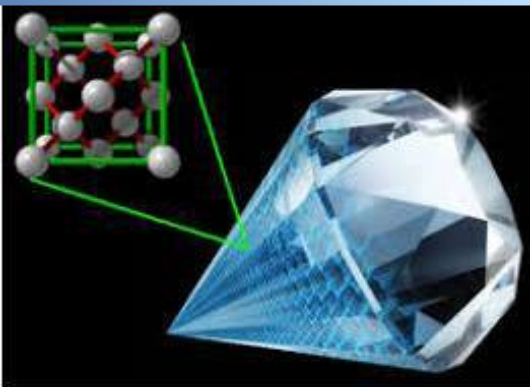


LOM3013

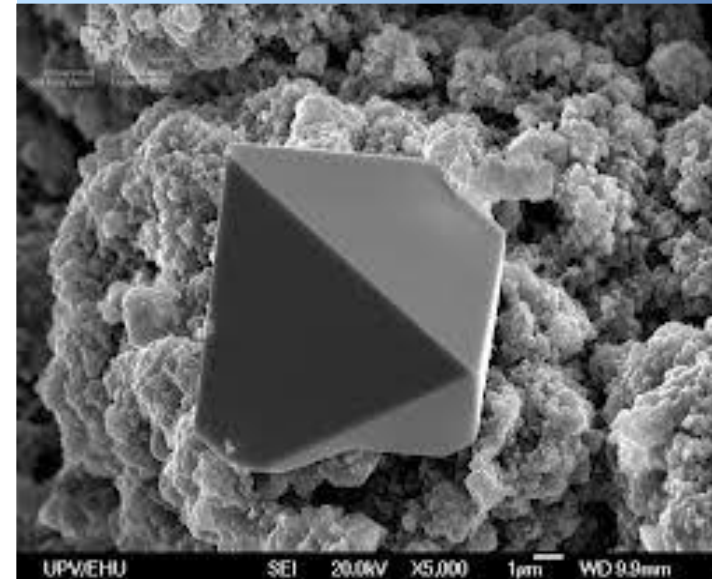
Ciência dos Materiais

ESTRUTURAS CRISTALINAS

Materiais Iônicos



<https://alunosonline.uol.com.br/quimica/por-que-existem-diamantes-cores-diferentes.html>

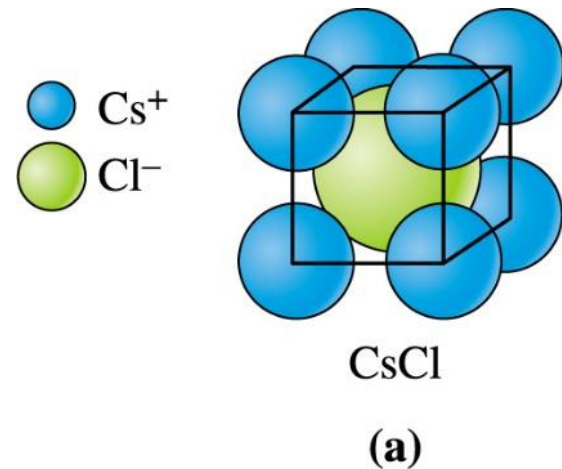


Monocrystal de Platina

Estrutura Cristalina de Materiais Iônicos

- Vários materiais cerâmicos contêm uma fração considerável de ligações iônicas entre ânions e cátions. Esses materiais precisam ter estruturas cristalinas que assegurem neutralidade elétrica, mas permitam um empacotamento eficiente de íons de diferentes tamanhos.
- As estruturas cristalinas iônicas podem ser consideradas estruturas compactas de ânions, que formam tetraedros ou octaedros, permitindo que os cátions se encaixem em seus interstícios.
- Balanço de cargas;

Possui uma estrutura cubica simples, na qual o interstício cúbico é ocupado pelo Anión Cl^-

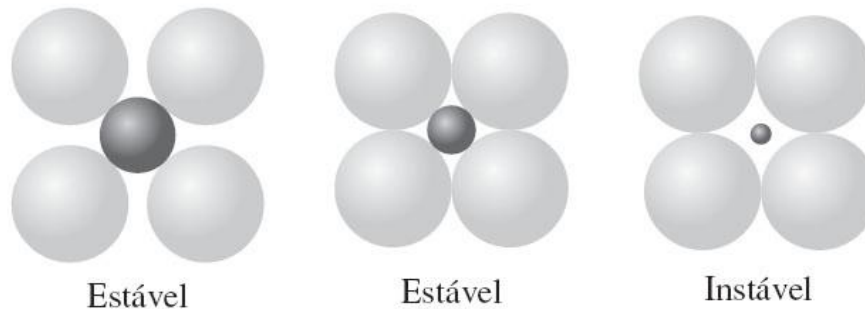


Estrutura do Cloreto de Césio

Características dos íons

Duas características dos íons influenciam na estrutura:

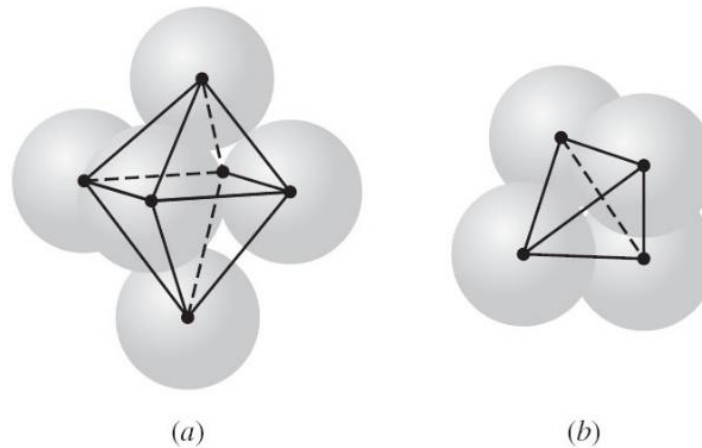
- Magnitude da carga elétrica dos íons:
 - O cristal deve ser eletricamente neutro;
 - A formula química define a quantidade de cátions e ânions.
- Tamanho relativo dos cátions e ânions:
 - Cada cátion prefere ter tantos ânions como vizinhos mais próximos quanto possível e vice-versa;
 - **Numero de coordenação**: número de ânions vizinhos mais próximos para um cátion, está relacionado com a razão entre os raios do cátion e do ânion.



Interstícios

No interstício **octaédrico**, há seis átomos ou íons equidistantes do centro do espaço vazio. Recebe este nome porque os átomos ou íons no entorno do centro do espaço vazio formam um octaedro (oito lados);

No espaço **tetraédrico**, há quatro átomos ou íons equidistantes do centro do espaço vazio,



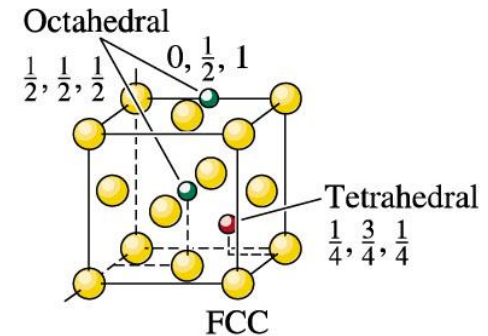
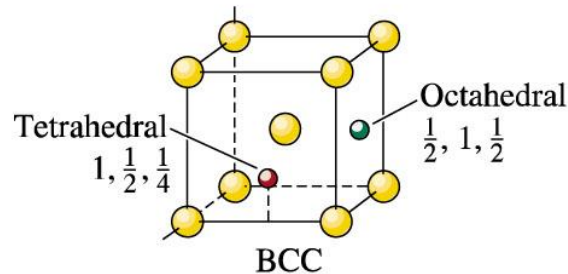
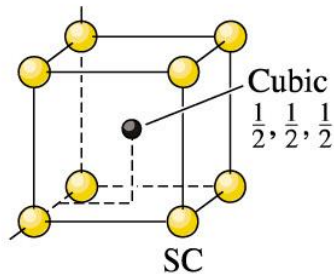
Espaços intersticiais em retículos estruturais cristalinos de CFC e HC.

(a) Espaço intersticial octaédrico formado ao centro, onde seis átomos se tangenciam.

(b) Espaço intersticial tetraédrico formado ao centro, onde quatro átomos se tangenciam.

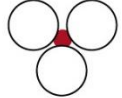
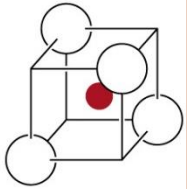
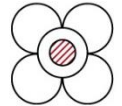
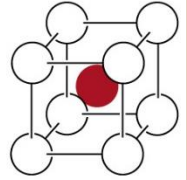
Localização dos interstícios

- Os interstícios **octaédricos** em células unitárias CCC estão localizados nas faces do cubo;
- Os interstícios **octaédricos** em células unitárias CFC estão localizados dentro de cada aresta do cubo, assim como no centro da própria célula unitária;



Número de coordenação e razão entre raios

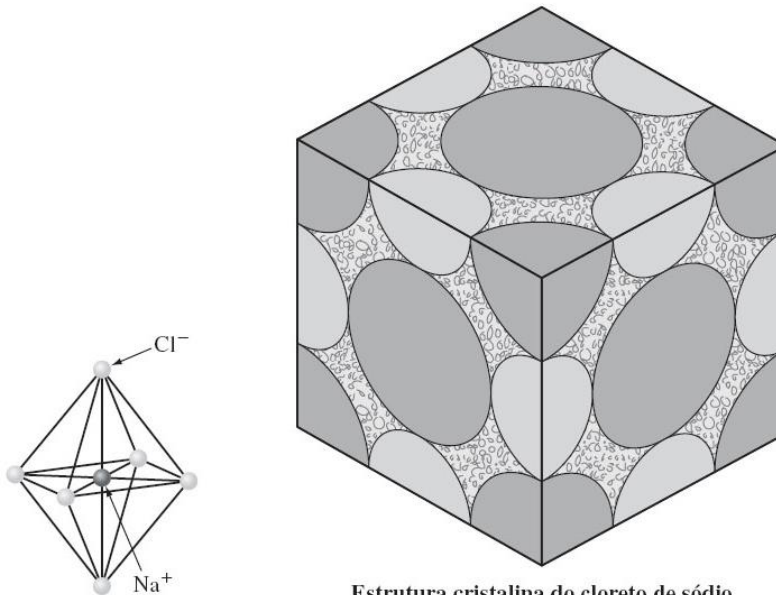
Os átomos ou íons intersticiais cujos raios são ligeiramente maiores que o interstício podem entrar nesse local, forçando ligeiramente os átomos circundantes para os lados. Átomos cujos raio são menores do que o raio da cavidade, não se alojam no interstício, porque o íon iria “agitar-se” dentro deste espaço. Se o átomo for muito grande, vai preferir um interstício com numero de coordenação maior

Coordination Number	Location of Interstitial	Radius Ratio	Representation
2	Linear	0–0.155	
3	Center of triangle	0.155–0.225	
4	Center of tetrahedron	0.225–0.414	
6	Center of octahedron	0.414–0.732	
8	Center of cube	0.732–1.000	

Estruturas Tipo AX

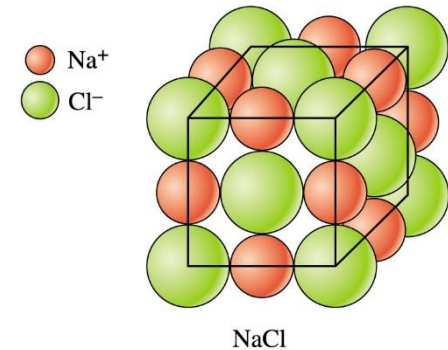
Estrutura do Cloreto de Sódio

- Números iguais de cátions e de ânions;
- Cada cátion central está circundado por 6 ânions Cl^- ($\text{NC}=6$) – coordenação octaédrica.
- Outros exemplos: MgO , CaO , NiO e FeO .



Estrutura cristalina do cloreto de sódio
 NaCl

(Cor clara) íons de sódio — (raio 0,102 nm) $\frac{r_{\text{Na}^+}}{R_{\text{Cl}^-}} = 0,56$
(Cor escura) íons de cloreto — (raio 0,181 nm)

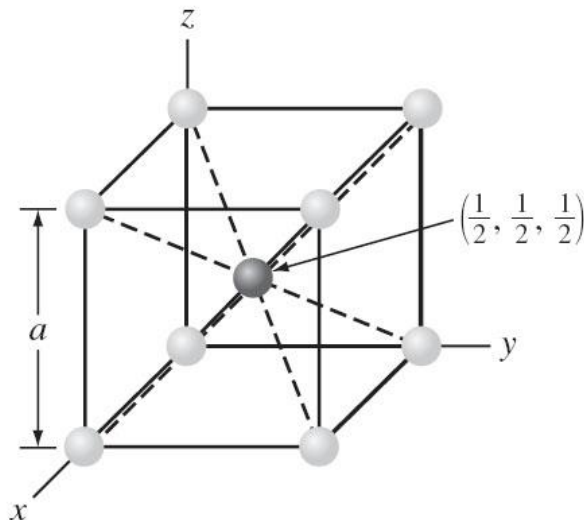


(Octaedro ilustrando a coordenação octaédrica de seis ânions Cl^- em torno de um cátion Na^+ .
Célula unitária de NaCl truncada.

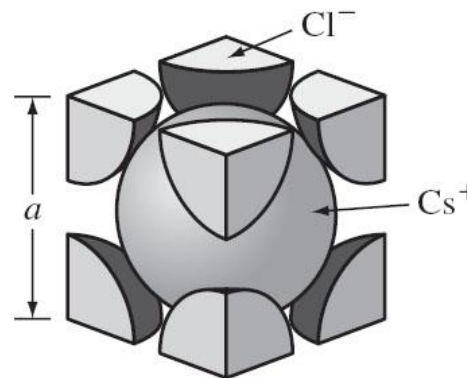
Estruturas Tipo AX

Estrutura do Cloreto de Césio

- Números iguais de cátions e de ânions;
- Cada cátion (Cs) central está circundado por 8 ânions Cl^- ($\text{NC}=8$) – coordenação cúbica.
- Não é uma estrutura cristalina CCC, pois estão envolvidos íons de dois tipos diferentes.
- Outros exemplos: CsBr , AgMg .



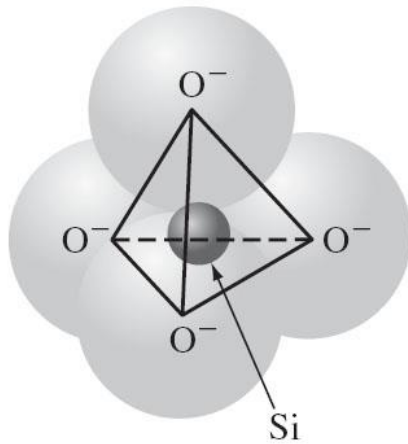
(a)



(b)

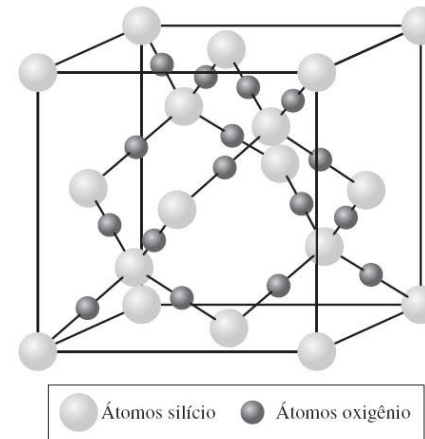
A célula unitária estrutural cristalina do cloreto de césio (CsCl). (a) Célula unitária de posição iônica. (b) Célula unitária de esfera rígida. Nesta estrutura cristalina, oito íons de cloreto circundam um cátion em posição central com coordenação cúbica ($\text{NC} = 8$). Nesta célula unitária, há um íon Cs^+ e um íon Cl^- .

Cerâmicas a base de silicatos



O arranjo de ligação atômica (iônica) do tetraedro do SiO_4^{4-} .

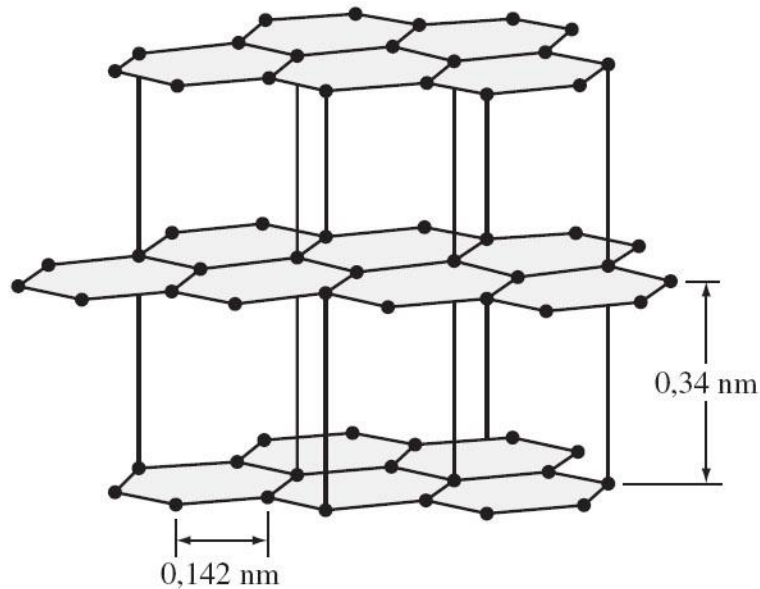
Nesta estrutura, quatro átomos de oxigênio circundam um átomo central de silício. Cada átomo de oxigênio possui um elétron extra, e então uma carga negativa para ligar a outro átomo.



Estrutura da alta **cristobalita**, que é uma forma de sílica (SiO_2). Note que cada átomo de silício é circundado por quatro átomos de oxigênio e que cada átomo de oxigênio forma parte de dois tetraedros SiO_4 .

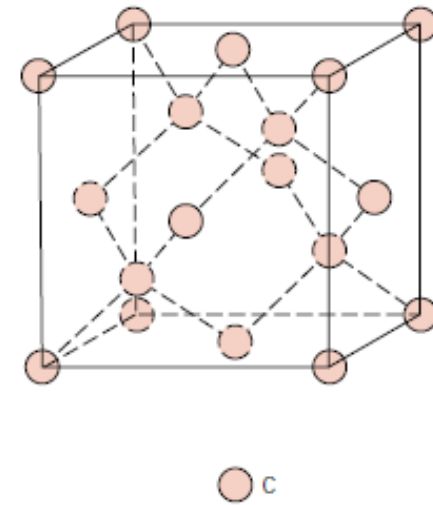
Carbono alótropos

Grafita x Diamante



- Anisotrópica = propriedades dependentes da direção;
- Baixa densidade;
- Bom condutor térmico, no plano da base;

A estrutura da grafita cristalina. Composta por átomos de carbono que seguem um arranjo hexagonal, dentro destas camadas, cada átomo de carbono está ligado através de fortes ligações covalentes a três átomos vizinhos coplanares. O quarto elétron de ligação tem uma ligação do tipo van der Waals, entre as camadas.

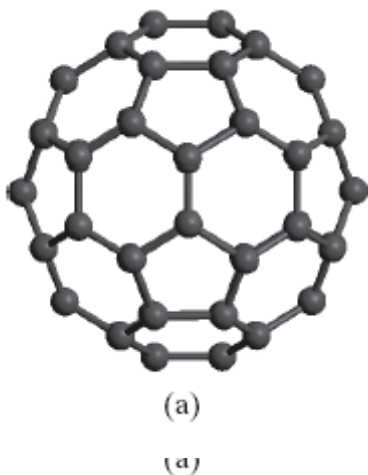


- O diamante é isotrópico, possui maior densidade ($3,51\text{g/cm}^3$).
- Material natural mais rígido, mais duro e de menor compressibilidade.
- Possui altíssima condutividade térmica, porém valores mínimos de condutividade elétrica;

Célula unitária para estrutura cristalina do diamante. Cada átomo de carbono se liga a quatro outros átomos de carbono e essas ligações são totalmente covalentes;

Carbono

Fullerenos/nanotubos

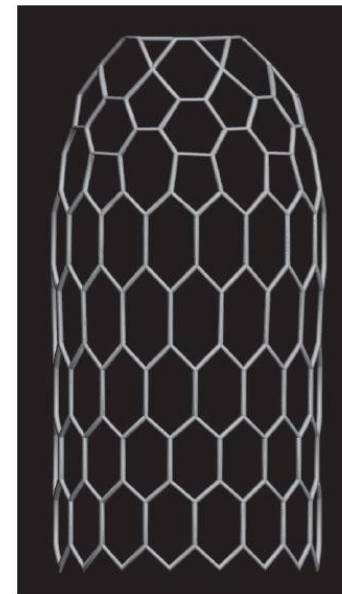


Muito semelhante a uma bola de futebol, que é feita de 12 pentágonos e 20 hexágonos;

Em cada ponto de junção, um átomo de carbono é ligado covalentemente a três outros átomos.

A estrutura consiste de 60 átomos de carbono

Resistência 20x maior do que os aços mais resistentes



Um esquema de um nanotubo, que consiste em uma única lâmina de grafite, enrolada na forma de um tubo, e com ambas as extremidades tapadas por hemisférios C_{60} de fullerenos

São extremamente resistentes e rígidos (módulo de elasticidade são da ordem de $1\text{TPa}=10^3\text{GPa}$, além de relativamente dúcteis;

Fibra de carbono = LRT= 7GPa

Nanotubos = LRT = 45GPa e E=ordem de Tera Pa (10^{12})

Diagrama de uma cadeia polimérica de PVC (polímero de cloreto de vinila) com unidades de etileno e unidades de cloreto de vinila.

A cadeia é representada por uma sequência de átomos de carbono (C) ligados por ligações simples. Cada átomo de carbono está ligado a dois átomos de hidrogênio (H) e a um átomo de cloro (Cl). As unidades de etileno são representadas por segmentos de dois átomos de carbono ligados por uma ligação dupla (C=C). As unidades de cloreto de vinila são representadas por segmentos de dois átomos de carbono ligados por uma ligação simples (C-C), com um átomo de cloro (Cl) ligado a cada carbono.

Diagrama simplificado da cadeia:

```

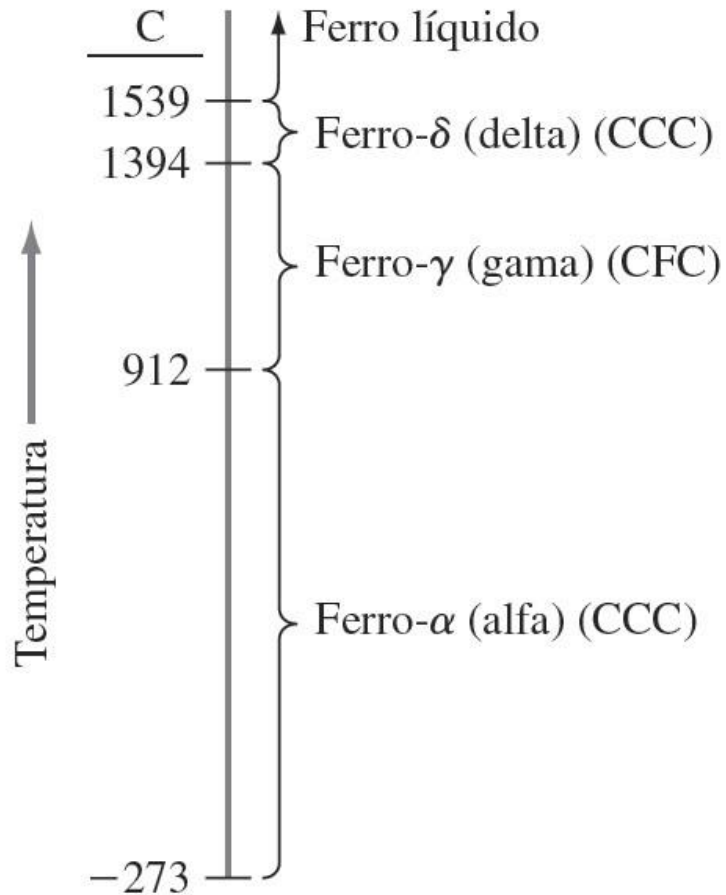
  ... — etileno — [ cloreto de vinila ] — etileno — [ cloreto de vinila ] — ...
  
```

Detalhamento das unidades:

- Unidade de etileno:** $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$
- Unidade de cloreto de vinila:** $\text{—CH}_2\text{—CHCl—}$

Ciência dos Materiais
James F. Shackelford

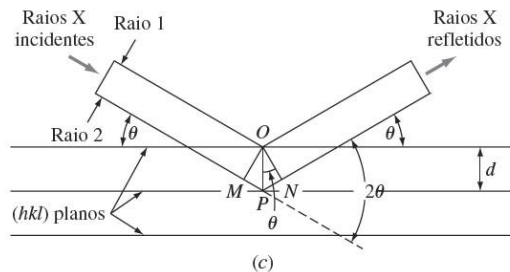
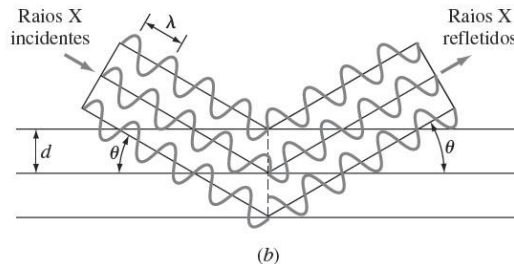
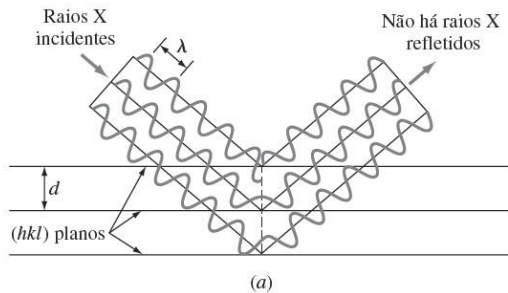
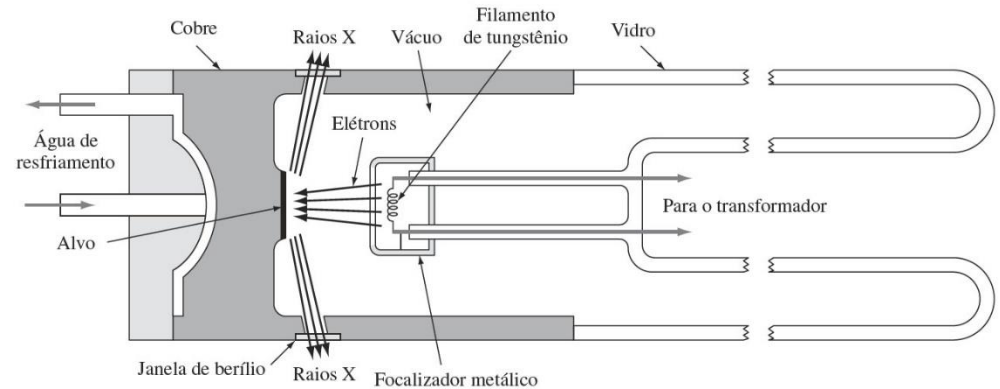
Alotropia



Metais	Estrutura cristalina em temperatura ambiente	Demais temperaturas
Ca	CFC	CCC (> 447 °C)
Co	HC	CFC (> 427 °C)
Hf	HC	CCC (> 1.742 °C)
Fe	CCC	CFC (912–1.394 °C) CCC (> 1.394 °C)
Li	CCC	HC (> -193 °C)
Na	CCC	HC (> -233 °C)
Tl	HC	CCC (> 234 °C)
Ti	HC	CCC (> 883 °C)
Y	HC	CCC (> 1.481 °C)
Zr	HC	CCC (> 872 °C)

Determinação de estruturas cristalinas

Esquema da seção longitudinal de uma ampola de raio X de filamento.

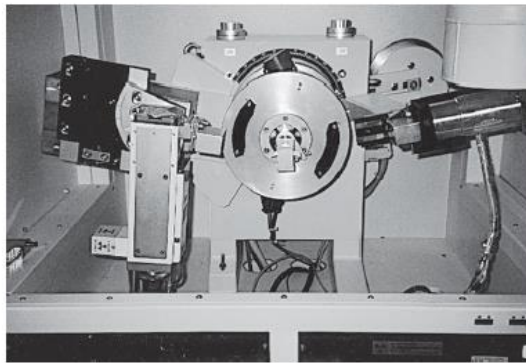


O FENÔMENO DA DIFRAÇÃO

Reflexão de um feixe de raios X pelos planos (hkl) de um cristal (a) Se o ângulo de incidência for arbitrário, não se produz feixe refletido; (b) Para o ângulo de Bragg θ , os raios refletidos estão em fase e se reforçam uns aos outros; (c) O mesmo que (b), exceto que se omitiu a representação das ondas.

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

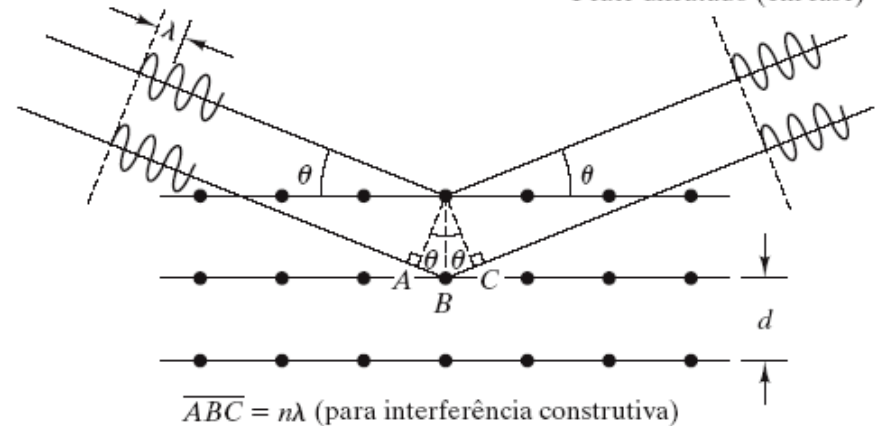
Análise de estruturas por difração de raios X



(a)

Feixe de raios X incidente (em fase)

Feixe difratado (em fase)

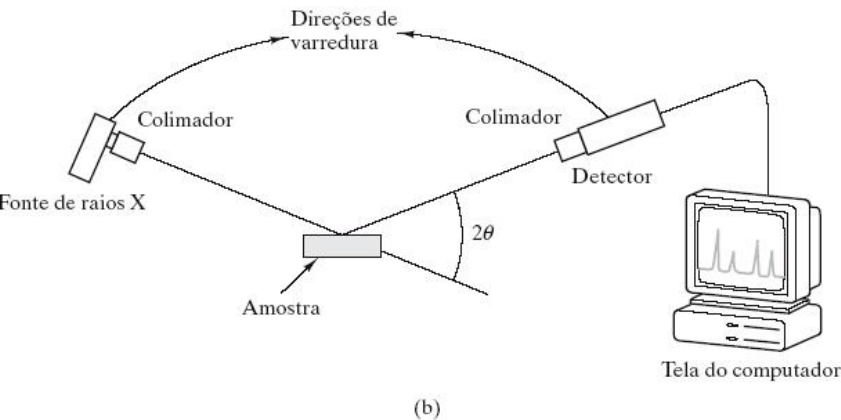


LEI DE BRAGG

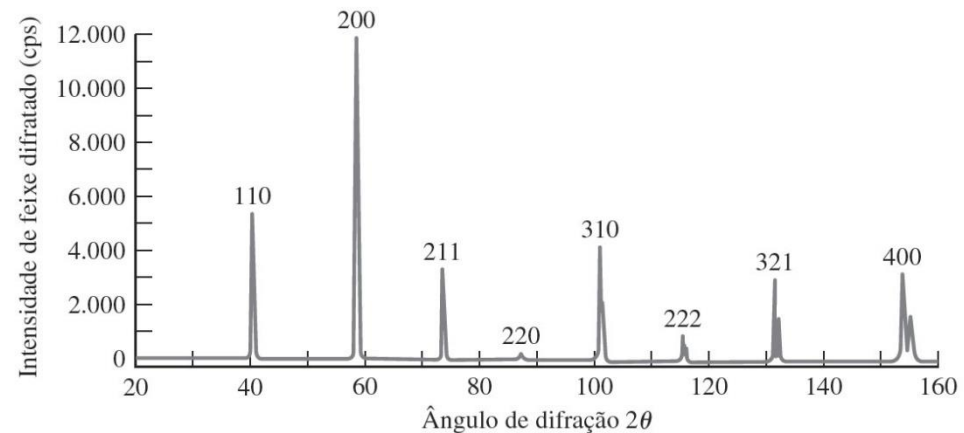
$$\overline{AB} = \overline{BC} = d \sin \theta$$

Portanto

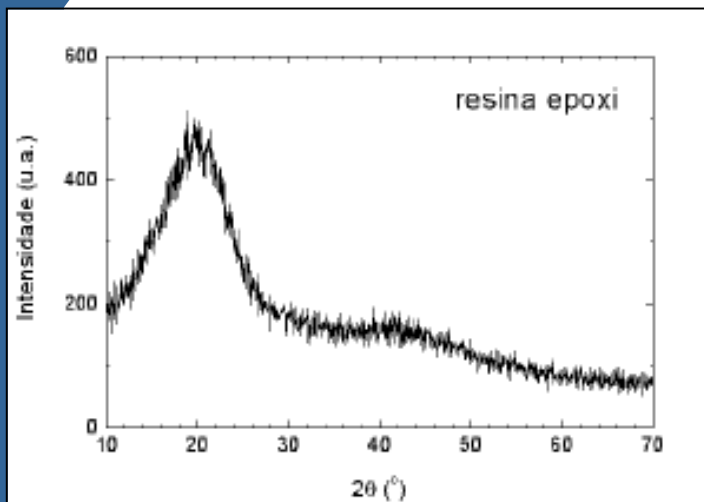
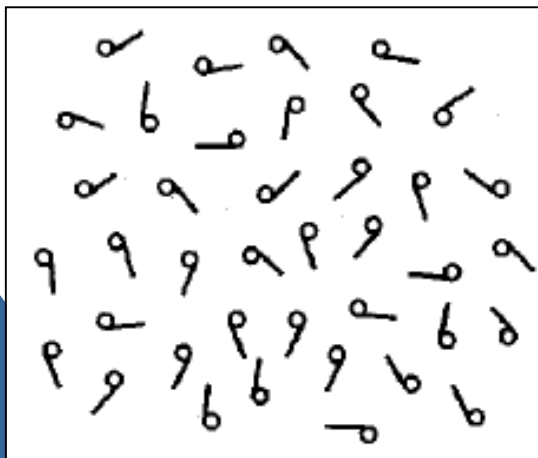
$$n\lambda = 2d \sin \theta$$



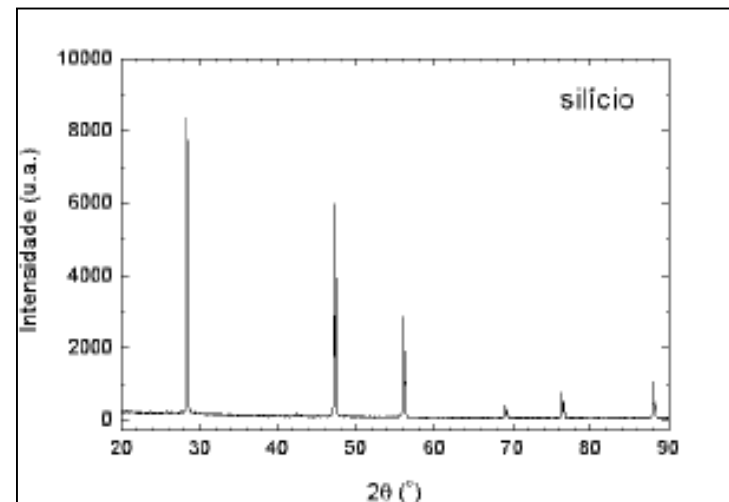
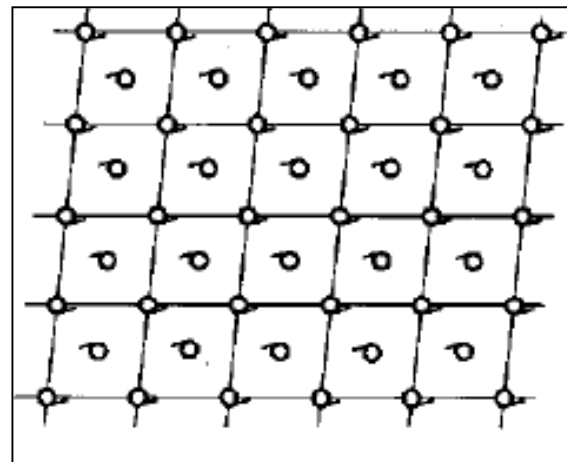
(b)



Amorfo

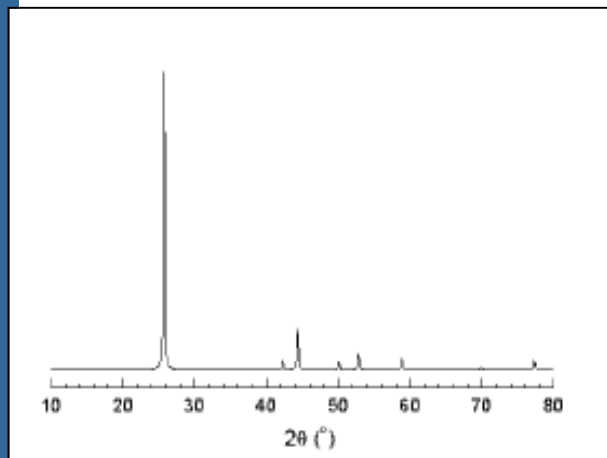
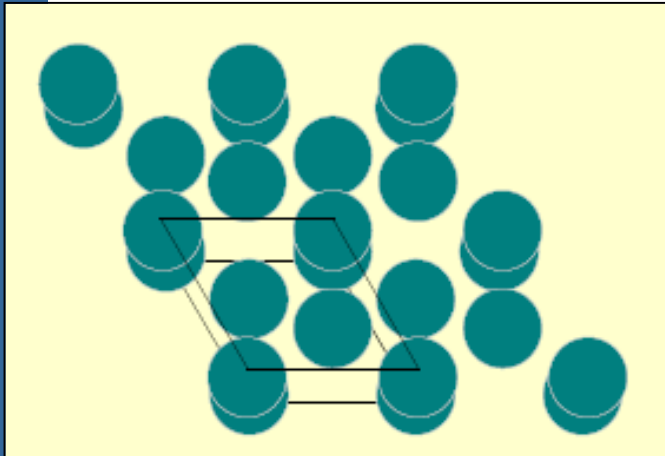


Cristalino



Carbono

grafite



diamante

