

Sólidos e materiais modernos

Prof. Diego J. Raposo

UPE – Poli

2025.1

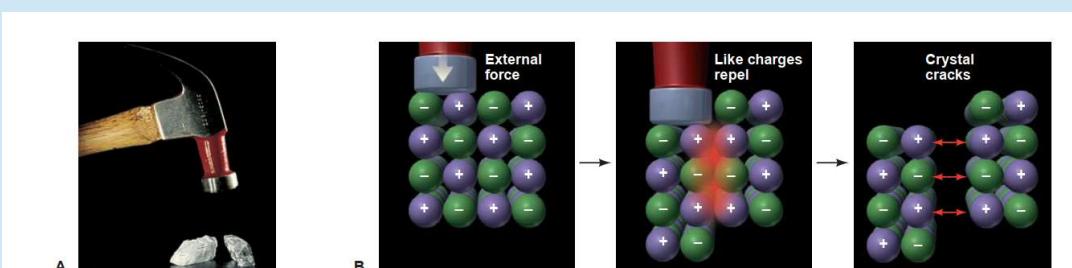
Introdução

- 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.



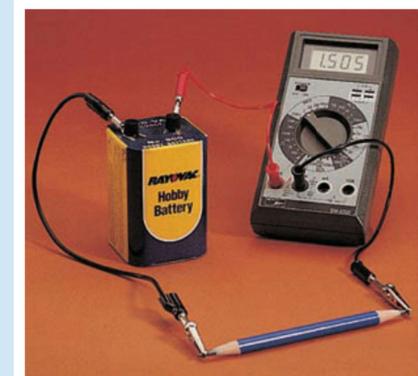
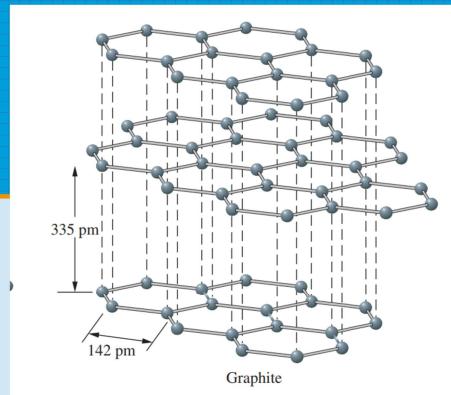
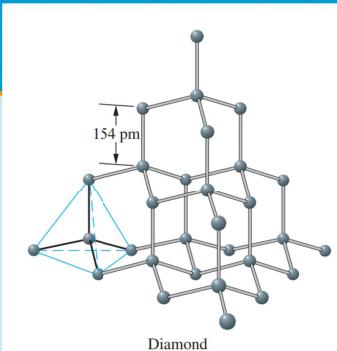
Tipos de sólidos

- **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;



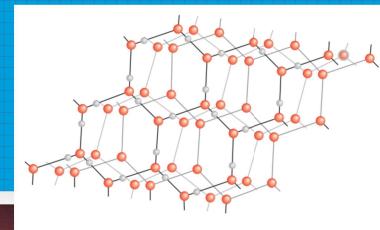
Tipos de sólidos

- **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;



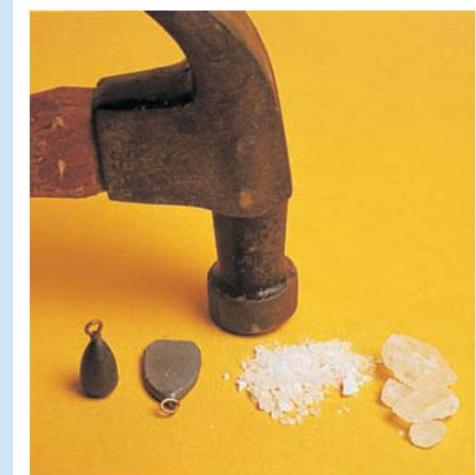
Tipos de sólidos

- **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;

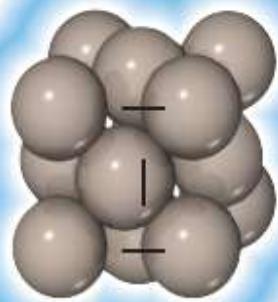


Tipos de sólidos

- **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;

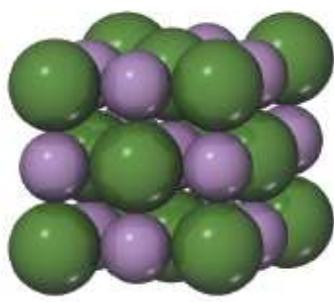


Tipos de sólidos



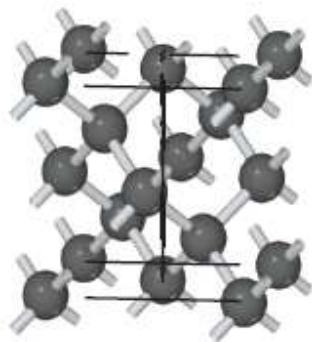
Sólidos metálicos

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



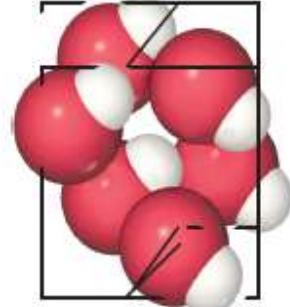
Sólidos iônicos

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.

Comparando propriedades

Table 12.2 Comparison of Bonding and Nonbonding (Intermolecular) Forces

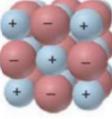
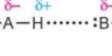
Force	Model	Basis of Attraction	Energy (kJ/mol)	Example
Bonding				
Ionic		Cation–anion	400–4000	NaCl
Covalent		Nuclei–shared e ⁻ pair	150–1100	H–H
Metallic		Cations–delocalized electrons	75–1000	Fe
Nonbonding (Intermolecular)				
Ion-dipole		Ion charge–dipole charge	40–600	$\text{Na}^+ \cdots \text{O}-\text{H}$
H bond		Polar bond to H–dipole charge (high EN of N, O, F)	10–40	$\text{:}\ddot{\text{O}}-\text{H} \cdots :\ddot{\text{O}}-\text{H}$
Dipole-dipole		Dipole charges	5–25	$\text{I}-\text{Cl} \cdots \text{I}-\text{Cl}$
Ion-induced dipole		Ion charge–polarizable e ⁻ cloud	3–15	$\text{Fe}^{2+} \cdots \text{O}_2$
Dipole-induced dipole		Dipole charge–polarizable e ⁻ cloud	2–10	$\text{H}-\text{Cl} \cdots \text{Cl}-\text{Cl}$
Dispersion (London)		Polarizable e ⁻ clouds	0.05–40	$\text{F}-\text{F} \cdots \text{F}-\text{F}$

TABLE 11.1

Melting Points and Boiling Points (at 1 atm) of Several Substances

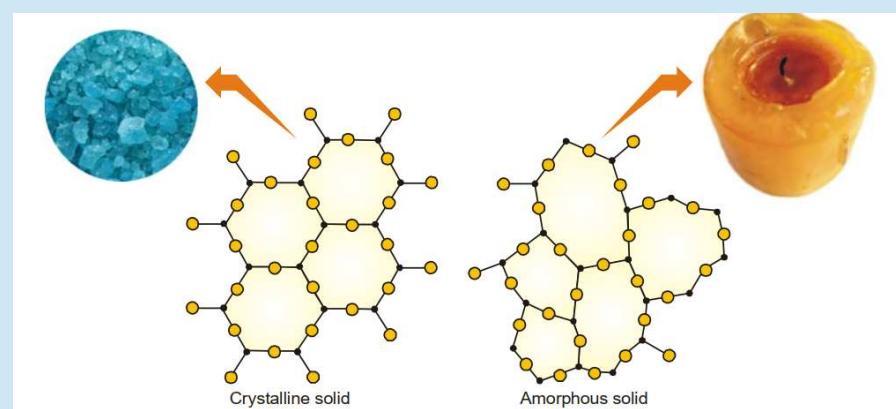
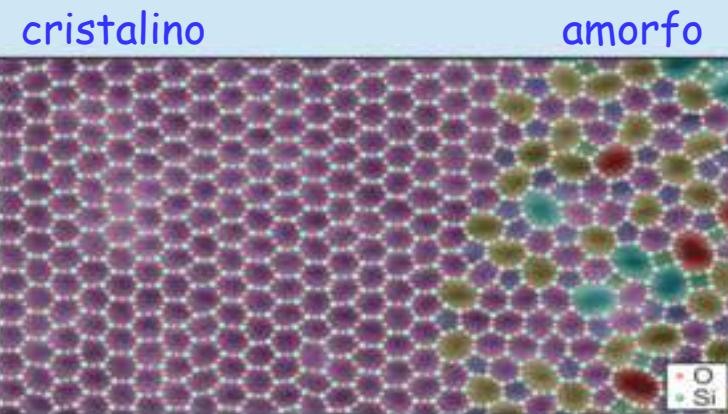
Name	Type of Solid*	Melting Point, °C	Boiling Point, °C
Neon, Ne	Molecular	−249	−246
Hydrogen sulfide, H ₂ S	Molecular	−86	−61
Chloroform, CHCl ₃	Molecular	−64	62
Water, H ₂ O	Molecular	0	100
Acetic acid, HC ₂ H ₃ O ₂	Molecular	17	118
Mercury, Hg	Metallic	−39	357
Sodium, Na	Metallic	98	883
Tungsten, W	Metallic	3410	5660
Cesium chloride, CsCl	Ionic	645	1290
Sodium chloride, NaCl	Ionic	801	1413
Magnesium oxide, MgO	Ionic	2800	3600
Quartz, SiO ₂	Covalent network	1610	2230
Diamond, C	Covalent network	3550	4827

*Types of solids are discussed in Section 11.6.

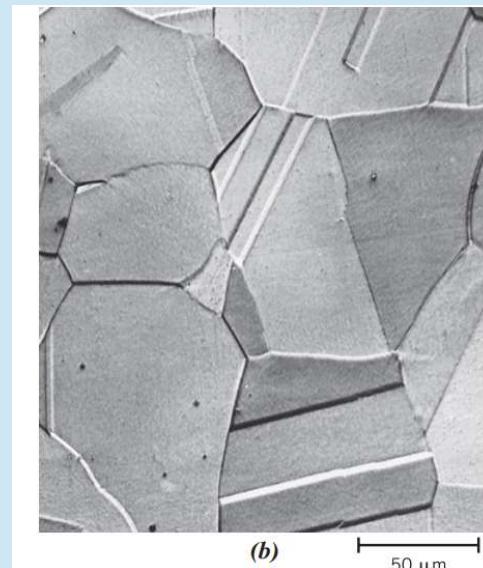
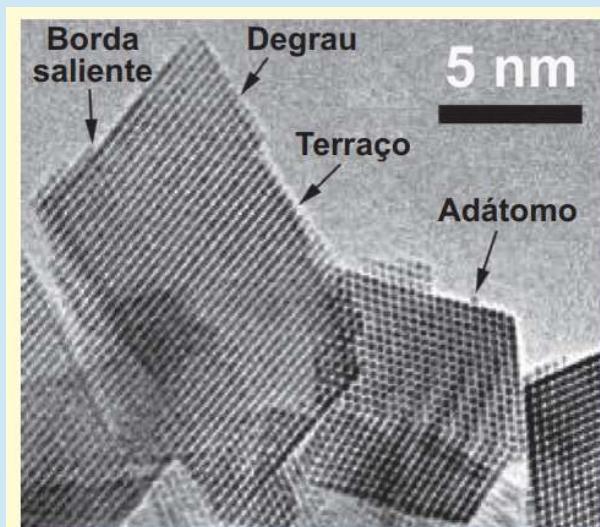
Estrutura dos sólidos

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.

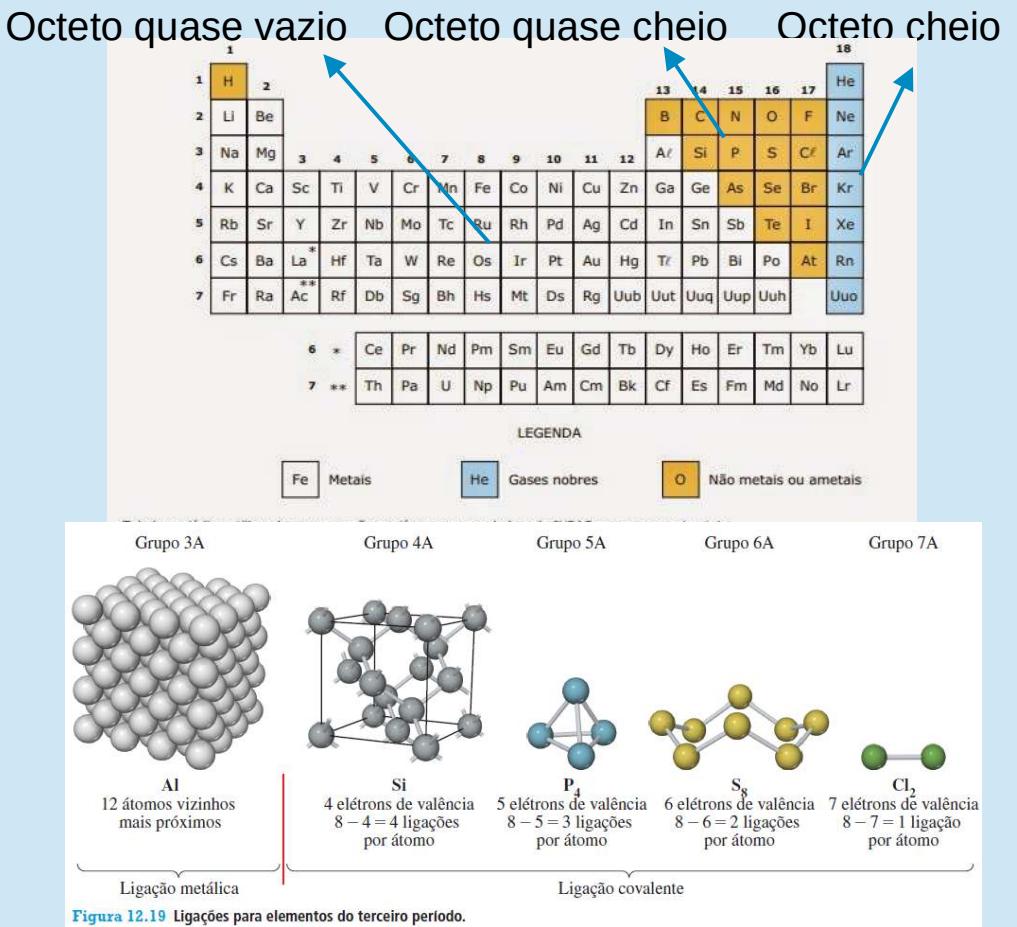


Cristalino vs. amorfo



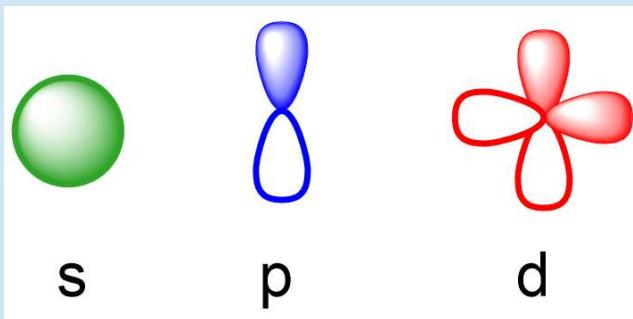
Ligaçāo metálica

- 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.



Ligação metálica

- O caráter metálico aumenta de cima para baixo na tabela periódica;
 - Isso ocorre porque ligações covalentes têm 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.



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;

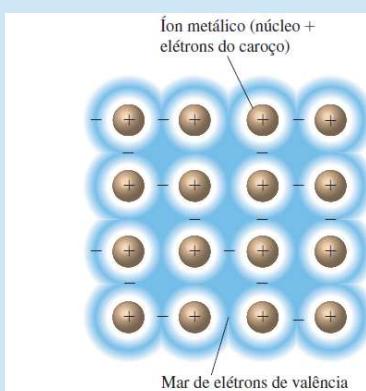
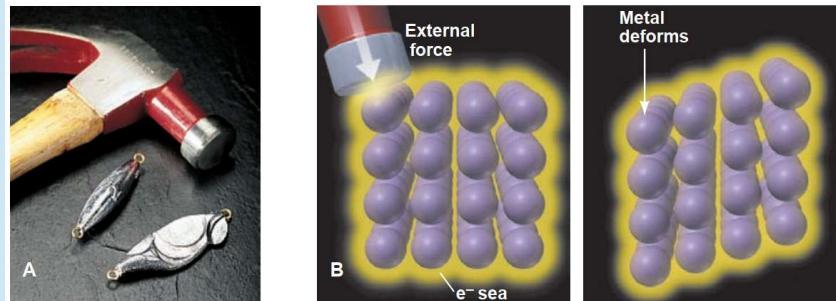


Figura 12.20 Modelo do mar de elétrons para a ligação metálica.
Os elétrons de valência deslocalizados formam um mar de elétrons livres, que circunda e liga um grande conjunto de íons metálicos.

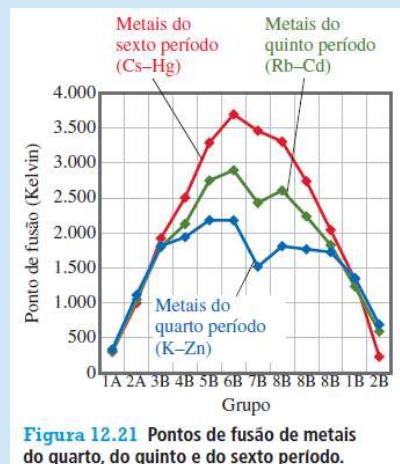
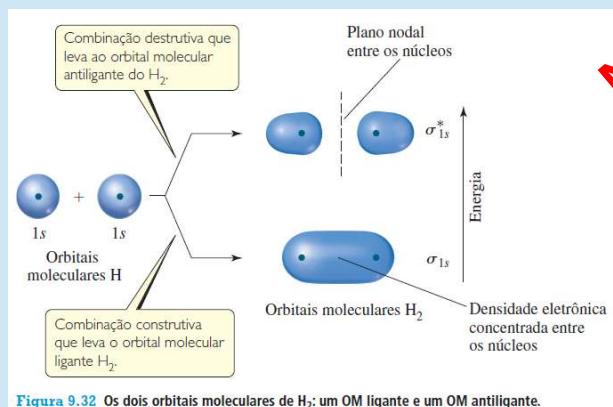


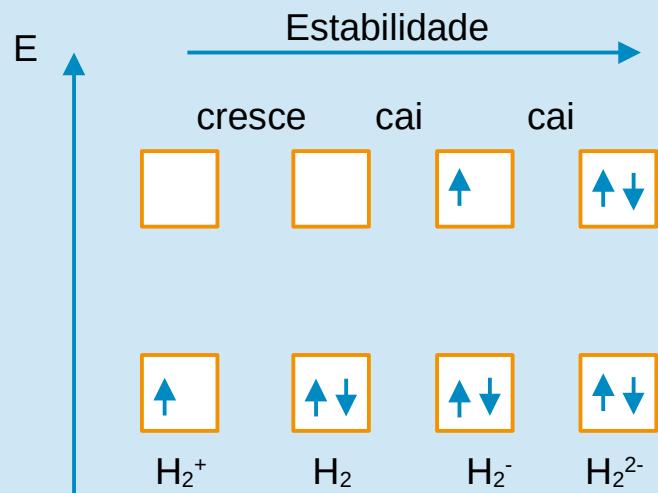
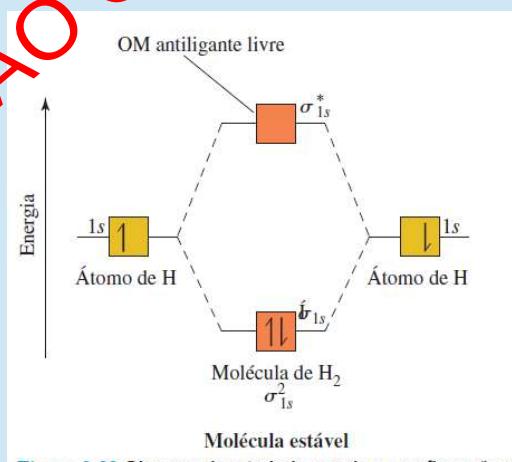
Figura 12.21 Pontos de fusão de metais do quarto, do quinto e do sexto período.

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.



NÃO CAI EM PROVA



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);

NÃO CAI EM PROVA

fazer desenho

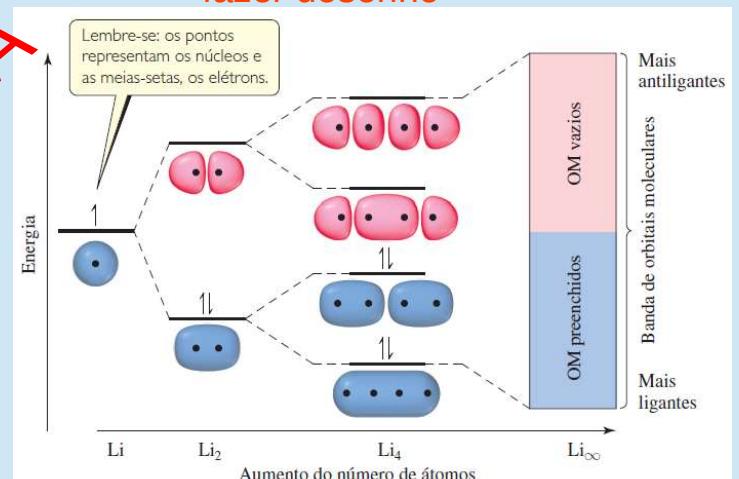
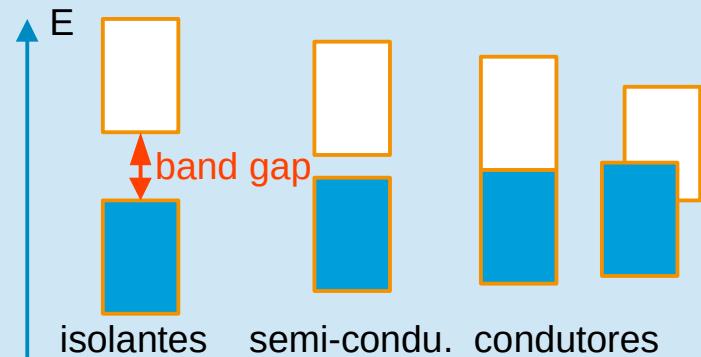


Figura 12.22 Níveis discretos de energia em moléculas individuais tornam-se bandas contínuas de energia em um sólido. Orbitais ocupados estão em azul, e orbitais vazios, em rosa.



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;
- Esse modelo permite entender as propriedades dos metais que o modelo do mar de elétrons explica, mas também às que ele não explica.

MÁSCARAS PROVA

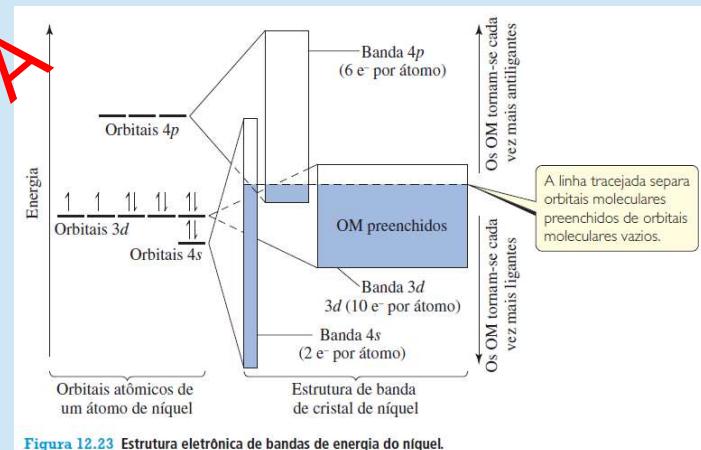
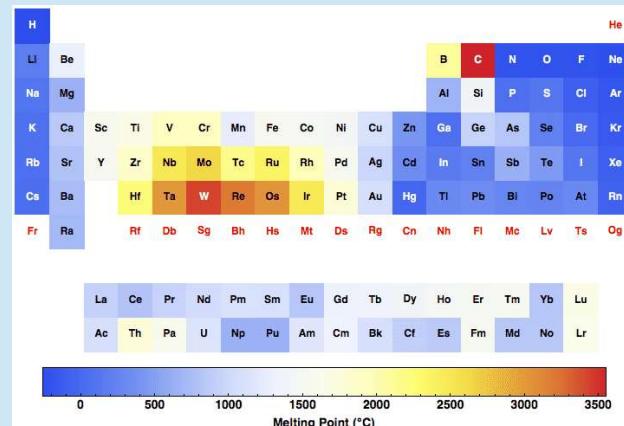
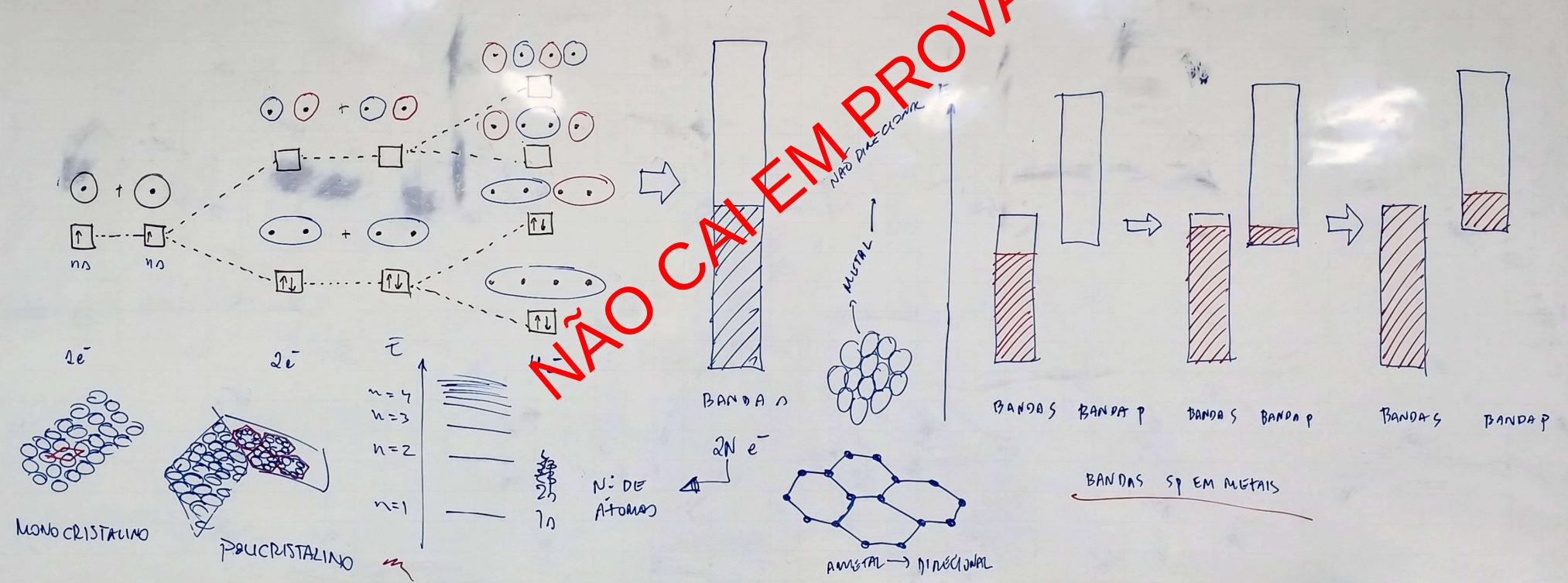


Figura 12.23 Estrutura eletrônica de bandas de energia do níquel.

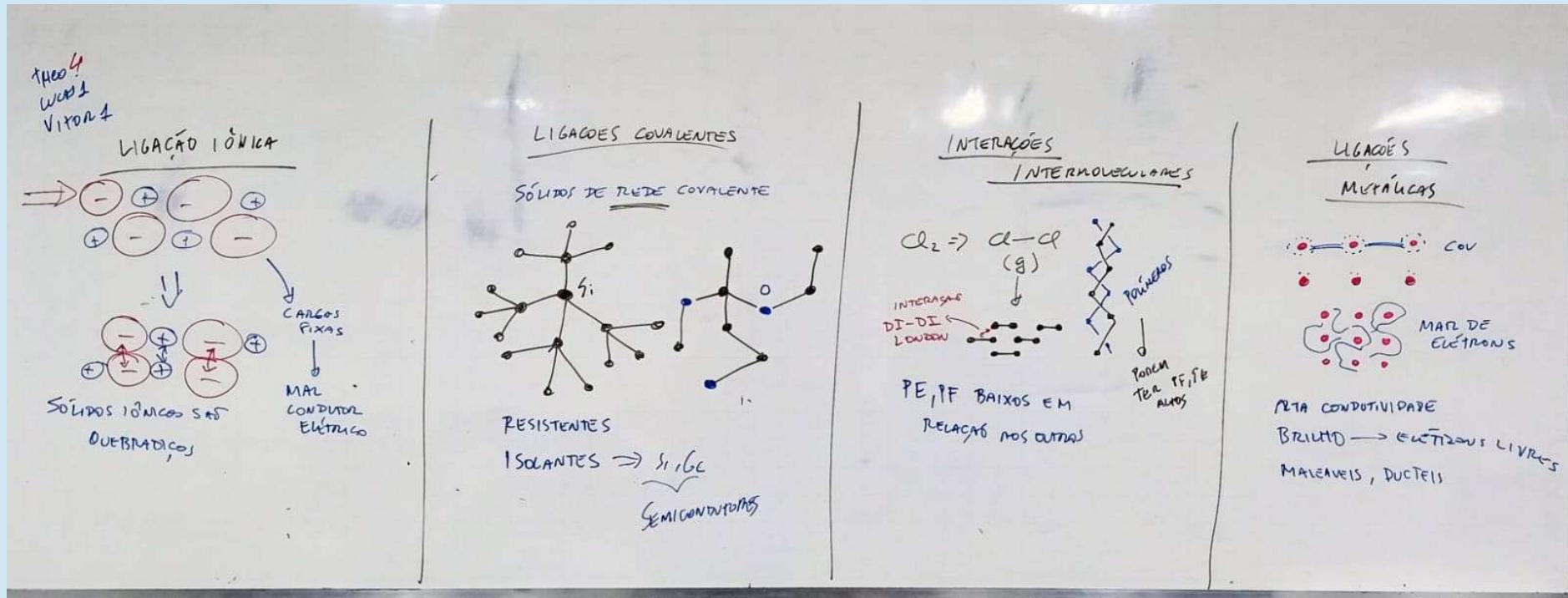




Obrigado e boa sorte!

Apêndices

Tipos de sólidos



Comparando propriedades

TABLE 5.4 Typical Characteristics of Solids

Class	Examples	Characteristics
metallic	s- and d-block elements	malleable, ductile, lustrous, electrically and thermally conducting
ionic	NaCl, KNO ₃ , CuSO ₄ ·5H ₂ O	hard, rigid, brittle; high melting and boiling points; those soluble in water give conducting solutions
network	B, C, black P, BN, SiO ₂	hard, rigid, brittle; very high melting points; insoluble in water
molecular	BeCl ₂ , S ₈ , P ₄ , I ₂ , ice, glucose, naphthalene	relatively low melting and boiling points; brittle if pure

Comparando propriedades

TABLE 13-10 *Characteristics of Types of Solids*

	Metallic	Ionic	Molecular	Covalent
Particles of unit cell	Metal ions in “electron cloud”	Anions, cations	Molecules (or atoms)	Atoms
Strongest interparticle forces	Metallic bonds attraction between cations and e^- 's)	Electrostatic	Dispersion, dipole–dipole, and/or hydrogen bonds	Covalent bonds
Properties	Soft to very hard; good thermal and electrical conductors; wide range of melting points (-39 to 3400°C)	Hard; brittle; poor thermal and electrical conductors; high melting points (400 to 3000°C)	Soft; poor thermal and electrical conductors; low melting points (-272 to 400°C)	Very hard; poor thermal and electrical conductors;* high melting points (1200 to 4000°C)
Examples	Li, K, Ca, Cu, Cr, Ni (metals)	NaCl, CaBr ₂ , K ₂ SO ₄ (typical salts)	CH ₄ (methane), P ₄ , O ₂ , Ar, CO ₂ , H ₂ O, S ₈	C (diamond), SiO ₂ (quartz)

*Exceptions: Diamond is a good conductor of heat; graphite is soft and conducts electricity well.

Comparando propriedades

TABLE 11.4 | **Types of Solids**

Type of Solid	Structural Units	Attractive Forces Between Structural Units	Examples
Molecular	Atoms or molecules	Intermolecular forces	Ne, H ₂ O, CO ₂
Metallic	Atoms (positive cores surrounded by electron “sea”)	Metallic bonding (extreme delocalized bond)	Fe, Cu, Ag
Ionic	Ions	Ionic bonding	CsCl, NaCl, ZnS
Covalent network	Atoms	Covalent bonding	Diamond, graphite, asbestos

Comparando propriedades

Table 12.5 Characteristics of the Major Types of Crystalline Solids

Type	Particle(s)	Interparticle Forces	Physical Properties	Examples [mp, °C]
Atomic	Atoms	Dispersion	Soft, very low mp, poor thermal and electrical conductors	Group 8A(18) [Ne (-249) to Rn (-71)]
Molecular	Molecules	Dispersion, dipole-dipole, H bonds	Fairly soft, low to moderate mp, poor thermal and electrical conductors	<i>Nonpolar*</i> O ₂ [-219], C ₄ H ₁₀ [-138] Cl ₂ [-101], C ₆ H ₁₄ [-95], P ₄ [44.1]
				<i>Polar</i> SO ₂ [-73], CHCl ₃ [-64], HNO ₃ [-42], H ₂ O [0.0], CH ₃ COOH [17]
Ionic	Positive and negative ions	Ion-ion attraction	Hard and brittle, high mp, good thermal and electrical conductors when molten	NaCl [801] CaF ₂ [1423] MgO [2852]
Metallic	Atoms	Metallic bond	Soft to hard, low to very high mp, excellent thermal and electrical conductors, malleable and ductile	Na [97.8] Zn [420] Fe [1535]
Network covalent	Atoms	Covalent bond	Very hard, very high mp, usually poor thermal and electrical conductors	SiO ₂ (quartz) [1610] C (diamond) [~4000]

*Nonpolar molecular solids are arranged in order of increasing molar mass. Note the correlation with increasing melting point (mp).

Comparando propriedades

TABLE 10.9 Types of Crystalline Solids and Their Characteristics			
Type of Solid	Intermolecular Forces	Properties	Examples
Ionic	Ion-ion forces	Brittle, hard, high-melting	NaCl, KBr, MgCl ₂
Molecular	Dispersion forces, dipole-dipole forces, hydrogen bonds	Soft, low-melting, nonconducting	H ₂ O, Br ₂ , CO ₂ , CH ₄
Covalent network	Covalent bonds	Hard, high-melting	C (diamond, graphite), SiO ₂
Metallic	Metallic bonds	Variable hardness and melting point, conducting	Na, Zn, Cu, Fe

TABLE 15.8 Types of solids

Type of solid	Constituent particles	Type of attractive forces	General properties	Examples
ionic crystal	cations and anions	coulombic charge-charge attractions between ions	hard and brittle high melting point poor electrical conductor	NaCl(s), KCl(s), CaO(s)
molecular crystal	molecules	van der Waals	soft low melting point poor electrical conductor	CO ₂ (s), I ₂ (s), C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ (s)
network crystal	atoms	extended network of covalent bonds	very hard high melting point	C(s), SiC(s), SiO ₂ (s)
amorphous	groups of molecules	various	lack of sharp melting point	glass, plastics
metallic crystal	cations at lattice points and delocalized electrons	delocalized molecular orbitals	good electrical conductor	Na(s), Ag(s), Cu(s)

Introduzindo orbitais moleculares

NÃO CAI EM PROVA

