de um átomo polieletrónico.

Repare-se que, por exemplo, a orbital $4s$ tem menor energia que as orbitais $3d$.

Para o preenchimento das orbitais é bastante útil a mnemónica da figura abaixo, que mostra a ordem de menor energia das orbitais:

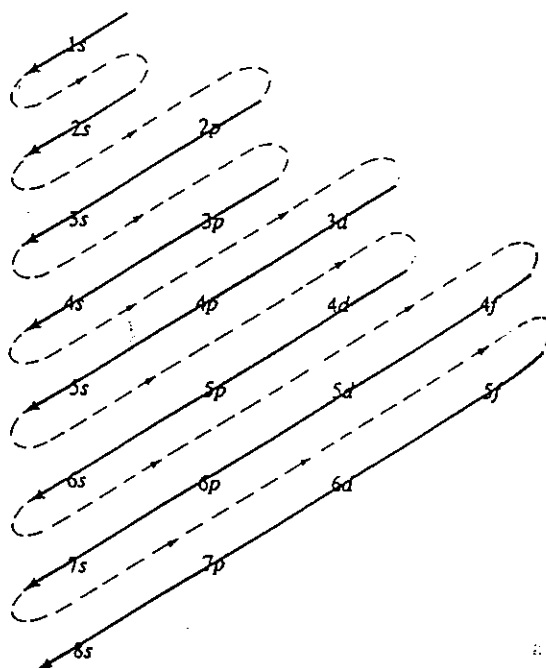
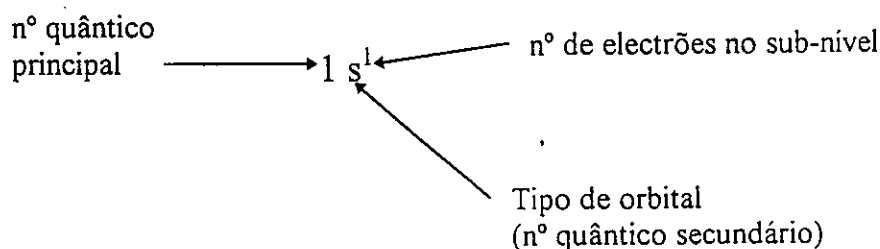


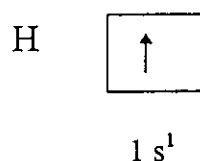
Figura 1.21. Ordem de preenchimento dos orbitais num átomo polieletrónico

Assim, os electrões são distribuídos pelas orbitais com menor energia. No caso do átomo de hidrogénio, se o electrão se encontrar na orbital 1s diz-se no estado fundamental. Em qualquer outra orbital está num estado excitado.

A configuração do hidrogénio no estado fundamental é pois:



A configuração electrónica pode ainda ser mostrada num diagrama de orbitais, mostrando o spin do electrão (a direcção da seta indica uma das possibilidades)



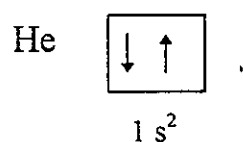
1.3.10.1. Princípio da exclusão de Pauli

E quanto a átomos com mais do que 1 electrão? A estrutura destes átomos é determinada pelo **princípio da exclusão de Pauli**. Este princípio afirma o seguinte: não podem existir num átomo dois electrões que possuam os mesmos 4 números quânticos. Dito de outra forma, apenas podem existir 2 electrões por orbital e estes devem ter spins opostos.

Dois electrões na mesma orbital dizem-se **emparelhados**. O princípio da exclusão de Pauli é um dos princípios fundamentais da mecânica quântica e Pauli, um dos fundadores, recebeu o prémio Nobel da Física em 1945.

1.3.10.2. Diamagnetismo e paramagnetismo

O átomo mais simples a seguir ao hidrogénio é o hélio, que tem 2 electrões. A configuração electrónica do hélio é:

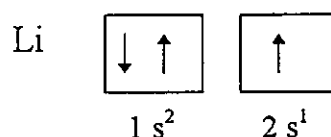


O princípio da exclusão de Pauli é, como referimos, um dos princípios fundamentais da mecânica quântica e pode ser testado por simples observação da experiência. Se os dois electrões no hélio tivessem os

mesmos quatro números quânticos, ou seja o mesmo spin (o que quer dizer spins **paralelos**), o campo magnético total era a soma devida aos dois electrões. Assim o hélio seria **paramagnético**. Substâncias paramagnéticas são aquelas que são atraídas por um magnete. Por outro lado se os spin forem **antiparalelos** os campos magnéticos cancelam-se e a substância é **diamagnética**. Substâncias diamagnéticas são levemente repelidas por um magnete.

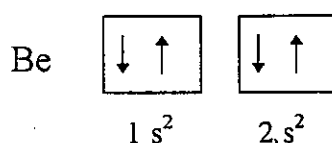
A experiência mostra que o hélio é diamagnético, o que está de acordo com o princípio de Pauli.

O lítio tem 3 electrões, logo a configuração electrónica será:



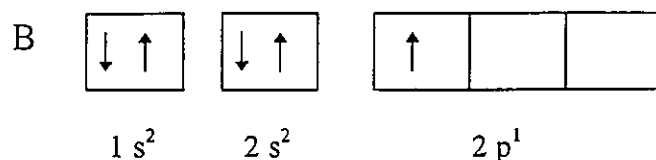
O lítio é de facto paramagnético! Mas porque é a orbital 2s de menor energia que as 2p? Isto deve-se ao facto de a orbital 2p ter menor densidade electrónica junto ao núcleo, logo não sofre tanto o efeito de blindagem dos electrões da orbital 1s (ver em detalhe o item 1.4.4.1).

O elemento seguinte, com 4 electrões, é o berílio. A sua configuração electrónica é:



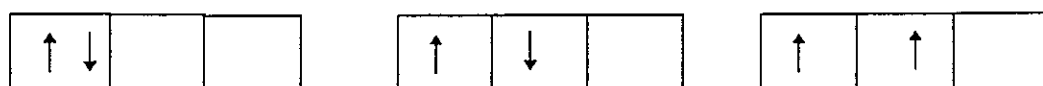
O berílio é diamagnético, como seria de esperar.

O boro tem 5 electrões e é paramagnético, de acordo com a sua configuração electrónica:

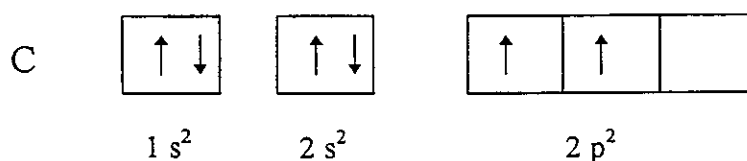


1.3.10.3. A regra de Hund

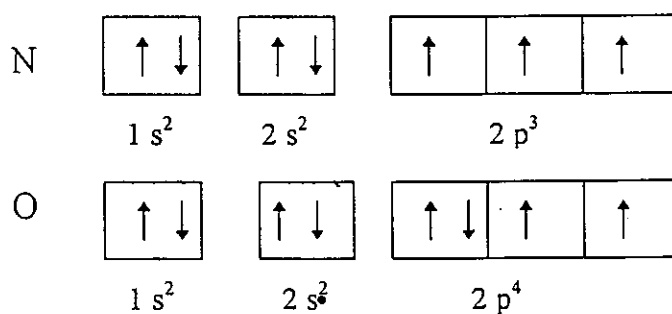
A configuração electrónica do próximo elemento, o carbono, é $1s^2 2s^2 2p^2$, logo existem as seguintes possibilidades para o preenchimento electrónico do sub-nível 2p:

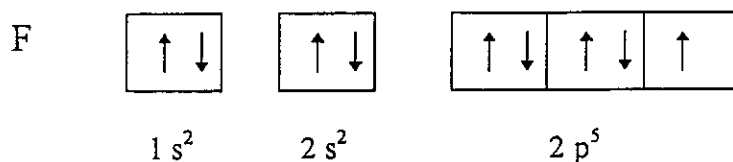


Nenhuma das três hipóteses viola o princípio da exclusão de Pauli. Assim, qual delas é a mais estável? A resposta está na regra de *Hund*, que diz que o arranjo mais estável é aquele com maior número de **spins paralelos**. Logo, para a configuração electrónica do carbono vem:

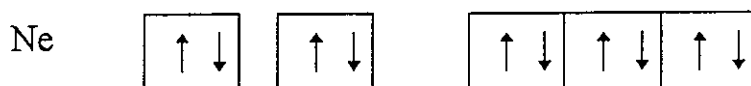


O carbono é de facto paramagnético! Os próximos elementos são o azoto, o oxigénio e o flúor, cujas configurações se mostram de seguida:





O Neon tem as 3 orbitais p completamente preenchidas:



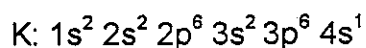
O Neon é de facto um elemento diamagnético!

Por este processo e seguindo o princípio de Aufbau, poderíamos ir preenchendo todos os orbitais para os diferentes elementos.

Com base na configuração electrónica dos elementos podemos compreender muitas das suas propriedades. Notemos desde já que os gases nobres têm a última camada completamente preenchida, o que lhes confere grande estabilidade, e logo reduzida reactividade química.

Na tabela seguinte encontra-se a configuração electrónica de todos os elementos conhecidos.

A configuração electrónica do potássio é:



Como $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ é a configuração electrónica do gás nobre Argon, podemos simplificar a configuração electrónica do potássio para:

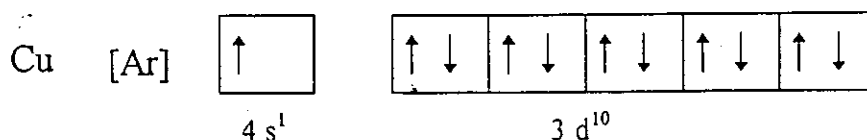


Exemplos semelhantes encontram-se na tabela.

Atomic number	Symbol	Electron configuration	Atomic number	Symbol	Electron configuration	Atomic number	Symbol	Electron configuration
1	H	1s ¹	37	Rb	[Kr]5s ¹	73	Ta	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ³
2	He	1s ²	38	Sr	[Kr]5s ²	74	W	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁴
3	Li	[He]2s ¹	39	Y	[Kr]5s ² 4d ¹	75	Re	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁵
4	Be	[He]2s ²	40	Zr	[Kr]5s ² 4d ²	76	Os	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁶
5	B	[He]2s ² 2p ¹	41	Nb	[Kr]5s ¹ 4d ⁴	77	Ir	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁷
6	C	[He]2s ² 2p ²	42	Mo	[Kr]5s ¹ 4d ⁵	78	Pt	[Xe]6s ¹ 4f ¹⁴ 5d ⁹
7	N	[He]2s ² 2p ³	43	Tc	[Kr]5s ² 4d ⁵	79	Au	[Xe]6s ¹ 4f ¹⁴ 5d ¹⁰
8	O	[He]2s ² 2p ⁴	44	Ru	[Kr]5s ¹ 4d ⁷	80	Hg	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰
9	F	[He]2s ² 2p ⁵	45	Rh	[Kr]5s ¹ 4d ⁸	81	Tl	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ¹
10	Ne	[He]2s ² 2p ⁶	46	Pd	[Kr]4d ¹⁰	82	Pb	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ²
11	Na	[Ne]3s ¹	47	Ag	[Kr]5s ¹ 4d ¹⁰	83	Bi	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ³
12	Mg	[Ne]3s ²	48	Cd	[Kr]5s ² 4d ¹⁰	84	Po	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ⁴
13	Al	[Ne]3s ² 3p ¹	49	In	[Kr]5s ² 4d ¹⁰ 5p ¹	85	At	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ⁵
14	Si	[Ne]3s ² 3p ²	50	Sn	[Kr]5s ² 4d ¹⁰ 5p ²	86	Rn	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ⁶
15	P	[Ne]3s ² 3p ³	51	Sb	[Kr]5s ² 4d ¹⁰ 5p ³	87	Fr	[Rn]7s ¹
16	S	[Ne]3s ² 3p ⁴	52	Te	[Kr]5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁴	88	Ra	[Rn]7s ²
17	Cl	[Ne]3s ² 3p ⁵	53	I	[Kr]5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁵	89	Ac	[Rn]7s ² 6d ¹
18	Ar	[Ne]3s ² 3p ⁶	54	Xe	[Kr]5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁶	90	Th	[Rn]7s ² 6d ²
19	K	[Ar]4s ¹	55	Cs	[Xe]6s ¹	91	Pa	[Rn]7s ² 5f ² 6d ¹
20	Ca	[Ar]4s ²	56	Ba	[Xe]6s ²	92	U	[Rn]7s ² 5f ³ 6d ¹
21	Sc	[Ar]4s ² 3d ¹	57	La	[Xe]6s ² 5d ¹	93	Np	[Rn]7s ² 5f ⁴ 6d ¹
22	Ti	[Ar]4s ² 3d ²	58	Ce	[Xe]6s ² 4f ¹ 5d ¹	94	Pu	[Rn]7s ² 5f ⁶
23	V	[Ar]4s ² 3d ³	59	Pr	[Xe]6s ² 4f ³	95	Am	[Rn]7s ² 5f ⁷
24	Cr	[Ar]4s ¹ 3d ⁵	60	Nd	[Xe]6s ² 4f ⁴	96	Cm	[Rn]7s ² 5f ⁷ 6d ¹
25	Mn	[Ar]4s ² 3d ⁵	61	Pm	[Xe]6s ² 4f ⁵	97	Bk	[Rn]7s ² 5f ⁹
26	Fe	[Ar]4s ² 3d ⁶	62	Sm	[Xe]6s ² 4f ⁶	98	Cf	[Rn]7s ² 5f ¹⁰
27	Co	[Ar]4s ² 3d ⁷	63	Eu	[Xe]6s ² 4f ⁷	99	Es	[Rn]7s ² 5f ¹¹
28	Ni	[Ar]4s ² 3d ⁸	64	Gd	[Xe]6s ² 4f ⁷ 5d ¹	100	Fm	[Rn]7s ² 5f ¹²
29	Cu	[Ar]4s ¹ 3d ¹⁰	65	Tb	[Xe]6s ² 4f ⁹	101	Md	[Rn]7s ² 5f ¹³
30	Zn	[Ar]4s ² 3d ¹⁰	66	Dy	[Xe]6s ² 4f ¹⁰	102	No	[Rn]7s ² 5f ¹⁴
31	Ga	[Ar]4s ² 3d ¹⁰ 4p ¹	67	Ho	[Xe]6s ² 4f ¹¹	103	Lr	[Rn]7s ² 5f ¹⁴ 6d ¹
32	Ge	[Ar]4s ² 3d ¹⁰ 4p ²	68	Er	[Xe]6s ² 4f ¹²	104	Unq	[Rn]7s ² 5f ¹⁴ 6d ²
33	As	[Ar]4s ² 3d ¹⁰ 4p ³	69	Tm	[Xe]6s ² 4f ¹³	105	Unp	[Rn]7s ² 5f ¹⁴ 6d ³
34	Se	[Ar]4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁴	70	Yb	[Xe]6s ² 4f ¹⁴	106	Unh	[Rn]7s ² 5f ¹⁴ 6d ⁴
35	Br	[Ar]4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁵	71	Lu	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹	107	Uns	[Rn]7s ² 5f ¹⁴ 6d ⁵
36	Kr	[Ar]4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁶	72	Hf	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ²	108	Uno	[Rn]7s ² 5f ¹⁴ 6d ⁶
						109	Une	[Rn]7s ² 5f ¹⁴ 6d ⁷

Repare-se que existem algumas exceções das regras enunciadas. Considerem-se os elementos do escândio ($Z = 21$) ao cobre ($Z = 28$). A configuração do crômio é $[\text{Ar}] 4s^1 3d^5$ e não $[\text{Ar}] 4s^2 3d^4$. Da mesma forma a configuração do cobre é $[\text{Ar}] 4s^1 3d^{10}$ e não $[\text{Ar}] 4s^2 3d^9$. A razão destas irregularidades é que uma ligeira estabilidade é obtida com subníveis d completamente preenchidos, ou metade preenchidos.

Assim, a configuração electrónica do cobre é:



1.4. Classificação periódica dos elementos: a Tabela Periódica

No último item aplicámos o princípio de Aufbau para escrever as configurações electrónicas do estado fundamental dos elementos. Como veremos adiante, elementos com configurações electrónicas da última camada semelhantes, têm um comportamento químico semelhante.

Em 1869, o químico russo **Mendeleev** propôs a primeira classificação dos elementos de forma regular, tendo inclusive previsto a existência de alguns elementos não descobertos à data. Este trabalho é considerado um dos passos fundamentais da química nos fins do século passado.

As primeiras propostas, em que os elementos eram dispostos de acordo com a massa atómica tinham inconsistências óbvias. A massa atómica do Árgon (39.95 u.m.a) é maior do que a do potássio (39.10 u.m.a). Se os elementos forem ordenados de acordo com a massa atómica, o árgon aparece no lugar do potássio, na tabela periódica actual. No entanto nenhum químico colocará o árgon, um gás inerte, no mesmo grupo que o lítio e sódio, dois metais bastante reactivos.

De facto, as propriedades dos elementos são funções periódicas do seu número atómico.

1.4.1. Classificação periódica

Na figura seguinte encontra-se um esquema da tabela periódica, mostrando a classificação dos elementos de acordo com o tipo de orbital a ser preenchida com electrões.

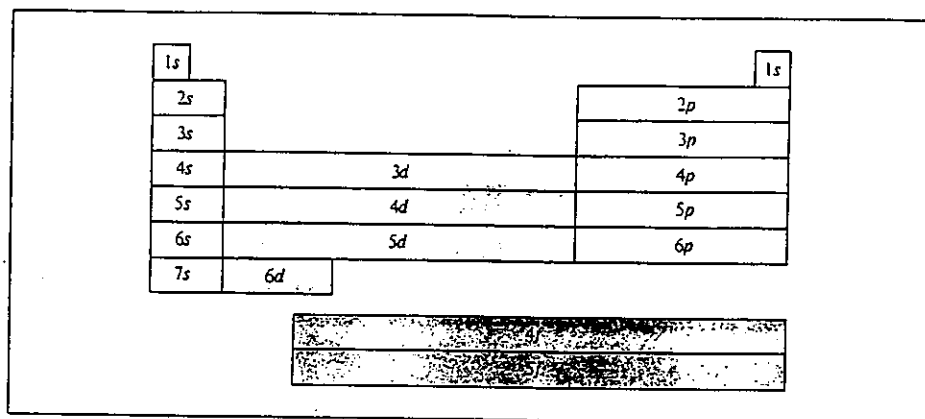


Figura 1.22. Classificação dos elementos de acordo com o tipo de subcamada a ser preenchida com elétrons.

De acordo com o tipo de subcamada a ser preenchida, os elementos podem ser divididos em várias categorias: os **elementos representativos**, com subcamadas s e p incompletas, os **gases nobres**, que têm a última camada preenchida, e os **elementos de transição**, que têm subcamadas d incompletas.

Existem ainda os **lantanídeos** e **actanídeos**, ou **elementos de transição interna**, que têm subcamadas f a ser preenchidas.

A tabela periódica actual é a seguinte:

IUPAC convention		European convention		U.S. convention												18		
1	2															0		
1A	2A															8A		
1A	2A															2		
1 H	2 He															2 He		
3 Li	4 Be															10 Ne		
11 Na	12 Mg	3A	4A	5A	6A	7A	8A	9A	10A	11A	12A	13A	14A	15A	16A	17A	18A	
19 K	20 Ca	3B	4B	5B	6B	7B	8B	9B	10B	11B	12B	13B	14B	15B	16B	17B	18B	
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Unq	105 Unp	106 Unh	107 Uns	108 Uno	109 Une										

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Figura 1.23. Tabela periódica actual, com as diferentes notações utilizadas para designar os grupos.

As séries horizontais são designadas por **períodos**. Ao longo de cada período o número atômico vai aumentando uma unidade.

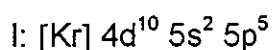
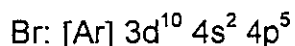
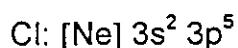
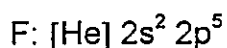
As séries verticais são designadas por **grupos**, onde os elementos têm propriedades químicas semelhantes. Isto deve-se à configuração electrónica ser semelhante, isto é, são os electrões mais "exteriores" que exercem influência sobre as propriedades dos elementos.

Consideremos por exemplo o grupo 1A, ou grupo dos metais alcalinos:



Todos os elementos deste grupo têm a configuração electrónica dos gás nobre anterior, acrescido de ns^1 .

Tomemos também como exemplo o grupo 7B, ou dos **halogéneos**:



A todos falta um electrão para completar a última camada, ou seja, a última orbital p.

Os electrões da última camada de um átomo são designados por **electrões de valência**.

Ao longo de um período a variação das propriedades é bastante acentuada. No entanto essa variação é maior entre os elementos representativos do que entre os elementos de transição.

Como grupo, os gases nobres têm todos um comportamento muito idêntico. São bastante inertes e não-reactivos. Isto deve-se à sua configuração electrónica, com a última camada preenchida, condição que representa grande estabilidade.

1.4.2. Utilização da tabela

A classificação dos elementos, tal como a conhecemos actualmente, tem menos de 1 século. De entre as tabelas actuais a mais popularizada em Portugal será a Sargent-Welch. Na figura seguinte encontram-se os dados que constam dos dois lados desta tabela periódica:

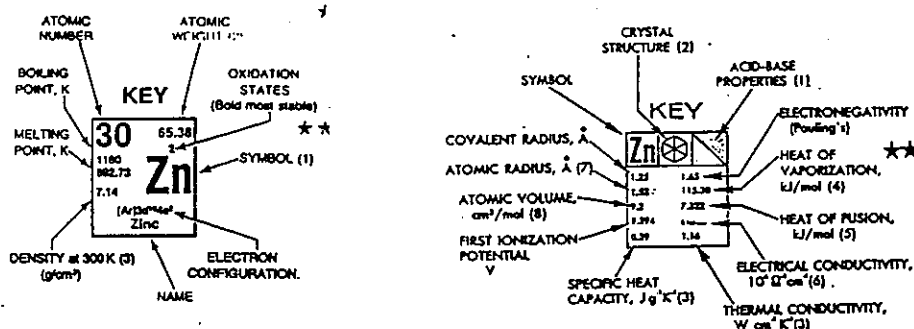


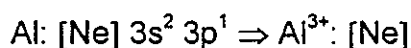
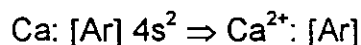
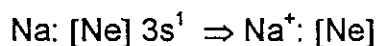
Figura 1.24. Dados que constam na tabela periódica Sargent-Welch.

Com base na tabela periódica, e conhecendo as propriedades de um elemento de um grupo, é possível prever as propriedades aproximadas de outro elemento desse grupo, ou de grupos vizinhos.

1.4.3. Configuração electrónica de aniões e catiões.

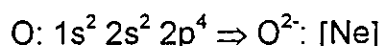
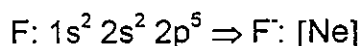
Muitos compostos iónicos são constituídos por aniões e catiões monoatômicos. É pois importante conhecer a configuração electrónica destes iões.

Na formação de um catião a partir de um átomo neutro, um ou mais electrões são removidos da última camada, dando origem a uma configuração mais estável. Por exemplo:



Repare-se que todos os iões possuem a configuração electrónica de um gás nobre!

Para a formação de um anião a partir de um átomo neutro, um ou mais electrões são adicionados à última camada:



Em relação aos metais de transição, estes formam sempre catiões, podendo ter cargas diferentes, e não terem a configuração de gases nobres.

1.4.4. Propriedades periódicas

Vejamos o que acontece com três elementos com números atômicos consecutivos, como por exemplo o cloro, árgon e o potássio. Na tabela seguinte mostram-se algumas características destes elementos:

Elemento	Z	Massa atômica (u.m.a)	Estado físico
cloro	17	35.45	gás
árgon	18	39.95	gás
potássio	19	39.10	sólido

A diferença entre os átomos é aparentemente pequena, no que se refere ao número de prótons e de electrões. No entanto, as suas propriedades são muito diferentes. O cloro é um gás, e tem tendência a captar electrões, sendo muito reactivo. O árgon é um gás nobre, monoatômico, e muito pouco reactivo. O potássio é um sólido, com propriedades metálicas, bastante reactivo, e com tendência para libertar 1 electrão.

Vamos de seguida analisar a variação de algumas propriedades físicas dos elementos, em função da sua localização na tabela periódica.

1.4.4.1. Raio atômico e raio iônico

O **raio atômico** de um elemento pode definir-se como metade da distância entre dois núcleos de dois átomos numa molécula diatômica particular ou, para os metais, como metade da distância entre núcleos de dois átomos adjacentes. Na figura seguinte, mostra-se o cálculo do raio atômico para o cloro, a partir da distância entre os núcleos na molécula de Cl_2 :

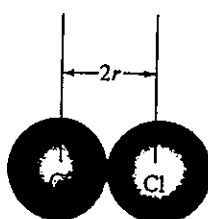


Figura 1.25. Cálculo do raio atômico r , para um átomo de cloro.

Na figura seguinte encontra-se a variação do raio de alguns átomos de elementos representativos, com o seu número atômico. É evidente a periodicidade.

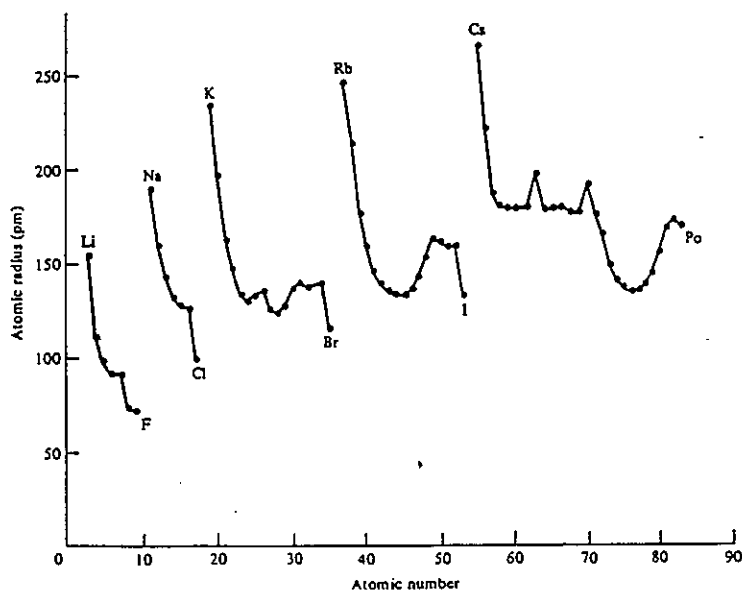


Figura 1.26. Variação do raio atômico com o número atômico ao longo de vários períodos

Na figura abaixo encontra-se o tamanho relativo de alguns átomos de elementos representativos:

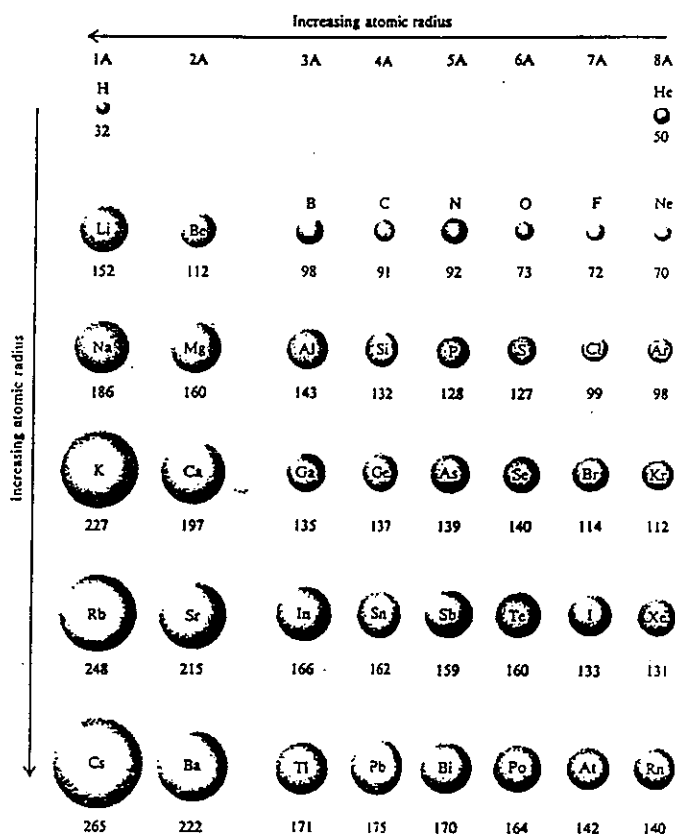


Figura 1.27. Variação do raio atômico ao longo dos grupos e períodos. O raio atômico encontra-se em pm ($1 \text{ pm} = 1 \times 10^{-12} \text{ m}$).

Vejamos como podemos explicar esta variação. Já referimos no ponto 1.3.10.2. o **efeito de blindagem** que os electrões mais internos do átomo exercem em relação aos mais externos. Isto conduz a que os electrões mais externos não "sintam" o efeito de toda a carga nuclear, Z , mas sim uma carga nuclear efectiva, Z^* , dada por:

$$Z^* = Z - S$$

onde S é a constante de blindagem.

Slater propôs regras empíricas para calcular essa constante de blindagem que, embora aproximadas, nos ajudam a entender a variação de algumas propriedades físicas dos átomos. Assim, para calcular S para um electrão numa orbital np ou ns temos:

↪ Escreve-se a configuração electrónica na ordem seguinte, e fazendo os agrupamentos indicados: $(1s)$ $(2s,2p)$ $(3s,3p)$ $(3d)$ $(4s,4p)$ $(4d)$ $(4f)$ $(5s,5p)$ etc.

↪ Os electrões em qualquer grupo à direita do grupo para o qual queremos calcular o efeito de blindagem não contribuem para a constante de blindagem.

↪ Todos os electrões no grupo (ns,np) contribuem com 0.35 cada para a constante de blindagem (excepto para a orbital $1s$ onde este valor é 0.30).

↪ Todos os electrões na camada $(n - 1)$ contribuem com 0.85 cada para a constante de blindagem.

↪ Todos os electrões na camada $(n - 2)$ ou inferior exercem um efeito de blindagem completo, isto é, contribuem com 1.0 cada.

Para calcular S para um electrão numa orbital nd ou nf aplicam-se as regras anteriores, substituindo as duas últimas por:

↪ Todos os electrões para a esquerda de nd ou nf contribuem com 1.0 cada.

Como exemplo, o efeito de blindagem, e conseqüente carga nuclear efectiva que se exerce no electrão na orbital $3s$ do sódio, cuja configuração electrónica é $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$, vem:

$$S = 8 \times 0.85 + 2 \times 1.0 = 8.8$$

$$Z^* = 11 - 8.8 = 2.2$$

Para um electrão 3d do Ferro, cuja configuração electrónica é $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$, temos:

$$S = 4 \times 0.35 + 18 \times 1.0 = 19.4$$

$$Z^* = 26 - 19.4 = 6.6$$

Podemos assim explicar porque os átomos aumentam de tamanho quando se desce num grupo da tabela periódica. De facto, num grupo Z^* aumenta ligeiramente, mas por outro lado o nº quântico principal, n , aumenta, ou seja, os electrões estão mais distantes do núcleo. Isto pode ser observado, por exemplo, para o grupo IA:

	H	Li	Na	K	Rb
Z^*	1.0	1.3	2.2	2.2	2.2

Dentro de um mesmo período, no entanto, o número quântico principal não varia, e a carga nuclear efectiva aumenta, visto que os electrões se adicionam à mesma camada. Os electrões na mesma camada exercem um efeito de blindagem diminuto uns nos outros. Consideremos um exemplo:

	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Z^*	1.3	1.95	2.6	3.25	3.9	4.55	5.20	5.85

Neste caso verifica-se uma contracção no tamanho dos átomos da esquerda para a direita.

Resumindo, o raio atómico é determinado pela força com que os electrões de valência são atraídos pelo núcleo. Consideremos o exemplo

anterior, o período do lítio até ao néon. Ao longo deste período os átomos vão ter um acarga nuclear cada vez maior. A este aumento da carga nuclear efectiva corresponde o aumento da força atractiva entre o núcleo e os electrões, com a consequente aproximação destes, e diminuição do tamanho do átomo. O aumento da repulsão entre os electrões não compensa a atracção nuclear, ou seja, o efeito da carga nuclear é dominante.

Ao longo de um grupo (por exemplo do lítio ao cézio) o raio atómico aumenta, pois as sucessivas camadas estão mais afastadas do núcleo.

Genericamente, a variação dos raios atômicos ao longo da tabela periódica é da figura abaixo:

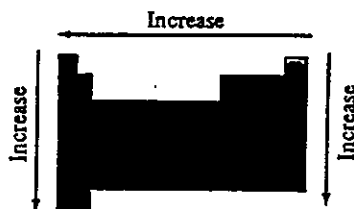


Figura 1.28. Variação genérica dos raios atômicos ao longo da tabela periódica.

Nos elementos de transição ocorrem irregularidades. Nos primeiros elementos de um período predomina o efeito da carga nuclear, e o raio atômico diminui com Z . Quando o número de electrões é elevado, e devido ao efeito de blindagem, o raio aumenta com Z .

O raio iónico é o raio de um catião ou anião. Num cristal iónico, a distância entre os núcleos dos iões de carga diferente é igual à soma do raio do catião e do anião.

Um anião é sempre maior que o átomo neutro respectivo, e um catião é sempre menor. Na figura seguinte encontra-se a relação entre o raio atômico e raio iônico para os metais alcalinos e os halogéneos.

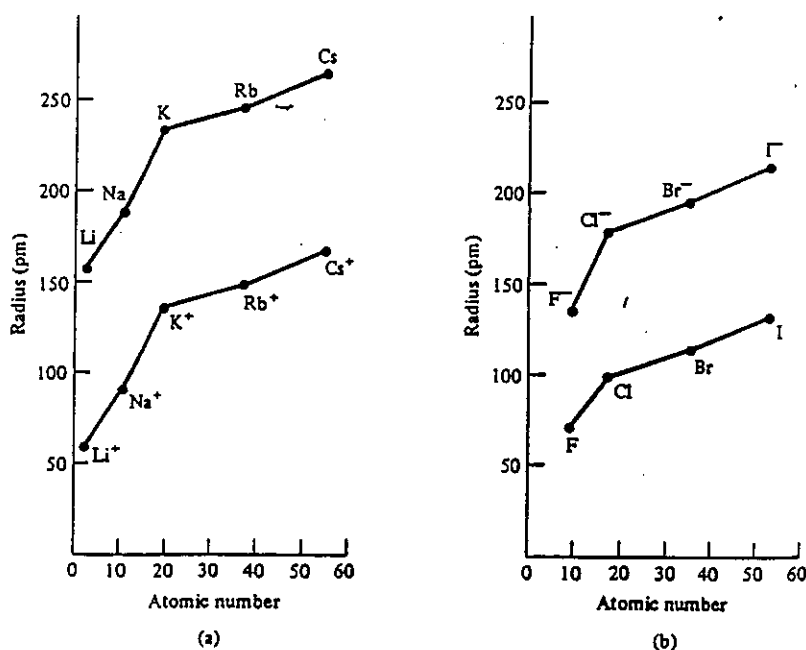


Figura 1.29. Comparação do raio iônico com o raio atômico para a) os metais alcalinos e b) os halogéneos.

1.4.4.2. Energia de ionização

A **energia de ionização** de um elemento, é a energia necessária para remover um electrão de um átomo isolado desse elemento, no estado gasoso. O processo é:

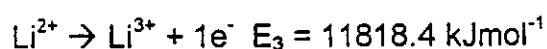
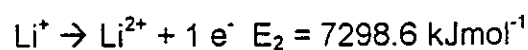


Esta propriedade mede a maior ou menor facilidade de um átomo perder electrões.

A energia necessária para retirar o primeiro electrão, que se encontra na camada de valência, designa-se por **energia de 1ª ionização**. Para o 2º electrão temos a 2ª energia de ionização, etc. A relação entre ambas é a seguinte:

$$E_1 < E_2 < E_3 < \text{etc.}$$

À medida que vamos retirando electrões do átomo, a atracção exercida pelo núcleo é obviamente maior. Por exemplo para o lítio temos:



Na tabela seguinte encontram-se as energias de ionização para os primeiros 20 elementos da tabela periódica (em kJmol^{-1}).

Z	Element	First	Second	Third	Fourth	Fifth	Sixth
1	H	1312					
2	He	2373	5248				
3	Li	520	7300	11808			
4	Be	899	1757	14850	20992		
5	B	801	2430	3660	25000	32800	
6	C	1086	2350	4620	6220	38000	47232
7	N	1400	2860	4580	7500	9400	53000
8	O	1314	3390	5300	7470	11000	13000
9	F	1680	3370	6050	8400	11000	15200
10	Ne	2080	3950	6120	9370	12200	15000
11	Na	495.9	4560	6900	9540	13400	16600
12	Mg	738.1	1450	7730	10500	13600	18000
13	Al	577.9	1820	2750	11600	14800	18400
14	Si	786.3	1580	3230	4360	16000	20000
15	P	1012	1904	2910	4960	6240	21000
16	S	999.5	2250	3360	4660	6990	8500
17	Cl	1251	2297	3820	5160	6540	9300
18	Ar	1521	2666	3900	5770	7240	8800
19	K	418.7	3052	4410	5900	8000	9600
20	Ca	589.5	1145	4900	6500	8100	11000

Na figura seguinte mostra-se a variação da 1ª energia de ionização, em função do número atómico:

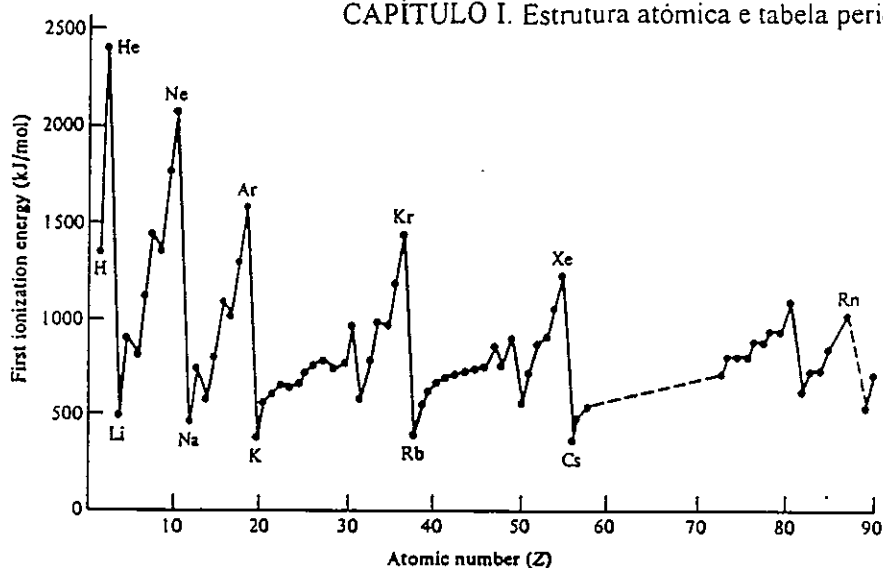


Figura 1.30. Variação da 1ª energia de ionização com o número atômico.

Note-se que, aparte pequenas irregularidades, as energias de ionização num período aumentam com o número atômico, atingindo um máximo para os gases nobres.

As energias de ionização mais baixas são as dos metais alcalinos, de onde é fácil "arrancar" um electrão, pois este encontra-se isolado na camada de valência do átomo.

Resumindo, a energia de ionização é tanto maior quanto maior for a carga nuclear, quanto menor for o tamanho do átomo (electrões de valência mais próximos do átomo), e quanto menor for a protecção nuclear ou blindagem. A variação genérica na tabela periódica é a seguinte:

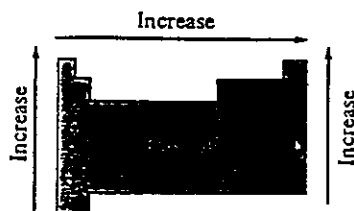


Figura 1.31. Variação genérica da 1ª energia de ionização ao longo da tabela periódica.

1.4.4.3. Afinidade electrónica

A **afinidade electrónica** é a energia posta em jogo quando um átomo X isolado e no estado gasoso capta um electrão, correspondendo ao processo:



De acordo com a convenção utilizada em termodinâmica, quando a energia é libertada atribui-se-lhe um valor negativo. Muitos livros de texto utilizam a convenção contrária!

Deste modo, quanto mais negativa a afinidade electrónica maior a tendência do átomo para aceitar um electrão. Na tabela seguinte encontram-se os valores da afinidade electrónica dos elementos representativos (em kJmol^{-1})

1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8A
H -77							He (21)
Li -58	Be (241)	B -23	C -123	N 0	O -142	F -333	Ne (29)
Na -53	Mg (230)	Al -44	Si -120	P -74	S -200	Cl -348	Ar (35)
K -48	Ca (154)	Ga (-35)	Ge -118	As -77	Se -195	Br -324	Kr (39)
Rb -47	Sr (120)	In -34	Sn -121	Sb -101	Te -190	I -295	Xe (40)
Cs -45	Ba (52)	Tl -48	Pb -101	Bi -100	Po ?	At ?	Rn ?

*The values in parentheses are estimates.

Repare-se nos valores positivos para os metais alcalino-terrosos (Be, Mg, Ca, Sr e Ba), o que indica ser necessário fornecer energia para que estes aceitem um electrão.

Os halogéneos têm afinidades electrónicas muito elevadas, pois ao capatarem um electrão ficam com a configuração electrónica de um gás nobre, sendo por isso bastante estáveis.

Genericamente, a afinidade electrónica varia de acordo com a figura abaixo:

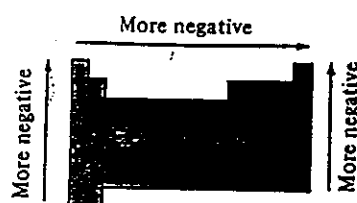


Figura 1.32. Variação genérica da afinidade electrónica ao longo da tabela periódica.

1.4.4.4. Electronegatividade

A **electronegatividade** de um elemento é uma medida da tendência relativa dos seus átomos para atrair electrões para si, quando estão *quimicamente ligados a outros átomos* (isto vai ser importante no estudo da **ligação química**).

A electronegatividade dos elementos é expressa através de uma escala arbitrária, estabelecida por **Linus Pauling**. Este químico americano foi prémio Nobel da Química em 1954, pelos seus trabalhos sobre ligação química, e prémio Nobel da Paz em 1962.

Na figura seguinte mostra-se a variação da electronegatividade com o número atómico, para alguns períodos.

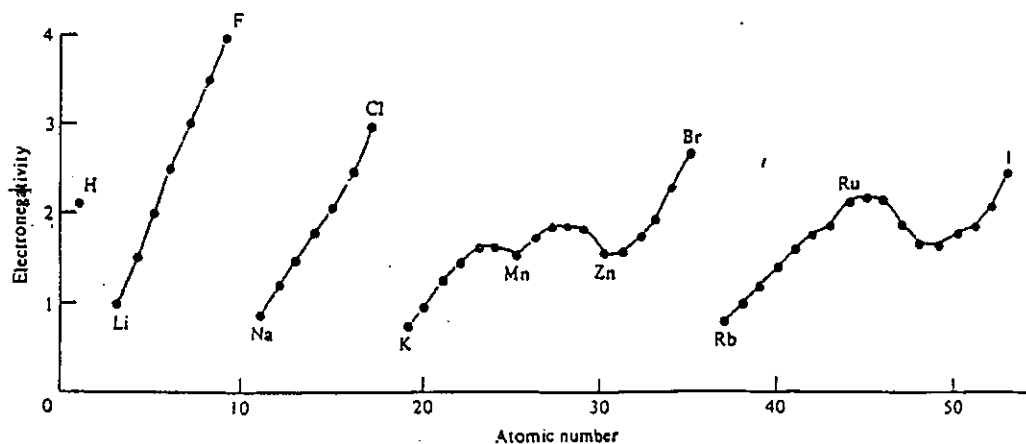


Figura 1.33. Variação da eletronegatividade com o número atômico ao longo de vários períodos.

O *flúor* possui o valor mais elevado de eletronegatividade, 4.0. Isto diz-nos que o flúor, quando está ligado a outros elementos, tem uma grande tendência para atrair a si a densidade eletrónica numa ligação química. O *oxigénio* é o segundo elemento mais eletronegativo.

Na figura seguinte encontram-se os valores de eletronegatividade dos vários elementos, bem como a variação ao longo da tabela periódica.

		Increasing electronegativity →																	
↑ Increasing electronegativity	1A	2A												3A	4A	5A	6A	7A	8A
	H	Li	Be											B	C	N	O	F	
	2.1	1.0	1.5											2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	
	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl		
	0.9	1.2											1.5	1.8	2.1	2.5	3.0		
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		
0.8	1.0	1.3	1.5	1.6	1.6	1.5	1.8	1.9	1.9	1.9	1.6	1.6	1.8	2.0	2.4	2.8			
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I			
0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	1.9	2.2	2.2	2.2	1.9	1.7	1.7	1.8	1.9	2.1	2.5			
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At			
0.7	0.9	1.0-1.2	1.3	1.5	1.7	1.9	2.2	2.2	2.2	2.4	1.9	1.8	1.9	1.9	2.0	2.3			
Fr	Ra																		
0.7	0.9																		

figura 34. a eletronegatividade dos elementos.

Figura 1.34. Variação da eletronegatividade dos elementos.

Embora a escala de electronegatividades tenha sido estabelecida de uma forma arbitrária, podemos utilizá-la para prever o tipo de ligação química. Dois elementos com grande diferença de electronegatividades têm tendência a formar *ligações iônicas*. Dois elementos com electronegatividades semelhantes tendem a formar *ligações covalentes*. Este é o assunto do Capítulo II deste curso.

CAPÍTULO II

LIGAÇÃO QUÍMICA

Uma **ligação química** é um conjunto de forças que mantêm os átomos unidos entre si dando origem a moléculas ou outros compostos. Tendo em conta os conhecimentos adquiridos sobre estrutura electrónica dos átomos vamos, neste capítulo, estudar os principais tipos de ligação química: *ligação iónica*, *ligação covalente* e *ligação metálica*.

2.1. Representações de Lewis

Quando estudamos a ligação química, estamos interessados sobretudo nos *electrões de valência*, pois são estes que intervêm na ligação. Para mostrar os electrões de valência de um átomo utilizamos um sistema designado por **representação ou notação de Lewis**. Esta notação consiste no símbolo de um elemento rodeado por um ponto por cada electrão de valência. Considerando as configurações electrónicas dos elementos (Cap I), podemos escrever, a título de exemplo, as seguintes representações de Lewis:

⇒ metais alcalinos; 1 electrão de valência



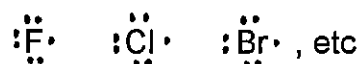
⇒ Carbono; 4 electrões de valência



⇒ Oxigénio: 6 electrões de valência



⇒ Halogénios; 7 electrões de valência



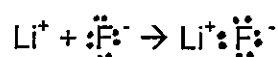
2.2. Tipos de ligação química

Os átomos com baixas energias de ionização têm tendência a formar catiões, enquanto que os átomos com elevada (e negativa!) afinidade electrónica tendem a formar aniões. Esta regra geral diz-nos que os elementos com maior tendência para formar ligações iónicas são os metais alcalinos e alcalino-terrosos combinados com os halogénios ou o oxigénio.

Considere-se a formação de um composto iónico, o *fluoreto de lítio*, LiF. A configuração electrónica do lítio é $1s^2 2s^1$ e a do fluor é $1s^2 2s^2 2p^5$. Quando os dois átomos se aproximam o electrão de valência do lítio é transferido para o fluor. Podemos, por conveniência, considerar os seguintes processos:



e finalmente,

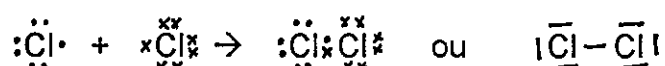


Este composto iónico resulta da atracção electrostática entre o ião de lítio, carregado positivamente, e o fluoreto, carregado negativamente, o que constitui uma **ligação iónica**.

Por outro lado, sabe-se que os átomos de cloro se combinam para formar cloro molecular, Cl_2 , que é mais estável do que o cloro atómico. Se a molécula de Cl_2 é formada por dois átomos com igual tendência para aceitar electrões, não é de admitir que a ligação seja do mesmo tipo da anterior.

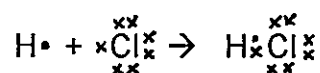
Em 1916 **G.Lewis**, notável químico norte-americano, sugeriu que os átomos de cloro **partilham** dois electrões, adquirindo cada um deles a configuração electrónica de um gás nobre (que como sabemos é bastante estável). A esta ligação química, por partilha de electrões, chamamos **ligação covalente**.

Segundo Lewis, podemos escrever:



representando cada duplete electrónico por um traço. Ter em atenção que o facto de representarmos os electrões de cada átomo de cloro de maneira diferente é apenas para facilidade de interpretação da ligação covalente. Os electrões são de facto indistinguíveis!

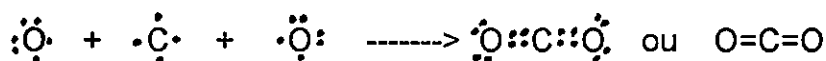
Para o HCl temos:



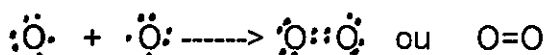
De notar que alguns electrões não estão envolvidos na ligação, sendo designados por **pares isolados**.

Em todos os casos, os átomos tendem a partilhar os electrões de forma a adquirir a configuração estável de um gás nobre. Esta tendência é conhecida como **regra do octeto**: um átomo qualquer (excluindo por motivos óbvios o hidrogénio) tende a formar ligações até estar rodeado por 8 electrões de valência (existem contudo excepções!).

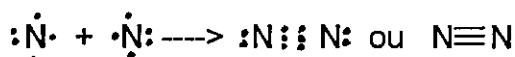
Nos casos anteriores vimos exemplos de ligações simples. Em muitos compostos existem ligações múltiplas, i.é., ligações formadas entre dois átomos que partilham dois ou três pares de electrões. Por exemplo, no dióxido de carbono temos:



No oxigénio, O₂, temos:



Estes são exemplos de **ligações duplas**. No azoto molecular existe uma **ligação tripla**:



Os compostos que apresentam ligações covalentes são designados **compostos covalentes**.

Para além da ligação iónica e da ligação covalente podemos ainda considerar um terceiro tipo de ligação química: a **ligação metálica**. A ligação metálica ocorre entre os átomos de elementos metálicos, ou seja, elementos com baixa afinidade electrónica e baixa energia de ionização. Podemos imaginar a ligação metálica como um conjunto de iões positivos numa rede cristalina, rodeados por um 'mar' de electrões.

2.3. Ligação covalente

Quando dois átomos de hidrogénio formam uma ligação covalente, as suas nuvens electrónicas sobrepõem-se, dando origem a uma molécula de H_2 . A densidade electrónica na zona internuclear é superior ao resto da molécula.

Na figura seguinte mostra-se a variação de energia potencial de dois átomos de H, em função da sua distância de separação.

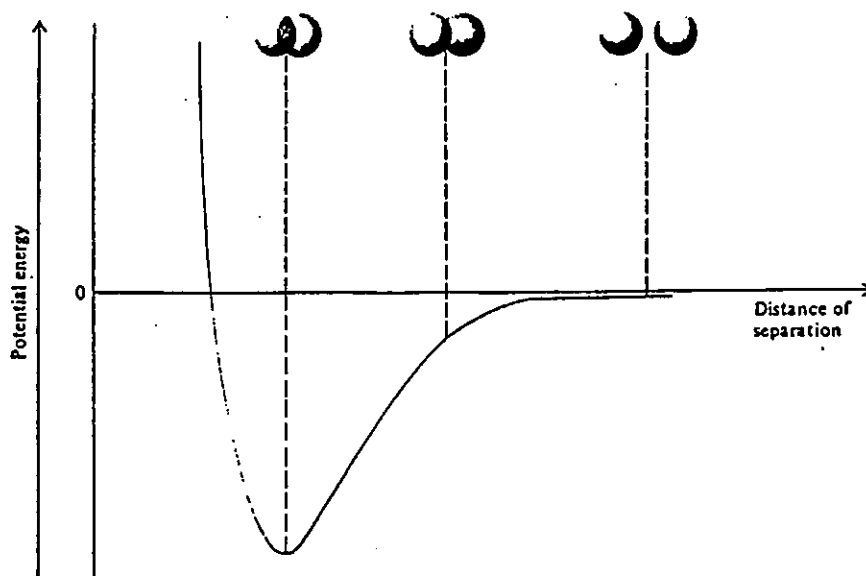


Figura 2.1 Variação da energia potencial em função da distância de separação de dois átomos de H. No ponto de energia mínima a molécula de H_2 está na sua forma mais estável.

Numa ligação covalente cada electrão de um par partilhado sofre atracção por ambos os núcleos dos átomos envolvidos na ligação. A ligação covalente deve-se pois à atracção entre os núcleos e os electrões situados entre eles.

2.3.1. Energia de ligação

De acordo com a lei da conservação de energia, o decréscimo de energia potencial, como resultado da formação de H_2 , deve ser acompanhado da libertação de energia. Pela experiência sabemos que quando a molécula de H_2 é formada a partir de dois átomos de hidrogénio, é libertado calor. O contrário também é válido. É necessário fornecer energia à molécula para quebrar uma ligação H-H.

Tomemos pois como exemplo o hidrogénio. A diferença de energia entre os dois átomos separados e a energia da molécula de H_2 chama-se **energia de dissociação da ligação H-H**, e representa a energia mínima a fornecer às moléculas de 1 mole de H_2 gasoso, para separar os seus átomos. Representa-se pela letra D, e neste caso $D(H-H) = 436 \text{ kJ mol}^{-1}$.

A energia libertada quando dois átomos no estado gasoso se aproximam e formam uma ligação chama-se **energia de ligação**. Na figura seguinte mostra-se a relação entre estas duas quantidades, para o caso do H_2 :

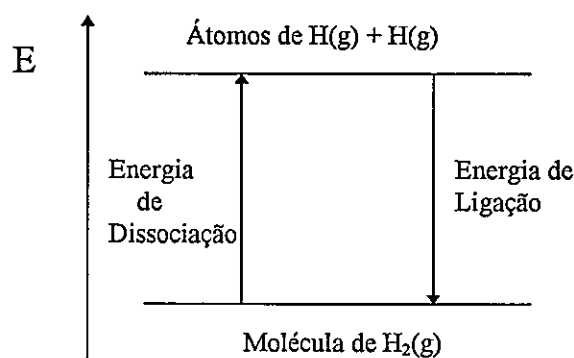


Figura 2.2. Relação entre a energia de dissociação do H_2 e energia de ligação.

Para moléculas poliatómicas, a medida da força da ligação é mais complicada. Uma mesma ligação química pode apresentar energia de ligação diferente em moléculas diferentes. Para **moléculas diatómicas** a

ligação simples, dupla ou tripla só existe para essa molécula, tendo um valor único, que é a energia de dissociação da ligação. No entanto, para a ligação OH, por exemplo, a energia é diferente dependendo da estrutura da molécula. Assim, para moléculas poliatômicas apenas podemos falar de energias de ligação médias. Considerando o exemplo anterior, podemos medir a energia dessa ligação em várias moléculas, como a água, H_2O , ou o metanol, CH_3OH , etc., e no fim retirar o valor médio para a energia da ligação O-H. Na tabela seguinte encontram-se as energias de ligação para moléculas diatômicas e energia de ligação médias para moléculas poliatômicas.

Bond	Bond energy (kJ/mol)	Bond	Bond energy (kJ/mol)
H—H	436.4	C—S	255
H—N	393	C=S	477
H—O	460	N—N	193
H—S	368	N=N	418
H—P	326	N≡N	941.4
H—F	568.2	N—O	176
H—Cl	431.9	N—P	209
H—Br	366.1	O—O	142
H—I	298.3	O=O	498.7
C—H	414	O—P	502
C—C	347	O=S	469
C=C	620	P—P	197
C≡C	812	P=P	489
C—N	276	S—S	268
C=N	615	S=S	352
C≡N	891	F—F	150.6
C—O	351	Cl—Cl	242.7
C=O†	745	Br—Br	192.5
C—P	263	I—I	151.0

2.3.2. Comprimento de ligação

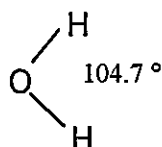
Para cada ligação existe uma distância média entre os núcleos dos dois átomos à qual se chama comprimento da ligação. Estes valores são determinados experimentalmente por difracção de raios-X ou por espectroscopia molecular.

Como exemplo o comprimento da ligação H-H é 0.74 Å (0.74×10^{-10} m). Na água, a distância O-H é de 0.96 Å. Na tabela seguinte encontram-se alguns comprimentos de ligação médios:

Bond type	Bond length (pm)
C—H	107
C—O	143
C=O	121
C—C	154
C=C	133
C≡C	120
C—N	143
C=N	138
C≡N	116
N—O	136
N=O	122
O—H	96

2.3.3. Ângulos de ligação

Designa-se por ângulo de ligação o ângulo interno formado por dois segmentos de recta dirigidos do núcleo do átomo central para os núcleos de dois outros átomos a este ligados. Para a água temos:



Estes são também valores médios, pois as ligações encontram-se permanentemente a vibrar em torno de uma posição de equilíbrio.

2.3.4. Ligação covalente apolar

Quando a ligação covalente se efectua entre dois átomos iguais, como no caso das moléculas de H_2 , Cl_2 , etc., a ligação diz-se **apolar** ou **covalente pura**, pois as nuvens electrónicas encontram-se igualmente associadas a ambos os núcleos.

Na figura seguinte mostra-se a formação de uma molécula de H_2 , e respectiva distribuição electrónica.

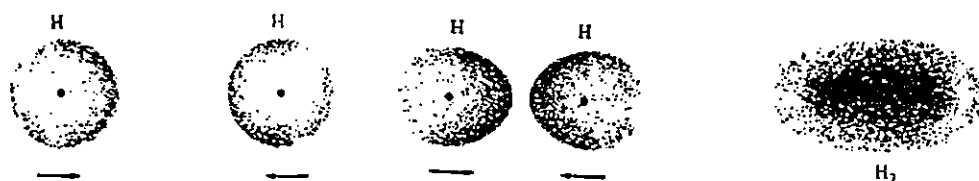


Figura 2.3. Formação de uma ligação covalente apolar

Os electrões da ligação são igualmente partilhados pelos dois átomos, isto é, passam em média o mesmo tempo na vizinhança dos dois átomos.

2.3.5. Ligação covalente polar

Nas ligações entre dois átomos diferentes, os electrões da ligação vão estar deslocados no sentido do átomo mais electronegativo. Este tipo de ligação é uma ligação **covalente polar**.

Na figura seguinte encontra-se a distribuição da nuvem electrónica na molécula de HF, verificando-se que esta se encontra deslocada no sentido do fluor, que é o elemento mais electronegativo.

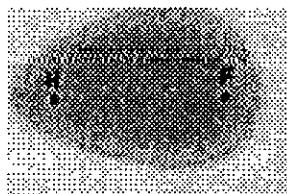
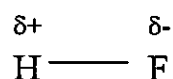


Figura 2.4. Ligação covalente polar na molécula de HF

Há pois uma partilha desigual dos electrões da ligação, o que corresponde a uma transferência parcial da densidade electrónica do átomo de H para o átomo de F. Podemos representar esta transferência por uma separação de cargas, da seguinte forma:

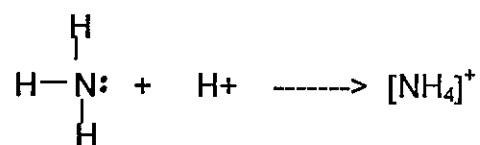


em que δ é uma fracção de carga electrónica.

2.3.6. Ligação covalente dativa

Existem ainda exemplos de ligações covalentes em que o par de electrões compartilhado é fornecido apenas por um dos átomos ligados. Esta ligação designa-se por ligação **covalente dativa**.

Como exemplo temos o ião amónio, NH_4^+ :

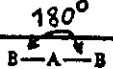
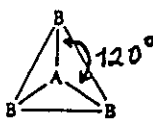
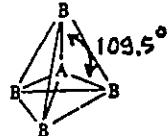
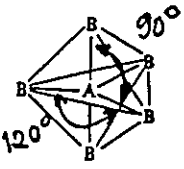



2.3.7. Geometria molecular

A geometria molecular, ou 'forma' das moléculas é o modo como se dispõem no espaço os núcleos dos átomos dessas moléculas.

O modelo mais simples de prever a geometria de um composto covalente é o modelo VSEPR (**Valence Shell Electron-Pair Repulsion**), ou *modelo da repulsão dos pares de electrões da camada de valência*. Segundo este modelo, a geometria em torno do átomo central de uma molécula é determinada sobretudo pelas repulsões entre os pares de electrões da camada de valência, de forma a minimizar essas repulsões.

Quando um átomo central não tem pares de electrões isolados, as geometrias previstas são as seguintes:

Molecule	Geometry*	180°	Examples
AB_2	Linear		$BeCl_2, HgCl_2$
AB_3	Trigonal planar		BF_3
AB_4	Tetrahedral		CH_4, NH_4^+
AB_5	Trigonal bipyramidal		PCl_5
AB_6	Octahedral		SF_6

Vejamos alguns exemplos (figuras 2.5.a a 2.5.e):

O cloreto de berílio, BeCl_2 , é **linear**:

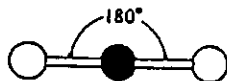


Figura 2.5.a

O trifluoreto de boro, BF_3 , é uma molécula **triangular plana**:

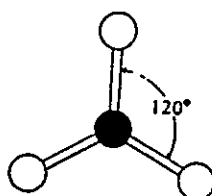


Figura 2.5.b

O metano, CH_4 , é **tetraédrico**:

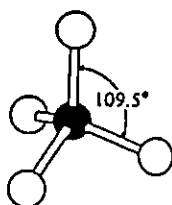


Figura 2.5.c

O pentacloreto de fósforo, PCl_5 , tem a forma de uma **bipirâmide trigonal**:

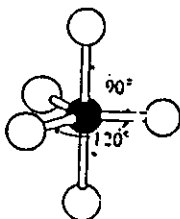


Figura 2.5.d

Por fim, o hexafluoreto de enxofre, SF_6 , é octaédrico.

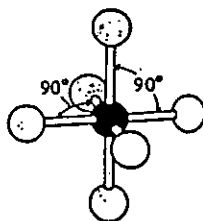
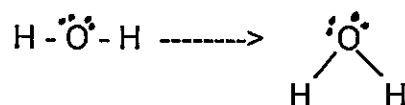


Figura 2.5.e

No caso do átomo central possuir um ou mais pares de electrões isolados, estes vão também exercer forças de repulsão sobre os pares ligados, o que vai alterar a geometria das moléculas. A força de repulsão entre dois pares isolados é superior à repulsão entre pares ligados. Por exemplo na água, os dois pares de electrões isolados vão exercer repulsão sobre os pares de electrões ligados, 'encurtando' a distância entre os dois átomos de hidrogénio, no arranjo tetraédrico.



Na figura seguinte, podemos observar a relação entre a estruturas do metano, amoníaco e água. A geometria da molécula de água é angular, enquanto o amoníaco é piramidal.

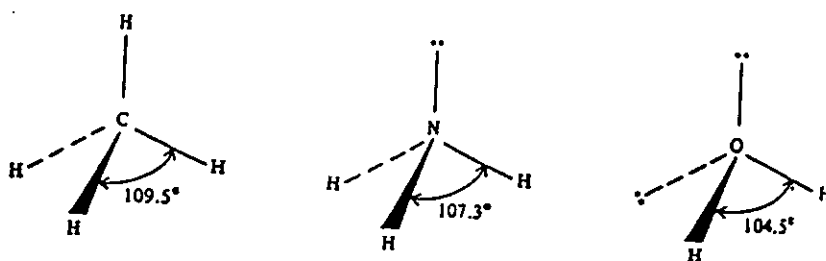


Figura 2.6. Ângulos de ligação nas estruturas do metano, amoníaco e água

2.3.8. Geometria molecular e polaridade das moléculas

Vimos atrás que na molécula de HF existe uma ligação covalente polar. A molécula de HF é então uma **molécula polar**. Dizem-se polares as moléculas que possuem centros de carga positiva e negativa separados. As moléculas polares possuem um determinado **momento dipolar** μ . O momento dipolar é expresso geralmente em Debye, D, e é dado pelo produto da carga q pela distância entre as cargas d , ou seja:

$$\mu = q \times d$$

As cargas nas duas extremidades de uma molécula diatómica têm de ser iguais em módulo, e de sinal contrário, pelo que a grandeza q na expressão anterior se refere apenas ao módulo e não ao sinal da carga.

Um Debye é igual a 3.33×10^{-30} C m. Para termos uma idéia do valor de 1 Debye repare-se que duas cargas e^- e e^+ separadas de 1 Å, têm um momento dipolar de 4.8 D. Se a molécula de HCl, cujo momento dipolar é $\mu = 1.03$ D, fosse iónica, e a distância entre os núcleos se mantivesse, teríamos:

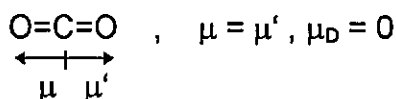
$$\mu = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C} \times 1.27 \times 10^{-10} \text{ m} = 6.10 \text{ D}$$

Isto prova que a molécula de HCl é um composto predominantemente covalente.

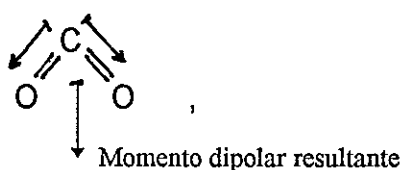
O momento dipolar de uma molécula é pois uma medida quantitativa da polaridade da respectiva ligação química. As moléculas diatómicas que contêm átomos do mesmo elemento não possuem momento dipolar e são por isso **moléculas apolares**.

Podem existir ligações polares, que dão origem a moléculas apolares. Como exemplo temos o CO_2 :

As duas geometria possíveis para o CO_2 seriam a geometria linear:



ou a geometria angular:



As setas indicam o deslocamento da nuvem electrónica do átomo menos electronegativo, o carbono, para o átomo mais electronegativo, o oxigénio. O momento dipolar associado a uma ligação é uma grandeza vectorial o que significa que possui um módulo (valor numérico) e uma direcção. O momento dipolar da molécula é a soma do momento dipolar das duas ligações. Se a geometria for a linear o momento dipolar total é zero. Se a geometria for angular a resultante da soma dos dois vectores não é nula e a molécula será polar.

Experimentalmente verifica-se que a molécula de CO_2 é **apolar** pelo que a sua geometria é a linear. Este facto é também confirmado por outras técnicas experimentais como a espectroscopia:

As moléculas de água são polares, dado o ângulo formado entre as duas ligações. Um fio de água é atraído por uma vareta electrizada!

Consideremos agora as moléculas de amoníaco, NH_3 e de trifluoreto de azoto, NF_3 , que se encontram na figura seguinte:

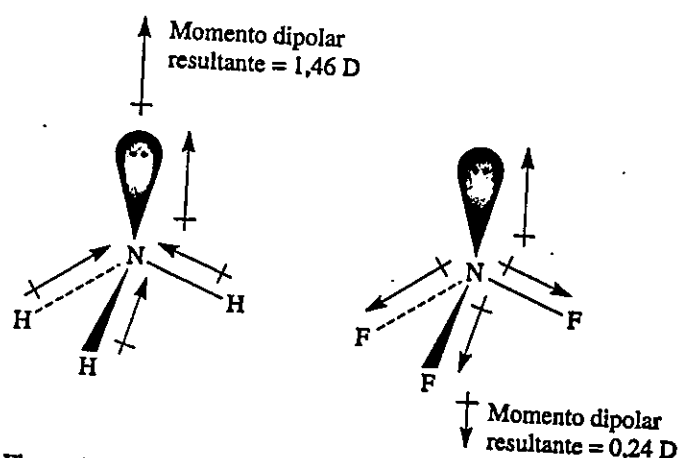


Figura 2.7. Momentos dipolares associados a ligações químicas e momentos dipolares resultantes nas moléculas de NH_3 e NF_3 .

Em ambas as moléculas o átomo de N possui um par isolado cujo momento dipolar está orientado na direcção oposta ao átomo de N. O átomo de N é mais electronefegativo que o átomo de H, mas o átomo de F é mais electronefegativo que o N. Assim, o momento dipolar resultante é maior para o amoníaco do que para o NF_3 .

Na tabela seguinte apresentam-se alguns momentos dipolares e respectivas geometrias para várias moléculas:

Molécula	Geometria	Momento dipolar (D)
HF	linear	1.92
HCl	linear	1.08
HI	linear	0.38
H_2O	angular	1.87
SO_2	angular	1.60
CO_2	linear	0
NH_3	piramidal	1.46
CH_4	tetraedrica	0
BF_3	triangular plana	0

2.4. Ligação iónica

Como acabamos de verificar, numa ligação covalente quanto maior a diferença de electronegatividade entre os átomos, maior o momento dipolar da ligação. Pode acontecer que a diferença de electronegatividade seja tal que os electrões se desloquem por completo para o átomo mais electronegativo, dando origem a uma ligação iónica.

Na figura seguinte mostra-se a relação entre moléculas covalentes e um composto iónico:

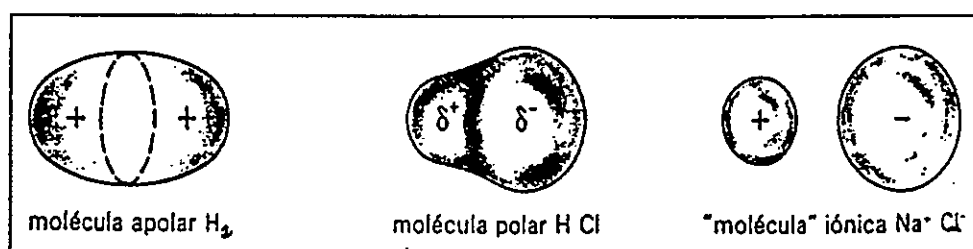


Figura 2.8. Relação entre uma molécula apolar, H_2 , polar, HCl e um composto iónico, $NaCl$.

De um modo geral, podemos considerar que para diferenças de electronegatividade, Δe , da ordem de 1.7 correspondem cerca de 50% de carácter iónico. Não existem compostos com 100% de carácter iónico, mas um composto covalente apolar tem 0% de carácter iónico.

A tabela seguinte permite-nos prever o tipo de ligação química entre dois átomos, em função da diferença de electronegatividade:

Δe	Carácter predominante
0	covalente
< 1.7	covalente polar
~1.7	~50% de carácter iónico
> 1.7	iónico

Contrariamente à ligação covalente, a ligação iónica não dá origem a moléculas discretas mas sim a redes cristalinas muito extensas, onde cada catião está rodeado por um número específico de aniões e vice-versa. De facto, à temperatura ambiente, todos os compostos iónicos são sólidos cristalinos.

Num **crystal iónico** de cloreto de sódio, NaCl, por exemplo, cada ião de sódio está rodeado de 6 cloretíões, e vice-versa, formando uma rede iónica, como a da figura seguinte:

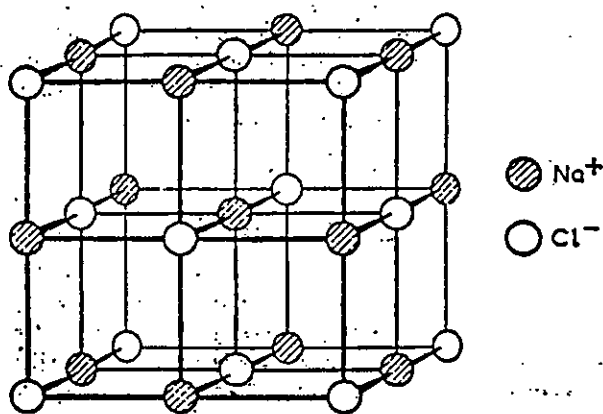


Figura 2.9. Estrutura cristalina do NaCl: cada Cl^- está rodeado por seis Na^+ e cada Na^+ está rodeado por seis Cl^- .

Um cristal isolado é necessariamente **electricamente neutro**. O princípio da electroneutralidade pode ser usado para escrever a fórmula de compostos iónicos. Para isso é necessário conhecer as fórmulas de alguns aniões mais vulgares e a electrovalência dos principais catíões. Na tabelas seguintes encontram-se alguns destes catíões e aniões (consultar igualmente as notas sobre nomenclatura de compostos inorgânicos):

Fórmula; nome	Fórmula; nome
F ⁻ ; fluoreto	O ²⁻ ; óxido
Cl ⁻ ; cloreto	S ²⁻ ; sulfureto
Br ⁻ ; brometo	SO ₄ ²⁻ ; sulfato
I ⁻ ; iodeto	CO ₃ ²⁻ ; carbonato
HO ⁻ ; hidróxido	SO ₃ ²⁻ ; sulfito
NO ₃ ⁻ ; nitrato	CrO ₄ ²⁻ ; cromato
HSO ₄ ⁻ ; hidrogenossulfato	
HCO ₃ ⁻ ; hidrogenocarbonato	PO ₄ ³⁻ ; fosfato
MnO ₄ ⁻ ; permanganato	

I A	II A	III A	a	II B	III B	IV B	V B				
Li ⁺	Mg ²⁺	Cr ³⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ⁺	Zn ²⁺	Al ³⁺	Sn ²⁺	As ³⁺
Na ⁺	Ca ²⁺			Fe ³⁺	Co ³⁺		Cu ²⁺	Hg ₂ ²⁺		Sn ⁴⁺	Sb ³⁺
K ⁺	Sr ²⁺						Ag ⁺	Hg ²⁺		Pb ²⁺	Bi ³⁺
	Ba ²⁺						Au ³⁺			Pb ⁴⁺	

Vejamos alguns exemplos:

Brometo de potássio: o catião é K⁺ e o anião é Br⁻. A fórmula é pois KBr, pois a soma das cargas é -1+1 = 0.

Iodeto de zinco: o catião é Zn²⁺ e o anião é I⁻. Para se ter electroneutralidade a fórmula será ZnI₂.

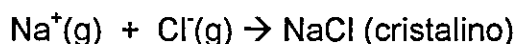
Óxido de alumínio: o catião é Al³⁺ e o anião é O²⁻, logo a fórmula é Al₂O₃.

É importante acentuar que apesar de escrevermos fórmulas como NaCl ou KBr, nos compostos iónicos não existem moléculas individuais, pelo que esta é uma fórmula empírica.

2.4.1. Energia de rede e ciclo de Born-Haber. Introdução às relações energéticas.

Um parâmetro importante para caracterizar os compostos iónicos é a **energia de rede**. *A energia de rede, U , é uma medida quantitativa da estabilidade de um sólido iónico, e é definida como a energia libertada quando ocorre a formação de 1 mole de substância sólida a partir dos seus iões constituintes no estado gasoso.*

Por exemplo, para o NaCl(s) a energia de rede (também designada *energia reticular*) é a energia libertada no processo:

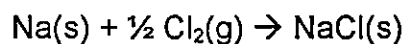


É obvio que, quanto mais negativa a energia de rede mais estável é um dado sólido iónico.

A energia de rede não pode ser medida directamente, mas pode ser medida indirectamente, assumindo que o sólido iónico é formado num conjunto de processos, designado por **ciclo de Born-Haber**. Este ciclo relaciona as energias de rede de compostos iónicos com as energias de ionização, afinidade electrónica e outras propriedades atómicas e moleculares.

O ciclo de Born-Haber pode ajudar-nos também a compreender porque motivo a ligação iónica ocorre entre elementos com baixa energia de ionização e elementos com elevada afinidade electrónica. Na natureza existe uma tendência para os sistemas adquirirem estabilidade, baixando a sua energia potencial: baixas energias representam geralmente 'arranjos' mais estáveis.

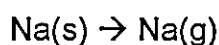
Considere-se pois a reacção entre o sódio metálico, Na(s) e o cloro gasoso, Cl₂(g), para formar o cloreto de sódio:



A esta reacção corresponde uma variação de *energia*, $\Delta E = - 416 \text{ kJ/mol}$.

Podemos contudo imaginar que este processo ocorre em várias etapas, que no seu conjunto reproduzem a equação anterior:

1. *Sublimação do sódio*, Na(s). A sublimação é o processo que corresponde à passagem de uma substância directamente do estado sólido ao estado gasoso:



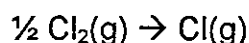
A este processo corresponde a variação de energia, $\Delta E_{\text{subl}} = 109 \text{ kJ/mol}$

2. *Ionização* de 1 mole de átomos de Na(g):



A este processo corresponde a energia de ionização do sódio, $I_{\text{Na}} = 496 \text{ kJ/mol}$.

3. *Dissociação* de ½ moles de moléculas de Cl₂(g) em átomos de Cl(g):



A este processo corresponde ½ da energia de dissociação da ligação covalente Cl-Cl, isto é, $\frac{1}{2} D(\text{Cl-Cl}) = 122 \text{ kJ/mol}$.

4. *Adição de 1 mole de electrões a 1 mole de átomos de cloro no estado gasoso:*



A este processo corresponde a afinidade electrónica do cloro, $AE = - 348$ kJ/mol.

5. *Condensação dos iões gasosos para formar 1 mole de NaCl sólido.* Esta variação de energia não pode ser medida directamente, e corresponde à energia de rede do cristal, $U = ?$

Somando as cinco reacções obtemos a reacção inicial, isto é:

$$\Delta E_{\text{subl}} + I_{\text{Na}} + \frac{1}{2} D(\text{Cl}_2) + AE + U = - 411 \text{ kJ}$$

donde se obtem:

$$U = - 411 - 109 - 496 - 122 + 348$$

$$U = - 790 \text{ kJ}$$

Este valor bastante negativo, indica que o NaCl se trata de um sólido bastante estável. Podemos visualizar os processos acabados de referir através do seguinte ciclo de Born-Haber:

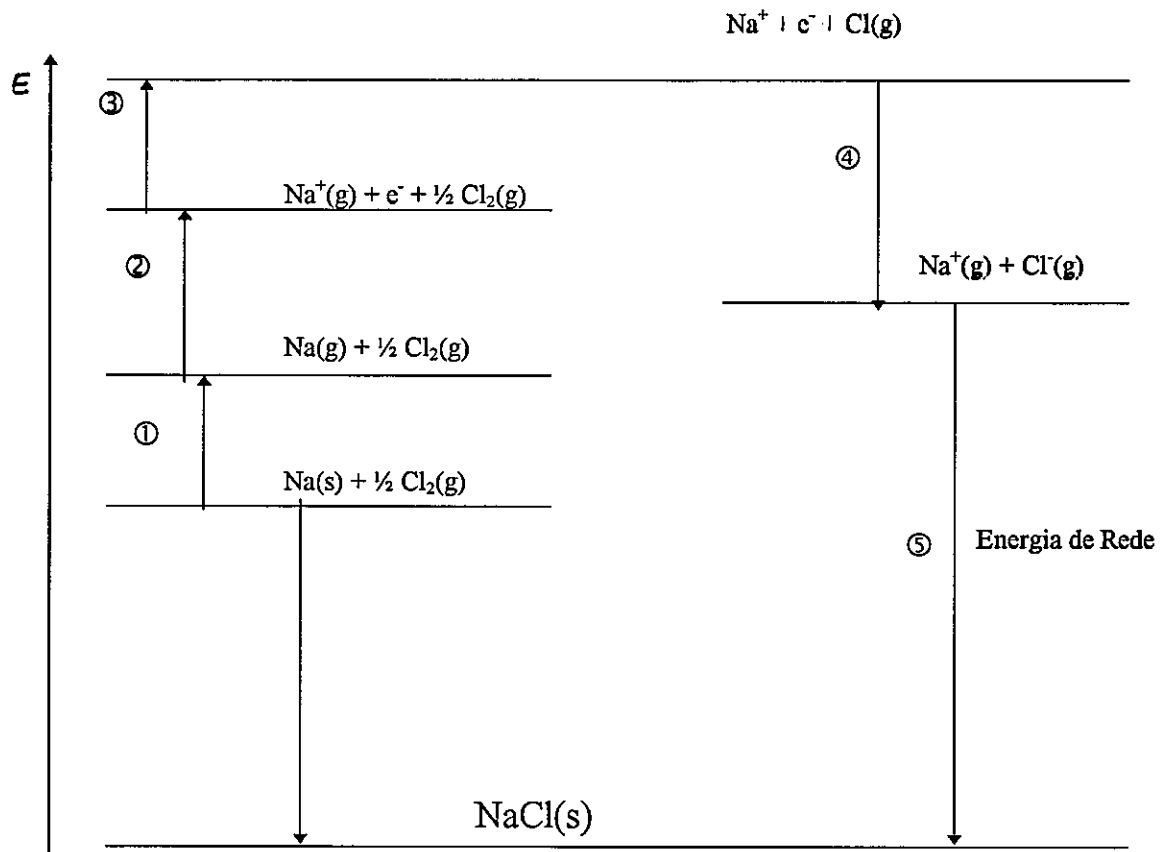


Figura 2.10. Ciclo de Born-Haber para o NaCl

Repare-se que apenas dois termos, AE e U , tendem a tornar a variação de energia na reacção do sódio metálico com o cloro gasoso negativa. Destes dois termos a energia de rede é o factor mais importante de estabilidade.

Na tabela seguinte encontram-se algumas energia de rede e pontos de fusão de alguns compostos iónicos comuns.

Compound	Lattice energy (kJ/mol)	Melting point (°C)
LiF	1012	845
LiCl	828	610
LiBr	787	550
LiI	732	450
NaCl	788	801
NaBr	736	750
NaI	686	662
KCl	699	772
KBr	689	735
KI	632	680
MgCl ₂	2527	714
Na ₂ O	2570	Sub*
MgO	3890	2800

*Na₂O sublimes at 1275°C.

/ e

Como regra geral, quanto maior a energia de rede maior o ponto de fusão e mais difícil é fundir ou solubilizar o sólido iónico.

2.5. Comparação de compostos iónicos e covalentes

O tipo de ligações químicas envolvidas em compostos iónicos e covalentes são bastante diferentes, e como consequência as propriedades destes materiais também são completamente distintas. As substâncias com compostos covalentes são geralmente constituídas por moléculas individuais (como por exemplo NO, H₂O, CH₄, etc.) que podem estar unidas entre si por ligações intermoleculares, que serão discutidas no capítulo III.

Os compostos covalentes são portanto geralmente gases ou líquidos, ou sólidos de baixo ponto de fusão. Os compostos iónicos, por outro lado, são sempre sólidos de ponto de fusão elevado, maus condutores de calor e electricidade, mas que em solução ou fundidos se tornam bons condutores de calor e electricidade.

Dadas as características da ligação iónica, os sólidos iónicos apresentam propriedades particulares, como sejam as elevadas temperaturas de fusão e ebulição, e dureza apreciável. Outra característica importante é que os cristais iónicos são em geral bastante *frágeis*, e não é possível deformá-los sem se partirem. Isto deve-se ao facto de a sua **estabilidade** ser dependente do arranjo interno dos iões que não pode ser alterado. Este comportamento é muito diferente dos metais, como veremos adiante.

Os compostos covalentes são geralmente insolúveis em água, e quando são solúveis dão origem a soluções que não conduzem a corrente eléctrica, isto é, são não-electrólitos. Os compostos iónicos, por outro lado, são em regra solúveis em água, dando origem a soluções que conduzem a corrente eléctrica- electrólitos fortes.

Na tabela seguinte encontram-se comparadas as propriedades de um composto iónico típico, o NaCl, e de um composto covalente, o CCl₄.

Propriedade	NaCl	CCl ₄
Aspecto	sólido	líquido incolor
Temp. de fusão (°C)	801	-23
Temp. de ebulição(°C)	1413	76.5
Solubilidade em H ₂ O	elevada	bastante baixa
Condutibilidade eléctrica		
sólido	mau	mau
fundido	bom	mau

2.7. Ligação metálica

As ligações nos metais devem-se à existência de orbitais vazias na última camada dos átomos, e baixas energias de ionização.

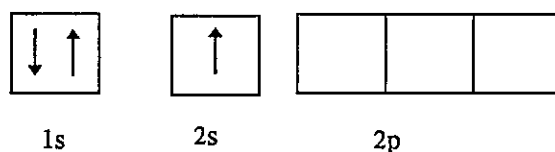
Enquanto na ligação covalente os electrões da ligação têm um certo carácter direccionado, tendendo a encontrar-se na região entre os núcleos dos átomos, nos metais os electrões deslocam-se livremente, formando uma espécie de 'ligações covalentes deslocalizadas'.

Este tipo de ligação confere aos metais propriedades físicas peculiares, como elevada condutibilidade térmica e eléctrica, brilho considerável, e elevada maleabilidade e ductilidade, isto é, podem ser forjados e calandrados em folhas finas e estirados em fios. Os sólidos metálicos não são frágeis como os sólidos iónicos.

Como já foi referido, uma forma de descrever a ligação química típica dos metais é admitir que há uma partilha de electrões ao longo de todas as dimensões macroscópicas do metal, envolvendo todos os átomos. Desta forma, o cristal metálico é constituído por um conjunto de iões positivos rodeados por um 'mar de electrões'. Este modelo é devido a **Drude e Lorentz**.

Todas as propriedades dos metais podem ser explicadas com base neste modelo. A elevada maleabilidade e ductilidade dos metais deve-se a que a alteração da forma geométrica do metal não quebra ligações químicas, mantendo-se os átomos unidos.

Outro modelo para a ligação metálica é o da **teoria de Bandas**. Consideremos por exemplo o lítio, cuja configuração electrónica é:



Na camada de valência existem três orbitais 2p vazias, sendo a existência de orbitais atômica vazias um pré-requisito para a existência de propriedades metálicas. Suponhamos agora a união de três átomos de Lítio, quatro átomos, etc. À medida que o número de átomos aumenta, tornando-se da ordem de 10^{23} decresce a diferença entre os níveis energéticos das várias orbitais, até que estas formam virtualmente uma **banda** contínua.

A condução eléctrica e térmica nos metais deve-se ao facto de os orbitais moleculares se estenderem a todo o metal e haver sobreposição entre as bandas ocupadas (**banda de valência**) e bandas não ocupadas (**banda de condução**).

Na figura 2.11. mostra-se o modelo para o berílio, verificando-se a sobreposição de bandas de valência e de condução.

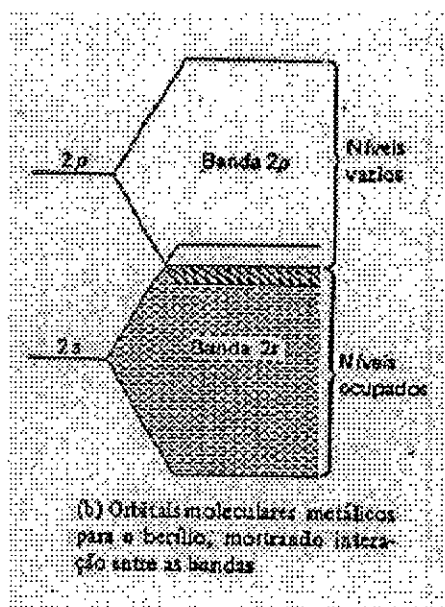


Figura 2.11. Sobreposição entre as bandas de valência e de condução no metal berílio

A diferença entre metais e **semicondutores** é que nos metais há sobreposição entre as bandas de valência e de condução, enquanto nos semicondutores existe um 'salto energético' entre as duas bandas, designado por **banda proibida**. Para um semicondutor apresentar condução eléctrica tem de haver uma excitação térmica ou fotónica, ou ainda dopagem com outro elemento (uma aplicação são os modernos transístores).

Vamos agora explicar algumas das propriedades físicas dos metais com base na teoria de bandas da ligação metálica. Os metais têm **brilho** considerável porque os electrões podem absorver numa gama variada de comprimentos de onda à medida que transitam entre estados mais energéticos, emitindo fótons na gama do visível quando transitam para estados menos energéticos dentro da banda de condução.

Os metais são maleáveis e dúcteis porque a distorção geométrica do metal não altera o tipo de interacção entre os iões positivos e os electrões circundantes, ao contrário do que acontece num cristal iónico. A figura 2.12. compara estas propriedades para um metal e um cristal iónico.

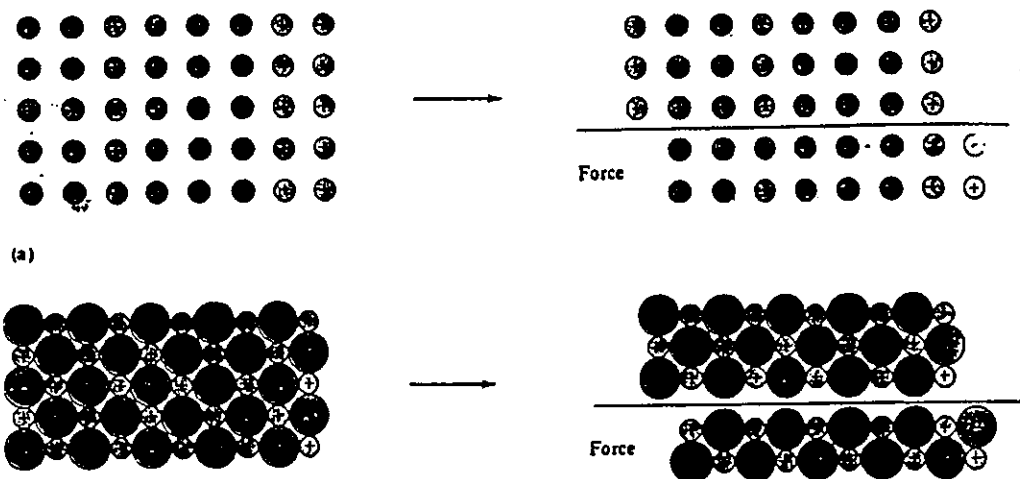


Figura 2.12. (a) no metal a distorção exercida por uma força não altera o 'ambiente' em torno dos átomos metálicos. (b) no cristal iónico as forças repulsivas aumentam, forçando o cristal a quebrar.

CAPÍTULO III

FORÇAS INTERMOLECULARES e ESTADOS CONDENSADOS DA MATÉRIA

3.1. Forças Intermoleculares

As forças atractivas entre moléculas são designadas por **forças intermoleculares**. Estas forças são responsáveis pela existência de estados condensados da matéria, como líquidos e sólidos, e condicionam em grande parte as suas propriedades.

Consideremos uma dada porção de gelo (água no estado sólido) que é aquecido. À temperatura de 0 °C o gelo vai **fundir**, a temperatura constante, até toda a água passar ao estado líquido. Se continuarmos a aquecer a água, a temperatura vai subir gradualmente, até atingir 100 °C, temperatura à qual a água entra em **ebulição**. Toda a água passa então ao estado gasoso, encontrando-se as moléculas separadas umas das outras.

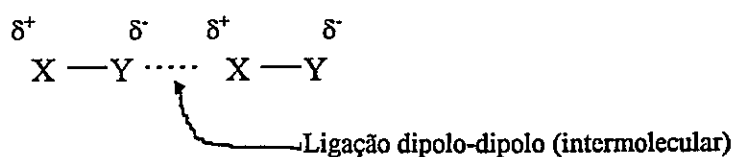
Em todo este processo apenas ocorrem **transformações físicas**, pois a identidade das moléculas não foi alterada, isto é, não foram quebradas ligações químicas intramoleculares. O tipo de ligações quebradas foram **ligações intermoleculares** entre as moléculas.

Em suma, as ligações químicas intramoleculares ou primárias são as ligações covalente, iónica e metálica, enquanto as ligações intermoleculares ou secundárias são ligações físicas. Estas ligações são de menor energia que as ligações químicas.

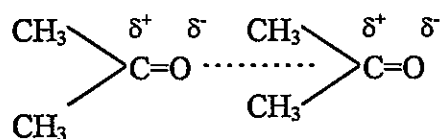
As ligações intermoleculares são também designadas por **ligações de van der Waals**, em honra do notável físico e químico holandês, prémio Nobel da Física em 1910. Vamos de seguida estudar os vários tipos de ligações intermoleculares.

3.1.1. Ligações dipolo-dipolo e dipolo-dipolo induzido

As ligações dipolo-dipolo ocorrem entre moléculas polares, e têm origem na atracção entre polos opostos de moléculas adjacentes. Podemos representar esta ligação da seguinte forma:



Na acetona, por exemplo, temos:



Quanto maior for o momento dipolar, e mais pequenas as moléculas, maior a força da atracção dipolo-dipolo.

As ligações dipolo-dipolo induzido, são devidas à acção de uma molécula polar sobre uma molécula apolar. A distribuição electrónica desta última vai ser distorcida por acção da força exercida pela molécula polar, induzindo-lhe um dipolo instantâneo.

Quanto maior o número de electrões numa molécula maior a **polarizabilidade**, e mais facilmente é induzido um dipolo. A polarizabilidade é uma medida da facilidade com que a distribuição electrónica de um átomo neutro ou molécula pode ser distorcida.

A origem destas forças é a atracção electrostática entre cargas de sinal contrário. As forças **ião-dipolo**, que ocorrem entre um ião (catião ou anião) e uma molécula polar, também são forças de Coulomb. A **hidratação**, que referiremos adiante, é um exemplo de uma interacção ião-dipolo.

3.1.2. Forças de dispersão de London

Podemos agora colocar a seguinte questão: que tipo de ligações existem entre moléculas apolares? De facto, o metano, CH_4 , e o azoto, N_2 , são exemplos de moléculas apolares, que são gases à temperatura e pressão ambiente. Contudo estes gases podem ser liquefeitos. O tipo de ligações que ocorre entre moléculas apolares é designado por **ligações de London**.

As ligações de London têm origem em assimetrias momentâneas nas nuvens electrónicas das moléculas, que actuam como dipolos fracos instantâneos. Este tipo de ligação ocorre em todas as moléculas, apolares ou polares.

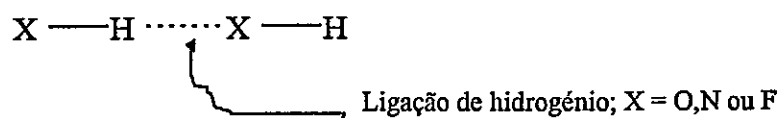
As forças de London podem ser mais fortes do que as dipolo-dipolo em moléculas com grandes nuvens electrónicas. Com efeito, as forças de London são tanto mais fortes quanto maior a nuvem electrónica, ou seja, quanto maior a polarizabilidade.

Para realçar a importância das forças de London, considerem-se os seguintes compostos apolares: o CF_4 é um gás, o CCl_4 é um líquido, e o Cl_4 é um sólido à pressão e temperatura ambiente. O ponto de fusão aumenta

com o aumento das forças de London. O tetracloreto de iodo é a mais volumosa destas moléculas.

3.1.3. Ligações de hidrogénio e relação com a estrutura da água

A **ligação de hidrogénio** é um tipo especial de ligação dipolo-dipolo e ocorre entre um átomo de hidrogénio e átomos bastante electronegativos, como o O, N ou F.



Este tipo de ligação ocorre por exemplo entre as moléculas de água no estado sólido ou líquido. De todas as ligações intermoleculares é aquela que é mais forte.

A importância das ligações de hidrogénio pode ser reconhecida pelo estudo da temperatura de ebulição de várias substâncias. A temperatura de ebulição de uma série de compostos semelhantes, contendo elementos do mesmo grupo, aumenta geralmente com a massa molar do composto. No entanto, para compostos que apresentam ligações de hidrogénio, como o NH_3 , HF ou H_2O , este comportamento é invertido, como se mostra na figura 3.1:

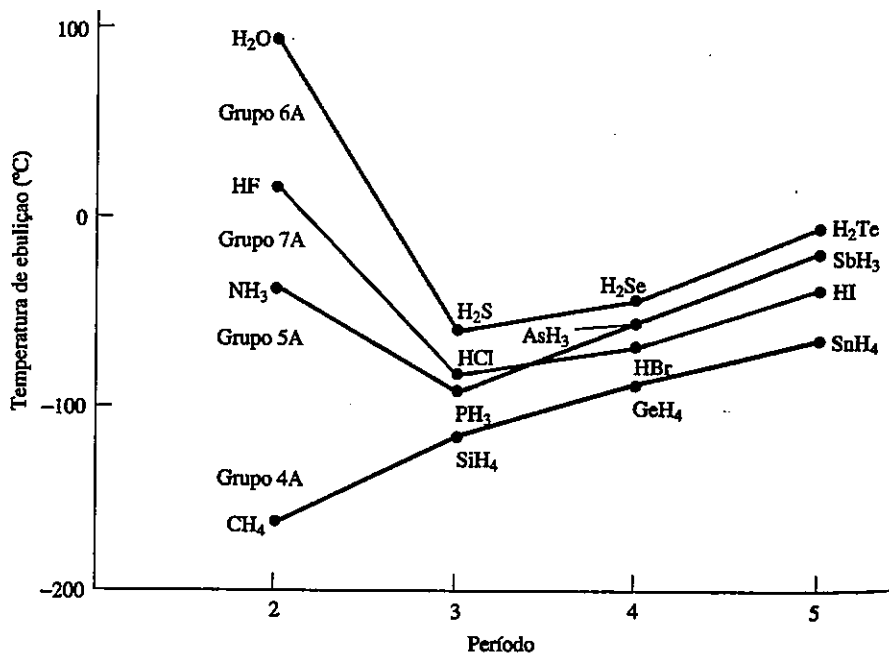


Figura 3.1. Temperatura de ebulição de vários hidretos. Os compostos que têm ligações de hidrogénio apresentam temperaturas de ebulição invulgarmente elevadas.

O ponto de ebulição da água, à pressão atmosférica, é bastante elevado, tendo em conta o tamanho das moléculas, devido à existência de ligações de hidrogénio, que requerem maior energia para quebrarem.

Na figura seguinte encontra-se esquematizada a **estrutura da água**, no estado sólido. Cada molécula de água encontra-se ligada a quatro outras moléculas através de ligações de hidrogénio.

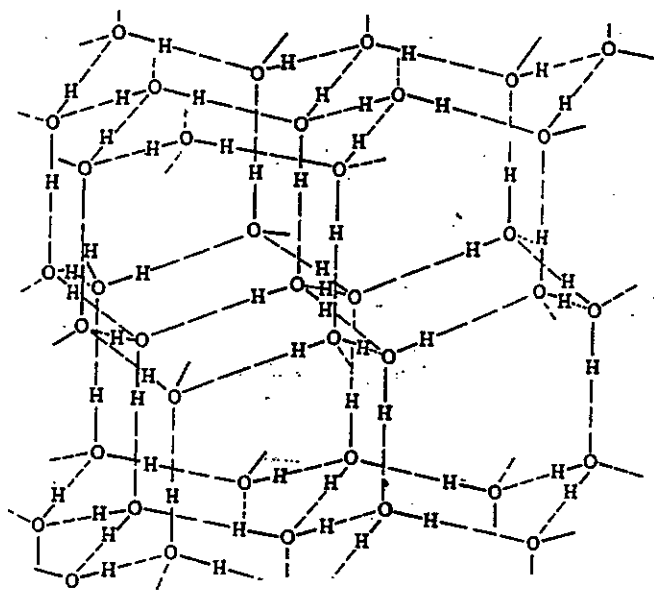


Figura 3.2. Estrutura da água no estado sólido

Devido à sua estrutura aberta, com bastantes espaços vazios entre as moléculas, a água apresenta um conjunto de propriedades muito especiais. As ligações de hidrogénio conferem à água uma **capacidade calorífica elevada, calor de vaporização elevado**, etc. A capacidade calorífica elevada permite à água absorver (ou ceder) grandes quantidades de calor, sem sofrer variação de temperatura significativa. Isto deve-se à energia poder ser 'armazenada' nas ligações de hidrogénio. Este é um dos aspectos essenciais à vida, permitindo nomeadamente a manutenção do clima temperado na Terra.

Na figura seguinte mostra-se a variação da **densidade da água** com a temperatura. Repare-se que ao contrário de todos os outros líquidos, a densidade do sólido (gelo) é mais baixa do que a do líquido (ou se quisermos, o volume molar é maior).

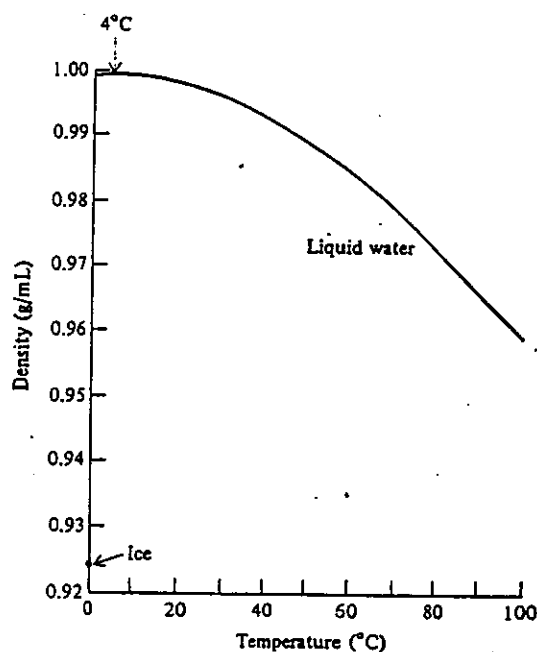
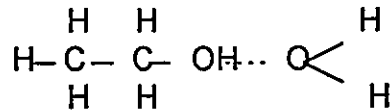


Figura 3.3. Variação da densidade da água com a temperatura

Esta característica única da água deve-se mais uma vez à existência de ligações de hidrogénio entre as moléculas de água. Durante o processo de fusão algumas destas ligações são quebradas, permitindo o 'aproximar' das moléculas, o que aumenta a densidade. Só a partir de $\sim 4^{\circ}\text{C}$ é que o aumento de temperatura faz diminuir a densidade, tal como nos outros líquidos, devido à agitação térmica das partículas.

A água é igualmente um excelente solvente para vários tipos de solutos iónicos e polares. A **hidratação de não-electrólitos** (substâncias que dissolvidas em água não conduzem a electricidade) faz-se sobretudo através da formação de ligações de hidrogénio entre o soluto e a água. Um exemplo é a interacção entre o etanol (ou álcool etílico) e a água:



A **hidratação iónica** é a que envolve interacções mais fortes. O ião tende a atrair as moléculas de água para o seu redor, através de **ligações ião-dipolo**. Na figura seguinte mostra-se a estrutura de um catião hidratado, em solução aquosa:

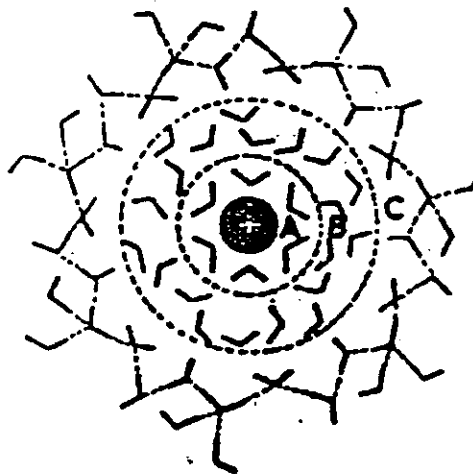


Figura 3.4. Estrutura de um ião em solução

Na tabela seguinte encontram-se os pontos de fusão e de ebulição de algumas substâncias. Repare-se nas temperaturas elevadas para a água, quando comparada com uma molécula semelhante em estrutura, como o H_2S :

Substância	Temperatura de fusão/K	Temperatura de ebulição/K
He	1	4
N_2	63	77
H_2S	187	213
PCl_3	178	348
H_2O	273	373
SnBr_4	303	480
Hg	234	630
NaCl	1074	1734
Cu	1360	2870
Si	1685	3540
SiC	2700	?
ZrC	3540	?

Deixa-se ao aluno o cuidado de verificar o tipo de ligações químicas e ligações intermoleculares existentes em cada caso, e relacionar com as temperaturas de fusão e ebulição. Voltaremos a este aspecto mais adiante.

3.2. O estado líquido

Já referimos atrás alguns aspectos referentes à estrutura da água. A estrutura e propriedades dos líquidos são em grande parte determinadas

pelas forças intermoleculares. Algumas das propriedades importantes dos líquidos são a sua **tensão superficial**, **viscosidade** e **pressão de vapor**.

3.2.1. Tensão superficial

A **tensão superficial** de um líquido, γ , é a quantidade de energia necessária para aumentar a área de superfície de um líquido, de uma unidade. As unidades de γ são o N m^{-1} . A tensão superficial é uma medida da 'força' existente à superfície de um líquido.

Quanto mais fortes as ligações intermoleculares maior a tensão superficial de um líquido. Uma das características da água, para além das já referidas, é precisamente a sua elevada tensão superficial, quando comparada com outros líquidos.

Na figura 3.5 compara-se a tensão superficial da água, um líquido polar, com um líquido apolar, o benzeno. No caso da água a atracção entre moléculas é grande, e esta tende a formar gotas sobre a superfície. No caso do benzeno, a tensão superficial é baixa, e este tende a 'espalhar-se' ao longo dessa superfície.

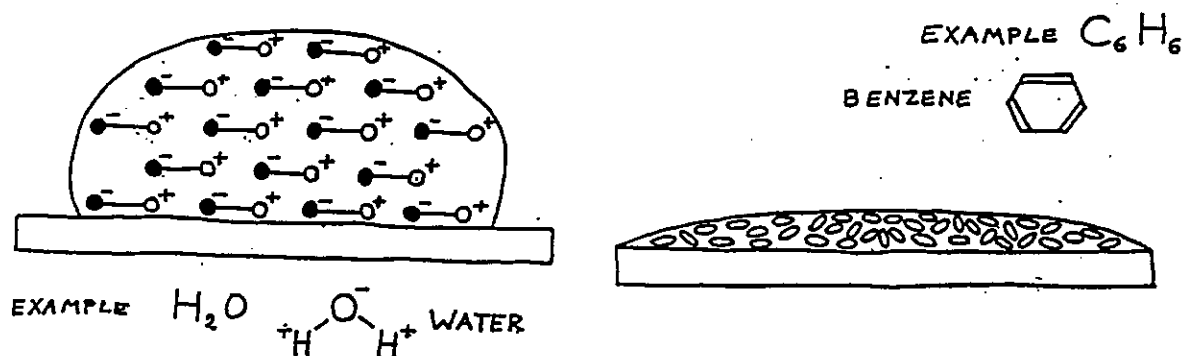


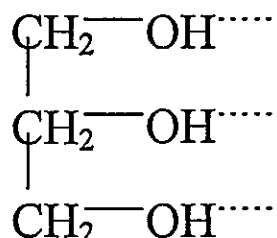
Figura 3.5. Efeito da diferença de tensão superficial na água e no benzeno.

3.2.2. Viscosidade

A viscosidade de um fluido, η , é uma medida da resistência que esse fluido oferece ao escoamento. As unidades de η são o Pa.s. Quanto maior a viscosidade mais lentamente flui o líquido.

Os líquidos que têm maiores forças intermoleculares também apresentam viscosidades mais elevadas. A água tem uma viscosidade superior à de muitos outros líquidos com moléculas de maior dimensão devido à formação de ligações de hidrogénio.

Outro exemplo interessante é o glicerol, cuja estrutura é a seguinte:



As ligações de hidrogénio entre os grupos OH explicam a viscosidade elevada para este líquido.

3.2.3. Pressão de vapor

As moléculas de um líquido estão em movimento constante. A uma dada temperatura, um certo número de moléculas consegue 'escapar' do estado líquido. A este processo chamamos **evaporação** ou **vaporização**. Quando se dá a evaporação as moléculas no estado gasosos exercem uma certa

pressão, designada por **pressão de vapor** do líquido. Atente-se na figura seguinte:

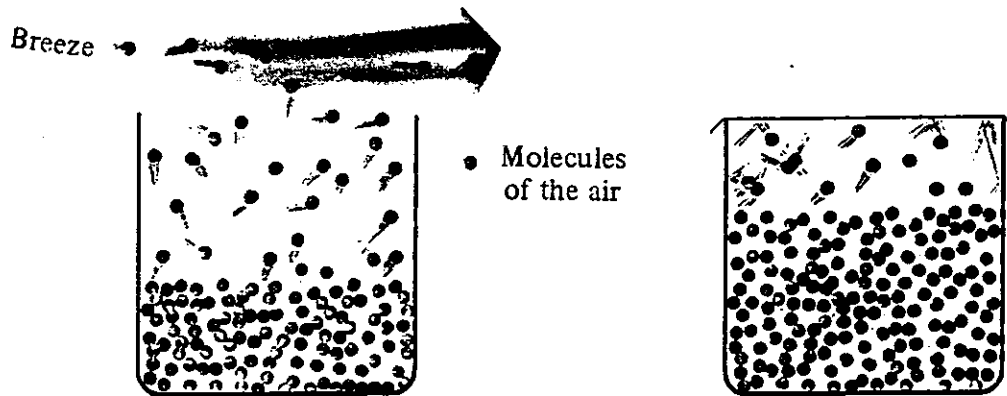


Figura 3.6. Vaporização de um líquido num recipiente aberto e num recipiente fechado

Se mantivermos um líquido num recipiente aberto, algumas das moléculas que passam ao estado de vapor vão escapando por acção mecânica da atmosfera. No entanto, se o recipiente for mantido fechado, estabelece-se um equilíbrio entre o número de moléculas que evapora, e o número de moléculas que regressam ao estado líquido-condensação. As moléculas que permanecem no estado gasoso exercem uma pressão que é precisamente a pressão de vapor do líquido.

A pressão de vapor de qualquer líquido aumenta com a temperatura. Para qualquer líquido, existe uma temperatura para a qual este entra em **ebulição**. A temperatura de ebulição de um líquido é a temperatura para a qual a pressão de vapor do líquido é igual à pressão exterior exercida. Se a pressão exterior for 1 atmosfera então trata-se da **temperatura de ebulição normal** do líquido.

Na figura 3.7. mostra-se a variação da pressão de vapor com a temperatura para o éter etílico, a água e o mercúrio (um metal que é líquido à temperatura ambiente). A água, por exemplo, entra em ebulição a 100 °C, quando a sua pressão de vapor iguala a pressão exterior de 1 atmosfera.

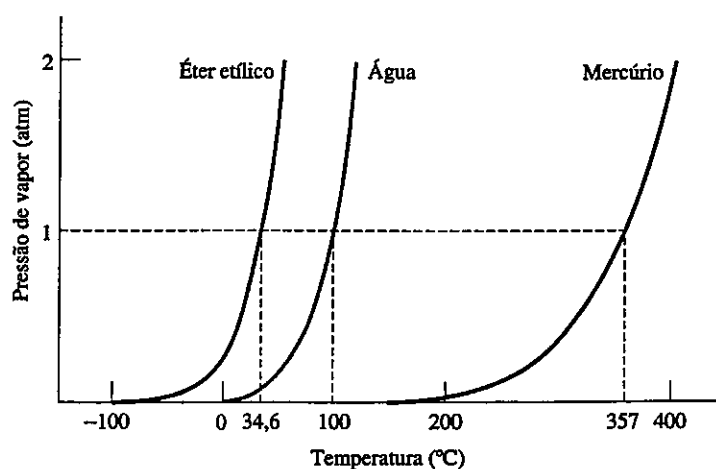


Figura 3.7. Variação de pressão de vapor de três líquidos com a temperatura, e respectivas temperaturas de ebulição normal.

Quanto mais baixa a temperatura de ebulição mais volátil é um líquido. Dois líquidos com temperaturas de ebulição diferentes podem ser separados por um processo designado por **destilação**. Numa destilação, dois ou mais líquidos são aquecidos até o componente mais volátil entrar em ebulição. O líquido depois de evaporado é condensado e recolhido noutra recipiente. Na figura seguinte encontra-se um dispositivo experimental para a destilação de uma mistura de líquidos:

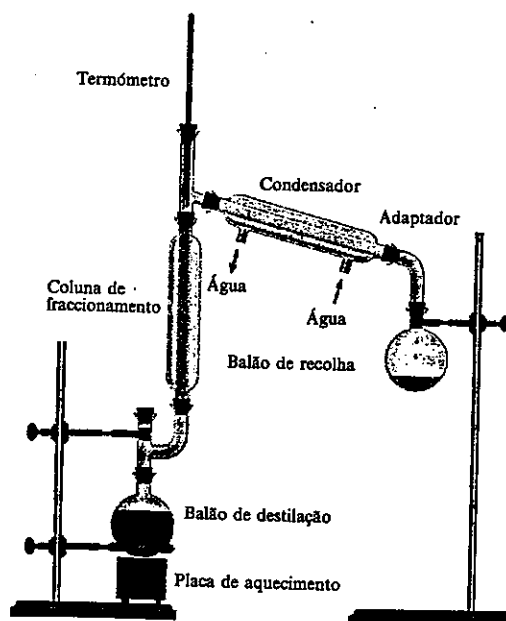


Figura 3.8. Dispositivo experimental para uma destilação.

3.3. Estrutura de sólidos

Os sólidos podem ser divididos em duas categorias: **sólidos cristalinos** e **sólidos amorfos**. Um sólido cristalino, como o gelo ou o NaCl, possui uma estrutura regular no espaço, contrariamente aos sólidos amorfos.

3.3.1. Redes de Bravais

Um **crystal** pode ser definido como um sólido composto de átomos ordenados de forma periódica, numa estrutura tridimensional.

A **célula unitária** é a unidade fundamental, a partir da qual podemos construir todo o cristal, apenas mediante operações de simetria, como translação, rotação ou inversão.

Na figura seguinte encontra-se uma rede cristalina, e respectiva célula unitária. Esta é descrita em termos dos comprimentos das faces, a , b e c , e dos ângulos entre si, α , β e γ .

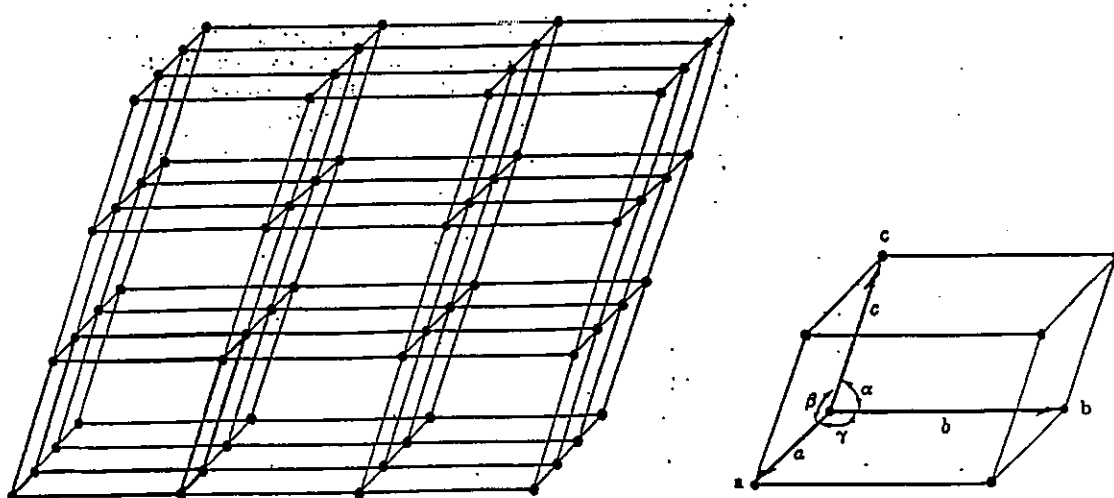


Figura 3.9. Rede cristalina e respectiva célula unitária.

Se, por exemplo, $a=b=c$, e $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, então a célula unitária é cúbica. Para diferentes valores destes parâmetros de célula podemos obter outras estruturas diferentes.

Existem apenas sete tipos diferentes de redes, correspondendo aos **sete sistemas cristalinos**. No entanto existem outros 'arranjos' que preenchem o requerimento de uma rede cristalina: todos os pontos têm uma vizinhança igual.

Em 1848, **Bravais** demonstrou que só existem 14 redes cristalinas possíveis, designadas por **redes de Bravais**. Na figura 3.10. encontram-se as 14 redes de Bravais, e na tabela seguinte os respectivos parâmetros de célula.

Sistema	Parâmetros de célula	Rede de Bravais	Símbolo
Cúbico	$a=b=c; \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	simples	P
		corpo centrado	I
		faces centradas	F
Tetragonal	$a=b \neq c; \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	simples	P
		corpo centrado	I
Ortorrômbico	$a \neq b \neq c; \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	simples	P
		corpo centrado	I
		base centrada	C
		faces centradas	F
Romboédrico	$a=b \neq c; \alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$	simples	R
Hexagonal	$a=b \neq c; \alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$	simples	P
Monoclínico	$a \neq b \neq c; \alpha=\gamma=90^\circ \neq \beta$	simples	P
		base centrada	C
Triclínico	$a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	simples	P

Os símbolos P,R,I,C e F representam o seguinte: distinguimos primeiro células primitivas ou simples (R,P) e não primitivas (outros símbolos). Células primitivas têm apenas um ponto de rede por célula, enquanto as outras têm mais do que um.

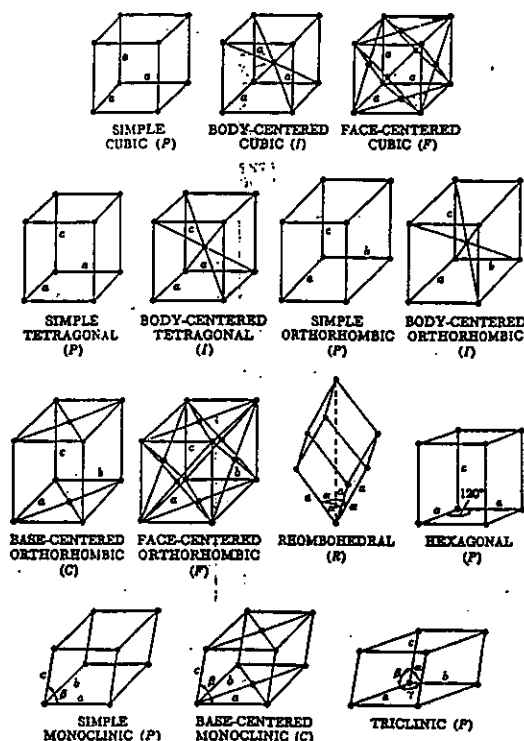


Figura 3.10. As 14 redes de Bravais

3.3.2. Caracterização de materiais cristalinos: difracção de raios-X

Após uma breve apresentação das estruturas cristalinas, vamos agora referir uma técnica muito importante na caracterização destes materiais: a **difracção de raios-X**. Esta técnica constitui o mais poderoso auxiliar na caracterização de materiais cristalinos.

A radiação X foi descoberta em 1895 por *Wilhelm Rontgen* ao observar que, quando raios catódicos atingiam metais e vidros, era emitida uma radiação não usual. Esta radiação era altamente energética e podia penetrar na matéria, como em metais, madeira ou no corpo humano. Também podia escurecer placas fotográficas, como a luz, e produzir fluorescência em várias substâncias. Uma vez que não era deflectida por um imã, não continha

partículas carregadas, contrariamente aos raios catódicos. Rontgen chamou-lhes raios X.

Em 1912, o físico alemão *Max von Laue*, sugeriu correctamente que, sendo o comprimento de onda da radiação X de dimensões comparáveis à distância entre os átomos e iões em redes cristalinas, estas poderiam difractar os raios X.

Na figura 3.11. mostra-se, num esquema bastante simplificado, a difracção de raios X por um cristal.

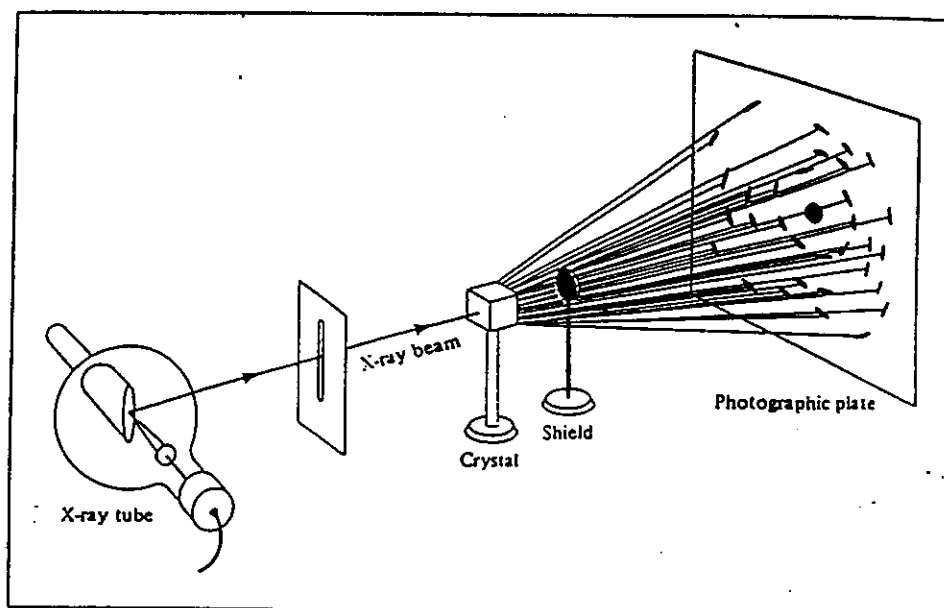


Figura 3.11. Dispositivo para difracção de raios X por um cristal

Para compreender como se origina a difracção de raios X por um cristal, consideremos a difracção por átomos em planos paralelos de uma rede cristalina (figura 3.12)

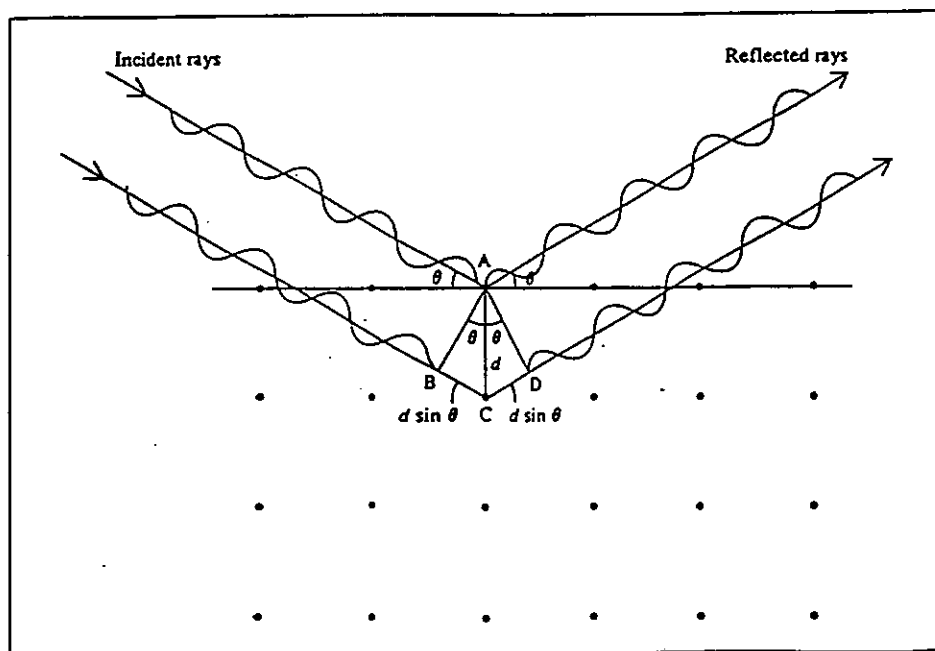


Figura 3.12. Difracção de raios X por duas camadas de átomos paralelas

Inicialmente os raios incidentes estão em fase. A onda acima é difractada por um átomo da primeira camada, enquanto a outra onda é difractada por um átomo da segunda camada. Os raios difractados que estão em fase são reforçados (interferência construtiva). Os raios difractados fora de fase dão origem a interferências destrutivas.

De modo a ficarem em fase, a distância extra que a segunda onda tem de percorrer deve ser um múltiplo inteiro do comprimento de onda da radiação, λ isto é:

$$BC + CD = 2 d \sin \theta = n\lambda$$

com $n = 1, 2, 3, \dots$, e onde θ é o ângulo entre a radiação X e o plano do cristal e d é a distância entre planos sucessivos. Esta é a equação fundamental da difracção de raios X, e é designada por **equação de Bragg**.

A difracção de raios X oferece a forma mais poderosa de determinar comprimentos de ligação e ângulos de ligação entre átomos, no estado sólido. Pode ser aplicada quer a materiais cristalinos, quer a materiais não cristalinos, isto é, a sólidos amorfos.

3.3.3. Estruturas compactas

Vamos agora referir mais em pormenor as **estruturas compactas** de materiais sólidos. O grau de compactidade encontra-se associado à fracção de espaço ocupado pela matéria.

Existem dois tipos de estrutura compacta: a estrutura de **empacotamento hexagonal denso** (HCP de 'hexagonal close packed'), e a estrutura de **empacotamento cúbico denso** ou **cúbica de faces centradas** (FCC de 'face centered cubic').

Estas estruturas surgem nos sólidos correspondentes ao gases inertes e nos materiais metálicos. A disposição de uma camada de átomos no plano horizontal mostra a posição dos vários átomos. Cada átomo está em contacto com seis outros átomos vizinhos:

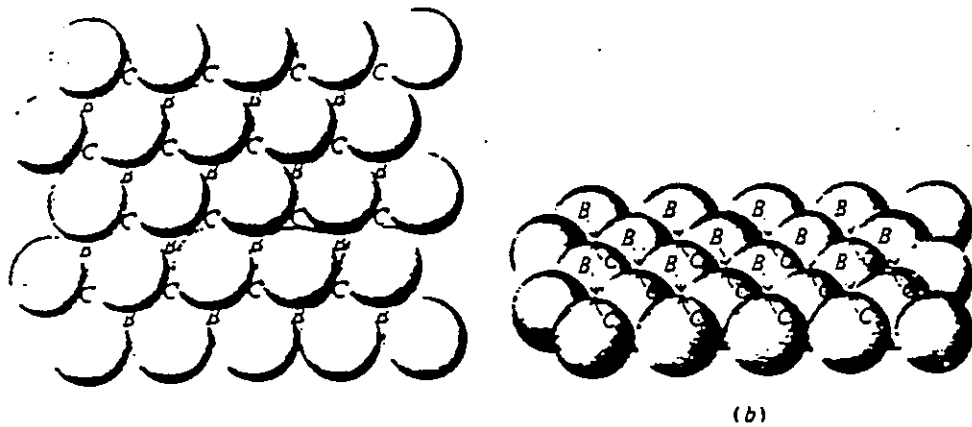


Figura 3.13 . Esferas com arranjo de empacotamento denso: uma camada (A) vista de cima (a) e vista oblíqua (b)

Pode-se prosseguir o empacotamento com uma segunda camada de átomos. Para ser estável, a posição dos átomos na segunda camada deve corresponder a uma posição intersticial:

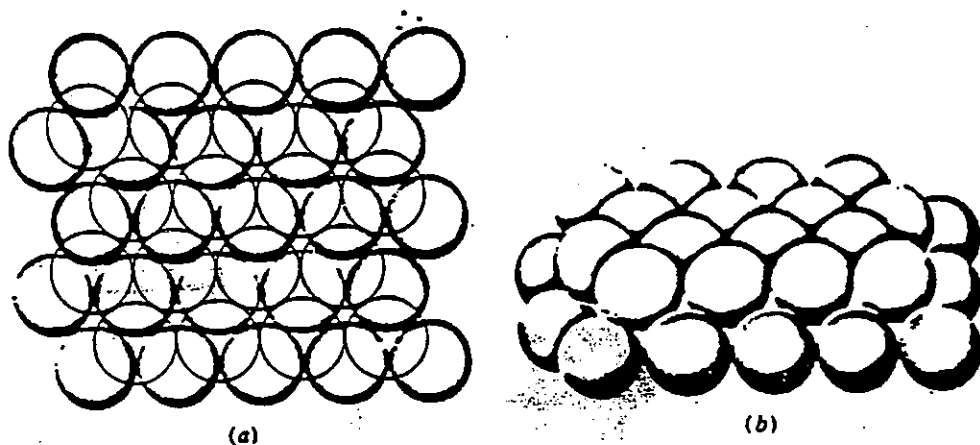


Figura 3.14. Esferas com arranjo de empacotamento denso: duas camadas (AB). Vista de cima (a) e vista oblíqua (b)

O ordenamento da terceira camada pode agora ser realizado de duas formas possíveis. Os átomos podem preencher as posições intersticiais da segunda camada, ficando assim directamente sobre as posições da 1ª camada, dando origem à estrutura hexagonal densa (HCP). Em alternativa,

podem preencher as posições intersticiais de modo a ficarem sobre as posições intersticiais da 1ª camada, dando origem à estrutura cúbica densa, ou de faces centradas (FCC).

Chamando A, B e C às três camadas, a estrutura HCP tem a sequência de camadas A,B,A,B,A,... e a FCC tem a sequência A,B,C,A,B,C,A,... Isto é mostrado na figura seguinte:

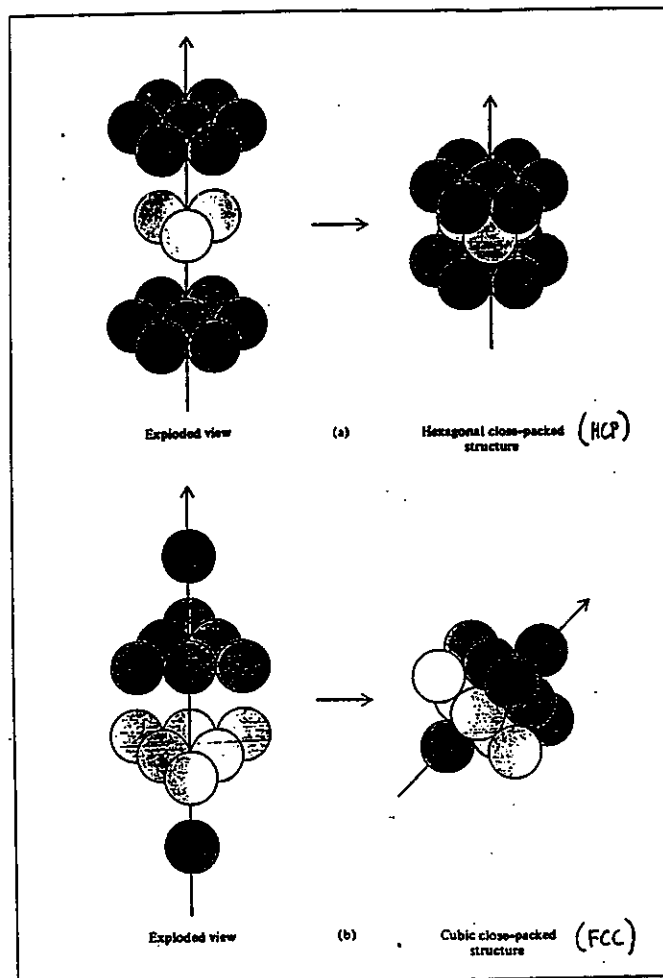


Figura 3.15. Empacotamento de átomos nas estruturas HCP e FCC

Em qualquer destas estruturas densas, a coordenação é 12, isto é, cada átomo no interior do cristal está rodeado por 12 outros átomos.

Na figura seguinte mostra-se a relação entre os raios atômicos, r , e o parâmetro de célula unitária, a , para as estruturas cúbica simples, cúbica de corpo centrado e cúbica de faces centradas:

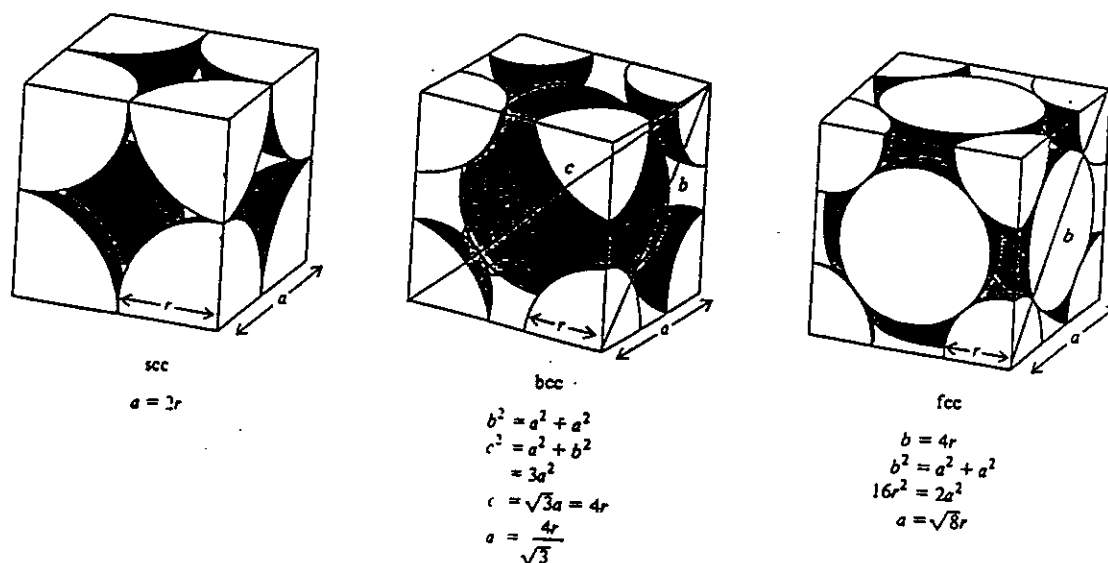


Figura 3.16. Relação entre o parâmetro a da célula unitária e o raio atômico, para as estruturas cúbica simples (scc), cúbica de corpo centrado (bcc) e cúbica de faces centradas (fcc)

A **eficiência de empilhamento** é a percentagem de célula unitária ocupada pelos átomos, e é uma grandeza importante, pois está relacionada com a densidade dos materiais.

A eficiência de empilhamento nas três estruturas da figura acima é respectivamente, 52%, 68% e 74%. Vejamos como podemos calcular estes valores. Para o caso da estrutura cúbica simples, temos apenas um átomo por célula unitária. O volume ocupado por esse átomo é dado por:

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{4}{3}\pi \left(\frac{a}{2}\right)^3$$

O volume da célula unitária é evidentemente a^3 . A eficiência de empilhamento é então dada por:

$$\begin{aligned} \% &= \frac{\text{volume das esferas na célula}}{\text{volume da célula}} \times 100 \\ &= \frac{4\pi(a/2)^3}{3a^3} \times 100 \\ &= \frac{4\pi a^3}{24a^3} \times 100 = \frac{\pi}{6} \times 100 = 52\% \end{aligned}$$

Para a estrutura cúbica de corpo centrado temos dois átomos por célula unitária, logo a eficiência de empilhamento é dada por:

$$\% = \frac{2 \times \frac{4}{3} \pi \left(\frac{a\sqrt{3}}{4} \right)^3}{a^3} \times 100 = \frac{8\pi a^3 \sqrt{3}^3}{192 a^3} \times 100 = \frac{8\pi a^3 \sqrt{3}^3}{192 a^3} \times 100 = 68\%$$

Deixa-se ao aluno o cálculo para a estrutura FCC.

Alguns metais apresentam estruturas cúbicas de corpo centrado, como o Cr, Mo, ou V e de face centrada, como o Cu, Pb e Ni.

3.3.4. Tipos de cristais

A estrutura e propriedades dos cristais são determinadas pelo tipo de forças que mantêm as partículas ligadas, ou seja pelo tipo de ligações químicas e físicas envolvidas. Podemos classificar os cristais em quatro

categorias fundamentais: **iônicos, covalentes, moleculares e metálicos**. Na tabela seguinte comparam-se as propriedades gerais destes diferentes tipos de materiais.

Tipo de Cristal	Partículas nos pontos de rede	Ligações	Propriedades gerais	Exemplos
iônicos	catiões e aniões	iônica	duro e quebradiço ponto de fusão elevado mau condutor de calor e electricidade	NaCl LiF MgO etc.
covalentes	átomos	covalente	duro ponto de fusão elevado mau condutor de calor e electricidade	C diamante SiO ₂ quartzo etc.
moleculares	átomos moléculas	forças de van der Waals e ligações de hidrogénio	mole, ponto de fusão baixo mau condutor de calor e electricidade	CO ₂ H ₂ O SnBr ₄ açúcar etc.
metálicos	átomos	metálica	moles e duros pontos de fusão baixos ou elevados bons condutores de calor e electricidade	Todos os metais Na Hg Fe Cu etc.

Os cristais iônicos são constituídos por espécies carregadas, sendo que os catiões e aniões têm geralmente tamanhos muito diferentes. A maioria dos cristais iônicos tem pontos de fusão muito elevados, o que evidencia a existência de forças de ligação muito fortes.

Nos cristais covalentes, os átomos mantêm-se ligados em arranjos tridimensionais extensos. Exemplos bem conhecidos são os dois alótropos do carbono, o **diamante** e a **grafite**. Na figura seguinte encontra-se a estrutura destas duas formas do carbono:

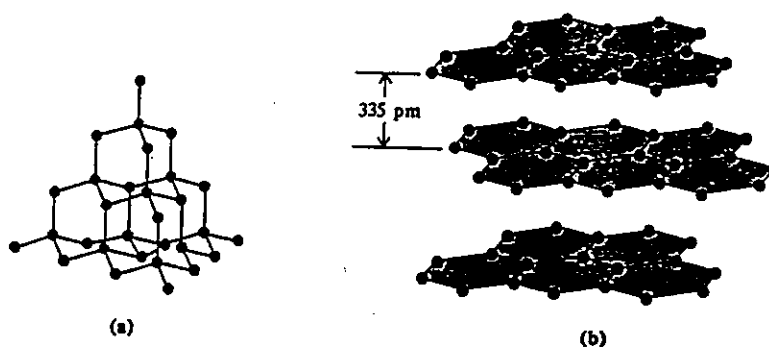


Figura 3.17. (a) Estrutura do diamante, (b) estrutura da grafite

No diamante existem apenas ligações covalentes simples entre os átomos de carbono, enquanto na grafite existem planos de átomos de carbono unidos entre si por forças de van der Waals fracas, e por isso a grafite é um bom condutor de electricidade em direcções ao longo dos planos dos átomos de carbono. Outro exemplo de um cristal covalente é o **quartzo** (SiO_2).

Os cristais moleculares são constituídos por moléculas e as forças de atracção entre as moléculas são forças de van der Waals ou ligações de hidrogénio. Como exemplos temos o iodo, I_2 , fósforo, P_4 ou enxofre, S_8 . O gelo é um cristal molecular com as moléculas de água unidas por ligações de hidrogénio. A maioria dos cristais moleculares funde a uma temperatura inferior a $100\text{ }^\circ\text{C}$.

Os cristais metálicos têm a estrutura cristalina mais simples de todas, uma vez que os pontos de rede estão ocupados por átomos todos iguais do mesmo elemento. As estruturas cristalinas dos metais são geralmente muito compactas, pelo que os metais são materiais bastante densos.

3.3.5. Sólidos amorfos

Vimos na introdução sobre estrutura de sólidos, que estes podem ser divididos em cristalinos ou amorfos. Os **sólidos amorfos** não possuem um arranjo tridimensional regular, contrariamente aos cristais. Alguns exemplos deste tipo de sólidos são os **vidros** e os **polímeros**.

Enquanto nos cristais as propriedades físicas apresentam descontinuidades na temperatura de fusão, para os sólidos amorfos não existe uma temperatura de fusão, mas sim uma sucessão de estados de fluidez variável, e que depende da temperatura e da 'história térmica' da substância, isto é, da forma como os aquecimentos e arrefecimentos foram feitos. A temperatura à qual o material se torna rígido designa-se por **temperatura de transição vítrea, T_g** .

3.3.5.1. Vidros

Os **vidros** são um dos materiais mais valiosos e versáteis para a nossa civilização. No entanto a sua utilização é muito antiga, remontando a ~1000 A.C.

O termo vidro é utilizado para descrever um material opticamente transparente e que é produto da fusão de materiais inorgânicos que arrefeceram até um estado rígido, **sem cristalização**. Em alguns aspectos

os vidros comportam-se mais como líquidos do que como sólidos. Os espectros de raios X mostram claramente que os vidros não têm arranjo periódico no espaço.

Existem mais de 800 tipos de vidros de utilização corrente. Na tabela seguinte encontram-se as características de alguns destes vidros.

Nome	Composição	Propriedades e utilização
Quartzo puro	100% SiO ₂	Baixo coeficiente de expansão térmica Transparente a uma gama larga de comprimentos de onda Utilizado em pesquisa óptica
Vidro Pyrex	SiO ₂ , 60-80% B ₂ O ₃ , 10-25% Al ₂ O ₃ , vestígios	Baixo coeficiente de expansão térmica Transparente à radiação no visível e IV mas não no ultravioleta. Utilizado como material de laboratório e de cozinha (forno)
Vidro normal	SiO ₂ , 75% Na ₂ O, 15% CaO, 10%	Facilmente atacado por agentes químicos Sujeito a choques térmicos Transmite a luz visível mas absorve o ultravioleta Utilizações comuns em janelas, garrafas..

Na figura 3.18. encontra-se esquematizado o quartzo cristalino e um vidro de quartzo, mostrando a diferença na ordenação dos átomos.

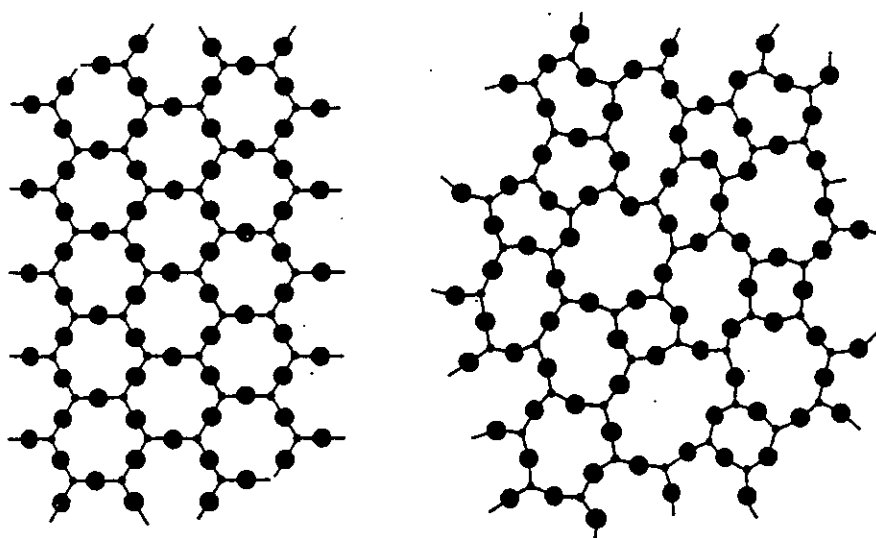


Figura 3.18. Representação a duas dimensões de (a) quartzo cristalino e (b) vidro de quartzo não cristalino. As esferas mais pequenas representam o silício.

As cores dos vidros são devidas à presença de óxidos metálicos. Por exemplo o vidro verde contém Fe_2O_3 ou CuO . O vidro amarelo contém óxido de urânio, UO_2 . O vidro azul contém óxidos de cobalto, CoO e de cobre CuO . O vidro vermelho contém pequenas partículas de ouro e cobre.

Embora o vidro de quartzo tenha propriedades muito convenientes, é muito dispendioso e de difícil produção, uma vez que são necessárias temperaturas da ordem dos $1700\text{ }^\circ\text{C}$. ($T_g \sim 1200\text{ }^\circ\text{C}$). Por isto, este vidro não é utilizado em garrafas, janelas etc. A adição de outros óxidos baixa sensivelmente a temperatura de transição vítrea, reduzindo os custos.

3.3.5.2. Polímeros

Dá-se o nome de **polímeros** a substâncias com cadeias moleculares extremamente longas. Estas podem ter até centenas de milhar de unidades de massa molecular, e são por isso designadas por **macromoléculas**.

Os polímeros podem ser divididos em duas classes: **naturais** ou **sintéticos**. Alguns exemplos de polímeros naturais são as proteínas, ácidos nucleicos, polisacarídeos, como a celulose, e borracha natural. Os polímeros sintéticos são também compostos orgânicos, dos quais alguns exemplos se encontram na tabela seguinte. Nestes polímeros, as cadeias macromoleculares resultam da repetição de um **monómero**, que é uma molécula mais pequena que dá origem ao polímero.

Monómero		Polímero	
fórmula	nome	nome e fórmula	usos
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	etileno	polietileno $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)-_n$	Tubos de plástico Garrafas; isoladores eléctricos, brinquedos
$\text{H}_2\text{C}=\overset{\text{H}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_3$	propileno	$-(\text{CH}_2-\overset{\text{H}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}})-_n$	Embalagens Garrafas, etc.
$\text{H}_2\text{C}=\overset{\text{H}}{\underset{\text{Cl}}{\text{C}}}-\text{Cl}$	cloreto de vinilo	de cloreto de polivinilo (PVC) $-(\text{CH}_2-\overset{\text{H}}{\underset{\text{Cl}}{\text{C}}})-_n$	de Tubos, materiais de construção, roupas, etc.
$\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$	tetrafluoretileno	Teflon $-(\text{CF}_2-\text{CF}_2)-_n$	Material de laboratório Utensílios de cozinha isoladores eléctricos
$\text{H}_2\text{C}=\overset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{C}}-\text{H}$	estireno	poliestireno $-(\text{CH}_2-\overset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{C}})-_n$	Contentores Isoladores térmicos Brinquedos, etc.
$\text{H}_2\text{C}=\overset{\text{H}}{\text{C}}-\overset{\text{H}}{\text{C}}=\text{CH}_2$ + estireno	butadieno	borracha de butadieno-estireno	Borracha sintética

3.4. Diagramas de fase de substâncias puras

Neste capítulo fizemos referência à estrutura de diversos materiais. Ficou evidente que a mesma substância pode existir nos diferentes estados de agregação, sólido, líquido ou gasoso, consoante as condições de pressão e temperatura. Cabe pois incluir neste capítulo alguma discussão sobre o **equilíbrio** entre as diferentes fases para uma mesma substância. A água, por exemplo, pode existir (ou coexistir) no estado sólido, líquido ou gasoso.

Se quisermos representar num único diagrama o conjunto de dados relativamente ao estado em que uma substância se pode encontrar, construímos **diagramas de fases** de pressão, p , em função da temperatura, T . Nestes diagramas estão representadas as condições de equilíbrio (coexistência) sólido/vapor, sólido/líquido e líquido/vapor, e as condições de p e T em que uma dada fase é mais estável.

3.4.1. Água

Na figura seguinte encontra-se o diagrama de fases para a água. Este diagrama, como foi referido, resume as condições para as quais a água pode existir no estado sólido, líquido ou gasoso. A linha que separa quaisquer duas regiões indica as condições em que as duas fases podem coexistir em equilíbrio.

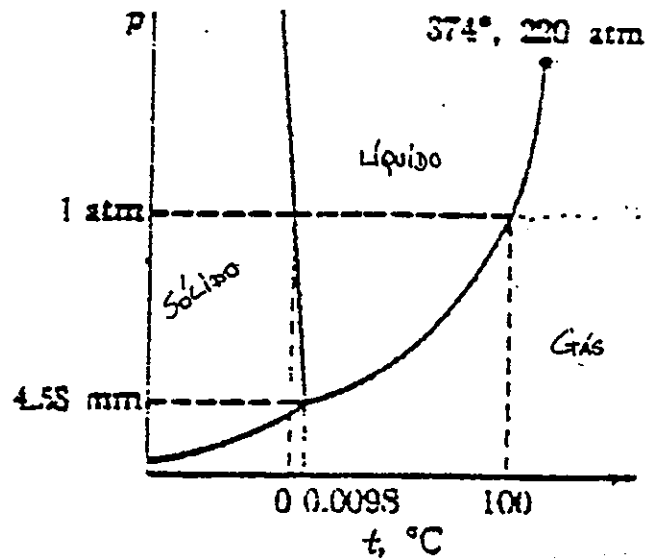


Figura 3.19. Diagrama de fases da água

O facto mais relevante é a inclinação negativa da curva de equilíbrio sólido/líquido, que se deve à variação negativa do volume, durante o processo de fusão. De facto, o volume molar da água líquida é inferior ao do gelo, o que faz da água uma substância com propriedades únicas. Isto deve-se à formação de ligações de hidrogénio entre as moléculas de água, como foi referido atrás. Parte dessas ligações são quebradas durante o processo de fusão, permitindo um melhor 'empacotamento' das moléculas, no estado líquido.

Analisando o diagrama de fases podemos constatar que a água **sublima** (passa directamente do estado sólido ao gasoso, sem passar pelo estado líquido) a pressões inferiores a 4.58 mm de Hg (~ 0.006 atm). Isto é aproveitado para a liofilização de alimentos e medicamentos permitindo a sua conservação por longos períodos de tempo.

3.4.2. Dióxido de carbono

Na figura seguinte encontra-se o diagrama de fases do CO₂:

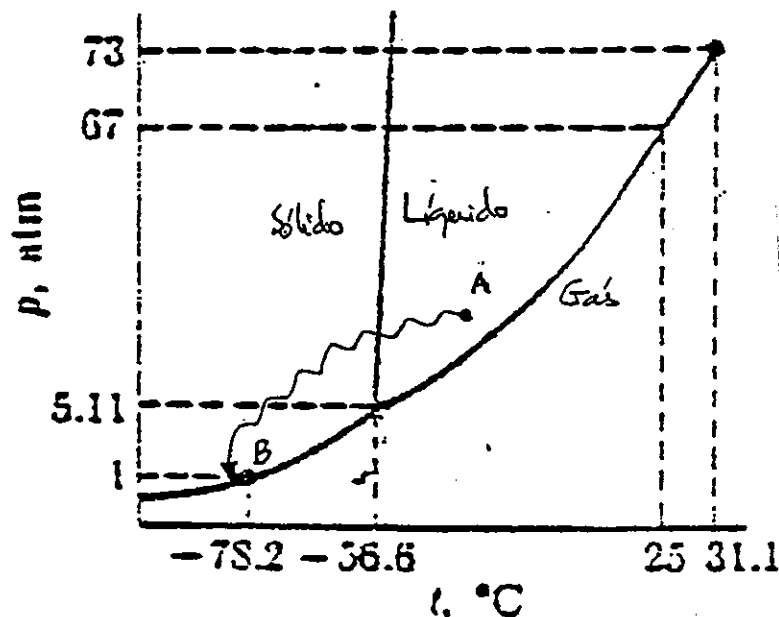


Figura 3.20. Diagrama de fases do dióxido de carbono

Neste caso $\Delta V_{\text{fusão}} > 0$, e a inclinação da curva de equilíbrio sólido/líquido é positiva. O CO₂ sólido sublima por aquecimento a pressões inferiores a 5.11 atm, por exemplo à pressão atmosférica. Isto é a base de funcionamento dos extintores de fogo de neve carbónica. Consideremos um cilindro onde se encontra CO₂ líquido, geralmente a pressões entre 8 e 20 atm (A). Ao abrir-mos a válvula, o líquido expande-se rapidamente sem absorver calor do exterior, pelo que solidifica, ficando num estado B (ver figura anterior). A temperatura da chama provoca então a sublimação, com libertação de CO₂ gasoso, o que impede a difusão de O₂, apagando a chama.

3.4.3. Hélio

O diagrama de fases do hélio é bastante diferente dos anteriores, como podemos constatar na figura seguinte:

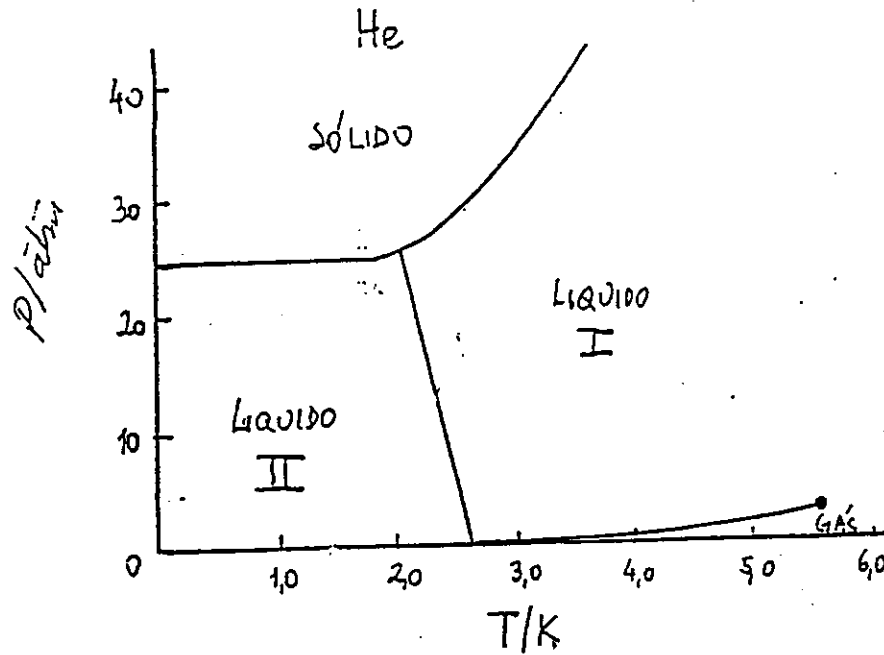


Figura 3.21. Diagrama de fases do He

É o único sistema em que podem coexistir duas fases líquidas em equilíbrio! Repare-se nas temperaturas extremamente baixas. A qualquer temperatura acima de 5 K o He é um gás.

3.4.4. Carbono

Outro diagrama de fases bastante interessante é o do Carbono. A fase mais estável à pressão e temperatura ambiente é a **grafite**. Na figura seguinte encontra-se o diagrama de fases do carbono:

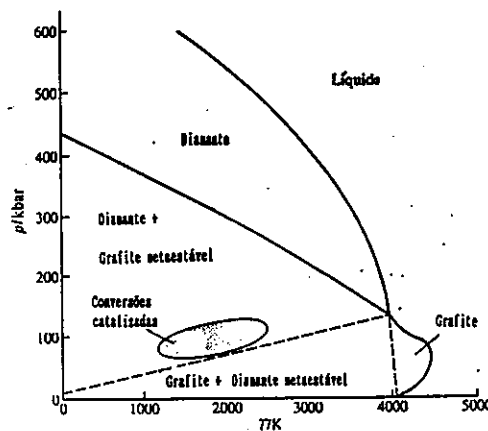


Figura 3.22. Diagrama de fases do carbono

Para produzir **diamante** é necessário, por exemplo, atingir a temperatura de 1500 K e $\sim 10^4$ atm. Contudo estas transformações são catalizadas por metais, como o níquel fundido, que vão contaminar o diamante, permitindo distingui-los do diamante natural (que é muito valioso!).

3.5. Análise térmica

As temperaturas de fusão e ebulição de uma substância podem ser obtidas através de uma técnica designada por **análise térmica**.

Curvas de aquecimento, como a da figura 3.32 são bastante úteis para estudar transições de fase. Quando uma amostra sólida é aquecida a sua temperatura sobe gradualmente até atingir o ponto A. Neste ponto o sólido começa a fundir. Durante esse processo (A→B), o calor é absorvido, mas a temperatura mantém-se constante. Uma vez no estado líquido, a temperatura volta a subir até ao ponto C, devido à agitação térmica das partículas. O processo de vaporização é similar, entre C e D. Quando todas as moléculas estão no estado gasoso, a temperatura volta a subir.

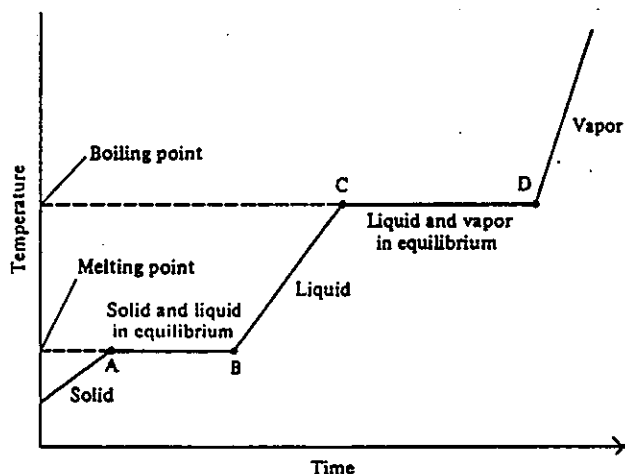


Figura 3.23. Curva típica de aquecimento de um sólido

As curvas de arrefecimento são semelhantes, excepto para materiais amorfos.

No esquema seguinte mostram-se as várias transições de fase possíveis, que uma substância pode apresentar:

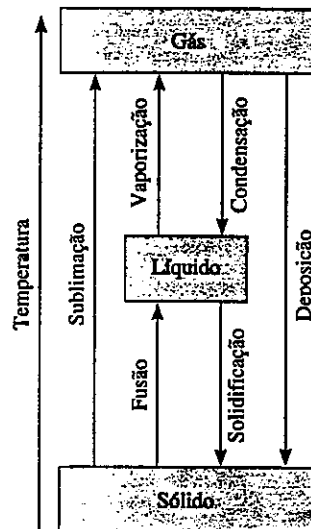


Figura 3.24. Transições de fase num material

CAPÍTULO III

FORÇAS INTERMOLECULARES e ESTADOS CONDENSADOS DA MATÉRIA

3.1. Forças Intermoleculares

As forças atractivas entre moléculas são designadas por **forças intermoleculares**. Estas forças são responsáveis pela existência de estados condensados da matéria, como líquidos e sólidos, e condicionam em grande parte as suas propriedades.

Consideremos uma dada porção de gelo (água no estado sólido) que é aquecido. À temperatura de 0 °C o gelo vai **fundir**, a temperatura constante, até toda a água passar ao estado líquido. Se continuarmos a aquecer a água, a temperatura vai subir gradualmente, até atingir 100 °C, temperatura à qual a água entra em **ebulição**. Toda a água passa então ao estado gasoso, encontrando-se as moléculas separadas umas das outras.

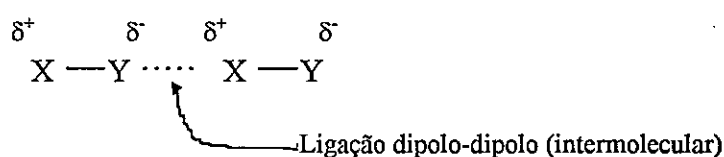
Em todo este processo apenas ocorrem **transformações físicas**, pois a identidade das moléculas não foi alterada, isto é, não foram quebradas ligações químicas intramoleculares. O tipo de ligações quebradas foram **ligações intermoleculares** entre as moléculas.

Em suma, as ligações químicas intramoleculares ou primárias são as ligações covalente, iónica e metálica, enquanto as ligações intermoleculares ou secundárias são ligações físicas. Estas ligações são de menor energia que as ligações químicas.

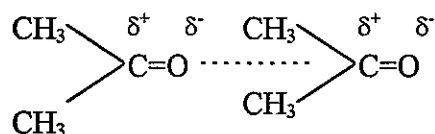
As ligações intermoleculares são também designadas por **ligações de van der Waals**, em honra do notável físico e químico holandês, prémio Nobel da Física em 1910. Vamos de seguida estudar os vários tipos de ligações intermoleculares.

3.1.1. Ligações dipolo-dipolo e dipolo-dipolo induzido

As ligações dipolo-dipolo ocorrem entre moléculas polares, e têm origem na atracção entre polos opostos de moléculas adjacentes. Podemos representar esta ligação da seguinte forma:



Na acetona, por exemplo, temos:



Quanto maior for o momento dipolar, e mais pequenas as moléculas, maior a força da atracção dipolo-dipolo.

As ligações dipolo-dipolo induzido, são devidas à acção de uma molécula polar sobre uma molécula apolar. A distribuição electrónica desta última vai ser distorcida por acção da força exercida pela molécula polar, induzindo-lhe um dipolo instantâneo.

Quanto maior o número de electrões numa molécula maior a **polarizabilidade**, e mais facilmente é induzido um dipolo. A polarizabilidade é uma medida da facilidade com que a distribuição electrónica de um átomo neutro ou molécula pode ser distorcida.

A origem destas forças é a atracção electrostática entre cargas de sinal contrário. As forças **ião-dipolo**, que ocorrem entre um ião (catião ou anião) e uma molécula polar, também são forças de Coulomb. A **hidratação**, que referiremos adiante, é um exemplo de uma interacção ião-dipolo.

3.1.2. Forças de dispersão de London

Podemos agora colocar a seguinte questão: que tipo de ligações existem entre moléculas apolares? De facto, o metano, CH_4 , e o azoto, N_2 , são exemplos de moléculas apolares, que são gases à temperatura e pressão ambiente. Contudo estes gases podem ser liquefeitos. O tipo de ligações que ocorre entre moléculas apolares é designado por **ligações de London**.

As ligações de London têm origem em assimetrias momentâneas nas nuvens electrónicas das moléculas, que actuam como dipolos fracos instantâneos. Este tipo de ligação ocorre em todas as moléculas, apolares ou polares.

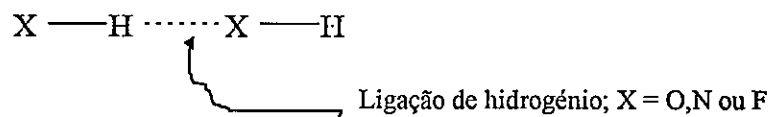
As forças de London podem ser mais fortes do que as dipolo-dipolo em moléculas com grandes nuvens electrónicas. Com efeito, as forças de London são tanto mais fortes quanto maior a nuvem electrónica, ou seja, quanto maior a polarizabilidade.

Para realçar a importância das forças de London, considerem-se os seguintes compostos apolares: o CF_4 é um gás, o CCl_4 é um líquido, e o Cl_4 é um sólido à pressão e temperatura ambiente. O ponto de fusão aumenta

com o aumento das forças de London. O tetracloreto de iodo é a mais volumosa destas moléculas.

3.1.3. Ligações de hidrogénio e relação com a estrutura da água

A **ligação de hidrogénio** é um tipo especial de ligação dipolo-dipolo e ocorre entre um átomo de hidrogénio e átomos bastante electronegativos, como o O, N ou F.



Este tipo de ligação ocorre por exemplo entre as moléculas de água no estado sólido ou líquido. De todas as ligações intermoleculares é aquela que é mais forte.

A importância das ligações de hidrogénio pode ser reconhecida pelo estudo da temperatura de ebulição de várias substâncias. A temperatura de ebulição de uma série de compostos semelhantes, contendo elementos do mesmo grupo, aumenta geralmente com a massa molar do composto. No entanto, para compostos que apresentam ligações de hidrogénio, como o NH_3 , HF ou H_2O , este comportamento é invertido, como se mostra na figura 3.1:

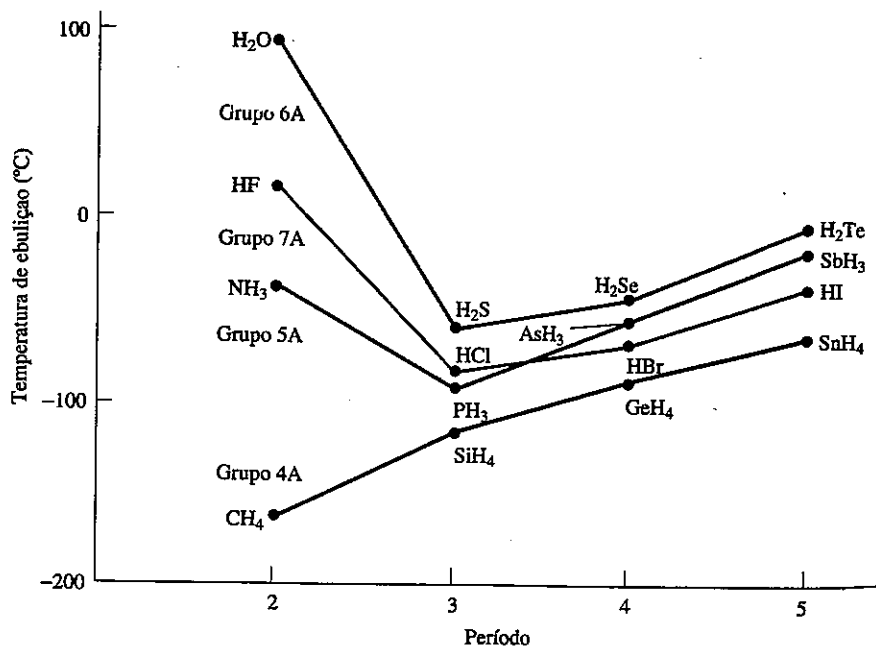


Figura 3.1. Temperatura de ebulição de vários hidretos. Os compostos que têm ligações de hidrogénio apresentam temperaturas de ebulição invulgarmente elevadas.

O ponto de ebulição da água, à pressão atmosférica, é bastante elevado, tendo em conta o tamanho das moléculas, devido à existência de ligações de hidrogénio, que requerem maior energia para quebrarem.

Na figura seguinte encontra-se esquematizada a **estrutura da água**, no estado sólido. Cada molécula de água encontra-se ligada a quatro outras moléculas através de ligações de hidrogénio.

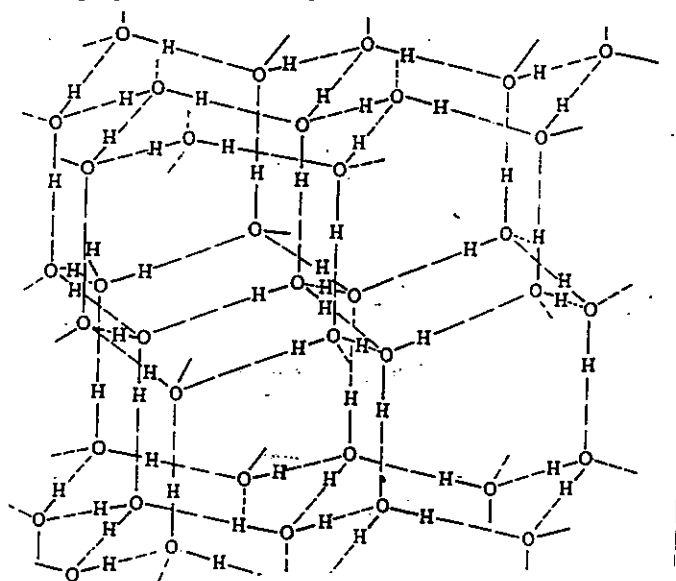


Figura 3.2. Estrutura da água no estado sólido

Devido à sua estrutura aberta, com bastantes espaços vazios entre as moléculas, a água apresenta um conjunto de propriedades muito especiais. As ligações de hidrogénio conferem à água uma **capacidade calorífica elevada, calor de vaporização elevado**, etc. A capacidade calorífica elevada permite à água absorver (ou ceder) grandes quantidades de calor, sem sofrer variação de temperatura significativa. Isto deve-se à energia poder ser 'armazenada' nas ligações de hidrogénio. Este é um dos aspectos essenciais à vida, permitindo nomeadamente a manutenção do clima temperado na Terra.

Na figura seguinte mostra-se a variação da **densidade da água** com a temperatura. Repare-se que ao contrário de todos os outros líquidos, a densidade do sólido (gelo) é mais baixa do que a do líquido (ou se quisermos, o volume molar é maior).

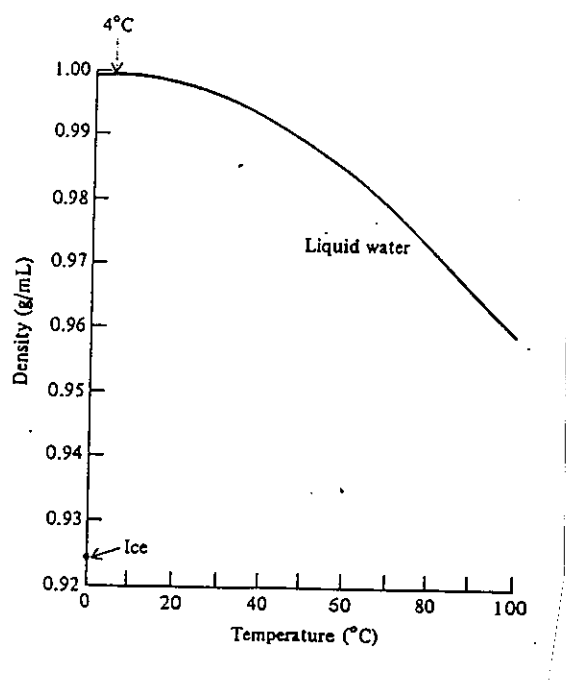
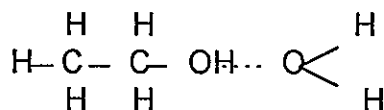


Figura 3.3. Variação da densidade da água com a temperatura

Esta característica única da água deve-se mais uma vez à existência de ligações de hidrogénio entre as moléculas de água. Durante o processo de fusão algumas destas ligações são quebradas, permitindo o 'aproximar' das moléculas, o que aumenta a densidade. Só a partir de $\sim 4^{\circ}\text{C}$ é que o aumento de temperatura faz diminuir a densidade, tal como nos outros líquidos, devido à agitação térmica das partículas.

A água é igualmente um excelente solvente para vários tipos de solutos iónicos e polares. A **hidratação de não-electrólitos** (substâncias que dissolvidas em água não conduzem a electricidade) faz-se sobretudo através da formação de ligações de hidrogénio entre o soluto e a água. Um exemplo é a interacção entre o etanol (ou álcool etílico) e a água:



A **hidratação iónica** é a que envolve interacções mais fortes. O ião tende a atrair as moléculas de água para o seu redor, através de **ligações ião-dipolo**. Na figura seguinte mostra-se a estrutura de um catião hidratado, em solução aquosa:

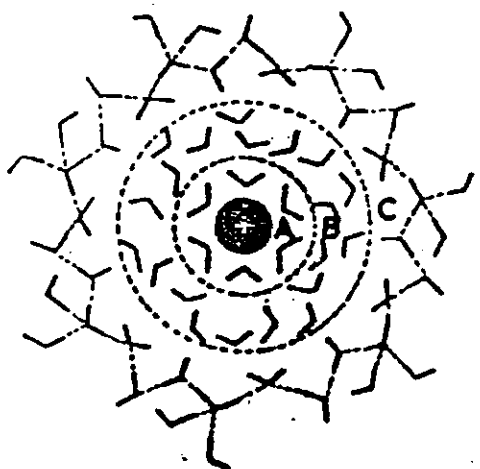


Figura 3.4. Estrutura de um ião em solução

Na tabela seguinte encontram-se os pontos de fusão e de ebulição de algumas substâncias. Repare-se nas temperaturas elevadas para a água, quando comparada com uma molécula semelhante em estrutura, como o H_2S :

Substância	Temperatura de fusão/K	Temperatura de ebulição/K
He	1	4
N_2	63	77
H_2S	187	213
PCl_3	178	348
H_2O	273	373
SnBr_4	303	480
Hg	234	630
NaCl	1074	1734
Cu	1360	2870
Si	1685	3540
SiC	2700	?
ZrC	3540	?

Deixa-se ao aluno o cuidado de verificar o tipo de ligações químicas e ligações intermoleculares existentes em cada caso, e relacionar com as temperaturas de fusão e ebulição. Voltaremos a este aspecto mais adiante.

3.2. O estado líquido

Já referimos atrás alguns aspectos referentes à estrutura da água. A estrutura e propriedades dos líquidos são em grande parte determinadas

pelas forças intermoleculares. Algumas das propriedades importantes dos líquidos são a sua **tensão superficial, viscosidade e pressão de vapor**.

3.2.1. Tensão superficial

A **tensão superficial** de um líquido, γ , é a quantidade de energia necessária para aumentar a área de superfície de um líquido, de uma unidade. As unidades de γ são o N m^{-1} . A tensão superficial é uma medida da 'força' existente à superfície de um líquido.

Quanto mais fortes as ligações intermoleculares maior a tensão superficial de um líquido. Uma das características da água, para além das já referidas, é precisamente a sua elevada tensão superficial, quando comparada com outros líquidos.

Na figura 3.5 compara-se a tensão superficial da água, um líquido polar, com um líquido apolar, o benzeno. No caso da água a atracção entre moléculas é grande, e esta tende a formar gotas sobre a superfície. No caso do benzeno, a tensão superficial é baixa, e este tende a 'espalhar-se' ao longo dessa superfície.

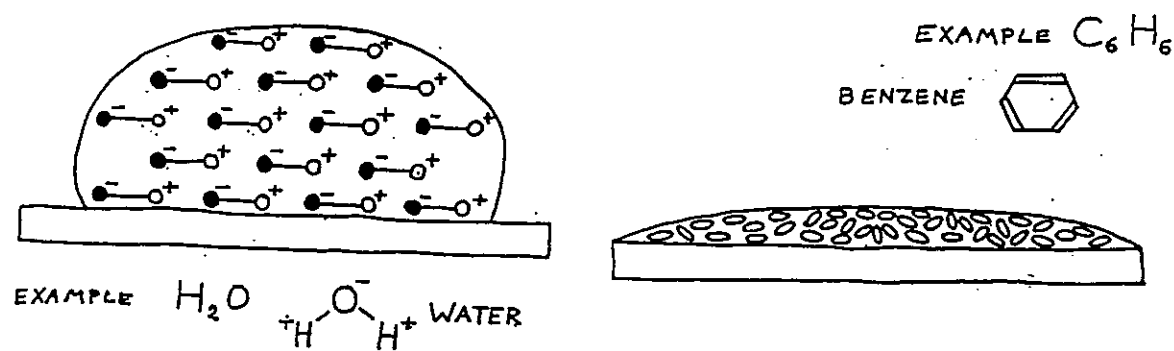


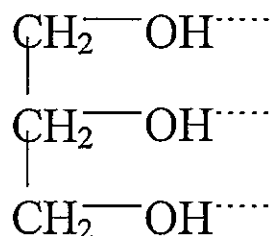
Figura 3.5. Efeito da diferença de tensão superficial na água e no benzeno.

3.2.2. Viscosidade

A viscosidade de um fluido, η , é uma medida da resistência que esse fluido oferece ao escoamento. As unidades de η são o Pa.s. Quanto maior a viscosidade mais lentamente flui o líquido.

Os líquidos que têm maiores forças intermoleculares também apresentam viscosidades mais elevadas. A água tem uma viscosidade superior à de muitos outros líquidos com moléculas de maior dimensão devido à formação de ligações de hidrogénio.

Outro exemplo interessante é o glicerol, cuja estrutura é a seguinte:



As ligações de hidrogénio entre os grupos OH explicam a viscosidade elevada para este líquido.

3.2.3. Pressão de vapor

As moléculas de um líquido estão em movimento constante. A uma dada temperatura, um certo número de moléculas consegue 'escapar' do estado líquido. A este processo chamamos **evaporação** ou **vaporização**. Quando se dá a evaporação as moléculas no estado gasosos exercem uma certa

pressão, designada por **pressão de vapor do líquido**. Atente-se na figura seguinte:

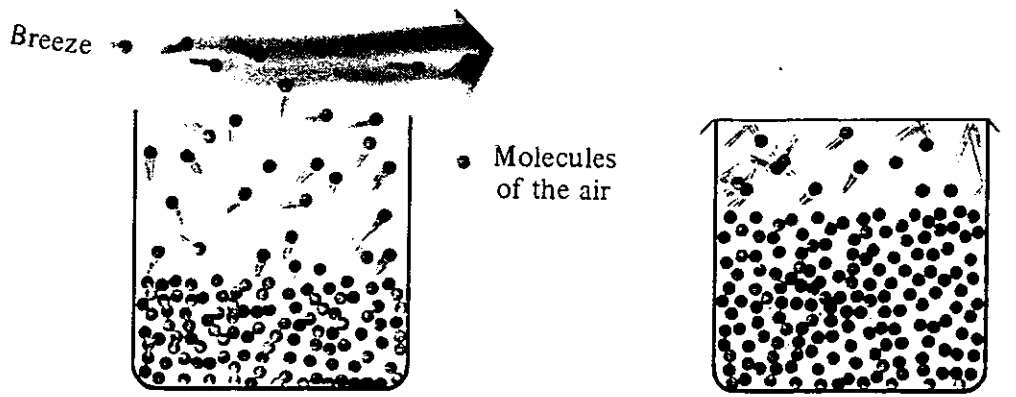


Figura 3.6. Vaporização de um líquido num recipiente aberto e num recipiente fechado

Se mantivermos um líquido num recipiente aberto, algumas das moléculas que passam ao estado de vapor vão escapando por acção mecânica da atmosfera. No entanto, se o recipiente for mantido fechado, estabelece-se um equilíbrio entre o número de moléculas que evapora, e o número de moléculas que regressam ao estado líquido-condensação. As moléculas que permanecem no estado gasoso exercem uma pressão que é precisamente a pressão de vapor do líquido.

A pressão de vapor de qualquer líquido aumenta com a temperatura. Para qualquer líquido, existe uma temperatura para a qual este entra em **ebulição**. A temperatura de ebulição de um líquido é a temperatura para a qual a pressão de vapor do líquido é igual à pressão exterior exercida. Se a pressão exterior for 1 atmosfera então trata-se da **temperatura de ebulição normal** do líquido.

Na figura 3.7. mostra-se a variação da pressão de vapor com a temperatura para o éter etílico, a água e o mercúrio (um metal que é líquido à temperatura ambiente). A água, por exemplo, entra em ebulição a 100 °C, quando a sua pressão de vapor iguala a pressão exterior de 1 atmosfera.

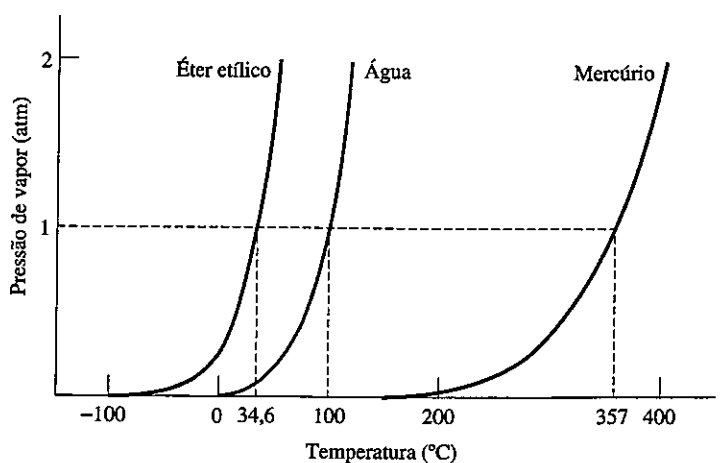


Figura 3.7. Variação de pressão de vapor de três líquidos com a temperatura, e respectivas temperaturas de ebulição normal.

Quanto mais baixa a temperatura de ebulição mais volátil é um líquido. Dois líquidos com temperaturas de ebulição diferentes podem ser separados por um processo designado por **destilação**. Numa destilação, dois ou mais líquidos são aquecidos até o componente mais volátil entrar em ebulição. O líquido depois de evaporado é condensado e recolhido noutra recipiente. Na figura seguinte encontra-se um dispositivo experimental para a destilação de uma mistura de líquidos:

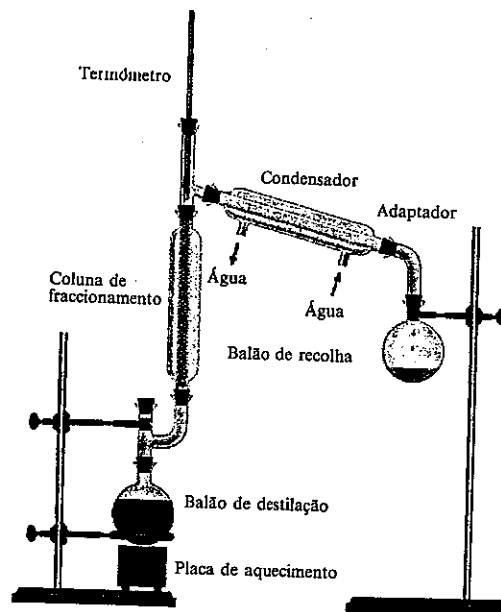


Figura 3.8. Dispositivo experimental para uma destilação.

3.3. Estrutura de sólidos

Os sólidos podem ser divididos em duas categorias: **sólidos cristalinos** e **sólidos amorfos**. Um sólido cristalino, como o gelo ou o NaCl, possui uma estrutura regular no espaço, contrariamente aos sólidos amorfos.

3.3.1. Redes de Bravais

Um **crystal** pode ser definido como um sólido composto de átomos ordenados de forma periódica, numa estrutura tridimensional.

A **célula unitária** é a unidade fundamental, a partir da qual podemos construir todo o cristal, apenas mediante operações de simetria, como translação, rotação ou inversão.

Na figura seguinte encontra-se uma rede cristalina, e respectiva célula unitária. Esta é descrita em termos dos comprimentos das faces, a , b e c , e dos ângulos entre si, α , β e γ .

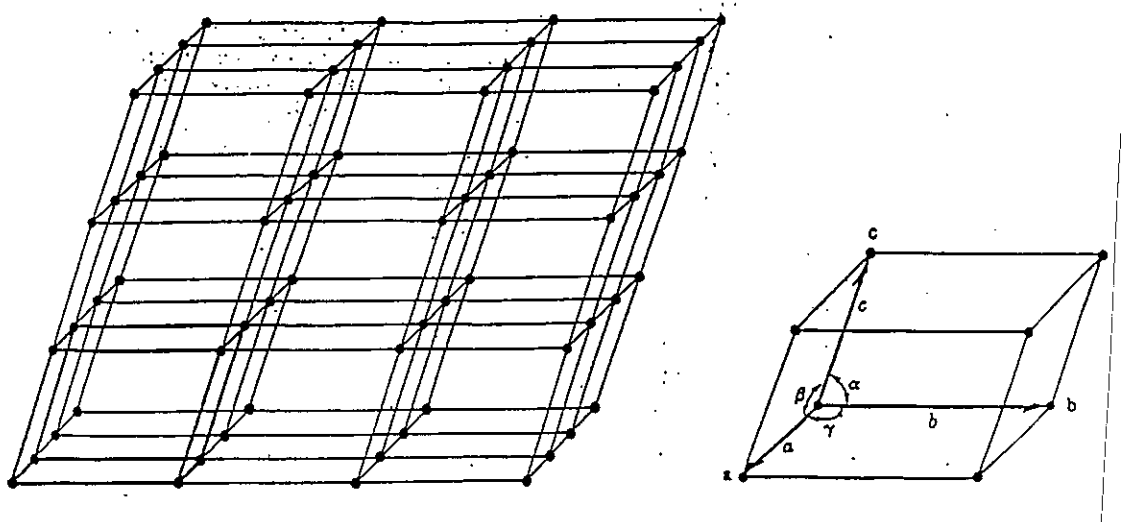


Figura 3.9. Rede cristalina e respectiva célula unitária.

Se, por exemplo, $a=b=c$, e $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, então a célula unitária é cúbica. Para diferentes valores destes parâmetros de célula podemos obter outras estruturas diferentes.

Existem apenas sete tipos diferentes de redes, correspondendo aos **sete sistemas cristalinos**. No entanto existem outros 'arranjos' que preenchem o requerimento de uma rede cristalina: todos os pontos têm uma vizinhança igual.

Em 1848, **Bravais** demonstrou que só existem 14 redes cristalinas possíveis, designadas por **redes de Bravais**. Na figura 3.10. encontram-se as 14 redes de Bravais, e na tabela seguinte os respectivos parâmetros de célula.

Sistema	Parâmetros de célula	Rede de Bravais	Símbolo
Cúbico	$a=b=c; \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	simples	P
		corpo centrado	I
		faces centradas	F
Tetragonal	$a=b \neq c; \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	simples	P
		corpo centrado	I
Ortorrômbico	$a \neq b \neq c; \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	simples	P
		corpo centrado	I
		base centrada	C
		faces centradas	F
Romboédrico	$a=b \neq c; \alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$	simples	R
Hexagonal	$a=b \neq c; \alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$	simples	P
Monoclínico	$a \neq b \neq c; \alpha=\gamma=90^\circ \neq \beta$	simples	P
		base centrada	C
Triclínico	$a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	simples	P

Os símbolos P,R,I,C e F representam o seguinte: distinguimos primeiro células primitivas ou simples (R,P) e não primitivas (outros símbolos). Células primitivas têm apenas um ponto de rede por célula, enquanto as outras têm mais do que um.

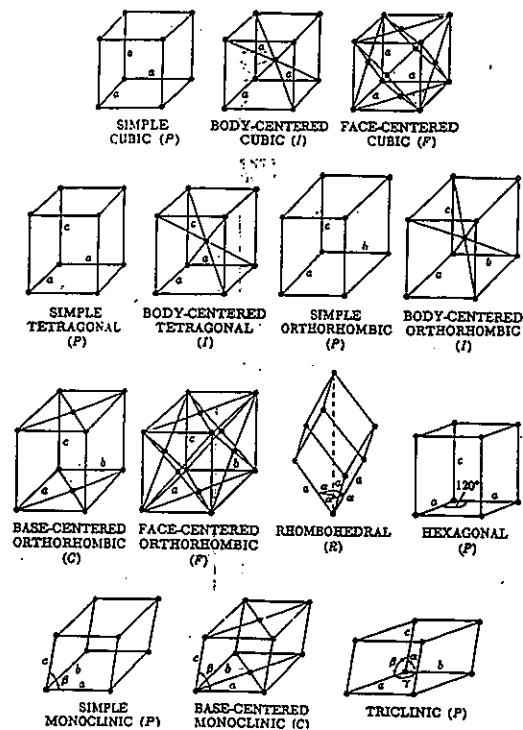


Figura 3.10. As 14 redes de Bravais

3.3.2. Caracterização de materiais cristalinos: difração de raios-X

Após uma breve apresentação das estruturas cristalinas, vamos agora referir uma técnica muito importante na caracterização destes materiais: a **difração de raios-X**. Esta técnica constitui o mais poderoso auxiliar na caracterização de materiais cristalinos.

A radiação X foi descoberta em 1895 por *Wilhelm Rontgen* ao observar que, quando raios catódicos atingiam metais e vidros, era emitida uma radiação não usual. Esta radiação era altamente energética e podia penetrar na matéria, como em metais, madeira ou no corpo humano. Também podia escurecer placas fotográficas, como a luz, e produzir fluorescência em várias substâncias. Uma vez que não era deflectida por um imã, não continha

partículas carregadas, contrariamente aos raios catódicos. Rontgen chamou-lhes raios X.

Em 1912, o físico alemão *Max von Laue*, sugeriu correctamente que, sendo o comprimento de onda da radiação X de dimensões comparáveis à distância entre os átomos e iões em redes cristalinas, estas poderiam difractor os raios X.

Na figura 3.11. mostra-se, num esquema bastante simplificado, a difracção de raios X por um cristal.

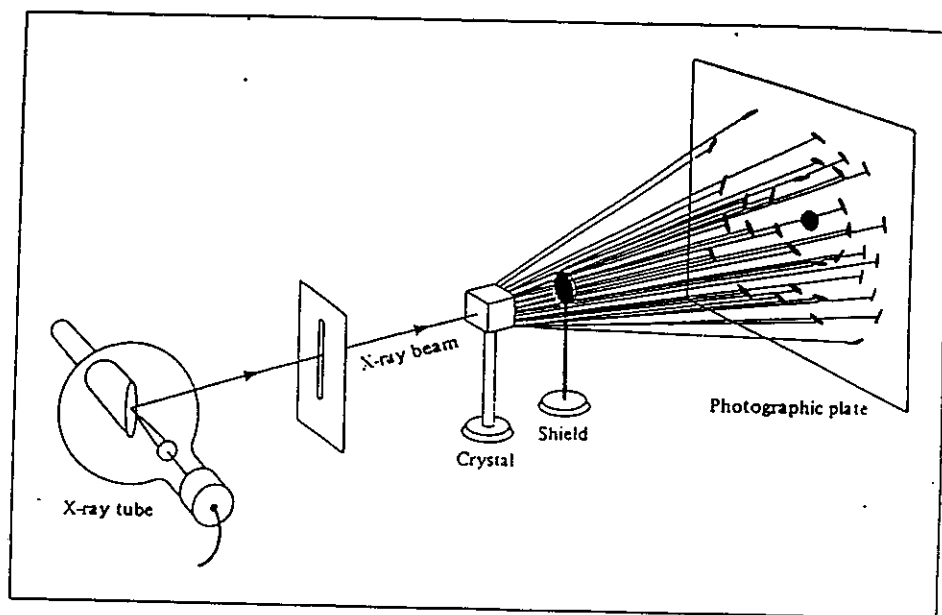


Figura 3.11. Dispositivo para difracção de raios X por um cristal

Para compreender como se origina a difracção de raios X por um cristal, consideremos a difracção por átomos em planos paralelos de uma rede cristalina (figura 3.12)

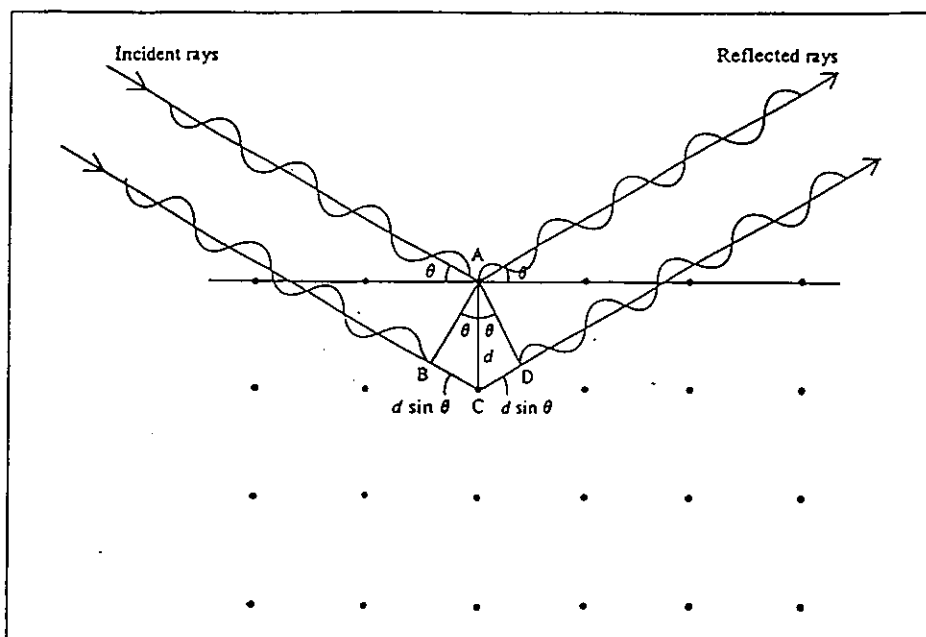


Figura 3.12. Difracção de raios X por duas camadas de átomos paralelas

Inicialmente os raios incidentes estão em fase. A onda acima é difractada por um átomo da primeira camada, enquanto a outra onda é difractada por um átomo da segunda camada. Os raios difractados que estão em fase são reforçados (interferência construtiva). Os raios difractados fora de fase dão origem a interferências destrutivas.

De modo a ficarem em fase, a distância extra que a segunda onda tem de percorrer deve ser um múltiplo inteiro do comprimento de onda da radiação, λ isto é:

$$BC + CD = 2 d \sin \theta = n\lambda$$

com $n = 1, 2, 3, \dots$, e onde θ é o ângulo entre a radiação X e o plano do cristal e d é a distância entre planos sucessivos. Esta é a equação fundamental da difracção de raios X, e é designada por **equação de Bragg**.

A difracção de raios X oferece a forma mais poderosa de determinar comprimentos de ligação e ângulos de ligação entre átomos, no estado sólido. Pode ser aplicada quer a materiais cristalinos, quer a materiais não cristalinos, isto é, a sólidos amorfos.

3.3.3. Estruturas compactas

Vamos agora referir mais em pormenor as **estruturas compactas** de materiais sólidos. O grau de compacticidade encontra-se associado à fracção de espaço ocupado pela matéria.

Existem dois tipos de estrutura compacta: a estrutura de **empacotamento hexagonal denso** (HCP de 'hexagonal close packed'), e a estrutura de **empacotamento cúbico denso** ou **cúbica de faces centradas** (FCC de 'face centered cubic').

Estas estruturas surgem nos sólidos correspondentes ao gases inertes e nos materiais metálicos. A disposição de uma camada de átomos no plano horizontal mostra a posição dos vários átomos. Cada átomo está em contacto com seis outros átomos vizinhos:

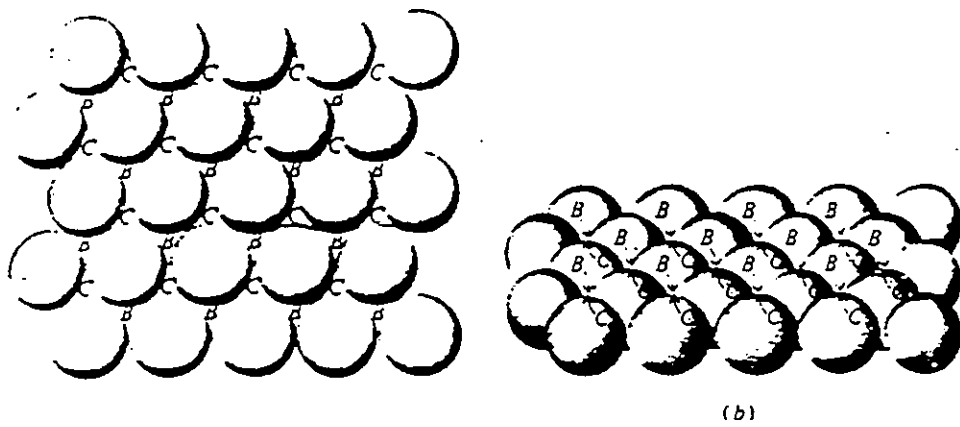


Figura 3.13 . Esferas com arranjo de empacotamento denso: uma camada (A) vista de cima (a) e vista oblíqua (b)

Pode-se prosseguir o empacotamento com uma segunda camada de átomos. Para ser estável, a posição dos átomos na segunda camada deve corresponder a uma posição intersticial:

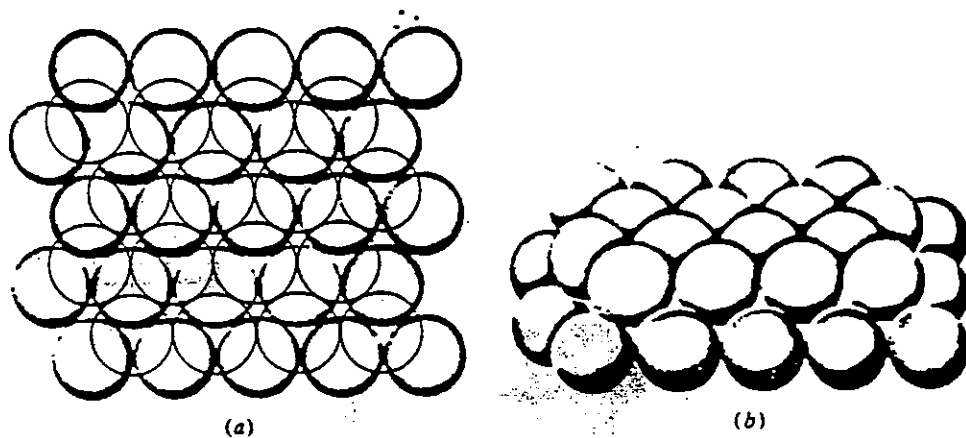


Figura 3.14. Esferas com arranjo de empacotamento denso: duas camadas (AB). Vista de cima (a) e vista oblíqua (b)

O ordenamento da terceira camada pode agora ser realizado de duas formas possíveis. Os átomos podem preencher as posições intersticiais da segunda camada, ficando assim directamente sobre as posições da 1ª camada, dando origem à estrutura hexagonal densa (HCP). Em alternativa,

podem preencher as posições intersticiais de modo a ficarem sobre as posições intersticiais da 1ª camada, dando origem à estrutura cúbica densa, ou de faces centradas (FCC).

Chamando A, B e C às três camadas, a estrutura HCP tem a sequência de camadas A,B,A,B,A,...e a FCC tem a sequência A,B,C,A,B,C,A,...Isto é mostrado na figura seguinte:

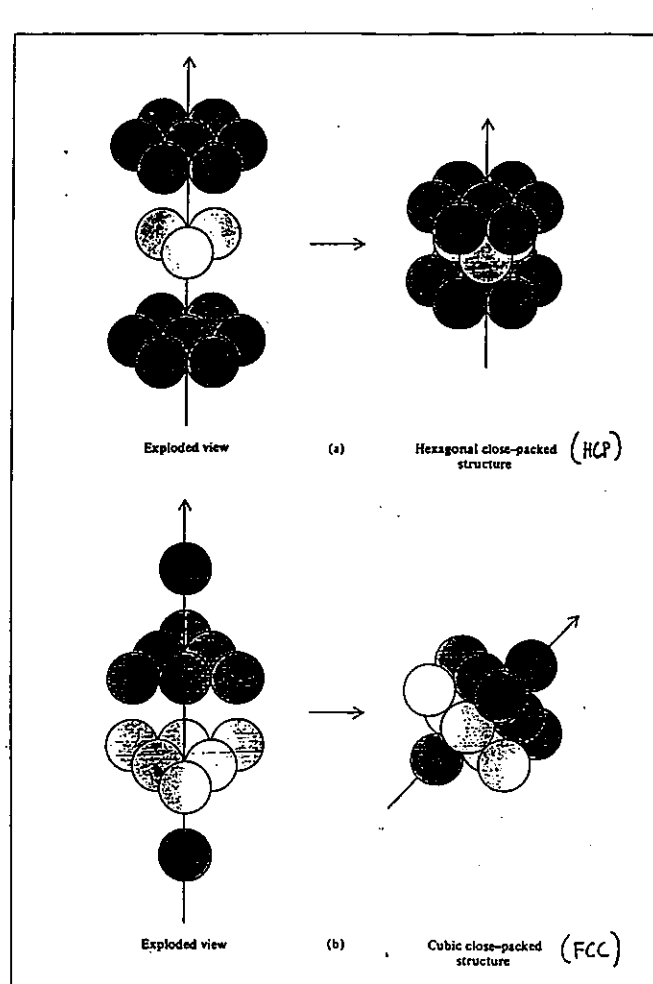


Figura 3.15. Empacotamento de átomos nas estruturas HCP e FCC

Em qualquer destas estruturas densas, a coordenação é 12, isto é, cada átomo no interior do cristal está rodeado por 12 outros átomos.

Na figura seguinte mostra-se a relação entre os raios atômicos, r , e o parâmetro de célula unitária, a , para as estruturas cúbica simples, cúbica de corpo centrado e cúbica de faces centradas:

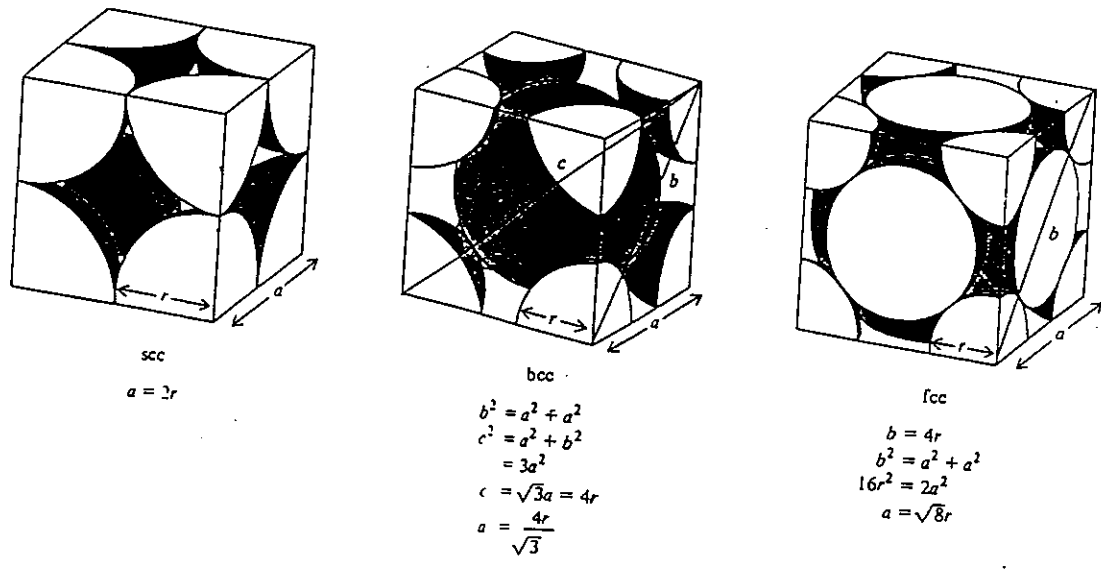


Figura 3.16. Relação entre o parâmetro a da célula unitária e o raio atômico, para as estruturas cúbica simples (scc), cúbica de corpo centrado (bcc) e cúbica de faces centradas (fcc)

A **eficiência de empilhamento** é a percentagem de célula unitária ocupada pelos átomos, e é uma grandeza importante, pois está relacionada com a densidade dos materiais.

A eficiência de empilhamento nas três estruturas da figura acima é respectivamente, 52%, 68% e 74%. Vejamos como podemos calcular estes valores. Para o caso da estrutura cúbica simples, temos apenas um átomo por célula unitária. O volume ocupado por esse átomo é dado por:

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{a}{2} \right)^3$$

O volume da célula unitária é evidentemente a^3 . A eficiência de empilhamento é então dada por:

$$\begin{aligned} \% &= \frac{\text{volume das esferas na célula}}{\text{volume da célula}} \times 100 \\ &= \frac{4\pi(a/2)^3}{3a^3} \times 100 \\ &= \frac{4\pi a^3}{24a^3} \times 100 = \frac{\pi}{6} \times 100 = 52\% \end{aligned}$$

Para a estrutura cúbica de corpo centrado temos dois átomos por célula unitária, logo a eficiência de empilhamento é dada por:

$$\% = \frac{2 \times \frac{4}{3} \pi \left(\frac{a\sqrt{3}}{4} \right)^3}{a^3} \times 100 = \frac{8\pi a^3 \sqrt{3}^3}{192 a^3} \times 100 = \frac{8\pi a^3 \sqrt{3}^3}{192 a^3} \times 100 = 68\%$$

Deixa-se ao aluno o cálculo para a estrutura FCC.

Alguns metais apresentam estruturas cúbicas de corpo centrado, como o Cr, Mo, ou V e de face centrada, como o Cu, Pb e Ni.

3.3.4. Tipos de cristais

A estrutura e propriedades dos cristais são determinadas pelo tipo de forças que mantêm as partículas ligadas, ou seja pelo tipo de ligações químicas e físicas envolvidas. Podemos classificar os cristais em quatro

categorias fundamentais: **iônicos, covalentes, moleculares e metálicos**. Na tabela seguinte comparam-se as propriedades gerais destes diferentes tipos de materiais.

Tipo de Cristal	Partículas nos pontos de rede	Ligações	Propriedades gerais	Exemplos
iônicos	catiões e aniões	iônica	duro e quebradiço ponto de fusão elevado mau condutor de calor e electricidade	NaCl LiF MgO etc.
covalentes	átomos	covalente	duro ponto de fusão elevado mau condutor de calor e electricidade	C diamante SiO ₂ quartzo etc.
moleculares	átomos moléculas	forças de van der Waals e ligações de hidrogénio	mole, ponto de fusão baixo mau condutor de calor e electricidade	CO ₂ H ₂ O SnBr ₄ açucar etc.
metálicos	átomos	metálica	moles e duros pontos de fusão baixos ou elevados bons condutores de calor e electricidade	Todos os metais Na Hg Fe Cu etc.

Os cristais iônicos são constituídos por espécies carregadas, sendo que os catiões e aniões têm geralmente tamanhos muito diferentes. A maioria dos cristais iônicos tem pontos de fusão muito elevados, o que evidencia a existência de forças de ligação muito fortes.

Nos cristais covalentes, os átomos mantêm-se ligados em arranjos tridimensionais extensos. Exemplos bem conhecidos são os dois alótropos do carbono, o **diamante** e a **grafite**. Na figura seguinte encontra-se a estrutura destas duas formas do carbono:

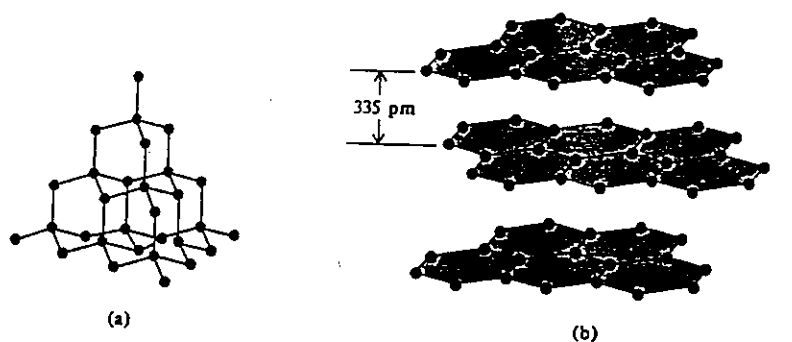


Figura 3.17. (a) Estrutura do diamante, (b) estrutura da grafite

No diamante existem apenas ligações covalentes simples entre os átomos de carbono, enquanto na grafite existem planos de átomos de carbono unidos entre si por forças de van der Waals fracas, e por isso a grafite é um bom condutor de electricidade em direcções ao longo dos planos dos átomos de carbono. Outro exemplo de um cristal covalente é o **quartzo** (SiO_2).

Os cristais moleculares são constituídos por moléculas e as forças de atracção entre as moléculas são forças de van der Waals ou ligações de hidrogénio. Como exemplos temos o iodo, I_2 , fósforo, P_4 ou enxofre, S_8 . O gelo é um cristal molecular com as moléculas de água unidas por ligações de hidrogénio. A maioria dos cristais moleculares funde a uma temperatura inferior a $100\text{ }^\circ\text{C}$.

Os cristais metálicos têm a estrutura cristalina mais simples de todas, uma vez que os pontos de rede estão ocupados por átomos todos iguais do mesmo elemento. As estruturas cristalinas dos metais são geralmente muito compactas, pelo que os metais são materiais bastante densos.

3.3.5. Sólidos amorfos

Vimos na introdução sobre estrutura de sólidos, que estes podem ser divididos em cristalinos ou amorfos. Os **sólidos amorfos** não possuem um arranjo tridimensional regular, contrariamente aos cristais. Alguns exemplos deste tipo de sólidos são os **vidros** e os **polímeros**.

Enquanto nos cristais as propriedades físicas apresentam descontinuidades na temperatura de fusão, para os sólidos amorfos não existe uma temperatura de fusão, mas sim uma sucessão de estados de fluidez variável, e que depende da temperatura e da 'história térmica' da substância, isto é, da forma como os aquecimentos e arrefecimentos foram feitos. A temperatura à qual o material se torna rígido designa-se por **temperatura de transição vítrea, T_g** .

3.3.5.1. Vidros

Os **vidros** são um dos materiais mais valiosos e versáteis para a nossa civilização. No entanto a sua utilização é muito antiga, remontando a ~1000 A.C.

O termo vidro é utilizado para descrever um material opticamente transparente e que é produto da fusão de materiais inorgânicos que arrefeceram até um estado rígido, **sem cristalização**. Em alguns aspectos

os vidros comportam-se mais como líquidos do que como sólidos. Os espectros de raios X mostram claramente que os vidros não têm arranjo periódico no espaço.

Existem mais de 800 tipos de vidros de utilização corrente. Na tabela seguinte encontram-se as características de alguns destes vidros.

Nome	Composição	Propriedades e utilização
Quartzo puro	100% SiO ₂	Baixo coeficiente de expansão térmica Transparente a uma gama larga de comprimentos de onda Utilizado em pesquisa óptica
Vidro Pyrex	SiO ₂ , 60-80% B ₂ O ₃ , 10-25% Al ₂ O ₃ , vestígios	Baixo coeficiente de expansão térmica Transparente à radiação no visível e IV mas não no ultravioleta. Utilizado como material de laboratório e de cozinha (forno)
Vidro normal	SiO ₂ , 75% Na ₂ O, 15% CaO, 10%	Facilmente atacado por agentes químicos Sujeito a choques térmicos Transmite a luz visível mas absorve o ultravioleta Utilizações comuns em janelas, garrafas..

Na figura 3.18. encontra-se esquematizado o quartzo cristalino e um vidro de quartzo, mostrando a diferença na ordenação dos átomos.

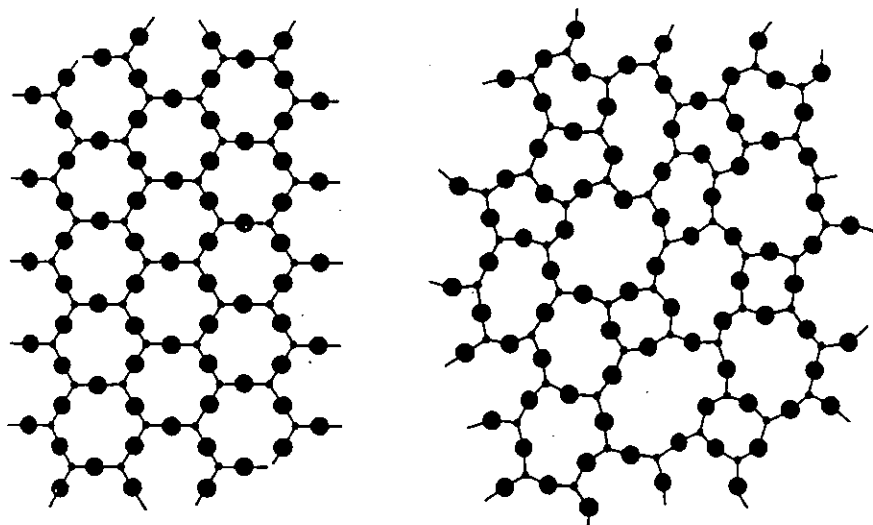


Figura 3.18. Representação a duas dimensões de (a) quartzo cristalino e (b) vidro de quartzo não cristalino. As esferas mais pequenas representam o silício.

As cores dos vidros são devidas à presença de óxidos metálicos. Por exemplo o vidro verde contém Fe_2O_3 ou CuO . O vidro amarelo contém óxido de urânio, UO_2 . O vidro azul contém óxidos de cobalto, CoO e de cobre CuO . O vidro vermelho contém pequenas partículas de ouro e cobre.

Embora o vidro de quartzo tenha propriedades muito convenientes, é muito dispendioso e de difícil produção, uma vez que são necessárias temperaturas da ordem dos $1700\text{ }^\circ\text{C}$. ($T_g \sim 1200\text{ }^\circ\text{C}$). Por isto, este vidro não é utilizado em garrafas, janelas etc. A adição de outros óxidos baixa sensivelmente a temperatura de transição vítrea, reduzindo os custos.

3.3.5.2. Polímeros

Dá-se o nome de **polímeros** a substâncias com cadeias moleculares extremamente longas. Estas podem ter até centenas de milhares de unidades de massa molecular, e são por isso designadas por **macromoléculas**.

Os polímeros podem ser divididos em duas classes: **naturais** ou **sintéticos**. Alguns exemplos de polímeros naturais são as proteínas, ácidos nucleicos, polisacarídeos, como a celulose, e borracha natural. Os polímeros sintéticos são também compostos orgânicos, dos quais alguns exemplos se encontram na tabela seguinte. Nestes polímeros, as cadeias macromoleculares resultam da repetição de um **monómero**, que é uma molécula mais pequena que dá origem ao polímero.

Monómero		Polímero	
fórmula	nome	nome e fórmula	usos
$H_2C=CH_2$	etileno	polietileno $--(CH_2-CH_2)--n$	Tubos de plástico Garrafas; isoladores eléctricos, brinquedos
$H_2C=\overset{H}{\underset{ }{C}}-CH_3$	propileno	$--(CH_2-\overset{H}{\underset{CH_3}{ }{C}})--n$	Embalagens Garrafas, etc.
$H_2C=\overset{H}{\underset{ }{C}}-Cl$	cloreto de vinilo	de cloreto de polivinilo (PVC) $--(CH_2-\overset{H}{\underset{Cl}{ }{C}})--n$	de Tubos, materiais de construção, roupas, etc.
$F_2C=CF_2$	tetrafluoretileno	Teflon $--(CF_2-CF_2)--n$	Material de laboratório Utensílios de cozinha isoladores eléctricos
$H_2C=C-\overset{\text{C}_6\text{H}_5}{\underset{ }{H}}$	estireno	poliestireno $--(CH_2-\overset{\text{C}_6\text{H}_5}{\underset{ }{C}})-n$	Contentores Isoladores térmicos Brinquedos, etc.
$H_2C=\overset{H}{\underset{ }{C}}-\overset{H}{\underset{ }{C}}=CH_2$ + estireno	butadieno	borracha de butadieno-estireno	Borracha sintética

3.4. Diagramas de fase de substâncias puras

Neste capítulo fizemos referência à estrutura de diversos materiais. Ficou evidente que a mesma substância pode existir nos diferentes estados de agregação, sólido, líquido ou gasoso, consoante as condições de pressão e temperatura. Cabe pois incluir neste capítulo alguma discussão sobre o **equilíbrio** entre as diferentes fases para uma mesma substância. A água, por exemplo, pode existir (ou coexistir) no estado sólido, líquido ou gasoso.

Se quisermos representar num único diagrama o conjunto de dados relativamente ao estado em que uma substância se pode encontrar, construímos **diagramas de fases** de pressão, p , em função da temperatura, T . Nestes diagramas estão representadas as condições de equilíbrio (coexistência) sólido/vapor, sólido/líquido e líquido/vapor, e as condições de p e T em que uma dada fase é mais estável.

3.4.1. Água

Na figura seguinte encontra-se o diagrama de fases para a água. Este diagrama, como foi referido, resume as condições para as quais a água pode existir no estado sólido, líquido ou gasoso. A linha que separa quaisquer duas regiões indica as condições em que as duas fases podem coexistir em equilíbrio.

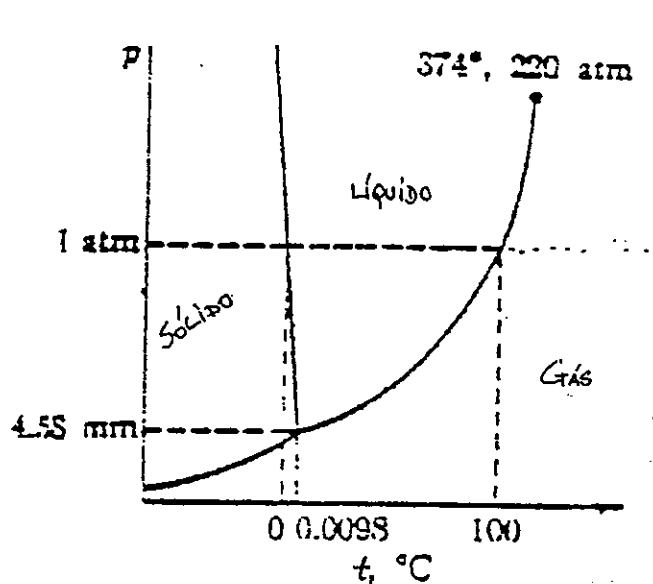


Figura 3.19. Diagrama de fases da água

O facto mais relevante é a inclinação negativa da curva de equilíbrio sólido/líquido, que se deve à variação negativa do volume, durante o processo de fusão. De facto, o volume molar da água líquida é inferior ao do gelo, o que faz da água uma substância com propriedades únicas. Isto deve-se à formação de ligações de hidrogénio entre as moléculas de água, como foi referido atrás. Parte dessas ligações são quebradas durante o processo de fusão, permitindo um melhor 'empacotamento' das moléculas, no estado líquido.

Analisando o diagrama de fases podemos constatar que a água **sublima** (passa directamente do estado sólido ao gasoso, sem passar pelo estado líquido) a pressões inferiores a 4.58 mm de Hg (~0.006 atm). Isto é aproveitado para a liofilização de alimentos e medicamentos permitindo a sua conservação por longos períodos de tempo.

3.4.2. Dióxido de carbono

Na figura seguinte encontra-se o diagrama de fases do CO₂:

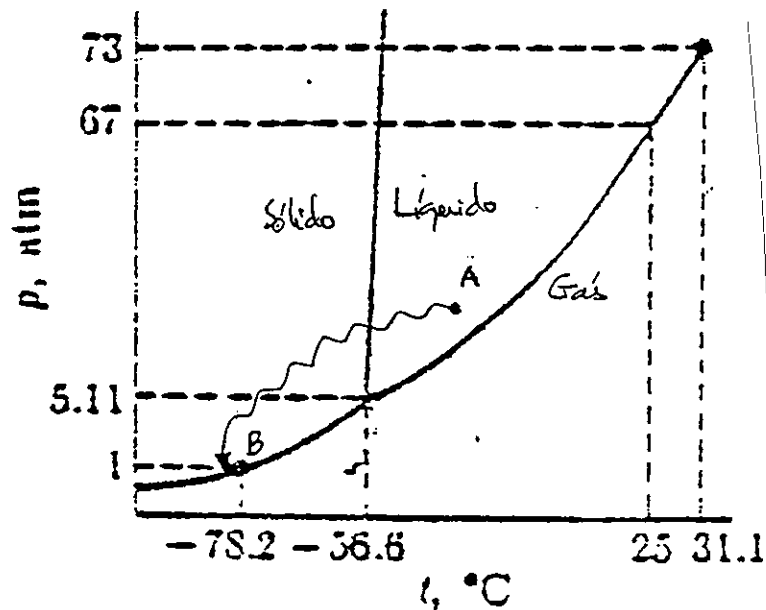


Figura 3.20. Diagrama de fases do dióxido de carbono

Neste caso $\Delta V_{\text{fusão}} > 0$, e a inclinação da curva de equilíbrio sólido/líquido é positiva. O CO₂ sólido sublima por aquecimento a pressões inferiores a 5.11 atm, por exemplo à pressão atmosférica. Isto é a base de funcionamento dos extintores de fogo de neve carbónica. Consideremos um cilindro onde se encontra CO₂ líquido, geralmente a pressões entre 8 e 20 atm (A). Ao abrir-mos a válvula, o líquido expande-se rapidamente sem absorver calor do exterior, pelo que solidifica, ficando num estado B (ver figura anterior). A temperatura da chama provoca então a sublimação, com libertação de CO₂ gasoso, o que impede a difusão de O₂, apagando a chama.

3.4.3. Hélio

O diagrama de fases do hélio é bastante diferente dos anteriores, como podemos constatar na figura seguinte:

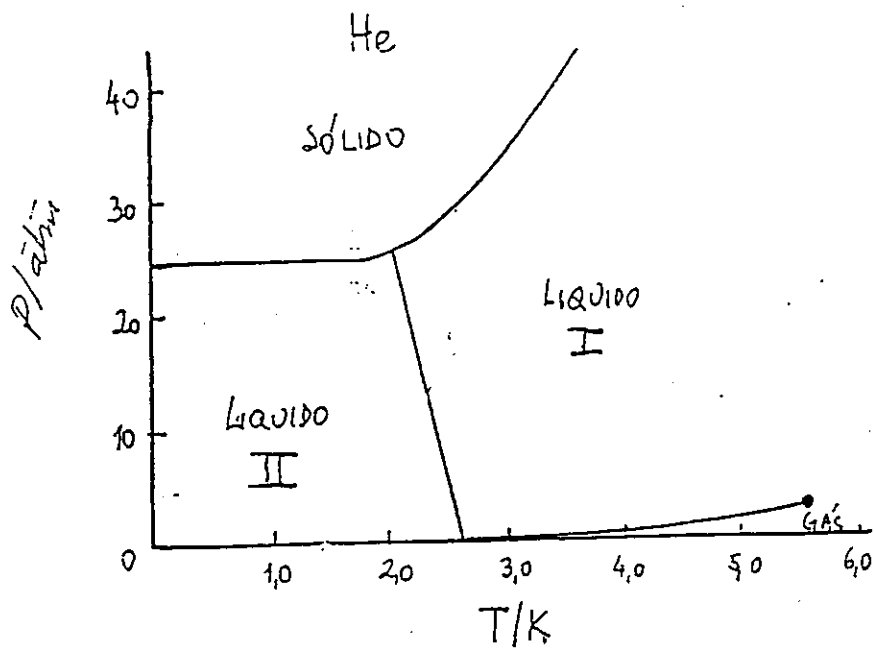


Figura 3.21. Diagrama de fases do He

É o único sistema em que podem coexistir duas fases líquidas em equilíbrio! Repare-se nas temperaturas extremamente baixas. A qualquer temperatura acima de 5 K o He é um gás.

3.4.4. Carbono

Outro diagrama de fases bastante interessante é o do Carbono. A fase mais estável à pressão e temperatura ambiente é a **grafite**. Na figura seguinte encontra-se o diagrama de fases do carbono:

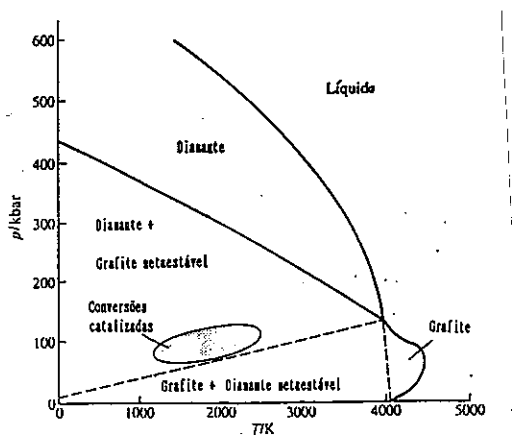


Figura 3.22. Diagrama de fases do carbono

Para produzir **diamante** é necessário, por exemplo, atingir a temperatura de 1500 K e $\sim 10^4$ atm. Contudo estas transformações são catalizadas por metais, como o níquel fundido, que vão contaminar o diamante, permitindo distingui-los do diamante natural (que é muito valioso!).

3.5. Análise térmica

As temperaturas de fusão e ebulição de uma substância podem ser obtidas através de uma técnica designada por **análise térmica**.

Curvas de aquecimento, como a da figura 3.32 são bastante úteis para estudar transições de fase. Quando uma amostra sólida é aquecida a sua temperatura sobe gradualmente até atingir o ponto A. Neste ponto o sólido começa a fundir. Durante esse processo (A→B), o calor é absorvido, mas a temperatura mantém-se constante. Uma vez no estado líquido, a temperatura volta a subir até ao ponto C, devido à agitação térmica das partículas. O processo de vaporização é similar, entre C e D. Quando todas as moléculas estão no estado gasoso, a temperatura volta a subir.

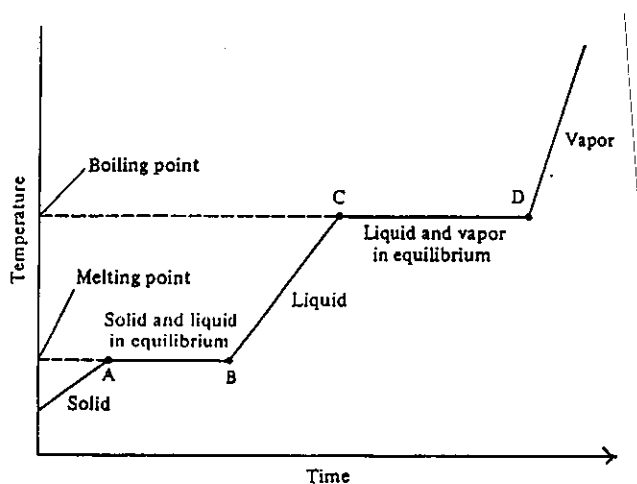


Figura 3.23. Curva típica de aquecimento de um sólido

As curvas de arrefecimento são semelhantes, excepto para materiais amorfos.

No esquema seguinte mostram-se as várias transições de fase possíveis, que uma substância pode apresentar:

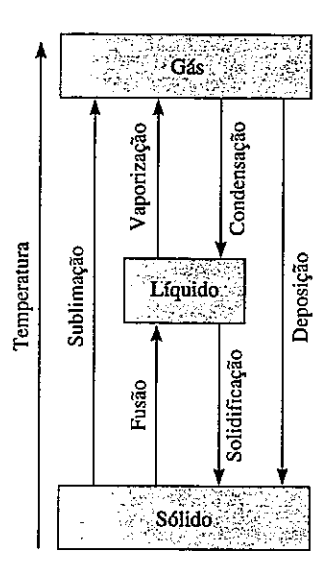


Figura 3.24. Transições de fase num material

© Valentim M.B. Nunes, Instituto Politécnico de Tomar, Jan/98

EQUILÍBRIO DE SOLUBILIDADE

O equilíbrio de solubilidade envolve a dissolução e precipitação de substâncias pouco solúveis. Este processo é um exemplo de *equilíbrio heterogéneo*, isto é, que envolve mais de que uma fase.

Sais solúveis e insolúveis

Um número significativo de sais, compostos iónicos, dissolvem-se em maior ou menor quantidade em água. Entre os sais bastante *solúveis* encontram-se quase todos os nitratos, cloratos e acetatos, os sais de metais alcalinos (Li^+ , Na^+ , K^+ ,...), e de amónio (NH_4^+), e os cloretos, iodetos e brometos, com excepção dos halogenetos de Cu^+ , Ag^+ , Pb^{2+} e Hg^{2+} . Os sulfatos também são solúveis, com excepção dos de Ca^{2+} , Ba^{2+} e Pb^{2+} .

Outros sais são bastante *insolúveis* em água. Nesta classe incluem-se quase todos os hidróxidos (OH^-), excepto os de metais alcalinos e alcalino-terrosos, os sulfuretos (S^{2-}) de metais de transição, os carbonatos (CO_3^{2-}), fosfatos (PO_4^{3-}) e arsenatos (AsO_4^{3-}), com excepção dos de metais alcalinos.

Produto de solubilidade

Para sais pouco solúveis estabelece-se facilmente um *equilíbrio* entre a fase sólida e uma solução do sal dissolvido. Tomemos como exemplo o carbonato de cálcio (CaCO_3). Se adicionarmos lentamente CaCO_3 a água pura verifica-se o seguinte: uma pequena quantidade de substância é dissolvida, enquanto o restante se deposita no fundo do recipiente, não sendo dissolvida. O CaCO_3 dissolvido fica então em equilíbrio com a fase sólida não dissolvida, como mostra a figura seguinte:

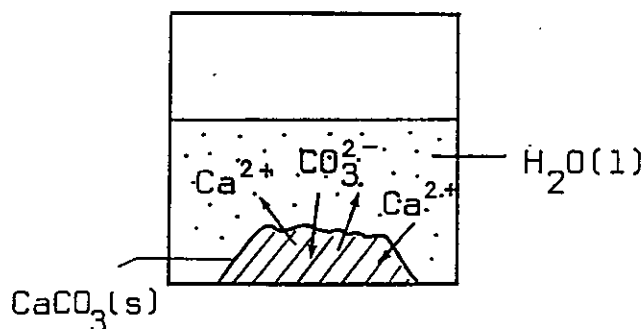
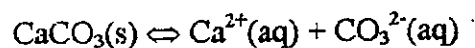


Figura 1. Equilíbrio químico entre os íons de Ca^{2+} e CO_3^{2-} e CaCO_3 não dissolvido.

Este equilíbrio é representado pela seguinte equação química:



A quantidade máxima de uma dada substância que é possível dissolver, a uma dada temperatura, é designada por *solubilidade* da substância. Geralmente a solubilidade é expressa em molaridade (mol/l) ou em g/l.

Uma solução contendo a quantidade máxima de substância que é possível dissolver diz-se *saturada*.

Considere-se agora uma solução saturada de cloreto de prata, AgCl. O equilíbrio de solubilidade pode ser representado por:



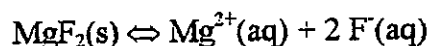
A constante de equilíbrio poderia então escrever-se da seguinte forma:

$$K = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}(\text{s})]}$$

A concentração de um sólido é uma constante, pelo que podemos reescrever a constante de equilíbrio simplesmente,

$$K_{ps} = [Ag^+][Cl^-]$$

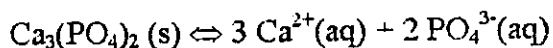
A constante de equilíbrio, com a nova notação K_{ps} , é designada por *produto de solubilidade* do sal. Para cada equilíbrio de solubilidade podemos escrever o respectivo produto de solubilidade. Este corresponde ao produto das concentrações molares dos iões, elevada ao respectivo coeficiente estequiométrico. Eis alguns exemplos:



$$K_{ps} = [Mg^{2+}][F^-]^2$$



$$K_{ps} = [Ag^+]^2[CO_3^{2-}]$$



$$K_{ps} = [Ca^{2+}]^3[PO_4^{3-}]^2$$

Na tabela seguinte encontram-se alguns produtos de solubilidade para vários compostos iónicos, a 25 °C:

Tabela 1: Produto de solubilidade de alguns compostos iônicos pouco solúveis, a 25 °C

Name	Formula	K_{sp}
Aluminum hydroxide	$Al(OH)_3$	1.8×10^{-33}
Barium carbonate	$BaCO_3$	8.1×10^{-9}
Barium fluoride	BaF_2	1.7×10^{-6}
Barium sulfate	$BaSO_4$	1.1×10^{-10}
Bismuth sulfide	Bi_2S_3	1.6×10^{-72}
Cadmium sulfide	CdS	8.0×10^{-28}
Calcium carbonate	$CaCO_3$	8.7×10^{-9}
Calcium fluoride	CaF_2	4.0×10^{-11}
Calcium hydroxide	$Ca(OH)_2$	8.0×10^{-6}
Calcium phosphate	$Ca_3(PO_4)_2$	1.2×10^{-26}
Chromium(III) hydroxide	$Cr(OH)_3$	3.0×10^{-29}
Cobalt(II) sulfide	CoS	4.0×10^{-21}
Copper(I) bromide	$CuBr$	4.2×10^{-8}
Copper(I) iodide	CuI	5.1×10^{-12}
Copper(II) hydroxide	$Cu(OH)_2$	2.2×10^{-20}
Copper(II) sulfide	CuS	6.0×10^{-37}
Iron(II) hydroxide	$Fe(OH)_2$	1.6×10^{-14}
Iron(III) hydroxide	$Fe(OH)_3$	1.1×10^{-36}
Iron(II) sulfide	FeS	6.0×10^{-19}
Lead(II) carbonate	$PbCO_3$	3.3×10^{-14}
Lead(II) chloride	$PbCl_2$	2.4×10^{-4}
Lead(II) chromate	$PbCrO_4$	2.0×10^{-14}
Lead(II) fluoride	PbF_2	4.1×10^{-8}
Lead(II) iodide	PbI_2	1.4×10^{-8}
Lead(II) sulfide	PbS	3.4×10^{-28}
Magnesium carbonate	$MgCO_3$	4.0×10^{-5}
Magnesium hydroxide	$Mg(OH)_2$	1.2×10^{-11}
Manganese(II) sulfide	MnS	3.0×10^{-14}
Mercury(I) chloride	Hg_2Cl_2	3.5×10^{-18}
Mercury(II) sulfide	HgS	4.0×10^{-54}
Nickel(II) sulfide	NiS	1.4×10^{-24}
Silver bromide	$AgBr$	7.7×10^{-13}
Silver carbonate	Ag_2CO_3	8.1×10^{-12}
Silver chloride	$AgCl$	1.6×10^{-10}
Silver iodide	AgI	8.3×10^{-17}
Silver sulfate	Ag_2SO_4	1.4×10^{-5}
Silver sulfide	Ag_2S	6.0×10^{-51}
Strontium carbonate	$SrCO_3$	1.6×10^{-9}
Strontium sulfate	$SrSO_4$	3.8×10^{-7}
Tin(II) sulfide	SnS	1.0×10^{-26}
Zinc hydroxide	$Zn(OH)_2$	1.8×10^{-14}
Zinc sulfide	ZnS	3.0×10^{-23}

A partir do produto de solubilidade podemos calcular a solubilidade de um sal. Por exemplo, para o CaCO_3 o produto de solubilidade é $K_{ps} = 4.5 \times 10^{-9}$. Tendo em atenção a equação para a dissolução do sal (pág. 2), verifica-se que por cada mole de sal dissolvido temos 1 mole de iões de Ca^{2+} e 1 mole de iões de CO_3^{2-} , isto é, as concentrações iónicas de equilíbrio são precisamente iguais à solubilidade do sal, s , em mol/l:

$$[\text{Ca}^{2+}]_{eq} = [\text{CO}_3^{2-}]_{eq} = s$$

Podemos então escrever:

$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = s \times s = s^2$$

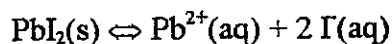
$$s = \sqrt{K_{ps}}$$

$$s = 6.7 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$$

ou

$$s = 6.7 \times 10^{-5} \text{ mol/l} \times 100 \text{ g/mol} = 6.7 \times 10^{-3} \text{ g/l}$$

Alguns sais, quando dissolvidos, dão origem a mais do que um catião ou anião. Consideremos como exemplo o iodeto de chumbo:



Neste caso, o produto de solubilidade é:

$$K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^{-}]^2$$

Cada mole de sal dissolvido origina 1 mole de íons Pb^{2+} e duas moles de íons I^- , pelo que podemos escrever:

$$[\text{Pb}^{2+}] = s$$

$$[\text{I}^-] = 2s$$

O produto de solubilidade vem então:

$$K_{ps} = s \times (2s)^2 = 4s^3$$

$$s = (K_{ps}/4)^{1/3}$$

$$s = 1.3 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$$

Vejamos agora como podemos prever se ao misturarmos duas soluções ocorre ou não precipitação de um sólido. Para isso tomamos de novo como exemplo o cloreto de prata, AgCl . Ao misturarmos duas soluções contendo íons Ag^+ e íons Cl^- , o produto das concentrações iônicas vai ser:

$$Q = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

Podem então ocorrer três situações:

- $Q < K_{ps}$, o que significa que a solução está *insaturada*, ou seja, não ocorre precipitação do AgCl
- $Q = K_{ps}$, o que significa que a solução está *saturada*
- $Q > K_{ps}$. Neste caso a solução está *sobresaturada* e vai ocorrer precipitação até que o produto das concentrações iônicas seja precisamente igual a K_{ps} .

Em *análise gravimétrica* utilizam-se concentrações elevadas de um dos reagentes de modo a originar um sal bastante insolúvel (K_{ps} muito pequeno!) que vai precipitar de forma quantitativa. Um exemplo é o doseamento de sulfatos num cimento, por precipitação do sulfato de bário, $BaSO_4$.

Efeito da Temperatura

Um dos factores que afecta a solubilidade de um sal é a *temperatura*. Se o processo de dissolução é *endotérmico*, a solubilidade do sal aumenta com a temperatura. Se o processo é *exotérmico*, então a solubilidade diminui com a temperatura. Existem ainda alguns casos em que o processo de solução é praticamente atérmico (sem transferências de calor). Na figura seguinte encontram-se alguns exemplos que mostram a variação da solubilidade de um sal com a temperatura:

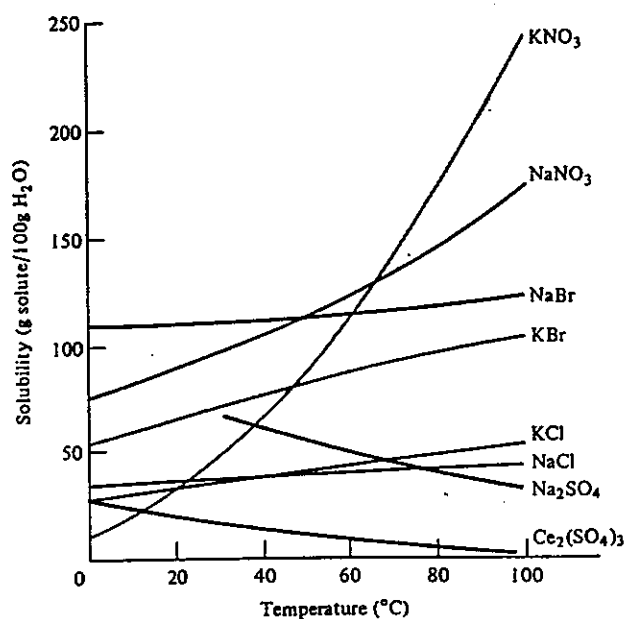


Figura 2. Efeito da temperatura na solubilidade de diferentes compostos iónicos

Efeito do ião comum

Tomemos de novo como exemplo o seguinte equilíbrio de solubilidade:



Se adicionarmos NaCl ao equilíbrio, estamos a adicionar Cl^- pelo que, pelo *Princípio de Le Chatelier*, o equilíbrio vai deslocar-se no sentido da formação de AgCl sólido, diminuindo a solubilidade deste sal. Generalizando, a solubilidade de um sal diminui sempre na presença de outro sal que contenha um dos iões comum. Este efeito é designado por *efeito do ião comum*.

Por outro lado, a solubilidade de um sal aumenta na presença de outras espécies capazes de formar complexos solúveis com um dos iões.

Para exemplificar o que acabamos de referir, vamos compara a solubilidade do AgCl, para o qual $K_{ps} = 1.8 \times 10^{-10}$, em água pura e numa solução 0.1 M de NaCl. Em água pura a solubilidade vem:

$$s = \sqrt{K_{ps}} = 1.3 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$$

Numa solução aquosa 0.1 M em NaCl temos:

$$[\text{Cl}^-]_{\text{eq}} = 0.1 + s'$$

$$[\text{Ag}^+]_{\text{eq}} = s'$$

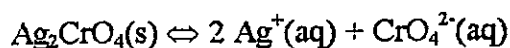
$$K_{ps} = (0.1 + s') \times s'$$

$$s' \approx K_{ps}/0.1 \approx 1.8 \times 10^{-8} \lll 1.3 \times 10^{-5}$$

A solubilidade do AgCl é cerca de 1000 vezes inferior na solução aquosa de NaCl relativamente a água pura.

Exercícios sobre equilíbrio de solubilidade

1. Calcular a solubilidade do cromato de prata, a 25 °C, conhecendo o produto de solubilidade que é $K_{ps} = 1.3 \times 10^{-12}$



2. Verificar se nalgum dos seguintes casos se forma um precipitado:
- Quando se misturam volumes iguais de soluções de CaCl_2 0.02 M e Na_2SO_4 0.0004 M.
 - Quando se misturam volumes iguais de soluções de CaCl_2 0.08 M e Na_2SO_4 0.02 M.
3. Calcular a solubilidade do hidróxido de alumínio, $\text{Al}(\text{OH})_3$ em água pura e numa solução 0.1 M em OH^- .
4. A solubilidade do fluoreto de cálcio, CaF_2 , em água a 18 °C é de 0.0016 g/cm³. Calcular o respectivo K_{ps} .
5. Calcular as concentrações iónicas numa solução saturada de BaSO_4 , a 25 °C.