

Retículos Cristalinos

Leonardo Torres

1 de agosto de 2024

1 Introdução

Retículo cristalino é o arranjo ordenado de íons, átomos ou moléculas que formam uma substância sólida cristalina. Cristais de sal de cozinha (NaCl) e de Sulfeto de Zinco (ZnS), por exemplo, são pequenos cubos. Nesse material iremos estudar os diferentes tipos de sólidos, os retículos que podem ser formados, como prever qual o tipo de retículo que sólidos iônicos formam, como calcular a densidade de substâncias que formam retículos e a fração do espaço ocupado por sólidos reticulares.

2 Sólidos

Ao estudar a estrutura dos sólidos, podemos os classificar em 4 tipos, de acordo com a força que os mantém organizados.

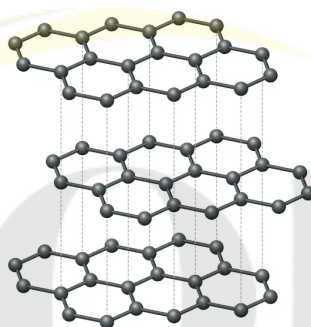
2.1 Sólidos moleculares

São mantidos pelas interações intermoleculares (Ex: água, amônia). Esses sólidos possuem propriedades físicas muito distintas entre si, podendo variar de grupos amorfos e macios, como a parafina (uma mistura de hidrocarbonetos de cadeia longa), até sólidos com estrutura cristalina rígidos e quebradiços, como a sacarose. Essas diferenças são justificadas pela diferença nas forças intermoleculares, enquanto a parafina realiza interações do tipo dipolo induzido em toda a sua cadeia carbônica a sacarose realiza várias ligações de hidrogênio entre suas moléculas. Devido a essas enormes diferenças, o estudo detalhado do comportamento e da estrutura desses sólidos foge do escopo do que geralmente é cobrado nas olimpíadas e também desse material. O que se pode dizer é que, em comparação aos outros sólidos, possuem ponto de fusão baixo (devido as forças intermoleculares serem mais fracas que as forças que unem os outros sólidos) e, normalmente, são macios.

2.2 Sólidos covalentes

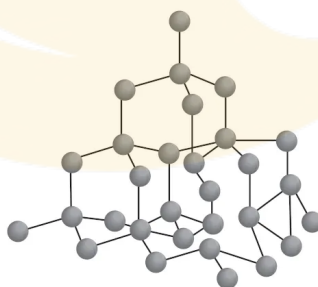
São mantidos pela ligação covalente entre átomos vizinhos (Ex: Diamante, grafite e SiO_2). Como a ligação covalente é muito mais forte que as forças intermoleculares, os sólidos covalentes são materiais duros, com pontos de fusão e de ebulição altos. Suas estruturas também são bem diversas e no geral fogem do que é cobrado nas olimpíadas, no entanto, é recomendado conhecer as estruturas e propriedades do grafite e do diamante.

O grafite é formado por "folhas" de átomos de carbono empilhadas, os quais realizam três ligações σ e uma ligação π , o que confere a esses átomos hibridação sp^2 e garante uma estrutura plana para as folhas.



As folhas interagem entre si através do elétron desemparelhado da ligação π , que também confere ao grafite condução da corrente elétrica. A condução é melhor na direção paralela as "folhas" em relação a direção perpendicular, devido a dificuldade para o elétron saltar de uma folha para outra. As principais aplicações do grafite são a sua aplicação nos lápis e a sua utilização como eletrodo em células eletroquímicas.

Já o diamante é formado por átomos de carbono ligados a quatro outros vizinhos através de ligações σ , conferindo a sua estrutura um arranjo tetraédrico em todas as direções.



O diamante é a substância mais dura e o melhor condutor de calor conhecido. Dada essas incríveis propriedades, o diamante possui vastas aplicações, como revestimento para ferramentas de corte e como base de circuitos integrados para evitar o superaquecimento.

2.3 Sólidos metálicos

São mantidos pelas ligações metálicas (atrações entre os cátions do metal e uma nuvem de elétrons) (Ex: Fe, Cu). Esse fato explica as principais propriedades dos metais, a condutividade, a ductibilidade (capacidade de se transformar em fios) e a maleabilidade (capacidade de adquirir novas formas sob pressão. Como a interação dos cátions é com a nuvem de elétrons, o cátion pode, sem muita dificuldade, ser deslocado em qualquer direção e, com isso, alterar a forma do metal.

Ao se analisar a célula unitária, i.e a menor estrutura 3D que se repete, dos metais, nota-se que eles se organizam, majoritariamente, em três estruturas.

2.3.1 Cúbico de corpo centrado (CCC)

Cúbico de corpo centrado (CCC): Consiste de uma célula unitária cúbica com um átomo do metal em cada vértice do cubo e um átomo no centro desse cubo.

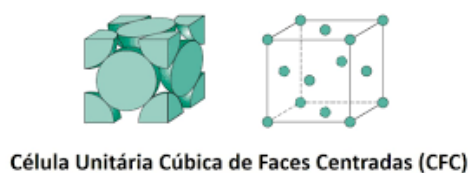


A condição de existência desse (e de todos os retículos metálicos) retículo é que os cátions do metal devem se encostar, assim, pode se dizer que, analisando a diagonal principal do cubo, em que a é a aresta da célula unitária e r é o raio do metal $a\sqrt{3} = 4r \rightarrow a = \frac{4r\sqrt{3}}{3}$.

Também, pode-se notar que há no total 2 átomos do metal dentro da célula unitária; o átomo central, que está completamente na célula, e $\frac{1}{8}$ de cada um dos 8 átomos que estão nos vértices. Além disso, cada átomo tem 8 vizinhos adjacentes, assim como o átomo central da imagem (para enxergar que os outros átomos também possuem 8 vizinhos é necessário expandir o recorte da imagem exibida nas 3 direções, mas assim como nessa imagem, cada átomo do vértice desse cubo participa ainda de outras 7 células unitárias, com $\frac{1}{8}$ de seu volume em cada uma, assim, tangenciando além do átomo central dessa imagem outros 7 átomos). O número de vizinho adjacentes a cada átomo é chamado de número de coordenação (NC) do retículo.

2.3.2 Cúbico de face centrada (CFC)

Consiste de uma célula unitária cúbica com um átomo do metal em cada vértice e no centro de cada face.

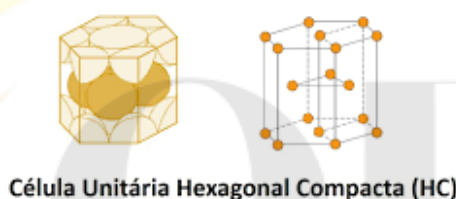


Utilizando a condição de existência nesse retículo, analisando a diagonal de cada face, pode-se dizer que $a\sqrt{2} = 4r \rightarrow a = 2r\sqrt{2}$.

Já nesse retículo nota-se que existem 4 átomos dentro da célula unitária, $\frac{1}{8}$ de cada um dos 8 átomos no vértice (totalizando 1 átomo) e $\frac{1}{2}$ de cada um dos 6 átomos nas faces (totalizando 3 átomos). Além disso, seu número de coordenação é 12 (tente expandir a imagem e visualizar, lembrando que o átomo no centro de cada face, além de tangente aos átomos dos vértices dessa face também é tangente aos átomos das faces adjacentes).

2.3.3 Hexagonal compacto (HC)

Consiste de uma célula unitária em formato de um prisma hexagonal regular com um átomo do metal em cada vértice do prisma, no centro de cada base e outros 3 átomos nos vértices de um triângulo equilátero ao redor do centro do prisma.



Nesse estrutura, temos 2 relações importantes, para a aresta do hexágono, temos que $a = 2r$, e sabendo que os átomos presentes no triângulo equilátero do centro formam um tetraedro com o átomo do centro da base e outros dois átomos de uma aresta, temos que $\frac{h}{2}$ é igual a altura do tetraedro, ou seja $\frac{h}{2} = \frac{a\sqrt{6}}{3} \rightarrow h = \sqrt{\frac{8}{3}}a = \sqrt{\frac{8}{3}}2r$.

Em relação ao número de átomos presentes na célula unitária, nota-se que existem 6 átomos no total; 3 átomos completamente dentro da célula (os 3 do triângulo equilátero), $\frac{1}{2}$ de cada um dos átomos no centro da base (totalizando 1 átomo) e $\frac{1}{6}$ de cada átomo nos vértices das bases (totalizando 2 átomos). Além disso, seu número de coordenação é igual a 12 (basta colocar outro hexágono acima do exibido e pode-se perceber que o átomo do centro da base superior é tangente aos 6 átomos do vértice dessa base, aos 3 do triângulo equilátero inferior e aos 3 do triângulo equilátero superior).

2.3.4 Aplicações

Há dois problemas mais comuns que envolvem os sólidos metálicos, sendo eles os de cálculo da densidade do material através de sua massa molar, número de avogadro e o tipo de retículo que ele forma e os que pedem para calcular a fração do espaço ocupado por cada retículo. Vejamos um exemplo de cada e como resolvê-los.

Exemplo 1: (IME) Suponha um sólido metálico formado por um único elemento que apresenta uma estrutura de empacotamento cúbica de corpo centrado à pressão atmosférica. Ao ser comprimido, esse sólido adota uma estrutura cúbica de face centrada. Considerando os átomos como esferas rígidas, calcule a razão entre as densidades do sólido antes e depois da compressão.

Relembrando o que foi visto antes, vamos calcular primeiro a densidade do sólido quando seu retículo é cúbico de corpo centrado. Para esse caso $a = \frac{4r\sqrt{3}}{3}$ e existem no total 2 átomos dentro da célula unitária. Sua densidade pode ser calculada como $d_{CCC} = \frac{m}{V}$; em que m é a massa presente em uma célula unitária e V é o volume da célula unitária. Analisando, temos que $m = 2\frac{M}{N_a}$, em que M é a massa molar do sólido e N_a o número de avogrado, isso pois $\frac{M}{N_a}$ representa exatamente a massa de um único átomo do metal. Já o volume pode ser calculado como $V = a^3 = (\frac{4r\sqrt{3}}{3})^3 = \frac{64r^3\sqrt{3}}{9}$. Portanto $d_{CCC} = \frac{2M}{N_a} \times \frac{9}{64r^3\sqrt{3}} = \frac{3M\sqrt{3}}{32N_ar^3}$.

Já na estrutura cúbica de face centrada, existem 4 átomos dentro de uma célula unitária e a aresta da célula é dada por $a = 2r\sqrt{2}$ assim, utilizando o mesmo processo anterior $d_{CFC} = \frac{m}{V} = \frac{4M}{N_a} \times \frac{1}{16r^3\sqrt{2}} = \frac{M\sqrt{2}}{8N_ar^3}$.

Assim, temos que $\frac{d_{CCC}}{d_{CFC}} = \frac{3M\sqrt{3}}{32N_ar^3} \times \frac{8N_ar^3}{M\sqrt{2}} = \frac{3\sqrt{3}}{4\sqrt{2}} = \frac{3\sqrt{6}}{8}$.

Exemplo 2: Calcule a fração do espaço ocupado por um sólido que empacota em uma estrutura hexagonal compacta.

Relembrando o que já vimos, para uma estrutura hexagonal compacta, temos que $a = 2r$ e $h = \sqrt{\frac{8}{3}}2r$, assim, o volume ocupado por um célula unitária hexagonal compacta é de $V = A_b \times h = \frac{6a^2\sqrt{3}}{4} \times \sqrt{\frac{8}{3}}2r = \frac{6(2r)^2\sqrt{3}}{4} \times \sqrt{\frac{8}{3}}2r = 24r^3\sqrt{2}$.

O espaço ocupado pelos átomos é $V_a = 6\frac{4\pi r^3}{3}$. (pois existem 6 átomos em cada célula)

Assim a fração do espaço ocupado é $\frac{V_a}{V} = \frac{1}{24r^3\sqrt{2}} \times 6\frac{4\pi r^3}{3} = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} = 0,74$.

2.4 Sólidos iônicos

São mantidos pelas ligações iônicas (atrações entre cargas positivas (dos cátions) e negativas (dos ânions)) (Ex: NaCl, ZnS). Devido a força das ligações iônicas são compostos com um ponto de fusão alto em comparação com os sólidos moleculares, porém mais baixo em relação aos sólidos covalentes. São maus condutores no estado sólido, mas são ótimos condutores quando fundidos, geralmente são duros e quebradiços.

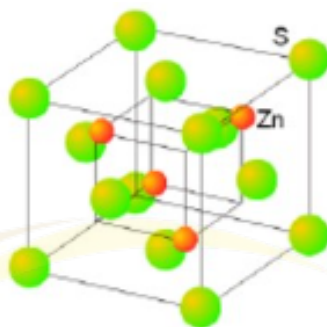
Também existem 3 tipos de retículos principais nos quais os compostos iônicos se organizam. A condição de existência dos retículos é a de que os cátions encostem com os ânions, já o caso limite é quando os cátions ou ânions se encostam.

Tipo do retículo	Razão radial
ZnS	$0,225 \leq \frac{r_+}{r_-} < 0,414$
NaCl	$0,414 \leq \frac{r_+}{r_-} < 0,732$
CsCl	$0,732 \leq \frac{r_+}{r_-} < 0,999$

Esses não são os únicos tipos de retículos, mas são os mais comuns e que nos interessam e obviamente existem exceções para as razões radiais mostradas, mas caso seja cobrada, podemos utilizar a tabela se receios para prever o retículo formado pelo sólido iônico.

2.4.1 Retículo tipo ZnS

Os ânions se organizam da mesma maneira que num retículo do CFC, já os cátions se encontram no centro de tetraedros alternados formados por 1 ânion de um vértice e pelos 3 ânions do centro das faces que contém esse vértice, como na imagem que se segue.



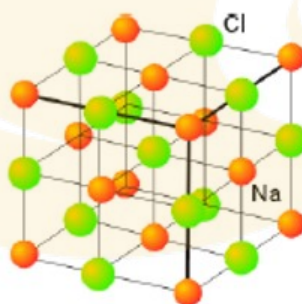
Condição de existência: $r_+ + r_- = \frac{a\sqrt{6}}{8}$ (distância do centro a um vértice de um tetraedro de aresta $\frac{a}{2}$)

Condição limite: $4r_- = a\sqrt{2}$ (quando os ânions do vértice se encostam com os ânions do centro da face)

Dividindo uma pela outra, temos que, no caso limite $\frac{r_+}{r_-} = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - 1 = 0,225$

2.4.2 Retículo tipo NaCl

Os ânions (ou vice-versa, é simétrico) se organizam da mesma maneira que em um retículo CFC e um cátion ocupa o centro do cubo e os demais ocupam os pontos médios das arestas do cubo.



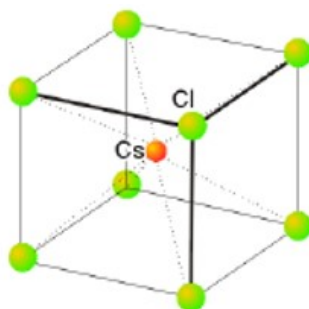
Condição de existência: $2r_+ + 2r_- = a$. (Análise de uma aresta qualquer do cubo)

Condição limite: $4r_- = a\sqrt{2}$ (quando os ânions do vértice se encostam com os ânions do centro da face)

Dividindo uma equação pela outra, chegamos que, no caso limite $\frac{r_+}{r_-} = \sqrt{2} - 1 = 0,414$. Ou seja, esse retículo não é formado em casos que essa razão radial é maior que a calculada.

2.4.3 Retículo tipo CsCl

Os ânions ocupam os vértices de um cubo e o cátion ocupa o centro do cubo.



Condição de existência: $2r_+ + 2r_- = a\sqrt{3}$. (Análise da diagonal principal do cubo)

Condição limite: $2r_- = a$ (quando os ânions dos vértices se encostam)

Dividindo uma pela outra temos que no caso limite $\frac{r_+}{r_-} = \sqrt{3} - 1 = 0,732$

2.4.4 Aplicações

As principais aplicações geralmente envolvem prever qual o retículo formado pelo sólido (através da tabela exibida anteriormente), calcular a densidade (assim como feito para os retículos metálicos, mas agora você deve possuir a informação sobre o raio do ânion e do cátion e suas respectivas massas molares) e também calcular as frações do espaço ocupado.

Exemplo 3: (Atkins) Calcule a densidade do óxido de magnésio sabendo que o raio do Mg^{2+} é 72 pm e que o raio do O^{2-} é 140 pm.

Primeiramente, vemos que $\frac{r_+}{r_-} = \frac{72}{140} = 0,514$, o que nos indica que o retículo formado deve ser o do tipo NaCl.

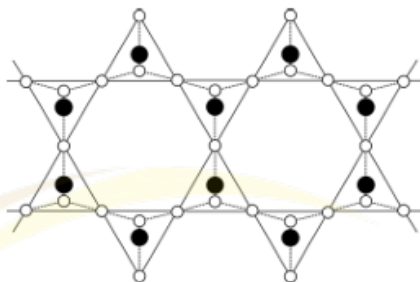
Utilizando o que vimos sobre esse retículo, temos que $a = 2r_- + 2r_+ = 424$ pm e com isso, o volume da célula unitária é de $V = a^3 = (424 \times 10^{-12})^3$.

Ainda, há 4 átomos de cada um dentro da célula unitária, assim, a massa total é de $\frac{4 \times 16 + 4 \times 24,3}{N_A} = \frac{161,2}{6,02 \times 10^{23}} = 26,777 \times 10^{-23}$.

Com isso $d = \frac{m}{V} = \frac{26,777 \times 10^{-23}}{(424 \times 10^{-12})^3} = 3,51 \times 10^6 g/m^3$ (se atente que a massa molar foi usada em gramas e o volume foi calculado em m^3). Portanto $d = 3,51 g/cm^3$. O resultado é bem próximo do resultado experimental de $d = 3,58 g/cm^3$

3 Problemas

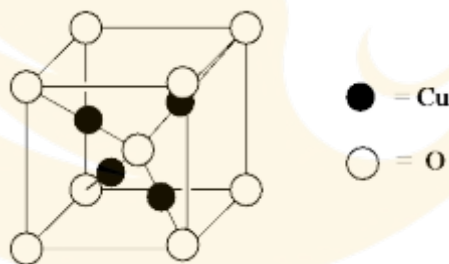
Problema 1: (IME) “Amianto” é o nome genérico de muitos minerais fibrosos de silicatos. O amianto mais importante, o crisótilo, é um silicato de magnésio hidratado. O íon silicato do crisótilo é estruturado como linha dupla de tetraedros formados por átomos de Silício (círculos pretos) e de Oxigênio (círculos brancos) como representado na figura abaixo.



Diante do exposto, a composição geral do íon silicato do crisótilo é:

- (A) $(SiO_4)_n^{4n-}$
- (B) $(Si_2O_5)_n^{2n-}$
- (C) $(Si_2O_6)_n^{3n-}$
- (D) $(Si_4O_{11})_n^{6n-}$
- (E) $(Si_4O_{13})_n^{10n-}$

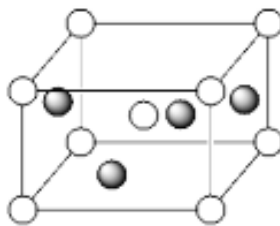
Problema 2: (USNCO) Um mineral que contém apenas cobre e oxigênio possui sua célula unitária como mostrado abaixo.



Qual é a fórmula desse mineral?

- (A) Cu_2O
- (B) CuO
- (C) Cu_3O_2
- (D) Cu_4O_9

Problema 3: (USNCO) A célula unitária cúbica do estanho branco é exibida abaixo. Cada círculo representa um átomo de estanho, com os círculos cinzas situados nas 4 faces verticais da célula unitária.



Quantos átomos de estanho estão contidos nessa célula unitária?

- (A) 2
- (B) 4
- (C) 8
- (D) 13

Problema 4: (ITA) Se laranjas são empilhadas em uma caixa, na forma mais compacta possível, tal como na estrutura cristalina cúbica de face centrada, cada laranja tem como vizinhas mais próximas quantas outras laranjas?

- (A) 6
- (B) 8
- (C) 10
- (D) 12
- (E) 14

Problema 5: (USNCO) O tântalo cristaliza em uma estrutura cúbica de corpo centrado. Quantos vizinhos mais próximos cada átomo de tântalo possui?

- (A) 4
- (B) 6
- (C) 8
- (D) 12

Problema 6: (ITA) Uma determinada substância cristaliza no sistema cúbico. A aresta dessa célula é representada por Z , a massa específica por μ e a massa molar por M . Sendo N o número de Avogrado, qual é a expressão numérica que permite determinar o número de espécies que formam a célula unitária dessa substância?

- (A) $\frac{Z^3 \mu}{M}$
- (B) $\frac{Z^3 M}{\mu}$

- (C) $\frac{Z^3}{\mu}$
 (D) $\frac{Z^3 MN}{\mu}$
 (E) $\frac{Z^3 N \mu}{M}$

Problema 7: (Atkins) Calcule a densidade do sulfeto de cálcio (estrutura de cloreto de cézio), sabendo que a distância entre os centros dos íons Ca^{2+} e S^{2-} é 284 pm.

Problema 8: (Atkins) O comprimento da aresta de uma célula unitária do NaCl é 562,8 pm.

- (a) Quantas células unitárias estão presentes em um cristal único de NaCl (sal de cozinha), que é um cubo de arestas de 1,00 mm de comprimento?
 (b) Que quantidade (em mols) de NaCl está presente neste cristal?

Problema 9: (Atkins) O raio atômico da prata é 144 pm e sua densidade, $10,5 \text{ g/cm}^3$. A estrutura é cúbica de face centrada ou cúbica de corpo centrado?

Problema 10: (USNCO) O alumínio cristaliza em uma célula unitária cúbica de face centrada com aresta de tamanho 405 pm. Qual é a sua densidade?

- (A) $0,674 \text{ g/cm}^3$
 (B) $1,35 \text{ g/cm}^3$
 (C) $2,70 \text{ g/cm}^3$
 (D) $5,40 \text{ g/cm}^3$

Problema 11: (USNCO) Um sólido tem ponto de fusão de 1710°C , é sólúvel em água, e não conduz eletricidade no estado sólido. Qual é provavelmente a natureza desse sólido?

- (A) Sólido molecular
 (B) Sólido covalente
 (C) Sólido iônico
 (D) Sólido metálico

Problema 12: (USNCO) Cloreto de cézio ($M = 168,4 \text{ g/mol}$) cristaliza de tal maneira que cada átomo de cézio possui 8 átomos de cloro ao seu redor em um arranjo cúbico. A densidade desse sólido é de $3,988 \text{ g/cm}^3$, qual o valor da distância entre os centros dos átomos de cézio e os centros dos átomos de cloro mais próximos?

- (A) 206.2 pm
 (B) 291.6 pm
 (C) 357.1 pm
 (D) 412.4 pm

Problema 13: (USNCO) Um determinado boreto de cálcio CaB_x tem uma densidade de $2,45 \text{ g/cm}^3$. Ele cristaliza em uma estrutura cúbica que possui aresta de tamanho 415 pm e um único átomo de cálcio por célula unitária. Qual o valor de x?

- (A) 2
- (B) 3
- (C) 6
- (D) 8

4 Gabarito dos problemas

- 1: D
- 2: A
- 3: B
- 4: D
- 5: C
- 6: E
- 7: $3,39 \text{ g/cm}^3$
- 8: (a) $5,61 \times 10^{18} \text{ células}$; (b) $3,72 \times 10^{-5} \text{ mol}$
- 9: *Cúbica de face centrada*
- 10: C
- 11: C
- 12: C
- 13: C

5 Referências

ATKINS, P.; JONES, L.; Princípios de Química, questionando a vida moderna e o meio ambiente; 7ª Ed, Bookman Companhia Ed., 2011