

GMG 106 – Cristalografia Fundamental



MÓDULO III – CRISTALOQUÍMICA
PROF. ADRIANA ALVES

NOVEMBRO - 2015

Primeira regra de Pauling

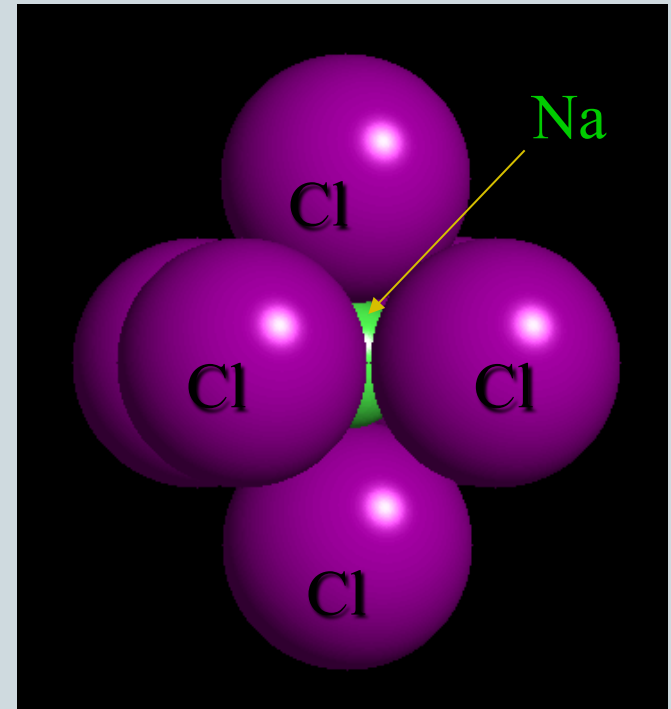
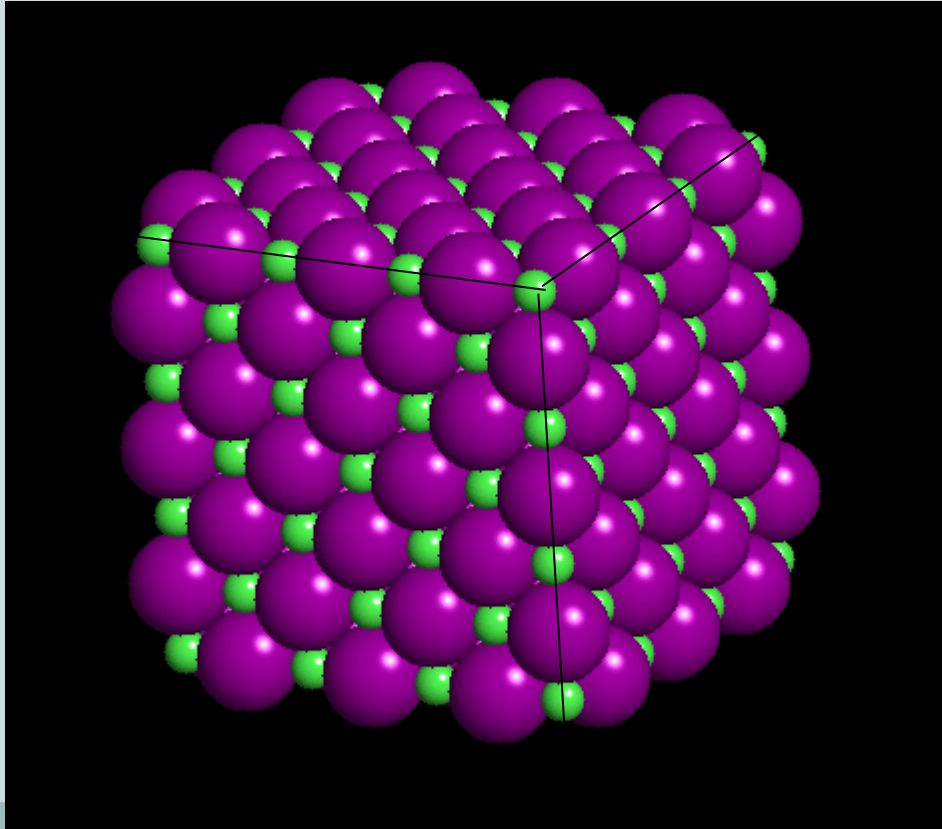


- Um poliedro de coordenação de ânions se formará em torno de cada cátion
- A distância ânion-cátion será $f(\Sigma \text{ raios})$
- O número de coordenação será $f(\text{raio}_{\text{Cat.}}/\text{raio}_{\text{ânion}})$

Poliedros de coordenação



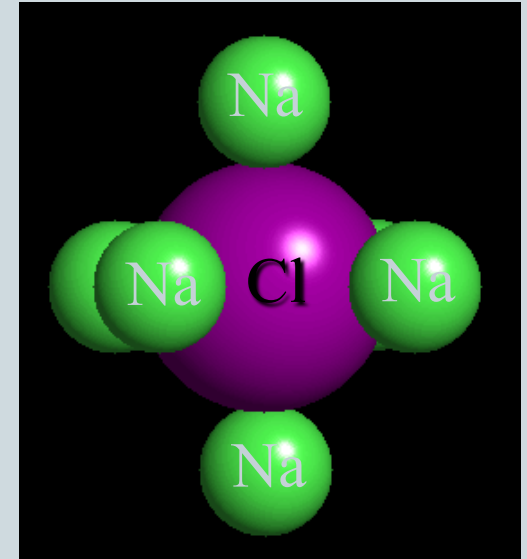
- Considere a coordenação de ânions em torno de um cátion central



Poliedros de Coordenação



- Poderia ser o oposto,
mas por convenção
se escolhe o cátion
- Pode-se prever a coordenação
considerando a razão entre raios :
(1ª Regra de Pauling) R_C/R_A

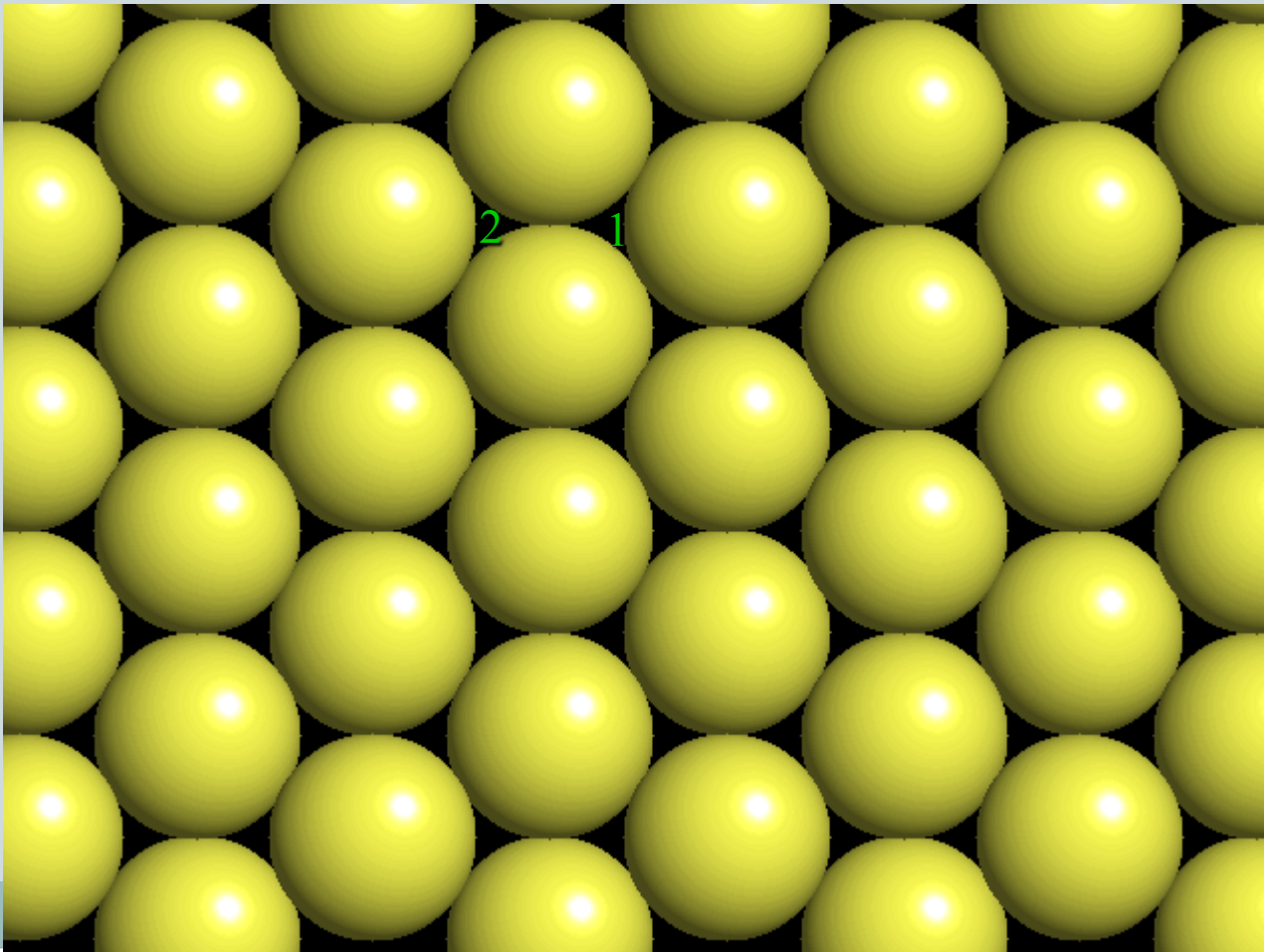


Cátions são em geral menores que os ânions. Vamos
começar com o raio máximo = 1.0

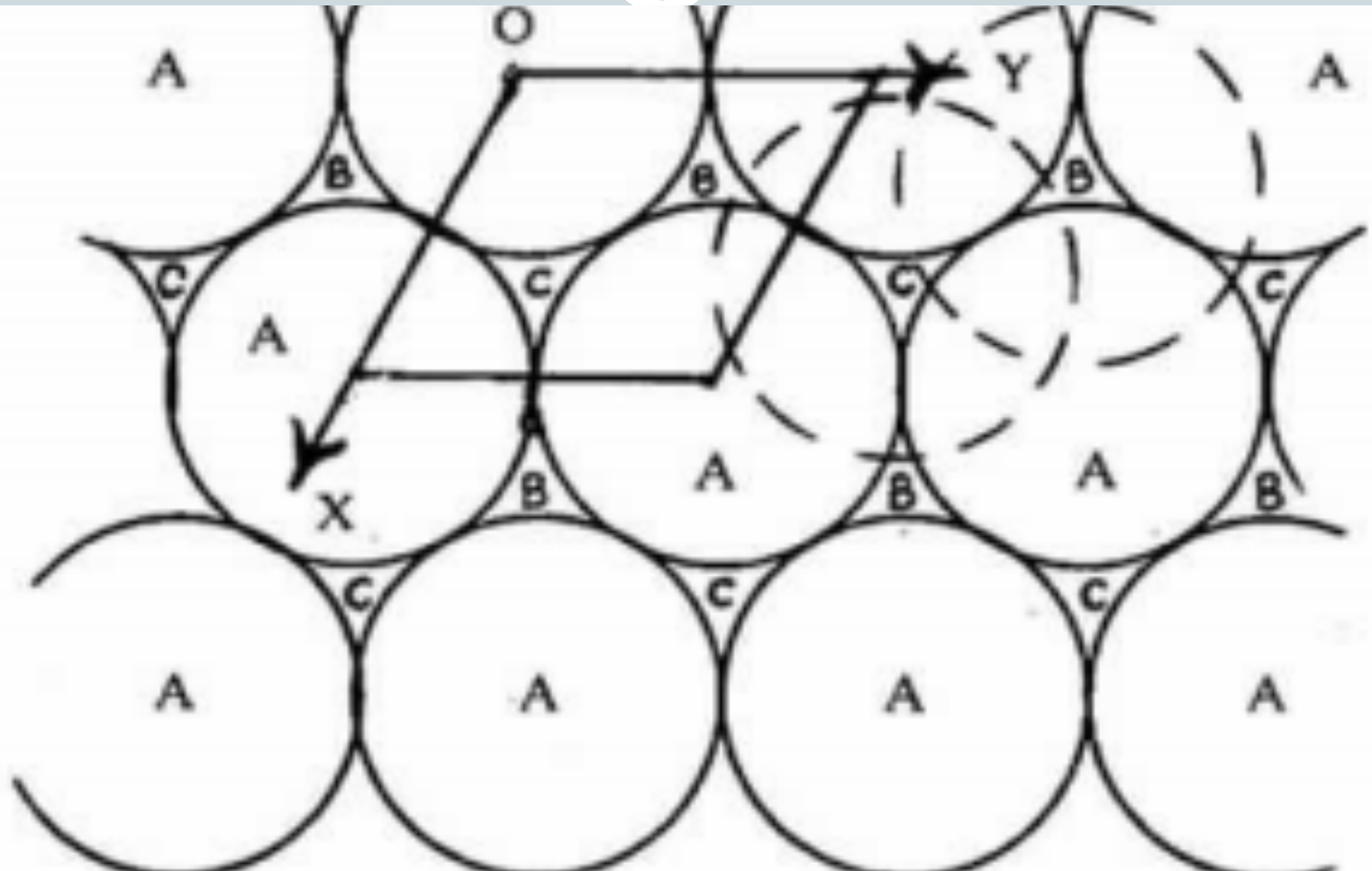
Poliedros de Coordenação



- Razão de Raios: $R_C/R_A = 1.0$ (comumente el. nativos)



De outro modo...



Empacotamento compacto (HCP)



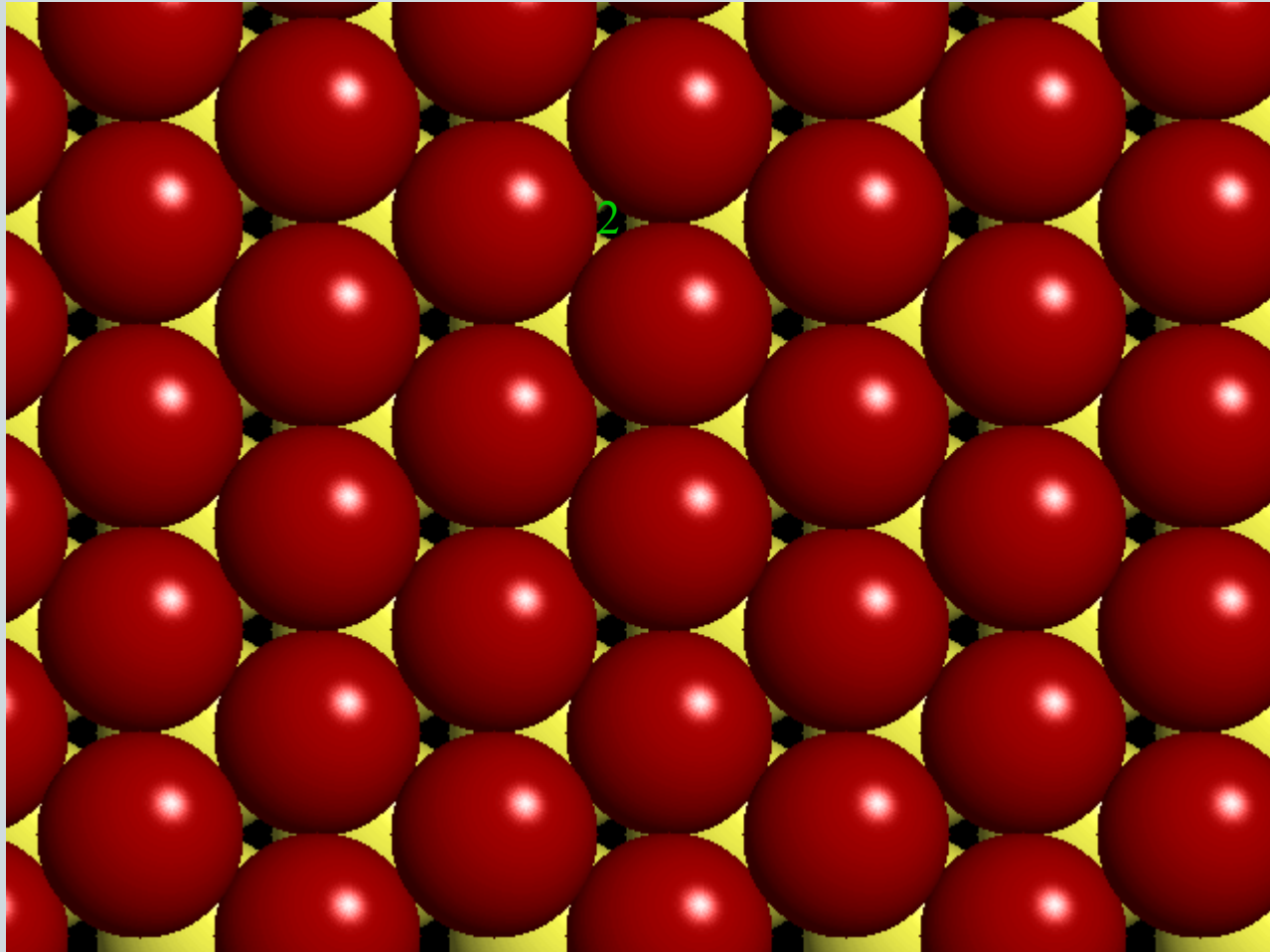
- Se $R_c/R_a = 1$ logo... esferas iguais
- Empacotamento compacto é possível
- Arranjo hexagonal
 - 6 vizinhos próximos no plano
 - Próximos átomos podem se assentar em vazios direcionados para NE ou NW
 - Os dois tipos de vazios são, em realidade, equivalentes (não iguais, mas equivalentes)

Empacotamento compacto (HCP)



- Coloque uma camada hexagonal (em amarelo)
- Adicione outra camada hexagonal (em vermelho) de modo que os interstícios de tipo 1 sejam cobertos
- Note que apenas os interstícios de tipo 1 são ocupados

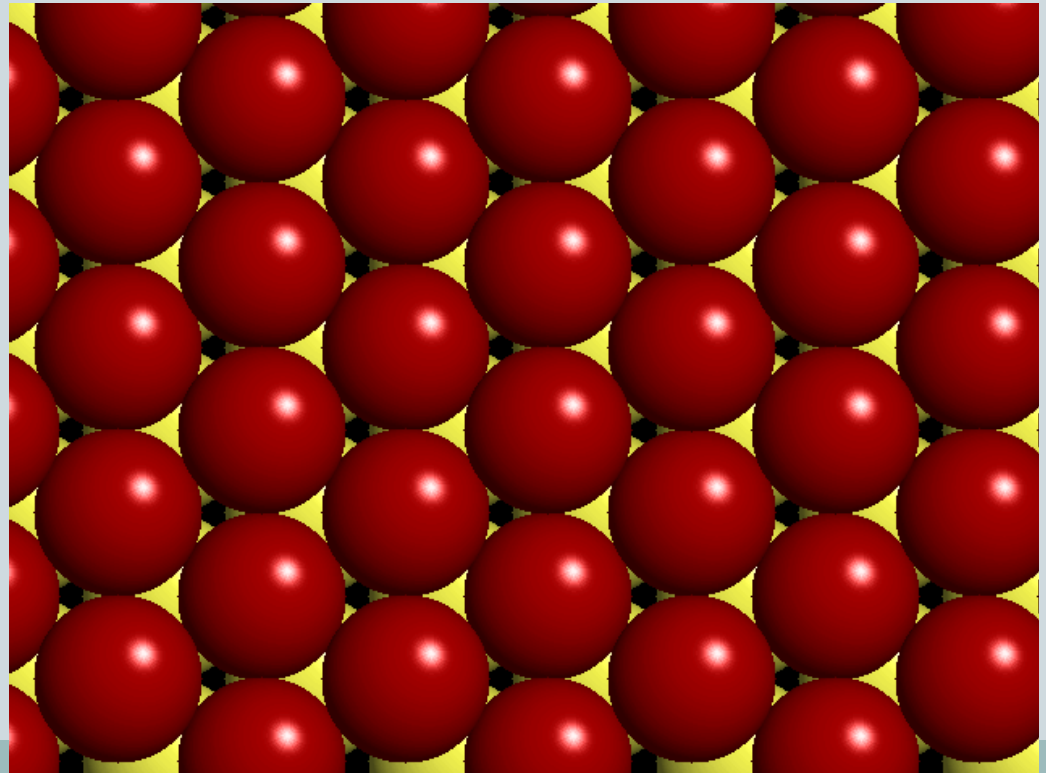
Empacotamento Compacto



Empacotamento Compacto



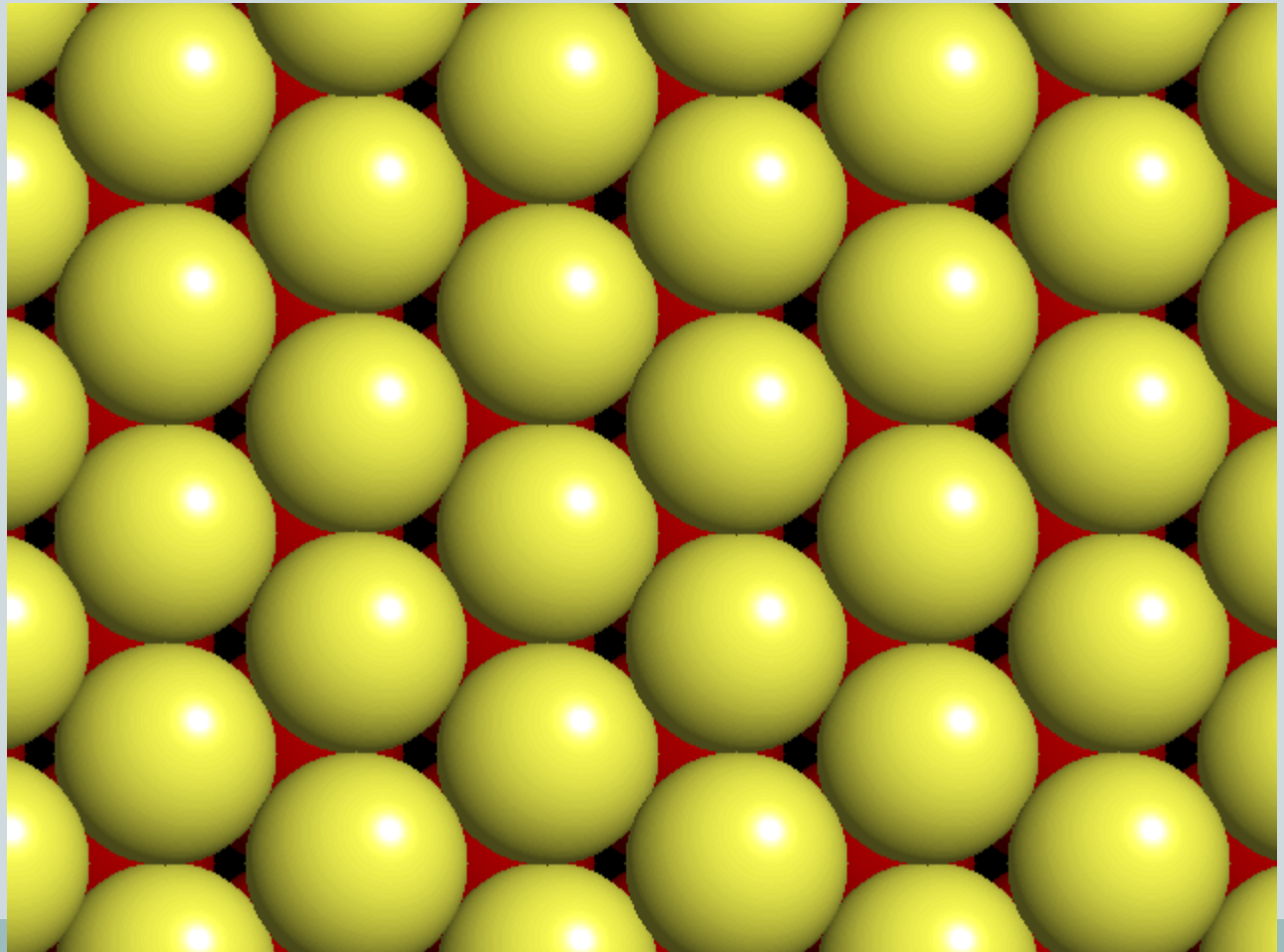
- Terceira camada?
 - Vazios NW
- Camada 1 Sítio A
- Camada 2 Sítio B
- Camadas A e B



Empacotamento Hexagonal Compacto (HCP)



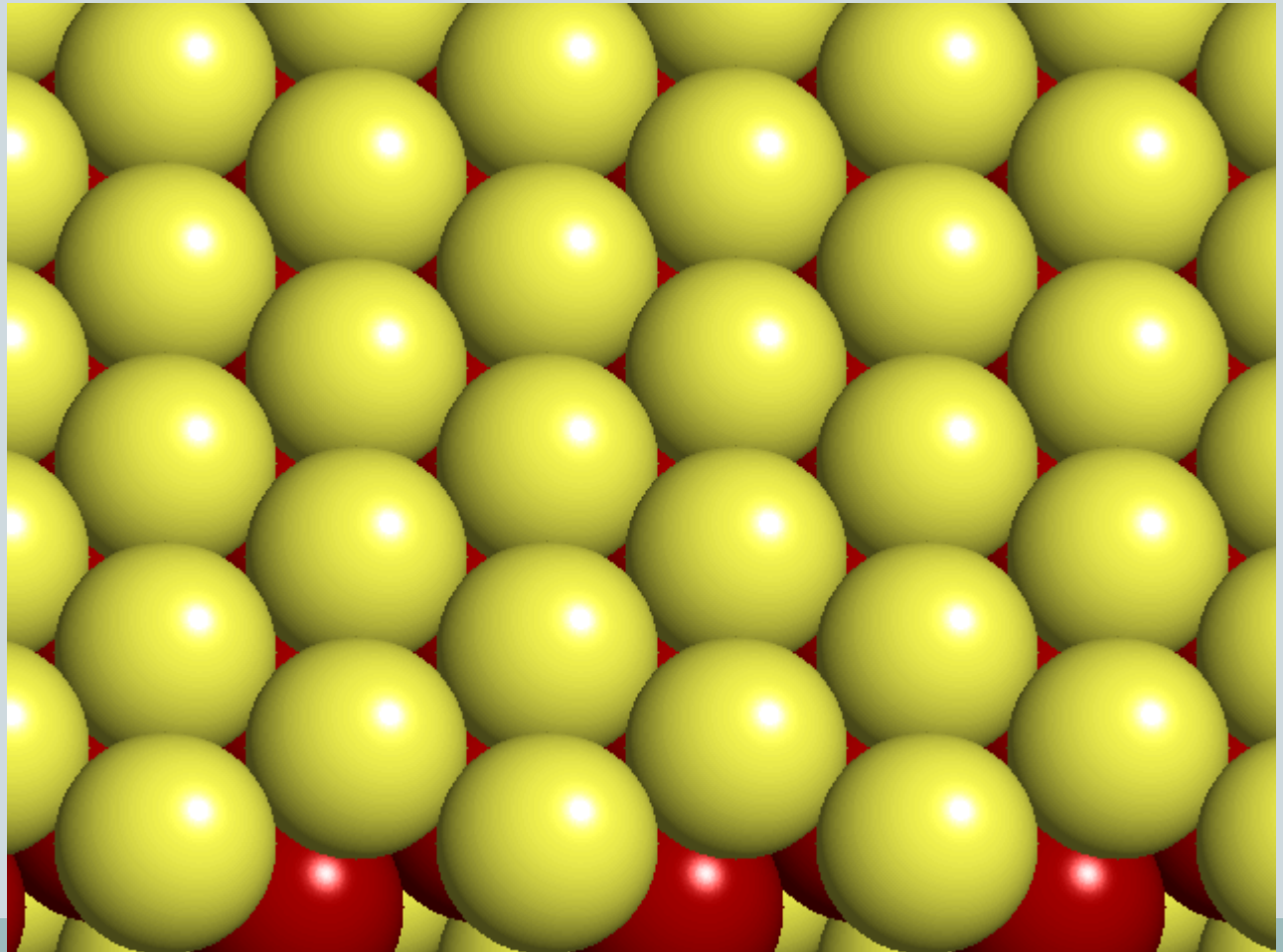
- Terceira camada
- Ocupa sítio B
- Ordenamento
- B-A-B
- $NC = 12$



Empacotamento Hexagonal Compacto (HCP)



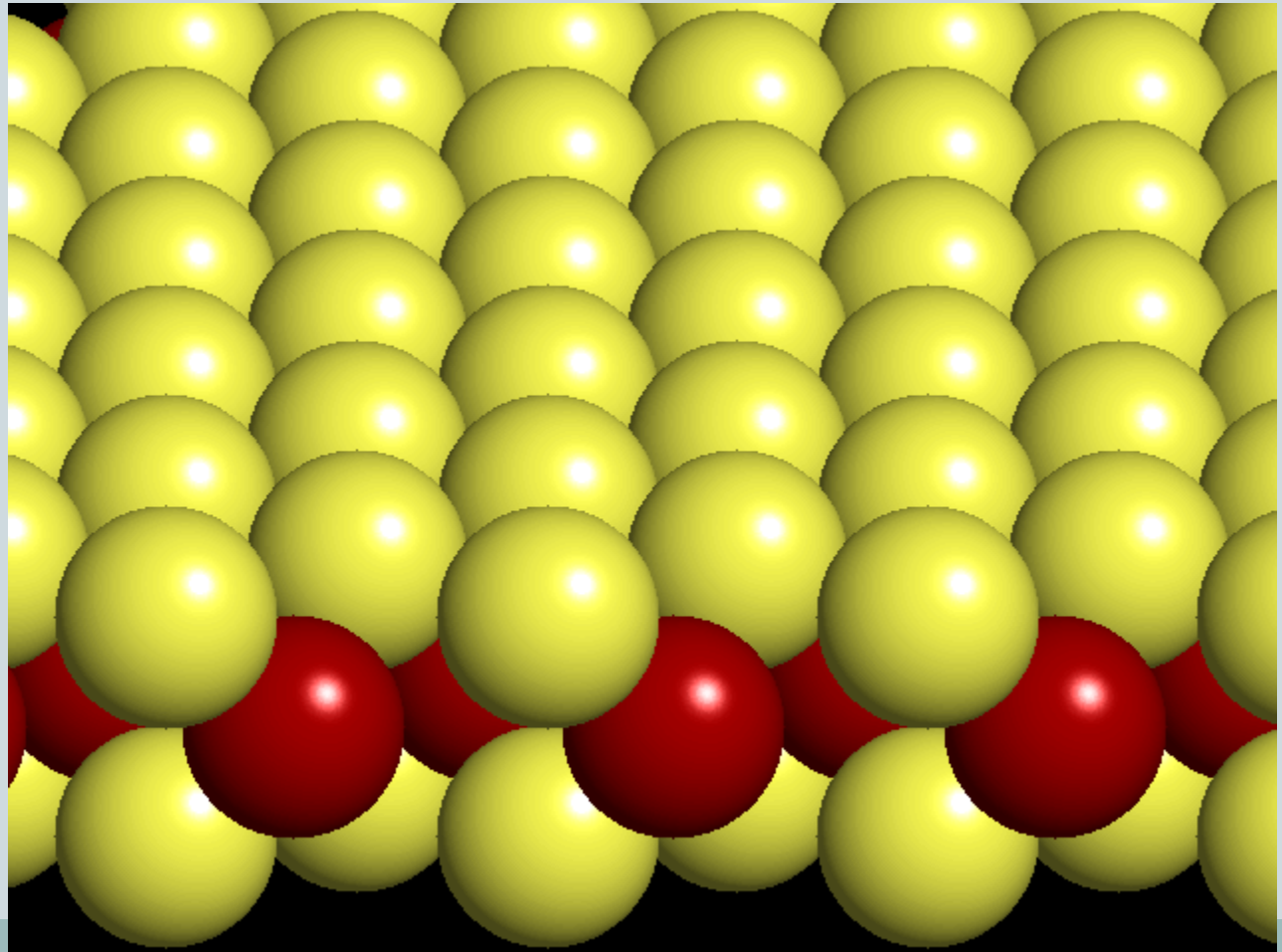
- Terceira camada
- Ocupa sítio B
- Ordenamento
- B-A-B
- $NC = 12$



Empacotamento Hexagonal Compacto (HCP)



- Terceira camada
- Ocupa sítio B
- Ordenamento
- B-A-B
- $NC = 12$

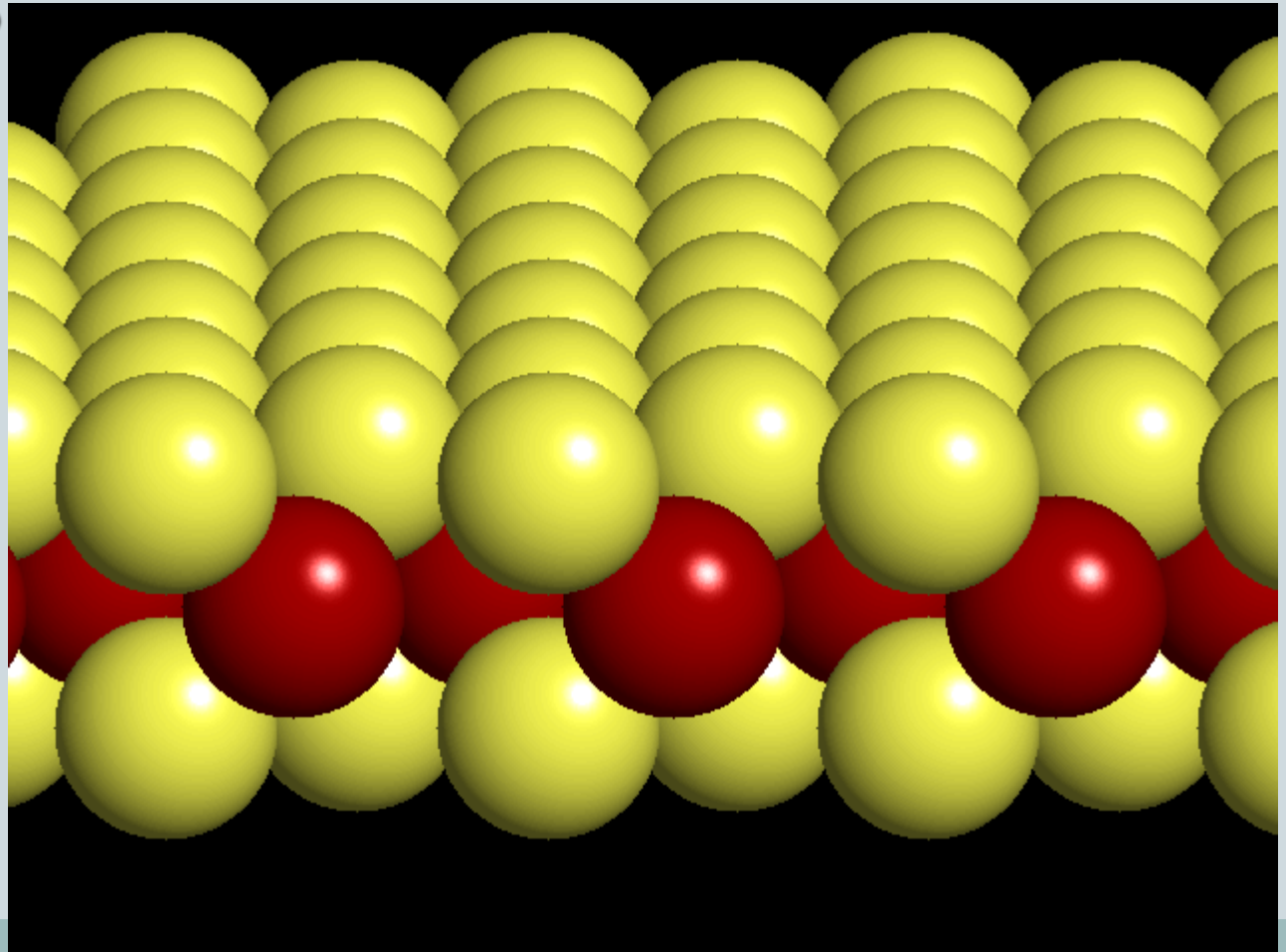


Empacotamento Compacto



Terceira camada:

Se ocupa sítio tipo A o
ordenamento de
camadas se torna A-
B-A-B e cria uma
estrutura hexagonal
compacta (HCP)



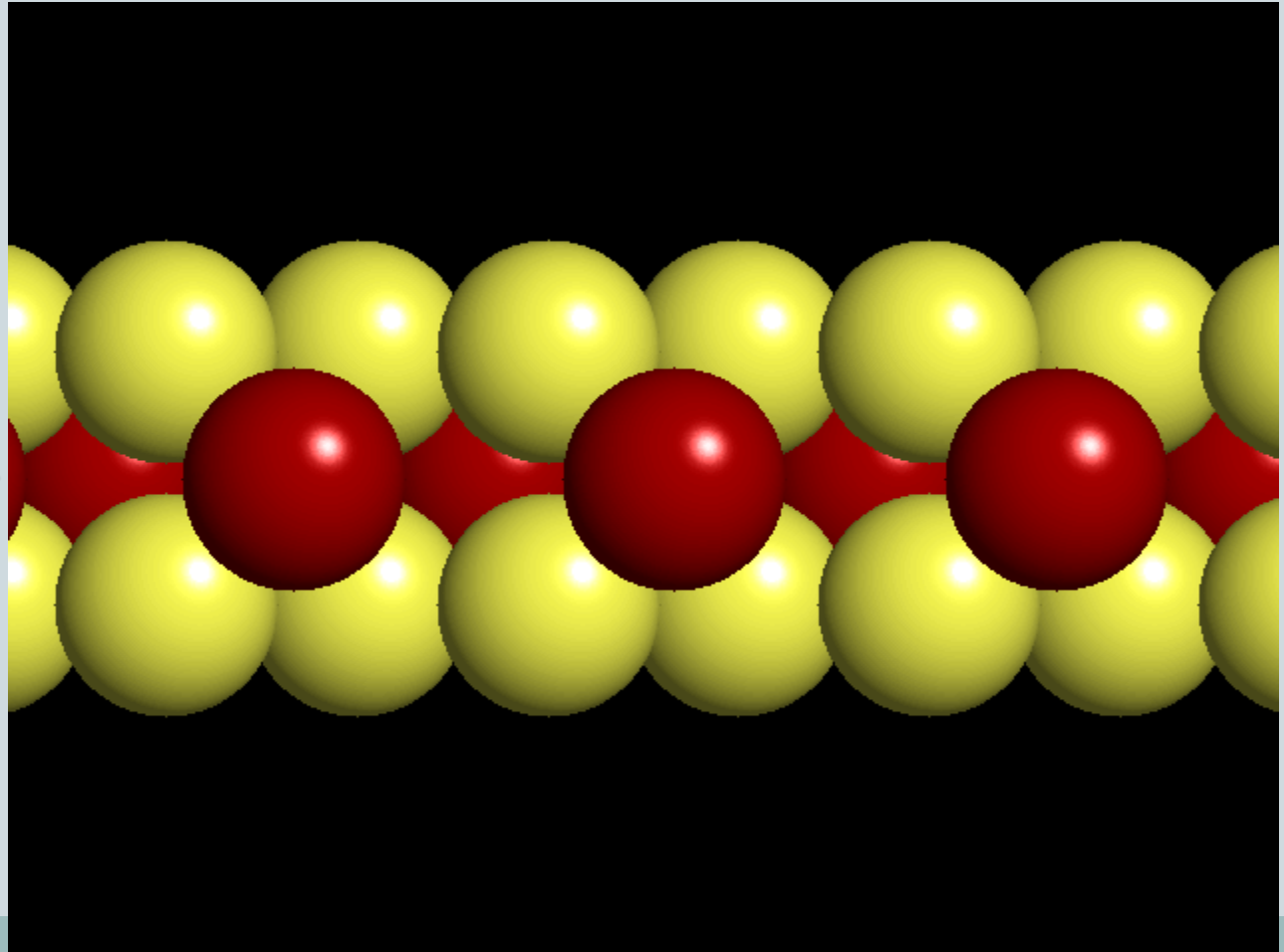
Empacotamento Hexagonal Compacto



Terceira camada:

Se ocupa sítio tipo A o ordenamento de camadas se torna A-B-A-B e cria uma estrutura hexagonal compacta (HCP)

Note que os átomos da camada superior estão diretamente acima dos da camada inferior

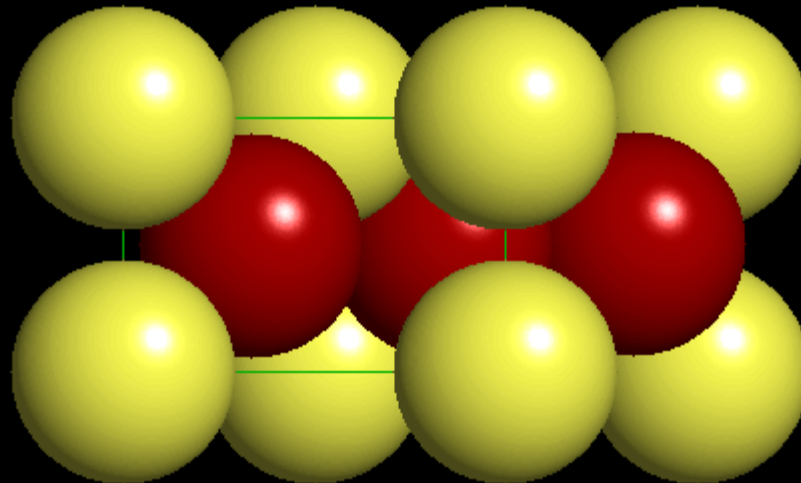


Empacotamento Compacto



Terceira camada:

Cela unitária

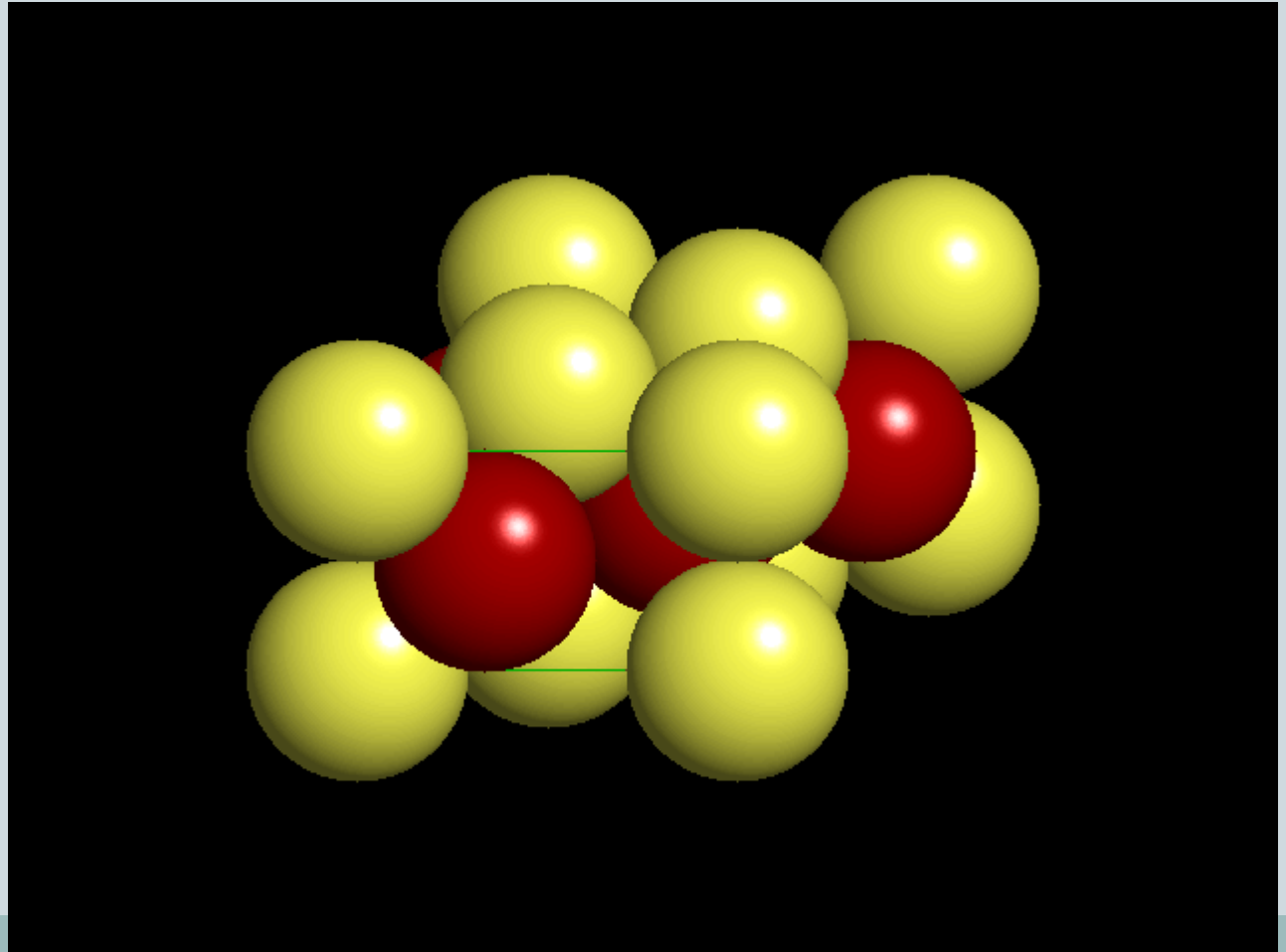


Empacotamento Compacto



Terceira camada:

Cela unitária

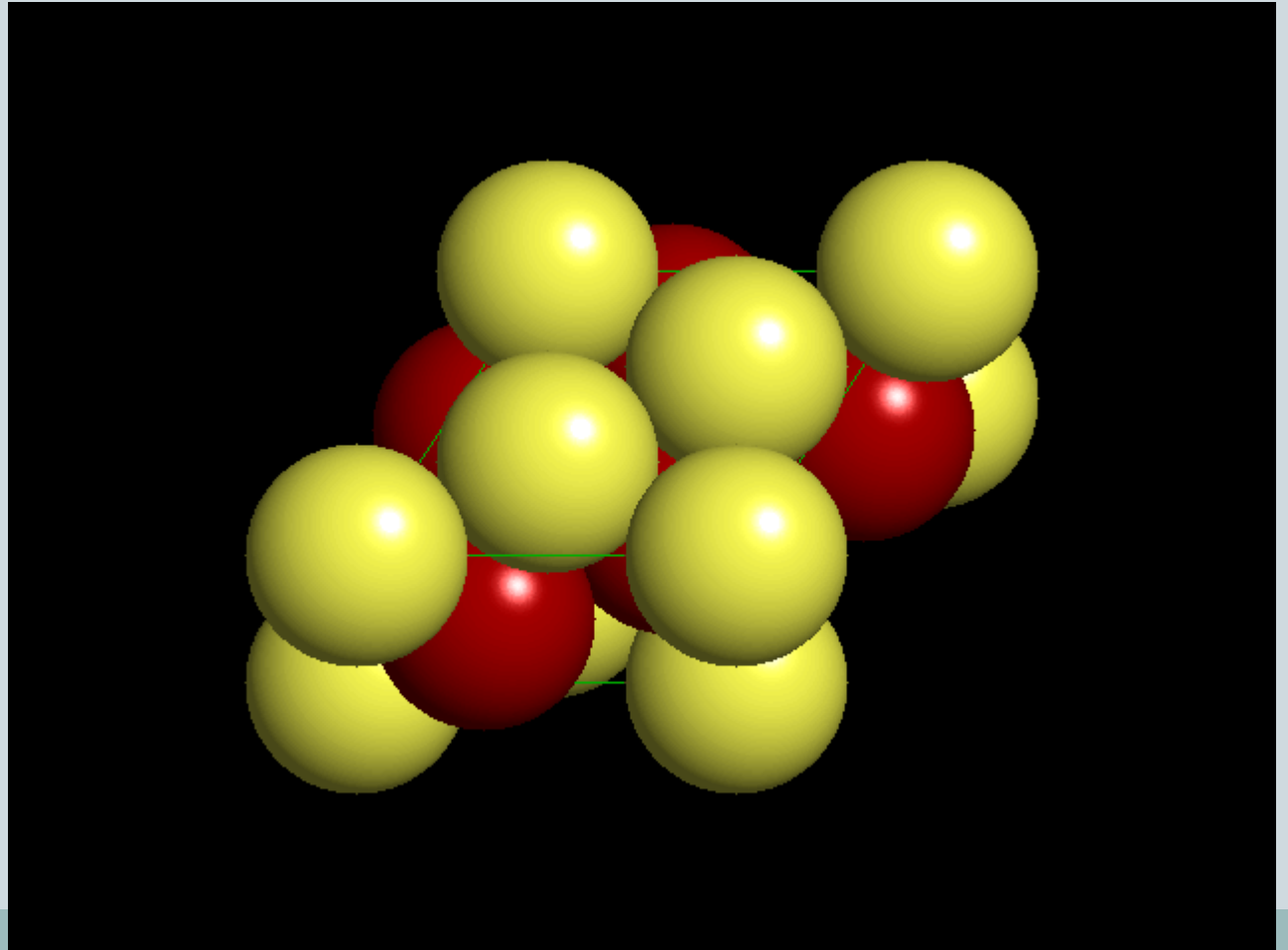


Empacotamento Compacto



Terceira camada:

Cela unitária

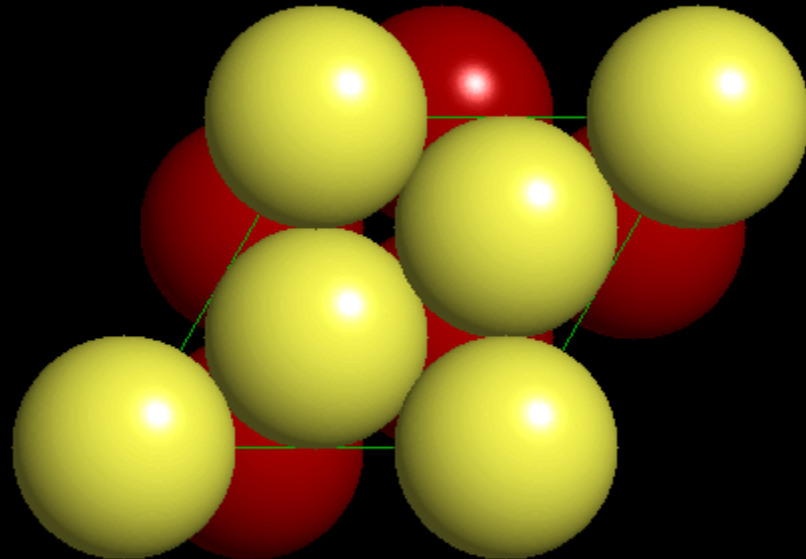


Empacotamento Compacto



Terceira camada:

Vista do topo mostra
cela unitária
hexagonal

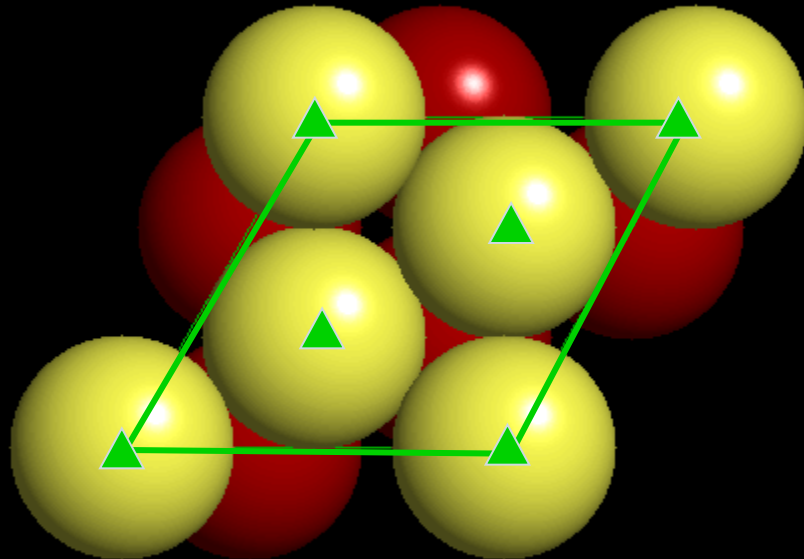


Empacotamento Compacto

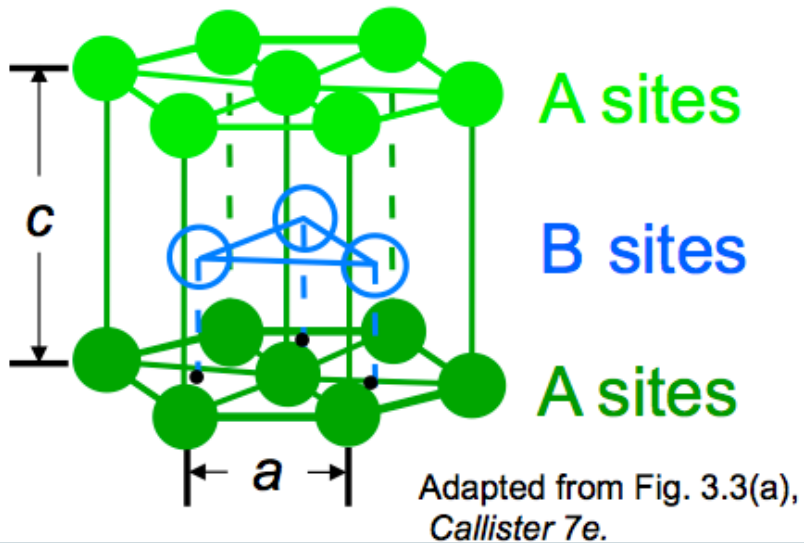
Terceira camada:



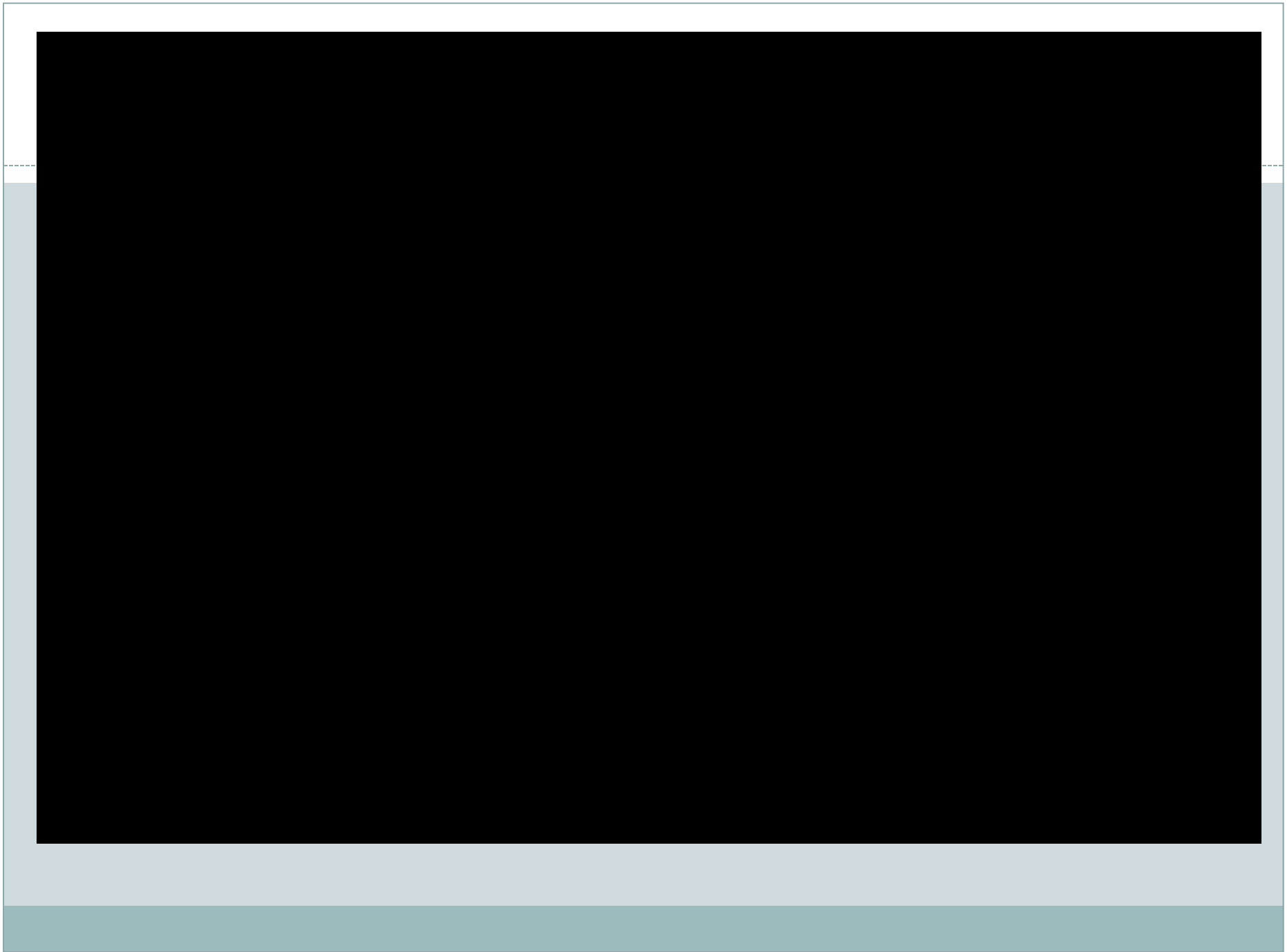
Vista do topo mostra
cela unitária
hexagonal



De outro modo...



$$NC=12$$

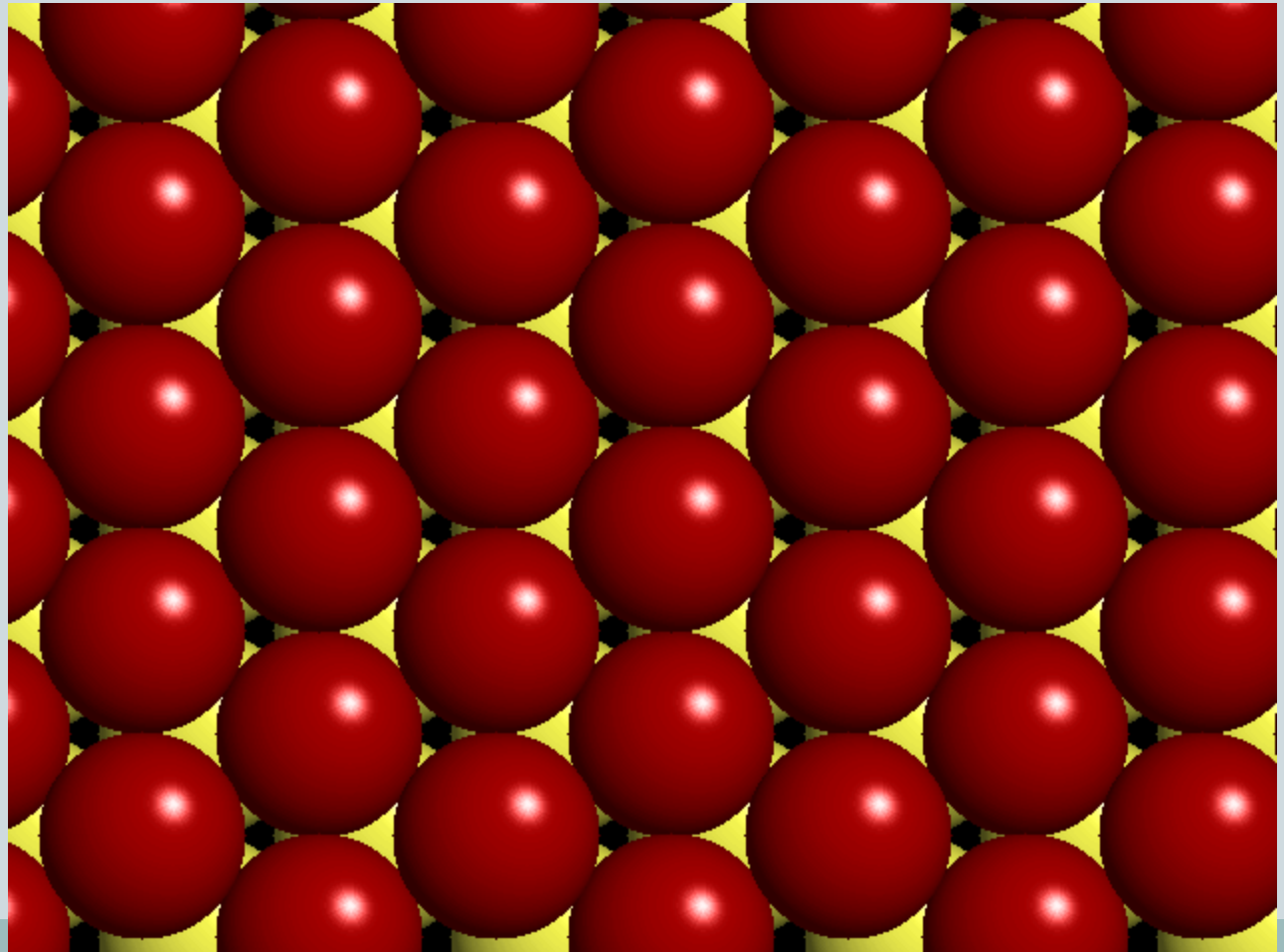




Empacotamento Cúbico Compacto (CCP)



Alternativamente
podemos colocar a
terceira camada nos
sítios tipo C (acima
dos vazios em ambas
as camadas A e B)



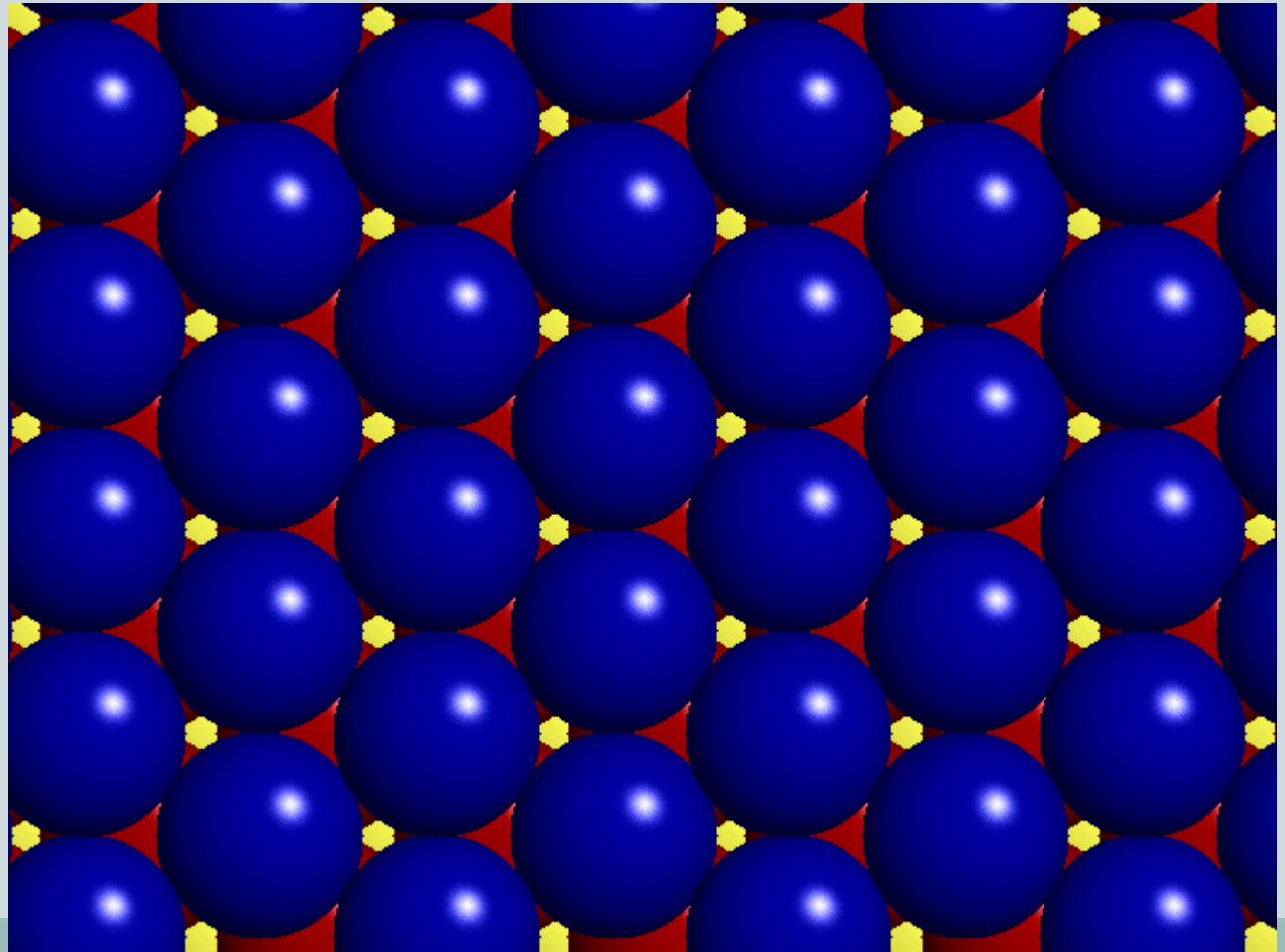
Empacotamento Compacto



Terceira camada:

Se ocupa **sítios tipo C**
o ordenamento de
camadas é A-B-C-
A-B-C e cria uma
**estrutura cúbica
compacta (CCP)**

Átomos da camada
azul estão agora
em uma posição
única acima dos
vazios entre
átomos nas
camadas A e B



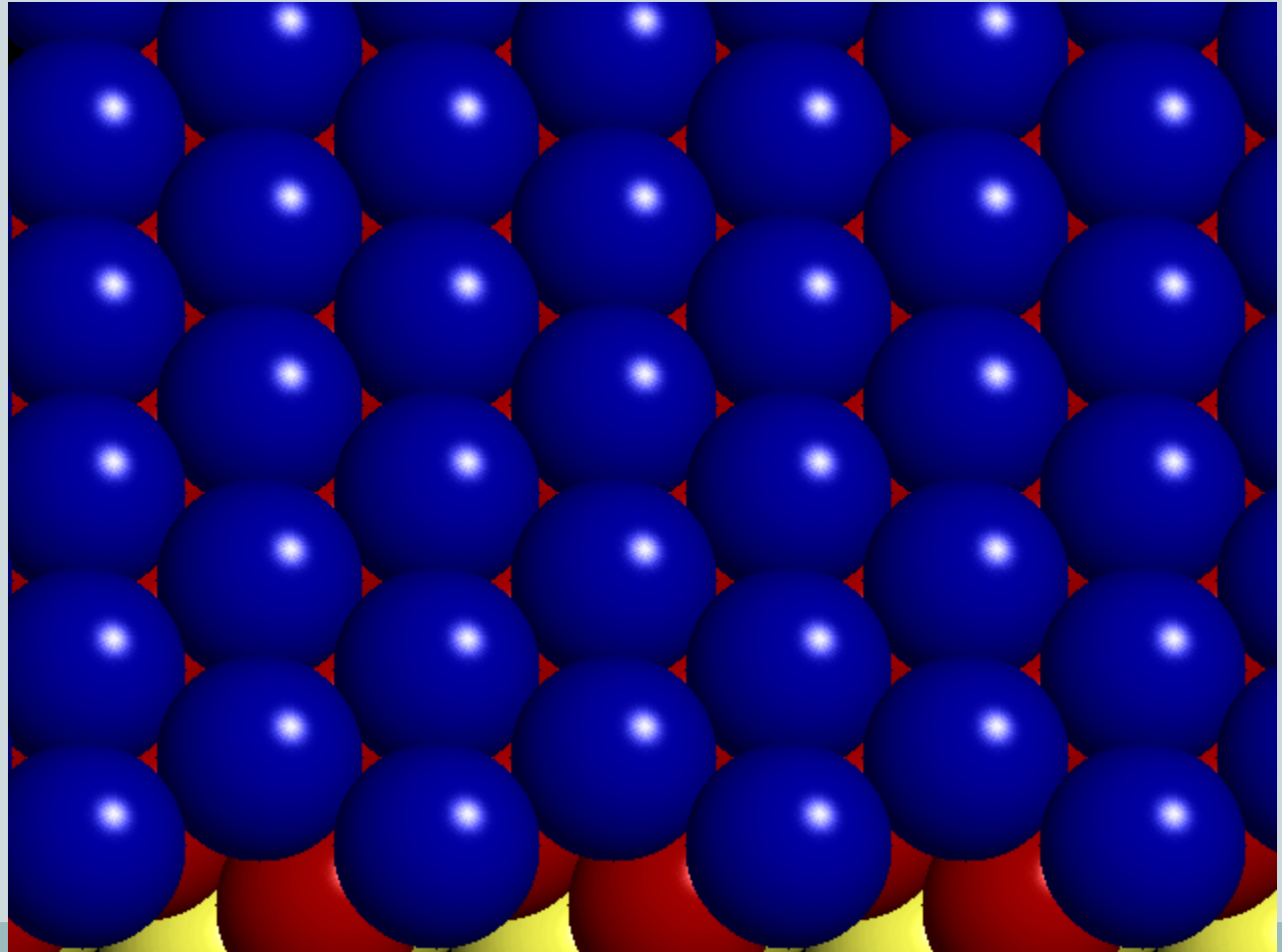
Empacotamento Compacto

Terceira camada:



Se ocupa **sítios tipo C** o ordenamento de camadas é A-B-C-A-B-C e cria uma **estrutura cúbica compacta (CCP)**

Átomos da camada azul estão agora em uma posição única acima dos vazios entre átomos nas camadas A e B



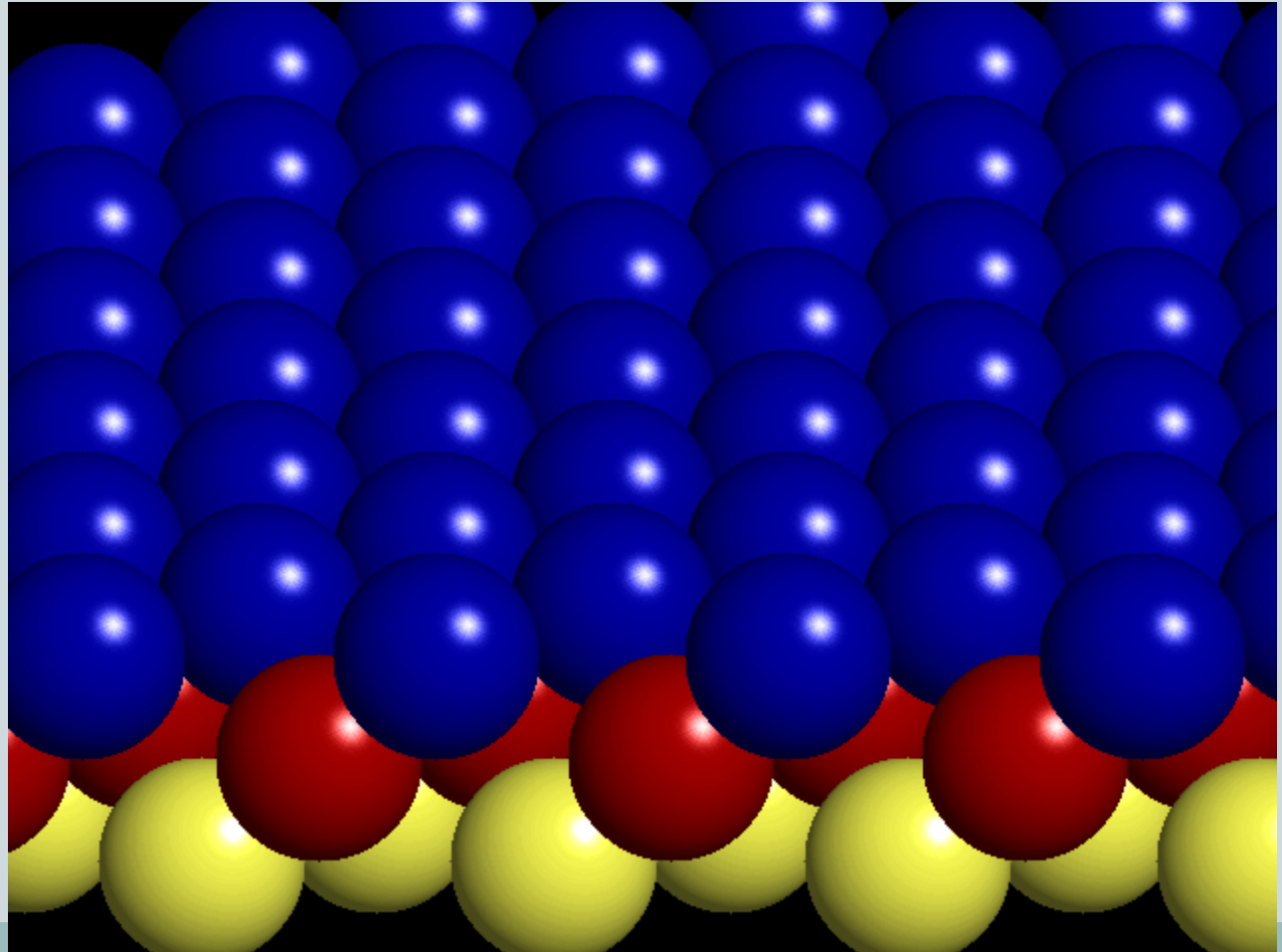
Empacotamento Compacto

Terceira camada:



Se ocupa **sítios tipo C** o ordenamento de camadas é A-B-C-A-B-C e cria uma **estrutura cúbica compacta (CCP)**

Átomos da camada azul estão agora em uma posição única acima dos vazios entre átomos nas camadas A e B



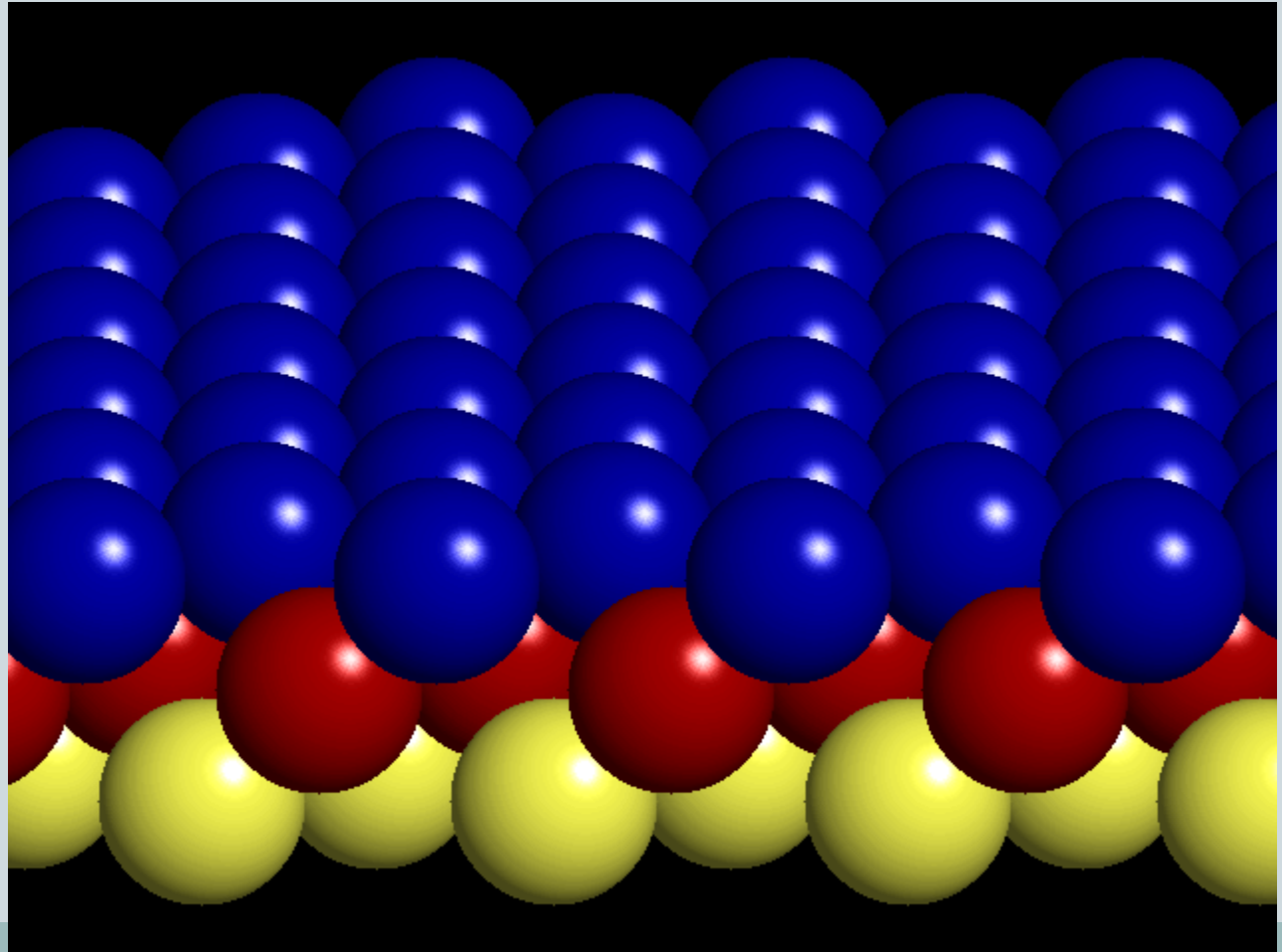
Empacotamento Compacto



Terceira camada:

Se ocupa **sítios tipo C** o ordenamento de camadas é **A-B-C-A-B-C** e cria uma **estrutura cúbica compacta (CCP)**

Átomos da camada azul estão agora em uma posição única acima dos vazios entre átomos nas camadas A e B



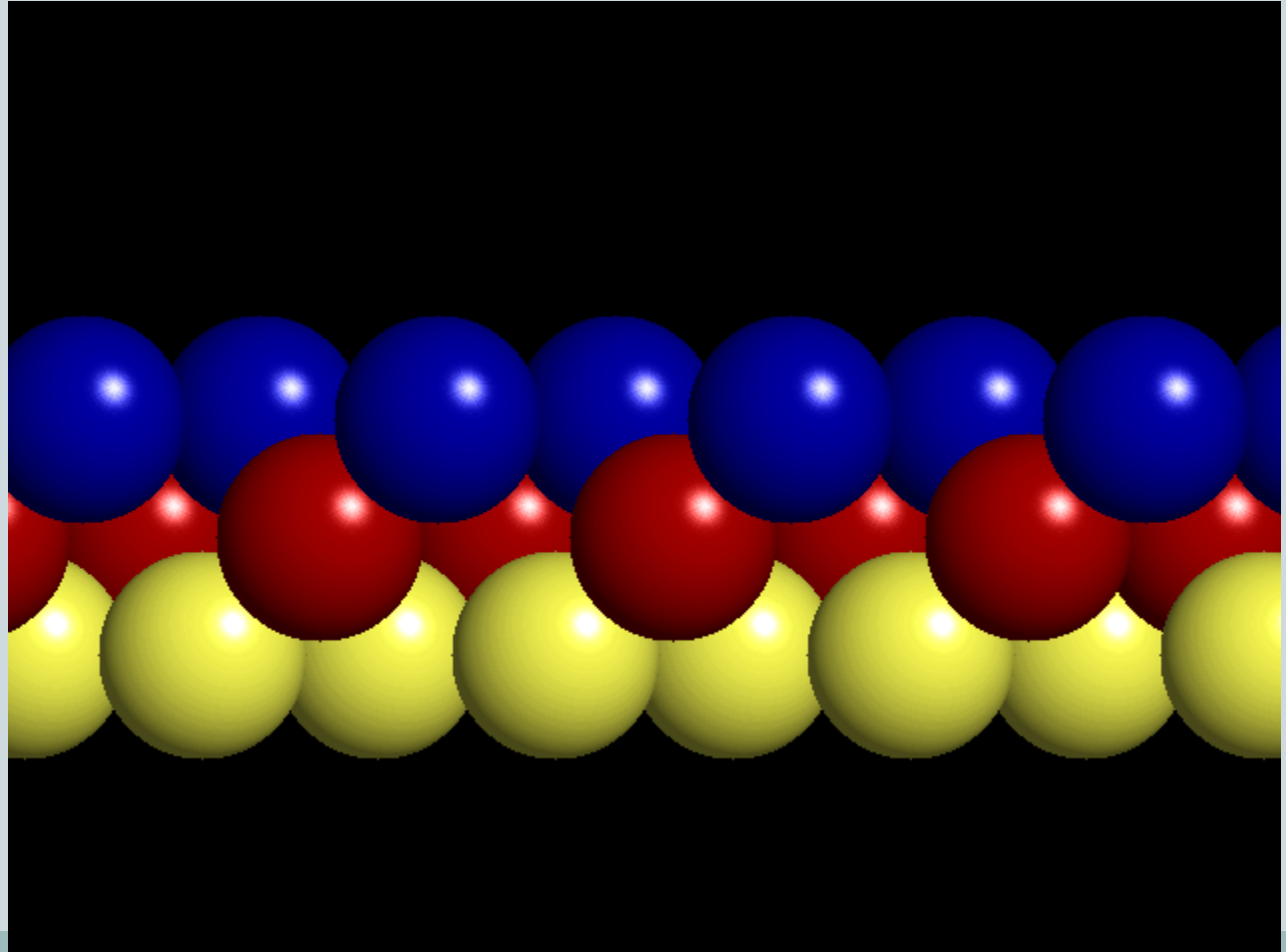
Empacotamento Compacto



Terceira camada:

Se ocupa **sítios tipo C** o ordenamento de camadas é A-B-C-A-B-C e cria uma **estrutura cúbica compacta (CCP)**

Átomos da camada azul estão agora em uma posição única acima dos vazios entre átomos nas camadas A e B

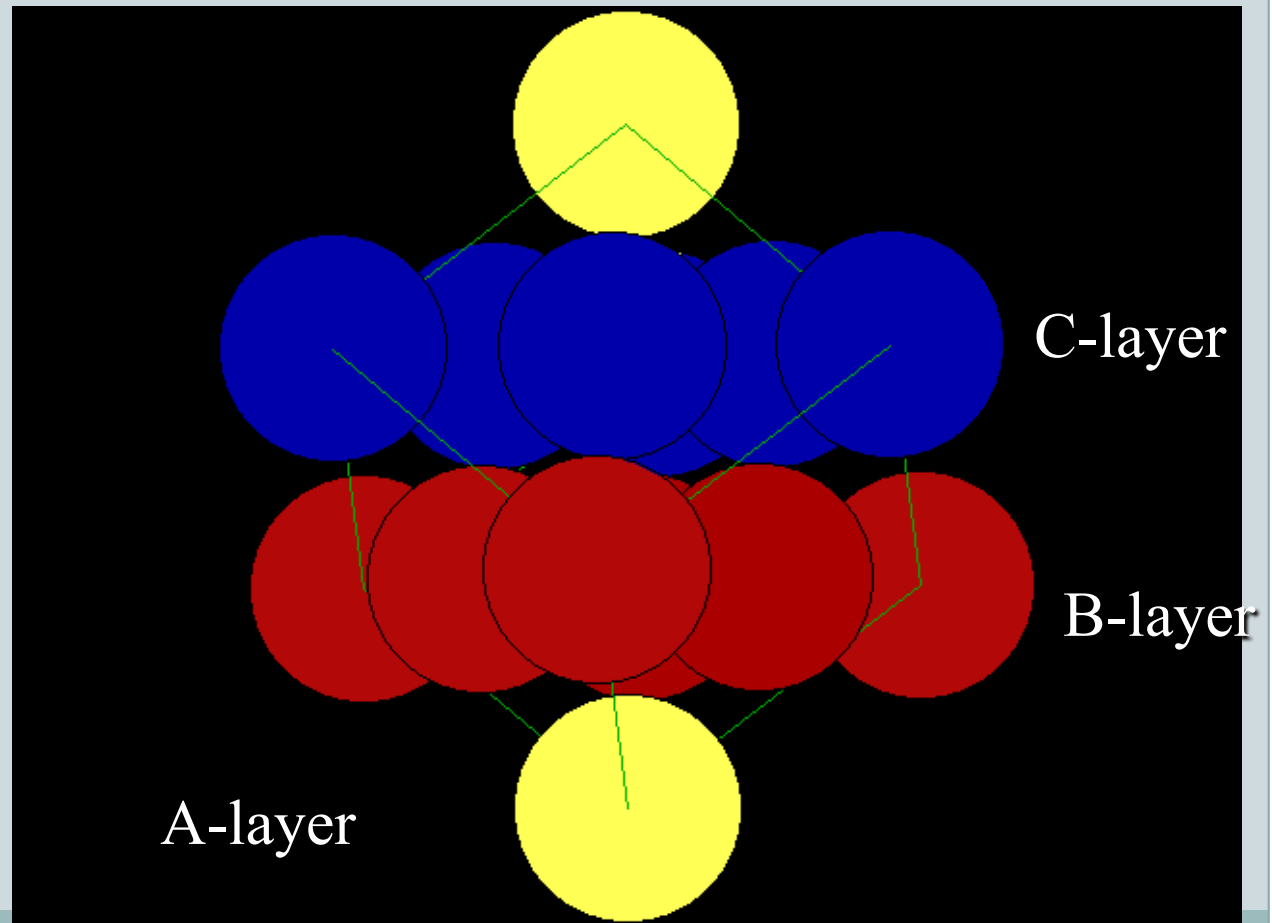


Empacotamento Compacto



Vista lateral mostra a
cela unitária **cúbica de
face centrada**
resultante.

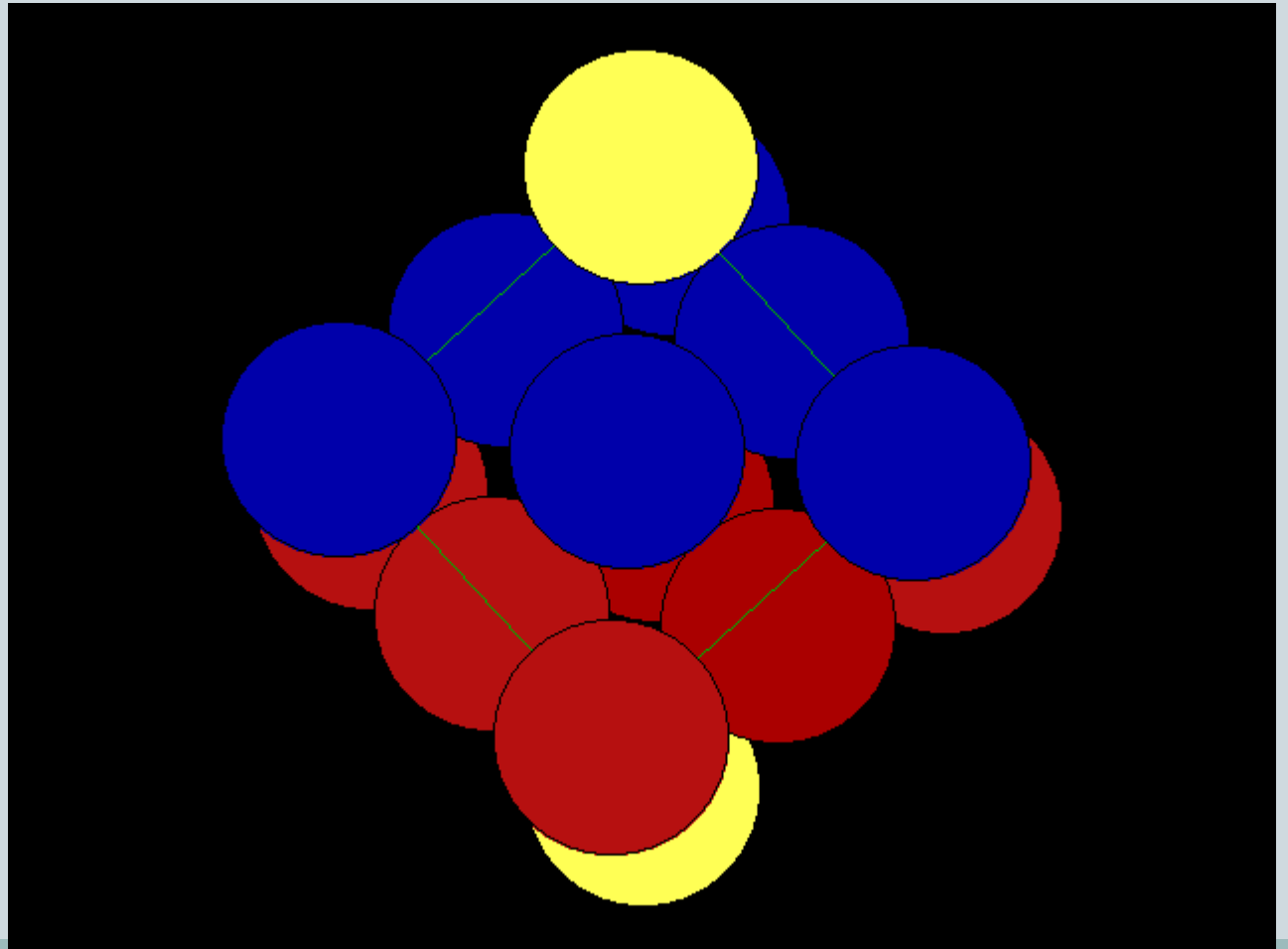
Os átomos estão
levemente encolhidos
para ajudar a
visualização da
estrutura



Empacotamento Compacto



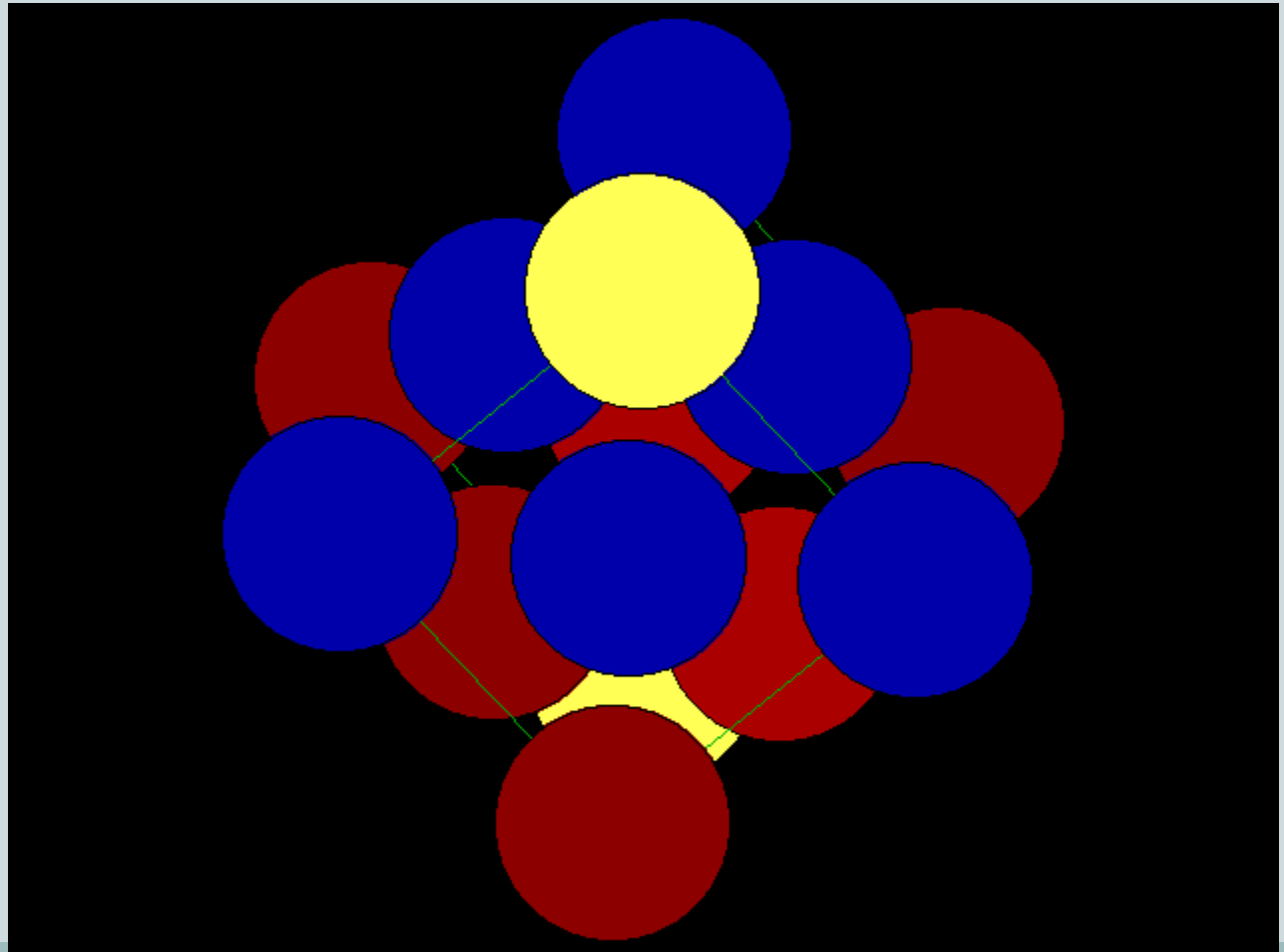
Rotacionando para uma
vista de topo



Empacotamento Compacto



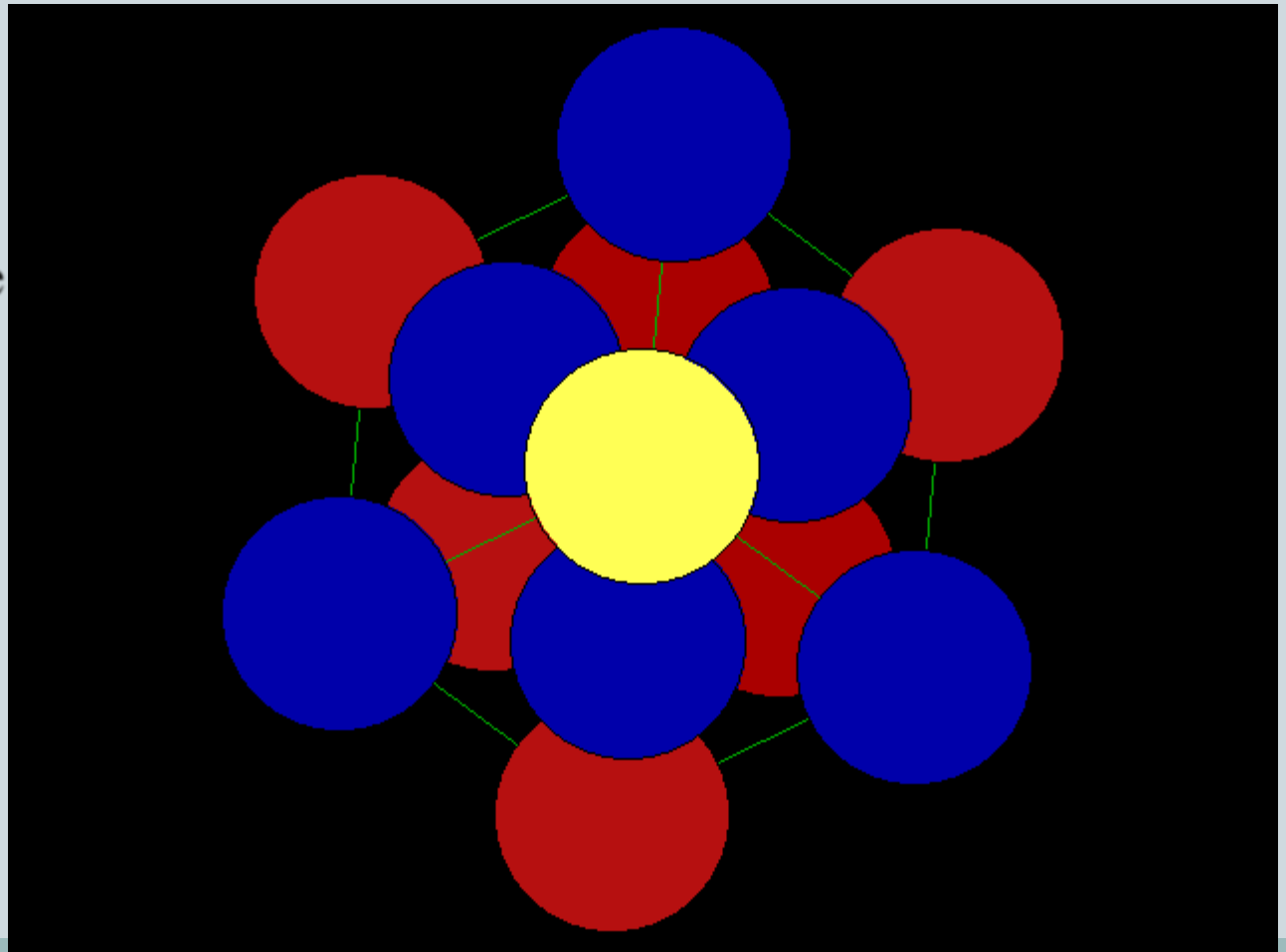
Rotacionando para uma
vista de topo



Empacotamento Compacto



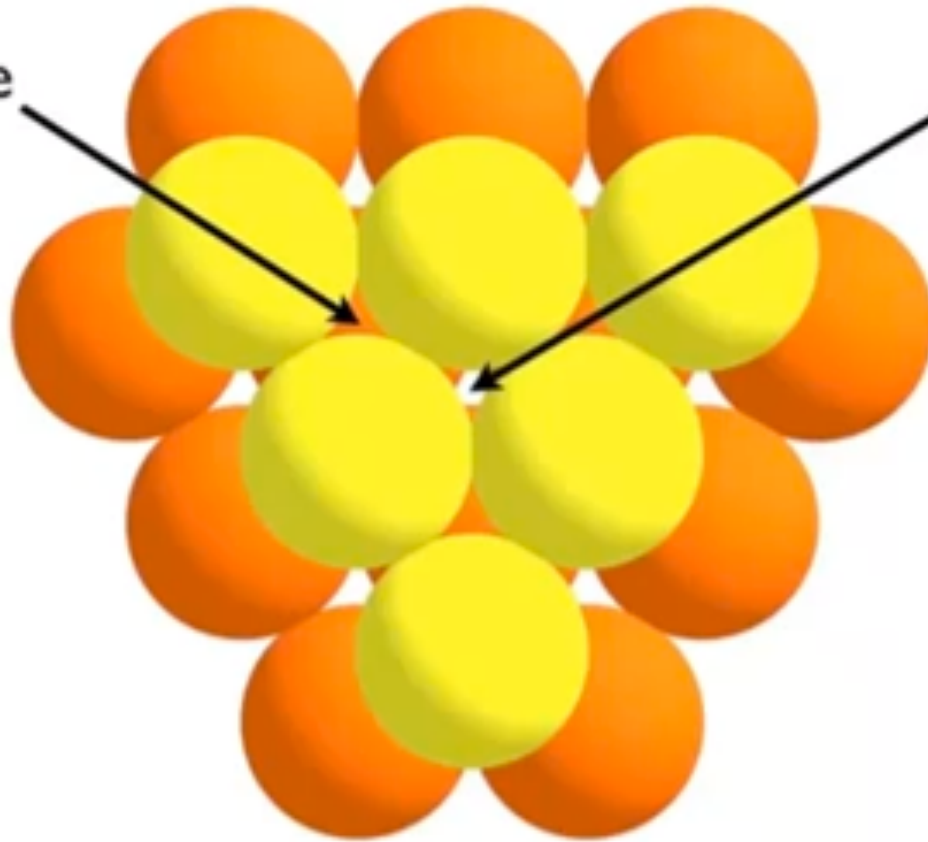
Estamos olhando para
uma camada de topo
amarela A com uma
camada azul C
abaixo, depois uma
camada vermelha B e
uma nova camada
amarela A no fundo



Adiantando... sítios



Tetrahedral site



Octahedral site



O que ocorre quando R_c/R_a diminui?



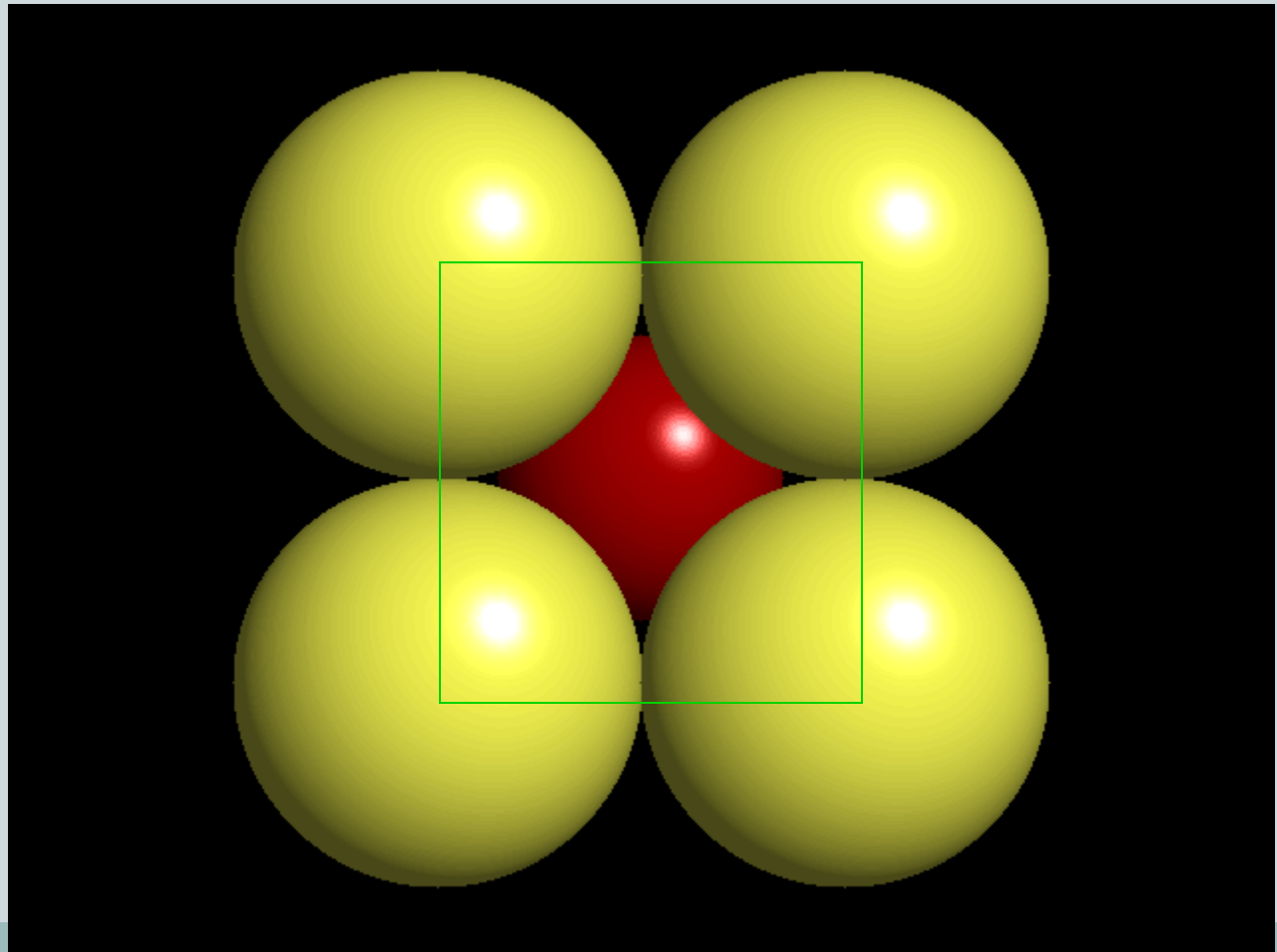
- cátion central se torna muito pequeno para o sítio XII (como se um modelo de átomo de esfera rígida começasse a “chacoalhar dentro do sítio XII) e **ele cai para o próximo número de coordenação** (próximo sítio menor).
 - Ele fará isto mesmo se for um pouco grande demais para o sítio menor subsequente
- É como se fosse melhor ajustar um cátion grande em um sítio menor que ter um cátion “solto” em um sítio que é muito grande.

O próximo sítio cristalino de menor tamanho é



Cúbico de Corpo
Centrado (BCC) com
o cátion (vermelho) no
centro de um cubo

O Número de
Coordenação agora é
8 (vértices do cubo)





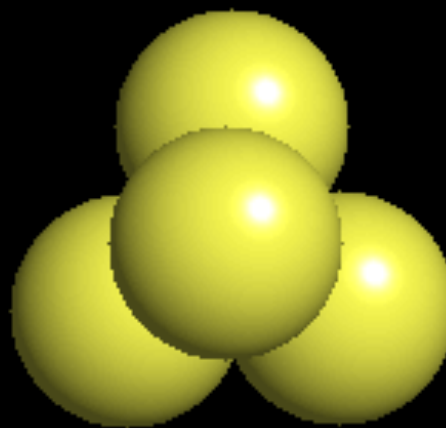
Conforme R_C/R_A
continua a decrescer
abaixo de 0.732 o
cátion adota a próxima
coordenação mais
baixa: VI, ou
octaédrica. O cátion
está no centro de um
octaedro de ânions em
arranjo compacto



RC/RA abaixo 0,414



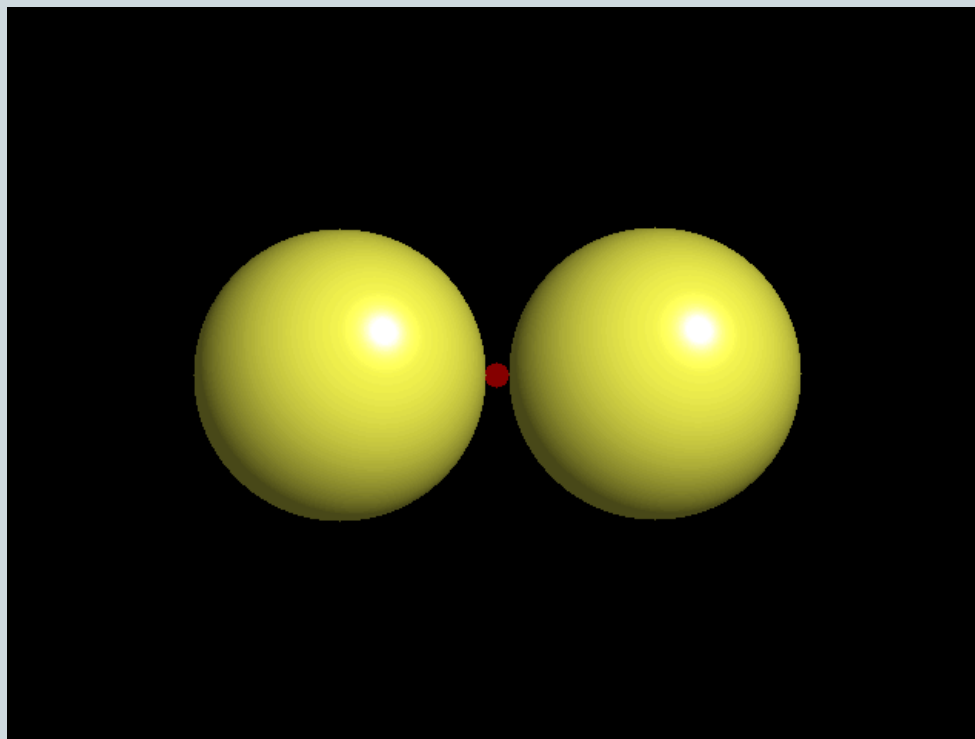
o cátion adota a próxima coordenação mais baixa: IV, ou tetraédrica. O cátion está no centro de um tetraedro de ânions em arranjo compacto



Conforme $R_C/R_A < 0.15$ (uma situação rara)



O cátion adota a próxima coordenação mais baixa: II.
O cation fica entre 2 átomos vizinhos



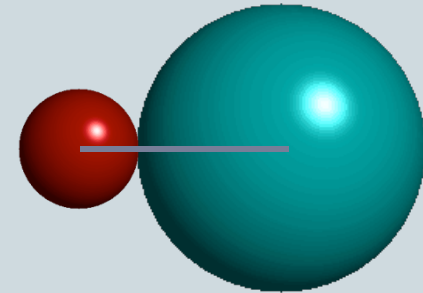
As Regras de Pauling para Cristais Iônicos



Referem-se com o estado de energia da estrutura cristalina

1ª Regra

A distância cátion-ânion = $\sum$ raios



Pode-se usar R_C/R_A para determinar o número de coordenação do cátion

(Discussão prévia de podiedros de coordenação)

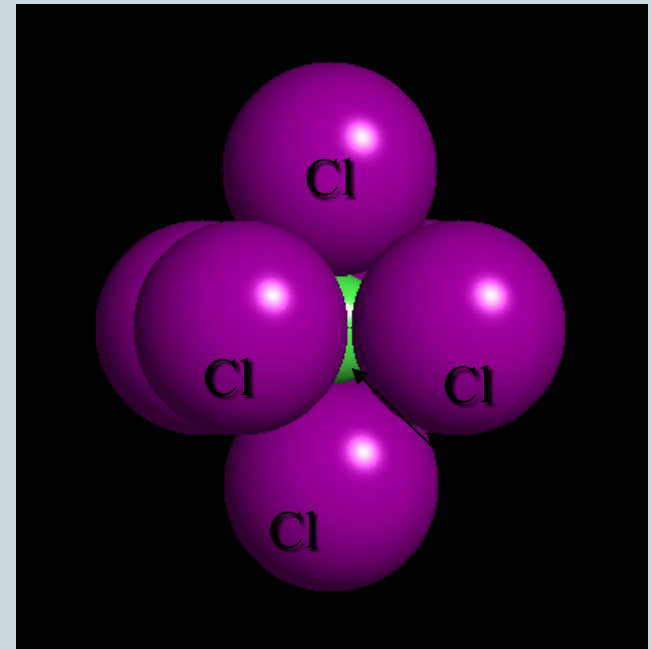
As Regras de Pauling para Cristais Iônicos

2ª Regra

A força de uma ligação eletrostática
= valência / NC

Na^+ em NaCl está em coordenação VI

Para Na^+ a força =
+1 dividido por 6 = $+1/6$



As Regras de Pauling para Cristais Iônicos

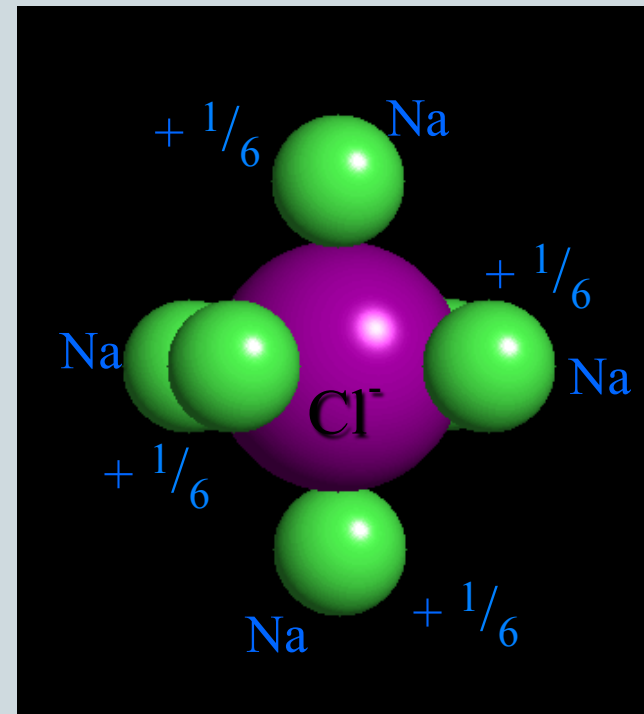
2ª Regra: “o princípio da valência eletrostática”

Uma estrutura iônica será estável quando a soma das forças das ligações eletrostáticas que alcançam um ânion a partir dos cátions adjacentes = a carga do ânion

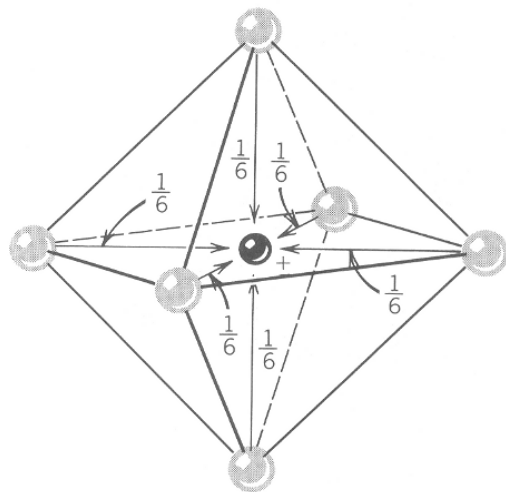
$$6 \left(+\frac{1}{6} \right) = +1 \quad (\text{soma dos Na})$$

carga do Cl = -1

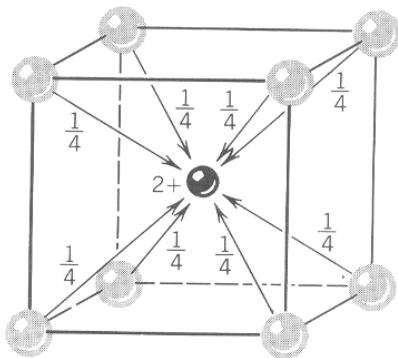
Essas cargas são iguais em magnitude, portanto a estrutura é estável



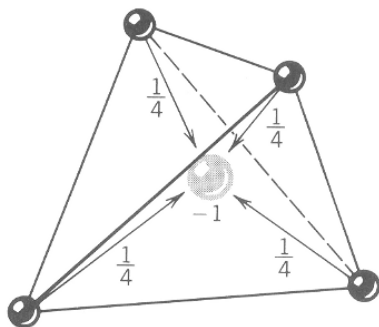
Valência eletrostática



C. N. = 6; e. v. = $\frac{1}{6}$
 $6 \times (\frac{1}{6}) = 1$



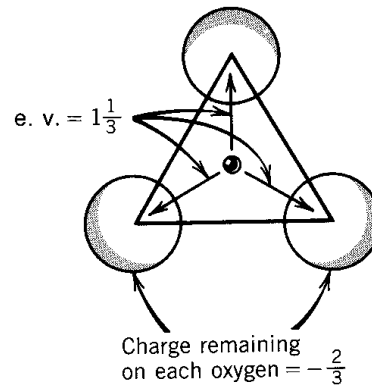
C. N. = 8; e. v. = $\frac{1}{4}$
 $8 \times (\frac{1}{4}) = 2$



C. N. = 4; e. v. = $\frac{1}{4}$
 $4 \times (\frac{1}{4}) = 1$

Triangular (CO₃)²⁻ group

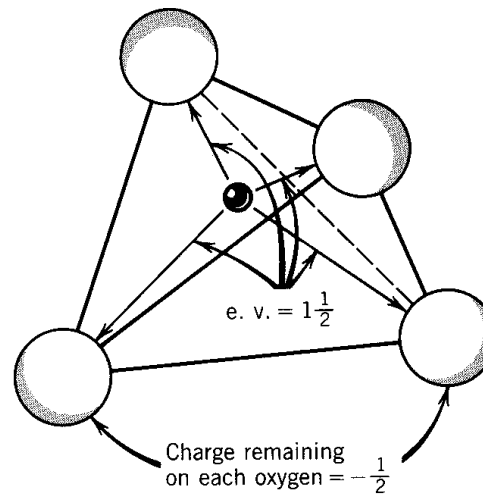
C. N. = 3; e. v. = $\frac{4}{3} = 1\frac{1}{3}$



(a)

Tetrahedral (SO₄)²⁻ group

C. N. = 4; e. v. = $\frac{6}{4} = 1\frac{1}{2}$



(b)

As Regras de Pauling



O compartilhamento de arestas, e particularmente de faces, de poliedros adjacentes tende a diminuir a estabilidade de uma estrutura iônica

3ª Regra:

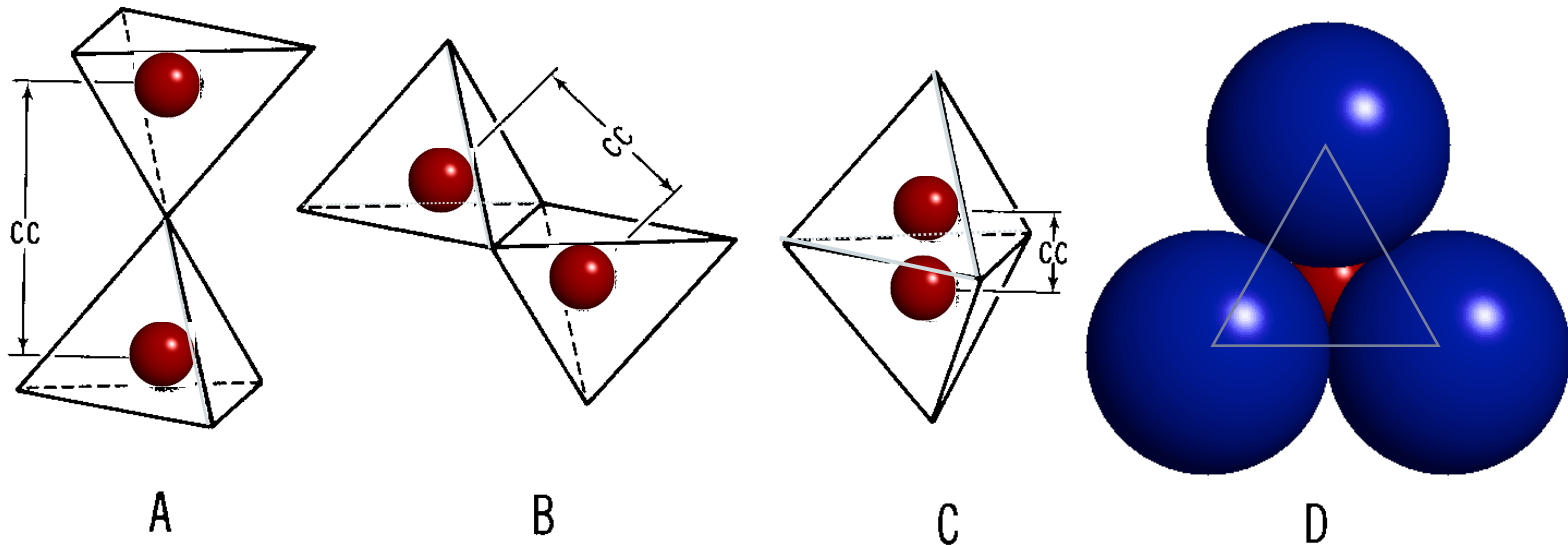


Fig 9-18 of Bloss, Crystallography and Crystal Chemistry. © MSA

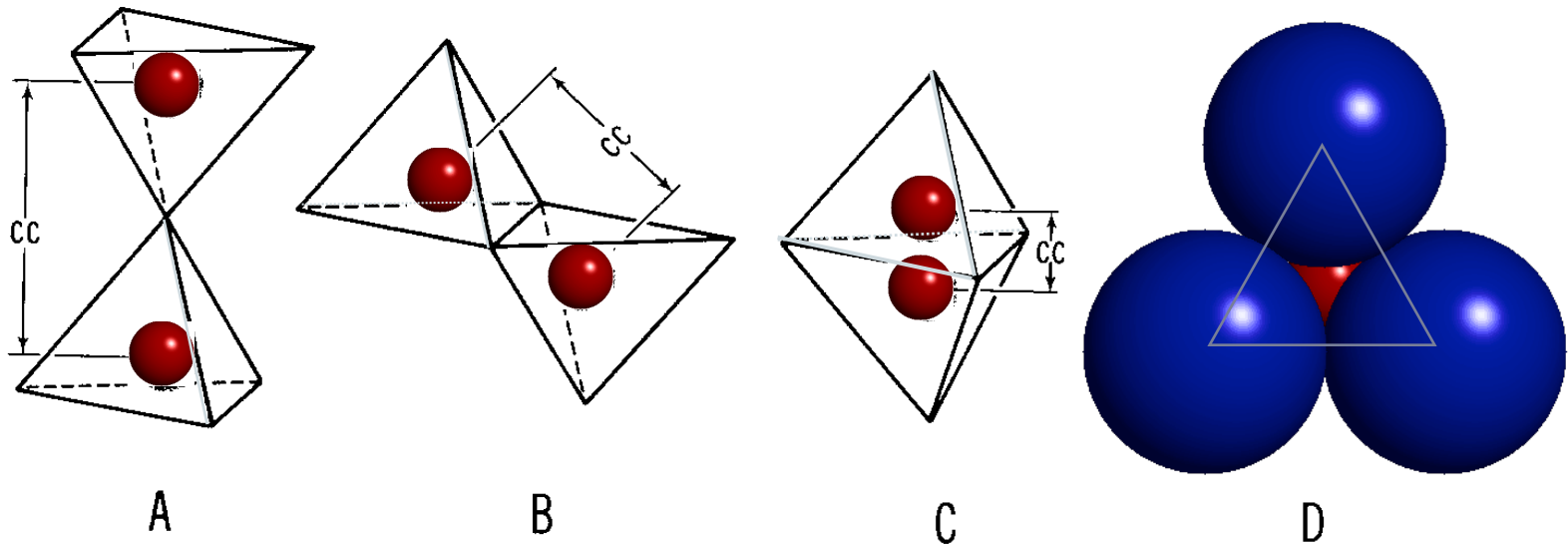
As Regras de Pauling



Em um cristal com diferentes cátions, aqueles de alta valência e baixo NC tendem a não compartilhar elementos do poliedro

Uma extensão da Regra 3

4ª Regra:



Si^{4+} em coordenação IV dificilmente compartilha arestas ou faces

As Regras de Pauling



5ª Regra:

O número de diferentes tipos de constituintes em um cristal tende a ser pequeno

Usando a analogia de oxigênios em empacotamento compacto esta regra diz que o número de tipos de sítios intersciais que estão preenchidos em um arranjo regular e periódico tende a ser pequeno

4 tipos comuns de sítios catiônicos nesse arranjo:

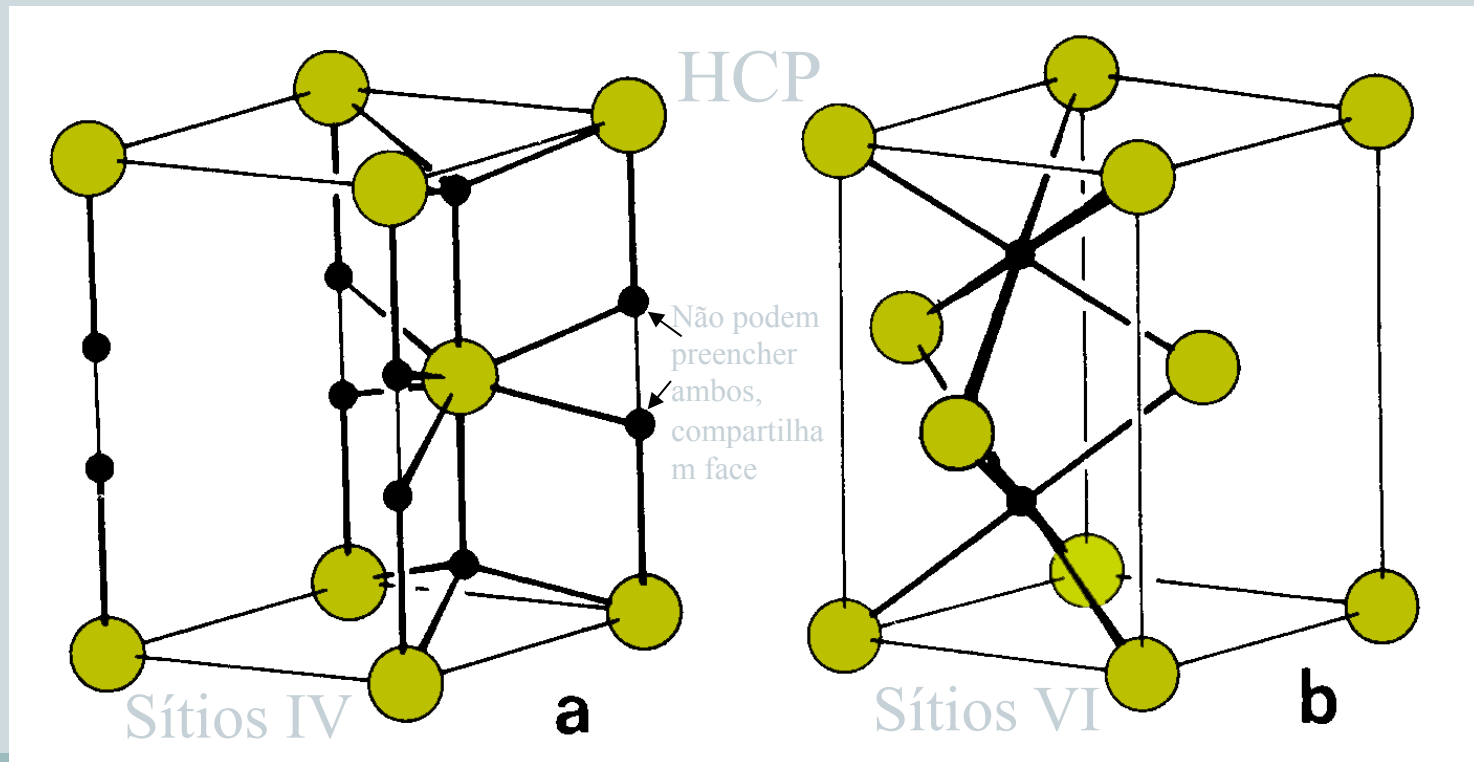
- ▲ XII (cations grandes substituem posições O)
 - ▲ VI
 - ▲ IV
 - ▲ III (cátions pequenos e incomuns)
- VIII não é CP

As Regras de Pauling



Sítios VI e IV em arranjo **HCP** de ânions de oxigênio
(nem todos serão ocupados devido ao balanço de carga)

5ª Regra:



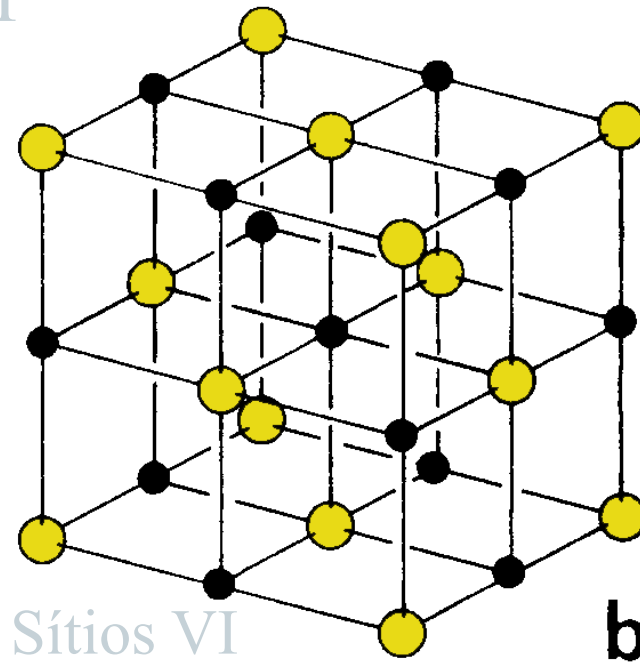
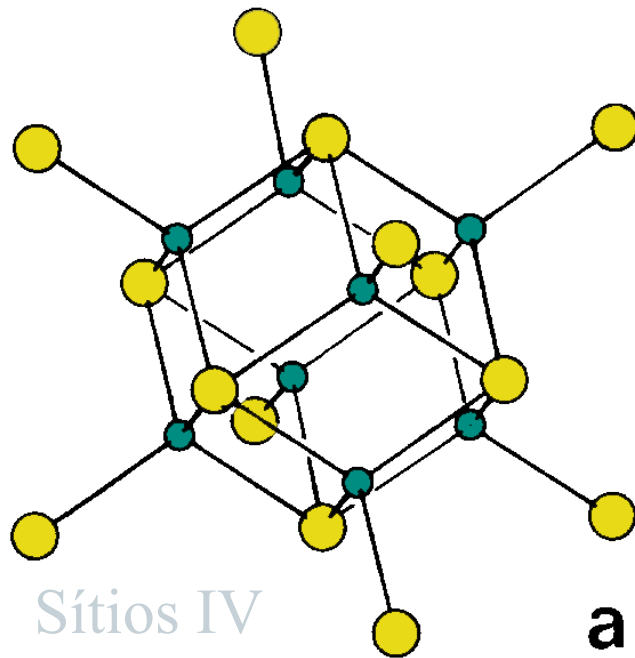
As Regras de Pauling



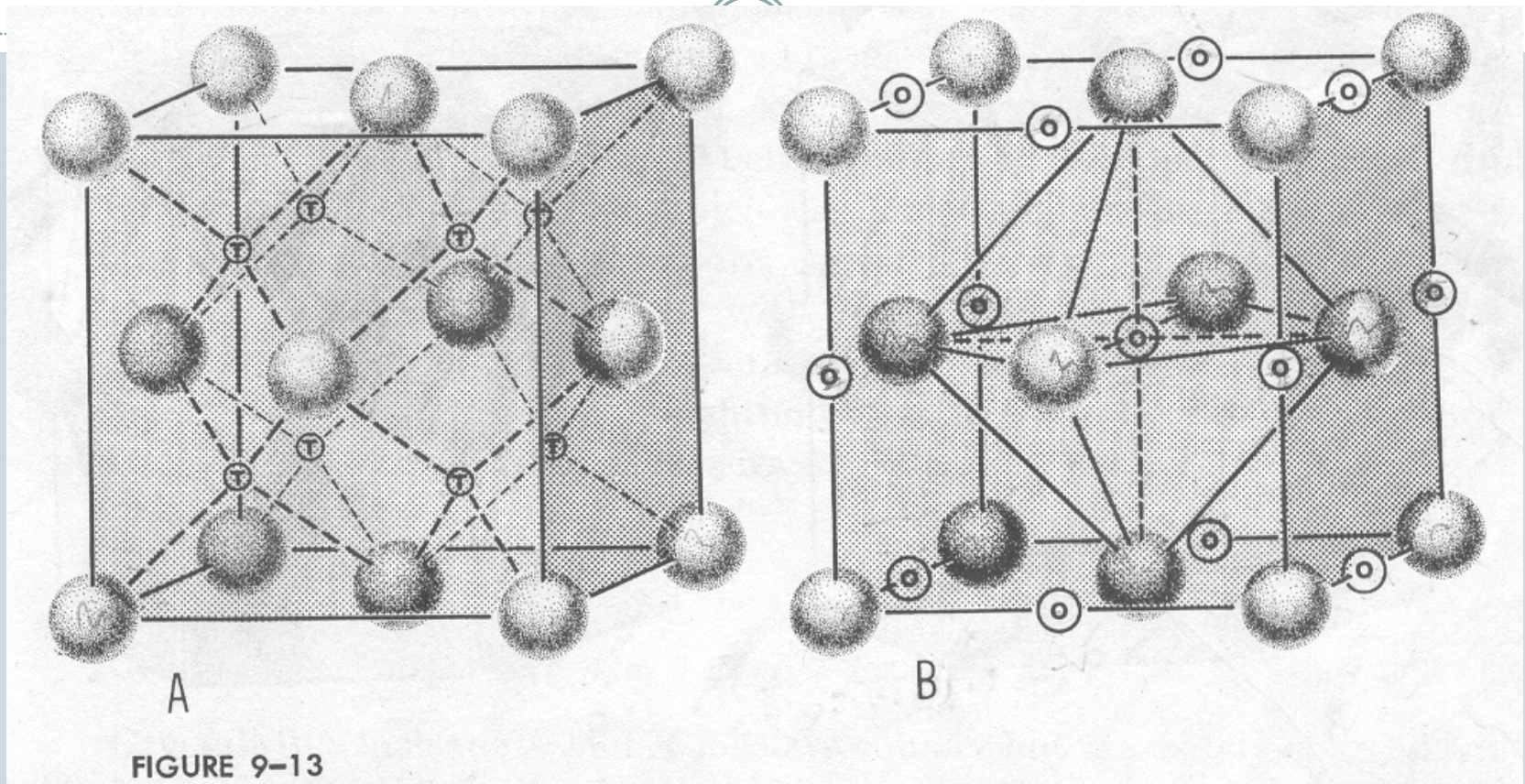
Sítios VI e IV em arranjo **CCP** de ânions de oxigênio
(nem todos serão ocupados devido ao balanço de carga)

5ª Regra:

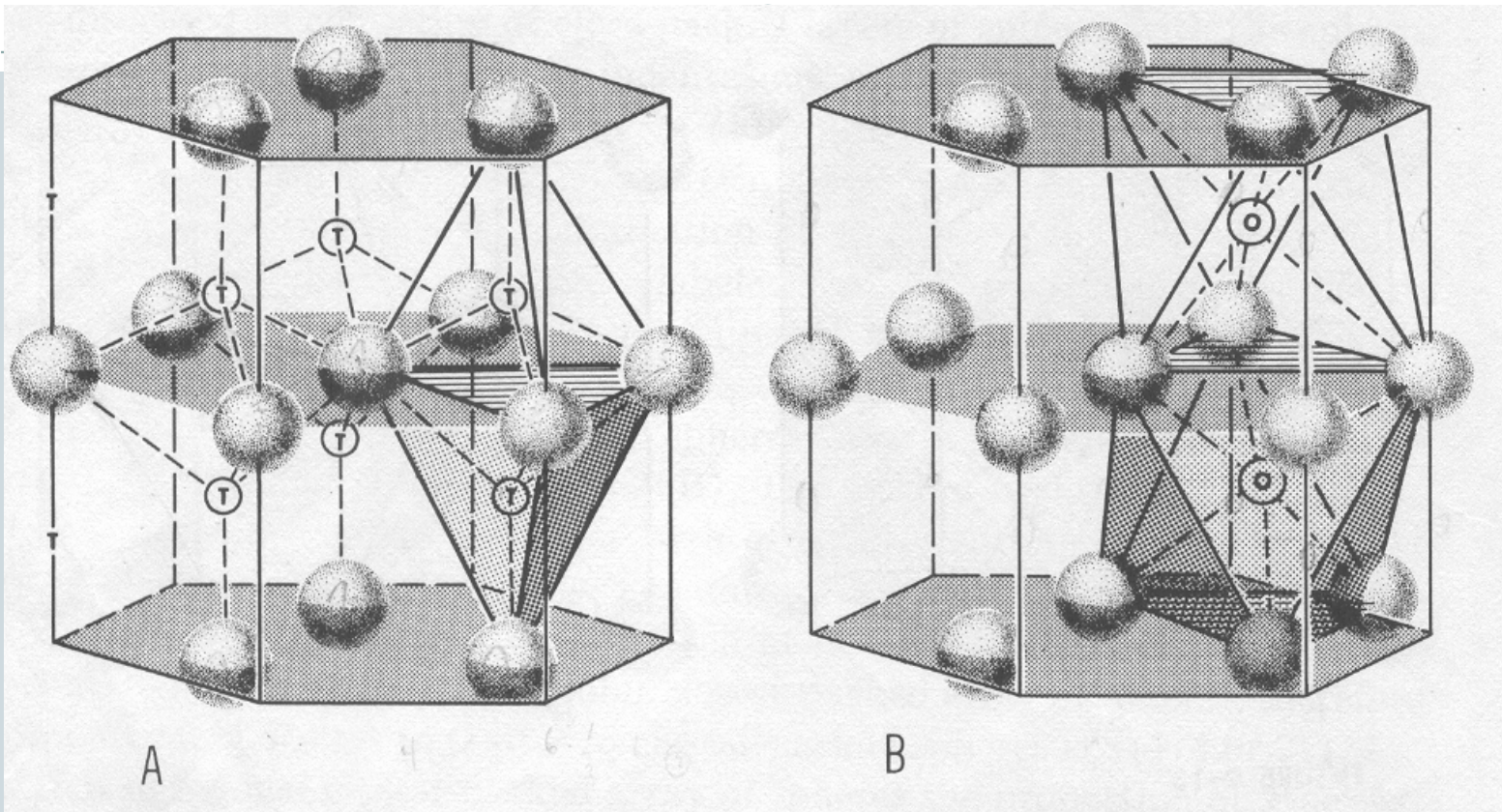
CCP



Sítios T e O em arranjo CCP

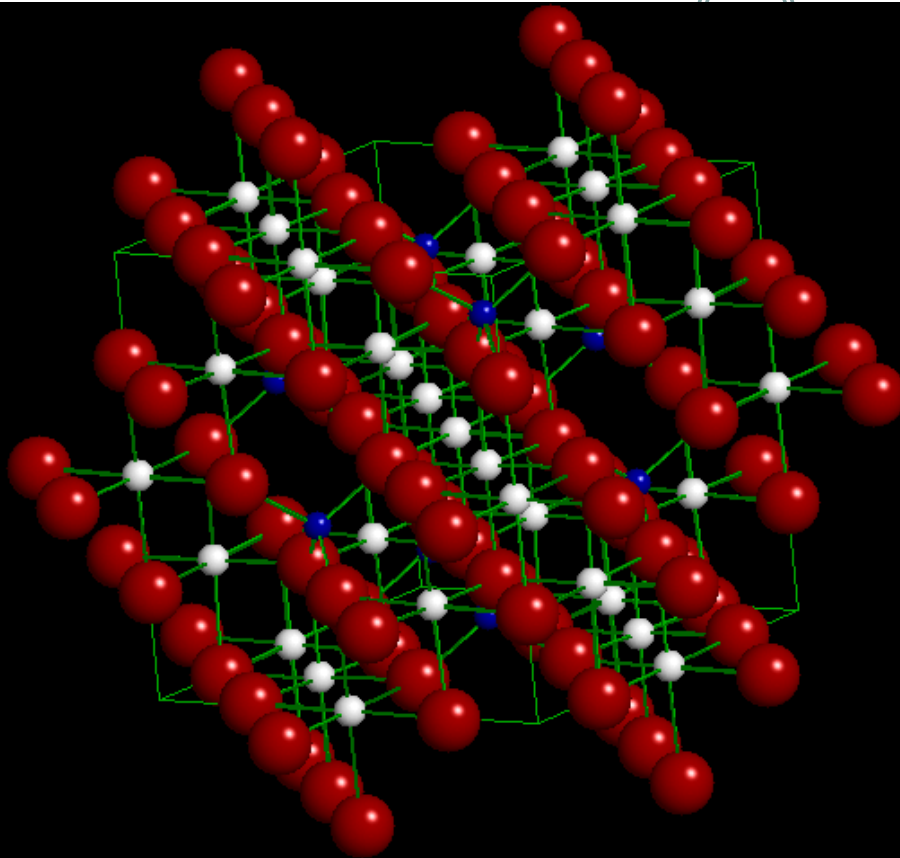
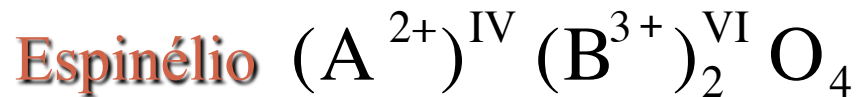


Sítios T e O em arranjo HCP



As Regras de Pauling

5ª REGRA:



Note

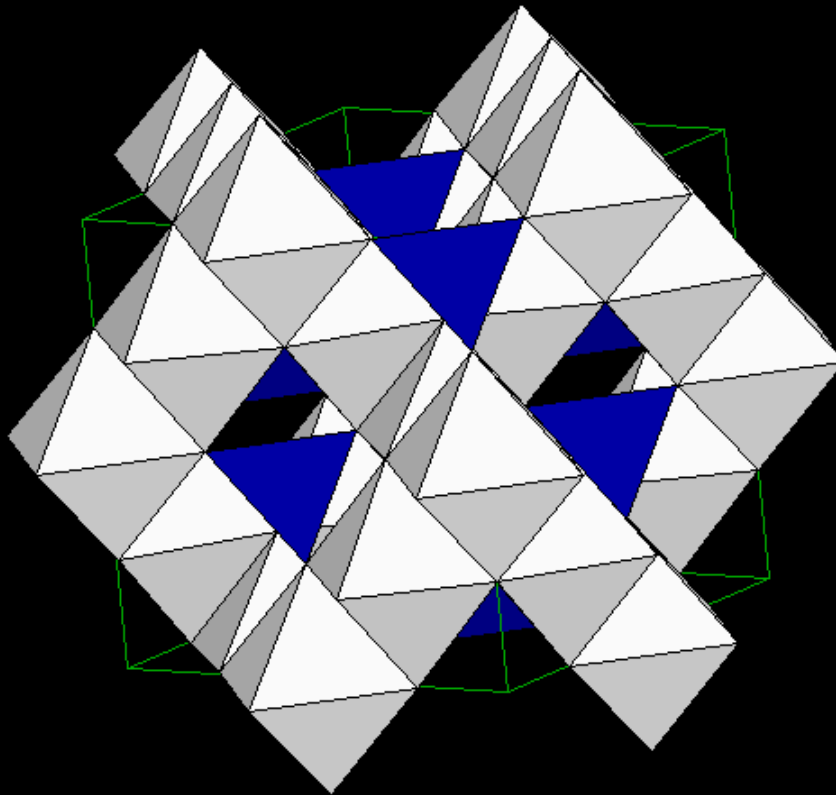
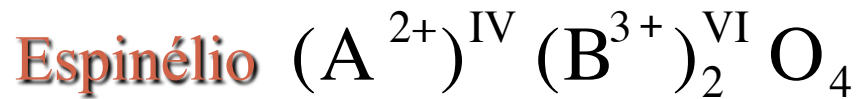
CCP camadas abcabc
de Oxigênio

Branco sítios VI

Azul sítios IV

As Regras de Pauling

5ª REGRA:



Note

CCP camadas abcabc
de Oxigênio

Branco sítios VI

Azul sítios IV



As proporções de sítios tetraédricos, octaédricos e cúbicos disponíveis por ânion nas diversas estruturas são os seguintes:

Empacotamento:	Sítio t	Sítio o	sítio cb
CCP	2:1X	1:1X	não há
HCP	2:1X	1:1X	não há
SCP	não há	não há	1:1X



Exemplo: no caso do NaCl (Grupo Espacial: $Fm\bar{3}m$, sistema cristalino cúbico), o cátion (Na) ocupa os sítios octaédricos ($NC = 6$); logo, o ânion (Cl) só pode estar em padrão de empacotamento tipo CCP.

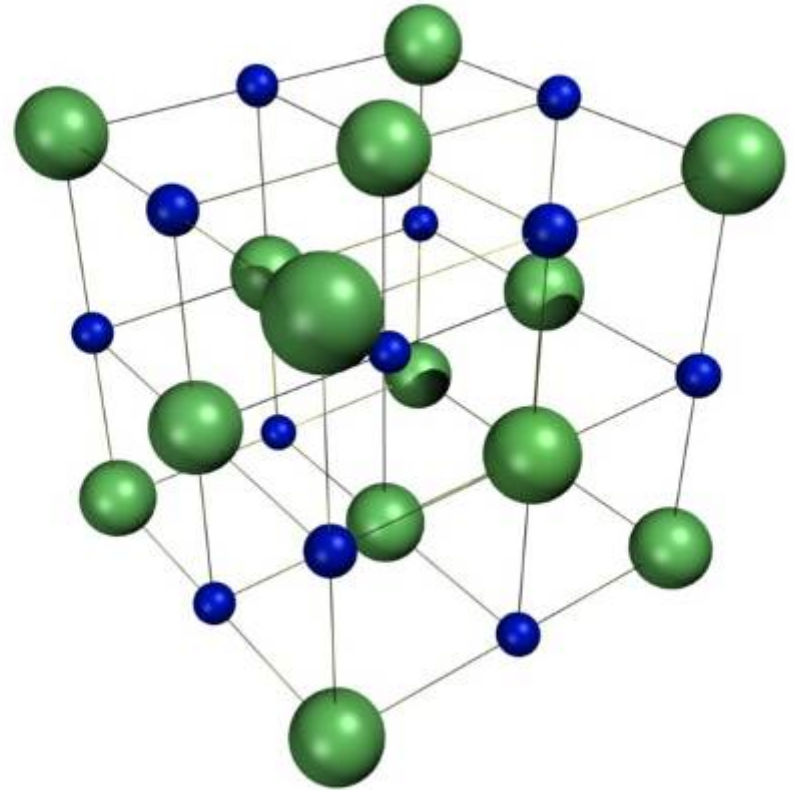
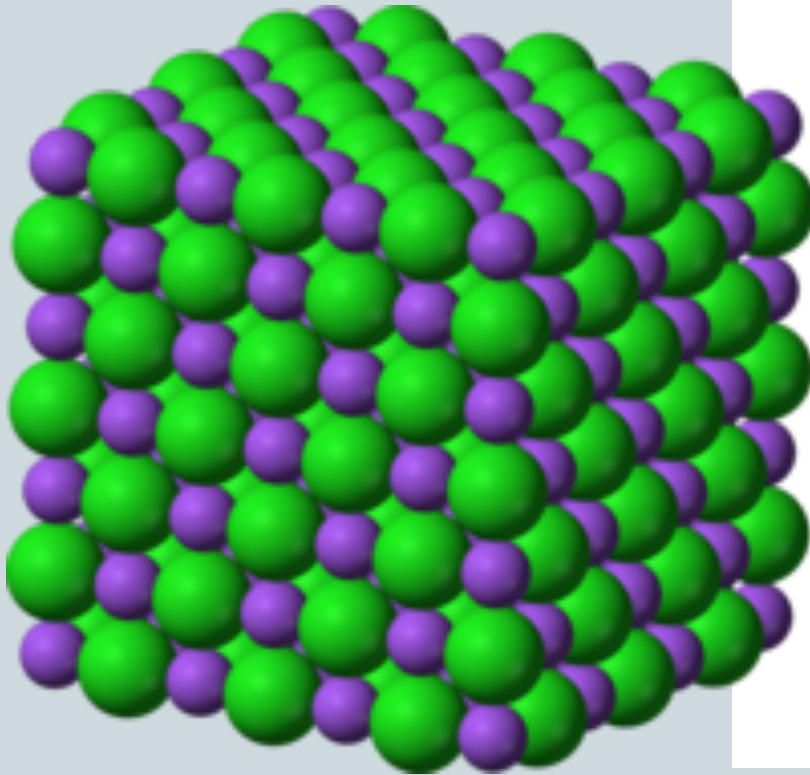
A representação desta estrutura, segundo Lima-de-Faria:

$A^{\circ}X^c$, com ocupação catiônica de 100%

(1 sítio octaédrico por ânion; proporção cátion:ânion = 1:1; logo, todos os sítios octaédricos estarão ocupados).

Outros compostos tipo $A^{\circ}X^c$ com 100% de ocupação: MgO (periclásio), PbS (galena), FeO (wustita), KF, NaF, AgCl (cloargirita), KCl (silvita), CaO, NiO, LiF, LiCl.

Estrutura do NaCl, destacando empacotamento dos ânions e cátions e a cela unitária:





Estruturas tipo $A^{\circ}X^c$ – exemplo: $CdCl_2$ ($A^{\circ}X^c_2$)

Grupo espacial: $\bar{R}32/m$

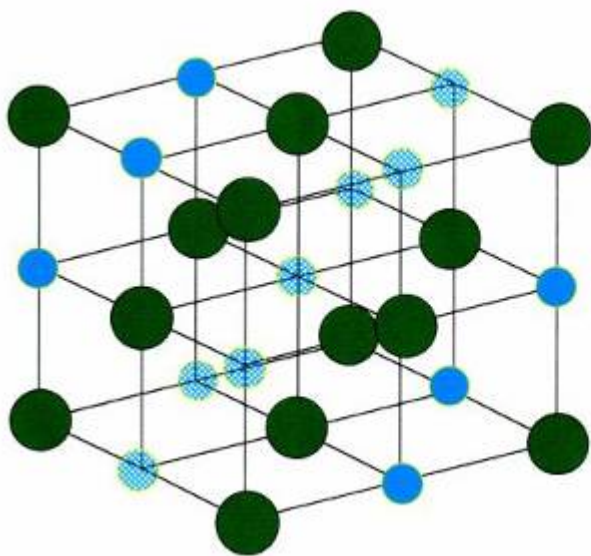
NC = 6 (sítio ocupado pelo Cd entre ânions de Cl: octaédrico)

Ocupação catiônica: 50%

Os sítios octaédricos (= poliedros de coordenação) são ocupados pela metade mas, em vez disto ocorrer de maneira regularmente distribuída pela estrutura, formam-se planos de sítios ocupados alternados com planos de sítios vazios. Isto resulta em que, apesar do empacotamento padrão CCP do Cl, a simetria diminui para trigonal, com eixo impróprio 3 perpendicular ao empilhamento dos planos. Nesta direção (eixo $[0001]$), há alto coeficiente de expansividade térmica e desenvolve-se clivagem $\{0001\}$, paralela ao empilhamento.

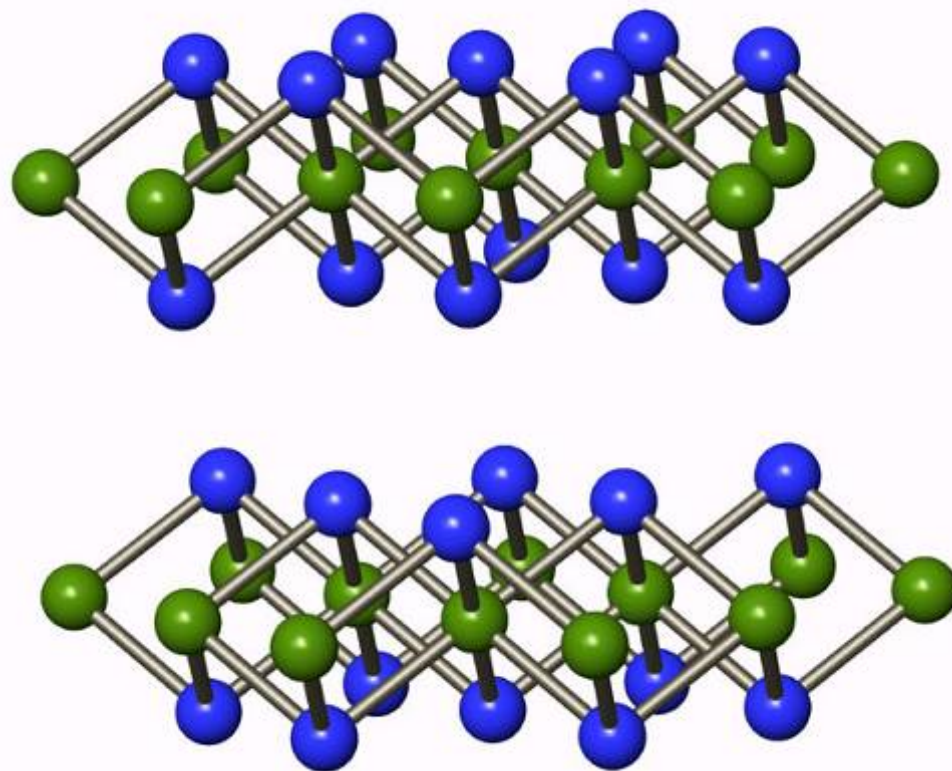


Estrutura do CdCl_2 : verde – Cd; azul: Cl



The cadmium chloride crystal structure. The structure is identical to the NaCl structure, but with half of the cations removed as a sheet (shown with hatched lines).

Solid light blue = Cd^{2+}
Hatched light blue = no ion
Dark green = Cl^-





Estruturas tipo $A^{cb}X^{sc}$ – exemplo: CsCl

Grupo Espacial: $Fm\bar{3}m$ ($= F4/m\bar{3}2/m$)

NC = 8 (sítio ocupado pelo Cs entre os ânions de Cl: cúbico)

Ocupação catiônica: 100%

A ligação é fortemente iônica ($\Delta E = 2,3$); os sítios catiônicos cúbicos (= poliedros de coordenação) estão todos ocupados, compartilhando faces (v. 3ª Regra de Pauling!). Isto só é possível porque o número de coordenação é alto e a carga do cátion, pequena: a nuvem eletrônica dos ânions de Cl separa com eficiência os cátions, diminuindo a repulsão entre eles.

Esta estrutura é adotada por compostos de metais alcalinos e halógenos: CsBr, CsI, NH_4Cl .



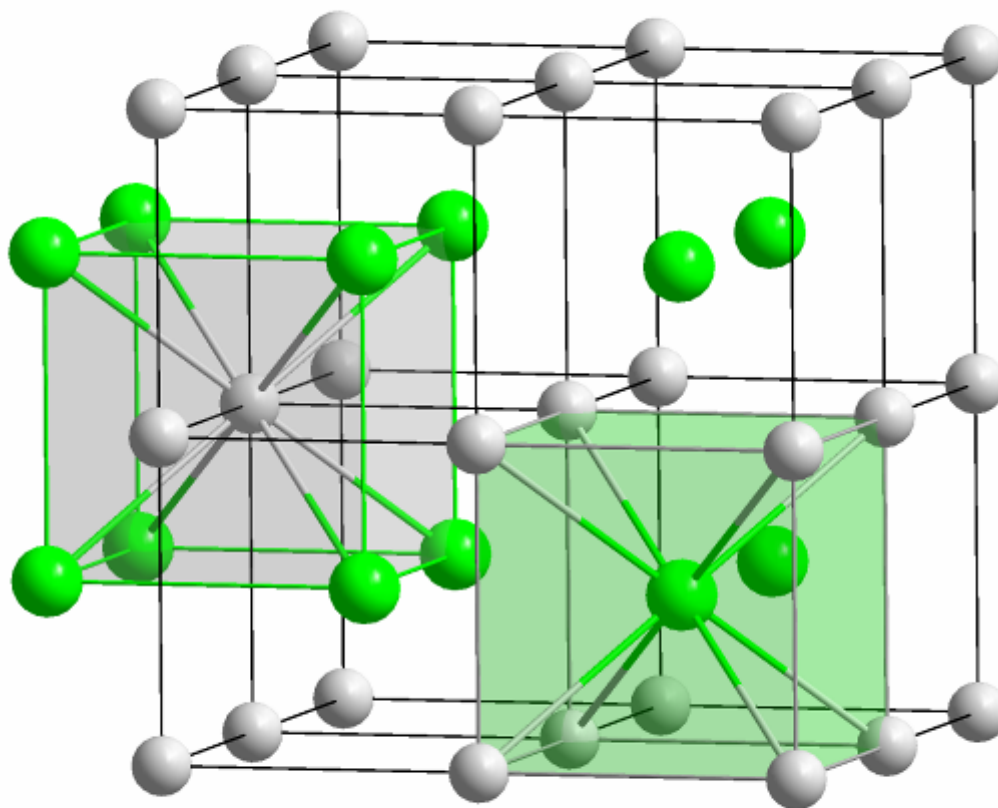
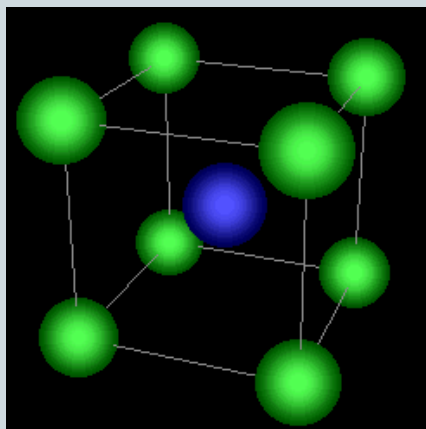
Estrutura do CsCl:

verde: Cs

prata: Cl

Notar coordenação
cúbica do Cl em
relação ao Cs e
vice-versa.

Cela unitária:



[illegible]

Lanthanides	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
	Ce 1.82	Pr 1.82	Nd 1.81	Pm	Sm	Eu 1.98	Gd 1.78	Tb 1.77	Dy 1.75	Ho 1.76	Er 1.73	Tm 1.74	Yb 1.93	Lu 1.74
	Ce ³⁺ 1.07	Pr ³⁺ 1.06	Nd ³⁺ 1.04		Sm ³⁺ 1.00	Eu ³⁺ 0.98	Gd ³⁺ 0.97	Tb ³⁺ 0.93	Dy ³⁺ 0.92	Ho ³⁺ 0.91	Er ³⁺ 0.89	Tm ³⁺ 0.87	Yb ³⁺ 0.86	Lu ³⁺ 0.85
	Ce ⁴⁺ 0.94	Pr ⁴⁺ 0.92						Tb ⁴⁺ 0.81						
Actinides	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
	Th 1.80	Pa 1.60	U 1.38	Np 1.30	Pu 1.64	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw
	Th ⁴⁺ 1.02	Pa ³⁺ 1.13	U ⁴⁺ 0.97	Np ³⁺ 1.10	Pu ³⁺ 1.08	Am ³⁺ 1.07								
		Pa ⁴⁺ 0.98	U ⁶⁺ 0.80	Np ⁴⁺ 0.95	Pu ⁴⁺ 0.93	Am ⁴⁺ 0.92								
		Pa ⁵⁺ 0.89		Np ⁷⁺ 0.71										

Exercício



Use R_C/R_{Oxygenio} e os limites acima e determine a coordenação provável dos seguintes elementos em silicatos e óxidos:



Corrija R_C para os casos em que a coordenação não é VI (o padrão) e recalcule a razão