

Estrutura Atômica

- A base para a classificação dos materiais é encontrada na natureza das ligações químicas.

As ligações tem duas categorias gerais

a) Ligações Primárias

Envolvem a transferência e/ou compartilhamento de elétrons produzindo ligações relativamente fortes entre os átomos envolvidos.

Ex: iônica, covalente e metálica

b) Ligações Secundárias

Envolvem atrações relativamente fracas entre átomos ou moléculas não ocorrendo transferência ou compartilhamento de elétrons.

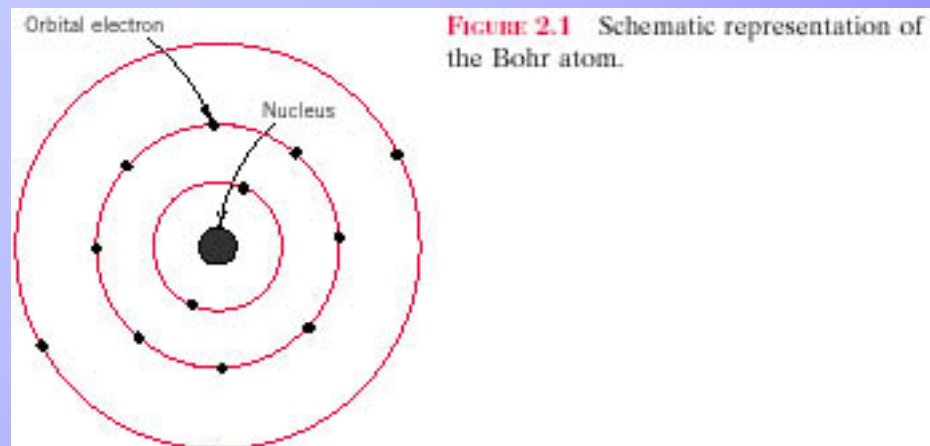
- Um material possui um conjunto de propriedades tais como:
 - resistência
 - condutividade elétrica
 - massa específica

Todas estão associadas a estrutura interna.

Conceitos Básicos

- Átomo – é a unidade básica da estrutura dos materiais.
- Modelo atômico de Bohr

Consiste em um pequeno núcleo composto por prótons e neutrons envolvidos por elétrons em movimento.



Elétrons e prótons possuem carga elétrica sendo igual a $1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$.

Elétrons = carga negativa

Prótons = carga positiva

Neutrons = eletricamente neutros

Massas das partículas atômicas:

$$m_p = m_n = 1,66 \times 10^{-24} \text{ g}$$

$$m_e = 9,11 \times 10^{-28} \text{ g}$$

Caracterização do Elemento Químico

É feita a partir do número atômico (Z) que indica o número de prótons no átomo.

Para um átomo eletricamente neutro o número atômico é igual ao número de elétrons.

A massa atômica (A) corresponde a soma das massas de prótons e neutrons ($A = P + N$).

O número de P é sempre o mesmo para todos os átomos de um mesmo elemento, mas o número N pode variar produzindo diferentes massas atômicas.

Átomos de um mesmo elemento que possuem diferentes massas atômicas (diferente número de neutrons) são denominados de isótopos.

A massa atômica apresentada na Tabela Periódica corresponde a uma média dos valores encontrados na natureza, ou seja, dos isótopos.

Para cálculos com relação a massa atômica utiliza-se a U.M.A. (Unidade de Massa Atômica)

1 U.M.A. = 1/12 da massa atômica do C_{12}

O peso atômico de um elemento ou o peso molecular de um composto pode ser expresso com base no número de U.M.As por átomo (molécula) ou massa por mol de material.

Em 1 mol de uma substância existem:

$6,02 \times 10^{23}$ átomos ou moléculas

$$\frac{1 \text{ UMA}}{\text{átomo (molécula)}} = \frac{1 \text{ g}}{1 \text{ mol}}$$

(número de Avogrado)

São necessários $6,02 \times 10^{23}$ U.M.As para produzir 1g.

Massa do próton = $1,66 \times 10^{-24}$ g

Massa o átomo de carbono 12:

$$M = 6P + 6N =$$

$$M = 12 \times 1,66 \times 10^{-24}g = 12 \text{ U.M.A.}$$

$$\frac{1 \text{ UMA}}{6,02 \times 10^{23} \text{ UMA/g}} = \frac{1,66 \times 10^{-24}g}{1g}$$

Isótopos

A massa atômica de 1 átomo de carbono é 12 U.M.A. (12,011 pela presença de 1,1% de C_{13})



A massa atômica do cloro é 35,5 pela existência de $Cl_{35} = 17P + 18N$ e $Cl_{36} = 17P + 19N$

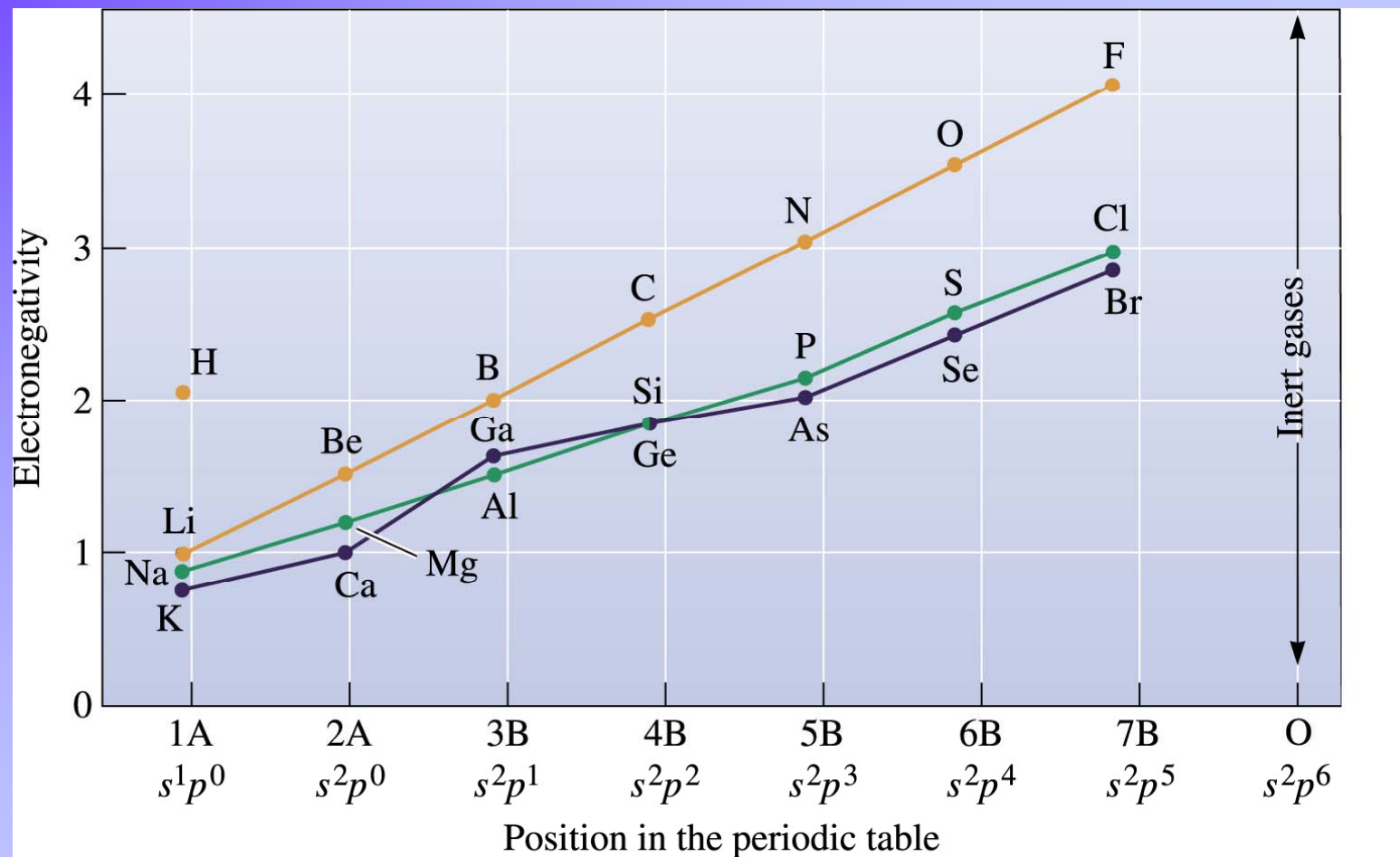


Figure 2-7 The electronegativities of selected elements relative to the position of the elements in the periodic table.

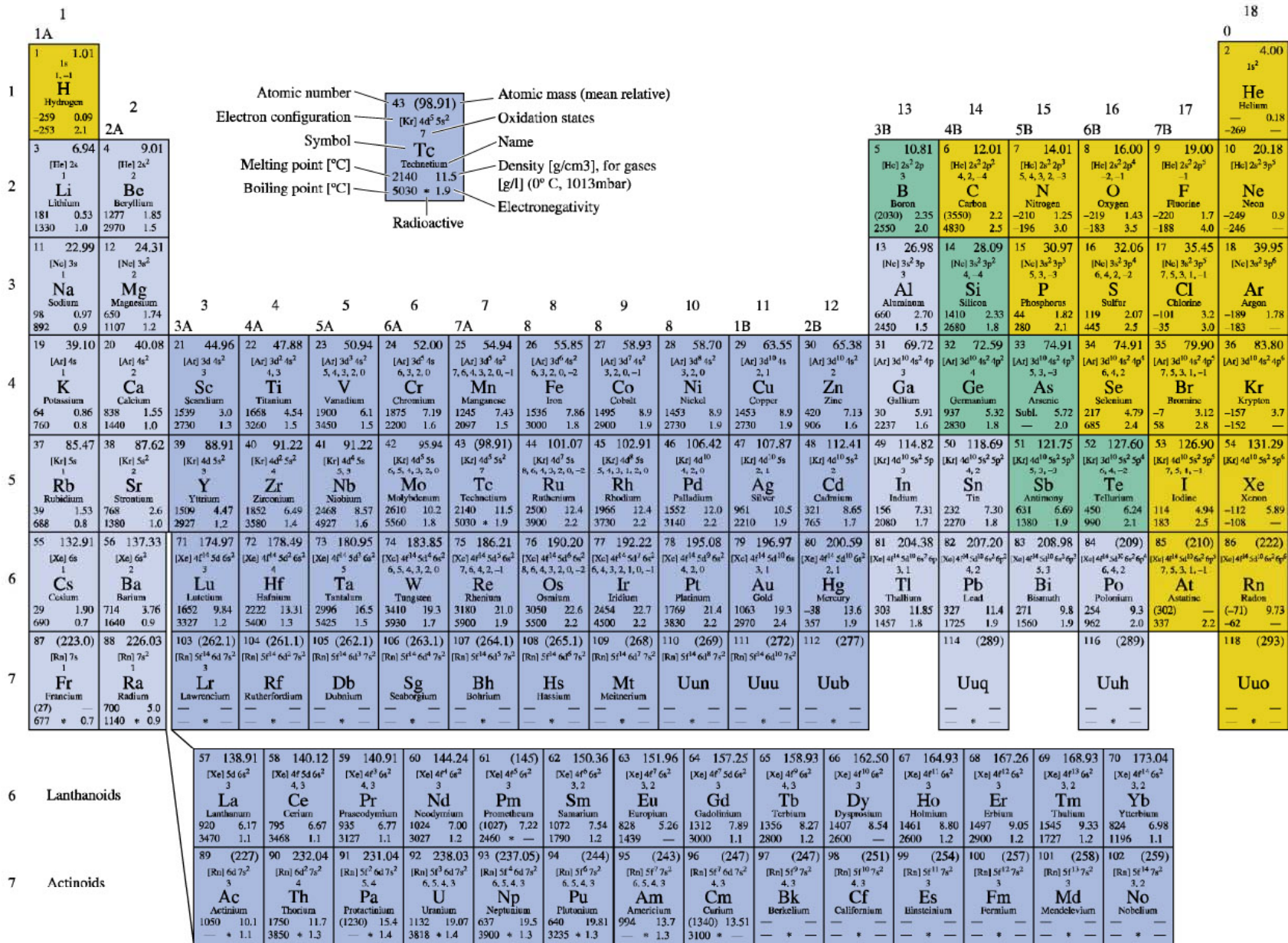


Figure 2-8 Periodic table of elements.

Ligação Iônica

Resulta da transferência de elétrons de um átomo para outro buscando uma configuração eletrônica mais estável.

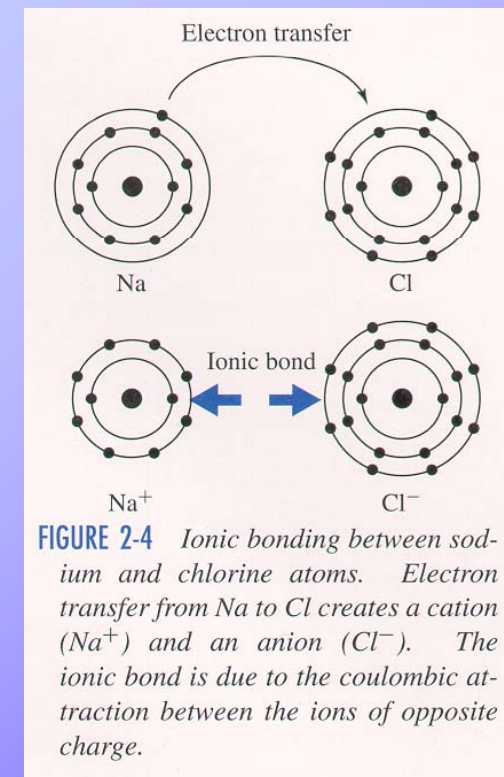
Ex.: Cloreto de Sódio

Distribuição eletrônica:

Na – 2, 8, 1

Cl – 2, 8, 7

Origina-se ions positivos e negativos.



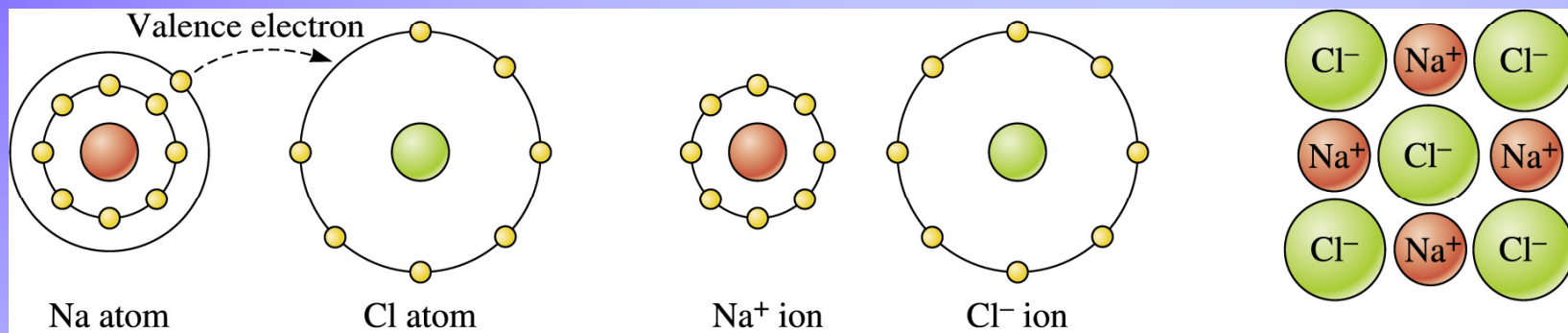


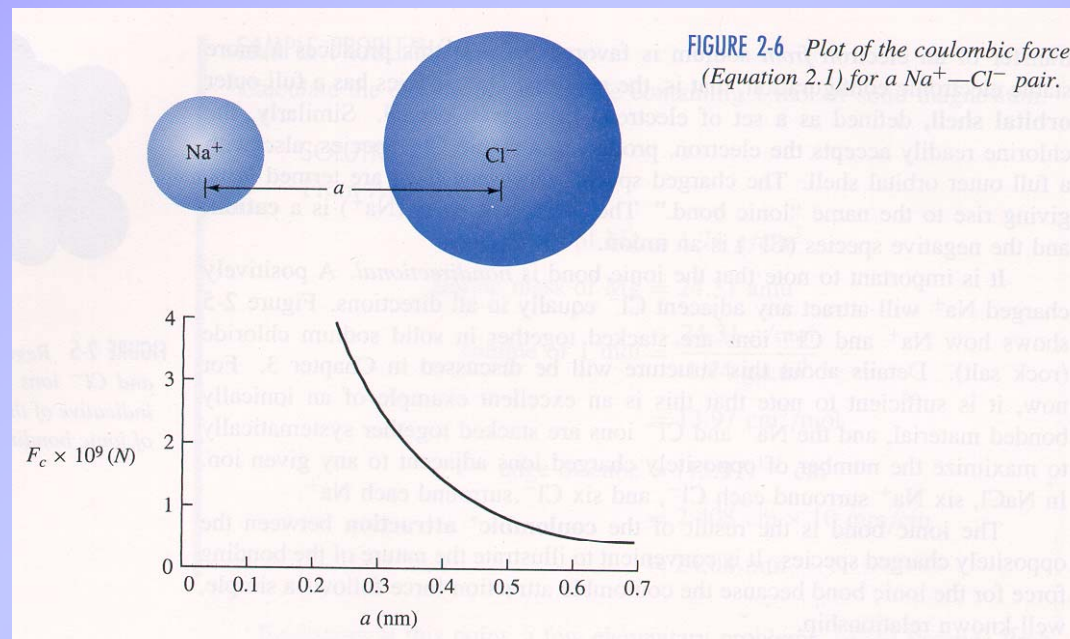
Figure 2-12 An ionic bond is created between two unlike atoms with different electronegativities. When sodium donates its valence electron to chlorine, each becomes an ion; attraction occurs, and the ionic bond is formed.

Natureza da força de atração

$$\text{Força de Coulomb: } F_c = -k/a^2$$

F- força de atração de Coulomb

a – distância entre os íons

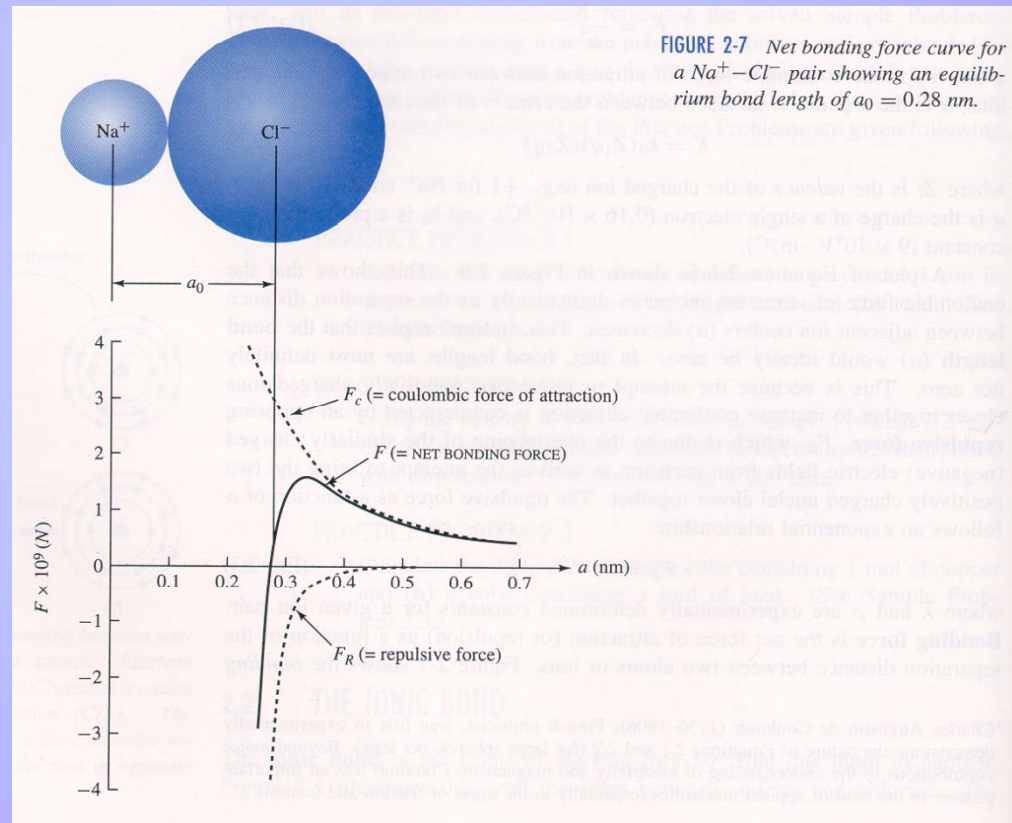


Qual é o comprimento ideal da ligação?

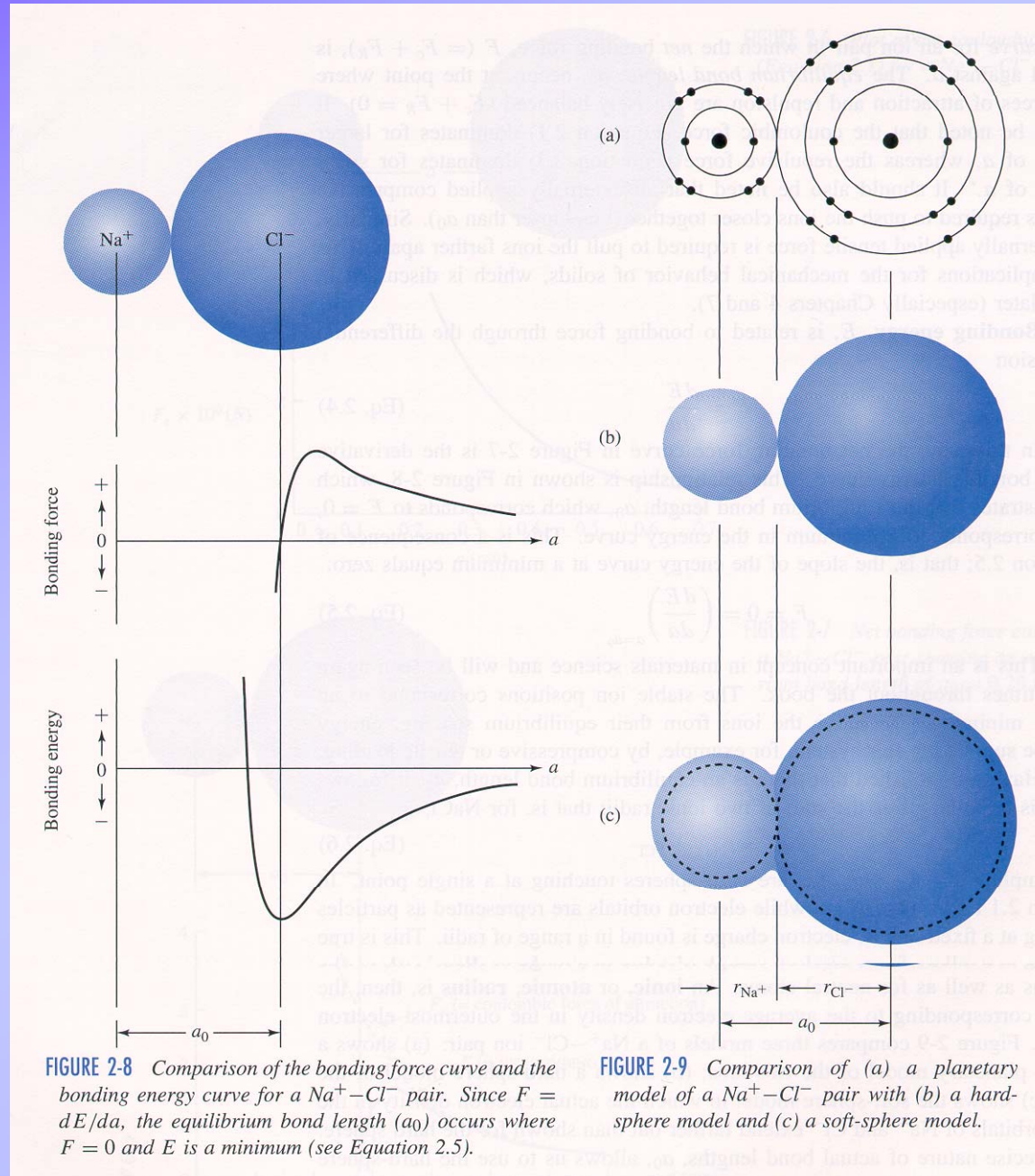
Condições de equilíbrio

$F = F_c + F_r$, onde F_r é a força de repulsão pela proximidade de íons de cargas iguais, sendo

$$F_r = \lambda \cdot e^{-a/\rho}$$



Energia da Ligação Química

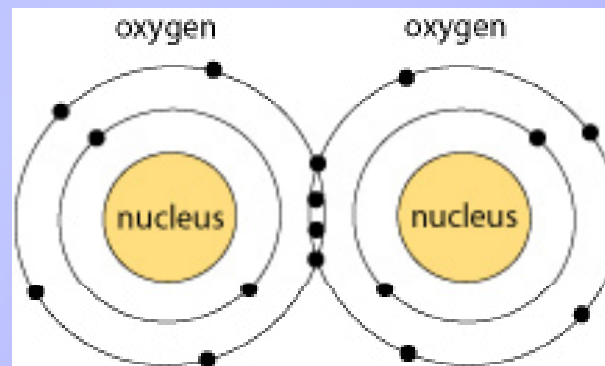


Ligação Covalente

Neste tipo de ligação os átomos compartilham pares de elétrons. Pares de elétrons de ambos os átomos circulam na camada eletrônica mais externa proporcionando uma configuração eletrônica mais estável para os dois átomos.

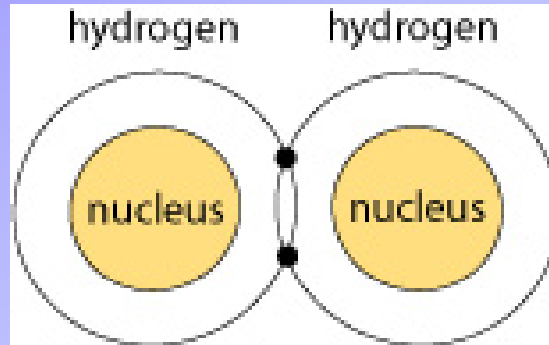
Ex.: Molécula do oxigênio (O_2).

-O átomo de O tem 6e na última camada



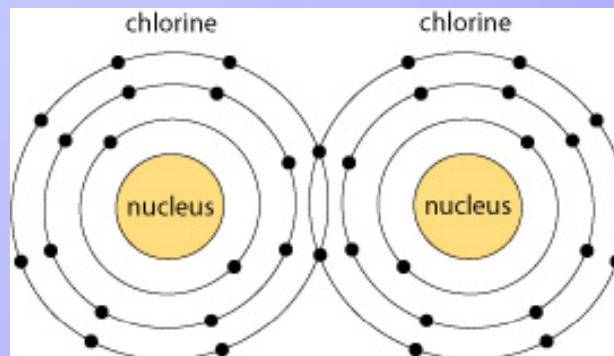
Ex.: Molécula do Hidrogênio (H_2)

O átomo de H tem 1e na última camada



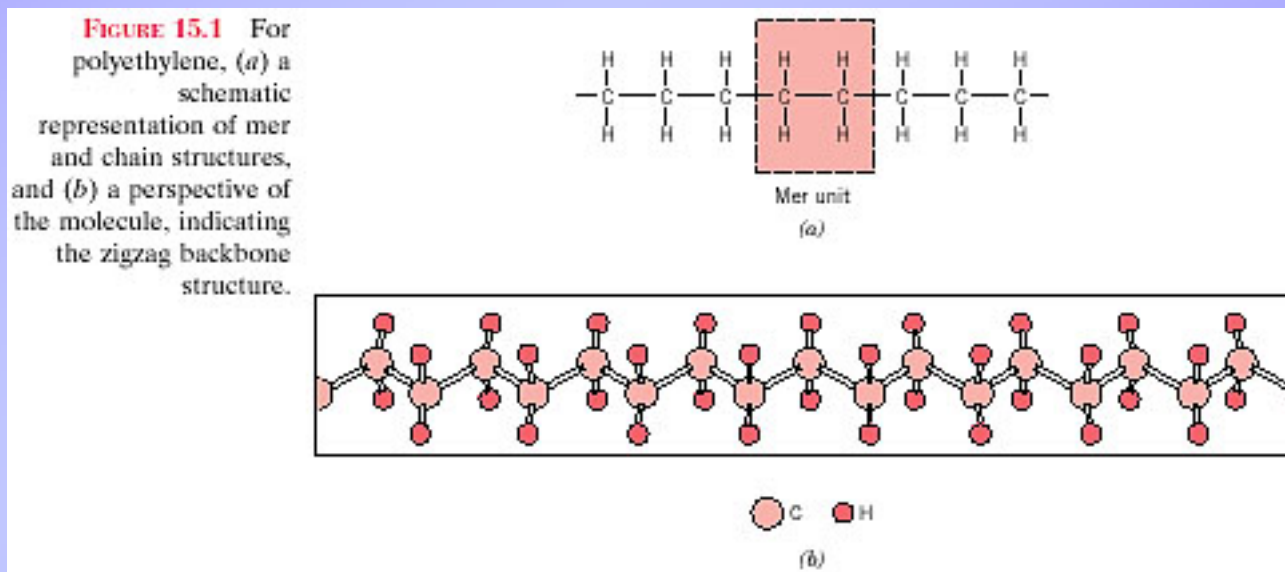
Ex.: Ex.: Molécula do Cloro (Cl_2)

- O átomo de Cl tem 7 e na última camada



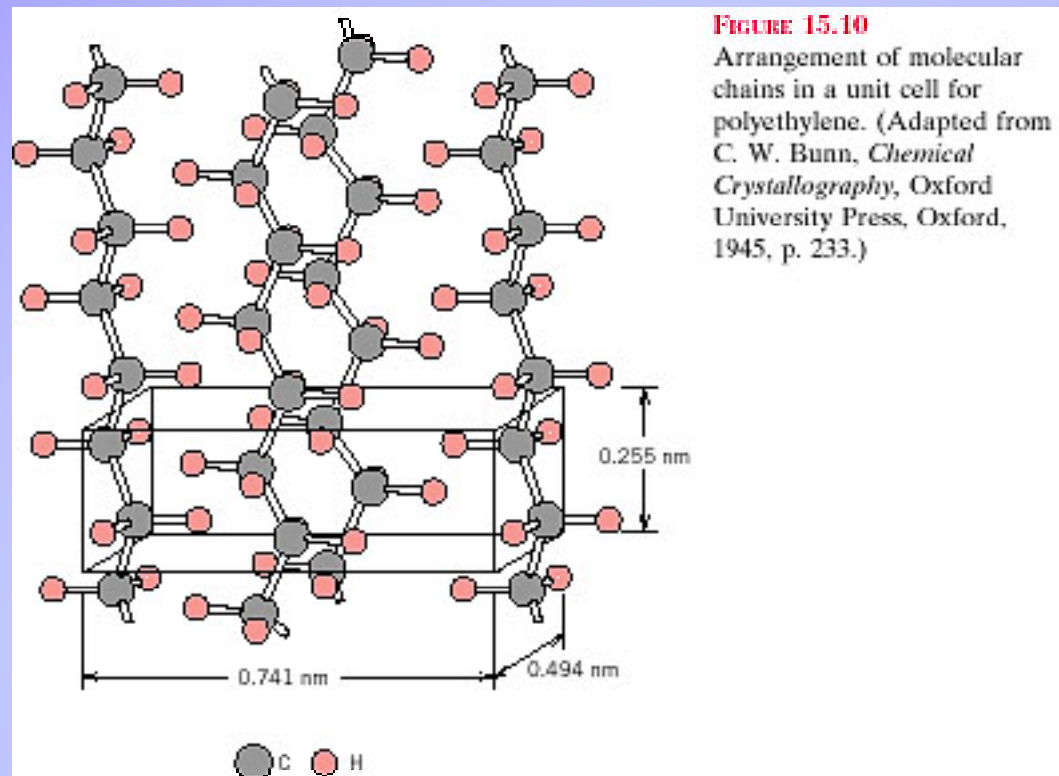
- A ligação covalente leva a formação de dipolos = polarização molecular pela concentração de elétrons .
- A ligação covalente é do tipo direcional, ou seja, ocorre orientação das cargas sendo esta a principal característica.

Ex.: Molécula do Etileno (C_2H_4)



A quebra do laço duplo leva ao processo de polimerização que dá origem ao polietileno. A ligação entre as moléculas resulta de uma força de atração secundária.

Sendo a ligação covalente uma ligação forte, porque os polímeros apresentam baixo ponto de fusão e baixa resistência?



Forças de Ligação Secundárias (Forças de Van Der Waals)

- Coesão de moléculas pela atração de cargas opostas como consequência da formação de dipolos.
- A atração depende da assimetria de distribuição de cargas.
- Não há transferência de elétrons

Estas ligações secundárias tem energia bem inferior as primárias

Quando o composto é aquecido ou submetido a esforços são as ligações secundárias que cedem primeiro controlando a resistência.

Ex.: Molécula do Policloreto de Vinila (PVC)

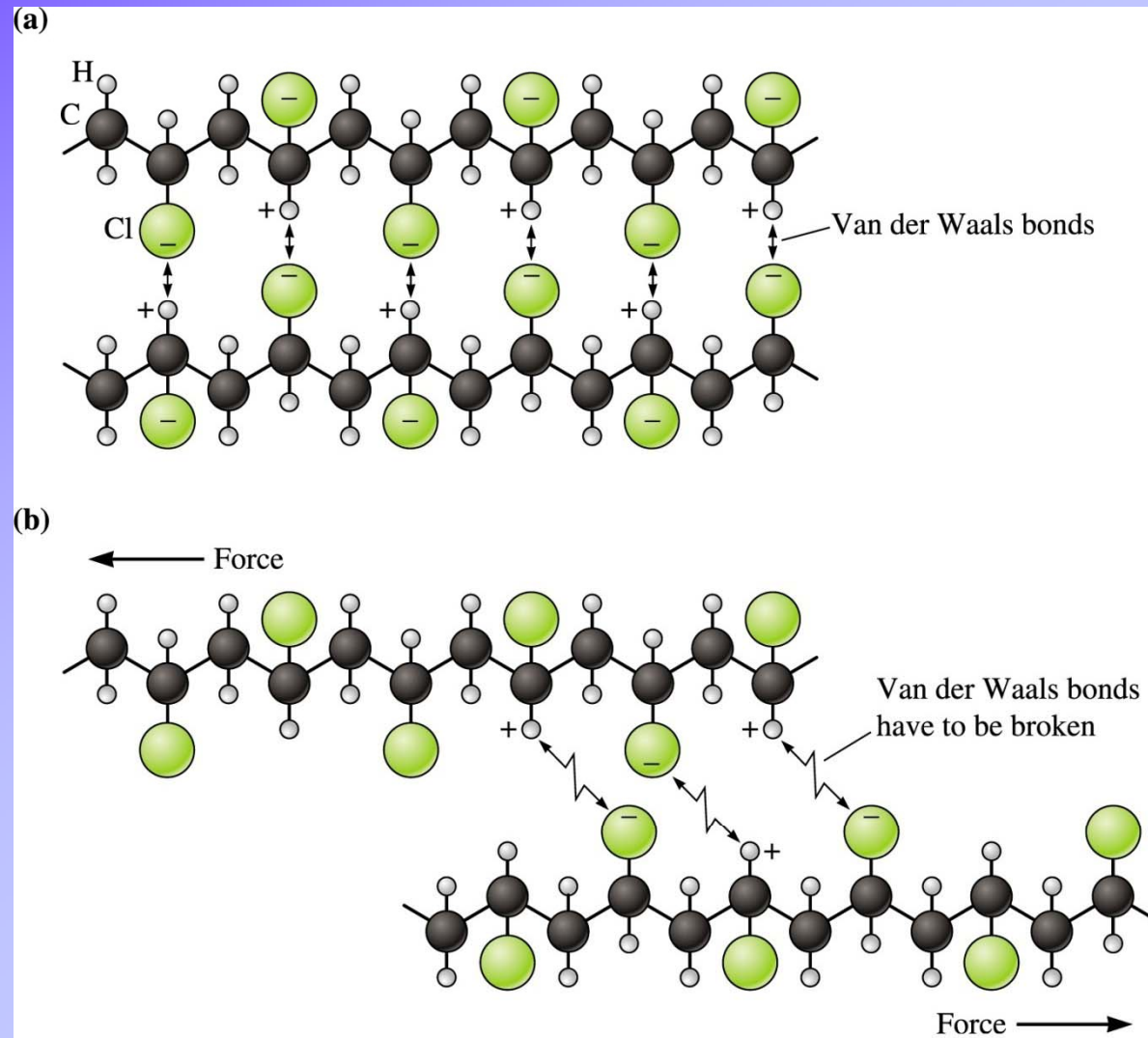
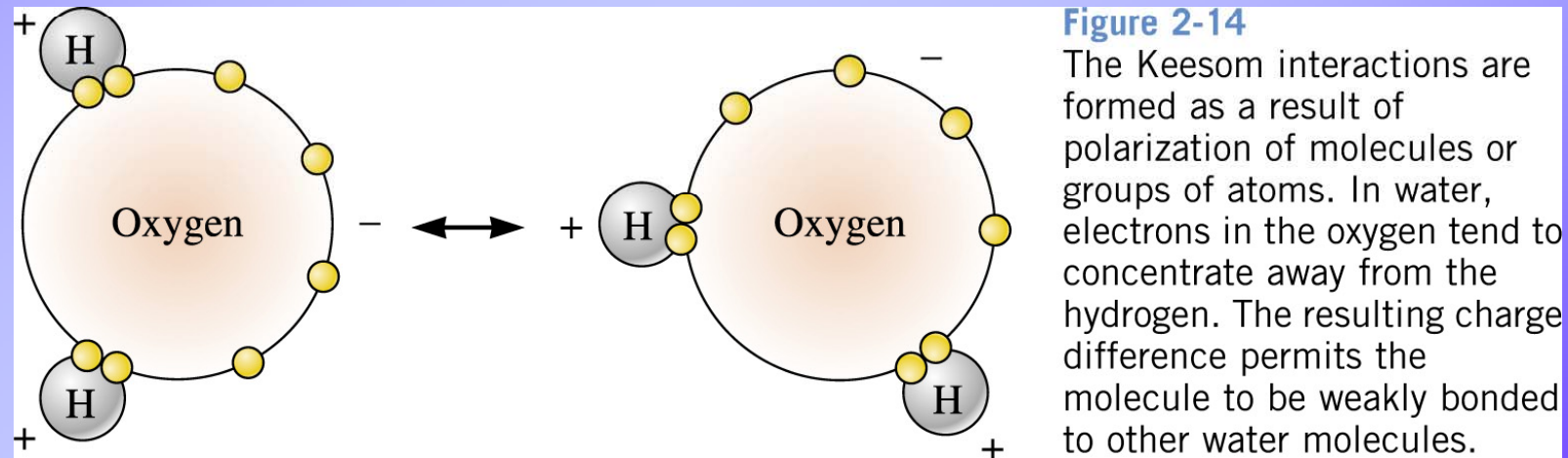


Figure 2-15 (a) In polyvinyl chloride (PVC), the chlorine atoms attached to the polymer chain have a negative charge and the hydrogen atoms are positively charged. The chains are weakly bonded by van der Waals bonds. This additional bonding makes PVC stiffer. (b) When a force is applied to the polymer, the van der Waals bonds are broken and the chains slide past one another.

Ex.: Molécula da água

Caso especial de força de atração secundária (tipo Van Der Waals). Ponte de hidrogênio.

Ligação covalente H-O-H e ligação secundária entre as moléculas pela formação de um dipolo.



“Forças de London” é um tipo de força secundária (Van Der Waals) gerada a partir e um átomo neutro.

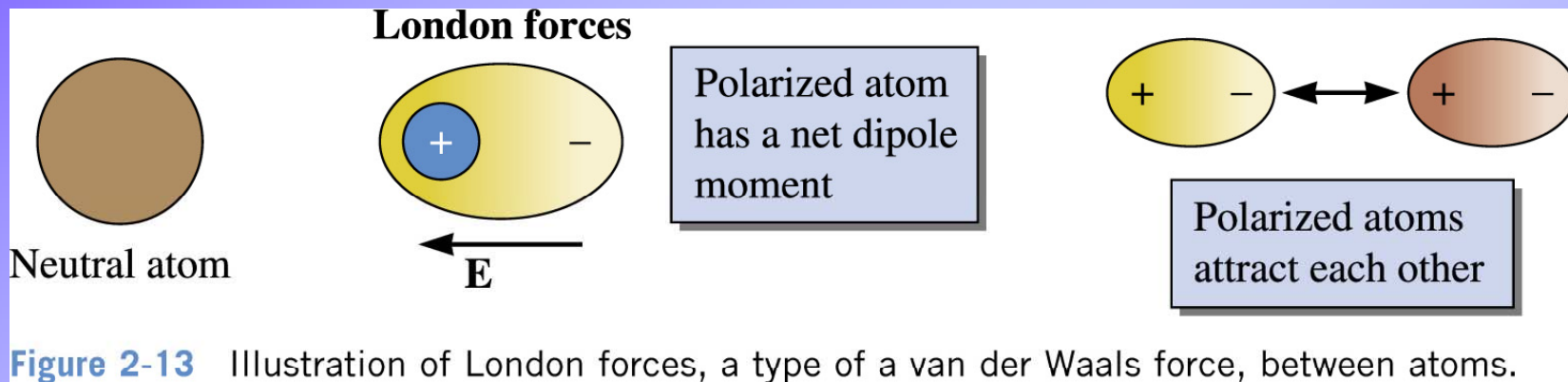


Figure 2-13 Illustration of London forces, a type of a van der Waals force, between atoms.

Ex.: Molécula do silício (Si_4) ou silício tetraédrico.
O átomo de Si tem 4e na última camada.

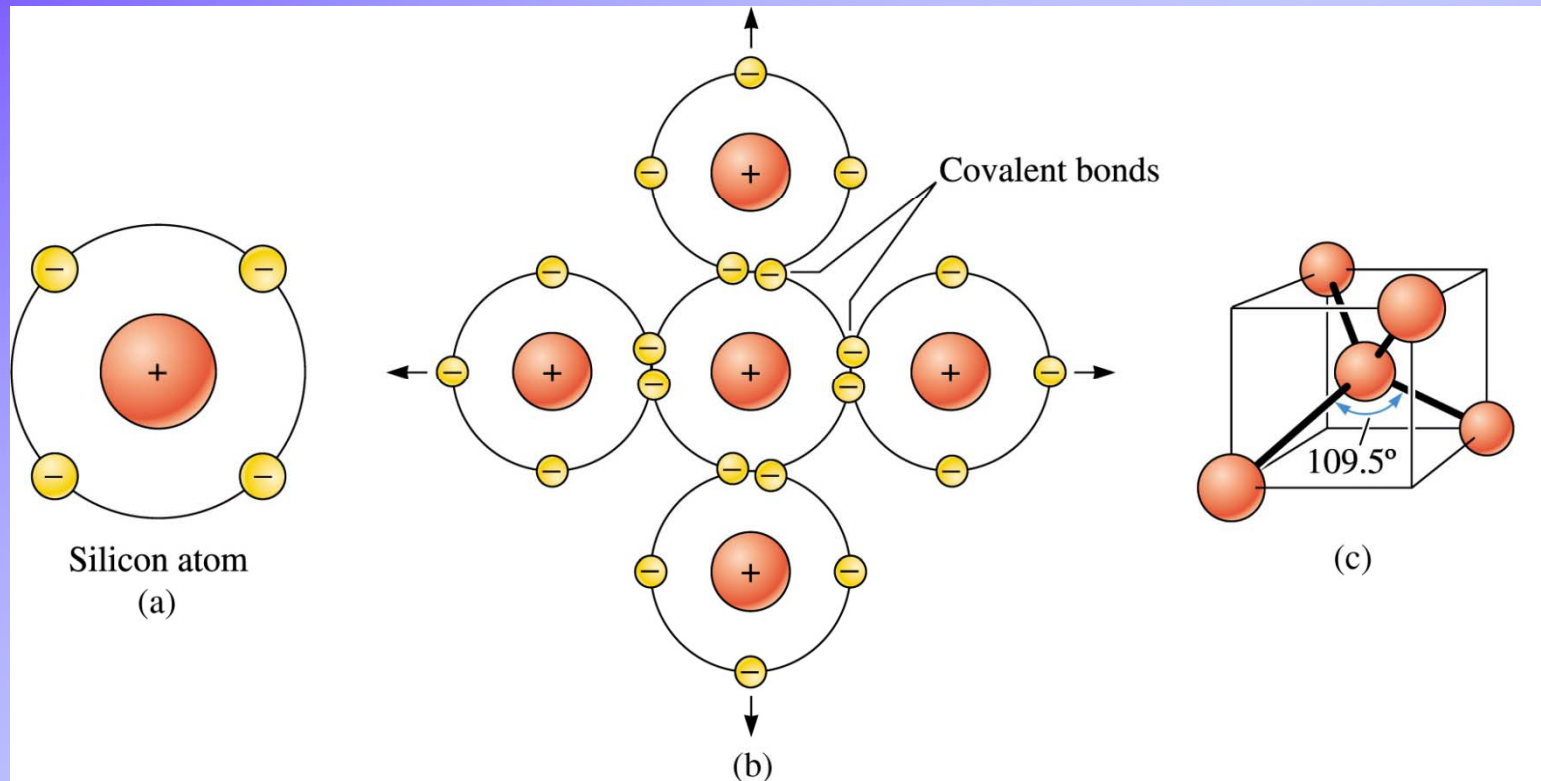
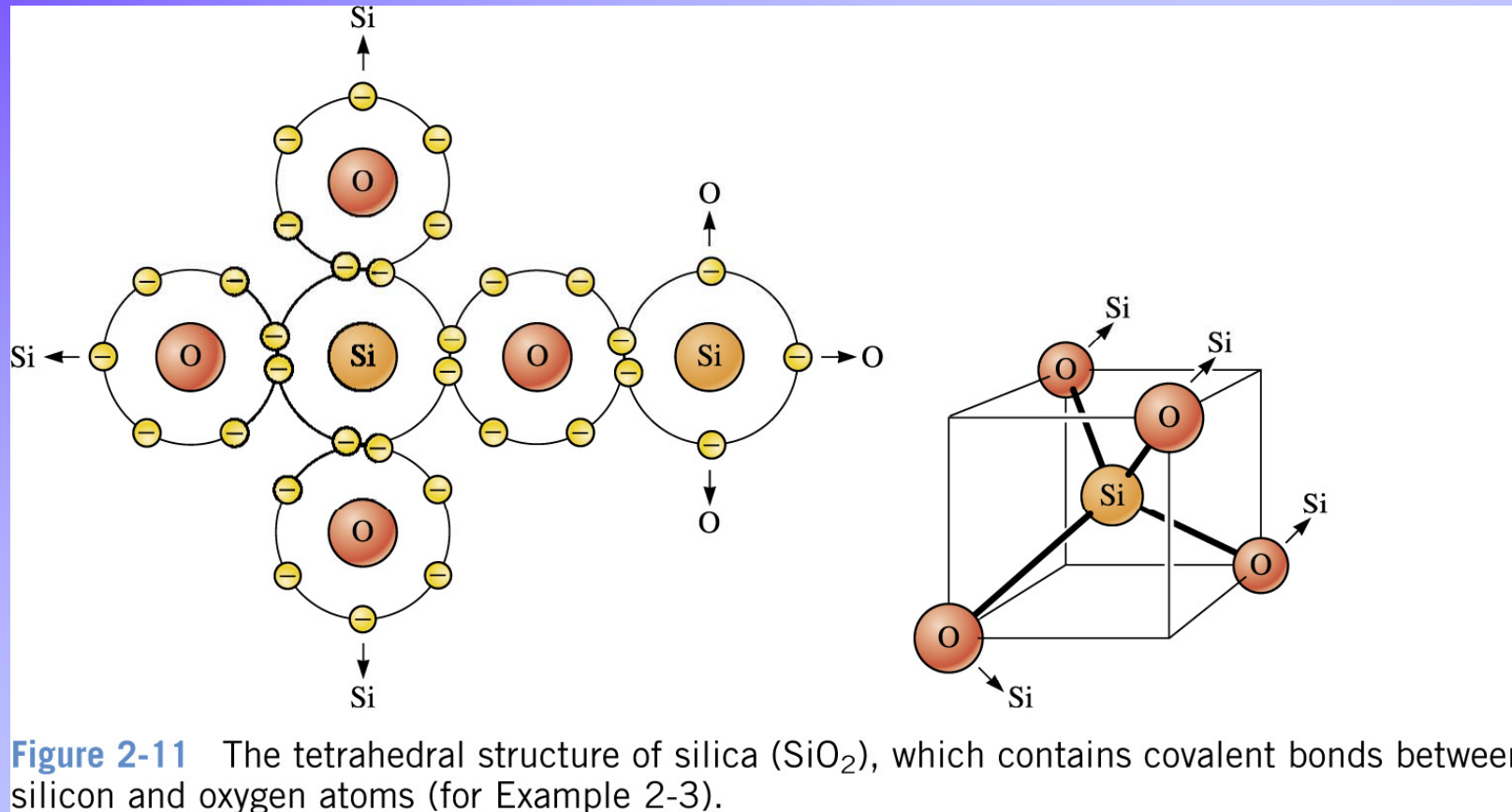


Figure 2-10 (a) Covalent bonding requires that electrons be shared between atoms in such a way that each atom has its outer sp^3 orbital filled. (b) In silicon, with a valence of four, four covalent bonds must be formed. (c) Covalent bonds are directional. In silicon, a tetrahedral structure is formed, with angles of 109.5° required between each covalent bond.

Ex.: Molécula da sílica (SiO_2).



Ligação Metálica

-Tipo de ligação caracterizada pelo compartilhamento de elétrons e é do tipo não direcional.

-Os e podem se deslocar nas três dimensões sendo que todos os e da última camada de todos os átomos estão livres para circular nas últimas camadas de todos os outros átomos formando o que se chama de “nuvem eletrônica”.

Características dos metais atribuídas a ligação metálica:

- são sólidos cristalinos
- possuem elevado ponto de fusão
- grande número de vizinhos
- possuem maleabilidade e ductilidade

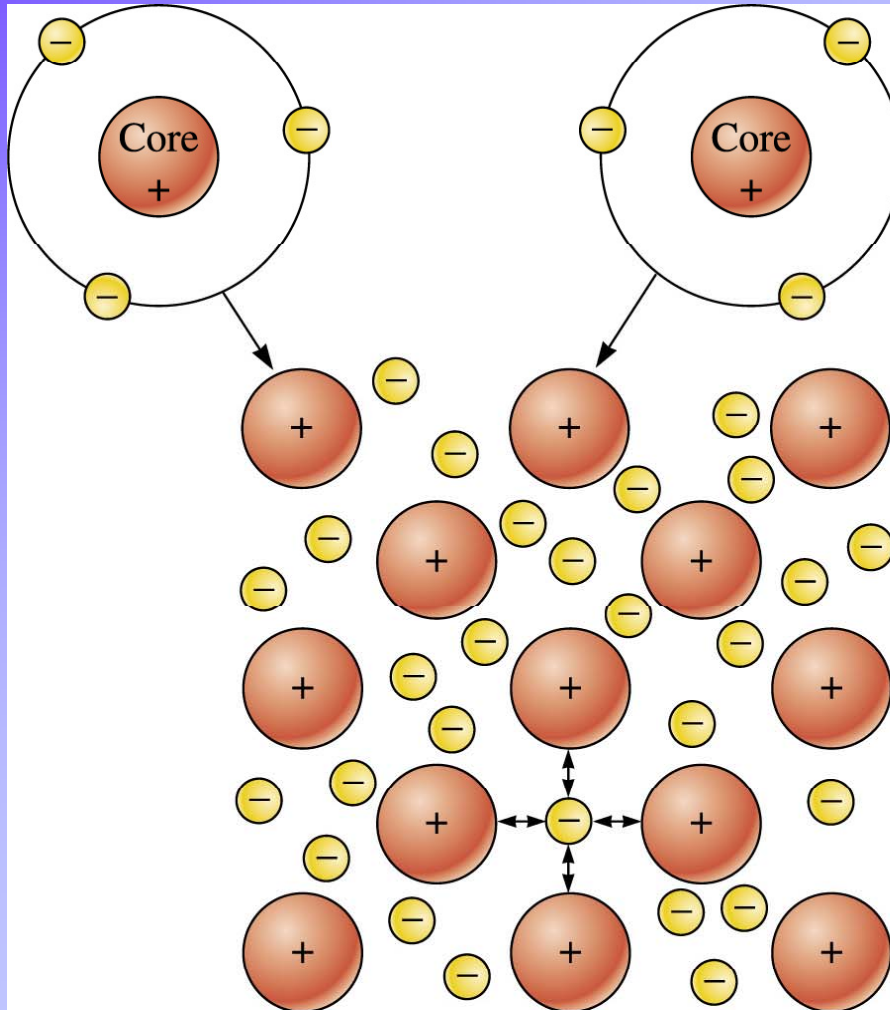


Figure 2-9

The metallic bond forms when atoms give up their valence electrons, which then form an electron sea. The positively charged atom cores are bonded by mutual attraction to the negatively charged electrons.

Medida da força da ligação pelo ponto de fusão

Table 2.3 Bonding Energies and Melting Temperatures for Various Substances

<i>Bonding Type</i>	<i>Substance</i>	<i>Bonding Energy</i>		<i>Melting Temperature</i> (°C)
		<i>kJ/mol</i> (<i>kcal/mol</i>)	<i>eV/Atom,</i> <i>Ion. Molecule</i>	
Ionic	NaCl	640 (153)	3.3	801
	MgO	1000 (239)	5.2	2800
Covalent	Si	450 (108)	4.7	1410
	C (diamond)	713 (170)	7.4	>3550
Metallic	Hg	68 (16)	0.7	-39
	Al	324 (77)	3.4	660
	Fe	406 (97)	4.2	1538
	W	849 (203)	8.8	3410
van der Waals	Ar	7.7 (1.8)	0.08	-189
	Cl ₂	31 (7.4)	0.32	-101
Hydrogen	NH ₃	35 (8.4)	0.36	-78
	H ₂ O	51 (12.2)	0.52	0

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

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

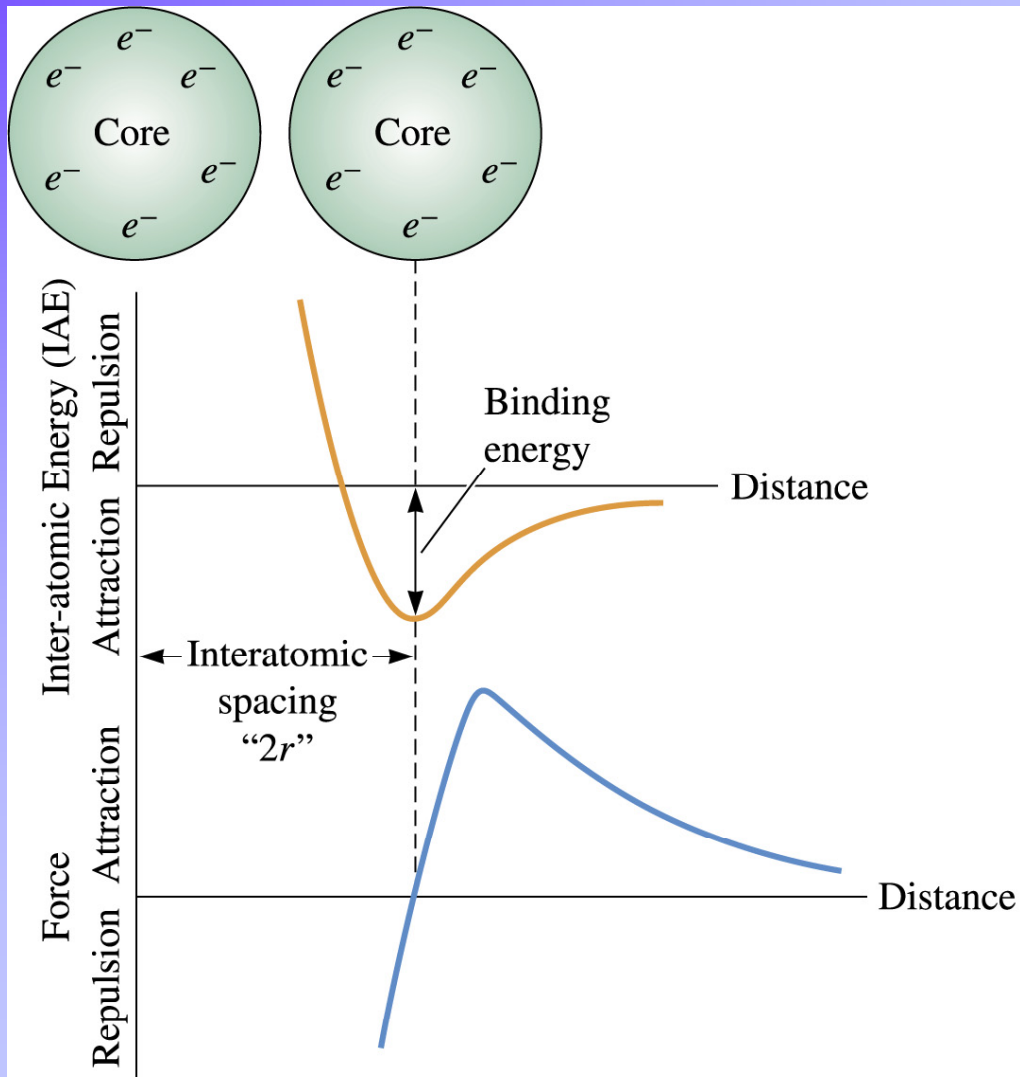


Figure 2-16

Atoms or ions are separated by an equilibrium spacing that corresponds to the minimum interatomic energy for a pair of atoms or ions (or when zero force is acting to repel or attract the atoms or ions).

- **Número de Coordenação**

Resulta do arranjo em posições mais favoráveis (menor energia).

- A covalência condiciona o número de coordenação atômica
- Número de átomos vizinhos que podem se ligar a um primeiro átomo em função da disponibilidade de elétrons.
- Regra Geral (exceto para H e He)
- $N = 8 - G$, onde N é o número de ligações e G o número do grupo na tabela periódica. Assim:

C e Si – 4 vizinhos


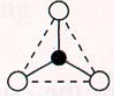
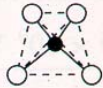
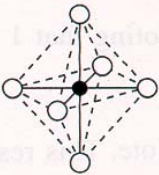
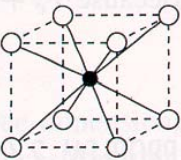
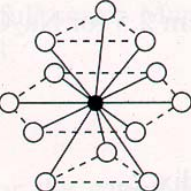
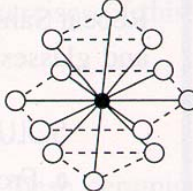
N e P – 3 vizinhos

O e S – 2 vizinhos

Cl e F – 1 vizinho

Geometria da Coordenação

TABLE 2.1 COORDINATION NUMBERS FOR IONIC BONDING

Coordination number	Radius ratio, r/R	Coordination geometry
2	$0 < \frac{r}{R} < 0.155$	
3	$0.155 \leq \frac{r}{R} < 0.225$	
4	$0.225 \leq \frac{r}{R} < 0.414$	
6	$0.414 \leq \frac{r}{R} < 0.732$	
8	$0.732 \leq \frac{r}{R} < 1$	
12	1	 or^a 

^aThe geometry on the left is for the hexagonal close-packed (hcp) structure and that on the right for the face-centered cubic (fcc) structure. These crystal structures are discussed in Chapter 3.

Relação entre raios para NC =3

$$\cos 30^\circ = 0.866 = \frac{R}{r + R} \rightarrow \frac{r}{R} = 0.155$$

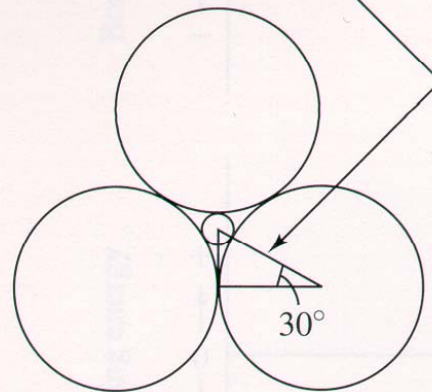
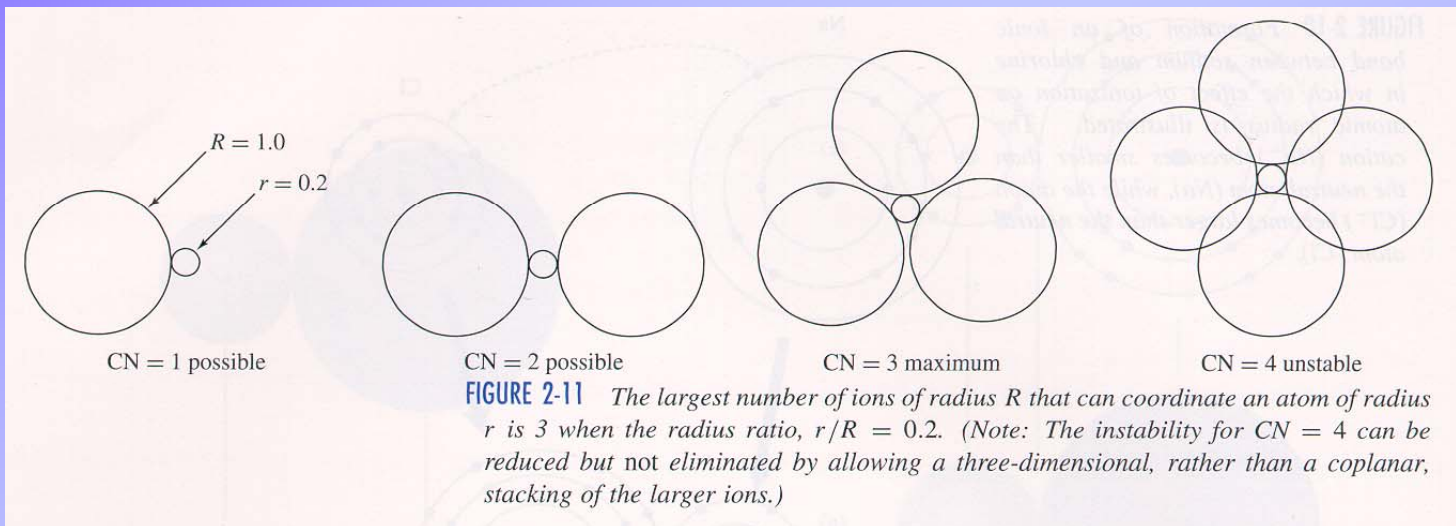


FIGURE 2-12 The minimum radius ratio, r/R , that can produce threefold coordination is 0.155.

Dada uma relação r/R qual o NC possível?



Comportamento em função da força de ligação

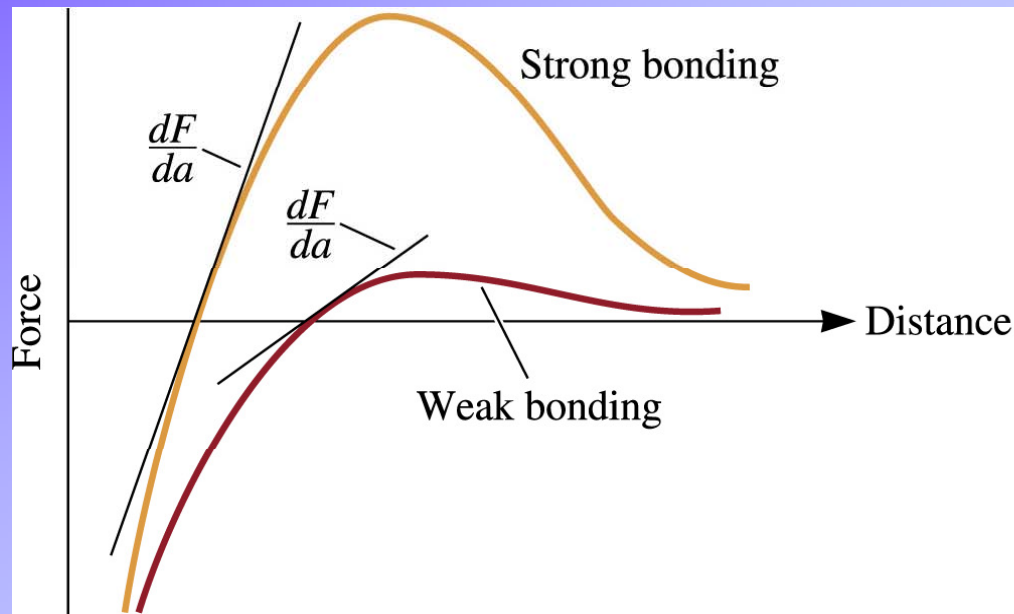


Figure 2-17

The force-distance curve for two materials, showing the relationship between atomic bonding and the modulus of elasticity. A steep dF/da slope gives a high modulus.

Comportamento em função da energia de ligação

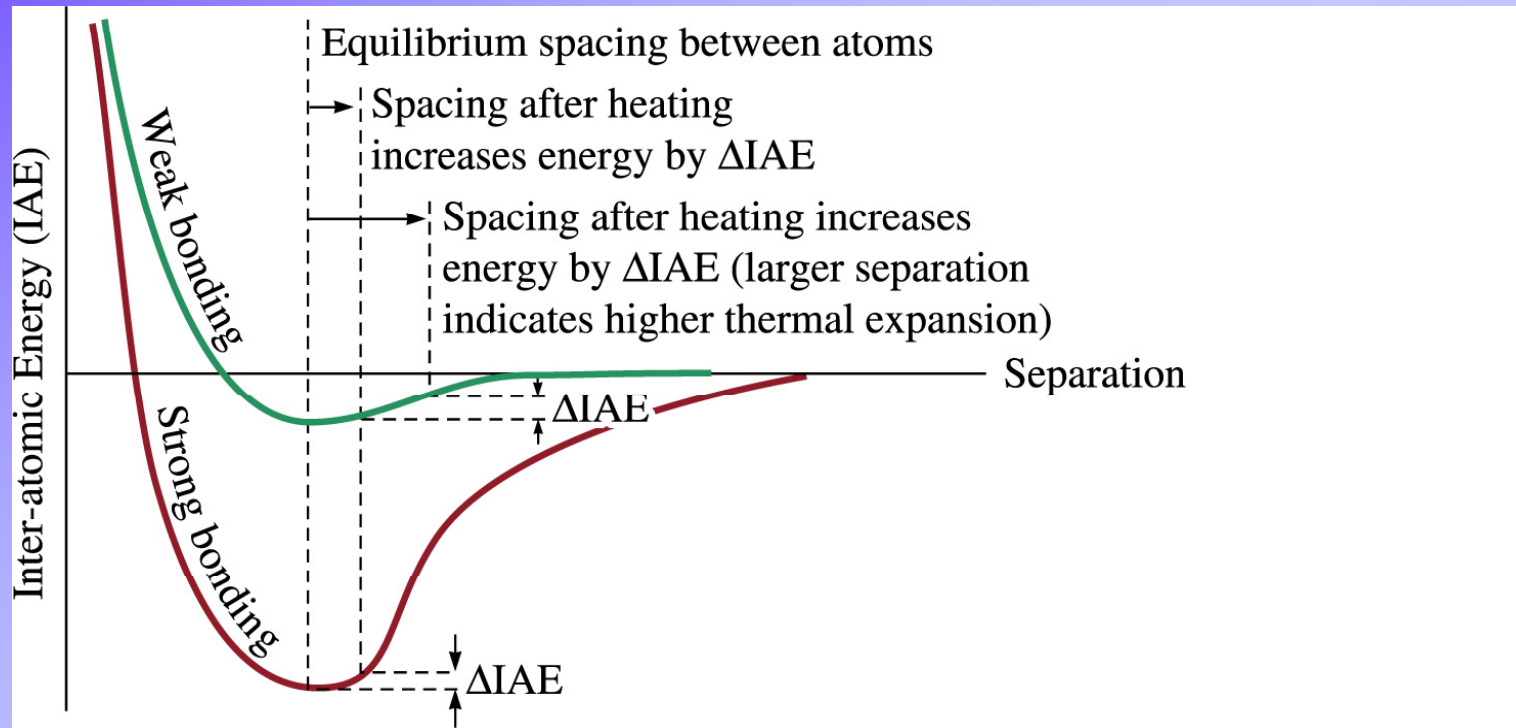


Figure 2-18 The interatomic energy (IAE)–separation curve for two atoms. Materials that display a steep curve with a deep trough have low linear coefficients of thermal expansion.

Classificação dos Materiais

Metais – Ligação metálica

- alta condutividade térmica e elétrica – elétrons livres
- opacos: reflete a oscilação dos elétrons livres; os elétrons deslocáveis respondem as vibrações eletromagnéticas na faixa de frequência da luz visível.
- elevada massa específica
- deformáveis

Classificação dos Materiais

Polímeros – ligações covalentes

- isolantes térmicos e elétricos não há elétrons livres (exceção da grafita)
- baixa reflexão: podem ser transparentes em seções finas.
- baixa massa específica
- alguns são deformáveis

Classificação dos Materiais

Cerâmicos – Ligações iônicas e covalentes

- baixa condutividade térmica e elétrica
- alta dureza
- baixa massa específica
- frágeis

Compósitos – Combinações de: metais, cerâmicos e polímeros.