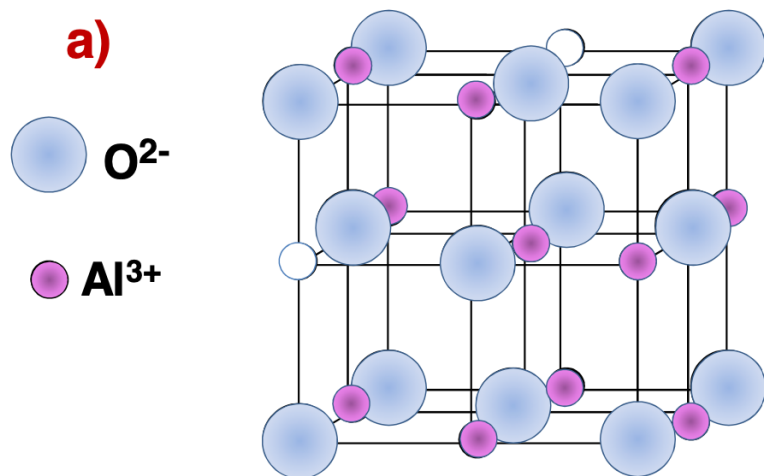


Problema 8.1

A estrutura da alumina (Al_2O_3) pode ser descrita como uma estrutura CFC de iões O^{2-} , em que os catiões Al^{3+} ocupam interstícios octaédricos.

- Determine a % de interstícios ocupada.
- Mostre a que relação devem obedecer os raios iónicos para que a estrutura seja estável.

Resolução:



CFC de iões O^{2-} , com parte dos interstícios octaédricos ocupados pelos catiões Al^{3+}

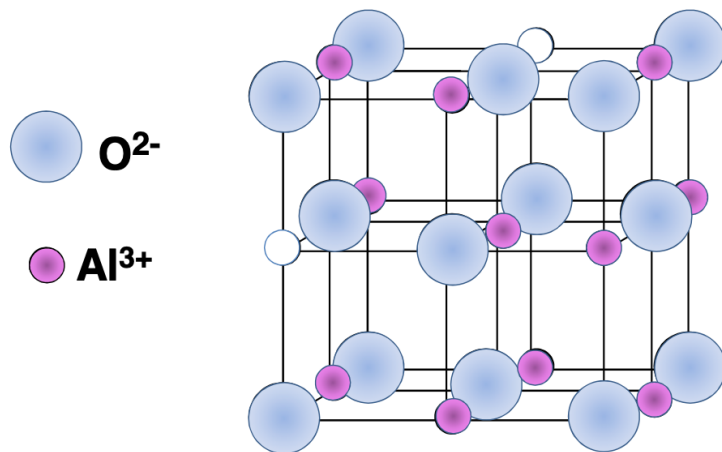
Nº de interstícios octaédricos na cél. base de uma estrutura compacta = Nº de átomos da cél. un.

Para a estrutura CFC este número é 4.

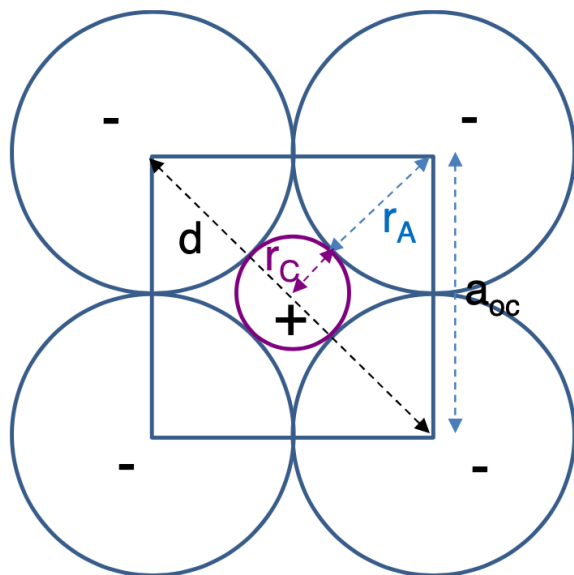
Se todos os interstícios estivessem ocupados, a proporção $\text{Al}^{3+}:\text{O}^{2-}$ seria 1:1.

Como $\text{Al}^{3+}:\text{O}^{2-} = 2:3$, a fracção de interstícios ocupada é de $2/3$ (66.7%).

b)



Plano equatorial do octaedro na **situação limite**:



$$a_{oc} \geq 2r_A$$

$$d = 2r_A + 2r_C$$

$$d^2 = 2a_{oc}^2 \rightarrow d = \sqrt{2} a_{oc}$$

Donde:

$$2r_A + 2r_C = \sqrt{2}a_{oc} \geq 2\sqrt{2} r_A$$

$$2r_C \geq 2\sqrt{2} r_A - 2r_A$$

$$r_C \geq (\sqrt{2}-1) r_A = 0.414r_A$$

Confirmação:

$$r(\text{O}^{2-}) = 140 \text{ pm}$$

$$r(\text{Al}^{3+}) = 53.5 \text{ pm}$$

$$r(\text{Al}^{3+}) / r(\text{O}^{2-}) = 0.382$$

(a ligação Al-O tem ~45% de carácter covalente...)

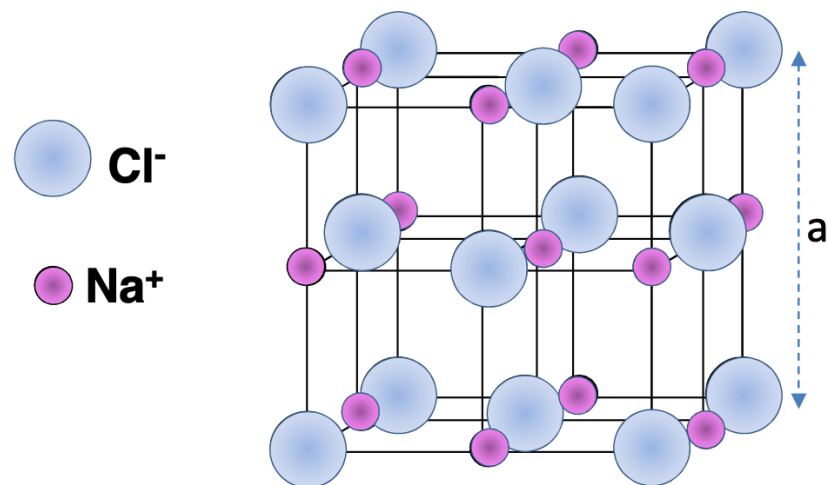
Problema 8.4

Estime a massa volúmica do cloreto de sódio (NaCl).

Tome para os raios iónicos os valores:

$r(\text{Cl}^-) = 181 \text{ pm}$ e $r(\text{Na}^+) = 95 \text{ pm}$.

Resolução:



CFC de iões Cl^- , com 100% dos interstícios octaédricos preenchidos por Na^+

Nº de interstícios octaédricos na cél.

base = Nº de átomos da cél. base = 4

Para a massa da cél. base contribuem:

4 iões Cl^- + 4 iões Na^+

$$m(\text{cél. base}) = \frac{(4 \times 23 \times 10^{-3}) + (4 \times 35.5 \times 10^{-3}) \text{ kg}}{N_A}$$

$$a = 2r(\text{Cl}^-) + 2r(\text{Na}^+) = 552 \text{ pm}$$

$$\mu = \frac{(4 \times 23 \times 10^{-3}) + (4 \times 35.5 \times 10^{-3})}{(552 \times 10^{-12})^3 \times N_A} = 2300 \text{ kg m}^{-3} = \mathbf{2.3 \text{ g cm}^{-3}}$$

$$\mu_{\text{experimental}} = 2.165 \text{ g cm}^{-3} \quad !!!$$

Problema 8.7

c) Ordene por temperatura de fusão e dureza os seguintes compostos:

LiF, NaBr, MgCl₂

$r(\text{F}^-) = 133 \text{ pm}$; $r(\text{Li}^+) = 76 \text{ pm}$; $r(\text{Na}^+) = 95 \text{ pm}$; $r(\text{Br}^-) = 196 \text{ pm}$; $r(\text{Mg}^{2+}) = 72 \text{ pm}$; $r(\text{Cl}^-) = 181 \text{ pm}$

Resolução:

A temperatura de fusão e a dureza dos cristais iónicos aumentam com o módulo da energia reticular, $|U|$

$$U = - \frac{k A N_A Z_C Z_A}{r_0} \times (1 - 1/n)$$

Para estequiometria 1:1, a constante de Madelung é a mesma (~ 1.7) e admitindo que a constante n é pouco significativa, tem-se: $|U| \propto Z_C \times Z_A / (r_C + r_A)$

$Z_C \times Z_A (\text{LiF}) = Z_C \times Z_A (\text{NaBr}) = 1$

$r_0(\text{LiF}) < r_0(\text{NaBr})$: $209 < 291 \text{ pm}$

(sendo $r_0 = r_A + r_C$)



$T_f(\text{LiF}) > T_f(\text{NaBr})$

Para estequiometria 1:2 a constante A tem o valor ~ 2.5 e $Z_C \times Z_A (\text{MgCl}_2) = 2$

A soma dos raios iónicos (253 pm) não compensa estes dois efeitos.

Logo, $T_f(\text{MgCl}_2)$ será a mais elevada.

Ordenando: $T_f(\text{MgCl}_2) > T_f(\text{LiF}) > T_f(\text{NaBr})$. Idem para a dureza.