

PQI3120 QUÍMICA TECNOLÓGICA

INTRODUÇÃO ÀS LIGAÇÕES QUÍMICAS

Tabela Periódica

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	<u>H</u> Hydrogen																	<u>He</u> Helium
2	<u>Li</u> Lithium	<u>Be</u> Beryllium											<u>B</u> Boron	<u>C</u> Carbon	<u>N</u> Nitrogen	<u>O</u> Oxygen	<u>F</u> Fluorine	<u>Ne</u> Neon
3	<u>Na</u> Sodium	<u>Mg</u> Magnesium											<u>Al</u> Aluminum	<u>Si</u> Silicon	<u>P</u> Phosphorus	<u>S</u> Sulfur	<u>Cl</u> Chlorine	<u>Ar</u> Argon
4	<u>K</u> Potassium	<u>Ca</u> Calcium	<u>Sc</u> Scandium	<u>Ti</u> Titanium	<u>V</u> Vanadium	<u>Cr</u> Chromium	<u>Mn</u> Manganese	<u>Fe</u> Iron	<u>Co</u> Cobalt	<u>Ni</u> Nickel	<u>Cu</u> Copper	<u>Zn</u> Zinc	<u>Ga</u> Gallium	<u>Ge</u> Germanium	<u>As</u> Arsenic	<u>Se</u> Selenium	<u>Br</u> Bromine	<u>Kr</u> Krypton
5	<u>Rb</u> Rubidium	<u>Sr</u> Strontium	<u>Y</u> Yttrium	<u>Zr</u> Zirconium	<u>Nb</u> Niobium	<u>Mo</u> Molybdenum	<u>Tc</u> Technetium	<u>Ru</u> Ruthenium	<u>Rh</u> Rhodium	<u>Pd</u> Palladium	<u>Ag</u> Silver	<u>Cd</u> Cadmium	<u>In</u> Indium	<u>Sn</u> Tin	<u>Sb</u> Antimony	<u>Te</u> Tellurium	<u>I</u> Iodine	<u>Xe</u> Xenon
6	<u>Cs</u> Cesium	<u>Ba</u> Barium	*	<u>Hf</u> Hafnium	<u>Ta</u> Tantalum	<u>W</u> Tungsten	<u>Re</u> Rhenium	<u>Os</u> Osmium	<u>Ir</u> Iridium	<u>Pt</u> Platinum	<u>Au</u> Gold	<u>Hg</u> Mercury	<u>Tl</u> Thallium	<u>Pb</u> Lead	<u>Bi</u> Bismuth	<u>Po</u> Polonium	<u>At</u> Astatine	<u>Rn</u> Radon
7	<u>Fr</u> Francium	<u>Ra</u> Radium	**	<u>Rf</u> Rutherfordium	<u>Db</u> Dubnium	<u>Sg</u> Seaborgium	<u>Bh</u> Bohrium	<u>Hs</u> Hassium	<u>Mt</u> Meitnerium	<u>Uun</u> Ununium	<u>Uuu</u> Ununium	<u>Uub</u> Ununium						
			*	<u>La</u> Lanthanum	<u>Ce</u> Cerium	<u>Pr</u> Praseodymium	<u>Nd</u> Neodymium	<u>Pm</u> Promethium	<u>Sm</u> Samarium	<u>Eu</u> Europium	<u>Gd</u> Gadolinium	<u>Tb</u> Terbium	<u>Dy</u> Dysprosium	<u>Ho</u> Holmium	<u>Er</u> Erbium	<u>Tm</u> Thulium	<u>Yb</u> Ytterbium	<u>Lu</u> Lutetium
			**	<u>Ac</u> Actinium	<u>Th</u> Thorium	<u>Pa</u> Protactinium	<u>U</u> Uranium	<u>Np</u> Neptunium	<u>Pu</u> Plutonium	<u>Am</u> Americium	<u>Cm</u> Curium	<u>Bk</u> Berkelium	<u>Cf</u> Californium	<u>Es</u> Einsteinium	<u>Fm</u> Fermium	<u>Md</u> Mendelevium	<u>No</u> Nobelium	<u>Lr</u> Lawrencium

Introdução

- **Sistemas no universo tendem a buscar a situação de maior estabilidade;**
- **Os átomos raramente são encontrados em forma isolada;**
- **A grande maioria dos átomos são encontrados sob forma combinada.**

Átomos isolados constituem-se em entidades com alta energia

Introdução

- A busca por uma configuração estável – A regra do octeto (configuração de gás nobre).
- Como os átomos podem atingir este tipo de configuração:
 - Perdendo;
 - Recebendo;
 - Compartilhando elétrons.
- Apenas os elétrons mais externos se envolvem neste processo.

A forma como os elementos atingem a configuração mais estável define o tipo de ligação.

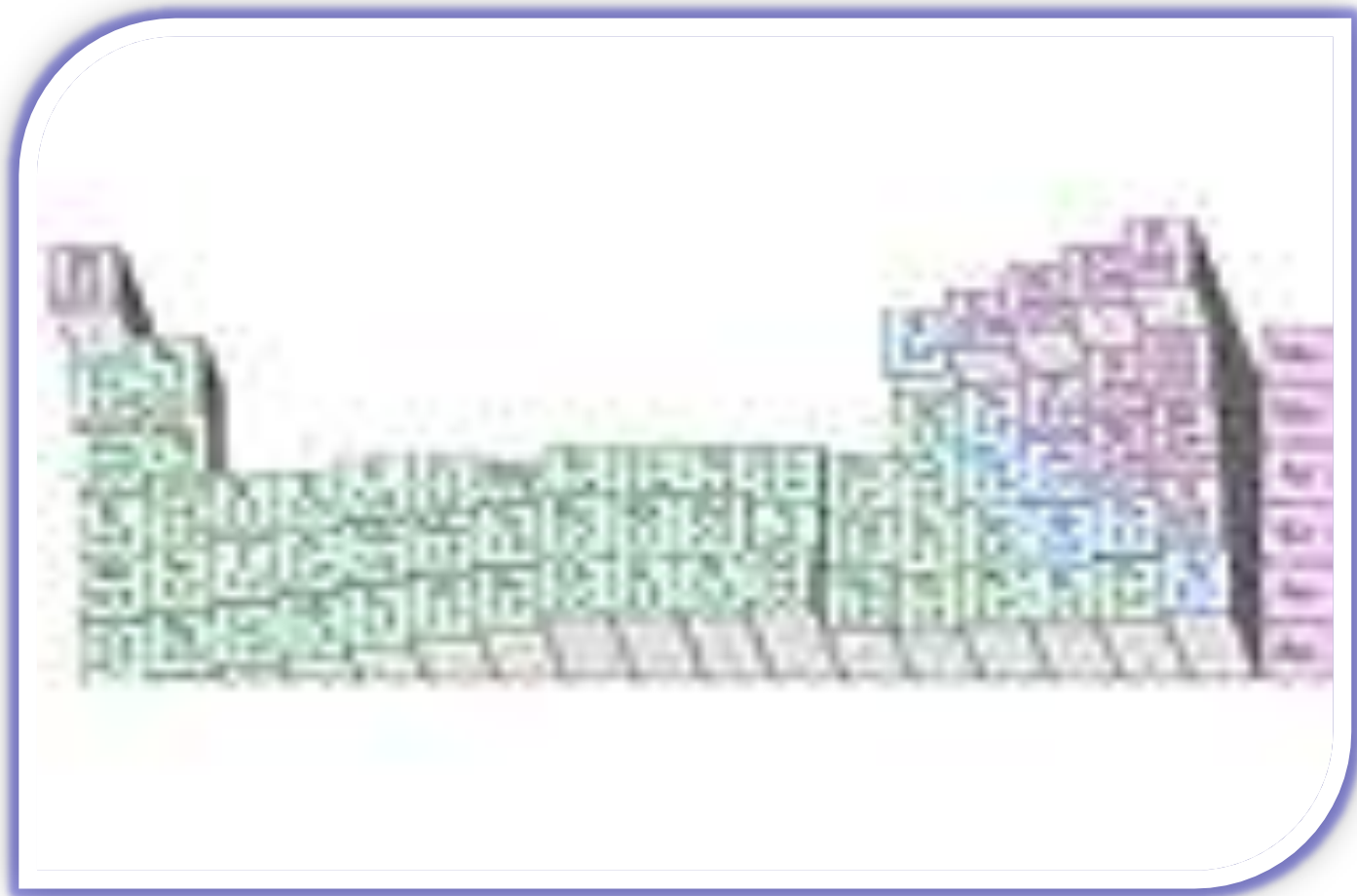
Eletronegatividade na TP

Electronegativity Trends in Periodic Table

	1A																8A					
1	H	2A	8B										3A	4A	5A	6A	7A	He				
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne				
3	Na	Mg	3B	4B	5B	6B	7B					1B	2B	Al	Si	P	S	Cl	Ar			
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr				
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe				
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn				
7	Fr	Ra	Ac	Rf	Ha	Sg	Ns	Hs	Mt													
Lanthanides			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu						
Actinides			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr						

Electronegativity increases from bottom to top in a column.
Electronegativity increases from left to right across a group.

Tendências da eletronegatividade na tabela periódica



Ligações químicas

- A eletronegatividade, potencial de ionização e afinidade eletrônica dos elementos químicos definem o tipo de ligação que será formada.
- Tipos de ligação:
 - Iônicas;
 - Covalentes;
 - Metálicas.

Poucas ligações são totalmente iônicas, covalentes ou metálicas

Tipos de Ligações

- Nas ligações puramente iônicas, **não há compartilhamento de elétrons.**
- Nas ligações metálicas, **uma parte dos elétrons é compartilhada por todos os átomos** do cristal ou da peça.
- Nas ligações covalentes, **pares de elétrons são compartilhados** entre dois ou mais átomos.

Transições entre ligações

Metálicas

Li

Ag Na₃Bi

Sn Na₃Sb

As Na₃As

Te Na₃P

S Na₃N

I₂ ClF OF₂ NF₃ CCl₄ BF₃ BeF₂ Na₂O

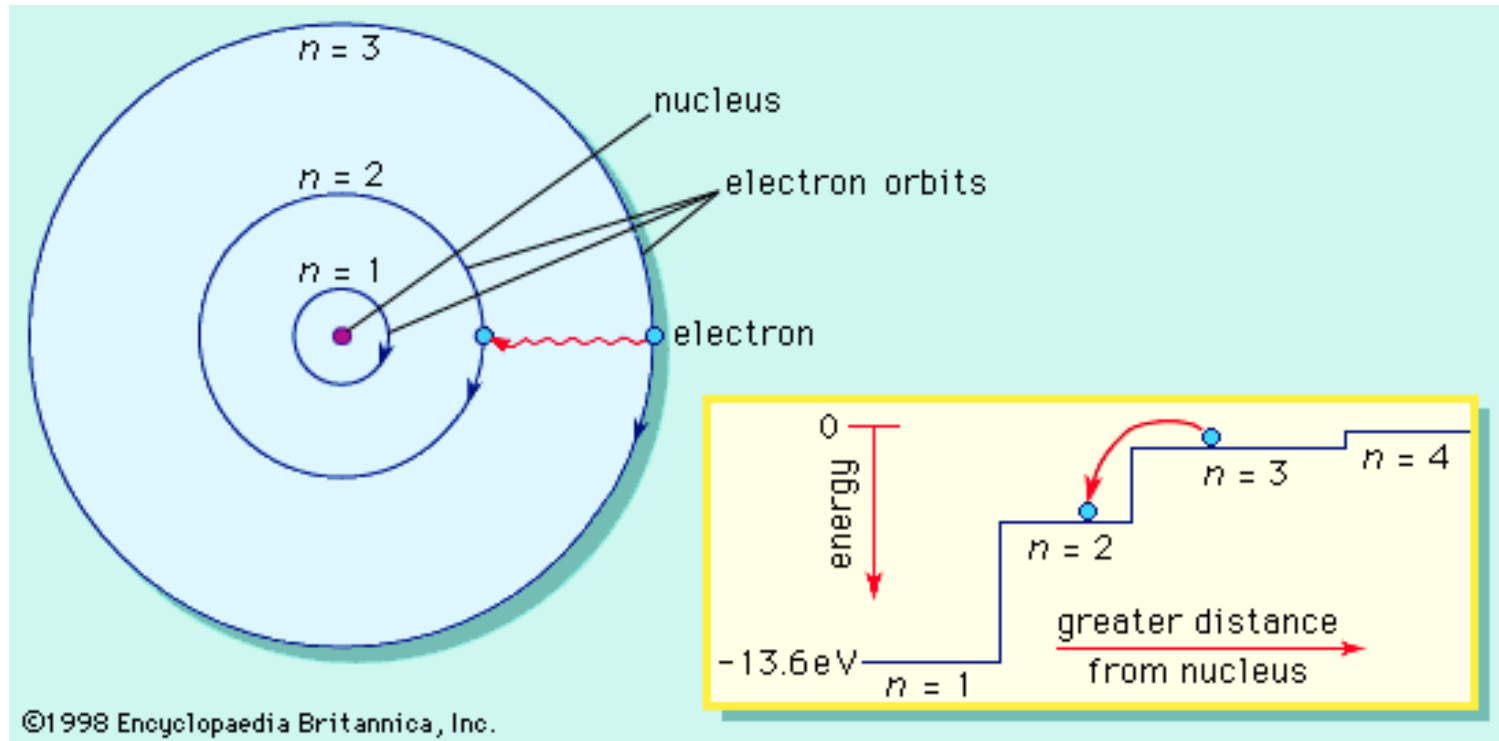
F₂ IF₇ SF₆ PF₅ SiF₄ AlF₃ MgF₂ CsF

Covalentes

Iônicas

Os elétrons em torno do núcleo

O modelo de Bohr



Prêmio Nobel de Física em 1922

Refinamentos na teoria de Bohr

- Os espectros de emissão de grupos de átomos não são compostos por linhas isoladas – cada linha é composta por várias linhas muito próximas.
- Números quânticos:
 - Principal (n) = 1, 2, 3, ... Tamanho
 - Secundário ou azimutal (l) = 0, 1, ..., (n) Forma
 - Magnético (m) = - l , ..., 0, ..., + l Direção
 - Spin (m_s) = $\pm \frac{1}{2}$

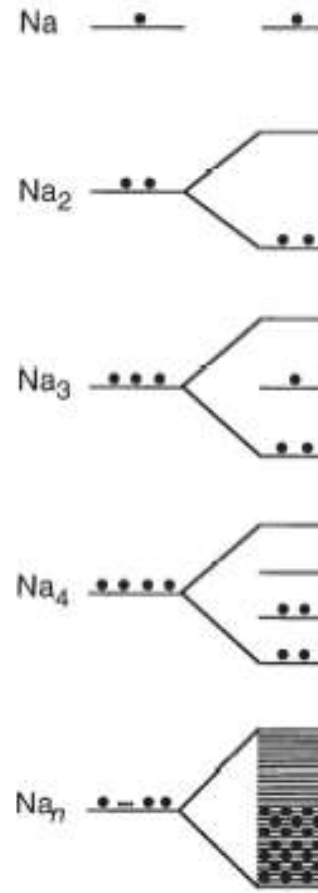
Espectros de Emissão

Espectro de emissão de 1 só átomo

3s 3p
2s 2p
1s

Níveis isolados de energia

Espectro de emissão dos elétrons mais externos de grupos de átomos



Banda de energia

Banda de condução

Parcialmente preenchida com e-

Orbitais atômicos

- Elétron pode se comportar como partícula ou onda (**natureza dual**) **De Broglie**
- Aplicações dos princípios da mecânica ondulatória para definir a estrutura eletrônica dos átomos e a forma dos orbitais ocupados pelos elétrons.
- Equação de Schrödinger (**equação de onda aplicada ao movimento dos elétrons**):

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^2 dx dy dz = 1$$

Schrodinger - Prêmio Nobel de Física em 1933

Se quisermos ter a certeza completa de onde estará um elétron temos que desenhar um orbital do tamanho do universo!!!

Orbitais atômicos

- Região do espaço onde o elétron tem probabilidade maior que 95% de estar
- Definidos por uma função matemática.
- Orbital atômico definido por três números quânticos:
 - $n = 1, 2, 3, \dots$ tamanho
 - $l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$ forma
 - $m = -l, \dots, 0, \dots, +l$ direção

Cada orbital atômico pode ser definido inequivocamente pelos três números quânticos

Camadas eletrônicas e os orbitais atômicos

n	l	m	Símbolo
1	0	0	1s
2	0	0	2s
2	1	-1, 0, +1	2p
3	0	0	3s
3	1	-1, 0, +1	3p
3	2	-2, -1, 0, +1, +2	3d
4	0	0	4s
4	1	-1, 0, +1	4p
4	2	-2, -1, 0, +1, +2	4d
4	3	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	4f

Regiões de probabilidade definidas pela resolução da equação de Schrödinger (95%)

Os orbitais “s”



1s



2s



3s



Orbitais atômicos

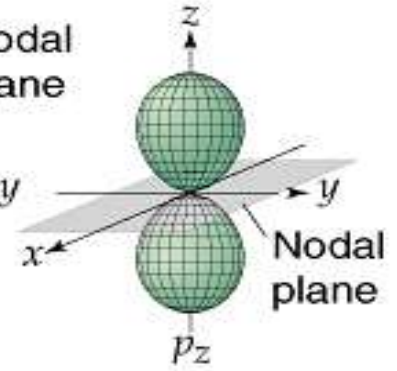
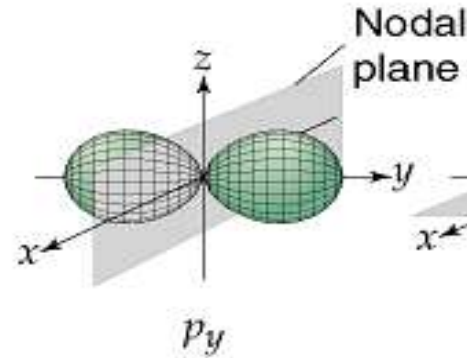
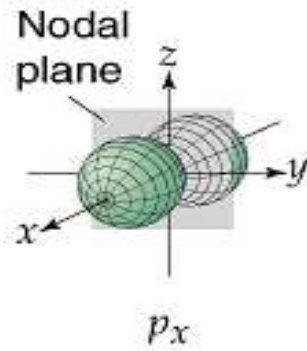
orbital s

2 elétrons



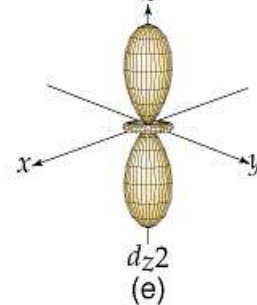
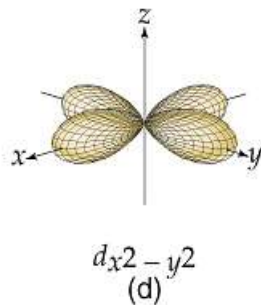
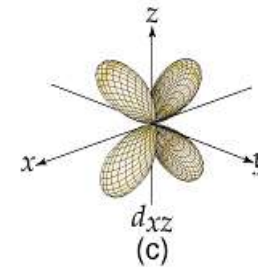
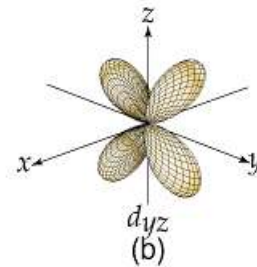
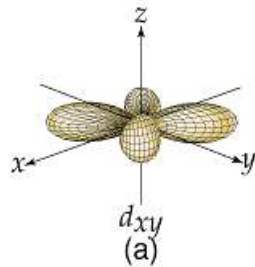
orbitais p

6 elétrons



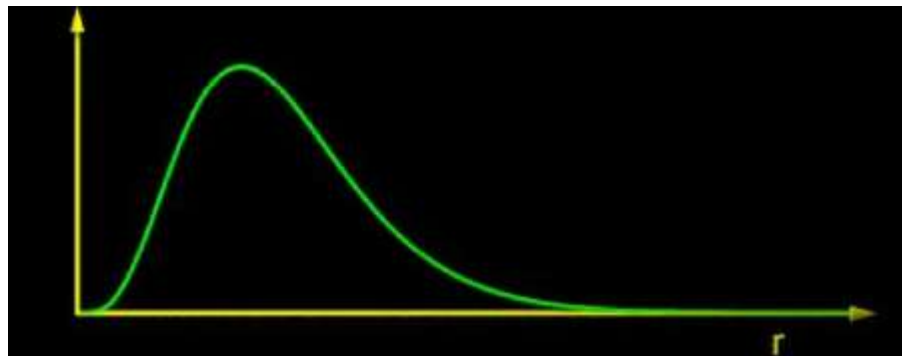
orbitais d

10 elétrons



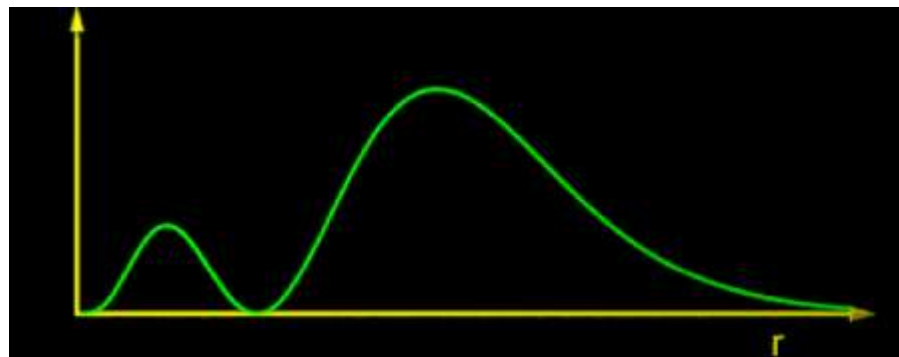
Regiões de probabilidade definidas pela resolução da equação de Schrödinger (95%)

Os orbitais “2p”



Regiões de probabilidade definidas pela resolução da equação de Schrödinger (95%)

Os orbitais “3p”



Regiões de probabilidade definidas pela resolução da equação de Schrödinger (95%)

Os orbitais “3d”



x^2-y^2



$x-y$



$x-z$



$y-z$



z^2

Alguns aspectos importantes

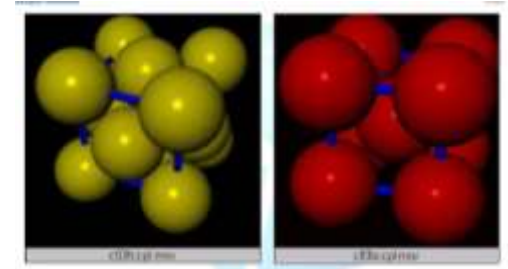
- Cada orbital atômico pode conter no máximo dois elétrons - **Princípio de exclusão de Pauli.**
- **Regra de Hund** para distribuição eletrônica (só entra o segundo elétron num orbital, depois que todos orbitais do subnível tenha o primeiro elétron).
- A seqüência dos níveis energéticos – **Diagrama de Energia de Linus Pauling.**

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 \dots$

Tipos de arranjos de átomos formados nas ligações

- **Moléculas:**
 - Quantidade definida de átomos
 - Geometria definida
 - **Ligações covalentes**
 - **ESTADO DE AGREGAÇÃO:** gás, líquido ou sólido **DEPENDE DO TAMANHO** (e da **TEMPERATURA**, claro)
- **Cristais:**
 - Presentes nas **ligações metálicas**
 - Também presentes nas **ligações covalentes e iônicas**
 - **Formam-se arranjos tridimensionais**
 - **Cristais moleculares**
 - **Cristais por justaposição de cadeias longas** (cristalinidade em polímeros)

Distribuição espacial dos átomos: CRISTAIS



- Estruturas tridimensionais organizadas.
- **Cristais metálicos e iônicos:**
 - **Metálicos** – todos os átomos são iguais: sódio
 - **Iônicos** – composto por cátions e ânions: cloreto de sódio
- **Cristais moleculares** : em cada posição se tem molécula de sacarose
- **Cristais ou redes covalentes:** diamante
- As unidades mínimas - **cela unitária** - se repetem indefinidamente nas três direções do espaço formando a **rede ou reticulado cristalino**
- As dimensões de um cristal podem variar de alguns nanômetros a vários centímetros.

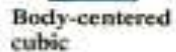
Cristais

- **Número de coordenação** – número de vizinhos de um átomo da rede cristalina:
 - **Depende do arranjo cristalino assumido pelos átomos.**
 - **Depende de fatores geométricos.**
- **Admitimos que os átomos ou íons são esferas rígidas.**
- **Estruturas cristalinas mais comuns são formadas.**

Metais

for Hg at its freezing point,
 -39°C

•	La 1.87	Ce 1.82	Pr 1.82	Nd 1.81	Pm 1.81	Sm 1.89	Eu 2.00	Gd 1.79	Tb 1.76	Dy 1.75	Ho 1.74	Er 1.73	Tm 1.72	Yb 1.94
• •	Ac 1.88	Th 1.89	Pa 1.61	U 1.38	Np 1.30	Pu 1.51	Am 1.84	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No



Cubic close packed
(face-centered cubic)

Hexagonal
close packed

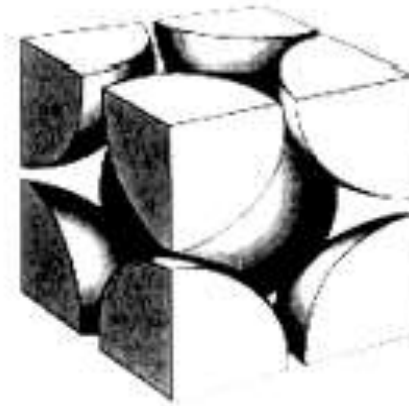
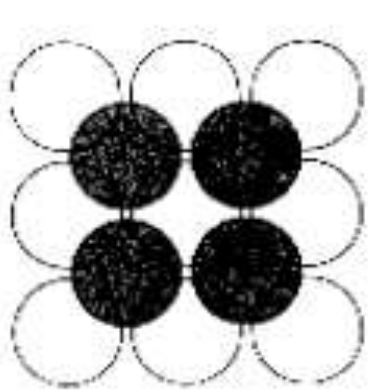
Tetragonal

Orthorhombic

Trigonal

Estrutura Cristalina envolvendo unidades iguais: metais e cristais moleculares

Estrutura cúbica de corpo centrado



Átomos iguais e esféricos

Estruturas compactas

Diagonal do cubo = $4R$

$$a\sqrt{3} = 4R$$

V esfera = $(4/3) (\pi) (r^3)$

Número de coordenação: 8

Cela unitária: menor unidade que, se repetida nas três direções, recompõe a rede cristalina

Número de átomos inteiros por cela: 1 no centro + 8vértices x $1/8 = 2$

Fração do volume ocupado da cela: 68%

Densidade do material cristalino = massa da cela / volume da cela

$$\rho = \frac{2 \text{ átomos} \cdot \text{massa de 1 átomo}}{\text{aresta do cubo}^3} \rightarrow \rho = \frac{2 \cdot M_A}{a^3 \cdot N_A} \rightarrow \rho = \frac{2 \cdot M_A}{\left(\frac{4R}{\sqrt{3}}\right)^3 \cdot N_A}$$

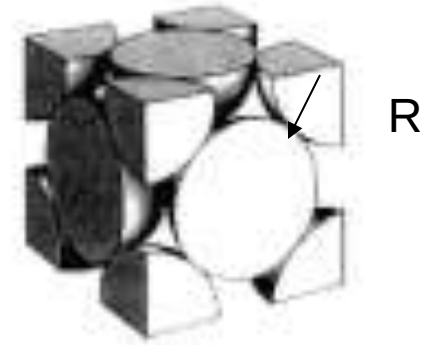
Estrutura Cristalina envolvendo unidades iguais: metais e cristais moleculares

Estrutura cúbica de face centrada

Átomos iguais esféricos



FCC has
ABCABC..
repeat



Número de coordenação: 12

Número de átomos inteiros por cela: $\frac{1}{2} \times 6\text{faces} + 8\text{vertices} \times \frac{1}{8} = 4$

Diagonal da face = $4R$

$$a\sqrt{2} = 4R$$

Fração do volume ocupado da cela(fator de empacotamento): 74%

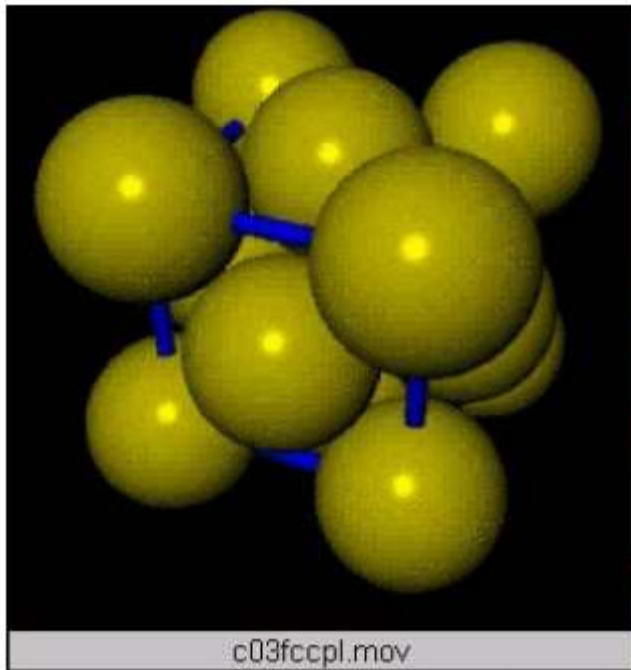
Massa específica do material cristalino= massa da cela/ volume da cela

$$\rho = \frac{4\text{átomos.massade1atomo}}{\text{arestadocubo}^3}$$

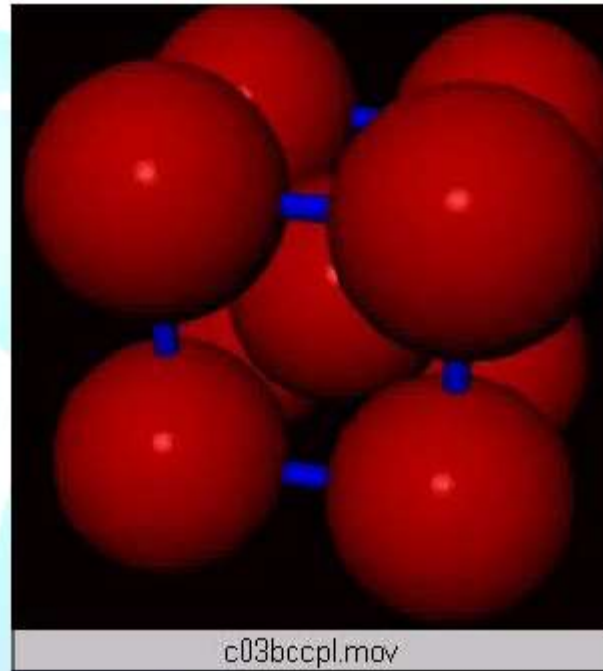
$$\rho = \frac{4.M_A}{a^3.N_A}$$

$$\rho = \frac{4.M_A}{\left(\frac{4R}{\sqrt{2}}\right)^3.N_A}$$

Visulizando melhor as estruturas ccc e cfc



cfc

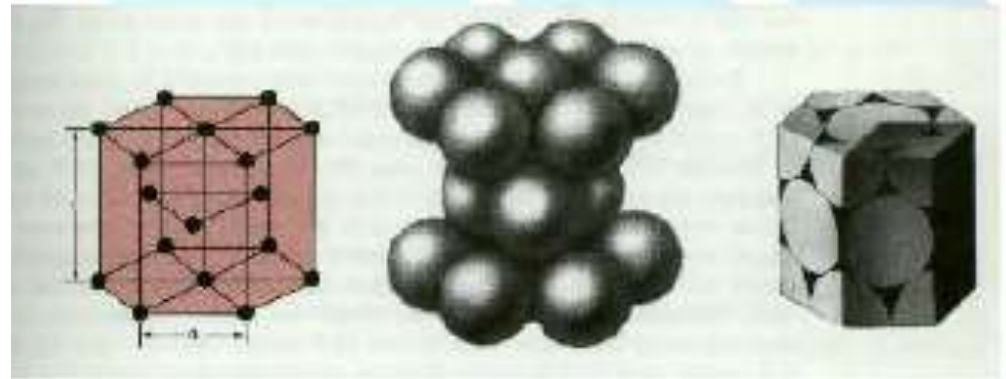
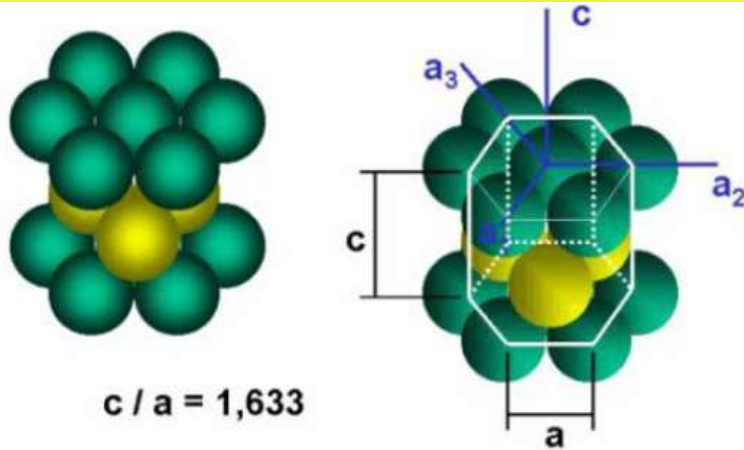


ccc

Estrutura Cristalina envolvendo unidades iguais: metais e cristais moleculares

Estrutura hexagonal compacta

Unidades iguais e esféricas



Número de coordenação: 12

Número de átomos inteiros por cela: $\frac{1}{2} \times 2\text{faces} + 12\text{vertices} \times \frac{1}{6} + 3 = 6$

Fração do volume ocupado da cela: 74%

Densidade do material cristalino = massa da cela / volume da cela

$$\rho = \frac{6\text{átomos} \cdot \text{massa de 1 átomo}}{\text{volume da cela}}$$

$$a = 2R$$

$$c = 4R\sqrt{6/3}$$

Estruturas compactas: diferenciando hc do cfc

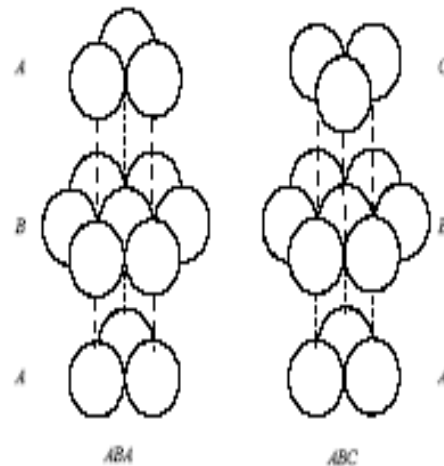
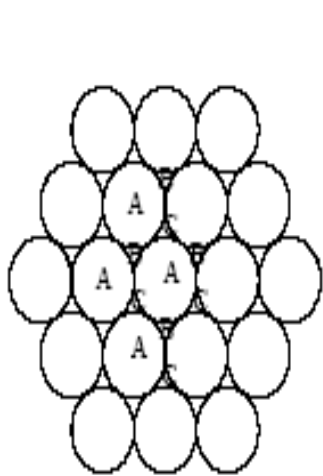


Figura 2.5: As duas possibilidades para o empacotamento máximo.

hc

cfc



A single close-packed layer, A, with the hexagonal packing of atoms.



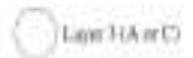
Two close-packed layers, A and B. Octahedral holes can be seen extending through both layers surrounded by three atoms in each layer. Tetrahedral holes are under each atom of the second layer and over each atom of the bottom layer. Each is made up of three atoms from one layer and one from the other.



Cubic close-packed layers, in an ABC pattern. Octahedral holes are offset, so no hole extends through all three layers.



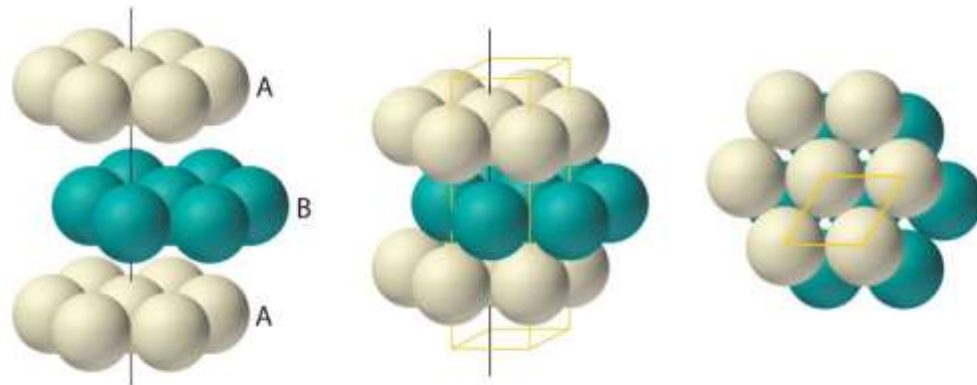
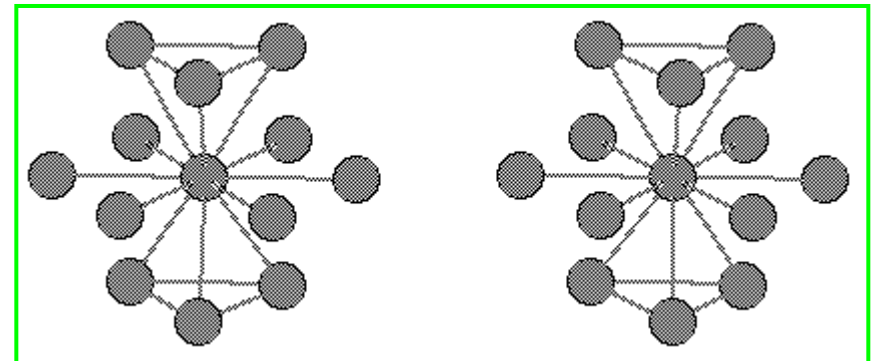
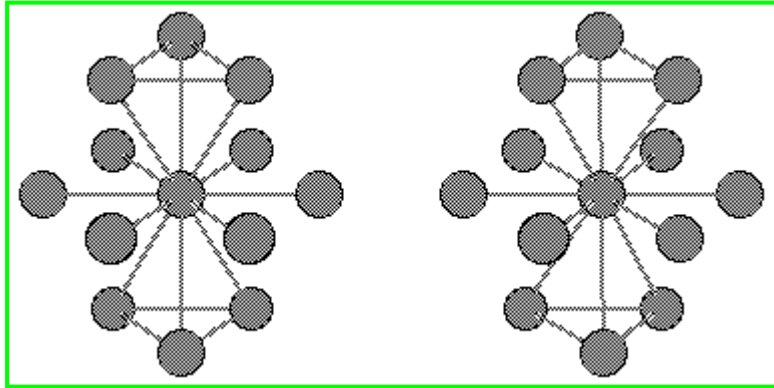
Hexagonal close-packed layers. The third layer is exactly over the first layer in this ABA pattern. Octahedral holes are aligned exactly over each other, one set between the first two layers A and B, the other between the second and third layers, B and A.



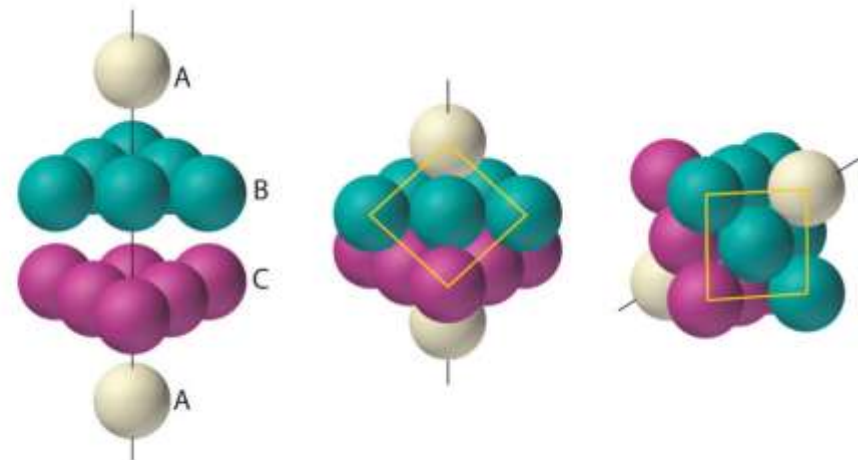
Diferenciando o CFC do HC

CFC

HC



(a) Hexagonal close-packed (hcp)



(b) Cubic close-packed (ccp)

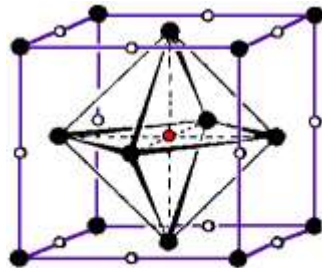
Estruturas envolvendo átomos ou unidades diferentes: menos compactas

Ligas metálicas ou cristais iônicos

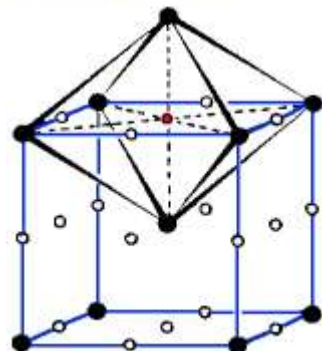
Um dos componentes define o tipo de rede cristalina e o outro entra nos interstícios (vazios ou sítios) da rede.

Vazios ou sítios octaédricos

O átomo intersticial terá seis vizinhos mais próximos estando no centro de um octaedro formado pelos átomos que constituem a rede



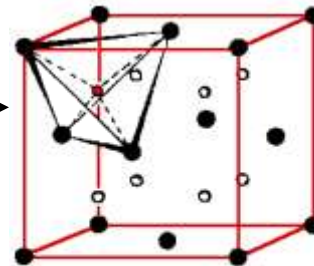
← cfc
13 sítios octaédricos



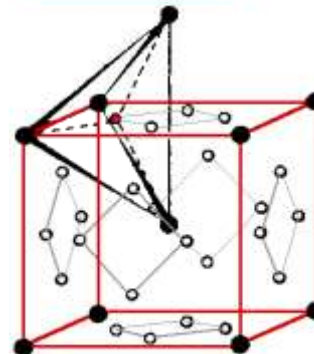
← CCC
18 sítios octaédricos

Vazios ou sítios tetraédricos

O átomo intersticial estará no centro de um tetraedro formado por átomos da rede



8 sítios tetraédricos



24 sítios tetraédricos

Ligações químicas

TIPOS – classificação didática

Ligação iônica
Ligação covalente
Ligação metálica
Ligação de van der Wals
Ligação de hidrogênio