

1. Calcule a distância r_0 entre os íons K^+ e Cl^- no KCl , supondo que cada íon ocupa um ponto de um cubo de aresta r_0 . A massa molar do KCl é $74,55 \text{ g/mol}$ e a massa específica é $1,984 \text{ g/cm}^3$.

Resolução

Com a massa molar A e a densidade (massa específica) ρ , podemos obter o volume do cubo V_C através da relação dimensional:

$$\rho = \frac{M_C}{V_C} = \frac{nA}{V_C N_A}$$
$$\Rightarrow V_C = \frac{nA}{\rho N_A},$$

onde M_C é a massa do cubo, n é o número de moléculas de KCl que existem dentro do cubo e N_A é o Número de Avogadro (divide-se por este número pois o valor da massa atômica é dado em gramas por mol no SI).

Sabendo que pode existir apenas $1/2$ molécula de KCl no total de suas partes dentro de um cubo (vide exercício 4), como o volume do cubo é dado por:

$$V_C = r_0^3$$

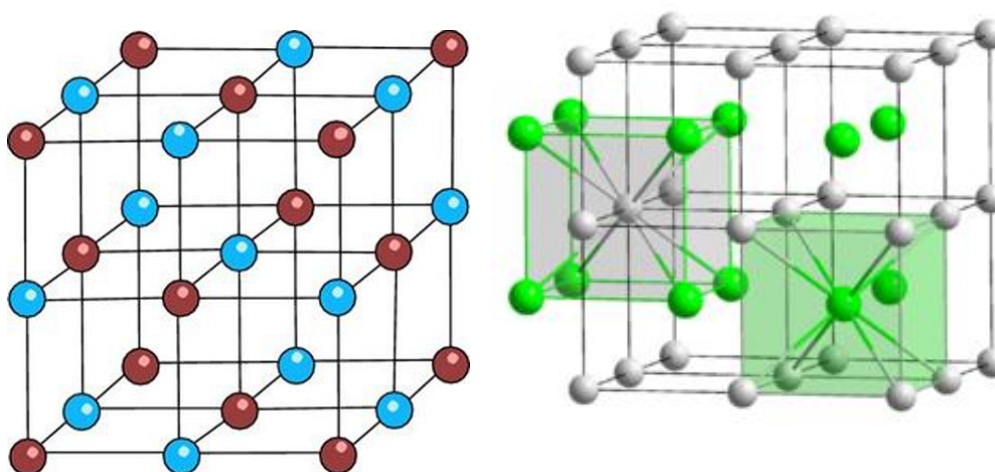
concluimos que:

$$r_0 = \left(\frac{nA}{\rho N_A} \right)^{1/3}$$
$$\Rightarrow r_0 \approx \left[\frac{1/2 \text{ (molécula)} \cdot 74,55 \text{ (g} \cdot \text{mol}^{-1})}{1,984 \times (10^2)^3 \text{ (g} \cdot \text{cm}^{-3}) \cdot 6,023 \times 10^{23} \text{ (moléculas} \cdot \text{mol}^{-1})} \right]^{1/3}$$
$$\Rightarrow \boxed{r_0 \approx 3,148 \text{ Åm}}$$

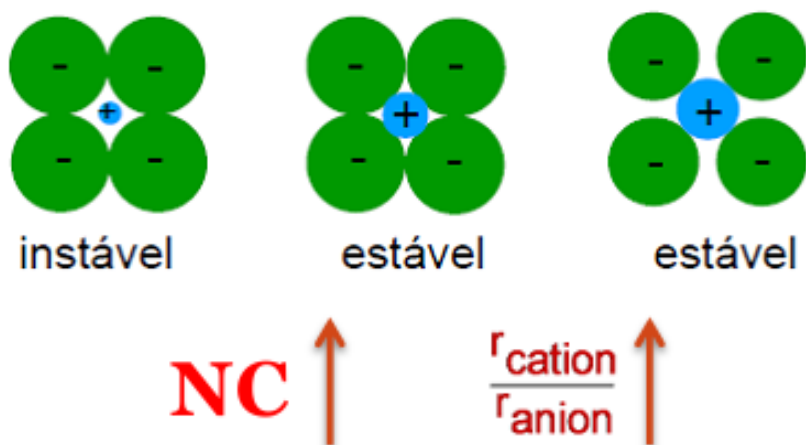
2. Derive as relações para $\gamma = r_{\text{menor}}/r_{\text{maior}}$ que definem as regiões de estabilidade para as estruturas de sais iônicos similares ao NaCl e ao CsCl .

Resolução

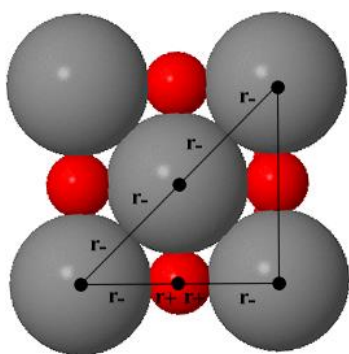
Sais do tipo NaCl e CsCl formam estruturas AX que são compostas por duas estruturas CFC ou CCC sobrepostas entre seus espaços internos equidistantes, como mostra a figura abaixo.



Para esta estrutura ter estabilidade, existe uma relação mínima γ que deve ser satisfeita. Ela é dada pela razão entre o raio do átomo menor r_{menor} (cátion) pelo raio do átomo maior r_{maior} (ânion) e tem relação com o número de coordenação NC da estrutura (número de ânions – maiores – vizinhos mais próximos de um cátion – menor). Quanto maior NC , maior γ .



Utilizando o valor da aresta a_0 do cubo, para quando o raio do ânion ocupa o maior espaço possível dentro de uma célula CFC , temos que



$$\begin{cases} a_0 = 2r_{\text{menor}} + 2r_{\text{maior}} \\ (4r_{\text{maior}})^2 = a_0^2 + a_0^2 \end{cases}$$

$$\Rightarrow r_{\text{maior}} = \frac{\sqrt{2}}{4} a_0$$

$$\Rightarrow r_{\text{maior}} = \frac{\sqrt{2}}{4} (2r_{\text{menor}} + 2r_{\text{maior}})$$

$$\Rightarrow \left(1 - \frac{\sqrt{2}}{2}\right) r_{\text{maior}} = \frac{\sqrt{2}}{2} r_{\text{menor}}$$

$$\Rightarrow \frac{r_{\text{menor}}}{r_{\text{maior}}} = \sqrt{2} - 1$$

$$\Rightarrow \frac{r_{\text{menor}}}{r_{\text{maior}}} \approx \boxed{0,414}$$

Para quando o raio do ânion ocupa o maior espaço possível dentro de uma célula CCC, temos:

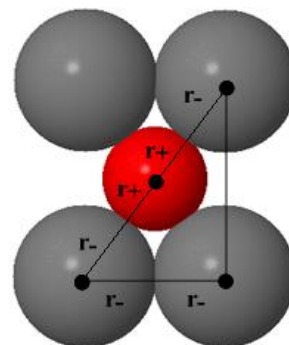
$$\begin{cases} a_0 = 2r_{\text{maior}} \\ (2r_{\text{menor}} + 2r_{\text{maior}})^2 = a_0^2 + a_0^2 + a_0^2 \end{cases}$$

$$\Rightarrow 2r_{\text{menor}} + 2r_{\text{maior}} = \sqrt{3} a_0$$

$$\Rightarrow 2r_{\text{menor}} + 2r_{\text{maior}} = 2\sqrt{3} r_{\text{maior}}$$

$$\Rightarrow \frac{r_{\text{menor}}}{r_{\text{maior}}} = \sqrt{3} - 1$$

$$\Rightarrow \frac{r_{\text{menor}}}{r_{\text{maior}}} \approx \boxed{0,732}$$



Essas propriedades indicam que a relação $\gamma = r_{\text{menor}}/r_{\text{maior}}$ possui valor entre 0,414 a 0,732. Valores fora dessa faixa acabando tornando a estrutura desestabilizada, pois valores de raio do ânion muito grandes ou muito pequenos não permitem que a estrutura se forme da maneira descrita.

3. Calcule a entalpia de rede do $MgBr_2$ utilizando os seguintes dados e mostrando cada um dos passos de formação do $MgBr_2$

Processo	Entalpia ($kJ \cdot mol^{-1}$)
Inclusão de um elétron ao $Br(g)$	-331
Vaporização do $Br_2(l)$	+31
Formação do $MgBr_2(s)$ do $Mg(s)$ e $Br_2(l)$	-524
Dissociação de $Br_2(g)$	+193
Sublimação do $Mg(s)$	+148
Ionização do $Mg(g)$ para $Mg^{+2}(g)$	+2187

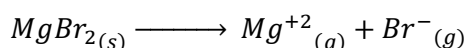
Resolução

Primeiramente, o processo de formação deve ser descrito com os passos na ordem correta:

Ordem	Processo	Entalpia ($kJ \cdot mol^{-1}$)
-1º *	Formação do $MgBr_2(s)$ do $Mg(s)$ e $Br_2(l)$	-524
1º	Vaporização do $Br_2(l)$	+31
2º	Sublimação do $Mg(s)$	+148
3º	Dissociação de $Br_2(g)$	+193
4º	Ionização do $Mg(g)$ para $Mg^{+2}(g)$	+2187
5º	Inclusão de um elétron ao $Br(g)$	-331

* -1º indica um processo reverso quando se tem $Mg(s)$ e $Br_2(l)$.

Como entalpia de cada processo nada mais é do que a energia associada e a energia de rede é a energia requerida para separar completamente um mol de um composto sólido iônico em íons gasosos, temos que a energia de rede é a entalpia para se chegar do -1º ao 5º processo utilizando seus múltiplos respectivos (dados pela quantidade de vezes e pelo sentido que cada processo deve ocorrer):



$$\Delta H_{rede} = \sum \Delta H_i$$

$$\Rightarrow \Delta H_{rede} = \Delta H_{(-1^\circ)} \times (-1) + \Delta H_{(1^\circ)} + \Delta H_{(2^\circ)} + \Delta H_{(3^\circ)} + \Delta H_{(4^\circ)} + \Delta H_{(5^\circ)} \times 2$$

$$\Rightarrow \Delta H_{rede} = -524 \times (-1) + 31 + 148 + 193 + 2187 - 331 \times 2$$

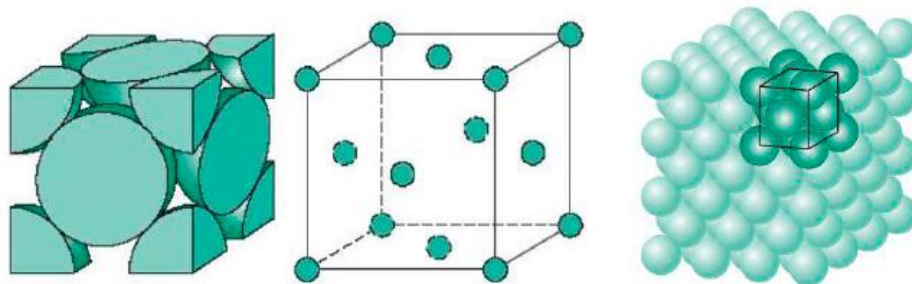
$$\Rightarrow \boxed{\Delta H_{rede} = 2421 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

4. (a) Quantos átomos temos na célula unitária cúbica *FCC* (cúbico de face centrada) e *BCC* (cúbico de corpo centrado)? Justifique suas respostas.

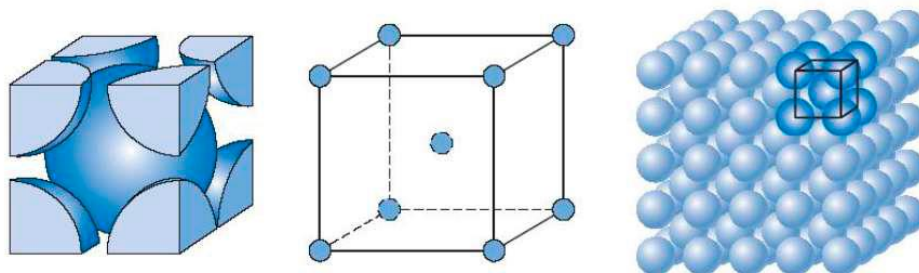
(b) Qual é o número de primeiros vizinhos para um átomo nas geometrias *FCC* e *BCC*?

Resolução

- (a) Uma célula unitária cúbica *FCC* possui $1/8$ de átomo em cada vértice e $1/2$ de átomo em cada face, totalizando 4 átomos por cela.



Enquanto que uma célula unitária cúbica *BCC* possui $1/8$ de átomo em cada vértice e 1 de átomo no centro do cubo, totalizando 2 átomos por cela.



- (b) Primeiros vizinhos ou **número de coordenação** de um átomo são os átomos mais próximos em uma equidistância espacial de um único átomo.

Assim, para uma célula unitária cúbica *FCC*, um único átomo qualquer está rodeado por 12 outros átomos. Logo, o número de primeiros vizinhos é 12.

Enquanto que, para uma célula unitária cúbica *BCC*, o número de primeiros vizinhos é 8.

5. Calcule as separações entre os planos (111), (211) e (100) em um cristal no qual a célula unitária cúbica tem lados de comprimento 572 pm.

Resolução

Podemos utilizar a seguinte fórmula para encontrar a distância d entre dois planos no índice de Miller em uma célula unitária de dimensões a , b e c :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{\ell^2}{c^2}$$

Como uma célula unitária possui lados $a = b = c = a_0$, temos que:

$$\begin{aligned}\frac{1}{d^2} &= \frac{h^2 + k^2 + \ell^2}{a_0^2} \\ \Rightarrow d &= \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + \ell^2}}\end{aligned}$$

Assim, os planos (111) possuem uma separação d (em pm) quando $a_0 = 572$ pm dada por:

$$\begin{aligned}d_{(111)} &= \frac{572}{\sqrt{1^2 + 1^2 + 1^2}} \\ \Rightarrow d_{(111)} &\approx 330 \text{ pm}\end{aligned}$$

Analogamente, a distância entre os planos (211) é dada por:

$$\begin{aligned}d_{(211)} &= \frac{572}{\sqrt{2^2 + 1^2 + 1^2}} \\ \Rightarrow d_{(211)} &\approx 234 \text{ pm}\end{aligned}$$

e pelos planos (100) é dada por:

$$\begin{aligned}d_{(100)} &= \frac{572}{\sqrt{1^2 + 0^2 + 0^2}} \\ \Rightarrow d_{(100)} &= 572 \text{ pm}\end{aligned}$$

6. A separação entre os planos (100) do lítio metálico é 350 pm e a sua massa específica é 0,53 g/cm³. A estrutura do lítio é CFC (cúbica de face centrada) ou CCC (cúbica de corpo centrado)?

Resolução

Como visto no exercício 5, a distância d entre os planos (100) de um cubo de aresta a_0 é dada por:

$$d_{(100)} = \frac{a_0}{\sqrt{1^2 + 0^2 + 0^2}} = a_0 = 350 \text{ pm}$$

Então, o valor dado da separação entre os planos já é o valor da aresta do cubo.

Para encontrar o número de átomos n dentro de uma célula unitária, podemos utilizar uma fórmula de relação dimensional de densidade ρ (massa específica) com o volume V_C dessa célula:

$$\rho = \frac{M_C}{V_C} = \frac{nA}{V_C N_A},$$

onde M_C é a massa da célula, A é a massa atômica do elemento e N_A é o Número de Avogadro (divide-se por este número pois o valor da massa atômica é dado em gramas por mol no SI).

Sabendo que o volume do cubo $V_C = a_0^3$, temos que, para o lítio metálico:

$$\begin{aligned} n &= \frac{\rho d_{(100)}^3 N_A}{A} \\ \Rightarrow n &\approx \frac{0,53 \times (10^2)^3 (\text{g} \cdot \text{m}^{-3}) \cdot [350 \times 10^{-12}(\text{m})]^3 \cdot 6,023 \times 10^{23} (\text{átomos} \cdot \text{mol}^{-1})}{6,941 (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})} \\ &\Rightarrow \boxed{n \approx 2 \text{ átomos}} \end{aligned}$$

Utilizando uma aproximação, como mostrado no exercício 4, sabemos que a estrutura do lítio é **CCC (cúbica de corpo centrado)**.

7. Explique como são identificados os condutores metálicos, os semicondutores e os isolantes e explique as suas propriedades em termos da teoria de bandas. Por que a grafita é um condutor eletrônico e o diamante é um isolante?

Resolução

Os condutores metálicos possuem energia de Fermi (estado de energia do elétron com mais alta energia no zero absoluto) com valor entre estados já ocupados por elétrons. Ou seja, essa energia está dentro de uma banda de energia permitida. Logo, um elétron pode saltar de um nível de energia para outro espontaneamente com sua excitação mínima. Em outras palavras, o elétron pode ser acelerado livremente pelo material.

Os semicondutores e os isolantes possuem energia de Fermi com valor dentro de uma banda proibida. Logo, um elétron não pode ser acelerado livremente a menos que seja submetido a uma diferença de potencial (GAP). Se esse GAP for elevado, o material será considerado um isolante. Caso contrário, será um semicondutor.

O diamante e a grafita possuem estruturas diferentes. Por conta disso, suas distribuições eletrônicas também serão diferentes.

Como a grafita é um condutor elétrico, sua energia de Fermi está em um estado permitido. Já o diamante, por ser um isolante, sua energia de Fermi se encontra em GAP elevado.

8. A largura da banda proibida que separa a banda de valência da banda de condução do silício é 1,14 eV à temperatura ambiente. (a) Qual é o comprimento de onda de um fóton capaz de excitar um elétron do topo da banda de valência para a base da banda de condução? Repita o cálculo (b) para o germânio, no qual a largura de banda proibida é 0,72 eV e (c) para o diamante, no qual a largura de banda proibida é 7,0 eV.

Resolução

- (a) Para um elétron ser excitado dessa maneira, é preciso que o fóton forneça no mínimo a energia associada à largura da banda proibida. Logo, sua energia mínima deve ser:

$$\begin{aligned}E &= h\nu \\ \nu\lambda &= c \\ \Rightarrow \lambda &= \frac{ch}{E} \\ \Rightarrow \lambda &\approx \frac{2,998 \times 10^8 \text{ (m/s)} \cdot 6,626 \times 10^{-34} \text{ (J} \cdot \text{s)}}{1,14 \text{ (eV)} \times [1,602 \times 10^{-19} \text{ (J} \cdot \text{eV}^{-1})]} \\ \Rightarrow \lambda &\approx \frac{1,234 \times 10^{-6}}{1,14} \\ \Rightarrow \lambda &\approx 1,09 \mu\text{m}\end{aligned}$$

- (b) Para o germânio, temos:

$$\begin{aligned}\Rightarrow \lambda &\approx \frac{1,234 \times 10^{-6}}{0,72} \\ \Rightarrow \lambda &\approx 1,72 \mu\text{m}\end{aligned}$$

- (c) Para o diamante, temos:

$$\begin{aligned}\Rightarrow \lambda &\approx \frac{1,234 \times 10^{-6}}{7,0} \\ \Rightarrow \lambda &\approx 0,771 \mu\text{m}\end{aligned}$$

9. (a) Explique o que são condutores tipo *N* e *P*?

(b) Que tipo de semicondutor é obtido quando o silício é dopado com alumínio?

(c) Que tipo de semicondutor é obtido quando o silício é dopado com fósforo?

Justifique a sua resposta com base nas configurações eletrônicas dos elementos envolvidos.

Resolução

(a) Condutores do tipo *N* são materiais semicondutores (base) dopados de elementos (impurezas) que propiciam mais elétrons do que a rede cristalina do metal já possui. Dessa forma, existirá um aumento excessivo no número de portadores de carga livres negativas, o que dará uma característica potencial negativa ao material. Após a dopagem, energia de Fermi desse semicondutor estará na banda proibida mas próxima do LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*, ou orbital molecular desocupado de menor energia).

Similarmente, condutores do tipo *P* são materiais semicondutores (base) dopados de elementos (impurezas) que propiciam mais lacunas (falta de elétrons) do que a rede cristalina do metal já possui. Dessa forma, existirá um aumento excessivo no número de portadores de carga livres positivas, o que dará uma característica potencial positiva ao material. Após a dopagem, energia de Fermi desse semicondutor estará na banda proibida mas próxima do HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*, ou orbital molecular ocupado de maior energia).

Esses semicondutores de base geralmente são tetravalentes (possuem 4 elétrons em sua camada de valência – 4 *CV*), pois o manuseio com esse tipo de materiais bem como de trivalência (3 *CV*, para a dopagem *P*) e pentavalência (5 *CV*, para a dopagem *N*) são eficazes e precisos com as tecnologias atuais.

(b) Como o silício é da família *IV A* da tabela periódica (ou seja, possui 4 *CV*) e alumínio é da família *III A* (3 *CV*), o semicondutor obtido por essa dopagem é do tipo *P*.

(c) Como o fósforo é da família *V A* (5 *CV*), o semicondutor obtido por essa dopagem é do tipo *N*.