

# Cap 2. Estrutura atômica e Ligações interatômicas

## 2.1 Evolução do estudo da estrutura atômica

- Em 450 a.C., *Leucipo* propõe que a matéria pode se dividir em partículas cada vez menores;

- Em 400 a.C., *Demócrito* cria a denominação de *átomo* (*indivisível*) para a menor partícula da matéria (considerado o pai do atomismo grego) – *intuição e lógica*;



ατομον → **atomon**

“Todos as variedades de matéria resultam da combinação de átomos de quatro elementos: terra, ar, fogo e água.”

- Em 1661, *Boyle* escreve o livro *Sceptical Chemist*, onde defende o atomismo e dá o primeiro conceito de elemento com base experimental;

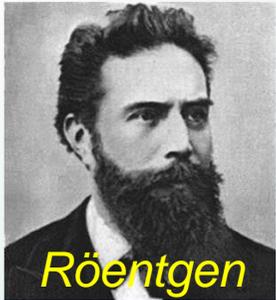
- Em 1808, *Dalton* propõe o primeiro modelo atômico com base experimental (átomo como uma partícula maciça, indivisível, homogêneo). O modelo foi aceito até 1897;

- Em 1874, *Stoney* admitiu que a eletricidade estava associada aos átomos em quantidades discretas. Primeira idéia de *quantização da carga elétrica*;

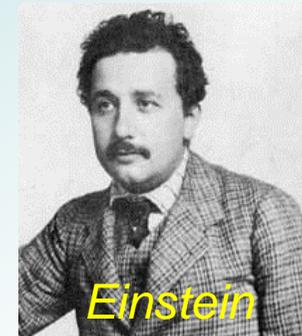
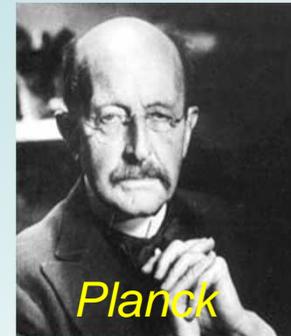
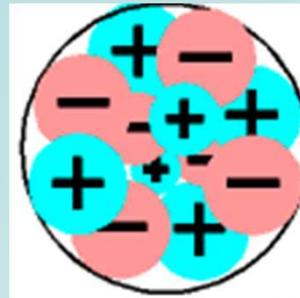
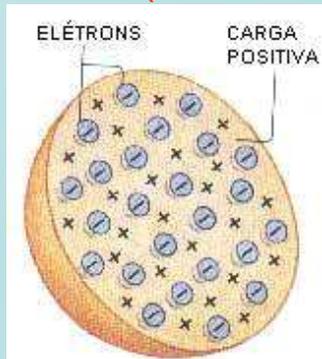
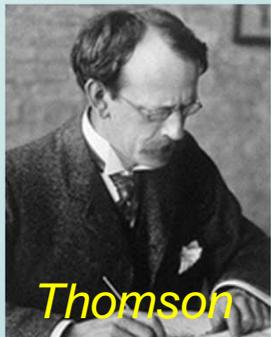


- Em 1891, *Stoney* deu o nome de *elétron* para a unidade de carga elétrica negativa;

- Em 1895, *W. C. Röntgen* descobre os raios X;



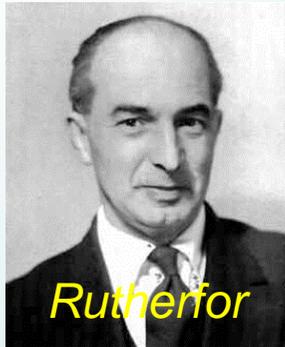
- Em 1897, *J. J. Thomson* através descargas elétricas em alto vácuo (tubos de Crookes) descobre o *elétron*. Ele sugere que o átomo seria uma partícula maciça, mas não indivisível, formada por uma geléia com carga positiva, na qual estariam incrustados os elétrons (modelo do *pudim de passas*);



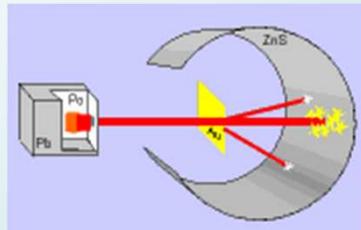
- Em 1900, *Max Planck* dá início a *teoria do quantum*;

- 1905 e 1915 (especial e geral), *Einstein* apresenta a *teoria da relatividade* (espaço e tempo como duas entidades independentes e  $E = mc^2$ );

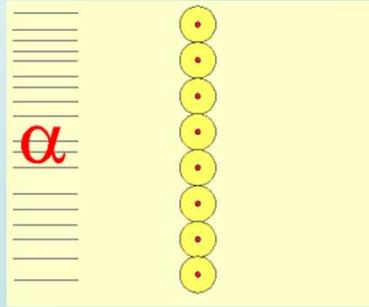
- Em 1911, *Rutherford* propõe que o átomo não é maciço nem indivisível. O átomo seria formado por um núcleo muito pequeno (carga positiva), onde estaria concentrada praticamente toda a sua massa. Ao redor do núcleo ficariam os elétrons, neutralizando sua carga (modelo do *átomo nucleado* - sistema planetário);



Rutherford



Lamina de Au  
(emissão de alfa)



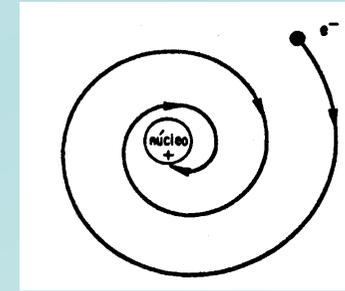
Desvio de 1 em 10.000  
(átomo vazio)

“Se o átomo é formado por duas regiões e é descontínuo, a matéria é descontínua.”



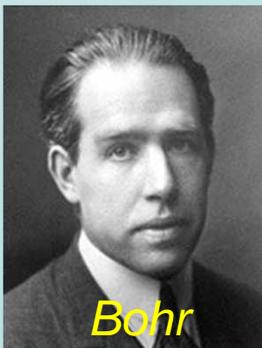
Azeitona x Maracanã

Inconsistências: os elétrons perderiam energia e colidiriam com o núcleo.

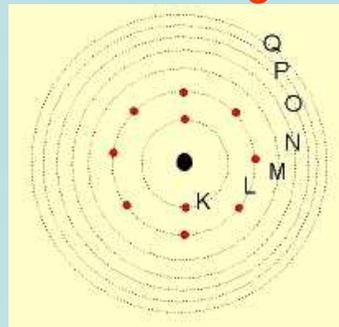


“toda carga elétrica acelerada irradia energia na forma de ondas eletromagnéticas.”

- Em 1913, *Niels Bohr* descreve o modelo atômico fundamentado na *teoria dos quanta*. Distribuição eletrônica em níveis de energia. Quando um elétron do átomo recebe energia, ele salta para outro nível de maior energia (mais distante do núcleo). Quando o elétron volta para o seu nível de energia primitivo (mais próximo do núcleo), ele cede a energia anteriormente (onda eletromagnética – luz);



Bohr

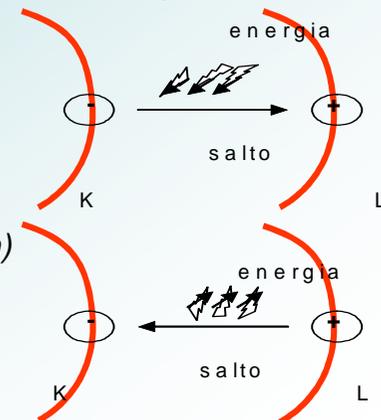


Postulado 1:  
Órbitas estacionárias circulares (7 orbitais)

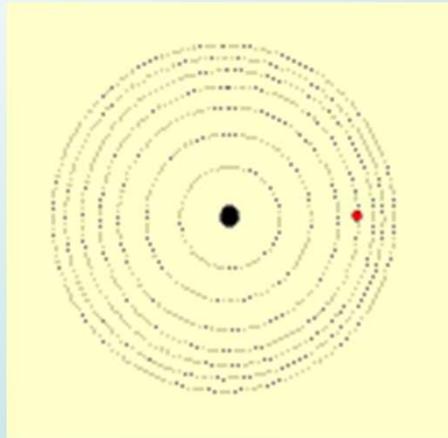
Postulado 2:  
O elétron assume um estado estacionário (não ganha nem perde energia)



Postulado 3:  
Salto de níveis (fóton)

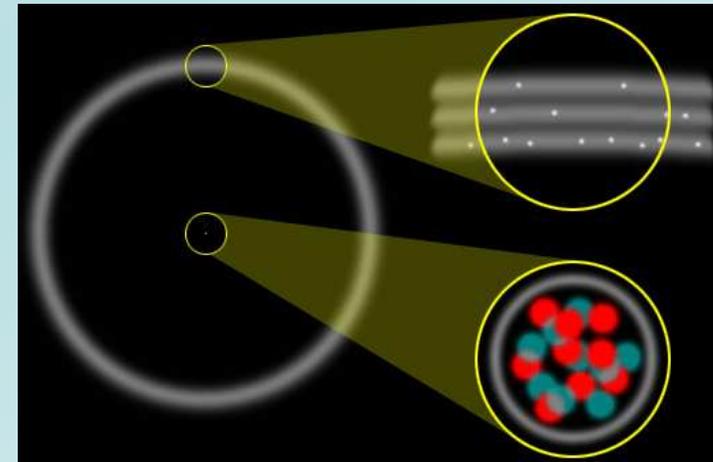
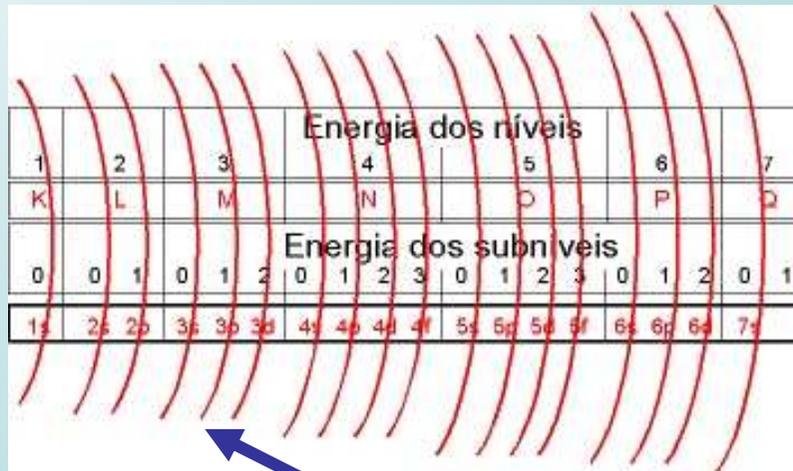


Postulado 4:  
Salto quântico  
devido energia  
externa



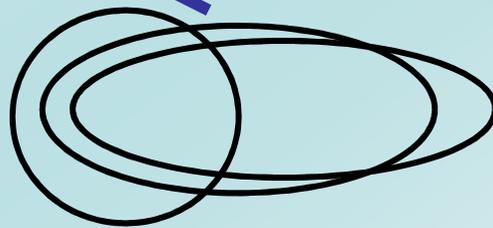
Postulado 5:  
Retorno a uma órbita  
menos energética  
forma onda  
eletromagnética (luz)

- Em 1916, *Arnold Sommerfeld* descreve o modelo das órbitas *circulares e elípticas* (órbitas de trajetórias – distâncias – diferentes chamadas *subníveis – s, p, d e f*);



Quanto mais Prótons no núcleo mais elétrons tende a haver na eletrosfera, o que torna o átomo mais pesado.

s – sharp (2)  
p – principal (6)  
d – difuse (10)  
f – fine (14)



Orbitais para a 3ª camada (M)  
Onde: órbita 1 – circular e órbitas 2 e 3 elípticas

“Um dado nível de energia é formado por divisões denominadas **subníveis de energia**, aos quais se associam diferentes **órbitas**.”

- Em 1916, *Werner Heisenberg* anunciou o princípio da *incerteza*;

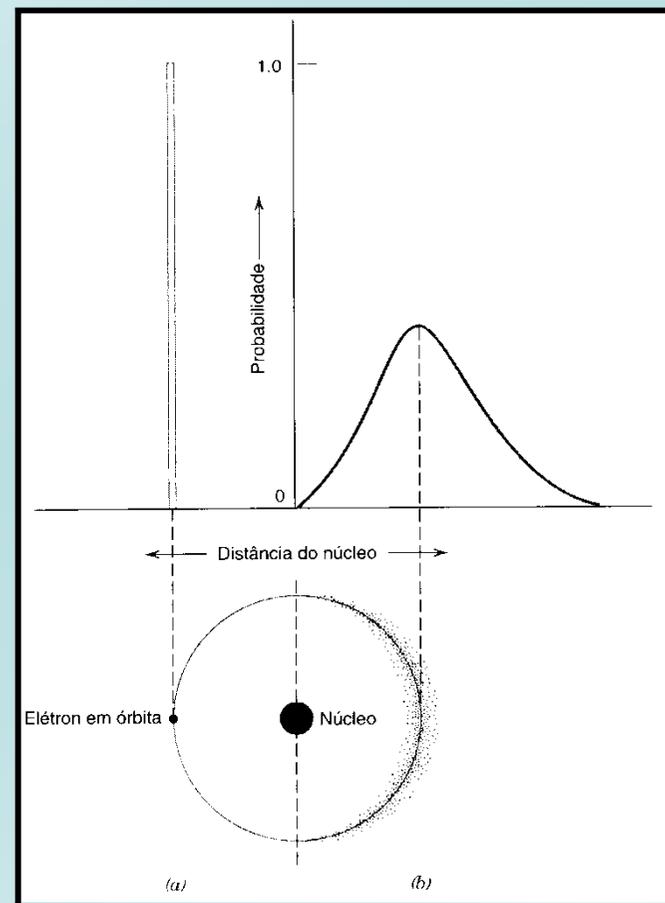
*A mecânica Newtoniana supõe que é possível medir com exatidão a posição e a velocidade da partícula – raio atômico*

*Na mecânica quântica: “É impossível determinar simultaneamente a posição e a velocidade de um elétron (probabilidade).”*



a) Modelo de Bohr (clássico)

b) Modelo quântico (probabilístico)

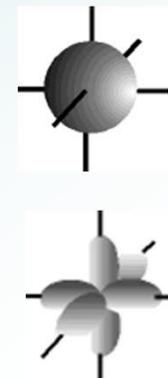


- Em 1926, *Erwin Schrödinger* formulou o modelo de orbital (abandono da idéia de orbitais precisos);

- Orbital: Região no espaço de máxima probabilidade de encontrar o elétron

- Órbita (trajetória): Região onde o elétron se localiza na maior parte do tempo

*A partir da camada L poderão, além do orbital esférico (s), surgir até três orbitais alongados (halteres) denominados p (contendo um ou dois elétrons).*



- Em 1932, *James Chadwick* descobriu a partícula denominada de *neutron*.

a) Carga elétrica do elétron (-) de  $1,6022 \cdot 10^{-19}$  C e massa de  $1,6725 \cdot 10^{-27}$  kg

b) Carga elétrica do próton (+) de  $1,6022 \cdot 10^{-19}$  C e massa de  $9,1095 \cdot 10^{-31}$  kg

c) Carga elétrica do neutron (nula) e massa de  $1,6725 \cdot 10^{-27}$  kg

massa próton/massa elétron = 1836

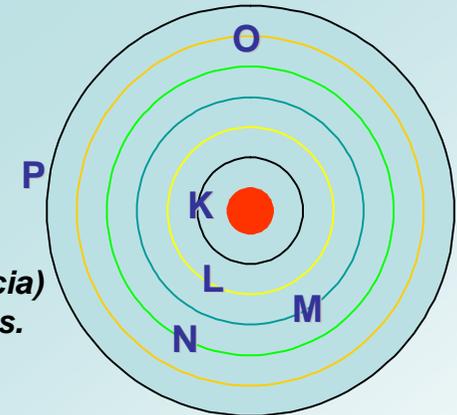
- *Raio X* do átomo

a) Níveis ou camadas de energia (K, L, M, N, O, P e Q) ou *número quântico principal "n"* (1 a 7)

□ Número de elétron esperado por camada ( $N = 2n^2$ ) – *Rydberg*

Nível (n)	K (1)	L (2)	M (3)	N (4)	O (5)	P (6)	Q (7)
Número máximo de elétrons (teórico)	2	8	18	32	50	72	98
Número máximo de elétrons (observado)	2	8	18	32	32	18	2

A última camada do átomo (valência) não pode comportar mais de 8 elétrons.



b) Subníveis (níveis energéticos *s, p, d e f*) e *número quântico secundário ou azimutal "l"* (0, 1, 2 e 3)

Número quântico secundário	0	1	2	3
Nível energético	s	p	d	f
Número máximo de elétrons	2	6	10	14

Órbitas circulares e elípticas

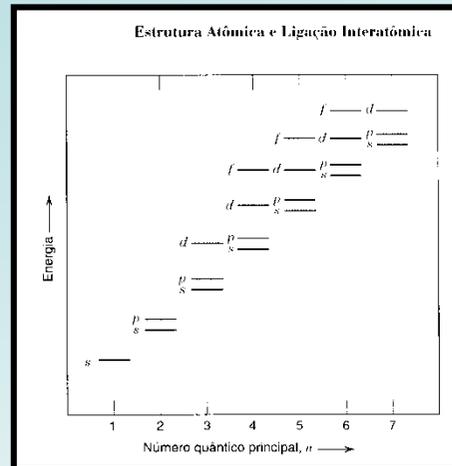
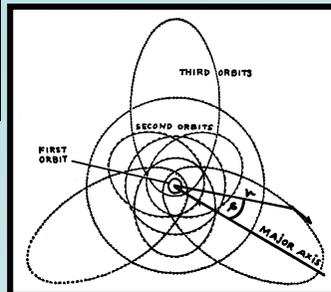
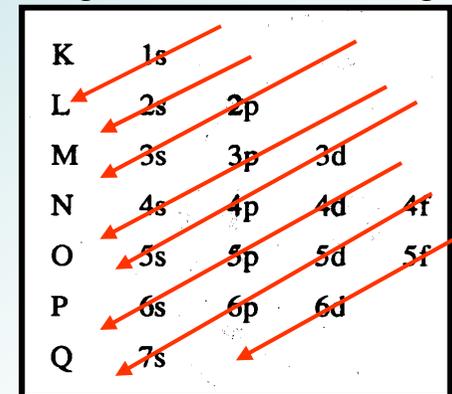
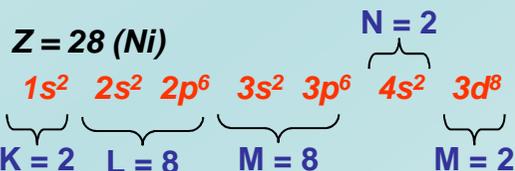


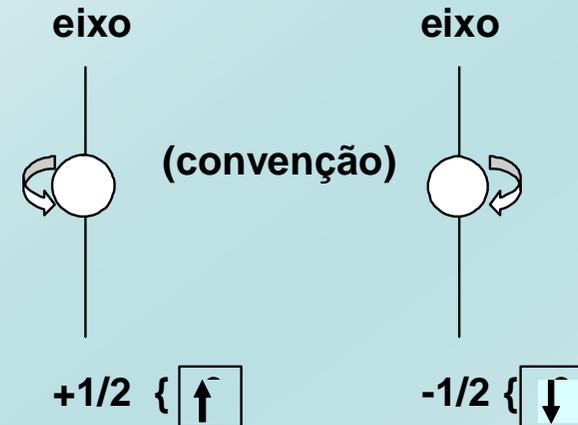
Diagrama de Linus Pauling



Distribuição p/ Z alto



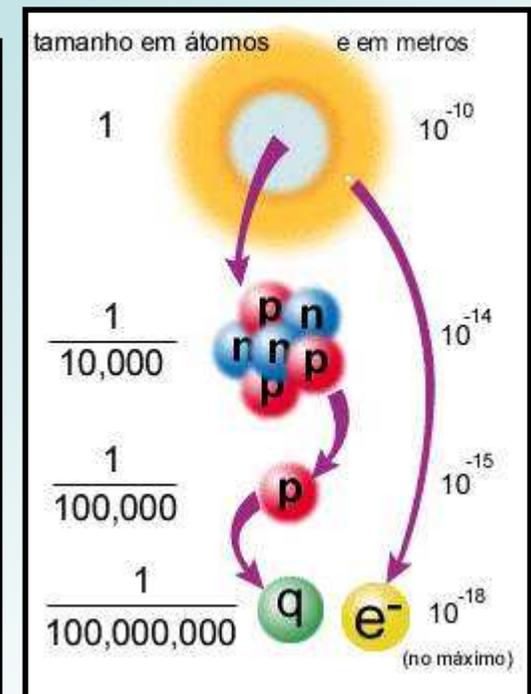
c) Spins (ms ou s) – movimento de rotação do elétron



Na verdade, o átomo e toda a matéria conhecida é composto por nada menos que 6 tipos de partículas diferentes e fundamentais, que parecem ser, pelo menos por enquanto, *indivisíveis* (FÉRMIONS);

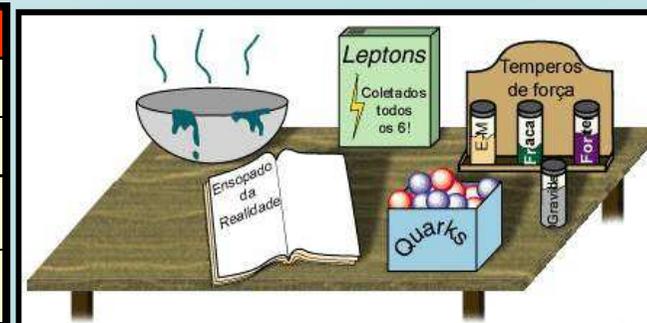
Contudo, os FÉRMIONS se dividem em QUARKS e LÉPTONS (3 tipos de cada);

QUARKS		
+	-	
UP	DOWN	2 UP e 1 DOWN formam um Próton, 1 UP e 2 DOWN formam um Nêutron, Prótons tem carga Positiva e Nêutrons tem carga Neutra. Ambos formam o Núcleo Atômico.
CHARM 1000 UPs	STRANGE 10-30 UPs	São mais pesados e mais raros, só aparecendo ocasionalmente em energias especiais e temperaturas muito altas, logo em seguida desaparecendo.
TOP 120000 UPs	BOTTOM 3000 UPs	
LÉPTONS		
ELÉTRON	Circulam em volta do Núcleo atômico, o Elétron tem carga negativa e seu Neutrino tem carga Neutra.	
MÚON	NEUTRINO DO TÁON	
TÁON		



❑ Existem 6 outras partículas (Bósons) que não compõem outras partículas maiores e sim transportam as 4 forças fundamentais da natureza.

BÓSONS	
GRÁVITON	Responsáveis pela FORÇA GRAVITACIONAL.
FÓTON	Responsáveis pela FORÇA ELETROMAGNÉTICA.
GLÚON	Responsáveis pela FORÇA NUCLEAR FORTE, que mantém os Quarks dentro dos Prótons e Nêutrons.
$W^+$ , $W^-$ , $Z^0$	Responsáveis pela FORÇA NUCLEAR FRACA, que mantém os Prótons e Nêutrons dentro do Núcleo.



❑ *Importância da massa atômica: serve de base para o arranjo dos elementos na tabela periódica; influi no valor da densidade e do calor específico;*

❑ *Importância do número atômico (relação com os elétrons que circundam o núcleo): cada elemento é singular com os seus elétrons e prótons; os elétrons mais externos que afetam as propriedades de interesse tecnológico – propriedades químicas, natureza da ligação; propriedades mecânicas, térmica e elétricas.*

## Tabela Periódica

❑ A Tabela Periódica surgiu devido à crescente descoberta de elementos químicos e suas propriedades, os quais necessitavam ser organizados segundo suas características. Até 1800, apenas 30 elementos eram conhecidos; atualmente a tabela consta de 118 elementos ;

❑ A base da classificação periódica atual é a tabela de *Mendeleev*, com a diferença de que as propriedades dos elementos variam periodicamente com seus números atômicos e não com os pesos atômicos, como era a classificação inicial de *Mendeleev*;



✓ Todos os tipos de propriedades de materiais podem surgir da estrutura dos seus átomos e das suas moléculas. Os átomos podem ser classificados em duas categorias: metais e não-metais. Também há uma categoria híbrida onde os átomos exibem características de metal e de não-metal. Esta categoria de átomo é chamada *metalóide*. Muitos *metalóides* são alternativamente chamados de semicondutores. Este grupo de elementos inclui o boro, o silício, o germânio, o arsênico, o antimônio, o telúrio e o astatine. Dos átomos até agora conhecidos, só 17 mostram características principalmente não-metálicas, outros 7 são metalóides, e o resto (mais de 80) podem ser classificados como metais.

❑ **Metais:** maioria dos elementos na tabela. São bons condutores de eletricidade e calor, maleáveis e dúcteis, possuem brilho metálico característico e são sólidos, com exceção do mercúrio;

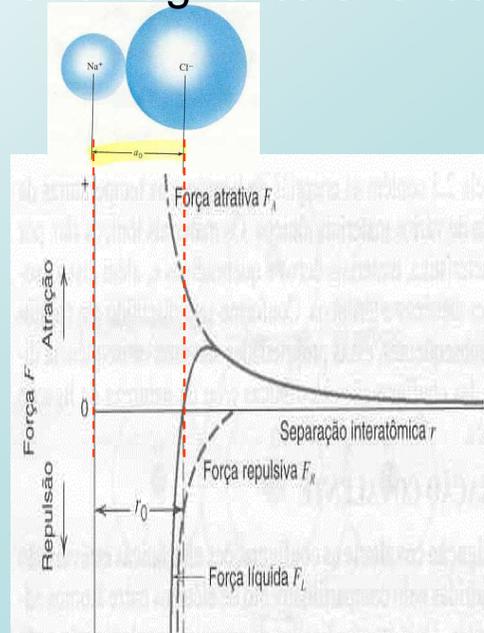
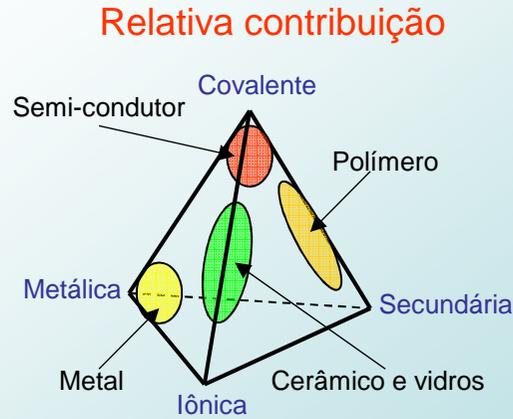
❑ **Não-Metais:** São os mais abundantes na natureza e, ao contrário dos metais, não são bons condutores de calor e eletricidade, não são maleáveis e dúcteis e não possuem brilho como os metais;

❑ **Metalóides:** podem ser bons condutores de calor e de eletricidade (depende do tratamento), maleáveis e dúcteis no seu estado sólido, mostram afinidade eletrônica, são opacos, alta densidade, são sólidos (exceto o mercúrio), estruturas cristalinas em que cada átomo é envolvido por oito a doze vizinhos mais próximos;

❑ **Gases Nobres:** Total de 6 elementos com característica de inércia química;

# LIGAÇÕES QUÍMICAS

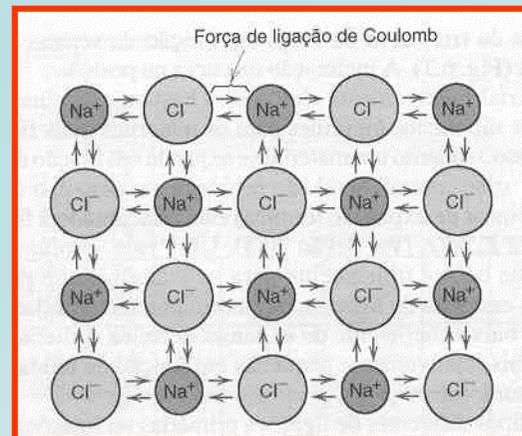
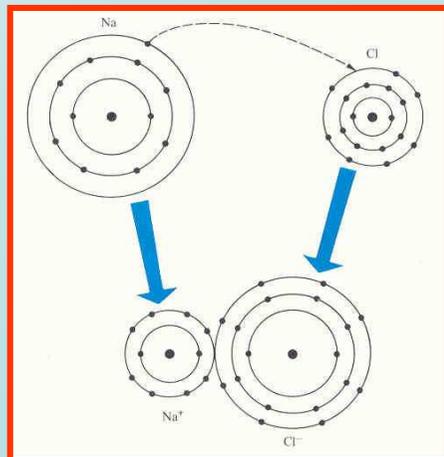
✓ Junção dos átomos por força eletromagnética através de diferentes modos.



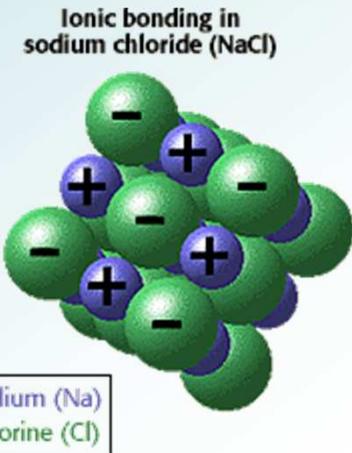
$r_0$  é a distância de equilíbrio da ligação (igualdade entre as forças de repulsão e atração e mínimo de energia potencial)

## ☐ Ligação iônica

Atração mútua entre íons positivos *cations* (ceder elétron da camada de valência) e negativos *anions* (receber elétron na camada de valência) – atração *coulombiana*.

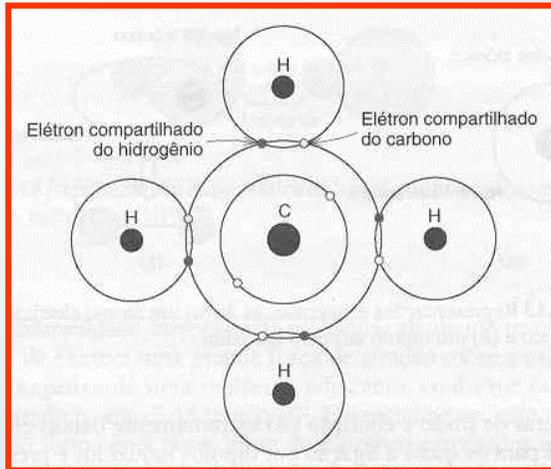


- Todas as cargas positivas estão envolvidas por cargas negativas e vice-versa
- Neutralidade elétrica

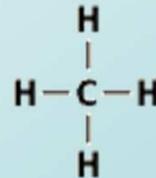


## ❑ Ligação covalente (*cooperativo compartilhamento dos elétrons de valência*)

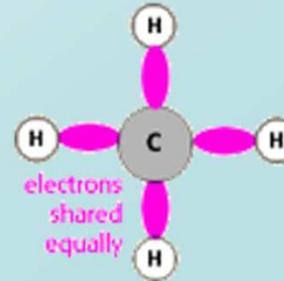
Estabilidade eletrônica na última camada (8 elétrons) através do compartilhamento de elétrons (ligação de elétrons carregados negativamente entre núcleos positivos).



structural formula



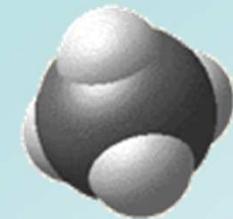
covalent bond diagram



ball & stick model



space-filling model



$r_0$  diminui quando mais de um elétron é compartilhado

Ponto de fusão:

- a) Diamante  $\Rightarrow > 3300\text{ }^\circ\text{C}$
- b)  $\text{CH}_4 \Rightarrow -183\text{ }^\circ\text{C}$

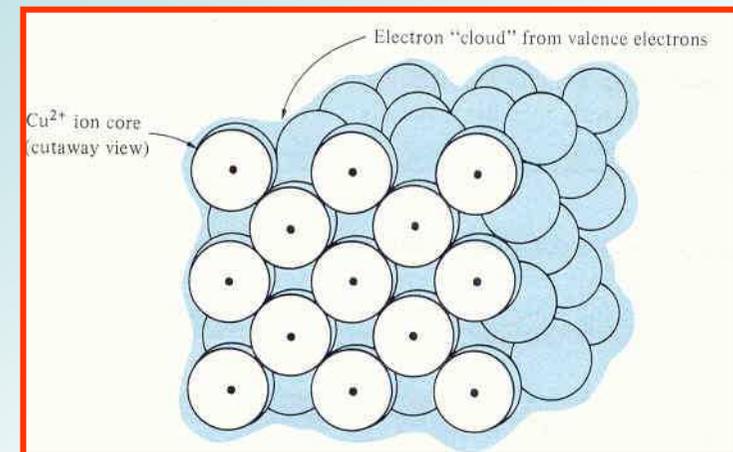
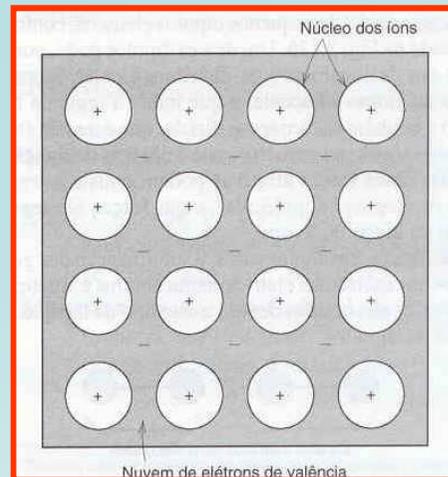
## ❑ Ligação Metálica

Compartilhamento de elétrons, onde os poucos elétrons de valência apresentam a mesma probabilidade de estarem associados a um ou outro átomo adjacente (nuvem de *elétrons livres*).

Atração entre os íons positivos e os elétrons livres

A mobilidade dos elétrons livres melhora as condutividades elétrica e térmica

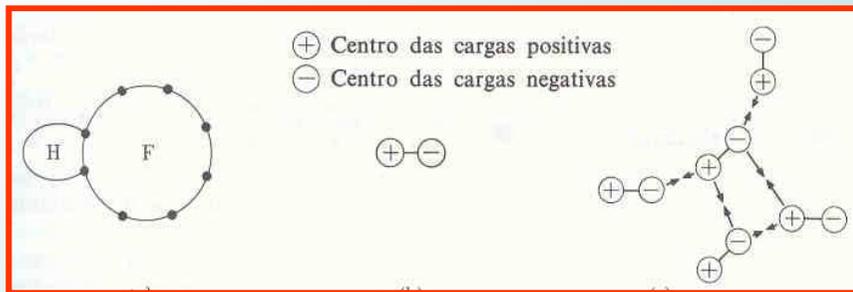
Os elétrons livres absorvem energia luminosa (opacidade)



## Forças de Van Der Waals (não transferência ou compartilhamento de elétrons)

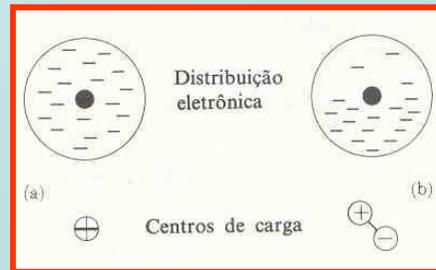
Ligações secundárias, fracas, de atração interatômica de cargas opostas.

### Dipolo elétrico

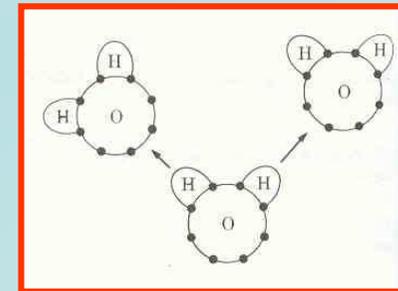


### Efeito de dispersão

(molécula simétrica e átomos dos gases nobres)

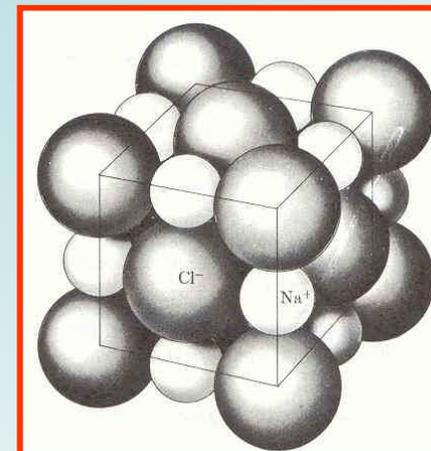
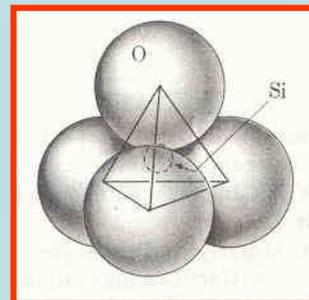
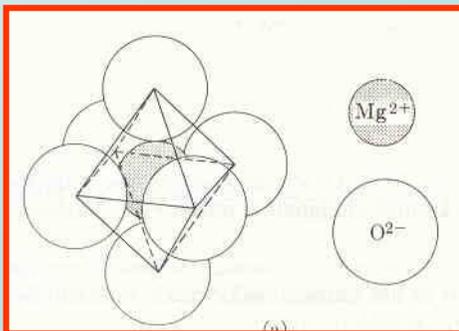


### Ponte de hidrogênio



## Número de coordenação $NC$ (grupos poliatômicos)

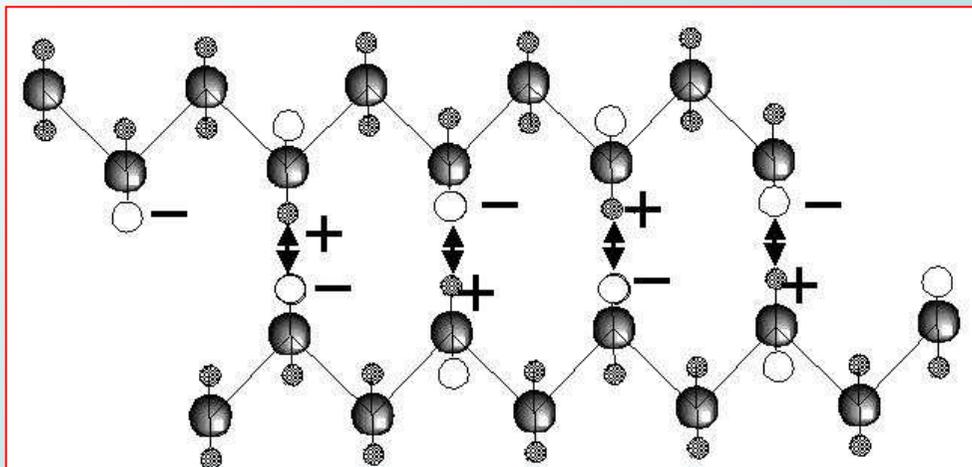
Representa o número de átomos vizinhos mais próximos (número de átomos “b” circundando o átomo “a”).



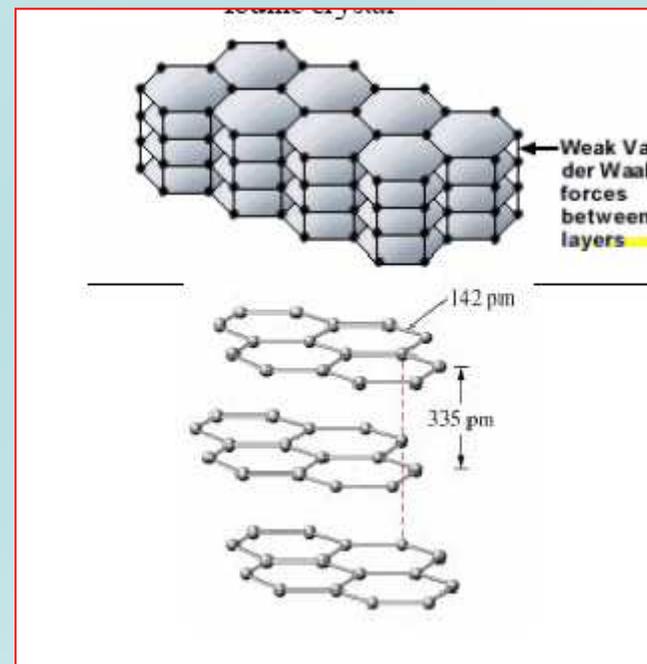
Em geral  $NC$  para metais e sólidos iônicos é governado pelo empacotamento.

Para sólidos covalentes  $NC$  depende do compartilhamento de elétrons.

## Ligações Secundárias < 40 kJ/mol



Entre moléculas poliméricas



Entre planos da grafita

[http://ithacasciencezone.com/chemzone/lessons/03bonding/mleebonding/van\\_der\\_waals\\_forces.htm](http://ithacasciencezone.com/chemzone/lessons/03bonding/mleebonding/van_der_waals_forces.htm)

## ❑ Propriedades *versus* ligação atômica

- a) A densidade é controlada pela *massa*, *número atômico* e por *NC*;
- b) As temperaturas de fusão e ebulição tem correlação com a energia em  $r_0$ ;
- c) A resistência mecânica tem correlação com a força necessária para separar os átomos;
- d) A condutividade elétrica é fortemente dependente do tipo de ligação (nas ligações iônica e covalente é baixa, na metálica é alta e nos semicondutores tem o valor controlado);
- e) O coeficiente de dilatação térmica é regido pela força de ligação.
- f) A resistência à corrosão dependerá da facilidade em remover elétrons de valência.

## Força e Energia de Ligação • Dois átomos distantes

- Quando dois átomos se aproximam, eles exercem uma força um no outro:

$$F_N = F_A + F_R$$

onde:

$F_A$  ≡ força de atração

$F_R$  ≡ força de repulsão

$F_N$  ≡ força resultante

### Dois átomos distantes

- a força de interação é praticamente nula

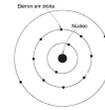


Fig. 2.1 Representação esquemática de átomo de Bóhr.

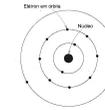


Fig. 2.1 Representação esquemática de átomo de Bóhr.

### À medida que eles se aproximam

- cada átomo exerce uma força sobre o outro

**Atrativa**

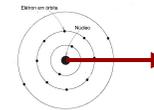


Fig. 2.1 Representação esquemática de átomo de Bóhr.

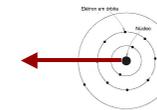


Fig. 2.1 Representação esquemática de átomo de Bóhr.

**Repulsiva**

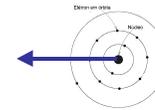


Fig. 2.1 Representação esquemática de átomo de Bóhr.

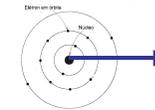
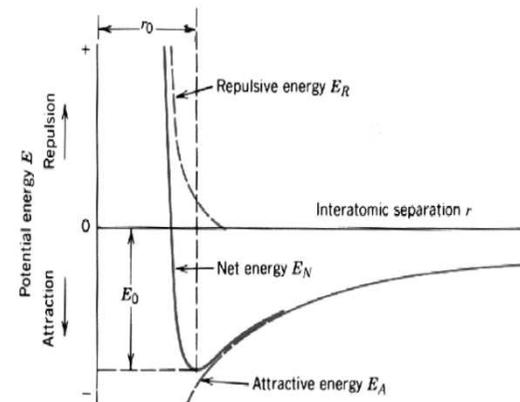


Fig. 2.1 Representação esquemática de átomo de Bóhr.

distância entre os átomos

- $r_0$  - distância de equilíbrio da ligação
- $E_0$  - energia de ligação
  - energia necessária para separar dois átomos até uma distância infinita
- Podemos generalizar para os materiais sólidos = interação com muitos átomos



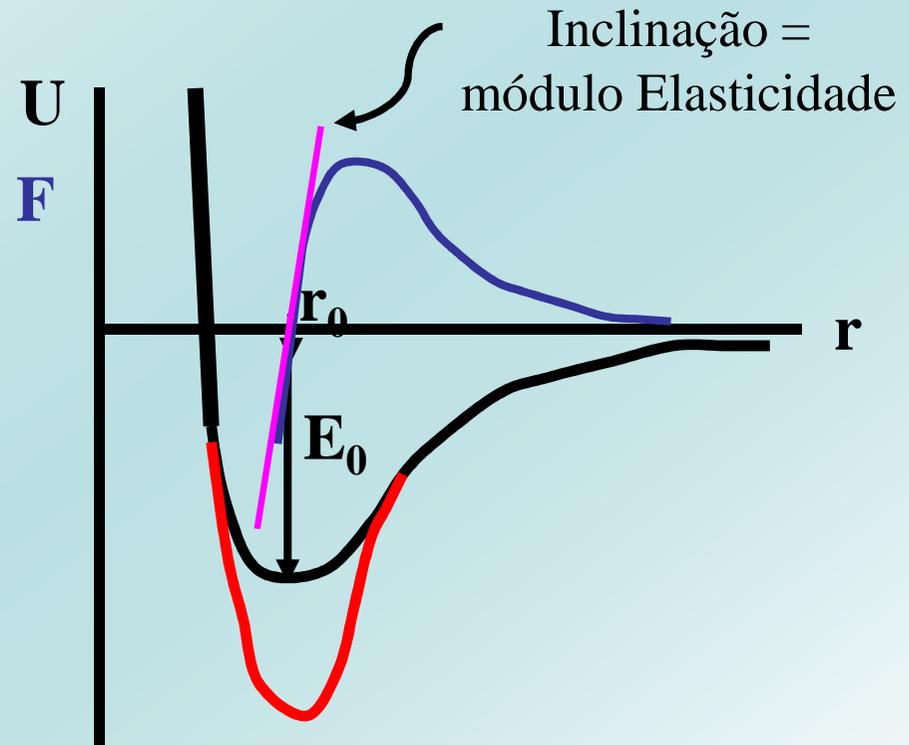
## Módulo de Elasticidade, $E$ (Módulo de Young)

$$E \propto \text{inclinação em } r_0 \\ \propto d^2U/dr^2(r_0)$$

como “constante de mola”  $F = k(r - r_0)$   
linear próximo do equilíbrio.

Negativo  $F$  - compressão  
Positivo  $F$  - tração

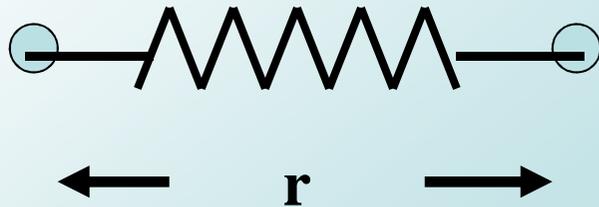
$E$  (módulo)  $\uparrow$  a medida que  $E_0$   
 $\downarrow$  (profundo)



Menor  $E$ , menos rígido o material

# Propriedade Macroscópica: temperatura de fusão

- Comprimento da ligação,  $r$

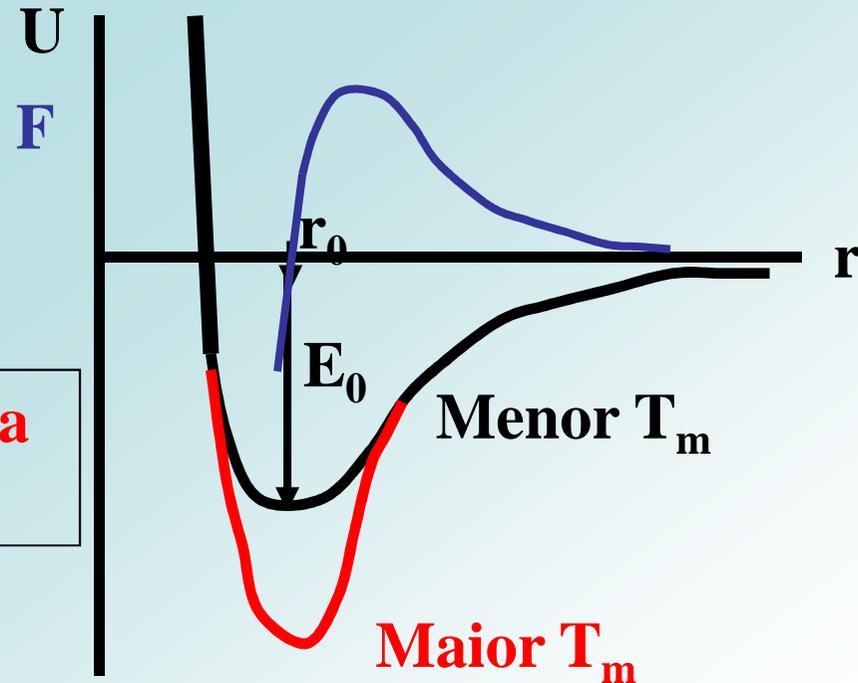


$$r_0 : F = -dU/dr = 0$$
$$E_0 : U_{\text{minimum}} \text{ at } r_0$$

Energia armazenada  $\uparrow$  a medida que  $E_0 \downarrow$

- Energia de ligação,  $E_0$
- temperatura de fusão,  $T_m$

$T_m \uparrow$  a medida que  $E_0 \downarrow$

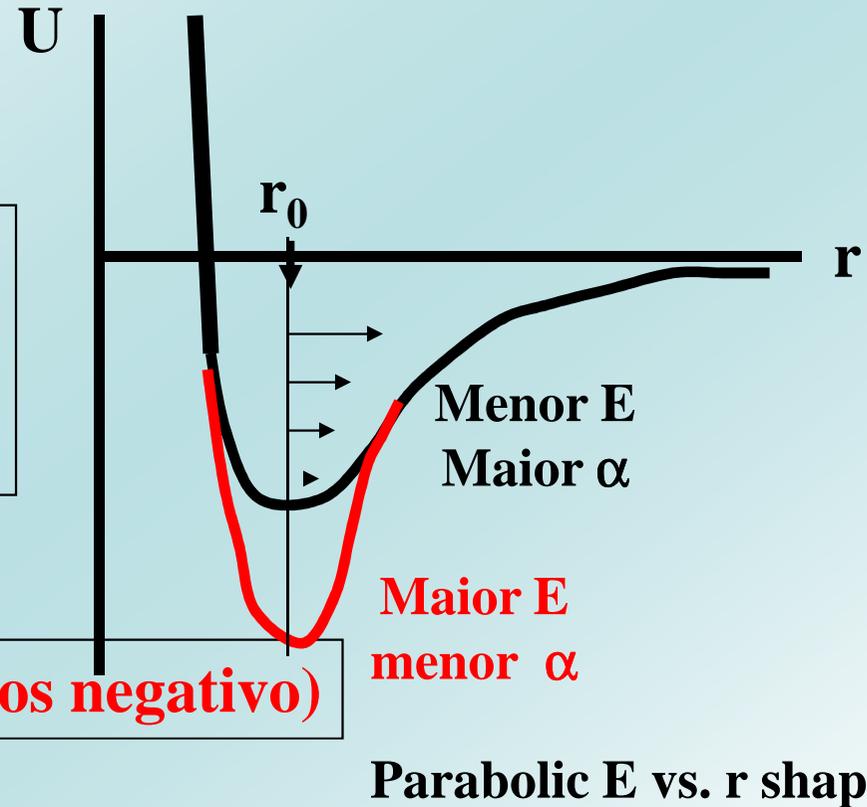


# Coeficiente de expansão térmica, $\alpha$ , ou $dL/dT$

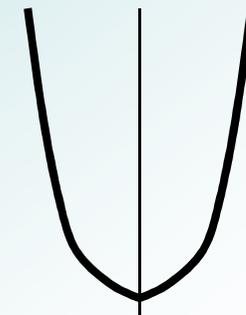
Deformação térmica linear  
 $\Delta L/L_0 = \alpha (T - T_0)$

$\alpha \propto$  assimetria em  $r_0$   
 simetria em  $r_0$   
 $r(T)$  or  $V(T)$

$\alpha \uparrow$  a medida que  $E_0 \uparrow$  (menos negativo)

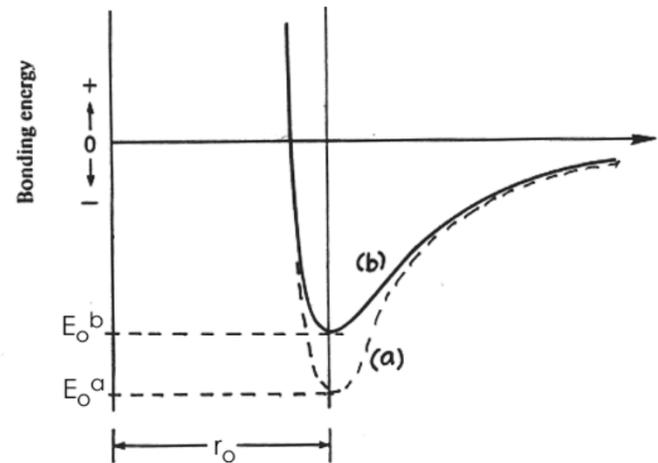


Volume Thermal Strain  
 $\Delta V/V_0 = \alpha_V (T - T_0)$



# Propriedades Macroscópicas

- **Resistência mecânica:** aumenta com a força máxima e com a profundidade do poço da curva de energia de ligação.
- **Pontos de fusão e de ebulição:** aumentam com a profundidade do poço da curva de energia de ligação.
- **Coefficiente de expansão térmica:** diminui com a profundidade do poço da curva de energia de ligação.



## Bonding Energies and Melting Temperatures

Bonding Type	Substance	Bonding Energy (kJ/mol)	Melting Temperature (deg C)
Ionic	NaCl	640	801
	MgO	1000	2800
Covalent	Si	450	1410
	C (diamond)	713	>3550
Metallic	Hg	68	-39
	Al	324	660
	Fe	406	1538
	W	849	3410
van der Waals	Ar	7.7	-189
	Cl <sub>2</sub>	31	-101
Hydrogen	NH <sub>3</sub>	35	-78
	H <sub>2</sub> O	51	0

## Thermal Expansion Coefficient

- Decreases with increase in bond energy
- Controlled by the shape of the bond energy diagram

LINEAR THERMAL EXPANSION COEFFICIENTS  
(AT 68°F)\*

Material	$\alpha_l$	
	English units, per °F	Metric units,** per °C
Aluminum	$12.5 \times 10^{-6}$	$22 \times 10^{-6}$
Brass (70 Cu-30 Zn)	$11 \times 10^{-6}$	$20 \times 10^{-6}$
Copper	$9 \times 10^{-6}$	$16 \times 10^{-6}$
Iron	$6.5 \times 10^{-6}$	$12 \times 10^{-6}$
Building brick	$5 \times 10^{-6}$	$9 \times 10^{-6}$
Glass (window)	$5 \times 10^{-6}$	$9 \times 10^{-6}$
Concrete	$7 \times 10^{-6}$	$13 \times 10^{-6}$
Polyethylene	$60-100 \times 10^{-6}$	$110-180 \times 10^{-6}$
Polystyrene	$40 \times 10^{-6}$	$72 \times 10^{-6}$
Rubber (vulcanized)	$45 \times 10^{-6}$	$81 \times 10^{-6}$