



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ - UFC

CENTRO DE CIÊNCIAS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

CURSO DE LICENCIATURA EM FÍSICA

THIAGO AMORIM MOREIRA

**CARACTERIZAÇÃO DE LIGAÇÕES QUÍMICAS VIA TEORIA DO FUNCIONAL
DA DENSIDADE: UMA PROPOSTA PARA AUXILIAR O ENSINO**

FORTALEZA

2016

THIAGO AMORIM MOREIRA

**CARACTERIZAÇÃO DE LIGAÇÕES QUÍMICAS VIA TEORIA DO FUNCIONAL
DA DENSIDADE: UMA PROPOSTA PARA AUXILIAR O ENSINO**

Monografia apresentada ao Curso de Física Licenciatura do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Licenciado em Física. Área de concentração: Aplicação de Simulação Computacional no ensino.

Orientador : Prof. Dr. Jeanlex Soares de Sousa

FORTALEZA

2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

M839c Moreira, Thiago Amorim.
Caracterização de ligações químicas via Teoria do Funcional da Densidade: uma proposta para auxiliar o ensino. / Thiago Amorim Moreira. – 2016.
50 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Curso de Física, Fortaleza, 2016.

Orientação: Prof. Dr. Jeanlex Soares de Sousa.

1. densidade eletrônica. 2. DFT. 3. simulação computacional. 4. ligação química . 5. ensino. I. Título.
CDD 530

THIAGO AMORIM MOREIRA

CARACTERIZAÇÃO DE LIGAÇÕES QUÍMICAS VIA TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE: UMA PROPOSTA PARA AUXILIAR O ENSINO

APROVADA EM: 13 de julho de 2016

Monografia apresentada à banca examinadora e à Coordenação do Curso de Licenciatura em Física da Universidade Federal do Ceará, adequada e aprovada para suprir exigência inerente à obtenção do grau de Licenciado em Física.

Orientador: Prof. Dr. Jeanlex Soares de Sousa

BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. Jeanlex Soares de Sousa
Universidade Federal do Ceará



Prof. Dr. Andrey Chaves
Universidade Federal do Ceará



Prof. Dr. Carlos William de Araújo Paschoal
Universidade Federal do Ceará

A Deus, pela graça e misericórdia. Minha amada esposa Gilvânia. À meus pais, Márcia e Agamenon (in memoriam).

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus, pela sua infinita misericórdia e por me dar todos os pré-requisitos físicos, mentais e psicológicos para realizar este trabalho.

A minha amada esposa Gilvânia, pelo apoio e compreensão pelas ausências em momentos importantes de nossa convivência, e pelas incansáveis orações ao Senhor pela minha vida e pelo meus estudos.

A meus pais e minhas irmãs, que formaram toda minha base educacional, possibilitando minha chegada até aqui. Em especial ao meu pai, que sempre foi uma inspiração para mim, no sentido de ter sido sempre um guerreiro, batalhador, trabalhador e, sobretudo, um sonhador, não medindo esforços para dar a melhor educação aos seus filhos. Seus conselhos ficaram sempre guardados em minha memória.

Ao querido e amigo Prof. Dr. Jeanlex Soares de Sousa, e ao Prof. Dr. Gil de Aquino Farias, pela confiança atribuída, pela oportunidade que me deram, pela paciência que tiveram e por acreditarem no meu trabalho.

Aos amigos de toda a vida Elissandro Mendes, Francisco Etan e Adaílton Azevêdo, pelos momentos de descontração e pelas ajudas que me concederam para a realização desse trabalho. Ao meu irmão de coração Samuel Almeida, pelo apoio e pelos conselhos que sempre me dera.

Por fim, ao CNPq pela bolsa do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC).

*“Nele (Cristo Jesus) estão escondidos todos os
tesouros da sabedoria e da ciência”*

Colossenses 2:2

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Diagrama de Linus Pauling.....	22
Figura 2 – Ligação iônica entre Sódio (Na) e Cloro (Cl).	23
Figura 3 - Representação das ligações σ e π através dos orbitais de duas moléculas ..	25
Figura 4 - Gráfico da Eletronegatividade em função do Número Atômico.....	26
Figura 5 - Valores de eletronegatividade pela Escala de Linus Pauling.....	27
Figura 6 – Relação entre caráter iônico (%) e diferença de eletronegatividade ($\Delta\chi$) ..	28
Figura 7 – Densidades eletrônicas, cargas atômicas de Mülliken e respectivas distâncias interatômicas do (a) HBr, (b) HCl e (c) HF.	35
Figura 8 - Densidades Eletrônicas da água (a) e do álcool (b)	37
Figura 9 - Densidade Eletrônica da Gasolina C₈H₁₈	38
Figura 10- Densidades eletrônicas de (a) Cl₂ , (b) H₂ , (c) O₂ e (d) N₂	39
Figura 11 - Densidades eletrônicas e comprimentos do ligação de NaCl (a) e KCl (b)	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Gradativa passagem da ligação covalente para iônica.....	29
Tabela 2 - Relação entre as diferenças de eletronegatividade ($\Delta\chi$), as distâncias interatômicas e as cargas parciais de Mülliken.....	36
Tabela 3 - Relação entre a ordem da ligação e as distâncias interatômicas dos gases com ligações apolares.	40
Tabela 4 - Variação gradativa dos tipos de ligações de acordo com a densidade eletrônica e os valores de $\Delta\chi$ correspondentes.....	43

Resumo

Com o avanço dos computadores, na década de 60, surgiram novas teorias científicas que causaram uma verdadeira revolução no modo de resolver problemas microscópicos em sistemas complexos, tornando possível a investigação, cada vez mais precisa, de propriedades quânticas intrínsecas dos materiais. A Teoria do Funcional da Densidade, cuja sigla, em inglês, é DFT (*Density Functional Theory*), veio para facilitar o estudo de estruturas eletrônicas de nanomateriais, utilizando os funcionais de densidades eletrônicas como parâmetro para se obter os observáveis de um sistema quântico. Este trabalho tem como objetivo principal utilizar cálculos de DFT para simular superfícies tridimensionais de densidades eletrônicas em compostos binários, caracterizando, assim, os diferentes tipos de ligações químicas, tornando seu estudo mais interessante, facilitando o seu ensino-aprendizagem e possibilitando que os alunos compreendam as características macroscópicas da matéria. Inicialmente, apresentaremos as teorias ensinadas atualmente em sala de aula para explicar cada tipo de ligação química. Em seguida, haverá uma resumida abordagem dos conceitos relevantes da Teoria do Funcional da Densidade, sua história, o que trouxe de benefícios, o que precisa ser melhorado e perspectivas. Com isso, faremos algumas simulações computacionais utilizando o pacote de *software* Gaussian® 09 na realização dos cálculos de DFT, e, como interface gráfica, o programa Avogadro, onde acontecerá a modelagem das moléculas e das superfícies eletrônicas. Além dos cálculos de probabilidade eletrônica, iremos mensurar outras variáveis como os comprimentos das ligações e a análise das cargas parciais de Mülliken de cada átomo, de modo que possamos fazer analogias com as propriedades já conhecidas do material em estudo. Finalmente, discutiremos como aplicá-los em sala de aula, tanto no ensino médio como no superior, baseando-se nos PCN's (Parâmetros Curriculares Nacionais) e na LDB (Lei de Diretrizes e Bases), propondo um modelo inovador de aula como ferramenta auxiliar no ensino, onde os alunos possam aprender a diferenciar as ligações químicas com mais facilidade, visualizando as regiões eletrônicas dos compostos.

Palavras – Chaves: DFT, densidade eletrônica, simulação computacional, ligação química, ensino.

Abstract

With the computers advancement, in the sixties, new scientific theories have appeared that caused a true revolution in order to solve microscopic problems in complex systems, making it possible the research, increasingly, of material intrinsic quantum properties. The Density Functional Theory, whose acronym, in english, is DFT (Density Functional Theory), came to facilitate the study of nanomaterials electronics structures, using the functional of electronics densities as parameter for getting the observable of a quantum systems. This work it's main aim use DFT's calculations for simulating three-dimensional surfaces of electronics densities in binary compounds, characterizing therefore the different types of chemical bonding, making your study more attractive, facilitating your teaching-learning and allowing that students have understood the macroscopic characteristics of the material. Initially, we will bring forward the theories taught currently in the classroom to explain each type of chemical bonding. Then, there will be a resumed approach of relevant concepts of the Density Functional Theory, your history, which has benefited, what needs to be improved and perspectives. With that, we will do a few computer simulations using the software package Gaussian 09 for making DFT's calculations and, as graphic interface, the Avogrado program, where will happen the modeling molecules and of the electronics surfaces. Addition to probability electronic calculations, we will to measure other variables as the connections lengths and the analysis of the partial loads of Mülliken of every atom, so that we can do analogies with the properties already known of the test material. Finally, we will discuss how to apply them in classroom, in secondary school as well as in higher education, by basing itself upon on the PCN's (National Curricular Parameters) and in the LDB (Law of Directives and Bases), proposing a innovative model of class as an auxiliary tool in the teaching, where the students might learn differentiate the chemical bonding more easily, visualizing the electronics areas of the compounds.

Key - words: DFT electron density, computer simulation, chemical bonding, education.

Sumário

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	Objetivos	15
1.2	Motivações	16
1.2.1	A inserção da tecnologia na educação no mundo	16
1.2.2	Uso de <i>softwares</i> educativos no Brasil	17
1.2.3	O crescimento de pesquisas utilizando DFT	18
1.3	Metodologia	19
2	REVISANDO OS PRINCIPAIS CONCEITOS DE LIGAÇÕES QUÍMICAS	21
2.1	Introdução	21
2.2	A busca por estabilidade dos átomos.	21
2.3	A ligação Iônica	23
2.4	A ligação Covalente	24
2.5	A teoria da diferença de eletronegatividade de Pauling ($\Delta\chi$)	26
2.5.1	Conceito	26
2.5.2	Polaridade das ligações	27
2.5.3	Fronteiras entre as ligações iônicas e covalentes	28
3	A TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE: HISTÓRIA, CONCEITO E PERSPECTIVAS.	30
3.1	Introdução	30
3.2	O problema de muitos corpos.	31
3.3	O potencial de Kohn-Sham.....	32
3.4	Benefícios do DFT e perspectivas futuras.	33
4	MAPEAMENTO ELETRÔNICO VIA SIMULAÇÃO DFT	34
4.1	Procedimentos Iniciais	34
4.2	Regiões Eletrônicas de Ligações Covalentes Polares	35
4.3	Regiões eletrônicas de Ligações Covalentes Apolares.....	38

4.4	Regiões Eletrônicas de Ligações Iônicas.....	41
4.5	Conclusão.....	42
5	PROPOSTA DE APLICAÇÃO DO DFT NO ENSINO	44
5.1	Justificativas.....	44
5.2	Proposta	46
6	CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS	48
7	BIBLIOGRAFIA.....	50

1 INTRODUÇÃO

A ciência nos últimos anos tem avançado numa velocidade espetacular. O surgimento de novas fontes alternativas de energia, investigações mais precisas nas áreas de nanociência, pesquisas em biotecnologia, vem crescendo e fazendo descobertas que, a 50 anos ou mais, eram consideradas impossíveis. Os exemplos citados são um dos muitos que comprovam o clímax em que a ciência se encontra, e um grande aliado para essa ascensão foi a tecnologia, com os avanços dos computadores e de programas de *softwares* que simplificaram e agilizaram bastante a resolução de inúmeros problemas extremamente complicados de se resolver analiticamente e simplificando, ainda mais, os problemas mais fáceis de se resolver. A Teoria do Funcional da Densidade foi uma consequência de tal avanço, pois se utilizou de técnicas computacionais avançadas da época para investigar sistemas quânticos complexos com mais eficiência e menos custo. Com isso, a teoria se tornou um grande aliado de físicos e químicos nas investigações de propriedades de materiais diversos e para contribuir na síntese de outros novos, os quais podem ser aplicados no desenvolvimento de aparelhos mais eficientes e modernos.

Juntamente com o desenvolvimento científico, veio a preocupação de como inserir os alunos nesse contexto de avanços tecnológicos. Inúmeras metodologias de ensino foram implementadas para tentar auxiliar e facilitar os processos de ensino-aprendizagem, numa tentativa de, assim, despertar cada vez mais o interesse do aluno nas matérias ministradas em sala de aula e interagí-los no mundo moderno. Com a inserção da tecnologia no ensino, principalmente no ensino médio, o sistema educacional consegue ser coerente com o assunto dado em sala e a metodologia utilizada naquele contexto cultural tecnológico, ou seja, além dos assuntos específicos de cada matéria se renovarem, as metodologias de ensino também acompanham tais mudanças.

Com o advento de *softwares* de ensino tornou-se possível a visualização de fenômenos que, até então, os alunos nunca viram, como o caminho que uma corrente elétrica faz em um determinado circuito, a simulação de linhas de campo gravitacional e elétrico no espaço, e a visualização de vetores e suas alterações de magnitude com o passar do tempo, etc. Agora, com essas novas ferramentas, podemos avançar os limites da aprendizagem, atualizando os

currículos escolares inserindo conceitos e teorias relativamente novas e que poucas escolas exploram, tais como: Física Quântica, Relatividade e Física Moderna. Baseado nesse contexto, e com essa preocupação, é que esse trabalho foi desenvolvido, com o tema: *Caracterização de ligações químicas via Teoria do Funcional da Densidade: uma proposta para auxiliar o ensino.*

1.1 Objetivos

Diante desse cenário, em que os alunos se encontram mergulhados na modernidade, nada mais justo do que trazer essa modernidade para dentro da sala de aula. Este trabalho tem como objetivo utilizar o formalismo DFT (*Density Functional Theory*) em cálculos de probabilidades de densidades eletrônicas e, os visualizar através de simulações tridimensionais via *software* computacional, caracterizando, assim, os diferentes tipos de ligações químicas, fazendo uma relação direta entre as nuvens eletrônicas dos compostos e as características peculiares de cada ligação, já conhecidas na literatura. Outras variáveis do sistema também serão mensuradas como, as cargas parciais de Mülliken de cada átomo e os comprimentos das ligações, com o objetivo de analisar, também, como se comportam essas variáveis com os valores de eletronegatividade (χ) dos átomos envolvidos nas ligações e as referidas densidades eletrônicas. Tudo isso será organizado em um plano de aula coerente proposto neste trabalho, baseados em documentos como a LDB (Lei de Diretrizes e Bases) e os PCN's (Parâmetros Curriculares Nacionais), afim de que os alunos aprendam com mais clareza e objetividade a relação dessas variáveis microscópicas com as propriedades macroscópicas da matéria.

Outro objetivo, porém intrínseco, deste trabalho é quebrar paradigmas e algumas concepções espontâneas de muitos alunos no que dizem respeito à Química e a Física. Uma das inúmeras concepções espontâneas que surgem em sala de aula é a de que a química trata de problemas microscópicos (átomos e moléculas), e que a física trata dos macroscópicos (corpos de dimensões maiores), o que é uma visão equivocada. Portanto, podemos explorar tais concepções, desmistificando-as através da metodologia utilizada, mostrando que uma teoria física, no caso o DFT, aliada a um sistema computacional competente, se preocupa também em investigar e resolver problemas microscópicos da matéria, pois o microscópico reflete no macroscópico.

Esperamos, assim, que esse trabalho possa tornar o ensino mais atrativo e interessante, servindo como mais uma ferramenta de auxílio nos atuais métodos de ensino, sendo encarado, também, como uma extensão dos livros didáticos.

1.2 Motivações

1.2.1 A inserção da tecnologia na educação no mundo

Segundo (ALTOÉ, 2005), a tecnologia surgiu no campo educacional nos anos de 1940, nos Estados Unidos da América (EUA), visando formar militares especialistas para a segunda guerra mundial. Depois, em 1946, ela foi utilizada de maneira inclusiva, nos estudos de educação Audiovisual da Universidade de Indiana (ALTOÉ, 2005). Na década de 50, a psicologia da aprendizagem influenciou o desenvolvimento da tecnologia educacional como disciplina dos currículos pedagógicos. Portanto, os EUA e o Canadá foram considerados países pioneiros nos acontecimentos revolucionários na área da comunicação e tecnologia no ensino (ALTOÉ, 2005).

Na década de 70, ocorreu o emprego de computadores na educação através de aplicações nos chamados ensinos assistidos por computador (EAC). Os EUA realizaram alguns experimentos com o objetivo de mostrar a eficácia do uso de computadores no ensino, o que poderia ser até mais econômico, visto que os professores desenhavam os próprios programas a partir de suas próprias linguagens (ALTOÉ, 2005).

Desde então, a tecnologia só avançou, numa relação direta com a ciência. Computadores modernizaram-se, telefonia móvel foi desenvolvida, democratizou-se o uso de *internet* abrindo as “portas para o acesso à informação”. Um acervo de artigos, periódicos, jornais, revistas, livros, vídeos e *softwares* educativos, dentre outros documentos, foram sendo disponibilizados na rede. Informações começaram a fluir com uma velocidade impressionante através das redes sociais, onde milhões de pessoas se relacionam e expõem suas opiniões sobre temas diversos de interesse social, político, cultural e científico

Tudo isso afetou a esfera do ensino nas escolas, que passou à utilizar essas novas tecnologias para agilizar e facilitar o ensino-aprendizagem dos alunos dentro da sala de aula. Segundo a psicopedagoga Isabel Maria Amorim, em seu artigo sobre “*O uso da tecnologia como facilitadora da aprendizagem do aluno na escola*”, desde a década de 60, as dificuldades na aprendizagem de forma geral vêm sendo observadas, e até hoje são

considerados um problema grave, que envolve educadores, alunos, família e sociedade (AMORIM DE SOUZA, 2010). Com isso, ainda segundo a psicopedagoga, as novas tecnologias vieram diminuir empecilhos que impedem o progresso social, econômico, político e financeiro de cada indivíduo, usando atalhos que proporcionam agilidade nos trabalhos, experimentando novas formas de construir estruturas que garantam uma maior aplicabilidade no ensino em geral.

1.2.2 Uso de *softwares* educativos no Brasil

Depois da inserção da *internet*, primeiramente nos laboratórios de informática, foram criadas plataformas, ou *softwares* de ensino, que modelavam problemas aproximados de determinadas situações reais de interesse daquela disciplina em questão. De acordo com (SILVEIRA JUCÁ, 2006), os *softwares* educativos podem ser classificados em dois principais tipos: *softwares* aplicativo e *softwares* educativos. A diferença básica entre os dois é que o primeiro funciona como suporte a fim de servir à educação, como por exemplo, Banco de Dados, Processadores de Texto e Planilhas Eletrônicas. Já o segundo tem como objetivo favorecer os processos de ensino-aprendizagem, possibilitando a construção do conhecimento relativo a um conteúdo didático qualquer (SILVEIRA JUCÁ, 2006). Por sua vez, ainda de acordo com (SILVEIRA JUCÁ, 2006), os *softwares* educativos se subdividem em: Tutoriais, Exercício ou prática, Demonstração, Simulação, Jogos e Monitoramento. Merece destaque aqui o do tipo Simulação, pois, além de ser o tipo de *software* educativo utilizado neste trabalho, são programas úteis na melhor compreensão de assuntos abstratos e oferecem um ambiente exploratório, onde o operador, no caso o aluno, é livre para tomar decisões.

O *Phet Interactive Simulations* é um site que oferece recursos dessa natureza para professores, principalmente das áreas de Física, Matemática, Química e Biologia, mostrarem simulações referentes à suas respectivas disciplinas, como a Lei de Ohm, da Física, em resistores, por exemplo. Além disso, algumas simulações trazem certas abordagens cômicas como “*John Travoltage*”, que consiste em uma simulação computacional de um boneco que representaria o ator americano *John Travolta*, onde ele atrita os pés no carpete eletrizando-se por atrito, se livrando do excesso de carga ao pegar na maçaneta da porta produzindo, assim, faíscas (Phet Interactive Simulations, 2016). Outra plataforma bastante conhecida é o *Modellux*. Neste *software* é possível observar fenômenos da cinemática e dinâmica vetorial,

através da implementação de equações matemáticas que descrevam, corretamente, algum movimento específico. No entanto, é preciso que o aluno tenha, em certa medida, conhecimento da parte matemática da física, pois a análise do movimento se fará com êxito diante da correta expressão matemática que o descreve. O *Compadre* é outro exemplo de plataforma educacional criada com o objetivo de alcançar uma maior eficácia na educação para Física e Astronomia (Compadre Resources and Services for Physics Education). Além de poder facilitar os processos de ensino-aprendizagem com relação aos alunos, ela ainda oferece oficinas para professores melhorarem suas competências e conhecimentos.

O exemplo que mais se aproxima deste trabalho foi o realizado por (BEZERRA, 2013), que tem como título “*A química computacional no ensino médio como uma ferramenta auxiliar no ensino*”, que visava diminuir as dificuldades dos alunos em química. O trabalho utilizou programas computacionais a fim de modelar compostos e mostrar algumas estruturas físicas das moléculas, como a geometria das moléculas, por exemplo. A conclusão que (BEZERRA, 2013) chegou foi que, apesar das dificuldades iniciais ao manusear os programas computacionais, o resultado foi considerado satisfatório, pois os alunos tiveram a oportunidade de visualizar as geometrias das moléculas através das modelagens realizadas, facilitando o processo de ensino-aprendizagem. A ideia deste trabalho é complementá-lo, indo mais além, mostrando como se comportam as densidades eletrônicas dos compostos, e relacioná-los com as ligações químicas envolvidas.

1.2.3 O crescimento de pesquisas utilizando DFT

Nas últimas décadas, as pesquisas utilizando a Teoria do Funcional da Densidade vêm crescendo bastante. Física, Química, Engenharias e até áreas da Saúde se beneficiaram com os métodos e técnicas presentes no DFT. Não é difícil encontrarmos em instituições de ensino superior, no mundo todo, trabalhos, artigos, teses de doutorado e dissertações de mestrado, a respeito de estudos minuciosos sobre novas propriedades da matéria. Apesar de a teoria ter surgido na década de 60, sua aplicabilidade só cresceu agora, com o avanço da tecnologia e com o engajamento de físicos e químicos em explorar, cada vez mais, propriedades quânticas da matéria. Poderíamos citar inúmeros exemplos aqui, porém queremos ressaltar, nesta seção, apenas a importância de observarmos o crescimento dessa área das ciências e sua colaboração com o desenvolvimento de novos materiais, possibilitando, assim, a inovação no meio

tecnológico, por meio da aplicabilidade dessas novas propriedades em aparelhos cada vez mais modernos.

É, de fato, uma satisfação muito grande, ter a possibilidade de trazer o DFT para auxiliar o ensino, principalmente o ensino médio, aonde mais carece de inovação, recurso e incentivo para nossos alunos, pois, além de aplicar um método inovador para os alunos, haverá um incentivo, mesmo que indireto, no sentido de atualizarmos os currículos escolares vigentes com a introdução de Física Quântica e a valorização do ensino da Física Moderna nas escolas. Sem dúvida, há muito o que fazer, ainda, à respeito do DFT, mas as inúmeras vantagens que irão ser concedidas a todas as áreas do conhecimento, futuramente, é um fato incontestável.

1.3 Metodologia

O trabalho segue uma sequência lógica para que se torne possível a aplicação do método sugerido. No capítulo 2 fazemos uma revisão dos principais conceitos sobre ligações químicas, diferenciando-os de acordo com as referências bibliográficas usadas no ensino médio e superior. Abordamos a Teoria da Diferença de Eletronegatividade de Pauling ($\Delta\chi$), a qual é bastante utilizada em metodologias tradicionais para explicar as configurações específicas dos compostos no que se refere ao tipo de ligação química.

No capítulo 3, apresentamos a DFT, onde abordamos os fatos históricos relevantes que levaram ao seu surgimento, as principais personalidades que tornaram a teoria uma realidade, que melhorias trouxe para a ciência, qual teoria física que dá sustentação a ela, exemplos de aplicação da teoria no mundo, perspectivas futuras, bem como o que pode ainda ser melhorado.

No capítulo 4 iniciamos a metodologia sugerida. Apresentamos as simulações devidamente realizadas e separadas em seções que vão de acordo com o tipo de ligação química envolvida: covalente polar, covalente apolar e iônico. Analisamos as características peculiares de cada região eletrônica bem como sua relação com outras variáveis microscópicas já citadas: cargas parciais e distâncias interatômicas. O intuito é compararmos os resultados obtidos com dados da literatura e com características e fenômenos

macroscópicos daquele tipo de material, mostrando as possíveis disparidades entre o método utilizado e os abordados pela literatura.

No penúltimo capítulo, apresentamos uma proposta de aplicação das técnicas utilizadas neste trabalho no ensino médio, podendo até ser aplicado ensino superior também, seguindo a filosofia dos PCN's (Parâmetros Curriculares Nacionais) e das normas estabelecidas pela LDB (Lei de Diretrizes e Bases). Finalmente, no último capítulo, faremos uma análise dos resultados obtidos e perspectivas futuras do que ainda pode ser implementado ou melhorado.

2 REVISANDO OS PRINCIPAIS CONCEITOS DE LIGAÇÕES QUÍMICAS

2.1 Introdução

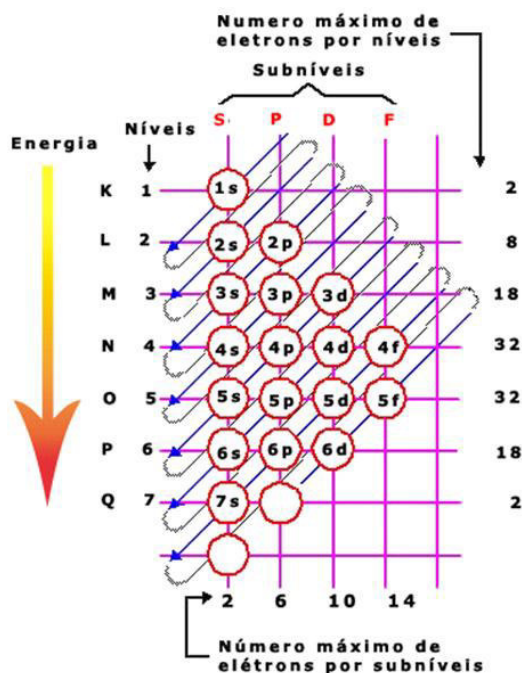
Basicamente, podemos classificar as ligações químicas em três tipos: iônica, covalente polar e a covalente apolar. Nos livros didáticos atuais, seja no nível médio ou superior, podemos encontrar, facilmente, referências à diferença de eletronegatividade ($\Delta\chi$) como parâmetro para explicar os diferentes tipos de ligações químicas citados. É de extrema importância conhecer quais ligações químicas estão ocorrendo nos compostos moleculares, pois o que vemos no mundo macroscópico nada mais é do que resultado daquilo que acontece no microscópico, de modo que se alterarmos as estruturas moleculares dos objetos certamente as características macroscópicas também modificarão. São os tipos e as geometrias das ligações que definem se um material é duro ou mole, sólido, líquido ou gasoso, o porquê alguns conduzem eletricidade e outros não, se o ponto de fusão e ebulição são altos ou baixos, e assim por diante (FELTRE, 2004, p. 136). Portanto, neste capítulo, vamos tentar entender o porquê dos átomos se ligarem, formando tudo que se vê ao nosso redor. Vamos, também, resumidamente, através de nossas referências bibliográficas, definir cada tipo de ligação química, e explorar a questão da eletronegatividade (χ).

2.2 A busca por estabilidade dos átomos.

A grande maioria dos elementos químicos da tabela periódica busca se ligar uns aos outros à procura de maior estabilidade eletrônica, porém, alguns elementos da tabela periódica possuem uma menor tendência de se ligarem à outros como, por exemplo, os gases nobres, pois já são eletronicamente estáveis. A *Regra do Octeto*, criada pelo cientista Gilbert Lewis, em 1916, baseia-se, justamente, na configuração eletrônica de valência desses gases, após observar que todos eles possuem em seu estado fundamental, oito elétrons na camada de valência, ou dois elétrons para aqueles elementos que só possuem a camada de K, como o Hélio e o Hidrogênio, por exemplo. Assim, os átomos se estabilizariam após adquirir a mesma configuração eletrônica do gás nobre mais próximo. O oxigênio, por exemplo, que possui seis elétrons em sua valência, estabilizaria com mais dois, se igualando ao Neônio, que

possui oito, e assim por diante. A técnica da distribuição eletrônica de Linus Pauling, que consiste em descrever as camadas e subcamadas dos átomos através de um diagrama peculiar, chamado de *Diagrama de Linus Pauling*, possibilita verificar quantos elétrons os átomos possuem na camada de valência, uma vez que se sabe seu número atômico, e, assim, descobrir quantos elétrons faltam para satisfazer a regra.

Figura 1 - Diagrama de Linus Pauling



Fonte: (WEIRICH URBAN, 2014)

A *Regra do Octeto*, de certa forma, facilitou a explicação de muitas configurações de compostos iônicos cristalinos, bem como as de compostos moleculares, através da *Estrutura de Lewis*, que consiste na construção dos átomos participantes da ligação com seus respectivos elétrons de valência ao redor, e indicando onde está ocorrendo a ligação.

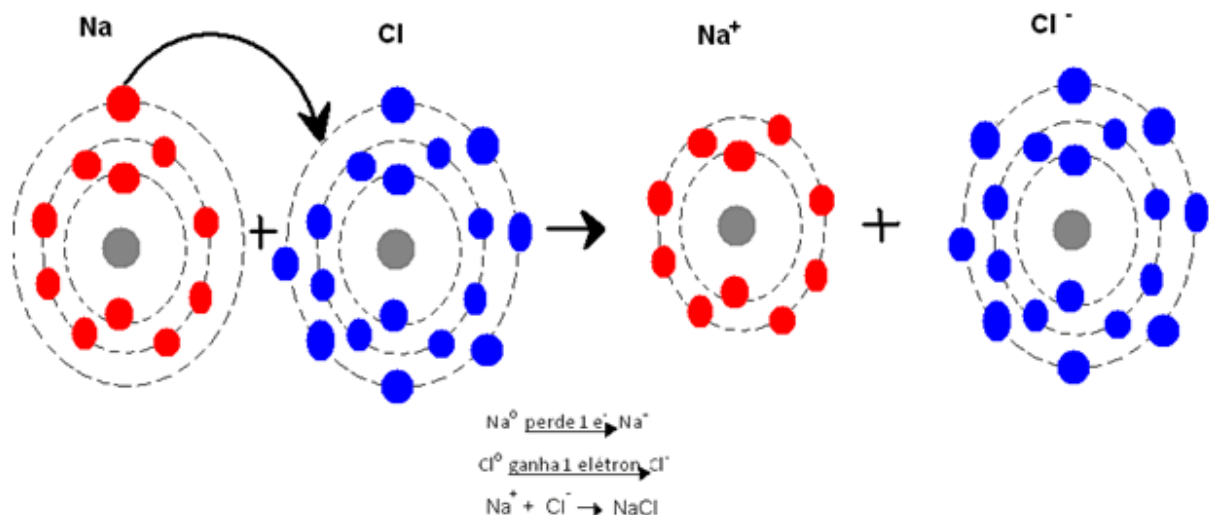
A regra foi, e é, bastante utilizada, para descobrirmos as fórmulas moleculares das substâncias. Contudo há algumas exceções, uma delas são alguns compostos constituídos por fósforo (P) e boro (B). Existem outros átomos que se estabilizam com números ímpares de elétrons em sua camada mais externa, fugindo à regra, dentre outros. Por conta disso, os alunos do ensino médio, em sala de aula, acabam ficando confusos, pois não sabem até onde se pode utilizar essa regra para descobrir as fórmulas moleculares dos compostos corretamente utilizando a estrutura de Lewis, prejudicando, assim, a aprendizagem. Desse modo, atualmente sugere-se que ela seja explicada em seu contexto histórico, onde já foi uma

maravilhosa técnica usada pela química, mas que hoje se torna um pouco irrelevante e desnecessária.

2.3 A ligação Iônica

Ligação iônica é aquela onde ocorre transferência de elétrons de um átomo para o outro, formando, assim, íons, átomos carregados positivamente, cátions, ou negativamente, ânions, daí o nome iônica. Devido a essa formação de átomos com cargas opostas, a ligação tem natureza eletrostática, isto é, há uma atração elétrica mútua entre os íons mantendo-os ligados, o que torna a interação entre eles bastante forte, o que justifica o fato de a grande maioria deles se encontrarem, na natureza, no estado sólido. O mais famoso exemplo de ligação iônica que temos é o cloreto de sódio, sal de cozinha, onde um átomo de cloro (Cl) recebe um elétron do átomo de sódio (Na), formando o NaCl (cloreto de sódio). No exemplo citado, o sódio seria o cátion (Na^+) e o cloro seria o ânion (Cl^-), como podemos ver na figura 2.

Figura 2 – Ligação iônica entre Sódio (Na) e Cloro (Cl).



Fonte: (GEOVANNY, 2012)

Alguns livros citam a tabela periódica para ilustrar quais elementos formam ligações iônicas. Elementos da família dos Metais Alcalinos (1A) e dos Metais Alcalino-Terrosos (2A) se ligam ionicamente com os da família do Carbono (4A), Nitrogênio (5A), dos Calcogênios (6A) e dos Halogênios (7A), justamente por causa da diferença de eletronegatividade, a qual discutiremos mais na frente.

As principais características, mais comuns, encontradas em compostos iônicos são:

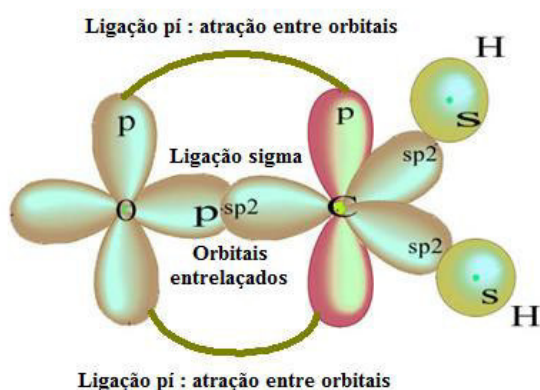
- São sólidos cristalinos;
- Apresentam pontos de fusão e ebulição altos;
- Formam soluções eletrolíticas, ou seja, são bons condutores de corrente elétrica quando dissolvidos.

Podemos notar que as características dos compostos iônicos estão diretamente relacionadas à natureza da ligação, como foi mencionado anteriormente. A força eletrostática de atração entre os íons justificam os altos valores de ponto de fusão e ebulição dos compostos. A condutibilidade elétrica se dá pelos próprios íons, devido à dissociação iônica sofrida ao se misturar com a água, onde ocorre o fenômeno de solvatação.

2.4 A ligação Covalente

Ocorre ligação covalente quando há compartilhamento de elétrons, isto é, os elétrons ligantes fazem parte dos dois átomos constituintes da ligação. Existem ligações covalentes simples, duplas ou triplas. A primeira ligação é chamada de ligação sigma (σ), enquanto as outras duas de ligação pi (π). A ligação sigma é mais forte, pois nela ocorre o entrelaçamento de orbitais, e a ligação pi é mais fraca, devido a uma atração eletrostática entre os orbitais dos elétrons não emparelhados.

Figura 3 - Representação das ligações σ e π através dos orbitais de duas moléculas



Fonte : Adaptado de (FOGAÇA, 2016)

A ligação covalente é também chamada de molecular, isto porque é o representante de moléculas mais complexas como as orgânicas em geral, glicose, lipídios, proteínas, ácidos graxos, vitaminas, as próprias bases nitrogenadas do DNA e RNA, os hidrocarbonetos, que são as moléculas bases que formam a vida de plantas e animais.

São características mais comumente encontradas nos compostos moleculares:

- Baixa temperatura de fusão e ebulição;
- Diferentemente dos compostos iônicos, não são bons condutores de eletricidade, exceto o grafite e seus derivados, como o grafeno;
- Podem possuir polaridade (vamos discutí-la mais a frente).

Já nas ligações metálicas, apesar de não ser objeto de estudo deste trabalho, possuem algumas características que lhes são próprias, e interessantes, que valem à pena citar tais como:

- São excelentes condutores elétricos e térmicos, devido aos elétrons livres que possuem nas chamadas bandas de condução;
- Apresentam brilho, em sua grande maioria;
- Maleabilidade;
- Ductibilidade, ou seja, capacidade de serem transformados em fios.

2.5 A teoria da diferença de eletronegatividade de Pauling ($\Delta\chi$)

2.5.1 Conceito

Como vimos nas seções anteriores, os átomos possuem uma tendência de estarem ligados entre si e de formarem moléculas, compostos, ou substâncias que conhecemos. Mas o que na verdade define qual tipo de ligação ocorrerá entre os átomos? Quais parâmetros iremos usar como referência para definir se uma ligação é iônica, covalente polar, ou apolar?

Linus Pauling, em 1930, propôs um parâmetro para definir se uma ligação seria iônica, covalente polar e apolar, ou se uma ligação é mais polar do que outra (KOTZ, TREICHEL e WEAVER, 2010, p. 357). Tal parâmetro foi chamado de diferença de eletronegatividade ($\Delta\chi$). Segundo KOTZ (2010, p. 357), eletronegatividade (χ), é definida como uma medida da habilidade de um átomo em uma molécula de atrair elétrons para si. A eletronegatividade é uma propriedade periódica dos elementos prevista na tabela periódica. A figura 4 nos mostra como varia a eletronegatividade em função do número atômico dos elementos.

Figura 4 - Gráfico da Eletronegatividade em função do Número Atômico



Fonte : (FRANCISCO, 2016)

Pauling também criou uma escala onde é possível observar os valores das eletronegatividades de cada elemento químico na tabela periódica, como mostra a figura 5.

Figura 5 - Valores de eletronegatividade pela Escala de Linus Pauling

TABLE 1.5 Electronegativity Values for Some Atoms (Pauling Scale)

IA		IIA												IIIA		IVA		VA		VIA		VIIA											
Li	1.0	Be	1.5											B	2.0	C	2.5	N	3.0	O	3.5	F	4.0										
Na	0.9	Mg	1.2											Al	1.5	Si	1.8	P	2.1	S	2.5	Cl	3.0										
				VIII B																													
K	0.8	Ca	1.0	Sc	1.3	Ti	1.5	V	1.6	Cr	1.6	Mn	1.5	Fe	1.8	Co	1.8	Ni	1.8	Cu	1.9	Zn	1.6	Ga	1.6	Ge	1.8	As	2.0	Se	2.4	Br	2.8
Rb	0.8	Sr	1.0	Y	1.2	Zr	1.4	Nb	1.6	Mo	1.8	Tc	1.9	Ru	2.2	Rh	2.2	Pd	2.2	Ag	1.9	Cd	1.7	In	1.7	Sn	1.8	Sb	1.9	Te	2.1	I	2.5
Cs	0.7	Ba	0.9	La	1.1	Hf	1.3	Ta	1.5	W	1.7	Re	1.9	Os	2.2	Ir	2.2	Pt	2.2	Au	2.4	Hg	1.9	Tl	1.8	Pb	1.8	Bi	1.9	Po	2.0	At	2.2

<1.0
 1.5 – 1.9
 2.5 – 2.9
1.0 – 1.4
 2.0 – 2.4
 3.0 – 4.0

Fonte : (VIANA, 1999)

2.5.2 Polaridade das ligações

Pela teoria da diferença de eletronegatividade de Pauling ($\Delta\chi$), os químicos tentaram classificar as ligações covalentes em polares e apolares. Há ligação polar quando os átomos que estabelecem essa ligação possuem valores de eletronegatividade diferentes (PERUZZO e CANTO, 2006, p. 285). Em contrapartida, quando temos átomos com a mesma eletronegatividade não ocorre formação de pólos na molécula, sendo esta apolar.

As formações de pólos nas moléculas binárias formam as chamadas *cargas parciais* (δ), onde, devido à $\Delta\chi$, um átomo mais eletronegativo atrai o par eletrônico para si, adquirindo, com isso, uma carga parcial negativa ($-\delta$), criando, conseqüentemente, uma carga parcial positiva no outro menos eletronegativo.

Por conta das cargas parciais nos átomos atuantes nas ligações, e do comprimento da ligação, definimos o vetor momento de dipolo, que é um vetor possuindo direção, sentido e

magnitude, onde direção do vetor coincide com a linha que uni os átomos e o sentido é do menos para o mais eletronegativo. Já a magnitude é calculada realizando o produto das cargas parciais pelo comprimento da ligação.

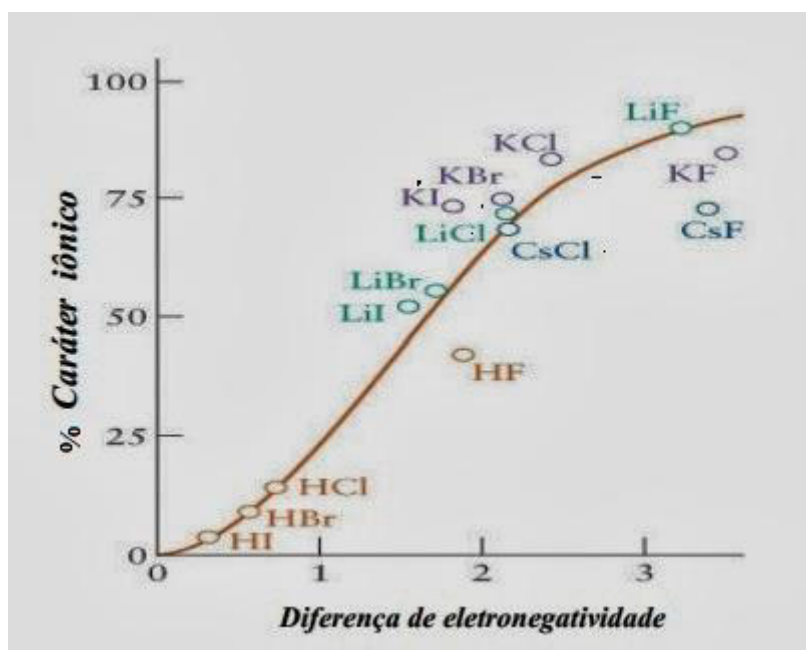
$$\mu = \delta d \quad (2.1)$$

O momento de dipolo é usado, também, como um parâmetro adicional para definir se uma molécula é polar ou apolar. Se μ for zero significa que não há formação de pólos, a ligação é apolar, e só ocorre nas ligações binárias de átomos iguais, ou em compostos cuja geometria molecular seja do tipo linear e as forças de atração das cargas, realizadas pelos átomos, se equilibrem. Se μ for diferente de zero significa que há formação de pólos, a ligação é polar.

2.5.3 Fronteiras entre as ligações iônicas e covalentes

Segundo (KOTZ, TREICHEL e WEAVER(2010)), o conceito de eletronegatividade é útil, porém vago, pois não há uma definição precisa que nos diga se a ligação é, de fato, iônica ou covalente, quer seja polar ou apolar. Na verdade, o que existe é uma relação entre o caráter iônico da ligação, dado em “% de caráter iônico”, e a diferença de eletronegatividade, isto é, o quanto uma ligação é mais iônica que outra, como ilustrado na figura 6.

Figura 6 – Relação entre caráter iônico (%) e diferença de eletronegatividade ($\Delta\chi$)



Fonte : Adaptado de (KOTZ, TREICHEL e WEAVER, 2010)

Já (FELTRE (2004)), nos diz que há um valor limite de $\Delta\chi$ onde a atração sobre o par eletrônico é tão grande que rompe a ligação covalente, sendo, portanto, iônico. O valor seria de $\Delta\chi = 1,7$. Com isso, há uma transição gradativa entre as ligações iônicas e as covalentes, à medida que $\Delta\chi$ aumenta, como apresentado na tabela 1.

Tabela 1 - Gradativa passagem da ligação covalente para iônica.

Diferença de Eletronegatividade ($\Delta\chi$)	0,0	0,5	1,0	1,6		1,7	2,0	2,5	3,0
Porcentagem de caráter iônico da ligação	Zero	6%	22%	47%		51%	63%	79%	89%

Ligações predominantemente covalente Ligações predominantemente iônica

Fonte: (FELTRE, 2004)

Os dados apresentados na tabela 1 são valores referenciados de um livro muito utilizado no ensino médio, ou seja, os alunos acabam que tendo essa tabela como uma regra fechada, achando que valores de $\Delta\chi$ acima de 1,7 são compostos apenas iônicos, e abaixo apenas covalentes. Como não há um consenso definido, as simulações computacionais realizadas mais à frente, nos possibilitarão fazer análises críticas a esses dados estabelecidos, dando mais clareza e definindo o que pode ser considerado covalente, polar ou apolar, e iônico. As simulações também nos permitirá observar as relações entre as densidades e as transições entre as ligações, assim como fora feito mais acima por Feltre.

Mas, para que tenhamos êxito nas definições dos parâmetros computacionais a serem implementados nos cálculos das densidades eletrônicas, é preciso que conheçamos a fundamentação teórica que está por trás da teoria DFT. Abordar o contexto histórico em que ela foi proposta e se familiarizar com os principais conceitos de Mecânica Quântica, o que seria um desafio muito interessante para os alunos do ensino médio.

3 A TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE: HISTÓRIA, CONCEITO E PERSPECTIVAS.

3.1 Introdução

A Teoria do Funcional da Densidade, cuja sigla em inglês é DFT (*Density Functional Theory*), surgiu em meados dos anos 60 quando Walter Kohn e seu aluno Pierre Hohenberg publicaram um artigo em 1964 (MARQUES e BOTTI), na qual apresentava uma nova maneira de encarar os problemas da Física Quântica, utilizando único e exclusivamente um funcional da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ como parâmetro para calcular todos os observáveis de um sistema quântico, como por exemplo, as energias possíveis de um elétron em um dado estado. Entende-se como funcional toda relação entre uma função e uma variável, isto é, seria uma espécie de uma função da função, como calcular a área abaixo de uma curva, por exemplo:

$$A[f(x)] = \int_a^b f(x)dx \quad (3.1)$$

Até então, todas as informações sobre o estado de um sistema quântico eram obtidas a partir das funções de onda dos elétrons, que por sua vez, eram calculadas com o auxílio das equações de Schrödinger, cuja forma, para um sistema tridimensional, é:

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v(r) \right] \Psi(r) = E\Psi(r) \quad (3.2)$$

Onde $\frac{\hbar^2}{2m}$ representa a massa de uma partícula associada à função de onda $\Psi(r)$. Já $v(r)$ representa o potencial externo considerado do problema, que pode ser coulombiano, por exemplo. A energia total do sistema é representado por E. ∇^2 , é chamada de laplaciano da função de onda, onde há uma dependência do sistema cartesiano utilizada. Em coordenadas cartesianas ela é representada de acordo com a equação 3.3:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (3.3)$$

Aparentemente de fácil resolução, a equação de Schrödinger vai se complicando quando estendemos os problemas para sistemas mais complexos, com muitos corpos, tornando-as inviáveis suas soluções analíticas, tendo que recorrer para soluções numéricas aproximadas. Justamente, pelo avanço dos computadores é que a teoria do DFT pôde ser implementada, tendo como vantagem a resolução de problemas mais complexos com uma maior simplicidade, precisão e menor aparato computacional.

3.2 O problema de muitos corpos.

O marco inicial do DFT foi o famoso problema de muitos corpos, que consiste em tentar resolver problemas em sistemas com mais de dois elétrons. Até então, os átomos de hidrogênio e de hélio tinham sido resolvidos através das equações de Schrödinger. Um elétron girando em torno do átomo de hidrogênio é descrito da seguinte forma pela equação de Schrödinger:

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} - k \frac{e^2}{|\vec{r}|} \right] \Psi(r) = E\Psi(r) \quad (3.4)$$

Já para os elétrons do hélio seria descrito, segundo Schrödinger, assim:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - 2k \frac{e^2}{|\vec{r}_1|} - 2k \frac{e^2}{|\vec{r}_2|} + k \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right] \Psi(r) = E\Psi(r) \quad (3.5)$$

No caso do hidrogênio, a primeira contribuição dentro do colchete se refere à energia cinética, o segundo à interação coulombiana entre o elétron e o núcleo do átomo. Já no hélio, o primeiro termo é a cinética, as duas subseqüentes são as interações coulombianas elétron-núcleo, e a última a interação elétron-elétron. Os dois casos podem ser resolvidos analiticamente, porém, quando aumentamos o número de elétrons do sistema, fica cada vez mais complicado de se resolver, inclusive computacionalmente, através de métodos numéricos que exigem um suporte técnico muito grande.

3.3 O potencial de Khon-Sham

Diante desse cenário, Kohn e Hohenberg conseguiram provar que todos os observáveis de um sistema são funcionais da densidade eletrônica $\mathbf{O}[\rho]$, ou seja, para calcularmos qualquer propriedade de um átomo, de uma molécula ou de um sólido, basta descobrir sua densidade eletrônica (MARQUES e BOTTI). Por exemplo, a energia de um sistema seria um funcional da densidade eletrônica, isto é, $E[\rho]$, e uma vez minimizado esse funcional, através de técnicas de cálculos variacionais, achamos o estado fundamental do sistema e sua densidade, podendo, a partir daí, calcular o que quisermos de acordo com nosso interesse. Dessa maneira, tornou-se possível resolver problemas com maior número de elétrons exigindo menos da capacidade computacional.

O problema é que a forma analítica desse funcional não foi exatamente descrita, apenas sabia-se que existia. Surgiram, então, aproximações razoáveis para $E[\rho]$, como a teoria de Thomas-Fermi, que escreve todas as componentes da energia em função de $\rho(\vec{r})$. Por sua vez, ela não conseguia descrever as camadas atômicas, que é o alicerce na teoria atômica e molecular. Foi aí que Khon, agora junto com Lum Sham, decidiram criar um potencial efetivo, chamado potencial de Khon-Sham, que agiria sobre elétrons “fictícios” de modo que não haja interação entre eles e cuja densidade seja igual à do sistema original. É provado que o potencial de Khon-Sham é, também um funcional da densidade, tendo a forma:

$$v_{KS}[\rho](\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + v_{Hartree}[\rho](\vec{r}) + v_{xc}[\rho](\vec{r}) \quad (3.6)$$

Onde o primeiro termo é o potencial externo devido aos núcleos dos átomos de uma molécula ou sólido, o segundo refere-se à teoria de Thomas-Fermi, potencial de Hartree, onde ele considera as interações eletrostáticas elétron-elétron, e o último é o potencial de correlação e troca, que abrange todas as outras interações complexas do sistema. Sobre esta última, não há um padrão universal para seu cálculo, porém, existem duas aproximações muito usadas em trabalhos acadêmicos e científicos, o LDA (*Local Density Approximattion*) e o GGA (*Generalized Gradient Approximattion*). O LDA é para sistemas mais simples, como gás homogêneo de elétrons por exemplo, em que os núcleos atômicos são substituídos por uma única carga positiva contínua e constante. Já o GGA, mais usado hoje em dia para estudos de sólidos, sistemas mais complexos, envolve o gradiente da densidade. Modelos híbridos também são bastante utilizadas, onde se misturam os métodos GGA e Hartree-Fock, por

serem mais precisos em relação ao LDA e GGA, individualmente, e permitirem estudar moléculas mais complexas, com grandes números de átomos, além de possuírem grande simplicidade computacional (MARQUES e BOTTI).

3.4 Benefícios do DFT e perspectivas futuras.

Sem dúvida, a teoria DFT se tornou promissora, não só para a Física e Química, como para outras áreas relacionadas à nanotecnologia, a biotecnologia, engenharia de materiais, Biologia, etc. Linhas de pesquisa, como a de Física do Estado Sólido no estudo de metais, semicondutores, e cristais, que já estavam em alta na década de 60, puderam ser beneficiadas ainda mais, através da implementação da DFT na química computacional, possibilitando realizar simulações de átomos, moléculas ou sólidos, facilitando o estudo qualitativo dos compostos.

No entanto, como não há um padrão universal que defina o potencial de correlação e troca, o DFT se tornou uma teoria, apesar de reconhecida mundialmente, muito subjetiva, por conter várias abordagens em um mesmo problema, o que seria um ponto a melhorar. Hoje, existem grupos que pesquisam um modo de universalizar o potencial de correlação e troca, para torna a teoria mais objetiva e consistente.

4 MAPEAMENTO ELETRÔNICO VIA SIMULAÇÃO DFT

4.1 Procedimentos Iniciais

Após um estudo resumido sobre o DFT, podemos aplicá-la, na prática, para mapear regiões de probabilidade eletrônica em compostos iônicos, covalentes e moleculares, possibilitando-nos observar especificidades nessas regiões em cada tipo de ligação química.

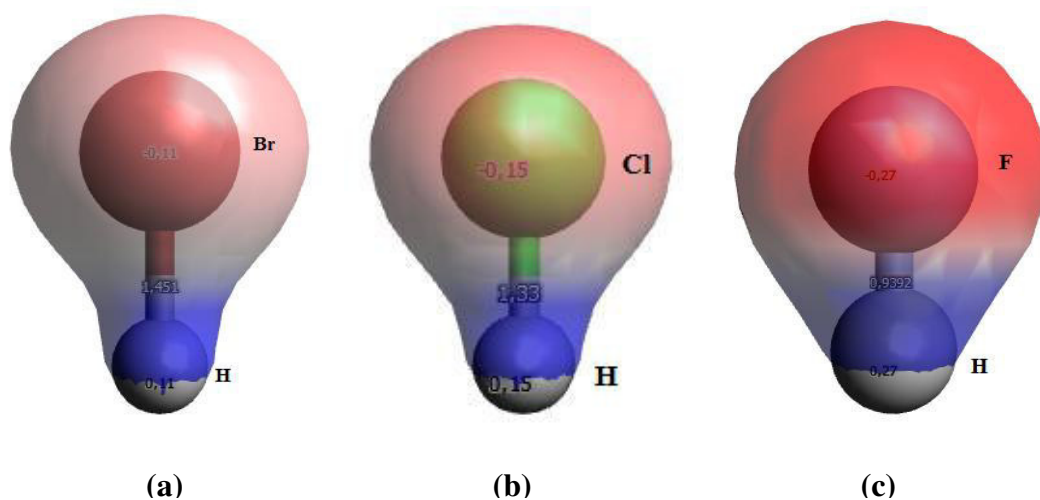
Para que seja possível o cálculo da probabilidade eletrônica primeiramente é preciso modelar os compostos em estudo, para tal, utilizamos o *software* Avogadro, onde construímos, de fato, cada composto, na qual sua geometria tridimensional será otimizada, minimizando sua energia. Além disso, analisaremos as distâncias interatômicas de cada composto, mostrando como elas variam de acordo com os valores da eletronegatividade de cada elemento envolvido na ligação, de modo que possamos relacionar o método DFT sugerido com a teoria de Pauling. Calcularemos, ainda, as cargas parciais de cada átomo nas ligações polares realizadas, baseados na análise populacional de Mülliken. Durante o procedimento descrito de modelagem tridimensional dos compostos e cálculos de outras variáveis importantes no estudo, foram adicionados os seguintes parâmetros ao programa Gaussian 09: **#n B3LYP/6-31G(d) SP Pop=Reg formcheck**, na qual representam um método híbrido (GGA e LDA), e conjuntos específicos de funções base necessários para definir os cálculos de densidade eletrônica. Por fim, selecionamos a superfície que queremos mapear, no caso aqui será toda a molécula, tendo em vista o número de átomos reduzido, e iniciamos o cálculo da probabilidade eletrônica.

Decidimos separar as simulações por tipo de ligação, ou seja, em cada tópico iremos analisar como a região eletrônica mapeada se comporta naquele tipo específico de ligação química considerada. Ao final das seções, faremos um resumo geral, sintetizando as principais características observadas nas simulações.

4.2 Regiões Eletrônicas de Ligações Covalentes Polares

Inicialmente, para mapear as regiões eletrônicas, vamos analisar os compostos HCl, HBr e HF, a fim de descrever as relações entre as densidades eletrônicas, as distâncias interatômicas e os valores de $\Delta\chi$.

Figura 7 – Densidades eletrônicas, cargas atômicas de Mülliken e respectivas distâncias interatômicas do (a) HBr, (b) HCl e (c) HF.



Podemos notar, pela figura 7, que as densidades eletrônicas nos elementos mais eletronegativos são maiores, sendo destacadas pelas regiões em vermelho. Já nas regiões em azul, onde as densidades eletrônicas são menores, ficam os elementos menos eletronegativos, ou mais eletropositivos, o que evidencia a existência de uma diferença de eletronegatividade considerável. Além disso, conseguimos detectar uma relação direta entre os valores das distâncias interatômicas e das cargas parciais de Mülliken com as diferenças de eletronegatividade ($\Delta\chi$) de cada composto, através da tabela 2.

Tabela 2 - Relação entre as diferenças de eletronegatividade ($\Delta\chi$), as distâncias interatômicas e as cargas parciais de Mülliken.

COMPOSTO	DISTÂNCIA INTERATÔMICA (Å)	CARGA PARCIAL DE MÜLLIKEN	DIFERENÇA DE ELETRONEGATIVIDADE ($\Delta\chi$)
HBr	1,451	-0,11 (Br)	$\Delta\chi_{HBr} = 0,7$
HCl	1,330	-0,15 (Cl)	$\Delta\chi_{HCl} = 0,9$
HF	0,939	-0,27 (F)	$\Delta\chi_{HF} = 1,9$

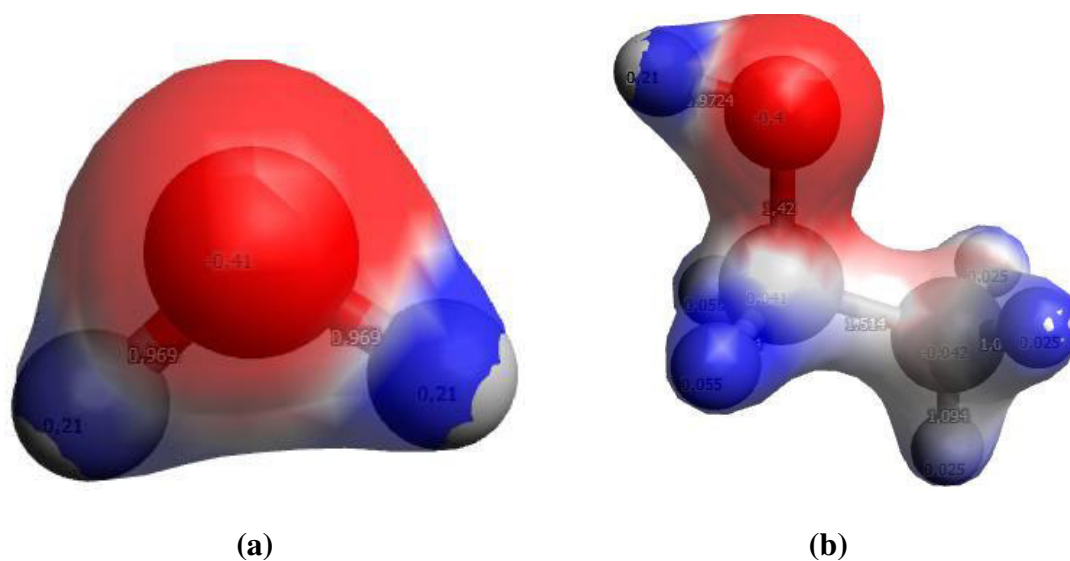
De acordo com a tabela 2, notamos que quanto maior for a diferença de eletronegatividade ($\Delta\chi$) menor será a distância interatômica, o que podemos concluir que a força de atração entre os elementos será maior. Este fato é evidenciado pelo valor das cargas parciais adquiridos pelos átomos que se ligam ao hidrogênio, ou seja, na medida em que as cargas aumentam o comprimento da ligação diminui.

Ainda na questão das densidades eletrônicas, verificamos, pela figura 6, que há características estruturais, ou estéticas, bem visíveis como, por exemplo, a tendência de formação de “cinturas” mais finas nos espaços interatômicos dos compostos com $\Delta\chi$ menor, onde não há um deslocamento considerável da densidade eletrônica, já nos compostos com maior $\Delta\chi$, as “cinturas” vão diminuindo, como se a densidade eletrônica se deslocasse cada vez mais para o elemento mais eletronegativo, até que a continuidade da região se rompa. Além disso, notamos diferenciação de intensidade de coloração, partindo de um vermelho fraco para o forte na medida em que $\Delta\chi$ aumenta. Por fim, a densidade eletrônica se apresenta de forma contínua, se estendendo sobre todo o composto.

É importante notarmos que o HCl, segundo a tabela 1, deveria ser um composto iônico, de acordo com o valor de $\Delta\chi = 1,9$. No entanto, com o auxílio da simulação, observamos que se trata de uma ligação covalente polar.

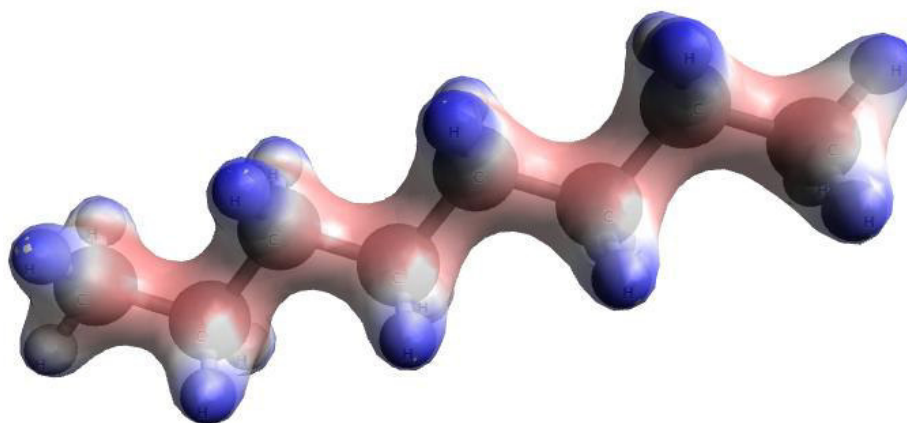
Vamos observar a densidade eletrônica de alguns compostos moleculares relativamente maiores.

Figura 8 - Densidades Eletrônicas da água (a) e do álcool (b)



Com as densidades eletrônicas visualizadas na figura 8, podemos constatar a miscibilidade entre a água e o álcool. A água é uma molécula totalmente covalente polar, onde o oxigênio possui carga parcial negativa maior que as cargas parciais positivas dos hidrogênios, e o álcool é uma molécula de característica mista, isto é, parte polar e uma parte apolar. Na região do grupo etila (C_2H_5) notamos uma densidade eletrônica simétrica e uniforme, caracterizando-se como covalente apolar. Já na região do grupo hidroxila (OH), a densidade eletrônica se apresenta assimétrica em relação à molécula com diferença acentuada na coloração caracterizando uma região polar. De fato, essa região polar do álcool é que interage com as moléculas de água através das pontes de hidrogênio, onde os átomos de hidrogênio, de polaridade positiva, se ligam aos átomos de oxigênio do álcool, de polaridade negativa. Isso explica, também, a miscibilidade entre a gasolina (apolar) e o álcool. Neste caso, o grupo etila do álcool é que interage com a gasolina, misturando-se. A figura 9 mostra a densidade eletrônica da gasolina, evidenciando sua apolaridade.

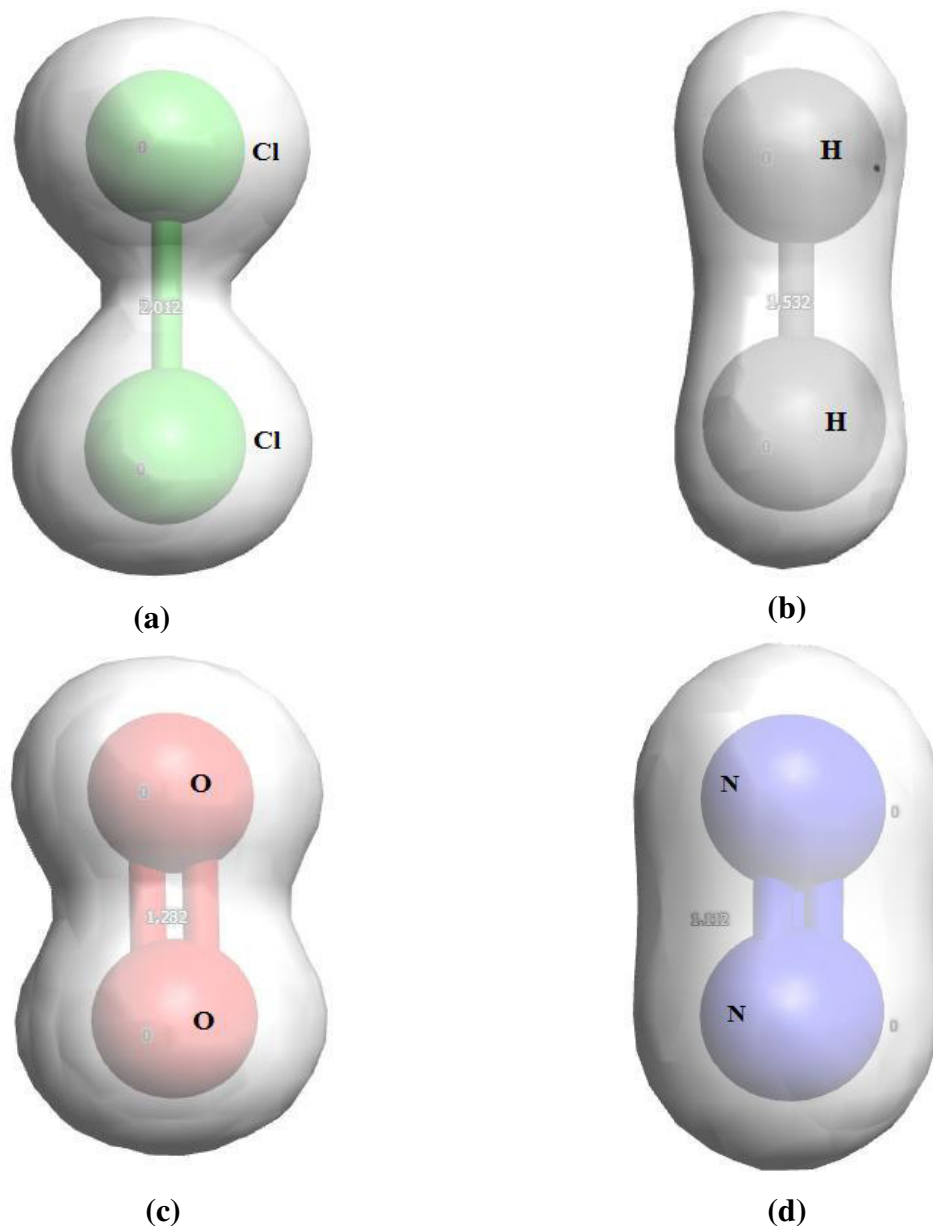
Figura 9 - Densidade Eletrônica da Gasolina C_8H_{18}



Comparando as densidades eletrônicas da gasolina com o do grupo etila do álcool, podemos concluir que eles são miscíveis, pois ambos são apolares.

4.3 Regiões eletrônicas de Ligações Covalentes Apolares

Nesta seção, vamos observar como se apresentam as densidades eletrônicas dos compostos covalentes apolares. Geralmente, as moléculas apolares, são constituídos por elementos iguais, com $\Delta\chi = 0$. Portanto, foram realizadas as simulações dos seguintes compostos binários: H_2 , N_2 , O_2 e Cl_2 , ilustradas na figura 10.

Figura 10- Densidades eletrônicas de (a) Cl_2 , (b) H_2 , (c) O_2 e (d) N_2 .

As densidades eletrônicas dos compostos apolares são bem uniformes e de coloração única, o que comprova a inexistência de cargas parciais, além de os próprios cálculos evidenciarem isso. A questão estrutural das regiões eletrônicas também tem forte influência aqui. Nas ligações simples, como as do Cl_2 e H_2 , notamos uma “cintura” acentuada durante o comprimento da ligação, principalmente no Cl_2 . Essa acentuação vai diminuindo de acordo com o aumento da ordem das ligações, da simples até a tripla. Observando os comprimentos

das ligações observamos que aquelas de 2^a e 3^a ordem, ou duplas e triplas, possuem comprimento menor, evidenciando uma maior atração entre os elementos devido à maior quantidade de elétrons envolvidos na ligação, como visto na tabela 3.

Tabela 3 - Relação entre a ordem da ligação e as distâncias interatômicas dos gases com ligações apolares.

Composto	Distância Interatômica (Å)	Ordem da Ligação
Gás Cloro (Cl_2)	2,102	1 ^a
Gás Hidrogênio (H_2)	1,532	1 ^a
Gás Oxigênio (O_2)	1,282	2 ^a
Gás Nitrogênio (N_2)	1,112	3 ^a

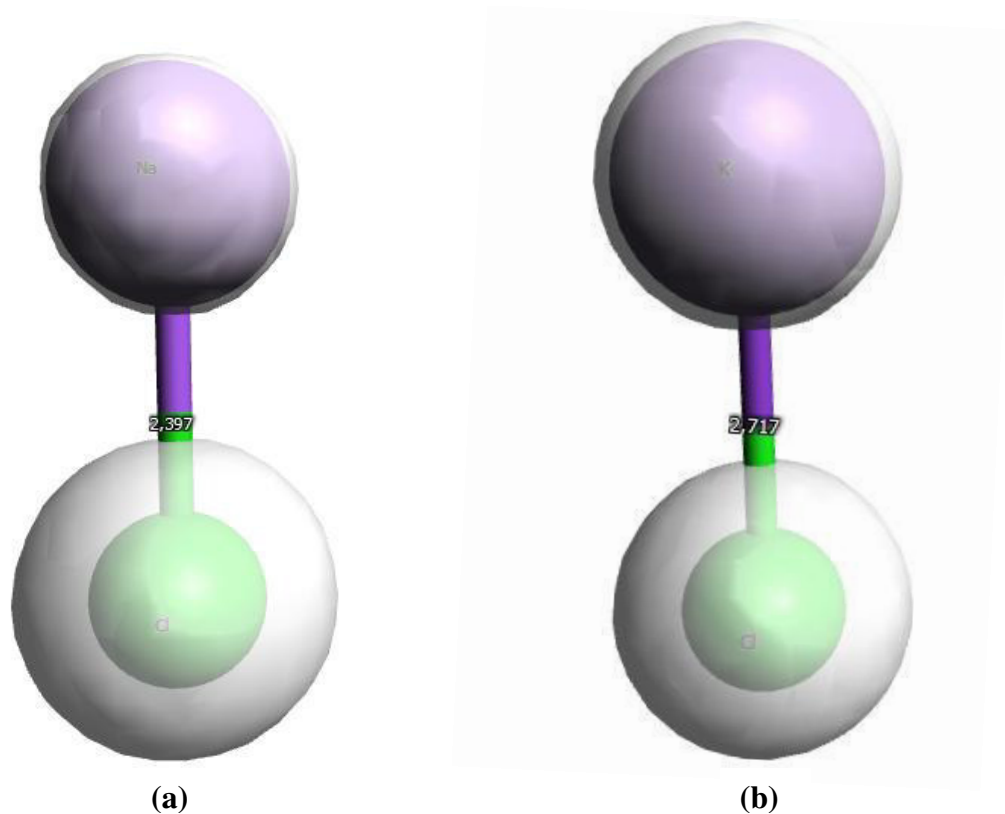
A questão da simetria da região eletrônica também se mostra como uma característica peculiar presentes nesses tipos de ligações, simetria em relação ao eixo que contém o comprimento da ligação e os elementos.

Compostos hidrocarbonetos e alguns compostos orgânicos oxigenados são, em geral, moléculas apolares, como os lipídios, glicose, gasolina, etc.

4.4 Regiões Eletrônicas de Ligações Iônicas

Analisaremos dois sais bastante conhecidos, *NaCl* e *KCl*, cloreto de sódio e cloreto de potássio, respectivamente.

Figura 11 - Densidades eletrônicas e comprimentos do ligação de NaCl (a) e KCl (b)



Na figura 11, ficou evidenciado que a densidade eletrônica é descontínua, diferentemente das covalentes, que eram contínuas. A região eletrônica é maior no elemento mais eletronegativo, no qual ganha o elétron de valência do elemento menos eletronegativo. Quem perdeu o elétron possui uma densidade eletrônica superficial, limitando-se ao próprio átomo em si. Já quem ganhou, possui uma densidade bem mais além dos seus limites atômicos, justificado pelo ganho desse elétron.

Tudo isso caracteriza uma ligação iônica, pois há formação de íons, já que um elemento ganha e outro perde elétron. A questão da distância interatômica não é muito

relevante, pois a ligação iônica, como já vimos, tem natureza eletrostática, portanto, a distância aí estabelecida é apenas para mostrar a descontinuidade da região eletrônica. Quanto aos valores de $\Delta\chi$ temos, no caso do NaCl, $\Delta\chi = 2,1$, e para o KCl, $\Delta\chi = 2,2$, satisfazendo a tabela 1.

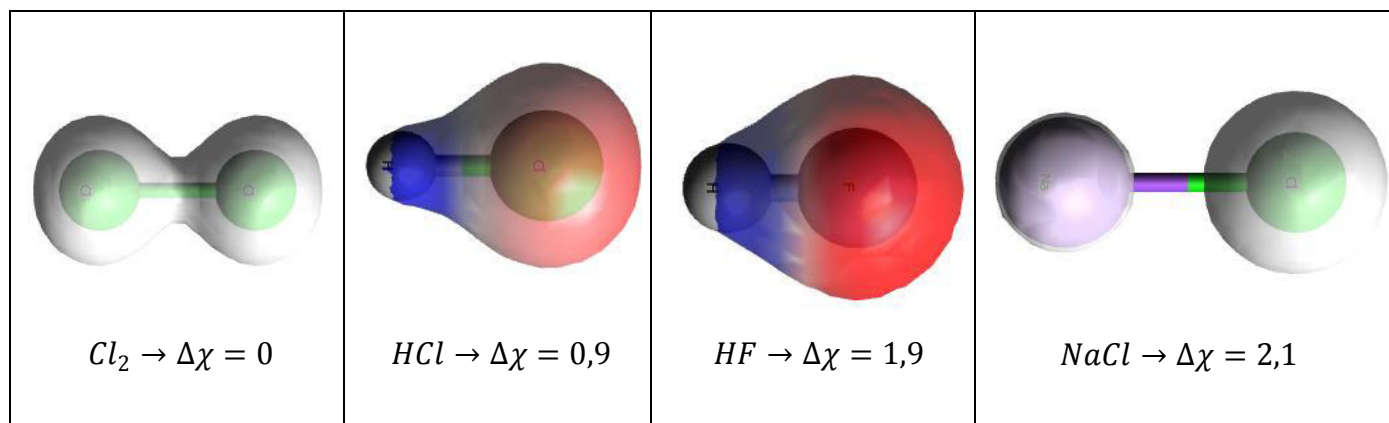
4.5 Conclusão

Diante das evidências constatadas nas simulações acima, podemos listar, em suma, as características peculiares de cada ligação química de acordo com sua densidade eletrônica

Para covalente polar, a densidade eletrônica se apresenta de maneira contínua e assimétrica em relação à molécula, combinada à diferença de coloração entre a região positiva (menos eletronegativa) e a negativa (mais eletronegativa). Na medida em que os $\Delta\chi$ aumentam, a coloração da região mais eletronegativa vai se intensificando. Já para a covalente apolar, observamos que a densidade deve ser contínua e simétrica em relação à molécula, combinada à uniformidade de cores, pois não há formação de pólos. Além disso, vimos que a questão estética da nuvem eletrônica também é influenciada pela ordem das ligações, afinando-se na região interatômica nas ligações simples e perdendo essa característica à medida que a ordem das ligações vai aumentando, devido ao maior número de elétrons envolvidos nas ligações de duplas e triplas. Por fim, nas ligações iônicas, notamos uma densidade descontínua e assimétrica entre os elementos, comprovando a formação de íons, ânions, com maior densidade eletrônica e cátions com menor densidade.

De maneira sintética, podemos organizar uma ilustração mostrando as fronteiras existentes entre os tipos de ligação tendo como referência as densidades eletrônicas, como mostra a tabela 4.

Tabela 4 - Variação gradativa dos tipos de ligações de acordo com a densidade eletrônica e os valores de $\Delta\chi$ correspondentes.



Podemos concluir também que, somente os valores de $\Delta\chi$ não são suficientes para assegurarmos que tipo de ligação ocorre naquele composto. O mapeamento eletrônico nos mostra com clareza o tipo de ligação que estamos lidando, além de auxiliar nas determinações das características macroscópicas desses compostos como a miscibilidade, por exemplo.

5 PROPOSTA DE APLICAÇÃO DO DFT NO ENSINO

Diante do exposto no capítulo anterior, seria interessante aplicarmos tal metodologia como ferramenta auxiliar no ensino, tanto médio como superior. A seguir, iremos propor um modelo de aula onde possamos utilizar o *software* de simulação da DFT como uma extensão do ensino convencional dentro de sala de aula.

5.1 Justificativas

Nos dias atuais, o ensino brasileiro é guiado pelas Leis de Diretrizes e Bases da Educação (LDB , 1996) e pelos Parâmetros Curriculares Nacionais (NACIONAIS, 1999), os quais dão diretrizes e fundamentos para o exercício do ensino no Brasil. Portanto, toda e qualquer atividade educacional deverá, em princípio, ser balizada e condicionada pelas normas estabelecidas na LDB/96 e pelos princípios filosóficos dos PCN's.

A LDB/96 nos fala, em seu capítulo II, seção IV, artigos 35 e 36, à respeito, especificamente, do ensino médio onde, em seu artigo 35, diz:

Art. 35. O ensino médio, etapa final da educação básica, com duração mínima de três anos, terá como finalidades:

I - a consolidação e o aprofundamento dos conhecimentos adquiridos no ensino fundamental, possibilitando o prosseguimento de estudos;

II - a preparação básica para o trabalho e a cidadania do educando, para continuar aprendendo, de modo a ser capaz de se adaptar com flexibilidade a novas condições de ocupação ou aperfeiçoamento posteriores;

III - o aprimoramento do educando como pessoa humana, incluindo a formação ética e o desenvolvimento da autonomia intelectual e do pensamento crítico;

IV - a compreensão dos fundamentos científico-tecnológicos dos processos produtivos, relacionando a teoria com a prática, no ensino de cada disciplina. (LDB , 1996)

No inciso IV vemos a preocupação da LDB/96 em sincronizar a teoria aprendida em sala com a prática vivenciada por cada aluno no cotidiano, despertando-os a curiosidade e o interesse através da aplicabilidade dos conceitos em tarefas rotineiras, comuns no nosso dia-a-dia. Já o artigo 36, inciso II, trata das metodologias do ensino e de avaliação, no qual devem ser adotadas de maneira que estimulem a iniciativa dos estudantes (LDB , 1996), isto é, que proporcione uma maior liberdade de pensamento crítico podendo opinar, interferir diretamente na aula dando sugestões ou que o aluno possa investigar problemas atuais presentes no seu cotidiano, apresentando soluções dentro do contexto da aula ministrada.

Os PCN's tratam de quais habilidades devem ser desenvolvidas com o ensino de uma determinada disciplina e qual o sentido, ou objetivo, do seu aprendizado. Especificamente no ensino de Física, os PCN's nos diz:

Para o Ensino Médio meramente propedêutico atual, disciplinas científicas, como a Física, têm omitido os desenvolvimentos realizados durante o século XX e tratam de maneira enciclopédica e excessivamente dedutiva os conteúdos tradicionais. Para uma educação com o sentido que se deseja imprimir, só uma permanente revisão do que será tratado nas disciplinas garantirá atualização com o avanço do conhecimento científico e, em parte, com sua incorporação tecnológica. Como cada ciência, que dá nome a cada disciplina, deve também tratar das dimensões tecnológicas a ela correlatas, isso exigirá uma atualização de conteúdos ainda mais ágil, pois as aplicações práticas têm um ritmo de transformação ainda maior que o da produção científica. (NACIONAIS, 1999)

Notamos neste trecho que há uma preocupação significativa no que se refere à atualização da grade curricular do ensino básico brasileiro, por proporcionar uma melhor preparação técnico-científico baseados em conceitos contemporâneos, possibilitando uma análise crítica mais precisa, e, a proposição de soluções de problemas utilizando ferramentas tecnológicas mais modernas e eficientes. Portanto, é mais do que necessário a implementação de novas metodologias de ensino juntamente com a atualização das grades curriculares do ensino básico brasileiro.

5.2 Proposta

Este trabalho trás como proposta de inserção das simulações computacionais utilizando a teoria DFT, um modelo de aula que sirva como uma extensão da sala de aula, por exemplo, um laboratório de informática ou de ciências, desde que esteja amparado com um número mínimo necessário de computadores que sirva à todos os alunos. O professor seria o tutor do programa à ser utilizado, instruindo os alunos quais os principais comandos à serem executados, como montar as moléculas, como inserir os parâmetros que irão realizar os cálculos da densidade eletrônica e como visualizá-las. Para isso, é interessante que o tutor explique, pelo menos de maneira qualitativa, a teoria por trás dessas simulações. Que Física explica os cálculos dessas probabilidades de densidade, os fatores históricos e quais cientistas da época criaram essa teoria. Dessa maneira os alunos entrarão em uma Física totalmente nova que gerará uma excitação e curiosidade muito grande, o que abrirá espaço para novos questionamentos e desenvolver uma espécie de debate, tanto entre professor e aluno, como entre os próprios alunos, tornando a aula mais dinâmica e interdisciplinar, pois não se resumirá apenas à Física ou Química, mas se estenderá para outras áreas do conhecimento como a Filosofia e História, por exemplo. A partir do debate, o tutor pode até solicitar uma pesquisa sobre a história do surgimento da Física Quântica e mostrar os principais precursores da teoria quântica no mundo.

Após uma análise teórica do assunto, o tutor passaria para a prática, onde ele escolheria alguns compostos simples para que os alunos o construíssem através do *software* Avogadro. O trabalho poderia até ser realizado em pares nos computadores, ficaria à critério do tutor. Após a modelagem computacional, os alunos estabilizariam as moléculas, minimizando as energias para facilitar o cálculo de DFT, introduziriam os parâmetros para os cálculos das densidades no Gaussian, já devidamente instalado no computador, e executariam os cálculos através de comandos no *prompt* de comando. Em seguida, os alunos voltariam ao Avogadro e visualizariam as densidades eletrônicas dos compostos construídos. Todos esses procedimentos são bastante simples de serem executados, bastando uma orientação clara do tutor à frente, e atenção por parte dos alunos.

Ao final, poderia ser elaborada uma espécie de relatório, como conclusão às observações das densidades eletrônicas, onde o aluno poderá descrever as características qualitativas das regiões eletrônicas dos compostos em estudo, classificando em qual tipo de ligação química é. O tutor pode, também, elaborar um questionário referente às diferenças de densidades eletrônicas entre as moléculas como, por exemplo, o porquê uma é contínua e a outra é descontínua, ou o porque uma tem distinção de cores e a outra é uniforme. Seria disponível uma tabela com os valores de eletronegatividade dos elementos, onde os alunos poderiam anotar os $\Delta\chi$ de cada composto, fazendo uma relação entre as densidades e esses valores.

Tudo isso seria organizado em um plano de aula onde seriam avaliados alguns aspectos importantes como:

- As habilidades dos alunos no manuseio de computadores;
- A interação com o assunto novo ministrado;
- Organização e elaboração de dados;
- A capacidade crítica de interpretar resultados obtidos;
- Avaliar o real aprendizado com a prática realizada.

Porém, para que o aluno aproveite de maneira satisfatória a aula, ele deverá atender alguns pré-requisitos básicos, tais como conhecimento básico de química e experiência no uso de computadores, no qual lhe dará bem mais agilidade na execução dos procedimentos.

6 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS

Podemos concluir que as análises de densidades eletrônicas através de simulações computacionais baseadas em cálculos utilizando o formalismo DFT é bastante promissora e interessante. Quando aplicado ao ensino se torna uma poderosa ferramenta na implementação de assuntos da ciência contemporânea em sala de aula, principalmente do ensino médio, onde os alunos tem pouco acesso à assuntos atuais de Física e Química. Vimos que é possível realizar comparações entre a teoria de Linus Pauling, para explicar as configurações dos compostos químicos formados, e a teoria do DFT através dos cálculos de probabilidades de densidade eletrônica. Alguns compostos que seriam predominantemente iônicos, por exemplo, são, na verdade, covalentes polares.

Há algumas peculiaridades nas densidades eletrônicas para cada tipo de ligação química, podendo, assim, caracterizá-los de acordo com tais especificidades. Tendo em vista as simulações, é possível, ao aluno, observar, além das regiões eletrônicas, outras variáveis do sistema, como as apresentadas aqui: distâncias interatômicas e os valores das cargas parciais; bem como as relações que podem ser estabelecidas entre elas e as densidades eletrônicas.

Como perspectivas futuras podemos aplicar as técnicas DFT para implementar cálculos de outras variáveis do sistema como energia de ionização das moléculas, modos normais de vibração e outras propriedades físico-químicas da matéria.

Por fim, as vantagens que o ensino básico poderá adquirir com essas novas metodologias de ensino são absurdamente enormes. O ensino brasileiro precisa de renovação, saindo daquele modelo educacional estático e vinculados apenas à livros didáticos. É necessário que haja uma modernização no modo de ensinar, despertando mais atenção e interesse por parte dos alunos. Devemos aproveitar essa nova geração tecnológica e entrar em sintonia com seus interesses, de modo que possamos associar os estudos com a tecnologia.

Apesar das inúmeras vantagens oferecidas, o acesso à essas novas metodologias de ensino ainda é restrito. Infelizmente, o sistema público educacional carece de recursos financeiros, de modo que se torna quase que inviável a instalação de ferramentas básicas para o devido funcionamento da proposta aqui apresentada. Todavia, para que se torne viável a utilização de qualquer tipo de tecnologia à favor da educação, é preciso haver um melhor preparo do docente nos cursos de licenciatura nas universidades, modernizando-o através de

mudanças no ensino da própria instituição. Por parte do poder público, é necessário que haja um melhor e maior reconhecimento do trabalho docente, remunerando-o de maneira digna e oferecendo uma estrutura de trabalho com mais qualidade. Tudo isso com o objetivo final de melhorar o rendimento dos alunos em sala, aumentando sua auto-estima e incentivando-os a estudar mais e mais, construindo, assim, um futuro melhor para o Brasil e o mundo.

7 BIBLIOGRAFIA

ALTOÉ, A. O desenvolvimento histórico das novas tecnologias e seu emprego na educação, Maringá, 2005.

AMORIM DE SOUZA, I. M. O uso da tecnologia como facilitadora da aprendizagem do aluno na escola. **Revista Fórum identidades**, 2010.

BEZERRA, A. F. **Utilização da Química Computacional como ferramenta de auxílio no aprendizado dos conteúdos do ensino medio**. 3º Congresso Norte-Nordeste de ensino de química. Natal RN: [s.n.]. 2013.

CAPELLE, K. A bird's-eye view of density-functional theory. **Brazilian Journal of Physics**, 2006.

COMPADRE Resources and Services for Physics Education. **site da Compadre Resources and Services for Physics Education**. Disponível em: <<http://www.compadre.org/portal/Collections.cfm>>. Acesso em: 20 julho 2016.

FELTRE, R. **Química Geral 1**. São Paulo: Moderna, v. I, 2004.

FOGAÇA, J. <http://brasilecola.uol.com.br/quimica/hibridizacao-tipo-sp2.htm>. **Brasil escola**, 2016. Disponível em: <<http://brasilecola.uol.com.br/quimica/hibridizacao-tipo-sp2.htm>>. Acesso em: 23 Janeiro 2016.

FRANCISCO, P. S. Eletronegatividade. **Portal São Francisco**, 2016. Disponível em: <<http://www.portalsaofrancisco.com.br/alfa/propriedades-periodicas-dos-elementos-quimicos/eletronegatividade.php>>. Acesso em: 23 Janeiro 2016.

GEOVANNY, J. Quimitrônica. **site de Quimitrônica**, 2012. Disponível em: <<http://connectquimica.blogspot.com.br/2012/12/ligacao-ionica.html>>. Acesso em: 18 julho 2016.

KOTZ, J. C.; TREICHEL, P. M.; WEAVER, G. C. **Química Geral e reações químicas**. 6ª Edição. ed. São Paulo: Cengage Learning, v. I, 2010.

LDB. **Lei de Diretrizes e Bases da Educação Nacional**, Brasília, p. 64, 1996. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/L9394.htm>. Acesso em: 15 junho 2016.

MARQUES, M. A. L.; BOTTI, S. O que é e para que serve a Teoria dos Funcionais da Densidade?

NACIONAIS, P. C. **Parâmetros Curriculares Nacionais**. Brasília: [s.n.], 1999.

PENA, G. S. Ligações Químicas;. **Site de Geocities**. Disponível em: <<http://www.geocities.ws/Penna100/ligacoes.htm>>. Acesso em: 23 Janeiro 2016.

PERUZZO, F. M.; CANTO, E. L. D. **Química na abordagem do cotidiano**. 4ª Edição. ed. São Paulo: Moderna, v. I, 2006.

PHET Interactive Simulations. **https://phet.colorado.edu/pt_BR/**, 2016. Acesso em: 2016.

SILVEIRA JUCÁ, S. C. A relevância dos softwares educativos na educação profissional. **Ciências e Cognição**, Fortaleza, 12 junho 2006.

STOTTS, H. D.; CONCEIÇÃO, J. Visualizing Bond Types with Electron Density Models: How Informative is Electronegativity? **AMERICAN JOURNAL OF UNDERGRADUATE RESEARCH**, 4 Abril 2006.

VIANA, H. M. **Apostila de Química I**, 1999. Disponível em: <http://community.fortunecity.ws/tattooine/excession/177/ap_org1_v99b.html>. Acesso em: 23 Janeiro 2016.

WEIRICH URBAN, M. J. Distribuição eletrônica (diagrama) de Pauling. **Química Geral**, 2014. Disponível em: <<http://www.quimicageral.com.br/>>. Acesso em: 23 Janeiro 2016.

