

CAPÍTULO 2

ESTRUTURA E LIGAÇÃO ATÔMICA

Sumário

| | |
|---|----|
| Objetivos deste capítulo | 16 |
| 2.1 Estrutura dos átomos | 16 |
| 2.2 Números atômicos e massas atômicas | 16 |
| 2.3 Estrutura eletrônica dos átomos | 17 |
| 2.3.1 Números quânticos dos elétrons nos átomos..... | 20 |
| 2.3.2 Estrutura eletrônica de átomos polieletrônicos..... | 22 |
| 2.3.3 Tamanho atômico..... | 23 |
| 2.3.4 Configurações eletrônicas dos elementos..... | 25 |
| 2.3.5 Estrutura eletrônica e reatividade química | 27 |
| 2.3.6 Eletronegatividade..... | 28 |
| 2.3.7 Resumo de algumas correlações entre a estrutura eletrônica e as propriedades químicas de metais e não metais..... | 29 |
| 2.4 Tipos de ligação atômica e molecular | 30 |
| 2.4.1 Ligações atômicas primárias..... | 30 |
| 2.4.2 Ligações atômicas e moleculares secundárias | 30 |
| 2.5 Ligação iônica | 30 |
| 2.5.1 Ligação iônica em geral..... | 30 |
| 2.5.2 Forças interiônicas em pares iônicos | 31 |
| 2.5.3 Energias interiônicas de pares de íons..... | 34 |
| 2.5.4 Arranjo de íons em sólidos iônicos..... | 34 |
| 2.5.5 Arranjo geométrico dos íons num sólido iônico | 35 |
| 2.5.6 Número de coordenação | 36 |
| 2.5.7 Neutralidade elétrica nos sólidos iônicos..... | 39 |
| 2.5.8 Energias de ligação de sólidos iônicos..... | 39 |
| 2.6 Ligação covalente | 40 |
| 2.6.1 Ligação covalente na molécula de hidrogênio..... | 40 |
| 2.6.2 Ligação covalente em outras moléculas diatômicas | 41 |
| 2.6.3 Ligação covalente do carbono..... | 43 |
| 2.6.4 Ligações covalentes e moléculas contendo carbono | 44 |

| | |
|---|----|
| 2.6.5 Benzeno | 45 |
| 2.7 Ligação metálica | 46 |
| 2.8 Ligações secundárias..... | 49 |
| 2.8.1 Dipolos flutuantes..... | 50 |
| 2.8.2 Dipolos permanentes..... | 51 |
| 2.8.3 Ligação mista iônica-covalente | 53 |
| 2.8.4 Ligação mista metálica-covalente | 53 |
| 2.8.5 Ligação mista metálica-iônica | 53 |
| 2.9 Resumo | 54 |
| 2.10 Conceitos básicos | 55 |
| 2.11 Referências bibliográficas do capítulo | 56 |
| Exercícios..... | 56 |

2 ESTRUTURA E LIGAÇÃO ATÔMICA

Objetivos deste capítulo

- Finalizado o capítulo o aluno será capaz de:
- Revisar conceitos sobre teoria atômica, configuração eletrônica e tamanho atômico.
 - Fazer uma revisão sobre os tipos de ligações químicas responsáveis pela maioria das propriedades de metais, polímeros e cerâmicas.

2.1 Estrutura dos átomos

Os átomos são formados essencialmente por três tipos de partículas subatômicas: prótons, nêutrons e elétrons. Segundo o modelo simplificado, um átomo é formado por um pequeno núcleo com cerca de 10^{-14} m de diâmetro, rodeado por uma nuvem relativamente tênue de elétrons dispersos, de densidade variável, pelo que o diâmetro do átomo é da ordem de 10^{-10} m. O núcleo é responsável por praticamente toda a massa do átomo e contém prótons e nêutrons. Um próton tem uma massa de $1,673 \times 10^{-24}$ g e uma carga unitária de $+1,602 \times 10^{-19}$ C (Coulombs). O nêutron é ligeiramente mais pesado do que o próton, com uma massa de $1,675 \times 10^{-24}$ g, mas não tem carga. O elétron tem uma massa relativamente pequena de $9,109 \times 10^{-28}$ g (1/1836 da massa do próton) e uma carga unitária de $-1,602 \times 10^{-19}$ C (carga igual mas de sinal contrário à do próton). Na Tabela 2.1, estão indicadas as propriedades fundamentais das partículas subatômicas.

A nuvem de elétrons carregada é responsável por praticamente todo o volume do átomo, mas é responsável por apenas uma pequena parte da sua massa. Os elétrons, particularmente os mais exteriores, determinam a maioria das propriedades elétricas, mecânicas, químicas e térmicas dos átomos e, por essa razão, os conhecimentos básicos sobre a estrutura atômica são importantes para o estudo dos materiais de engenharia.

Tabela 2.1 - Massa e carga do próton, nêutron e elétron.

| Partícula | Massa (g) | Carga (C) |
|-----------|-------------------------|--------------------------|
| Próton | $1,673 \times 10^{-24}$ | $+1,602 \times 10^{-19}$ |
| Nêutron | $1,675 \times 10^{-24}$ | 0 |
| Elétron | $9,109 \times 10^{-28}$ | $-1,602 \times 10^{-19}$ |

2.2 Números atômicos e massas atômicas

O número atômico de um átomo indica o número de prótons (partículas carregadas positivamente) do núcleo; num átomo neutro, o número atômico é também igual ao número de elétrons da nuvem eletrônica. Cada elemento tem uma massa atômica característica, pelo que o número atômico permite identificar um elemento. O número atômico dos elementos, desde o hidrogênio, de número

atômico 1, até ao dúbnio de número atômico 105, estão indicados por cima dos símbolos atômicos dos elementos na tabela periódica da Figura 2.1.

A massa atômica relativa de um elemento é a massa, em gramas, de $6,023 \times 10^{23}$ átomos (o número de Avogadro, NA) desse elemento. As massas atômicas relativas dos elementos, desde 1 até 105, estão indicadas por debaixo dos símbolos atômicos na tabela periódica dos elementos (Figura 2.1.). O átomo de carbono com 6 prótons e 6 neutrons - o carbono 12 - é tomado como a massa de referência das massas atômicas. Uma unidade de massa atômica (u) é definida como precisamente um-dozeavos (1/12) da massa de um átomo de carbono, o qual tem uma massa de 12 u. A massa atômica relativa molar do carbono 12 é de 12 g nesta escala. Um mole-grama ou mole (abreviatura mol) de um elemento é definido como a quantidade cuja massa, em gramas, é a massa atômica relativa molar desse elemento. Assim, por exemplo, 1 mole-grama de alumínio tem a massa de 26,98 g e contém $6,023 \times 10^{23}$ átomos.

| 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | 18 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|-----------|---|
| 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 2 |
| 1s | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 2 | |
| | H | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | He | |
| | 1,00797 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 4,0026 | |
| 2 | 3 | 4 | | | | | | | | | | | | | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2s2p | Li | Be | | | | | | | | | | | | | B | C | N | O | F | Ne | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 6,941 | 9,0122 | | | | | | | | | | | | | 10,811 | 12,01115 | 14,0067 | 15,9994 | 18,9984 | 20,179 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 3 | 11 | 12 | | | | | | | | | | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 3p3p | Na | Mg | | | | | | | | | | Al | Si | P | S | Cl | Ar | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 22,9898 | 24,305 | | | | | | | | | | 26,9815 | 28,086 | 30,9738 | 32,064 | 35,453 | 39,948 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 4 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 | 31 | 32 | 33 | 34 | 35 | 36 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 4s3d4p | K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 39,098 | 40,08 | 44,956 | 47,88 | 50,942 | 51,996 | 54,9380 | 55,847 | 58,9332 | 58,69 | 63,54 | 65,38 | 69,72 | 72,59 | 74,9216 | 78,96 | 79,904 | 83,80 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 5 | 37 | 38 | 39 | 40 | 41 | 42 | 43 | 44 | 45 | 46 | 47 | 48 | 49 | 50 | 51 | 52 | 53 | 54 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 5s4d5p | Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I | Xe | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 85,47 | 87,62 | 88,906 | 91,22 | 92,906 | 95,94 | (98) | 101,07 | 102,906 | 106,4 | 107,870 | 112,41 | 114,82 | 118,69 | 121,75 | 127,60 | 126,905 | 131,29 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 6 | 55 | 56 | 71 | 72 | 73 | 74 | 75 | 76 | 77 | 78 | 79 | 80 | 81 | 82 | 83 | 84 | 85 | 86 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 6s(4f) | Cs | Ba | Lu | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 5d6p | 132,905 | 137,33 | 174,97 | 178,49 | 180,948 | 183,85 | 186,2 | 190,2 | 192,2 | 195,08 | 196,967 | 200,59 | 204,38 | 207,19 | 208,980 | (209) | (210) | (222) | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 7 | 87 | 88 | 103 | 104 | 105 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 7s(5f) | Fr | Ra | Lr | Rf | Ha | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 6d7p | (223) | 226 | (260) | (257) | (260) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

| | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------------------------|---------------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|----------------------------|---------------------------|----------------------------|---------------------------|----------------------------|---------------------------|
| Série dos Lantanídeos 4f | 57 La 138,91 | 58 Ce 140,12 | 59 Pr 140,907 | 60 Nd 144,24 | 61 Pm (145) | 62 Sm 150,36 | 63 Eu 151,96 | 64 Gd 157,25 | 65 Tb 158,924 | 66 Dy 162,50 | 67 Ho 164,930 | 68 Er 167,26 | 69 Tm 168,934 | 70 Yb 173,04 |
| Série dos Actinídeos 5f | 89 Ac 227,03 | 90 Th 232,038 | 91 Pa 231,04 | 92 U 238,03 | 93 Np 237,05 | 94 Pu (244) | 95 Am (243) | 96 Cm (247) | 97 Bk (247) | 98 Cf (251) | 99 Es (252) | 100 Fm (257) | 101 Md (258) | 102 No (259) |

(As massas atômicas são relativas ao $^{12}\text{C} = 12,0000$. Os números entre parênteses são os dos isótopos mais estáveis)

Figura 2.1 - Tabela periódica dos elementos.

2.3 Estrutura eletrônica dos átomos

O átomo de hidrogênio é o átomo mais simples e consiste num elétron em volta de um núcleo com um próton. Se considerarmos o movimento orbital do elétron do hidrogênio em torno do núcleo, só são permitidas certas órbitas bem definidas (níveis de energia). A razão para o número restrito de valores da energia tem a ver com as leis da mecânica quântica a que os elétrons obedecem, as quais só permitem certos valores de energia e não qualquer valor arbitrário. Assim, se o elétron do hidrogênio for excitado para uma órbita superior (nível de energia superior), há uma quantidade discreta de energia que é absorvida (Figura 2.2a). Analogamente, se o elétron cair para uma órbita inferior (nível de energia inferior), há emissão de uma quantidade discreta de energia (Figura 2.2b). Durante a transição para um nível de energia inferior, o elétron do hidrogênio emite uma quantidade discreta (quantum) de energia sob a forma de radiação electromagnética, designada

por fóton. A variação de energia ΔE associada à transição do elétron de um nível para outro está relacionada com a frequência ν (niu) do fóton, pela equação de Planck:

$$\Delta E = h\nu \quad (2.1)$$

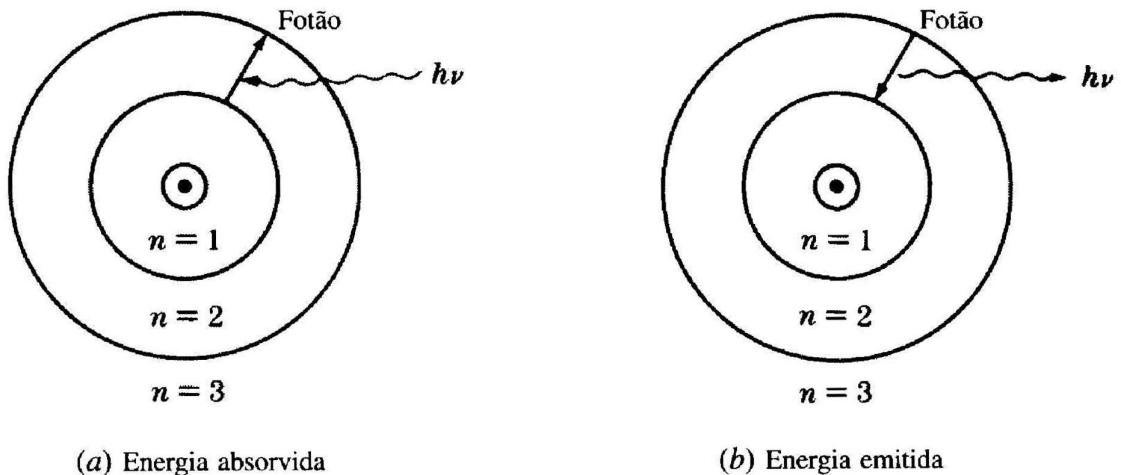


Figura 2.2 - (a) O elétron do hidrogênio é excitado para uma órbita superior e (b) um elétron numa órbita superior cai para uma órbita inferior e, em conseqüência, há emissão de um fóton de energia $h\nu$.

em que h = constante de Planck = $6,63 \times 10^{-34}$ joule-segundo (J.s). Uma vez que, para a radiação electromagnética, $c = \lambda\nu$, onde c é a velocidade da luz, igual a $3,00 \times 10^8$ metros/segundo (m/s) e λ (lambda) é o respectivo comprimento de onda, a variação de energia ΔE associada ao fóton pode ser expressa por:

$$\Delta E = hc / \lambda \quad (2.2)$$

A verificação experimental das energias associadas à excitação de elétrons para níveis discretos de energia superior, ou à perda de energia na passagem para níveis discretos de energia inferior, é obtida sobretudo pela determinação dos comprimentos de onda e intensidades de níveis espectrais. Utilizando resultados espectrais para o hidrogênio, Niels Bohr¹ desenvolveu, em 1913, um modelo para o átomo de hidrogênio, que seria formado por um elétron em órbita em torno de um próton, tendo essa órbita um determinado raio (Figura 2.3). Obtém-se uma boa estimativa da energia do elétron do hidrogênio nos níveis de energia permitidos com a equação de Bohr:

$$E = - 2\pi^2 m e^4 / n^2 h^2 = - 1,36 / n^2 \text{ eV} \quad (n = 1, 2, 3, 4, 5, \dots) \quad (2.3)$$

em que e = carga do elétron, m = massa do elétron, n = um inteiro designado número quântico principal (em unidades CGS).

¹ Niels Henflk Bohr (1885-1962): físico dinamarquês que foi um dos fundadores da Física moderna. Recebeu o Prêmio Nobel da Física em 1922, pela sua teoria sobre o átomo de hidrogênio.

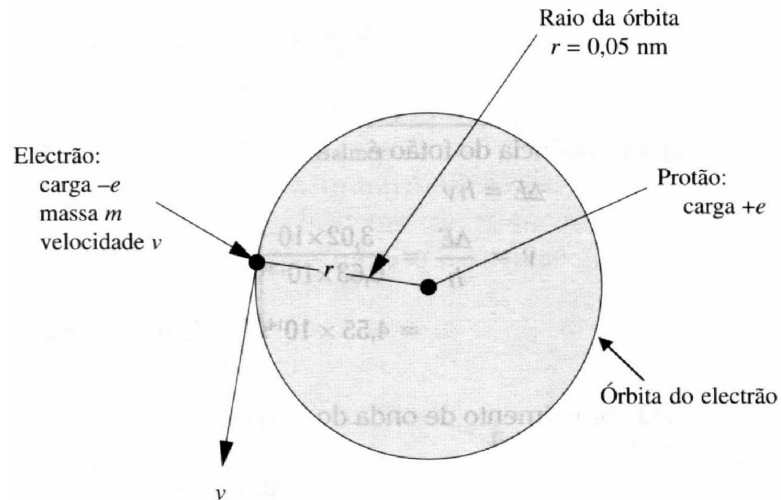


Figura 2.3 - O átomo de hidrogênio, segundo Bohr. No átomo de hidrogênio de Bohr, o elétron anda ao redor de um próton central, numa órbita circular com cerca de 0,05 nm de raio.

Na moderna teoria atômica, o n da equação de Bohr é designado por número quântico principal e representa os níveis de energia principais dos elétrons nos átomos. De acordo com a equação de Bohr (2.3), o nível de energia do elétron do hidrogênio no seu estado fundamental é -13,6 eV e corresponde à linha $n = 1$ no diagrama de níveis de energia do hidrogênio (Figura 2.4). Quando o elétron do hidrogênio é excitado para níveis de energia superior, a sua energia aumenta mas o respectivo valor numérico é menor. Por exemplo, quando o elétron do hidrogênio é excitado para o segundo nível quântico principal, a sua energia é -3,4 eV e se o elétron for excitado para o estado livre, correspondente a $n = \infty$, o elétron terá uma energia nula. A energia necessária para remover o elétron completamente do átomo de hidrogênio é 13,6 eV que é a energia de ionização do elétron do hidrogênio.

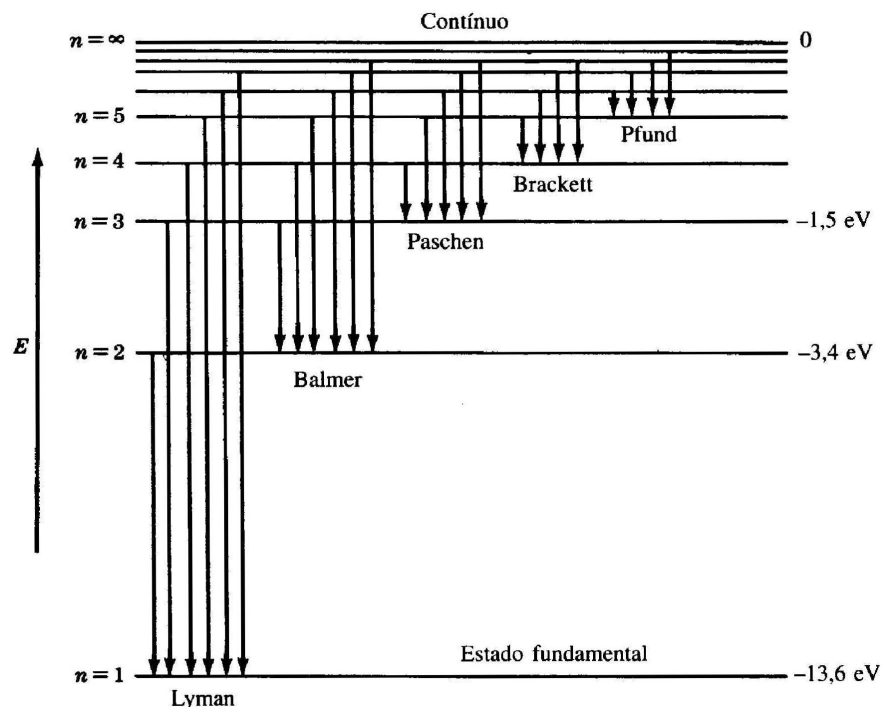


Figura 2.4 - Diagrama de níveis de energia e linhas espectrais do hidrogênio.

O movimento de elétrons nos átomos é mais complicado do que o descrito no simples modelo atômico de Bohr. Os elétrons podem ter órbitas não-circulares (elípticas) em torno do núcleo e, de acordo com o princípio de incerteza de Heisenberg, não é possível determinar simultaneamente a posição e o momento (massa x velocidade) de uma partícula pequena como é o caso do elétron. Quer dizer, a posição exata do elétron num instante qualquer não pode ser determinada, porque o elétron é uma partícula muito pequena. Como a posição do elétron do hidrogênio não pode ser determinada com precisão, usa-se por vezes uma distribuição de carga na nuvem eletrônica para representar a posição do elétron no seu movimento orbital em torno do núcleo (Figura 2.5). A densidade eletrônica máxima ocorre para um raio de cerca de 0,05 nm, o qual corresponde ao raio de Bohr do átomo de hidrogênio.

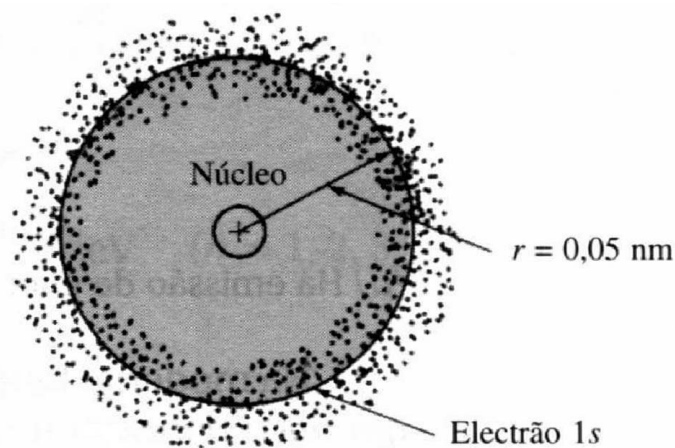


Figura 2.5 - Nuvem de elétrons (esquemática) em torno do núcleo de um átomo de hidrogênio no estado fundamental. O círculo exterior, de $r = 0,05 \text{ nm}$, corresponde ao raio da primeira órbita de Bohr (ou seja, para $n = 1$) e indica a região mais provável de presença do elétron.

2.3.1 Números quânticos dos elétrons nos átomos

A moderna teoria atômica estabelece que o movimento de um elétron em volta do respectivo núcleo e a sua energia são caracterizados não apenas por um número atômico quântico principal, mas sim por quatro números quânticos: o número quântico principal, n , o número quântico secundário (ou orbital), P , o número quântico magnético, m_P , e o número quântico de spin do elétron, m_S .

Número quântico principal n - O número quântico principal n corresponde ao n da equação de Bohr. Representa os níveis de energia principais do elétron e pode ser imaginado em termos de camadas no espaço nas quais é grande a probabilidade de encontrar um elétron com um valor particular de n . Os valores de n são inteiros positivos e podem variar de 1 a 7. Quanto maior for o valor de n , mais distante do núcleo se situa a camada, e, por conseguinte, maior é o valor do número quântico principal do elétron e mais longínquo do núcleo se encontra o elétron (em média no tempo). Além disso, e em geral, quanto maior for o número quântico principal de um elétron, maior é a sua energia.

Número quântico secundário P - O segundo número quântico é o número quântico secundário (ou orbital) P . Este número quântico especifica os subníveis de energia dentro dos níveis principais de energia e também a subcamada na qual é elevada a probabilidade de encontrar o elétron, se esse nível de energia estiver

ocupado. Os valores permitidos de P são $P = 0, 1, 2, 3, \dots, n - 1$. As letras s, p, d e f são usadas para designar os subníveis de energia P , como se indica a seguir:

| | | | | |
|-------------------|---------|-----|-----|-----|
| Número quântico | $P = 0$ | 1 | 2 | 3 |
| Letra designativa | $P = s$ | p | d | f |

Os subníveis de energia s, p, d , e f de um elétron designam-se por orbitais; e assim fala-se, por exemplo, de um subnível s ou p . O termo orbital também se usa para referir à subcamada de um átomo na qual a densidade de um determinado elétron ou par de elétrons é elevada. Assim, fala-se de subcamada s ou p de um determinado átomo (ver Figuras 2.6 e 2.7).

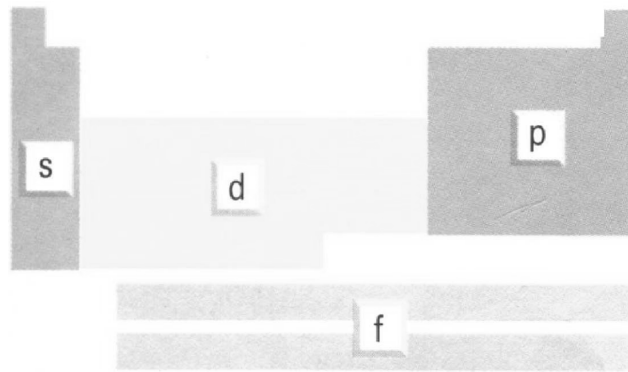


Figura 2.6 - Distribuição dos subníveis energéticos na tabela periódica

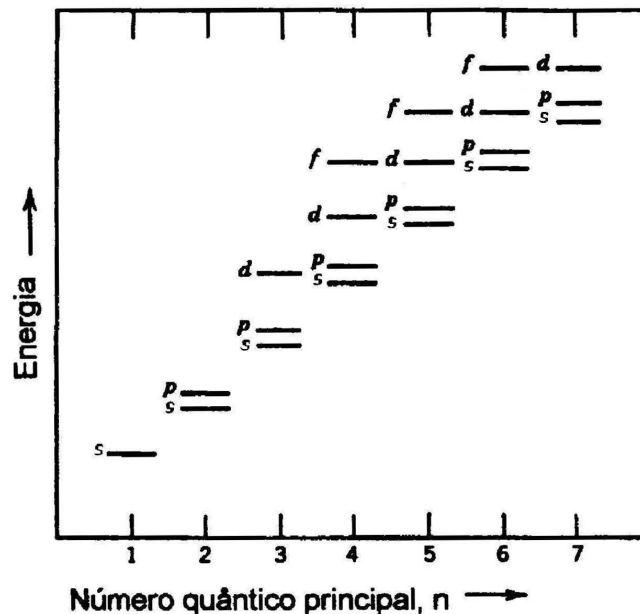


Figura 2.7 - Energia dos elétrons dos diversos níveis e subníveis.

Número quântico magnético m_P - O terceiro número quântico é o número quântico magnético, m_P , que indica a orientação espacial de uma dada orbital atômica e tem pequeno efeito na energia do elétron. O número de diferentes orientações possíveis de uma orbital depende do valor de P de cada orbital. Os valores permitidos de m_P vão de $-P$ a $+P$, incluindo zero. Para $P = 0$ há um só valor possível de m_P , que é zero. Quando $P = 1$, há três valores permitidos de m_P , que são

-1, 0 e +1. Em geral, há $2P + 1$ valores permitidos de m_p . Em termos da notação s, p, d e f das orbitais, há, no máximo, um orbital s, três orbitais p, cinco orbitais d e sete orbitais f para cada subnível de energia s, p, d e f.

Número quântico de spin do elétron m_s - O quarto número quântico, o número quântico de spin m_s , especifica dois sentidos possíveis de rotação do elétron em torno de um eixo próprio. Os sentidos são o sentido direto (horário) e o sentido retrógrado (anti-horário) e os valores permitidos são $+1/2$ e $-1/2$. O número quântico de spin tem apenas um pequeníssimo efeito na energia do elétron. Note-se que dois elétrons podem ocupar o mesmo orbital, mas se isso acontecer, os seus spins têm de ser opostos.

A Tabela 2.2 contém um resumo dos valores permitidos para os quatro números quânticos. Segundo o princípio de exclusão de Pauli, da teoria atômica, dois elétrons não podem ter o mesmo conjunto de quatro números quânticos.

Tabela 2.2 - Valores permitidos dos números quânticos dos elétrons.

| | | | |
|-------|----------------------------|--|-----------------------------|
| n | Número quântico principal | $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ | Todos os inteiros positivos |
| P | Número quântico secundário | $P = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1$ | n valores possíveis de P |
| m_p | Número quântico magnético | Valores inteiros de -P a +P, incluindo 0 | $2P + 1$ |
| m_s | Número quântico de spin | $+1/2, -1/2$ | 2 |

2.3.2 Estrutura eletrônica de átomos polieletrônicos

Os átomos são formados por camadas principais de alta densidade eletrônica, de acordo com as leis da mecânica quântica. Há sete destas camadas principais quando o número atômico do átomo atinge 87, no elemento frâncio (Fr). Cada camada só pode conter um determinado número máximo de elétrons, de novo em conformidade com as leis da mecânica quântica. O número máximo de elétrons que cada camada pode conter num átomo é definido por diferentes conjuntos dos quatro números quânticos (princípio de Pauli) e é $2n^2$, em que n é o número quântico principal. Assim, há no máximo dois elétrons na primeira camada principal, 8 na segunda, 18 na terceira, 32 na quarta, etc., como se indica na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 - Número máximo de elétrons em cada camada atômica principal.

| Número da camada, n (número quântico principal) | Número máximo de elétrons em cada camada ($2n^2$) | Número máximo de elétrons nos orbitais |
|--|--|--|
| 1 | $2(1^2) = 2$ | s^2 |
| 2 | $2(2^2) = 8$ | $s^2 p^6$ |
| 3 | $2(3^2) = 18$ | $s^2 p^6 d^{10}$ |
| 4 | $2(4^2) = 32$ | $s^2 p^6 d^{10} f^{14}$ |
| 5 | $2(5^2) = 50$ | $s^2 p^6 d^{10} f^{14} \dots$ |
| 6 | $2(6^2) = 72$ | $s^2 p^6 \dots$ |
| 7 | $2(7^2) = 98$ | $s^2 \dots$ |

2.3.3 Tamanho atômico

Numa primeira aproximação, cada átomo pode ser considerado como uma esfera de determinado raio. O raio da esfera atômica não é constante dependendo em certa medida da sua vizinhança. A Figura 2.8 mostra os tamanhos atômicos relativos de vários elementos, juntamente com os seus raios atômicos. Há ainda dúvidas sobre os valores dos raios atômicos de diversos elementos, os quais variam de referência para referência.

Na Figura 2.8, são evidentes algumas tendências na variação do tamanho atômico. Em geral, o tamanho do átomo aumenta à medida que camadas sucessivas de número quântico principal crescente são adicionadas ao átomo de um elemento. Há, porém, algumas exceções, em que o tamanho atômico diminui. Os elementos alcalinos do grupo 1 da tabela periódica (Figura 2.1) são um bom exemplo de átomos cujo tamanho aumenta de cada vez que se adiciona uma camada eletrônica. Por exemplo, o lítio ($n = 2$) tem um raio atômico de 0,157 nm enquanto que o célio ($n = 6$) tem um raio atômico de 0,270 nm. Quando se percorre a tabela periódica, desde um elemento alcalino do grupo 1 até o gás nobre do grupo 18, observa-se, em geral, uma diminuição do tamanho atômico. Contudo, há, de novo, algumas pequenas exceções. O tamanho atômico terá um papel importante no estudo que iremos fazer da difusão atômica em ligas metálicas.

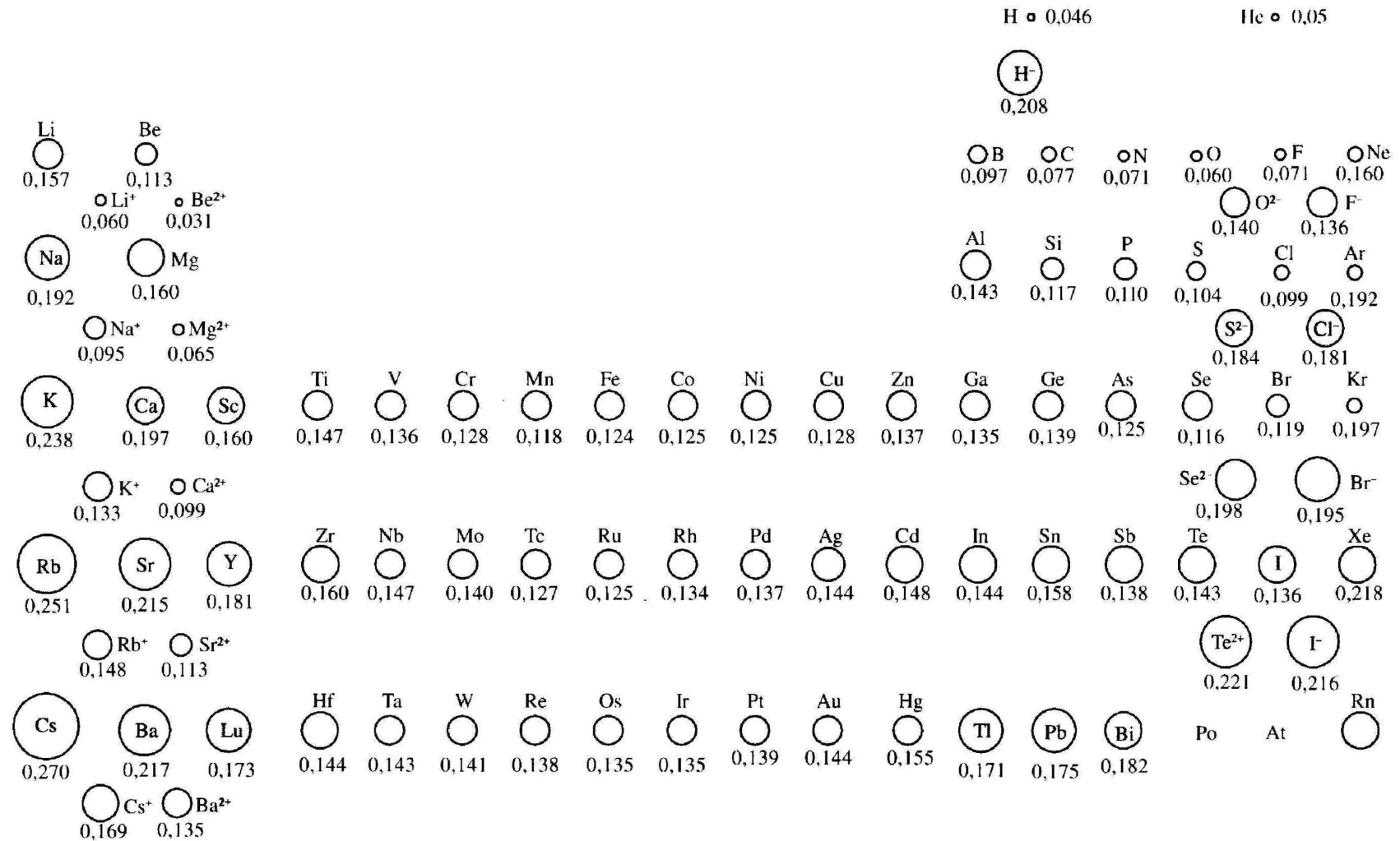
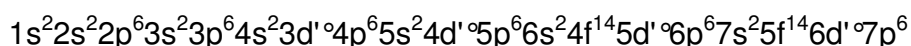


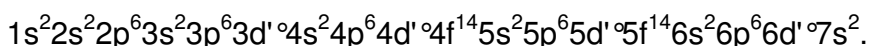
Figura 2.8 - Tamanho relativo de alguns átomos e íons. Valores numéricos em nanômetros dos raios atômicos e iônicos.

2.3.4 Configurações eletrônicas dos elementos

A configuração eletrônica de um átomo tem a ver com a forma como os elétrons estão dispostos nas orbitais do átomo. Usa-se uma notação convencional para as configurações eletrônicas, em que se indica primeiro o número atômico principal, seguido pela letra designativa da orbital, s, p, d ou f. Um índice superior sobre a letra da orbital indica o número de elétrons que a orbital contém. A ordem pela qual os elétrons vão preenchendo as orbitais é a seguinte²



Uma outra ordem de escrita das orbitais nas configurações eletrônicas (que se utiliza) é a ordem crescente do número quântico principal, assim



Exemplo 1: Escreva as configurações eletrônicas dos elementos seguintes (a) Ferro, Z = 26, e (b) Samário, Z = 62.

Resolução: Utilizando a ordem de preenchimento das orbitais anteriormente indicada, podem obter-se as seguintes configurações eletrônicas daqueles dois elementos:

Ferro (Z = 26): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$

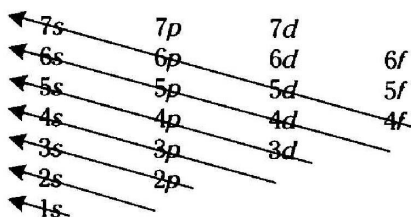
Notar que os orbitais 3d não estão completos. O arranjo eletrônico dos elétrons $3d^6$ no átomo de Ferro vai ser importante no estudo do ferromagnetismo.

Samário (Z = 62): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 \text{ } ^\circ 4s^2 4p^6 4d^1 \text{ } ^\circ 4f^6 5s^2 5p^6 6s^2$

Note-se que, neste elemento terra rara, os orbitais 4f estão incompletos. A grande semelhança de propriedades químicas dos elementos terras raras deve-se ao preenchimento dos orbitais 4f, que se encontram duas camadas abaixo da camada exterior contendo dois elétrons 6s.

A Tabela 2.4 contém as configurações eletrônicas dos elementos, de acordo com determinações experimentais. Deve-se notar que há algumas irregularidades, inconsistentes com o esquema descrito acima. Por exemplo, o cobre (Z = 29) tem os elétrons mais exteriores na configuração $3d^{10} 4s^1$. Seria de esperar, de acordo com o esquema anteriormente descrito, uma configuração exterior $3d^9 4s^2$. Não se sabe ao certo qual a razão destas irregularidades. Há também evidência experimental de que elétrons com o mesmo número quântico secundário têm o maior número possível de spins paralelos. Nessas condições, se houver cinco elétrons em orbitais d, haverá um

² Um bom truque para decorar esta ordem consiste em listar os orbitais como se mostra abaixo e depois usar uma série de setas sobre os orbitais. Seguindo as setas na direção da ponta, obtém-se a ordem correta dos orbitais.



elétron em cada um dos orbitais d e o sentido dos spins de todos os elétrons é paralelo, como mostra a Figura 2.9.

Tabela 2.4 - Configurações eletrônicas dos elementos.

| Z | Elemento | Configuração eletrônica | Z | Elemento | Configuração eletrônica |
|----|----------|--|-----|----------|---|
| 1 | H | 1s | 53 | I | [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁵ |
| 2 | He | 1s ² | 54 | Xe | [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁶ |
| 3 | Li | [He]2s | 55 | Cs | [Xe]6s |
| 4 | Be | [He]2s ² | 56 | Ba | [Xe]6s ² |
| 5 | B | [He]2s ² 2p | 57 | La | [Xe]5d6s ² |
| 6 | C | [He]2s ² 2p ² | 58 | Ce | [Xe]4f ¹ 5d6s ² |
| 7 | N | [He]2s ² 2p ³ | 59 | Pr | [Xe]4f ² 6s ² |
| 8 | O | [He]2s ² 2p ⁴ | 60 | Nd | [Xe]4f ⁴ 6s ² |
| 9 | F | [He]2s ² 2p ⁵ | 61 | Pm | [Xe]4f ⁶ 6s ² |
| 10 | Ne | [He]2s ² 2p ⁶ | 62 | Sm | [Xe]4f ⁶ 6s ² |
| 11 | Na | [Ne]3s | 63 | Eu | [Xe]4f ⁷ 6s ² |
| 12 | Mg | [Ne]3s ² | 64 | Gd | [Xe]4f ⁷ 5d6s ² |
| 13 | Al | [Ne]3s ² 3p | 65 | Tb | [Xe]4f ⁹ 6s ² |
| 14 | Si | [Ne]3s ² 3p ² | 66 | Dy | [Xe]4f ¹⁰ 6s ² |
| 15 | P | [Ne]3s ² 3p ³ | 67 | Ho | [Xe]4f ¹¹ 6s ² |
| 16 | S | [Ne]3s ² 3p ⁴ | 68 | Er | [Xe]4f ¹² 6s ² |
| 17 | Cl | [Ne]3s ² 3p ⁵ | 69 | Tm | [Xe]4f ¹³ 6s ² |
| 18 | Ar | [Ne]3s ² 3p ⁶ | 70 | Yb | [Xe]4f ¹⁴ 6s ² |
| 19 | K | [Ar]4s | 71 | Lu | [Xe]4f ¹⁴ 5d6s ² |
| 20 | Ca | [Ar]4s ² | 72 | Hf | [Xe]4f ¹⁴ 5d ² 6s ² |
| 21 | Sc | [Ar]3d4s ² | 73 | Ta | [Xe]4f ¹⁴ 5d ³ 6s ² |
| 22 | Ti | [Ar]3d ² 4s ² | 74 | W | [Xe]4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ² |
| 23 | V | [Ar]3d ³ 4s ² | 75 | Re | [Xe]4f ¹⁴ 5d ⁵ 6s ² |
| 24 | Cr | [Ar]3d ⁵ 4s | 76 | Os | [Xe]4f ¹⁴ 5d ⁶ 6s ² |
| 25 | Mn | [Ar]3d ⁵ 4s ² | 77 | Ir | [Xe]4f ¹⁴ 5d ⁷ 6s ² |
| 26 | Fe | [Ar]3d ⁶ 4s ² | 78 | Pt | [Xe]4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s |
| 27 | Co | [Ar]3d ⁷ 4s ² | 79 | Au | [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s |
| 28 | Ni | [Ar]3d ⁸ 4s ² | 80 | Hg | [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² |
| 29 | Cu | [Ar]3d ¹⁰ 4s | 81 | Tl | [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p |
| 30 | Zn | [Ar]3d ¹⁰ 4s ² | 82 | Pb | [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ² |
| 31 | Ga | [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p | 83 | Bi | [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ³ |
| 32 | Ge | [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ² | 84 | Po | [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁴ |
| 33 | As | [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ³ | 85 | At | [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁵ |
| 34 | Se | [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴ | 86 | Rn | [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁶ |
| 35 | Br | [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵ | 87 | Fr | [Rn]7s |
| 36 | Kr | [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶ | 88 | Ra | [Rn]7s ² |
| 37 | Rb | [Kr]5s | 89 | Ac | [Rn]6d7s ² |
| 38 | Sr | [Kr]5s ² | 90 | Th | [Rn]6d ² 7s ² |
| 39 | Y | [Kr]4d5s ² | 91 | Pa | [Rn]5f ² 6d7s ² |
| 40 | Zr | [Kr]4d ² 5s ² | 92 | U | [Rn]5f ³ 6d7s ² |
| 41 | Nb | [Kr]4d ⁴ 5s | 93 | Np | [Rn]5f ⁴ 6d7s ² |
| 42 | Mo | [Kr]4d ⁵ 5s | 94 | Pu | [Rn]5f ⁶ 7s ² |
| 43 | Tc | [Kr]4d ⁵ 5s ² | 95 | Am | [Rn]5f ⁷ 7s ² |
| 44 | Ru | [Kr]4d ⁷ 5s | 96 | Cm | [Rn]5f ⁷ 6d7s ² |
| 45 | Rh | [Kr]4d ⁸ 5s | 97 | Bk | [Rn]5f ⁹ 7s ² |
| 46 | Pd | [Kr]4d ¹⁰ | 98 | Cf | [Rn]5f ¹⁰ 7s ² |
| 47 | Ag | [Kr]4d ¹⁰ 5s | 99 | Es | [Rn]5f ¹¹ 7s ² |
| 48 | Cd | [Kr]4d ¹⁰ 5s ² | 100 | Fm | [Rn]5f ¹² 7s ² |
| 49 | In | [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p | 101 | Md | [Rn]5f ¹³ 7s ² |
| 50 | Sn | [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ² | 102 | No | [Rn]5f ¹⁴ 7s ² |
| 51 | Sb | [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ³ | 103 | Lr | [Rn]5f ¹⁴ 6d7s ² |
| 52 | Te | [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴ | | | |

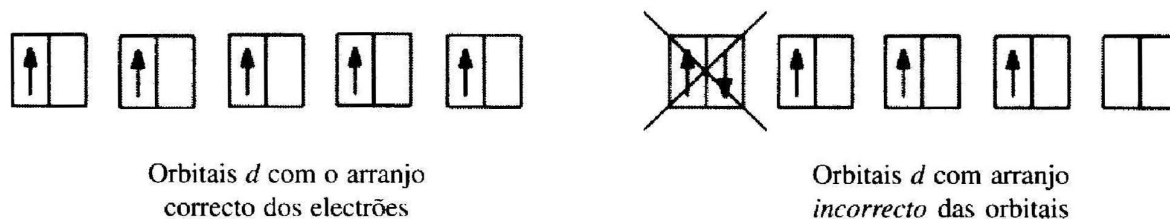


Figura 2.9 - Sentidos de spins de elétrons desemparelhados em orbitais *d*.

2.3.5 Estrutura eletrônica e reatividade química

Gases nobres: As propriedades químicas dos átomos dos elementos dependem principalmente da reatividade dos seus elétrons mais exteriores. Os mais estáveis e menos reativos de todos os elementos são os gases raros ou nobres. Com excepção do Hélio, que tem a configuração eletrônica $1s^2$, a camada exterior de todos os outros gases nobres (Ne, Ar, Kr, Xe e Rn) tem a configuração eletrônica s^2p^6 . Esta configuração s^2p^6 da camada exterior tem uma elevada estabilidade química, que se reflete na relativa inatividade dos gases nobres para reagir quimicamente com outros átomos.

Elementos eletropositivos e eletronegativos: Os elementos eletropositivos são de natureza metálica e perdem elétrons nas reações químicas, originando íons positivos denominados cátions. O número de elétrons perdido por um átomo eletropositivo é indicado por um número de oxidação positivo. Na Figura 2.10, estão listados os números de oxidação dos elementos. Note-se que alguns elementos têm mais do que um número de oxidação. Os elementos mais eletropositivos encontram-se nos grupos 1 e 2 da tabela periódica.

Os elementos eletronegativos são de natureza não metálica e aceitam ou recebem elétrons em reações químicas, originando íons negativos, ou ânions. O número de elétrons recebidos por um átomo de um elemento eletronegativo é indicado por um número de oxidação negativo (Figura 2.10). Os elementos mais eletronegativos encontram-se nos grupos 16 e 17 da tabela periódica da Figura 2.1. Alguns elementos dos grupos 14 e 17 da tabela periódica podem comportar-se de forma eletronegativa ou eletropositiva. Este comportamento duplo é manifestado por átomos como o carbono, silício, germânio, arsênio, antimônio e fósforo. Em certas reações, têm número de oxidação positivo, exibindo comportamento eletropositivo, enquanto que noutras têm números de oxidação negativos, mostrando comportamento eletronegativo.

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------------------|--|-----------------------------------|---|---|-----------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|--|-----------------------------------|---------------------------|---------------------------------|---|--|---|-----------------|
| 1 H +1 -1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 1 H +1 -1 | 2 He | | | | |
| 3 Li +1 | 4 Be +2 | | | | | | | | | | | | | | | | | | 5 B +3 | 6 C +4 +2 -4 | 7 N +5 +4 +3 +2 +1 -3 | 8 O -1 -2 | 9 F -1 | 10 Ne |
| 11 Na +1 | 12 Mg +2 | | | | | | | | | | | | | | | | | | 13 Al +3 | 14 Si +4 -4 | 15 P +5 +3 -3 | 16 S +6 +4 +2 -2 | 17 Cl +7 +5 +3 +1 -1 | 18 Ar |
| 19 K +1 | 20 Ca +2 | 21 Sc +3 | | 22 Ti +4 +3 +2 | 23 V +5 +4 +3 +2 | 24 Cr +6 +3 +2 | 25 Mn +7 +6 +4 +3 +2 | 26 Fe +3 +2 | 27 Co +3 +2 | 28 Ni +2 | 29 Cu +2 +1 | 30 Zn +2 | 31 Ga +3 | 32 Ge +4 -4 | 33 As +5 +3 -3 | 34 Se +6 +4 -2 | 35 Br +5 +3 +1 -1 | 36 Kr +4 +2 | | | | | | |
| 37 Rb +1 | 38 Sr +2 | 39 Y +3 | | 40 Zr +4 | 41 Nb +5 +4 +3 | 42 Mo +6 +4 +3 | 43 Tc +7 +6 +4 | 44 Ru +8 +6 +4 +3 | 45 Rh +4 +3 +2 | 46 Pd +4 +2 | 47 Ag +1 | 48 Cd +2 | 49 In +3 | 50 Sn +4 +2 | 51 Sb +5 +3 -3 | 52 Te +6 +4 -2 | 53 I +7 +5 +3 +1 -1 | 54 Xe +6 +4 +2 | | | | | | |
| 55 Cs +1 | 56 Ba +2 | 57 La +3 | 58 Ce +3 | 71 Lu +3 | 72 Hf +4 | 73 Ta +5 | 74 W +6 +4 | 75 Re +7 +6 +4 | 76 Os +8 +6 +4 | 77 Ir +4 +3 | 78 Pt +4 +2 | 79 Au +3 +1 | 80 Hg +2 +1 | 81 Tl +3 +1 | 82 Pb +4 +2 +3 | 83 Bi +5 +3 | 84 Po +2 | 85 At -1 | 86 Rn | | | | | |

Figura 2.10 - Números de oxidação dos elementos e respectiva posição na Tabela periódica.

2.3.6 Eletronegatividade

A eletronegatividade é definida como o grau de intensidade com que um átomo atrai elétrons, capturando-os. A tendência relativa de comportamento eletropositivo ou eletronegativo de um átomo pode ser quantificada, atribuindo a cada elemento um número de eletronegatividade.

A eletronegatividade é medida numa escala de 0 à 4,1, e cada elemento tem um valor nesta escala, como se mostra na Figura 2.11. Os elementos mais eletropositivos são os metais alcalinos, com eletronegatividades entre 0,9 para o cézio, rubídio e potássio, e 1,0 para o sódio e lítio. Os elementos mais eletronegativos são o flúor, oxigênio e nitrogênio, com eletronegatividades de 4,1, 3,5 e 3,1, respectivamente. O conceito de eletronegatividade é útil para a compreensão da ligação química dos diversos elementos.

| | | | | | | | | | | | | | | | | |
|------------------|------------------|------------------|---|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| | | | | | | | | | | | H 2,1 | | | | | |
| Li 1,0 | Be 1,5 | | | | | | | | | | | B 2,0 | C 2,5 | N 3,1 | O 3,5 | F 4,1 |
| Na 1,0 | Mg 1,3 | | | | | | | | | | | Al 1,5 | Si 1,8 | P 2,1 | S 2,4 | Cl 2,9 |
| K 0,9 | Ca 1,1 | Sc 1,2 | Ti 1,3 | V 1,5 | Cr 1,6 | Mn 1,6 | Fe 1,7 | Co 1,7 | Ni 1,8 | Cu 1,8 | Zn 1,7 | Ga 1,8 | Ge 2,0 | As 2,2 | Se 2,5 | Br 2,8 |
| Rb 0,9 | Sr 1,0 | Y 1,1 | Zr 1,2 | Nb 1,3 | Mo 1,3 | Tc 1,4 | Ru 1,4 | Rh 1,5 | Pd 1,4 | Ag 1,4 | Cd 1,5 | In 1,5 | Sn 1,7 | Sb 1,8 | Te 2,0 | I 2,2 |
| Cs 0,9 | Ba 0,9 | La 1,1 | Hf 1,2 | Ta 1,4 | W 1,4 | Re 1,5 | Os 1,5 | Ir 1,6 | Pt 1,5 | Au 1,4 | Hg 1,5 | Tl 1,5 | Pb 1,6 | Bi 1,7 | Po 1,8 | At 2,0 |
| Fr 0,9 | Ra 0,9 | Ac 1,0 | Lantanídeos: 1,0-1,2 Actinídeos: 1,0-1,2 | | | | | | | | | | | | | |

Figura 2.11 - As eletronegatividades dos elementos.

2.3.7 Resumo de algumas correlações entre a estrutura eletrônica e as propriedades químicas de metais e não metais

Metais:

- poucos elétrons nas camadas exteriores, geralmente três ou menos;
- formam cátions por perda de elétrons;
- baixas eletronegatividades.

Não metais:

- quatro ou mais elétrons nas camadas exteriores;
- formam ânions por ganho de elétrons;
- altas eletronegatividades.

Na Figura 2.12 são apresentadas a variação de algumas das propriedades periódicas dos elementos.

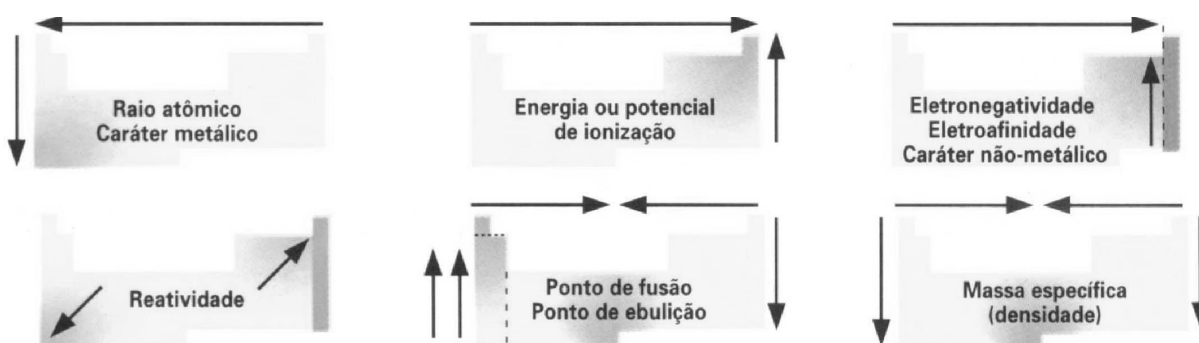


Figura 2.12 - Variação das propriedades periódicas dos elementos.

2.4 Tipos de ligação atômica e molecular

A ligação química entre átomos ocorre porque há uma diminuição global da energia potencial dos átomos no estado ligado. Quer dizer, átomos no estado ligado estão numa condição energética mais estável do que quando não estão ligados.

Em geral, as ligações químicas entre átomos podem ser classificadas em dois grupos: ligações primárias ou fortes e ligações secundárias ou fracas.

2.4.1 Ligações atômicas primárias

As ligações atômicas primárias, que originam forças interatômicas relativamente fortes, podem ser subdivididas nas três classes seguintes:

- Ligações iônicas: Neste tipo de ligação, ocorrem forças interatômicas relativamente intensas, resultantes da transferência de elétrons de um átomo para outro, o que origina íons que se ligam uns aos outros por forças de Coulomb (atração entre íons carregados positivamente e negativamente). A ligação iônica é uma ligação não direcional relativamente forte.
- Ligações covalentes: Caracterizadas por forças interatômicas relativamente intensas que têm origem na partilha de elétrons, formando-se uma ligação de direção localizada.
- Ligações metálicas: Caracterizadas por forças interatômicas relativamente intensas com origem na partilha de elétrons, de uma forma deslocalizada, e produzindo ligações não direcionais fortes entre os átomos.

2.4.2 Ligações atômicas e moleculares secundárias

- Ligações de dipolo permanente: Podem ocorrer ligações intermoleculares relativamente fracas entre moléculas com dipolos permanentes. A existência de um dipolo numa molécula resulta da assimetria na distribuição da respectiva densidade eletrônica.
- Ligações de dipolo flutuante: Podem ocorrer ligações muito fracas de dipolo elétrico entre átomos com distribuição assimétrica de densidades eletrônicas em torno dos seus núcleos. Este tipo de ligação designa-se por flutuante, porque a densidade eletrônica varia continuamente no tempo. Também são conhecidas por ligações de dipolo induzido ou dipolo instantâneo.

2.5 Ligação iônica

2.5.1 Ligação iônica em geral

Elementos fortemente eletropositivos (metálicos) e elementos fortemente eletronegativos (não metálicos) podem estabelecer ligações iônicas uns com os outros. No processo de ionização, há transferência de elétrons dos átomos eletropositivos para os átomos eletronegativos, o que origina cátions carregados positivamente e ânions carregados negativamente. Na ligação iônica, são as forças de atração eletrostática, ou

de Coulomb, entre íons com cargas opostas as responsáveis pela ligação. Formam-se ligações iônicas entre íons de cargas opostas, porque isso conduz a uma diminuição global da energia potencial dos íons, uma vez ligados. O cloreto de sódio (NaCl) é um exemplo de um sólido que possui um elevado grau de ligação iônica. No processo de ionização que conduz ao par de íons Na^+Cl^- , um átomo de sódio perde o seu elétron exterior $3s^1$ ($1s^22s^22p^63s^1$) e transfere-o para o orbital semipreenchido $3p$ ($1s^22s^22p^63s^23p^5$) do átomo de cloro, originando um par de íons Na^+ e Cl^- (Figura 2.13).

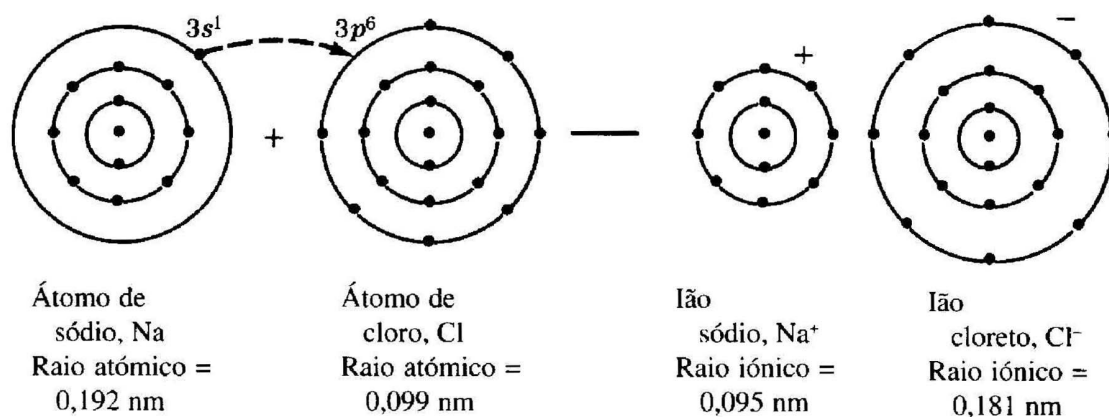


Figura 2.13 - Formação do par de íons no cloreto de Sódio, a partir dos átomos de sódio e de cloro. No processo de ionização, um elétron $3s^1$ do átomo de sódio é transferido para um orbital $3p$ semi-preenchido do átomo de cloro.

No processo de ionização, o átomo de sódio, cujo raio inicial é 0,192 nm, sofre uma redução de tamanho ao transformar-se no cátion sódio, cujo raio é 0,095 nm; e o átomo de cloro, cujo raio inicial é igual a 0,099 nm, expande-se ao transformar-se no ânion cloreto, com um raio de 0,181 nm.

O átomo de Sódio sofre uma redução de tamanho quando se forma o íon, por causa da perda do seu elétron $3s^1$ da camada exterior e também por causa da diminuição da razão elétron-próton. O núcleo de maior carga positiva do sódio atrai a nuvem de carga eletrônica para mais próximo de si, o que provoca uma diminuição do tamanho do átomo associada à ionização. Pelo contrário, o átomo de cloro expande-se durante a ionização devido ao aumento da razão elétron-próton. Durante a ionização, os átomos diminuem de tamanho ao formarem cátions e aumentam de tamanho ao formarem ânions, como se indica na Figura 2.8 para alguns átomos.

2.5.2 Forças interiônicas em pares iônicos

Considere-se um par de íons de cargas opostas (por exemplo, o par iônico Na^+Cl^-), que se aproximam um do outro a partir de uma grande distância a . À medida que os íons se aproximam um do outro, são mutuamente atraídos pelas forças de Coulomb. Isto é, o núcleo de um dos íons atrai a nuvem eletrônica do outro e vice-versa. Quando os íons se aproximarem ainda mais um do outro, haverá eventualmente interações entre as respectivas nuvens eletrônicas, o que origina forças repulsivas. Quando as forças atrativas igualarem as forças repulsivas, não haverá nenhuma força global entre os íons, e estes ficarão a uma distância de equilíbrio, na distância interatômica a_0 . Na

Figura 2.14, apresentam-se curvas esquemáticas da força em função da distância para um par de íons. A força resultante (F_T) entre um par de íons de carga oposta é igual à soma das forças atrativa (F_A) e repulsiva (F_R). Então

$$F_T = F_A + F_R \quad (2.4)$$

A força atrativa (F_A) entre o par de íons é a força de Coulomb, que se calcula considerando os íons como cargas pontuais. Utilizando a lei de Coulomb³ com unidades SI, pode escrever-se a seguinte equação:

$$F_A = -\frac{(Z_1 e)(Z_2 e)}{4\pi\epsilon_0 a^2} = -\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 a^2} \quad (2.5)$$

em que Z_1 e Z_2 correspondem ao número de elétrons removidos ou adicionados aos átomos durante a formação dos íons, e é a carga do elétron, a é a distância interiônica e ϵ_0 é a permissividade do vácuo, cujo valor é $8,85 \times 10^{-12} \text{ C}^2/(\text{N}\cdot\text{m}^2)$.

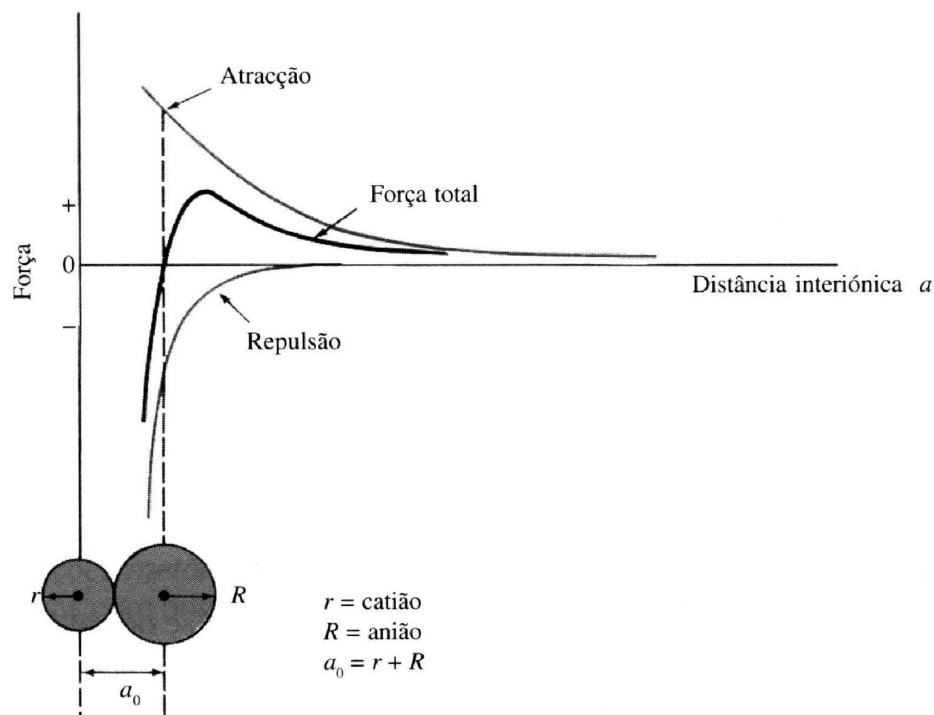


Figura 2.14 - Força em função da distância de separação, para um par de íons de cargas opostas. A distância interiônica de equilíbrio, a_0 , é alcançada quando a força entre os íons for zero.

³ Charles Augustin Coulomb (1736-1806); físico francês que demonstrou experimentalmente que a força entre dois corpos carregados varia inversamente com o quadrado da distância entre eles.

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

$$F_R = nb / a^{n+1} \quad (2.6)$$

em que b e n são constantes; n tem em geral valores entre 7 e 9, sendo $n = 9$ para o NaCl. Substituindo as equações (2.5) e (2.6) na equação (2.4) obtém-se a força global (resultante) entre um par de íons

$$F_T = -\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 a^2} - \frac{nb}{a^{n+1}} \quad (2.7)$$

Exemplo 2: A força eletrostática entre duas cargas distantes uma distancia r é dada pela eq. 2.5. Explique esse tipo de ligação. Sabendo que a força de atração eletrostática para o par de íons Sr^{2+} e O^{2-} vale $1,44 \times 10^{-8} N$ e que o raio iônico do O^{2-} é $0,140$ nm, calcule o raio iônico do Sr em nm.

Resolução: Independente do tipo de ligação existente entre dois átomos do agregado atômico em questão, seja ela iônica, metálica ou ainda covalente, os pontos de equilíbrio resultam da interação de dois tipos de força. O primeiro tipo é a força de atração, que é resultante da ligação existente e é responsável pela agregação atômica. O outro tipo de força a ser considerado é a de repulsão, que resulta da proximidade acentuada de nuvens eletrônicas dos átomos. Esta força permite explicar a existência de "espaços vazios" no volume em torno de um núcleo atômico. Este espaço interatômico é resultado da interação entre forças de repulsão com as de atração dando origem a uma distância de equilíbrio entre os átomos, que é o ponto no qual ambas as forças são iguais. Em termos de energia, a distância de equilíbrio entre os átomos será aquela em que a energia potencial tem valor mínimo ou quando a força de repulsão apresentar valor igual a de atração.

A força de atração (F_A) neste caso é dada pela ação de duas cargas pontuais:

$$F_A = -\frac{(Z_1 e)(Z_2 e)}{4\pi\epsilon_0 r_t^2}$$

onde Z_1 e Z_2 são os números de elétrons envolvidos na formação do íon, $\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} C^2/Nm^2$). Logo:

$$(r_s + 0,140 \times 10^{-9})^2 = \frac{|Z_1||Z_2| \cdot e^2}{4\pi\epsilon_0 F_A} = \frac{4 \cdot (1,6 \times 10^{-19})^2}{4\pi(8,8542 \times 10^{-12}) \cdot (1,44 \times 10^{-8})}$$

$$r_s = 0,2528 - 0,140$$

$$r_s = 0,1128 \text{ nm}$$

Ver a Figura 2.8.

2.5.3 Energias interiônicas de pares de íons

A energia potencial total E de um par de íons de cargas opostas, por exemplo de Na^+Cl^- , colocados na proximidade um do outro, é igual à soma das energias associadas à atração e repulsão dos íons e pode ser expressa pela equação:

$$E_T = -\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 a} + \frac{b}{a^n} \quad (2.8)$$

O termo da energia atrativa da equação (2.8) representa a energia liberada quando os íons se aproximam um do outro e é negativo porque o produto $(+Z_1)(-Z_2)$ é negativo. O termo da energia repulsiva da equação (2.8) representa a energia absorvida quando os íons se aproximam um do outro, e é positivo. A soma das energias associadas à atração e à repulsão dos íons dá a energia total; esta energia é mínima quando os íons estão à distância de equilíbrio a_0 . A Figura 2.15 ilustra a relação entre essas três energias e mostra o mínimo da energia $E_{\text{mín}}$. Para a energia mínima, a força entre os íons é zero.

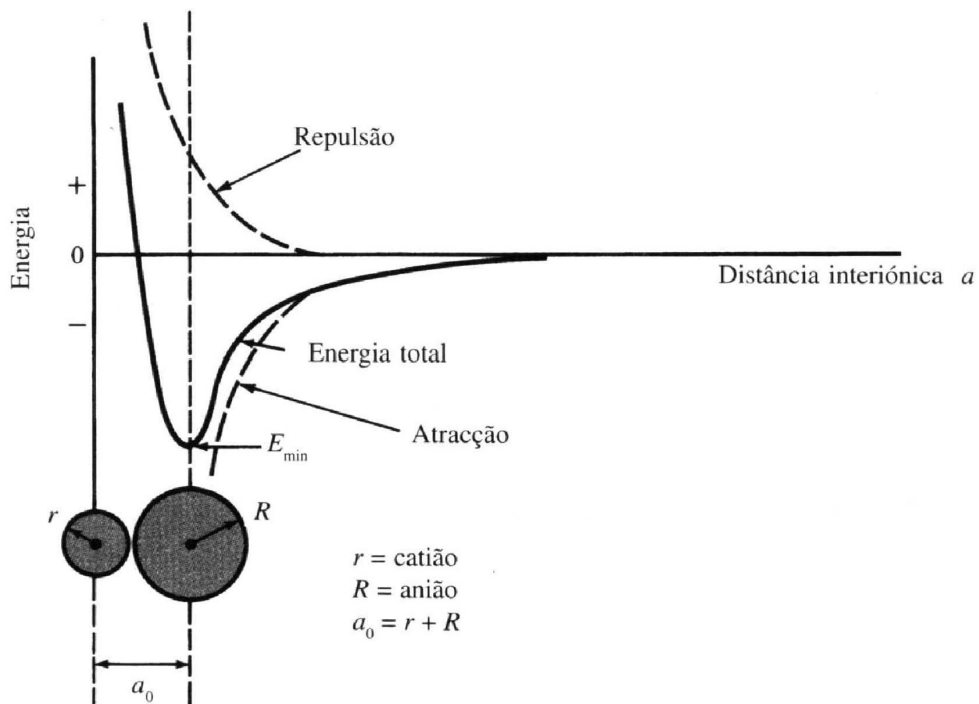


Figura 2.15 - Energia em função da distância, para um par de íons de cargas opostas. Quando se atinge a distância de equilíbrio interiônica, a_0 , a energia potencial total é mínima.

2.5.4 Arranjo de íons em sólidos iônicos

Até aqui, a abordagem que fizemos limitou-se à ligação iônica entre um par de íons. Na ligação iônica em sólidos tridimensionais uma vez que os íons elementares

têm, aproximadamente, distribuições de carga com simetria esférica, é legítimo considerá-los como esféricos com um raio característico. Os raios iônicos de alguns cátions e ânions elementares estão listados na Tabela 2.5. verificando-se que cátions elementares são menores do que os respectivos átomos e os ânions são maiores. Além disso, e tal como para os átomos, o tamanho dos íons elementares aumenta à medida que aumentam os respectivos números quânticos principais (isto é, quando aumenta o número de camadas eletrônicas).

O empilhamento de íons para formar um sólido faz-se sem que haja orientações preferenciais, uma vez que a atração eletrostática de cargas simétricas é independente da orientação das cargas. Por isso, a ligação iônica é de natureza não direcional. O empilhamento de íons num sólido iônico é, no entanto, governado pelo arranjo geométrico possível dos íons e pela necessidade de manter a neutralidade elétrica do sólido.

Tabela 2.5 - Raios iônicos de alguns elementos.

| Íon | Raio iônico (nm) | Íon | Raio iônico (nm) |
|-----------------|------------------|-----------------|------------------|
| Li ⁺ | 0,060 | F ⁻ | 0,136 |
| Na ⁺ | 0,095 | Cl ⁻ | 0,181 |
| K ⁺ | 0,133 | Br ⁻ | 0,195 |
| Rb ⁺ | 0,148 | I ⁻ | 0,216 |
| Cs ⁺ | 0,169 | | |

2.5.5 Arranjo geométrico dos íons num sólido iônico

Os cristais iônicos podem ter estruturas extremamente complexas. Neste parágrafo, consideraremos o arranjo geométrico dos íons em duas estruturas iônicas simples, CsCl e NaCl. No caso do CsCl, oito íons Cl⁻ ($r = 0,181$ nm) estão empilhados em torno de um íon Cs⁺ central ($r = 0,169$ nm), como se mostra na Figura 2.16a. Já no NaCl, apenas seis íons Cl⁻ ($r = 0,181$ nm) estão empilhados em torno do íon Na⁺ central ($r = 0,095$ nm), como se mostra na Figura 2.16b. Para o CsCl, a razão iônica entre os raios do cátion e do ânion é $0,169 / 0,181 = 0,934$ ao passo que para o NaCl a razão é $0,095 / 0,181 = 0,525$. Ou seja que, à medida que a razão entre os raios diminui, menor é o número de íons que pode rodear um íon central, neste tipo de estrutura.

O empilhamento dos íons nos sólidos iônicos (cerâmicos) é determinado fundamentalmente então pelos seguintes fatores:

- O tamanho relativo dos íons presente nos sólidos iônicos (considerando os íons como esferas rígidas com um determinado raio);
- A necessidade de equilibrar as cargas eletrostáticas, de modo a manter a neutralidade elétrica no estado sólido iônico;

Quando a ligação iônica se realiza no estado sólido, as energias dos átomos diminuem devido à formação dos íons e à sua ligação química num sólido iônico. Os sólidos iônicos têm tendência de ter seus íons empilhados o mais densamente possível, de modo a baixar mais lentamente sua energia global do sólido. Consultar o capítulo específico no Smith sobre materiais cerâmicos.

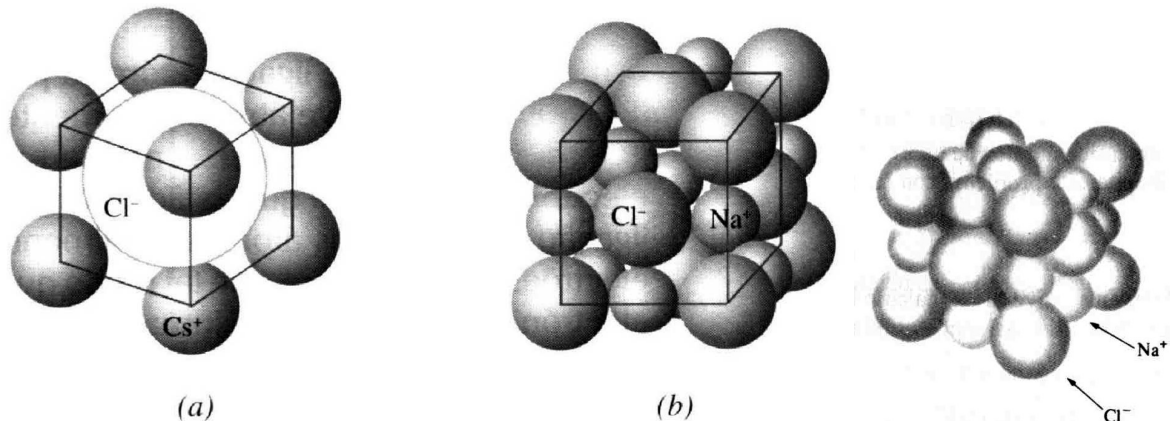


Figura 2.16 - Empilhamento iônico no (a) CsCl e (b) NaCl. Oito íons Cl^- podem ser empilhados em torno de um íon Cs^+ , mas apenas seis podem ser empilhados em torno de um íon Na^+ (C. R. Barrett, W.D. Nix, e A.S. Tetelman, "The Principles of Engineering Materials", (Prentice-Hall, 1973, p.27.)

2.5.6 Número de coordenação

Para os compostos iônicos pode-se calcular o número de coordenação de um modo sistemático, tomando em conta o número máximo dos íons maiores, de carga contrária que podem estar em contato com o íon menor. Este número, o NC, depende diretamente dos tamanhos relativos dos íons de carga oposta. O tamanho relativo caracteriza-se pela relação de raio (r/R), na qual r é o raio do íon menor, e R o raio do íon maior.

Como exemplo da dependência entre o NC e a relação de raios, vejamos o caso em que $r/R = 0,2$. A Figura 2.17 mostra como resulta 3 o número máximo de íons grandes que podem coordenar-se com o menor. Se tentarmos colocar 4 íons grandes em contato com o menor, seria necessário transpassar os grandes, ocasionando um estado de grande instabilidade, causando altas forças de repulsão. O valor mínimo de r/R que pode produzir uma coordenação tripla, $r/R = 0,155$, é visto na Figura 2.18, isto é, os íons grandes tocam apenas o íon menor, assim como apenas se tocam entre si. Um valor de r/R menor que 0,155 não pode permitir coordenação tripla, do mesmo modo que a coordenação quádrupla é instável na Figura 2.17. Ao aumentar r/R a mais de 0,155, a coordenação tripla é estável. Na Tabela 2.6, resume-se a relação entre o número de coordenação e a relação de raios. Ao aumentar r/R até 1, é possível um número de coordenação de 12.

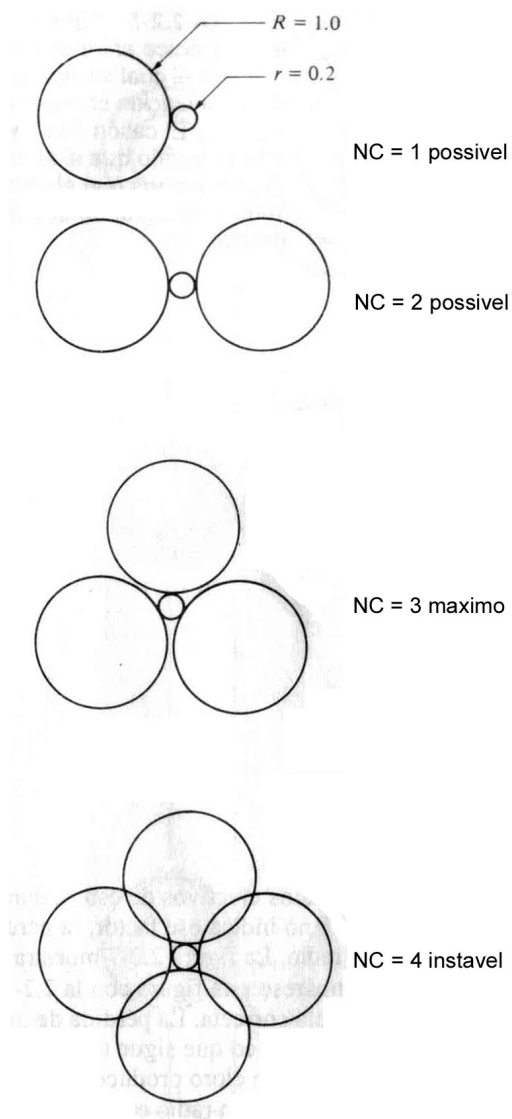


Figura 2.17 - O maior número de íons de raio R que pode se coordenar com um átomo de raio r é 3 quando a razão de raios, $r/R = 0,2$.

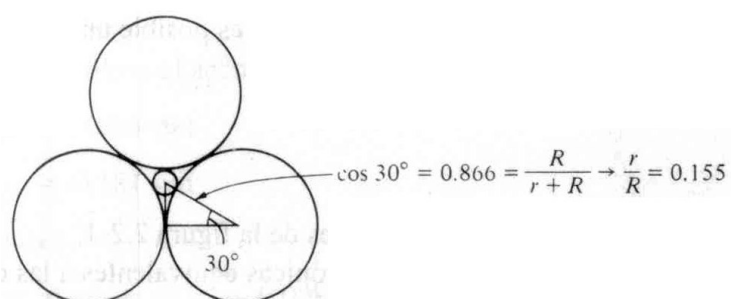








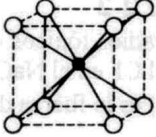
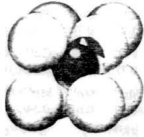
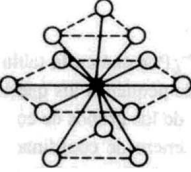
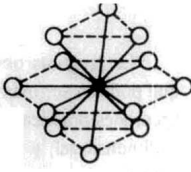


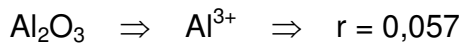
Figura 2.18 - A razão mínima entre raios, r/R , que pode produzir coordenação tripla é de 0,155.

Tabela 2.6 - Número de coordenação de ligação iônica.

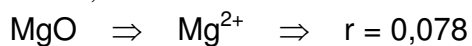
| Número de Coordenação | Razón mínima r/R | Coordinación Geométrica | |
|-----------------------|----------------------------------|---|--|
| 2 | $0 < \frac{r}{R} < 0.155$ |  |  |
| 3 | $0.155 \leq \frac{r}{R} < 0.225$ |  |  |
| 4 | $0.225 \leq \frac{r}{R} < 0.414$ |  |  |
| 6 | $0.414 \leq \frac{r}{R} < 0.732$ |  |  |
| 8 | $0.732 \leq \frac{r}{R} < 1$ |  |  |
| 12 | 1 |  | or  |

^aLa geometría del lado izquierdo es para la estructura hcp y el que está a la derecha para la estructura fcc.

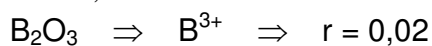
Exemplo 3: Com o auxílio do apêndice II do Smith e consultando o Kingery, calcule o número de coordenação aproximado para o cátion de cada um dos seguintes óxidos: Al_2O_3 , MgO , B_2O_3 , CaO , SiO_2 , TiO_2 ; o raio iônico do $\text{O}^{2-} = 0,132\text{nm}$. Esses resultados são coerentes com os resultados observados na prática? Por quê?



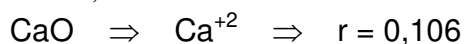
$$\frac{r}{R} = \frac{0,057}{0,132} = 0,432 \Rightarrow \text{NC} = 6$$



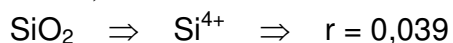
$$\frac{r}{R} = \frac{0,078}{0,132} = 0,591 \Rightarrow \text{NC} = 6$$



$$\frac{r}{R} = \frac{0,02}{0,132} = 0,152 \Rightarrow \text{NC} = 2^* (\text{NC REAL} = 3)$$



$$\frac{r}{R} = \frac{0,106}{0,132} = 0,803 \Rightarrow \text{NC} = 8^* (\text{NC REAL}=6)$$



$$\frac{r}{R} = \frac{0,039}{0,132} = 0,295 \Rightarrow \text{NC} = 4$$



$$\frac{r}{R} = \frac{0,064}{0,132} = 0,485 \Rightarrow \text{NC} = 6$$

Percebe-se que nem todos os valores obtidos são coerentes com os resultados observados na prática, por exemplo, no caso do B_2O_3 e do CaO , os números de coordenação são, respectivamente, 3 e 6. Isso ocorre, porque há uma combinação de incertezas na estimação dos raios iônicos e pela direcionalidade de ligação uma vez que estas substâncias não são 100% iônicas.

2.5.7 Neutralidade elétrica nos sólidos iônicos

Os íons num sólido iônico têm de ser arranjados numa estrutura que garanta a neutralidade elétrica local. Assim, num sólido iônico como o CaF_2 , o arranjo iônico será parcialmente determinado pelo fato de que tem de haver dois íons fluoreto por cada íon cálcio.

2.5.8 Energias de ligação de sólidos iônicos

As energias de rede e os pontos de fusão de sólidos com ligações iônicas são relativamente elevados, como se pode verificar pela Tabela 2.7 que contém uma listagem das energias de rede e dos pontos de fusão de alguns sólidos iônicos. À medida que o tamanho do íon aumenta num grupo da tabela periódica, diminui a energia de rede. Por exemplo, a energia de rede do LiCl é 829 kJ/mol, enquanto que a do CsCl é apenas 649 kJ/mol. A razão desta diminuição de energia de rede tem a ver com o fato de, nos íons maiores, os elétrons responsáveis pela ligação se encontrarem mais longe da influência atrativa do núcleo positivo. Além disso, múltiplos elétrons de ligação num sólido iônico aumentam a energia de rede, como é o caso do MgO , cuja energia de rede é 3932 kJ/mol.

Tabela 2.7 - Energias de rede e pontos de fusão de alguns sólidos iônicos.

| Sólido iônico | Energia de rede (kJ/mol) | Ponto de fusão |
|---------------|--------------------------|----------------|
| LiCl | 829 | 613 |
| NaCl | 766 | 801 |
| KCl | 686 | 776 |
| RbCl | 670 | 715 |
| CsCl | 649 | 646 |
| MgO | 3932 | 2800 |
| CaO | 3583 | 2580 |
| SrO | 3311 | 2430 |
| BaO | 3127 | 1923 |

2.6 Ligação covalente

Um segundo tipo de ligação atômica primária é a ligação covalente. Enquanto a ligação iônica envolve átomos altamente eletropositivos e eletronegativos, a ligação covalente ocorre entre átomos com pequenas diferenças de eletronegatividade e que estão próximos uns dos outros na tabela periódica. Na ligação covalente, os átomos geralmente partilham com outros átomos os seus elétrons *s* e *p* exteriores, de tal modo que cada átomo fica com uma configuração eletrônica de gás nobre. Numa ligação covalente simples, cada um dos átomos contribui com um elétron para formar uma ligação de par de elétrons, e as energias dos dois átomos associados pela ligação covalente diminuem (tornando-se mais estáveis) devido à interação dos elétrons. Na ligação covalente, podem formar-se ligações múltiplas de pares de elétrons entre um átomo e outros átomos iguais ou diferentes.

2.6.1 Ligação covalente na molécula de hidrogênio

O caso mais simples de ligação covalente ocorre na molécula de hidrogênio, na qual dois átomos de hidrogênio contribuem com os seus elétrons $1s$ para formar hidrogênio uma ligação covalente de par de elétrons, o que pode ser descrito pela reação seguinte em que se indica o elétron por um ponto.

Embora a notação do ponto-elétron seja útil para representar a ligação covalente, ela não leva em conta a distribuição de densidade dos elétrons de valência. Na Figura 2.19, mostram-se os dois átomos de hidrogênio formando uma ligação covalente de par de elétrons com uma nuvem eletrônica de elevada densidade entre os dois átomos de hidrogênio. À medida que os átomos de hidrogênio se aproximam um do outro para formar a molécula de hidrogênio, as suas nuvens eletrônicas interagem e sobrepõem-se, originando uma alta probabilidade de encontrar os elétrons $1s^1$ dos átomos na região da molécula entre os dois núcleos (Figura 2.19).

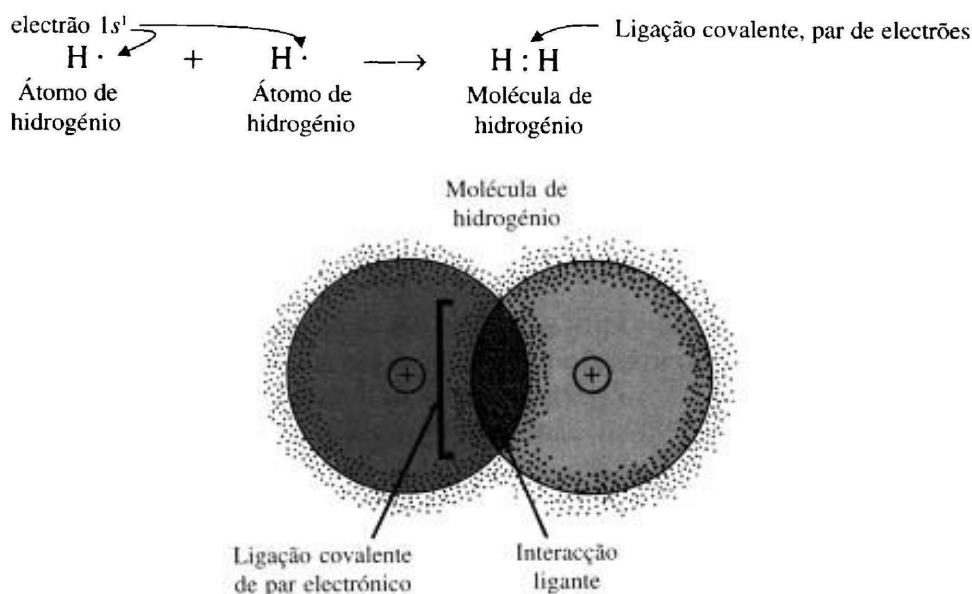


Figura 2.19 - Ligação covalente na molécula de hidrogênio.

No processo de ligação que leva à formação da molécula de hidrogênio, a energia potencial dos átomos diminui, como se indica na Figura 2.20, e há, portanto, liberação de energia. Se os átomos de hidrogênio na molécula de hidrogênio forem separados, é preciso dispêndio de energia, uma vez que os átomos ficarão num estado de energia superior.

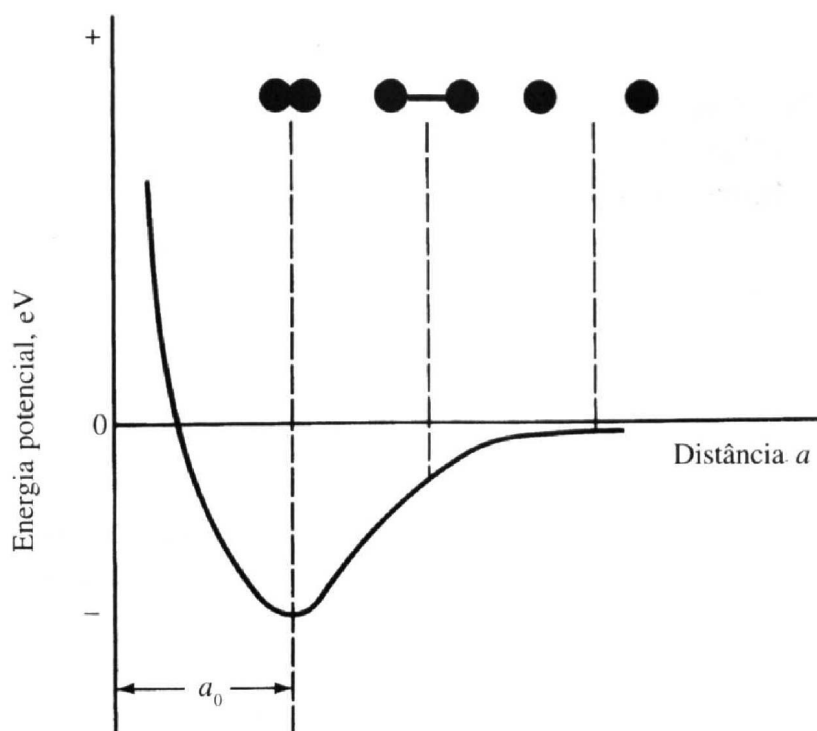


Figura 2.20 - Energia potencial em função da distância, para dois átomos de hidrogênio. A distância interatômica de equilíbrio a_0 na molécula de hidrogênio corresponde ao mínimo de energia potencial $E_{\text{mín.}}$.

2.6.2 Ligação covalente em outras moléculas diatômicas

Também se formam ligações covalentes em outras moléculas diatômicas, tais como F_2 , O_2 e N_2 . Nestes casos, há partilha de elétrons p entre os átomos. O átomo de flúor, com os seus sete elétrons exteriores ($2s^2 2p^5$), pode atingir a configuração eletrônica do gás nobre Neônio, partilhando um elétron 2p com outro átomo de flúor, como se mostra na reação da Figura 2.21a com a notação do ponto-elétron.

Analogamente, o átomo de oxigênio, com os seus seis elétrons exteriores ($2s^2 2p^4$), pode atingir a configuração eletrônica do gás nobre neon ($2s^2 2p^6$), partilhando dois elétrons 2p com outro átomo de oxigênio, para formar a molécula diatômica O_2 (Figura 2.20b). Finalmente, também o nitrogênio, com os seus cinco elétrons exteriores de valência ($2s^2 2p^3$) pode atingir a configuração eletrônica de gás nobre do neon ($2s^2 2p^6$) partilhando três elétrons 2p com outro átomo de Nitrogênio para formar a molécula diatômica de nitrogênio (Figura 2.21c). Por vezes, escrevem-se reações químicas envolvendo ligações covalentes utilizando a notação do ponto-elétron para as

ligações covalentes, como se mostra na Figura 2.21. No entanto, é mais comum usar-se a notação que representa a ligação covalente por um traço (Figura 2.21). Voltaremos a encontrar os dois tipos de notação no capítulo sobre Materiais Poliméricos.



Figura 2.21 - Ligação covalente nas moléculas de Flúor (ligação simples), Oxigênio (ligação dupla) e Nitrogênio (ligação tripla). As ligações covalentes de par de elétrons entre os átomos são representadas à esquerda com a notação do ponto-elétron e à direita com a notação de traço.

A Tabela 2.8 contém os valores aproximados das energias de ligação e dos respectivos comprimentos para algumas ligações covalentes. Notem-se as elevadas energias associadas às ligações múltiplas. Por exemplo, a ligação C-C tem uma energia de 370 kJ/mol, enquanto a ligação C=C tem uma energia muito maior, de 680 kJ/mol.

Tabela 2.8 - Energias de ligação e comprimentos de algumas ligações covalentes.

| Ligação | Energia de rede* (kJ/mol) | Comprimento da ligação (nm) |
|---------|------------------------------|--------------------------------|
| C-C | 370 | 0,154 |
| C=C | 680 | 0,13 |
| C≡C | 890 | 0,12 |
| C-H | 435 | 0,11 |
| C-N | 305 | 0,15 |
| C-O | 560 | 0,14 |
| C=O | 535 | 0,12 |
| C-F | 450 | 0,14 |
| C-Cl | 340 | 0,18 |
| O-H | 500 | 0,10 |
| O-O | 220 | 0,15 |
| O-Si | 375 | 0,16 |
| N-O | 250 | 0,12 |
| N-H | 430 | 0,10 |
| F-F | 160 | 0,14 |
| H-H | 435 | 0,074 |

* Valores aproximados, uma vez que a energia é afetada pela "vizinhança". Todos os valores são negativos na formação da ligação (há liberação de energia). Fonte: L.H. Van Vlack, "Elements of Materials Science", 4.a ed., Addison-Wesley, 1980.

2.6.3 Ligação covalente do carbono

No estudo dos materiais de engenharia, o carbono tem uma importância especial, uma vez que é o elemento básico da maioria dos materiais poliméricos. No estado fundamental, a configuração eletrônica do átomo de carbono é $1s^2 2s^2 2p^2$. Este arranjo eletrônico significa que o carbono poderá formar duas ligações covalentes à custa dos seus dois orbitais $2p$ semipreenchidos. No entanto, o carbono forma em muitos casos quatro ligações covalentes de igual intensidade. A explicação para as quatro ligações covalentes do carbono é dada pelo conceito de hibridização (ou hibridação), segundo o qual, devido à ligação, um dos orbitais $2s$ é promovido a orbital $2p$, o que faz com que se originem quatro orbitais híbridos sp^3 equivalentes como se indica no diagrama de orbitais da Figura 2.22. Muito embora seja requerida energia para promover o elétron $2s$ ao estado $2p$ no processo de hibridização, a energia necessária para a promoção é mais do que compensada pela diminuição de energia que acompanha o processo de ligação. Na forma de diamante, o carbono tem ligações covalentes tetraédricas sp^3 .

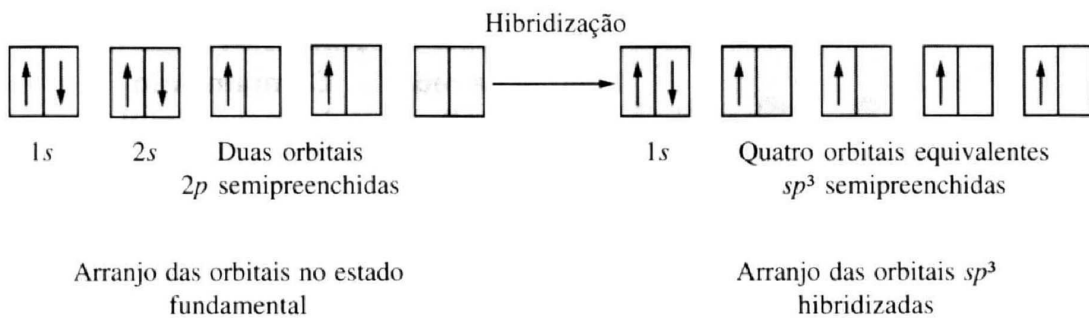


Figura 2.22 - Hibridização dos orbitais do carbono na formação de ligações covalentes simples.

Os quatro orbitais híbridos sp^3 encontram-se dirigidos simetricamente para os quatro vértices de um tetraedro regular, como se ilustra na Figura 2.23.

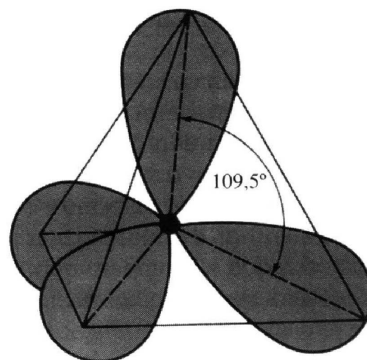


Figura 2.23 - Átomo de carbono com 4 orbitais sp^3 equivalentes dirigidas simetricamente para os vértices de um tetraedro. O ângulo entre orbitais é $109,5^\circ$.

A estrutura do diamante consiste numa molécula maciça, com ligações covalentes tetraédricas sp^3 , como se indica na Figura 2.24. Esta estrutura é

responsável pela alta dureza do diamante e pela sua elevada energia de ligação e alta temperatura de fusão. O diamante tem uma energia de ligação de 711 kJ/mol e a temperatura de fusão é de 3550 °C.

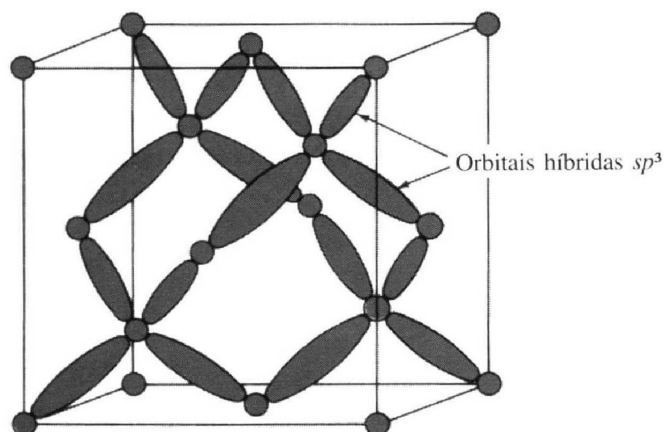


Figura 2.24 - Ligações covalentes tetraédricas sp^3 na estrutura do diamante. Cada região sombreada representa uma ligação covalente de par de elétrons.

2.6.4 Ligações covalentes e moléculas contendo carbono

As moléculas com ligações covalentes contendo apenas carbono e hidrogênio designam-se por hidrocarbonetos. O hidrocarboneto mais simples é o metano, no qual o carbono forma quatro ligações covalentes tetraédricas sp^3 com os átomos de hidrogênio, como se mostra na Figura 2.25. A energia de ligação intramolecular do metano é relativamente elevada, de 1650 kJ/mol, mas a energia de ligação intermolecular é muito baixa, cerca de 8 kJ/mol. Nessas condições, as moléculas de metano estão fracamente ligadas umas às outras, do que resulta um ponto de fusão baixo, de -183 °C.

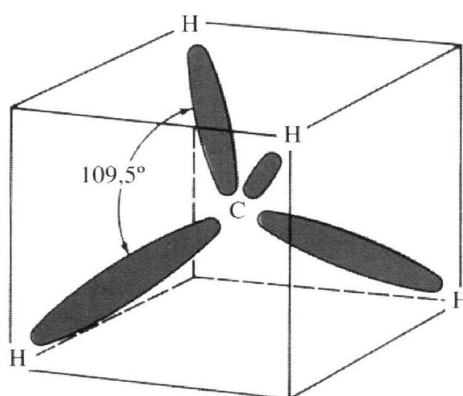


Figura 2.25 - A molécula de metano, CH_4 contém quatro ligações covalentes sp^3 tetraédricas. Cada região sombreada representa uma ligação covalente de par de elétrons.

Na Figura 2.26, podem ver-se as fórmulas estruturais do metano, do etano e do butano normal (*n* - butano), os quais são hidrocarbonetos com ligações covalentes simples. À medida que a massa molecular aumenta, aumenta também a estabilidade e o ponto de fusão.

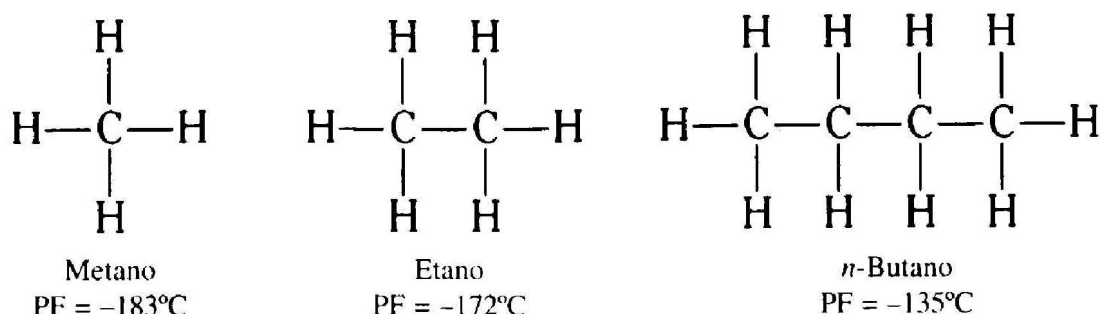


Figura 2.26 - Fórmulas estruturais de hidrocarbonetos simples de ligação covalente. Note-se que, à medida que a massa molecular aumenta, aumenta o ponto de fusão.

O carbono também pode ligar-se covalentemente a si próprio, formando ligações duplas e triplas em diversas moléculas, como se pode verificar nas fórmulas estruturais do etileno e acetileno, na Figura 2.27. As ligações duplas e triplas carbono-carbono são quimicamente mais reativas do que as ligações simples carbono-carbono. É costume designar as ligações múltiplas carbono-carbono nas moléculas contendo carbono por ligações não-saturadas.

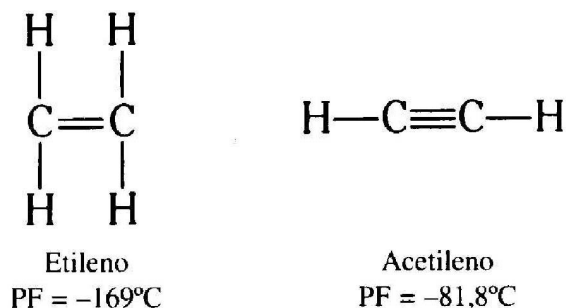


Figura 2.27 - Fórmulas estruturais de duas moléculas com ligações covalentes contendo ligações covalentes múltiplas carbono-carbono.

2.6.5 Benzeno

Uma estrutura que é importante para alguns materiais poliméricos é a estrutura do Benzeno. A molécula do benzeno tem a composição química C_6H_6 e os átomos de carbono formam um anel de contorno hexagonal, referido geralmente como o anel do Benzeno ou anel benzênico (Figura 2.28).

Os seis átomos de hidrogênio do Benzeno estão ligados covalentemente aos seis átomos de carbono do anel. No entanto, a natureza das ligações entre os átomos de carbono do anel é complexa.

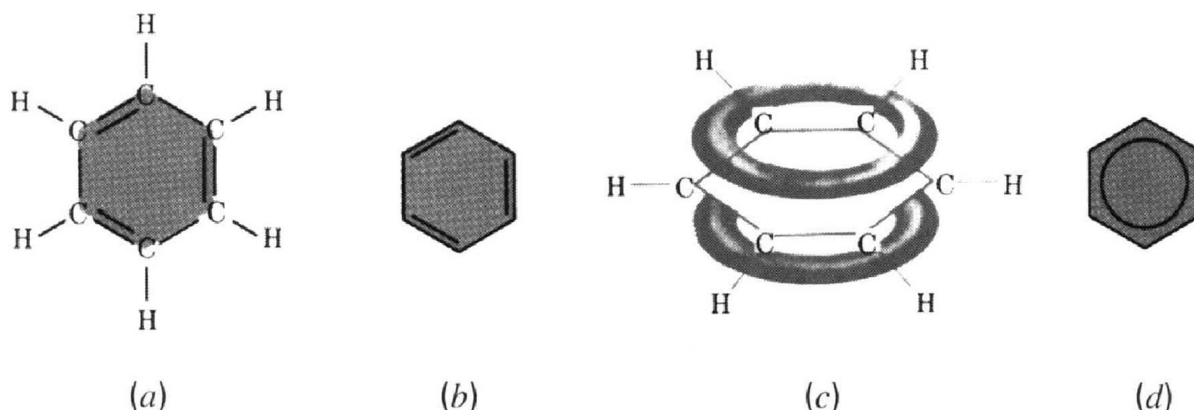


Figura 2.28 - Várias representações da fórmula estrutural da molécula covalente do benzeno. (a) Fórmula estrutural usando a notação dos traços para as ligações. (b) Notação simplificada, sem os átomos de hidrogênio. (c) Disposição das ligações indicando o deslocamento dos elétrons de ligação carbono-carbono dentro do anel. (d) Notação simplificada, indicando a ligação covalente deslocada dos elétrons no anel benzênico.

A forma mais simples de satisfazer a "vontade" que cada átomo de carbono tem de formar quatro ligações covalentes consiste em estabelecer alternadamente ligações simples e duplas com os átomos de carbono do próprio anel (Figura 2.28a). Esta estrutura pode ser representada de forma mais simples se omitirem os átomos de hidrogênio exteriores (Figura 2.28b). Esta fórmula estrutural do benzeno será a que utilizaremos, por ser a que mais claramente indica o arranjo das ligações no benzeno.

No entanto, há evidência experimental de que não existe no benzeno uma dupla ligação reativa carbono-carbono normal e que os elétrons da ligação no interior do anel de benzeno são deslocados, formando uma estrutura global de ligação que é intermédia, no que diz respeito à atividade química, entre as ligações carbono-carbono simples e duplas (Figura 2.28c). Por isso, na maior parte dos livros de química, usa-se um círculo dentro do hexágono para representar a estrutura do benzeno (Figura 2.28d).

2.7 Ligação metálica

Um terceiro tipo de ligação atômica é a ligação metálica, que ocorre nos metais sólidos. Nos metais no estado sólido, os átomos estão empilhados de uma forma relativamente compacta com um arranjo sistemático e regular - a estrutura cristalina. Por exemplo, o arranjo dos átomos de cobre, no cobre cristalino, é o que se pode ver na Figura 2.29a. Nesta estrutura, os átomos estão tão próximos uns dos outros que os elétrons de valência exteriores são atraídos para os núcleos dos seus numerosos vizinhos. No caso do cobre sólido, cada átomo está rodeado por 12 primeiros vizinhos. Os elétrons de valência não estão, por isso, estritamente associados com um determinado núcleo em particular; pelo contrário, estão distribuídos pelos diversos átomos, sob a forma de uma nuvem de elétrons de baixa densidade, o "gás eletrónico" ou "gás de elétrons".

Pode, pois, considerar-se que os metais sólidos são constituídos por cernes de íons positivos (átomos sem os elétrons de valência) e por elétrons de valência dispersos sob a forma de uma nuvem eletrônica, a qual preenche grande parte do espaço (Figura 2.29b). Os elétrons de valência estão fracamente ligados aos cernes positivos e, por isso, podem mover-se facilmente no cristal metálico, sendo freqüentemente designados por elétrons livres. As elevadas condutividades térmicas e elétricas dos metais dão crédito à teoria segundo a qual alguns elétrons são capazes de se mover através da rede cristalina do metal. A maioria dos metais pode sofrer deformação em grau considerável sem fraturar, porque os átomos do metal podem escorregar uns sobre os outros sem provocar o colapso da estrutura de ligações metálicas.

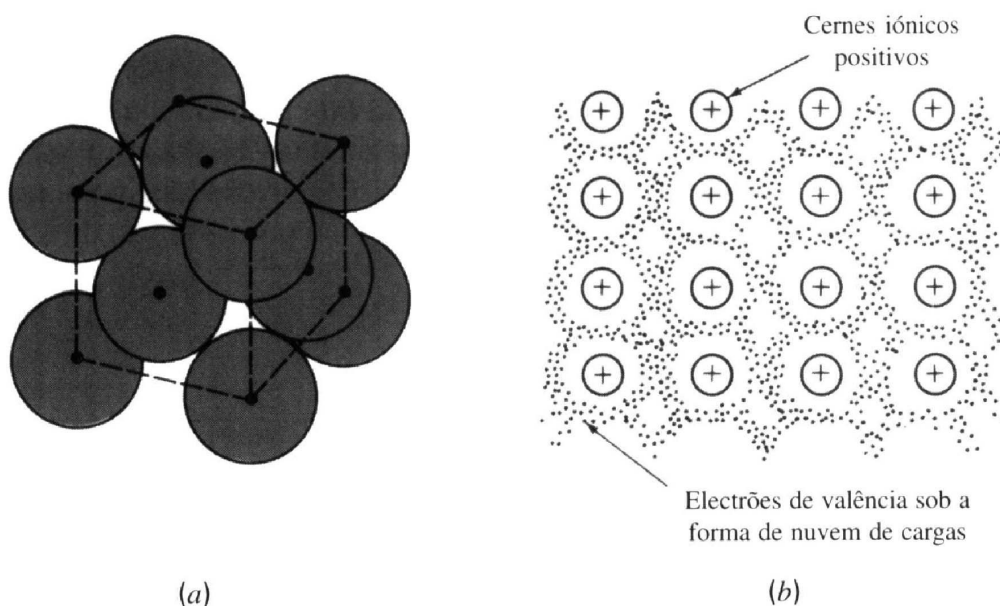


Figura 2.29 - (a) Arranjo atômico num cristal do metal cobre. Cada átomo de cobre está coordenado com 12 outros átomos de cobre, originando uma estrutura cristalina designada por cúbica de faces centradas. Os átomos estão ligados uns aos outros por um "gás de elétrons" formado por elétrons de valência deslocados. (b) Diagrama esquemático bidimensional de átomos com ligação metálica. Os círculos com os sinais + representam os centros iônicos positivos e as nuvens de carga a sua volta representam os elétrons de valência dispersos.

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

Quando os átomos de um metal se ligam uns aos outros por partilha dos elétrons de valência, formando um cristal sólido, há diminuição da energia total dos átomos individuais, a qual resulta do processo de ligação. Tal como no caso da ligação iônica e

da ligação covalente, atinge-se um mínimo de energia de um par de átomos quando a separação atômica de equilíbrio, a_0 , é alcançada, como se mostra na Figura 2.25. O valor de $E_0 - E_{\min}$ da Figura 2.30 constitui uma medida da energia de ligação entre os átomos de um dado metal.

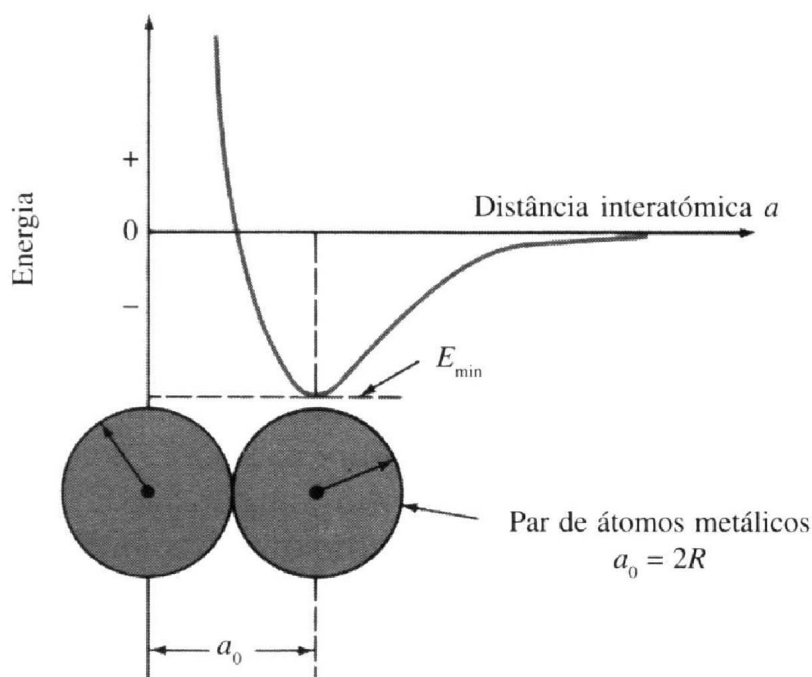


Figura 2.30 - Energia em função da distância entre um par de átomos metálicos. A distância interatômica de equilíbrio, a_0 , é atingida no mínimo da energia potencial global.

Os níveis de energia eletrônicos nos cristais multiatômicos dos metais diferem dos níveis de energia nos átomos isolados. Quando os átomos metálicos se ligam uns aos outros para formar um cristal metálico, as energias dos elétrons diminuem para níveis ligeiramente mais baixos. Os elétrons de valência num cristal metálico formam, portanto, uma "banda" de energia.

Há grandes variações de energia de ligação e ponto de fusão entre os vários metais. Em geral, quanto menos elétrons de valência por átomo estiverem envolvidos na ligação metálica, mais metálica é a ligação. Quer dizer, mais facilmente se movem os elétrons de valência. O maior grau de ligação metálica aparece nos metais alcalinos, os quais têm apenas um elétron de ligação exterior à configuração eletrônica de gás nobre. As energias de ligação e os pontos de fusão dos metais alcalinos são, por essa razão, relativamente baixos. Por exemplo, a energia de ligação do Sódio é 108 kJ/mol e a do Potássio é 89,6 kJ/mol. Os pontos de fusão do Sódio (97,9°C) e do Potássio (63,5°C) são também relativamente baixos.

No entanto, quando aumenta o número de elétrons na ligação, verifica-se um aumento das energias de ligação e dos pontos de fusão dos metais, como se indica na Tabela 2.9 para os metais do quarto período. O cálcio, com dois elétrons de valência por átomo, tem os elétrons de ligação mais fortemente ligados do que o potássio; como

conseqüência, a energia de ligação do cálcio (177 kJ/mol) e o ponto de fusão (851 °C) são consideravelmente maiores do que os do potássio. Com a introdução dos elétrons 3d nos metais de transição do quarto período, entre o escândio e o níquel, verifica-se um aumento ainda mais pronunciado das energias de ligação e pontos de fusão. Por exemplo, o titânio tem uma energia de ligação de 473 kJ/mol e o ponto de fusão é de 1812 °C. As mais elevadas energias de ligação e pontos de fusão dos metais de transição são devido à ligação hibridizada dsp, a qual envolve uma fração significativa de ligação covalente. Quando os orbitais 3d e 4s são preenchidos, os elétrons exteriores passam a estar menos fortemente ligados, pelo fato de que as energias de ligação e os pontos de fusão dos metais em causa voltam a diminuir. Por exemplo, o zinco, cuja configuração eletrônica é $3d^{10}4s^2$, tem uma energia de ligação relativamente baixa, de 131 kJ/mol e uma temperatura de fusão baixa, 419 °C.

Tabela 2.9 - Energia de ligação, pontos de fusão e configurações eletrônicas dos metais do quarto período da tabela periódica.

| Elemento | Configuração eletrônica | Energia de ligação (kJ/mol) | Ponto de fusão (°C) |
|----------|-------------------------|-----------------------------|---------------------|
| K | $4s^1$ | 89,6 | 63,5 |
| Ca | $4s^2$ | 177 | 851 |
| Sc | $3d^1 4s^2$ | 342 | 1397 |
| Ti | $3d^2 4s^2$ | 473 | 1812 |
| V | $3d^3 4s^2$ | 515 | 1730 |
| Cr | $3d^5 4s^1$ | 398 | 1903 |
| Mn | $3d^5 4s^2$ | 279 | 1244 |
| Fé | $3d^6 4s^2$ | 418 | 1535 |
| Co | $3d^7 4s^2$ | 383 | 1490 |
| Ni | $3d^8 4s^2$ | 423 | 1455 |
| Cu | $3d^{10} 4s^1$ | 339 | 1083 |
| Zn | $4s^2$ | 131 | 419 |
| Ga | $4s^2 4p^1$ | 272 | 29,8 |
| Ge | $4s^2 4p^2$ | 377 | 960 |

2.8 Ligações secundárias

Até agora, temos considerado apenas a ligação primária entre átomos, e vimos como ela depende da interação entre os elétrons de valência. A força motora para a ligação atômica primária é a diminuição de energia que sofrem os elétrons ligantes. Contrastando com as ligações primárias, as ligações secundárias são relativamente fracas, com energias de apenas cerca de 4 a 40 kJ/mol. A força motora para as ligações secundárias é a atração entre dipolos elétricos que existem nos átomos e moléculas.

Um dipolo elétrico é criado quando duas cargas iguais e opostas são afastadas uma da outra, como se mostra na Figura 2.31a.

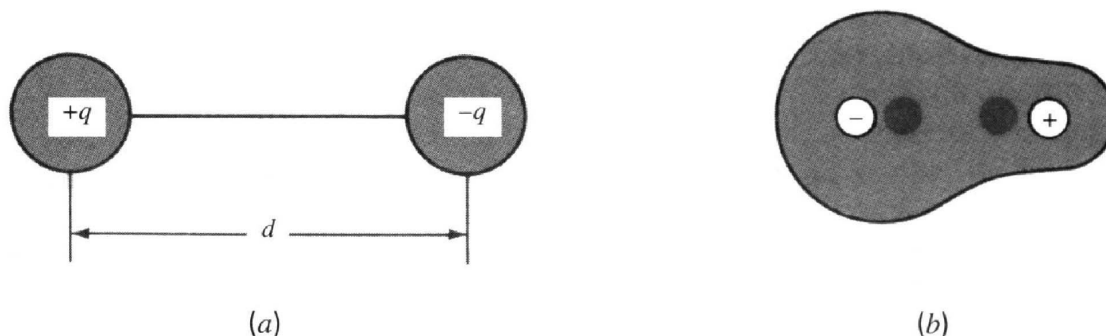


Figura 2.31 - (a) Um dipolo elétrico. O momento dipolar é qd . (b) Momento elétrico dipolar numa molécula com ligação covalente. Note-se a separação entre os centros de carga positiva e negativa.

Há criação de dipolos elétricos em átomos ou moléculas sempre que existem centros distintos de carga positiva e de carga negativa (Figura 2.31b). A existência de dipolos em átomos ou moléculas origina momentos dipolares. O momento dipolar é definido como o produto da carga pela distância de separação entre as cargas positiva e negativa, ou seja,

$$\mu = q \cdot d \quad (2.9)$$

em que μ é o momento dipolar, q é o valor da carga elétrica e d é a distância entre os centros de carga.

Os momentos dipolares elétricos dos átomos e moléculas medem-se em Coulomb-metro (C.m) ou com a unidade designada debye, sendo $1 \text{ debye} = 3,34 \times 10^{-30} \text{ C.m}$. Os dipolos elétricos interagem por forças eletrostáticas (coulômbicas); assim, há atração mútua, devida a estas forças, entre átomos e moléculas que contenham dipolos. Muito embora as energias de ligação das ligações secundárias sejam fracas, a importância destas ligações surge quando são elas as únicas disponíveis para ligar átomos ou moléculas entre si.

Em geral, há dois tipos principais de ligações secundárias entre átomos ou moléculas, envolvendo dipolos elétricos: dipolos flutuantes (ou induzidos) e dipolos permanentes. É costume designar coletivamente estas ligações secundárias dipolares por ligações (ou forças) de van der Waals.

2.8.1 Dipolos flutuantes

Podem desenvolver-se forças de ligação muito débeis entre átomos de elementos gás nobre, os quais possuem camadas completas de elétrons de valência exteriores (s^2 para o Hélio e s^2p^6 para Ne, Ar, Kr, Xe e Rn). Estas forças de ligação surgem por causa da forma assimétrica da distribuição de carga eletrônica destes átomos, a qual origina dipolos elétricos. Em qualquer instante, há uma elevada probabilidade de existir maior carga elétrica de um lado do átomo do que do outro (Figura 2.32). Por isso, num dado átomo, a nuvem de carga eletrônica sofrerá alterações no tempo, criando um "dipolo flutuante". Os dipolos flutuantes de átomos vizinhos podem originar atração entre si, de que resultam fracas ligações interatômicas não

direcionais. A passagem ao estado líquido e a solidificação de gases nobres a baixas temperaturas e altas pressões é devida às ligações dipolares flutuantes. Os pontos de fusão e de ebulição dos gases nobres à pressão atmosférica estão indicados na Tabela 2.10. Note-se que, à medida que aumenta o tamanho atômico do gás nobre, se verifica um aumento dos pontos de fusão e ebulição, o qual é devido à forças mais intensas que ocorrem porque os elétrons têm maior liberdade de criar momentos dipolares mais elevados.

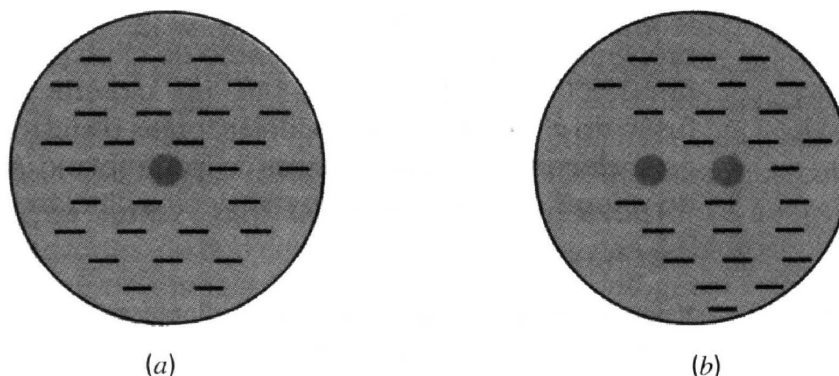


Figura 2.32 - Distribuição da nuvem de carga eletrônica num átomo de gás nobre. (a) Distribuição simétrica idealizada da nuvem de carga eletrônica. (b) situação real, com distribuição assimétrica da nuvem de carga eletrônica, variável no tempo, e originando um "dipolo elétrico flutuante".

Tabela 2.10 - Pontos de fusão e de ebulição de gases nobres à pressão atmosférica.

| Gás nobre | Ponto de fusão (°C) | Ponto de ebulição (°C) |
|-----------|---------------------|------------------------|
| Hélio | -272,2 | -268,9 |
| Neônio | -248,7 | -245,9 |
| Argônio | 189,2 | -185,7 |
| Criptônio | 157,0 | 152,9 |
| Xenônio | -112,0 | -107,1 |
| Radônio | -71,0 | -61,8 |

2.8.2 Dipolos permanentes

Podem desenvolver-se forças de ligação fracas entre moléculas com ligações covalentes, se as moléculas tiverem dipolos permanentes. Por exemplo, a molécula de metano, CH_4 , com as suas quatro ligações C-H dispostas numa estrutura tetraédrica (Figura 2.23), tem um momento dipolar nulo por causa do arranjo simétrico das quatro ligações C-H. Quer dizer, a soma vetorial dos quatro momentos dipolares é zero. Pelo contrário, na molécula de Clorometano, CH_3Cl , as três ligações C-H e a ligação C-Cl têm um arranjo tetraédrico assimétrico, de que resulta um momento dipolar global de 2,0 debyes. A substituição de um átomo de hidrogênio do metano por um átomo de Cloro provoca aumento do ponto de fusão de -128°C no metano para -14°C no Clorometano. O mais alto ponto de fusão do Clorometano é devido às forças de ligação de dipolo permanente que se estabelecem entre as moléculas de Clorometano. A

Tabela 2.11 contém uma listagem de valores experimentais de momentos dipolares de alguns compostos.

Tabela 2.11 - Valores experimentais de momentos dipolares de alguns compostos (em debyes).

| | | | |
|------------------|------|--------------------|------|
| H ₂ O | 1,84 | CH ₃ Cl | 2,00 |
| H ₂ | 0,00 | CHCl ₃ | 1,10 |
| CO ₂ | 0,00 | HCl | 1,03 |
| CCl ₄ | 0,00 | NH ₃ | 1,46 |

A ligação de hidrogênio é um caso especial de interação dipolo-dipolo entre moléculas polares. A ligação de hidrogênio ocorre quando uma ligação polar envolvendo o átomo de hidrogênio, O-H ou N-H, interage com um átomo eletronegativo, O, N, F ou Cl. Por exemplo, a molécula de água, H₂O, tem um momento dipolar permanente de 1,84 debyes, que resulta da sua estrutura assimétrica, com os dois átomos de hidrogênio a um ângulo de 105° relativamente ao átomo de Oxigênio (Figura 2.32a).

As regiões da molécula de água onde se encontram os átomos de hidrogênio são centros de carga positiva e a região oposta, onde está o átomo de Oxigênio, é um centro de carga negativa (Figura 2.33a). Na ligação de hidrogênio entre moléculas de água, a região carregada negativamente de uma molécula é atraída, por forças de Coulomb, pela região carregada positivamente de outra molécula (Figura 2.33b). Na água líquida e na água sólida, estabelecem-se forças intermoleculares relativamente fortes, do tipo dipolo permanente (ligação de hidrogênio) entre as moléculas de água. A energia associada à ligação de hidrogênio é cerca de 29 kJ/mol, bastante maior do que a energia de cerca de 2 a 8 kJ/mol associada às forças de dipolo flutuante dos gases raros. O ponto de ebulição da água (100°C), excepcionalmente elevado para uma molécula de pequena massa, é atribuível às ligações de hidrogênio. As ligações de hidrogênio são também muito importantes para aumentar a coesão entre cadeias moleculares, em alguns tipos de materiais poliméricos.

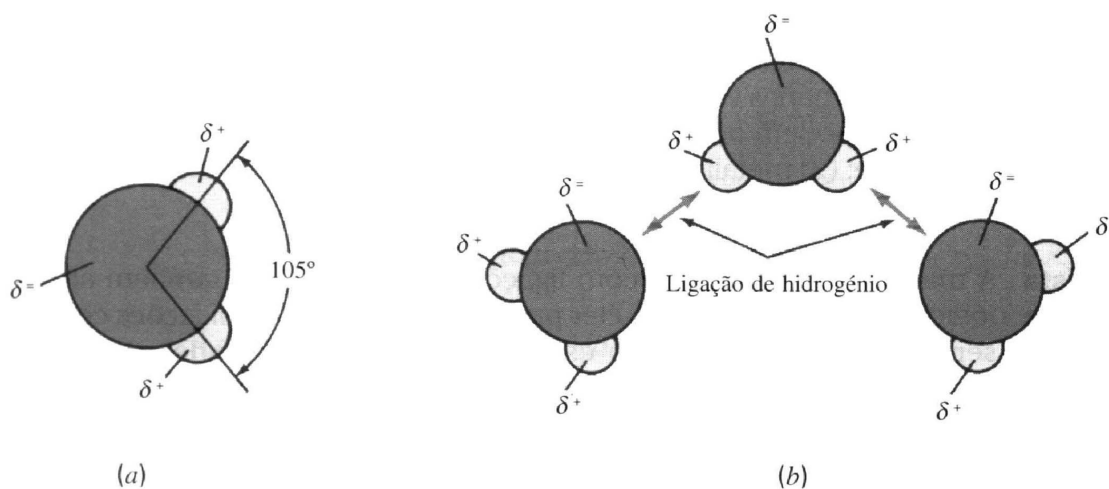


Figura 2.33 - (a) Dipolo permanente da molécula de água. (b) Ligação de hidrogênio entre moléculas de água, devido à atração entre dipolos permanentes.

A ligação química entre átomos ou íons pode envolver mais do que um tipo de ligações primárias e também ligações secundárias dipolares. No caso das ligações primárias, podem ocorrer as seguintes combinações (ligações mistas): (1) iônica-covalente; (2) metálica-covalente; (3) metálica-iônica; (4) iônica-covalente-metálica

2.8.3 Ligação mista iônica-covalente

A maioria das moléculas com ligações covalentes tem também alguma ligação iônica, e vice-versa. O caráter parcialmente iônico das ligações covalentes pode ser explicado com base na escala de eletronegatividades da Figura 2.11. Quanto maior for a diferença de eletronegatividade dos elementos envolvidos numa ligação mista iônica-covalente, maior é o grau de caráter iônico da ligação. Pauling propôs a seguinte equação para calcular a percentagem de caráter iônico de uma ligação num composto AB:

$$\% \text{ de caráter iônico} = (1 - e^{(-1/4)(X_A - X_B)^2})(100\%) \quad (2.10)$$

onde X_A e X_B são as eletronegatividades dos átomos A e B do composto. Muitos compostos semicondutores têm ligação mista iônica-covalente. Por exemplo, o GaAs é um composto 13-15 (Ga pertence ao grupo 13 e As ao grupo 15 da tabela periódica) e o ZnS é um composto 12-16. O grau de caráter iônico da ligação nestes compostos aumenta à medida que aumenta a diferença de eletronegatividades entre os átomos destes compostos. Nestas condições, é de se esperar que um composto 12-16 tenha maior caráter iônico do que um composto 13-15, dada a maior diferença de eletronegatividades no composto 12-16.

Exemplo 4: Calcular a percentagem de caráter iônico das substâncias do exemplo 2.

2.8.4 Ligação mista metálica-covalente

A ligação mista metálica-covalente ocorre com bastante freqüência. Por exemplo, os metais de transição têm ligações mistas metálica-covalente envolvendo as orbitais ligantes dsp. Os altos pontos de fusão dos metais de transição são devidos à ligação mista metálica-covalente. Por outro lado, no grupo 14 da tabela periódica há uma transição gradual entre a ligação covalente pura do carbono (diamante) e a ligação com algum caráter metálico do silício e do germânio. O estanho e o chumbo têm essencialmente ligação metálica.

2.8.5 Ligação mista metálica-iônica

Se houver uma diferença significativa entre as eletronegatividades dos elementos que formam um composto intermetálico, poderá haver no composto transferência de elétrons (ligação iônica) em grau apreciável. Por isso, alguns compostos intermetálicos constituem bons exemplos de ligação mista metálica-iônica. A transferência de elétrons é especialmente importante em compostos intermetálicos,

como o NaZn_{13} , mas menos importante nos compostos Al_9Co_3 e $\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$, porque as diferenças de eletronegatividades nestes dois últimos compostos são muito menores.

2.9 Resumo

Os átomos são constituídos fundamentalmente por três tipos básicos de partículas subatômicas: prótons, neutrons e elétrons. Os elétrons podem ser imaginados como se constituíssem uma nuvem eletrônica finamente dispersa, de densidade variável, em torno de um núcleo atômico denso, contendo praticamente toda a massa do átomo. Os elétrons exteriores são os elétrons de valência, e são eles que quase exclusivamente determinam a reatividade química dos diversos átomos.

Os elétrons obedecem às leis da mecânica quântica e, por conseqüência, as suas energias estão quantificadas. Quer dizer, um elétron só pode ter certos valores permitidos de energia. Se a energia de um elétron variar, o elétron tem de passar para um novo nível permitido de energia. Durante a alteração de energia, um elétron emite ou absorve um fóton cuja energia é, de acordo com a equação de Planck, $\Delta E = h\nu$, onde ν é a freqüência da radiação. A cada elétron são atribuídos quatro números quânticos: o número quântico principal n , o número quântico secundário P , o número quântico magnético m_p e o número quântico de spin m_s . Segundo o princípio da exclusão de Pauli, não é possível haver num átomo dois elétrons com os mesmos quatro números quânticos. Os elétrons satisfazem o princípio de incerteza de Heisenberg, que estabelece a impossibilidade de determinar simultaneamente o momento e a posição de um elétron. Por isso, a localização dos elétrons nos átomos deve ser descrita em termos de uma distribuição de densidade eletrônica.

Há dois tipos principais de ligações atômicas: (1) ligações primárias fortes e (2) ligações secundárias fracas. As ligações primárias subdividem-se em: (1) ligação iônica, (2) ligação covalente e (3) ligação metálica; e as ligações secundárias subdividem-se em (1) dipolos flutuantes e (2) dipolos permanentes.

As ligações iônicas formam-se por transferência de um ou mais elétrons de um átomo eletropositivo para outro eletronegativo. Os íons ligam-se entre si em um cristal sólido por forças eletrostáticas (coulômbicas), as quais são não direcionais. O tamanho dos íons (fator geométrico) e a neutralidade elétrica são os dois fatores principais que determinam o arranjo ou empilhamento iônico.

As ligações covalentes formam-se por partilha de pares de elétrons por orbitais semipreenchidas. Quanto maior for a sobreposição dos orbitais, mais forte é a ligação. As ligações covalentes são direcionais.

As ligações metálicas estabelecem-se entre átomos metálicos por partilha coletiva dos elétrons de valência, sob a forma de uma nuvem deslocalizada de cargas elétricas. Regra geral, quanto menos elétrons de valência houver, mais deslocalizados eles se encontram e mais metálica é a ligação. A ligação metálica só se estabelece num agregado de átomos e é não direcional.

As ligações secundárias formam-se por atração eletrostática de dipolos elétricos que existem nos átomos e moléculas. Ligações de dipolo flutuante permitem a ligação entre átomos e resultam da distribuição assimétrica da carga elétrica no interior dos átomos. Estas forças de ligação são importantes na liquefação e solidificação dos

gases nobres. Ligações de dipolo permanente são relevantes na associação de moléculas polares ligadas covalentemente, tais como a água e os hidrocarbonetos. Frequentemente, ocorrem ligações mistas entre os átomos e nas moléculas.

Por exemplo, metais como o Titânio e o Ferro têm ligações mistas metálicas-covalentes; compostos covalentes, como o GaAs e o ZnSe, têm um certo grau de caráter iônico; certos compostos intermetálicos, como o NaZn_{13} , têm um certo grau de ligação iônica misturado com ligação metálica. Em geral, a ligação entre átomos ou moléculas resulta da diminuição de energia causada pelo processo de ligação.

2.10 Conceitos básicos

Átomo: a unidade básica de um elemento, capaz de sofrer alterações químicas.

Número atômico: número de prótons no núcleo do átomo de um elemento.

Unidade de massa atômica (u): unidade de massa baseada na massa exata 12 para $^{12}\text{C}_6$.

Número de Avogadro: $6,023 \times 10^{23}$ átomos/mol; número de átomos em um molegrama ou mol de um elemento.

Mecânica quântica: ramo da Física no qual os sistemas objeto de estudo só podem ter valores discretos (permitidos) da energia, separados por regiões proibidas.

Estado fundamental: o estado quântico de menor energia.

Princípio de incerteza de Heisenberg: estabelece a impossibilidade de determinar, com exatidão e no mesmo instante, a posição e o momento de uma partícula pequena, como, por exemplo, o elétron.

Fóton: partícula de radiação com um comprimento de onda e uma frequência associados. Também é referido como o quantum de radiação.

Números quânticos: conjunto de quatro números que permitem caracterizar cada elétron num átomo. São: número quântico principal n , número quântico secundário ou orbital P , número quântico magnético m_P e número quântico de spin m_s .

Princípio de exclusão de Pauli: estabelece que não pode haver no mesmo átomo dois elétrons com os mesmos quatro números quânticos.

Camada eletrônica: conjunto de elétron com o mesmo número quântico principal, n .

Configuração eletrônica: a distribuição de todos os elétrons de um átomo pelos respectivos orbitais atômicos.

Orbital atômico: região do espaço em torno do núcleo de um átomo, na qual é mais provável encontrar um elétron com um dado conjunto de números quânticos. Cada orbital atômico está associado a um determinado nível de energia.

Energia de ionização: energia necessária para remover para o infinito um elétron do seu estado fundamental, num átomo.

Ânion: íon de carga negativa.

Cátion: íon de carga positiva.

Ligação iônica: ligação primária que resulta da atração eletrostática entre íons de cargas opostas. É uma ligação não direcional. Um cristal de NaCl é um exemplo de um material ligado ionicamente.

Ligação covalente: ligação primária que resulta da partilha de elétrons. Na maioria dos casos, a ligação covalente envolve a sobreposição de orbitais

semipreenchidos dos dois átomos. É uma ligação direcional. O diamante é um exemplo de um material ligado covalentemente.

Orbital híbrido: orbital atômico que resulta da combinação de dois ou mais orbitais atômicos não equivalentes. O processo de rearranjo dos orbitais designa-se por hibridização (ou hibridação).

Elétrons de valência: elétrons nas camadas mais exteriores e que geralmente são os responsáveis pela ligação química.

Carne atômico positivo: um átomo sem os seus elétrons de valência.

Ligação metálica: ligação primária que resulta da partilha, por um agregado de átomos, de elétrons exteriores deslocalizados, sob a forma de uma nuvem de elétrons. É uma ligação não direcional. O Sódio elementar é um exemplo de um material ligado metalicamente.

Ligação de dipolo permanente: ligação secundária originada pela atração de moléculas que possuem dipolos permanentes. Isto é, cada molécula tem um centro de carga positivo e outro negativo, a uma certa distância.

Ligação de hidrogênio: tipo especial de atração intermolecular de dipolo permanente que ocorre entre um átomo de hidrogênio ligado a um elemento fortemente eletronegativo (F, O, N e Cl) e um outro átomo de um elemento fortemente eletropositivo.

2.11 Referências bibliográficas do capítulo

CALLISTER JR., W. D. **Materials science and engineering: an introduction**. New York: John Wiley & Sons, 1996.

KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. **Introduction to ceramics**, 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 1976.

SCHACKELFORD, J. F. **Ciencia de materiales para ingenieros**. PHH, 1995.

SMITH, W. F. **Princípios de ciência e engenharia dos materiais**. 3 ed. Portugal: McGraw-Hill 1998.

VAN VLACK, L. H. **Princípio de ciência dos materiais**. Ed. Edgar Blucher, 1984

Exercícios

1. Nos microscópios eletrônicos de varredura pode-se executar micro-análises química aproveitando-se os raios-X emitidos pelos elementos químicos presentes na amostra. Essa emissão de raios-X resulta da excitação de elétrons dos átomos constituintes pelo feixe de elétrons que bombardeia a amostra. Como exemplo, a linha de emissão de raios α é dada para os seguintes elementos: Cr=0,2291 nm; Co=0,1790 nm; Zn=0,1436 nm; Mn=0,2103 nm; Ni=0,1659 nm; Fe=0,1937; Cu=0,1542 nm. Para uma amostra metálica, um detector de energia, detectou fótons emitidos com os seguintes

valores de energia: 5546eV; 6417eV e 7492eV. Quais os elementos químicos presentes? Que tipo de material pode ser essa amostra?

2. Quais os principais fatores que determinam o empacotamento atômico num cristal iônico.

3. Demonstre que a relação mínima de raios r/R para o número de coordenação 8, é 0,732.

4. A força eletrostática entre duas cargas distantes uma distancia r é dada pela eq. 2.5 da apostila. Sabendo que a força de atração eletrostática para o par de íons Sr^{2+} e O^{2-} vale $1,44 \times 10^{-8} \text{N}$ e que o raio iônico do O^{2-} é 0,140 nm, calcule o raio iônico do Sr em nm.

Ver também: capítulo 2 de Smith (1998).