Materiais

Estrutura Atómica e Ligação Química

M. Clara Gonçalves
clara.goncalves@ist.utl.pt
http://web.ist.utl.pt/ist12456
Tel. 3934
Sala 4-1.4A (4º Piso Torre Química)

Lisboa, 2019

Os Engenheiros fazem coisas – e estas coisas são feitas de **Materiais**!

Sem Materiais não há engenharia!

Estrutura Atómica e Ligação Química

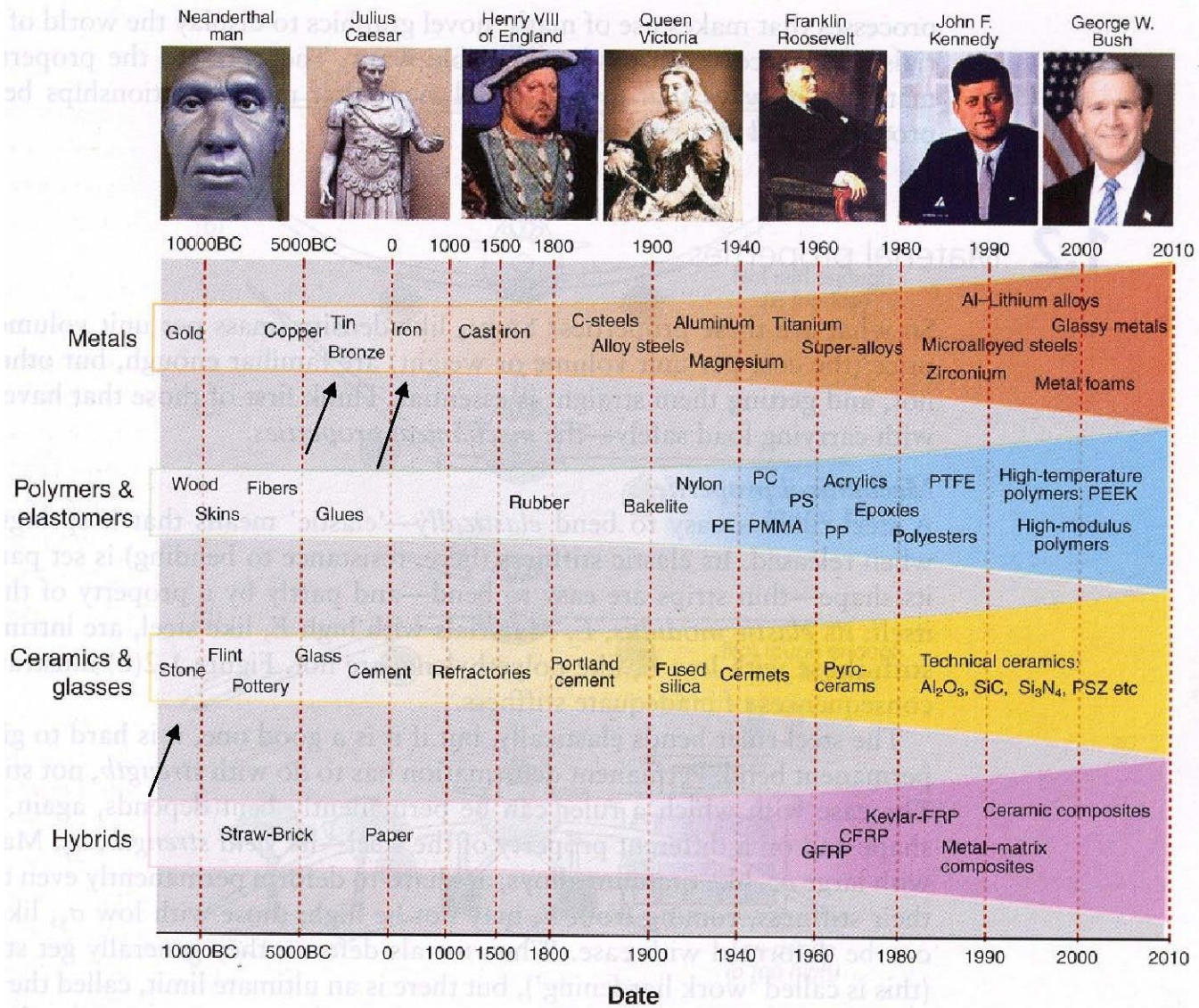
Materiais têm de **suportar cargas mecânicas**, **isolar** ou **conduzir calor** ou **electricidade**, **transmitir** ou **reflectir** a **luz**, sobreviver muitas vezes em **ambientes hostis**, e fazer tudo isto **sem ter impacto no ambiente** e **sem serem muito caros**...

Para fazer algo a partir de um material precisamos de um processo, que tem de ser compatível com o material que planeamos usar

Que material deveremos seleccionar para uma determinada aplicação? Quais os parâmetros de projecto a especificar?

(i) propriedades do material
(ii) desempenho em serviço
(iii) facilidade de limpeza e de manutenção
(iv)design
(v) processo de fabrico
(vi) reciclabilidade/impacto ambiental
(vii) durabilidade
(viii) custo

Estrutura Atómica e Ligação Química



O Engenheiro moderno tem mais de 160 000 materiais disponíveis para a selecção!

Estrutura Atómica e Ligação Química

209-210 b.C.
Túmulo Qin Shi Huangin, China

3 000 b.C.
Tablet terracota, Mesopotania

1900-1600 b.C.
Capacete em ouro, País de Gales.

500-400 b.C.
Vaso bronze, Dinastia Chou, China

II-I b.C.

575 b.C.
Ishtar 575 b.C.

1600 b.C.
Micenas, Máscara fúnebre em ouro, Atenas

1323 b.C.
Máscara múmia de Tutankhamun

III-IV
Vidros mediterrâneo oriental

40 000 b.C. (?)
Ponta de lança obsidiana

29000 b.C. - 25000 b.C.
Věstonice, República Checa

100 b.C.
Moedas, Yokshire

Papel, seda , porcelana
China, dinastia Han

25-220

Objectivo UC Materiais

Estrutura

Propriedades

Processamento

Selecção de materiais para projecto de Produto

Objectivo UC Materiais

Relação entre estrutura e propriedades

Ordem de grandeza das propriedades dos materiais

Classes de materiais, principais propriedades

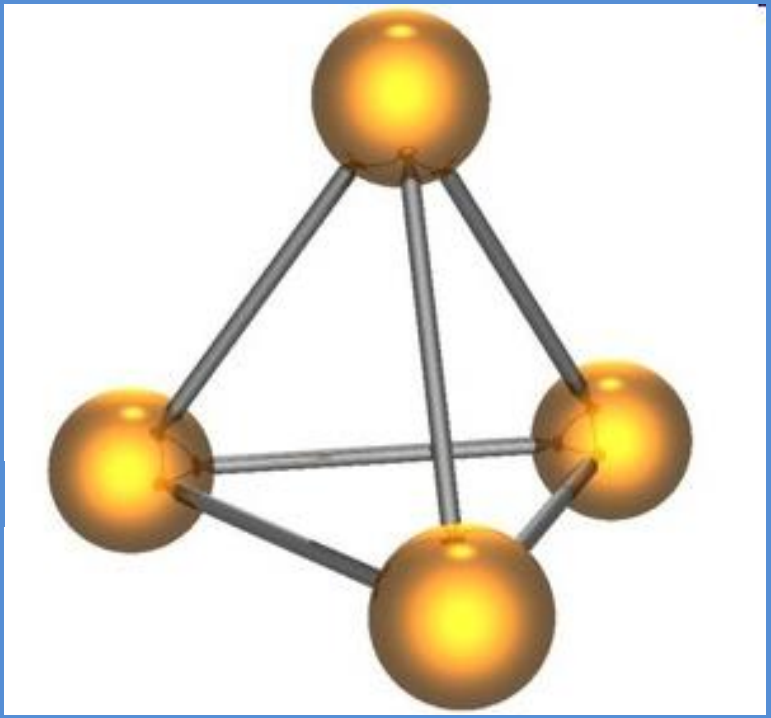
Processamento/síntese, e sua relação com estrutura e propriedades

Seleccionar um dado material para um dado projecto de engenharia ou desenvolvimento de produto

Objectivo UC Materiais

ESTRUTURA / LIGAÇÃO QUÍMICA

PROCESSAMENTO



PROPRIEDADES

DESEMPENHO

Cap. 2
Estrutura Atómica e Ligação Química

Questões a abordar

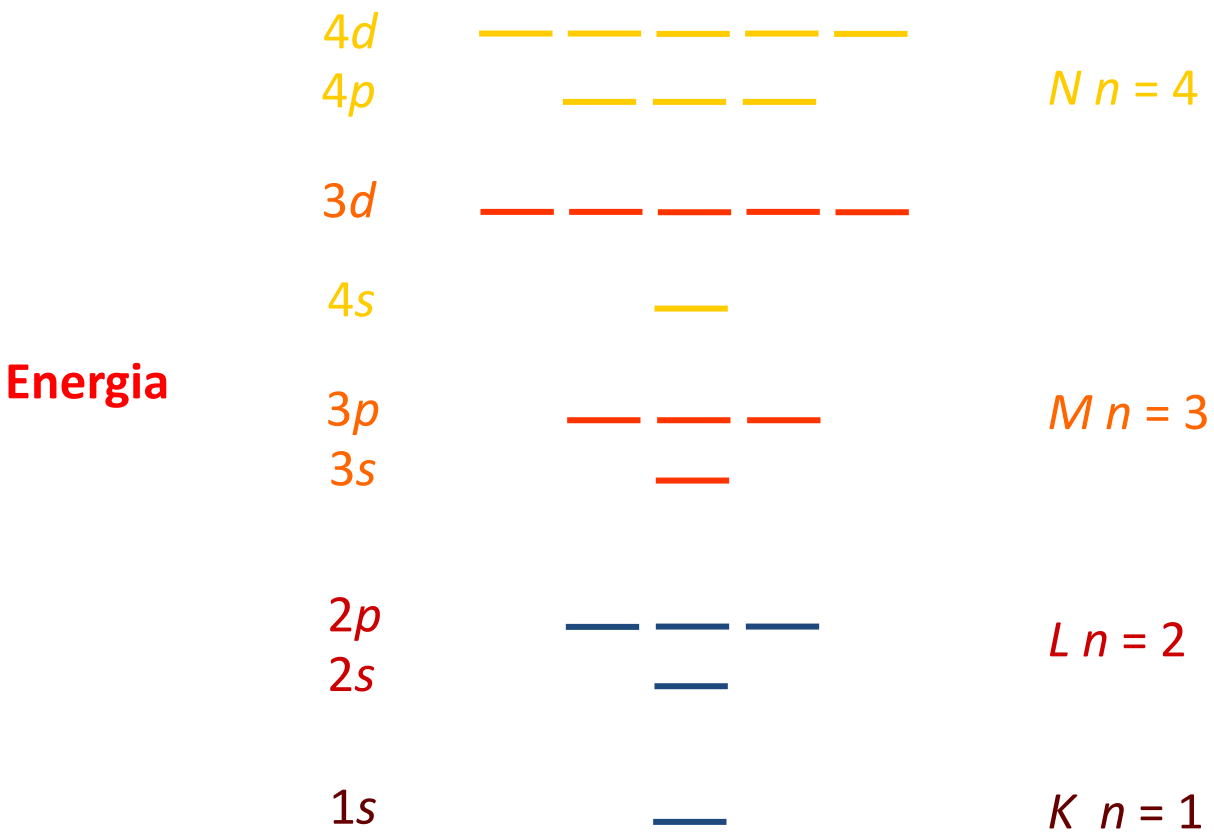
O que promove uma ligação química?

Quais os tipos de ligação química presentes numa classe de materiais?

Quais as propriedades que se podem inferir a partir da ligação química?

Estrutura atómica

- níveis de energia discretos
- ocupação dos niveis de energia de menor valor



Estrutura Atómica e Ligação Química

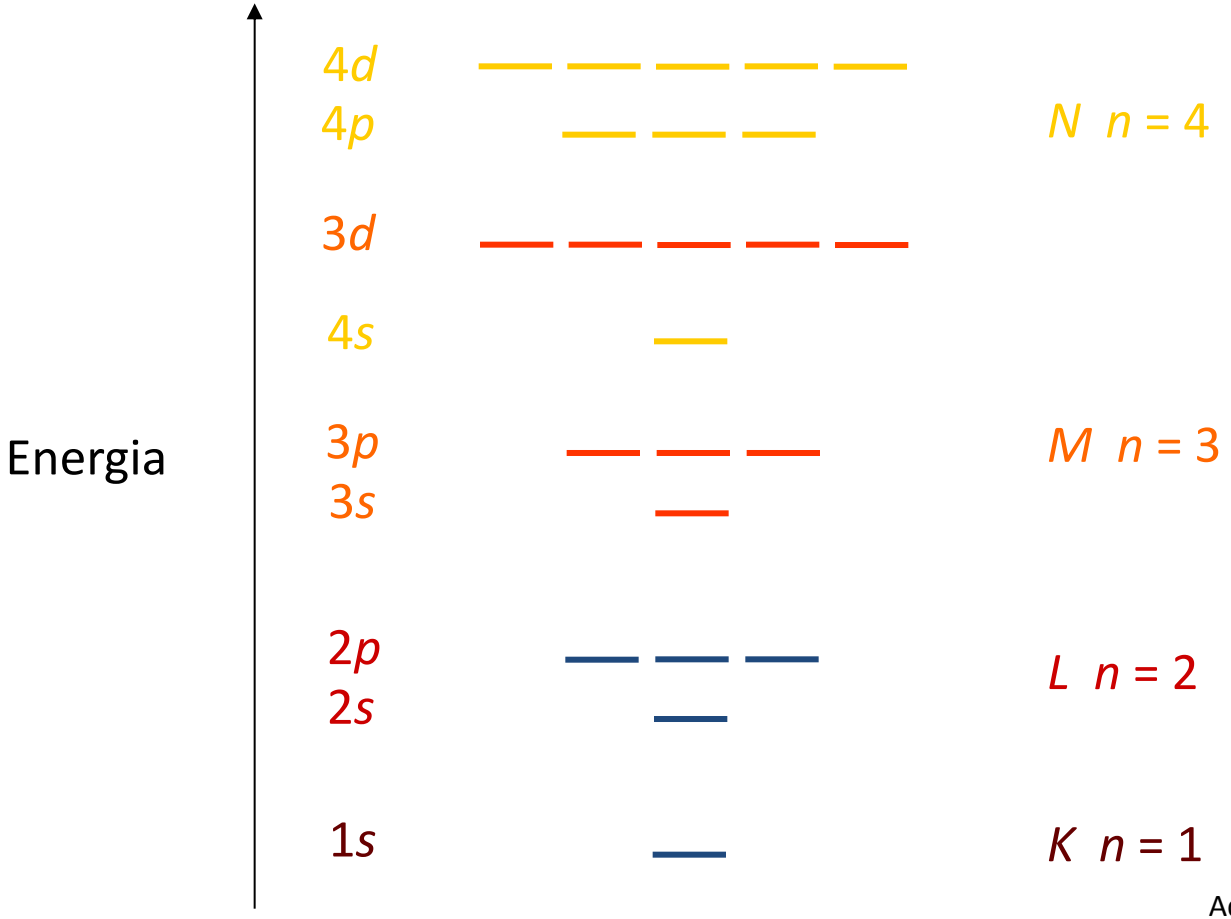
- Na maioria dos elementos: configuração electrónica **não é estável**

Elemento	Atómico#	Configuração electrónica
Hidrogénio	1	$1s^{1}$
Helio	2	$1s^{2}$ (estável)
Lítio	3	$1s^{2}2s^{1}$
Berílio	4	$1s^{2}2s^{2}$
Boro	5	$1s^{2}2s^{2}2p^{1}$
Carbono	6	$1s^{2}2s^{2}2p^{2}$
...		...
Neon	10	$1s^{2}2s^{2}2p^{6}$
Sodio	11	$1s^{2}2s^{2}2p^{6}3s^{1}$
Magnésio	12	$1s^{2}2s^{2}2p^{6}3s^{2}$
Aluminio	13	$1s^{2}2s^{2}2p^{6}3s^{2}3p^{1}$
...		...
Argon	18	$1s^{2}2s^{2}2p^{6}3s^{2}3p^{6}$
...	...	...
Kripton	36	$1s^{2}2s^{2}2p^{6}3s^{2}3p^{6}3d^{10}4s^{2}4p^{6}$

Estrutura Atómica e Ligação Química

ex: Fe – atomico # = 26 $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^6$ $\boxed{3d^6 \quad 4s^2}$

Electrões valência



Adapted from Fig. 2.4, *Callister 7e.*

FAMÍLIAS DE MATERIAIS

FIBRAS NATURAIS

VIDROS & CERÂMICOS

METAIS

POLÍMEROS

MATERIAIS COMPÓSITOS

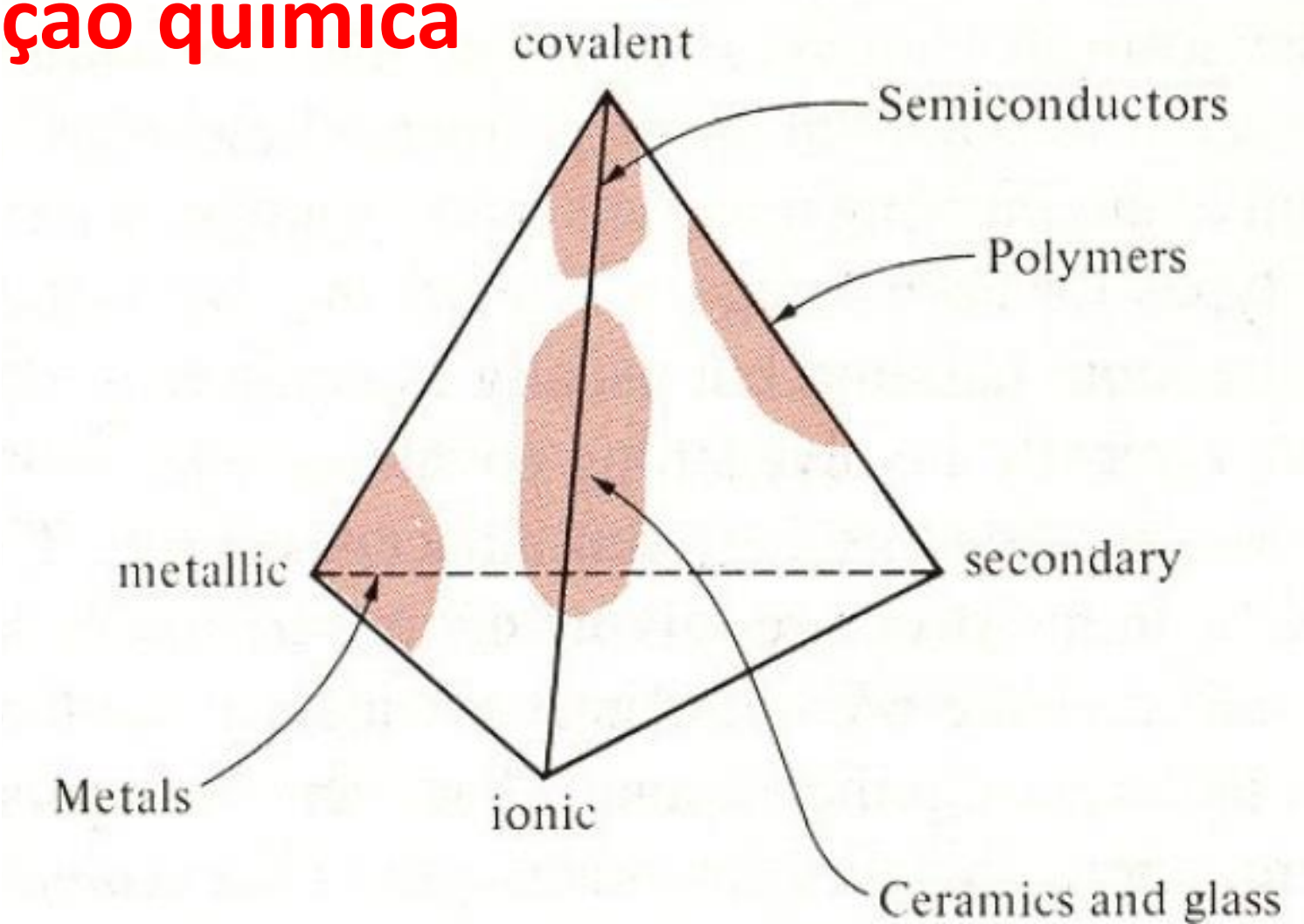
SEMICONDUTORES

NANOMATERIAIS

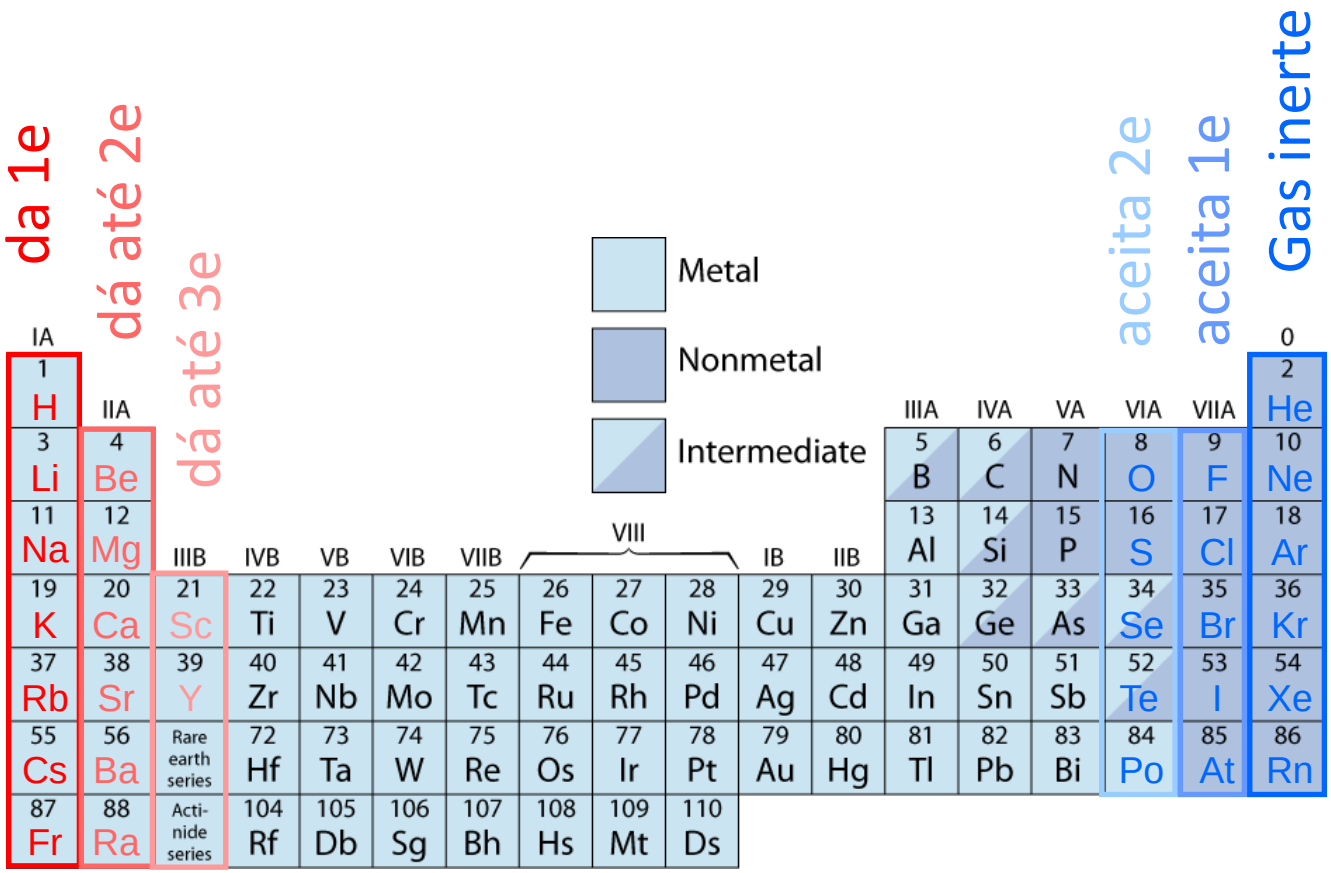
FAMÍLIAS DE MATERIAIS

- MATERIAIS PARA CONSTRUÇÃO CIVIL
- MATERIAIS PARA INDÚSTRIA AUTOMÓVEL
- MATERIAIS PARA AERONÁUTICA
- BIOMATERIAIS
- MATERIAIS DE SEGURANÇA
- MATERIAIS FOTÓNICOS
- MATERIAIS PARA ELECTRÓNICA

Classe de materiais e ligação química



Estrutura Atómica e Ligação Química

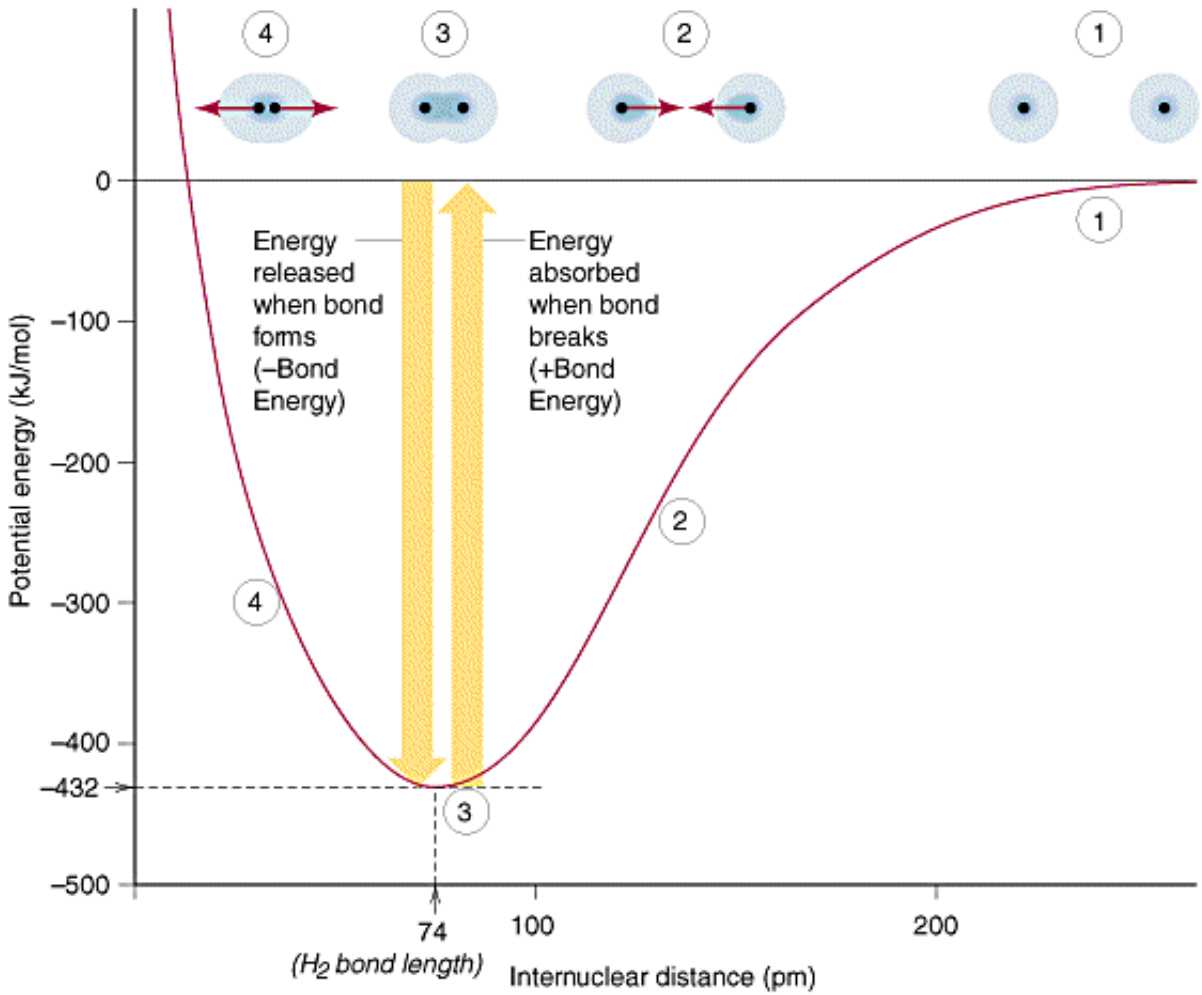


Adapted from Fig. 2.6, *Callister 7e.*

Elementos electropositivos: cedem facilmente electrões, formando catiões

Elementos electronegativos: captam facilmente electrões, formando aniões

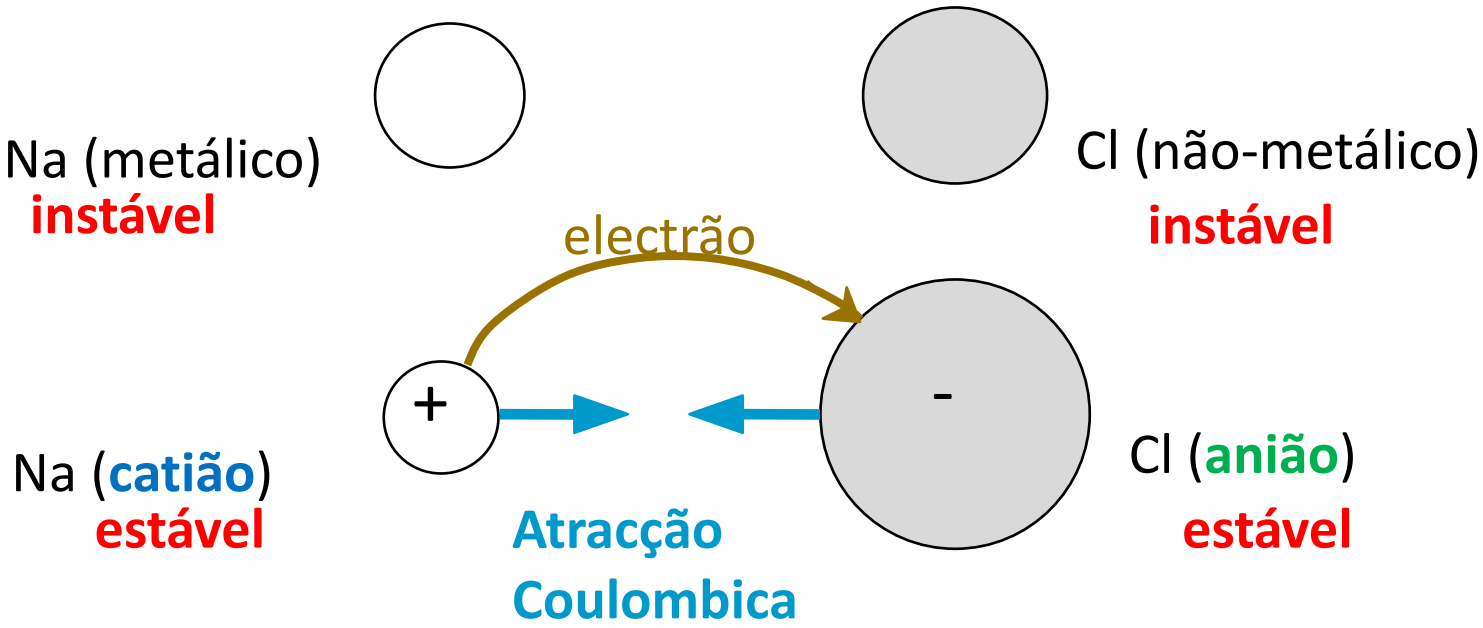
Energia de ligação química



Ligação iónica

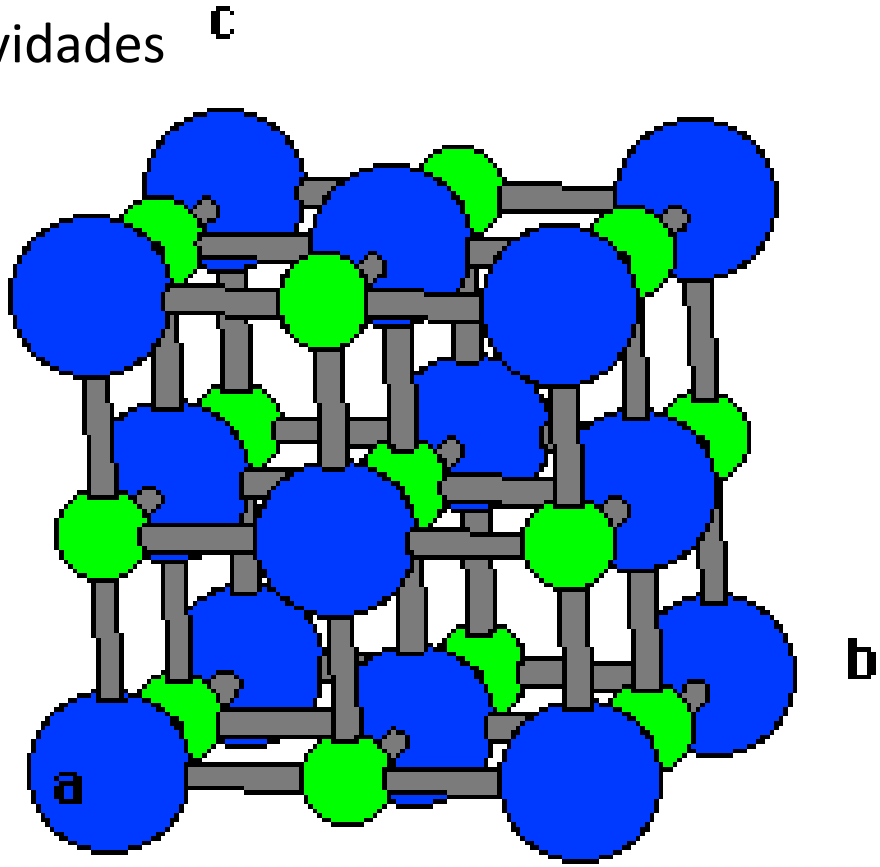
- ocorre entre **aniões** e **catiões**
- exige transferência de electrões
- exige grande diferença de electronegatividades

- Exemplo: NaCl



Ligação iónica

- ocorre entre **aniões** e **catiões**
- exige transferência de electrões
- exige grande diferença de electronegatividades
- Exemplo: NaCl



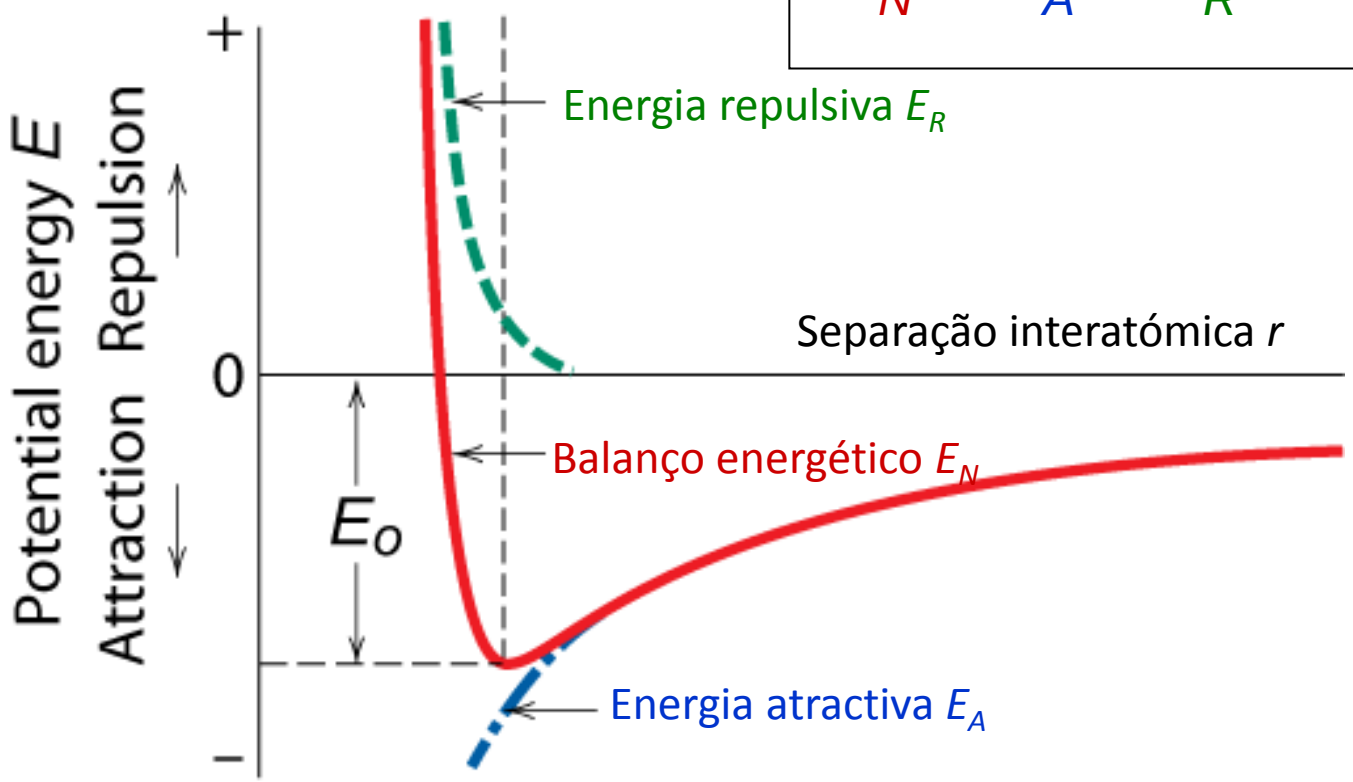
A ligação resulta da **atracção electrostática** entre **iões de sinal oposto**

O empilhamento regular dos iões Na^+ e Cl^- é indicativo da **não direccionalidade** da ligação iónica.

Ligação iónica – mínimo de energia

– Balanço entre termos **atractivo** e **repulsivo**

$$E_N = E_A + E_R = -\frac{A}{r} - \frac{B}{r^n}$$



Cerâmicos e Vidros

Ligação iónica

IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIII			IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	0
H 2.1																	He –
Li 1.0	Be 1.5											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 1.8	Ni 1.8	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–Lu 1.1–1.2	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 1.8	Bi 1.9	Po 2.0	At 2.2	Rn –
Fr 0.7	Ra 0.9	Ac–No 1.1–1.7															

Cedem e^-

Captam e^-

Cerâmicos e Vidros

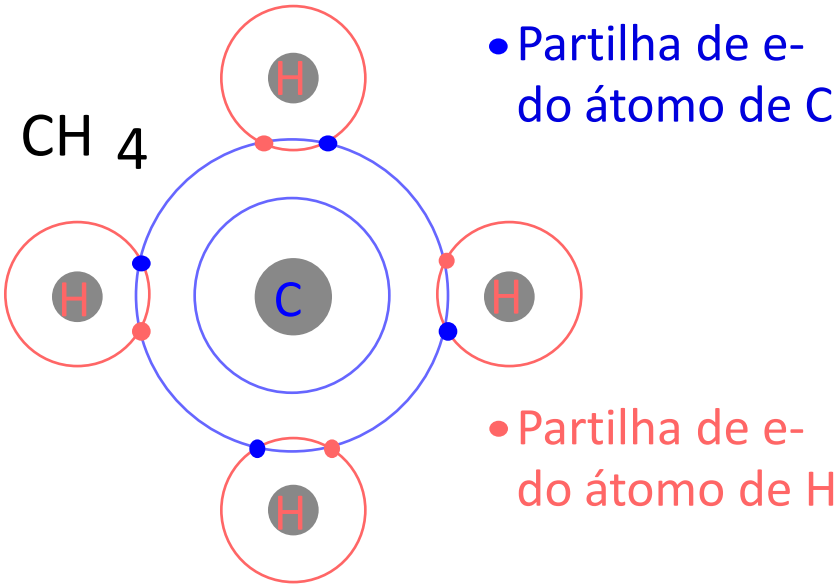
Ligação covalente

- Electronegatividade similar ∴ partilha de electrões
- Ligações determinadas pela valência – orbitais *s* & *p* determinam a ligação
- **Examplo: CH_4**

C: possui 4 e- valência
necessita mais 4

H: 1 e^- *valência,*
necessita mais 1

Electronegatividades comparáveis.



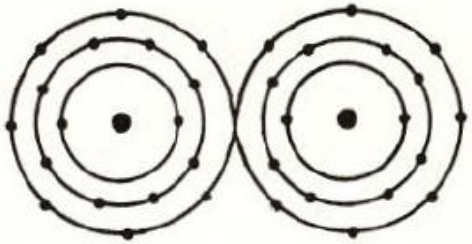
Adapted from Fig. 2.10, *Callister 7e.*

Cerâmicos

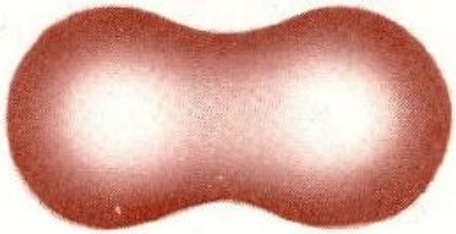
Ligação covalente

Partilha de electrões entre elementos electronegativos

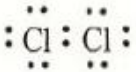
Ao contrário da ligação iónica, a **ligação covalente** tem uma natureza altamente **direccional**



(a)



(b)



(c)

(d)

A densidade electrónica está concentrada ao longo da linha que une os dois átomos de cloro

Cerâmicos

Bond energy

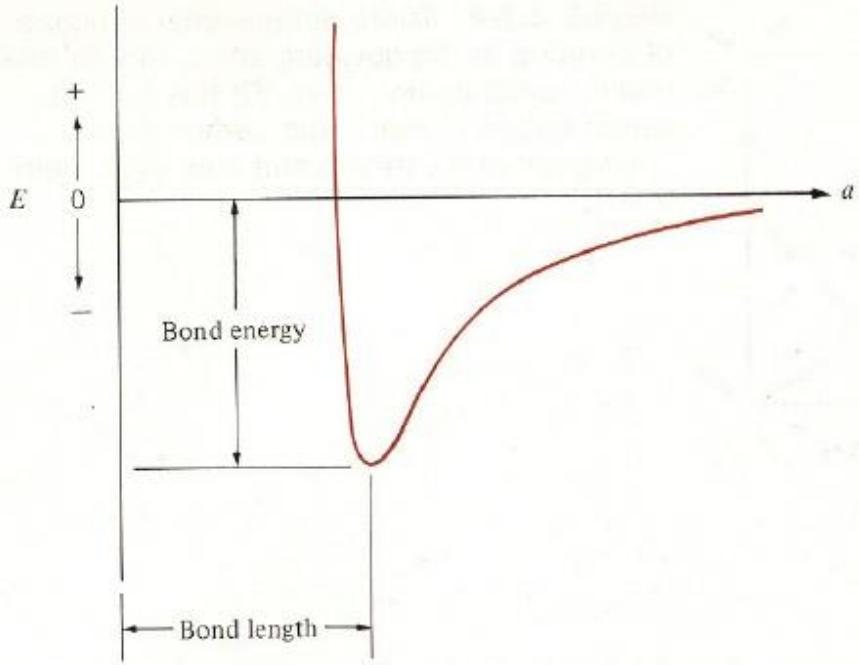
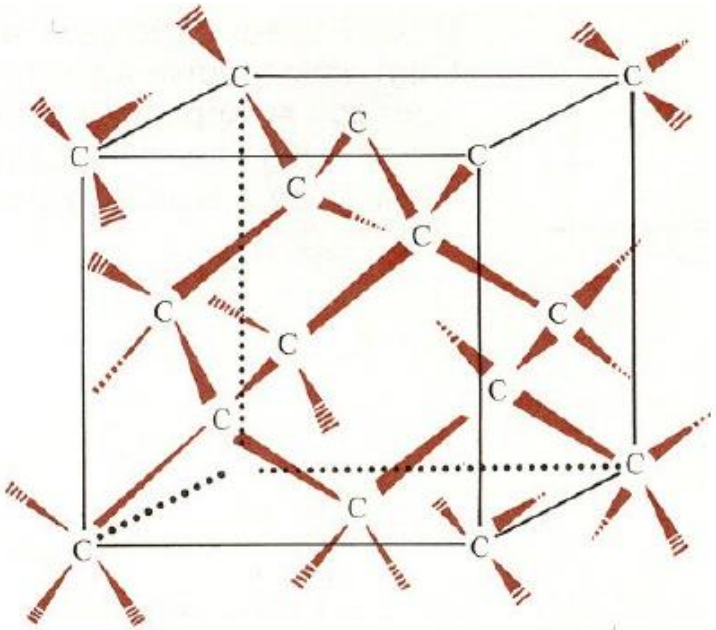


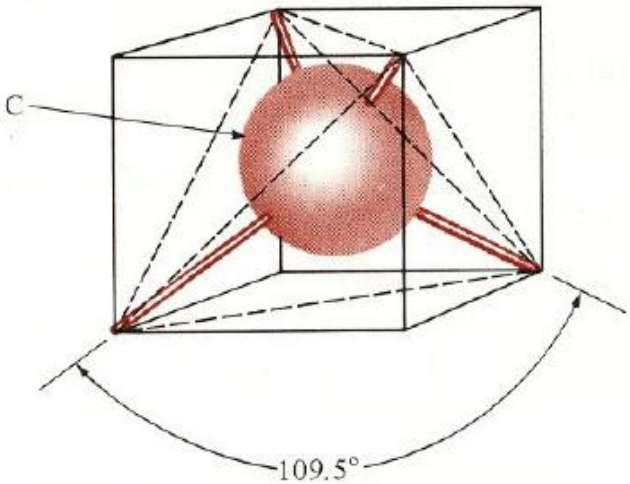
TABLE 2.3-1 Bond Energies and Bond Lengths for Representative Covalent Bonds

Bond	Bond Energy[a] kcal/mol	Bond Energy[a] kJ/mol	Bond Length, (nm)
C—C	88[b]	370	0.154
C=C	162	680	0.13
C≡C	213	890	0.12
C—H	104	435	0.11
C—N	73	305	0.15
C—O	86	360	0.14
C=O	128	535	0.12
C—F	108	450	0.14
C—Cl	81	340	0.18
O—H	119	500	0.10
O—O	52	220	0.15
O—Si	90	375	0.16
N—H	103	430	0.10
N—O	60	250	0.12
F—F	38	160	0.14
H—H	104	435	0.074

Cerâmicos

Diamante





O diamante tem uma ligação covalente entre pares de átomos de carbono adjacentes

De notar que r/R=1, mas NC=4, e não 12 – o número de coordenação é determinado pela hibridização sp^3 (sólidos covalentes: NC=8-N_v)

O diamante tem dureza elevada, e ponto de fusão acima de 3500ºC

Ligação mista covalente-iónica

- Ligação mista iónica-covalente

- % caracter iónico=

onde X_A & X_B são electronegatividades de Pauling

Ex: MgO

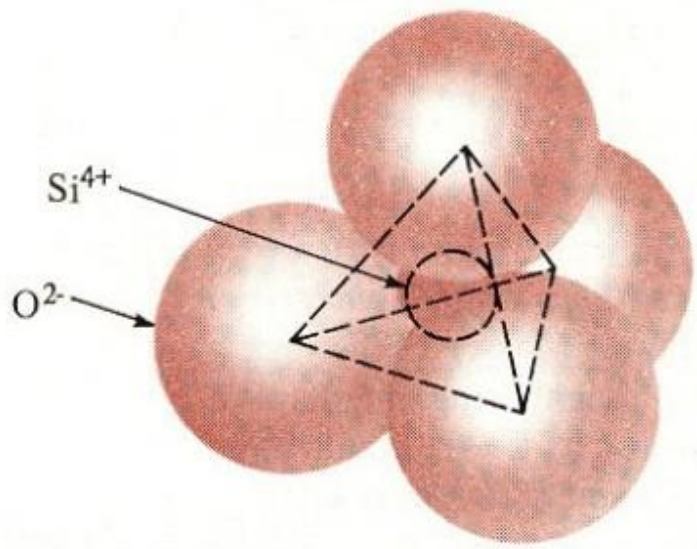
$X_{Mg} = 1.3$
$X_O = 3.5$

$$\%\,\text{ionic character} = \left(1 - e^{-\frac{(3.5-1.3)^2}{4}}\right) \text{x } (100\%) = 70.2\%\,\text{ionic}$$

Cerâmicos e Vidros

SiO_4^{4-}

O tetraedro SiO_4^{4-} é a unidade estrutural básica em silicatos minerais e muitos cerâmicos e vidros comerciais



o Si pertence ao grupo IVa e forma muitos compostos com *NC*=4

a unidade SiO_4^{4-} mantém esta configuração mas simultaneamente, tem forte carácter iónico

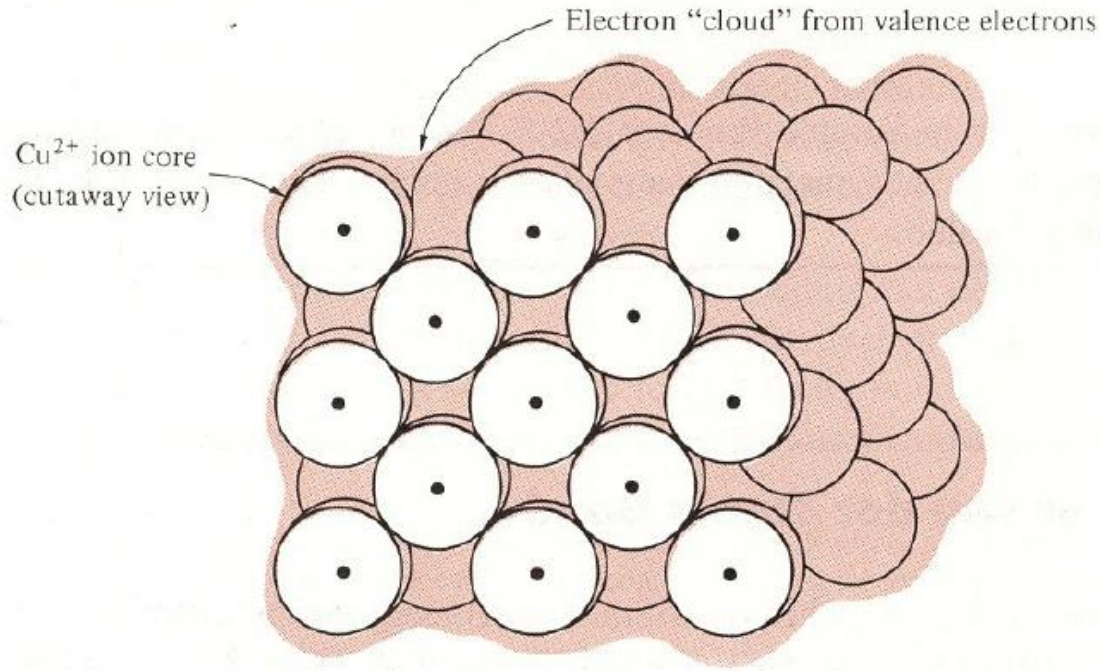
r_{Si4+}/r_{O2-}=0.039 nm/0.132 nm=0.295 produz eficiência máxima de coordenação iónica com *CN*=4

A ligação Si-O é aproximadamente ½ iónica (transferência de electrão) e ½ covalente (partilha de electrões)

Metais

Ligação metálica

Elementos electropositivos com 3 ou menos electrões de valência



Ligação metálica envolve partilha de electrões e é não-direccional

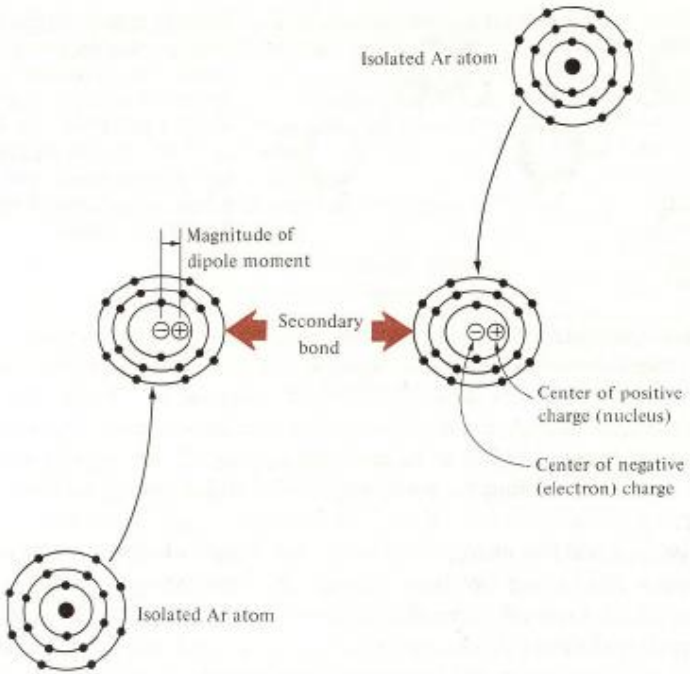
Os electrões de valência estão **deslocalizados**, e a nuvem (gás) de electrões está associada a todo o material

Este gás móvel de electrões é a base da condutividade eléctrica nos metais

Ligação secundária

Ligações químicas (mais fracas do que as ligações primárias) sem transferência ou partilha de electrões

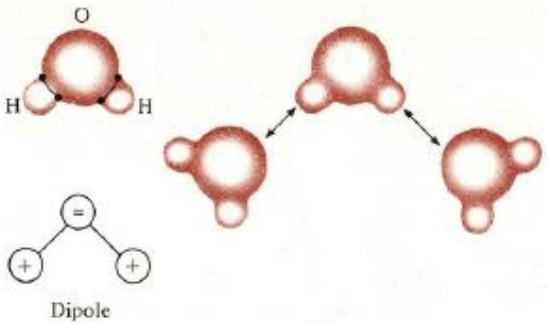
O mecanismo está baseado na atracção de distribuições de cargas:
dipolo permanente-dipolo permanente
dipolo permanente-dipolo induzido
dipolo instantâneo-dipolo induzido



Debye, Keeson, London

Um outro mecanismo é o da formação de "pontes de hidrogénio"

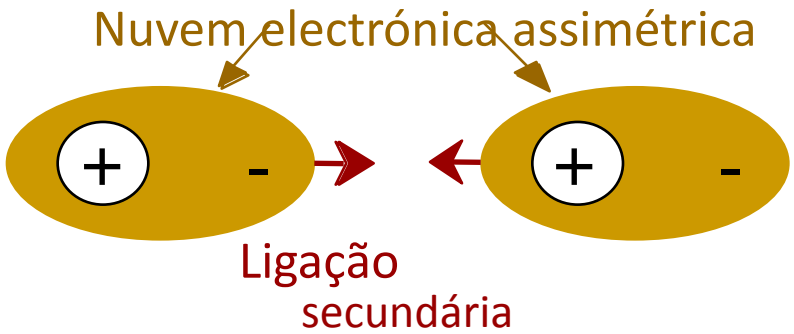
Pontes de H



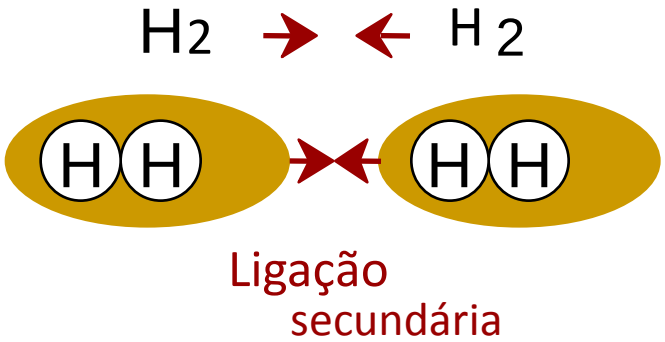
Ligação secundária

Resulta da interacção entre momentos dipolares

- Flutuação de dipolos



ex: H_2 liquido

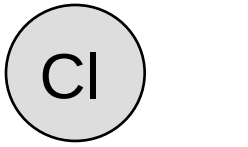


- dipolo permanente -dipolo induzido

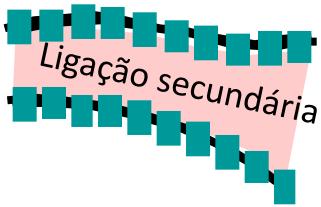
-caso geral:

Adapted from Fig. 2.14, *Callister 7e.*

-ex: HCl líquido HCl



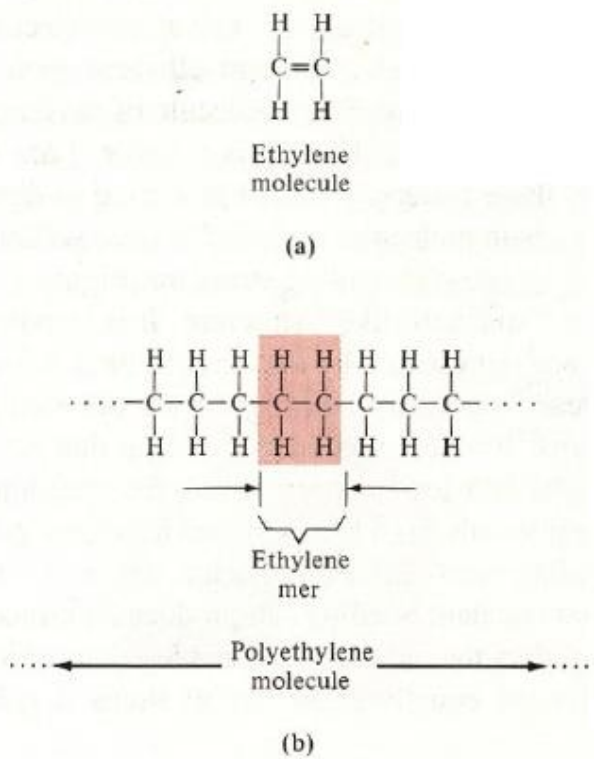
-ex: polímero

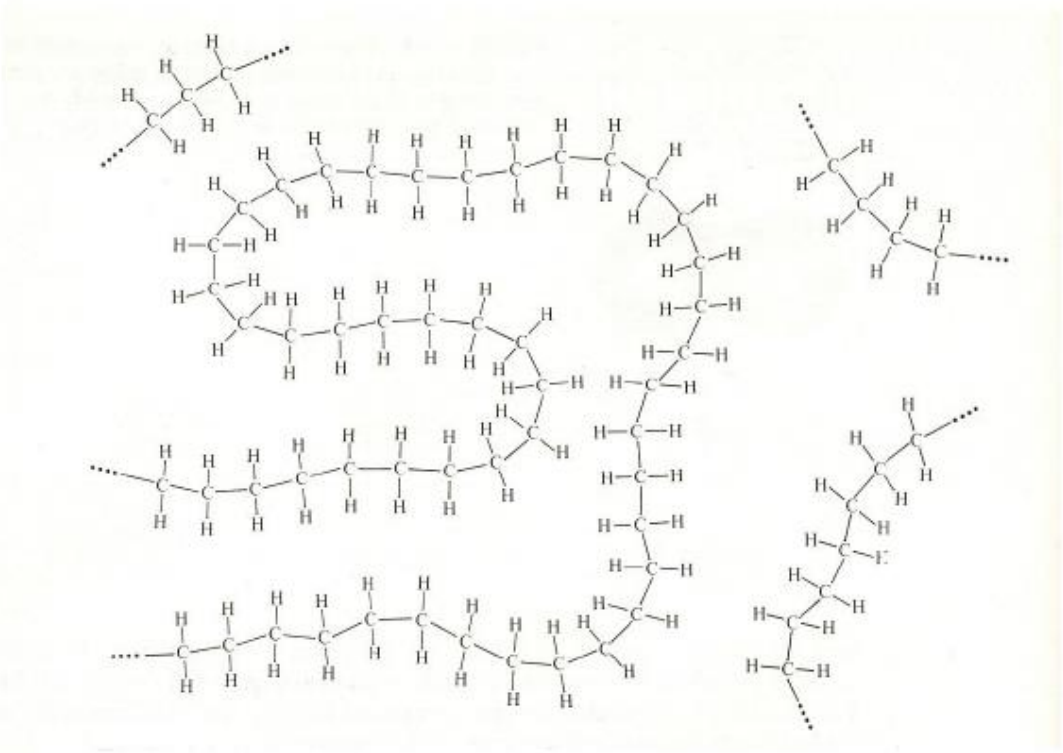


Ligação secundária

Polímeros

Ligação covalente e ligação secundária





As ligações covalentes, fortes, são indicadas pelo traço entre o C e C e C e H. Entre as cadeias existem ligações secundárias fracas.

Classe de materiais e ligação química

Tipo Material	Ligação	Exemplo
Metal	Metálica	Fe, ligas de Fe
Cerâmicos e Vidros	Iónica/covalente	SiO_2, cristalina ou vítrea
Polímeros	Covalente e secundária	Polietileno
Semicondutores	Covalente, covalente/iónica	Si, CdS

Ligação química e propriedades

Embora as propriedades dos materiais dependam de todos os níveis da estrutura, muitas propriedades são só determinadas pela estrutura à escala atómica:

- tipo de átomos presentes
- tipos de ligação entre os átomos
- o modo como os átomos estão empacotados

Ligações químicas fortes (**primárias**) são formadas quando electrões das orbitais exteriores são transferidos ou partilhados entre átomos.
Ligações **secundárias** mais fracas resultam da atracção mais subtil entre cargas positivas e negativas sem haver transferência ou partilha de electrões

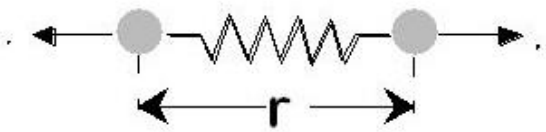
Estrutura atómica

- Os electrões de valência determinam as seguintes propriedades:

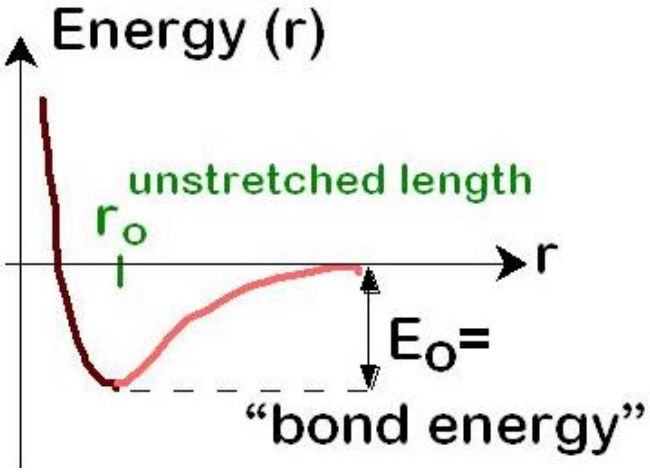
1) químicas
2) eléctricas
3) térmicas
4) ópticas

Ligação química e T_M

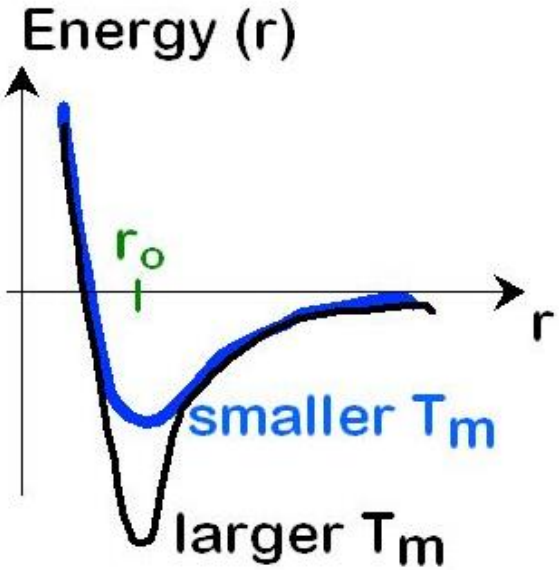
- Bond length, r



- Bond energy, E_o



- Melting Temperature, T_m

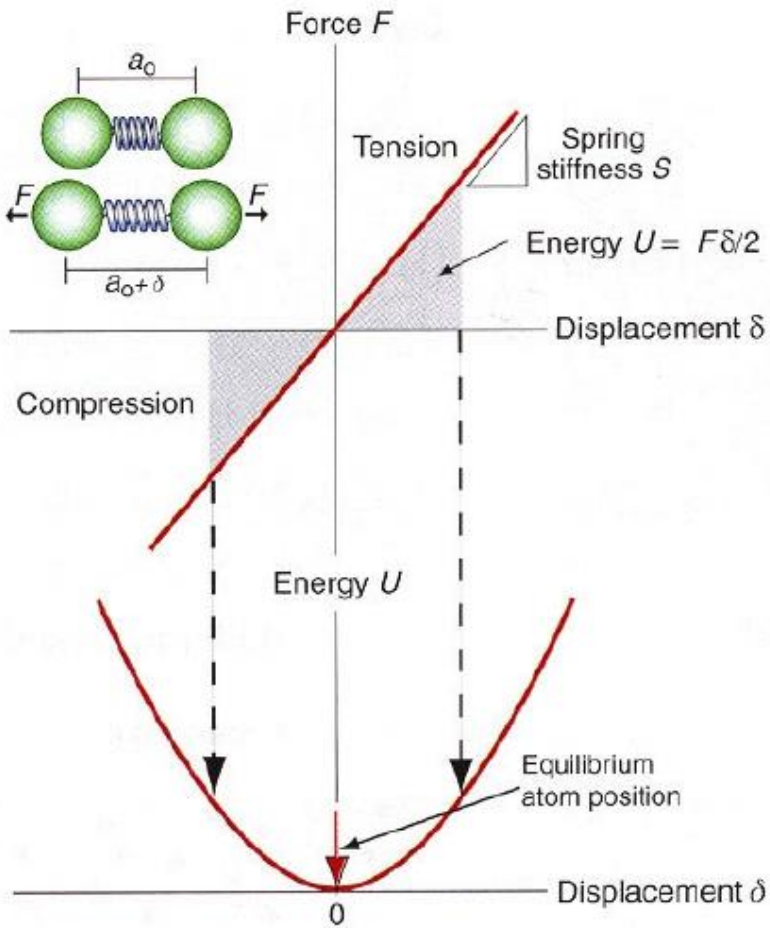


T_m is larger if E_o is larger.

Ligação química e T_M

Tipo Material	Ligação	Ponto Fusão (ºC)
NaCl	Iónica	801
diamante	covalente	~3550
Polietileno	Covalente e secundária	~120
Cu	Metálica	1083.4
Ar	Secundária (dip induzido)	-189
H_2O	secundária (dip permanente)	0

Ligação química e G



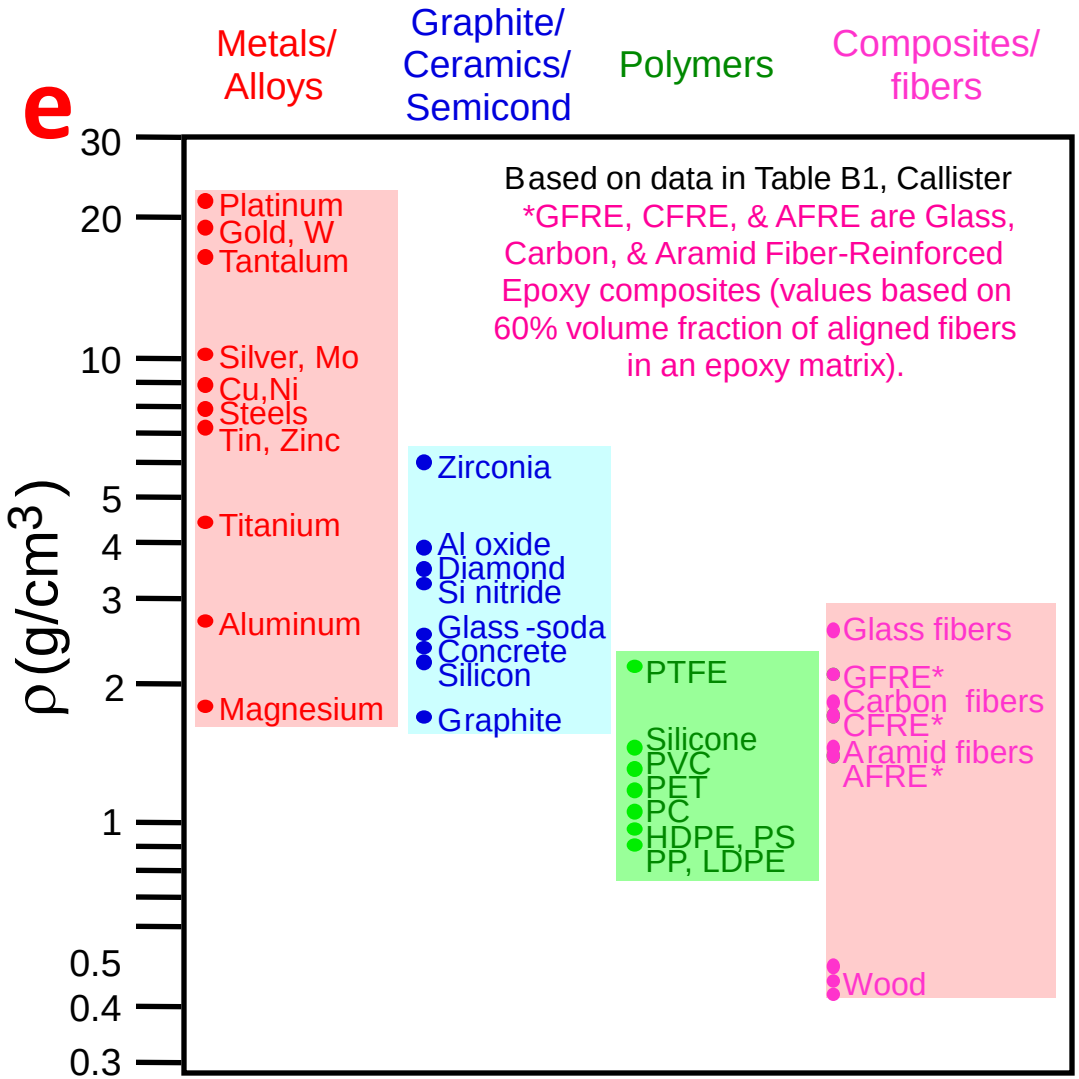
Uma mola que estica δ sob uma força F tem uma rigidez S:

$$S = F / \delta$$

Uma força F aplicada a um átomo de diâmetro a_0 corresponde a uma tensão $\sigma = F/a_0^2$. Uma variação da distância δ entre dois átomos separados de uma distância a_0 corresponde a uma extensão $\varepsilon = \delta/a_0$. Daí vem, aproximadamente,

$$E = S/a_0$$

Ligação química e Densidade



Data from Table B1, *Callister 7e.*

Sumário

Tipo	Energia Ligação	
Iónica	Elevada!	Não direccional (cerâmicos e vidros)
Covalente	Elevada-Diamante	Direccional (semiconductors, cerâmicos, vidros e polímeros)
Metallic	Elevada-Tungsténio	Não direccional (metais)
Secondária	Reduzida	Direccional inter-molecular (polímeros)