

Retículos Cristalinos

Felipe de Deus



1 Introdução

1.1 Definição

Um retículo é formado quando átomos, íons ou moléculas de um sólido cristalino mantêm-se em um arranjo ordenado. Quando o átomo não se encontra organizado, é chamado de **Sólido Amorfo**.

Observação: Sólidos amorfos são líquidos super resfriados, esses não contêm ponto de fusão definidos e podem ser classificados como retículos cristalinos não formados.

1.2 Classificação

Os sólidos cristalinos podem ser classificados de acordo com as forças que os mantêm unidos. Assim:

→ **Sólidos moleculares:**

-Força: Unidos por forças intermoleculares (ligação de hidrogênio, dipolo-dipolo, etc.).

-Unidades fundamentais do sólido: Moléculas discretas com identidade próprias.

-Propriedades: Macios, normalmente com baixo ponto de fusão, maus condutores de eletricidades.

-Exemplos: CO_2 (gelo seco), H_2O , $C_{12}H_{22}O_{12}$ (açúcar).

→ **Sólidos Covalentes (reticulares):**

-Força: Unidos por ligação covalente entre átomos vizinhos.

-Unidades fundamentais do sólido: átomos unidos aos vizinhos covalentemente.

-Propriedades: Muito duros, quebradiços, alto ponto de fusão, maus condutores, insolúveis em água.

-Exemplos: SiC (carborundo), C (diamante), WC (carbeto de tungstênio) SiO_2 (sílica).

→ **Sólidos iônicos:**

-Forças: Atração eletrostática entre os íons.

-Unidades fundamentais do sólido: Cátions e Ânions.

-Propriedades: Duros, quebradiços, alto ponto de fusão, maus condutores (exceto quando estão fundidos ou em solução aquosa).

-Exemplos: NaCl (sal), $CaCO_3$ (calcário), $MgSO_4$ (sal de Epson).

→ **Sólidos Metálicos:**

-Forças: Atração eletrostática entre cátions e uma nuvem eletrônica.

-Unidades fundamentais do sólido: Cátions metálicos e, às vezes, outras espécies metálicas ou não, formando ligas.

-Propriedades: Duros a moles, pontos de fusão variáveis (Exemplos: PF(Ga) = 29,76 C e PF(W) 3.422 C), grande brilho, bons condutores.

-Exemplos: Na, Fe, Cu, Hg.

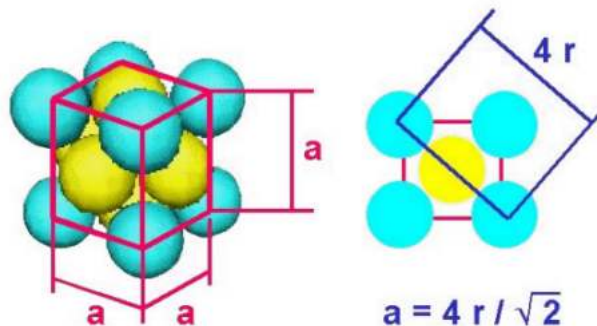
2 Retículos metálicos

As unidades fundamentais dos retículos metálicos podem empilhar-se umas sobre as outras como bolas de gude em uma caixa. Dependendo da estrutura de

empacotamento. podemos dividir o retículo em alguns tipos básicos:

2.1 Estrutura Cúbica de faces centradas (CFC)

Uma estrutura altamente compacta e ocorre devido ao empilhamento de esferas umas sobre as outras, sendo a segunda camada estando nos espaços vazios da primeira, já a terceira camada é formada por átomos que estão nos espaços vazios da segunda camada, mas sem coincidir com os átomos da primeira camada, formando uma sequência ABCABC, onde A é a primeira camada, B a segunda camada e C a terceira camada.



Os Retículos tem certas propriedades, como a **fração ocupada (f)** que, no CFC, é calculada da seguinte forma:

→ $f = \frac{V_{\text{atomo}}}{V_{\text{cubo}}} = \frac{4 \times 4\pi r^3}{3a^3}$, onde: a = aresta do cubo, r = raio do átomo. Além disso, temos, como pode-se perceber, o volume do átomo (da esfera) multiplicada por 4, pois tem 4 átomos no retículo ($\frac{1}{8} \times 8$ nas laterias, $\frac{1}{2} \times 6$ nas faces do cubo, somando da exatamente 4 átomos)

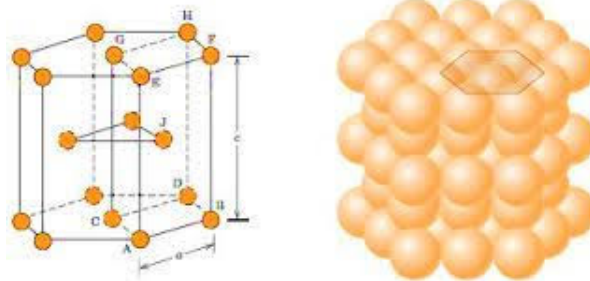
→ Como os raios não podem entrar um no outro, o máximo é se eles encostarem, sabendo disso, utilizando uma das faces do cubo, temos que: $(4r)^2 = 2a^2$, e disso tiramos que: $r = \frac{ax\sqrt{2}}{4}$

→ Com os respectivos dados e efetuando os cálculos, teremos que $f=0,7405$, ou $f=74,05\%$

Número de coordenação é o número de átomos vizinhos em contacto com esse mesmo átomo. No caso do CFC é 12.

2.2 Estrutura Hexagonal Compacta (HC)

Além do CFC, o HC também é extremamente compacta e ocorre de maneira parecida com a do CFC, porém distinguindo na terceira camada de átomos, estando coincidindo com a primeira camada, fato este que difere do CFC, formando uma sequência ABABAB, onde A é a primeira camada e B é a segunda camada.



→ Cálculo da fração ocupada:

$$\rightarrow f = \frac{V_{\text{atomo}}}{V_{\text{prisma}}}$$

$V_{\text{atomo}} = \frac{6x4x\pi r^3}{3}$, considerando que contém 6 átomos no prisma ($\frac{1}{2} \times 2$ no meio das bases, 3 átomos no interior do prisma e $\frac{1}{6} \times 12$ nos vértices do prisma, somando dá 6 átomos)

$V_{\text{prisma}} = \frac{6xL^2x\sqrt{3}xh}{4}$, sabendo que H= altura do prisma e L= lado do hexágono. Além disso temos que $L=2r$ e que as 3 celas unitárias estão no baricentros dos triângulos feitos no hexágono (um sim e outro não) e que a essas dividem o hexágono em 2 partes de alturas iguais, então formaremos um triângulo retângulo com a altura deste como $\frac{H}{2}$:

→ Obs.: O baricentro de um triângulo equilátero divide a altura desse em $\frac{2}{3}$ e $\frac{1}{3}$, sendo assim, temos: $\frac{2}{3}x\frac{Lx\sqrt{3}}{2}$

$$(2r)^2 = \left(\frac{Lx\sqrt{3}}{3}\right)^2 + \left(\frac{H}{2}\right)^2$$

$$4r^2 = \frac{4r^2}{3} + \frac{H^2}{4}$$

$$H = \frac{4x\sqrt{6}xr}{3}$$

$$\rightarrow f = \frac{6x4x\pi xr^3x4}{6xL^2x\sqrt{3}xHx3}$$

Substituindo todos os resultados, temos que:

$$\rightarrow f = \frac{16x\pi xr^3}{3x(2r)^2x4xr\sqrt{2}}$$

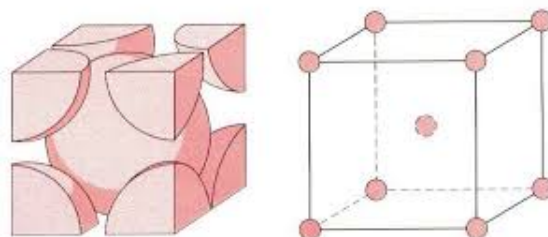
$$\rightarrow f = \frac{\pi x\sqrt{2}}{6} = 0,7405, \text{ ou } f=74,05\%$$

Número de coordenação: 12

Observação: devido a dificuldade que o HC apresenta, é sugerido que, em questões que requerem essa estrutura, seja substituída pelo CFC, pois este é mais fácil de ser trabalhado e é basicamente a mesma coisa.

2.3 Estrutura Cúbica de Corpo Centrado (CCC)

Estrutura menos compacta que os outros dois e menos comum também (entretanto alguns retículo iônicos, como o tipo CsCl que será visto mais tarde, baseia-se nele). Consiste em uma estrutura cúbica em que tem-se 8 átomos nos vértices e um átomo no centro do cubo. Veja:



→ Cálculo da fração ocupada (f):

→ $f = \frac{V_{\text{atomo}}}{V_{\text{cubo}}}$, considerando que contém 2 átomos no cubo ($\frac{1}{8} \times 8$ e 1 no meio do cubo)

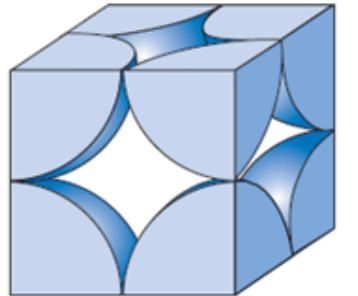
→ $f = \frac{2 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3}$, temos que: $4r = a\sqrt{3}$, com isso, efetuando os devidos cálculos, temos:

$$\rightarrow f = \frac{\pi \sqrt{3}}{8} = 0,68 \text{ ou } f = 68\%$$

Numero de coordenação: 8

2.4 Estrutura cúbica simples (CS)

Menos compacta que o CCC e é de extrema importância para o estudo das outras estruturas. Este arranjo existe apenas um átomo em cada vértice do cubo. Devido ao baixo índice de ocupação desta célula, os metais não apresentam este tipo de arranjo, sendo uma estrutura basicamente teórica. (a única exceção é o Polônio)



→ Cálculo da fração ocupada (f):

→ $f = \frac{V_{atomo}}{V_{cubo}}$, temos que $2r=a$

→ $f = \frac{4 \times \pi \times r^3}{3 \times 8 \times r^3}$

→ $f = \frac{\pi}{6} = 0,52$ ou $f=52\%$

Número de coordenação: 6

2.5 Resumindo:

tipos de retículo	Número de átomos	Número de coordenação	Fração ocupada
CFC	4	12	0,7405 → 74,05%
HC	6(no prisma)	12	0,7405 → 74,05%
CCC	2	8	0,68 → 68%
CS	1	6	0,52 → 52%

3 Retículos Iônicos

Diferentemente dos retículos metálicos, a definição de número de coordenação para os retículos iônicos é: número de íons de carga oposta que circundam imediatamente o íon. É usual utilizar o número de coordenação com a notação (NC do cátion, NC do ânion), como: para o CsCl, seria (8,8), onde 8 ânions cátion cercam 8 cátions e vice-versa.

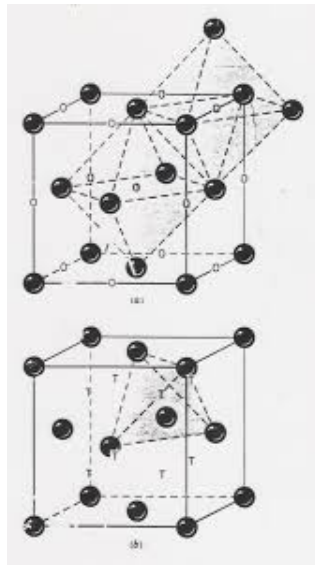
A classificação destes pode ser por meio da **razão radial** ($\frac{r^+}{r^-}$), que é a divisão do raio do cátion pelo o raio do ânion, esse valor podendo chegar 0,999, pois o

raio do ânion é maior que o raio do cátion. Sendo assim, de acordo com a razão radial, pode-se definir 3 tipos de retículos, são: tipo ZnS, tipo NaCl e tipo CsCl.

Observação: Como mostrado antes, o retículo não contém todos os seus espaços preenchidos, causando assim a formação de **lacunas** que podem ser subdivididas em **tetraédricas** e **octaédricas**. Essas lacunas podem ser preenchidas com átomos menores, como no caso dos retículos iônicos.

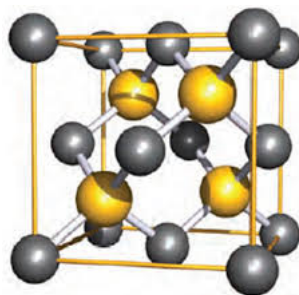
→ Lacunas Octaédricas: Formada por 6 átomos (nos vértices do octaedro regular), localizando o átomo no meio desses. No retículo, existe uma lacuna octaédrica para cada átomo em um retículo de CFC.

→ Lacunas Tetraédricas: formado por 4 átomos (nos vértices do tetraedro regular), localizando o átomo no meio desses. No retículo, existe 2 lacunas tetraédricas por átomo em um retículo de CFC.



3.1 Retículo tipo ZnS

→ Nesse tipo de retículo, o íon sulfeto está em CFC e o Zn está em lacunas tetraédricas **alternadas**



→ Número de coordenação: (4,4)

→ Cálculo da razão radial: Para calcularmos a razão radial, temos que considerar 2 tipos de condições: a condição de existência do retículo (quando os raios do ânion e do cátion se encontram, pois assim terá uma força atrativa muito grande, mantendo o retículo estável) e a condição limite (quando os raios de íons com cargas iguais estão se encostando, pois assim gera uma repulsão muito grande)

Existência: $2r_+ + 2r_- = \frac{a\sqrt{3}}{2}$ (diagonal do cubo)

Limite: $2r_- = \frac{a\sqrt{2}}{2}$ (diagonal da face do cubo)

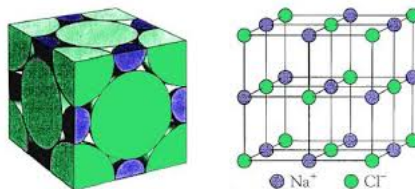
Dividindo a condição de existência pela condição limite, temos:

$$\frac{r_+}{r_-} + 1 = \frac{\sqrt{6}}{2} \rightarrow \frac{r_+}{r_-} = 0,225$$

Assim, temos que a menor proporção para os raios do cátion e do ânion é de 0,225

3.2 Retículo tipo NaCl

→ Nesse tipo de retículo, o íon cloreto está em CFC e o íon sódio nas lacunas octaédricas.



→ Número de coordenação: (6,6)

→ Cálculo da razão radial:

Existência: $2r_+ + 2r_- = a$

Limite: $2r_- = \frac{a\sqrt{2}}{2}$ (diagonal da face do cubo)

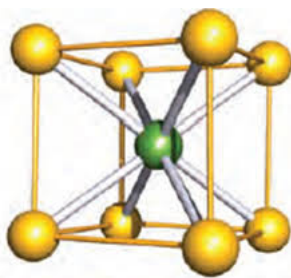
Dividindo a condição de existência pela condição limite, temos:

$$\frac{r_{+}}{r_{-}} + 1 = \frac{2}{\sqrt{2}} \rightarrow \frac{r_{+}}{r_{-}} = 0,414$$

Assim, temos que a menor fração radial para esse retículo se formar é de 0,414

3.3 Retículo tipo CsCl

→ Nesse tipo de retículo, o cloreto se apresenta em CS e o íon césio apresenta em lacunas cúbicas (no meio do retículo, como se fosse a estrutura do CCC)



→ Número de coordenação: (8,8)

→ Cálculo da razão radial:

Existência $2r_{+} + 2r_{-} = a\sqrt{3}$ (diagonal do cubo)

Limite: $2r_{-} = a$

Dividindo a condição de existência pela condição limite, temos:

$$\frac{r_{+}}{r_{-}} + 1 = \sqrt{3} \rightarrow \frac{r_{+}}{r_{-}} = 0,732$$

Assim, a menor fração radial para que esse retículo exista é de 0,732

3.4 Resumindo:

Tipos de retículo	Número de coordenação	Razão Radial
ZnS	(4,4)	$0,225 < \frac{r_{+}}{r_{-}} < 0,414$
NaCl	(6,6)	$0,414 < \frac{r_{+}}{r_{-}} < 0,732$
CsCl	(8,8)	$0,732 < \frac{r_{+}}{r_{-}} < 0,999$