

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

Texto de apoio à disciplina:

QUÍMICA APLICADA I (TAG)



Valentim M.B. Nunes

Tomar, 1997

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.)

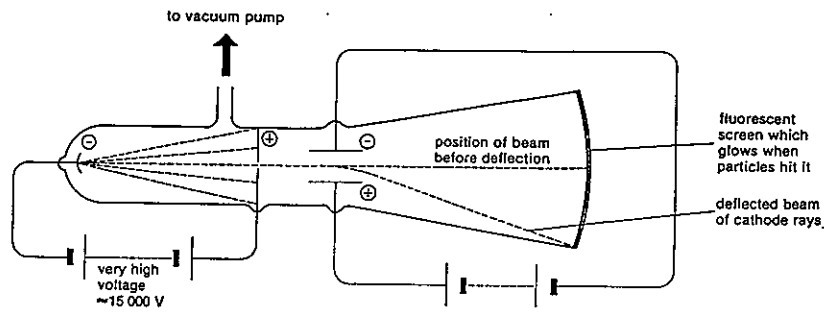


Figura 1.1. Deflexão de raios catódicos por meio de um campo eléctrico.

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.

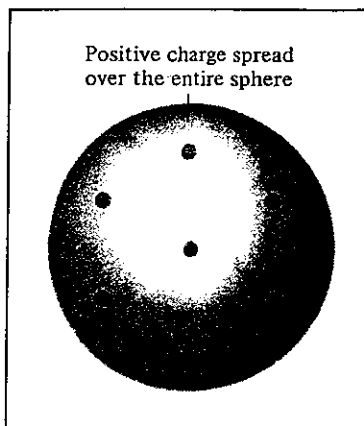


Figura 1.2. Modelo de Thomson para o átomo.

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.

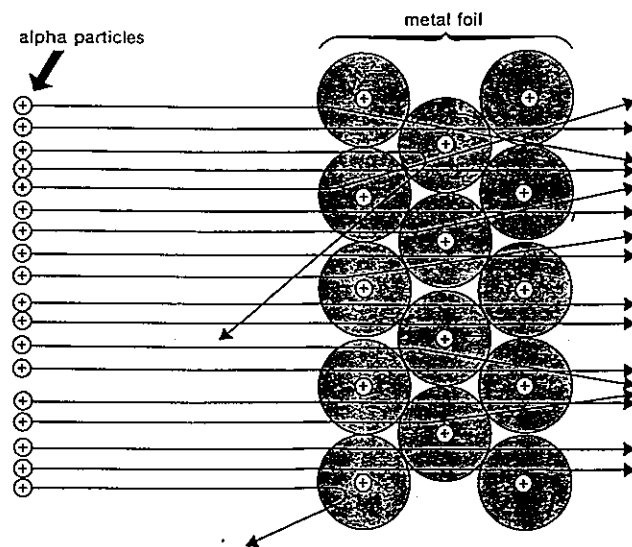


Figura 1.3. Experiência de Rutherford; maioria das partículas α atravessa uma película de ouro, apenas algumas mudam de direcção.

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 prótons 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).

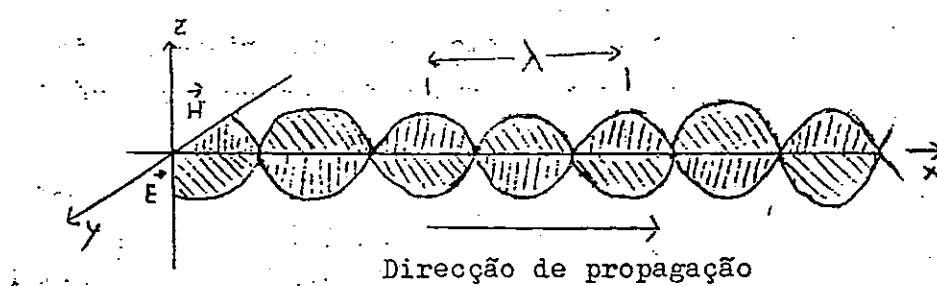


Figura 1.4. Raio luminoso polarizado; o campo eléctrico E vibra num plano perpendicular ao campo magnético H.

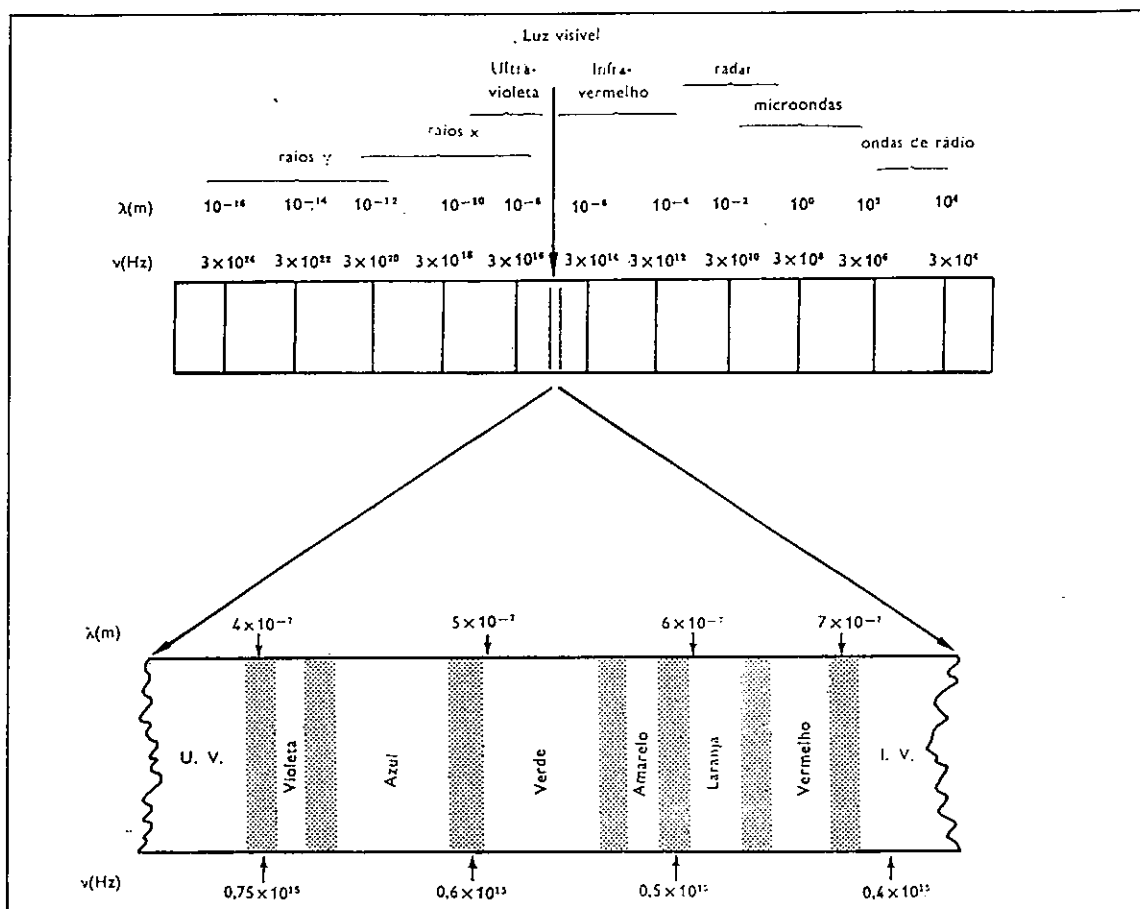


Figura 1.5. Espectro das radiações electromagnéticas. A luz visível é apenas uma pequena fracção do espectro, com comprimentos de onda entre os 400 e os 700 nm

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 **fotões**, 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.

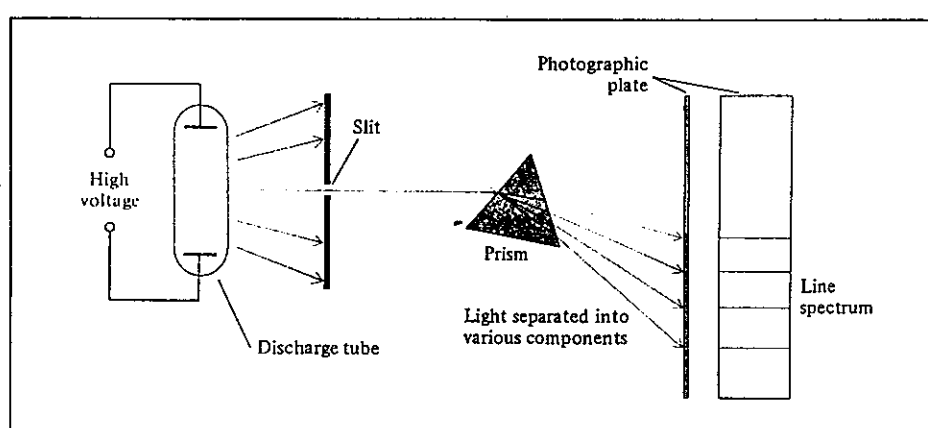


Figura 1.6. Montagem experimental para estudar o espectro de emissão de átomos e moléculas.

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, ν , de qualquer banda do espectro visível do hidrogénio podia ser dado pela fórmula empírica:

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

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

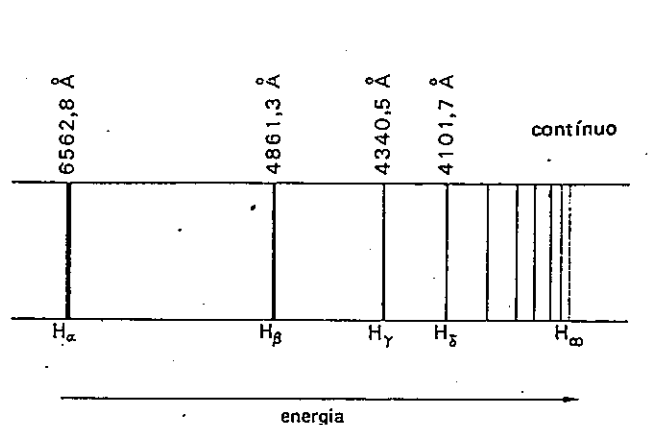


Figura 1.7. Espectro do hidrogénio na região do visível (série de Balmer)

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:

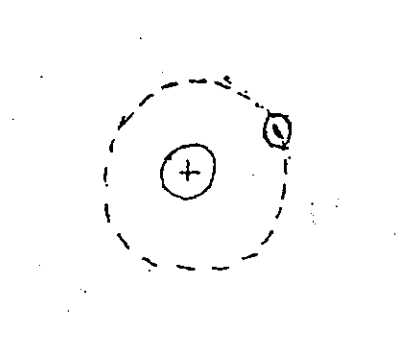


Figura 1.8. Modelo de Rutherford para o átomo de hidrogénio

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).

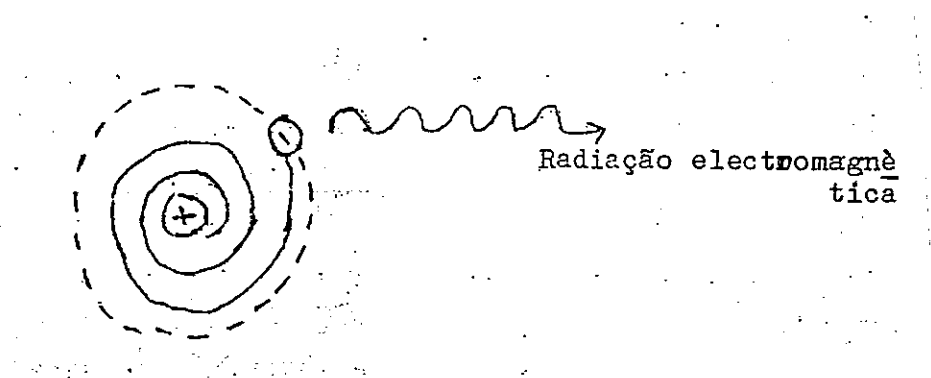


Figura 1.9. Emissão de radiação electromagnética pelo átomo de hidrogénio, segundo as ideias clássicas.

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 balanceado 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 fotão 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 fotão, cuja energia é dada por:

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

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

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

Esta expressão é análoga à equação empírica de Balmer, sendo a constante de Rydberg dada por $2\pi^2 me^4/ch^3$. 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:

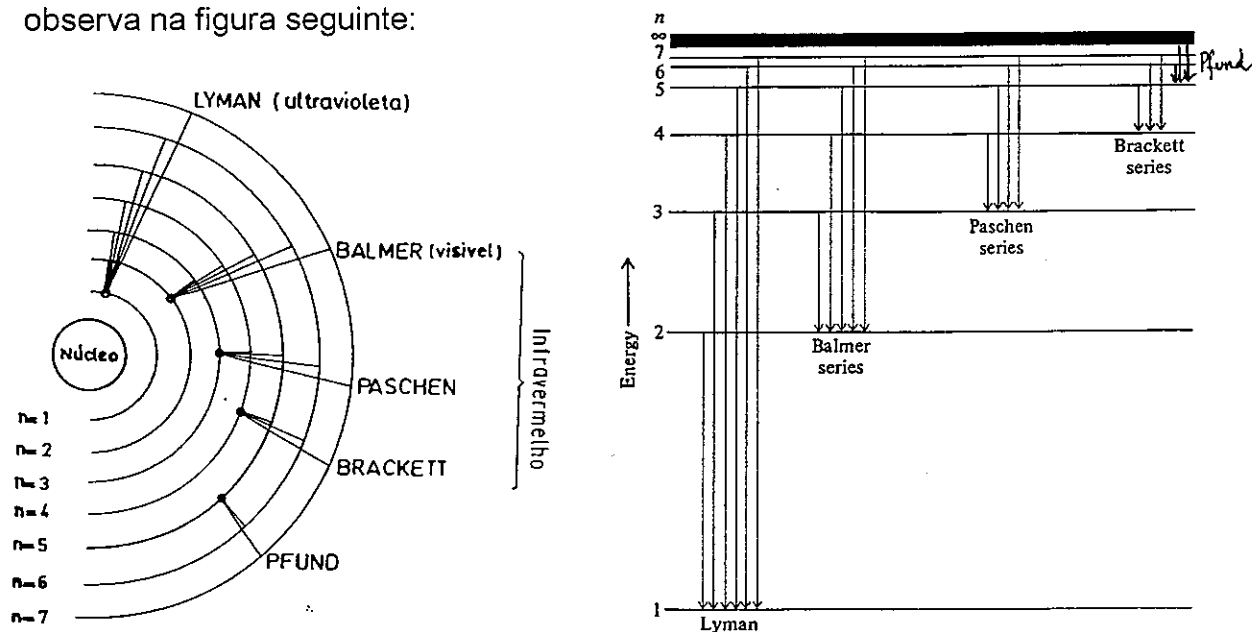


Figura 1.10. Níveis de energia no átomo de hidrogénio e séries de emissão. Cada nível de energia corresponde à energia associada com o movimento do electrão numa órbita, como postulado por Bohr

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: $\Delta E = h\nu$.

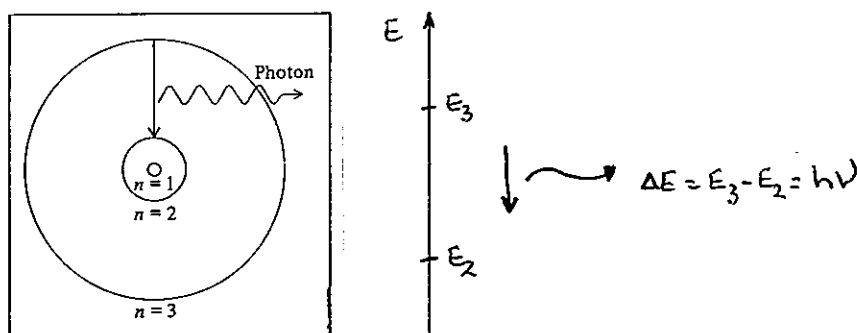


Figura 1.11. Processo de emissão de acordo com a teoria de Bohr: o electrão de um átomo de hidrogénio originalmente numa órbita para a qual $n = 3$ passa para uma órbita $n = 2$, emitindo um fotão de energia $h\nu$.

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 fóton, 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 fotão 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!

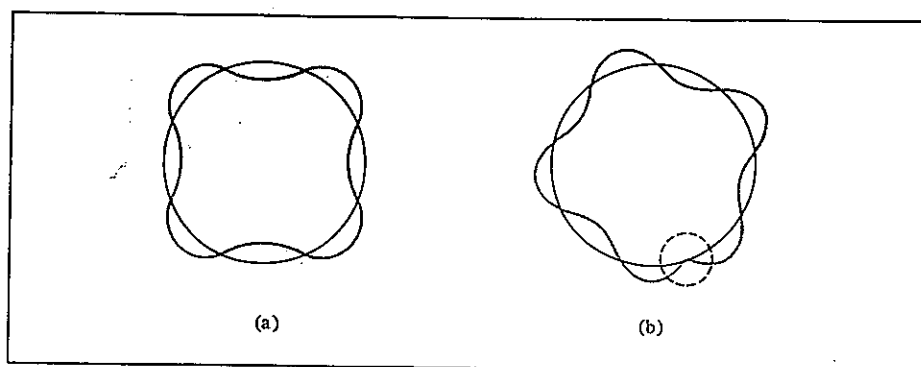


Figura 1.12. (a) Perímetro da órbita deve ser igual a um número inteiro de comprimentos de onda. Esta é uma órbita permitida. (b) Órbita não permitida pois em sucessivas órbitas as ondas anular-se-iam.

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, \hbar 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 n° 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.

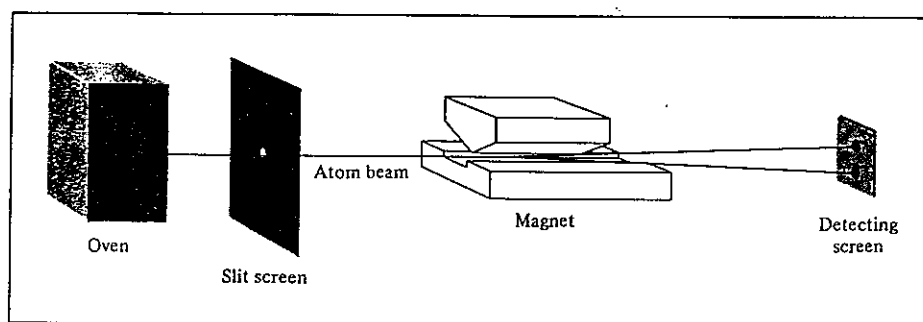


Figura 1.13. Dispositivo experimental para estudar o movimento de spin dos electrões.

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:

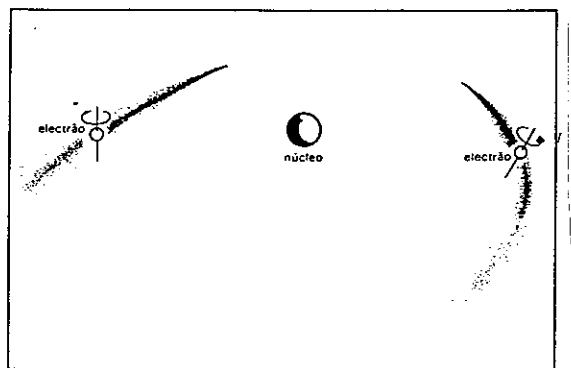


Figura 1.14. Dois electrões com spin diferentes, $-\frac{1}{2}$ e $+\frac{1}{2}$.

1.3.9. Orbitais atômicos

Os números quânticos permitem descrever completamente os orbitais atômicos, em átomos polieletrónicos. 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 atômico, o qual é identificado pelos números quânticos. Assim, para $n = 1$, só teremos um orbital atômico 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.

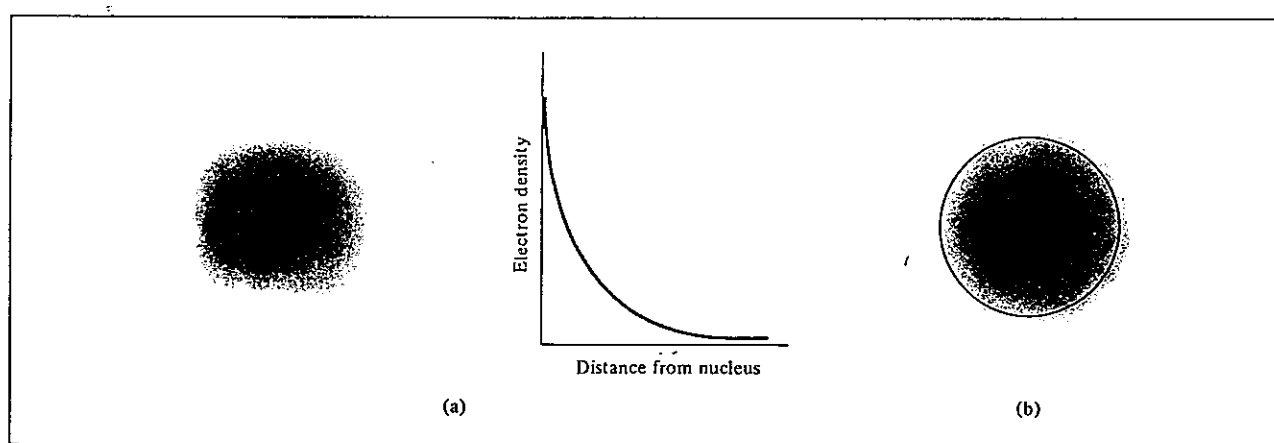


Figura 1.15. (a) Representação da densidade electrónica na orbital 1s do hidrogénio, em função da distância ao núcleo. (b) Diagrama de superfície para a orbital 1s.

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.

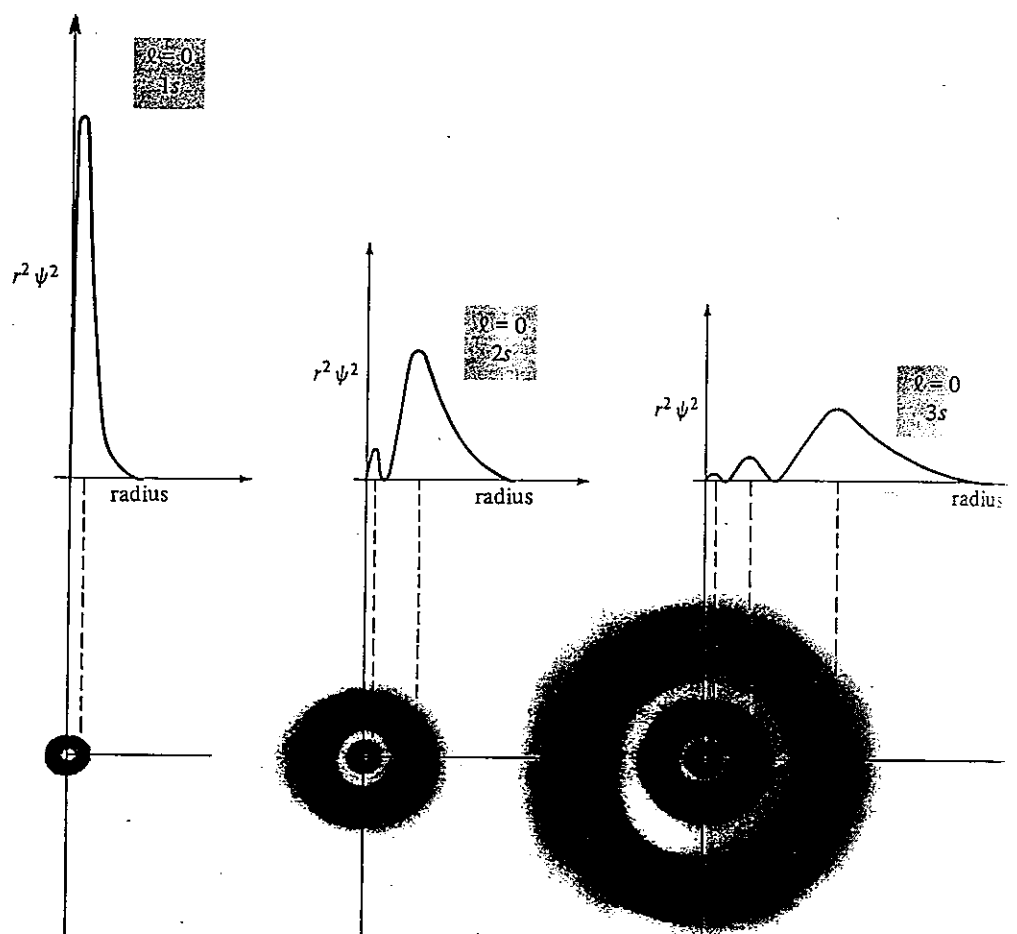


Figura 1.16. Distribuição da densidade eletrônica para as orbitais 1s, 2s e 3s.

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:

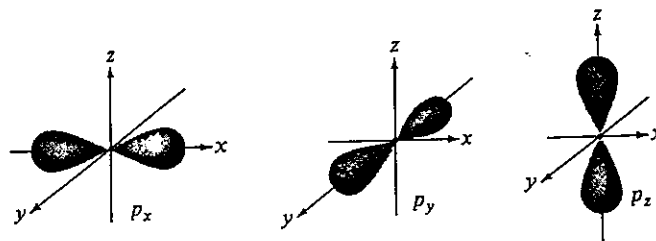


Figura 1.17. Orbitais $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$.

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

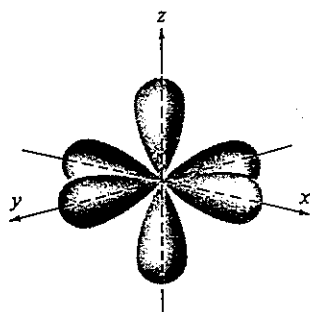


Figura 1.18. Conjunto das orbitais $2p$

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

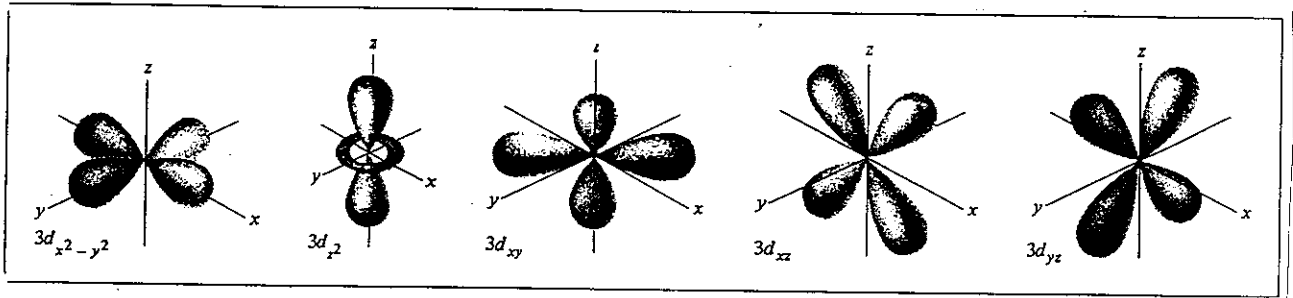


Figura 1.19. Orbitais $3d_{x^2-y^2}$, $3d_{z^2}$, $3d_{xy}$, $3d_{xz}$ e $3d_{yz}$.

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 nº 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.

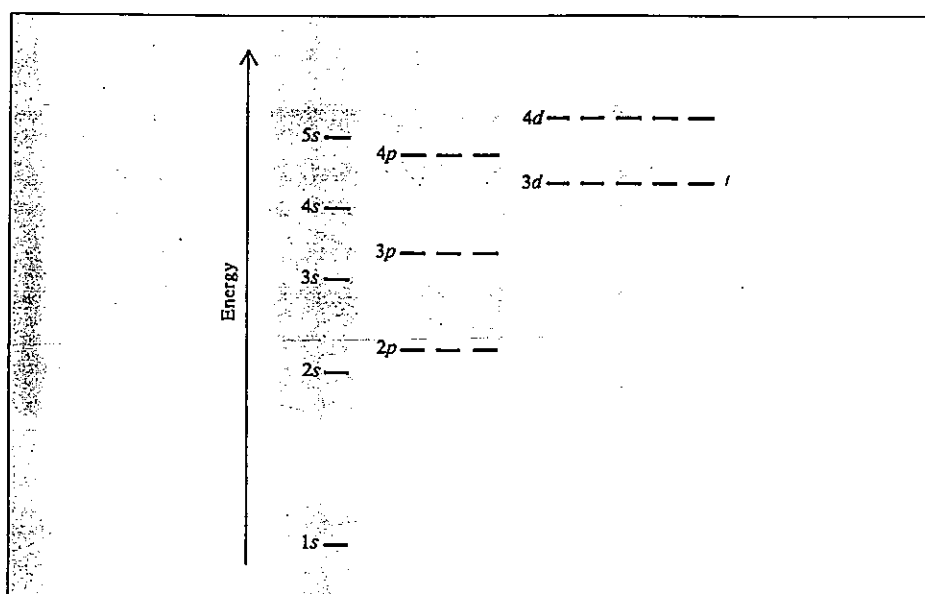


Figura 1.20. Diagrama de níveis de energia para os orbitais de um átomo polieletrónico.

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:

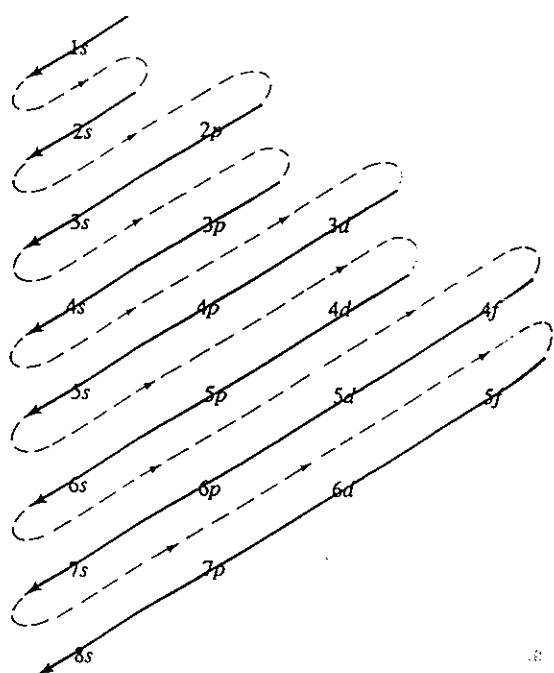
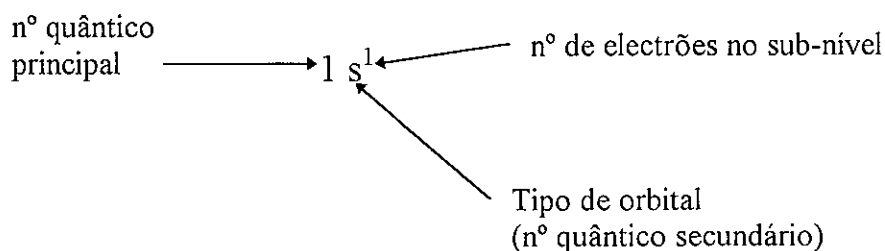


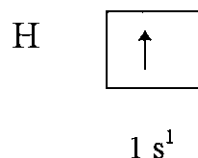
Figura 1.21. Ordem de preenchimento dos orbitais num átomo polieletrónico

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)



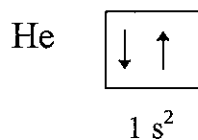
1.3.10.1. Princípio da exclusão de Pauli

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:

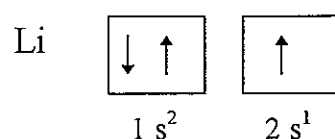


O princípio da exclusão de Pauli é, como referimos, um dos princípios fundamentais da mecânica quântica e pode ser testado por simples observação da experiência. Se os dois electrões no hélio tivessem os

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.

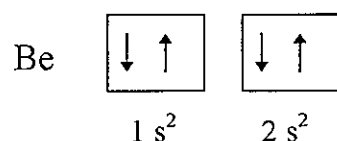
A experiência mostra que o hélio é diamagnético, o que está de acordo com o princípio de Pauli.

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



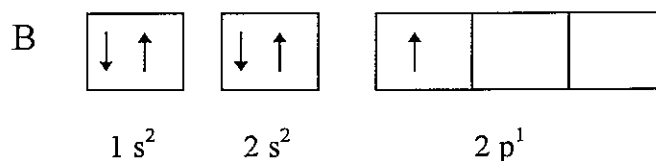
O lítio é de facto paramagnético! Mas porque é a orbital 2s de menor energia que as 2p? Isto deve-se ao facto de a orbital 2p ter menor densidade electrónica junto ao núcleo, logo não sofre tanto o efeito de blindagem dos electrões da orbital 1s (ver em detalhe o item 1.4.4.1).

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



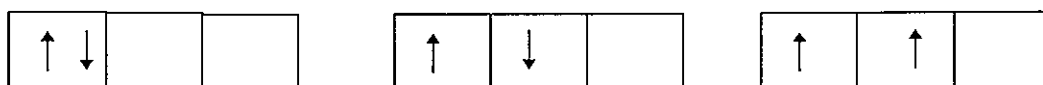
O berílio é diamagnético, como seria de esperar.

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

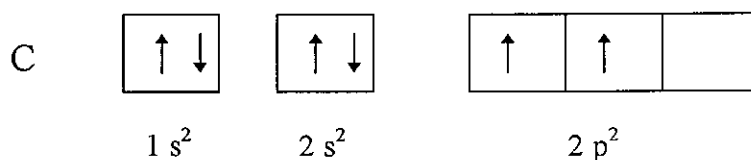


1.3.10.3. A regra de Hund

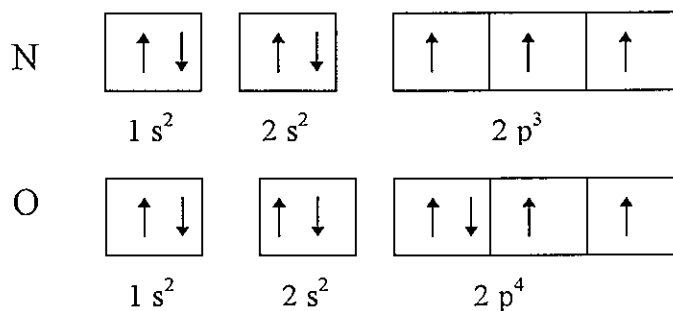
A configuração electrónica do próximo elemento, o carbono, é $1s^2 2s^2 2p^2$, logo existem as seguintes possibilidades para o preenchimento electrónico do sub-nível 2p:

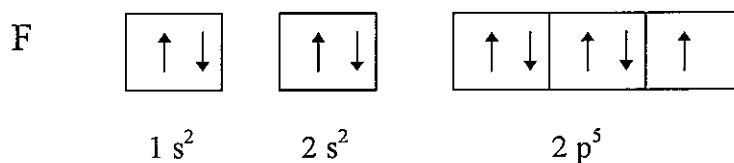


Nenhuma das três hipóteses viola o princípio da exclusão de Pauli. Assim, qual delas é a mais estável? A resposta está na **regra de Hund**, que diz que o arranjo mais estável é aquele com maior número de **spins paralelos**. Logo, para a configuração electrónica do carbono vem:

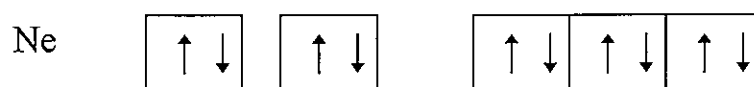


O carbono é de facto paramagnético! Os próximos elementos são o azoto, o oxigénio e o flúor, cujas configurações se mostram de seguida:





O Neon tem as 3 orbitais p completamente preenchidas:



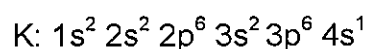
O Neon é de facto um elemento diamagnético!

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:

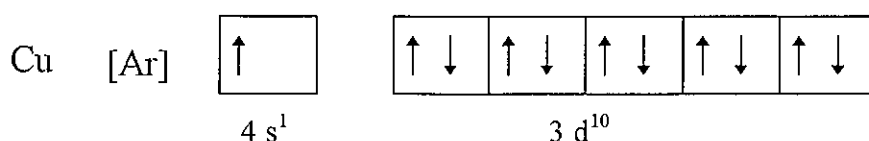


Exemplos semelhantes encontram-se na tabela.

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 crómio 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 preenchidas.

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.

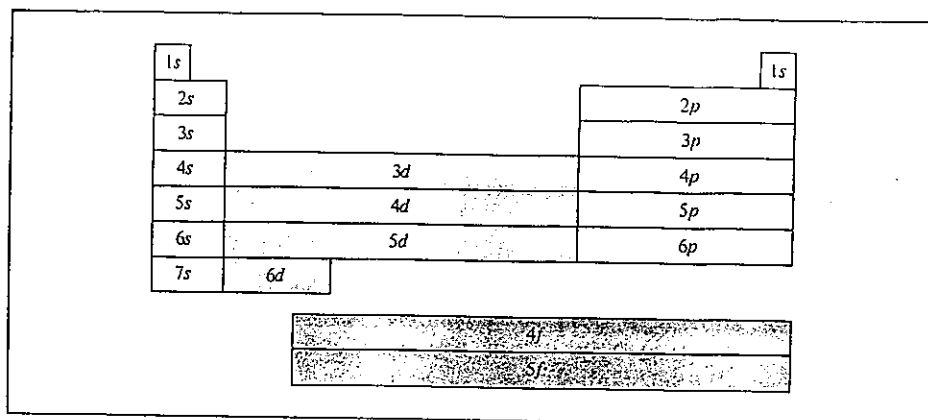


Figura 1.22. Classificação dos elementos de acordo com o tipo de subcamada a ser preenchida com electrões.

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																																													
1A European convention																																													
1A U.S. convention																																													
1 H	2 He											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar																												
3 Li	4 Be	3A	4A	5A	6A	7A	8A	9A	10A	11A	12A	3B	4B	5B	6B	7B	8B																												
11 Na	12 Mg	3B	4B	5B	6B	7B	8B	9B	10B	11B	12B	13	14	15	16	17	18																												
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr																												
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																																					
<table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tbody> <tr> <td>58 Ce</td> <td>59 Pr</td> <td>60 Nd</td> <td>61 Pm</td> <td>62 Sm</td> <td>63 Eu</td> <td>64 Gd</td> <td>65 Tb</td> <td>66 Dy</td> <td>67 Ho</td> <td>68 Er</td> <td>69 Tm</td> <td>70 Yb</td> <td>71 Lu</td> </tr> <tr> <td>90 Th</td> <td>91 Pa</td> <td>92 U</td> <td>93 Np</td> <td>94 Pu</td> <td>95 Am</td> <td>96 Cm</td> <td>97 Bk</td> <td>98 Cf</td> <td>99 Es</td> <td>100 Fm</td> <td>101 Md</td> <td>102 No</td> <td>103 Lr</td> </tr> </tbody> </table>																		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
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.

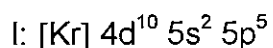
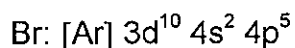
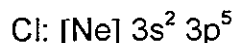
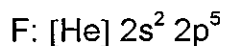
As séries verticais são designadas por **grupos**, onde os elementos têm propriedades químicas semelhantes. Isto deve-se à configuração electrónica ser semelhante, isto é, são os electrões mais “exteriores” que exercem influência sobre as propriedades dos elementos.

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:

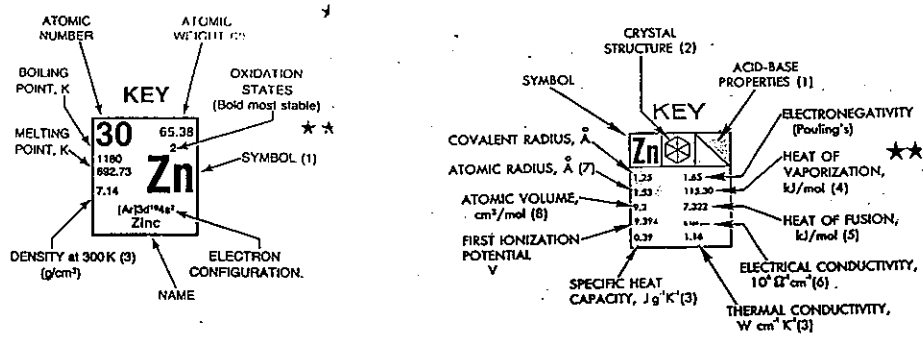


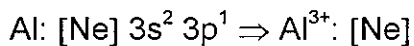
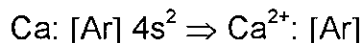
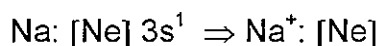
Figura 1.24. Dados que constam na tabela periódica Sargent-Welch.

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.

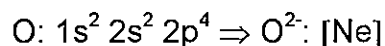
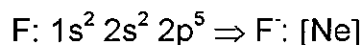
Muitos compostos iónicos são constituídos por **aniões** e **catiões** monoatômicos. É pois importante conhecer a configuração electrónica destes iões.

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 :

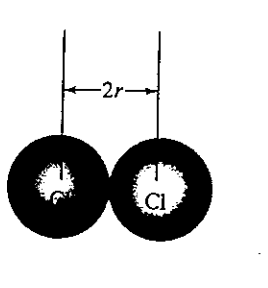


Figura 1.25. Cálculo do raio atômico r , para um átomo de cloro.

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

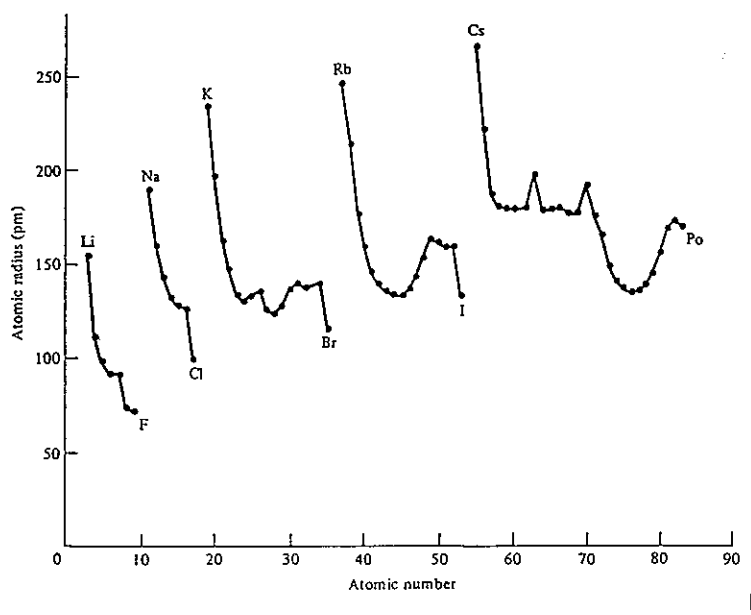


Figura 1.26. Variação do raio atômico com o número atômico ao longo de vários períodos

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

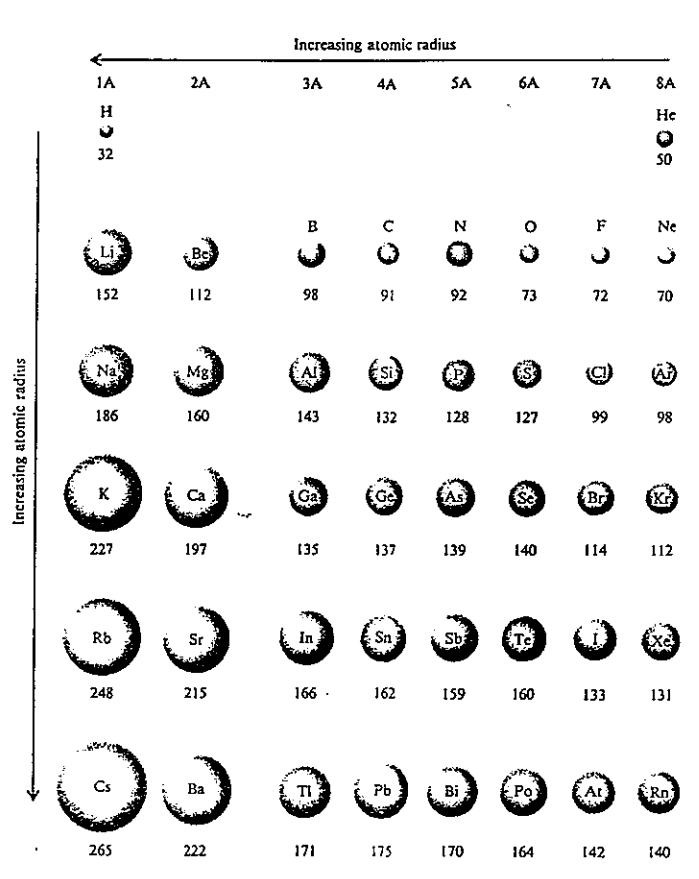


Figura 1.27. Variação do raio atômico ao longo dos grupos e períodos. O raio atômico encontra-se em pm ($1 \text{ pm} = 1 \times 10^{-12} \text{ m}$).

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 atómicos ao longo da tabela periódica é da figura abaixo:

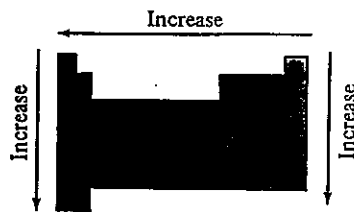


Figura 1.28. Variação genérica dos raios atómicos ao longo da tabela periódica.

Nos elementos de transição ocorrem irregularidades. Nos primeiros elementos de um período predomina o efeito da carga nuclear, e o raio atómico 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.

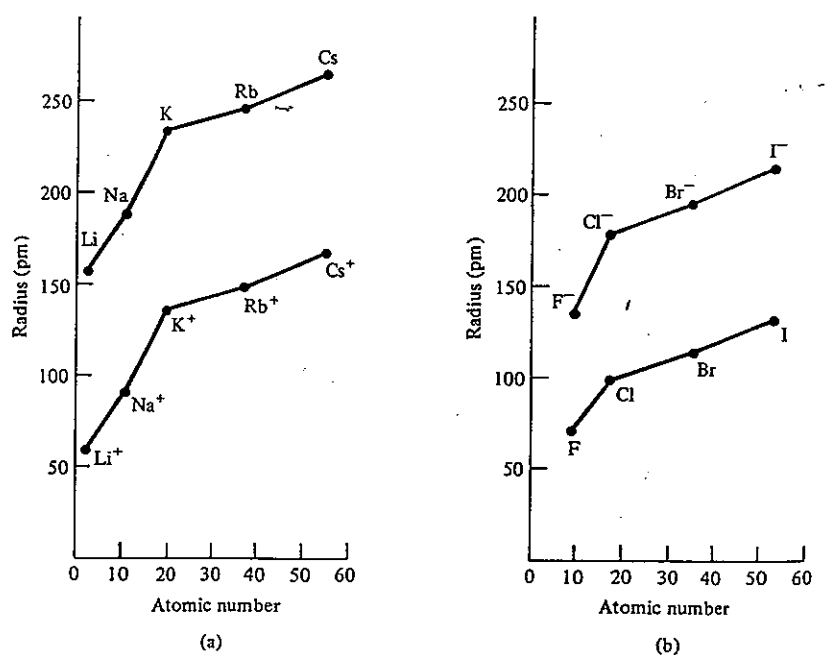
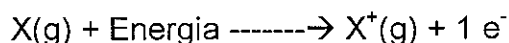


Figura 1.29. Comparação do raio iônico com o raio atômico para a) os metais alcalinos e b) os halogéneos.

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:

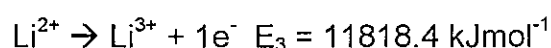
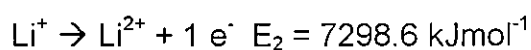


Esta propriedade mede a maior ou menor facilidade de um átomo perder electrões.

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:

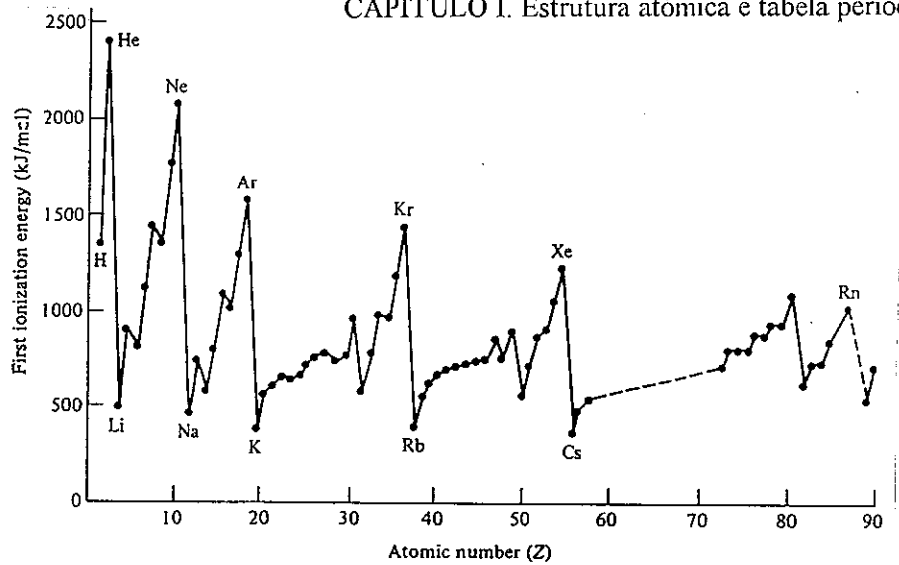


Figura 1.30. Variação da 1ª energia de ionização com o número atômico.

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:

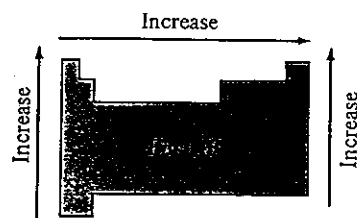


Figura 1.31. Variação genérica da 1ª energia de ionização ao longo da tabela periódica.

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 captarem 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:

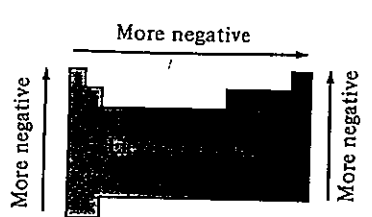


Figura 1.32. Variação genérica da afinidade electrónica ao longo da tabela periódica.

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.

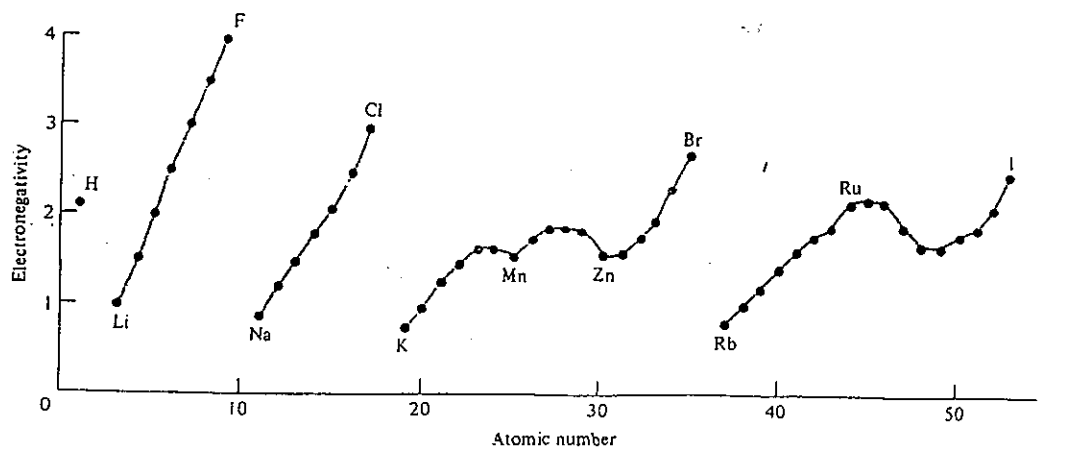


Figura 1.33. Variação da eletronegatividade com o número atômico ao longo de vários períodos.

O *fluor* possui o valor mais elevado de eletronegatividade, 4.0. Isto diz-nos que o *fluor*, 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.

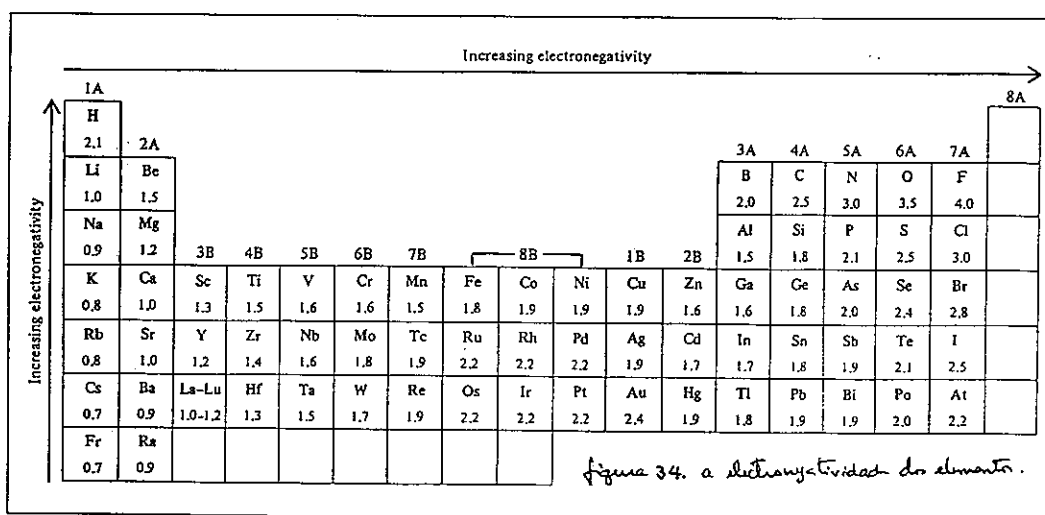


Figura 1.34. Variação da eletronegatividade dos elementos.

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

2.1. Representações de Lewis

A ligação química é o conjunto de forças que mantêm os átomos unidos entre si dando origem a moléculas. Com os conhecimentos adquiridos sobre configuração electrónica dos átomos vamos, neste capítulo, estudar os principais tipos de **ligação química**: ligação iónica, ligação covalente e ligação metálica.

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 usamos as **representações de Lewis**. Estas consistem no símbolo do elemento e um ponto por cada electrão de valência. Tendo em conta as configurações electrónicas dos elementos (Cap I), podemos escrever, a título de exemplo, as seguintes representações de Lewis:

⇒ metais alcalinos; 1 electrão de valência



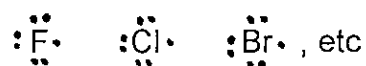
⇒ Carbono; 4 electrões de valência



⇒ Oxigénio; 6 electrões de valência



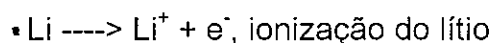
↗ Halogénios; 7 electrões de valência



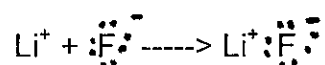
2.2. Tipos de ligação química

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, alcalino-terrosos, os halogénios e 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,



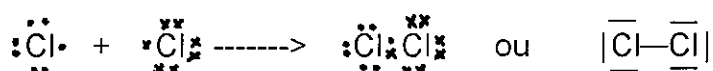
Este composto iónico resulta da atracção electrostática entre o ião de lítio, carregado positivamente, e o fluoreto, carregado negativamente. É o exemplo de uma **ligação iónica**.

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 igual à anterior.

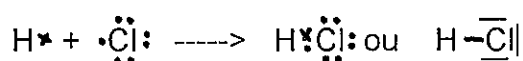
Em 1916 **G.Lewis**, notável químico norte-americano, sugeriu que os átomos de cloro **compartilham** dois electrões, adquirindo cada um deles a configuração electrónica de um gás nobre (que como sabemos é bastante estável). A esta ligação química, por partilha de electrões, chamamos **ligação covalente**.

Segundo Lewis, podemos escrever:

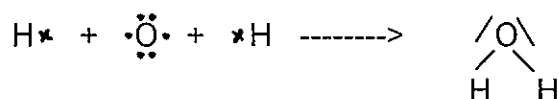


representando cada duplete electrónico por um traço. Ter em atenção que o facto de representarmos os electrões de cada átomo de cloro de maneira diferente é apenas para facilidade de interpretação da ligação covalente. Os electrões são de facto indistinguíveis!

Para o HCl temos:



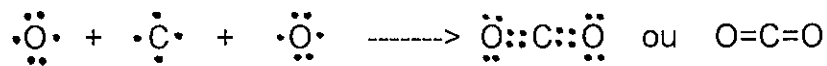
De notar que alguns electrões não estão envolvidos na ligação, pelo que são designados por **pares isolados**. Para a água temos:



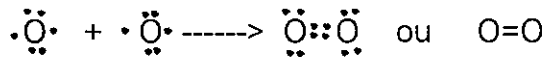
Em todos os casos, os átomos tendem a partilhar os electrões e a adquirir a configuração estável de um gás nobre. Esta tendência é conhecida como **regra do octeto**: um átomo qualquer (excluindo por motivos óbvios o

hidrogénio) tende a formar ligações até estar rodeado por 8 electrões de valência (existem contudo excepções!).

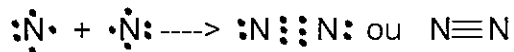
Nos casos anteriores vimos exemplos de ligações simples. Em muitos compostos existem ligações múltiplas, i.é., ligações formadas entre dois átomos que compartilham dois ou três pares de electrões. Por exemplo, no dióxido de carbono temos:



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.

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.

Vamos de seguida analisar cada um dos tipos de ligação química em pormenor.

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.

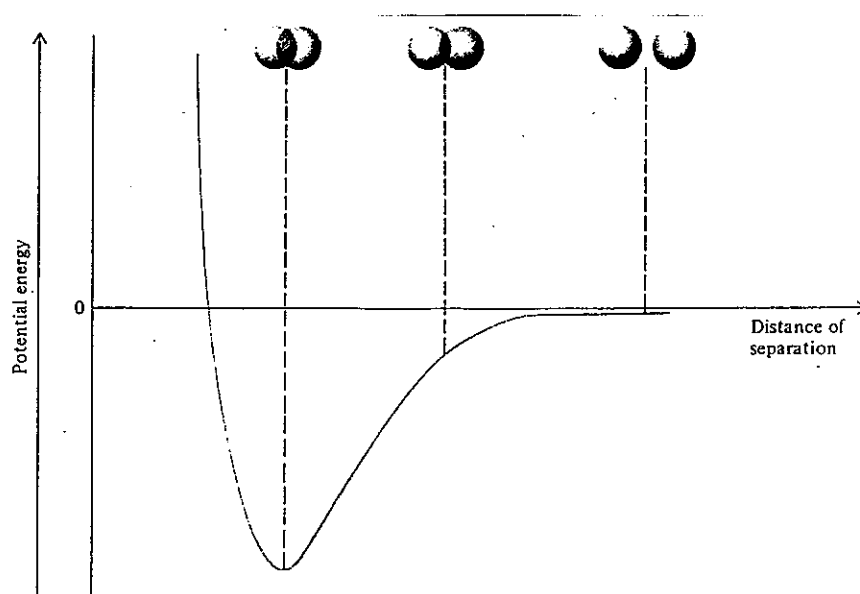


Figura 2.1 Variação da energia potencial em função da distância de separação de dois átomos de H. No ponto de energia mínima a molécula de H_2 está na sua forma mais estável.

A ligação covalente deve-se 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 :

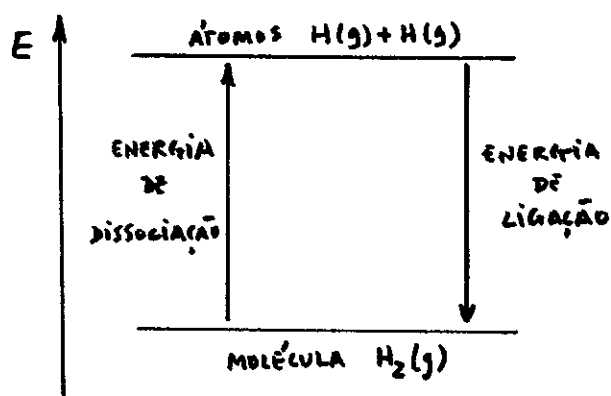


Figura 2.2. Relação entre a energia de dissociação do H_2 e energia de ligação.

Para moléculas poliatómicas, a medida da força da ligação é mais complicada. Geralmente encontram-se tabelados valores médios para as várias ligações. Na tabela seguinte encontram-se as energias de dissociação para moléculas diatómicas, e médias de energias de ligação, para moléculas poliatómicas.

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

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 poliatómicas apenas podemos falar de energias de ligação médias, para uma dada ligação. Podemos por exemplo medir a energia da mesma 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.

2.3.2. Comprimento de ligação

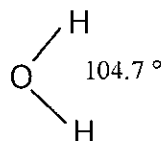
Numa dada ligação existe uma distância média entre os núcleos dos dois átomos à qual se chama comprimento da ligação. Estes valores são determinados experimentalmente por difracção de raios-X ou por espectroscopia molecular.

Como exemplo o comprimento da ligação H-H é 0.74 \AA ($0.74 \times 10^{-10} \text{ m}$). Na água, a distância O-H é de 0.96 \AA . Na tabela seguinte encontram-se alguns comprimentos de ligação médios para várias ligações.

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 pelos 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 valores médios, pois as ligações encontram-se permanentemente a vibrar em torno deste valor.

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.

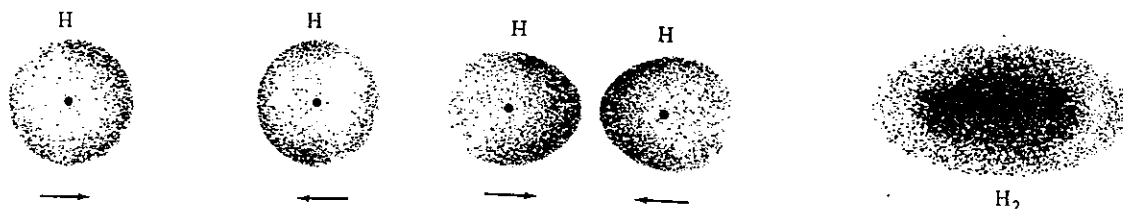


Figura 2.3. Formação de uma ligação covalente apolar

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.

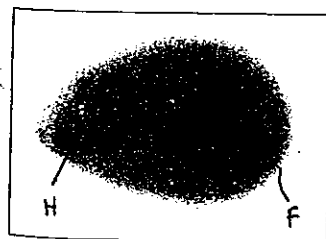


Figura 2.4. Ligação covalente polar na molécula de HF

Esta molécula é uma molécula polar, e possui um momento dipolar μ . O momento dipolar é expresso geralmente em Debye, D, e é dado pelo produto da carga Q pela distância d a que se encontram as cargas, ou seja:

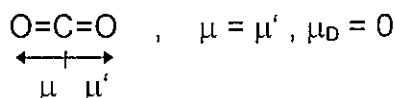
$$\mu = Q \times d$$

Um Debye é igual a 3.33×10^{-30} Cm. Para termos uma idéia do valor de 1 Debye, diremos que duas cargas e^- e e^+ separadas de 1 \AA , têm um momento dipolar de 4.8 D. Se a molécula de HCl, cujo momento dipolar é $\mu = 1.03 \text{ D}$, 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.

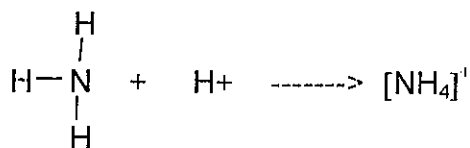
Podem existir ligações polares, que dão origem a moléculas apolares. Como exemplo temos o CO_2 , cuja geometria é linear:



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

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. Como exemplo temos o NH_4^+ :



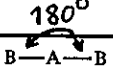
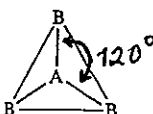
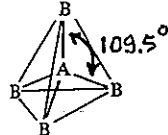
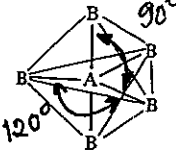
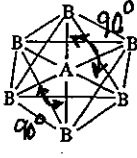
Esta ligação designa-se por ligação **covalente dativa**. Outro exemplo é a ligação N-O no ácido nítrico, HNO_3 .

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**). 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 modo a torná-las mínimas.

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

Molecule	Geometry*		Examples
AB_2	Linear		$\text{BeCl}_2, \text{HgCl}_2$
AB_3	Trigonal planar		BF_3
AB_4	Tetrahedral		$\text{CH}_4, \text{NH}_4^+$
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**:

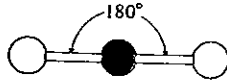


Figura 2.5.a

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

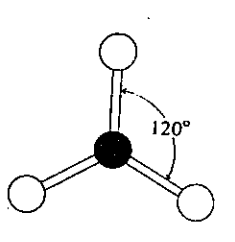


Figura 2.5.b

O metano, CH_4 , é **tetraédrico**:

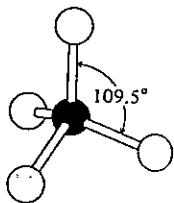


Figura 2.5.c

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

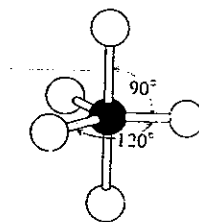


Figura 2.5.d

Finalmente, o hexafluoreto de enxofre, SF_6 , é **octaédrico**.

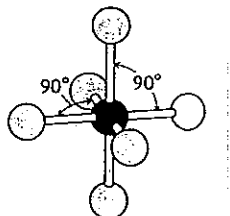
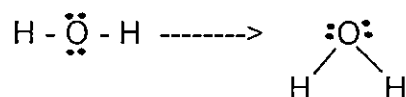


Figura 2.5.e

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.

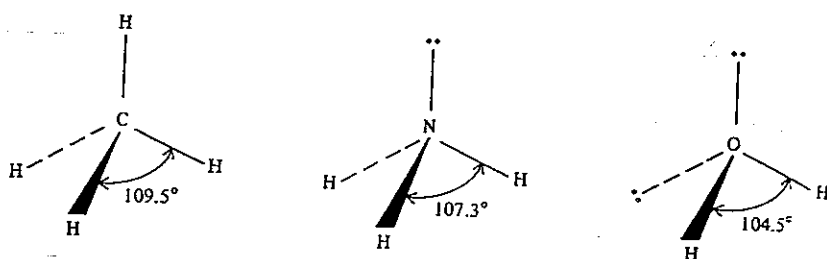


Figura 2.6. Ângulos de ligação nas estruturas 'tetraédricas' do metano, amoníaco e água

2.4. Teorias quânticas da ligação química

O modelo VSEPR, baseado nas estruturas de Lewis para as moléculas, é um modelo simples para prever a geometria das moléculas. No entanto estes modelos não explicam porque existem ligações químicas. Necessitamos assim de melhor conhecimento acerca das ligações químicas, para compreender as propriedades das moléculas.

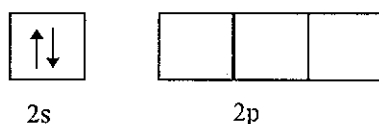
As duas teorias actuais para descrever a ligação covalente são a **teoria da ligação de valência (TLV)** e a **teoria das orbitais moleculares (TOM)**. Vamos de seguida analisar de forma sucinta cada uma destas teorias.

2.4.1. Teoria da ligação de valência

Como vimos atrás, a ligação covalente resulta da partilha de electrões, o que por sua vez se deve à **sobreposição das orbitais** de dois átomos. Este é o fundamento básico da teoria da ligação de valência.

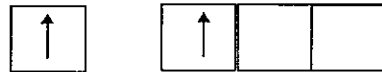
Outro conceito fundamental da TLV é a **hibridação**. A hibridação é a mistura de orbitais atómicas de um átomo (geralmente o átomo central) para gerar um novo conjunto de orbitais atómicas, designadas por **orbitais híbridas**.

Consideremos a molécula de BeCl_2 . Pela VSEPR foi prevista uma geometria molecular linear. O diagrama de orbitais de valência para o Be é:



Os electrões na orbital 1s não participam na ligação química. Como é que os átomos de cloro se vão ligar ao Be? O Be deve poder sobrepor duas orbitais, uma com cada Cl.

No ambiente da ligação química, é mais estável outra configuração electrónica para o Be. Suponhamos que um electrão é 'promovido' a uma orbital p. A configuração electrónica será então:



Agora existem duas orbitais do berílio disponíveis para a ligação química. No entanto, estas duas orbitais são diferentes, e logo não se sobrepõem da mesma forma com as orbitais 3p do cloro. Isto levaria a que as duas ligações Be - Cl não fossem equivalentes, o que não está de acordo com as observações experimentais.

De facto, as duas orbitais do Be vão-se 'misturar' de forma a gerar duas orbitais híbridas, designadas **orbitais sp**. De acordo com a regra de Hund (Cap I) cada um dos electrões vai ocupar uma das orbitais.

Na figura seguinte mostra-se a forma das duas orbitais sp. O ângulo entre as duas orbitais é precisamente de 180 °.

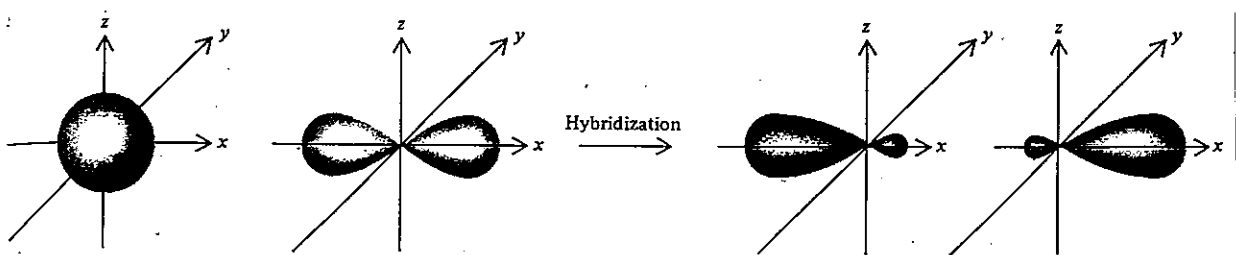


Figura 2.7. Formação de duas orbitais híbridas sp

A molécula de BeCl_2 é agora formada pela sobreposição entre as duas orbitais híbridas sp do Be e as orbitais p do Cl, como mostra a figura seguinte:

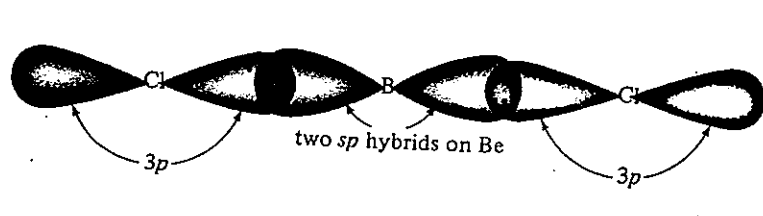


Figura 2.8. Molécula de BeCl_2 , de acordo com a TLV

Como regra, o número de orbitais híbridas é sempre igual ao número de orbitais atômicas a partir das quais são formadas.

Consideremos agora a molécula de BF_3 . Pelo modelo VSEPR a molécula é triangular plana. A teoria da ligação de valência deverá explicar as três ligações equivalentes.

A configuração de valência do boro é:



Neste caso, a orbital $2s$ e duas orbitais $2p$ hibridam e formam três orbitais híbridas sp^2 , cada uma delas com um electrão, como mostra a figura seguinte:

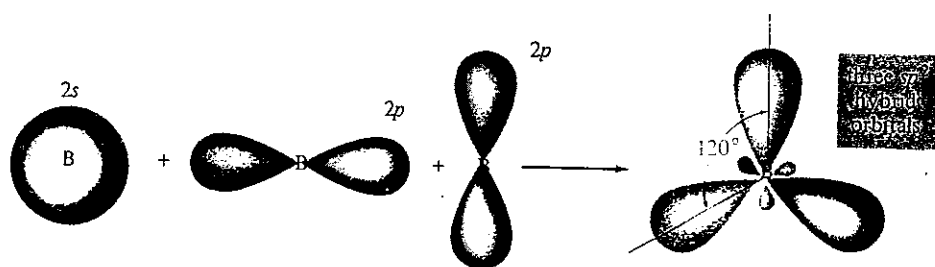


Figura 2.9. Formação de três orbitais híbridos sp^2

As três orbitais encontram-se num plano, com 120° entre si. A molécula de BF_3 resulta da sobreposição entre estas orbitais sp^2 , e três orbitais $2p$ do fluor:

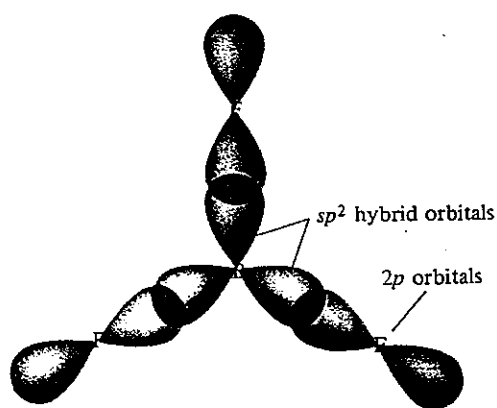


Figura 2.10. Geometria da molécula de BF_3 , de acordo com a TLV

Consideremos agora o hidrocarboneto mais simples, o metano. A configuração electrónica da camada de valência do carbono vem:



Para explicar as quatro ligações C - H, mais uma vez consideramos a hibridação de uma orbital s com três orbitais p, formando quatro **orbitais híbridos sp^3** , como mostra a figura seguinte:

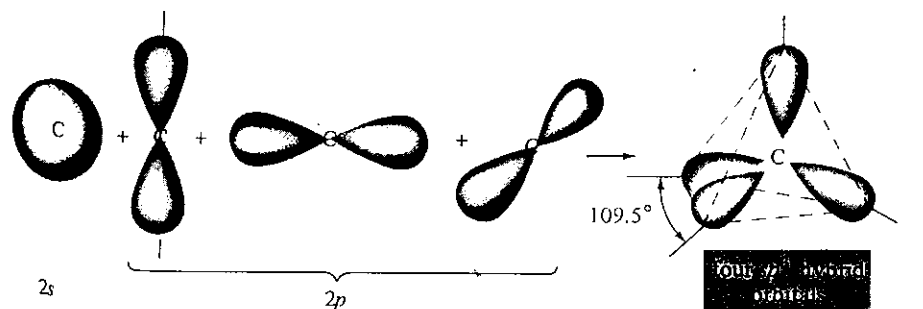


Figura 2.11. Formação de quatro orbitais híbridos sp^3

A molécula de CH_4 resulta da sobreposição destas orbitais sp^3 com as orbitais 1s do hidrogénio, de acordo com a figura seguinte:

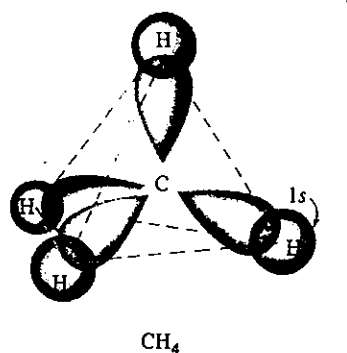


Figura 2.12. Molécula de metano de acordo com a TLV

A molécula de metano é de facto tetraédrica, com todas as ligações formando ângulos de 109.5° entre si.

A descrição efectuada para o metano é também útil para a hibridação do átomo central em iões poliatómicos, como o NH_4^+ e o SO_4^{2-} . Os átomos de N e S formam orbitais híbridos sp^3 , dirigidas para os vértices de um tetraedro regular. Cada uma destas orbitais sobrepõe-se a orbitais dos átomos de H e O, respectivamente, formando ligações covalentes. Estes dois iões poliatómicos encontram-se na figura seguinte:

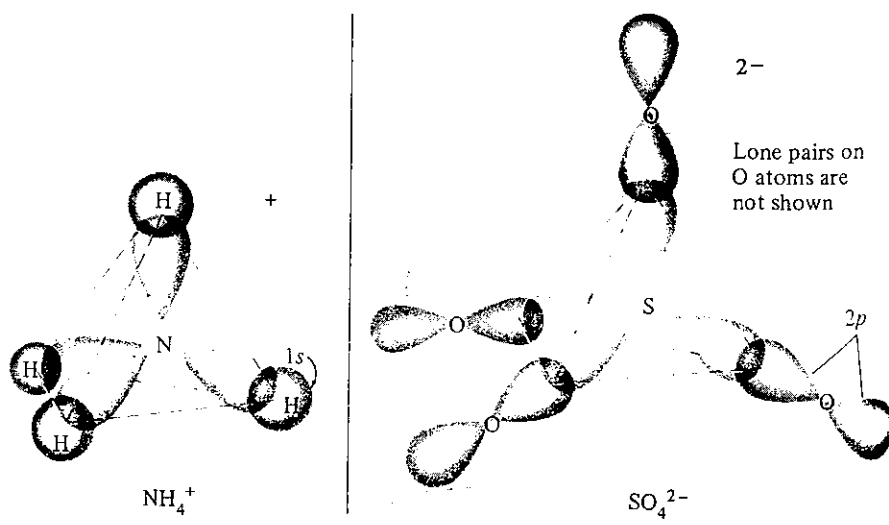
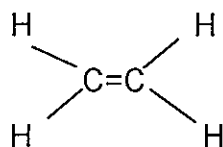


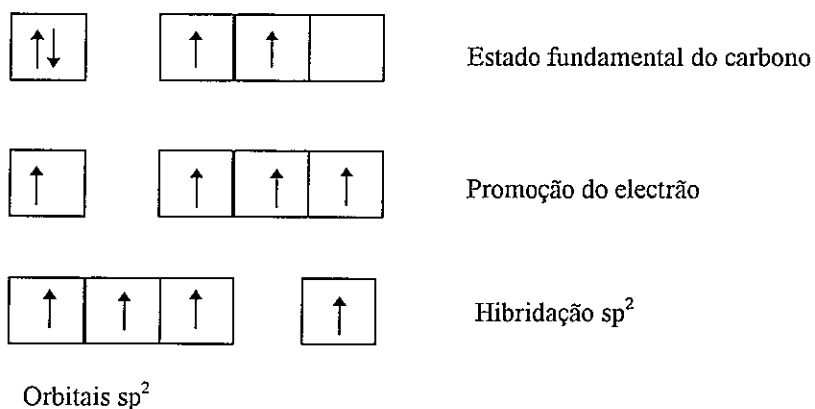
Figura 2.13. Arranjo tetraédrico dos íons NH_4^+ e SO_4^{2-} .

Podem ainda ocorrer hibridações sp^3d e sp^3d^2 . O uso de orbitais d na formação de ligações covalentes explica as **exceções à regra do octeto**, enunciada atrás. Como os elementos do 2º período da tabela periódica não têm orbitais d preenchidas cumprem sempre a regra do octeto.

O conceito de hibridação é também bastante útil para descrever moléculas com ligações duplas e triplas. Consideremos a molécula de etileno, C_2H_4 , cuja estrutura é:



Esta molécula tem uma ligação dupla carbono-carbono e uma geometria plana. Estes dados podem ser explicados assumindo uma hibridação sp^2 para o átomo de carbono. Os diagramas de orbitais seguintes mostram o processo de hibridação:



Assumindo que apenas as orbitais $2p_x$ e $2p_y$ hibridam, resta a orbital $2p_z$ não alterada. Esta orbital faz um ângulo de 90° com as orbitais sp^2 , que formam um plano com 120° entre cada orbital, como mostra a figura seguinte:

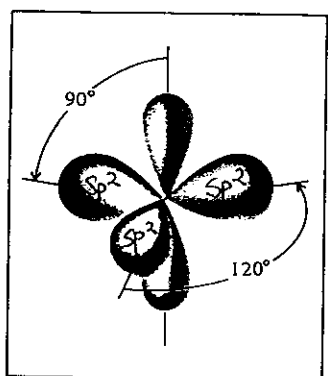


Figura 2.14. Conjunto de três orbitais híbridas sp^2 e uma orbital p não hibridizada.

Os dois átomos de carbono ligam-se agora por sobreposição directa de uma das orbitais sp^2 , formando uma **ligação σ** , e por sobreposição lateral da orbital p, formando uma **ligação π** , como mostra o esquema seguinte:

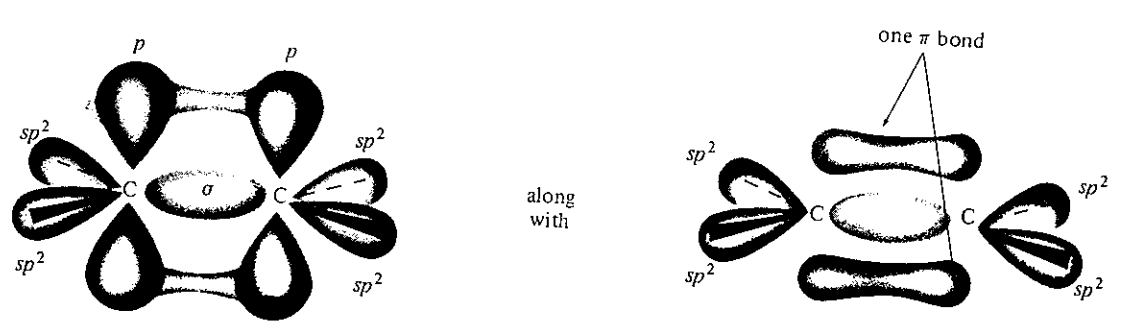


Figura 2.15. Representação esquemática da formação de uma ligação dupla carbono-carbono.

Uma ligação σ é uma ligação que resulta da sobreposição directa de orbitais atómicas. A região de partilha electrónica é cilíndrica em torno de uma linha imaginária unindo os dois núcleos. Todas as ligações simples são ligações σ .

Uma ligação π é o resultado da sobreposição lateral de orbitais atómicas. A densidade electrónica está concentrada acima e abaixo de um plano unindo os dois átomos ligados (ver figura anterior).

Uma ligação π só pode formar-se se existir também uma ligação σ entre os dois átomos. Uma ligação σ e π em conjunto constituem uma ligação dupla.

As orbitais s do hidrogénio sobrepõem-se agora com as restantes quatro orbitais sp^2 , para formar quatro ligações σ C-H. A estrutura da molécula de etileno mostra-se na figura seguinte:

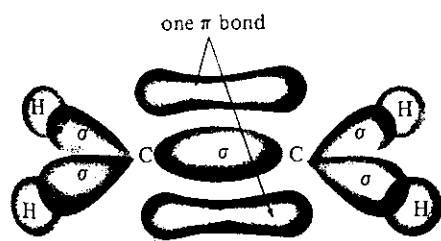


Figura 2.16. Estrutura da molécula de etileno.

Na molécula de acetileno, C_2H_2 , existe uma ligação tripla carbono-carbono. Uma ligação tripla consiste numa ligação σ e duas ligações π . Na figura abaixo mostra-se a estrutura do acetileno:

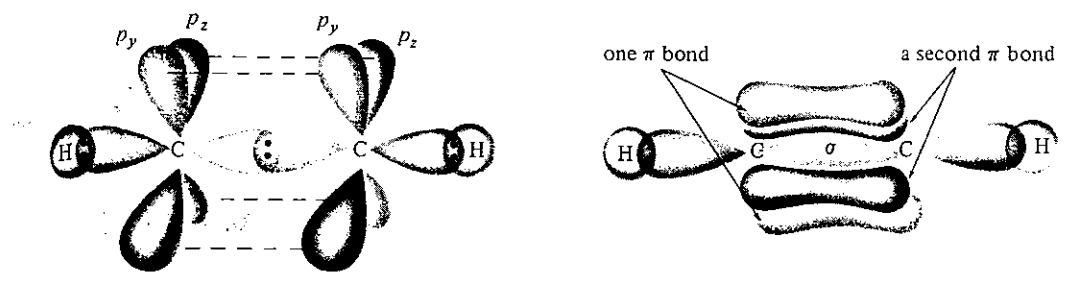


Figura 2.17. Esquema mostrando a formação de uma ligação σ C-C e duas ligações π C-C, na molécula de acetileno.

É fácil utilizando a TLV explicar esta ligação, o que fica ao cuidado dos alunos.

Podemos resumir a Teoria da Ligação de Valência nos seguintes pontos:

↳ O conceito de hibridação não é aplicável a átomos isolados. É usado apenas para explicar as ligações covalentes numa molécula.

↳ A hibridação é a mistura de pelo menos duas orbitais atómicas não equivalentes, por exemplo s e p. A sua forma é bastante diferente das orbitais atómicas puras.

↳ O número de orbitais híbridas geradas é igual ao número de orbitais atómicas que participam no processo.

↳ A hibridação exige a excitação de um electrão, mas isso é favorável energeticamente, pois é compensado pela formação da ligação química.

↳ As ligações covalentes em moléculas poliatómicas são formadas pela sobreposição de orbitais híbridas, ou de orbitais híbridas com orbitais não hibridadas. Os electrões na molécula ocupam as orbitais híbridas dos átomos individuais.

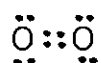
2.4.2. Teoria das orbitais moleculares

Até agora descrevemos a ligação química e geometria molecular em termos da TLV. Descrevemos os electrões como estando localizados em orbitais atómicas, híbridas ou não, resultando a ligação da sobreposição destas orbitais.

Na teoria das orbitais moleculares (TOM) é postulado que a combinação de orbitais atómicas de diferentes átomos dá origem a **orbitais moleculares**, OM, em que estas orbitais pertencem à molécula como um todo.

A teoria das orbitais moleculares dá-nos melhores descrições da distribuição das nuvens electrónicas, energias de ligação e propriedades magnéticas, mas não é tão fácil de visualizar.

A teoria da ligação de valência para a molécula de O₂ estipula uma ligação dupla, e todos os electrões emparelhados:



Assim, a molécula de O₂ seria diamagnética. No entanto a experiência mostra que o O₂ é paramagnético! Deste modo, a TLV é inconsistente com a experiência. A TOM pode prever que a molécula de O₂ tem dois electrões desemparelhados, tendo sido a razão do sucesso desta teoria, a mais importante relativamente à ligação covalente.

De acordo com a teoria das orbitais moleculares, a sobreposição de duas orbitais atómicas dá origem à formação de duas orbitais moleculares: uma **orbital molecular ligante** e uma **orbital molecular anti-ligante**.

Uma orbital molecular ligante tem menor energia, e logo mais estabilidade, relativamente às orbitais atómicas de que foi formada.

Os nomes ligante e anti-ligante sugerem que colocando electrões em orbitais ligantes isso dá origem a ligações covalentes estáveis, enquanto colocando electrões em orbitais anti-ligantes se obtêm ligações covalentes instáveis.

Consideremos a ligação covalente na molécula de H₂. Vamos designar um H pelo átomo 1 e o outro pelo átomo 2. As funções de onda $\Psi(1)$ e $\Psi(2)$ descrevem as orbitais atómicas dos dois átomos. As duas combinações de funções de onda possíveis são:

$$\Psi(g) = N [\Psi(1) + \Psi(2)]$$

e

$$\Psi(u) = N [\Psi(1) - \Psi(2)]$$

onde N é uma constante de normalização.

Quando duas orbitais atômicas se combinam formam-se então duas orbitais moleculares, descritas pelas funções de onda $\Psi(g)$ e $\Psi(u)$. A função $\Psi(g)$ descreve a orbital molecular ligante e a função $\Psi(u)$ descreve a orbital molecular anti-ligante.

A figura seguinte mostra a combinação de duas orbitais atômicas 1s que dão origem a uma orbital molecular ligante, designada **orbital molecular** σ_{1s} , e uma orbital molecular anti-ligante, designada **orbital molecular** σ^*_{1s} .

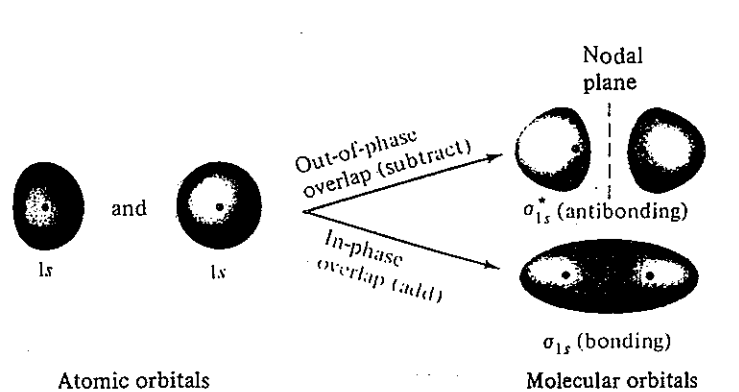


Figura 2.18. Combinação de duas orbitais 1s formando uma orbital ligante σ_{1s} e uma orbital anti-ligante σ^*_{1s} .

A orbital ligante possui uma simetria cilíndrica em torno da linha imaginária que une os dois núcleos. Todas as orbitais σ^* (anti-ligantes) possuem **planos nodais**, isto é, regiões onde a probabilidade de encontrar o electrão é nula.

O facto de uma orbital ser ligante ou anti-ligante pode ser demonstrado pelo seguinte esquema simples:

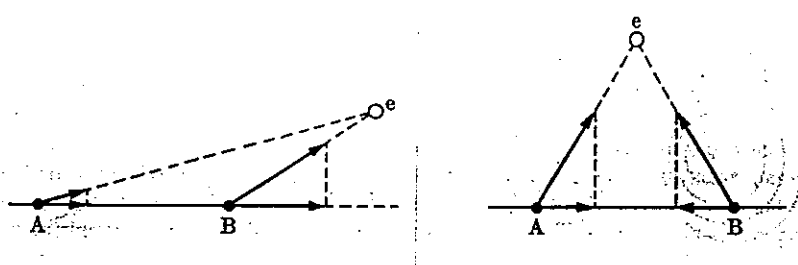


Figura 2.19. Força exercida por um electrão nos núcleos A e B de uma molécula diatómica.

No primeiro caso o electrão exerce uma força que tende a separar os núcleos (electrão anti-ligante) enquanto no segundo caso o electrão encontra-se na região entre os núcleos, e tende a uni-los (electrão ligante).

No esquema seguinte mostra-se um **diagrama de orbitais moleculares**, para a molécula de H_2 :

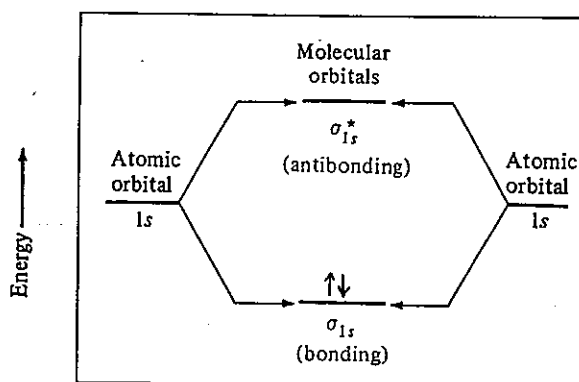


Figura 2.20. Diagrama de orbitais moleculares para a combinação de orbitais atômicas $1s$ de dois átomos idênticos, por exemplo no H_2 .

Da mesma forma, a combinação de orbitais p_x , dá origem a orbitais moleculares ligantes σ_p e orbitais moleculares anti-ligantes σ_p^* . As restantes orbitais, p_y e p_z , dão origem a orbitais moleculares ligantes π_{py} ou π_{pz} e orbitais moleculares anti-ligantes π_{py}^* ou π_{pz}^* . Na figura abaixo encontram-se as formas geométricas destas orbitais e respectivos diagramas de orbitais moleculares:

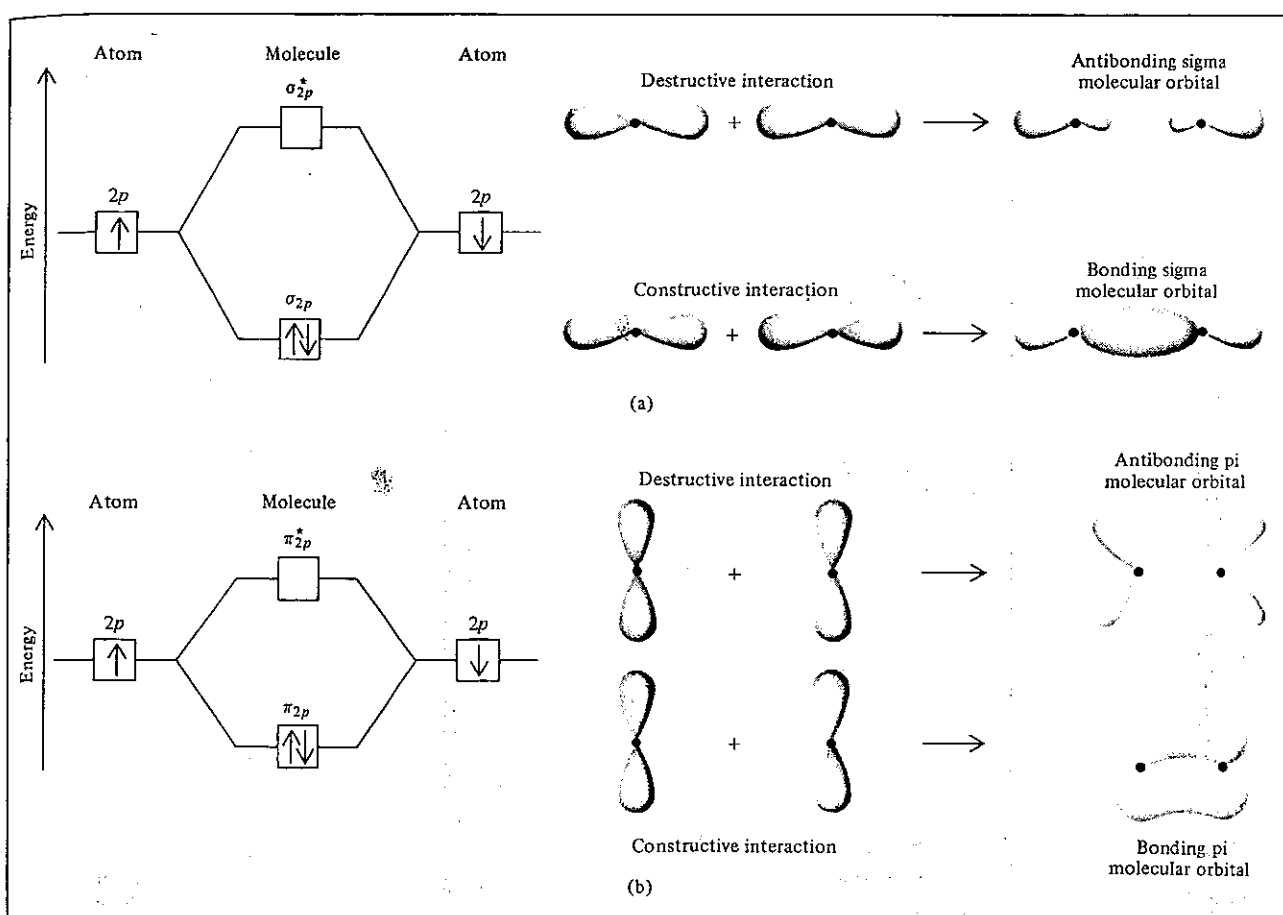


Figura 2.21. Duas interações possíveis entre orbitais p equivalentes:

(a) Formação de orbitais ligantes e anti-ligantes σ e σ^*

(b) Formação de duas orbitais ligantes e anti-ligantes π e π^*

Para escrever a configuração electrónica de qualquer molécula devemos dispor as orbitais moleculares de acordo com uma ordem crescente de energia. Da mesma maneira que as orbitais atómicas podem ser dispostas num diagrama de energias, podemos desenhar diagramas de orbitais moleculares, como o da figura seguinte:

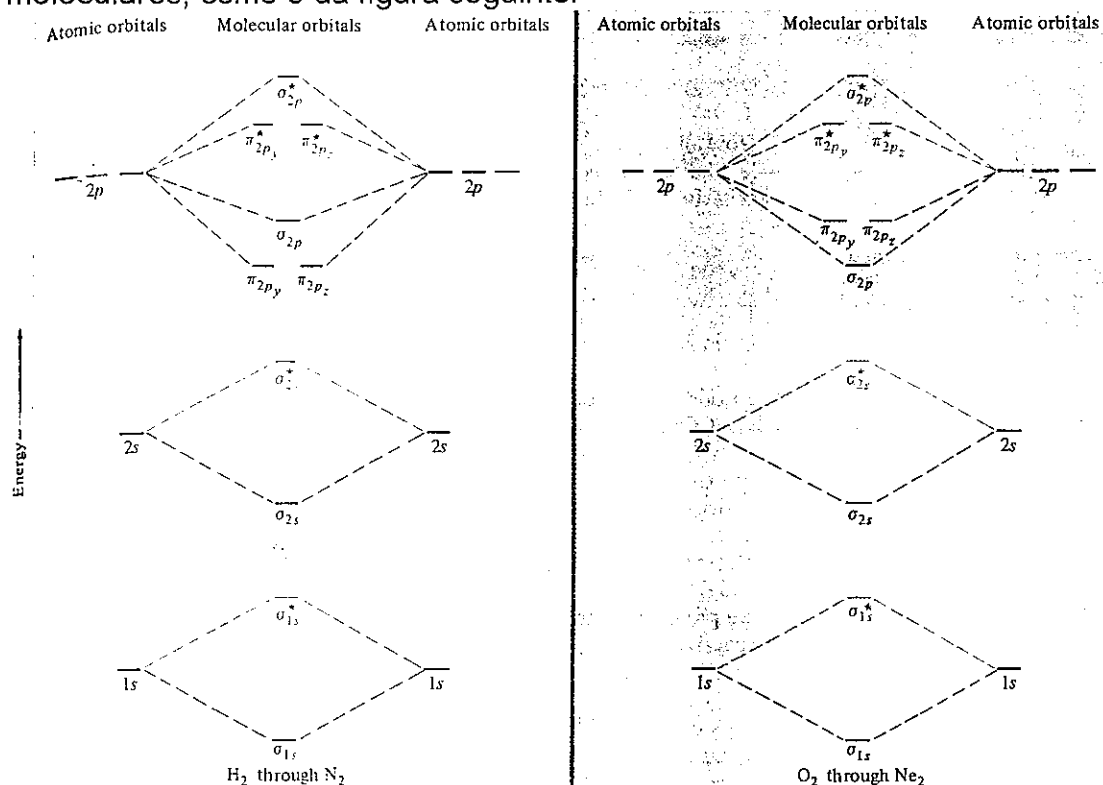


Figura 2.22. Diagrama de orbitais moleculares para moléculas diatómicas homonucleares de elementos do 1º e 2º período da Tabela Periódica.

Diagramas como este são bastante úteis para descrever a ligação química numa molécula. Para escrever a configuração electrónica seguimos os seguintes passos:

↳ Escolher o diagrama de orbitais adequado

↳ Contar o número total de electrões na molécula (ao aplicar a TOM contamos com todos os electrões e não apenas com os electrões de valência).

↳ Adicionar os electrões ao diagrama de orbitais moleculares colocando-os nos níveis de menor energia acessíveis e tendo em conta o princípio da exclusão de Pauli e a regra de Hund (Cap I).

Para verificar se a molécula é ou não estável, calculamos a **ordem de ligação**, que é dada por:

$$\text{ordem de ligação} = (n^\circ \text{ de electrões ligantes} - n^\circ \text{ de electrões anti-ligantes})/2$$

Geralmente a ordem de ligação corresponde ao número de ligações covalentes, dado pela TLV.

Quanto maior a ordem de ligação mais estável é a molécula. Se a ordem de ligação for zero, a molécula é instável ou hipotética, pois pode não existir. De referir que a ordem de ligação não nos diz nada acerca da força da ligação, mas sim a energia de ligação (item 2.3.1.), determinada experimentalmente.

Vejamos agora alguns exemplos de aplicação da TOM. Para o H_2 o diagrama de orbitais moleculares é o da figura 54, logo a ordem de ligação é dada por $(2 - 0)/2 = 1$, como se esperaria.

Para o He_2 (molécula hipotética!), o diagrama de orbitais moleculares seria o da figura abaixo:

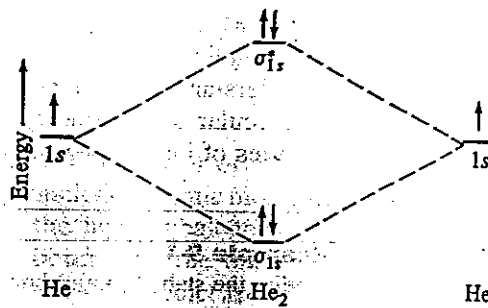


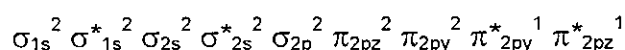
Figura 2.23. Diagrama de orbitais moleculares para a molécula de He_2

Como se pode observar a ordem de ligação é dada por $(2 - 2)/2 = 0$. De facto a molécula de He_2 não existe!

Para a molécula de N_2 temos a seguinte configuração electrónica: $\sigma_{1s}^2 \sigma_{1s}^{*2} \sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \pi_{2py}^2 \pi_{2pz}^2 \sigma_{2px}^2$, logo a ordem de ligação é dada por:

$$(10 - 4)/2 = 3$$

De facto existe uma ligação tripla na molécula de N_2 , como vimos atrás. A configuração electrónica da molécula de O_2 é:



Repare-se que existem dois electrões desemparelhados, e a molécula de O_2 é de facto paramagnética. Deixa-se ao aluno o cálculo da ordem de ligação.

Para moléculas heteronucleares, envolvendo portanto dois elementos diferentes, o diagrama da figura 56 não é adequado. Isto deve-se a que os dois núcleos têm cargas diferentes, e logo os electrões numa mesma orbital atómica são diferentemente atraídos por esses núcleos.

As orbitais atómicas dos elementos mais electronegativos têm menor energia que as respectivas orbitais de elementos menos electronegativos. Como resultado, o diagrama de orbitais é ligeiramente modificado.

Se os dois elementos são similares como na molécula de monóxido de carbono, CO , podemos desenhar diagramas semelhantes ao da figura 58, precisamente correspondente ao CO :

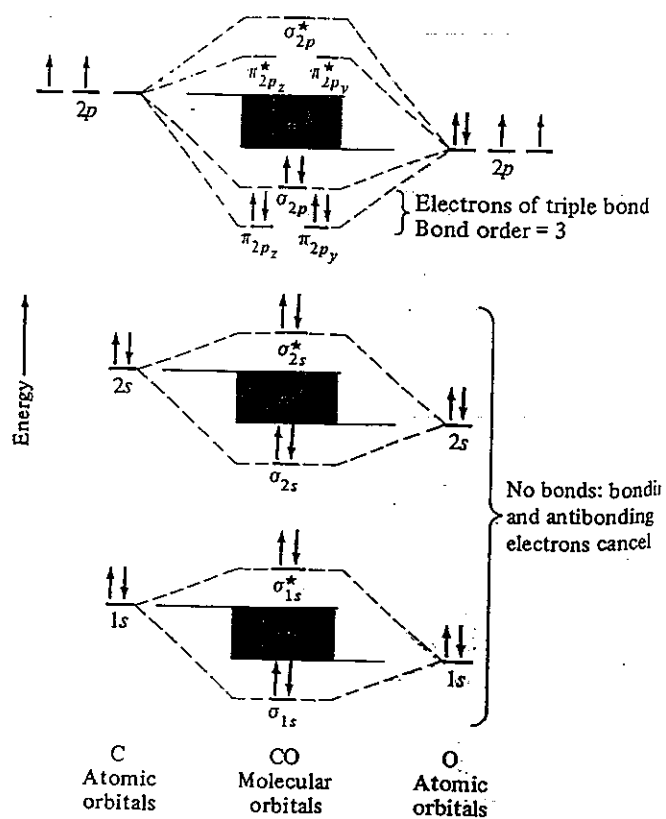
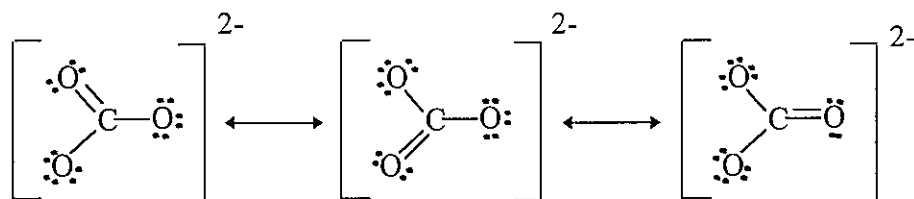


Figura 2.24. Diagrama de orbitais moleculares para o monóxido de carbono, CO (também aplicável ao NO ou CN)

As diferenças de energia ΔE_1 , ΔE_2 e ΔE_3 da figura anterior dependem da diferença de eletronegatividade entre os dois átomos. Quanto menores estas diferenças maior o carácter covalente da ligação.

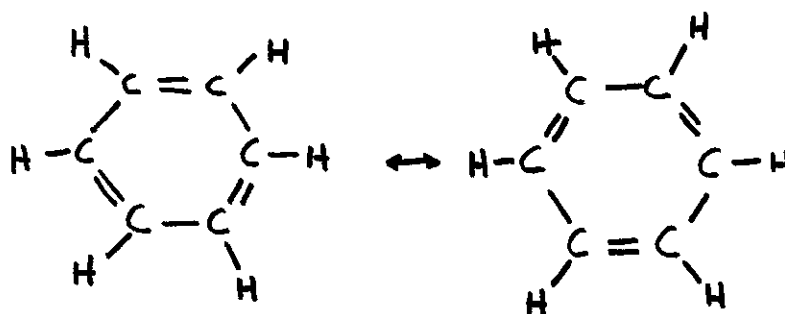
Outro conceito importante é o de **orbitais moleculares deslocalizadas**. Consideremos por exemplo a representação de Lewis para o ião carbonato, CO_3^{2-} . Para este ião é possível escrever três representações:



Estas são chamadas **estruturas de ressonância**, uma vez que uma só estrutura de Lewis não pode descrever a molécula.

Na TOM assume-se que as ligações π envolvem a sobreposição simultânea de todas as orbitais $2p_z$ do C e $2p_z$ do O, formando uma orbital molecular deslocalizada, que ocupa toda a molécula, como mostra a figura 59.

Outro exemplo é a molécula de benzeno, C_6H_6 . As duas formas de ressonância possíveis são:



O benzeno é uma molécula com todas as ligações C-C equivalentes. Isto não é evidente a partir das fórmulas de ressonância, mas de facto o comprimento da ligação C-C é 1.54 Å, enquanto o comprimento da ligação C=C é de 1.34 Å. No benzeno, todas as ligações têm o mesmo comprimento de 1.39 Å, isto é, entre os dois valores anteriores.

Isto é bem explicado pela TOM que prevê que as seis orbitais $2p_z$ do carbono se misturam para formar três orbitais π e três orbitais π^* . Os seis electrões ocupam as três orbitais π que estão deslocalizadas ao longo de toda a molécula, como mostra a figura seguinte:

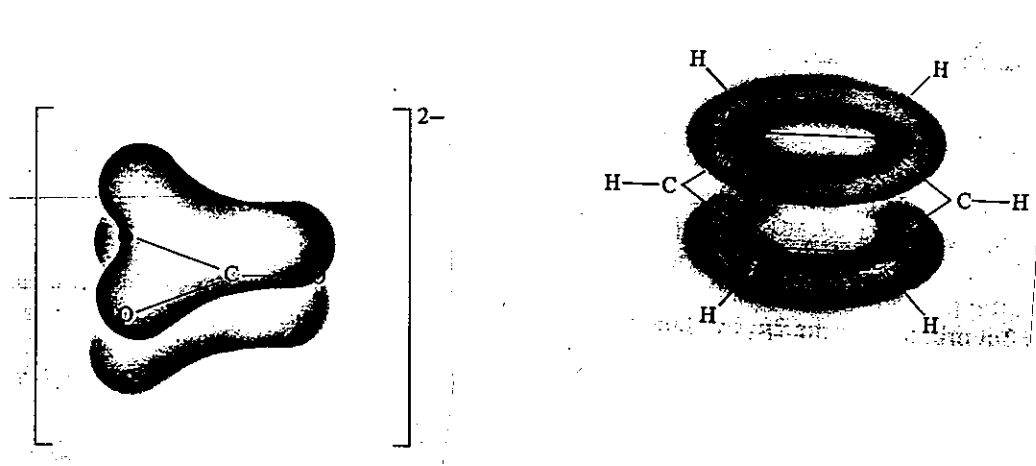


Figura 2.25. Representação das orbitais moleculares deslocalizadas para o ião carbonato e para o benzeno.

2.5. Ligação iónica

Vimos no estudo da ligação covalente que quanto maior a diferença de electronegatividades entre os átomos de uma molécula, maior o momento dipolar. Pode acontecer que a diferença de electronegatividades seja tal que os electrões se deslocam 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:

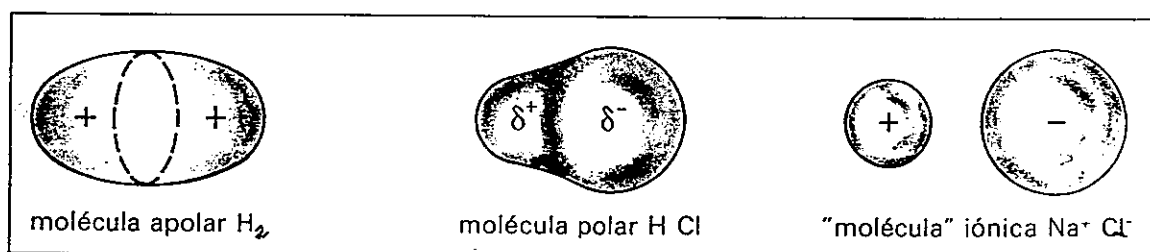


Figura 2.26. Relação entre uma molécula apolar, H_2 , polar, HCl e um composto iónico, $NaCl$.

De um modo geral, podemos dizer que diferenças de electronegatividade (ver item 1.4.4.4.), Δe , da ordem de 1.7 correspondem a 50 % de carácter iónico, e para valores superiores a este os compostos são predominantemente iónicos. Não existem compostos com 100% de carácter iónico, mas um composto covalente apolar tem 0% de carácter iónico.

Podemos pois construir a seguinte tabela, que nos permite prever o tipo de ligação química entre dois átomos:

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

Num **crystal iónico**, cada ião positivo tende a rodear-se de um determinado número de iões negativos, e vice-versa, formando uma rede iónica, como a da figura seguinte:

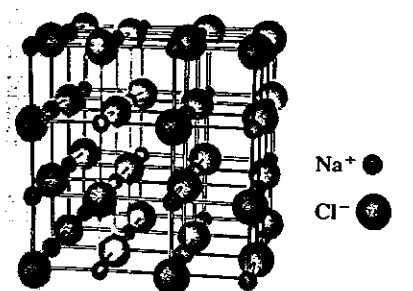


Figura 2.27. Estrutura cristalina do NaCl: cada Cl^- está rodeado por seis Na^+ e cada Na^+ está rodeado por seis Cl^- .

Um cristal isolado é **electricamente neutro**. O princípio da electroneutralidade pode ser usado para escrever a fórmula de compostos iónicos. Para isso é necessário conhecer 'de cor' as fórmulas de alguns aniões mais vulgares e a electrovalência dos principais catiões. Na tabela seguinte encontram-se alguns destes catiões e aniões:

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	PO ₄ ³⁻ ; fosfato
HCO ₃ ⁻ ; hidrogenocarbonato	
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.

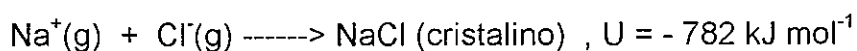
Iodeto de zinco: o catião é Zn²⁺ e o anião é I⁻. Para se ter electroneutralidade a fórmula será ZnI₂.

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.

2.5.1. Energia de rede e ciclo de Born-Haber

Um parâmetro importante para caracterizar os compostos iónicos é a **energia de rede**. A energia de rede, U , é a energia libertada quando se forma um mole de cristal a partir dos iões no estado gasoso. Para o NaCl temos:



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 outra propriedades atómicas e moleculares.

Para o NaCl podemos representar o seguinte ciclo de Born-Haber:

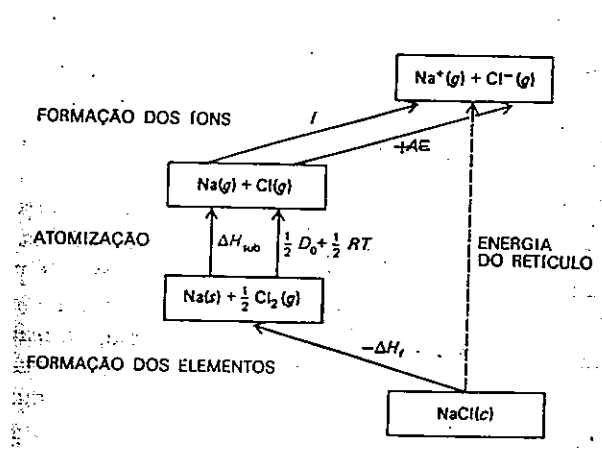


Figura 2.28. Ciclo de Born-Haber para o NaCl

Pelo princípio da conservação da energia, podemos concluir que:

$$U_{\text{rede}} = -\Delta H^{\circ}_f + \Delta H_{\text{subl}} + 1/2 D(\text{Cl}_2) + I + \Delta E$$

onde:

ΔH°_f é a entalpia ou calor de formação do NaCl a partir dos seus elementos

ΔH_{subl} é o calor de sublimação do sódio

$D(\text{Cl}_2)$ é a energia de dissociação da ligação Cl-Cl

I é a energia de ionização do sódio

ΔE é a afinidade electrónica do Cl

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 sublimés at 1275°C.

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

2.5.2. Equação de Born-Landé

A energia de rede pode ainda ser calculada a partir da equação teórica de Born-Landé. Como já referimos atrás, a ligação iónica resulta da atracção electrostática entre iões carregados de sinal contrário. A energia de atracção é dada pela fórmula de Coulomb. Consideremos dois iões com cargas z^+ e z^- . Podemos escrever:

$$E_{atracçao} = \int_{\infty}^r F \cdot dr = \int_{\infty}^r \frac{z^+ z^- e^2}{r^2} dr$$

logo,

$$E_{atracçao} = \left[\frac{-z^+ z^- e^2}{r} \right]_{\infty}^r = \frac{-z^+ z^- e^2}{r}$$

correspondendo à energia de atracção entre dois iões separados por uma distância r , e onde e é a carga do electrão.

Born sugeriu que, quando dois iões se aproximam existe também uma interacção repulsiva dada por:

$$E_{repulsao} = \frac{B}{r^n}$$

em que B e n são constantes.

Para a ligação iónica existir tem de haver um balanço entre estas duas energias, isto é, a forma estável corresponderá a um mínimo de energia total, e assim temos:

$$E_{atracção} + E_{repulsão} \text{ min} \Rightarrow \frac{d(E_{atracção} + E_{repulsão})}{dr} \Big|_{r=r_0} = 0$$

$$(-z^+z^-e^2) \left(-\frac{1}{r_0^2} \right) - nBr_0^{(-n-1)} = 0$$

$$\frac{z^+z^-e^2}{r_0^2} = \frac{nB}{r_0^{n+1}} \Leftrightarrow B = \frac{z^+z^-e^2r^{n-1}}{n}$$

Então, a energia do par iónico vem:

$$E_{par} = E_{repulsão} + E_{atracção} = \frac{-z^+z^-e^2}{r_0} + \frac{z^+z^-e^2r^{n-1}}{nr_0^n}$$

$$E_{par} = \frac{-z^+z^-e^2}{r_0} + \frac{z^+z^-e^2}{nr_0}$$

e, finalmente:

$$E_{par} = \frac{-z^+z^-e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

Por mole teríamos:

$$E_{par} = -\frac{z^+z^-e^2N_A}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

onde:

z^+ e z^- são as cargas dos iões

e é a carga do electrão

N_A é o número de Avogadro

r_0 é a distância de equilíbrio entre cargas

n é o expoente de Born

Para um agregado cristalino iônico, a expressão para a energia de rede de Born-Landé vem:

$$U = -\frac{z^+ z^- e^2 N_A A}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

onde A é a chamada **constante de Madelung**, que depende da estrutura iônica do retículo cristalino.

O valor experimental e teórico para todos os halogenetos alcalinos difere de apenas 3% no máximo. É possível obter melhor concordância usando expressões mais complexas, como a equação de Born-Mayer ou de Kapustinskii, que não abordaremos neste curso.

Na tabela seguinte encontram-se tabelada a constante de Madelung para todas as estruturas cristalinas comuns

Tipo de estrutura	A
Blenda, ZnS	1,63806
Wurtzita, ZnS	1,64132
Cloreto de Sódio, NaCl	1,74756
Cloreto de Césio, CsCl	1,76267
Rutilo, TiO ₂	2,408
Fluorita, CaF ₂	2,51939
Coríndon, Al ₂ O ₃	4,17186

Os sólidos mais puramente iônicos são os compostos binários de halogênios (F, Cl, Br e I), ou óxidos de metais alcalinos, alcalino-terrosos ou alumínio. As estruturas cristalinas mais comuns são a do NaCl (halite) e a do CsCl, que se encontram na figura seguinte:

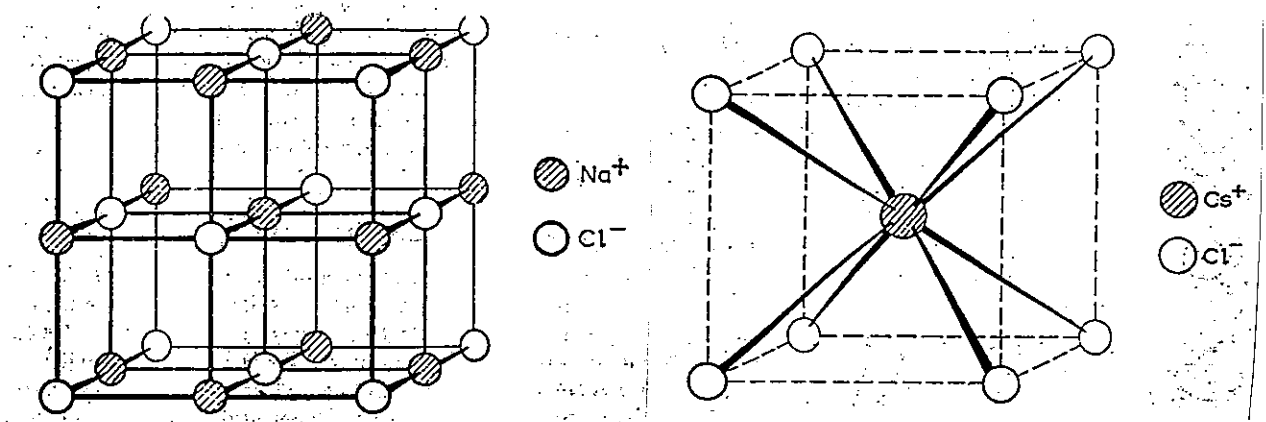


Figura 2.29. Estrutura cristalina do NaCl e do CsCl

O expoente de Born, n , pode ser determinado a partir de medidas de compressibilidade. Os valores usados com mais frequência são apresentados na tabela seguinte:

Valores médios do Expoente de Born		
Estrutura eletrônica do íon	n	Exemplos
He	5	$\text{Li}^+, \text{Be}^{2+}$
Ne	7	$\text{Na}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{O}^{2-}, \text{F}^-$
Ar	9	$\text{K}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{S}^{2-}, \text{Cl}^-, \text{Cu}^+$
Kr	10	$\text{Rb}^+, \text{Br}^-, \text{Ag}^+$
Xe	12	$\text{Cs}^+, \text{I}^-, \text{Au}^+$

No caso dos compostos iônicos com íons de configuração eletrônica distinta, usamos valores médios. Assim, para o Li^+ , $n = 5$ e para o Cl^- , $n = 9$, logo para o LiCl , $n = 7$.

Voltaremos a referir-nos às estruturas cristalinas mais adiante, no Capítulo III.

2.6. 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.**

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, e baixas energias de ionização.

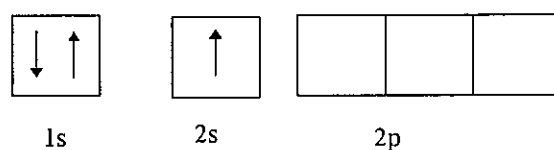
Enquanto na ligação covalente os electrões da ligação têm um certo carácter direccionado, tendendo a encontrar-se na região entre os núcleos dos átomos, nos metais os electrões deslocam-se livremente, formando uma espécie de 'ligações covalentes deslocalizadas'.

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.

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.

Um modelo mais elaborado é o da **teoria de Bandas**. Considemos por exemplo o lítio, cuja configuração electrónica é:



No nível de valência existem três orbitais 2p vazias, sendo a existência de orbitais atômica vazias um pré-requisito para a existência de propriedades metálicas.

A descrição do Li_2 segundo a TOM (ver atrás) seria a seguinte:

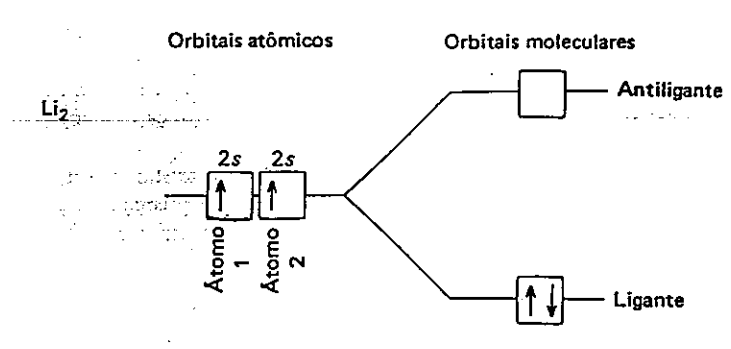


Figura 2.30. Diagrama de orbitais moleculares para o Li_2 .

Suponhamos agora a união de três átomos de Lítio, quatro átomos, etc. A descrição segundo a TOM seria a seguinte:

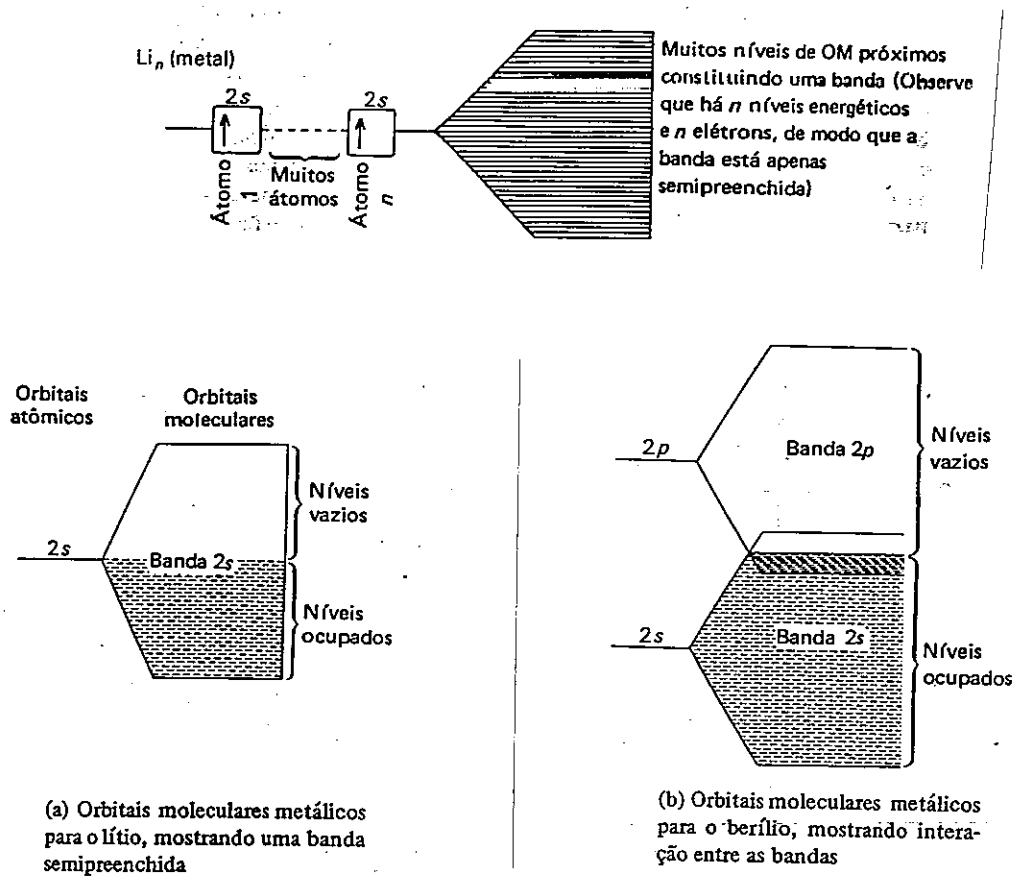


Figura 2.31. Surgimento de bandas a partir de orbitais moleculares em metais.

À medida que o número de átomos aumenta, 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 65 mostra-se igualmente o modelo para o berílio, verificando-se a sobreposição de bandas de valência e de condução.

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. Já foi referido que os metais podem conduzir o calor e a electricidade devido ao movimento livre dos electrões

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 fotões 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 66 compara estas propriedades para um metal e um cristal iónico

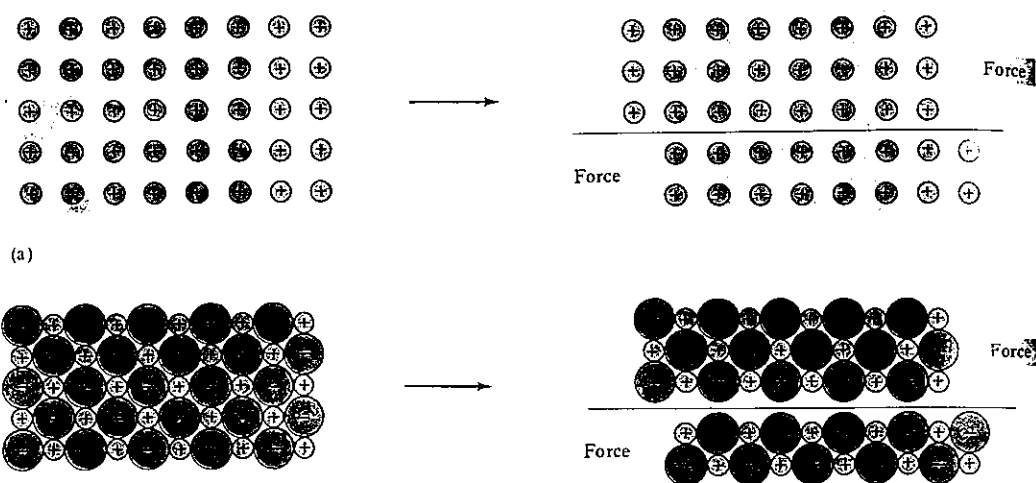


Figura 2.32. (a) no metal a distorção exercida por uma força não altera o 'ambiente' em torno dos átomos metálicos. (b) no cristal iónico as forças repulsivas aumentam, forçando o cristal a quebrar.

Voltaremos ao estudo dos metais mais adiante no Curso

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.

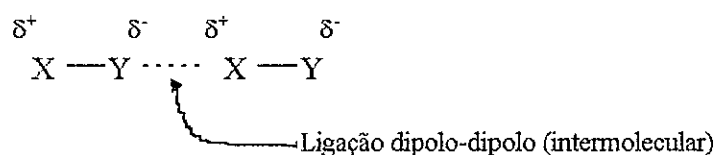
Em todo este processo apenas ocorrem **transformações físicas**, pois a identidade das moléculas não foi alterada, isto é, não foram quebradas ligações químicas intramoleculares. O tipo de ligações quebradas foram **ligações intermoleculares**, existentes entre as moléculas.

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.

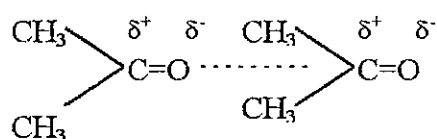
As ligações intermoleculares são também designadas por **ligações de van der Waals**, em honra do notável físico e químico holandês, prémio Nobel da Física em 1910. Vamos de seguida estudar os vários tipos de ligações intermoleculares.

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.

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**.

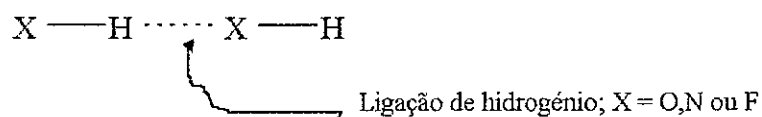
As ligações de London têm origem em assimetrias momentâneas nas nuvens electrónicas das moléculas, que actuam como dipolos fracos instantâneos. Este tipo de ligação ocorre em todas as moléculas, apolares ou polares.

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 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. 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.

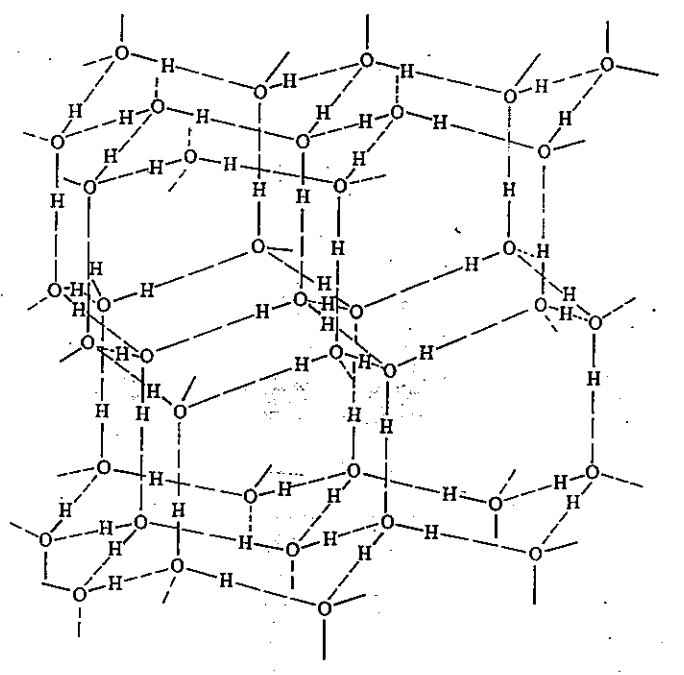


Figura 3.1. Estrutura da água no estado sólido

A ligação de hidrogénio é a mais forte de todas as ligações intermoleculares. Os compostos que têm ligações deste tipo apresentam pontos de fusão e ebulição mais elevados do que seria de esperar, com base no tamanho das moléculas.

A água em particular 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).

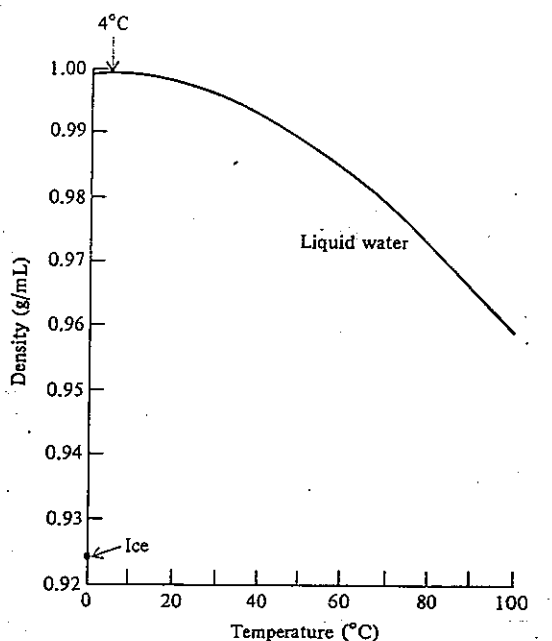
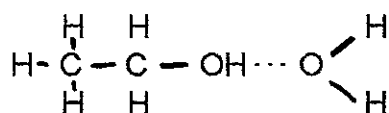


Figura 3.2. Variação da densidade da água com a temperatura

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:

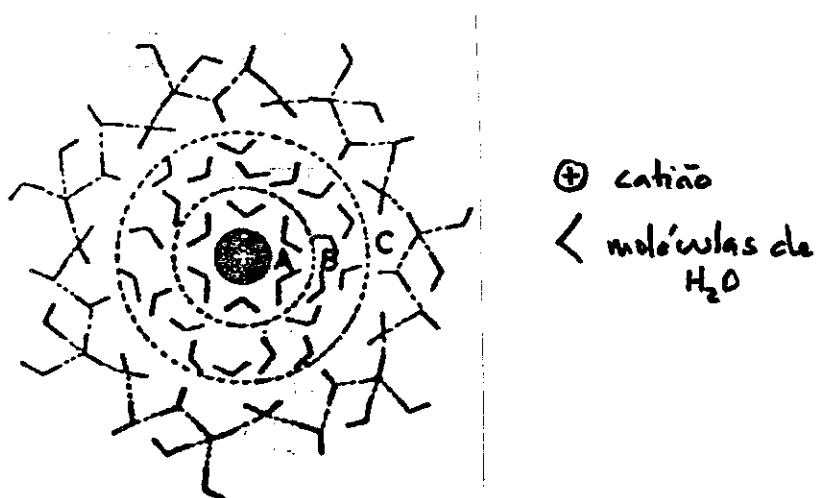


Figura 3.3. Estrutura de um ião em solução

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 tamanho, 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. Estrutura de líquidos

Já referimos no item anterior alguns aspectos referentes à estrutura da água. A estrutura e propriedades dos líquidos são em grande parte determinadas pelas forças intermoleculares. Duas das propriedades importantes dos líquidos são a sua **tensão superficial** e **viscosidade**.

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 3.4 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.

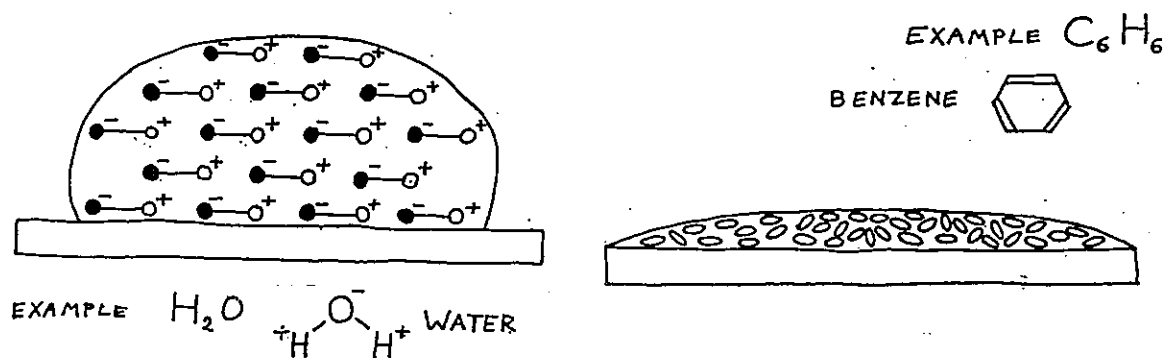


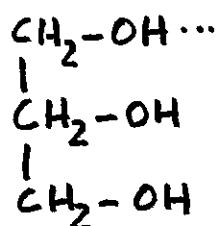
Figura 3.4. Efeito da diferença de tensão superficial na água e no benzeno.

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 entre os grupos OH explicam a viscosidade elevada para este líquido.

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.

3.3.1. Redes de Bravais

Um cristal 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 translacção, 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 .

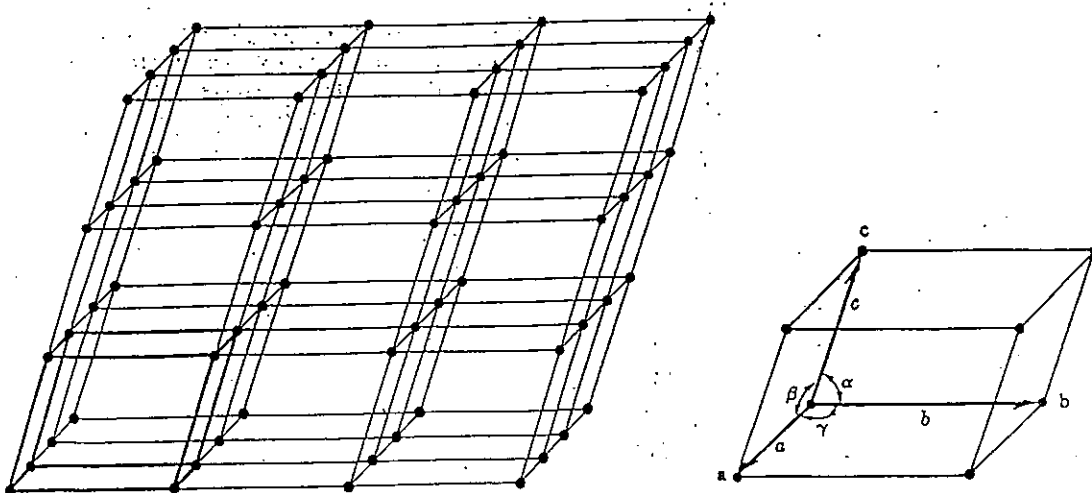


Figura 3.5. Rede cristalina e respectiva célula unitária.

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 3.6 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	$a=b=c; \alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$	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.

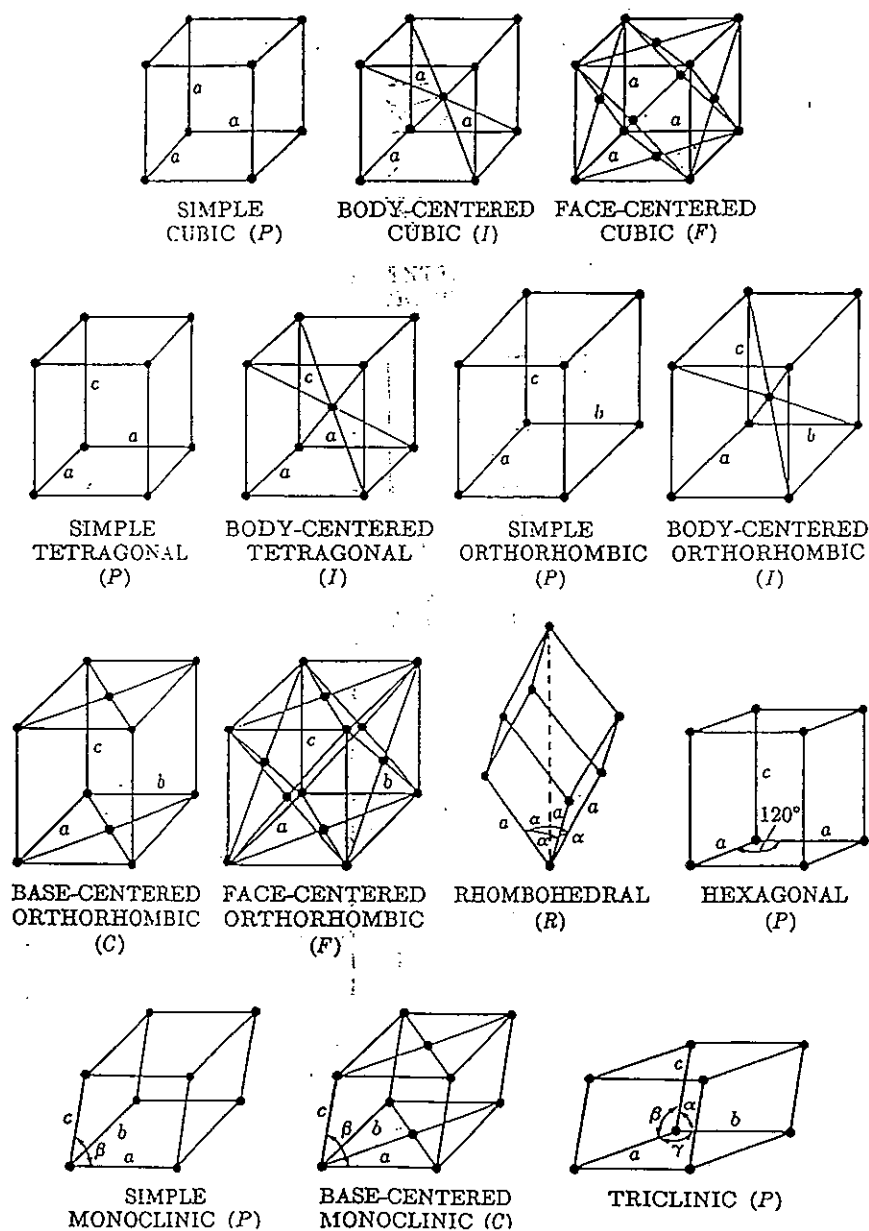


Figura 3.6. As 14 redes de Bravais

A orientação de planos numa rede pode ser representada simbolicamente através dos **índices de Miller** (hkl). Uma vez que os três eixos formam uma referência conveniente, podemos descrever a orientação de um plano medindo as distâncias, a partir da origem, a que o referido plano intercepta esses eixos. Expressando estas distâncias em termos de fracções dos comprimentos dos eixos, podemos obter números que são independentes do tamanho desses eixos. No entanto, para planos paralelos aos eixos cristalográficos a intercepção ocorre no infinito. Para não incluir o infinito na descrição de um dado plano, tomamos o recíproco dessas intercepções, sendo este valor zero quando o plano e um dado eixo são paralelos.

Os índices de Miller são pois definidos como o recíproco das fracções correspondentes à intercepção que o plano faz com os eixos cristalográficos. Paralelos a qualquer plano, existem um conjunto de planos equidistantes, com os mesmos índices de Miller.

Consideremos o exemplo da figura 3.7, representando uma célula unitária, com $a = 4 \text{ \AA}$, $b = 8 \text{ \AA}$ e $c = 3 \text{ \AA}$. O plano a sombreado intercepta o eixo a à distância de 1 \AA da origem, o $b = 4 \text{ \AA}$ e o c a 3 \AA . Assim, as fracções de comprimento a que ocorrem as intercepções são $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$ e 1 , e logo os índices de Miller são o 4, 2 e 1. Trata-se portanto do plano $(4,2,1)$.

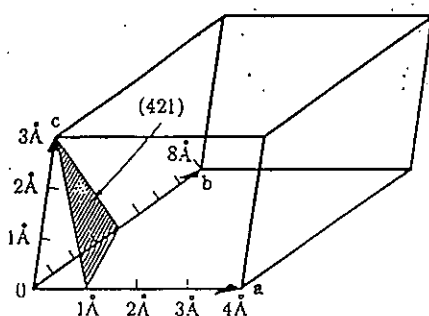


Figura 3.7. Designação de um plano pelos índices de Miller

Se o plano corta o eixo negativo, então é representado o respectivo valor com uma barra por cima. Na figura seguinte encontram-se alguns exemplos de planos e respectivos índices de Miller:

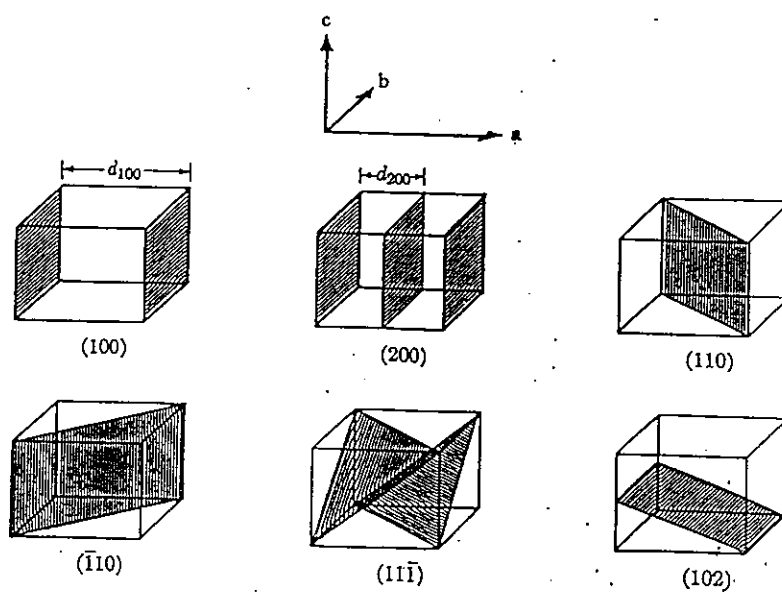


Figura 3.8. Alguns planos e respectivos índices de Miller

Os índices de Miller são bastante úteis para expressar a distância entre dois planos. A separação dos planos $(h,k,0)$, numa rede quadrada plana, é dada por:

$$\frac{1}{d_{hk0}^2} = \frac{1}{a^2} \times (h^2 + k^2)$$

onde d_{hk0} é a distância entre planos e a é o parâmetro de célula. Por extensão a uma rede cúbica, a distância entre dois planos (hkl) é dada por:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{a^2} \times (h^2 + k^2 + l^2)$$

ou,

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}}$$

A expressão para uma rede ortorrômbica, com parâmetros de célula a , b e c é:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Existem expressões similares para o cálculo da distância entre planos para todos os sistemas cristalinos, em função dos índices de Miller, e dos parâmetros de célula a , b , c , α , β e γ .

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

Após uma breve discussão sobre 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 íman, 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 75 mostra-se, num esquema bastante simplificado, a difracção de raios X por um cristal.

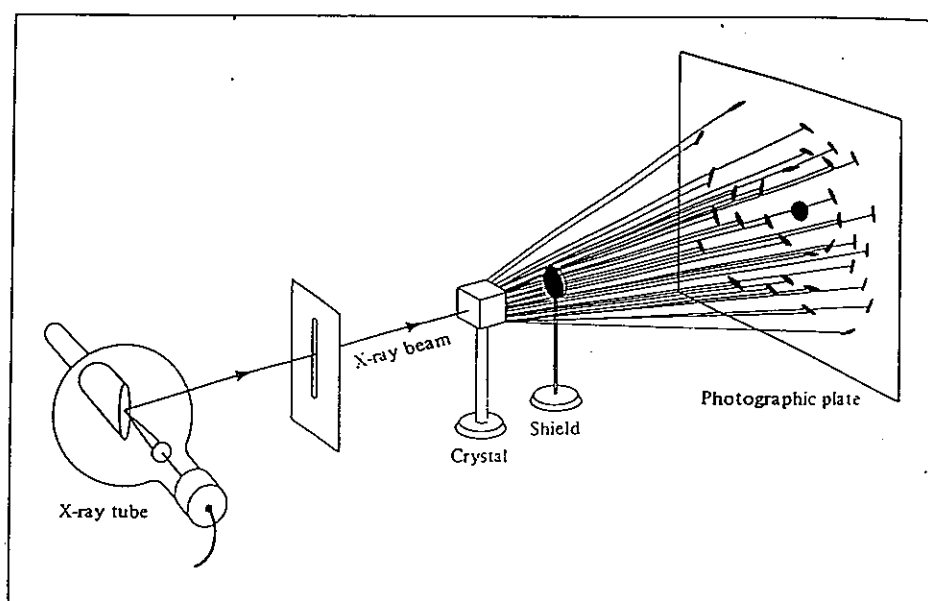


Figura 3.9. Dispositivo para difracção de raios X por um cristal

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 3.10)

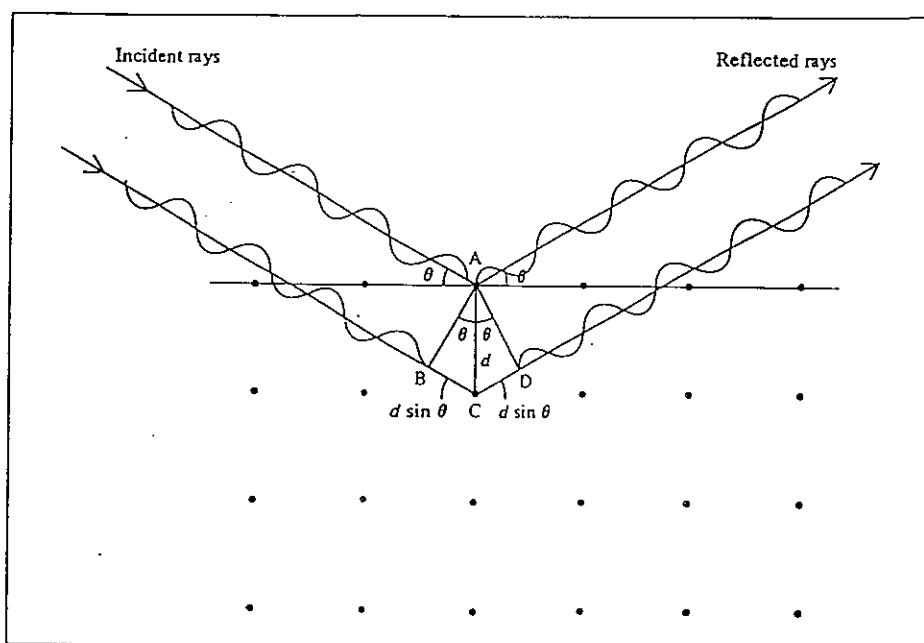


Figura 3.10. Difracção de raios X por duas camadas de átomos paralelas

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:

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

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.

A aplicação da difracção de raios X na caracterização de materiais cristalinos é imediata: combinando a equação de Bragg e as equações para o espaçamento entre planos (hkl), podemos obter todos os ângulos θ possíveis, para os quais ocorre difracção. Para um sistema cúbico temos:

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{e} \quad \frac{1}{d^2} = \frac{1}{a^2} \times (h^2 + k^2 + l^2)$$

Combinando as duas expressões, obtém-se:

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} \times (h^2 + k^2 + l^2)$$

Por exemplo, para o plano (110), temos:

$$\sin^2 \theta_{110} = \frac{\lambda^2}{2a^2}$$

Equações similares podem ser obtidas para os outros sistemas cristalinos, embora as expressões sejam mais complicadas.

É importante frisar que as direcções de difracção dependem apenas do tamanho (parâmetro a) e do tipo de célula unitária.

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:

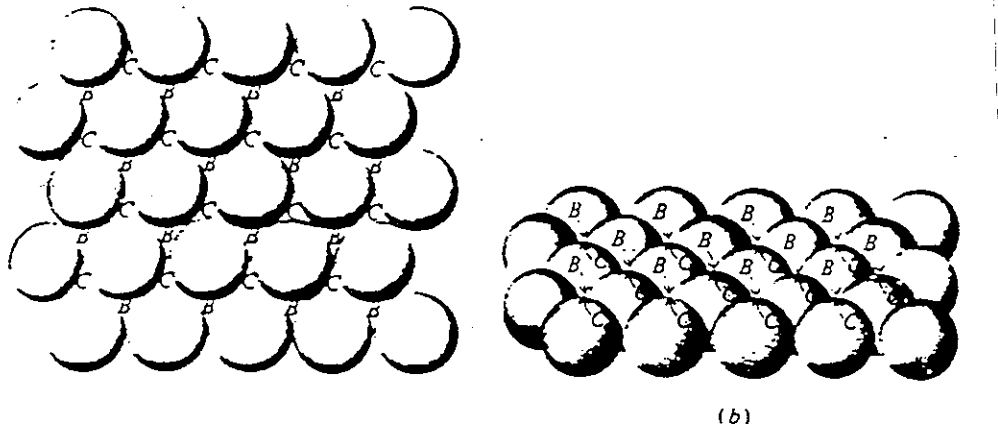


Figura 3.11 . Esferas com arranjo de empacotamento denso: uma camada (A) vista de cima (a) e vista oblíqua (b)

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:

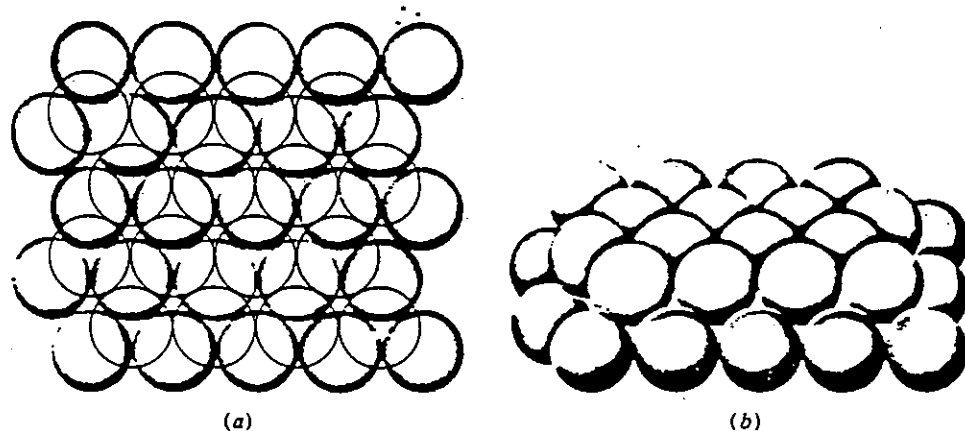


Figura 3.12. Esferas com arranjo de empacotamento denso: duas camadas (AB). Vista de cima (a) e vista oblíqua (b)

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:

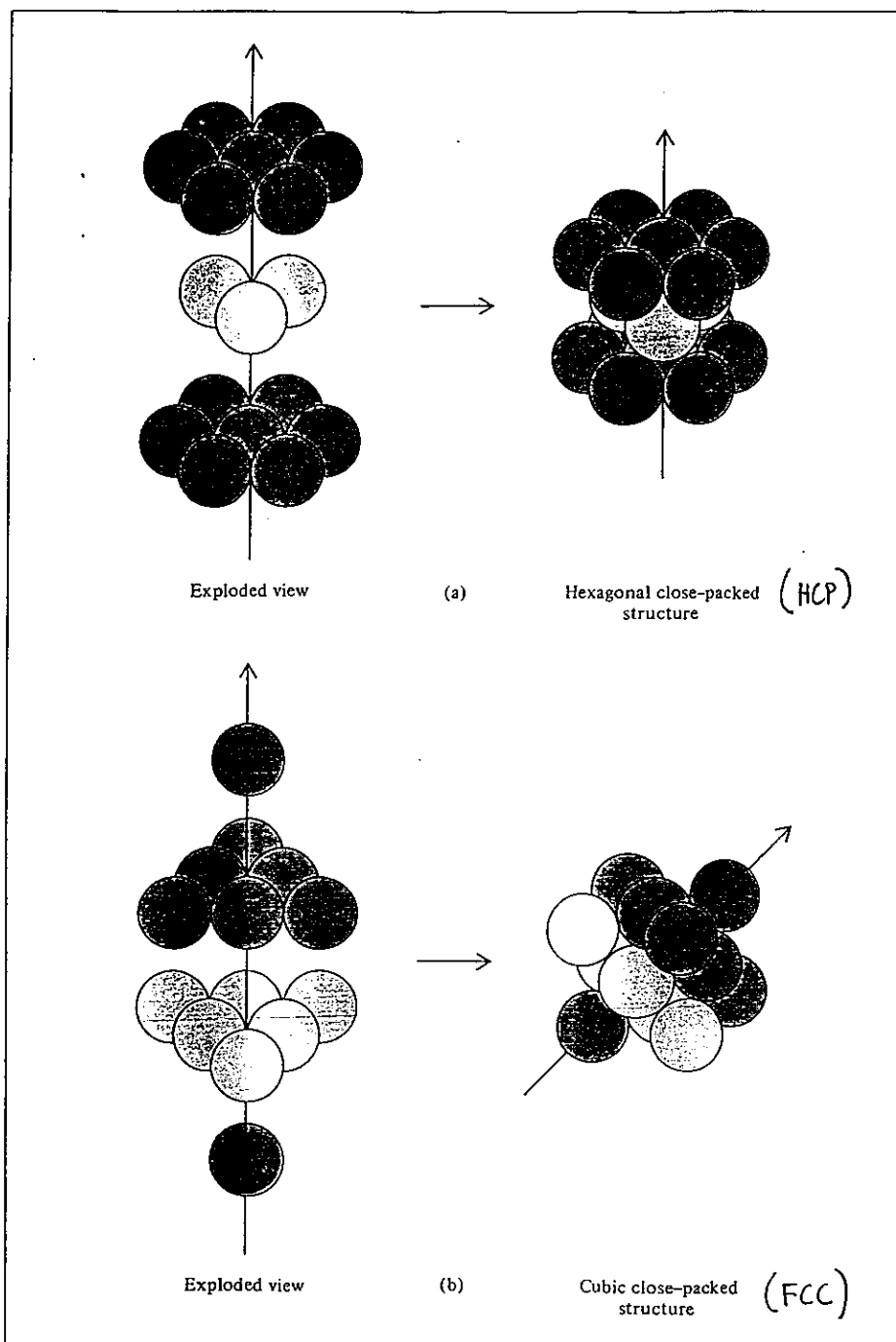


Figura 3.13. Empacotamento de átomos nas estruturas HCP e FCC

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:

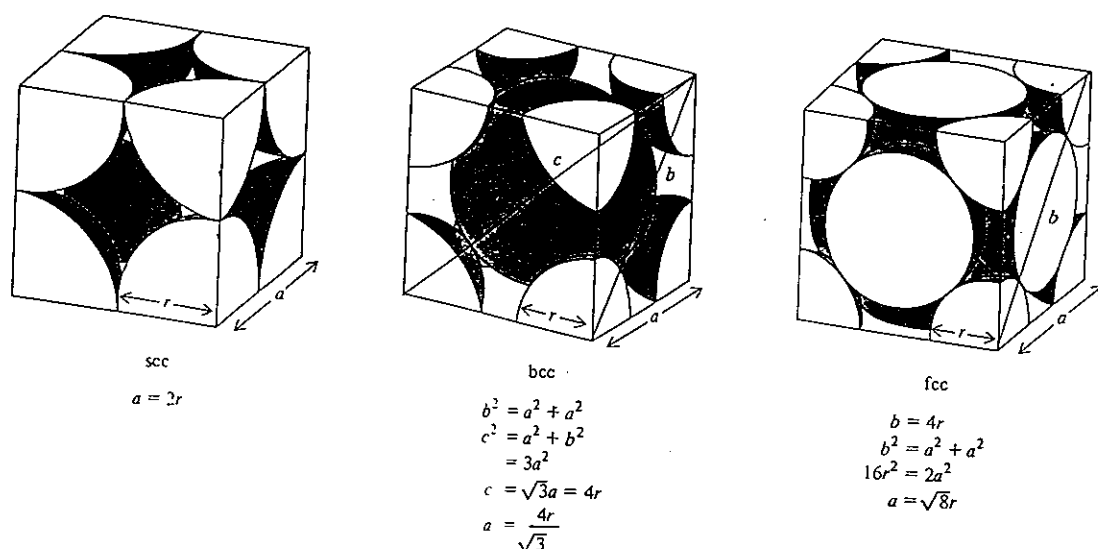


Figura 3.14. Relação entre o parâmetro a da célula unitária e o raio atômico, para as estruturas cúbica simples (scc), cúbica de corpo centrado (bcc) e cúbica de faces centradas (fcc)

A **eficiência de empilhamento** é a percentagem de célula unitária ocupada pelos átomos, e é uma grandeza importante, pois permite calcular 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:

$$\% = \frac{\text{volume das esferas na célula}}{\text{volume da célula}} \times 100$$

$$= \frac{4\pi(a/2)^3}{3a^3} \times 100$$

$$= \frac{4\pi a^3}{24a^3} \times 100 = \frac{\pi}{6} \times 100 = 52\%$$

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

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

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: **iónicos**, **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
iónicos	catiões e aniões	iónica	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 ou moléculas	ou 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.

Na figura seguinte encontra-se a estrutura do **diamante**, um sólido covalente, bem como da **grafite**, a outra forma alotrópica do carbono.

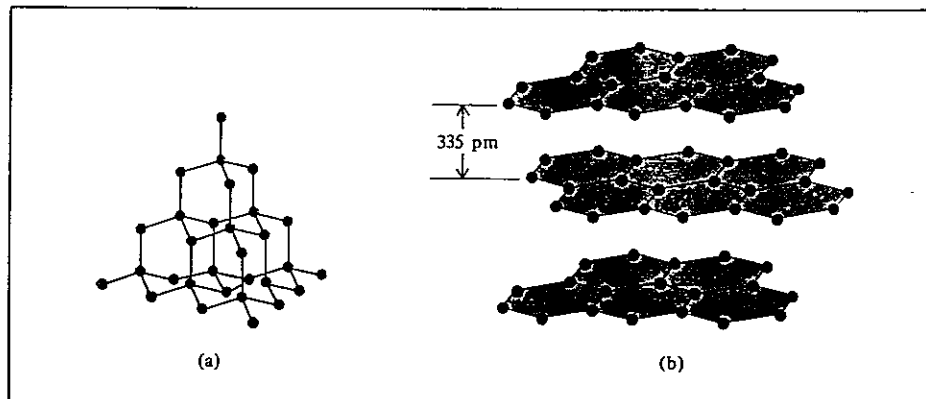


Figura 3.15. (a) Estrutura do diamante, (b) estrutura da grafite

No diamante existem apenas ligações covalentes simples entre os átomos de carbono, enquanto na grafite existe uma orbital molecular deslocalizada, semelhante à do benzeno, e por isso a grafite é um bom condutor de electricidade em direcções ao longo dos planos dos átomos de carbono.

3.3.5. Estrutura de silicatos

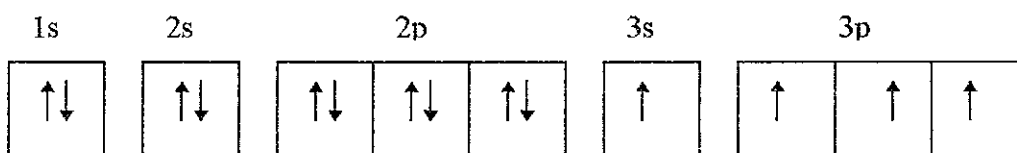
Este é um tópico essencialmente destinado aos alunos de Eng^a de Construção Civil. O silício é um elemento que, na crosta terrestre, apenas é ultrapassado em abundância pelo oxigénio.

A grande maioria das rochas, solos e areias é constituída por silício, presente sob a forma de sílica, SiO_2 (quartzo, cristobalite, sílex) ou de silicatos (feldspatos, micas, etc.)

O silicato de sódio é o único silicato comum solúvel. Todos os outros silicatos são praticamente insolúveis, devido à grande energia da ligação química Si-O. O carácter insolúvel destes materiais tornou difícil o seu estudo. Um número considerável de estruturas foi esclarecido por métodos cristalográficos de raios X, pelo que actualmente é possível conhecer as principais estruturas existentes no amplo campo da estrutura de silicatos.

A diferença de electronegatividade entre o Si e o O é $3.5 - 1.8 = 1.7$, o que indica que esta ligação tem aproximadamente 50% de carácter iónico e 50% de carácter covalente. A razão entre os raios de Si^{4+} e O^{2-} é aproximadamente 0.29 sugere que estes minerais encerram um silício com número de coordenação 4, isto é, o tetraedro $(\text{SiO}_4)^{4-}$.

A mesma conclusão é prevista pela hibridação das orbitais de valência do Si:



Dá origem a 4 orbitais
híbridas sp^3

A forma como as unidades tetraédricas se ligam constitui um método de classificação destes materiais.

3.3.5.1. Ortosilicatos

Contêm tetraedros de $(\text{SiO}_4)^{4-}$ discretos. Os átomos de oxigénio formam ligações coordenadas aos iões metálicos associados.

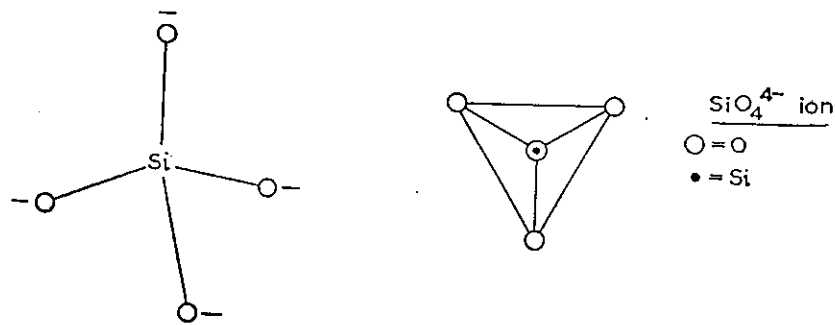


Figura 3.16. Tetraedros de $(\text{SiO}_4)^{4-}$

Este anião molecular é encontrado num número restrito de minerais. Exemplos são o Zn_2SiO_4 e Be_2SiO_4 . Também a família dos minerais designados por olivinas pertencem a este tipo de silicatos. A fórmula geral é $\text{Mg}_x\text{Fe}^{\text{II}}_{2-x}\text{SiO}_4$ ($0 \leq x \leq 2$).

3.3.5.2. Pirosilicatos

Dois tetraedros unidos por um vértice dão origem ao ião $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$.

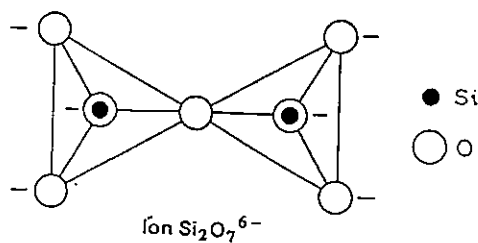


Figura 3.17. Ião pirosilicato

É um tipo de silicato muito raro. Exemplos são a tortveitite ($\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) e a hemimorfite ($\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

3.3.5.3. Silicatos cíclicos

Se forem compartilhados dois oxigénios por tetraedro podem formar-se estruturas cíclicas de fórmula geral $(\text{SiO}_3)_n^{2n-}$. Exemplos de iões silicatos cíclicos são $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$ existente na benitoite ($\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$) e o $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$ existente no berilo ($\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{Si}_6\text{O}_{18})$).

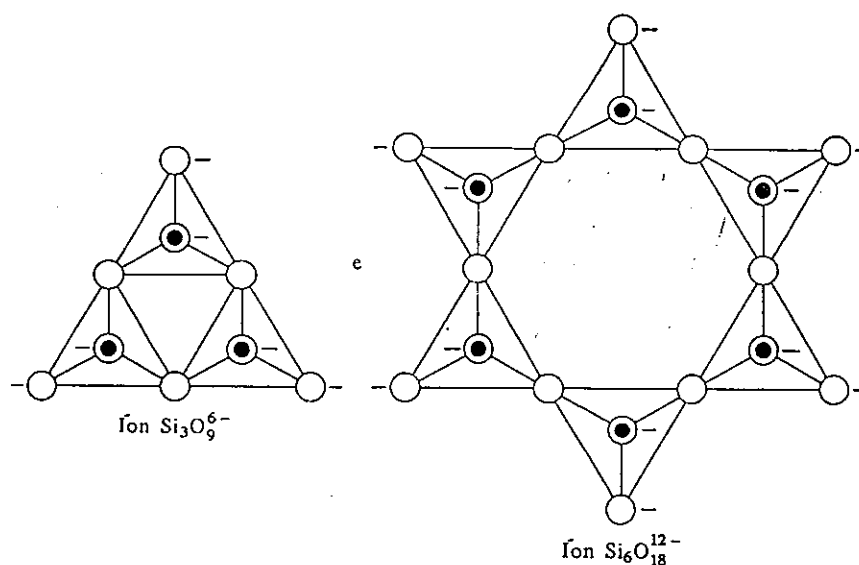
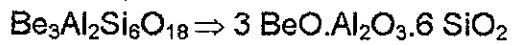
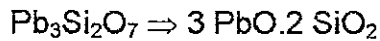
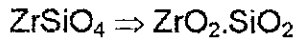


Figura 3.18. Silicatos cíclicos

No berilo as unidades de Si_6O_{18} estão sobrepostas deixando canais livres, o que torna o mineral permeável a gases de moléculas pequenas, como por exemplo o He.

A unidade repetitiva é neste caso o SiO_3^{2-} . Contudo, os cristalografos preferem decompor a fórmula do silicato numa combinação de óxidos, como se segue:



Os químicos normalmente não utilizam esta nomenclatura!

3.3.5.4. Silicatos em cadeia

A partilha de dois oxigénios por cada tetraedro pode conduzir à formação de cadeias simples (piroxenas), cuja unidade repetitiva é SiO_3^{2-} , ou cadeias duplas (anfíbolas), cuja unidade repetitiva é $\text{Si}_4\text{O}_{11}^{6-}$.

Exemplos de cadeias simples são a enstatite, MgSiO_3 , e a jadeite, $\text{NaAl}(\text{SiO}_3)_2$. Um exemplo de uma anfíbola é a tremolite, $\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_4\text{O}_{11} \cdot (\text{OH})_2$.

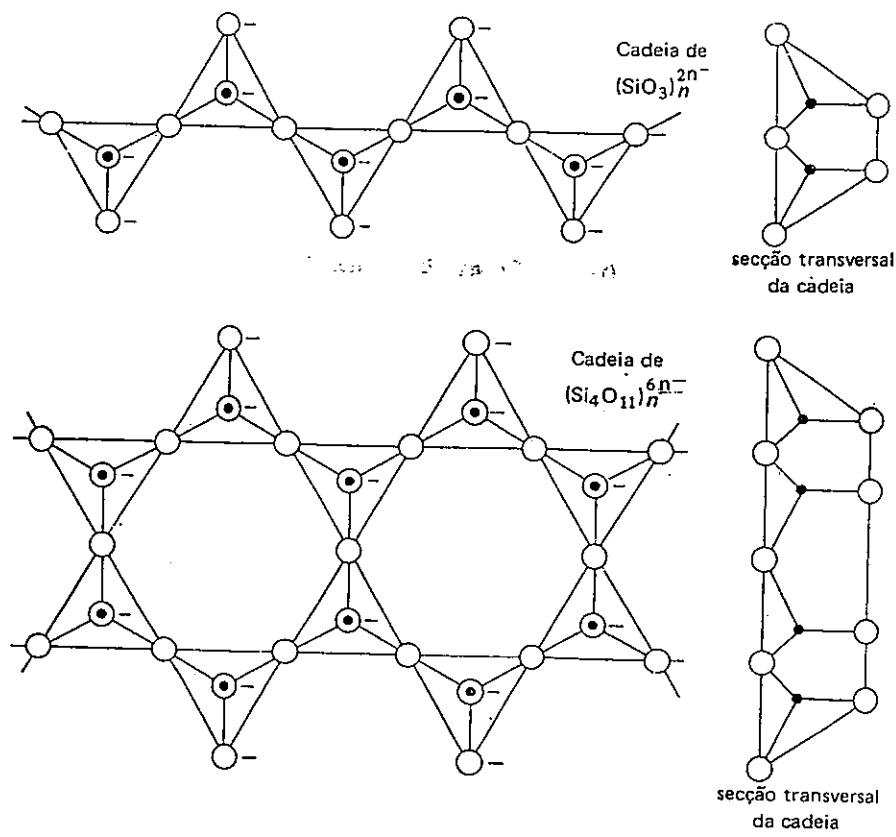


Figura 3.19. Silicatos em cadeia simples ou dupla

3.3.5.5. Silicatos lamelares

A partilha de três átomos de oxigénio por tetraedro leva a uma lâmina bidimensional 'infinita', cuja unidade repetitiva é $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$. Esta estrutura existe no talco, $\text{Mg}_3(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ e nas micas, como a moscovite, $\text{KAl}_2(\text{OH})_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}$ e ainda nas argilas.

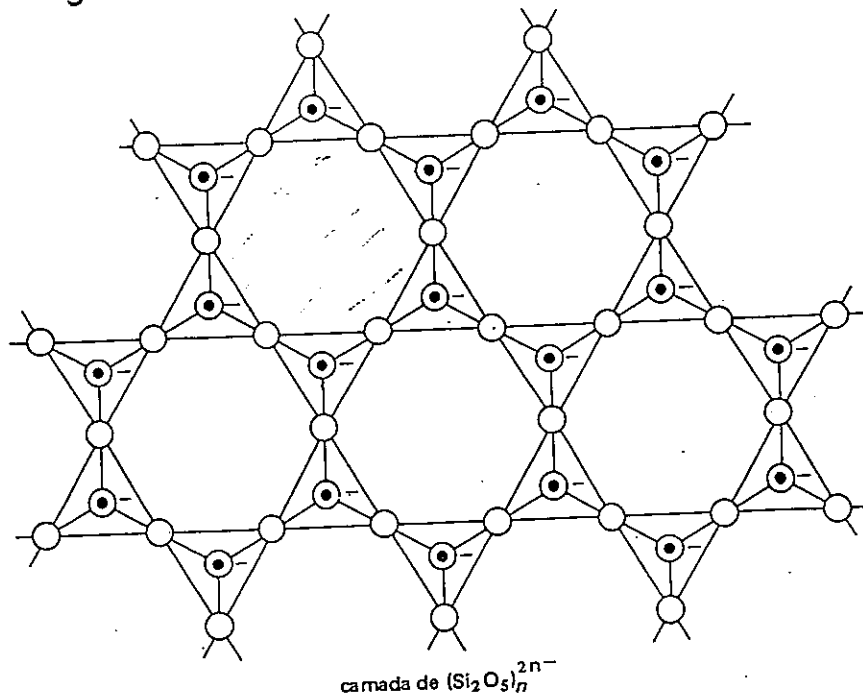


Figura 3.20. Silicatos lamelares

3.3.5.6. Silicatos tridimensionais

Se os quatro oxigénios de um tetraedro forem partilhados por outros tetraedros forma-se uma rede tridimensional, e se não houver nenhuma substituição do Si por um metal, a fórmula será SiO_2 (quartzo, tridimite ou cristobalite).

Quando há substituição formam-se estruturas igualmente importantes, como os feldspatos, que são os mais importantes minerais constituintes das rochas ígneas (cerca de 2/3). Exemplos são a ortoclase, $\text{K}(\text{AlSi}_3)\text{O}_8$ e a anortite, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$.

Cabe aqui ainda uma referência a uma classe de materiais muito importantes, os zeólitos, como a analcite, $\text{Na}(\text{AlSi}_2\text{O}_6)\cdot\text{H}_2\text{O}$. Estes materiais têm vastas aplicações no 'cracking' catalítico do petróleo, e ainda no tratamento de águas duras, pois podem remover o íon Ca^{2+} , trocando-o pelo Na^+ .

3.3.6. Imperfeições em cristais

Num cristal perfeito, a rede cristalina coincide com uma das 14 redes de Bravais. Este cristal pode ser obtido à temperatura do zero absoluto. A qualquer outra temperatura os cristais são imperfeitos, ou seja têm defeitos cristalinos.

À medida que a temperatura aumenta, aumenta também a probabilidade de existirem posições de rede não ocupadas.

3.3.6.1. Defeito de Schottky

Este tipo de defeito ocorre em cristais iónicos, quando surgem locais não ocupados, ou lacunas. As lacunas aniónicas e catiónicas surgem sempre associadas, de modo a manter a electroneutralidade do cristal.

Este tipo de defeito tem tendência a surgir em compostos altamente iónicos, nos quais o íon positivo e negativo tenham tamanhos semelhantes, como por exemplo no NaCl , CsCl , KCl e KBr . Na figura seguinte mostra-se esquematicamente um defeito de Schottky para o NaCl .

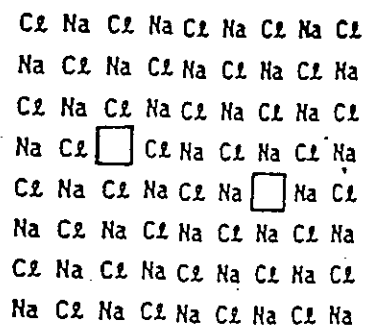


Figura 3.21. Defeito de Schottky no NaCl

3.3.6.2. Defeito de Frenkel

Este tipo de defeito ocorre quando um ião 'migra' para uma posição intersticial, deixando o seu local 'correcto' na rede vazio. Surge em compostos em que o tamanho dos iões positivos e negativos é muito diferente.

Este defeito é predominante no cloreto e brometo de prata (catião intersticial) e nos fluoretos de metais alcalino-terrosos (anião intersticial). Na figura seguinte encontra-se esquematizado um destes defeitos para o AgCl.

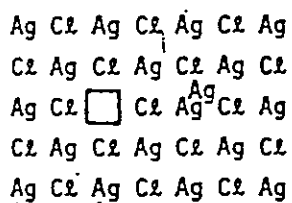


Figura 3.22. Defeito de Frenkel no AgCl

3.3.6.3. Outros tipos de defeitos

Os defeitos referidos atrás são intrínsecos à própria substância, e dependem de factores como a velocidade de cristalização, temperatura, etc. Existem ainda defeitos extrínsecos, devidos a impurezas, que podem ocupar posições de rede ou posições intersticiais.

Macroscopicamente podemos ainda identificar outros tipos de defeitos nos cristais, como as **deslocações** e os **defeitos extensos**.

As deslocações são defeitos a uma dimensão, responsáveis pela não uniformidade de linhas de pontos estruturais. Existem dois tipos de deslocações, a deslocação em cunha e a deslocação em parafuso. Nas figuras seguintes mostram-se esquematicamente estes defeitos.

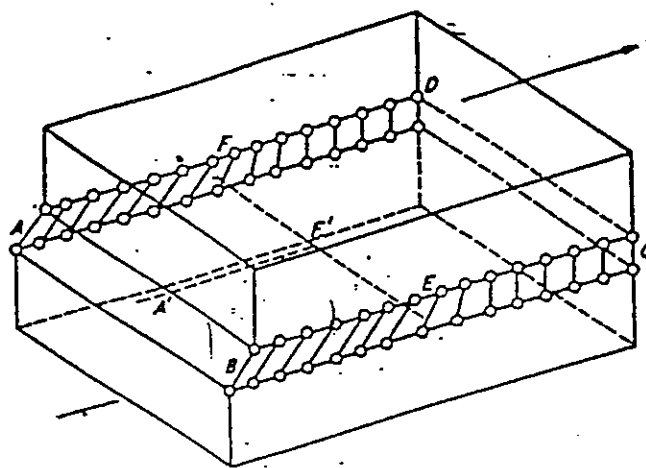


Figura 3.23. Deslocação em cunha (ao longo de EF) num cristal

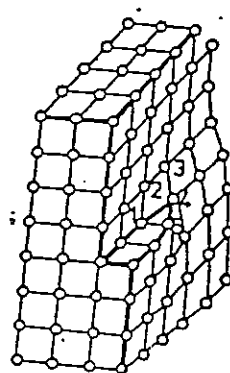


Figura 3.24. Deslocação em parafuso num cristal

Os defeitos extensos podem ser falhas de empilhamento em que uma das camadas estruturais não está de acordo com a estrutura do cristal. Por exemplo no empacotamento hexagonal compacto este defeito pode ser ilustrado pela sequência de camadas ABABABCABAB...

Outro tipo de defeito extenso tem a ver com irregularidades que ocorrem na fronteira em que os microcristais se agregam, o que dá origem a cavidades nos cristais.

3.3.7. 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 .

3.3.7.1. 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 3.25 encontra-se esquematizado o quartzo cristalino e um vidro de quartzo, mostrando a diferença na ordenação dos átomos.

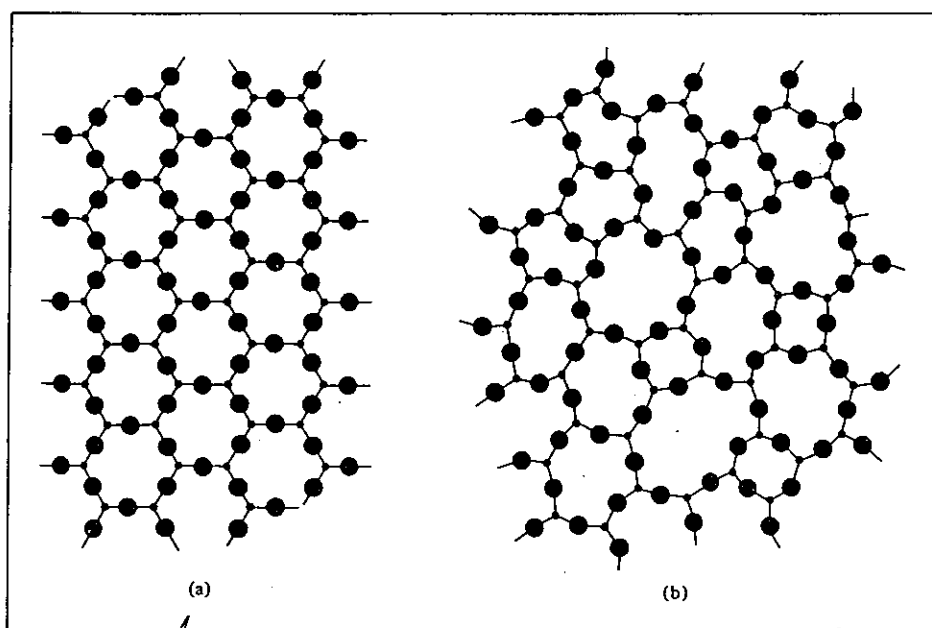


Figura 3.25. Representação a duas dimensões de (a) quartzo cristalino e (b) vidro de quartzo não cristalino. As esferas mais pequenas representam o silício.

As cores dos vidros são devidas à presença de óxidos metálicos. Por exemplo o vidro verde contem Fe_2O_3 ou CuO . O vidro amarelo contem oxido de urânio, UO_2 . O vidro azul contem oxidos de cobalto, CoO e de cobre CuO . O vidro vermelho contem 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.

A velocidade de arrefecimento pode ser crítica para evitar tensões interiores no vidro. O enorme espelho utilizado no telescópio de Monte Palomar foi arrefecido de 500 a $300\text{ }^\circ\text{C}$ em nove meses!!

3.3.7.2. 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
$H_2C=CH_2$	etileno	polietileno $--(CH_2-CH_2)--n$	Tubos de plástico Garrafas; isoladores eléctricos, brinquedos
$H_2C=\overset{\overset{H}{ }}{C}-CH_3$	propileno	$--(CH_2-\underset{\underset{CH_3}{ }}{CH})--n$	Embalagens Garrafas, etc.
$H_2C=\overset{\overset{H}{ }}{C}-Cl$	cloreto de vinilo	de cloreto de polivinilo (PVC) $--(CH_2-\underset{\underset{Cl}{ }}{CH})--n$	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
$H_2C=C-\overset{\overset{\text{C}_6\text{H}_5}{ }}{H}$	estireno	poliestireno $--(CH_2-\underset{\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{ }}{CH})--n$	Contentores Isoladores térmicos Brinquedos, etc.
$H_2C=\overset{\overset{H}{ }}{C}-\overset{\overset{H}{ }}{C}=CH_2$ + estireno	butadieno	borracha de butadieno-estireno	Borracha sintética

Um desenvolvimento importante na utilização dos polímeros é o **controle estereoquímico**. O propileno, por exemplo, pode polimerizar em qualquer dos três arranjos seguintes: **isotático**, em que todos os grupos metilo, CH₃, apresentam a mesma orientação relativa; **sindiotático** em que os grupos metilo se orientam alternadamente para trás e para diante do perfil da cadeia, e **atático**, em que os grupos se distribuem ao acaso (figura 3.26)

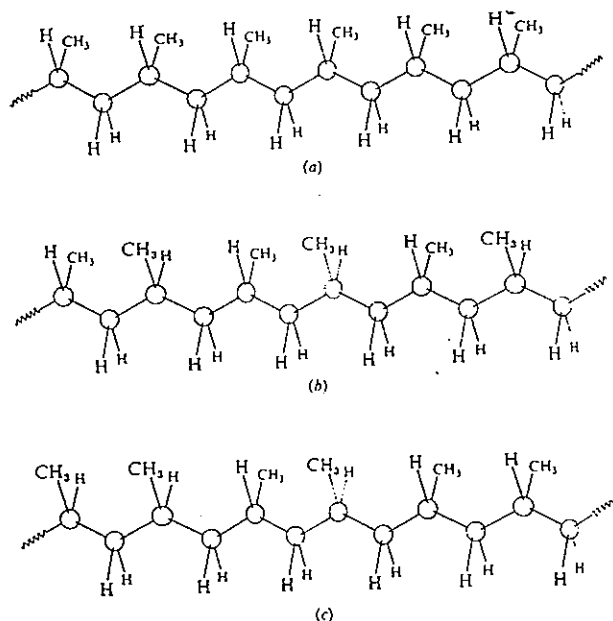


Figura 3.26. Polipropileno; (a) isotático, (b) sindiotático e c) atático

O polipropileno atático é um material mole e elástico, semelhante à borracha, enquanto os outros têm características cristalinas.

Alguns polímeros exibem **elasticidade**, ou seja, a capacidade de se alongarem sob acção de uma força, regressando à forma inicial quando cessa a acção dessa força. São designados por **elastómeros**. Um exemplo é a borracha vulcanizada.

O polímero de borracha natural não apresenta a propriedade da elasticidade, mas a adição de enxofre à borracha natural destrói duas ligações

duplas em cadeias moleculares adjacentes, e cria ligações covalentes entre cadeias poliméricas. O resultado é a formação de ligações C-S, como mostra a figura seguinte:

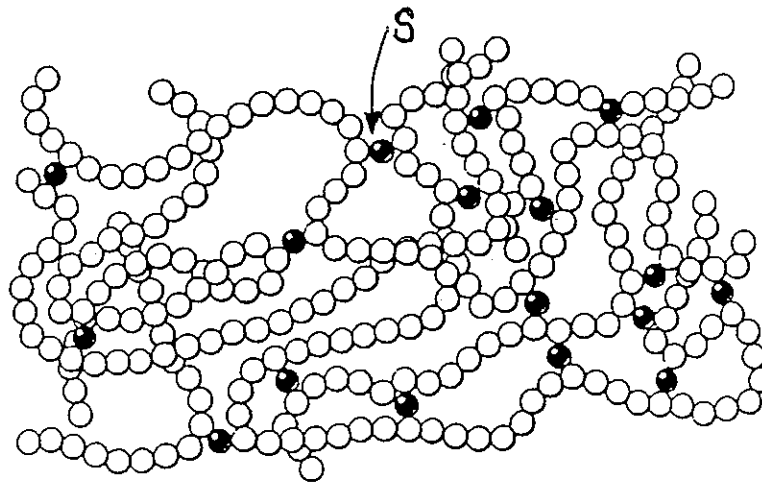


Figura 3.27. Polímero de borracha vulcanizada

Estas ligações estão intervaladas por centenas de átomos de carbono, de modo a gerar a elasticidade.

3.4. Diagramas de fases de substâncias puras

Neste capítulo fizemos referência à estrutura de diversos materiais. Ficou, parece-nos claro, 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.

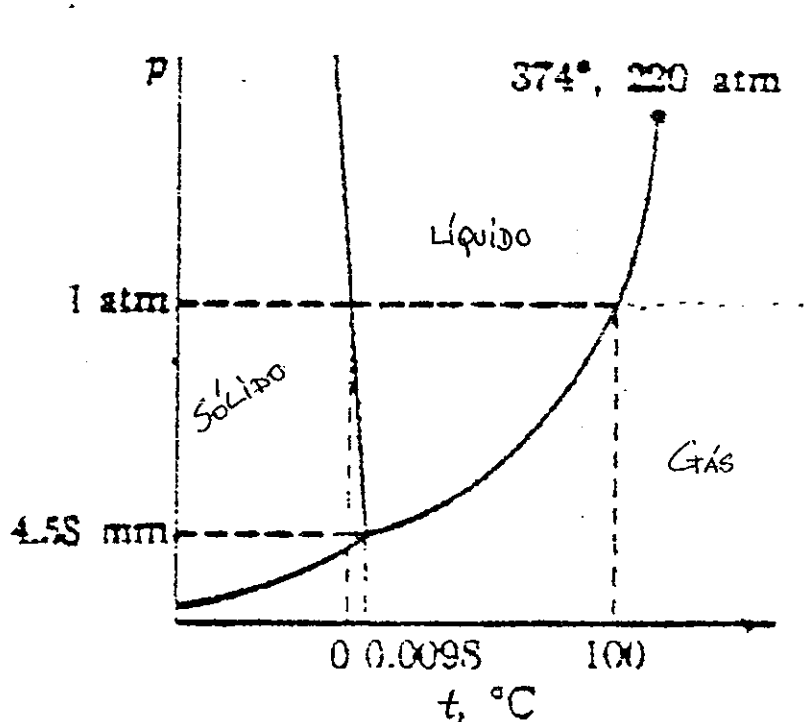


Figura 3.28. Diagrama de fases da água

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:

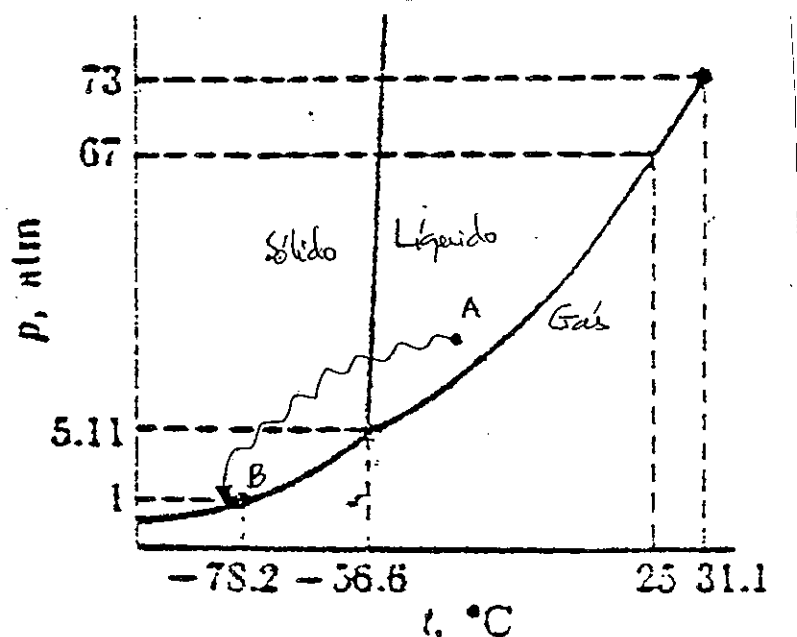


Figura 3.29. Diagrama de fases do dióxido de carbono

Neste caso $\Delta V_{\text{fusão}} > 0$, e a inclinação da curva de equilíbrio sólido/líquido é positiva. O CO_2 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 CO_2 líquido, geralmente a pressões entre 8 e 20 atm (A). Ao abrirmos 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 CO_2 gasoso, o que impede a difusão de O_2 , apagando a chama.

3.4.3. Hélio

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

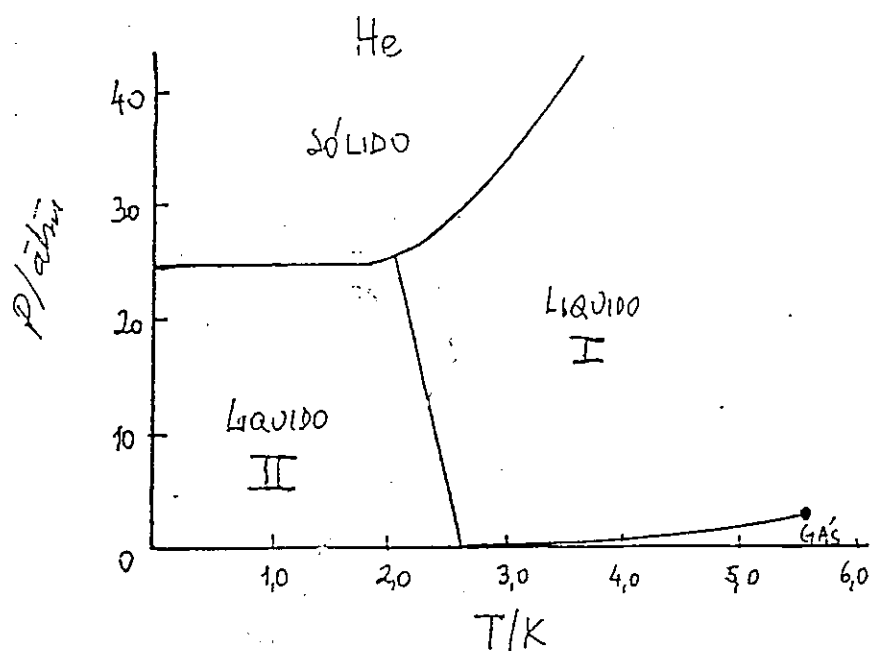


Figura 3.30. Diagrama de fases do He

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:

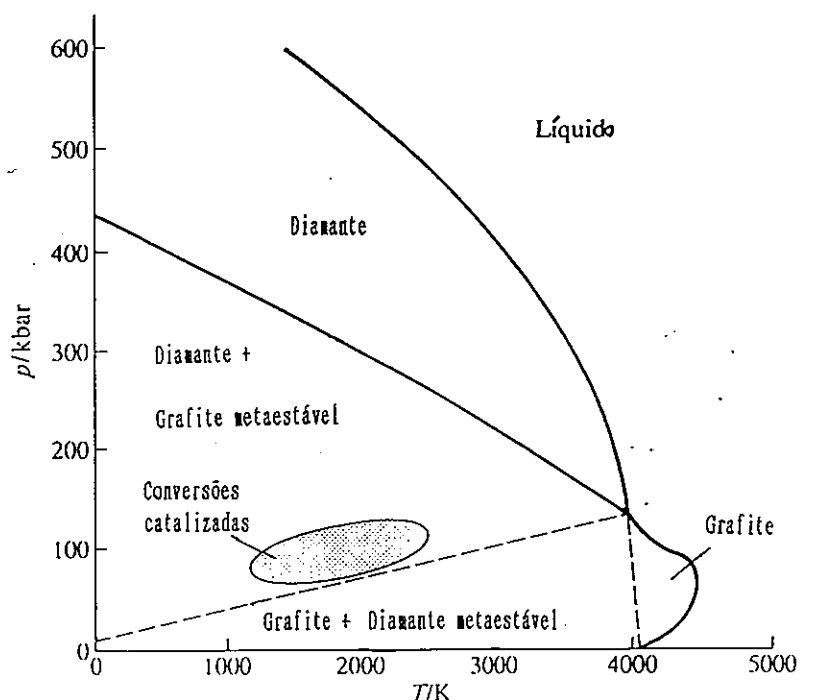


Figura 3.31. Diagrama de fases do carbono

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.

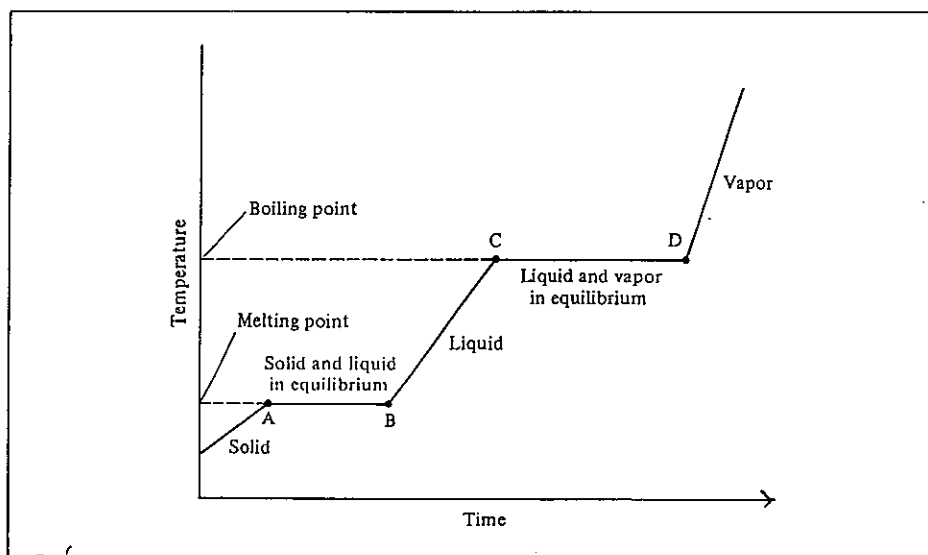


Figura 3.32. Curva típica de aquecimento de um sólido

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:

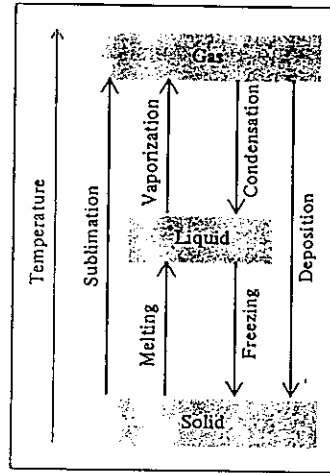


Figura 3.33. Transições de fase num material