

UNIDADE 2 - LIGAÇÕES INTERATÔMICAS

2.1. FORÇAS DE LIGAÇÃO FORTES

- **Importante conhecer-se as atrações que mantêm os átomos unidos formando os materiais sólidos.**
- **Por exemplo, uma peça de cobre contém $8,4 \times 10^{22}$ átomos/cm³ (ou $8,4 \times 10^{28}$ átomos/m³). Sob tais condições, as forças de atração que mantêm os átomos ligados são fortes o bastante para aceitar deformação e suportar as vibrações térmicas.**
- **As propriedades importantes para a engenharia dependem das forças interatômicas presentes no material.**
- **As atrações interatômicas são causadas pela estrutura eletrônica dos átomos.**

- Os gases nobres têm interações limitadas com outros átomos devido ao arranjo bem estável de seus oito elétrons (2 para o He) da órbita mais externa (de valência) e também por não possuírem resíduo de carga resultante de um número desbalanceado de prótons e elétrons.
- Muitos outros elementos, tal qual os gases nobres, podem assumir a configuração relativamente estável de oito elétrons na última camada orbital através de: (1) recebendo elétrons extras, (2) cedendo elétrons, ou (3) compartilhando elétrons.
- Os dois primeiros destes processos produzem íons com um resíduo de carga negativa ou positiva e, portanto, propiciam a cada um dos íons atrações coulombianas com os outros de carga diferente.
- O terceiro processo, de compartilhamento (ligação covalente) requer uma íntima associação entre átomos de forma a tornar possível o compartilhamento de elétrons necessários.

- **Para romper estas ligações são exigidas energias de aproximadamente 500 kJ/mol (isto é, 500.000 joules por $6,02 \times 10^{23}$ ligações).**
- **Outras ligações, fracas ou secundárias (menos que 40 kJ/mol) estão também presentes, mas somente se tornam importantes quando ligações fortes estão ausentes.**
- **As ligações fortes podem ser separadas em: 1) Ligações iônicas, 2) Ligações covalentes e 3) Ligações metálicas.**

2.1.1. Ligações Iônicas

- A ligação iônica é o resultado de uma transferência de elétrons de um átomo para outro produzindo uma configuração eletrônica mais estável.
- As espécies carregadas (Na^+ e Cl^-) são denominadas íons, levando ao nome de ligação iônica. As espécies positivas são os cátions e as espécies negativas são os ânions.

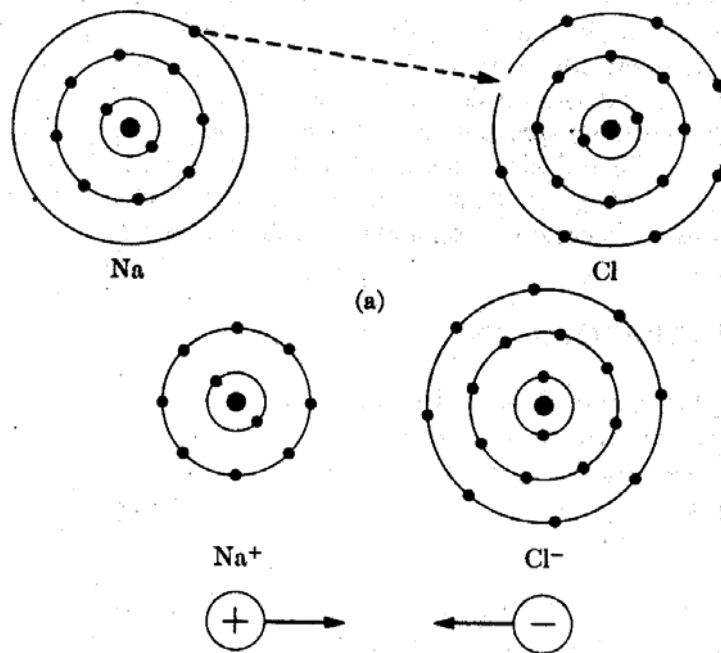


Figura 2.1. Ligação iônica entre átomos de sódio e cloro.

- A ligação iônica não é direcional. Um íon carregado positivamente Na^+ atrairá qualquer íon adjacente Cl^- igualmente em todas as direções.
- No NaCl , os íons Na^+ e Cl^- são arranjados sistematicamente para maximizar o número de íons carregados com carga oposta adjacentes a qualquer dos íons. Seis Na^+ estão dispostos ao redor de cada Cl^- , e seis Cl^- estão dispostos ao redor de cada Na^+ .

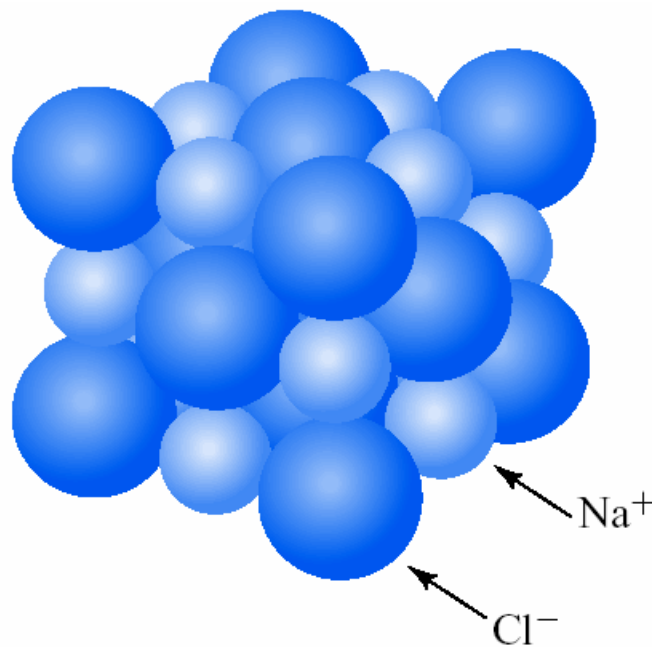
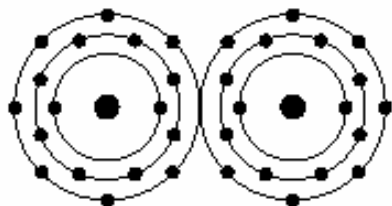


Figura 2.2. Distribuição normal de íons de Na^+ e Cl^- em NaCl sólido. Esta distribuição é indicativa da natureza não direcional da ligação iônica.

- **Como as atrações coulombianas abrangem todos os vizinhos, os materiais ionicamente ligados podem ser muito estáveis, particularmente no caso de íons multivalentes (polivalentes).**
- **Como exemplo, quando magnésio e oxigênio se combinam para formar o MgO, são liberados 570 kJ/mol, isto é, 570.000 joules (ou 136.000 calorias) por $6,02 \times 10^{23}$ íons de Mg^{2+} e $6,02 \times 10^{23}$ íons de O^{2-} deste produto. Então, a temperatura deve ser elevada a aproximadamente 2800°C para que essa energia seja atingida e o material se funda.**

2.1.2. Ligações Covalentes

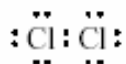
- O termo covalente vem do compartilhamento dos elétrons de valência entre dois átomos adjacentes. Elétrons de valência são aqueles elétrons orbitais mais externos que têm função na ligação interatômica.



(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 3. A ligação covalente em uma molécula de cloro gasoso, Cl_2 . (a) modelo planetário; (b) densidade eletrônica real, que é claramente concentrada ao longo de uma linha que une os dois átomos; (c) notação usual utilizando pontos para os elétrons; (d) notação usando linha de ligação.

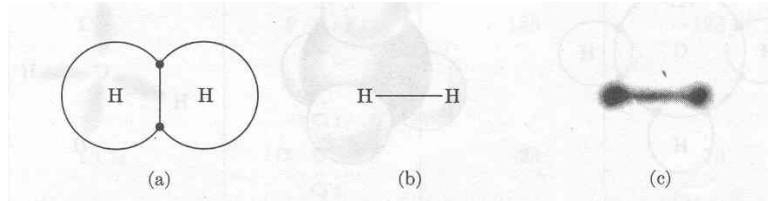


Figura 4. Ligação covalente do hidrogênio.

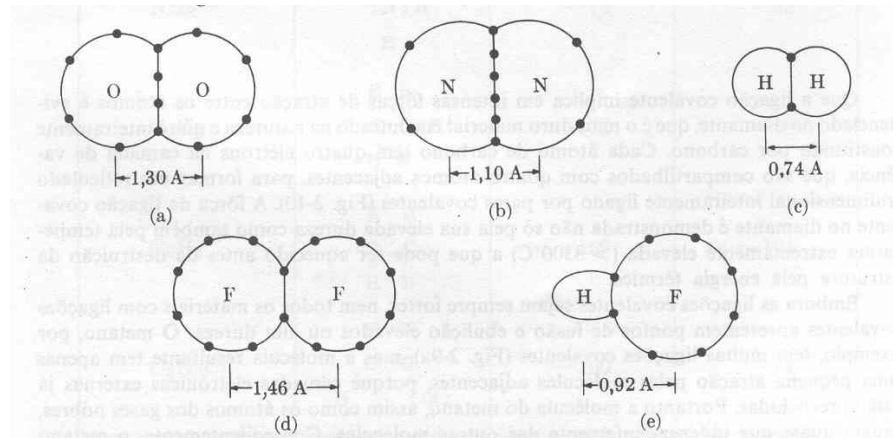


Figura 5. Moléculas diatômicas e suas distâncias interatômicas.

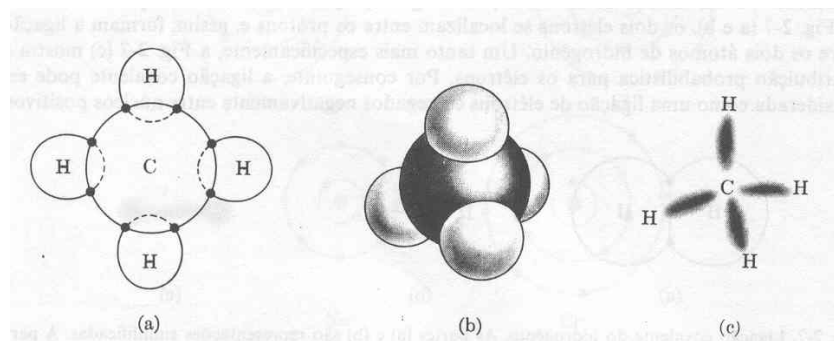
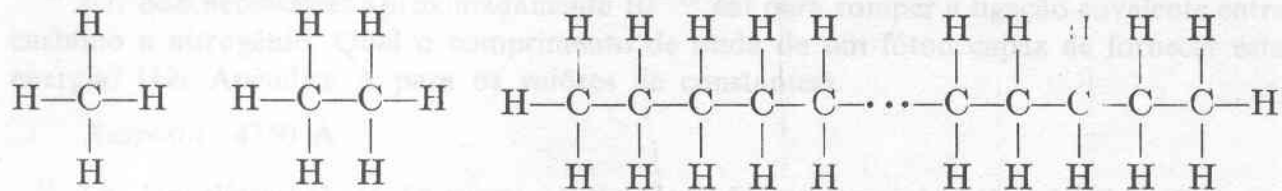


Figura 6. Modelos do metano, CH₄. (a) representação bidimensional. (b) Modelo tridimensional de esferas rígidas. (c) Ligações covalentes.



(a) Metano

(b) Etano

(c) Pentatriacontano (isto é, 35-ano)

Fig. 3-1. Exemplos de moléculas. Moléculas são agrupamentos discretos de átomos. Forças fortes mantêm os átomos unidos dentro da molécula. Forças fracas atraem as moléculas entre si.

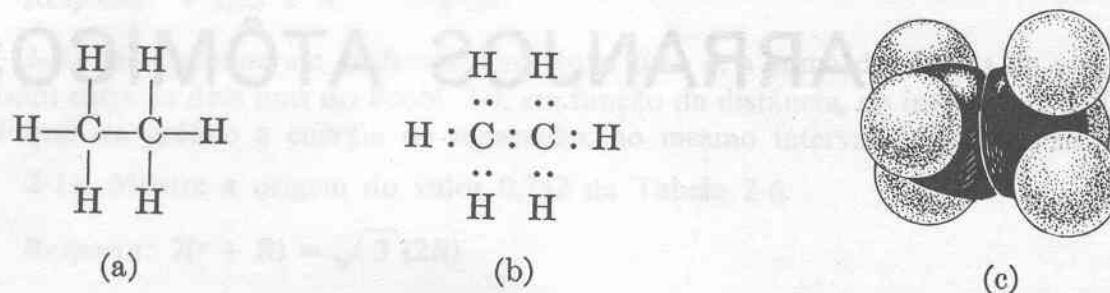


Fig. 3-2. Etano. (a) A representação convencional e (b) a estrutura eletrônica estão mostradas em duas dimensões. Uma ligação covalente consiste sempre de dois elétrons compartilhados. (c) Representação tridimensional.

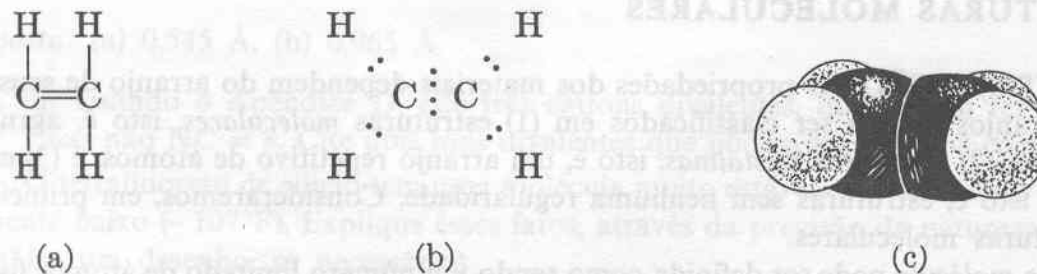


Fig. 3-3. Etileno. (a) A representação convencional e (b) a estrutura eletrônica estão mostradas em duas dimensões. (c) Representação tridimensional. A ligação dupla entre dois carbonos é mais curta e menos flexível que uma ligação simples.

Moléculas

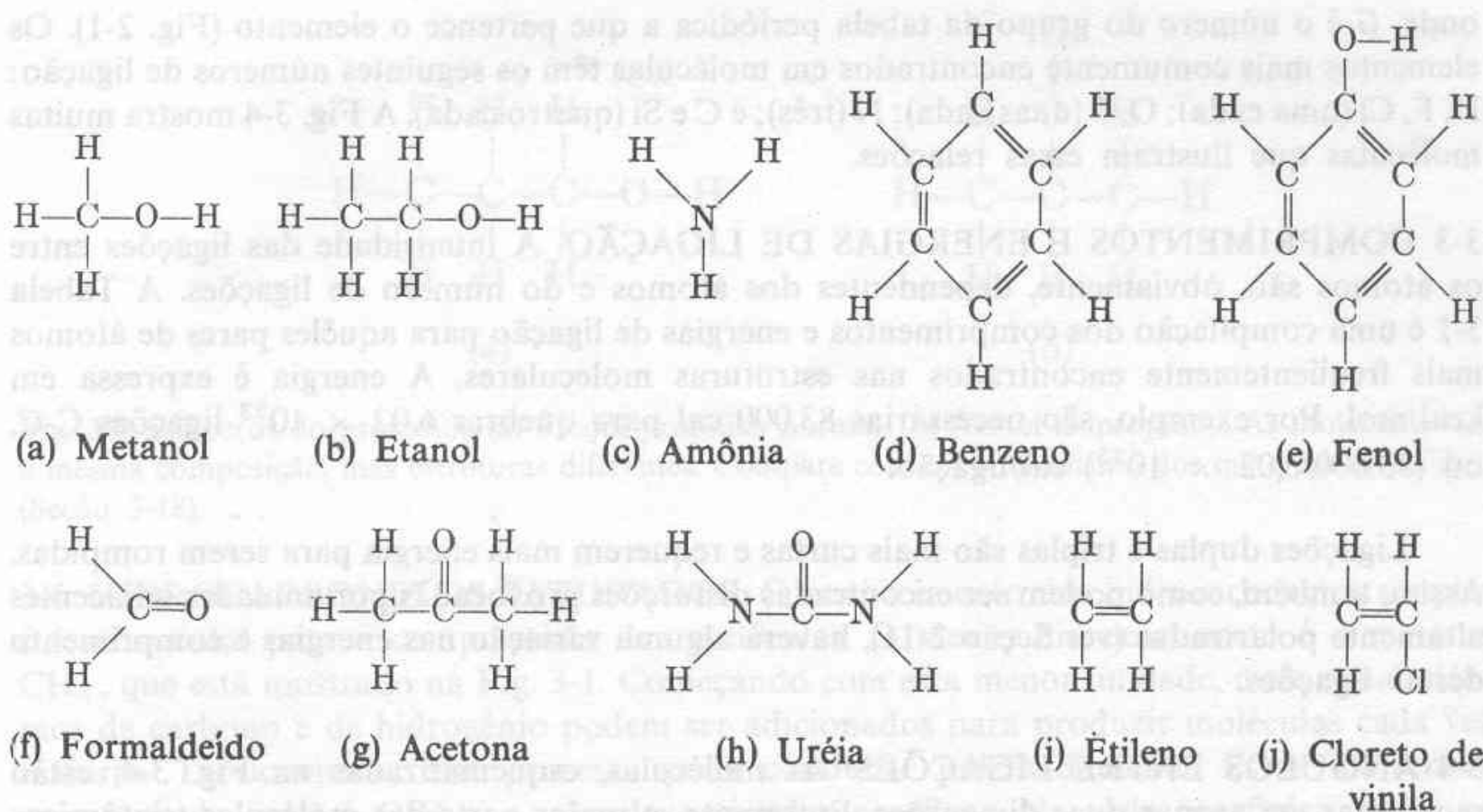


Fig. 3-4. Moléculas orgânicas pequenas. Cada carbono é cercado por quatro ligações, cada nitrogênio por três, cada oxigênio por duas e cada hidrogênio e cloro por uma.

Tabela II.1. Estrutura e Estabilidade térmica de moléculas simples [Van Vlack].

Molécula	Estrutura covalente	Ponto de fusão, °C	Ponto de ebulição, °C
H ₂	H : H	-259	-252
Cl ₂	: Cl : Cl :	-102	-34
O ₂	: O : O :	-218	-183
N ₂	: N : N :	-209	-195
CH ₄	<pre> H H : C : H H </pre>	-183	-161
CF ₄	<pre> F : F : C : F : F </pre>	-185	-128
CCl ₄	<pre> Cl : Cl : C : Cl : Cl </pre>	-23	76
NH ₃	<pre> H : N : H H </pre>	-78	-33
C ₂ H ₆	<pre> H H H : C : C : H H H </pre>	-172	-88
C ₂ H ₄	<pre> H H C : C H H </pre>	-169	-104
C ₂ H ₃ Cl	<pre> H H C : C H : Cl : </pre>	-160	-14

Tabela 2-3.1
Comprimentos e energias de ligação

Ligação	Energia de ligação*		Comprimento de ligação nm
	kcal/mol	kJ/mol	
C—C	88 [†]	370 [†]	0,154
C=C	162	680	0,13
C≡C	213	890	0,12
C—H	104	435	0,11
C—N	73	305	0,15
C—O	86	360	0,14
C=O	128	535	0,12
C—F	108	450	0,14
C—Cl	81	340	0,18
O—H	119	500	0,10
O—O	52	220	0,15
O—Si	90	375	0,16
N—H	103	430	0,10
N—O	60	250	0,12
F—F	38	160	0,14
H—H	104	435	0,074

* Aproximada. Os valores variam com o tipo de ligações vizinhas. Por exemplo, o metano (CH₄) tem o valor acima para sua ligação C—H; contudo, a energia de ligação é em torno de 5% menor no CH₃Cl, e 15% menor em CHCl₃.

[†] Todos os valores para formar ligações (energia é liberada) são negativos, enquanto que para romper ligações (energia é requisitada), são positivos.

Moléculas Poliméricas

- A Figura 7 mostra a representação da molécula covalente de etileno (C_2H_4). A linha dupla entre os dois carbonos significa ligação dupla (compartilhamento de 2 elétrons).
- Em polimerização, a molécula de etileno é chamada de monômero.
- Convertendo de uma ligação dupla em duas ligações simples, moléculas de etileno adjacentes podem ser ligadas covalentemente, levando a uma molécula de cadeia longa de polietileno.
- Tais moléculas poliméricas são as bases estruturais dos polímeros, sendo que cada C_2H_4 é um mero.

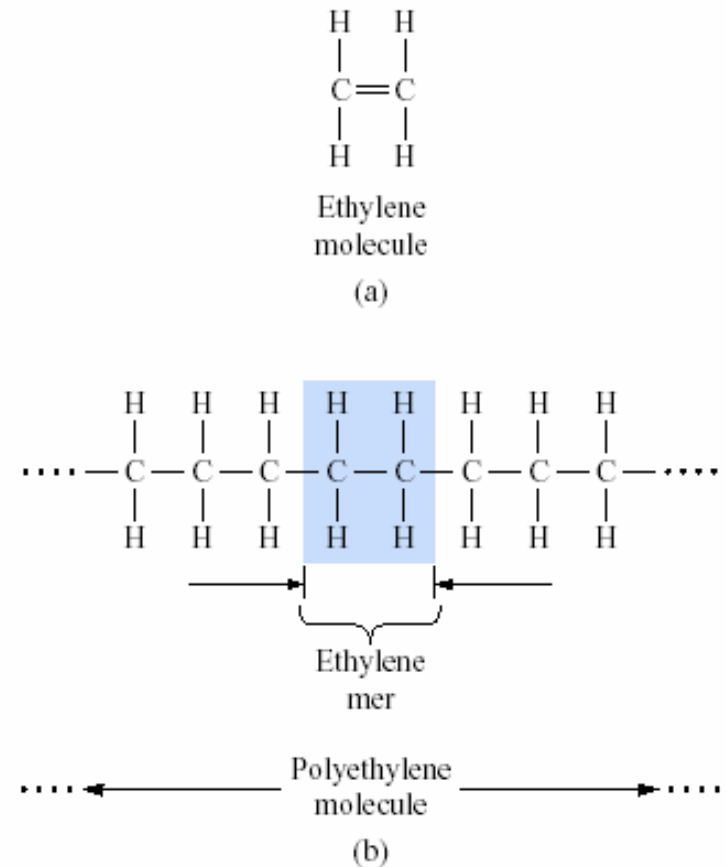


Figura 7. Moléculas do etileno e do polietileno.

- A Figura 8 mostra a polimerização, por adição, do cloreto de vinila (C_2H_3Cl).

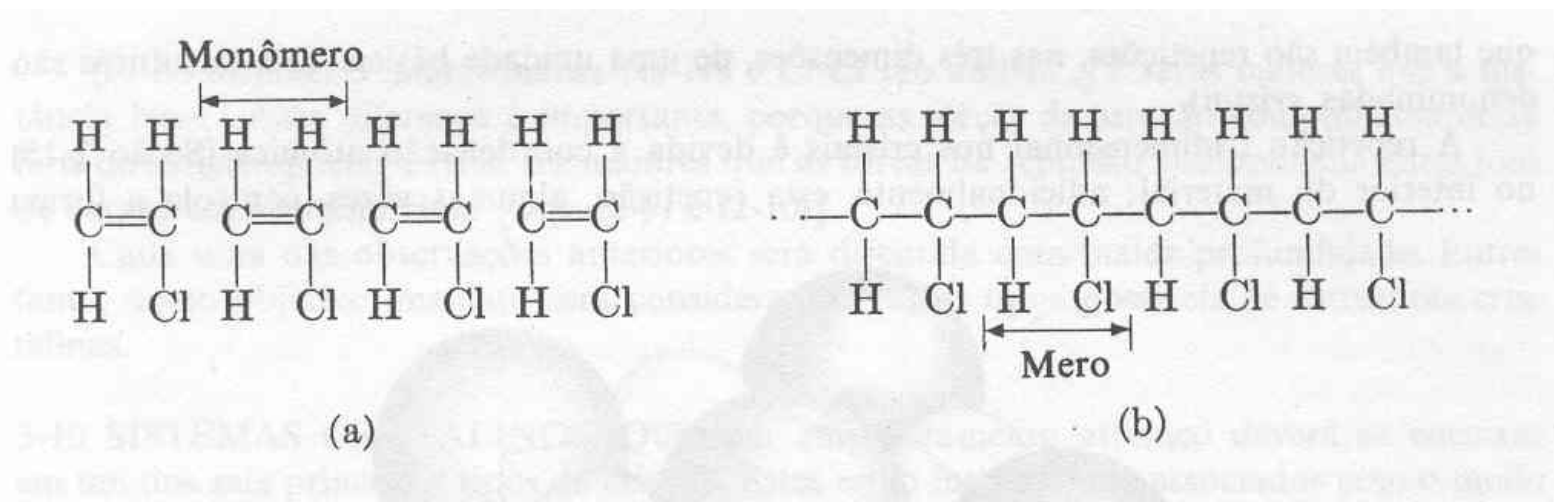


Figura 8. Polimerização, por adição, do cloreto de vinila (C_2H_3Cl).

- **As moléculas poliméricas longas têm flexibilidade suficiente para preencher um espaço tridimensional.**
- **A Figura 9 é uma representação esquemática bidimensional desta estrutura “tipo espagueti”. As linhas simples entre C e C e entre C e H representam ligações covalentes fortes.**
- **Somente ligações secundárias fracas aparecem entre secções adjacentes das cadeias longas de moléculas. Estas ligações secundárias fracas são responsáveis pelas baixas resistências mecânicas e baixos pontos de fusão dos polímeros tradicionais.**

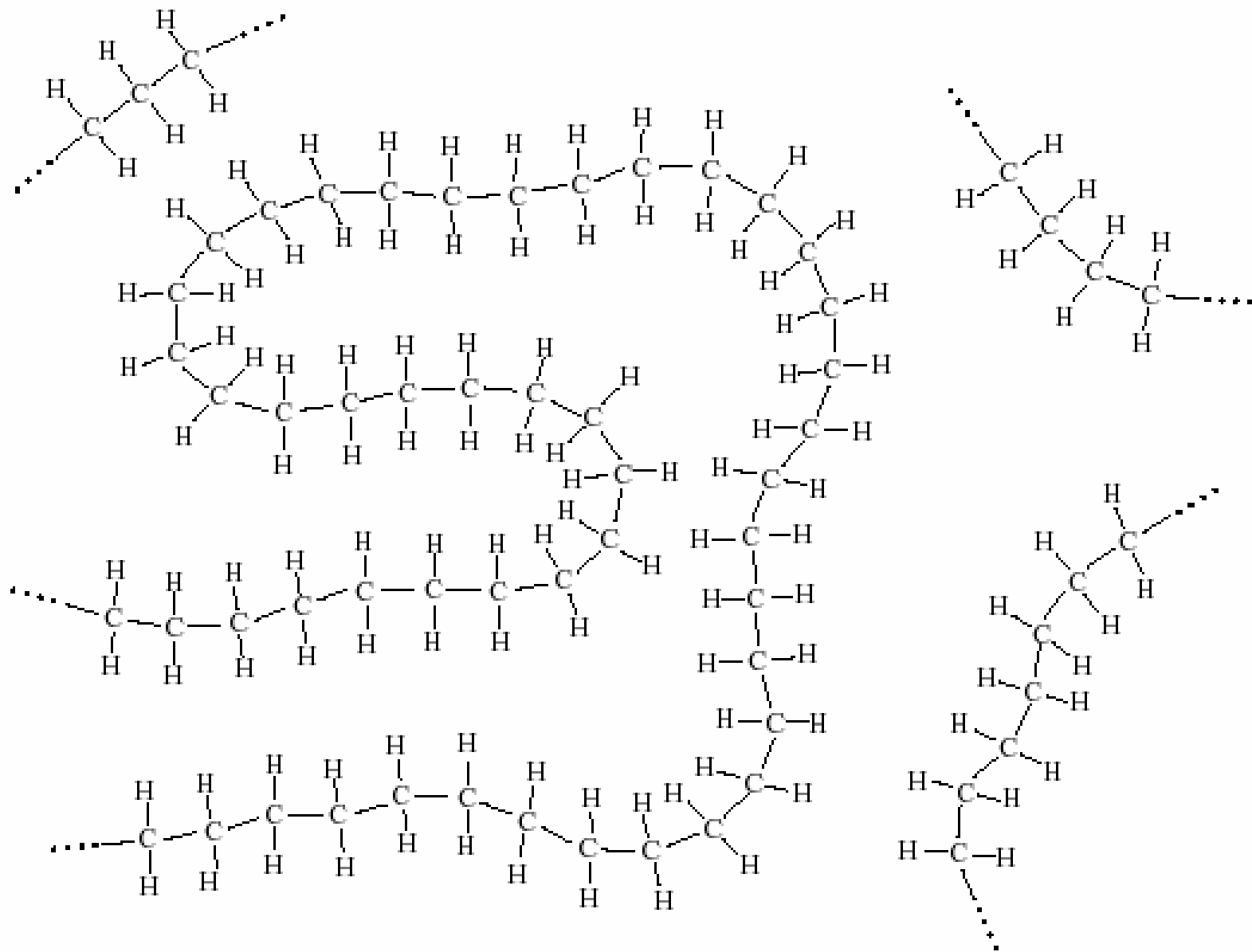


Figura 9. Representação esquemática bidimensional da estrutura do polietileno sólido.

Diamante (ligação covalente)

- Em contraste aos polímeros, o diamante tem dureza excepcionalmente alta e ponto de fusão acima de 3500°C , mesmo sendo formado por ligações covalentes entre pares adjacentes de átomos de carbono (Figura 10).

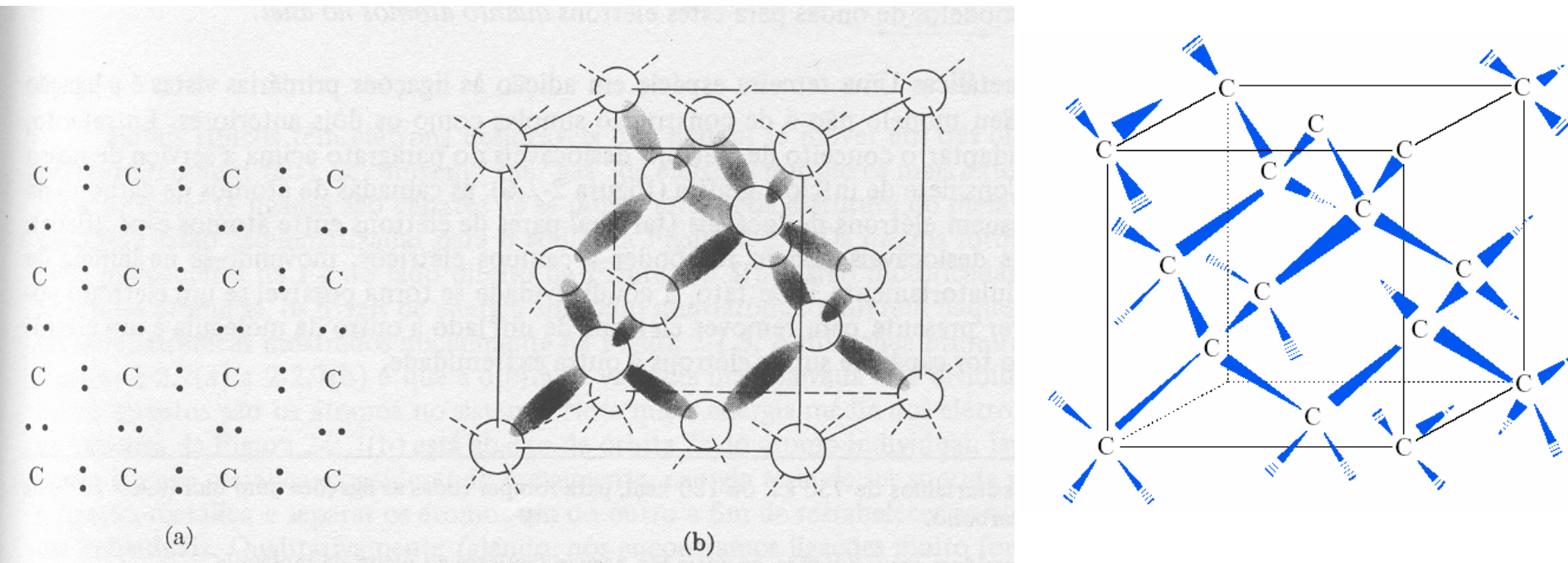


Figura 10. Estrutura do diamante. Representações: (a) bidimensional. (b) tridimensional.

Ângulos de ligação

- Outra importante característica dos sólidos covalentes é o ângulo de ligação, determinado pela natureza direcional do compartilhamento de elétrons de valência.

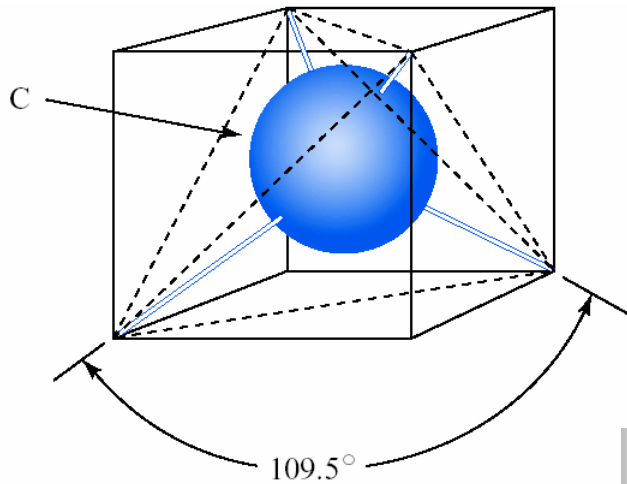


Figura 11. Configuração tetraédrica das ligações covalentes do carbono. O ângulo de ligação é $109,5^\circ$.

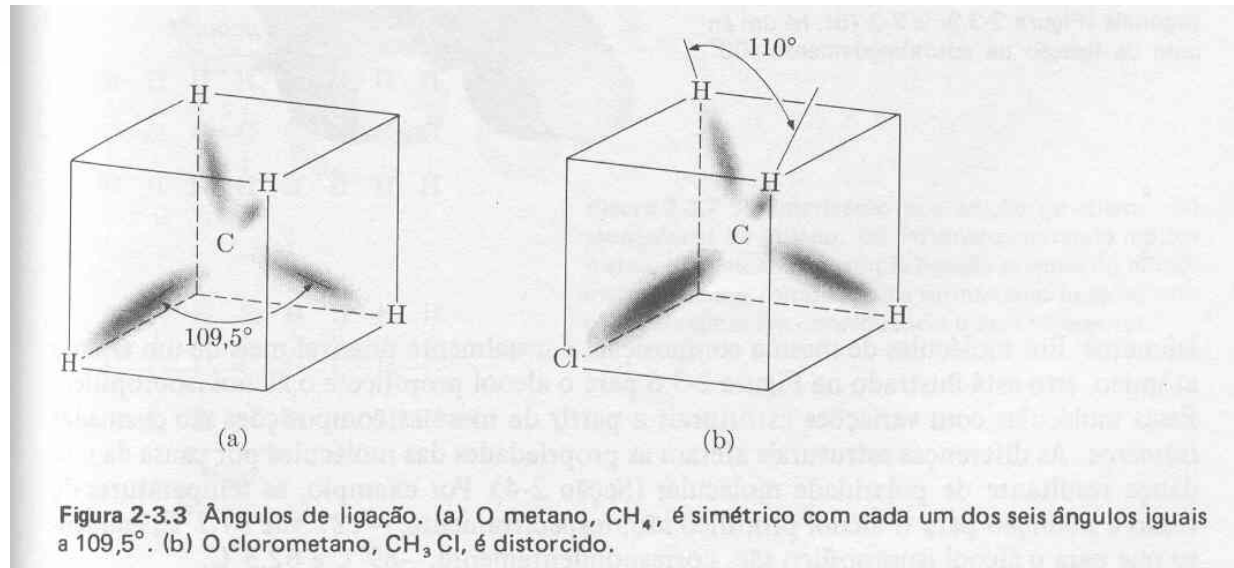
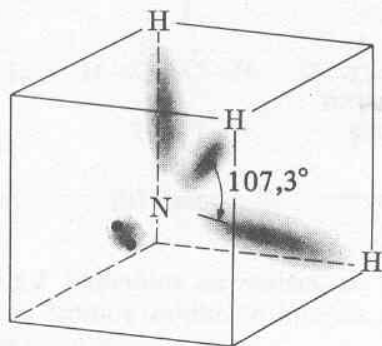
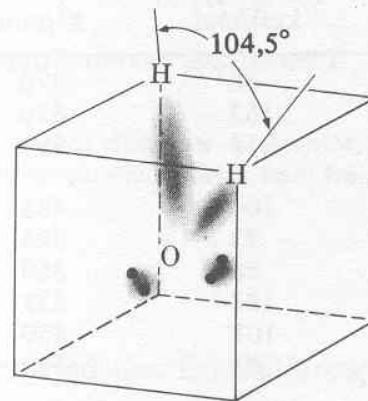


Figura 2-3.3 Ângulos de ligação. (a) O metano, CH_4 , é simétrico com cada um dos seis ângulos iguais a $109,5^\circ$. (b) O clorometano, CH_3Cl , é distorcido.



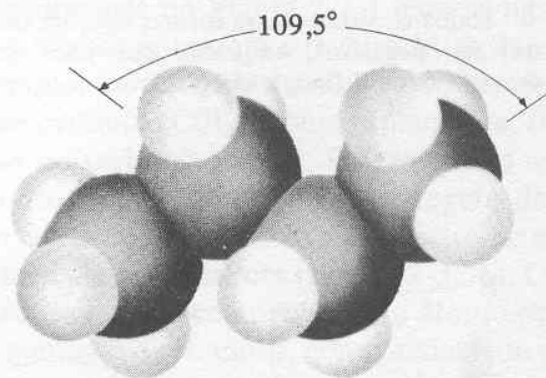
(a)

Figura 2-3.4 Ângulos de ligação. (a) Amoníaco, NH_3 , e (b) água, têm ângulos entre o $109,5^\circ$ da Figura 2-3.3(a) e 90° . O amoníaco tem um par isolado de elétrons; a água, dois.



(b)

Figura 2-3.5 Ângulos de ligação (butano). Embora comumente desenhemos cadeias ortogonais (Figura 2-3.3c e 2-3.7b), há um ângulo de ligação de aproximadamente 109° .



2.1.3. Ligações Metálicas

- **Este terceiro tipo de ligação primária envolve compartilhamento de elétrons e não é direcional (similar às ligações covalente e iônica, respectivamente).**
- **Os elétrons de valência não são localizados, isto é, eles têm igual probabilidade de estarem associados com qualquer de um grande número de átomos adjacentes.**
- **Em metais típicos, esta deslocalização dos elétrons está associada com todo o material, levando a uma nuvem de elétrons livres (ou gás de elétrons livres) que podem se mover em três dimensões. Os íons positivos e a nuvem eletrônica negativa originam forças de atração que ligam os átomos do metal entre si.**

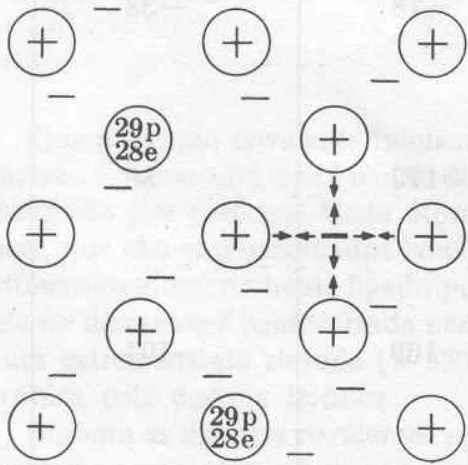


Fig. 2-11. Ligação metálica. Representação esquemática dos elétrons livres ("nuvem" eletrônica) em uma estrutura de íons positivos. A ligação metálica pode ser considerada como uma atração entre os íons positivos e os elétrons livres (exemplo: cobre).

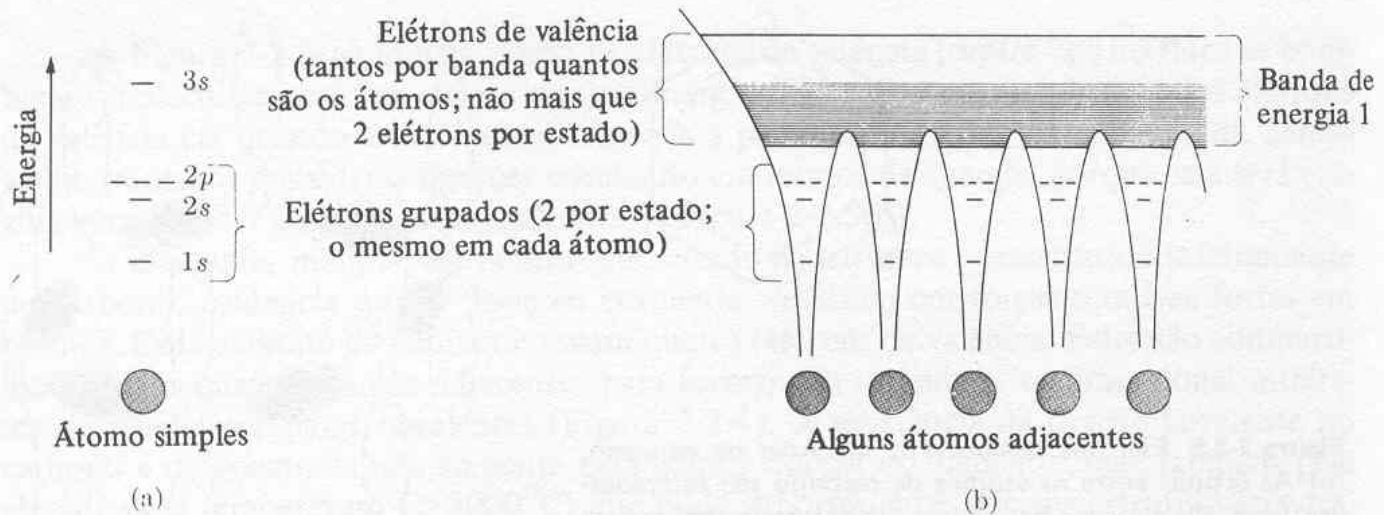
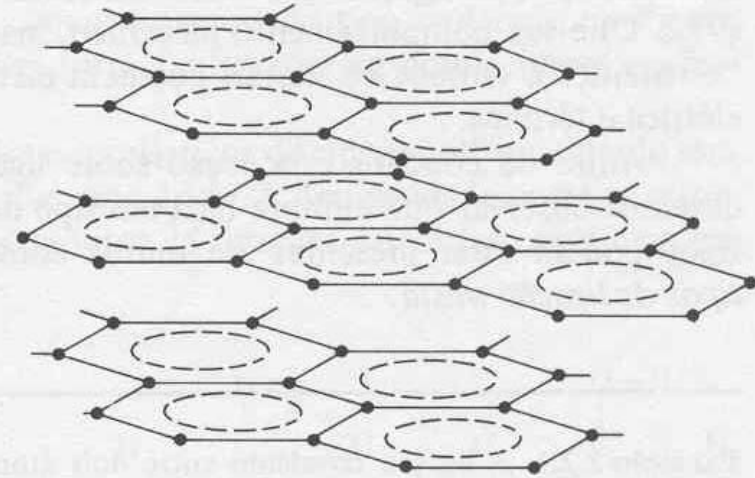


Figura 2-2.7 Elétrons de valência em metal (sódio). Os elétrons de valência são deslocáveis numa banda de energia. Estes elétrons são capazes de se mover através do metal. Os elétrons de valência preenchem apenas a metade inferior da banda. Sua energia média é bem menor que aquela dos elétrons 3s dos átomos individuais. Esta diferença de energia é que propicia a ligação metálica.

- **Embora esta descrição seja muito simplificada, ela permite uma explicação útil para muitas propriedades dos metais:**
 - 1) **Por exemplo, o arranjo cristalino dos átomos em um metal sólido ajuda a determinar as propriedades mecânicas do metal.**
 - 2) **Os elétrons livres dão ao metal sua condutividade elétrica elevada característica, pois podem se mover livremente sob ação de um campo elétrico.**
 - 3) **A condutividade térmica elevada dos metais também está associada à mobilidade dos elétrons de valência, que podem transferir energia térmica de um nível de alta temperatura para outro de baixa.**
 - 4) **Um outro efeito da ligação metálica é que os elétrons livres do metal absorvem a energia luminosa, daí serem todos os metais opacos.**

Figura 2-2.6 Elétrons deslocáveis em camadas de grafita. Cada átomo contém "múltiplos anéis benzênicos" (Figura 2-2.5). A condutividade na direção paralela é cerca de 100 vezes maior que na direção perpendicular.



Ligações mistas

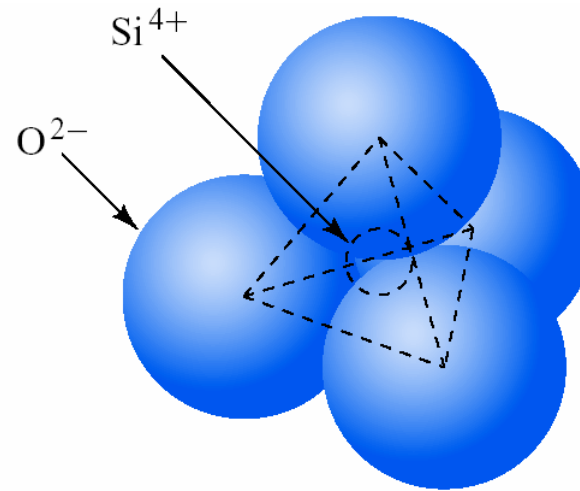


Figura 12. Configuração tetraédrica do SiO_4^{4-} . A ligação Si-O exibe caracter iônico e covalente ao mesmo tempo.

2.2. FORÇAS DE LIGAÇÃO SECUNDÁRIAS (OU FORÇAS DE VAN DER WAALS)

- Ligações secundárias, mais fracas, que também contribuem para a atração interatômica, são agrupadas aqui sob o nome genérico de forças de Van der Waals, embora realmente existam muitos mecanismos diferentes envolvidos.**
- Em um gás nobre como o hélio, a camada mais externa, que tem dois elétrons, está completa, e os outros gases nobres, como o neônio e o argônio, têm todos oito elétrons na última camada. Nestas situações de estabilidade, nenhum dos tipos de ligação já estudados pode ser efetivo, já que, tanto a ligação iônica como a metálica e a covalente requerem ajustamentos nos elétrons de valência.**

- **Como consequência, os átomos dos gases nobres têm pouca atração uns pelos outros e, com raras exceções, permanecem monoatômicos nas temperaturas ordinárias. Somente em temperaturas extremamente baixas, quando as vibrações térmicas estão drasticamente reduzidas, é que estes gases se condensam (Tabela 2-3). É justamente esta condensação que torna evidente a existência de ligações fracas que tendem a manter os átomos unidos.**
- **Uma evidência similar, a favor destas atrações fracas, é que alguns gases e substâncias (Tabela 2-2) adquirem uma configuração estável através de ligações covalentes dentro da molécula. A condensação destas moléculas simples ocorre somente quando a agitação térmica for suficientemente reduzida, de modo a permitir que as forças de Van der Waals se tornem efetivas.**

Tabela 2-3

Temperaturas de Fusão e Ebulição dos Gases Nobres

Gás	Ponto de fusão, °C	Ponto de ebulição, °C
He	-272,2	-268,9
Ne	-248,7	-245,9
A	-189,2	-185,7
Kr	-157,0	-152,9
Xe	-112,0	-107,1
Ra	- 71,0	- 61,8

Tabela 2-4

Temperaturas de Ebulição *versus* Massas Moleculares

Gás	Massa molecular, gm	Temperatura de ebulição, °C
H ₂	2,016	-252
N ₂	28,016	-195
O ₂	32,0000	-183
Cl ₂	70,91	- 34
CH ₄	16,04	-161
CF ₄	88,01	-128
CCl ₄	153,83	+ 76
He	4,003	-268,9
Ne	20,18	-245,9
A	39,94	-185,7

- **Polarização molecular**: A maior parte das forças de atração de Van der Waals se origina de dipolos elétricos, o que pode ser ilustrado com simplicidade em uma molécula como o fluoreto de hidrogênio (HF). Um dipolo elétrico é formado em toda molécula assimétrica, tornando possível um mecanismo de ligação entre as moléculas. A polarização molecular do HF é tão pronunciada, que possui um dos mais elevados ponto de ebulição de moléculas diatômicas ($19,4^{\circ}\text{C}$). Moléculas poliatômicas podem desenvolver polarizações ainda mais pronunciadas, porque existem possibilidades adicionais de desbalanceamento elétrico interno.

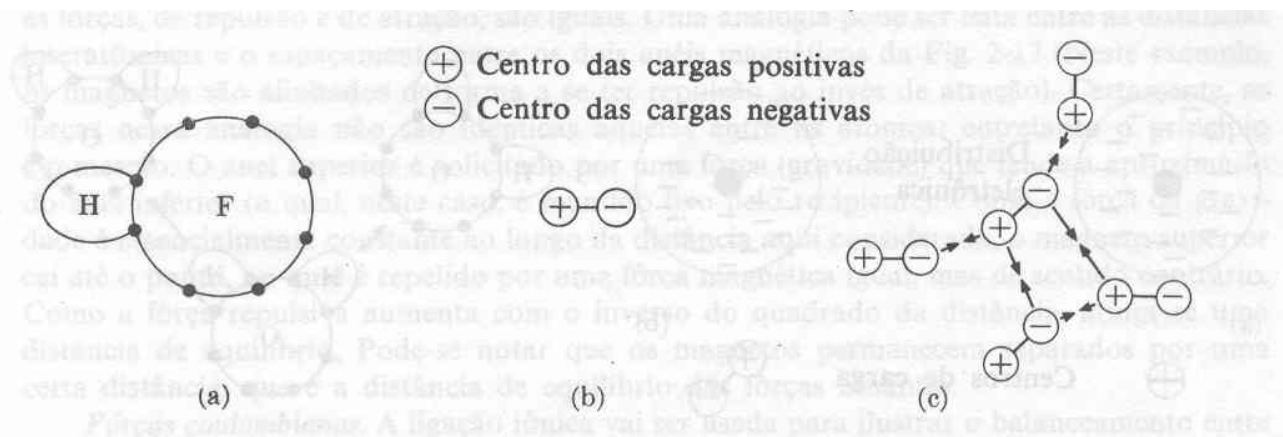


Fig. 2-14. Polarização. (a) Nas moléculas assimétricas como o HF, ocorre um desbalanceamento elétrico denominado polarização. (b) Este desbalanceamento produz um dipolo elétrico com uma extremidade positiva e outra negativa. (c) Os dipolos resultantes originam forças de atração secundárias entre as moléculas. A extremidade positiva de um dipolo é atraída pela negativa de outro.

- **Ponte de hidrogênio:**

Este segundo tipo de ligação fraca provoca a atração entre moléculas de H_2O , sendo responsável pelo alto ponto de ebulição e elevado calor de vaporização da água. A ponte de hidrogênio é, na verdade, um caso especial de polarização molecular. O pequeno núcleo do hidrogênio, que é um próton, é atraído por elétrons não compartilhados de uma molécula de H_2O próxima, formando-se desta forma, a ligação entre as duas moléculas. A ponte de hidrogênio não é limitada à água ou ao gelo e pode ser encontrada em outras moléculas como por exemplo, de amônia (NH_3).

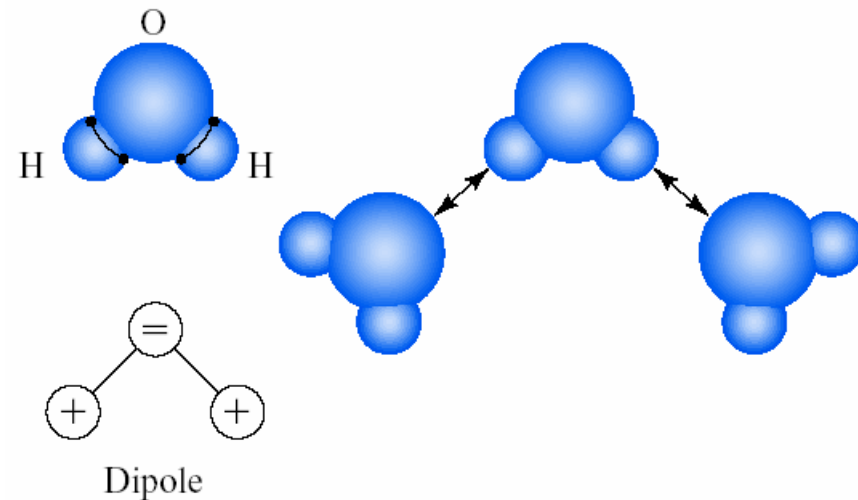
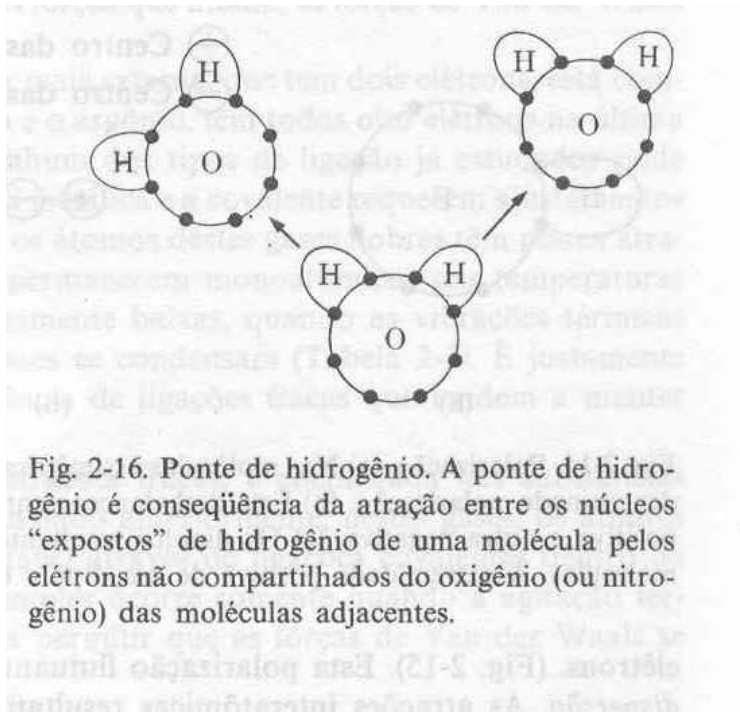


Figura 13. Ponte de hidrogênio. Esta ligação secundária é formada entre dois dipolos permanentes em moléculas adjacentes de água.

2.3. MATERIAIS – CLASSIFICAÇÃO PELAS LIGAÇÕES INTERATÔMICAS

TABLE 2.4

COMPARISON OF MELTING POINTS FOR SOME OF
THE REPRESENTATIVE MATERIALS OF CHAPTER 2

Material	Bonding type	Melting point (°C)
NaCl	Ionic	801
C (diamond)	Covalent	~ 3550
$\text{-(C}_2\text{H}_4\text{)}_n$	Covalent and secondary	~ 120 ^a
Cu	Metallic	1084.87
Ar	Secondary (induced dipole)	-189
H ₂ O	Secondary (permanent dipole)	0

^aBecause of the irregularity of the polymeric structure of polyethylene, it does not have a precise melting point. Instead, it softens with increasing temperature above 120°C. In this case, the 120°C value is a “service temperature” rather than a true melting point.

TABLE 2.5

BONDING CHARACTER OF THE FOUR FUNDAMENTAL TYPES OF ENGINEERING MATERIALS

Material type	Bonding character	Example
Metal	Metallic	Iron (Fe) and the ferrous alloys
Ceramics and glasses	Ionic/covalent	Silica (SiO ₂): crystalline and noncrystalline
Polymers	Covalent and secondary	Polyethylene $-(C_2H_4)_n-$
Semiconductors	Covalent or covalent/ionic	Silicon (Si) or cadmium sulfide (CdS)

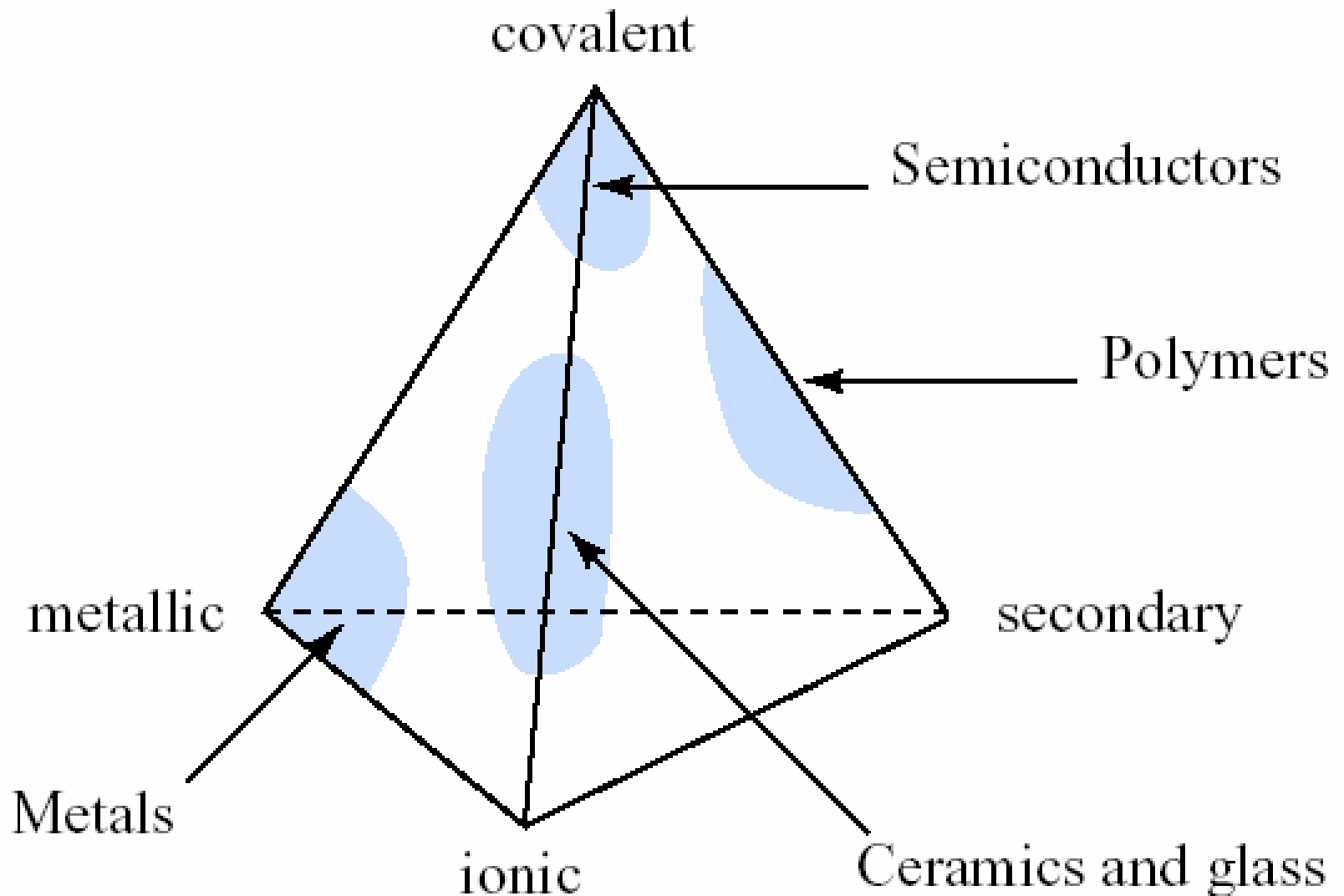


Figura 14. Tetraedro representado as contribuições relativas dos diferentes tipos de ligações interatômicas para as 4 categorias fundamentais de materiais de engenharia (os 3 tipos estruturais mais os semicondutores).