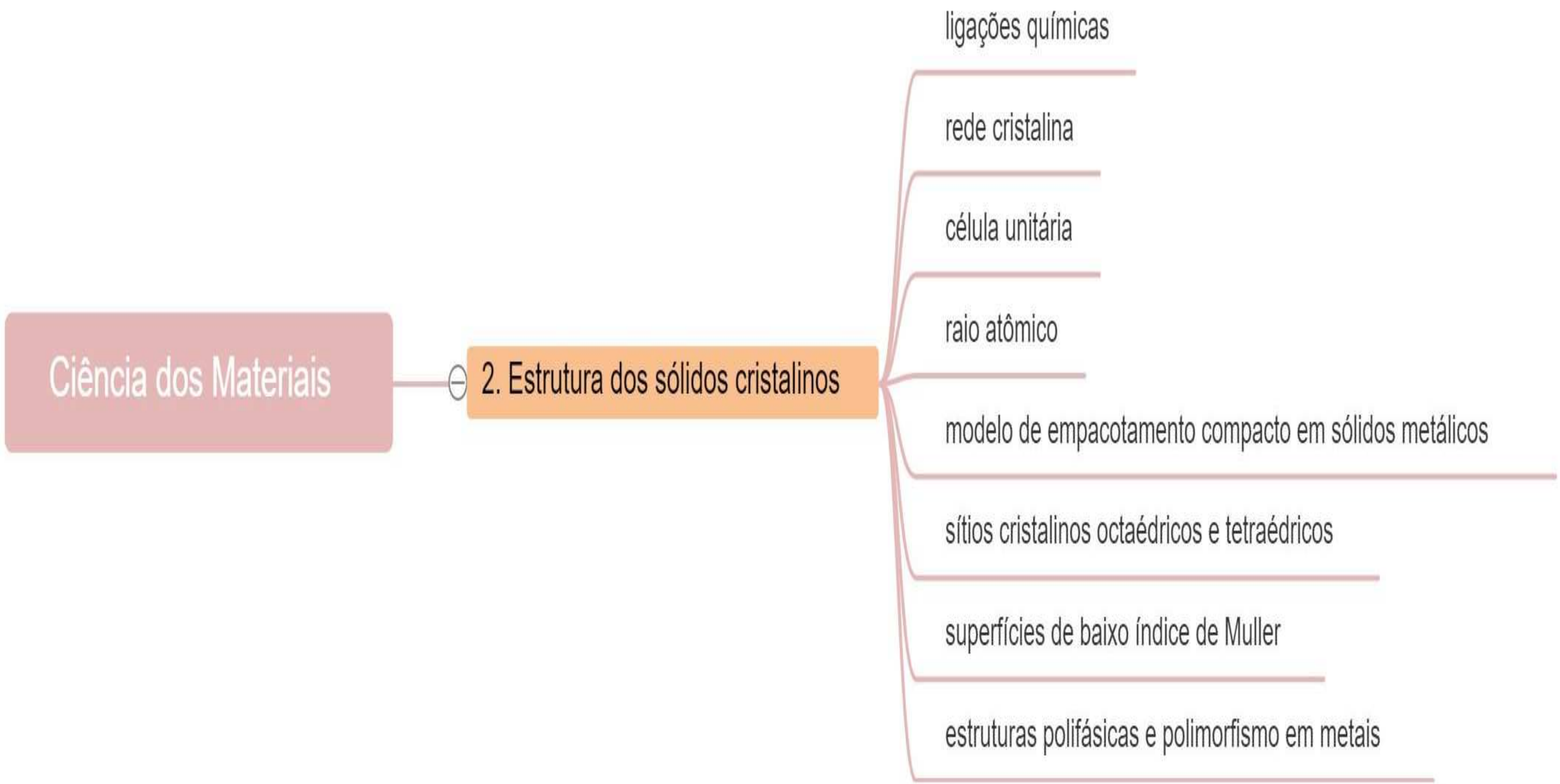
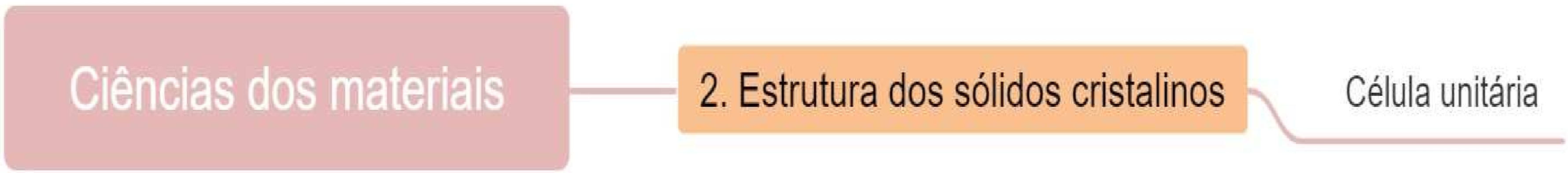
Estrutura dos sólidos cristalinos: Célula unitária


Ciência dos Materiais
2. Estrutura dos sólidos cristalinos
ligações químicas
rede cristalina
célula unitária
raio atômico
modelo de empacotamento compacto em sólidos metálicos
sítios cristalinos octaédricos e tetraédricos
superfícies de baixo índice de Muller
estruturas polifásicas e polimorfismo em metais


Ciências dos materiais
2. Estrutura dos sólidos cristalinos
Célula unitária

As estruturas cristalinas mais comuns em metais são:

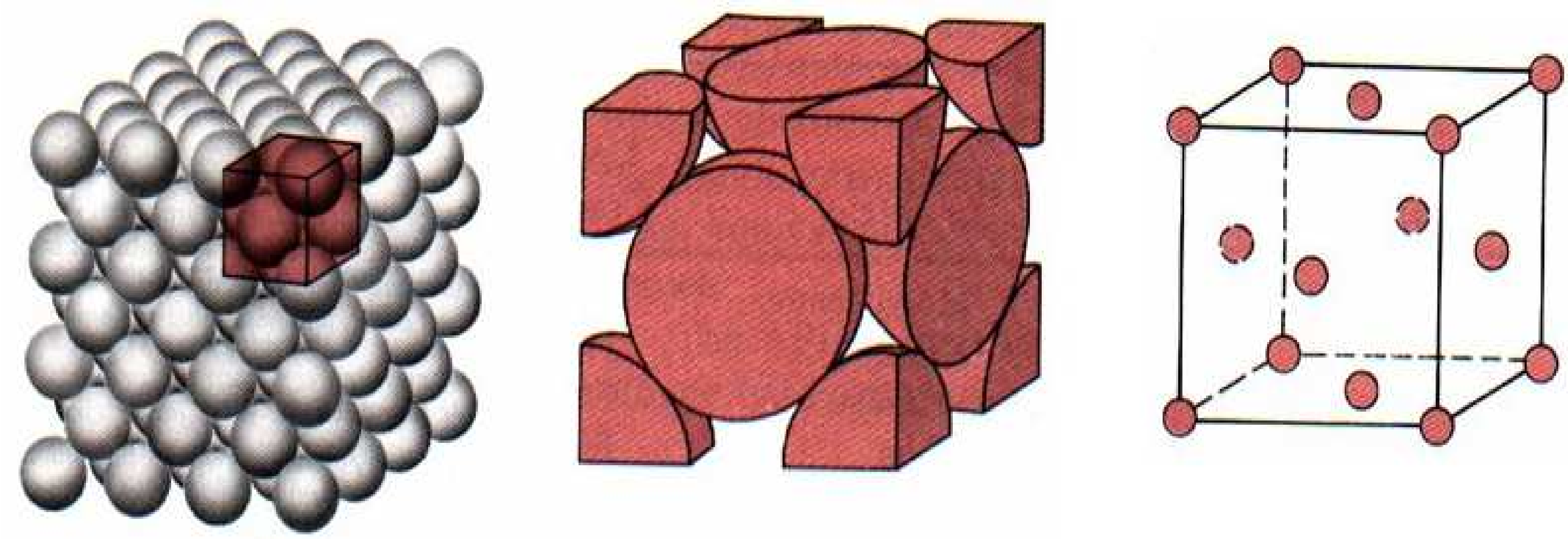
– CS (cúbica simples)

– CCC (cúbica de corpo centrado)

– CFC (cúbica de face centrada)

– HC (hexagonal compacta)

Célula Unitária:
Estrutura cúbica de face centrada



A célula unitária da estrutura *cúbica de face centrada (CFC)* é constituída por um cubo com 1/8 de átomo em cada vértice e meio átomo no centro de cada face, que se repete nas três dimensões formando um corpo sólido macroscópico.

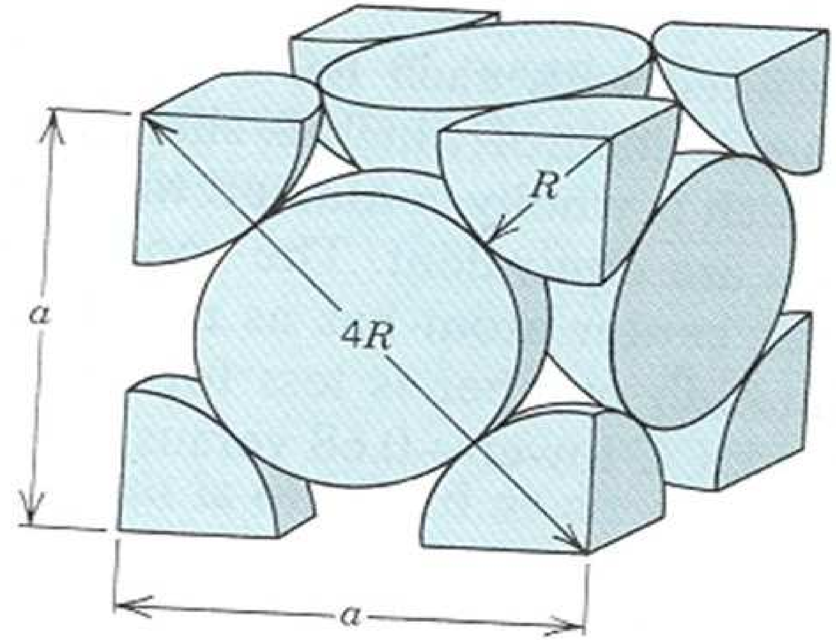
– vários metais apresenta a estrutura CFC: Cu, Al, Ni, Au, Pb, Pt, etc

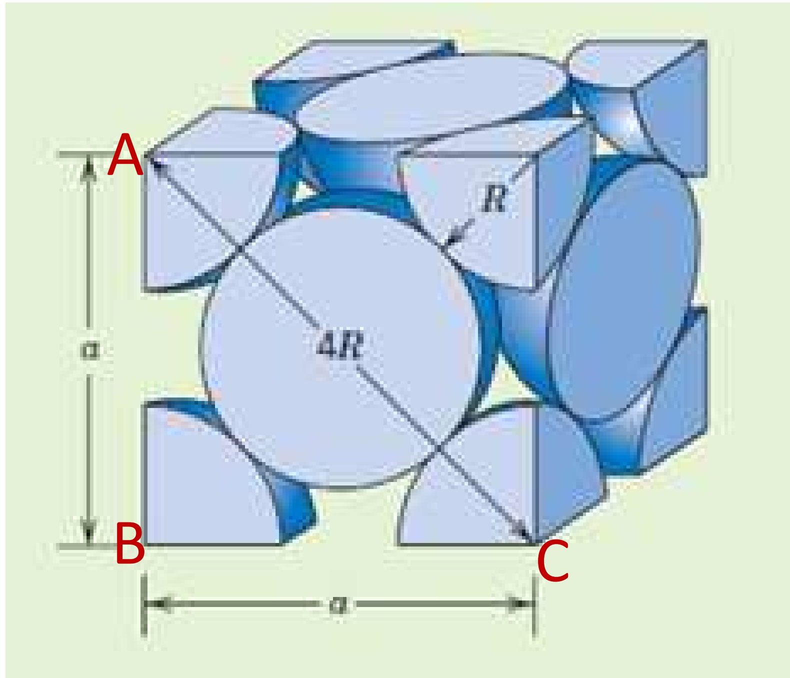
– Número de átomos por célula unitária = $N = N_i + \frac{N_f}{2} + \frac{N_v}{8}$

N = 0 + 6/2 + 8/8 = 3 + 1 = 4 átomos

– o parâmetro de rede $a = 2\sqrt{2}\,R$ (onde R: raio atômico)

– número de coordenação = 12





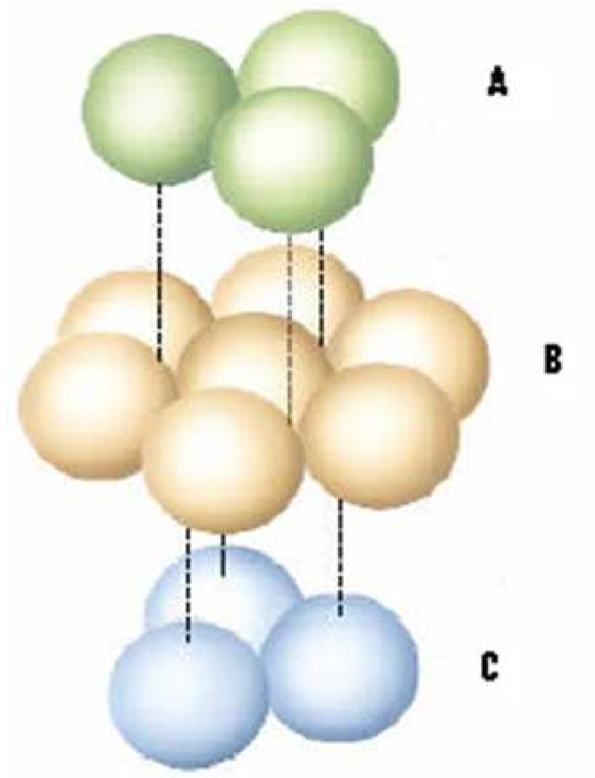
Triângulo ABC:

$$(4R)^2 = a^2 + a^2 = 2a^2$$

$$16\,R^2 = 2a^2$$

$$a = 2\,\sqrt{2}\,R$$

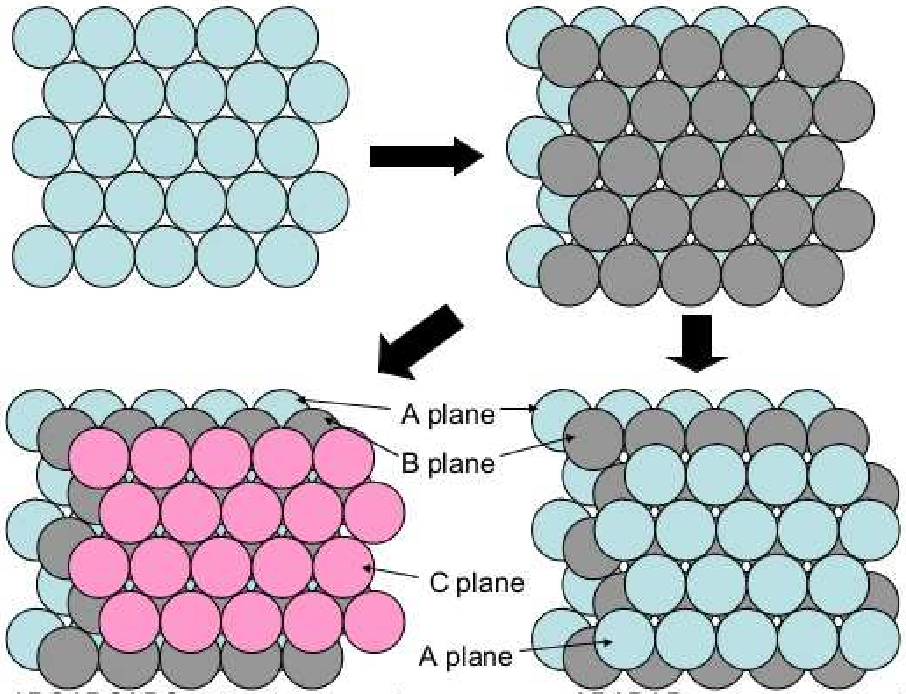
$$\text{Volume} = a^3 = (2\sqrt{2}R)^3 = \left(\frac{4}{\sqrt{2}}\right)^3 R^3 = \frac{32}{\sqrt{2}} R^3$$



Empacotamento denso Cúbico
ABC

Número de coordenação = 12

Diferença entre C.F.C. e H.C.P.



...ABCABCABC... empacotamento
[Cúbica de faces centradas (CFC)]

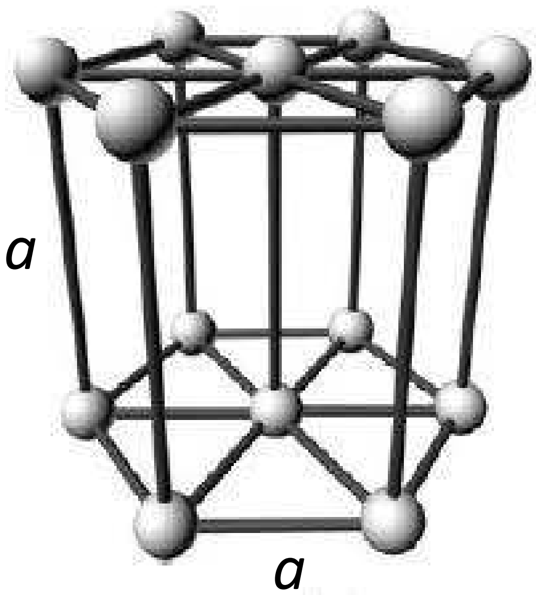
...ABABAB... empacotamento
[Hexagonal compacta (HCP)]

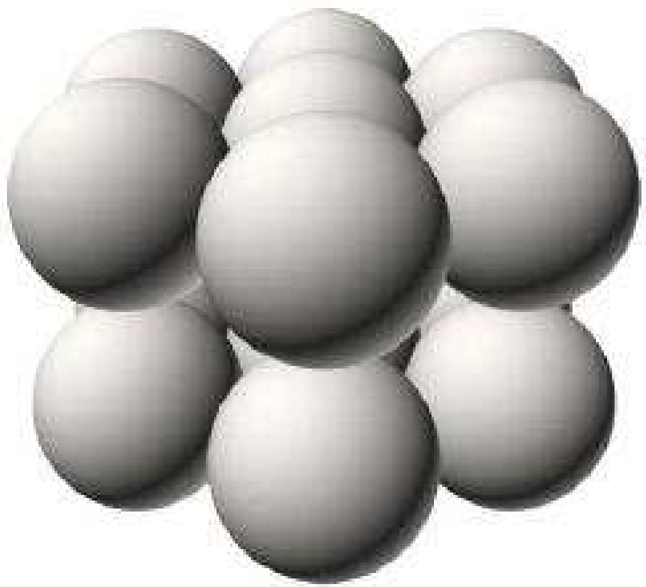
Cálculo do fator de empacotamento atômico da célula unitária do sistema CFC

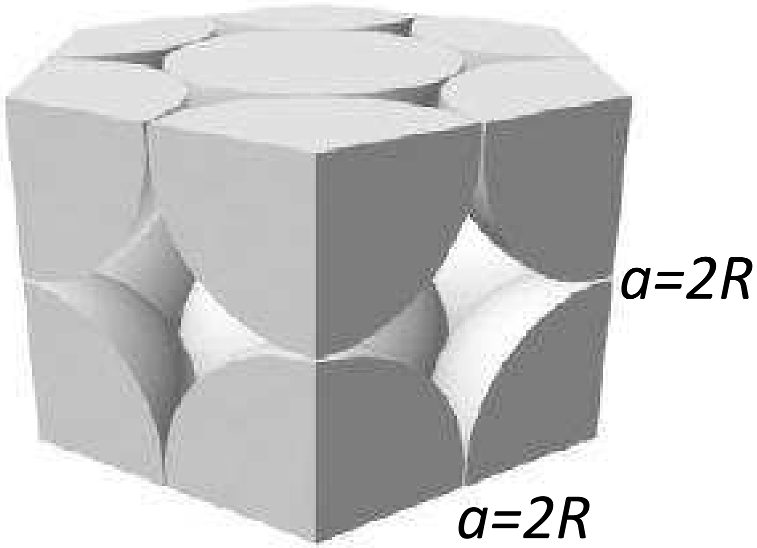
$$FEA = \frac{4\ x\,\frac{4}{3}\ \pi R^3}{(2\sqrt{2}\ R)^3} = \frac{\frac{16}{3}\ \pi R^3}{16\sqrt{2}R^3} = \left(\frac{1}{3\sqrt{2}}\right)\pi = 0{,}74$$

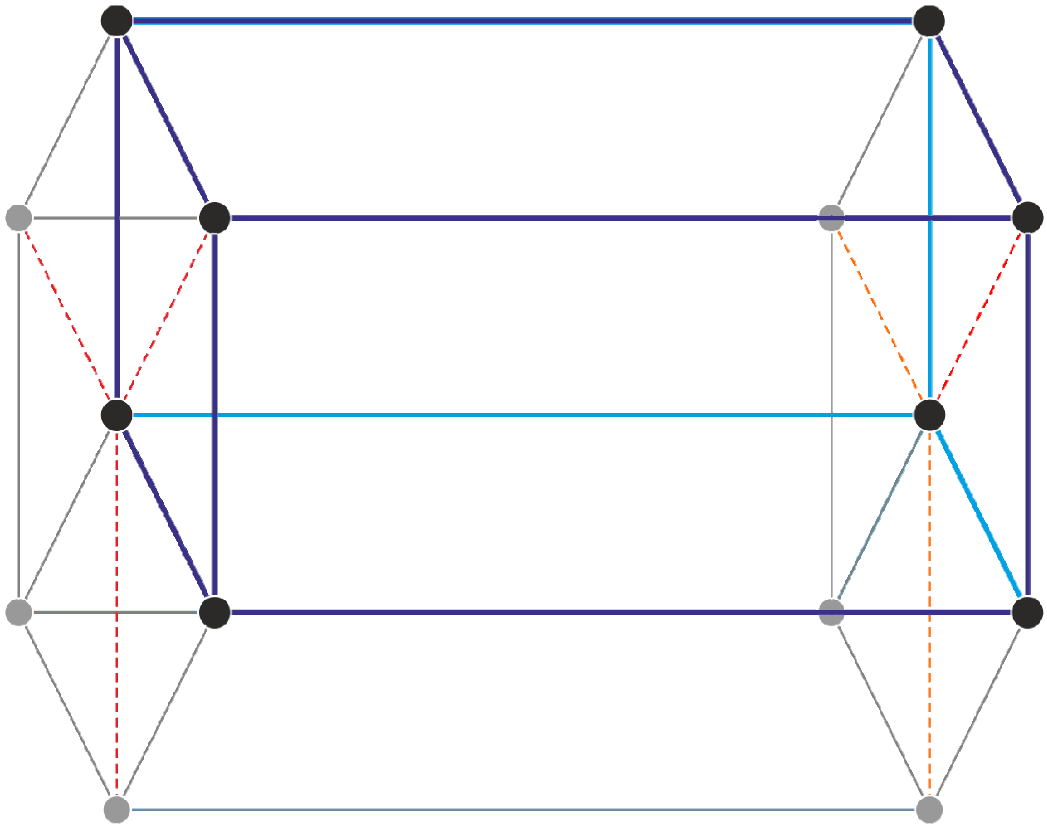
74 % do volume da célula unitária está preenchido por átomos

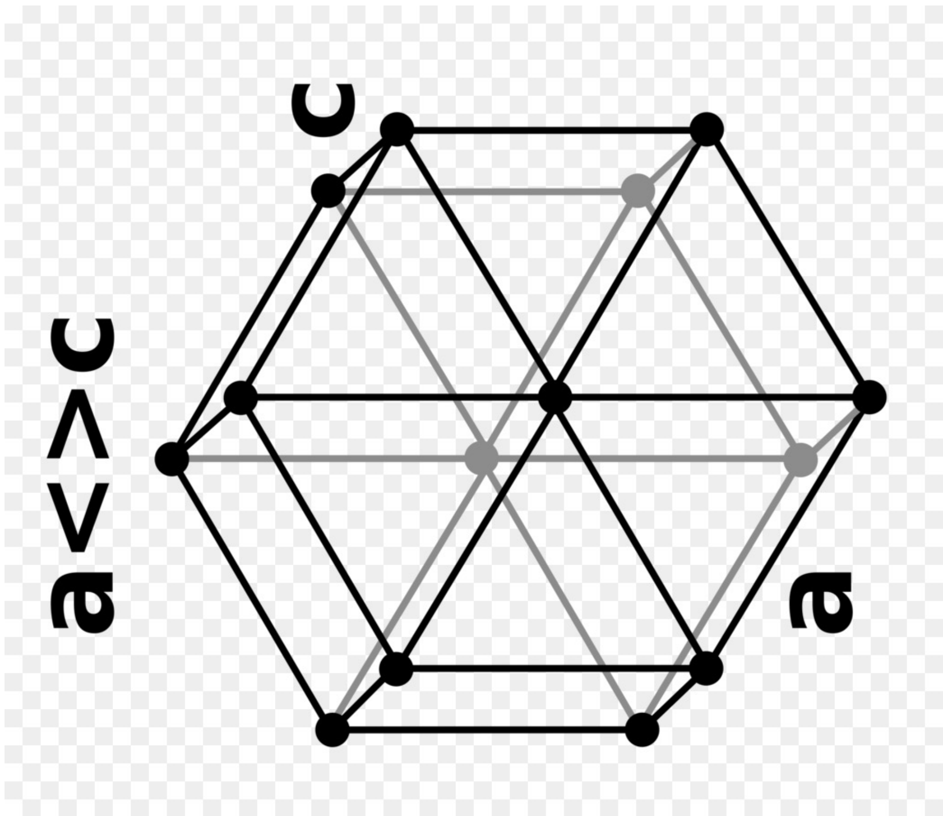
Célula Unitária:
Estrutura hexagonal simples

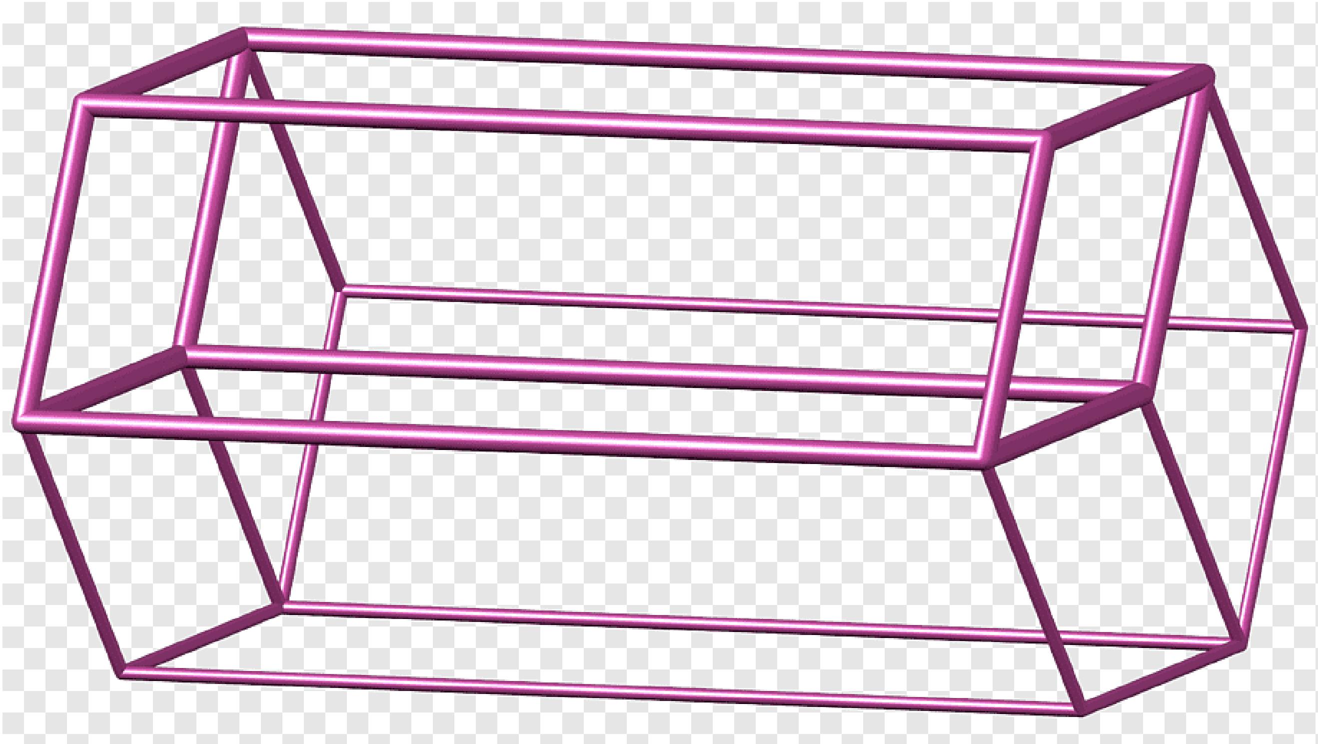









c
a<>c
a



Representação hexagonal e representação rômbica com 2 ângulos basais de 120° e dois de 60° e ângulos verticais de 90 °

A célula unitária da estrutura hexagonal simples *(HS)* é constituída pela sobreposição de dois hexágonos com 1/6 de átomo em cada vértice e meio átomo no centro de cada face, que se repete nas três dimensões formando um corpo sólido macroscópico.

– apenas dois metais apresentam a estrutura HS: Se e Te

– Número de átomos por célula unitária = $N = N_i + \frac{N_f}{2} + \frac{N_v}{6}$

N = 0 + 2/2 + 12/6 = 1 + 2 = 3 átomos

– parâmetro de rede: *a* = *2 R* (onde *R*: raio atômico)

– número de coordenação = 8

Célula unitária:
Sistema cristalino hexagonal
(hexagonal simples e hexagonal compacto)

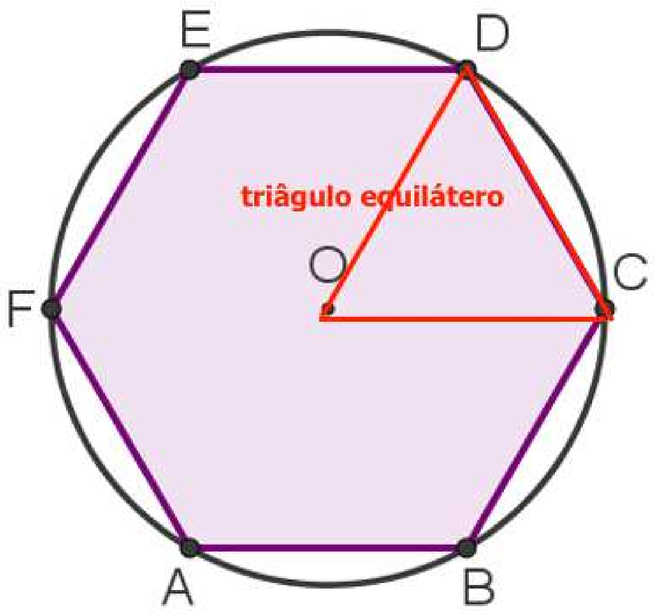
Número de átomos por célula unitária = $N = N_i + \frac{N_f}{2} + \frac{N_v}{6}$

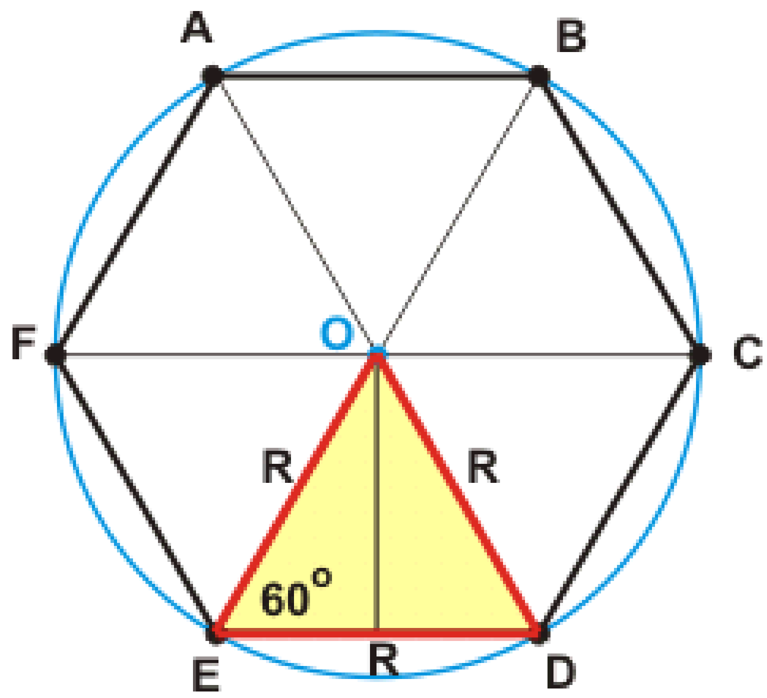
onde,

N_i = *número de átomos no interior da célula unitária*

N_f = *número de átomos nas faces da célula unitária*

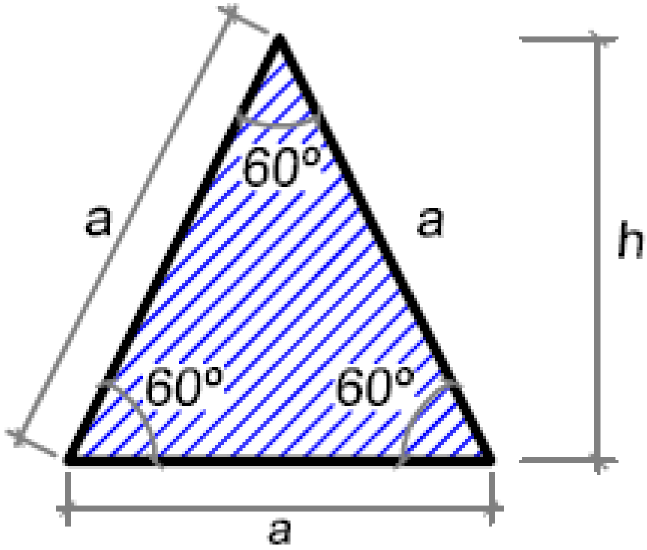
N_v = *número de átomos nos vértices da célula unitária*





Hexágono é composto por 6 triângulos equiláteros

Volume da célula unitária = *área do hexágono x altura = 6 x área do triângulo x a*



Altura do triângulo (h): $a^2 = (\frac{a}{2})^2 + \ h^2$

$$h = \frac{a\sqrt{3}}{2}$$

Área do triângulo (A): $A_t = \frac{a\ x\ h}{2}$

$$A_t = \frac{a(^{a\sqrt{3}}/_2)}{2} = \frac{a^2\sqrt{3}}{4}$$

Volume da célula unitária: $volume_{celula} = 6\ x\ A_t\ x\ a = \frac{6\ x\ (a)^2\sqrt{3}}{4}\ x\ a$

$$= \frac{6\ x\ (2R)^2\sqrt{3}}{4}\ x\ (2R) = 12\sqrt{3}\ R^3$$

Fator de Empacotamento Atômico

$$FEA = \frac{V_{\text{átomos}}}{V_{\text{célula}}} = \frac{N_{\text{átomos}}\, V_{1\text{átomo}}}{V_{\text{célula}}} = \frac{N_{\text{átomos}}\, \frac{4}{3}\, \pi\, R^3}{V_{\text{célula}}}$$

Cálculo do fator de empacotamento atômico da célula unitária do sistema hexagonal simples

$$FEA = \frac{3\ x \frac{4}{3}\ \pi R^3}{12\sqrt{3}\ R^3} = \frac{\frac{12}{3}\ \pi R^3}{12\sqrt{3}\ R^3} = \left(\frac{1}{3\sqrt{3}}\right)\pi = 0{,}60$$

60 % do volume da célula unitária está preenchido por átomos

•Massa Específica (densidade, ρ):

$$\rho = \frac{N\ A}{V_c\ N_A}$$

N = Número de átomos por célula unitária
A = Peso atômico
V_c = Volume da célula unitária
N_A = Número de Avogadro = 6,022 x 10^{23} átomos /mol

Para o selênio

ρ = 4,79 g/cm^3

N = 3 átomos

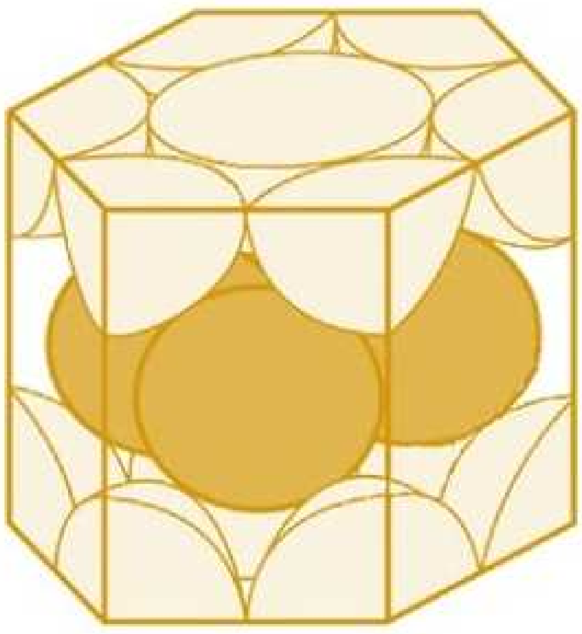
A = 78,96 g/mol

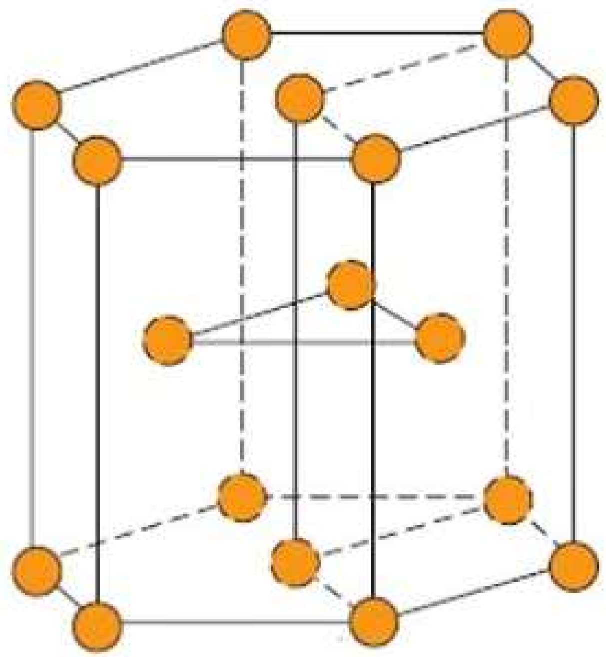
R = 1,59 Å

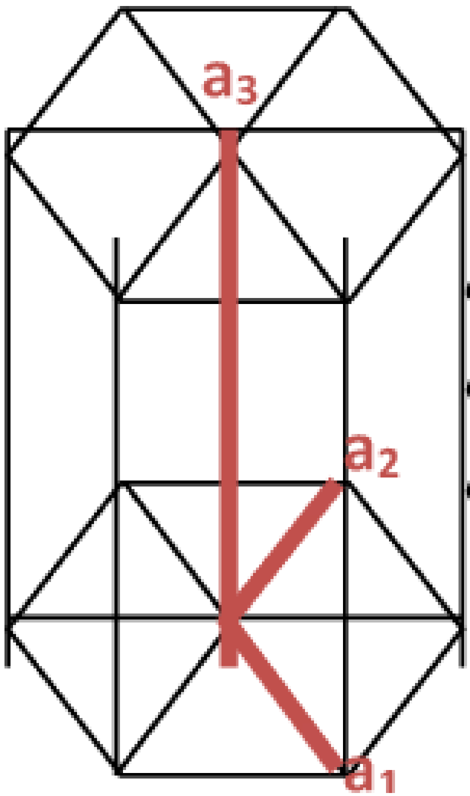
$$V_c = 12\sqrt{3}\,R^3$$

$$\rho = \frac{3\ x\ 78{,}96}{12\ \sqrt{3}\ (1{,}59\ x10^{-8})^{3}\ 6{,}022\ x\ 10^{23}} = 4{,}71\ g/\mathrm{cm}^3$$

Célula Unitária:
Estrutura hexagonal compacta



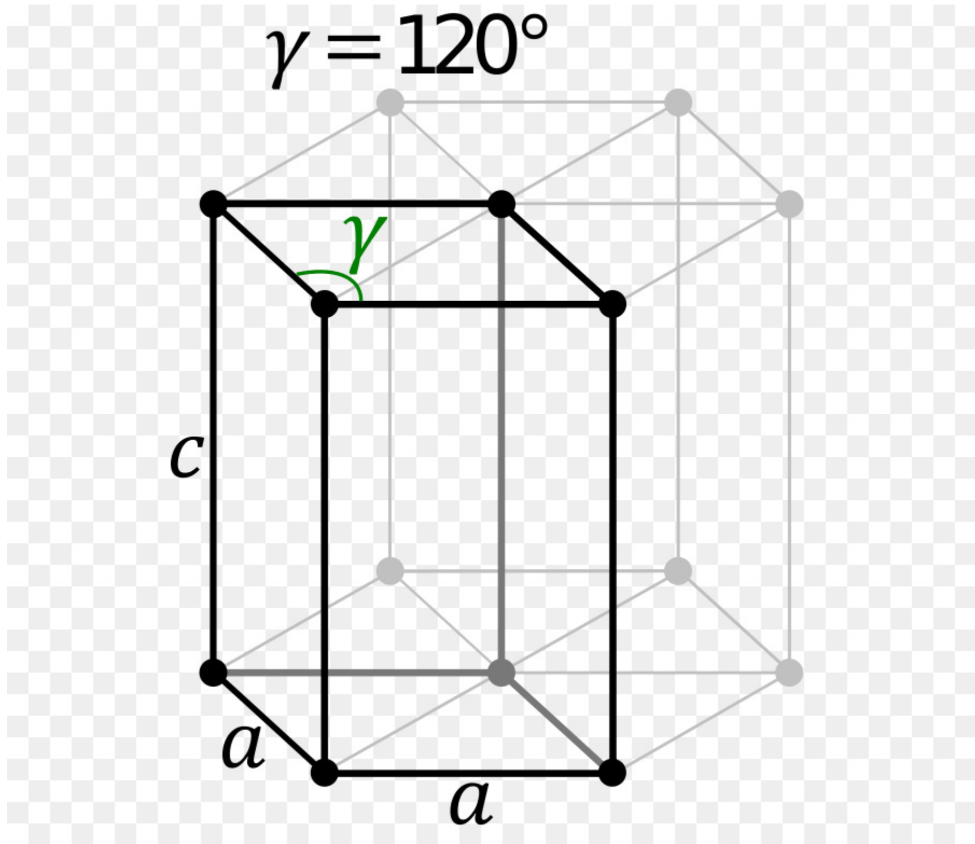




$a_1 = a_2 \neq a_3$

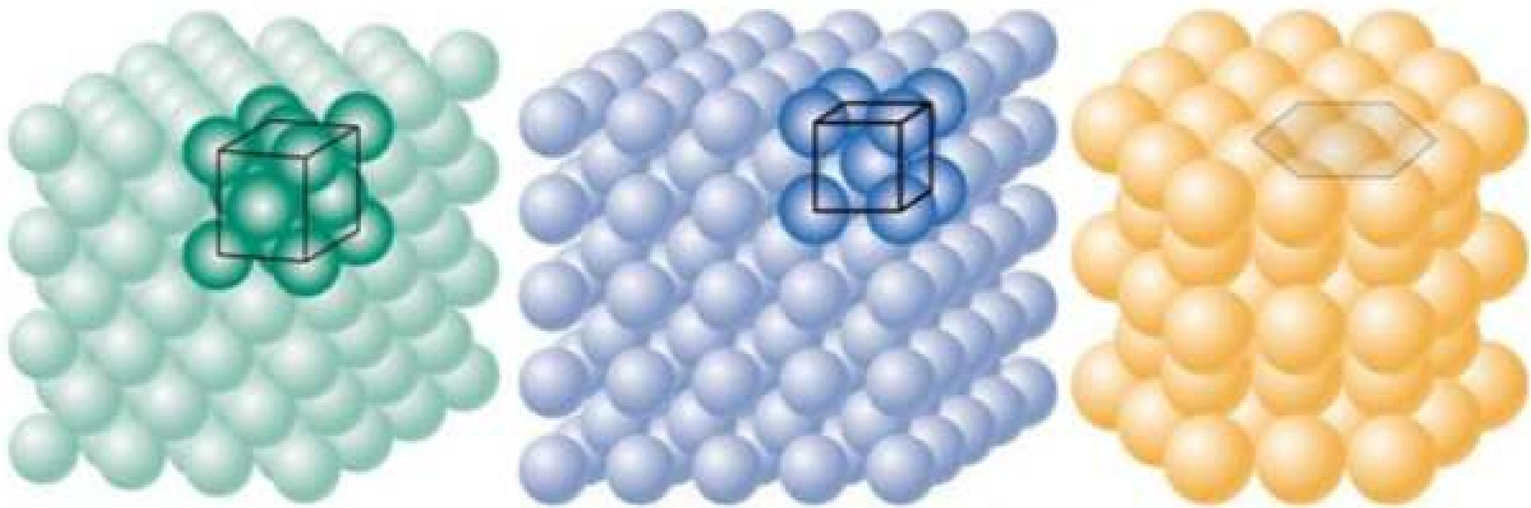
$\alpha_{12} = 120^\circ$

$\alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$

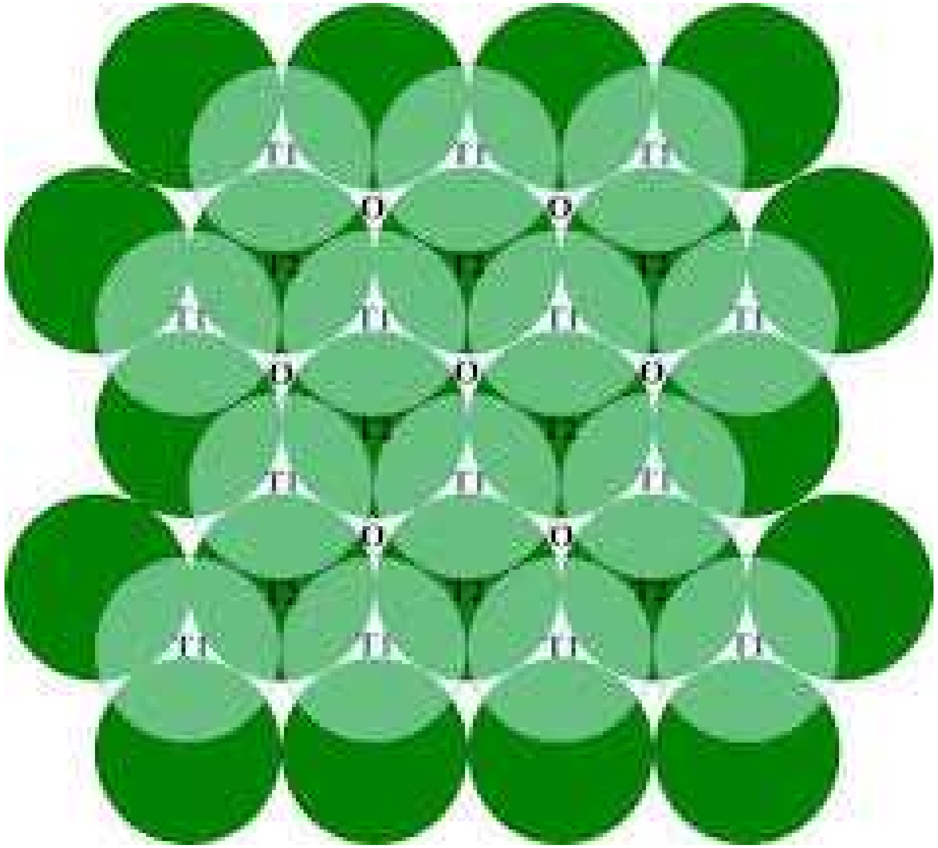


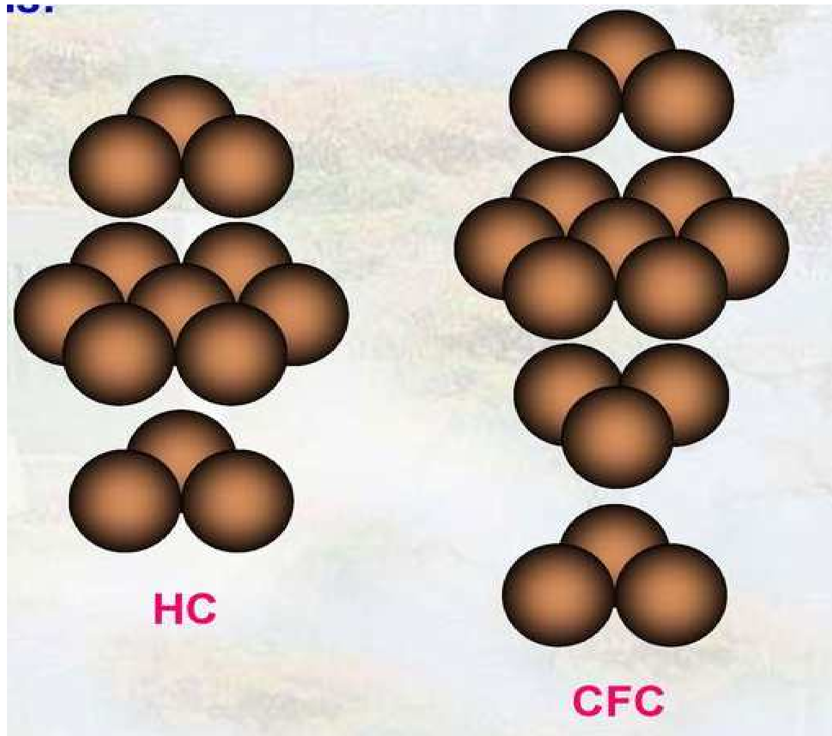
Microestrutura de materiais

Estruturas metálicas

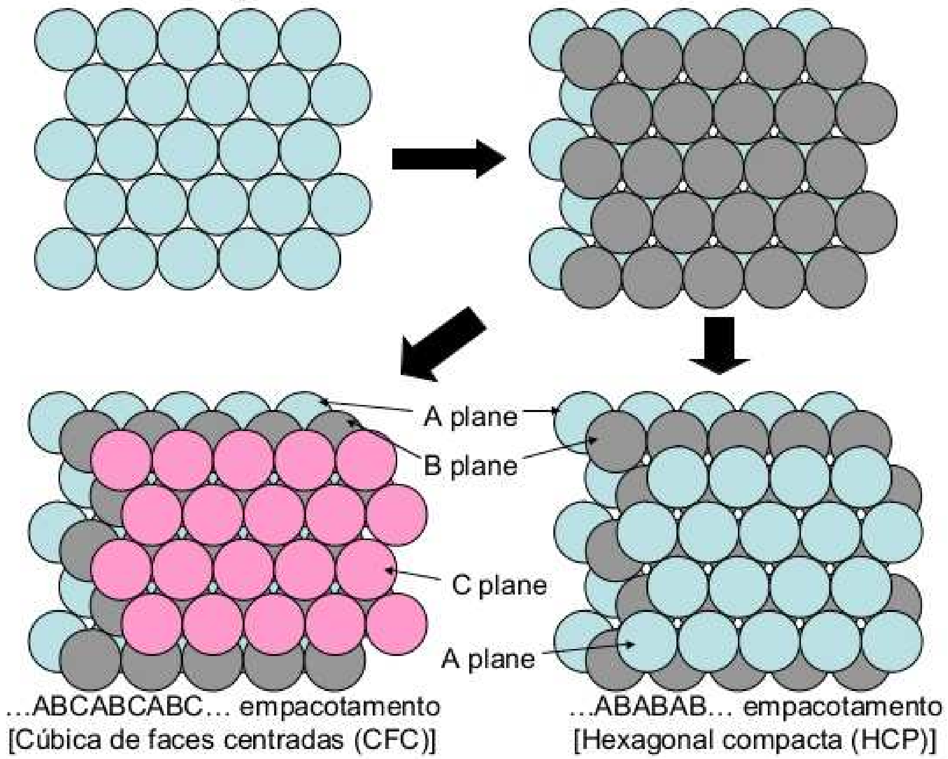


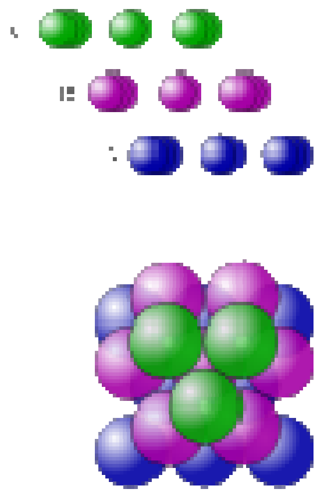
CFC CCC HC



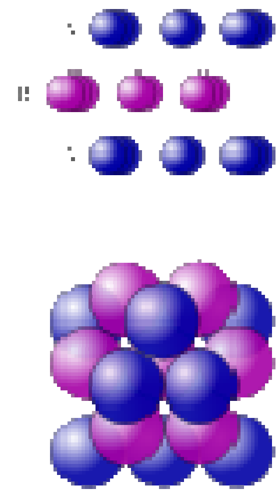

HC
CFC

Diferença entre C.F.C. e H.C.P.



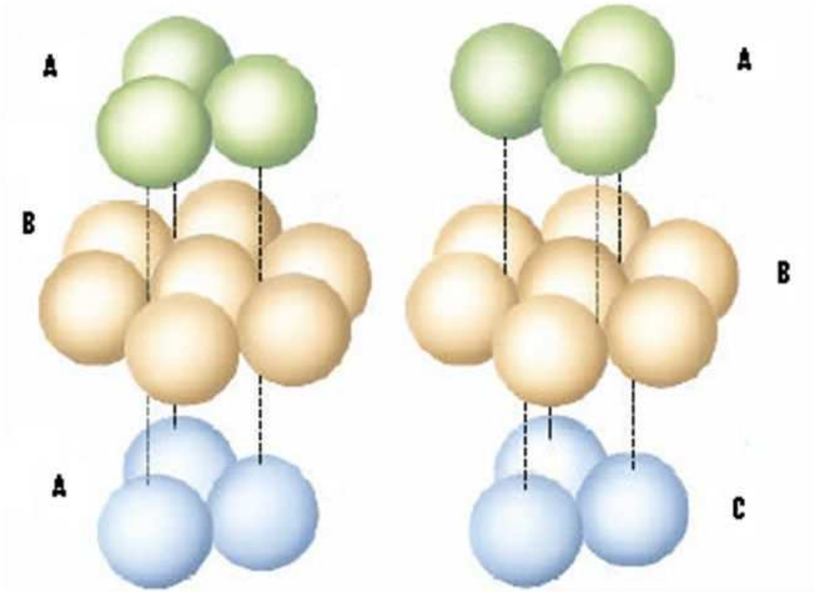


Cúbica de face centrada
Empacotamento ABC...



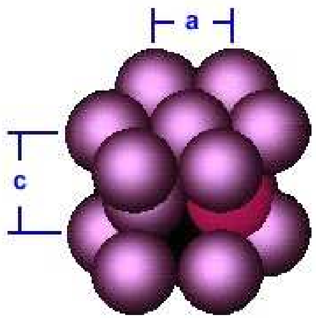
Hexagonal compacta
Empacotamento AB...

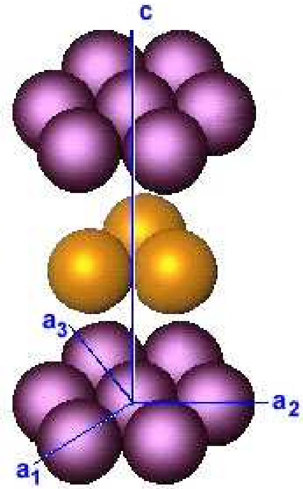
Empacotamento denso de esferas



Empacotamento denso Hexagonal
ABA

Empacotamento denso Cúbica
ABC





A célula unitária da estrutura hexagonal compacta *(HC)* é constituída por dois hexágonos, cada com 1/6 de átomo por vértice, meio átomo no centro de cada face, e três átomos no interior da célula, que se repete nas três dimensões formando um corpo sólido macroscópico.

– diversos metais apresentam a estrutura HC: Be, Mg, Zn, Ti, Ru, etc

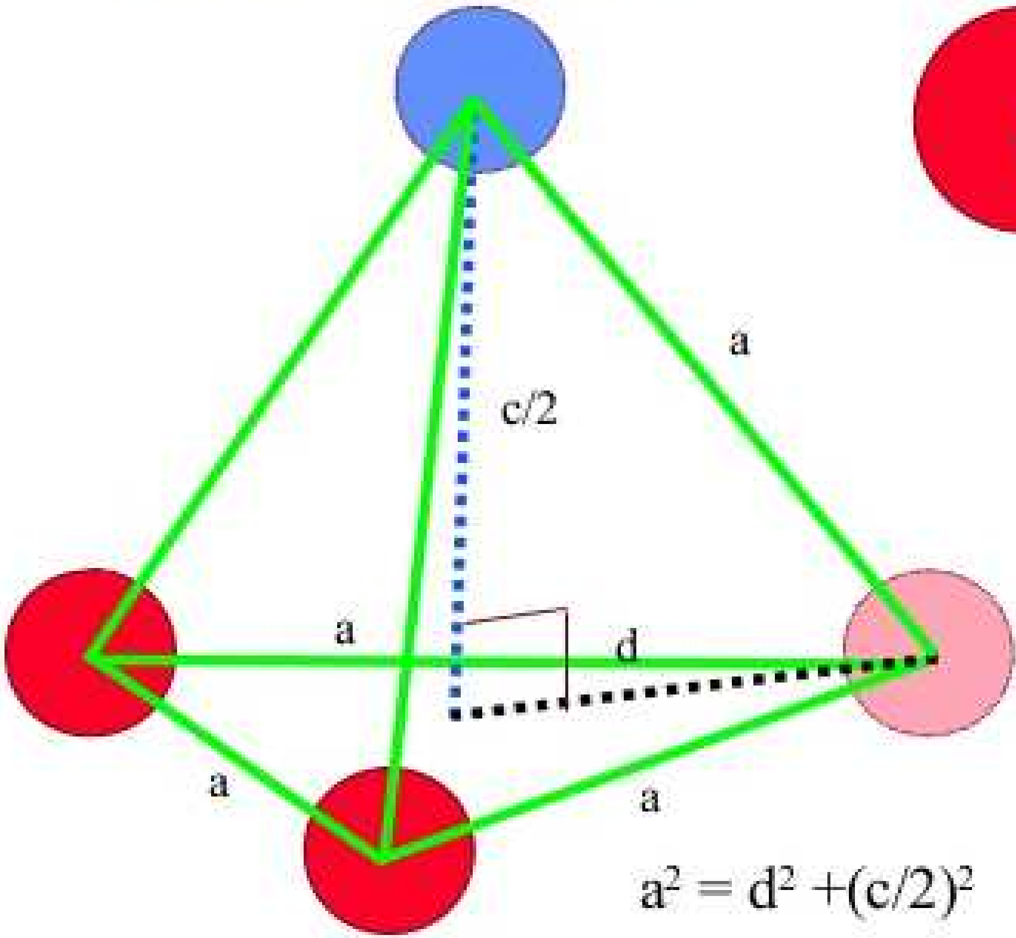
– Número de átomos por célula unitária = $N = N_i + \frac{N_f}{2} + \frac{N_v}{6}$

N = 3 + 2/2 + 12/6 = 3 + 1 + 2 = 6 átomos

– parâmetros de rede são: *a = 2 R e c = 2 R* $\sqrt{8}/\sqrt{3} = 3{,}267R$ (onde *R*: raio atômico)

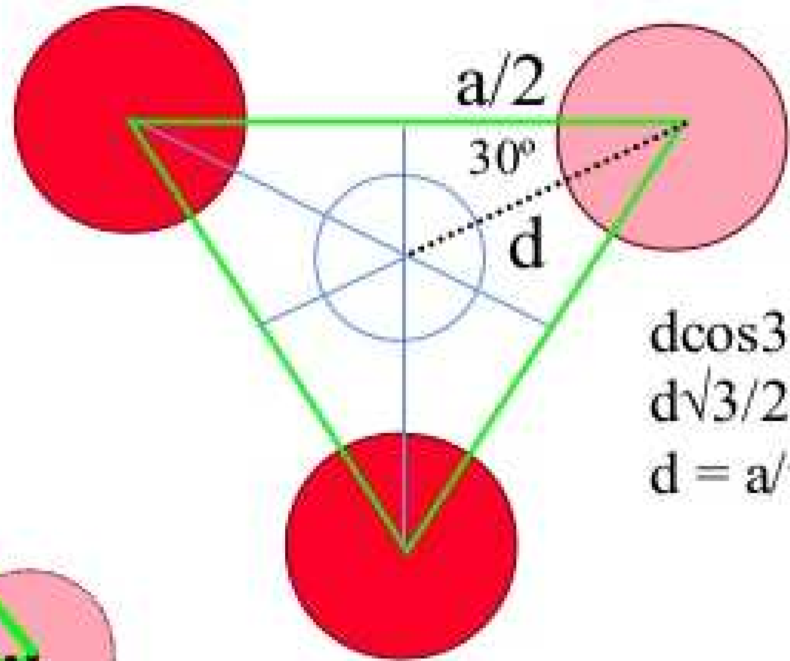
– número de coordenação = 12

✓ Cálculo da razão c/a



$a^2 = d^2 + (c/2)^2$

Vista de topo



$d\cos 30° = a/2$

$d\sqrt{3}/2 = a/2$

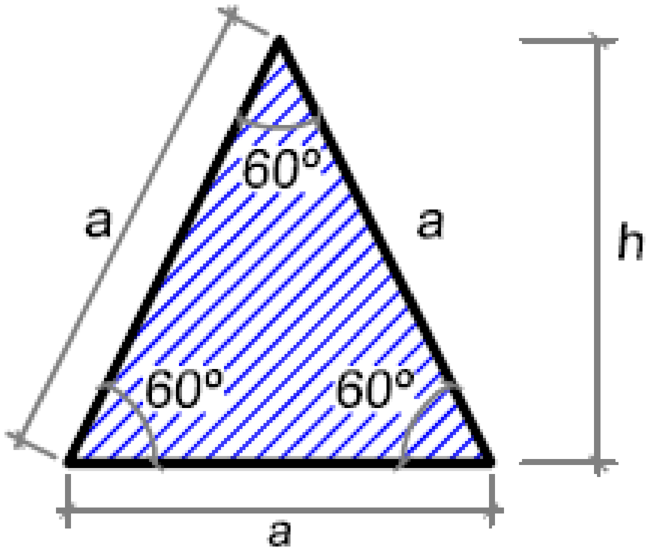
$d = a/\sqrt{3}$

$a^2 = a^2/3 + c^2/4 \Rightarrow c^2 = 8a^2/3$

Razão c/a ideal

$c/a = \sqrt{8}/\sqrt{3} = 1.633$

no entanto este valor varia em metais reais



Altura do triângulo (h): $a^2 = (\frac{a}{2})^2 + h^2$

$$h = \frac{a\sqrt{3}}{2}$$

Área do triângulo (A): $A_t = \frac{a\ x\ h}{2}$

$$A_t = \frac{a(^{a\sqrt{3}}/_{2})}{2} = \frac{a^2\sqrt{3}}{4}$$

Volume da célula unitária: $volume_{celula} = 6\ x\ A_t\ x\ c = \frac{6\ x\ (a)^2\sqrt{3}}{4}\ x\ c$

$$= \frac{6\ x\ (2R)^2\sqrt{3}}{4}\ x\ \left(2\ x\ \frac{\sqrt{8}}{\sqrt{3}}\ R\right) = 12\sqrt{8}\ R^3 = 24\sqrt{2}\ R^3$$

Cálculo do fator de empacotamento atômico da célula unitária do sistema hexagonal compacto

$$FEA = \frac{6\,x\,\frac{4}{3}\,\pi R^3}{12\,\sqrt{8}\,R^3} = \frac{\frac{24}{3}\,\pi R^3}{12\,\sqrt{8}\,R^3} = \left(\frac{2}{3\,\sqrt{8}}\right)\pi = \frac{1}{3\,\sqrt{2}}\pi = 0{,}741$$

74 % do volume da célula unitária está preenchido por átomos.

Obs: A rede HC é tão compacta quanto a rede CFC.

- Cálculo do fator de empacotamento atômico

$$FEA = \frac{V_{atomos}}{V_{celula}}$$

$$V_{atomos} = 6 \cdot \frac{4}{3}\pi r^3 = 8\pi r^3$$

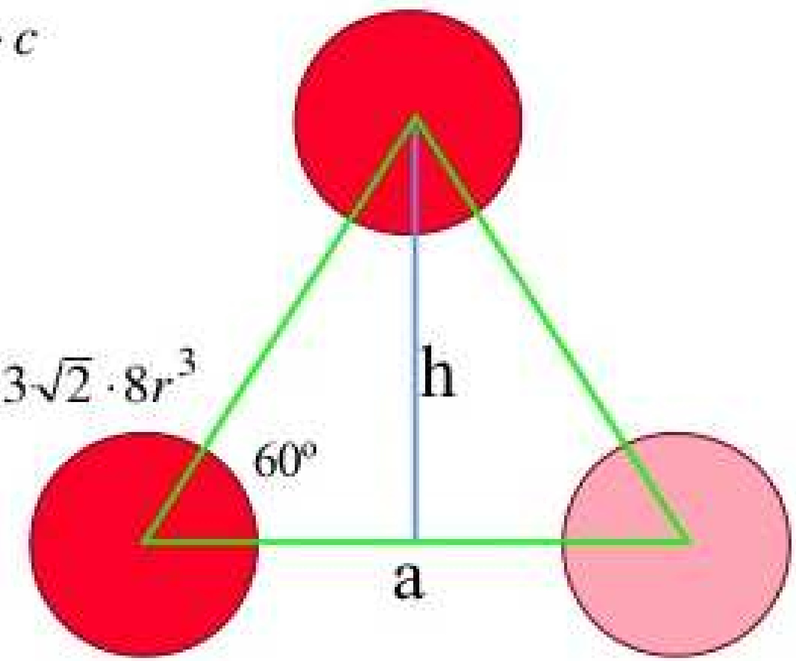
$$V_{celula} = A_{base} \cdot Altura = A_{hexagono} \cdot c = 6 \cdot A_{triang.} \cdot c$$

$$A_{triang.} = \frac{b \cdot h}{2} = \frac{a \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} a}{2} = a^2 \frac{\sqrt{3}}{4}$$

$$V_{celula} = 6 \cdot a^2 \frac{\sqrt{3}}{4} \cdot c = 6 \cdot a^2 \frac{\sqrt{3}}{4} \cdot \frac{\sqrt{8}}{\sqrt{3}} a = 3\sqrt{2}a^3 = 3\sqrt{2} \cdot 8r^3$$

$$FEA = \frac{8\pi r^3}{3\sqrt{2} \cdot 8r^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0.74$$

Vista de topo



Fator de Empacotamento para um metal de raio r

Nº de átomos por célula

- Cúbico simples:

$FEA = \frac{4/3\pi r^3}{a^3}$ como $a=2r$ FEA=0,52 1

- Cúbico de Corpo Centrado:

$FEA = \frac{4/3\pi r^3}{a^3}$ como $a=4r/\sqrt{3}$ FEA=0,68 2

- Cúbico de Face Centrada:

$FEA = \frac{4/3\pi r^3}{a3}$ como $a=2r/\sqrt{2}$ FEA=0,74 4

Para o rutênio

ρ = 12,2 g/cm^3

N = 6 átomos

A = 101,07 g/mol

R = 1,352 Å

$$V_c = 12\sqrt{8}\, R^3$$

$$\rho = \frac{6\ x\ 101{,}07}{12\ \sqrt{8}\ (1{,}352\ x10^{-8})^{\,3}\, 6{,}022\ x\ 10^{23}} = 12{,}01\ g/\mathrm{cm}^3$$

Sabendo-se que o ferro se empacota no sistema CCC, e que seu raio atômico é R = 0,124 nm , qual seu parâmetro de rede (a).

Para o sistema CCC, $a = \frac{4R}{\sqrt{3}}$

então,

$$a = \frac{4\,R}{\sqrt{3}} = \frac{4\ x\ 0{,}124\ nm}{\sqrt{3}} = 0{,}2864\ nm$$

2 x R = 2 x 0,124 nm = 0,248 nm

Espaço vazio na aresta do cubo = 0,2864 nm – 0,248 nm = 0,0384 nm
Diâmetro do átomo de carbono = 2 x 0,071 nm = 0,142 nm

O ferro passa da estrutura CCC para a estrutura CFC a 910 °C. Calcule a variação percentual volumétrica provocada pela transformação CCC em CFC?

CFC: possui 4 átomos por célula unitária, $a = 2\sqrt{2}\,R$,
volume: $V_{CFC} = a^3 = (2\sqrt{2}\,R)^3 = 16\sqrt{2}\,R^3 = 22{,}627\,R^3$

CCC: possui 2 átomos por célula unitária, $a = \frac{4\,R}{\sqrt{3}}$,
volume: $V_{CFC} = a^3 = (\frac{4\,R}{\sqrt{3}})^3 = \frac{64\,R^3}{3\sqrt{3}} = 12{,}317\,R^3$

Considerando que a estrutura CCC possui 2 átomos por célula unitária e a estrutura CFC possui 4 átomos por célula unitária, então 2 células CCC se transformam em apenas 1 célula CFC:

$$V_i = 2\,x\,V_{CCC} = 2\,x\,12{,}317\,R^3$$

$$V_f = V_{CFC} = 22{,}627\,R^3$$

$$\Delta V_{\%} = \frac{V_f - V_i}{V_i}\,x\,100$$

$$\Delta V_{\%} = \frac{22{,}627\,R^3 - 24{,}634\,R^3}{24{,}634\,R^3}\,x\,100 = -8{,}15\,\%\,(contração)$$