

**Ligação Molecular. Ligação Iônica.** Em uma ligação iônica, os átomos estão ligados pela atração de íons com cargas opostas. Um exemplo desta ligação é o KCl. Potássio tem um elétron na camada 4s, acima da camada fechada do argônio ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 = {}_{18}\text{Ar} + 4s^1$ ). Porque este elétron é fracamente ligado (energia de ionização = 4,34eV), é simples ionizar o potássio ( $\text{K}^+$ ). Cloro tem um elétron faltante para completar um caroço fechado (inerte) na camada 3p ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5 = {}_{18}\text{Ar} - 3p^1$ ) de modo que torna-se simples unir um elétron extra ao cloro formando Cl<sup>-</sup>. Assim, a formação da molécula KCl pode ser formada. A força de Coulomb entre os dois íons é atrativa, mas à medida em que os elétrons das demais camadas sofrem superposições, produzem efeitos repulsivos de modo que a configuração molecular estável corresponde a um balanço entre estes efeitos de modo que na molécula ocorre uma força atrativa de mais longo alcance e uma força repulsiva de mais curto alcance.

**Ligação Covalente.** Moléculas como H<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, NO, são ligadas por meio de um mecanismo denominado de ligação covalente. A explicação mais detalhada deste processo exigiria um tratamento quantum mecânico de um sistema de muitos elétrons sob a influência dos campos de natureza elétrica e magnética de dois núcleos. Uma ligação covalente é caracterizada pelo compartilhamento de um ou mais pares de elétrons entre átomos, causando uma atração mútua entre eles, que mantêm a molécula resultante unida. Átomos tendem a compartilhar elétrons de modo que suas camadas eletrônicas externas sejam preenchidas e eles adquiram uma distribuição eletrônica mais estável. A força dessas ligações é maior que a das interações inter-moleculares e comparável à da ligação iônica. Ligações covalentes normalmente ocorrem entre átomos com eletro/negatividades similares e altas (geralmente entre dois não-metais), dos quais remover completamente um elétron requer muita energia. Esse tipo de ligação tende a ser mais forte que outros tipos de ligações, como a iônica. Ao contrário das ligações iônicas, nas quais os íons são mantidos unidos por atração de Coulomb não direcional, ligações covalentes são altamente direcionais. Como resultado, moléculas covalentemente ligadas tendem a formar-se em um número relativamente pequeno de formas características, exibindo ângulos de ligação específicos. Como um exemplo de ligação covalente, consideremos a mais simples molécula covalente, o H<sub>2</sub>. A molécula de H<sub>2</sub> pode ser visualizada como duas cargas positivas com dois elétrons de movimento sob a ação de seus campos eletromagnéticos. Os dois elétrons podem ser encontrados com spin total  $S = 0$  (estado singleto, com spins desalinhados), ou  $S = 1$  (estado tripleto, com spins alinhados). Os estados quantum mecânicos correspondentes são dados por:

$$|\psi_1, \psi_2\rangle = (1/\sqrt{2})(|\psi^{\alpha_1}\rangle|\psi^{\beta_2}\rangle - |\psi^{\beta_1}\rangle|\psi^{\alpha_2}\rangle)$$

e

$$|\psi_1, \psi_2\rangle = |\psi^{\alpha_1}\rangle|\psi^{\alpha_2}\rangle; (1/\sqrt{2})(|\psi^{\alpha_1}\rangle|\psi^{\beta_2}\rangle + |\psi^{\beta_1}\rangle|\psi^{\alpha_2}\rangle); |\psi^{\beta_1}\rangle|\psi^{\beta_2}\rangle$$

O tratamento quantum mecânico, que está em bom acordo com os dados experimentais, mostra que o estado singleto tem menor energia. E que a localização espacial mais provável dos dois elétrons é entre os dois núcleos de hidrogênio. Os prótons em cada uma das localizações opostas são atraídos, devido à interação de Coulomb, pelos dois elétrons localizados entre eles e evidentemente os prótons também se repelem pois suas cargas elétricas são iguais e positivas. Entretanto, a repulsão de Coulomb entre os prótons sofre um efeito de blindagem parcial devido à presença, entre eles de cargas elétricas negativas. Os elétrons também sofrem repulsão de Coulomb mas a distribuição das cargas elétricas dos prótons superpõem-se à distribuição das cargas dos elétrons. A superposição desta distribuição é mais intensa na região intermediária, onde localizam-se os elétrons e também produzem um blindagem parcial das caras dos elétrons. O balanço total entre forças de atração e de repulsão origina uma ligação molecular. A molécula H<sub>2</sub><sup>+</sup> apresenta uma ligação similar à molécula H<sub>2</sub>. Mas devido à presença naquele caso de somente um elétron, a ligação final será muito mais fraca do que no caso da molécula de H<sub>2</sub>. Para o H<sub>2</sub>, a energia de ligação é 4,48 eV, e a separação atômica é 0,74 angstrom, enquanto que para a molécula de H<sub>2</sub><sup>+</sup> a energia de ligação é 2,65 eV e a separação molecular é 1,06 angstrom.

**Diferença entre Ligação Iônica e Ligação Covalente.** A diferença entre as duas ligações é que em um ligação covalente, os elétrons são compartilhados pelos átomos enquanto que em uma ligação iônica, um elétron é efetivamente transferido de um átomo a outro. Na maior parte das ligações químicas, há contribuições de ambos os tipos de ligação. As diferenças entre esses dois tipos de ligações originam diferentes valores de propriedades físicas moleculares, como por exemplo, nos momentos de dipolo elétrico de moléculas ionicamente ou covalentemente ligadas. O momento de dipolo elétrico de uma molécula com ligação iônica é comparativamente maior do que o valor correspondente em uma molécula covalentemente ligada. Isto porque, em uma molécula com ligação iônica, a separação entre os íons eletricamente carregados é mais expressiva do que no caso de uma molécula com ligação covalente. Ademais, como em

uma ligação covalente os elétrons são localizados na região intermediária onde se localizam os íons positivos, efetivamente se formam dois momentos de dipolo elétrico orientados em sentidos opostos. Este aspecto produz um cancelamento parcial entre eles, resultando em um momento de dipolo elétrico menor quando comparado ao caso anterior.

**Ordem de Ligação.** Ordem de ligação é um termo científico usado para descrever o número de pares eletrônicos compartilhados entre os átomos que formam a ligação covalente. O tipo mais comum de ligação covalente é a simples, em que ocorre o compartilhamento de um único par eletrônico entre dois átomos individuais. Aquelas em que mais de um par é compartilhado são chamadas ligações covalentes coordenadas ou simplesmente dativas. O compartilhamento de dois pares é denominado de ligação dupla, e o de três, ligação tripla. Um exemplo de ligação dupla ocorre no ácido nitroso (entre N e O), e um exemplo de ligação tripla ocorre no cianeto de hidrogênio (entre C e N). Ligações quádruplas, embora raras, também existem. Tanto o carbono quanto o silício podem teoricamente formá-las; entretanto, as moléculas formadas são extremamente instáveis. Ligações de ordem quádrupla estável são observadas, normalmente entre dois metais de transição em compostos organo-metálicos. Ligações de ordem 6 também foram observadas em metais de transição na fase gasosa e são ainda mais raras. Um tipo especial de ligação covalente é a ligação covalente dativa, também conhecida como ligação covalente coordenada, que ocorre quando um átomo fornece ambos os elétrons da ligação.

**Outros Tipos de Ligação Molecular.** É possível que dois ou mais átomos, cujos momentos de dipolo elétrico são nulos, induzam, por meio de superposições, momentos de dipolo elétrico diferentes de zero em ambos os átomos. Estes momentos de dipolo elétrico, que podem ser pensados como resultando da separação entre cargas positivas e negativas em um átomo, devido à proximidade com o outro átomo, originam uma força atrativa de fraca intensidade por meio dos dipolos elétricos induzidos, que origina uma ligação fraca denominada de ligação de van der Waals. Nos metais, átomos não compartilham ou trocam elétrons para formar ligações. Ao invés disso, muitos elétrons são praticamente livres para moverem-se no metal de modo que cada elétron pode interagir com muitos dos átomos fixos no metal. Os efeitos desta interação que necessita, para sua correta descrição, um tratamento quantum mecânico, são responsáveis pela ligação metálica.

### Problemas.

1. Uma expressão aproximada para a energia potencial entre dois íons em função de sua separação é

$$V(r) = -ke^2/r + b/r^9$$

O primeiro termo é o potencial de Coulomb enquanto o segundo termo descreve os efeitos repulsivos dos dois íons quando separados por pequenas distâncias. Encontre b em função da distância de equilíbrio  $r_0$ . Calcule o valor da energia potencial no caso em que  $r_0 = 2,79$  angstrom.

2. Uma expressão para a energia potencial de dois átomos neutros em função de sua separação, r, é dado por

$$V(r) = P_0 (1 - e^{-a(r-r_0)})^2$$

Esta expressão é denominada de potencial de Morse. Mostre que  $r_0$  é o espaçamento atômico e que  $P_0$  é a energia de dissociação.

3. Usando a definição  $m_{\text{dipolo}} = er_0$  para o momento de dipolo elétrico do KCl, onde e representa a carga do elétron, estimar o valor de  $m_{\text{dipolo}}$  para o KCl sabendo que  $r_0 = 2,79$  angstrom.