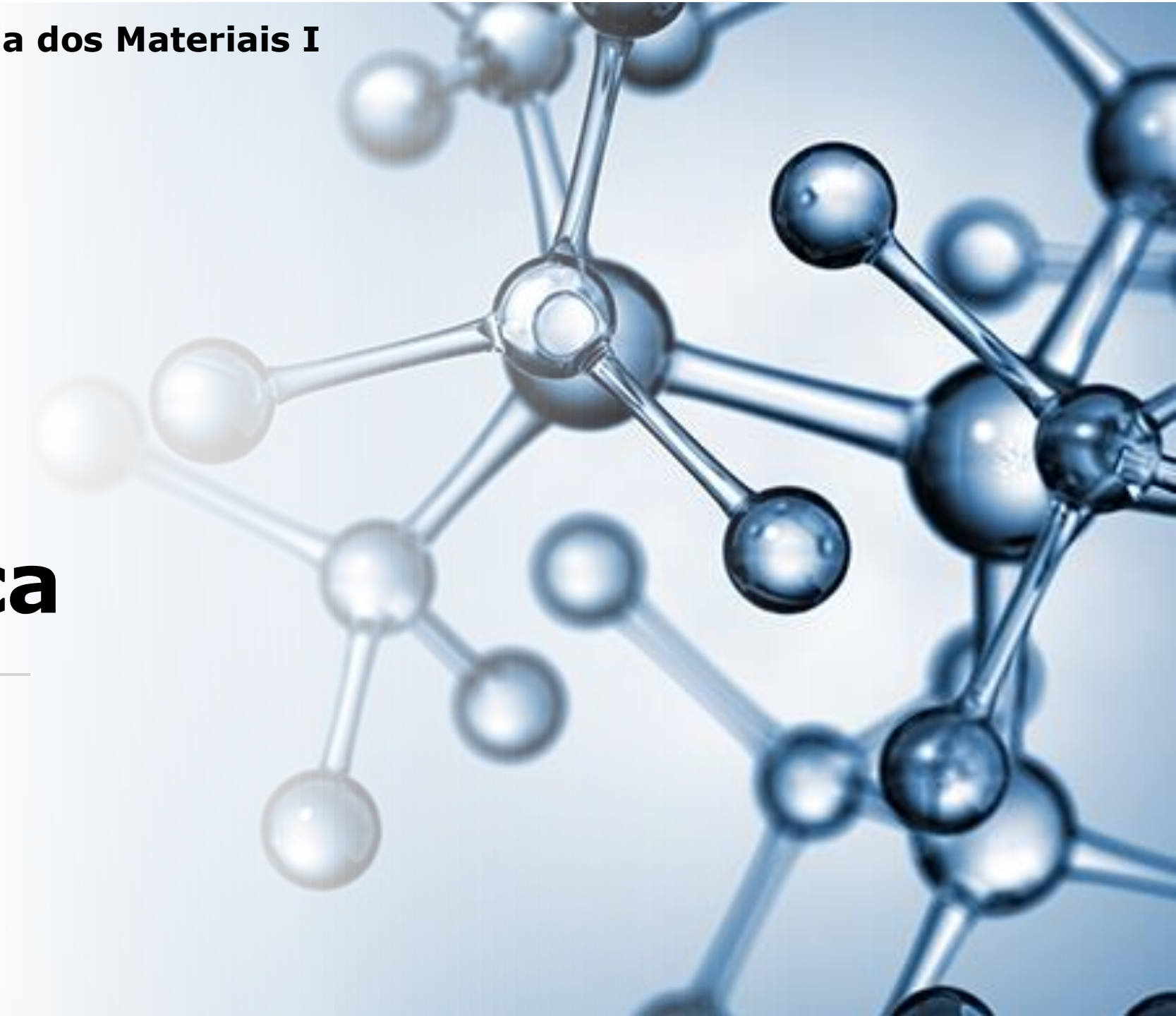
SMM0193 - Engenharia e Ciência dos Materiais I

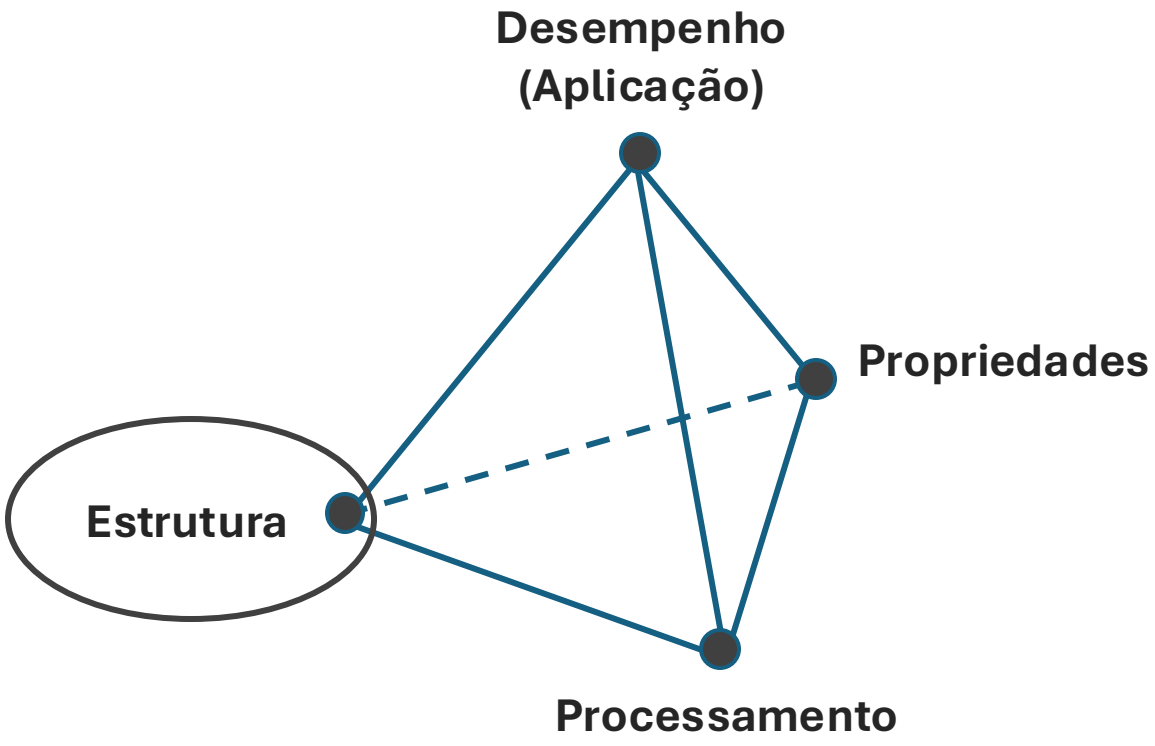
Aula 1: Estrutura Atômica e Ligação Interatômica

Prof. Fernando Sabino

Email: fpsabino@usp.br

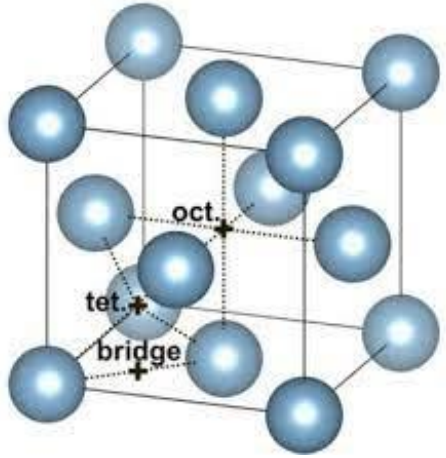


Estrutura atômica e ligações interatômicas

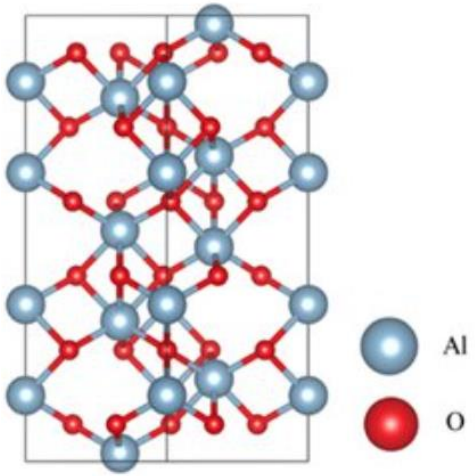


Estrutura atômica e ligações interatômicas

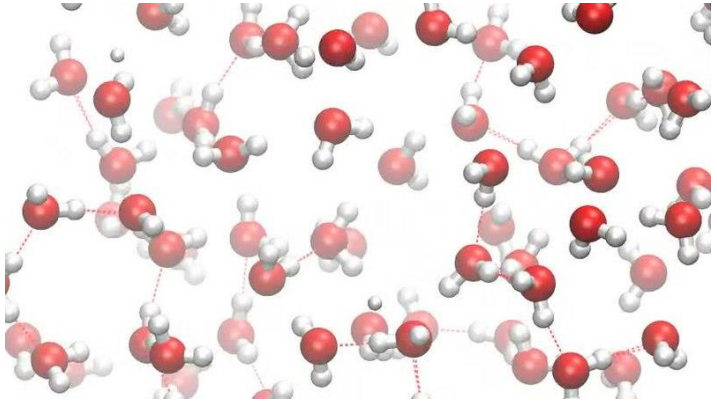
Alumínio



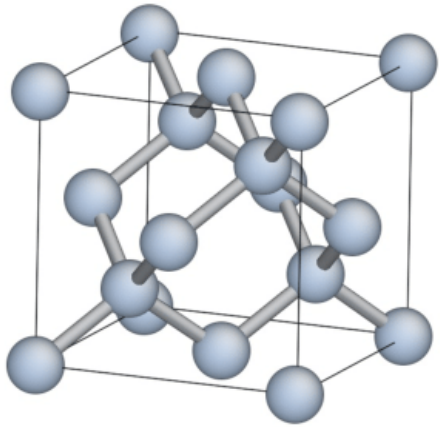
Óxido de alumíno



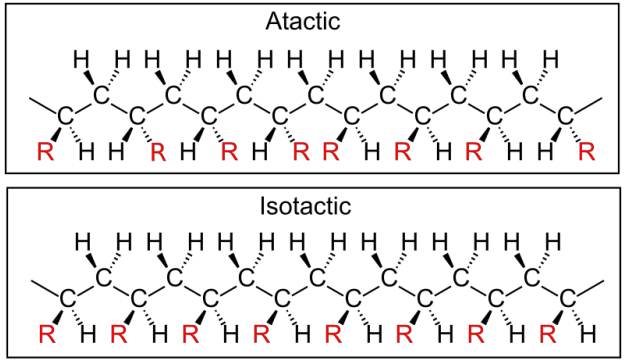
Água líquida



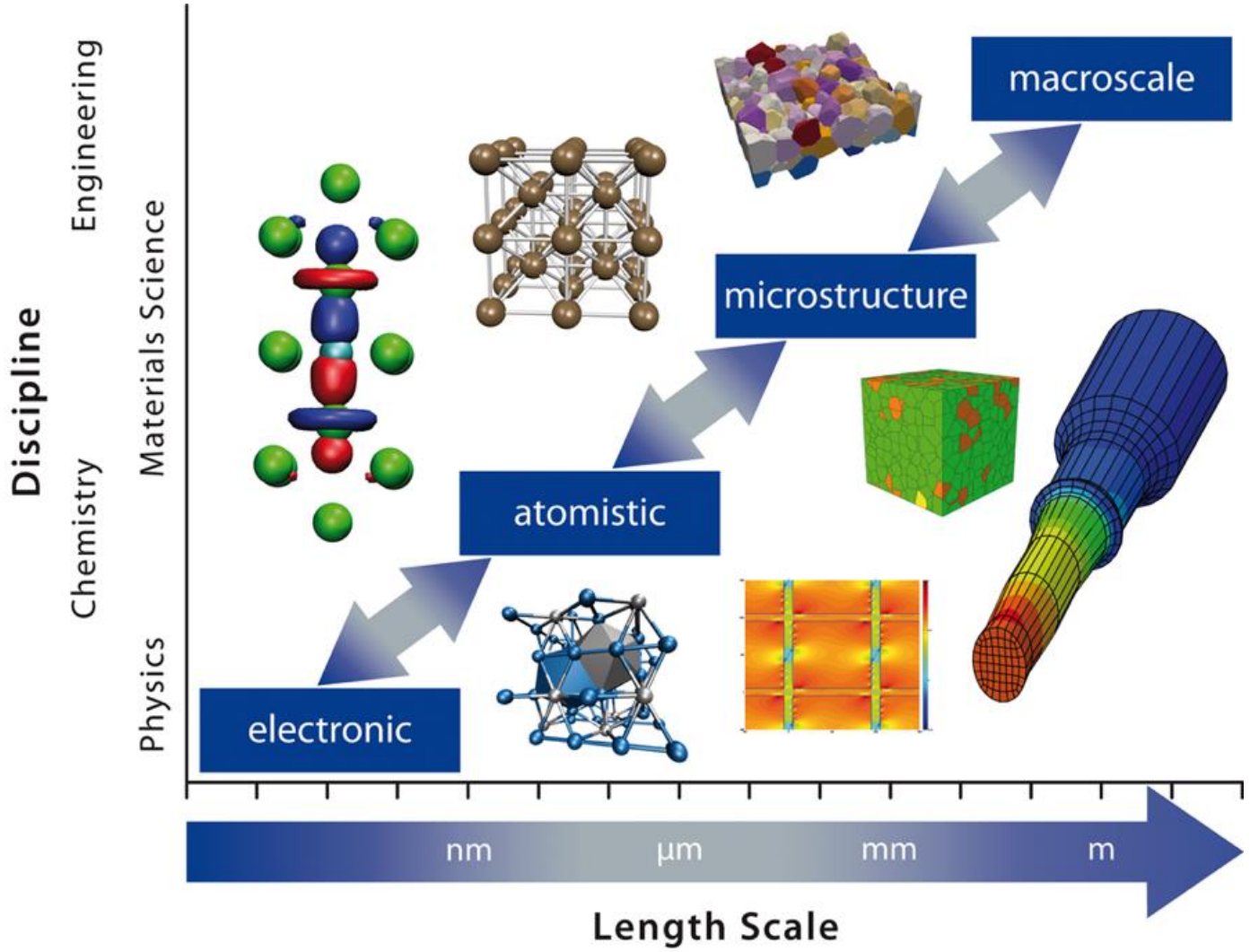
Silício

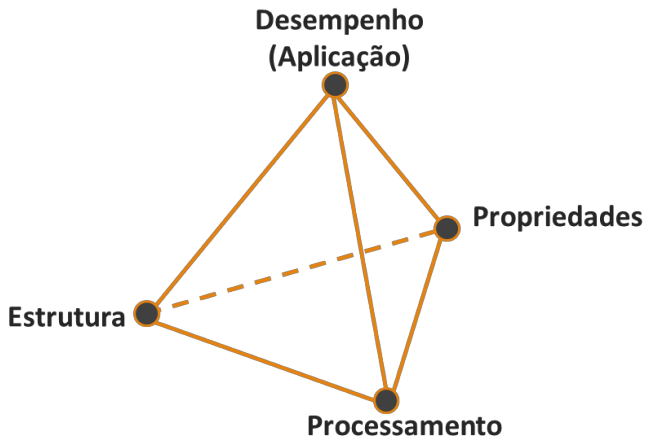


Polímero



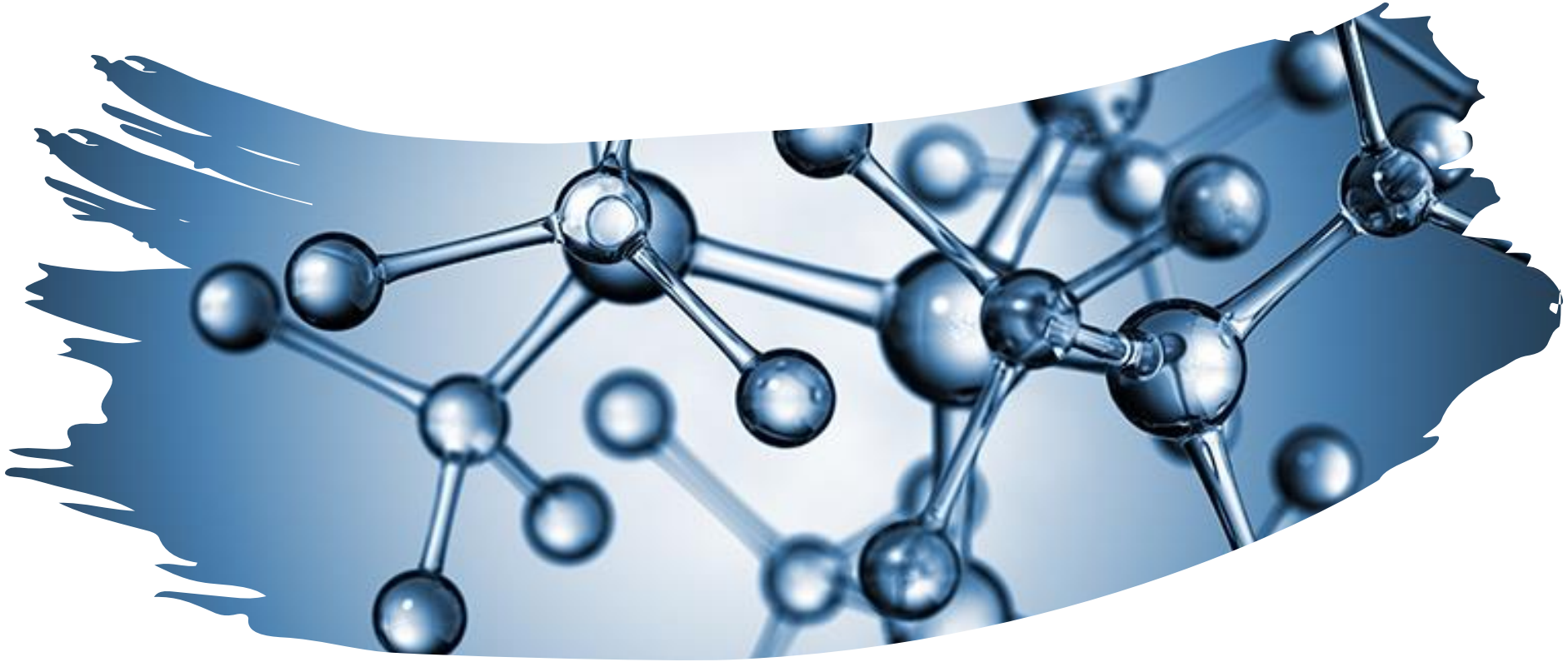
Escalas em um Material





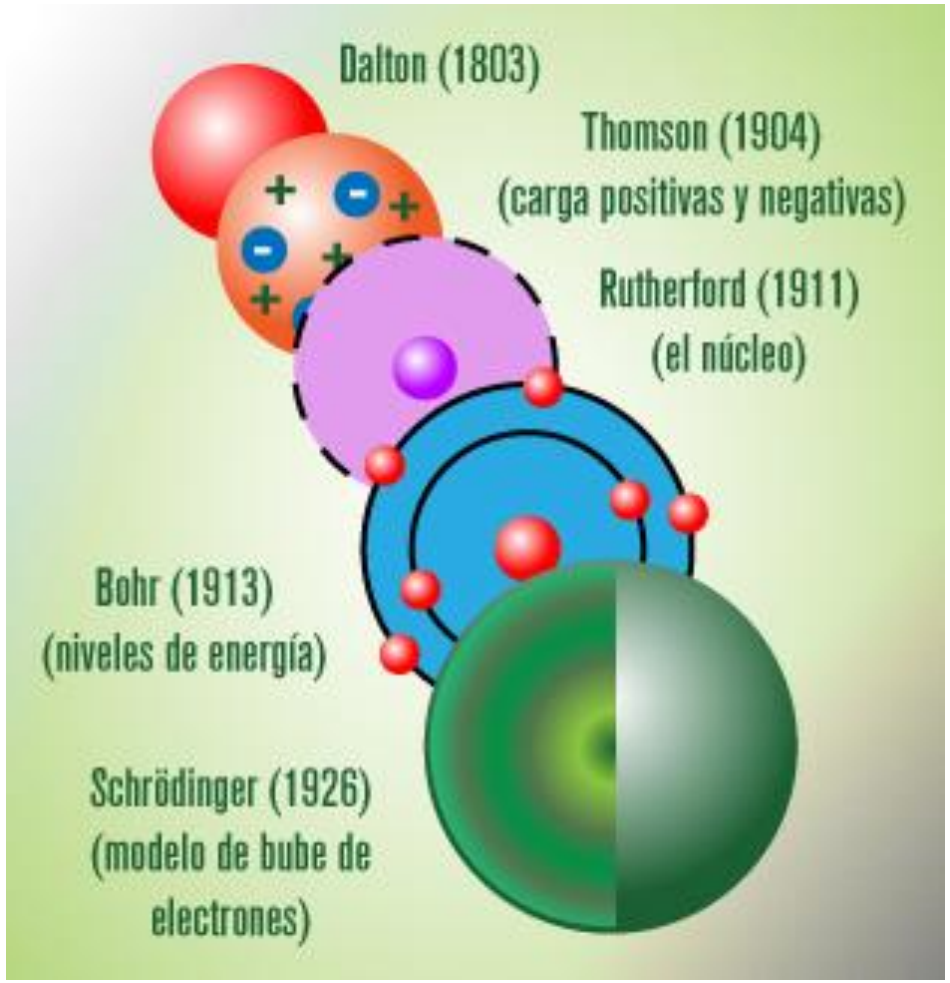
Estrutura atômica e ligações interatômicas

1. **Estrutura do átomo**
   - Modelos atômicos
   - Construção da tabela periódica
2. **Energia e força de ligações**
3. **Tipos de ligações químicas presentes nos sólidos**
   - Ligações primárias
   - Ligações secundárias
4. **Caráter predominante da ligação química de um material**



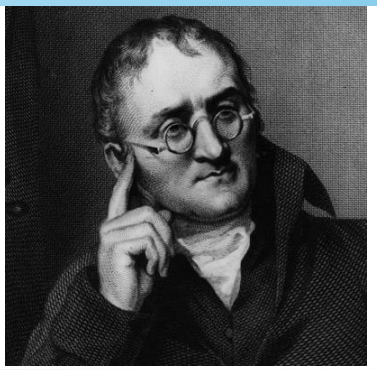
1. Estrutura do átomo

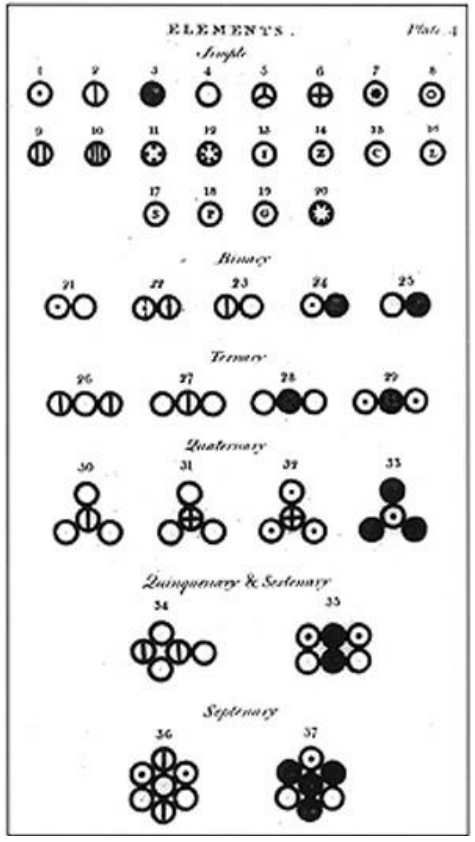
Evolução dos modelos atômicos



Evolução dos modelos atômicos: Dalton (1808)

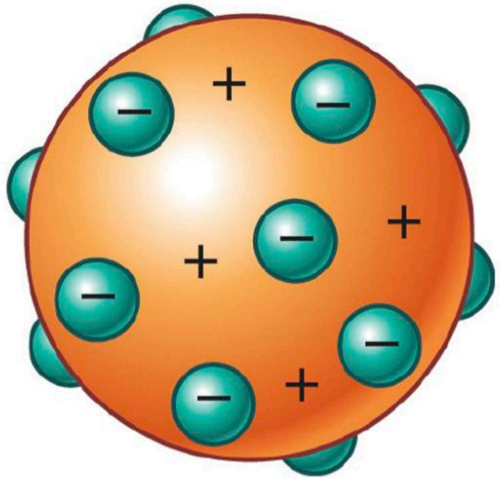
- Toda matéria é composta por minúsculas partículas chamadas átomos.
- Os átomos de um determinado elemento são idênticos em massa e apresentam as mesmas propriedades químicas.
- Átomos de diferentes elementos apresentam massa e propriedades diferentes
- Átomos são permanentes e indivisíveis, não podendo ser criados e nem destruídos.
- As reações químicas correspondem a uma reorganização de átomos.
- Os compostos são formados pela combinação de átomos de elementos diferentes em proporções fixas.





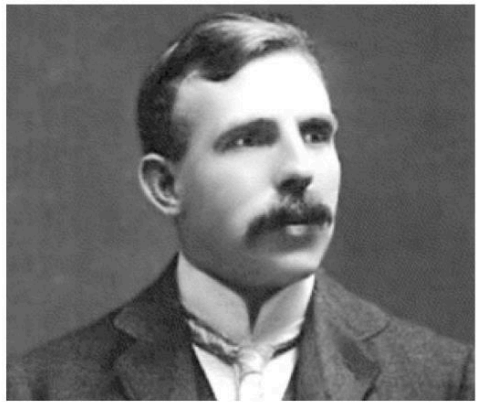
Evolução dos modelos atômicos: Thomson (1898)

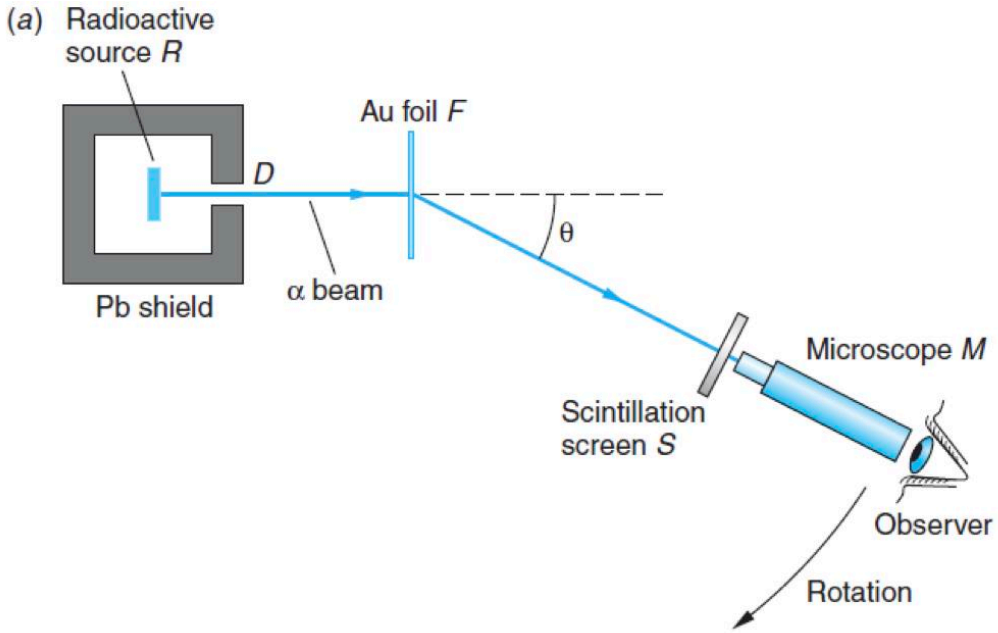
- Já se sabia da existência dos elétrons (experimento de J. J. Thomson)
- Modelo de Thomson: os elétrons ficavam imersos em um fluído positivamente carregado (pudim de passas).
- Problema: Em uma configuração estável, as cargas negativas deveriam se mover no interior do átomo (movimento acelerado).

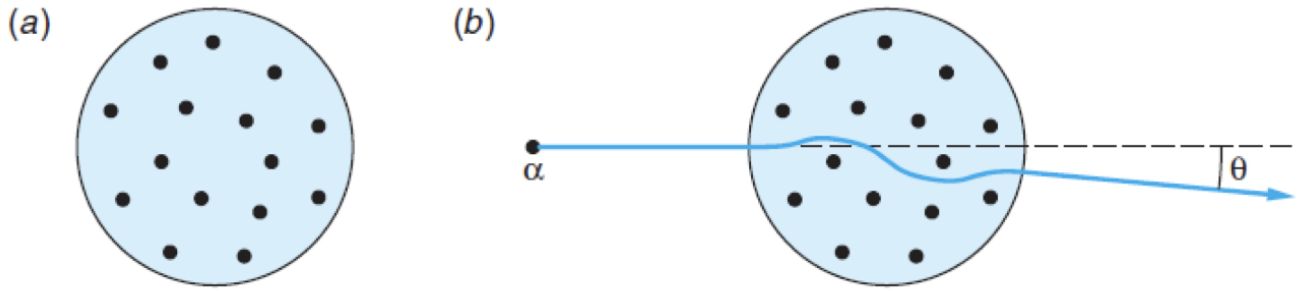


Evolução dos modelos atômicos: Ruterford (1911)

- **Experimento**: partícula alpha através de uma folha fina de ouro.
- **Expectativa**: Partícula atravessar com pouco ou quase nenhum desvio.
- **Resultado**: pequenos desvios (<1º), no entanto era uma pequena quantidade de partícula com desvios de até ~180º.

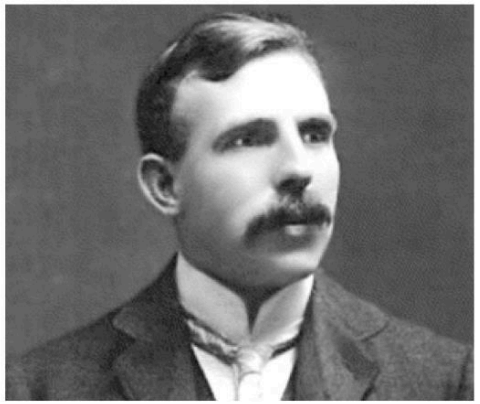


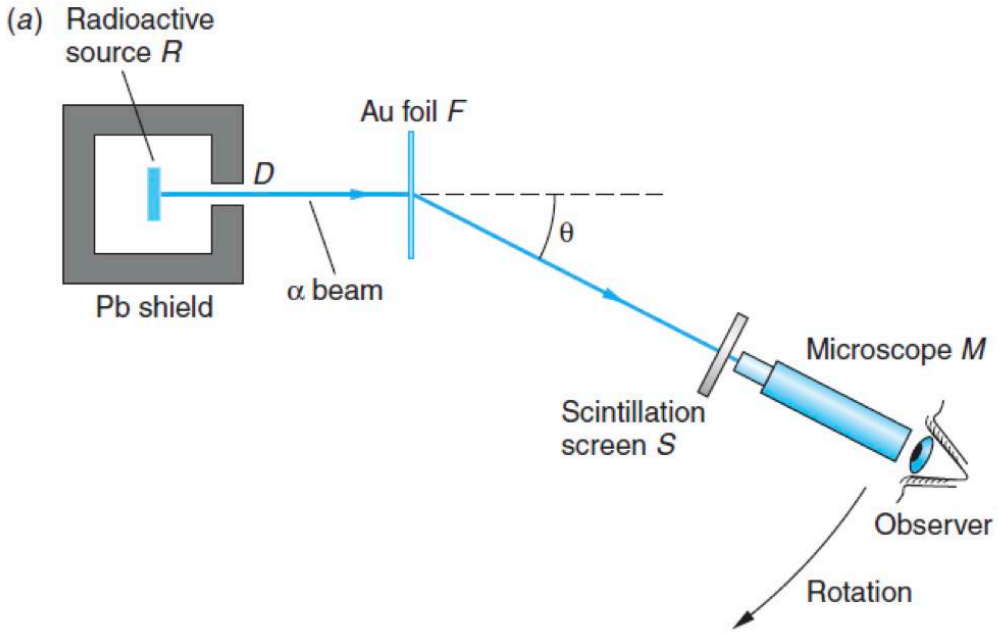


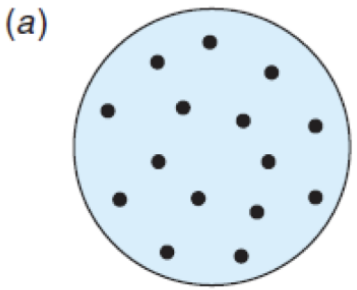


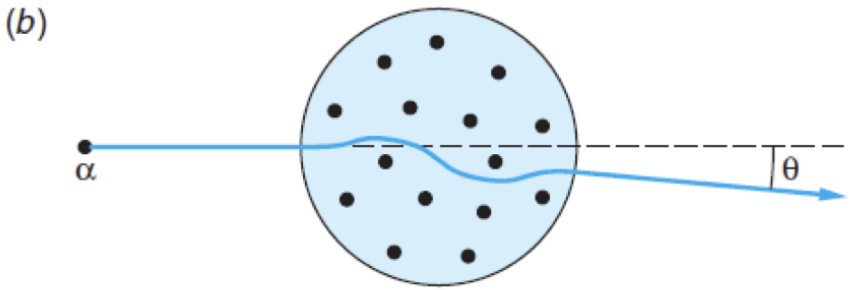
Evolução dos modelos atômicos: Ruterford (1911)

"Foi a coisa mais incrível que aconteceu em toda a minha vida. Era tão incrível como se você disparasse um projétil de 15 polegadas contra um pedaço de papel e o projétil ricocheteasse de volta."



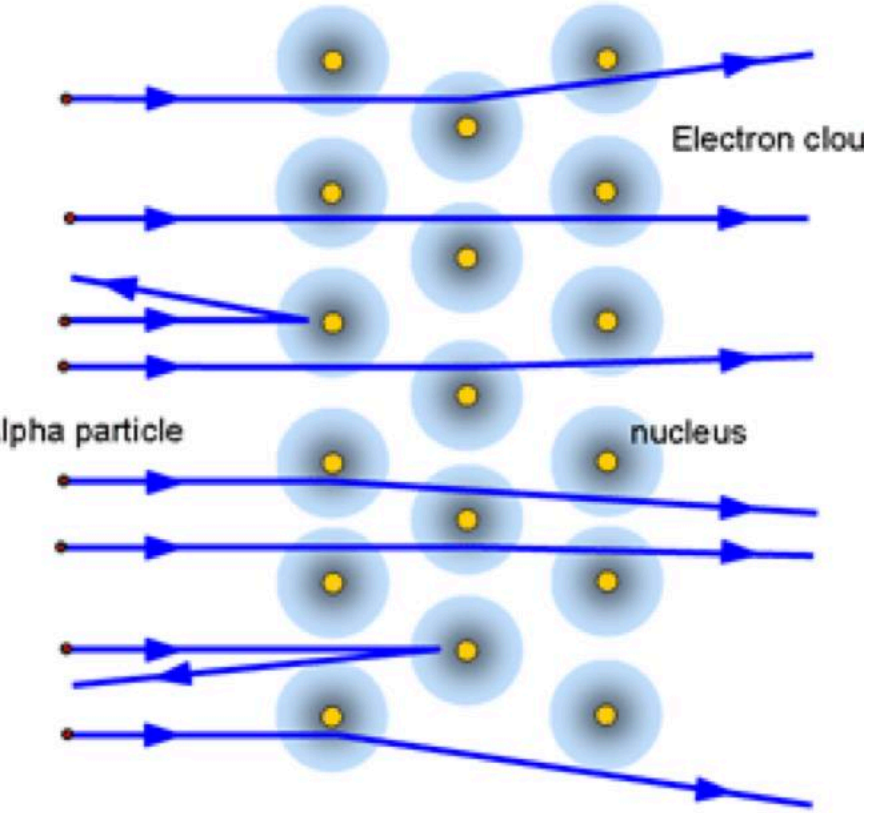


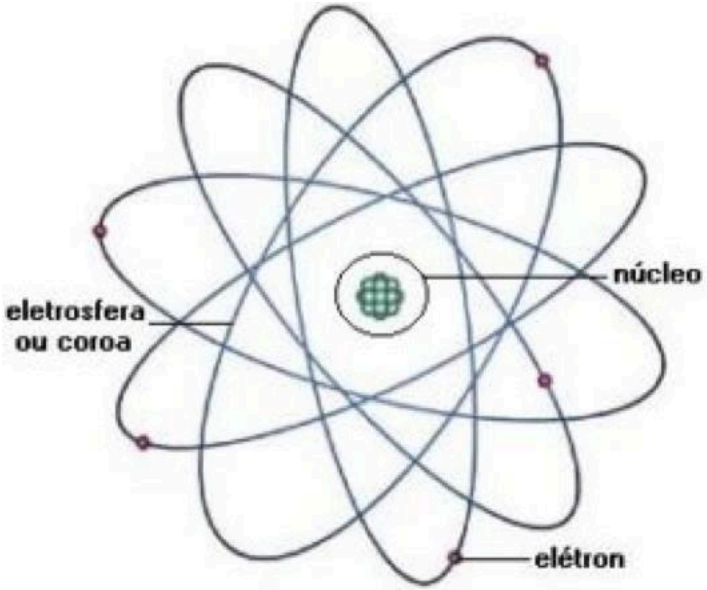




Evolução dos modelos atômicos: Ruterford (1911)

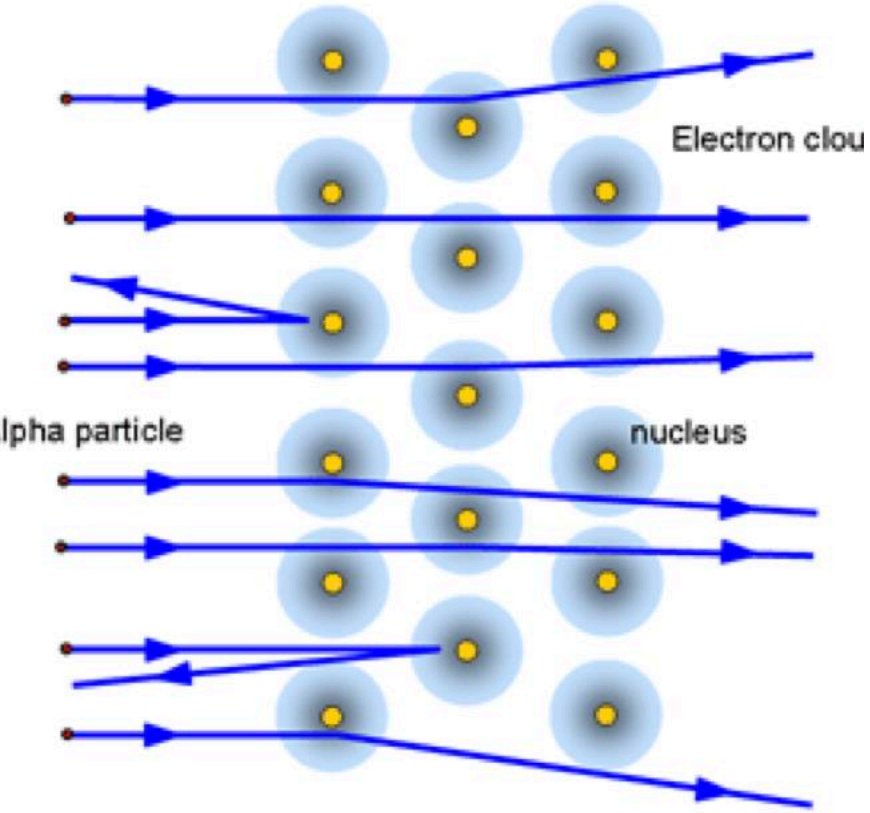
Modelo: Sistema planetário

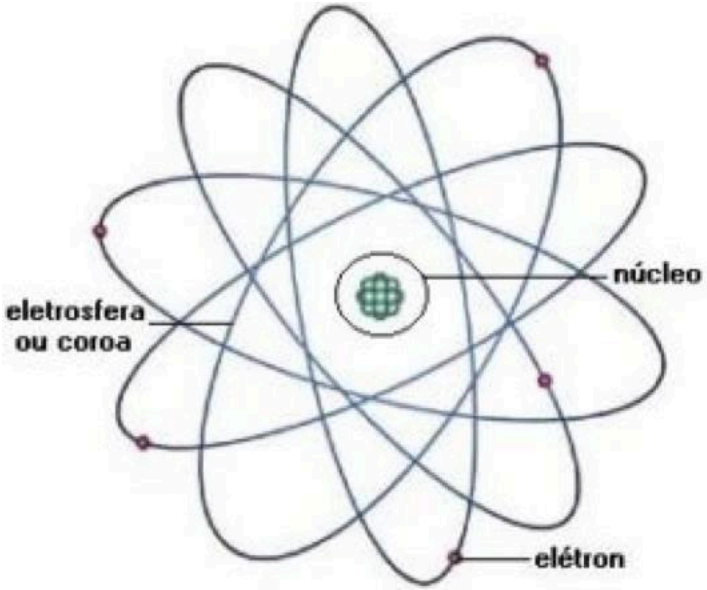




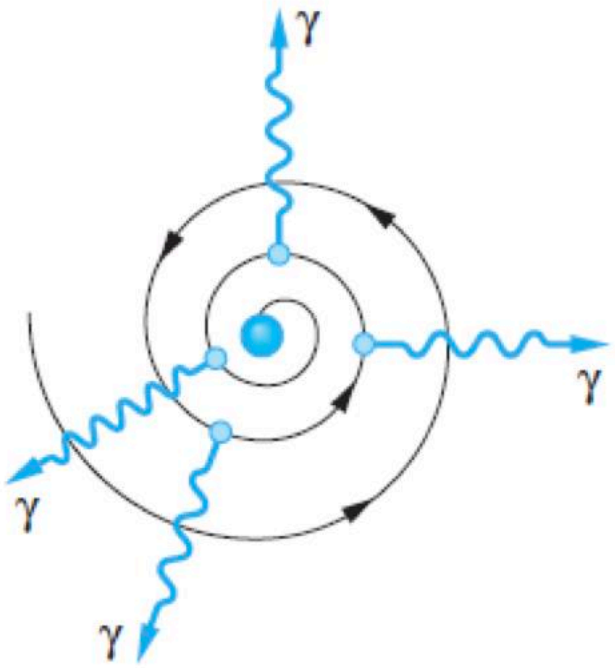
Evolução dos modelos atômicos: Ruterford (1911)

Modelo: Sistema planetário





Problema: emissão de radiação



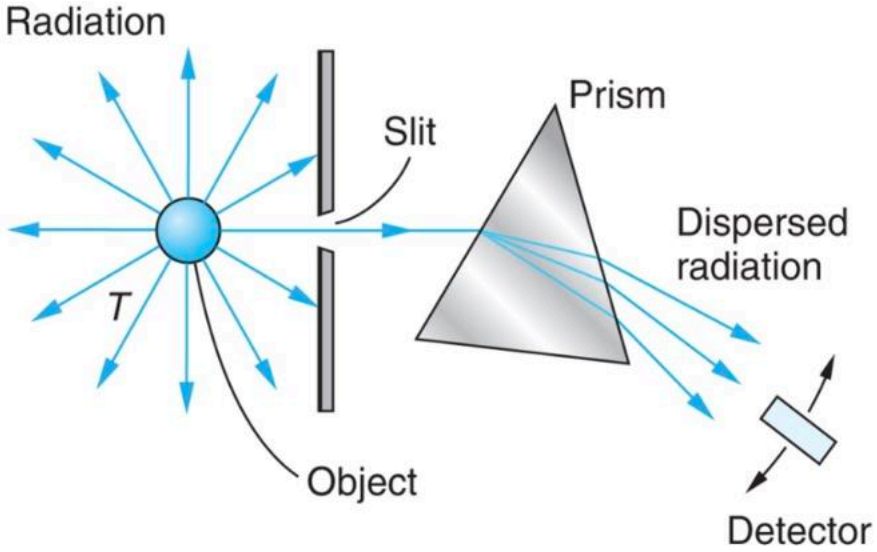
Início da mecânica quântica: radiação de corpo negro

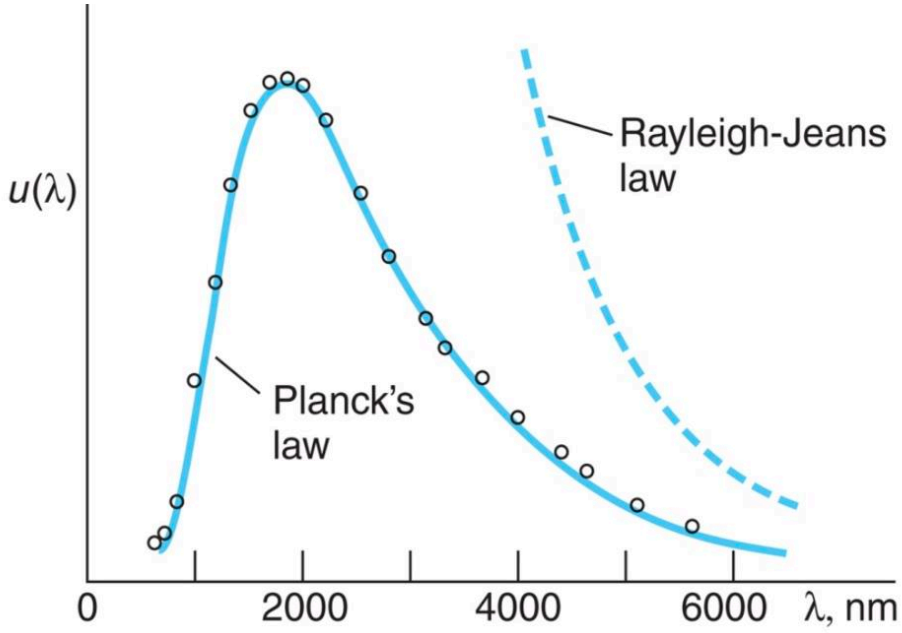
- Planck (1900) explicou a radião de corpo negro introduzindo a ideia de quantização de energia.

$$u(\lambda) = \frac{8\pi hc\lambda^{-5}}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1}$$

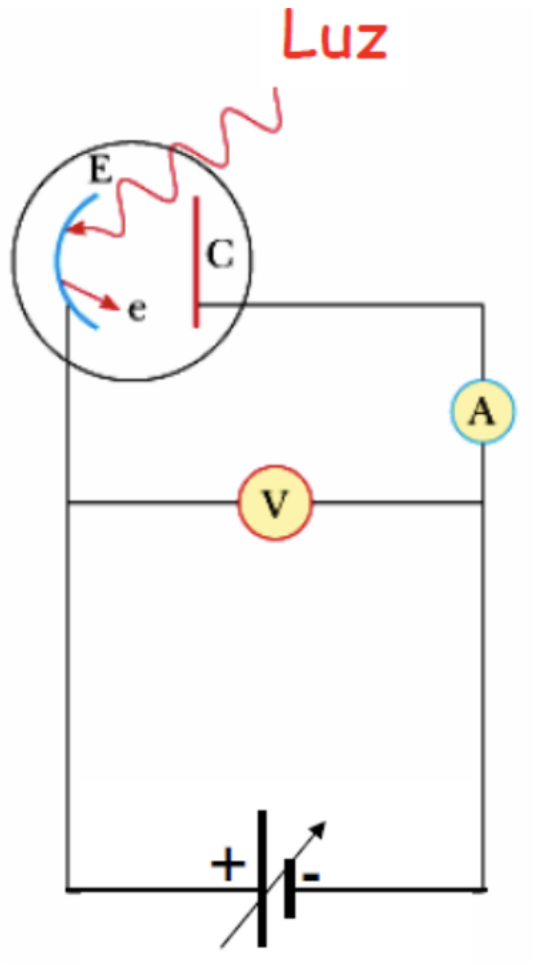
Constante de Planck

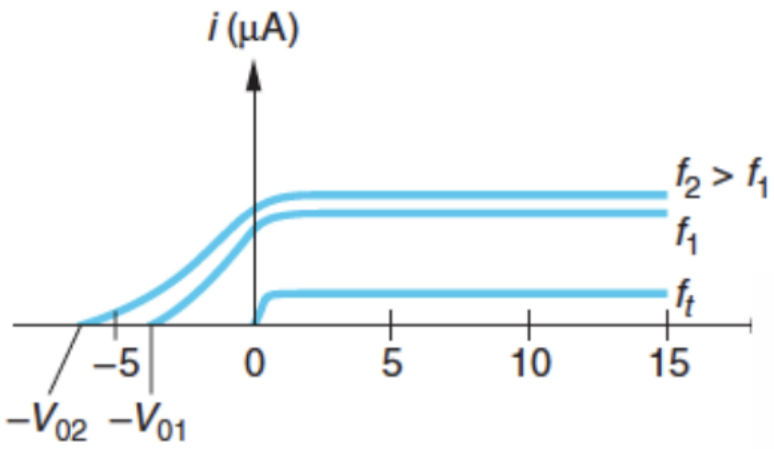
$$h = 6{,}626\text{x}10^{-34}\,\text{J.s}$$

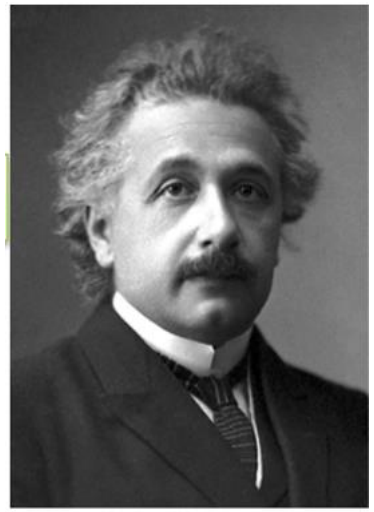




Início da mecânica quântica: efeito fotoelétrico







$$eV_0 = \left(\frac{1}{2}mv^2\right)_{max} = h\nu - \phi$$

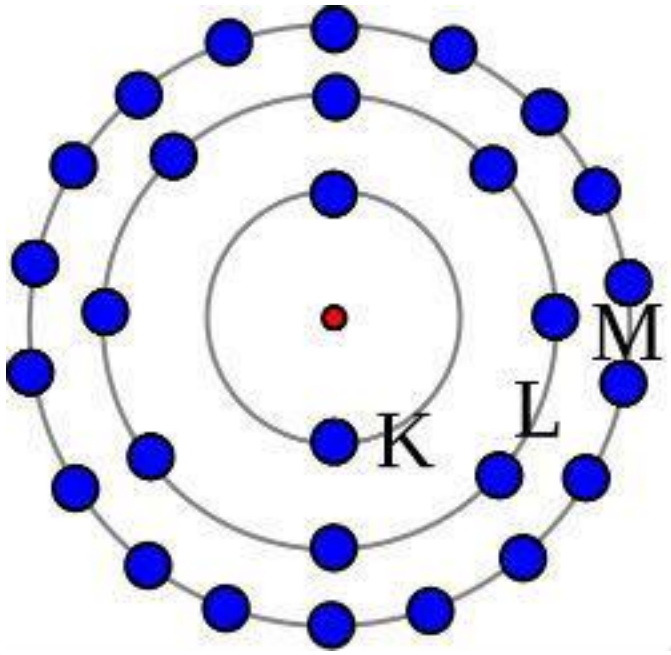
$$\Delta E = h\nu$$

Evolução dos modelos atômicos: Bohr (1913)

- Postulados:
  1. O elétron gira em torno do núcleo sem perder energia
  2. Apenas as orbitas com momento angular múltiplos de $h/2\pi$ são permitidas.

$$L = n\frac{h}{2\pi}$$

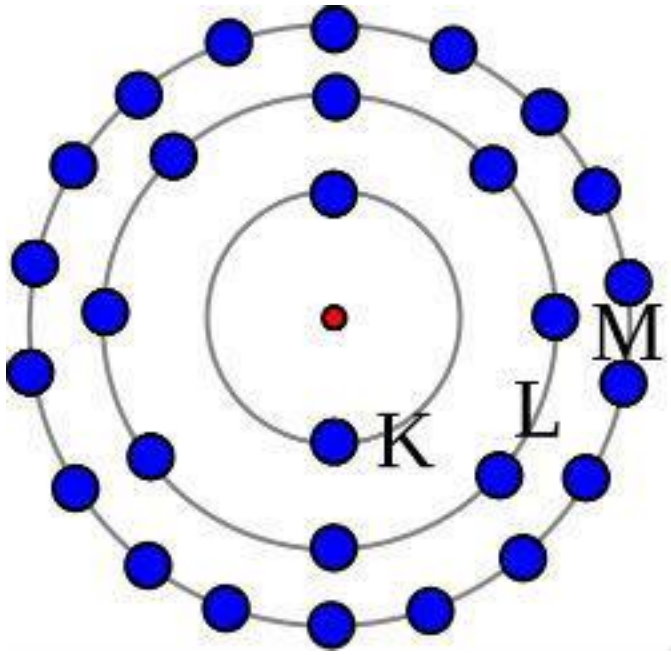
  3. Quando o elétron absorve energia (fóton) ele salta para uma órbita mais externa. Quando ele perde energia, salta para uma órbita mais interna.



Evolução dos modelos atômicos: Bohr (1913)

Problemas:

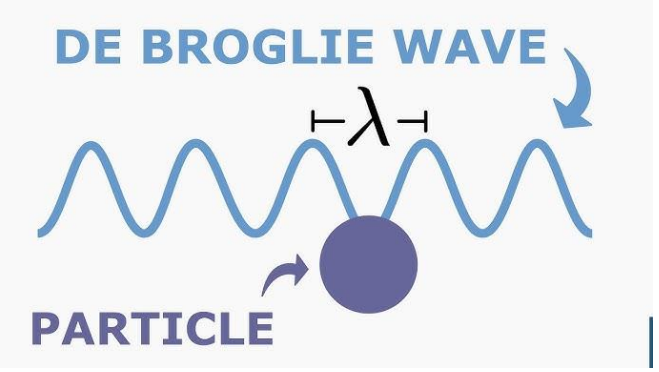
- Só funciona para átomos do tipo hidrogenoide.
- Não consegue determiner a estrutura hiperfina dos átomos.
- Não explica as ligações químicas.



Princípios da Mecânica Quântica

- ***de Broglie*** estabeleceu que partículas como elétrons poderiam ser descritas como uma onda:

$$\lambda = \frac{h}{p}$$



- Princípio da incerteza de ***Heisenberg***: Esse principio afirma que não se poder medir, simultaneamente, o momento (p = velocidade x massa) e a posição (x) de um elétron **(partícula)** com precisão absoluta. Elétrons estão **delocalizados**

$$\Delta p_x . \Delta x \geq \frac{h}{2\pi}$$

Equação de Schrödinger (1926)

- ***Schrödinger:*** Com a equação de onda de Schrödinger – análoga às Lei de Newton para a Mecânica Clássica

$$\left[-\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m} + v(\mathbf{r})\right]\Psi(\mathbf{r}) = \epsilon\Psi(\mathbf{r})$$

Energia Cinética Energia Potencial Energia Total

- ***Born*** o módulo da função de onda ao quadrado significava a "**densidade de probabilidade** de se encontrar o elétron em uma dada posição". Em um elemento infinitesimal de volume dV, essa probabilidade pode ser expressa por:

$$\boldsymbol{Probabilidade} = |\boldsymbol{\psi}|^2 \cdot \boldsymbol{dV}$$

- Surge o conceito de **nuvem eletrônica** em torno do núcleo

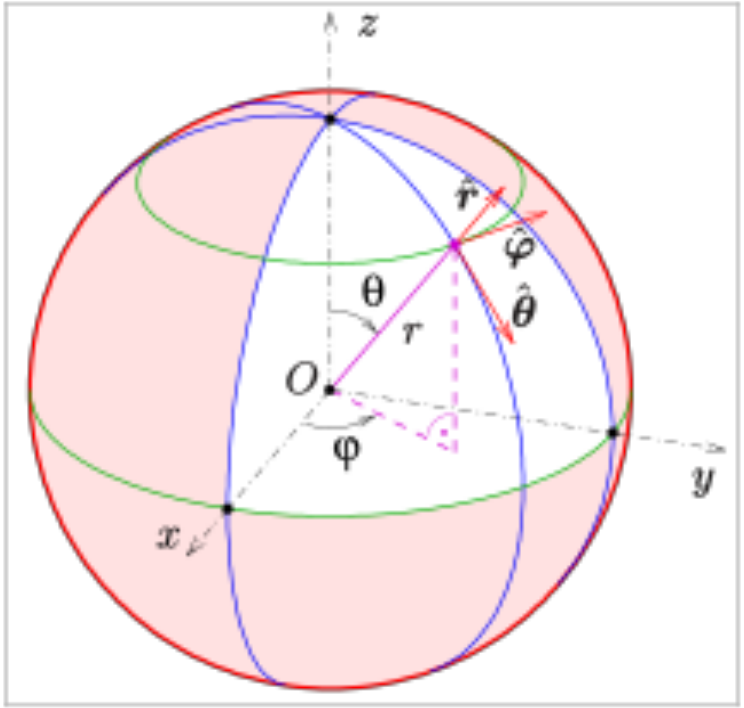
Equação de Schrödinger: átomo de H

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\phi^2}+\frac{2\mu}{\hbar^2}(E-V)\psi=0$$

$$\Psi(r,\theta,\phi)=R(r)P(\theta)F(\phi)$$

n	ℓ	m_ℓ
principal quantum number	orbital quantum number	magnetic quantum number

$$E=-\frac{m_e Z^2 e^4}{32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2 n^2}$$



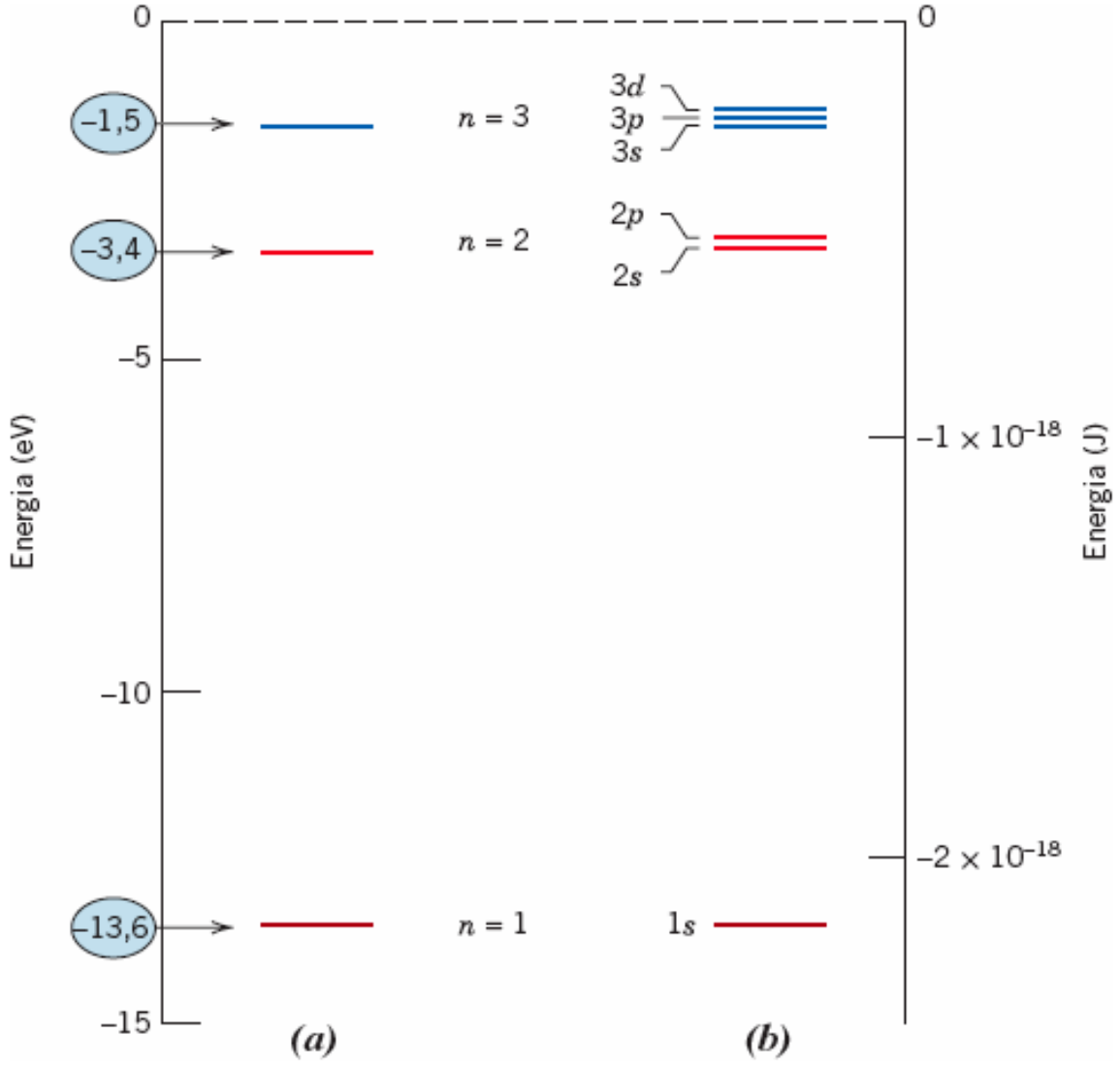
Equação de Schrödinger: átomo de H

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\phi^2}$$

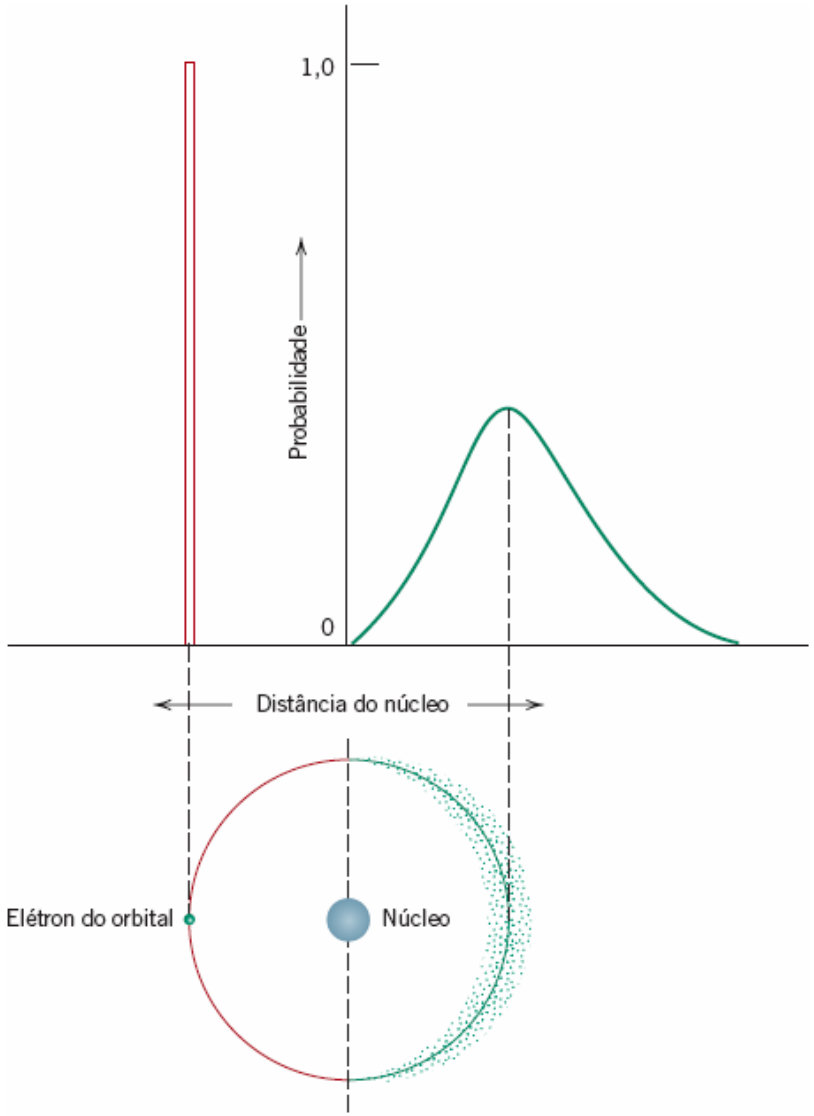
$$\Psi(r,\theta,\phi)=R(r)P(\theta)F(\phi)$$

n	ℓ	m_ℓ
principal quantum number	orbital quantum number	magnetic quantum number

$$E=-\frac{m_e Z^2 e^4}{32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2 n^2}$$



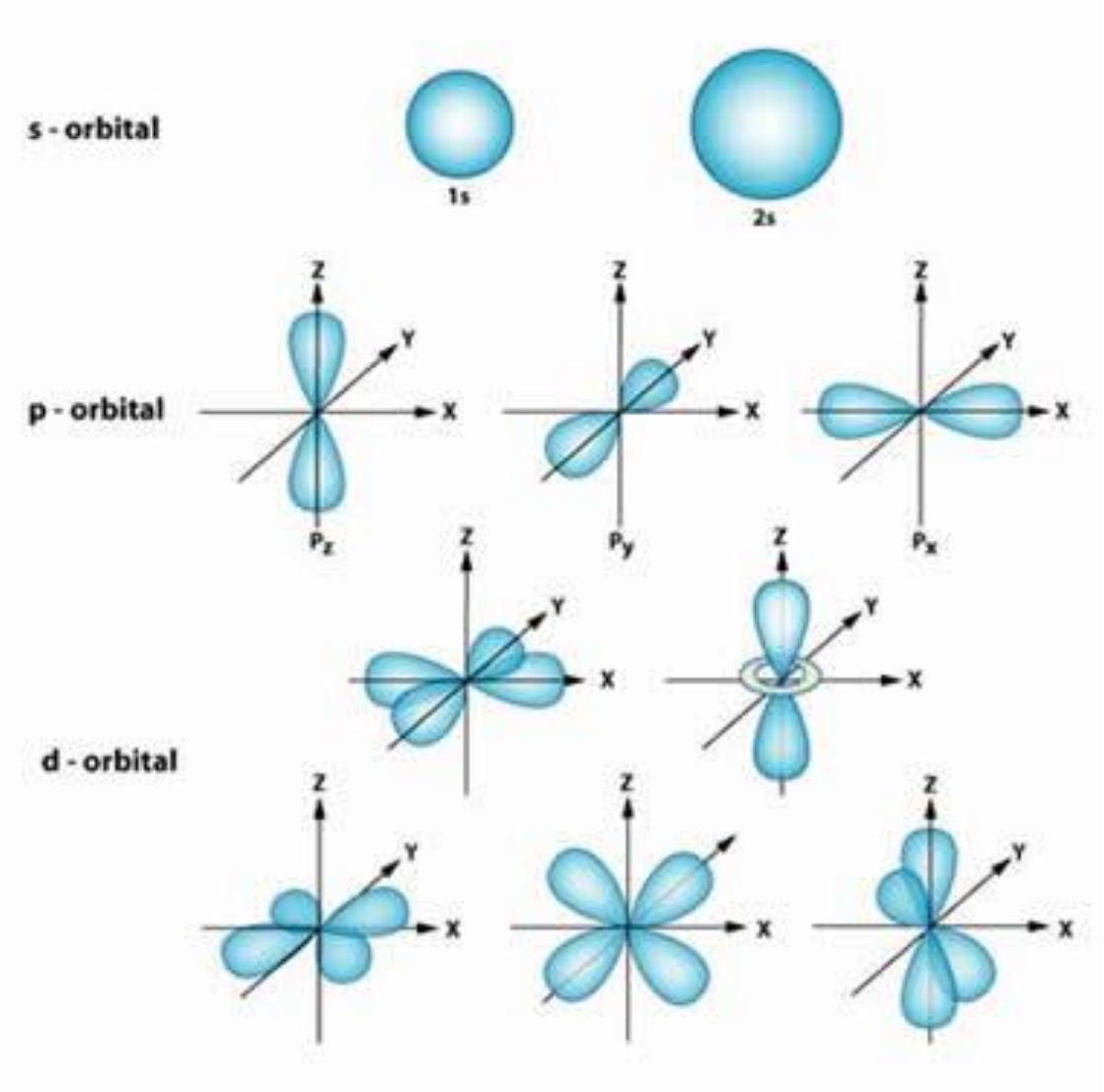
Delocalização de um Elétron



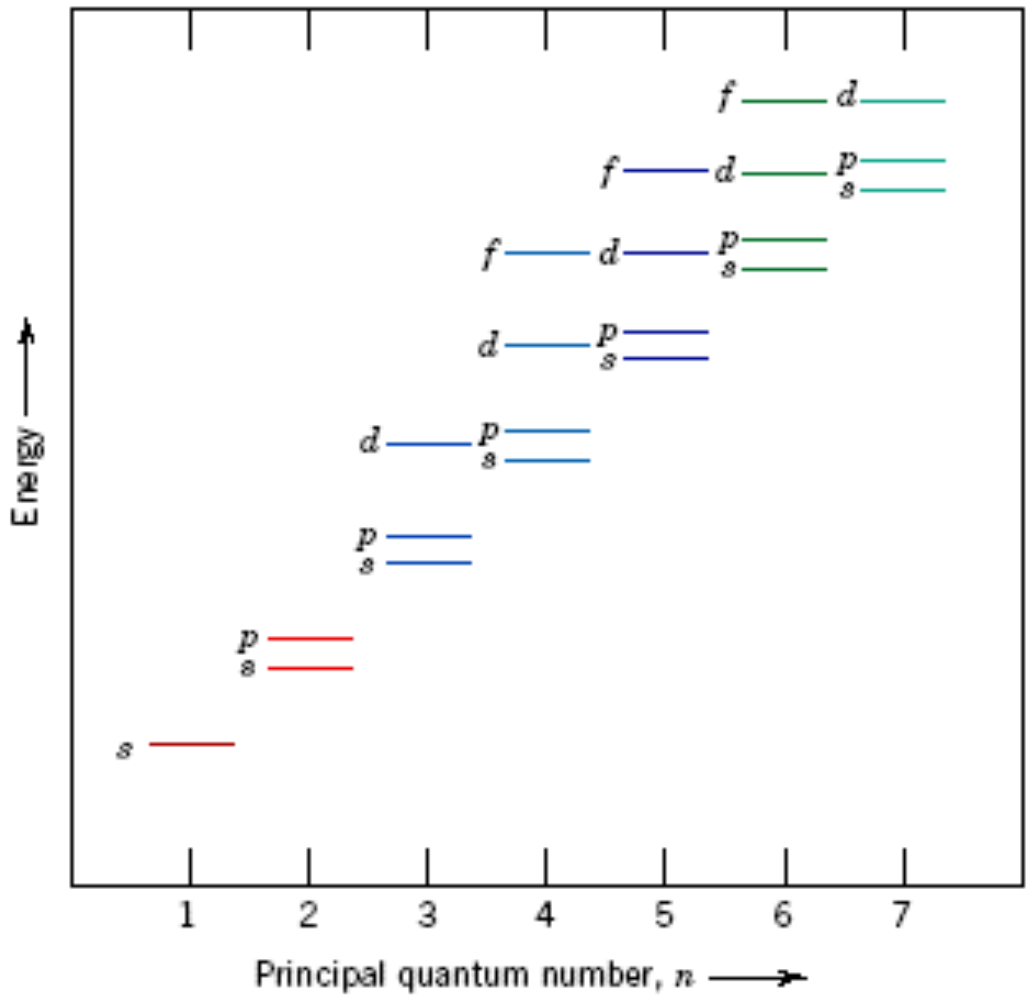
Número quântico	Valores permitidos
Principal, n	1 (K), 2(L), 3(M) …
Angular, l	0 (s), 1 (p), 2 (d), 3 (f), …(n-1)
Magnético, m_l	-l, -(l-1), -(l-2), … , 0 , … +(l-2), +(l-1), +(l-1), +l
Spin, m_s	+1/2, -1/2

Orbitais Atômicos

n	l	Orbital	m_l	m_s	Número de Combinações	
1	0	1s	0	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	2	
2	0	2s	0	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	2	8
2	1	2p	$+1, 0, -1$	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	6	
3	0	3s	0	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	2	18
3	1	3p	$+1, 0, -1$	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	6	
3	2	3d	$+2, +1, 0, -1, -2$	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	10	
4	0	4s	0	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	2	32
4	1	4p	$+1, 0, -1$	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	6	
4	2	4d	$+2, +1, 0, -1, -2$	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	10	
4	3	4f	$+3, +2, +1, 0, -1, -2, -3$	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	14	

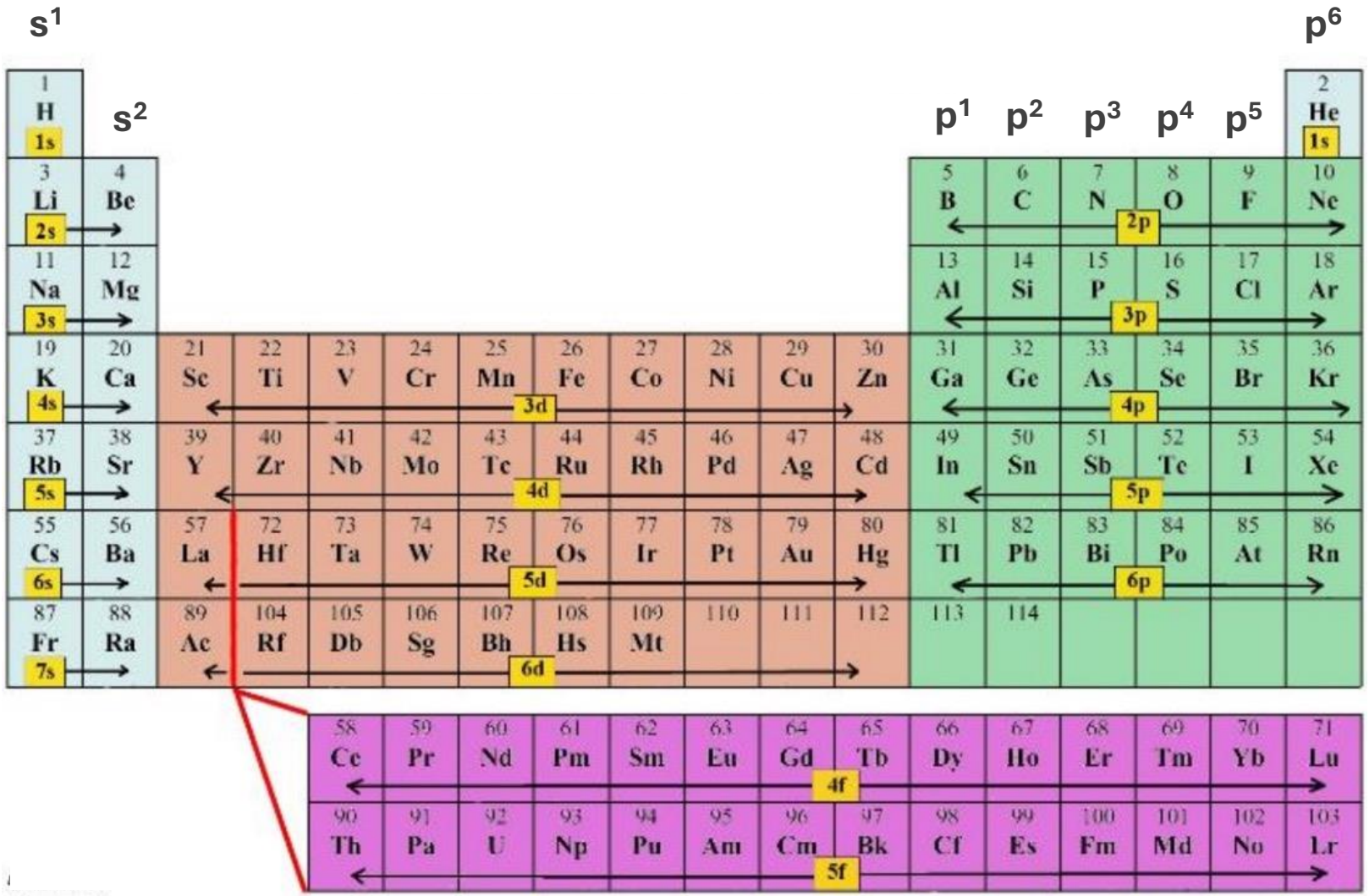


Distribuição Eletrônica



Elemento	*Símbolo*	*Número Atômico*	*Configuração Eletrônica*
Hidrogênio	H	1	$1s^1$
Hélio	He	2	$1s^2$
Lítio	Li	3	$1s^2 2s^1$
Berílio	Be	4	$1s^2 2s^2$
Boro	B	5	$1s^2 2s^2 2p^1$
Carbono	C	6	$1s^2 2s^2 2p^2$
Nitrogênio	N	7	$1s^2 2s^2 2p^3$
Oxigênio	O	8	$1s^2 2s^2 2p^4$
Flúor	F	9	$1s^2 2s^2 2p^5$
Neônio	Ne	10	$1s^2 2s^2 2p^6$

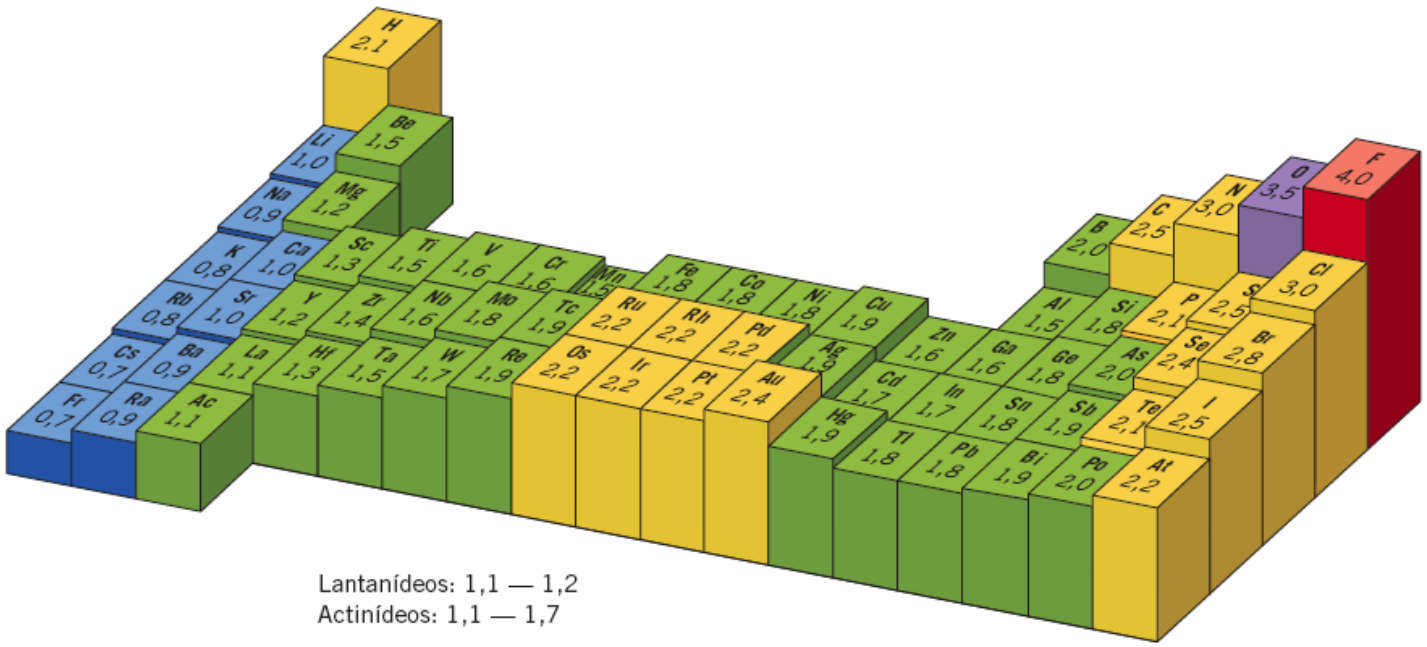
Configuração eletrônica na Tabela periódica



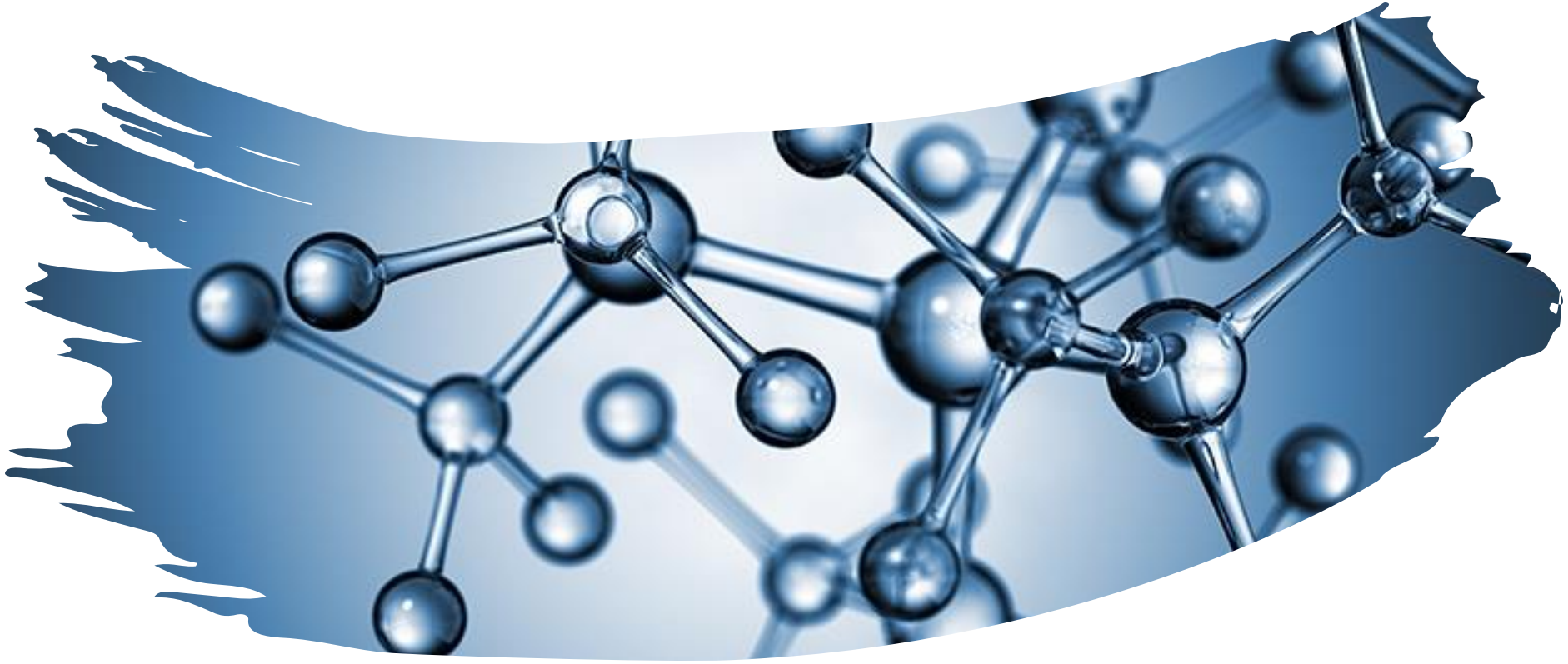
- Existe um motivo para esta divisão!!
- Elementos no mesmo grupo tem propriedades parecidas

Eletronegatividade

- Escala que representa a tendência de um átomo em receber um elétron para se tornar um íon negativo.

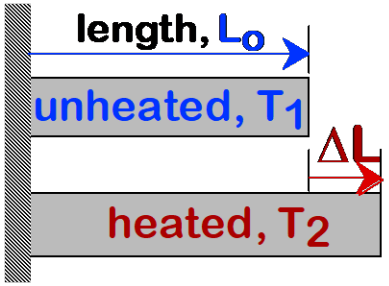


- Grande diferenças de eletronegatividade entre dois átomos podem levá-los a interagir trocando elétrons, levando a formação simultânea de cátions e ânions.



2. Energia e força de ligações

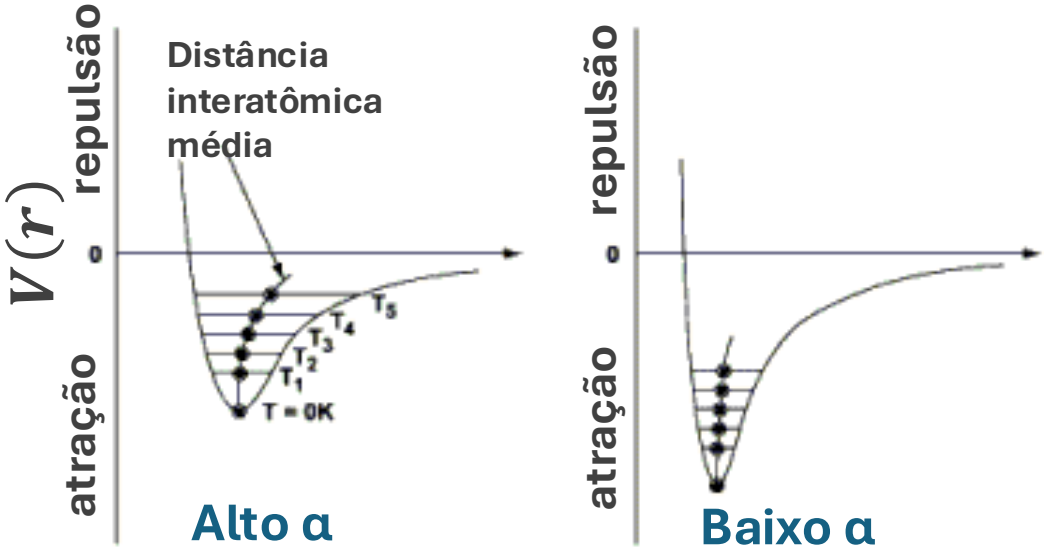
Expansão Térmica



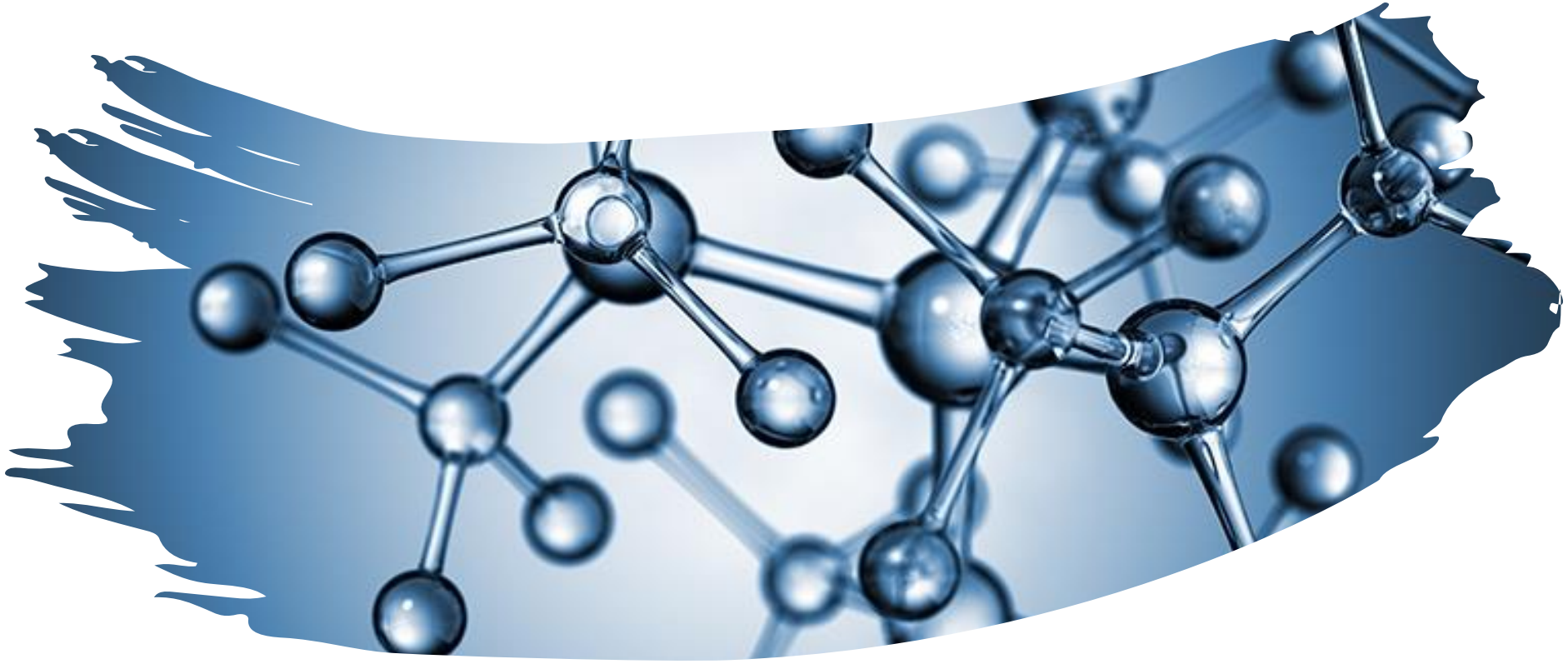
$$\frac{\Delta L}{L_o} = \alpha\,(T_2 - T_1)$$

α = coeficiente de expansão térmica

T1<T2<T3<T4<T5



- r_0 é a distância interatômica de equilíbrio a 0 K (sem vibração).
- Com o aumento da temperatura há o aumento da **energia vibracional** dos átomos, e passa-se a considerar a **distância interatômica média**.
- O coeficiente de expansão térmica é depende **da simetria do poço** de energia de ligação.



3. Tipos de ligações químicas presentes nos sólidos

Tipos de ligações químicas presentes nos sólidos

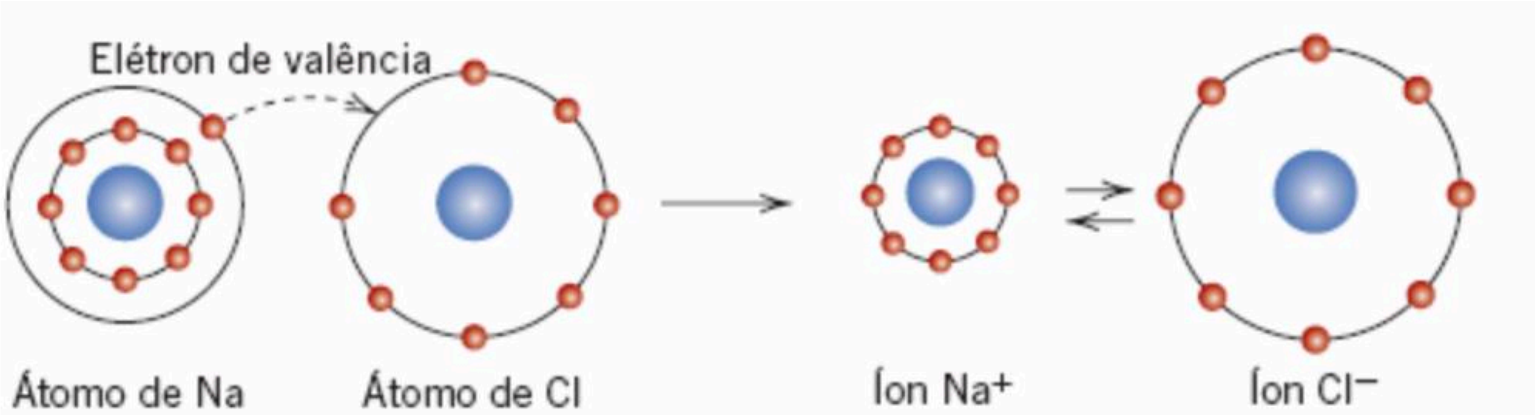
- **Ligações primárias:** Elétrons de valência dos átomos tomam parte diretamente na ligação.
  - Ligações iônicas
  - Covalentes
  - Metálicas
- **Ligações secundárias:** Elétrons de valência não participam diretamente da ligação. Decorrem da interação atrativa de momentos de dipolos elétricos.
  - Dipolos permanentes
  - Dipolos flutuantes

Ligações Primárias

- **Ligações primárias:** Elétrons de valência dos átomos tomam parte diretamente na ligação.
  - Natureza da ligação
  - **“localizadoras”** ou **“deslocalizadoras”** de elétrons.
  - São **direcionais** ou **não-direcionais**.
  - **Fortes**.

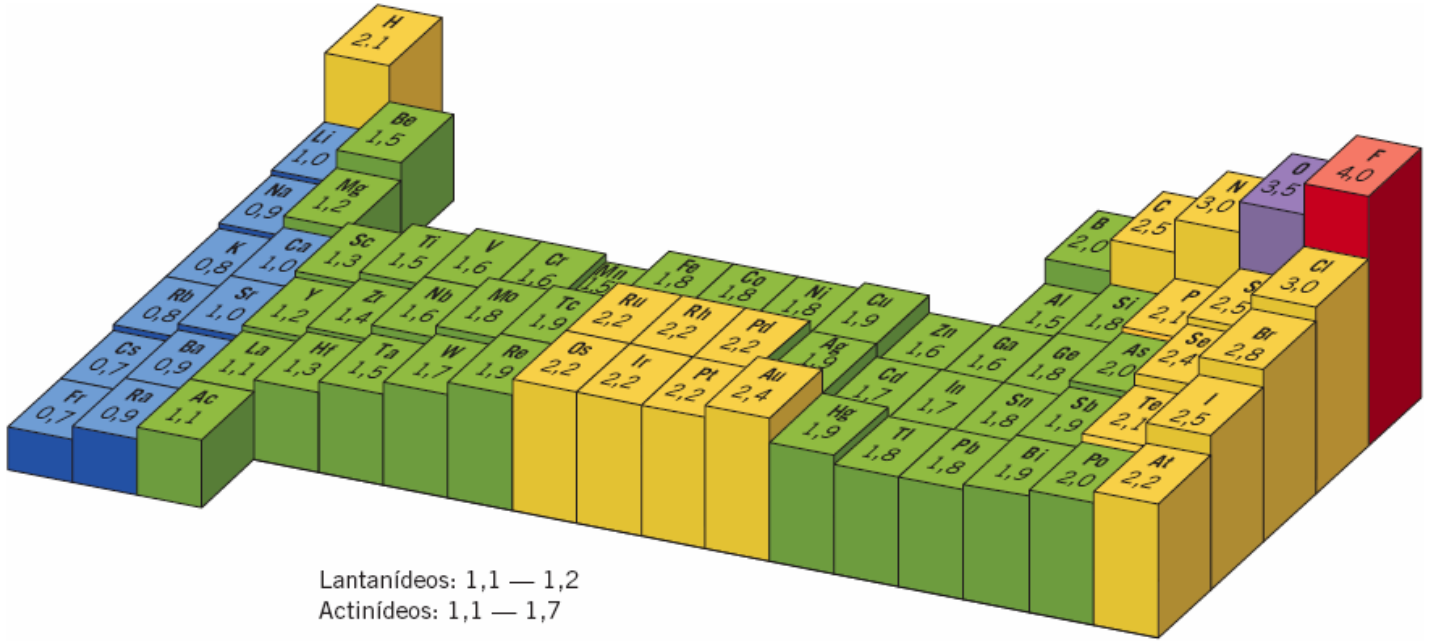
Ligação iônica

- Elétrons de valência são transferidos de um átomo para outro.
- Os e^- de valência são transferidos de um átomo **eletropositivo** para um **eletronegativo**, formando um **cátion** e um **ânion**, respectivamente.
- Na forma de íons, os átomos adquirem configurações eletrônicas mais estáveis.
- A natureza da ligação é a atração eletrostática entre os íons de carga oposta.



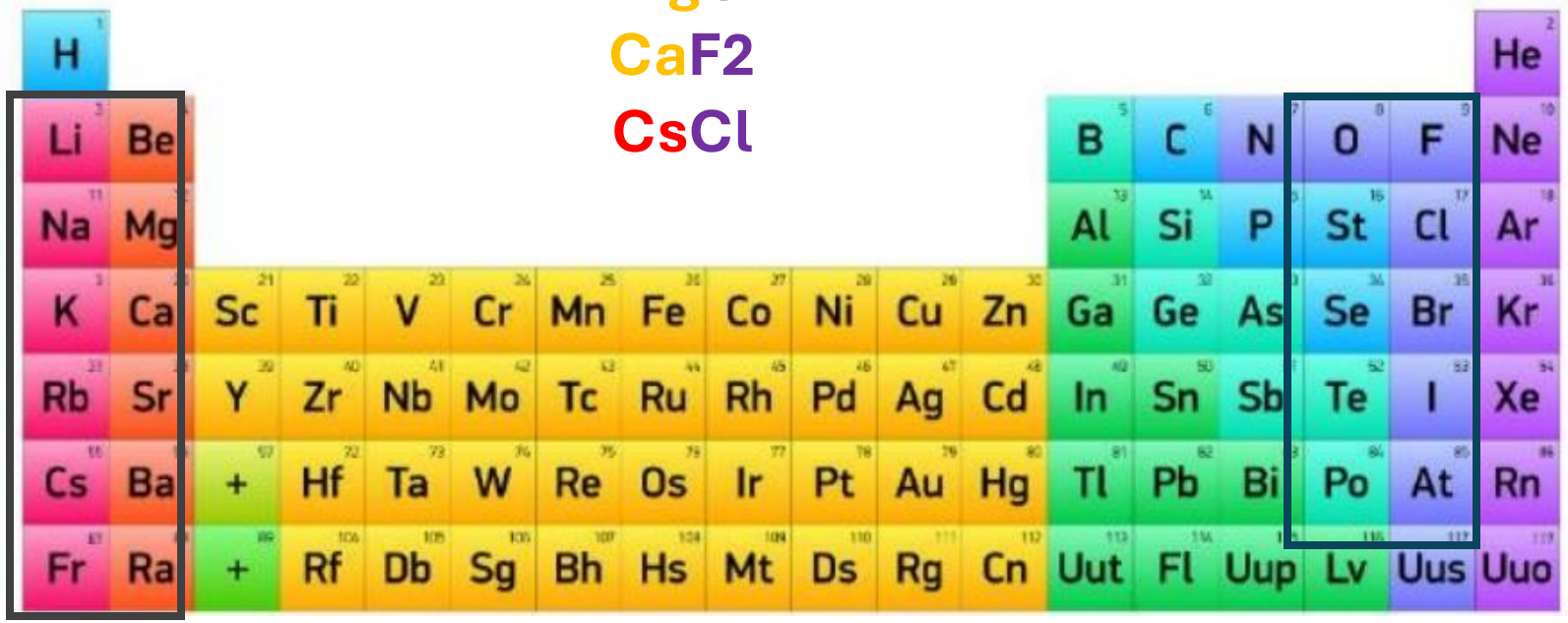
Ligação iônica

- Elétrons de valência são transferidos de um átomo para outro.
- Os e^- de valência são transferidos de um átomo **eletropositivo** para um **eletronegativo**, formando um **cátion** e um **ânion**, respectivamente.
- Na forma de íons, os átomos adquirem configurações eletrônicas mais estáveis.
- A natureza da ligação é a atração eletrostática entre os íons de carga oposta.



Compostos iônicos

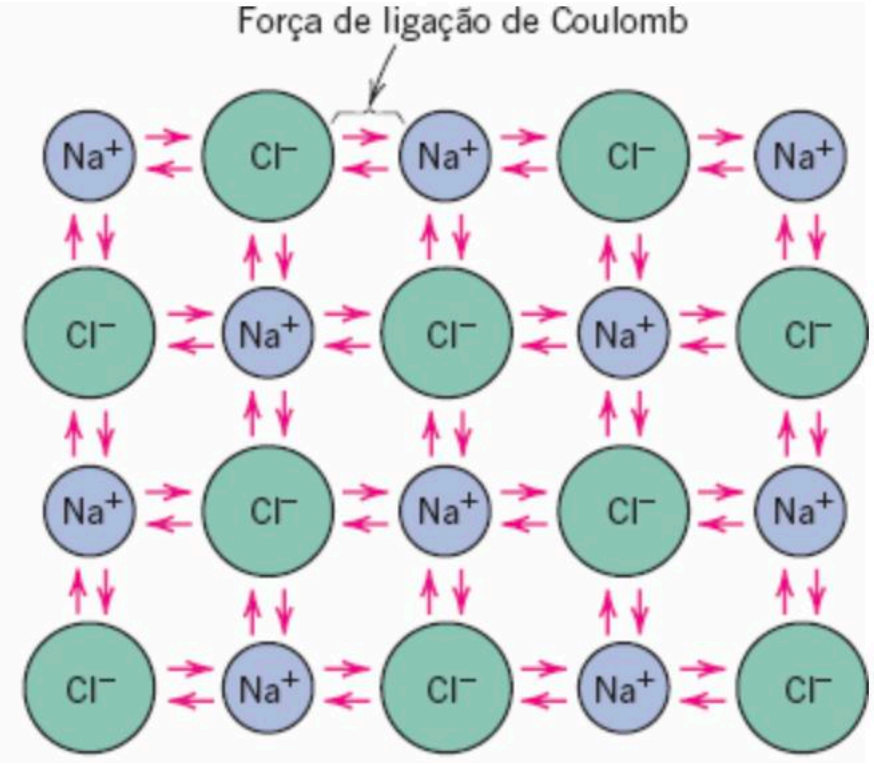
NaCl
MgO
CaF2
CsCl



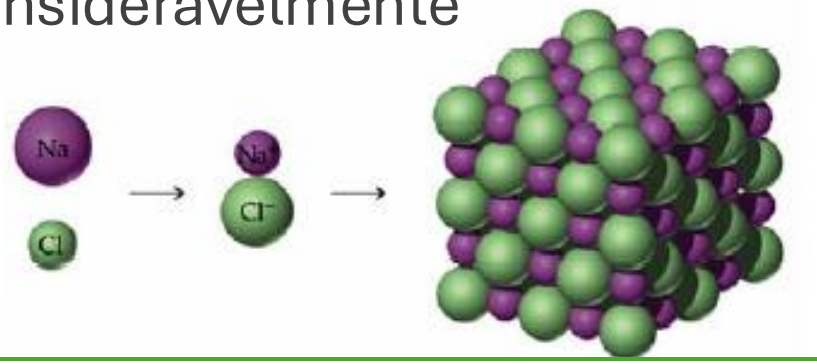
Doam elétrons

Recebem elétrons

Características da ligação iônica



- Decorrente da própria natureza da força coulombiana, a ligação iônica é **não-direcional**.
- Quando ocorre a transferência de elétrons, os raios atômicos mudam consideravelmente



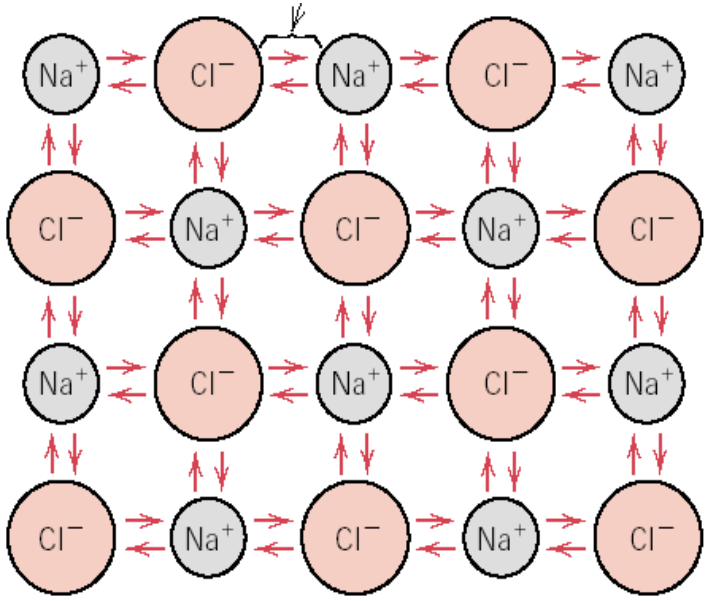
$R_{Na} = 0{,}186$ nm → $R_{Na^+} = 0{,}095$ nm

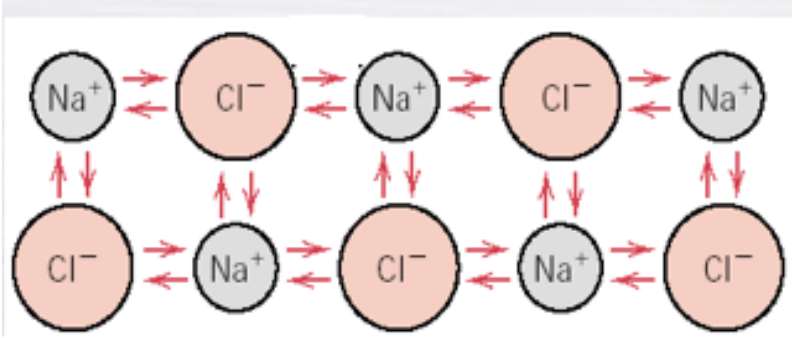
$R_{Cl} = 0{,}107$ nm → $R_{Cl^-} = 0{,}181$ nm

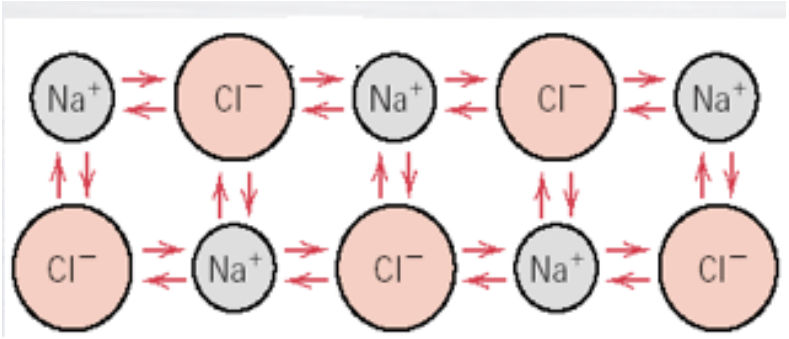
Raio "metálico" — Raio iônico

Fragilidade de cerâmicas

- Cerâmicas e metais deformam através da propagação de defeitos
  - Mover camadas atômicas compromete a integridade do cristal
  - Ideia simplista mas dá noção de por que as cerâmicas são frágeis







Exercício

Cálculo das Forças Atrativa e Repulsiva entre Dois Íons

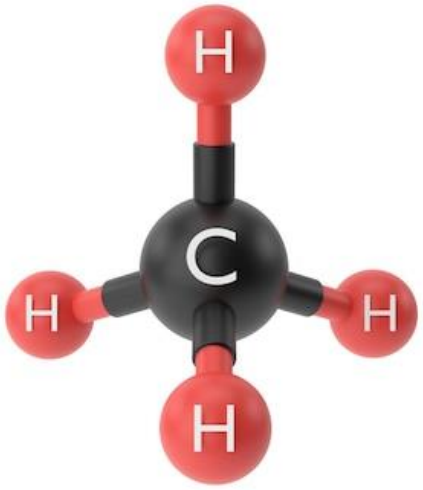
Os raios atômicos dos íons K^+ e Br^- são de 0,138 e 0,196 nm, respectivamente.

(a) Usando as Equações 2.9 e 2.10, calcule a força de atração entre esses dois íons na sua separação interiônica de equilíbrio (isto é, quando os íons apenas se tocam um no outro).

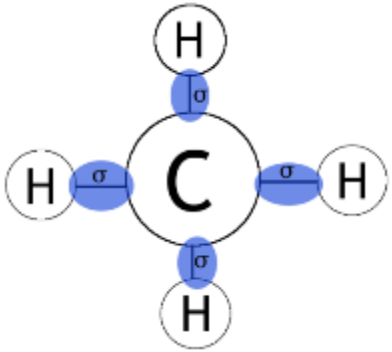
(b) Qual é a força de repulsão nessa mesma distância de separação?

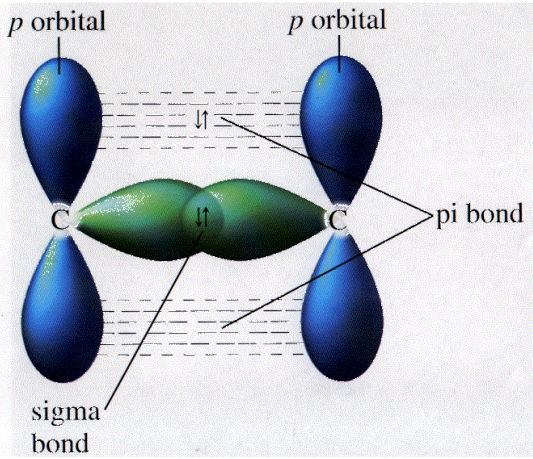
Ligação covalente

- A ligação covalente é resultado do compartilhamento de elétrons por dois átomos vizinhos com orbitais semipreenchidos.
- Podem ocorrer entre átomos de elementos químicos diferentes ou de um mesmo elemento químico.
- **Ex: H_2** e **CH_4**



Características da ligação covalente

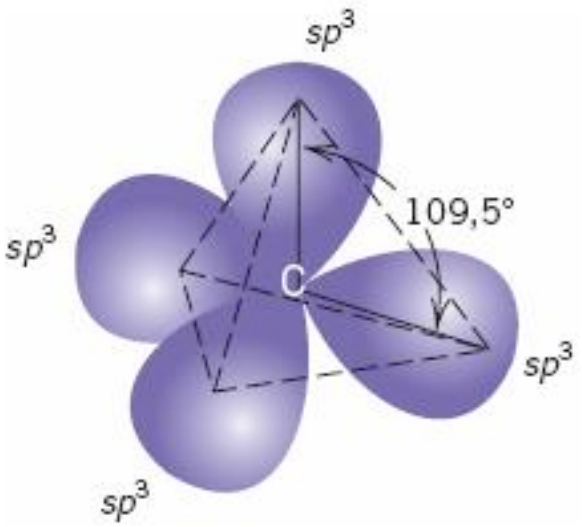


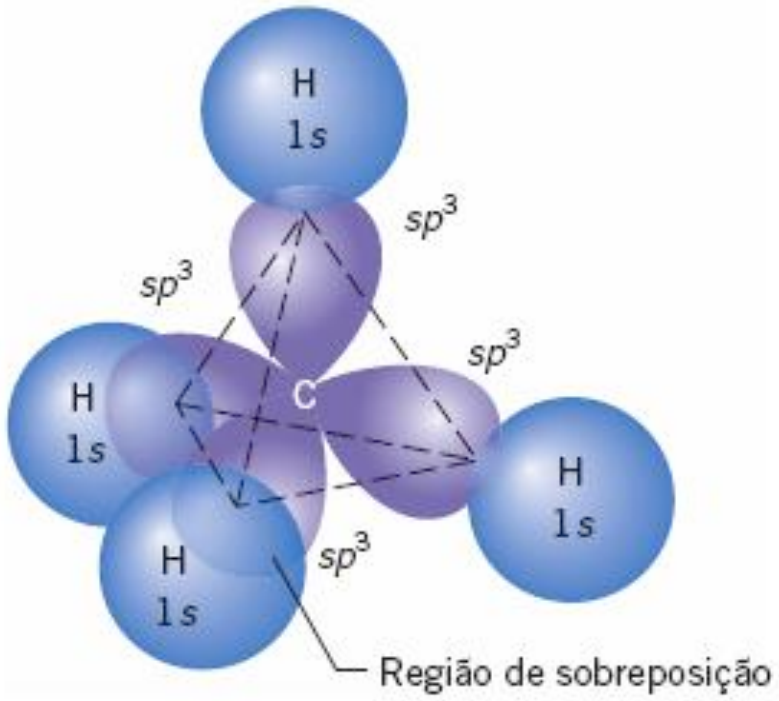


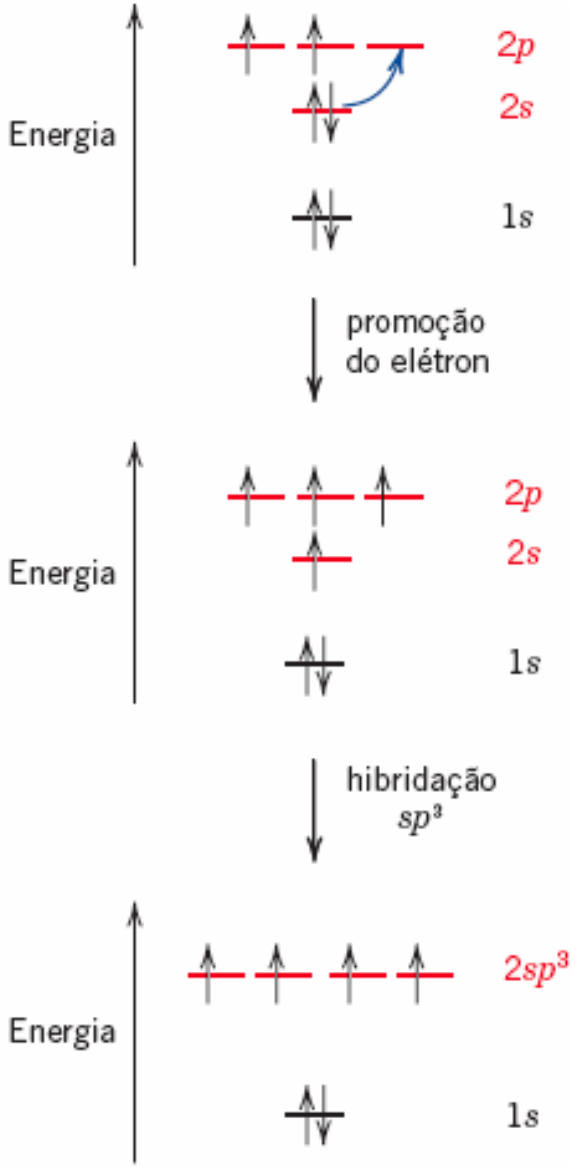
- Dependendo do número de orbitais semipreenchidos, poderá ocorrer ligações covalentes com um ou mais átomos. Mas também poderá ocorrer entre o mesmo para de átomos, mais de uma ligação covalente: **Ligações simples**, **dupla** e **tripla**.
- Normalmente as ligações covalentes são fortemente direcionais, porque, com exceção dos orbitais **s**, todos os outros tem orbitais **não-esféricos**.
- Ao ser estabelecida entre dois átomos, pode formar um grupo que torna-se quimicamente satisfeito que não precisa ligar com outros átomos primariamente, formando uma **molécula**.

Hibridização do carbono

Hibridização sp³

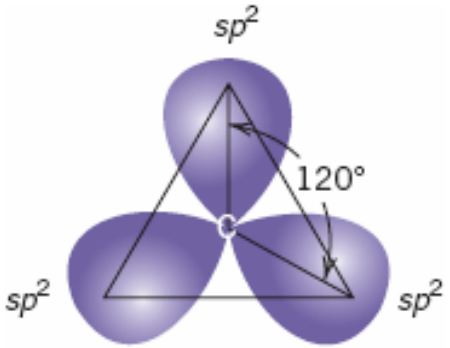


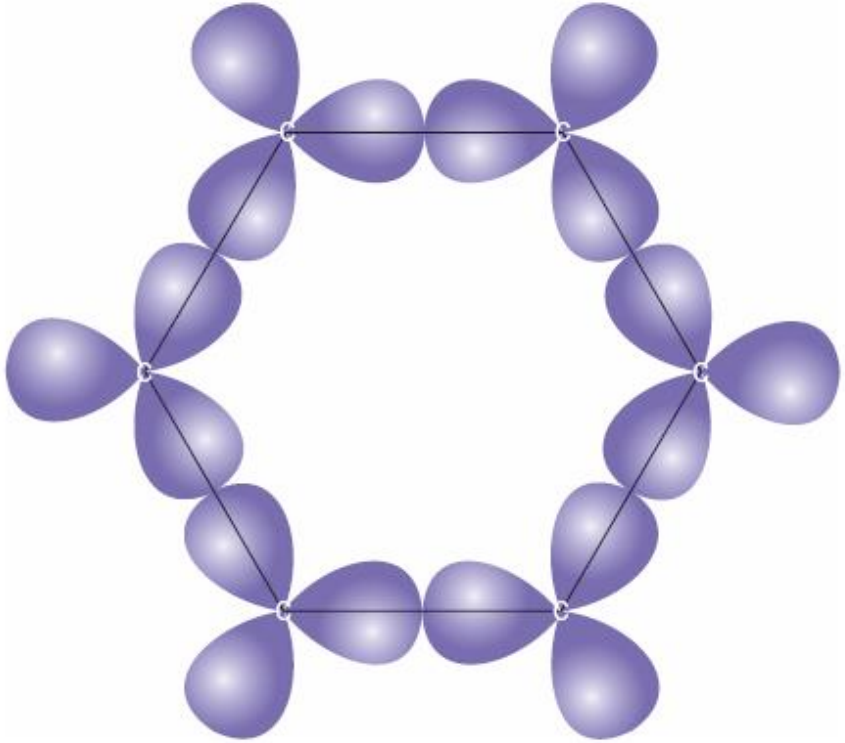


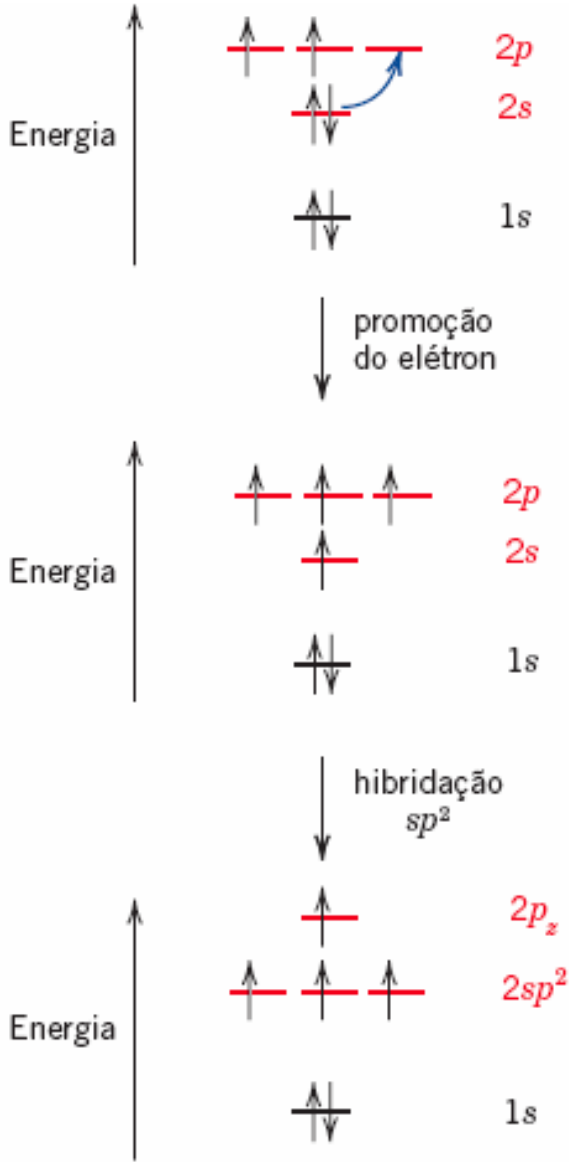


Hibridização do carbono

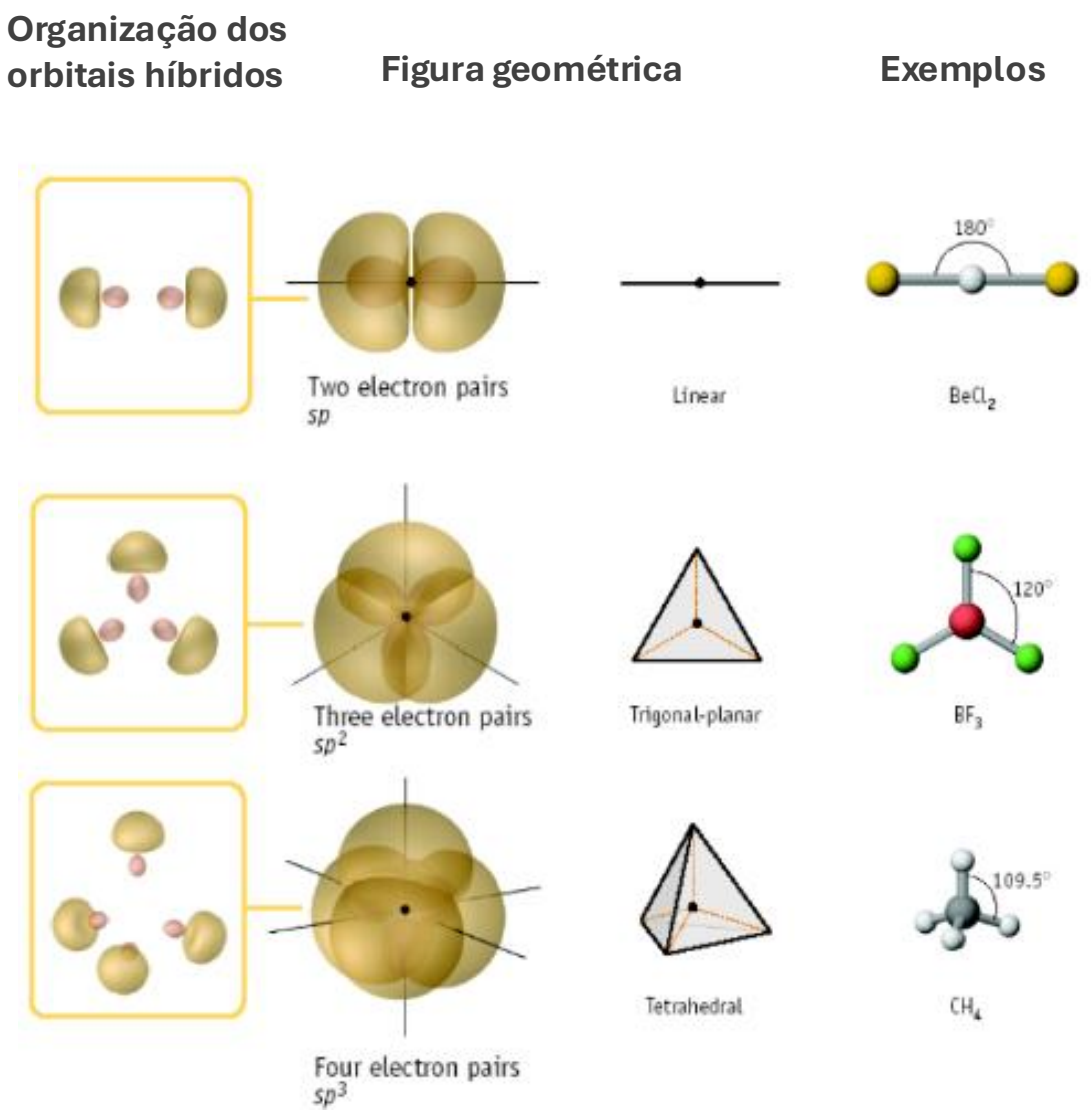
Hibridização sp^2







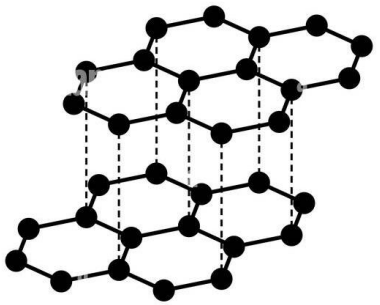
Hibridização do carbono



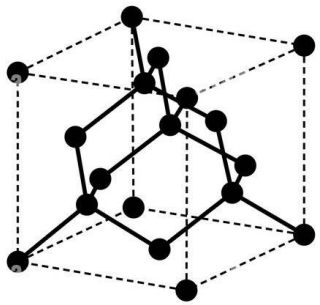
- Na ligação covalente elétrons de orbitais distintos (**s** e **p** ou **s**, **p** e **d**) podem interagir.
- **Hibridização:** fenômeno que resulta da combinação das funções de ondas que descrevem os orbitais originais, para resultar em um novo orbital, **o *orbital híbrido***, com novo formato e outro valor de energia

Grafite e diamente - compostos de C

Ligação Covalente



sp^2

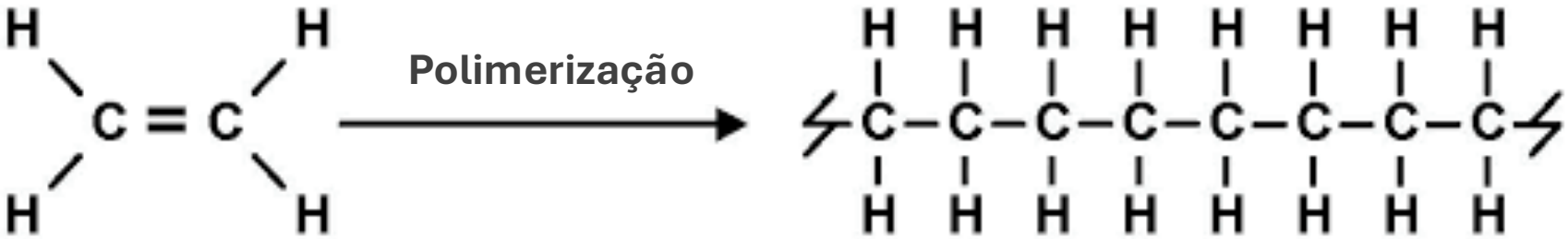


sp^3

Propriedade	Diamante	Grafite
Aparência	Transparente	Opaco
Dureza	Muito duro (material mais duro)	Pouco duro (usado como lubrificante)*
Condutividade térmica	Baixa	Moderada
Condutividade elétrica	Baixa	Alta
Densidade (g/cm^3)	3.51	2.25*

Ligação covalente - polímeros

- Macromoléculas – Materiais poliméricos.

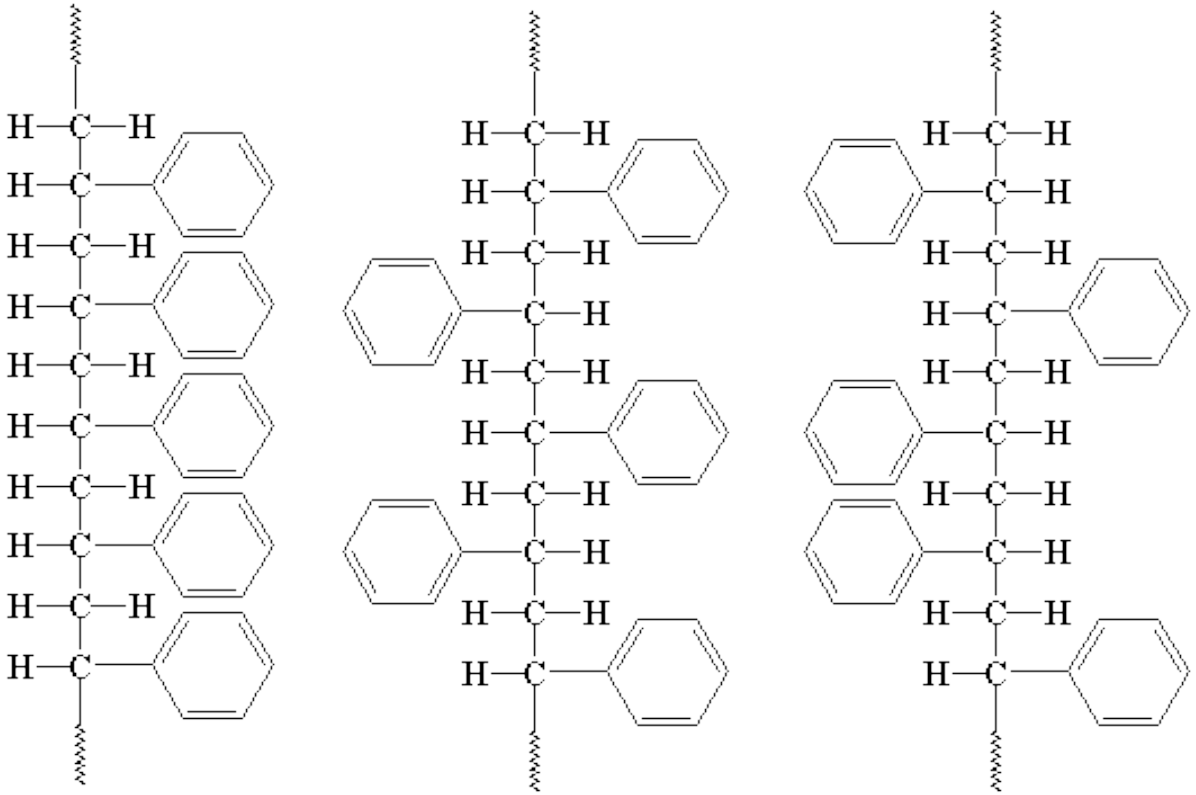


etileno

polietileno

Tipo de ligação – Propriedades dos Polímeros

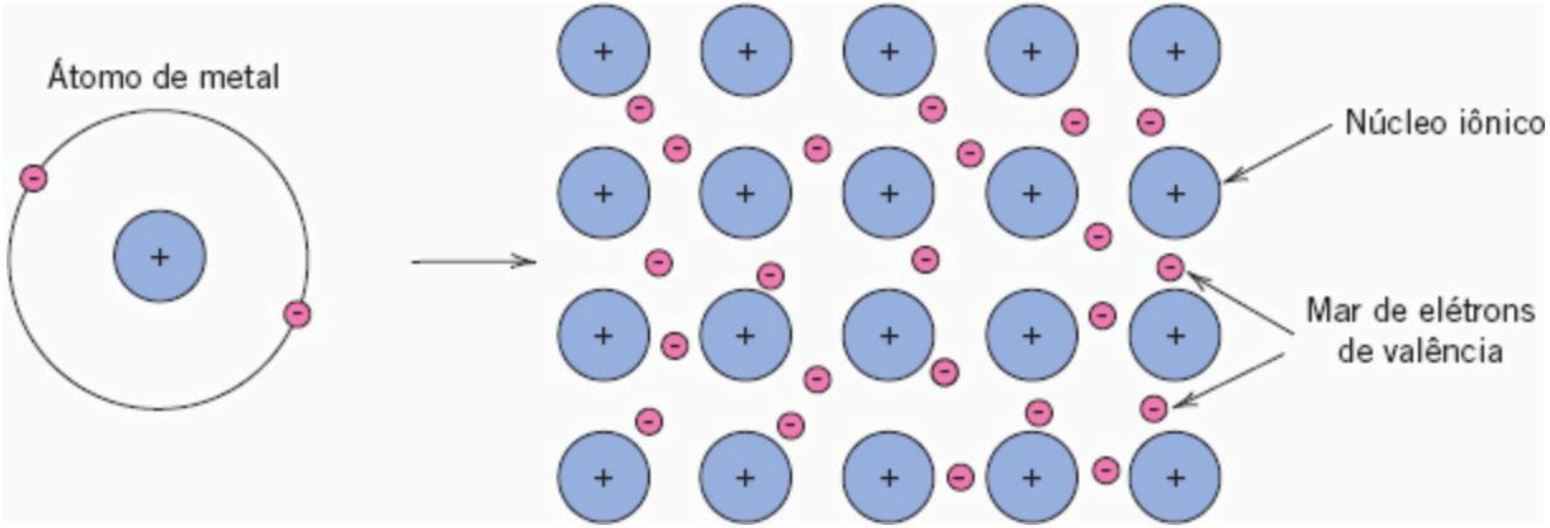
- Por conta da direcionalidade das ligações covalentes
  - Polímeros possuem **configurações** permanentes
  - Afeta totalmente suas propriedades!



Isotactic Syndiotactic Atactic

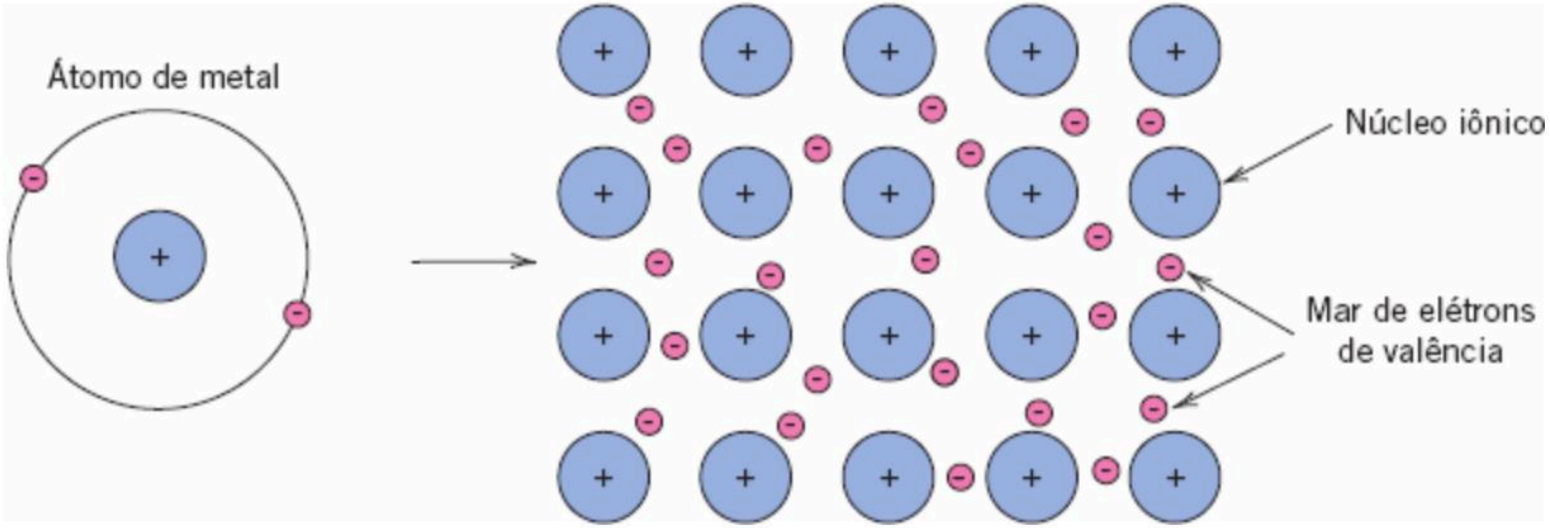
Ligação metálica

- Elementos com poucos elétrons de valência, um , dois ou três, e fracamente ligados aos núcleos tendem a formar ligação metálica.
- Na ligação metálica ocorre a formação de uma nuvem eletrônica **(Gás de Fermi)** com os elétrons de valência que abarca todos os átomos do pedaço do metal. "**Elétrons livres"**
- Material metálico pode ser visto com um arranjo de caroços (core) positivos, os quais ganham coesão por meio do gás de elétrons que formam uma nuvem com carga negativa.

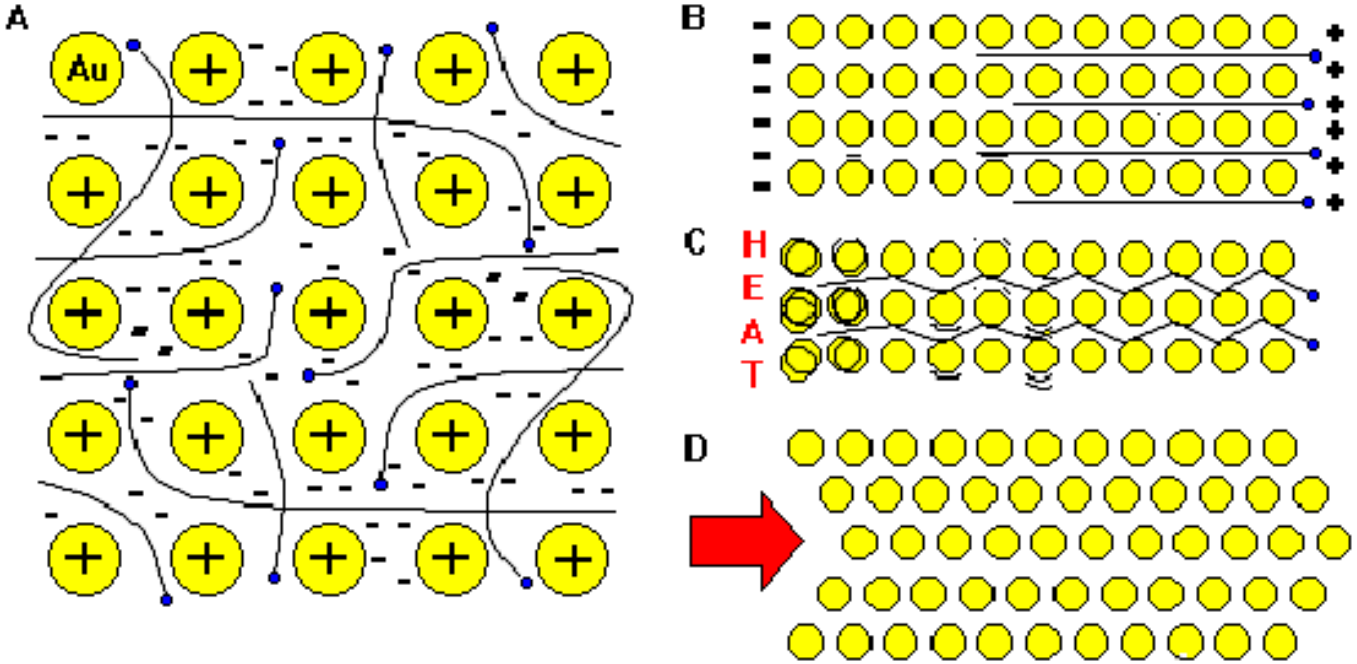


Ligação metálica

- **Deslocalizadora de elétrons**
- **Não-direcional !!!!**
- Define-se o **raio atômico**: metade da distância entre dois caroços vizinhos de um elemento a temperatura ambiente.
- **Obs:** Diferente do **raio iônico.**
- **Se a coesão é dada pelo "mar de elétrons", então o que determina o arranjo de átomos em um metal?**



Consequências da ligação metálica

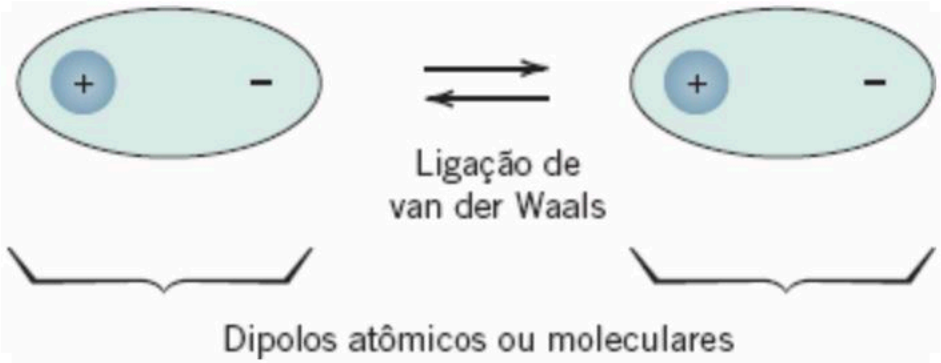


Condutividade Elétrica

Condutividade Térmica

Ductilidade

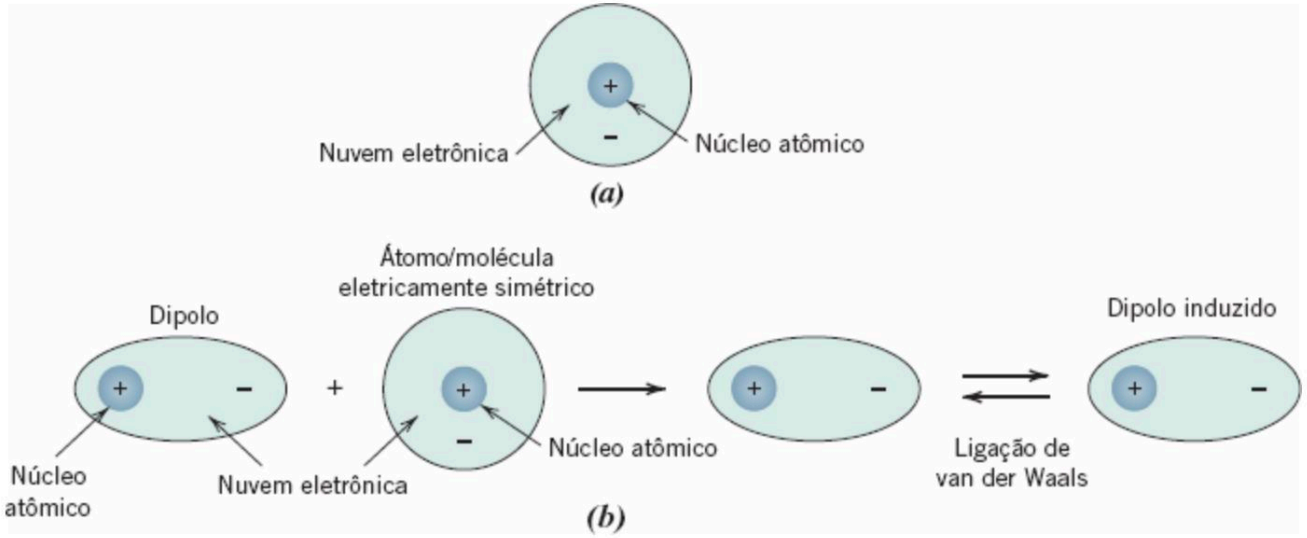
Ligações secundárias: dipolo



- Ocorrem quando moléculas plenamente satisfeitas quimicamente e apolares se aproximam.
- Ocorrem distorções na distribuição eletrônica e surgem momentaneamente momentos de dipolos elétricos no seu interior.
- Sempre que surge em uma molécula surgem em suas vizinhas, em um processo de indução de dipolos
- Ligação ocorre por meio de ***forças de Van der Waals*.**

Ligações secundárias: dipolo

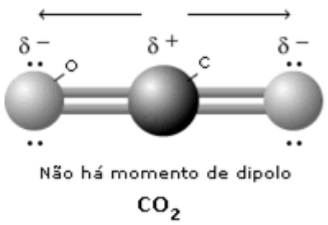
- Ocorrem quando moléculas plenamente satisfeitas quimicamente e apolares se aproximam.
- Ocorrem distorções na distribuição eletrônica e surgem momentaneamente momentos de dipolos elétricos no seu interior.
- Sempre que surge em uma molécula surgem em suas vizinhas, em um processo de indução de dipolos
- Ligação ocorre por meio de ***forças de Van der Waals*.**

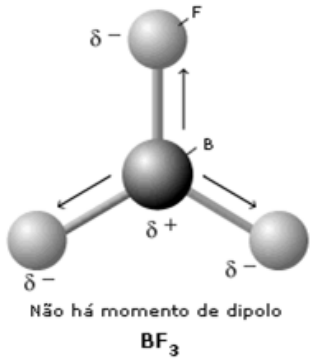


Polaridade das moléculas

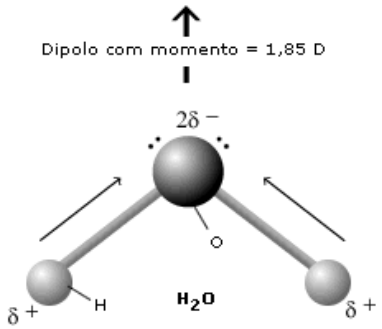
- Quando uma ligação covalente envolve 2 elementos diferentes, pode ser que a distribuição do par de elétrons compartilhado não seja exatamente 50%-50% para cada átomo, criando um momento de dipolo elétrico associado a essa ligação.
- No caso das moléculas apolares, mesmo que as ligações gerem dipolos, a estrutura da molécula é perfeitamente simétrica, e a soma dos dipolos individuais se anulam.

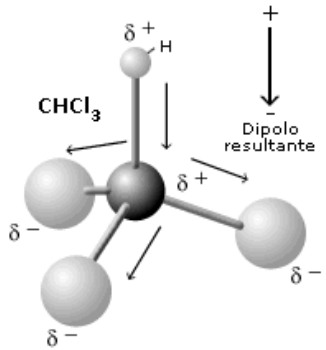
Apolares



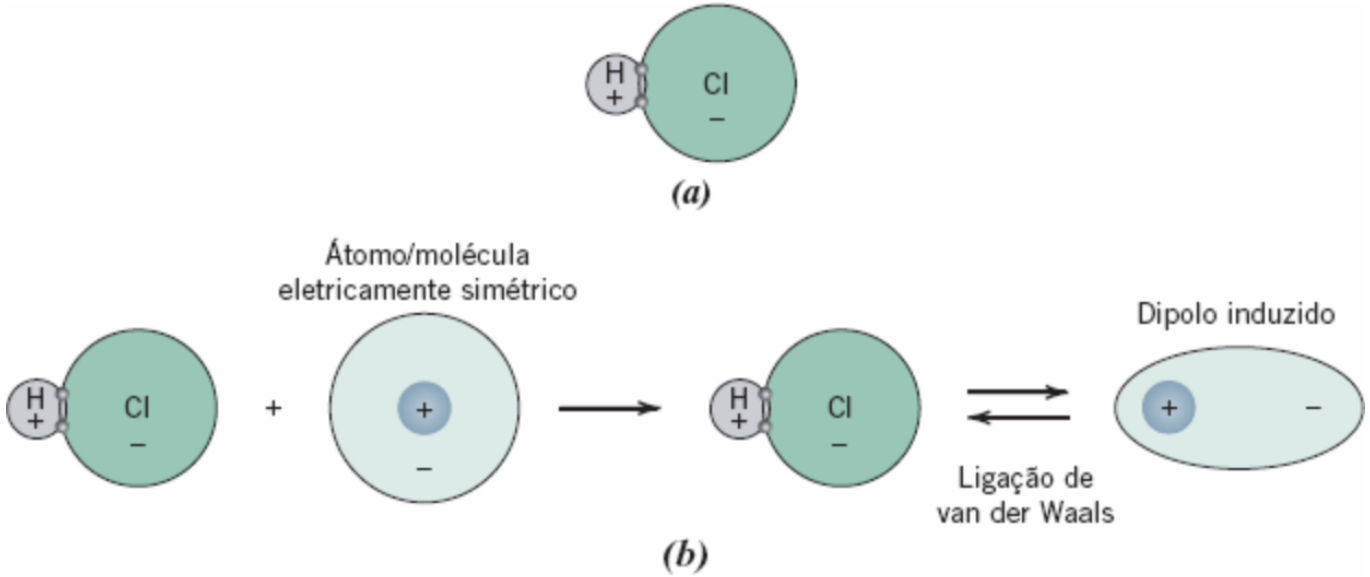


Polares





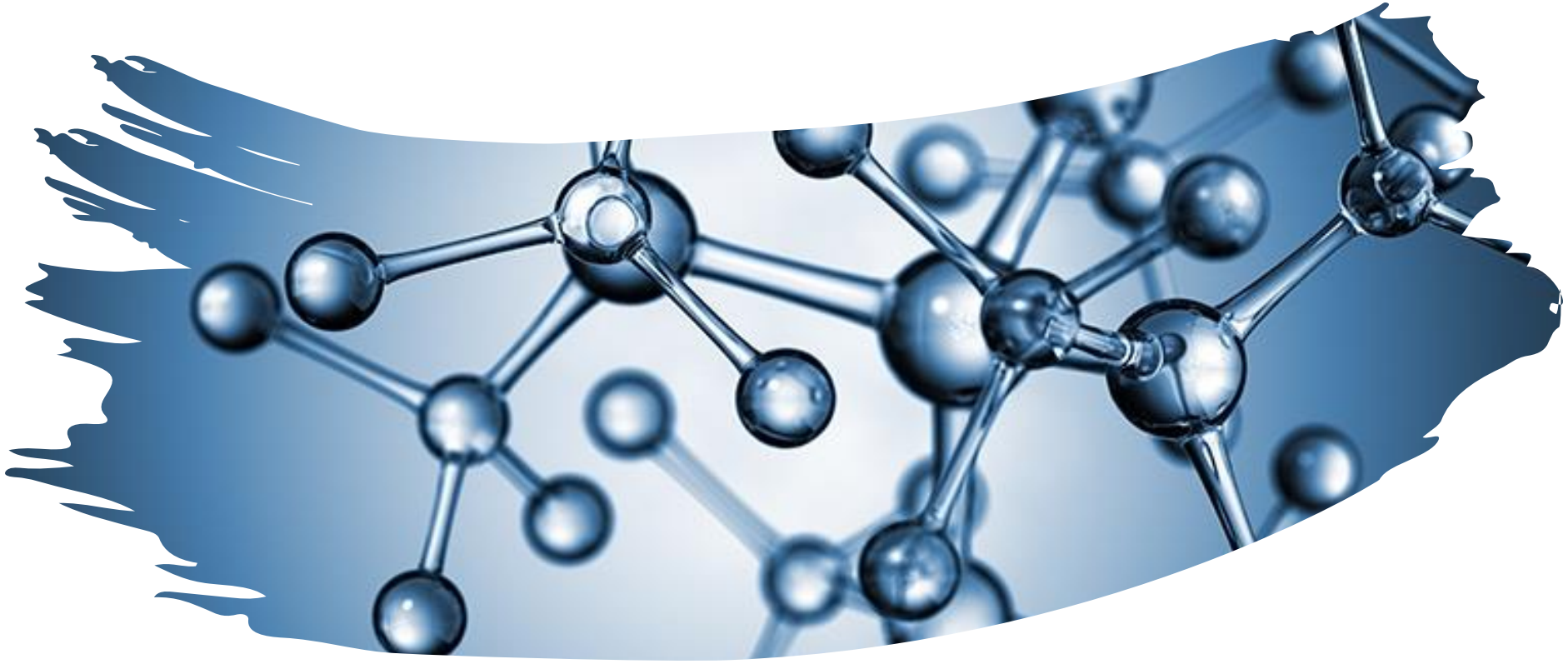
Ligações secundárias: dipolo/ligação de H

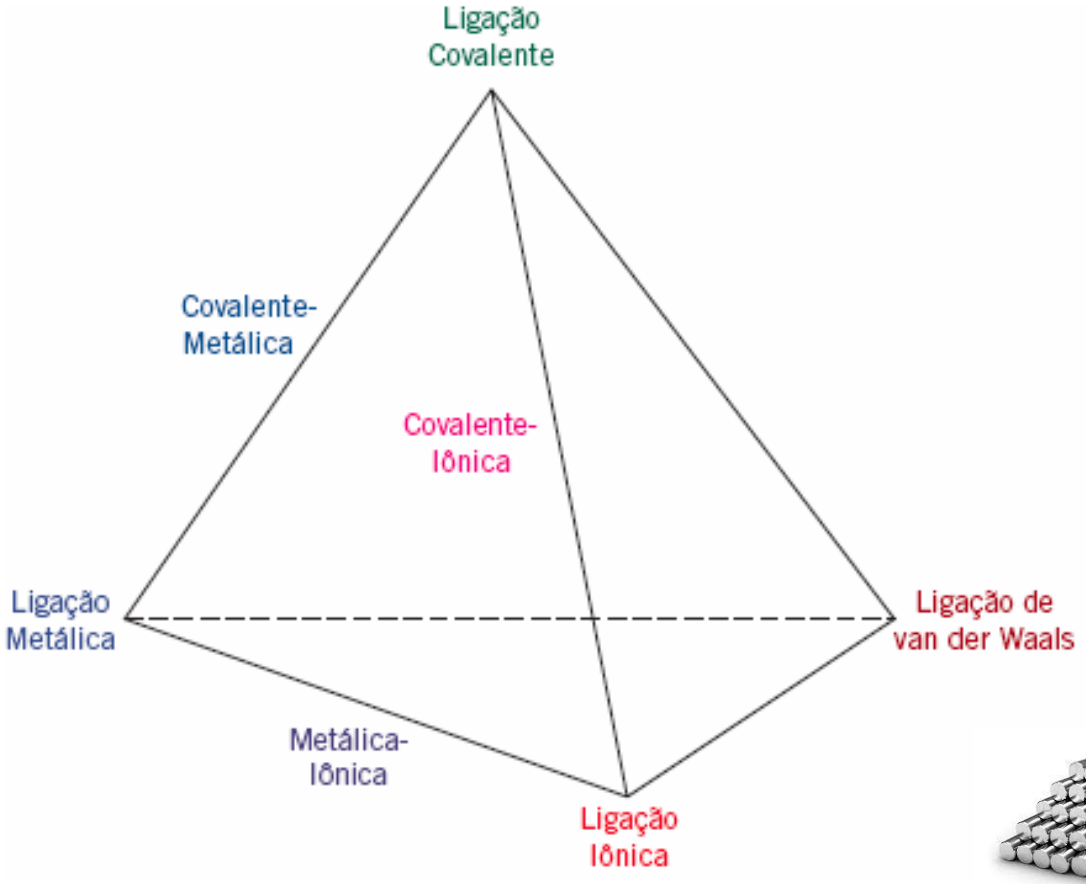
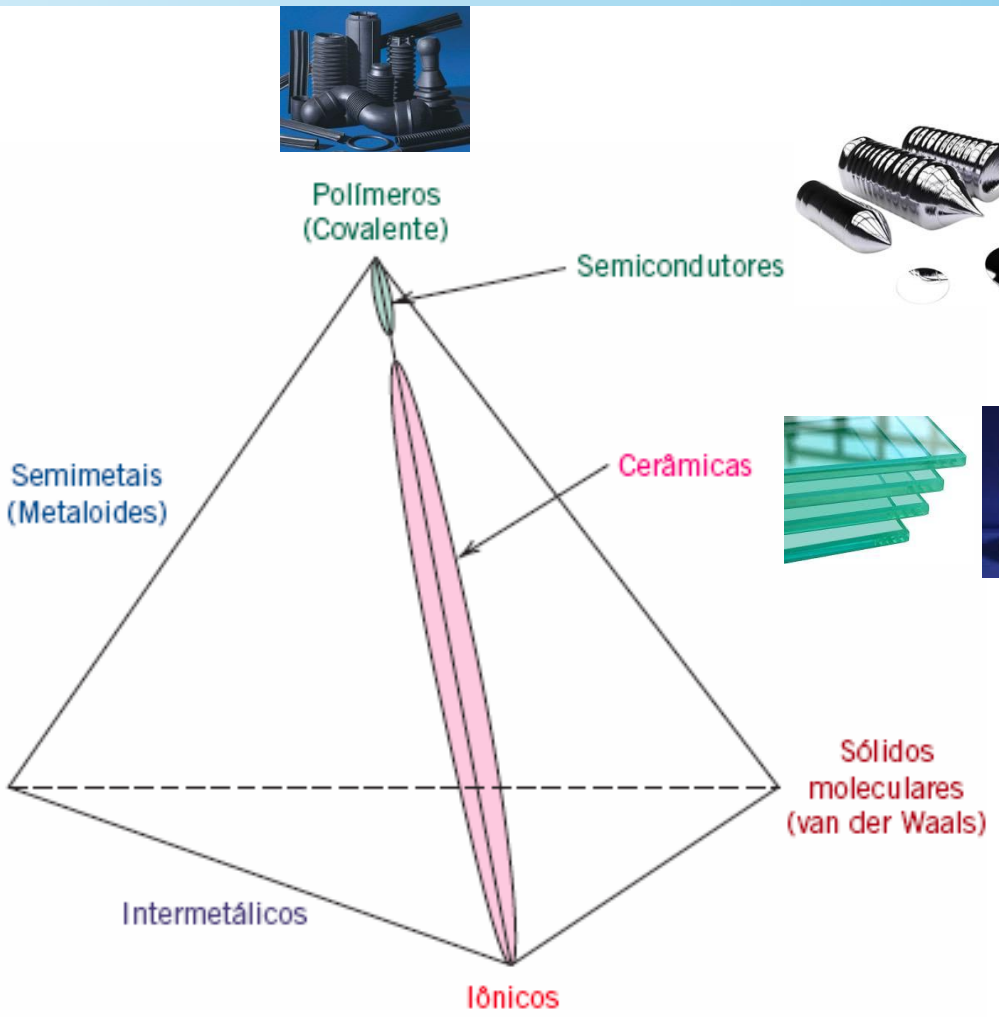


- Moléculas polares já possuem naturalmente, associadas a si, dipolos elétricos, e a interação resultante é chamada de ligação por dipolos permanentes.
- Quando na ligação entre dipolos permanentes é um átomo de hidrogênio que compõe uma extremidade do dipolo, a ligação resultante recebe o nome de **ligação de hidrogênio.**

Energia de Ligação x Ponto de Fusão

Material	Tipo de Ligação	Energia de ligação (KJ/mol)	Ponto de fusão (ºC)
Ar	Dipolos flutuantes	**7,7**	**-189**
NH3	Dipolos permanentes	**35**	**-78**
H2O	Dipolos permanentes	**51**	**0**
Mg	Metálica	**145**	**650**
NaCl	Iônica	**640**	**801**
Fe	Metálica	**406**	**1538**
MgO	Iônica	**1000**	**2800**



4. Caráter predominante da ligação química de um material

Caráter predominante da ligação química de um material