



Aula 2

Estrutura e Ligação atômica

Professora: Maria Ismenia Sodero

maria.ismenia@usp.br



Assuntos que serão tratados

1. Natureza e estrutura de um átomo;
2. Configuração eletrônica;
3. Tipos de ligações primárias;
4. Tipos de ligações secundárias;
5. Como as ligações podem influenciar as propriedades

Sugestão de leitura:

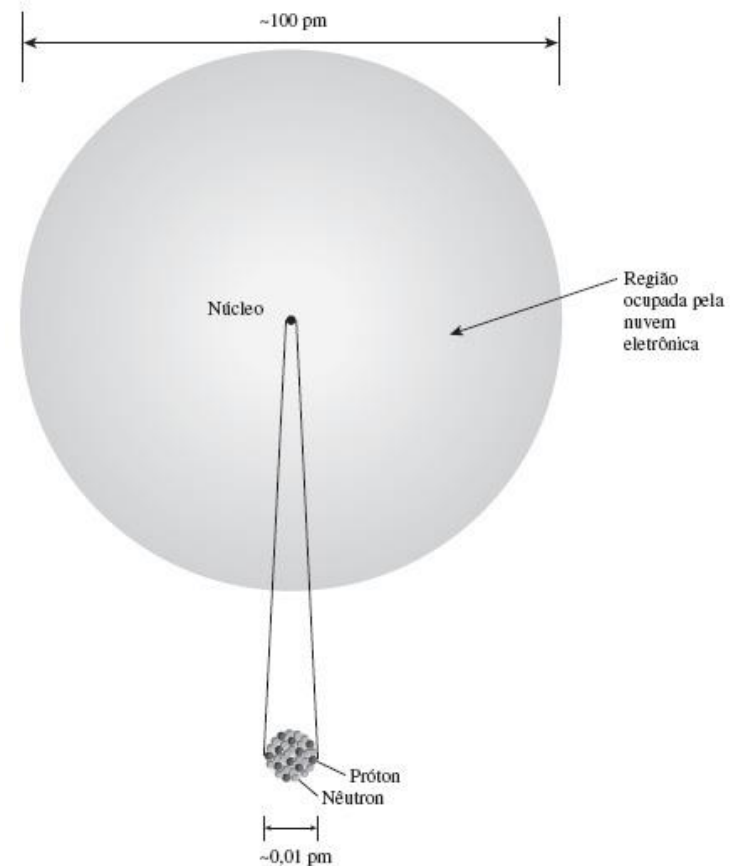
www.cienciadosmateriais.org



Estrutura do átomo

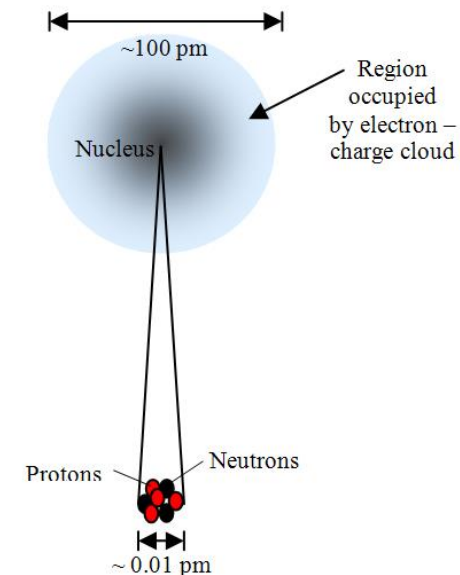
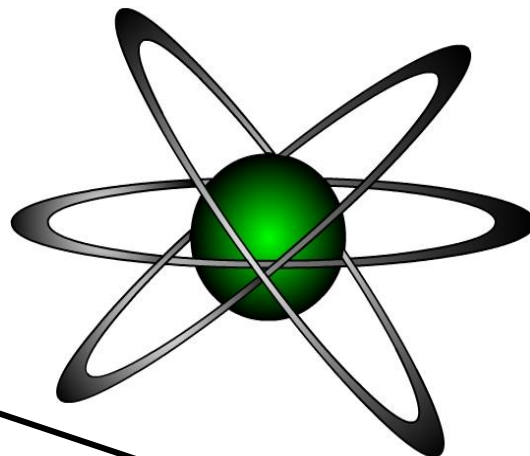
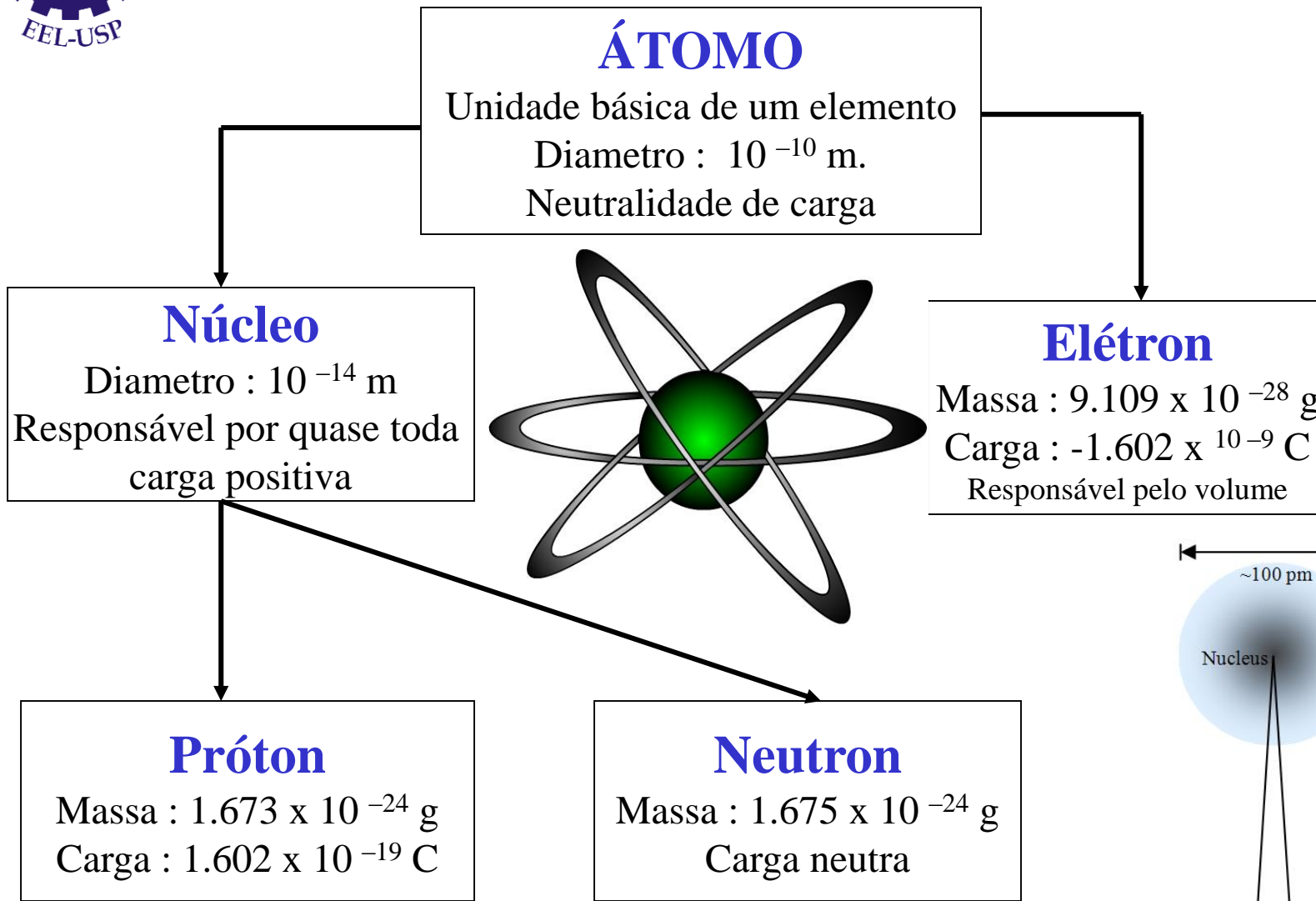
O átomo é composto de um núcleo circundado por elétrons. O núcleo contém nêutrons e partículas positivamente carregadas (prótons), apresentando carga resultante positiva. Os elétrons, que são negativamente carregados, são mantidos próximos do núcleo por meio de atração eletrostática.

Como o átomo possui o mesmo número de elétrons e prótons, ele é eletricamente neutro.



O tamanho relativo de um átomo e do seu núcleo composto de prótons e nêutrons. Notar que, contrariamente ao desenho, a fronteira do átomo não é bem definida.

Estrutura do átomo

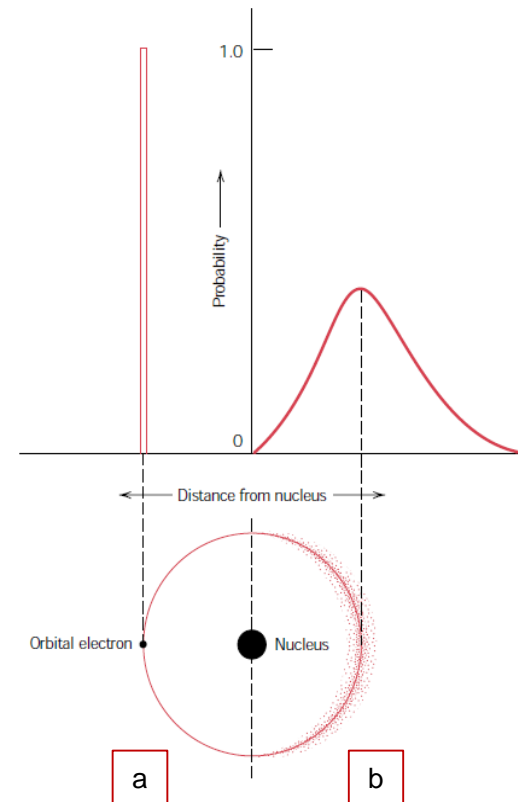
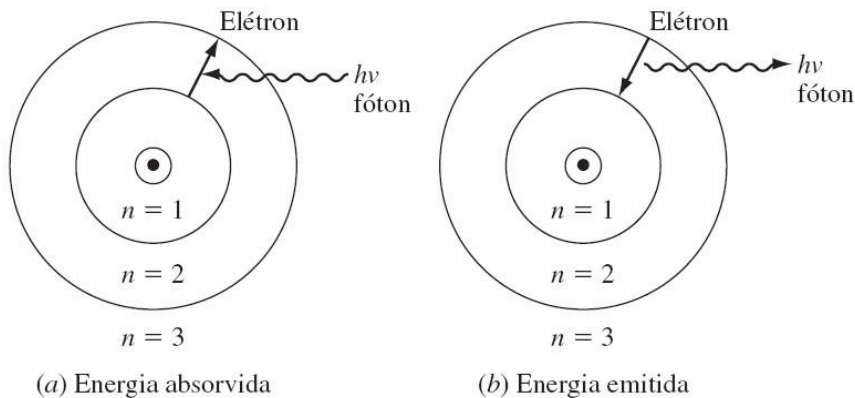




Estrutura eletrônica dos átomos

Modelo mecânico ondulatório: considera que os e^- tendo características tanto de uma onda como de uma partícula. A posição do e^- é considerada como sendo a probabilidade de um e^- estar em vários locais ao redor do núcleo – distribuição de probabilidades

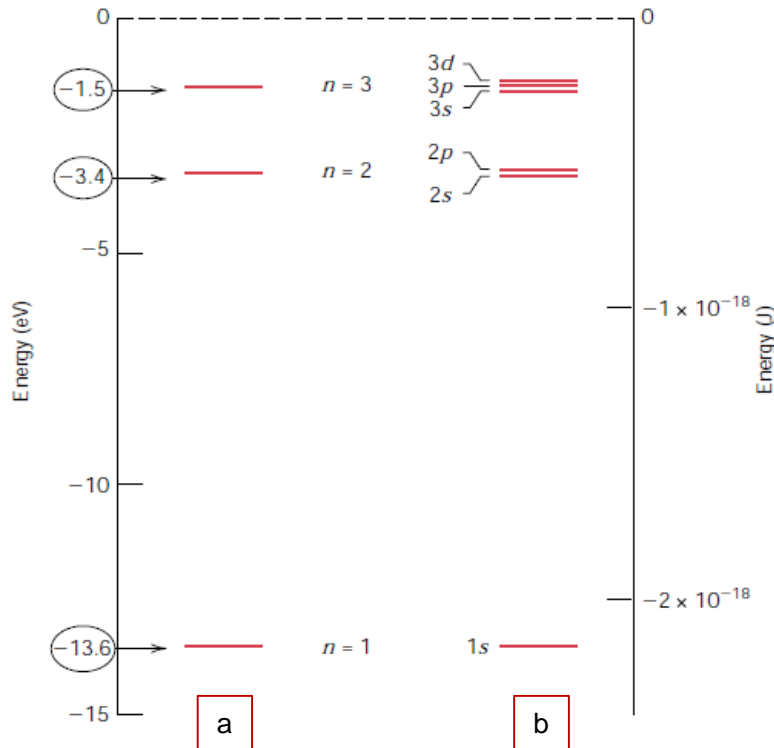
Modelo de Bohr: considera que os e^- orbitam ao redor do núcleo atômico em orbitais distintos, onde a posição de um e^- específico é mais ou menos bem definida em termos do seu orbital



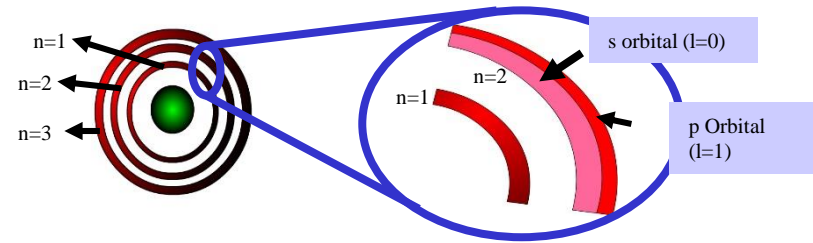


Números Quânticos

Os níveis energéticos de Bohr se separam em subcamadas eletrônicas, e os números quânticos definem o número de estados em cada uma destas subcamadas



(a) Os três estados de energia eletrônicos para o H de Bohr. (b) Estados eletrônicos de energia para as três primeiras camadas do H, segundo o modelo mecânico-ondulatório



Número Quântico

Designação

n = principal (camadas)

K, L, M, N, O (1, 2, 3, 4, etc)

l = subnível (orbitais)

s, p, d, f

m_l = magnético

1, 3, 5, 7 (-l a +l)

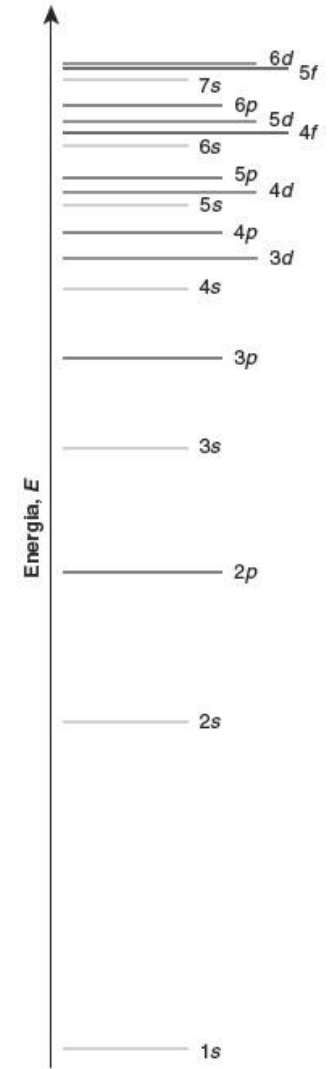
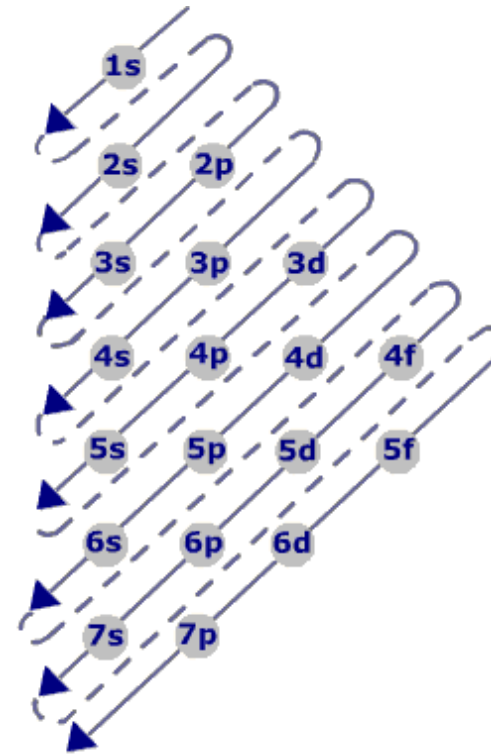
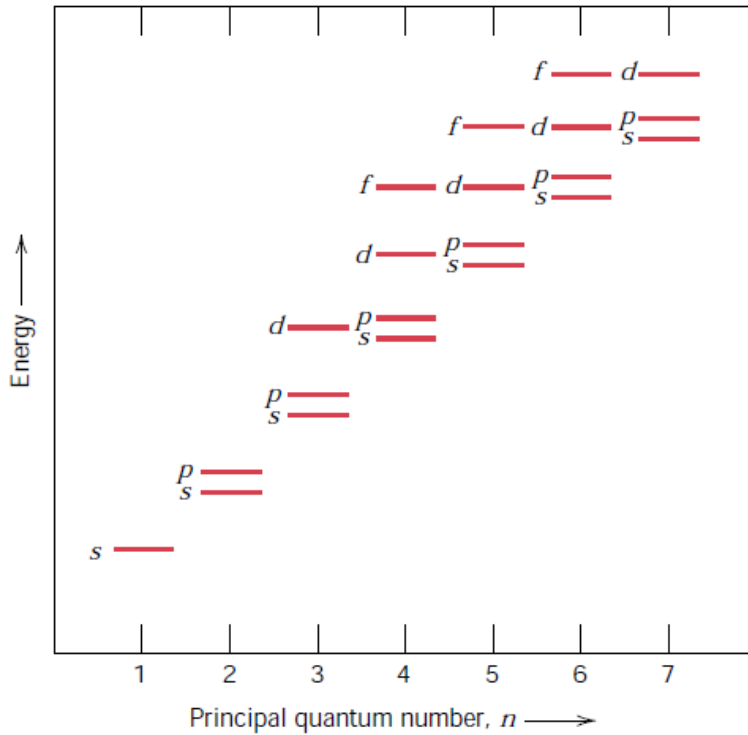
m_s = spin

$\frac{1}{2}$ $-\frac{1}{2}$

Número quântico principal (n)	Designação da camada	Subcamadas	Número de estados	Número de elétrons	
				Por subcamada	Por camada
1	K	s	1	2	2
2	L	s	1	2	8
		p	3	6	
3	M	s	1	2	18
		p	3	6	
		d	5	10	
4	N	s	1	2	32
		p	3	6	
		d	5	10	
		f	7	14	



Energias relativas dos elétrons



Representação esquemática das energias relativas dos elétrons para as várias energias relativas dos elétrons para as várias camadas e subcamadas



Configurações eletrônicas

Para determinar a maneira segundo a qual os estados de energia são preenchidos com os elétrons, utiliza-se o Princípio de Exclusão de Pauli: cada estado eletrônico pode comportar um número máximo de dois elétrons, os quais devem possuir valores de *spin* opostos.

Nem todos os estados eletrônicos possíveis estão preenchidos com elétrons. Para a maioria dos átomos, os elétrons preenchem os **estados energéticos mais baixos** possíveis nas camadas e subcamadas eletrônicas, dois elétrons por estado.

Camada de valência: elétrons que ocupam a camada preenchida mais externa.

Configuração eletrônica	Diagrama de orbitais				
	1s	2s	2p		
H $1s^1$	\uparrow				
He $1s^2$	$\uparrow\downarrow$				
Li $1s^2 2s$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow			
Be $1s^2 2s^1$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$			
B $1s^2 2s^2 2p^1$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow		
C $1s^2 2s^2 2p^2$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	
N $1s^2 2s^2 2p^3$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	\uparrow
O $1s^2 2s^2 2p^4$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow
F $1s^2 2s^2 2p^5$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow
Ne $1s^2 2s^2 2p^6$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$

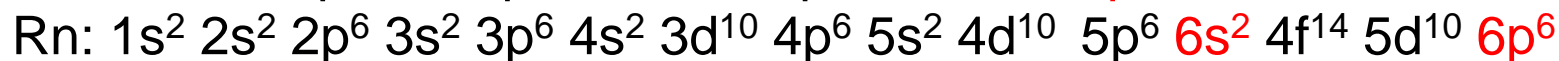
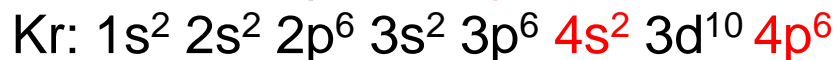
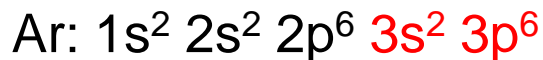
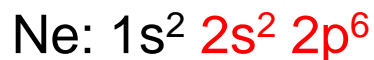
Valores permitidos para os números quânticos e os elétrons.



Elétrons de valência

São aqueles que ocupam a camada mais externa. São estes elétrons que participam da ligação entre os átomos para formar agregados atômicos e moleculares.

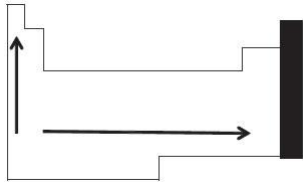
Alguns átomos possuem o que é denominado configuração eletrônica estável, isto é, os estados na camada eletrônica mais externa, ou de valência, estão completamente preenchidos. Esses elementos (Ne, Ar, Kr, He) são os gases inertes, ou gases nobres, que são, virtualmente não reativos.





Examinando a tabela periódica

- Elementos posicionados em ordem crescente de número atômico, em sete fileiras horizontais chamadas de períodos
- Todos os elementos localizados em uma dada coluna ou grupo, possuem estruturas semelhantes dos seus elétrons de valência, assim como propriedades físicas e químicas similares



Eletronegatividade

Elemento eletronegativo capaz de receber elétrons e se tornar carregado negativamente, ou compartilhar elétrons.

Elementos do Grupo Principal (bloco s)		Elementos do Grupo Principal (bloco p)																	
		1A (1)															8A (18)		
ns^1		ns^2np^6																	
Número do período: o mais alto nível de energia ocupado	1	1 H $1s^1$															2 He $1s^2$		
	2	3 Li $2s^1$	Elementos de Transição (bloco d)										5 B $2s^22p^1$	6 C $2s^22p^2$	7 N $2s^22p^3$	8 O $2s^22p^4$	9 F $2s^22p^5$	10 Ne $2s^22p^6$	
	3	11 Na $3s^1$	12 Mg $3s^2$	3B (3)	4B (4)	5B (5)	6B (6)	7B (7)	8B (8, 9, 10)			1B (11)	2B (12)	13 Al $3s^23p^1$	14 Si $3s^23p^2$	15 P $3s^23p^3$	16 S $3s^23p^4$	17 Cl $3s^23p^5$	18 Ar $3s^23p^6$
	4	19 K $4s^1$	20 Ca $4s^2$	21 Sc $4s^23d^1$	22 Ti $4s^23d^2$	23 V $4s^23d^3$	24 Cr $4s^13d^5$	25 Mn $4s^23d^5$	26 Fe $4s^23d^6$	27 Co $4s^23d^7$	28 Ni $4s^23d^8$	29 Cu $4s^13d^{10}$	30 Zn $4s^23d^{10}$	31 Ga $4s^24p^1$	32 Ge $4s^24p^2$	33 As $4s^24p^3$	34 Se $4s^24p^4$	35 Br $4s^24p^5$	36 Kr $4s^24p^6$
	5	37 Rb $5s^1$	38 Sr $5s^2$	39 Y $5s^24d^1$	40 Zr $5s^24d^2$	41 Nb $5s^14d^5$	42 Mo $5s^24d^5$	43 Tc $5s^14d^5$	44 Ru $5s^24d^7$	45 Rh $5s^14d^8$	46 Pd $4d^{10}$	47 Ag $5s^14d^{10}$	48 Cd $5s^24d^{10}$	49 In $5s^25p^1$	50 Sn $5s^25p^2$	51 Sb $5s^25p^3$	52 Te $5s^25p^4$	53 I $5s^25p^5$	54 Xe $5s^25p^6$
	6	55 Cs $6s^1$	56 Ba $6s^2$	57 La* $6s^25d^1$	72 Hf $6s^25d^2$	73 Ta $6s^25d^3$	74 W $6s^25d^4$	75 Re $6s^25d^5$	76 Os $6s^25d^6$	77 Ir $6s^25d^7$	78 Pt $6s^15d^9$	79 Au $6s^15d^{10}$	80 Hg $6s^25d^{10}$	81 Tl $6s^26p^1$	82 Pb $6s^26p^2$	83 Bi $6s^26p^3$	84 Po $6s^26p^4$	85 At $6s^26p^5$	86 Rn $6s^26p^6$
	7	87 Fr $7s^1$	88 Ra $7s^2$	89 Ac** $7s^26d^1$	104 Rf $7s^26d^2$	105 Db $7s^26d^3$	106 Sg $7s^26d^4$	107 Bh $7s^26d^5$	108 Hs $7s^26d^6$	109 Mt $7s^26d^7$	110 Ds $7s^26d^8$	111 Rg $7s^26d^9$	112 $7s^26d^{10}$	113 $7s^27p^1$	114 $7s^27p^2$	115 $7s^27p^3$	116 $7s^27p^4$		
		Elementos de Transição Interna (bloco f)																	
6	*Lantanídeos	58 Ce $6s^24f^15d^1$	59 Pr $6s^24f^3$	60 Nd $6s^24f^4$	61 Pm	62 Sm $6s^24f^6$	63 Eu $6s^24f^7$	64 Gd $6s^24f^75d^1$	65 Tb $6s^24f^9$	66 Dy $6s^24f^{10}$	67 Ho $6s^24f^{11}$	68 Er $6s^24f^{12}$	69 Tm $6s^24f^{13}$	70 Yb $6s^24f^{14}$	71 Lu $6s^24f^{14}5d^1$				
7	**Actinídeos	90 Th $7s^26d^2$	91 Pa $7s^25f^26d^1$	92 U $7s^25f^36d^1$	93 Np $7s^25f^46d^1$	94 Pu $7s^25f^6$	95 Am $7s^25f^7$	96 Cm $7s^25f^76d^1$	97 Bk $7s^25f^9$	98 Cf $7s^25f^{10}$	99 Es $7s^25f^{11}$	100 Fm $7s^25f^{12}$	101 Md $7s^25f^{13}$	102 No $7s^25f^{14}$	103 Lr $7s^25f^{14}6d^1$				

Configuração eletrônica parcial, no estado fundamental, de todos os elementos na tabela periódica.



Ligação interatômica

ELEMENTO ELETROPOSITIVO + ELEMENTO ELETRONEGATIVO	LIGAÇÃO IÔNICA
ELEMENTO ELETROPOSITIVO + ELEMENTO ELETROPOSITIVO	LIGAÇÃO METÁLICA
ELEMENTO ELETRONEGATIVO + ELEMENTO ELETRONEGATIVO	LIGAÇÃO COVALENTE

Tabela II.1. Relação entre características atômicas e ligações resultantes.

Fonte: material Prof. Ruben Caram

Ligação Iônica

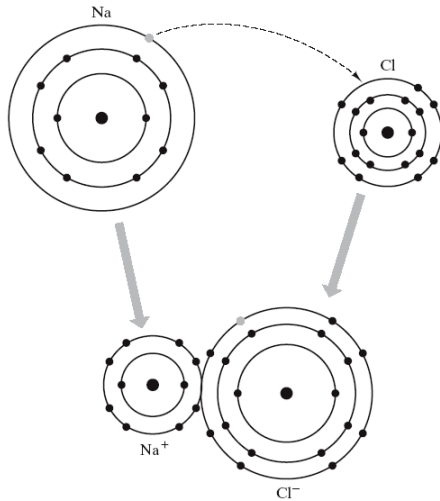
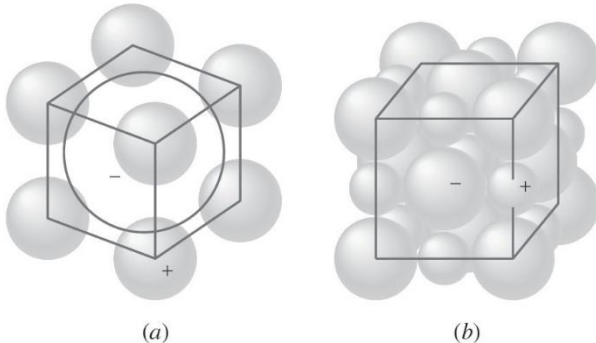
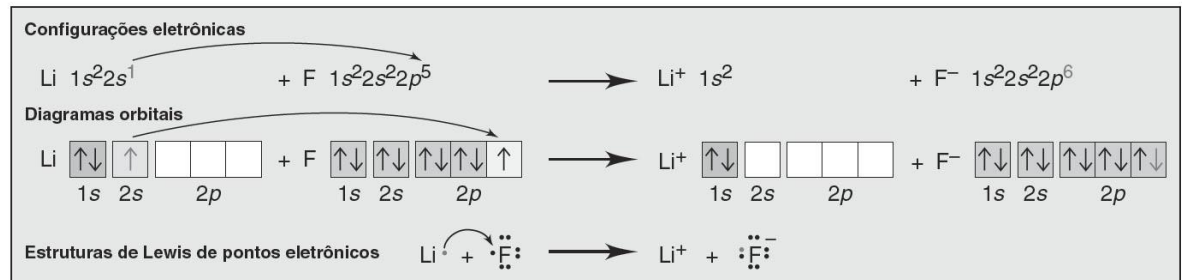


Figura 2.10 Formação de uma ligação iônica entre sódio e cloro, onde o efeito da ionização sobre o raio atômico é ilustrado. O cátion (Na^+) torna-se menor que o átomo neutro (Na), enquanto o ânion (Cl^-) torna-se maior que o átomo neutro (Cl).

Ciência dos Materiais
James F. Shackelford

Exemplo: Considerar a ligação iônica entre o metal Li (eletronegatividade de 1,0) e o não metal F (eletronegatividade de 4,0)





Ligação Primária

Força motriz para formação das ligações



Busca de um estado mais estável



↓ Energia Potencial



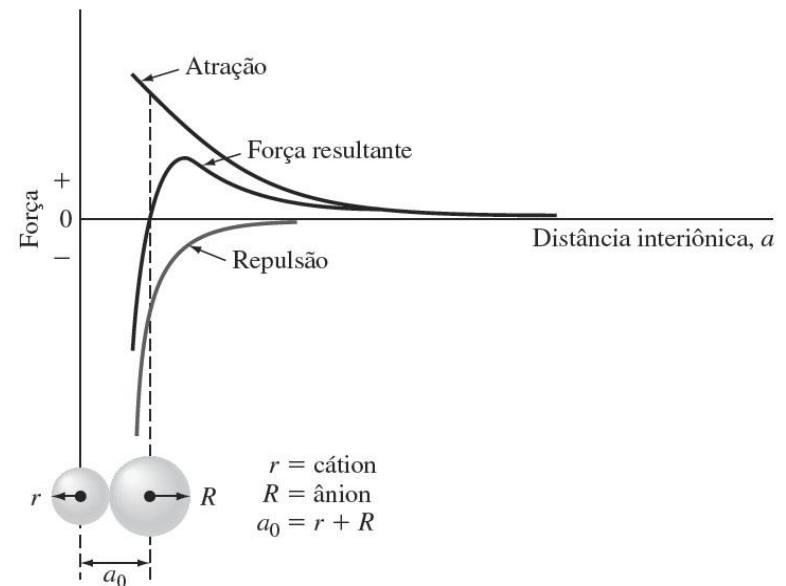
Ligações interatômicas nos sólidos

A compreensão de muitas das propriedades físicas dos materiais está relacionada às forças interatômicas que unem os átomos uns aos outros.

Consideremos dois átomos que dois átomos isolados interagem conforme se aproxima um do outro a partir de uma distância de separação infinita. À grandes distâncias, as interações são desprezíveis, pois os átomos estão muito distantes para se influenciarem. No entanto, a pequenas distâncias, cada átomo exerce forças sobre o outro.

Essas forças são do tipo atrativa (F_A) e repulsiva (F_R) e a magnitude depende da separação ou da distância interatômicas (r)

Forças de atração e de repulsão geradas durante a ligação iônica. Observar que a força resultante é zero, uma vez formada a ligação.



Forças e Energias de Ligação

Variações de energia durante a ligação iônica. Observar que a energia resultante é mínima, uma vez formada a ligação.

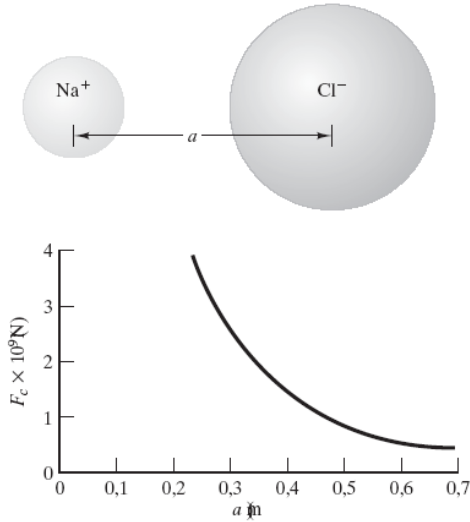


Figura 2.6 Representação gráfica da força coulombiana (Equação 2.1) para um par $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$.

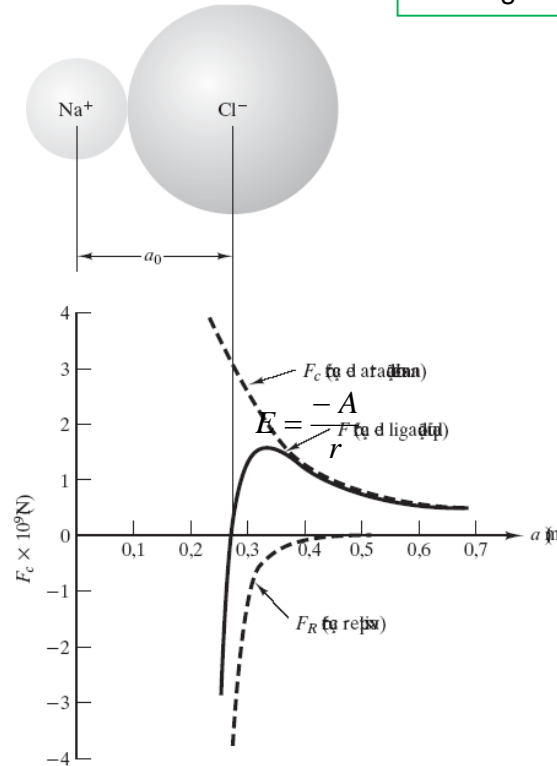


Figura 2.7 Curva de força de ligação líquida para um par $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$ mostrando um comprimento de ligação em equilíbrio de $a_0 = 0,28 \text{ nm}$.

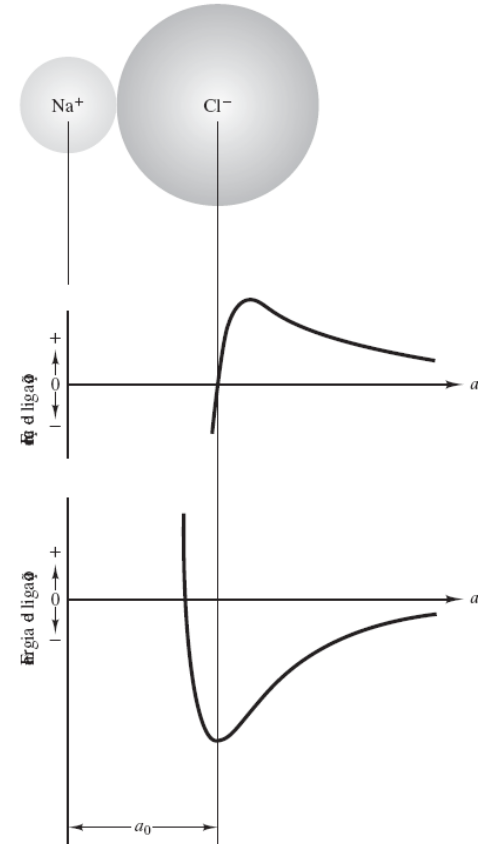


Figura 2.8 Comparação entre a curva da força de ligação e a curva da energia de ligação para um par $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$. Como $F = dE/da$, o comprimento da ligação em equilíbrio (a_0) ocorre onde $F = 0$ e E é um mínimo (veja a Equação 2.5).

$$E_A = \frac{-A}{r}$$

$$E_R = \frac{B}{r^n}$$

Força iônica

$$F_{atração} = -\frac{(Z_1 e)(Z_2 e)}{(4\pi \epsilon_0 a^2)} = -\frac{Z_1 Z_2 e^2}{(4\pi \epsilon_0 a^2)}$$

Z_1, Z_2 = são os números de elétrons removidos ou anexados a cada átomo

e = carga do eletrônica ($1,6 \times 10^{-19}$ C)

a = distância Interiônica

ϵ_0 = permissividade - constante dielétrica = ($8.85 \times 10^{-12} \text{C}^2/\text{Nm}^2$)

(n e b são constantes)

$$Fr = -\frac{nb}{a^{n+1}}$$

$$F_{result} = -\frac{Z_1 Z_2 e^2}{(4\pi \epsilon_0 a^2)} - \frac{nb}{a^{n+1}}$$

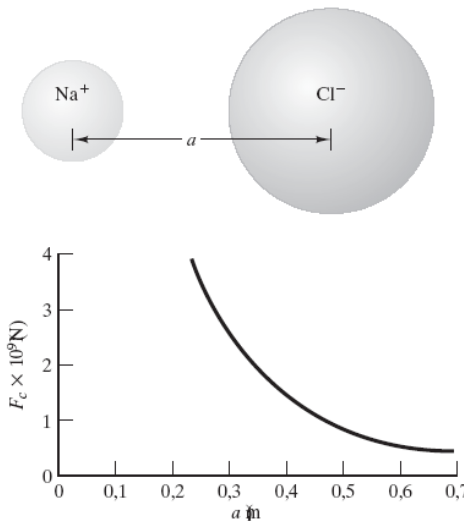
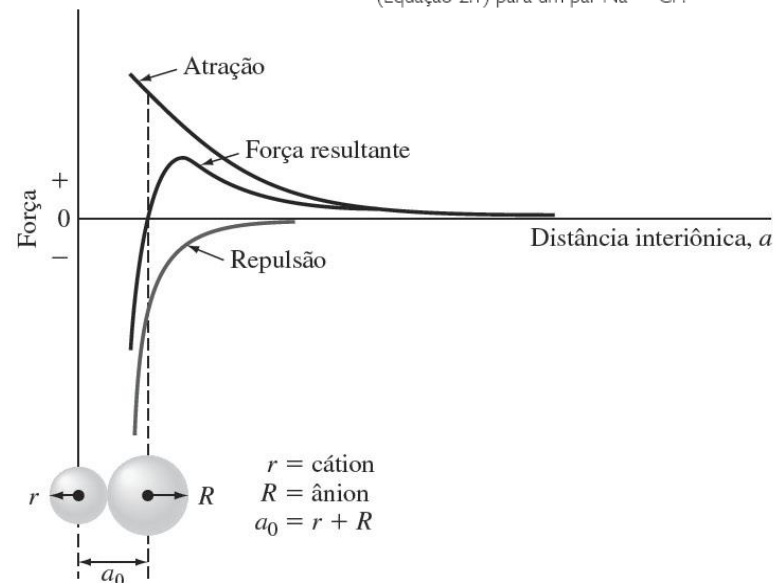


Figura 2.6 Representação gráfica da força coulombiana (Equação 2.1) para um par $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$.





Energia de Ligação

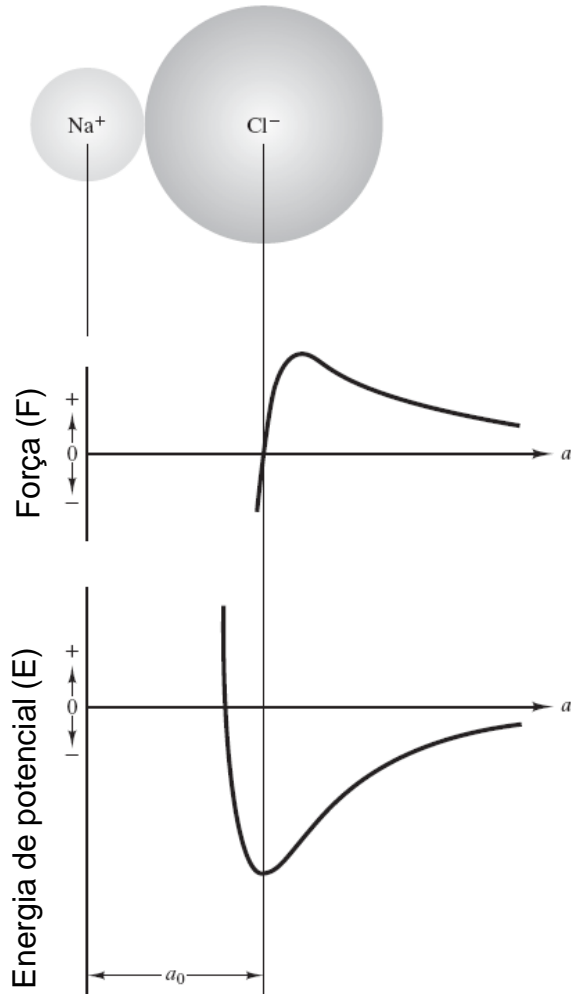


Figura 2.8 Comparação entre a curva da força de ligação e a curva da energia de ligação para um par $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$. Como $F = dE/da$, o comprimento da ligação em equilíbrio (a_0) ocorre onde $F = 0$ e E é um mínimo (veja a Equação 2.5).

$$E = \int_{\infty}^a F da$$

A separação atômica infinita é usada como referência, pois $E_{\infty} = 0$

$$E = \int_{\infty}^a F_a da + \int_{\infty}^a F_R da$$

$$E = \int_{\infty}^a \left(\frac{-1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_1 Z_2 e^2}{a^2} - \frac{bn}{a^{n+1}} \right) da$$

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_1 Z_2 e^2}{a^2} + \frac{b}{a^n}$$

Z_1, Z_2 = são os números de elétrons removidos ou anexados a cada átomos

e = carga do eletrônica,

a = distância Interiônica

ϵ_0 = permissividade - constante dielétrica = $(8.85 \times 10^{-12} \text{C}^2/\text{Nm}^2)$

b =constante



Ligação Iônica e propriedades dos materiais

Devido à intensas forças eletrostáticas que mantêm os íons unidos, os sólidos iônicos:

- Altas temperatura de fusão;
- Duros e quebradiços;
- Rígidos;
- Resistentes;
- Não conduzem bem a eletricidade (a não ser quando dissolvidos em água)

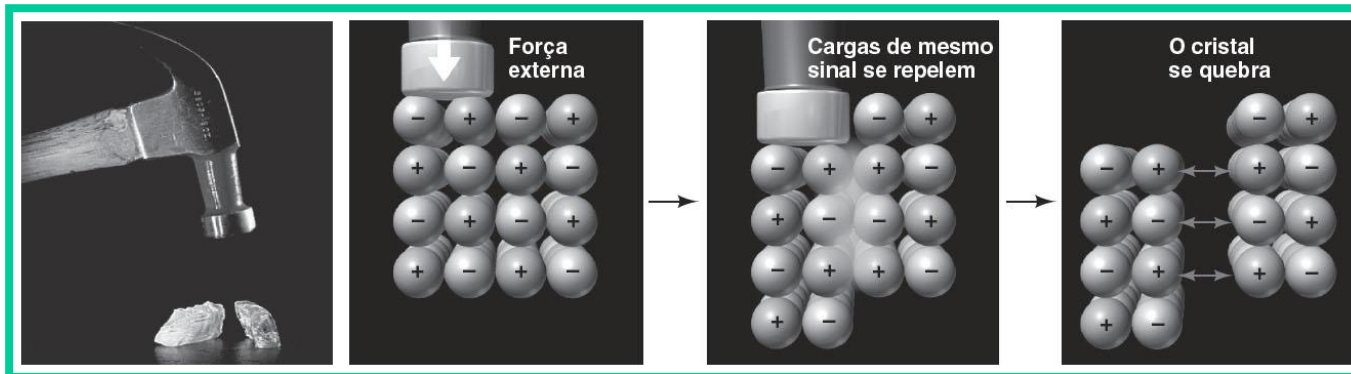
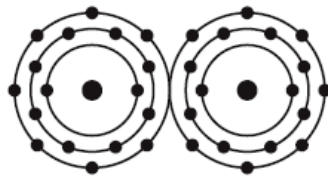
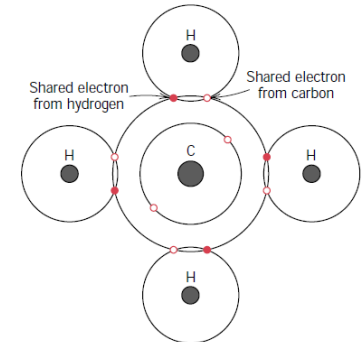


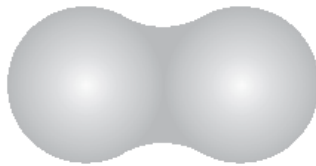
Figura 2.19 Mecanismo de fratura de sólidos iônicos. O golpe do martelo fará com que íons semelhantes se emparelhem, gerando forças de repulsão intensas que podem levar à fratura do material.

Ligação Covalente

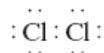
A ligação covalente é direcional; isto é, ela ocorre entre átomos específicos e pode existir apenas na direção entre um átomo e o outro que participa do compartilhamento dos elétrons.



(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 2.13 A ligação covalente em uma molécula de gás cloro, Cl_2 , é ilustrada com (a) um modelo planetário comparado com (b) a densidade de elétrons real, (c) um esquema de ponto por elétron, e (d) um esquema de linha de ligação.

Propriedades dos materiais

A ligação covalente entre moléculas é fraca. O que acontece com a maioria das moléculas de gases, líquidos e de sólidos com baixo ponto de fusão;

A ligação covalente entre átomos é muito forte e difícil de ser rompida. Sólidos de rede covalente, como quartzo e diamante.

Características:

- Alto ponto de fusão;
- Maus condutor de eletricidade;



Ligação Covalente

A ligação covalente pode ser muito forte como no diamante ($T_f > 3550^\circ\text{C}$), ou muito fraca, como no bismuto ($T_f \sim 270^\circ\text{C}$);

As energias de ligação e as temperaturas de fusão de uns poucos materiais ligados covalentemente estão apresentados na tabela.

Os materiais poliméricos são típicos desse tipo de ligação, sendo a estrutura molecular básica desses materiais frequentemente composta por uma longa cadeia de átomos de carbono

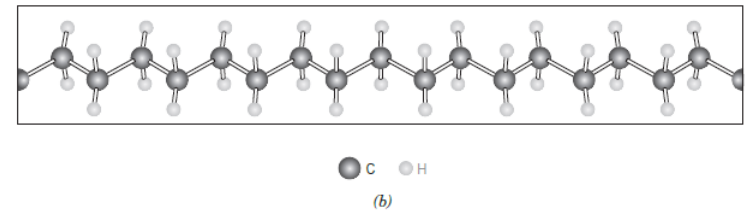


Figura 14.1 Para o polietileno, (a) uma representação esquemática da unidade repetida e das estruturas da cadeia, e (b) uma perspectiva da molécula, indicando a estrutura em zigue-zague da cadeia.

Tabela 2.3 Energias de Ligação e Temperaturas de Fusão para Várias Substâncias

Tipo de Ligação	Substância	Energia de Ligação		Temperatura de Fusão ($^\circ\text{C}$)
		kJ/mol	$\text{eV/Átomo, Ion, Molécula}$	
Iônica	NaCl	640	3,3	801
	MgO	1000	5,2	2800
	Si	450	4,7	1410
Covalente	C (diamante)	713	7,4	>3550
	Hg	68	0,7	-39
Metálica	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
Hidrogênio	NH_3	35	0,36	-78
	H_2O	51	0,52	0

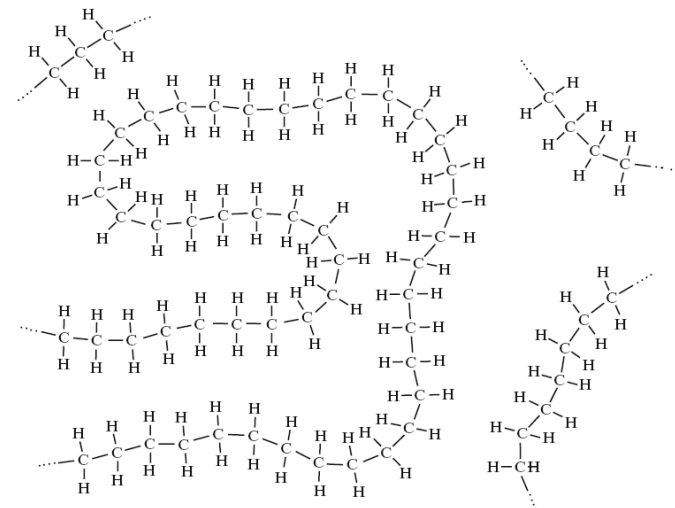
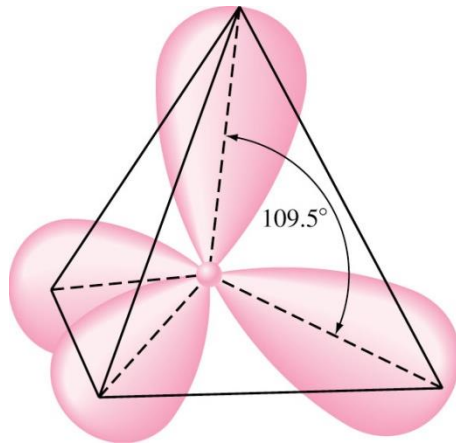


Figura 2.15 Representação esquemática bidimensional da estrutura 'tipo espaguetes' do polietileno sólido.

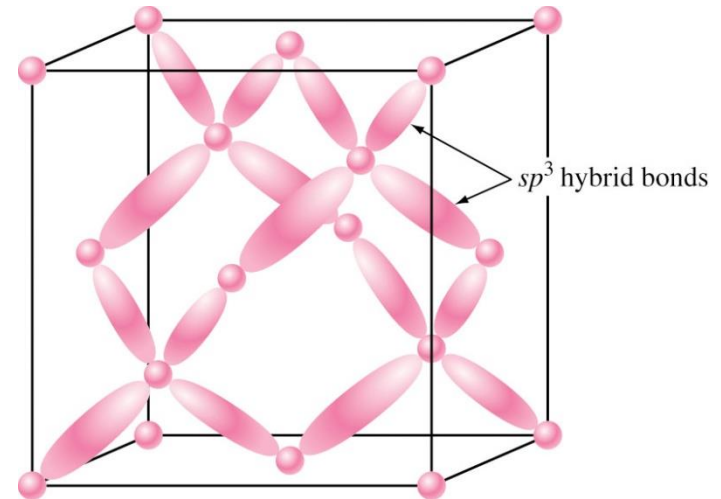
Estrutura do diamante

Exibe 4 ligações covalentes tetraédricas sp^3 , dispostos simetricamente em direção aos vértices de um tetraedro regular.

Esta estrutura é responsável pela elevada dureza do diamante e por sua enorme força de ligação, (711KJ/mol) e alta temperatura de fusão (3550°C).



Ângulos entre os orbitais simétricos sp^3 hibridizados em um átomo de carbono



Ligações covalentes tetraédricas sp^3 em diamantes chamadas estrutura cúbica do diamante. Cada região sombreada representa um par compartilhado de elétrons.



Diamante perde sua posição de material mais duro do mundo

Q-carbono: denominado pelos cientistas como “terceira fase sólida do carbono”, não pode ser encontrado na natureza, exceto talvez no núcleo de alguns planetas, local em que há temperaturas e pressões elevadas.

Apresenta resistência e dureza superiores às do diamante, além de ser muito mais acessível do ponto de vista econômico. Este custo inferior é resultado de um processamento à temperatura ambiente e pressão atmosférica, muito diferente do que ocorre para obtenção do diamante sintético. Para obter o Q-carbono, é necessário cobrir com carbono amorfo um determinado substrato, que pode ser de safira, vidro ou polímeros termoplásticos e então incidir sobre este filme de carbono um pulso de laser de aproximadamente 200 ns de duração, fazendo com que a temperatura do filme alcance cerca de 3727°C. Em seguida, resfria-se o filme amorfo rapidamente, resultando em um filme de Q-carbono de 20 a 500 nm de espessura.

apresenta ainda caráter ferromagnético, ou seja, é facilmente magnetizável. Assim, o material pode ser atraído por ímãs ou mesmo ser uma possível matéria-prima para produzi-los. Outras características interessantes do Q-carbono são exibir um brilho intenso sob corrente elétrica e uma baixa função trabalho, tornando-o promissor para o desenvolvimento de novas tecnologias na área da eletrônica.

Atualmente, os cientistas conseguiram obter apenas filmes do material, o que ainda limita suas aplicações.



Grafite e diamante – as duas outras fases sólidas do carbono.

<https://www.facebook.com/groups/415198208542615/?fref=ts>



Caráter Iônico

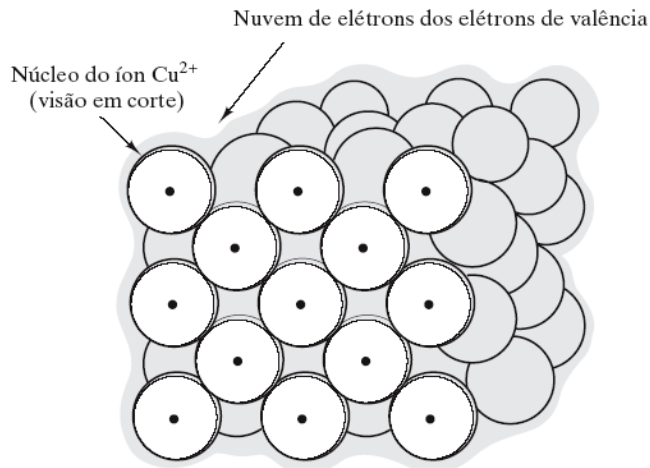
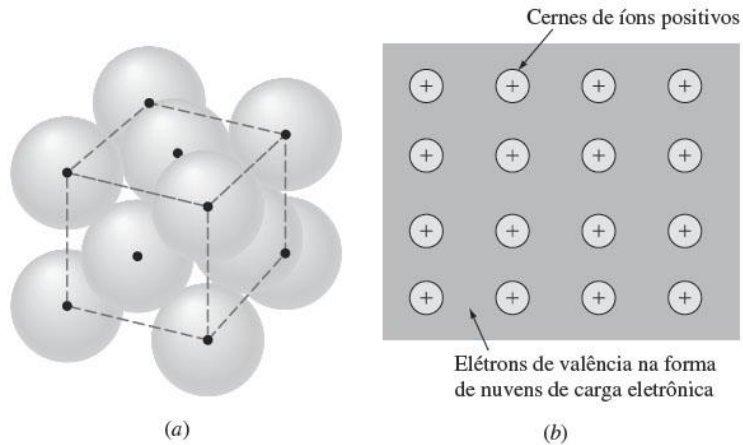
É possível a existência de ligações interatômicas que são parcialmente iônica e parcialmente covalentes.

$$\%CI = \left[1 - e^{-0,25(X_A - X_B)^2} \right] 100$$

Onde:

%CI - % de caráter iônico de uma ligação entre dois elementos A e B;
 X_A e X_B são as eletronegatividades dos respectivos elementos.

Ligação Metálica



Propriedades dos materiais:

- **Ponto de fusão moderado;**
- **Metais puros são maleáveis;**
- **Excelentes condutores de eletricidade;**
- **Excelentes condutores de calor;**

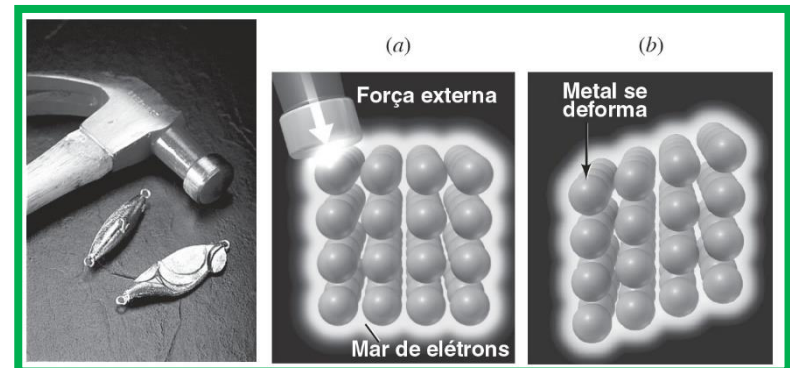
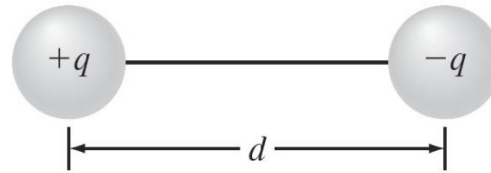
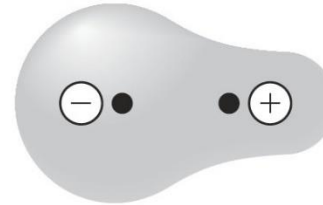


Figura 2.20 Ligação metálica consistindo em uma nuvem de elétrons, ou gás. Uma fatia imaginária é mostrada através da face frontal da estrutura cristalina do cobre, revelando núcleos do íon Cu^{2+} ligados pelos elétrons de valência delocalizados.

Ligações de Secundárias ou Ligações de Van der Walls



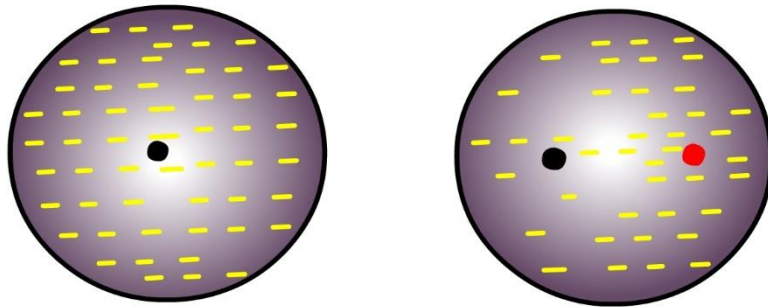
(a)



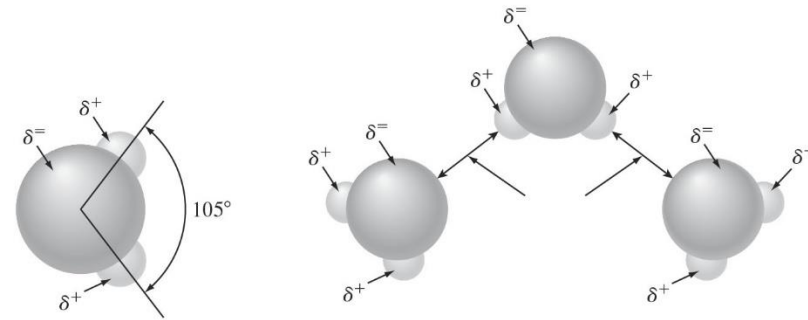
(b)

(a) Um dipolo elétrico. O momento dipolar é qd . (b) O momento dipolar elétrico em uma molécula de ligações covalentes.

DIPOLO FLUTUANTE



DIPOLO PERMANENTE



(a)

(b)

Distribuição da carga eletrônica em um átomo de gás nobre. (a) Uma distribuição simétrica idealizada da carga eletrônica na qual os centros de carga positiva e negativa são superpostos no centro. (b) A distribuição real assimétrica dos elétrons gerando um dipolo temporário.

(a) Natureza dipolar permanente da molécula de água. (b) Pontes de hidrogênio entre moléculas de água causadas pela atração dipolar permanente.



Ligação atômica e tipos de materiais

Tabela 2.5 Característica de ligação dos quatro tipos fundamentais de materiais da engenharia

Tipo de material	Característica da ligação	Exemplo
Metal	Metálica	Ferro (Fe) e as ligas ferrosas
Cerâmicas e vidros	Iônica/covalente	Sílica (SiO ₂): cristalina e não-cristalina
Polímeros	Covalente e secundária	Polietileno $-(C_2H_4)_n$
Semicondutores	Covalente ou covalente/iônica	Silício (Si) ou sulfeto de cádmio (CdS)

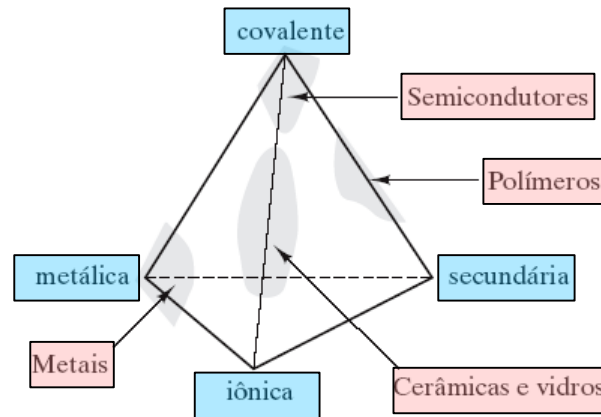


Figura 2.24 Tetraedro representando a contribuição relativa de diferentes tipos de ligação para as categorias fundamentais dos materiais da engenharia (os três tipos estruturais mais os semicondutores).



Referências Bibliográficas

- 1) Askeland, D. R.; Phule, P. P. Ciência e engenharia dos materiais. São Paulo: CENGAGE, 2008;
- 2) Callister Jr., W. D. Fundamentos da ciência e engenharia de materiais. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2006;
- 3) Callister Jr., W. D. Ciência e engenharia de materiais. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2008;
- 4) Shackelford, J. E. Ciência dos materiais. São Paulo: Prentice Hall, 2008;
- 5) Hashemi, J.; Smith, W. Fundamentos de Engenharia e Ciência dos Materiais. Porto Alegre, McGrawHill, 2012.