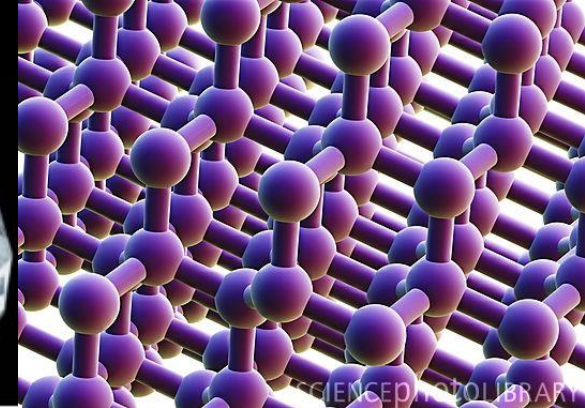
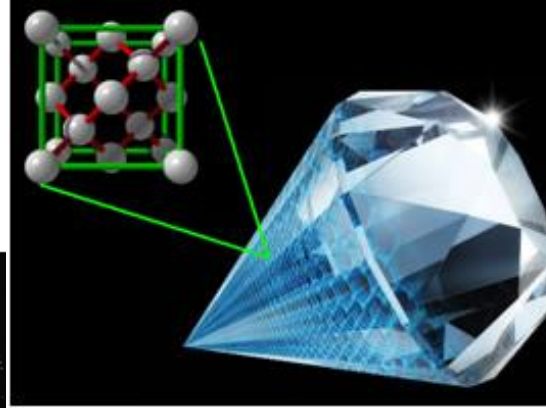
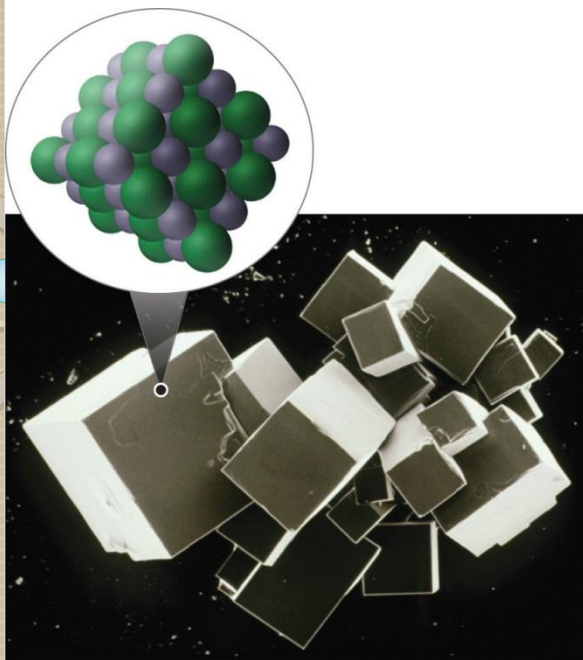
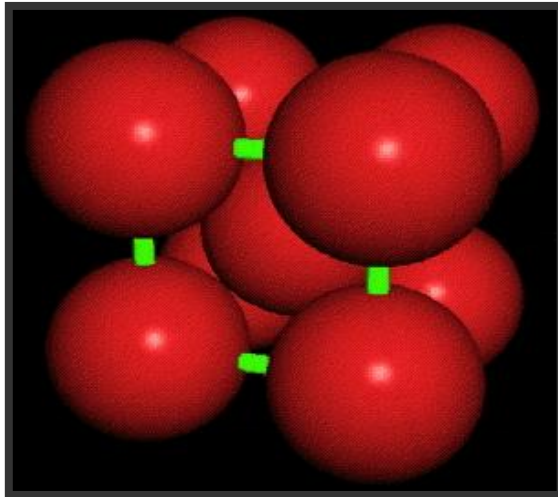




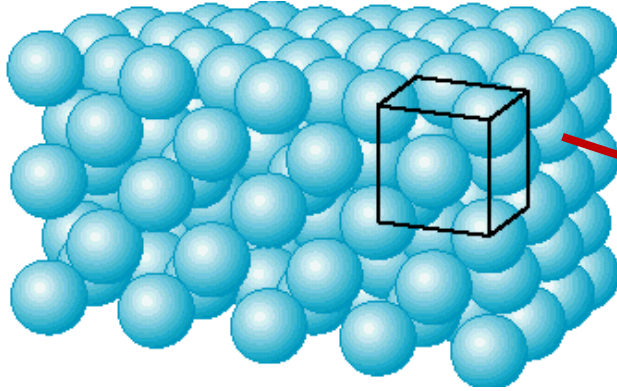
ESTRUTURAS CRISTALINAS



Profº Abrão Chiaranda Merij

Por que estudar a **estrutura dos sólidos cristalinos?**

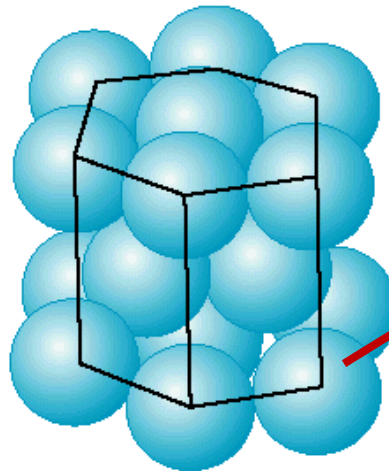
- As **propriedades dos materiais** sólidos cristalinos **dependem** da estrutura cristalina → maneira na qual os átomos, moléculas ou íons estão espacialmente arranjados.



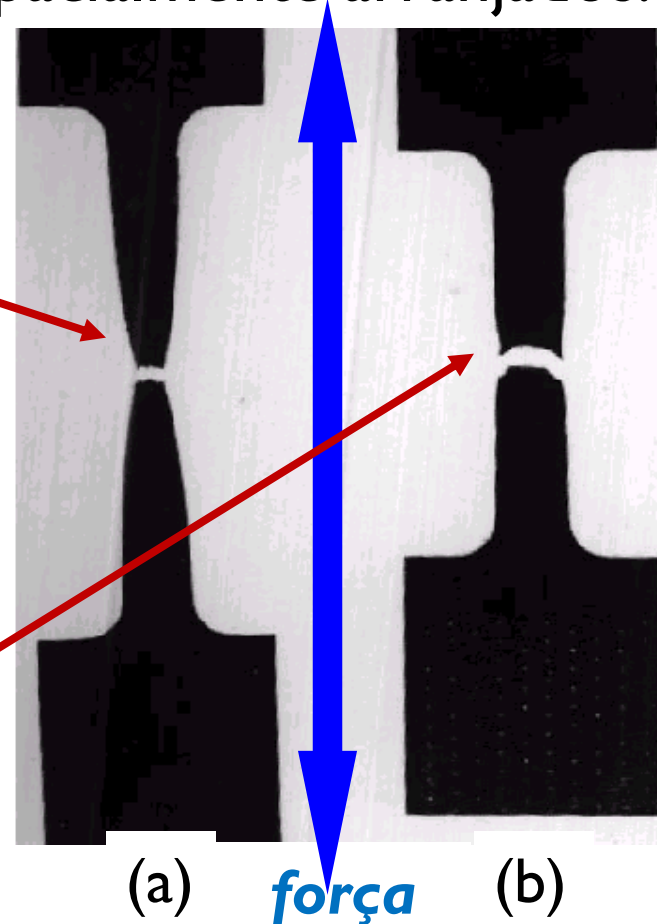
(a) Aluminum



Cerâmico amorfo e cristalino de
mesma composição.



(b) Magnesium



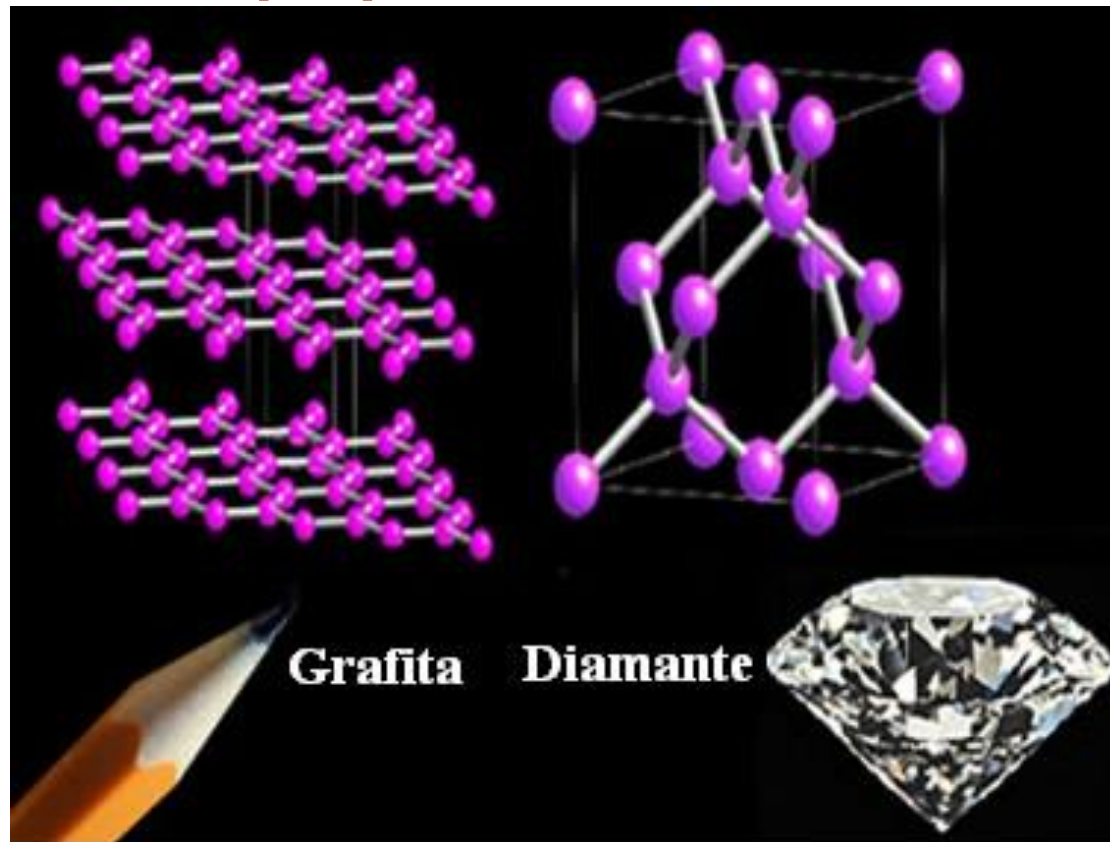
(a)

força

(b)

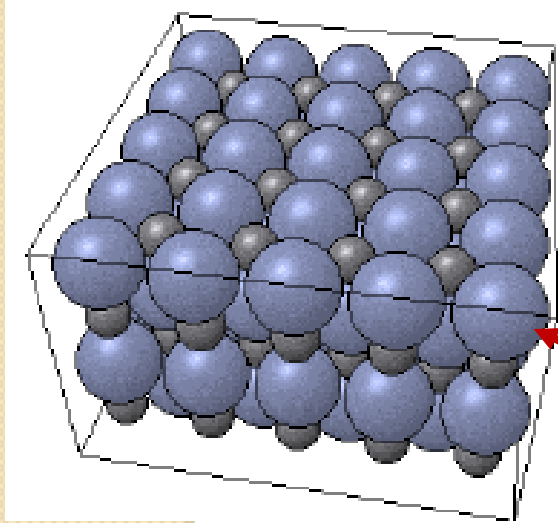
Por que estudar a **estrutura** dos sólidos cristalinos?

- **Diferentes estruturas cristalinas** possuem **diferentes propriedades** resultantes.



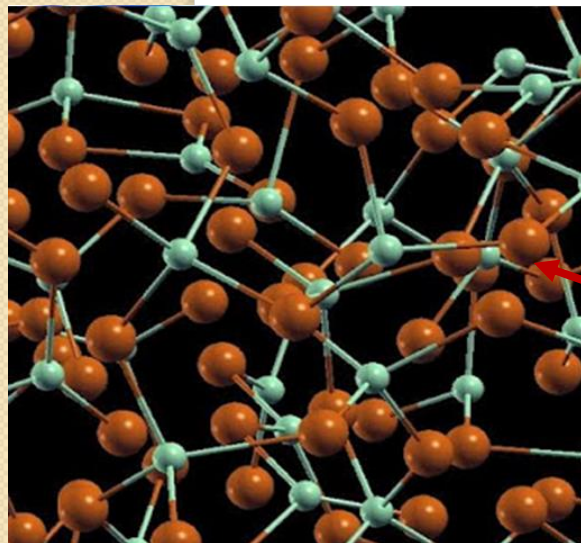
Estrutura cristalina da **grafita** é diferente da estrutura do **diamante**, pois seus átomos estão **arranjados espacialmente** de **forma diferente**.

Classificação do Arranjoamento



- Os **materiais sólidos** podem ser **classificados** em **cristalinos** ou **não-cristalinos** de acordo com a **regularidade** na qual os **átomos** ou **íons** se **dispõem** em relação aos seus vizinhos:

- **Material cristalino** é aquele no qual os átomos ou íons encontram-se **ordenados ao longo de grandes distâncias atômicas** formando uma estrutura tridimensional que se chama de **rede cristalina**;



- Nos **Materiais não-cristalinos** ou **amorfos** **não existe ordem de longo alcance** na disposição dos átomos.

Estruturas Cristalinas

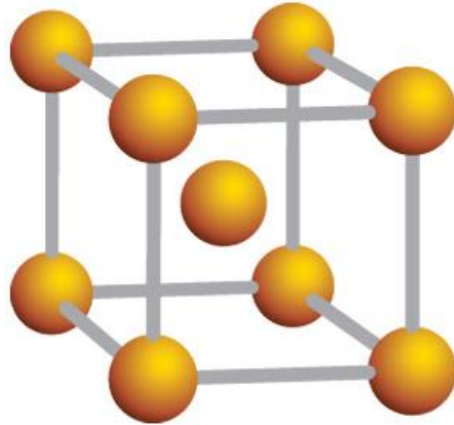
Quais materiais podem formar uma estrutura cristalina?

- Geralmente os **metais**, muitas **cerâmicas** e alguns **polímeros** formam **estruturas cristalinas**;
- Há um **número grande** de **diferentes estruturas cristalinas**, desde **estruturas simples** exibidas pelos **metais** até **estruturas mais complexas** exibidas pelos **cerâmicos** e **polímeros**.

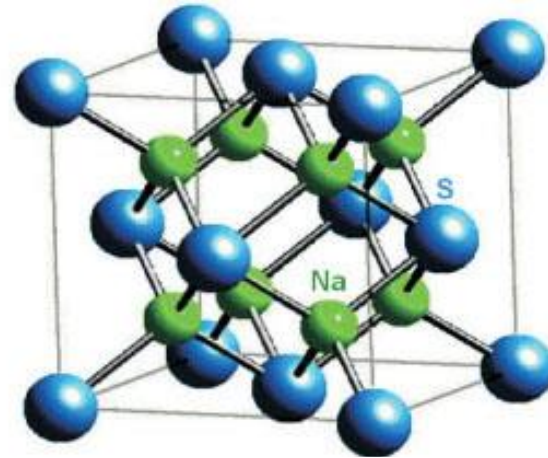


Estruturas Cristalinas

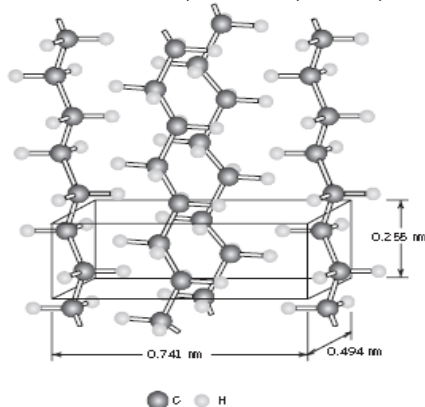
- **Exemplos** de estruturas cristalinas de **metais**, **cerâmicos** e **polímeros**:



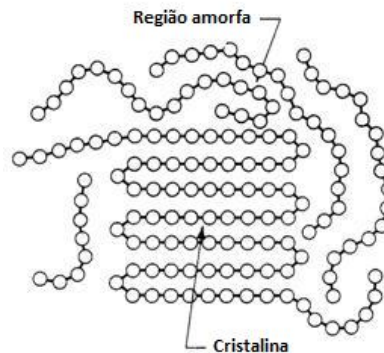
Estrutura cristalina de **metais** como:
Cr, Fe- α , Mo, Ta, W.



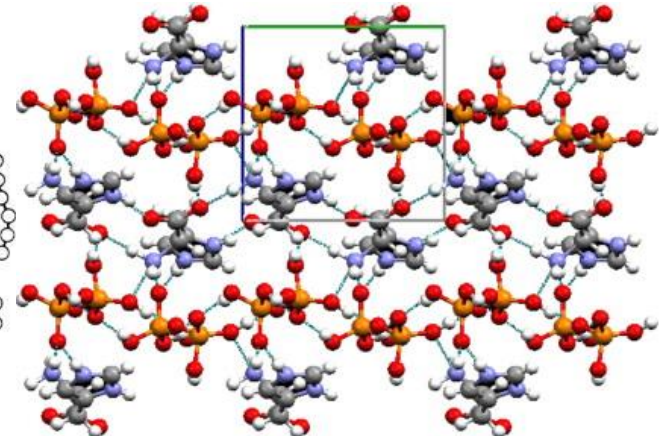
Estrutura cristalina de **cerâmicos**
como: Na₂S, SiC ZnS.



Estrutura semi cristalina do
polietileno.



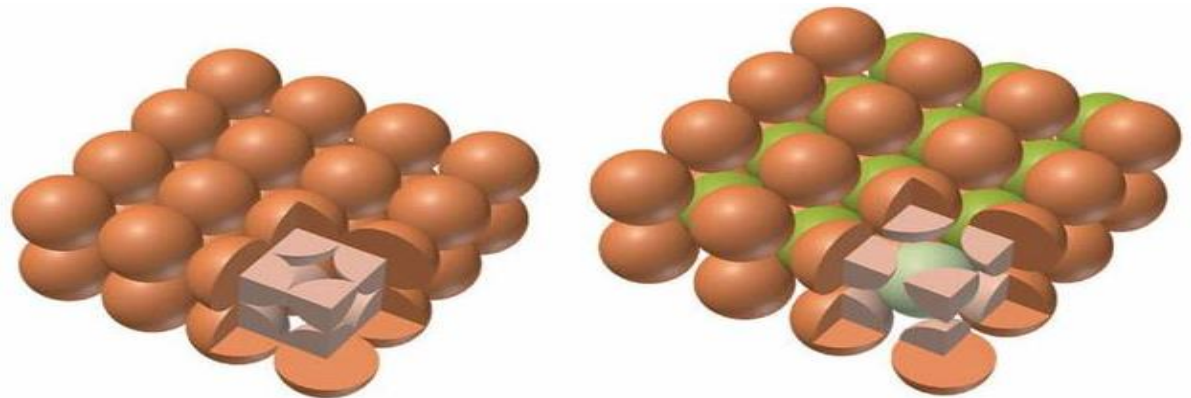
Estrutura semicristalina de um **polímero**.



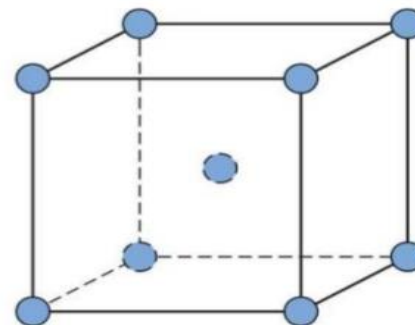
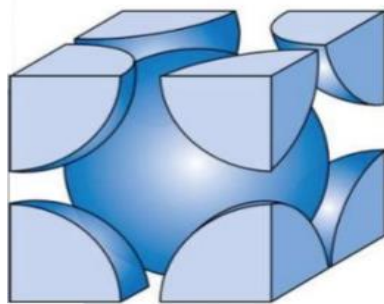
CÉLULA UNITÁRIA

Célula Unitária: Consiste num pequeno grupo de átomos que formam um modelo repetitivo ao longo da estrutura tridimensional (analogia com elos da corrente)

Menor subdivisão da **rede cristalina** que retém as características de toda a rede.



Átomos da
célula unitária
representados por
esferas rígidas



Representação da
célula unitária com
esferas reduzidas.

Os átomos (ou íons) são representados como **esferas sólidas** com **diâmetros bem definidos**.

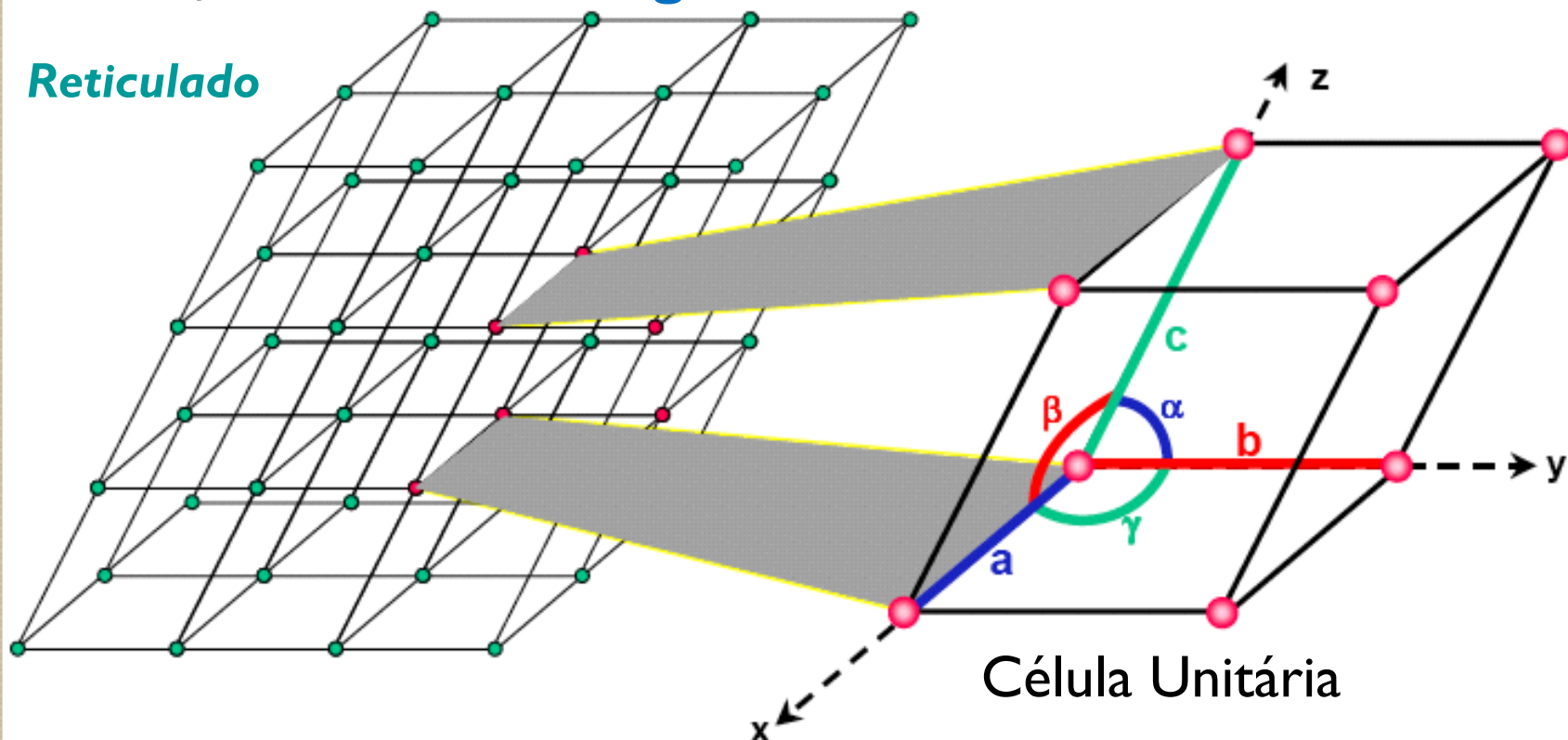
CÉLULA UNITÁRIA

(Unidade estrutural básica da estrutura cristalina)

- Consiste num **pequeno grupo de átomos** que formam um **modelo repetitivo** ao longo da **estrutura** tridimensional;
- Pequenas **entidades** que se **repetem**;
- Pode ser representada por **paralelepípedos** ou **prismas**;
- **A célula unitária representa a simetria da estrutura cristalina: define a geometria e posição dos átomos.**

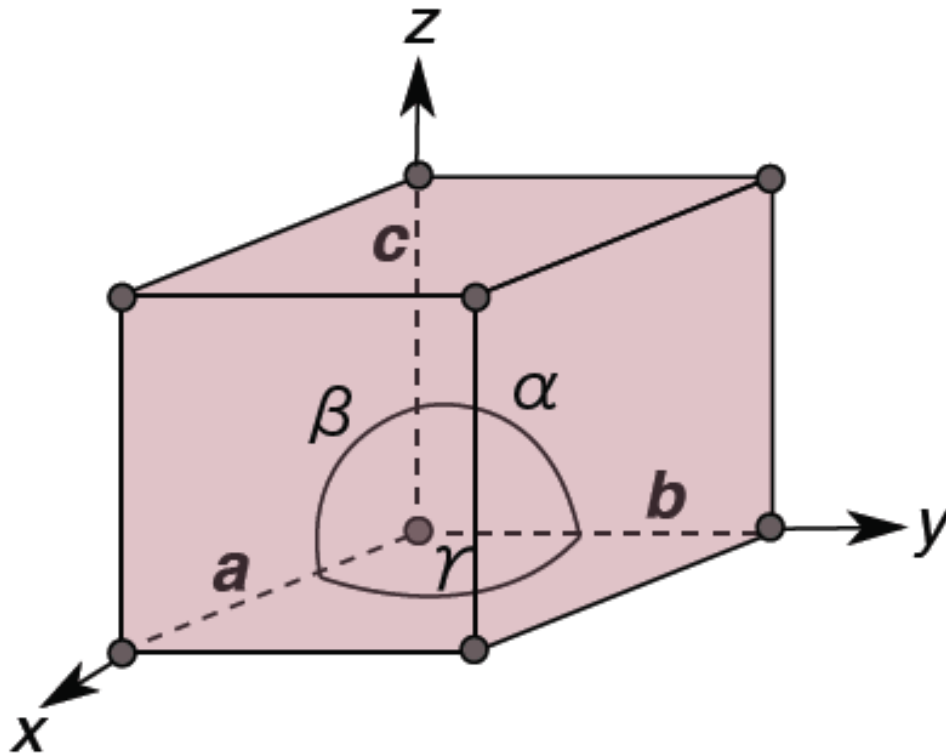
SISTEMAS CRISTALINOS

- Como existem muitas **estruturas cristalinas** possíveis é conveniente **dividir** em **grupos** de acordo com as **configurações** de suas **células unitárias**;
- Os diferentes **tipos** de **células unitárias** dependem da relação entre seus **ângulos** e **arestas**.



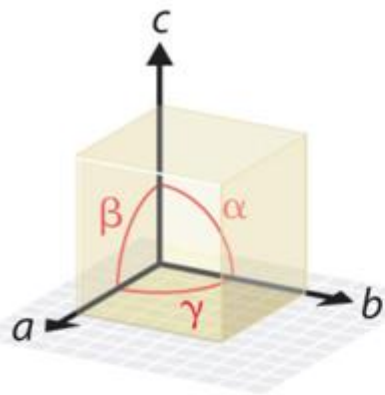
SISTEMAS CRISTALINOS

A **geometria** da **célula unitária**, é completamente descrita em termos de **seis parâmetros**: o **comprimento** das **três arestas** do paralelepípedo (**a , b e c**) e os **três ângulos** entre as **arestas** (**α , β e γ**). Esses parâmetros são chamados **parâmetros de rede**.

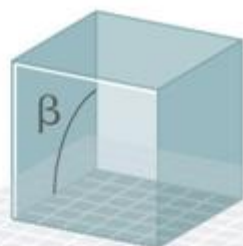


- Existem somente **sete diferentes combinações** dos **parâmetros de rede** (**a , b , c e α , β e γ**). Cada uma dessas combinações constitui um **sistema cristalino distinto**.

SISTEMAS CRISTALINOS



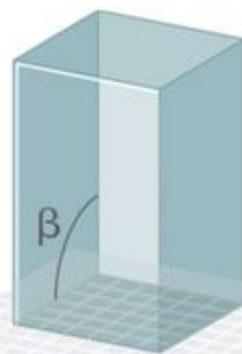
Parâmetros de Rede



Cúbica

$$a = b = c$$

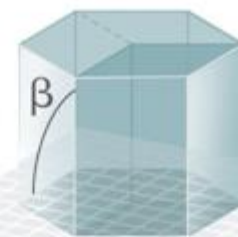
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



Tetragonal

$$a = b \neq c$$

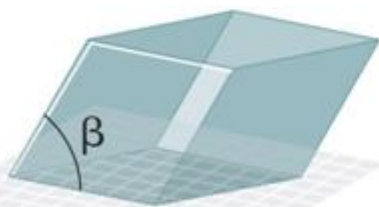
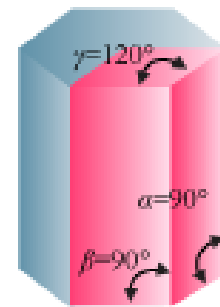
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



Hexagonal

$$a = b \neq c$$

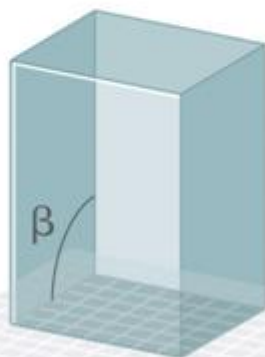
$$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$$



Romboédrica

$$a = b = c$$

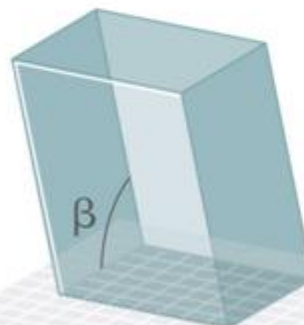
$$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$



Ortorrômbica

$$a \neq b \neq c$$

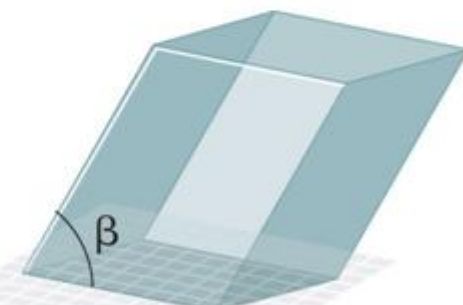
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



Monoclínica

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$$



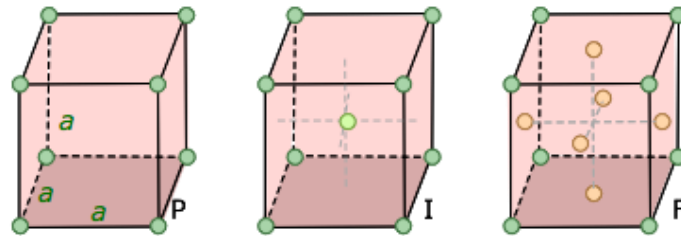
Triclínica

$$a \neq b \neq c$$

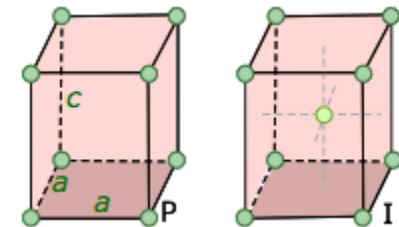
$$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$$

As 14 Redes de Bravais

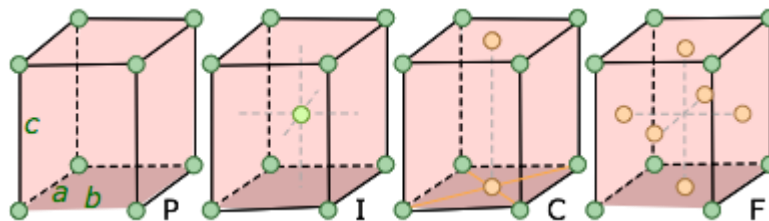
Sistemas Cúbicos



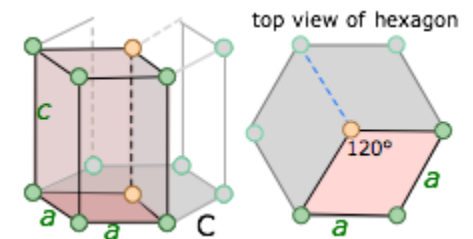
Sistemas Tetragonais



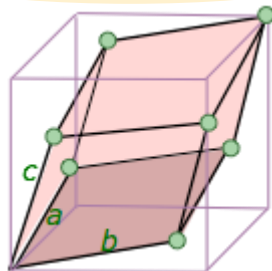
Sistemas Ortorrômnicos



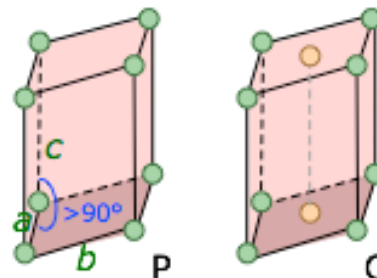
Sistema Hexagonal



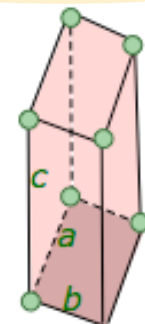
Romboédrico



Monoclínicos

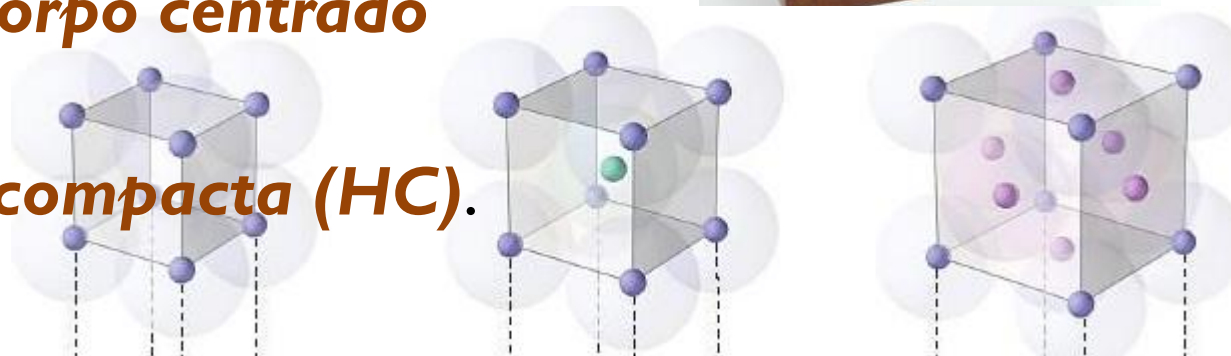


Triclínico



ESTRUTURA CRISTALINA: METAIS

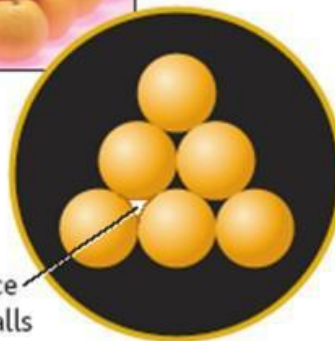
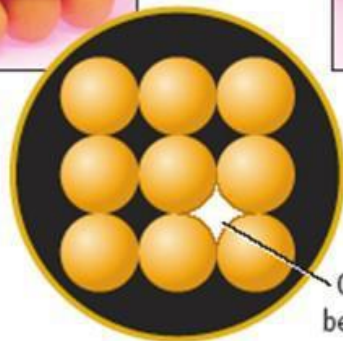
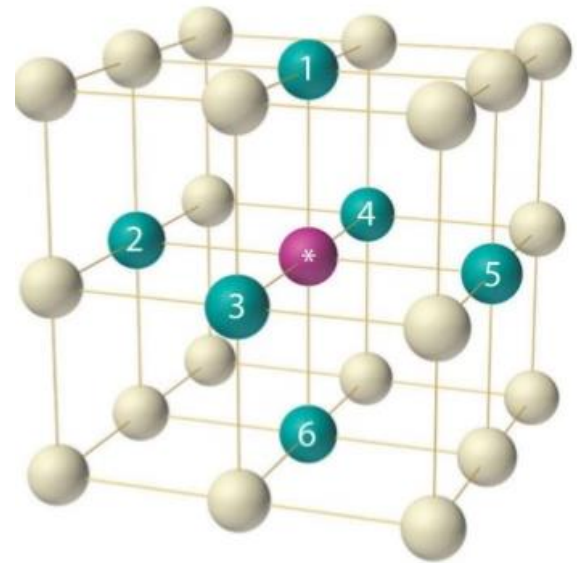
- Como a ligação metálica é **não-direcional**, isso leva a **números elevados** de **vizinhos** mais próximos;
- Então, a **estrutura cristalina** dos metais têm geralmente um **número grande de vizinhos** e **alto empacotamento atômico**;
- Três são as **estruturas cristalinas mais comuns** em metais:
 - **Cúbica de face centrada(CFC)**,
 - **Cúbica de corpo centrado (CCC)** e
 - **Hexagonal compacta (HC).**



Número de Coordenação

- **Número de coordenação:**

quantos *vizinhos mais próximo* tem o átomo (ou o número de átomos em contato).

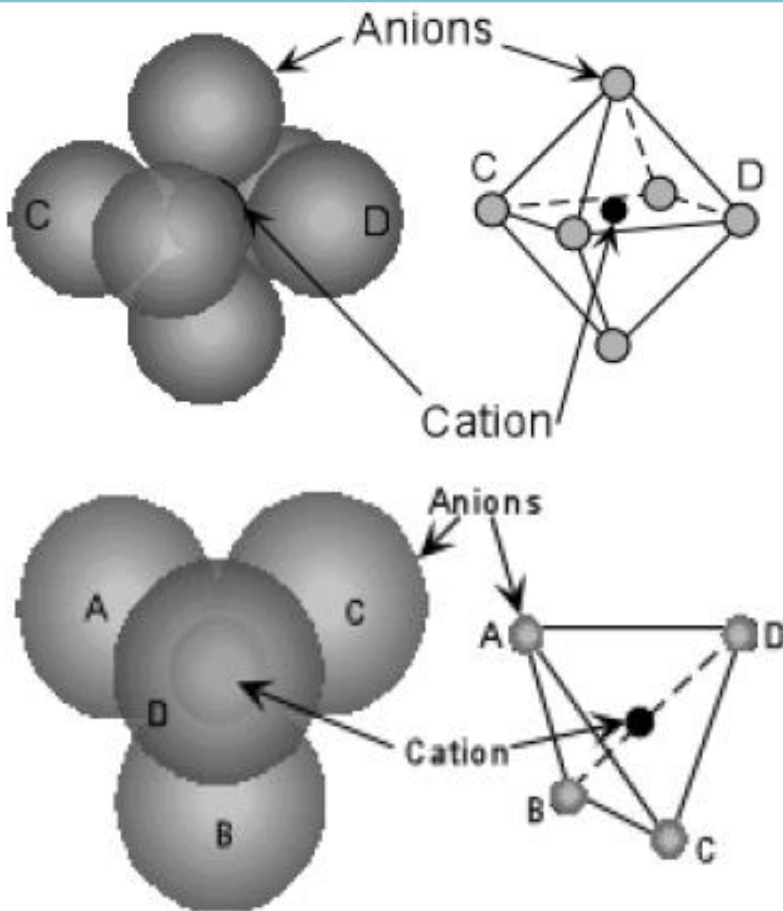


Open space
between balls

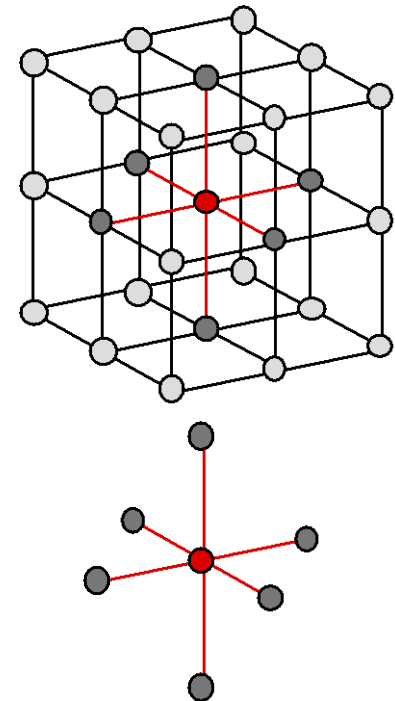
- **Fator de empacotamento:**
nível de ocupação
por átomos de uma
célula unitária.

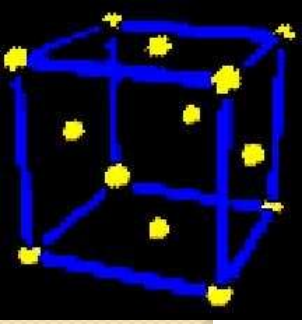
Número de Coordenação

- **Número de coordenação**: quantos *vizinhos mais próximo* tem o átomo (ou o número de átomos em contato).

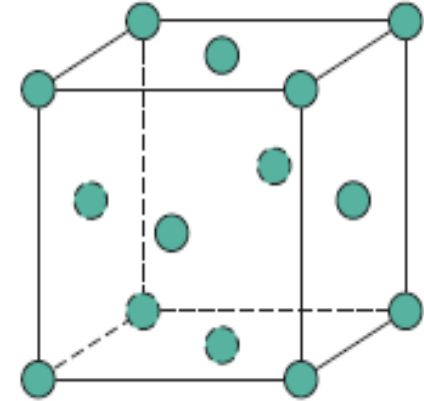
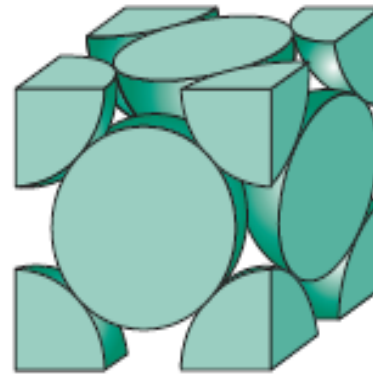
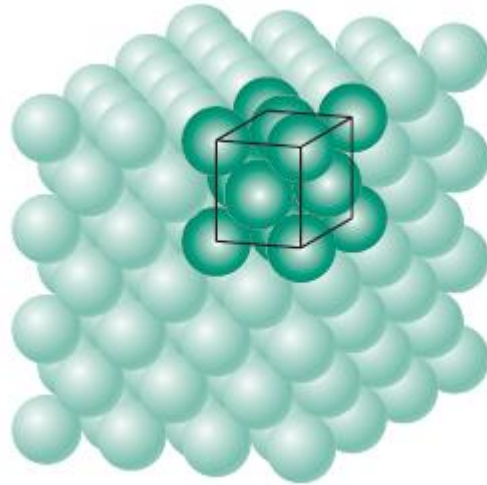
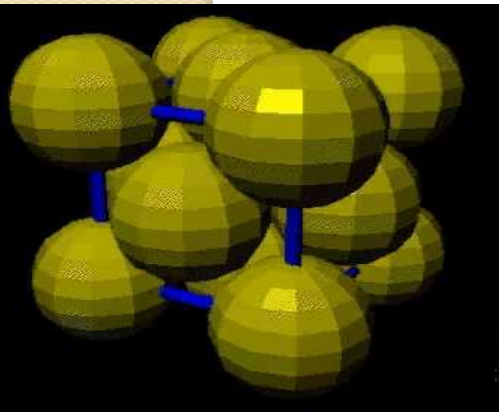


- **Coordination # = 6**
(# nearest neighbors)

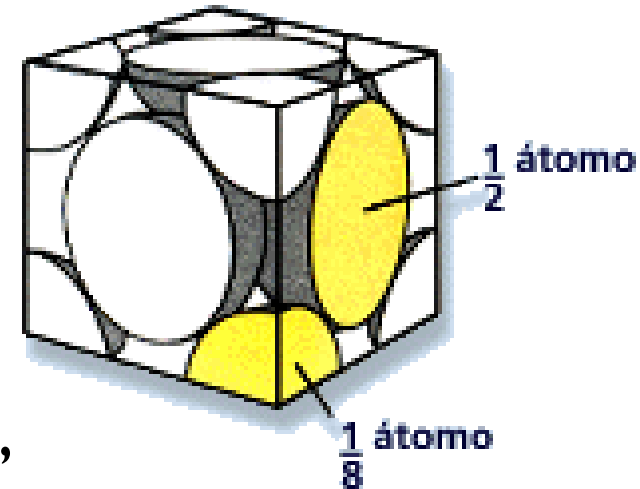




Cúbica de Face Centrada (CFC)



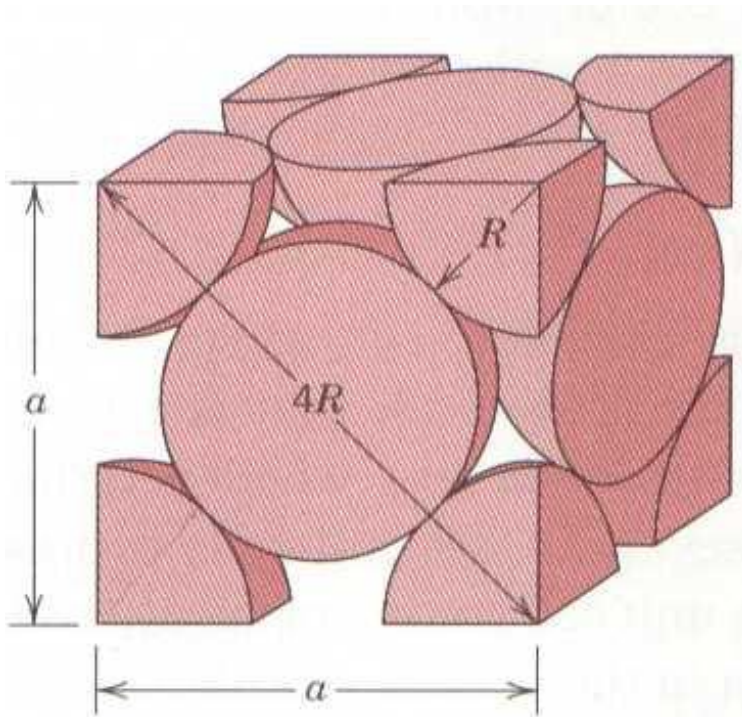
- O **número de átomos inteiros** por célula unitária é igual a **4**.
- O **número de coordenação** é igual a **12**.
- **Exemplos** de metais que possuem CFC: **Al, Cu, Ag, Au, Fe(γ), Ni, Pb**, etc.



Cúbica de Face Centrada (CFC)

- A relação entre o raio atômico, R , e a aresta do cubo (a) é dada por:

$$a = 2r\sqrt{2}$$

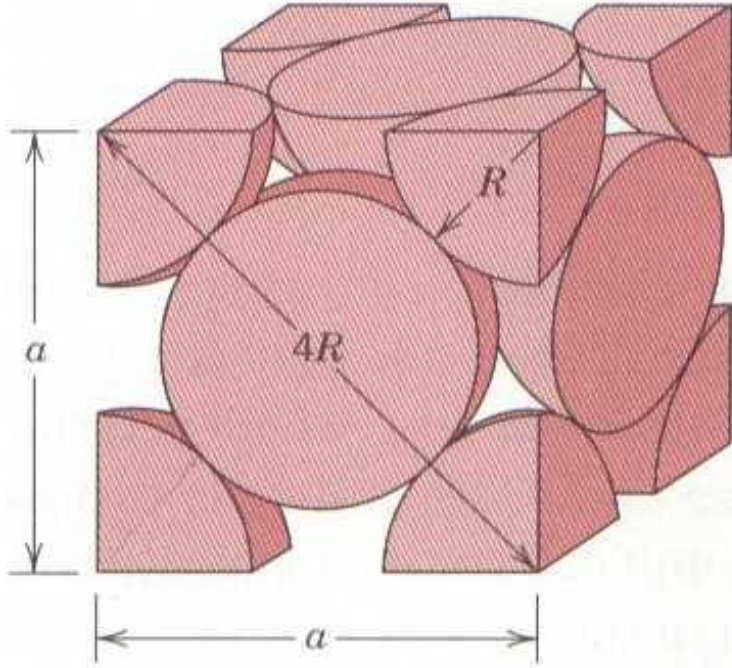


No sistema CFC os átomos **se tocam** ao longo da **diagonal da face** do cubo!

Cúbica de Face Centrada (CFC)

Demonstre que:

$$a = 2r\sqrt{2}$$



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

$$2 a^2 = 16 r^2$$

$$a^2 = 16/2 r^2$$

$$a^2 = 8 r^2$$

$$a = 2r\sqrt{2}$$

FATOR DE EMPACOTAMENTO ATÔMICO PARA CFC

Fator de empacotamento atômico (FEA)

$$\text{FEA} = \frac{\text{Número de átomos} \times \text{Volume dos átomos}}{\text{Volume da célula unitária}}$$

DEMONSTRE QUE O FATOR DE EMPACOTAMENTO PARA A ESTRUTURA CRISTALINA CFC É 0,74.

- Lembre-se que: $a = 2r\sqrt{2}$
- Número de átomos por célula unitária CFC é igual a 4.
- Volume da célula unitária é o volume do cubo: $V_C = a^3$
- Volume dos átomos é o volume da esfera: $V_e = \frac{4}{3}\pi.r^3$

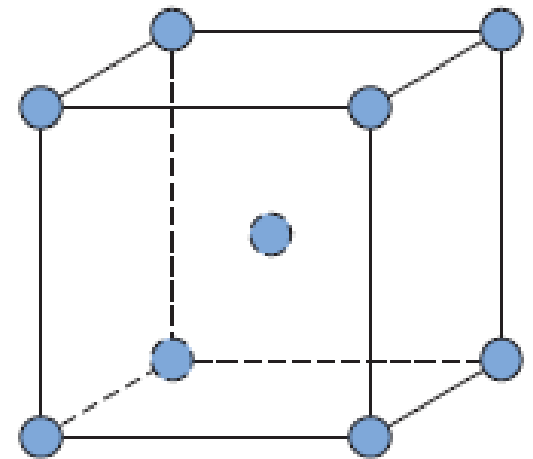
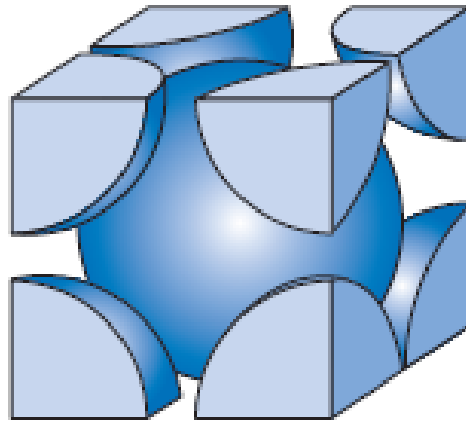
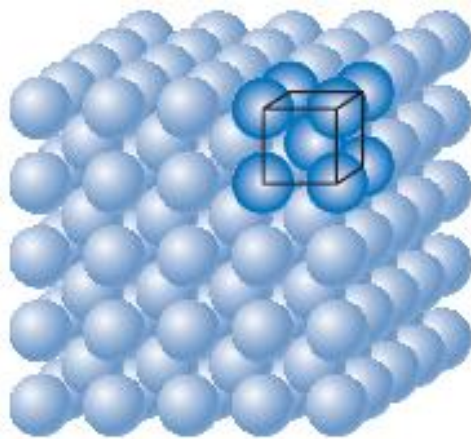
FATOR DE EMPACOTAMENTO ATÔMICO PARA CFC

Resolução:

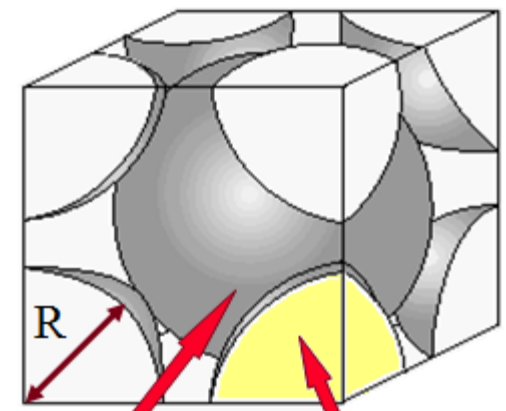
$$FEA_{CFC} = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{(2r\sqrt{2})^3} = \frac{\frac{16}{3} \pi \cancel{r^3}}{16 \cancel{r^3} \sqrt{2}} = \frac{16,75}{22,63} \approx 0,74$$

**Máximo de empacotamento possível
para as esferas de mesmo diâmetro!**

Cúbica de Corpo Centrado (CCC)



- O **número de átomos** por célula unitária é igual a **2**.
- O **número de coordenação** é igual a **8**.
- **Exemplos** de metais que possuem CCC: **Cr**, **Fe- α** , **Mo**, **Nb**, **Ta**, **W**, etc.

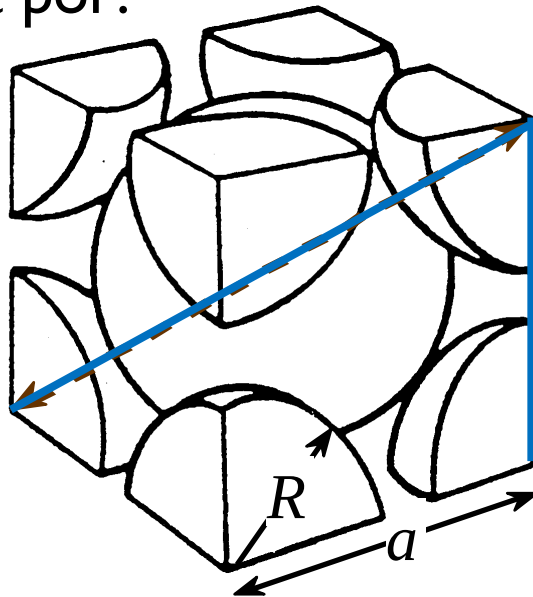


1 átomo inteiro

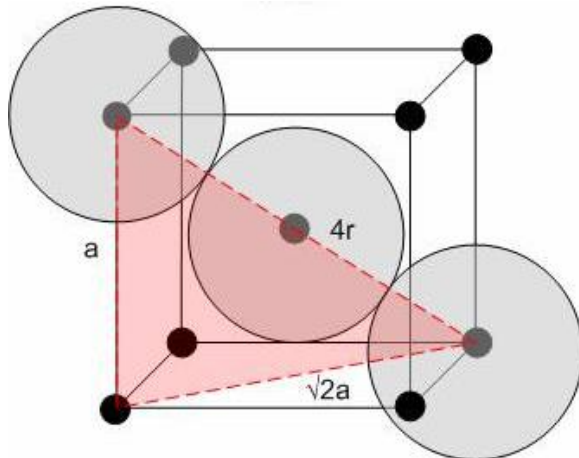
1/8 átomo

Cúbica de Corpo Centrado (CCC)

- A relação entre o raio atômico, R , e a aresta do cubo, a , é dada por:



$$a = \frac{4r}{\sqrt{3}}$$



No sistema CCC os átomos **se tocam** ao longo da **diagonal do cubo!**

FATOR DE EMPACOTAMENTO ATÔMICO PARA CCC

Fator de empacotamento atômico (FEA)

$$\text{FEA} = \frac{\text{Número de átomos} \times \text{Volume dos átomos}}{\text{Volume da célula unitária}}$$

DEMONSTRE QUE O FATOR DE EMPACOTAMENTO PARA A ESTRUTURA CRISTALINA CFC É 0,68.

- Lembre-se que: $a = \frac{4r}{\sqrt{3}}$
- Número de átomos por célula unitária CCC é igual a 2.
- Volume da célula unitária é o volume do cubo: $V_C = a^3$
- Volume dos átomos é o volume da esfera: $V_e = \frac{4}{3} \pi \cdot r^3$

FATOR DE EMPACOTAMENTO ATÔMICO PARA CCC

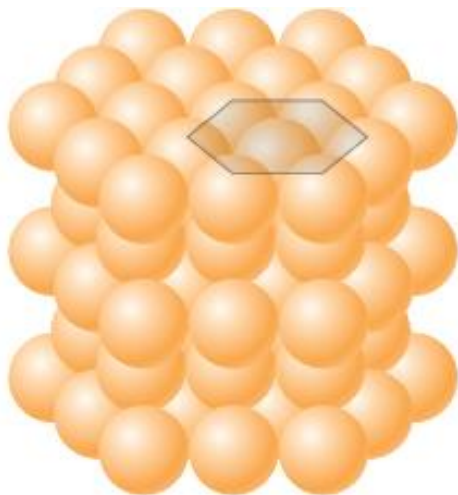
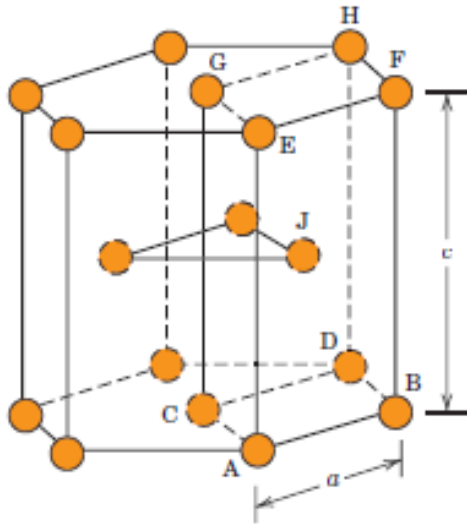
Resolução:

$$FEA_{ccc} = \frac{2 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{\left(\frac{4r}{\sqrt{3}}\right)^3} = \frac{\frac{8}{3} \cancel{\pi r^3}}{\frac{64 \cancel{r^3}}{3\sqrt{3}}} = \frac{\sqrt{3}}{8} \pi \approx 0,68$$

TABELA RESUMO PARA O SISTEMA CÚBICO

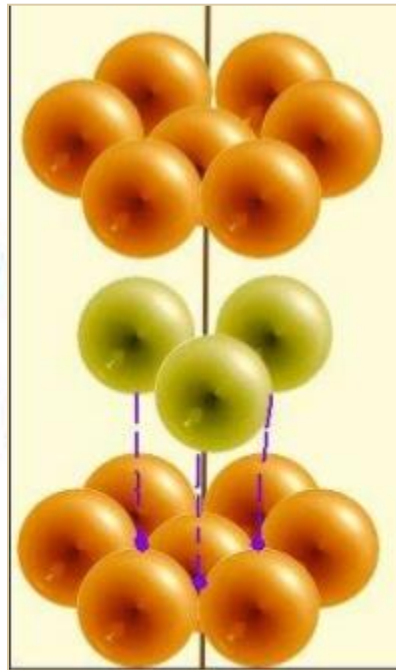
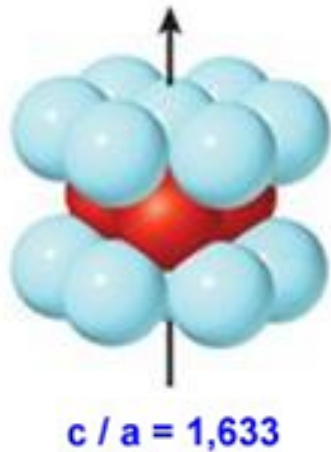
Célula Unitária	CS	CCC	CFC
Átomos por célula	1	2	4
Número de Coordenação	6	8	12
Parâmetro	$2r$	$4r/3^{1/2}$	$2rx2^{1/2}$
Fator de empacotamento	0,52	0,68	0,74

Estrutura Hexagonal Compacta

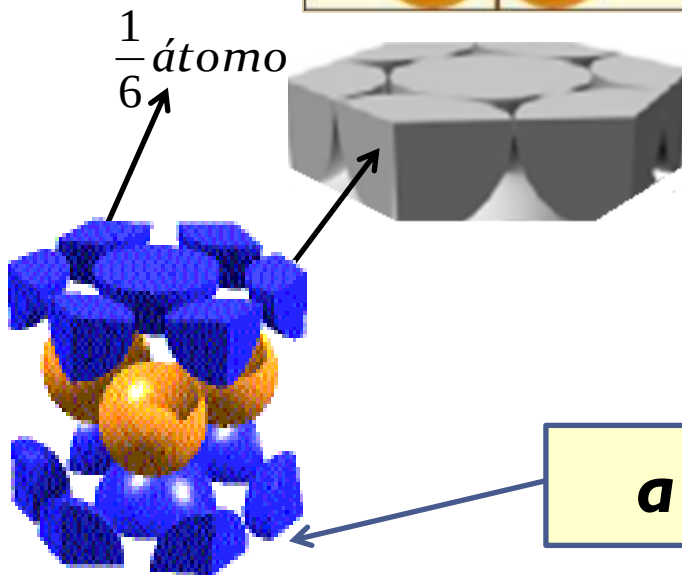


- Nem todos os **metais** possuem células unitárias com **simetria cúbica**;
- O **sistema hexagonal compacta** é comum nos metais;
- **Exemplos:** Cd, Co, Zn, Ti(α), etc;
- Se **a** e **c** representam as **dimensões** da célula unitária (menor e maior);
- A razão **c/a** deve ser **1,633** (valor ideal), portanto $c = 1,633.a$

Estrutura Hexagonal Compacta



- O **número de átomos** por célula unitária é igual a **6**.
- Cada átomo tangencia **3** átomos da camada de cima, **6** átomos no seu próprio plano e **3** na camada de baixo do seu plano;
- O **número de coordenação** para a estrutura HC é **12** e o fator de empacotamento é o mesmo da CFC, ou seja, 0,74.



$$a = 2r$$

FATOR DE EMPACOTAMENTO ATÔMICO PARA HC

Fator de empacotamento atômico (FEA)

$$\text{FEA} = \frac{\text{Número de átomos} \times \text{Volume dos átomos}}{\text{Volume da célula unitária}}$$

DEMONSTRE QUE O FATOR DE EMPACOTAMENTO PARA A ESTRUTURA CRISTALINA HC É 0,74.

- Lembre-se que: $a = 2r$
- Número de átomos por célula unitária HC é igual a 6.
- Volume da célula unitária é o volume do hexágono:

$$V_{\text{hex}} = A_{\text{base}} \cdot h \quad A_{\text{hex}} = \frac{3a^2\sqrt{3}}{2} \quad c = 1,633.a$$

- Volume dos átomos é o volume da esfera: $V_e = \frac{4}{3}\pi.r^3$

FATOR DE EMPACOTAMENTO ATÔMICO PARA HC

Resolução:

$$V_{hex} = A_{base} \cdot h$$

$$V_{hex} = \frac{3a^2 \sqrt{3}}{2} \cdot c$$

$$c = 1,633.a$$

$$V_{hex} = \frac{3a^2 \sqrt{3}}{2} \cdot 1,633a$$

$$V_{hex} = 4,24.a^3$$

$$a = 2r$$

$$V_{célula} = 4,24.(2r)^3$$

$$V_{célula} = 33,92.r^3$$

$$FEA_{HC} = \frac{6 \cdot \frac{4}{3} \pi r^3}{33,92 r^3}$$

$$FEA_{HC} = \frac{25,12}{33,92}$$

$$FEA_{HC} = 0,74 \text{ (74\%)}$$

Massa Específica

- O **conhecimento** da **estrutura cristalina** de um sólido metálico permite o **cálculo** de sua **massa específica teórica**, através da relação:

$$\rho = \frac{nA}{V_c N_a}$$

n = número de átomos associados a cada célula unitária;

A = peso atômico ou massa atômica;

V_c = Volume da célula unitária;

N_a = Número de Avogadro ($6,023 \times 10^{23}$ átomos/mol).

Massa Específica

- **Exercício:**

O **cobre** possui um raio atômico de 0,128 nm, uma estrutura cristalina **CFC** e um peso atômico de 63,5 g/mol. Calcule a sua massa específica teórica.

Lembre-se que:

- **Número de átomos** por célula unitária CFC é igual a **4**;
- **Volume** da **célula unitária** CFC:

$$\rho = \frac{nA}{V_c N_a}$$

$$V_c = a^3 = (2r\sqrt{2})^3 = 16r^3\sqrt{2}$$

Massa Específica

O **cobre** possui um raio atômico de 0,128 nm, uma estrutura cristalina CFC e um peso atômico de 63,5 g/mol. Calcule a sua massa específica teórica.

$$\rho = \frac{nA}{V_c N_A} = \frac{4 \times 63,5}{(16r^3 \sqrt{2}) \cdot (6,023 \times 10^{23})}$$

$$\rho = \frac{254}{(16 \cdot (1,28 \times 10^{-8})^3 \sqrt{2}) \cdot (6,023 \times 10^{23})}$$

$$\rho = \frac{254}{(16 \cdot (2,097 \times 10^{-24}) \sqrt{2}) \cdot (6,023 \times 10^{23})}$$

$$\rho = \frac{254}{28 \cdot 57}$$

$$\rho = 8,9 \text{ g/cm}^3$$

Massa Específica

- **Exercício:**

O **molibdênio** possui uma estrutura cristalina **CCC**, um raio atômico de 0,1363 nm e um peso atômico de 95,94 g/mol. Calcule a sua massa específica.

Lembre-se que:

- Número de átomos por célula unitária CCC é igual a 2.
- Volume da célula unitária CCC:

$$\rho = \frac{nA}{V_c N_a}$$

$$V_c = a^3 = \left(\frac{4r}{\sqrt{3}} \right)^3 = \frac{64r^3}{3\sqrt{3}}$$

Massa Específica

O **molibdênio** possui uma estrutura cristalina CCC, um raio atômico de 0,1363 nm e um peso atômico de 95,94 g/mol. Calcule a sua massa específica.

$$\rho = \frac{nA}{V_c N_A} = \frac{2 \times 95,94}{\left(\frac{64r^3}{3\sqrt{3}}\right) \cdot (6,023 \times 10^{23})}$$

$$\rho = \frac{191,88}{\frac{64 \cdot (1,363 \times 10^{-8})^3}{3\sqrt{3}} \cdot (6,023 \times 10^{23})}$$

$$\rho = \frac{191,88}{\frac{64 \times 2,5321 \times 10^{-24} \times 6,023 \cdot 10^{23}}{3\sqrt{3}}}$$

$$\rho = \frac{191,88}{\left(\frac{976,01 \times 10^{-1}}{3\sqrt{3}}\right)}$$

$$\rho = \frac{191,88}{18,783}$$

$$\rho = 10,21 \text{ g/cm}^3$$

Polimorfismo e Alotropia

- **Polimorfismo:** fenômeno no qual um **sólido** pode apresentar **mais** de **uma estrutura cristalina**;

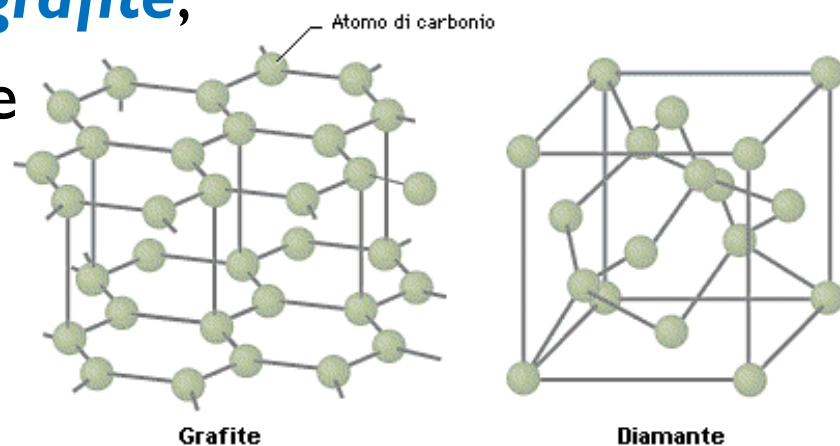
Exemplo: a **sílica** (SiO_2);

- **Alotropia:** polimorfismo em elementos puros.

Exemplo: o **diamante** e o **grafite**;

- A **estrutura cristalina** que **prevalece** depende da **temperatura** e da **pressão**;

- Uma transformação polimórfica vem acompanhada de **mudança** na **massa específica** e outras **propriedades físicas**.

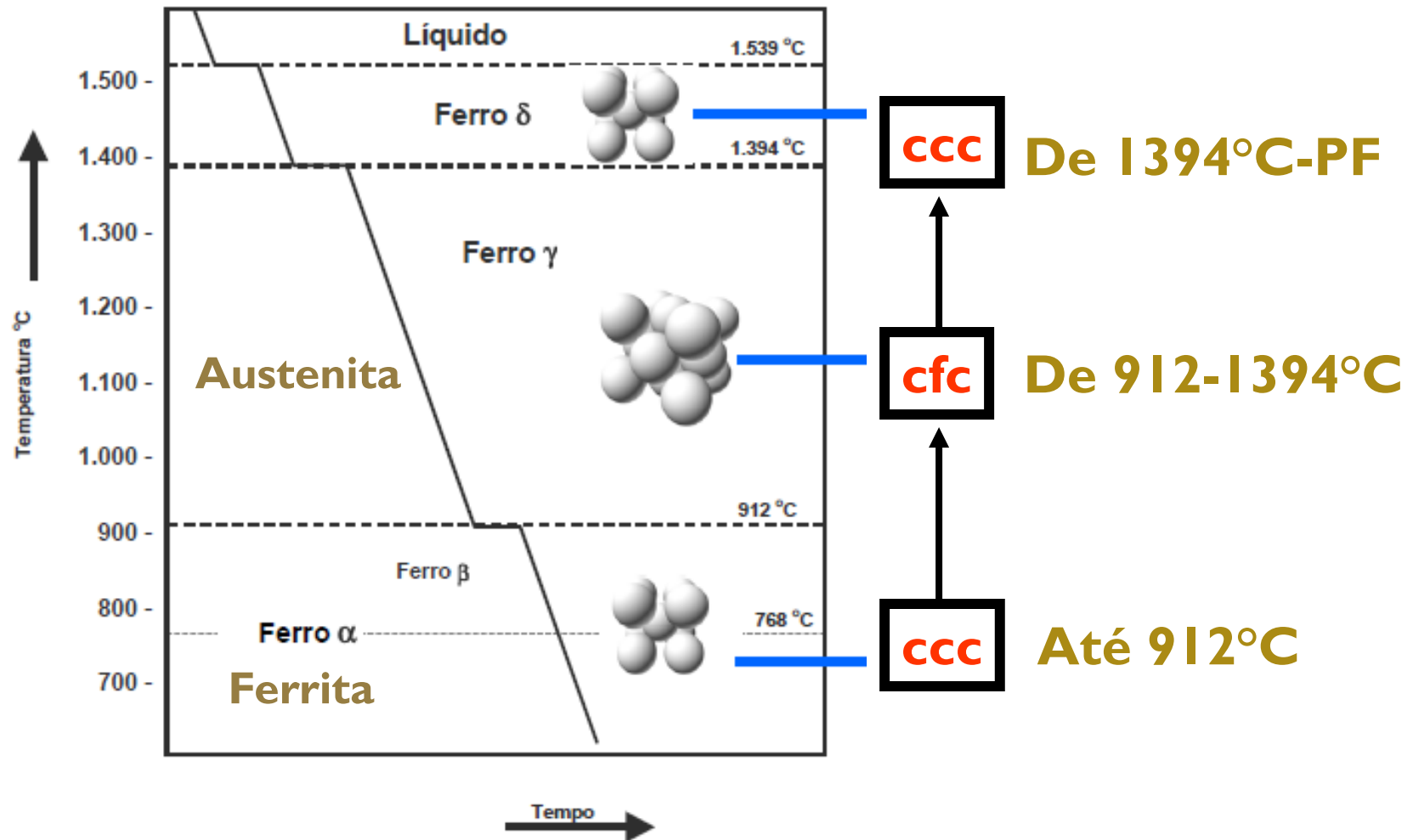


MATERIAIS QUE EXIBEM ALOTROPIA OU POLIMORFISMO

- *Ferro;*
- *Titânio;*
- *Estanho;*
- *Carbono (grafite e diamante);*
- *SiC;*
- *Zircônia e etc.*



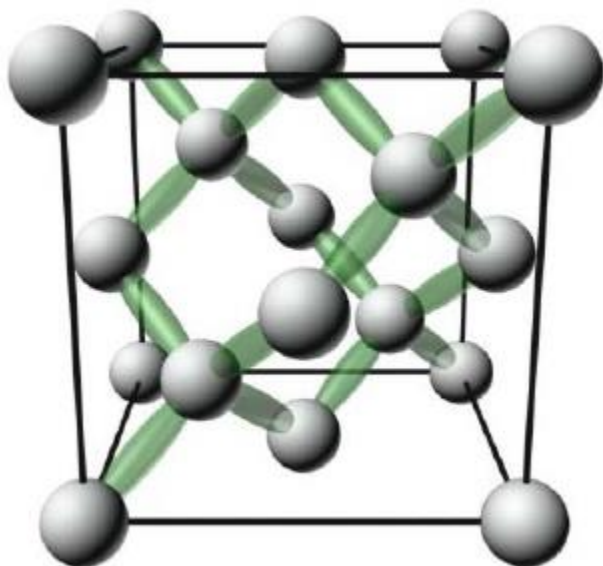
ALOTROPIA DO FERRO



ALOTROPIA DO CARBONO

Diamante

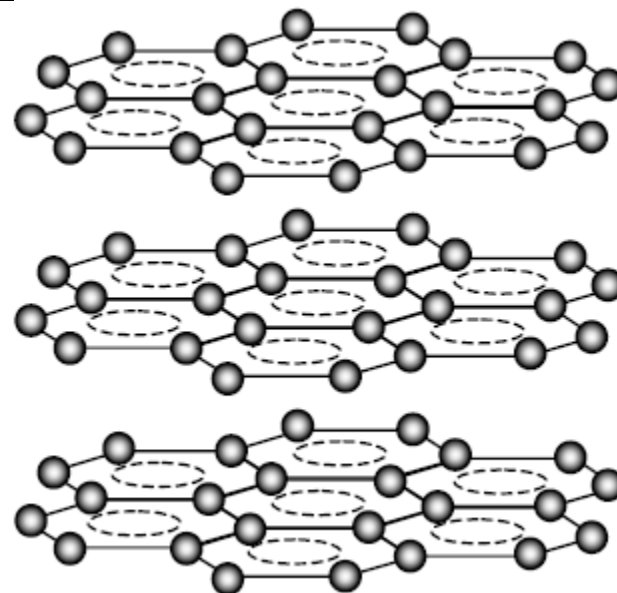
Diamante



- ♦ Estrutura cúbica;
- ♦ Material mais duro conhecido.

Grafite

Grafita



- ♦ Camadas de átomos de carbono com arranjo Hexagonal.

ALOTROPIA DO ESTANHO

Estanho Branco β

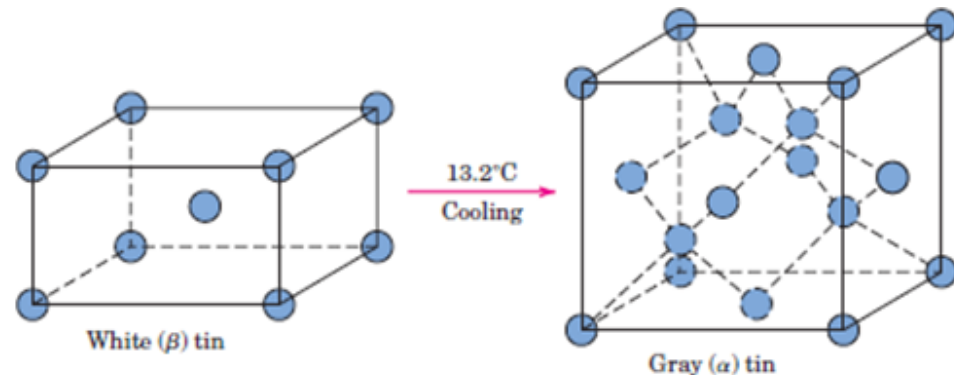
- Na **temperatura ambiente**, acima de $13,2^{\circ}\text{C}$;
- Apresenta estrutura **tetragonal de corpo centrado**;



Estanho Cinza α

- **Abaixo de $13,2^{\circ}\text{C}$** ;
- Apresenta **estrutura cúbica**;
- Aumento de volume (27%) e uma diminuição da massa específica (de $7,30$ para $5,77\text{g/cm}^3$).

Taxa de mudança é lenta!



ALOTROPIA DO ESTANHO



O estanho, a partir de -30°C , sofre um processo de transição alotrópica – ou seja, passa por mudanças no ordenamento de sua microestrutura cristalina – e se transformar em pó,

