

Sólidos iônicos

Sólidos iônicos $\Rightarrow$ são construídos pela atração mútua de cátions e ânions.

- Sólidos reticulares $\Rightarrow$ consistem de átomos ligados aos seus vizinhos covalentemente através da extensão do sólido.
- Sólidos moleculares $\Rightarrow$ são conjuntos de moléculas discretas mantidas por forças intermoleculares.

Sólidos iônicos

Sólidos iônicos $\Rightarrow$ são construídos pela atração mútua de cátions e ânions.

$\Rightarrow$ maioria dos minerais

$\Rightarrow$ Íons (esféricos) mantidos unidos por forças eletrostáticas de atração.

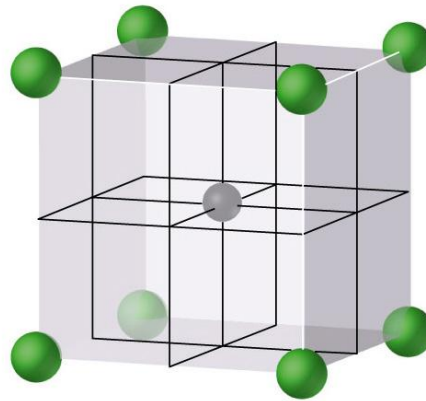
- Classificações de sólidos iônicos – pela razão radial

$\Rightarrow$ razão radial = raio do íon menor dividido pelo raio do íon maior

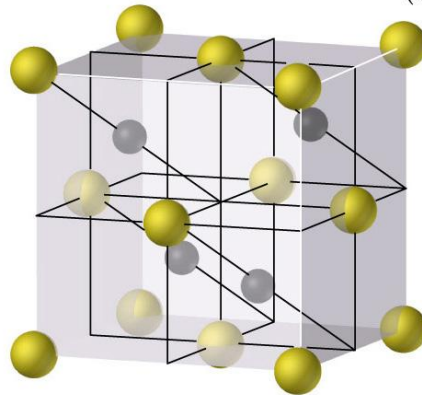
- A estrutura de sal de rocha - esteja entre 0,4 e 0,7
- A estrutura do CsCl - maior que 0,7
- Estrutura da blenda de zinco – Menor que 0,4

Ligações nos sólidos

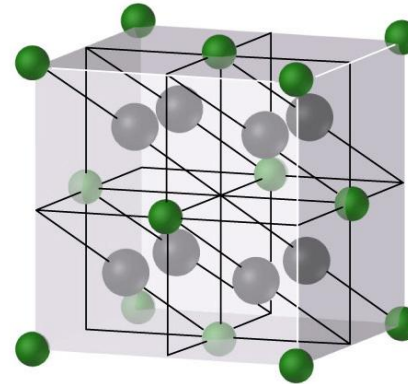
Sólidos iônicos



(a) CsCl



(b) ZnS



(c) CaF₂

Sólidos iônicos

Estrutura do Sal de Rocha

- Para o NaCl $\Rightarrow$ razão radial = $\frac{102\text{pm}}{181\text{pm}} = 0,564$
- As estruturas iônicas modelo de esferas $\Rightarrow$ são moldadas por esferas de raios diferentes e de cargas opostas.
 - cargas positivas, raios 102pm empilhadas – Na^+
 - cargas negativas, raios 181pm em pilhadas – Cl^-

Deve ser um cristal neutro $\Rightarrow$ cada cela unitária deve refletir a estequiometria do composto e também ser neutra.

Sólidos iônicos

Estrutura do Sal de Rocha

Em muitos casos $\Rightarrow$ os ânions podem ser vistos como um arranjo de estrutura compacta e, nos espaços octaédricos estariam os cátions. Espaços octaédricos podem acomodar cátions um pouco maiores e nos espaços tetraédricos apenas cátions pequenos.

Exemplo: sal de rocha – forma mineral do cloreto de sódio

$\text{Cl}^- \Rightarrow$ nos vértices e nas faces de um cubo

$\Rightarrow$ Estrutura CFC $\Rightarrow$ fig. 5.41

Sólidos iônicos

Estrutura do Sal de Rocha

⇒ Este arranjo é semelhante ao arranjo cúbico de empacotamento compacto expandido: a expansão mantém os ânions fora do contato uns com os outros, o que reduz a repulsão, abre “buracos” para acomodar os íons de Na^+ . Espaços octaédricos entre íons de Cl^- acomodam os Na^+ . Para cada esfera Cl^- em um arranjo de empacotamento compacto, há um espaço octaédrico.

Sólidos iônicos

Estrutura do Sal de Rocha

⇒ Cada cátion e ânion está rodeado por 6 ânions e 6 cátions respectivamente, o que dá um número de coordenação 6

⇒ Em um sólido iônico o número de coordenação significa o número de íons de carga oposta que o circundam imediatamente.

⇒ Representação do número de coordenação do sal de rocha (6,6) ⇒ (cátions, ânions)

A estrutura do sal de rocha é encontrada em muitos outros minerais com íons de cargas iguais, exemplos: KBr, RbI, MgO, CaO e AgCl.

Sólidos Iônicos

Estrutura do Sal de Rocha

Duas maneiras equivalentes de definir a célula unitária:

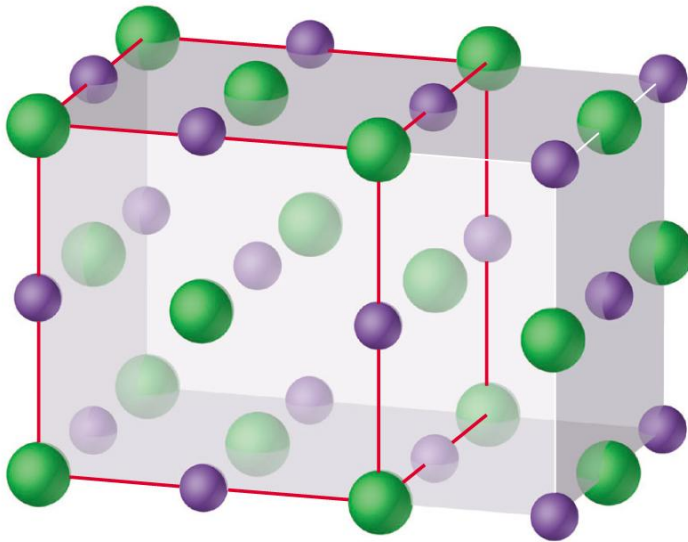
- os íons de Cl^- (maiores) estão nas extremidades da célula, ou
- os íons de Na^+ (menores) estão nas extremidades da célula.

A proporção cátion-ânion em uma célula unitária é a mesma para o cristal. No NaCl , cada célula unitária contém o mesmo número de íons de Na^+ e de Cl^- .

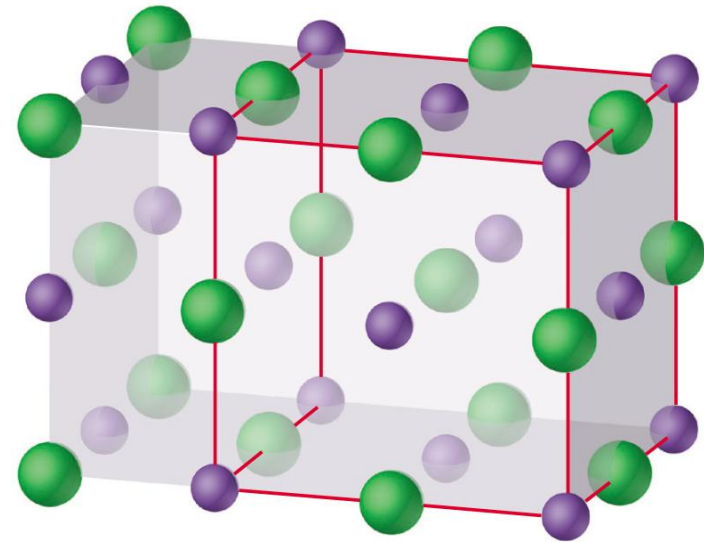
Observe que a célula unitária para o CaCl_2 precisa de duas vezes mais íons Cl^- do que íons Ca^{2+} .

Sólidos Iônicos Estrutura do Sal de Rocha

A estrutura cristalina do cloreto de sódio



(a)

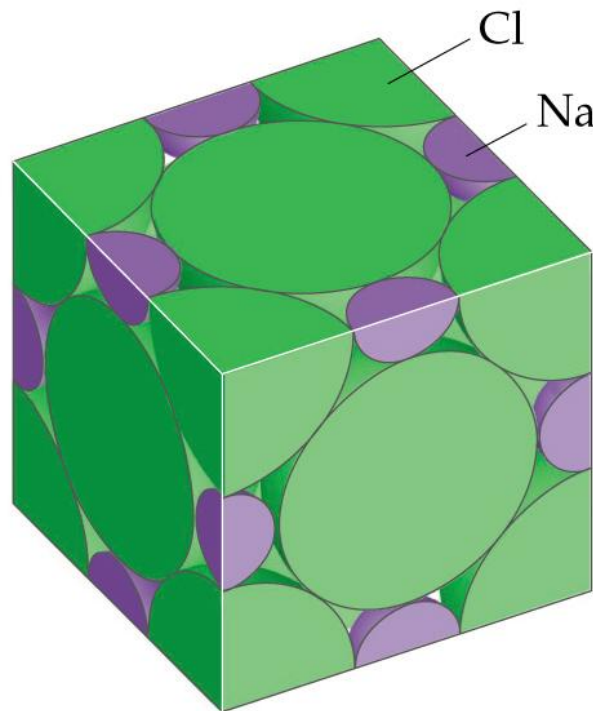


(b)

Sólidos iônicos

Estrutura do Sal de Rocha

A estrutura cristalina do cloreto de sódio



Sólidos iônicos

Estrutura do Cloreto de Césio

⇒ estrutura do cloreto de césio

- razão radial for maior que 0,7 ⇒ raios semelhantes
⇒ estrutura mais compacta
- ⇒ CsCl = razão 0,939
- ⇒ cúbico primitivo ⇒ Cl⁻ nos vértices da cela unitária e Cs ⇒ centro da cela ⇒ fig.5.43 ou podemos considerar o inverso (Cs nos vértices e Cl no meio) ⇒ o cristal pode ser imaginado por dois retículos cúbicos primitivos impenetrantes fig. 5.44, número de coordenação (8,8).
- Esta estrutura não é tão comum quanto o sal de rocha, mas é encontrada no CsI e CsCl.

Sólidos iônicos

- Autoteste 5.9A- Quantos íons Na^+ estão presentes na cela unitária do NaCl ?

R: 4 – 1 átomo central e $\frac{1}{4} \times 12$ (1 em cada uma das doze arestas).

- Autoteste 5.9B Quantos íons de Cl^- estão presentes em uma cela unitária do CsCl ? R: 1
- Exemplo 5.7 Estime a densidade do CsCl a partir da sua estrutura cristalina - Fig. 5.45

Sólidos iônicos

Estrutura da Blenda de Zinco (estrutura esfalerita)

Estrutura blenda de zinco (estrutura esfalerita)

⇒ razão radial é menor que 0,4

⇒ espaços octaédricos podem ser preenchidos ⇒ estrutura blenda de zinco (estrutura esfalerita) – fig. 5.46

- Esta estrutura é baseada em um retículo cúbico de empacotamento expandido para ânions, com cátions ocupando metade dos espaços tetraédricos.
- Cada íon Zn^{+2} é cercado por quatro íons S^{-2} e cada íon S^{-2} é cercado por quatro Zn^{+2} ⇒ nº de coordenação (4,4).

Sólidos Iônicos

⇒ A estrutura do NaCl – SAL DE ROCHA

Cada íon tem um número de coordenação igual a (6,6).

Rede cúbica de face centrada.

A proporção cátion-ânion é 1:1.

Exemplos: LiF, KCl, AgCl e CaO.

⇒ A estrutura do CsCl

O Cs^+ tem um número de coordenação igual a (8,8).

Diferente da estrutura do NaCl (o Cs^+ é maior que o Na^+).

A proporção cátion-ânion é 1:1.

Sólidos iônicos

⇒ Estrutura da blenda de zinco

Exemplo típico é o ZnS.

Os íons de S^{2-} adotam um arranjo cfc.

Os íons de Zn^{2+} têm um número de coordenação igual a (4,4).

Os íons de S^{2-} são colocados em um tetraedro em volta dos íons de Zn^{2+} .

Exemplo: CuCl.

Sólidos Moleculares

- ⇒ Forças intermoleculares: dipolo-dipolo, dispersão de London e ligações de H.
- ⇒ Forças intermoleculares fracas dão origem a baixos pontos de fusão.
- ⇒ Pequeno movimento térmico ⇒ vencer forças intermoleculares.
- ⇒ Gases e líquidos à temperatura ambiente normalmente formam sólidos moleculares em baixa temperatura.
- ⇒ O empacotamento denso de moléculas é importante (já que elas não são esferas regulares).

Sólidos Moleculares

⇒ Exemplo: TiCl_4 ⇒ com mais elétrons é um líquido que ferve a 136°C e congela a -24°C , dando um sólido molecular (fumaça de avião – apresentação).

Neste caso mantido pelas forças de London, moléculas de TiCl_4 são tetraédricas. A maioria dos materiais orgânicos, tais como polímeros, ceras, lubrificantes são sólidos moleculares ou líquidos.

Sólidos Moleculares

⇒ As propriedades físicas dos sólidos moleculares dependem das suas forças intermoleculares.

Sólidos moleculares amorfos são macios ⇒ parafina (mistura de hidrocarbonetos de cadeia longa).

Outros sólidos moleculares podem ser quebradiços ou duros ⇒ sacarose ⇒ mantidas pelas ligações de hidrogênio (-OH). Ponto de fusão 184°C ⇒ as moléculas se decompõem ⇒ caramelo.

Como as moléculas possuem formas variadas ⇒ empilham-se de diferentes modos.

Sólidos Moleculares

⇒ GELO ⇒ cada átomo de O é cercado por quatro de hidrogênio ⇒ 2 ligações (σ) e por ligações com moléculas vizinhas ⇒ resultado é uma rede aberta – fig. 5.49

Líquido ⇒ quando o gelo derrete há uma quebra dessas ligações de hidrogênio e, o arranjo formado é mais compacto. Motivo pelo qual a densidade do gelo é mais baixa que na forma líquida; 0,92 e 1 g/cm³ a 0°C. – fig.5.50

Em contraste com o benzeno sólido e o dióxido de carbono sólido, em possui densidades maiores que seus líquidos ⇒ forças de London ⇒ “mais empacotadas”.

“Sólidos moleculares são tipicamente menos duros que os sólidos iônicos e fundem a temperaturas mais baixas”.

Sólidos Reticulares ou Sólidos Covalentes

⇒ Os sólidos reticulares são mantidos por suas forças covalentes fortes que se estendem por todo o cristal.

⇒ Forças intermoleculares: dipolo-dipolo, dispersão de London e ligações de H.

Essas forças promovem materiais rígidos, muito duros e com alto ponto de fusão e ebulição.

Exemplos: diamante, grafite, quartzo (SiO_2), silicone carbide (SiC) e nitrito de boro (BN).

Sólidos Reticulares

No diamante:

- Cada átomo de C tem um número de coordenação igual a 4; cada átomo de C é tetraédrico, há um arranjo tridimensional de átomos.
- O diamante tem um alto ponto de fusão (3550°C) e é duro.

Utilizado para proteger brocas, ser abrasivo de longa duração, usados em filmes finos (bom condutor de calor) como base para chips para que estes não se aqueçam em demasia. (alta temperatura $\Rightarrow$ vibração alta passa rapidamente para outra de baixa temperatura $\Rightarrow$ dissipa rapidamente o calor)

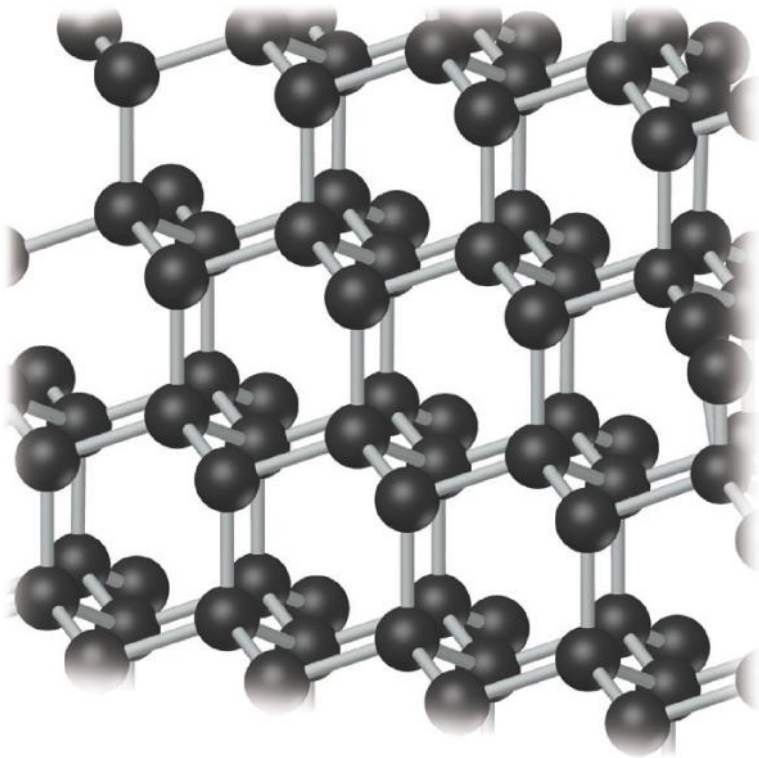
Sólidos Reticulares

No grafite

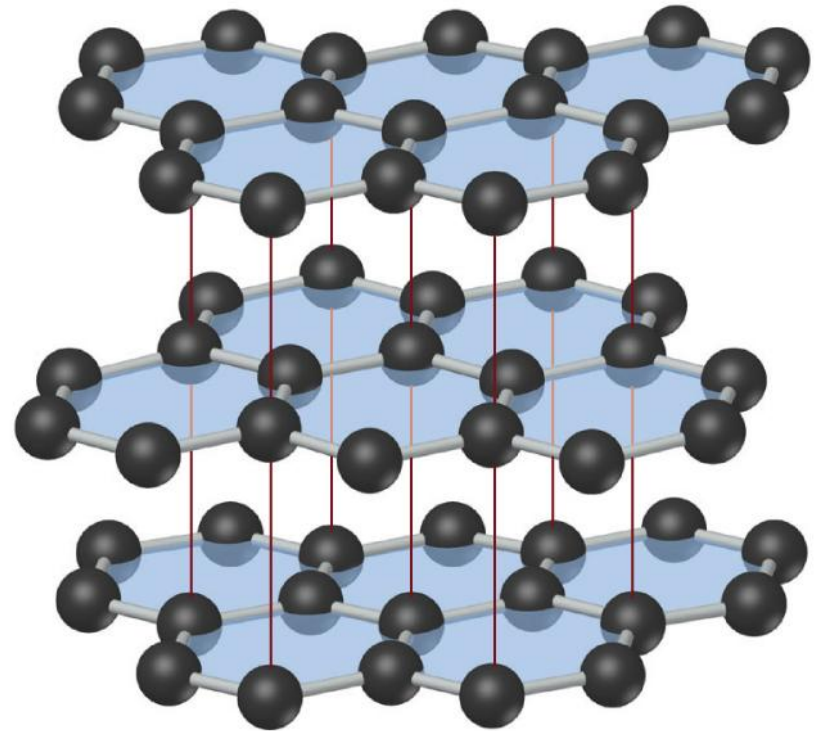
- cada átomo de C é ordenado em um anel hexagonal plano;
- camadas de anéis interconectados são sobrepostas;
- a distância entre os átomos de C é próxima à do benzeno ($1,42 \text{ \AA}$ *versus* $1,395 \text{ \AA}$ no benzeno);
- a distância entre as camadas é grande ($3,41 \text{ \AA}$);
- Os elétrons movimentam-se em orbitais deslocalizados (bom condutor).
- Sólido escorregadio $\Rightarrow$ macio $\Rightarrow$ conduz eletricidade melhor paralelamente às camadas que perpendicular a elas.

Sólidos Reticulares

Sólidos covalentes



(a) Diamante



(b) Grafite

Sólidos Reticulares

Diamantes sintéticos $\Rightarrow$ recriar condições geológicas $\Rightarrow$ comprimir grafite a pressões acima de 80Kbar e temperatura acima de 1500°C.

Grafite $\Rightarrow$ natural $\Rightarrow$ mudanças em restos orgânicos antigos.

$\Rightarrow$ comercialmente $\Rightarrow$ aquecimento de varas de carbono a vários dias em uma fornalha.

Sólidos Reticulares

Materiais cerâmicos são formados freqüentemente por óxidos com estrutura reticular, tais como quartzo (dióxido de silício), muitos silicatos minerais e supercondutores de alta temperaturas.

Matérias cerâmicos possuem bastante resistência, dureza e estabilidade $\Rightarrow$ ligações covalentes $\Rightarrow$ tendem a se despedaçar sob stress físico (pressão) ao invés de dobrar.

“Sólidos reticulares são tipicamente duros e rígidos, e tem ponto de ebulição e fusão altos. Materiais cerâmicos tendem a ser sólidos reticulares.”

Cristais líquidos

- Cristais líquidos $\Rightarrow$ são substâncias que fluem como líquidos viscosos, mas suas moléculas ficam em um arranjo moderadamente ordenado; parecido como um cristal.

Mesofase $\Rightarrow$ estado intermediário da matéria com fluidez de um líquido e um pouco da ordem molecular de um sólido

Materiais cristalinos líquidos $\Rightarrow$ indústria eletrônica – respondem à temperatura e aos campos elétricos.

Cristais líquidos

Molécula de cristal típica $\Rightarrow$ p-azoxianizol $\Rightarrow$ forma de bastão (14) $\Rightarrow$ se empilham como espagete seco $\Rightarrow$ estão paralelas e escorregam ao longo de seus eixos $\Rightarrow$ são anisotrópicos.

Materiais anizotrópicos $\Rightarrow$ a propriedade depende da direção medida.

Materiais isotrópicos $\Rightarrow$ a propriedade não depende da direção medida.

$\Rightarrow$ Logo a viscosidade dos cristais líquidos é menor na direção paralela às moléculas, + fácil escorregar ao longo dos seus eixos que moverem-se para o lado.

Cristais líquidos

Tipos de fases líquidas cristalinas

- As moléculas de cristal líquido normalmente são longas na forma de tubos.
- Três tipos de fase cristalina líquida dependendo da ordenação:
 - cristais líquidos nemáticos (os menos ordenados): ordenados apenas ao longo do extenso eixo da molécula;
 - cristais líquidos esméticos: ordenados ao longo do extenso eixo da molécula e em uma outra dimensão;
 - cristais líquidos colestéricos (os mais ordenados).

Cristais Líquidos

Classe de cristais $\Rightarrow$ diferem no arranjo das moléculas

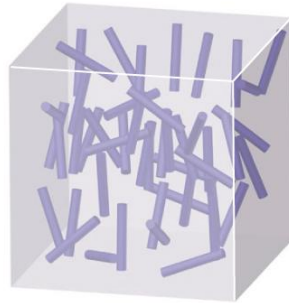
- Fase nemática $\Rightarrow$ as moléculas ficam juntas, todas na mesma direção

- Fase esmética $\Rightarrow$ as moléculas se alinham como soldados em um desfile e formam camadas

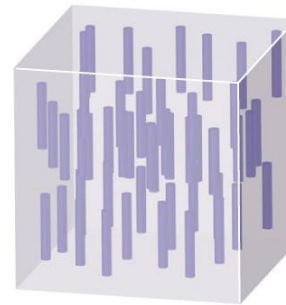
As membranas celulares são compostas principalmente por cristais de líquidos esméticos.

- Fase colestérica $\Rightarrow$ as moléculas formam camadas semelhantes à nemática, porém camadas vizinhas tem moléculas em ângulos diferentes
 $\Rightarrow$ arranjo helicoidal

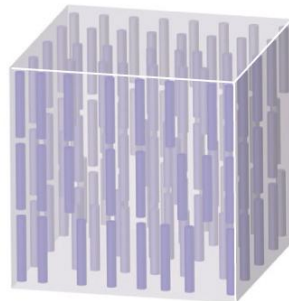
Cristais líquidos



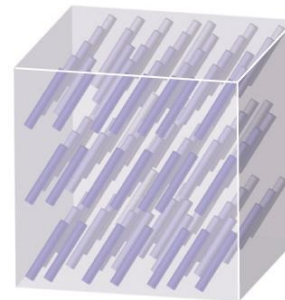
(a) Líquido normal



(b) Cristal líquido
nemático



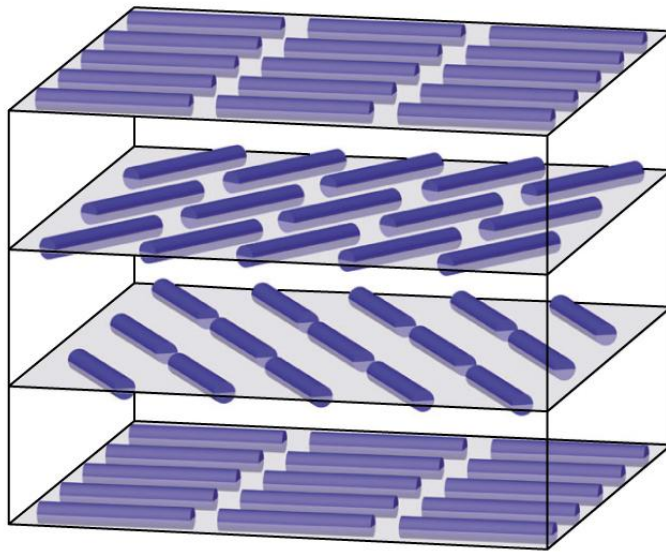
(c) Cristal líquido
esmético



(d) Cristal líquido
esmético C

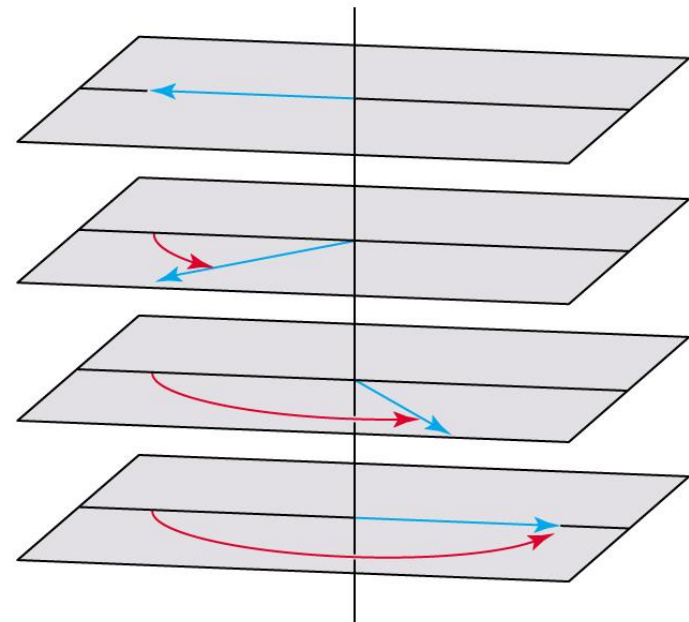
Cristais líquidos

Tipos de fases líquidas cristalinas



Estrutura colestérica

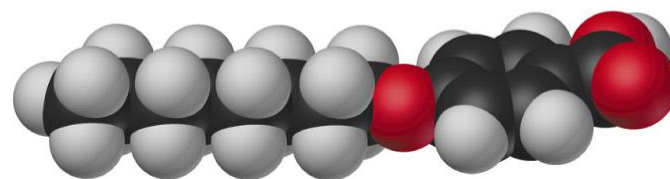
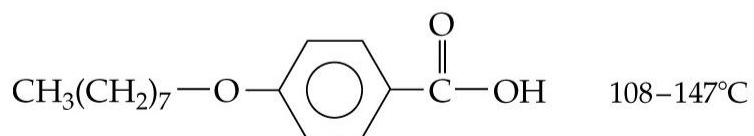
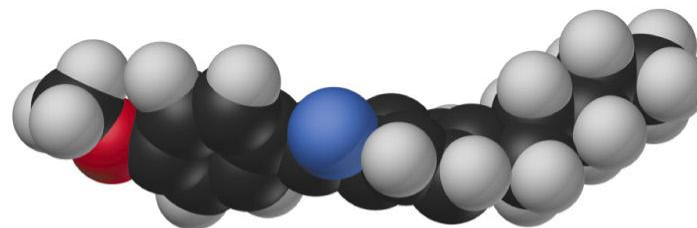
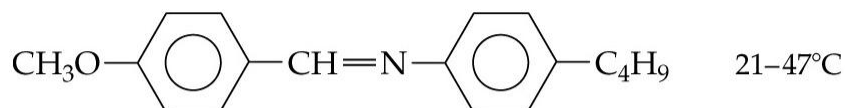
(a)



(b)

Cristais líquidos

Tipos de fases líquidas cristalinas



Cristais líquidos

Classificação dos cristais líquidos $\Rightarrow$ pelo seu modo de preparação

Cristais líquidos termotrópicos $\Rightarrow$ fabricados fundindo-se a fase sólida $\Rightarrow$ utilizados em relógios, telas de computador e termômetros.

Cristais liotrópicos $\Rightarrow$ são estruturas em camadas que resultam da ação de um solvente em um sólido ou em um líquido $\Rightarrow$ membrana celulares, soluções aquosas de detergentes e lipídios.

Cristais líquidos

“Cristais líquidos tem um grau de ordem característico dos cristais sólidos, mas podem fluir como líquidos. Eles são mesofases, intermediárias entre sólidos e líquidos; suas propriedades podem ser modificadas por campos elétricos e mudanças na temperatura”.