

PMT 3131 Química dos Materiais Aplicada à Engenharia Elétrica

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> Unnilquadium	<u>Db</u> Unnilpentium	<u>Sg</u> Unnilhexium	<u>Bh</u> Unnilseptium	<u>Hs</u> Unniloctium	<u>Mt</u> Unnilennium	<u>Uun</u> Ununnilium	<u>Uuu</u> Unununium	<u>Uub</u> Ununbium						
			*	<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 é encontrada sob forma combinada.

Átomos isolados constituem-se em partículas com elevada energia*

Introdução

- A busca por uma configuração estável – **A regra do octeto.**
- Como os átomos podem atingir este tipo de configuração:
 - Perdendo;
 - Recebendo;
 - Compartilhando.
- Apenas os elétrons mais externos se envolvem neste processo.
- Pode haver rearranjo dos níveis energéticos.

A maneira pela qual os elementos atingem a configuração mais estável define o tipo de ligação.

Eletronegatividade na TP

Atração dos átomos pelos elétrons

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	8B		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.

Ligações químicas

- A **eletronegatividade** dos elementos químicos envolvidos nos diferentes compostos/materiais **define o tipo de ligação que será formada.**
- **Tipos de ligação:**
 - **Iônicas;**
 - **Covalentes;**
 - **Metálicas.**

Poucas ligações são 100% iônicas, covalentes ou metálicas

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

lônicas

Eletronegatividade na TP

Atração dos átomos pelos elétrons

Electronegativity Trends in Periodic Table

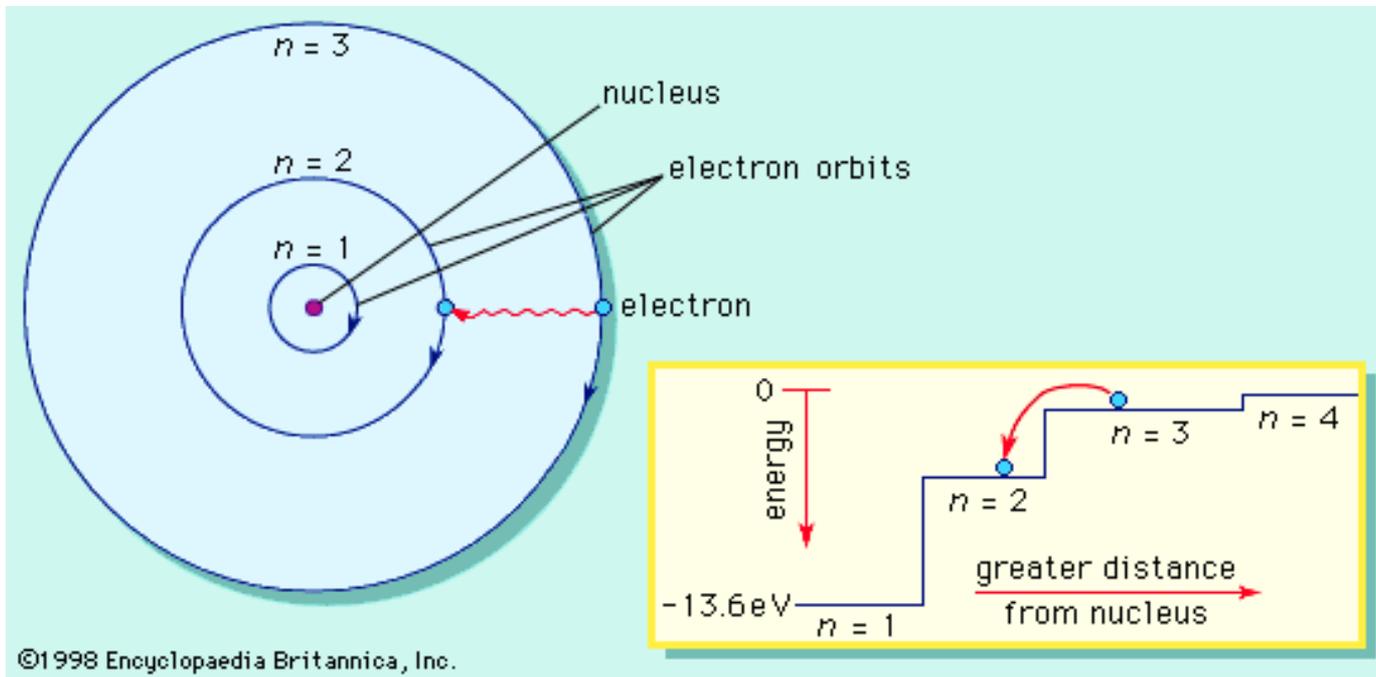
	1A											8A						
1	H	2A	8B								3A	4A	5A	6A	7A	He		
2	Li	Be									B	C	N	O	F	Ne		
3	Na	Mg	3B	4B	5B	6B	7B	8B		1B	2B	Al	Si	P	S	Cl	Ar	
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
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.

Teoria de Ligação de Valência

Os elétrons em torno do núcleo – O modelo de Bohr



- Elétron é visto como **partícula** em movimento circular em torno do núcleo;
- A energia de um elétron é quantizada;
- Quando um elétron se move de um nível de energia para outro ocorre emissão/absorção de energia em valores determinados.

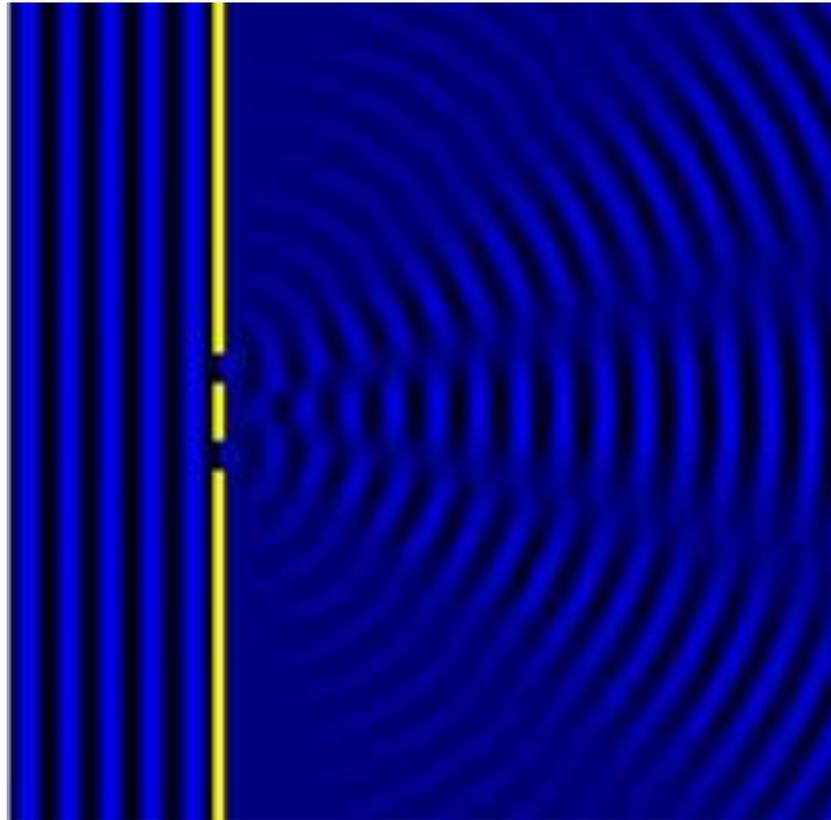
Prêmio Nobel de Física em 1922

Os postulados do modelo de Bohr

1. Os elétrons que circundam o núcleo atômico existem em órbitas que têm **níveis de energia quantizados**.
2. A **energia total do elétron** (cinética e potencial) não pode apresentar um valor qualquer e sim, **valores múltiplos de um quantum**.
3. Quando ocorre o **salto de um elétron entre órbitas**, a diferença de energia é emitida (ou suprida) por um simples quantum de luz (também chamado de fóton), que tem **energia exatamente igual à diferença de energia entre as órbitas em questão**.
4. As órbitas permitidas dependem de valores quantizados (bem definidos) de momento angular.

Refinamentos na teoria de Bohr

Difração – ao encontrar um obstáculo as ondas flexionam ou então, ao atravessar pequenos orifícios, se alargam.



- Experiências com difração de elétrons (**Davisson** e Germer – **NOBEL em 1937**) – **evidenciaram a natureza ondulatória do elétron.**
- Incidiram feixe de elétrons em monocristal de Níquel e observaram¹⁰ espalhamento do feixe de elétrons em direções características.

Refinamentos na teoria de Bohr

- Experimentos com fotoelétrons – evidenciaram energias diferentes para elétrons de um mesmo nível de energia.
- Ilumina-se uma amostra com raios X e coleta-se os fotoelétrons emitidos em um analisador de elétrons - dispositivo capaz de separar os elétrons em função de suas velocidades (energias cinéticas) e de contar o número de elétrons com uma determinada qtde. de energia.

O experimento com fotoelétrons

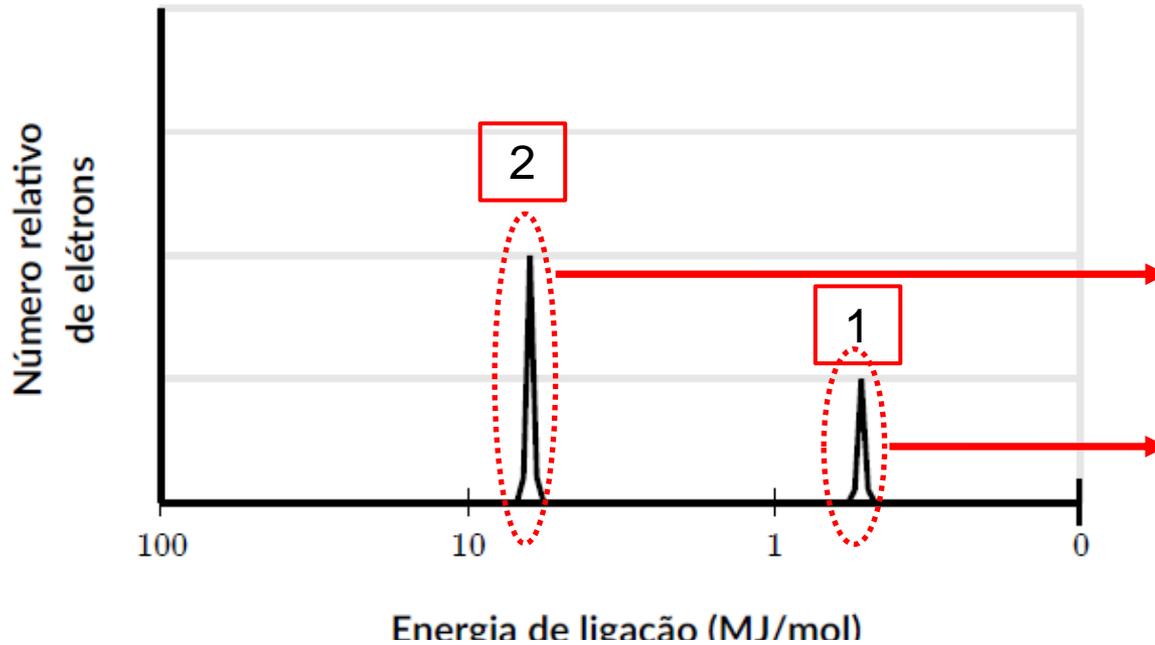
Fluxo de átomos



Feixe de fótons

- Feixe de fótons com elevada energia;
- É possível “arrancar” elétrons mesmo dos níveis mais internos destes átomos - emissão;
- Quanto mais longe o elétron estiver do núcleo, menor a energia necessária para retirar este elétron e maior a energia cinética dos elétrons arrancados – **$EL \text{ (elétron)} = h\nu - E_c$** ;
- Os elétrons emitidos saíram com determinada energia cinética – proporcional à sua interação com o núcleo do átomo;
- O equipamento registra a energia cinética dos elétrons emitidos;
- A intensidade dos picos é proporcional ao número de elétrons com uma determinada energia que foram emitidos.

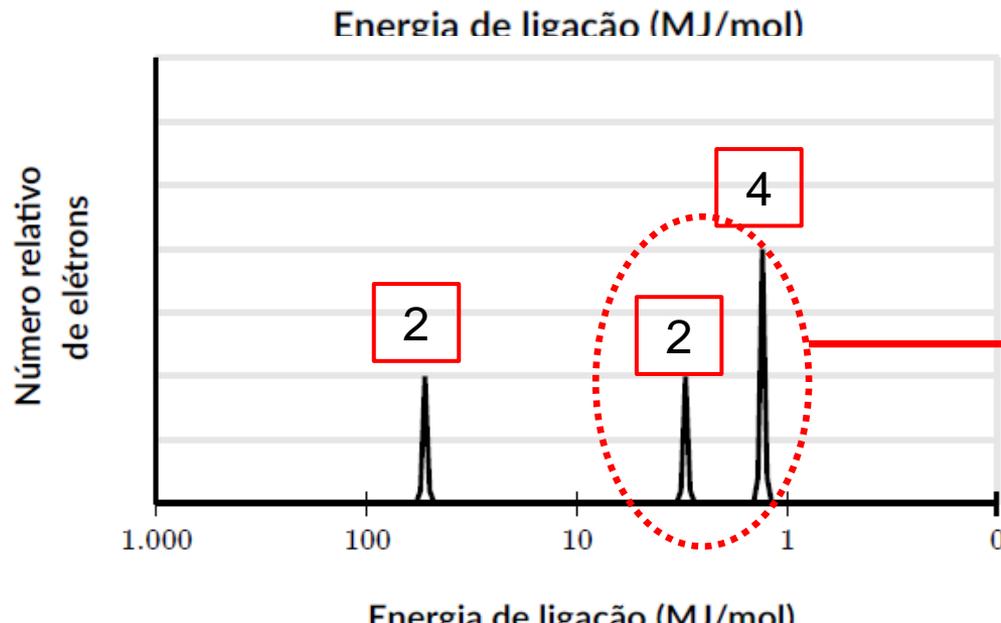
Um espectro de PES é um gráfico de **contagem de fotoelétrons versus energia de ligação**



- **Espectro idealizado do Li**

Elétrons mais internos.
Energia cinética mais baixa.

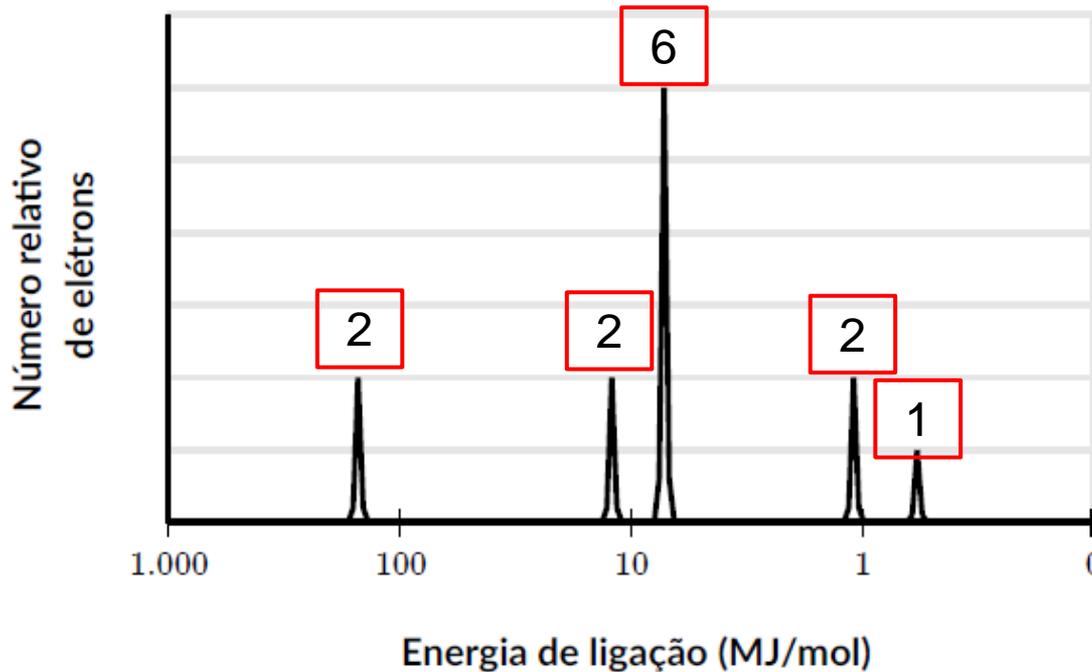
Elétrons mais externos.
Elevada energia cinética.



- **Espectro idealizado do O**

Elétrons de uma mesma camada apresentam diferentes energias.

Espectro PES de um elemento desconhecido (????)



Qual o número de elétrons do elemento?

13

Qual este elemento?

Al

Física Quântica

- Não se consegue determinar com precisão a posição e velocidade de um elétron (**incerteza de Heisenberg**);
- Os elétrons estão em contínuo movimento e em constante interação eletrostática com outras cargas;
- A cada instante elétrons possuem diferentes **energia cinética**, associada à sua velocidade, e **energia potencial**, associada à sua posição;
- A energia do elétron é quantizada (como no modelo de Bohr) – **restrita a alguns valores permitidos.**

Schrodinger (1926)

Prêmio Nobel de Física em 1933

- Aplicação dos princípios da **mecânica ondulatória** para **definir** a estrutura eletrônica dos átomos e a **forma dos orbitais** ocupados pelos elétrons.
- Descreve o elétron como uma onda e não como uma partícula – **evidenciado pelos experimentos de difração**.
- Elétrons **se deslocam no espaço segundo uma trajetória definida** por uma função de onda (Ψ).
- O quadrado da função de onda (Ψ^2) – **descreve a probabilidade de se encontrar um elétron em um dado ponto do espaço – ORBITAL**.

Schrodinger (1926)

- Orbital - Região do espaço onde o elétron passa 95% de seu tempo (probabilidade).
- **As funções de onda são quantizadas** – um orbital é definido pelos três números quânticos:
 - Número quântico principal (n) – tamanho do orbital;
 - Número quântico secundário ou angular (l) – forma do orbital;
 - Número quântico magnético (m) – orientação do orbital.
- Valores assumidos pelos números quânticos:
 - $n - 1, 2, 3, \dots$ (nível - tamanho)
 - $l - 0, 1, 2, \dots, (n-1)$ (subnível – forma)
 - $m - -l, \dots, 0, \dots, +l$ (orbital – orientação)

Cada orbital atômico pode ser definido inequivocamente pelos três números quânticos

Orbitais atômicos e as camadas eletrônicas

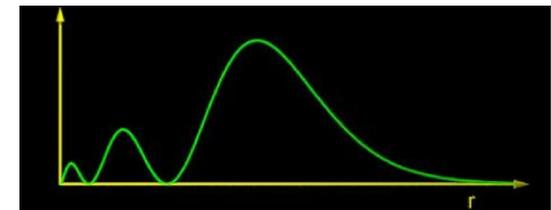
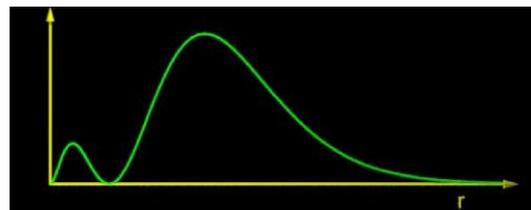
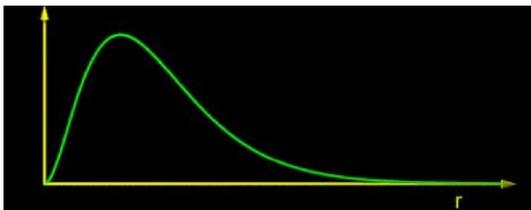
n	l	m	Símbolo
1	0	0	1s
2	0	0	2s
2	1	-1, 0, +1	2p
3	0	0	3s
3	1	-1, 0, +1	3p
3	2	-2, -1, 0, +1, +2	3d
4	0	0	4s
4	1	-1, 0, +1	4p
4	2	-2, -1, 0, +1, +2	4d
4	3	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	4f

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

Os orbitais “s”



Simetria esférica - probabilidade depende apenas da distância da região considerada até o centro do átomo



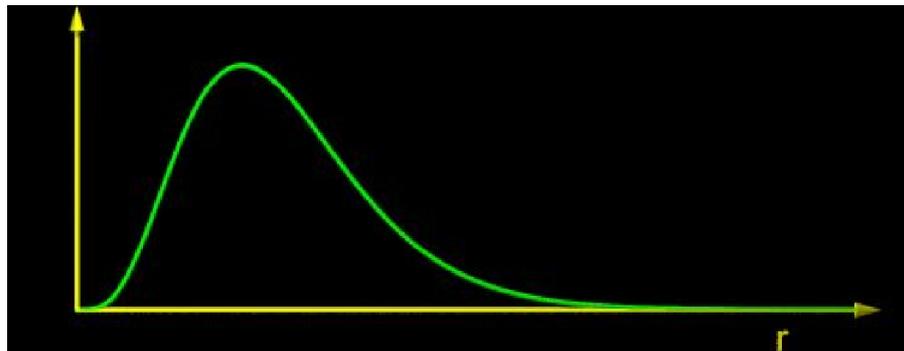
Tamanho da esfera e número de máximos da distribuição de probabilidades crescem com o número quântico principal (n)

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

Os orbitais “2p”

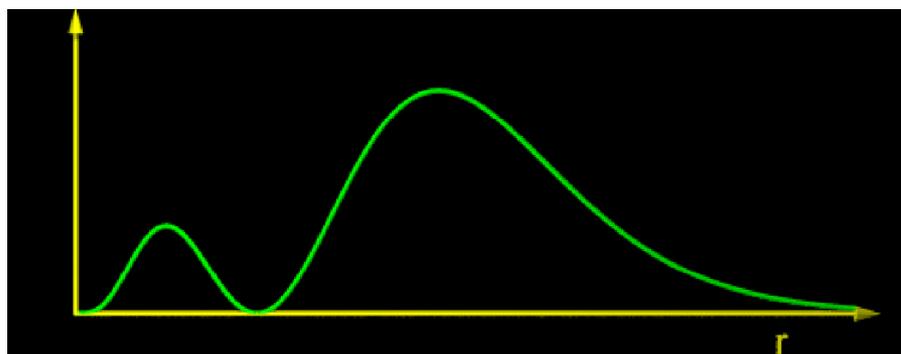


Direcionais - distribuição de probabilidades depende da distância ao centro e da direção no espaço.



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

Os orbitais “3p”



Duas regiões de probabilidade simétricas em relação ao plano que passa pelo núcleo e que possuem simetria de rotação em relação ao eixo perpendicular a este.

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

Os orbitais "3d"



x^2-y^2



$x-y$



$x-z$



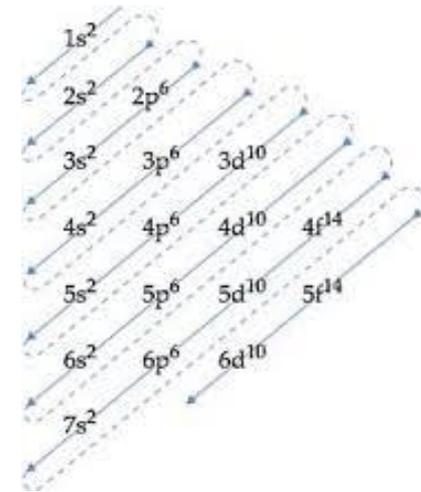
$y-z$



z^2

Alguns aspectos importantes

- Cada orbital atômico pode conter no máximo dois elétrons - **Princípio de exclusão de Pauli** (número quântico *spin* (m_s)). **Nobel de física em 1945.** Não há em um átomo dois elétrons com os quatro números quânticos iguais!
- Regra de Hund para distribuição eletrônica em orbitais com a mesma energia – **os elétrons ocupam orbitais individualmente sempre que possível.**
- A sequência dos níveis energéticos - **Linus Pauling;**
- Os elétrons ocupam primeiro os orbitais de mais baixa energia.



Tipos de arranjos formados nas ligações

- **Moléculas:**
 - Quantidade de átomos definida – **existem moléculas gigantes;**
 - Considerando os átomos participantes - geometria definida;
 - Ligações covalentes entre os átomos - **FORTES;**
 - Interações por forças secundárias – **FRACAS;**
- **Cristais:**
 - Principalmente ligações metálicas e iônicas;
 - Formam arranjos tridimensionais – **número muito grande de átomos;**
 - Cristais moleculares e cerâmicos.

Distribuição espacial dos átomos:

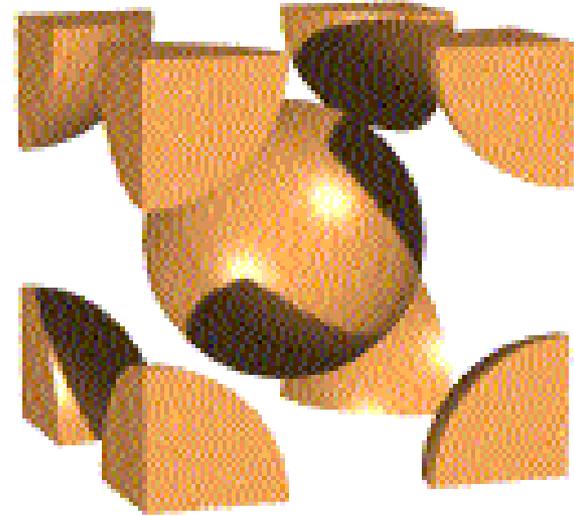
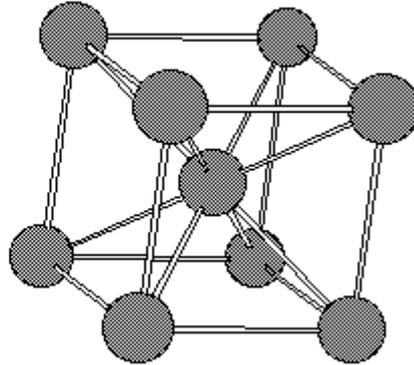
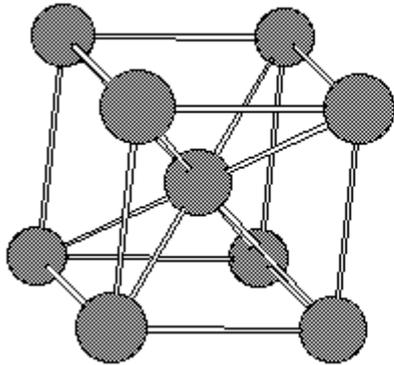
CRISTAIS

- Estruturas tridimensionais organizadas.
- Tipicamente compostos **metálicos e iônicos**:
 - **Metálicos** – todos os átomos são iguais;
 - **iônicos** – composto por cátions e ânions – **balanço entre cargas positivas e negativas (eletroneutralidade)**.
- As unidades mínimas se repetem indefinidamente nas três direções do espaço.
- Os átomos se organizam de modo a maximizar o número de vizinhos (**metálicos e iônicos**) e de obedecer a eletroneutralidade (**iônicos**).
- As dimensões de um cristal típico podem variar de alguns micrômetros a dezenas de micrômetros – **alguns cristais podem ser maiores ou menores**.
- Cristais moleculares.

Cristais Metálicos

- Admitimos que os átomos ou íons são esferas rígidas.
- Número de coordenação – número de vizinhos mais próximos:
 - Depende do arranjo cristalino assumido pelos átomos.
 - Depende de fatores geométricos.
- Estruturas cristalinas mais comuns – CCC, CFC e HC.

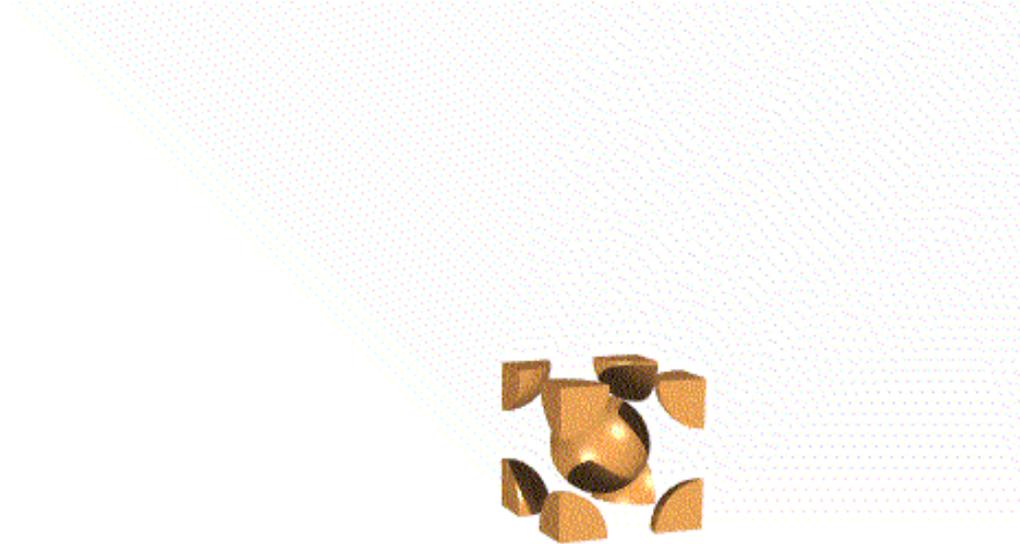
Cúbico de Corpo Centrado - CCC



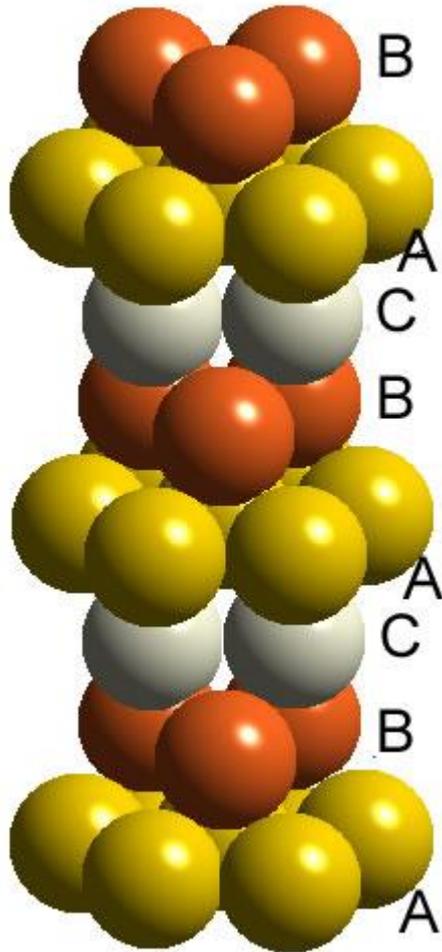
- Número de coordenação - 8.
- Número de átomos por célula unitária - 2.
- Fator de empacotamento – 0,68.
- Cálculo da densidade – massa dos átomos em uma célula unitária/volume da célula unitária.
- Relação entre o raio atômico (r) e o parâmetro de rede (a) -

$$r = \frac{a\sqrt{3}}{4}$$

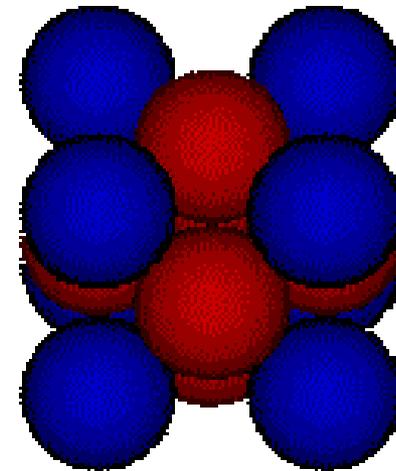
Construção do cristal CCC



Cúbica de Face Centrada - CFC

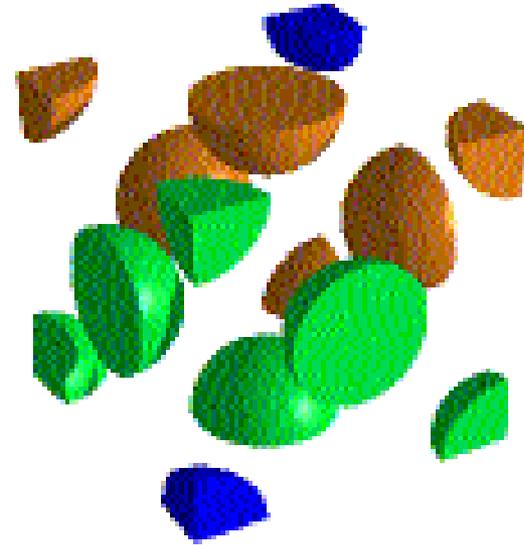
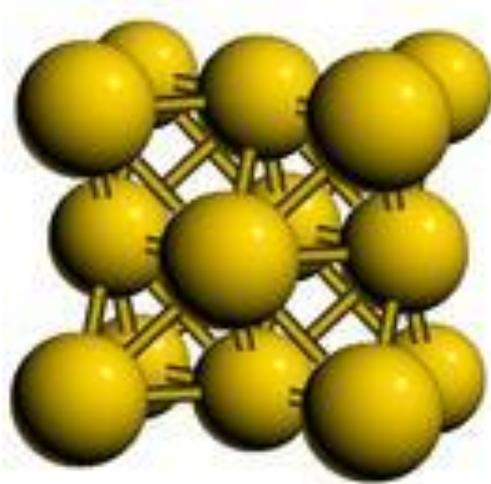


EMPILHAMENTO



CÉLULA

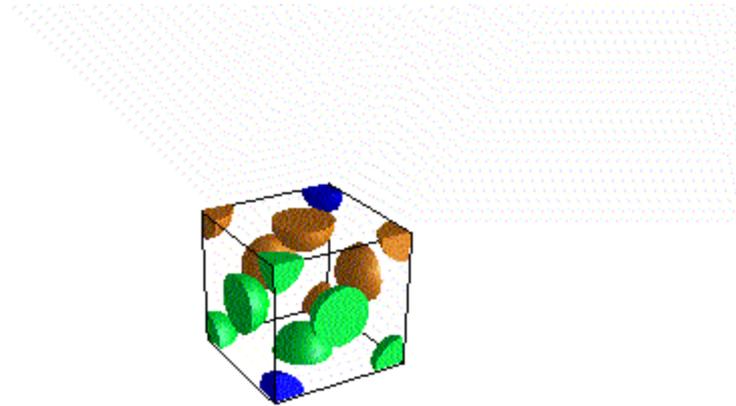
Cúbica de Face Centrada - CFC



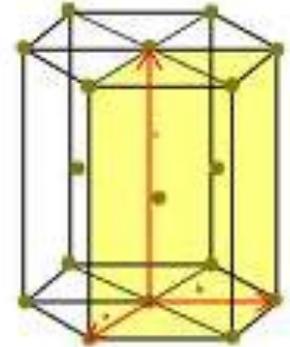
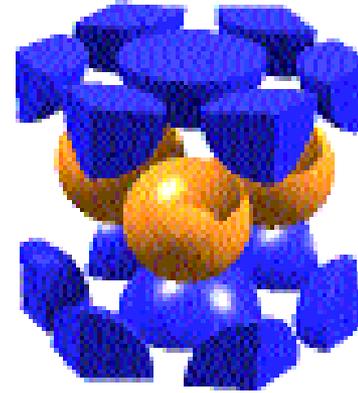
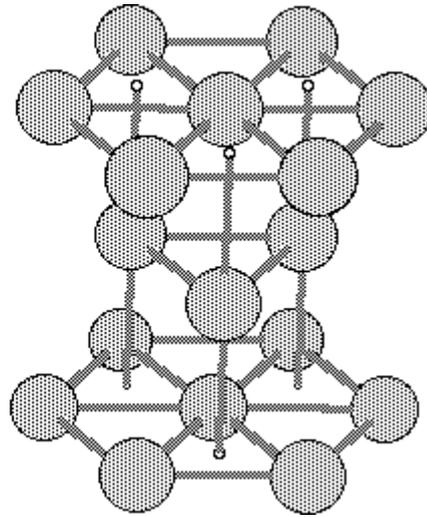
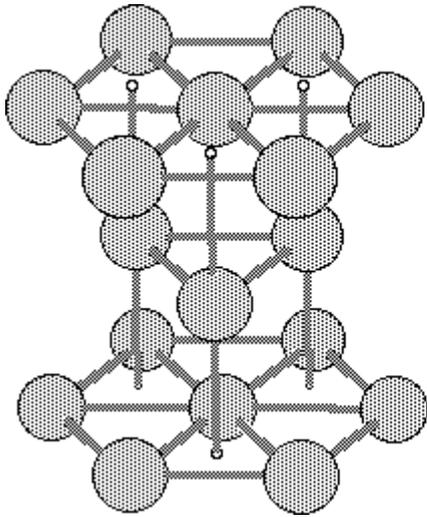
- Número de coordenação - **12**.
- Número de átomos por célula unitária - **4**.
- Fator de empacotamento – **0,74**.
- Cálculo da densidade – **massa dos átomos em uma célula unitária/volume da célula unitária**.
- Relação entre o raio atômico (**r**) e o parâmetro de rede (**a**) -

$$r = \frac{a\sqrt{2}}{4}$$

Construção do Cristal CFC

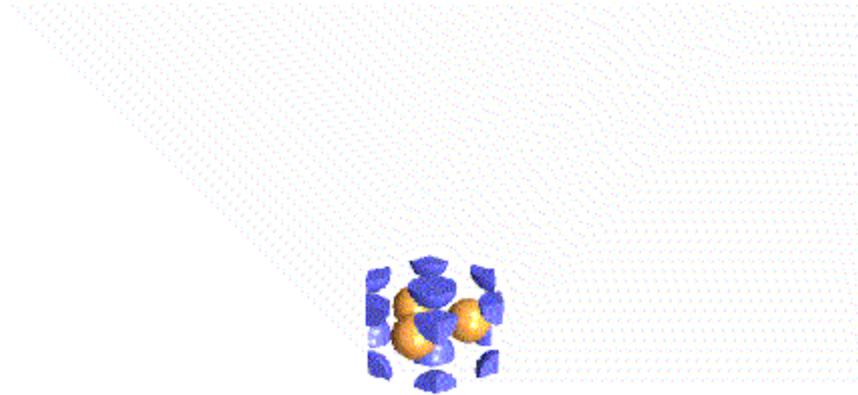


Hexagonal Compacto - HC



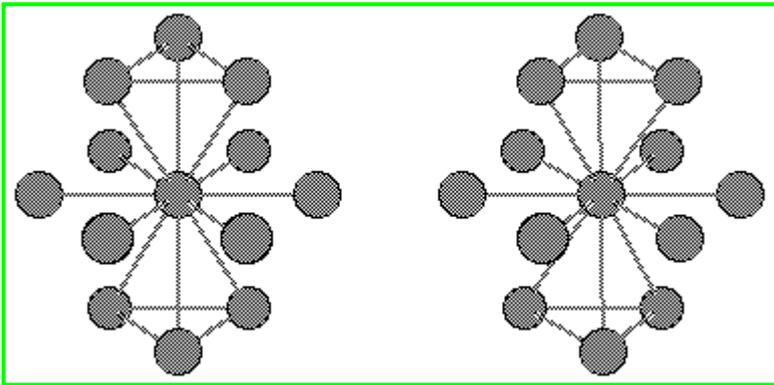
- Número de coordenação - **12**.
- Número de átomos por célula unitária - **2**.
- Fator de empacotamento – **0,74**.
- Cálculo da densidade - **massa dos átomos em uma célula unitária/volume da célula unitária**.

Construção do cristal HC

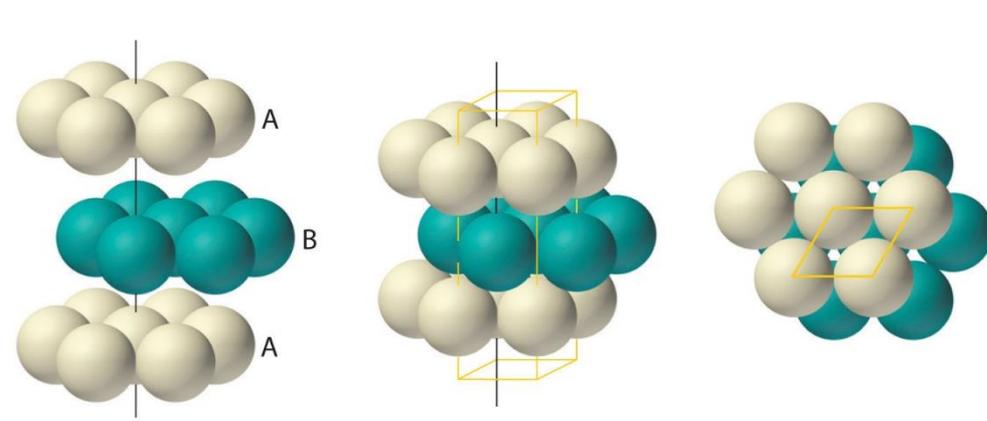
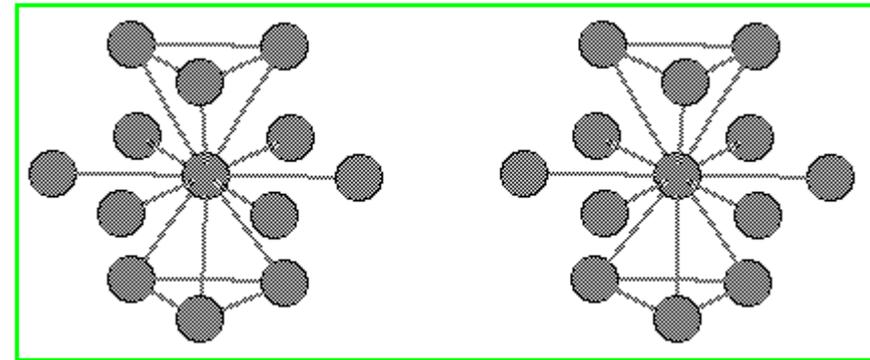


Diferenciando o CFC do HC

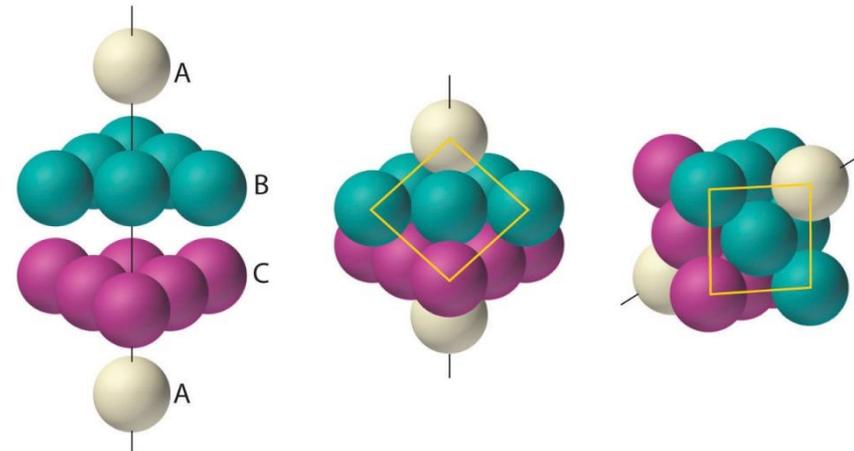
CFC



HC



(a) Hexagonal close-packed (hcp)



(b) Cubic close-packed (ccp)

O cálculo da densidade dos cristais

Massa da célula unitária/volume da célula unitária

CCC

$$\rho = \frac{\text{massa da célula unitária (2 átomos)}}{\text{volume da célula unitária (} a^3 \text{)}}$$

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

Número de Avogadro = $6,02 \times 10^{23}$

CFC

$$\rho = \frac{\text{massa da célula unitária (4 átomos)}}{\text{volume da célula unitária (} a^3 \text{)}}$$

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

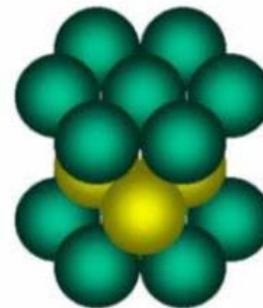
$$\rho = \frac{4.M_A}{\left(\frac{4R}{\sqrt{2}}\right)^3.N_A}$$

HC

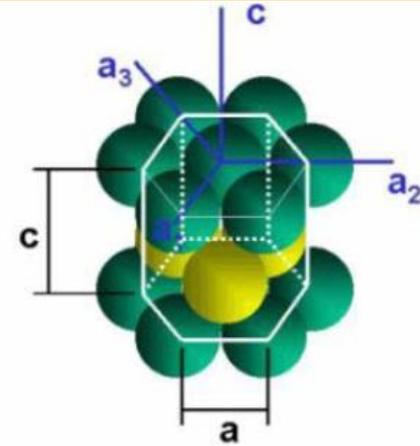
$$\rho = \frac{\text{massa da célula unitária (} 6 \cdot \frac{M_A}{N_A} \text{)}}{\text{volume da célula unitária (} 6 \times a^2 \cdot \frac{\sqrt{3}}{4} \times c \text{)}}$$

$$a = 2R$$

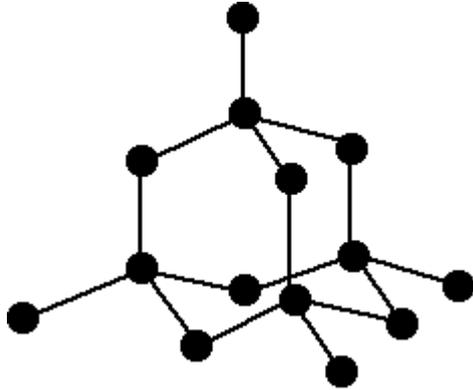
$$c = 4R\sqrt{6/3}$$



$$c/a = 1,633$$

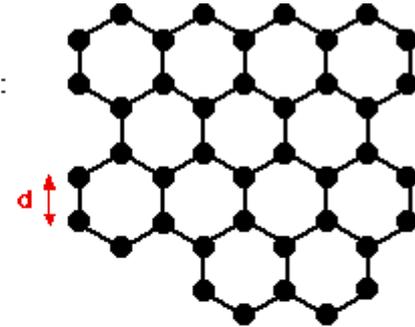


Cristais moleculares

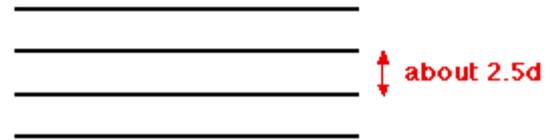


Diamante

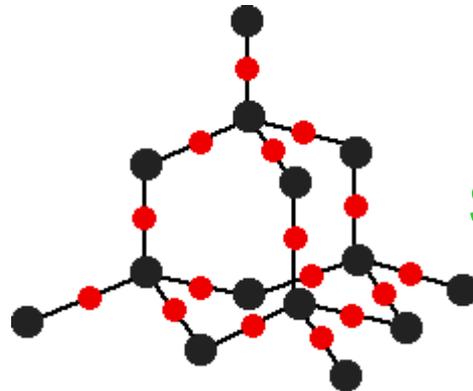
atoms in one layer:



a stack of layers:



Grafite



Sílica