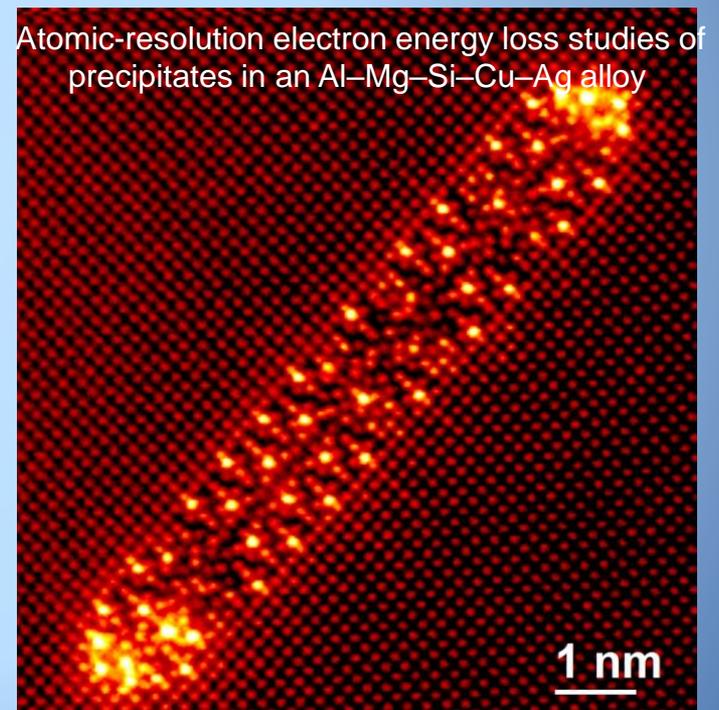
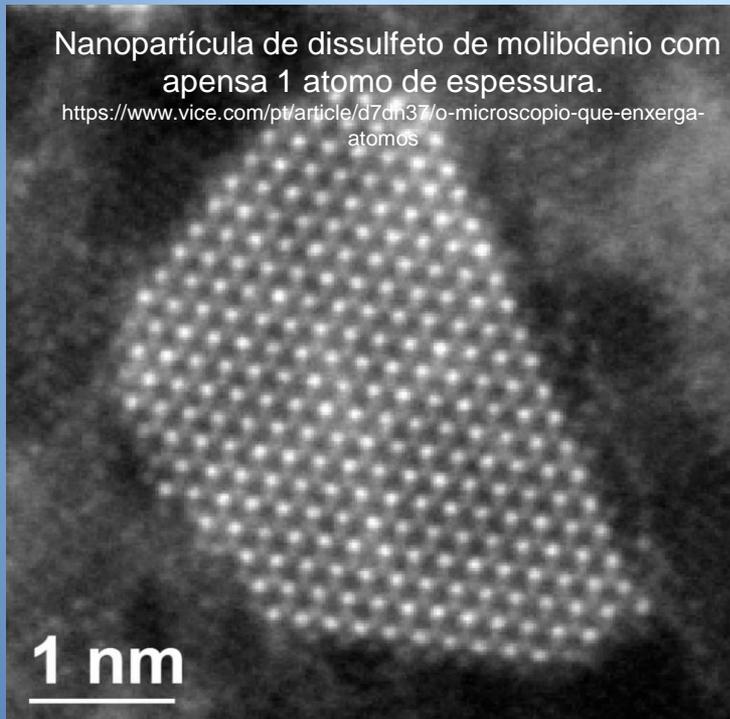


# LOM3013

## Ciência dos Materiais

# Estrutura e Ligação atômica



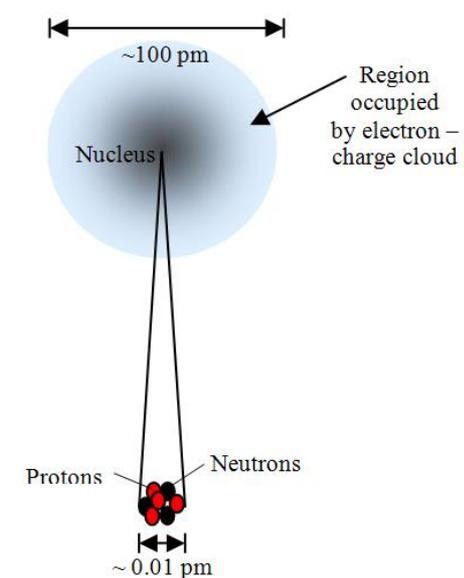
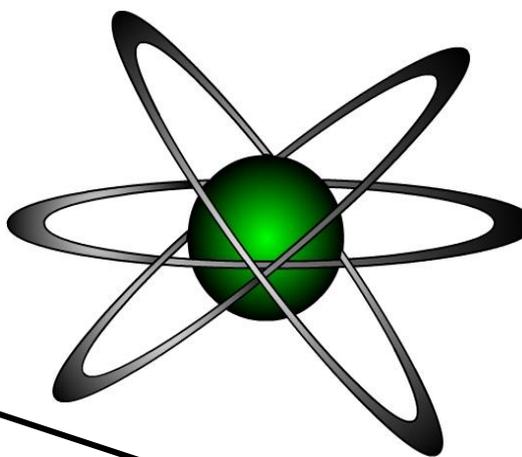
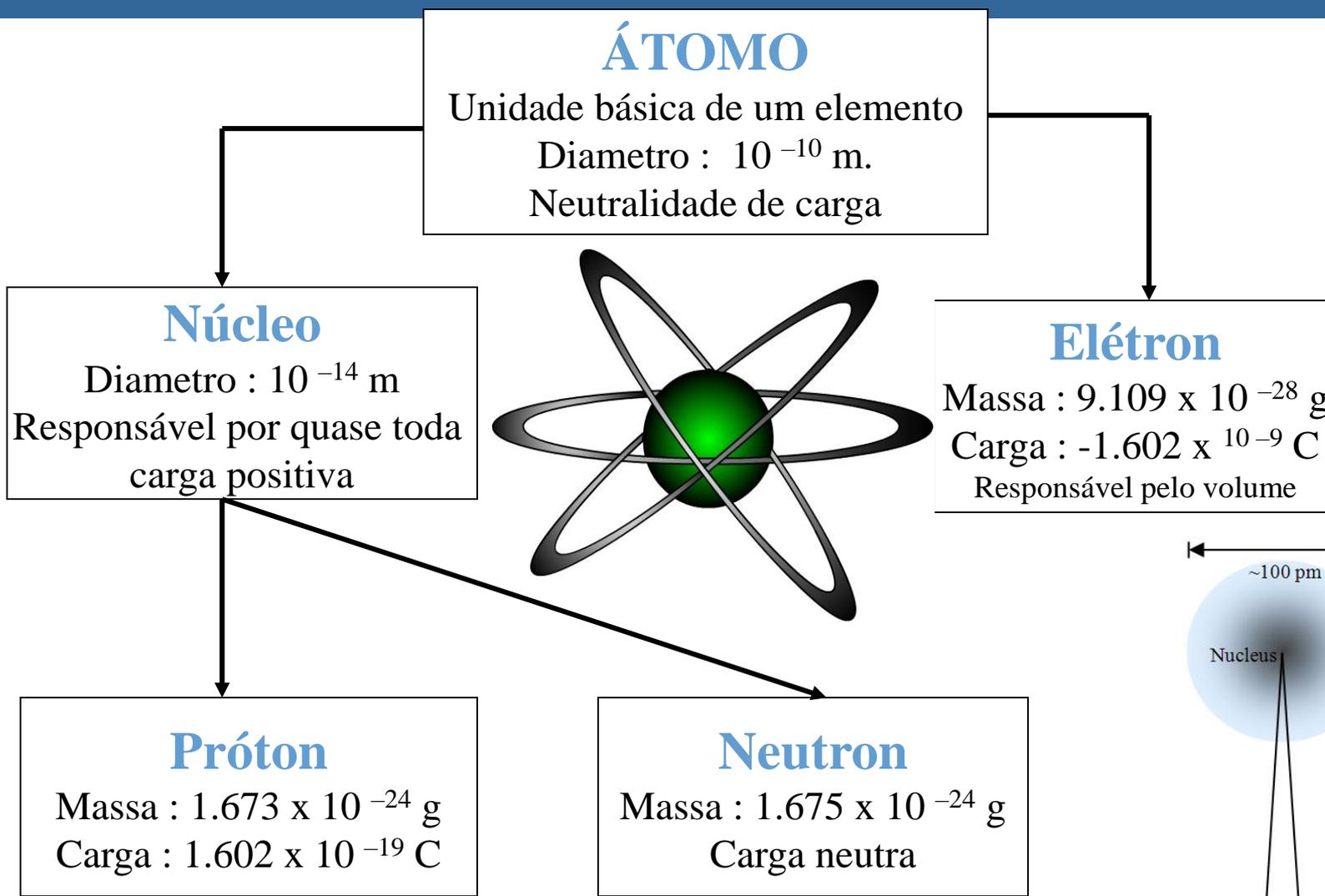
# Assuntos que serão tratados

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.cienciosmateriais.org](http://www.cienciosmateriais.org)

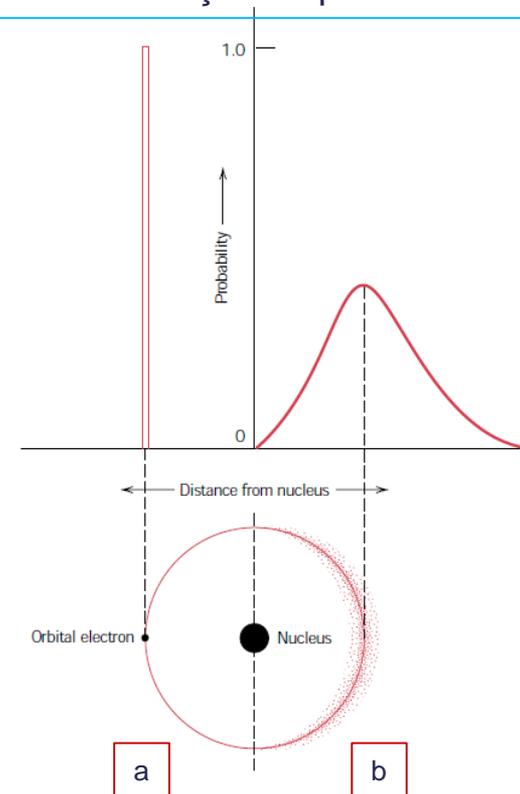
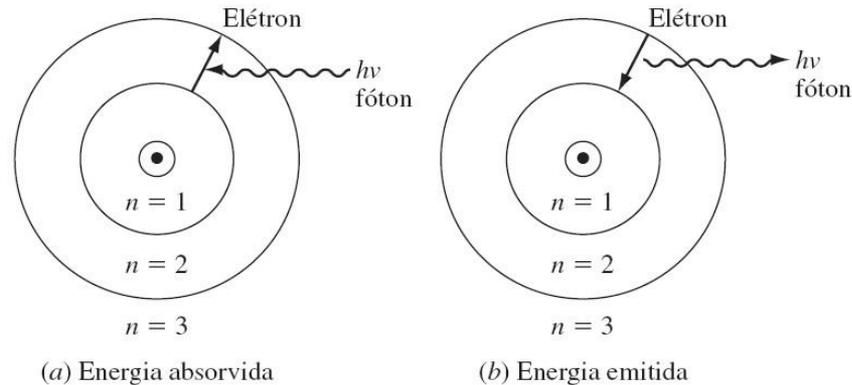
# Estrutura do átomo



# Estrutura eletrônica dos átomos

**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

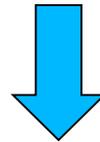
**Modelo mecânico ondulatório:** considera que os  $e^-$  têm características tanto de uma onda como de uma partícula. A posição do  $e^-$  é considerada como sendo a probabilidade de um  $e^-$  estar em vários locais ao redor do núcleo – distribuição de probabilidades



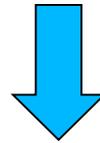
Comparação entre os modelos atômicos de (a) Bohr e (b) mecânico ondulatório, em termos de distribuição eletrônica

# Ligação Primária

Força motriz para formação das ligações



Busca de um estado mais estável



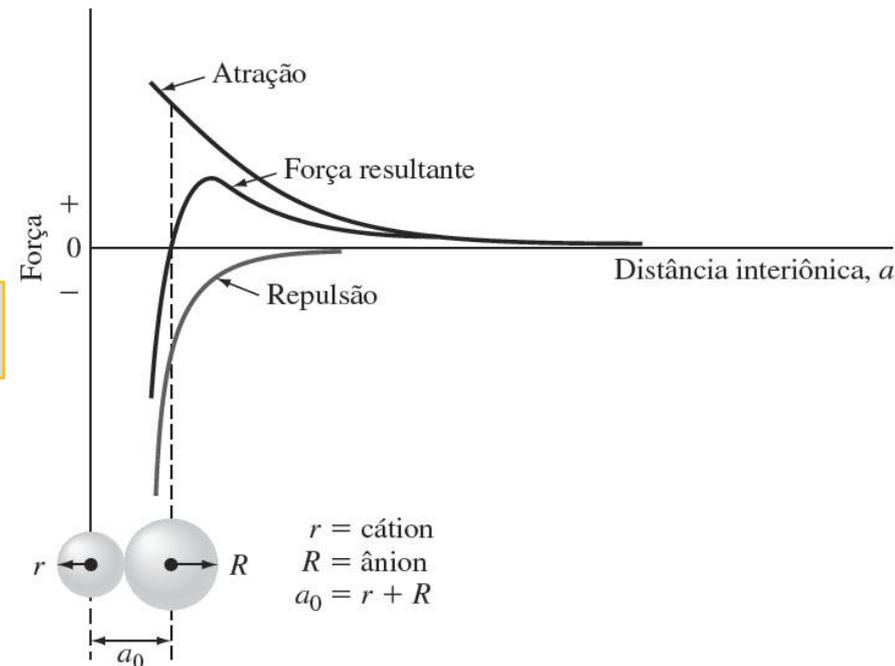
Energia Potencial

# 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.

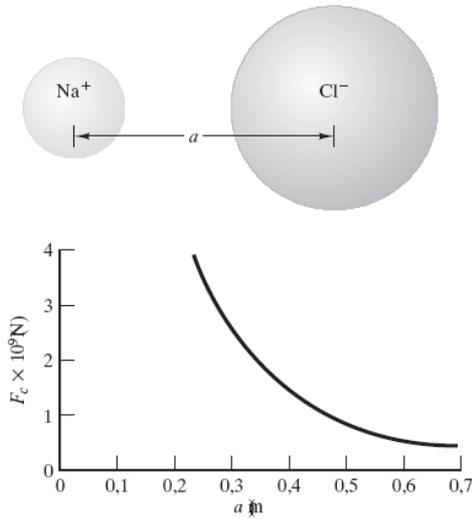


Figura 2.6 Representação gráfica da força coulombiana (Equação 2.1) para um par  $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$ .

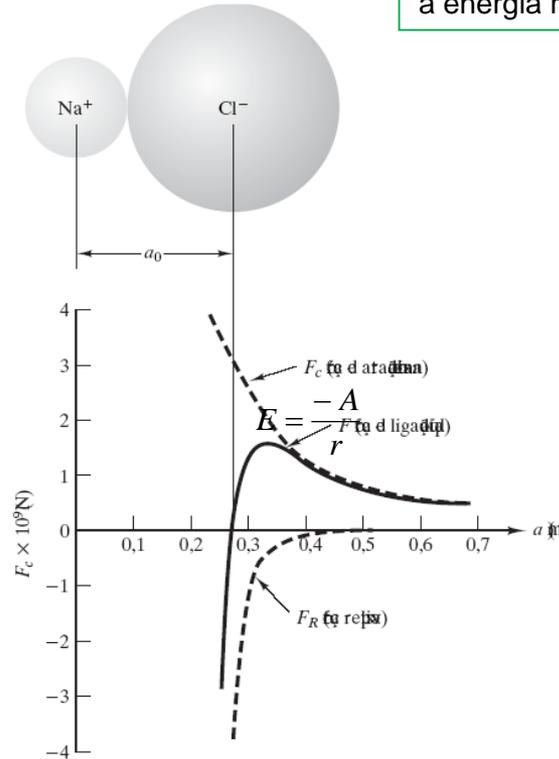


Figura 2.7 Curva de força de ligação líquida para um par  $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$  mostrando um comprimento de ligação em equilíbrio de  $a_0 = 0,28$  nm.

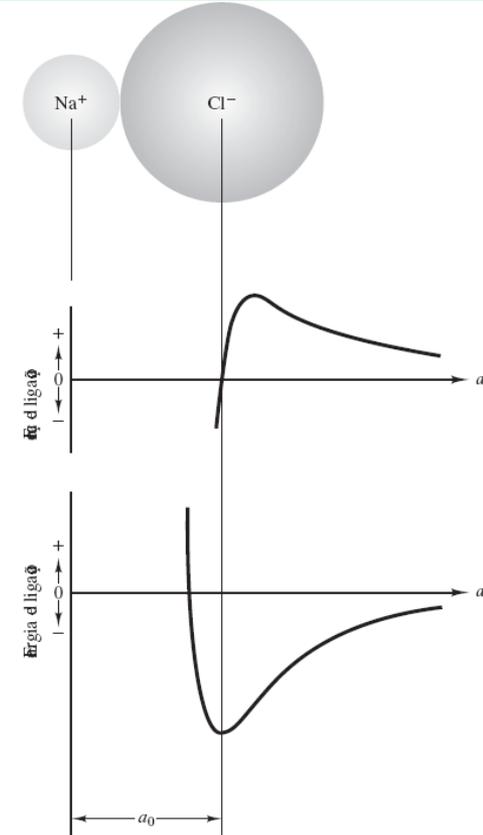


Figura 2.8 Comparação entre a curva da força de ligação e a curva da energia de ligação para um par  $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$ . Como  $F = dE/da$ , o comprimento da ligação em equilíbrio ( $a_0$ ) ocorre onde  $F = 0$  e  $E$  é um mínimo (veja a Equação 2.5).

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

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

# Força iônica

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

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

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

$a$  = distância Interiônica

$\epsilon_0$  = permissividade - constante dielétrica = ( $8.85 \times 10^{-12} \text{C}^2/\text{Nm}^2$ )

( $n$  e  $b$  são constantes)

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

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

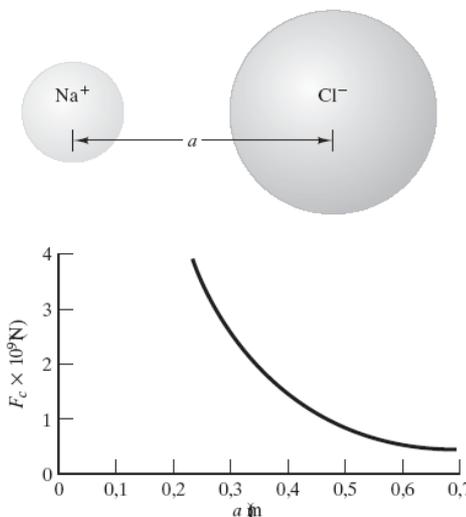
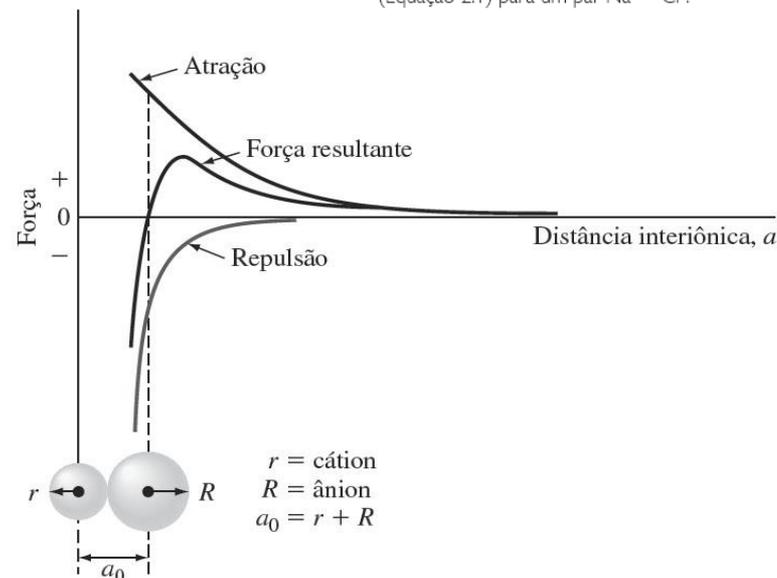


Figura 2.6 Representação gráfica da força coulombiana (Equação 2.1) para um par Na<sup>+</sup> – Cl<sup>-</sup>.



# Energia de Ligação

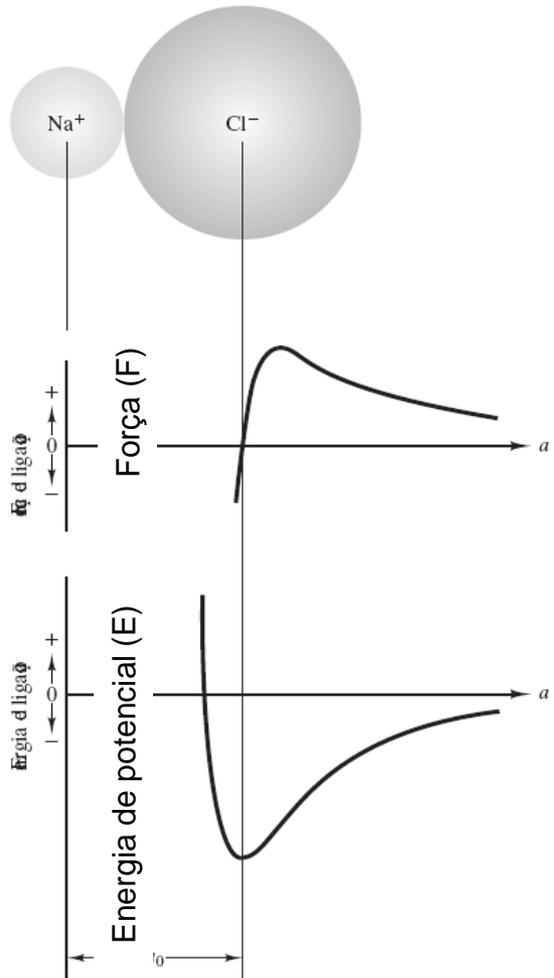


Figura 2.8 Comparação entre a curva da força de ligação e a curva da energia de ligação para um par Na<sup>+</sup> – Cl<sup>-</sup>. Como  $F = dE/da$ , o comprimento da ligação em equilíbrio ( $a_0$ ) ocorre onde  $F = 0$  e  $E$  é um mínimo (veja a Equação 2.5).

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

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,

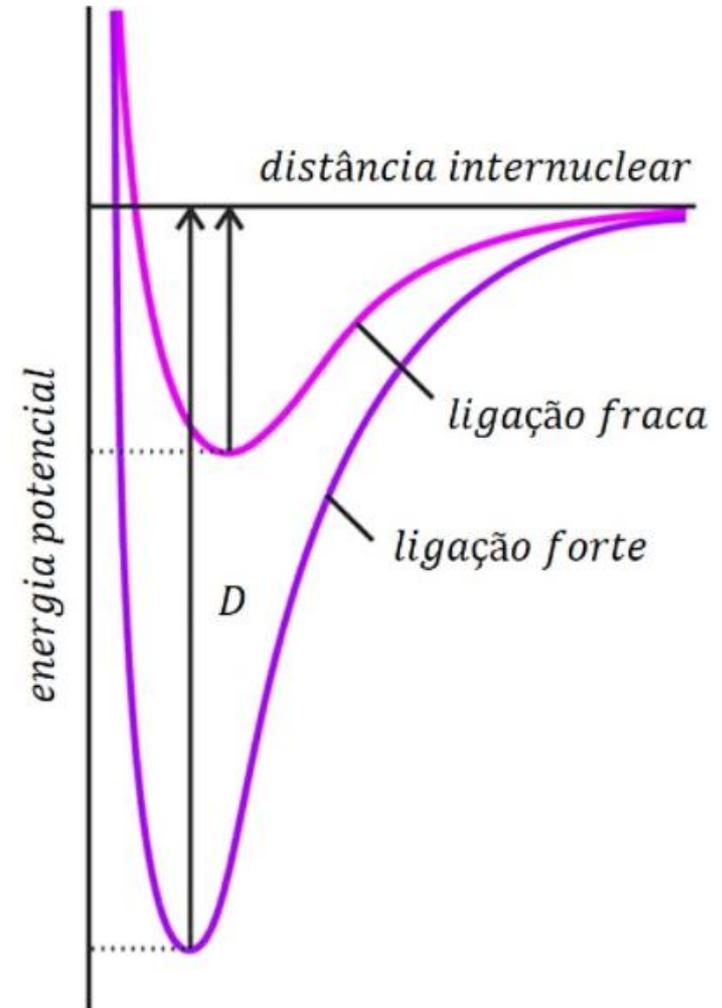
$a$  = distância Interiônica

$\epsilon_0$  = permissividade - constante dielétrica =  $(8.85 \times 10^{-12} \text{C}^2/\text{Nm}^2)$

$b$ =constante

# Força e Energia de Ligação X Propriedades

- Deformação elástica, pequena alteração na distância interatômica e na energia de ligação;
- Profundidade do poço potencial = medida da energia de ligação – quanto mais profundo, maior a E. ligação:
  - Temperatura de fusão
  - Rigidez (resistência a deformação elástica)



# Ligações Primárias

**Recebendo, perdendo ou compartilhando é:**

- São ligações fortes e rígidas;
- Não se desfazem facilmente com o aumento da temperatura;
- Proporcionam módulos de elasticidade (E) relativamente altos.

# Ligação Iônica

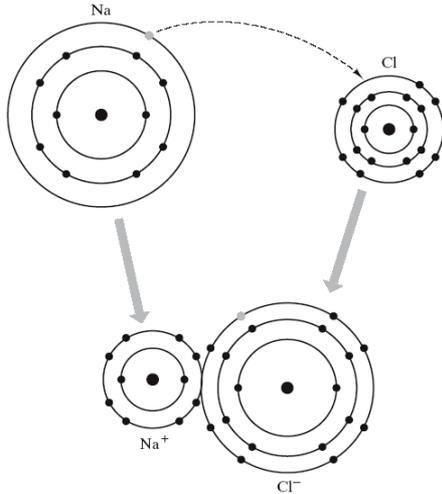
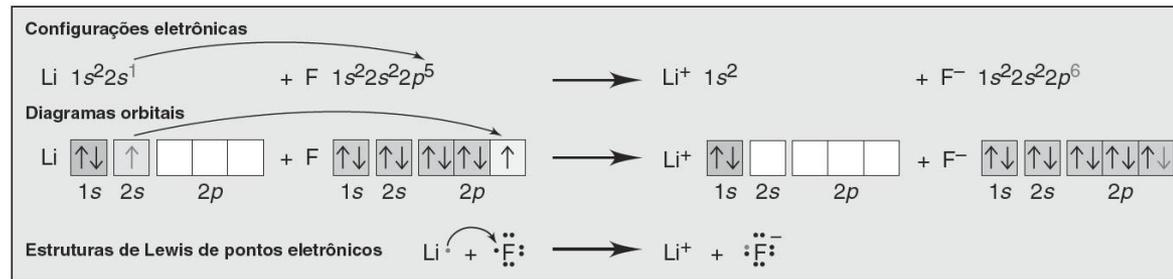
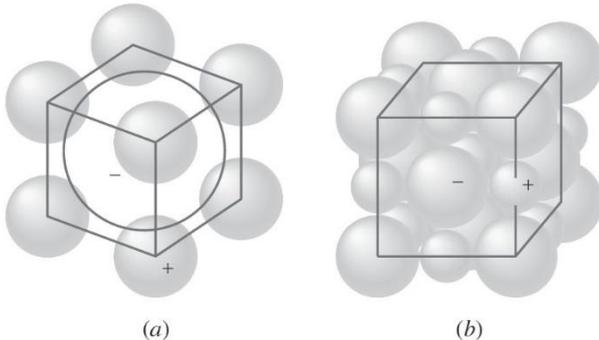


Figura 2.10 Formação de uma ligação iônica entre sódio e cloro, onde o efeito da ionização sobre o raio atômico é ilustrado. O cátion ( $\text{Na}^+$ ) torna-se menor que o átomo neutro ( $\text{Na}$ ), enquanto o ânion ( $\text{Cl}^-$ ) torna-se maior que o átomo neutro ( $\text{Cl}$ ).

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



Ciência dos Materiais  
James F. Shackelford



(Segundo C.R. Barrett, W.D. Nix and A.S. Tetelman, "The Principles of Engineering Materials", Prentice-Hall, 1973, p. 27.)

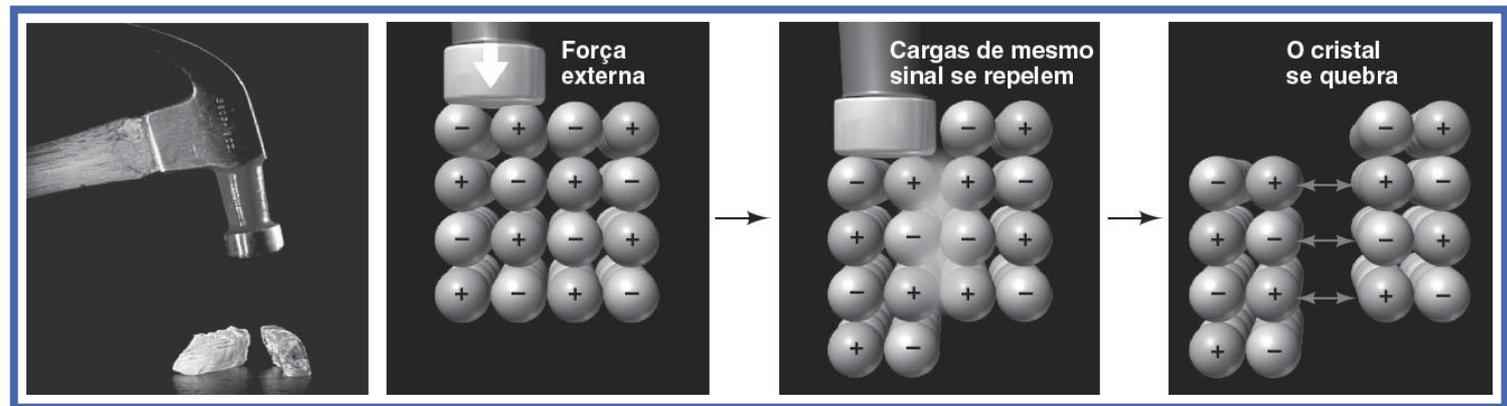
## CARACTERÍSTICAS:

- ✓ Grande diferença de eletronegatividade entre os elementos
- ✓ Atração mútua entre íons positivos e negativos
- ✓ Ligação não-direcional;

# 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.

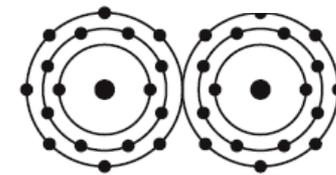
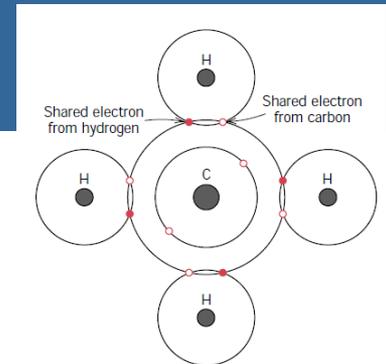
## Propriedades dos materiais

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;

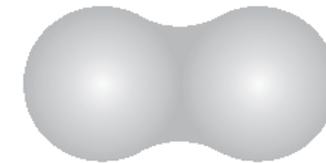
A ligação covalente entre átomos é muito forte e difícil de ser rompida. Sólidos de rede covalente, como quartzo e diamante.

## Características:

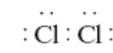
- Alto ponto de fusão;
- Maus condutor de eletricidade;



(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 2.13 A ligação covalente em uma molécula de gás cloro,  $\text{Cl}_2$ , 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.

# 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.

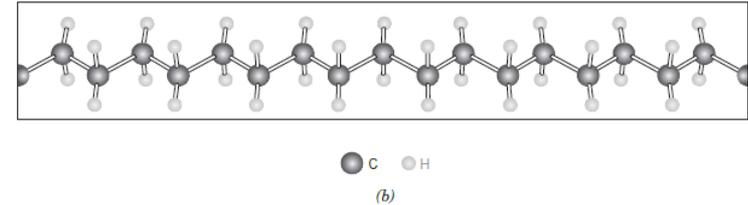


Figura 14.1 Para o polietileno, (a) uma representação esquemática da unidade repetida e das estruturas da cadeia, e (b) uma perspectiva da molécula, indicando a estrutura em zig-zague da cadeia.

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

Tipo de Ligação	Substância	Energia de Ligação		Temperatura de Fusão ( $^\circ\text{C}$ )
		$\text{kJ/mol}$	$\text{eV/Átomo, Íon, Molécula}$	
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
	Al	324	3,4	660
Metálica	Fe	406	4,2	1538
	W	849	8,8	3410
	Ar	7,7	0,08	-189
van der Waals	$\text{Cl}_2$	31	0,32	-101
	$\text{NH}_3$	35	0,36	-78
Hidrogênio	$\text{H}_2\text{O}$	51	0,52	0

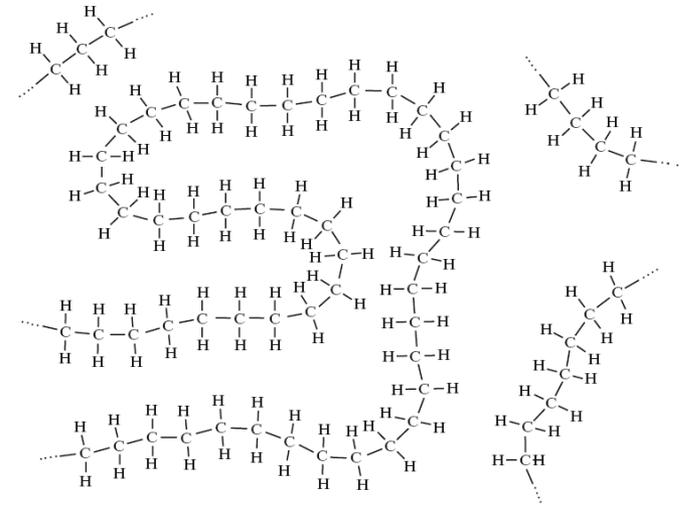


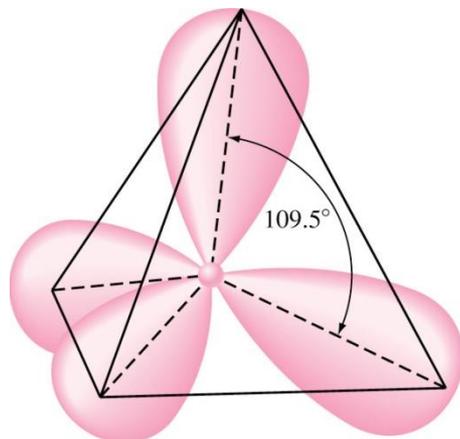
Figura 2.15 Representação esquemática bidimensional da estrutura 'tipo espaguete' do polietileno sólido.

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

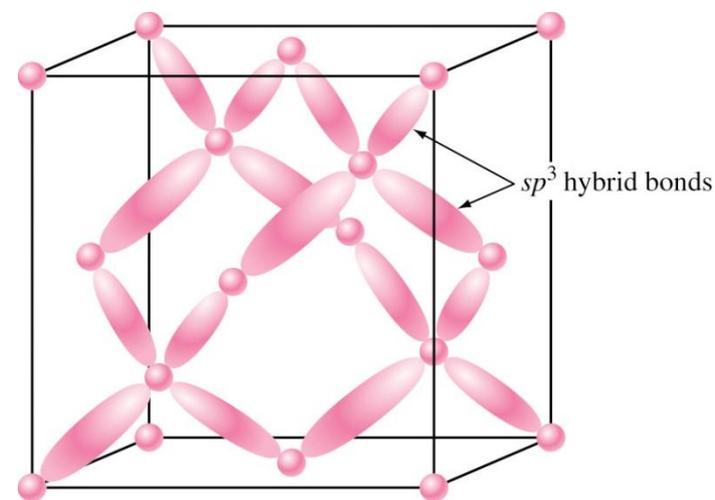
# Estrutura do diamante

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 200ns 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.



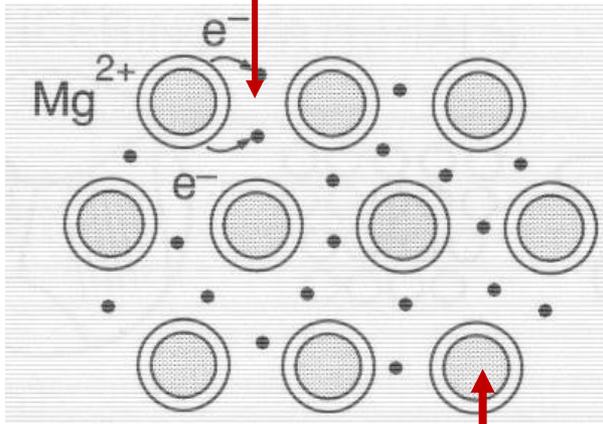
*Grafite e diamante – as duas outras fases sólidas do carbono.*

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

# Ligação Metálica

Se um átomo possui **poucos elétrons na camada** de valência, podem ser removidos com facilidade, enquanto que os demais elétrons são fortemente ligados ao núcleo. Isto forma uma estrutura com íons positivos e elétrons “livres”.

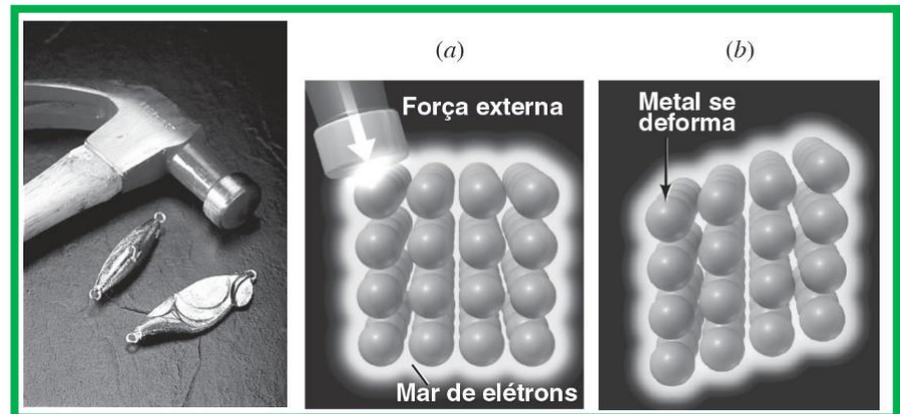
**Núvem eletrônica**  
(elétrons que se movem livremente)



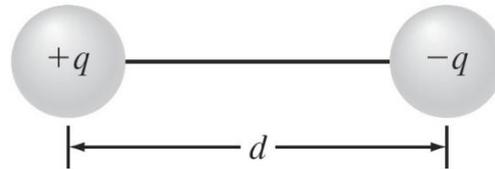
**Núcleos positivos** (núcleos e os elétrons que não pertencem à camada de valência)

## Propriedades dos materiais:

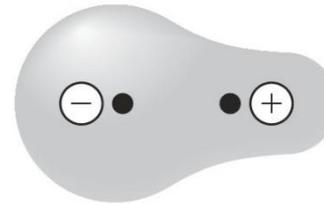
- **Ponto de fusão moderado;**
- **Metais puros são maleáveis;**
- **Excelentes condutores de eletricidade;**
- **Excelentes condutores de calor;**



# Ligações de Secundárias ou Ligações de Van der Walls



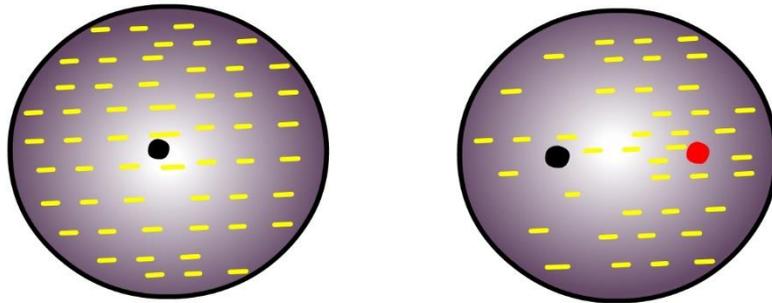
(a)



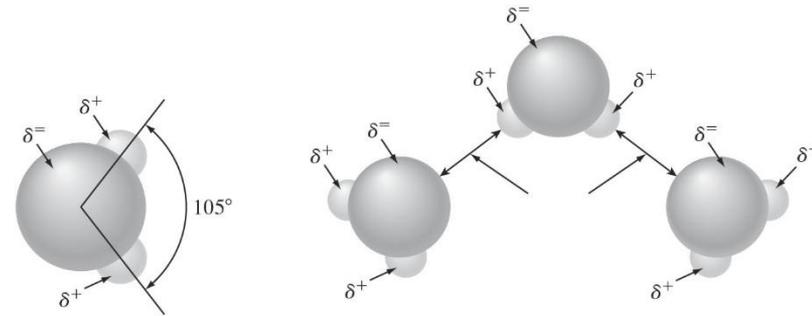
(b)

(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)

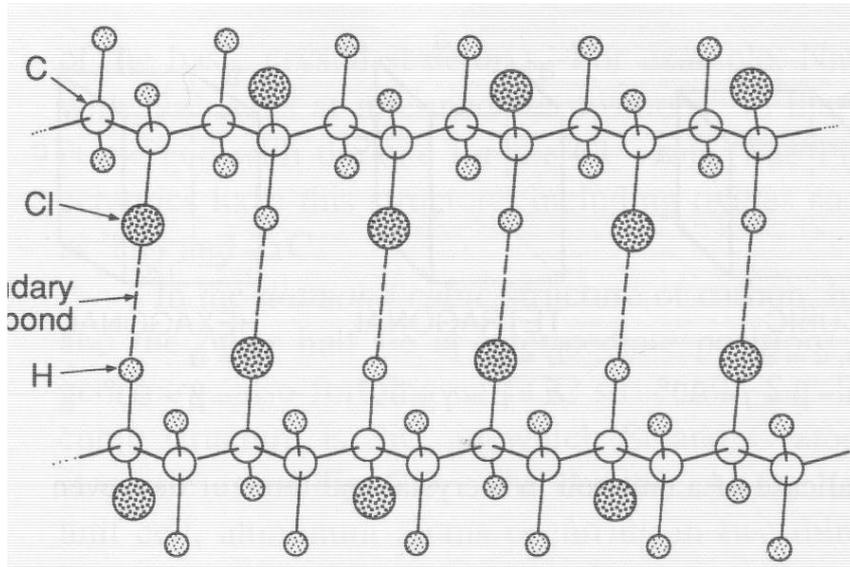
(a) Natureza dipolar permanente da molécula de água. (b) Pontes de hidrogênio entre moléculas de água causadas pela atração dipolar permanente.

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.

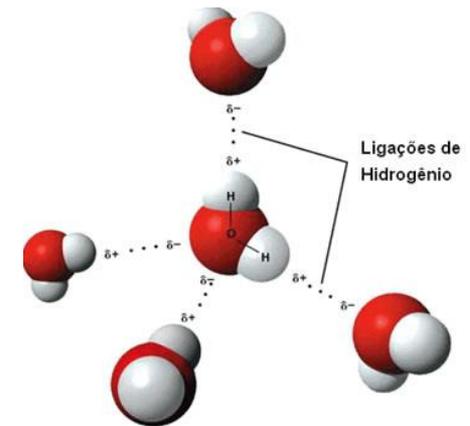
# Ligações Secundárias de Hidrogênio

**Caso especial de polarização molecular. O pequeno núcleo do H é atraído por elétrons não compartilhados de uma molécula próxima**

É o tipo de ligação secundária mais forte; Ocorre entre moléculas em que o H está ligado covalentemente ao flúor (como no HF), ao oxigênio (como na água), ao nitrogênio (por exemplo, NH<sub>3</sub>) ou ao cloro, por exemplo



Ligações secundária em polímeros PVC (policloreto de vinila)



Em função da presença do átomo de cloro, altamente eletronegativo, a molécula de PVC possui densidade de carga fortemente negativa nos átomos de cloro, ocasionando uma alta polaridade, fazendo com que estejam presentes interações do tipo dipolo ao longo das cadeias. Devido à essas interações, as moléculas de PVC sofrem forte atração eletrostática umas pelas outras, resultando em um polímero rígido

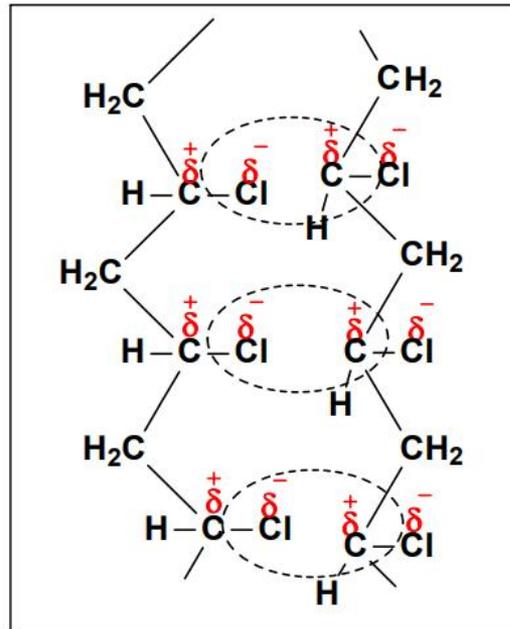


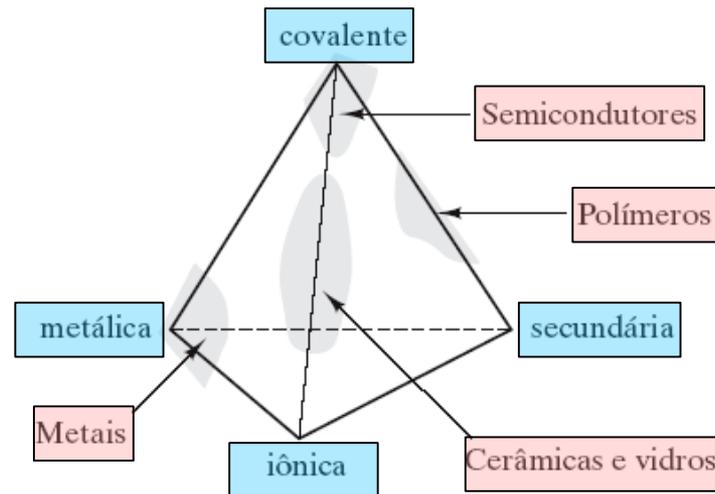
Figura 7 - Esquema do modo de atração, por interação dipolo-dipolo, entre duas cadeias do PVC.



# 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 <sub>2</sub> ): 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)



Ciência dos Materiais  
James F. Shackelford

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.