

Ligações Atômicas e Bandas de Energia

Livro Texto - Capítulo 2



Ligação Atômica

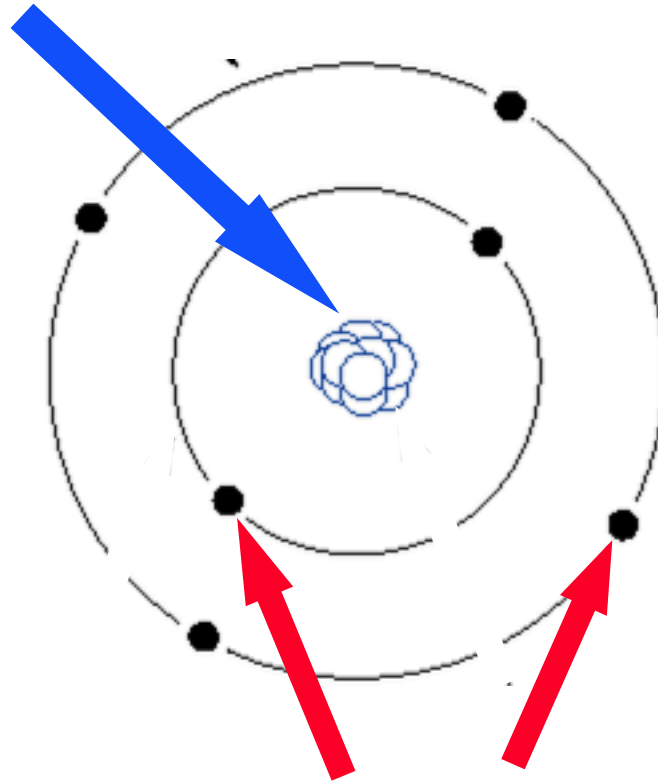
- Porque estudar a estrutura atômica ?
 - As propriedades macroscópicas dos materiais dependem essencialmente do tipo de ligação entre os átomos.
 - O tipo de ligação depende fundamentalmente dos elétrons.
 - Os elétrons são influenciados pelos prótons e neutrons que formam o núcleo atômico.
 - Os prótons e neutrons caracterizam quimicamente o elemento e seus isótopos.

Estrutura Atômica

Núcleo contendo

prótons – definem o número atômico

neutrons – definem o número isotópico



Os elétrons são os responsáveis pelas ligações atômicas

Elétrons “girando” em volta do núcleo em níveis de energia *discretos*.

Orbitais e níveis de energia

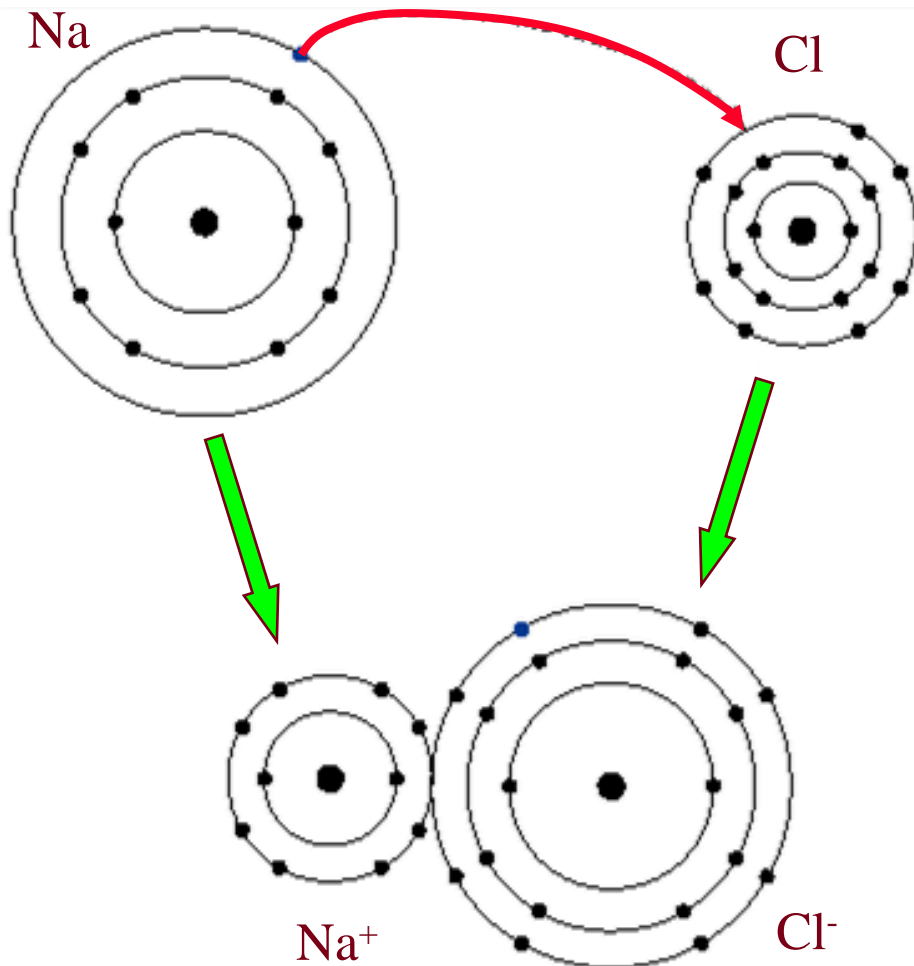
- Os elétrons são atraídos pelos prótons
- Os elétrons se distribuem em orbitais
 - Níveis de energia bem definidos
 - Os elétrons não podem assumir níveis intermediários
 - Para trocar de nível, os elétrons tem que receber a energia exata que diferencia dois níveis.
 - A energia é função da distância dos elétrons ao núcleo
 - Quanto mais perto do núcleo mais ligado o elétron
 - Quanto mais longe do núcleo menos ligado
 - Se o elétron recebe energia suficiente, ele é arrancado, se torna um elétron livre e o átomo é ionizado

Classificação das Ligações

- Ligações Primárias ou Fortes
 - Iônica
 - Covalente
 - Metálica
- Ligações Secundárias ou Fracas
 - van der Waals
 - Dipolo permanente
 - Dipolo induzido

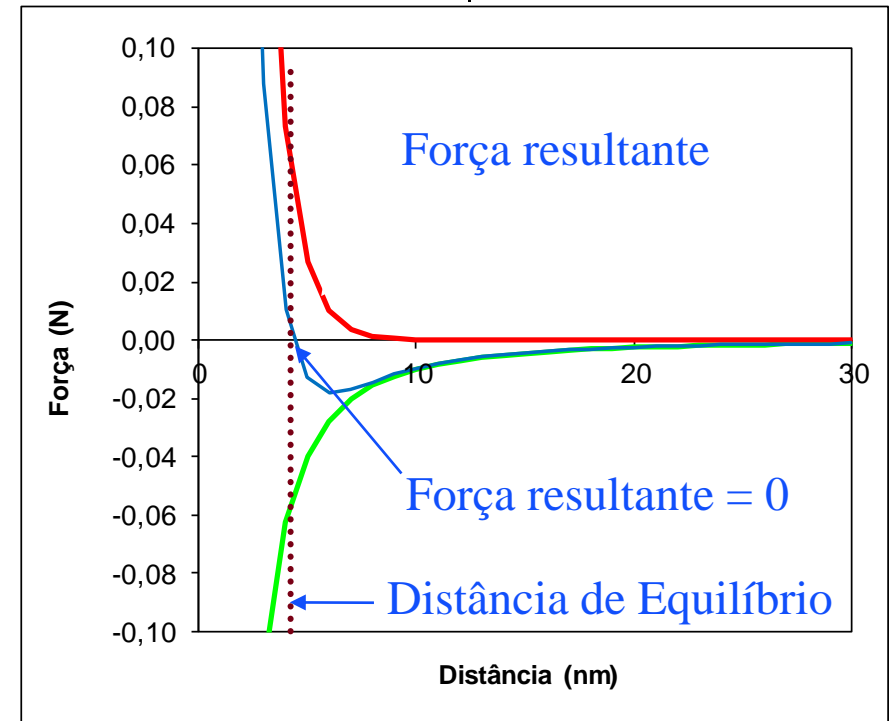
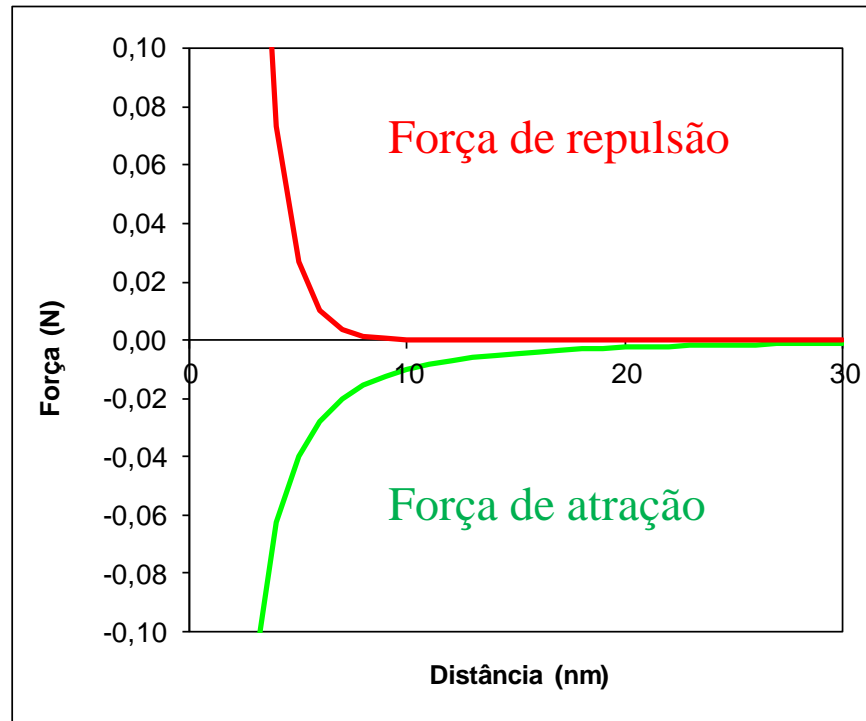
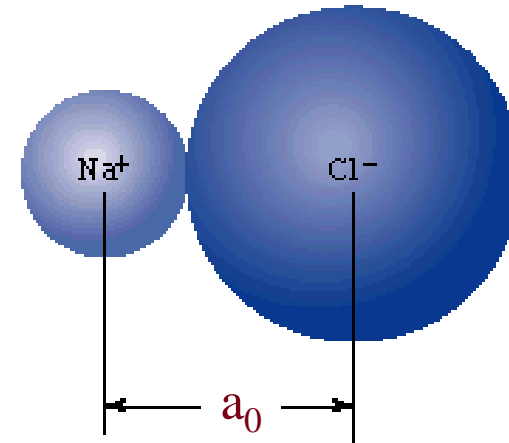
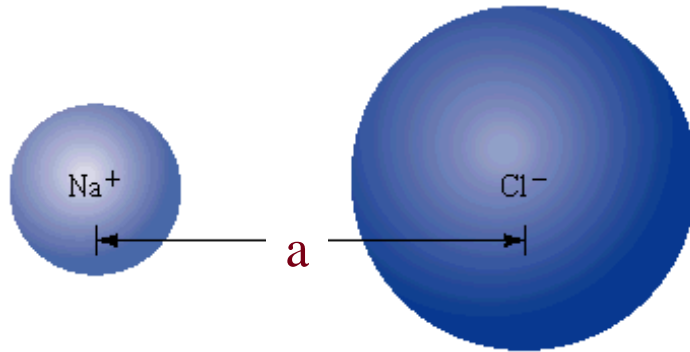
Ligação Iônica

- Formada entre dois átomos que se ionizam



- O Sódio tem apenas um elétron na última camada. Este elétron é fracamente ligado porque os outros 10 elétrons *blindam* a atração do núcleo.
- O Cloro tem 7 elétrons na última camada. Se adquirir mais um elétron forma uma configuração mais estável.
- O Sódio perde um elétron e se ioniza, ficando com carga positiva (cátion).
- O Cloro ganha o elétron e também se ioniza, ficando Negativo (ânIon).
- Os íons se ligam devido à **atração Coulombiana** entre cargas opostas.
- Note a diferença entre o raio atômico e o raio iônico.

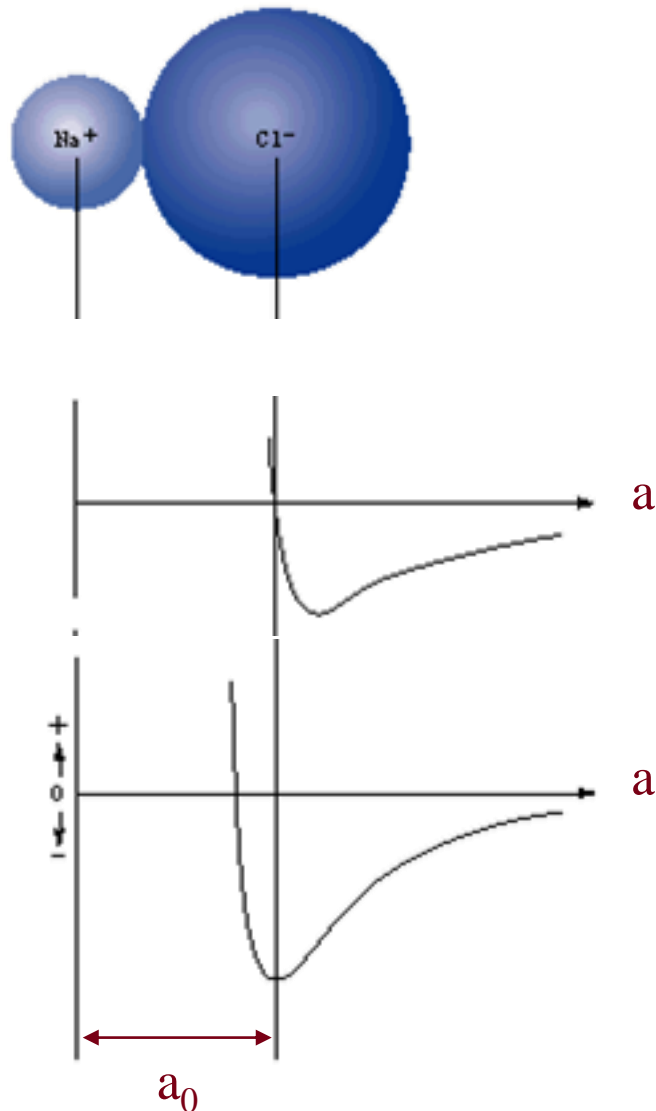
Espaçamento Interatômico



Na distância de equilíbrio, a força de atração entre os íons é compensada pela força de repulsão entre as nuvens eletrônicas



Força e Energia de Ligação



$$\vec{F} = -\nabla U = -\left(\frac{\partial U}{\partial r}\right) \hat{r}$$

$$\text{Ou } F = -dE/da$$

O ponto em que a força de ligação é zero corresponde ao ponto de **mínima energia**.

Configuração estável

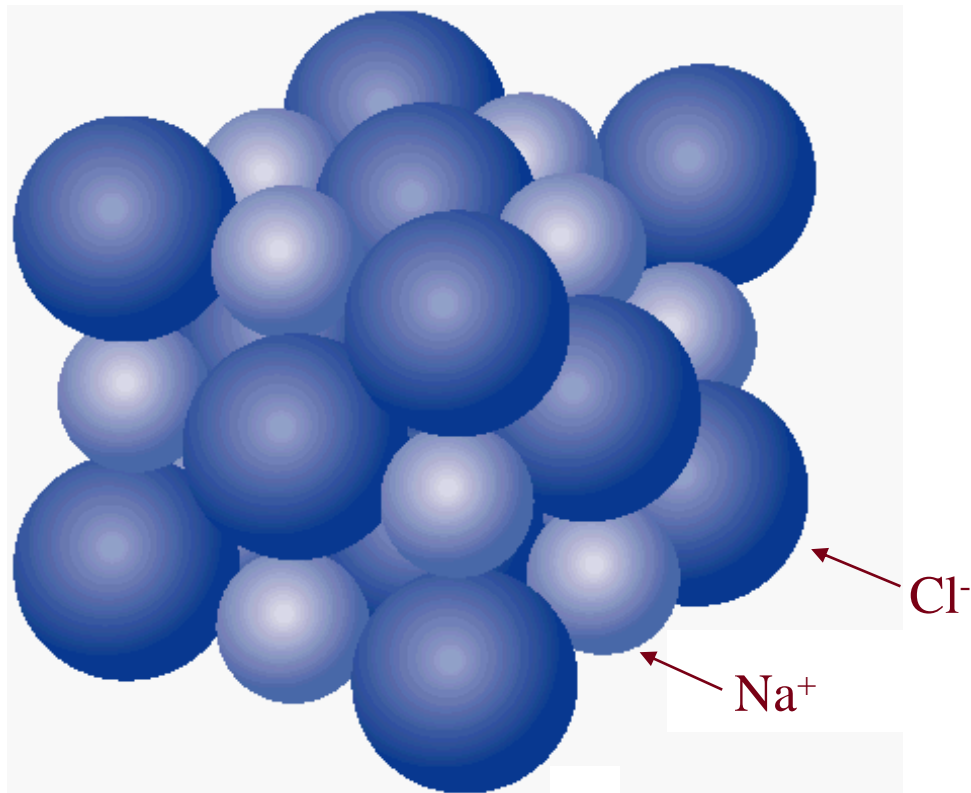
Valores típicos para a_0 são da ordem de 0.3nm ($0.3 \times 10^{-9} \text{m}$)

Valores típicos para a energia de ligação são entre 600 e 1500 kJ/mol

A energia de ligação está diretamente relacionada com o **ponto de fusão do material**.

Direcionalidade

- A ligação iônica é não direcional
 - A força de ligação é igual em todas as direções.
 - Para formar um material 3D é necessário que cada íon de um tipo esteja cercado de íons do outro tipo



Exemplo

- Calcule a força de atração entre Na^+ e Cl^- em uma molécula de NaCl

$$F = \frac{KQ_1Q_2}{a^2}$$

➤ $K = 9 \times 10^9 \text{ V.m/C}$

➤ $Q_1 = Q_2 = 1 \times 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$

➤ $a = R_{\text{Na}^+} + R_{\text{Cl}^-} = 0.098 \text{ nm} + 0.181 \text{ nm} = 0.278 \text{ nm}$

➤
$$F = \frac{KQ_1Q_2}{a^2} = \frac{(9 \times 10^9 \text{ V.m / C})(1.6 \times 10^{-19} \text{ C})(1.6 \times 10^{-19} \text{ C})}{(0.278 \times 10^{-9} \text{ m})^2}$$

$$F = 2.98 \times 10^{-9} \text{ V.C / m} = 2.98 \times 10^{-9} \text{ J / m} = 2.98 \times 10^{-9} \text{ N}$$

Exemplo

- Calcule a força de atração em uma molécula de Na_2O

➤ Neste caso temos Na^+ (valência 1) e O^{2-} (valência 2)

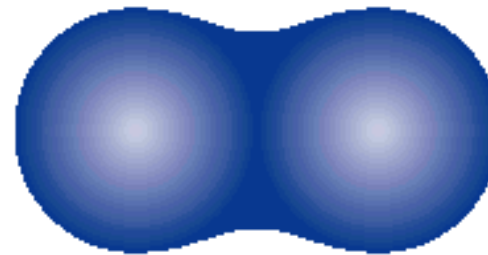
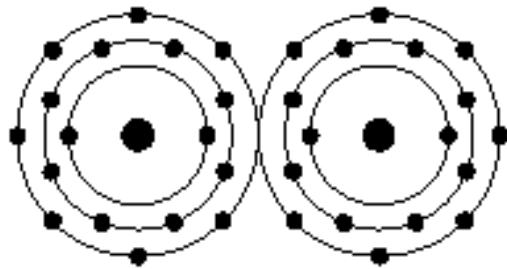
➤ $F = \frac{kZ_1qZ_2q}{a^2}$ onde Z_1 e Z_2 são as valências

➤ $a = R_{\text{Na}^+} + R_{\text{O}^{2-}} = 0.098\text{nm} + 0.132\text{nm} = 0.231 \text{ nm}$

$$F = \frac{(9 \times 10^9 \text{ V} \cdot \text{m} / \text{C})(1)(1.6 \times 10^{-19} \text{ C})(2)(1.6 \times 10^{-19} \text{ C})}{(0.231 \times 10^{-9} \text{ m})^2} = 8.64 \times 10^{-9} \text{ N}$$

Ligação Covalente

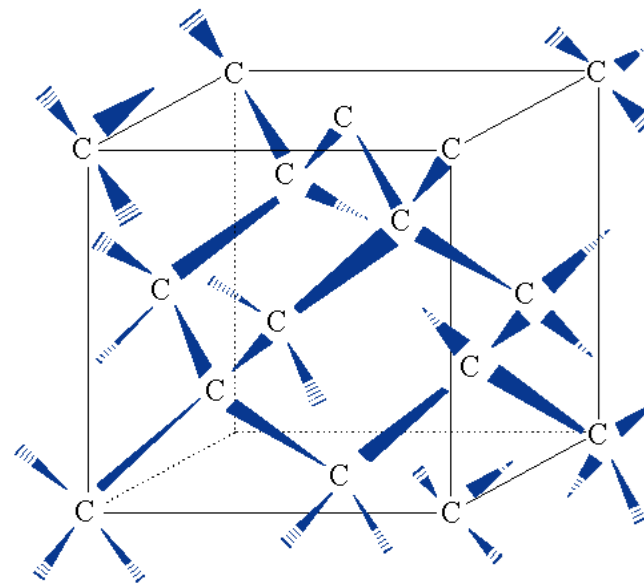
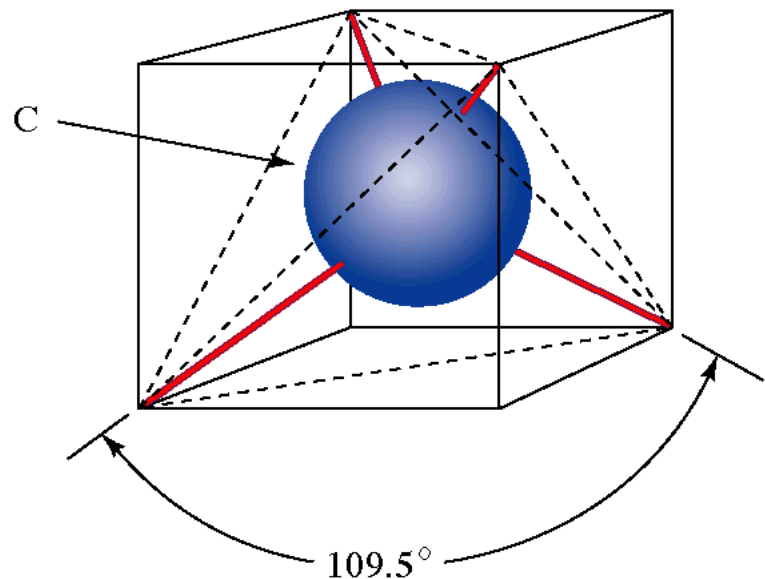
- Gerada pelo compartilhamento de elétrons de valência entre os átomos.
 - Elétrons de valência são os elétrons dos orbitais mais externos.
 - Ex: Molécula de Cl_2
 - Um elétron de cada átomo é compartilhado com o outro, gerando uma camada completa para ambos.



$\text{Cl} - \text{Cl}$

Ligação covalente (cont.)

- A ligação covalente é direcional e forma ângulos bem definidos

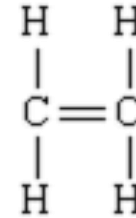


- Tem uma grande faixa de energias de ligação \Rightarrow pontos de fusão
 - Energias da ordem de centenas de kJ/mol
 - Ex: Carbono na estrutura do diamante $T_f = 3550^\circ\text{C}$
 - Ex: Bismuto $T_f = 270^\circ\text{C}$

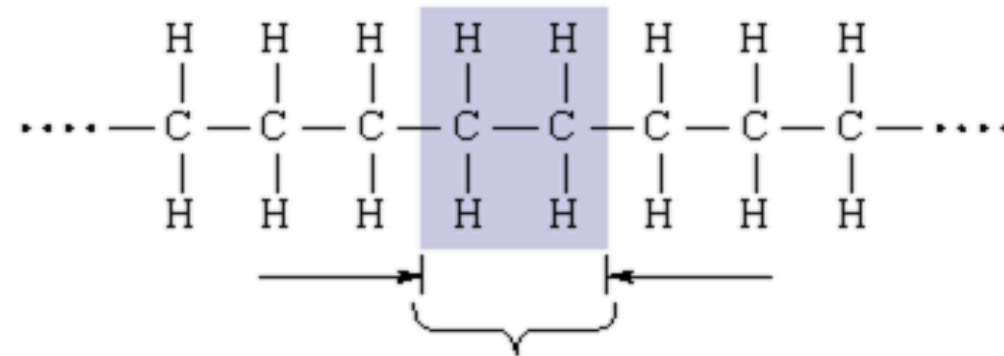
Exemplo em polímeros

• Etileno e Polietileno

- Na molécula de etileno (C_2H_4), os carbonos compartilham dois pares de elétrons.
- A ligação covalente dupla pode se romper em duas simples permitindo a ligação com outros “meros” para formar uma longa molécula de polietileno.
- OBS: a ligação covalente é intramolecular (atua dentro da molécula). A ligação entre moléculas (intermolecular) é do tipo fraca.



Molécula de etileno



Mero de etileno



Molécula de polietileno

Ligação Metálica

- Nos metais, existe uma grande quantidade de elétrons quase livres, os elétrons de condução, que não estão presos a nenhum átomo em particular.
- Estes elétrons são compartilhados pelos átomos, formando uma nuvem eletrônica, responsável pela alta condutividade elétrica e térmica destes materiais.
- A ligação metálica é não direcional, semelhante à ligação iônica.
- Na ligação metálica há compartilhamento de elétrons, semelhante à ligação covalente, mas o compartilhamento envolve todos os átomos.
- As energias de ligação também são da ordem de centenas de kJ/mol.



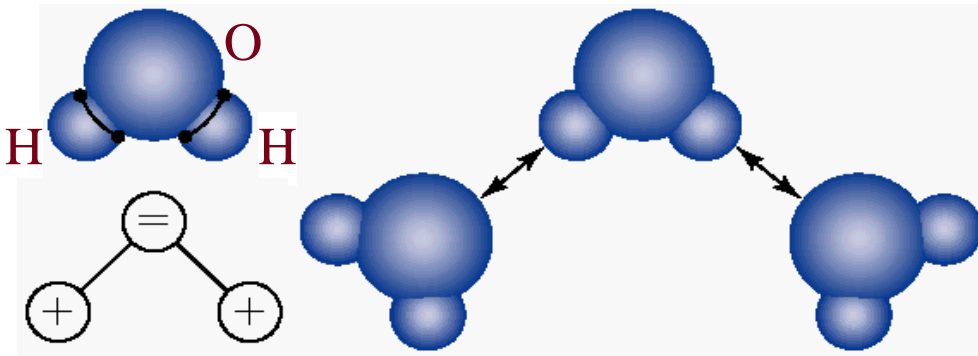
Ligações Secundárias

- É possível obter ligação sem troca ou compartilhamento de elétrons nas denominada ligações *secundárias* ou de *van der Waals*.
- A ligação é gerada por pequenas assimetrias na distribuição de cargas do átomos, que criam **dipolos**.
 - Um dipolo é um par de cargas opostas que mantém uma distância entre si.
 - Dipolo permanente
 - Dipolo induzido

Dipolos Permanentes e Induzidos

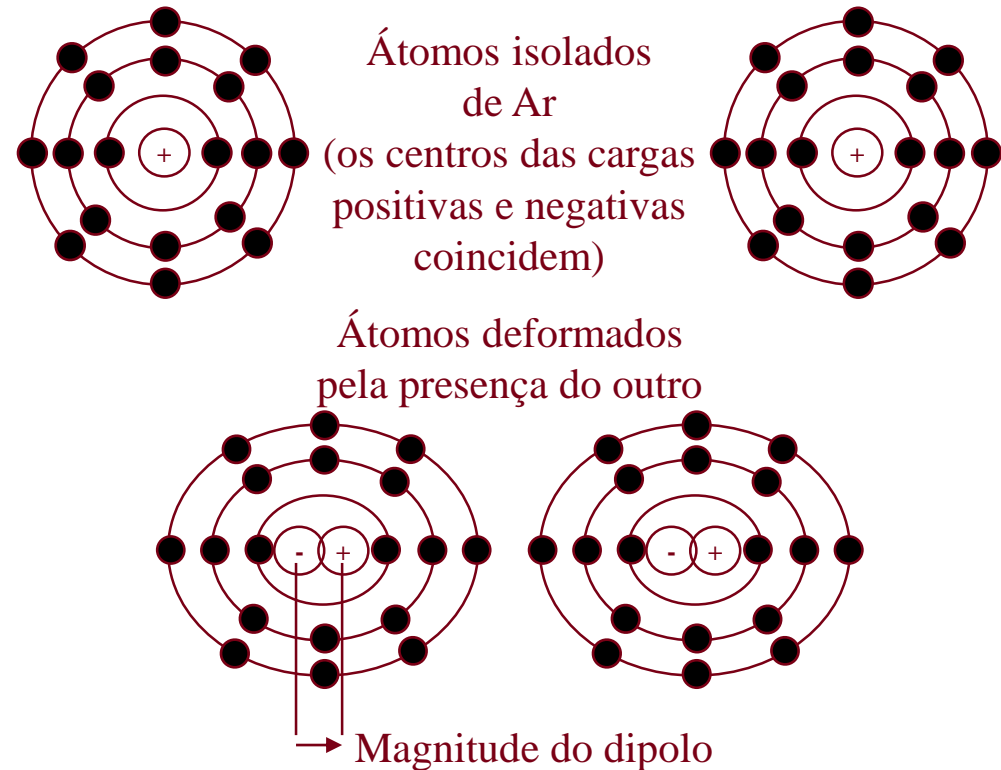
• Dipolo Permanente

- Gerado pela estrutura da molécula.
- Energias de ligação $\approx 20\text{kJ/mol}$
 - Ex: Pontes de Hidrogênio em H_2O



• Dipolo Induzido

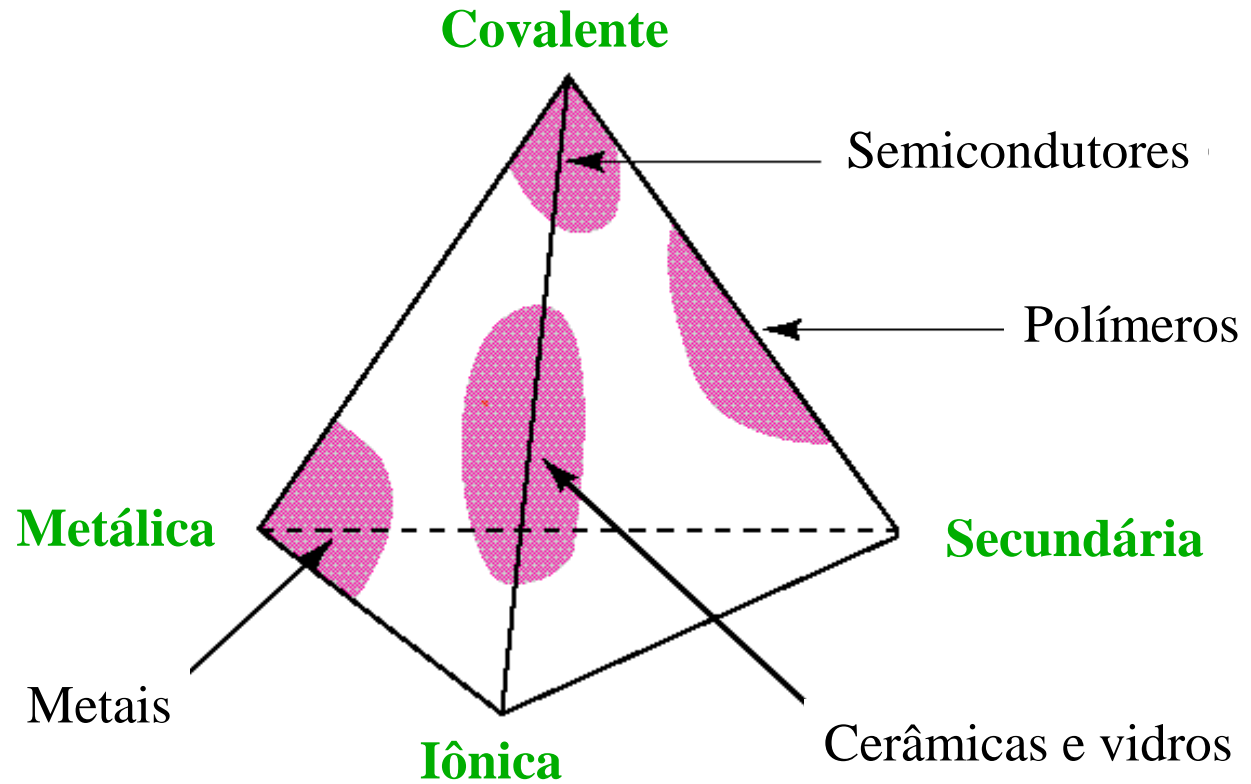
- A separação de cargas é pequena
- Energias de ligação são muito pequenas ($\approx 1\text{kJ/mol}$)



Os átomos se ligam pela atração entre os dipolos induzidos



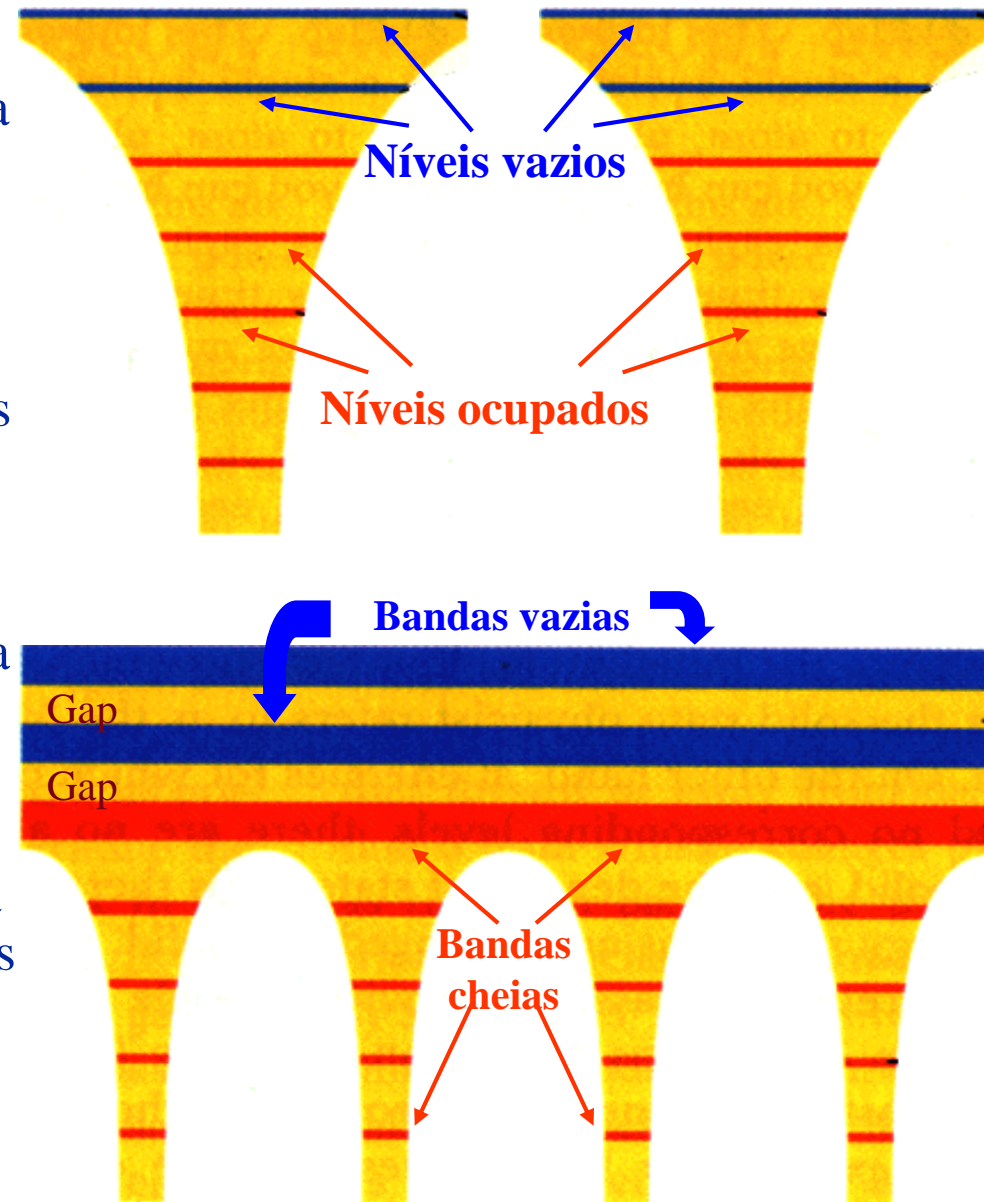
Ligações e Classes de Materiais



Bandas de Energia no Estado Sólido

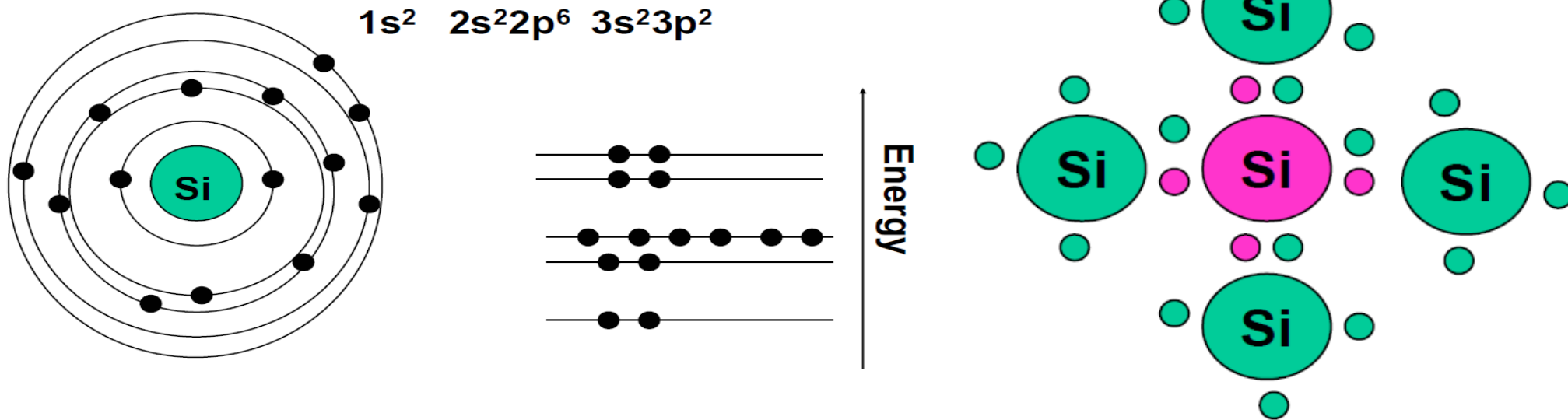
Princípio básico

- Átomos individuais tem níveis de energia discretos para os elétrons. Transições entre níveis só ocorrem se o elétron receber a energia exata que o separa de um nível mais alto.
- Quando aglomerados no estado sólido, os níveis discretos geram bandas de energia contínuas, separadas por regiões proibidas (gap).
- A última banda preenchida é denominada banda de valência (BV). Nela os elétrons tem movimento restrito.
- A primeira banda parcialmente preenchida ou vazia é denominada banda de condução. Nela os elétrons estão livres para se mover quando recebem qualquer valor de energia.



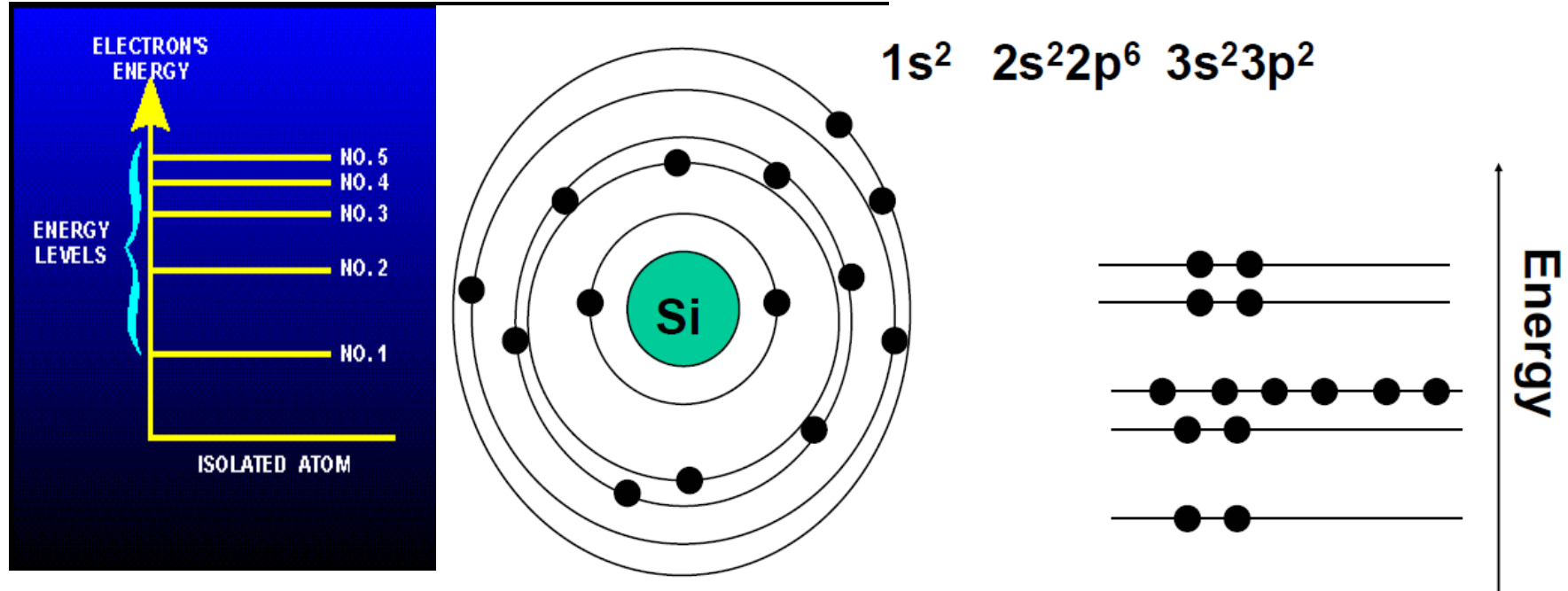
Do Átomo de Silício para o Cristal

O átomo de Si possui 14 elétrons, um a mais do que o Al.

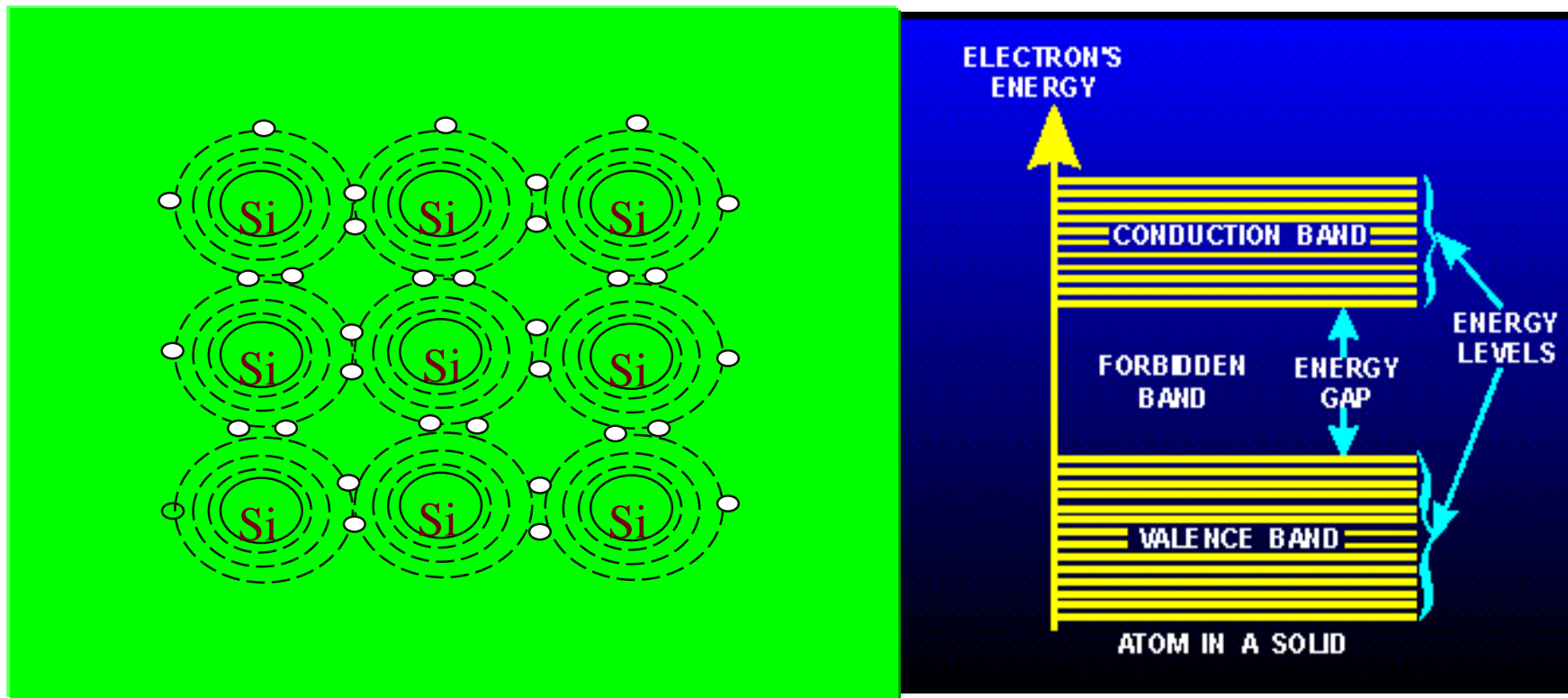


O átomos de Si apresentam ligação covalente, compartilhando seus 4 elétrons de valência de forma a completar sua camada de valência $3s3p$.

Agrupando Átomos: Teoría de Bandas

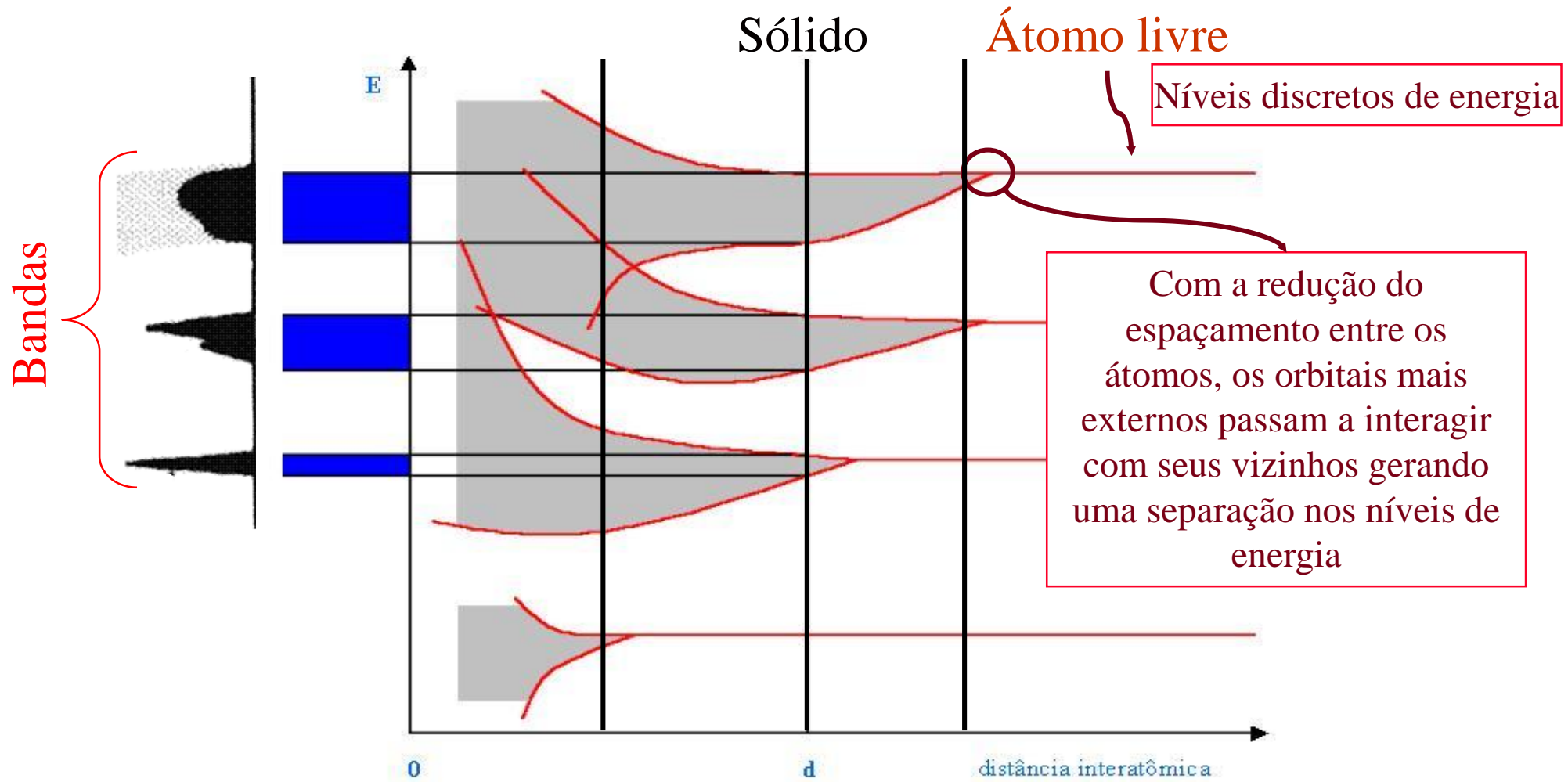


Agrupando Átomos: Teoria de Bandas



Os orbitais (d) por serem mais delocalizados no átomo, irão interagir mais intensamente gerando uma maior superposição das bandas, sendo esta superposição a principal responsável pela característica condutora dos materiais sólidos composto por estes átomos.

Agrupando Átomos: Teoria de Bandas



Condutividade e Estrutura de Bandas

- A separação (gap) entre a banda de valência e a banda de condução determina a propriedade elétrica do material
 - a corrente flui facilmente
- Nos condutores os elétrons passam facilmente para a BC e portanto estão essencialmente livres
 - a corrente não flui
- Isolantes apresentam grande gap de energia entre estas bandas
 - elétrons não conseguem saltar da banda de valência para a de condução
 - a corrente não flui
- Semicondutores apresentam gap de energia moderado
 - somente poucos elétrons conseguem ser excitados para a banda de condução
 - criando “buracos”
 - apenas uma pequena corrente pode fluir

