



ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Unidade 2

LIGAÇÕES QUÍMICAS

PMT 3100 - Fundamentos de Ciência e Engenharia dos Materiais
1º semestre de 2017

...esta Unidade não será tratada em aula expositiva... ...mas **atenção**, é conteúdo da disciplina !

2

O conteúdo desta Unidade não será tratado em aula expositiva, uma vez que constituía parte do programa de Química que vocês estudaram para a realização do vestibular, como pode ser visto aí ao lado...

QUÍMICA

A Química exerce um relevante papel no desenvolvimento científico, tecnológico, econômico e social do mundo moderno. Neste sentido, é de fundamental importância que o estudante do Ensino Médio compreenda as transformações químicas que ocorrem no mundo físico, de maneira a poder avaliar criticamente fatos do cotidiano e informações recebidas por diversas fontes de divulgação do conhecimento, tornando-se capaz de tomar decisões enquanto indivíduo e cidadão.

Desse modo, considera-se importante que, em vez de memorização extensa, o candidato demonstre capacidade de observar e descrever fenômenos e de formular para eles modelos explicativos, relacionando os materiais e as transformações químicas ao sistema produtivo e ao meio ambiente. Na sequência, são apresentadas

volume, temperatura e quantidade de matéria.

As relações de massa e de volume, assim como os cálculos estequiométricos, deverão ser encarados como consequências diretas da existência de átomos, que tomam parte em proporções definidas na constituição das substâncias.

No tocante à Química Orgânica, espera-se que o candidato tenha a capacidade de reconhecer grupos funcionais e de entender os principais tipos de reações, sabendo aplicá-los aos compostos mais simples. Considera-se importante o conhecimento das propriedades e dos usos de algumas substâncias relevantes para a atividade humana, em especial, das substâncias de importância industrial (petróleo, gás natural, álcoois, sabões e detergentes, macromoléculas naturais e sintéticas).

A experimentação, tanto a realizada em âmbito estrito de laboratório, quanto a realizada de maneira

balanceamento de reações, inclusive de oxirredução, constitui requisito importante para a realização de cálculos estequiométricos. Para este fim, também o conhecimento das leis dos gases é fundamental, uma vez que muitas reações envolvem substâncias nesse estado físico.

1.1. Reconhecimento das transformações químicas: mudança de cor, formação/desaparecimento de sólidos numa solução, absorção/liberação de energia, desprendimento de gases.

1.2. Interpretação das transformações químicas:

1.2.1. **Evolução do modelo atômico: do modelo corpuscular de Dalton ao modelo de Rutherford-Bohr.**

1.2.2. Átomos e moléculas: número atômico, número de massa, isótopos, massa molar e constante de Avogadro.

1.2.3. Reações químicas.

1.3. Representação das transformações químicas:

1.3.1. Representação simbólica dos elementos e substâncias.

...esta Unidade não será tratada em aula expositiva... ...mas **atenção**, é conteúdo da disciplina !

3

...e aí ao lado
também...

A seguir, vai um
conjunto de slides
sobre os conteúdos
desta Unidade.

Caso necessário,
você poderá tirar
qualquer dúvida a
respeito com seu
professor !

2.1. Elementos e suas substâncias

2.1.1. A tabela periódica: reatividade dos metais alcalinos, metais alcalinoterrosos e halogênios.

2.1.2. Estados físicos da matéria – mudanças de estado.

2.1.3. Separação de componentes de mistura: filtração, decantação, destilação simples e fracionada, cristalização e cromatografia em papel.

2.2. Metais

2.2.1. Alumínio, cobre e ferro: ocorrência, obtenção industrial, propriedades e utilização.

2.2.2. Ligas: latão, bronze e aço.

2.2.3. **Ligação metálica.**

2.3. Substâncias iônicas

2.3.1. Principais compostos dos grupos: cloreto, carbonato, sulfato, nitrato e fosfato e suas aplicações.

2.3.2. **Ligação iônica.**

2.4. Substâncias moleculares

2.4.1. Hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, cloro, amônia: propriedades e usos.

2.4.2. **Ligação covalente.**

2.4.3. **Polaridade das ligações.**

2.4.4. **Interações intermoleculares: van der Waals e ligação de hidrogênio.**

Como sua capacidade de dissolver substâncias, seu calor de vaporização e seu calor específico, devem servir de base para o entendimento de sua importância na Terra e das medidas que podem ser tomadas para aumentar sua disponibilidade. As propriedades de ácidos e bases precisam ser conhecidas para permitir distinguir essas substâncias entre si e de outras. A ação de ácidos, inclusive de ácidos oxidantes, sobre alguns metais, é de grande importância.

3.1. Estrutura da água, propriedades, importância para a vida e seu ciclo na natureza

3.2. Interações da água com outras substâncias

3.2.1. Processo de dissolução, curvas de solubilidade.

3.2.2. Concentrações (percentagem, ppm, g/L, mol/L).

3.2.3. Aspectos qualitativos dos efeitos do soluto nas seguintes propriedades da água: pressão de vapor, temperatura de congelamento, temperatura de ebulição e pressão osmótica.

3.3. Estado coloidal

3.3.1. Caracterização e propriedades.

3.3.2. Aplicações práticas.

dos fatores que a desencadeiam e considerado essencial. Espera-se do candidato a capacidade de realização de cálculos simples envolvendo constantes de equilíbrio.

4.1. Velocidade das transformações químicas

4.1.1. Fatores que influenciam a velocidade da reação.

4.1.2. Colisões moleculares. Energia de ativação.

4.2. Equilíbrio em transformações químicas

4.2.1. Caracterização macroscópica e microscópica (dinâmica) do estado de equilíbrio.

4.2.2. Constante de equilíbrio.

4.2.3. Perturbação do equilíbrio.

4.2.4. Produto iônico da água, pH.

4.2.5. Equilíbrios em solução envolvendo ácidos, bases e sais.

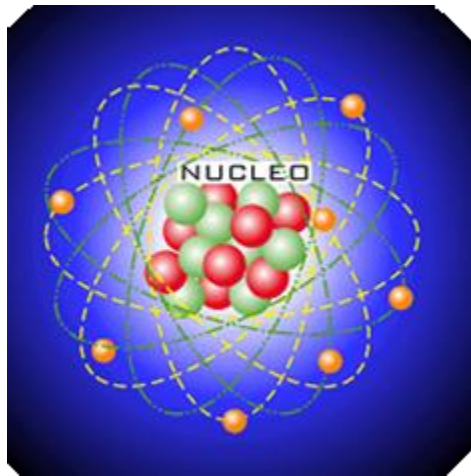
5. ENERGIA NAS TRANSFORMAÇÕES QUÍMICAS

A compreensão das manifestações de calor que acompanham transformações químicas, incluindo-se a fusão, a vaporização e a dissolução, é essencial. Assim, é importante saber calcular a variação de entalpia numa transformação

Conceitos Fundamentais

O átomo

Átomo de oxigênio



-  Próton $\oplus$
-  Nêutron
-  Elétron $\ominus$

$$A \cong Z + N$$

$$16 = 8 + 8$$

onde :

A = massa atômica

Z = número atômico $\equiv$ nº de prótons

N = nº de nêutrons

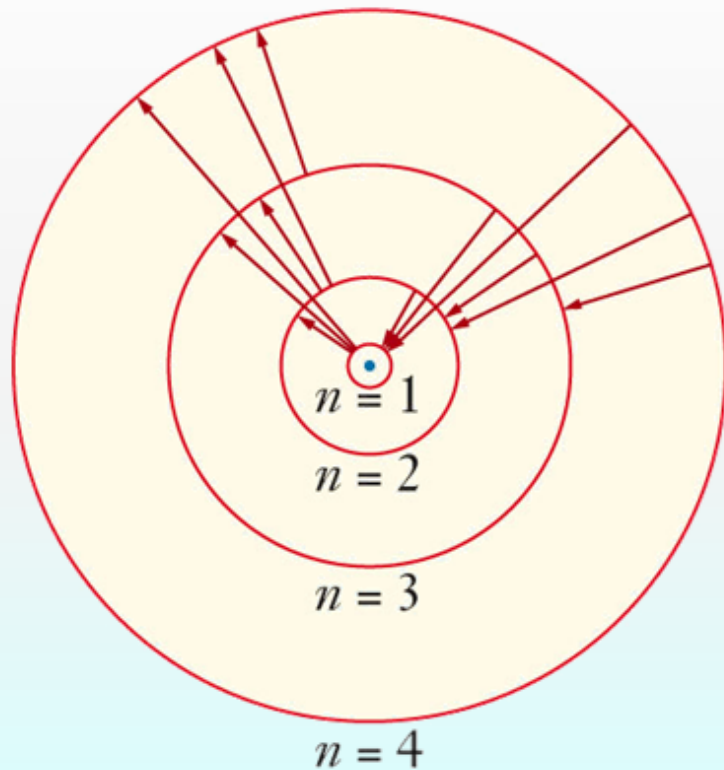


- ✓ Cada **átomo** é composto por:
 - **núcleo** → **prótons** (Z) e **nêutrons** (N).
 - **elétrons**, que circundam o núcleo.
- ✓ **Elétrons** e **prótons** são carregados eletricamente.
 - **Elétrons** tem carga negativa; **prótons** tem carga positiva; **nêutrons** não tem carga.
 - A magnitude da carga do **próton** (e do **elétron** também) é $1,602 \cdot 10^{-19} \text{C}$.
- ✓ As massas são muito pequenas:
 - **prótons** e **nêutrons** possuem massas quase iguais e que valem respectivamente $1,673 \times 10^{-27} \text{kg}$ e $1,675 \cdot 10^{-27} \text{kg}$.
 - **Elétrons** tem massa igual a $9,1095 \cdot 10^{-31} \text{kg}$.
- ✓ Cada **elemento** é caracterizado:
 - Pelo seu **número atômico** (Z) → número de **prótons** dentro do **núcleo**.
 - Pela sua **massa atômica** (A) → soma do número de **prótons** e do número de **nêutrons** dentro do **núcleo**.

MODELO ATÔMICO DE BOHR

- ✓ Elétrons giram em torno do núcleo em órbitas discretas e definidas, como planetas em torno de uma estrela.
- ✓ A posição de cada elétron em particular é mais ou menos bem definida em termos do seu orbital.
- ✓ As energias dos elétrons são quantizadas.
- ✓ Estados (ou níveis) de energia são separados por energias finitas.
- ✓ A mudança de estado (ou nível) de energia de um elétron é possível, com absorção ou emissão de energia.
 - ✓ **Absorção** → “salto quântico” para nível de maior energia → *energia absorvida corresponde à diferença de energia entre os dois níveis.*
 - ✓ **Emissão** → “salto quântico” para nível de menor energia → *energia emitida corresponde à diferença de energia entre os dois níveis.*

MODELO ATÔMICO DE BOHR



- ◆ Bohr model - electrons orbit the nucleus in stable orbits. Although not a completely accurate model, it can be used to explain absorption and emission.
- ◆ Electrons move from low energy to higher energy orbits by absorbing energy.
- ◆ Electrons move from high energy to lower energy orbits by emitting energy.
- ◆ Lower energy orbits are closer to the nucleus due to electrostatics.



- ✓ O modelo de Bohr é um misto de conceitos clássicos e quânticos que se revelou inadequado para explicar muitos aspectos da estrutura da matéria.
- ✓ Uma boa descrição, rápida e divertida, do modelo de Bohr pode ser encontrada no seguinte endereço: < <http://justlovechemistry.com/bohr-model/> >

MODELO MECÂNICO-ONDULATÓRIO (1)

This Bohr model was eventually found to have some significant limitations because of its inability to explain several phenomena involving electrons. A resolution was reached with a **wave-mechanical model**, in which the electron is considered to exhibit both wave-like and particle-like characteristics. With this model, an electron is no longer treated as a particle moving in a discrete orbital; rather, position is considered to be the probability of an electron's being at various locations around the nucleus. In other words, position is described by a probability distribution or electron cloud. Figure 2.3 compares Bohr and wave-mechanical models for the hydrogen atom. Both these models are used throughout the course of this book; the choice depends on which model allows the more simple explanation.

MODELO MECÂNICO-ONDULATÓRIO (2)

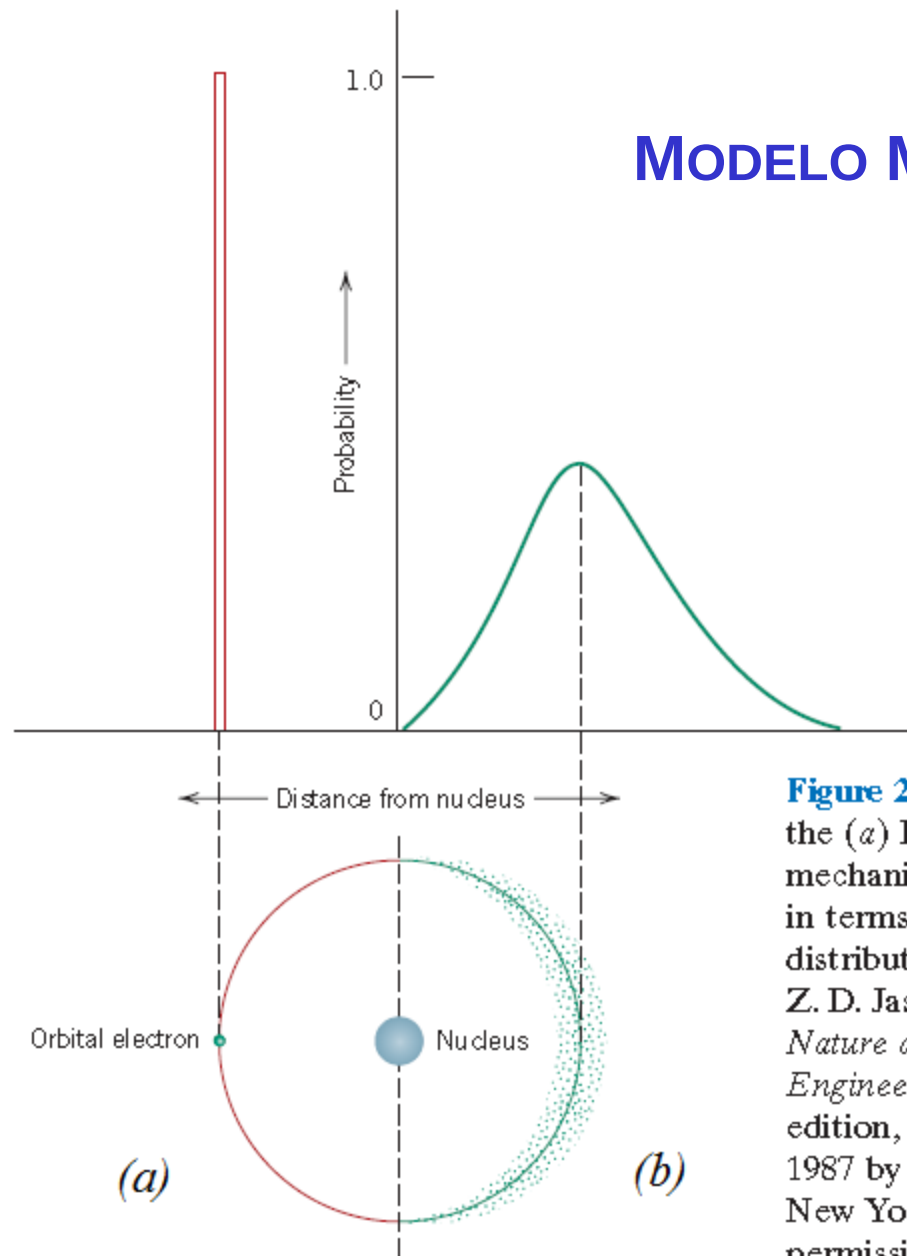


Figure 2.3 Comparison of the (a) Bohr and (b) wave-mechanical atom models in terms of electron distribution. (Adapted from Z. D. Jastrzebski, *The Nature and Properties of Engineering Materials*, 3rd edition, p. 4. Copyright © 1987 by John Wiley & Sons, New York. Reprinted by permission of John Wiley & Sons, Inc.)

Números Quânticos (1)

Using wave mechanics, every electron in an atom is characterized by four parameters called **quantum numbers**. The size, shape, and spatial orientation of an electron's probability density are specified by three of these quantum numbers. Furthermore, Bohr energy levels separate into electron subshells, and quantum numbers dictate the number of states within each subshell.

Shells are specified by a **principal quantum number n** , which may take on integral values beginning with unity; sometimes these shells are designated by the letters K , L , M , N , O , and so on, which correspond, respectively, to $n = 1, 2, 3, 4, 5, \dots$, as indicated in Table 2.1. Note also that this quantum number, and it only, is also associated with the Bohr model. This quantum number is related to the distance of an electron from the nucleus, or its position.

Números Quânticos (2)

The **second quantum number, l** , signifies the subshell, which is denoted by a lowercase letter—an s , p , d , or f ; it is related to the shape of the electron subshell. In addition, the number of these subshells is restricted by the magnitude of n . Allowable subshells for the several n values are also presented in Table 2.1.

The number of energy states for each subshell is determined by **the third quantum number, m_l** . For an s subshell, there is a single energy state, whereas for p , d , and f subshells, three, five, and seven states exist, respectively (Table 2.1). In the absence of an external magnetic field, the states within each subshell are identical.

Associated with each electron is a ***spin moment***, which must be oriented either up or down. Related to this spin moment is the **fourth quantum number, m_s** , for which two values are possible ($+\frac{1}{2}$ and $-\frac{1}{2}$), one for each of the spin orientations.

Thus, the Bohr model was further refined by wave mechanics, in which the introduction of three new quantum numbers gives rise to electron subshells within each shell. A comparison of these two models on this basis is illustrated, for the hydrogen atom, in Figures 2.2a and 2.2b.

Números Quânticos (3)

Table 2.1 The Number of Available Electron States in Some of the Electron Shells and Subshells

<i>Principal Quantum Number n</i>	<i>Shell Designation</i>	<i>Subshells</i>	<i>Number of States</i>	<i>Number of Electrons</i>	
				<i>Per Subshell</i>	<i>Per Shell</i>
1	<i>K</i>	<i>s</i>	1	2	2
2	<i>L</i>	<i>s</i>	1	2	8
		<i>p</i>	3	6	
3	<i>M</i>	<i>s</i>	1	2	18
		<i>p</i>	3	6	
		<i>d</i>	5	10	
4	<i>N</i>	<i>s</i>	1	2	32
		<i>p</i>	3	6	
		<i>d</i>	5	10	
		<i>f</i>	7	14	

Confronto entre os níveis de energia de elétrons segundo os modelos de Bohr e o mecânico-ondulatório (“wave-mechanical”)

13

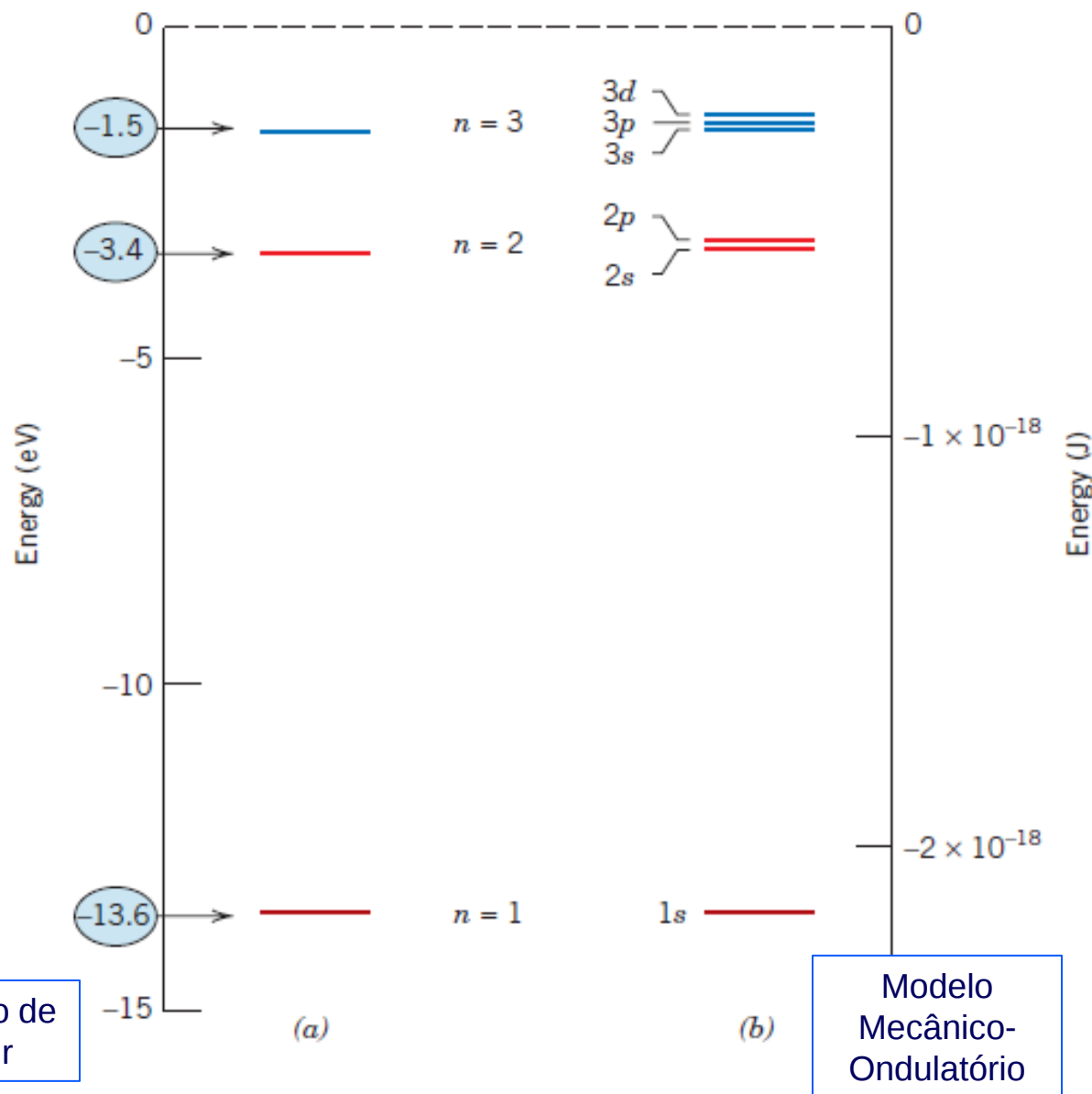


Figure 2.2 (a) The first three electron energy states for the Bohr hydrogen atom. (b) Electron energy states for the first three shells of the wave-mechanical hydrogen atom. (Adapted from W. G. Moffatt, G. W. Pearsall, and J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. I, *Structure*, p. 10. Copyright © 1964 by John Wiley & Sons, New York. Reprinted by permission of John Wiley & Sons, Inc.)

A complete energy level diagram for the various shells and subshells using the wave-mechanical model is shown in Figure 2.4. Several features of the diagram are worth noting. First, the smaller the principal quantum number, the lower the energy level; for example, the energy of a $1s$ state is less than that of a $2s$ state, which in turn is lower than the $3s$. Second, within each shell, the energy of a subshell level increases with the value of the l quantum number. For example, the energy of a $3d$ state is greater than a $3p$, which is larger than $3s$. Finally, there may be overlap in energy of a state in one shell with states in an adjacent shell, which is especially true of d and f states; for example, the energy of a $3d$ state is greater than that for a $4s$.

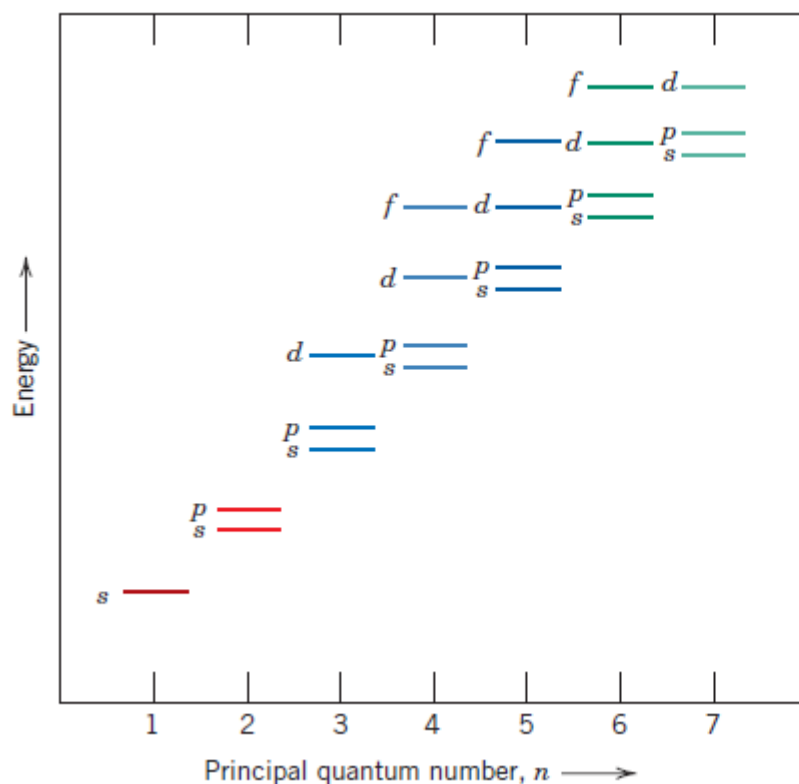


Figure 2.4 Schematic representation of the relative energies of the electrons for the various shells and subshells. (From K. M. Ralls, T. H. Courtney, and J. Wulff, *Introduction to Materials Science and Engineering*, p. 22. Copyright © 1976 by John Wiley & Sons, New York. Reprinted by permission of John Wiley & Sons, Inc.)

Números
Quânticos
e
Níveis
de
Energia

Configuração Eletrônica (1)

The preceding discussion has dealt primarily with **electron states**—values of energy that are permitted for electrons. To determine the manner in which these states are filled with electrons, we use the **Pauli exclusion principle**, another quantum-mechanical concept.

“ No two electrons in an atom can have the same set of four quantum numbers (n, l, m, s).

The Pauli Exclusion Principle states that, in an atom or molecule, no two electrons can have the same four electronic quantum numbers. We are aware that in one orbital a maximum of two electrons can be found and the two electrons must have opposing spins. That means one would spin up ($+1/2$) and the other would spin down ($-1/2$).



Wolfgang Pauli



Nascimento	25 de abril de 1900
Local	Viena  Império Austro-Húngaro
Morte	15 de dezembro de 1958
Local	Zurique

Pauli exclusion principle

This principle stipulates that each electron state can hold no more than two electrons, which must have opposite spins. Thus, s , p , d , and f subshells may each accommodate, respectively, a total of 2, 6, 10, and 14 electrons; Table 2.1 summarizes the maximum number of electrons that may occupy each of the first four shells.

Of course, not all possible states in an atom are filled with electrons. For most atoms, the electrons fill up the lowest possible energy states in the electron shells and subshells, two electrons (having opposite spins) per state. The energy structure for a sodium atom is represented schematically in Figure 2.5. When all the electrons occupy the lowest possible energies in accord with the foregoing restrictions, an atom is said to be in its **ground state**. However, electron transitions to higher energy states are possible.

Configuração Eletrônica (2)

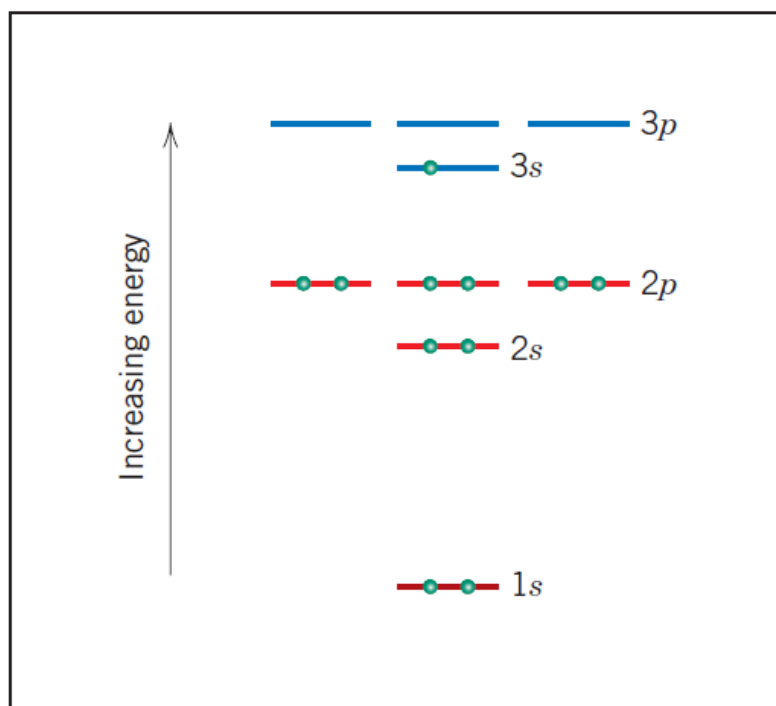
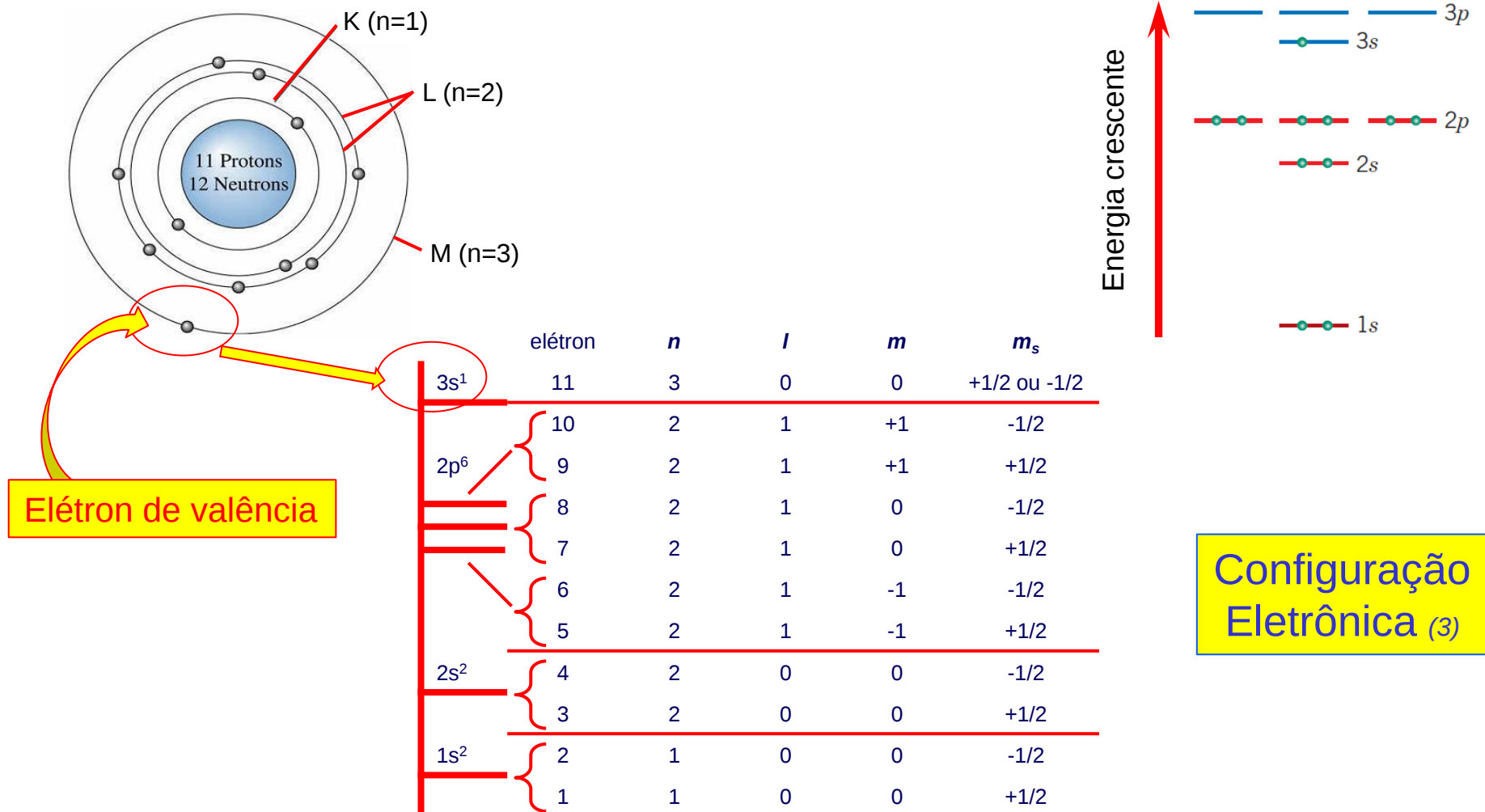


Figure 2.5 Schematic representation of the filled and lowest unfilled energy states for a sodium atom.

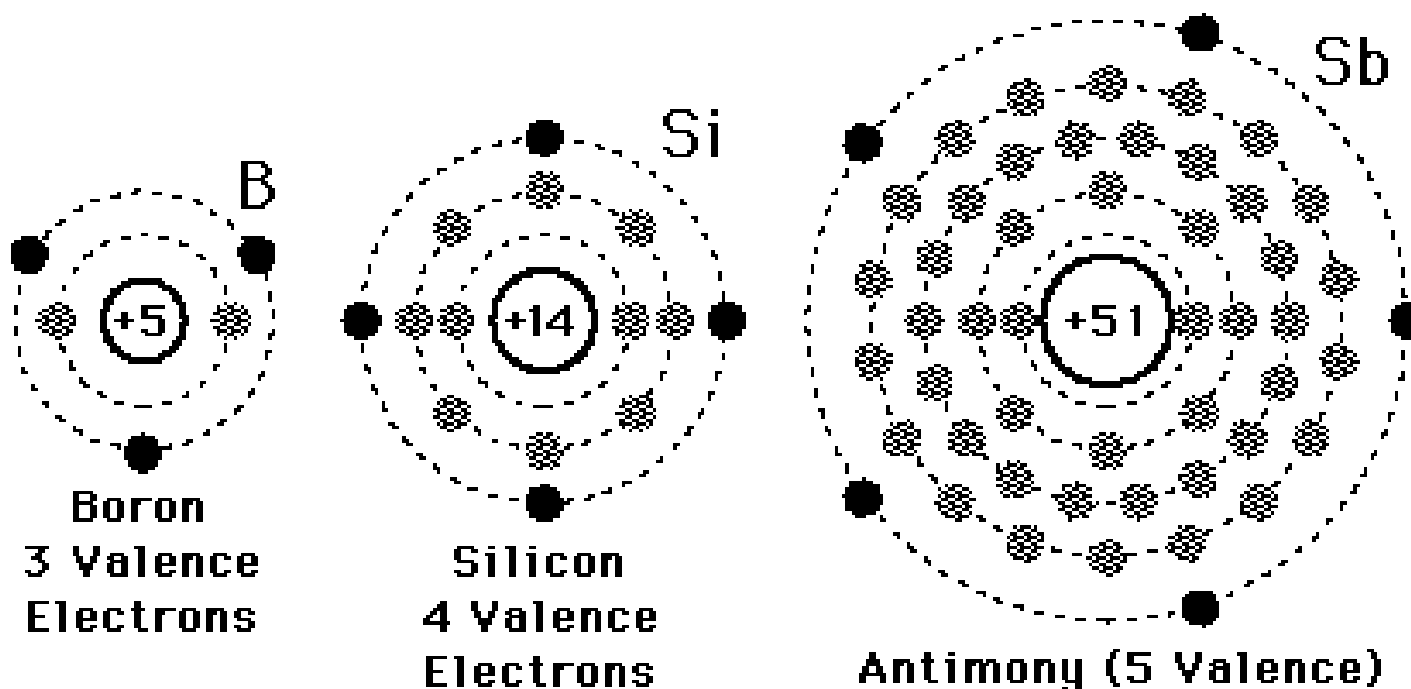
Configuração eletrônica
 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

Representação dos estados de energia ocupados e não ocupados para um átomo de sódio ($^{23}_{11}\text{Na}$).



Configuração Eletrônica (4)

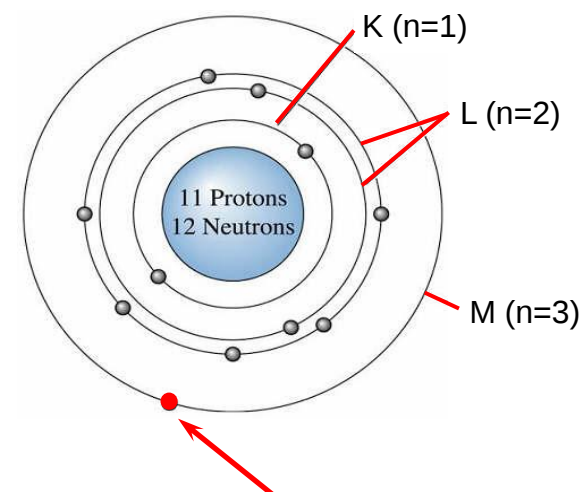
At this point, comments regarding these electron configurations are necessary. First, the **valence electrons** are those that occupy the outermost shell. These electrons are extremely important; as will be seen, they participate in the bonding between atoms to form atomic and molecular aggregates. Furthermore, many of the physical and chemical properties of solids are based on these valence electrons.



Configuração Eletrônica (5)

Elétrons de Valência

- ✓ São aqueles que ocupam a **camada eletrônica mais externa**.



Elétron de valência do Na

Configurações Eletrônicas Estáveis

- ✓ Nas configurações eletrônicas estáveis as camadas eletrônicas mais externas estão completamente preenchidas.
 - ✓ Os átomos podem adquirir uma configuração eletrônica estável de três maneiras:
 - ✓ perdendo
 - ✓ recebendo
 - ✓ compartilhando
- } elétrons

Configuração Eletrônica – Tabela Periódica (1)

As variações abruptas da energia de ionização para valores de $Z = 2, 10, 18, 36, 54$ e 86 , os quais são denominados **números mágicos**, coincidem com os gases nobres.

Essa observação levou à organização dos elementos químicos na forma de uma **tabela periódica** → tabela constituída por linhas horizontais no sentido de Z crescente sempre encerradas por um gás nobre.

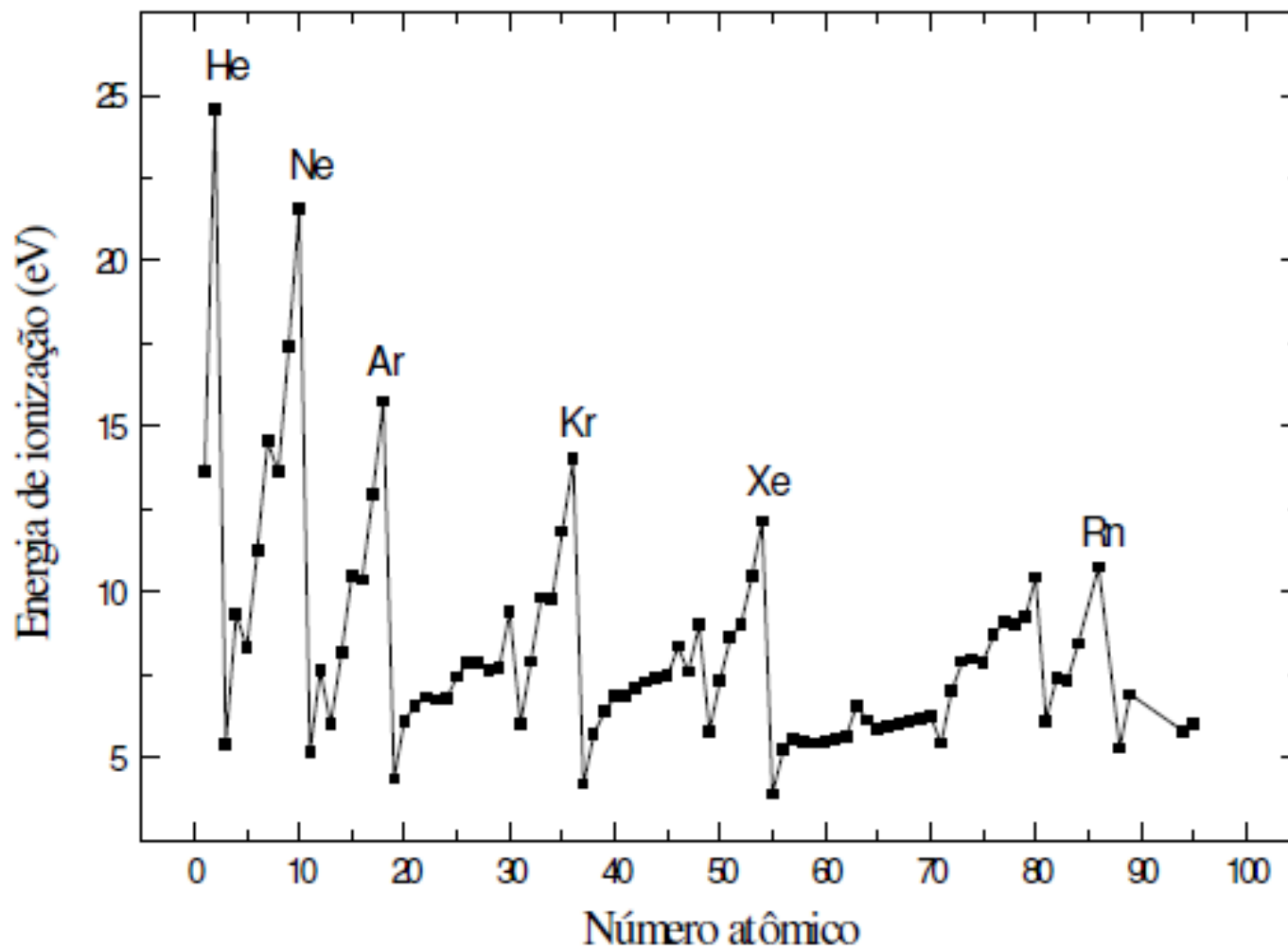


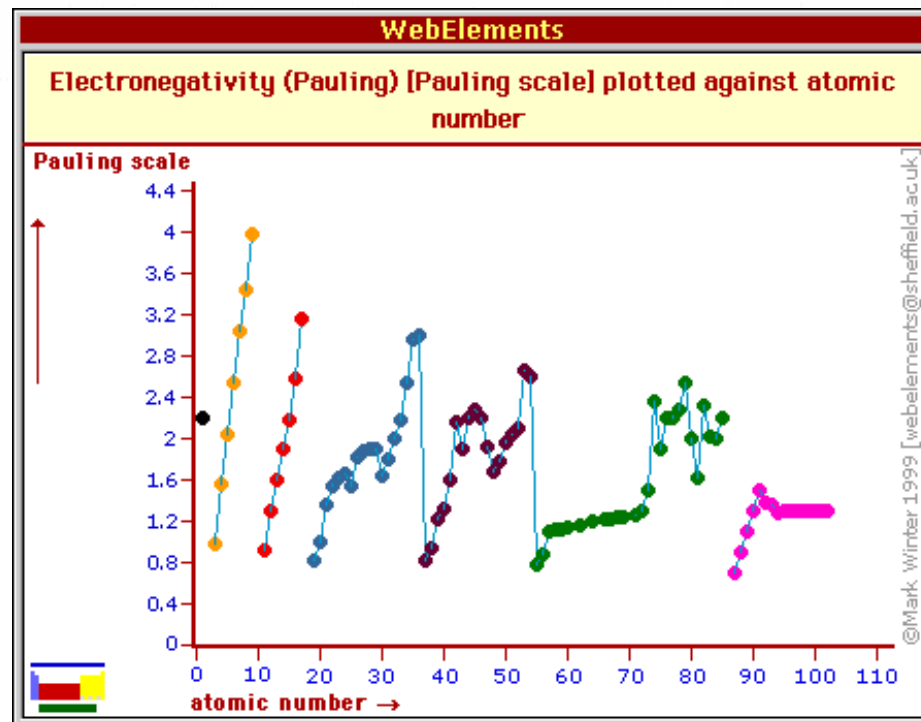
Tabela Periódica (3) – Valência dos Elementos

+1																		VALENCES OF THE ELEMENTS																		+/-																		0																																																																																																																																																																																													
+2																																				+3																		4		-3		-2		-1																																																																																																																																																																																							
1																		2																		3																		4		5		6		7		8		9		10																																																																																																																																																																																	
H 1.01																																				B 10.81																		C 12.01		N 14		O 16		F 19		Ne 20.18																																																																																																																																																																																					
Li 6.94																		Be 9.012																		Na 22.99																		Mg 24.31																		Al 26.98																		Si 28.1		P 30.97		S 32.06		Cl 35.45		Ar 39.95																																																																																																																																																	
K 39.10																		Ca 40.08																		Sc 44.96																		Ti 47.9																		V 50.94																		Cr 51.99																		Mn 54.93																		Fe 55.85																		Co 58.93																		Ni 58.71																		Cu 63.54																		Zn 65.37																		Ga 69.72																		Ge 72.59		As 74.92		Se 78.96		Br 79.91		Kr 83.3	
Rb 85.47																		Sr 87.62																		Y 88.91																		Zr 91.22																		Nb 92.9																		Mo 95.94																		Tc 99																		Ru 101.07																		Rh 102.9																		Pd 106.4																		Ag 107.9																		Cd 112.4																		In 114.8																		Sn 118.7		Sb 121.7		Te 127.6		I 126.9		Xe 131.3	
Cs 132.9																		Ba 137.3																		La 138.9																		Hf 178.15																		Ta 180.9																		W 183.85																		Re 186.2																		Os 190.2																		Ir 192.2																		Pt 195.1																		Au 196.9																		Hg 200.6																		Tl 204.3																		Pb 207.2		Bi 209		Po 210		At 210		Rn 222	
Fr 223																		Ra 226																		Ac 227																																																																																																																																																																																																															

Escala de Eletonegatividade de Pauling

3	Li	1,0
11	Na	0,9
19	K	0,8
37	Rb	0,8
55	Cs	0,7
87	Fr	0,7

Maior
"facilidade" em
ceder elétrons
= CÁTIONS



Inertes – Gases Nobres

Maior “facilidade” em ganhar elétrons
= Ânions

- Eletronegatividade → “poder que um átomo tem de atrair elétrons para si”
- Primeira escala → definida por Pauling (existem outras, por ex.: Mulliken, Alfred-Rochow)
- Escala de Pauling → define-se arbitrariamente a eletronegatividade de um elemento → a dos outros é dada em relação a esse elemento.

Pauling electronegativity

Pauling first proposed^[3] the concept of electronegativity in 1932 as an explanation of the fact that the **covalent bond** between two different atoms (A–B) is stronger than would be expected by taking the average of the strengths of the A–A and B–B bonds.

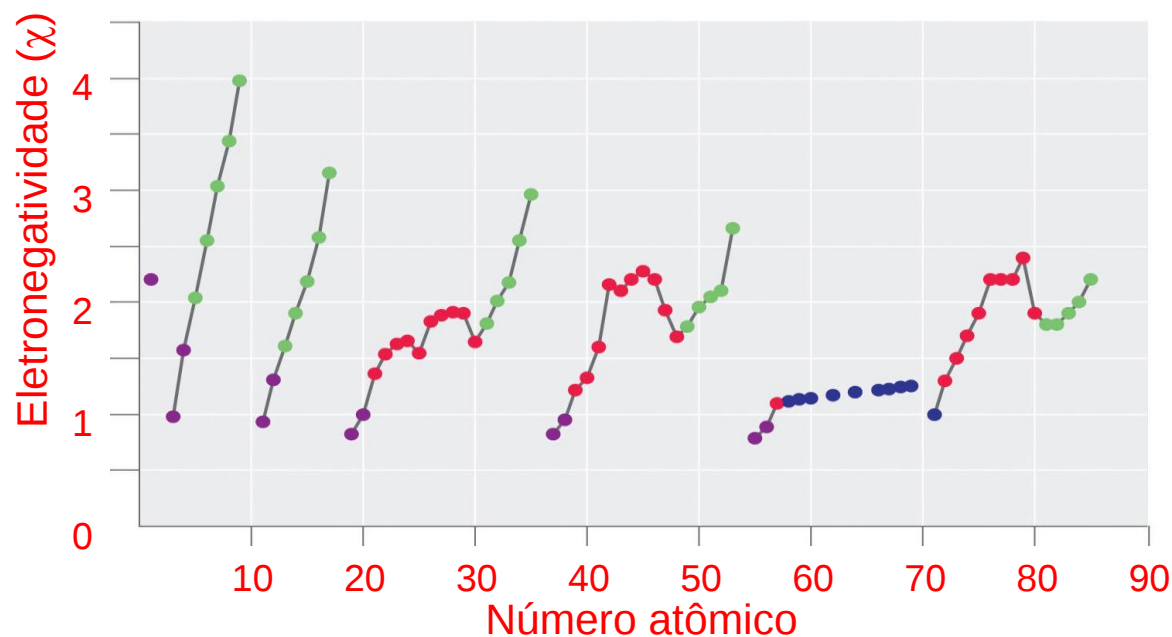
The difference in electronegativity between atoms A and B is given by:

$$|\chi_A - \chi_B| = (\text{eV})^{-1/2} \sqrt{E_d(\text{AB}) - [E_d(\text{AA}) + E_d(\text{BB})]/2}$$

where the **dissociation energies**, E_d , of the A–B, A–A and B–B bonds are expressed in **electronvolts**, the factor $(\text{eV})^{-1/2}$ being included to ensure a dimensionless result. Hence, the difference in Pauling electronegativity between hydrogen and **bromine** is 0.73 (dissociation energies: H–Br, 3.79 eV; H–H, 4.52 eV; Br–Br 2.00 eV)

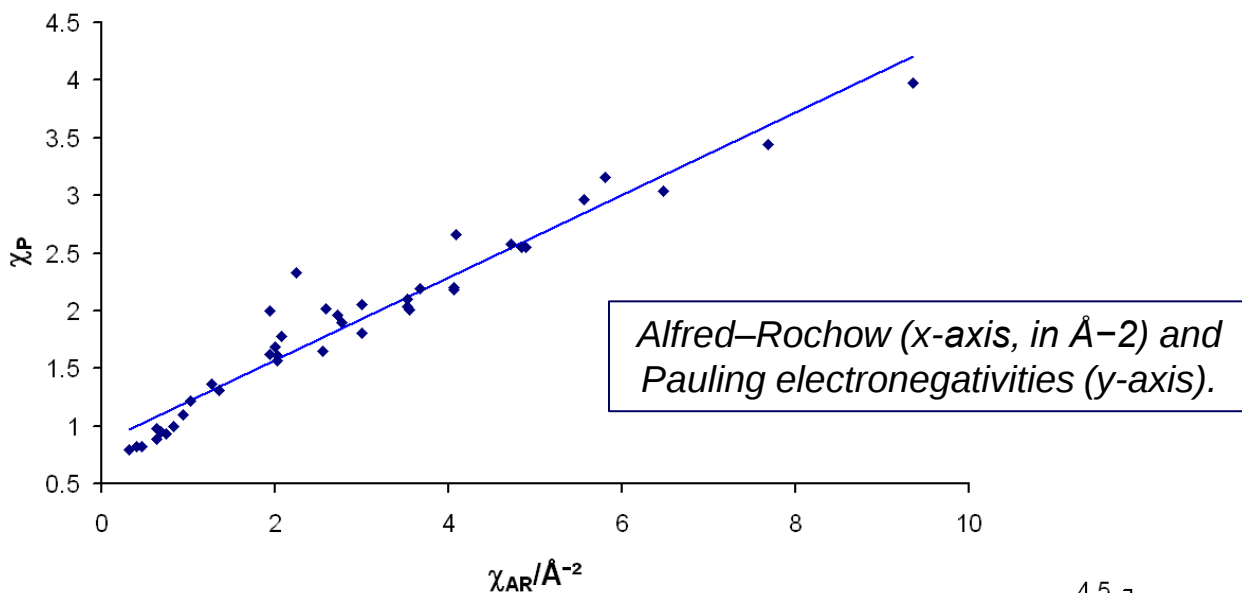
Ao flúor (F) (o elemento mais eletronegativo) foi atribuído o valor de eletronegatividades igual a 4,0 por L. Pauling. Assim, o menos eletronegativo (ou mais eletropositivo), o frâncio (Fr), teve seu valor de eletronegatividade calculado com sendo igual a 0,7.

- Principal bloco 1-2 (bloco s)
- Principal bloco 13-18 (bloco p)
- Metais de transição (bloco d)
- Metais de transição (bloco f)

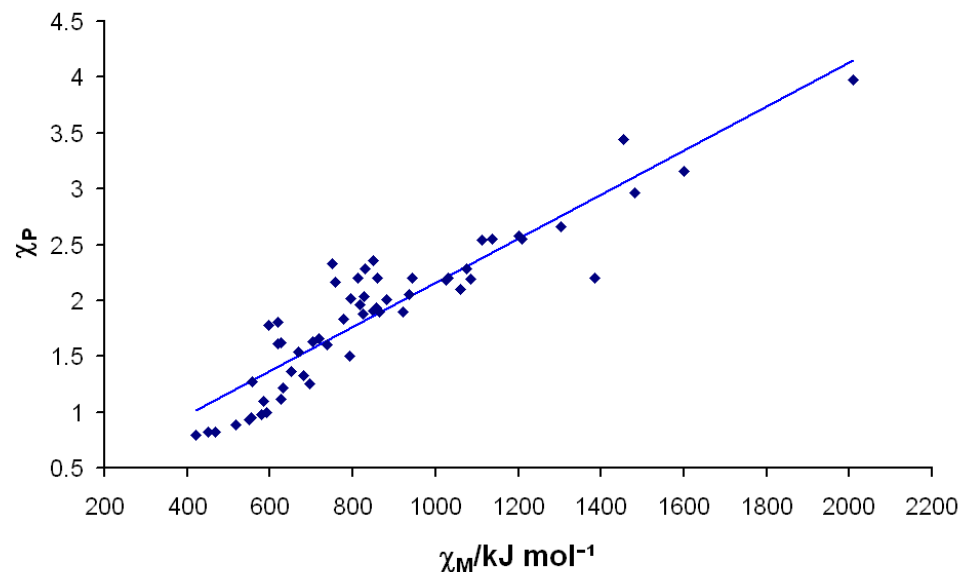


Eletronegatividade (2)

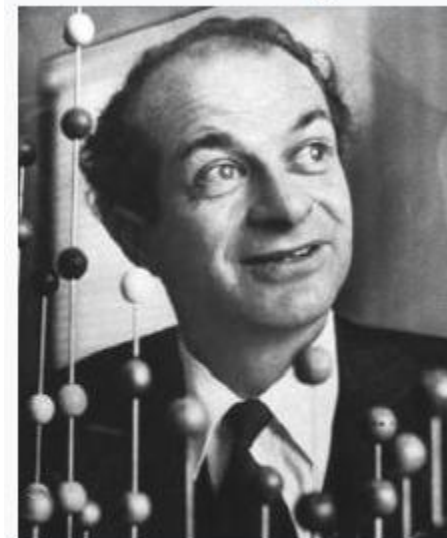
Exemplos de Correlações entre Valores de Eletronegatividade de Pauling e de outros Autores



Mulliken electronegativities (x -axis, in kJ/mol) and Pauling electronegativities (y -axis).



Linus Pauling



Born Linus Carl Pauling
February 28, 1901
Portland, Oregon, U.S.

Died August 19, 1994 (aged 93)
Big Sur, California, U.S.

Força e Energia de Ligação ⁽¹⁾

An understanding of many of the physical properties of materials is predicated on a knowledge of the interatomic forces that bind the atoms together. Perhaps the principles of atomic bonding are best illustrated by considering the interaction between two isolated atoms as they are brought into close proximity from an infinite separation. At large distances, the interactions are negligible, but as the atoms approach, each exerts forces on the other. These forces are of two types, attractive and repulsive, and the magnitude of each is a function of the separation or interatomic distance. The origin of an attractive force F_A depends on the particular type of bonding that exists between the two atoms. The magnitude of the attractive force varies with the distance, as represented schematically in Figure 2.8a. Ultimately, the outer electron shells of the two atoms begin to overlap, and a strong repulsive force F_R comes into play. The net force F_N between the two atoms is just the sum of both attractive and repulsive components; that is,

$$F_N = F_A + F_R$$

which is also a function of the interatomic separation, as also plotted in Figure 2.8a.

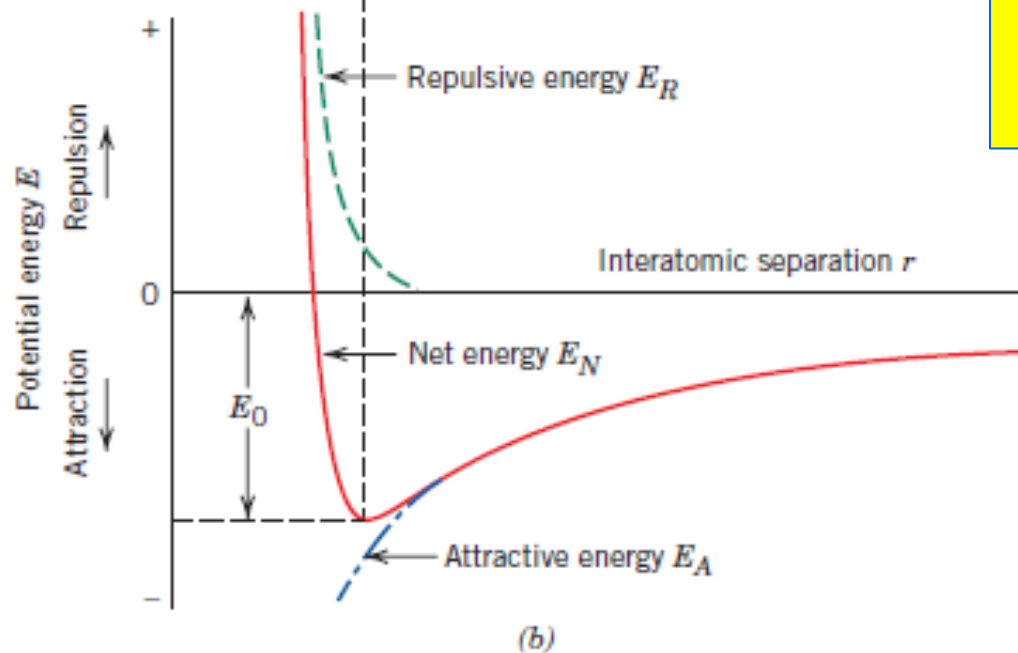
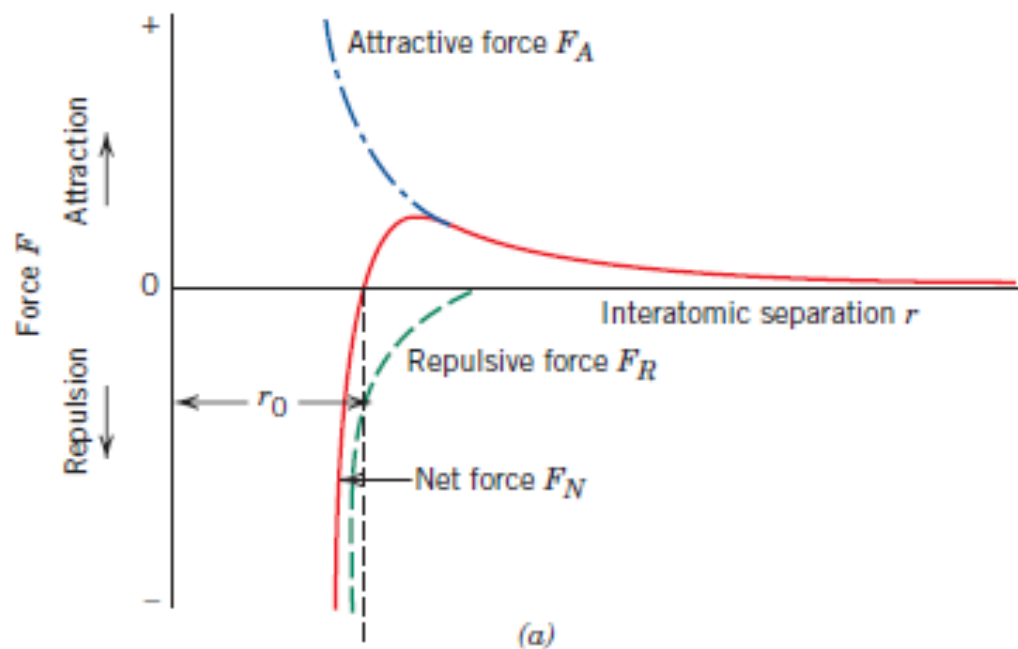
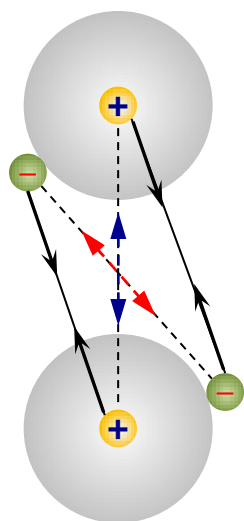


Figure 2.8 (a) The dependence of repulsive, attractive, and net forces on interatomic separation for two isolated atoms. (b) The dependence of repulsive, attractive, and net potential energies on interatomic separation for two isolated atoms.

Força e Energia de
Ligação (2)

Forças
interatômicas

- **Atrativa** (F_A): depende do tipo de ligação que existe entre os dois átomos.
- **Repulsiva** (F_R): tem a sua origem na interação entre as nuvens eletrônicas carregadas negativamente dos dois átomos.

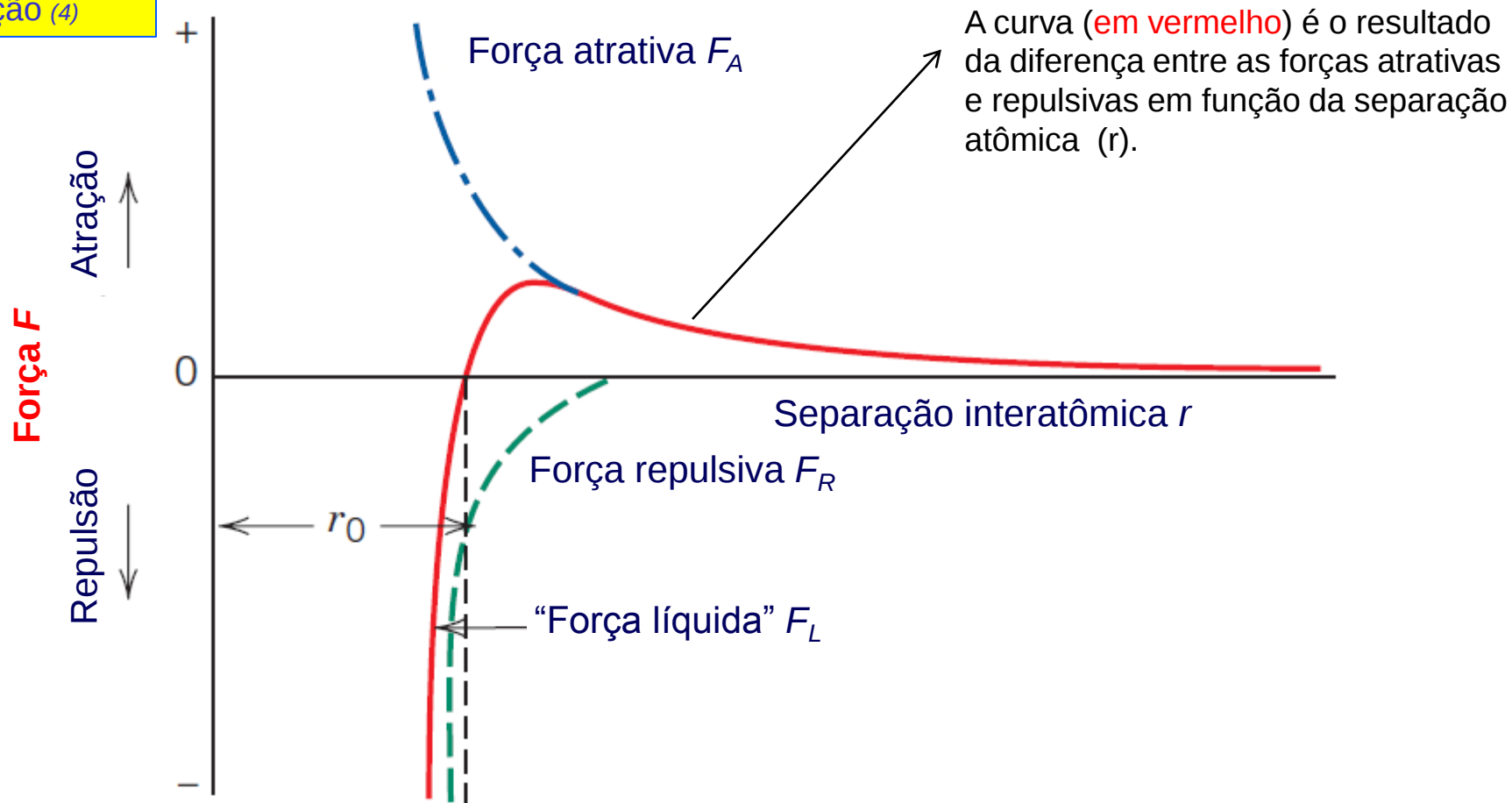
A força “líquida” (F_L) entre dois átomos é:

$$F_L = F_R + F_A$$

A energia (E) também é função da separação interatômica. E e F estão relacionadas matematicamente:

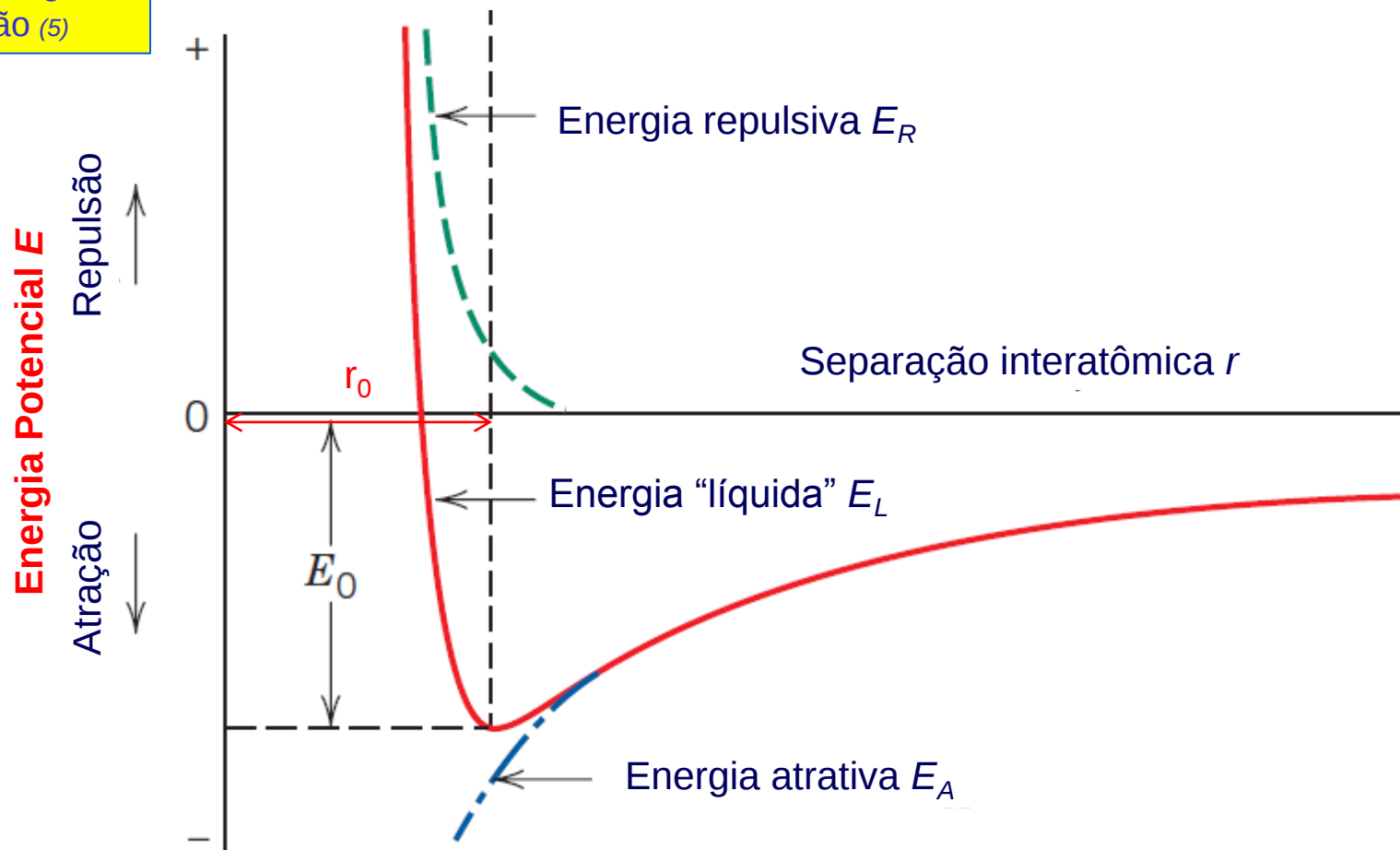
$$E_L = \int_{\infty}^r F_L dr = \int_{\infty}^r F_A dr + \int_{\infty}^r F_R dr = E_A + E_R$$

Força e Energia de Ligação (4)



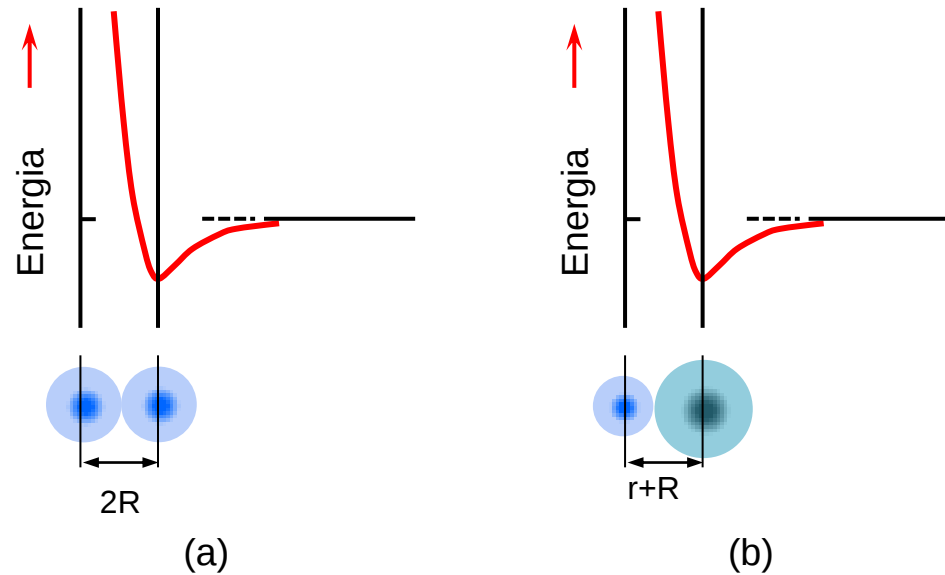
Forças de atração e de repulsão em função da distância interatômica (r) para dois átomos isolados. r_0 é a distância interatômica de equilíbrio da ligação química, ou seja, é a distância interatômica na qual as forças de atração e repulsão são iguais ($F_L = 0$).

Força e Energia
de Ligação (5)



Energia potencial em função da distância interatômica (r) para dois átomos isolados, onde E_0 é a energia de ligação, que corresponde à energia necessária para separar esses dois átomos da distância r_0 (distância interatômica de equilíbrio da ligação química) até o infinito.

Força e Energia de Ligação (6)



A distância de ligação entre dois átomos (= soma dos dois raios atômicos) é a distância correspondente ao mínimo da curva de energia.

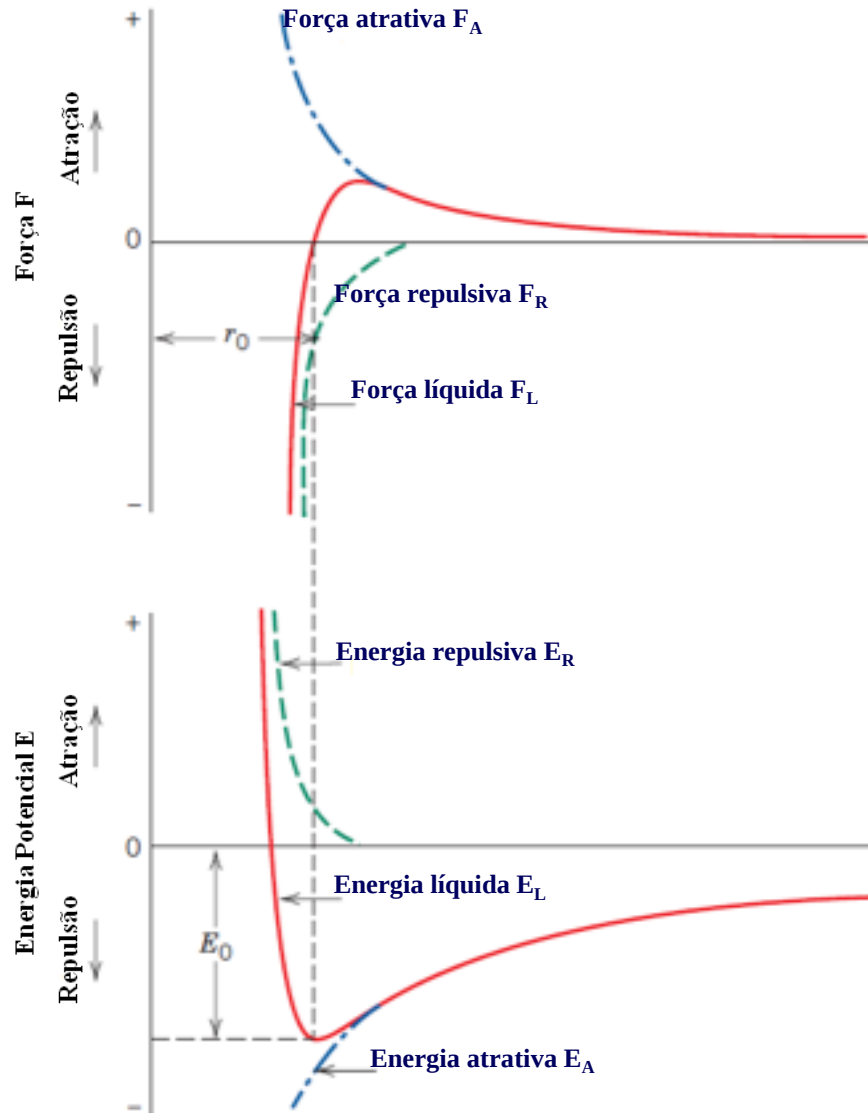
(a) *Metais puros*: os átomos têm o mesmo raio atômico.

(b) *Sólidos iônicos*: os raios atômicos são diferentes, uma vez que íons adjacentes nunca são idênticos.

Relação entre Propriedades e Força e Energia de Ligação (1)

Although the preceding treatment has dealt with an ideal situation involving only two atoms, a similar yet more complex condition exists for solid materials because force and energy interactions among many atoms must be considered. Nevertheless, a bonding energy, analogous to E_0 above, may be associated with each atom. The magnitude of this bonding energy and the shape of the energy-versus-interatomic separation curve vary from material to material, and they both depend on the type of atomic bonding. Furthermore, a number of material properties depend on E_0 , the curve shape, and bonding type. For example, materials having large bonding energies typically also have high melting temperatures; at room temperature, solid substances are formed for large bonding energies, whereas for small energies the gaseous state is favored; liquids prevail when the energies are of intermediate magnitude. In addition, the mechanical stiffness (or modulus of elasticity) of a material is dependent on the shape of its force-versus-interatomic separation curve (Figure 6.7). The slope for a relatively stiff material at the $r = r_0$ position on the curve will be quite steep; slopes are shallower for more flexible materials. Furthermore, how much a material expands upon heating or contracts upon cooling (that is, its linear coefficient of thermal expansion) is related to the shape of its E_0 -versus- r_0 curve. A deep and narrow “trough,” which typically occurs for materials having large bonding energies, normally correlates with a low coefficient of thermal expansion and relatively small dimensional alterations for changes in temperature.

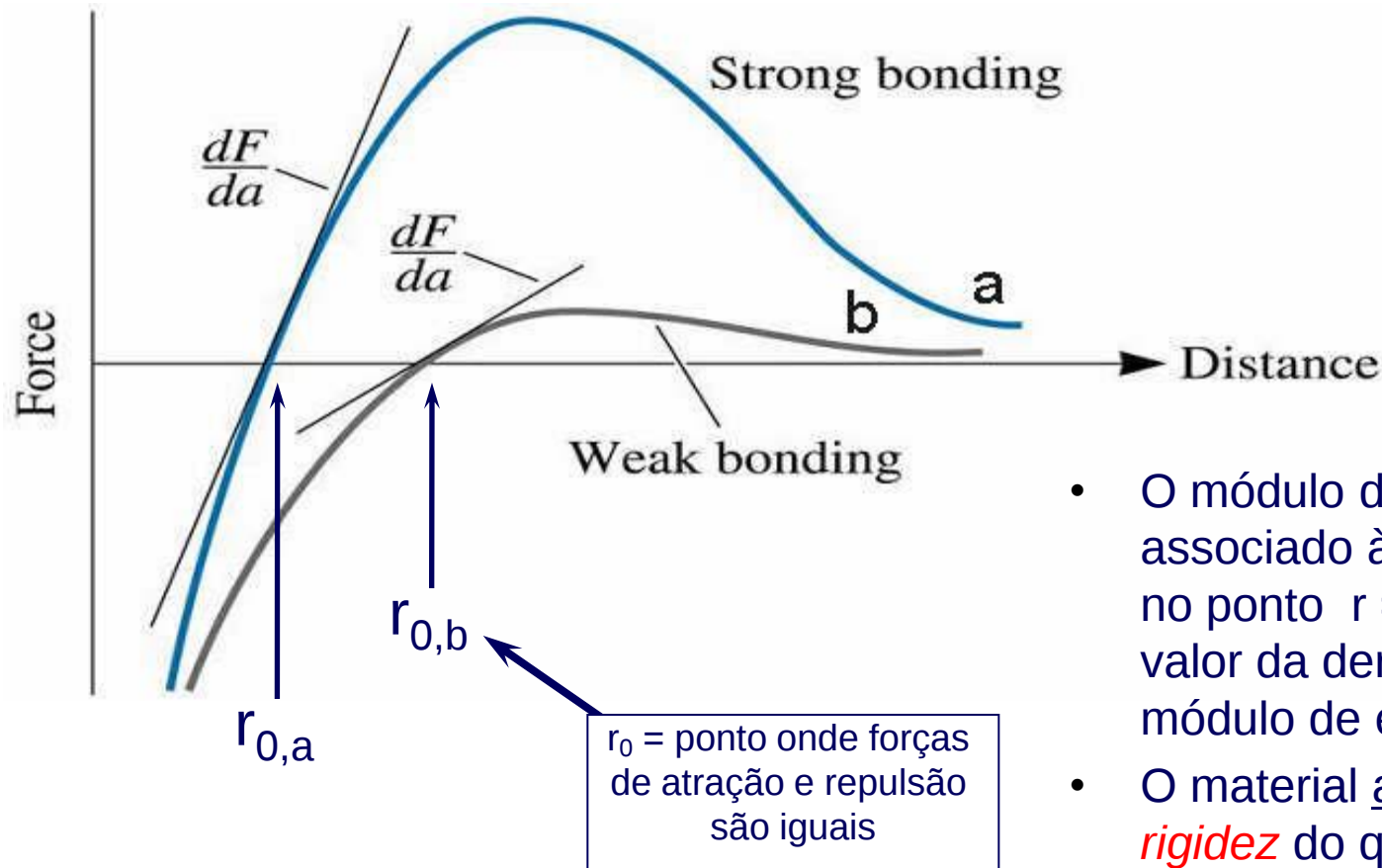
Relação entre Propriedades e Força e Energia de Ligação (2)



Propriedades Mecânicas

- Em escala atômica, a **DEFORMAÇÃO ELÁSTICA** é manifestada como uma pequena alteração na distância interatômica e na energia da ligação.
- O valor de E_0 (também chamado de *profundidade do poço de potencial*) é uma medida da energia de ligação; quanto maior for E_0 (em módulo), maior será a energia de ligação e, portanto, também maior será a resistência à deformação elástica (RIGIDEZ).
- O **MÓDULO DE ELASTICIDADE** é uma medida da rigidez de um material.

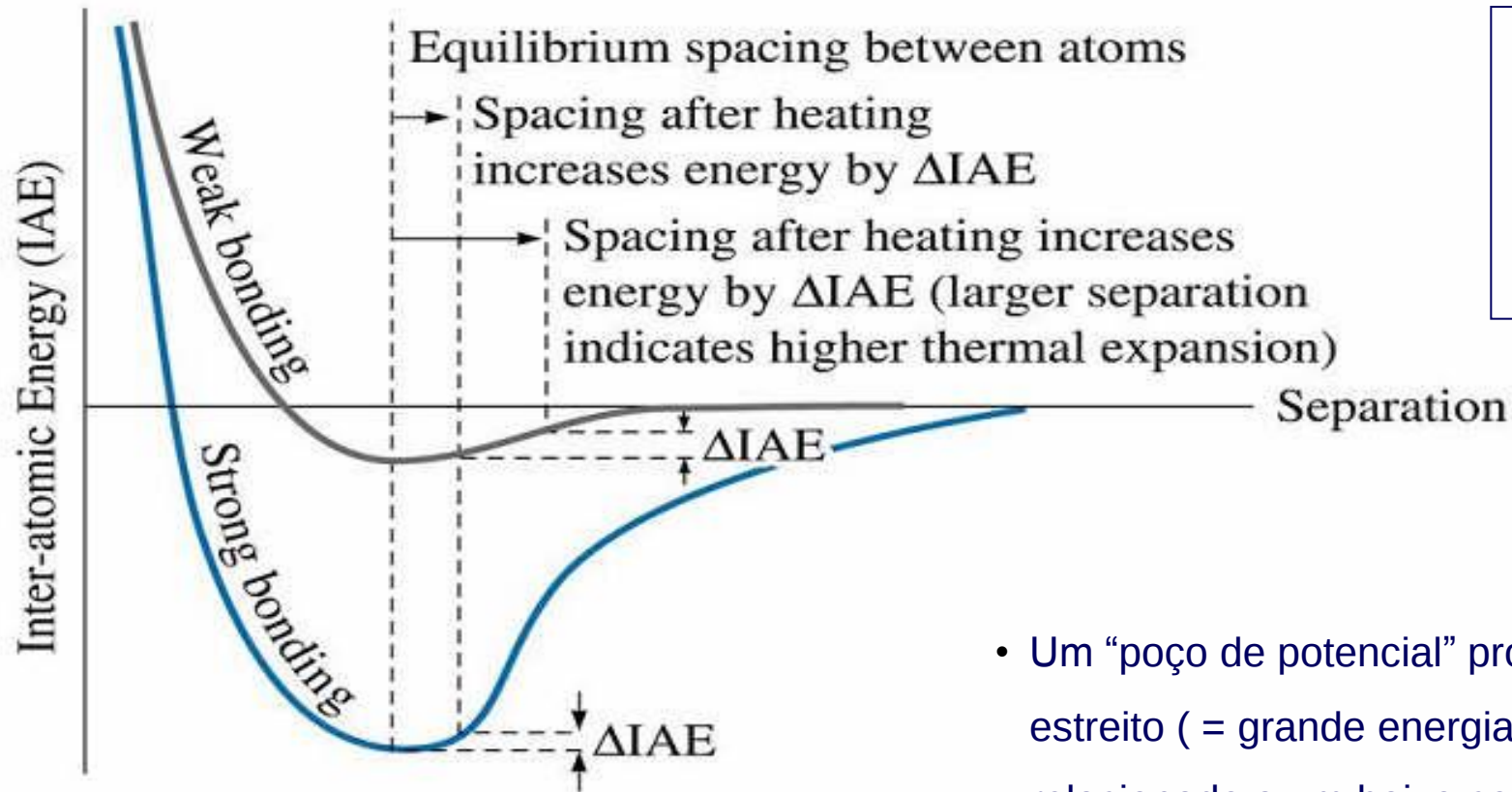
Relação entre Propriedades e Força e Energia de Ligação (3)



- O módulo de elasticidade pode ser associado à derivada da curva $F(r)$ no ponto $r = r_0$; quanto maior for o valor da derivada, maior será o módulo de elasticidade.
- O material a apresenta **maior rigidez** do que o material b.

Obs.: o módulo de elasticidade é uma propriedade mecânica que será estudada em detalhe mais à frente no curso → representa a constante de proporcionalidade entre uma tensão aplicada a um corpo e a deformação causada por essa tensão.

Relação entre Propriedades e Força e Energia de Ligação (4)

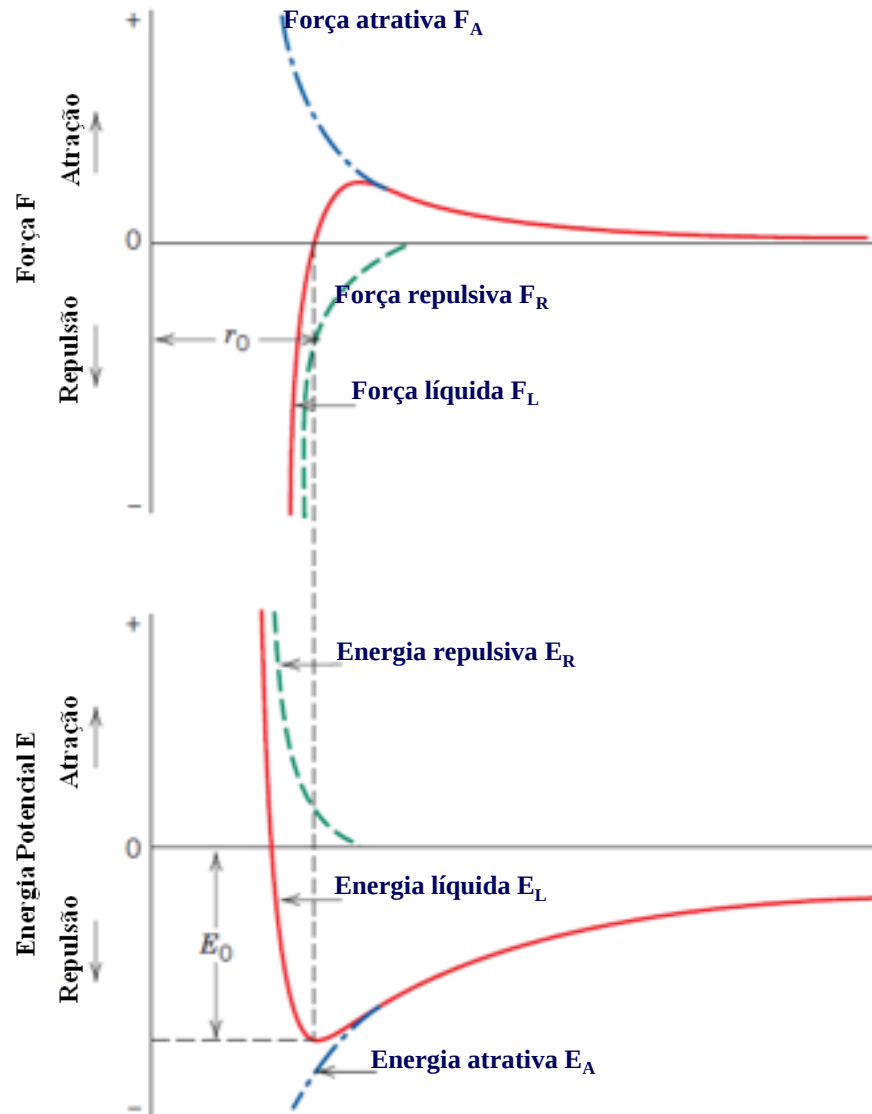


Coeficiente
de
Expansão
Térmica

- Um “poço de potencial” profundo e estreito (= grande energia de ligação) está relacionado a um baixo coeficiente de expansão térmica.

Obs.: IAE = interatomic energy

Relação entre Propriedades e Força e Energia de Ligação (5)

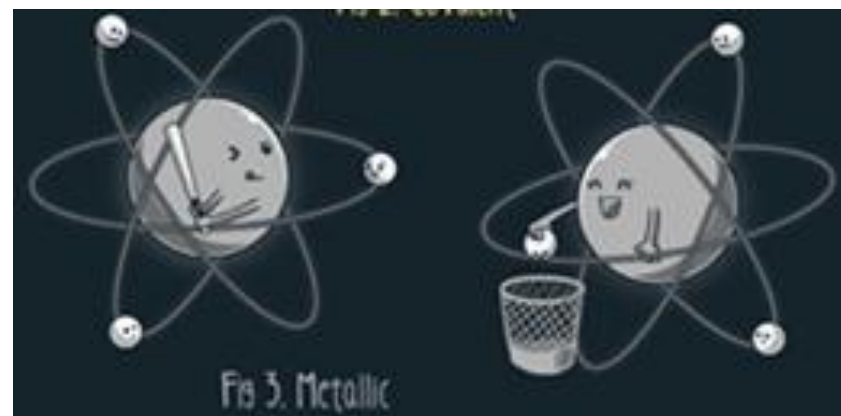
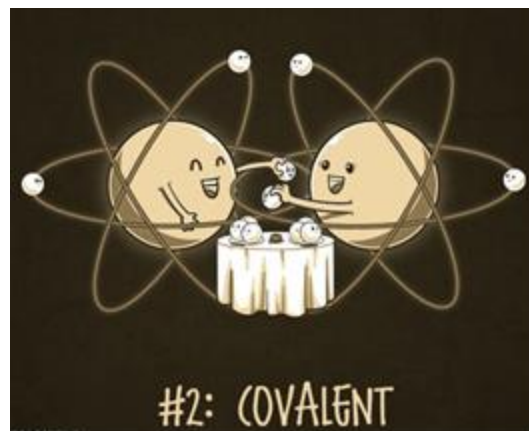
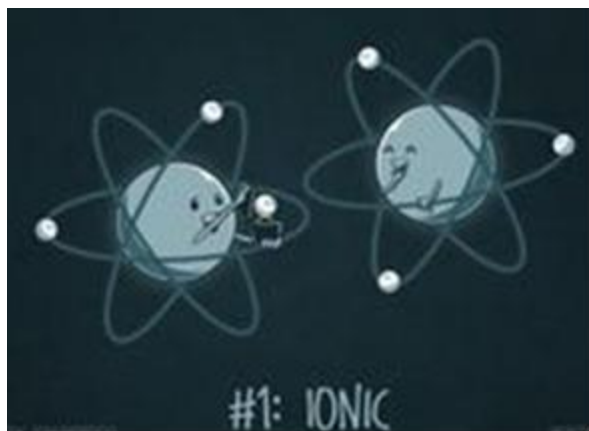


Pontos de fusão e de ebulição

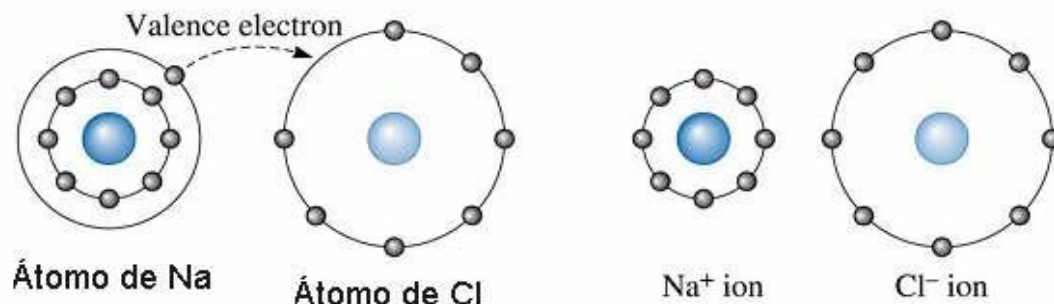
- Materiais que apresentam grandes energias de ligação (ou seja, poços de potencial profundos) também apresentam temperaturas de fusão e de ebulição elevadas.

Ligações Primárias

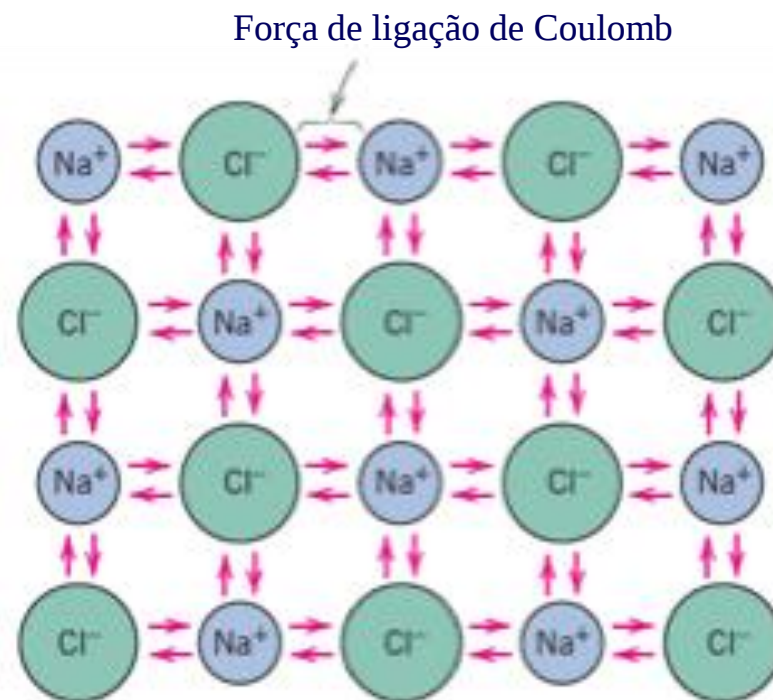
Three different types of **primary or chemical bond** are found in solids—**ionic**, **covalent**, and **metallic**. For each type, the bonding necessarily involves the valence electrons; furthermore, the nature of the bond depends on the electron structures of the constituent atoms. In general, each of these three types of bonding arises from the tendency of the atoms to assume stable electron structures, like those of the inert gases, by completely filling the outermost electron shell.



Ligações Primárias – Ligação Iônica

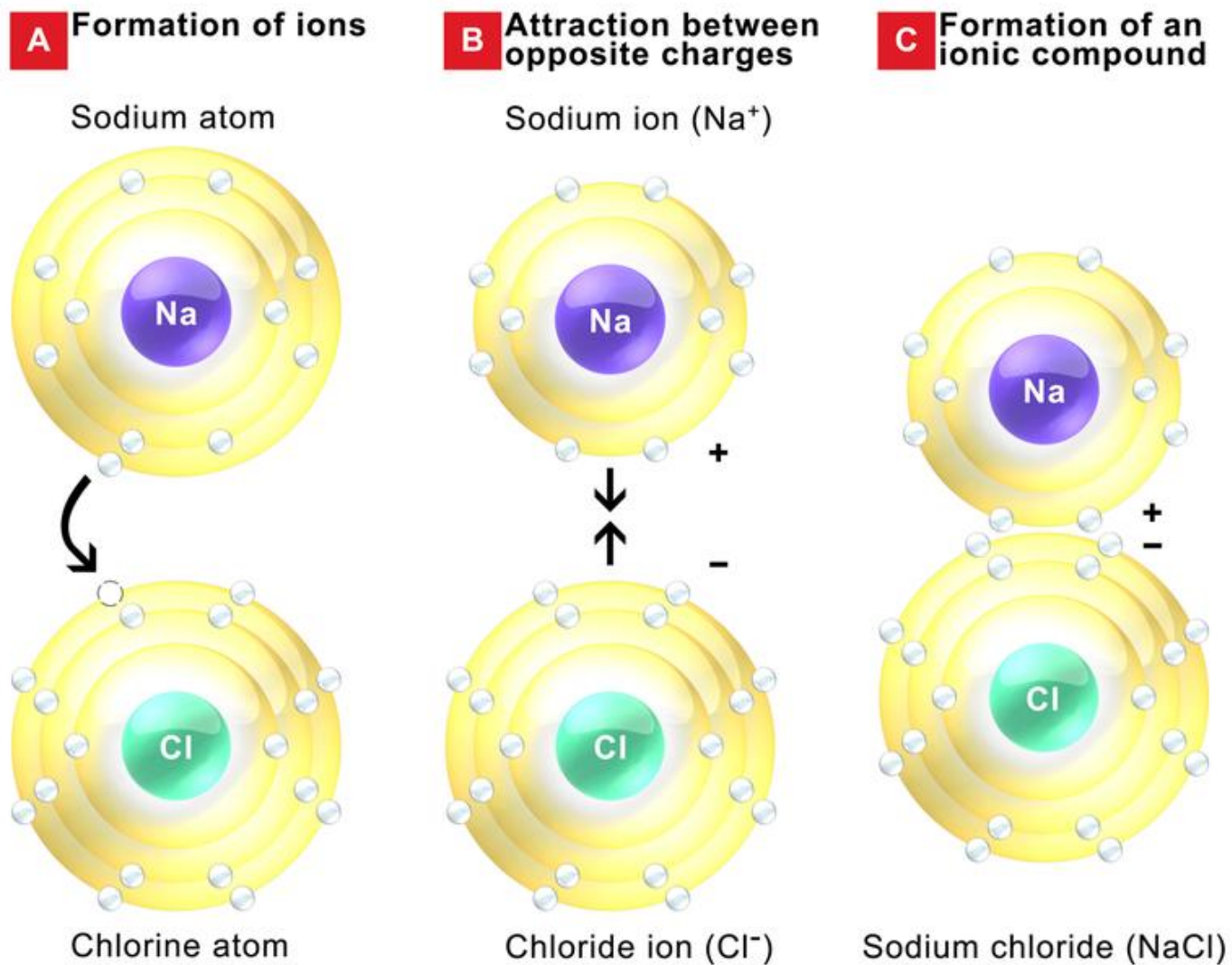


- Envolve a *transferência de elétrons* de um átomo para outro.
- A ligação é **não-direcional**.
- Grande diferença de eletronegatividade entre os elementos:
 - Na = 0,9 ; Cl = 3,0
- A ligação iônica resulta da atração eletrostática entre íons de cargas opostas.



Exemplo: Cloreto de sódio → tanto o cátion Na⁺ quanto o ânion Cl⁻ ficam com seus orbitais externos completos.

Ligações Primárias – Ligação Iônica



Formation of an Ionic Bond

Ligações Primárias – Ligação Iônica

Ionic bonding is termed **nondirectional**; that is, the magnitude of the bond is equal in all directions around an ion. It follows that for ionic materials to be stable, all positive ions must have as nearest neighbors negatively charged ions in a three-dimensional scheme, and vice versa. **The predominant bonding in ceramic materials is ionic.**

...isso não é sempre verdadeiro...

Nos materiais cerâmicos, as ligações tem caráter misto, iônico-covalente, e em muitos casos o caráter covalente é predominante.

Bonding energies, which generally range between 600 and 1500 kJ/mol (3 and 8 eV/atom), **are relatively large**, as reflected in high melting temperatures. Table 2.3 contains bonding energies and melting temperatures for several ionic materials.

Ionic materials are characteristically hard and brittle and, furthermore, electrically and thermally insulative. these properties are a direct consequence of electron configurations and/or the nature of the ionic bond.

- PF: NaCl:
801 °C

Produção de:

Urânio

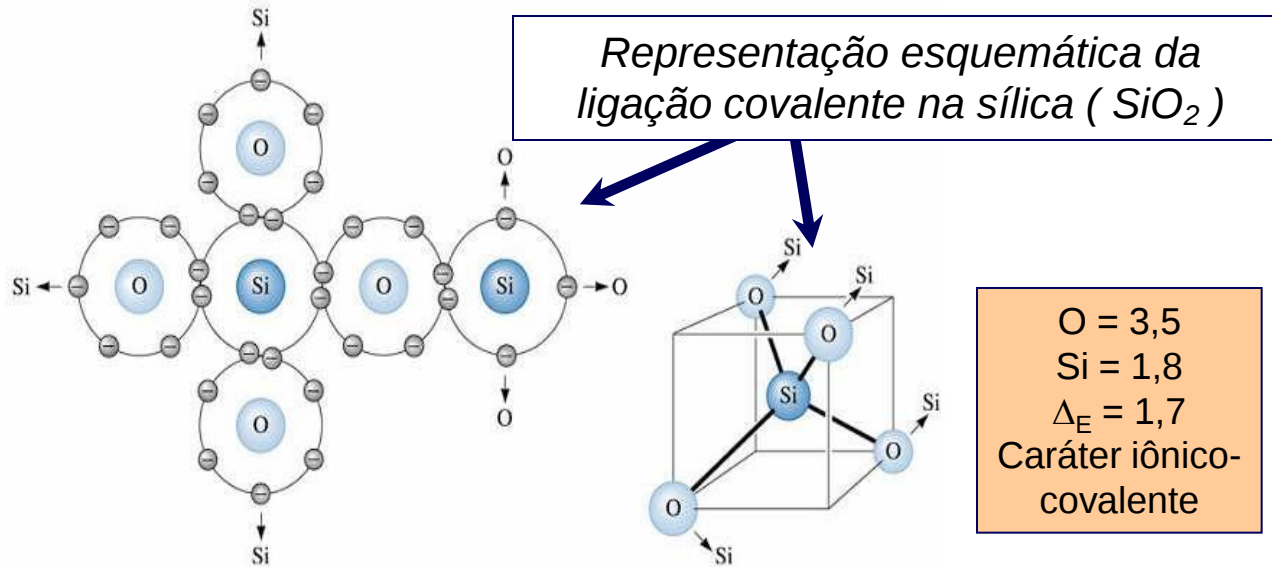
Alumínio, etc...

IA																																		IIA																IIIA		IVA		VA		VIA		VIIA		0	
1 H 2.1																	3 Li 1.0	4 Be 1.5																			5 B 2.0	6 C 2.5	7 N 3.0	8 O 3.5	9 F 4.0	10 Ne -																			
11 Na 0.9	12 Mg 1.2	IIIB		IVB		VB		VIB		VIIB		VIII						IB		IIB		13 Al 1.5	14 Si 1.8	15 P 2.1	16 S 2.5	17 Cl 3.0	18 Ar -																																		
19 K 0.8	20 Ca 1.0	21 Sc 1.3	22 Ti 1.5	23 V 1.6	24 Cr 1.6	25 Mn 1.5	26 Fe 1.8	27 Co 1.8	28 Ni 1.8	29 Cu 1.9	30 Zn 1.6	31 Ga 1.6	32 Ge 1.8	33 As 2.0	34 Se 2.4	35 Br 2.8	36 Kr -																																												
37 Rb 0.8	38 Sr 1.0	39 Y 1.2	40 Zr 1.4	41 Nb 1.6	42 Mo 1.8	43 Tc 1.9	44 Ru 2.2	45 Rh 2.2	46 Pd 2.2	47 Ag 1.9	48 Cd 1.7	49 In 1.7	50 Sn 1.8	51 Sb 1.9	52 Te 2.1	53 I 2.5	54 Xe -																																												
55 Cs 0.7	56 Ba 0.9	57-71 La-Lu 1.1-1.2		72 Hf 1.3	73 Ta 1.5	74 W 1.7	75 Re 1.9	76 Os 2.2	77 Ir 2.2	78 Pt 2.2	79 Au 2.4	80 Hg 1.9	81 Tl 1.8	82 Pb 1.8	83 Bi 1.9	84 Po 2.0	85 At 2.2	86 Rn -																																											
87 Fr 0.7	88 Ra 0.9	89-102 Ac-No 1.1-1.7																																																											

Table 2.3 Bonding Energies and Melting Temperatures for Various Substances

<i>Bonding Type</i>	<i>Substance</i>	<i>Bonding Energy</i>		<i>Melting Temperature (°C)</i>
		<i>kJ/mol</i>	<i>eV/Atom, Ion, Molecule</i>	
Ionic	NaCl	640	3.3	801
	MgO	1000	5.2	2800
Covalent	Si	450	4.7	1410
	C (diamond)	713	7.4	>3550
Metallic	Hg	68	0.7	−39
	Al	324	3.4	660
	Fe	406	4.2	1538
	W	849	8.8	3410
van der Waals	Ar	7.7	0.08	−189
	Cl ₂	31	0.32	−101
Hydrogen	NH ₃	35	0.36	−78
	H ₂ O	51	0.52	0

Ligações Primárias – Ligação Covalente

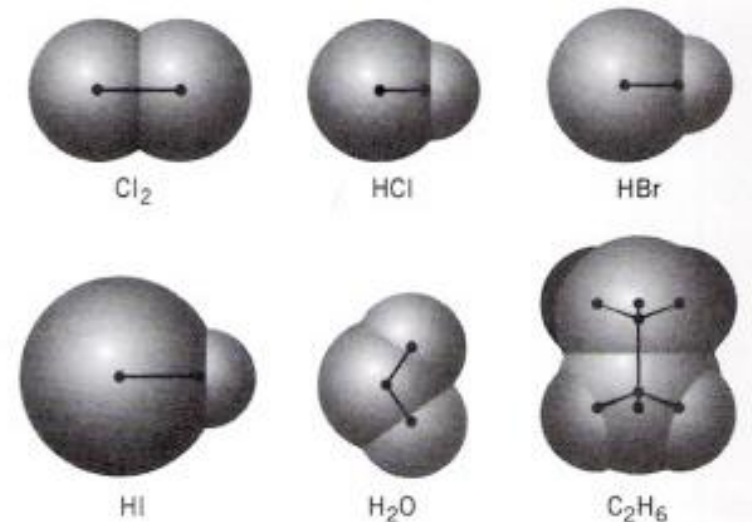


Geometria molecular de acordo com a distribuição eletrônica

sp	linear
sp ²	trigonal planar
sp ³	tetraédrico

C = 2,5
H = 2,1
 $\Delta_E = 0,4$
Forte caráter covalente

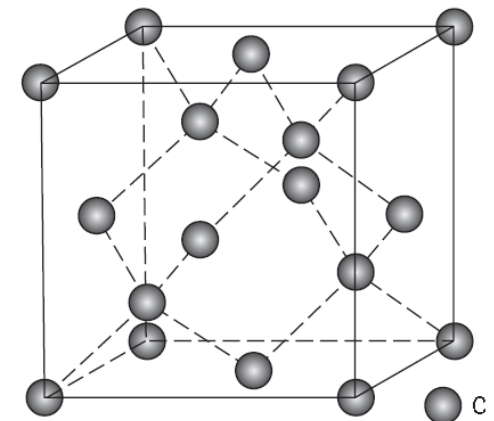
- Envolve o *compartilhamento* dos elétrons de valência de átomos adjacentes.
- A ligação resultante é **altamente direcional**, podendo ser muito forte.
- Menor diferença de eletronegatividade entre os elementos do que o observado em ligações iônicas.
- A densidade eletrônica dentro de uma ligação não é atribuída aos átomos individuais → é distribuída entre os átomos



The **covalent bond is directional**; that is, it is between specific atoms and may exist only in the direction between one atom and another that participates in the electron sharing.

Many nonmetallic elemental molecules (H_2 , Cl_2 , F_2 , etc.) as well as molecules containing dissimilar atoms, such as CH_4 , H_2O , HNO_3 , and HF , are covalently bonded. Furthermore, this type of bonding is found in elemental solids such as diamond (carbon), silicon, and germanium and other solid compounds composed of elements that are located on the right-hand side of the periodic table, such as gallium arsenide (GaAs), indium antimonide (InSb), and silicon carbide (SiC).

The number of covalent bonds that is possible for a particular atom is determined by the number of valence electrons. For N' valence electrons, an atom can covalently bond with at most $8 - N'$ other atoms. For example, $N' = 7$ for chlorine, and $8 - N' = 1$, which means that one Cl atom can bond to only one other atom, as in Cl_2 . Similarly, for carbon, $N' = 4$, and each carbon atom has $8 - 4$, or four, electrons to share. Diamond is simply the three-dimensional interconnecting structure wherein each carbon atom covalently bonds with four other carbon atoms.



A unit cell for the diamond cubic crystal structure.

Ligações Primárias – Ligação Covalente

Covalent bonds may be very strong, as in diamond, which is very hard and has a very high melting temperature, $>3550^{\circ}\text{C}$ (6400°F), or they may be very weak, as with bismuth, which melts at about 270°C (518°F). Bonding energies and melting temperatures for a few covalently bonded materials are presented in Table 2.3.

Polymeric materials typify this bond, the basic molecular structure being a long chain of carbon atoms that are covalently bonded together with two of their available four bonds per atom. The remaining two bonds normally are shared with other atoms, which also covalently bond.

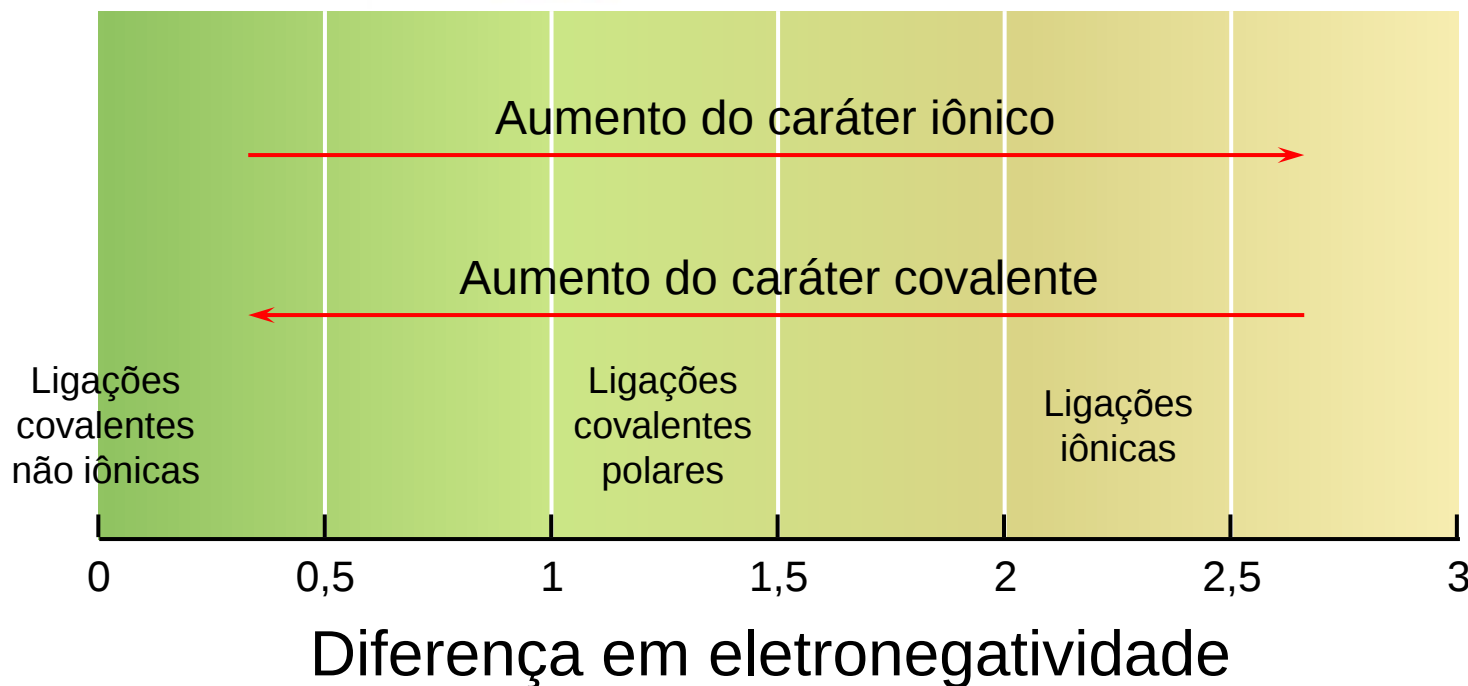
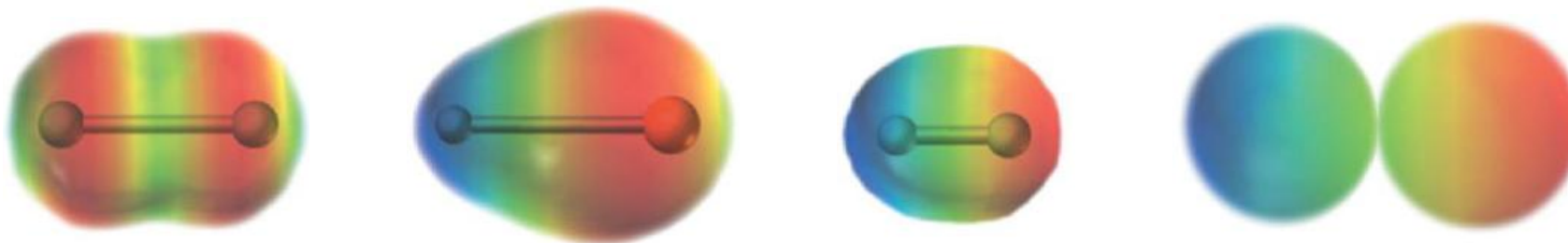
$$\chi_r \text{ F} = 4 ; \chi_r \text{ Br} = 2,8 ; \chi_r \text{ H} = 2,1 ; \chi_r \text{ Na} = 0,9$$

$$\Delta\chi = 0$$

$$\Delta\chi = 0,7$$

$$\Delta\chi = 1,9$$

$$\Delta\chi = 3,1$$

 F_2
 HBr
 HF
 $\text{Na}^{\oplus}$
 $\text{F}^{\ominus}$


- É comum a existência de ligações com caráter misto, parcialmente iônico e parcialmente covalente.
- É a diferença de eletronegatividade que define o caráter mais “iônico” ou mais “covalente” de uma ligação.

Ligações Primárias – Energias de Ligação

(ligação covalente e reticulado iônico)

Table 2.6 The bond energy and bond lengths for various covalent bonds

Bond	Bond energy*		Bond length (nm)
	kcal/mol	kJ/mol	
C—C	88	370	0.154
C=C	162	680	0.13
C≡C	213	890	0.12
C—H	104	435	0.11
C—N	73	305	0.15
C—O	86	360	0.14
C=O	128	535	0.12
C—F	108	450	0.14
C—Cl	81	340	0.18
O—H	119	500	0.10
O—O	52	220	0.15
O—Si	90	375	0.16
N—O	60	250	0.12
N—H	103	430	0.10
F—F	38	160	0.14
H—H	104	435	0.074

*Approximate values since environment changes energy. All values are negative for bond formation (energy is released).

TABLE 8.2 Lattice Energies for Some Ionic Compounds

Lattice Energy		Lattice Energy	
Compound	(kJ/mol)	Compound	(kJ/mol)
LiF	1030	MgCl ₂	2326
LiCl	834	SrCl ₂	2127
LiI	730		
NaF	910	MgO	3795
NaCl	788	CaO	3414
NaBr	732	SrO	3217
NaI	682		
KF	808	ScN	7547
KCl	701		
KBr	671		
CsCl	657		
CsI	600		

Ligações Primárias – Ligação Metálica

Metallic bonding, the final primary bonding type, is found in metals and their alloys. A relatively simple model has been proposed that very nearly approximates the bonding scheme. **Metallic materials have one, two, or at most, three valence electrons.** With this model, these valence electrons are not bound to any particular atom in the solid and are more or less free to drift throughout the entire metal. They may be thought of as belonging to the metal as a whole, or forming a **“sea of electrons”** or an **“electron cloud.”** The remaining nonvalence electrons and atomic nuclei form what are called **ion cores**, which possess a net positive charge equal in magnitude to the total valence electron charge per atom. Figure 2.11 is a schematic illustration of metallic bonding. The free electrons shield the positively charged ion cores from mutually repulsive electrostatic forces, which they would otherwise exert upon one another; consequently the metallic bond is nondirectional in character. In addition, these free electrons act as a “glue” to hold the ion cores together.

Ligações Primárias – Ligação Metálica

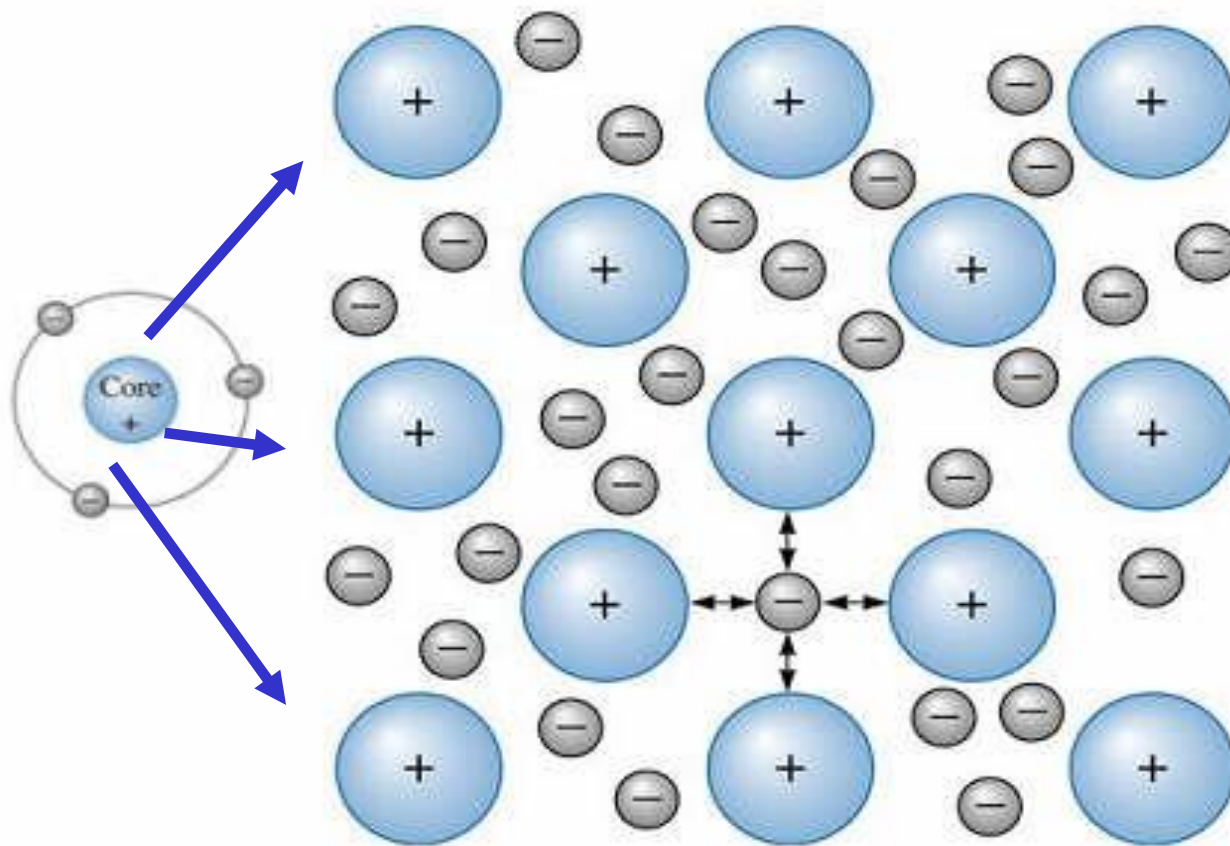


Ilustração esquemática da ligação metálica

Modelo Simplificado

- Átomos dos metais possuem de um a três elétrons de valência.
- A ligação resultante é **não-direcional**.
- Os elétrons de valência passam a se comportar como *elétrons “livres”*:
 - Apresentam a mesma probabilidade de se associar a um grande número de átomos vizinhos.
 - Formam uma “nuvem eletrônica”.

Ligações Primárias – Ligação Metálica

Bonding energies

and melting temperatures for several metals are listed in Table 2.3. Bonding may be weak or strong; energies range from 68 kJ/mol (0.7 eV/atom) for mercury to 850 kJ/mol (8.8 eV/atom) for tungsten. Their respective melting temperatures are -39 and 3410°C (-38 and 6170°F).

Metallic bonding is found in the periodic table for Group IA and IIA elements and, in fact, for all elemental metals.

Table 2.8 Bonding energies, melting points, and electron configurations of the fourth-period metals of the periodic table

Element	Electron configuration	Bonding energy		Melting point ($^{\circ}\text{C}$)
		kJ/mol	kcal/mol	
K	$4s^1$	89.6	21.4	63.5
Ca	$4s^2$	177	42.2	851
Sc	$3d^1 4s^2$	342	82	1397
Ti	$3d^2 4s^2$	473	113	1660
V	$3d^3 4s^2$	515	123	1730
Cr	$3d^5 4s^1$	398	95	1903
Mn	$3d^5 4s^2$	279	66.7	1244
Fe	$3d^6 4s^2$	418	99.8	1535
Co	$3d^7 4s^2$	383	91.4	1490
Ni	$3d^8 4s^2$	423	101	1455
Cu	$3d^{10} 4s^1$	339	81.1	1083
Zn	$4s^2$	131	31.2	419
Ga	$4s^2 4p^1$	272	65	29.8
Ge	$4s^2 4p^2$	377	90	960

Ligações Secundárias (1)

Secondary, van der Waals, or physical **bonds** are weak in comparison to the primary or chemical ones; bonding energies are typically on the order of only 10 kJ/mol (0.1 eV/atom).

Secondary bonding exists between virtually all atoms or molecules, but its presence may be obscured if any of the three primary bonding types is present. Secondary bonding is evidenced for the inert gases, which have stable electron structures, and, in addition, between molecules in molecular structures that are covalently bonded.

- Ligações secundárias são devidas à atrações eletrostáticas entre *dipolos elétricos* existentes em átomos ou moléculas.
- *Dipolos elétricos existem quando a carga elétrica num átomo ou molécula não está distribuída de forma simétrica* → existem pontos de “concentração” de carga negativa ou positiva.
- Dipolos elétricos em átomos ou moléculas podem ser:
 - *Permanentes*
 - *Induzidos (Flutuantes)*

A dipole may be created or induced in an atom or molecule that is normally electrically symmetric; that is, the overall spatial distribution of the electrons is symmetric with respect to the positively charged nucleus.

All atoms are experiencing constant vibrational motion that can cause instantaneous and short-lived distortions of this electrical symmetry for some of the atoms or molecules, and the creation of small electric dipoles.

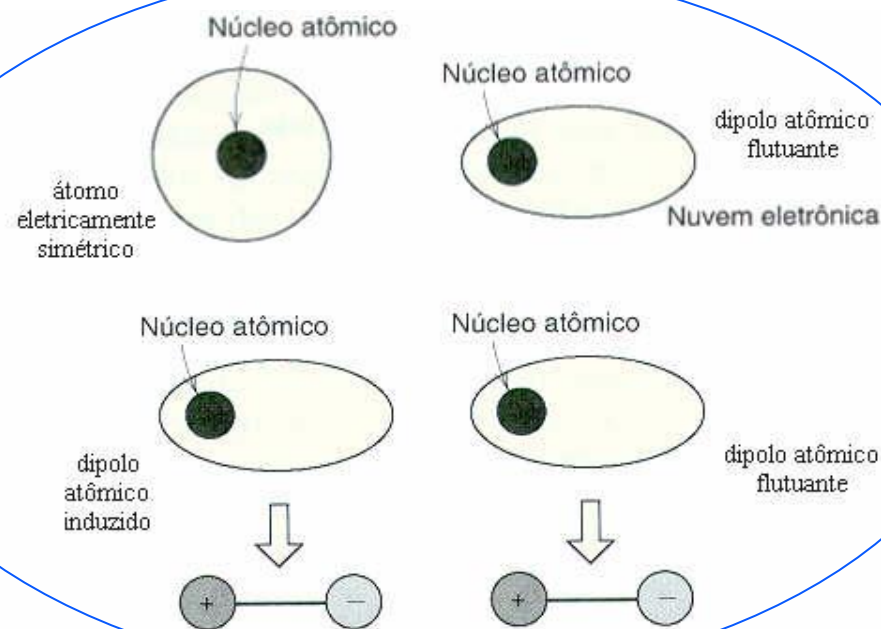
One of these dipoles can in turn produce a displacement of the electron distribution of an adjacent molecule or atom, which induces the second one also to become a dipole that is then weakly attracted or bonded to the first; this is one type of van der Waals bonding. These attractive forces may exist between large numbers of atoms or molecules, which forces are temporary and fluctuate with time.

Ligações Secundárias (2)

Fluctuating Induced Dipole Bonds

Dipolos Induzidos Flutuantes

Ligação dipolo induzido – dipolo induzido



Ligações Secundárias (3)

Polar Molecule-Induced Dipole Bonds

Permanent dipole moments exist in some molecules by virtue of an asymmetrical arrangement of positively and negatively charged regions; such molecules are termed **polar molecules**. Figure 2.14 is a schematic representation of a hydrogen chloride molecule; a permanent dipole moment arises from net positive and negative charges that are respectively associated with the hydrogen and chlorine ends of the HCl molecule.

Polar molecules can also induce dipoles in adjacent nonpolar molecules, and a bond will form as a result of attractive forces between the two molecules. Furthermore, the magnitude of this bond will be greater than for fluctuating induced dipoles.

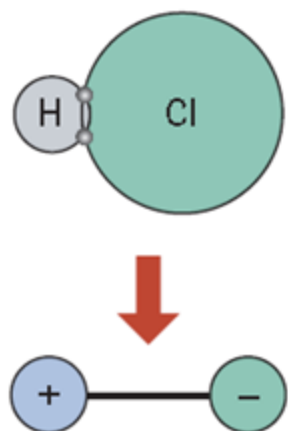
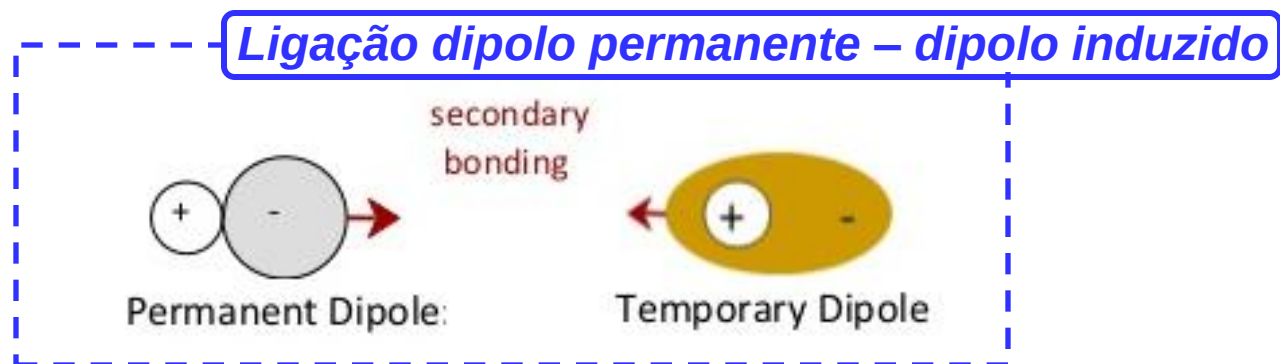


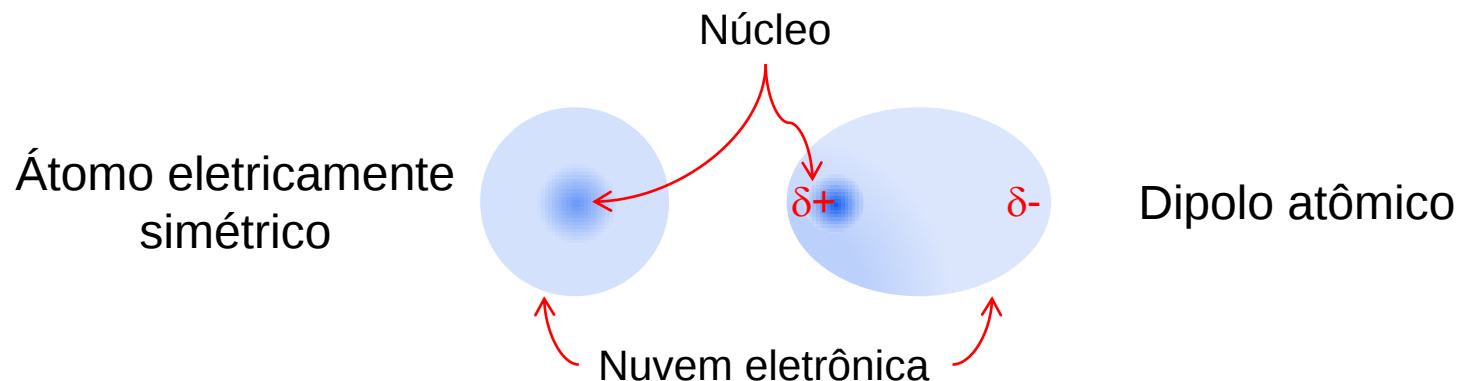
Figure 2.14 Schematic representation of a polar hydrogen chloride (HCl) molecule.



DIPOLOS ELÉTRICOS

Ligações Secundárias (4)

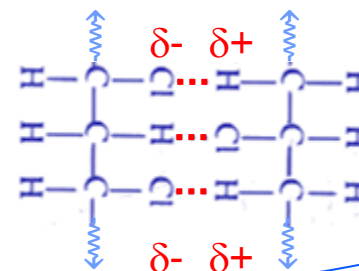
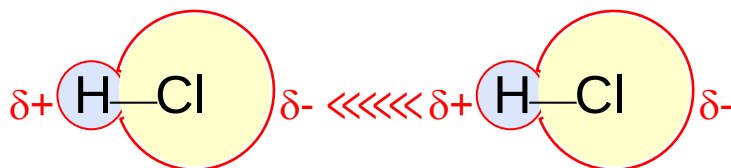
- ✓ Interações dipolares:
- Dipolo induzido $\rightleftharpoons$ Dipolo induzido



- Dipolo induzido $\rightleftharpoons$ Molécula polar (com dipolo permanente)
- Molécula polar $\rightleftharpoons$ Molécula polar

Cloro: muito eletronegativo! Ele desloca (puxa) os elétrons para si, sem haver transferência.

PVC



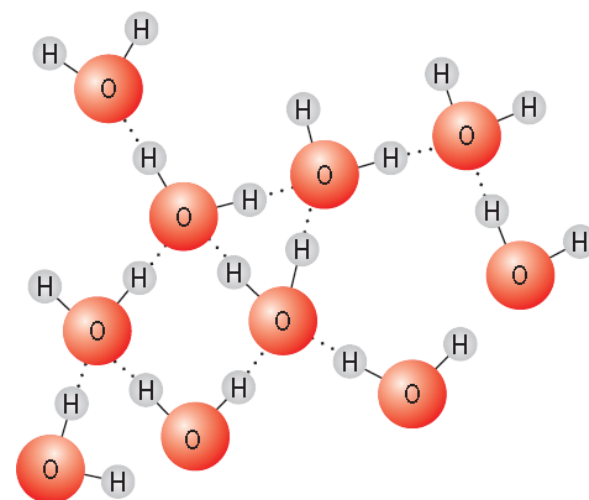
Permanent Dipole Bonds

Van der Waals forces will also exist between adjacent polar molecules. The associated bonding energies are significantly greater than for bonds involving induced dipoles.

The strongest secondary bonding type, the hydrogen bond, is a special case of polar molecule bonding. It occurs between molecules in which hydrogen is covalently bonded to fluorine (as in HF), oxygen (as in H_2O), and nitrogen (as in NH_3). For each H—F, H—O, or H—N bond, the single hydrogen electron is shared with the other atom. Thus, the hydrogen end of the bond is essentially a positively charged bare proton that is unscreened by any electrons. This highly positively charged end of the molecule is capable of a strong attractive force with the negative end of an adjacent molecule.

In essence, this single proton forms a bridge between two negatively charged atoms. The magnitude of the hydrogen bond is generally greater than that of the other types of secondary bonds and may be as high as 51 kJ/mol (0.52 eV/molecule), as shown in Table 2.3. Melting and boiling temperatures for hydrogen fluoride and water are abnormally high in light of their low molecular weights, as a consequence of hydrogen bonding.

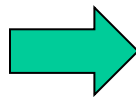
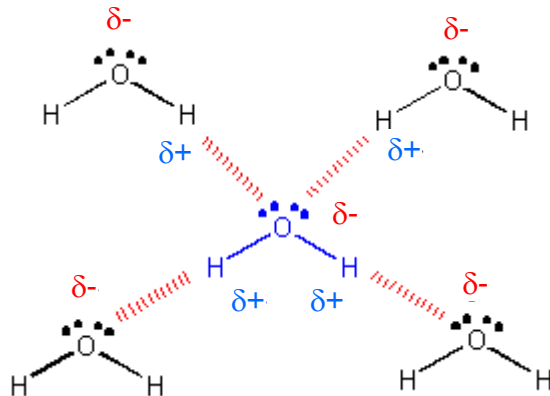
Ligações Secundárias (5)



The arrangement of water (H_2O) molecules

PONTE DE HIDROGÊNIO

- ✓ É um caso especial de ligação entre moléculas polares.
- ✓ É o tipo de ligação secundária mais forte.
- ✓ Ocorre entre moléculas em que o H está ligado covalentemente ao flúor ($\chi_r \text{ F} = 4,0$) (HF), ao oxigênio ($\chi_r \text{ O} = 3,5$) (H_2O) ou ao nitrogênio ($\chi_r \text{ N} = 3,0$) (NH_3).
- ✓ Ela é responsável pelas propriedades particulares da água.



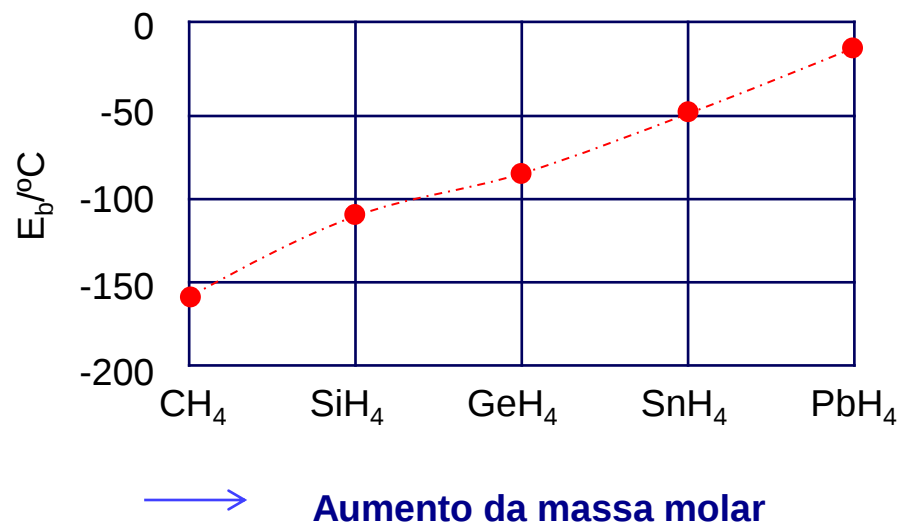
As pontes de hidrogênio são essenciais para a existência de vida na Terra, permitindo que a água (massa molar de apenas 18g mol^{-1}) seja líquida na temperatura ambiente !

PF da água: 0°C



PONTE DE HIDROGÊNIO

Pontos de Ebulição (E_b) de compostos de hidrogênio e de elementos do **grupo IV** da Tabela Periódica.

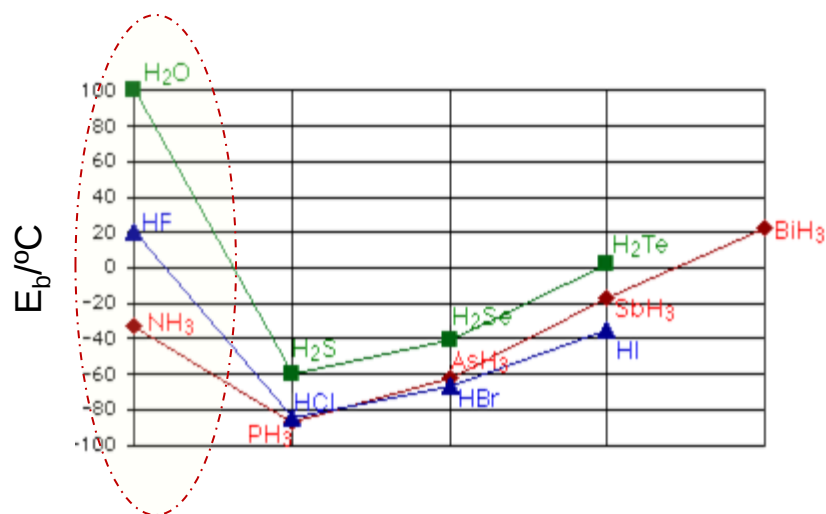


IVA	VA	VIA	VIIA
6 C 2.5	7 N 3.0	8 O 3.5	9 F 4.0
14 Si 1.8	15 P 2.1	16 S 2.5	17 Cl 3.0
32 Ge 1.8	33 As 2.0	34 Se 2.4	35 Br 2.8
50 Sn 1.8	51 Sb 1.9	52 Te 2.1	53 I 2.5
82 Pb 1.8	83 Bi 1.9	84 Po 2.0	85 At 2.2

O aumento nos E_b ocorre porque as moléculas se tornam maiores e com mais elétrons e as forças de van der Waals tornam-se maiores.

PONTE DE HIDROGÊNIO

Pontos de Ebulição (E_b) de compostos de hidrogênio e elementos dos **grupos de V a VII** da Tabela Periódica.



IVA	VA	VIA	VIIA
6 C 2.5	7 N 3.0	8 O 3.5	9 F 4.0
14 Si 1.8	15 P 2.1	16 S 2.5	17 Cl 3.0
32 Ge 1.8	33 As 2.0	34 Se 2.4	35 Br 2.8
50 Sn 1.8	51 Sb 1.9	52 Te 2.1	53 I 2.5
82 Pb 1.8	83 Bi 1.9	84 Po 2.0	85 At 2.2

Embora a maioria das tendências são como aquelas apresentadas pelos compostos contendo elementos do grupo IV, os valores de E_b para os compostos hidrogenados com os primeiros elementos de cada grupo são significativamente mais altos. Isto se deve às **pontes de hidrogênio**.

Ligações Secundárias (7)

MOLECULES

Many of the common molecules are composed of groups of atoms that are bound together by strong covalent bonds; these include elemental diatomic molecules (F_2 , O_2 , H_2 , etc.) as well as a host of compounds (H_2O , CO_2 , HNO_3 , C_6H_6 , CH_4 , etc.). In the condensed liquid and solid states, bonds between molecules are weak secondary ones. Consequently, molecular materials have relatively low melting and boiling temperatures. Most of those that have small molecules composed of a few atoms are gases at ordinary, or ambient, temperatures and pressures. On the other hand, many of the modern polymers, being molecular materials composed of extremely large molecules, exist as solids; some of their properties are strongly dependent on the presence of van der Waals and hydrogen secondary bonds.

...finalizando : Ligações Químicas

- Ao final do estudo dos conteúdos desta Unidade você deve ser capaz de:
 - descrever, em linhas gerais, os dois modelos atômicos nela apresentados, mencionando as diferenças que existem entre eles.
 - estabelecer a configuração eletrônica de um elemento químico.
 - utilizar a Tabela Periódica para obter informações.
 - interpretar os esquemas de força e energia de ligação *versus* distância interatômica.
 - descrever, em linhas gerais, as características das ligações químicas principais (iônica, covalente, metálica) e das ligações químicas secundárias (os diferentes tipos de ligação dipolo-dipolo e a ligação de hidrogênio).

Referências

- **Callister, W.D.** Materials Science and Engineering: An Introduction. 7th Ed. Wiley. 2007. Cap.2 .
 - Obs.: outras edições do livro do Callister existentes nas bibliotecas da EP, em inglês ou português, também cobrem o conteúdo apresentado nesta Unidade.
- **Shackelford, J.F.** Ciência dos Materiais. 6^a Ed. Pearson. 2008. Cap. 2 .
- **Askeland, D.R.; Phulé, P.P.** Ciência e Engenharia dos Materiais. Cengage Learning. 2008. Cap. 2.
- **Padilha, A.F.** – Materiais de Engenharia. Hemus. São Paulo. 1997. Caps. 2-3 .
- **Brown, T.L.; LeMay, H.E.; Bursten, B.E.; Murphy, C.J.; Woodward, P.M.; Stoltzfus, M.W.** Chemistry The Central Science. 13th Ed. Pearson. 2015. Caps. 6 a 8 .