

Estruturas de sólidos simples

Química Inorgânica

2019/2020

Código: 44432

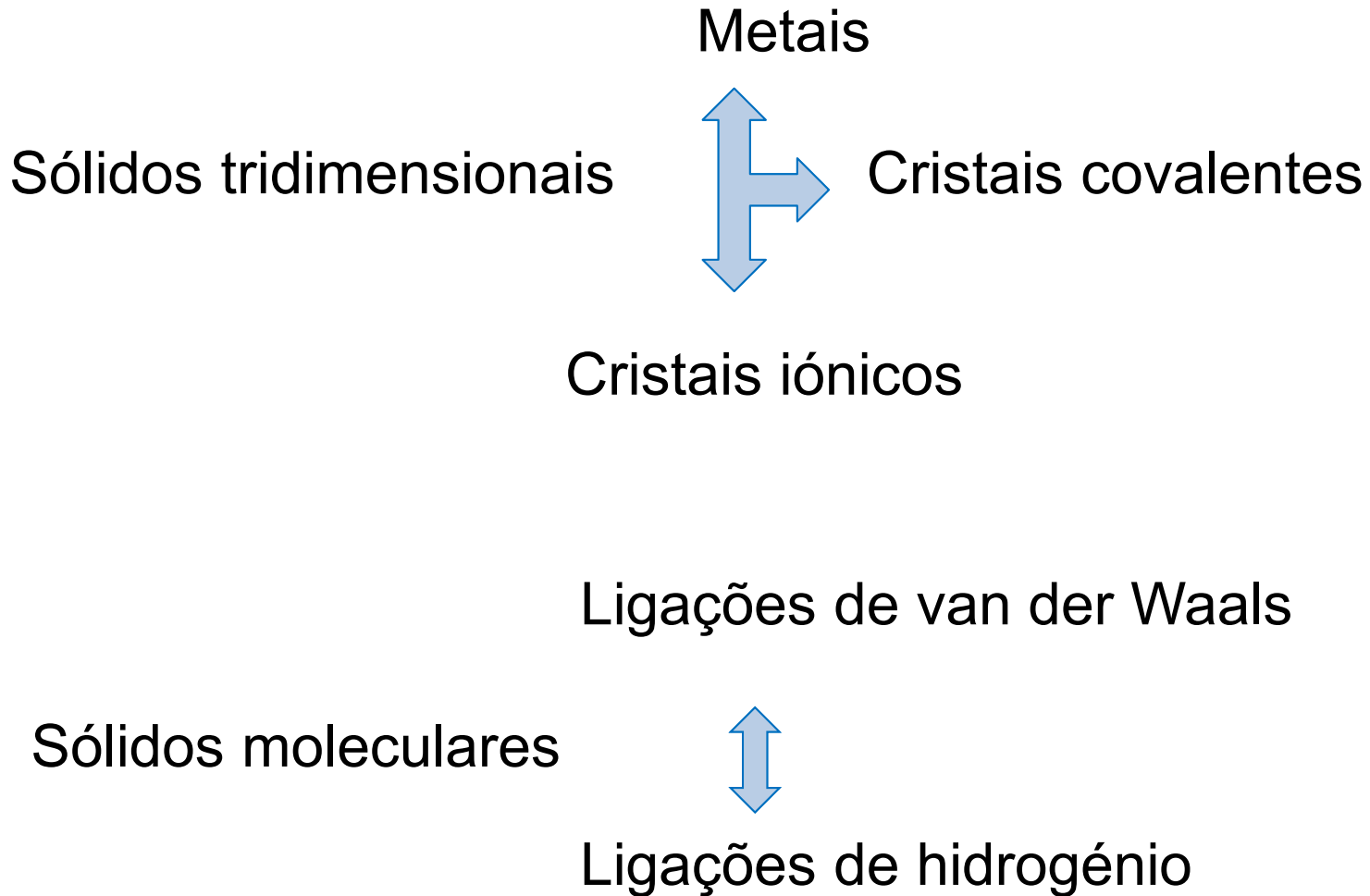
Licenciaturas em Química e em Química Tecnológica

Características gerais sólidos

- Dureza
- Elevadas densidades
- Quase incompressíveis
- Forma e volume

As **ligações responsáveis** pela estabilidade dos sólidos podem ser metálicas, iónicas, covalentes, de van der Waals, ligações de hidrogénio ou combinações destas, dependendo do tipo de sólido.

Tipos de sólidos



Tipos de cristais e propriedades gerais

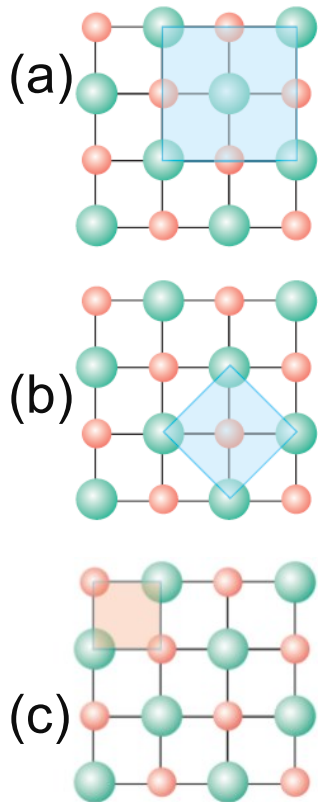
Tipo de Cristal	Força(s) Responsáveis pela Ligação das Unidades	Propriedades Gerais	Exemplos
Iónico	Atracção electrostática	Duro, frágil, ponto de fusão elevado, fraco condutor de calor e de electricidade.	NaCl, LiF, MgO, CaCO ₃
Covalente	Ligação covalente	Duro, ponto de fusão elevado, fraco condutor de calor e de electricidade.	C (diamante) [†] , SiO ₂ (quartzo)
Molecular*	Forças de dispersão, forças dipolo-dipolo, ligações de hidrogénio	Macio, baixo ponto de fusão, fraco condutor de calor e de electricidade.	Ar, CO ₂ , I ₂ , H ₂ O, C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ (sacarose)
Metálico	Ligação metálica	Macio a duro, ponto de fusão baixo a elevado, bom condutor de calor e de electricidade.	Todos os elementos metálicos; por exemplo, Na, Mg, Fe, Cu

* Incluem-se nesta categoria os cristais constituídos por átomos individuais.

[†] O diamante é um bom condutor térmico.

Descrição das estruturas dos sólidos

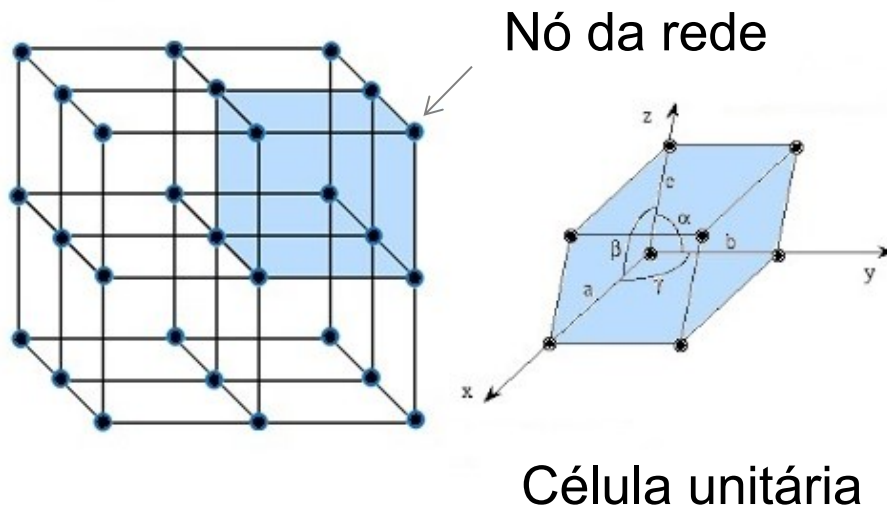
1. Célula unitária e estrutura cristalina



Célula unitária - unidade estrutural básica que se repete num sólido cristalino e que mostra a simetria da estrutura. O cristal pode ser construído por repetições translacionais

(a) e (b) são células unitárias, (b) é preferível porque é menor. (c) Não é uma célula unitária.

Estrutura cristalina - rede tridimensional resultante da aplicação da operação de simetria translação à célula unitária



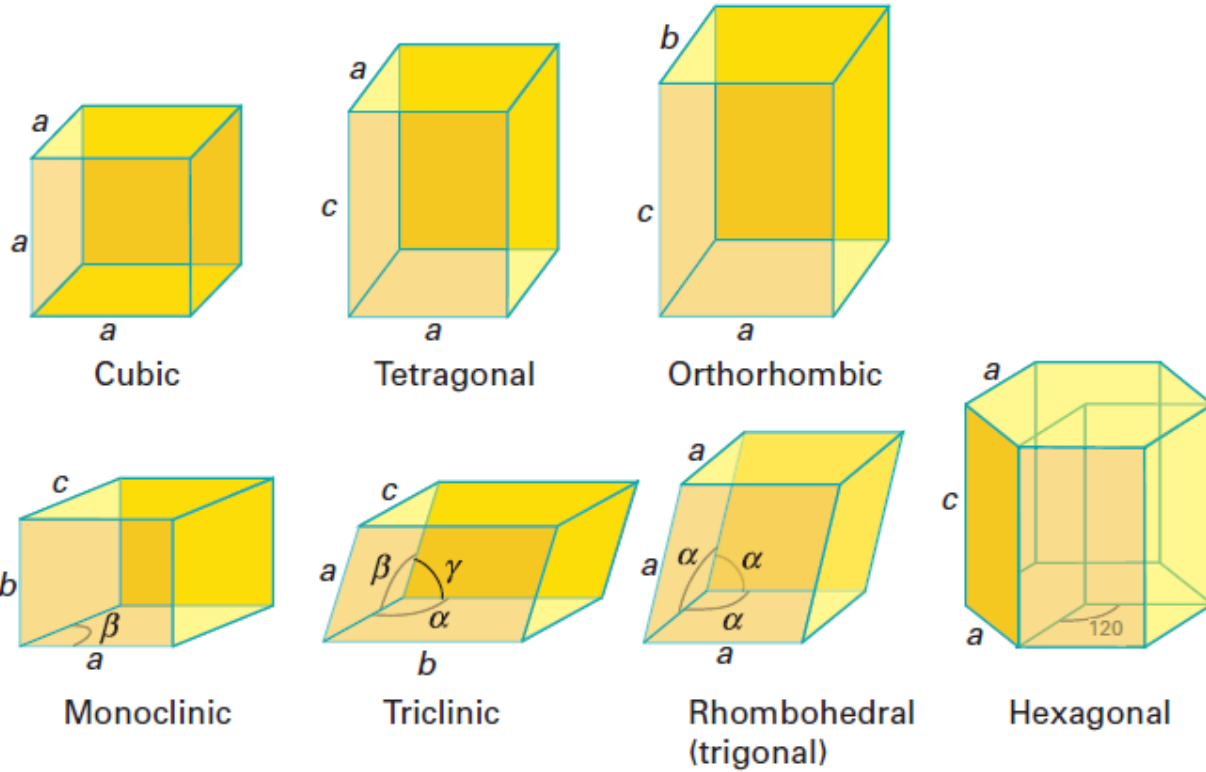
Nós da rede

- Átomos
- Moléculas
- Iões

A simetria produz relações entre os vários parâmetros de malha e conduz a sete sistemas cristalinos

Arestas - a, b, c
Ângulos - α, β, γ

Sistemas cristalinos



Sistema	Relações entre os parâmetros de rede	A célula unitária é definida por	Simetrias principais
Triclínico	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	$a \ b \ c \ \alpha \ \beta \ \gamma$	Nenhuma
Monoclínico	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$	$a \ b \ c \ \beta$	Um eixo de rotação binário e/ou um plano de reflexão
Ortorrômbico	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a \ b \ c$	Três eixos binários perpendiculares e/ou planos de reflexão
Romboédrico	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	$a \ \alpha$	Um eixo de rotação ternário
Tetragonal	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a \ c$	Um eixo de rotação quaternário
Hexagonal	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	$a \ c$	Um eixo de rotação de ordem seis
Cúbico	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	a	Quatro eixos de rotação ternários, arranjados tetraedricamente

Nos 7 sistemas cristalinos podemos identificar 14 tipos diferentes de células unitárias - [redes de Bravais](#).

Redes de Bravais

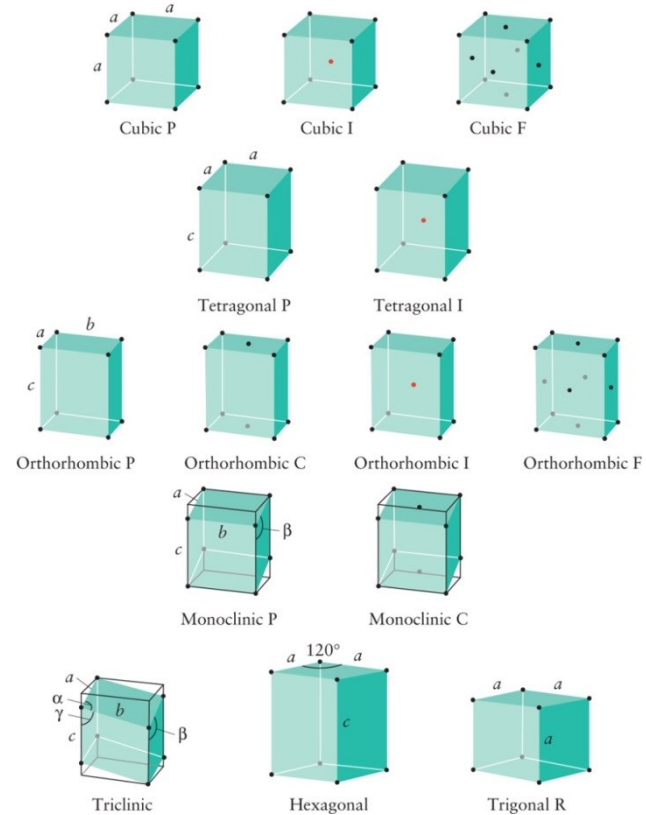
O modo de empacotamento das espécies que formam o cristal determina o tipo de rede:

P – Primitiva

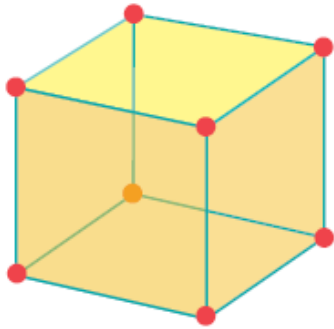
I – Corpo centrado

F – Faces centradas

C – Bases centradas



Sistema cúbico

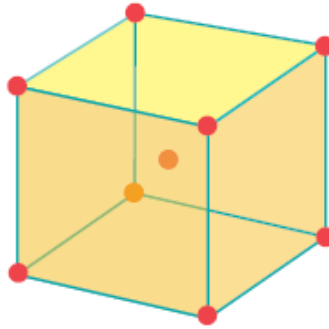


P

Primitiva

1 ponto de rede

$8 \times \frac{1}{8}$ vértices

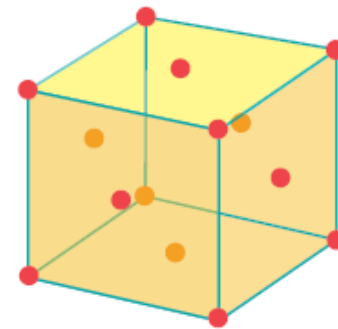


I

Corpo centrado

2 pontos de rede

$8 \times \frac{1}{8}$ vértices + 1 centro



F

Faces centradas

4 pontos de rede

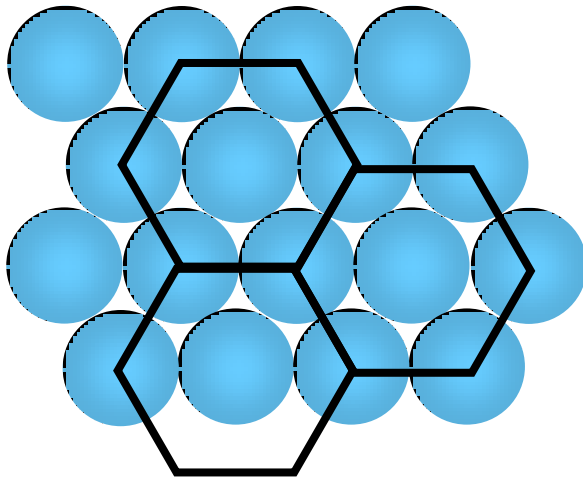
$8 \times \frac{1}{8}$ vértices + $6 \times \frac{1}{2}$ faces

2. Empacotamento de esferas

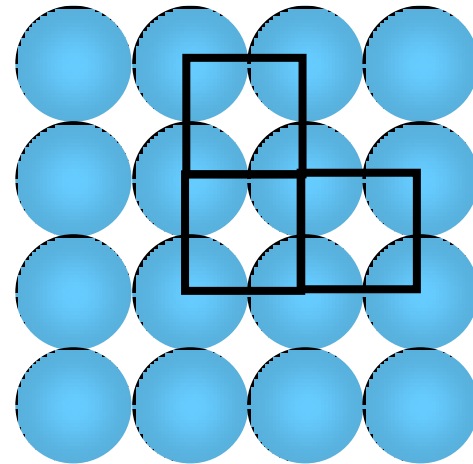


Disposição da fruta
ilustra como os átomos
se podem empacotar
para **formar cristais**
com faces planas

Formação de um cristal envolve o arranjo espacial de *esferas idênticas* e o modo como estas estão dispostas em camadas determina o tipo de célula unitária.



Arranjo hexagonal

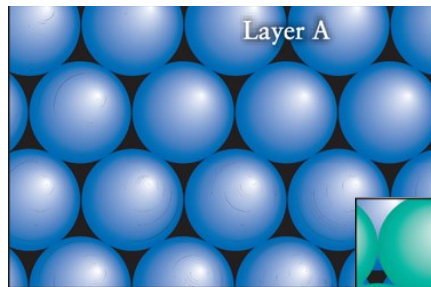


Arranjo quadrado

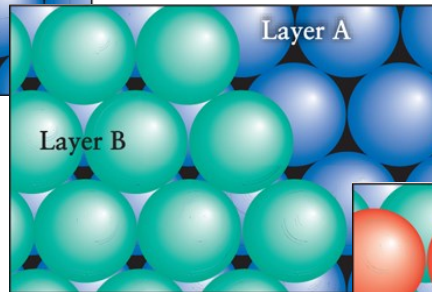
Átomos podem ser tratados como esferas rígidas (Goldschmidt, 1926)

Empacotamento denso ABCABC...

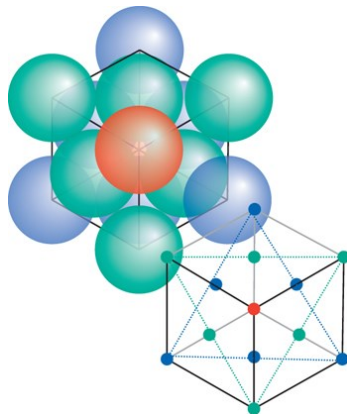
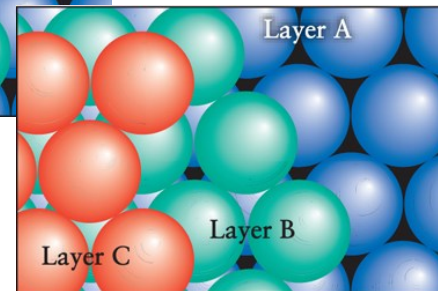
Camada A



Camada B



Camada C

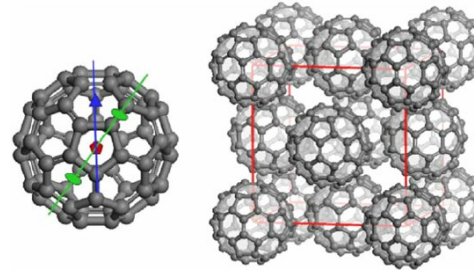
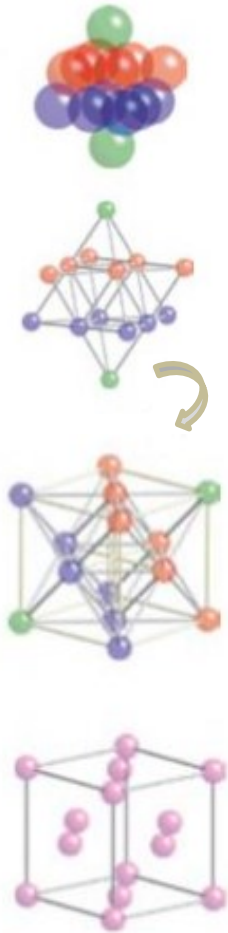


Célula cúbica de faces centradas (*F*)

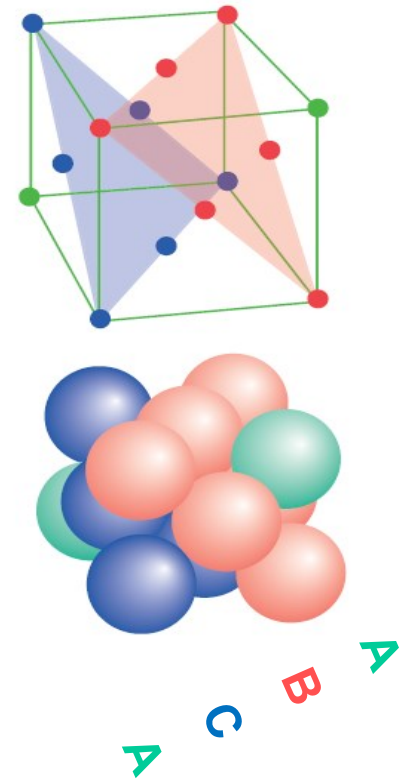
<https://www.youtube.com/watch?v=n2yVr3UuuzY>

Exemplos

Al, Cu, Ag, Au, C_{60} , ...

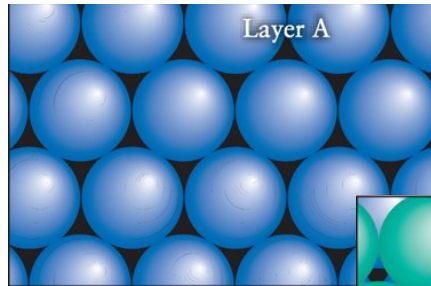


No estado sólido moléculas C_{60} organizam-se numa CFC originando um material pouco denso e com baixa condutividade eléctrica.

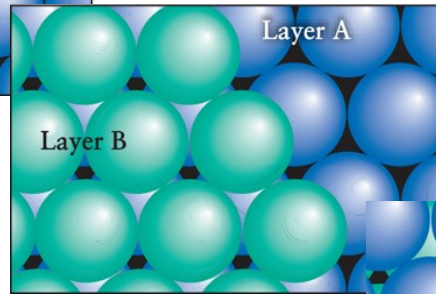


Empacotamento denso ABABAB...

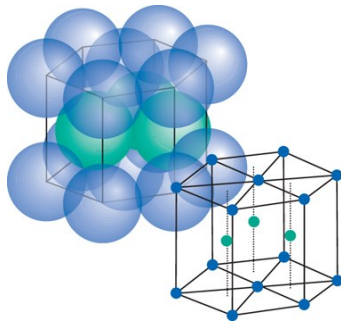
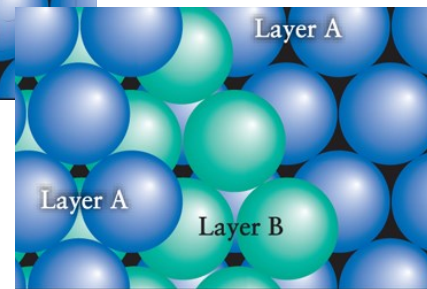
Camada A



Camada B



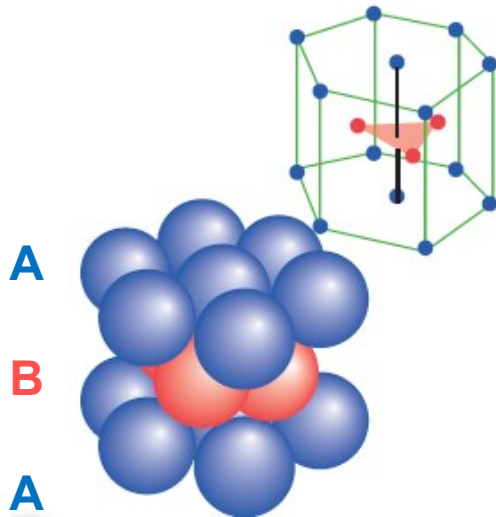
Camada A



Célula hexagonal compacta

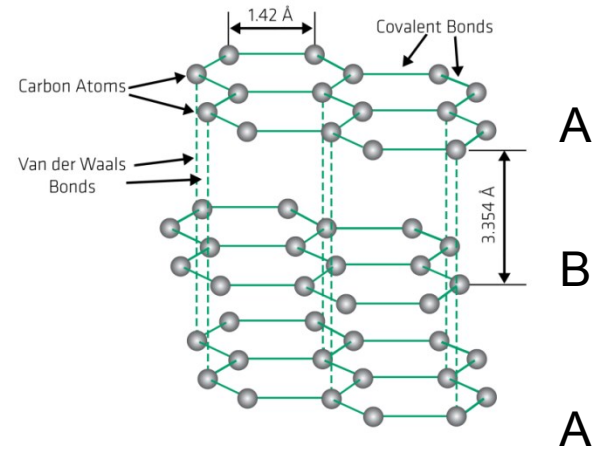
<https://www.youtube.com/watch?v=uKpr-9vmgsc>

Exemplos



Mg, Ti, Zn

Grafite



Empacotamentos densos ABABAB... e ABCABC...



Arranjo espacial de esferas mais eficiente

Eficiência de empacotamento - % do espaço da célula unitária ocupada pelas esferas

$$\text{Eficiência de empacotamento} = \frac{n^{\circ} \text{ esferas} \times \text{volume da esfera}}{\text{volume da célula unitária}} \times 100$$

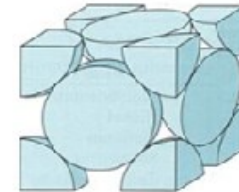
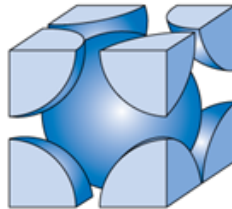
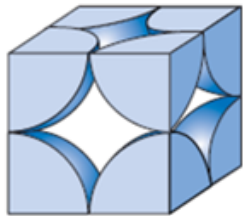
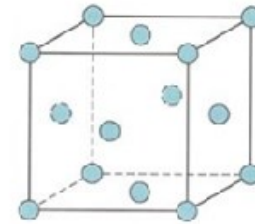
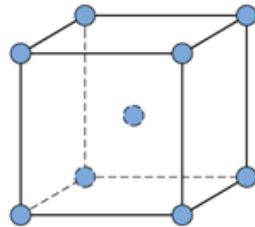
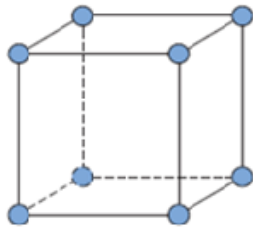
Densidade, ρ

$$\rho = \frac{m}{V}$$

m – massa das espécies contida na célula unitária

V – volume da célula unitária

Células cúbicas



Primitiva

P

Corpo centrado

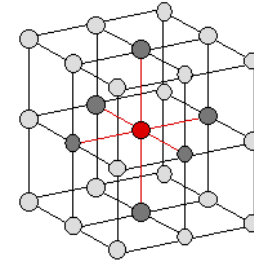
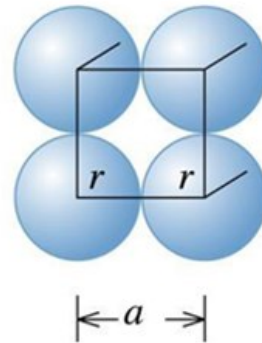
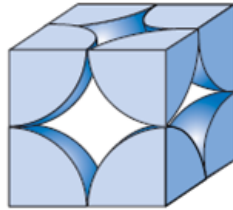
I

Faces centradas

F

<https://www.youtube.com/watch?v=Rm-i1c7zr6Q>

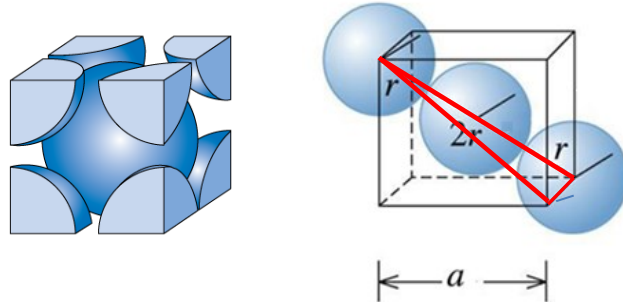
Célula cúbica simples ou primitiva (P)



- NC (nº de átomos directamente ligados a um determinado átomo) $\Rightarrow 6$
- Contribuição de cada vértice para a célula unitária $\Rightarrow \frac{1}{8}$
- Nº átomos por célula unitária ($8 \times \frac{1}{8}$) $\Rightarrow 1$
- Relação entre a aresta a e o raio r do átomo (contacto das esferas ao longo da aresta do cubo) $\Rightarrow a = 2r$
- Eficiência de empacotamento $\Rightarrow 52 \%$

$$D(\%) = \frac{1 \times 4\pi r^3 / 3}{a^3} \times 100$$

Cúbica de corpo centrado (I)

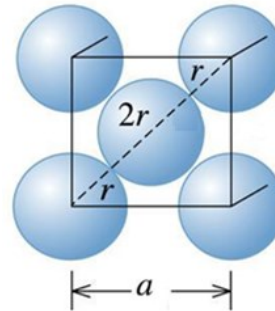
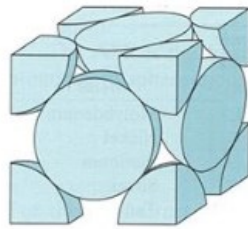


$$(4r)^2 = a^2 + a^2 + a^2$$

$$a = 4r/\sqrt{3}$$

- NC \Rightarrow 8
- Contribuição de cada vértice para a célula unitária \Rightarrow $\frac{1}{8}$
- N° átomos por célula unitária $(8 \times \frac{1}{8} + 1) \Rightarrow 2$
- Relação entre a aresta a e o raio r das esferas (contacto das esferas ao longo da diagonal do cubo) $\Rightarrow a = 4r/\sqrt{3}$
- Eficiência de empacotamento \Rightarrow 68 %

Cúbica de faces centradas (F)



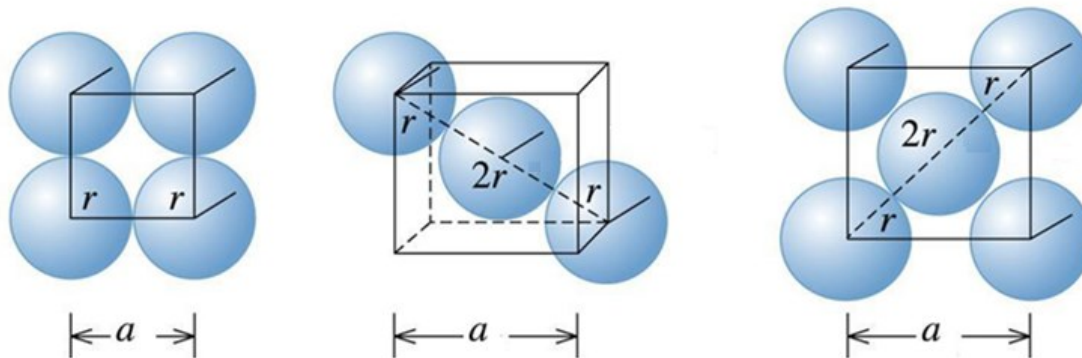
$$(4r)^2 = 2a^2$$

$$a = \sqrt{8} r$$

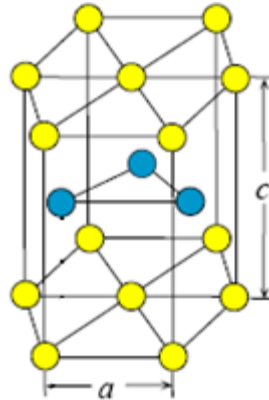
- NC \Rightarrow 12
- Contribuição de cada vértice para a célula unitária $\Rightarrow \frac{1}{8}$
- Contribuição de cada face para a célula unitária $\Rightarrow \frac{1}{2}$
- N° átomos por célula unitária ($8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2}$) $\Rightarrow 4$
- Relação entre a aresta a e o raio r das esferas (contacto das esferas ao longo diagonal da face) $\Rightarrow a = \sqrt{8} r$
- Eficiência de empacotamento $\Rightarrow 74 \%$

Estrutura cristalina	NC	Nºátomos/ cél. unitária	Relação aresta/raio	Eficiência empacotamento	Exemplos
<i>P</i>	6	1	$a = 2r$	52	Po
<i>I</i>	8	2	$a = 4r/\sqrt{3}$	68	α -Fe, Cr, Mo,...
<i>F</i>	12	4	$a = \sqrt{8}r$	74	Ag, Au, Cu,...

Contacto das esferas nas células cúbicas



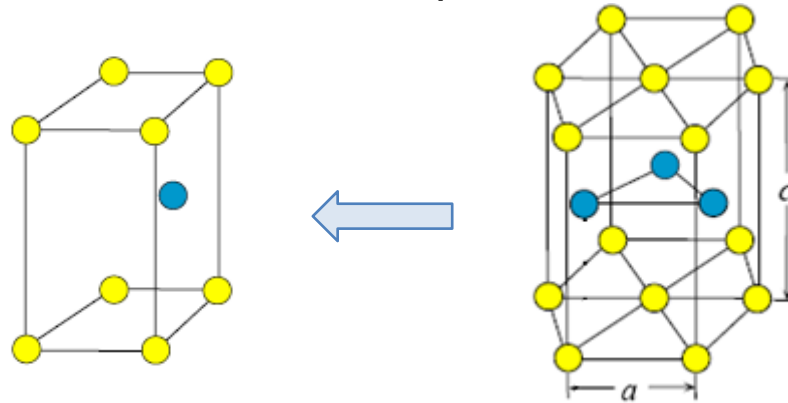
Hexagonal compacta



- NC \Rightarrow 12
- Contribuição de cada vértice para a célula $\Rightarrow 1/6$
- Contribuição de cada face para a célula $\Rightarrow 1/2$
- N° de esferas por célula unitária $(12 \times 1/6 + 2 \times 1/2 + 3) \Rightarrow 6$
- Eficiência de empacotamento $\Rightarrow 74 \%$

Hexagonal compacta

Pode ser descrita por:



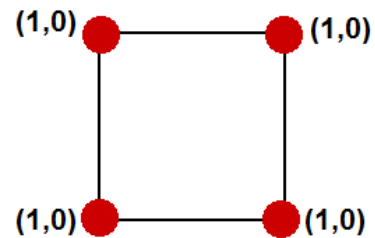
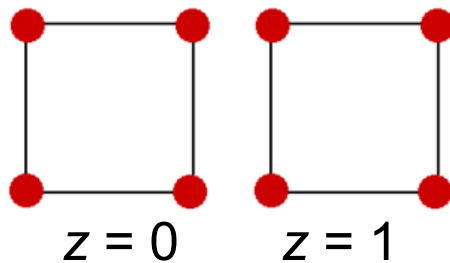
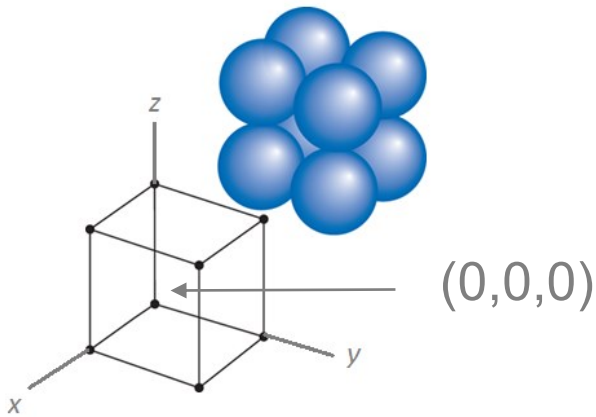
- NC \Rightarrow 12
- Contribuição de cada vértice para a célula $\Rightarrow 1/8$
- N° de esferas $(8 \times 1/8 + 1) \Rightarrow 2$
- N° de esferas por célula unitária $2 \times 3 \Rightarrow 6$
- Eficiência de empacotamento $\Rightarrow 74 \%$

Representação de estruturas

Posições atômicas: coordenadas fracionais dos átomos expressas como uma fração do comprimento de uma aresta da célula unitária. A posição de um átomo, relativa à origem (0,0,0), localizado em xa paralelo a \mathbf{a} , em yb paralelo a \mathbf{b} e em zc paralelo a \mathbf{c} , é (x, y, z) com $0 \leq x, y, z \leq 1$.

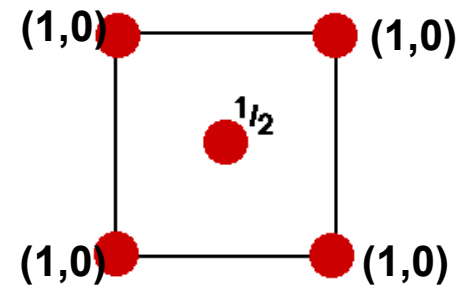
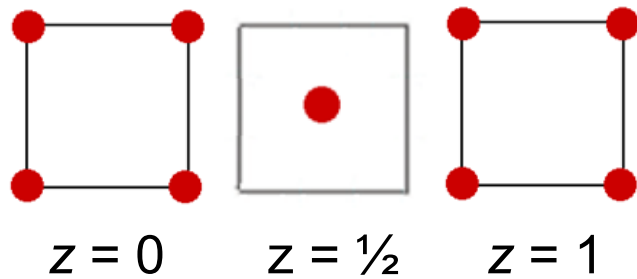
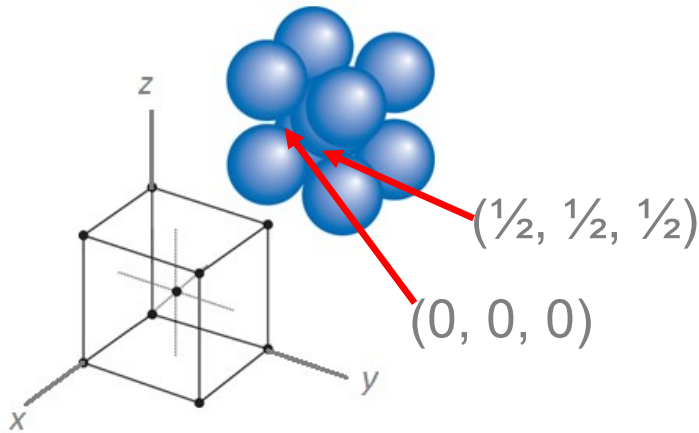
Projeção: representação bidimensional da célula unitária numa dada direção, tipicamente um eixo da célula unitária. As posições dos átomos em relação ao plano de projeção são indicadas pela coordenada fracional acima do plano e escritas ao lado do símbolo que define o átomo na projeção. Se 2 átomos estiverem um sobre o outro, as 2 coordenadas fracionais são indicadas entre parênteses.

Cúbica simples ou primitiva (P)



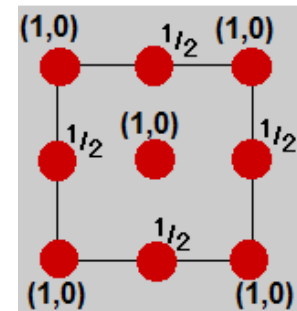
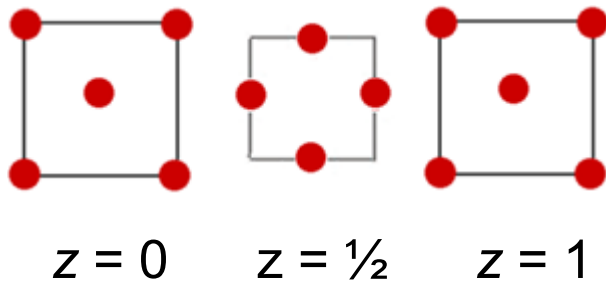
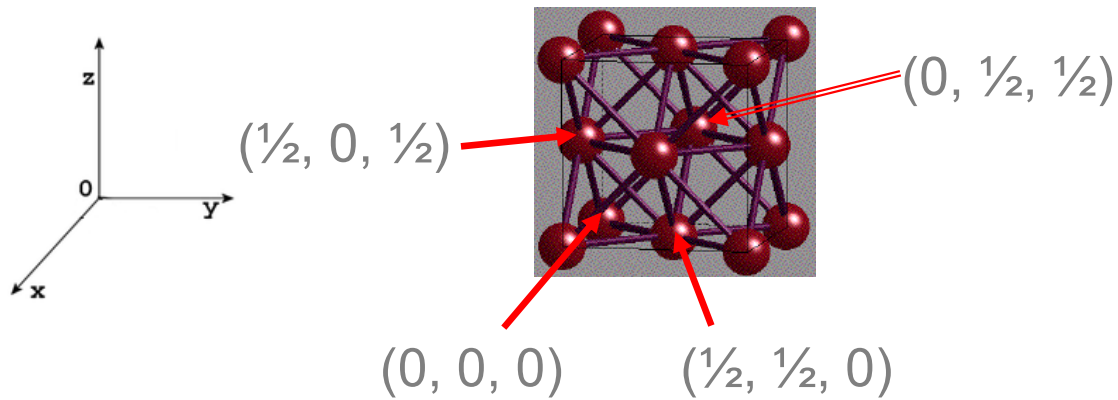
Projeção no plano xy (ab)

Cúbica corpo centrado (I)



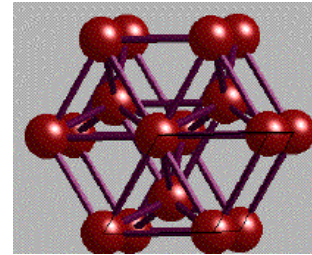
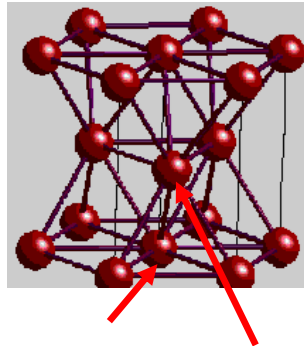
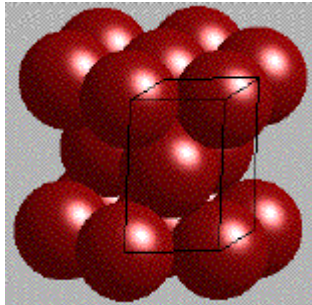
Projeção no plano xy (ab)

Cúbica faces centradas (F)

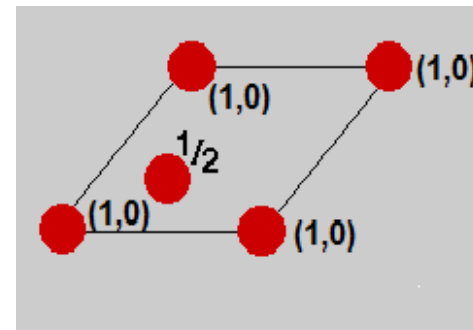
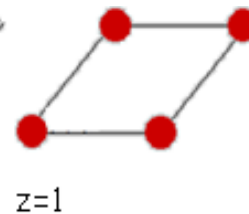
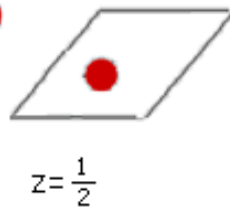
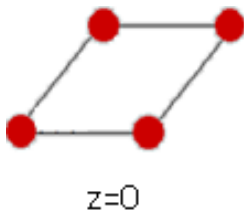


Projeção no plano xy (ab)

Hexagonal compacta



$(0, 0, 0)$ $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$



Projeção no plano xy (ab)

3. Lugares intersticiais

Diferentes empacotamentos



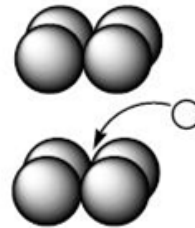
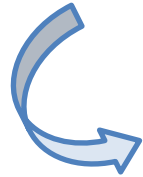
Diferentes tipos de interstícios



Os interstícios podem ser ocupados por átomos ou iões diferentes daqueles que constituem a rede mãe

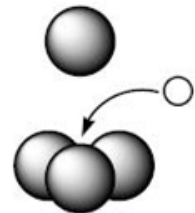
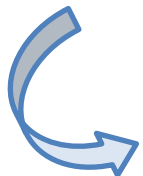
As estruturas dos sólidos cristalinos surgem do diferente número e tamanho dos interstícios e da forma como as espécies se distribuem pelos lugares intersticiais

Arranjo quadrado

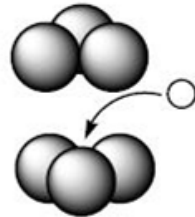


Cúbico, $NC = 8$

Arranjo hexagonal

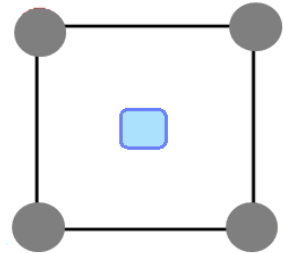


Tetraédrico, $NC = 4$



Octaédrico, $NC = 6$

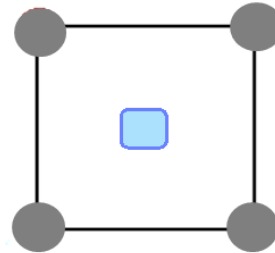
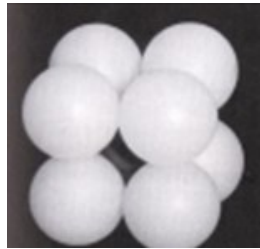
Cúbica simples (P)



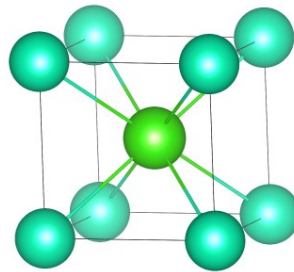
 Interstício cúbico

- $NC = 8$
- Coordenadas posição interstício $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
- N° esferas = $(8 \times \frac{1}{8}) = 1$
- N° interstícios = **1**
- Relação n° esferas / n° interstícios cúbicos = **1/1**

Exemplo composto iônico



□ Interstício cúbico

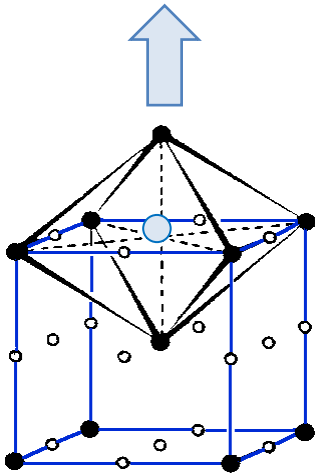


Cúbica simples (P)

CsCl

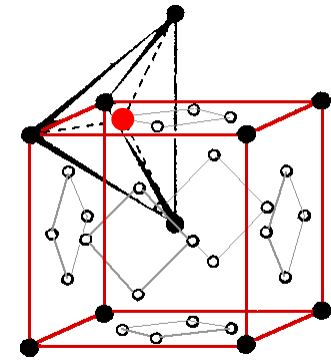
Cúbica corpo centrado

- NC (O) = 6
- N° esferas = 2
- N° interstícios $[(12 \times \frac{1}{4} \text{ (arestas)} + 6 \times \frac{1}{2} \text{ (faces)})] = 6$
- Relação n° esferas/n° interstícios O = **2/6**



○ Interstício O irregular

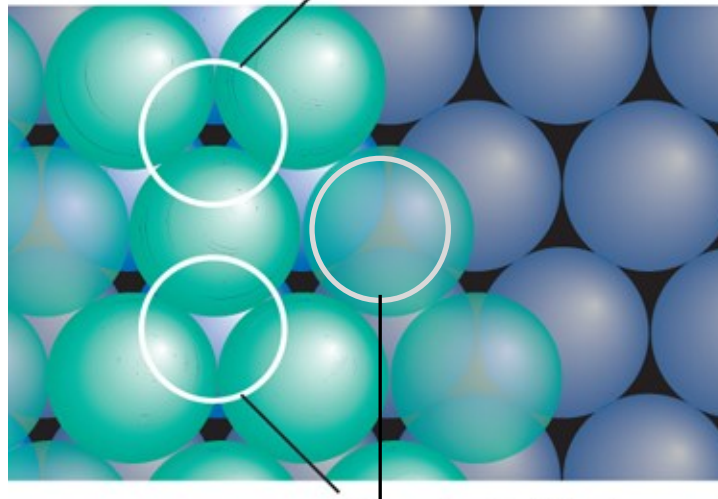
- Interstício T irregular



- NC (T) = 4
- N° esferas = 2
- N° interstícios = $[6 \times 4 \text{ (faces)} \times \frac{1}{2}] = 12$
- Relação n° esferas/ n° interstícios T = **2/12**

Cúbica compacta e hexagonal compacta

Interstício Octaédrico (O)



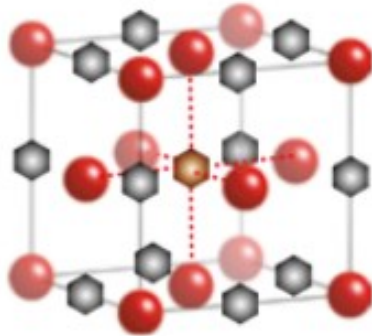
Interstícios Tetraédricos T⁻ e T⁺

n esferas / n interstícios O / $2n$ interstícios T

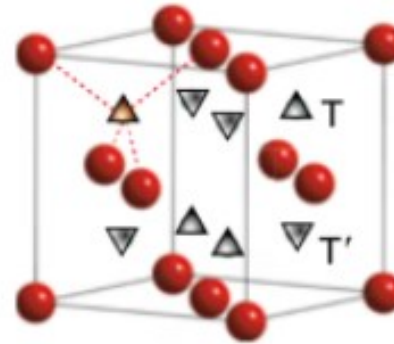
<https://www.youtube.com/watch?v=F4Du4zI4GJ0>

Cúbica compacta

Relação do nº esferas / nº O / nº T



⬡ Interstícios O



⬠ Interstícios T

$$\text{N}^\circ \text{ esferas} = \frac{1}{8} \times 8 + \frac{1}{2} \times 6 = 4$$

$$\text{N}^\circ \text{ interstícios O} = \frac{1}{4} \times 12 + 1 = 4$$

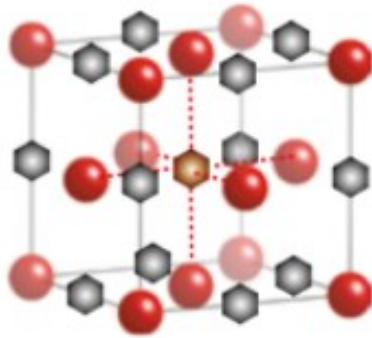
$$\text{N}^\circ \text{ interstícios T} = 8$$

Relação nº esferas / nº interstícios O / nº interstícios T

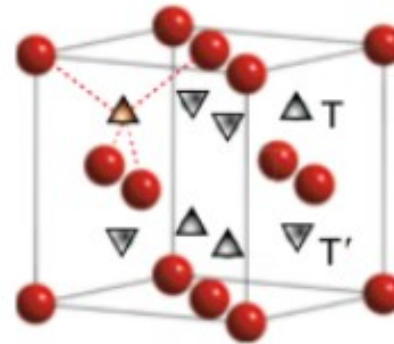
4 / 4 / 8 ou **1 / 1 / 2**

Exemplo compostos iônicos

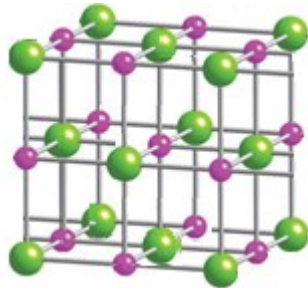
Cúbica faces centradas (F)



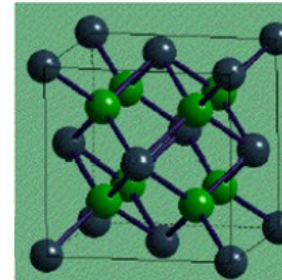
⬡ Interstícios O



⬤ Interstícios T

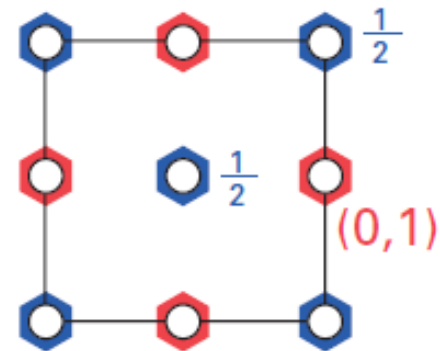
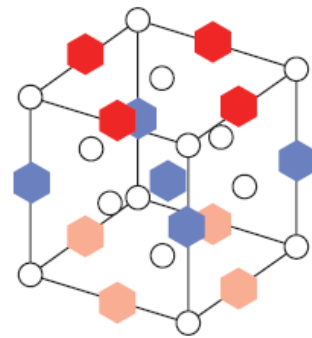
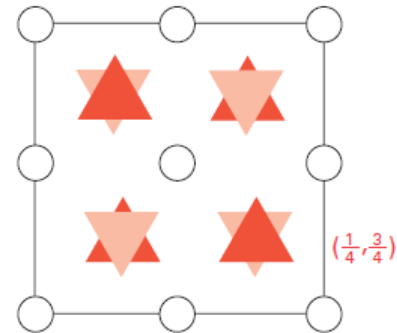
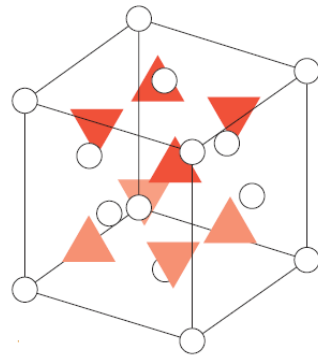


NaCl

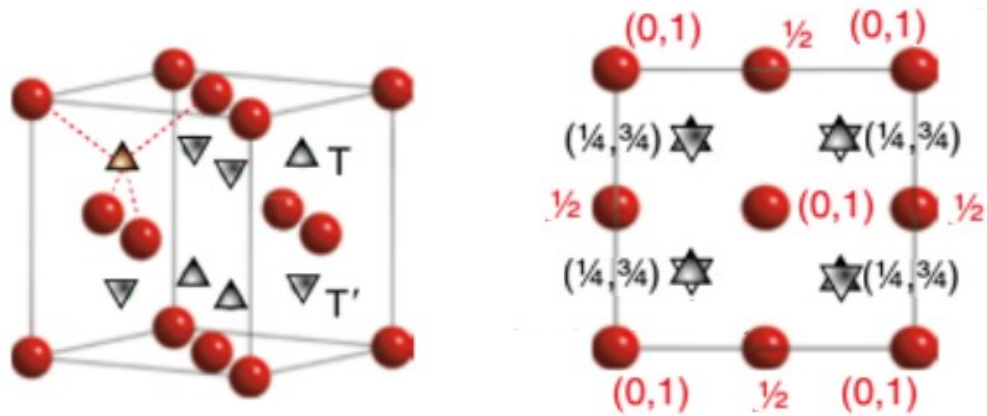
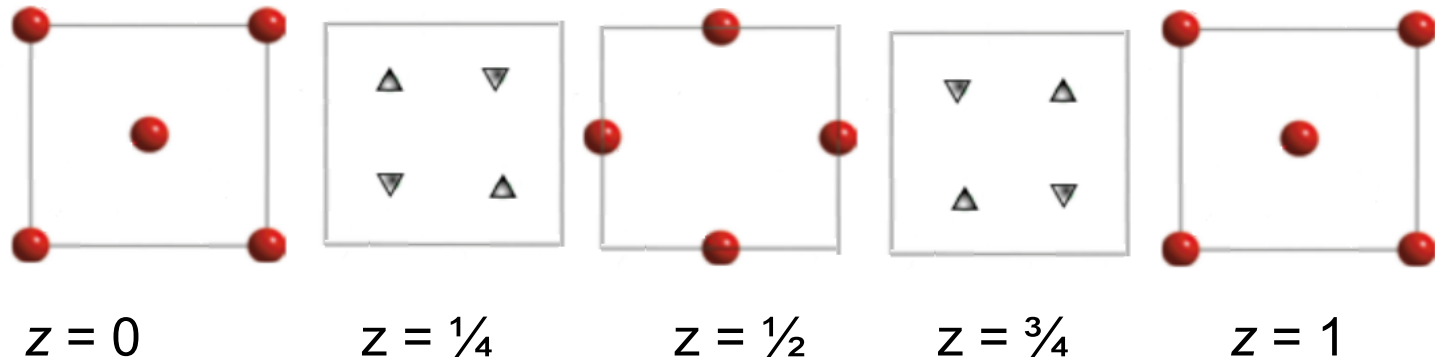


CaF₂

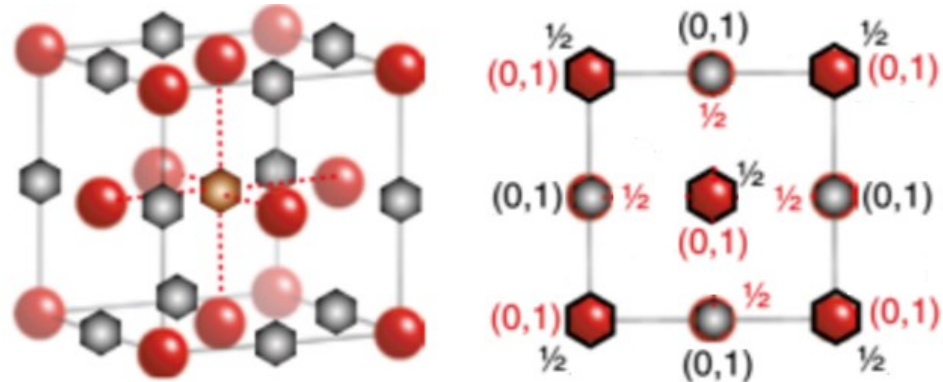
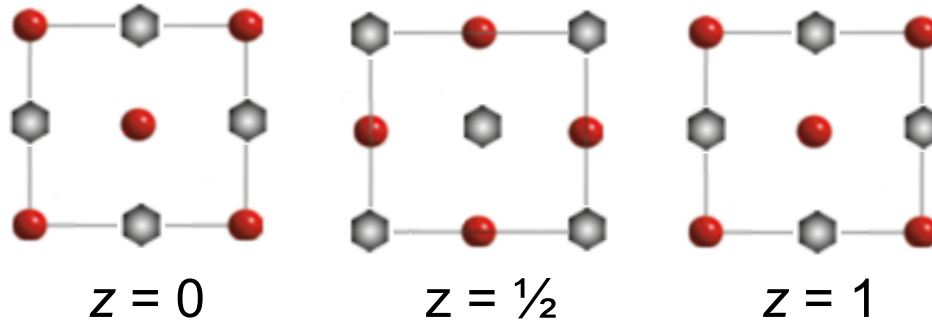
Projeção dos interstícios T e O



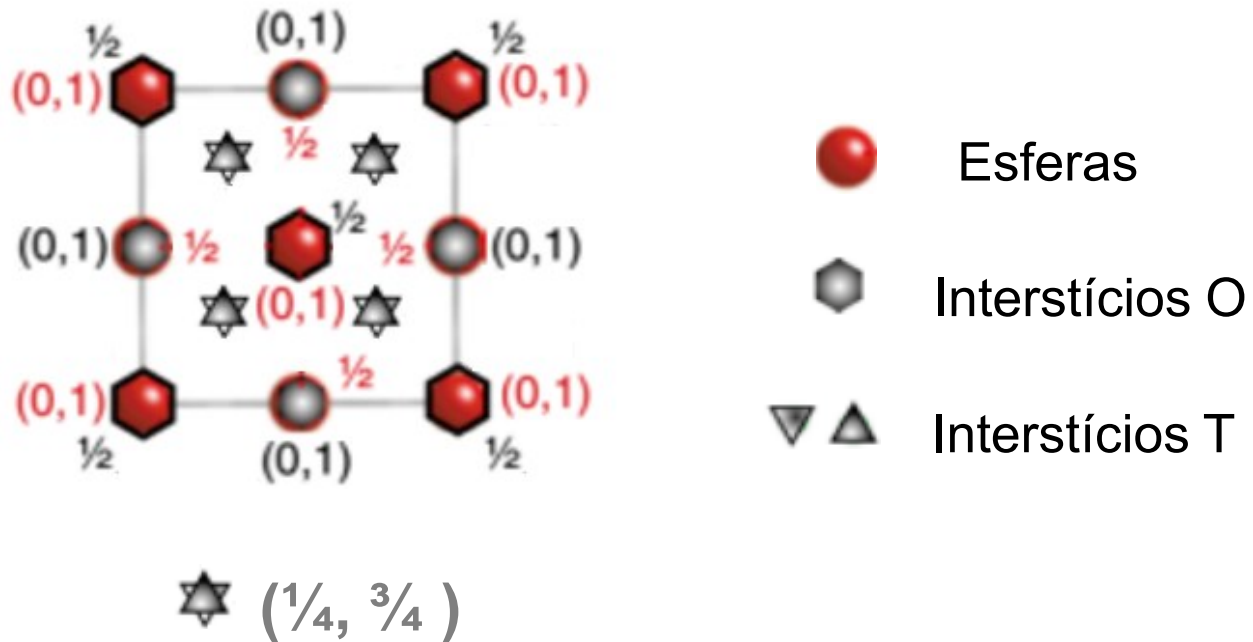
Projeção das esferas e interstícios T



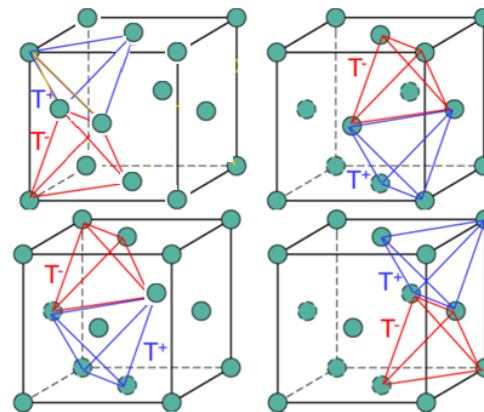
Projeção das esferas e interstícios O



Projeção global (esferas e interstícios T e O)



Coordenadas de posição dos interstícios T e O



Interstícios O

- $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
- $(\frac{1}{2}, 0, 0)$
- $(0, \frac{1}{2}, 0)$
- $(0, 0, \frac{1}{2})$

Interstícios T⁻

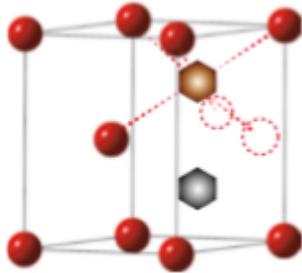
- $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$
- $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$
- $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$
- $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$

Interstícios T⁺

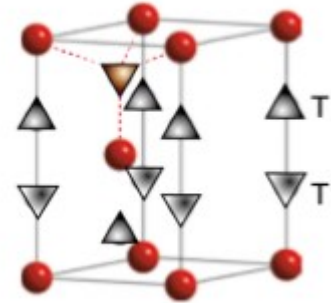
- $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$
- $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$
- $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$
- $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$

Hexagonal compacta

Relação do nº esferas / nº O / nº T



⬡ Interstícios O



▲ Interstícios T

$$\text{N}^\circ \text{ esferas} = \frac{1}{8} \times 8 + 1 = 2$$

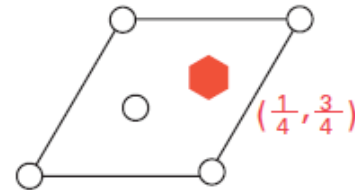
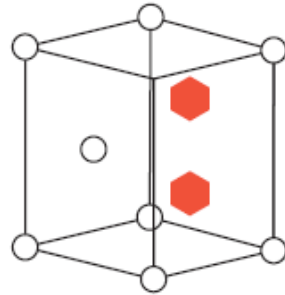
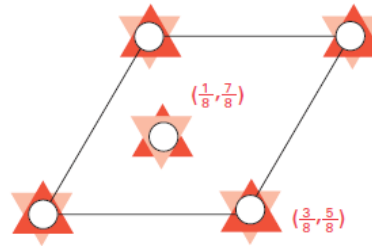
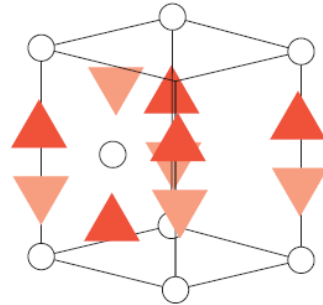
$$\text{N}^\circ \text{ interstícios O} = 2$$

$$\text{N}^\circ \text{ interstícios T} = \frac{1}{4} \times 8 + 2 = 4$$

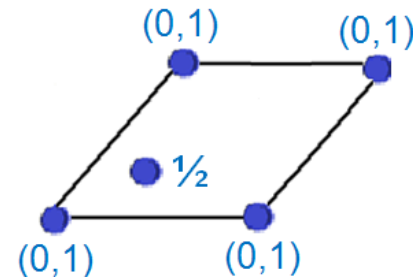
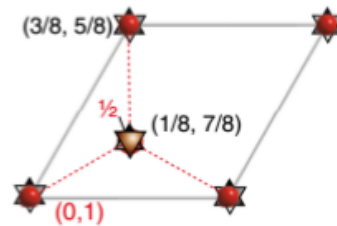
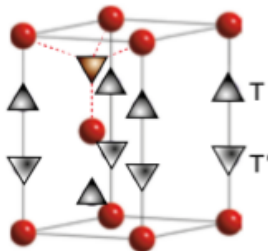
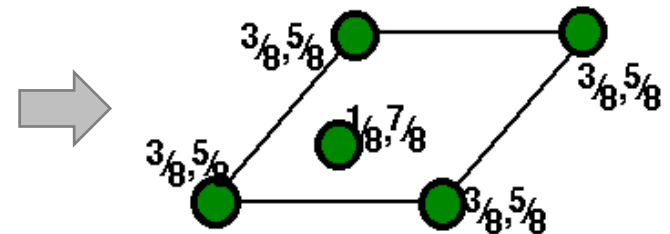
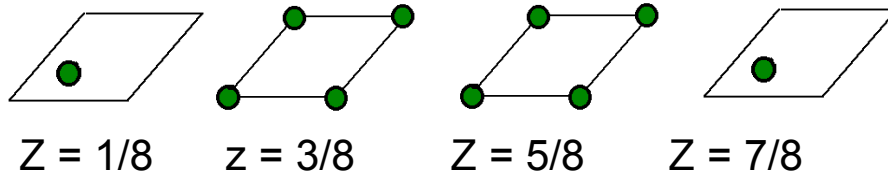
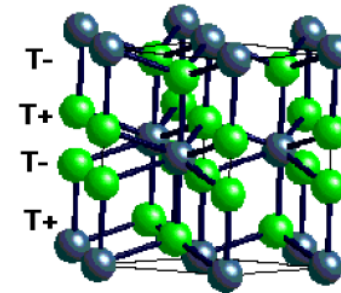
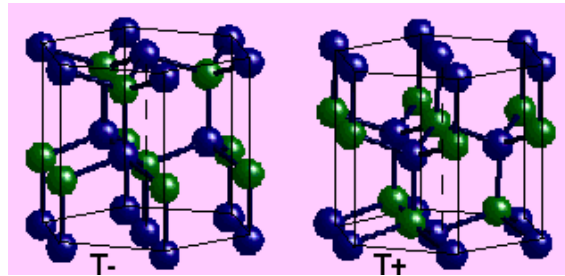
Relação nº esferas / nº interstícios O / nº interstícios T

2 / 2 / 4 ou **1 / 1 / 2**

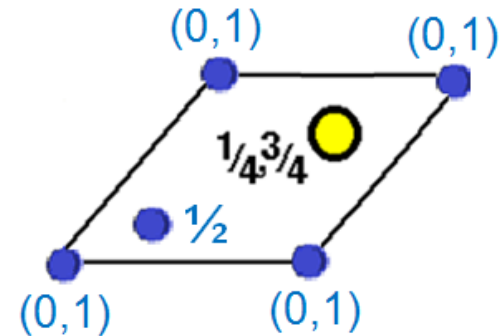
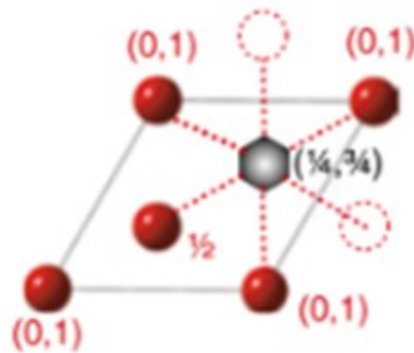
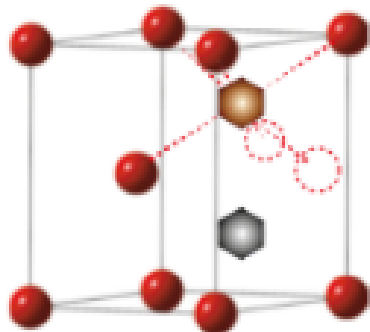
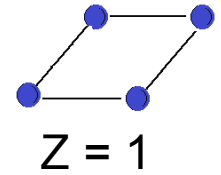
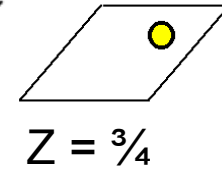
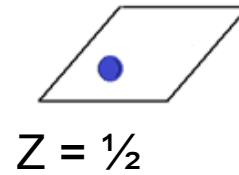
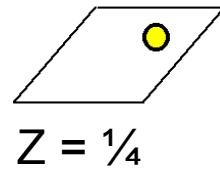
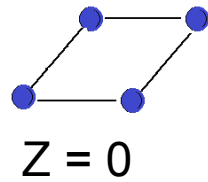
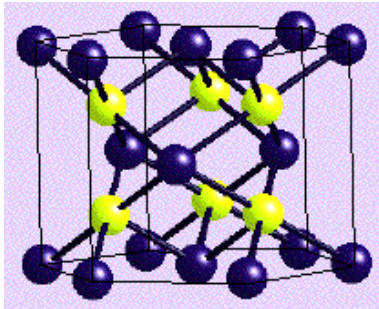
Projeção dos interstícios T e O



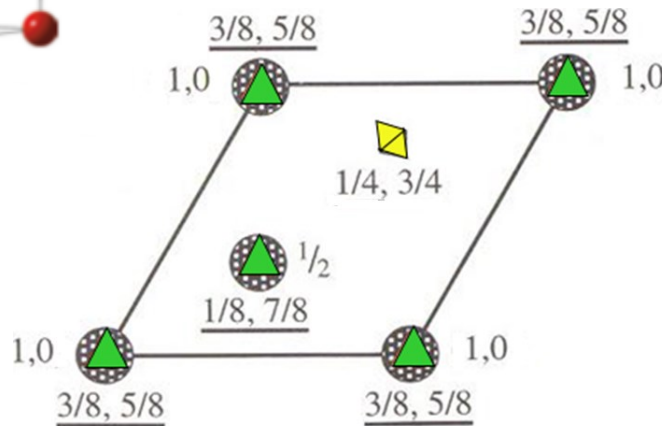
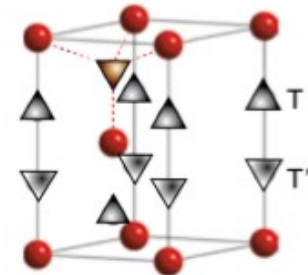
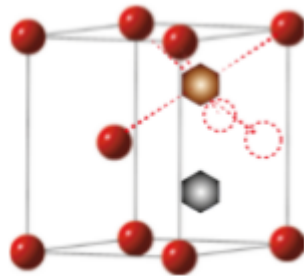
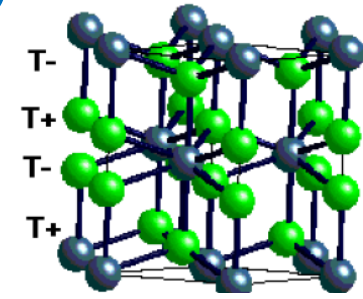
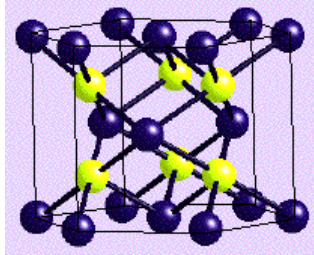
Projeção das esferas e interstícios T






Projeção das esferas e interstícios O



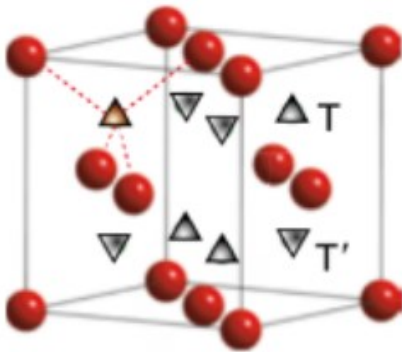
Projeção global (esferas e interstícios T e O)



-  Interstício O
-  Esfera
-  Interstício T

Cálculo do tamanho dos interstícios

Interstício tetraédrico:



$$a = 2\sqrt{2}r$$

D – diagonal do cubo

d – diagonal do cubo elementar

$$d = \frac{1}{2} D \quad \text{e} \quad d = 2r + 2r_i$$

$$D = \sqrt{3} a = \sqrt{3} \times 2\sqrt{2} r$$

$$d = 2r + 2r_i = \sqrt{3} \times \sqrt{2} r$$

$$r_i = (\sqrt{3} \times \sqrt{2} r - 2r) / 2$$

$$r_i = (\sqrt{6} - 2)r / 2$$

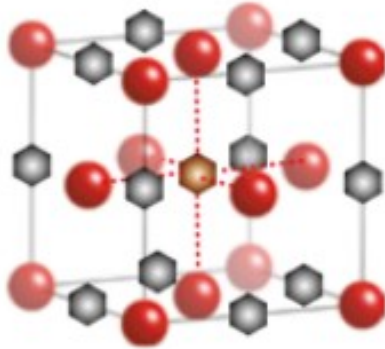


$$r_i = 0.225 r$$



Tamanho máximo que ainda mantém as esferas em contacto

Interstício octraédrico:



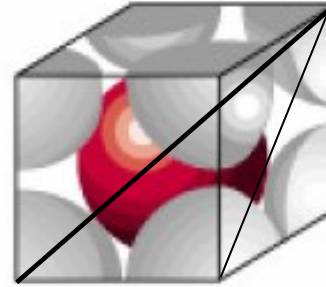
$$(4r)^2 = a^2 + a^2 = 2a^2$$

$$a = 2r + 2r_i$$



$$r_i = 0.414 r$$

Interstício cúbico:



$$(2r + 2r_i)^2 = 2a^2 + a^2$$

$$a = 2r$$

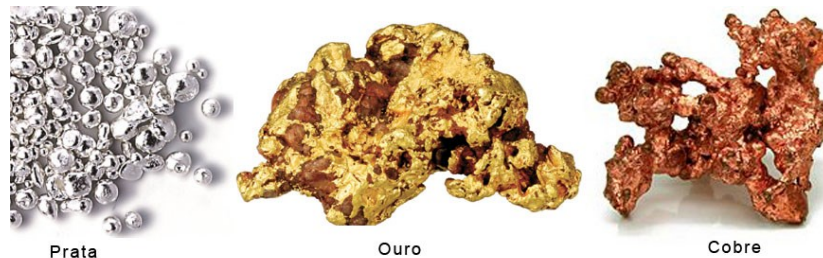


$$r_i = 0.732 r$$

Apenas esferas mais pequenas que o diâmetro do interstício podem ocupá-lo sem forçar a expansão da rede

Cristais metálicos e ligas

- Nós de rede ocupados por átomos metálicos
- Mantêm-se unidos por ligações metálicas formando uma estrutura tridimensional
- São sólidos à T_{ambiente} , exceção Hg (líquido)
- Moles a duros, baixos a elevados pontos de fusão
- Bons condutores de calor e eletricidade
- Insolúveis em água e em CCl_4



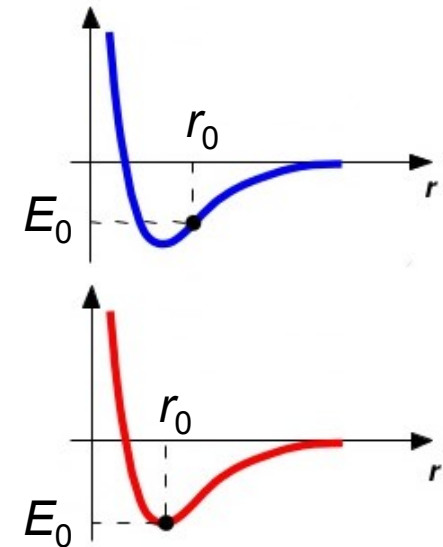
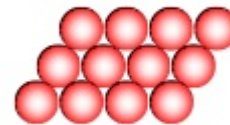
Metais exibem diferentes propriedades!!!



Estrutura cristalina

Estruturas de empacotamento denso ordenado tendem a minimizar a energia

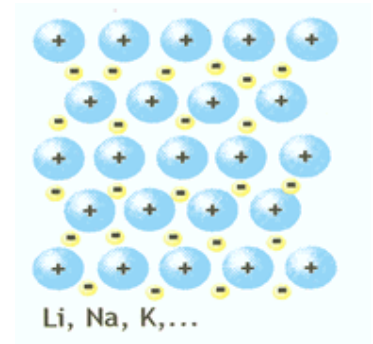
- Estruturas menos densas, empacotamento desordenado
- Estruturas mais densas, empacotamento ordenado



r_0 – comprimento da ligação
 E_0 – energia da ligação

4. Natureza da ligação metálica

- Ligação metálica: arranjo de íons positivos rodeados por um mar de e^-
- O agregado mantém-se unido por forças atrativas entre os íons positivos e a nuvem de elétrons deslocalizada.
- A nuvem eletrónica espalha-se por todo o sólido (elevada condutividade elétrica).

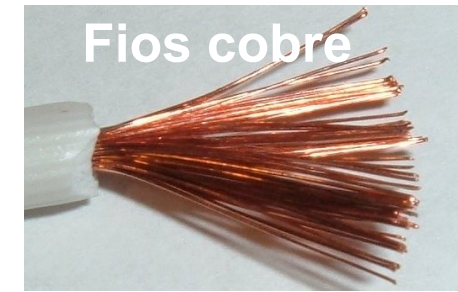
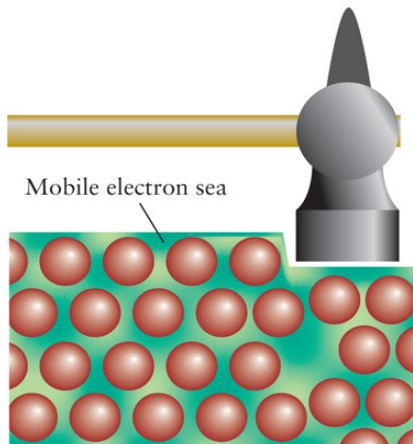


Alta eficiência de empacotamento → materiais densos



Estruturas cristalinas: CFC, CCC, HC

Quando os cátions de um metal são deslocados por um golpe de um martelo, os e^- deslocalizados acompanham os cátions para as suas novas posições; os metais podem ser achatados e os cristais não.



Maleabilidade / ductilidade

Estrutura cristalina

Elementos

Empacotamento compacto hexagonal (ech)

Be, Ca, Co, Mg, Ti, Zn

Empacotamento compacto cúbico (ecc)

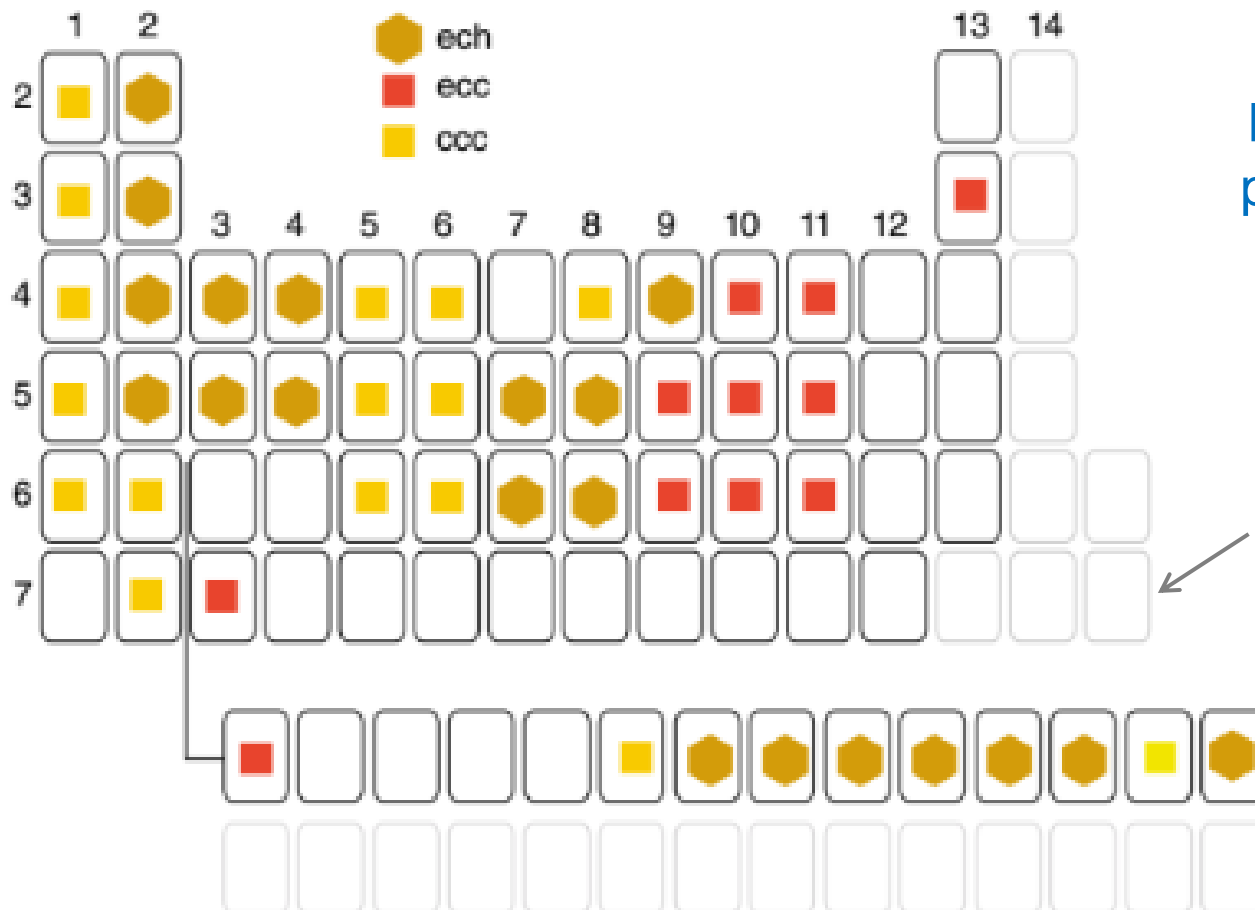
Ag, Al, Au, Cd, Cu, Ni, Pb, Pt

Cúbica de corpo centrado (ccc)

Ba, Cr, Fe, W, metais alcalinos

Cúbica primitiva (cúbica P)

Po



Muitos metais possuem altas densidades

Elementos com estruturas mais complexas, ABACBA...

5. Polimorfismo em metais

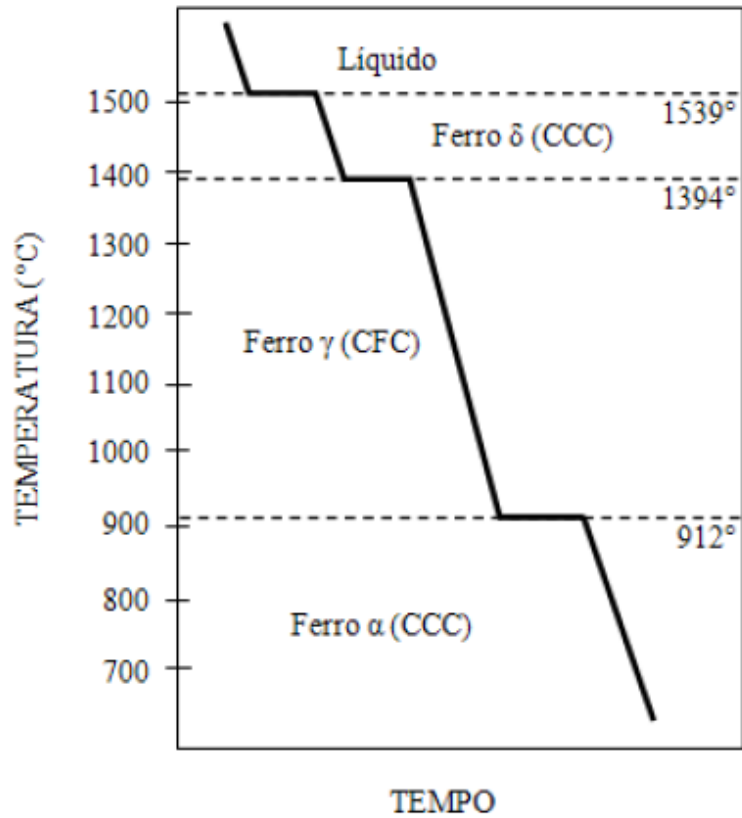
Consequência da baixa direcionalidade da ligação metálica. Os metais podem adotar várias formas cristalinas a diferentes condições de T e P .

Metais com empacotamento compacto a baixas T , podem sofrer transições de fase para estruturas menos compactas quando aquecidos (aumento da amplitude das vibrações atômicas).

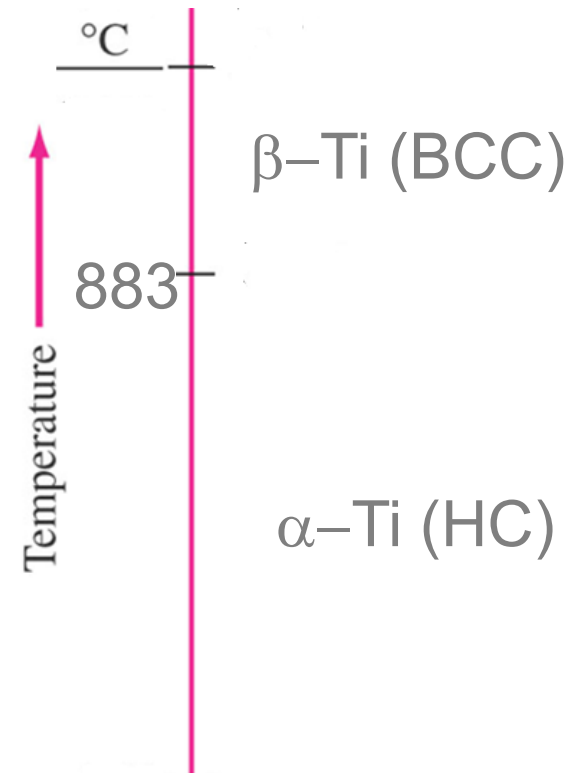
Aplicação de alta P conduz a estruturas com alta densidade de empacotamento.

Os polimorfos dos metais são designados por α , β , γ , ...

Ferro

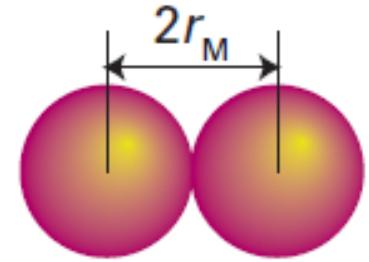


Titânio



6. Raios atômicos dos metais

Raio atômico = $\frac{1}{2}$ distância entre os centros de átomos vizinhos no sólido.



Mas ... a distância aumenta com o NC na estrutura cristalina; o mesmo átomo pode ter diferentes raios atômicos em estruturas com diferentes NC.

Variação do raio com o NC -

Goldschmidt observou que os raios médios relativos relacionam-se de acordo com a tabela.

NC	Raio relativo
12	1
8	0.97
6	0.96
4	0.88

Exemplos:

1. O raio atômico do Na é 185 pm para uma estrutura CCC. Calcule o valor do raio que o átomo de Na teria se ele estivesse numa estrutura cúbica compacta.

R:

$$r_{\text{Na}}(\text{NC} = 12) = 185 / 0.97 = 191 \text{ pm}$$

2. Calcule o raio de um átomo de tântalo sabendo que possui uma estrutura CCC, densidade de 16.6 g/cm^3 e massa atômica 180.9 g/mol .

R: 2 átomos/célula unitária ($8 \times \frac{1}{8} + 1$)

$$m = 2 \cancel{\text{át}} \times \frac{180.9 \text{ g}}{\cancel{\text{mole}}} \times \frac{1 \cancel{\text{mole}}}{6.022 \times 10^{23} \cancel{\text{át}}} = 6.01 \times 10^{-22} \text{ g}$$

$$V = \frac{m}{d} = 3.62 \times 10^{-23} \text{ cm}^3, \quad V = a^3 \Rightarrow a = 3.31 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$a = 4r/\sqrt{3} \Rightarrow r = 1.43 \times 10^{-8} \text{ cm} = 1.43 \text{ \AA}$$

3. A prata cristaliza numa estrutura cúbica de faces centradas (F). O comprimento da aresta é 409 pm. Calcule a densidade da prata.

R: $d = \frac{m}{V}$ $V = a^3 = (409 \text{ pm})^3 = 6.83 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$

4 átomos/célula unitária ($8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2}$)

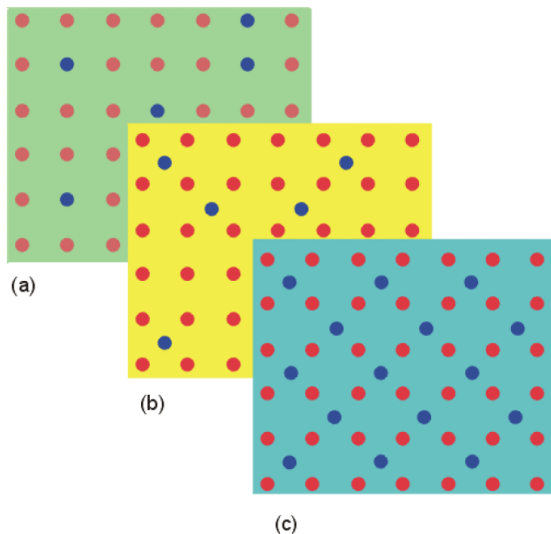
$$m = 4 \cancel{\text{ át}} \times \frac{107.9 \text{ g}}{\cancel{\text{ mole Ag}}} \times \frac{1 \cancel{\text{ mole Ag}}}{6.22 \times 10^{23} \cancel{\text{ át}}} = 7.17 \times 10^{-22} \text{ g}$$

$$d = \frac{m}{V} = \frac{7.17 \times 10^{-22} \text{ g}}{6.83 \times 10^{-23} \text{ cm}^3} = 10.5 \text{ g/cm}^3$$

7. Ligas metálicas:

Soluções homogêneas sólidas em que os átomos de um M estão distribuídos aleatoriamente entre os átomos do outro M.

(a) Liga substitucional: átomos de um M soluto substituem alguns átomos do M original (latão – até 38% de Zn em Cu).



(b) Liga intersticial: átomos pequenos de soluto (B, C e N) podem ocupar interstícios entre átomos de solvente, mantendo a estrutura cristalina do M (WC, aços de C).

(c) Compostos intermetálicos: o arranjo regular de átomos intersticiais pode levar a uma nova estrutura (MgZn_2 , CuZn ,...).

Exemplos:

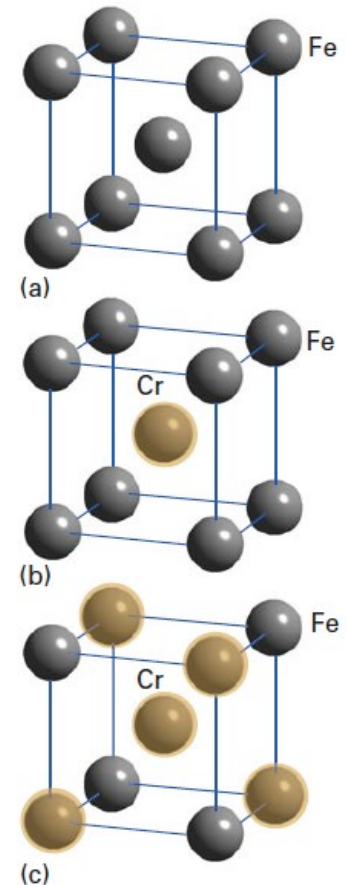
4. Deduza o tipo de estrutura e a estequiometria dos materiais apresentados em (a), (b) e (c).

R:

(a) Rede *I*. 2 átomos/célula unitária:
 $(\frac{1}{8} \times 8 + 1)\text{Fe}$. Metal Fe

(b) Rede *P*. 2 átomos/célula unitária:
 $(\frac{1}{8} \times 8)\text{Fe} + 1\text{Cr}$. Liga FeCr

(c) Rede *P*. 2 átomos/célula unitária:
 $(\frac{1}{8} \times 4)\text{Fe} + (\frac{1}{8} \times 4 + 1)\text{Cr}$. Liga $\text{Fe}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}$

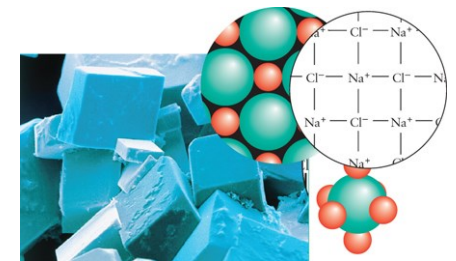


Cristais Iônicos

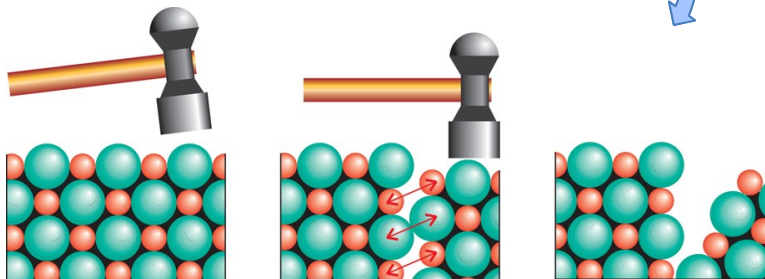
- Nós de rede ocupado por cátions e aniões
- Unidos por atrações eletrostáticas formando uma estrutura tridimensional
- Duros, frágeis, pontos de fusão elevados
- Maus condutores de calor e eletricidade
- Geralmente solúveis em água e insolúveis em CCl_4



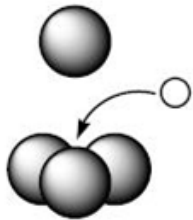
Frágeis



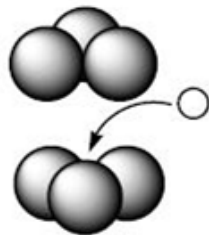
Clivagem



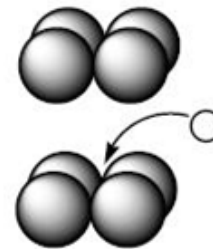
Compostos iônicos: empacotamento dos aniões (por vezes catiões) com os catiões a ocuparem os interstícios.



Tetraédrico
NC = 4



Octaédrico
NC = 6



Cúbico
NC=8

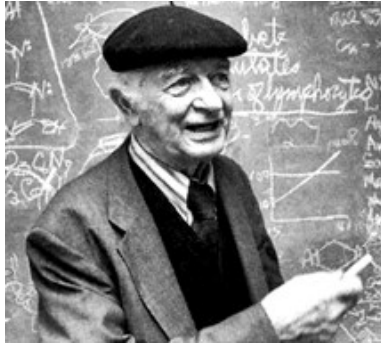
Arranjo
quadrado



Arranjo hexagonal

1. Racionalização de estruturas

- A E mínima é atingida quando a atração catião-anião é maximizada e a repulsão eletrostática minimizada
- Iões de uma dada valência preferem ter o máximo número de vizinhos de carga oposta
- Geralmente, os iões grandes formam estruturas compactas com os interstícios ocupados por iões de carga oposta num arranjo ordenado
- Qualquer arranjo deve satisfazer a neutralidade local que, quando estendida a todo o cristal, mantém a estequiometria ou razão catião/anião



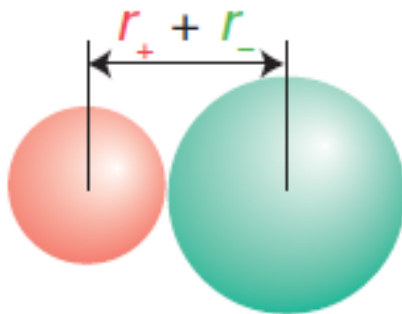
Factores que determinam a estrutura geométrica dos cristais iónicos

Regras de Pauling para o empacotamento dos iões (baseadas na estabilidade geométrica do empacotamento de iões de diferentes tamanhos, combinando com os critérios de estabilidade eletrostática):

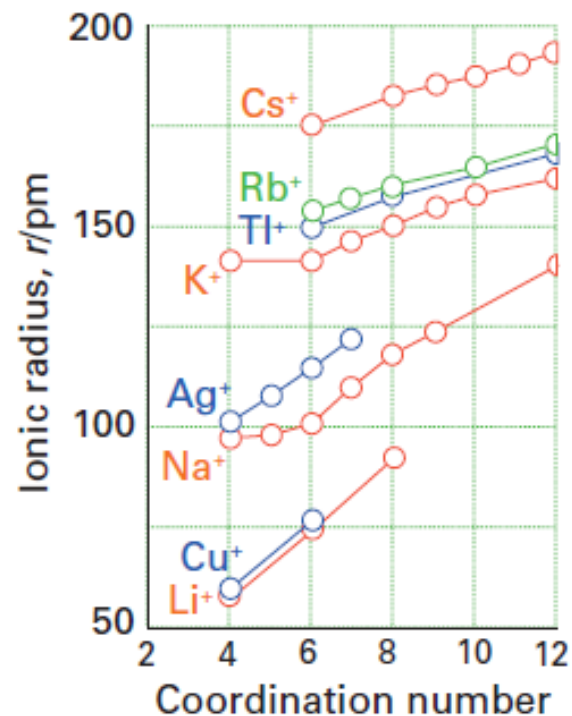
- Permitem entender como é formada a estrutura iónica
- Podem ser utilizadas para prever a estrutura que um determinado composto irá cristalizar

(a) Raios iônicos

- Aumentam ao longo de um grupo
- Diminuem ao longo de um período
- Diminuem com o aumento da carga (para um dado NC)
- Aumentam com o NC



Raios de catiões < raios de aniões



Importante estabelecer o ponto de separação internuclear entre 2 iões vizinhos mais próximos de espécies diferentes (ex. um ião Na^+ e um ião Cl^- em contacto). Assume-se o raio de um ião e usa-se esse valor para calcular um conjunto de valores para todos os outros iões.

O ião O^{2-} (140 pm) tem a vantagem de ser encontrado em combinação com uma grande variedade de elementos e de ser um ião pouco polarizável (o seu tamanho não varia muito quando se altera o catião a que está ligado).

Esse valor foi usado para compilar um conjunto de valores consistentes para todos os outros iões.




Escalas mais comuns:

- Pauling;
- Goldschmidt
- Shannon-Prewitt

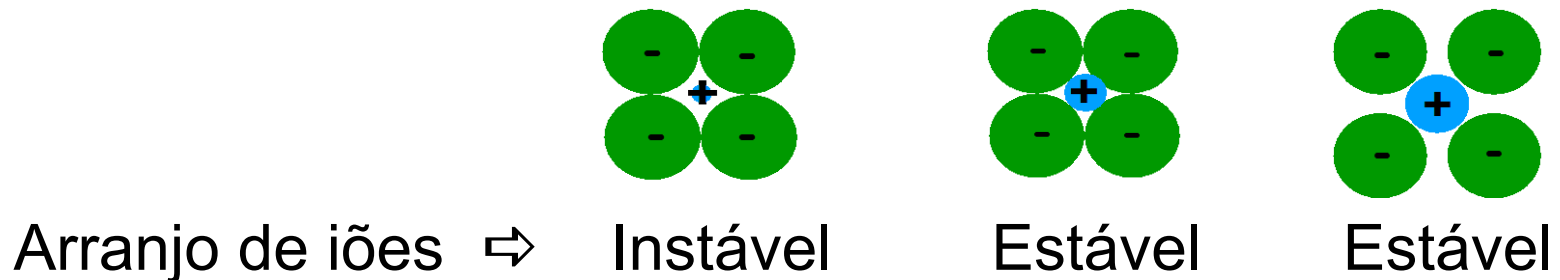
Deve usar-se a mesma escala para o anião e o catião

(b) Razão de raios

Razão $r_{\text{catião}}/r_{\text{anião}}$ permite prever o NC e a estrutura mais favorável (pode-se prever o maior poliedro tal que o catião preencha completamente o interstício)

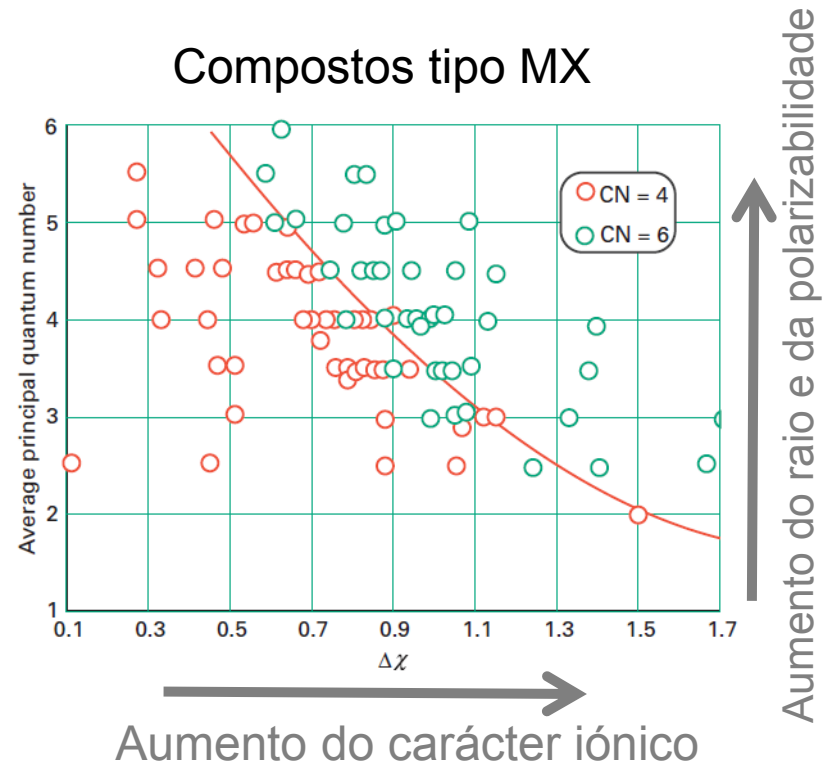
Empacotamento	NC	$r_{\text{catião}}/r_{\text{anião}}$	Coordenação	
CFC e HC	4	0.225 – 0.414	Tetraédrica	
CFC e HC	6	0.414 – 0.732	Octaédrica	
CS	8	0.732 – 1.0	Cúbica	

De acordo com considerações electrostáticas, o NC do catião deve ser maximizado de acordo com o critério de manter o contacto entre os iões. Se a razão dos raios for $<$ que o valor mínimo previsto, os iões de cargas opostas não ficam em contacto e os de cargas iguais tocam-se.



(c) Mapa de estruturas

Representação que descreve a dependência da estrutura em função da $\Delta\chi$ dos elementos presentes e da média do n° quântico principal das camadas de valência dos 2 átomos.



Exemplo:

5. Preveja a estrutura cristalina do MgS, sabendo que as χ do Mg e do S são 1.3 e 2.6, respectivamente.

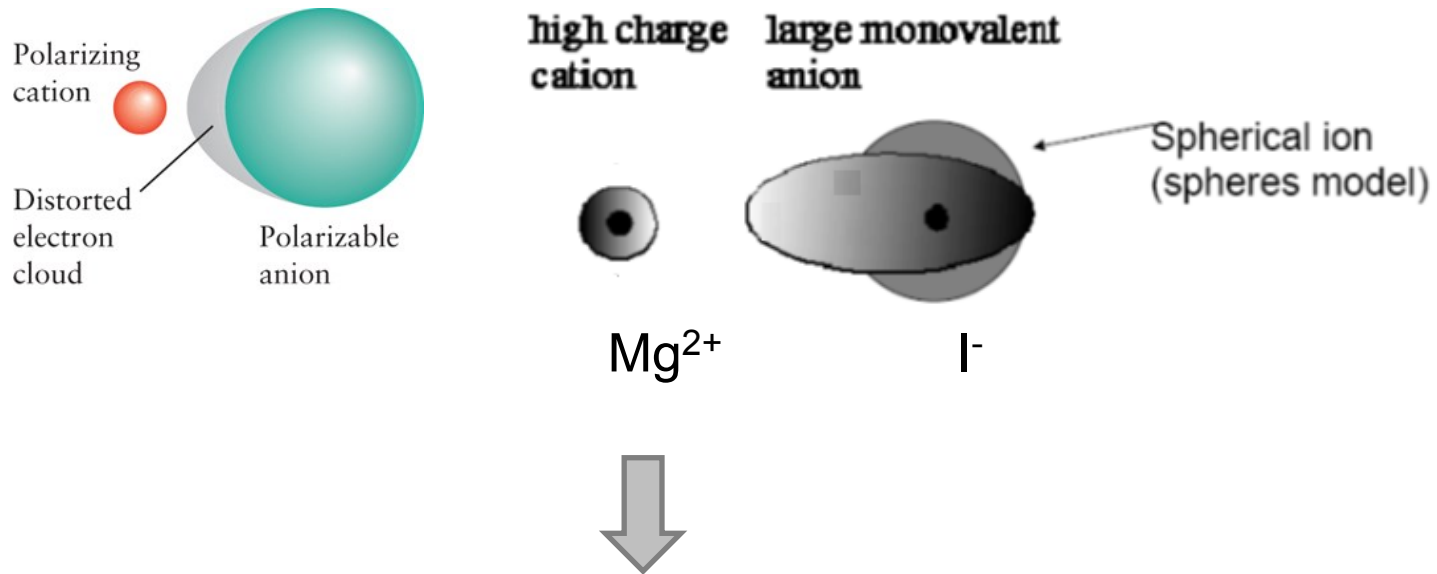
R: $\Delta\chi = 1.3$ e $\langle n \rangle = 3$



NC = 6

(d) Efeito de polarização

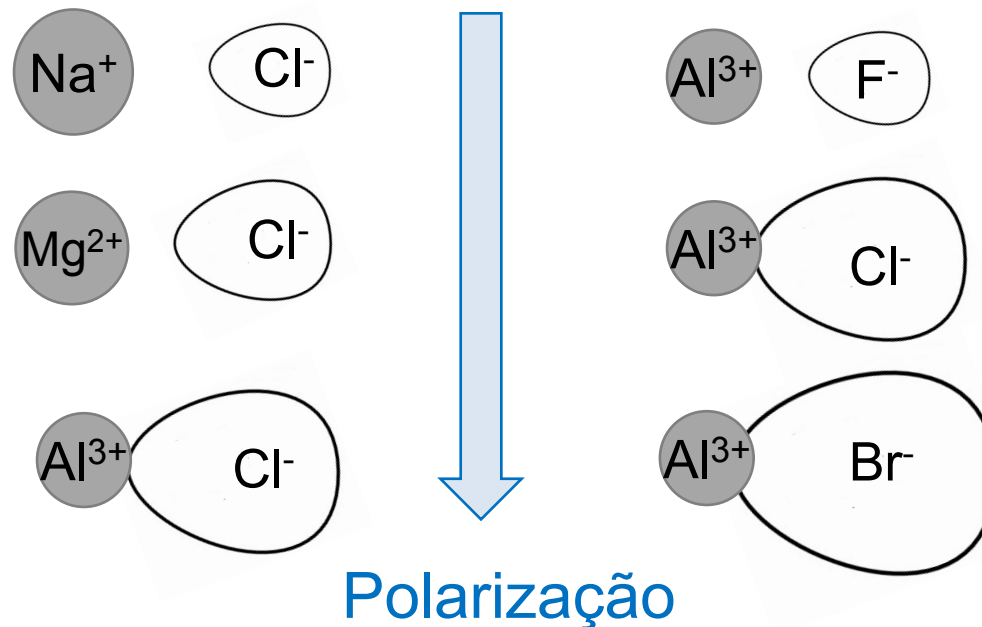
Modifica as estruturas distorcendo-as e pode ocorrer transição entre ligação iônica e ligação covalente.



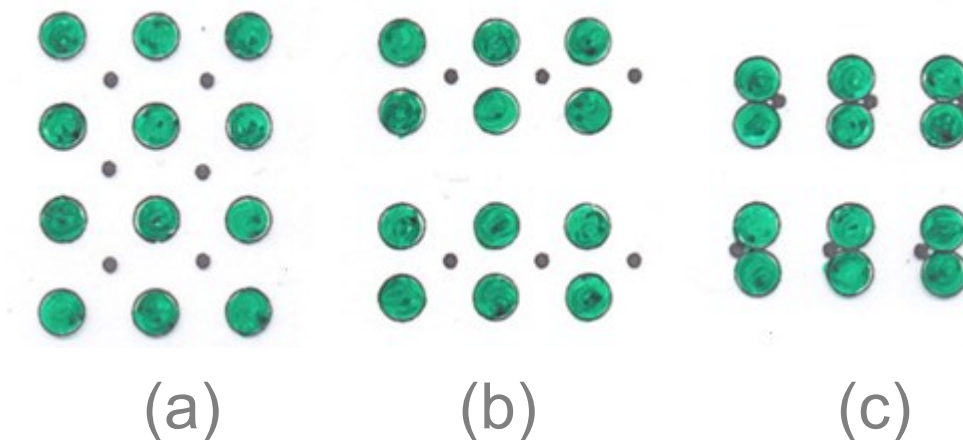
Os iões não podem ser considerados como esferas carregadas, incompressíveis e não-polarizáveis.

A polarização é favorecida pela:

- Elevada carga e pequeno tamanho do **catião** (densidade de carga)
- Elevada carga e grande tamanho do **anião**. A polarizabilidade do anião reflete a > ou < distorção da sua nuvem eletrónica



A polarização introduz um certo grau de direcionalidade ou covalência na ligação entre anião e catião. Compostos de < carácter iónico podem exibir estruturas em camadas.

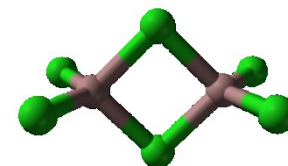
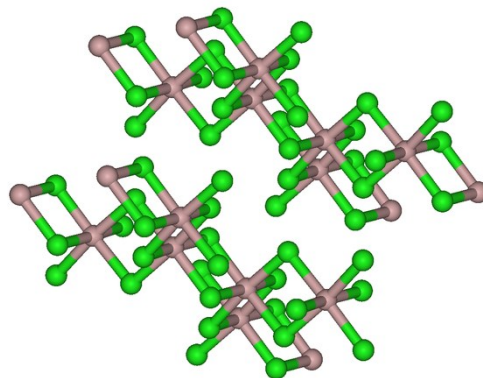
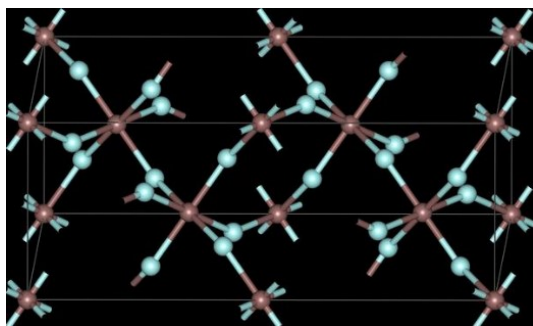


- (a) Se não houver polarização as distâncias entre os iões mantêm-se inalteráveis.
- (b) Havendo polarização pode ocorrer a formação de uma estrutura em camadas.
- (c) Se o efeito de polarização for ainda maior, a estrutura poderá passar para uma estrutura molecular.

Exemplo:

Halogenetos de alumínio

- Metal
- Halogéneo



Dímeros

Estrutura em camadas

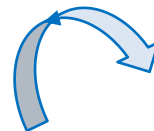
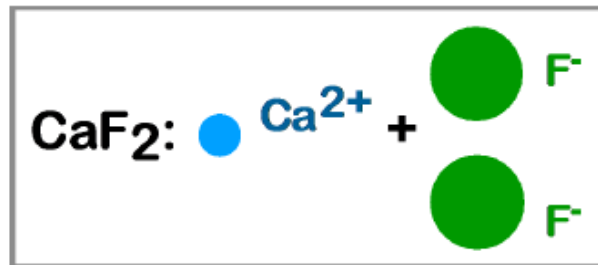


Aumento da polarização

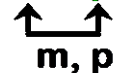
Diminuição da temperatura fusão [$\sim 1300 - 190^\circ\text{C}$]

(e) Princípio electrostático

Cada ião rodeia-se de iões de carga oposta de modo a manter a neutralidade. O balanço de carga define a fórmula química.



A carga total deve ser zero



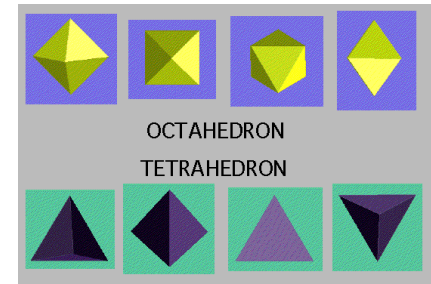
determinados pela neutralidade da carga

(f) Factor estérico

Determina a maneira como os iões de diferentes raios podem empacotar-se de modo a obter estruturas energeticamente estáveis.

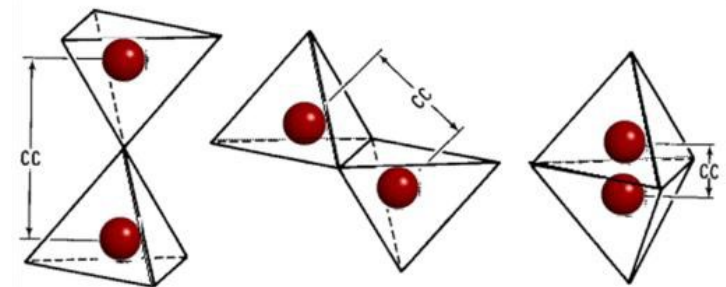
(g) Partilha de poliedros (vértices, arestas, faces)

Os sólidos iónicos podem ser considerados como conjuntos de poliedros ligados.



Em torno de cada catião forma-se um poliedro de coordenação de aniões (e vice-versa) que só é estável se o catião estiver em contacto com todos os seus vizinhos.

Poliedros formados à volta de catiões de elevada carga e baixo NC tendem a partilhar apenas vértices e não outros elementos do poliedro.



Diminui distância catião-catião

8. Estruturas típicas de sólidos iônicos (condições padrão)

Estrutura cristalina	Exemplo
Rock salt - Cloreto de sódio	NaCl, LiCl, KBr, AgCl, MgO, CaO, NiO
Cloreto de cério	CsCl, CaS, CsBr, TiCl, AgZn, CuZn
Blenda	ZnS, CuCl, CdS, InAs, HgS
Wurtzite	ZnS, ZnO, BeO, MnS, AgI *
Arsenieto de níquel	NiAs, NiS, MnAs, CoS
Fluorite	CaF ₂ , CeO ₂ , BaF ₂ , BaCl ₂ , PbO ₂
Anti-fluorite	K ₂ O, K ₂ S, Li ₂ O, Na ₂ O, Na ₂ Se, Na ₂ S
Rutilo	TiO ₂ , MnO ₂ , SnO ₂ , IrO ₂ , MgF ₂ , NiF ₂
Iodeto de Cádmio	CdI ₂ , CaI ₂ , MnBr ₂ , FeBr ₂ , MgI ₂
Cloreto de Cádmio	CdCl ₂ , MgCl ₂ , MnCl ₂ , CdBr ₂ , NiI ₂
Perovskite	CaTiO ₃ , BaTiO ₃ , SrTiO ₃ ,
Espinela	MgAl ₂ O ₄ , FeCr ₂ O ₄ ,

Aniões >> catião (geralmente): empacotamento denso de aniões com os catiões nos lugares intersticiais

Fórmula	Tipo e fração de intertícios ocupados	CFC	HC
AB	Todos O	NaCl	NiAs
	1/2 T (T ⁺ ou T ⁻)	ZnS (blenda)	ZnS (wurtzite)
A₂B AB₂	Todos T	Na ₂ O (anti-fluorite) CaF ₂ (fluorite)	desconhecida
AB₃	1/3 O (camadas alternadas 2/3 cheia/vazia)	YCl ₃	BiI ₃
AB₂	1/2 O (camadas alternadas cheia/vazia)	CdCl ₂	CdI ₂
	1/2 O (arranjo de rede ordenado)	TiO ₂ (anatase)	CaCl ₂ , TiO ₂ (rutilo)
A₃B	Todos O e T	Li ₃ Bi	desconhecida

Structures obtained by filling Octahedral Holes

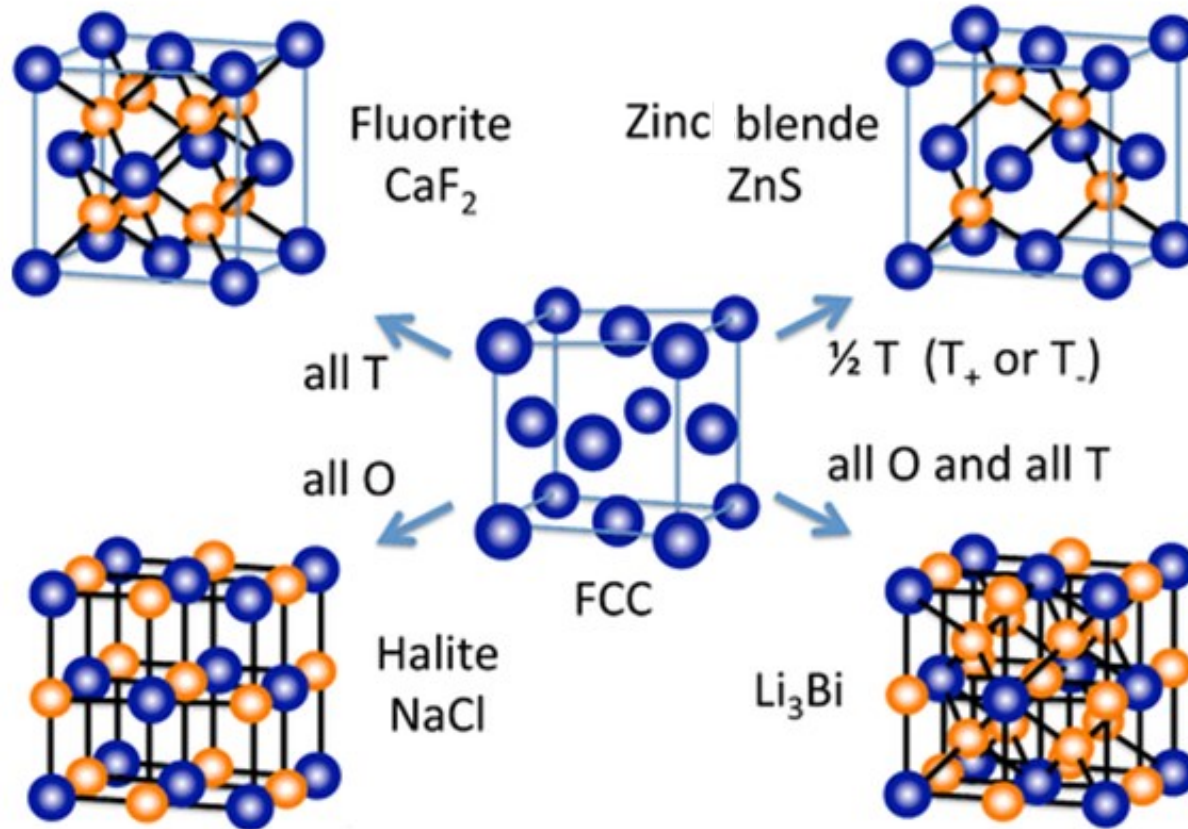
Structure	Fraction Holes Filled	Packing
NaCl	1	ccp
NiAs	1	hcp
CdCl ₂	1/2	ccp
CdI ₂	1/2	hcp
TiO ₂ [†]	1/2	hcp
Al ₂ O ₃	2/3	hcp

Structures obtained by filling Tetrahedral Holes

Structure	Fraction Holes Filled	Packing
Fluorite [‡]	1	ccp
Sphalerite	1/2	ccp
Wurtzite	1/2	hcp

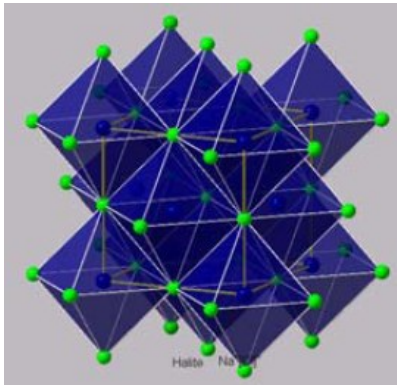
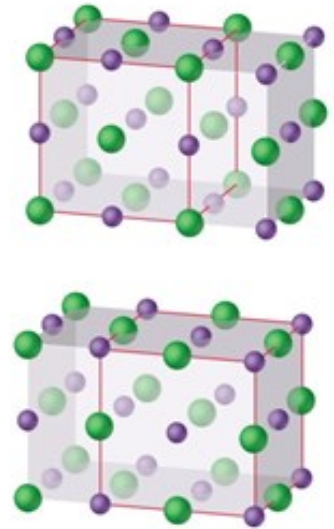
[‡]In fluorite (i.e. CaF₂) the cations are close packed and the anions fill the tetrahedral holes. The opposite is true of the antifluorite structure (Na₂O)

Nas estruturas iônicas com empacotamento denso os interstícios raramente estão ocupados na totalidade por catiões.

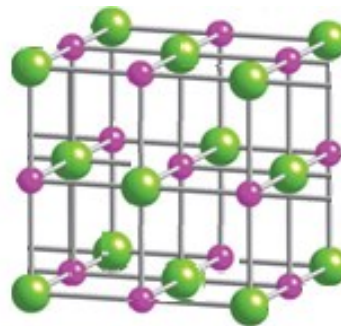


Estrutura rock - salt ou cloreto de sódio

Empacotamento denso de Cl^- (ABC...) com todos os interstícios O ocupados pelos Na^+ ou 2 redes CFC interpenetradas, uma de Na^+ e outra de Cl^-



Octaedros NaCl_6
partilham arestas



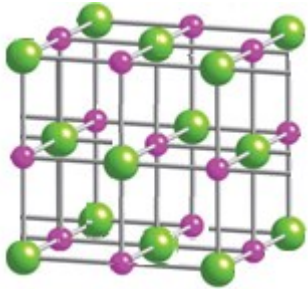
NaCl

NC (catião) = 6

NC (anião) = 6



NC = 6,6



Posição	Na ⁺	Cl ⁻
Centro	1	0
Face	0	6 x ½
Aresta	12 x ¼	0
Vértice	0	8 x ⅛
TOTAL	4 catiões	4 aniões

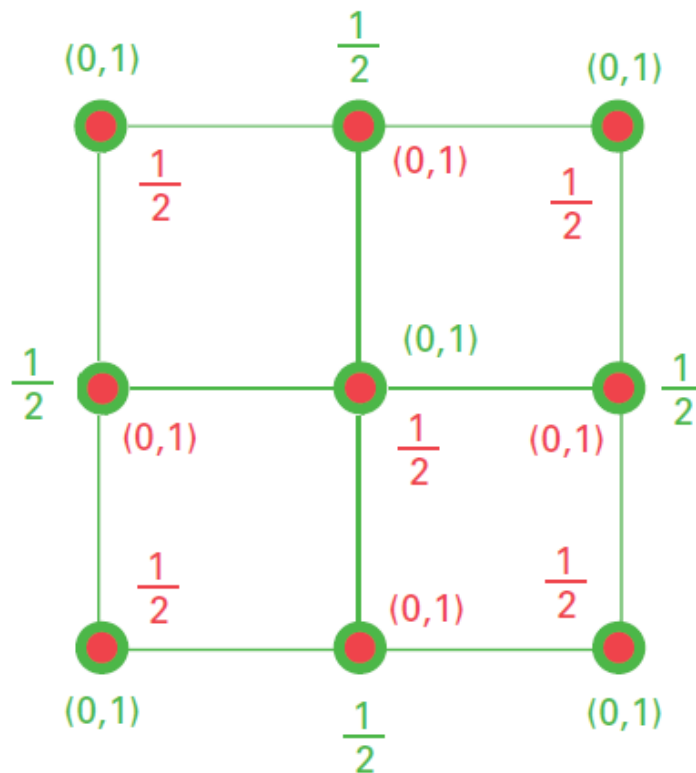
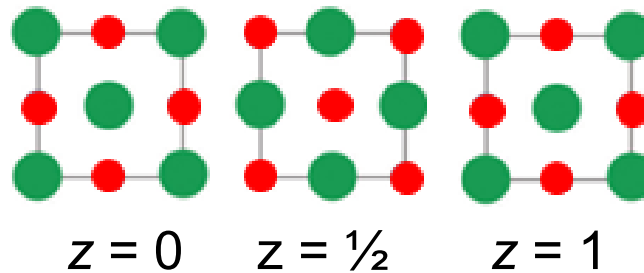
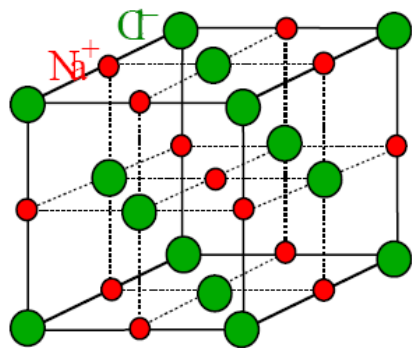


8 iões/célula unitária

4 fórmulas unitárias NaCl na célula unitária
($Z = 4$)

Estequiometria do composto 1:1, NaCl

<https://www.youtube.com/watch?v=v8g3CK5kke0>



Projeção no plano ab

Compostos com estrutura NaCl

	$a(\text{Å})$		$a(\text{Å})$		$a(\text{Å})$		$a(\text{Å})$
MgO	4.213	MgS	5.200	LiF	4.0270	KF	5.347
CaO	4.8105	CaS	5.6948	LiCl	5.1396	KCl	6.2931
SrO	5.160	SrS	6.020	LiBr	5.5013	KBr	6.5966
BaO	5.539	BaS	6.386	LiI	6.00	KI	7.0655
TiO	4.177	α MnS	5.224	LiH	4.083	RbF	5.6516
MnO	4.445	MgSe	5.462	NaF	4.64	RbCl	6.5810
FeO	4.307	CaSe	5.924	NaCl	5.6402	RbBr	6.889
CoO	4.260	SrSe	6.246	NaBr	5.9772	RbI	7.342
NiO	4.1769	BaSe	6.600	NaI	6.473	AgF	4.92
CdO	4.6953	CaTe	6.356	TiN	4.240	AgCl	5.549
TiC	4.3285	LaN	5.30	UN	4.890	AgBr	5.7745

Exemplos:

6. Sabendo que os raios iônicos do Na^+ e Cl^- são 1.02 e 1.81 Å, respetivamente, calcule a densidade do NaCl (massa molar 58.442 g/mol).

R: $d = \frac{m}{V}$ $V = a^3 = [(2 \times 1.02 \times 10^{-8}) + (2 \times 1.81 \times 10^{-8})]^3$
 $V = 1.81 \times 10^{-22} \text{ cm}^3$

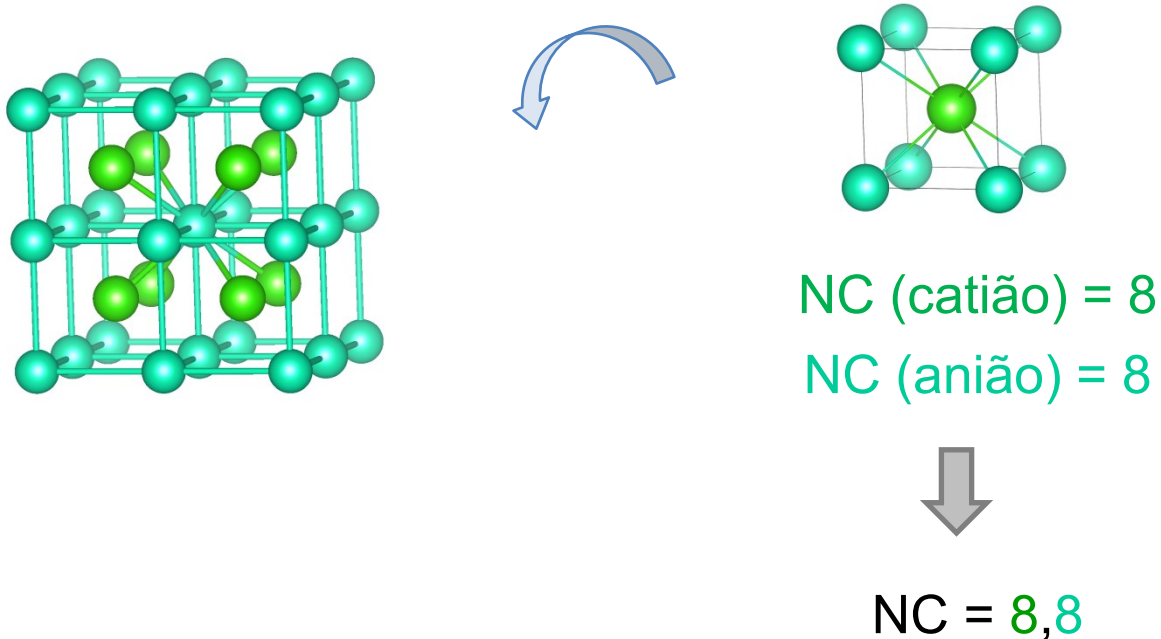
4 moléculas NaCl/ célula unitária

$$m = 4 \times \frac{58.5 \text{ g}}{\text{mole NaCl}} \times \frac{1 \text{ mole NaCl}}{6.022 \times 10^{23} \text{ moléculas}} = 3.88 \times 10^{-22} \text{ g}$$

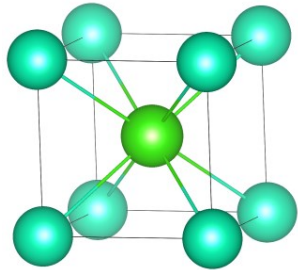
$$d = 2.14 \text{ g/cm}^3$$

Estrutura do cloreto de césio

Empacotamento de arranjos quadrados de aniões com os cátions ocupando os interstícios cúbicos da rede ou vice-versa. Duas redes cúbicas P interpenetradas, uma de Cl^- e outra de Cs^+ , de forma que cada ião está no centro do cubo formado por oito iões de sinal contrário.

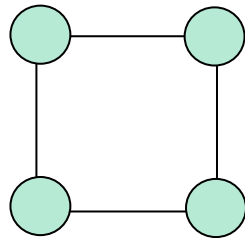


Posições	Cs ⁺	Cl ⁻
Centro	1	0
Vértices	0	8 x 1/8
TOTAL	1 catião	1 anião

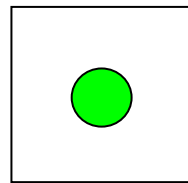


2 iões/célula unitária

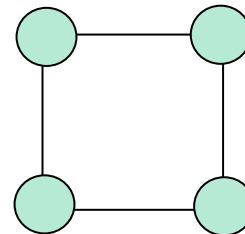
Estequiometria do composto 1:1, CsCl



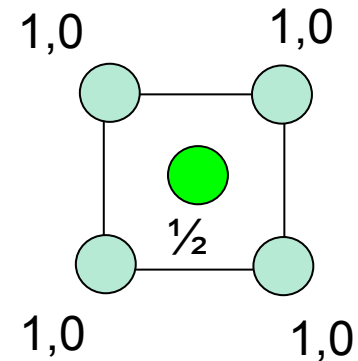
$z = 0$



$z = 1/2$



$z = 1$

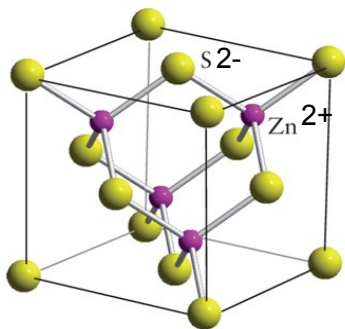


Projeção no plano ab

Compostos com estrutura CsCl

	$a(\text{\AA})$		$a(\text{\AA})$
CsCl	4.123	CuZn	2.945
CsBr	4.286	CuPd	2.988
CsI	4.5667	AuMg	3.259
CsCN	4.25	AuZn	3.19
NH ₄ Cl	3.8756	AgZn	3.156
NH ₄ Br	4.0594	LiAg	3.168
TlCl	3.8340	AlNi	2.881
TlBr	3.97	LiHg	3.287
TlI	4.198	MgSr	3.900

Estrutura da Blenda, ZnS (cúbica)



Empacotamento ABCABC... de aniões com os cátions a ocuparem $\frac{1}{2}$ dos interstícios tetraédricos



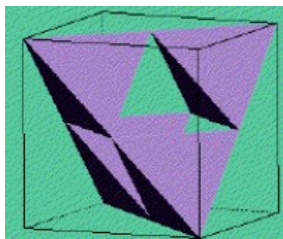
NC (cátion) = 4

NC (anião) = 4



NC = 4,4

Posição	Zn ²⁺	S ²⁻
Interior	4	0
Face	0	6 x $\frac{1}{2}$
Vértice	0	8 x $\frac{1}{8}$
TOTAL	4 cátions	4 aniões

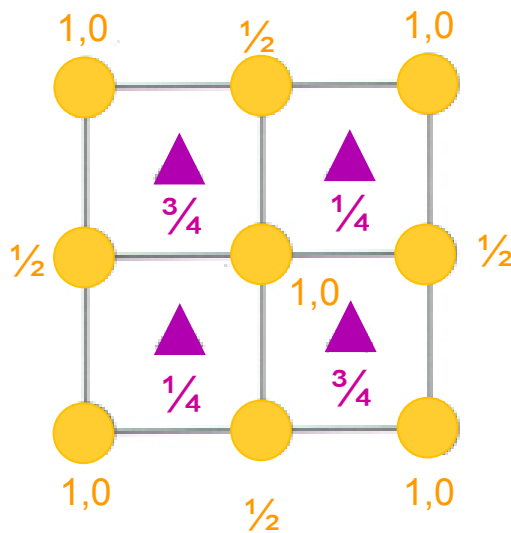
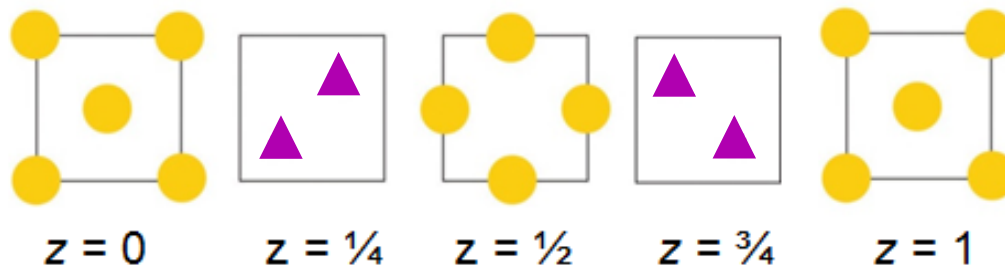
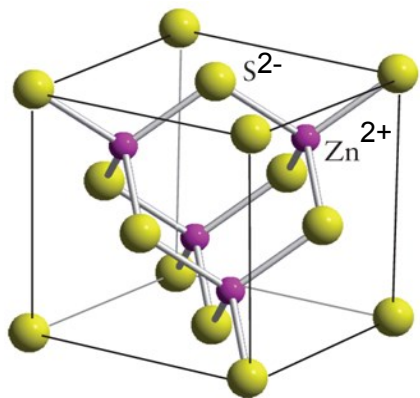


Partilha de vértices



8 iões/célula unitária

Estequiometria para o composto 1:1, ZnS



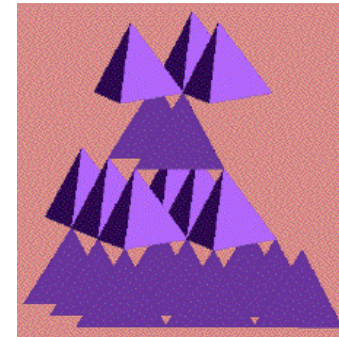
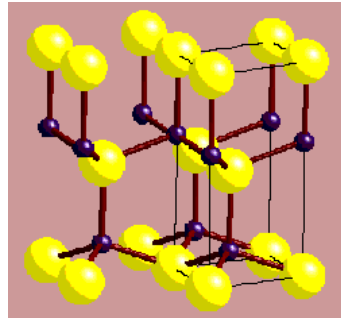
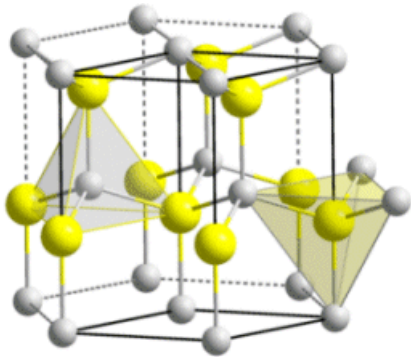
Projeção no plano *ab*

Compostos com estrutura ZnS (blenda)

	$a(\text{Å})$		$a(\text{Å})$		$a(\text{Å})$		$a(\text{Å})$		$a(\text{Å})$
CuF	4.255	BeS	4.8624	β -CdS	5.818	BN	3.616	GaP	5.448
CuCl	5.416	BeSe	5.07	CdSe	6.077	BP	4.538	GaAs	5.6534
γ -CuBr	5.6905	BeTe	5.54	CdTe	6.481	BA _s	4.777	GaSb	6.095
γ -CuI	6.051	β -ZnS	5.4060	HgS	5.8517	AlP	5.451	InP	5.869
γ -AgI	6.495	ZnSe	5.667	HgSe	6.085	AlAs	5.662	InAs	6.058
β -MnS, red	5.600	β -SiC	4.358	HgTe	6.453	AlSb	6.1347	InSb	6.4782

Estrutura da wurtzite ZnS (hexagonal)

Estrutura HC de aniões (ABAB...) com $\frac{1}{2}$ dos interstícios T (T^+ ou T^-) ocupados pelos catiões.



T partilham vértices

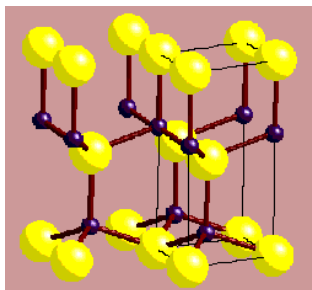


$$NC \text{ (cati\~ao)} = 4$$

$$NC \text{ (ani\~ao)} = 4$$



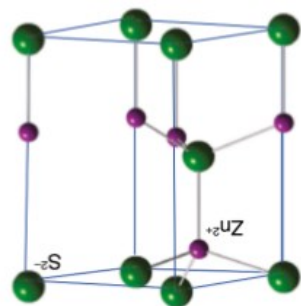
$$NC = 4, 4$$



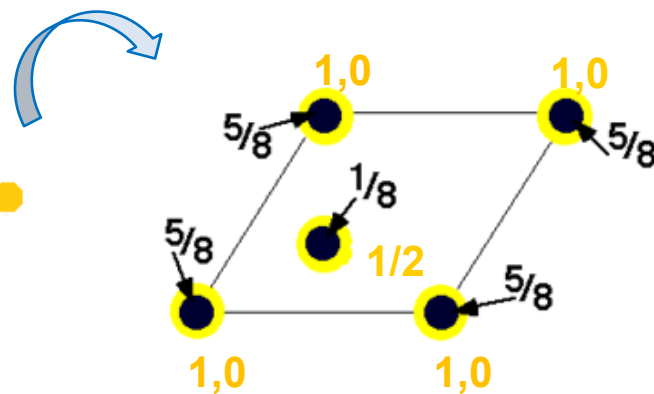
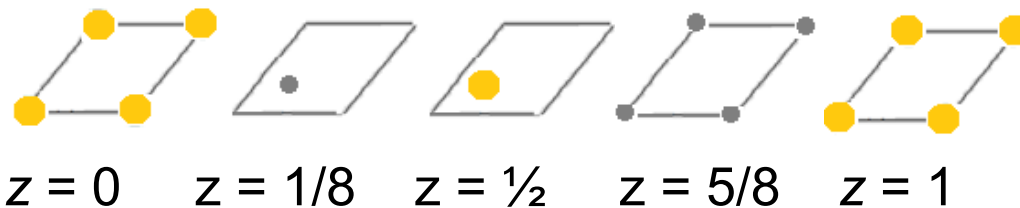
Posições	Zn ²⁺	S ²⁻
Interior	1	1
Arestas	4 x ¼	0
Vértices	0	8 x 1/8
TOTAL	2 catiões	2 aniões



2 ZnS na célula unitária

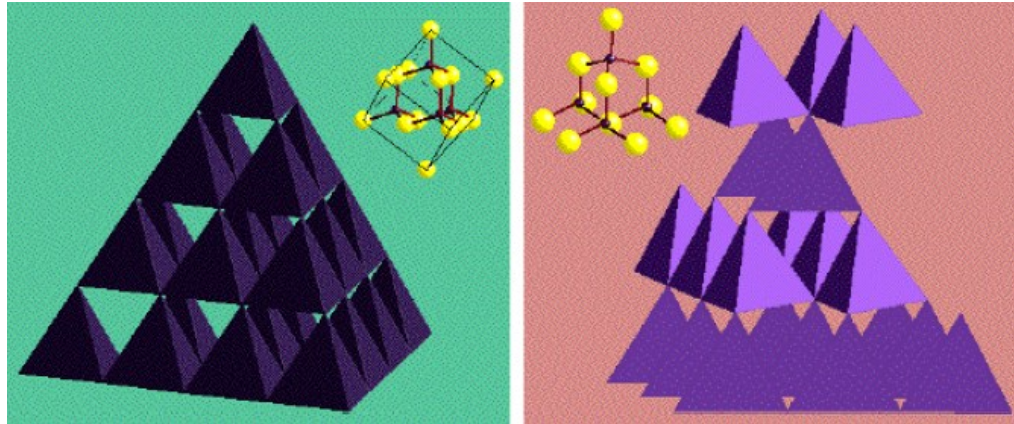


Estequiometria do composto 1:1, ZnS



Projeção no plano *ab*

Comparação da blenda e da wurtzite



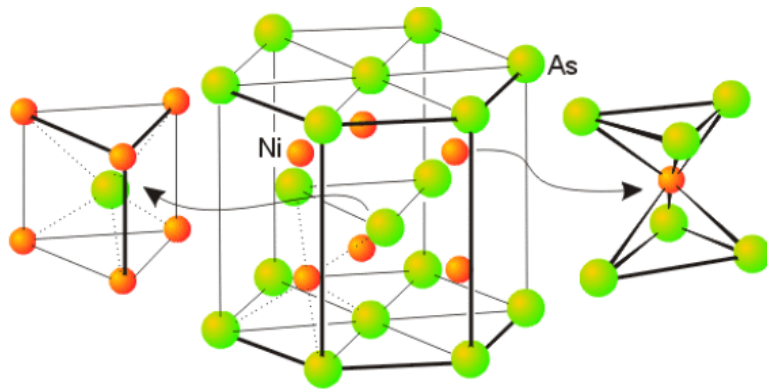
- T partilham vértices.
- Blenda - orientação dos T é idêntica ao longo de todas as camadas.
- Wurtzite - orientação das camadas de T alternadas (rotação de 180° umas relativamente às outras).

Compostos com estrutura ZnS (wurtzite)

	$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	u	c/a		$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	u	c/a
ZnO	3.2495	5.2069	0.345	1.602	AgI	4.580	7.494		1.636
ZnS	3.811	6.234		1.636	AlN	3.111	4.978	0.385	1.600
ZnSe	3.98	6.53		1.641	GaN	3.180	5.166		1.625
ZnTe	4.27	6.99		1.637	InN	3.533	5.693		1.611
BeO	2.698	4.380	0.378	1.623	TaN	3.05	4.94		1.620
CdS	4.1348	6.7490		1.632	NH ₄ F	4.39	7.02	0.365	1.600
CdSe	4.30	7.02		1.633	SiC	3.076	5.048		1.641
MnS	3.976	6.432		1.618	MnSe	4.12	6.72		1.631

Estrutura Arseneto de níquel, NiAs

Estrutura HC expandida de aniões (ABAB...) com todos lugares O ocupados pelos cátions.



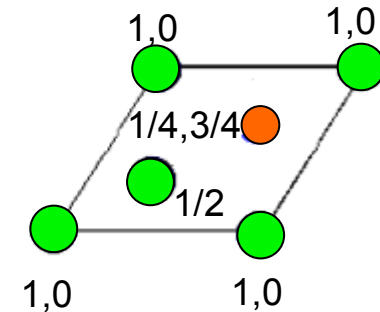
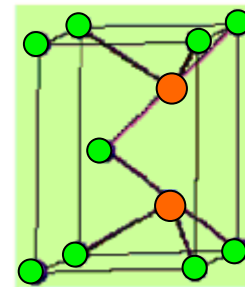
Catão e anião têm o mesmo NC mas exibem ambientes de coordenação diferentes
Ni – Octaédrico
As – Trigonal prismático



NC = 6:6

2 NiAs na célula

Estequiometria do composto 1:1 NiAs



Projeção no plano *ab*

Compostos com estrutura NiAs

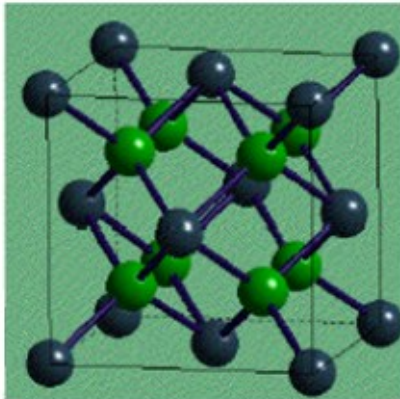
	$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	c/a		$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	c/a
NiS	3.4392	5.3484	1.555	CoS	3.367	5.160	1.533
NiAs	3.602	5.009	1.391	CoSe	3.6294	5.3006	1.460
NiSb	3.94	5.14	1.305	CoTe	3.886	5.360	1.379
NiSe	3.6613	5.3562	1.463	CoSb	3.866	5.188	1.342
NiSn	4.048	5.123	1.266	CrSe	3.684	6.019	1.634
NiTe	3.957	5.354	1.353	CrTe	3.981	6.211	1.560
FeS	3.438	5.880	1.710	CrSb	4.108	5.440	1.324
FeSe	3.637	5.958	1.638	MnTe	4.1429	6.7031	1.618
FeTe	3.800	5.651	1.487	MnAs	3.710	5.691	1.534
FeSb	4.06	5.13	1.264	MnSb	4.120	5.784	1.404
δ' -NbN*	2.968	5.549	1.870	MnBi	4.30	6.12	1.423
PtB*	3.358	4.058	1.208	PtSb	4.130	5.472	1.325
PtSn	4.103	5.428	1.323	PtBi	4.315	5.490	1.272

* Anti-NiAs structure.

Fluorite CaF_2



Empacotamento ABCABC... dos cátions Ca^{2+} com os aniões F^- em todos os interstícios tetraédricos



Posição	Ca^{2+}	F^-
Interior	0	8
Faces	$6 \times \frac{1}{2}$	0
Vértices	$8 \times \frac{1}{8}$	0
TOTAL	4 cátions	8 aniões

$$\text{NC (cátion)} = 8$$

$$\text{NC (anião)} = 4$$



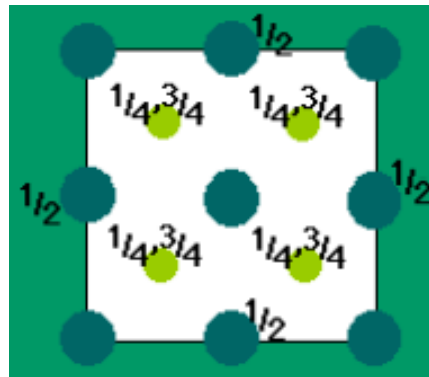
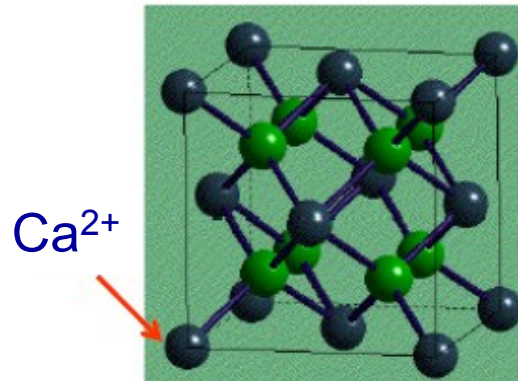
$$\text{NC} = 8,4$$



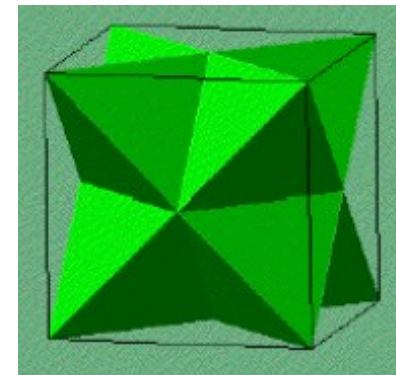
12 iões/ célula unitária

Estequiometria para o composto 1:2, CaF_2

Ca^{2+} rodeado por 8 aniões (CaF_8) F^- rodeado por 4 catiões (FCa_4)

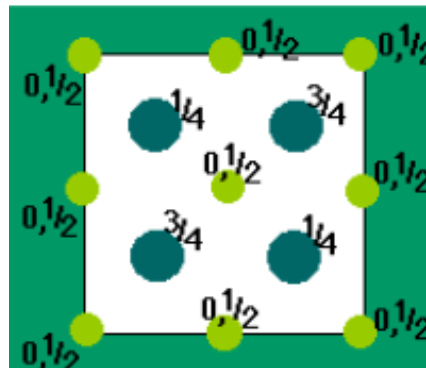
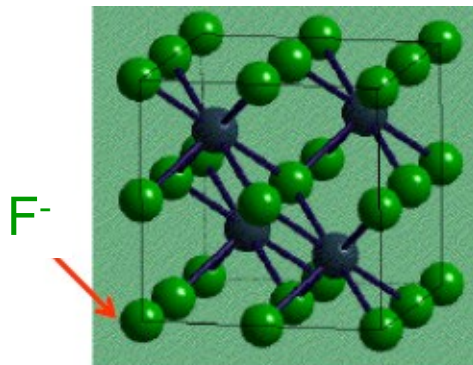


$z = 0, 1$

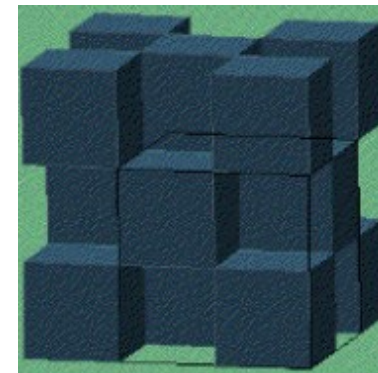


FCa_4 Tetrahedra

8 células cúbicas primitivas de iões F^- com $\frac{1}{2}$ dos interstícios cúbicos ocupados pelos Ca^{2+}



$z = 0, \frac{1}{2}, 1$



CaF_8 Cubes

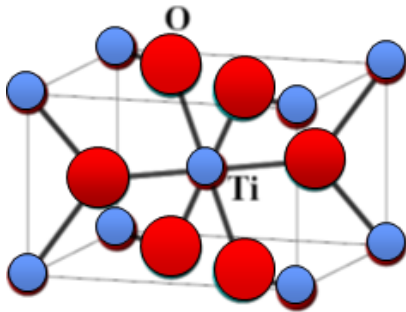
Poliedros partilham arestas

Compostos com estrutura da fluorite e antifluorite

Fluorite structure		$a(\text{\AA})$		Antifluorite structure		$a(\text{\AA})$	
CaF ₂	5.4626	PbO ₂	5.349	Li ₂ O	4.6114	K ₂ O	6.449
SrF ₂	5.800	CeO ₂	5.4110	Li ₂ S	5.710	K ₂ S	7.406
SrCl ₂	6.9767	PrO ₂	5.392	Li ₂ Se	6.002	K ₂ Se	7.692
BaF ₂	6.2001	ThO ₂	5.600	Li ₂ Te	6.517	K ₂ Te	8.168
CdF ₂	5.3895	UO ₂	5.372	Na ₂ O	5.55	Rb ₂ O	6.74
β -PbF ₂	5.940	NpO ₂	5.4334	Na ₂ S	6.539	Rb ₂ S	7.65

Rutilo TiO_2

Arranjo HC distorcido de aniões (ABAB...) com $\frac{1}{2}$ dos lugares octaédricos ocupados pelos catiões.



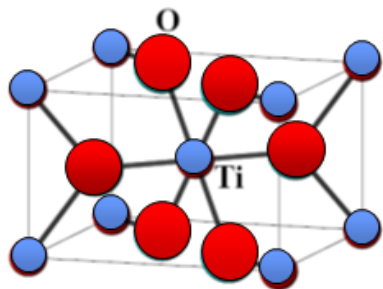
- OTi_3 – trigonal planar
- TiO_6 – octaedro

NC catião = 6

NC anião = 3



NC = 6, 3

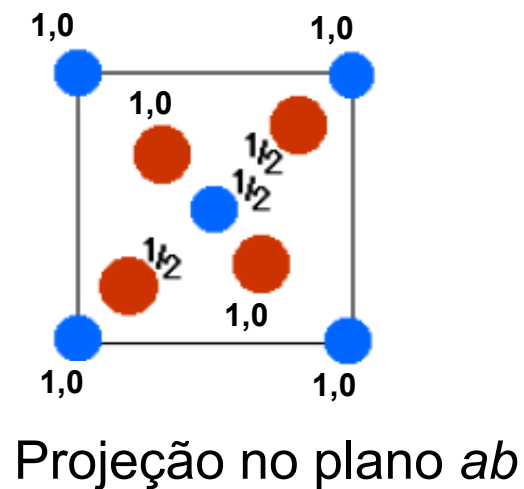
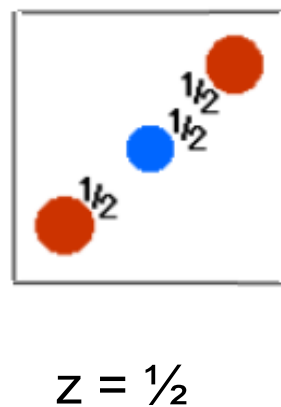
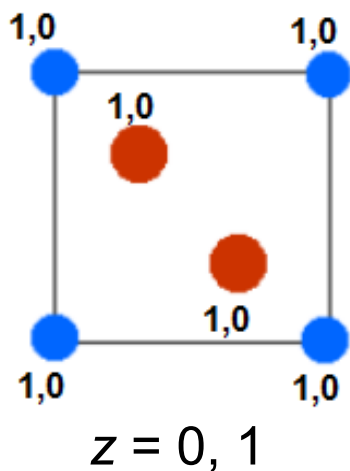


Posições	Ti ⁴⁺	O ²⁻
Interior	1	2
Faces	0	4 x 1/2
Vértices	8 x 1/8	0
TOTAL	2 catiões	4 aniões



2 TiO₂ na célula

Estequiometria do composto 1:2, TiO₂

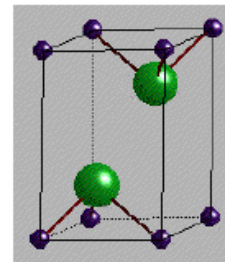
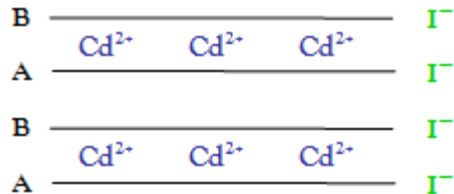
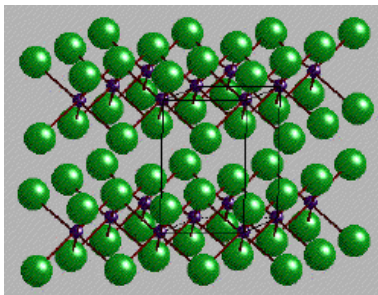


Compostos com estrutura TiO₂ (rutilo)

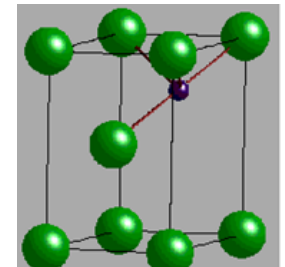
	$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$		$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$
TiO ₂	4.5937	2.9581	CoF ₂	4.6951	3.1796
CrO ₂	4.41	2.91	FeF ₂	4.6966	3.3091
GeO ₂	4.395	2.859	MgF ₂	4.623	3.052
IrO ₂	4.49	3.14	MnF ₂	4.8734	3.3099
β -MnO ₂	4.396	2.871	NiF ₂	4.6506	3.0836
MoO ₂	4.86	2.79	PdF ₂	4.931	3.367
NbO ₂	4.77	2.96	ZnF ₂	4.7034	3.1335
OsO ₂	4.51	3.19	SnO ₂	4.7373	3.1864
PbO ₂	4.946	3.379	TaO ₂	4.709	3.065
RuO ₂	4.51	3.11	WO ₂	4.86	2.77

Iodeto de cádmio CdI_2

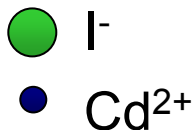
HC de I^- (ABAB...) com $\frac{1}{2}$ dos interstícios O ocupados pelos cátions em camadas alternadas de aniões (estrutura em *sandwich*): os iões Cd^{2+} estão entre 2 camadas de iões I^- , ligadas através de forças de van der Waals.



I^- rodeado por 3 Cd^{2+}
(pirâmide trigonal)



Cd^{2+} rodeado por 6 aniões



NC catião = 6 ; NC anião = 3

Coordenação 6, 3

Estequiometria para o composto 1:2, CdI_2

Compostos com estrutura do CdI₂

	$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$		$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$
CdI ₂	4.24	6.84	VBr ₂	3.768	6.180
CaI ₂	4.48	6.96	TiBr ₂	3.629	6.492
CoI ₂	3.96	6.65	MnBr ₂	3.82	6.19
FeI ₂	4.04	6.75	FeBr ₂	3.74	6.17
MgI ₂	4.14	6.88	CoBr ₂	3.68	6.12
MnI ₂	4.16	6.82	TiCl ₂	3.561	5.875
PbI ₂	4.555	6.977	VCl ₂	3.601	5.835
ThI ₂	4.13	7.02	Mg(OH) ₂	3.147	4.769
TiI ₂	4.110	6.820	Ca(OH) ₂	3.584	4.896
TmI ₂	4.520	6.967	Fe(OH) ₂	3.258	4.605
VI ₂	4.000	6.670	Co(OH) ₂	3.173	4.640
YbI ₂	4.503	6.972	Ni(OH) ₂	3.117	4.595
ZnI ₂ (I)	4.25	6.54	Cd(OH) ₂	3.48	4.67

Exemplo:

7. Sabendo que o comprimento da aresta da célula unitária do CaF_2 é 5.462 \AA determine a sua massa volúmica em g/cm^3 (massa molar 78.074 g/mol).

R: 4 fórmulas unitárias CaF_2 /célula unitária

$$m = 4 \times \frac{78.074 \text{ g}}{\cancel{\text{mole}}} \times \frac{\cancel{1 \text{ mole}}}{6.022 \times 10^{23}} = 5.18 \times 10^{-22} \text{ g}$$

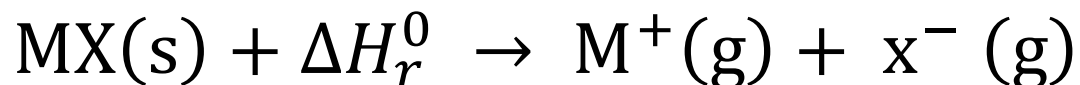
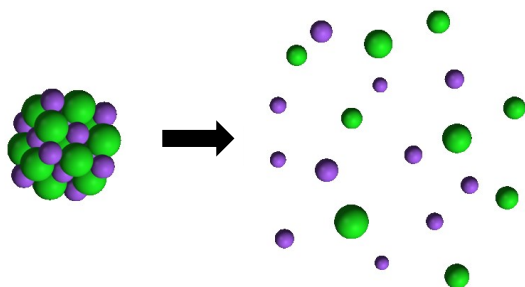
$$d = \frac{m}{V} = \frac{5.18 \times 10^{-22}}{(5.462 \times 10^{-8})^3} \quad d = 3.18 \text{ g/cm}^3$$

Energética das ligações iónicas

Energia reticular (ΔH_r^0)

Avaliar a **estabilidade** de um composto iónico

ΔH_r^0 - Energia necessário para dissociar 1 mole de um composto iónico nos iões no estado gasoso.



Cálculo da energia reticular

1. **Ciclo de Born-Haber:** relaciona energia de rede com as variações de entalpia associadas aos vários passos (EI, AE e outras propriedades atômicas e moleculares).
2. **Equação de Born-Mayer:** tem em conta as energias de interação de cada um dos iões com todos os outros iões da estrutura cristalina. Essas interações dependem do tipo de estrutura.
3. **Equação de Kapustinskii:** quando a estrutura do cristal não é conhecida.

Ciclo de Born-Haber

Baseia-se na lei de Hess: variação de entalpia (ΔH) de uma dada reação é independente do percurso seguido entre o estado inicial e o estado final.

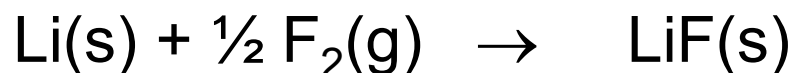
Estado inicial: constituído por 1 mole de cada um dos elementos nas condições de referência (1 atm e 25 °C)

Estado final: constituído por 1 mole de sólido iónico.



Exemplos:

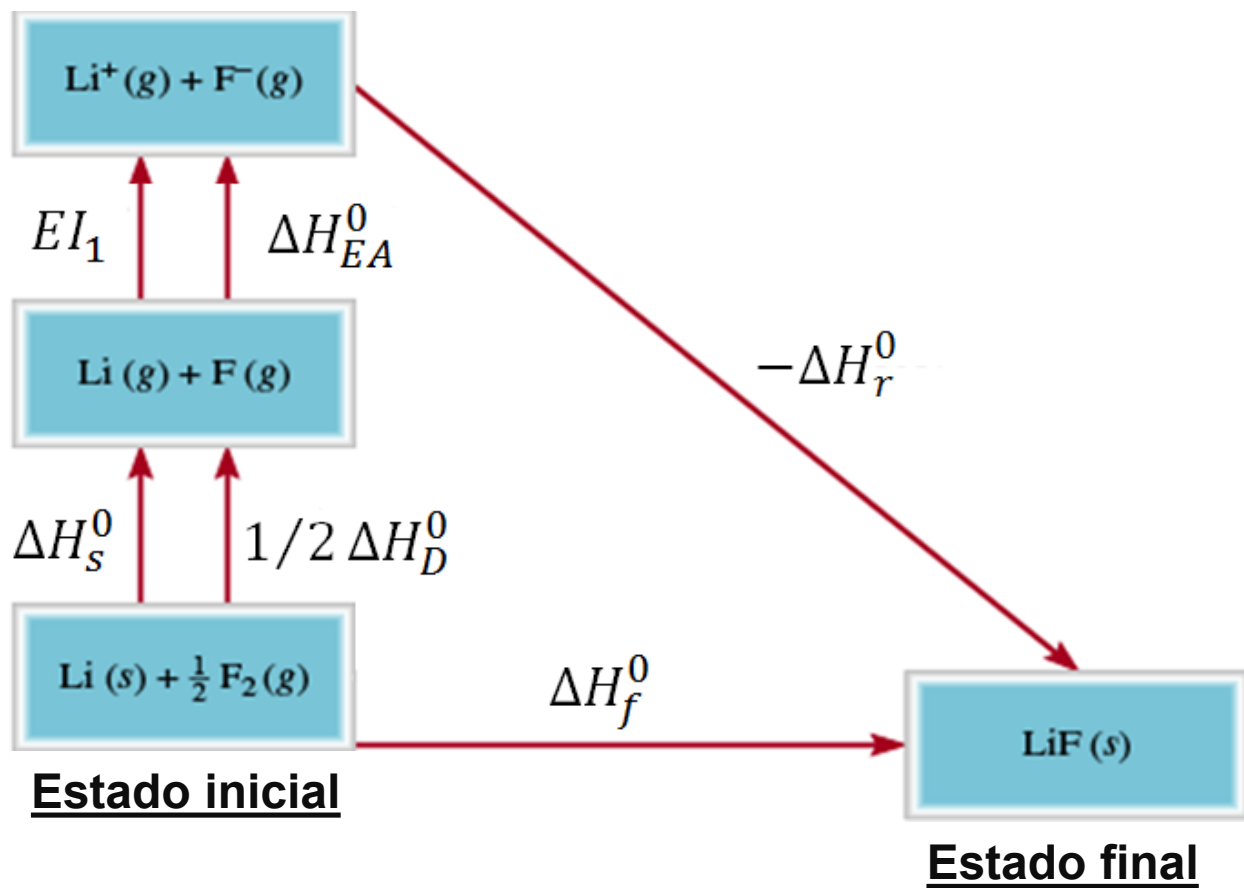
8. Considere a reacção entre o lítio e o flúor



e calcule a energia reticular do fluoreto de lítio a partir dos seguintes dados:

	<u>kJ/mol</u>
• Entalpia de sublimação do Li (ΔH_s^0)	155
• Primeira energia de ionização do Li (EI_1)	520
• Entalpia de dissociação do F_2 (ΔH_D^0)	151
• Electroafinidade do F (ΔH_{EA}^0)	-328
• Entalpia de formação do LiF (ΔH_f^0)	-594

R:



$$\Delta H_f^0(\text{LiF}) = \Delta H_s^0(\text{Li}) + 1/2 \Delta H_D^0(\text{F}_2) + EI_1(\text{Li}) + \Delta H_{EA}^0(\text{F}) + [-\Delta H_r^0(\text{LiF})]$$

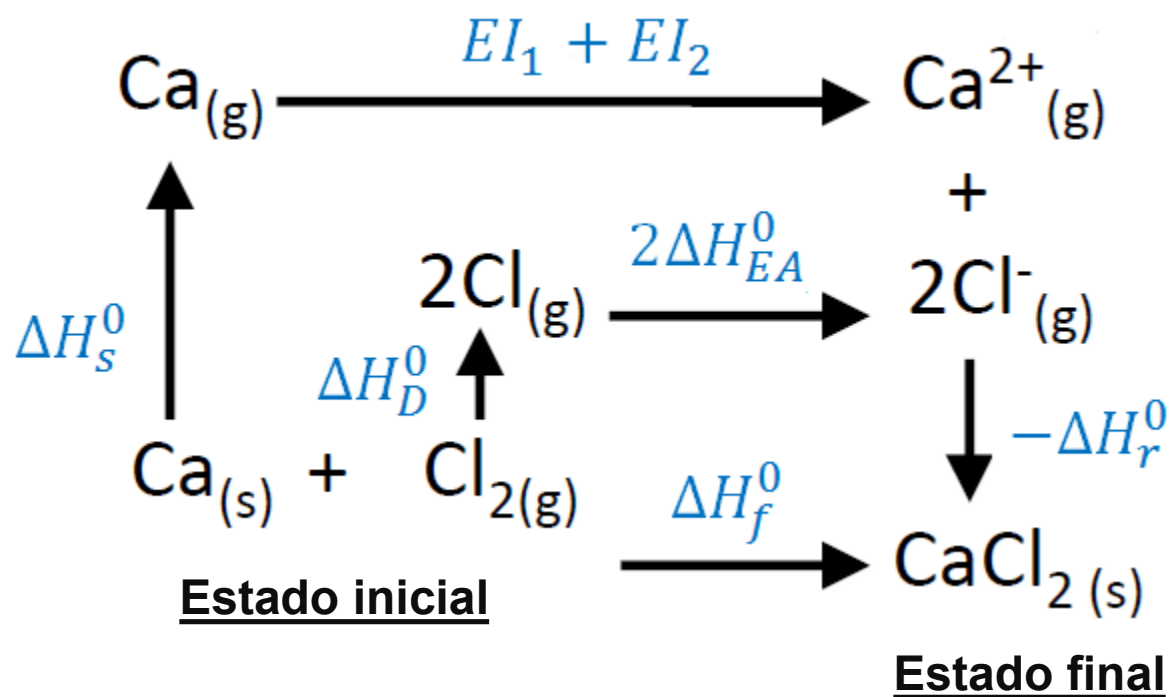
$$-\Delta H_r^0(\text{LiF}) = -1017 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_r^0(\text{LiF}) = 1017 \text{ kJ/mol}$$

9. Utilizando o Ciclo de Born-Haber e os dados a seguir, calcule a energia reticular do cloreto de cálcio:

	<u>kJ/mol</u>
• $\Delta H_S^0(Ca)$	201
• $EI_1(Ca)$	590
• $EI_2(Ca)$	1145
• $\Delta H_D^0(Cl_2)$	242
• $\Delta H_{EA}^0(Cl)$	-349
• $\Delta H_f^0(CaCl_2)$	-796

R:



$$\Delta H_f^0(\text{CaCl}_2) = \Delta H_s^0(\text{Ca}) + \Delta H_D^0(\text{Cl}_2) + EI_1(\text{Ca}) + EI_2(\text{Ca}) + 2\Delta H_{EA}^0(\text{Cl}) + [-\Delta H_r^0(\text{CaCl}_2)]$$

$$-\Delta H_r^0(\text{CaCl}_2) = -2276 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_r^0(\text{CaCl}_2) = 2276 \text{ kJ/mol}$$

Quando a entalpia de rede é conhecida, o ciclo de Born-Haber pode ser usado para calcular o valor de outra quantidade desconhecida.



Previsão da existência de um dado composto iônico (este será termodinamicamente estável se o seu ΔH_f^0 for negativo).



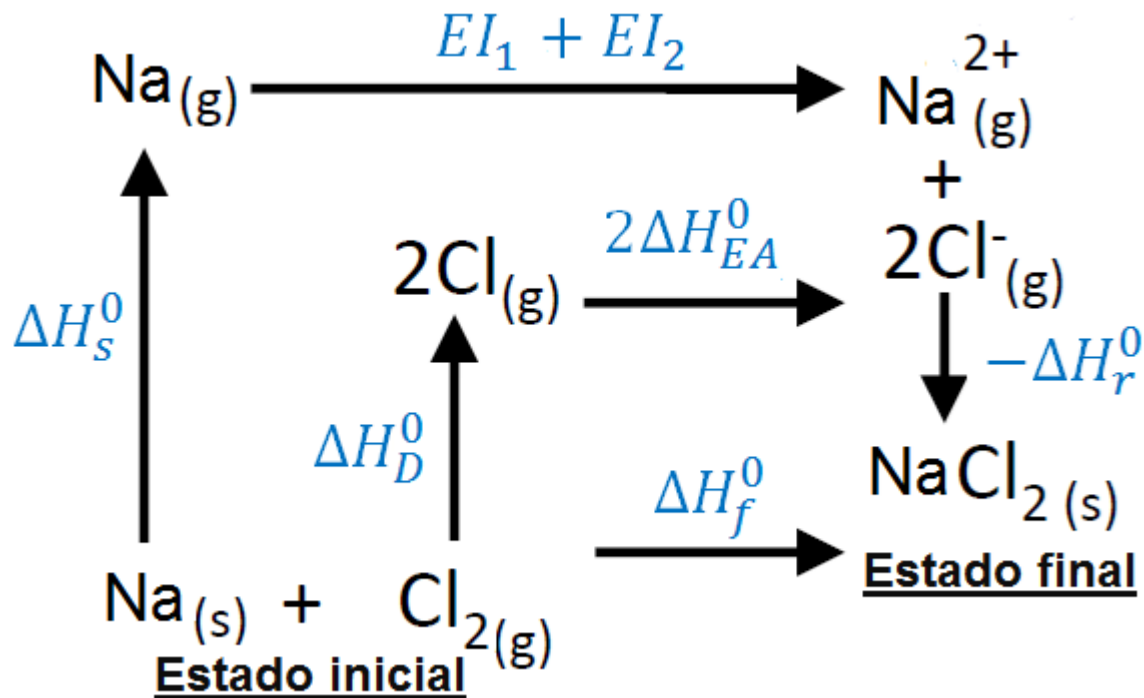
Se a partir de 2 elementos for possível a formação de 2 compostos iônicos, ambos com ΔH_f negativo, formar-se-á preferencialmente aquele apresentar o valor mais negativo.

Exemplos:

10. Existirá o composto iónico NaCl_2 ?

	<u>kJ/mol</u>
• $\Delta H_S^0(\text{Na})$	108
• $EI_1(\text{Na})$	495
• $EI_2(\text{Na})$	4564
• $\Delta H_D^0(\text{Cl}_2)$	242
• $\Delta H_{EA}^0(\text{Cl})$	-349
• $\Delta H_r^0(\text{NaCl}_2)$	2174

R:



$$\Delta H_f^0(\text{NaCl}_2) = \Delta H_s^0(\text{Na}) + \Delta H_D^0(\text{Cl}_2) + EI_1(\text{Na}) + EI_2(\text{Na}) + 2\Delta H_{EA}^0(\text{Cl}) + [-\Delta H_r^0(\text{NaCl}_2)]$$

$$\Delta H_r^0(\text{NaCl}_2) = 2537 \text{ kJ/mol}$$

Como $\Delta H_f^0(\text{NaCl}_2) > 0$ o composto não é estável termodinamicamente

11. Qual dos seguintes compostos iônicos CaF ou CaF₂ deve existir?

	<u>kJ/mol</u>
• $\Delta H_S^0(Ca)$	201
• $El_1(Ca)$	590
• $El_2(Ca)$	1145
• $\Delta H_D^0(F_2)$	151
• $\Delta H_{EA}^0(F)$	-328
• $\Delta H_r^0(CaF)$ estimada	779
• $\Delta H_r^0(CaF_2)$ estimada	2617

R:

$$\Delta H_f^0(\text{CaF}_2) = -1185 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^0(\text{CaF}) = -241 \text{ kJ/mol}$$

Como $\Delta H_f^0(\text{CaF}_2) < 0$ e $\Delta H_f^0(\text{CaF}) > 0$, o composto que se forma é CaF_2

$$\Delta H_r^0 \propto \frac{|Z_A Z_B|}{d}$$

A energia reticular aumenta à medida que:

- Z aumenta
- d diminui

Consequências:

- Temperaturas de fusão
- Temperaturas de ebulição
-

Maior ΔH_r^0 , composto iónico mais estável, maior $T_{\text{fusão}}$

(a) Influência da carga do anião na temperatura de fusão

Composto	Energia reticular (kJ/mol)	$T_{\text{fusão}}$ (°C)
MgCl ₂	2527	714
MgO	3890	2800

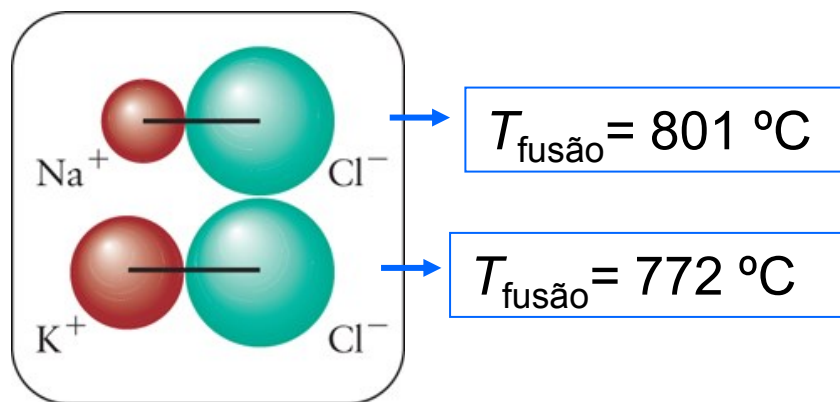
Compostos formados por íons multicarregados têm E mais elevadas.

(b) Influência do raio iônico na temperatura de fusão

Composto	Energia reticular (kJ/mol)	$T_{\text{fusão}} (^{\circ}\text{C})$
LiF	1017	845
LiCl	828	610
LiBr	787	550
LiI	732	450



$r_{\text{anião}}$ aumenta



$r_{\text{catião}}$ aumenta

Exemplos:

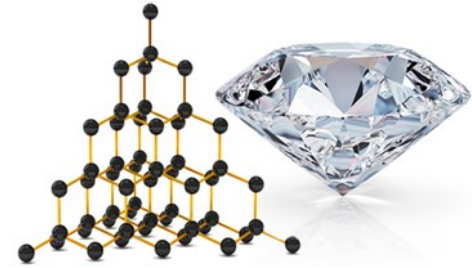
12. Explique por que razão a energia reticular do Na_2O (2570 kJ/mol) é maior do que a do NaF (929 kJ/mol).

R: $\Delta H_r^0(\text{Na}_2\text{O}) > \Delta H_r^0(\text{NaF})$ porque a maior carga de O^{2-} relativamente a F^- conduz a maiores forças atrativas coulombianas (*Efeito da carga do ião*).

13. Explique por que a energia de rede do KCl (699 kJ/mol) é maior do que a do KI (632 kJ/mol).

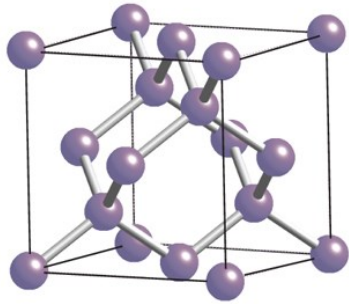
R: As cargas dos iões são as mesmas em ambos os compostos, mas Cl^- é mais pequeno que I^- , tornando as forças atrativas coulombianas superiores para o KCl (*Efeito do tamanho do ião*).

Cristais Covalentes

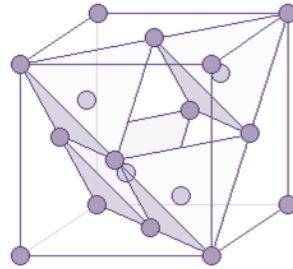


- Nós de rede ocupados por átomos
- Mantêm-se unidos por ligações covalentes formando uma estrutura tridimensional
- Duros, pontos de fusão elevados
- Maus condutores de calor e electricidade
- Insolúveis em água e insolúveis em CCl_4

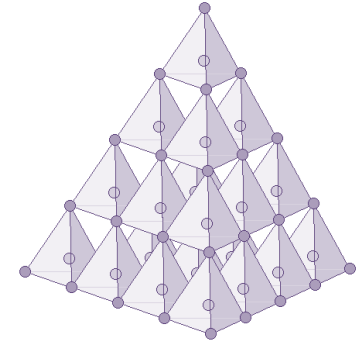
Diamante



8 átomos



T partilham vértices



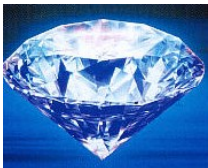
Átomos de C (sp^3) ligados covalentemente



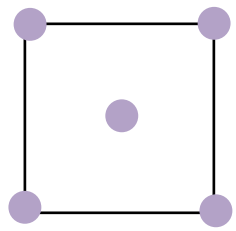
Rede muito rígida



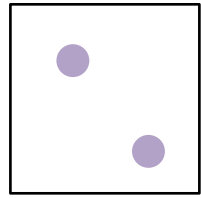
Alta dureza e alto ponto de fusão ($3550\text{ }^\circ\text{C}$)



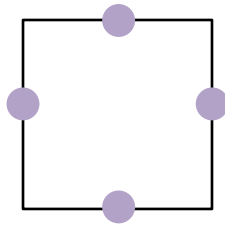
Cortar, tornear e furar alumina, quartzo e cerâmicas. Pó de diamante é usado para polir aços e ligas.



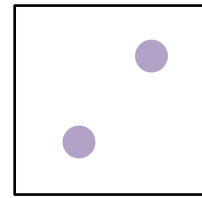
$z = 0$



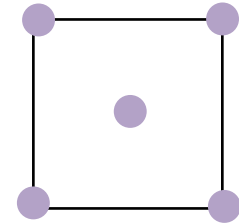
$z = 1/4$



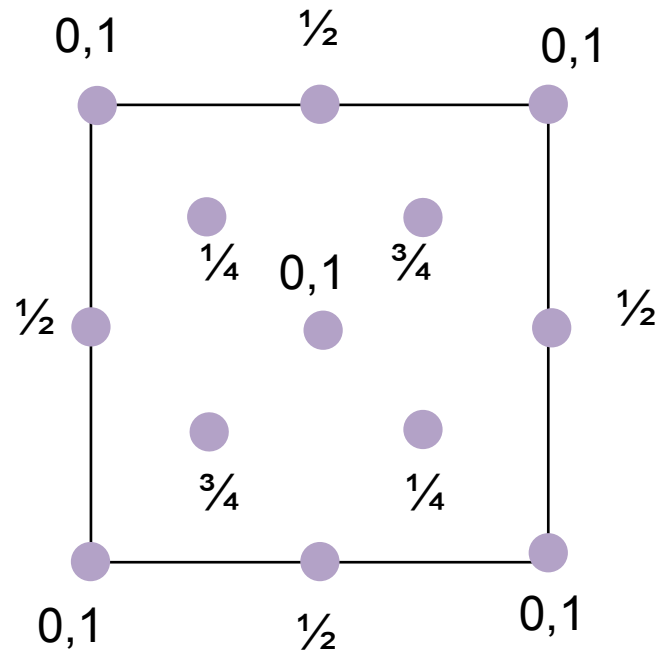
$z = 1/2$



$z = 3/4$



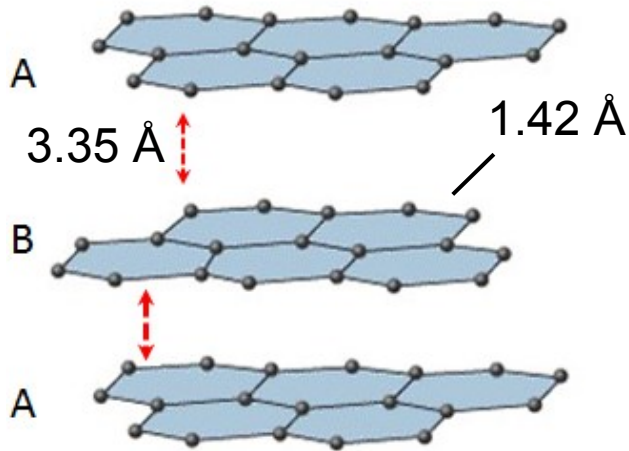
$z = 1$



Projeção plano *ab*

Grafite

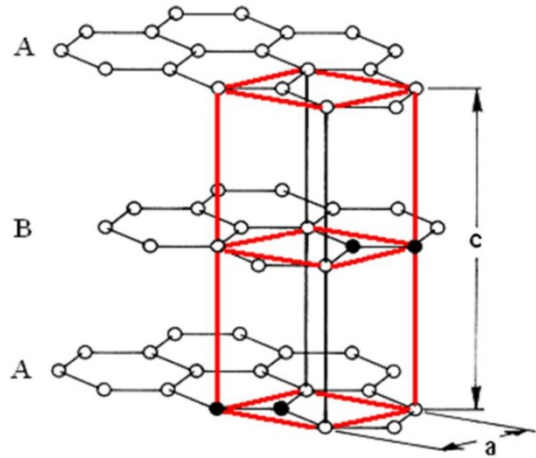
Átomos C (sp^2) ligados covalentemente, formando camadas de anéis hexagonais unidas por forças de van der Waals (\longleftrightarrow).



Macio: camadas deslizam umas sobre as outras e a grafite é usada como lubrificante, lápis, etc.



A orbital $2p$ não hibridada é usada numa ligação π . Em cada camada hexagonal os e^- movem-se livremente: bom condutor da electricidade.

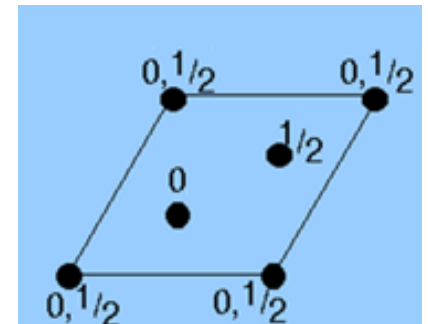
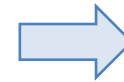
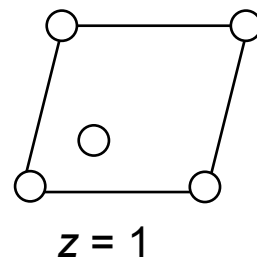
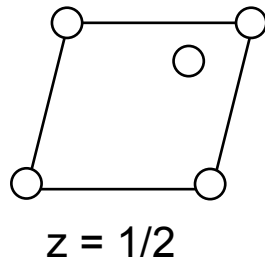
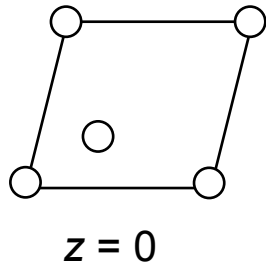


$$4 \times \frac{1}{8} + 1 \times \frac{1}{2} = 1C$$

$$4 \times \frac{1}{4} + 1 = 2C$$

$$4 \times \frac{1}{8} + 1 \times \frac{1}{2} = 1C$$

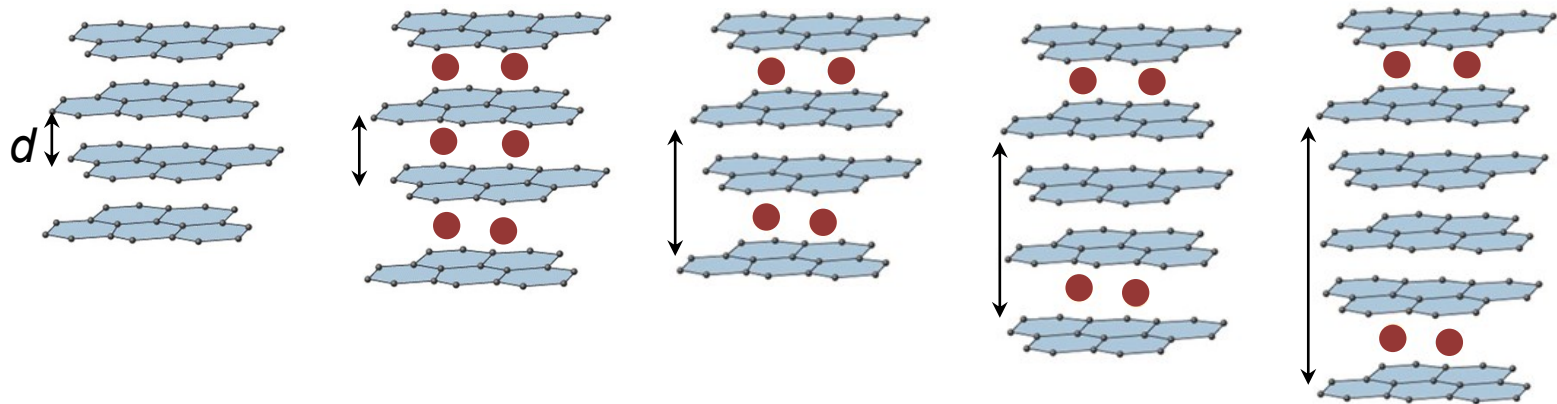
4 átomos de C



Projeção no plano ab

Grafite - intercalação de substâncias aceitadoras (ex. halogénios) e doadoras de elétrons (ex. metais alcalinos) entre as camadas de grafeno.

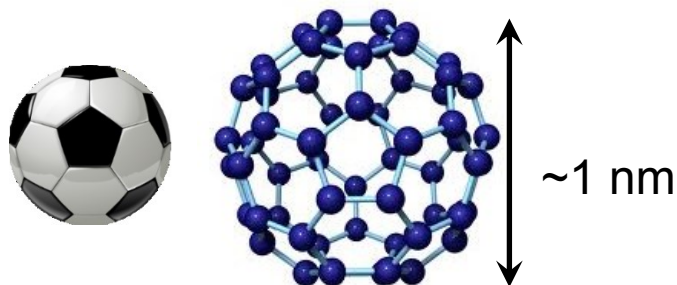
Exemplo: Fases C_nK



Fase	grafite	C_8K	$C_{24}K$	$C_{36}K$	$C_{48}K$
Cor	preto	bronze	azul/cinzeno	azul	preto

Cada átomo do M doa um e^- à grafite, que fica deslocalizado. Aumento significativo na condutividade ao longo da direção c .

Fulerenos ou buckyballs



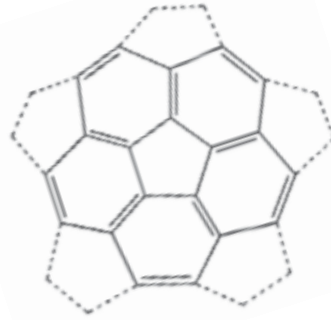
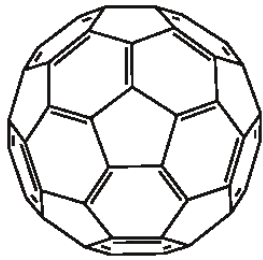
C₆₀ (1985) - estrutura com 60 átomos de C, constituída por 32 faces, 20 hexágonos e 12 pentágonos



Nobel Química 1996

(Robert Curl, Richard Smalley, Harold Kroto)

- Os hexágonos mantêm a planaridade (como na grafite) e o pentágono inicia um ângulo de curvatura, sendo necessários 12 pentágonos para fechar a superfície sobre si mesma, formando uma bola. Estrutura molecular - bola de futebol (futeboleno).

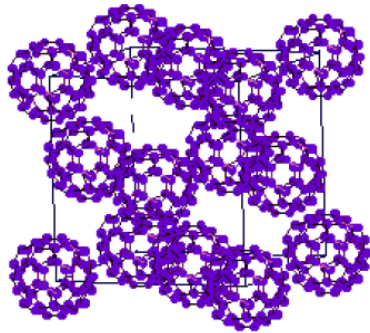


Porção planificada da molécula C_{60} com indicação das ligações simples e das ligações duplas

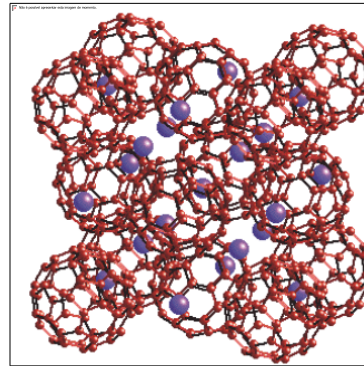
- Alta simetria com 2 valores para o comprimento da ligação carbono-carbono: 1.391 Å para as ligações C=C que unem dois hexágonos (cada uma das ligações duplas é partilhada por dois hexágonos, logo em média, 1.5 ligações duplas por hexágono - $20 \times 1.5 = 30$ ligações duplas) e 1.455 Å para as ligações C-C unindo um hexágono e um pentágono ($12 \times 5 = 60$ ligações simples).
- C_{60} tem 60 ligações simples e 30 ligações duplas.

Funcionalização de fulerenos

Estado sólido - moléculas C_{60} organizam-se numa CFC (forças de van der Waals - cristais moleculares). Material pouco denso e com baixa condutividade eléctrica.



C_{60}



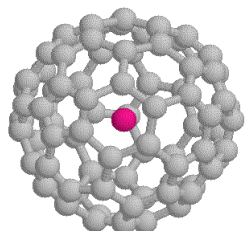
K_3C_{60}

Clusters C_{60} com os iões K^+ ocupando todos os lugares octaédrico e tetraédricos.

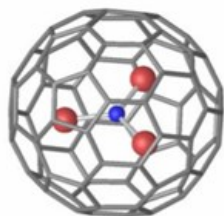
- Grande área superficial \Rightarrow catálise
- Supercondutividade - K_3C_{60} (19 K),
 - $RbCs_2C_{60}$ (33 K)
 - Tl_2RbC_{60} (45 K)

Oca \Rightarrow inclusão partículas:

- Metalofulerenos (ex. encapsulamento de metais)

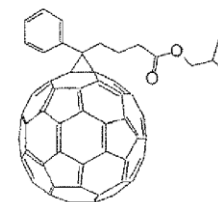
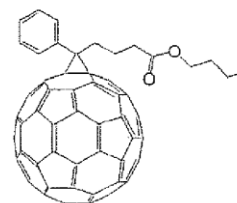
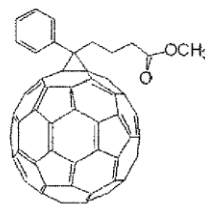


La@C₈₂



A₃N@C₈₀

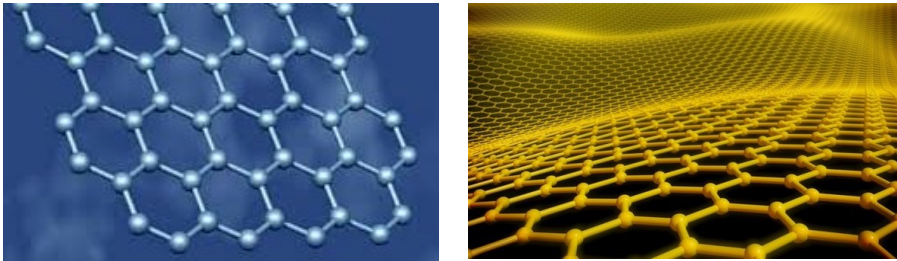
- Ancorar moléculas



Aplicações biomédicas: atividade antiviral, farmacologia, antimicrobiana, contrastes para diagnóstico por imagem e transporte de drogas de efeito radioterapêutico, ...

Grafeno

Átomos de C (sp^2) num arranjo hexagonal
(padrão favo de mel)



Material bidimensional

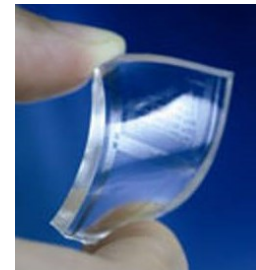
Muito fino – espessura de um átomo

Transparente – ~98%

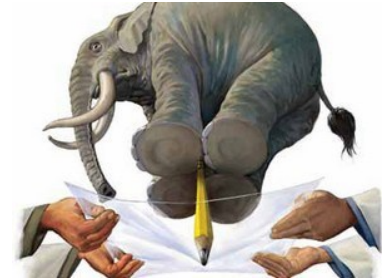
Flexível – aumenta até 20% do seu tamanho original



Andre Geim e
Konstantin Novoselov
Nobel Física 2010



Muito resistente – para furar uma monofolha de grafeno seria necessário equilibrar um elefante num lápis



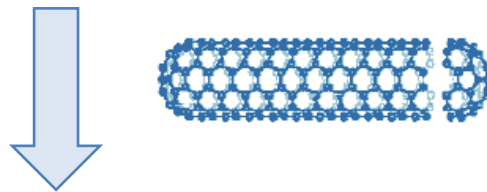
Muito forte – cerca 100x mais forte que o aço. 1 m² de grafeno (só com um átomo de espessura) é capaz de suportar cerca de 4 kg

Bom condutor de calor – 10x mais que a Ag

Bom condutor elétrico – melhor que o Cu

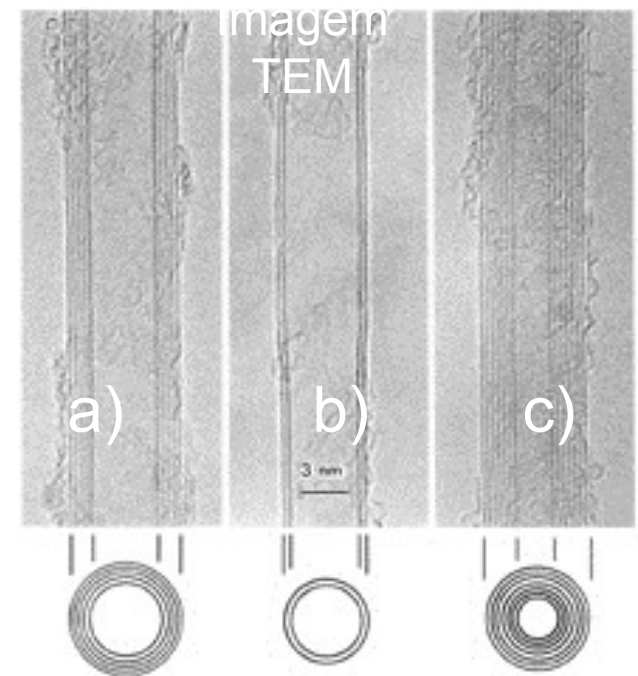
Nanotubos de C (NTC)

Descobertos como um produto secundário na formação de fulerenos. Folha de grafite enrolada na forma de um cilindro (diâmetro de 1 ~ 20 nm e comprimento da ordem dos μm) com as extremidades truncadas por uma espécie de “abóboda” de grafite.



Parede simples e de parede múltipla
(single wall – SWNTs, e multiwall
nanotubes - MWNTs)

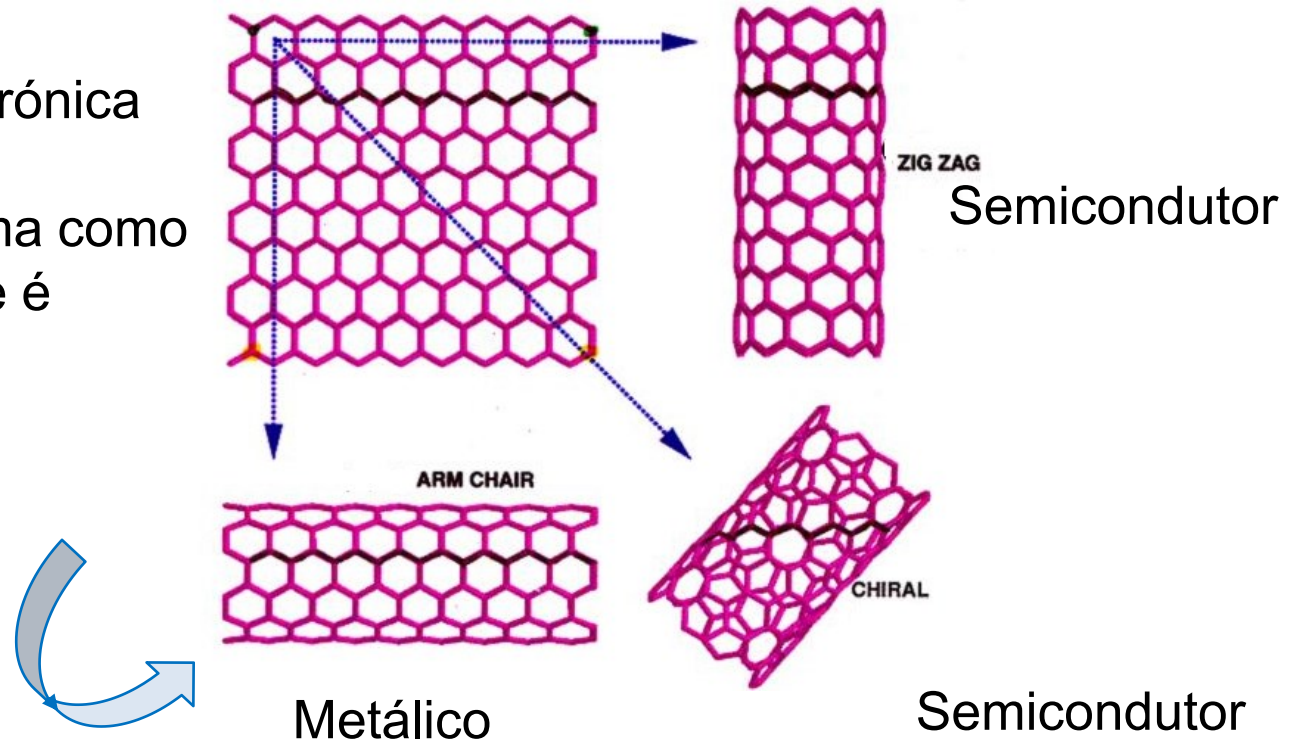
Sumio Iijima,
1991



- a) 5 camadas de grafite
- b) 2 camadas de grafite
- c) 7 camadas de grafite.

Os NTC de parede simples apresentam 3 geometrias básicas: armchair, zigzag e chiral:

A estrutura electrónica de um nanotubo depende da forma como a folha de grafite é enrolada



Elevada flexibilidade

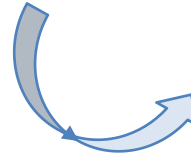


Imagem
TEM

Excelentes propriedades mecânicas

	Propriedade	Nanotubo	Prata
Transporte elétrico	Resistividade $\Omega.cm$	1.00E-04	1.63E-6
Transporte térmico	Condutividade térmica W/(m.K)	~2000	429
Comportamento elástico	Módulo de Young (SWNTs) GPa	~ 1000	83
	Módulo de Young (MWNTs) GPa	~1280	
	Resistência à tração GPa	~30	0.33

- Módulo de elasticidade é 5x superior ao do aço.
- Tensão de rotura 50x superior ao do aço
- Densidade baixa relativamente à maioria dos metais

Cientistas japoneses borrifaram uma folha com água + nanotubos de carbono ⇒ a lagarta, depois de comer um pouco da tal folha, fez fios de seda mais forte que o aço.



Têxteis



Roupa à prova de bala

Aplicações grafeno e nanotubos

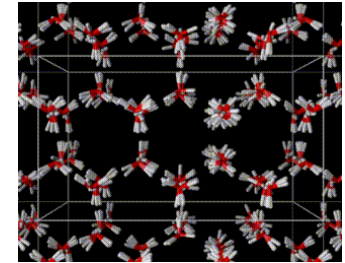
- **Propriedades electrónicas** fascinantes (metálicos ou semicondutores, dependendo estrutura).
- **Propriedades mecânicas e térmicas:** elevada resistência à rotura, alta elasticidade e densidades muito baixas.



Nanotecnologia, electrónica, ótica e ciência dos materiais:

Eléctrodos para baterias, écrans planos, sensores, pontas de microscópios de força atómica, dispositivos de electrónica (possíveis sucessores do silício na nova era da nanoelectrónica), indústria aeronáutica e espacial....

Cristais Moleculares

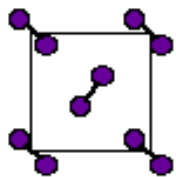
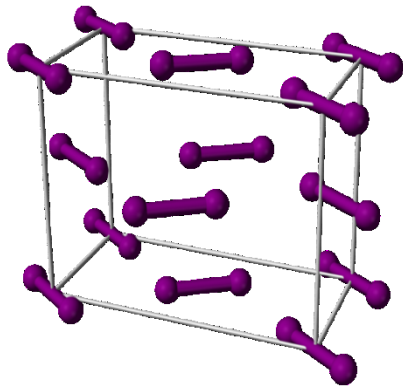


- Nós de rede ocupados por moléculas
- Mantêm-se unidos por forças intermoleculares
- Moles e baixos pontos de fusão
- Maus condutores de calor e eletricidade
- Insolúveis em água e geralmente solúveis em CCl_4

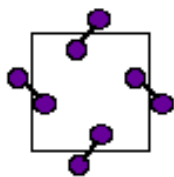
Cristais com forças de van der Waals

Iodo cristalino

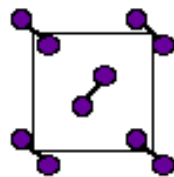
Formado por moléculas de I_2 ligadas entre si por forças de van der Waals (forças de London). I_2 é um sólido muito frágil.



$z = 0$



$z = 1/2$



$z = 1$

Ligações intermoleculares fracas



Baixas $T_{\text{fusão}}$ e $T_{\text{ebulição}}$



Sublimação



Cristais com ligações de hidrogénio

Gelo

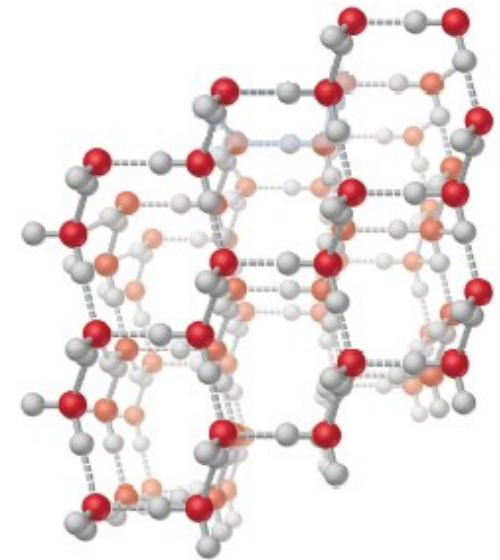
Nós da rede ocupados por moléculas de H₂O unidas por LH

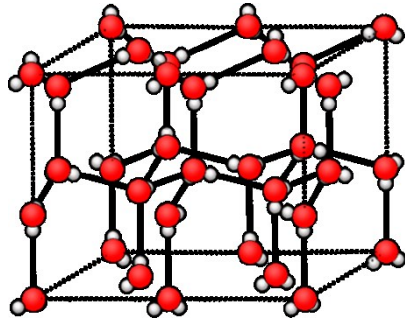


Cristais desagregam-se facilmente



Baixas $T_{\text{fusão}}$ e $T_{\text{ebulição}}$

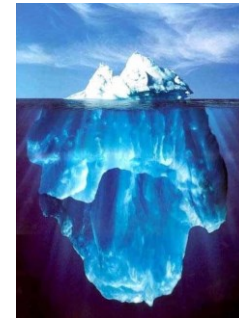
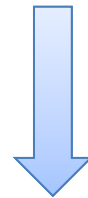




LH - responsáveis pela rede tridimensional do gelo (estrutura hexagonal)



Estrutura tridimensional do gelo impede as moléculas de se aproximarem demasiado umas das outras.



Gelo menos denso do que a água