

GMG 106 – Cristalografia Fundamental



Módulo III – Cristaloquímica
Prof. Adriana Alves

Novembro - 2019

Primeira regra de Pauling

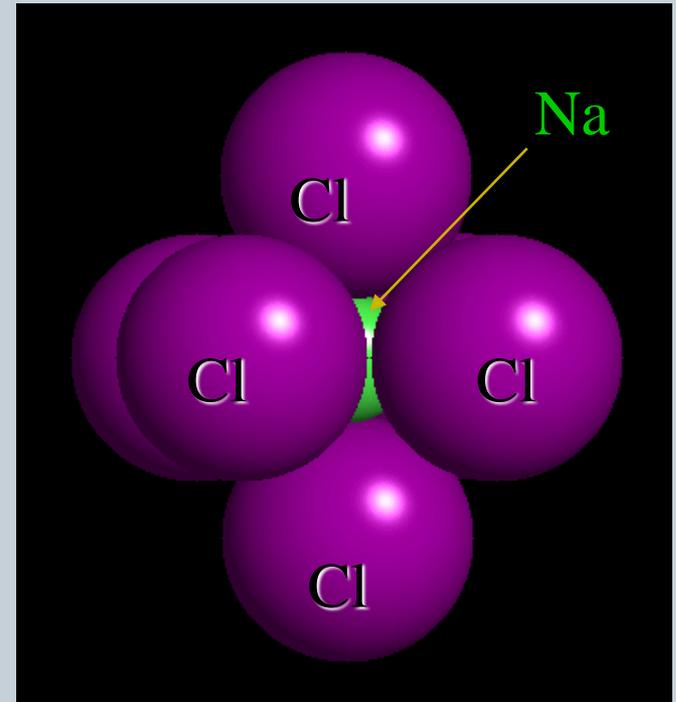
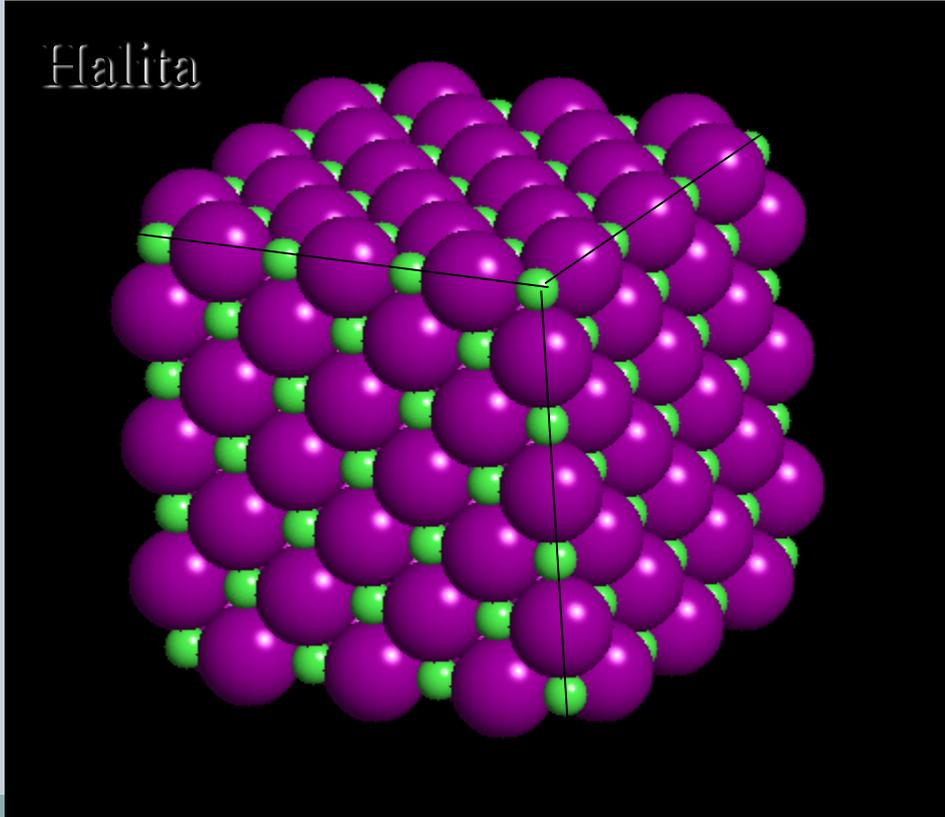


- Um poliedro de coordenação de ânions se formará em torno de cada cátion
- A distância ânion-cátion será $f(\text{raios})$
- O número de coordenação será $f(\text{raio}_{\text{Cat.}}/\text{raio}_{\text{ânion}})$

Poliedros de coordenação



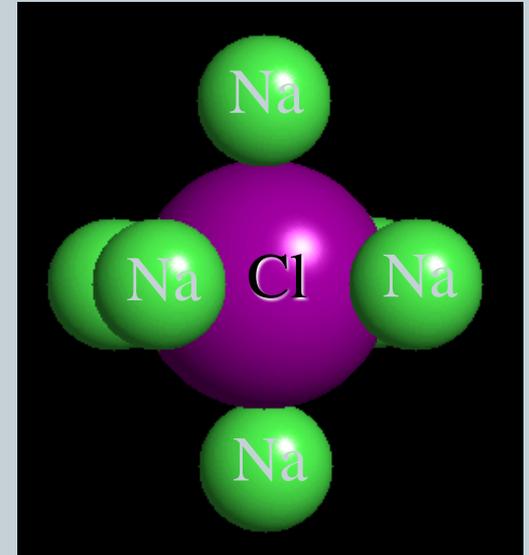
- Considere a coordenação de ânions em torno de um cátion central



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

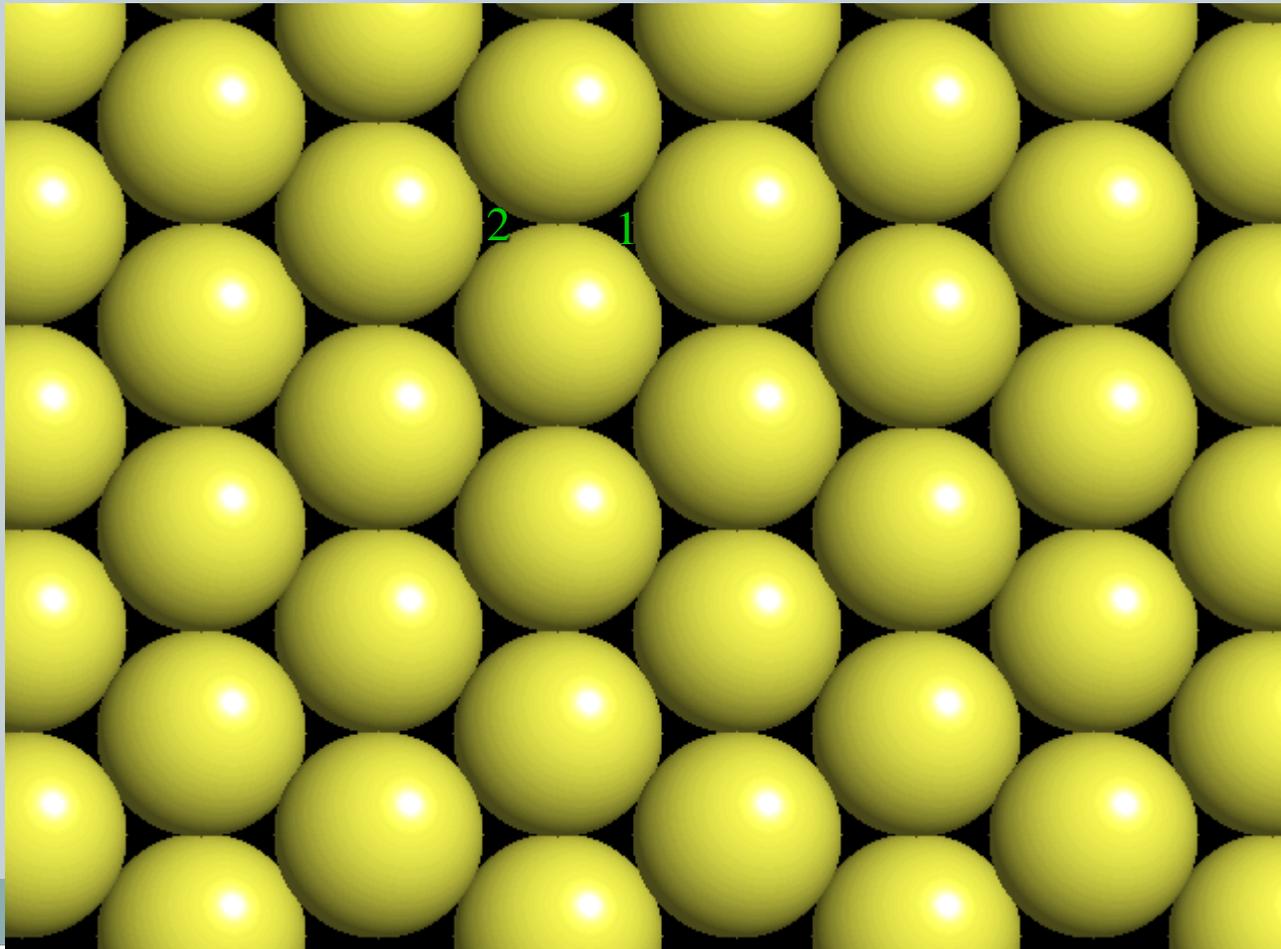


Cátions são em geral menores que os ânions. Vamos começar com o raio máximo = 1.0

Poliedros de Coordenação



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



Empacotamento compacto (HCP)



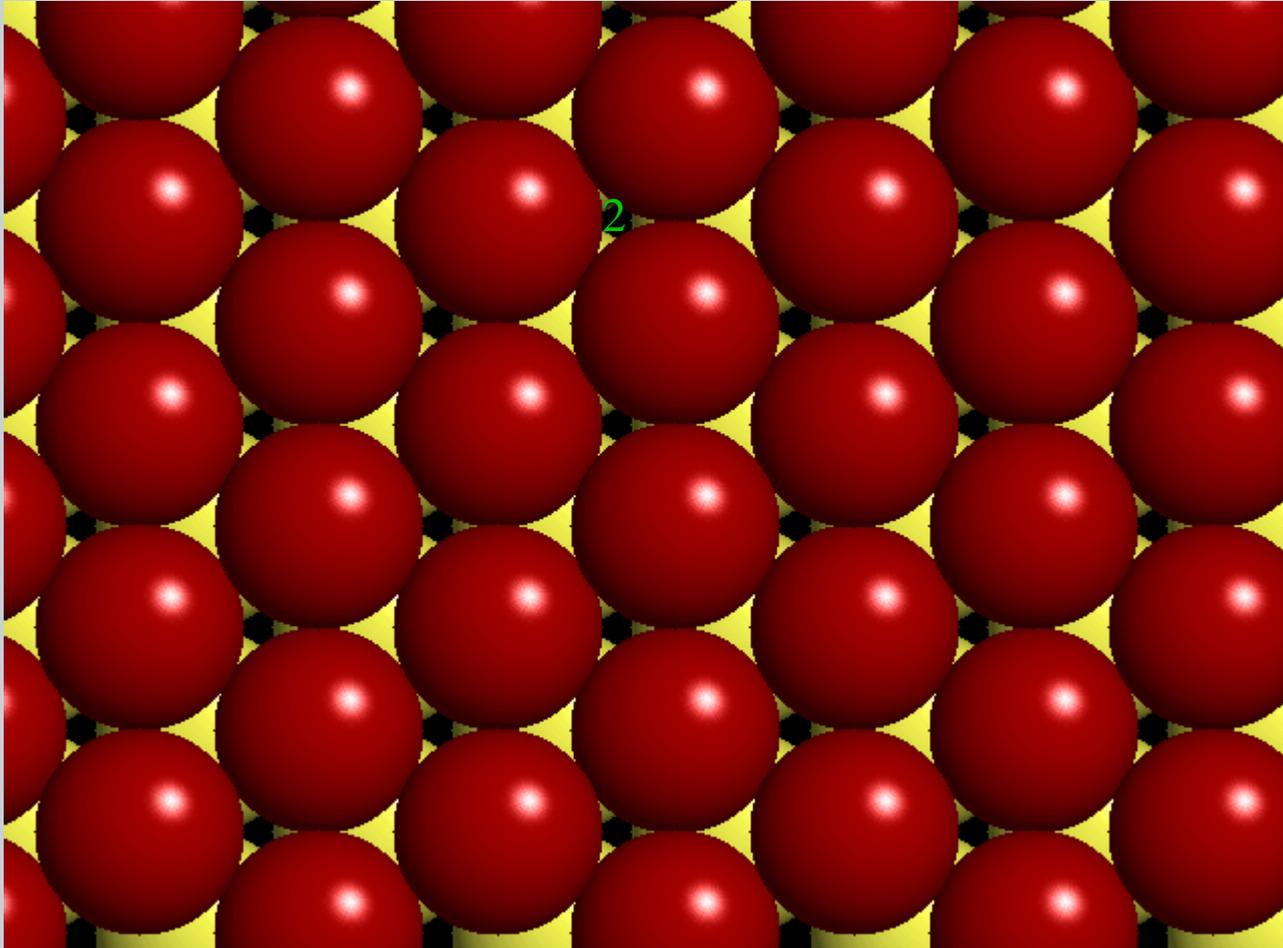
- Se $R_c/R_a = 1$ logo... esferas iguais
- Empacotamento compacto é possível
- Arranjo hexagonal
 - 6 vizinhos próximos no plano
 - Próximos átomos podem se assentar em vazios direcionados para NE ou NW
 - Os dois tipos de vazios são, em realidade, equivalentes (não iguais, mas equivalentes)

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

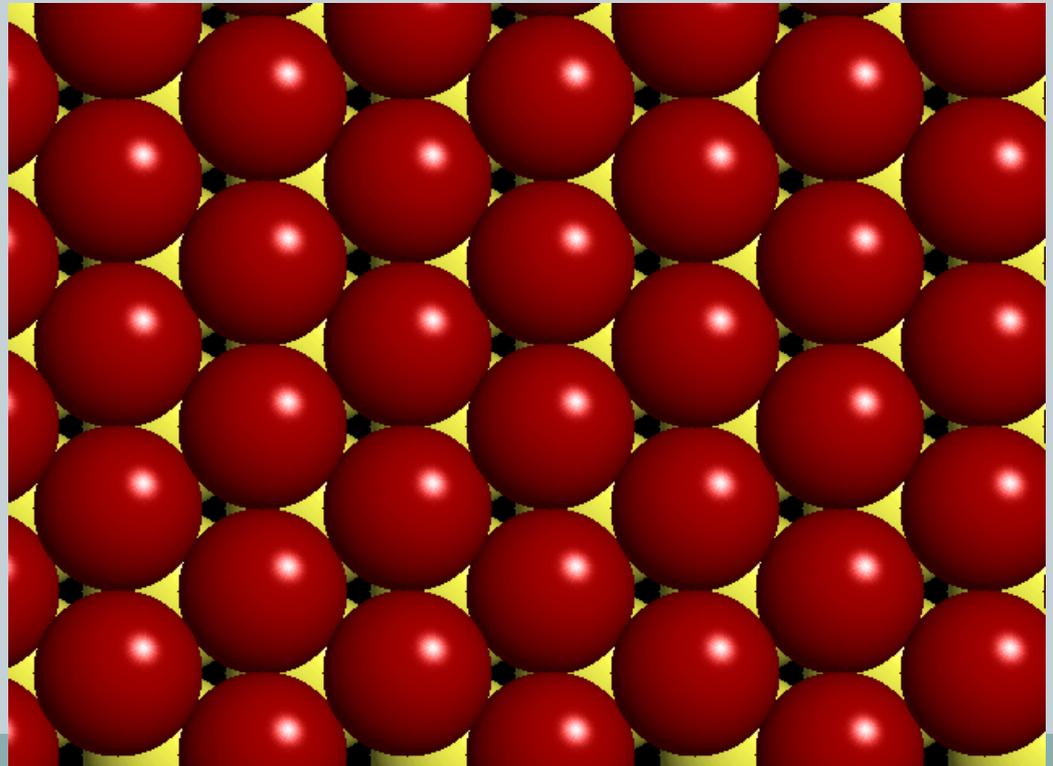
Empacotamento Compacto



Empacotamento Compacto



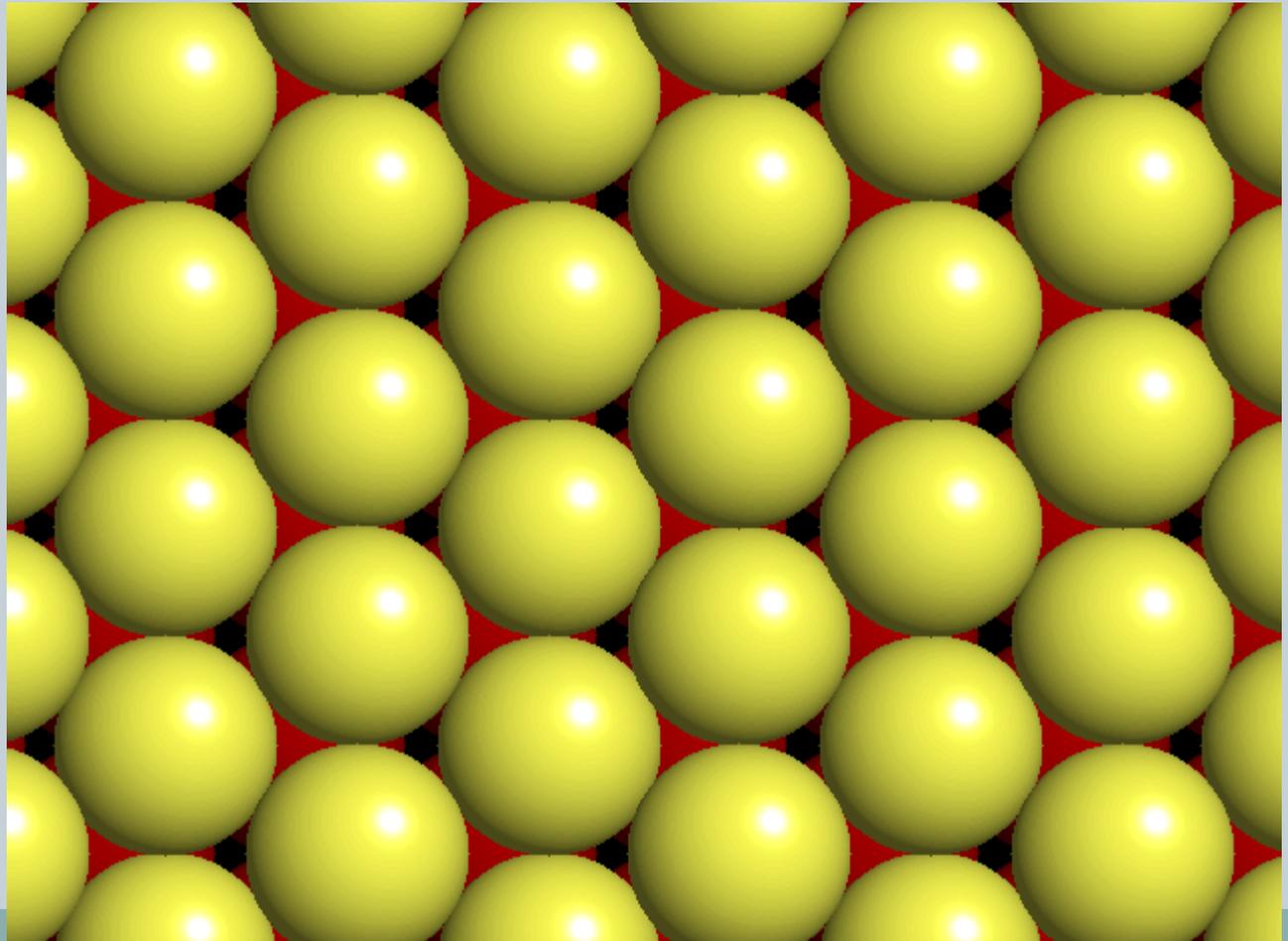
- Terceira camada?
 - Vazios NW
- Camada 1 Sítio A
- Camada 2 Sítio B
- Camadas A e B



Empacotamento Hexagonal Compacto (HCP)



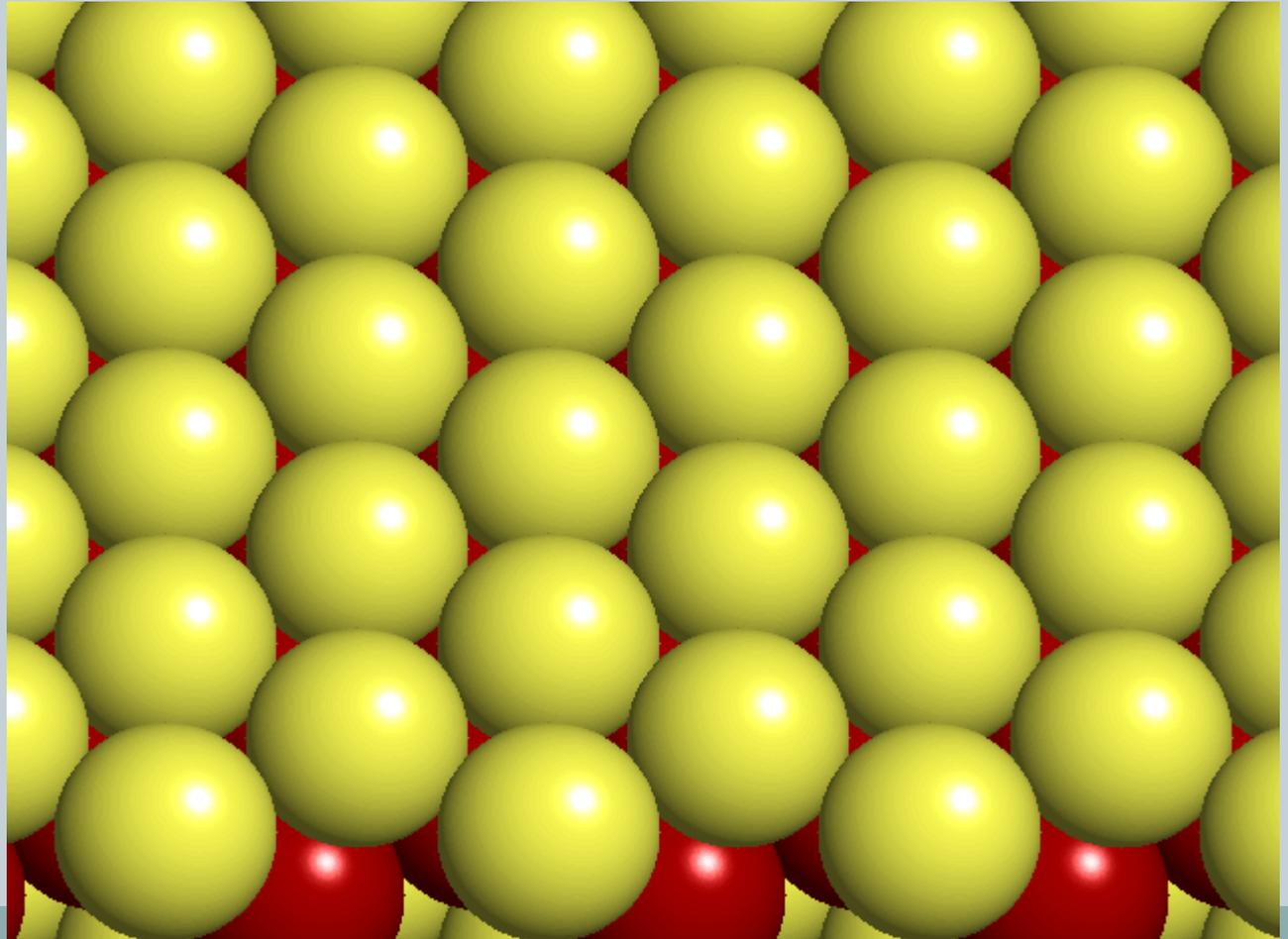
- Terceira camada
- Ocupa sítio B
- Ordenamento
- B-A-B
- $NC = 12$



Empacotamento Hexagonal Compacto (HCP)



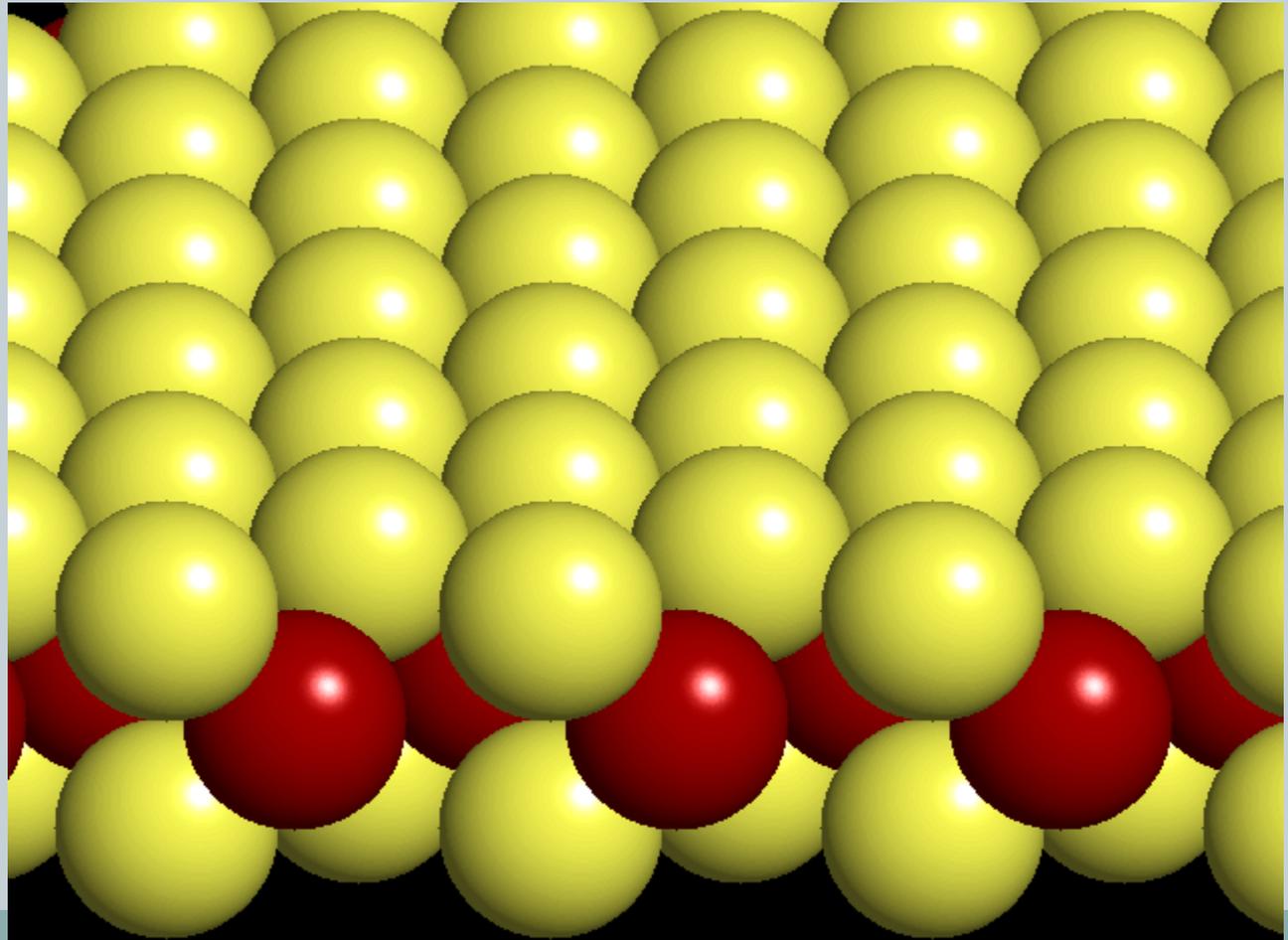
- Terceira camada
- Ocupa sítio B
- Ordenamento
- B-A-B
- $NC = 12$



Empacotamento Hexagonal Compacto (HCP)



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

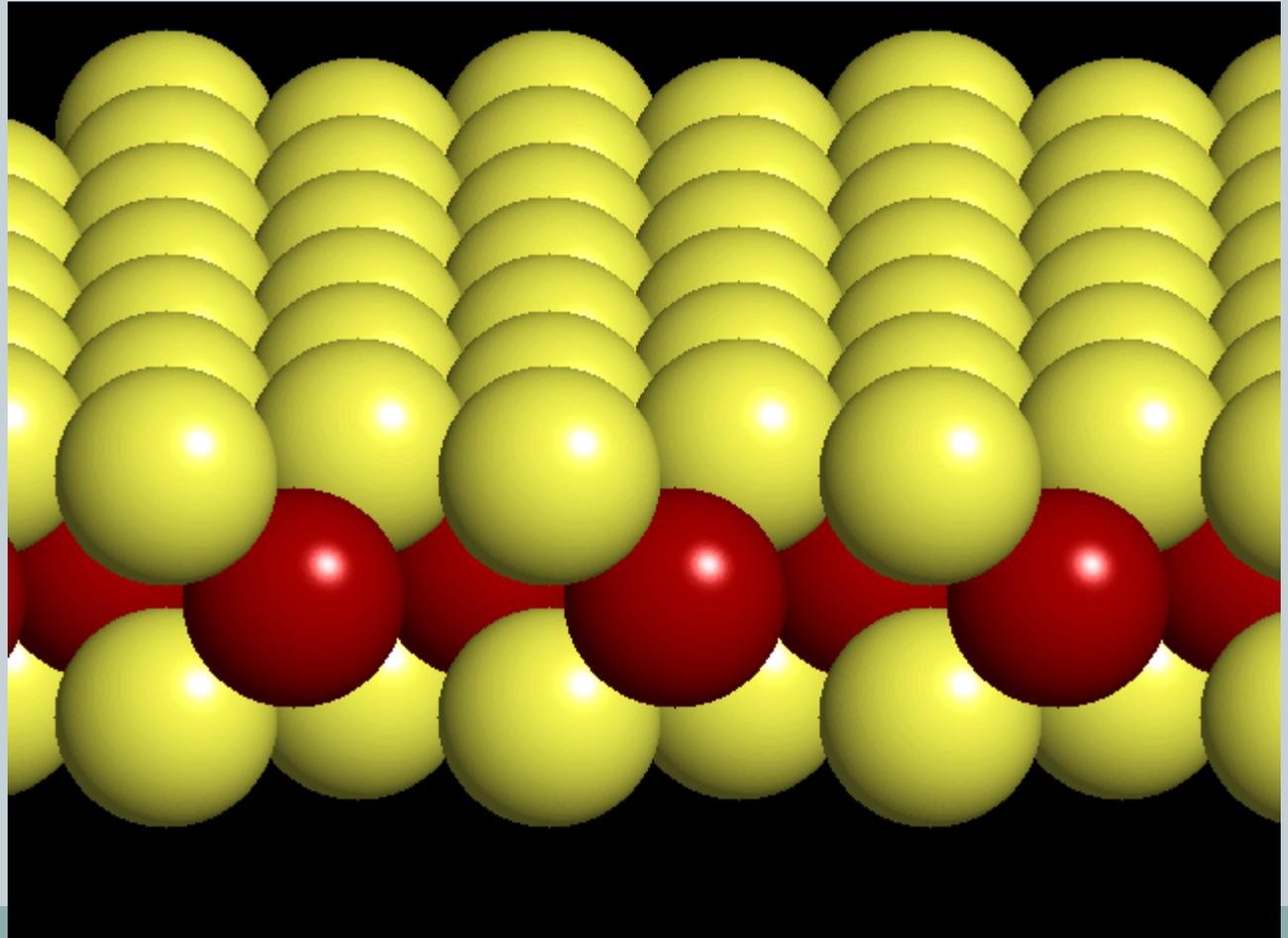


Empacotamento Compacto



Terceira camada:

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



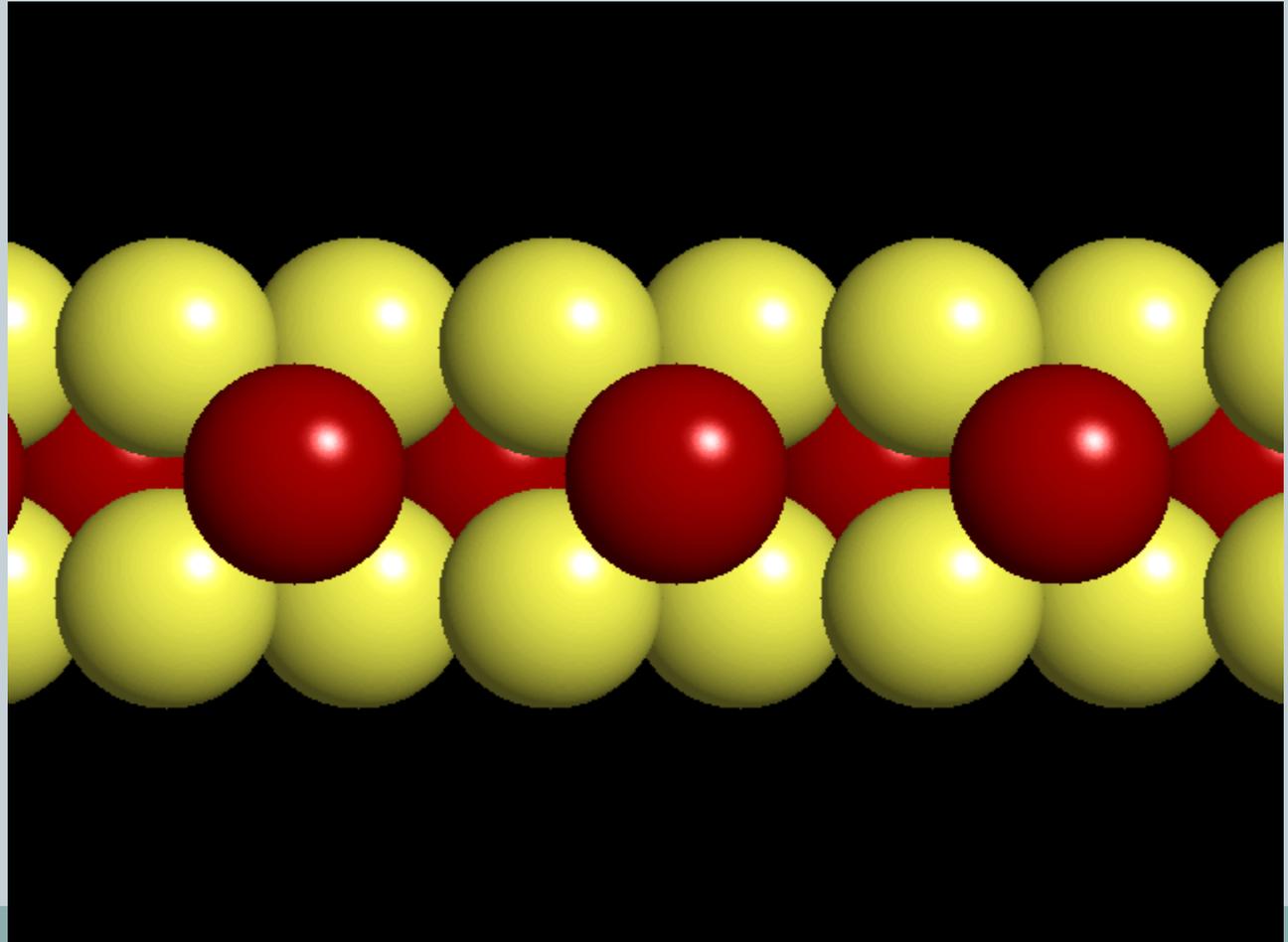
Empacotamento Compacto



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

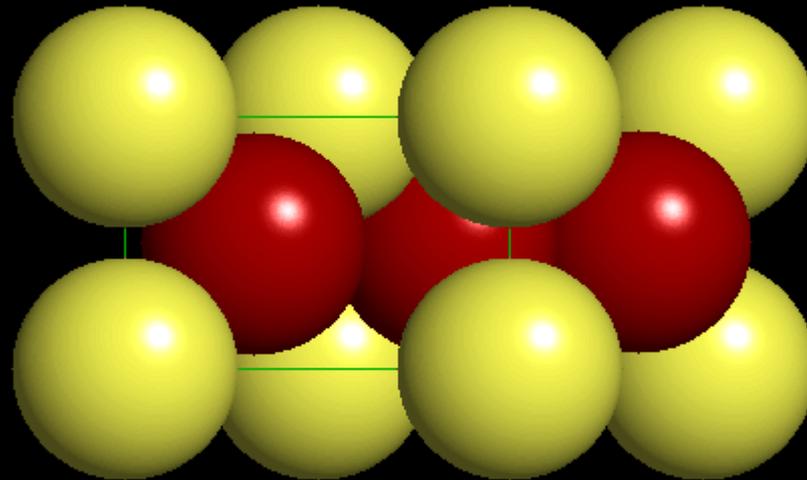


Empacotamento Compacto

Terceira camada:



Cela unitária

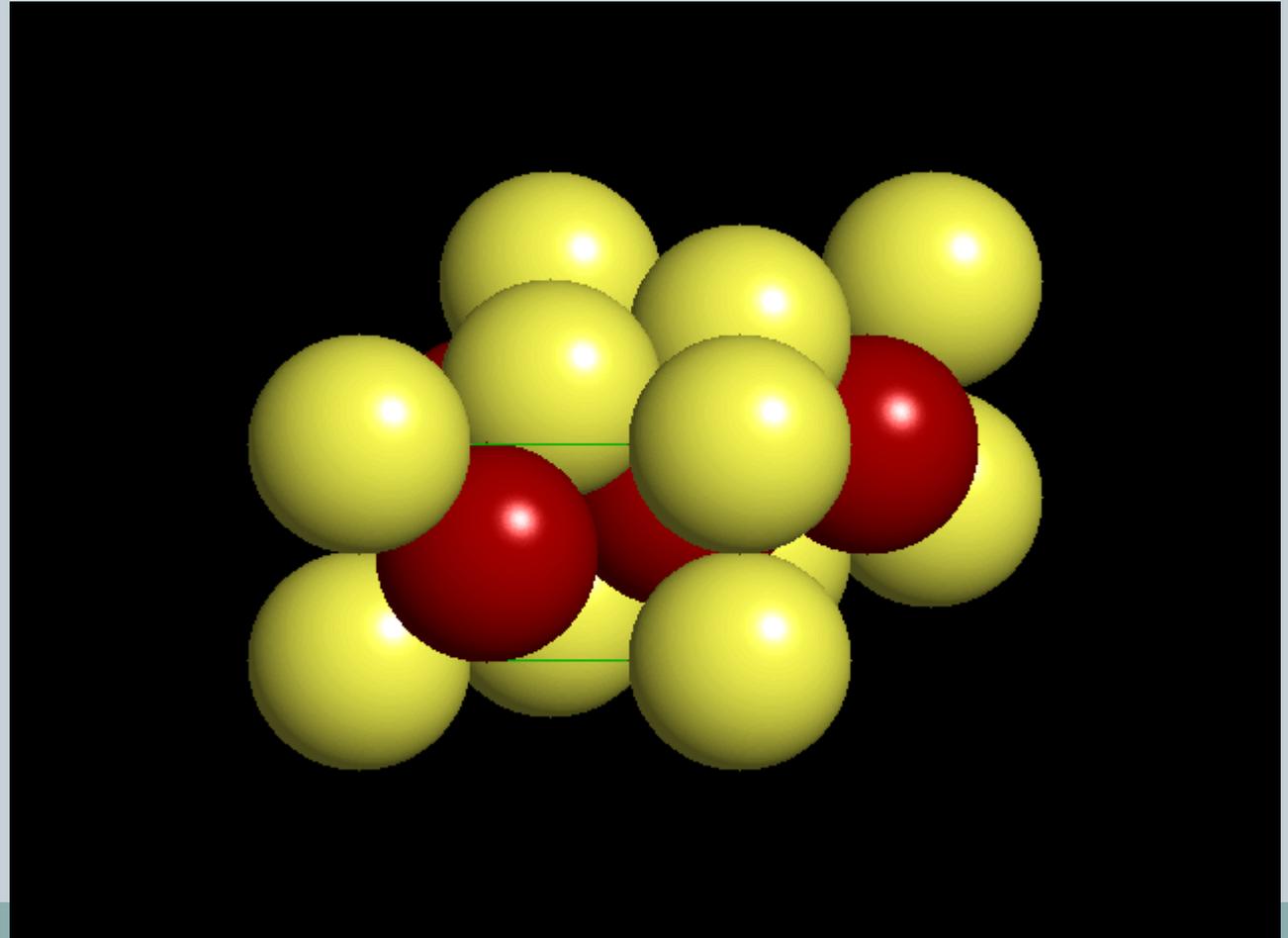


Empacotamento Compacto

Terceira camada:



Cela unitária

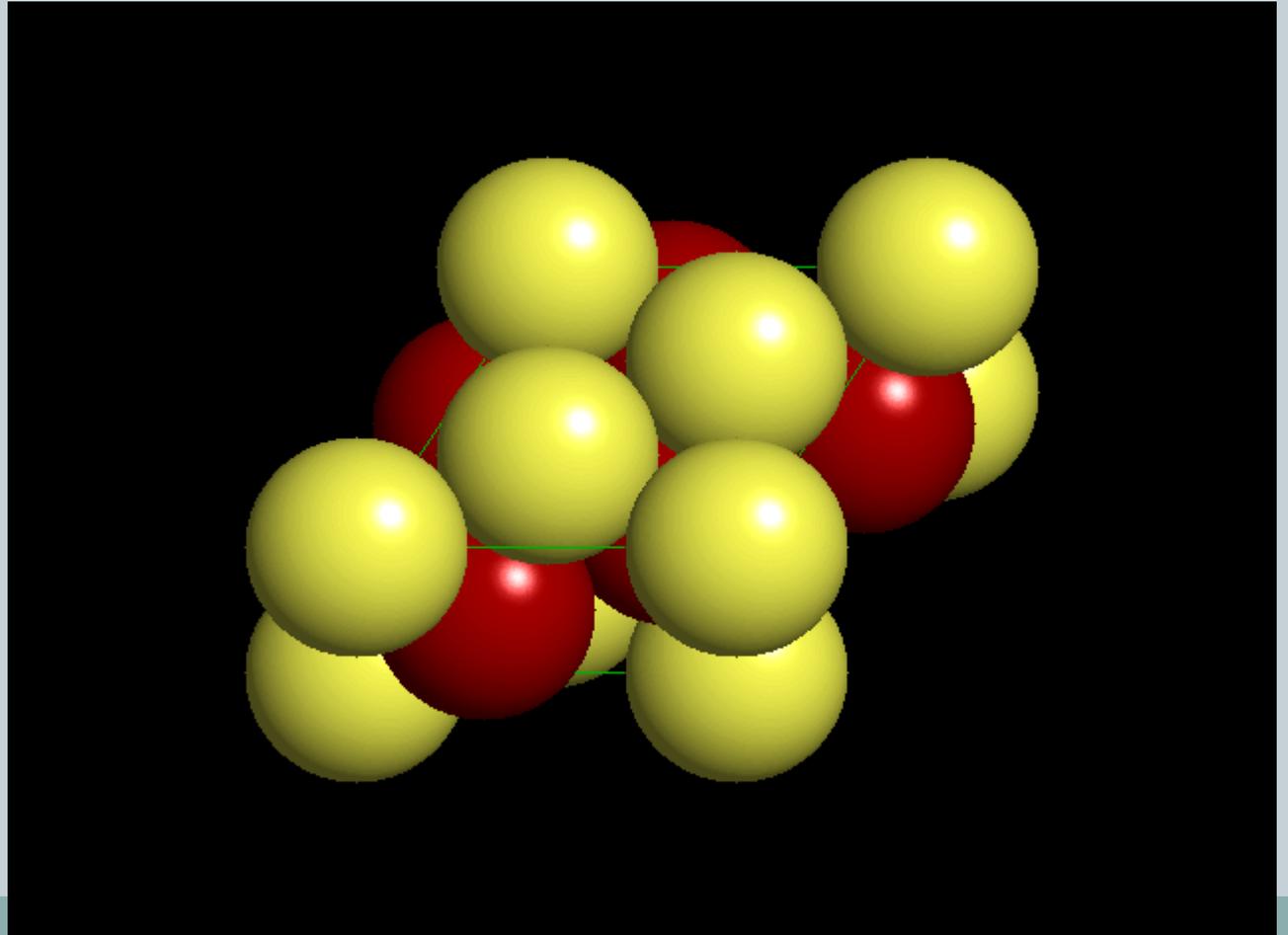


Empacotamento Compacto



Terceira camada:

Cela unitária

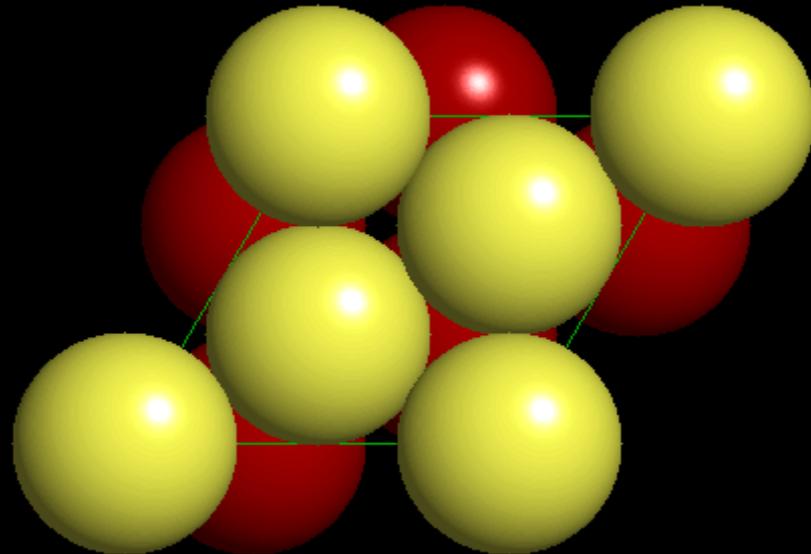


Empacotamento Compacto



Terceira camada:

Vista do topo mostra
cela unitária
hexagonal

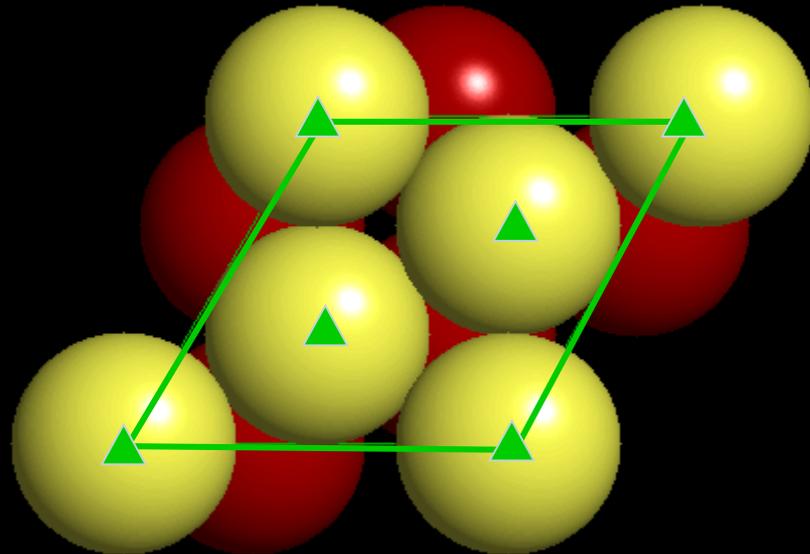


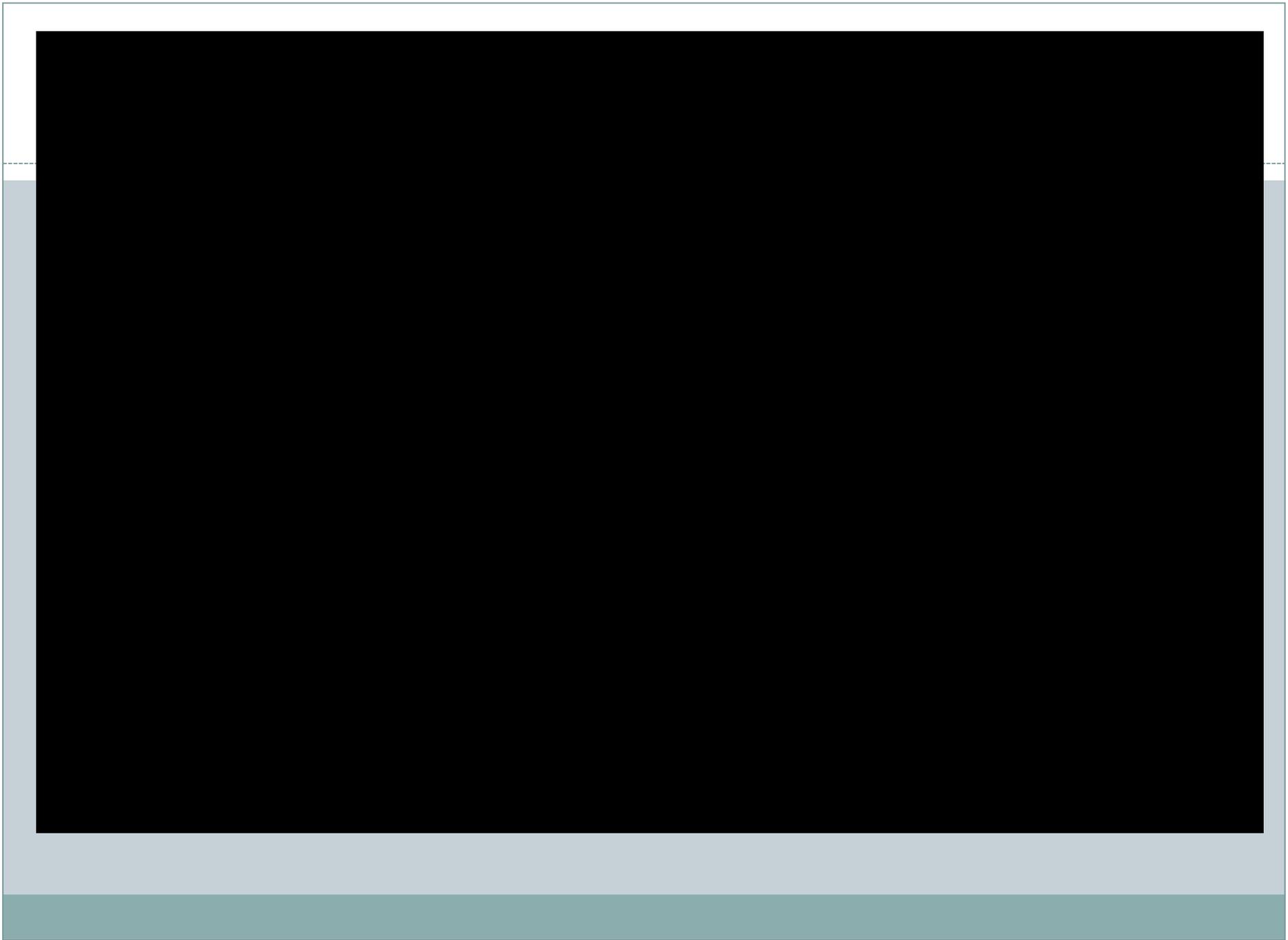
Empacotamento Compacto



Terceira camada:

Vista do topo mostra
cela unitária
hexagonal



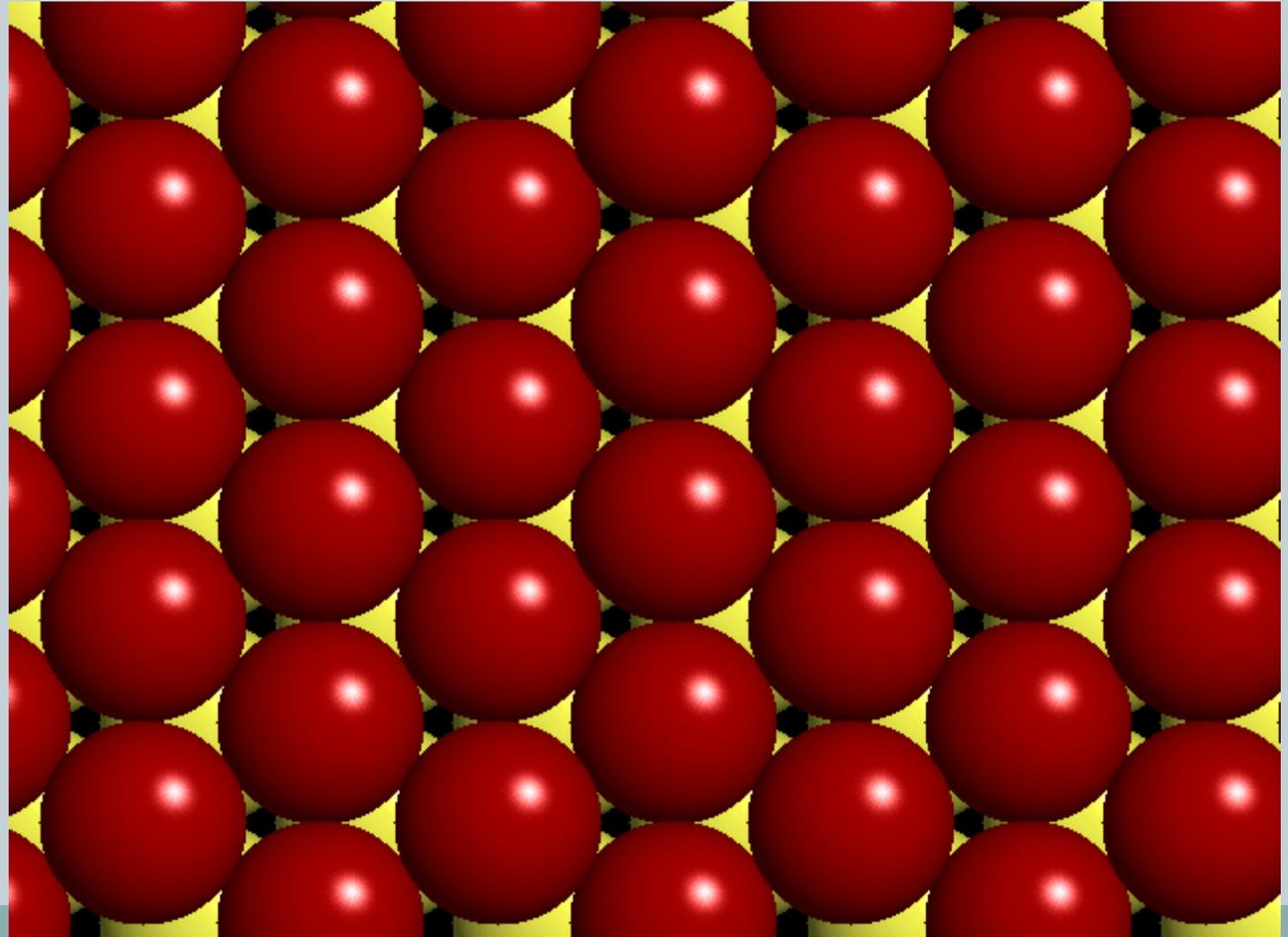




Empacotamento Compacto



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



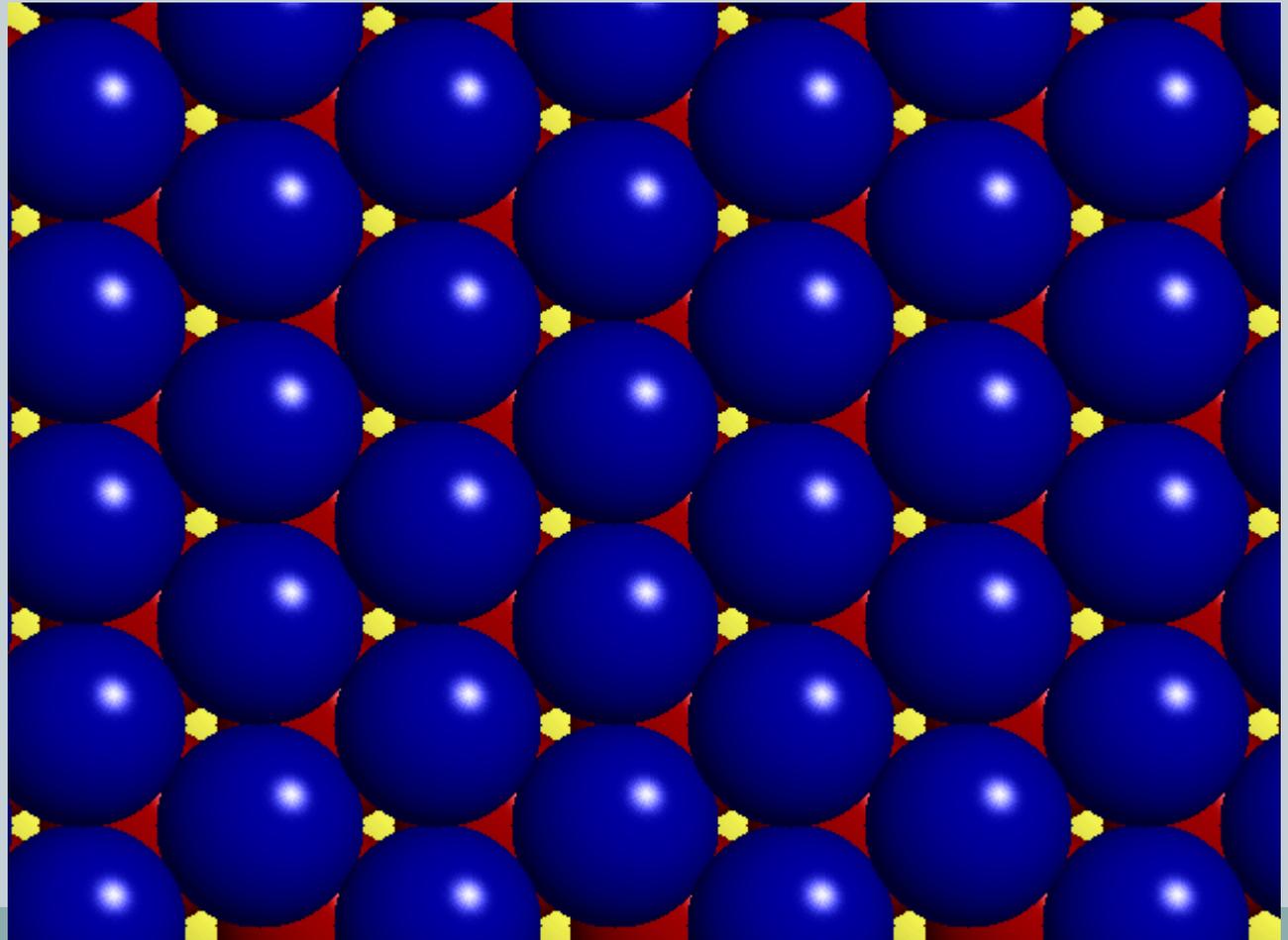
Empacotamento Compacto



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



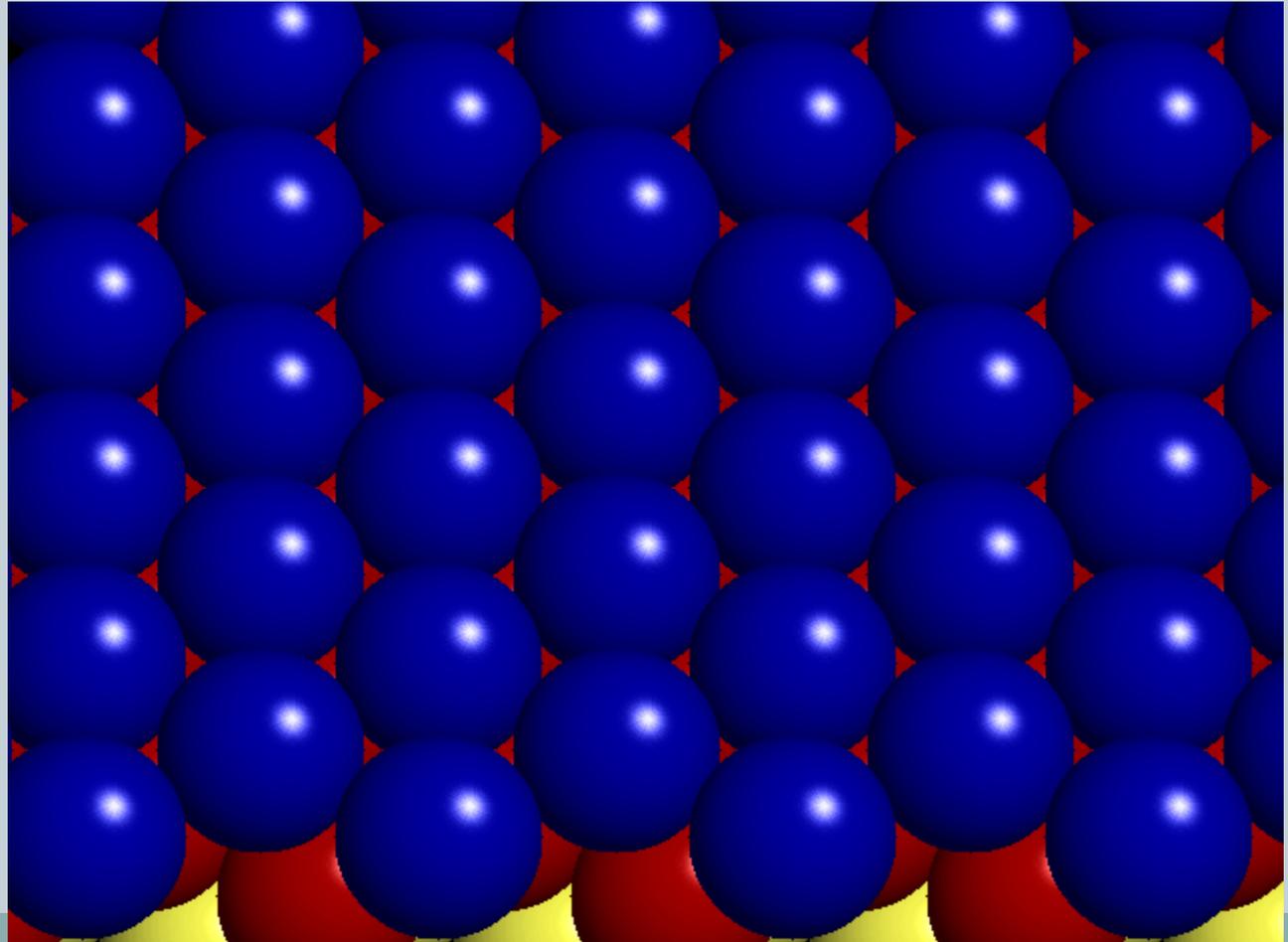
Empacotamento Compacto



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



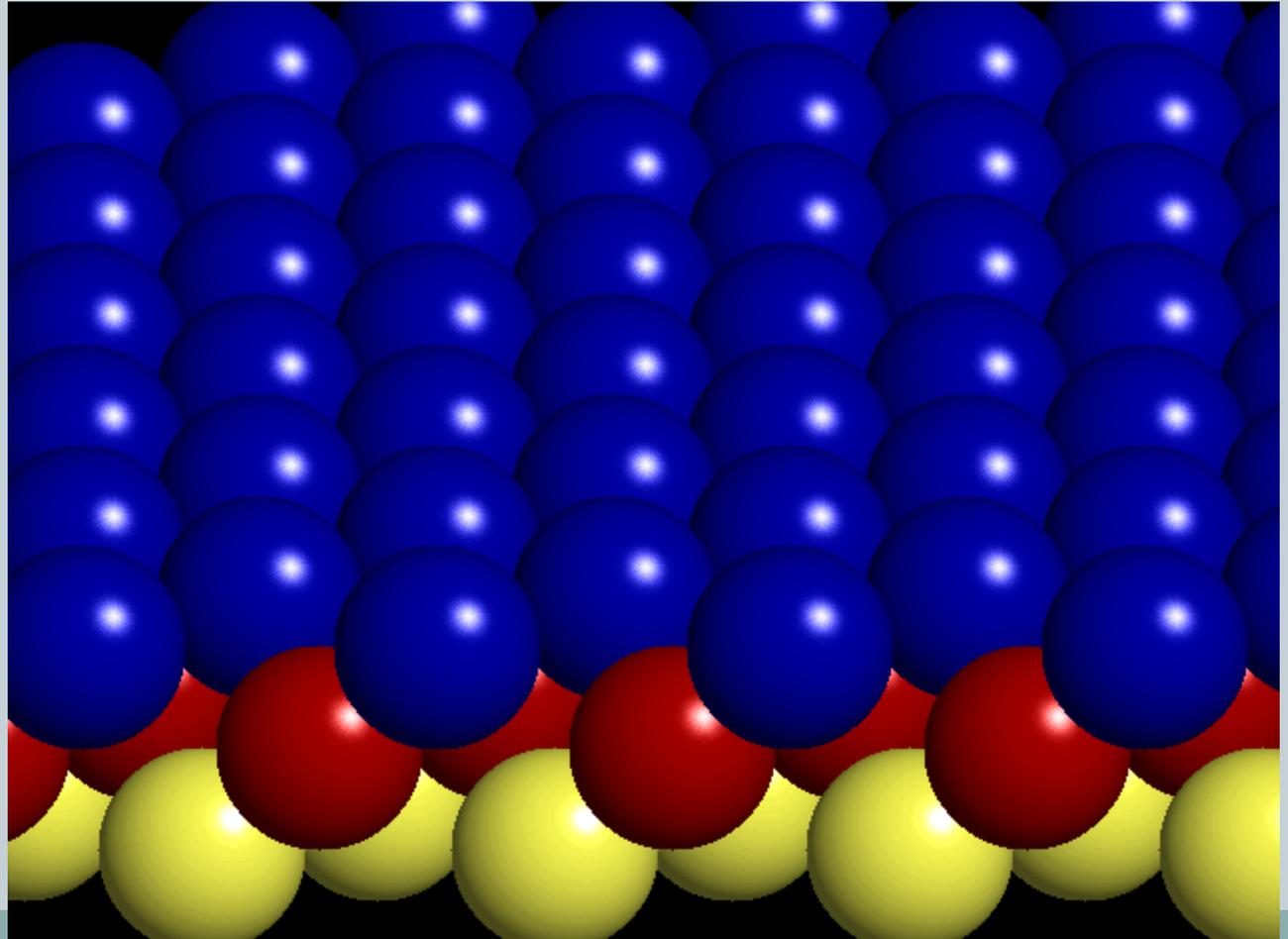
Empacotamento Compacto



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



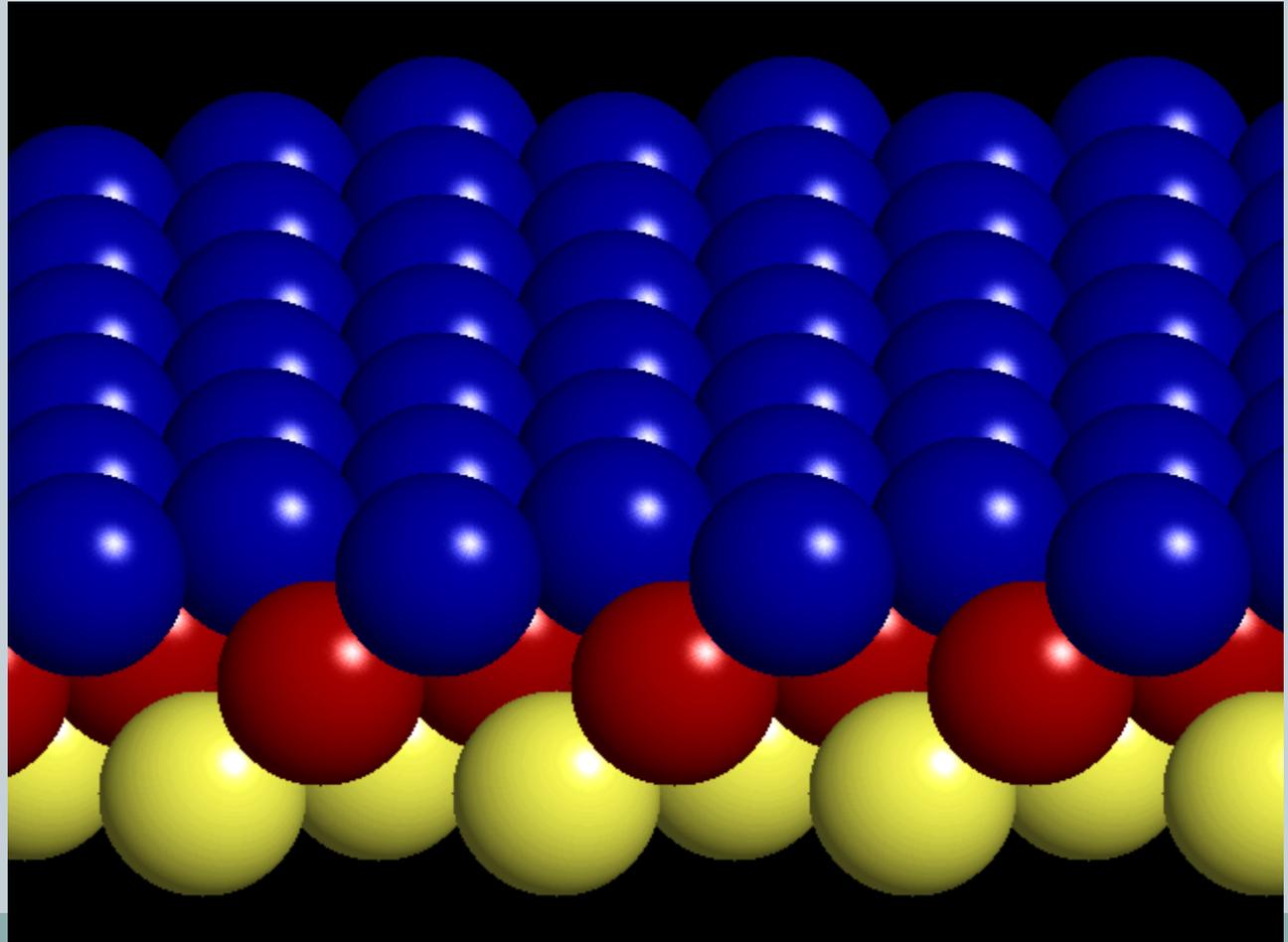
Empacotamento Compacto



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



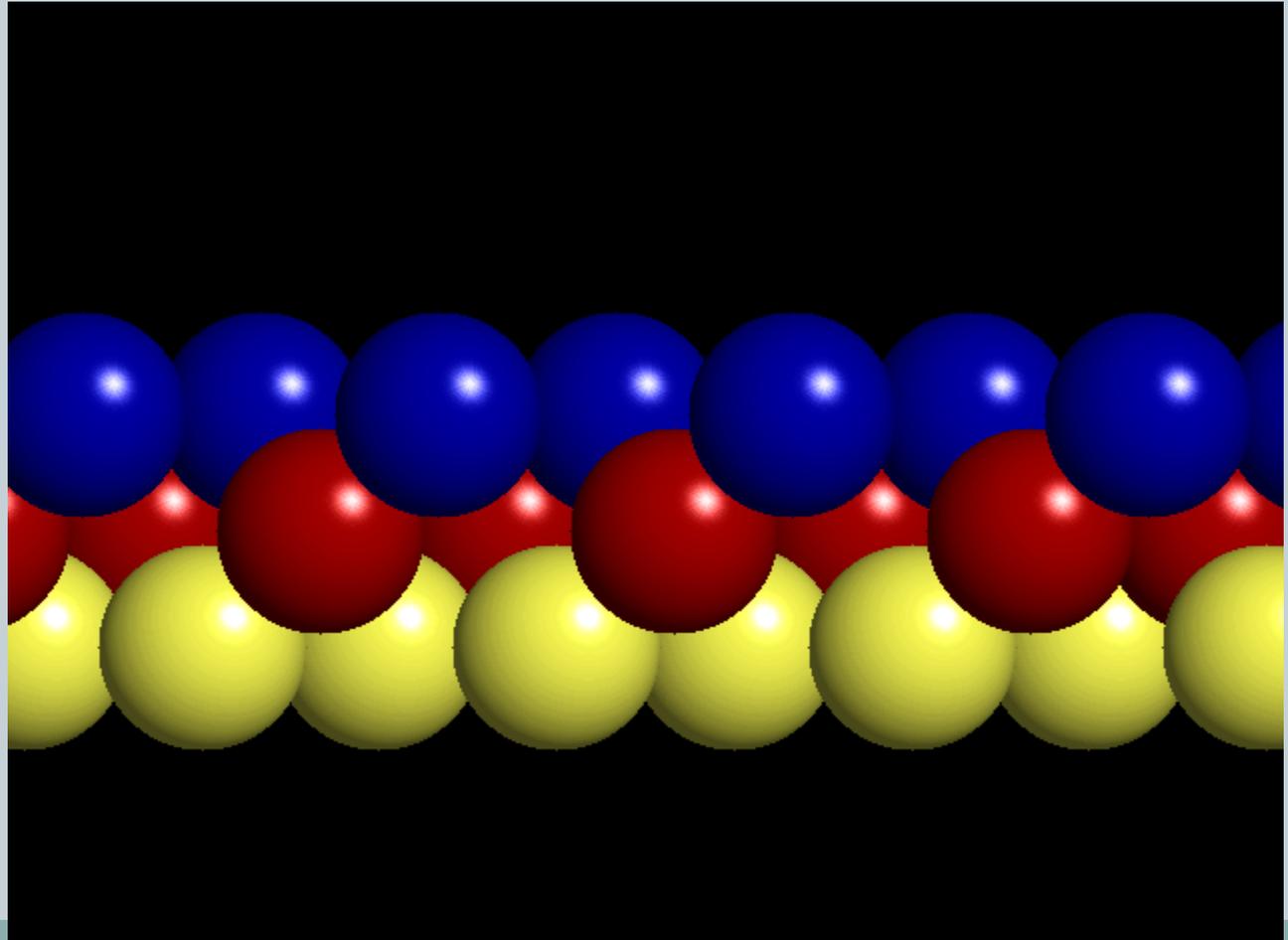
Empacotamento Compacto



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

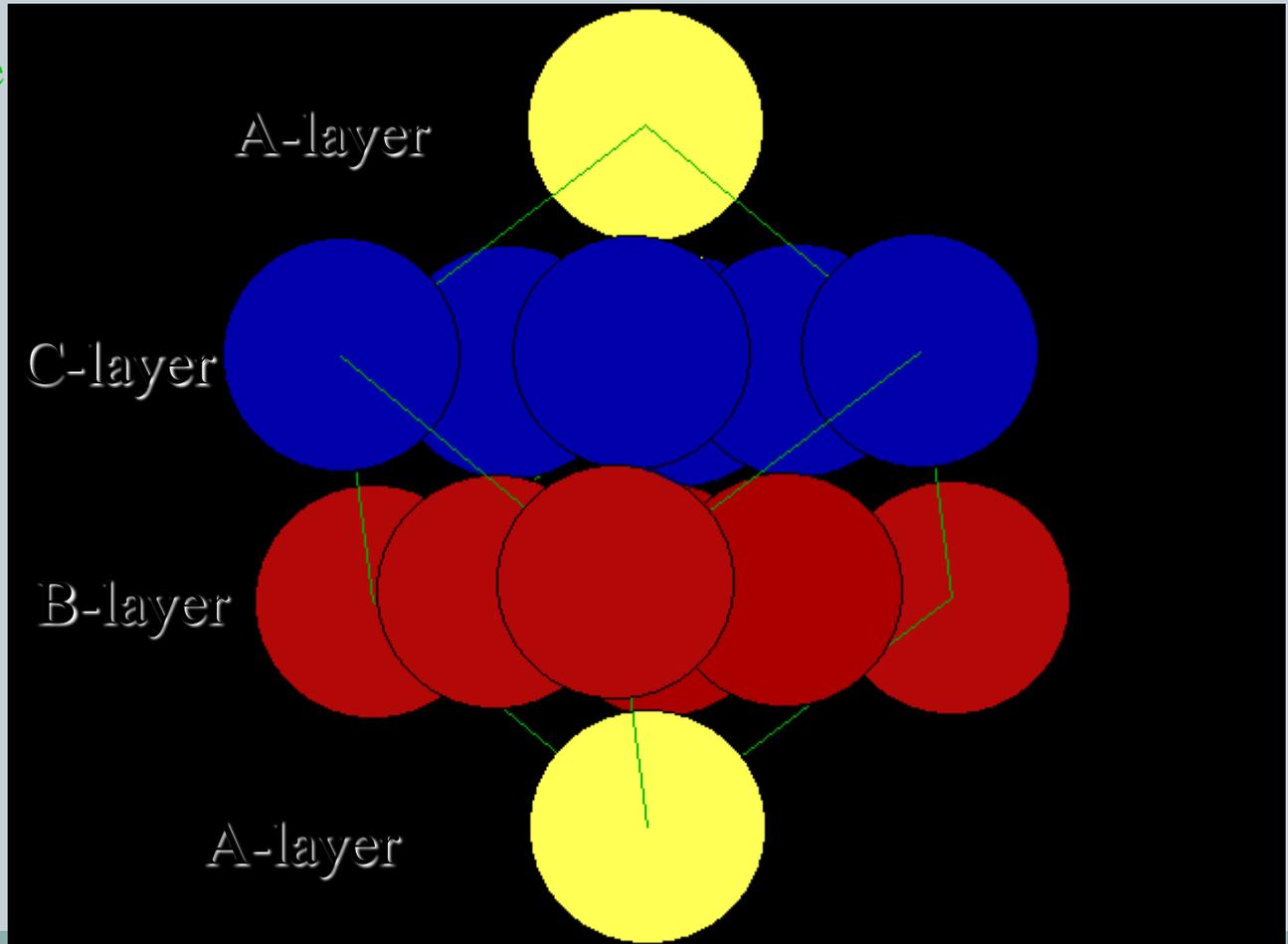


Empacotamento Compacto



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

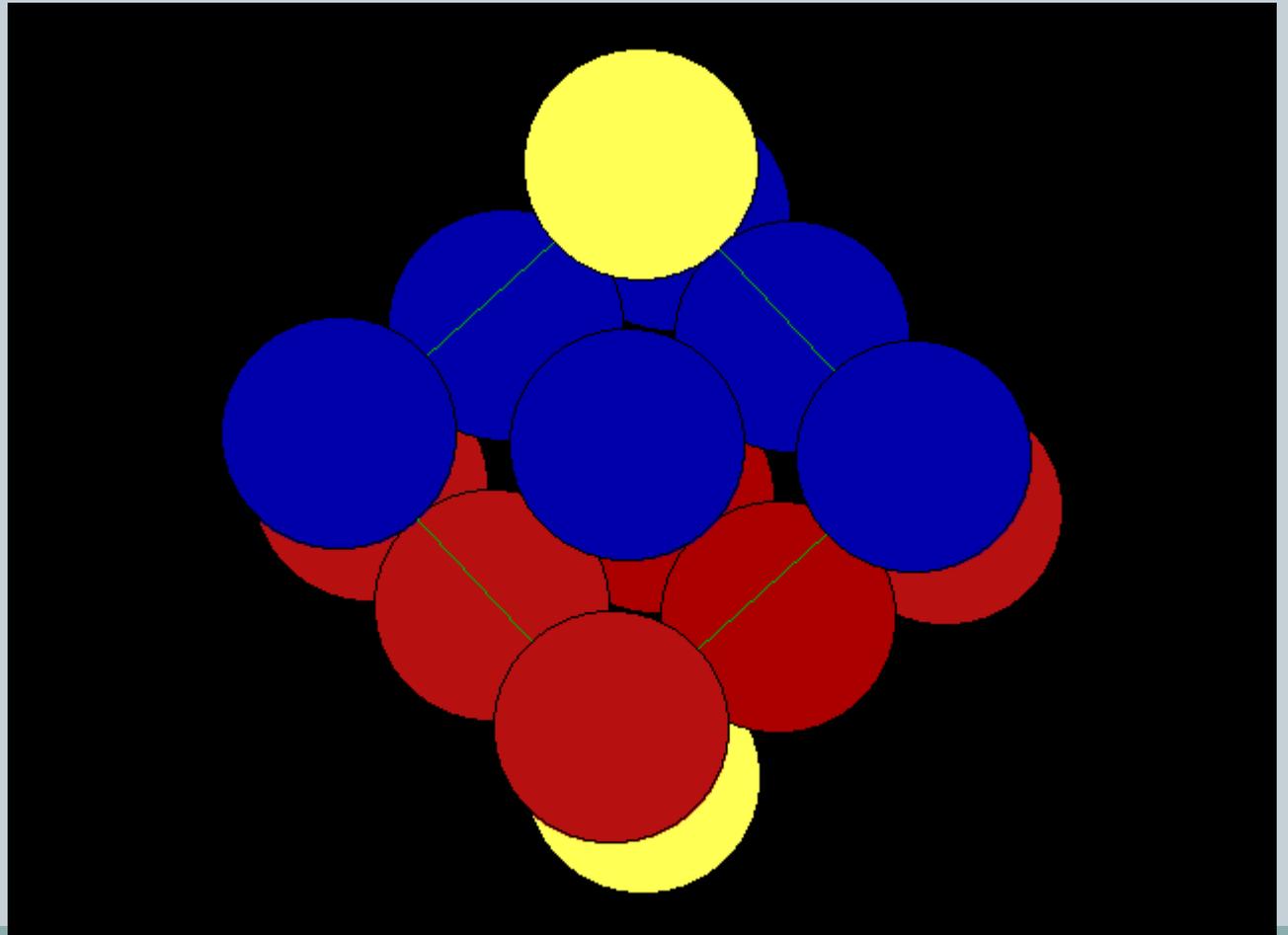
Os átomos estão
levemente encolhidos
para ajudar a
visualização da
estrutura



Empacotamento Compacto



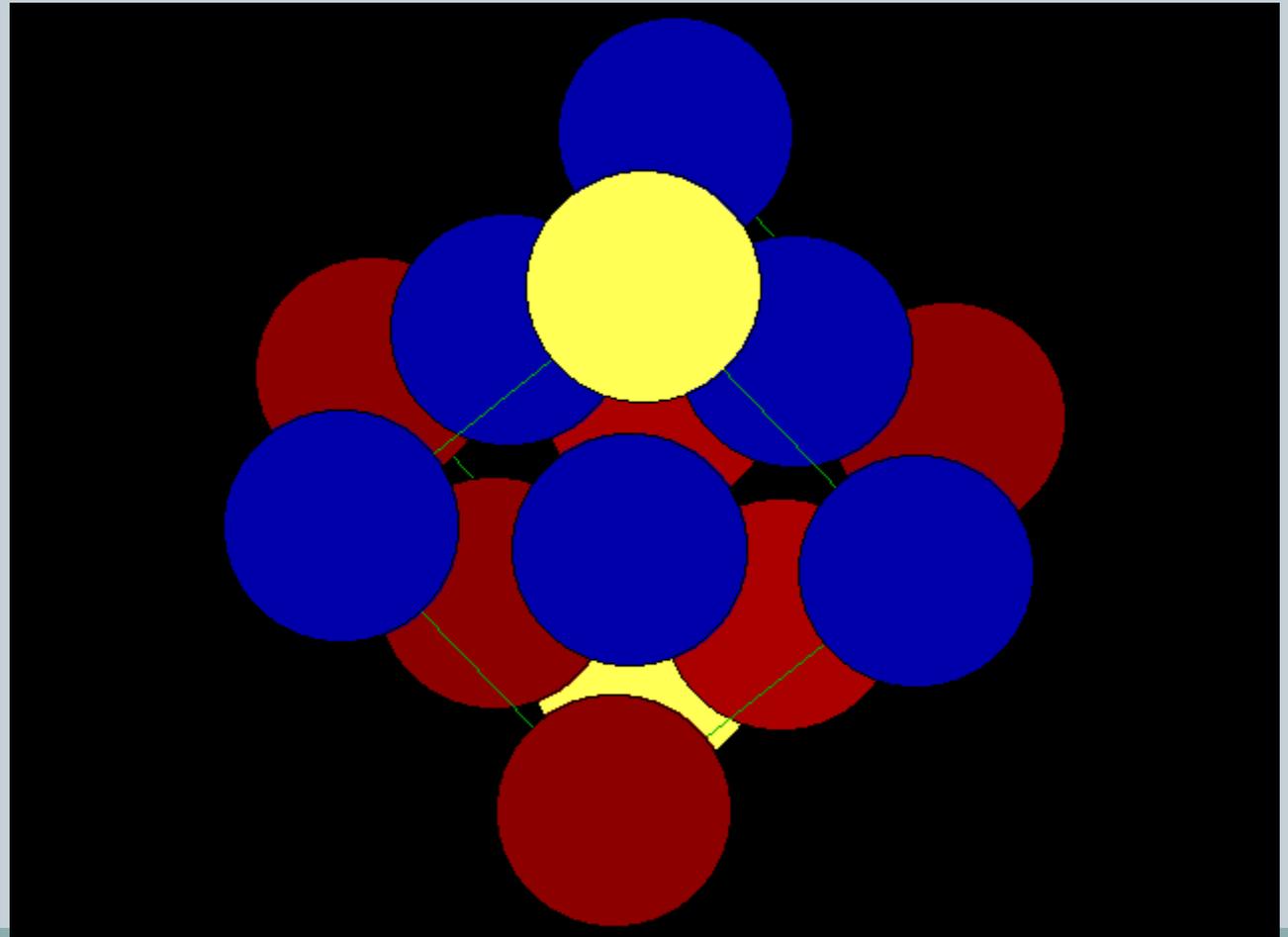
Rotacionando para uma
vista de topo



Empacotamento Compacto



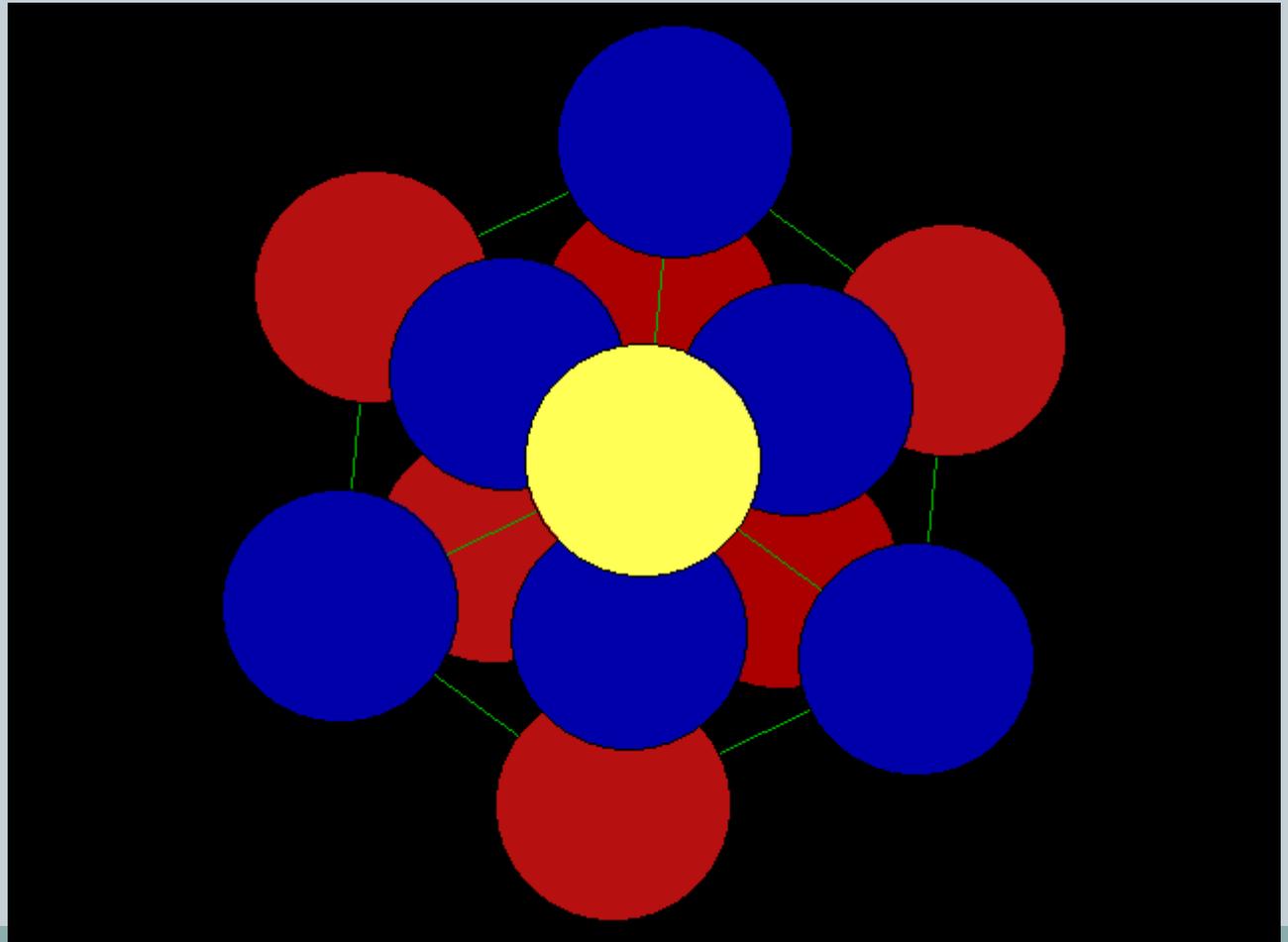
Rotacionando para uma
vista de topo



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



O que ocorre quando R_C/R_A diminui?



O 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 grande demais para o sítio menor subsequente

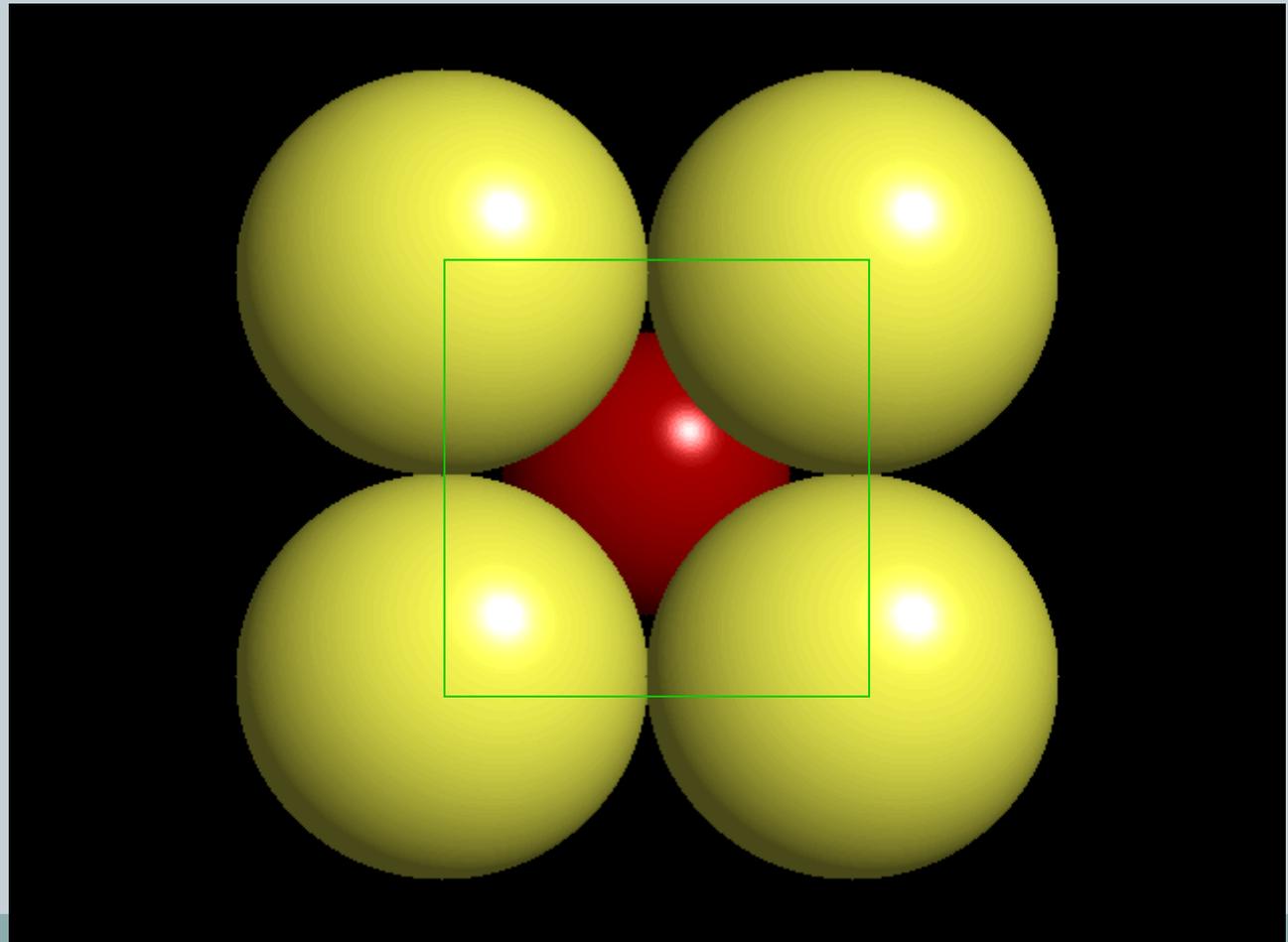
É como se fosse melhor ajustar um cátion grande em um sítio menor que ter um cátion “solto” em um sítio que é muito grande.

Quando $R_C/R_X \sim 0.732$



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

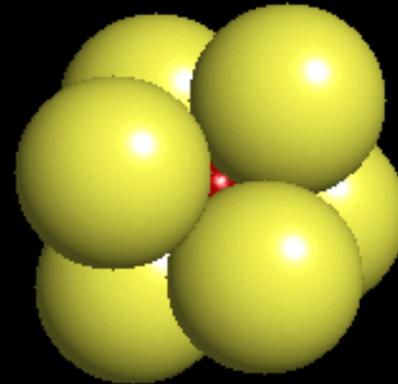
O Número de
Coordenação agora é
8 (vértices do cubo)



$$R_a/R_c < 0.414$$



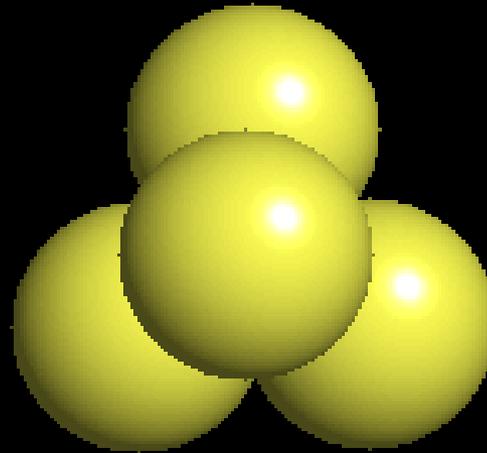
- Cátion passa a ter coordenação VI ou octaédrica, em arranjo compacto de ânions



$$R_a/R_c \sim 0.225$$



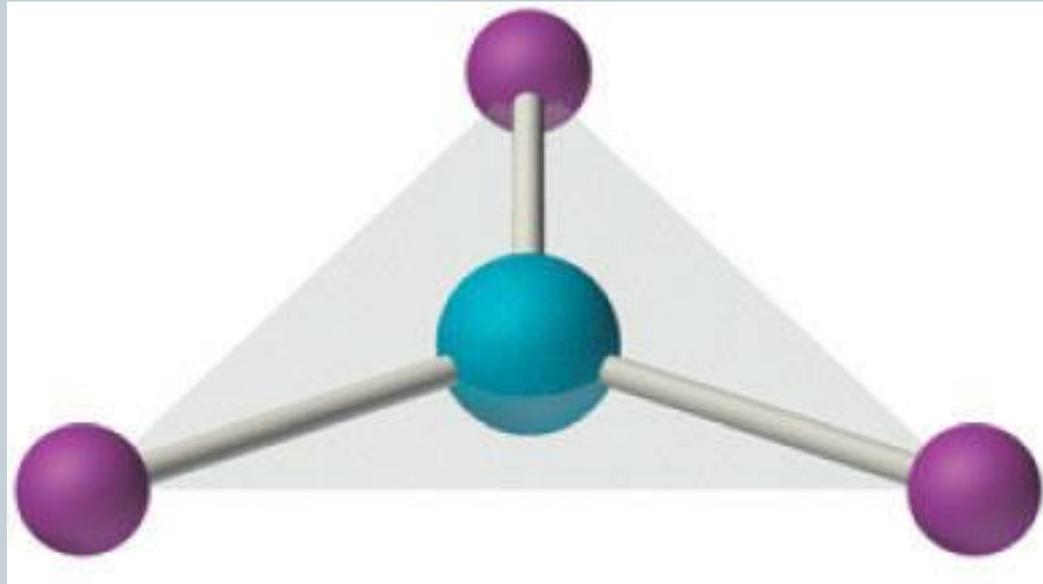
- Coordenação IV ou tetraédrica em arranjo de ânions compacto



$$R_a/R_c \sim 0.155$$



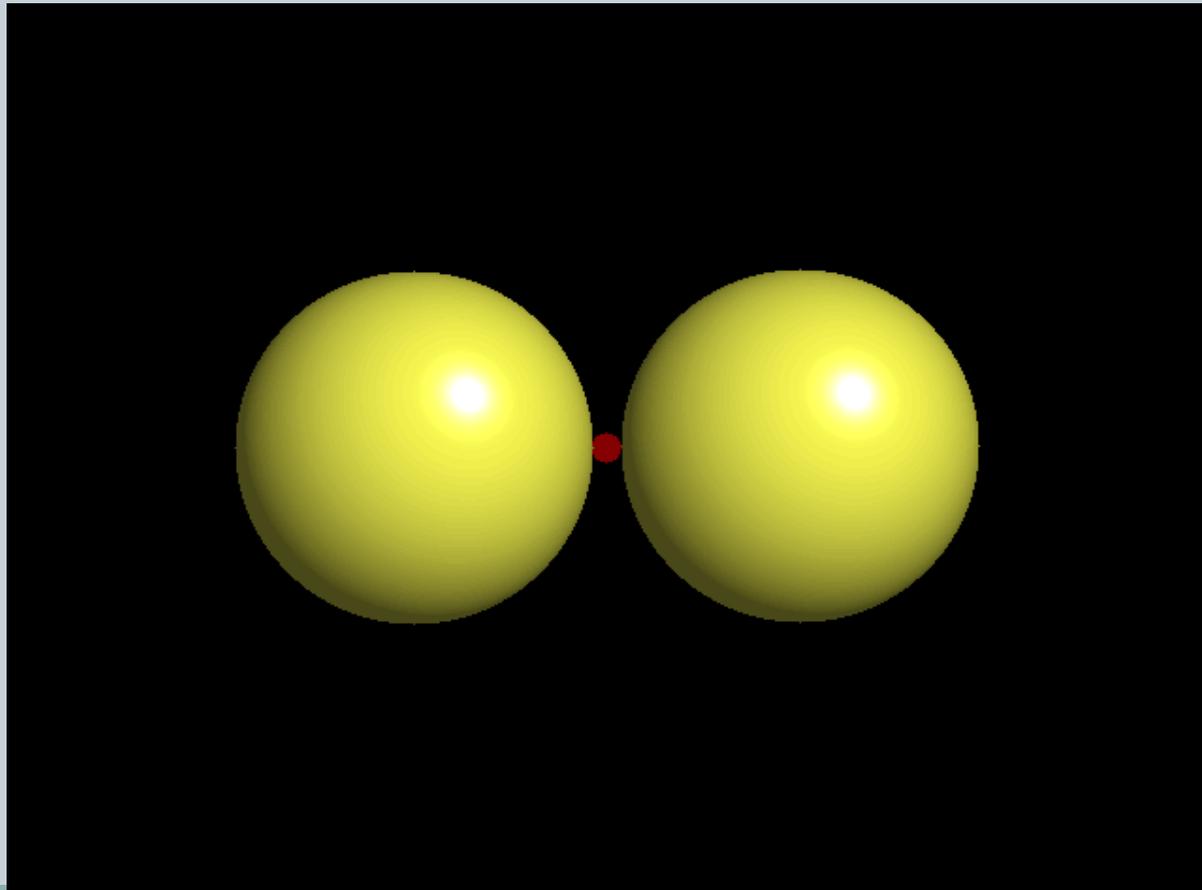
- Coordenação III ou triangular



$$Ra/Rc < 0.15$$



- $NC=2$



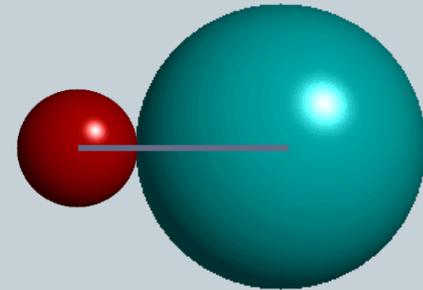
As Regras de Pauling para Cristais Iônicos



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



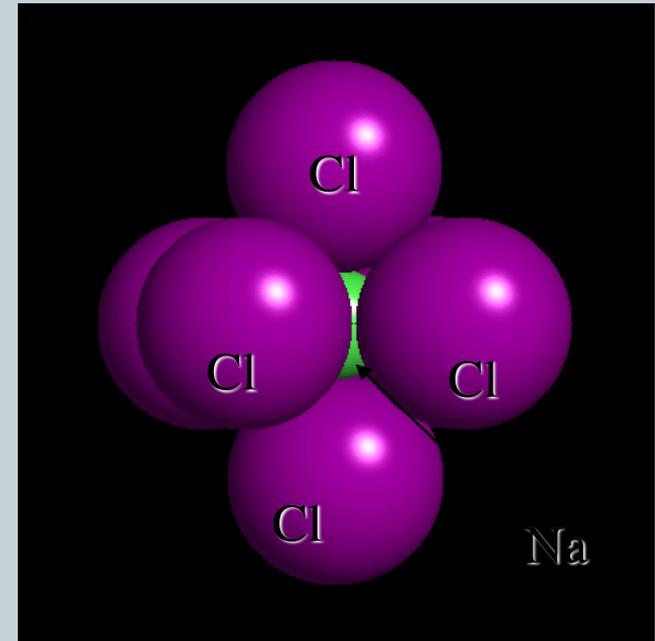
2ª Regra

A força de uma ligação eletrostática
= valência / NC

Na⁺ em NaCl está em coordenação VI

Para Na⁺ a força =

$$+1 \text{ dividido por } 6 = +1/6$$



As Regras de Pauling para Cristais Iônicos



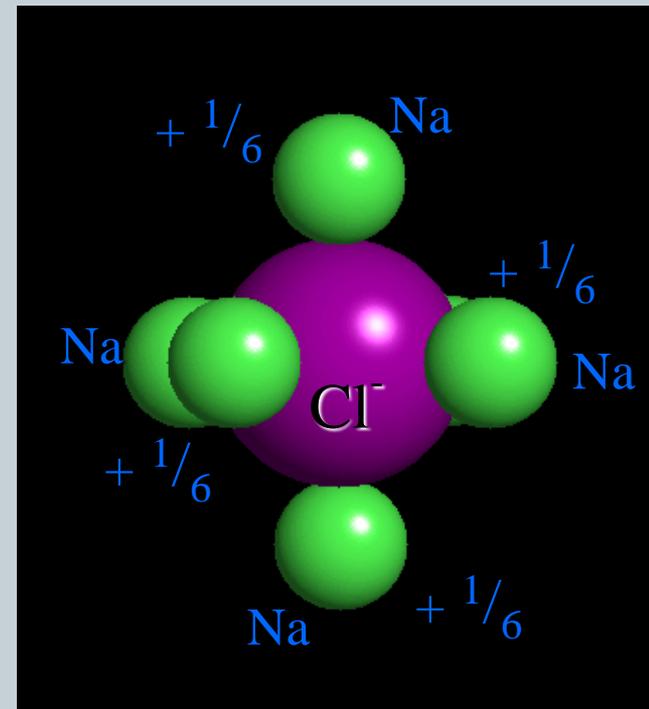
2ª Regra: “o princípio da valência eletrostática”

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

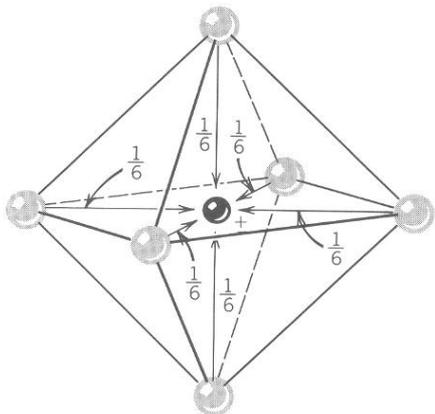
$$6 \left(+\frac{1}{6} \right) = +1 \quad (\text{soma dos Na})$$

carga do Cl = -1

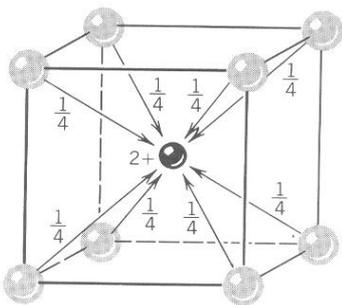
Essas cargas são iguais em magnitude, portanto a estrutura é estável



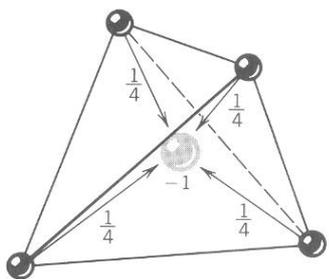
VALÊNCIA ELETROSTÁTICA



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



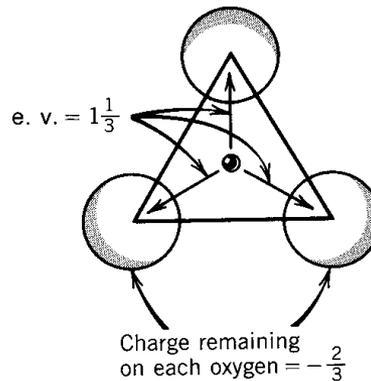
C. N. = 8; e. v. = $\frac{1}{4}$
 $8 \times (\frac{1}{4}) = 2$



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

Triangular (CO₃)²⁻ group

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



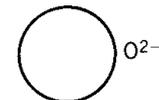
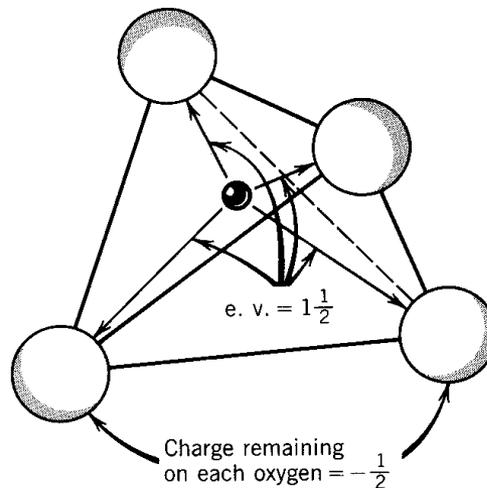
e. v. = $1\frac{1}{3}$

Charge remaining on each oxygen = $-\frac{2}{3}$

(a)

Tetrahedral (SO₄)²⁻ group

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



e. v. = $1\frac{1}{2}$

Charge remaining on each oxygen = $-\frac{1}{2}$

(b)



Em alguns casos, os ânions que coordenam um cátion central gastam exatamente metade de sua carga para neutralizar este cátion; este é o caso do $[\text{BO}_3]^{3-}$ e, principalmente, do radical aniônico $[\text{SiO}_4]^{4-}$, que controla as estruturas cristalinas dos silicatos.

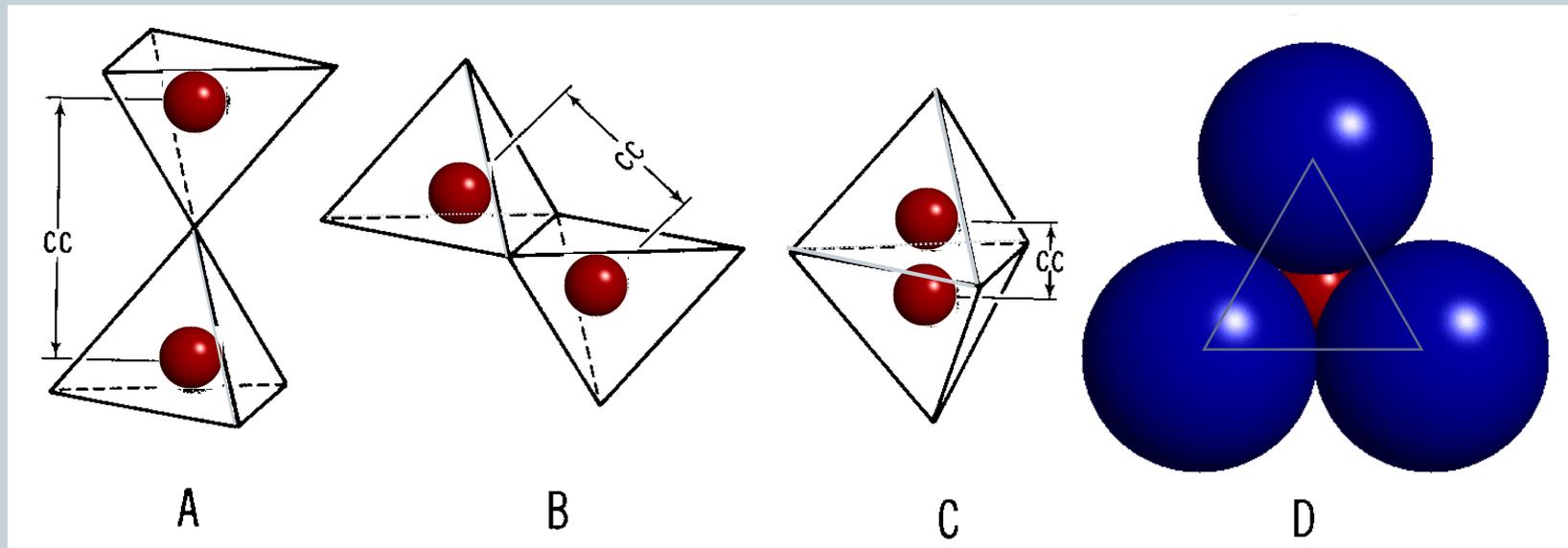
$$R_{\text{Si}^{4+}} = 0,42\text{\AA} \quad \text{e} \quad R_{\text{O}^{2-}} = 1,40\text{\AA} \quad R_{\text{Si}^{4+}} / R_{\text{O}^{2-}} = 0,30, \text{NC} = 4$$

Cada um dos 4 oxigênios que coordena o Si central gastará metade da sua carga para neutralizar este cátion; ou seja, poderá utilizar a metade restante de sua carga para participar de um radical aniônico semelhante, unido ao anterior pelo vértice; isto permitirá o desenvolvimento de estruturas extensas de tetraedros de Si-O, ou seja, haverá polimerização; a estrutura será mesodésmica.

As Regras de Pauling: 3ª regra



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

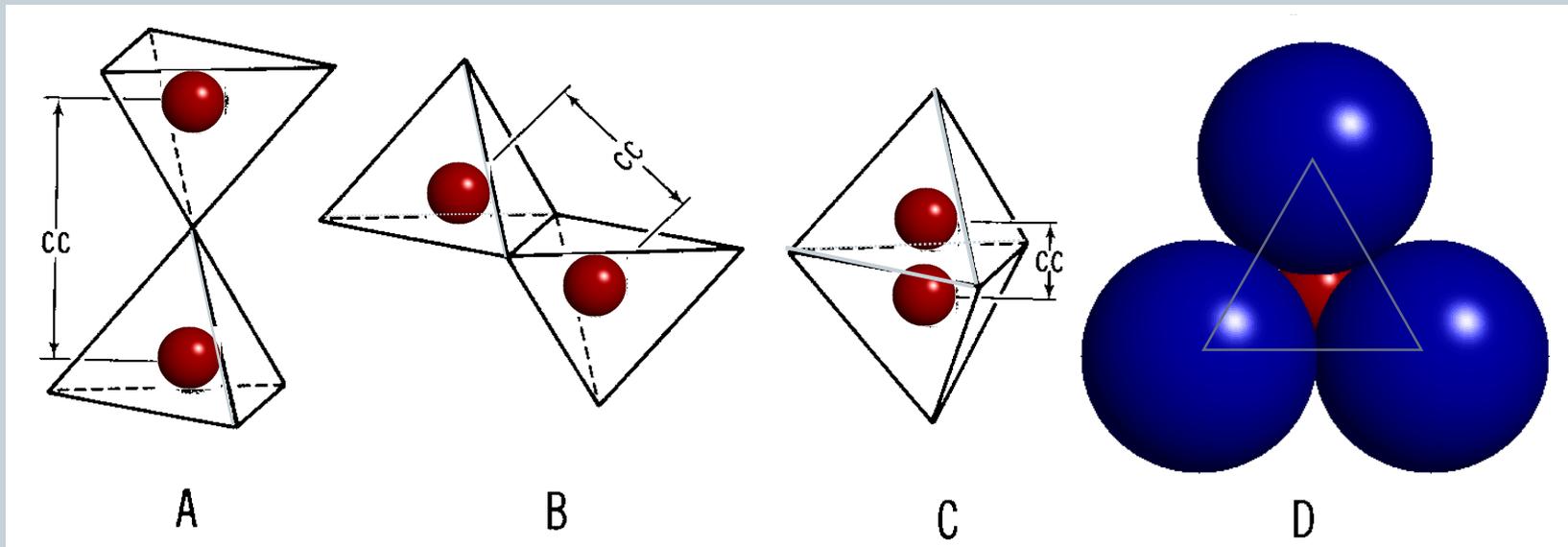


As Regras de Pauling: 4ª regra



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



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

As Regras de Pauling: 5ª regra



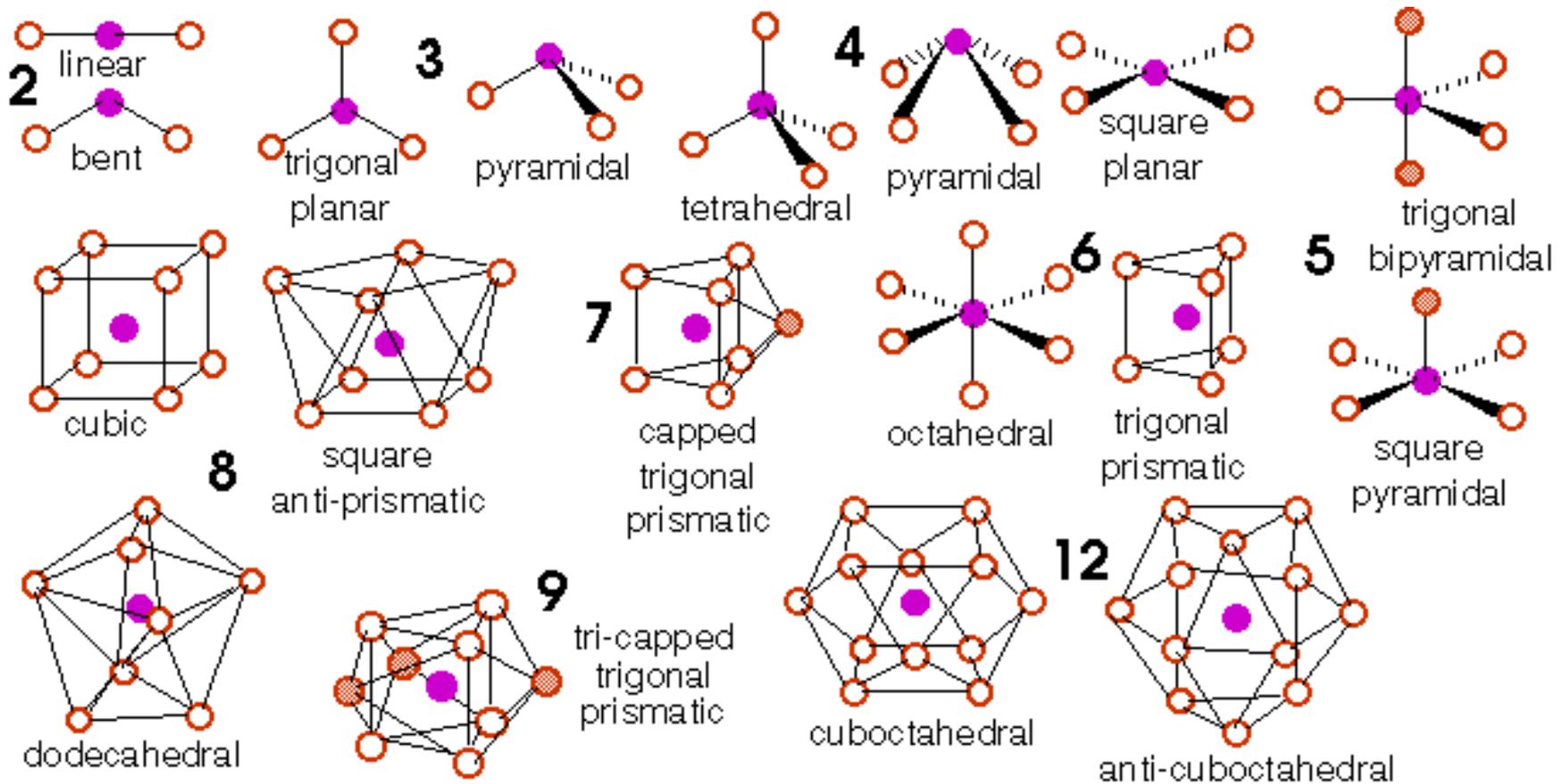
O número de diferentes tipos de constituintes em um cristal tende a ser pequeno

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 VIII não é CP
- IV
- III (cátions pequenos e incomuns)

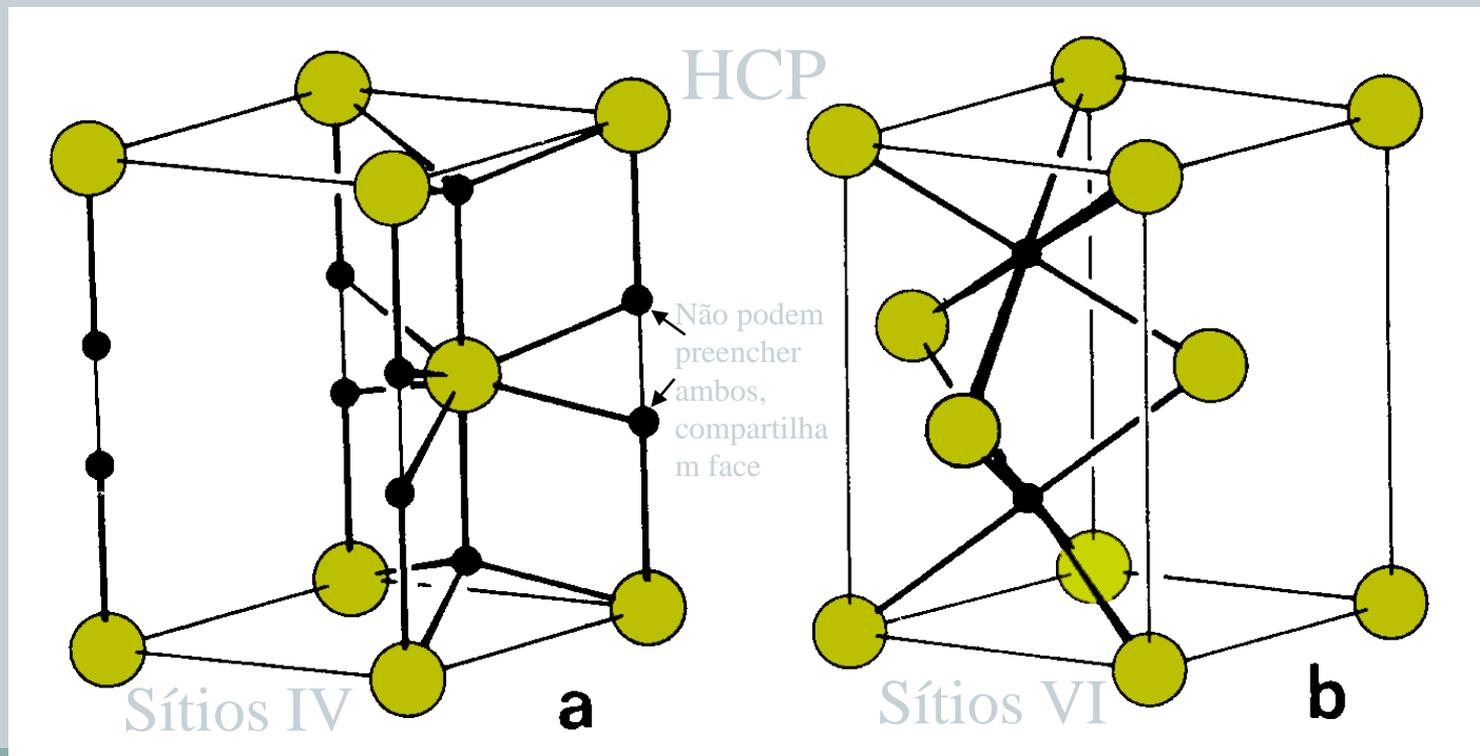
Estes são os poliedros regulares, presentes em estruturas iônicas simples: em estruturas mais complexas, pode ocorrer uma variedade maior de poliedros:



As Regras de Pauling: 5ª regra



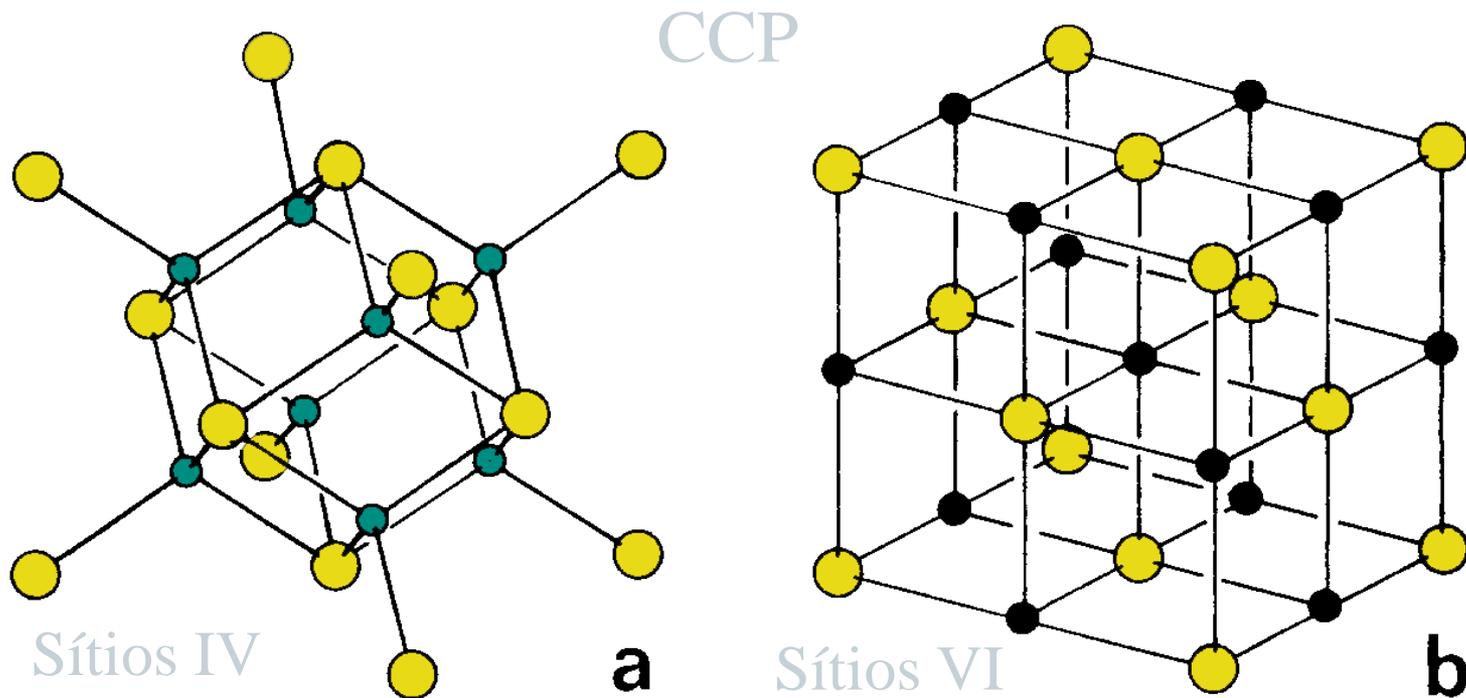
Sítios VI e IV em arranjo HCP de ânions de oxigênio
(nem todos serão ocupados devido ao balanço de carga)



As Regras de Pauling: 5ª regra



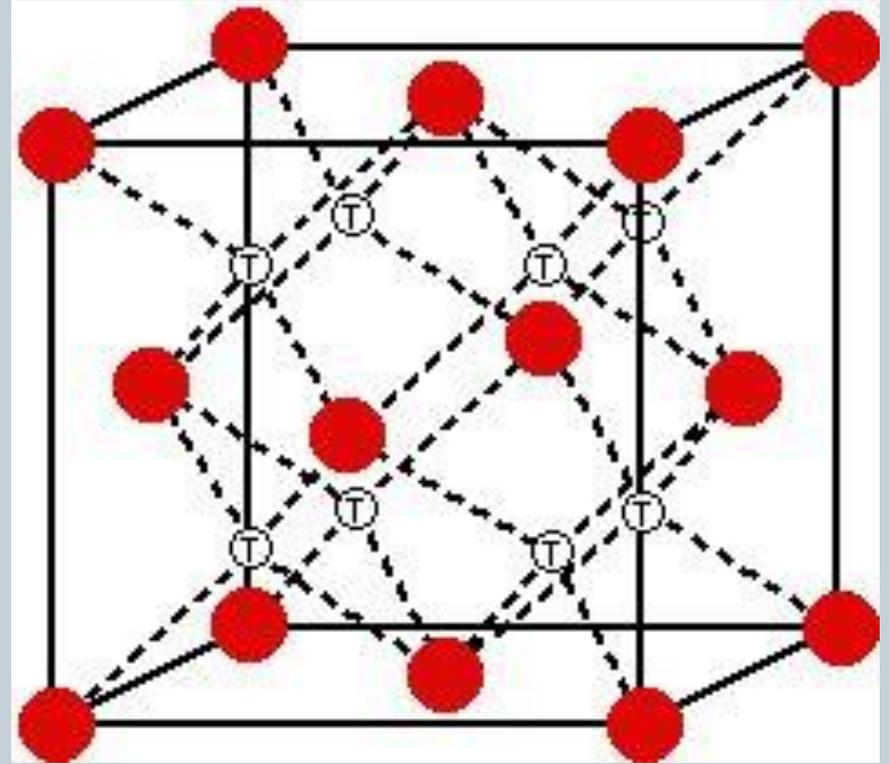
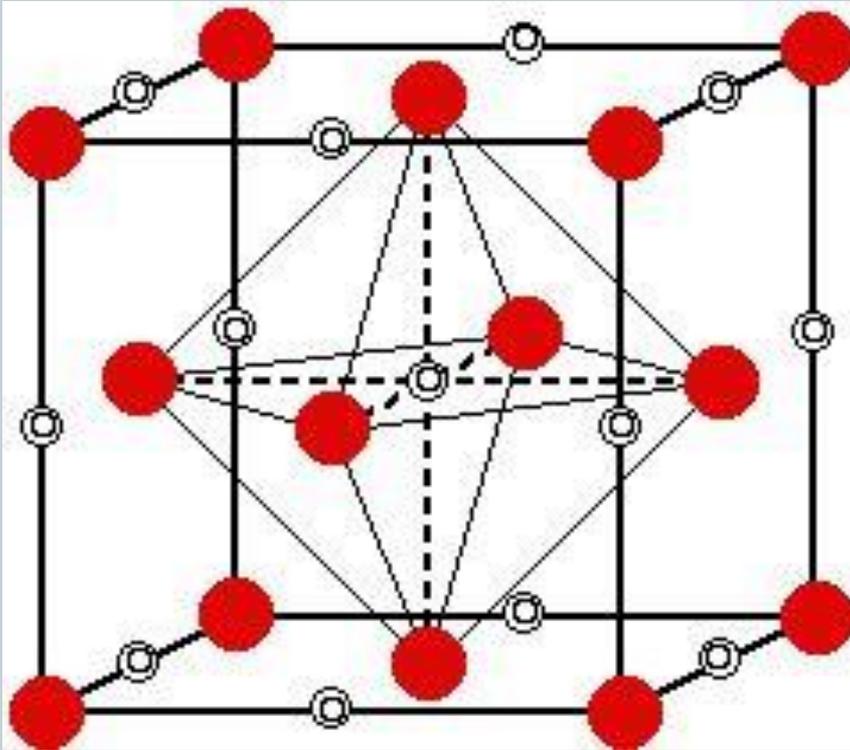
Sítios VI e IV em arranjo CCP de ânions de oxigênio
(nem todos serão ocupados devido ao balanço de carga)



Onde estão os sítios T e O



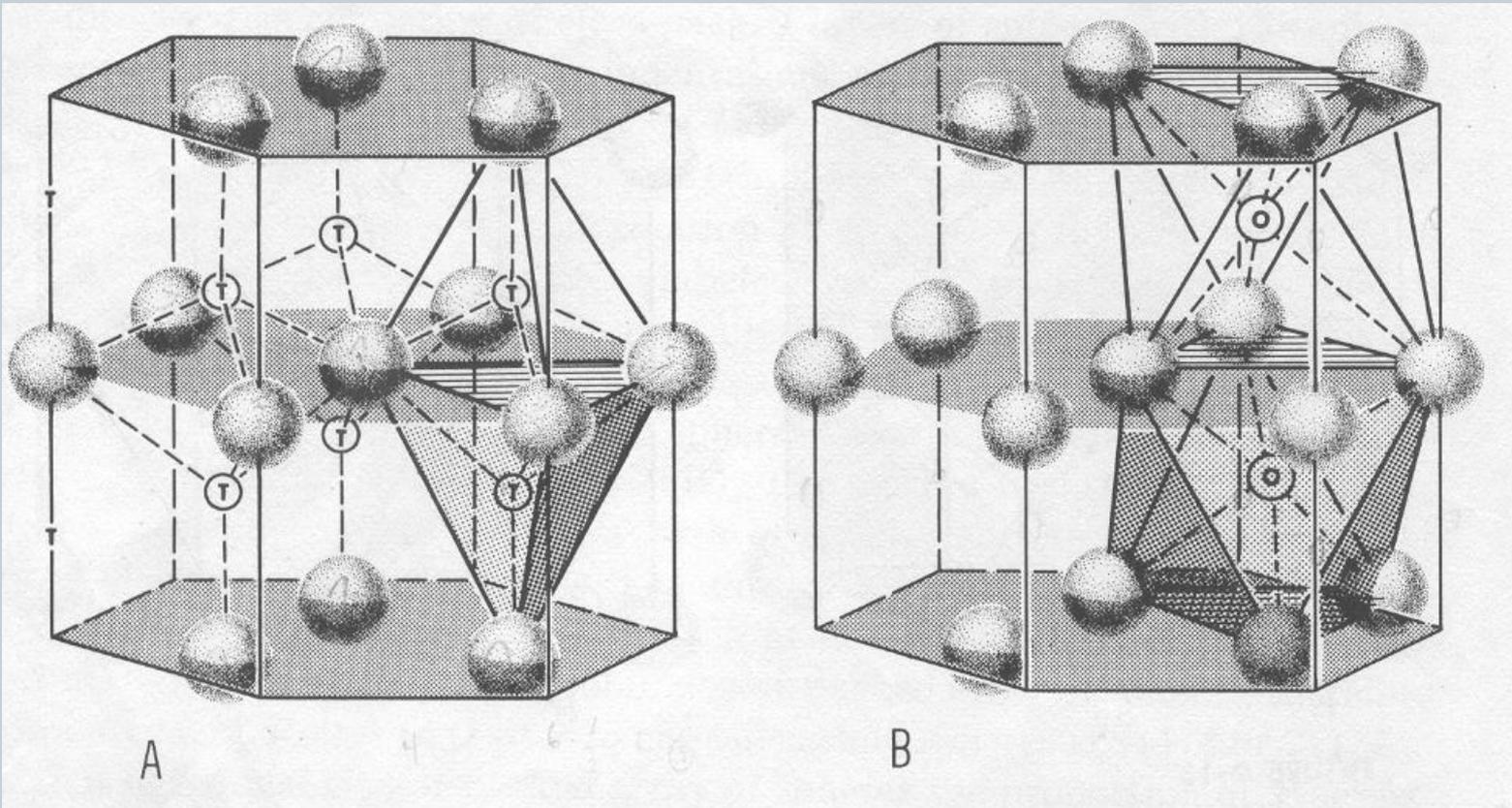
- Arranjo ccp



Onde estão os sítios T e O



- Arranjo HCP



IMPORTANTÍSSIMO!!!!!!!!!!!!!!!



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

Ocupação catiônica - NaCl



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.

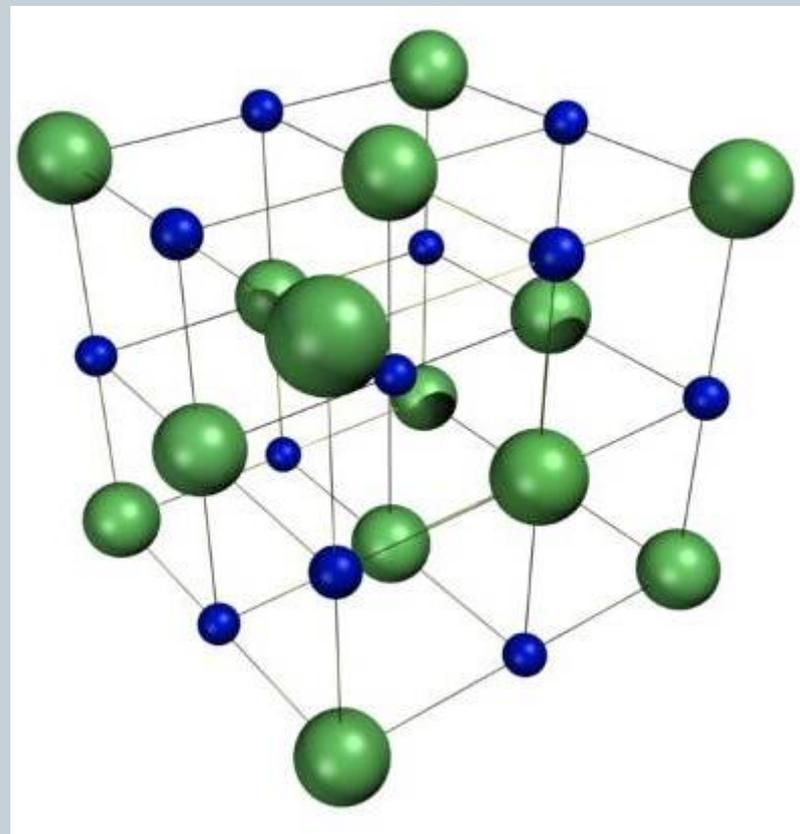
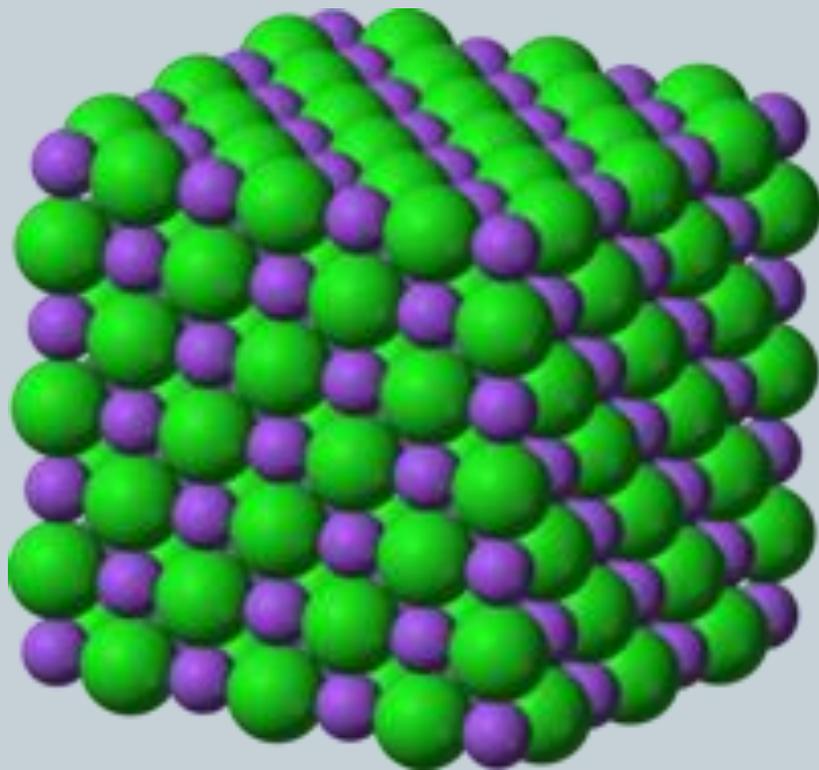
A representação desta estrutura, segundo Lima-de-Faria:

$A^{\circ}X^c$, 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.

Representação 3D



ESTRUTURAS DO TIPO $A^{\circ}XC_2$



Grupo espacial: $R\bar{3}2/m$

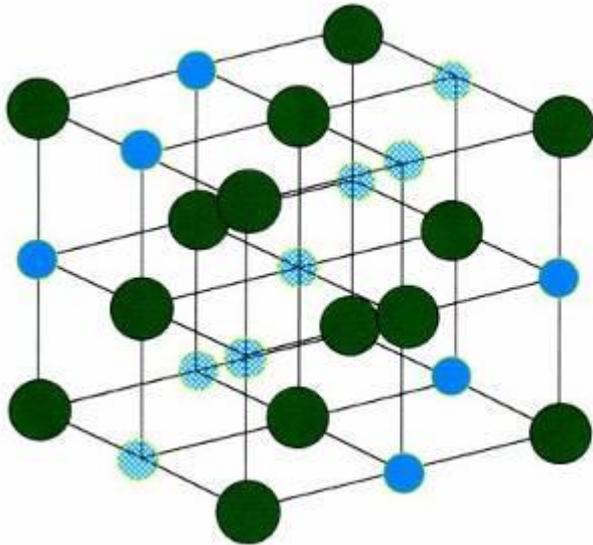
NC = 6 (sítio ocupado pelo Cd entre ânions de Cl: octaédrico)

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.

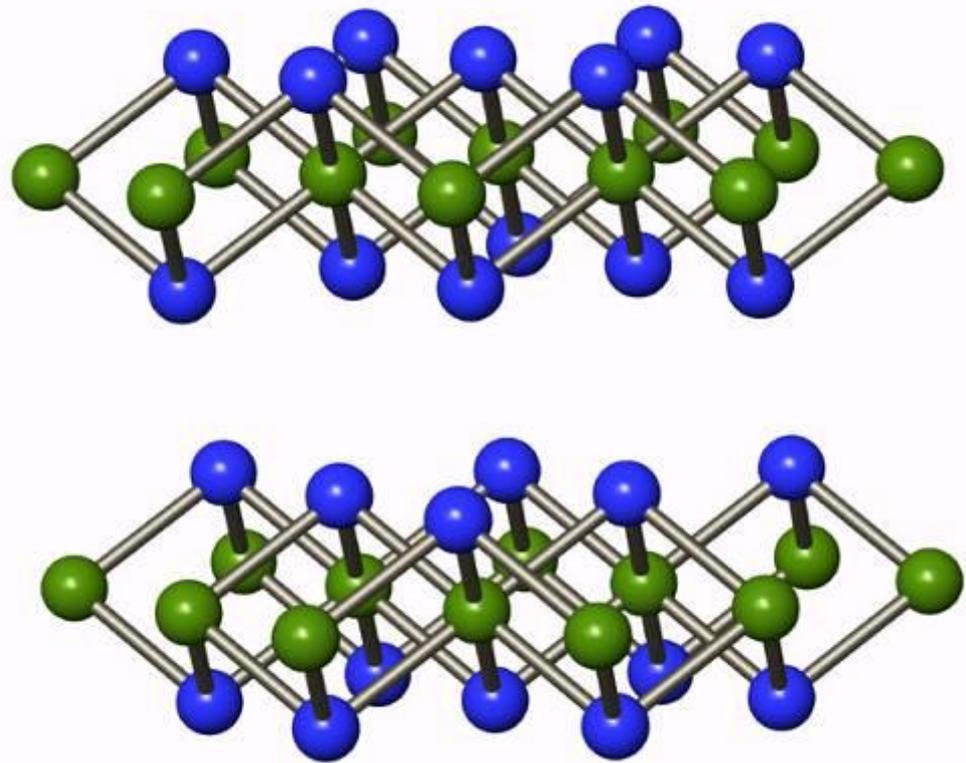


Estrutura do CdCl_2 : verde – Cd; azul: Cl



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 do tipo $A^{cb}X^{sc}$



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

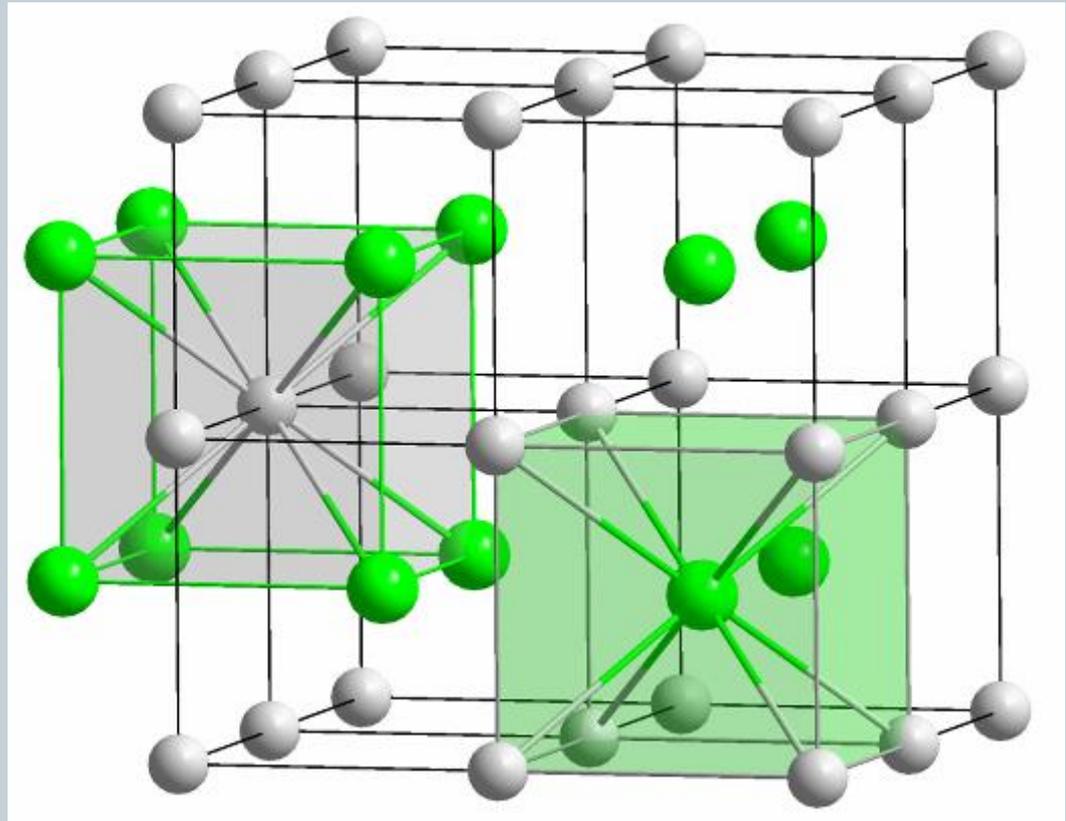
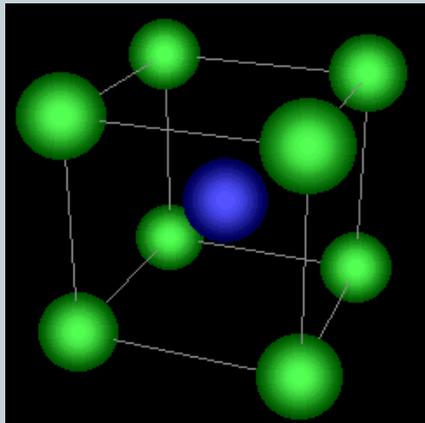


verde: Cs

prata: Cl

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

Cela unitária:



Ia	IIa											IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa
1 H 0.46																	2 He 1.78
3 Li 1.52 Li ⁺ 0.68	4 Be 1.12 Be ²⁺ 0.35											5 B 0.97 B ³⁺ 0.23	6 C 0.77 C ⁴⁺ 0.16	7 N 0.71 N ³⁺ 0.16 N ⁵⁺ 0.13	8 O ²⁻ 1.40 O 0.74	9 F 1.33 F 0.72	10 Ne 1.60
11 Na 1.85 Na ⁺ 0.97	12 Mg 1.60 Mg ²⁺ 0.66											13 Al 1.42 Al ³⁺ 0.51	14 Si ⁴⁻ 2.71 Si 1.17 Si ⁴⁺ 0.42	15 P 1.10 P ³⁺ 0.44 P ⁵⁺ 0.35	16 S ²⁻ 1.84 S 1.04 S ⁴⁺ 0.37 S ⁶⁺ 0.30	17 Cl 1.81 Cl 1.07 Cl ⁷⁺ 0.27	18 Ar 1.91
		IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIIIb	VIIIb	VIIIb	Ib	IIb						
19 K 2.31 K ⁺ 1.33	20 Ca 1.96 Ca ²⁺ 0.99	21 Sc 1.60 Sc ³⁺ 0.81	22 Ti 1.46 Ti ³⁺ 0.76 Ti ⁴⁺ 0.68	23 V 1.31 V ²⁺ 0.88 V ³⁺ 0.74 V ⁴⁺ 0.63 V ⁵⁺ 0.59	24 Cr 1.25 Cr ³⁺ 0.63 Cr ⁶⁺ 0.52	25 Mn 1.12 Mn ²⁺ 0.80 Mn ³⁺ 0.66 Mn ⁴⁺ 0.60 Mn ⁷⁺ 0.46	26 Fe 1.23 Fe ²⁺ 0.74 Fe ³⁺ 0.64	27 Co 1.25 Co ²⁺ 0.72 Co ³⁺ 0.63	28 Ni 1.24 Ni ²⁺ 0.69	29 Cu 1.28 Cu ⁺ 0.96 Cu ²⁺ 0.72	30 Zn 1.33 Zn ²⁺ 0.74	31 Ga 1.21 Ga ³⁺ 0.62	32 Ge 1.22 Ge ²⁺ 0.73 Ge ⁴⁺ 0.53	33 As 1.25 As ³⁺ 0.58 As ⁵⁺ 0.46	34 Se ²⁻ 1.98 Se 1.16 Se ⁴⁺ 0.50 Se ⁶⁺ 0.42	35 Br 1.96 Br 1.19 Br ⁵⁺ 0.47 Br ⁷⁺ 0.39	36 Kr 2.01
37 Rb 2.46 Rb ⁺ 1.47	38 Sr 2.15 Sr ²⁺ 1.12	39 Y 1.81 Y ³⁺ 0.92	40 Zr 1.60 Zr ⁴⁺ 0.79	41 Nb 1.43 Nb ⁴⁺ 0.74 Nb ⁵⁺ 0.69	42 Mo 1.36 Mo ⁴⁺ 0.70 Mo ⁶⁺ 0.62	43 Tc 1.35 Tc ⁷⁺ 0.56	44 Ru 1.33 Ru ⁴⁺ 0.67	45 Rh 1.34 Rh ³⁺ 0.68	46 Pd 1.37 Pd ²⁺ 0.80 Pd ⁴⁺ 0.65	47 Ag 1.44 Ag ⁺ 1.26 Ag ²⁺ 0.89	48 Cd 1.48 Cd ⁴⁺ 0.97	49 In 1.62 In ³⁺ 0.81	50 Sn 1.40 Sn ²⁺ 0.93 Sn ⁴⁺ 0.71	51 Sb 1.45 Sb ³⁺ 0.76 Sb ⁵⁺ 0.62	52 Te ²⁻ 2.21 Te 1.43 Te ⁴⁺ 0.70 Te ⁶⁺ 0.56	53 I 2.20 I 1.36 I ⁵⁺ 0.62 I ⁷⁺ 0.50	54 Xe 2.20
55 Cs 2.62 Cs ⁺ 1.67	56 Ba 2.17 Ba ²⁺ 1.34	57 La 1.87 La ³⁺ 1.14	72 Hf 1.58 Hf ⁴⁺ 0.78	73 Ta 1.43 Ta ⁵⁺ 0.68	74 W 1.37 W ⁴⁺ 0.70 W ⁶⁺ 0.62	75 Re 1.37 Re ⁴⁺ 0.72 Re ⁷⁺ 0.56	76 Os 1.35 Os ⁶⁺ 0.69	77 Ir 1.35 Ir ⁴⁺ 0.68	78 Pt 1.38 Pt ²⁺ 0.80 Pt ⁴⁺ 0.65	79 Au 1.44 Au ⁺ 1.37 Au ³⁺ 0.85	80 Hg 1.50 Hg ²⁺ 1.10	81 Tl 1.71 Tl ⁺ 1.47 Tl ³⁺ 0.95	82 Pb 1.74 Pb ²⁺ 1.20 Pb ⁴⁺ 0.84	83 Bi 1.55 Bi ³⁺ 0.96 Bi ⁵⁺ 0.74	84 Po 1.68 Po ⁶⁺ 0.67	85 At At ⁷⁺ 0.62	86 Rn
87 Fr Fr ⁺ 1.80	88 Ra Ra ²⁺ 1.43	89 Ac Ac ³⁺ 1.18															

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

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