

INSTITUTO POLITÉCNICO DE TOMAR  
ESCOLA SUPERIOR DE TECNOLOGIA DE TOMAR  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E DO AMBIENTE



FORÇAS INTERMOLECULARES  
e ESTADOS CONDENSADOS DA MATÉRIA

Valentim Maria Brunheta Nunes

Tomar (2007)

### 3.1. Forças Intermoleculares

As forças atractivas entre moléculas são designadas por forças intermoleculares. Estas forças são responsáveis pela existência de estados condensados da matéria, líquidos e sólidos, e condicionam em grande parte as suas propriedades.

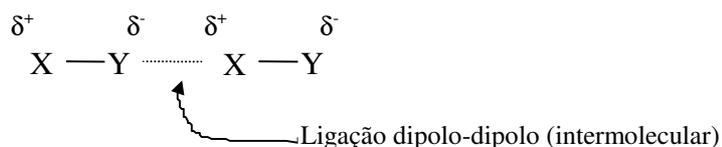
Consideremos uma dada porção de gelo (água no estado sólido) que é aquecido. À temperatura de 0 °C o gelo vai fundir, a temperatura constante, até toda a água passar ao estado líquido. Se continuarmos a aquecer a água, a temperatura vai subir gradualmente, até atingir 100 °C, temperatura à qual a água entra em ebulição. Toda a água passa então ao estado gasoso, encontrando-se as moléculas afastadas umas das outras.

Em todo este processo apenas ocorrem transformações físicas, pois a identidade das moléculas não foi alterada, isto é, não foram quebradas ligações químicas intramoleculares. O tipo de ligações quebradas foram ligações intermoleculares, existentes entre as moléculas.

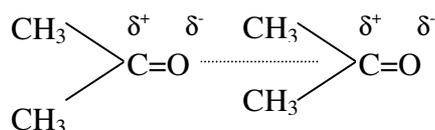
Em suma, as ligações químicas intramoleculares ou primárias são as ligações covalente, iónica e metálica, enquanto as ligações intermoleculares ou secundárias são ligações físicas. Estas ligações são de menor energia que as ligações químicas.

#### 3.1.1. Ligações dipolo-dipolo e dipolo-dipolo induzido

As ligações dipolo-dipolo ocorrem entre moléculas polares, e têm origem na atracção entre polos opostos de moléculas adjacentes. Podemos representar esta ligação da seguinte forma:



Na acetona, por exemplo, temos:



Quanto maior for o momento dipolar, e mais pequenas as moléculas, maior a força da atracção dipolo-dipolo.

As ligações dipolo-dipolo induzido, são devidas à acção de uma molécula polar sobre uma molécula apolar. A distribuição electrónica desta última vai ser distorcida por acção da força exercida pela molécula polar, induzindo-lhe um dipolo instantâneo.

Quanto maior o número de electrões numa molécula maior a polarizabilidade, e mais facilmente é induzido um dipolo. A polarizabilidade é uma medida da facilidade com que a distribuição electrónica de um átomo neutro ou molécula pode ser distorcida.

### 3.1.2. Forças de dispersão de London

Podemos agora colocar a seguinte questão: que tipo de ligações existem entre moléculas apolares? De facto, o metano,  $\text{CH}_4$ , e o azoto,  $\text{N}_2$ , são exemplos de moléculas apolares, que são gases à temperatura e pressão ambiente. Contudo estes gases podem ser liquefeitos. O tipo de ligação que ocorre entre as moléculas apolares é designado por ligações de London.

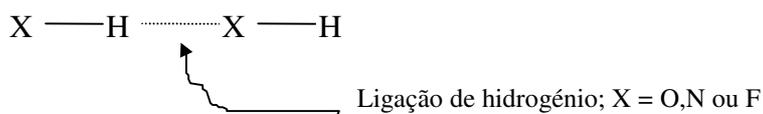
As ligações de London têm origem em assimetrias momentâneas nas nuvens electrónicas das moléculas, que actuam como dipolos fracos instantâneos. Este tipo de ligação ocorre em todas as moléculas, apolares ou polares.

As forças de London podem ser mais fortes do que as dipolo-dipolo em moléculas com grandes nuvens electrónicas. Com efeito, as forças de London são tanto mais fortes quanto maior a nuvem electrónica, ou seja, quanto maior a polarizabilidade.

Para realçar a importância das forças de London, considerem-se os seguintes compostos apolares: o  $\text{CF}_4$  é um gás, o  $\text{CCl}_4$  é um líquido, e o  $\text{CI}_4$  é um sólido à pressão e temperatura ambiente. O ponto de fusão aumenta com o aumento das forças de London, pois o iodo é destes átomos o mais volumoso.

### 3.1.3. Ligações de hidrogénio e estrutura da água

A ligação de hidrogénio é um tipo especial de ligação dipolo-dipolo e ocorre entre um átomo de hidrogénio e átomos bastante electronegativos, como o O, N ou F.



Este tipo de ligação ocorre por exemplo entre as moléculas de água unidas entre si no estado sólido ou líquido. Na figura seguinte encontra-se esquematizada a estrutura da água, no estado sólido. Cada molécula de água encontra-se ligada a quatro outras moléculas através de ligações de hidrogénio.

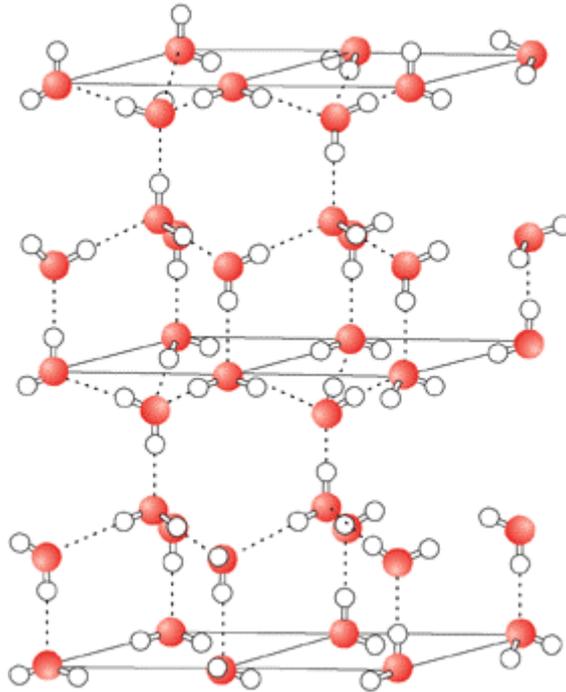


Figura 1. Estrutura da água no estado sólido

A ligação de hidrogénio é a mais forte de todas as interações intermoleculares. Os compostos que apresentam ligações deste tipo têm pontos de fusão e ebulição mais elevados do que seria de esperar, com base no tamanho das moléculas.

A água particularmente apresenta um conjunto de propriedades muito especiais. As ligações de hidrogénio conferem à água uma capacidade calorífica elevada, calor de vaporização elevado, etc. A capacidade calorífica elevada permite à água absorver grandes quantidades de calor, sem sofrer aumento de temperatura significativo. Isto deve-se à energia ser 'armazenada' nas ligações de hidrogénio. Este é um dos aspectos essenciais para vida na Terra.

Na figura seguinte mostra-se a variação da densidade da água com a temperatura. Repare-se que ao contrário de todos os outros líquidos, a densidade do sólido (gelo) é mais baixa do que a do líquido (ou se quisermos, o volume molar é maior).

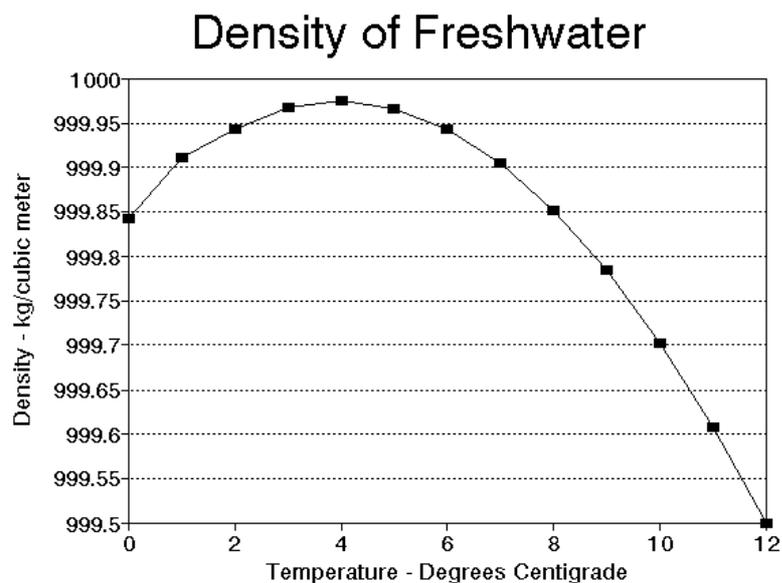


Figura 2. Variação da densidade da água com a temperatura (a densidade do gelo é  $\sim 925 \text{ kg.m}^{-3}$  a  $0^\circ\text{C}$ )

Esta característica única da água deve-se mais uma vez à existência de ligações de hidrogénio entre as moléculas de água. Durante o processo de fusão algumas destas ligações são quebradas, permitindo o ‘aproximar’ das moléculas, o que aumenta a densidade. Só a partir de  $\sim 4^\circ\text{C}$  é que o aumento de temperatura faz diminuir a densidade, tal como nos outros líquidos, devido à agitação térmica das partículas.

A água é igualmente um excelente solvente para vários tipos de solutos iónicos e polares. A hidratação de não-electrólitos (substâncias que dissolvidas em água não conduzem a electricidade) faz-se sobretudo através da formação de ligações de hidrogénio entre o soluto e a água.

A hidratação iónica é a que envolve interacções mais fortes. O ião tende a atrair as moléculas de água para o seu redor, através de interacções ião-dipolo. Na figura seguinte mostra-se a estrutura de um catião hidratado, em solução aquosa:

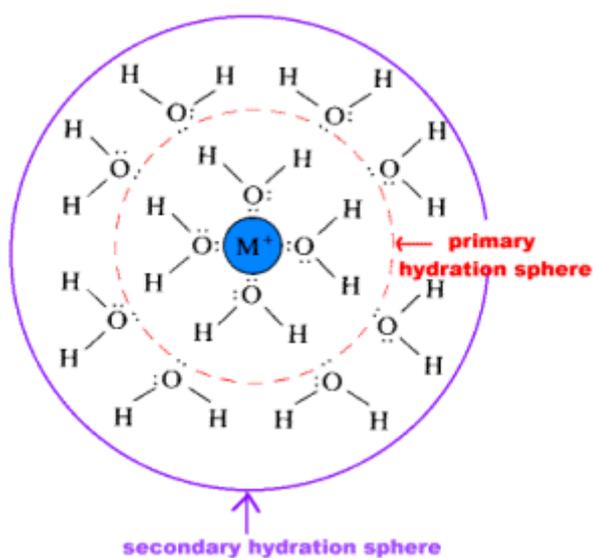


Figura 3. Estrutura de um íon hidratado em solução (esfera de hidratação primária e secundária)

Na figura seguinte encontram-se os pontos de fusão e de ebulição de algumas substâncias. Repare-se nas temperaturas elevadas para a água, quando comparada com moléculas semelhantes com elementos do mesmo grupo

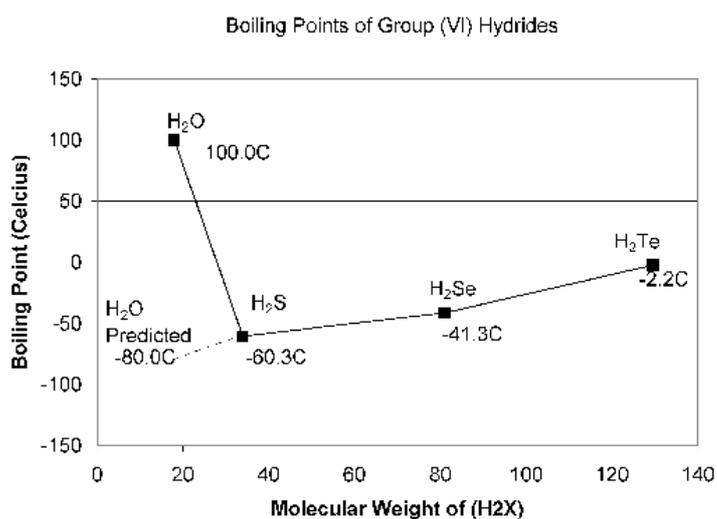


Figura 4. Pontos de ebulição dos hidretos do grupo VI da tabela periódica

## 3.2. Estrutura de líquidos

Já referimos no item anterior alguns aspectos referentes à estrutura da água. A estrutura e propriedades dos líquidos são em grande parte determinadas pelas forças intermoleculares. Algumas das propriedades importantes dos líquidos são a sua tensão superficial, viscosidade e pressão de vapor.

### 3.2.1. Tensão superficial

A tensão superficial de um líquido,  $\gamma$ , é a quantidade de energia necessária para aumentar a área de superfície de um líquido, de uma unidade. As unidades de  $\gamma$  são o  $\text{N m}^{-1}$ . A tensão superficial é uma medida da 'força' existente à superfície de um líquido.

Quanto mais fortes as interações intermoleculares maior a tensão superficial de um líquido. Uma das características da água, para além das já referidas, é precisamente a sua elevada tensão superficial, quando comparada com outros líquidos.

Na figura 5 compara-se a tensão superficial da água, um líquido polar, com um líquido apolar, um hidrocarboneto. No caso da água a atracção entre moléculas é grande, e esta tende a formar gotas sobre a superfície, por exemplo a superfície metálica de um carro. No caso dos hidrocarbonetos, a tensão superficial é baixa, e este tende a 'espalhar-se' ao longo da superfície. O mesmo efeito se obtém adicionando surfactantes (detergentes) á água.

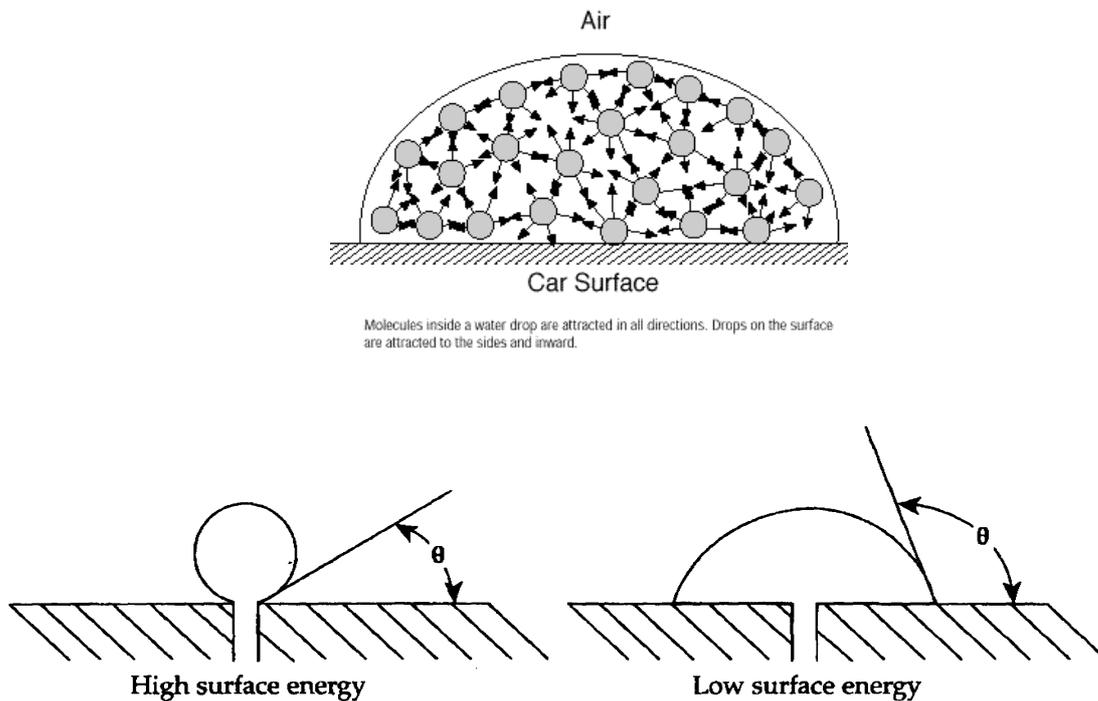


Figura 5. Diferença de tensão superficial na água e num hidrocarboneto.

### 3.2.2. Viscosidade

A viscosidade de um fluido,  $\eta$ , é uma medida da resistência que esse fluido oferece ao escoamento. As unidades de  $\eta$  são o Pa.s. Quanto maior a viscosidade mais lentamente flui o líquido.

Os líquidos que têm maiores forças intermoleculares também apresentam viscosidade mais elevada. A água tem uma viscosidade superior à de muitos outros líquidos com moléculas de maior dimensão devido à formação de ligações de hidrogénio.

Outro exemplo interessante é o glicerol, cuja estrutura é a seguinte:

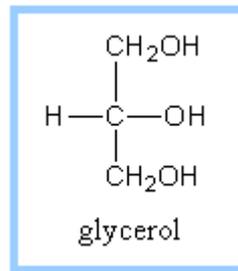


Figura 6. Estrutura do glicerol

As ligações entre os grupos OH explicam a viscosidade elevada para este líquido.

### 3.2.3. Pressão de vapor

Considere-se a seguinte figura:

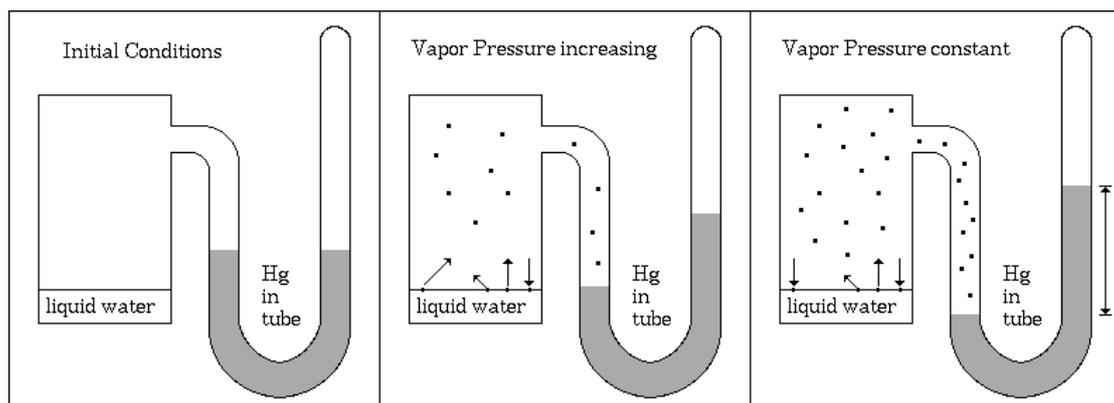


Figura 7. Pressão de vapor de um líquido

Um líquido está contido num recipiente fechado. A uma dada temperatura, algumas moléculas conseguem “escapar” do estado líquido, isto é vaporizam, enquanto outras retornam ao estado líquido (condensação). À pressão exercida pelo gás em equilíbrio chamamos pressão de vapor.

A pressão de vapor de um líquido varia com a temperatura. Quando a pressão de vapor é igual à pressão exterior o líquido entra em ebulição (formam-se bolhas de vapor no líquido). A temperatura de ebulição normal é a temperatura de ebulição quando a pressão exterior é 1 atm.

Esta pressão de vapor pode ser calculada através da equação de Clausius-Clapeyron:

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{vap}}{RT} + C$$

Onde  $P$  é a pressão de vapor,  $T$  a temperatura,  $R$  a constante dos gases perfeitos ( $R=8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ),  $\Delta H_{vap}$  o calor molar de vaporização e  $C$  uma constante. Aplicando a equação a duas temperaturas obtemos:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H_{vap}}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

A figura seguinte mostra a variação da pressão de vapor de vários líquidos com a temperatura:

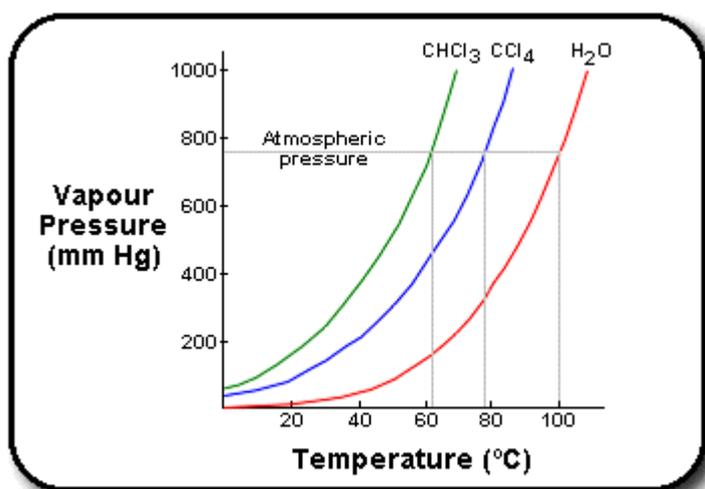


Figura 8. Pressão de vapor e temperaturas de ebulição normais para vários líquidos.

### 3.3. Estrutura de sólidos

Os sólidos podem ser divididos em duas categorias: sólidos cristalinos e sólidos amorfos. Um sólido cristalino, como o gelo ou o NaCl, possui uma estrutura regular no espaço.

#### 3.3.1. Redes de Bravais

Um crystal pode ser definido como um sólido composto de átomos ordenados de forma periódica, numa estrutura tridimensional.

A célula unitária é a unidade fundamental, a partir da qual podemos construir todo o cristal, apenas mediante operações de simetria, como translação, rotação ou inversão.

Na figura seguinte encontra-se uma rede cristalina, e respectiva célula unitária. Esta é descrita em termos dos comprimentos das faces, a, b e c, e dos ângulos entre si,  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ .

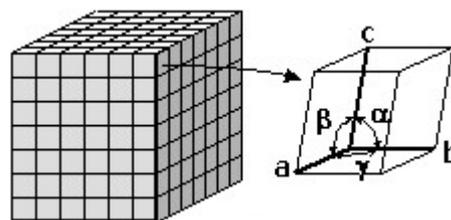


Figura 9. Rede cristalina e respectiva célula unitária.

Se, por exemplo,  $a=b=c$ , e  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ , então a célula unitária é cúbica. Para diferentes valores destes parâmetros de célula podemos obter outras estruturas diferentes.

Existem apenas sete tipos diferentes de redes, correspondendo aos sete sistemas cristalinos. No entanto existem outros 'arranjos' que preenchem o requerimento de uma rede cristalina: todos os pontos têm uma vizinhança igual.

Em 1848, **Bravais** demonstrou que só existem 14 redes cristalinas possíveis, designadas por redes de Bravais. Na figura 10 encontram-se as 14 redes de Bravais, e na tabela seguinte os respectivos parâmetros de célula.

Sistema	Parâmetros de célula	Rede de Bravais	Símbolo
Cúbico	$a=b=c; \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	simples	P
		corpo centrado	I
		faces centradas	F
Tetragonal	$a=b \neq c; \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	simples	P
		corpo centrado	I
Ortorrômbico	$a \neq b \neq c; \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	simples	P
		corpo centrado	I
		base centrada	C
		faces centradas	F
Romboédrico	$a=b \neq c; \alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$	simples	R
Hexagonal	$a=b \neq c; \alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$	simples	P
Monoclínico	$a \neq b \neq c; \alpha=\gamma=90^\circ \neq \beta$	simples	P
		base centrada	C
Triclínico	$a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	simples	P

Os símbolos P,R,I,C e F representam o seguinte: distinguimos primeiro células primitivas ou simples (R,P) e não primitivas (outros símbolos). Células primitivas têm apenas um ponto de rede por célula, enquanto as outras têm mais do que um.

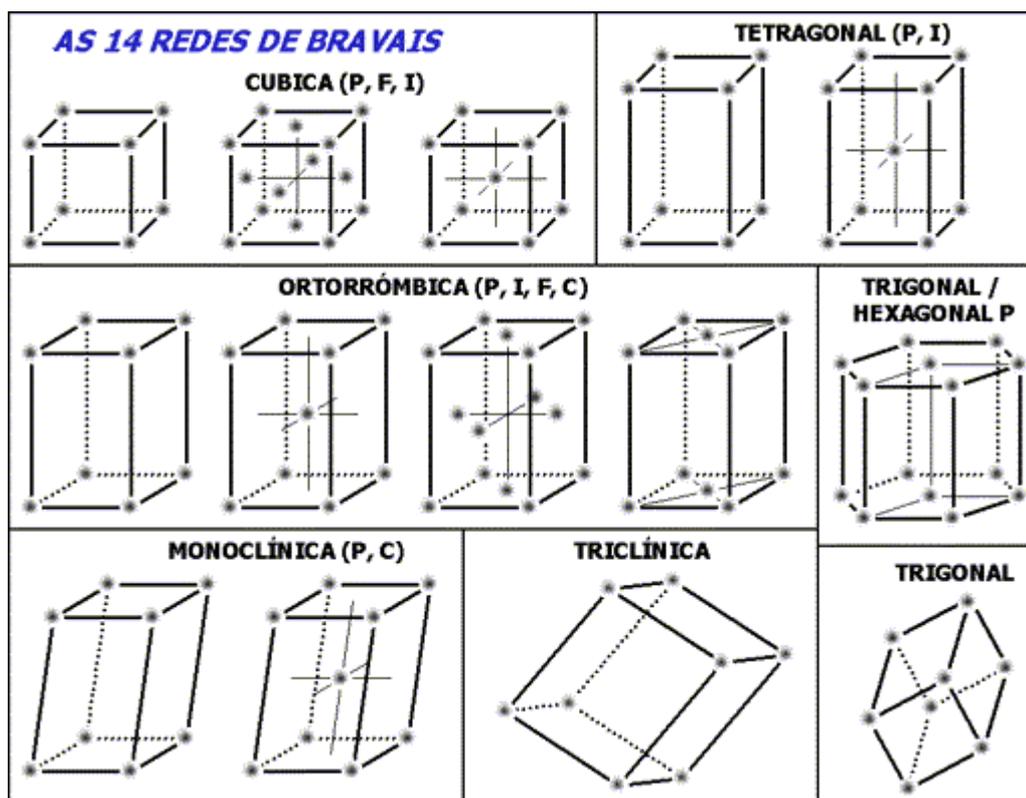


Figura 10. As 14 redes de Bravais

A orientação de planos numa rede pode ser representada simbolicamente através dos índices de Miller (hkl). Uma vez que os três eixos formam uma referência conveniente, podemos descrever a orientação de um plano medindo as distâncias, a partir da origem, a que o referido plano intercepta esses eixos. Expressando estas distâncias em termos de frações dos comprimentos dos eixos, podemos obter números que são independentes do tamanho desses eixos. No entanto, para planos paralelos aos eixos cristalográficos a intercepção ocorre no infinito. Para não incluir o infinito na descrição de um dado plano, tomamos o recíproco dessas intercepções, sendo este valor zero quando o plano e um dado eixo são paralelos.

Os índices de Miller são pois definidos como o recíproco das fracções correspondentes à intercepção que o plano faz com os eixos cristalográficos. Paralelos a qualquer plano, existem um conjunto de planos equidistantes, com os mesmos índices de Miller.

Consideremos o exemplo da figura 11, representando uma célula unitária. O plano a sombreado representa o plano (1,1,1). A figura mostra igualmente outros planos.

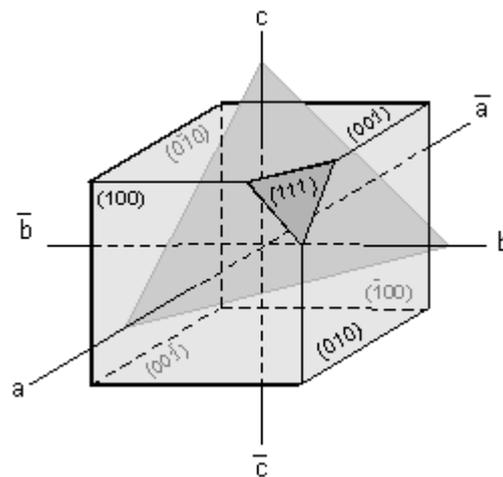


Figura 11. Designação de um plano pelos índices de Miller

Se o plano corta o eixo negativo, então é representado o respectivo valor com uma barra por cima.

Os índices de Miller são bastante úteis para expressar a separação de planos. A separação de planos  $(h,k,0)$ , numa rede quadrada plana, como mostra a figura 74 é dada por:

$$\frac{1}{d_{hk0}^2} = \frac{1}{a^2} \times (h^2 + k^2)$$

onde  $d_{hk0}$  é a distância entre planos e  $a$  é o parâmetro de célula. Por extensão a uma rede cúbica, a distância entre dois planos  $(hkl)$  é dada por:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{a^2} \times (h^2 + k^2 + l^2)$$

ou,

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}}$$

A expressão para uma rede ortorrômbica, com parâmetros de célula a, b e c é:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Existem expressões similares para o cálculo da distância entre planos para todos os sistemas cristalinos, em função dos índices de Miller, e dos parâmetros de célula a, b, c,  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ .

### 3.3.2. Caracterização de materiais cristalinos: difracção de raios-X

Após uma breve discussão sobre estruturas cristalinas, vamos agora referir uma técnica muito importante na caracterização destes materiais: a difracção de raios-X. Esta técnica constitui o mais poderoso auxiliar na caracterização de materiais cristalinos.

A radiação X foi descoberta em 1895 por **Wilhelm Rontgen** ao observar que, quando raios catódicos atingiam metais e vidros, era emitida uma radiação não usual. Esta radiação era altamente energética e podia penetrar na matéria, como em metais, madeira ou no corpo humano. Também podia escurecer placas fotográficas, como a luz, e produzir fluorescência em várias substâncias. Uma vez que não era deflectida por um íman, não continha

partículas carregadas, contrariamente aos raios catódicos. Rontgen chamou-lhes raios X.

Em 1912, o físico alemão **Max von Laue**, sugeriu correctamente que, sendo o comprimento de onda da radiação X de dimensões comparáveis à distância entre os átomos e iões em redes cristalinas, estas poderiam difractar os raios X.

Na figura 12 mostra-se, num esquema bastante simplificado, a difracção de raios X por um cristal.

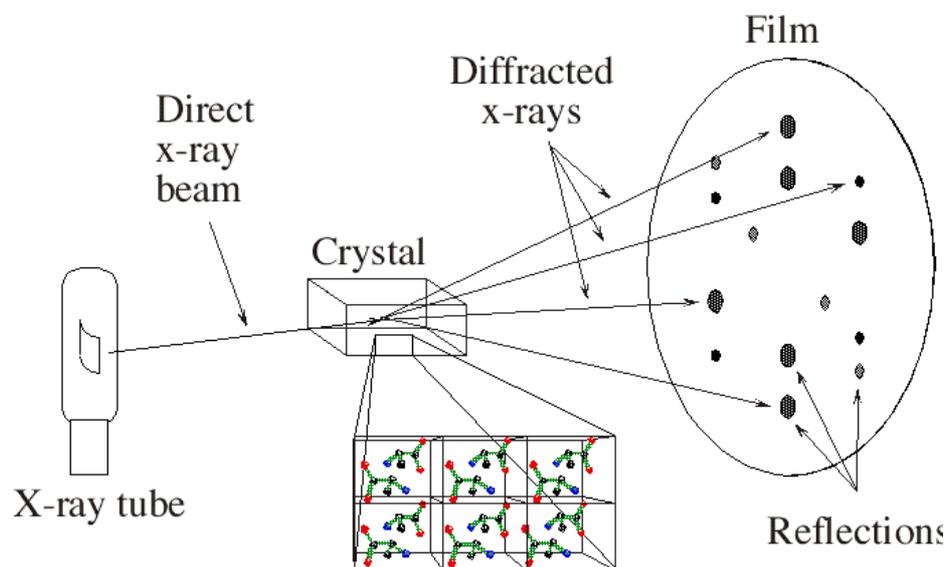


Figura 12. Dispositivo para difracção de raios X por um cristal

Para compreender como se origina a difracção de raios X por um cristal, consideremos a difracção por átomos em planos paralelos de uma rede cristalina (figura 13)

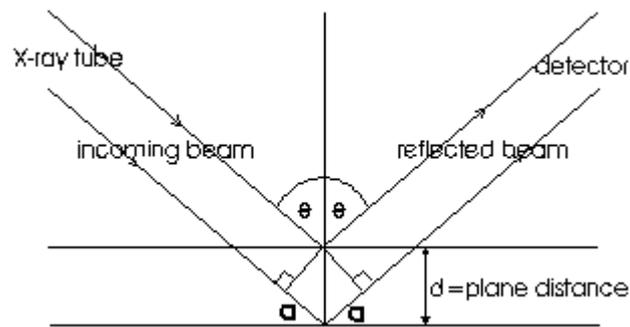


Figura 13. Difracção de raios X por duas camadas de átomos paralelas

Inicialmente os raios incidentes estão em fase. A onda acima é difractada por um átomo da primeira camada, enquanto a outra onda é difractada por um átomo da segunda camada. Os raios difractados que estão em fase são reforçados (interferência construtiva). Os raios difractados fora de fase dão origem a interferências destrutivas.

De modo a ficarem em fase, a distância extra que a segunda onda tem de percorrer deve ser um múltiplo inteiro do comprimento de onda da radiação,  $\lambda$  isto é:

$$BC + CD = 2 d \text{ sen } \theta = n\lambda$$

onde  $\theta$  é o ângulo entre a radiação X e o plano do cristal e  $d$  é a distância entre planos sucessivos. Esta é a equação fundamental da difracção de raios X, e é designada por equação de Bragg.

A difracção de raios X oferece a forma mais poderosa de determinar comprimentos de ligação e ângulos de ligação entre átomos, no estado sólido. Pode ser aplicada quer a materiais cristalinos, quer a materiais não cristalinos, isto é, a sólidos amorfos.

A aplicação da difracção de raios X na caracterização de materiais cristalinos é imediata: combinando a equação de Bragg e as equações para o espaçamento entre planos (hkl), podemos obter todos os ângulos  $\theta$  possíveis, para os quais ocorre difracção. Para um sistema cúbico temos:

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{e} \quad \frac{1}{d^2} = \frac{1}{a^2} \times (h^2 + k^2 + l^2)$$

Combinando as duas expressões, obtém-se:

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} \times (h^2 + k^2 + l^2)$$

Por exemplo, para o plano (110), temos:

$$\sin^2 \theta_{110} = \frac{\lambda^2}{2a^2}$$

Equações similares podem ser obtidas para os outros sistemas cristalinos, embora sejam mais complicadas.

É importante frisar que as direcções de difracção dependem apenas do tamanho (parâmetro a) e do tipo de célula unitária.

### 3.3.3. Estruturas compactas

Vamos agora referir mais em pormenor as estruturas compactas de materiais sólidos. O grau de compacticidade encontra-se associado à fracção de espaço ocupado pela matéria.

Existem dois tipos de estrutura compacta: a estrutura de empacotamento hexagonal denso (HCP de 'hexagonal close packed'), e a estrutura de

empacotamento cúbico denso ou cúbica de faces centradas (FCC de 'face centered cubic').

Estas estruturas surgem nos sólidos correspondentes ao gases inertes e nos materiais metálicos. A disposição de uma camada de átomos no plano horizontal mostra a posição dos vários átomos. Cada átomo está em contacto com seis outros átomos vizinhos:

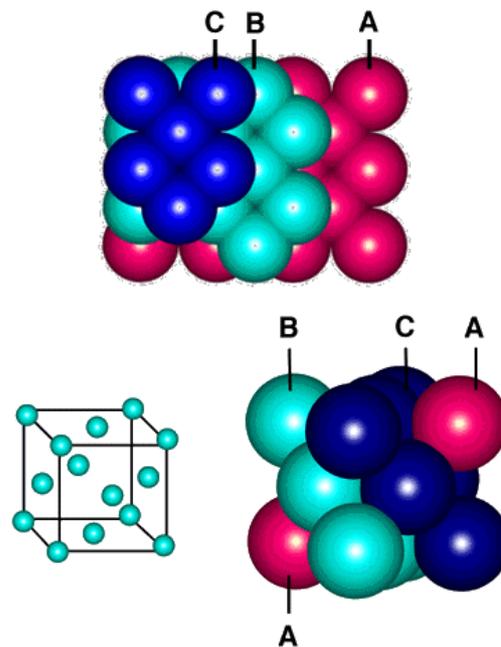


Figura 14. Esferas com arranjo de empacotamento denso mostrando uma camada A, B e C vista de cima, e lateralmente

Para ser estável, a posição dos átomos na segunda camada deve corresponder a uma posição intersticial. O ordenamento da terceira camada pode ser realizado de duas formas possíveis. Os átomos podem preencher as posições intersticiais da segunda camada, ficando assim directamente sobre as posições da 1ª camada, dando origem à estrutura hexagonal densa (HCP). Em alternativa, podem preencher as posições intersticiais de modo a ficarem sobre as posições intersticiais da 1ª camada, dando origem à estrutura cúbica densa, ou de faces centradas (FCC).

Chamando A, B e C às três camadas, a estrutura HCP tem a sequência de camadas A,B,A,B,A,...e a FCC tem a sequência A,B,C,A,B,C,A.Em qualquer destas estruturas densas, a coordenação é 12, isto é, cada átomo no interior do cristal está rodeado por 12 outros átomos.

Na figura seguinte mostra-se a relação entre os raios atômicos,  $r$ , e o parâmetro de célula unitária,  $a$ , para as estruturas cúbica simples, cúbica de corpo centrado e cúbica de faces centradas:

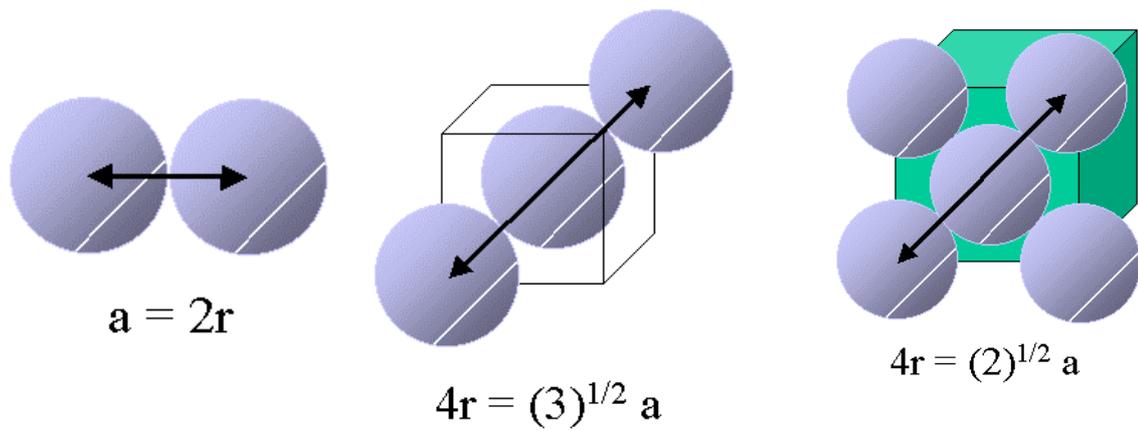


Figura 15. Relação entre o parâmetro  $a$  da célula unitária e o raio atômico,  $r$ , para as estruturas cúbica simples (sc), cúbica de corpo centrado (bcc) e cúbica de faces centradas (fcc)

A eficiência de empilhamento é a percentagem de célula unitária ocupada pelos átomos, e é uma grandeza importante, pois permite calcular a densidade dos materiais.

A eficiência de empilhamento nas três estruturas da figura acima é respectivamente, 52%, 68% e 74%. Vejamos como podemos calcular estes valores. Para o caso da estrutura cúbica simples, temos apenas um átomo por célula unitária. O volume ocupado por esse átomo é dado por:

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{4}{3} \pi \left( \frac{a}{2} \right)^3$$

O volume da célula unitária é evidentemente  $a^3$ . A eficiência de empilhamento é então dada por:

$$\begin{aligned} \% &= \frac{\text{volume das esferas na célula}}{\text{volume da célula}} \times 100 \\ &= \frac{4\pi(a/2)^3}{3a^3} \times 100 \\ &= \frac{4\pi a^3}{24a^3} \times 100 = \frac{\pi}{6} \times 100 = 52\% \end{aligned}$$

Para a estrutura cúbica de corpo centrado temos dois átomos por célula unitária, logo a eficiência de empilhamento é dada por:

$$\% = \frac{2 \times \frac{4}{3} \pi \left( \frac{a\sqrt{3}}{4} \right)^3}{a^3} \times 100 = \frac{8\pi a^3 \sqrt{3}^3}{192 a^3} \times 100 = \frac{8\pi a^3 \sqrt{3}^3}{192 a^3} \times 100 = 68\%$$

Deixa-se ao aluno o cálculo para a estrutura FCC.

Alguns metais apresentam estruturas cúbicas de corpo centrado, como o Cr, Mo, ou V e de face centrada, como o Cu, Pb e Ni.

### 3.3.4. Tipos de cristais

A estrutura e propriedades dos cristais são determinadas pelo tipo de forças que mantêm as partículas ligadas, ou seja pelo tipo de ligações químicas e físicas envolvidas. Podemos classificar os cristais em quatro categorias fundamentais: iónicos, covalentes, moleculares e metálicos.

Na tabela seguinte comparam-se as propriedades gerais destes diferentes tipos de materiais.

Tipo de Cristal	Partículas nos pontos de rede	Ligações	Propriedades gerais	Exemplos
iónicos	catiões e aniões	iónica	duro e quebradiço ponto de fusão elevado mau condutor de calor e electricidade	NaCl LiF MgO etc.
covalentes	átomos	covalente	duro ponto de fusão elevado mau condutor de calor e electricidade	C diamante SiO <sub>2</sub> quartzo etc.
moleculares	átomos ou moléculas	ou forças de van der Waals e ligações de hidrogénio	mole, ponto de fusão baixo mau condutor de calor e electricidade	CO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O SnBr <sub>4</sub> açúcar etc.
metálicos	átomos	metálica	moles e duros pontos de fusão baixos ou elevados bons condutores de calor e electricidade	Todos os metais Na Hg Fe Cu etc.

Na figura seguinte encontra-se a estrutura do diamante, um sólido covalente, bem como da grafite, a outra forma alotrópica do carbono.

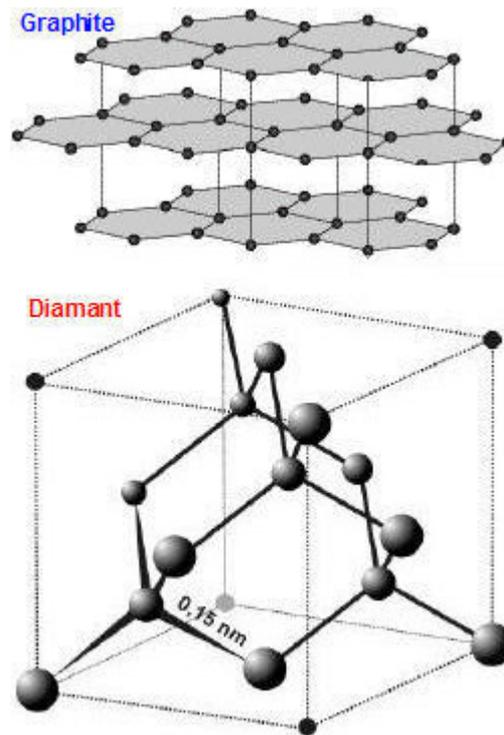


Figura. 16. (a) Estrutura do diamante, (b) estrutura da grafite

No diamante existem apenas ligações covalentes simples entre os átomos de carbono, enquanto na grafite existe uma orbital molecular deslocalizada, semelhante ao benzeno, e por isso a grafite é um bom condutor de electricidade em direcções ao longo dos planos dos átomos de carbono.

### 3.3.6. Imperfeições em cristais

Num cristal perfeito, a rede cristalina coincide com uma das 14 redes de Bravais. Este cristal pode ser obtido à temperatura do zero absoluto. A qualquer outra temperatura os cristais são imperfeitos, ou seja têm defeitos cristalinos.

À medida que a temperatura aumenta, aumenta também a probabilidade de existirem posições de rede não ocupadas.

### 3.3.6.1. Defeito de Schottky

Este tipo de defeito ocorre em cristais iônicos, quando surgem locais não ocupados, ou lacunas. As lacunas aniônicas e catiónicas surgem sempre associadas, de modo a manter a electroneutralidade do cristal.

Este tipo de defeito tem tendência a surgir em compostos altamente iônicos, nos quais o ião positivo e negativo tenham tamanhos semelhantes, como por exemplo no NaCl, CsCl, KCl e KBr. Na figura seguinte mostra-se esquematicamente um defeito de Schottky para o NaCl.

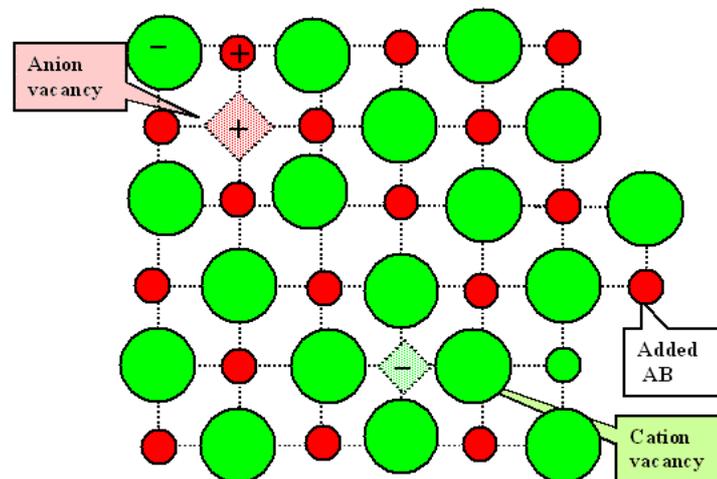


Figura 17. Defeito de Schottky no NaCl

### 3.3.6.2. Defeito de Frenkel

Este tipo de defeito ocorre quando um ião 'migra' para uma posição intersticial, deixando o seu local 'correcto' na rede vazio. Surge em compostos em que o tamanho dos íons positivos e negativos é muito diferente.

Este defeito é predominante no cloreto e brometo de prata (catião intersticial) e nos fluoretos de metais alcalino-terrosos (anião intersticial). Na figura seguinte encontra-se esquematizado um destes defeitos:

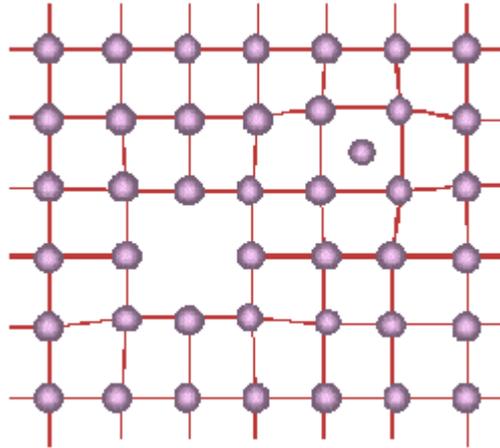


Figura 18. Defeito de Frenkel

### 3.3.6.3. Outros tipos de defeitos

Os defeitos referidos atrás são intrínsecos à própria substância, e dependem de factores como a velocidade de cristalização, temperatura, etc. Existem ainda defeitos extrínsecos, devidos a impurezas, que podem ocupar posições de rede ou posições intersticiais.

Macroscopicamente podemos ainda identificar outros tipos de defeitos nos cristais, como as deslocações e os defeitos extensos.

As deslocações são defeitos a uma dimensão, responsáveis pela não uniformidade de linhas de pontos estruturais. Existem dois tipos de deslocações, a deslocação em cunha e a deslocação em parafuso. Na figura seguinte mostra-se esquematicamente um destes defeitos.

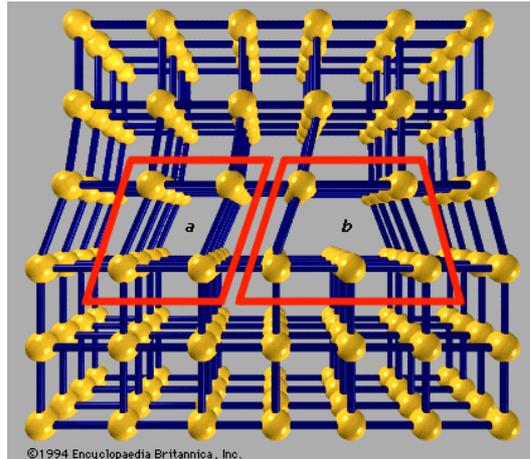


Figura 19. Deslocação num cristal

Os defeitos extensos podem ser falhas de empilhamento em que uma das camadas estruturais não está de acordo com a estrutura do cristal. Por exemplo no empacotamento hexagonal compacto este defeito pode ser ilustrado pela sequência de camadas ABABABCABAB...

Outro tipo de defeito extenso tem a ver com irregularidades que ocorrem na fronteira em que os microcristais se agregam. A três dimensões, isto dá origem a cavidades nos cristais.

### 3.3.7. Sólidos amorfos

Vimos na introdução sobre estrutura de sólidos, que estes podem ser divididos em cristalinos ou amorfos. Os sólidos amorfos não possuem um arranjo tridimensional regular, contrariamente aos cristais. Alguns exemplos deste tipo de sólidos são os vidros e os polímeros.

Enquanto nos cristais as propriedades físicas apresentam descontinuidades na temperatura de fusão, para os sólidos amorfos não existe uma temperatura de fusão, mas sim uma sucessão de estados de fluidez variável, e que depende da temperatura e da 'história térmica' da substância, isto é, da forma como os aquecimentos e arrefecimentos foram

feitos. A temperatura à qual o material se torna rígido designa-se por temperatura de transição vítrea,  $T_g$ .

### 3.3.7.1. Vidros

Os vidros são um dos materiais mais valiosos e versáteis para a nossa civilização. No entanto a sua utilização é muito antiga, remontando a ~1000 A.C.

O termo vidro é utilizado para descrever um material opticamente transparente e que é produto da fusão de materiais inorgânicos que arrefeceram até um estado rígido, sem cristalização. Em alguns aspectos os vidros comportam-se mais como líquidos do que como sólidos. Os espectros de raios X mostram claramente que os vidros não têm arranjo periódico no espaço. Existem mais de 800 tipos de vidros de utilização corrente. Na tabela seguinte encontram-se as características de alguns destes vidros.

Nome	Composição	Propriedades e utilização
Quartzo puro	100% $\text{SiO}_2$	Baixo coeficiente de expansão térmica Transparente a uma gama larga de comprimentos de onda Utilizado em pesquisa óptica
Vidro Pyrex	$\text{SiO}_2$ , 60-80% $\text{B}_2\text{O}_3$ , 10-25% $\text{Al}_2\text{O}_3$ , vestígios	Baixo coeficiente de expansão térmica Transparente à radiação no visível e IV mas não no ultravioleta. Utilizado como material de laboratório e de cozinha (forno)
Vidro normal	$\text{SiO}_2$ , 75% $\text{Na}_2\text{O}$ , 15% $\text{CaO}$ , 10%	Facilmente atacado por agentes químicos Sujeito a choques térmicos Transmite a luz visível mas absorve o ultravioleta Utilizações comuns em janelas, garrafas..

Na figura 20 encontra-se esquematizado o quartzo cristalino e um vidro de quartzo, mostrando a diferença na ordenação dos átomos.

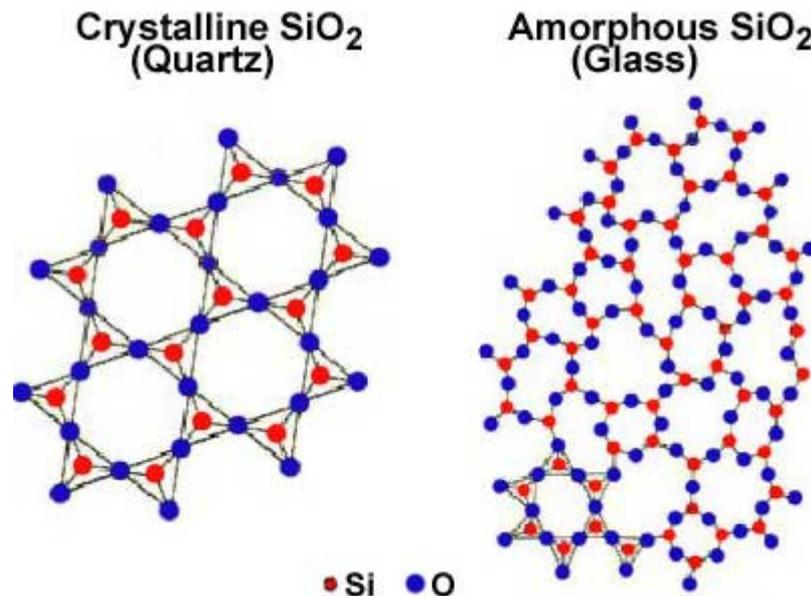


Figura 20. Representação a duas dimensões de (a) quartzo cristalino e (b) vidro de quartzo não cristalino. As esferas mais pequenas representam o silício.

As cores dos vidros são devidas à presença de óxidos metálicos. Por exemplo o vidro verde contém Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou CuO. O vidro amarelo contém óxido de urânio, UO<sub>2</sub>. O vidro azul contém óxidos de cobalto, CoO e de cobre CuO. O vidro vermelho contém pequenas partículas de ouro e cobre.

Embora o vidro de quartzo tenha propriedades muito convenientes, é muito dispendioso e difícil a sua produção, uma vez que são necessárias temperaturas da ordem dos 1700 °C. ( $T_g \sim 1200$  °C). Por isto, este vidro não é utilizado em garrafas, janelas etc. A adição de outros óxidos baixa sensivelmente a temperatura de transição vítrea, reduzindo os custos.

A velocidade de arrefecimento pode ser crítica para evitar tensões interiores no vidro. O enorme espelho utilizado no telescópio de Monte Palomar foi arrefecido de 500 a 300 °C em nove meses!

### 3.3.7.2. Polímeros

Dá-se o nome de polímeros a substâncias com cadeias moleculares extremamente longas. Estas podem ter até centenas de milhar de unidades de massa molecular, e são por isso designadas por macromoléculas.

Os polímeros podem ser divididos em duas classes: naturais ou sintéticos. Alguns exemplos de polímeros naturais são as proteínas, ácidos nucleicos, polisacarídeos, como a celulose, e borracha natural. Os polímeros sintéticos são também compostos orgânicos, dos quais alguns exemplos se encontram na tabela seguinte. Nestes polímeros, as cadeias macromoleculares resultam da repetição de um monómero, que é uma molécula mais pequena que dá origem ao polímero.

Monómero		Polímero	
fórmula	nome	nome e fórmula	usos
$H_2C=CH_2$	etileno	polietileno $--(CH_2-CH_2)--n$	Tubos de plástico Garrafas;isoladores eléctricos, brinquedos
$H_2C=C-CH_3$	propileno	polipropileno $--(CH_2-CH-)--n$	Embalagens Garrafas, etc.
$H_2C=C-Cl$	cloreto de vinilo	de cloreto de polivinilo (PVC) $--(CH_2-CH-)--n$	Tubos, materiais de construção,roupas, etc.
$F_2C=CF_2$	tetrafluoretileno	Teflon $--(CF_2-CF_2)--n$	Material de laboratório Utensílios de cozinha isoladores eléctricos
$H_2C=C-H$	estireno	poliestireno $--(CH_2-CH-)-n$	Contentores Isoladores térmicos Brinquedos, etc.
$H_2C=C-C=C$ + estireno	butadieno	borracha de butadieno-estireno	Borracha sintética

Um desenvolvimento importante na utilização dos polímeros é o controlo estereoquímico. O propileno, por exemplo, pode polimerizar em qualquer dos três arranjos seguintes: isotático, em que todos os grupos metilo,  $CH_3$ , apresentam a mesma orientação relativa; sindiotático em que os grupos metilo se orientam alternadamente para trás e para diante do perfil da cadeia, e atático, em que os grupos se distribuem ao acaso (figura 21)

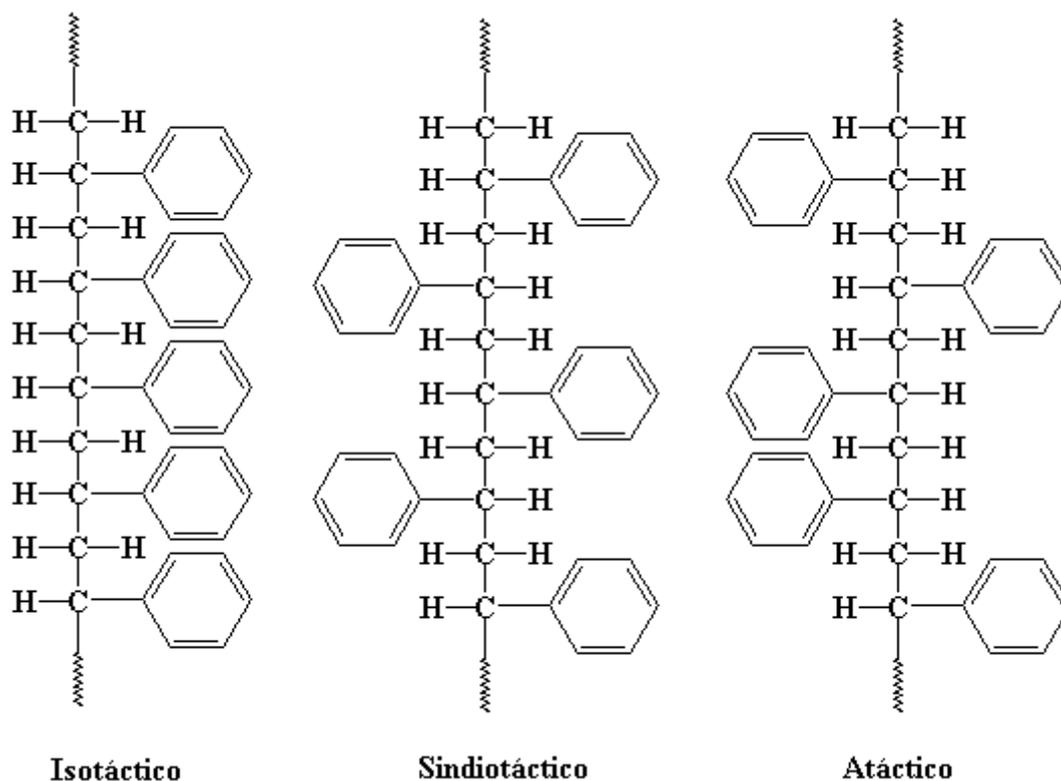


Figura 21. Polipropileno; (a) isotático, (b) sindiotático e c) atático

O polipropileno atático é um material mole e elástico, semelhante à borracha, enquanto os outros têm características cristalinas.

Alguns polímeros exibem elasticidade, ou seja, a capacidade de se alongarem sob acção de uma força, regressando à forma inicial quando cessa a acção dessa força. São designados por elastómeros. Um exemplo é a borracha vulcanizada.

O polímero de borracha natural não apresenta a propriedade da elasticidade, mas a adição de enxofre à borracha natural elimina duas ligações duplas em cadeias moleculares adjacentes, e cria ligações covalentes entre cadeias poliméricas. O resultado é a formação de ligações C-S, como mostra a figura seguinte:

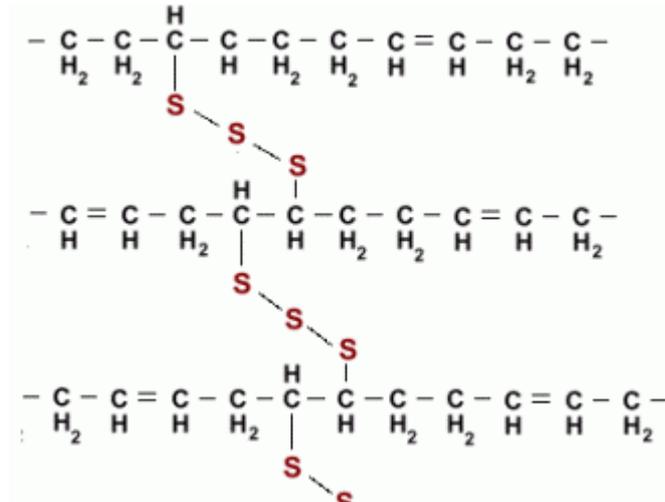


Figura 22. Polímero de borracha vulcanizada

Estas ligações estão intervaladas por centenas de átomos de carbono, de modo a gerar a elasticidade.

### 3.4. Diagramas de fases de substâncias puras

Neste capítulo fizemos referência à estrutura de diversos materiais. Ficou, parece-nos claro, evidente que a mesma substância pode existir nos diferentes estados de agregação, sólido, líquido ou gasoso, consoante as condições de pressão e temperatura. Cabe pois incluir neste capítulo alguma discussão sobre o equilíbrio entre as diferentes fases para uma mesma substância. A água, por exemplo, pode existir (ou coexistir) no estado sólido, líquido ou gasoso.

Se quisermos representar num único diagrama o conjunto de dados relativamente ao estado em que uma substância se pode encontrar, construímos diagramas de fases de pressão,  $p$ , em função da temperatura,  $T$ . Nestes diagramas estão representadas as condições de equilíbrio (coexistência) sólido/vapor, sólido/líquido e líquido/vapor, e as condições de  $p$  e  $T$  em que uma dada fase é mais estável.

### 3.4.1. Água

Na figura seguinte encontra-se o diagrama de fases para a água. Este diagrama, como foi referido, resume as condições para as quais a água pode existir no estado sólido, líquido ou gasoso. A linha que separa quaisquer duas regiões indica as condições em que as duas fases podem coexistir em equilíbrio.

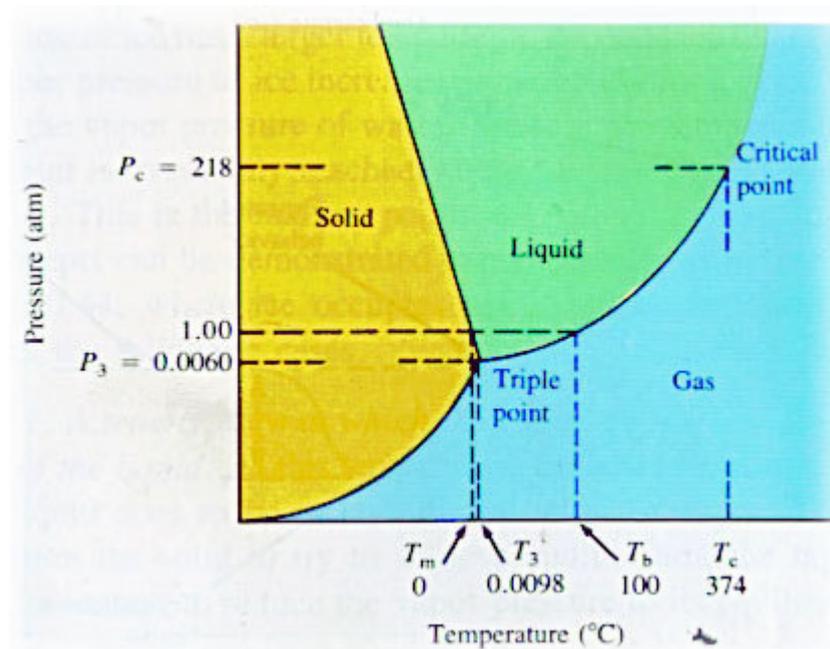


Figura 23. Diagrama de fases da água

O facto mais relevante é a inclinação negativa da curva de equilíbrio sólido/líquido, que se deve à variação negativa do volume, durante o processo de fusão. De facto, o volume molar da água líquida é inferior ao do gelo, o que faz da água uma substância com propriedades únicas. Isto deve-se à formação de ligações de hidrogénio entre as moléculas de água, como foi referido atrás. Parte dessas ligações são quebradas durante o processo de fusão, permitindo um melhor 'empacotamento' das moléculas, no estado líquido.

Analisando o diagrama de fases podemos constatar que a água sublima (passa directamente do estado sólido ao gasoso, sem passar pelo estado líquido) a pressões inferiores a 4.58 mm de Hg (0.006~atm). Isto é aproveitado para a liofilização de alimentos e medicamentos permitindo a sua conservação por longos períodos de tempo.

### 3.4.2. Dióxido de carbono

Na figura seguinte encontra-se o diagrama de fases do CO<sub>2</sub>:

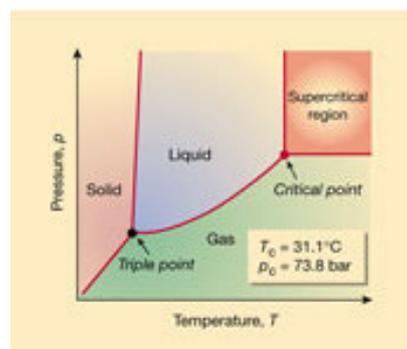


Figura 24. Diagrama de fases do dióxido de carbono

Neste caso  $\Delta V_{fusão} > 0$ , e a inclinação da curva de equilíbrio sólido/líquido é positiva. O CO<sub>2</sub> sólido sublima por aquecimento a pressões inferiores a 5.11 atm, por exemplo à pressão atmosférica. Isto é a base de funcionamento dos extintores de fogo de neve carbónica. Consideremos um cilindro onde se encontra CO<sub>2</sub> líquido, geralmente a pressões entre 8 e 20 atm. Ao abrir-mos a válvula, o líquido expande-se rapidamente sem absorver calor do exterior, pelo que solidifica. A temperatura da chama provoca então a sublimação, com libertação de CO<sub>2</sub> gasoso, o que impede a difusão de O<sub>2</sub>, apagando a chama.

### 3.4.3. Hélio

O diagrama de fases do hélio é bastante diferente dos anteriores, como podemos constatar na figura seguinte:

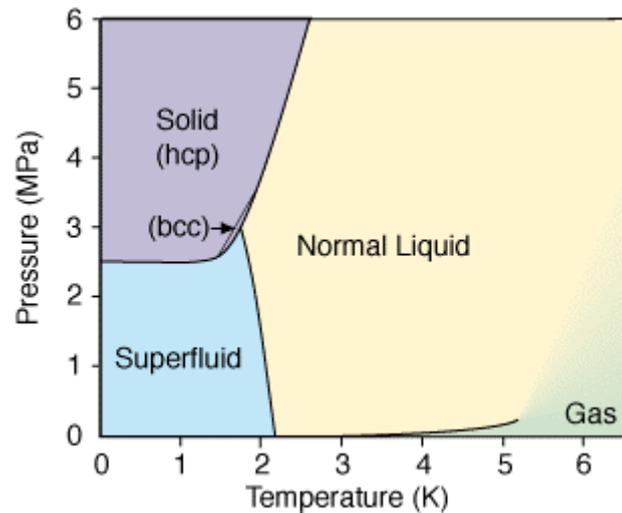


Figura 25. Diagrama de fases do He

É o único sistema em que podem coexistir duas fases líquidas em equilíbrio! Repare-se nas temperaturas extremamente baixas. A qualquer temperatura acima de 5 K o He é um gás.

### 3.4.4. Carbono

Outro diagrama de fases bastante interessante é o do Carbono. A fase mais estável à pressão e temperatura ambiente é a grafite. Na figura seguinte encontra-se o diagrama de fases do carbono:

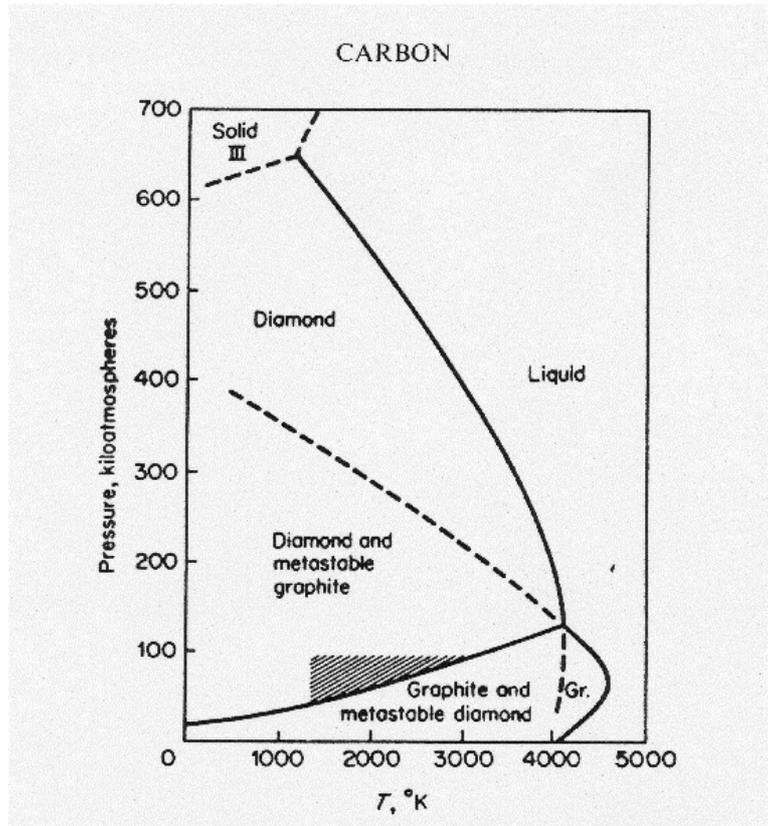


Figura 26. Diagrama de fases do carbono

Para produzir diamante é necessário, por exemplo, atingir a temperatura de 1500 K e  $\sim 10^4$  atm. Contudo estas transformações são catalisadas por metais, como o níquel fundido, que vão contaminar o diamante, permitindo distingui-los do diamante natural (que é muito valioso!).

### 3.5. Análise térmica

As temperaturas de fusão e ebulição de uma substância podem ser obtidas através de uma técnica designada por análise térmica.

Curvas de aquecimento, como a da figura 27 são bastante úteis para estudar transições de fase. Quando uma amostra sólida é aquecida a sua temperatura sobe gradualmente até atingir o ponto B. Neste ponto o sólido começa a fundir. Durante esse processo (B→C), o calor é absorvido, mas a

temperatura mantém-se constante. Uma vez no estado líquido, a temperatura volta a subir até ao ponto D, devido à agitação térmica das partículas. O processo de vaporização é similar, entre D e E. Quando todas as moléculas estão no estado gasoso, a temperatura volta a subir.

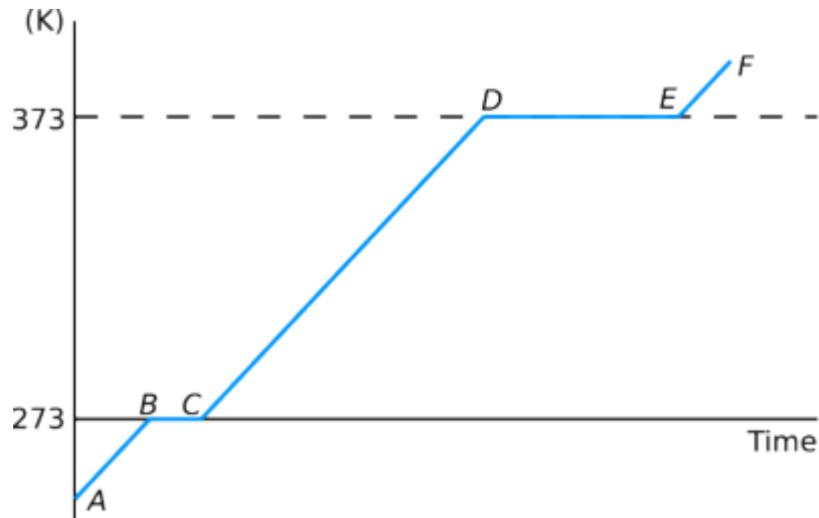


Figura 27. Curva típica de aquecimento

As curvas de arrefecimento são semelhantes, excepto para materiais amorfos.

No esquema seguinte mostram-se as várias transições de fase possíveis, que uma substância pode apresentar:

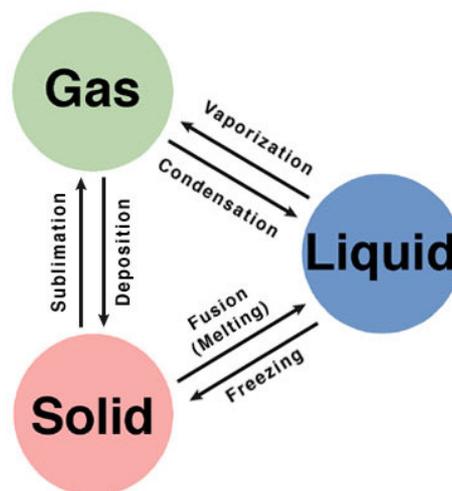


Figura 28. Transições de fase num material