

Força e Energia de Ligação.

A Todos os átomos possuem chance de ligação química com qualquer outro - até mesmo os gases nobres - até mesmo átomos idênticos.

A O que muda?

O acoplamentos interatômicos possuem intensidades ($\propto$ energias de ligação) que dependem de fatores diversos; Cita-se dois principais.

→ Tipos de orbitais participantes da ligação, normalmente mas não apenas; tratam-se dos orbitais da camada de valência.

→ Quantidade de elétrons nas camadas de valência dos átomos participantes da ligação.

Previsão analítica destas Forças/energias não são, em geral, possíveis. No entanto, elaboram-se modelos que caracterizam cada tipo de sistema. As equações matemáticas sugeridas diferem dependendo dos sistemas envolvidos; mas em geral seguem um padrão.

⇒ A força de ligação interatômica total é a soma de dois termos, um de atração e um de repulsão.

$$F_L = F_A + F_R$$

Repulsão

Atração

Ligação.

⇒ Ambas devem tender a zero quando a distância interatômica (r) for muito grande $|F| \propto \frac{1}{r^\alpha}$

⇒ F_A é sempre positiva e sua intensidade aumenta com a proximidade

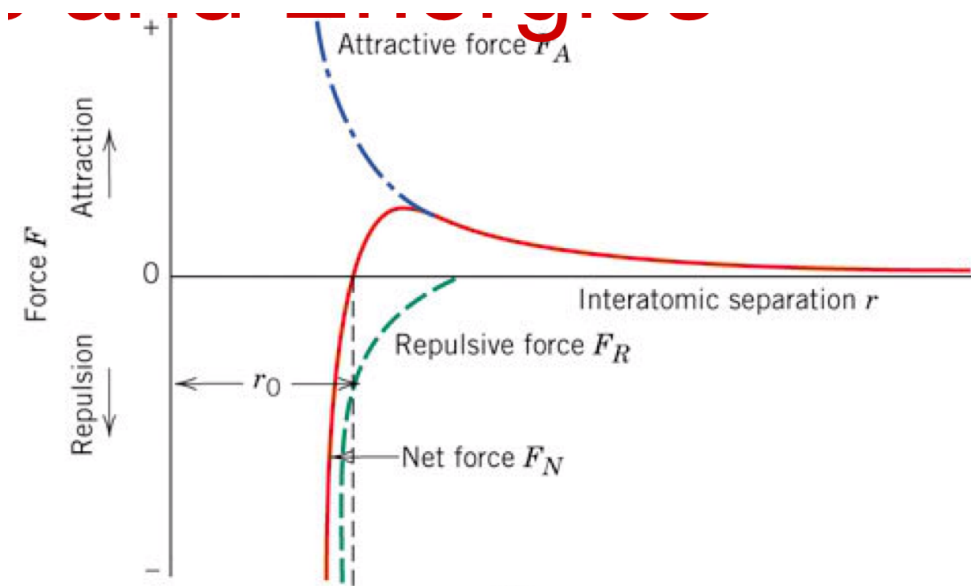
$$F_A \propto \frac{1}{r^{m_1}}$$

⇒ F_R é sempre negativa e tende ao infinito quando $r \rightarrow 0$.

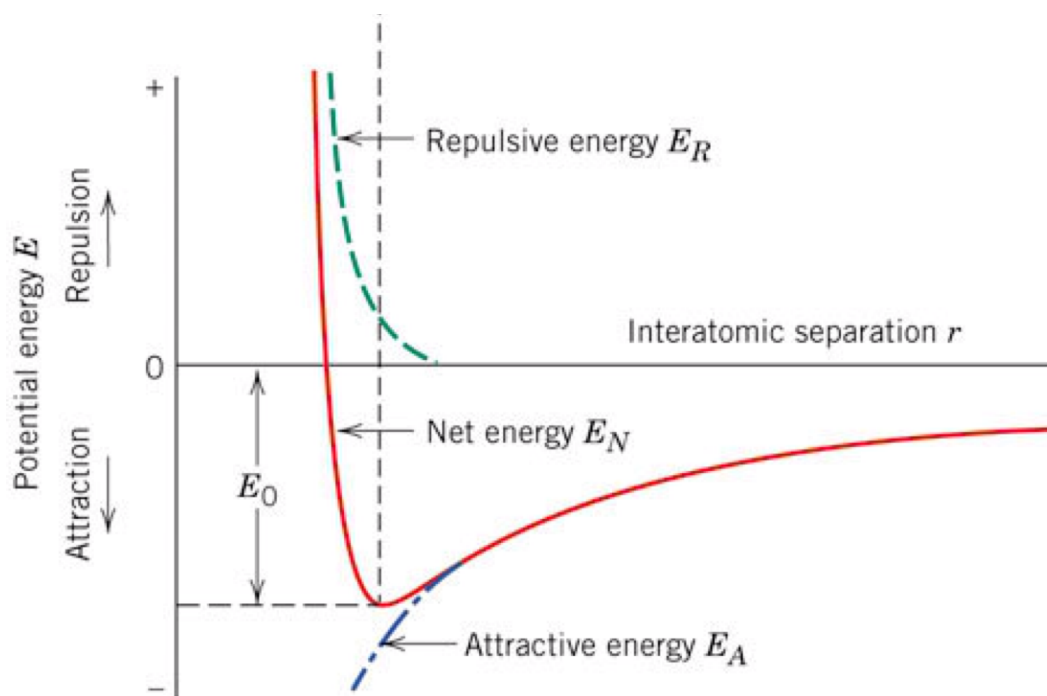
$$F_R \propto \frac{1}{r^{m_2}}$$

Obs: Funções exponenciais podem compor as expressões.

Graficamente $F_L = F_A + F_R$ possui, em todos os casos a forma abaixo.



A energia de ligação, portanto:



Exemplo: Verifique, com base nas características colocadas acima, que os sinais dos termos de energia são contrários aos termos de força; Também que $m_1 > m_2$.

Solução:

A estabilidade de um sistema ocorre sempre em uma configuração de mínima energia. Variações de energia em qualquer sistema ocorrem quando os componentes do sistema considerado ficam livres para deslocarem-se no sentido da força resultante. Estas variações de energia são dadas pelo trabalho da força resultante F ;

$$dE = F(r) dr$$

" r = distância entre os átomos."

$$\Delta E = \int_{r_i}^{r_f} dE = \int_{r_i}^{r_f} F(r) dr$$

$$E(r_f) - E(r_i) = \int_{r_i}^{r_f} F(r) dr$$

Obs: $r=0$ é definido no centro de um dos átomos envolvidos.

Lembre que apenas variações de energias fazem sentido. Significa que um valor de energia específico $E(r)$ só tem significado físico se comparado com algum ponto de referência; ou seja, escolhe-se um ponto de referência e define-se um valor **aleatório** para este ponto.

É comum, embora desnecessário, definir-se $E = \text{zero}$ no ponto de referência. Nos casos envolvendo átomos (e também partículas sub-atômicas) é comum definir-se $E = 0$ quando os subsistemas (átomos envolvidos) estão muito afastados, ou seja,

$$E(r=\infty) \equiv 0$$

Sendo esta a situação inicial:

$$E(r) - E(r_i=\infty) = \int_{\infty}^r F(r) dr$$

$$\Rightarrow E(r) = \int_{\infty}^r F(r) dr$$

note que: se $F(r) > 0$, como os dr 's são negativos $\Rightarrow E(r)$ será negativo e vice-versa.

No caso, supondo que

$$F_R = \frac{A}{r^{m_1}} \quad \text{e} \quad F_A = \frac{B}{r^{m_2}}$$

$$\Rightarrow E(r) = \int_{\infty}^r \left(\underbrace{\frac{A}{r^{m_1}}}_{\text{Repulsão}} + \underbrace{\frac{B}{r^{m_2}}}_{\text{Atração}} \right) dr$$

"Simais a serem verificados para os termos".

Como F_R deve ser tal que $F_R > F_A$ se $r \rightarrow \text{zero}$, então m_1 deve ser tal que $m_1 > m_2$ (pense sobre isso imaginando valores e fazendo $r \rightarrow \text{zero}$). Este fato também faz $F_R < F_A$ para grandes valores de r (necessário para uma atração que dê início ao processo de ligação).

Portanto,

$$m_1 > m_2.$$

Sinais.

A energia deve ficar mais negativa a medida a aproximação aumenta. (i) Como para $r \rightarrow \infty$ apenas $\frac{B}{r^{m_2}}$ é significativo; (ii) como os sinais da energia e Força são inversos; (iii) Como $E(r \rightarrow \infty)$ deve ser menor que zero:

$\Rightarrow$ Então o termo $\frac{B}{r^{m_2}}$ deve ser positivo

$\Rightarrow F_A > 0.$

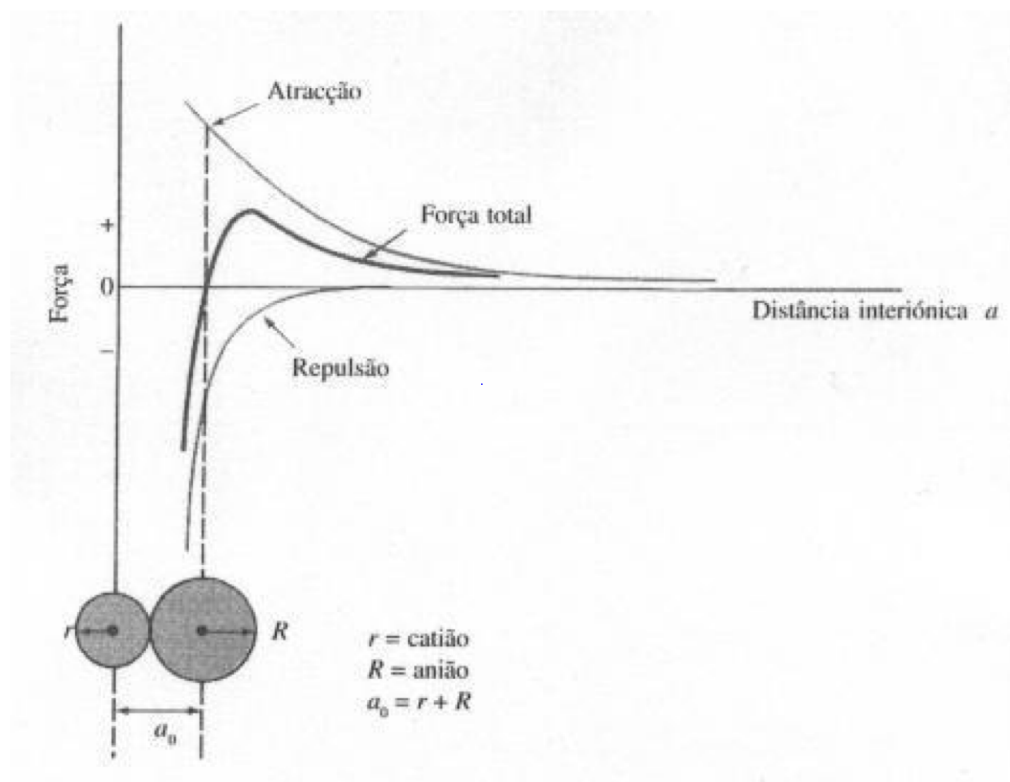
Por outro lado: (i) Como para $r \rightarrow 0$ apenas $\frac{A}{r^{m_1}}$ é significativo; (ii) idem o anterior, sinais contrários; (iii) Logicamente a energia deve crescer quando os núcleos com cargas de mesmos sinais se aproximam "muito".

$\Rightarrow$ Então o termo $\frac{A}{r^{m_1}}$ deve ser negativo

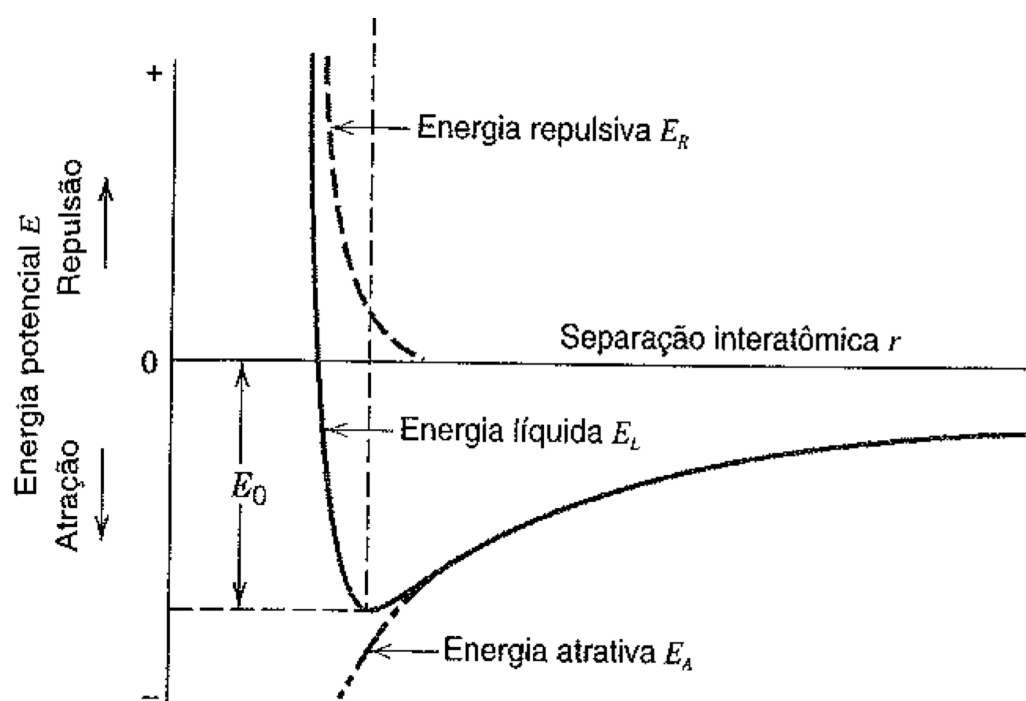
$\Rightarrow F_R < 0.$

Resulta que:

$$E(r) = \int_{\infty}^r \left(\frac{B}{r^{m_2}} - \frac{A}{r^{m_1}} \right) dr \quad ; \quad (B \text{ e } A) > 0.$$



Para a Energia:



Verificar integrando $\int_{\infty}^r \left(\frac{B}{r^{m_2}} - \frac{A}{r^{m_1}} \right) dr$:

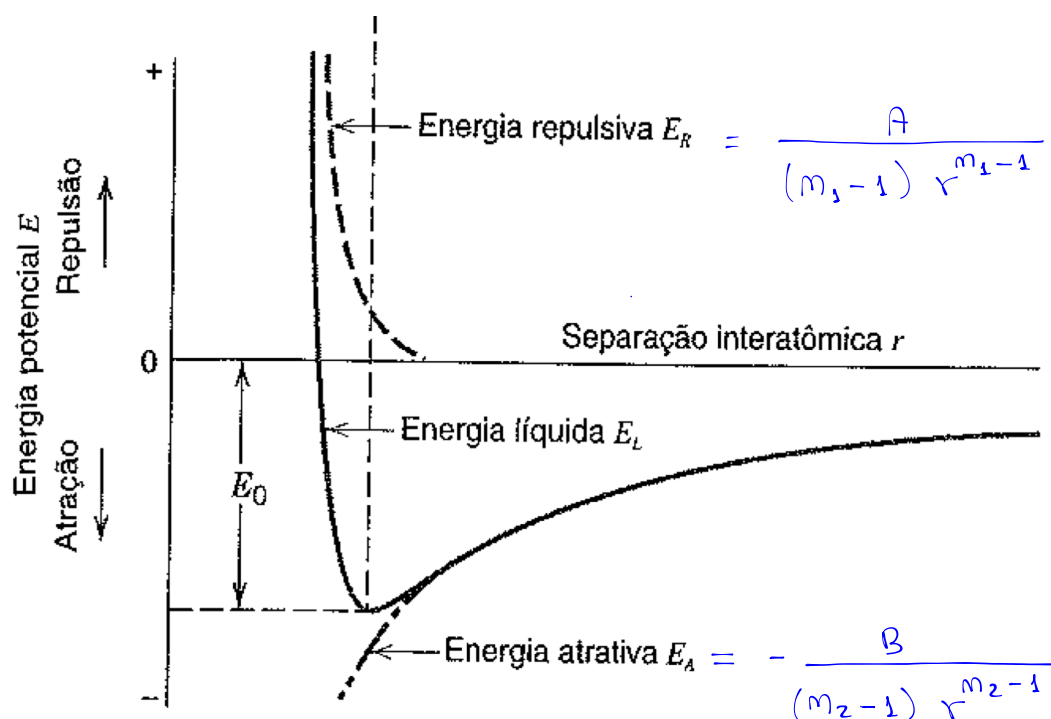
$$E(r) = B \int_{\infty}^r r^{-m_2} dr - A \int_{\infty}^r r^{-m_1} dr \quad "m_1 > m_2"$$

$$\Rightarrow E(r) = B \left[\frac{r^{-m_2+1}}{-m_2+1} \right]_{\infty}^r - A \left[\frac{r^{-m_1+1}}{-m_1+1} \right]_{\infty}^r$$

$$E(r) = - \frac{B}{(m_2-1) r^{m_2-1}} + \frac{A}{(m_1-1) r^{m_1-1}}$$

Note que a inversão dos sinais entre $E(r)$ e $F(r)$ só ocorre se $(m_2 \text{ e } m_1) > 1$. (além do que já foi visto $m_1 > m_2$).

Este resultado na ilustração anterior:



Problema: Achar o ponto de equilíbrio.

Solução: No ponto de equilíbrio a energia do sistema é mínima, portanto.

$$\frac{dE}{dr} = 0$$

$$\frac{d}{dr} \left(\frac{A}{(m_1-1) r^{m_1-1}} - \frac{B}{(m_2-1) r^{m_2-1}} \right) = 0$$

$$\frac{A}{m_1-1} \frac{d}{dr} (r^{-m_1+1}) - \frac{B}{(m_2-1)} \frac{d}{dr} (r^{-m_2+1}) = 0$$

$$- \frac{\cancel{(m_1-1)}}{\cancel{(m_1-1)}} \cdot \frac{A}{r^{m_1}} - \frac{(-)\cancel{(m_2-1)}}{\cancel{(m_2-1)}} \cdot \frac{B}{r^{m_2}} = 0$$

$$\frac{A}{r^{m_1}} = \frac{B}{r^{m_2}}$$

$$\frac{r^{m_1}}{r^{m_2}} = \frac{A}{B}$$

$$r^{(m_1-m_2)} = \frac{A}{B}$$

$$r_0 = \left(\frac{A}{B} \right)^{\frac{1}{(m_1-m_2)}}$$

"Esta seria a distância interatômica para o caso particular das forças envolvidas".