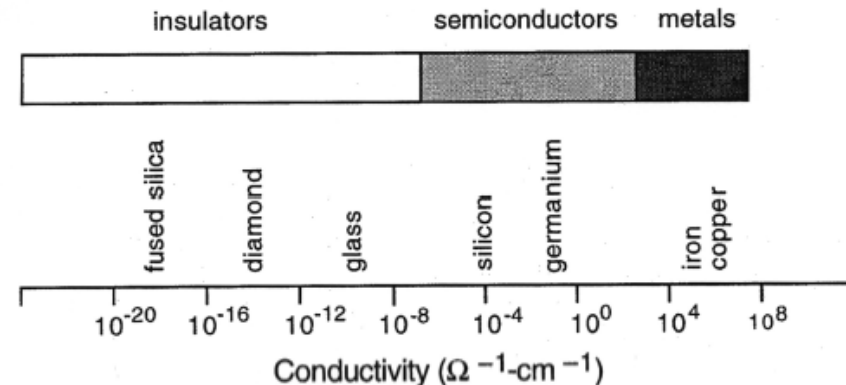


Ligações metálicas

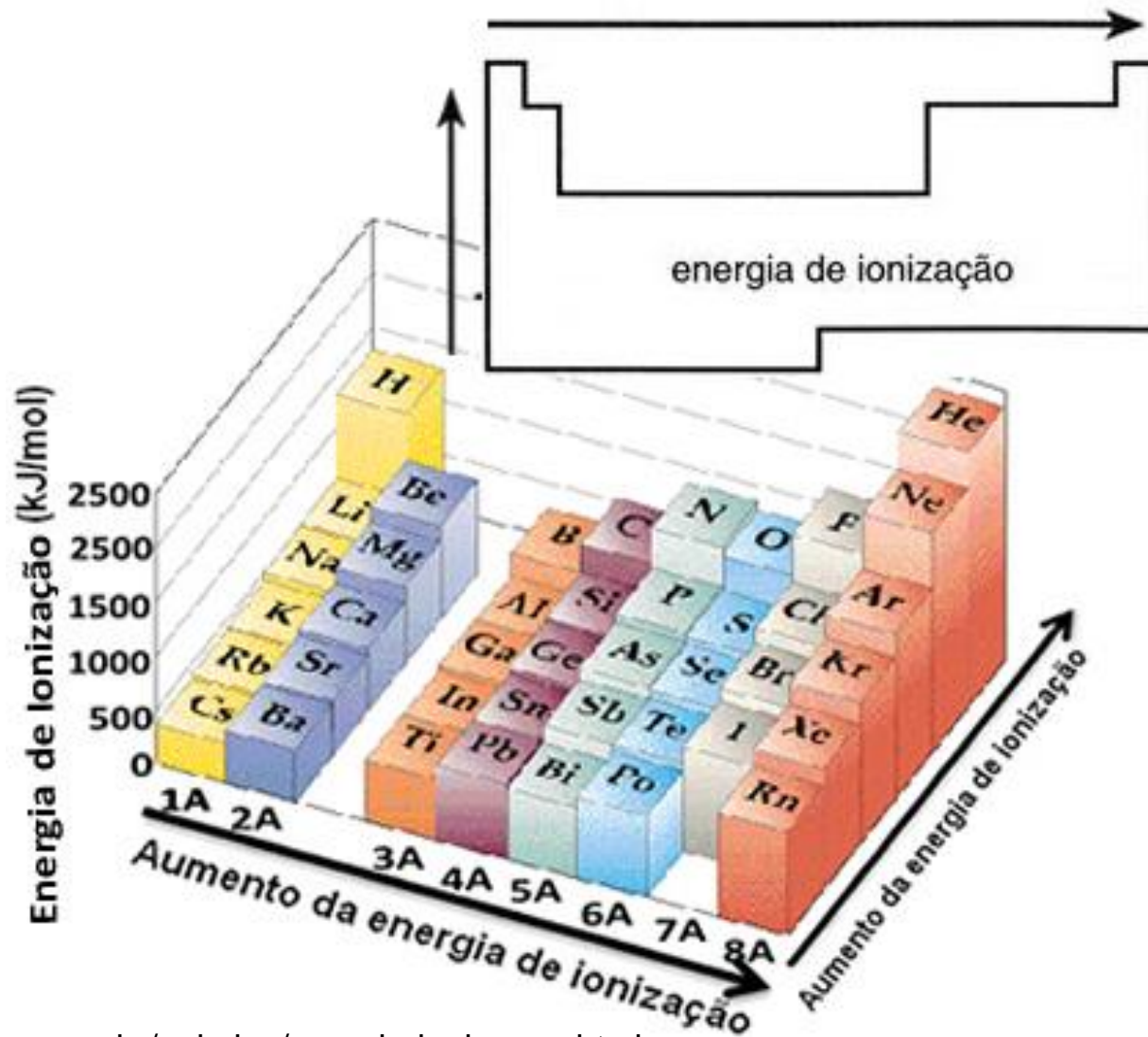
Propriedades dos metais

- Forma sólidos cristalinos;
- Ponto de fusão e ebulição relativamente elevados e variados – a maioria é sólida na TA;
- Maleabilidade e ductilidade - deformam-se sem que a estrutura se rompa!
- Apresentam brilho;
- Apresentam dureza variável;
- Compacidade - alta massa específica e opacos;
- **Elevadas condutividades elétrica e térmica.**

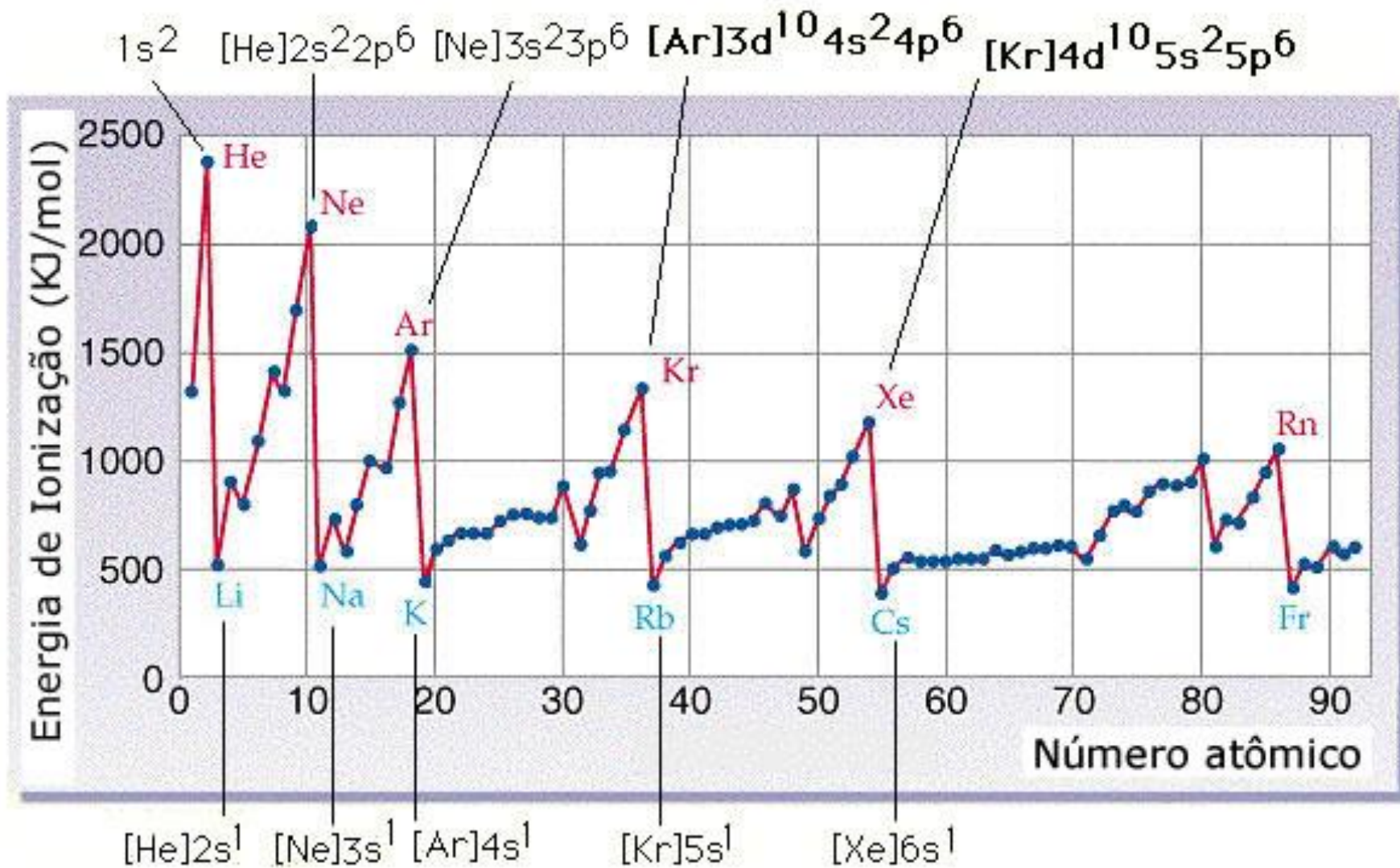
O modelo de ligação metálica precisa explicar de forma convincente todas essas propriedades dos materiais metálicos



Metais possuem baixa energia de ionização



Tendência Geral da EI na TP



Energia de Dissociação

TABLE 7.1 Average Bond Dissociation Energies, D (kJ/mol)^a

H—H	436 ^a	C—H	410	N—H	390	O—H	460	F—F	159 ^a
H—C	410	C—C	350	N—C	300	O—C	350	Cl—Cl	243 ^a
H—F	570 ^a	C—F	450	N—F	270	O—F	180	Br—Br	193 ^a
H—Cl	432 ^a	C—Cl	330	N—Cl	200	O—Cl	200	I—I	151 ^a
H—Br	366 ^a	C—Br	270	N—Br	240	O—Br	210	S—F	310
H—I	298 ^a	C—I	240	N—I	—	O—I	220	S—Cl	250
H—N	390	C—N	300	N—N	240	O—N	200	S—Br	210
H—O	460	C—O	350	N—O	200	O—O	180	S—S	225
H—S	340	C—S	260	N—S	—	O—S	—		
Multiple covalent bonds ^b									
C—C	611	C=C	835	C—O	732	O—O	498 ^a	N=N	945 ^a

^aExact value

Para ligações covalentes

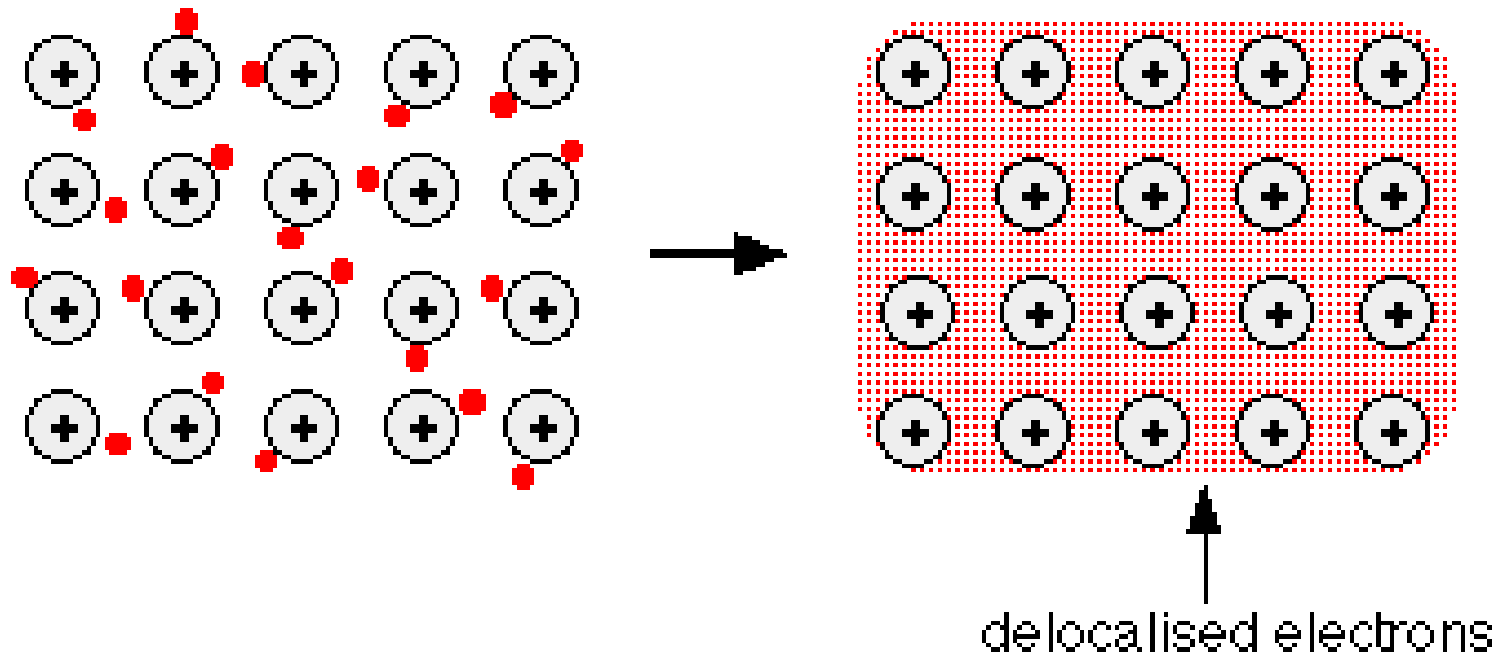
Moléculas diatômicas
metálicas (kJ/mol)

Quando um conjunto de átomos forma um sólido metálico **ligações fortes são formadas** quando os **elétrons** que se deslocam se encontram **sob influência de diversos núcleos**.

Molécula	Energia de dissociação	Molécula	Energia de dissociação
Li ₂	103	Zn ₂	24
Na ₂	73	Cd ₂	8
K ₂	55	Hg ₂	14
Rb ₂	50	Pb ₂	69
Cs ₂	45	Bi ₂	190
NaK	59	NaRb	54

Modelo para a ligação metálica

Modelo do gás eletrônico – baseado na pequena atração entre os elétrons mais externos e o núcleo dos átomos.



Arranjo ordenado de cátions cercados por um “mar” de elétrons “livres” que apresentam movimento browniano (como nos gases)

Alta energia de ligação como consequência de atrações eletrostáticas não direcionais

O modelo do “**Mar de Elétrons**” explica qualitativamente algumas propriedades dos metais, como, por exemplo, a capacidade de se deformar, e as condutividades elétrica e térmica.

Força da ligação metálica

Depende do número de elétrons livres no metal - mais elétrons indica maior força de ligação

Tabela 4-2 – Entalpia de vaporização

elemento	carga	entalpia de vaporização (kcal/mol)
Na	+1	23
Mg	+2	32
Al	+3	68

Quem são os metais?

	1	2	3										4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18					
	la	IIa																					IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	0				
1	1 H 1s		metais alcalinos: coluna 1 metais alcalino-terrosos: coluna 2 metais de transição: colunas 3 - 12										halogênios: coluna 17 gases nobres: coluna 18										2 He 1s									
2	3 Li 2s	4 Be 2s	IIIb										IVb Vb VIb VIIb VIIIb VIIIb Ib IIb										5 B 2p	6 C 2p	7 N 2p	8 O 2p	9 F 2p	10 Ne 2p				
3	11 Na 3s	12 Mg 3s	terras-raras: Ce - Lu actinídeos: Th - Lr										d1 d2 d3 d4 d5 d6 d7 d8 d9 d10 (quando obedecem ao Diagrama de Pauling)	13 Al 3p	14 Si 3p	15 P 3p	16 S 3p	17 Cl 3p	18 Ar 3p													
4	19 K 4s	20 Ca 4s	(quando obedecem ao Diagrama de Pauling)										21 Sc 3d	22 Ti 3d	23 V 3d	24 Cr 3d	25 Mn 3d	26 Fe 3d	27 Co 3d	28 Ni 3d	29 Cu 3d	30 Zn 3d	31 Ga 4p	32 Ge 4p	33 As 4p	34 Se 4p	35 Br 4p	36 Kr 4p				
5	37 Rb 5s	38 Sr 5s											39 Y 4d	40 Zr 4d	41 Nb 4d	42 Mo 4d	43 Tc 4d	44 Ru 4d	45 Rh 4d	46 Pd 4d	47 Ag 4d	48 Cd 4d	49 In 5p	50 Sn 5p	51 Sb 5p	52 Te 5p	53 I 5p	54 Xe 5p				
6	55 Cs 6s	56 Ba 6s	57 La 5d	58 Ce 4f	59 Pr 4f	60 Nd 4f	61 Pm 4f	62 Sm 4f	63 Eu 4f	64 Gd 4f	65 Tb 4f	66 Dy 4f	67 Ho 4f	68 Er 4f	69 Tm 4f	70 Yb 4f	71 Lu 5d	72 Hf 5d	73 Ta 5d	74 W 5d	75 Re 5d	76 Os 5d	77 Ir 5d	78 Pt 5d	79 Au 5d	80 Hg 5d	81 Tl 6p	82 Pb 6p	83 Bi 6p	84 Po 6p	85 At 6p	86 Rn 6p
7	87 Fr 7s	88 Ra 7s	89 Ac 6d	90 Th 6d	91 Pa 5f	92 U 5f	93 Np 5f	94 Pu 5f	95 Am 5f	96 Cm 5f	97 Bk 5f	98 Cf 5f	99 Es 5f	100 Fm 5f	101 Md 5f	102 No 5f	103 Lr 6d	104 Ku 6d														
	s1	s2																					p1	p2	p3	p4	p5	p6				

**“Compartilham” elétrons
“s” e “p”**

Alcalinos (1s) e Alcalinos Terrosos (2s)

Ao se formar o metal, a camada que está sendo preenchida desaparece, e o que sobra parece gás nobre

	1	2
	la	IIa
1	1 H 1s	
2	3 Li 2s	4 Be 2s
3	11 Na 3s	12 Mg 3s
4	19 K 4s	20 Ca 4s
5	37 Rb 5s	38 Sr 5s
6	55 Cs 6s	56 Ba 6s
7	87 Fr 7s	88 Ra 7s
	s1	s2

Li e Be: desaparece a camada 2

Rb e Sr: desaparece a camada 5

Exemplo de distribuição eletrônica (1s)

Camada externa completa

este elétron se torna deslocalizado

Na (11)	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ¹									
Fe (26)	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	4s ²	3d ⁶						
Ce (58)	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	4s ²	3d ¹⁰	4p ⁶	5s ²	4d ¹⁰	5p ⁶	6s ²	4f ²
Pr (59)	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	4s ²	3d ¹⁰	4p ⁶	5s ²	4d ¹⁰	5p ⁶	6s ²	4f ³
Ga (31)	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	4s ²	3d ¹⁰	4p ¹					

Metais de transição (d)

4 5 6 7 8 9 10 11 12

halogênios: coluna 17
gases nobres: coluna 18

	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIIIb			IB	IIb	
	d1	d2	d3	d4	d5	d6	d7	d8	d9	d10
	(quando obedecem ao Diagrama de Pauling)									
	21 Sc 3d	22 Ti 3d	23 V 3d	24 Cr 3d	25 Mn 3d	26 Fe 3d	27 Co 3d	28 Ni 3d	29 Cu 3d	30 Zn 3d
14	39 Y 4d	40 Zr 4d	41 Nb 4d	42 Mo 4d	43 Tc 4d	44 Ru 4d	45 Rh 4d	46 Pd 4d	47 Ag 4d	48 Cd 4d
0	71 Lu 4f	72 Hf 5d	73 Ta 5d	74 W 5d	75 Re 5d	76 Os 5d	77 Ir 5d	78 Pt 5d	79 Au 5d	80 Hg 5d
02	103 Lr 5f	104 Ku 6d								

Ao se retirarem os elétrons da camada s, a camada anterior fica **externa**. Ela está sendo **preenchida** na **subcamada d**.

Assim, a **camada d dita as propriedades químicas**.

Exemplo de distribuição eletrônica (d)

este elétron se torna deslocalizado

externa sendo preenchida

Exemplos de comportamento metálico

Na (11)	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ¹									
Fe (26)	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	4s ²	3d ⁶						
Ce (58)	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	4s ²	3d ¹⁰	4p ⁶	5s ²	4d ¹⁰	5p ⁶	6s ²	4f ²
Pr (59)	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	4s ²	3d ¹⁰	4p ⁶	5s ²	4d ¹⁰	5p ⁶	6s ²	4f ³
Ga (31)	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	4s ²	3d ¹⁰	4p ¹					



Metais que “compartilham” elétrons “s” e “p”

Al, Ga, In, Sn, Tl, Pb, Bi, Po

**Compartilham elétrons “s” e “p”.
Resta a camada anterior, completa.**

	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	
	5	6	7	8	9	10
IIb	B 2p	C 2p	N 2p	O 2p	F 2p	Ne 2p
110	13 Al 3p	14 Si 3p	15 P 3p	16 S 3p	17 Cl 3p	18 Ar 3p
10	31 Zn 3d	32 Ga 4p	33 Ge 4p	34 As 4p	35 Se 4p	36 Br 4p
8	49 Cd 4d	50 In 5p	51 Sn 5p	52 Sb 5p	53 Te 5p	54 I 5p
10	81 Tl 5d	82 Pb 6p	83 Bi 6p	84 Po 6p	85 At 6p	86 Rn 6p
	p1	p2	p3	p4	p5	p6

Exemplos de distribuição eletrônica (p)

Exemplos de comportamento metálico

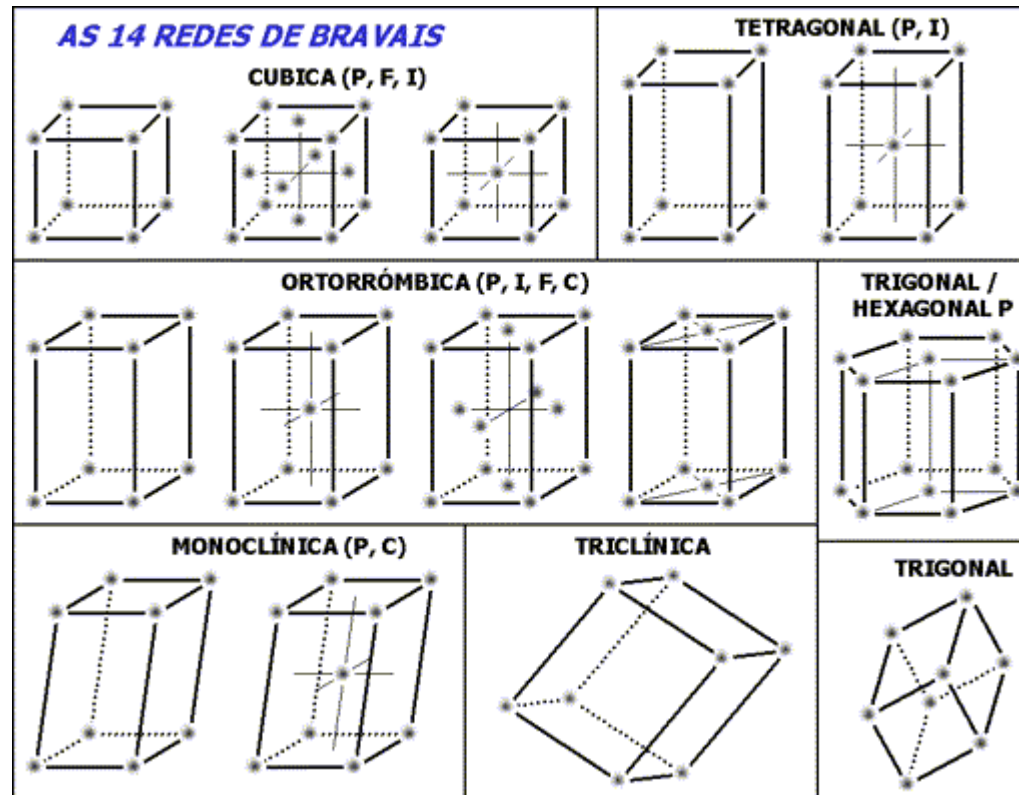
Na (11)	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ¹									
Fe (26)	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	4s ²	3d ⁶						
Ce (58)	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	4s ²	3d ¹⁰	4p ⁶	5s ²	4d ¹⁰	5p ⁶	6s ²	4f ²
Pr (59)	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	4s ²	3d ¹⁰	4p ⁶	5s ²	4d ¹⁰	5p ⁶	6s ²	4f ³
Ga (31)	1s ²	2s ²	2p ⁶	3s ²	3p ⁶	4s ²	3d ¹⁰	4p ¹					

camada externa, completa



Características das Ligações Metálicas

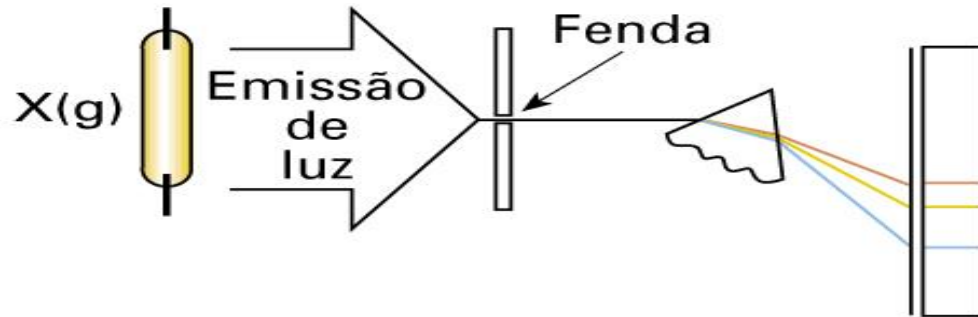
- São baseadas em atrações de natureza eletrostática;
- São não direcionais – originam estruturas com elevada coordenação e simetria;
- Formam cristais com células unitárias repetitivas.



Teoria das Bandas de Energia

Espectros de Emissão – Átomos Isolados

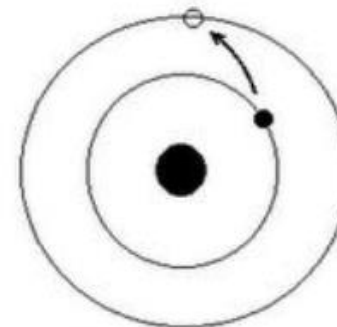
O experimento de Bohr



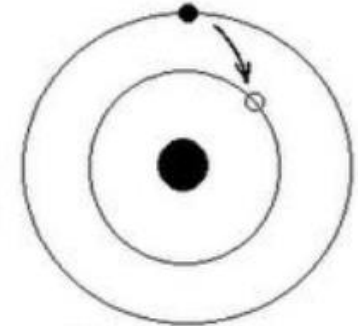
Espectro de emissão (riscas brilhantes, imagens da fenda).

SALTO QUÂNTICO

Mudança de órbita de elétrons



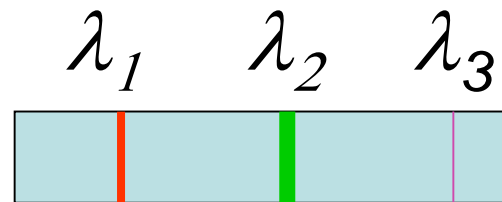
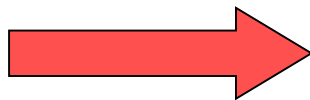
O elétron recebe energia externa e salta para uma órbita mais alta.



O elétron salta para uma órbita mais baixa e emite energia - eletromagnética, fótons, etc.

http://www.ufjf.br/cursinho/files/2012/05/apostila_cd.01.381.pdf

X excitado



Espectro de emissão

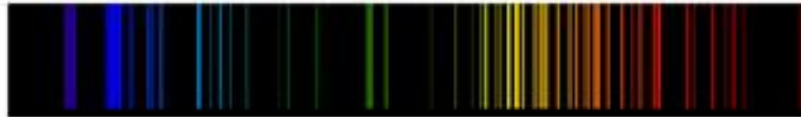
Espectros de Emissão – Átomos Isolados



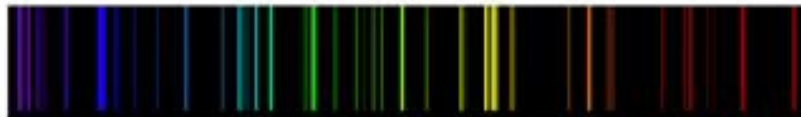
Hidrogênio



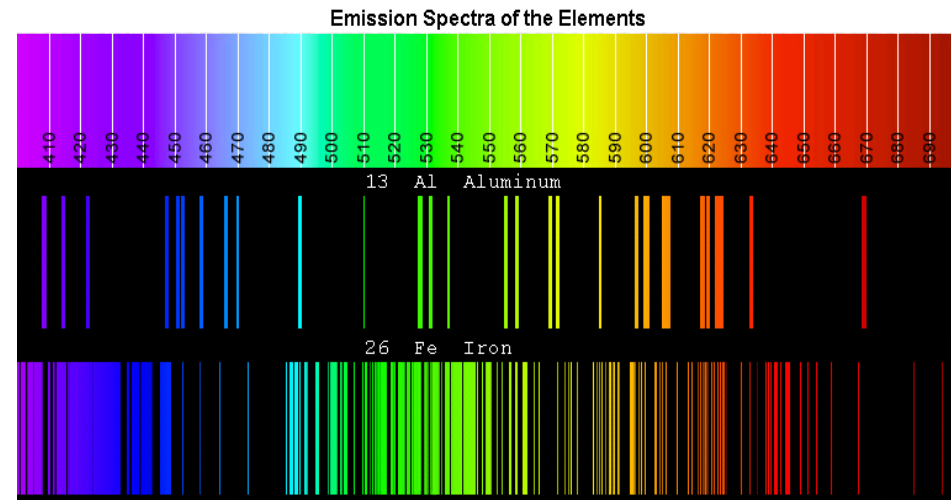
Hélio



Neônio



Mercúrio



O Espectro de Emissão de um Metal

- ✓ No cristal do metal, cada átomo é perturbado por seus vizinhos;
- ✓ Os estados de energia de cada átomo ficam ligeiramente alterados;
- ✓ **Os orbitais nos vários átomos do metal interagem formando uma banda de orbitais!**

A teoria dos OM pode ser estendida a materiais sólidos incluindo os metais

Combinação linear de
N orbitais

ANALOGIA – o metal
pode ser considerado
como uma molécula
gigante formada por N
átomos iguais!

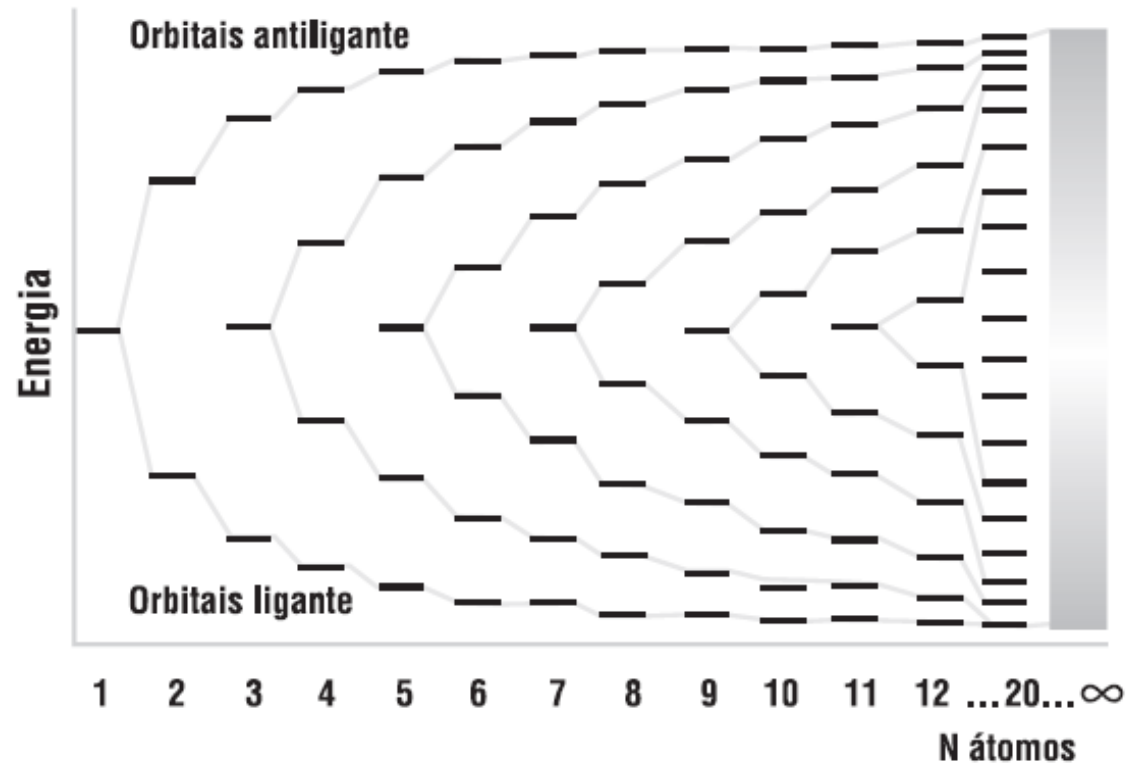
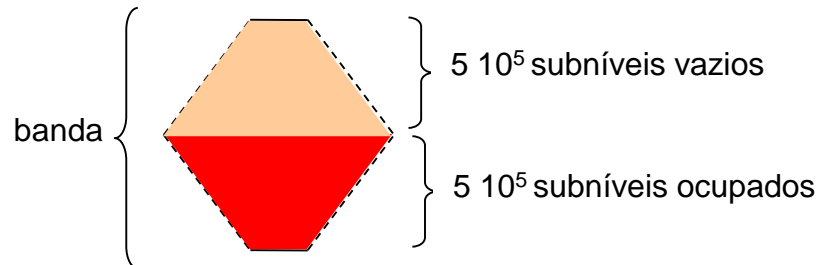
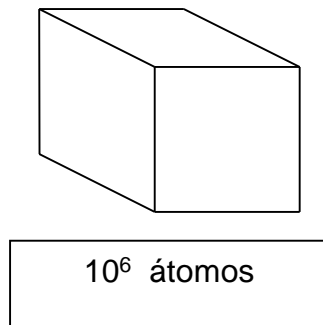
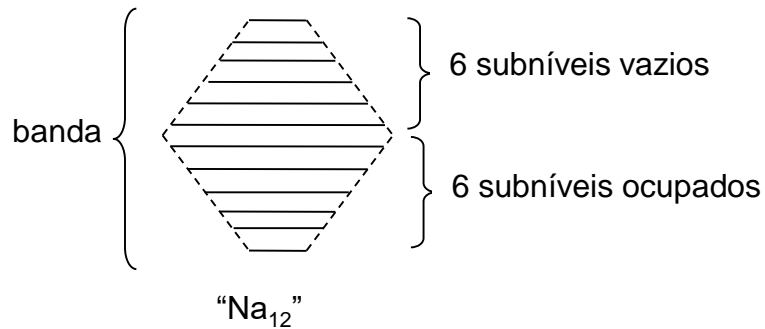
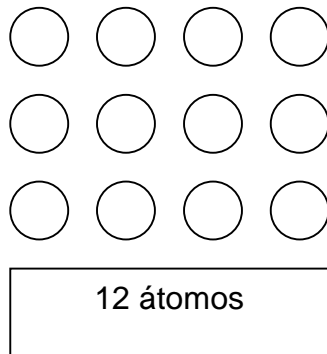
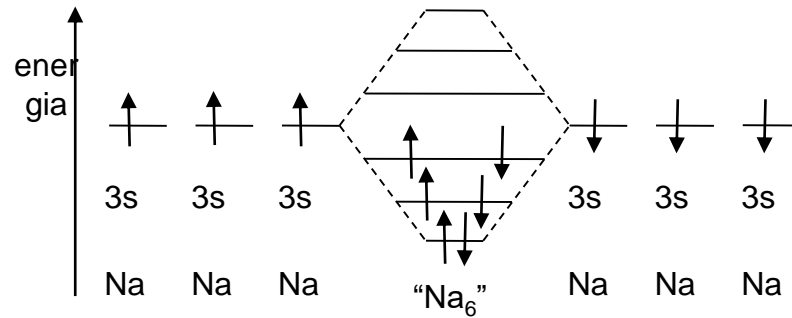
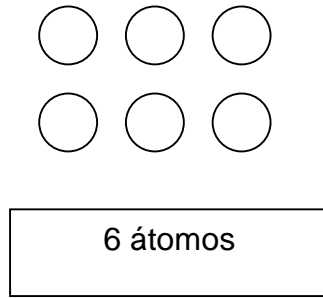
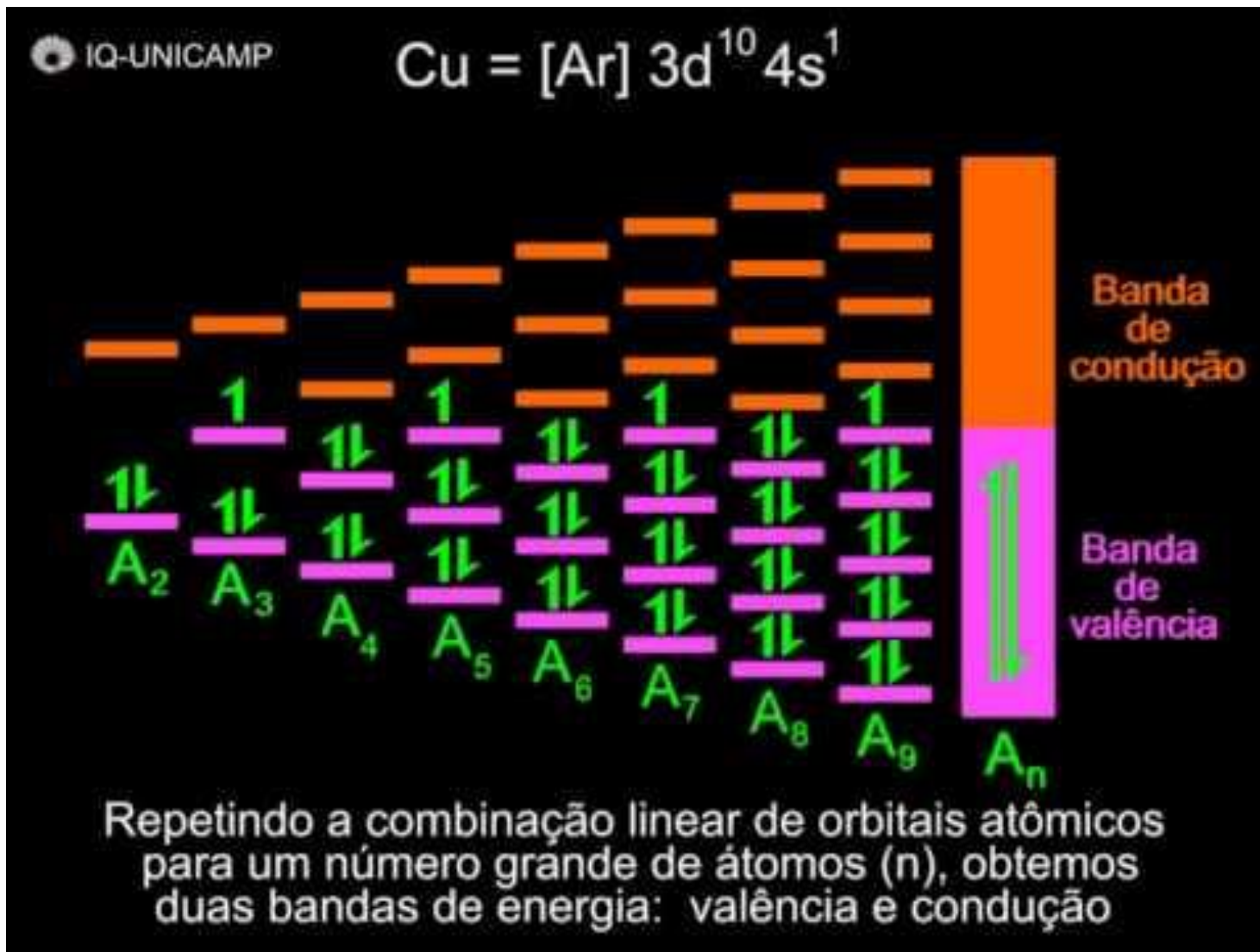


Ilustração da formação de bandas de energia



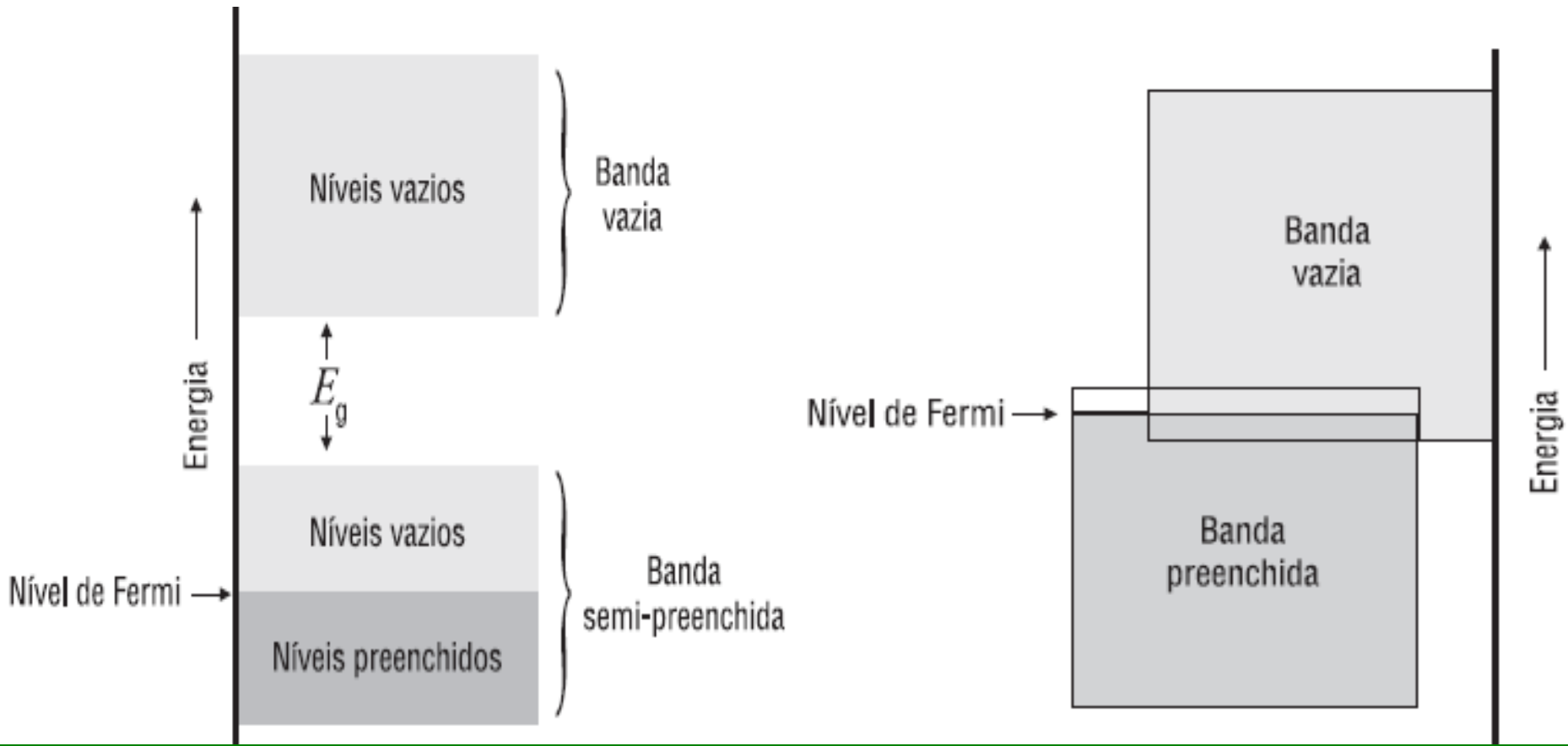
Ocupando os orbitais com elétrons



Estruturas de Bandas para os Metais

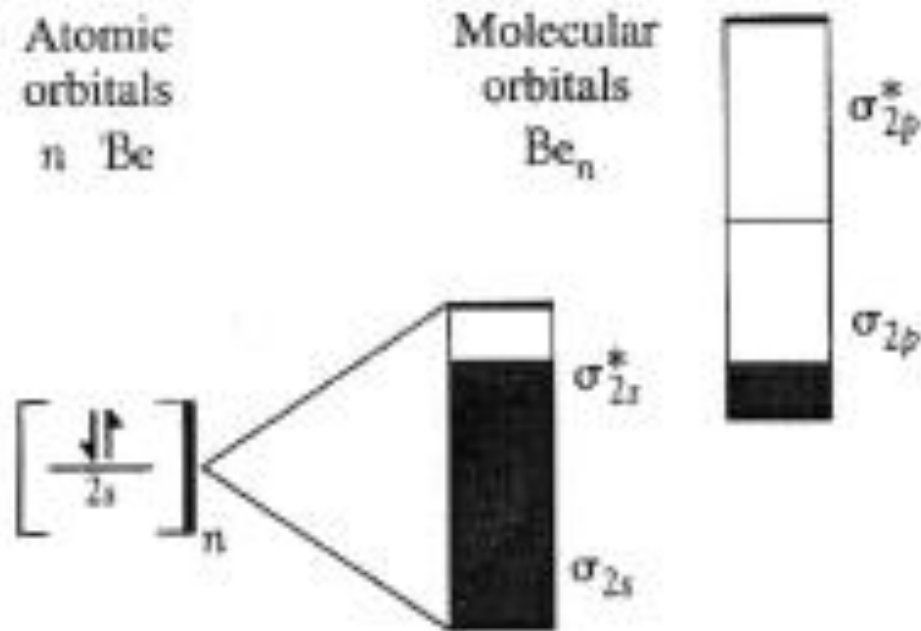
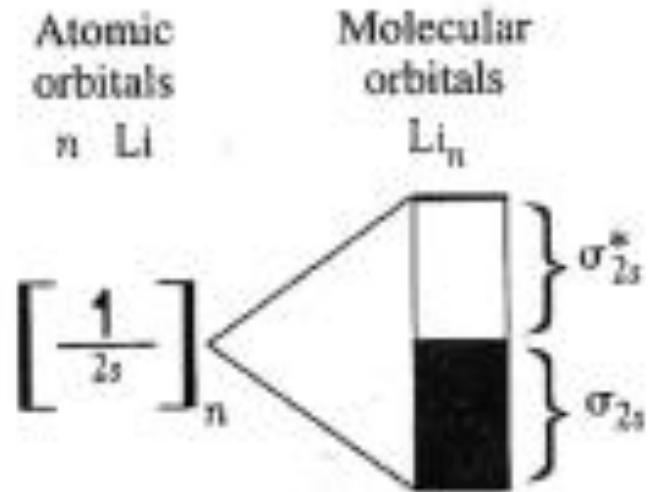
Estrutura de bandas para um metal com apenas 1 elétron nos orbitais de valência

Estrutura de bandas para um metal com 2 elétrons nos orbitais de valência e com orbitais “p” vazios

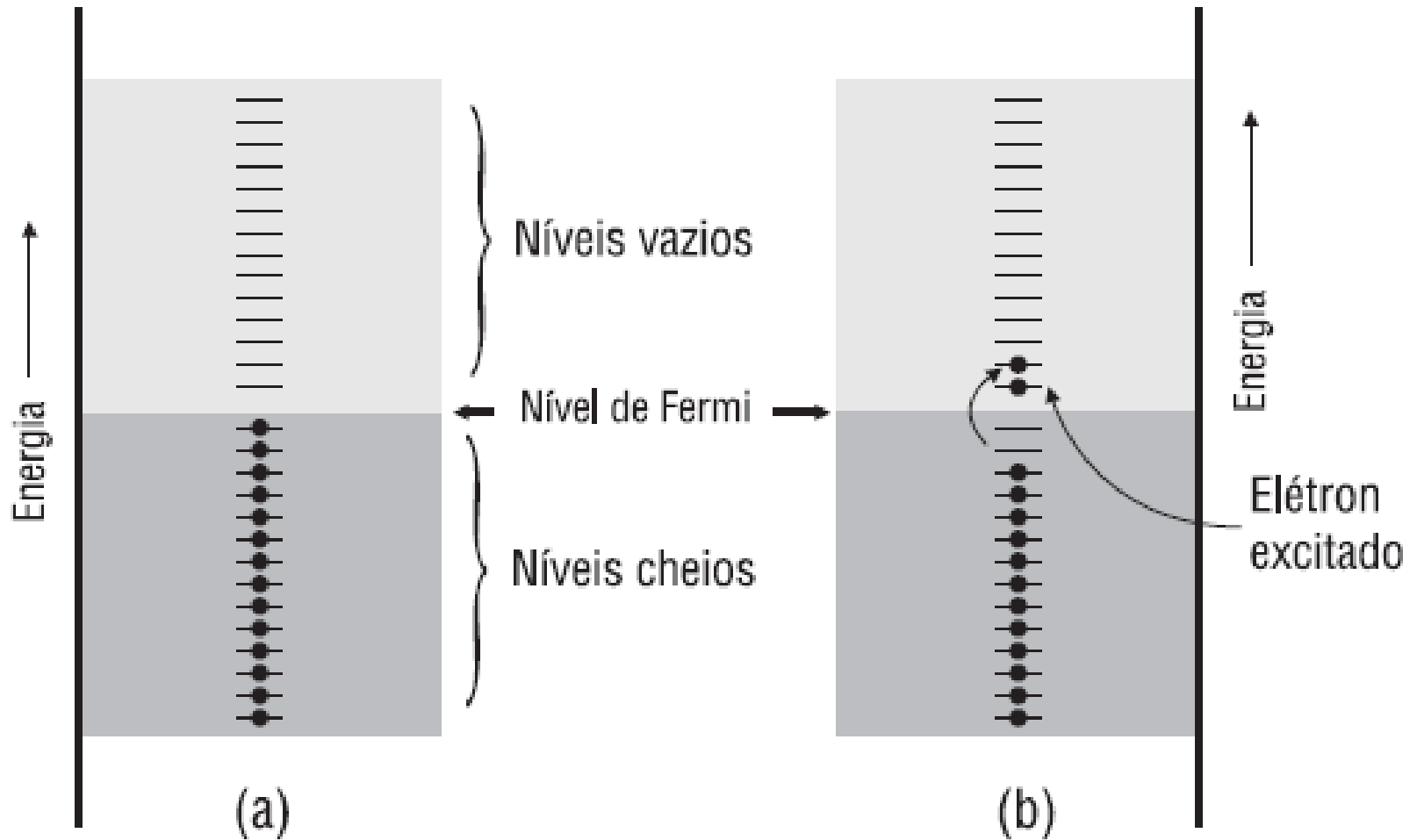


Nível de Fermi – nível acima do qual não há nenhum nível de energia ocupado quando o sólido se encontra a 0 K

Estruturas de Bandas para os Metais

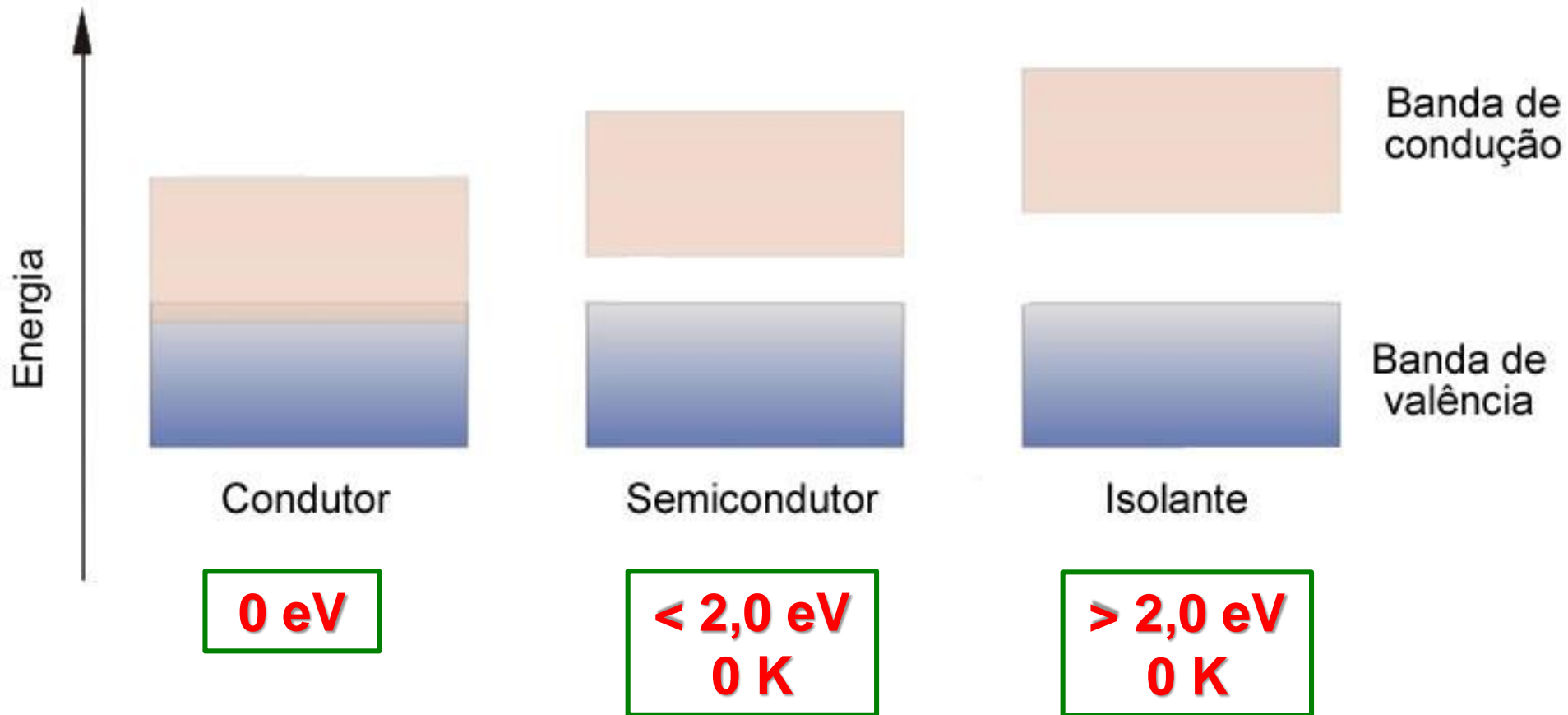


Ocupação das Bandas de Condução e Valência Antes (a) e Depois (b) de uma Excitação

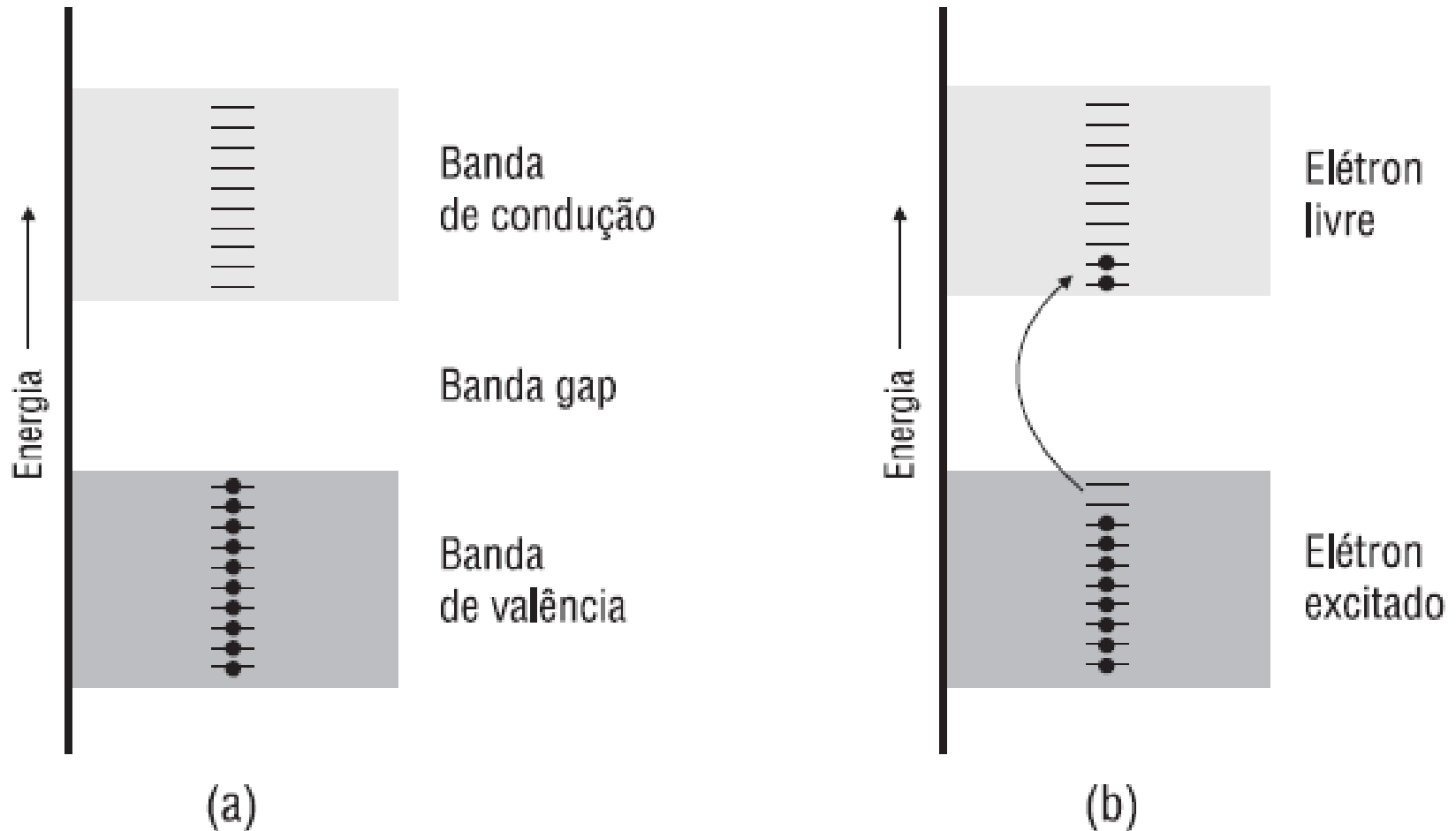


Teoria das Bandas de Energia

- ✓ A espaço de separação entre as bandas é denominado de “gap”;
- ✓ O valor do “gap” de energia entre a banda de valência e a banda de condução determina se o composto é isolante, semiconductor ou metálico.



Ocupação das Bandas de Condução e Valência de Semicondutores e de Isolantes Antes (a) e Depois (b) de uma Excitação



Valores dos Gaps para Alguns Semicondutores e Isolantes

Semicondutores	Banda <i>gap</i> (eV)	Isolante	Banda <i>gap</i> (eV)
Silício	1,12	NaCl (cloreto de sódio)	7,0
Germânio	0,66	SiO ₂ (quartzo)	8,5
GaAs (arseneto de gálio)	1,42	CaF ₂	10,0
InAs (arseneto de índio)	0,36	Al ₂ O ₃	8,8
FeO	2,0	MgO	7,8

Condutividade Elétrica de Alguns Materiais (25° C)

Metais	Condutividade (Ω m) ⁻¹	Semicondutores	Condutividade (Ω m) ⁻¹	Isolante	Condutividade (Ω m) ⁻¹
Prata	6,8 x 10 ⁷	Si	4 x 10 ⁻⁴	Al ₂ O ₃	< 10 ⁻¹³
Cobre	6,0 x 10 ⁷	Ge	2,2	SiN	< 10 ⁻¹²
Ouro	4,3 x 10 ⁷	GaAs	10 ⁻⁶	Vidro borossilicato (Pyrex)	~10 ⁻¹³
Alumínio	3,8 x 10 ⁷	InAs	10 ⁴	Sílica fundida	< 10 ⁻¹⁸
Ferro	1,0 x 10 ⁷	Insb	2,0 x 10 ⁴	Quartzo-SiO ₂	< 10 ⁻¹²

Semicondutores

- ✓ O nível de valência está cheio;
- ✓ Para gerar condutividade significativa é preciso **promover elétrons da banda de valência para a banda de condução.**

Exposição a uma **fonte de calor**

Exposição a uma **ddp**

Exposição a uma **fonte de luz** com energia de fótons suficiente para excitar os elétrons através do gap.

Semicondutores intrínsecos (Si e Ge, por exemplo) não são adequados para uso industrial em sua forma pura.

Conceito de dopagem – incorporação cuidadosa de quantidades mínimas de um outro elemento na estrutura de um semicondutor.

Semicondutor do tipo n:

- ✓ Possui um elétron em excesso (**elementos do grupo 5A**);
- ✓ Introduce um **nível doador próximo à banda de condução** – elétron adicional vai para um orbital de energia mais alta;

O pequeno “gap” entre o novo nível doador e a banda de condução do semicondutor faz com que o elétron deste nível possa ser promovido facilmente

Semicondutores

Semicondutor do tipo p:

- ✓ Possui um elétron a menos (**elementos do grupo 3A**);
- ✓ Diminui o número de elétrons na banda de valência;
- ✓ Introduce um **nível receptor próximo à banda de valência**;
- ✓ Os elétrons da banda de valência podem ser facilmente **promovidos para o nível receptor**;
- ✓ A promoção deixa **buracos** na banda de valência que se comportam como **cargas positivas**.

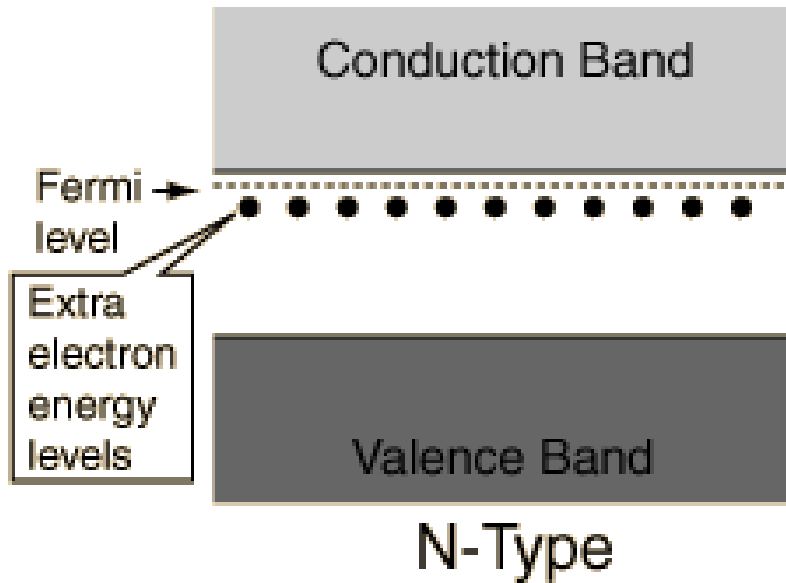
Alguns aspectos importantes

- ✓ A dopagem é um processo extremamente controlado;
- ✓ Tipicamente dopa-se o semicondutor com décimos de porcentagem;
- ✓ Devido à quantidade extremamente pequena o efeito do dopante sobre a estrutura cristalina é mínimo;
- ✓ Normalmente dopa-se um semicondutor com outro átomo que possua dimensões semelhantes.

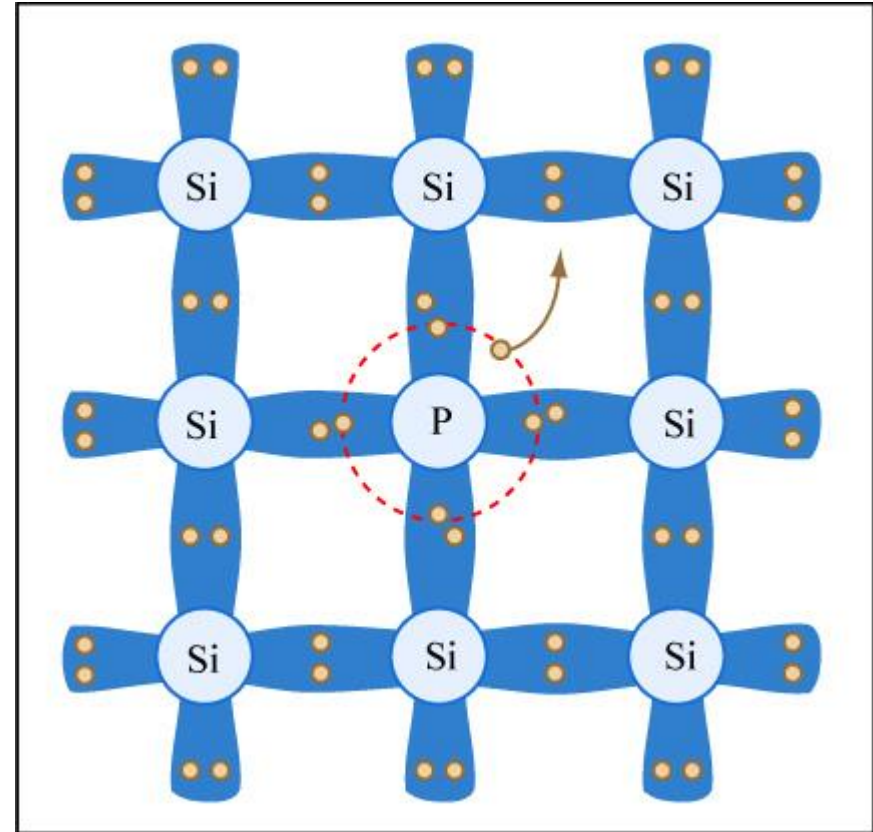
A extensão da dopagem controla o nível de condutividade a ser alcançado

Semicondutores

Tipo n – Diagrama de Bandas

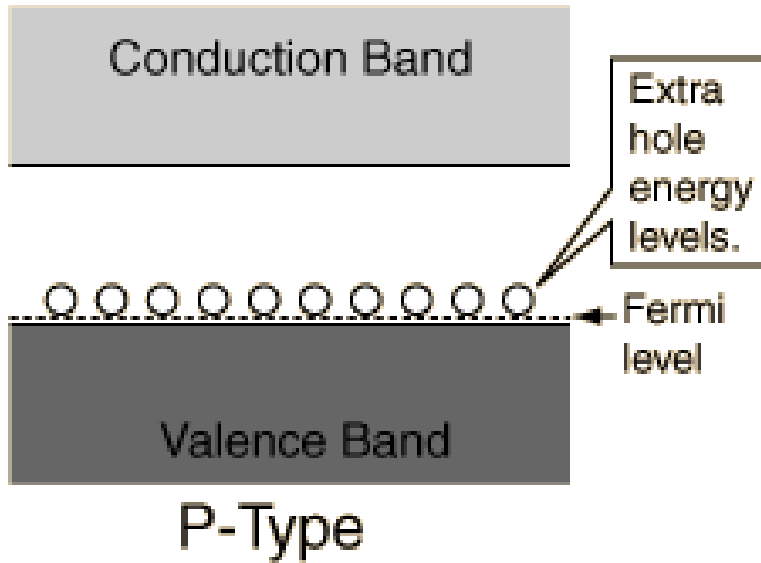


Tipo n – Dopante do grupo 5A

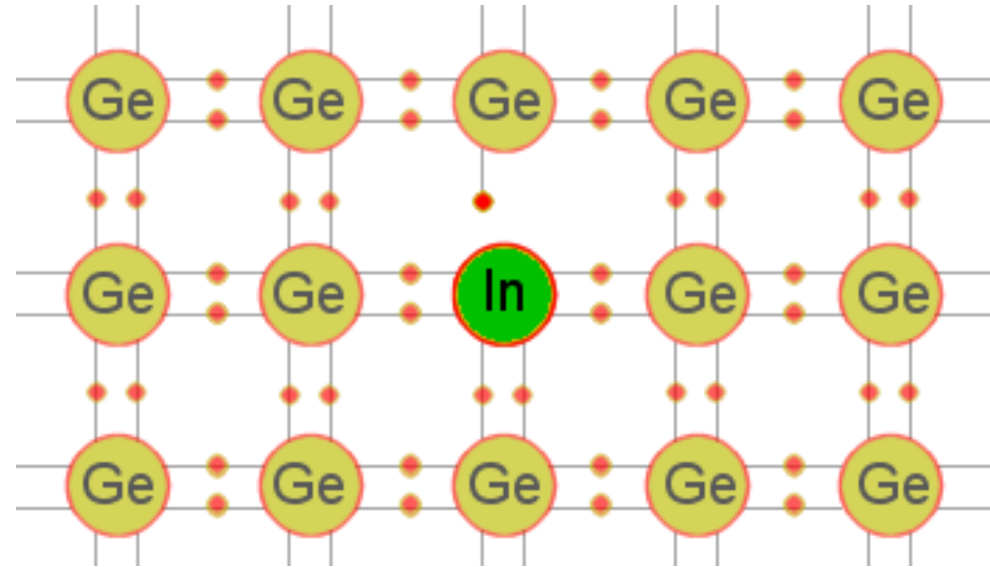


Semicondutores

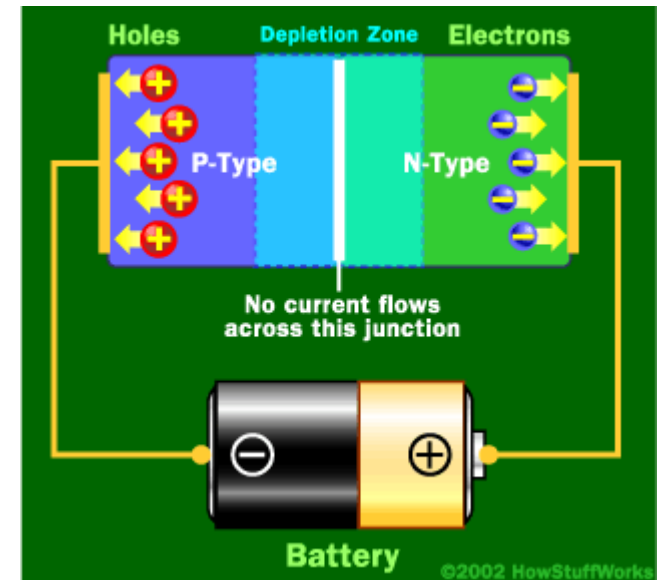
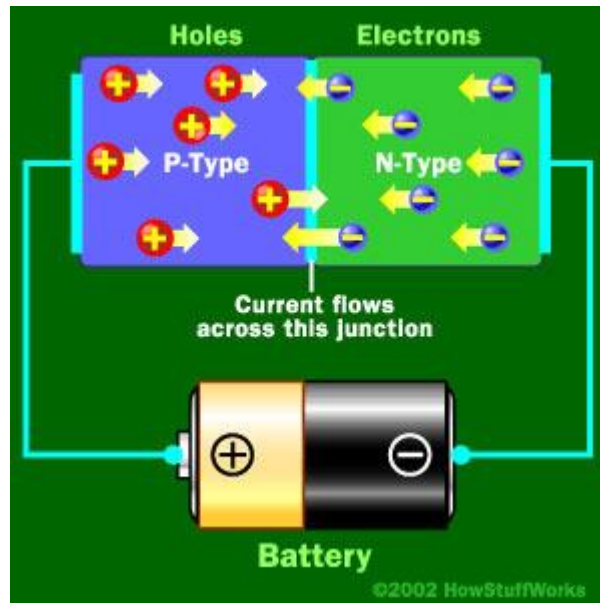
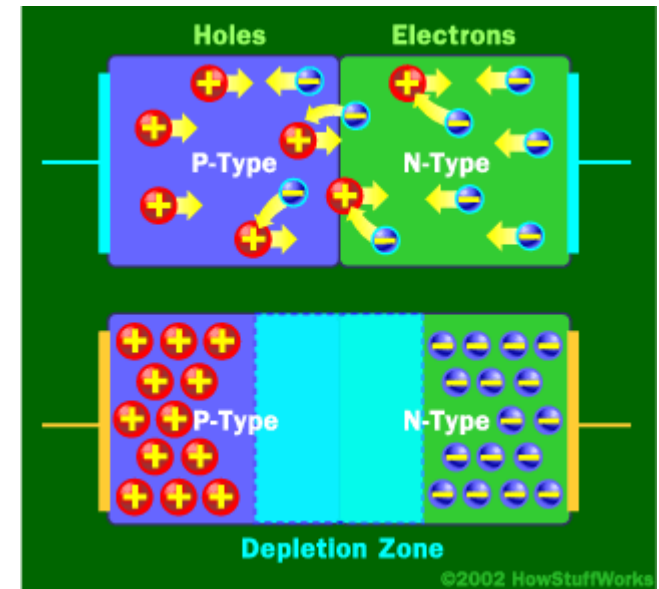
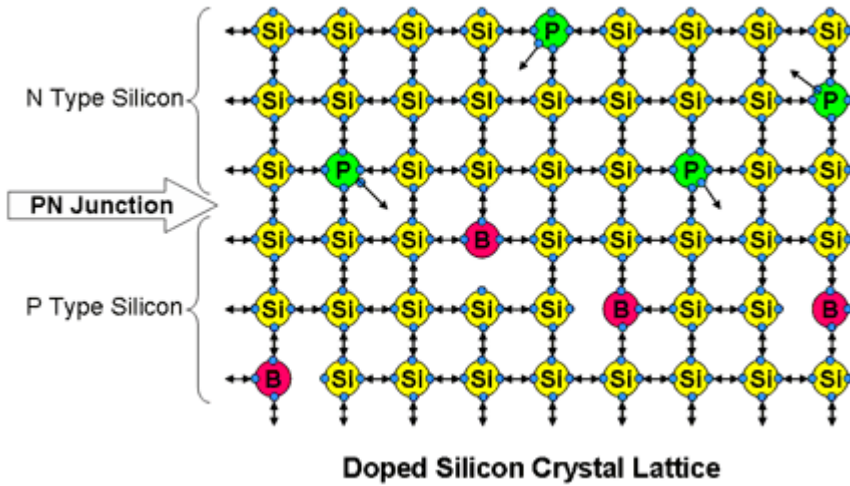
Tipo p – Diagrama de Bandas



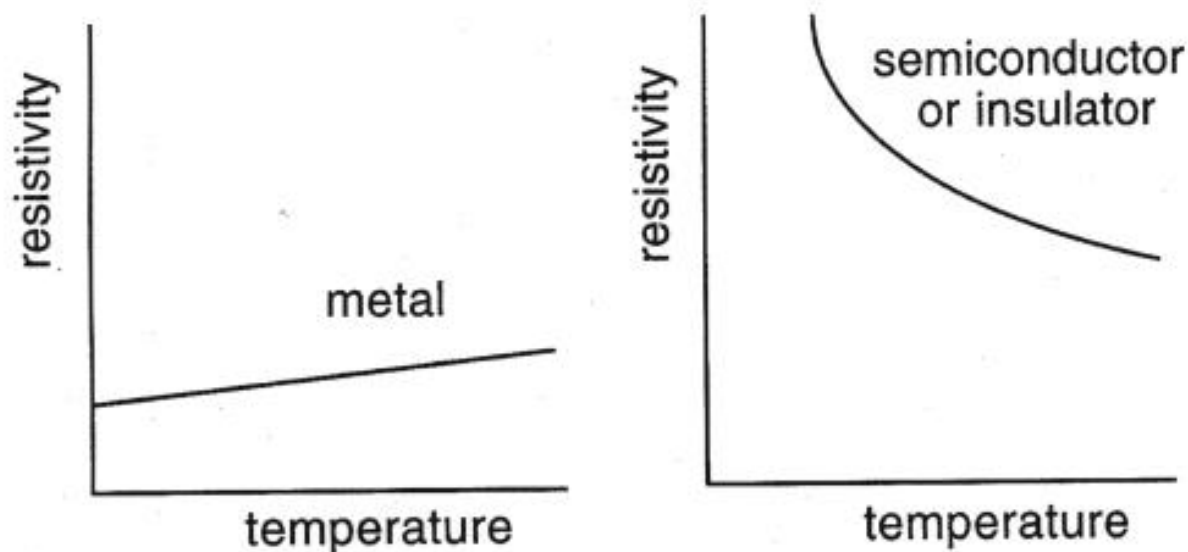
Tipo p – Dopante do grupo 3A



Junções Tipo p-n



Condutividade Elétrica – Dependência com a temperatura



Para os metais - condutividade elétrica diminui (**resistividade aumenta**) com o aumento da temperatura – aumenta a agitação térmica dos cátions no reticulado aumentando a probabilidade de choques.

Para os semicondutores a condutividade aumenta (**resistividade diminui**) com o aumento da temperatura - **elétrons podem vencer o gap de energia e ir para a banda de condução vazia.**

Condutividade Térmica

- ✓ **Aumento da temperatura** – provoca **aumento da vibração dos átomos** em torno de seus locais na rede cristalina;
- ✓ Parte desta **energia é absorvida pelos elétrons**, que adquirem energia cinética, permitindo que se desloquem de orbital para orbital na banda de condução;
- ✓ **RESULTADO** – transporte de energia cinética de uma região para outra do metal.

Em alguns sólidos a condução de calor se dá por vibrações (fonons). Ex.: diamante que tem elevada condutividade térmica.

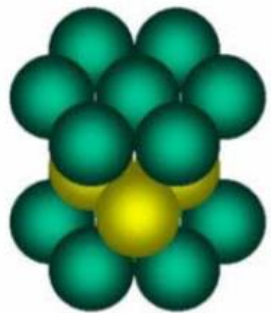
Brilho Metálico

Como os elétrons livres têm uma ampla variedade de energias (por pertencerem a uma banda), eles absorvem ampla faixa de frequências da luz visível, e reemitem também uma ampla faixa.

METAIS SÃO SÓLIDOS CRISTALINOS

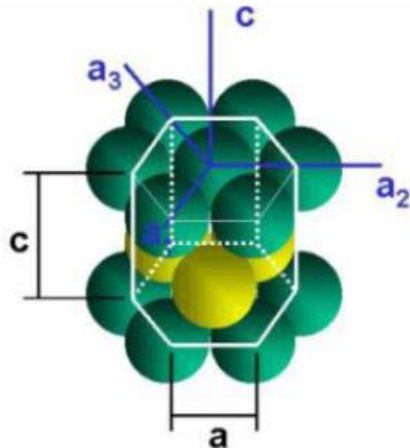
- ✓ São compactos, densos e opacos;
- ✓ São deformáveis;
- ✓ Alta energia de ligação que mantém os átomos coesos mesmo após a deformação.

HC



$$c / a = 1,633$$

FE = 0,74

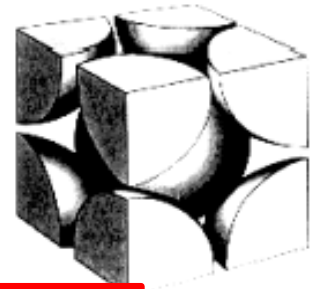


CCC



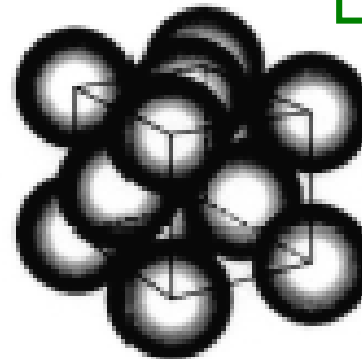
(a)

FE = 0,68

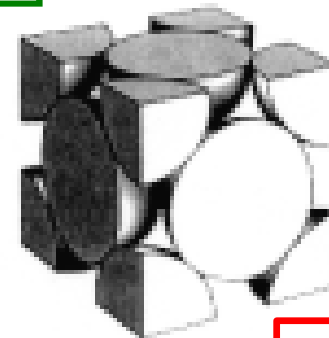


(b)

CFC



(a)

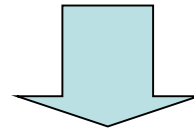


(b)

FE = 0,74

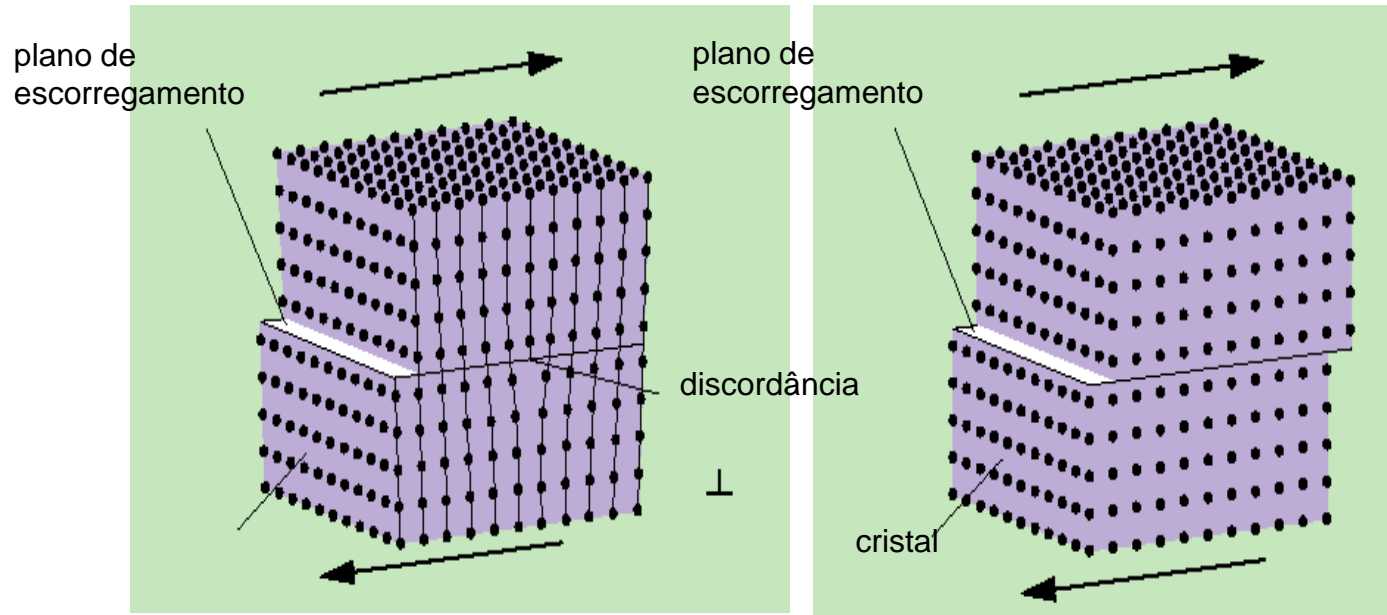
LIGAÇÃO METÁLICA É NÃO DIRECIONAL

- **não existem ligações rígidas** nestes cristais (não são covalentes)
- **não existem íons com sinais opostos** (não são iônicos)



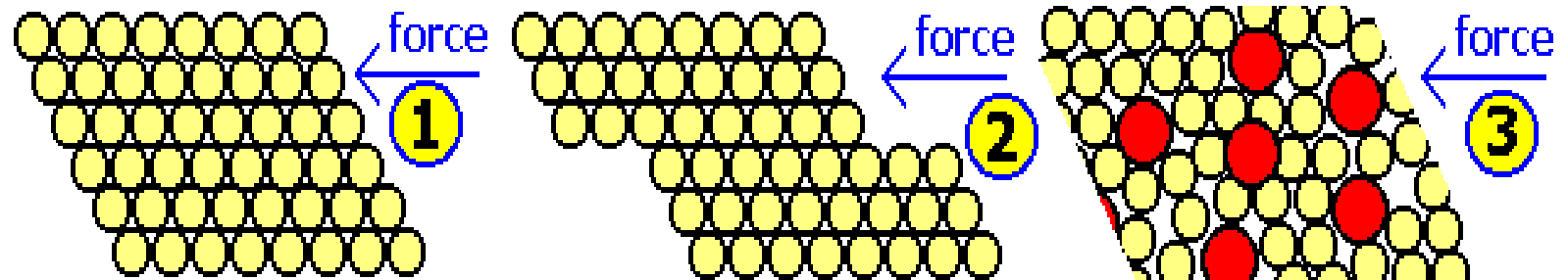
é possível realizar escorregamento entre planos compactos vizinhos, o que possibilita a **deformação plástica** dos materiais metálicos

DEFORMAÇÃO PLÁSTICA



daria para fazer isso em cristal iônico ou covalente?

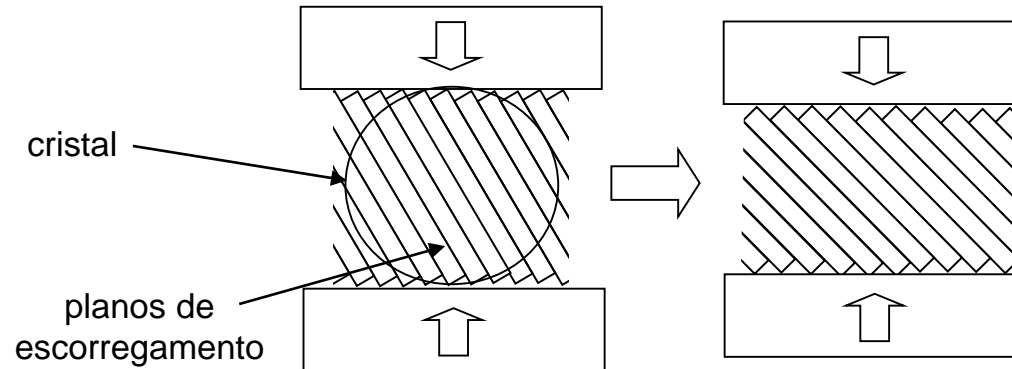
DEFORMAÇÃO DE METAIS E LIGAS METÁLICAS



A presença de átomos diferentes na estrutura cristalina dificulta o deslizamento entre planos, aumentando a resistência mecânica de ligas frente aos metais puros

DEFORMAÇÃO PLÁSTICA

Deformação do cristal - vários escorregamentos entre planos compactos (de alta densidade atômica)



Deformação de uma peça: deformação de vários cristais (grãos)

