

Sumário 13 – Metais 1

Teoria das Bandas. Energia de Coesão e Propriedades

Hidrogénio metálico

TOM/CLOA aplicada aos metais

Energia de coesão vs. Energia de ligação

Grau de preenchimento da banda vs. Ordem de ligação

Metais dos 2º e 3º Períodos da Tabela Periódica

Bandas de níveis de energia

Grau de preenchimento e Energia de coesão

Metais dos 4º Período e seguintes da Tabela Periódica

Bandas de níveis de energia

Grau de preenchimento e Energia de coesão

Energia de coesão e propriedades dos Metais

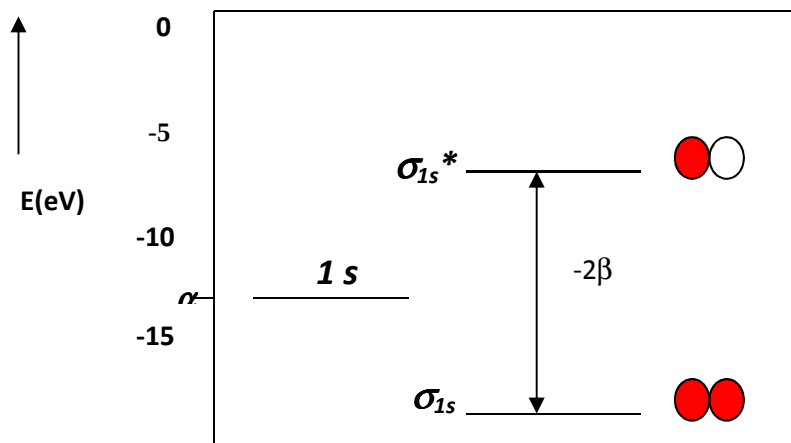
Temperatura de fusão

Compressibilidade

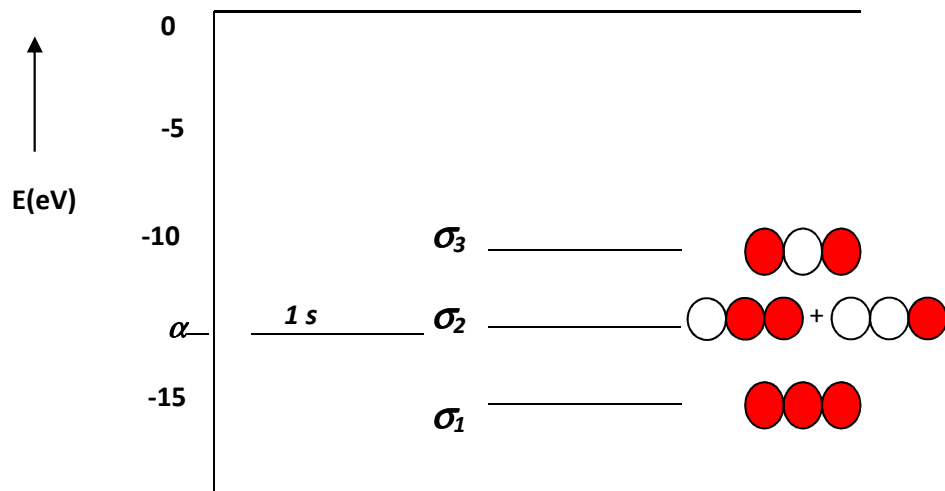
Dureza

TEV aplicada aos metais

H₂



H₃



H₄

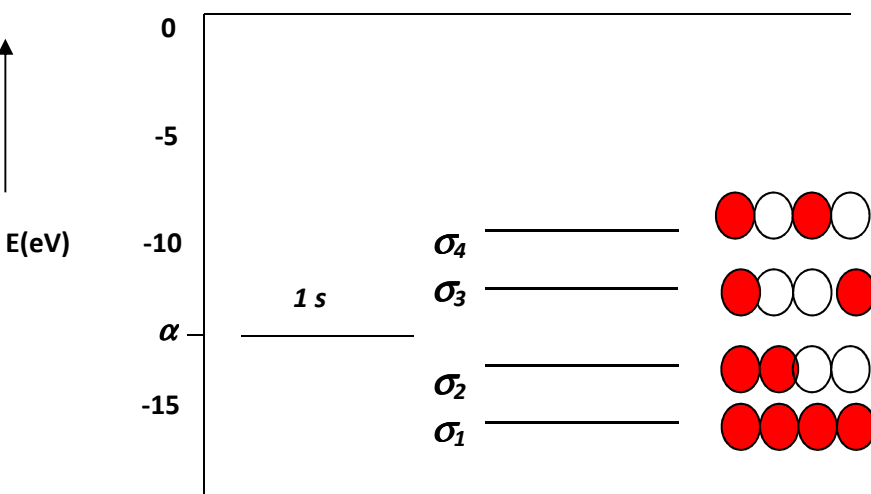
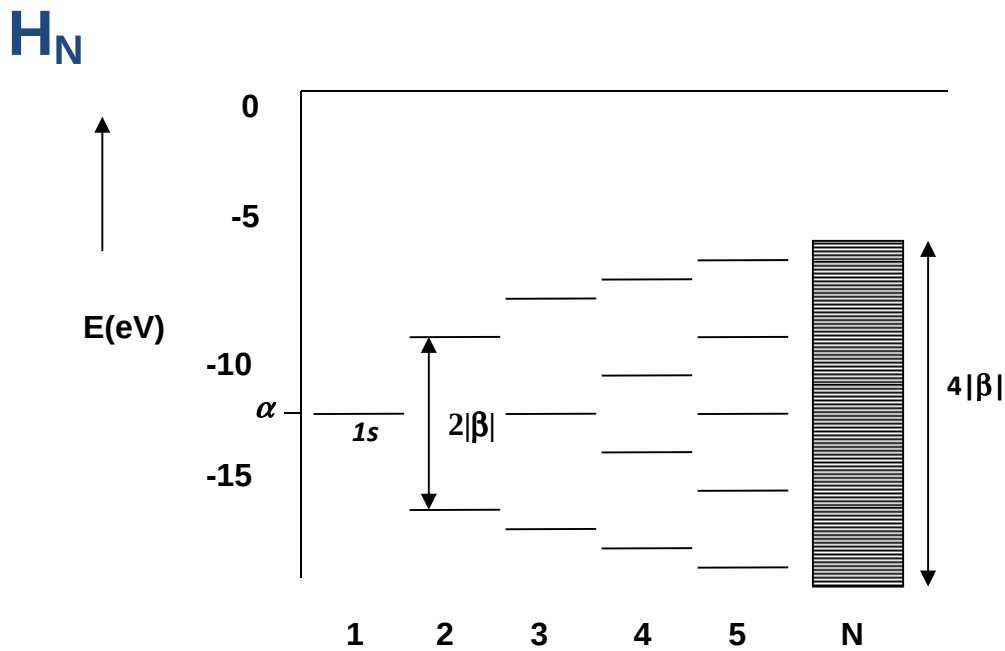


Diagrama de Bandas do Hidrogénio Metálico, H_N

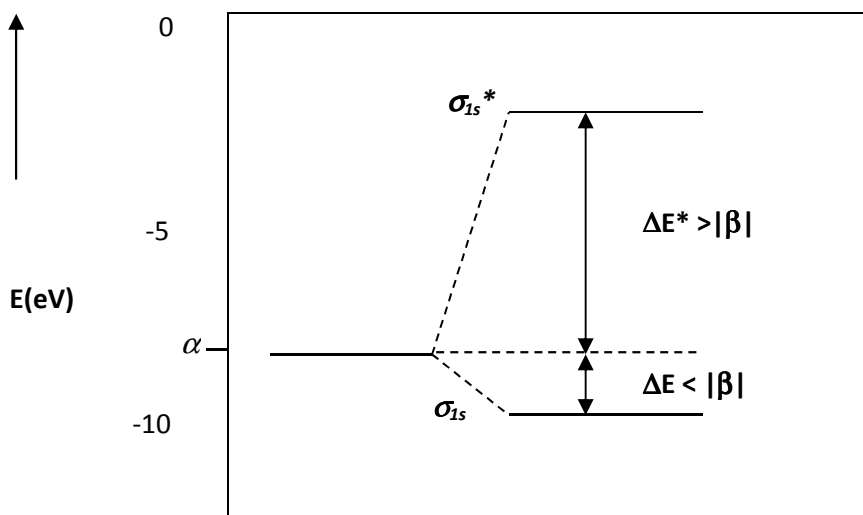


Da combinação das N orbitais $1s$ resultam N orbitais “metálicas”

Os N electrões ocupam $N/2$ níveis de energia (banda semipreenchida)

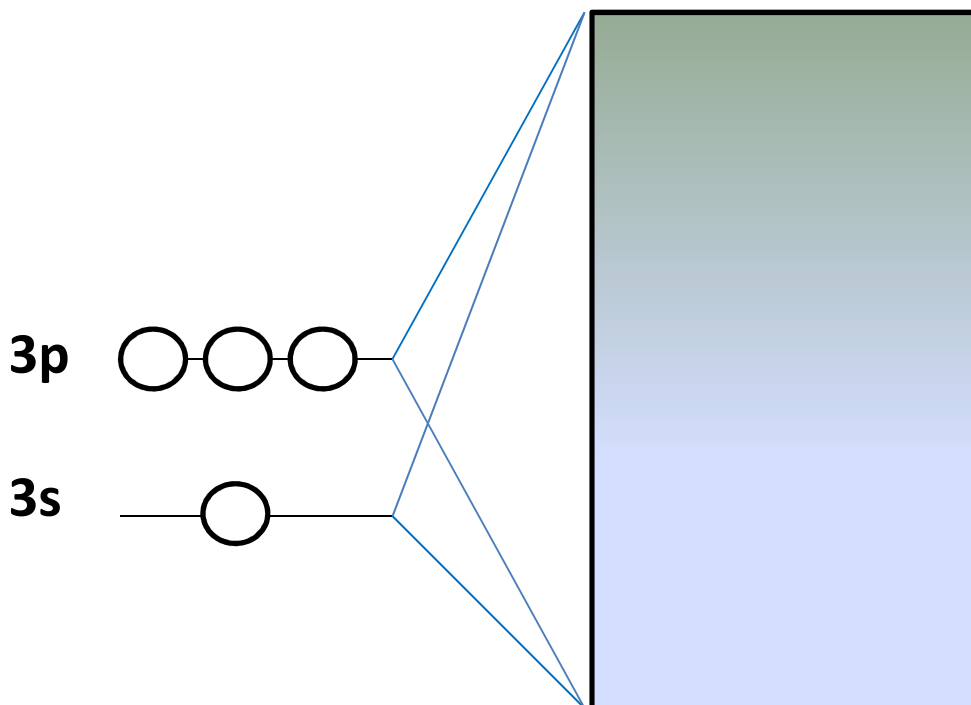
$$f = \frac{N/2}{N} = \frac{1}{2}$$

f = grau de preenchimento = $\frac{\text{nº de níveis preenchidos}}{\text{nº de níveis da banda}}$



Metais dos 2º e 3º Períodos da Tabela Periódica

4 orbitais por átomo: 1 orbital s e 3 orbitais p



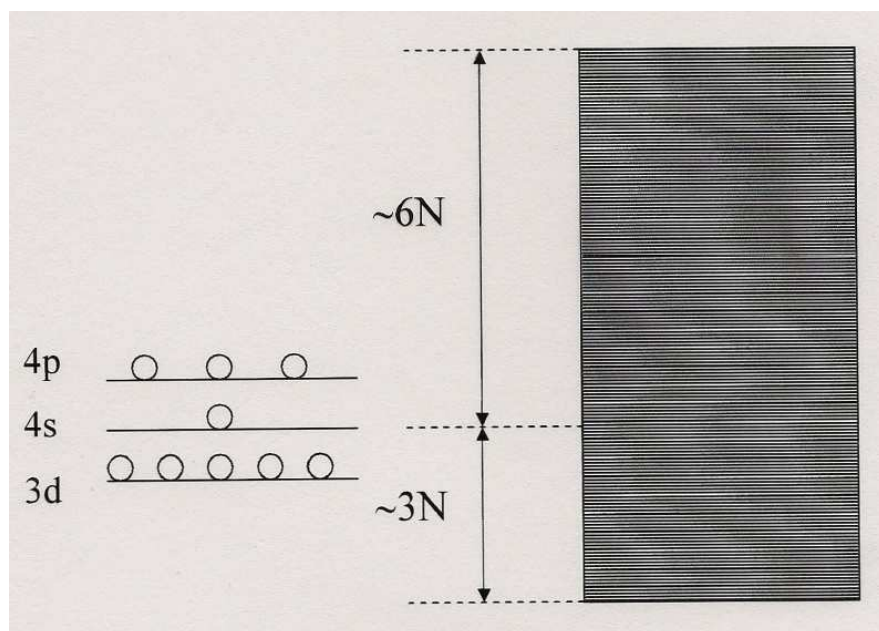
Da combinação das 4N orbitais atômicas resultam 4N orbitais “metálicas”

Grau de preenchimento e Energia de Coesão

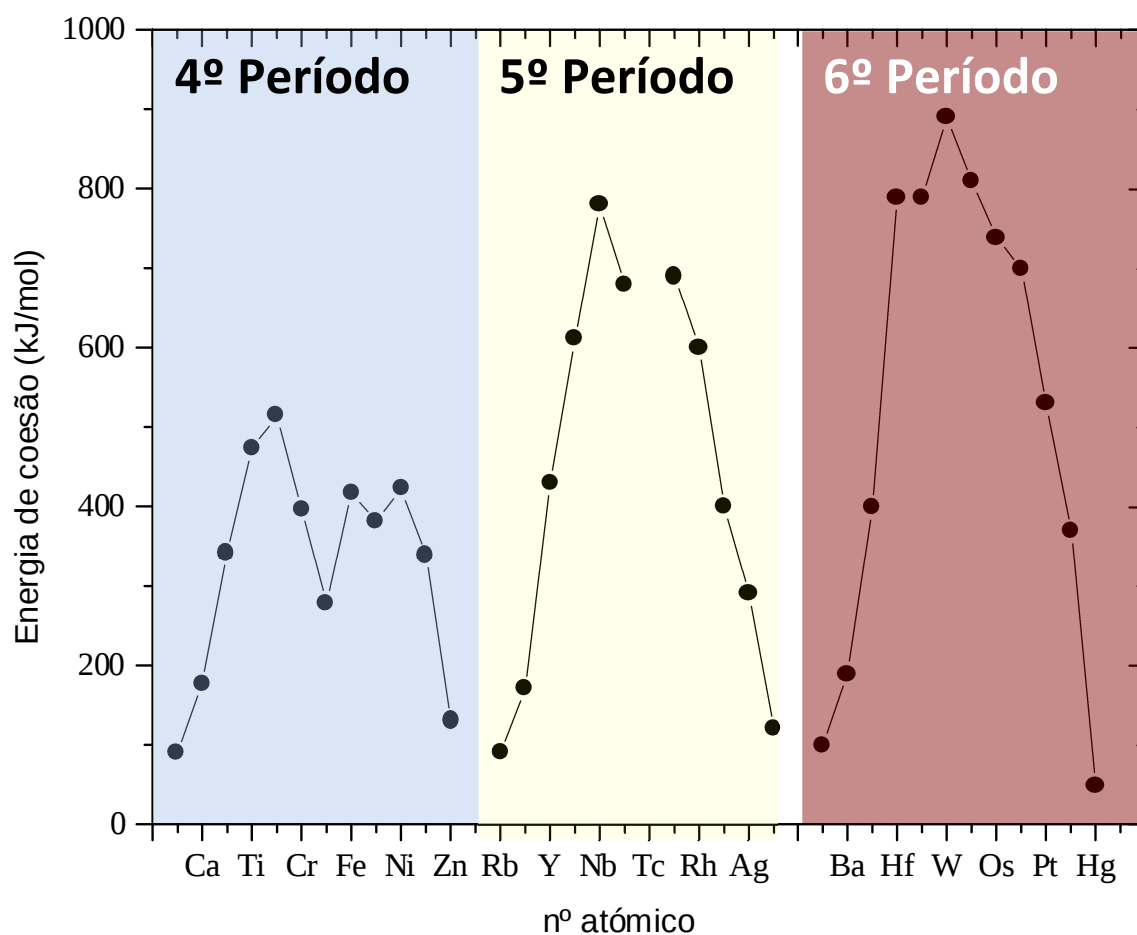
Metal	Na	Mg	Al
Elétrões de valência	1	2	3
Grau de preenchimento	1/8	1/4	3/8
Energia de coesão (kJ/mol)	108	146	326

Metais dos 4º, 5º e seguintes Períodos

Diagrama de Bandas: 9 orbitais por átomo: ns, np e (n-1)d

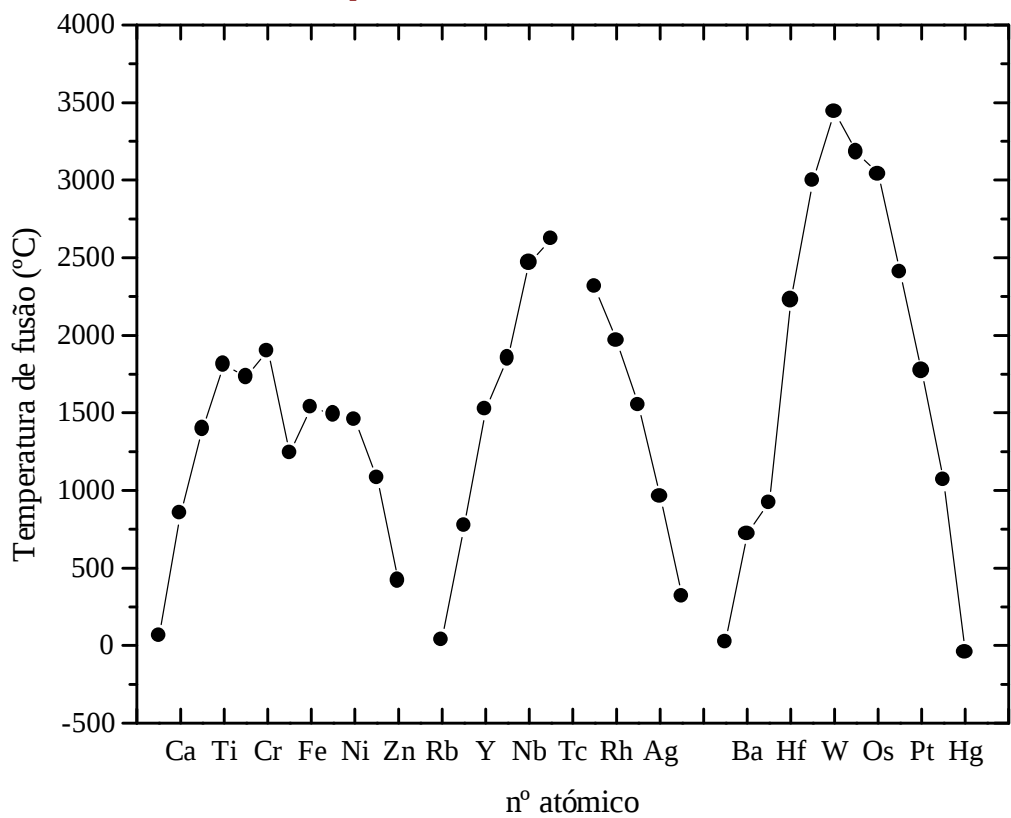


Energia de Coesão

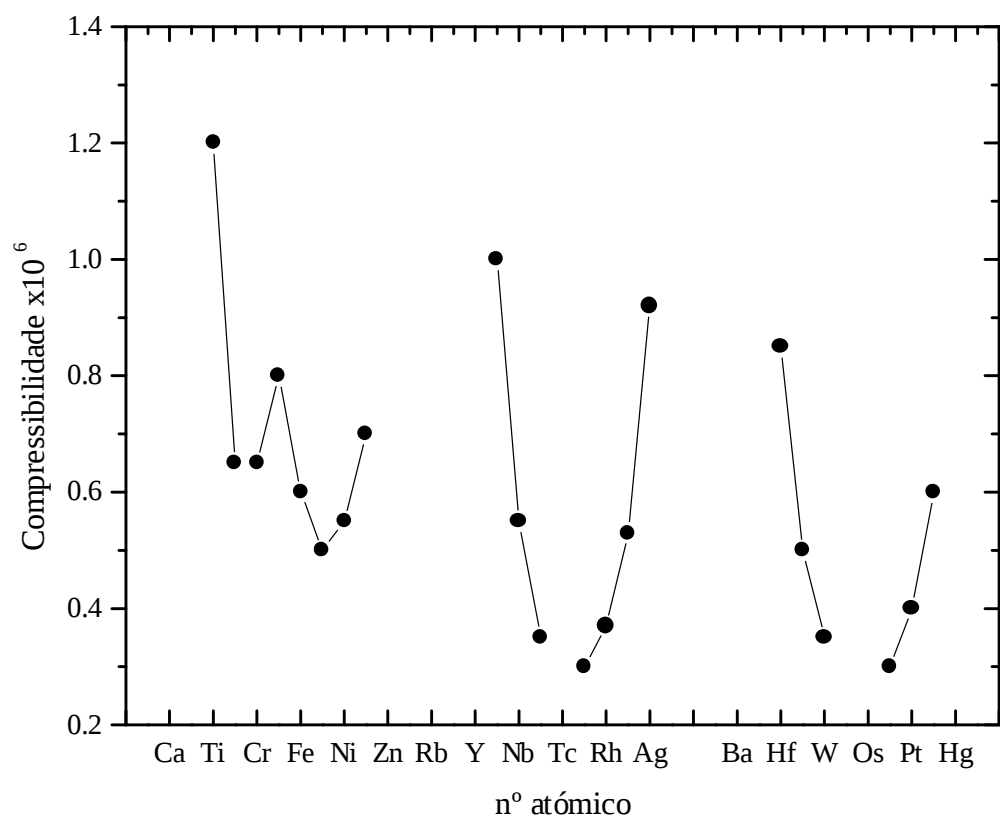


Energia de Coesão e Propriedades dos Metais

Temperatura de Fusão



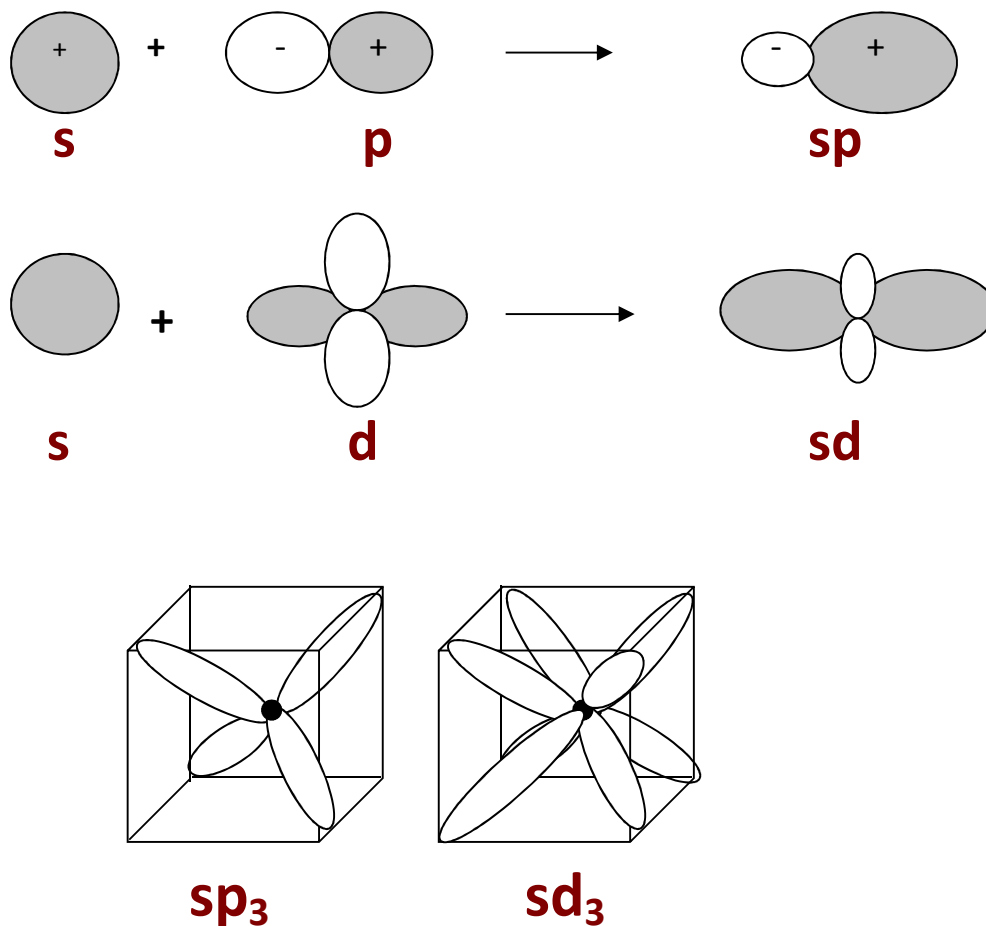
Compressibilidade



Teoria do Enlace de Valência nos Metais

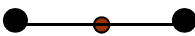
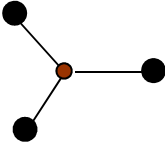
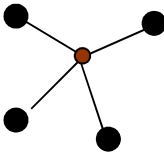
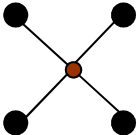
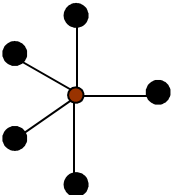
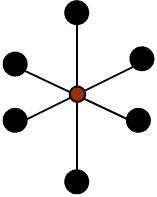
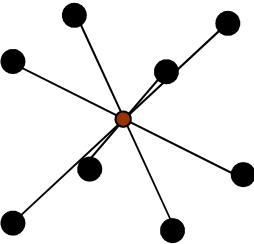
Teoria de Altmann, Coulson e Hume-Rothery

Orbitais Híbridas envolvendo orbitais d

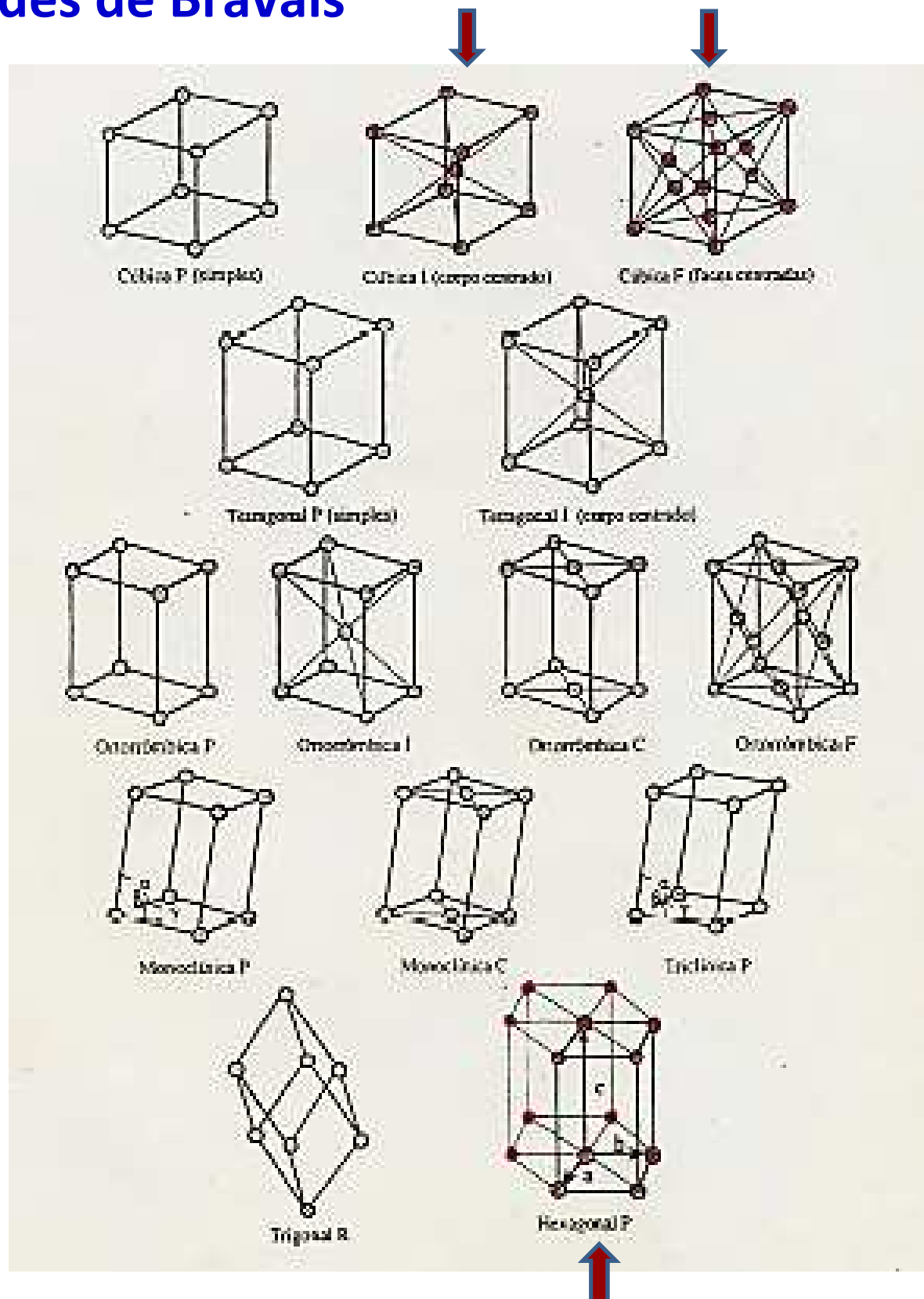


- Uma orbital sd ou sd_3 pode assegurar duas ligações a dois átomos diferentes.
- As ligações são mais fracas do que as formadas com orbitais sp ou sp_3

Hibridações com orbitais d

Número de coordenação	Geometria	Hibridação
2		sp, pd, sd
3		sp_2, p_2d
4		sp_3
4		p_2d_2, sp_2d
5		sp_3d, spd_3
6		sp_3d_2
8		sd_3

Redes de Bravais



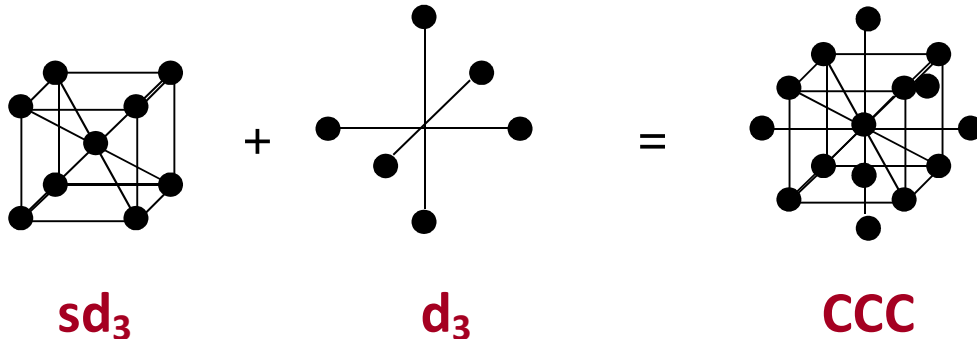
As estruturas mais frequentes são:

cúbica de faces centradas **CFC**

hexagonal compacta **HC**

cúbica de corpo centrado **CCC**

Estrutura CCC cúbica de faces centradas



Hibridações sd_3 , d_3 e d_4

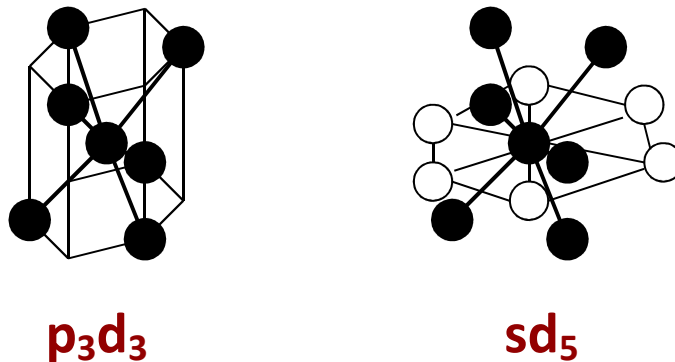
sd_3 - 8 vizinhos nos vértices de um cubo

d_4 - 8 vizinhos nos vértices de um cubo

d_3 - 6 vizinhos nos vértices de um octaedro.

$$f_d = \frac{3+4+3}{4+4+3} = 0.91$$

Estrutura CFC



p_3d_3 - 6 vizinhos nos vértices de um antiprisma trigonal

sd_5 - 12 vizinhos, 6 no plano e 6 nos vértices de um antiprisma trigonal

$$f_d = \frac{3+5}{6+6} = 0.66$$

Estrutura HC

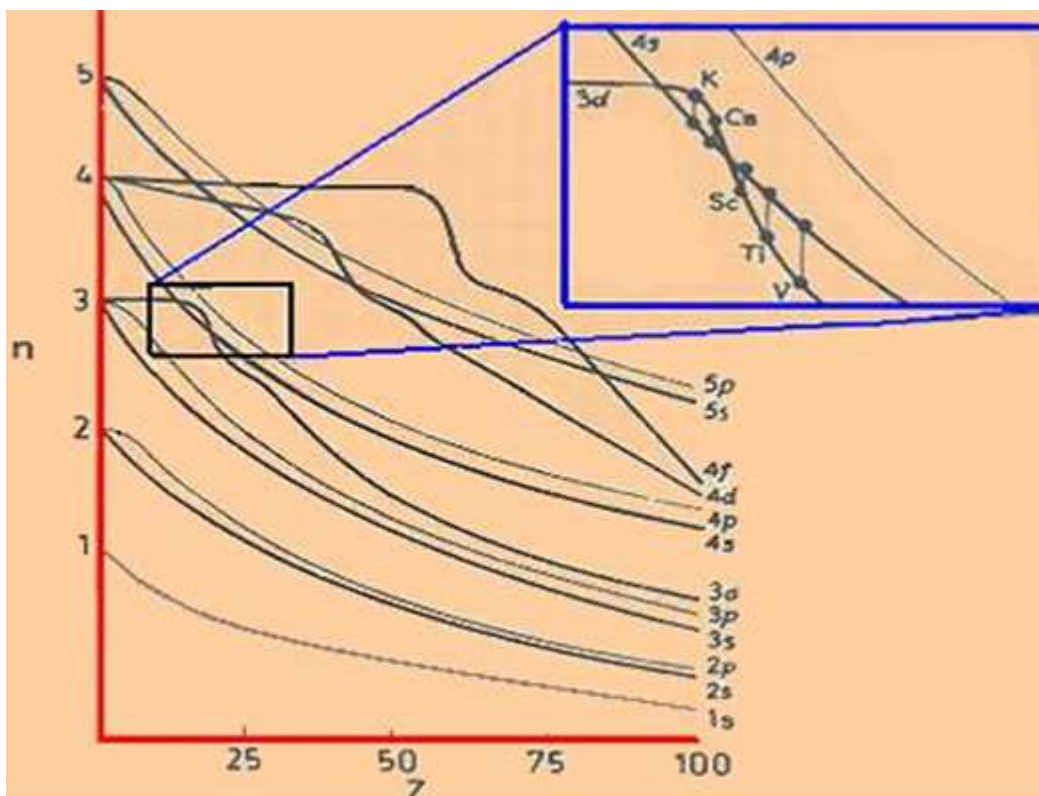
sd₂ - 6 vizinhos no plano

pd₅ - 6 vizinhos nos vértices de um prisma trigonal

spd₄ - 6 vizinhos nos vértices de um prisma trigonal),

$$f_d = \frac{2 + 5 + 4}{3 + 6 + 6} = 0.73$$

Grupos Tabela Periódica	3 e 4	5 e 6	7 e 8	9, 10 e 11
Estrutura	HC	CCC	HC	CFC
Contribuição d	0.73	0.91	0.73	0.66



Sumário 14 – Metais 2

Estruturas dos Metais. Ligas metálicas

Estruturas Cristalinas dos Metais

Estruturas Compactas e Semicompactas

Planos e direcções compactas

Estrutura CFC

Estrutura HC

Estrutura CCC

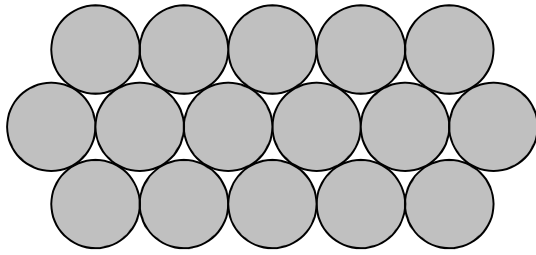
Densidade dos Metais

Ligas metálicas

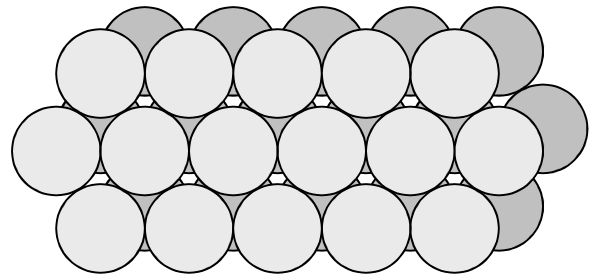
Compostos intermetálicos

Soluções sólidas

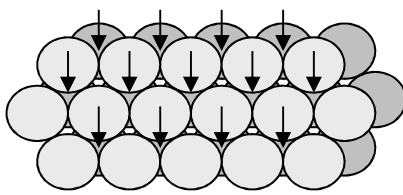
Empilhamentos Compactos



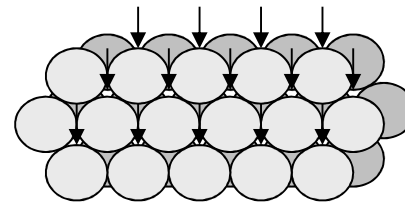
Plano A



Planos A e B

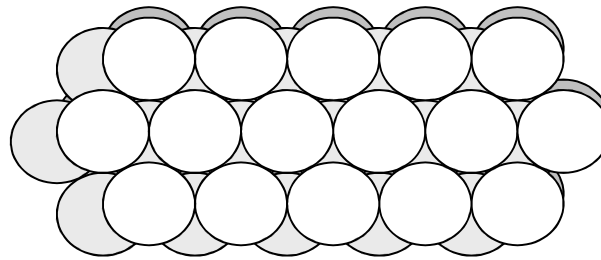


Posições A

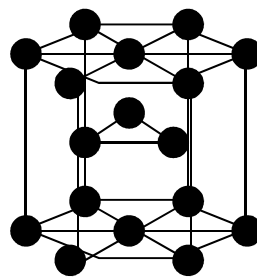
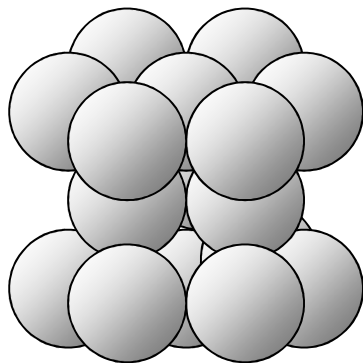


Posições C

Empilhamento ABAB....

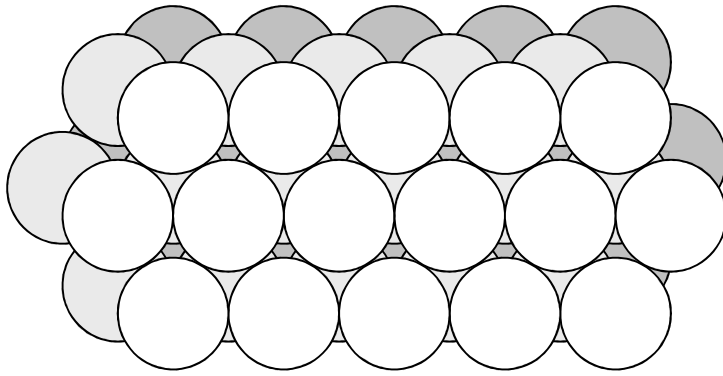


Estrutura Hexagonal Compacta (HC)

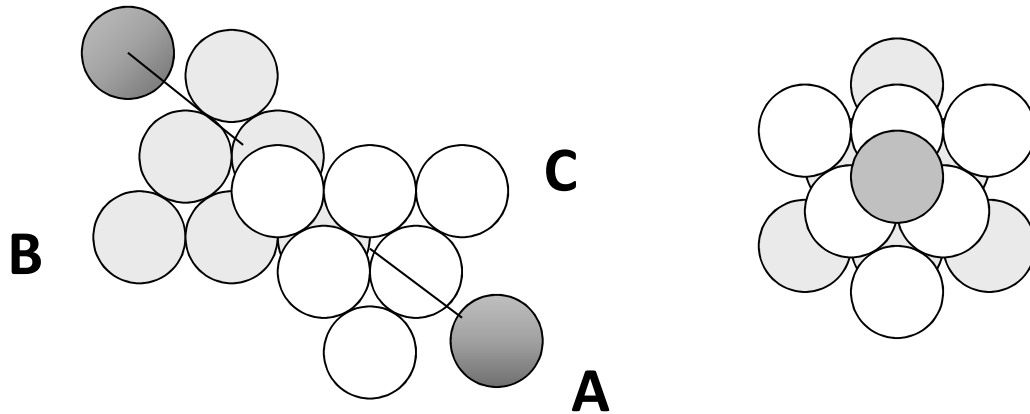


6 átomos por célula

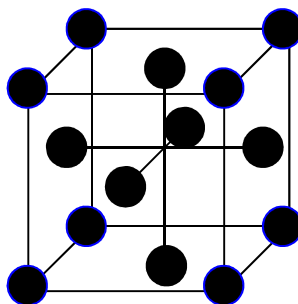
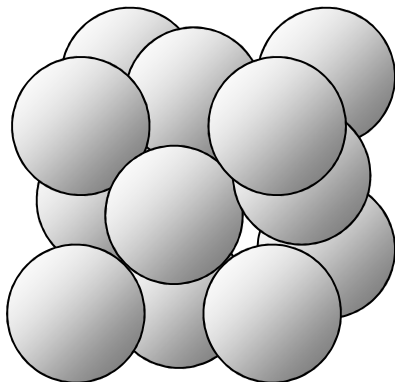
Empilhamento ABCABC....



A

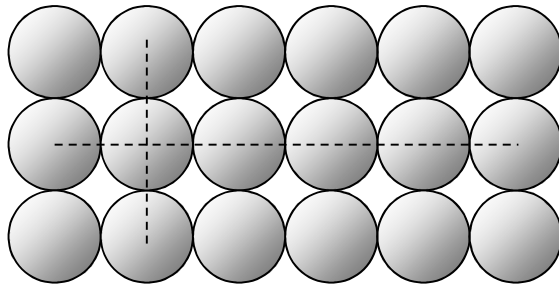


Estrutura Cúbica de Faces Centradas (CFC)

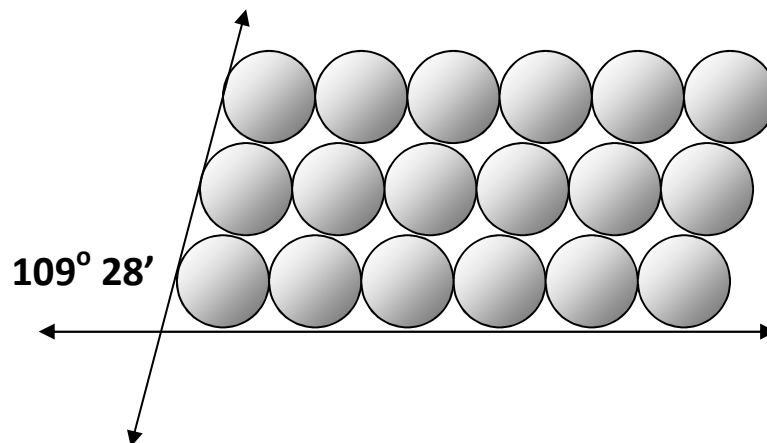
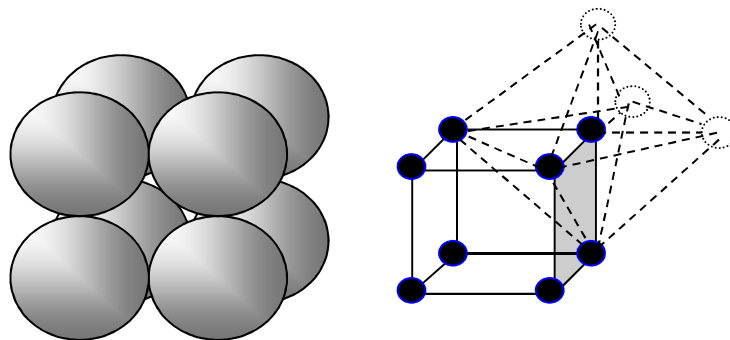


4 átomos por cubo

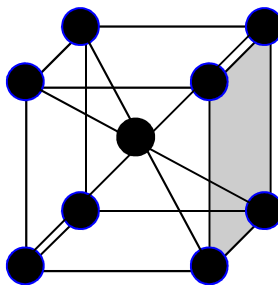
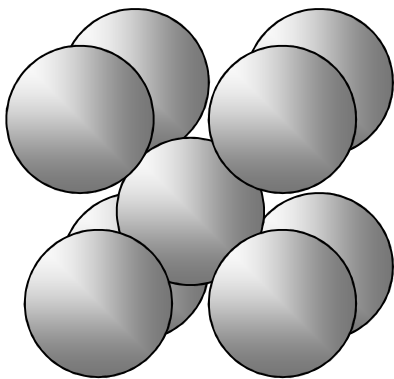
Empilhamentos Semicompactos



Estrutura Cúbica Simples (CS)



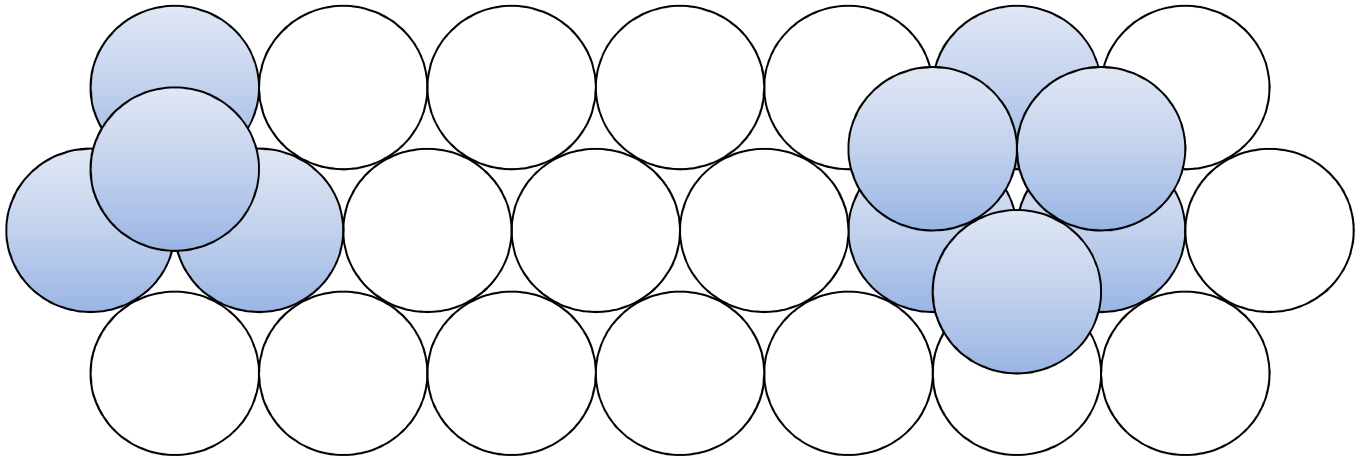
Estrutura Cúbica de Corpo Centrado (CCC)



2 átomos por cubo

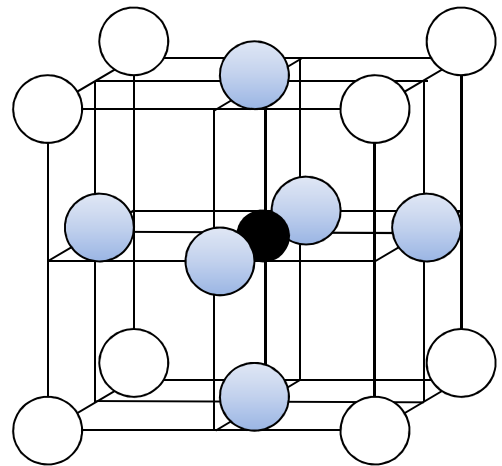
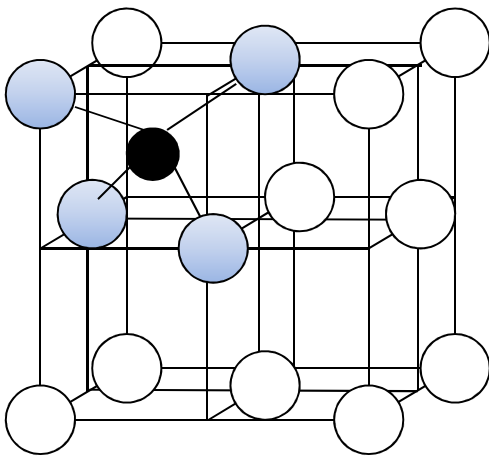
Interstícios Estruturais

Estrutura Compacta



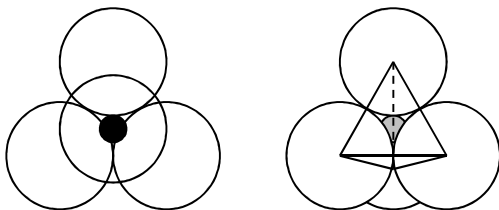
Tetraédrico

Octaédrico

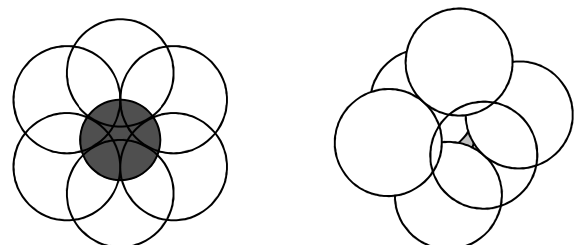


$$r_{\text{tet}} = 0.225 \times r$$

$$r_{\text{oct}} = 0.414 \times r$$



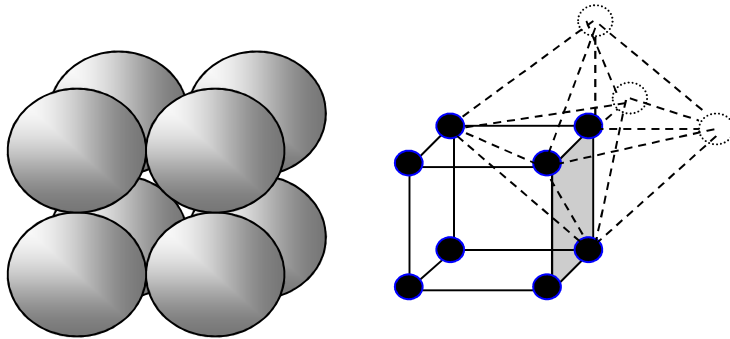
Número de interstícios = $2 \times N$



Número de interstícios = N

Densidade dos Metais

1- Estrutura Cúbica Simples



$$n^{\circ} \text{ de átomos} = 8 \times 1/8 = 1$$

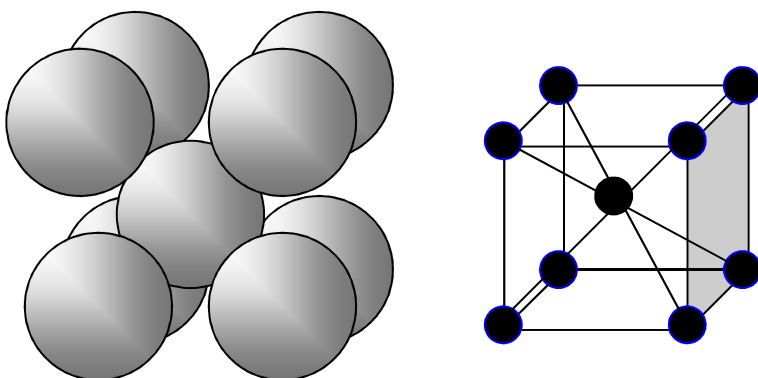
$$m = n^{\circ} \text{ de átomos} \times M/N_A$$

$$\text{aresta} = 2r$$

$$v = (2r)^3$$

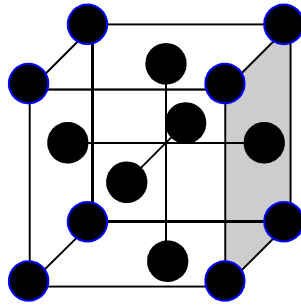
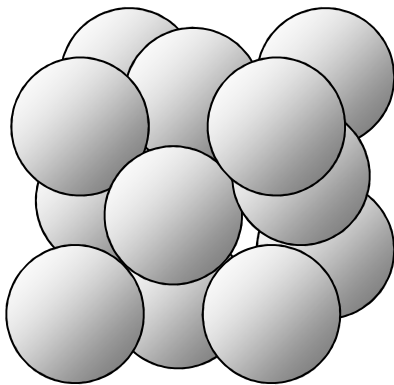
$$\mu = m/v = M/(8r^3 N_A)$$

2- Estrutura Cúbica de Corpo Centrado



Estime a massa específica do ferro Fe (CCC)

3- Estrutura Cúbica de Faces Centradas



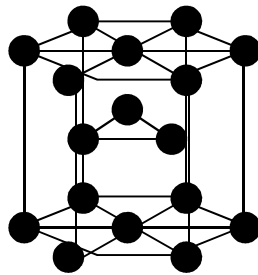
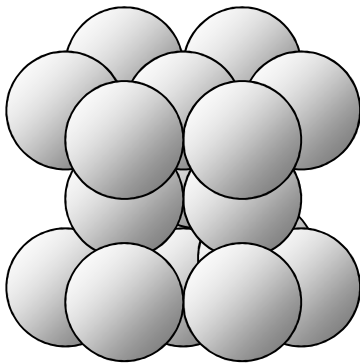
Estime a massa específica do cobre Cu (CFC)

nº átomos por cubo = ?

relação entre aresta e raio atômico = ?

μ = ?

4- Estrutura Hexagonal Compcta



Estime a massa específica do titânio Ti (HC)

nº átomos por cubo = ?

relação entre aresta e raio atômico = ?

μ = ?

Ligas Metálicas

1. Soluções sólidas

Substituição

mesma estrutura cristalina,
 $\Delta r_{\text{met}} < 15\%$,
 χ semelhante,
mesmo número de elétrons de valência

Intersticiais (não-metais: H, C, N)

$r_{\text{não-met}} / r_{\text{metal}} < 0.59$

2. Compostos intermetálicos

(composição definida, regras de Hume-Rothery)

Exemplos e aplicações

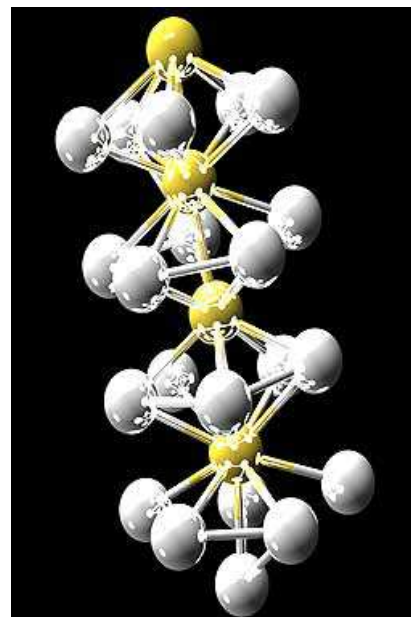
1.1 Soluções sólidas de substituição

Au – Ag (100%)

(ourivesaria, nanoelectrónica)

Bronze (Cu e Sn)

Latão (Cu e Zn)



1.2 Soluções sólidas intersticiais

Aço - Fe com C intersticial 0,008 e 2,11% **C**

Ferro fundido 2,11% e 6,67% **C**

Aço inoxidável - Aço + Cr (<11%) e/ou Ni, Mo

passivação pelo Cr_2O_3

2. Compostos intermetálicos

Cu_3Al + Ni (shape memory alloys)

Ni_3Al (alta temperatura)

Ag_5Sn (amalgamas dentárias)

Sumário 15 – Compostos Iónicos

Ligação Iónica

Bandas de Níveis de Energia

- % de carácter iónico e diferença de electronegatividades
- Energia da banda proibida

Estruturas Cristalinas dos Compostos Iónicos

Estrutura e Razão Crítica dos raios iónicos

Estruturas Tipo NaCl, Ca₂F, ZnS e CsCl

Energia de Rede e Factores Condicionantes

Carga

Raios iónicos

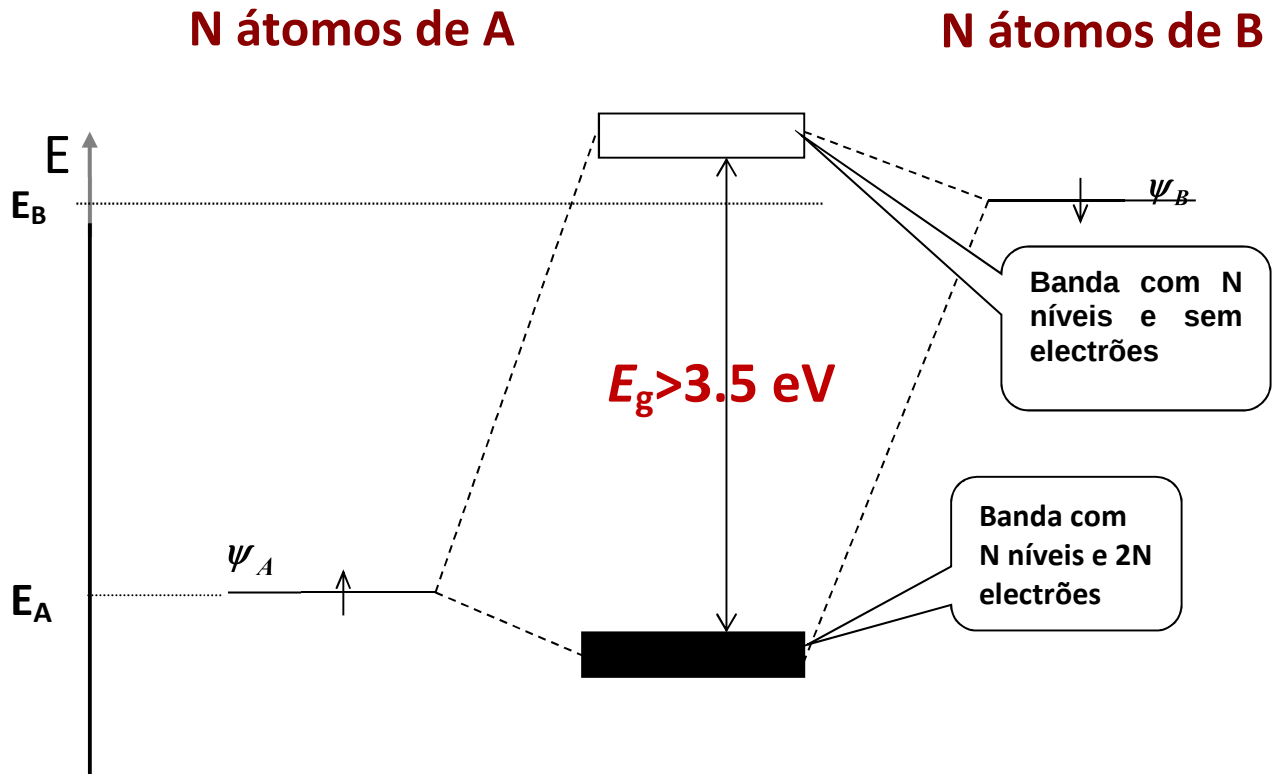
Constante de Rede ou de Madelung

Propriedades dos Compostos Iónicos e Energia de Rede

- Temperaturas de fusão e de ebulição
- Dureza
- Solubilidade em água
- Densidade dos compostos iónicos

Ligação Iônica

Bandas de níveis de energia



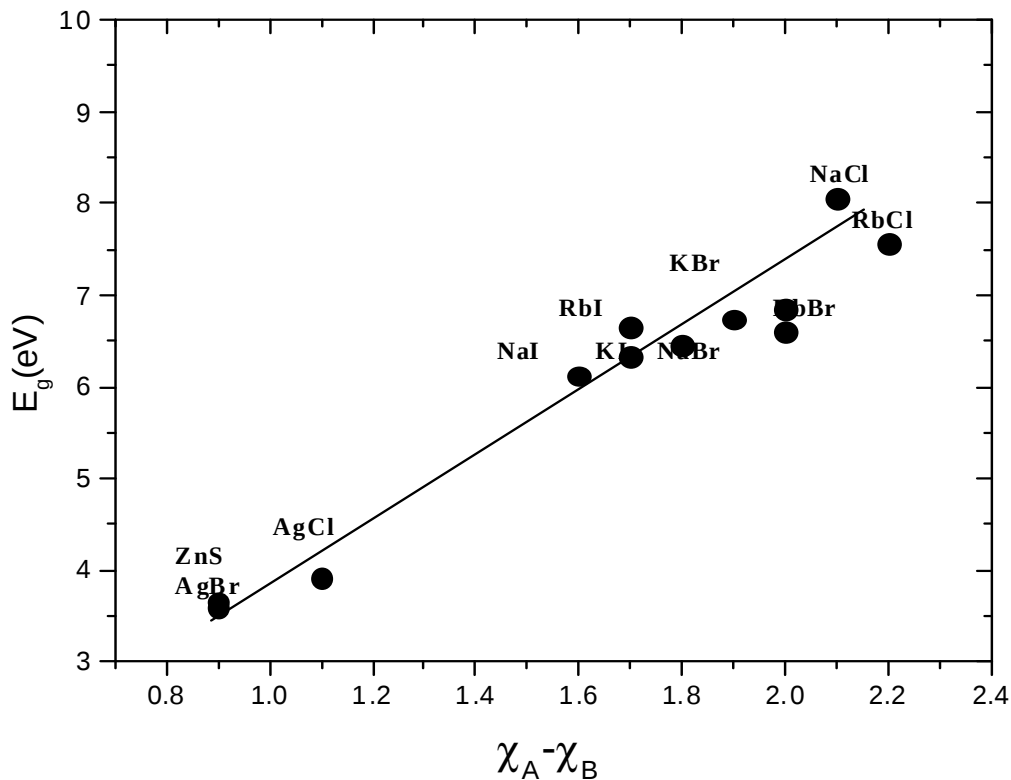
Compostos iônicos têm as bandas de valência e de condução, respectivamente, preenchida e vazia, separadas por uma “banda proibida” de largura E_g maior do que $\sim 3.5 \text{ eV}$

$$|\chi_A - \chi_B| > \text{ca. } 1.8 \text{ (\%CI} > 55\%)$$

ligação é considerada iônica

$$|\chi_A - \chi_B| < \text{ca. } 1.2 \text{ (\%CI} < 30\%)$$

ligação é considerada covalente



A largura (E_g) da banda proibida diminui com a diminuição da diferença de electronegatividades ($\chi_A - \chi_B$) dos átomos constituintes.

No limite da **ligação iónica pura** ($\chi_A - \chi_B = \infty$) há apenas transferência electrónica do átomo menos electronegativo para o mais electronegativo. Logo, **a energia de ligação é apenas electrostática.**

$$E = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \times \frac{Z_c Z_a}{r_c + r_a}$$

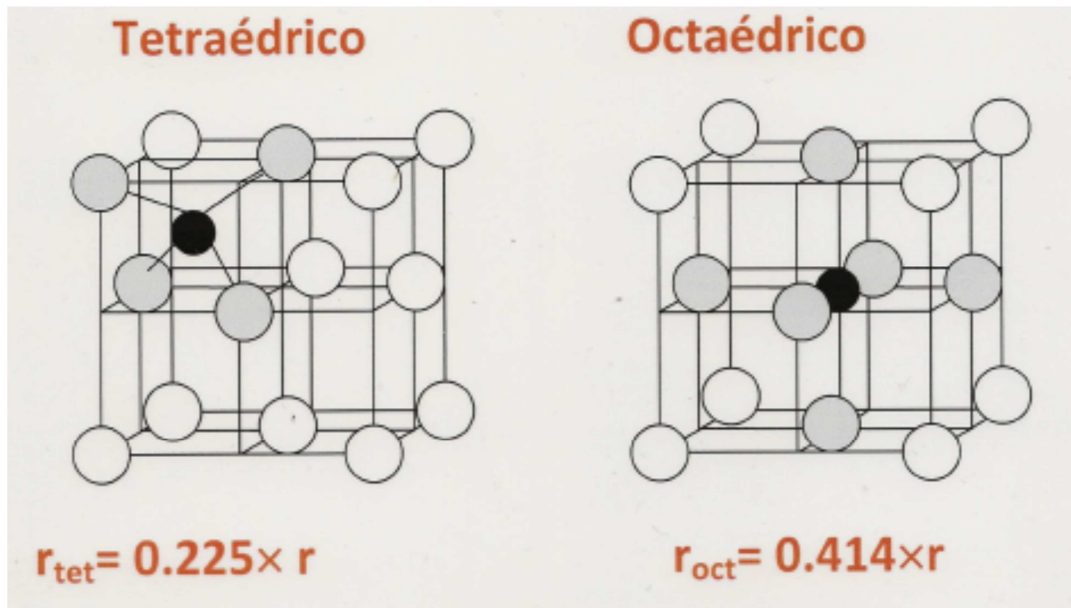
Z_c, Z_a – números de oxidação do catião e anião

r_c, r_a - raios iónicos do catião e anião

e – Carga do electrão; ϵ_0 - permitividade do vácuo

Estruturas dos compostos iónicos

interstícios tetraédricos e octaédricos CFC



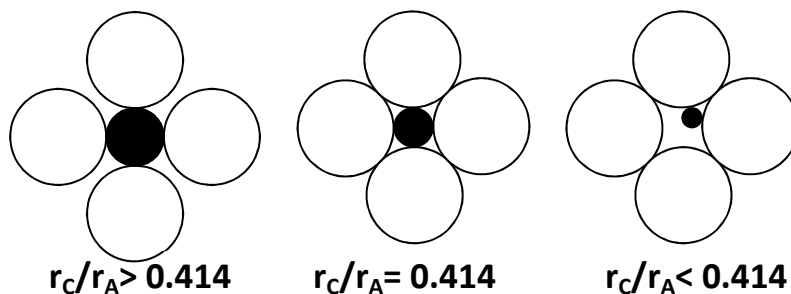
O tipo de interstício “escolhido” pelo catião será:

tetraédrico se $r_c/r_a > 0.225$

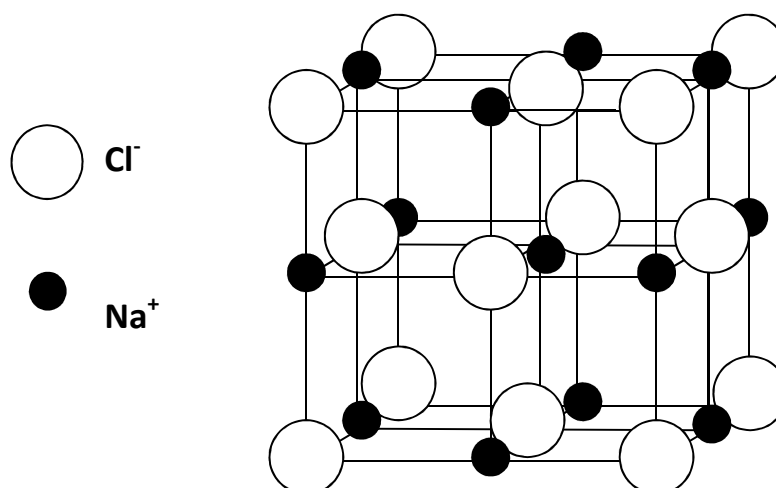
octaédrico se $r_c/r_a > 0.414$

cúbico se $r_c/r_a > 0.732$

Exº para um interstício octaédrico



Estrutura TIPO NaCl



CFC com todos os interstícios octaédricos preenchidos

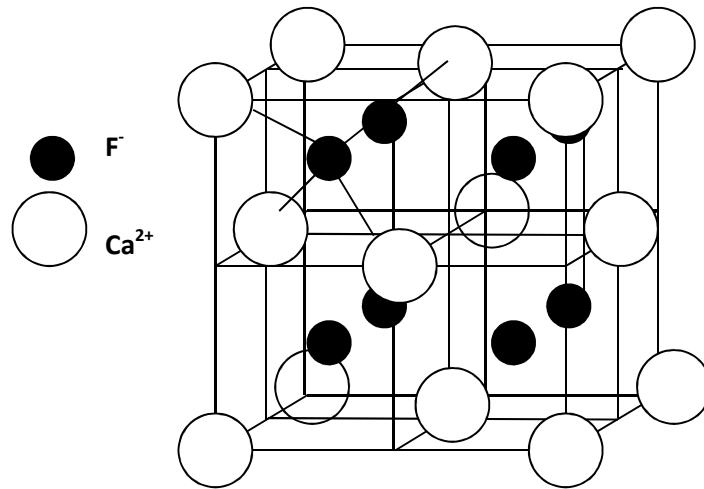
Compostos iônicos com estrutura Tipo NaCl

Cristal	a/pm	r_c /pm	r_A /pm	r_c/r_A
NaCl	563	95	181	0.525
KCl	629	133	181	0.735
KBr	659	133	195	0.682
AgBr	577	126	195	0.646
MgO	420	65	140	0.464
MnO	443	80	140	0.571
PbS	592	84	184	0.457

Todos os compostos têm $0.225 < r_c/r_a < 0.732$, com exceção do KCl que deveria ter estrutura cúbica ($r_c/r_a > 0.732$)

Estrutura TIPO Fluorite (CaF_2)

$$r_c = 99 \text{ pm}; \quad r_a = 136 \text{ pm}; \quad r_c/r_a = 0.728$$

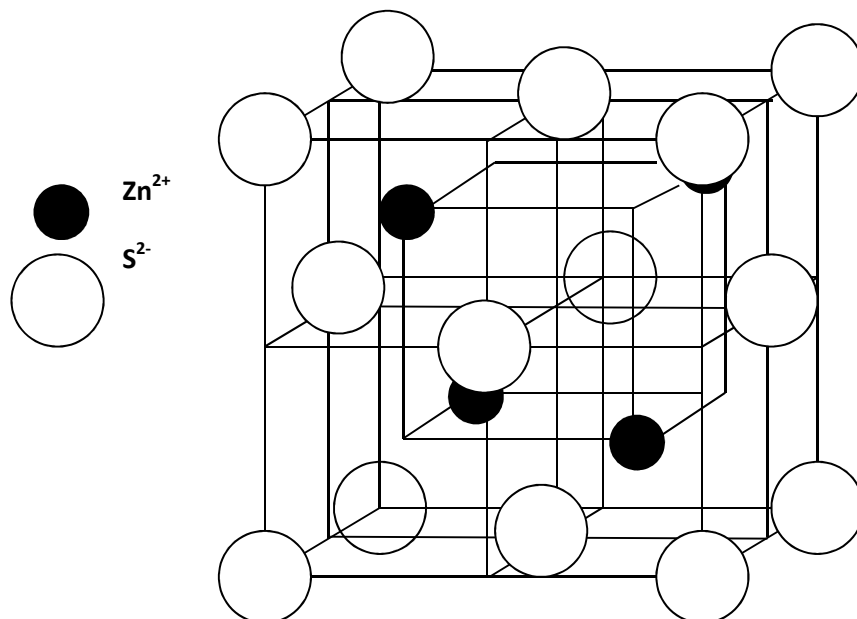


CFC com todos os interstícios tetraédricos preenchidos

(outros exemplos: SrF_2 , BaF_2 , SrCl_2 , CdF_2 , HgF_2 , PbF_2)

Estrutura TIPO Blenda (ZnS)

$$r_c = 74 \text{ pm}; \quad r_a = 184 \text{ pm}; \quad r_c/r_a = 0.402$$



CFC com 50% dos interstícios tetraédricos preenchidos

No entanto, quando a % de carácter covalente aumenta:

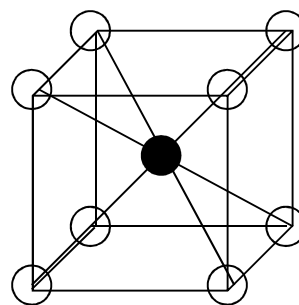
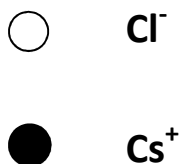
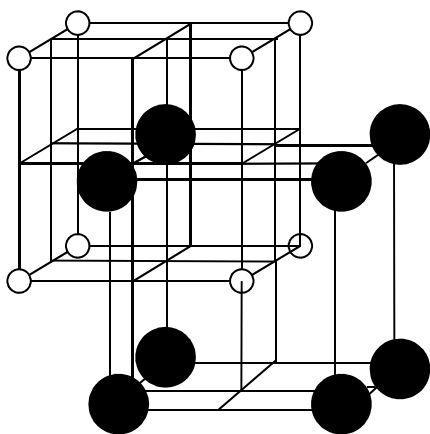
Cristais com a Estrutura do ZnS
mas essencialmente Covalentes

Cristal	%Cl	a/pm	r_c /pm	r_A /pm	r_c/r_A
InSb	3	646	81	245	0.331
ZnSe	18	565	74	198	0.374
ZnS	19	541	74	184	0.402
CdS	17	582	97	184	0.527*
CuCl	34	541	96	181	0.530*
InAs	4	604	80	140	0.571*

** $r_c/r_A > 0.414$, interstício octaédrico seria preferido se a ligação fosse iónica*

Estrutura TIPO CsCl

$$r_c = 181 \text{ pm}; \quad r_a = 181 \text{ pm}; \quad r_c/r_a = 1.00$$



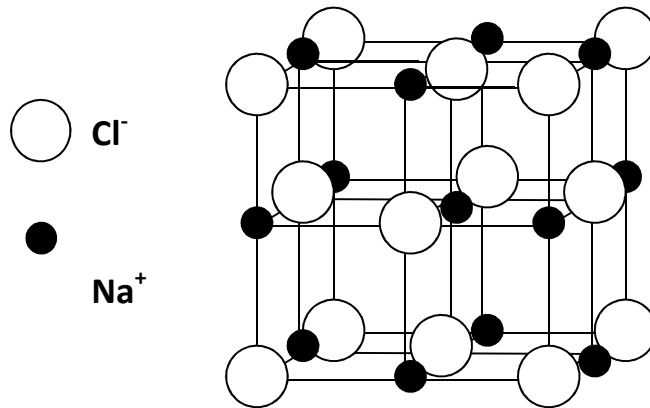
Estrutura CCC com 50% dos átomos substituídos

Estruturas de Compostos Iônicos descritas como estruturas CFC ou HC de iões, com a totalidade ou parte dos Interstícios Tetraédricos ou Octaédricos ocupados pelos respectivos Contra-íões.

Composto	Estrutura	Tipo de interstício preenchido	Fracção de interstícios preenchida
CaF ₂ (fluorite)	CFC	Tetraédrico	1
NaCl	CFC	Octaédrico	1
NiAs	HC	Octaédrico	1
ZnS (blenda)	CFC	Tetraédrico	1/2
Wurtzite	HC	Tetraédrico	1/2
CdCl ₂	CFC	Octaédrico	1/2
CdI ₂	HC	Octaédrico	1/2
CrCl ₃	CFC	Octaédrico	1/3
BiI ₃	HC	Octaédrico	1/3
Al ₂ O ₃	CFC	Octaédrico	2/3

ENERGIA RETICULAR, U

$$U = U_{\text{elect.}} + U_{\text{rep}}$$



- (i) interações atractivas com os 6 iões com carga de sinal contrário, à distância r ,
- (ii) interações repulsivas com os 12 iões com carga do mesmo sinal à distância $r\sqrt{2}$,
- (iii) interações atractivas com 8 iões com carga de sinal contrário, à distância $r\sqrt{3}$,
- (iv) repulsão com 6 iões com carga do mesmo sinal, à distância $r\sqrt{4}$,
- (v) atracção com 24 iões de sinal contrário a $r\sqrt{5}$, etc.

$$U_{\text{elect}} = -6k/r + 12k/(r\sqrt{2}) - 8k/(r\sqrt{3}) + 6k/(2r) - 24k/(r\sqrt{5}) + ..$$

$$k = e^2/4\pi\epsilon_0$$

Para uma mole de NaCl

$$U_{\text{elect}} = -(N_A k / r) [6 + 12/\sqrt{2} - 8/\sqrt{3} + 6/2 - 24/\sqrt{5} + ...]$$

$$U_{\text{elect}} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \times \frac{Z_c Z_a}{r_c + r_a} \times N_A \times A$$

A – constante de rede ou de Madelung

Valores da Constante de Madelung para algumas Estruturas Cristalinas

Estrutura	Nº Coord.	Iões	A
Cloreto de sódio	6:6	A^+, B^- ou A^{2+}, B^{2-}	1,748
Cloreto de cézio	8:8	A^+, B^-	1,763
Blenda	4:4	A^+, B^-	1,638
Wurtzite	4:4	A^+, B^-	1,641
Fluorite	8:4	$A^{2+}, 2B^-$	2.519
Rútilo	6:3	$A^{2+}, 2B^-$	2.408
Corundo	6:4	$2A^{3+}, 3B^{2-}$	4.172

$$U_{\text{rep}} = xb/r^n$$

x - número de coordenação do ião (6 no NaCl)

n – constante de compressibilidade de Born

b – constante que minimiza $U(r_0)$

$$U = - \frac{Ae^2 N_A Z_c Z_a}{4\pi\epsilon_0 (r_c + r_a)} \times \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

Valores de n (constante de compressibilidade)

Configuração Electrónica do Ião	Exemplo	n
He	Li^+	5
Ne	F^- , Na^+	7
Ar	Cl^- , K^+ , (Cu^+)	9
Kr	Br^- , Rb^+ , (Ag^+)	10
Xe	I^- , Cs^+ , (Au^+)	12

para o NaCl, $n = (7+9)/2$ (valor médio)

Energias Reticulares de Compostos Iónicos com Estequiometria 1:1

Composto	$-U/\text{kJ mol}^{-1}$	Composto	$-U/\text{kJ mol}^{-1}$
LiF	1034	-	-
LiCl	833	-	-
LiBr	787	-	-
NaF	914	MgO	3850
NaCl	766	-	-
NaBr	728	-	-
KF	812	CaO	3477
KCl	690	-	-
KBr	663	-	-
KI	632	-	-
RbF	780	SrO	3205

Energia de rede aumenta com o aumento das cargas e diminui com o aumento dos raios

Propriedades dos Compostos Iônicos

Temperaturas de fusão e de ebulição

Temperaturas normais de fusão e de ebulição, em °C

		Compostos X^+Y^-				Compostos $X^{2+}Y^{2-}$		
		F^-	Cl^-	Br^-	I^-		O^{2-}	S^{2-}
↑ Temp. de Fusão	Li^+	845	605	550	449	Be^{2+}	2530	
	Na^+	993	801	747	661	Mg^{2+}	2852	>2000
	K^+	858	770	734	681	Ca^{2+}	2614	
	Rb^+	795	718	693	647	Sr^{2+}	2420	
	Cs^+	682	645	636	626	Ba^{2+}	1918	
↑ Temp. de Ebulição	Li^+	1676	1325	1265	1180	Be^{2+}	3900	
	Na^+	1695	1413	1390	1304	Mg^{2+}	3600	
	K^+	1505	1500*	1435	1330	Ca^{2+}	2850	
	Rb^+	1410	1390	1340	1300	Sr^{2+}	3000	
	Cs^+	1251	1290	1300	1280	Ba^{2+}		

*temperatura de sublimação

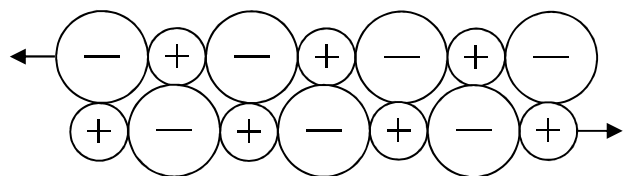
As setas indicam o crescimento das temperaturas previsto com base na energia de rede. Os sais de Li^+ são exceção.

Propriedades mecânicas

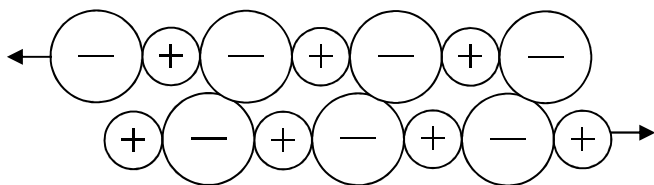
Dureza

Composto	Cargas	$R / 10^{-10} \text{ m}$	$U / \text{kJ mol}^{-1}$	Dureza/esc. Mohs
MgO	-2, +2	2.10	3929	6.5
CaO	-2, +2	2.40	3477	4.5
SrO	-2, +2	2.57	3205	3.5
BaO	-2, +2	2.77	3042	3.3
NaBr	-1, +1	2.75	728	2.5

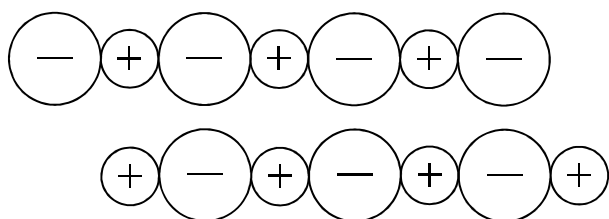
Fragilidade



Dois planos, vistos em corte, de um cristal iônico submetido a uma tensão de corte



Uma deformação muito pequena é suficiente para aproximar íons do mesmo sinal aumentando as repulsões



O aumento das repulsões é suficiente para separar os planos: quebrar o cristal.

Solubilidade

1. Energia reticular é proporcional a $1/(r_c+r_A)$
2. Energia de solvatação é proporcional a $1/r_c + 1/r_a$

Ambas as energias diminuem (em módulo) com o aumento das dimensões dos iões, mas de forma diferente:

Solubilidade em água (mol l^{-1}) de compostos iónicos

lão	F⁻	Cl⁻	Br⁻	I⁻
Li⁺	0.104086	15.02713	16.69545	12.32815
Na⁺	1.005001	6.10883	11.27308	12.27567
K⁺	15.8864	4.65397	4.49374	7.68026
Rb⁺	12.5012	6.367847	5.925747	7.15732
Cs⁺	24.16063	9.635305	5.840891	1.693545

A solubilidade é tanto maior quanto mais diferentes forem as dimensões dos iões envolvidos. Repare-se nos casos extremos.

Condutibilidade eléctrica

Isolantes no estado sólido, mas condutores em solução (condução iónica).