

Materiais

Problemas

José Carlos Pereira

Carlos.pereira@ist.utl.pt

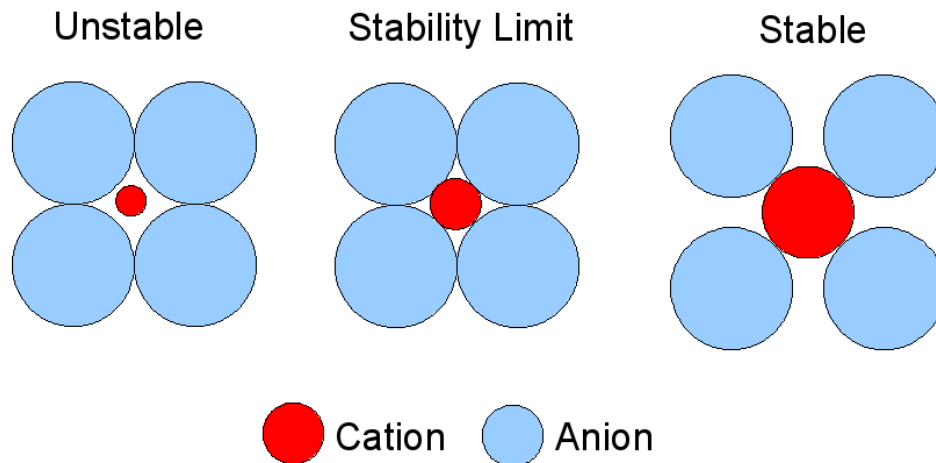
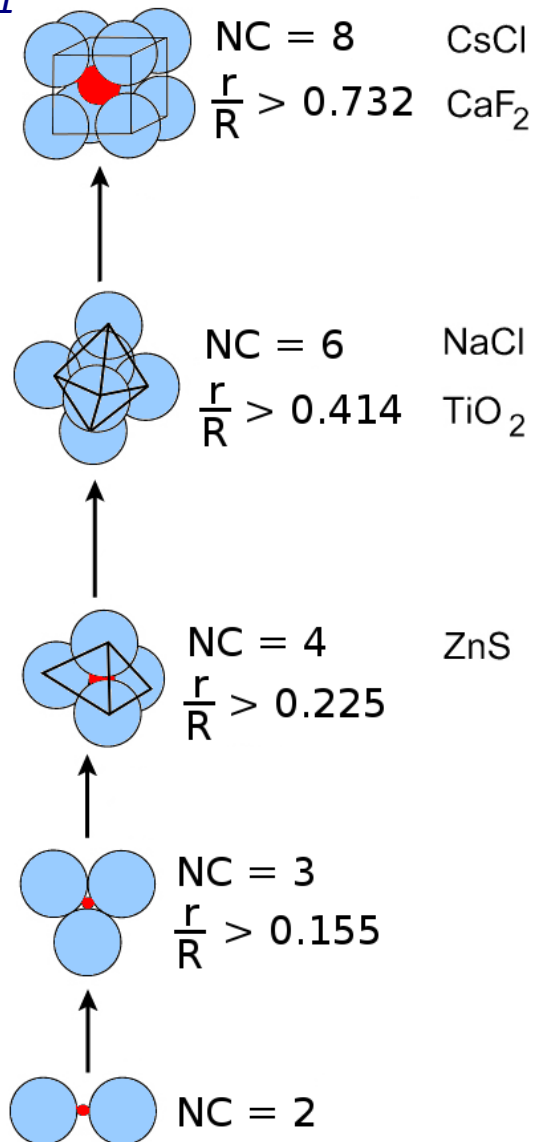
Tel. 3938

Sala 5-1.5A (5º Piso Torre Química)

Lisboa, 2019

Problema 1

Primeira regra de Pauling:

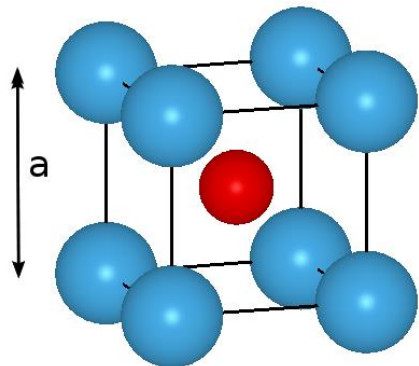


A razão raio do catião / raio do anião determina o número de coordenação em cristais iônicos e portanto a sua estrutura cristalina.

O raio r dos catiões é geralmente menor que o raio R dos aniões.

Problema 2

Determine a razão crítica r / R para uma coordenação cúbica, octaédrica, tetraédrica e triangular, em cristais iônicos.

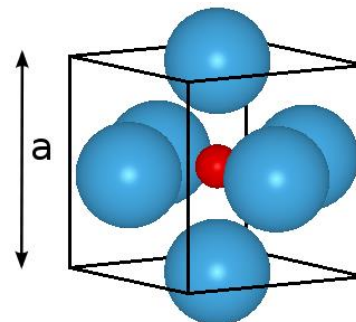


$$\begin{cases} a = 2R \\ \sqrt{3}a = 2r + 2R \end{cases}$$

$$\sqrt{3} \times 2R = 2r + 2R$$

$$(\sqrt{3} - 1)R = r$$

$$\frac{r}{R} = 0.732$$

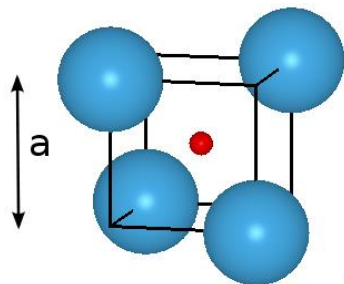


$$\begin{cases} \frac{a}{\sqrt{2}} = 2R \\ a = 2r + 2R \end{cases}$$

$$\sqrt{2} \times 2R = 2r + 2R$$

$$(\sqrt{2} - 1)R = r$$

$$\frac{r}{R} = 0.414$$

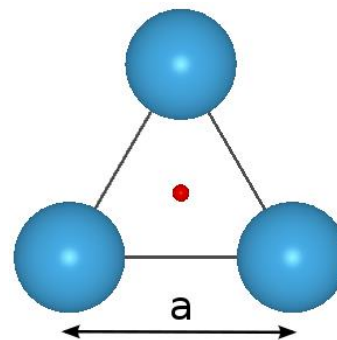


$$\begin{cases} \sqrt{2}a = 2R \\ \frac{\sqrt{3}a}{2} = r + R \end{cases}$$

$$\frac{\sqrt{3} \times \frac{2R}{\sqrt{2}}}{2} = r + R$$

$$\left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1\right)R = r$$

$$\frac{r}{R} = 0.225$$



$$\begin{cases} a = 2R \\ \frac{a}{\sqrt{3}} = r + R \end{cases}$$

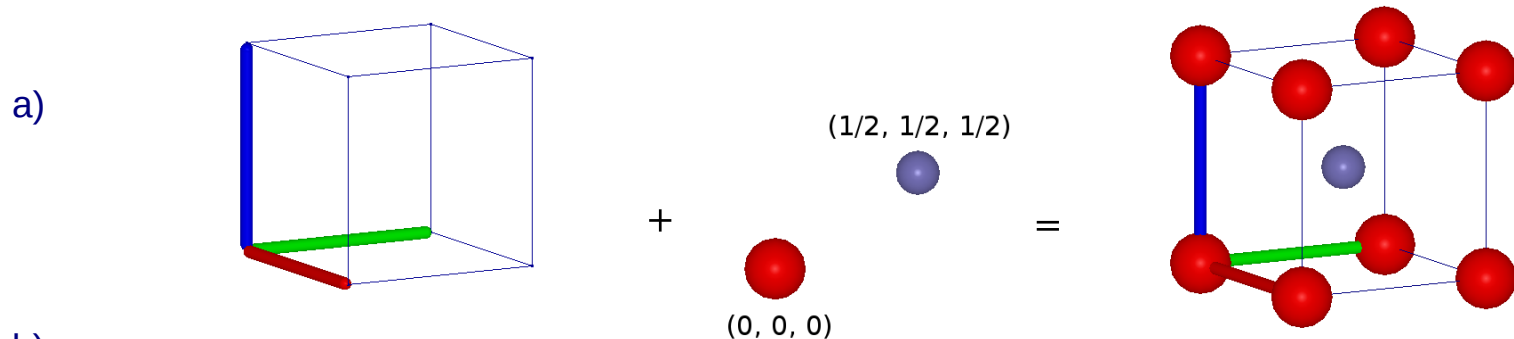
$$\frac{2R}{\sqrt{3}} = r + R$$

$$\left(\frac{2}{\sqrt{3}} - 1\right)R = r$$

$$\frac{r}{R} = 0.155$$

Problema 3

Para a estrutura do CsCl, determine: a) a **rede cristalina** e a **unidade estrutural**; b) os números de coordenação **NC**; c) a razão entre os raios do catião e do anião **r / R**; d) o parâmetro da rede **a**; e) o factor de compacidade **V_o/V_t**; f) a **folga** entre os aniões. Dados: $r_{Cs+} = 1.74 \text{ \AA}$, $r_{Cl-} = 1.81 \text{ \AA}$.



b)

$$NC_{Cs+} = 8 \quad NC_{Cl-} = 8$$

c)

$$\frac{r_{Cs+}}{r_{Cl-}} = \frac{1.74}{1.81} = 0.96 > 0.732 \Rightarrow NC = 8$$

d)

$$\sqrt{3}a = 2r_{Cs+} + 2r_{Cl-} \Rightarrow a = \frac{2 \times 1.74 + 2 \times 1.81}{\sqrt{3}} = 4.10 \text{ \AA}$$

e)

$$\frac{V_o}{V_t} = \frac{(8 \times \frac{1}{8}) \frac{4\pi}{3} r_{Cl-}^3 + \frac{4\pi}{3} r_{Cs+}^3}{a^3} = \frac{\frac{4}{3}\pi(1.81^3 + 1.74^3)}{4.10^3} = 0.681$$

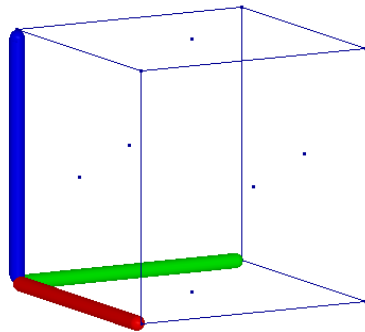
f)

$$d = a - 2r_{Cl-} = 4.10 - 2 \times 1.81 = 0.48 \text{ \AA}$$

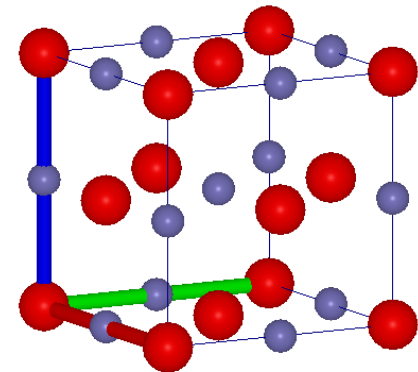
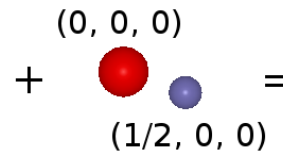
Problema 4

Para a estrutura do NaCl, determine: a) a **rede cristalina** e a **unidade estrutural**; b) os números de coordenação **NC**; c) a razão entre os raios do catião e do anião **r / R**; d) o parâmetro da rede **a**; e) o factor de compacidade **V_o/V_t** ; f) a **folga** entre os aniões. Dados: $r_{Na^+} = 0.95 \text{ \AA}$, $r_{Cl^-} = 1.81 \text{ \AA}$.

a)



b)



$$NC_{Na^+} = 6 \quad NC_{Cl^-} = 6$$

c)

$$\frac{r_{Na^+}}{r_{Cl^-}} = \frac{0.95}{1.81} = 0.52 > 0.414 \Rightarrow NC = 6$$

d)

$$a = 2r_{Na^+} + 2r_{Cl^-} = 2 \times 0.95 + 2 \times 1.81 = 5.52 \text{ \AA}$$

e)

$$\frac{V_o}{V_t} = \frac{(8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2}) \frac{4\pi}{3} r_{Cl^-}^3 + (12 \times \frac{1}{4} + 1) \frac{4\pi}{3} r_{Na^+}^3}{a^3} = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi (1.81^3 + 0.95^3)}{5.52^3} = 0.676$$

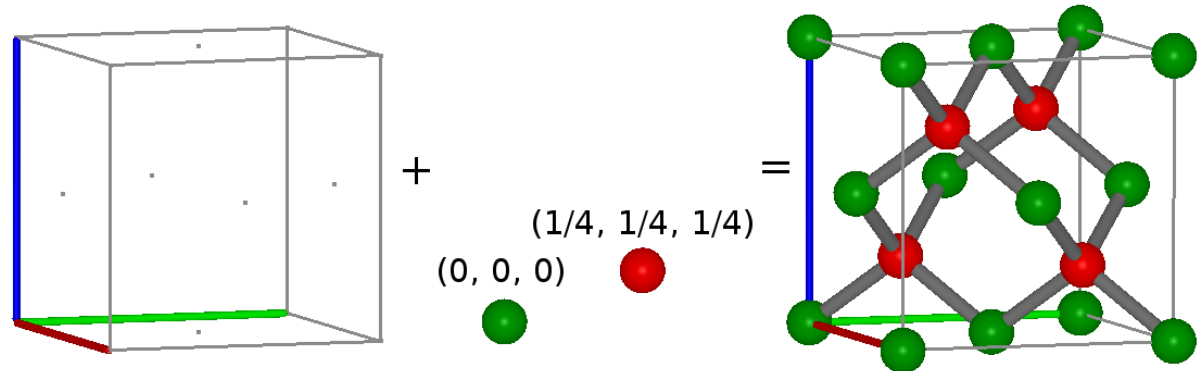
f)

$$d = \frac{\sqrt{2}a - 4r_{Cl^-}}{2} = \frac{\sqrt{2} \times 5.52 - 4 \times 1.81}{2} = 0.28 \text{ \AA}$$

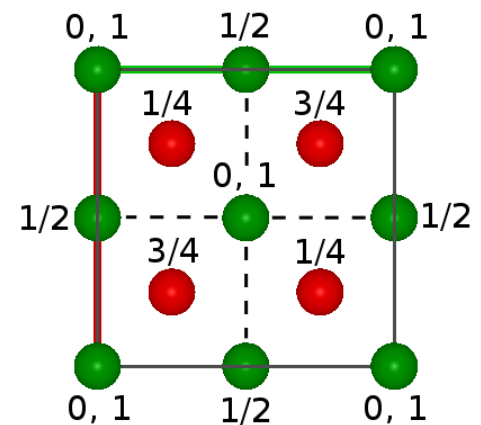
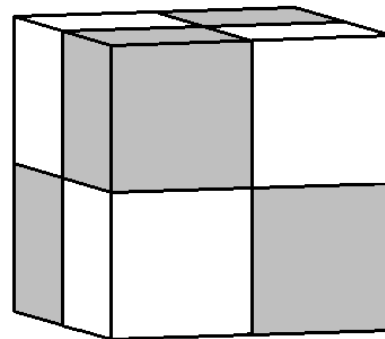
Problema 5

Para a estrutura do diamante: a) indique a **rede cristalina** e a **unidade estrutural**; b) mostre como os 4 átomos no centro dos cubos octantes resultam da aplicação das coordenadas $(1/4, 1/4, 1/4)$; c) determine o **ângulo** que os átomos de carbono adjacentes fazem entre si; b) determine o **factor de compacidade** V_o/V_t .

a)

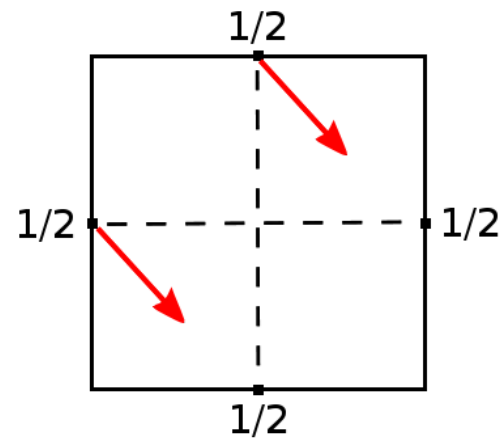
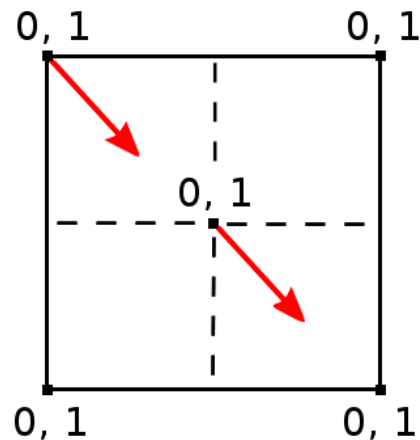


Os 4 átomos a mais do que a estrutura cfc, estão no centro de 4 cubos octantes alternados.



Problema 5 (cont.)

- b) Aplicando o vector $(1/4, 1/4, 1/4)$ a todos os nós da célula, apenas 4 dos átomos gerados ficam dentro da célula, em diagonais cruzadas.



Os átomos tocam-se segundo a diagonal principal do cubo:

c)

$$\frac{V_o}{V_t} = \frac{(8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 4) \frac{4}{3}\pi r^3}{a^3} = \frac{8 \times \frac{4}{3}\pi r^3}{a^3} = \frac{8 \times \frac{4}{3}\pi (\frac{\sqrt{3}a}{8})^3}{a^3} = \frac{\pi \sqrt{3}}{16} = 0.340$$

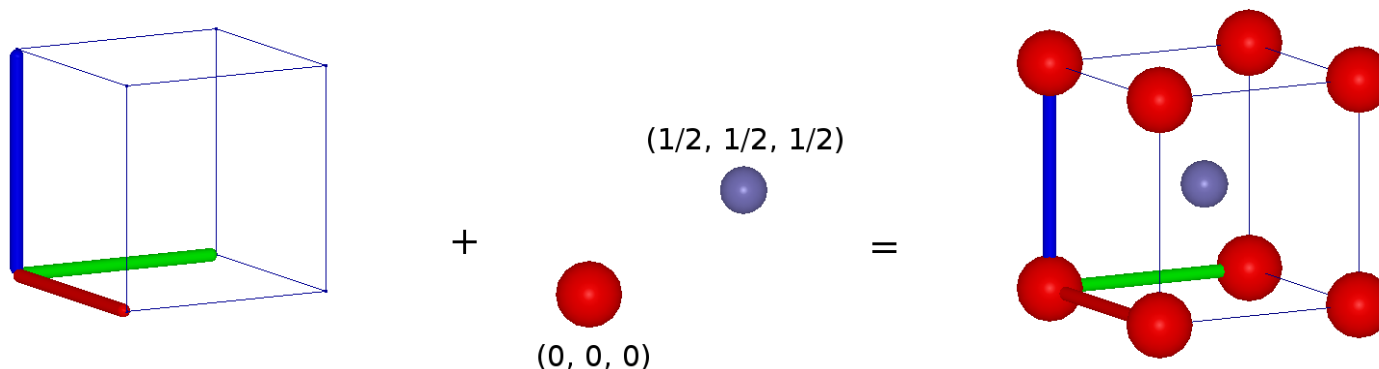
Problema 6

O brometo de tálio (TlBr) apresenta estrutura cristalina de cloreto de cério (CsCl). Os pesos atômicos e os raios iônicos do Tl^+ e do Br^- são, respectivamente, 204.37 g/mol e 79.91 g/mol, e 0.140 nm e 0.195 nm. Número de Avogadro: $N_A = 6,023 \times 10^{23}/\text{mol}$.

(a) Qual a rede cristalina do TlBr? **cúbica simples**

Estrutura TlBr = Estrutura CsCl = rede cúbica simples + unidade estrutural com dois íons por nó, com coordenadas (0, 0, 0) e (1/2, 1/2, 1/2)

(b) Faça um esboço da célula unitária/estrutural do TlBr;



(c) Calcule o parâmetro de rede a do TlBr; **0.3868 nm**

$$\sqrt{3}a = 2r_{\text{Tl}^+} + 2r_{\text{Br}^-} \Rightarrow a = \frac{2}{\sqrt{3}}(r_{\text{Tl}^+} + r_{\text{Br}^-}) = \frac{2}{\sqrt{3}}(0.140 + 0.195) = 0.3868 \text{ nm}$$

Problema 6

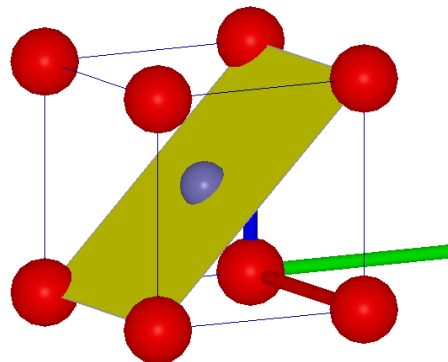
(cont.) (d) Calcule o factor de compacidade iónica do TlBr; **0.7352**

$$F_c = \frac{(8 \times \frac{1}{8}) \frac{4}{3} \pi r_{Br^-}^3 + 1 \times \frac{4}{3} \pi r_{Tl^+}^3}{a^3} = \frac{\frac{4}{3} \pi (0.140^3 + 0.195^3)}{0.3868^3} = 0.7353$$

(e) Calcule a densidade teórica do TlBr, em kg/m³; **8154 Kg/m³**

$$\rho = \frac{(8 \times \frac{1}{8}) \frac{PA_{Br}}{N_A} + 1 \times \frac{PA_{Tl}}{N_A}}{a^3} = \frac{204.37 + 79.91}{6.023 \times 10^{23} \times 0.3868^3} = 815.6 \times 10^{-23} \text{ g/nm}^3 = 8156 \text{ Kg/m}^3$$

(f) Calcule o número de iões/mm² nos planos {011}, distinguindo entre iões Tl⁺ e Br⁻; **4.726 × 10¹² iões/mm²**



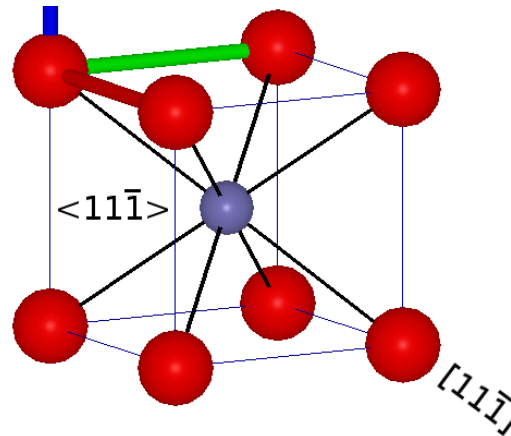
$$\frac{N}{A} = \frac{4 \times \frac{1}{4} + 1}{\sqrt{2}a \times a} = \frac{\sqrt{2}}{a^2} = \frac{\sqrt{2}}{(0.3868 \times 10^{-6})^2} = \frac{\sqrt{2}}{0.3868^2} \times 10^{12} = 9.452 \times 10^{12} \text{ iões/mm}^2$$

$$\Rightarrow \text{hões de Tl}^+ = \text{hões de Br}^- = \frac{9.452 \times 10^{12}}{2} = 4.726 \times 10^{12} \text{ iões/mm}^2$$

Problema 6

(cont.)

(g) Faça um esquema onde mostre a disposição dos íons nas direcções $\langle 11\bar{1} \rangle$ do TlBr;



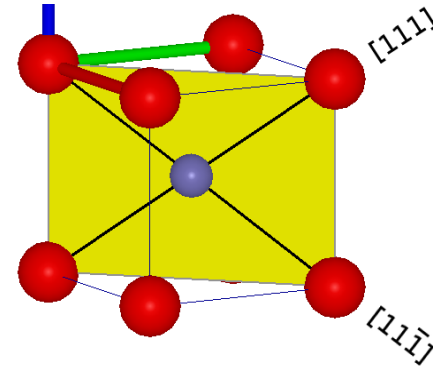
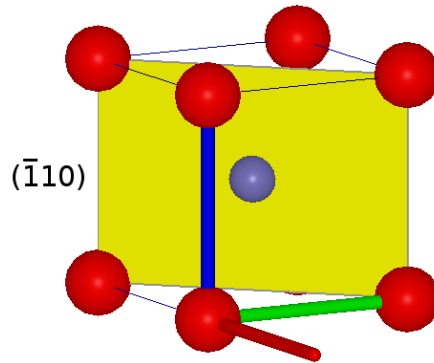
(h) Calcule a densidade linear nas direcções referidas na alínea (g) distinguindo entre íons Tl^+ e Br^- ; **1.4925 íões/nm**

$$\frac{N}{L} = \frac{2 \times \frac{1}{2} + 1}{\sqrt{3}a} = \frac{2}{\sqrt{3}a} = \frac{2}{\sqrt{3} \times 0.3868} = 2.9853 \text{ íões/nm}$$

$$\Rightarrow \text{íões de } Tl^+ = \text{íões de } Br^- = \frac{2.9853}{2} = 1.4927 \text{ íões/nm}$$

(i) Quais os índices das direcções da família $\langle 11\bar{1} \rangle$ que estão contidas no plano $(\bar{1}10)$ do TlBr?
 $[111]$ e $[11\bar{1}]$

Problema 6 (cont.)



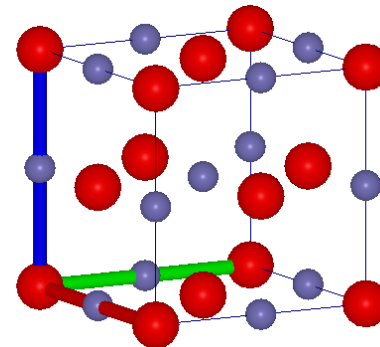
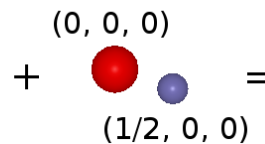
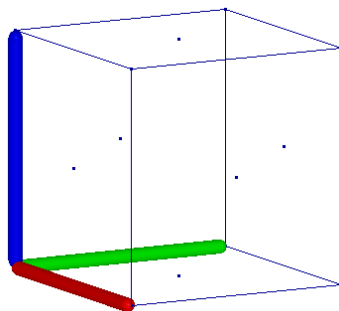
Problema 7

Considere o óxido de ferro (FeO) que apresenta a estrutura do NaCl . Os raios iônicos do Fe^{2+} e do O^{2-} são, respectivamente, 0,087 nm e 0,132 nm. Os pesos atômicos do Fe e do O são, respectivamente, 55,847 g/mol e 16,000 g/mol.

(a) A rede cristalina do FeO é:

- | | |
|---|---------------------------|
| 1 | cúbica de faces centradas |
| 2 | cúbica de corpo centrado |
| 3 | cúbica simples |

estrutura FeO = estrutura NaCl = rede cúbica de faces centradas + unidade estrutural com dois íons por nó, com coordenadas $(0, 0, 0)$ e $(1/2, 0, 0)$



(b) O número de coordenação do FeO é:

- | | |
|---|---|
| 1 | 4 |
| 2 | 6 |
| 3 | 8 |

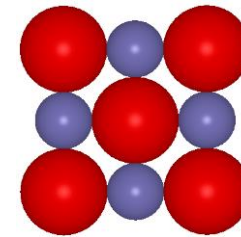
Problema 7

(cont.)

$$NC_{O^{2-}} = 6 \quad NC_{Fe^{2+}} = 6$$

(c) O parâmetro de rede (a) da célula estrutural do FeO é:

1	0.566 nm
2	0.253 nm
3	0.438 nm



$$a = 2r_{Fe^{2+}} + 2r_{O^{2-}} = 2 \times 0.087 + 2 \times 0.132 = 0.4380 \text{ nm}$$

(d) A densidade do FeO, em g/cm³, é:

1	5.678
2	4.259
3	2.839

$$\rho = \frac{(8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2}) \frac{PA_O}{N_A} + (1 + 12 \times \frac{1}{4}) \times \frac{PA_{Fe}}{N_A}}{a^3} = \frac{4 \times (55.847 + 16.00)}{6.023 \times 10^{23} \times 0.4380^3}$$

$$= 567.8 \times 10^{-23} \text{ g/nm}^3 = 5.678 \text{ g/cm}^3$$

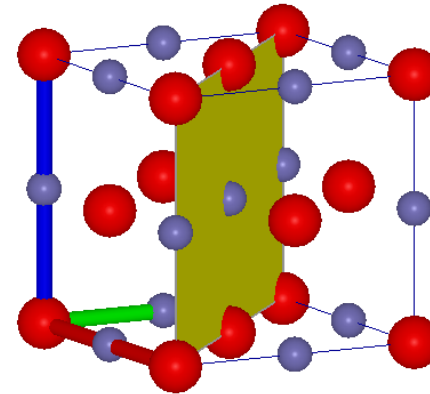
(e) A densidade planar, em íons por nanómetro quadrado, nos planos (110) do FeO é:

1	7.3715
2	14.743
3	5.5286

Problema 7 (cont.)

$$\frac{N}{A} = \frac{4 \times \frac{1}{4} + 4 \times \frac{1}{2} + 1}{\sqrt{2}a \times a} = \frac{4}{\sqrt{2}a^2}$$

$$= \frac{4}{\sqrt{2} \times 0.438^2} = 14.743 \text{ átomos/nm}^2$$



(f) A densidade linear, em iões por nanómetro, na direcção $[110]$ do FeO é:

1	6.4576
2	3.2288
3	4.8432

$$\frac{N}{L} = \frac{2 \times \frac{1}{2} + 1}{\sqrt{2}a} = \frac{\sqrt{2}}{a}$$

$$= \frac{\sqrt{2}}{0.438} = 3.2288 \text{ átomos/nm}$$

