Técnicas de Caracterização
Série de problemas

1. Desenhe os seguintes planos cristalográficos numa célula cúbica:
$(\bar{1}\,\bar{1}\,3)$, $(1\,\bar{1}\,1)$, $(2\,\bar{1}\,\bar{1})$, (121).

2. Numa célula cúbica um plano interseta os eixos às distâncias a = 1/3, b=-2/3, c = 1/2. Quais os índices de Miller deste plano?

3. Numa célula cúbica dois planos intersetam os eixos às distâncias 1, 2, 2 e 2, 1, 3. Quais os índices de Miller destes planos?

4. Nas células unitárias cúbica corpo centrado (*I*) e cúbica faces centradas (*F*) desenhe os planos cristalográficos (010), (110) e (111). Compare os planos em termos de densidade para ambas as estruturas.

5. Qual o número de átomos por célula unitária e o nº de coordenação de cada espécie nas seguintes estruturas:
(a) Cúbica simples (b) Cúbica corpo centrado (c) Cúbica faces centradas

6. O níquel cristaliza numa malha *F* com o parâmetro de rede 0,35236 nm. Calcule:
a) As distâncias interplanares d_{111}, d_{200} *e* d_{220}.
b) A posição das riscas de difração relativas a estas distâncias interplanares usando uma ampola de cobre ($\lambda_{CuK\alpha1}$ = 1.5406 Å).

7. A prata cristaliza numa estrutura cúbica compacta (*F*). Sabendo que a densidade volúmica da prata é 10.49 g cm^{-3} calcule o comprimento da aresta e o raio atómico.

8. Num metal com simetria cúbica *I* a distância interplanar d_{321} é 0.0841nm.
(a) Qual é o parâmetro de rede *a*?
(b) Qual é o raio atómico do metal?
(c) Identifique o metal.

Metal	*Crystal Structure*[a]	*Atomic Radius*[b] *(nm)*	*Metal*	*Crystal Structure*	*Atomic Radius (nm)*
Aluminum	FCC	0.1431	Molybdenum	BCC	0.1363
Cadmium	HCP	0.1490	Nickel	FCC	0.1246
Chromium	BCC	0.1249	Platinum	FCC	0.1387
Cobalt	HCP	0.1253	Silver	FCC	0.1445
Copper	FCC	0.1278	Tantalum	BCC	0.1430
Gold	FCC	0.1442	Titanium (α)	HCP	0.1445
Iron (α)	BCC	0.1241	Tungsten	BCC	0.1371
Lead	FCC	0.1750	Zinc	HCP	0.1332

9. A 20ºC o nióbio cristaliza numa estrutura cúbica de corpo centrado sendo o parâmetro de rede 0.33007 nm e a densidade 8.60 g cm^{-3}.

(a) Calcule o valor da massa atómica do nióbio.

(b) Para a difração devida ao plano (111) verifique, através do cálculo do fator de estrutura, que será observada intensidade nula.

10. Considere que a intensidade difratada pode ser escrita na forma:

$$I_{hkl} = \left(\frac{1+\cos^2 2\theta}{\text{sen}^2\theta \cos\theta} \right) . M_{hkl} . [F_{hkl}]^2 . TF_n$$

Sabendo que, para o cristal de NaCl, o factor de estrutura para o plano 220 (θ = 22.7º) é F_{220} = 73, e desprezando o efeito do factor de temperatura na intensidade das riscas de difração, calcule a intensidade para a reflexão 220.

11. O cobre cristaliza numa estrutura cúbica de faces centradas (a = 3.615 Å).

(a) Qual é a distância interplanar d_{220}?

(b) Calcule os ângulos de difração para os dois primeiros picos do difratograma obtido usando uma ampola de cobre ($\lambda_{CuK\alpha}$ = 1.5406 Å).

(c) Qual será a intensidade relativa das duas riscas, se for considerada apenas a multiplicidade dos planos envolvidos.

(d) Calcule o valor do primeiro pico no caso de se ter utilizado uma ampola de crómio ($\lambda_{CrK\alpha}$ = 2.2896 Å).

(e) Discuta, através do cálculo do fator de estrutura, a intensidade relativa das riscas (100) e (020) (Posições atómicas na célula unitária: (0 0 0; ½ ½ 0; 0 ½ ½; ½ 0 ½).

12. Um difratograma de um elemento metálico apresenta picos de difração a valores 2θ (º) de 38.184, 44.392, 64.576 e 77.547 ($\lambda_{CuK\alpha1}$ = 1.5406 Å). Sabendo que este elemento cristaliza numa estrutura CCC ou CFC, determine o tipo de rede e o parâmetro de malha do elemento metálico.

13. Um rótulo do frasco de um metal policristalino danificou-se, tendo-se perdido a informação sobre o seu nome, massa molar e fórmula química. De acordo com o seu local de armazenamento, sabe-se que deverá corresponder a um dos seguintes metais: Cr, Ni, Ag ou W. Com o objetivo de identificar o metal, uma pequena amostra foi analisada por DRX. O difratograma obtido apresenta picos de difração a valores 2θ (º) de 44.380, 64.570 e 81.710 ($\lambda_{CuK\alpha1}$ = 1.5406 Å). Sabendo que este elemento cristaliza no sistema cúbico:

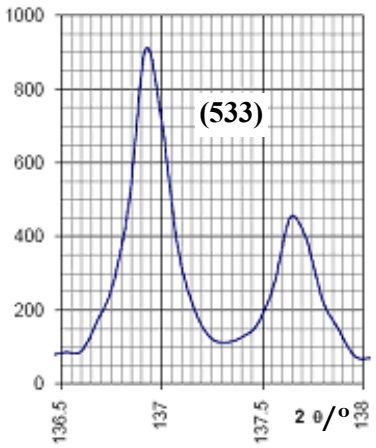
(a) Determine o tipo de rede e o parâmetro de malha.

(b) Identifique o elemento metálico (consulte a tabela de raios que consta da 1ªsérie).

14. A partir dos dados de difração para a cuprite (Cu_2O), apresentados a seguir, determine o tipo de estrutura cúbica e o respetivo parâmetro de rede.

Angle [°2θ]	d-value α1 [Å]	Peak width [°2θ]	Peak int [counts]	Back. int [counts]	Rel. int [%]
29.495	3.0259	0.120	335	299	6.8
36.340	2.4701	0.200	4956	279	100.0
42.215	2.1390	0.140	1376	240	27.8
43.300	2.0878	0.060	117	231	2.4
52.415	1.7442	0.240	41	199	0.8
55.530	1.6535	0.240	10	188	0.2
61.290	1.5112	0.100	841	185	17.0
61.455	1.5113	0.080	424	185	8.6
73.425	1.2885	0.100	475	161	9.6
73.645	1.2884	0.080	320	161	6.5
77.270	1.2337	0.120	88	154	1.8
81.405	1.1812	0.560	10	144	0.2

15. O difratograma do Si (CFC), obtido na gama 136 < 2θ < 138, permite constatar que a radiação Kα emitida por uma ampola de Cu é realmente um dubleto. A partir dos dados apresentados calcule os comprimentos de onda das componentes Kα1 e Kα2. Parâmetro de rede do Si: 5.4309 Å.



16. Nas figuras 1 a 3 apresentam-se os dados de difração de três compostos da família dos cloretos de metais alcalinos (MCl). Todos cristalizam numa simetria cúbica.

a) Determine o tipo de rede e os respetivos parâmetros de malha.

b) Explique as diferenças observadas nas posições dos picos que se referem aos mesmos índices de Miller para os compostos 1 e 2.

c) A partir dos valores dos parâmetros de rede determine o raio de cada metal alcalino (M) e identifique-os.

Angle [°2θ]	d-value α1 [Å]	Peak width [°2θ]	Rel. int [%]
27.210	3.2747	0.180	1.1
30.210	2.9560	0.060	0.4
31.545	2.8339	0.160	100.0
45.270	2.0015	0.120	9.9
45.420	2.0002	0.060	4.9
53.680	1.7061	0.100	0.3
56.275	1.6334	0.100	1.7
56.445	1.6329	0.100	1.0
66.040	1.4136	0.100	4.8
66.250	1.4131	0.100	2.7
72.865	1.2971	0.120	0.1
75.130	1.2635	0.140	2.1
75.335	1.2637	0.060	1.0
83.765	1.1538	0.060	0.7
83.835	1.1530	0.060	0.8
84.110	1.1528	0.120	0.4

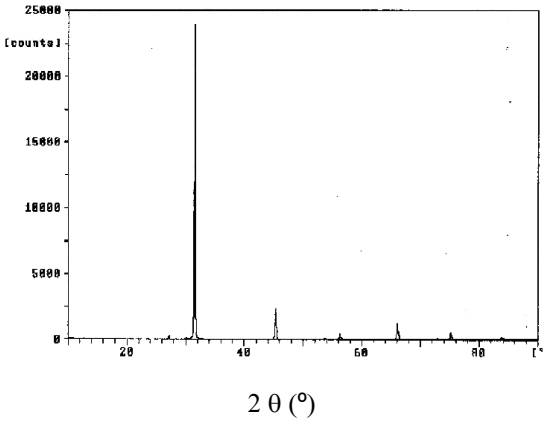


Figura 1. Dados de difração de raios-X para o composto 1 do tipo MCl.

Angle [°2θ]	d-value α1 [Å]	Peak width [°2θ]	Rel. int [%]
24.340	3.6539	0.140	0.1
28.160	3.1664	0.160	100.0
40.320	2.2351	0.120	12.0
40.445	2.2339	0.060	5.8
47.705	1.9049	0.200	0.1
49.975	1.8235	0.080	2.8
50.145	1.8222	0.080	1.1
58.440	1.5780	0.080	6.2
58.610	1.5777	0.080	3.2
66.190	1.4107	0.100	3.9
66.390	1.4104	0.100	1.8
73.510	1.2873	0.120	1.7
73.740	1.2870	0.060	1.1
87.445	1.1145	0.100	0.6

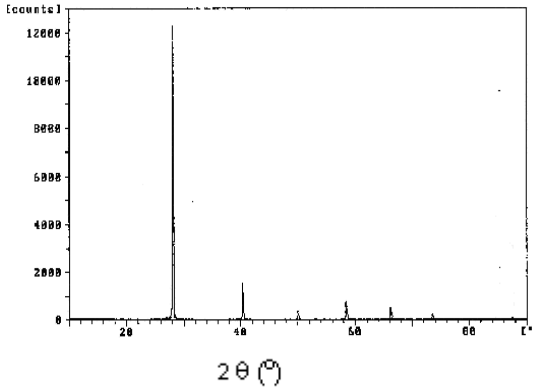


Figura 2. Dados de difração de raios-X para o composto 2 do tipo MCl.

Angle [°2θ]	d-value α1 [Å]	Peak width [°2θ]	Rel. in [%]
21.520	4.1260	0.160	19.7
30.555	2.9234	0.180	100.0
37.675	2.3857	0.080	7.6
43.790	2.0657	0.120	17.3
49.305	1.8467	0.280	11.7
54.405	1.6851	0.100	26.9
63.705	1.4596	0.060	9.8
68.060	1.3765	0.060	7.3
68.290	1.3758	0.080	4.9
72.365	1.3048	0.100	11.2
72.535	1.3054	0.120	6.0
76.485	1.2444	0.080	3.8
80.555	1.1915	0.060	4.1
84.540	1.1452	0.120	1.8
88.610	1.1028	0.140	17.1
88.905	1.1026	0.080	8.0

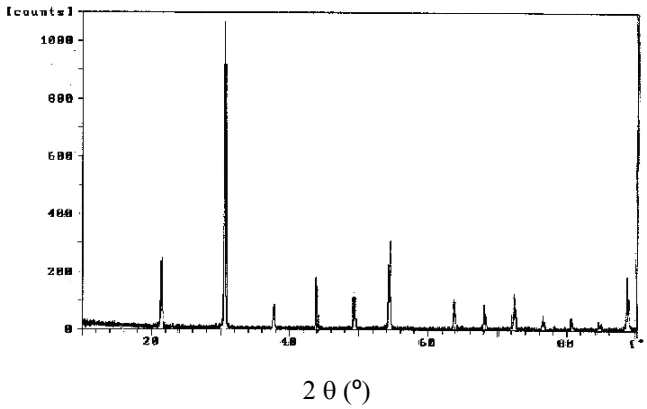


Figura 3. Dados de difração de raios-X para o composto 3 do tipo MCl.

17. Sabendo que o composto $KNiF_3$ cristaliza numa estrutura cúbica de simetria *P*, determine o respectivo parâmetro reticular a partir dos dados da figura 4.

Angle [°2θ]	d-value α1 [Å]	Peak width [°2θ]	Rel. int [%]
22.010	4.0351	0.100	17.9
31.325	2.8532	0.160	100.0
38.560	2.3329	0.320	11.4
44.855	2.0190	0.320	44.8
50.360	1.8104	0.640	6.6
54.890	1.6713	0.320	9.5
55.660	1.6500	0.400	27.3
65.360	1.4266	0.560	29.2

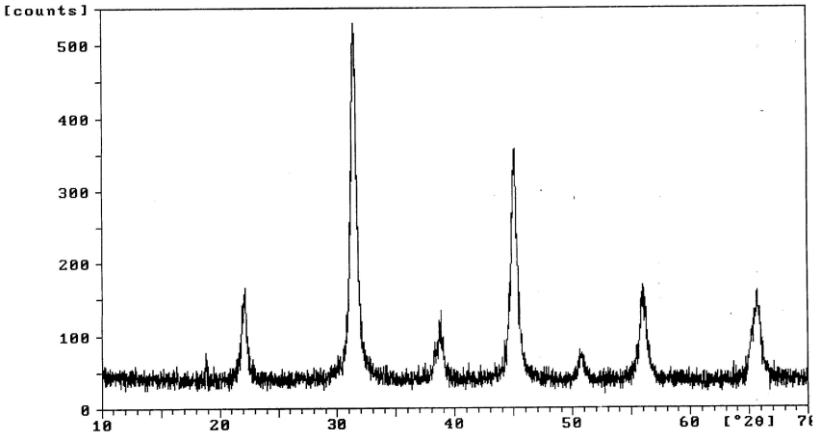


Figura 4. Dados de difração de raios-X para o composto $KNiF_3$.

18. Sabendo que o composto $KCuF_3$ cristaliza numa estrutura tetragonal de simetria *P4mm*, e comparando com os dados do problema 17, determine o respectivo parâmetro reticular a partir dos dados da figura 5.

Angle [°2θ]	d-value α1 [Å]	Peak width [°2θ]	Peak int [counts]	Rel. int [%]
11.345	7.7930	0.400	6	0.4
15.375	5.7582	0.120	85	5.2
18.140	4.8863	0.120	32	2.0
18.930	4.6841	0.240	36	2.2
20.535	4.3215	0.240	28	1.7
21.485	4.1325	0.140	692	42.4
22.650	3.9225	0.200	286	17.5
23.455	3.7897	0.100	18	1.1
24.635	3.6108	0.560	11	0.7
29.195	3.0563	0.320	25	1.5
29.985	2.9776	0.120	76	4.6
30.575	2.9215	0.180	676	41.4
31.370	2.8492	0.220	1421	87.1
33.220	2.6946	0.100	159	9.7
36.675	2.4483	0.040	154	9.4
38.290	2.3487	0.080	188	11.5
39.295	2.2909	0.240	35	2.1
41.785	2.1600	0.240	72	4.4
43.730	2.0683	0.220	1632	100.0
46.215	1.9627	0.120	630	38.6
49.185	1.8509	0.200	90	5.5
49.770	1.8305	0.120	119	7.3
51.400	1.7762	0.120	128	7.8
54.735	1.6756	0.100	502	30.7
56.295	1.6328	0.240	234	14.3
63.515	1.4635	0.160	237	14.5
65.475	1.4244	0.120	416	25.5

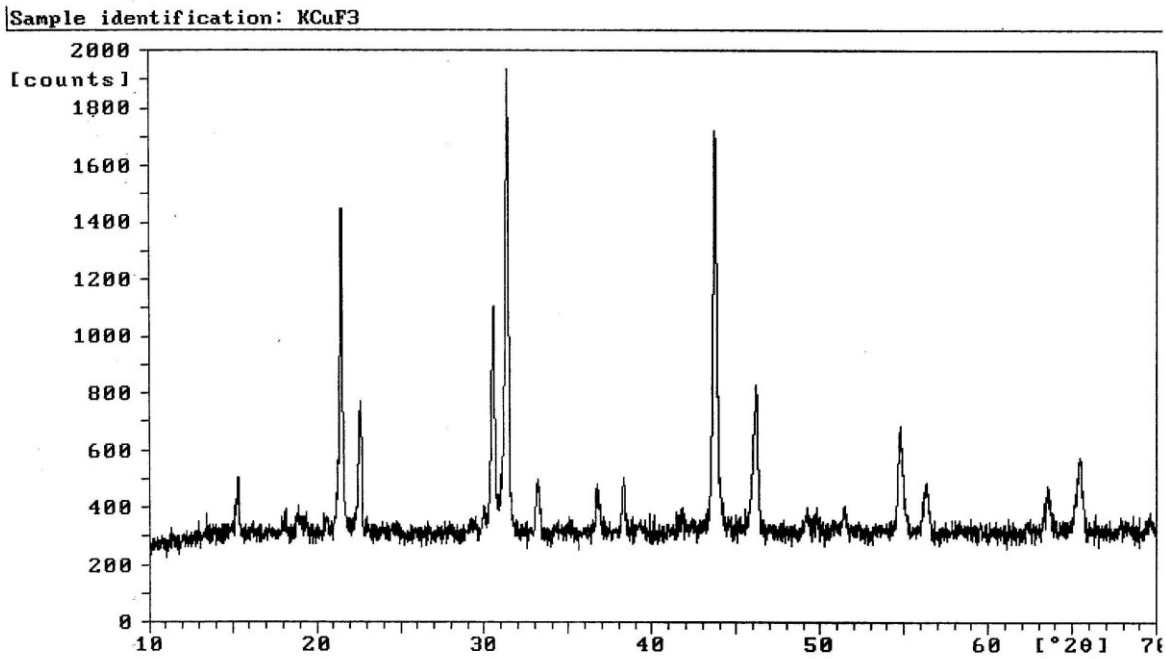


Figura 5. Dados de difracção de raios-X para o composto $KCuF_3$.