Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Paulo Moscon

Prova Final de Ciência de Matereiais - 2023/02

Questão 1 [2,5] A célula unitária do Ferro cristalino possui arestas com comprimentos de 2,88 $\mathring{A}$ e densidade de 7,86 g/cm^3. Encontre o número de átomos por célula unitária e o tipo de célula.

Dados: Massa molar do Ferro = 56 g.mol^{-1}; número do Avogrado $N_A = 6,022 \times 10^{23}$

Solução:

$$\rho = \frac{\text{Massa}}{\text{Volume}} ;$$

Temos a densidade e o volume da célula unitária ($\mathring{A}^3$). Não temos a massa M dentro de uma célula unitária e o tipo de célula.

De forma geral Massa é dada por

$$M = N \cdot m$$

m → Massa de um átomo de Fe.

N → Número de átomos dentro da cél.

$$\Rightarrow \quad \rho = \frac{N \cdot m}{a^3}$$

onde a masse em 1 mol ($6{,}022 \times 10^{23}$ átomos) é de 56 g

$$\Rightarrow \quad \begin{array}{ll} 6{,}022 \times 10^{23} \text{ átomos} & - 56\,g \\ 1 \text{ átomo} & - x\,g \end{array}$$

$$x = \frac{56}{6{,}022 \times 10^{23}}\ g$$

$$x = \frac{56}{6{,}022} \times 10^{-23}\ g$$

$$\Rightarrow \quad m = \frac{56}{6{,}022} \times 10^{-23}\ g$$

$$m = \frac{56}{6{,}022} \times 10^{-26}\ Kg$$

Nota: Melhor não fazer a conta de divisão agora. Isso gera arredondamentos que afastam o resultado final do valor mais próximo do correto.

$$\Rightarrow \quad \rho = \frac{N m}{a^3}$$

. A única variável não conhecida é $\underline{N}$.

$$N = \frac{\rho \cdot a^3}{m}$$

dados atualizados:

$$\rho = 7{,}86 \ g/cm^3 = 7{,}86 \times \frac{10^{-3} \ kg}{(10^{-2} \ m)^3}$$

$$\rho = 7{,}86 \times \frac{10^{-3}}{10^{-6}} \ kg/m^3$$

$$\rho = 7860 \ kg/m^3$$

$$\Rightarrow \quad N = \frac{\rho a^3}{m}$$

$$N = \frac{7860 \times (2{,}88 \times 10^{-10})^3}{\frac{56}{6{,}022} \times 10^{-26}} \ \frac{\cancel{kg}}{\cancel{m^3}} \cdot \frac{\cancel{m^3}}{\cancel{kg}/\text{átomo}}$$

$$N = \frac{7860 \times 2{,}88^3 \times 6{,}022}{56} \times \frac{10^{-30}}{10^{-26}} \ \text{átomos}$$

$$N = 20\,190{,}76 \times 10^{-4} \ \text{átomos}$$

$N \cong 2{,}02$ átomos "Só pode ser inteiro"

$$\boxed{N = 2 \ \text{átomos}}$$

$\Rightarrow$ Célula unitária com 2 átomos corresponde à Cúbica de corpo centrado (CCC).

Questão 2) [2,5] Esboce o gráfico de DRX para os quatro primeiros picos de difração **(a)** indicando os ângulos de difração (2θ) e **(b)** indexando os picos {h k l}.

OBSs: (1) Considerar o mesmo sistema abordado na questão 1. (2) considere uma radiação com omprimento de onda $\lambda = 1,54 \times 10^{-10}$ m.

Sei que será necessário indexar; vou listar os {hkl} em ordem crescente de $h^2+k^2+l^2$.

tabela:

{h k l}	$h^2+k^2+l^2$	cúbico simples	CCC	FCC
1 0 0	1	✓	✗	✗
1 1 0	2	✓	✓	✗
1 1 1	3	✓	✗ ..	✓
2 0 0	4	?	✓	✓
2 1 0	5	✓	✗	✗
2 1 1	6	✓	✓	✗
2 2 0	8	?	✓	✓
2 2 1, 3 0 0	9	✓	✗	✗
3 1 0	10	✓	✓	✗
3 1 1	11	✓	✗	✓
2 2 2	12	?	✓	✓
3 2 0	13	✓		
3 2 1	14	✓	✓	✗

400	16	✓	✓	✓
322, 410	17	✓	✗	✗
330, 411	18	✓	✓	✗
331	19	✓	✗	✓
420	20	✓	✓	✓
421	21	✓	✗	✗
332	22	✓	✓	✗
422	24	✓	✓	✓
430, 500	25	✓		
431, 510	26	✓	✓	✗
333, 511	27	✓	✗	✓
432, 520	29	✓	✗	✗
521	30	✓	✓	✗

Obs: Desnecessário uma tabela tão completa. Umas 5 ou 6 linhas seriam suficientes

Solução:

Já sabemos que a estrutura é <u>CCC</u>; portanto os <u>4</u> primeiros hkl's são

{110}, {200}, {211} e {220}

Esses serão os índices para indexação.

Para a obtenção dos ângulos temos a relação

$$2d\,\text{sen}(\theta) = m\lambda \qquad \text{"}m = 1\text{"}.$$

$$\theta = \text{sen}^{-1}\left(\frac{\lambda}{2d}\right),$$

onde $\lambda = 1{,}54 \times 10^{-10}\,m$ e d precisa ser calculado;

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}.$$ Isso na equação para θ

$$\theta = \text{sen}^{-1}\,\frac{\lambda}{2a}\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}.$$

Para os picos 1, 2, 3 e 4:

$$\theta_{1,2,3,4} = \text{sen}^{-1}\,\frac{\lambda}{2a}\sqrt{h_{1,2,3,4}^2 + k_{1,2,3,4}^2 + l_{1,2,3,4}^2}$$

Inserindo os dados?

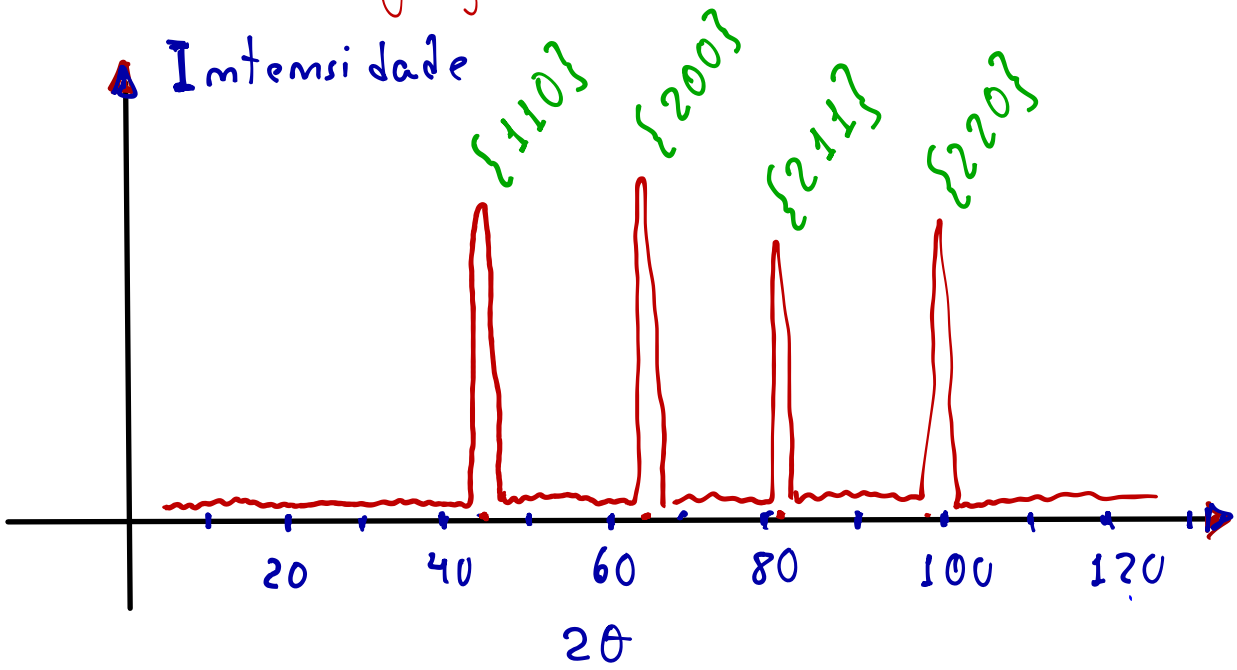
$$\theta_1 = \text{sen}^{-1}\left(\frac{1{,}54 \times \cancel{10^{-10}}}{2 \times 2{,}88 \times \cancel{10^{-10}}} \times \sqrt{1^2+1^2+0^2}\right) \simeq 22{,}2^\circ$$

$$\theta_2 = \text{sen}^{-1}\left(\frac{1{,}54 \times \cancel{10^{-10}}}{2 \times 2{,}88 \times \cancel{10^{-10}}} \times \sqrt{2^2+0^2+0^2}\right) \simeq 32{,}3^\circ$$

$$\theta_3 = \text{sen}^{-1}\left(\frac{1{,}54 \times \cancel{10^{-10}}}{2 \times 2{,}88 \times \cancel{10^{-10}}} \times \sqrt{2^2+1^2+1^2}\right) \simeq 40{,}9^\circ$$

$$\theta_4 = \text{sen}^{-1}\left(\frac{1{,}54 \times \cancel{10^{-10}}}{2 \times 2{,}88 \times \cancel{10^{-10}}} \times \sqrt{2^2+2^2+0^2}\right) \simeq 49{,}1^\circ$$

Esboço do gráfico $I(\theta)$.



Obs: Nesta abordagem as intensidades (alturas dos picos) não são relevantes.

Questão 3)[2,5] Explique a característica do experimento de DRX que nos permite considerar $n = 1$ para os primeiros picos de difração.

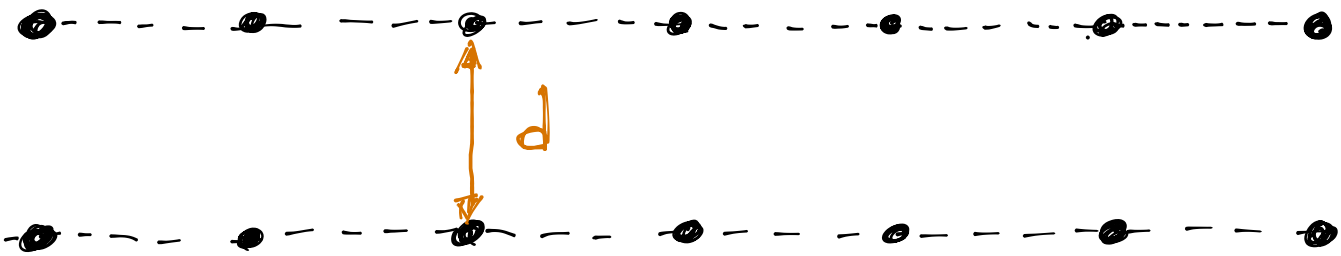
Resposta: A resposta para esta questão é discursiva/qualitativa.

Escolhe-se comprimento de onda da radiação-X da ordem das distâncias interplanares. Assim, a distância percorrida a mais, pela fração da radiação que inside sobre um plano subsequente (mais fundo), é também da ordem de 1λ. Para ângulos pequenos a diferença é mínima (menor que 1λ); a medida que o ângulo de incidência aumenta essa diferença cresce. O primeiro pico de difração ocorre para uma diferença (atraso) de 1λ ($n=1$), para a maior distância interplanar da amostra. O segundo pico para a 2ª maior distância (outra família de planos) também com $n=1$. Segue de forma similar para os vários picos dos maiores d's.

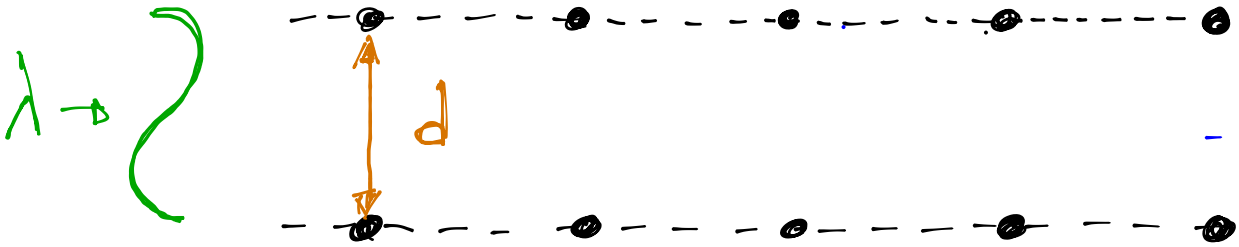
Obs: $n=2$ pode ocorrer para altos ângulos. Normalmente desnecessários para o processo de caracterização do material.

Ilustração do processo justificado acima

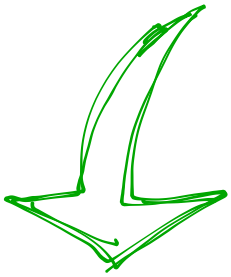
Consideremos um conjunto de planos com distância interplanar $\underline{d}$



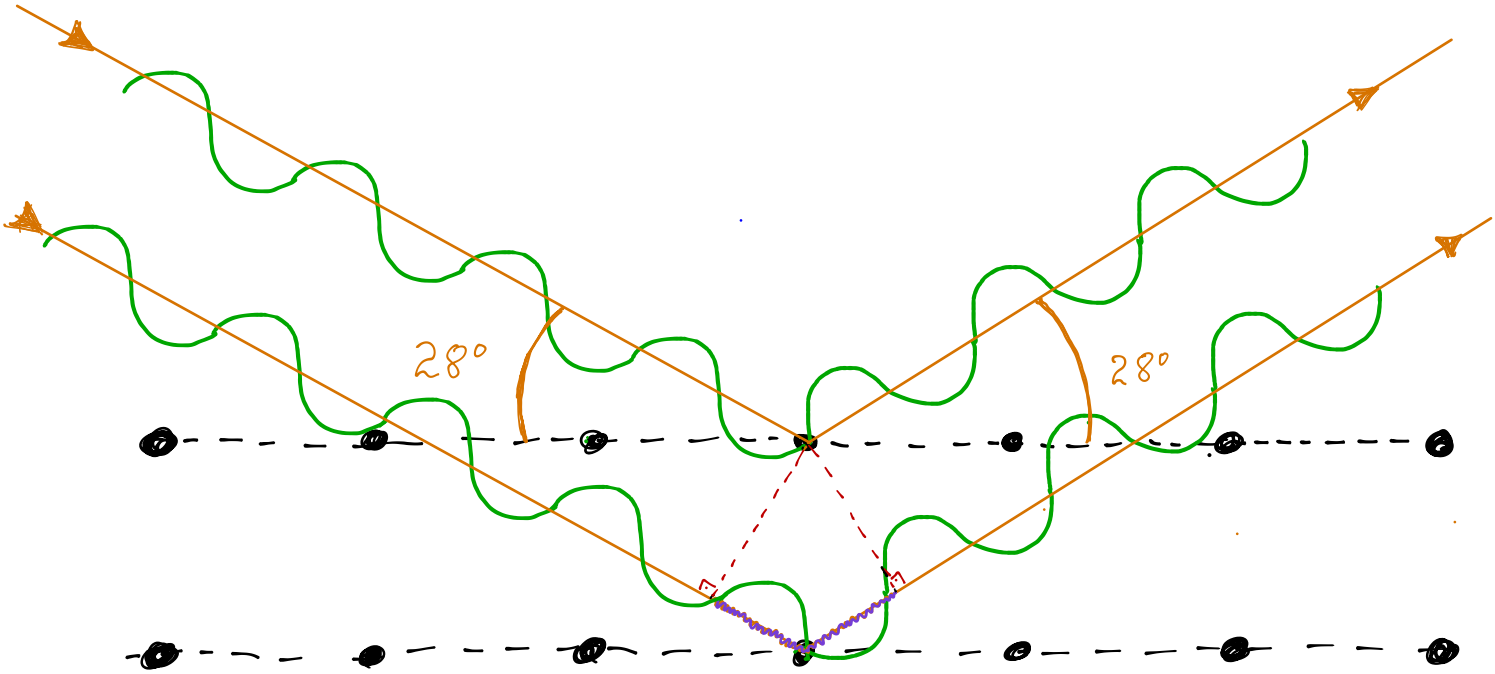
Consideremos também um feixe de radiação com comprimento de onda da ordem da distância interplanar; digamos $\lambda \simeq d$.



Façamos a onda incidir sobre os planos, mantendo as dimensões similares.

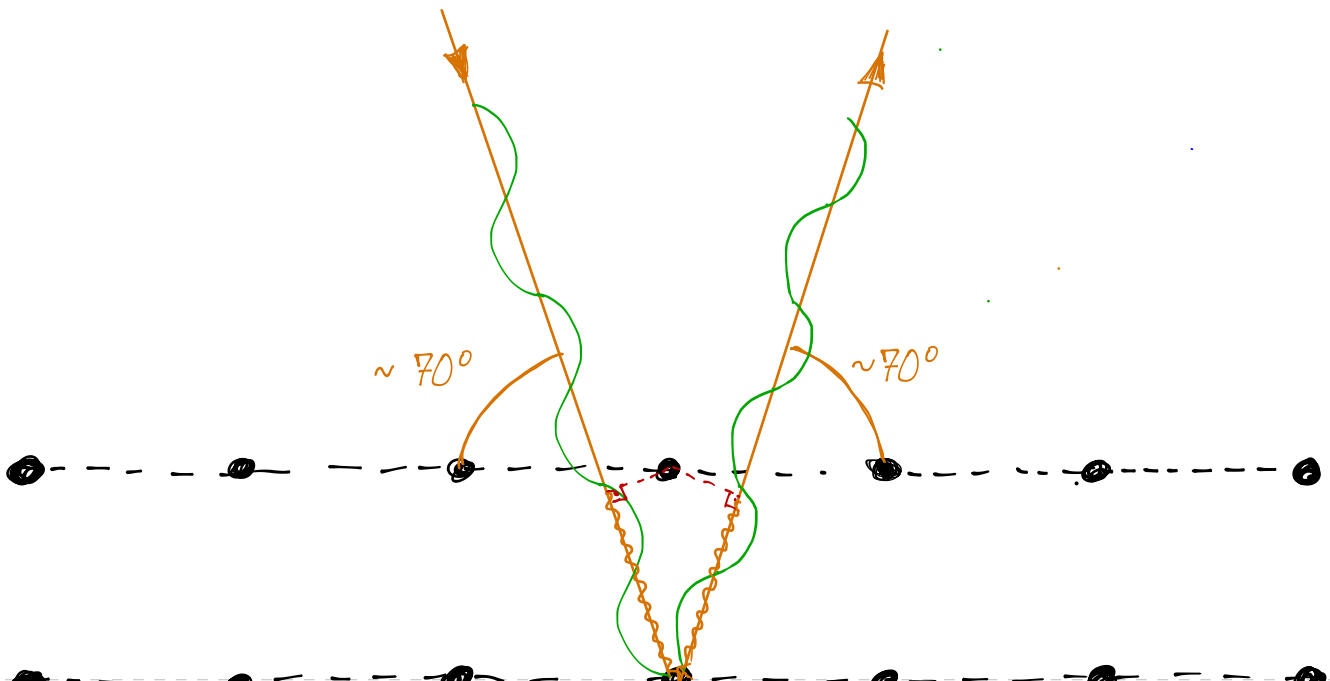


Em baixos ângulos:



A parte hachurada em cor roxa corresponde à diferença de caminho. Para $\lambda \simeq d$, a diferença de 1λ ocorre para $\theta \simeq 28°$ (ver na figura acima).

Notar que $m=2$, para esse mesmo d, só ocorre para $\theta \simeq 90°$; pois como $\lambda \simeq d$ é necessário ir e voltar para conseguir a diferença de 2λ.



Resulta que $m=2$ (2λ) só tem chance de ocorrer para os maiores d's em ângulos próximos de 90°. Antes da ocorrência de $m=2$ obtém-se $m=1$ para os diversos d's em ordem decrescente. O primeiro $m=2$ ocorrerá (se ocorrer) para em altos ângulos e será referente à maior distância interplanar.

Questão 4)[2,5] **(a)** Calcular o fator de empacotamento de uma estrutura cúbica de corpo centrado. **(b)** O que este resultado significa?

$$F.E \equiv \frac{\text{Espaço ocupado por átomos}}{\text{Volume disponível}}$$

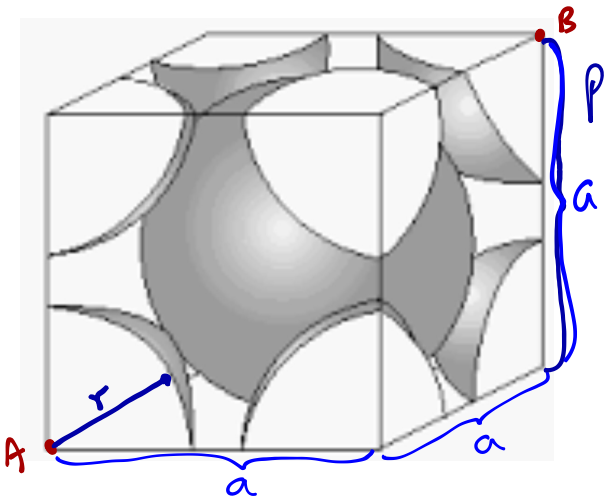
Para estrutura CCC, o espaço ocupado é

$N_{átomos} \times Volume_{átomos}$ e $V_{célula} = a^3$

$$\Rightarrow FE = \frac{\overbrace{N_{átomos}}^{2 \text{ para CCC}} \times \overbrace{V_{átomo}}^{\frac{4}{3}\pi r^3}}{a^3}$$

$$FE = \frac{2 \times 4\pi r^3}{a^3\ 3}. \qquad \text{Eq}(*)$$

Relação entre r e a:



Pela diagonal de A à B, passa-se por 4 raios atômicos.

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

"pitágoras 3D"

$$\Rightarrow (4r)^2 = 3a^2$$

$\Rightarrow \quad 4r = a\sqrt{3}$

$r = \dfrac{a\sqrt{3}}{4}$; elevar ao cubo e inserir na equação Eq. (*).

3

$$\Rightarrow \quad FE = \frac{2 \times 4\pi r^3}{a^3 \times 3} = \frac{2 \times \cancel{4}\pi}{\cancel{a^3} \times 3} \times \frac{\cancel{a^3}(\sqrt{3})^3}{4^{\cancel{3}\,2}} = \frac{2\pi \times \cancel{3}\sqrt{3}}{\cancel{3} \times 16}$$

$$FE = \frac{\pi\sqrt{3}}{8}$$

$$\boxed{FE = 0{,}68} \quad \text{ou} \quad 68\%$$