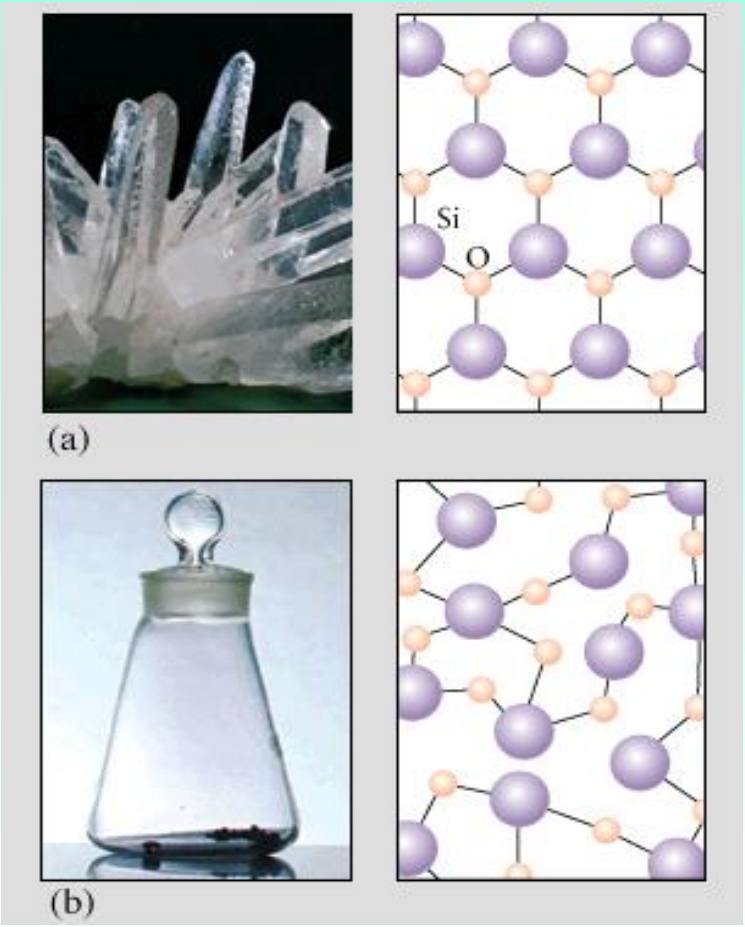
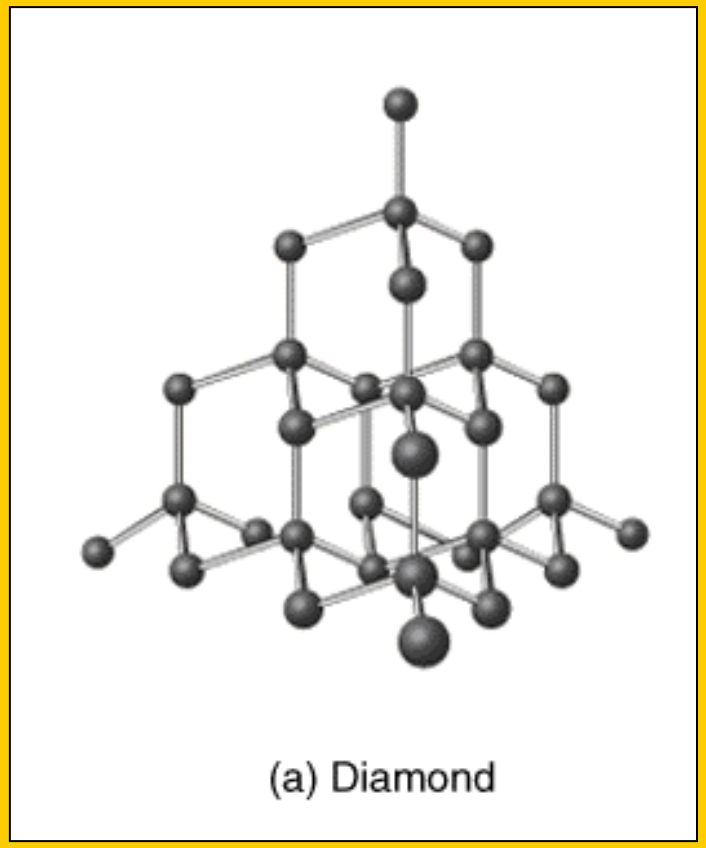
PRINCÍPIOS DA ESTRUTURA EM SÓLIDOS



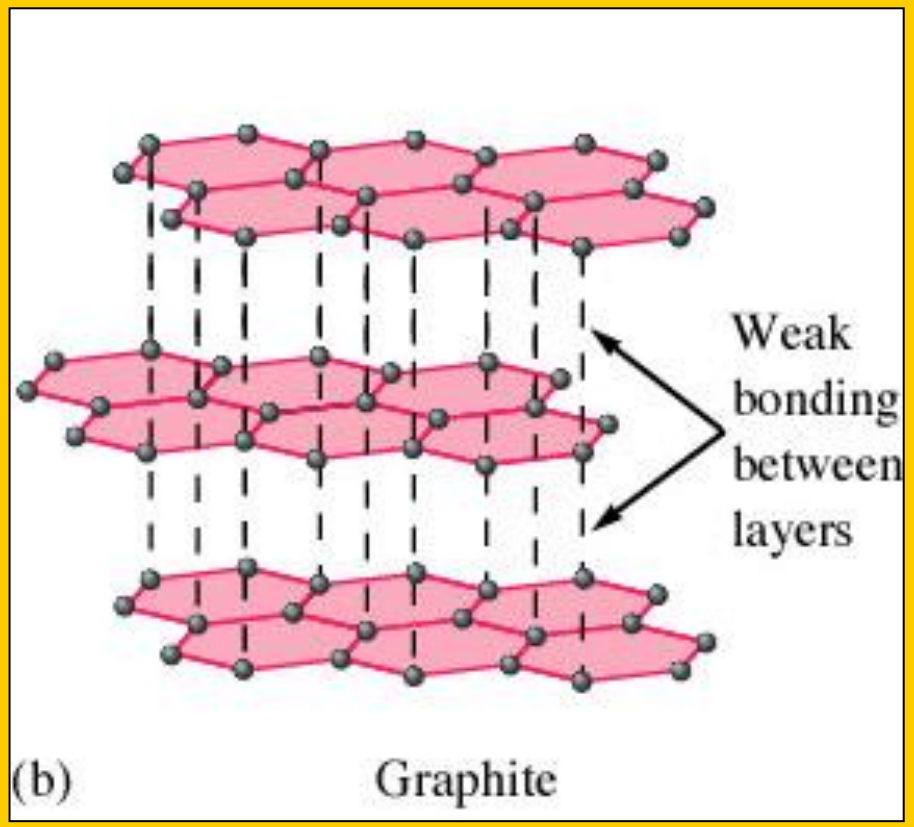
Arranjo ordenado - O quartzo é uma forma cristalina da sílica (SiO_2)

Arranjo desordenado – Quando a sílica (SiO_2) fundida se solidifica torna-se vidro

Sólidos em uma rede cristalina



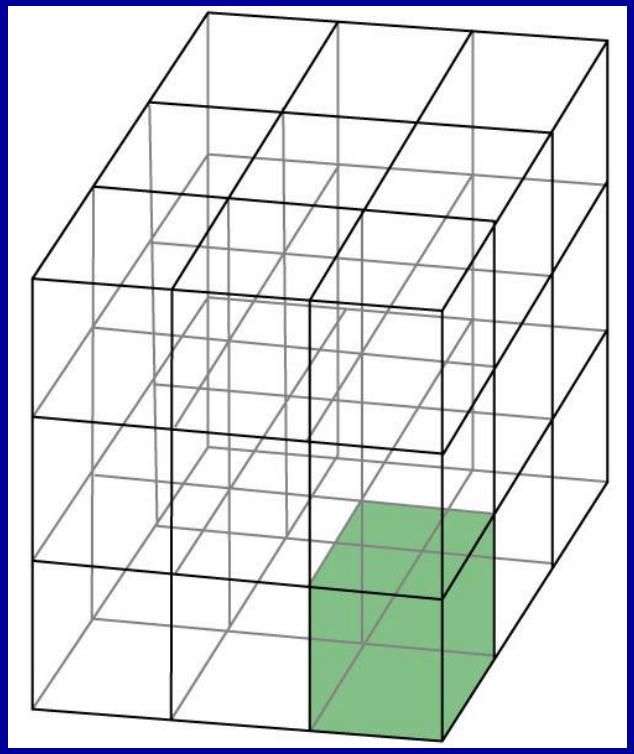
(a) Diamond



(b) Graphite

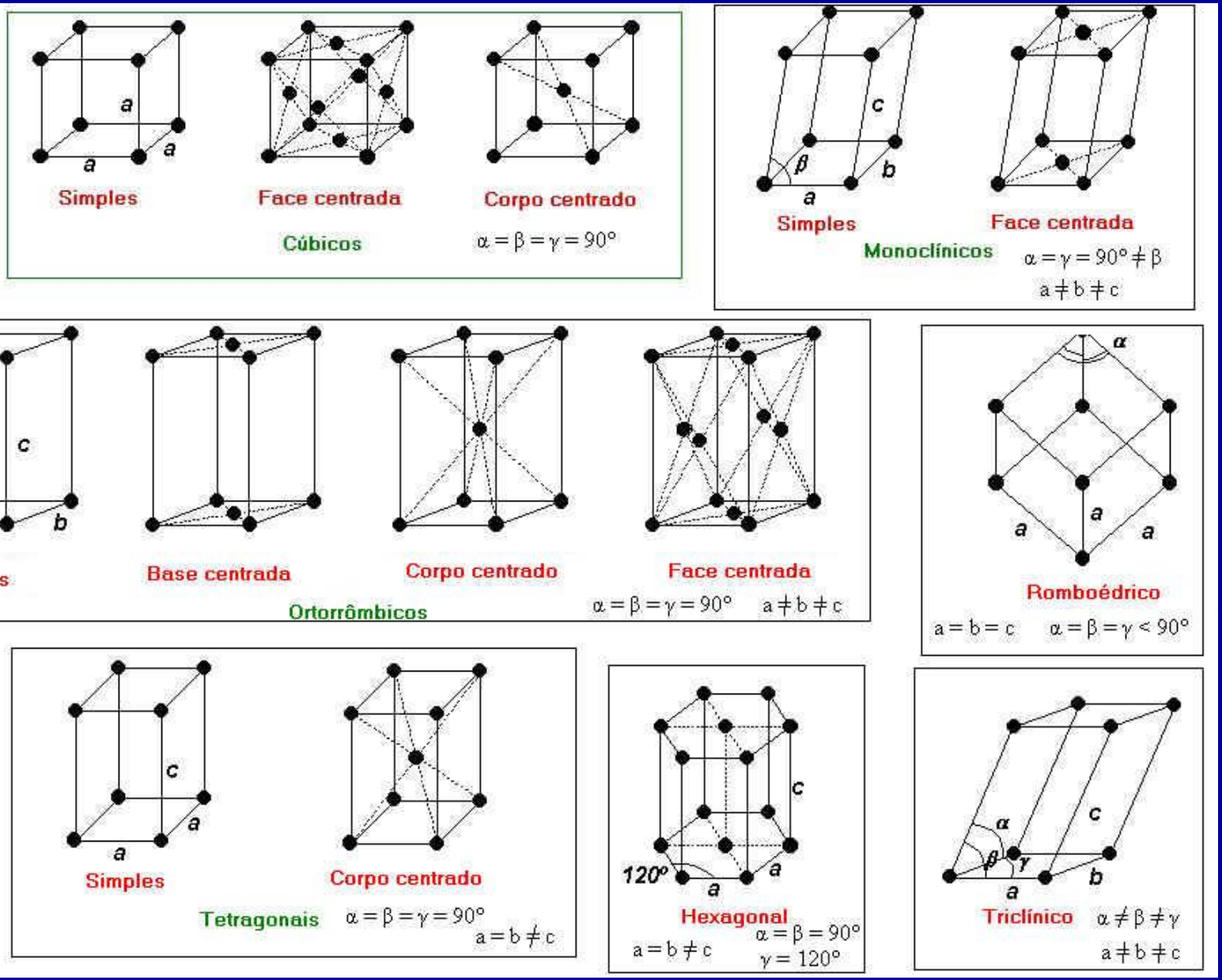
Célula Unitária

Célula Unitária: É a menor unidade que se repete e que tem todas as características de simetria da forma organizada espacial dos átomos



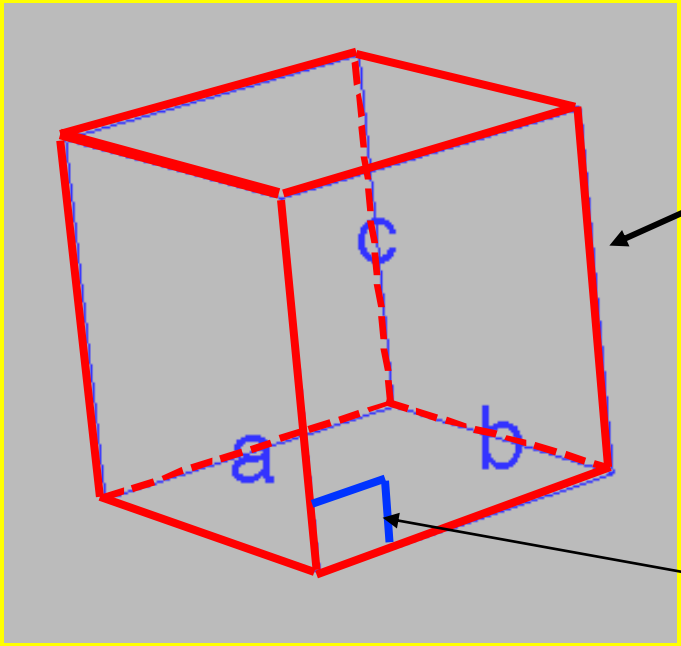
7 Tipos de Células Unitárias

14 retículos de BRAVAIS



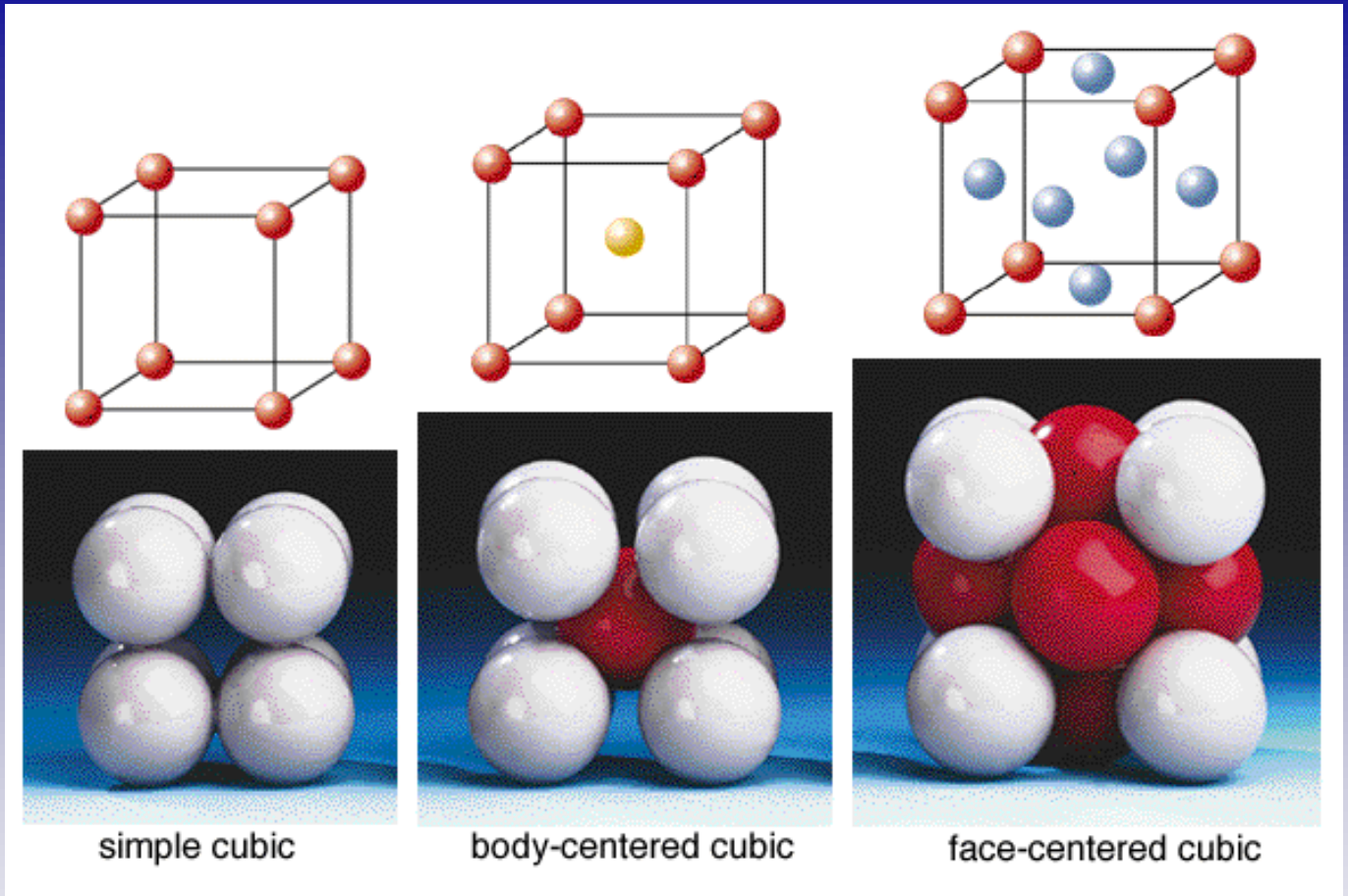
Célula unitária cúbica

O sistema cristalino mais comum na Natureza é o sistema CÚBICO.



Todos os lados têm comprimento iguais

Todos os ângulos são de 90º

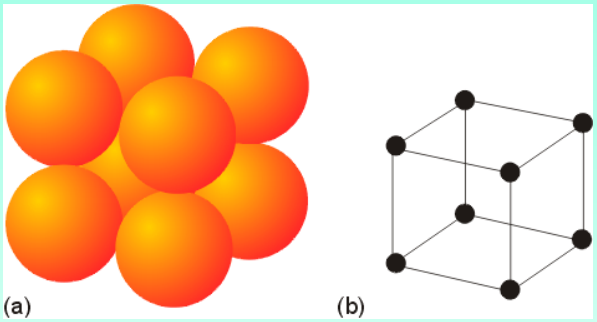


Cúbico simples **Cúbico corpo centrado** **Cúbico face centrada**

Esferas idênticas; cores diferentes para realçar posição no sistema cúbico

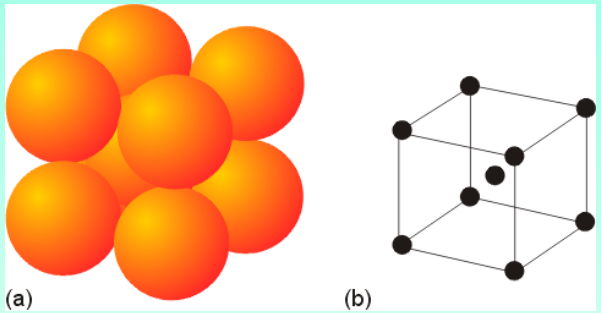
1)Primitiva ou Cúbica Simples (cs)

Simple Cubic (sc); Primitive



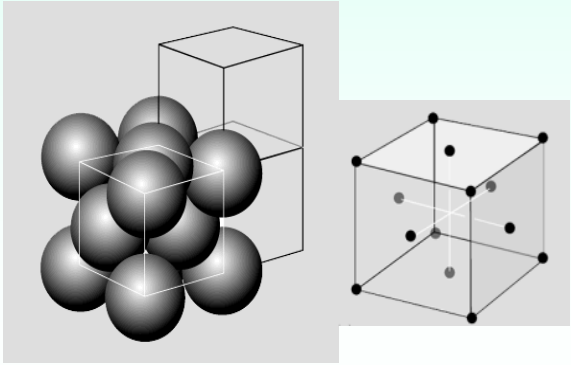
2) Cúbica de Corpo Centrado (ccc)

Body Centered Cubic (bcc)



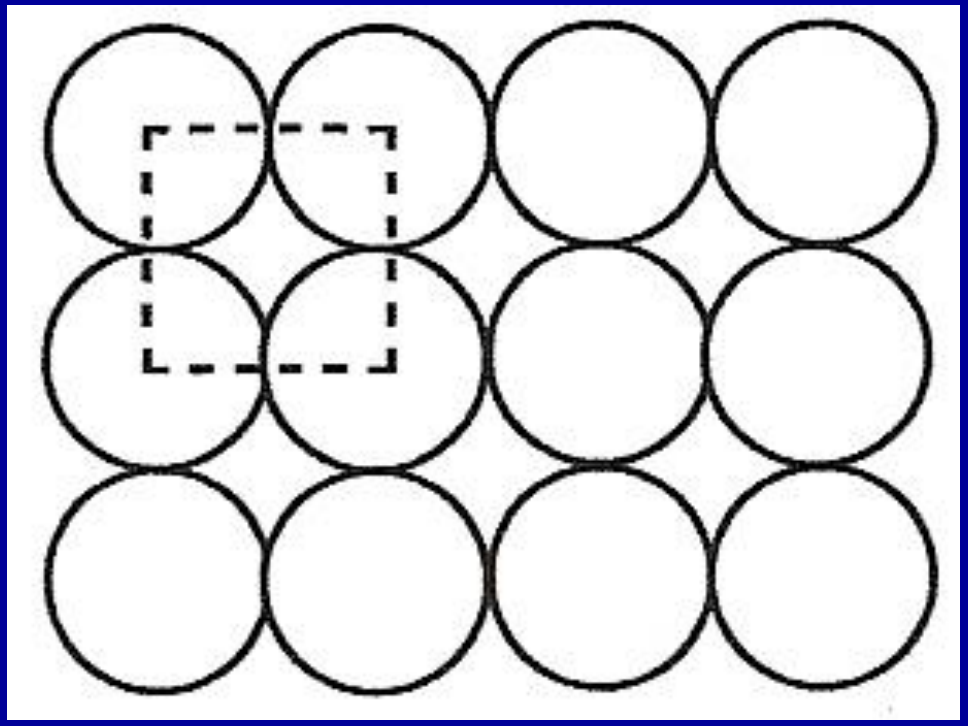
3) Cúbica de Face Centrada (cfc)

Face Centered Cubic (fcc)

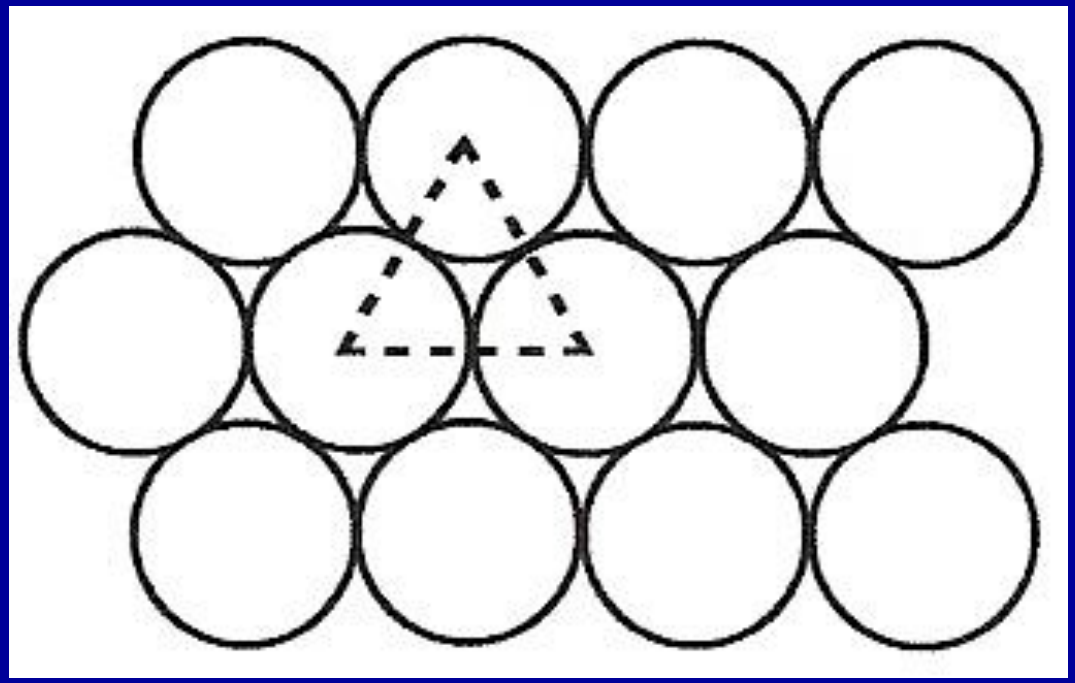


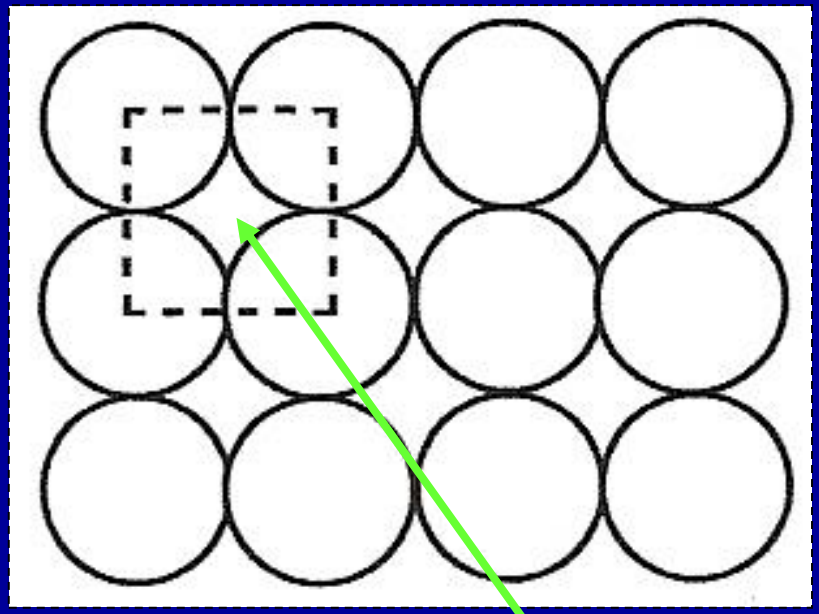
SISTEMAS DE EMPACOTAMENTO DE ESFERAS EM DUAS DIMENSÕES (PLANO)

Empilhamento Simples: Empacotamento Quadrado



Empilhamento Denso: Empacotamento Hexagonal Denso



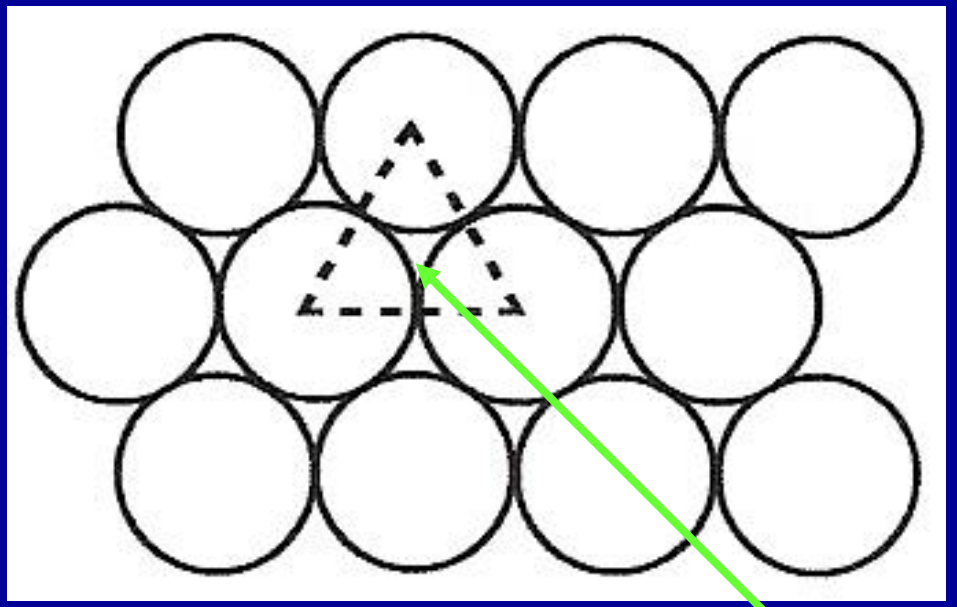


Vão Quadrado

Menor eficiência de ocupação de espaço

Menor contato entre as esferas

Os vãos são maiores



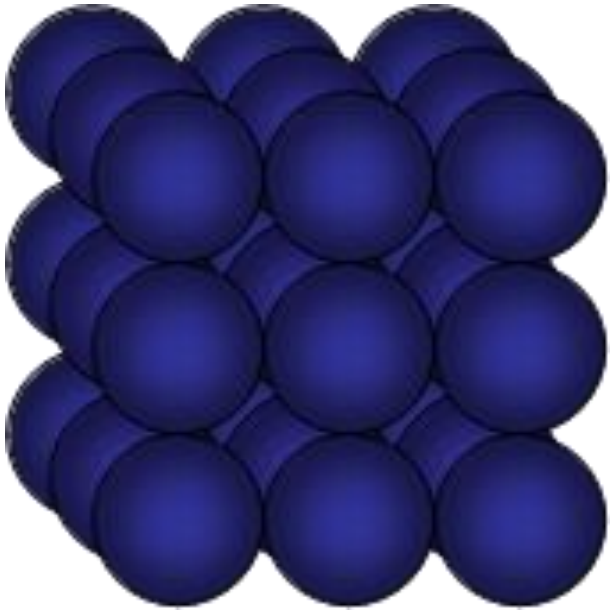
Vão Trigonal

Compactação Máxima

EMPACOTAMENTO DE VÁRIAS CAMADAS E CÉLULAS UNITÁRIAS

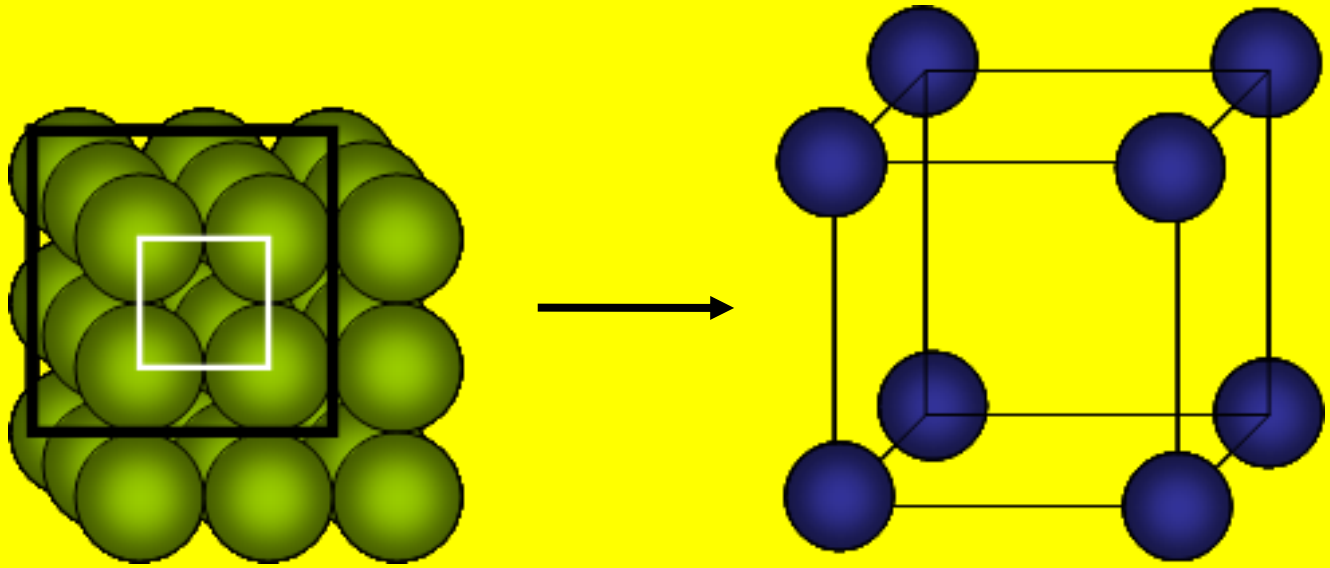
A) Utilizando Empilhamento Simples (Quadrado)

i) Alinhamento dos centros dos átomos em todas as camadas



Ocupação de 52% do espaço

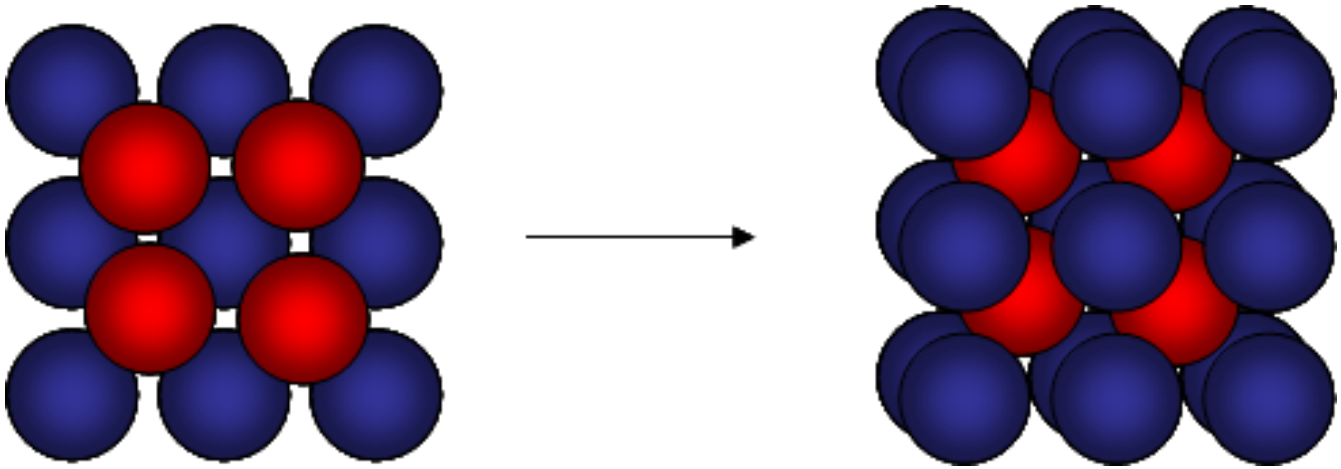
Célula Unitária Resultante: Cúbica Simples (cs)



cs

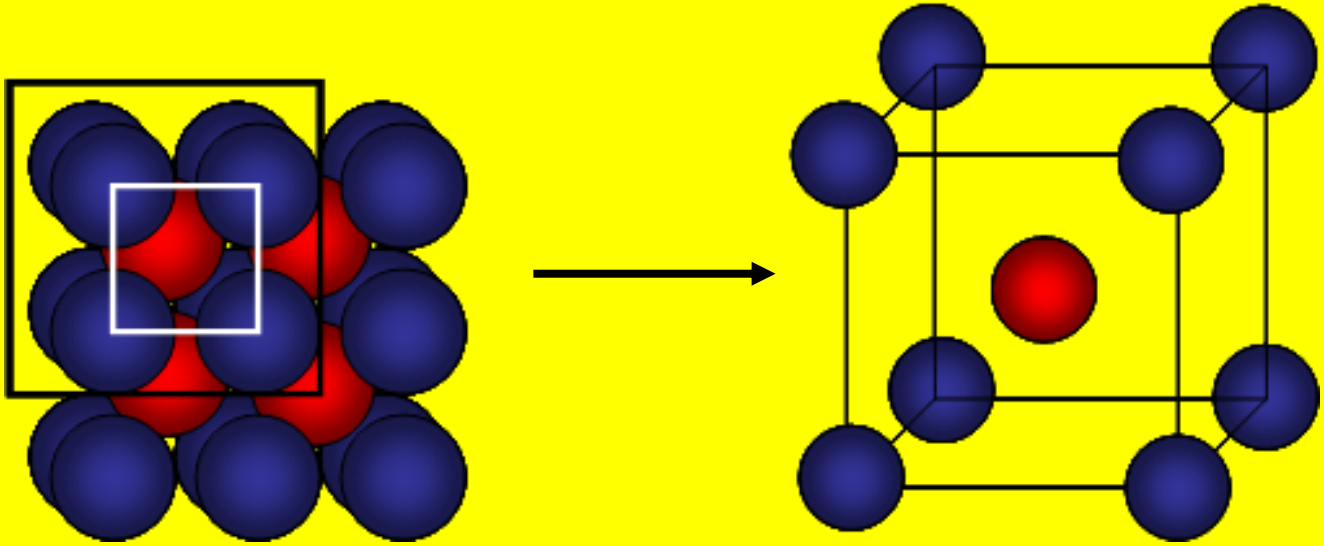
ii) a) Alinhamento dos centros dos átomos da camada superior (2ª Camada) nos vãos da camada inferior (1ª Camada)

ii) b) A 3ª Camada se alinha com a 1ª Camada



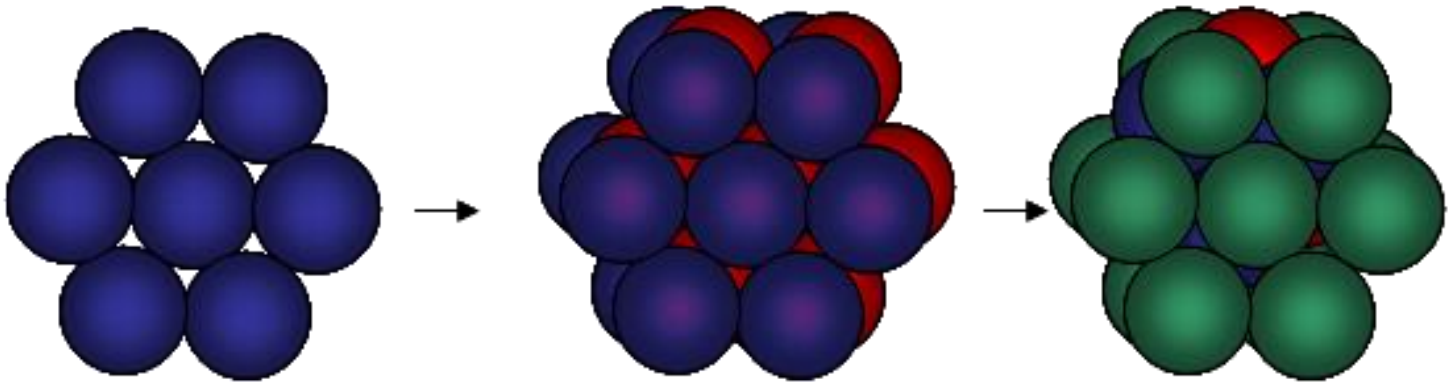
Ocupação de 68% do espaço

Célula Unitária Resultante: Cúbica de Corpo Centrado (ccc)



CCC

B) Utilizando Empilhamento Denso



Empacotamento Hexagonal Denso (ehd) ABA

3 camadas:

-2ª Camada ocupa os vãos da primeira

-3ª Camada repete a primeira

Empacotamento Cúbico Denso (ecd) ABCA

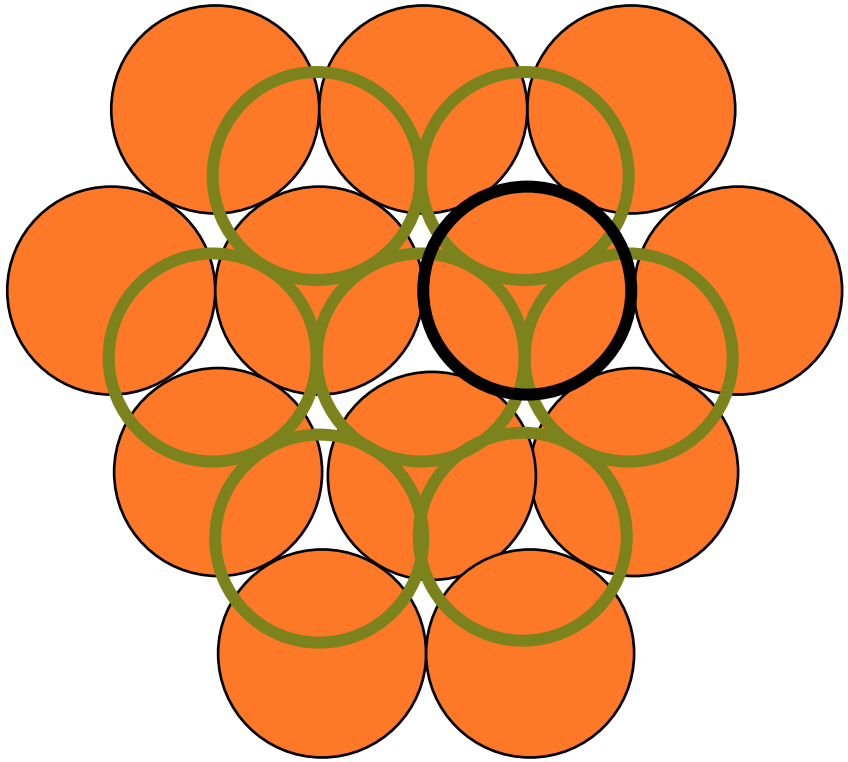
4 camadas:

-2ª Camada ocupa os vãos da primeira

-3ª Camada ocupa os vão remanescentes da primeira camada

- 4ª Camada repete a primeira

Empacotamento Hexagonal Denso (ehd)



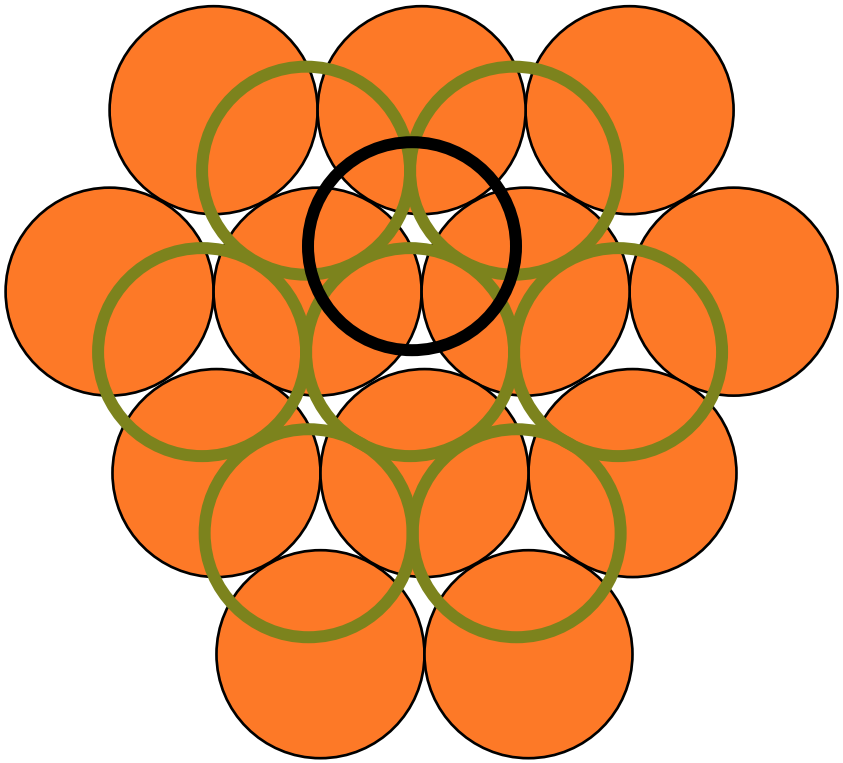
1ª camada

2ª camada

3ª camada

ABAB

Empacotamento Cúbico Denso (ecd) ABCA



1ª camada

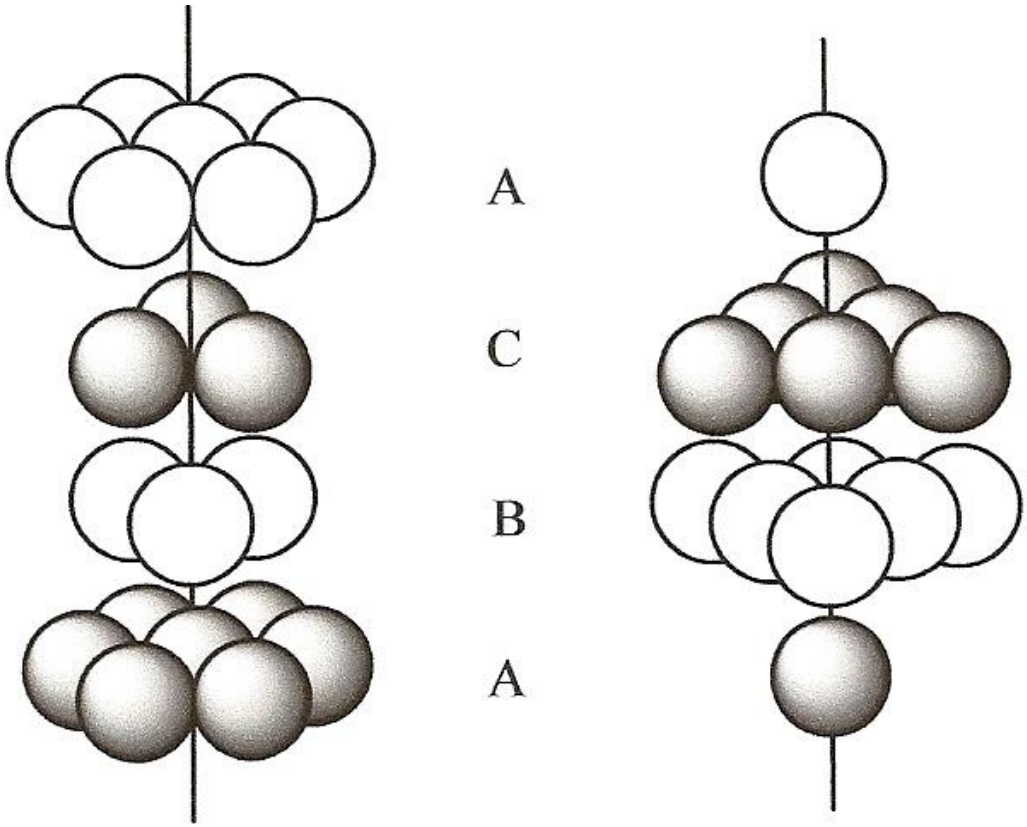
2ª camada

3ª camada

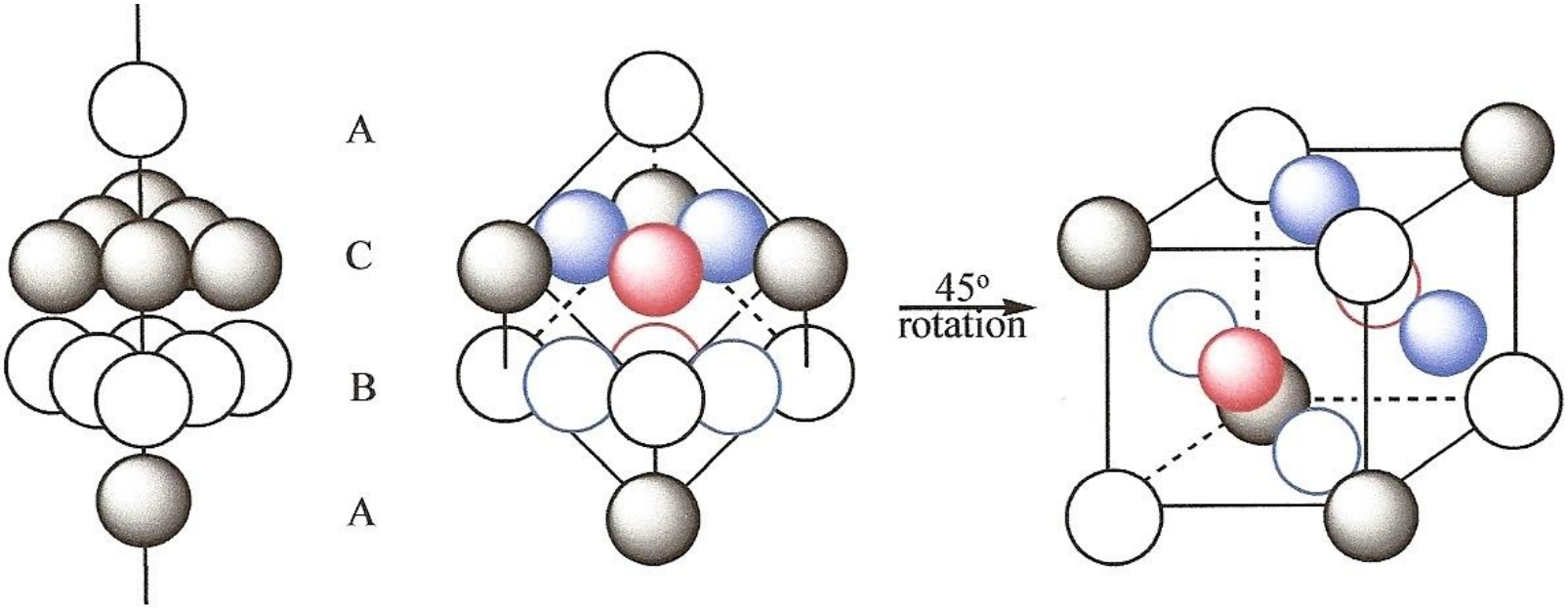
4ª camada

ABCA

Empacotamento Cúbico Denso

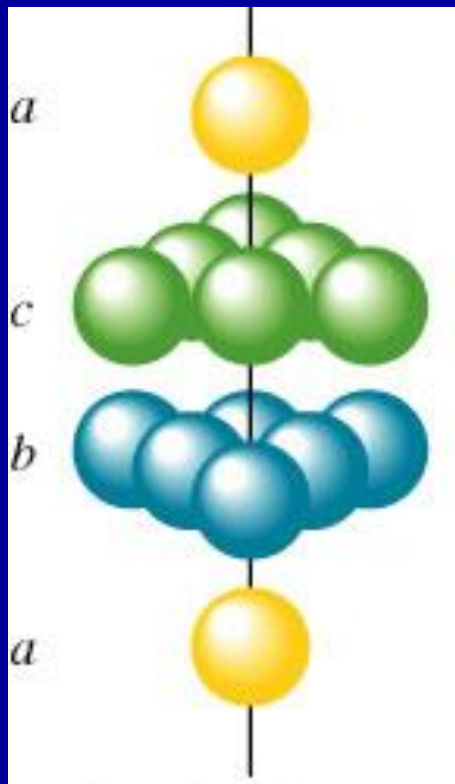


Célula Unitária Resultante: Cúbica de Face Centrada (cfc)

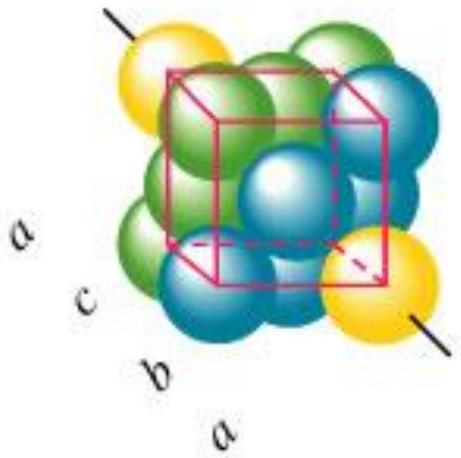


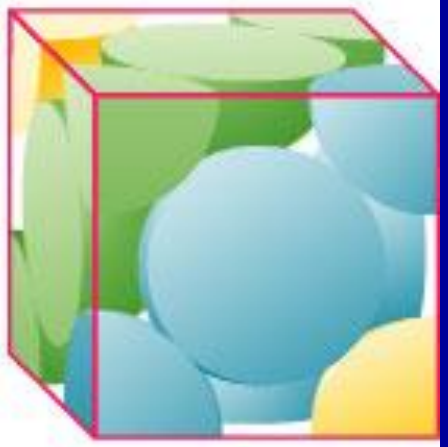
Ocupação de 74% do espaço

Cubic Closest Packing= Face Centered Cubic



An atom in every fourth layer lies over an atom in the first layer.



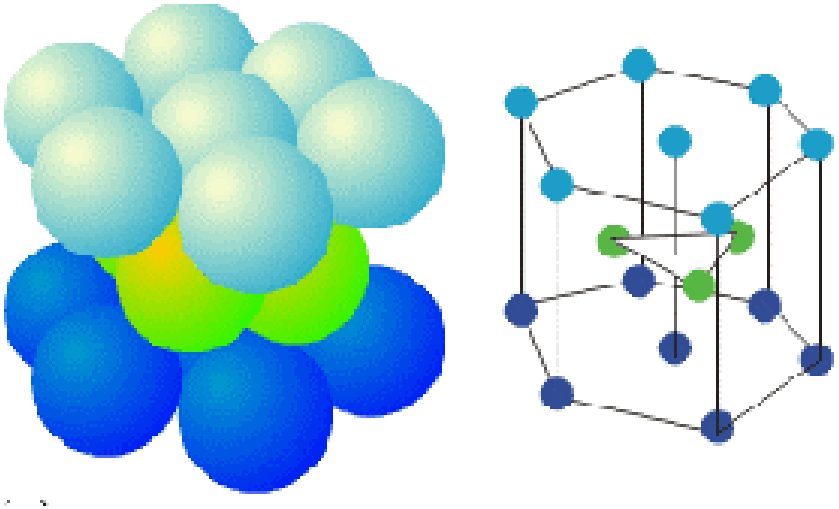


Unit cell

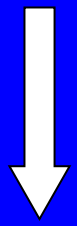
Empacotamento Hexagonal Denso

Não Resulta em Célula Unitária "Cúbica", é do sistema Bravais hexagonal: paralelepípedo.

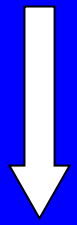
ech= ecd= Ocupação de 74% do espaço



Estrutura dos Metais



Mesmo tipo de átomos

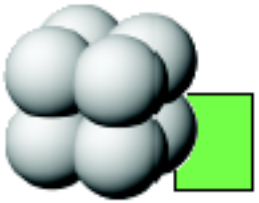


Átomos Iguais

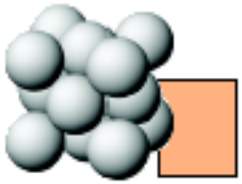
Células Unitárias dos Metais

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															

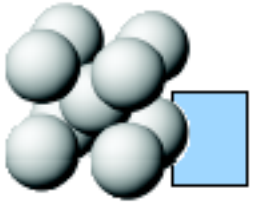
Figure 13.25



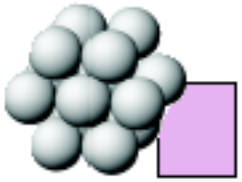
Simple cubic



Cubic close packing
(Face centered cubic)



Body centered cubic



Hexagonal close packing

Experimento/Demonstrações:

Nº de Coordenação no plano

N° de Coordenação Máximo Tridimensional

Células Unitárias Cúbicas:

-n° de coordenação

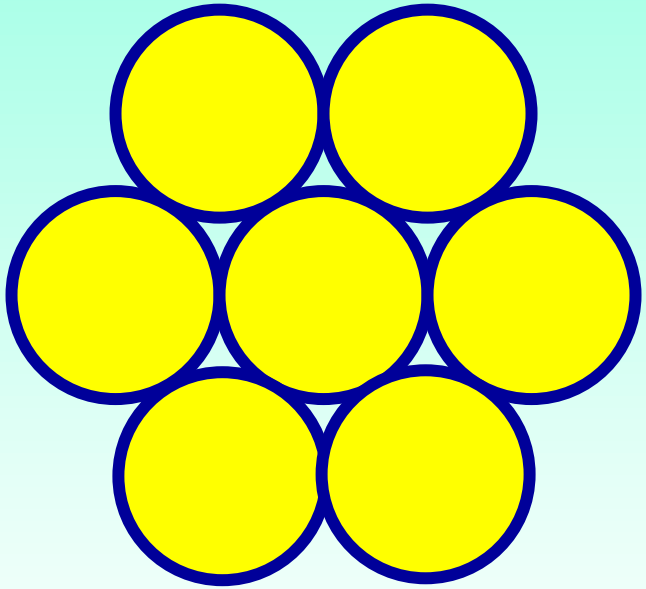
-nº de átomos por célula unitária

Compostos iônicos:

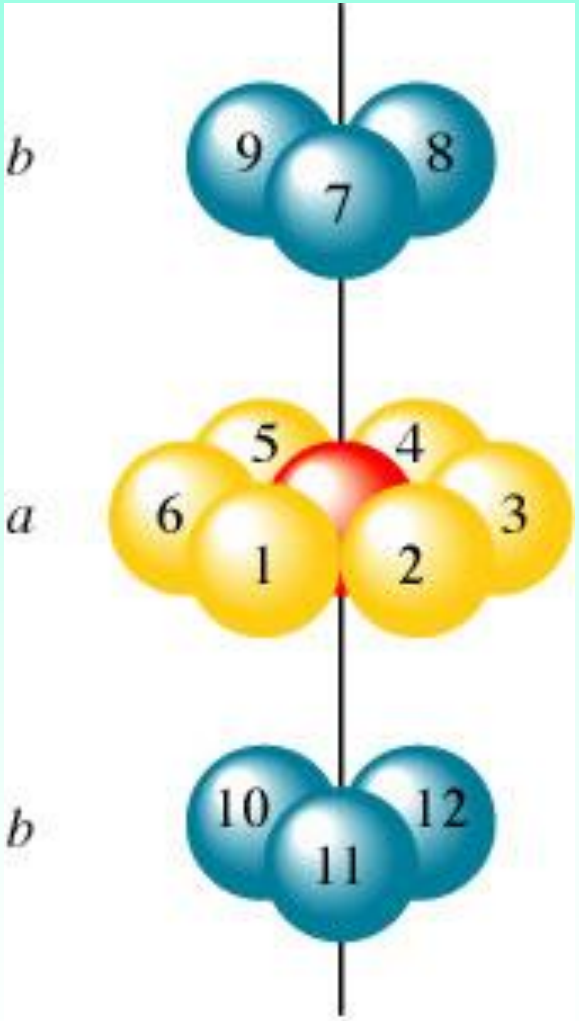
- Geometria cátions e ânions

- Nº cátions e ânions

Experimento: nº de Coordenação máxima no plano

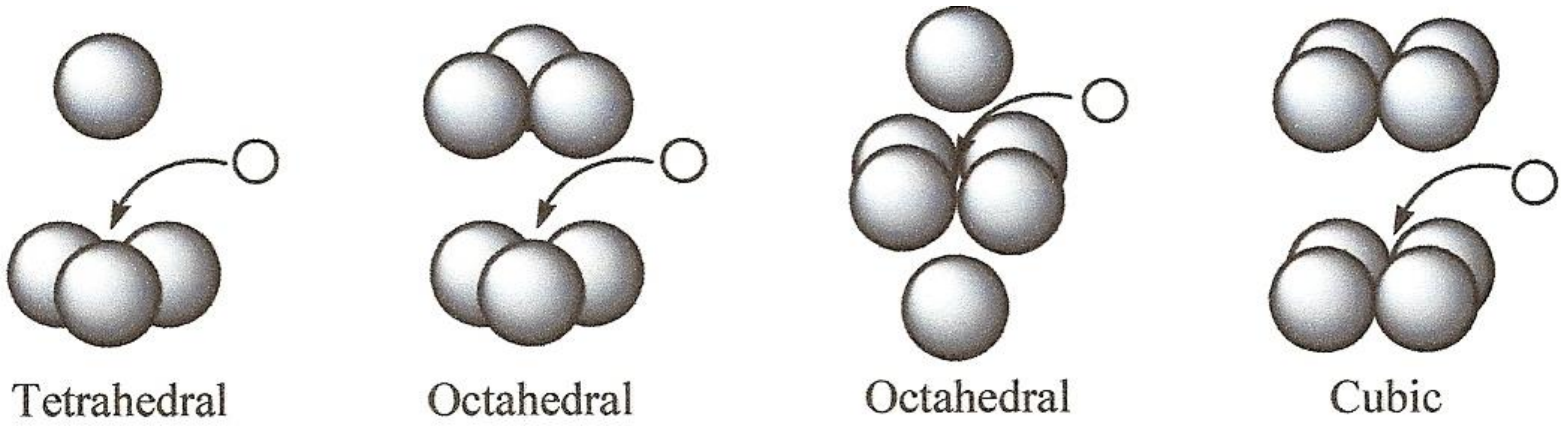


Experimento: nº de Coordenação máxima arranjo tridimensional de compactação densa

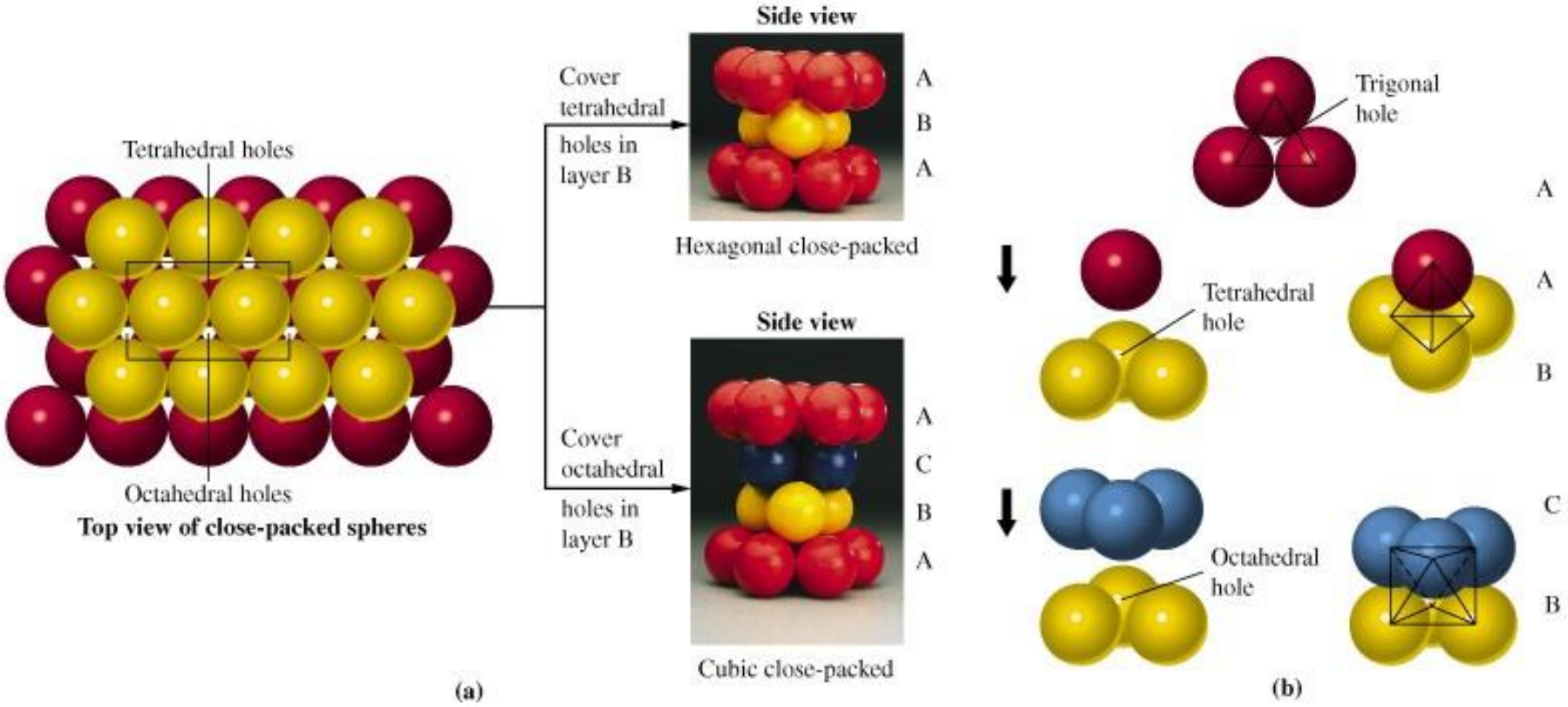


hcp

Experimento: Tipos de Vãos/Interstíceos

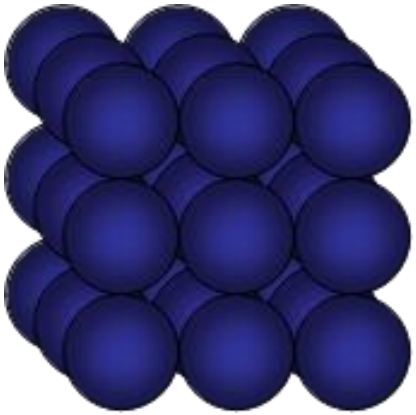


Experimento: Tipos de Vãos/Interstíceos

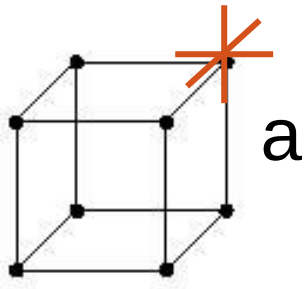


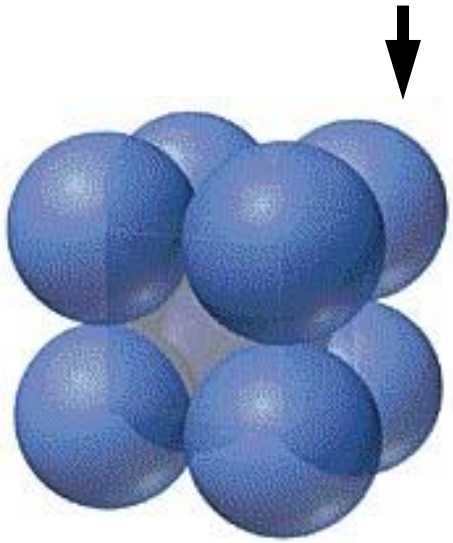
Experimento: Células do Tipo Cúbico

a) nº de Coordenação



cs

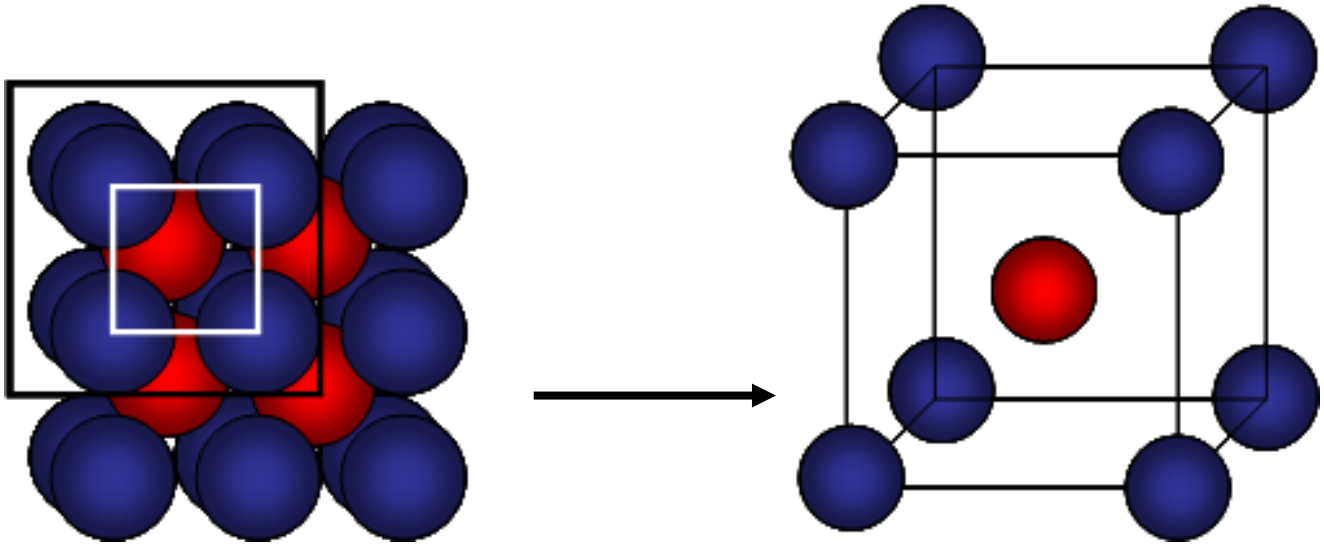




Número de Coordenação = 6

Experimento: Células do Tipo Cúbico

a) nº de Coordenação

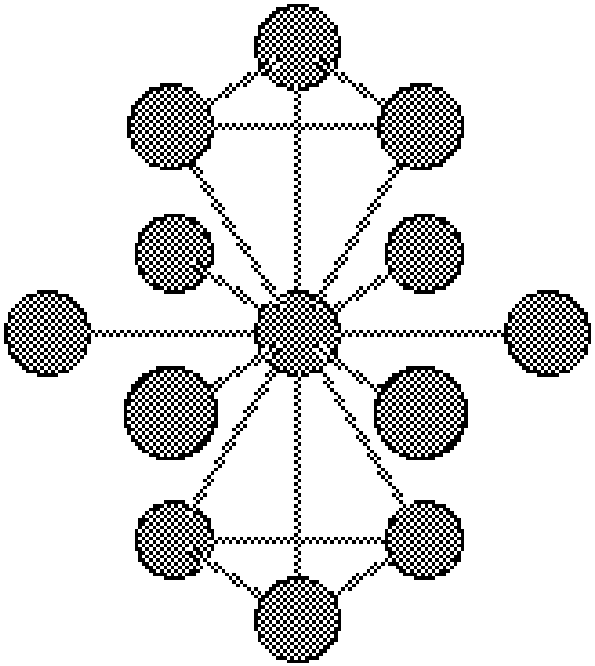


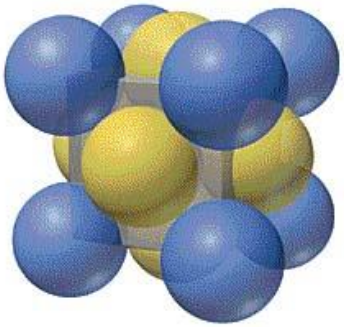
CCC

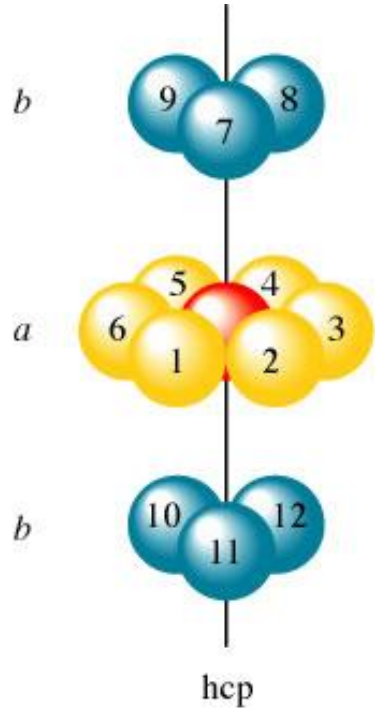
Número de Coordenação = 8

Experimento: Células do Tipo Cúbico

a) nº de Coordenação







cfc

ehc

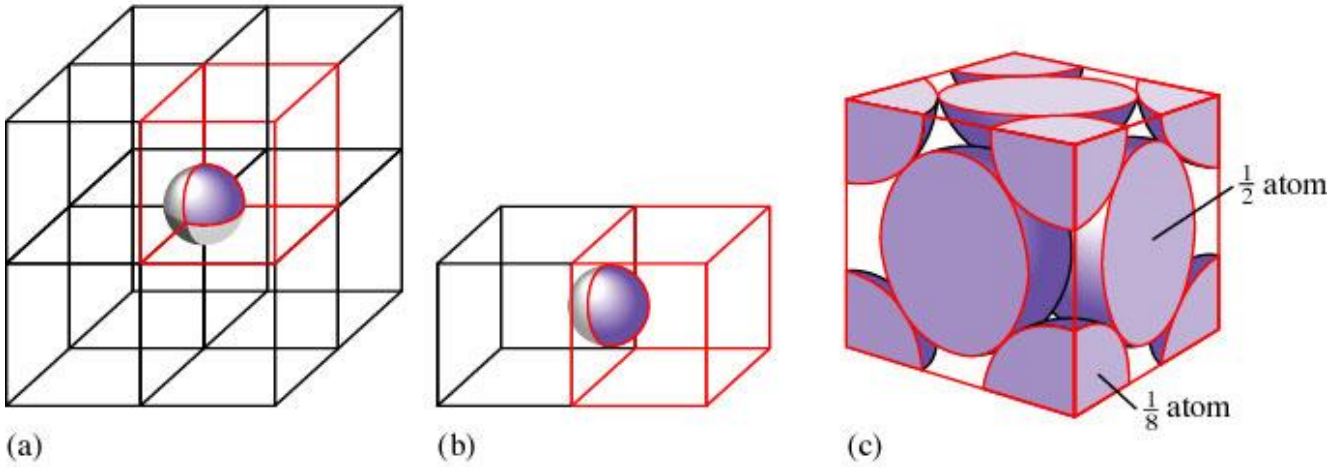
Número de Coordenação = 12

Número de Coordenação = 12

Experimento: Células do Tipo Cúbico

b) nº de Átomos por Célula Unitária

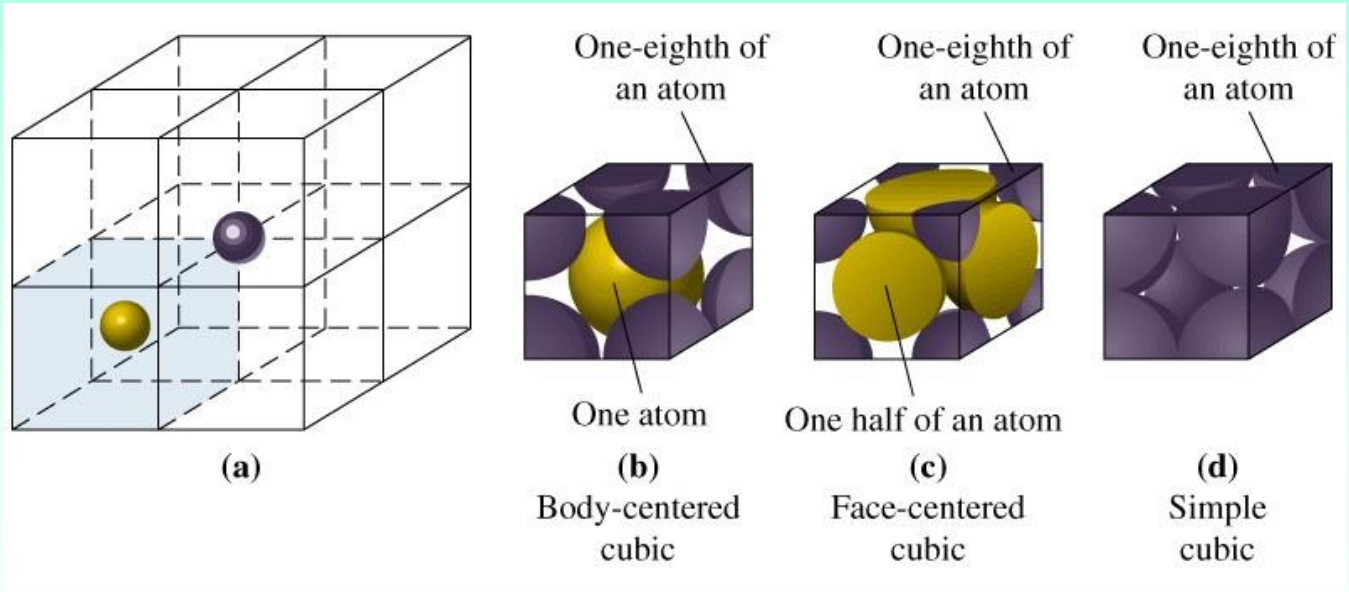
Átomos compartilhados nos vértices e faces de um cubo

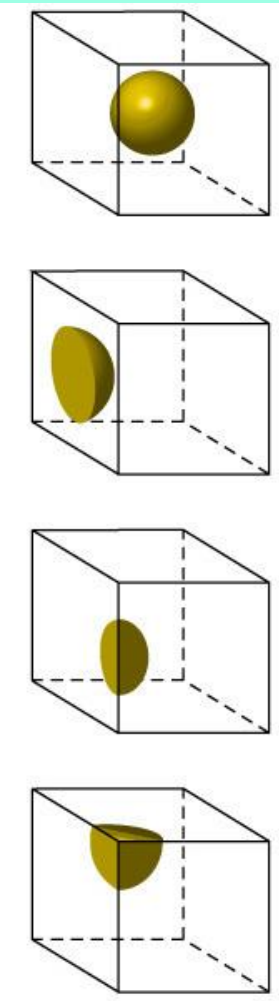


a) Cada partícula situada num vértice de um cubo compartilha com 8 cubos (ou 1/8 da partícula pertence a uma célula unitária cúbica)

b) Na rede de face centrada cada partícula numa face de um cubo compartilha com 2 célula unitária (ou 1/2 da partícula pertence a célula unitária cúbica)

Átomos compartilhados nos vértices, faces e arestas de um cubo





1

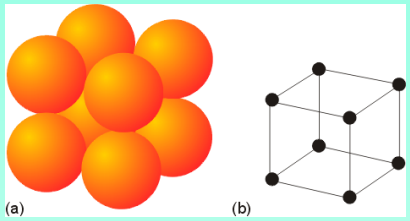
1/2

1/4

1/8

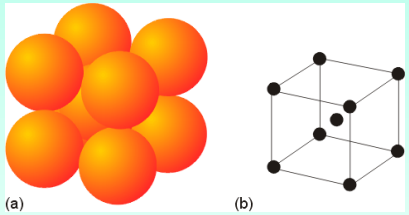
Células unitárias cúbicas – represente a "estequiometria" do sólido

1) Primitiva ou Cúbica Simples (cs)



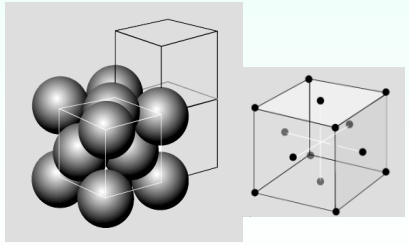
- 8 vértices de um cubo
- 1/8 do átomo ou íon no interior de cada célula unitária
- Total: 1 átomo

2) Cúbica de Corpo Centrado (ccc)



- 8 vértices de um cubo
- 1 do átomo ou íon no interior de cada célula unitária
- Total: 2 átomos

3) Cúbica de face Centrada (cfc)



- 8 vértices de um cubo
- 1/2 do átomo (6 faces) de cada célula unitária
- Total: 4 átomos

Sólidos Iônicos

Esferas de Tamanhos Diferentes:

- **Cátions**
- **Ânions**

Experimento: Células do Tipo Cúbico

c) Sólidos iônicos:

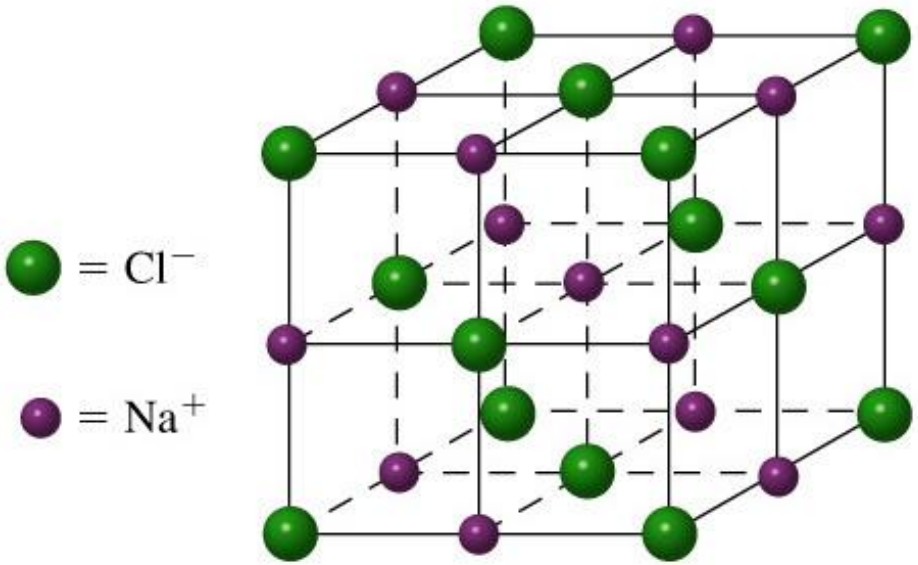
- **A rede é construída com os íons maiores**
- **Os íons menores são colocados nos vazios**

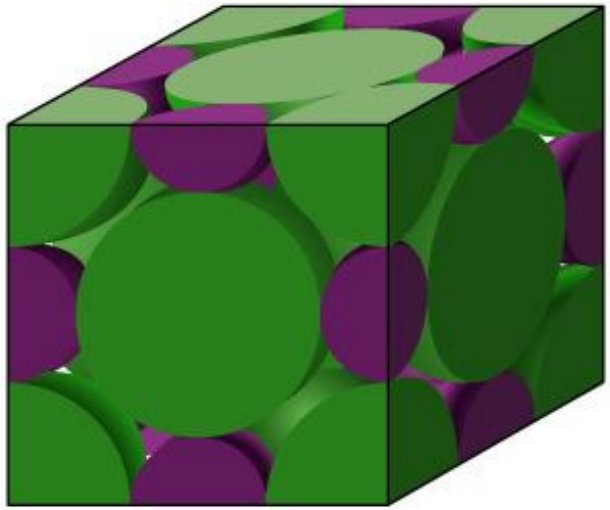
Ex: NaCl (rede cúbica de face centrada)

- Os ânions Cl^- (maiores, r=167 pm) forma a estrutura cfc

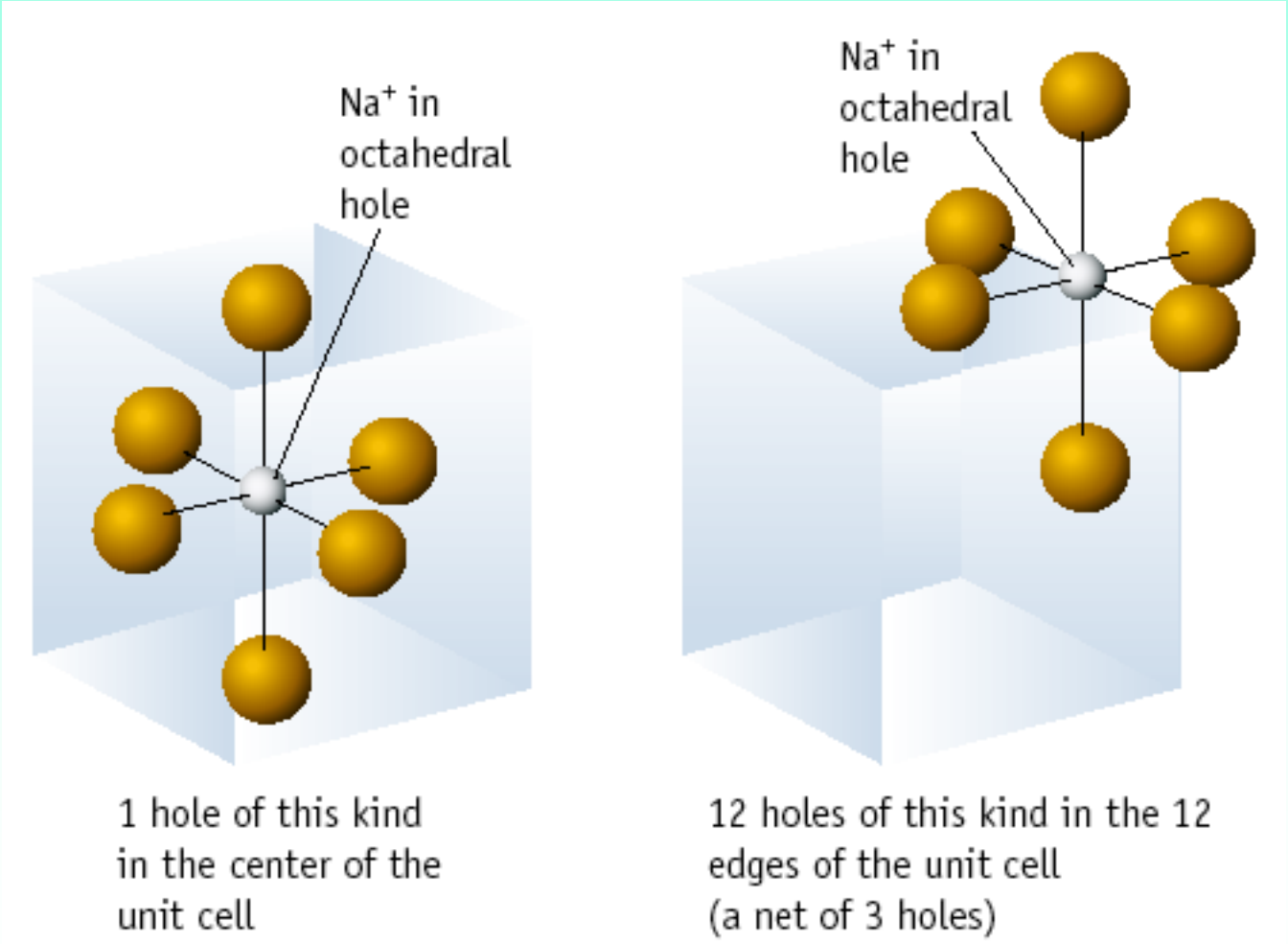
-Os cátions Na^+ (menores, r=116 pm) são colocados nos vazios apropriados da rede

Estrutura NaCl (cfc)





Buracos octaédricos na rede cfc



Octahedral holes in a face-centered lattice

Experimento: Células do Tipo Cúbico

c) Sólidos iônicos:

NaCl:

- **nº de Coordenação**
- **Geometria ao redor cátion/ânion**
- **nº cátions/ânions na Célula Unitária**

Estrutura do NaCl

1) É uma das mais comuns

2) Rede cúbica de face centrada

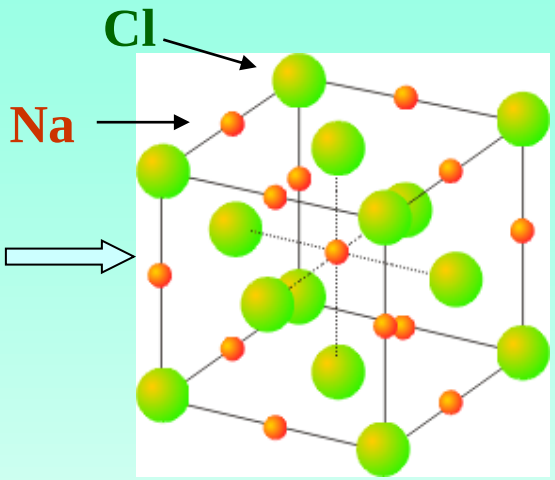
3) Existem vazios octaédricos:
1 no centro e 12 nas arestas

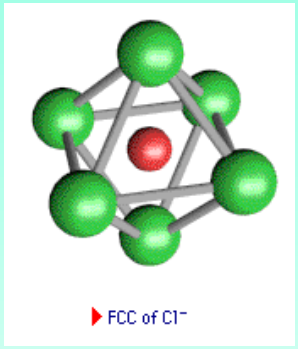
4) Cada íon tem nº coord. 6

5) Existem 4 íons Cl^- e 4 íons Na^+

6) Razão de cátions e ânions 1:1

- Ex: LiF, KCl, AgCl e CaO





Nº de íons Cl^-

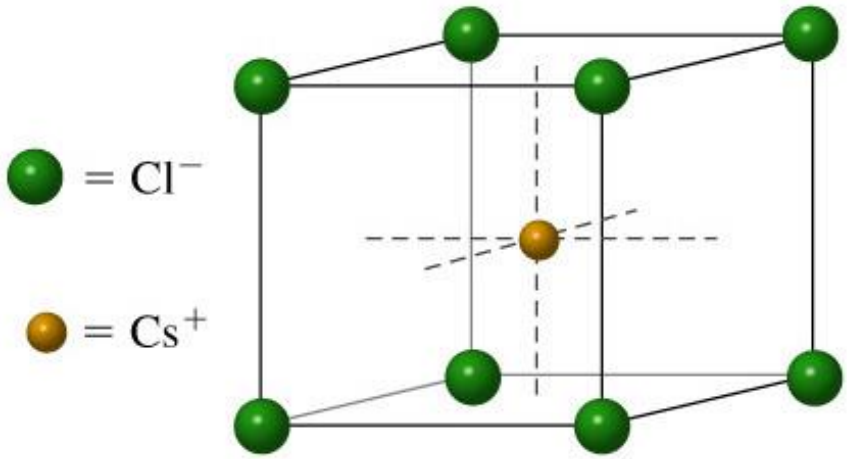
[(8 Cl^- nos vértices do cubo) (1/8)
+ (6 Cl^- na nas faces) (1/2)] = 4

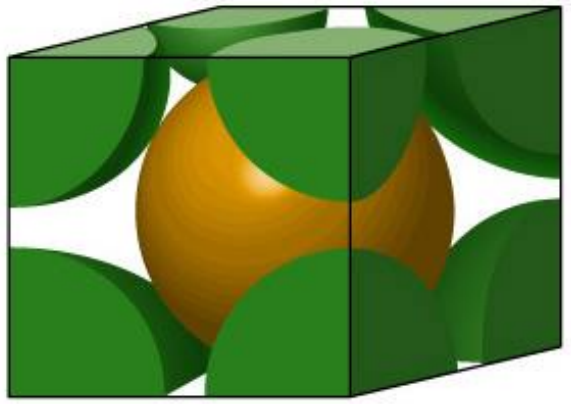
Nº de íons Na^+

[(12 Na^+ nas arestas (1/4) +
(1 Na^+ no centro)] = 4

Estrutura do CsCl

Cúbica Simples:

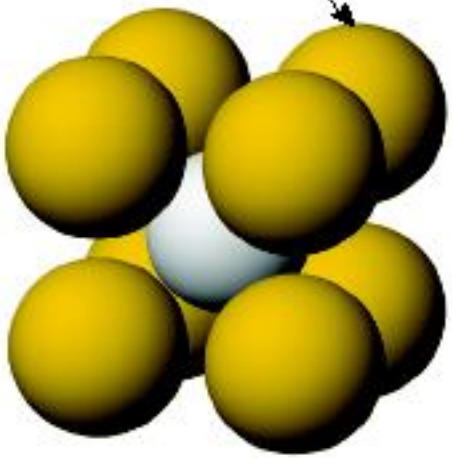




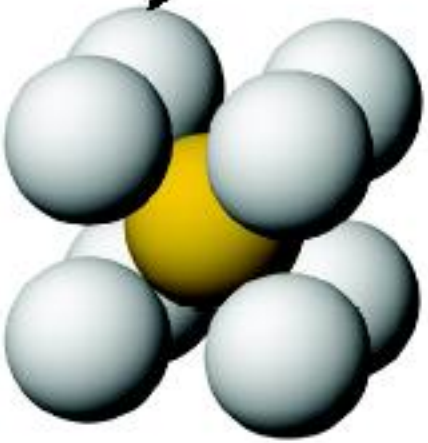
Cl^-, radius = 181 pm

Cs^+, radius = 165 pm

Cl^- ions at each cube corner = 1 net Cl^- ion in the unit cell.



One Cs^+ ion at each cube corner gives one net Cs^+ ion in the unit cell.

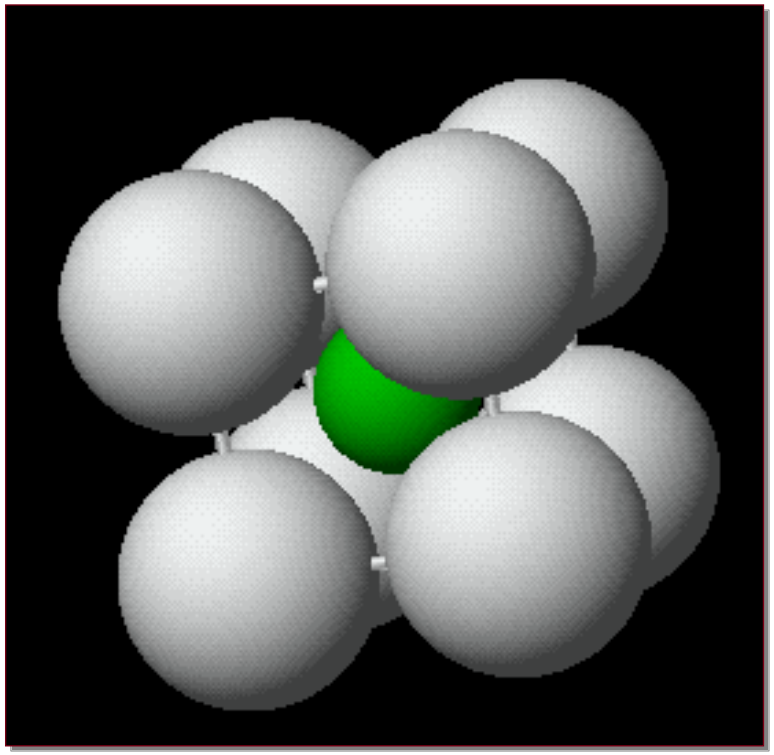


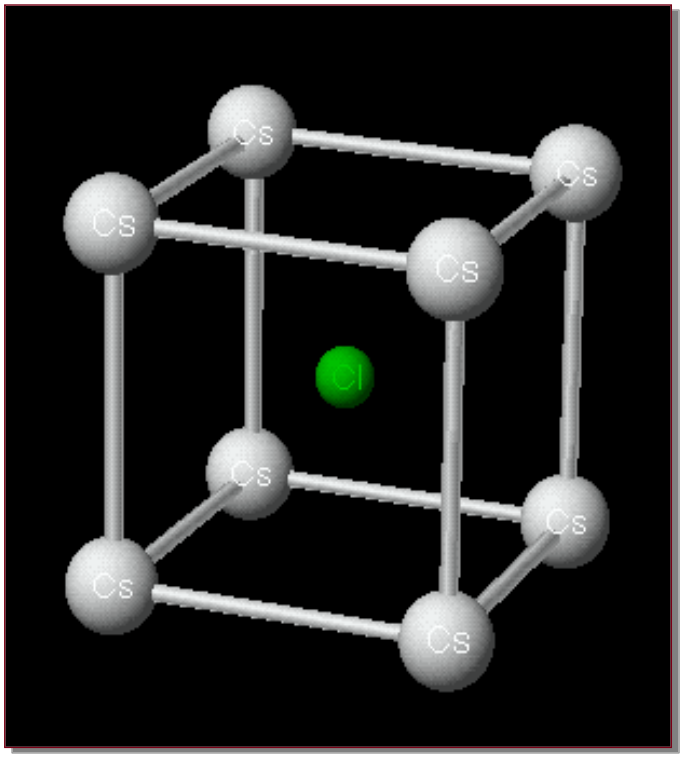
Cl^- lattice and Cs^+ in lattice hole

Cs^+ lattice and Cl^- in lattice hole

Estrutura do CsCl

Cúbica Simples:





Experimento: Células do Tipo Cúbico

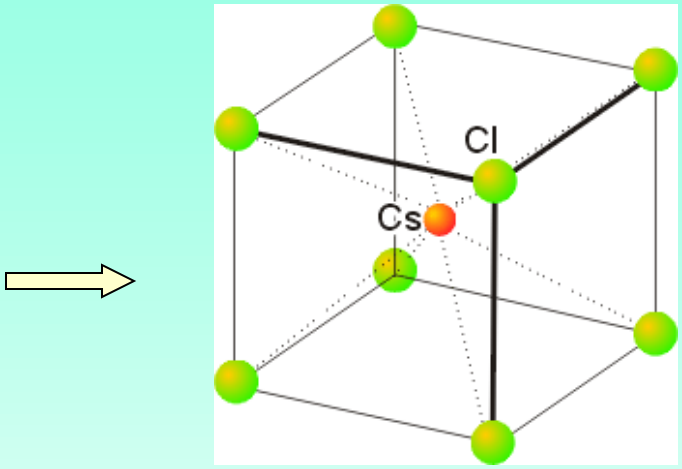
c) Sólidos iônicos:

CsCl:

- **nº de Coordenação**
- **Geometria ao redor cátion/ânion**
- **nº cátions/ânions na Célula Unitária**

Estrutura do CsCl

- O íon Cs^+ tem nº coord. 8
  - Rede cúbica simples (cs)
  - O íon Cs^+ se localiza no centro de um cubo, no vazio
  - Razão de cátions e ânions 1:1
  - O íon Cs^+ é maior do Na^+

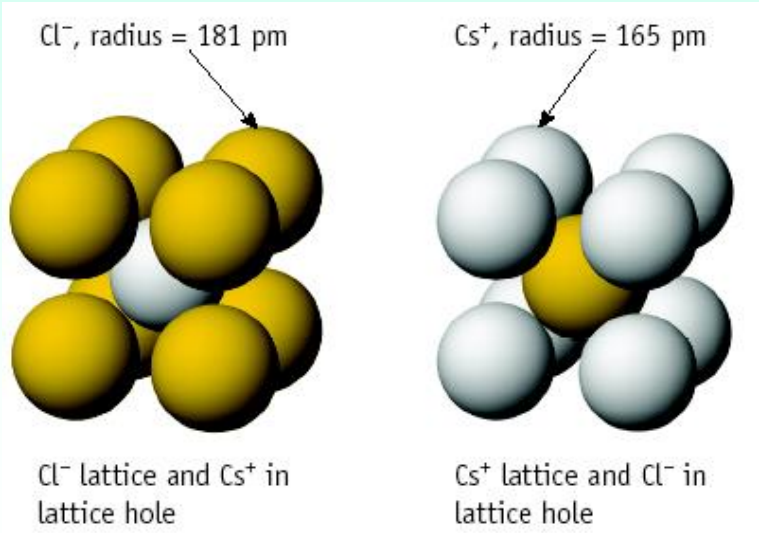


Nº de íons Cl^-

(8 Cl^- nos vértices do cubo) (1/8) = 1

Nº de íons Cs^+

(1 Cs^+ no centro) = 1

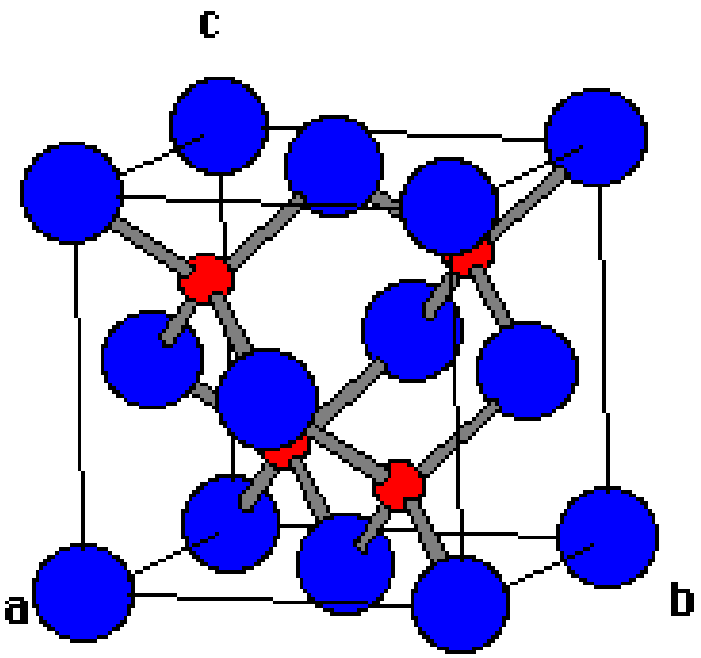


ZnS Blenda

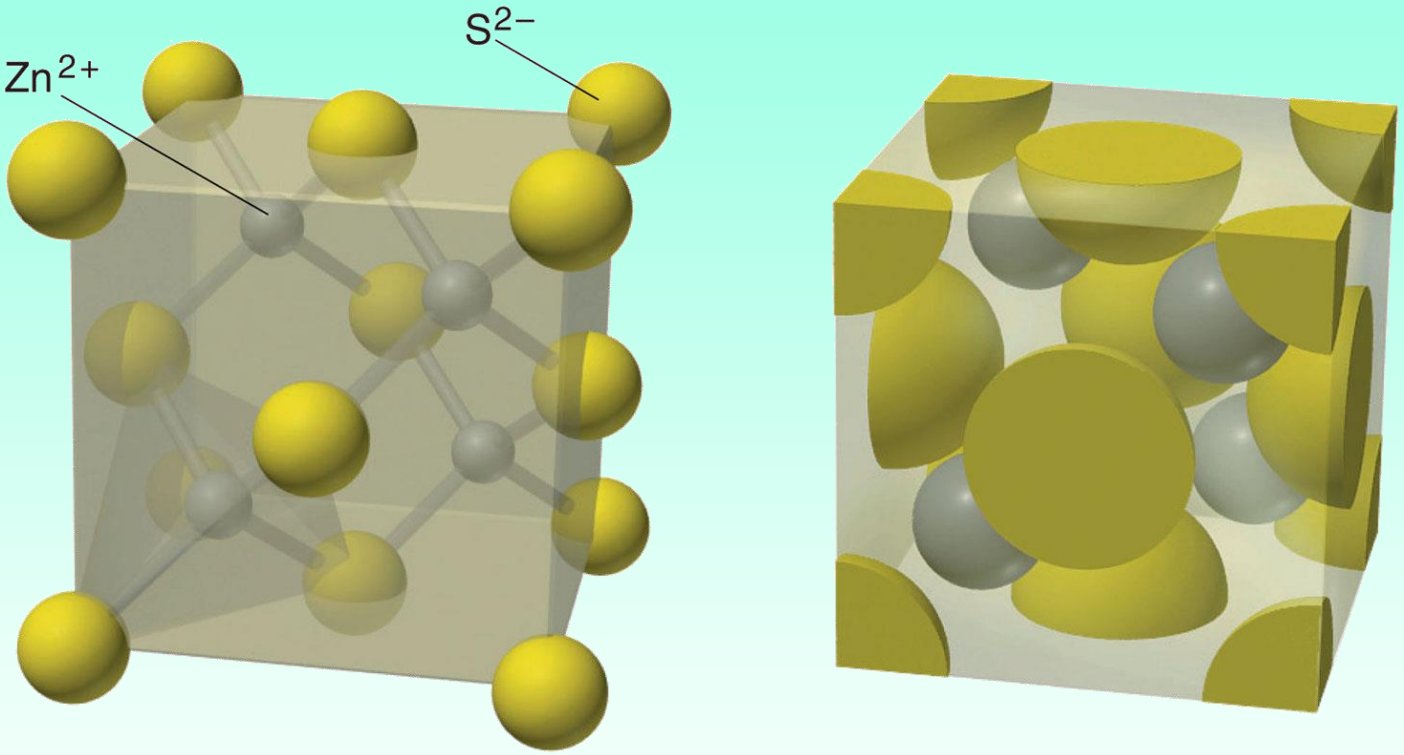
Estrutura CFC:

S^{2-}: Vértices e Faces

Zn^{2+}: Interstícios Tetraédricos

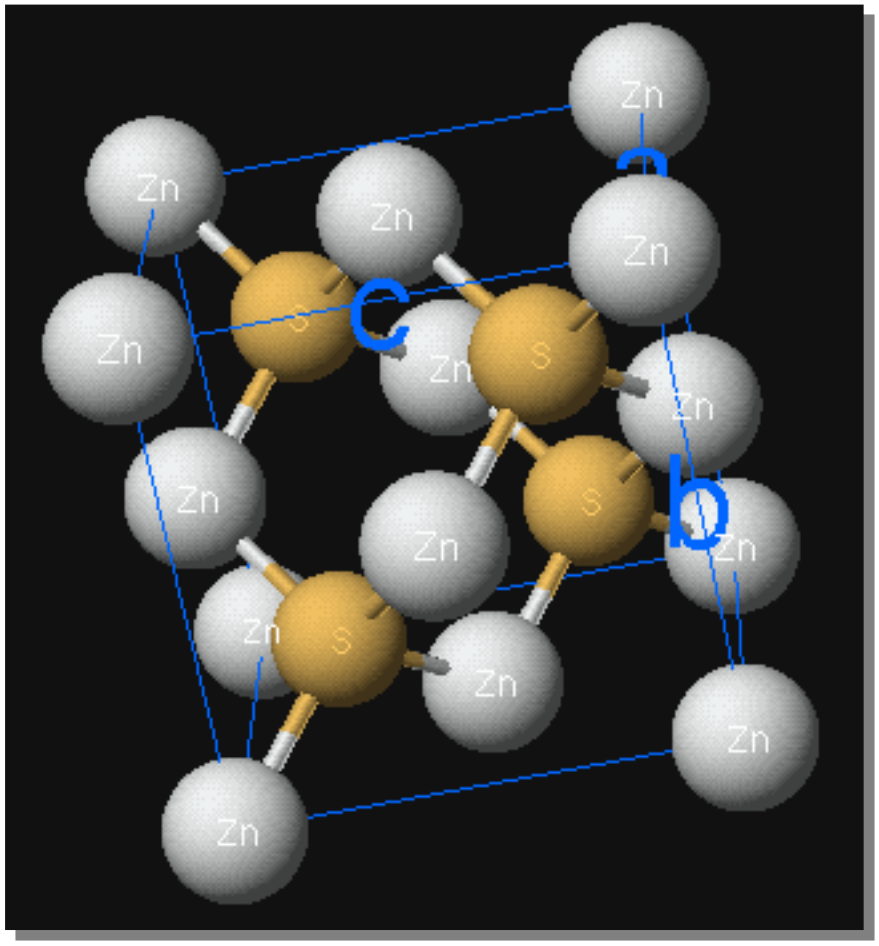


The zinc blende unit cell

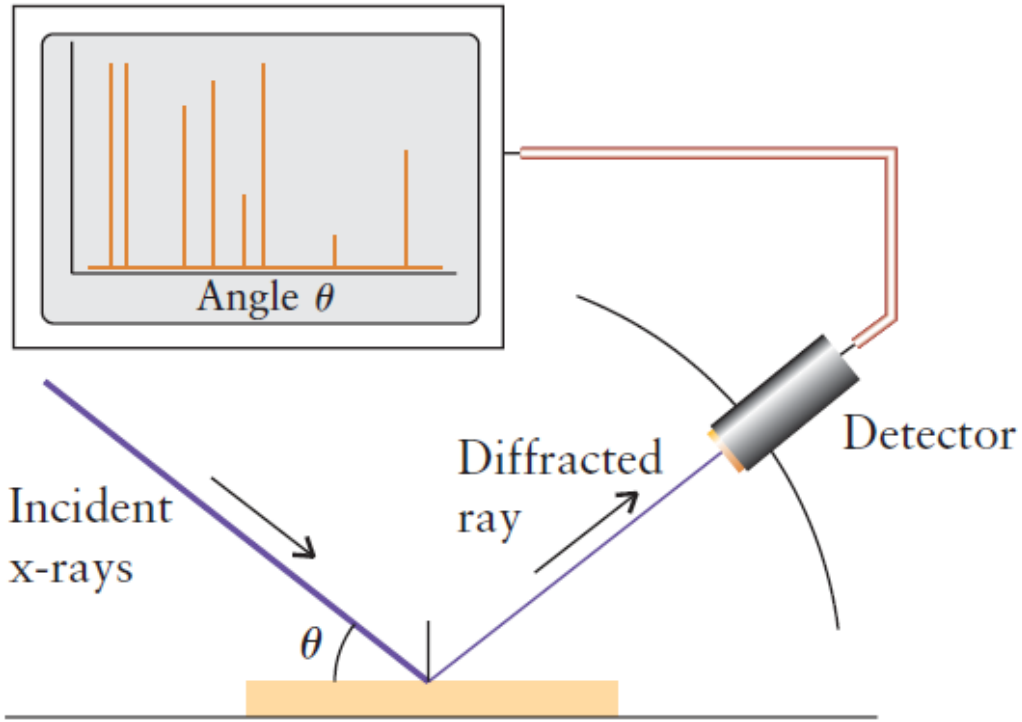


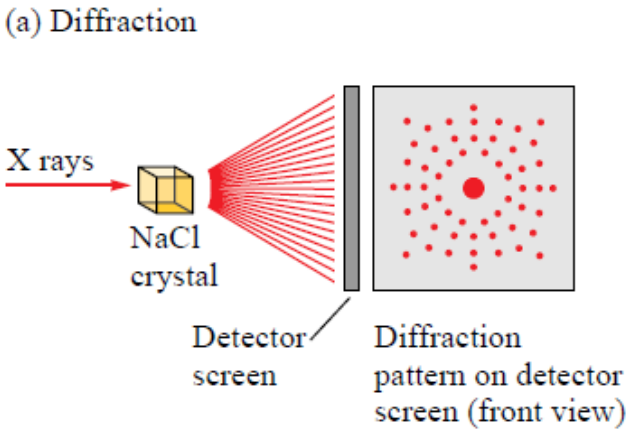
A unit cell contains 4 Zn^{2+} ions and 4 S^{2-} ions. Ions touch along the body diagonal.

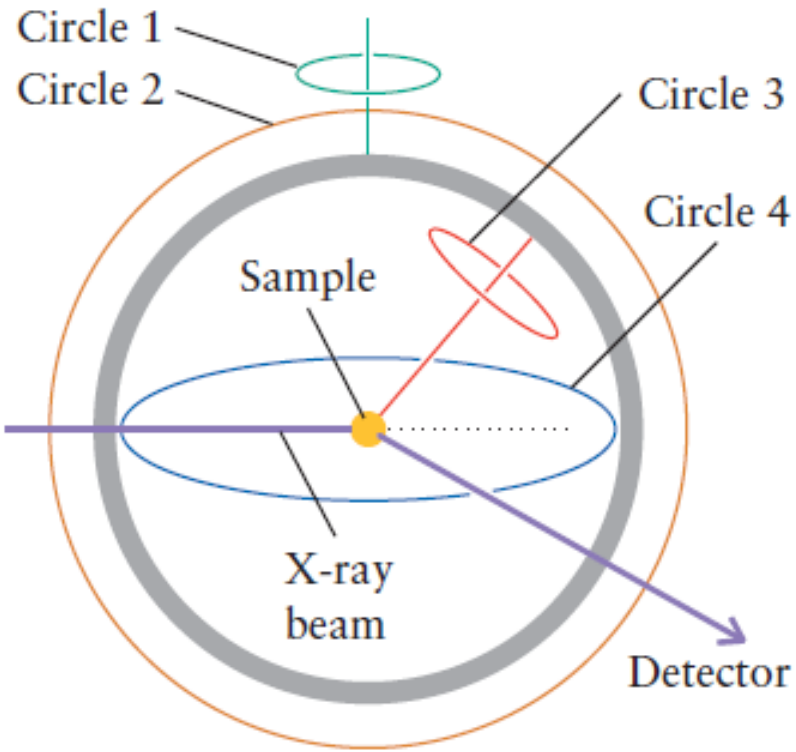
Zn^{2+} ions fit in tetrahedral holes

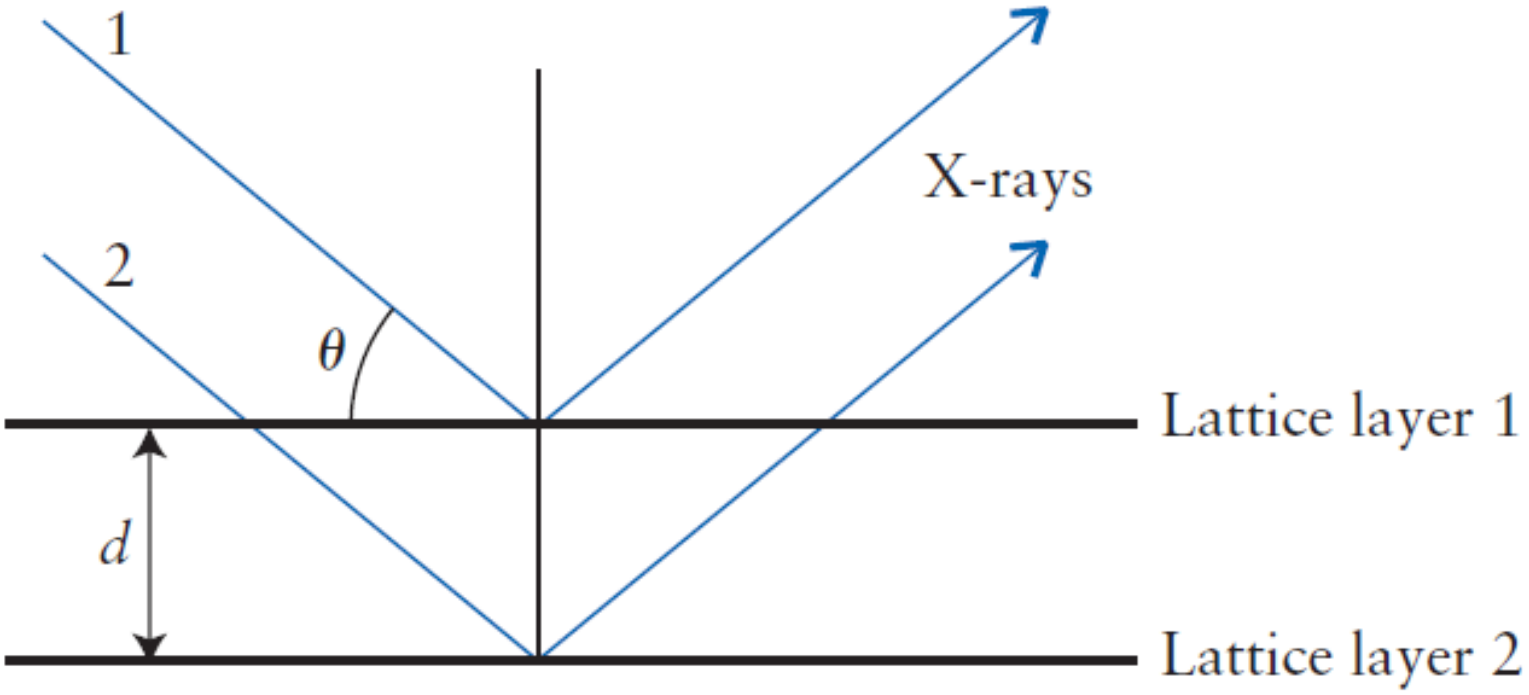

Zn
Zn
Zn
Zn
Zn
Zn
Zn
Zn
Zn
Zn
Zn
Zn
Zn
Zn
S
S
S
S
c
b

Difração Raios X






Circle 1
Circle 2
Circle 3
Circle 4
Sample
X-ray
beam
Detector

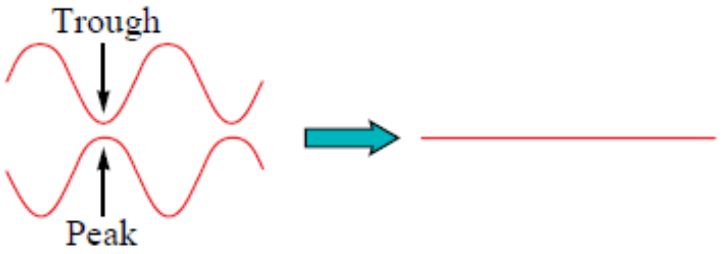

1
2
θ
X-rays
Lattice layer 1
d
Lattice layer 2

(b) Constructive interference

Waves in phase (peaks on one wave match peaks on the other wave)

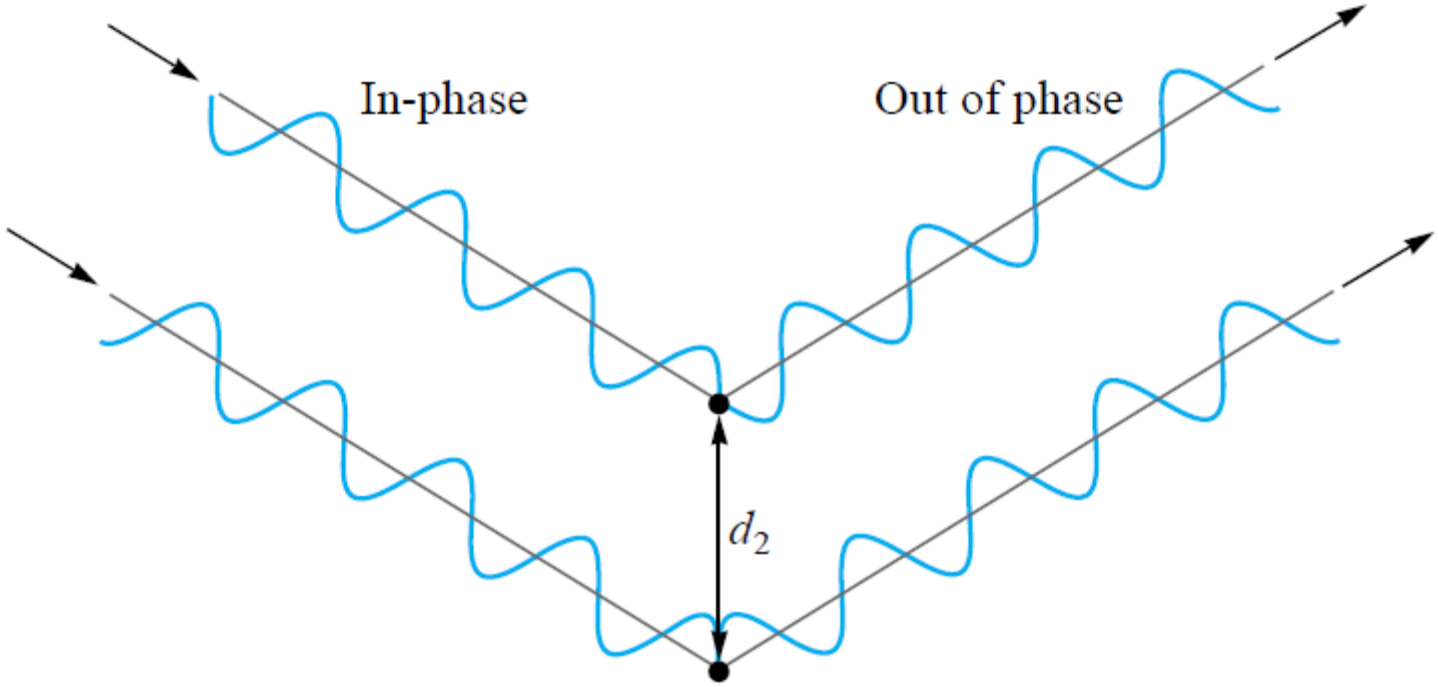
Increased intensity (bright area)

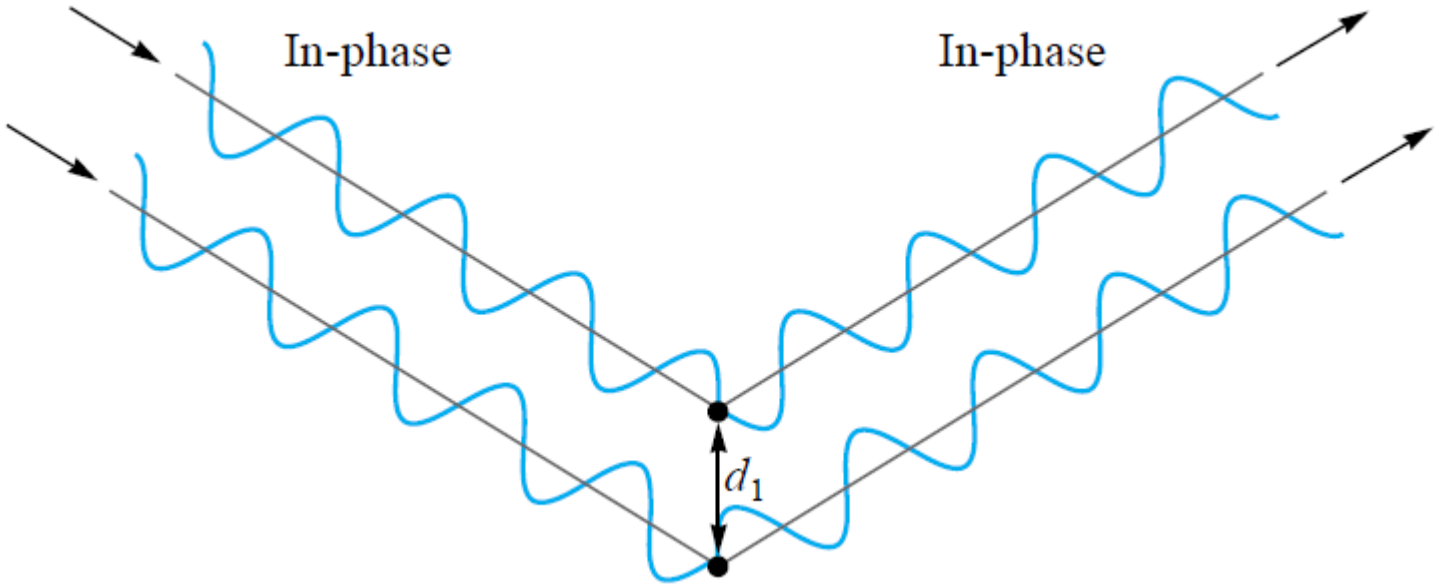
(c) Destructive interference



Waves out of phase (troughs and peaks coincide)

Decreased intensity (dark spot)


In-phase
Out of phase
d_2



$$n\lambda = 2dsin\theta$$

Lei de Bragg

Dados para NaCl

λ= 174 pm

Interferência Construtiva $\rightarrow$ θ= 11,2º

$$d = \frac{\lambda}{2sin\theta} = \frac{174\,pm}{2sin11{,}2º} = 396\,pm$$