

| LQES | LQES INDEX |
|---|---|
|  | <p style="text-align: center;">Cálculo das Distâncias Interplanares e do Volume de Celas Unitárias</p> <p style="text-align: center;"><i>Editoria do LQES Website</i></p> |

As células unitárias dos sete sistemas cristalinos estão descritas no LQES Index “Retículos Cristalinos e Grupos Espaciais Cristalográficos”. O volume de uma célula unitária pode ser calculado com base nos parâmetros da célula unitária; α , β e γ para designar os ângulos, respectivamente, entre os eixos b e c , c e a e a e b , conforme representado na Figura 1.

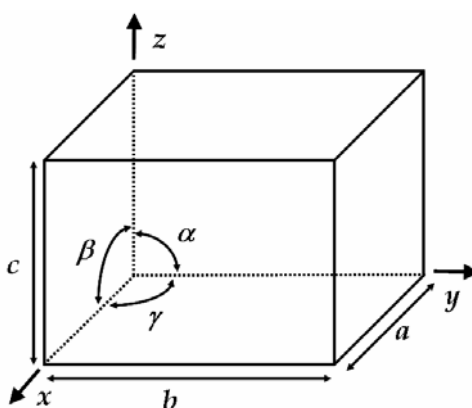


Figura 1. Representação dos parâmetros de uma célula unitária.

A Tabela 1 apresenta as equações para o cálculo do volume das células unitárias, com base nos valores dos parâmetros da célula unitária.

Tabela 1. Equações para o cálculo do volume da cela unitária com base nos parâmetros da cela unitária.

| Sistema Cristalino | Características das Celas Unitárias | Volume |
|---------------------|---|--|
| Cúbico | $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | a^3 |
| Tetragonal | $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | $a^2 \cdot c$ |
| Ortorrômbico | $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | $a \cdot b \cdot c$ |
| Hexagonal | $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$ | $\frac{(a^2 \cdot c \cdot \sqrt{3})}{2} = 0.866 \cdot a^2 \cdot c$ |
| Monoclínico | $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$; $\beta \neq 90^\circ$ | $a \cdot b \cdot c \cdot \text{sen}\beta$ |
| Triclínico | $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ | $a \cdot b \cdot c \left(\frac{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cdot \cos \alpha \cdot \cos \beta \cdot \cos \gamma}{2} \right)^{1/2}$ |

Conhecendo-se os parâmetros da cela unitária e os índices de Miller (h k l) associados aos planos cristalográficos responsáveis pela difração de raios X é possível calcular o valor da distância interplanar, d_{hkl} , utilizando as equações apresentadas na Tabela 2.

Como exemplo de um plano cristalográfico, a Figura 2 apresenta o difratograma de raios X do α -Fe policristalino com estrutura cúbica de corpo centrado, com a representação dos planos cristalográficos, baseados no índice de Miller, responsáveis pelos picos de difração de raios X. O α -Fe apresenta sistema cristalino cúbico (grupo espacial $Im\bar{3}m$), $a = 2,867 \text{ \AA}$ e o número de unidades-fórmula na cela unitária, Z, é igual a 2 (JCPDS nº 65-4899).

Tabela 2. Equações para o cálculo da distância interplanar, d_{hkl} , com base nos parâmetros da cela unitários e do índice de Miller do plano cristalográfico.

| Sistema Cristalino | Distância Interplanar, d_{hkl} |
|--------------------|--|
| Cúbico | $\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$ |
| Tetragonal | $\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$ |
| Ortorrômico | $\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$ |
| Hexagonal | $\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + h \cdot k + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$ |
| Monoclínico | $\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \cdot \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2 \cdot h \cdot l \cdot \cos \beta}{a \cdot c} \right) + \frac{l^2}{c^2}$ |
| Triclínico | $\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{V^2} \left[\begin{array}{l} h^2 \cdot b^2 \cdot c^2 \cdot \sin^2 \alpha + k^2 \cdot a^2 \cdot c^2 \cdot \sin^2 \beta \\ + l^2 \cdot a^2 \cdot b^2 \cdot \sin^2 \gamma + 2 \cdot h \cdot k \cdot a \cdot b \cdot c^2 \cdot (\cos \alpha \cdot \cos \beta - \cos \gamma) \\ + 2 \cdot k \cdot l \cdot a^2 \cdot b \cdot c \cdot (\cos \beta \cdot \cos \gamma - \cos \alpha) \\ + 2 \cdot h \cdot l \cdot a \cdot b^2 \cdot c \cdot (\cos \alpha \cdot \cos \gamma - \cos \beta) \end{array} \right]$ |

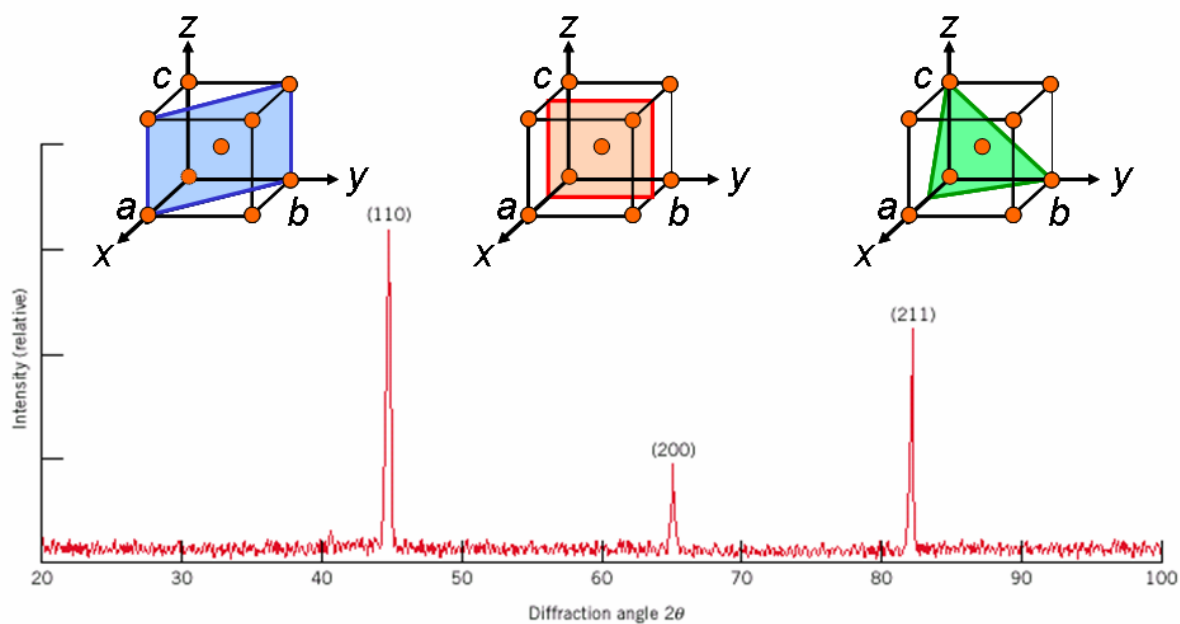


Figura 2. Difratoograma de raios X do α -Fe e representação dos planos cristalográficos, com indicação dos respectivos índices de Miller, associados aos picos de difração de raios X.

A cela unitária do α -Fe possui um volume de $23,5658 \text{ \AA}^3$ e com distância entre os planos cristalográficos $d_{110} = 2,027 \text{ \AA}$, $d_{211} = 1,170 \text{ \AA}$ e $d_{200} = 1,433 \text{ \AA}$.

Conhecendo-se os parâmetros da cela unitária podemos determinar a densidade, d_c , empregando a equação:

$$d_c = \frac{Z \cdot \text{mol}}{N_A \cdot V}$$

onde d_c é a densidade do sólido, Z é o número de unidades-fórmula por cela unitária, N_A é o número de Avogrado e V é o volume da cela unitária calculado com base na Tabela 1. Para obter a densidade em g/cm^3 , porém, utilizando os valores dos parâmetros da cela unitária em \AA , a equação da densidade pode ser expressa como:

$$d_c = \frac{Z \cdot \text{mol}}{6,023 \cdot 10^{23} \cdot V \cdot 10^{-24}}$$

Assim, a densidade do α -Fe estimada a partir dos dados cristalográficos é $7,867 \text{ g/cm}^3$. A densidade experimental de um sólido pode ser medida empregando o método de Arquimedes. A rubrica LQES “Métodos, Processos e Técnicas” traz a descrição do Método de Arquimedes.

BIBLIOGRAFIA

[1] **International Tables for X-Ray Crystallography**: The Kynoch Press (1969) e edições mais recentes.

[2] SMART, L.E., MOORE, E.A. **Solid State Chemistry – An Introduction**, 3ª ed., Taylor & Francis, 2005.

[3] WEST, A.R. **Basic Solid State Chemistry**, 2ª ed., John Wiley & Sons, 2006.

[4] CALLISTER, W.D. **Ciência e Engenharia dos Materiais – Uma Introdução**, 5ª ed., LTC Editora, 2002.