

ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS I

Aula 1.2

Conteúdo: Estrutura Atômica e Ligações.

Objetivos Educacionais

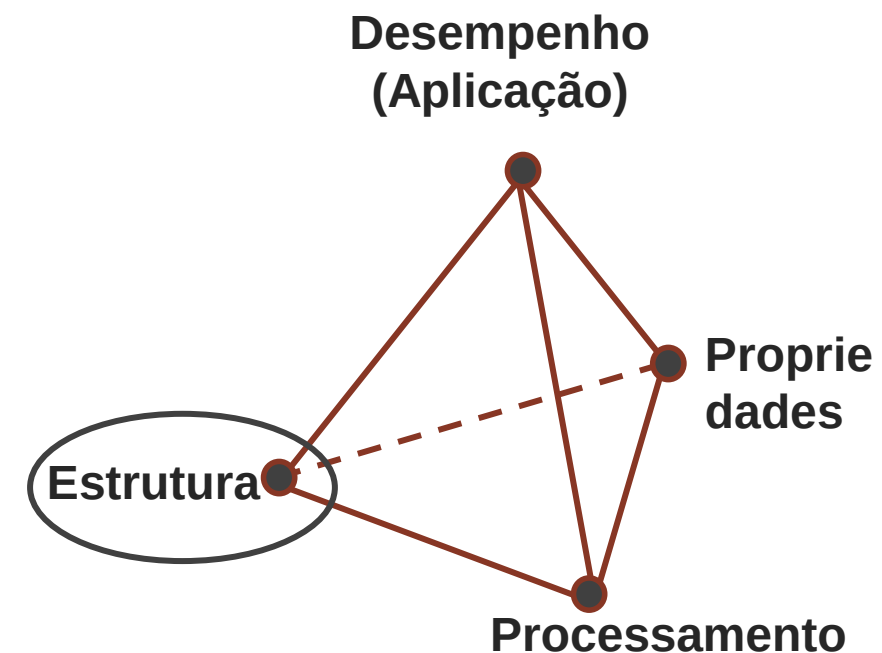
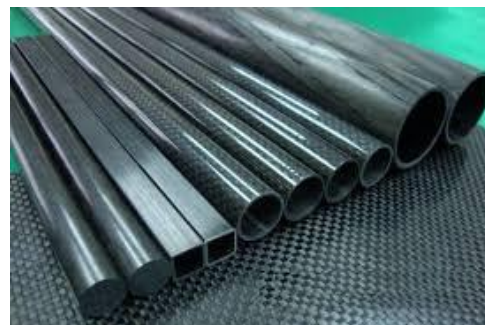
- Saber identificar os modelos atômicos apresentados e as principais diferenças entre eles.
- Saber diferenciar os principais tipos de ligação primária e secundária que se formam nos materiais sólidos.
- Compreender a importância que o tipo e característica de determinada ligação química causa nas propriedades dos materiais sólidos.

Estrutura atômica e ligações

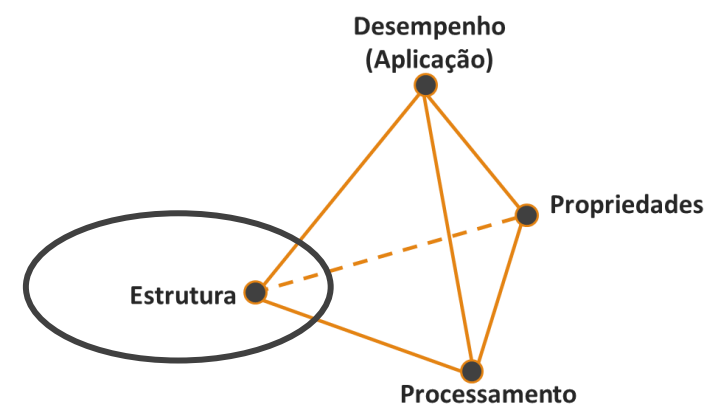
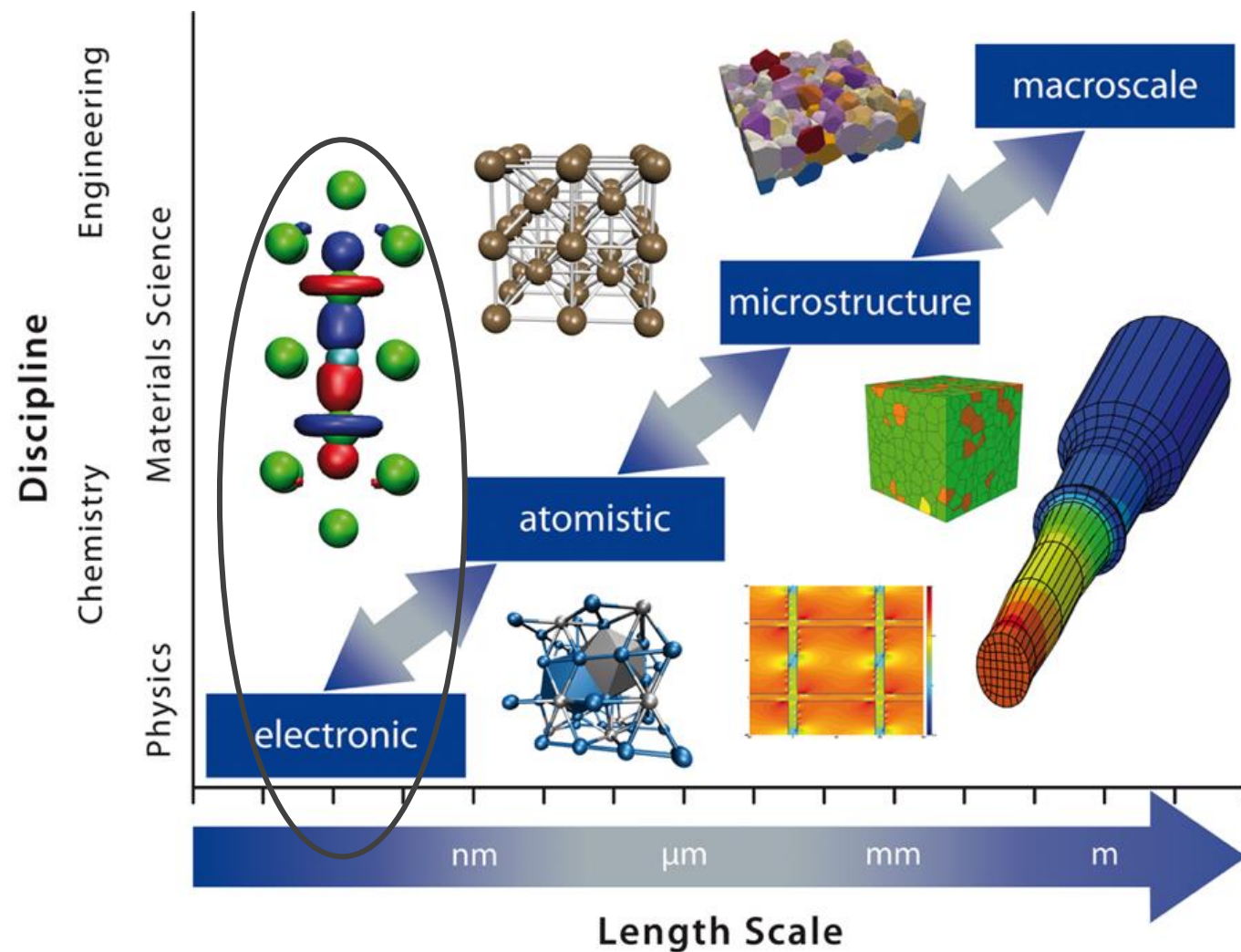
Materiais de Engenharia = Sólidos



Ligação química = Coesão !!!!!!!



Escalas em um Material



Estrutura atômica e ligações interatômicas

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

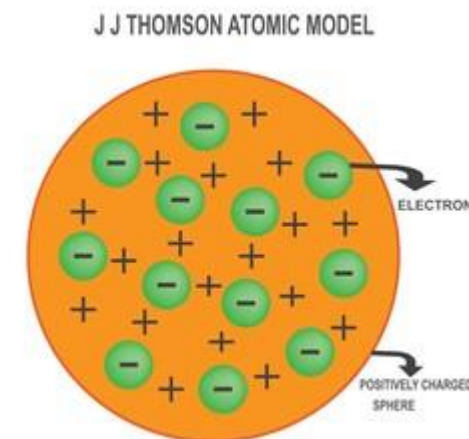
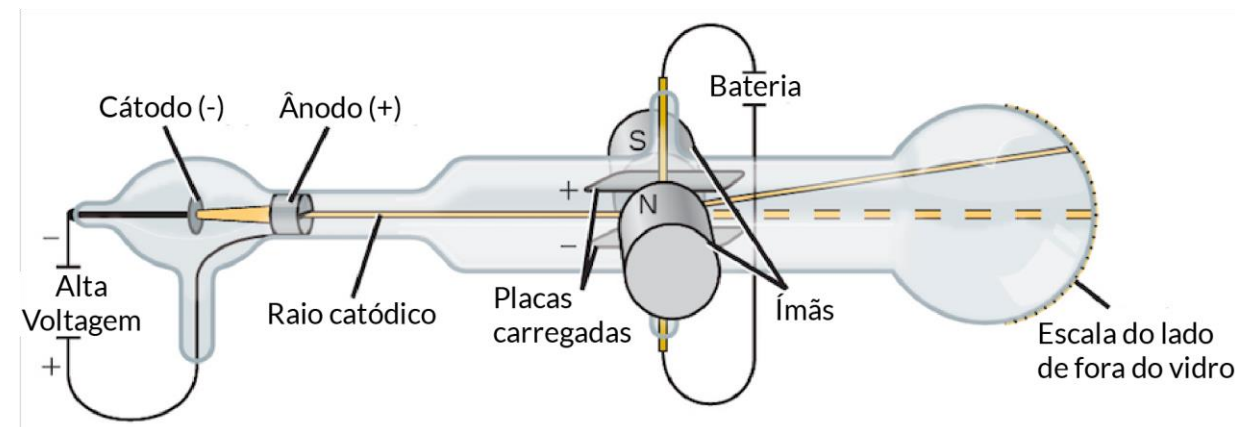
Natureza Elétrica da Matéria

- Primeiros indícios relativos à natureza da eletricidade e à estrutura elétrica dos átomos foram obtidos em 1833, nos experimentos de Faraday sobre a eletrólise. Ele verificou que:
 - 1) Uma dada quantidade de eletricidade sempre depositará uma mesma massa de uma determinada substância em um eletrodo.
 - 2) As massas das várias substâncias depositadas em um eletrodo por uma quantidade definida de eletricidade são proporcionais aos pesos equivalentes das mesmas.

As implicações desses resultados são que, se um número definido de átomos se combina com uma quantidade definida de eletricidade, parece razoável supor que a própria eletricidade seja constituída de partículas.

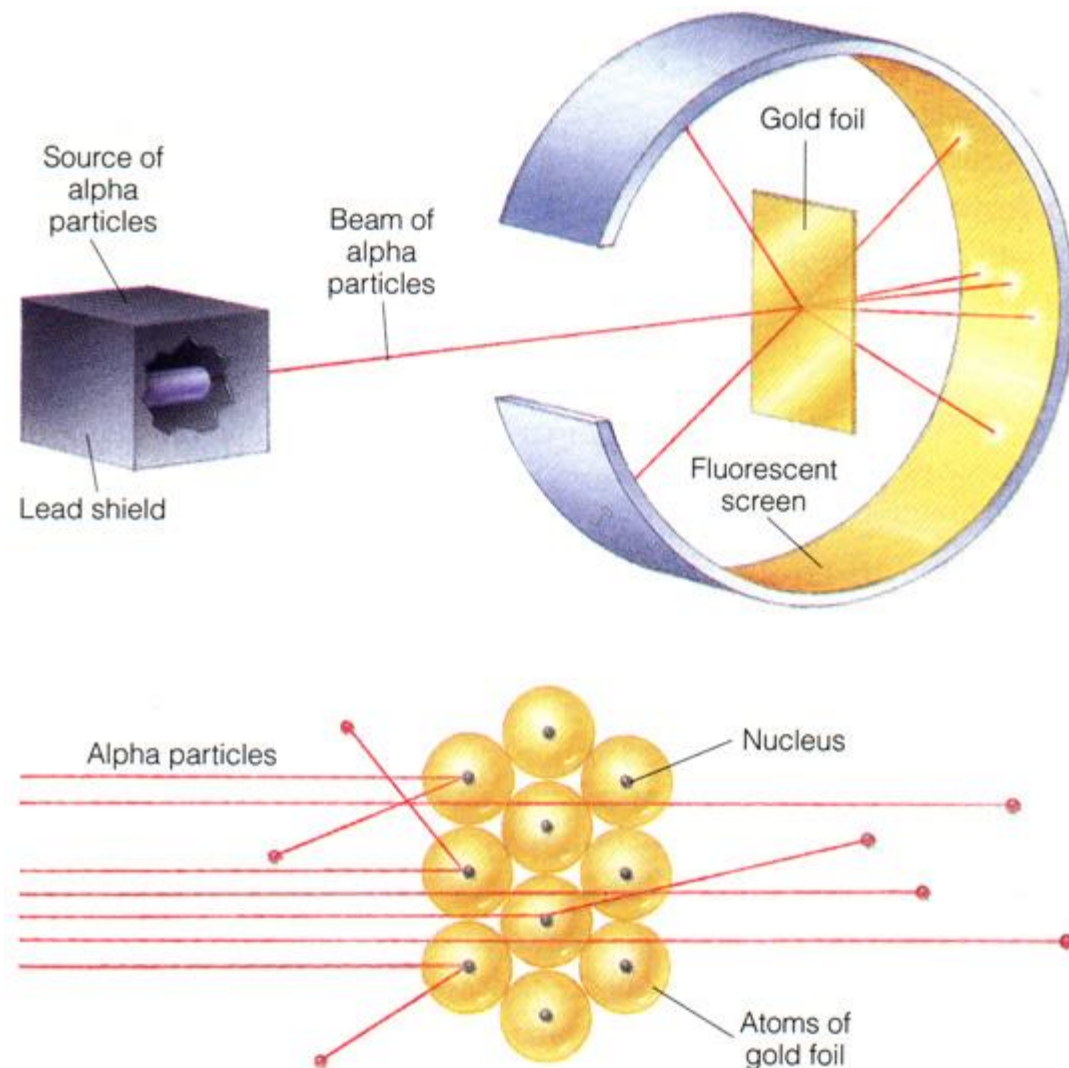
Natureza Elétrica da Matéria

- Em 1897 J.J. Thomson mostrou que quando raios catódicos são desviados de modo a se chocarem com um eletrômetro, o instrumento acusa carga negativa.
- Mostrou também que esses raios podiam ser desviados pela ação de um campo elétrico.
- Surgiu a primeira evidência que esses raios catódicos seriam cargas de eletricidade, carregadas por partículas (os elétrons).



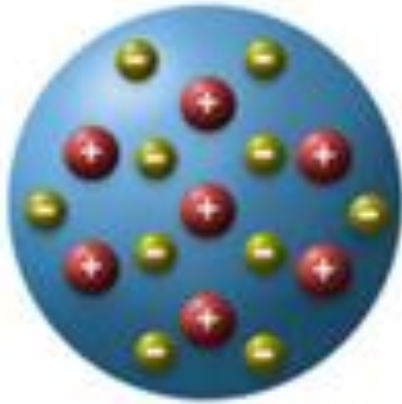
Experimento de Rutherford

- Experimento permitiu uma indicação qualitativa da relação entre tamanho e carga do núcleo atômico em relação ao elétron.
- Partículas “alfa” (íons He^{2+}), são muito mais pesados que o elétron. Constatou-se que a maior parte das partículas passava direto pela folha de ouro enquanto algumas sofriam desvios maiores.
- A carga positiva deveria estar concentrada em um núcleo pequeno e pesado. Ela era a responsável pela parte das partículas que sofriam desvios.

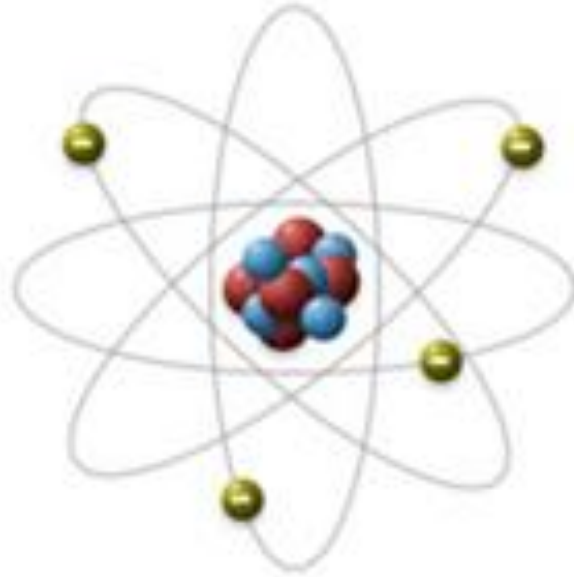




Dalton, 1803



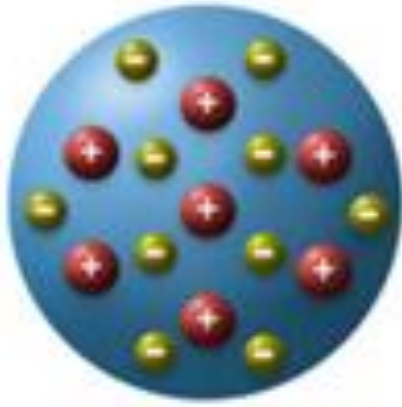
Thomson, 1897



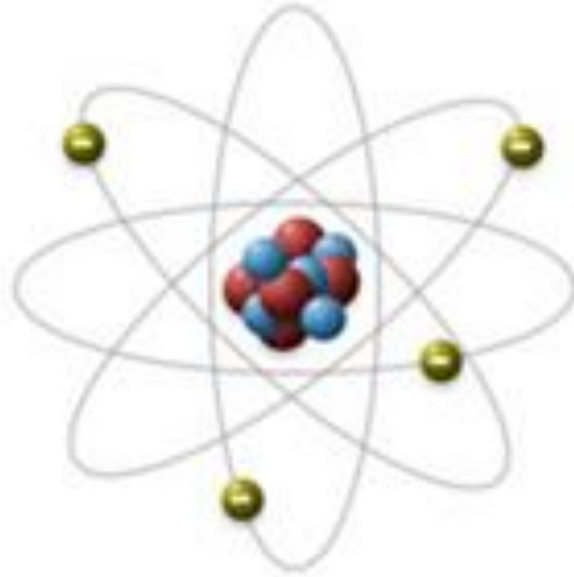
Rutherford, 1911



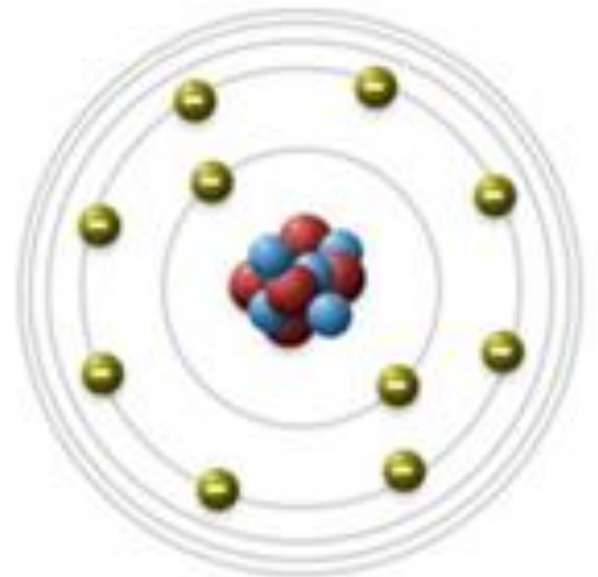
Dalton, 1803



Thomson, 1897



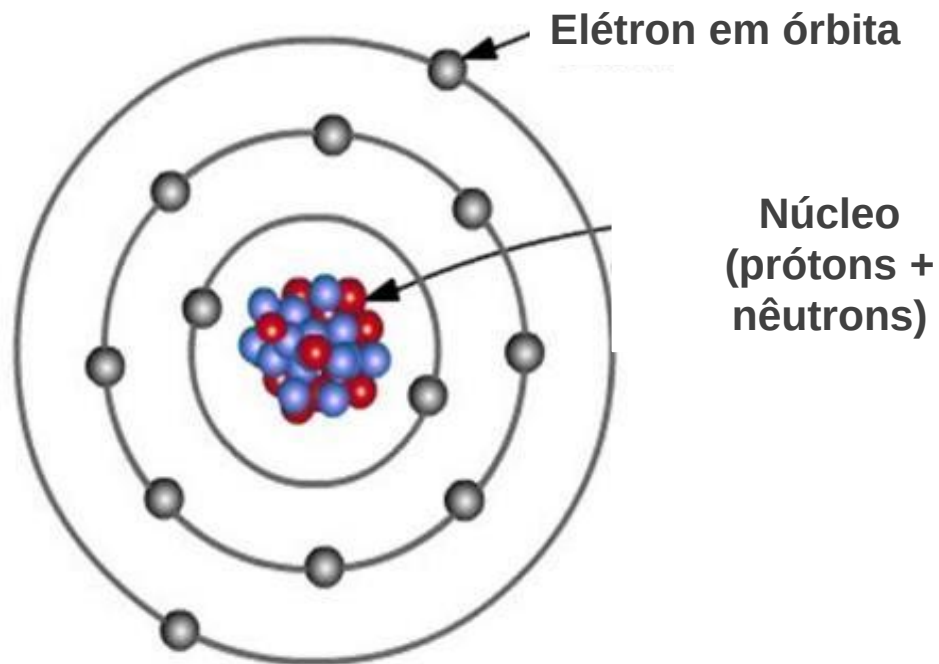
Rutherford, 1911



Bohr, 1913

Estrutura atômica

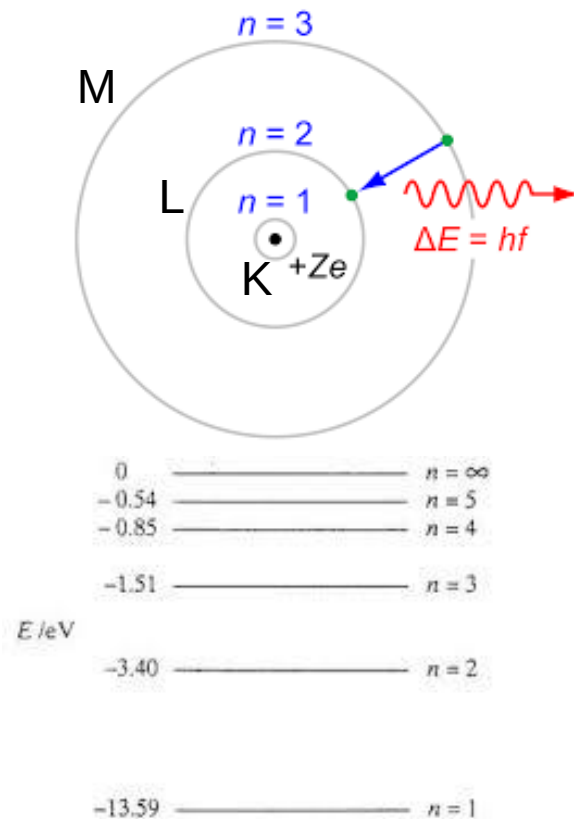
○ Modelo atômico de Bohr



- Nêutrons, Prótons (+) e Elétrons (-).
- módulo da carga P = módulo da carga elétron = $1,602 \times 10^{-19}$ C.
- O número de prótons = número atômico (**Z**) define o elemento químico
- Elétrons ficam em orbitais devido interações eletrostáticas
- Orbitas estáveis com energia determinada
- Nesse modelo, a posição do elétron é bem definida e eles ocupam orbitais circulares ao redor do núcleo (o que não é verdade).

Níveis de Energia

○ Modelo atômico de Bohr



Esquema de energias permitidas para o único elétron de um átomo de hidrogênio

- A energia dos elétrons são quantizadas (valores discretos).
- Quando um e^- muda de órbita, ele varia sua energia potencial total absorvendo ou emitindo radiação eletromagnética (fótons).
- Os níveis de energia que o elétron assume são fixos (saltos quânticos).
- Relação de **Einstein**:

$$h \cdot f = |\Delta E| = E_{final} - E_{inicial}$$

h = constante de **Plank** = $6,626 \times 10^{-34}$ J.s

f = frequência do fóton

Princípios da Mecânica Quântica

- Princípio da incerteza de **Heisenberg**: Esse princípio afirma que não se poder medir, simultaneamente, o momento ($p = \text{velocidade} \times \text{massa}$) e a posição (x) de um elétron (**partícula**) com precisão absoluta. Elétrons estão **delocalizados** – Ligações químicas são definidas por regiões de alta probabilidade do elétron estar

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

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

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

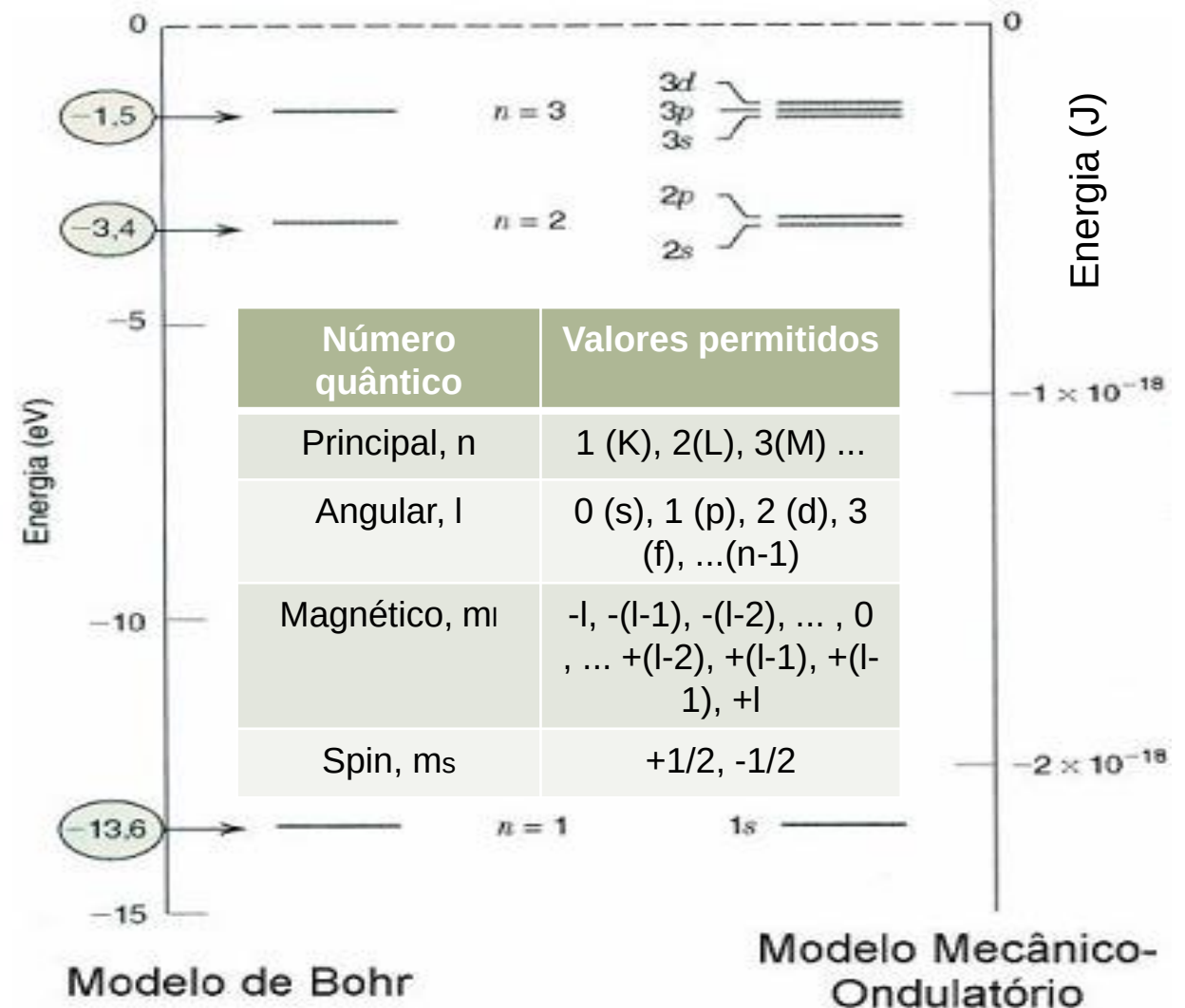
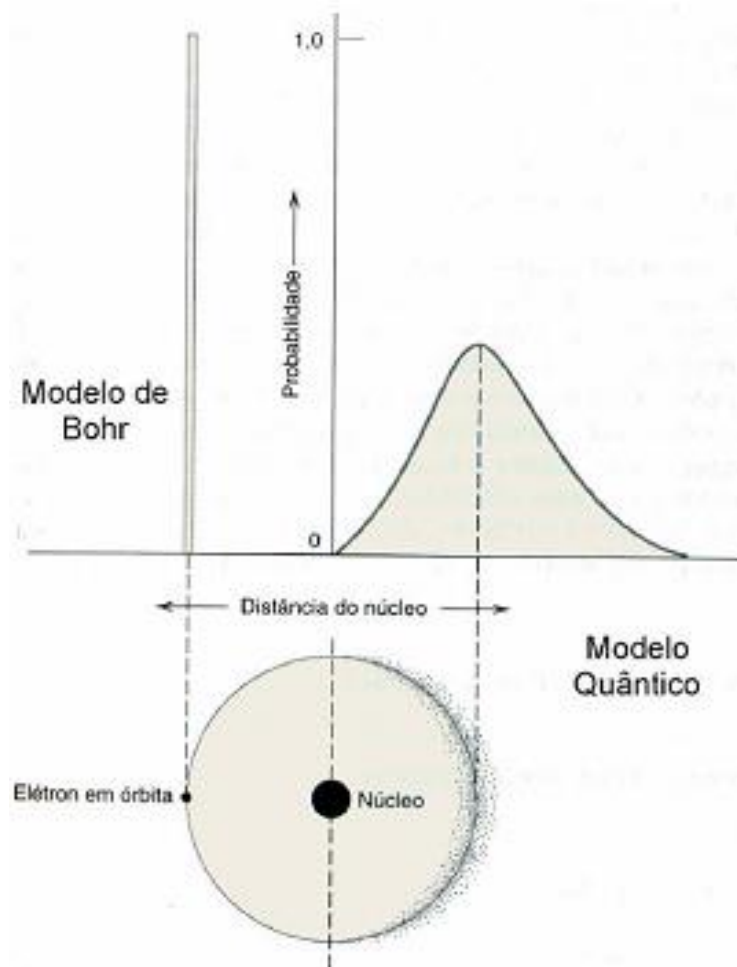
Princípios da Mecânica Quântica

- A teoria da mecânica quântica explica o comportamento ondulatório das partículas. Sua equação fundamental é:
- $\hat{H}\varphi_i = E_i\varphi_i$
- $\hat{H}$ é um operador matemático que é aplicado sobre as funções de onda φ_i , permitindo que valores de energia E_i associadas as partículas (descritas como ondas agora), sejam definidas.
- Definindo os valores de energia, E_i e as funções de onda φ_i , associadas as partículas (ex: elétrons), foi possível definir os valores de energia quantizados que os elétrons podem assumir, bem como os tipos de orbital formados pelos mesmos.

Equação de Schrödinger

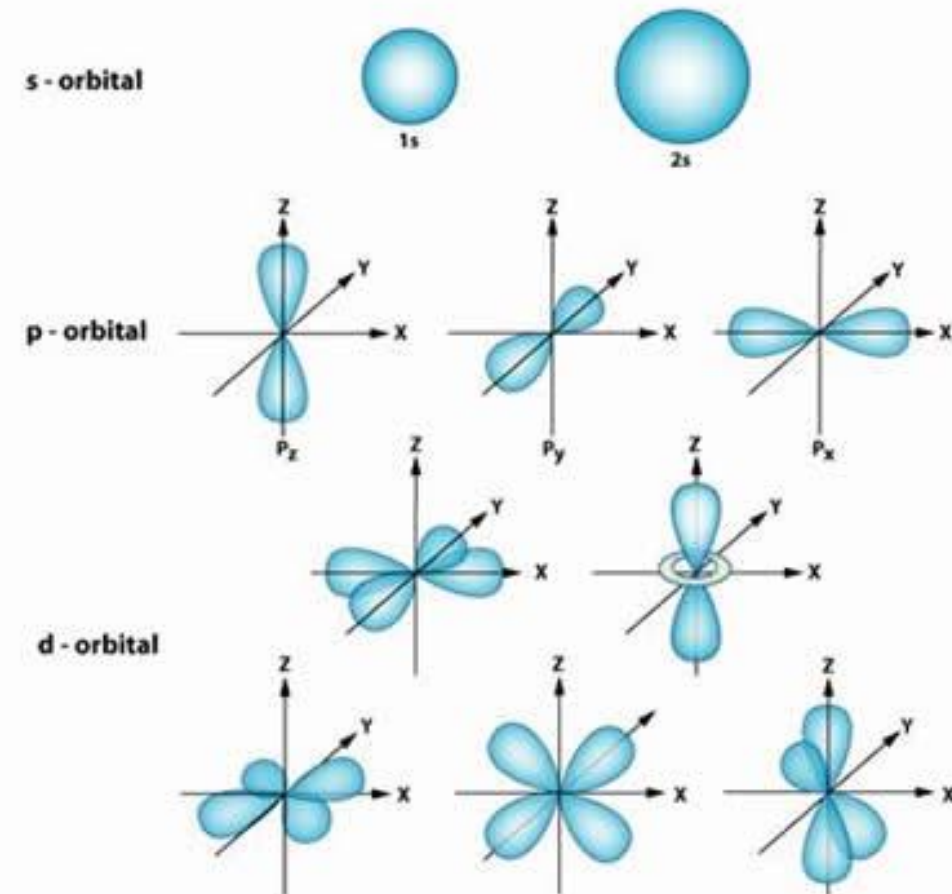
- A equação de **Schrödinger** pode ser desenvolvida a partir da equação do slide anterior. Nela, o operador $\hat{H}$ pode ser descrito como a soma da energia cinética “T” e da energia potencial “V” de uma partícula sendo descrita como onda.
- Uma das formas de se representar a equação de **Schrödinger** (em 1 dimensão) é:
- $$\frac{-h^2}{8\pi^2m} \frac{d^2\varphi}{dx^2} + V\varphi = E\varphi$$
- As soluções dessa equação, por exemplo para descrever o átomo de hidrogênio, permitem determinar os valores de E (permitidos) bem como a função de onda φ
- O valor de $|\varphi^2|$ permite calcular a probabilidade de encontrarmos uma partícula em um determinado local do espaço (permite calcular a geometria dos orbitais eletrônicos) → surge o conceito de nuvem eletrônica ao redor do núcleo.

Delocalização de um Elétron



Orbitais Atômicos

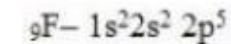
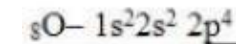
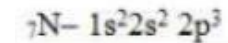
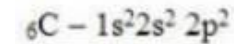
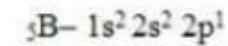
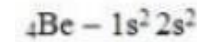
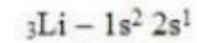
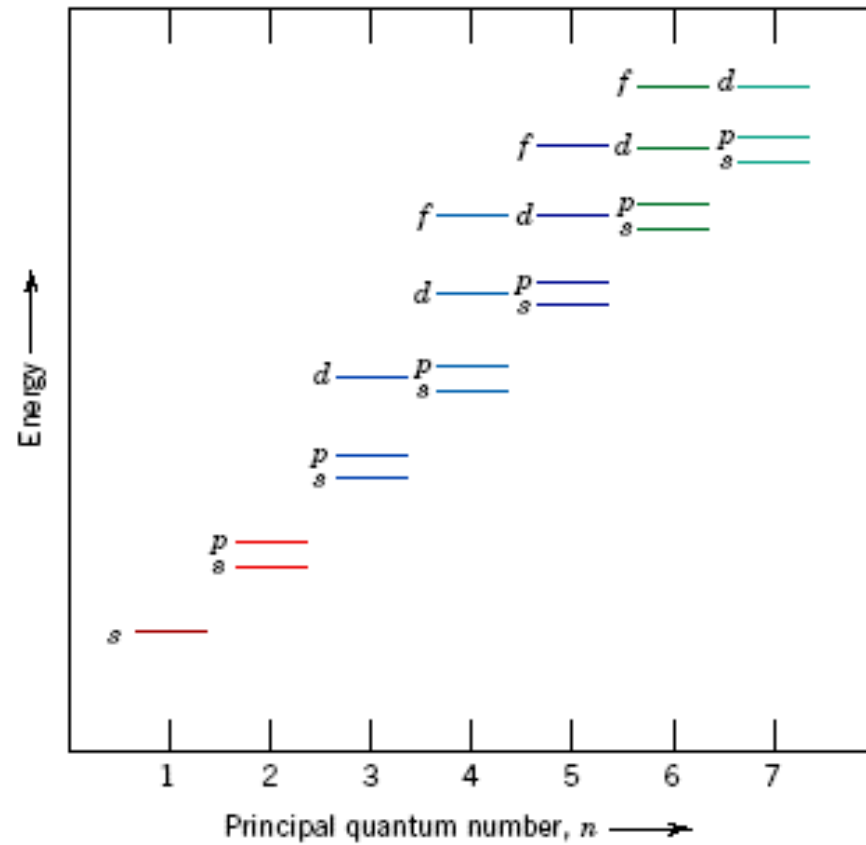
n	l	Orbital	m_l	m_s	Número de Combinações
1	0	1s	0	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	2
2	0	2s	0	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	2
2	1	2p	+1, 0, -1	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	6
3	0	3s	0	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	2
3	1	3p	+1, 0, -1	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	6
3	2	3d	+2, +1, 0, -1, -2	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$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



Princípio da Exclusão de **Pauli**

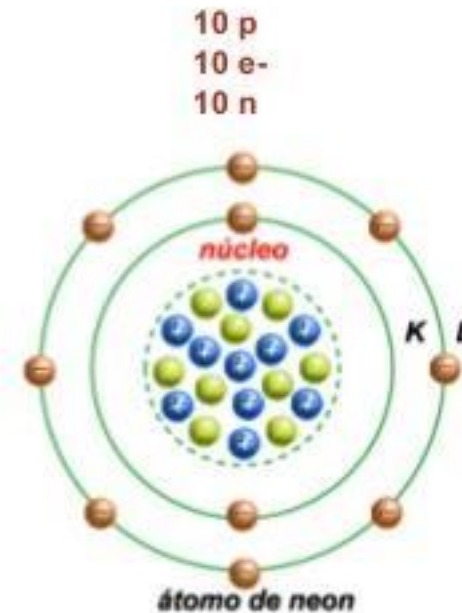
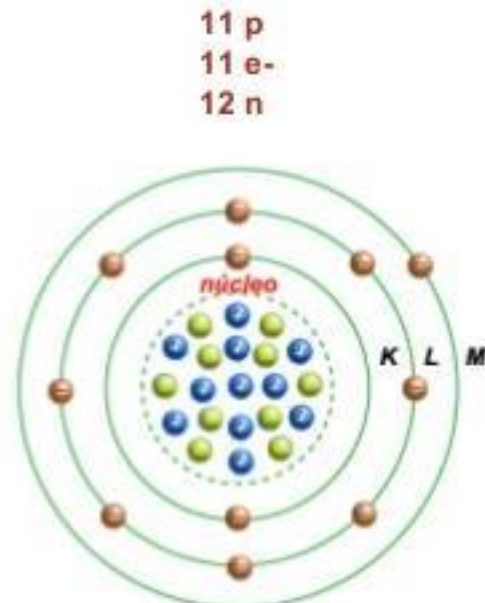
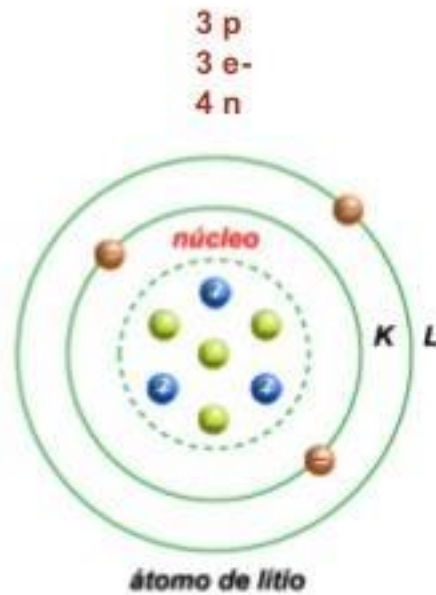
Segundo esse princípio, nenhum elétron em um átomo pode ter os mesmos 4 números quânticos

Distribuição Eletrônica



Estado fundamental e elétron de valência

No estado fundamental todo átomo é neutro (sem carga) : $p = e^-$



Configuração eletrônica na Tabela periódica

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

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.

Eletronegatividade

H 2,1																	He
Li 1,0	Be 1,6											B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0	Ne
Na 0,9	Mg 1,2											Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0	Ar
K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,3	Ti 1,5	V 1,6	Cr 1,6	Mn 1,5	Fe 1,8	Co 1,9	Ni 1,9	Cu 1,9	Zn 1,6	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8	Kr
Rb 0,8	Sr 1,0	Y 1,2	Zr 1,4	Nb 1,6	Mo 1,8	Tc 1,9	Ru 2,2	Rh 2,2	Pd 2,2	Ag 1,9	Cd 1,7	In 1,7	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	I 2,5	Xe
Cs 0,7	Ba 0,9	La 1,0	Hf 1,3	Ta 1,5	W 1,7	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,2	Pt 2,2	Au 2,4	Hg 1,9	Tl 1,8	Pb 1,9	Bi 1,9	Po 2,0	At 2,1	Rn



- Escala varia de **0,7** a **4,0**.
- Grande diferenças de eletronegatividade entre dois átomos podem levá-los a interagir trocando elétrons, levando a formação simultânea de cátions e ânions.

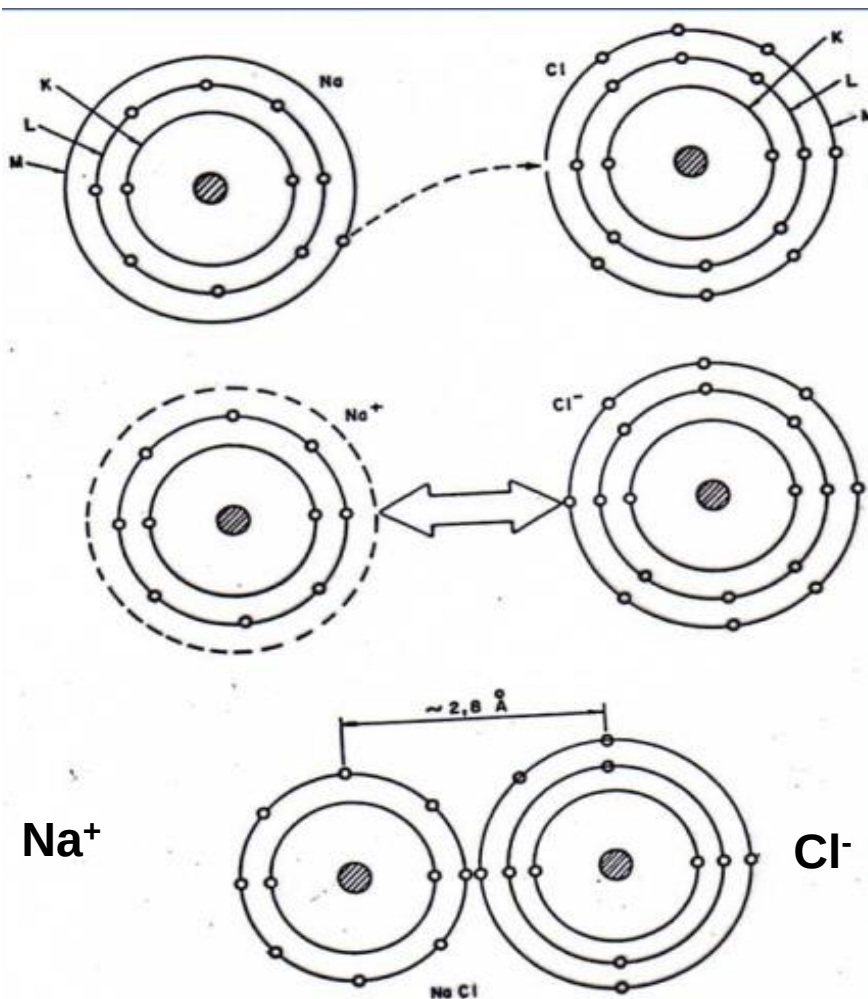
Tipos de ligações químicas presentes nos sólidos

- **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



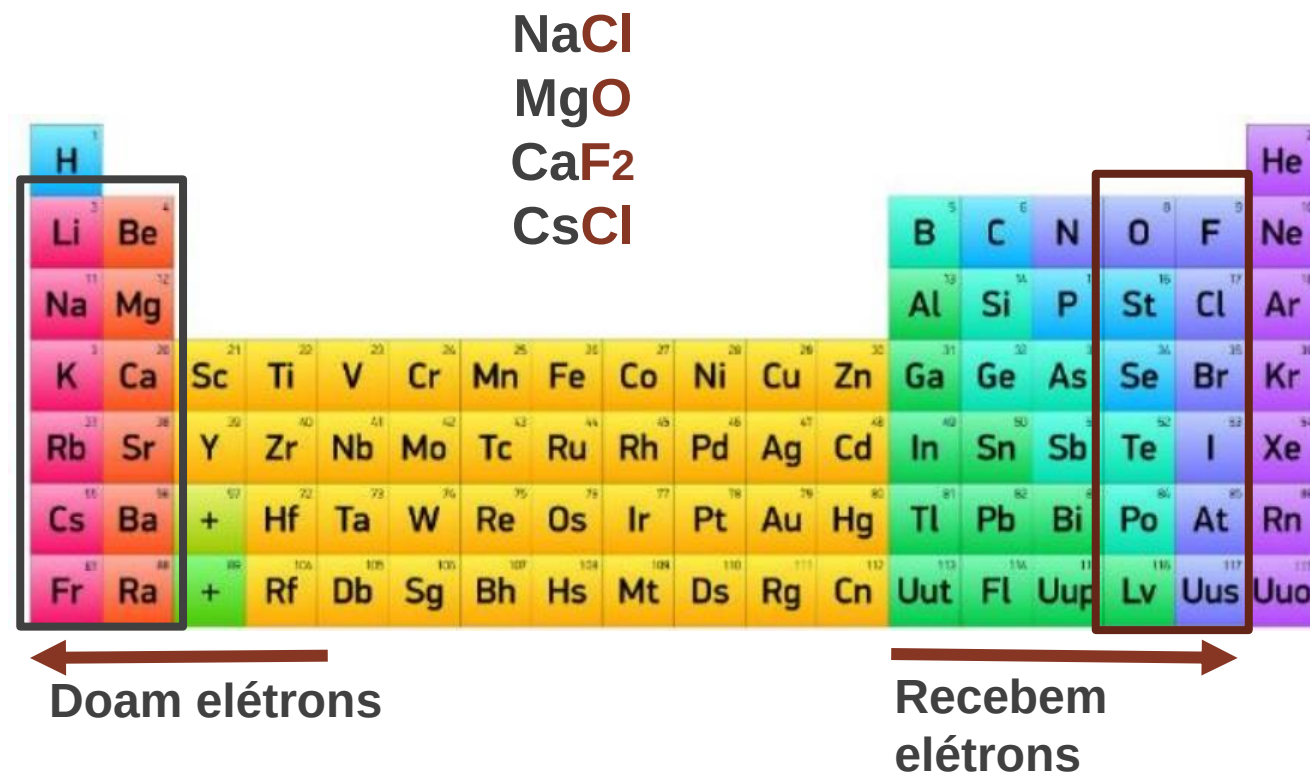
- Elétrons de valência são transferidos de um átomo para outro.
- Os e⁻ de valência são transferidos de um átomo **eletropositivo** para um **eletronegativo**, formando um **cátion** e um **ânion**, respectivamente.
- Na forma de íons, os átomos adquirem configurações eletrônicas mais estáveis.
- A natureza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

Ligação Iônica

Eletronegatividade																		He
H 2,1																	Ne	
Li 1,0	Be 1,6											B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0	Ar	
Na 0,9	Mg 1,2											Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0	Kr	
K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,3	Ti 1,5	V 1,6	Cr 1,6	Mn 1,5	Fe 1,8	Co 1,9	Ni 1,9	Cu 1,9	Zn 1,6	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8	Xe	
Rb 0,8	Sr 1,0	Y 1,2	Zr 1,4	Nb 1,6	Mo 1,8	Tc 1,9	Ru 2,2	Rh 2,2	Pd 2,2	Ag 1,9	Cd 1,7	In 1,7	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	I 2,5	Rn	
Cs 0,7	Ba 0,9	La 1,0	Hf 1,3	Ta 1,5	W 1,7	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,2	Pt 2,2	Au 2,4	Hg 1,9	Tl 1,8	Pb 1,9	Bi 1,9	Po 2,0	At 2,1		

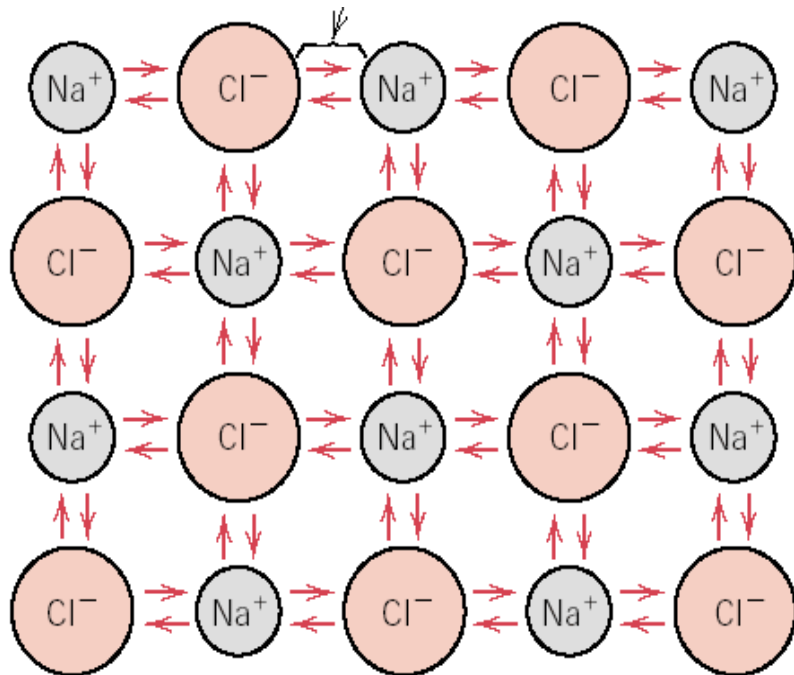


Compostos Iônicos

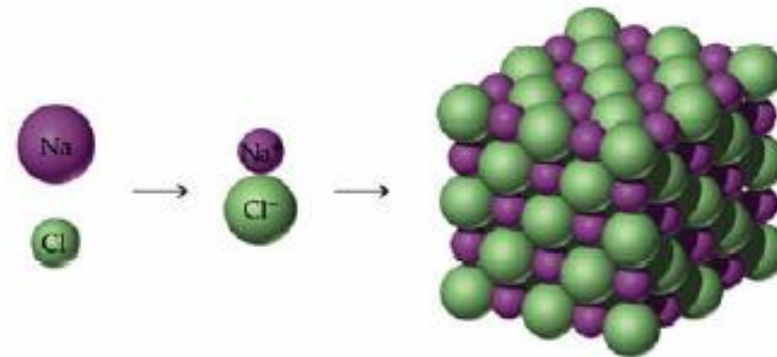


Características da Ligação Iônica

**Força coulombiana
(atração de cátions e ânions)**



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



$$R_{\text{Na}} = 0,186 \text{ nm} \longrightarrow R_{\text{Na}^+} = 0,095 \text{ nm}$$

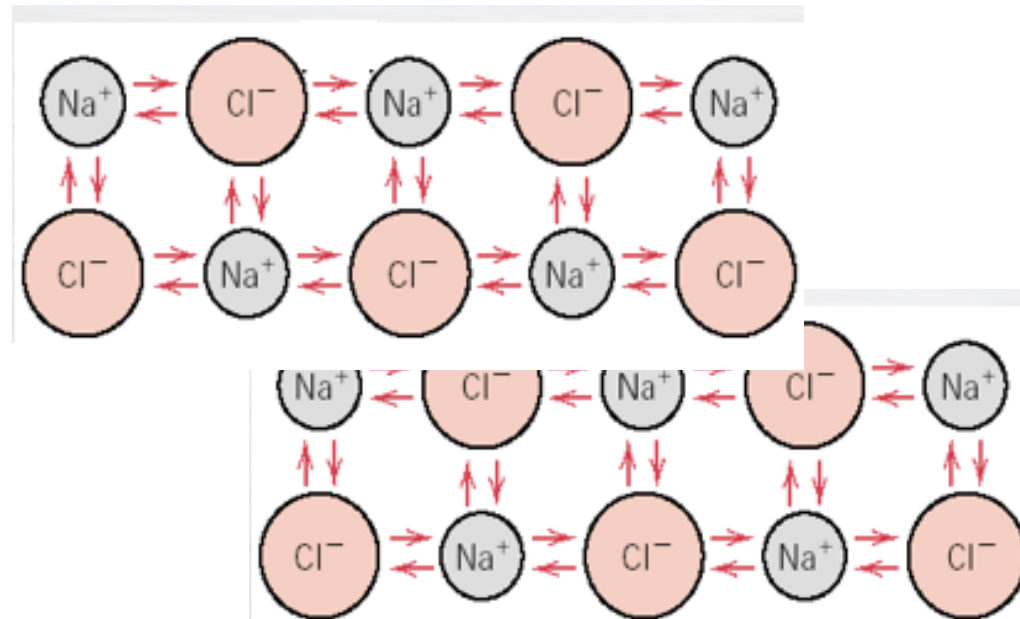
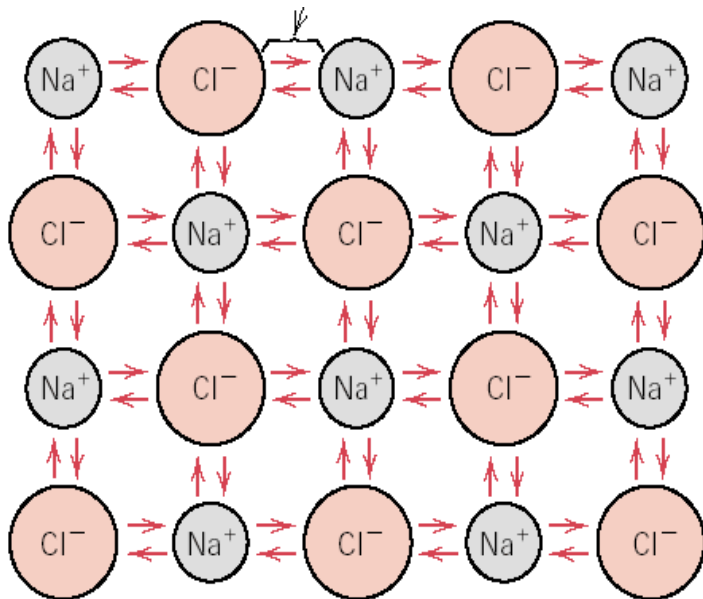
$$R_{\text{Cl}} = 0,107 \text{ nm} \longrightarrow R_{\text{Cl}^-} = 0,181 \text{ nm}$$

Raio "metálico"

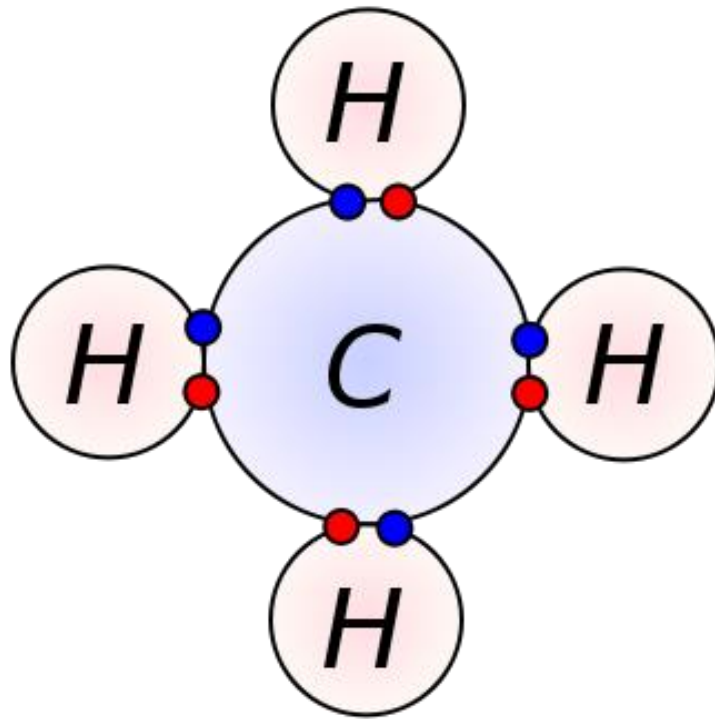
Raio iônico

Fragilidade de Cerâmicas

- Mover camadas atômicas compromete a integridade do cristal
- Ideia simplista mas dá noção de por que as cerâmicas são frágeis



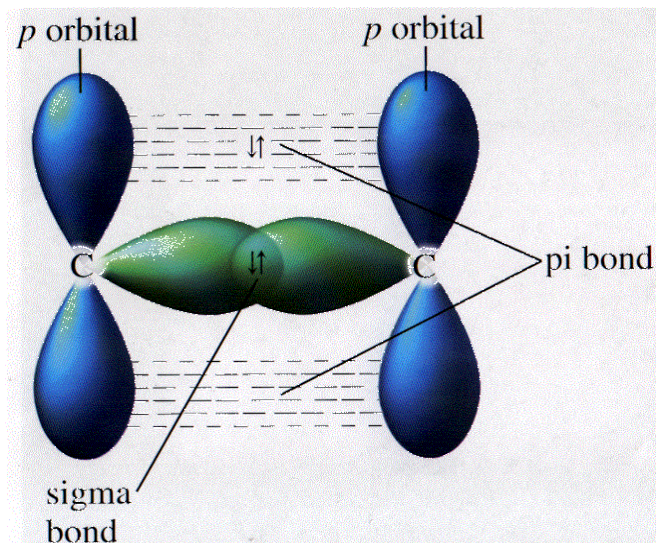
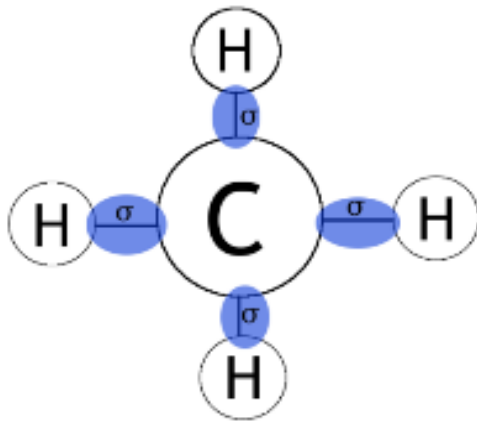
Ligação Covalente



- Electron from hydrogen
- Electron from carbon

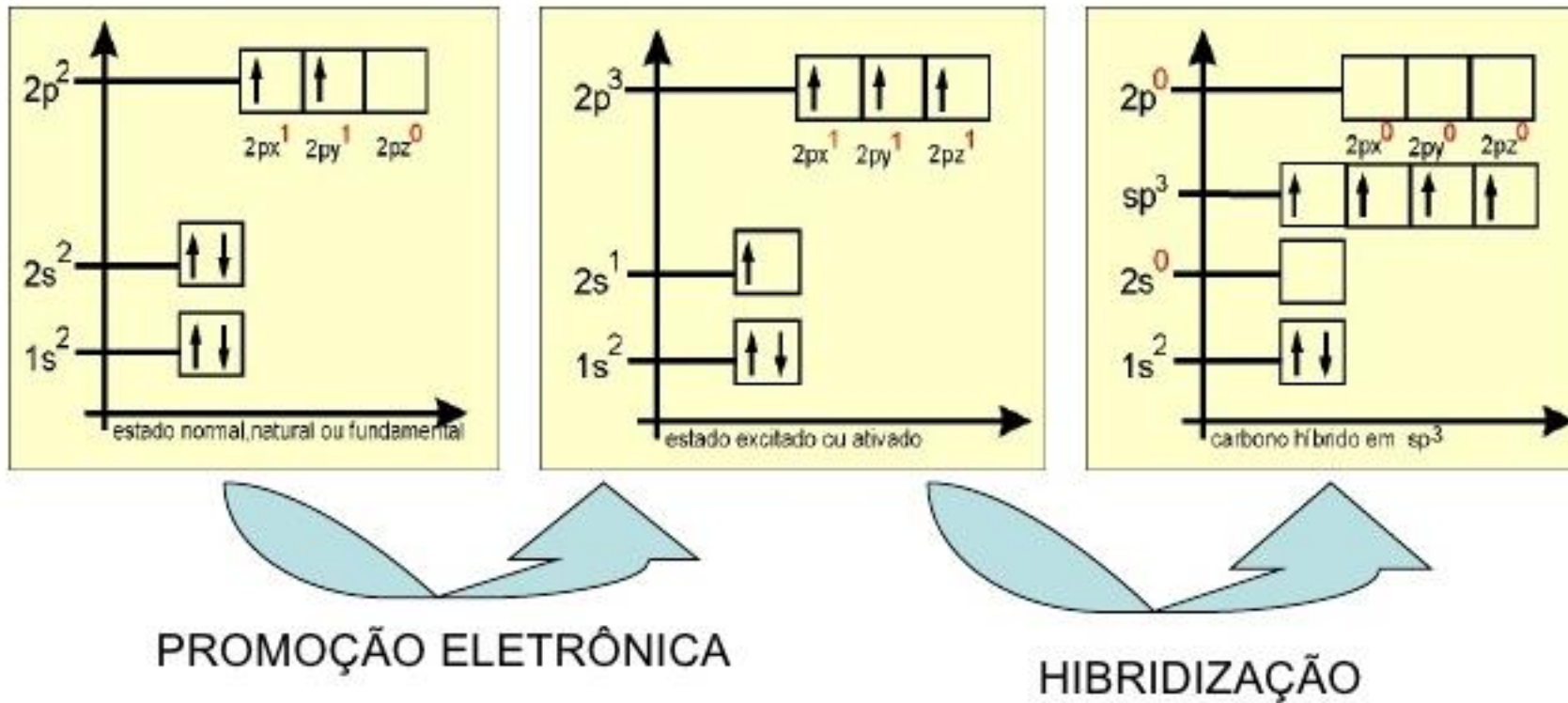
- A ligação covalente é resultado do compartilhamento de elétrons por dois átomos vizinhos com orbitais semipreenchidos.
- Podem ocorrer entre átomos de elementos químicos diferentes como de um mesmo elemento químico.
- **Ex: CH₄ e diamante (C)**

Características da Ligação Covalente

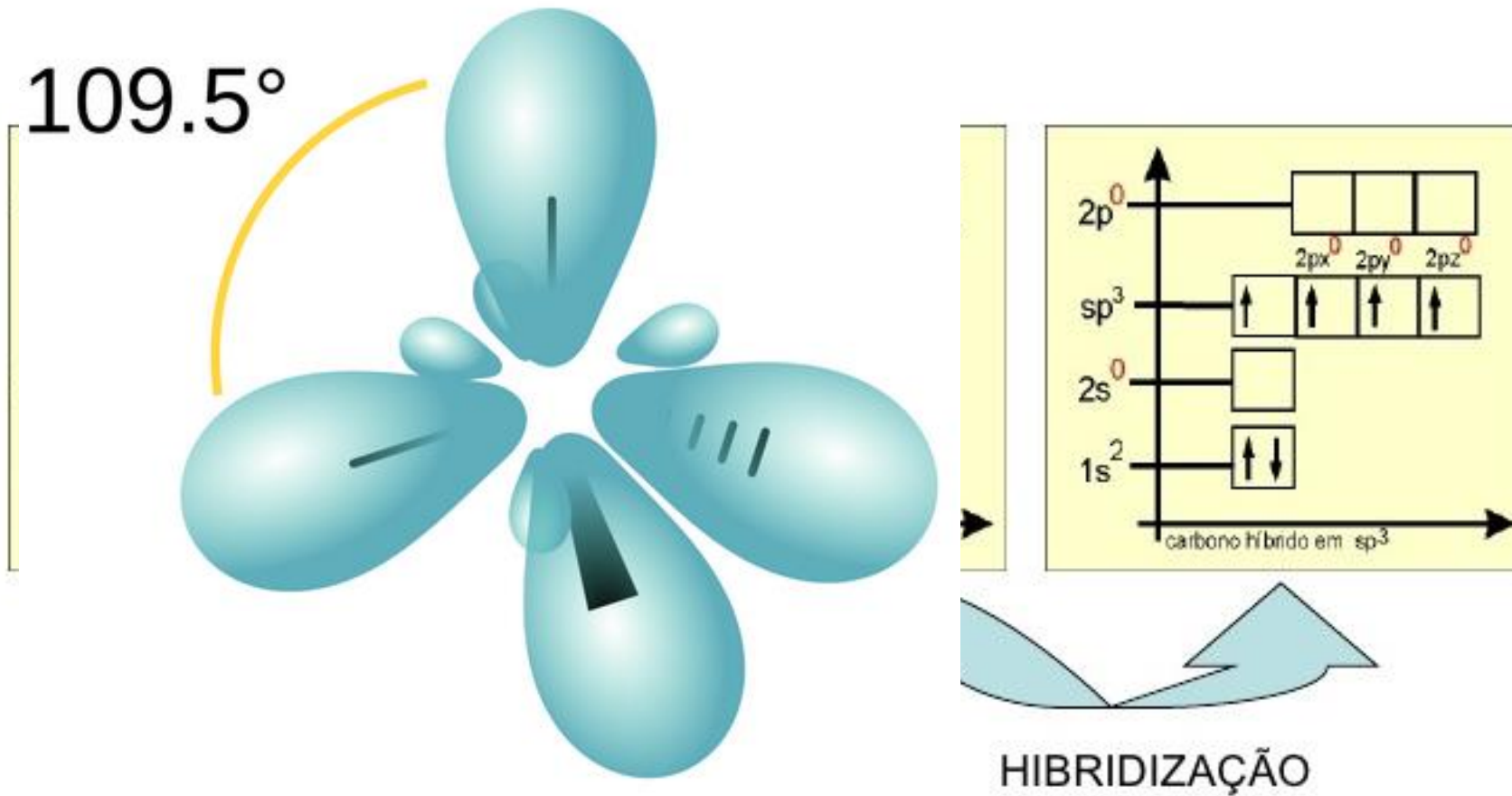


- Dependendo do número de orbitais semipreenchidos, poderá ocorrer ligações covalentes com um ou mais átomos. Mas também poderá ocorrer entre o mesmo par de átomos, mais de uma ligação covalente: **Ligações simples, dupla e tripla.**
- Normalmente as ligações covalentes são fortemente direcionais, porque, 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 do carbono

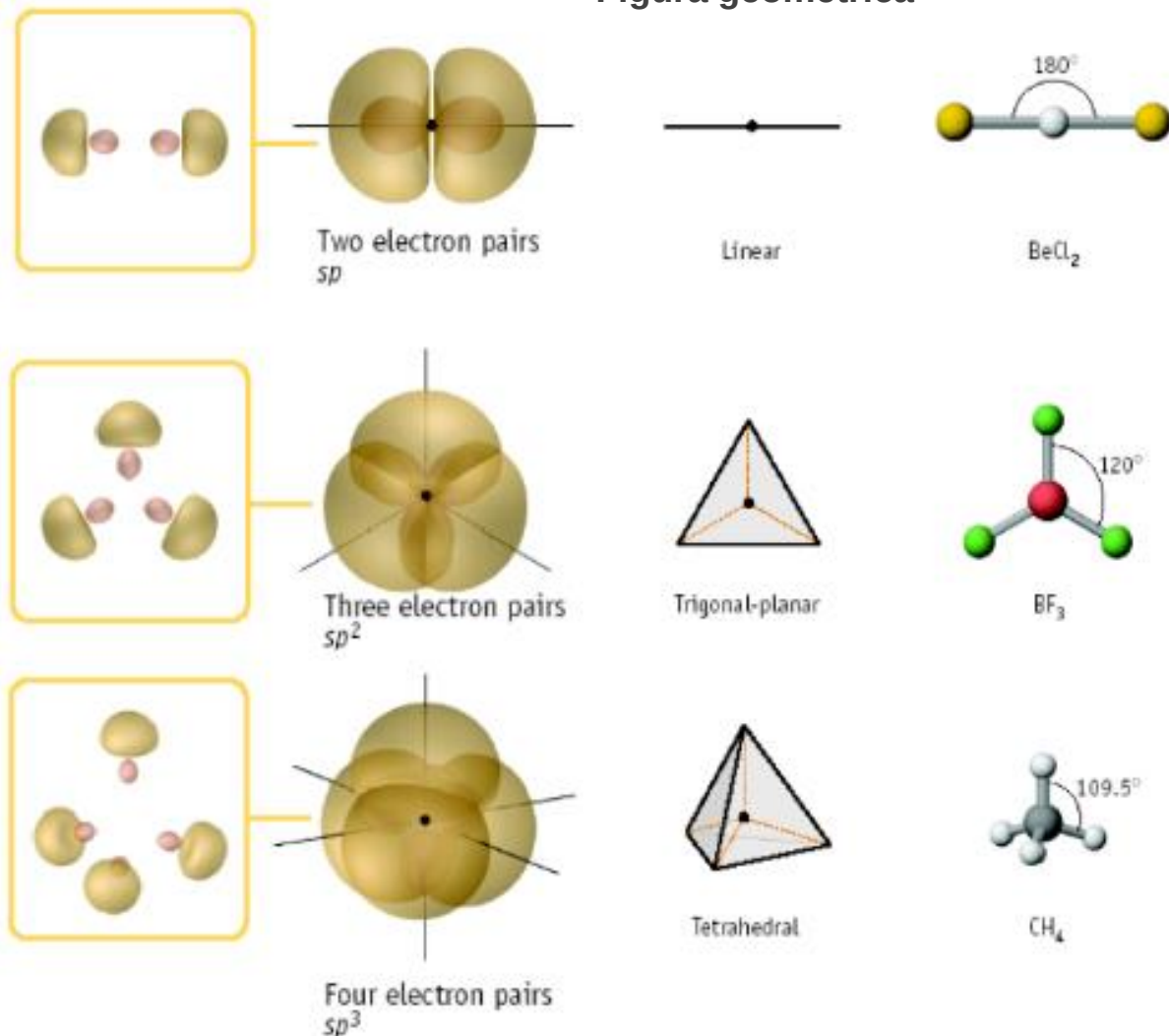


Hibridização do carbono

Organização dos orbitais híbridos

Figura geométrica

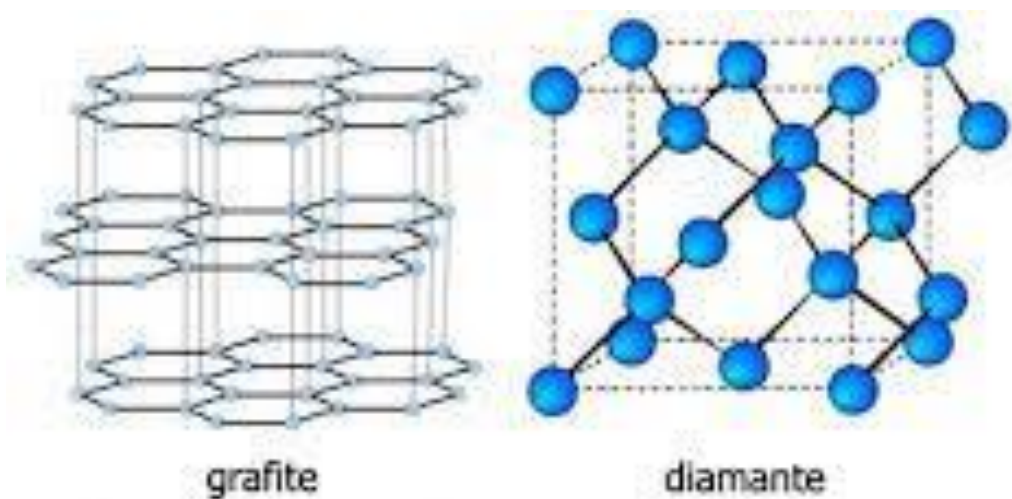
Exemplos



- 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 Diamante - Compostos de C

• Ligação Covalente



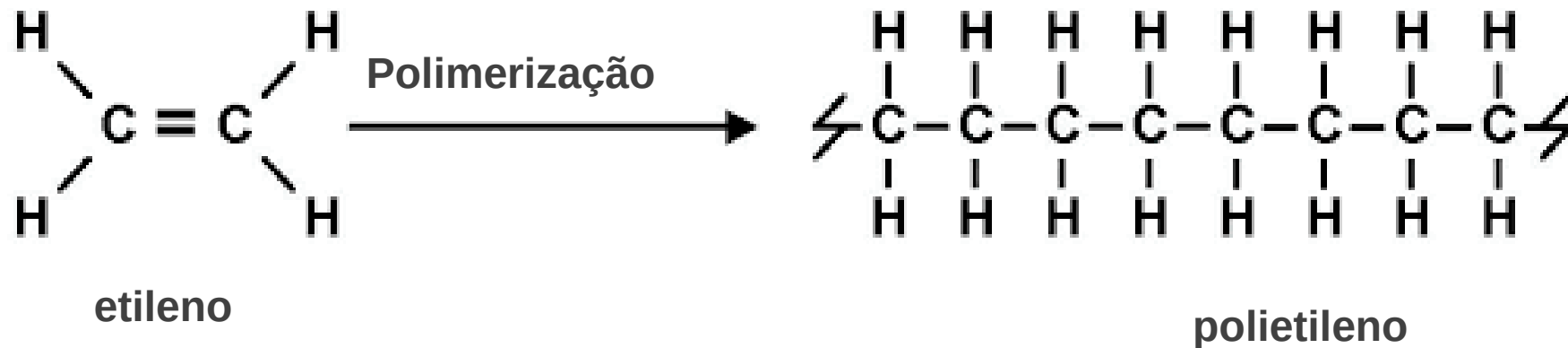
sp^2

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

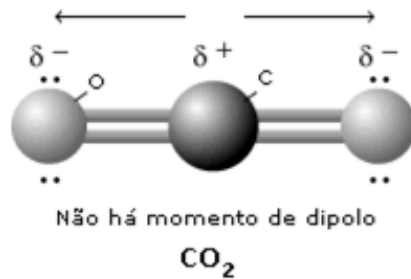
Ligação Covalente - Polímeros

- Macromoléculas – Materiais poliméricos.

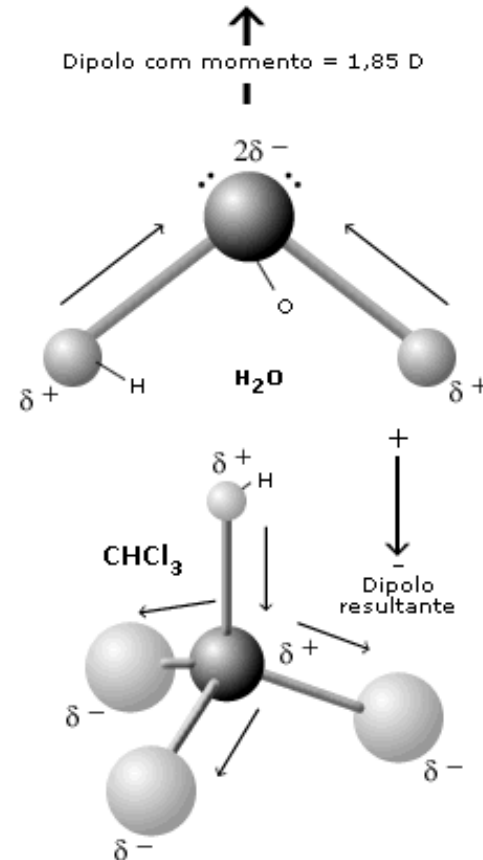


Polaridade das Moléculas

Apolares



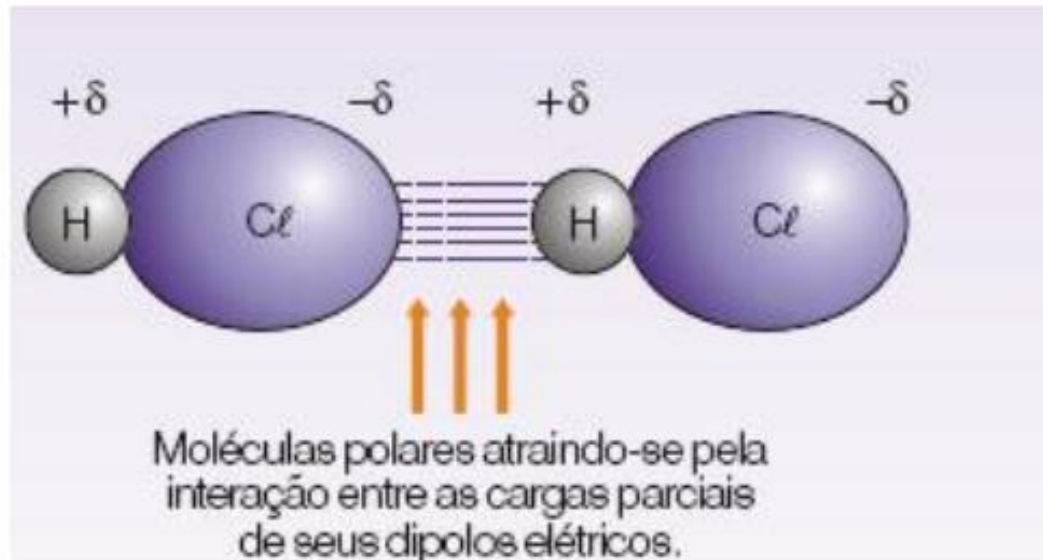
Polares



- 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.

Ligações Secundárias

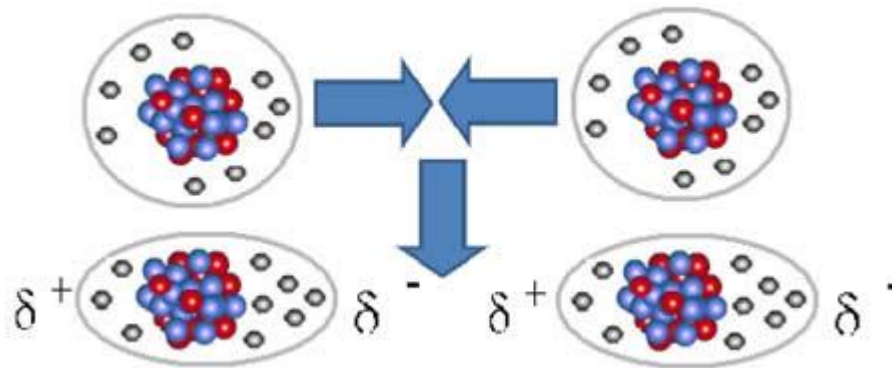
- Dipolos permanentes
 - Ligações fracas ou medias (ligações de hidrogênio)



- 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**.

Ligações Secundárias

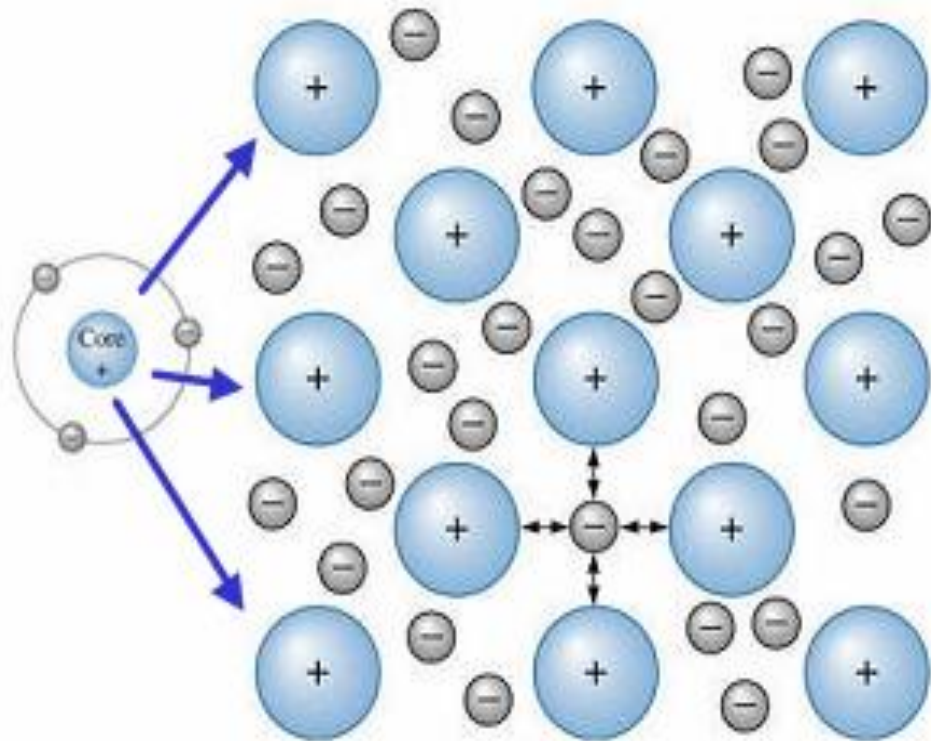
- Dipolos flutuantes
 - Ligações fracas



Ex: condensação de gases nobres e gases apolares

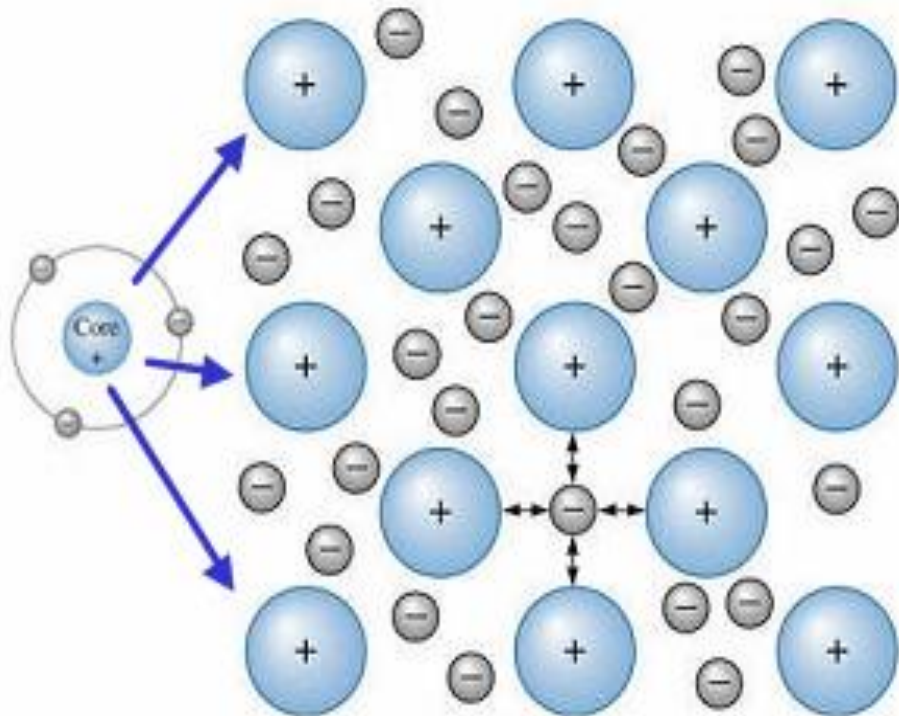
- Ocorrem quando moléculas plenamente satisfeitas quimicamente e apolares se aproximam.
- Ocorrem distorções na distribuição eletrônica e surgem momentaneamente momentos de dipolos elétricos no seu interior.
- Sempre que surge em uma molécula, surgem em suas vizinhas, em um processo de indução de dipolos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

Ligação Metálica



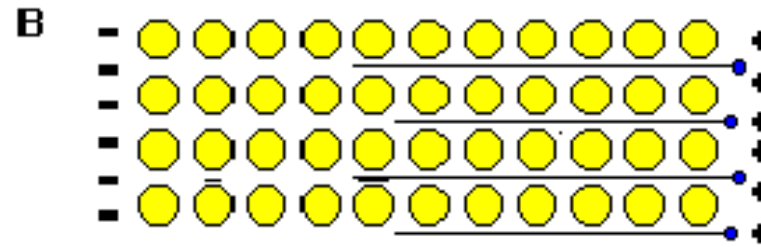
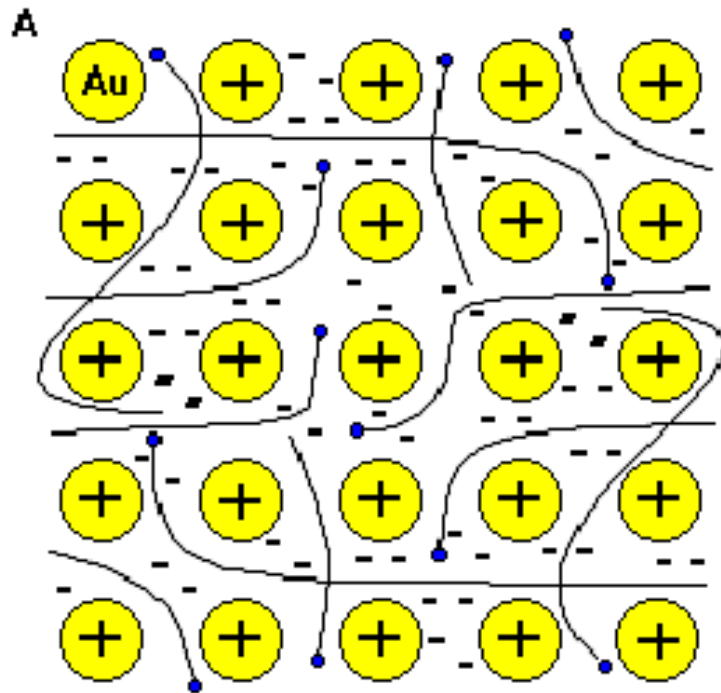
- Elementos com poucos elétrons de valência, um, dois ou três, e fracamente ligados aos núcleos tendem a formar ligação metálica.
- Na ligação metálica ocorre a formação de uma nuvem eletrônica (**Gás de Fermi**) com os elétrons de valência que abarcam todos os átomos do pedaço do metal. “**Elétrons 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

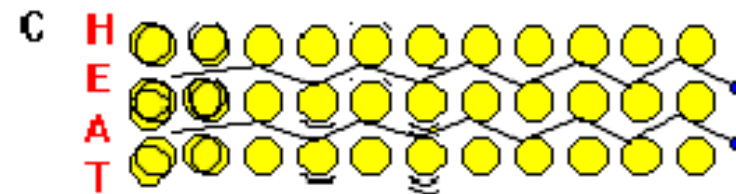


- **Deslocalizadora de elétrons**
- **Não-direcional !!!!**
- Define-se o **raio atômico**: metade da distância entre dois caroços vizinhos de um elemento a temperatura ambiente.
- **Obs:** Diferente do **raio iônico**.

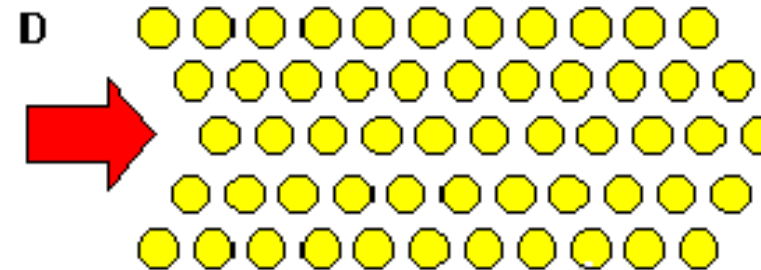
Consequências da Ligação Metálica



Condutividade
Elétrica

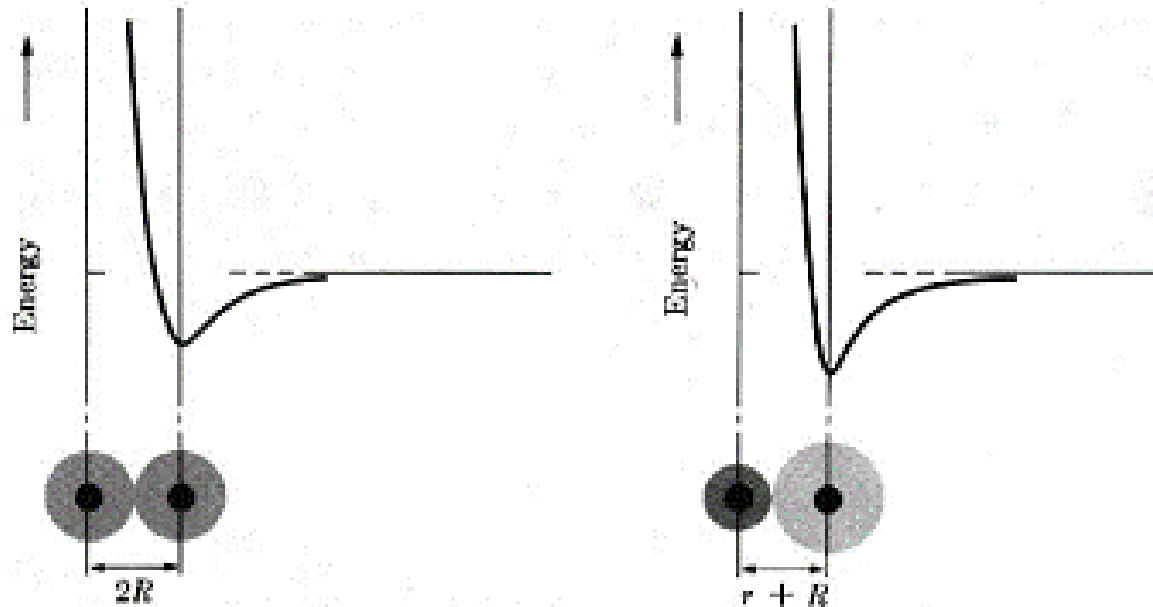


Condutividade
Térmica



Ductilidade

Energia e força de ligações



Exemplo: à T ambiente e sob pressão atmosférica, os átomos de um pedaço de alumínio, mais próximos estão a **0,286 nm**

- Dois **átomos** (ou **íons** ou **moléculas**) que estão ligados entre si ficam posicionados a uma certa distância um do outro a qual é estável enquanto as condições de temperatura e pressão não se alteram. Esta é a **distância de equilíbrio** da ligação química

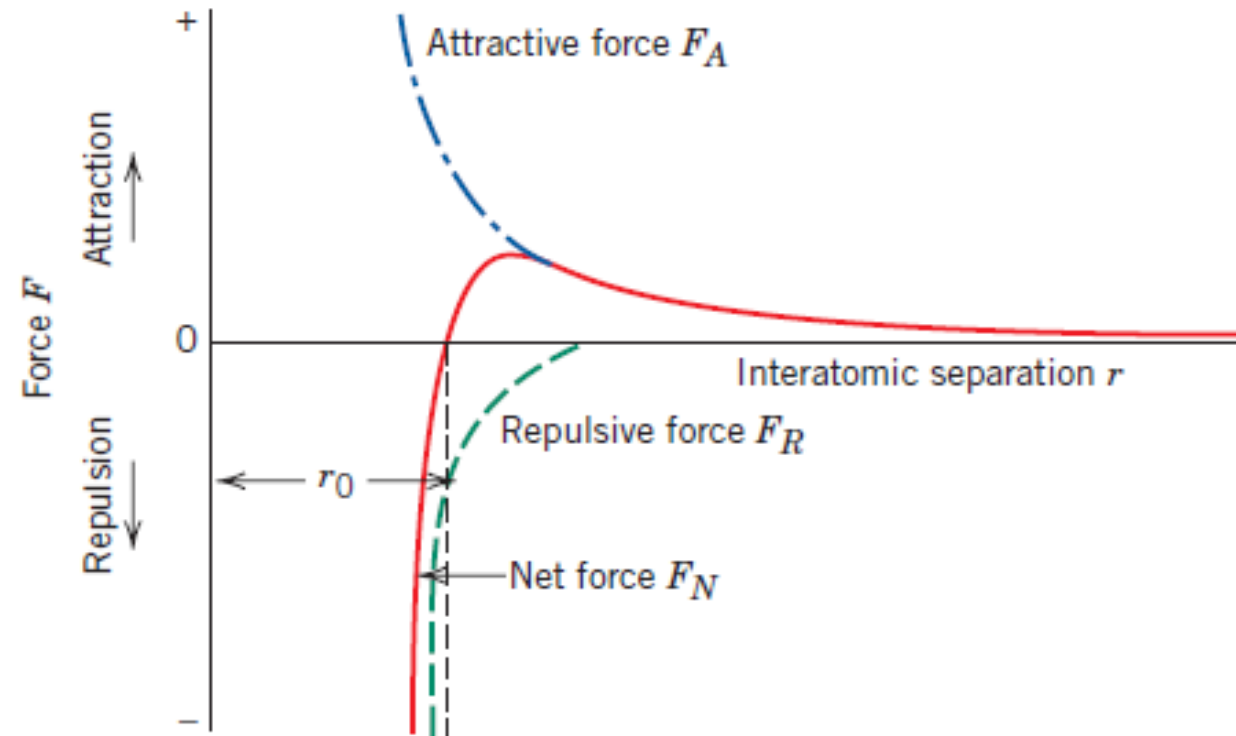
Força das ligações químicas

- A distância interatômica de equilíbrio é estável pois há duas forças que agem entre os átomos (íons ou moléculas) que estão ligados:
- **Força atrativa:** Tem natureza dependente do tipo de ligação. Eletrostática para ligação iônica, quântica para as ligações metálica e covalente, e dipolar para as ligações secundárias.
- **Força repulsiva:** Tem uma só natureza. Para todos os tipos de ligação a repulsão entre os átomos (íons ou moléculas) ocorre quando orbitais totalmente preenchidos se sobrepõem no espaço. Consequência do **princípio de Exclusão de Pauli**.

$$F(r) = F_A(r) + F_R(r)$$

r – distância entre íons ou átomos

Força das ligações químicas



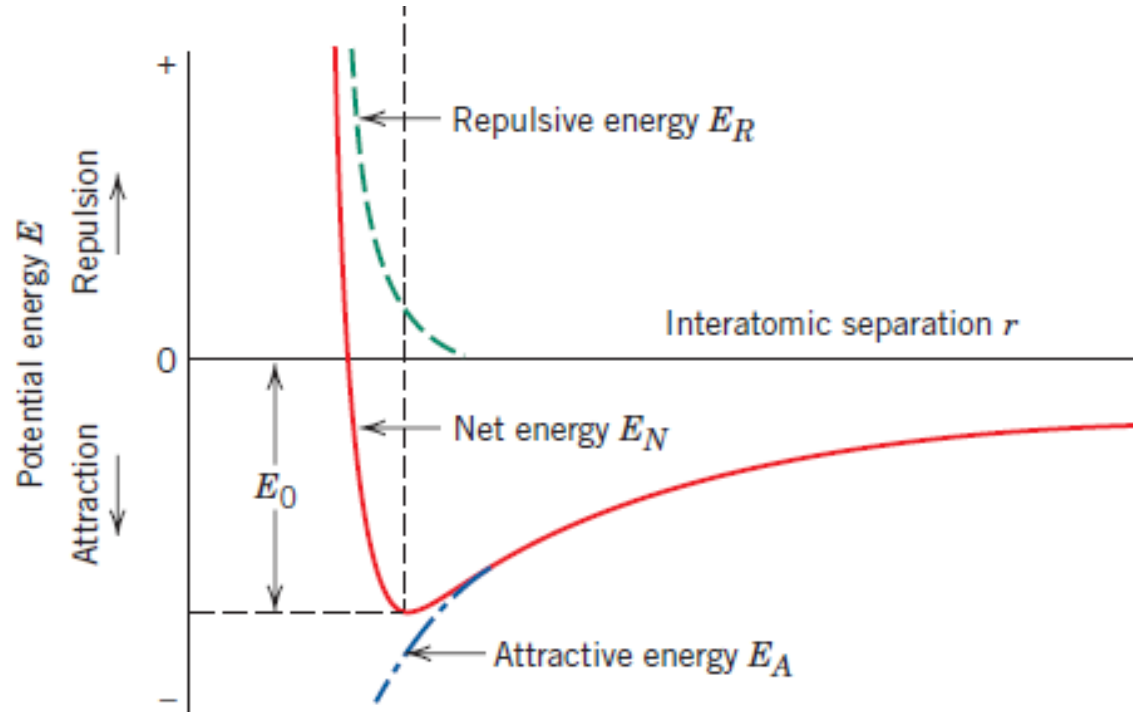
$$F(r) = F_A(r) + F_R(r)$$

r – distância entre íons ou átomos

Energia de Ligação

$$E = \int F dr$$

$$E(r) = E_A(r) + E_R(r)$$

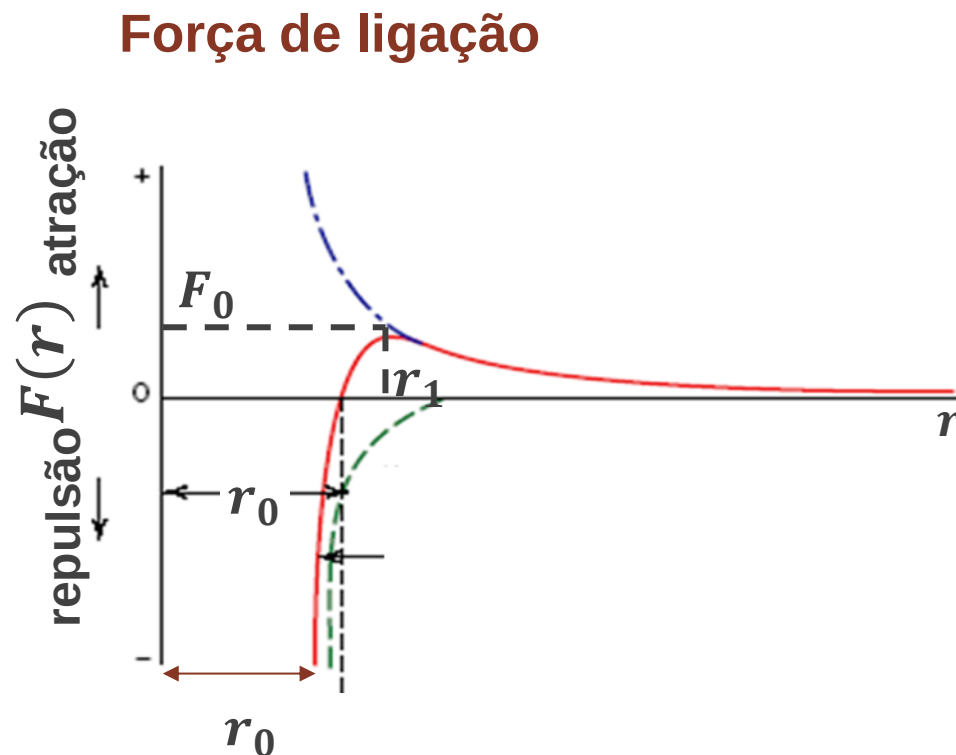


- $-E_0$ representa a **energia de ligação**, ou seja, para afastar dois átomos infinitamente é preciso ceder $+E_0$. Esta energia “quebrará” a ligação e destruirá o sólido.
- A energia de ligação está diretamente ligada ao ponto de fusão dos sólidos

Energia de Ligação x Ponto de Fusão

Materia l	Tipo de Ligação	Energia de ligação (KJ/mol)	Ponto de fusão (°C)
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

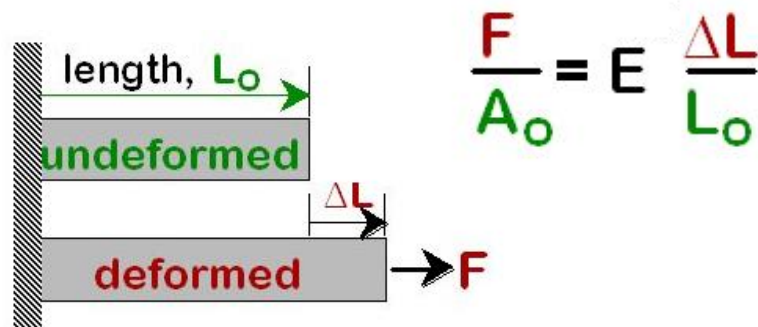
Força de ligações



$F_0 = \text{Força de ligação}$

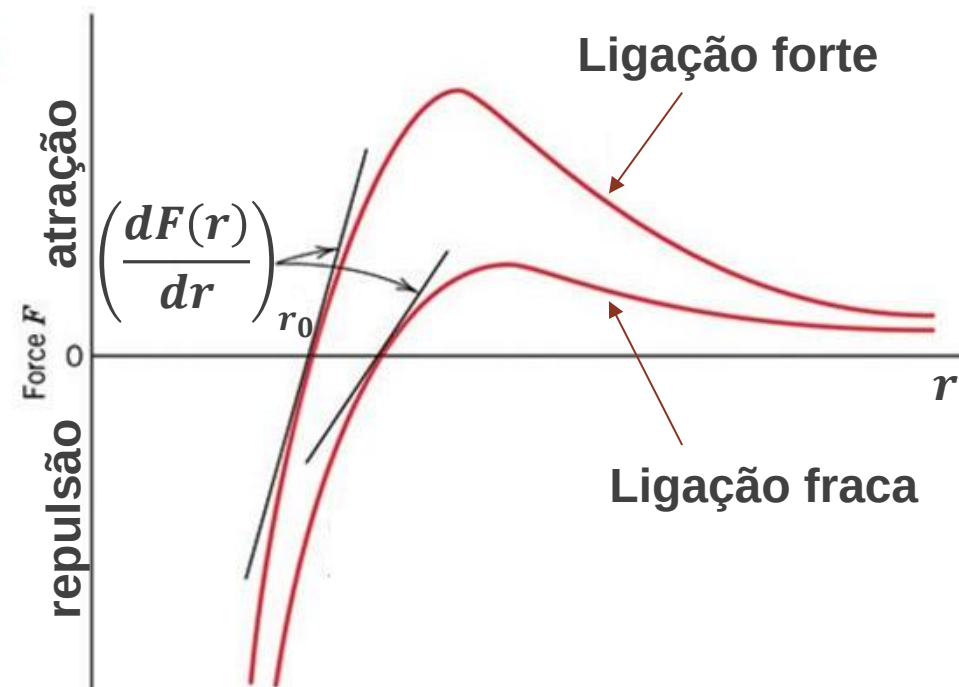
- F_0 estaria relacionada com o limite de resistência do material (**Fratura**).
- Se aplicarmos uma **força externa** no material suficiente para impor que a distância interatômica alcance r_1 , fica cada vez mais fácil o rompimento da ligação, e a separação completa dos átomos
- Verdade se cristais não tiverem defeitos (quase sempre falso!)

Força de ligação x Módulo de Elasticidade



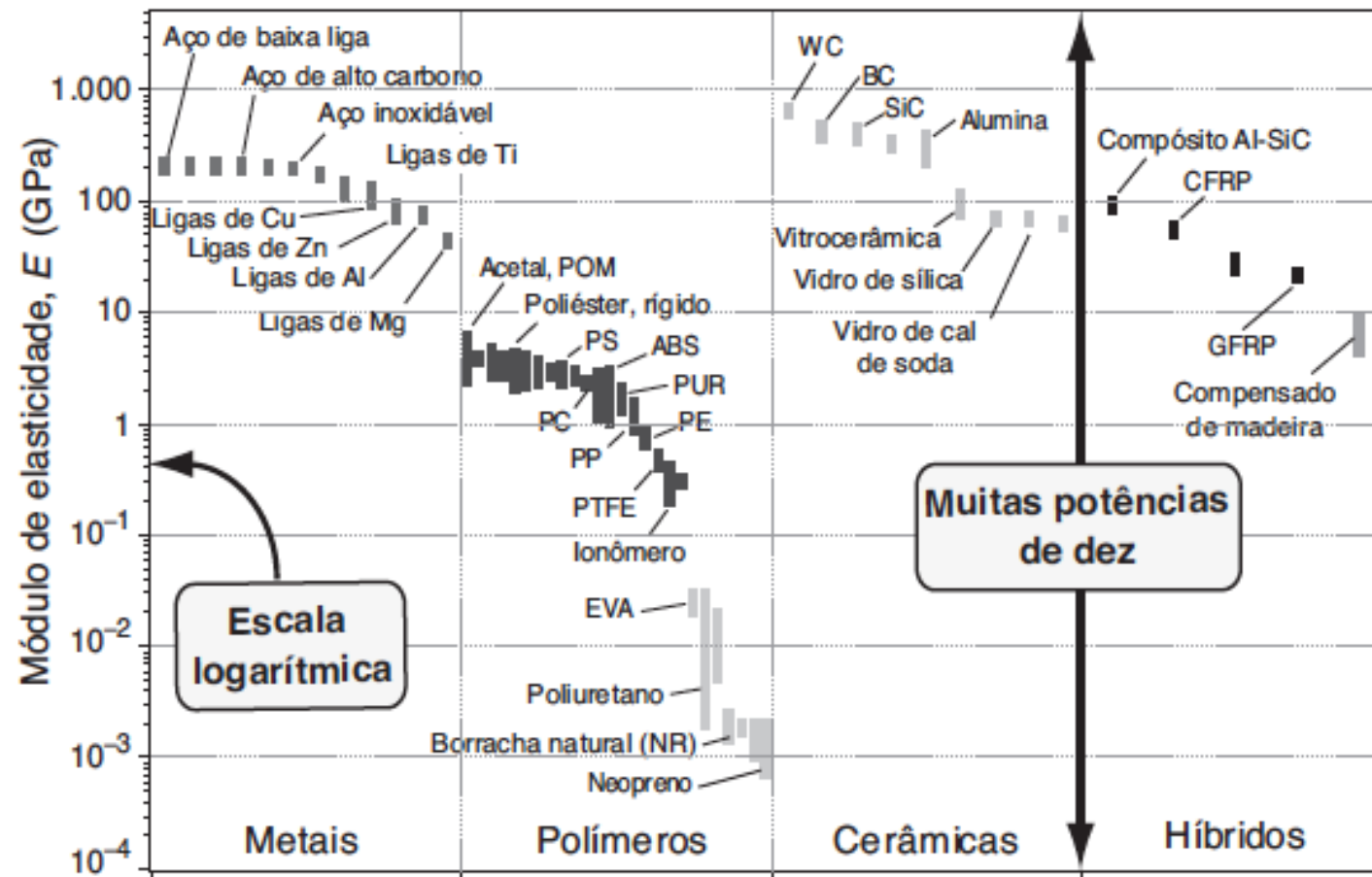
B = módulo de elasticidade volumétrico

$$B \approx \left(\frac{dF(r)}{dr} \right)_{r_0}$$

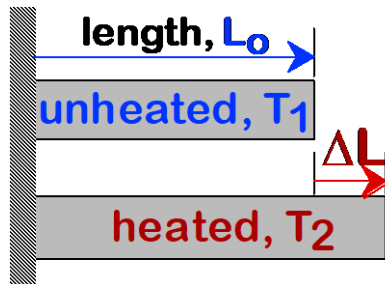


Módulo de Elasticidade

- Diferentes materiais – Rigidez (E) muda **muito**

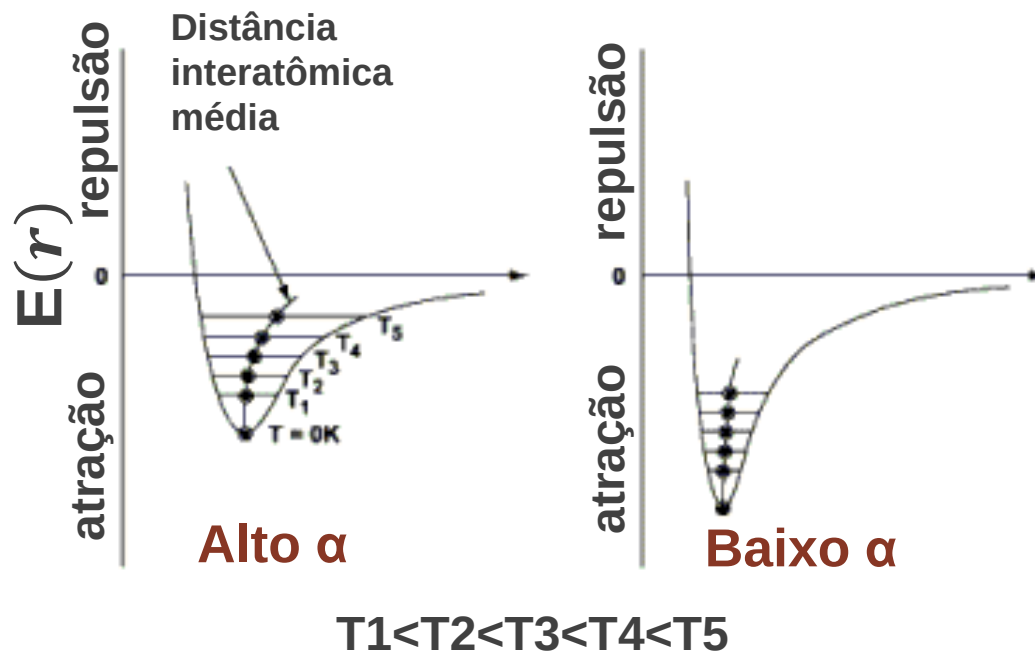


Expansão Térmica



$$\frac{\Delta L}{L_0} = \alpha (T_2 - T_1)$$

α = coeficiente de expansão térmica



- r_0 é a distância interatômica de equilíbrio a 0K (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.

Caráter predominante da ligação química de um material

Os tipos de ligação se misturam!!!!!!

