

Questão 1 [2,5] Em temperaturas acima de 727 °C o Ferro cristalino se torna austenítico (um tipo de arranjo atômico). A aresta da célula unitária e sua densidade são de $a = 3,5778 \text{ \AA}$ e $8,099 \text{ g/cm}^3$, respectivamente. Encontre o número de átomos por célula unitária e o tipo de célula que corresponde à definição de fase austenítica.

Dados: Massa molar do Ferro = $55,85 \text{ g.mol}^{-1}$; 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 ($\text{\AA}^3$). Não temos a massa M dentro de uma célula unitária e o tipo de célula.

De forma geral Massa é dada por

$$M = N \cdot m$$

↳ Massa de um átomo de Fe.

↳ Número de átomos dentro da cél.

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

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

$$\Rightarrow \begin{array}{l} 6,022 \times 10^{23} \text{ átomos} \quad - \quad 55,85 \text{ g} \\ 1 \text{ átomo} \quad - \quad x \text{ g} \end{array}$$

$$x = \frac{55,85}{6,022 \times 10^{23}} \text{ g}$$

$$x = \frac{55,85 \times 10^{-23}}{6,022} \text{ g}$$

$$\Rightarrow m = \frac{55,85}{6,022} \times 10^{-23} \text{ g}$$

$$m = \frac{55,85}{6,022} \times 10^{-26} \text{ kg}$$

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

$$\Rightarrow \rho = \frac{N m}{a^3} \quad . \quad \text{A única variável não conhecida é } \underline{N}.$$

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

dados atualizados:

$$\rho = 8,00 \text{ g/cm}^3 = 8,00 \text{ g} \cdot \frac{10^{-3} \text{ kg}}{(10^{-2} \text{ m})^3}$$

$$\rho = 8,00 \text{ g} \times \frac{10^{-3}}{10^{-6}} \text{ kg/m}^3$$

$$\rho = 800 \text{ g kg/m}^3$$

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

$$N = \frac{800 \text{ g} \times (3,5778 \times 10^{-10})^3}{\frac{55,85}{6,022} \times 10^{-26} \text{ kg/átomo}}$$

$$N = \frac{800 \text{ g} \times 3,5778^3}{55,85} \times \frac{10^{-30}}{10^{-26}} \text{ átomos}$$

$$N \approx 3,955$$

$$N = 4 \text{ átomos}$$

Só pode ser inteiro"

$$N = 4 \text{ átomos}$$

⇒ Célula unitária com 4 átomos corresponde à Cúbica de Face centrada (CFC).

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 comprimento de onda $\lambda = 1,54 \times 10^{-10}$ m.

Sei que será necessário indexar; vou listar os $\{h\ k\ l\}$ 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. Um(a)s 5 ou 6 linhas seriam suficientes

Solução:

Já sabemos que a estrutura é CFC; portanto os 4 primeiros hkl's são

$\{111\}$, $\{200\}$, $\{220\}$ e $\{311\}$

Esses serão os índices para indexação.

Para a obtenção dos ângulos temos a relação

$$2d \sin(\theta) = n\lambda \quad "n=1"$$

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

Para os picos 1, 2, 3 e 4:

$$\theta = \sin^{-1} \frac{\lambda}{2a} \sqrt{h_{\substack{1 \\ 2 \\ 3 \\ 4}}^2 + k_{\substack{1 \\ 2 \\ 3 \\ 4}}^2 + l_{\substack{1 \\ 2 \\ 3 \\ 4}}^2}$$

Inserindo os dados?

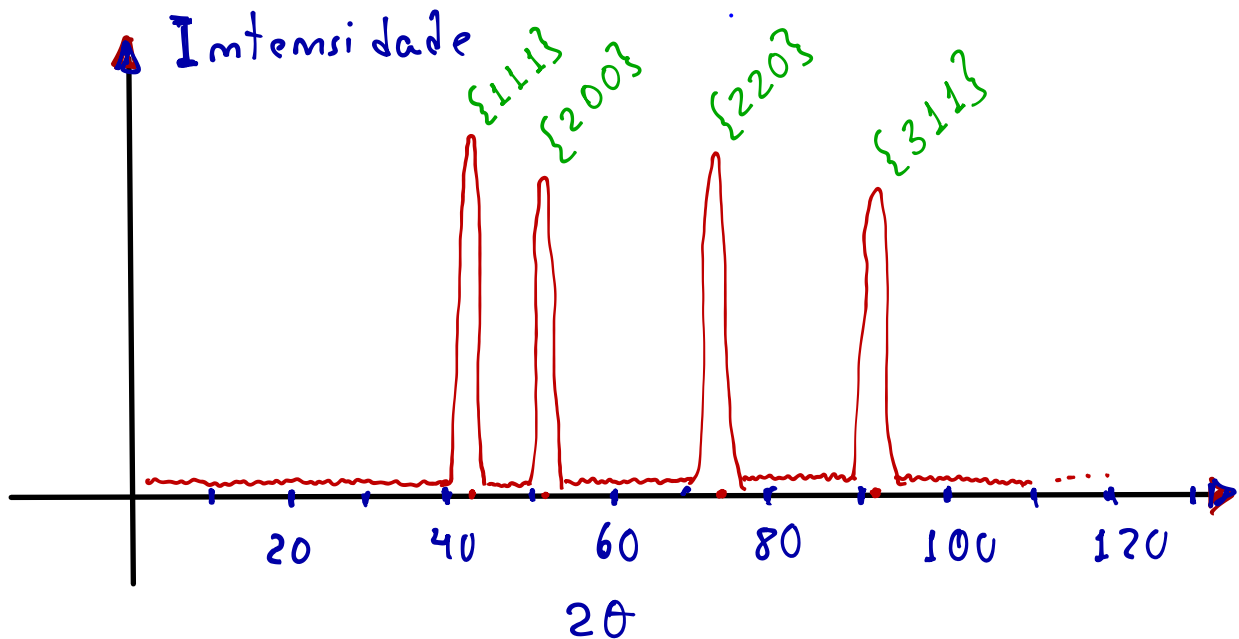
$$\theta_1 = \sin^{-1} \left(\frac{1,54 \cdot 10^{-10}}{2 \cdot 3,5778 \cdot 10^{-10}} \sqrt{1^2 + 1^2 + 1^2} \right) \simeq 21,89^\circ$$

$$\theta_2 = \sin^{-1} \left(\frac{1,54 \cdot 10^{-10}}{2 \cdot 3,5778 \cdot 10^{-10}} \sqrt{2^2 + 0^2 + 0^2} \right) \simeq 25,49^\circ$$

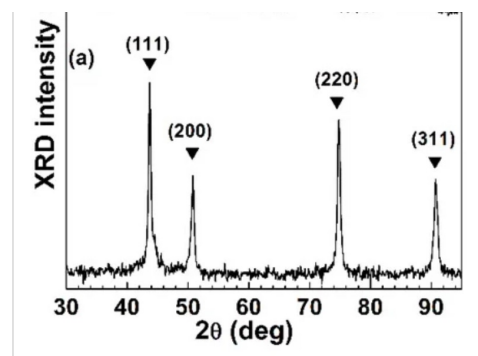
$$\theta_3 = \sin^{-1} \left(\frac{1,54 \cdot 10^{-10}}{2 \cdot 3,5778 \cdot 10^{-10}} \sqrt{2^2 + 2^2 + 0^2} \right) \simeq 37,50^\circ$$

$$\theta_4 = \sin^{-1} \left(\frac{1,54 \cdot 10^{-10}}{2 \cdot 3,5778 \cdot 10^{-10}} \sqrt{3^2 + 1^2 + 1^2} \right) \simeq 45,54^\circ$$

Esboço do gráfico $I(\theta)$.



Compare com o }
espectro real }



Questão 3)[2,5] Explique a característica do experimento de DRX que nos permite considerar $n = 1$ para os primeiros picos de difração. É possível ocorrer picos com $n = 2$?; justifique (em que condição?).

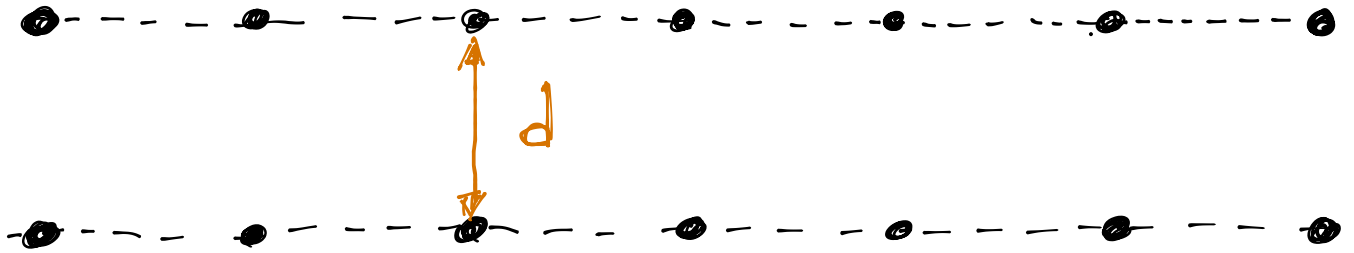
Resposta: A resposta para esta questão é discursiva/qualitativa.

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

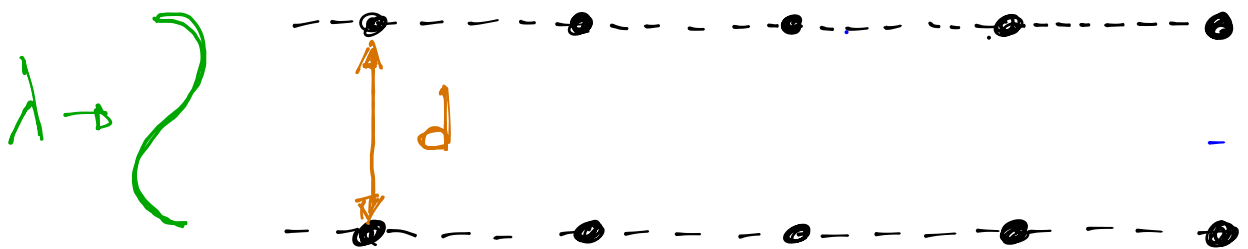
Obs: $m=2$ pode ocorrer para altos ângulos. Normalmente desnecessários para o processo de caracterização do material.

Ilustração do processo justificado acima

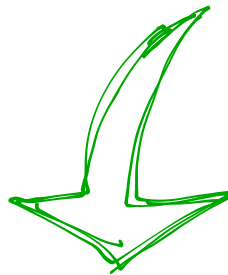
Consideremos um conjunto de planos com distância interplanar d



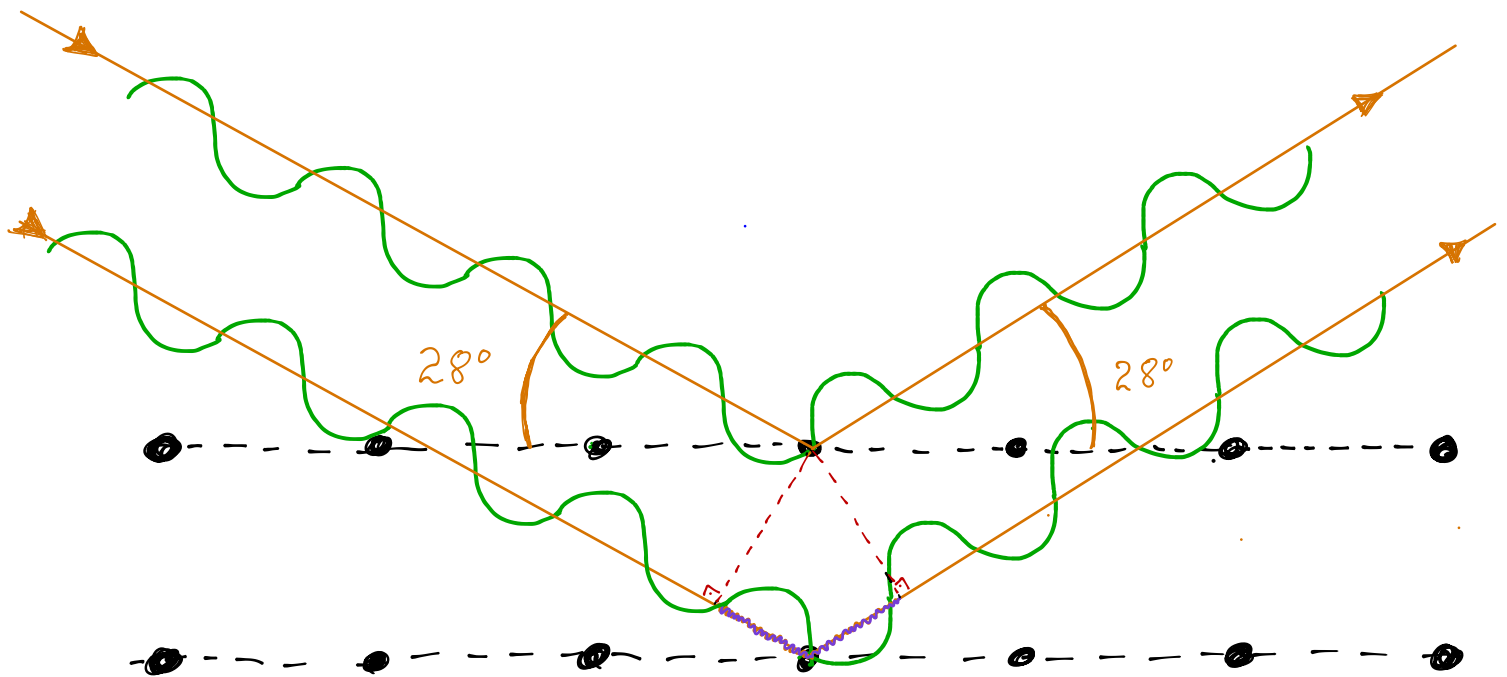
Consideremos também um feixe de radiação com comprimento de onda da ordem da distância interplanar; digamos $\lambda \approx d$.



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

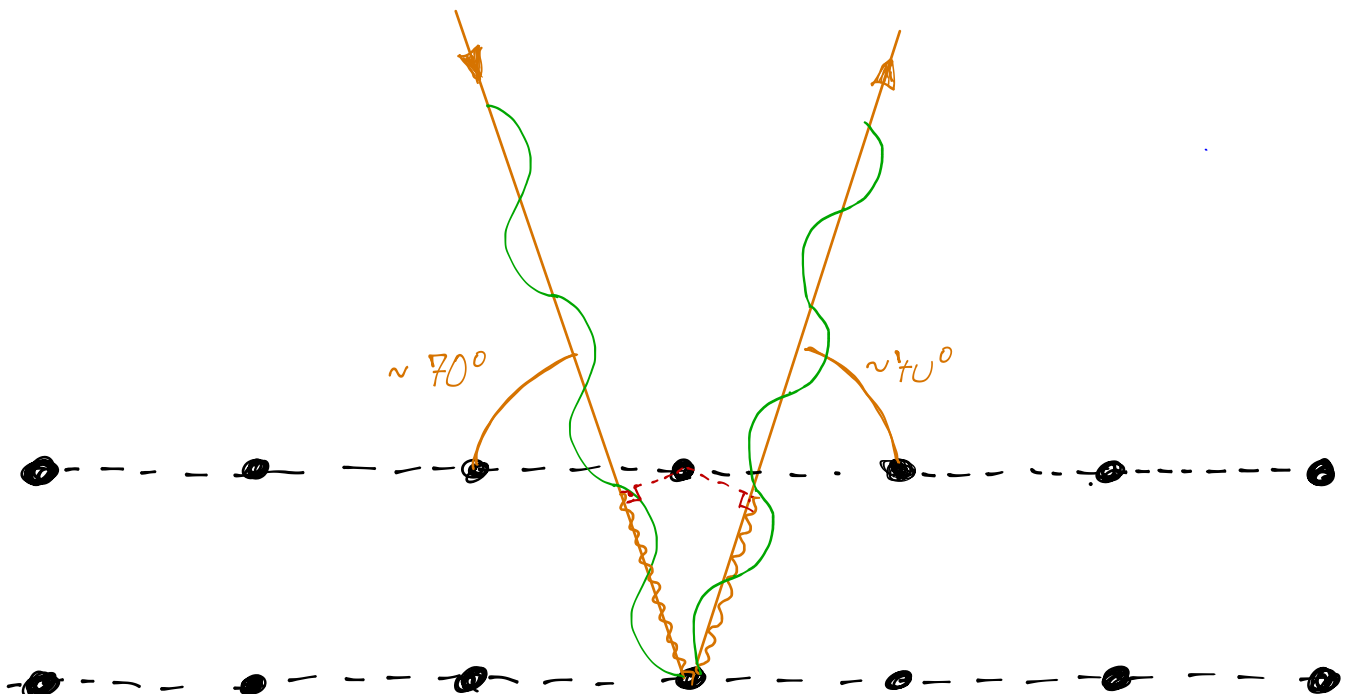


Em baixos ângulos:



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

Notar que $m=2$, para esse m e $\frac{d}{\lambda}$, só ocorre para $\theta \approx 90^\circ$; pois como $\lambda \approx d$ é necessário ir e volta 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 interplamar.

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

$$FE \equiv \frac{\text{Espaço ocupado}}{\text{Volume disponível}}.$$

Esta definição aplicada

a uma célula unitária cúbica, resulta em

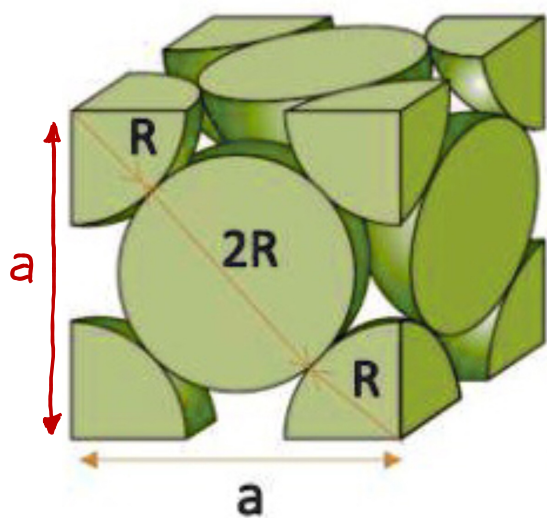
Número de átomos dentro da célula.

Volume de um átomo $\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right)$.

$$FE = \frac{N \cdot V_{at}}{a^3}$$

Volume da célula.

Para uma célula CFC $\Rightarrow N=4$. Adicionalmente, o raio atômico pode ser escrito em função do parâmetro de rede a , como segue:



Pitágoras 2D:

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

$$4^2 r^2 = 2a^2$$

$$r = \frac{a}{4} \sqrt{2}$$



$$\rightarrow FE = \frac{N V_{at}}{a^3} = \frac{4 \cdot \frac{4\pi r^3}{3}}{a^3}$$

$$r^3 = \frac{a^3 (\sqrt{2})^3}{4^3} = \frac{a^3}{4^3} \cdot 2\sqrt{2}$$

$$\Rightarrow FE = \frac{\cancel{4^2} \cdot \pi}{\cancel{a^3} \cdot 3} \times \frac{\cancel{a^3}}{4^3} \cdot 2\sqrt{2} = \frac{2\pi\sqrt{2}}{12} = \frac{\pi\sqrt{2}}{6}$$

$$FE \cong 0,74 \quad \text{ou} \quad 74\%$$

Significado: Significa que estruturas cúbicas de face centrada ocupam 74% do volume ocupado pelo material macroscópico.