

UNIDADE 3 - COORDENAÇÃO ATÔMICA

3.1. DISTÂNCIAS INTERATÔMICAS

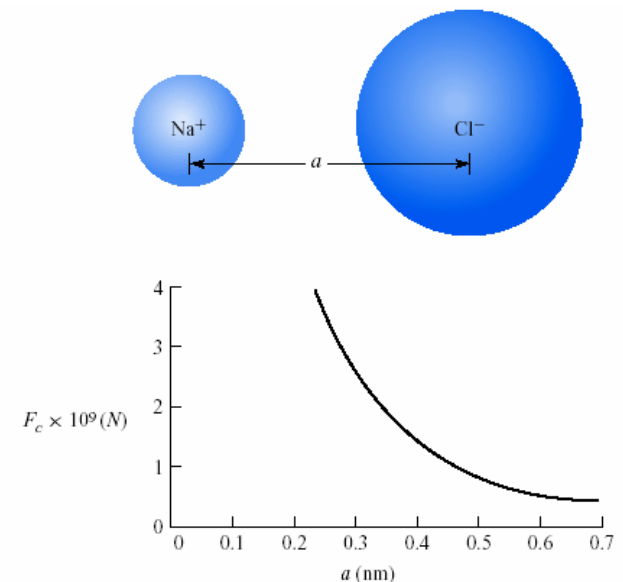
- **As distâncias interatômicas e os arranjos espaciais são os dois fatores mais importantes na análise da coordenação atômica dos materiais.**
- **As forças de atração entre átomos mantêm os mesmos unidos e são responsáveis pelas ligações químicas. As forças de atração são devidas à atração coulombiana entre as diferentes espécies de íons de cargas opostas, criadas nas ligações químicas.**
- **A força de repulsão entre os elétrons de dois átomos, quando estão suficientemente próximos, é responsável, em conjunto com as forças de atração, pela posição de equilíbrio dos átomos na ligação química (distância interatômica).**

- A distância interatômica é a distância de equilíbrio onde as forças de atração e de repulsão são iguais.
- Numa ligação iônica, a força de atração coulombiana (ou força de ligação) segue uma forma simples, bem conhecida dada por:

$$F_C = \frac{-1}{4\pi\epsilon_0} \frac{(Z_1e)(Z_2e)}{a^2}$$

onde a é a distância de separação entre os centros dos íons, Z_i é a valência do íon (no NaCl, +1 para Na^+ e -1 para Cl^-) e $e=1,6 \times 10^{-19}$ C é a carga eletrônica.

- Pela figura ao lado, pode-se notar que o comprimento de ligação seria idealmente zero. Isto não é verdade devido às forças de repulsão.



- A força de repulsão F_R é devida à tentativa de trazer os núcleos positivos mais próximos e pela repulsão entre os elétrons orbitais dos íons.
- Esta força de repulsão tem a forma

$$F_R = -\frac{bn}{a^{n+1}}$$

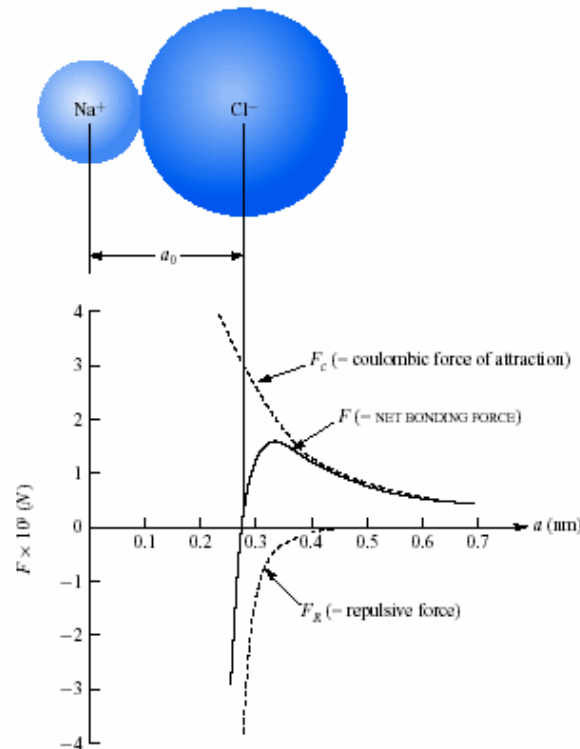
onde b e n são constantes determinadas experimentalmente para um dado par de íons. Para sólidos iônicos, $n \approx 9$. Comparativamente, $F_C \propto a^{-2}$ e $F_R \propto a^{-10}$.

- As forças atrativas predominam nas maiores distâncias de separação atômica e as repulsivas nos espaços interatômicos mais restritos (menores distâncias).

- A força de ligação é dada pela força de atração ou de repulsão em função da distância entre átomos ou íons. A força resultante deve ser nula.

$$F = F_C + F_R = 0$$

- A distância de ligação de equilíbrio a_0 , ou distância interatômica a_0 , ocorre no ponto onde existe um balanço entre as forças de atração e de repulsão, ou seja, $F_C + F_R = 0$.



3.2. ENERGIA DE LIGAÇÃO

- A energia de ligação é relacionada à força de ligação pela expressão integral

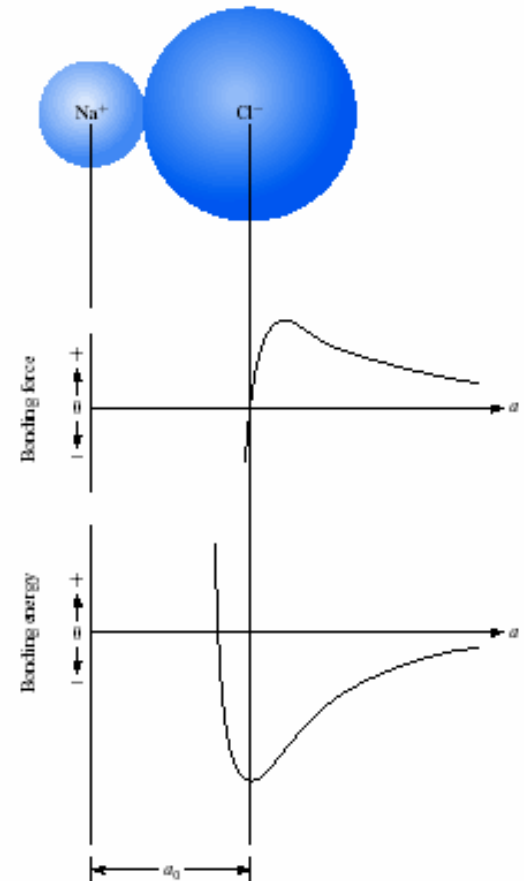
$$E = \int_{\infty}^a (F_C + F_R) da$$

onde a separação atômica infinita ($a \rightarrow \infty$) é usada como referência pois $E_{\infty} = 0$.

- Utilizando as equações de F_C e F_R tem-se

$$E = \int_{\infty}^a \left(\frac{-1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_1 Z_2 e^2}{a^2} - \frac{bn}{a^{n+1}} \right) da$$

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_1 Z_2 e^2}{a} + \frac{b}{a^n}$$



- **Como os átomos resultam unidos, é liberada uma quantidade de energia igual à área sob a curva da força resultante F entre ∞ e a_0 .**
- **A posição estável dos íons corresponde a um mínimo de energia. Para mover os íons de seus espaçamentos de equilíbrio deve ser suprida energia para o sistema, por exemplo, por carregamento de tensão ou compressão.**
- **Como visto anteriormente, para ligações fortes esta energia de ligação é aproximadamente 500 kJ/mol (isto é, 500.000 joules por $6,02 \times 10^{23}$ ligações). Para ligações fracas esta energia está na faixa de 40 kJ/mol.**

Tabela 2-3.1
Comprimentos e energias de ligação

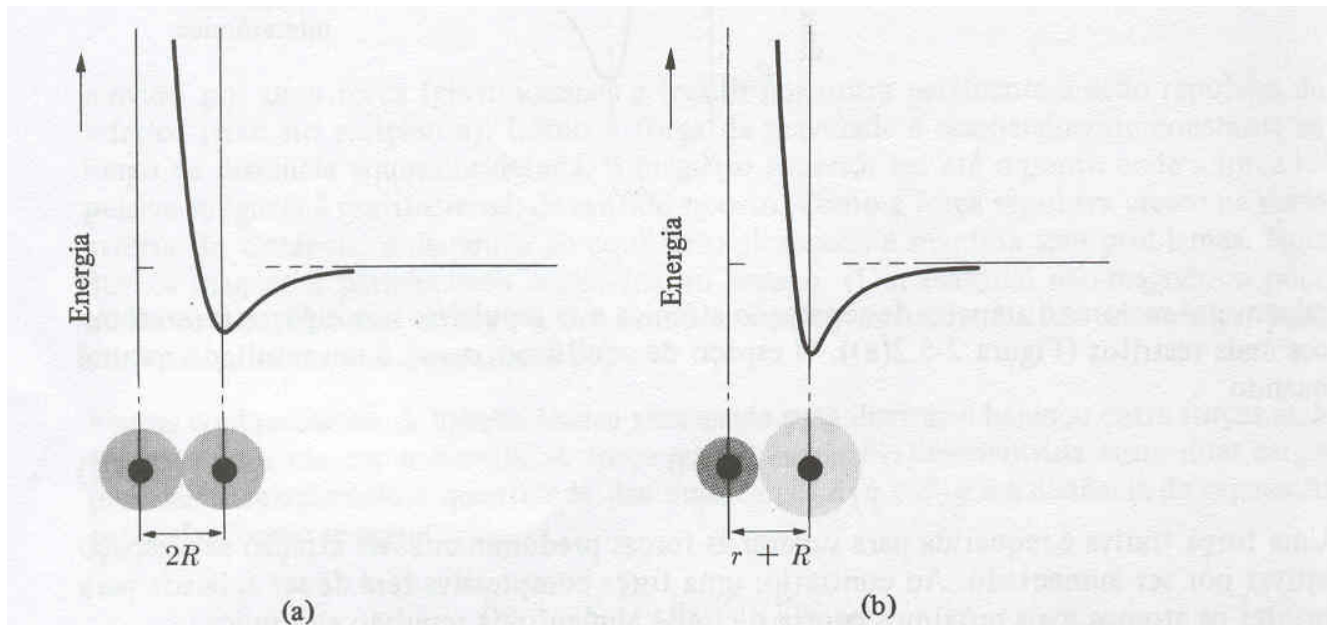
Ligação	Energia de ligação*		Comprimento de ligação nm
	kcal/mol	kJ/mol	
C—C	88 [†]	370 [†]	0,154
C=C	162	680	0,13
C≡C	213	890	0,12
C—H	104	435	0,11
C—N	73	305	0,15
C—O	86	360	0,14
C=O	128	535	0,12
C—F	108	450	0,14
C—Cl	81	340	0,18
O—H	119	500	0,10
O—O	52	220	0,15
O—Si	90	375	0,16
N—H	103	430	0,10
N—O	60	250	0,12
F—F	38	160	0,14
H—H	104	435	0,074

* Aproximada. Os valores variam com o tipo de ligações vizinhas. Por exemplo, o metano (CH₄) tem o valor acima para sua ligação C—H; contudo, a energia de ligação é em torno de 5% menor no CH₃Cl, e 15% menor em CHCl₃.

[†] Todos os valores para formar ligações (energia é liberada) são negativos, enquanto que para romper ligações (energia é requisitada), são positivos.

3.3. RAIOS ATÔMICOS E IÔNICOS

- A distância de equilíbrio entre os centros de dois átomos vizinhos pode ser considerada como a soma dos seus raios.
- No ferro metálico, por exemplo, a distância média entre os centros dos átomos é 0,2482 nm na temperatura ambiente, o que leva a um raio atômico de 0,1241 nm.



No caso do NaCl:

$$a_0 = r_{\text{Na}^+} + r_{\text{Cl}^-}$$

Figura 2-5.3 Comprimentos de ligação. A distância de mínima energia entre dois átomos adjacentes é o comprimento de ligação. É igual à soma dos dois raios. (a) Num metal puro, todos os átomos têm o mesmo raio. (b) Num sólido iônico, os raios são diferentes porque os dois íons adjacentes jamais são idênticos.

- **Muitos fatores podem alterar a distância interatômica:**

1) **Temperatura**: pois qualquer aumento de energia acima do mínimo aumentará a distância interatômica média devido à forma assimétrica da curva de energia em função da distância. Este aumento do espaçamento é responsável pela expansão térmica.

2) **Valência iônica**: A remoção de elétrons de valência (geração de cátion) faz com que os elétrons remanescentes sejam atraídos mais efetivamente pelo núcleo. Um íon negativo é maior que o átomo neutro correspondente.

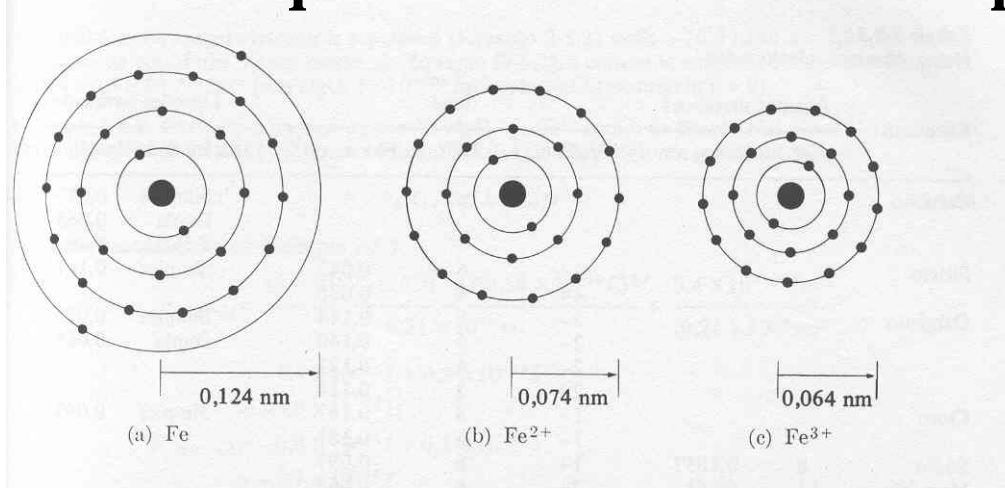


Figura 2-5.4 Dimensões atômica e iônica (esquemáticamente). (a) Tanto os átomos quanto os íons de ferro possuem o mesmo número de prótons (26). (b) Quando dois elétrons são removidos, os remanescentes 24 são puxados para mais próximo do núcleo de 26 prótons. (c) Um íon férrico possui seus 23 elétrons ainda mais próximos do núcleo.

3) Número de átomos adjacentes: Quanto maior o número de átomos adjacentes, maior a repulsão eletrônica proveniente dos átomos vizinhos e, conseqüentemente, maiores as distâncias interatômicas.

Por exemplo, um átomo de ferro tem um raio de 0,1241 nm quando em contato com 8 átomos de ferro adjacentes, arranjo normal à temperatura ambiente. Se os átomos fossem rearranjados a fim de que cada um contactasse outros 12 átomos, o raio atômico seria aumentado ligeiramente para 0,127 nm.

Tabela 2-5.1
Raios atômicos selecionados

Elemento	Átomos metálicos		Íons			Ligações covalentes	
	NC*	Raios, nm	Valência	NC*	Raios, nm [†]	Distância de ligação/2, nm	
Carbono						Simples	0,077
						Dupla	0,065
						Tripla	0,06
Silício			4+	6	0,042	Simples	0,117
			4+	4	0,038		
Oxigênio			2-	8	0,144	Simples	0,075
			2-	6	0,140	Dupla	0,065
			2-	4	0,127		
			2-	2	~ 0,114		
Cloro			1-	8	0,187	Simples	0,099
			1-	6	0,181		
Sódio	8	0,1857	1+	6	0,097		
Magnésio	12	0,161	2+	6	0,066		
Alumínio	12	0,1431	3+	6	0,051		
			3+	4	0,046		
Ferro	8	0,1241	2+	6	0,074		
	12	~ 0,127	3+	6	0,064		
Cobre	12	0,1278	1+	6	0,096		

* NC = número de coordenação, i.e., o número de vizinhos imediatos. Para íons, $1,1 R_{NC=4} \approx R_{CN=6} \approx 0,97 R_{NC=8}$.

† Estes valores variam ligeiramente com o sistema usado. Padronizados por Ahrens.

Atomic number	Symbol	Atomic radius (nm)	Ion	ionic radius (nm)
25	Mn	0.112	Mn ²⁺	0.091
			Mn ³⁺	0.070
			Mn ⁴⁺	0.052
26	Fe	0.124	Fe ²⁺	0.087
			Fe ³⁺	0.067
27	Co	0.123	Co ²⁺	0.082
			Co ³⁺	0.065
28	Ni	0.123	Ni ²⁺	0.078
29	Cu	0.128	Cu ⁺	0.096
			Cu ²⁺	0.072
30	Zn	0.133	Zn ²⁺	0.083
31	Ga	0.133	Ga ³⁺	0.062
32	Ge	0.122	Ge ⁴⁺	0.044
33	As	0.123	As ³⁺	0.069
			As ⁵⁺	~ 0.04
34	Se	0.116	Se ²⁻	0.191
			Se ⁴⁺	0.03–0.04
35	Br	0.119	Br ⁻	0.196
36	Kr	0.197	—	—
37	Rb	0.231	Rb ⁺	0.149
38	Sr	0.213	Sr ²⁺	0.127
39	Y	0.181	Y ³⁺	0.106
40	Zr	0.158	Zr ⁴⁺	0.087
41	Nb	0.143	Nb ³⁺	0.074
			Nb ⁵⁺	0.069
42	Mo	0.136	Mo ³⁺	0.068
			Mo ⁶⁺	0.065
43	Tc	—	—	—
44	Ru	0.134	Ru ³⁺	0.065
45	Rh	0.134	Rh ³⁺	0.068
			Rh ⁴⁺	0.065
46	Pd	0.137	Pd ²⁺	0.090
47	Ag	0.144	Ag ⁺	0.113
48	Cd	0.130	Cd ²⁺	0.103
49	In	0.157	In ³⁺	0.092
50	Sn	0.158	Sn ²⁻	0.215
			Sn ⁴⁺	0.074
51	Sb	0.161	Sb ³⁺	0.090
52	Te	0.143	Te ²⁻	0.211
			Te ⁴⁺	0.089
53	I	0.136	I ⁻	0.220
			I ⁺	0.094
54	Xe	0.218	—	—
55	Cs	0.263	Cs ⁺	0.165
56	Ba	0.217	Ba ²⁺	0.143
57	La	0.187	La ³⁺	0.122
58	Ce	0.182	Ce ³⁺	0.118
			Ce ⁴⁺	0.102

EXERCÍCIOS 1 a 5

3.4. NÚMERO DE COORDENAÇÃO

- Importante para a análise das ligações entre átomos.
- O Número de Coordenação (NC) é o número de vizinhos mais próximos de um certo átomo.
- O número máximo de coordenação é igual à valência dos átomos, pois define o máximo número de ligações possíveis.

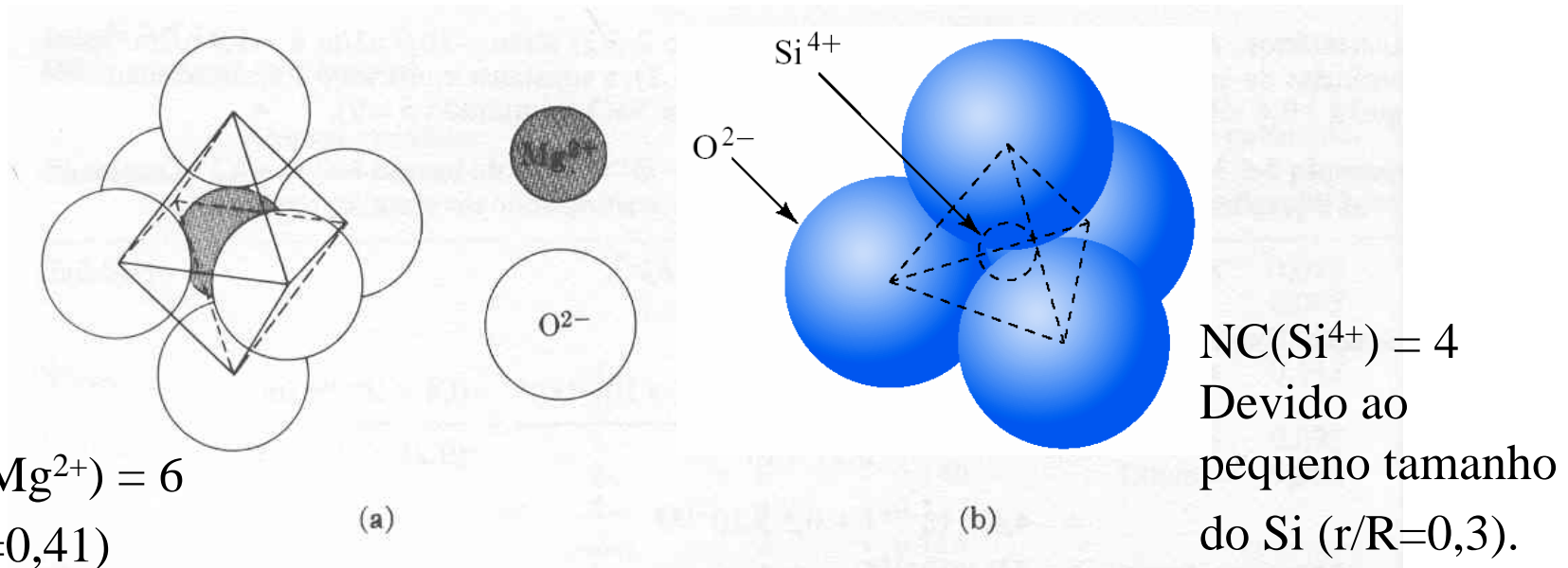
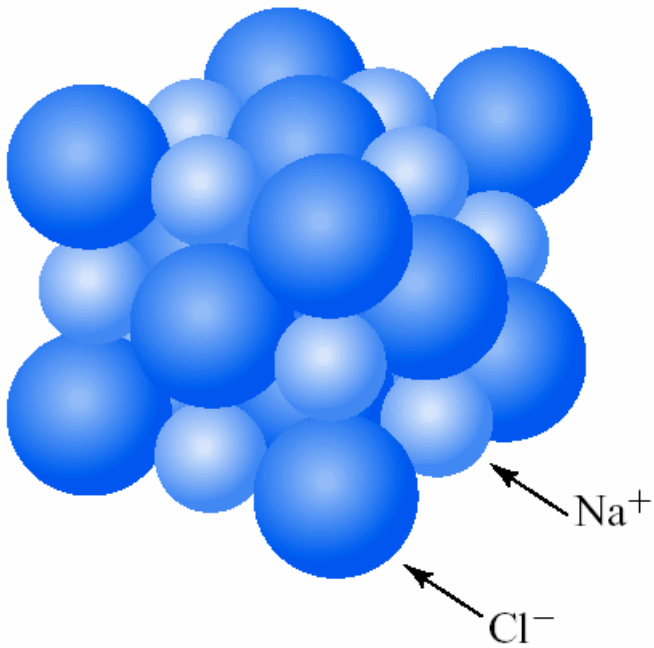
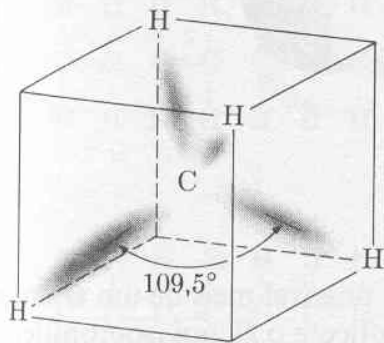


Figura 2-6.1 Números de coordenação para ligação iônica. (a) Um máximo de seis íons oxigênio, (O²⁻) podem circundar cada íon magnésio (Mg²⁺). (b) O número de coordenação do silício (Si⁴⁺) entre oxigênio (O²⁻) é apenas quatro, devido ao fato de que a relação entre os raios iônicos é menor que 0,41 (Tabela 2-6.1).

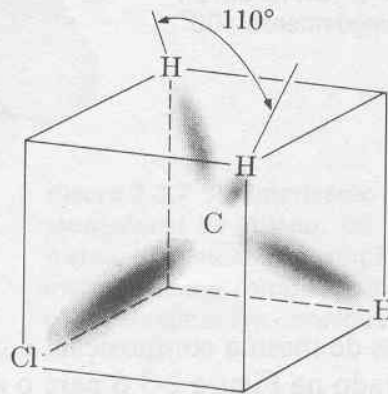


Para NaCl:

$$\mathbf{NC(Na^+) = NC(Cl^-) = 6}$$



(a)



(b)

$$\mathbf{NC(carbono) = 4}$$

$$\mathbf{NC(hidrogênio) = 1}$$

$$\mathbf{NC(cloro) = 1}$$

Figura 2-3.3 Ângulos de ligação. (a) O metano, CH₄, é simétrico com cada um dos seis ângulos iguais a 109,5°. (b) O clorometano, CH₃Cl, é distorcido.

- O Número de Coordenação (NC) depende diretamente dos tamanhos relativos dos íons carregados opostamente. Este tamanho relativo é caracterizado pela relação de raios (r/R), onde r é o raio do íon menor e R é o raio do íon maior.
- Considere o caso $r/R=0,2$ em duas dimensões. A Figura 2.11 mostra que o maior número de íons grandes que podem coordenar o íon menor é 3. Qualquer tentativa de colocar 4 íons grandes em contato com o menor resulta em entrelaçamento dos orbitais eletrônicos e na instabilidade da ligação devido às forças repulsivas.

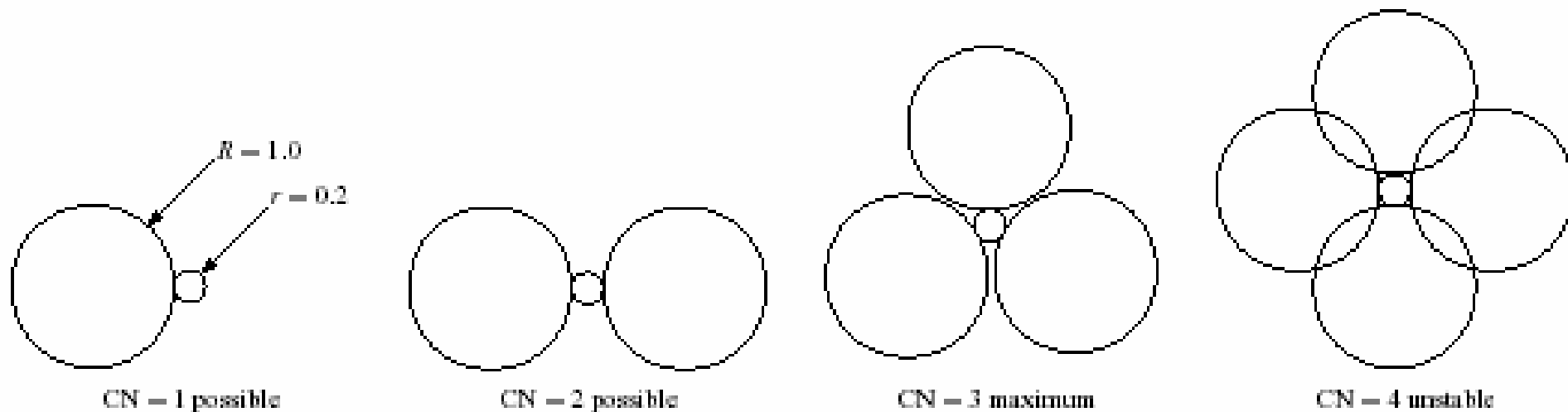


FIGURE 2-11

- O mínimo valor de r/R que pode levar a $NC=3$ ($r/R=0,155$) é mostrado na Figura 2-12. Neste cálculo os íons maiores estão somente tocando o íon menor e somente tocando-se entre si.
- Um valor de r/R menor que $0,155$ não pode manter a coordenação 3 estável, da mesma maneira que a coordenação 4 é instável.

$$\cos 30^\circ = 0.866 = \frac{R}{r + R} \rightarrow \frac{r}{R} = 0.155$$

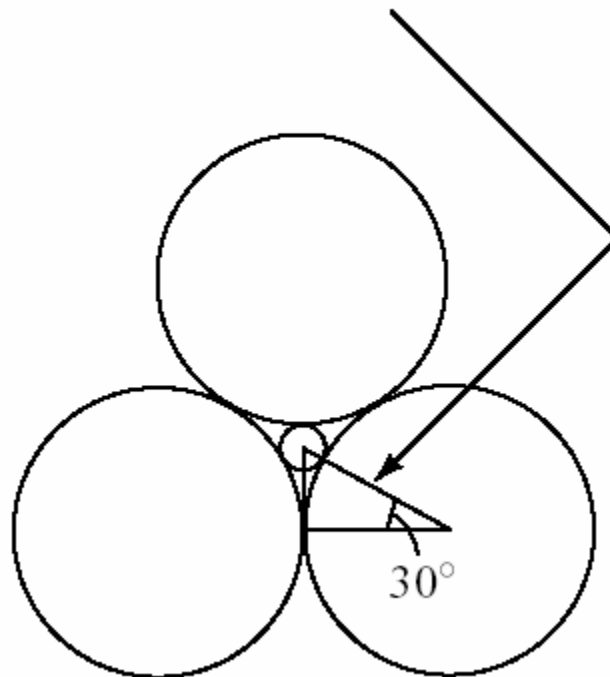



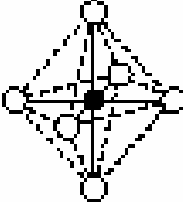
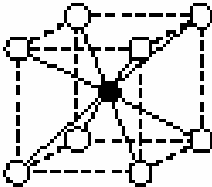
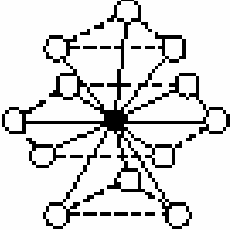
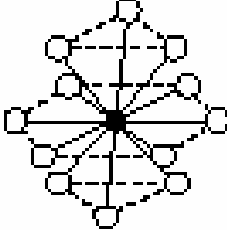


FIGURE 2-12

TABLE 2.1 COORDINATION NUMBERS FOR IONIC BONDING

Coordination number	Radius ratio, r/R	Coordination geometry
2	$0 < \frac{r}{R} < 0.155$	
3	$0.155 \leq \frac{r}{R} < 0.225$	
4	$0.225 \leq \frac{r}{R} < 0.414$	
6	$0.414 \leq \frac{r}{R} < 0.732$	
8	$0.732 \leq \frac{r}{R} < 1$	
12	1	 or^a 

^aThe geometry on the left is for the hexagonal close-packed (hcp) structure and that on the right for the face-centered cubic (fcc) structure. These crystal structures are discussed in Chapter 3.

- Outro fator que afeta NC é o fator de empacotamento atômico (f.e.a.). Como há liberação de energia quando átomos ou íons se aproximam, os compostos iônicos têm geralmente altos NC, isto é, tantos vizinhos quanto possível sem introdução de forças de mútua repulsão entre íons igualmente carregados.
- No caso de MgO, o íon Mg^{2+} tem um raio de $r=0,066$ nm. Isto é grande o bastante para permitir que 6 íons de O^{2-} com raio $R=0,140$ nm o circundem sem “contato” direto entre íons negativos ($r/R = 0,066/0,140 = 0,47$).
- A relação mínima entre raios (r/R) possível para 6 vizinhos sem interferência é 0,41.
- Um $\text{NC}=6$ é encontrado com frequência em compostos iônicos.

- É importante lembrar que as ligações covalentes podem gerar NC bastante diferentes daqueles da Tabela 2.1.
- Por exemplo, para diamante $r/R = 1$, mas a figura abaixo mostra que $NC=4$ (e não 12). Neste caso, o NC do carbono é determinado pela ligação de hibridização sp^3 , na qual os 4 elétrons nas camadas eletrônicas mais externas do carbono são compartilhados pelos átomos adjacentes em direções igualmente espaçadas.

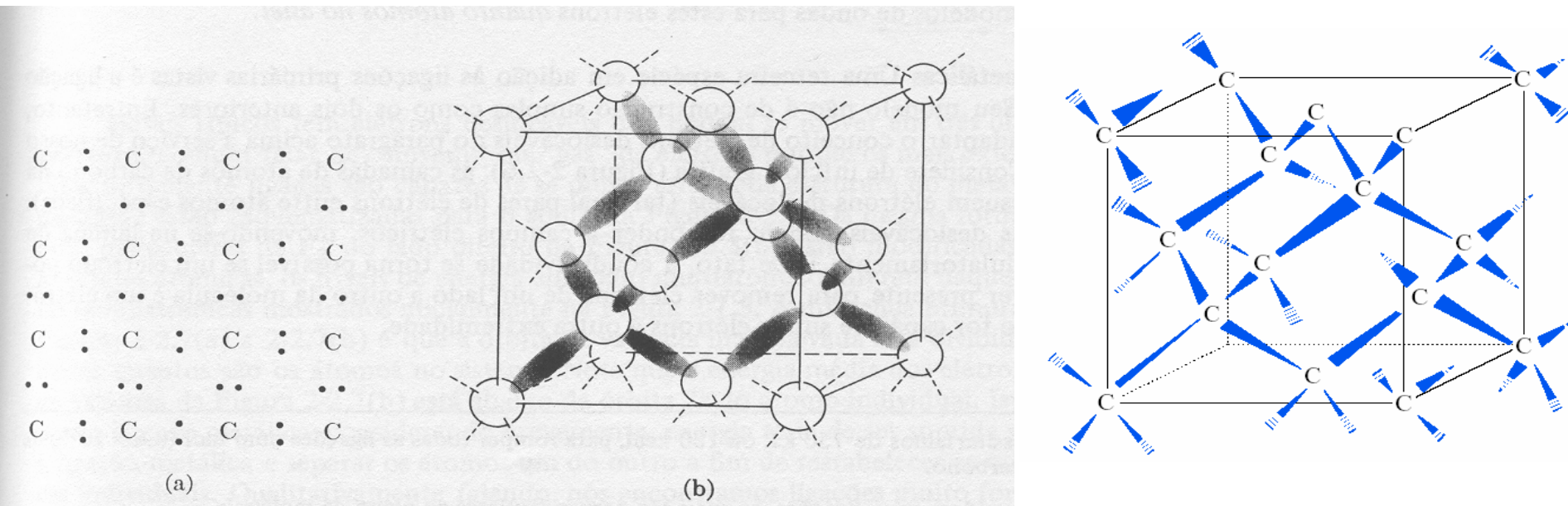
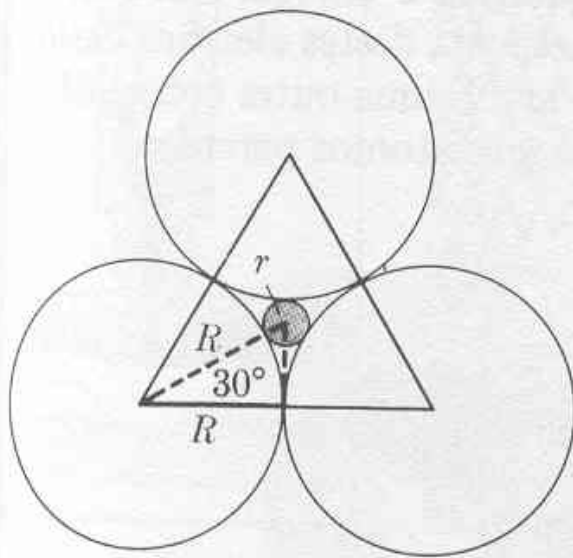
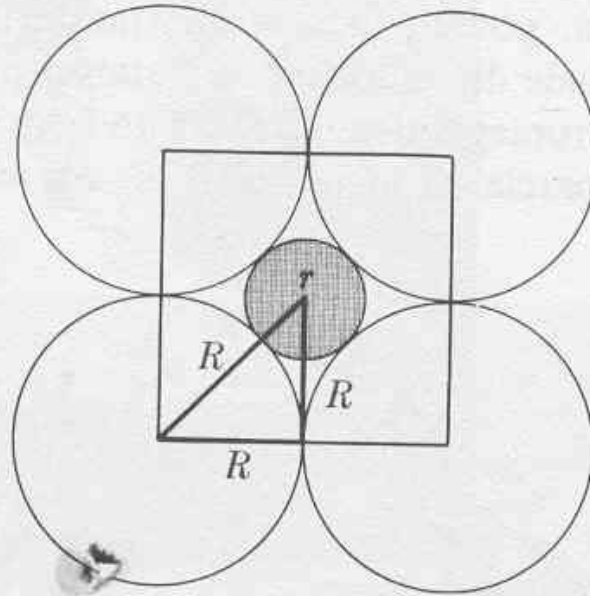


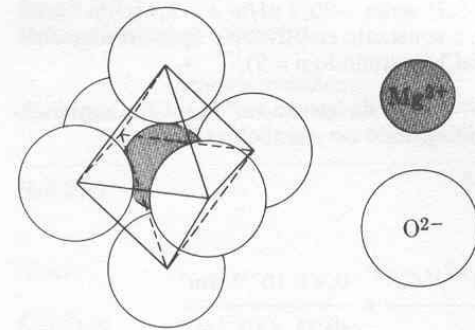
Figura 10. Estrutura do diamante. Representações: (a) bidimensional. (b) tridimensional.



(a)



(b)



(a)

Figura 2-6.2 Cálculos de coordenação. (a) Número de coordenação igual a 3. (b) Número de coordenação igual a 6. (Compare com os problemas de Exemplo e com a Figura 2-6.1a.)

No caso de 2-6.2b, tem-se que

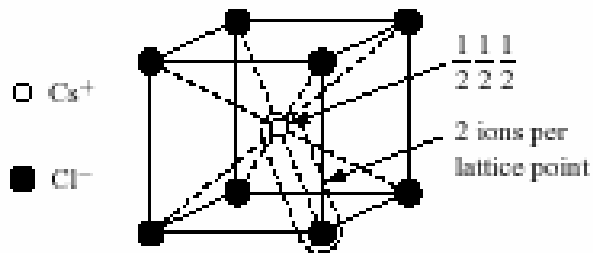
$$\cos 45^\circ = 0,707 = \frac{R}{r + R}$$

$$0,707r = R - 0,707R$$

$$\frac{r}{R} = 0,415 \quad (\text{NC} = 6)$$

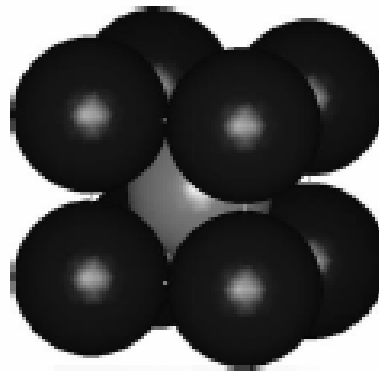
EXERCÍCIO 6

Ex. 7 - Calcular a mínima relação de raios para o Número de Coordenação 8.

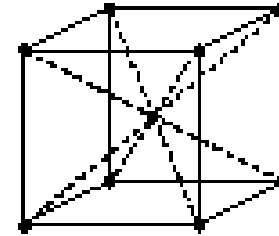


(a)

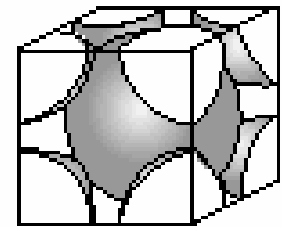
Structure: CsCl-type
 Bravais lattice: simple cubic
 Ions/unit cell: 1Cs⁺ + 1Cl⁻



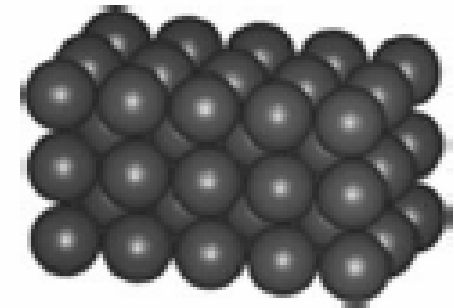
(b)



(a)



(b)



(c)

Structure: body-centered cubic (bcc)
 Bravais lattice: bcc
 Atoms/unit cell: $1 + 8 \times \frac{1}{8} = 2$
 Typical metals: α -Fe, V, Cr, Mo, and W