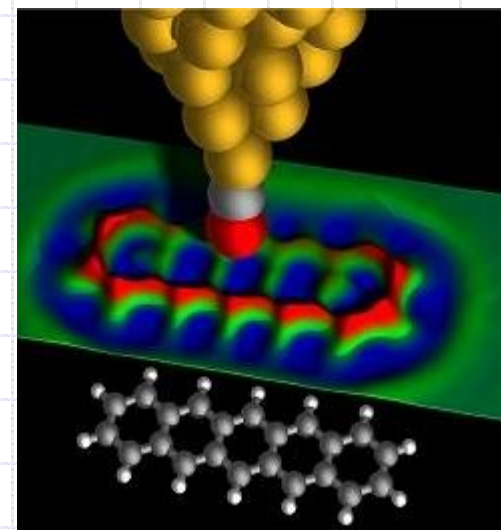
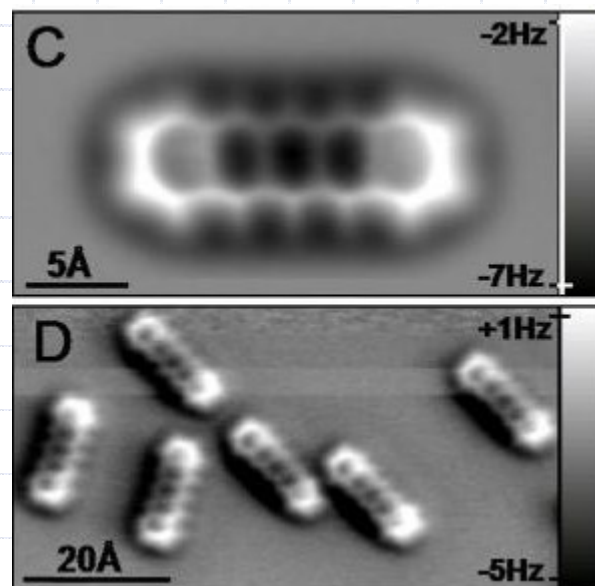
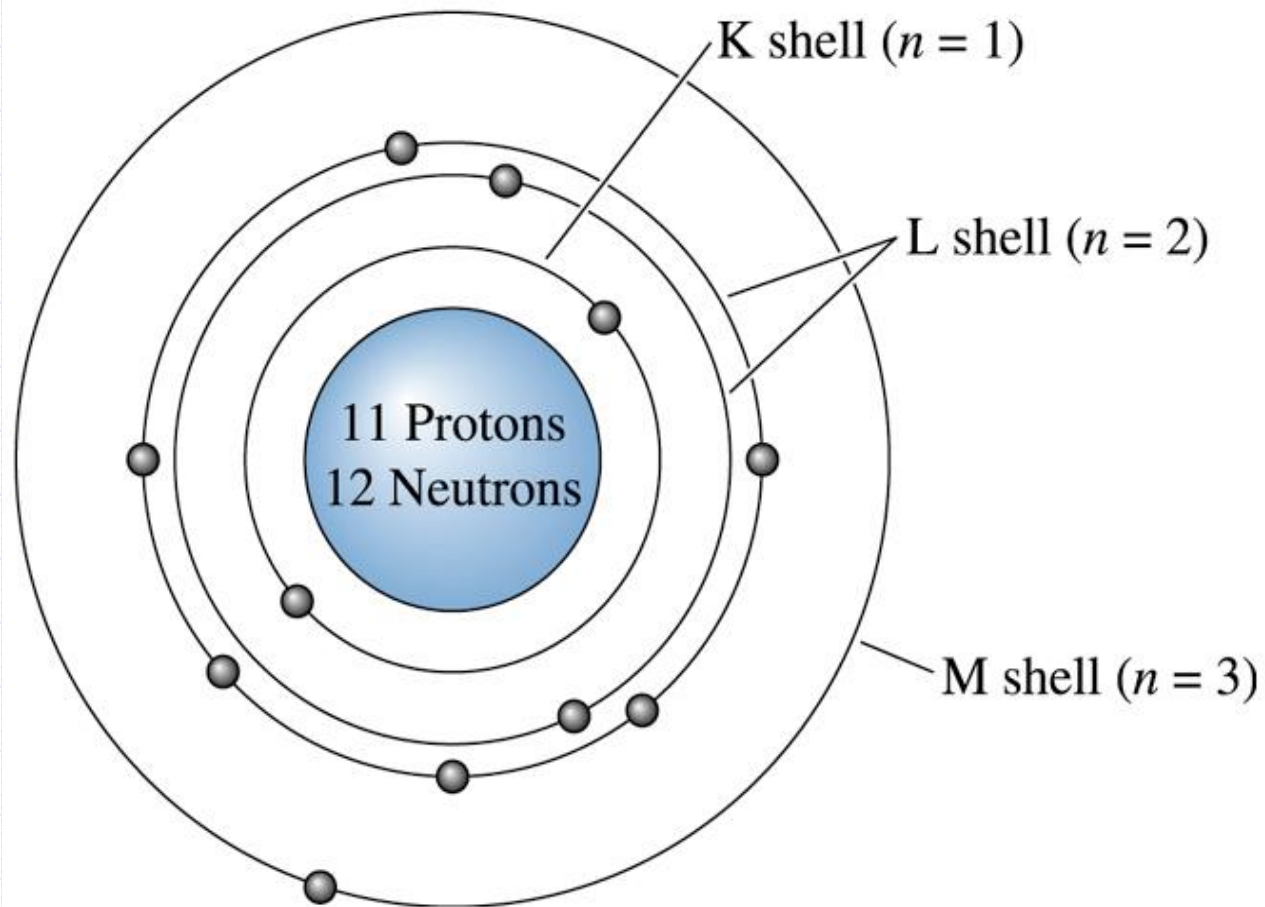


# Estrutura Atômica e Ligações Químicas

Conceitos



# Estrutura esquemática do átomo de sódio



# A dualidade da matéria (partícula/onda)

◆ Louis de Broglie:

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v}$$

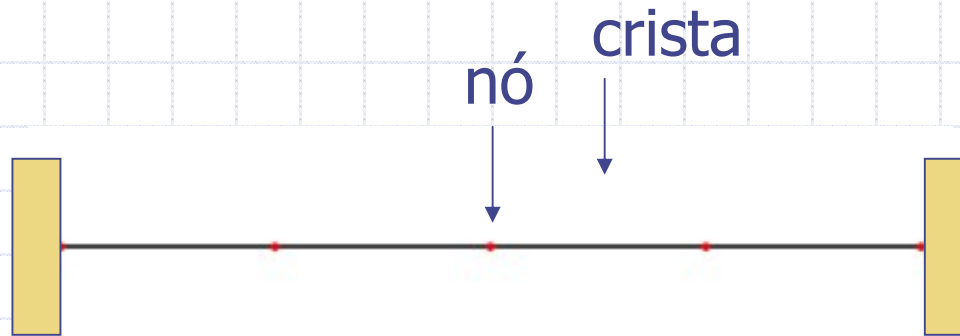
$\lambda$  – Comprimento de onda

$h$  – Constante de Planck

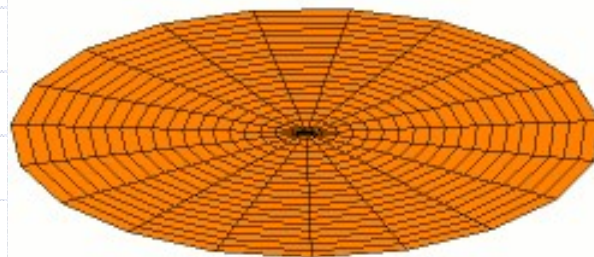
$m$  – massa do  $e^-$

$v$  – velocidade do  $e^-$

# Ondas estacionárias (ressonância)

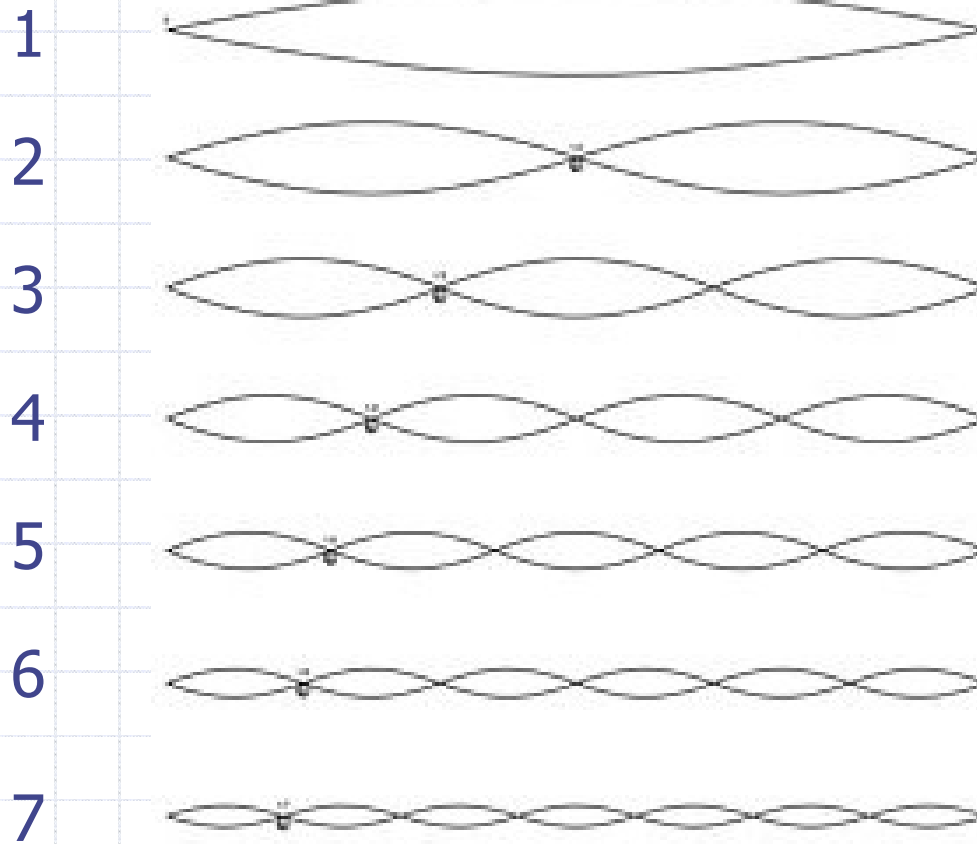


Corda presa entre dois pontos



Membrana de um tambor

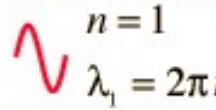
# Vários modos (níveis) de vibração





# Ondas estacionárias para os elétrons

For a hydrogen atom:

Electron wave resonance

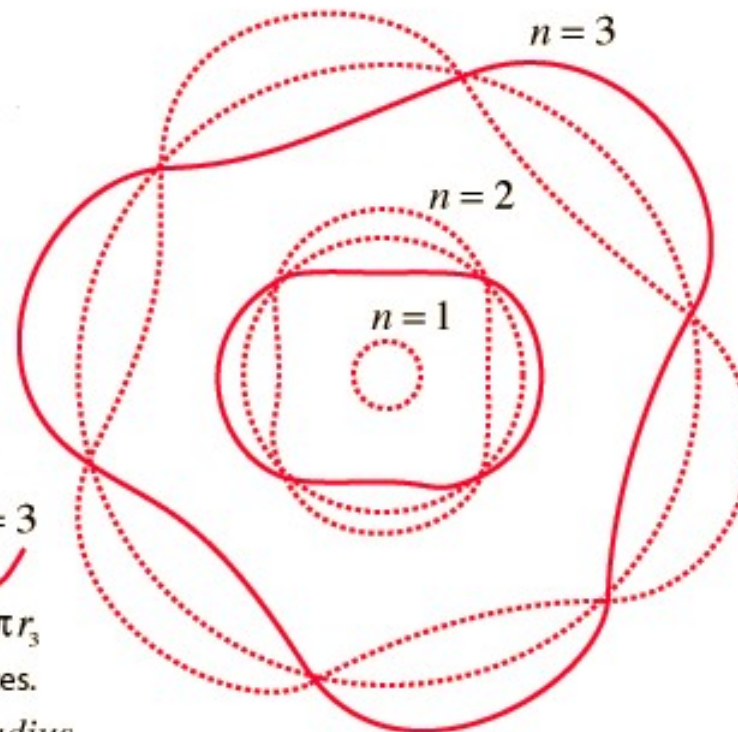
$n = 1$   
  
 $\lambda_1 = 2\pi r_1 = 6.28a_0$

$n = 2$   
  
 $\lambda_2 = 12.57a_0$      $2\lambda_2 = 2\pi r_2$

$n = 3$   
  
 $\lambda_3 = 18.85a_0$      $3\lambda_3 = 2\pi r_3$

Wavelengths for hydrogen states.

$a_0 = 0.0529\text{nm} = \text{Bohr radius}$



# Equação de Schrödinger

$$\nabla^2 \psi + \frac{2}{\hbar^2} m \cdot (W - V) \cdot \psi = 0$$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$

$h$  – Constante de Planck

$m$  – massa do  $e^-$

$W$  – Energia total do  $e^-$

$V$  – Energia Potencial do  $e^-$



# Equação de Schrödinger

(coordenadas cartesianas)

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{2}{\hbar^2} m.(W - V).\psi = 0$$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$

$h$  – Constante de Planck

$m$  – massa do e<sup>-</sup>

$W$  – Energia total do e<sup>-</sup>

$V$  – Energia Potencial do e<sup>-</sup>



# Equação de Schrödinger (coordenadas esféricas)

$$\frac{1}{r^2 \sin \theta} \left[ \sin \theta \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} \right] + \frac{2}{\hbar^2} m \cdot (W - V) \cdot \psi = 0$$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$

$h$  – Constante de Planck

$m$  – massa do  $e^-$

$W$  – Energia total do  $e^-$

$V$  – Energia Potencial do  $e^-$

# Densidade de Probabilidade

$$P = |\psi|^2 = \psi \cdot \psi^*$$

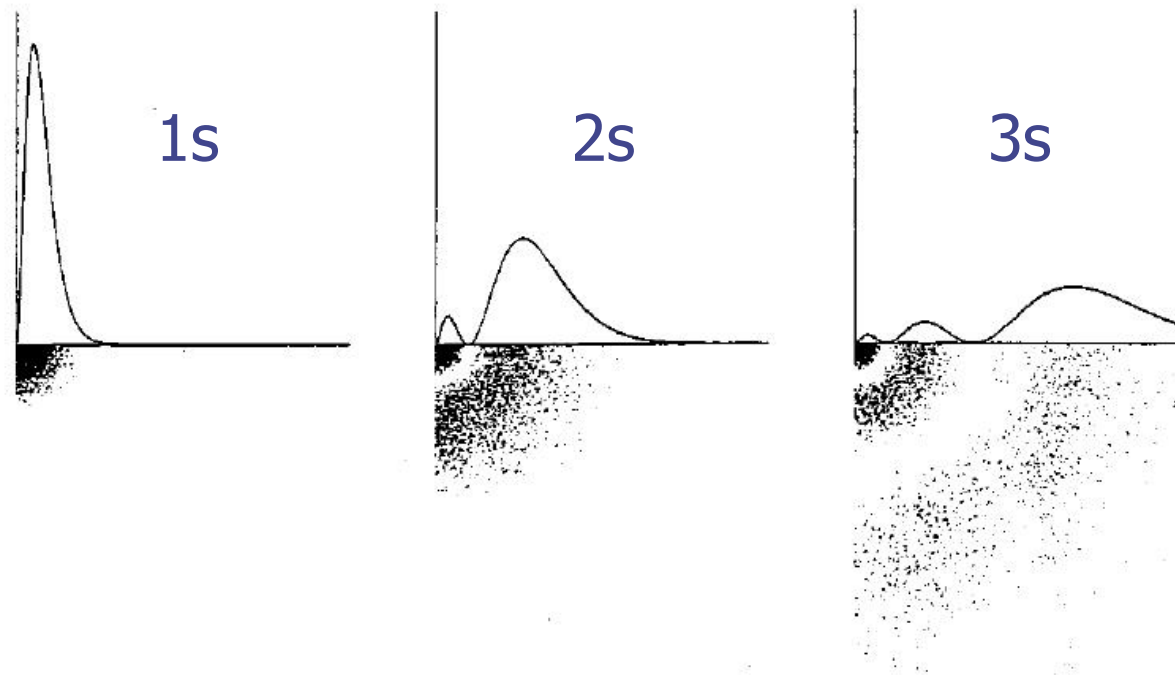
Densidade de Probabilidade

$$P_V = \int P \cdot dv$$

Probabilidade num dado volume

# Probabilidade de encontrar o elétron numa região do espaço

$$P = \int |\psi|^2 dv$$



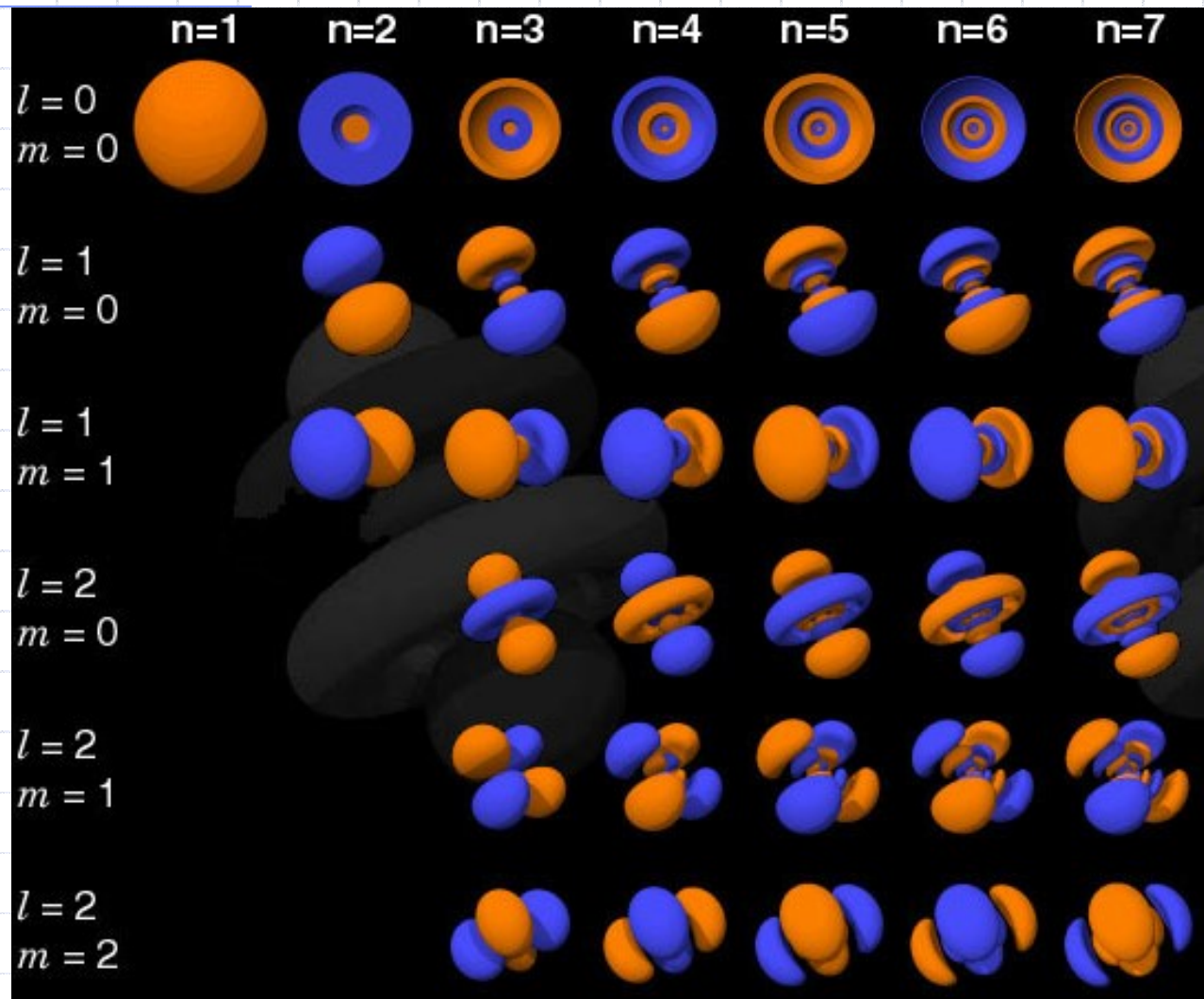
# Soluções para o átomo de H

◆ [Link para programa de visualização](#)

# Soluções para o H

- ◆ exemplo de orbital 1s:  $\underline{P}$  e  $\underline{P}_{90}$
- ◆ exemplo de orbital 2p:  $\underline{P}$  e  $\underline{P}_{90}$
- ◆ exemplo de orbital 3d:  $\underline{xy}$  e  $\underline{z^2}$

# Orbitais eletrônicos para um átomo de H isolado



# Distribuição eletrônica para o Na

3s <sup>1</sup>	electron 11	$n = 3, l = 0, m_l = 0, m_s = +\frac{1}{2}$ or $-\frac{1}{2}$
2p <sup>6</sup>	electron 10	$n = 2, l = 1, m_l = +1, m_s = -\frac{1}{2}$
	electron 9	$n = 2, l = 1, m_l = +1, m_s = +\frac{1}{2}$
	electron 8	$n = 2, l = 1, m_l = 0, m_s = -\frac{1}{2}$
	electron 7	$n = 2, l = 1, m_l = 0, m_s = +\frac{1}{2}$
	electron 6	$n = 2, l = 1, m_l = -1, m_s = -\frac{1}{2}$
	electron 5	$n = 2, l = 1, m_l = -1, m_s = +\frac{1}{2}$
2s <sup>2</sup>	electron 4	$n = 2, l = 0, m_l = 0, m_s = -\frac{1}{2}$
	electron 3	$n = 2, l = 0, m_l = 0, m_s = +\frac{1}{2}$
1s <sup>2</sup>	electron 2	$n = 1, l = 0, m_l = 0, m_s = -\frac{1}{2}$
	electron 1	$n = 1, l = 0, m_l = 0, m_s = +\frac{1}{2}$



# Ligações químicas

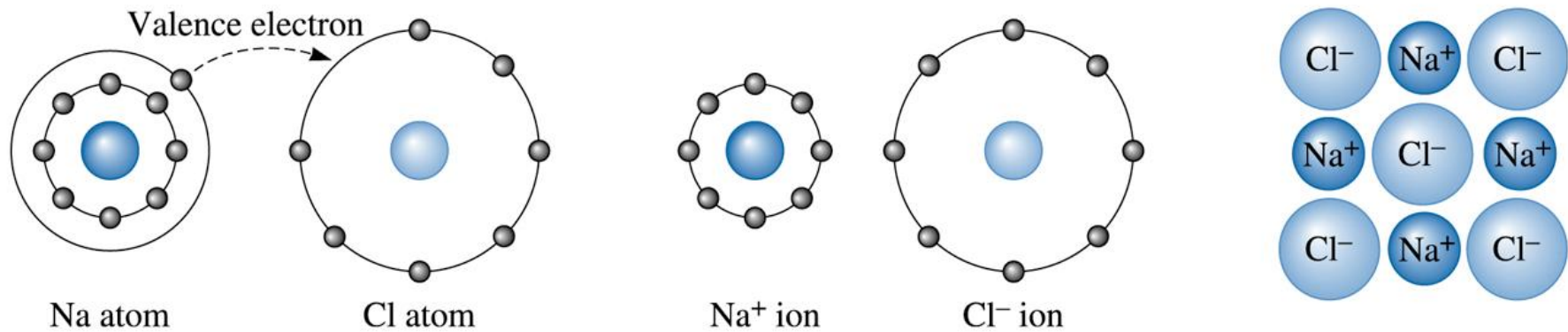
## ◆ Ligações químicas primárias:

- Iônica
- Covalente
- Metálica

## ◆ Ligações químicas secundárias:

- Forças de Van der Waals
- Ligação de hidrogênio

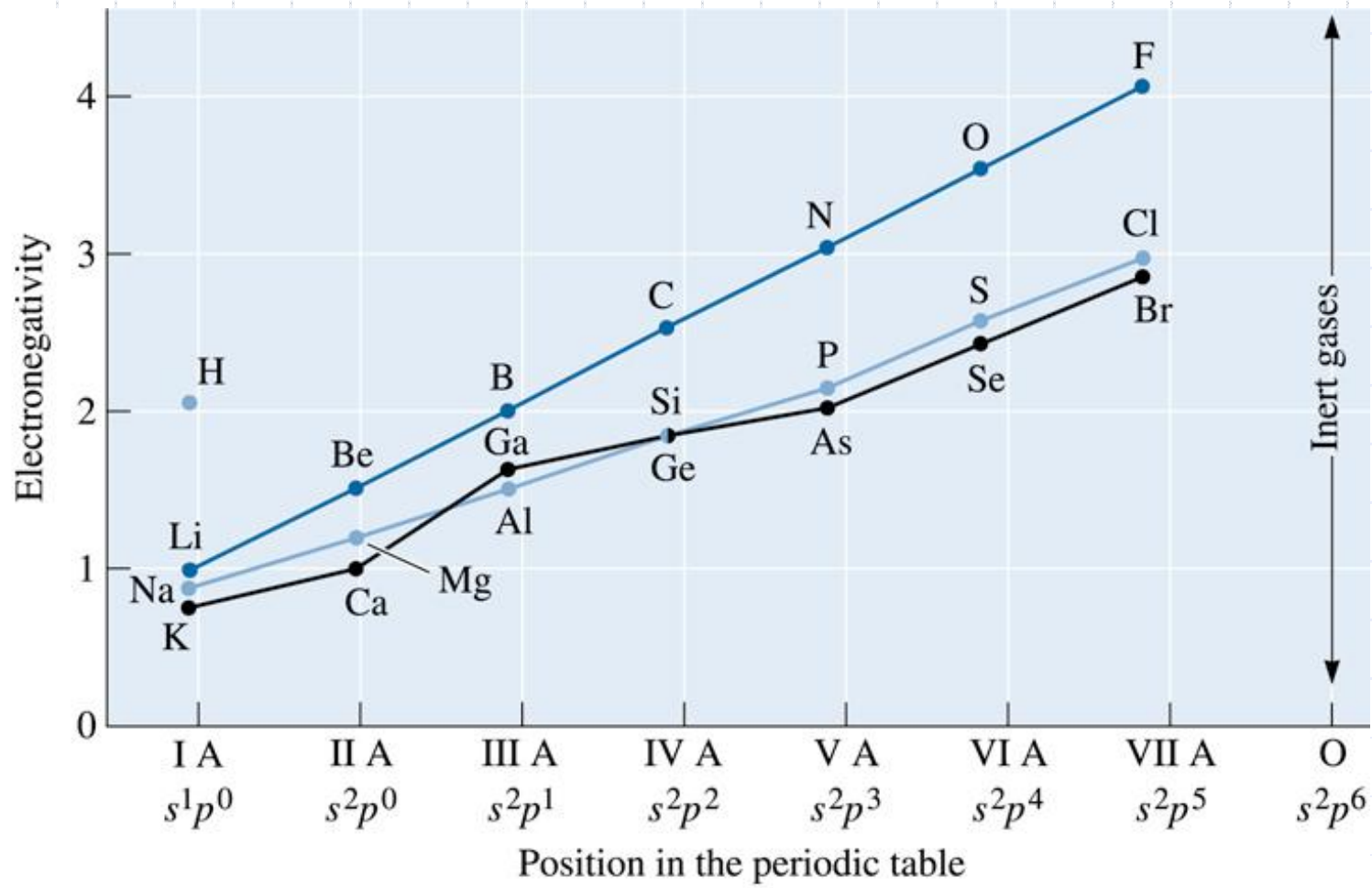
# Ligação Iônica



© 2003 Brooks/Cole Publishing / Thomson Learning™

Quando há grande diferença de eletronegatividade entre átomos.

# Eletronegatividades



# Ligação Iônica (cristais iônicos)

Os íons se arranjam no espaço devido à atração eletrostática dos íons positivos e negativos

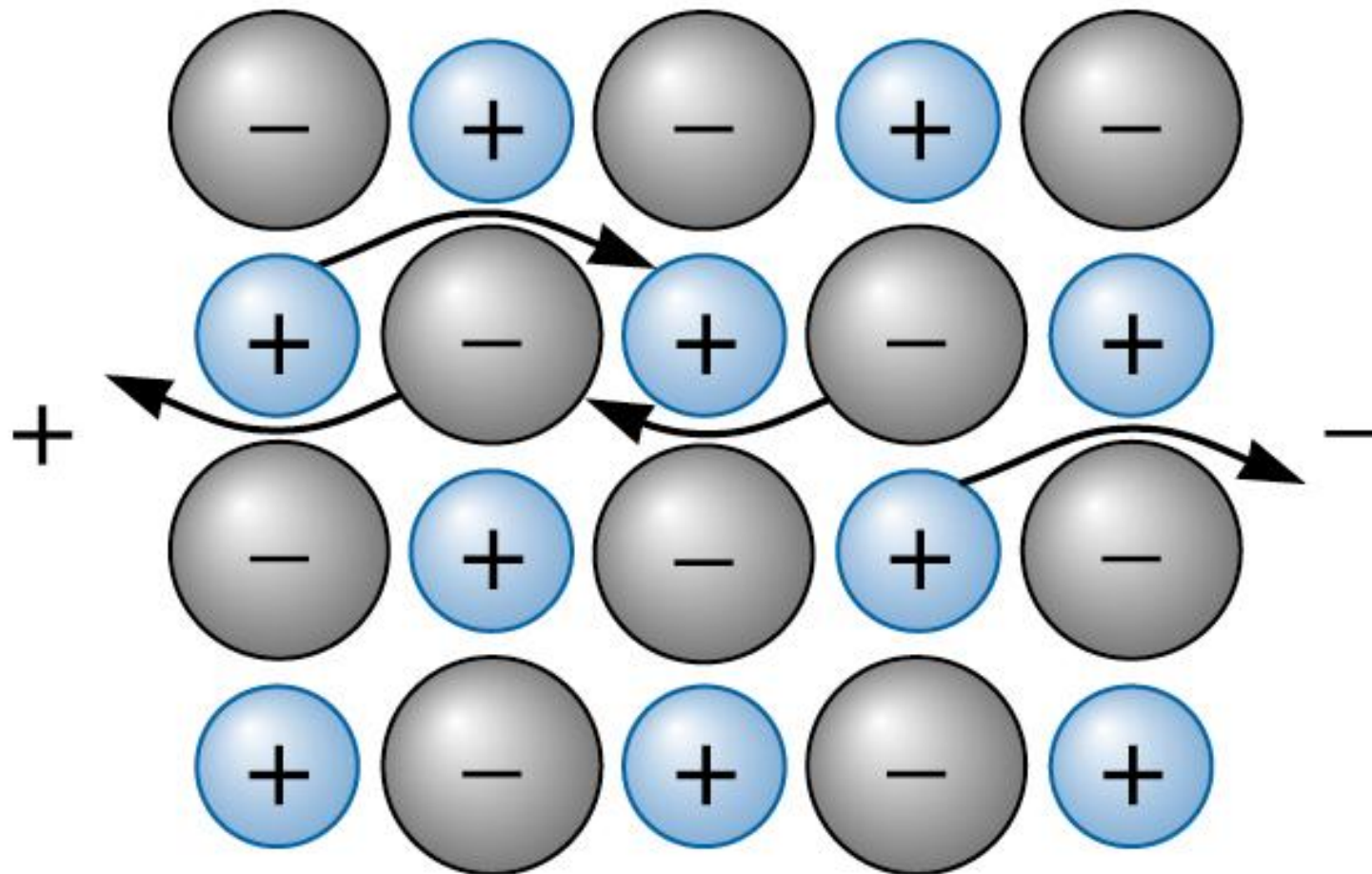
Exemplo NaCl (cristal iônico)

[Link para o modelo](#)

# Ligação Iônica

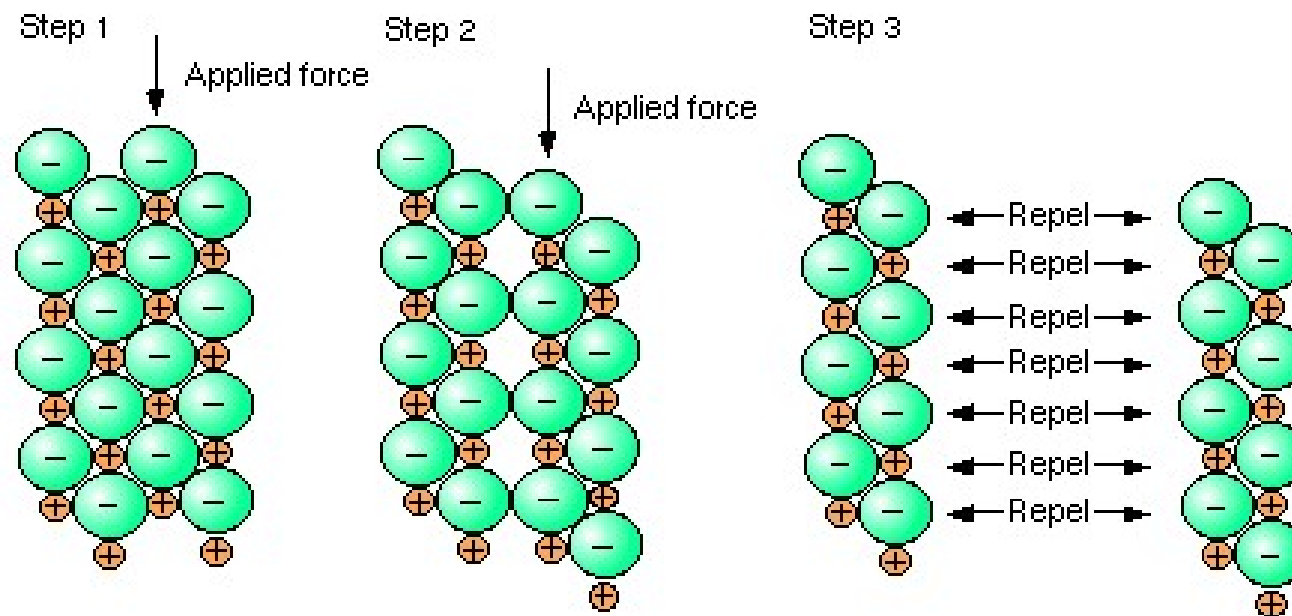
- ◆ É forte, com energias entre 150 e 370 kcal/mol
- ◆ Os elétrons estão “presos” aos íons
- ◆ A ligação não é direcional, mas os cristais não são dúcteis, o material é frágil

# Conductividade elétrica (isolante)



# Ligação Iônica (clivagem)

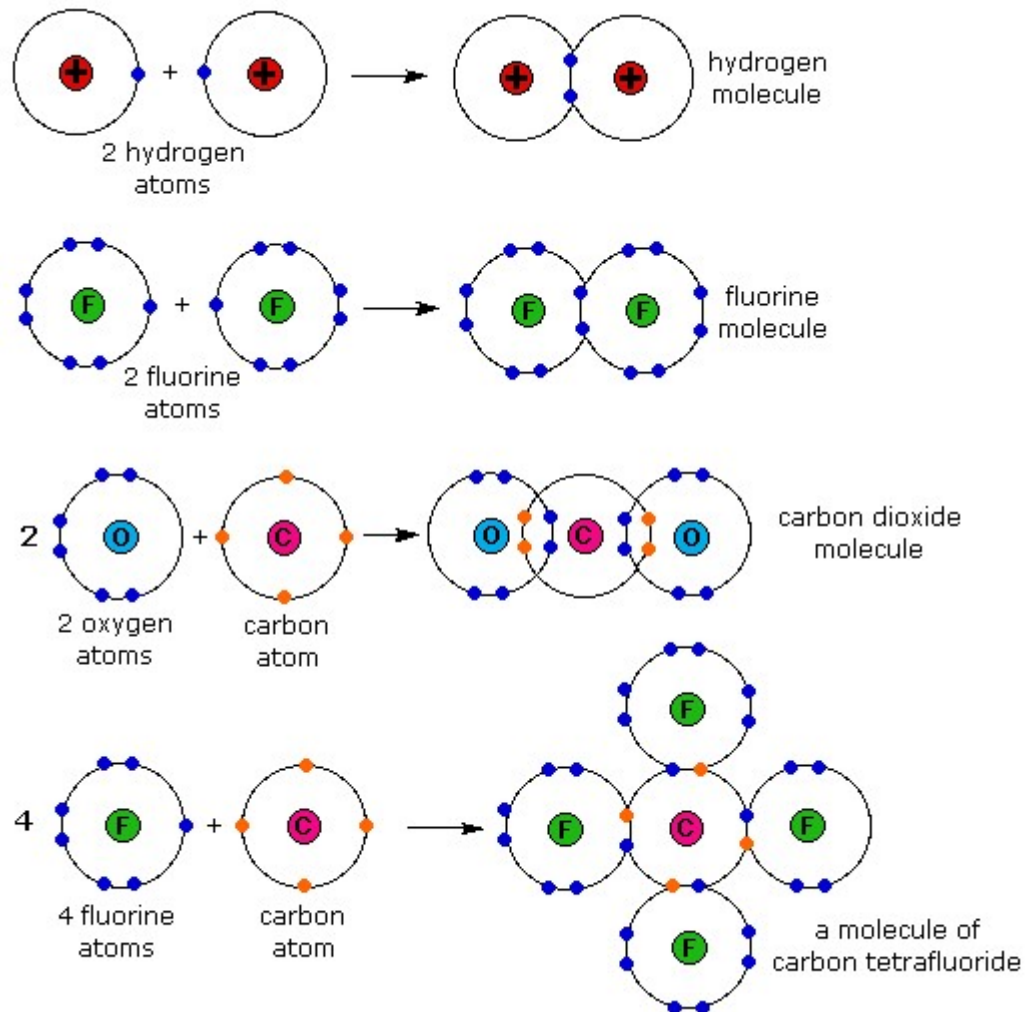
## ◆ Clivagem em cristais iônicos





# Ligação covalente

## Compartilhamento de elétrons entre dois átomos

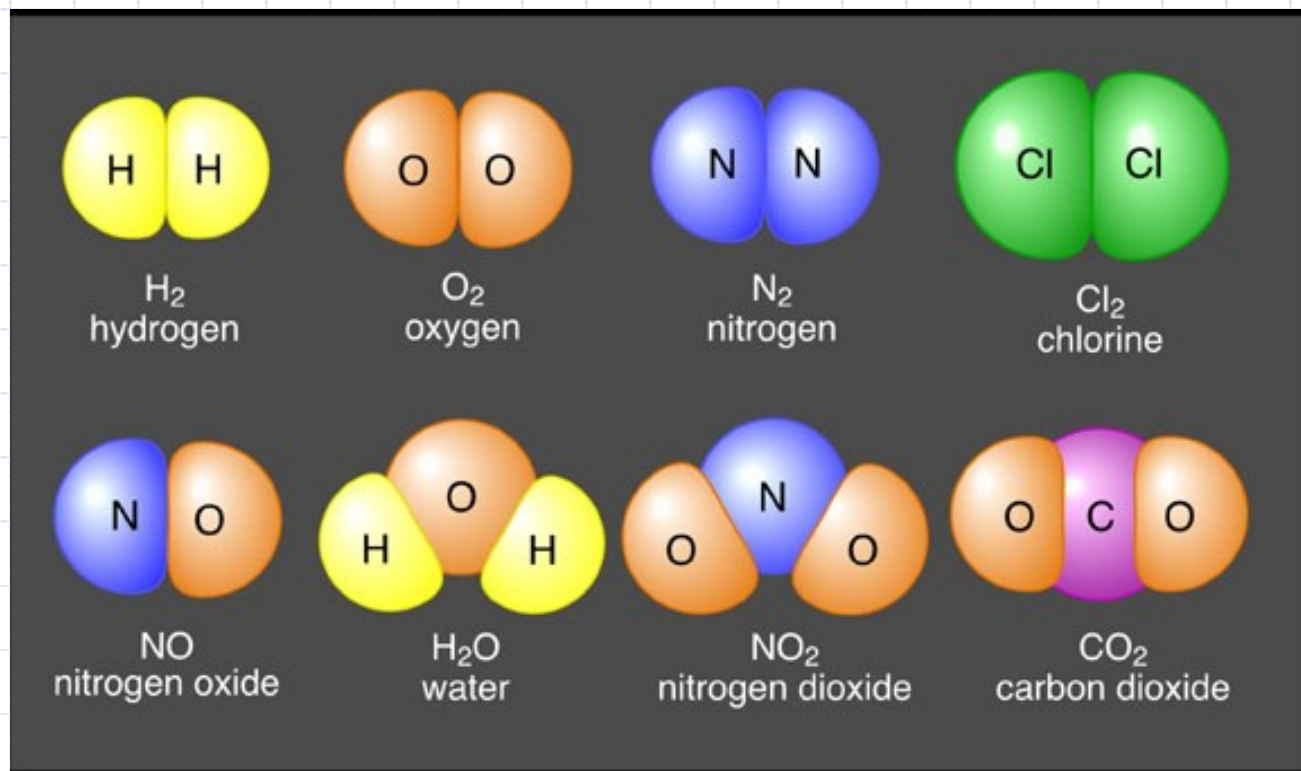


# Orbitais Moleculares

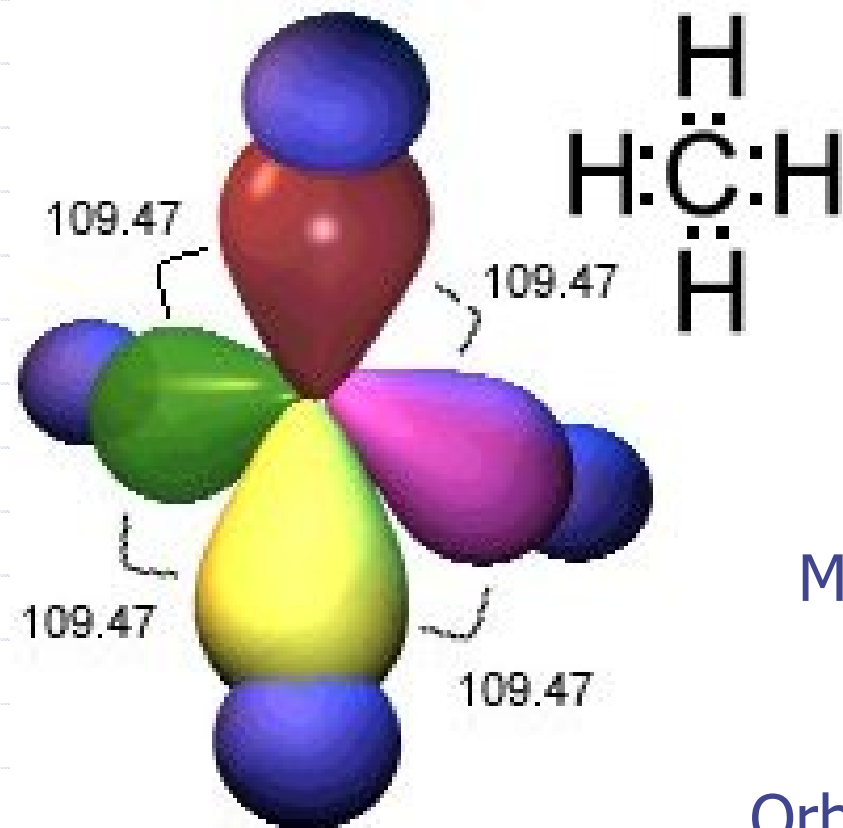
◆ [Link para a molécula de H<sub>2</sub>](#)

# Ligação Covalente

◆ Dá origem a moléculas:



# Orbitais híbridos

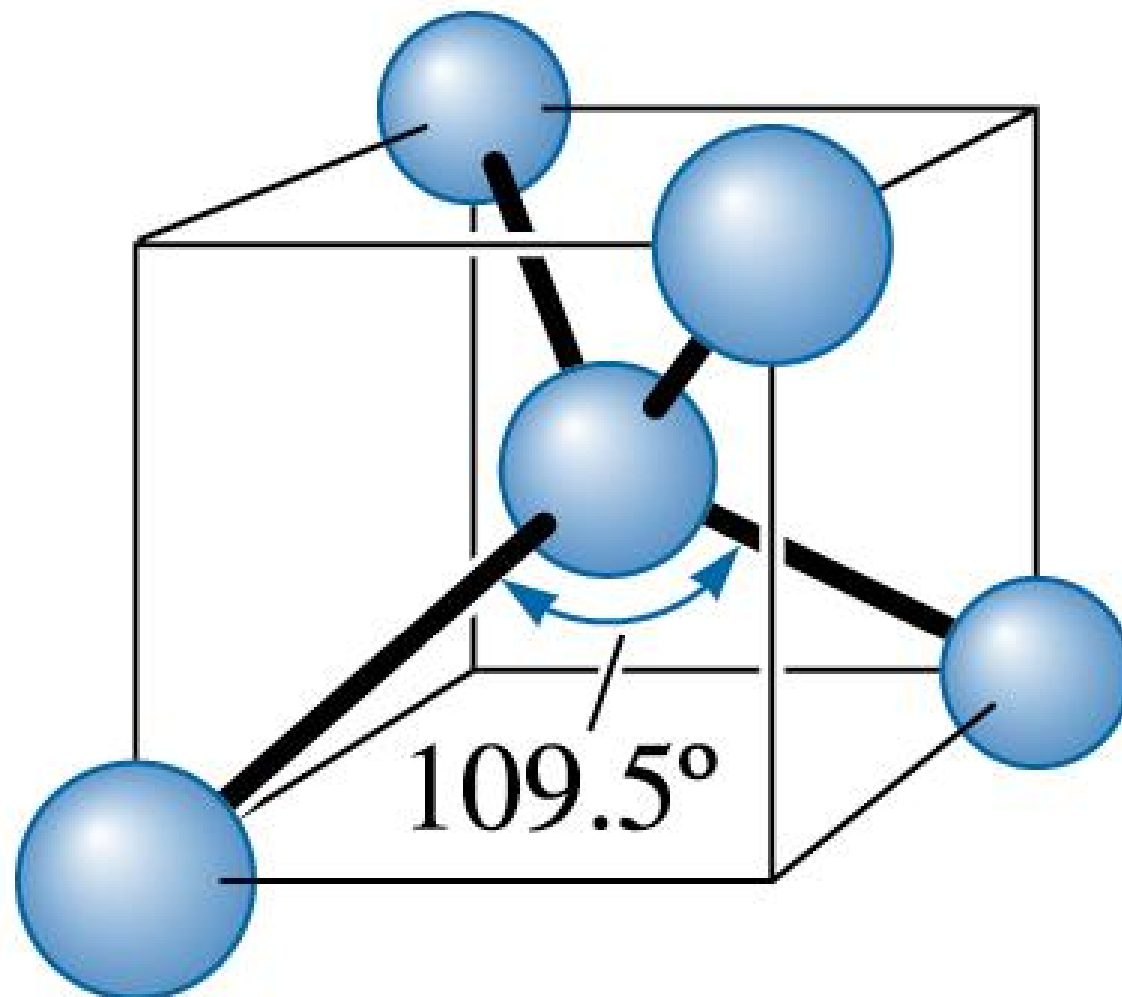


# Ligação Covalente (cristal covalente)

- ◆ Pode dar origem a redes tridimensionais de átomos (cristalinas ou não):

- [Link para a estrutura do diamante](#)

# Silício



# Ligação Covalente

- ◆ É forte, com energias entre 125 e 300 kcal/mol
- ◆ Os elétrons estão “presos” aos átomos
- ◆ É muito direcional, depende das orientações dos orbitais



# Caráter Iônico em Ligações Covalentes

*(Nenhuma ligação iônica é "100% iônica")*

◆ Definição do "caráter iônico" de acordo com a eletronegatividade

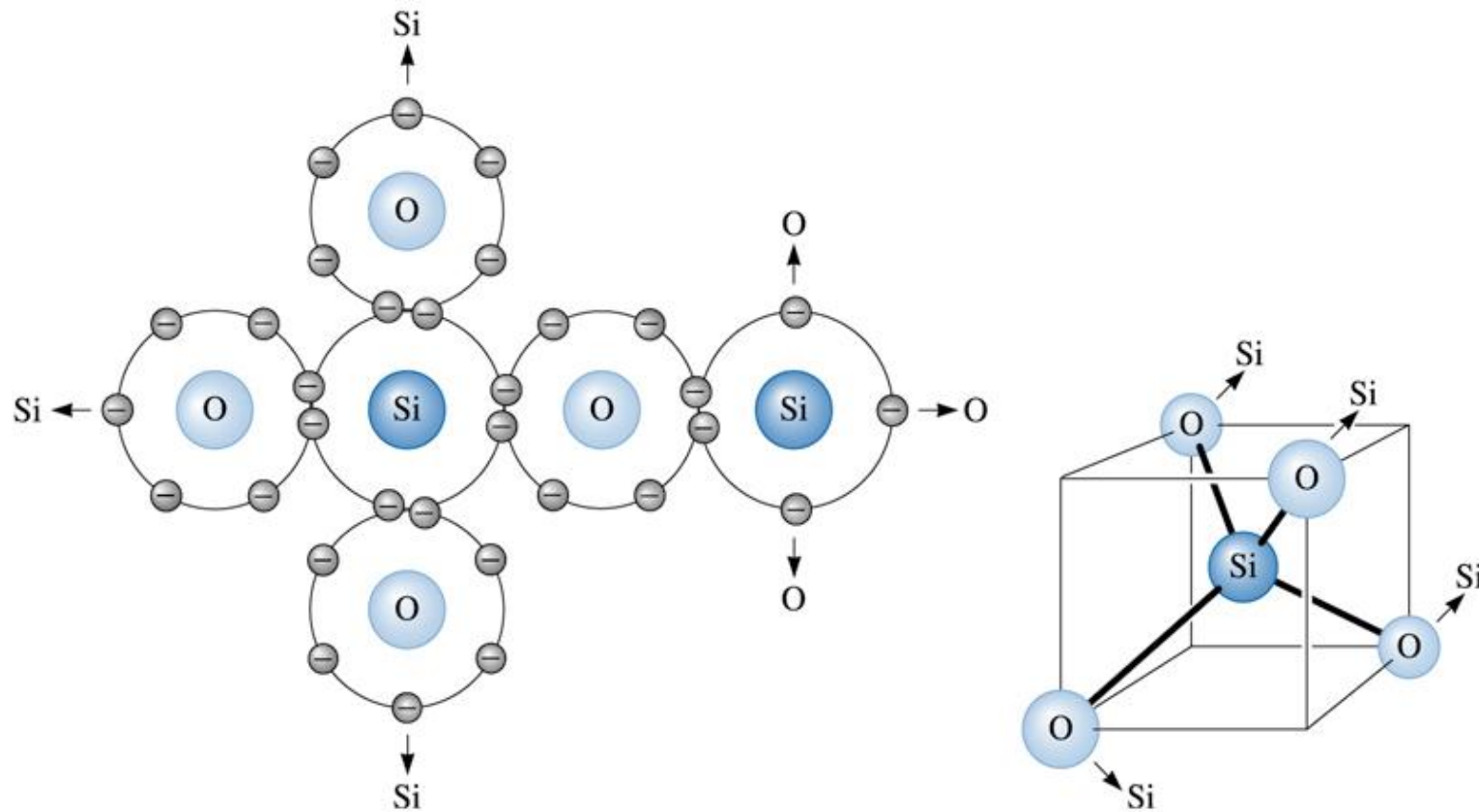
- $\%CI = 100 \cdot \{1 - \exp[-0,25(X_A - X_B)^2]\}$

◆ Exemplos

- Na-Cl: Na = 0,93    Cl = 3,16    %CI = 92,6 %

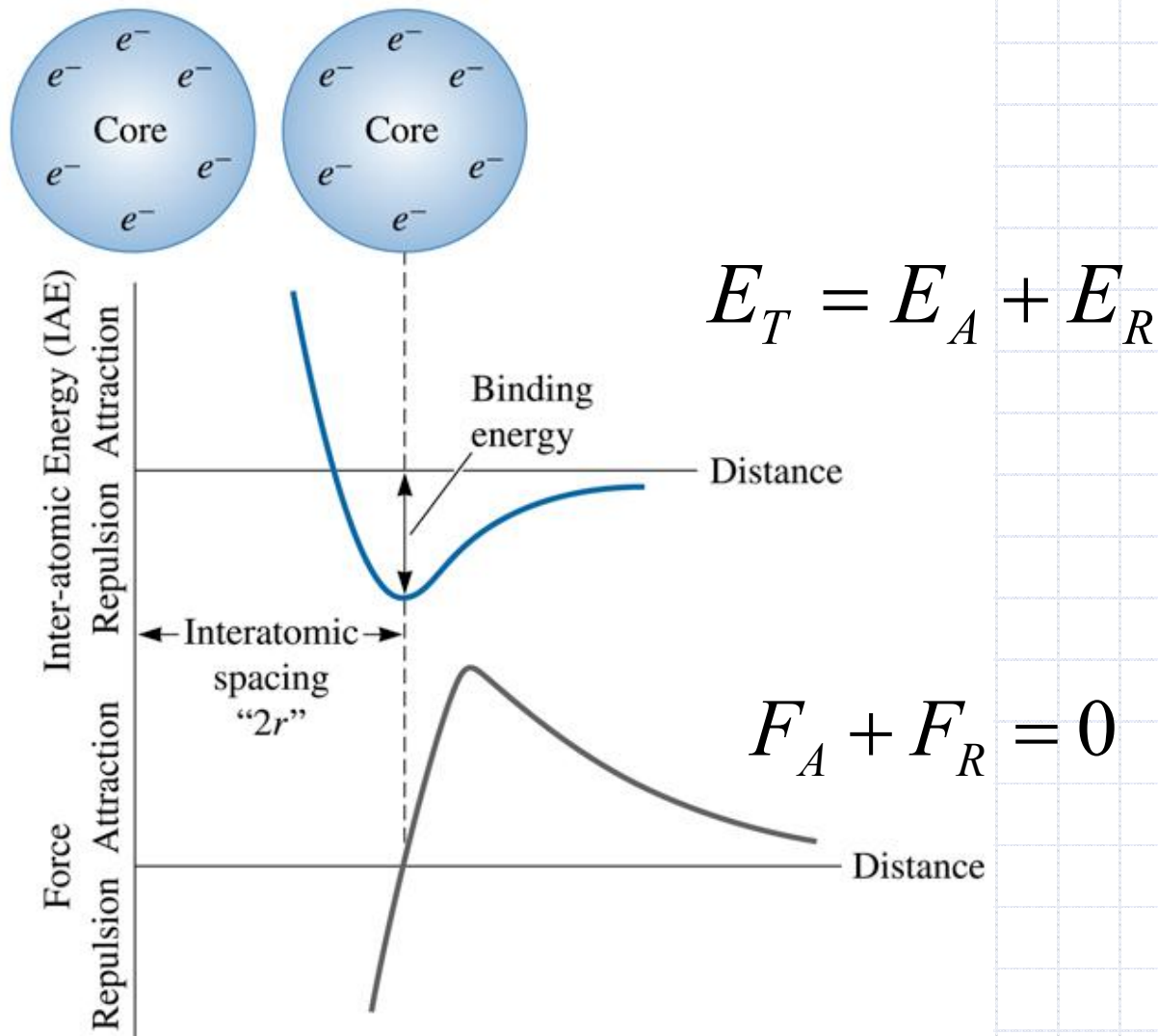
- Si-O: Si = 1,8    O = 3,5    %CI = 51,4 %

# Sílica



**Figure 2.16 The tetrahedral structure of silica ( $SiO_2$ ), which contains covalent bonds between silicon and oxygen atoms (for Example 2-6)**

# Força e energia de ligação



$$E = \int F dr$$

$$F = \frac{dE}{dr}$$

# Cristal Iônico (Forças e Energias)

$$F_A = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r^2} \quad F_R = -\frac{C}{r^{n+1}}$$

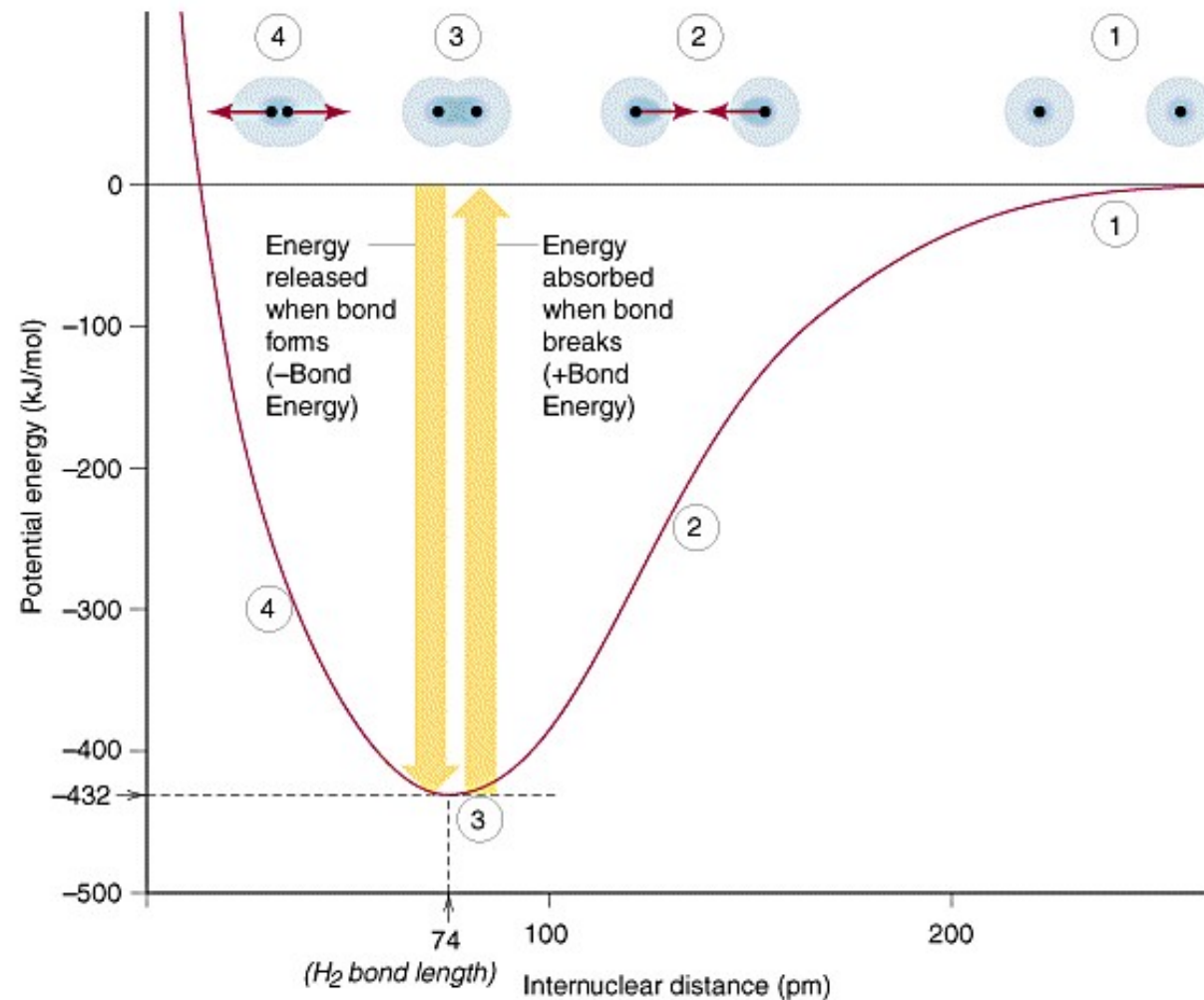
Ex.: Modelo simples de massas e molas para o cristal

$$E_A = -\frac{A}{r} \quad E_R = \frac{B}{r^n} \quad (\text{só para dois íons})$$

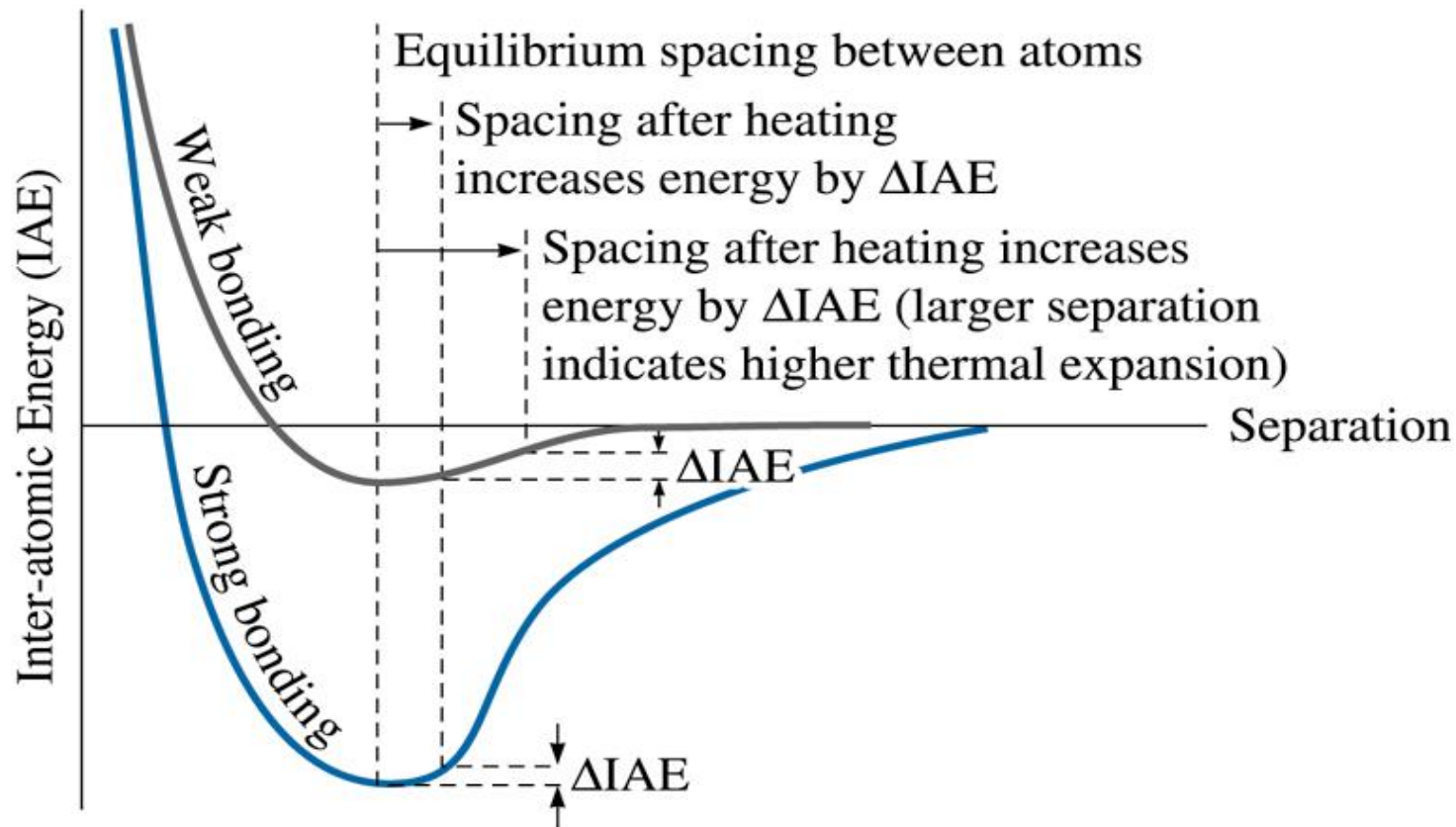
Considerando toda a rede: Modelo de Madelung

$$E_i = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} z_i M_i \quad M_i = \sum_j \frac{z_j}{r_{ij} / r_0} \quad \begin{array}{l} \text{p/ NaCl} \\ M_i \sim 1,748 \end{array}$$

# Poço de Potencial (Energia de Ligação)



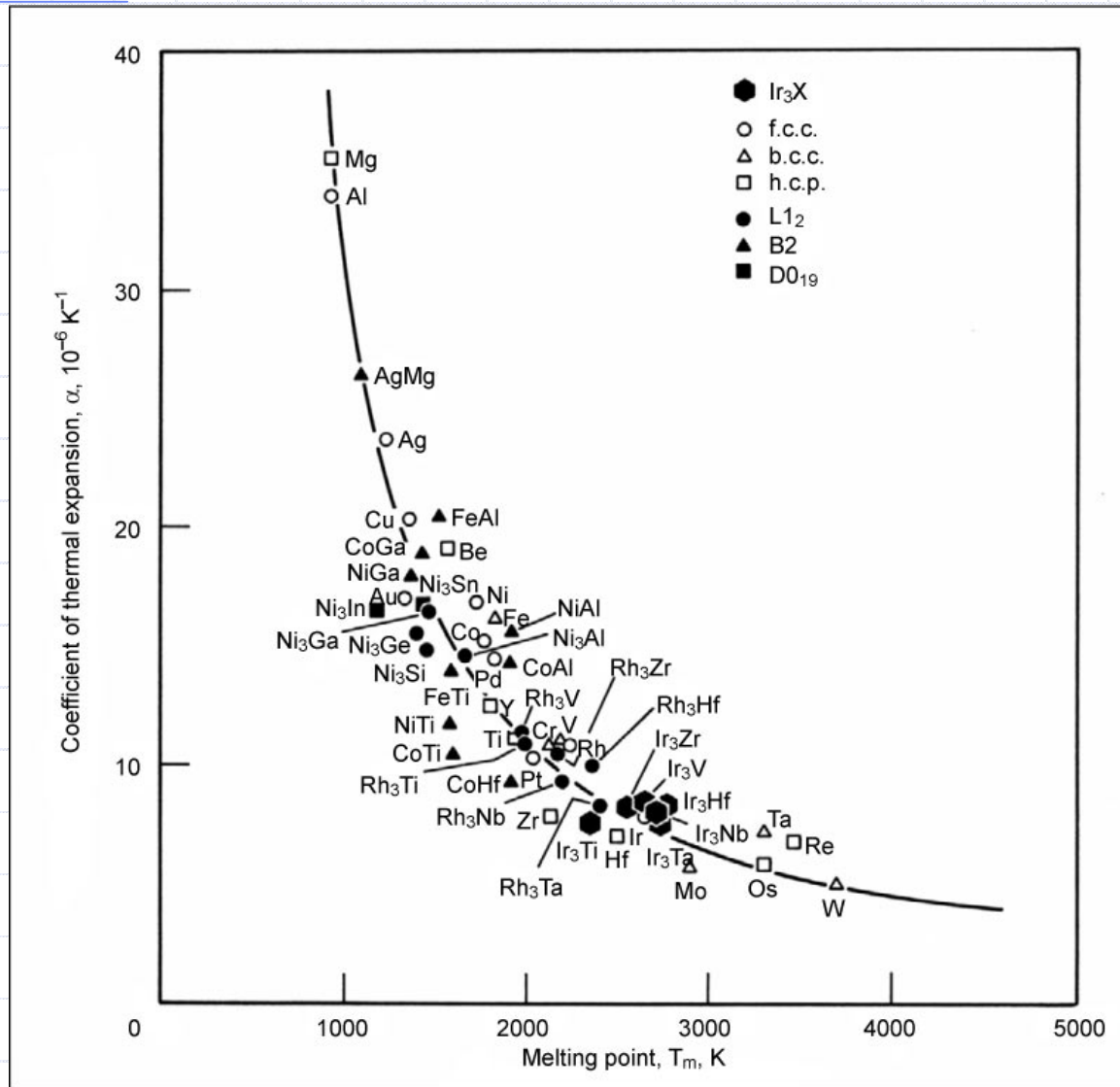
# Dilatação Térmica e $T_f$



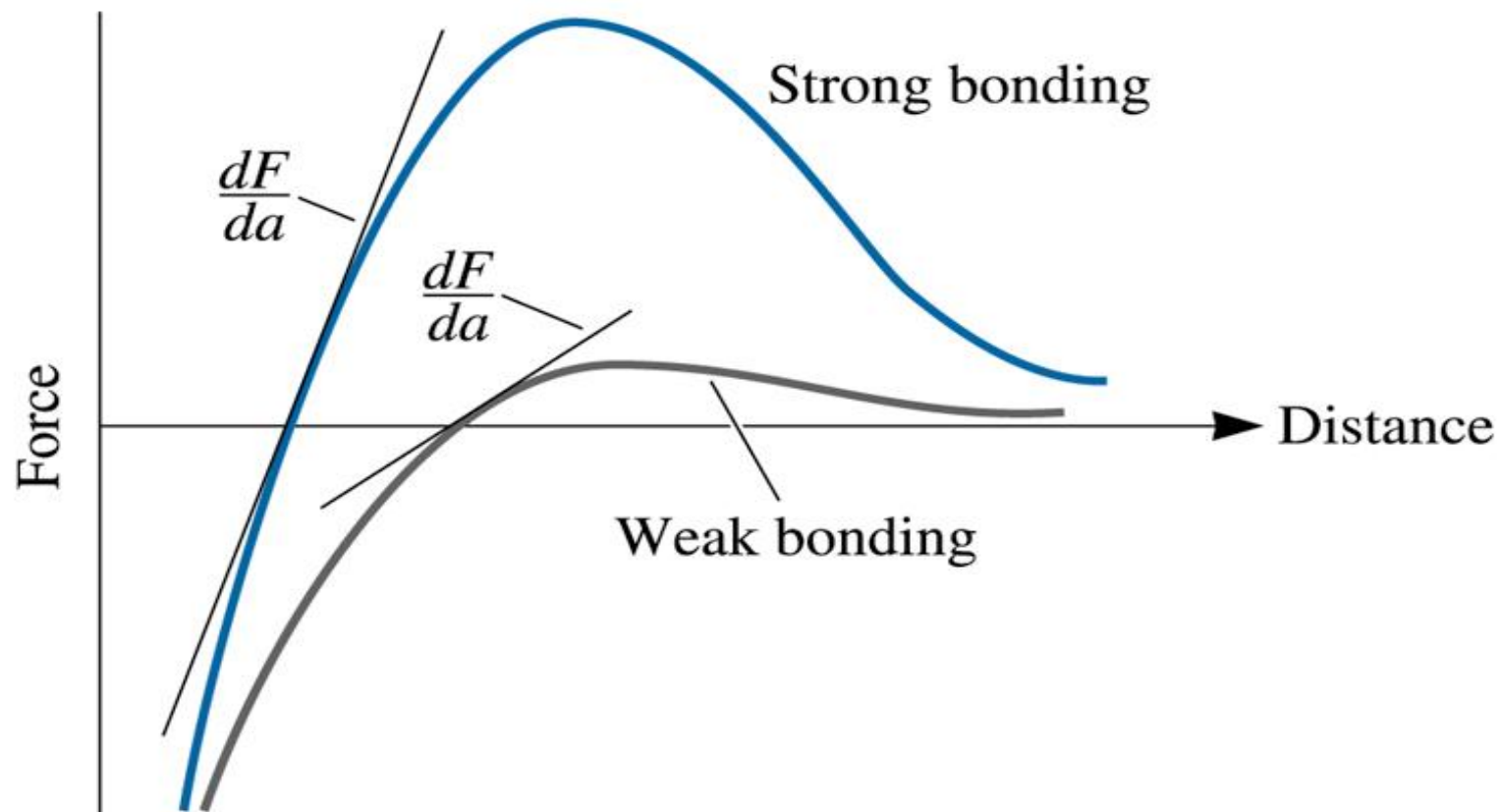
# Energia de ligação e $T_f$



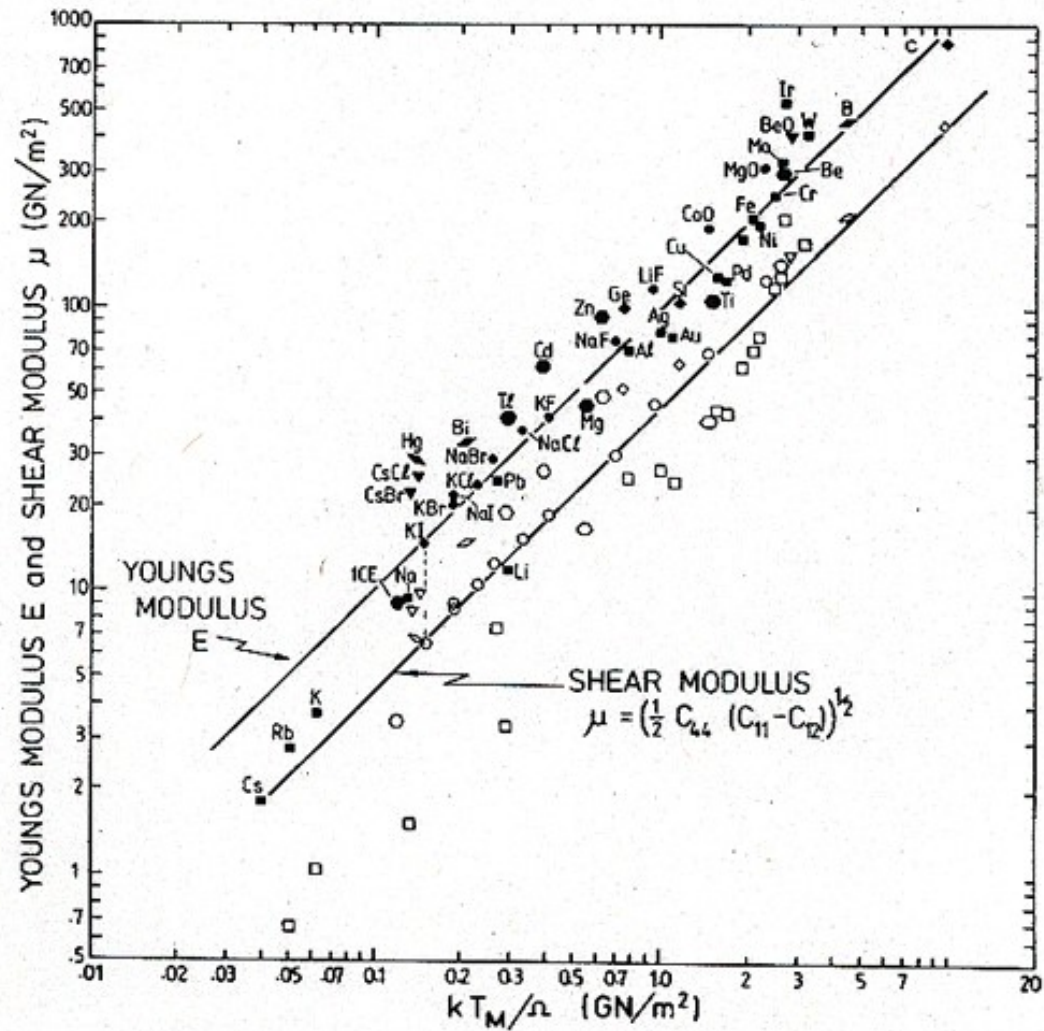
# $T_f$ e CTE



# Relação com a rigidez (módulo de elasticidade)

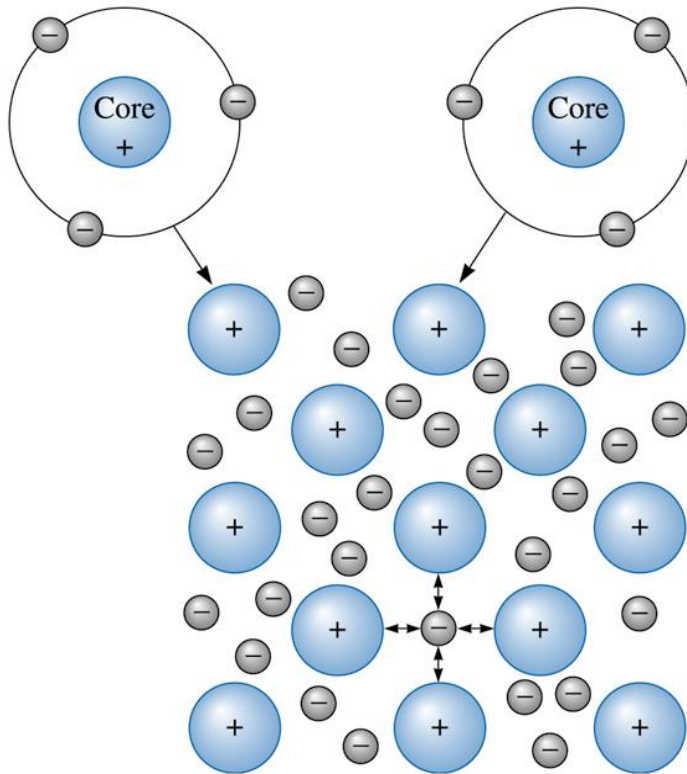


# Relação entre $T_f$ e $E$



# Ligação Metálica

**Compartilhamento de elétrons entre TODOS os átomos da estrutura**

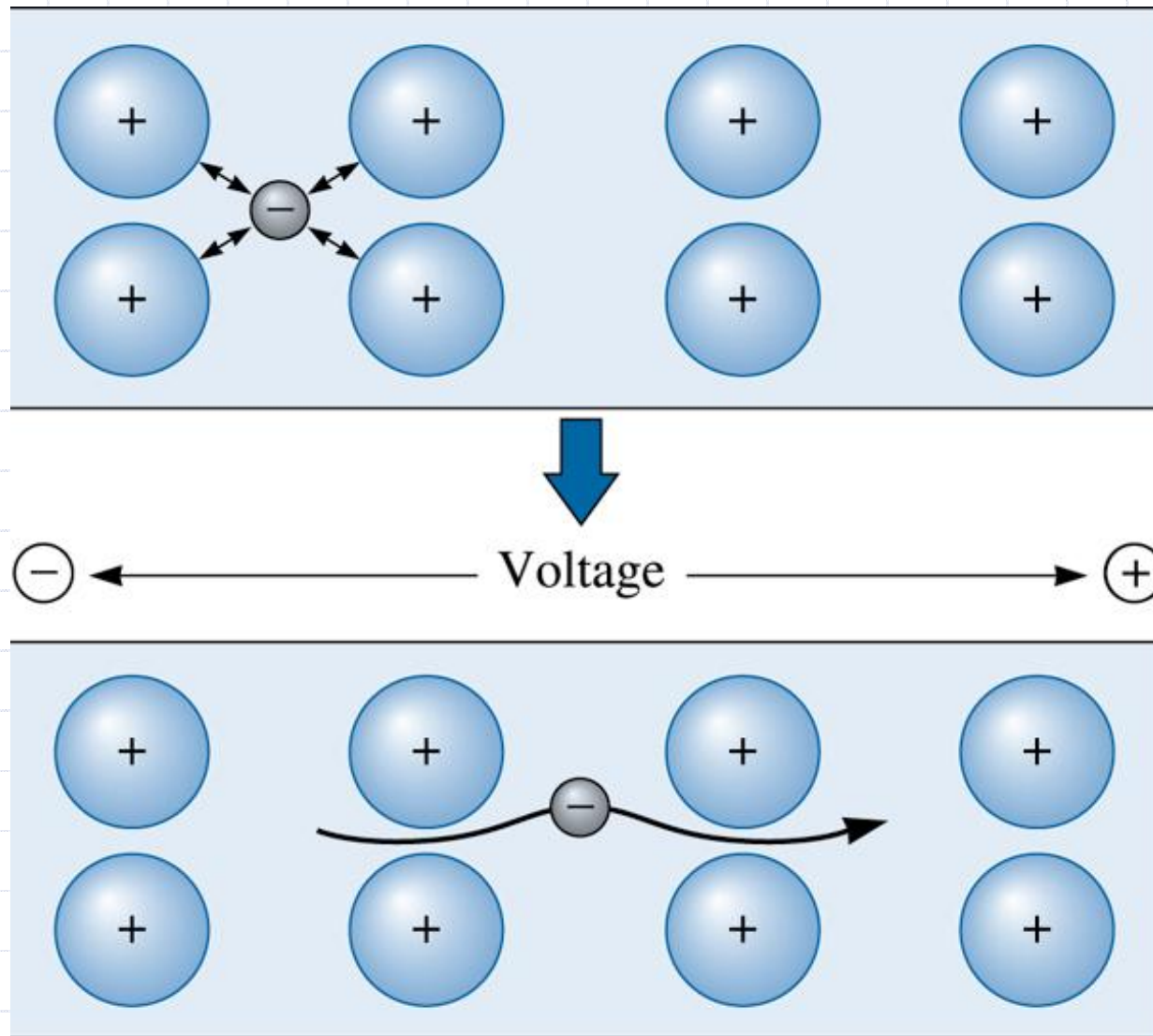


Os elétrons compartilhados são "livres" para orbitar qualquer átomo. Forma-se um "mar" ou "nuvem" de elétrons livres.

# Ligação Metálica

- ◆ É relativamente forte, energias entre 25 e 200 kcal/mol
  - ◆ Os elétrons são “livres”
  - ◆ A ligação não é direcional
- 
- ◆ Obs.: Pode haver algum caráter covalente ou iônico
    - Ex.: Sn, metais de transição, compostos intermetálicos

# Conductividade elétrica





# Ligações Secundárias

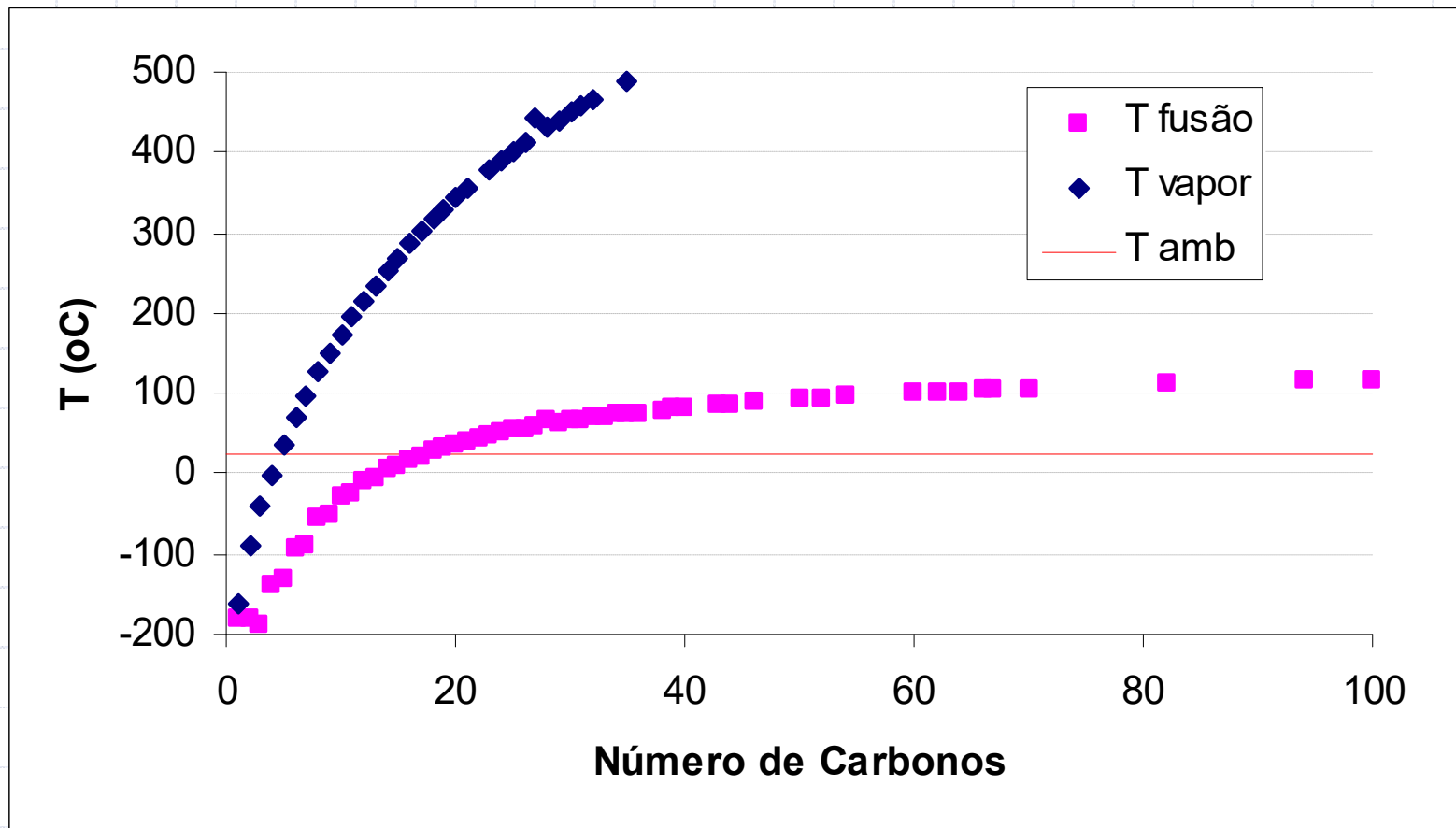
- ◆ Ocorrem entre átomos que já estabeleceram ligações primárias, por exemplo, entre moléculas (ligação intermolecular)
- ◆ São fracas, com energias de 0,7 a 7 kcal/mol
- ◆ São de origem eletrostática, entre moléculas polares ou devido à flutuação eletrônica de moléculas apolares
- ◆ Sem direcionalidade



# Ligações Secundárias

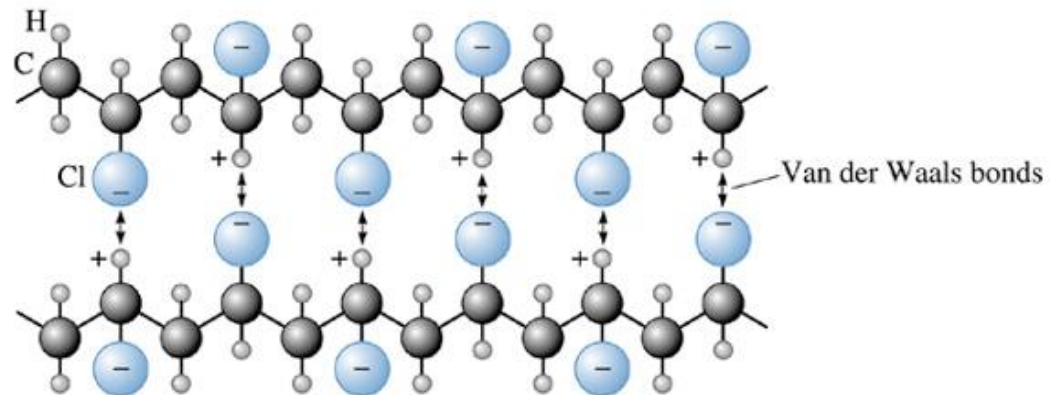
- ◆ Forças de Van der Waals
  - Energias de até 6 kcal/mol
  - Ocorre basicamente de duas formas
    - ◆ Com a presença de dipolos (moléculas polares)
      - 0,2 a 6 kcal/mol
      - Ex.: HCl
    - ◆ Pela formação de dipolos instantâneos e induzidos (Forças de London), são as mais fracas
      - < 0,2 kcal/mol
      - Ex.: Alcanos

# Temperaturas de fusão e vaporização em alcanos

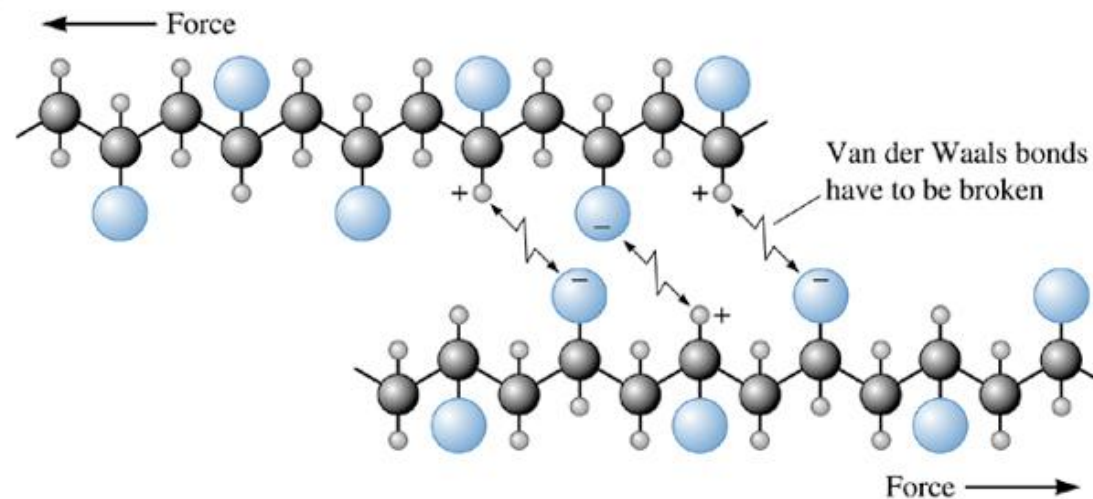


# Plasticidade em Polímeros

(a)



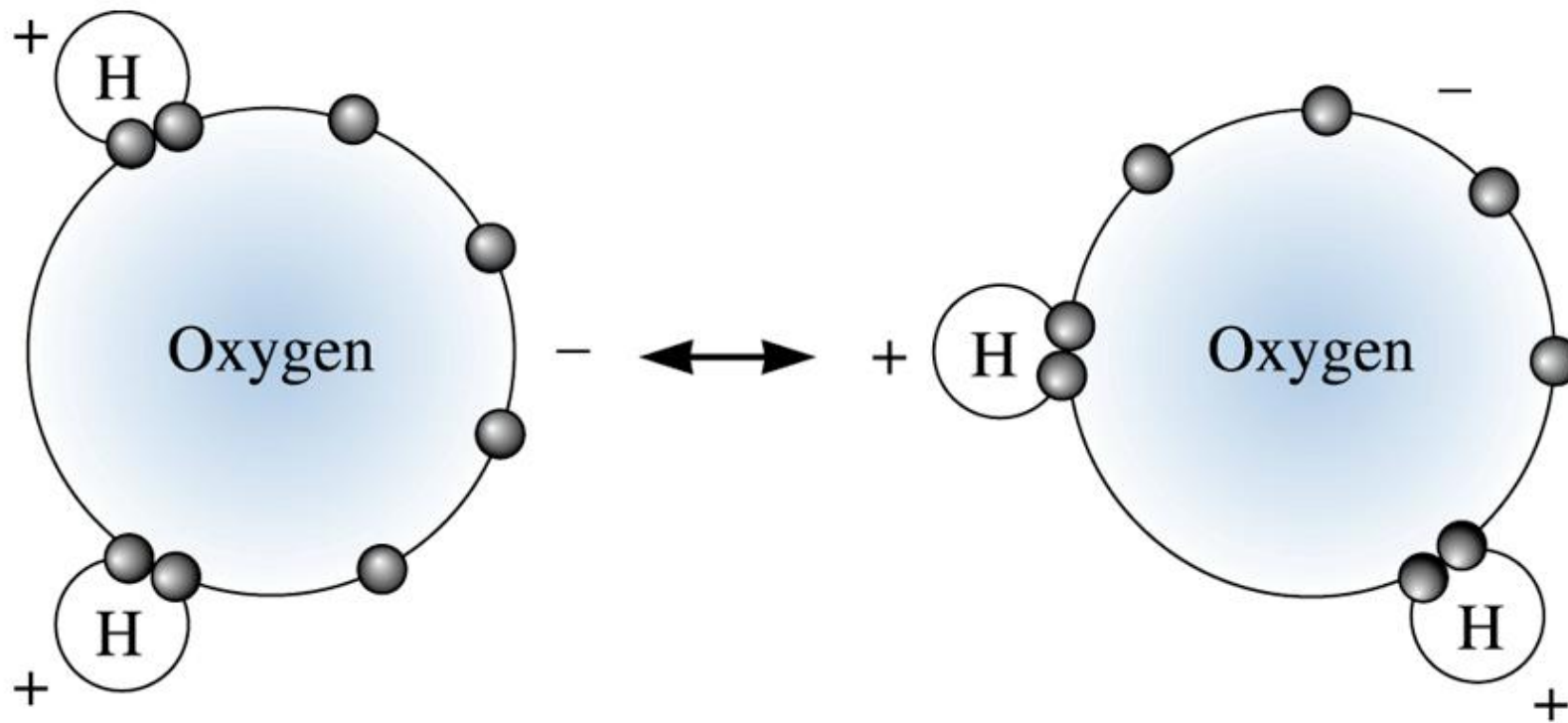
(b)



# Ligações Secundárias

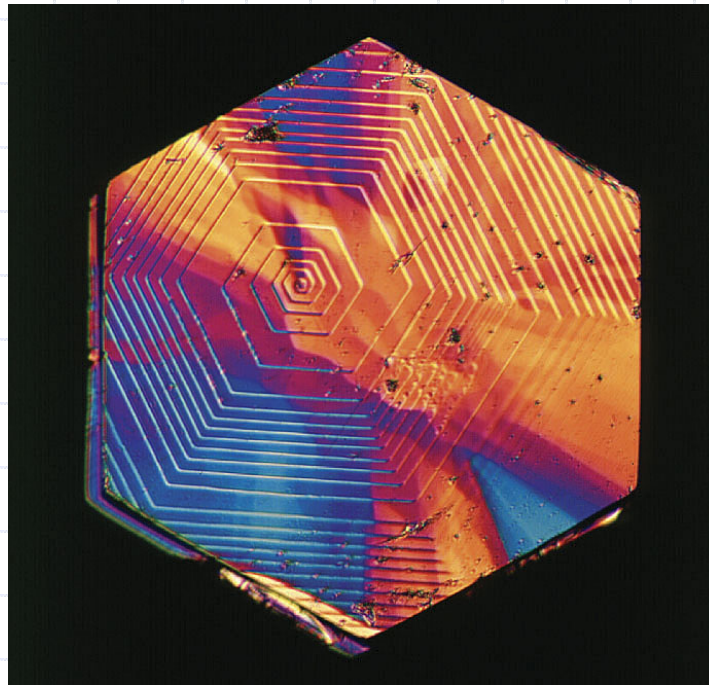
- ◆ Ligação de hidrogênio
  - Quando existem pares O-H, N-H ou F-H na estrutura
  - É a mais forte das secundárias, com energias de 3 a 9 kcal/mol
    - ◆ Ex.: H<sub>2</sub>O

# Ligação de hidrogênio



# Outro exemplo da presença de ligações secundárias

## ◆ Grafita

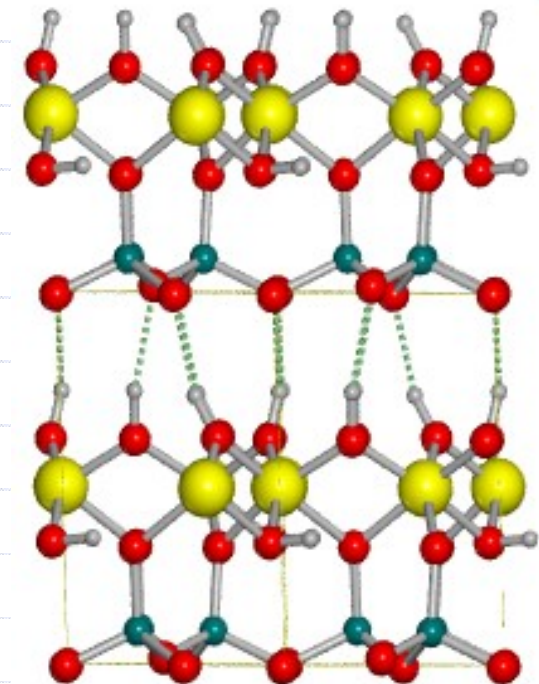
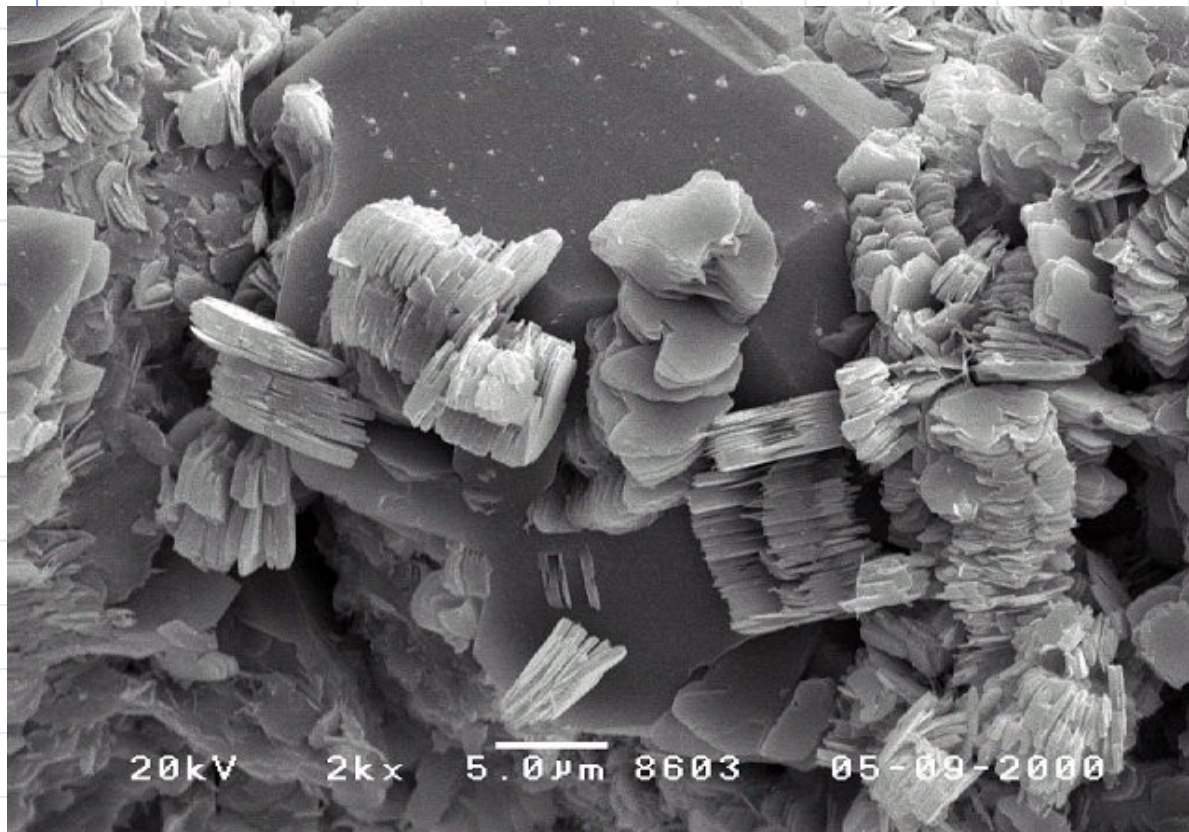


- [Link para a estrutura da grafita](#)



# Outro exemplo da presença de ligações secundárias

## ◆ Caulinita (argilomineral)





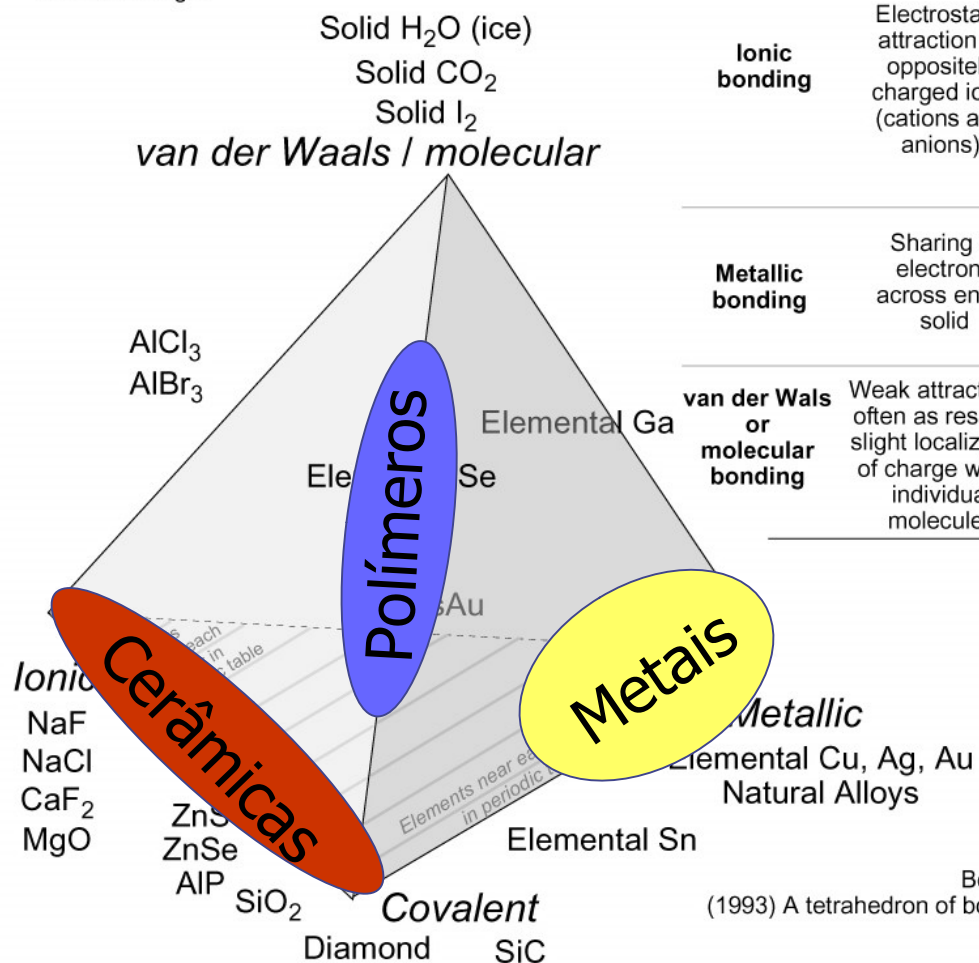
# Recordando: Energia de ligação

**TABLE 2-3** ■ *Binding energies for the four bonding mechanisms*

<b>Bond</b>	<b>Binding Energy (kcal/mol)</b>
Ionic	150–370
Covalent	125–300
Metallic	25–200
Van der Waals	<10

## Chemical Bonding

Atoms and molecules bond by four mechanisms. These mechanisms are differentiated by the behavior of valence electrons, and they result in different physical properties, as shown in the table at the right.



	Nature of bond	Behavior of valence electrons	Conductivity of electricity	Melting point and hardness
<b>Covalent bonding</b>	Sharing of electrons between pairs of atoms (in a sense, overlap of atoms)	Valence electrons are constrained in pairs between pairs of atoms.	Little conductivity in either solid or liquid state	Very high melting points; very hard (Diamond: T <sub>m</sub> = 4440°C; Mohs hardness = 10)
<b>Ionic bonding</b>	Electrostatic attraction of oppositely charged ions (cations and anions)	Valence electrons are constrained around each atom, some of which have gained electrons and thus have positive charge (and so are anions), and some of which have lost electrons and so have positive charge (and so are cations).	Little conductivity in solid state, but conducts when molten (i.e., as a liquid, where ions are free to move).	Melting points ≥500°C. (2825°C for MgO; 1418°C for CaF <sub>2</sub> ; 801°C for NaCl; hardness = 6, 4, & 2, respectively)
<b>Metallic bonding</b>	Sharing of electrons across entire solid	Valence electrons flow freely from atom to atom in all directions, so that the electrons are part of the entire solid, not of one atom.	Conducts electricity in both solid and liquid state	Broad range of melting points (-39°C for Hg; 1085°C for Cu; 3200°C for W) malleable
<b>van der Waals or molecular bonding</b>	Weak attractions, often as result of slight localization of charge within individual molecules	Valence electrons are constrained to one group of atoms, which in some cases constitute a molecule.	Little conductivity in either solid or liquid state	Very low melting points (0°C for H <sub>2</sub> O)

The degrees of conductivity and melting points in the two rightmost columns above can be seen as results of the behaviors of electrons and natures of bonds, respectively.

The seeming discreteness of this table conceals the fact that most substances have bonding intermediate between these ideal end-members. The tetrahedron at left attempts to represent those intermediate conditions.

Both the table and the figure are based on M. Liang (1993) A tetrahedron of bonding: *Education in Chemistry*, v. 30, p. 160-163.

# Bibliografia

- ◆ Callister, William D. – Ciência e Engenharia de Materiais, 7a ed., LTC, Rio de Janeiro, 2008
- ◆ Callister, William D. – Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais, 2a ed., LTC, Rio de Janeiro, 2006
- ◆ Askeland, Donald R. – Ciência e Engenharia dos Materiais, Cengage Learning, São Paulo, 2008
- ◆ Smith, William F. – Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais, 3a ed., Mc-Graw-Hill, Lisboa, 1998