



Fundamentos de cristaloquímica

GMG - 106



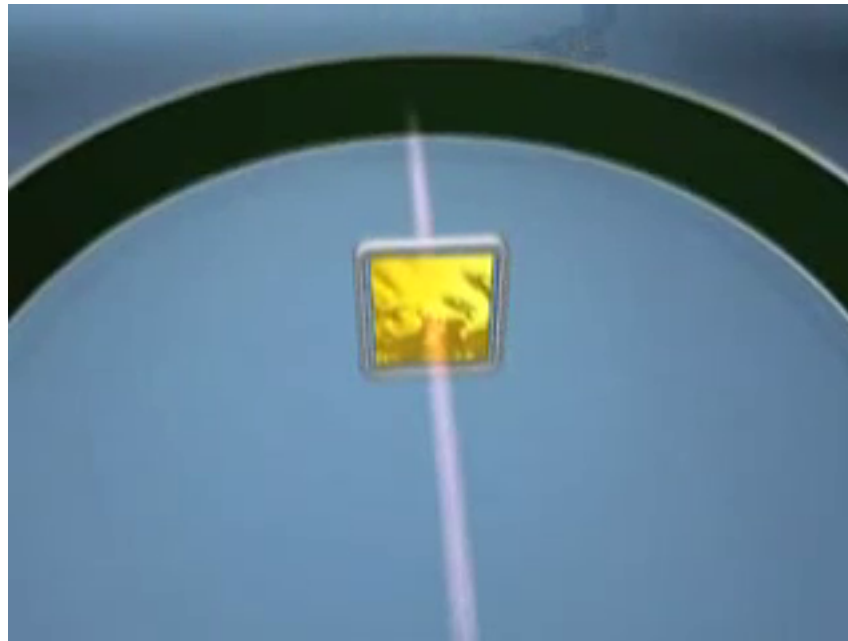
Novembro 2015
Adriana Alves

Por que a química importa

- Propriedades dos minerais dependem não apenas da estrutura mas também da composição
- Vimos as possibilidades de arranjo ordenado de motivos em 2 e 3D
- Agora os motivos serão: átomos, íons, grupos iônicos e eventuais moléculas

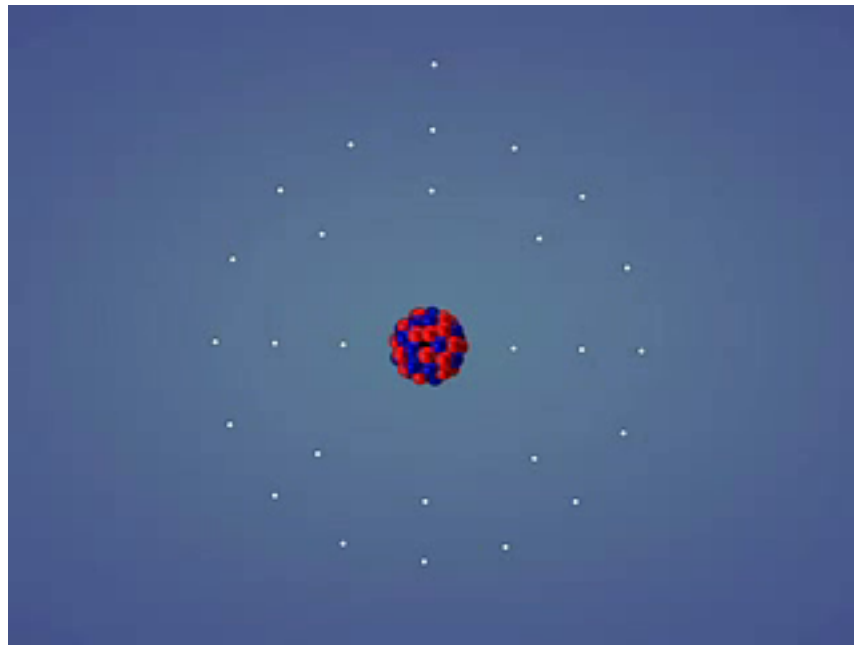
Breve revisão

- O átomo
 - Rutherford

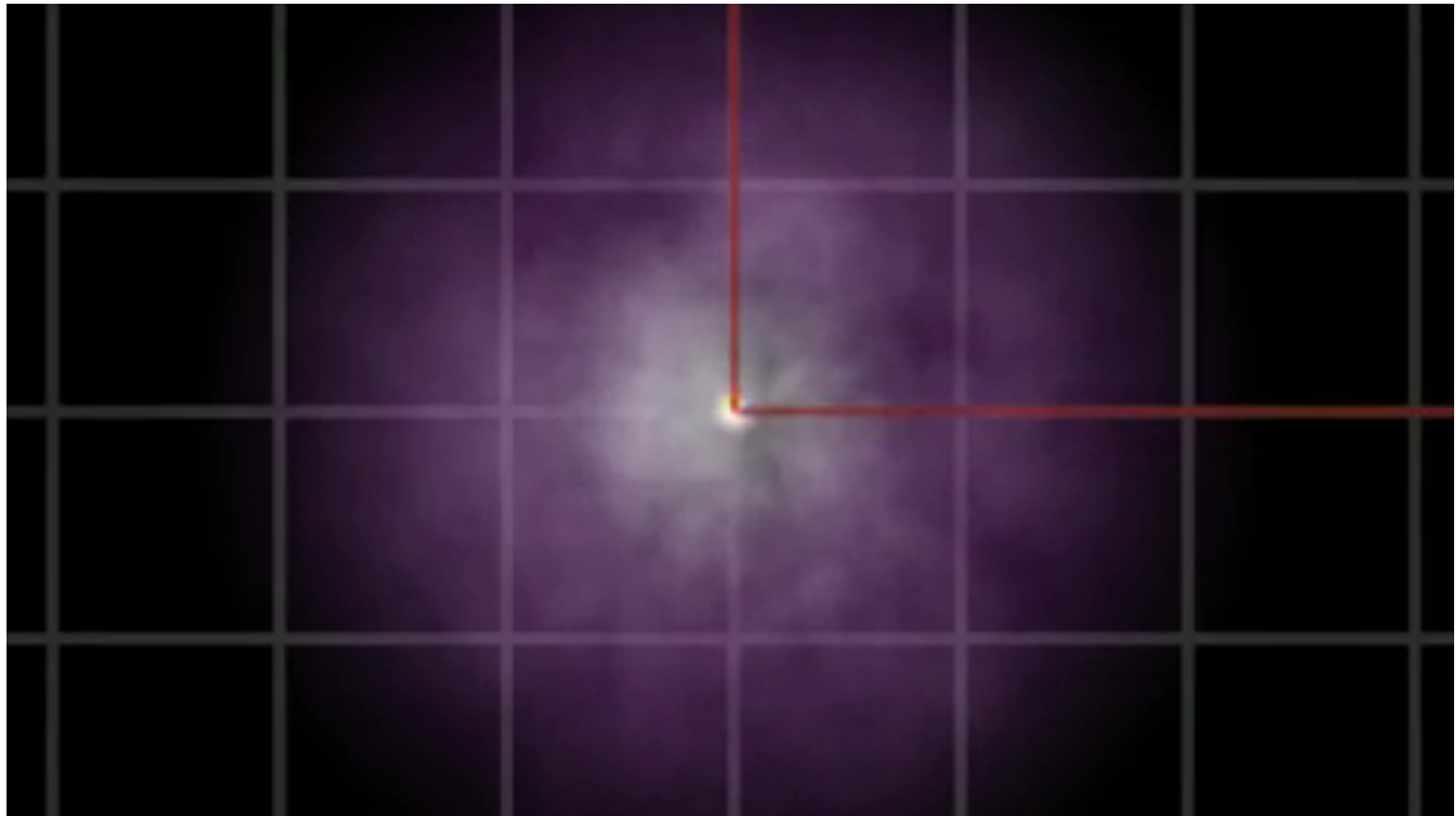


Breve revisão

■ O átomo de Bohr



Modelo atual (quantum)



Revisão química

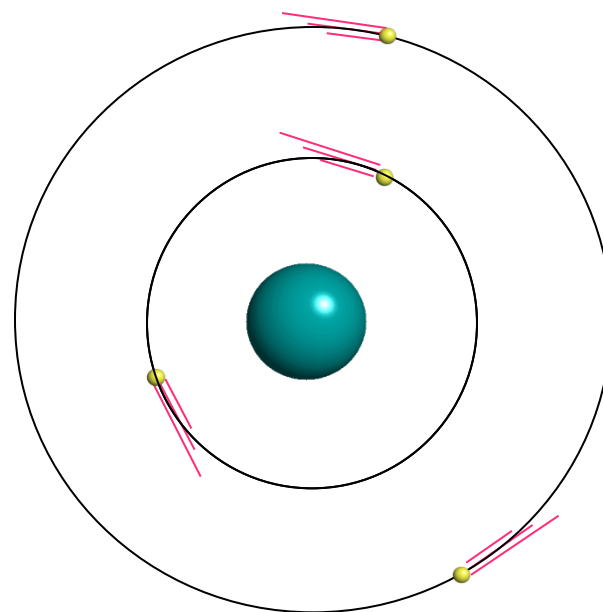
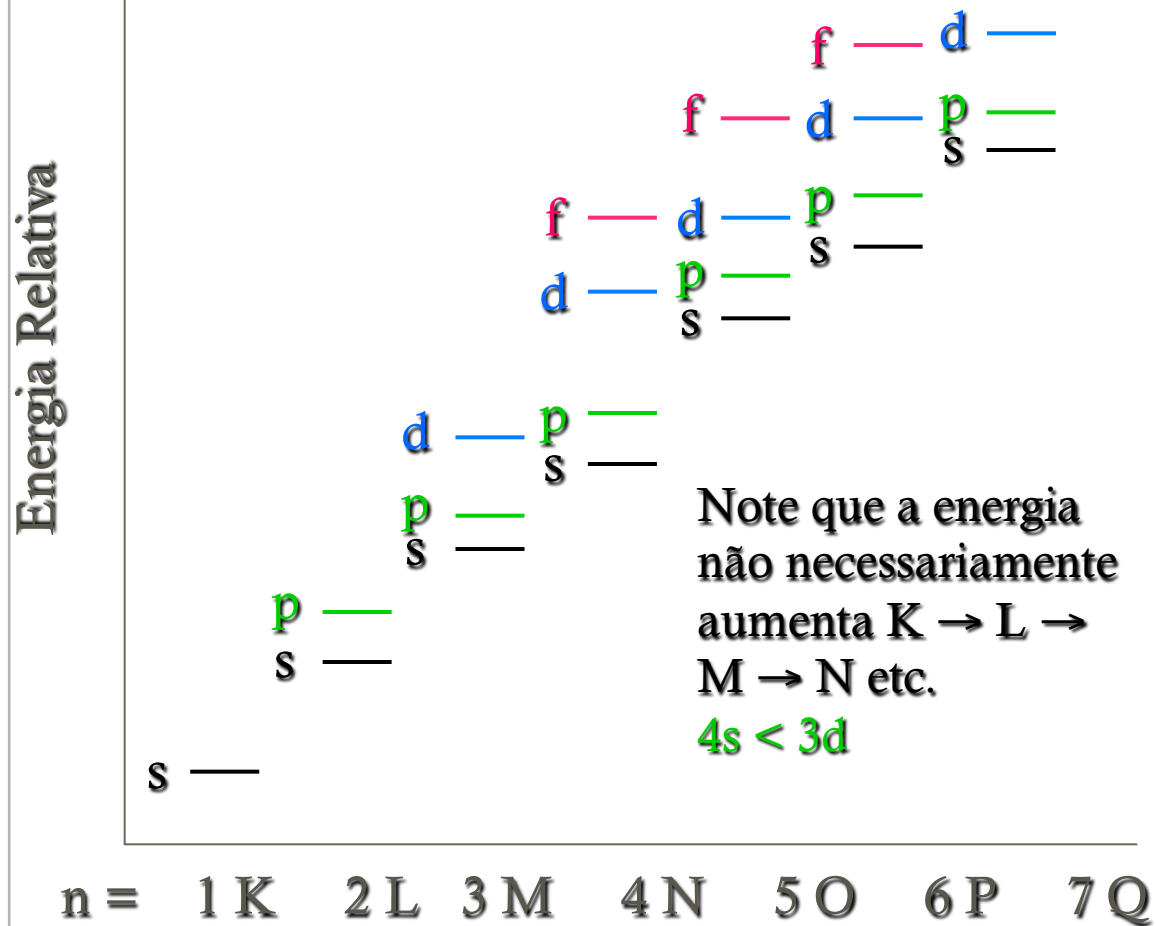


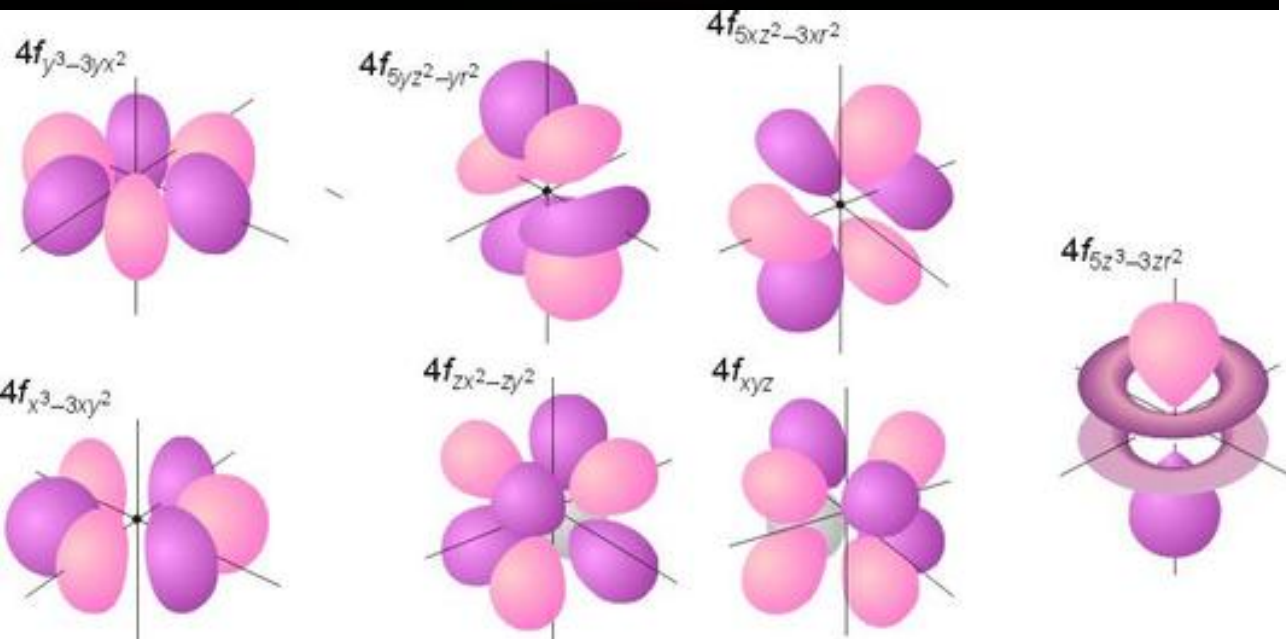
TABLE 3.6 Electron Configurations of the Atoms

Shell Subshell	K s	L 2s 2p	M 3s 3p 3d	N 4s 4p 4d 4f	O 5s 5p 5d 5f 5g
1. H	1				
2. He	2				
3. Li	2	1			
4. Be	2	2			
5. B	2	2 1			
6. C	2	2 2			
7. N	2	2 3			
8. O	2	2 4			
9. F	2	2 5			
10. Ne	2	2 6			
11. Na	2	2 6	1		
12. Mg	2	2 6	2		
13. Al	2	2 6	2 1		
14. Si	2	2 6	2 2		
15. P	2	2 6	2 3		
16. S	2	2 6	2 4		
17. Cl	2	2 6	2 5		
18. Ar	2	2 6	2 6		
19. K	2	2 6	2 6	1	
20. Ca	2	2 6	2 6	2	
21. Sc	2	2 6	2 6	1 2	
22. Ti	2	2 6	2 6	2 2	
23. V	2	2 6	2 6	3 2	
24. Cr	2	2 6	2 6	5 1	
25. Mn	2	2 6	2 6	5 2	
26. Fe	2	2 6	2 6	6 2	
27. Co	2	2 6	2 6	7 2	
28. Ni	2	2 6	2 6	8 2	
29. Cu	2	2 6	2 6	10 1	
30. Zn	2	2 6	2 6	10 2	
31. Ga	2	2 6	2 6	10 2 1	
32. Ge	2	2 6	2 6	10 2 2	
33. As	2	2 6	2 6	10 2 3	
34. Se	2	2 6	2 6	10 2 4	
35. Br	2	2 6	2 6	10 2 5	
36. Kr	2	2 6	2 6	10 2 6	
37. Rb	2	2 6	2 6	10 2 6	1
38. Sr	2	2 6	2 6	10 2 6	2
39. Y	2	2 6	2 6	10 2 6	1 2
40. Zr	2	2 6	2 6	10 2 6	2 2
41. Nb	2	2 6	2 6	10 2 6	4 1
42. Mo	2	2 6	2 6	10 2 6	5 1
43. Tc	2	2 6	2 6	10 2 6	5 2
44. Ru	2	2 6	2 6	10 2 6	7 1
45. Rh	2	2 6	2 6	10 2 6	8 1
46. Pd	2	2 6	2 6	10 2 6	10
47. Ag	2	2 6	2 6	10 2 6	10 1
48. Cd	2	2 6	2 6	10 2 6	10 2
49. In	2	2 6	2 6	10 2 6	10 2 1
50. Sn	2	2 6	2 6	10 2 6	10 2 2
51. Sb	2	2 6	2 6	10 2 6	10 2 3
52. Te	2	2 6	2 6	10 2 6	10 2 4
53. I	2	2 6	2 6	10 2 6	10 2 5

Camadas e subcamadas

mais internas	K	(n = 1)	2e	s
(menor E)	L	(n = 2)	8e	s, p
	M	(n = 3)	18e	s, p, d
externas	N	(n = 4)	32e	s, p, d, f
(geralmente E maior)				

níveis mais altos não preenchidos



A tabela periódica

- Sete linhas horizontais: correspondem aos números quânticos principais ($n = 1$ a 7), ou camadas K a Q;
- Colunas: agrupam elementos com mesma configuração dos orbitais externos **s**, **p** e **d**; os casos em que **f** é preenchido são indicados na parte inferior, em linhas destacadas (lantanídeos e actinídios). Nas colunas, ou grupos, os elementos compartilham as propriedades químicas mais importantes;
- As propriedades dos elementos (tamanho atômico, potencial de ionização, eletronegatividade) variam sistematicamente dentro da Tabela Periódica, acompanhando as variações na configuração eletrônica.

Os elementos são classificados como:

Metais c/ e-neg < 1.9 assim perdem e- $e \rightarrow$ cátions

Não-metais > 2.1 assim ganham e^- e $\rightarrow$ **ânions**

Metalóides intermediários (B, Si, Ge, As, Sb, Te, Po..)

Periodic Table of the Elements

* Lanthanide Series

+ Actinide
Series

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

s-block												Non-Metals												s-block																																																																																																																																																																							
1 New Designation IA Original Designation																								18 VIIIA																																																																																																																																																																							
1	1 H 1.0094		2 He 4.00260																																																																																																																																																																																												
s-block				p-block																																																																																																																																																																																											
2	3 Li 6.941		4 Be 9.0122		d-block Transition Metals										5 B 10.81		6 C 12.011		7 N 14.007		8 O 15.999		9 F 18.998		10 Ne 20.179																																																																																																																																																																						
3	11 Na 22.990		12 Mg 24.305		3 IIB		4 IVB		5 VB		6 VIB		7 VIIB		8 VIIIB		9 VIIIB		10 IB		11 IIB		13 Al 26.982		14 Si 28.086		15 P 30.974		16 S 32.06		17 Cl 35.453		18 Ar 39.948																																																																																																																																																														
4	19 K 39.098		20 Ca 40.08		21 Sc 44.956		22 Ti 47.88		23 V 50.942		24 Cr 51.996		25 Mn 54.938		26 Fe 55.847		27 Co 58.933		28 Ni 58.69		29 Cu 63.546		30 Zn 65.39		31 Ga 69.72		32 Ge 72.59		33 As 74.922		34 Se 78.96		35 Br 79.904		36 Kr 83.80																																																																																																																																																												
5	37 Rb 85.468		38 Sr 87.62		39 Y 88.906		40 Zr 91.224		41 Nb 92.906		42 Mo 95.94		43 Tc (98)		44 Ru 101.07		45 Rh 102.91		46 Pd 106.42		47 Ag 107.87		48 Cd 112.41		49 In 114.82		50 Sn 118.71		51 Sb 121.75		52 Te 127.60		53 I 126.91		54 Xe 131.29																																																																																																																																																												
6	55 Cs 132.91		56 Ba 137.33		57 to 71		72 Hf 178.49		73 Ta 180.95		74 W 183.85		75 Re 186.21		76 Os 190.2		77 Ir 192.22		78 Pt 195.08		79 Au 196.97		80 Hg 200.59		81 Tl 204.38		82 Pb 207.2		83 Bi 208.98		84 Po (209)		85 At (210)		86 Rn (222)																																																																																																																																																												
7	87 Fr (223)		88 Ra 226.03		89 to 103		104 Unq (261)		105 Unp (262)		106 Unh (263)		107 Uns (262)		108 Uno (265)		109 Une (266)		110 Uun (267)		(Mass Numbers in Parentheses are from the most stable of common isotopes.)																																																																																																																																																																										
Metals												Phases																																																																																																																																																																																			
												Solid																																																																																																																																																																																			
												Liquid																																																																																																																																																																																			
												Gas																																																																																																																																																																																			
Rare Earth Elements												d-block												f-block																																																																																																																																																																							
Lanthanide Series												57 La 138.91												58 Ce 140.12												59 Pr 140.91												60 Nd 144.24												61 Pm (145)												62 Sm 150.36												63 Eu 151.96												64 Gd 157.25												65 Tb 158.93												66 Dy 162.50												67 Ho 164.93												68 Er 167.26												69 Tm 168.93												70 Yb 173.04												71 Lu 174.97											
Actinide Series												89 Ac 227.03												90 Th 232.04												91 Pa 231.04												92 U 238.03												93 Np 237.05												94 Pu (244)												95 Am (243)												96 Cm (247)												97 Bk (247)												98 Cf (251)												99 Es (252)												100 Fm (257)												101 Md (258)												102 No (259)												103 Lr (260)											

Informações da tabela periódica

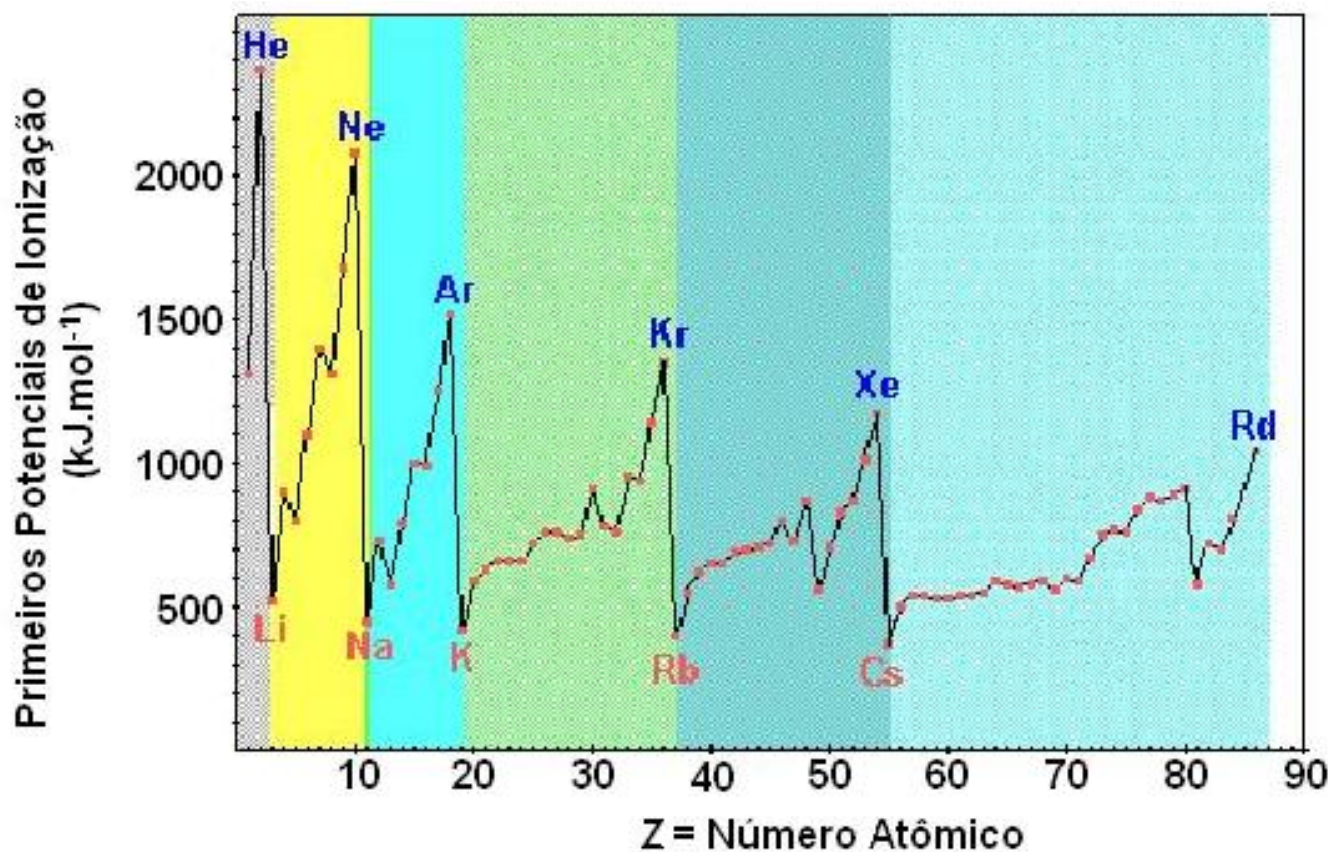
Raio Atômico diminui →

↓ Raio Atômico aumenta

IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	GN
¹ H							² He
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

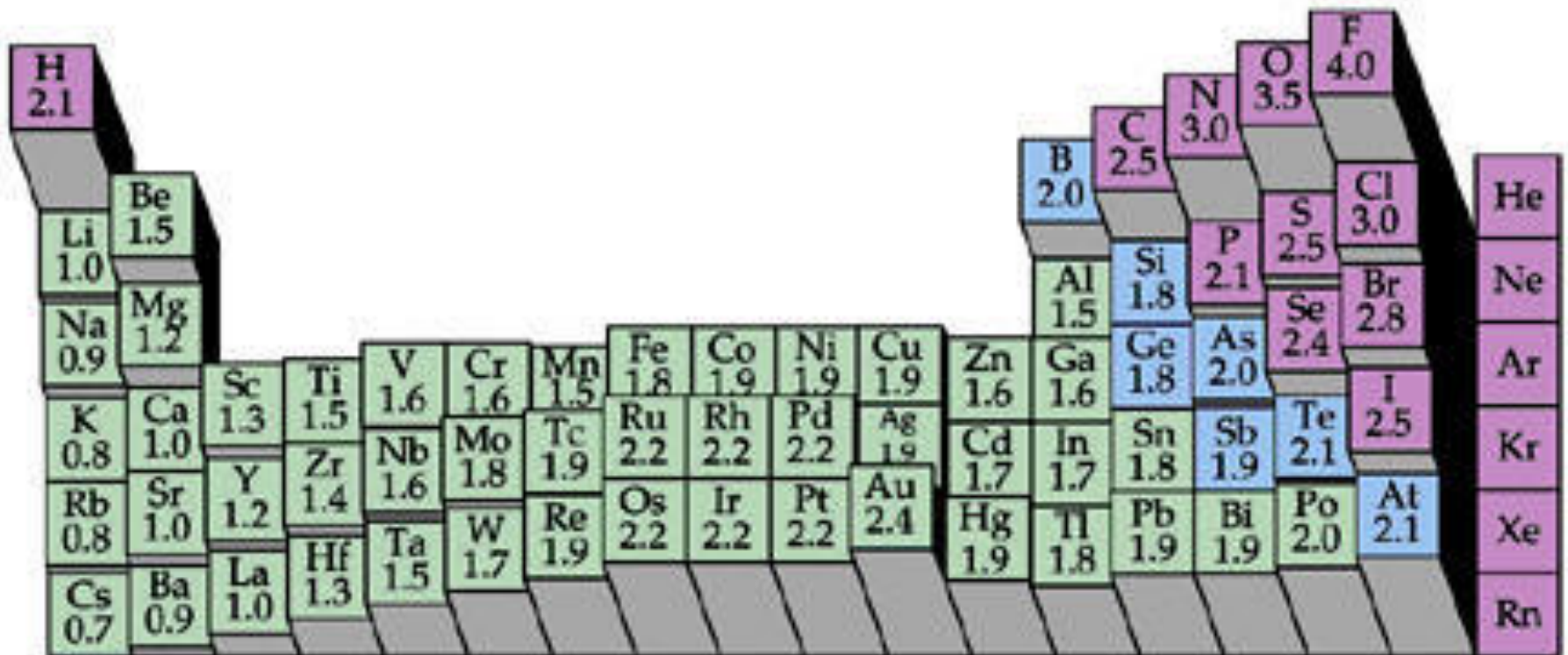
Potencial de ionização

- Energia necessária para remoção do elétron de uma determinada camada para o infinito



Eletronegatividade

- Capacidade de um determinado elemento de atrair elétrons a fim de alcançar configuração mais estável



Eletronegatividade

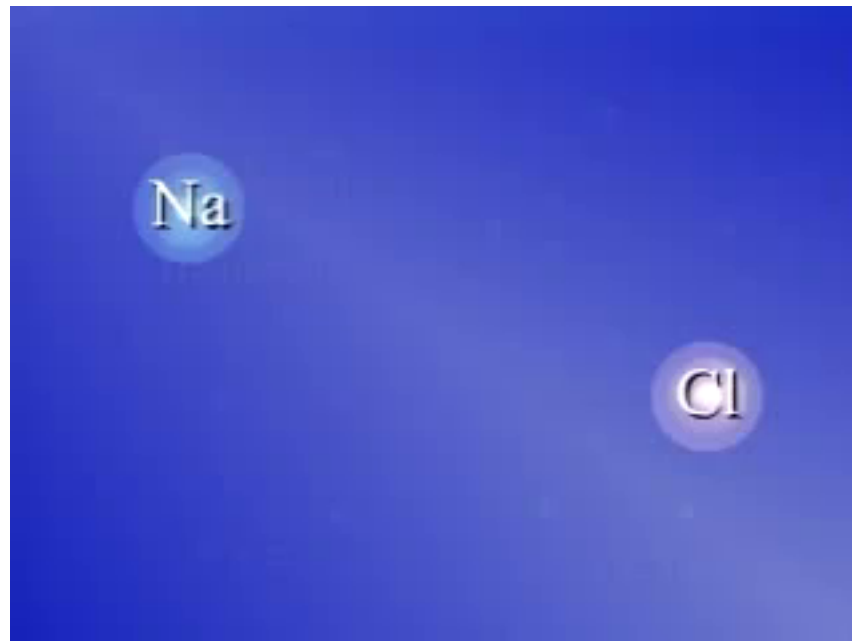
- A Diferença de Eletronegatividade (ΔE) é útil na avaliação do caráter da ligação entre dois elementos:
 - Grande diferença = forte caráter iônico;
 - Pequena diferença, eletronegatividades altas = caráter covalente;
 - Pequena diferença, eletronegatividades baixas a intermediárias = ligação metálica

Ligações químicas

- São elétricas por natureza
- Definem grande parte das propriedades dos minerais
- Tipos: Iônica, Covalente, Metálica, Van der Waals

Ligação Iônica

- Envolve um átomo com baixo potencial de ionização e outro com grande eletronegatividade



Ligação iônica

A ligação é forte (alto ponto de fusão)

Mas facilmente disrupta por solventes polarizados (água)

Pobres condutores elétricos.

São **não-direcionais**, de modo que a simetria é função do empacotamento e assim pode ser bem elevada (sist. isométrico comum).

Se a e-neg de 2 átomos difere por 2.0 ou mais →
iônica

Cristais Iônicos

Maioria dos minerais

Primeira aproximação:

- Empacotamento mais compacto possível de ânions
- Cations se colocam nos interstícios
- Diferentes tipos de sítio disponíveis
 - Ocupação de certos sítios se dá até neutralidade elétrica

Ligação covalente

- Dois átomos com configuração parecida tentando roubar o elétron do outro



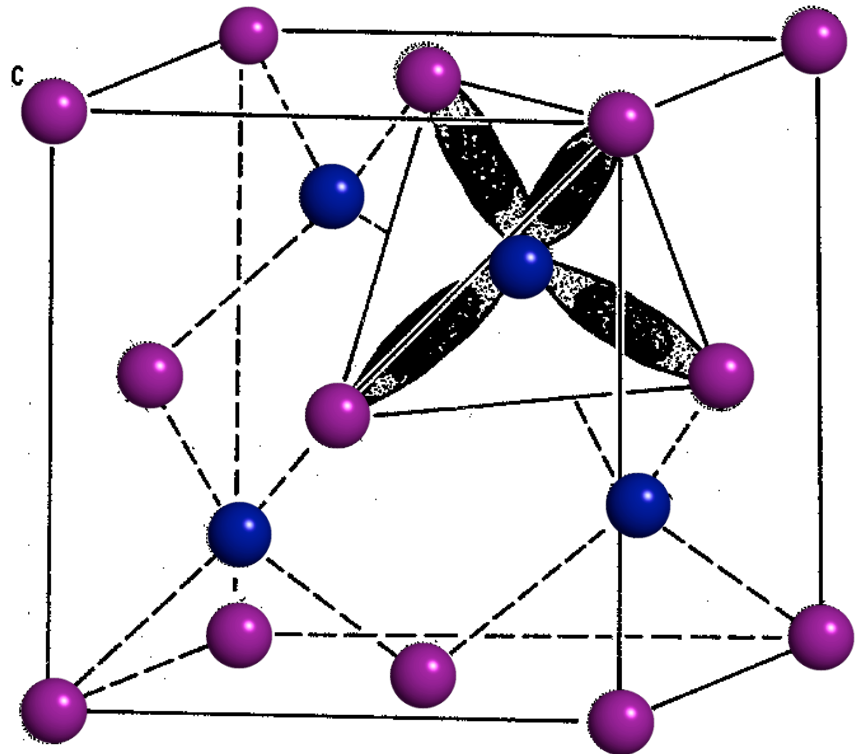
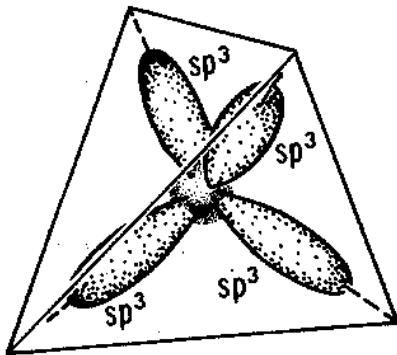
Impossível, mas se eles se aproximam até haver superposição dos orbitais externos, podem **compartilhar** de modo que 2 e⁻ “preenchem” a camada 3p remanescente de cada Cl

Essa compulsão para permanecer superpostos & compartilhar resulta em uma ligação forte → Cl₂

A influência dos orbitais

$2(sp^3)$ tem forma tetraédrica (a energia é idêntica)

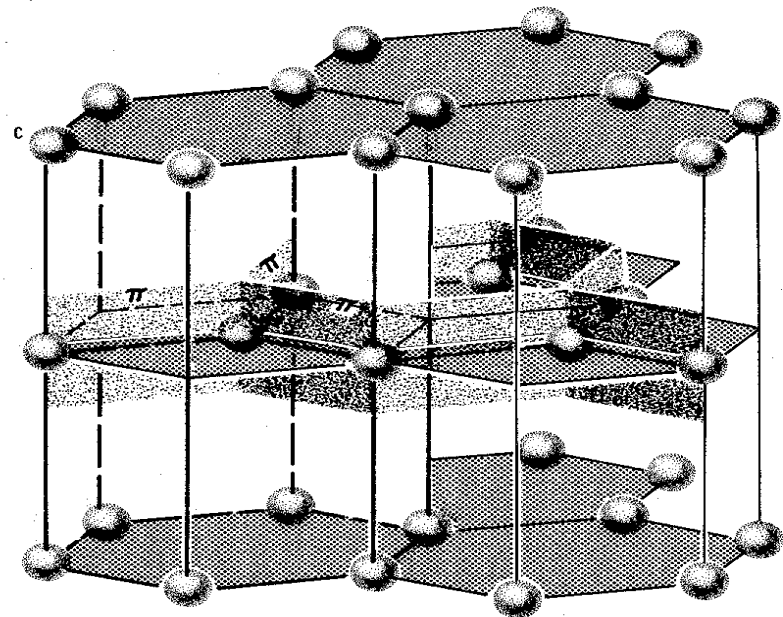
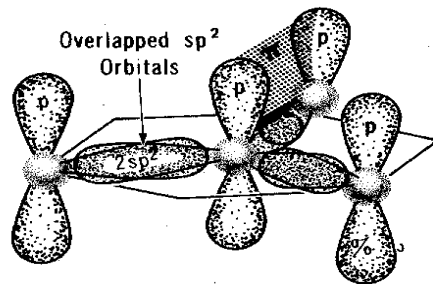
Maior superposição $\rightarrow$ mais forte



Grafita

Os 3 orbitais $2(sp^2)$ são coplanares & estão a 120°

Estrutura da Grafita



Tendências Iônica vs. Covalente

Pares iônicos

Pares Covalentes

Column Period (row) ↓	I	II											III	IV	V	VI	VII	VIII	Outer shell being filled					
1	H 1s																		He 1s	K				
2	Li	Be											B	C	N	O	F		Ne	L				
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl		Ar	M				
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	N					
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	O					
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	P					
7	Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt															Q

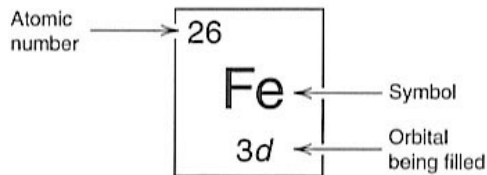
Atomic number → 26

Fe ← Symbol

3d ← Orbital being filled

Pares Covalentes

Si-O, C-O, S-O, N-O, P-O



Si-O, C-O, S-O, N-O, P-O

Propriedades da ligação covalente

- Alta dureza (H). No diamante: $H = 10$.
- Alta fragilidade
- Isolantes elétricos no estado sólido e quando fundidos;
- Alto ponto de fusão;
- Baixo coeficiente de expansão térmica;
- Solubilidade muito baixa;
- Baixo número de coordenação; geralmente, baixa simetria;

TABLE 3.7 First Ionization Potentials, Electronegativity Values, and Electronic Structure of the Elements Through Atomic Number 37

Z	Element	First Ionization Potential, in Electron Volts (e.v.) ^{a,†}	Electronegativity [‡]	Electronic Structure
1	H	13.598	2.1	1s ¹
2	He	24.587	0	1s ²
3	Li	5.392	1.0	1s ² 2s ¹
4	Be	9.322	1.5	1s ² 2s ²
5	B	8.298	2.0	1s ² 2s ² 2p ¹
6	C	11.260	2.5	1s ² 2s ² 2p ²
7	N	14.534	3.1	1s ² 2s ² 2p ³
8	O	13.618	3.5	1s ² 2s ² 2p ⁴
9	F	17.422	4.1	1s ² 2s ² 2p ⁵
10	Ne	21.564	0	1s ² 2s ² 2p ⁶
11	Na	5.139	1.0	[Ne]3s ¹
12	Mg	7.646	1.3	[Ne]3s ²
13	Al	5.986	1.5	[Ne]3s ² 3p ¹
14	Si	8.151	1.8	[Ne]3s ² 3p ²
15	P	10.486	2.1	[Ne]3s ² 3p ³
16	S	10.360	2.4	[Ne]3s ² 3p ⁴
17	Cl	12.967	2.9	[Ne]3s ² 3p ⁵
18	Ar	15.759	0	[Ne]3s ² 3p ⁶
19	K	4.341	0.9	[Ar]4s ¹
20	Ca	6.113	1.1	[Ar]4s ²
21	Sc	6.54	1.2	[Ar]3d ¹ 4s ²
22	Ti	6.82	1.3	[Ar]3d ² 4s ²
23	V	6.74	1.5	[Ar]3d ³ 4s ²
24	Cr	6.766	1.6	[Ar]3d ⁵ 4s ¹
25	Mn	7.435	1.6	[Ar]3d ⁵ 4s ²
26	Fe	7.870	1.7	[Ar]3d ⁶ 4s ²
27	Co	7.86	1.7	[Ar]3d ⁷ 4s ²
28	Ni	7.635	1.8	[Ar]3d ⁸ 4s ²
29	Cu	7.726	1.8	[Ar]3d ¹⁰ 4s ¹
30	Zn	9.394	1.7	[Ar]3d ¹⁰ 4s ²
31	Ga	5.999	1.8	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹
32	Ge	7.899	2.0	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ²
33	As	9.81	2.2	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ³
34	Se	9.752	2.5	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴
35	Br	11.814	2.8	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵
36	Kr	13.999		[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶
37	Rb	4.177	0.9	[K]5s ¹

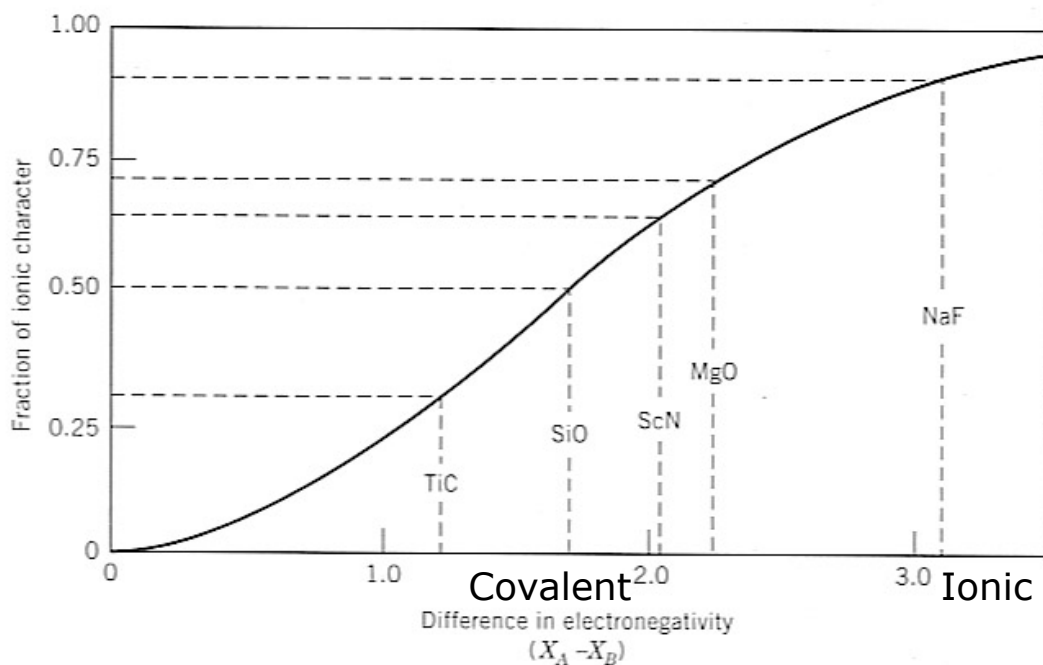
^ae.v. = electron volt = 23 kilocalories/mole.

[†]From Lide, D. R., ed., 1991, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 72nd ed. CRC Press, Boca Raton, Fla.

[‡]From J. E. Brady, J. W. Russell, and J. R. Holum, 2000, *Chemistry, matter and its changes*, 3rd ed. (New York: Wiley).

Contínuo Covalente-Iônica

Diferença de eletronegatividade indica o caráter da ligação.



Ligação metálica

3) Ligação Metálica

Podemos chamá-la o equivalente oposto da ligação covalente:

Na ligação **covalente** a e^- neg é alta & os átomos estão tentando conseguir e^-

Se eles não conseguem, devem compartilhar **fortemente**

Do outro lado, com baixa e^- neg & baixo P.I. Eles não estão tentando conseguir, mas doar e^- , assim eles compartilham **fracamente**

Cristais metálicos portanto conduzem eletricidade e calor

Cristais metálicos

átomos com e-neg similar (lado esq. Tab. Per.)

Ligações não direcionais= alta simetria, densidade

Metais puros = empacotamento compacto

CCP e HCP (equivalentes de CFC e cela hexagonal

Van der Waals

Ligação mais fraca

Usualmente entre moléculas neutras (mesmo algumas grandes como as camadas de grafita)

Ajudadas por ligações covalentes polares ou parcialmente polares.

Mesmo ligações A-A estáveis como O_2 ou Cl_2 se tornam levemente polares a baixa T & condensam para líquido & sólido ordenado conforme a vibração diminui → polaridade

A fraqueza dessa ligação é evidente na clivagem da grafita

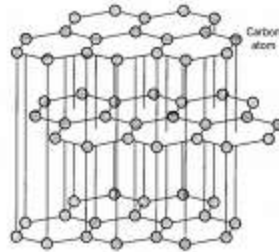
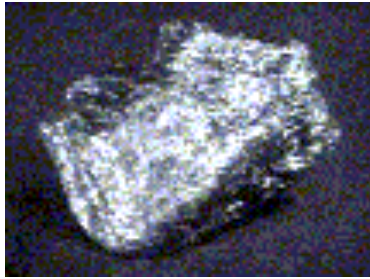
Dos átomos às estruturas

Princípios de Goldschmidt e Laves:

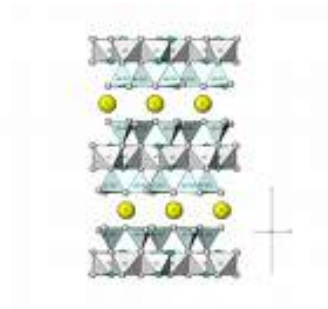
Os átomos de uma estrutura cristalina procuram arranjar-se:

- a) ocupando o espaço da maneira mais eficiente possível;
- b) buscando uma configuração a mais simétrica possível;
- c) procurando o número de coordenação mais alto possível, i.e. interagindo com o maior número possível de átomos vizinhos

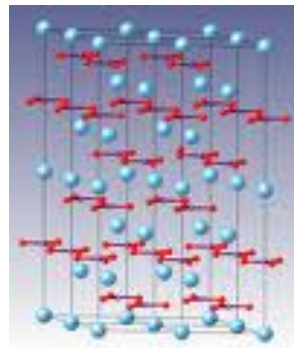
Minerais com ligações múltiplas



- Grafita – Folhas de C ligadas covalente, ligações Van der Waals entre folhas



- Mica – Tetraedros de Si e O (misto covalente e iônica) ligados a cátions por ligações iônicas e pontes de O



- Calcite: Clivagem relacionada a ligações iônicas fracas, contra fortes ligações covalentes para CO_3^{--}