

### *10.3 Estado sólido*

Ao contrário dos líquidos e gases, as características mais facilmente observáveis da matéria no estado sólido são a dureza relativa, a rigidez e o fato de que ela possui forma característica. Realmente, qualquer partícula individual de um sólido possui uma forma característica. De fato, uma coleção de partículas muito pequenas de um sólido tal como a areia ou o açúcar, por exemplo, pode tomar a forma do recipiente no qual está colocada, exatamente como um líquido o faz. Alguns sólidos podem ser tão finamente divididos que se torne possível movê-los através de encanamentos, exatamente como se fossem líquidos. No entanto, cada partícula sólida individual retém a sua forma característica.

A razão básica para a dureza e a forma característica dos sólidos reside no modo pelo qual são exercidas as forças de atração entre as partículas (moléculas, átomos ou íons). Num líquido, as partículas são mantidas juntas pelas poderosas forças que agem entre elas mas ficam livres para mover-se em qualquer direção, umas em relação às outras. Num sólido, no entanto, as forças de atração mantêm as partículas num relacionamento espacial bem definido, umas em relação às outras. A liberdade de movimento translacional característica das partículas de um líquido está quase inteiramente ausente num sólido, embora, neste último, as partículas ainda possam ter limitadas oscilações (bem como rotações) em redor de suas posições de equilíbrio.

O fato das partículas de um sólido não perderem completamente a energia cinética é evidenciado pela alta tensão de vapor de alguns sólidos, tais como o iodo e a cânfora. Os movimentos oscilatórios das partículas individuais destes

sólidos desenvolvem suficiente energia cinética para tornar possível a algumas das partículas superar as forças intermoleculares que tendem a mantê-las unidas no sólido.

### SÓLIDOS CRISTALINOS E SÓLIDOS AMORFOS

Os sólidos podem ser divididos em dois grupos: cristalinos e amorfos. Cloreto de sódio, açúcar e areia são exemplos comuns de sólidos cristalinos; os amorfos mais comuns, e, sem dúvida, os mais importantes, são o vidro e muitos dos materiais poliméricos sintéticos (resinas e fibras).

Os sólidos cristalinos e amorfos diferem pela estrutura. Um sólido cristalino consiste em um arranjo de partículas ordenadas com periodicidade regular numa rede tridimensional bem definida e contínua, denominada *rede cristalina*. Uma rede cristalina pode ser visualizada como o resultado da repetição contínua, em três direções, de uma unidade de construção estrutural, a *célula unitária*. A célula unitária é a menor porção de um cristal necessária para representar o modelo da estrutura cristalina. Ela se repete regular e indefinidamente no cristal, de modo que a *estrutura cristalina apresenta uma regularidade periódica*. Os sólidos cristalinos diferentes podem ter diferentes estruturas cristalinas, mas todos apresentam a propriedade da regularidade periódica no arranjo de suas partículas.

Num sólido amorfo (amorfo, do grego “*sem forma*”) as partículas estão distribuídas ao acaso, tal como o são num líquido. Em sólidos amorfos, tal como em líquidos, podem ocorrer regiões pequenas em que o arranjo seja relativamente ordenado; mas não existe um arranjo contínuo de partículas periodicamente repetido.

A forma externa e a aparência de um sólido podem, às vezes, indicar se ele é cristalino ou amorfo. Por exemplo, sólidos cristalinos podem ser produzidos sob a forma de grandes cristais únicos facilmente reconhecíveis, sob condições apropriadas, na natureza ou artificialmente. Por outro lado, um cristal perfeitamente formado pode ser transformado num espécime liso como um seixo por ação de um abrasivo. O diamante, por exemplo, uma das mais típicas substâncias cristalinas, ocorre freqüentemente na natureza sob a forma de seixos grosseiros; um sólido amorfo tal como vidro pode ser cortado e polido na forma de um cristal perfeito. Deste modo, só por experiências físicas podemos diferenciar, com confiança, um sólido cristalino de outro amorfo. A determinação do ponto de fusão (veja pág. 192) é uma experiência simples desse tipo; uma experiência mais exata, porém mais complicada, envolve o estudo do espécime por difração de raios X.

### TIPOS DE SÓLIDOS CRISTALINOS

Dependendo da natureza das partículas (moléculas, átomos, íons) presentes e do tipo de forças que as mantêm juntas na rede, os sólidos cristalinos podem ser divididos em quatro grupos principais: cristais *iônicos*, cristais *covalentes*, cristais *moleculares* e cristais *metálicos*. Suas propriedades estão sumariadas no Quadro 10.1

#### 10.4 Cristais iônicos

Sabemos que os compostos iônicos são formados por um conjunto de íons positivos e negativos mantidos unidos por forças de caráter fundamentalmente eletrostático. No estado sólido, os íons de cargas opostas são mantidos unidos em um arranjo definido que resulta numa estrutura cristalina específica. As forças iônicas são essencialmente não dirigidas — isto é, em um composto iônico os íons comportam-se como se fossem esferas carregadas eletricamente, e as forças iônicas entre íons esféricos, do mesmo modo que as forças eletrostáticas entre esferas carregadas, distribuem-se igualmente em todas as direções. Como as forças iônicas atraem íons de cargas opostas e repelem os de mesma carga, cada íon positivo tenderá a cercar-se do maior número possível de íons negativos, e cada íon negativo tenderá a cercar-se do maior número possível de íons positivos.

**Quadro 10.1 Principais tipos de sólidos cristalinos**

Tipos de cristais	Partículas fundamentais	Exemplos	Natureza e energia da ligação	Alguns aspectos característicos
Cristais iônicos	Íons positivos e negativos dispostos num arranjo tridimensional ordenado.	$\text{NH}_4^+\text{Cl}^-$ $\text{Na}^+\text{Cl}^-$ $\text{Mg}^{2+}\text{O}^{2-}$ $\text{Ca}^{2+}(\text{F}^-)_2$ $\text{Sc}^{3+}(\text{Cl}^-)_3$	Atrações eletrostáticas fortes. Energia de rede (kcal/mol): $\text{NH}_4^+\text{Cl}^- = 112$ $\text{Na}^+\text{Cl}^- = 184$ $\text{Mg}^{2+}\text{O}^{2-} = 918$ $\text{Ca}^{2+}(\text{F}^-)_2 = 624$ $\text{Sc}^{3+}(\text{Cl}^-)_3 = 1.165$	Relativamente duros e quebradiços. Ponto de fusão elevado. Geralmente solúveis (pelo menos em alguma extensão) em água e outros solventes ionizantes altamente polares. Os sólidos não conduzem a corrente elétrica, mas as suas massas fundidas e soluções conduzem-na.
Rede covalente	1. Átomos ligados covalentemente num arranjo tridimensional ordenado.	Diamante, $\text{C}_{\text{diam}}$ ; carborundo, SiC; quartzo, $\text{SiO}_2$	Ligações covalentes. Calor de atomização (kcal/mol): $\text{C}_{\text{diam}} = 171$ SiC = 291 $\text{SiO}_2 = 432$	Alto ponto de fusão. Não conduzem a corrente elétrica nem como sólidos nem como massa fundida. Geralmente muito duros. Insolúveis tanto em solventes polares quanto em não-polares.
	2. Átomos ligados covalentemente em camadas bidimensionais ordenadas.	Grafita, $\text{C}_{\text{gr}}$ ; talco, $\{(\text{Mg}_3(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10})\}$ (talco em pó)	Ligações covalentes dentro de cada camada. Atrações de van der Waals entre as camadas separadas. Calor de atomização de $\text{C}_{\text{gr}} = 171,5$ kcal/mol.	Alto ponto de fusão. Alguns conduzem a corrente elétrica (grafita, por exemplo). Geralmente moles em relação à quebra de ligações entre camadas (escamam facilmente), mas cada camada é muito resistente. Insolúveis em solventes.
Molecular	Moléculas individuais (mono-, di-, ou poliatômicas) arrumadas num arranjo tridimensional ordenado.	Argônio sólido, Ar; $\text{CO}_2$ sólido; iodo, $\text{I}_2$ ; gelo, $\text{H}_2\text{O}$	Forças intermoleculares de van der Waals variando desde muito fracas (por exemplo, argônio cristalino, abaixo de 2 kcal/mol) até relativamente fortes (5 a 7 kcal/mol) para substâncias com ligações-hidrogênio.	Relativamente moles; baixo ponto de fusão; alta tensão de vapor. Geralmente muito solúveis nos solventes apropriados. Não conduzem a corrente elétrica.
Metálicos	Núcleos de átomos dispostos num arranjo tridimensional regular; "elétrons metálicos" em ligações multicentradas.	Sódio Zinco Cobre Prata Ferro	Ligação metálica. O calor de atomização dos metais varia de um valor tão baixo quanto 19 kcal/mol para o céσιο, Cs, até um valor muito alto, de 188 kcal/mol para o ósmio, Os, passando por 100 kcal/mol para ferro, Fe.	Todos os metais são caracterizados pelo decréscimo da condutividade elétrica com o aumento da temperatura; por uma alta condutividade térmica, um brilho superficial típico e um ponto de ebulição muito alto. A dureza e os pontos de fusão variam largamente: por exemplo, o sódio é tão macio que pode ser cortado com uma faca e se funde a $98^\circ\text{C}$ , enquanto que o titânio é muito duro e se funde a $1.725^\circ\text{C}$ .

Devemos ter sempre em mente que os íons de mesmo sinal se repelem e, portanto, de modo geral, tendem a ficar tanto quanto possível longe um do outro. Desta forma, o número de íons negativos que podem-se agrupar em torno de um dado íon positivo é limitado de alguma forma pelas interações repulsivas entre os próprios íons negativos. A mesma situação, é claro, é válida para o número de íons positivos que podem-se agrupar em torno de um dado íon negativo. Vemos então que, para um composto iônico específico, apenas um certo número de íons negativos pode-se dispor em torno de um dado íon positivo, e vice-versa. O arranjo resultante é uma rede tridimensional regular de íons positivos e negativos alternados, denominada *rede cristalina iônica*.

O EMPACOTAMENTO MAIS COMPACTO DE ESFERAS. Os compostos de maior caráter iônico, tais como  $\text{Na}^+\text{Cl}^-$ ,  $\text{K}^+\text{Cl}^-$ ,  $\text{Cs}^+\text{Cl}^-$  e  $\text{K}^+\text{Br}^-$ , são aqueles nos quais tanto o íon positivo quanto o negativo possuem uma configuração eletrônica semelhante à de um gás nobre. Estes íons simétricos, se não forem distorcidos por outras forças, agem como esferas carregadas que aplicam uniformemente suas forças em todas as direções. Em conseqüência, como já foi dito, cada íon simétrico tenderá a cercar-se tão compactamente quanto possível do maior número possível de íons de carga oposta. Desta forma, não é surpreendente que as estruturas cristalinas dos compostos iônicos sejam freqüentemente idênticas a um arranjo tridimensional muito compacto de esferas, positiva e negativamente carregadas.

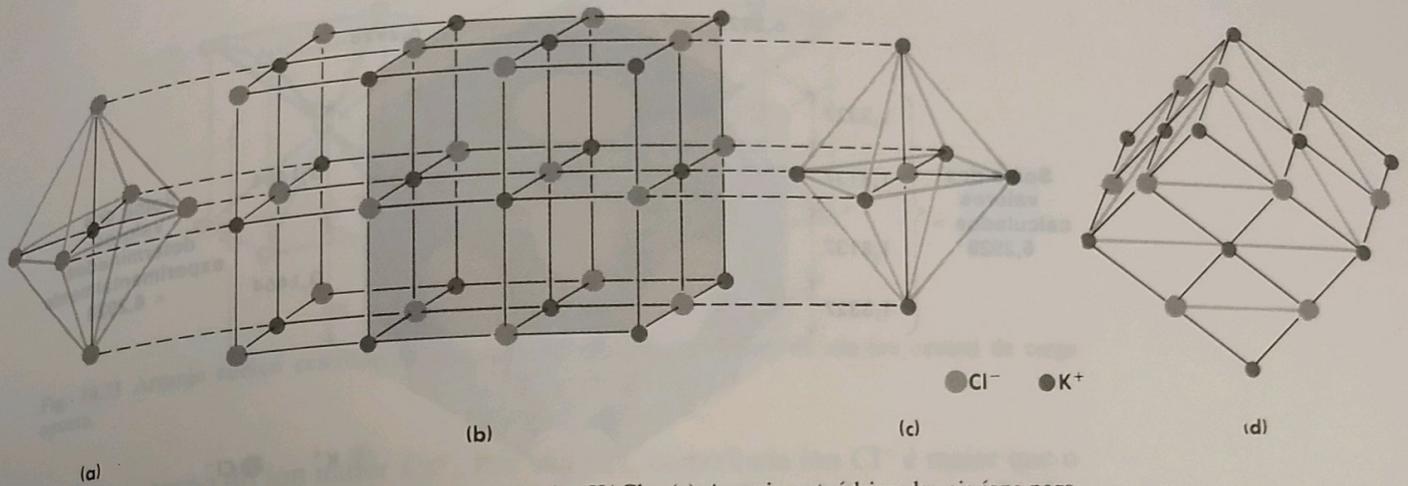
Como ilustração, podemos considerar dois exemplos típicos de compostos iônicos nos quais cada íon negativo presente é compensado por um íon positivo. Para simplificar podemos considerar compostos constituídos de íons monopositivos (cátions monovalentes),  $M^+$ , e íons mononegativos (ânions monovalentes),  $X^-$ . Compostos iônicos deste tipo, formulados como  $M^+X^-$ , são chamados sais mono-monovalentes. Ao se considerar a estrutura cristalina de um sal mono-monovalente tal como  $M^+X^-$ , é preciso não esquecer os três pontos seguintes: (1) o composto iônico é eletricamente neutro, de modo que o número de íons positivos deve ser igual ao número de íons negativos; (2) o cristal é formado por íons esféricos de cargas contrárias os quais geralmente diferem em tamanho; (3) como os íons positivos e negativos são mantidos juntos pela ação de forças eletrostáticas, cada íon estará cercado por íons de carga oposta bem próximos a ele.

#### ESTRUTURA CRISTALINA DE $\text{K}^+\text{Cl}^-$

O composto iônico cloreto de potássio,  $\text{K}^+\text{Cl}^-$ , é um exemplo de um sal mono-monovalente. Um cristal de  $\text{K}^+\text{Cl}^-$  contém íons  $\text{K}^+$ , cujo raio iônico é 1,33 Å, e íons  $\text{Cl}^-$ , cujo raio iônico é 1,81 Å. Como já dissemos, cada íon positivo ou negativo da rede cristalina atrairá tantos íons de carga oposta quantos possa agrupar em torno de si ou a quantos possa se ligar realmente. Se fabricássemos esferas que fossem do mesmo tamanho dos íons  $\text{K}^+$  e  $\text{Cl}^-$ , descobriríamos que o íon menor  $\text{K}^+$  (1,33 Å) poderia acomodar fisicamente seis dos íons maiores,  $\text{Cl}^-$ , o íon maior  $\text{Cl}^-$  (1,81 Å) poderia acomodar oito dos íons menores  $\text{K}^+$ . Contudo, o cristal iônico de fórmula  $\text{K}^+\text{Cl}^-$  só será eletricamente neutro se o número de íons  $\text{Cl}^-$  agrupados em torno do íon  $\text{K}^+$  for igual ao número de íons  $\text{K}^+$  agrupados em torno do íon  $\text{Cl}^-$ . Conseqüentemente, o tamanho do íon menor, neste caso o cátion,  $\text{K}^+$ , determina o número máximo de vizinhos de carga oposta que podem ser arrumados em torno de cada íon central. Em torno de cada íon  $\text{K}^+$  ficam seis íons  $\text{Cl}^-$  e, neste caso, se diz que o íon  $\text{K}^+$  tem número de coordenação *cristalina* igual a 6. Cada íon  $\text{Cl}^-$  tem também um número de coordenação *cristalina* igual a 6 porque ele também está cercado por seis íons  $\text{K}^+$ . *O número de coordenação cristalina de um íon numa rede cristalina é definido como o número de íons vizinhos de carga oposta que se dispõem na sua máxima proximidade.*

#### ARRANJO GEOMÉTRICO DE ÍONS DE CARGAS OPOSTAS NUMA REDE CRISTALINA

Agora que sabemos que o número de coordenação cristalina de cada íon  $\text{K}^+$  ou  $\text{Cl}^-$ , num cristal de cloreto de potássio,  $\text{K}^+\text{Cl}^-$ , é igual a 6, o que podemos concluir a respeito do arranjo espacial dos seis íons  $\text{Cl}^-$  em torno de cada íon



**Fig. 10.9** A estrutura cristalina do cloreto de potássio,  $K^+Cl^-$ . (a) Arranjo octaédrico de seis íons negativos  $Cl^-$  em torno de um íon central positivo  $K^+$ . (b) Parte da rede cristalina mostrando a célula unitária (sombreada). (c) Arranjo octaédrico de seis íons positivos  $K^+$  em torno de um íon negativo central  $Cl^-$ . (d) Vista da rede de  $KCl$ , mostrando os planos alternados dos íons  $K^+$  e  $Cl^-$ .

$K^+$ , e dos seis íons  $K^+$  em torno de cada íon  $Cl^-$ ? Se os íons positivos e negativos agem como esferas carregadas e obedecem à lei comum da eletrostática, podemos esperar que os seis íons  $Cl^-$  em torno de cada íon  $K^+$  se arrumem para ficar tão perto quanto possível do íon (central) positivo  $K^+$ , e tão longe quanto possível uns dos outros. Tal situação será alcançada quando o íon  $K^+$  estiver simetricamente cercado pelos seis íons  $Cl^-$  arrumados nos vértices de um octaedro.\* (Quatro íons  $Cl^-$  estão dispostos nos vértices de um quadrado e o quinto e sexto íons  $Cl^-$  estão diretamente acima e abaixo do íon central  $K^+$ ; [ver a fig. 10.9(a)]. De modo semelhante, seis íons positivos  $K^+$  estão arrumados octaedricamente em torno de cada íon negativo  $Cl^-$  [Fig. 10.9(c)]. O arranjo dos íons  $K^+$  e  $Cl^-$  na rede cristalina tridimensional de  $K^+Cl^-$  é geralmente representado como na Fig. 10.9(b). Observe que se olharmos de outro ângulo para a rede iônica de  $K^+Cl^-$ , como mostrado na Fig. 10.9(d), veremos que os íons  $K^+$ , assim como os íons  $Cl^-$ , estão arrumados em planos. Assim, esta rede iônica poderia também ser descrita como sendo constituída de planos alternados de íons  $K^+$  e  $Cl^-$ .

O cristal de  $K^+Cl^-$  é semelhante ao cristal iônico de cloreto de sódio,  $Na^+Cl^-$ , com a diferença de que o lugar do íon  $Na^+$  na rede cristalina está ocupado pelo íon  $K^+$ . Em conseqüência, uma estrutura cristalina deste tipo é chamada freqüentemente *estrutura de cloreto de sódio* ou *sal gema* ou *halita*. A estrutura de cloreto de sódio tem uma rede *cúbica de face centrada* porque a célula unitária é um cubo tendo um certo íon — seja um íon positivo  $Na^+$  (ou  $K^+$ ) ou um negativo  $Cl^-$  — em cada um dos vértices, bem como no centro de cada face [Fig. 10.9(b)]. Os diagramas da Fig. 10.9 mostram que podemos considerar um cristal iônico sob vários pontos de vista — o número de coordenação cristalina de cada íon, o arranjo geométrico dos íons em torno uns dos outros, a repetição alternada dos planos de cátions e ânions e a célula unitária da rede cristalina. Cada um destes enfoques dá ênfase a um aspecto da estrutura cristalina iônica, e, juntos, eles oferecem um meio de melhor compreensão da estrutura que está sendo considerada.

**CÉLULA UNITÁRIA DE  $K^+Cl^-$ .** Medidas de difração de raios X mostram que a distância intermolecular entre um íon  $K^+$  e um íon  $Cl^-$  adjacente é igual a 3,1464 Å, o que significa que o comprimento (largura e altura) da célula unitária de cloreto de potássio é igual a 6,2928 Å ( $6,2928 \times 10^{-8}$  cm) (Fig. 10.10). O íon  $Cl^-$  no centro da célula unitária (não mostrado) na Fig. 10.10 “pertence” apenas a esta célula unitária, enquanto que cada íon  $Cl^-$  situado numa aresta é partilhado por quatro células adjacentes e, portanto, apenas 1/4 de cada um destes íons  $Cl^-$  pode ser considerado como pertencente à célula unitária considerada. De modo semelhante, cada íon  $K^+$  no centro da face da célula unitária é partilhado com

\*Um octaedro é um sólido cujas oito faces são triângulos equiláteros iguais [como está esquematizado na Fig. 10.9(a)], e seu nome deriva das palavras gregas *octa* = oito e *hedron* = base.