

Sólidos e materiais modernos

Prof. Diego J. Raposo

UPE – Poli

2025.1

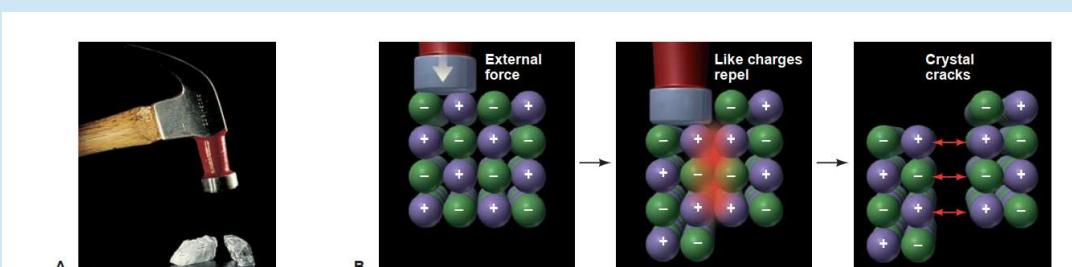
Introdução

- Materiais sólidos são onipresentes no nosso dia a dia;
- Suas **propriedades** (mecânicas, magnéticas, elétricas, ópticas, térmicas) estão vinculadas à **estrutura** do sólido, e esta ao tipo de **ligação química** e interação intermolecular que ocorre entre os átomos do material;
- Para cada tipo de ligação temos um material diferente.



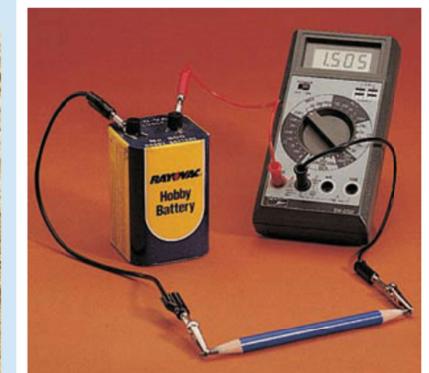
Tipos de sólidos

- **Ligações iônicas:** formam sólidos iônicos;
- **Exemplos:** sais de diferentes tipos (NaCl , CaO), incluindo **cerâmicas**, etc;
- **Natureza:** atração eletrostática entre íons;
- **Propriedades:** mal condutores, quebradiços, formam soluções condutoras quando dissolvem em água;



Tipos de sólidos

- **Ligações covalentes:** formam sólidos de rede covalente;
- **Exemplos:** semi-metais como grafite e Si, **semi-condutores** e **materiais vítreos** (como SiO_2);
- **Natureza:** completam camadas de valência por compartilhamento de elétrons (ligação localizada);
- **Propriedades:** muito duros, semi-condutores;



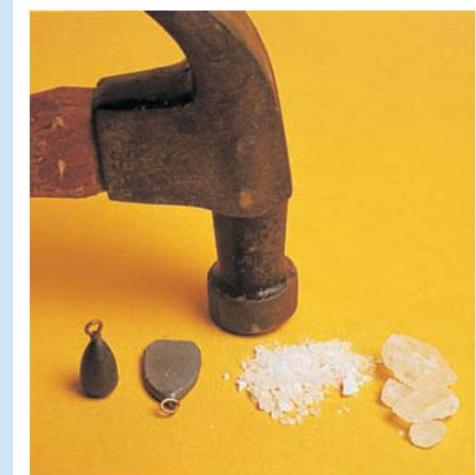
Tipos de sólidos

- **Interações intermoleculares:** formam sólidos de van der Waals (átomos não ligados: gases nobres) ou sólidos moleculares (moléculas);
- **Exemplos:** polímeros em geral (PVC, borracha, fibras, madeira, etc), pois são moléculas com cadeias longas (se fossem pequenas seriam líquidos ou gases);
- **Natureza:** atração/repulsão entre nuvens eletrônicas de camadas de valência já completas;
- **Propriedades:** macio ou duros, com pontos de fusão baixos em relação a outros sólidos, a depender do número de átomos por molécula; isolantes elétricos e térmicos;

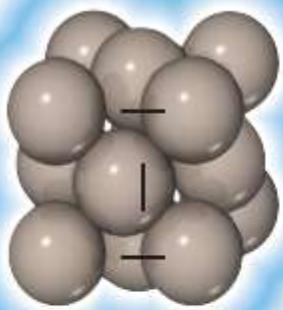


Tipos de sólidos

- **Ligaçāo metálica:** sólidos metálicos;
- Exemplos: metais;
- Natureza: elétrons de valência compartilhados por toda a rede;
- Propriedades: bons condutores térmicos e elétricos, com brilho e fortes, mas não quebradiços;

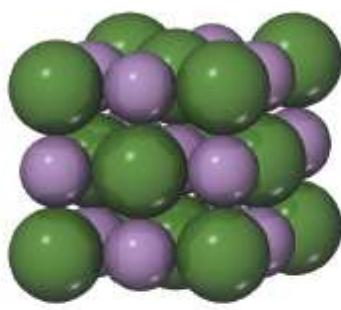


Tipos de sólidos



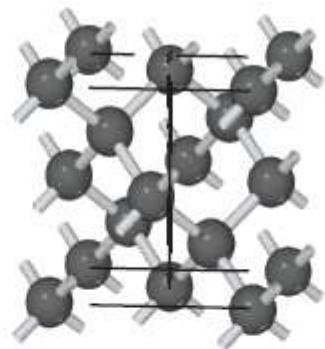
Sólidos metálicos

Extensas redes de átomos unidos por ligações metálicas (Cu, Fe)



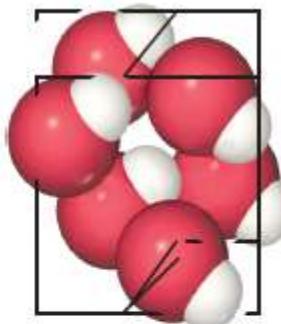
Sólidos iônicos

Extensas redes de íons unidos por interações íon–íon (NaCl, MgO)



Sólidos de rede covalente

Extensas redes de átomos unidos por ligações covalentes (C, Si)

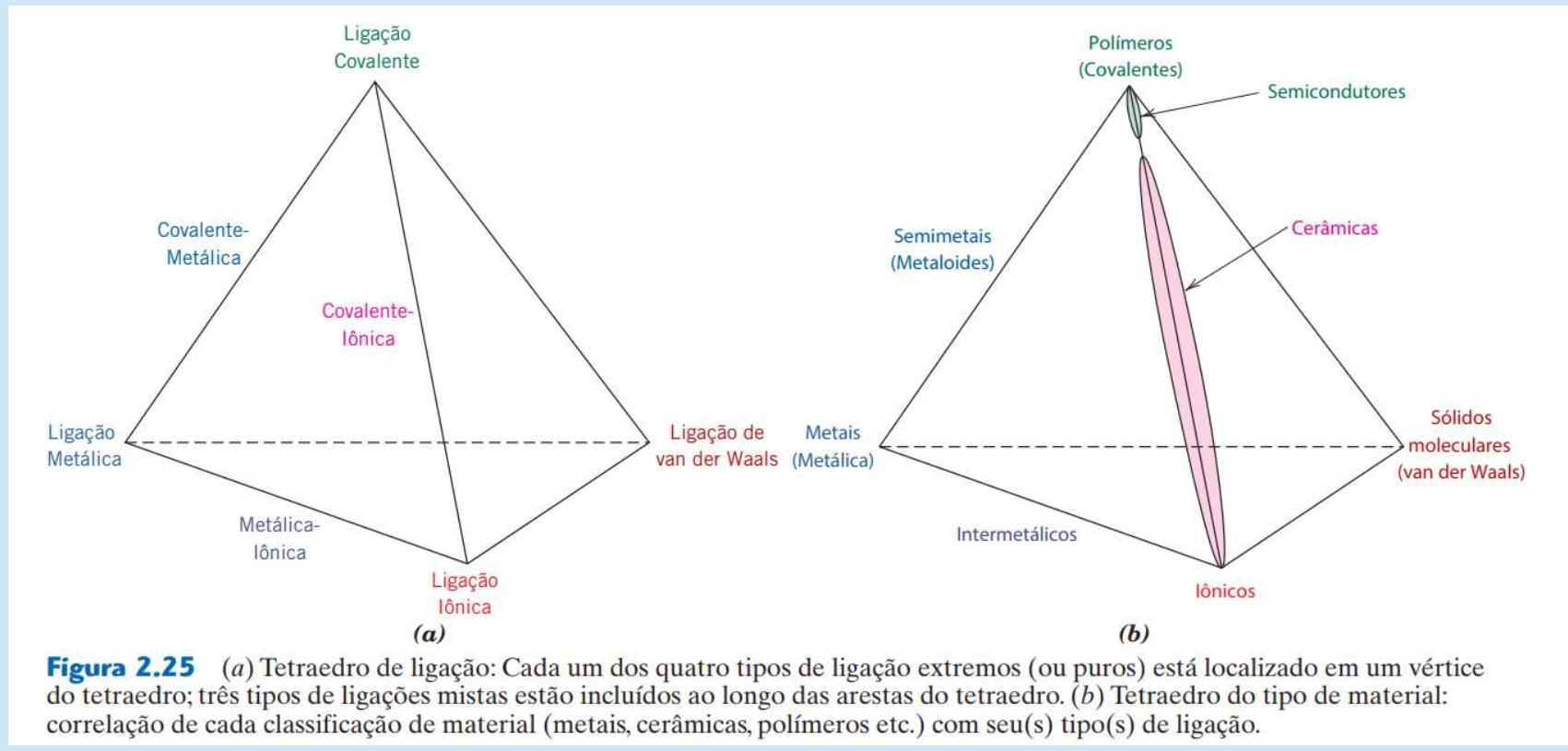


Sólidos moleculares

Moléculas discretas unidas por forças intermoleculares (HBr, H₂O)

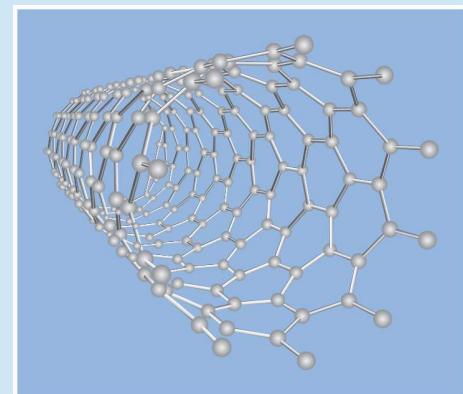
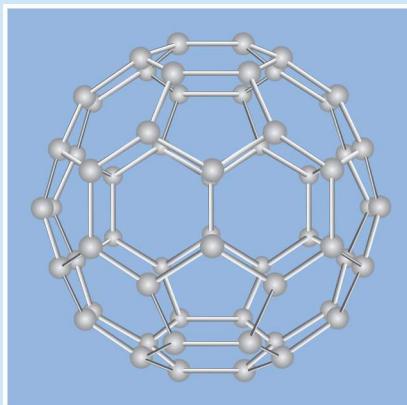
Figura 12.1 Classificação e exemplos de sólidos de acordo com o tipo de ligação predominante.

Tetraedro de ligação e materiais



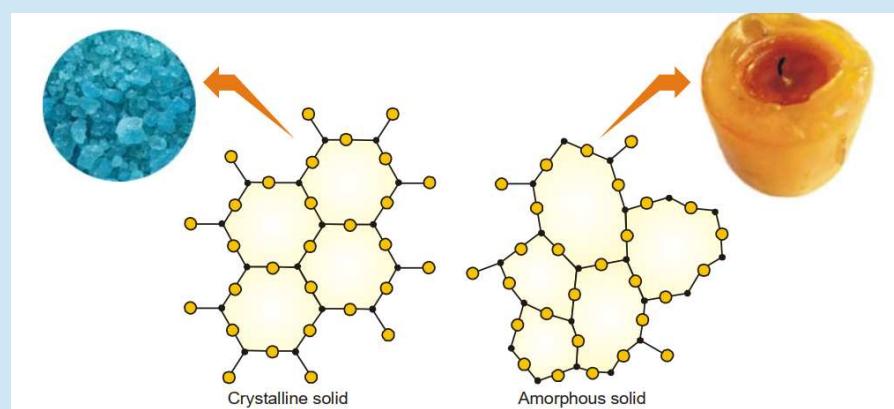
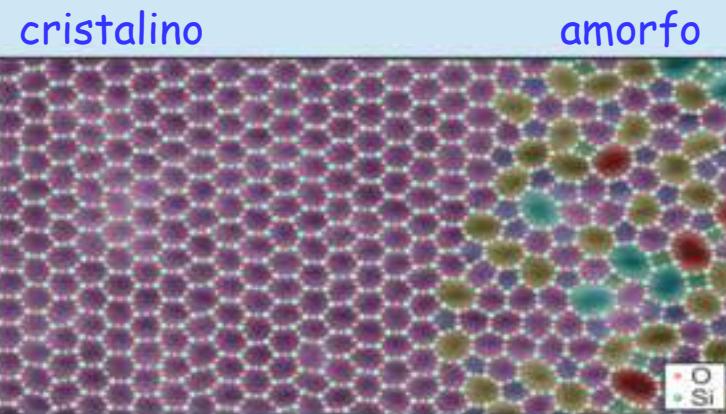
Nanomateriais

- Podem ser compostos de diferentes tipos de ligações, e feitos de diferentes tipos de materiais (metais, semicondutores, cerâmicas, polímeros);
- O que compartilham não é sua química, mas dimensão: entre 1 e 100 nm;
- Nanocarbonos (cerâmicas avançadas);
- Nanopartículas metálicas;

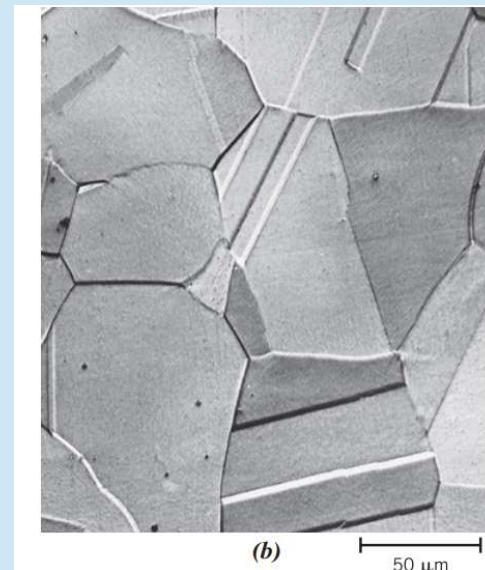
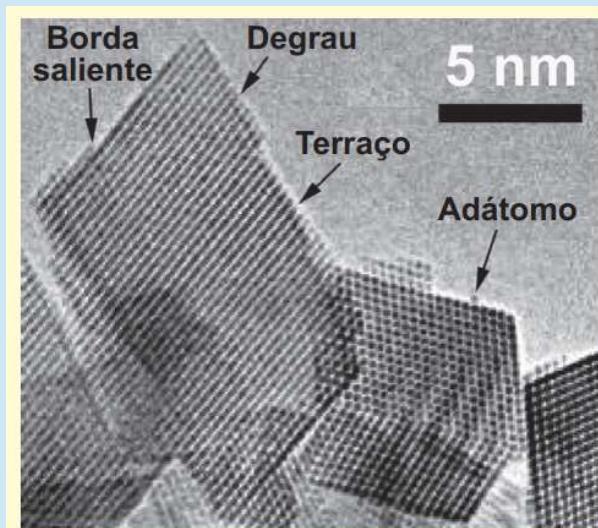


Cristalino vs. amorfo

- A estrutura do sólido é composta por um arranjo repetitivo de átomos por uma longa distância, que pode ser:
 - Regular: **sólidos cristalinos** (com faces e ângulos definidos); são *anisotrópicos*: propriedades dependem da direção;
 - Irregular: **sólidos amorfos** ou não cristalinos (estrutura similar à dos líquidos, mas com menor mobilidade); são *isotrópicos*: propriedades independem da direção;
 - Metais, cerâmicas e semi-condutores são cristalinos polímeros podem ser cristalinos ou amorfos, e materiais vítreos são amorfos.

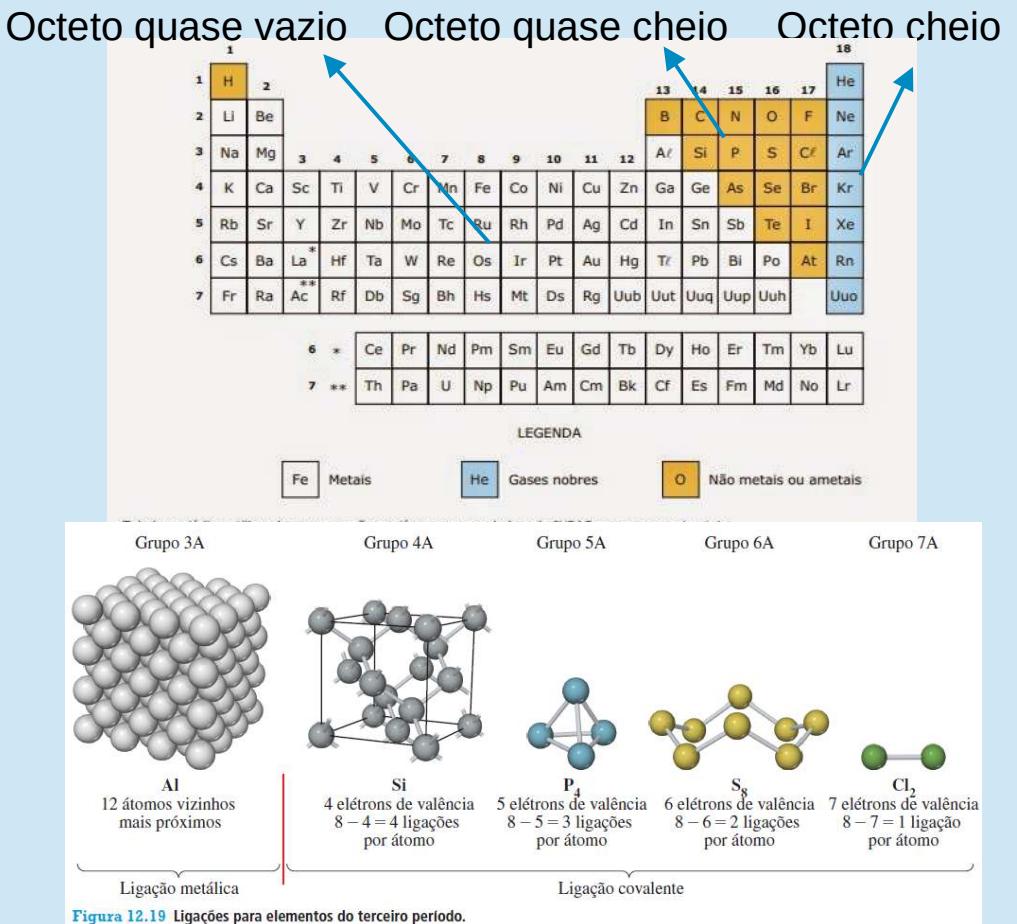


Cristalino vs. amorfo



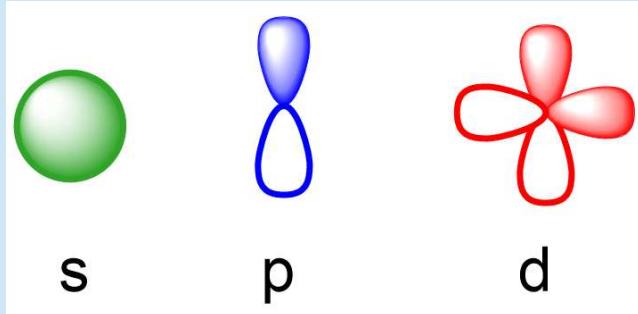
Ligaçāo metálica

- Gases nobres:** não formam ligações (só interações);
- Ametais:** fecham o octeto com algumas ligações localizadas entre átomos (ligação direcional);
- Metais:** elétrons insuficientes para preencher octetos com ligações entre alguns poucos átomos, por isso **elétrons são compartilhados entre todos** (ligação deslocalizada);
- Isso explica porque o caráter metálico aumenta da direita para a esquerda na tabela periódica.



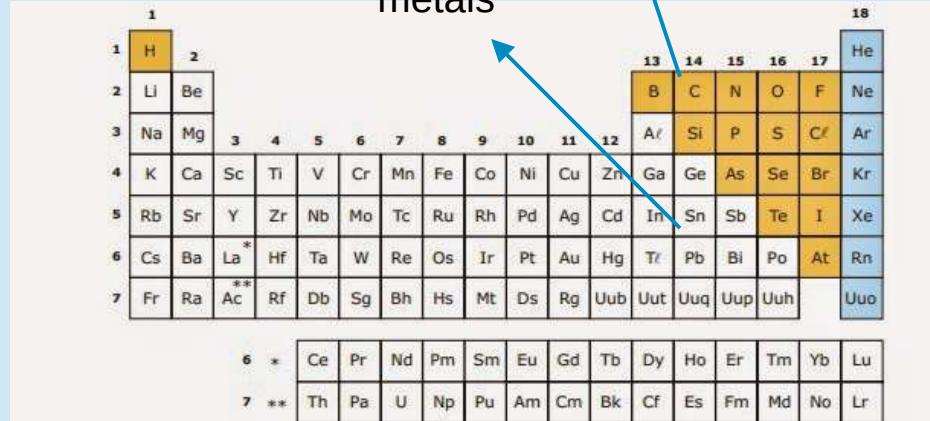
Ligaçāo metálica

- O caráter metálico aumenta de cima para baixo na tabela periódica;
- Isso ocorre porque ligações covalentes em caráter direcional, mas em metais orbitais s, p e d possuem energias próximas (tão mais próximas quanto mais abaixo), tornando as interações com outros átomos quase independentes da direção no espaço.



ametais

metais



LEGENDA

Fe	Metais
He	Gases nobres
O	Não metais ou ametais



Modelo do mar de elétrons

- Rede de cátions rodeados por elétrons livres;
- Todos os cátions são atraídos por todos os elétrons;
- Explica:
 - **Maleabilidade** (todos estão muito ligados);
 - **Condutividade elétrica**: diferença de potencial elétrico em diferentes pontos (carga transportada pelos elétrons);
 - **Condutividade térmica**: diferença de temperatura (energia cinética transportada pelos elétrons);
- Não explica:
 - **Pontos de fusão** (e outras propriedades). Prevê que quanto mais elétrons de valência mais forte a ligação metálica, e maiores seriam os pontos de fusão dos metais. Na verdade os com maiores PF são os que estão no meio da tabela;

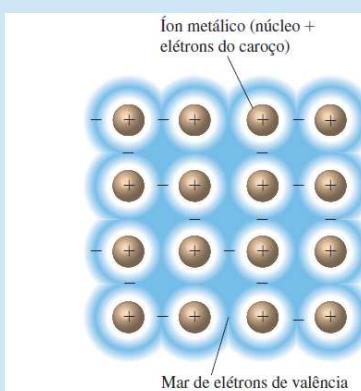
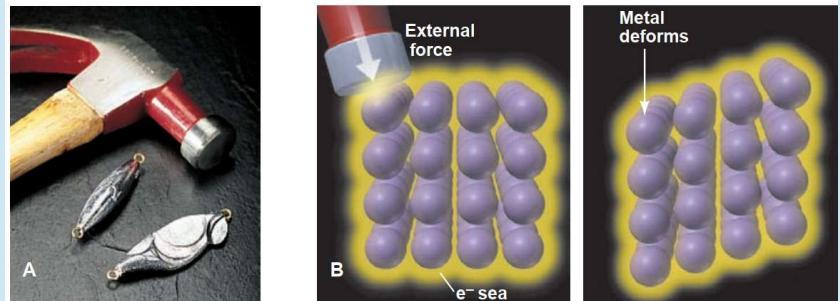


Figura 12.20 Modelo do mar de elétrons para a ligação metálica.
Os elétrons de valência deslocalizados formam um mar de elétrons livres, que circunda e liga um grande conjunto de íons metálicos.

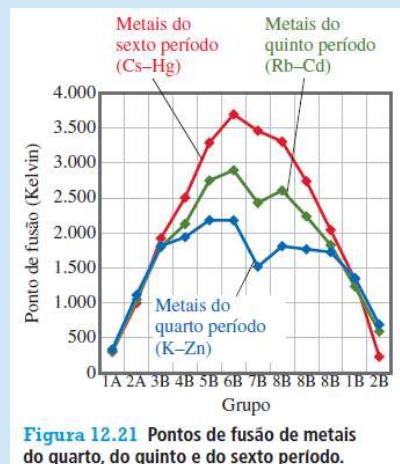
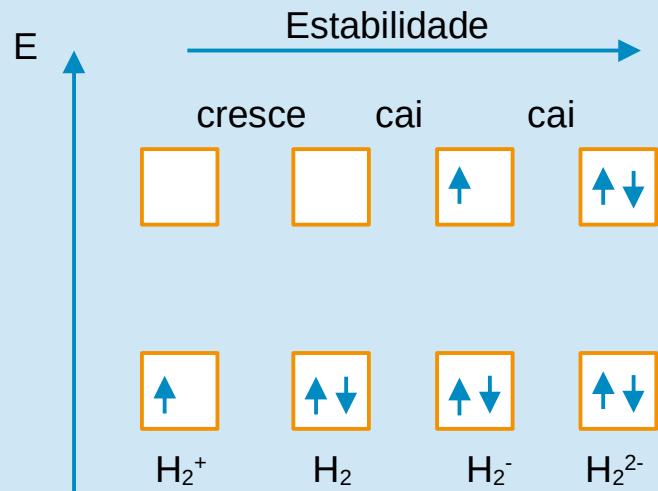
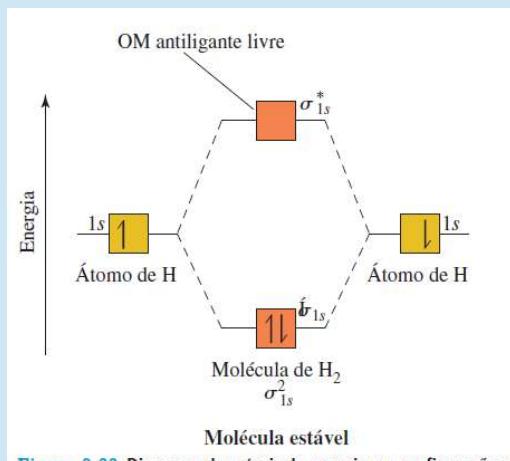
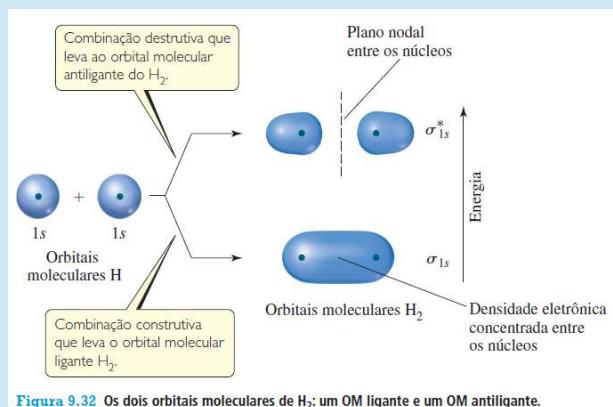


Figura 12.21 Pontos de fusão de metais do quarto, do quinto e do sexto período.

Orbitais moleculares (O.M.)

- Orbitais atômicos formam um mesmo número de orbitais da molécula, que são ocupados pelos elétrons dos átomos;
 - Orbitais ligantes: interferência construtiva (fases iguais); quanto mais elétrons nesses orbitais mais forte a ligação, estabiliza a molécula;
 - Orbitais antiligantes: interferência destrutiva (fases opostas); quanto mais elétrons nesses orbitais mais a molécula é desestabilizada.



Observe como lembra os metais

Modelo de O.M. para metais

- Combinando vários átomos de metais, geram-se inúmeros níveis de energia, formando um contínuo que chamamos de bandas;
- A combinação de orbitais s leva a formação da banda s, com no máximo $2N$ elétrons, sendo N o número de átomos ligados;
- A banda p possui até $6N$ elétrons, e assim por diante;
- Em metais as bandas s, p, d, se sobrepõem, formando as bandas sp, por exemplo;
- Metade das energias (as menores) correspondem à orbitais ligantes, e é chamada de banda de valência; já a metade superior é chamada de banda de condução;
- Metais conduzem porque elétrons podem sair da banda de condução para a de valência com pouca energia (elétrica ou térmica);

fazer desenho

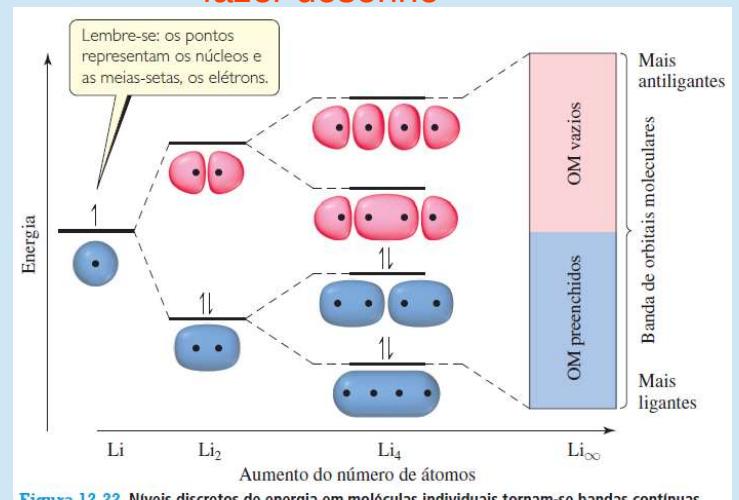
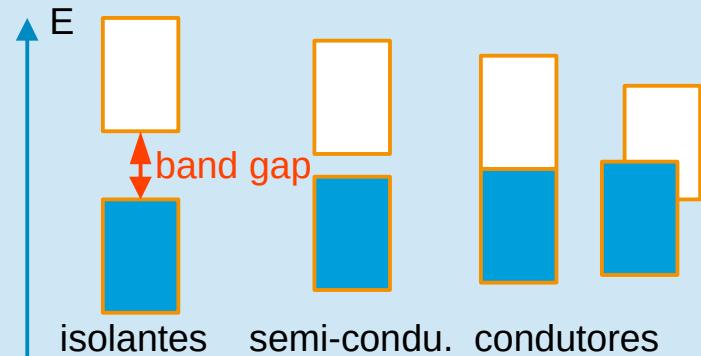


Figura 12.22 Níveis discretos de energia em moléculas individuais tornam-se bandas contínuas de energia em um sólido. Orbitais ocupados estão em azul, e orbitais vazios, em rosa.



Modelo de O.M. para metais

- O preenchimento das bandas seguem um perfil similar ao preenchimento de tanques de água;
- Eles vão ocupando as energias mais baixas primeiro, subindo até ocuparem parcialmente ou totalmente as bandas s, p e d. Quando metade das bandas, como a banda sp, é preenchida, há o máximo de estabilidade da ligação, e os maiores pontos de fusão;
- A medida em que mais elétrons são adicionados, mais orbitais antiligantes são ocupados, e as ligações apresentam interferência destrutiva significativa, a ligação metálica então enfraquecendo;⁷
- Esse modelo permite entender as propriedades dos metais que o modelo do mar de elétrons explica, mas também às que ele não explica.

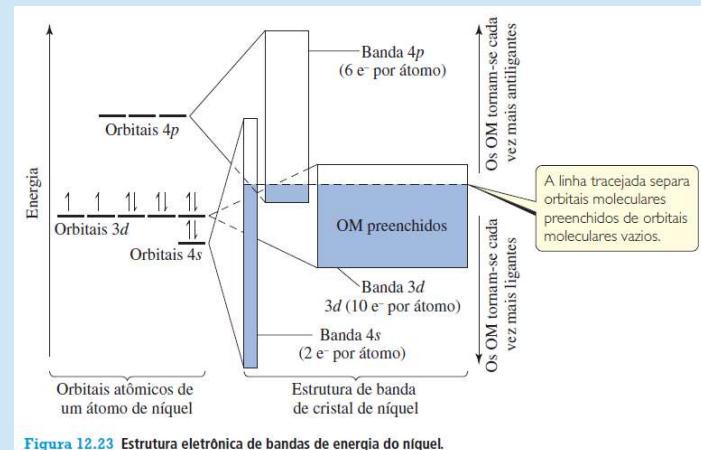
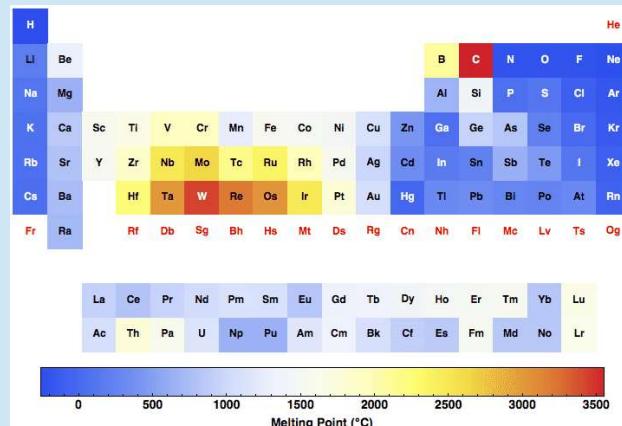
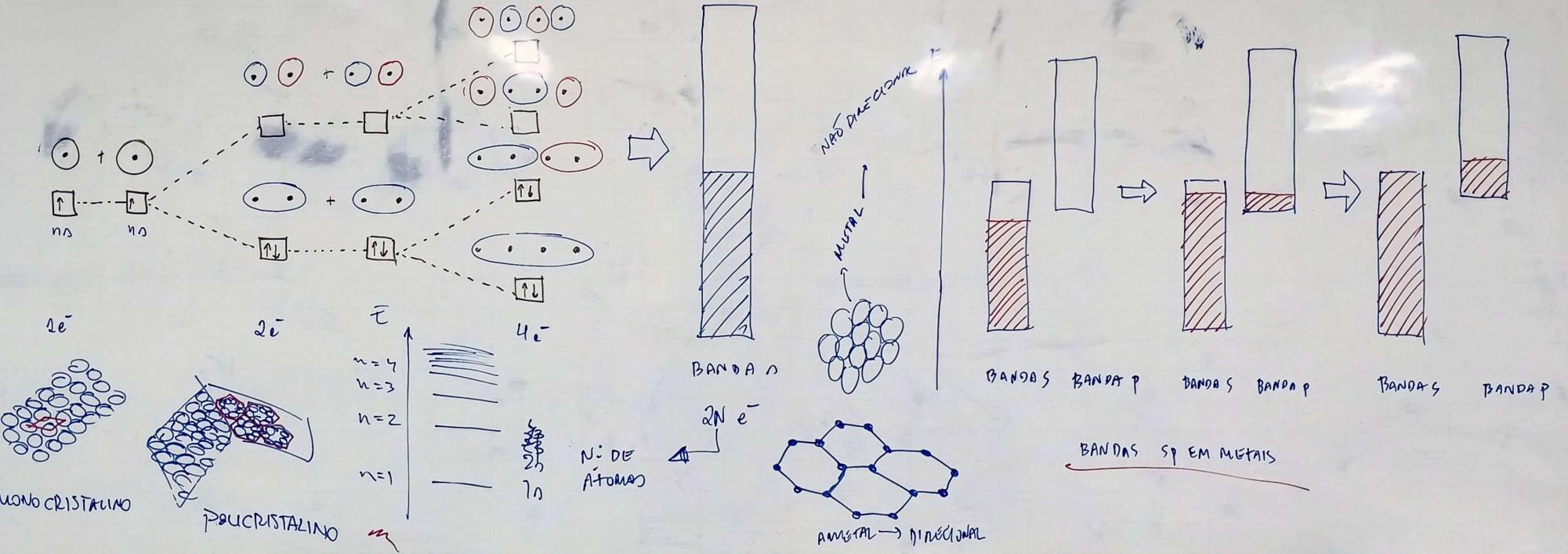


Figura 12.23 Estrutura eletrônica de bandas de energia do níquel.





Obrigado e boa sorte!