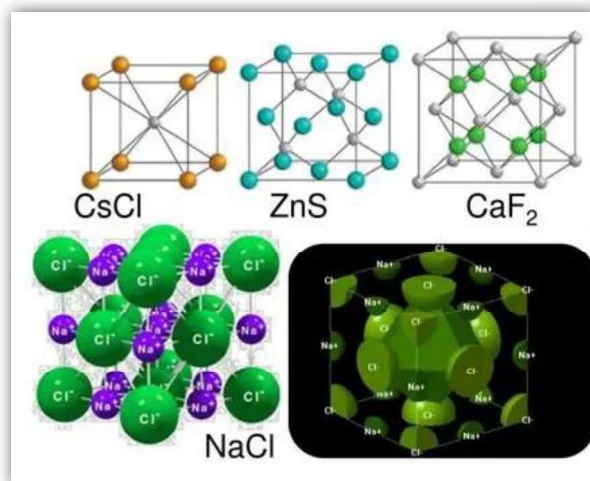


Estado sólido

2026

Dra. Florencia Mangiameli

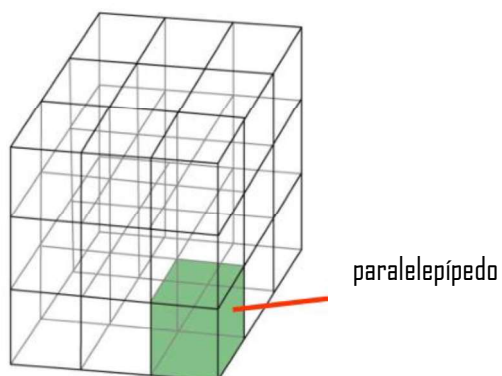
Bioquímica y Farmacia
Turno tarde – Comisiones 7, 8 y 9



1

El orden característico de los sólidos cristalinos permite tener una imagen de todo un cristal, al examinar solo una pequeña porción de este.

Se puede imaginar que el sólido se forma al apilar bloques idénticos, la celda unitaria (paralelepípedo). Trasladando esta celda unidad, se genera la estructura completa.

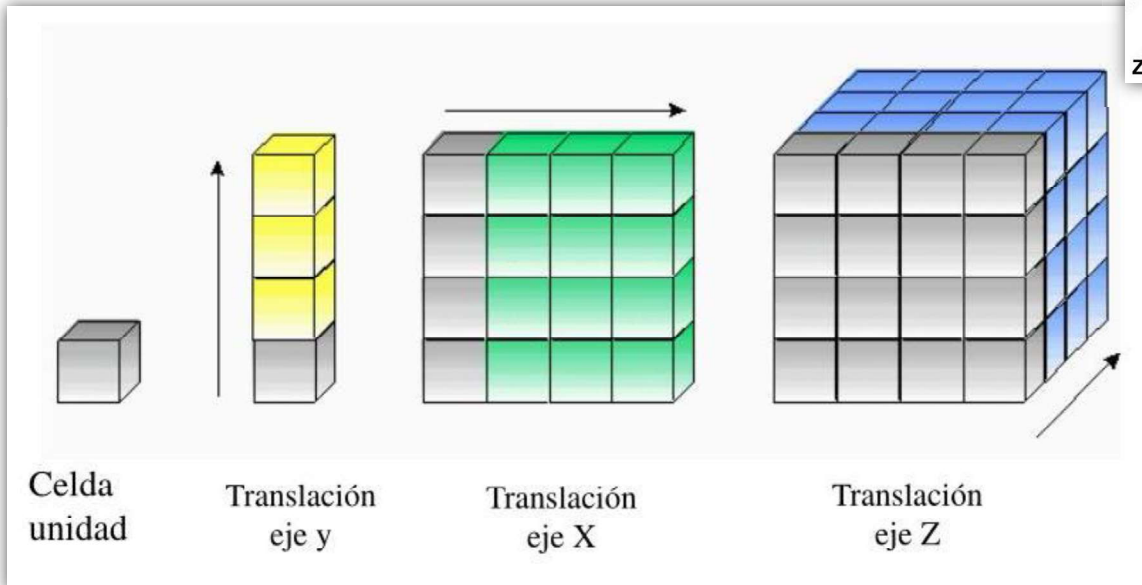
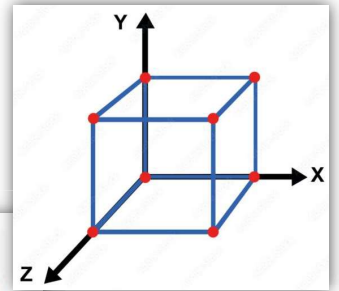


Celda unidad

Unidad básica repetitiva de la disposición de los átomos o moléculas en un sólido cristalino.

2

La estructura del sólido cristalino se representa con la repetición de la celda unidad en las tres direcciones del espacio.



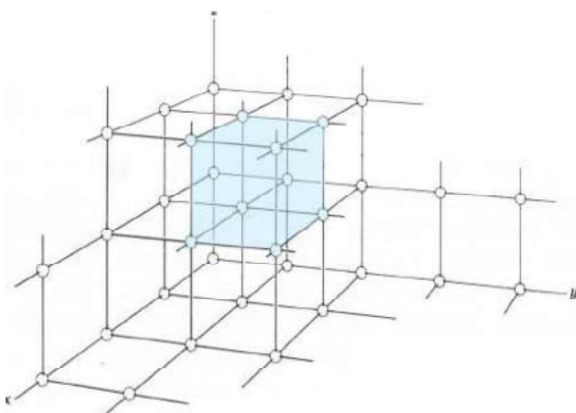
3

Red cristalina



Patrón de ordenamiento de las partículas de un cristal.

Cada red está constituida por un número determinado de *celdas*

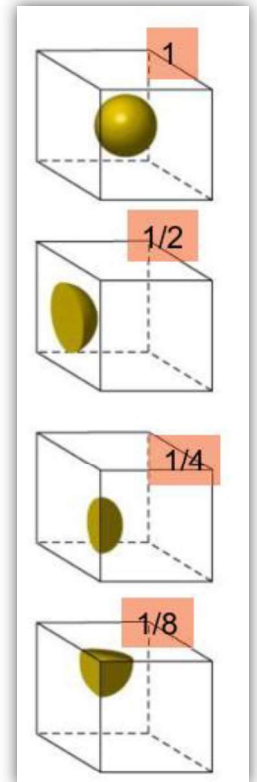


- Ordenamiento espacial de átomos y moléculas que se repite sistemáticamente hasta formar un Cristal

4

¿Cómo definimos una celda unidad?

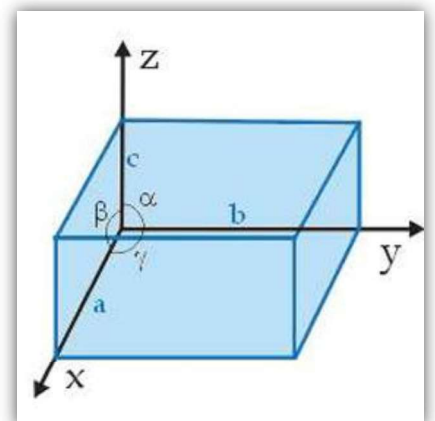
- ✓ Se necesitan 8 puntos, los vértices de la celda.
- ✓ Lados y aristas de la celda unidad pueden atravesar los puntos.
- ✓ Sólo los átomos en el interior de la celda pertenecen a esta (centro de la celda unidad).
- ✓ Los que están en espacios fronterizos están compartidos (en los vértices o las aristas). De estos átomos, solo la parte dentro de la celda unidad pertenece a la celda.



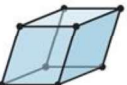
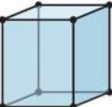
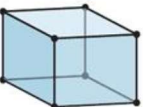
5

El tamaño y forma de la celda queda descrito por:

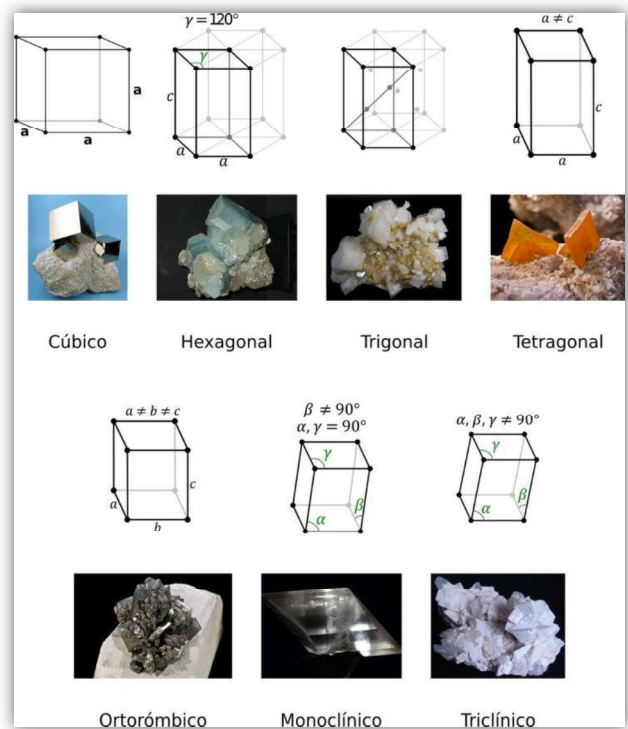
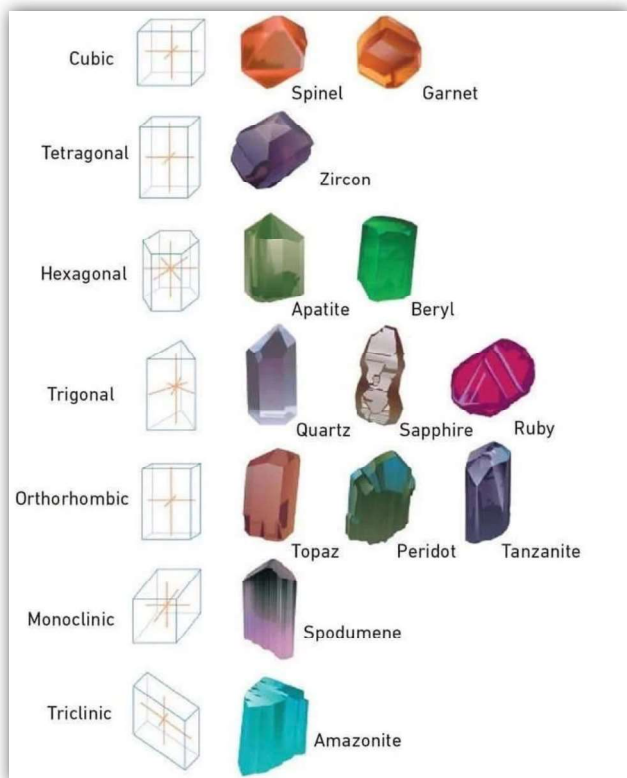
- ✓ Longitudes de las aristas (a , b y c)
- ✓ La magnitud de los 3 ángulos (α , β y γ)



La combinación de estos parámetros determina la existencia de los 7 sistemas cristalinos.

						
Cúbica $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Tetragonal $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Ortorrónica $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Romboédrica $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Hexagonal $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	Monoclínica $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$	Triclinica $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$

6



7

Empaquetamiento de esferas y número de coordinación

Empaquetamiento: es la forma en que se acomodan las esferas (átomos o iones) en capas, en la celda unidad.

Número de coordinación: se define como el número de átomos o iones que rodean a un átomo o ion en una red cristalina. O sea, el número de vecinos inmediatos de cada átomo o ion. Cuanto mayor sea el número de coordinación, más juntas están las esferas.

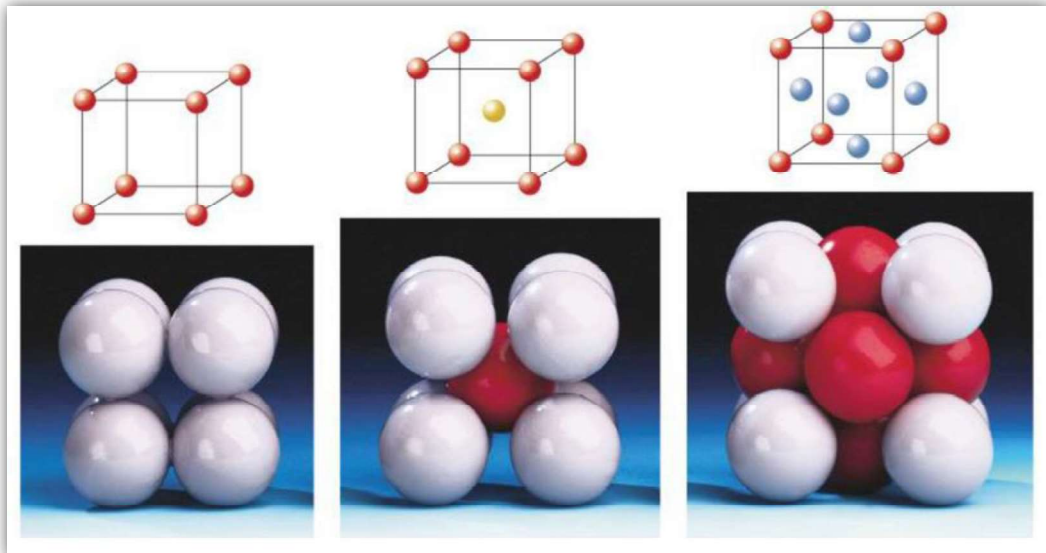
8

Tipos de celda o red cúbica

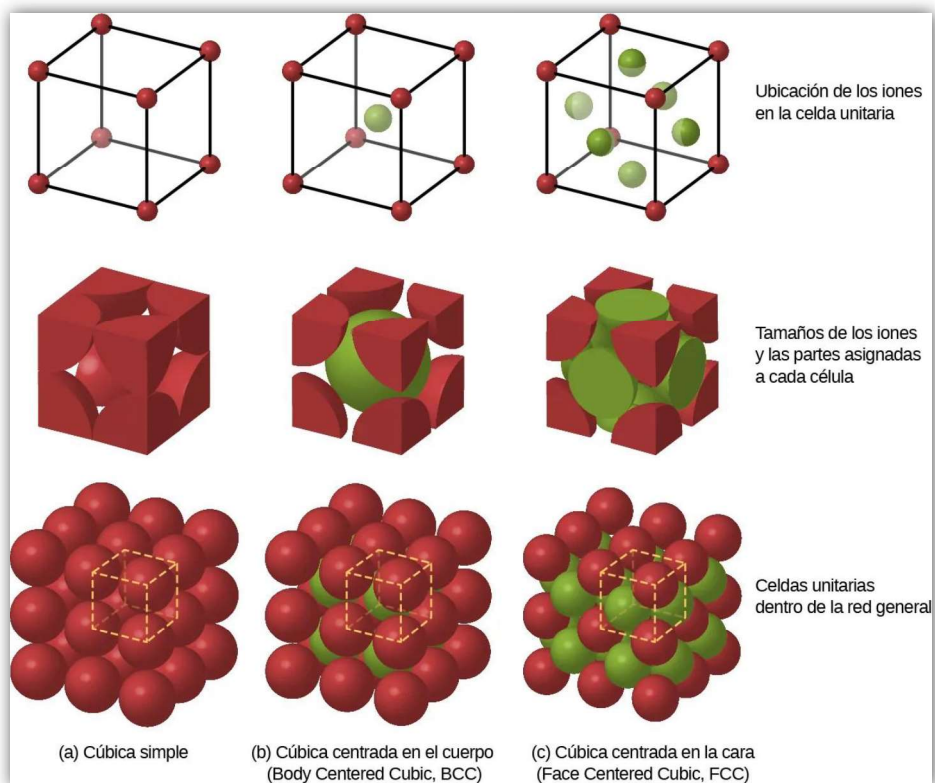
Cúbica simple
(cs)

Cúbica centrada en el
cuerpo (bcc)

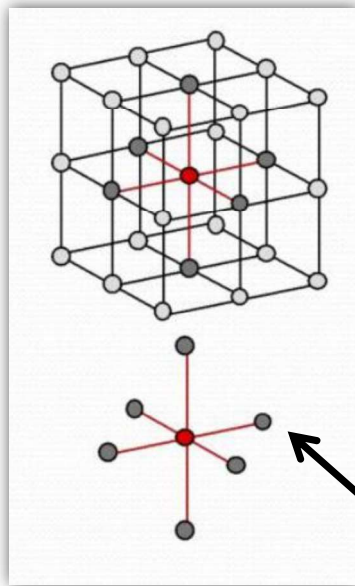
Cúbica centrada en las
caras (fcc)



9



10



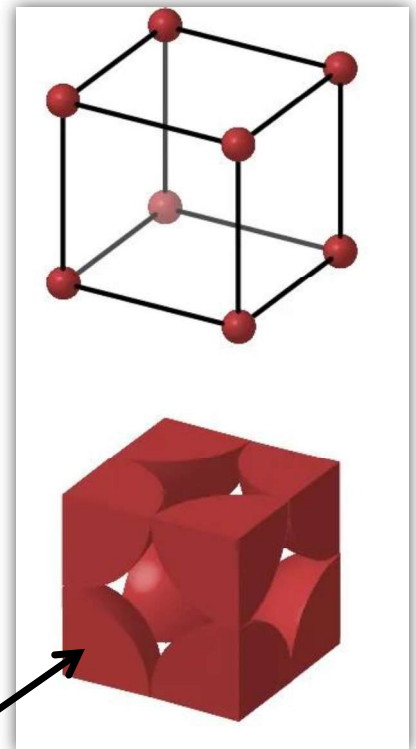
Red Cúbica simple (cs)

Contiene 1 esfera: $(8 \times 1/8)$

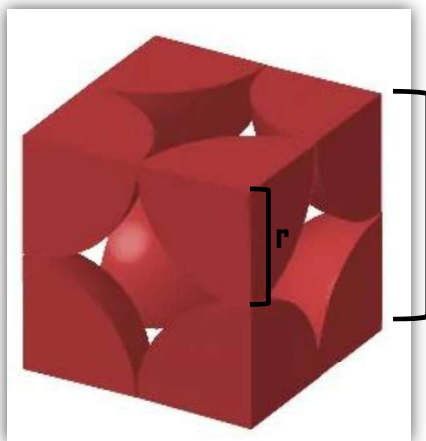
Número de coordinación: 6

6 esferas vecinas

8 vértices $\times 1/8$ átomo
= 1 átomo



11



arista = $a = 2r$

Densidad (g/cm^3)

$$\delta = \frac{m}{V} = \frac{N_{\text{átomos}} \left(\frac{PA}{N_{\text{Avogadro}}} \right)}{a^3}$$

$6,023 \times 10^{23}$ átomos ----- PA (peso atómico)

1 átomo ----- x = masa

Fracción del espacio ocupado
(adimensional)

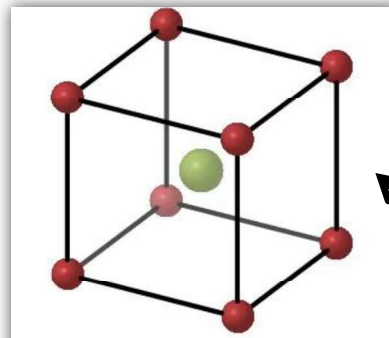
$$\frac{\text{Vol. esfera}}{\text{Vol. total}} = \frac{\frac{4}{3} \pi r^3}{a^3} = \frac{\frac{4}{3} \pi r^3}{(2r)^3} = \frac{\pi}{6} = 0,52$$

12

Red Cúbica centrada en el cuerpo (bcc)

Contiene 2 esferas: $(8 \times 1/8) + 1$

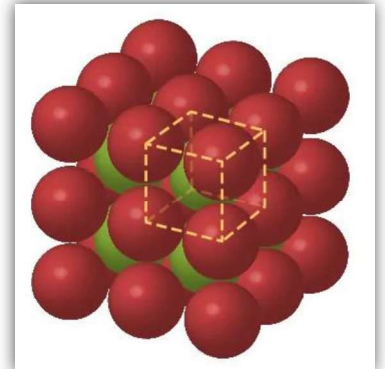
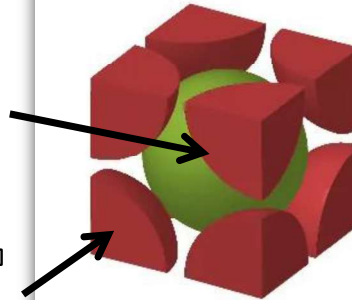
Número de coordinación: 8



8 esferas vecinas

1 átomo

8 vértices $\times 1/8$ átomo
= 1 átomo



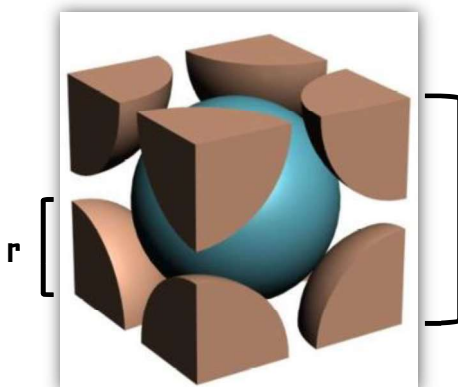
13

Densidad (g/cm^3)

$$\delta = \frac{m}{V} = \frac{N_{\text{átomos}} \left(\frac{PA}{N_{\text{Avogadro}}} \right)}{a^3}$$

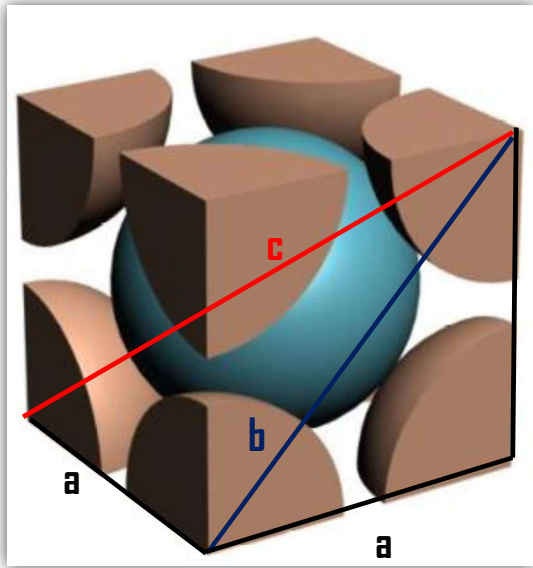
Fracción del espacio ocupado
(adimensional)

$$\frac{\text{Vol. 2 esferas}}{\text{Vol. total}} = \frac{2 \times \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \right)}{a^3} = \frac{\frac{4}{3} \pi r^3}{\left(\frac{4r}{\sqrt{3}} \right)^3} = 0,68$$



arista = $a \neq 2r$

14



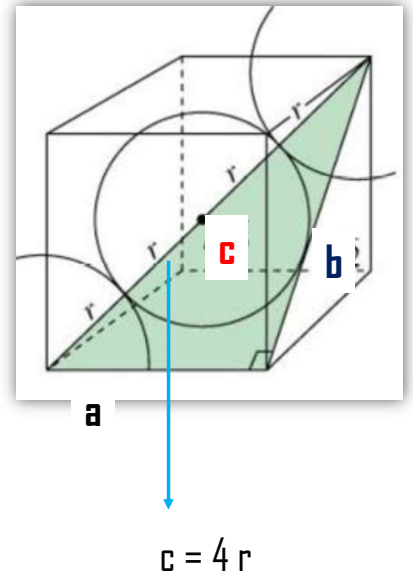
$$b^2 = a^2 + a^2$$

$$c^2 = b^2 + a^2 = 3a^2$$

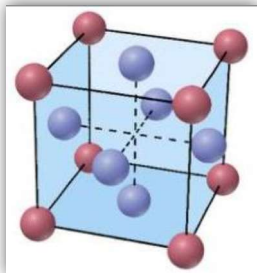
$$a^2 = \frac{c^2}{3}$$

$$a = \frac{c}{\sqrt{3}}$$

$$a = \frac{4r}{\sqrt{3}}$$



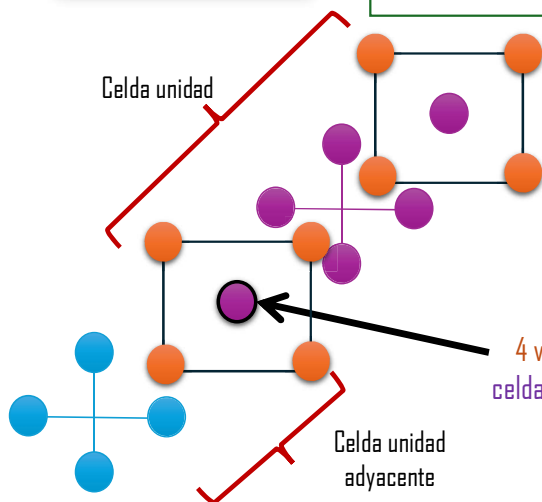
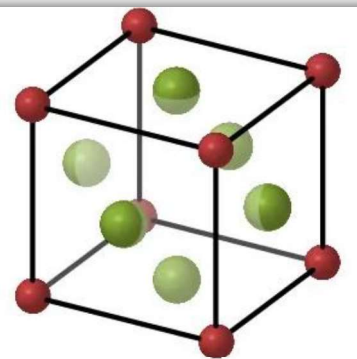
15



Red Cúbica centrada en las caras (fcc)

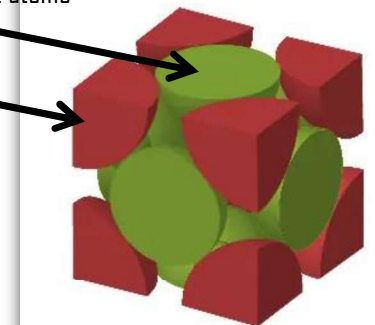
Contiene 4 esferas: $(8 \times 1/8) + (6 \times 1/2)$

Número de coordinación: 12



12 esferas vecinas:
4 vértices + 4 aristas dentro de la celda + 4 aristas en la celda adyacente

6 caras $\times$ $1/2$ átomo
8 vértices $\times$ $1/8$ átomo = 1 átomo



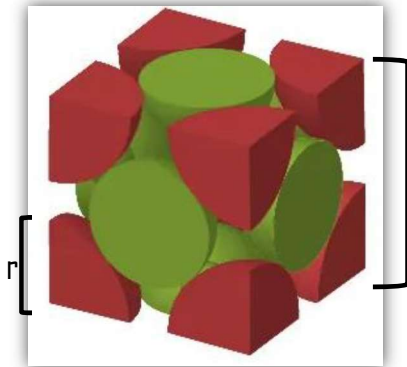
16

Densidad (g/cm³)

$$\delta = \frac{m}{V} = \frac{N_{\text{átomos}} \left(PA / N_{\text{Avogadro}} \right)}{a^3}$$

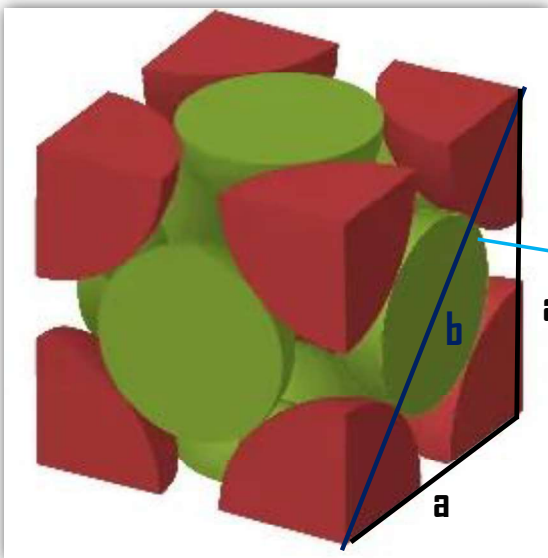
Fracción del espacio ocupado
(adimensional)

$$\frac{\text{Vol. 4 esferas}}{\text{Vol. total}} = \frac{4 \times \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \right)}{a^3} = \frac{\frac{16}{3} \pi r^3}{\left(\frac{4r}{\sqrt{2}} \right)^3} = 0,74$$



arista = $a \neq 2r$

17



$$b^2 = a^2 + a^2 = 2a^2$$

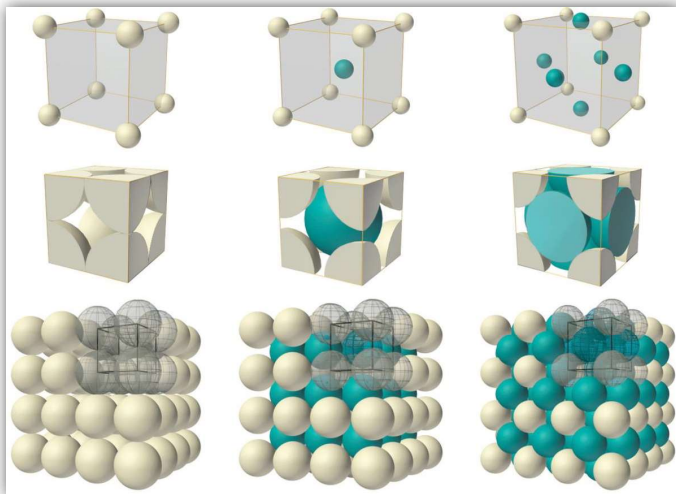
$$a^2 = \frac{b^2}{2}$$

$$b = 4r$$

$$a^2 = \frac{(4r)^2}{2} = \frac{16r^2}{2} = 8r^2$$

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

18



Nombre	Nº coordinación	Ocupación	ejemplos
cs	6	52	α -Po
ccc (bcc)	8	68	Fe, K, Na
cc (fcc)	12	74	Al, Cu, Ag

Cúbica simple
(cs)

Cúbica centrada
en el cuerpo (bcc)

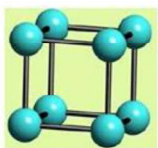
Cúbica centrada
en las caras
(fcc)

19

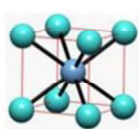
20. SÓLIDOS CRISTALINOS

20

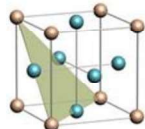
CELDA CÚBICAS



CELDA CÚBICA
SIMPLE



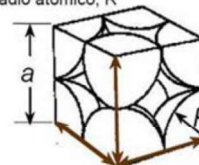
CELDA CÚBICA
CENTRADA EN EL
CUERPO



CELDA CÚBICA
CENTRADA EN
LAS CARAS

CÁLCULO DEL VOLUMEN DE LA CELDA EN CRISTALES DE UN ELEMENTO

Radio atómico, R

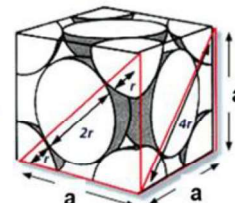


$$V = a^3 = (2r)^3$$

$$V_{\text{(celda CS)}} = 8 r^3$$

$$V = a^3$$

$$V_{\text{(celda CCC)}} = (8)^{3/2} r^3$$



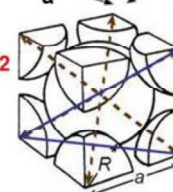
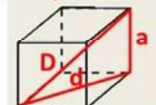
$$a^2 + a^2 = (4r)^2$$

$$2a^2 = 16r^2$$

$$a = \sqrt{8} r$$

$$V = a^3$$

$$V_{\text{(celda BCC)}} = 4^3 r^3 (3)^{-3/2}$$



$$d^2 = a^2 + a^2 = 2a^2$$

$$d = \sqrt{2} a$$

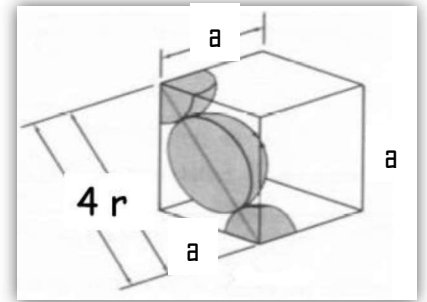
$$D^2 = d^2 + a^2 = 3a^2$$

$$D = \sqrt{3} a = 4r$$

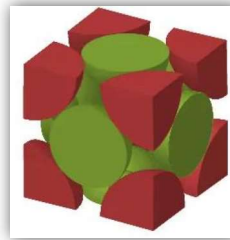
$$a = 4r / \sqrt{3}$$

Pag 37 tabla
constantes

Ejercicio 1: calcular la densidad del Cu sabiendo que cristaliza en el sistema cúbico centrado en las caras y su radio es 128 pm.



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



$$(8 \times 1/8) + (6 \times 1/2) = 4$$

$$\delta = \frac{m}{V} = \frac{N_{\text{átomos}} \left(\frac{PA}{N_{\text{Avogadro}}} \right)}{a^3}$$

$$PA_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g/mol}$$

$$1 \text{ pm} \text{ ---- } 10^{-10} \text{ cm}$$

$$128 \text{ pm} \text{ ---- } x = 1,28 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$\delta = \frac{4 \text{ átomos Cu} \left(\frac{63,5 \text{ g/mol}}{6,023 \times 10^{23} \text{ átomos/mol}} \right)}{\left(\frac{4 \times 1,28 \times 10^{-8} \text{ cm}}{\sqrt{2}} \right)^3} = 8,89 \text{ g/cm}^3$$

21

Ejercicio 2: Sabiendo que la densidad del Cu es 8,90 g/cm³ y su radio es 128 pm, deducir que tipo de celda unidad posee.

Sabiendo la densidad, podemos calcular la masa en esa celda y, asumiendo un dado tipo de celda unida, verificar el número de átomos en la celda, con la masa.

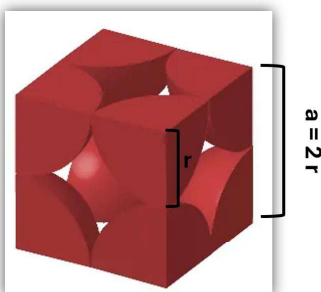
$$\delta = \frac{m}{V} \rightarrow m = V \delta = a^3 \delta$$

Primer intento: supongo celda cubica simple:

$$\text{i. } V = a^3 \text{ y } a = 2r \quad V = (4r)^3 = (16 \times 1,28 \times 10^{-8} \text{ cm})^3 = 2,56 \times 10^{-22} \text{ cm}^3$$

$$m = V \delta = (2,56 \times 10^{-22} \text{ cm}^3) 8,9 \text{ g/cm}^3 = 1,49 \times 10^{-22} \text{ g}$$

ii. 1 átomo por celda unidad → la m debe coincidir con el PA_{Cu}



$$1 \text{ pm} \text{ ---- } 10^{-10} \text{ cm}$$

$$128 \text{ pm} \text{ ---- } x = 1,28 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$\begin{array}{lcl} 63,5 \text{ g Cu} & \text{-----} & 6,023 \times 10^{23} \text{ átomos Cu} \\ 1,49 \times 10^{-22} \text{ g Cu} & \text{-----} & x = 1,41 \text{ átomos Cu} \neq 4 \end{array}$$

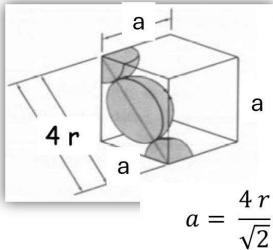
No coincide

22

Ejercicio 2: Sabiendo que la densidad del Cu es $8,90 \text{ g/cm}^3$ y su radio es 128 pm , deducir que tipo de celda unidad posee.

Sabiendo la densidad, podemos calcular la masa en esa celda y, asumiendo un dado tipo de celda unida, verificar el número de átomos en la celda, con la masa.

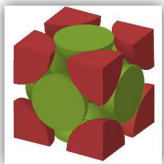
$$\delta = \frac{m}{V} \rightarrow m = V \delta = a^3 \delta$$



Segundo intento: supongo celda cubica centrada en las caras:

i. $V = a^3$ y $a = \frac{4r}{\sqrt{2}} \rightarrow V = \left(\frac{4r}{\sqrt{2}}\right)^3 = \left(\frac{41,28 \times 10^{-8} \text{ cm}}{\sqrt{2}}\right)^3$
 $V = 2,56 \times 10^{-8} \text{ cm}^3$

$$m = V \delta = (2,56 \times 10^{-8} \text{ cm}^3) 8,9 \text{ g/cm}^3 = 4,22 \times 10^{-22} \text{ g}$$



$$(8 \times 1/8) + (6 \times 1/2) = 4$$

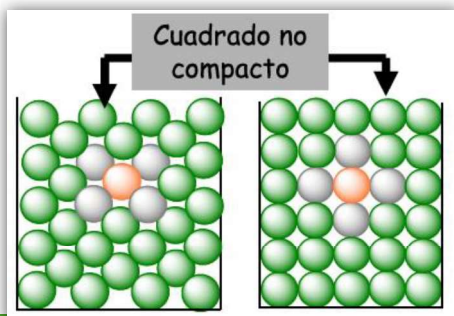
ii. 4 átomo por celda unidad

$$\begin{array}{lcl} 63,5 \text{ g Cu} & \text{-----} & 6,023 \times 10^{23} \text{ átomos Cu} \\ 4,22 \times 10^{-22} \text{ g Cu} & \text{-----} & x = 4 \end{array}$$

Coincide

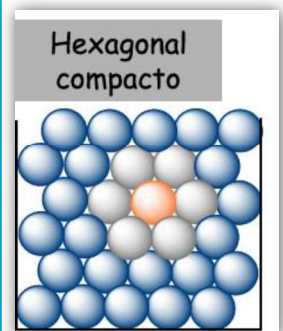
23

Consideremos las distintas formas en que se pueden empaquetar varias esferas idénticas, para formar una estructura tridimensional ordenada.



El empaquetamiento no compacto, intersticios más grandes, 4 esferas vecinas (gris).

Empaquetamiento compacto, intersticios triangulares, 6 esferas vecinas (gris).
 Mejor aprovechamiento del espacio disponible (más esferas por unidad de volumen)



El empaquetamiento compacto, basado en un esquema hexagonal, es más eficiente en el uso del volumen.

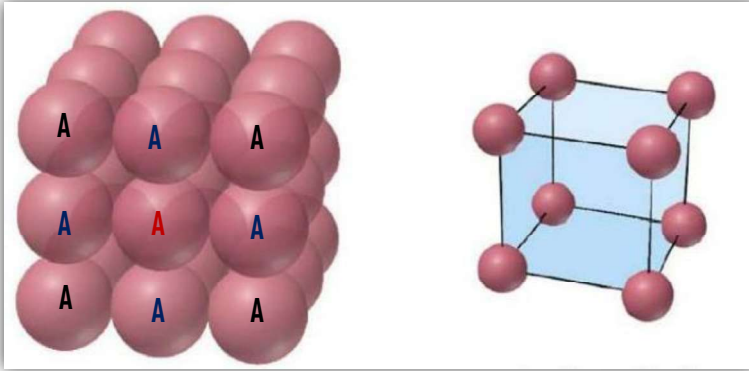
24

Estructura Cúbica simple (cs)

Empaquetamiento no compacto cúbico simple

Apilamiento de capas con empaquetamiento cuadrado de esferas según una secuencia AAA...

En cada capa, cada esfera (**A**) está en contacto con otras 4 (**A**).



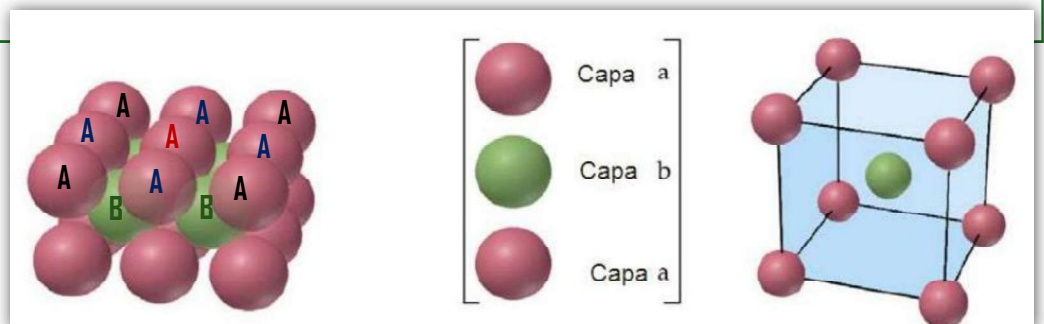
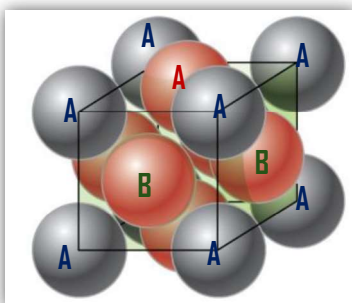
25

Red Cúbica centrada en el cuerpo (bcc)

Empaquetamiento cúbico no compacto

Apilamiento de capas con empaquetamiento cuadrado de esferas según una secuencia ABAB...

En cada capa, cada esfera (**A**) está en contacto con otras 4 (**A**), y con 4 esferas de la siguiente capa (**B**).



26

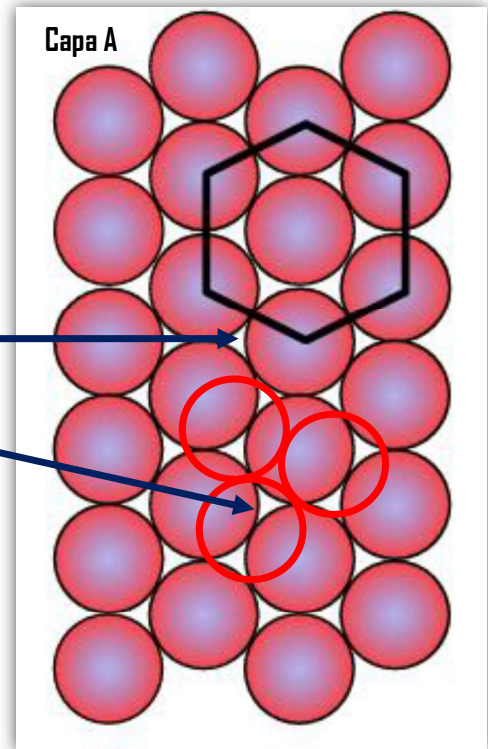
Empaquetamientos compactos

Capa A: cada esfera (círculo rosa lleno) está en contacto con otras 6 (hexagonal).

Capa B: cada esfera (círculo rojo vacío) sobre los intersticios triangulares de la capa A.

Capa C: determina 2 posibilidades

- a) Hexagonal compacta (ehc), tipo ABAB...
- b) Cúbica compacta (ecc), tipo ABCABC...

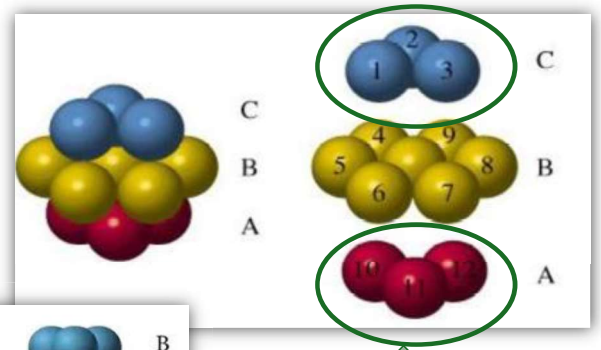
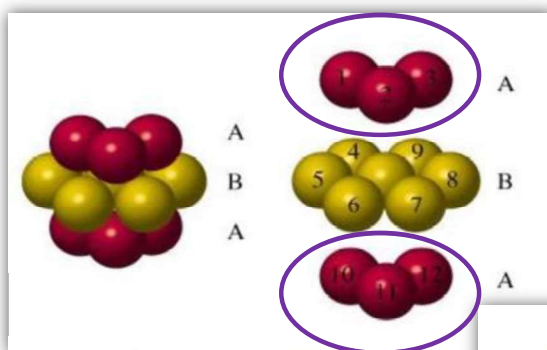


27

Empaquetamientos compactos

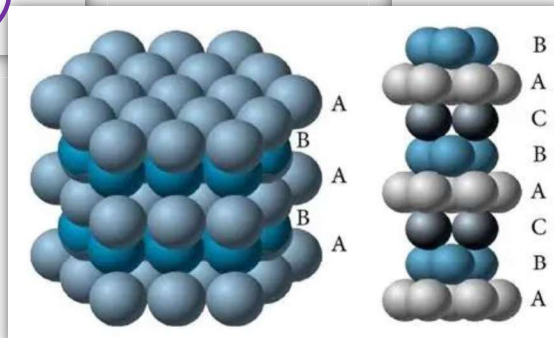
Hexagonal compacto (ehc), tipo ABAB

Cúbica compacta (ecc), tipo ABC



Capas A en la misma posición

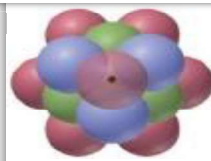
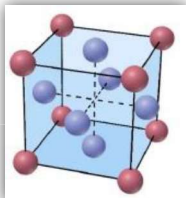
Capas A y C en distinta posición



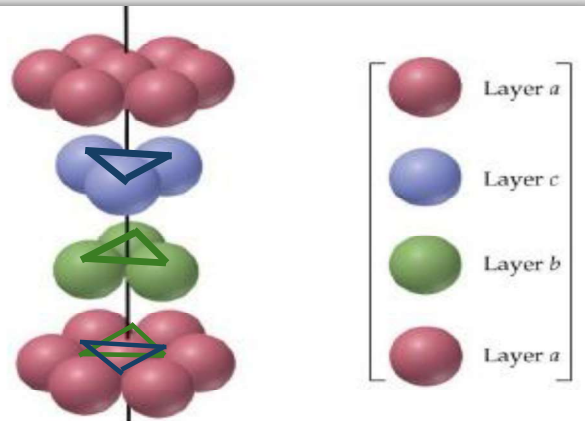
28

La tercera capa se coloca sobre los huecos de la primera y la segunda capa

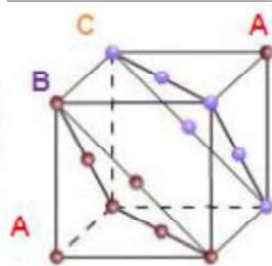
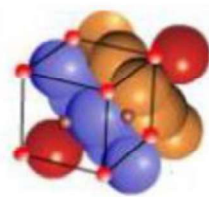
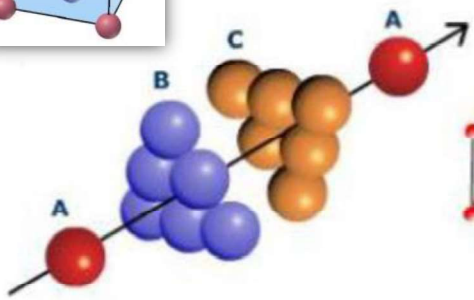
Cúbica compacta (ecc), tipo ABC



Vista desde arriba



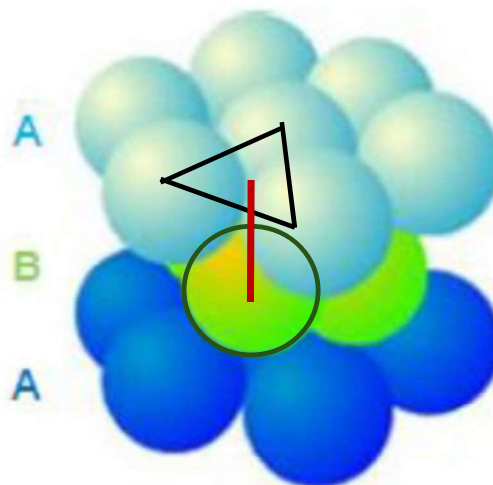
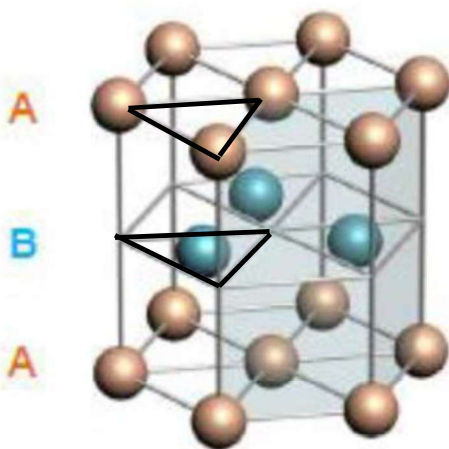
Vista de costado



Las esferas de una capa ocupan 3 vértices y 3 centros de caras de una celda cúbica centrada en las caras

29

Hexagonal compacto (ehc), tipo ABAB



Cada esfera ocupa los intersticios triangulares de la capa anterior

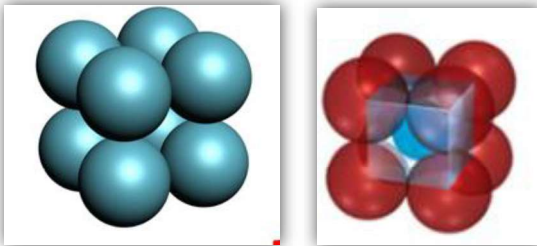
En ambos casos, ehc y ecc, el número de coordinación es 12

30

Tipos de huecos

Los huecos en las estructuras cristalinas se forman por la forma en que se da el empaquetamiento.

Empaquetamiento no compacto

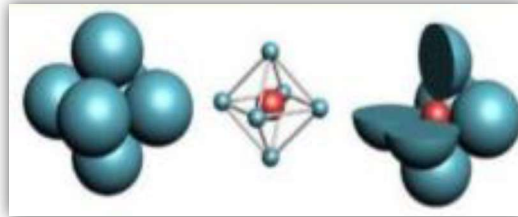


Hueco cúbico

n° coordinación (hueco): 8

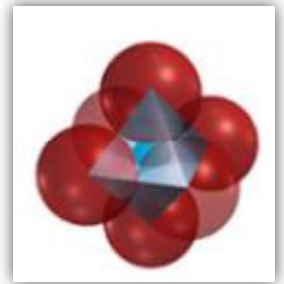
Tamaño: Hueco cúbico > hueco octaédrico > hueco tetraédrico

Empaquetamientos compactos



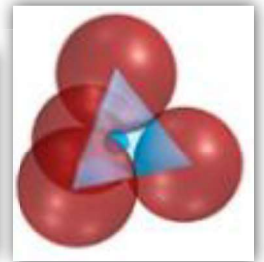
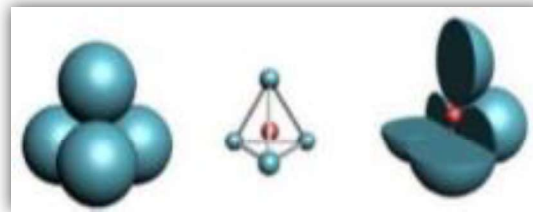
Hueco tetraédrico

n° coordinación (hueco): 4

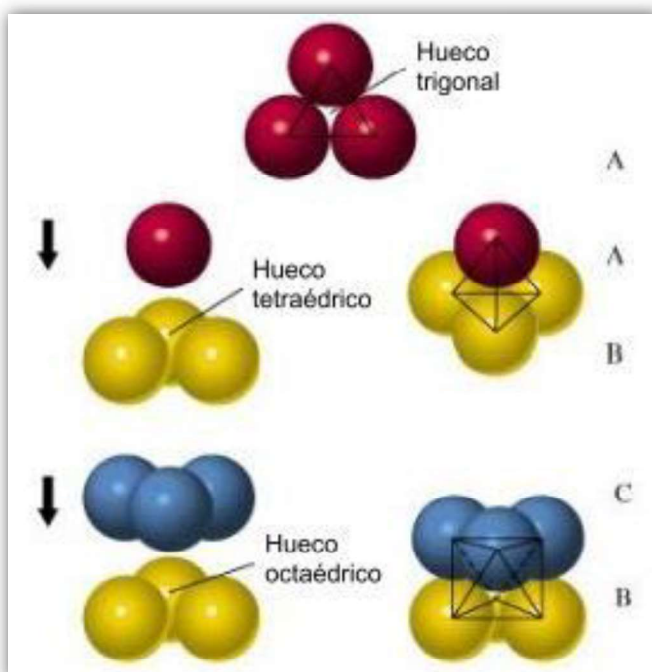


Hueco octaédrico

n° coordinación (hueco): 6



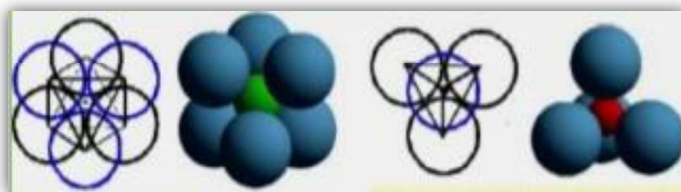
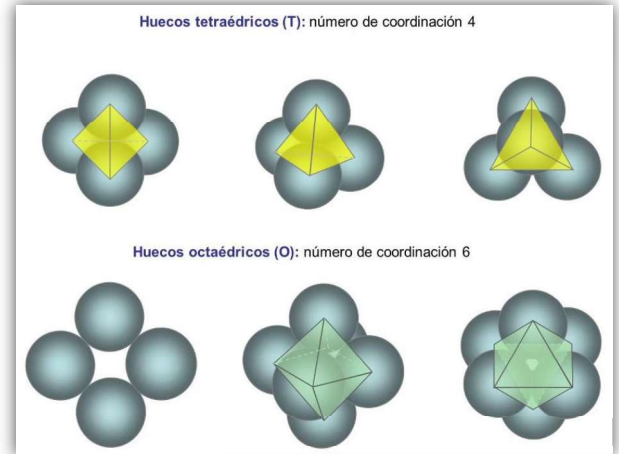
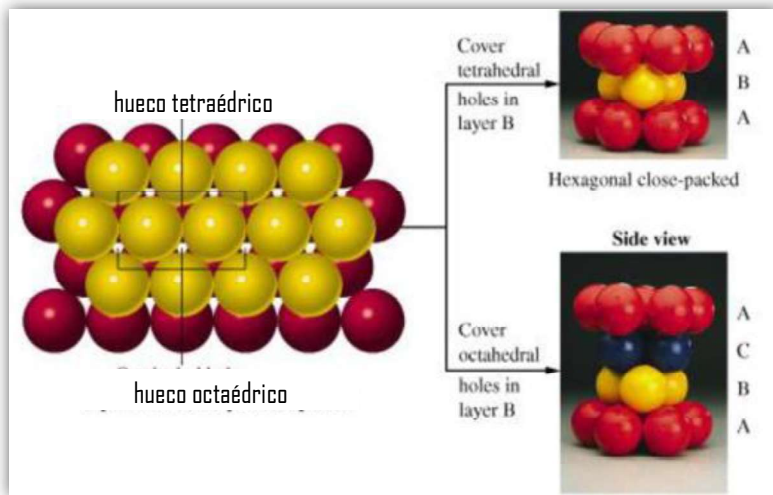
Tipos de huecos



Empaquetamientos compactos

Cuando una esfera de una capa se ubica en el intersticio de la capa inferior, se genera un hueco tetraédrico, formado por la esfera de la capa superior (roja) y las tres esferas de la capa inferior (amarillas).

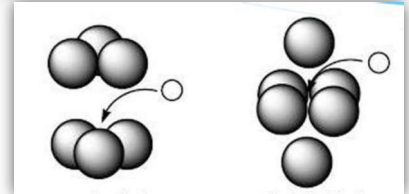
Cuando el intersticio de la capa superior coincide con el intersticio de la capa inferior, se genera un hueco octaédrico, formado por las tres esferas de la capa superior (celestes) y las tres esferas de la capa inferior (amarillas).



hueco octaédrico

hueco tetraédrico

Los centros de los huecos están ubicados en planos situados entre las capas de las esferas.

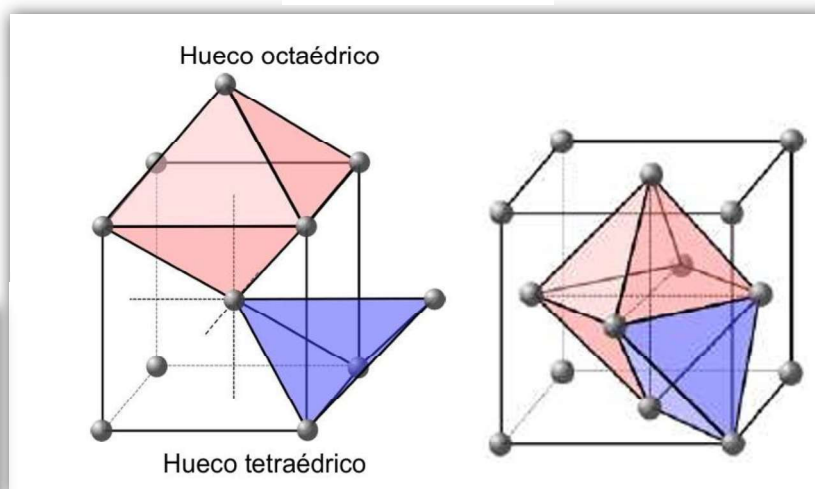
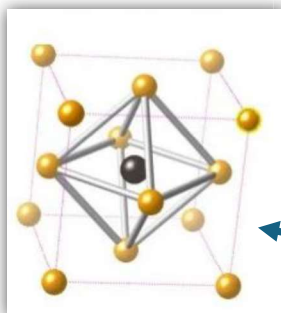


33

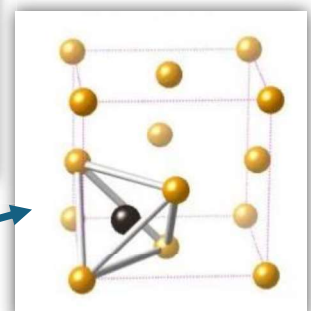
Cómo visualizar los huecos en la celda unidad...

Huecos vacíos

Cúbica centrada en el cuerpo



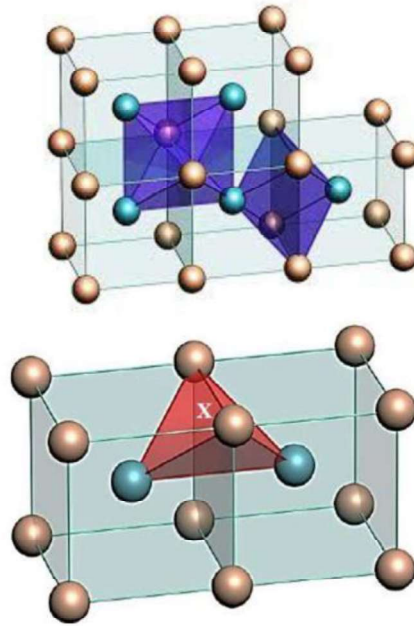
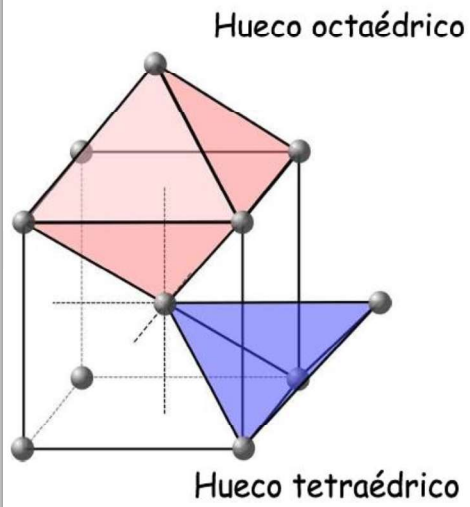
Cúbica centrada en las caras



Huecos ocupados

34

Cúbica centrada en el cuerpo



2 celdas contiguas con 1 hueco octaédrico entre ellas:

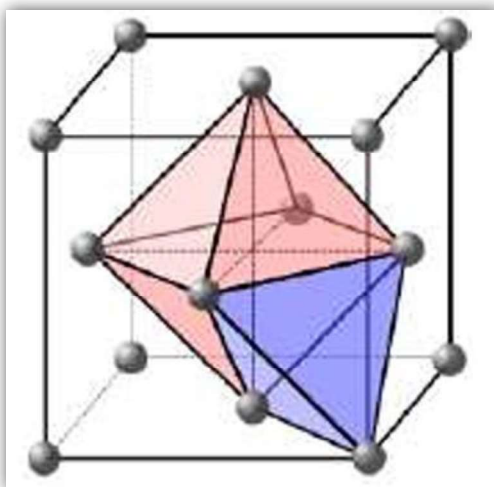
- ✓ comparten 4 esferas (vértices de ambas celdas) y las aristas
- ✓ Las esferas en el centro del cuerpo forman 2 vértices del hueco

2 celdas contiguas con 1 hueco tetraédrico entre ellas:

- ✓ comparten 2 esferas (vértices de ambas celdas) y la arista que los une
- ✓ las esferas en el centro del cuerpo forman 2 vértices del hueco

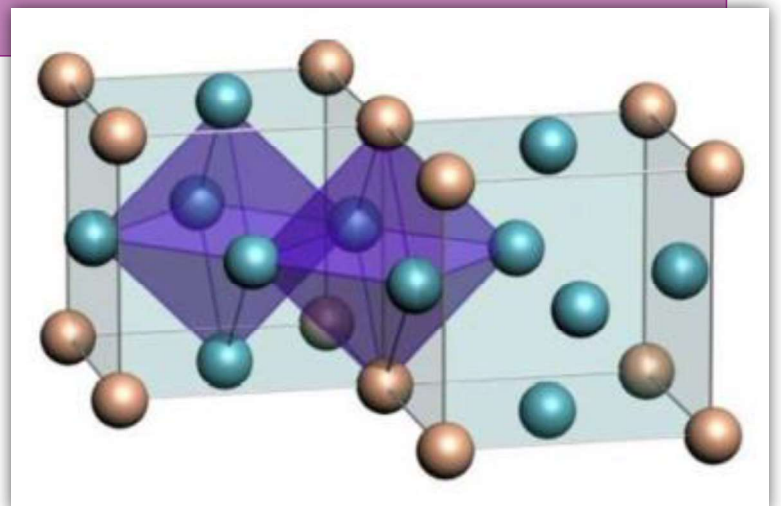
35

Cúbica centrada en las caras



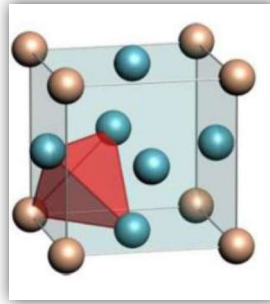
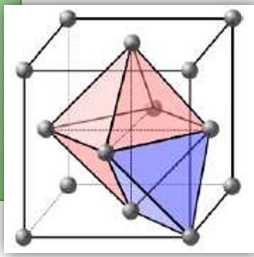
1 hueco octaédrico en la celda:

- ✓ las 6 esferas de las caras de la celda son los vértices del hueco



36

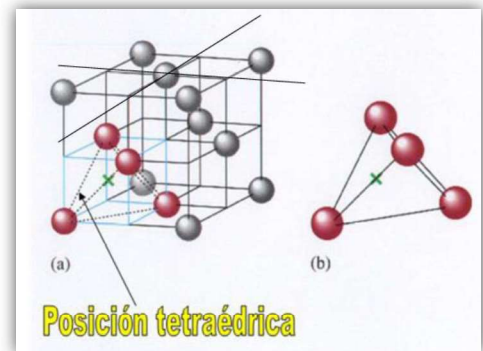
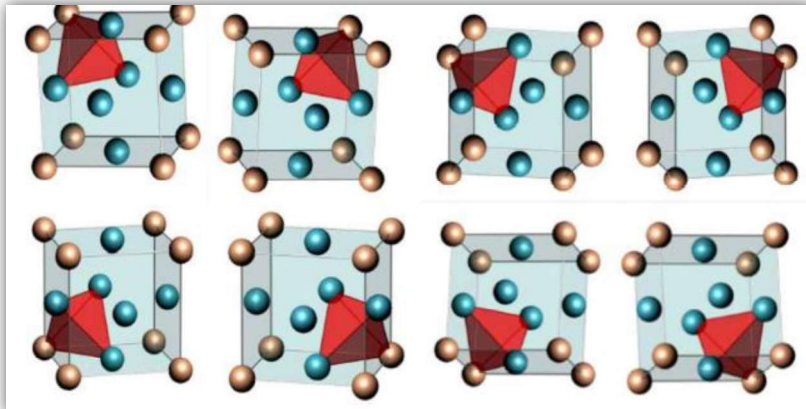
Cúbica
centrada en
las caras



8 huecos tetraédricos en la celda:

✓ Con vértices en tres caras adyacentes y un vértice del cubo

Los 8 huecos tetraedricos ocupan los 8 cubos en que se divide la celda por planos perpendiculares



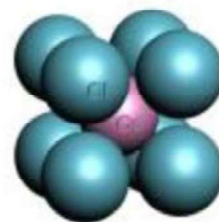
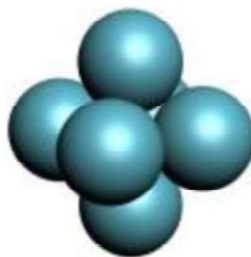
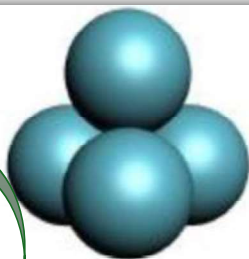
37

Estructuras cristalinas más estables que adoptan los elementos en su fase sólida. ehc = empaquetamiento hexagonal compacto, ecc= empaquetamiento cúbico compacto centrado en las caras, ccc= cúbico centrado en el cuerpo, cs = cúbico simple, tet = tetragonal, rom = romboédrica, d = diamante, orto = ortorrómbico, mono = monoclinico.

																	He ehc
Li ccc	Be ehc											B rom	C d	N ehc	O cs	F -	Ne ecc
Na ccc	Mg ehc											Al ecc	Si d	P cs	S orto	Cl tet	Ar ecc
K ccc	Ca ecc	Sc ehc	Ti ehc	V ccc	Cr ccc	Mn ccc	Fe ccc	Co ehc	Ni ccc	Cu ecc	Zn ehc	Ga cs	Ge d	As rom	Se ehc	Br orto	Kr ecc
Rb ccc	Sr ecc	Y ehc	Zr ehc	Nb ccc	Mo ccc	Tc ehc	Ru ehc	Rh ecc	Pd ecc	Ag ecc	Cd ehc	In tet	Sn tet	Sb rom	Te ehc	I orto	Xe ecc
Cs ccc	Ba ccc	La ehc	Hf ehc	Ta ccc	W ccc	Re ehc	Os ehc	Ir ecc	Pt ecc	Au ecc	Tl rom	Pb ehc	Bi ecc	At rom	At rom	At ---	Rn ecc

38

$$\rho = \frac{r_{<}}{r_{>}}$$


 r^+/r^-
Tipo de hueco
nº coordinación
 $0,225 < (r^+/r^-) < 0,414$
Tetraédrico de celda centrada en las caras de aniones, ocupado por el catión

4

 $0,414 < (r^+/r^-) < 0,732$
Octaédrico de celda centrada en las caras de aniones, ocupado por el catión

6

 $0,732 < (r^+/r^-)$
Cúbico de celda cúbica simple de aniones, ocupado por el catión

8

41

Compuestos intersticiales

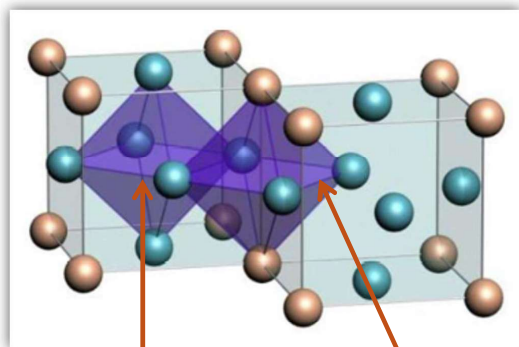
Se pueden pensar como compuesto no-estequiométrico de al menos dos elementos, que se forman por combinación de átomos grandes de metales de transición con átomos pequeños de metaloides o no metales, como B, H, C y N.

La composición no siempre se adapta a la idea que tenemos de "valencia". Pero, podemos imaginarlos como una red metálica con los átomos no metálicos ocupando los huecos. Ej.: W_2C , TiN , ZrH_2 , etc.

Sin embargo, las estructuras no siempre son como las que vemos en metales puros.

42

Un ejemplo simple, se tiene al llenar los huecos octaédricos de la celda centrada en las caras, con átomos pequeños.



hueco octaédrico en el centro de la fcc

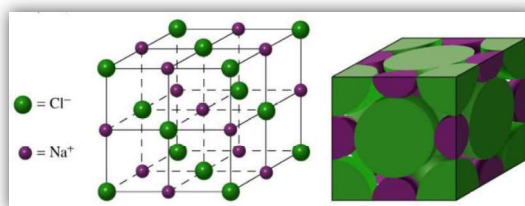
hueco octaédrico en la arista de la fcc

Ejemplo: NaCl

$$R_{\text{Cl}^-} = 167 \text{ pm} \quad \text{y} \quad R_{\text{Na}^+} = 116 \text{ pm}$$

$$\rho = \frac{r_{\leq}}{r_{>}} = \frac{116 \text{ pm}}{167 \text{ pm}} = 0,69$$

r^+/r^-	Tipo de hueco	nº coordinación
$0,414 < (r^+/r^-) < 0,732$	Octaédrico de celda centrada en las caras de aniones, ocupado por el catión	6



43

Constituyen una clase de sólidos que pueden modelizarse como un conjunto de esferas de signo opuesto, en estructuras tipo.

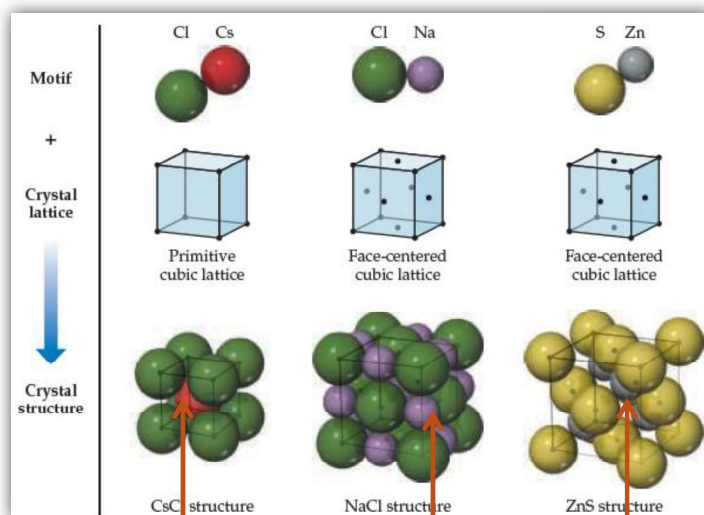
Se pueden interpretar como el empaquetamiento de aniones (a veces cationes) con los contraiones ocupando los huecos octaédricos o tetraédricos de la red.

Las estructuras tipo MX_x que describiremos, fueron obtenidas por difracción de rayos X.

Estructuras tipo MX: NaCl, CsCl, ZnS

Estructuras tipo MX_2 : CaF_2 , Li_2O , K_2O .

Sólidos iónicos



hueco octaédrico en el centro de la cs

huecos octaédricos en fcc

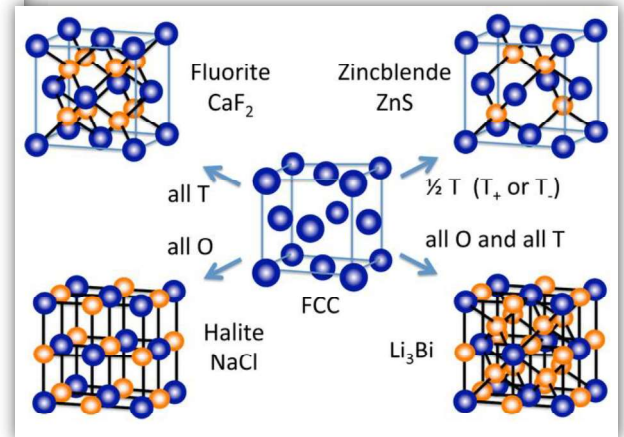
huecos tetraédricos en fcc

44

21A. ESTRUCTURAS CÚBICAS TIPO

Estructura Tipo	NC	Relación de radios (r_+/r_-)	Cte de Madelung (A)	Ejemplos
NaCl	6:6	0,414-0,732	1,74756	NaCl, LiCl, LiCl, NaCN, RbCl, AgF, AgCl, FeO, MnO, MgS, NiO, CoO
CsCl	8:8	> 0,732	1,76267	CsCl, CsBr, CsI, TlCl, TlBr, TlI
Blenda (ZnS, CC)	4:4	0,225-0,414	1,63806	BeS, CuF, AgI, ZnS, ZnSe, CdS, CdSe, MnS
Fluorita	8:4	> 0,732	2,51939	CaF ₂ , ZrO ₂ , CeO ₂ , RaF ₂ , UO ₂ , SrCl ₂ , BaCl ₂
Antifluorita	4:8	> 0,732	2,51939	K ₂ O, Li ₂ O, Li ₂ S, Rb ₂ S, Na ₂ O, Na ₂ S, K ₂ S, Rb ₂ O

Pag 37 tabla constantes



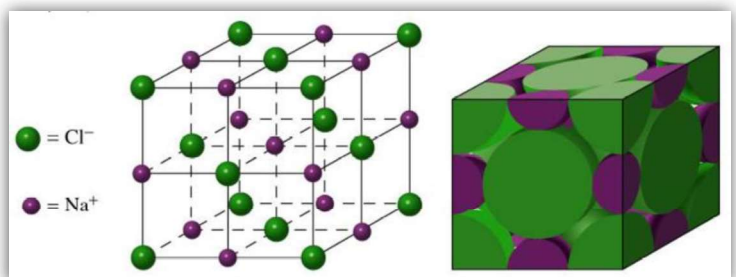
Sólidos iónicos: estructura tipo MX, NaCl

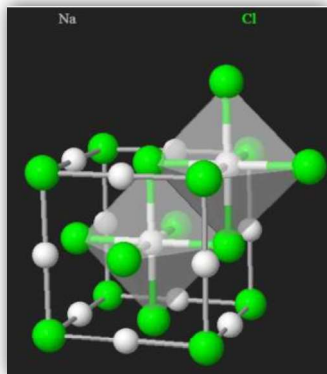
El NaCl (sal de mesa) da nombre a una de las estructuras tipo, y cristaliza en el sistema cúbico centrado en las caras (fcc). La celda unidad es originada por los aniones cloruro y los iones sodio se ubican en los hueco octaédricos.

r^+/r^-	Tipo de hueco	n° coordinación
$0,414 < (r^+/r^-) < 0,732$	Octaédrico de celda centrada en las caras de aniones, ocupado por el catión	6

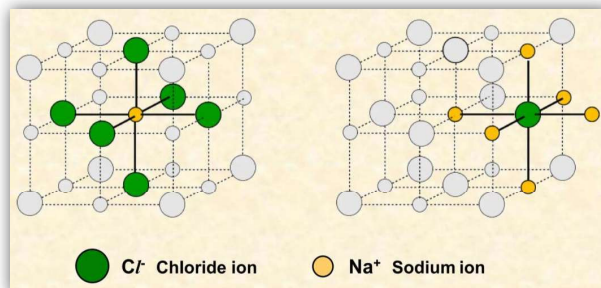
$$R_{Cl^-} = 167 \text{ pm} \quad \text{y} \quad R_{Na^+} = 116 \text{ pm}$$

$$\rho = \frac{r_+}{r_-} = \frac{116 \text{ pm}}{167 \text{ pm}} = 0,69$$





En la figura se aprecia el índice o número de coordinación del sodio (6) situado en el centro de la celda unidad. También puede verse que los cationes situados en las aristas poseen el mismo entorno.



Cl ⁻		Na ⁺	
8 esferas en los vértices	$8 \times 1/8 = 1$	1 esfera en el centro del cuerpo	$1 \times 1 = 1$
6 esferas en los centros de las caras	$6 \times 1/2 = 3$	12 esferas en las aristas de la celda unidad	$12 \times 1/4 = 3$
Átomos totales	4	Átomos totales	4
Fórmula compuesto		NaCl	
Números de coordinación		6:6	

47

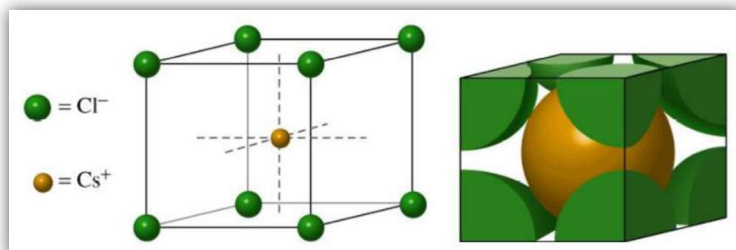
Sólidos iónicos: estructura tipo MX, CsCl

El CsCl da nombre a una de las estructuras tipo, y cristaliza en el sistema cúbico simple (cs), en la que cada punto reticular está ocupado por un cloruro y el catión Cs ocupa el hueco cúbico del centro de la celda unidad (o viceversa).

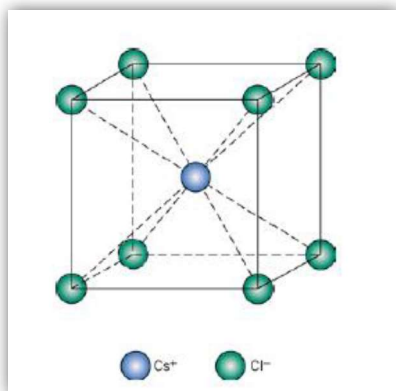
r^+/r^-	Tipo de hueco	nº coordinación
$0,732 < (r^+/r^-)$	Cúbico de celda cúbica simple de aniones, ocupado por el catión	8

$$R_{\text{Cl}^-} = 167 \text{ pm} \quad \text{y} \quad R_{\text{Na}^+} = 181 \text{ pm}$$

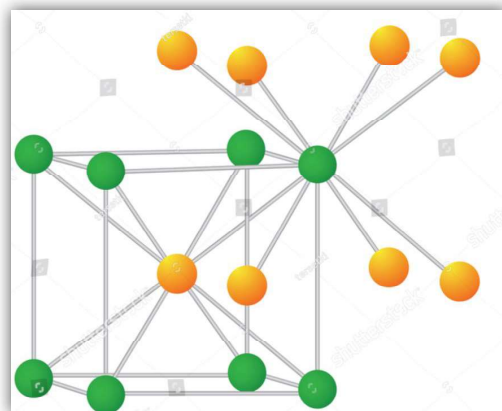
$$\rho = \frac{r_{<}}{r_{>}} = \frac{167 \text{ pm}}{181 \text{ pm}} = 0,93$$



48



En la figura se aprecia el índice o número de coordinación del cesio (8) situado en el centro de la celda unidad. También puede verse que los cloruros situados en los vértices poseen el mismo entorno.



Cl⁻		Cs⁺	
8 esferas en los vértices	$8 \times 1/8 = 1$	1 esfera en el centro del cuerpo	$1 \times 1 = 1$
Átomos totales	1	Átomos totales	1
Fórmula compuesto		CsCl	
Números de coordinación		8:8	

49

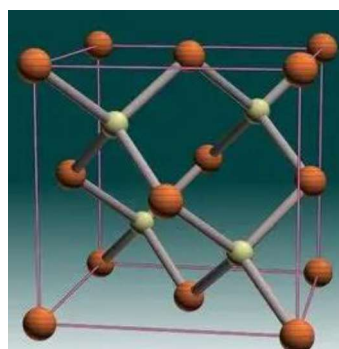
Sólidos iónicos: estructura tipo MX, ZnS

El ZnS, blenda, da nombre a una de las estructuras tipo, y cristaliza en el sistema cúbico centrado en las caras (fcc), con la celda unidad originada por iones sulfura y los cationes zinc en la mitad de los huecos tetraédricos.

r^+/r^-	Tipo de hueco	nº coordinación
$0,225 < (r^+/r^-) < 0,414$	Tetraédrico de celda centrada en las caras de aniones, ocupado por el catión	4

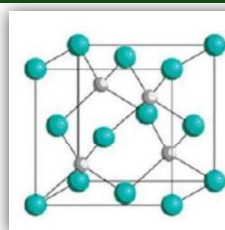
$$R_{S^{2-}} = 170 \text{ pm} \quad \text{y} \quad R_{Zn^{2+}} = 88 \text{ pm}$$

$$\rho = \frac{r_{<}}{r_{>}} = \frac{88 \text{ pm}}{170 \text{ pm}} = 0,52$$

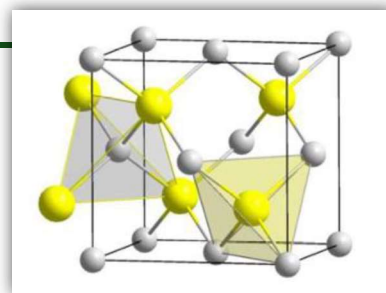
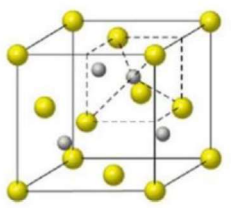


50

En la figura se aprecia el índice o número de coordinación del cationes Zn (4) en el interior de la celda unidad. También puede verse que los sulfuros situados en los vértices y caras poseen el mismo entorno. Hay 4 iones zinc en 4 huecos tetraédricos.



ZnS

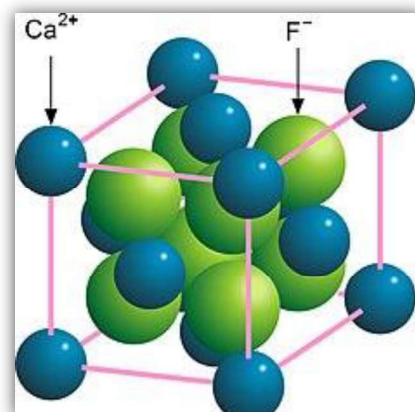
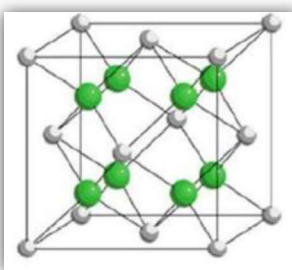


S^{2-}		Zn^{2+}	
8 esferas en los vértices	$8 \times 1/8 = 1$	4 esferas en el centro del cuerpo	$4 \times 1 = 4$
6 esferas en el centro de las caras	$6 \times 1/2 = 3$		
Átomos totales	4	Átomos totales	4
Fórmula compuesto		ZnS	
Números de coordinación		4:4	

51

Sólidos iónicos: estructura tipo MX_2 , CaF_2

La fluorita, CaF_2 , es un sistema cúbico centrado en las caras (fcc), de cationes calcio en el que todos los huecos tetraédricos están ocupados por iones fluoruro. El empaquetamiento compacto, está definido por los cationes en este caso.

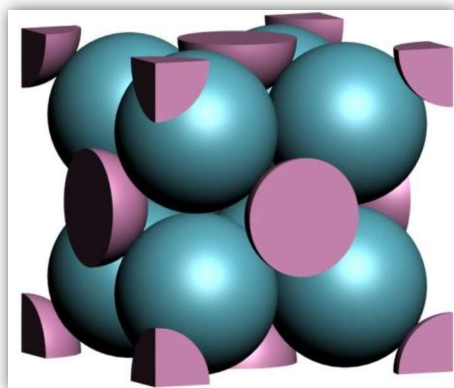


$$R_{F^-} = 119 \text{ pm} \quad y \quad R_{Ca^{2+}} = 114 \text{ pm}$$

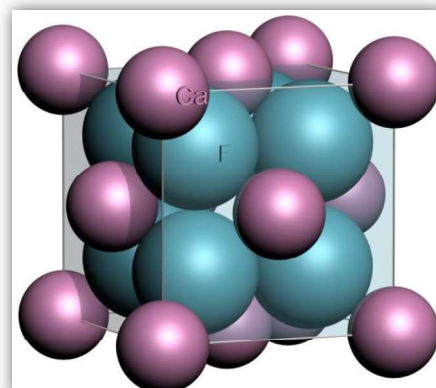
$$\rho = \frac{r_{\leq}}{r_{>}} = \frac{114 \text{ pm}}{119 \text{ pm}} = 0,96$$

Estructura Tipo	NC	Relación de radios ($r_{\leq}/r_{>}$)	Cte de Madelung (A)	Ejemplos
NaCl	6:6	0,414 – 0,732	1,74756	NaCl, LiF, LiCl, NaCN, RbCl, AgF, AgCl, FeO, MnO, MgS , NiO, CoO
CsCl	8:8	> 0,732	1,76267	CsCl, CsBr, CsI, TlCl, TlBr, TlI
Blenda (ZnS, CC)	4:4	0,225 – 0,414	1,63806	BeS, CuF, AgI, ZnS, ZnSe, CdS, CdSe, MnS
Fluorita	8:4	> 0,732	2,51939	CaF_2 , ZrO_2 , CeO_2 , RaF_2 , UO_2 , $SrCl_2$, $BaCl_2$
Antifluorita	4:8	> 0,732	2,51939	K_2O , Li_2O , Li_2S , Rb_2S , Na_2O , Na_2S , K_2S , Rb_2O

52



Cada anión está rodeado por 4 cationes y cada catión está rodeado por 8 aniones. Los aniones están en los vértices de un cubo, *dentro de la celda unidad*, y su simetría local es cúbica simple.

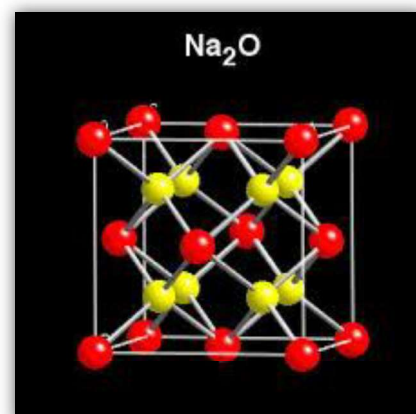


F ⁻		Ca ²⁺	
8 esferas en el cuerpo	$8 \times 1 = 8$	8 esferas en los vértices	$8 \times 1/8 = 1$
		6 esferas en el centro de las caras	$6 \times 1/2 = 3$
Átomos totales	8	Átomos totales	4
Átomos por celda unidad		Ca ₄ F ₈	
Fórmula compuesto		CaF ₂	
Números de coordinación		8:4	

53

Sólidos iónicos: estructura tipo MX₂, antifluorita

La antifluorita, es un sistema cúbico centrado en las caras (fcc), de aniones definiendo la celda unidad con los huecos tetraédricos están ocupados por cationes. Ej: Li₂O y K₂O

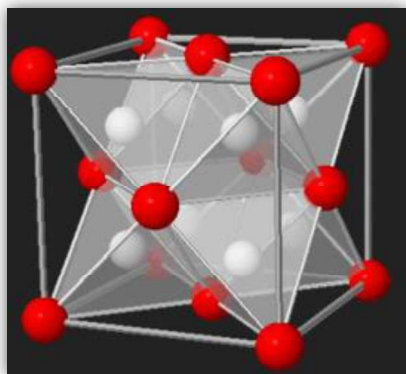


$$R_{O^{2-}} = 126 \text{ pm} \quad \text{y} \quad R_{Na^{+}} = 116 \text{ pm}$$

$$\rho = \frac{r_{<}}{r_{>}} = \frac{116 \text{ pm}}{126 \text{ pm}} = 0,921$$

Estructura Tipo	NC	Relación de radios (r_{+}/r_{-})	Cte de Madelung (A)	Ejemplos
NaCl	6:6	0,414 – 0,732	1,74756	NaCl, LiF, LiCl, NaCN, RbCl, AgF, AgCl, FeO, MnO, MgS, NiO, CoO
CsCl	8:8	> 0,732	1,76267	CsCl, CsBr, CsI, TlCl, TlBr, TlI
Blenda (ZnS, CC)	4:4	0,225 – 0,414	1,63806	BeS, CuF, AgI, ZnS, ZnSe, CdS, CdSe, MnS
Fluorita	8:4	> 0,732	2,51939	CaF ₂ , ZrO ₂ , CeO ₂ , RaF ₂ , UO ₂ , SrCl ₂ , BaCl ₂
Antifluorita	4:8	> 0,732	2,51939	K ₂ O, Li ₂ O, Li ₂ S, Rb ₂ S, Na ₂ O, Na ₂ S, K ₂ S, Rb ₂ O

54



Cada catión está rodeado por 4 aniones y cada anión está rodeado por 8 cationes. Los cationes están en los vértices de un cubo, dentro de la celda unidad, y su simetría local es cúbica simple.

O^{2-}		Na^{+}	
8 esferas en los vértices	$8 \times 1/8 = 1$	8 esferas en la celda	$8 \times 1 = 8$
6 esferas en el centro de las caras	$6 \times 1/2 = 3$		
Átomos totales	4	Átomos totales	8
Átomos por celda unidad		Na_8O_4	
Fórmula compuesto		Na_2O	
Números de coordinación		4:8	

55

Energía reticular en cristales iónicos

$$U_0 = \frac{Ae^2NZ^+Z^-}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad \left(\frac{e^2N}{4\pi\epsilon_0} = 138.900 \frac{\text{kJ pm}}{\text{mol}}\right)$$

$$U_0 = \frac{A 138.900 Z^+ Z^-}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

N_A = Constante de Avogadro

Z^+ = número de carga del catión

Z^- = número de carga del anión

e = carga elemental: $1.6022 \times 10^{-19} \text{ C}$

ϵ_0 = permitividad del vacío; $4\pi\epsilon_0 = 1.112 \times 10^{-10} \text{ C}^2/(\text{J}\cdot\text{m})$

A = constante de Madelung

n = exponente de Born

r_0 = distancia de equilibrio entre los iones de signo opuesto en el cristal. Puede medirse por difracción de rayos X o calcularse como la suma de los radios iónicos tabulados.

Ecuación de Born-Landé

Ecuación de Kaputinskii

$$U_0 = 120000 v Z^+ Z^- \frac{(1 - 34.5/r_0)}{r_0}$$

r_0 = suma de los radios iónicos en pm (se usa el valor que corresponde a n° coord. 6)

v = número de iones por molécula

Se usa cuando *no* se conoce la estructura del compuesto

56

A = constante de Madelung

Depende de la geometría de la red cristalina y toma en cuenta las interacciones electrostáticas con los iones vecinos de carga opuesta, otros vecinos de igual carga e iones de carga opuesta más distantes. Depende de la geometría y carga de los iones, no del radio.

Constante de Madelung

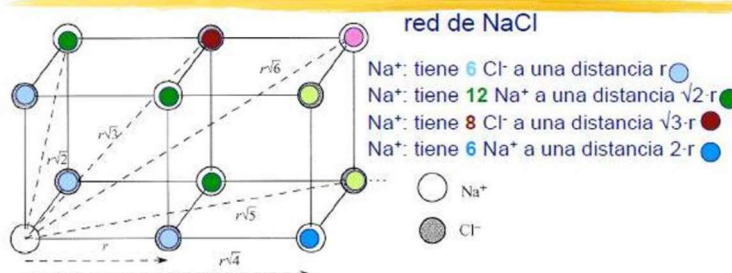


Figure 4.18 Internuclear distances in a crystal of NaCl.

$$E = -\frac{z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \left(\frac{6}{\sqrt{1}} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} - \dots \right)$$

Constante de Madelung = 1,748 (NaCl)

57

n = exponente de Born

Es una medida de la resistencia de los iones cuando se los fuerza a aproximarse. Si son dos iones se usa el valor promedio y es adimensional.

ECUACIÓN DE BORN-LANDÉ

$$\Delta H_{\text{RED}} = U_0 = A N Z^+ Z^- e^2 (1 - 1/n) / (4\pi\epsilon_0 r_0) =$$

$$= 138900 \text{ kJ pm mol}^{-1} (A Z^+ Z^- / r_0) (1 - 1/n)$$

21B. VALORES DE n PARA LA ECUACIÓN DE BORN LANDÉ

Configuración electrónica	n
He	5
Ne	7
Ar, Cu ⁺	9
Kr, Ag ⁺	10
Xe, Au ⁺	12

ECUACIÓN DE KAPUSTINSKII

$$\Delta H_{\text{RED}} = U_0 = 120000 \text{ J mol}^{-1} Z^+ Z^- (1 - 34,5/r_0) / r_0 \text{ kJ/mol}$$

Ejemplo de aplicación de la Ecuación de Born-Landé para NaCl

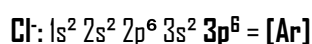
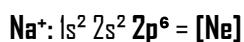
$$U_0 = \frac{A \cdot 138.900 \cdot Z^+ \cdot Z^-}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

$$r_0 = 116 \text{ pm} + 167 \text{ pm} = 283 \text{ pm}$$

$$A = 1,74756$$

$$n = (7+9)/2 = 8$$

Configuración electrónica	n
He	5
Ne	7
Ar, Cu ⁺	9
Kr, Ag ⁺	10
Xe, Au ⁺	12



Estructura Tipo	NC	Relación de radios (r_-/r_+)	Cte de Madelung (A)
NaCl	6:6	0,414 – 0,732	1,74756
CsCl	8:8	> 0,732	1,76267
Blenda (ZnS, CC)	4:4	0,225 – 0,414	1,63806
Fluorita	8:4	> 0,732	2,51939
Antifluorita	4:8	> 0,732	2,51939

$$U_0(\text{NaCl}) = 138.900 \text{ kJ pm mol}^{-1} (1,74756 \times 1 \times (-1) / 283 \text{ pm}) (1 - 1/8) = -750,5 \text{ kJ/mol}$$

Valor experimental = **-769 kJ/mol**

59

Cuando **no se conoce la estructura** se usa la **ecuación de Kapustinskii**.

r_0 = Suma de los radios iónicos en pm (se usa el valor correspondiente a NC = 6).

ν = Número de iones por molécula.

Ejemplo de aplicación de la Ecuación de Kaputinskii para NaCl

$$r_0 = 116 \text{ pm} + 167 \text{ pm} = 283 \text{ pm}$$

$$\nu = 2$$

$$U_0(\text{NaCl}) = 120000 \text{ kJ / mol} \times 2 \times 1 \times (-1) (1 - 34,5 / 283\text{pm}) / 283 \text{ pm} = - 745 \text{ kJ/mol}$$

Valor experimental = **-769 kJ/mol**

60