

## Lista 1 - Materiais e Suas Propriedades - Renata Ayres

1. Apresente a distribuição eletrônica dos seguintes elementos e íons, na ordem crescente de energia segundo os subníveis:

(a) Fe:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$  (26é)

(b) Fe<sup>3+</sup> :  $1s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$  (23é) {os últimos 3é são removidos a partir do 4s2}

(c) Cu :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9$  (29é)

(d) Cu<sup>2+</sup> :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9$  (27é) {os últimos 2é são removidos a partir do 4s2}

(e) O :  $1s^2 2s^2 2p^4$  (8é)

(f) O<sup>2-</sup> :  $1s^2 2s^2 2p^6$  (10é) {os últimos 2é são acrescentados no último nível}

(g) Cl:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$  (17é)

(h) Cl<sup>1-</sup> :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$  (18é) {o último é acrescentado no último nível}

2. Nos elementos do exercício anterior (Fe, Cu, O, Cl), determine o número quântico do elétron mais energético e do mais distante do núcleo.

*Lembrando que: número quântico secundário l depende do subnível (s, p, d, f) de forma que s = 0, p = 1, d = 2 e f = 3.*

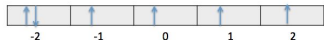
*Já o número quântico m é relacionado com o número quântico l. Se for 0, apenas uma caixinha (0). Se for 1, temos 3 caixinhas (-1, 0, 1). Se for 2, temos 5 caixinhas (-2, -1, 0, 1, 2). Por fim, se for 3, temos 7 caixinhas (-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3). Temos que preencher as caixinhas com a quantidade de elétrons necessária, lembrando de seguir a regra e preencher as setas para cima primeiro.*

Fe - mais energético (3d6)

$$n = 3$$

$$l = 2 \text{ {porque } d=2}$$

$$m = -2 \text{ {colocar as setas para cima primeiro, a última a ser preenchida é o número quântico m}}$$



{as setas são os elétrons, ou seja, são 6é}

$$m_s = +\frac{1}{2} \text{ {porque está para baixo}}$$

- mais distante (4s2)

$$n = 4$$

$$l = 0 \text{ {porque } s=0}$$

$m = 0$  {como é 0, apenas temos uma caixa para preencher os elétrons, sendo a 0}  
 $m_s = +\frac{1}{2}$  {o último elétron preenchido está para baixo}

Cu - mais energético (3d9)

$n = 3$

$l = 2$  {porque  $d=2$ }

$m = 1$  {último elétron a ser preenchido foi na caixinha 1, seguindo a regra de setas para cima primeiro}

$m_s = +\frac{1}{2}$  {porque está para baixo}

- mais distante (4s2)

$n = 4$

$l = 0$  {porque  $s=0$ }

$m = 0$  {como é 0, apenas temos uma caixa para preencher os elétrons, sendo a 0}

$m_s = +\frac{1}{2}$  {o último elétron preenchido está para baixo}

O - mais energético (2p4)

$n = 2$

$l = 1$  {porque  $p=1$ }

$m = -1$  {último elétron preenchido foi na caixinha -1}

$m_s = +\frac{1}{2}$  {porque está para baixo}

- mais distante (2p4)

$n = 2$

$l = 1$  {porque  $p=1$ }

$m = -1$  {último elétron preenchido foi na caixinha -1}

$m_s = +\frac{1}{2}$  {porque está para baixo}

Cl - mais energético (3p5)

$n = 3$

$l = 1$  {porque  $p=1$ }

$m = 0$  {último elétron preenchido foi na caixinha 0}

$m_s = +\frac{1}{2}$  {porque está para baixo}

- mais distante (3p5)

$n = 3$

$l = 1$  {porque  $p=1$ }

$m = 0$  {último elétron preenchido foi na caixinha 0}

$m_s = +\frac{1}{2}$  {porque está para baixo}

**3. Qual a característica principal da eletronegatividade? Como se dividem os elementos dentro dessa característica?**

- “Poder que um átomo tem de atrair elétrons para si.”
- Os elementos podem ser eletropositivos (ceder elétrons de valência para se tornarem íons carregados positivamente = CÁTIONS) ou eletronegativos (ganha elétrons para formar íons carregados negativamente = ÂNIONS).
- A polaridade das ligações químicas está relacionada com a diferença de eletronegatividade, de forma que se  $\Delta E > 1,7$  (ligação iônica),  $\Delta E < 1,7$  (ligação covalente polar) e  $\Delta E = 0$  (ligação covalente apolar).

**4. Quais são as características das ligações primárias (iônica, covalente e metálica)?**

- Iônica: forte, não direcional (a magnitude da ligação é igual em todas as direções ao redor do íon), grande diferença de eletronegatividade. Os íons se comportam como esferas.
- Covalente: muito forte, direcional (ocorre entre átomos específicos e pode existir apenas na direção entre um átomo e o outro que participa do compartilhamento dos elétrons), pequena ou nenhuma diferença de eletronegatividade. A direção de ligação é dada pela direção dos orbitais.
- Metálica: forte, não direcional, nenhuma diferença de eletronegatividade e elétrons não localizados. Os átomos se comportam como esferas.

Alguns comportamentos dos materiais (metais, cerâmicos e polímeros) podem ser explicados pelo seu tipo de ligação. Por exemplo, os metais são bons condutores tanto de calor quanto de eletricidade, como uma consequência dos seus elétrons livres. Em contraste, os materiais ligados ionicamente e covalentemente são tipicamente isolantes elétricos e térmicos, devido à ausência de grandes números de elétrons livres.

**5. Quais as características mais importantes das ligações secundárias?**

As ligações secundárias são mais fracas e seu mecanismo é similar ao das ligações iônicas, porém não existem elétrons transferidos. Elas surgem a partir dos dipolos atômicos ou moleculares; a ligação de hidrogênio, por exemplo, é um tipo especial de ligação secundária. As ligações secundárias podem ser:

- Ligações de dipolo induzido flutuante
- Ligações entre moléculas polares e dipolos induzidos
- Ligações de dipolos permanentes

**6. Nos compostos apresentados a seguir, calcule a fração do caráter iônico nas ligações químicas.**

$$\% \text{ caráter iônico} = (1 - e^{-0,25(X_A - X_B)^2}) \times 100\%$$

**(a) MgO**

$$\text{Mg} = 1,2 \text{ (} x_B \text{)} \quad \text{O} = 3,5 \text{ (} x_A \text{)} \quad \% = 73,35\%$$

**(b) NaCl**

Na = 0,9 (xb)    Cl = 3 (xa)    % = 66,79%

**(c) KI**

K = 0,8 (xb)    I = 2,5 (xa)    % = 51,44%

**(d) SiO<sub>2</sub>**

Si = 1,8 (xb)    O = 3,5 (xa)    % = 51,44%

**7. Como se classificam os materiais em função das ligações químicas? Quais as principais características de cada um deles?**

- Materiais metálicos:
  - Dúctil (capacidade de deformação sem fraturas)
  - Alta densidade
  - Elevada dureza
  - Condutividade térmica e elétrica
  - Temperatura de fusão relativamente elevada
  - Ligações metálicas
- Materiais poliméricos:
  - Baixa densidade
  - Isolantes térmicos e elétricos
  - Temperatura de fusão relativamente baixa
  - Resistência mecânica relativamente baixa
  - Ligações covalentes (primárias e secundárias)
- Materiais cerâmicos:
  - Frágil (há mudanças e estudos para melhorar a sua fragilidade)
  - Elevada dureza
  - Isolantes térmicos e elétricos
  - Ligações iônicas e/ou covalentes
  - Pode ser transparente ou opaco

**8. Defina sólidos cristalinos e sólidos amorfos.**

- Sólidos cristalinos: composto por átomos arranjados de uma forma periódica. A ordem se repete para grandes distâncias atômicas (de longo alcance).
- Sólidos amorfos (não cristalinos): compostos por átomos que não apresentam uma ordenação de longo alcance.

**9. Quais materiais podem apresentar estruturas cristalinas?**

Todos os metais, muitos materiais cerâmicos e certos polímeros formam estruturas cristalinas sob condições normais de solidificação.

### 10. Qual modelo é utilizado para a determinação da estrutura cristalina?

As estruturas cristalinas são determinadas utilizando o modelo atômico da esfera rígida, nesse modelo, os átomos, ou íons, são representados por esferas com um diâmetro bem definido. As esferas que representam os átomos vizinhos mais próximos se tocam umas nas outras. (página 39 2º§)

### 11. Quais são os parâmetros que definem uma estrutura cristalina? Quais são os sistemas cristalinos possíveis para o arranjo cristalino espacial e quais são os reticulados de Bravais? Como é possível diferenciar essas estruturas?

A geometria da célula unitária das estruturas cristalinas é completamente definida em termos de seis parâmetros, denominados “parâmetros de rede cristalina”. São eles os comprimentos das três arestas dos paralelogramos (a,b,c), cada um representado pelos eixos x, y e z, e os três ângulos formados entre os eixos ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ). (página 44 2º§)

Existem sete possíveis combinações possíveis para o arranjo cristalino espacial. Cada uma representa um sistema cristalino distinto. São eles os sistemas cúbico, tetragonal, hexagonal, ortorrômbico, romboédrico (ou trigonal), monoclinico e triclínico **CTHORMT** (pag 44 3º§)

A redes de Bravais são 14 combinações dos sete sistemas cristalinos que formam estruturas básicas, são eles:

Cúbica Simples, Cúbica de Corpo Centrado, Cúbica de Face Centrada, Tetragonal Simples, Tetragonal de Corpo Centrado, Ortorrômbica Simples, Ortorrômbica de Corpo Centrado, Ortorrômbica de Face Centrada, Romboédrica, Hexagonal, Monoclínica Simples, Monoclínica de Base Centrada e Triclínica. (Aula 3, Slide 12)

É possível diferenciar as estruturas analisando os tamanhos de a, b, c, os ângulos  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ . Além disso, é necessário estabelecer as posições na célula dos átomos e íons que formam a estrutura cristalina (pontos reticulares).

### 12. O que determina o número de coordenação? Como ele pode ser calculado e quais as possibilidades de arranjo?

O número de coordenação é definido pelo número de vizinhos mais próximos ou átomos em contato de um determinado átomo. É pela relação entre o raio do cátion e os raios do ânions.

### 13. O que são materiais monocristalinos e policristalinos? E grão e contorno de grão?

Materiais monocristalinos são aqueles em que a ordem atômica se estende sem interrupções por toda a extensão da amostra; sob algumas circunstâncias, os monocristal podem ter faces planas e formas geométricas regulares. (Todas as células unitárias interligam-se da mesma maneira e possuem a mesma orientação).

A maioria dos sólidos cristalinos são materiais policristalinos, sendo compostos por grãos que possuem diferentes orientações cristalográficas.

O contorno de grão é uma região da fronteira que separa os grãos, onde existe algum desajuste atômico.

#### 14. O que são alotropia e polimorfismo?

Alguns metais, assim como alguns ametais, podem ter mais do que uma estrutura cristalina, um fenômeno que é conhecido como polimorfismo. Quando encontrado em sólidos elementares, essa condição é frequentemente denominada alotropia.

#### 15. Quais são as possibilidades de arranjo espacial de materiais poliméricos?

Os polímeros podem se arranjar de quatro maneiras distintas no espaço, existem os polímeros lineares, quando ocorrem quando as unidades repetidas estão unidas entre si extremidade a extremidade em cadeias únicas. Os polímeros ramificados possuem cadeias de ramificações laterais ligadas às principais. Nos polímeros com ligações cruzadas, cadeias adjacentes estão unidas umas às outras em várias posições por meio de ligações covalentes. Por último, os polímeros em rede são monômeros multifuncionais com três ou mais ligações covalentes que formam redes tridimensionais. (página 466, página 467 1º§; 2º§)

#### 16. O que é o fator de empacotamento atômico? Apresente os cálculos para o fator de empacotamento atômico de estrutura cúbica simples, cúbica de face centrada e cúbica de corpo centrado.

FEA (grau de ocupação de uma célula unitária) é a fração do volume de uma célula unitária que corresponde às esferas sólidas (assumindo o modelo de esferas rígidas).

- CÚBICA SIMPLES

FEA = volume total dos átomos/volume total da célula unitária =  $V_a/V_c$

$$a=2r \quad V_a=1 \cdot \left(\frac{4}{3}\right) \cdot \pi \cdot r^3 \quad V_c=a^3=8 \cdot r^3$$

$$FEA=0,52$$

- CFC

$$a=4r/\sqrt{2} \quad V_a=4 \cdot \left(\frac{4}{3}\right) \cdot \pi \cdot r^3 \quad V_c=a^3$$

$$FEA=0,74$$

- CCC

$$a=4r/\sqrt{3} \quad V_a=2 \cdot \left(\frac{4}{3}\right) \cdot \pi \cdot r^3 \quad V_c=a^3$$

$$FEA=0,68$$

#### 17. Apresente em uma célula unitária, as seguintes direções cristalográficas: [001], [110], [120], [021].

As direções cristalográficas são representadas por colchetes, os números dentro representam respectivamente os valores que a direção percorre nos eixos x, y e z [x y z]. No caso de um valor ser maior do que um, para representá-lo, devemos dividir o valor maior até chegar no valor 1.

Exemplo, [120] é equivalente ao  $[\frac{1}{2}, 1, 0]$ , ou seja, devemos andar meia aresta em x, zero em y e uma aresta inteira em z.

#### 18. O que são direções equivalentes, ou família de direções?

Uma família de direções inclui todas as direções possíveis com as mesmas coordenadas básicas. As direções sempre precisam ser equivalentes para pertencerem à

mesma família. Para algumas estruturas cristalinas, várias direções não paralelas com índices diferentes são cristalograficamente equivalentes, ou seja, o espaçamento entre os átomos ao longo de cada direção é o mesmo. Por conveniência, essas direções equivalentes são agrupadas como uma *família*, que é representada entre colchetes angulados, por exemplo  $\langle 100 \rangle$ . (Pág 51, 1º§)

**19. Represente em uma célula unitária cúbica os seguintes planos cristalográficos: (110), (111), (020).**

**20. Represente a densidade atômica linear para a direção [100] para uma célula unitária cúbica de face centrada.**

**21. Represente a densidade atômica planar do plano (110) para uma célula cúbica de face centrada.**

**22. Calcule a densidade teórica do cobre, sabendo que sua estrutura cristalina é CFC, o raio atômico é 0,128 nm e a massa atômica é 63,546. Considere que os átomos são esferas rígidas que se tocam ao longo das diagonais das faces da célula unitária CFC.**

**23. Calcule a densidade teórica do tungstênio, sabendo que sua estrutura cristalina é CCC, o raio atômico é 0,137 nm e a massa atômica é 183,84.**

**24. Sabendo que a densidade linear dos átomos de cobre (CFC) na direção [100] é de  $2,77 \times 10^6$  átomos/mm e para o ferro (CCC) é de  $3,50 \times 10^6$  átomos/mm, calcule o valor da aresta em nm em ambos os casos.**

**25. O que são materiais isotrópicos e anisotrópicos?**

As propriedades físicas dos *monocristalino* de algumas substâncias dependem da direção cristalográfica na qual as medições são feitas. Essa direcionalidade das propriedades é denominado anisotropia e está associada à variação do espaçamento atômico ou iônico em função da direção cristalográfica. As substâncias nas quais as propriedades medidas são independentes da direção da medição são isotrópicas.

É importante ressaltar que para muitos materiais *policristalinos*, as orientações cristalográficas dos grãos individuais são totalmente aleatórias. Sob essas circunstâncias, embora cada grão pode ser anisotrópico, uma amostra composta pelo agregado de grãos se comporta de maneira isotrópica.

**26. Quais são as características gerais de estruturas de materiais cerâmicos? Quais são os fatores que determinam essas estruturas?**

Piezoeletricidade: cristais não devem ser centro-simétricos

Condutividade térmica: a condutividade por fónons é mais eficiente em estruturas cristalinas simples formadas por átomos pequenos

Clivagem: a fratura por clivagem tende a ocorrer em planos cristalográficos com maior densidade atômica

Ferrimagnetismo: em ímãs ferrimagnéticos, o número de coordenação do cátion magnético (usualmente um íon de Fe) determina o seu comportamento em um campo magnético aplicado

Os fatores que determinam o tipo de estrutura cristalina dos materiais cerâmicos são a estequiometria do cristal, a razão entre os raios (cátion/ânion) e a propensão para caráter covalente e propensão tetraédrica.

Aula 4 slides 11 e 14

**27. Quais são as estruturas possíveis para materiais cerâmicos? Explique cada uma delas.**

- Estrutura sal de rocha (NaCl)
  - Estequiometria AX
  - NC = 6 (tanto para cátions quanto para ânions)
  - Uma célula unitária para essa estrutura cristalina é gerada a partir de um arranjo CFC dos ânions, com um cátion localizado no centro do cubo e um cátion no centro de cada uma das 12 arestas do cubo.
  - Pode ser considerada composta por duas redes CFC que se interpenetram, uma composta pelos cátions e a outra pelos ânions.
  - CFC + todas as posições octaédricas ocupadas
  
- Estrutura blenda de zinco
  - Estequiometria AX
  - NC = 4 (para cátions e ânions)
  - CFC +  $\frac{1}{2}$  das posições tetraédricas ocupadas
  - Estrutura relativamente aberta (compostos com forte caráter covalente)
  - Todos os vértices e todas as posições nas faces da célula cúbica são ocupados por átomos de S (enxofre), enquanto os átomos de Zn preenchem posições tetraédricas no interior do cubo. Uma estrutura equivalente resulta se as posições dos átomos de Zn e S forem invertidas. Dessa forma, cada átomo de Zn está ligado a 4 átomos de S, e vice-versa.



- Estrutura wurzita
  - Estequiometria AX
  - NC = 4 (para cátions e ânions)
  - HC (hexagonal compacta) +  $\frac{1}{2}$  posições tetraédricas ocupadas
  - Similar à estrutura tipo blenda de zinco: compostos com uma das estruturas geralmente tem um politipo da outra (mudança na sequência de empilhamento)
  
- Estrutura fluorita
  - Estequiometria AX<sub>2</sub>
  - N<sub>Ca</sub>(4) é diferente do N<sub>Cc</sub>(8)
  - Cúbica +  $\frac{1}{2}$  das posições octaédricas centrais ocupadas
  - Os íons cálcio estão posicionados nos centros de cubos, enquanto os íons flúor estão nos vértices
  - A fórmula química mostra que, para um determinado número de íons F<sup>-</sup>, existe apenas metade desse número de íons Ca<sup>2+</sup>
  - Apenas metade das posições no centro dos cubos está ocupada com íons Ca<sup>2+</sup>
  
- Estrutura perovskita
  - Estequiometria ABX<sub>3</sub>
  - r<sub>A</sub> é diferente do r<sub>B</sub> (raio atômico)
  - CFC + posição octaédrica central ocupada
  - As posições misturam cátions e ânions
  - Em temperaturas acima de 120°C a estrutura cristalina é cúbica
  - Os íons Ba<sup>2+</sup> estão localizados em todos os oito vértices do cubo, enquanto um único íon Ti<sup>4+</sup> se encontra no centro do cubo, com os íons O<sup>2-</sup> localizados no centro de cada uma das seis faces
  
- Estrutura espinélio
  - Estequiometria AB<sub>2</sub>X<sub>4</sub>
  - CFC + posição octaédrica B<sup>3+</sup> (normal) // A<sup>2+</sup> + B<sup>3+</sup> (inverso)  
     Posição tetraédrica A<sup>2+</sup>(normal) // B<sup>3+</sup>(inverso)
  - Os íons O<sup>2-</sup> formam uma rede CFC, os íons Mg<sup>2+</sup> preenchem sítios tetraédricos e os íons Al<sup>3+</sup> se alojam em posições octaédricas
  - As cerâmicas magnéticas, ou ferritas, que possuem uma estrutura cristalina que é uma ligeira variação dessa estrutura do espinélio; e as características magnéticas são afetadas pela ocupação das posições tetraédricas e octaédricas.