

## 7. METAIS

### ÍNDICE

<b>7.1. Objectivos .....</b>	<b>2</b>
<b>7.2. Introdução .....</b>	<b>3</b>
<b>7.3. Estruturas de Empilhamento Denso .....</b>	<b>3</b>
7.3.1. Estrutura Hexagonal Compacta .....	4
7.3.2. Estrutura Cúbica de Faces Centradas .....	5
7.3.3. Estruturas Semi-compactas: Cúbica Simples e Cúbica de Corpo Centrado.....	5
7.3.4. Determinação da Densidade Teórica de um Metal .....	7
7.3.5. Estruturas Compactas: Espaços Intersticiais .....	8
<b>7.4. Aplicação das Teorias da Ligação Química aos Metais.....</b>	<b>10</b>
7.4.1. Modelo Quântico do Electrão Livre (Sommerfeld) ou Modelo do Electrão na Caixa de Energia Potencial aplicado aos Metais: Uma Simplificação da Energia Potencial .....	11
7.4.2. Teoria das Bandas de Bloch: TOM/CLOA aplicada aos Metais.....	12
7.4.3. Teoria de Altmann, Coulson e Hume–Rothery: TEV Aplicada aos Metais .....	24
<b>7.5. Propriedades dos Metais .....</b>	<b>25</b>
7.5.1. Temperaturas de Fusão e de Ebulição .....	25
7.5.2. Compressibilidade e Dureza .....	26
7.5.3. Condutividade Eléctrica.....	27
<b>7.6. Ligas Metálicas .....</b>	<b>28</b>
<b>7.7. Apêndice.....</b>	<b>30</b>

## 7.1. Objectivos

No fim do capítulo o aluno deve ser capaz de:

1. Identificar e visualizar no espaço as estruturas cristalinas mais frequentes nos metais: HC, CFC, CCC e CS.
2. Identificar, nas mesmas estruturas, os planos compactos e as direcções compactas.
3. Identificar os interstícios tetraédricos e octaédricos numa estrutura compacta.
4. Efectuar o cálculo teórico da massa volúmica de um metal.
5. Efectuar o cálculo do raio dos interstícios tetraédricos e octaédricos.
6. Compreender, *em linhas gerais*, a aplicabilidade dos vários modelos da ligação química ao caso específico dos metais.
7. Compreender, *em detalhe*, o modelo das bandas de níveis de energia como caso particular da TOM–CLOA.
8. Prever o grau de preenchimento da banda de valência de um dado metal.
9. Relacionar a energia de coesão de um dado metal com o grau de preenchimento da banda de valência.
10. Compreender a relação entre a electronegatividade e o grau de deslocalização das orbitais.
11. Compreender a relação entre o grau de deslocalização e a largura da banda.
12. Compreender os diagramas de bandas dos não metais.
13. Relacionar a energia de coesão com a estrutura electrónica.
14. Prever propriedades dos metais a partir das respectivas energias de coesão.
15. Prever as propriedades eléctricas dos metais e dos não metais a partir dos respectivos diagramas de bandas de níveis de energia.
16. Classificar as ligas metálicas.
17. Prever o tipo de liga formado por dois metais (ou um metal e um não metal) a partir das respectivas propriedades atómicas.
18. Efectuar o cálculo teórico da massa volúmica de uma liga metálica.

## 7.2. Introdução

Os metais são materiais com propriedades comuns características (densidade elevada, grande maleabilidade e ductibilidade, e elevadas condutibilidades térmica e eléctrica), que derivam das características da ligação química entre elementos metálicos. Como vimos no Cap. 3, estes elementos são caracterizados por baixas energias de ionização e baixas electroafinidades, ou seja, baixas electronegatividades.

Em concordância com as baixas energias de ionização dos elementos metálicos, os metais foram inicialmente descritos como redes de átomos ionizados (iões), ordenados segundo um critério de economia de espaço (modelo das esferas rígidas). A coesão entre estes iões seria assegurada pelos electrões de valência ionizados, supostos livres (deslocalizados). Este modelo implica a não direcionalidade da ligação metálica, o que veremos não ser totalmente correcto.

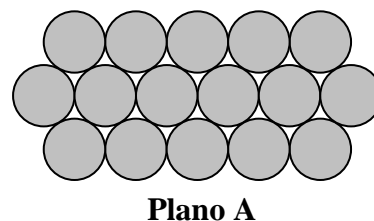
Neste capítulo abordaremos em primeiro lugar as estruturas cristalinas dos metais com base no modelo das esferas rígidas, para depois apontarmos as linhas gerais da aplicação dos modelos da ligação química já descritos (Modelo do Electrão na Caixa de Potencial, TOM/CLOA e TEV) à situação volúmica dos metais. Terminaremos o capítulo estabelecendo correlações entre as previsões daqueles modelos e as propriedades dos metais.

## 7.3. Estruturas de Empilhamento Denso

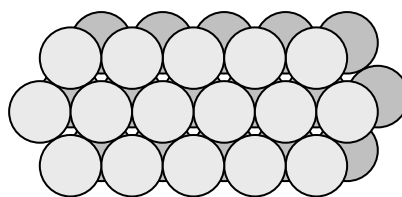
Da observação microscópica (difracção de raios X) de cristais metálicos retira-se a informação de que as estruturas mais comuns são a *cúbica de faces centradas* (CFC), a *hexagonal compacta* (HC), a *cúbica de corpo centrado* (CCC) e a *cúbica simples* (CS). Como veremos, as duas primeiras correspondem a duas formas possíveis de empilhar os átomos com a ocupação máxima de espaços disponíveis.

A forma mais compacta de juntar esferas num plano é esquematizada na Fig. 7.1 (plano A).

**Fig. 7.1.** Arranjo compacto de esferas num plano (plano compacto).



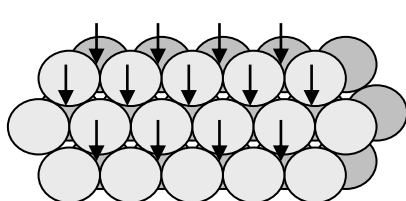
A Fig. 7.2 representa a sobreposição de dois planos compactos, feita com o mesmo critério de ocupação máxima. Note que cada esfera do plano B fica situada sobre o centro de três esferas do plano A.



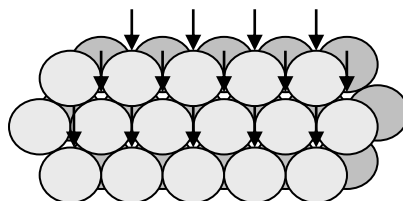
*Fig. 7.2. Sobreposição de dois planos compactos.*

**Planos A e B**

A sobreposição de um terceiro plano tem duas alternativas: **1)** as esferas do plano situam-se nas posições indicadas na Fig. 7.3.1), directamente na vertical das esferas do plano A (posições A); **2)** as esferas do terceiro plano situam-se nas posições assinaladas na Fig. 7.3.2), não equivalentes às posições das esferas de qualquer dos dois planos A e B (posições C). No primeiro caso, o empilhamento diz-se do tipo ABABAB... e, no segundo, do tipo ABCABC...



**1) Posições A**

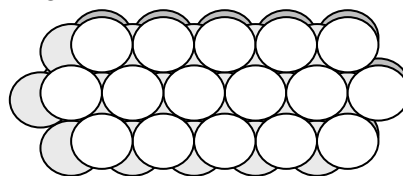


**2) Posições C**

*Fig. 7.3. Posições possíveis das esferas de um terceiro plano compacto: 1) esferas situadas na vertical das esferas do plano A; 2) esferas situadas em posições não sobreponíveis às esferas de qualquer dos planos A e B.*

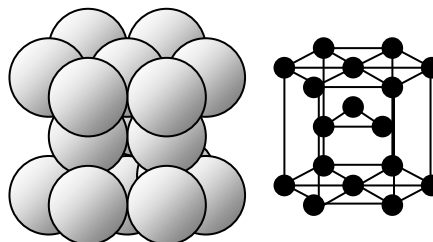
### 7.3.1. Estrutura Hexagonal Compacta

A estrutura HC pode-se considerar derivada de um empilhamento do tipo ABABAB... As camadas compactas de átomos dispõem-se como indicado na Fig. 7.4.



*Fig. 7.4. Empilhamento do tipo ABABAB...*

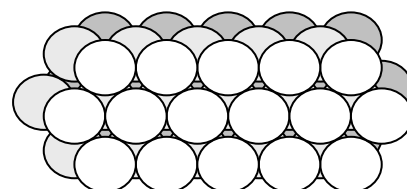
Cada átomo apresenta 12 átomos em primeira vizinhança (tangentes entre si): 6 no mesmo plano, mais 3 no plano inferior e mais 3 no plano superior, isto é, um **índice de coordenação** 12. Na Fig. 7.5 é representada a **célula base** da estrutura hexagonal compacta.



*Fig. 7.5. Célula base da Estrutura Hexagonal Compacta (HC).*

### 7.3.2. Estrutura Cúbica de Faces Centradas

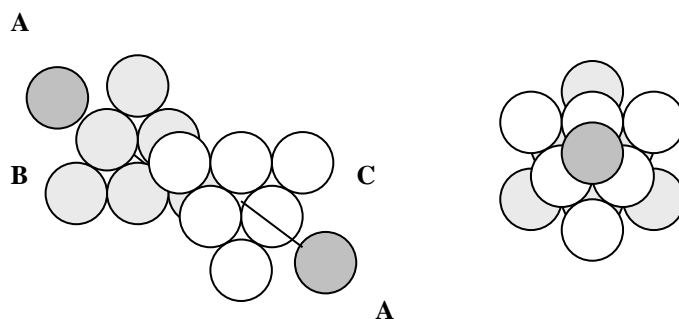
A diferença entre a estrutura CFC e a HC (descrita em 7.3.1), reside apenas na posição da terceira camada de átomos, que assenta nas concavidades assinaladas na Fig. 7.3.2, correspondendo a um empilhamento do tipo ABCABC..., Fig. 7.6. Nesta estrutura, cada átomo está em contacto com 12 vizinhos e o índice de coordenação é também 12.



**Fig. 7.6.** Empilhamento do tipo ABCABC...

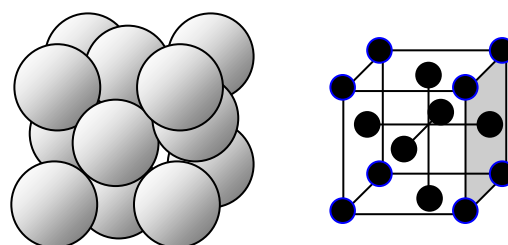
**Planos A, B e C**

A Fig. 7.7 ilustra como pode ser obtida a célula base da estrutura CFC (o cubo de faces centradas): 1 átomo do plano **A**, 6 átomos do plano **B**, mais 6 átomos do plano **C** e mais um átomo do plano **A** seguinte.



**Fig. 7.7.** “Construção” do cubo de faces centradas com átomos de 4 planos consecutivos.

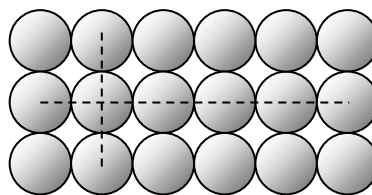
A célula base da estrutura é representada na Fig. 7.8.



**Fig. 7.8.** Estrutura cúbica de faces centradas (CFC)

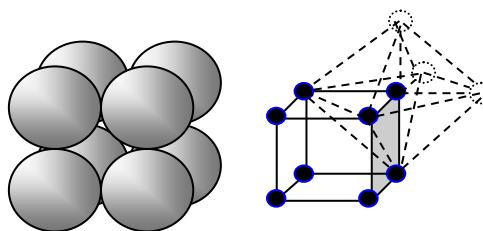
### 7.3.3. Estruturas Semi-compactas: Cúbica Simples e Cúbica de Corpo Centrado

Analisemos formas menos compactas de empilhar esferas. Uma destas formas é exemplificada na Fig. 7.9 para um plano de esferas, no qual as direcções compactas fazem entre si ângulos de 90°.



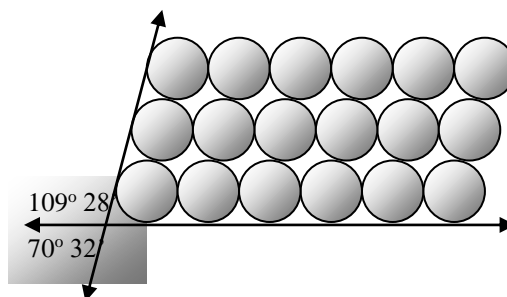
**Fig. 7.9.** Arranjo semicompacto de esferas num plano.

Sobrepondo planos com esta compacidade de modo que as esferas de cada plano se situem na vertical das esferas do plano anterior, obtemos a estrutura cúbica simples (CS). Cada átomo está rodeado de (é tangente a) seis átomos, pelo que o **número de coordenação** é 6 (Fig. 7.10).



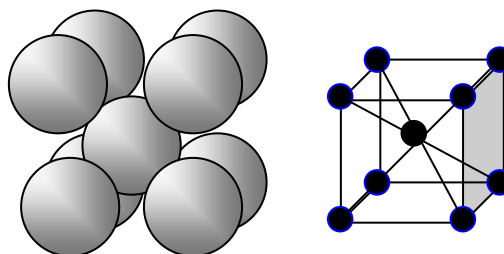
**Fig. 7.10.** Estrutura Cúbica Simples (CS).

Outra forma semicompacta de dispor esferas num plano consiste na distorção do arranjo da Fig. 7.9, de modo que as direcções compactas passem a fazer entre si ângulos de  $70^{\circ} 32'$  (e de  $109^{\circ} 28'$ ), Fig. 7.11.



**Fig. 7.11.** Plano semicompacto de átomos distorcido a  $70^{\circ} 32'$  (note que a distorção a  $60^{\circ}$  corresponde à compacidade máxima da Fig. 7.1, com  $\alpha = 60^{\circ}$ ).

A sobreposição do tipo ABABAB destes planos, situando os átomos sobre as concavidades do plano anterior, origina a estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), cuja célula base (cubo de corpo centrado) se representa na Fig. 7.12. Cada átomo apresenta índice de coordenação 8.



**Fig. 7.12.** Estrutura Cúbica de Corpo Centrado (CCC).

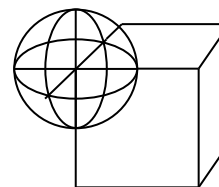
Note que na estrutura CCC os átomos dos vértices do cubo não são tangentes entre si. As direcções compactas (segundo as quais os átomos são tangentes entre si) são as diagonais do cubo e não as arestas ou as diagonais das faces do mesmo.

### 7.3.4. Determinação da Densidade Teórica de um Metal

Um dos aspectos interessantes que decorre da análise das estruturas dos metais é a possibilidade de fazer estimativas das respectivas densidades. Para isso, é necessário calcular a massa contida na célula base da estrutura (contabilizando os átomos que lhe pertencem) e efectuar o cálculo do volume da mesma célula base.

#### 7.3.4.1. Estrutura Cúbica Simples (CS)

O cubo simples é constituído por 8 átomos, situados nos vértices do cubo. Só 1/8 de cada um destes átomos pertence ao cubo (Fig. 7.13), ou seja, cada átomo, num vértice, é partilhado por 8 cubos. Assim, o número de átomos pertencente à célula base CS é igual a 1 (8 átomos situados nos vértices do cubo, contribuindo cada um com 1/8).



*Fig. 7.13. Átomo no vértice de um cubo (apenas 1/8 do átomo pertence ao cubo).*

O volume ( $V$ ) da célula base cúbica simples é relacionável com o raio atómico ( $r$ ): a aresta do cubo é igual a duas vezes o raio, ou seja,  $V = (2r)^3$ .

A densidade teórica de um metal com esta estrutura é calculável com as relações deduzidas. Sendo a densidade uma grandeza adimensional, definida como a razão entre a massa volúmica da substância ( $\mu = m/V$ ) e a massa volúmica da água a 4 °C ( $\mu_{H_2O} (4\text{ °C}) = 1\text{ g/cm}^3 = 1\text{ kg/dm}^3$ ), a densidade é numericamente igual à massa volúmica quando expressa em  $\text{g/cm}^3$  (ou  $\text{kg/dm}^3$ ).

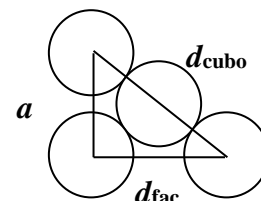
A massa contida no cubo ( $m$ ) é a massa de um átomo,  $m = M/N_A$ , onde  $M$  é a massa atómica (em  $\text{g/mol}$ ) e  $N_A$  o número de Avogadro ( $7,02 \times 10^{23}\text{ mol}^{-1}$ ). Sendo o volume do cubo  $V = (2r)^3$ , obtém-se  $\mu = M/[(2r)^3 N_A]$ . Note que  $r$  deve ser expresso em cm para obter a massa volúmica em  $\text{g/cm}^3$ .

#### 7.3.4.2. Estrutura Cúbica de Corpo Centrado (CCC)

O número de átomos da célula base CCC é igual a 2: oito átomos dos vértices, contribuindo com 1/8 cada, mais o átomo central ( $8 \times 1/8 + 1 = 2$ ).

O volume do cubo de corpo centrado é também facilmente relacionável com o raio atómico. As direcções compactas (segundo as quais os átomos são tangentes entre si) são as diagonais do cubo (Fig. ao lado).

Como  $d_{\text{cubo}} = 4r$  e também  $d_{\text{cubo}} = \sqrt{3} \times a$ , vem:



$$V = \left( \frac{4\sqrt{3}}{3} \right)^3 \times r^3$$

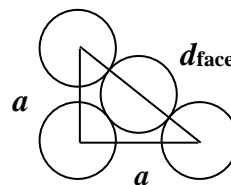
A massa volúmica será então:  $\mu = \frac{9M}{32\sqrt{3}r^3 N_A}$ .

#### 7.3.4.3. Estrutura Cúbica de Faces Centradas (CFC)

O número de átomos da célula cúbica de faces centradas é igual a 4: 8 átomos dos vértices do cubo contribuindo com 1/8, mais 6 átomos nos centros das faces do cubo, contribuindo com 1/2 ( $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$ ).

As direcções compactas são, como se pode observar na Fig. ao lado, as diagonais das faces do cubo. Como  $d_{\text{face}} = 4r$  e  $d_{\text{face}} = \sqrt{2}a$ , o volume da célula unitária é dado por  $V = (2\sqrt{2})^3 r^3$ . A massa volúmica será:

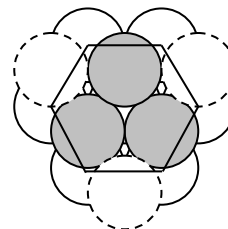
$$\mu = M/(4\sqrt{2}r^3 N_A)$$



#### 7.3.4.4. Estrutura Hexagonal Compacta (HC)

O número de átomos do prisma hexagonal é igual a 6: 12 átomos nos vértices das bases hexagonais (planos A) contribuindo com 1/6 por átomo, mais 2 átomos nos centros das bases, contribuindo com 1/2, mais 3 átomos do plano B ( $12 \times 1/6 + 2 \times 1/2 + 3 = 6$ ). Note que a fracção dos 3 átomos do plano B não pertencente ao prisma é reposta por outros 3 átomos do mesmo plano (Fig. 7.14).

**Fig. 7.14.** Perspectiva de topo do prisma hexagonal. Foram removidos os átomos da base superior, destacados os 3 átomos do plano B (a cinzento) e adicionados (a traço interrompido) os 3 átomos adjacentes do mesmo plano.



O volume do prisma hexagonal é igual à área da base vezes a altura do prisma. Relacionando estas com o raio atómico ( $a_{\text{base}} = 6\sqrt{3} r^2$  e  $h = (4\sqrt{6} r)/3$ ), obtem-se  $V = 24\sqrt{2} r^3$ . A massa volúmica será dada pela equação:  $\mu = M/(4\sqrt{2}r^3 N_A)$ , igual à que foi obtida para a estrutura CFC, como seria de esperar dado que as duas estruturas têm a mesma compactidade.

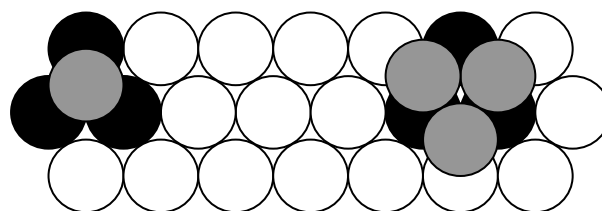
#### 7.3.5. Estruturas Compactas: Espaços Intersticiais

Vimos anteriormente que o espaço ocupado pelos átomos nas estruturas compactas não é 100%. Os espaços vazios são designados *espaços intersticiais* ou *interstícios*, os quais podem ser *tetraédricos* ou *octaédricos* (na estrutura cúbica simples existe um interstício cúbico) consoante o número e a disposição espacial dos átomos que os definem.

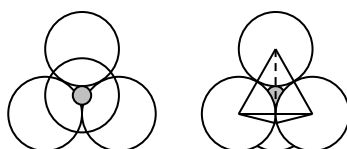


Assim, um interstício tetraédrico é o espaço deixado vazio no interior de 4 átomos espacialmente colocados nos vértices de um tetraedro e um interstício octaédrico é o espaço vazio no centro de um arranjo espacial octaédrico de 6 átomos. A Fig. 7.15 representa um plano compacto de átomos (plano A), no qual foram destacados a preto os átomos constituintes dos dois tipos de interstícios, tetraédrico à esquerda e octaédrico à direita. Mostram-se também, a cinzento, os átomos do plano B que completam os poliedros (um átomo para o tetraedro e três átomos para o octaedro).

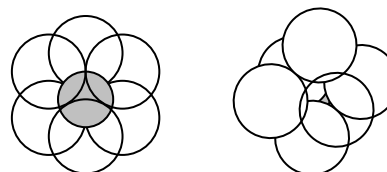
**Fig. 7.15.** Plano compacto de átomos no qual se destacam: um interstício tetraédrico (à esquerda) e um octaédrico (à direita).



O tetraedro e octaedro isolados são representados a seguir.



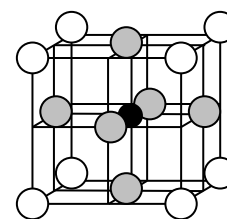
**Interstício Tetraédrico**



**Interstício Octaédrico**

O número de interstícios tetraédricos e octaédricos numa estrutura compacta é facilmente visualizável no cubo de faces centradas. O centro do cubo CFC é um interstício octaédrico, definido pelos seis átomos situados nos centros das faces do cubo, Fig. 7.16.

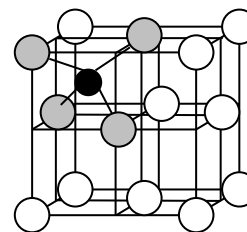
**Fig. 7.16.** Interstício octaédrico (a negro) no centro da estrutura CFC. Os 6 átomos da coordenação octaédrica são destacados a cinzento (note que os átomos não estão representados no seu volume total, de modo a melhor visualizar a sua posição).



Existem mais 12 interstícios octaédricos situados a meio das 12 arestas do cubo, os quais são partilhados por 4 cubos. Consequentemente, só  $1/4$  dos mesmos pertence ao cubo considerado e, assim, no mesmo cubo existem  $1 + 12/4 = 4$  interstícios octaédricos, cujo número é igual ao número de átomos pertencentes ao cubo (4). Generalizando, **o número de interstícios octaédricos numa estrutura compacta é igual ao número de átomos que a constituem.**

Os interstícios tetraédricos são facilmente identificáveis no cubo CFC quando o subdividimos em 8 cubos elementares. O centro de cada um destes é um interstício tetraédrico, definido por 4 átomos (1 no vértice e 3 no centro das três faces que definem o vértice) do cubo CFC, Fig. 7.17.

**Fig. 7.17.** Interstício tetraédrico (a negro) numa estrutura CFC. Os quatro átomos que definem a coordenação são destacados a sombreado.



Como os 8 interstícios pertencem totalmente ao cubo, o número de interstícios tetraédricos na estrutura CFC é igual a 8, ou seja, igual ao dobro do número de átomos que a constituem (4). Generalizando, **o número de interstícios tetraédricos numa estrutura compacta é igual ao dobro do número de átomos que a constituem**. Veremos no Cap.8 que esta relação é importante para a compreensão das estruturas dos compostos iónicos.

A dimensão (raio) dos interstícios é definida pelo raio da maior esfera que estes podem acomodar sem perturbação da posição dos átomos envolventes. Os raios dos interstícios são facilmente relacionáveis com o raio dos átomos da estrutura.

Para o *interstício octaédrico*, verificamos que a aresta do cubo CFC é igual a duas vezes o raio atómico ( $r$ ) mais duas vezes o raio do interstício octaédrico ( $r_{\text{oct}}$ ):

$$a = 2r_{\text{oct}} + 2r$$

Tendo em conta a relação entre a aresta do cubo CFC e raio do átomo, deduzida anteriormente ( $a = 2\sqrt{2}r$ ), obtém-se:

$$r_{\text{oct}} = (\sqrt{2} - 1)r = 0,414 \times r$$

Para o *interstício tetraédrico*, note que a diagonal de cada um dos cubos elementares da Fig. 7.17 é igual ao dobro da soma do raio do interstício ( $r_{\text{tet}}$ ) com o raio do átomo ( $r$ ). Sendo a diagonal do cubo de faces centradas igual ao dobro da diagonal dos cubos elementares, obtém-se a equação:

$$d_{\text{cubo}} = 4(r_{\text{tet}} + r)$$

que, combinada com a relação anteriormente deduzida ( $a = 2\sqrt{2}r$ ) e com  $d_{\text{cubo}} = \sqrt{3}a$ , resulta em:

$$r_{\text{tet}} = (\sqrt{6} - 2)r/2 = 0,225 \times r$$

Note que o raio do interstício tetraédrico é significativamente menor do que o raio do interstício octaédrico, como seria de esperar. Prove que o raio do interstício cúbico é:

$$r_{\text{cubo}} = (\sqrt{3} - 1)r = 0,732 \times r$$

As relações deduzidas, entre os raios dos interstícios e os raios atómicos, serão importantes no estudo das estruturas quer dos compostos iónicos quer das ligas metálicas.

## 7.4. Aplicação das Teorias da Ligação Química aos Metais

O problema da descrição de um electrão (através das respectivas funções de onda e energias permitidas) num átomo, numa molécula diatómica, ou num grande conjunto de átomos, é essencialmente o mesmo e consiste na resolução da equação de Schrödinger apropriada. Para

isso, é “apenas” necessário definir a função energia potencial característica do problema ( $E_p$ ), substituí-la na equação de Schrödinger e integrar a equação diferencial assim definida. Como se sabe, excepto para sistemas monoelectrónicos em que  $E_p$  é definível, a resolução analítica não é possível, sendo então utilizados métodos aproximados já conhecidos (CLOA na TOM ou na TEV) ou ainda simplificações na função energia potencial.

No caso dos metais a situação não é diferente e, de facto, a aplicação das várias teorias (modelos) da ligação química aos metais ilustra-o bem. Assim, veremos que da aplicação da teoria do electrão na caixa de energia potencial (Cap. 2) aos metais resulta a noção de banda de níveis de energia e a interpretação de algumas propriedades dos metais (e.g., condutividade eléctrica), da aplicação da TEV é possível compreender as estruturas cristalinas (em paralelo com a utilidade da TEV na explicação das geometrias das moléculas) e da aplicação da TOM/CLOA é possível deduzir qualitativamente os diagramas de bandas de energia de um dado metal, efectuar o seu preenchimento, e daí tirar conclusões sobre a força da ligação (Energia de Coesão). Destas três aplicações, a última é talvez a mais relevante no que respeita aos objectivos definidos (compreensão das propriedades dos materiais).

#### 7.4.1. Modelo Quântico do Electrão Livre (Sommerfeld) ou Modelo do Electrão na Caixa de Energia Potencial aplicado aos Metais: Uma Simplificação da Energia Potencial

##### 7.4.1.1. Funções de Onda e Energias

Por simplicidade, consideremos um metal monoelectrónico e unidimensional de comprimento  $L$ . A equação de Schrödinger para esse electrão escreve-se:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2}[E - E_p(x)]\Psi = 0 \quad (7.1)$$

onde a energia potencial,  $E_p(x)$ , é definida pelas interacções electrão-iões da rede. Como vimos, no modelo do electrão na caixa de energia potencial (Cap. 2) desprezam-se aquelas interacções, ou seja, para  $x \in ]0, L[$  (interior do metal),  $E_p = 0$ . Além disso, garante-se que o electrão permanece no metal através da condição  $E_p = \infty$  para  $x \leq 0$  e  $x \geq L$ . Vimos também que, no problema a uma dimensão, as soluções da eq. 7.1 (funções de onda e energias, eqs. 7.2 e 7.3,) dependem de um único número quântico,  $n$ .

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \times \text{sen} \frac{n\pi x}{L} \quad (7.2)$$

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2} \quad (7.3)$$

### 7.4.1.2. Preenchimento das Orbitais

Se também forem desprezadas as interações electrão–electrão, o formalismo anterior é válido para  $N$  electrões, os quais se distribuirão de acordo com as regras e princípios conhecidos. No estado fundamental, os  $N$  electrões distribuem-se por  $N/2$  níveis, sendo o nível de maior energia preenchido designado *nível de Fermi*. Fazendo  $n_F = N/2$  na eq. 7.3 (princípio de exclusão de Pauli), a energia do nível de Fermi ( $E_F$ ) vem dada por:

$$E_F = \frac{h^2}{8m_e} \left( \frac{N}{2L} \right)^2 \quad (7.4)$$

A 3 dimensões os resultados são idênticos, surgindo, como se previa, 3 números quânticos,  $n_x$ ,  $n_y$  e  $n_z$ .

$$\Psi_{n_x, n_y, n_z} = A \operatorname{sen} \left( \frac{n_x \pi}{L} x \right) \operatorname{sen} \left( \frac{n_y \pi}{L} y \right) \operatorname{sen} \left( \frac{n_z \pi}{L} z \right) \quad (7.5)$$

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{h^2}{2m_e L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (7.6)$$

$$E_F = \frac{h^2}{8\pi^2 m} \left( 3\pi^2 \frac{N}{L^3} \right)^{2/3} \quad (7.7)$$

A aplicação deste modelo à racionalização das propriedades eléctricas dos metais será desenvolvida no Cap. 12 (Propriedades Eléctricas).

### 7.4.2. Teoria das Bandas de Bloch: TOM/CLOA aplicada aos Metais

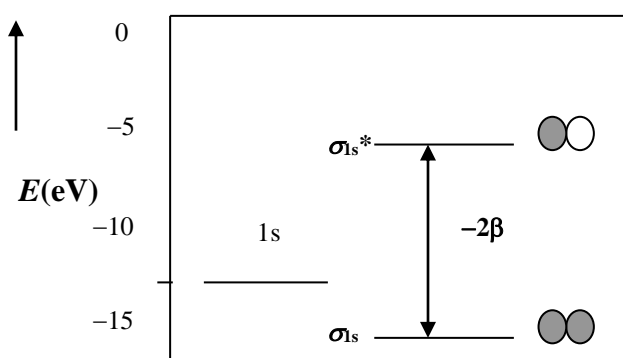
Em vez de introduzir aproximações em  $E_p$  e integrar a equação de Schrödinger, podemos determinar soluções aproximadas das funções de onda por combinação linear das orbitais atómicas, tal como já o fizemos na ligação covalente (moléculas diatómicas e orbitais moleculares deslocalizadas).

#### 7.4.2.1. O “Hidrogénio Metálico”

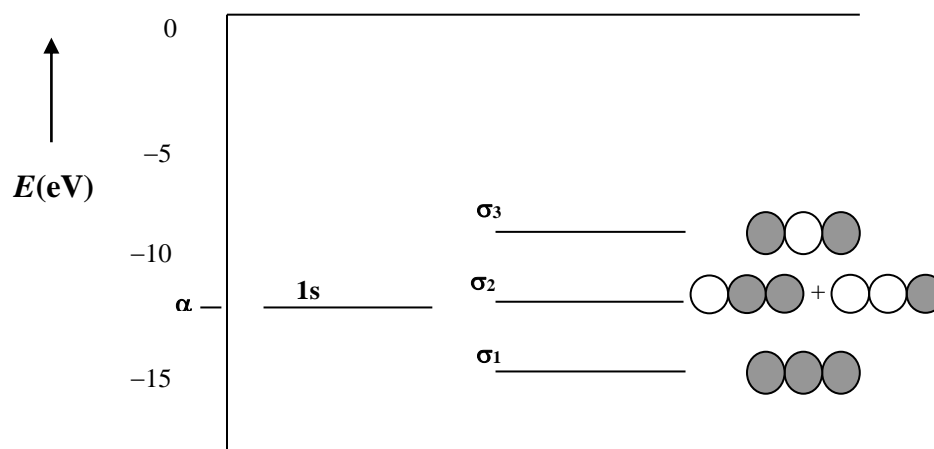
No Cap. 4 vimos que a aplicação da T.O.M./C.L.O.A à descrição de moléculas diatómicas do 1º período da Tabela Periódica, ionizadas ou não, conduz à combinação linear das duas funções de onda atómicas 1s, resultando duas funções de onda moleculares, uma ligante ( $\sigma_{1s}$ ) e outra anti-ligante ( $\sigma_{1s}^*$ ). As duas combinações lineares traduzem matematicamente as interferências construtiva e destrutiva, respectivamente, das funções de onda atómicas 1s (Fig. 7.18).

O preenchimento electrónico das orbitais  $\sigma_{1s}$  e  $\sigma_{1s}^*$  depende da espécie diatómica considerada, nomeadamente  $H_2^+$ ,  $H_2$ ,  $He_2^+$  e  $He_2$  (respectivamente, 1, 2, 3 e 4 electrões de valência).

**Fig. 7.18.** Diagrama de energias das orbitais da molécula de  $H_2$ . As energias destas orbitais são aproximadamente dadas por  $E(\sigma_{1s}) = \alpha + \beta$  e  $E(\sigma_{1s}^*) = \alpha - \beta$ , sendo  $\alpha$  a energia da orbital  $1s$  (integral de Coulomb) e  $\beta$  a energia de ressonância (integral de ressonância). Lembre que ambos os integrais são quantidades negativas ( $\alpha, \beta < 0$ ). O sinal da função de onda nos contornos de isoprobabilidade é representado a cinzento (+) ou branco (-).

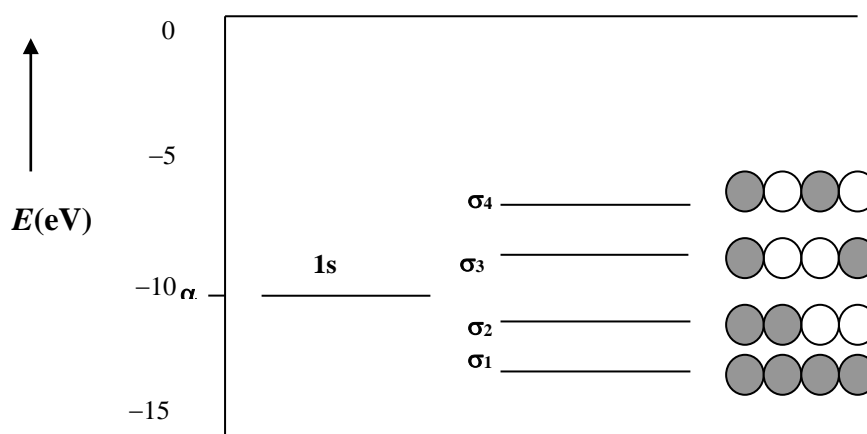


Consideremos agora 3 átomos de hidrogénio dispostos linearmente e admitamos que as distâncias interatómicas permitem a sobreposição das três orbitais  $1s$ . Temos uma situação idêntica às das orbitais moleculares deslocalizadas do tipo  $\pi$  (butadieno, benzeno, etc.). As 3 funções de onda  $1s$  têm 3 possibilidades de interferência: uma totalmente construtiva (orbital  $\sigma_1$  ligante de menor energia com zero planos nodais), outra totalmente destrutiva (orbital  $\sigma_3$  antiligante de maior energia com 2 planos nodais) e ainda outra parcialmente construtiva e destrutiva (orbital não-ligante  $\sigma_2$ ) com 1 plano nodal (Fig. 7.19).



**Fig. 7.19.** Diagrama das orbitais moleculares da molécula de  $H_3$  linear.

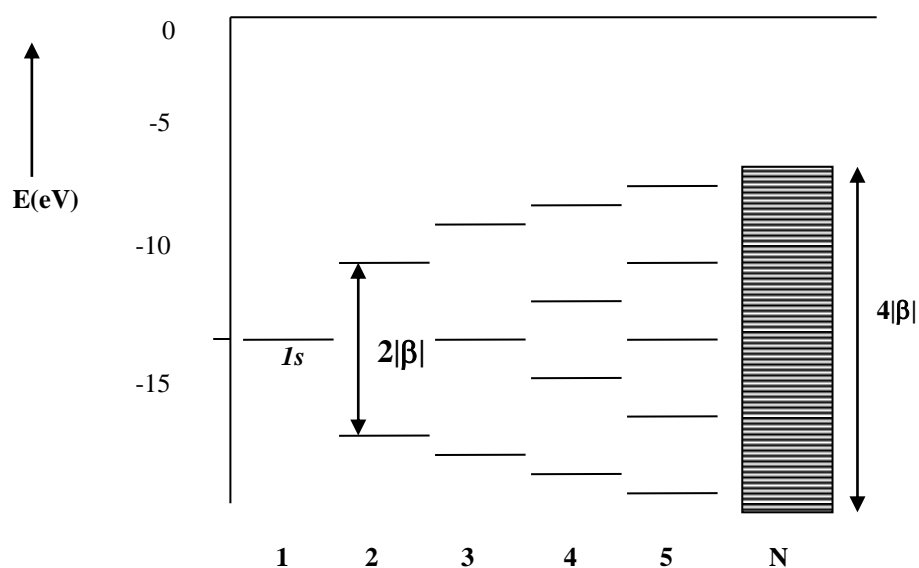
Para 4 átomos de hidrogénio dispostos linearmente, as orbitais 1s têm 4 possibilidades de interferência: uma totalmente construtiva (orbital ligante de menor energia), duas parcialmente construtivas e destrutivas (uma ligante e outra anti-ligante) e uma totalmente destrutiva (orbital antiligante de maior energia), com 0, 1, 2 e 3 planos nodais, respectivamente (Fig. 7.20).



**Fig. 7.20.** Diagrama de energias das orbitais da molécula de  $H_4$  linear.

Para 5 átomos, temos 5 orbitais moleculares deslocalizadas (2 ligantes, uma não-ligante e 2 anti-ligantes) e assim sucessivamente.

Para  $N$  átomos, com  $N$  muito elevado (por exemplo,  $N \approx 10^{16}$  átomos), temos  $N$  orbitais “moleculares” deslocalizadas (note que, por enquanto, considerámos apenas uma orbital por átomo, a orbital 1s), cujas energias cobrem de uma forma quase contínua uma determinada gama de energias (banda de  $N$  níveis de energia, (Fig. 7.21).



**Fig. 7.21.** Diagrama de energia das orbitais de valência do H atómico, das moléculas lineares de  $H_n$  ( $n = 2, 3, 4$  e  $5$ ) e do cristal unidimensional hipotético constituído por  $N$  átomos ( $N$  muito elevado).

### 7.4.2.1.1. Funções de onda e Energias de Orbitais do hipotético Cristal

#### Unidimensional

Da combinação linear das funções de onda atômicas ( $\phi_i$ ) dos  $N$  electrões dos átomos  $i$  ( $i = 1$  a  $N$ ) resultam  $N$  orbitais “moleculares”  $\psi_j$  ( $j = 1$  a  $N$ ) dadas por:

$$\psi_j = \sum_{i=1}^N c_{ij} \phi_i \quad j=1, 2, 3, \dots, N \quad (7.8)$$

A resolução da equação de Schrödinger conduz a valores de energia dados por:

$$E_j = \alpha + 2\beta \cos[j\pi/(N+1)] \quad j = 1, 2, \dots, N \quad (7.9)$$

em que  $\alpha$  é a energia do electrão no átomo isolado (integral de Coulomb) e  $\beta$  é o integral de ressonância definido aquando do estudo das moléculas diatómicas.

Note, em primeiro lugar, que a expressão 7.9 contém as relações encontrados para as moléculas diatómicas. Nomeadamente, se considerarmos apenas um átomo, há que fazer em 7.9  $N = 1$ , o que leva a  $E_1 = \alpha$ , isto é, o valor da energia do electrão no átomo isolado (-13,6 eV no caso do átomo de hidrogénio), e, para dois átomos,  $N = 2$ , a combinação linear de duas funções de onda atômicas resulta em duas funções de onda moleculares ( $j = 1$  e  $2$ ). Substituindo os valores de  $N$  e de  $j$  na Eq. 7.9, obtemos as equações 4.7 e 4.8 (Capítulo 4) das energias da orbital ligante e da anti-ligante (relembre que  $\beta$  é uma quantidade negativa):

$$\begin{aligned} N=2 \quad j=1 &\rightarrow E_1 = \alpha + \beta \\ j=2 &\rightarrow E_2 = \alpha - \beta \end{aligned}$$

Para  $N = 3$ , teríamos  $j = 1, 2, 3$ , e consequentemente:

$$\begin{aligned} N=3 \quad j=1 &\rightarrow E_1 = \alpha + 2\beta \cos(\pi/4) = \alpha + \sqrt{2}\beta \\ j=2 &\rightarrow E_2 = \alpha + 2\beta \cos(2\pi/4) = \alpha \\ j=3 &\rightarrow E_3 = \alpha + 2\beta \cos(3\pi/4) = \alpha - \sqrt{2}\beta \end{aligned}$$

ou seja, obtêm-se 3 funções de onda moleculares, uma ligante, uma anti-ligante e outra não ligante, com energias  $E_1$ ,  $E_3$  e  $E_2$ , respectivamente. O afastamento entre os valores extremos de energia, que era de  $2\beta$  no caso de 2 átomos, passa agora a  $2,82\beta$ .

Extrapolando para  $N$  átomos, temos  $N$  funções de onda com valores extremos de energia iguais a:

$$\begin{aligned} N=N \quad j=1 &\rightarrow E_1 = \alpha + 2\beta \cos[\pi/(N+1)] \\ j=N &\rightarrow E_N = \alpha + 2\beta \cos[N\pi/(N+1)] \end{aligned}$$

Para valores de  $N$  elevados podemos considerar  $N+1 \approx N$ , o que leva a:

$$\begin{aligned} j=1 &\rightarrow E_1 = \alpha + 2\beta \\ j=N &\rightarrow E_N = \alpha - 2\beta \end{aligned}$$

ou seja, o afastamento entre os valores extremos de energia da banda aumenta para  $4\beta$ .

Note, em 2º lugar, que um hipotético cristal unidimensional de um metal de massa atómica igual a  $60 \text{ g mol}^{-1}$  pesando  $1 \text{ }\mu\text{g}$  ( $10^{-6} \text{ g}$ ) é constituído por cerca de  $10^{16}$  átomos. Se considerarmos que cada átomo contribui com uma orbital para a banda, esta será constituída por cerca de  $10^{16}$  níveis de energia. Supondo os níveis igualmente espaçados em energia e uma largura de banda tipicamente da ordem dos  $1000 \text{ kJ mol}^{-1}$ , a diferença de energia entre níveis consecutivos será da ordem de  $10^{-13} \text{ kJ mol}^{-1}$ . Sabendo que a energia de agitação térmica ( $RT$ ) à temperatura ambiente é de cerca de  $2,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ , a banda referida será, em termos práticos, ***um contínuo de níveis de energia***.

### 7.4.2.1.2. Preenchimento das Orbitais

A distribuição dos electrões pelas orbitais do nosso metal unidimensional de hidrogénio faz-se em conformidade com os princípios de energia mínima e de exclusão de Pauli e com a regra de Hund. Assim, temos  $N$  electrões (1 de cada átomo) para distribuir pelas  $N/2$  orbitais ligantes da banda, que fica assim semipreenchida. Lembre que os electrões não se encontram localizados em dois átomos, mas deslocalizados em  $N$  átomos.

Se tivéssemos considerado um cristal unidimensional de He, teríamos  $2N$  electrões (2 por átomo), os quais preencheriam a totalidade das  $N$  orbitais ligantes e anti-ligantes (banda totalmente preenchida). Concluiríamos que tal cristal não seria estável, tal como concluímos que a molécula de  $\text{He}_2$  não o é.

### 7.4.2.1.3. Energia de Coesão e Grau de Preenchimento da Banda

A energia de coesão de um metal define-se como a energia necessária para atomizar uma mole do metal. Por outras palavras, é a energia necessária para destruir completamente as ligações entre os átomos do metal, em total analogia com a energia de ligação de uma molécula diatómica.

Retomemos o exemplo do cristal unidimensional de hidrogénio. Na molécula diatómica  $\text{H}_2$ , a energia de ligação é igual à energia necessária para levar os dois electrões que ocupam a orbital  $\sigma_{1s}$  para as orbitais  $1s$  dos átomos de H isolados, ou seja, duas vezes a diferença de energia entre as orbitais atómicas  $1s$  e a orbital molecular  $\sigma_{1s}$  menos a energia de repulsão entre os dois electrões na molécula. No caso do cristal de H, a energia de coesão será também igual a duas vezes (2 electrões por orbital) o somatório das diferenças entre a energia da orbital atómica  $1s$  e as energias das várias orbitais “moleculares” preenchidas da banda (as orbitais ligantes) menos o somatório das energias de repulsão interelectrónicas.

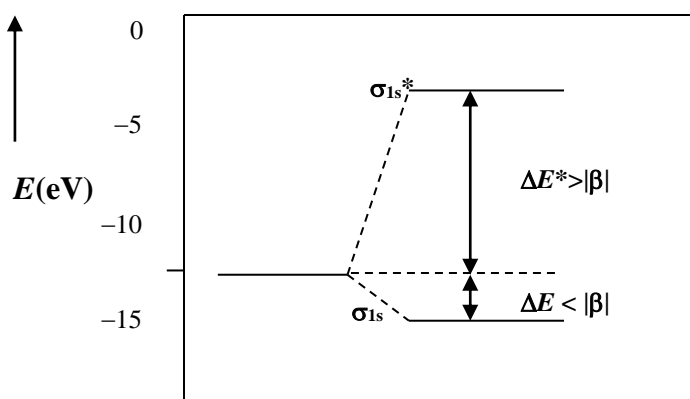


No caso do cristal de He, a diminuição das energias dos electrões das orbitais antiligantes, no processo de atomização, acarretaria uma libertação de energia que cancelaria o consumo de energia decorrente da promoção dos electrões ligantes. A energia de coesão seria nula (na ausência de repulsões interelectrónicas) e o cristal instável.

O grau de preenchimento da banda tem assim analogias com o conceito de ordem de ligação nas moléculas diatómicas. O valor máximo da ordem de ligação nas moléculas diatómicas (directamente relacionado com a energia de ligação) obtém-se para o total preenchimento das orbitais ligantes e ausência de preenchimento das orbitais antiligantes. No caso do cristal e na ausência de repulsões inter-electrónicas, esta situação verificar-se-ia para o semipreenchimento da banda de níveis de energia (preenchimento das orbitais ligantes apenas).

Qual é o efeito das repulsões interelectrónicas?

No estudo das espécies diatómicas (moléculas e iões) do 1º período da Tabela Periódica, constatámos que, em primeira aproximação (desprezando a sobreposição orbital), a diferença entre a energia da orbital molecular ligante  $\sigma_{1s}$  e a energia da orbital atómica  $1s$  ( $|\beta|$ ) é igual à diferença de energia entre a orbital antiligante  $\sigma_{1s}^*$  e a orbital atómica  $1s$ , quando está presente apenas 1 electrão. Nas espécies diatómicas *polieletrónicas*, a repulsão entre electrões aumenta a energia de ambas as orbitais moleculares relativamente à energia da orbital  $1s$ , resultando daí que a diferença de energias entre a orbital molecular ligante  $\sigma_{1s}$  e a orbital atómica  $1s$  é *menor* do que a diferença de energias entre a orbital antiligante  $\sigma_{1s}^*$  e a orbital atómica  $1s$  (Fig. 7.22). Por isso concluímos que a molécula de  $\text{He}_2$  seria instável e não degenerada com os respectivos átomos isolados.



**Fig. 7.22.** Diagrama de energias de uma molécula do 1º período, tendo em conta as repulsões interelectrónicas.

No caso da banda de níveis de energia, as repulsões inter-electrónicas têm como resultado global o aumento das energias de todos os níveis da banda, tal como se verifica com as energias das orbitais ligante e antiligante de uma molécula diatómica. Assim, o número de orbitais ligantes (com energia inferior ao valor médio das energias das orbitais atómicas) é menor do que metade ( $N/2$ ) do número total de orbitais ( $N$ ) da banda previsto.

#### 7.4.2.2. Metais do 2º Período da Tabela Periódica

Na ligação entre os átomos dos metais só intervêm os electrões de valência, tal como na ligação de átomos para formar moléculas, ou seja, as combinações lineares das funções de onda atómicas são limitadas aos electrões de valência. Nos átomos do 2º período da Tabela Periódica os electrões de valência são os electrões 2s e 2p. Temos, portanto, de considerar as interferências (combinações lineares) da função de onda 2s e das 3 funções de onda 2p (4 orbitais por átomo) dos  $N$  átomos do cristal. Combinando  $4N$  orbitais, obtemos  $4N$  orbitais cristalinas, cujas energias se distribuem de forma quase contínua dentro de uma determinada gama de energias. Esta banda de  $4N$  orbitais (banda de valência) pode acomodar  $8N$  electrões.

##### 7.4.2.2.1. Preenchimento das Orbitais

A distribuição dos electrões pelas  $4N$  orbitais de um metal do 2º período faz-se também de acordo com os princípios de energia mínima e de exclusão de Pauli e com a regra de Hund. Assim, para o Li ( $1s^2 2s^1$ ) temos 1 electrão de valência por átomo (o electrão 2s), ou seja,  $N$  electrões para distribuir por  $N/2$  orbitais ligantes da banda (do total das  $4N$  orbitais), cujo grau de preenchimento é assim de  $(N/2)/(4N) = 1/8$ . No Be ( $1s^2 2s^2$ ) temos 2 electrões de valência, ou seja,  $2N$  electrões que se distribuem por  $N$  orbitais (das  $4N$ ) e o grau de preenchimento é  $N/(4N) = 1/4$ . E assim continuaríamos, sucessivamente do boro (B) até ao néon (Ne), cuja banda seria completamente preenchida (grau de preenchimento = 1) se a electronegatividade dos elementos seguintes ao berílio fosse suficientemente baixa para manter o carácter metálico da ligação. No entanto, a partir do boro (B) a ligação química tem já características predominantemente covalentes.

##### 7.4.2.2.2. Energia de Coesão e Grau de Preenchimento da Banda

Vimos anteriormente que a energia de coesão aumenta com o número de orbitais ligantes da banda preenchidas (no caso dos hipotéticos metais do 1º período da Tabela Periódica, a energia de coesão seria máxima para o hidrogénio, cuja banda de níveis de energia estaria semi-preenchida). Em consequência, a energia de coesão dos metais do 2º período aumenta do Li para o Be.

Se os restantes elementos do período fossem também metais, a energia de coesão continuaria a aumentar até ao carbono (4 electrões de valência,  $2N$  orbitais ligantes preenchidas,  $2N$  anti-ligantes vazias, grau de preenchimento =  $1/2$ ), diminuindo a partir daí, com o preenchimento das orbitais anti-ligantes, até ao Ne (8 electrões de valência, banda completamente preenchida), o qual não seria estável tal como concluímos para o He. Todos estes raciocínios pressupõem ausência de repulsões interelectrónicas.

### 7.4.2.3. Metais do 3º Período da Tabela Periódica

A partir do 3º Período da Tabela Periódica é necessário ter em conta ainda as orbitais d.

No 3º período a diferença de energia entre as orbitais 3p e 3d é relativamente elevada, o que torna pouco provável a participação das orbitais 3d nas bandas de níveis de energia dos metais deste período (banda 3s/3p e banda 3d separadas, ou banda 3s/3p/3d). No entanto a questão não é relevante, dado que os metais deste período (Na, Mg e Al) têm 1, 2 e 3 electrões de valência, respectivamente, sendo preenchida apenas uma fracção das orbitais ligantes da banda. A energia de coesão aumenta com o grau de preenchimento da banda, ou seja, do Na para o Mg e deste para o Al, pelas razões já discutidas. A Tabela 7.1 apresenta as energias de coesão destes metais.

**Tabela 7.1 – Número de electrões de valência e energia de coesão dos metais do 3º Período.**

Metal	Na	Mg	Al
Electrões de Valência	1	2	3
Energia de Coesão (kJ/mol)	108	146	326

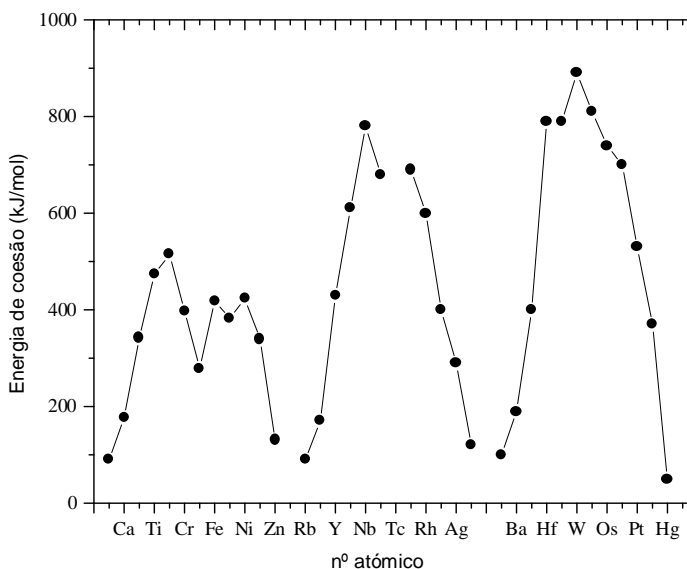
### 7.4.2.4. Metais do 4º Período e Períodos Seguintes da Tabela Periódica

Como é sabido, no 4º período da Tabela Periódica as orbitais 3d são próximas em energia das orbitais 4s (e 4p). Cada átomo contribuirá para a banda de níveis de energia com as 5 orbitais 3d, a orbital 4s e as 3 orbitais 4p, isto é, com  $5 + 1 + 3 = 9$  orbitais atómicas (de “valência”). Consequentemente, a banda de valência de um metal do 4º período terá  $9N$  orbitais, capazes de acomodar  $18N$  electrões. Nos 5º e 6º períodos a situação será idêntica, sendo as orbitais contribuintes as  $(n-1)d$ , as  $ns$  e as  $np$  ( $n$  é o número quântico principal).

#### 7.4.2.4.1. Energia de Coesão e Grau de Preenchimento da Banda

A situação de semi-preenchimento da banda para os metais do 4º, 5º e 6º período deveria ocorrer para os átomos do 9º grupo, com 9 electrões de valência (no 4º período o Co, no 5º o Rh e no 6º o Ir). Seria, portanto, expectável que, na ausência de repulsões interelectrónicas, a energia de coesão destes metais aumentasse ao longo dos períodos até ao grupo 9, diminuindo a partir daí, em consequência do preenchimento das orbitais antiligantes.

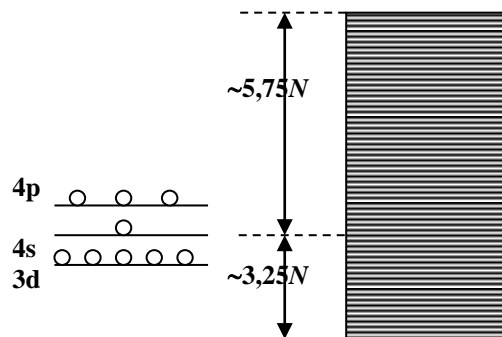
A Fig. 7.23 apresenta os valores das energias de coesão dos metais do 4º, 5º e 6º período da Tabela Periódica. Observa-se para os 3 períodos o aumento inicial da energia de coesão, seguido da diminuição da mesma, de acordo com as previsões. No entanto, os máximos observados experimentalmente situam-se entre o 6º grupo e o 7º, ou seja *antes* do semi-preenchimento.



**Fig. 7.23.** Energia de coesão dos metais do 4º, 5º e 6º período da Tabela Periódica

Uma razão óbvia para a discrepância é a não consideração das repulsões interelectrónicas, que resultam num aumento global das energias de todos os níveis da banda, tal como se verifica com as energias das orbitais ligante e antiligante de uma molécula diatómica (ver Cap. 4). Assim, o número de orbitais ligantes (com energia inferior ao valor médio das energias das orbitais atómicas) é menor do que metade ( $4,5N$ ) do número total de orbitais da banda previstos ( $9N$ ). Com base nos dados experimentais (máximo entre o grupo 6 e o grupo 7), esse número seria cerca de  $6,5N/2 = 3,25N$ , ou seja, das  $9N$  orbitais da banda, cerca de  $3,25N$  serão ligantes e cerca de  $5,75N$  antiligantes (Fig. 7.24), caso o grau de preenchimento fosse o único factor condicionante da energia de coesão.

**Fig. 7.24.** Diagrama de bandas de um metal do 4º período, tendo em conta as repulsões inter-electrónicas



#### 7.4.2.5. Teoria das Bandas Aplicada a Não-Metais

##### 7.4.2.5.1. Electronegatividade, Deslocalização e Bandas de Níveis de Energia

Na descrição das bandas de níveis de energia restringimos a discussão aos metais. Nos metais do 2º período, discutimos o Li e o Be, e referimos que o aumento da electronegatividade no boro (B), no carbono (C) e nos elementos seguintes confere à respectiva ligação química um carácter essencialmente covalente. O mesmo ocorre no 3º período, a partir do fósforo, etc.

Electronegatividades elevadas opõem-se à deslocalização de orbitais, a qual é necessária à formação de bandas tal como as discutimos até agora. Isto acontece porque os pares de electrões partilhados por átomos muito electronegativos se concentram na região internuclear. O raio destas orbitais “moleculares” é pequeno e a sua densidade de carga é elevada, inviabilizando a sobreposição orbital com outros átomos (necessária à deslocalização) devido às repulsões inter-electrónicas. As orbitais “moleculares” em torno de um destes átomos não são significativamente perturbadas pela presença dos electrões associados aos restantes átomos não pertencentes à primeira esfera de coordenação do átomo em questão. Consequentemente, o conjunto das orbitais ligantes distribui-se por uma gama relativamente estreita de energias (a perturbação é fraca, embora não nula), o mesmo acontecendo às orbitais antiligantes. Estes dois conjuntos de orbitais (ligantes e antiligantes) ficam assim separados em energias, formando duas bandas de níveis de energia. A região compreendida entre a orbital ligante de maior energia e a orbital antiligante de menor energia é designada *hiato* (*gap* em inglês) de energias ou *banda proibida* por nessa região não existirem níveis de energia permitidos.

#### 7.4.2.5.2. Os Elementos do Grupo 14: Carbono, Silício, Germânio, Estanho, e Chumbo

Um exemplo clássico desta situação é o do carbono no estado de hibridação  $sp^3$  (diamante). Vimos no Cap. 4 que o carbono  $sp^3$  forma 4 ligações  $\sigma$  com os 4 vizinhos da sua primeira esfera de coordenação, neste caso também átomos de carbono. Estes por sua vez formam ligações idênticas, daí resultando a estrutura tridimensional do diamante (Fig. 7.25).

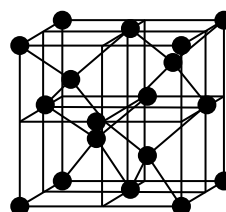
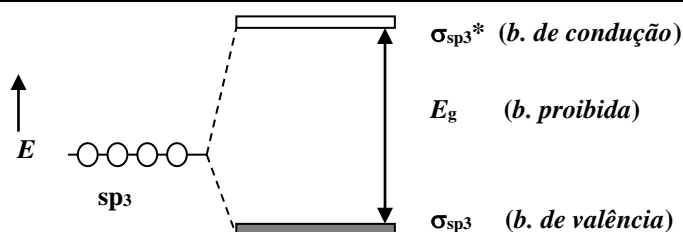


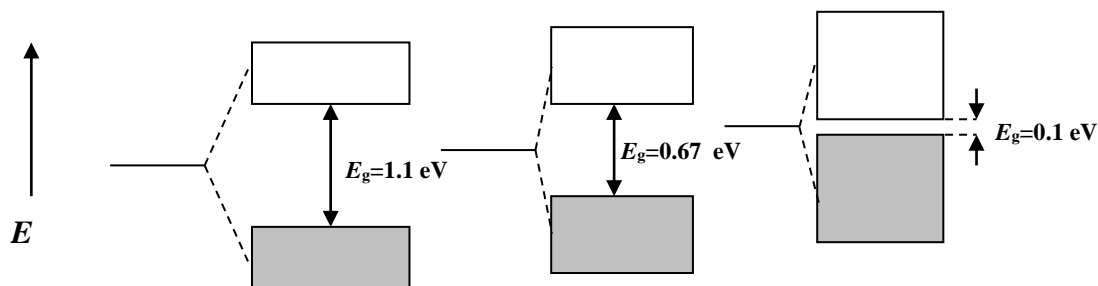
Fig. 7.25. Estrutura cristalina do diamante.

Estas ligações são localizadas, significando que as energias das 4 orbitais de cada átomo de carbono partilhadas com os seus 4 vizinhos não é significativamente alterada pela presença das restantes orbitais (electrões) do cristal. Consequentemente, as energias das orbitais  $\sigma$  ligantes distribuem-se numa banda *estreita* de energia designada *banda de valência* (por acomodar os electrões de valência). As orbitais antiligantes  $\sigma^*$ , vazias, formam também uma banda estreita de níveis de energia designada *banda de condução* (Fig. 7.26).

**Fig. 7.26.** Diagrama de bandas de níveis de energia do diamante: banda de valência preenchida e banda de condução vazia, ambas com  $2N$  níveis.



Analisemos agora o caso do silício, Si, do mesmo grupo do carbono, com a mesma configuração electrónica de valência ( $3s^2 3p^2$ ) e a mesma estrutura cristalina (compatível com a hibridação  $sp^3$ ). O diagrama de bandas do Si (Fig. 7.27) é qualitativamente idêntico ao do diamante, mas o hiato ou largura da banda proibida é significativamente menor ( $E_g = 1,14$  eV, contra 5,4 eV no diamante). A diferença resulta da menor electronegatividade, e da consequente maior deslocalização, das orbitais cristalinas do silício. Esta deslocalização ainda não é suficiente para que as orbitais ligantes e antiligantes formem um contínuo de níveis de energia, como no caso dos metais, mas conduz a um significativo alargamento das bandas de valência e de condução e ao estreitamento da banda proibida. Este estreitamento é resultante da menor energia de ligação Si-Si, por sua vez consequência da menor electronegatividade do silício.



**Fig. 7.27.** Diagrama de bandas de níveis de energia do silício, do germânio e do estanho cinzento.

Continuando a análise dos elementos do grupo 14, encontramos o germânio (Ge) com a mesma configuração electrónica de valência ( $4s^2 4p^2$ ) e a mesma estrutura cristalina do diamante e do silício. Como seria de prever, o diagrama de bandas é semelhante aos anteriores, mas a largura da banda proibida é ainda menor do que a do silício (0,67 eV).

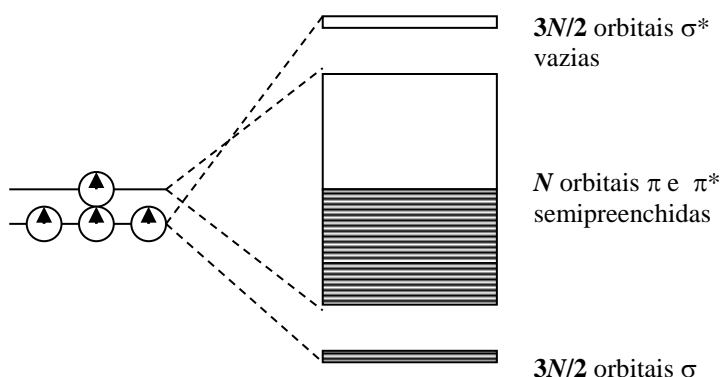
Segue-se o estanho (Sn), que apresenta duas variedades alotrópicas (estanho cinzento e estanho branco) a temperaturas inferiores a 161 °C. O diagrama de bandas do estanho cinzento (estável para  $T < 13$  °C) é semelhante aos anteriores com uma largura de banda proibida igual a 0,1 eV e o diagrama de bandas do estanho branco (estável na gama  $13 < T < 161$  °C) é típico dos metais (não há banda proibida e as orbitais ligantes e antiligantes formam um contínuo de níveis de energia). Finalmente o chumbo (Pb), tal como o estanho branco, é um metal.

Em resumo, a progressão do diamante ao chumbo ilustra claramente a passagem de uma ligação essencialmente covalente (diamante) até à metálica (chumbo), como consequência da diminuição da electronegatividade e do concomitante aumento da deslocalização das orbitais cristalinas.

#### 7.4.2.5.3. Localização e Deslocalização de Orbitais no mesmo Elemento (Grafite e Polímeros Semicondutores)

No Cap. 4 foi referida a deslocalização de electrões em moléculas. Um dos exemplos estudados foi o do benzeno, em cuja molécula os electrões  $\pi$  provenientes das orbitais  $p_z$  atómicas se encontram deslocalizados. Outro exemplo de deslocalização é o da **grafite**, em que os átomos de carbono, hibridados em  $sp^2$ , se ligam entre si formando planos hexagonais de carbono (ver Fig. 4.62). Num plano de grafite, constituído por  $N$  átomos ligados por orbitais  $\sigma(sp^2)$ , existem ainda  $N$  orbitais  $\pi$  deslocalizadas resultantes da combinação linear das  $N$  orbitais  $2p_z$ . As  $N$  orbitais moleculares  $\pi$  formam uma banda de níveis de energia, com  $N/2$  orbitais  $\pi$  ligantes, e  $N/2$  antiligantes,  $\pi^*$ . As  $3N$  orbitais  $\sigma$  ( $1,5N$  ligantes e  $1,5N$  antiligantes), resultantes da combinação linear das  $3N$  orbitais  $2sp^2$ , não constituem uma banda única de níveis de energias mas sim duas bandas separadas por uma banda proibida, tal como acontece no diamante (Fig. 7.28). Verificamos assim que as orbitais  $\sigma$  são localizadas e as  $\pi$  deslocalizadas, o que significa que num plano de grafite coexistem as ligações covalente e “metálica”. As razões deste comportamento compreendem-se se recordarmos o que foi discutido no Cap. 4 sobre as diferenças entre orbitais  $\sigma$  e  $\pi$ .

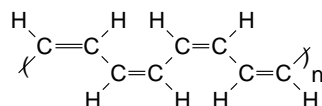
**Fig. 7.28.** Diagrama de bandas de níveis de energia da grafite.



As orbitais  $\sigma$  situam-se na região do eixo internuclear, estando os electrões fortemente atraídos pelos núcleos (localizadas), enquanto as orbitais  $\pi$  se situam acima e abaixo daquela região, menos atraídas pelos núcleos e mais disponíveis para sobreposição orbital com mais do que dois átomos (condição de deslocalização). Ou seja, a moderada electronegatividade do carbono é suficientemente elevada para formar orbitais  $\sigma$  localizadas e suficientemente baixa para permitir a deslocalização das orbitais  $\pi$ . Como resultado, verifica-se na grafite uma situação semelhante à

encontrada nos metais: existe uma *banda de níveis de energia  $\pi$  semipreenchida*, da qual decorre a propriedade de *condução eléctrica*. A grafite é, de facto, condutora eléctrica em qualquer direcção contida no plano que contém os hexágonos.

Uma situação intermédia é verificada noutras substâncias, como os polímeros poliénicos conjugados, nomeadamente o poliacetileno (estrutura abaixo). Este apresenta um diagrama de bandas típico dos *semicondutores*, com uma banda de valência constituída por orbitais  $\pi$  ligantes preenchidas, separada de uma banda de condução constituída por orbitais  $\pi^*$  antiligantes, vazias.



### *Poliacetileno*

Nos casos do silício, germânio e estanho, a electronegatividade é suficientemente baixa para que haja deslocalização parcial das orbitais  $\sigma$ , ou seja, a ligação é “parcialmente metálica” (no sentido de deslocalizada). Por essa razão estes elementos são designados *metalóides*.

### 7.4.3. Teoria de Altmann, Coulson e Hume–Rothery: TEV Aplicada aos Metais

No início do capítulo referimos que a “não direcionalidade da ligação química nos metais” é um conceito incorrecto. De facto, se a ligação química nos metais fosse adireccional não se observariam empacotamentos ABABAB..., ou ABCABC..., mas sim sequências aleatórias de sobreposição dos planos compactos. Além disso, um dado metal não teria sempre a mesma estrutura cristalina quando obtido nas mesmas condições experimentais. A preferência de um dado metal por uma determinada estrutura cristalina indica que as ligações são mais fortes segundo as direcções em que se situam os átomos vizinhos, o que implica maior sobreposição orbital segundo as mesmas direcções. A direcionalidade da ligação metálica é portanto uma manifestação da natureza parcialmente covalente da ligação nos metais.

No Cap. 4 foi possível explicar as geometrias moleculares com números de coordenação 1, 2, 3 e 4 recorrendo ao princípio da minimização da repulsão entre pares electrónicos e ao conceito de hibridação de orbitais atómicas s e p (TEV). A consideração das orbitais d permitiu explicar números de coordenação mais elevados.

Altman, Coulson e Hume–Rothery recorreram também a orbitais híbridas envolvendo orbitais s, p e d para explicar as estruturas cristalinas dos metais.

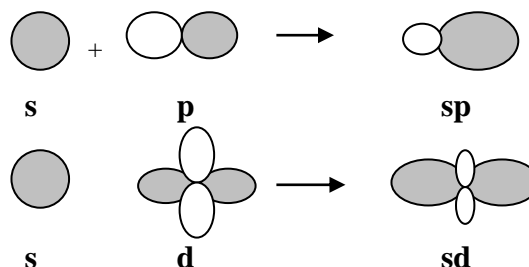
A utilização de orbitais d permite obviamente realizar um maior número de ligações.

Comparando, por exemplo, as orbitais híbridas sp e sd (Fig. 7.29) verifica-se que para as orbitais sp apenas um dos lóbulos apresenta densidade electrónica suficientemente elevada para permitir o



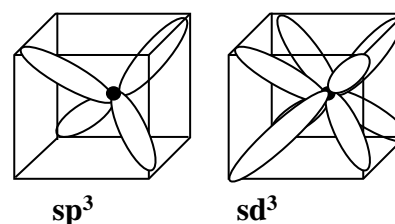
estabelecimento de uma ligação, enquanto cada orbital sd pode estabelecer duas ligações (com menos electrões; Princípio de exclusão de Pauli).

**Fig. 7.29.** Orbitais híbridas  $sp$  e  $sd$ . O sinal da função de onda (positivo ou negativo) é representado pelo sombreado da figura.



Conclusão semelhante se retira no caso da hibridação  $sd_3$ , que permite o estabelecimento de 8 ligações, enquanto a hibridação  $sp_3$  apenas permite 4 ligações, embora mais fortes (Fig. 7.30).

Note-se que as orbitais  $sd_3$  são adequadas à descrição da estrutura CCC. Por outro lado, as orbitais d por si só também possuem a direcionalidade adequada a esta estrutura. Em apêndice são apresentados mais detalhes sobre esta teoria.



**Fig. 7.30.** Orbitais híbridas  $sp^3$  e  $sd^3$ .

## 7.5. Propriedades dos Metais

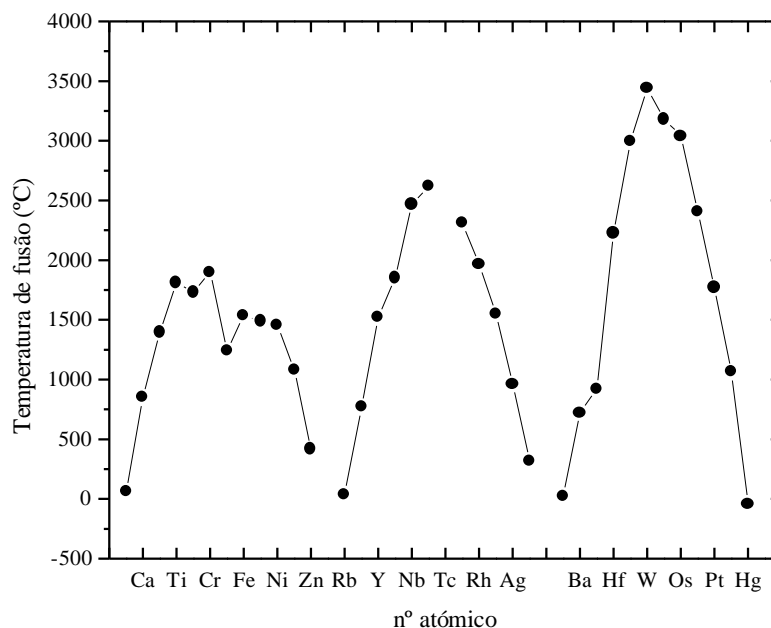
O sódio e o potássio são metais macios quando comparados, por exemplo, com o ferro ou o níquel. O tungsténio apresenta uma baixa ductibilidade e uma elevada temperatura de fusão, enquanto o mercúrio é líquido à temperatura ambiente (a temperatura de fusão é inferior à temperatura ambiente). Estas *diferenças nas propriedades físicas* reflectem *diferentes energias de coesão*, as quais dependem em especial do *grau de preenchimento* da banda de valência.

### 7.5.1. Temperaturas de Fusão e de Ebulição

A Fig. 7.31 ilustra a temperatura de fusão dos metais do 4º, 5º e 6º período. Note a semelhança de andamento entre esta representação e a da energia de coesão dos mesmos metais, na Fig. 7.23.

Os metais alcalinos apresentam menores temperaturas de fusão do que os restantes metais do mesmo período porque têm apenas um electrão de valência, ou seja, apenas um electrão ligante por átomo na rede cristalina. Por outro lado, os metais de transição dos grupos 5 (do vanádio) e 6 (do crómio) possuem 5 e 6 electrões de valência, respectivamente, que ocupam os níveis ligantes. A energia de coesão do metal é aí máxima, o que implica que estes metais sejam os menos maleáveis e apresentem as maiores temperaturas de fusão dos respectivos períodos

**Fig. 7.31.** Temperaturas de fusão dos metais do 4º, 5º e 6º período da Tabela Periódica.



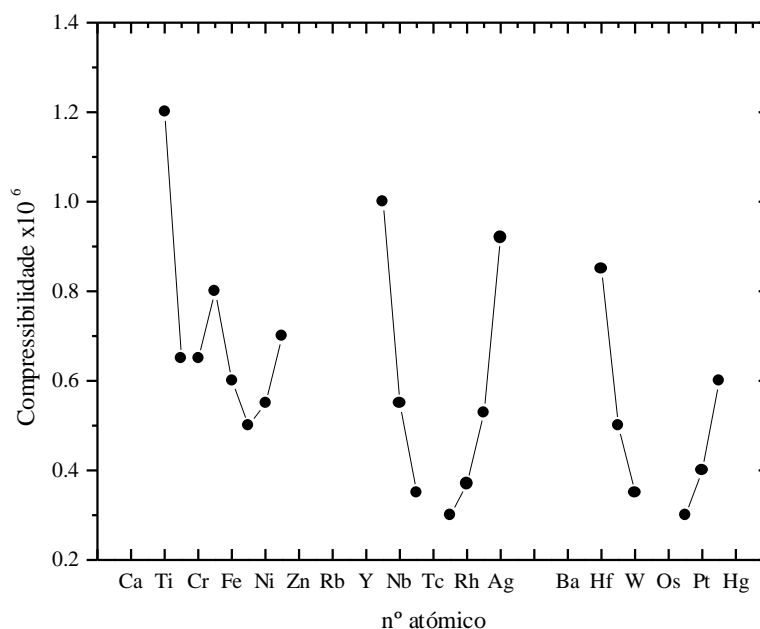
Progredindo ao longo de um período, a energia de coesão aumenta enquanto se preenchem orbitais ligantes, e diminui quando se começam a preencher as antiligantes (a partir de 7 electrões de valência).

A baixíssima temperatura de fusão do mercúrio (Hg) deve-se à sua baixa energia de coesão, a qual é por sua vez consequência da elevada fracção de orbitais antiligantes da banda preenchidas.

### 7.5.2. Compressibilidade e Dureza

A Fig. 7.32 representa a **compressibilidade** dos metais do 4º, 5º e 6º período da Tabela Periódica. Note a relação inversa entre esta representação e a da Fig. 7.23. Obviamente, quanto maior é a energia de coesão, menor é a compressibilidade do metal. Já a **dureza** dos metais aumenta com a energia de coesão.

**Fig. 7.32.**  
Compressibilidade  
dos metais do 4º, 5º e 6º  
período da Tabela  
Periódica.



### 7.5.3. Condutividade Eléctrica

#### 7.5.3.1. Condutores

As elevadas condutividades dos metais indicam que os respectivos electrões de valência são móveis, como seria de esperar da deslocalização das respectivas orbitais. Sumariamente, a condutividade eléctrica é igual ao produto da densidade de portadores de carga pela mobilidade dos portadores. A condutividade eléctrica dos metais será tratada em detalhe no Cap. 12, de Propriedades Eléctricas.

O diagrama de bandas de um condutor eléctrico tem as características encontradas para os metais e para a grafite: uma *banda de valência parcialmente preenchida*.

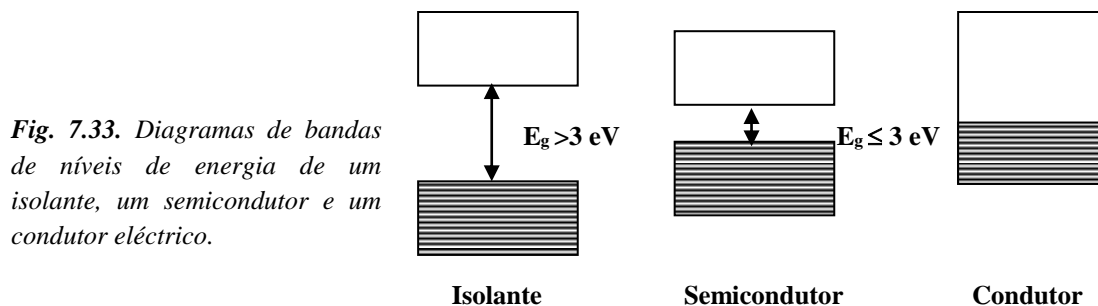
#### 7.5.3.2. Isolantes

No diamante, a localização dos electrões traduz-se pela separação entre orbitais ligantes (banda de valência) e antiligantes (banda de condução), sendo a diferença de energias entre estas (largura da banda proibida, hiato de energias ou “energy gap”,) elevada ( $E_g \approx 5$  eV). Estando os electrões de valência localizados na banda de valência completamente preenchida e esta separada da banda de condução por uma diferença de energias superior a 3 eV (ver a seguir), a condução eléctrica fica impossibilitada. Estas características (*banda de valência completamente preenchida separada da banda de condução por mais de 3 eV*) colocam o diamante na classe dos **isolantes eléctricos**. Um material para o qual o hiato de energia  $E_g$  é suficientemente elevado para que não seja fácil passar um electrão da banda de valência para a banda de condução apresenta

características de isolante eléctrico. Este valor de  $E_g$  é arbitrariamente fixado em 3 eV. Nesta classe de materiais incluem-se também os compostos iónicos em geral (ver Cap. 8).

### 7.5.3.3. Semicondutores

Se o valor de  $E_g$  for suficientemente pequeno ( $E_g < 3$  eV) de forma a que uma excitação térmica, a temperaturas próximas da temperatura ambiente, permita a passagem de electrões para a banda de condução, o material correspondente é designado um *semicondutor* (Fig. 7.33).



A Tabela 7.2 apresenta valores da largura de banda proibida ( $E_g$ ) e da condutibilidade eléctrica de materiais representativos das três classes consideradas, incluindo o composto iónico NaCl.

**Tabela 7.2 - Valores da largura de banda proibida ( $E_g$ ) e das condutibilidades eléctricas ( $\sigma$ ) a 20 °C do cloreto de sódio (NaCl), diamante (C), silício (Si), germânio (Ge) e ouro (Au).**

Material	$E_g$ / eV	$\sigma$ / $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	Tipo
NaCl	10	$10^{-12}$	Isolante
C	5		Isolante
Si	1.09	$10^{-2}$	Semicondutor
Ge	0.6		Semicondutor
Au	0	$5 \times 10^5$	Condutor

No Cap. 8 veremos como a aplicação da teoria das bandas (TOM/CLOA alargada) aos compostos iónicos permite compreender os elevados valores de largura da banda proibida e as consequentes propriedades isolantes desta classe de compostos.

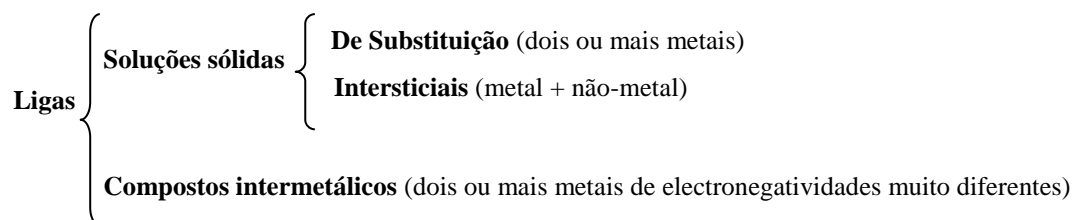
## 7.6. Ligas Metálicas

Devido à natureza da estrutura e ligação nos metais, outros elementos podem ser introduzidos num cristal metálico originando substâncias designadas por *ligas*. Uma liga metálica é uma substância que apresenta propriedades metálicas, constituída por dois ou mais elementos, dos quais pelo menos um é um metal. A introdução de outros elementos altera as propriedades

químicas, eléctricas e mecânicas do metal base, tornando as ligas de interesse tecnológico muito elevado.

Consideremos uma liga constituída por dois metais A e B. Se a diferença de electronegatividades entre os elementos A e B for elevada, forma-se um composto de estequiometria bem definida designado por *composto intermetálico*. Se as electronegatividades forem semelhantes, formam-se *soluções sólidas*.

As soluções sólidas são classificadas em *ligas de substituição* ou *ligas intersticiais*.



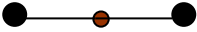
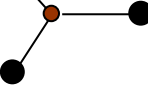
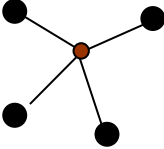
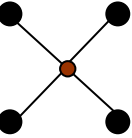
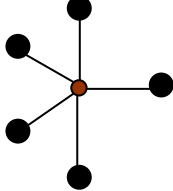
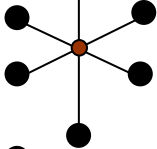
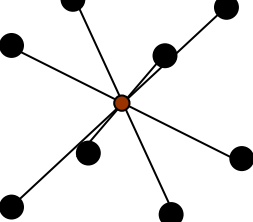
Numa **liga de substituição**, alguns átomos do metal base são substituídos nas suas posições da rede cristalina por átomos de outro ou outros metais. A formação deste tipo de ligas está dependente: (i) das dimensões relativas dos átomos constituintes, as quais não devem diferir em mais de 15%; (ii) das estruturas cristalinas que os componentes puros apresentam; (iii) das respectivas electronegatividades; e (iv) do número de electrões de valência.

Assim, dois metais formarão *soluções sólidas em toda a gama de composições* se apresentarem a mesma estrutura cristalina e se os raios metálicos e as electronegatividades forem semelhantes. Verifica-se ainda que a formação de soluções sólidas é mais provável para elementos com o mesmo número de electrões de valência. A necessidade da verificação simultânea de todos estes requisitos limita a ocorrência de soluções sólidas a uma dada gama de composições. A situação mais vulgar corresponde a haver *solubilidade* numa faixa estreita de concentrações (normalmente, baixas concentrações) e formação de *misturas metálicas polifásicas* nas restantes composições.

Uma **liga intersticial** é formada por ocupação de interstícios da rede cristalina por átomos não metálicos, por exemplo hidrogénio, carbono, ou azoto. A formação de soluções sólidas intersticiais está assim dependente das dimensões relativas do metal e do não-metal. Se o raio do não-metal for inferior ao raio do interstício, a solubilidade desse elemento corresponde ao preenchimento de todos os interstícios. Experimentalmente, verifica-se formação de *ligas intersticiais de baixa solubilidade* de elementos não metálicos com dimensões superiores às dos interstícios desde que a razão dos raios atómicos seja inferior a cerca de 0,59 (valor empírico).

## 7.7. Apêndice

A Fig. 7A.1 esquematiza a geometria de várias orbitais híbridas, incluindo as que envolvem orbitais d.

<i>Número de Coordenação</i>	<i>Geometria</i>	<i>Hibridação</i>
2		sp, pd, sd
3		sp <sup>2</sup> , p <sup>2</sup> d
4		sp <sup>3</sup>
4		p <sup>2</sup> d <sup>2</sup> , sp <sup>2</sup> d
5		sp <sup>3</sup> d, spd <sup>3</sup>
6		sp <sup>3</sup> d <sup>2</sup>
8		sd <sup>3</sup>

*Fig. 7A.1. Geometrias correspondentes aos números de coordenação 2, 3, 4, 5, 6 e 8, e hibridações das orbitais atômicas compatíveis.*

A **estrutura CCC** pode ser descrita através de ressonância das configurações  $sd^3$  (8 vizinhos nos vértices de um cubo),  $d^4$  (8 vizinhos nos vértices de um cubo) e  $d^3$  (6 vizinhos nos vértices de um octaedro).

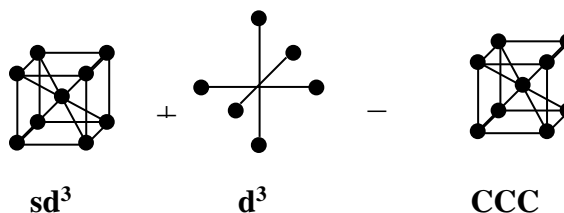


Fig. 7A.2 – Estrutura CCC.

Se admitirmos a mesma contribuição relativa dos 3 tipos de hibridação, a fracção de orbitais atômicas  $d$  no conjunto das orbitais híbridas finais será:

$$f_d = \frac{3+4+3}{4+4+3} = 0,91$$

Por sua vez, a **estrutura CFC** pode ser explicada através da ressonância das configurações  $p^3d^3$  (6 vizinhos nos vértices de um anti-prisma trigonal, Fig. 7A.3) e  $sd^5$  (12 vizinhos, 6 no plano e 6 nos vértices de um anti-prisma trigonal).

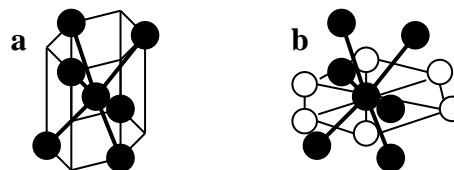


Fig. 7A.3 – a) Orbitais híbridas  $p^3d^3$  (anti-simétricas) e b) Estrutura CFC realçando os planos compactos.

A fracção de orbitais  $d$  no conjunto das orbitais híbridas será então:

$$f_d = \frac{3+5}{6+6} = 0,66$$

Finalmente, a **estrutura HC** explica-se com base na ressonância das configurações  $sd_2$  (6 vizinhos no plano),  $pd_5$  (6 vizinhos nos vértices de um prisma trigonal, Fig. 7.28) e  $spd_4$  (6 vizinhos nos vértices de um prisma trigonal), ou seja:

$$f_d = \frac{2+5+4}{3+6+6} = 0,73$$

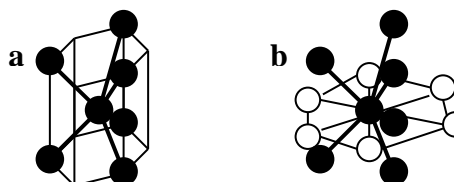


Fig. 7A.3 - a) Orbitais híbridas  $pd^5$  ou  $spd^4$  e b) Estrutura HC, realçando os planos compactos.

A contribuição de orbitais **d** nas orbitais híbridadas compatíveis com as três estruturas (resumida no quadro seguinte) é máxima no caso da estrutura CCC e mínima na estrutura CFC, sendo de esperar que a contribuição **d** seja máxima nos metais para os quais a diferença de energia entre as orbitais **(n-1)d** e **ns** for mínima.

Estrutura	Contribuição d
CFC	0,66
HC	0,73
CCC	0,91

Esta condição verifica-se no 5º e 6º grupo da Tabela Periódica, cujos elementos apresentam de facto estruturas CCC em condições de pressão e temperaturas normais. À medida que a energia das orbitais **(n-1) d** se vai afastando da energia das orbitais **ns** surgem as estruturas HC e CFC. A Tabela 7A.1 indica os blocos da Tabela Periódica onde são predominantes as várias estruturas.

**Tabela 7A.1- Estruturas Cristalinas mais frequentes nos Metais dos Grupos 3 a 11 da Tabela Periódica.**

Grupo	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Estrutura	HC		CCC		HC		CFC		