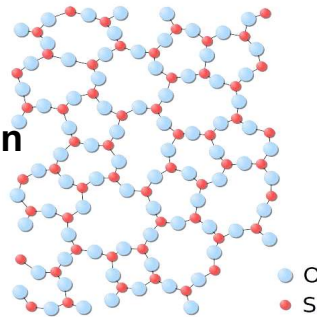


EL ESTADO SÓLIDO CRISTALINO



Prof. Verónica Daier
QGI - Comisiones 3 y 4

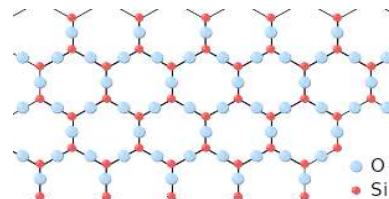
1



Las partículas que los forman poseen un ordenamiento estricto y de gran alcance.

Tiene Pf definido

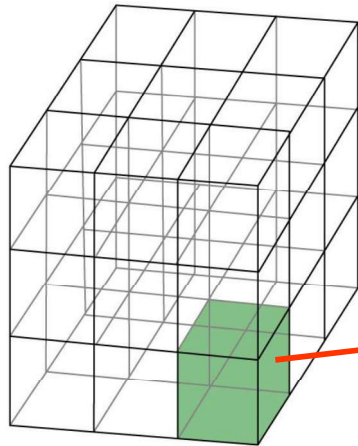
Sílice (SiO_2), estructura cristalina (el cuarzo).



2

Celda unidad

El orden característico de los sólidos cristalinos nos permite tener una imagen de todo un cristal examinando sólo una pequeña parte de él. Podemos imaginar que el sólido se forma apilando bloques de construcción idénticos, así como una pared de tabiques se forma apilando tabiques individuales "idénticos".



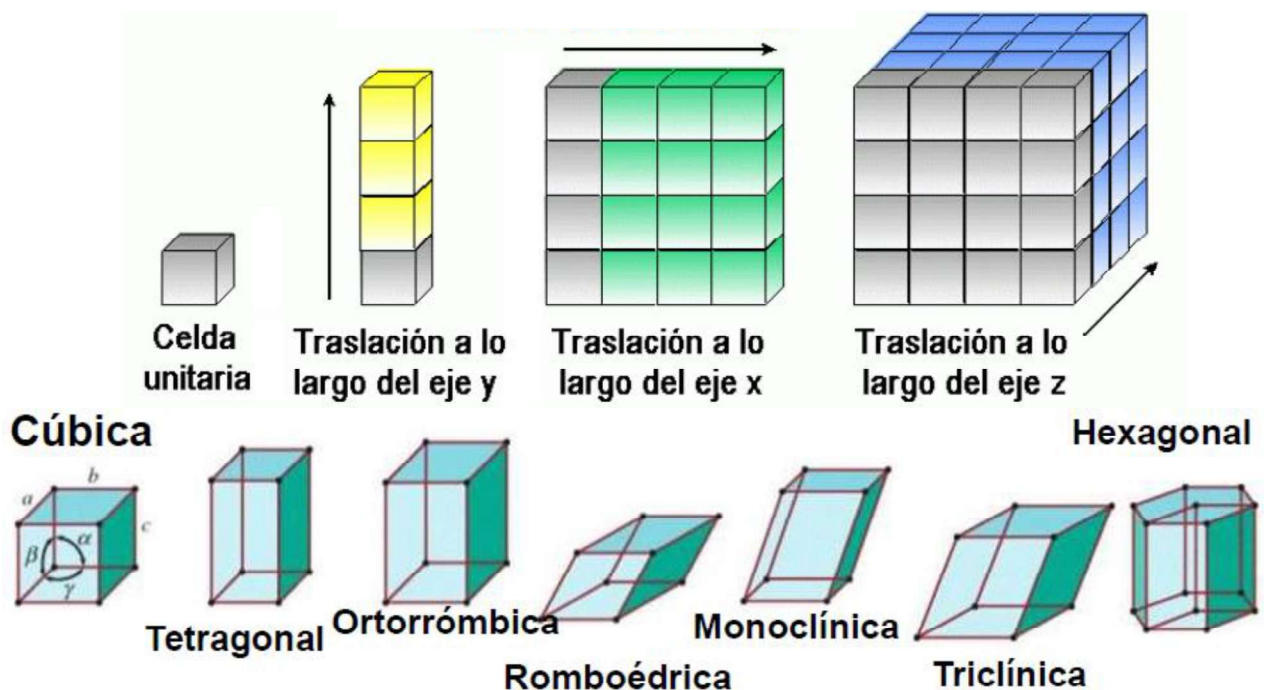
UN SÓLIDO CRISTALINO PUEDE GENERARSE POR REPETICIÓN DE UNA CELDA UNITARIA QUE FORMA UNA RED CRISTALINA

→ Paralelepípedo

Trasladando o juntando un número de estos "paralelepípedos" se genera la estructura cristalina completa

3

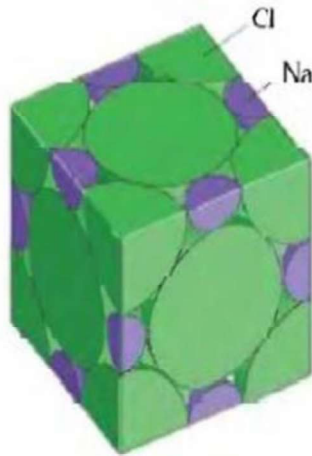
UN SÓLIDO CRISTALINO PUEDE GENERARSE POR REPETICIÓN DE UNA CELDA UNITARIA QUE FORMA UNA RED CRISTALINA



4

Celda unidad

Celda unitaria: es la unidad básica repetitiva de disposición de átomos o moléculas en un sólido cristalino.



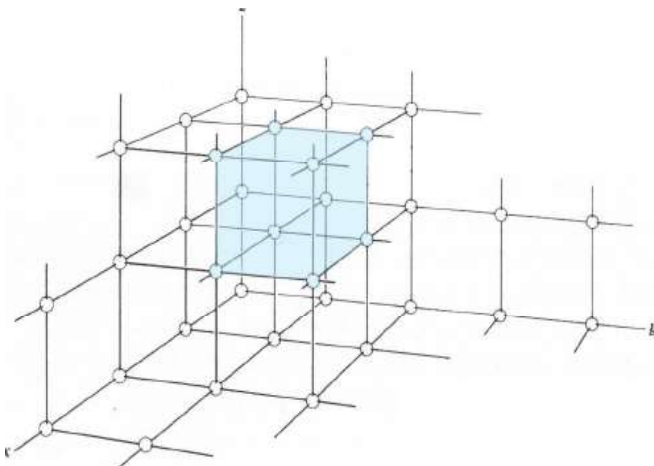
En la figura se muestra Una celda unitaria de cloruro de sodio, en la que se muestran los tamaños relativos de los iones sodio y los iones cloruro. Nótese que solo porciones de los iones quedan dentro de la celda unitaria.

5

Red Cristalina

Patrón de ordenamiento de las partículas en el 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

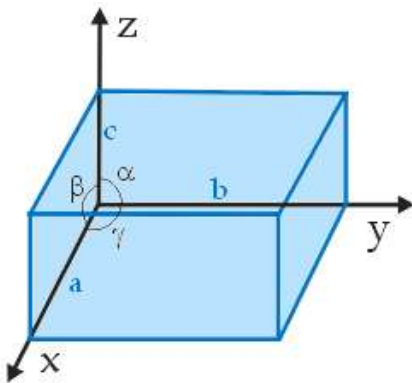
6

Para definir una celda unidad necesito 8 puntos: **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 la celda

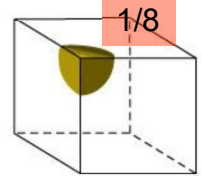
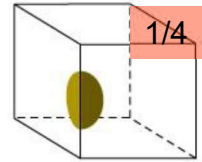
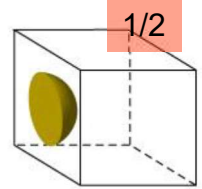
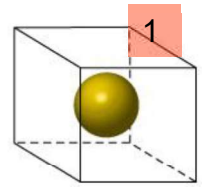
Los que están en espacios fronterizos son COMPARTIDOS



El tamaño y la forma de una celda unidad quedan descriptos al dar:

longitudes de las aristas (a , b y c)

la magnitud de los 3 ángulos (α , β , γ)



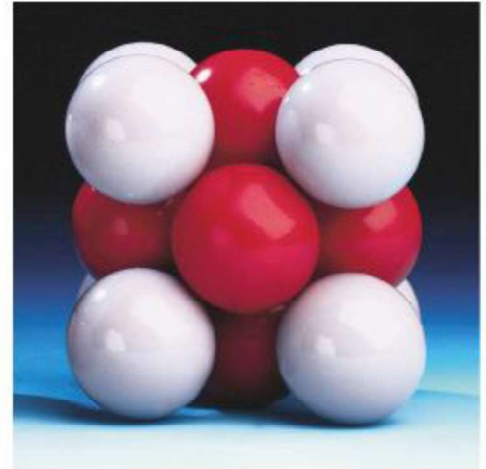
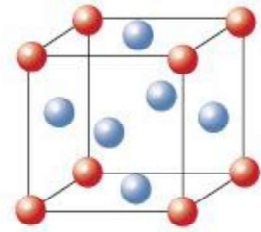
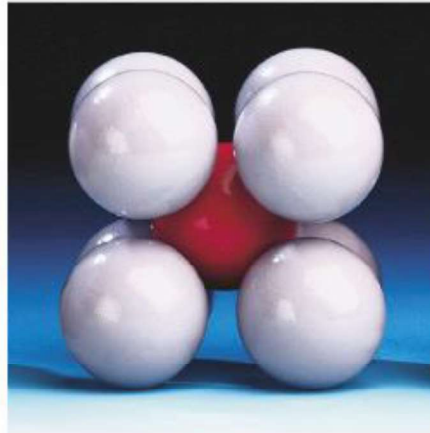
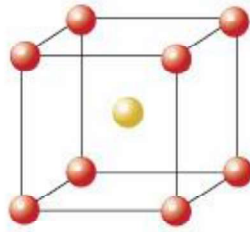
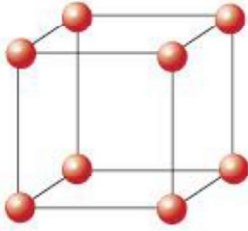
7

Empaquetamiento de esferas

- El **número de coordinación** se define como el número de átomos o iones que rodean a un átomo o ion en una red cristalina, es decir, es el **número de vecinos inmediatos de cada átomo o ion**. Cuanto mayor sea el número de coordinación más juntas están las esferas.
- Consideraremos las distintas formas en que se pueden empaquetar varias esferas idénticas para formar una estructura tridimensional ordenada.

La manera en que las esferas se acomodan en capas determina el tipo de celda unitaria.

Redes Cúbicas



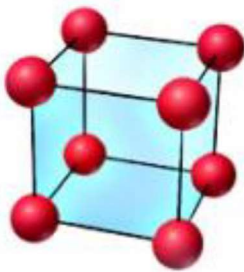
cúbica simple (cs)

centrada en el cuerpo
(bcc)

centrada en las caras
(fcc)

9

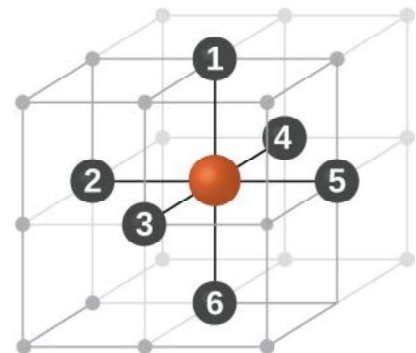
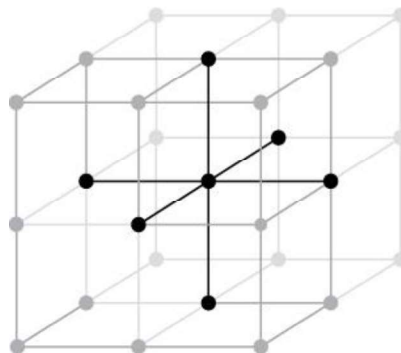
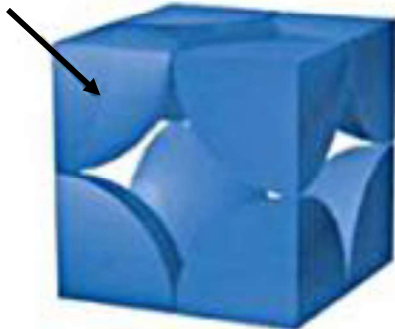
Red Cúbica Simple (cs)



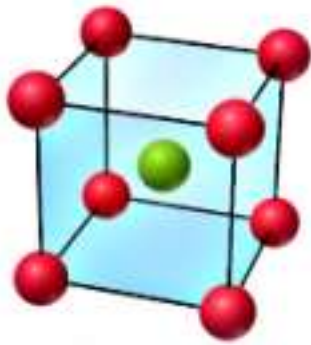
Número de coordinación = 6

La celda unidad contiene 1 esfera
($8 \times 1/8$)

$1/8 \times 8$

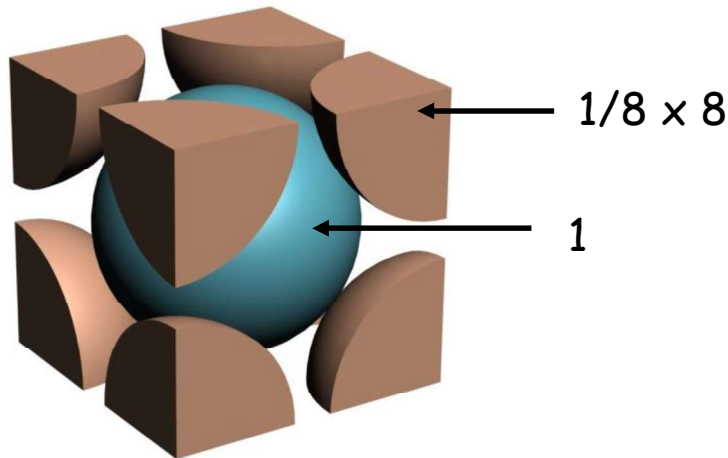


Red Cúbica Centrada en el Cuerpo (bcc)



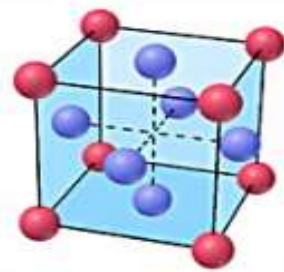
Número de coordinación = 8

La celda unidad contiene 2 esferas
 $8 \times (1/8) + 1$



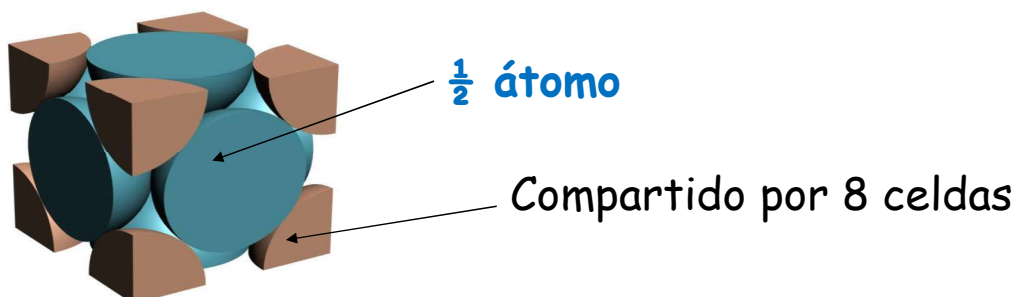
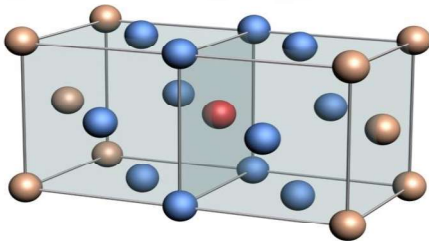
11

Red Cúbica Centrada en las Caras (fcc)



Número de coordinación = 12

La celda unidad contiene 4 esferas
 $6 \times (1/2) + 8 (1/8)$

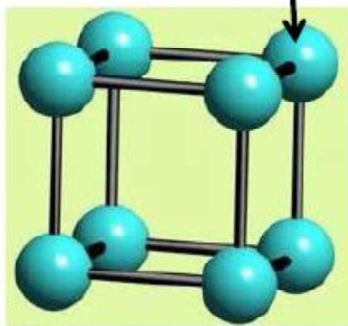


12

Tipo	Nombre	Nº coordinación	Ocupación	ejemplos
Cúbico simple	cs	6	52	α -Po
c. Centrado en el cuerpo	ccc (bcc)	8	68	Fe, K, Na
c. Compacto (centrado en las caras)	cc (fcc)	12	74	Al, Cu, Ag

13

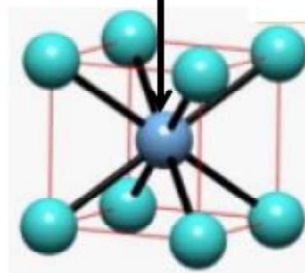
Átomo en el vértice compartido por 8 celdas vecinas



**CELDA CÚBICA
SIMPLE
NC = 6**

Átomos por celda:
 $8 \times (1/8) = 1$

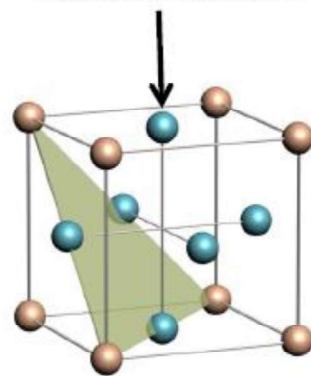
Átomo en el centro no compartido



**CELDA CÚBICA
CENTRADA EN EL
CUERPO
NC = 8**

Átomos por celda:
 $8 \times (1/8) + 1 = 2$

Átomo en la cara, compartidos por 2 celdas vecinas



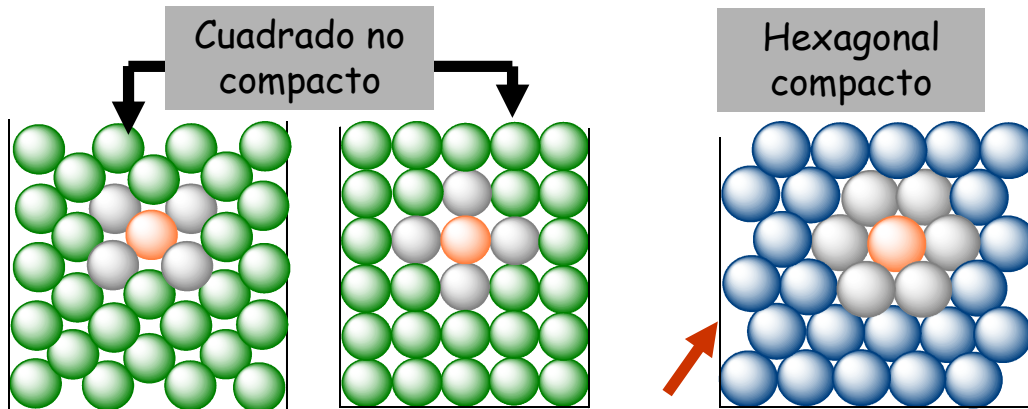
**CELDA CÚBICA
CENTRADA EN
LAS CARAS
NC = 12**

Átomos por celda:
 $8 \times (1/8) + 6 \times (1/2) = 4$

14

Empaquetamiento compacto vs no compacto

El empaquetamiento compacto es el más eficiente en cuanto a la utilización del volumen. Se basa en una distribución de esferas de tipo hexagonal



**Mejor aprovechamiento del espacio disponible
(más círculos por unidad de área)**

- a) Empaquetamiento no compacto, intersticios mas grandes, 4 esferas vecinas
- b) Empaquetamiento compacto, intersticios triangulares, 6 esferas vecinas

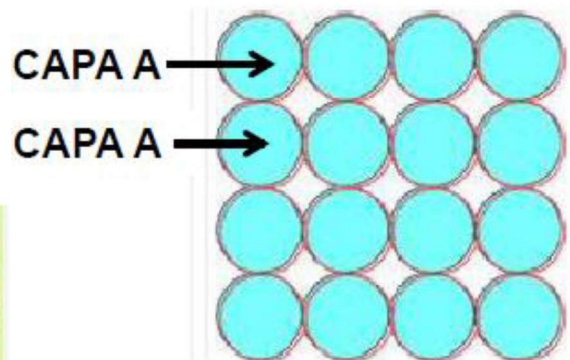
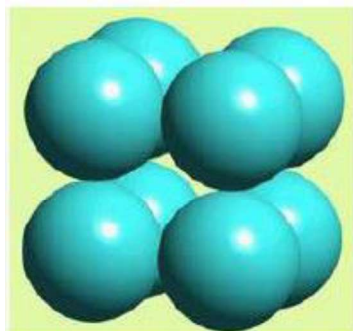
ESTRUCTURA CÚBICA SIMPLE (ECS)

EMPAQUETAMIENTO NO COMPACTO CÚBICO SIMPLE

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

En cada capa, cada esfera está en contacto con otras 4

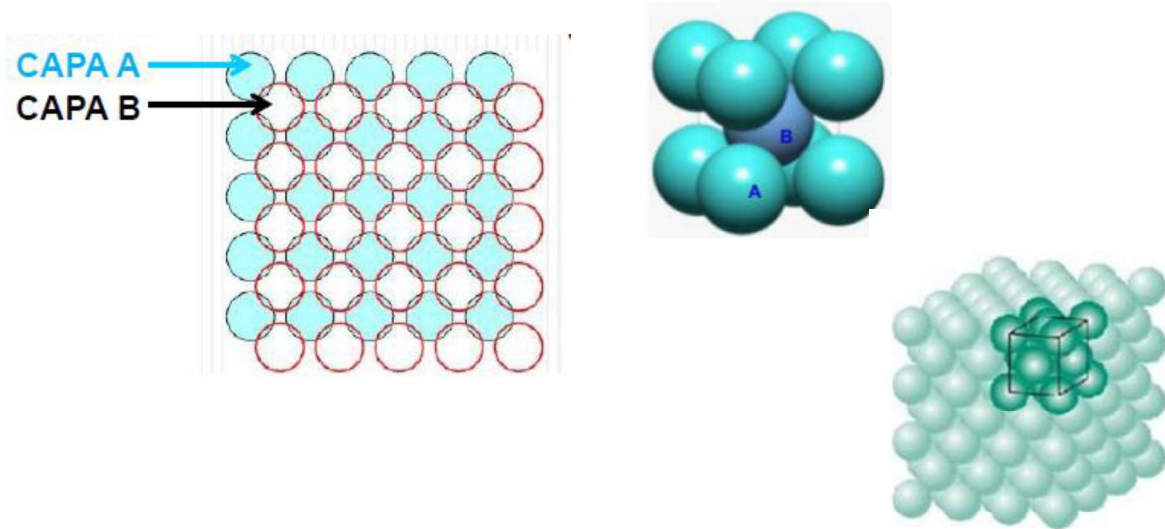
EMPAQUETAMIENTO
NO COMPACTO
CÚBICO SIMPLE



ESTRUCTURA CÚBICA CENTRADA EN EL CUERPO (BCC body centered cubic)

EMPAQUETAMIENTO NO COMPACTO

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



17

EMPAQUETAMIENTOS COMPACTOS

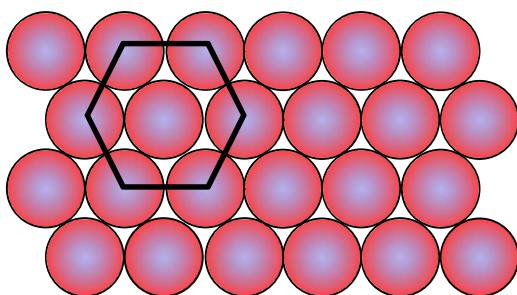
Capa A: cada esfera en contacto con otras 6 (hexagonal)

Capa B: sobre los intersticios triangulares de la capa A

Capa C: determina dos posibilidades

a) hexagonal compacta (ehc) Tipo ABA

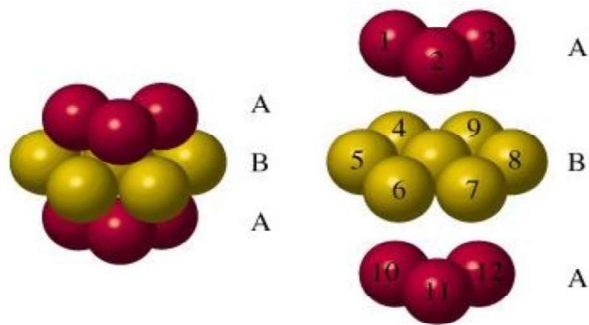
b) cúbica compacta (ecc) Tipo ABC



Capa A: cada esfera en contacto con otras 6 (hexagonal)

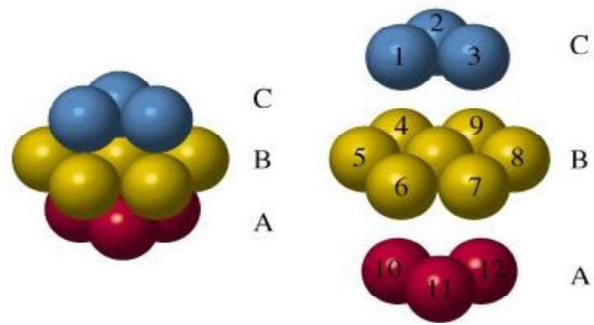
18

EMPAQUETAMIENTO HEXAGONAL COMPACTO



Estructura compacta
del tipo ABA
Hexagonal compacta

EMPAQUETAMIENTO CÚBICO COMPACTO

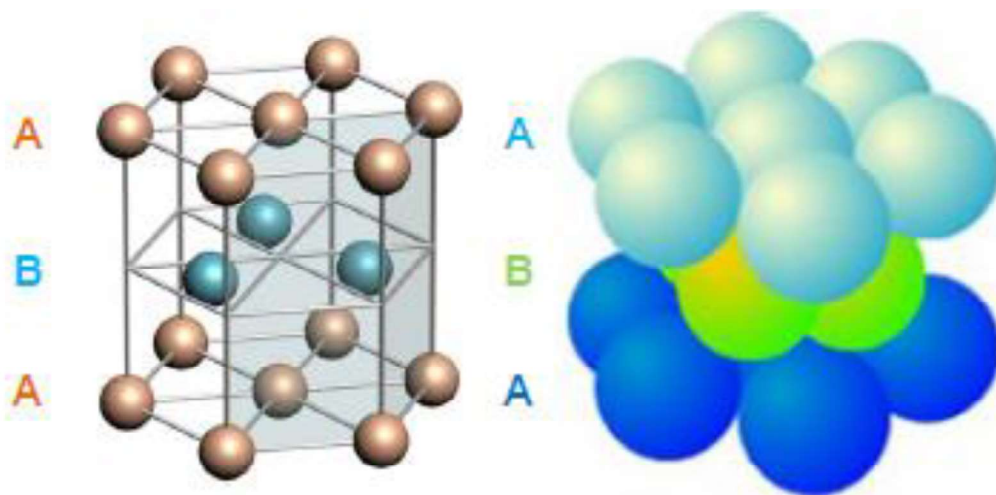


Estructura compacta
del tipo ABC
Cúbica compacta

Número de coordinación: número de átomos con los que está en contacto un átomo

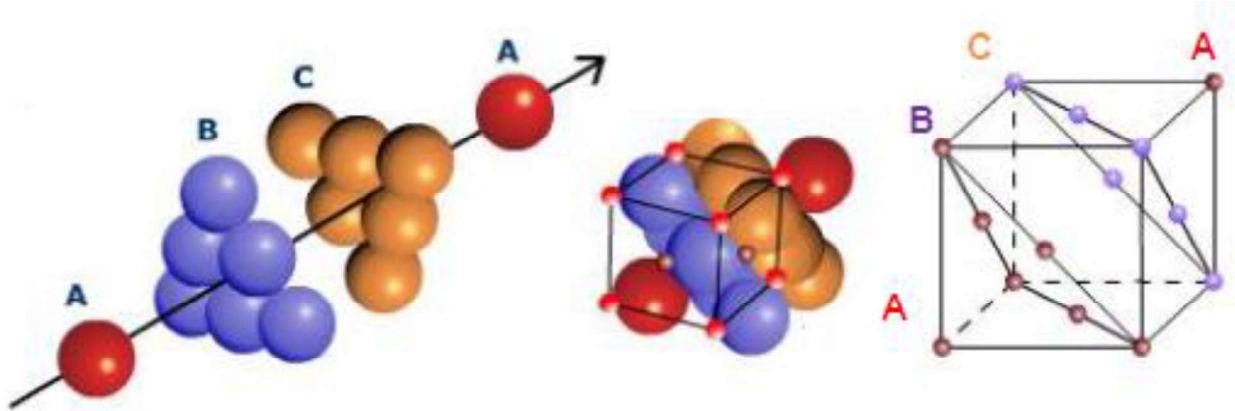
El número de coordinación es **12** para ambos empaquetamientos compactos 19

EMPAQUETAMIENTO HEXAGONAL COMPACTO



EMPAQUETAMIENTO CÚBICO COMPACTO

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

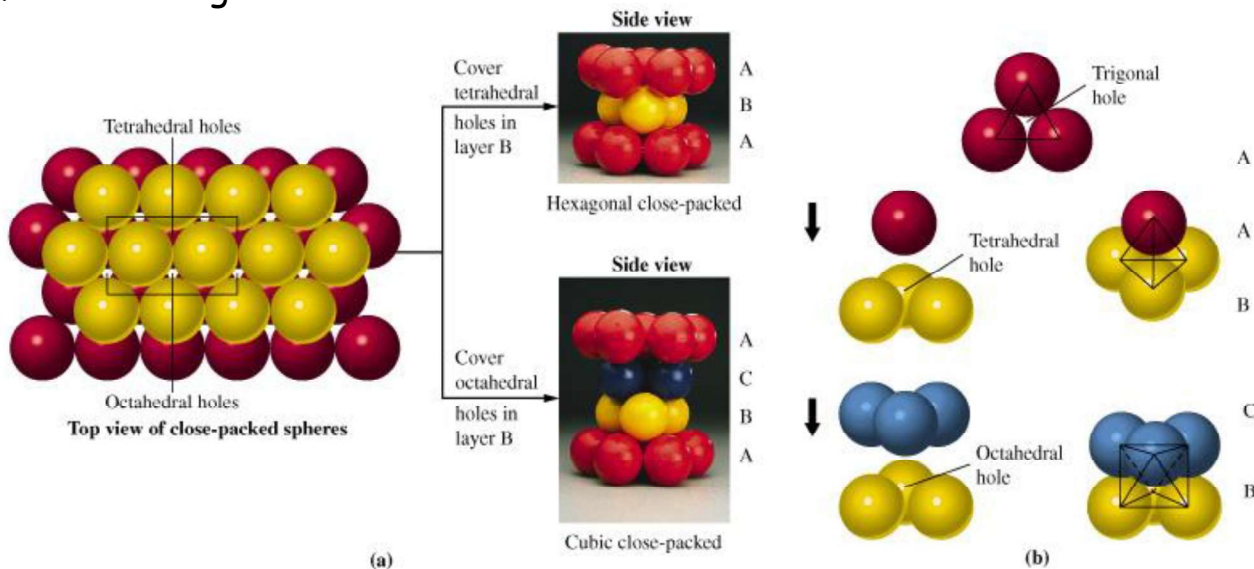


21

Tipos de huecos

Debido al empaquetamiento compacto es que se forman huecos

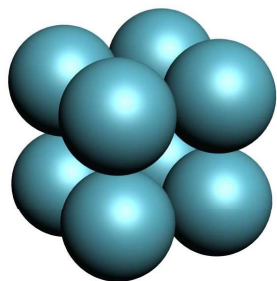
1. Cuando una esfera se ubica sobre el intersticio de la capa inferior se genera un hueco tetraédrico, formado por la esfera de la capa superior y las tres esferas de la capa inferior.
2. Cuando el intersticio de la capa superior coincide con el intersticio de la capa inferior se origina un hueco octaédrico.



22

Tipos de huecos

Tamaño cúbico > octaédrico > tetraédrico



Hueco cúbico en

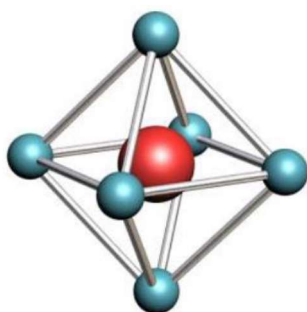
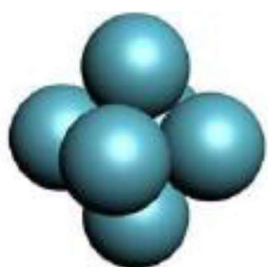
Empaquetamientos no compactos

NC = 8

Empaquetamientos compactos

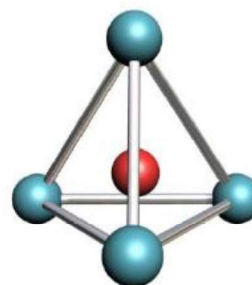
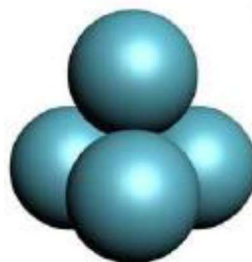
Hueco octaédrico

NC = 6



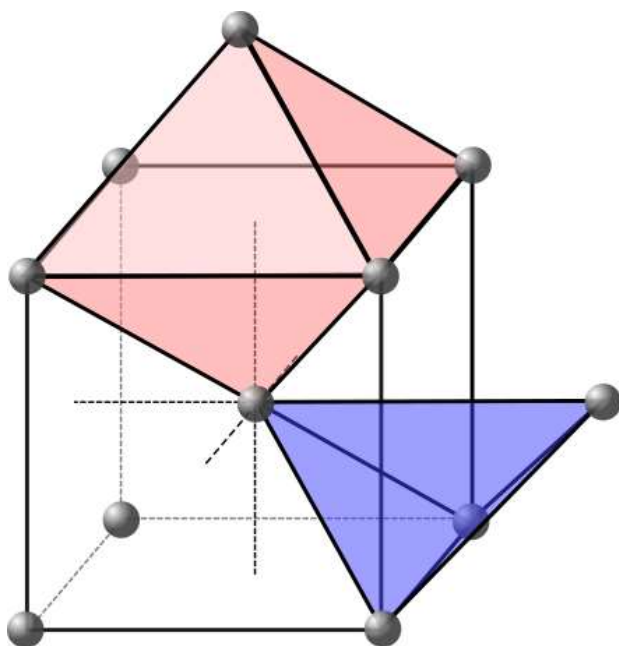
Hueco tetraédrico

NC = 4

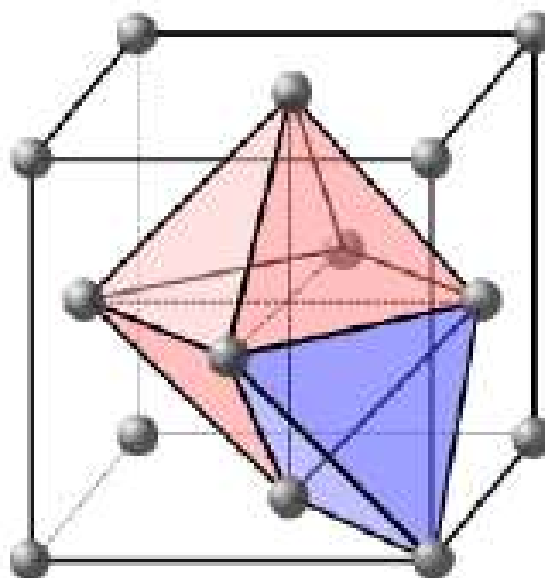


3

Hueco octaédrico

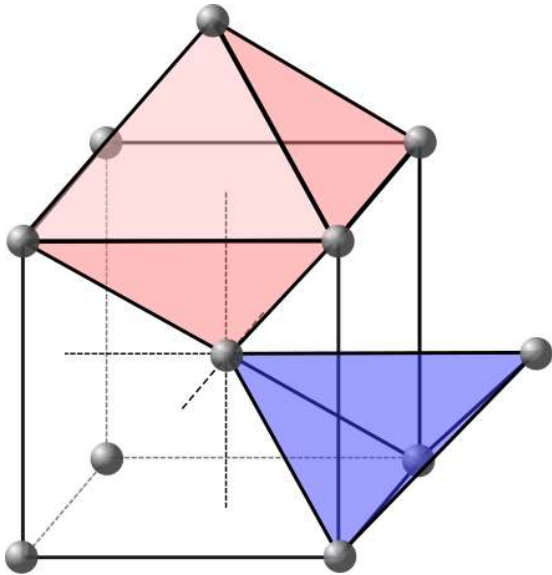


Hueco tetraédrico

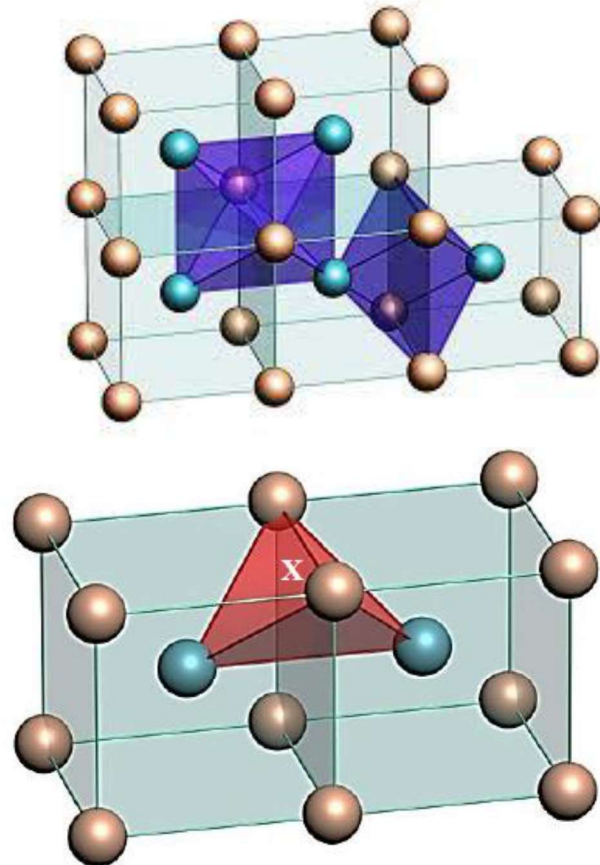


CELDA cúbica centrada en el cuerpo

Hueco octaédrico



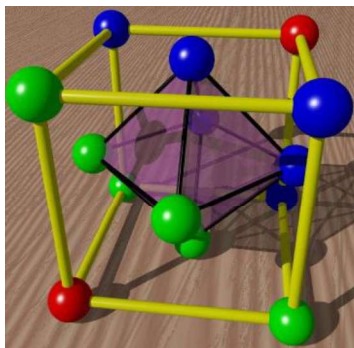
Hueco tetraédrico



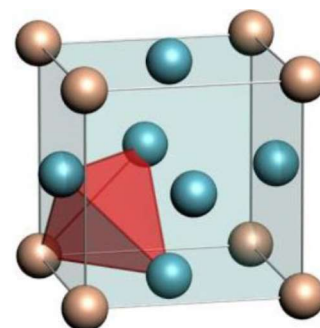
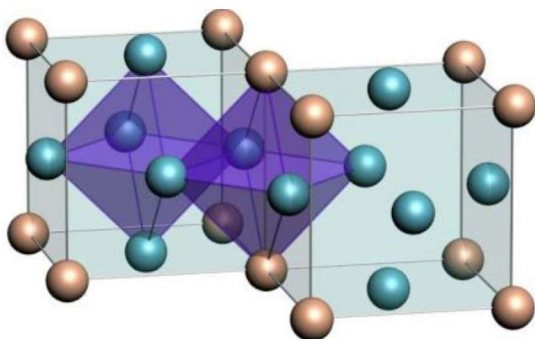
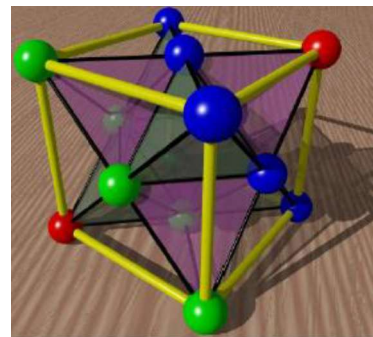
25

CELDA cúbica centrada en las caras

Hueco octaédrico en el interior de la celda, con vértices en los centros de las caras

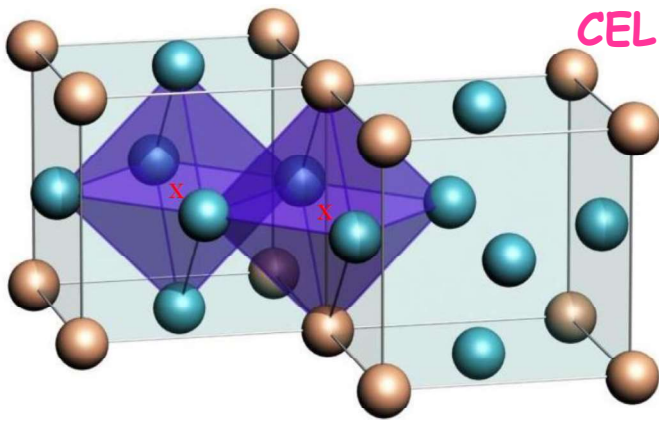


8 huecos tetraédricos internos con vértices en tres caras adyacentes y un vértice del cubo

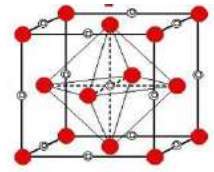


26

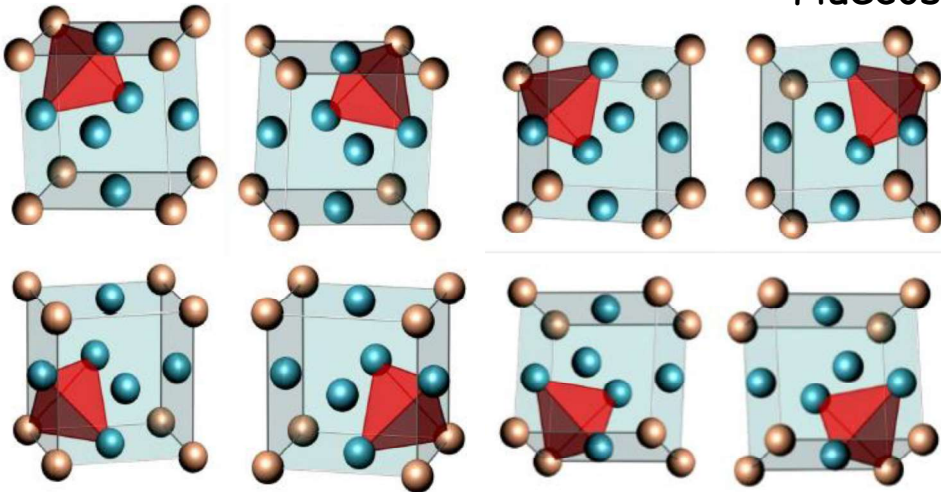
CELDA cúbica centrada en las caras



Huecos octaédricos

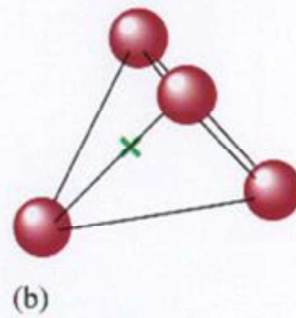
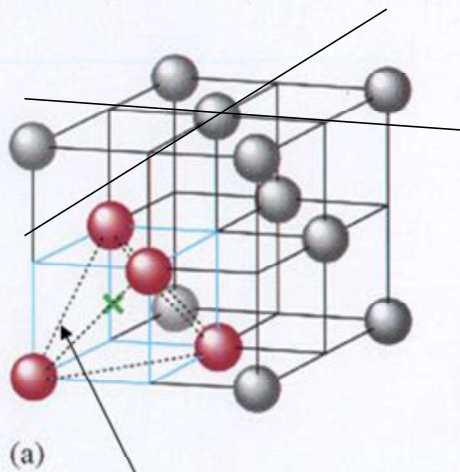


Huecos tetraédricos



27

Los huecos tetraédricos ocupan los centros de los 8 cubos pequeños en que queda dividida la celda unidad por dos planos perpendiculares



Posición tetraédrica

28

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 ecc	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

RELACIÓN DE RADIOS para la predicción del tipo de hueco ocupado

Huecos que existen entre dos capas de aniones en un empaquetamiento compacto son: huecos tetraédricos (rodeados de 4 aniones) y huecos octaédricos, (rodeados de seis aniones).

Como los huecos tetraédricos son más pequeños que los huecos octaédricos, la ocupación de unos u otros por los cationes dependerá de la relación entre el tamaño de los cationes y el tamaño de los aniones, para lo cual se utiliza la relación de los radios iónicos, r^+/r^-

Existen valores mínimos para el ion en un hueco para que esté en contacto con todos los iones que lo rodean

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

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

$$0,225 < (r_{\text{catión}}/R_{\text{anión}}) < 0,414$$

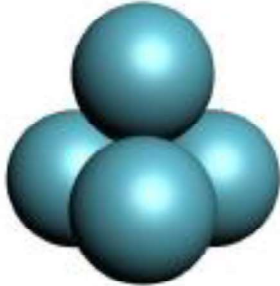
hueco tetraédrico de ordenación fcc de aniones ocupado por el catión

$$0,414 < (r_{\text{catión}}/R_{\text{anión}}) < 0,732$$

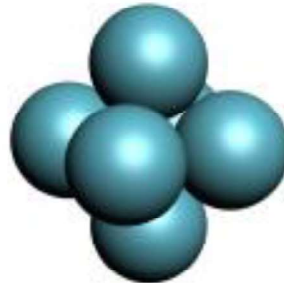
hueco octaédrico de ordenación fcc de aniones ocupado por el catión

$$0,732 < (r_{\text{catión}}/R_{\text{anión}})$$

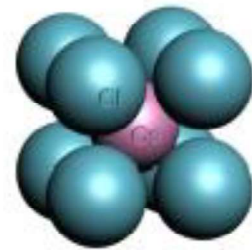
hueco cúbico de ordenación cúbica simple de aniones ocupado por el catión



$0,225 < \rho < 0,414$
Hueco Tetraédrico
NC = 4



$0,414 < \rho < 0,732$
Hueco Octaédrico
NC = 6



$0,732 < \rho$
Hueco Cúbico
NC = 8 ³¹

Compuestos Intersticiales

Combinación de átomos grandes de metales de transición con átomos pequeños de metaloides o no metales, tales como el H, B, C y N.

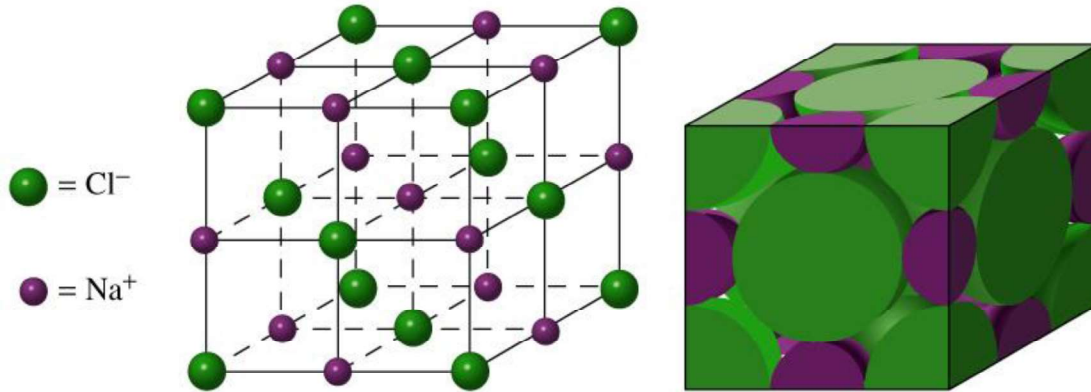
La composición no siempre se adapta la idea que tenemos de valencia.
Ej. W_2C , TiN , ZrH_2 , etc

Podemos imaginarlo como una red metálica con los átomos no metálicos ocupando los huecos.

Sin embargo no siempre se obtienen estructuras como las vistas para metales puros.

Compuestos Intersticiales

Un ejemplo se obtiene llenando todos los huecos octaédricos de la f.c.c. con pequeños átomos.



$$R = r_x / r_M \quad R < 0,59$$

$0,414 < \rho < 0,732$
en fcc Hueco Octaédrico de los aniones
ocupados por cationes

33

Sólidos Iónicos

Constituyen una clase de sólidos que pueden modelizarse como un conjunto de esferas de signo opuesto.

Las estructuras tipo MX_x que describiremos se obtuvieron por difracción de rayos X.

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

Estructura tipo MX : NaCl , CsCl , ZnS

Estructura tipo MX_2 : CaF_2 , Li_2O y K_2O

34

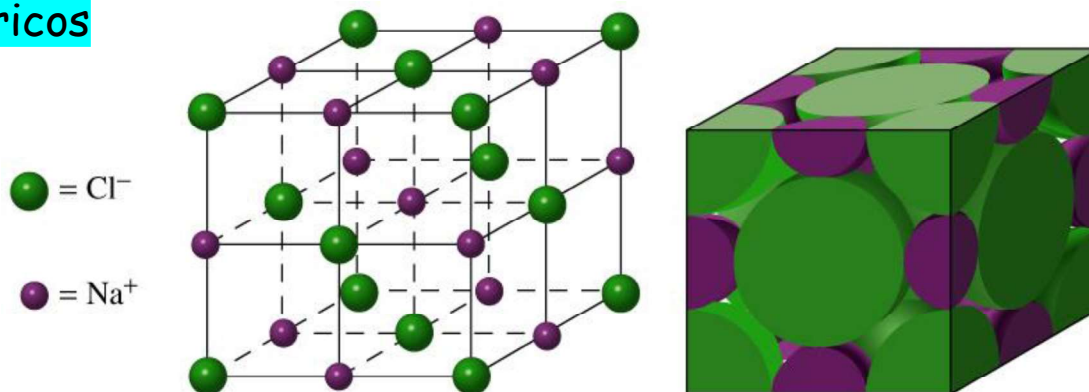
Estructura Tipo	NC	Relación de radios (r_-/r_+)	Cte de Madelung (A)	Ejemplos
NaCl	6:6	0,414 – 0,732	1,74756	NaCl, LiF, LiCl, NaCN, RbCl, AgF, AgCl, FeO, MnO, MgS , NiO, CoO
CsCl	8:8	> 0,732	1,76267	CsCl, CsBr, CsI, TlCl, TlBr, TlI
Blenda (ZnS, CC)	4:4	0,225 – 0,414	1,63806	BeS, CuF, AgI, ZnS, ZnSe, CdS, 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

35

Sólidos Iónicos Estructura tipo MX

Sal de Roca o Cloruro de Sodio

El cloruro de sodio da nombre a una de las estructuras tipos, y cristaliza en el sistema **cúbico centrado en las caras**, celda unidad originada por los cloruros. Los iones sodio se ubican en los **huecos octaédricos**



$$r_{\text{Na}^+} = 116 \text{ pm}$$

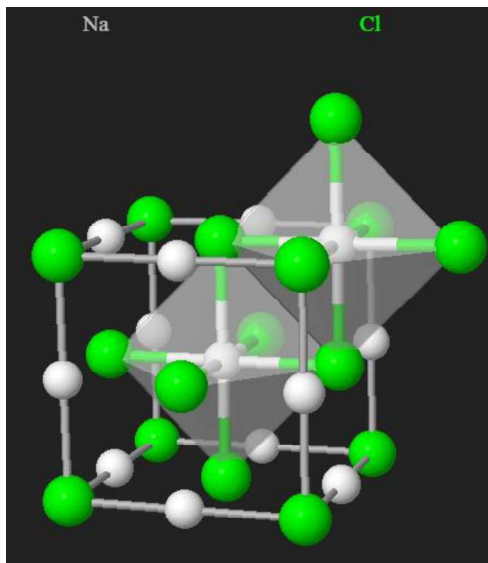
$$r_{\text{Cl}^-} = 167 \text{ pm}$$

$$\text{Relación radios: } 0,414 < \rho < 0,732$$

Hueco Octaédrico

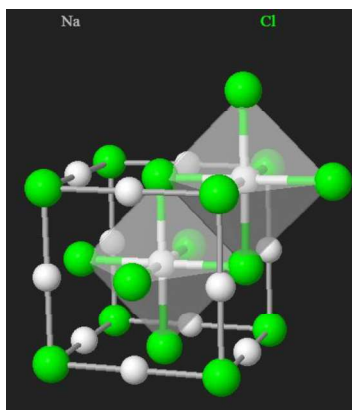
NC = 6

36



En esta figura se destaca el I.C. 6 para el ion sodio situado en el centro de la celda unidad. Los cationes situados en la mitad de cada arista tienen el mismo entorno. Se ha ampliado la celda unidad para confirmar la coordinación en uno de ellos.

37



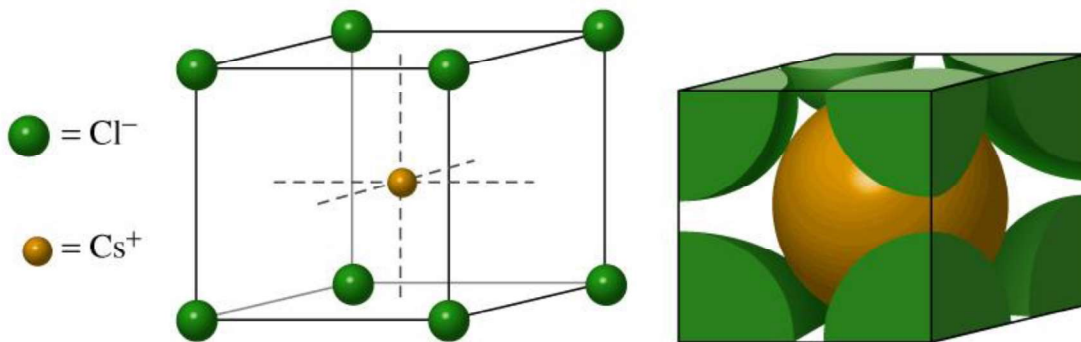
Cl ⁻		Na ⁺	
8 esferas en los vértices	$8 \times 1/8 = 1$	1 esfera en el centro del cuerpo	$1 \times 1 = 1$
6 esferas en el centro de las caras	$6 \times 1/2 = 3$	12 esferas en el centro de las aristas	$12 \times 1/4 = 3$
Átomos totales	4	Átomos totales	4
Átomos por celda unidad		Na ₄ Cl ₄	
Fórmula mínima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

38

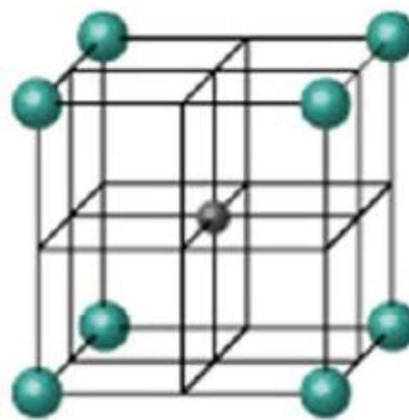
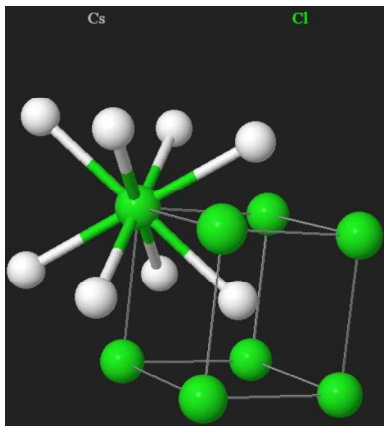
Estructura del Cloruro de Cesio

La celda unidad es **cúbica simple** (P) en la que cada punto reticular está ocupado por un cloruro y el Cs^+ está ubicado en el hueco cúbico central. (o viceversa)

El NC de ambos iones es 8, la coordinación es (8:8)



39



$$r_{\text{Cs}^+} = 181 \text{ pm}$$
$$r_{\text{Cl}^-} = 167 \text{ pm}$$

Relación radios: $0,732 < \rho$
Hueco Cúbico
NC = 8

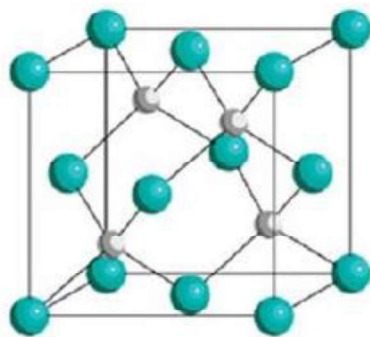
40

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

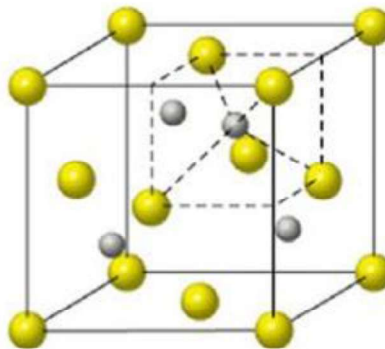
41

Estructura del sulfuro de zinc (blenda)

El sulfuro de zinc (blenda) cristaliza en el sistema cúbico centrado en las caras, celda unidad originada por los iones sulfuro. Los iones zinc se encuentran ubicados en la mitad de los huecos tetraédricos.



ZnS

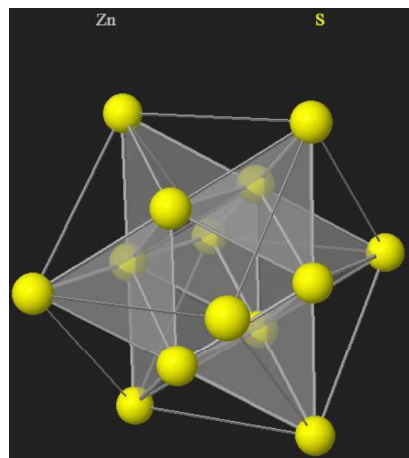
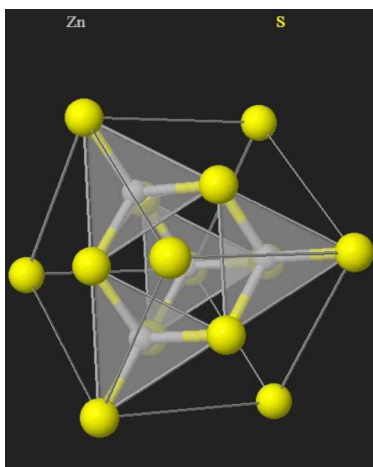
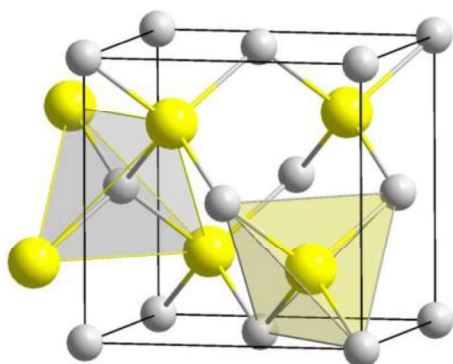


$r_{\text{Zn}^{2+}} = 88 \text{ pm}$
 $r_{\text{S}^{2-}} = 170 \text{ pm}$

Relación de radios: $0,225 < \rho < 0,414$
Hueco Tetraédrico
NC = 4

42

Tipo ZnS blenda



En la celda unidad hay ocho huecos tetraédricos

En la celda unidad hay cuatro iones cinc en cuatro huecos tetraédricos.

43

S^{2-}		Zn^{2+}	
8 esferas en los vértices	$8 \times 1/8 = 1$	4 esfera 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
Átomos por celda unidad		Zn_4S_4	
Fórmula mínima del compuesto		ZnS	
Números de coordinación		4:4	

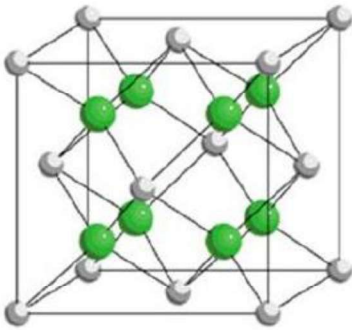
44

Sólidos Iónicos

Estructura tipo MX_2

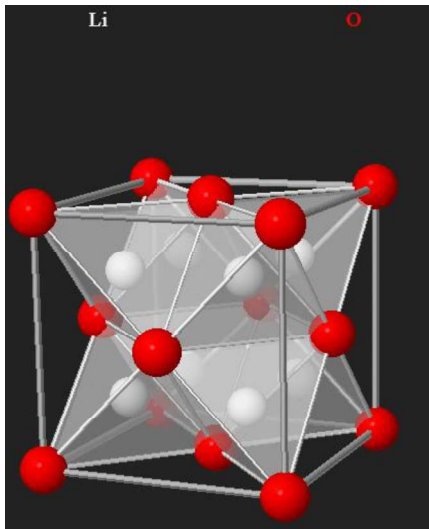
Estructura tipo fluorita (CaF_2)

Consiste en un f.c.c. (cúbica centrada en las caras) de cationes Ca^{2+} , en el que todos los huecos tetraédricos están ocupados por los aniones F^- . El empaquetamiento compacto está definido por los cationes. Cada anión está rodeado por 4 cationes y cada catión está rodeado por 8 aniones. Los aniones están en los vértices de un cubo, y su simetría local es cubica simple. Coordinación (8:4). En la celda unidad Ca_4F_8



$$r_{\text{Ca}^{2+}} = 114 \text{ pm}$$
$$r_{\text{F}^-} = 119 \text{ pm}$$

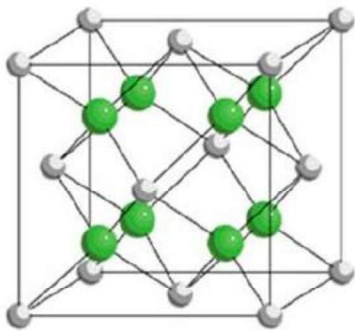
45



Li_2O y K_2O tienen estructura antifluorita, los aniones definen el e.c.c.

Los iones Li^+ ocupan las ocho posiciones tetraédricas de la celda de Li_2O

46

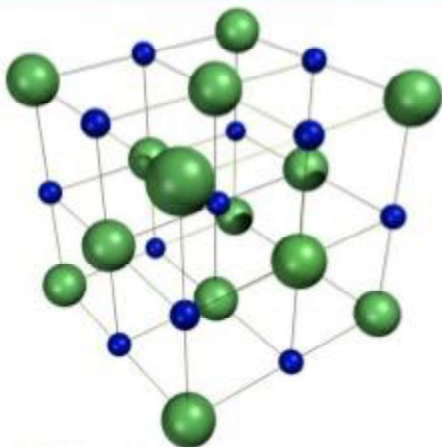


Ca^{2+}		F^-	
8 esferas en los vértices	$8 \times 1/8 = 1$	8 esfera en el centro del cuerpo	$8 \times 1 = 8$
6 esferas en el centro de las caras	$6 \times 1/2 = 3$		
Átomos totales	4	Átomos totales	8
Átomos por celda unidad	Ca_4F_8		
Fórmula mínima del compuesto	CaF_2		
Números de coordinación	8:4		

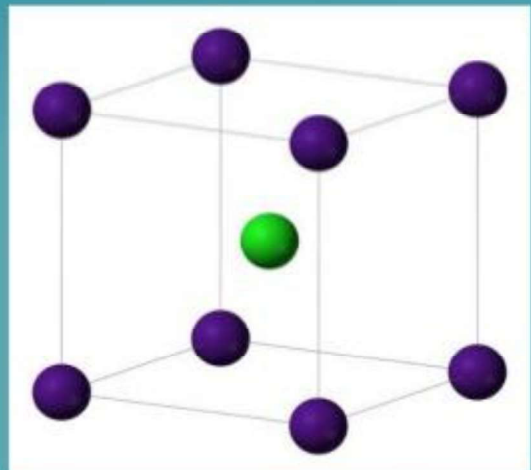
47

TIPOS DE ESTRUCTURAS

Estructura de NaCl
RED CÚBICA CENTRADA EN LAS CARAS
I.C. (Na^+ , Cl^-) = (6,6)



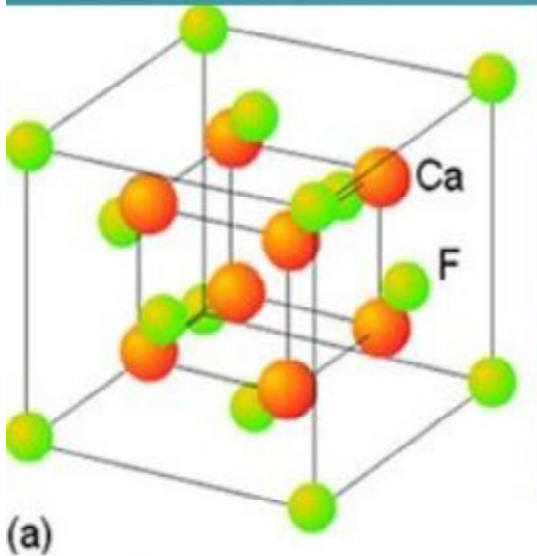
Estructura de CsCl
RED CÚBICA CENTRADA EN EL CUERPO
I.C. (Cs^+ , Cl^-) = (8,8)



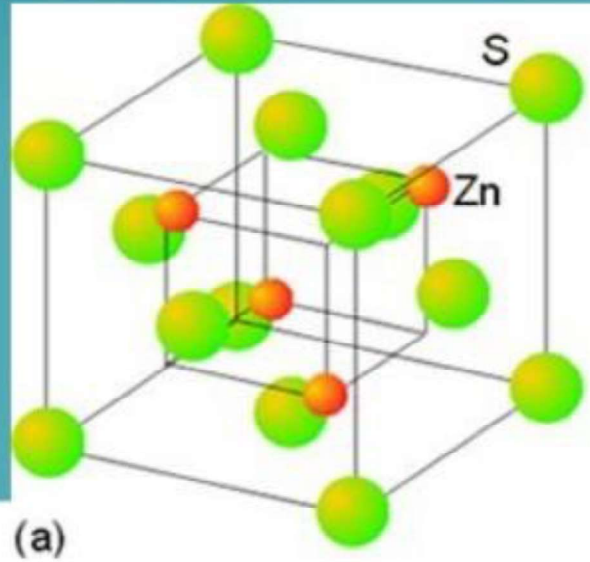
48

TIPOS DE ESTRUCTURAS

Estructura de FLUORITA (CaF_2)
RED CÚBICA CENTRADA EN LAS CARAS
(para el catión)
I.C. (Ca^{2+}, F) = (8,4)



Estructura de BLENDA DE CINCO (ZnS)
RED CÚBICA CENTRADA EN LAS CARAS
(para el anión)
I.C. ($\text{Zn}^{2+}, \text{S}^{2-}$) = (4,4)



49

www.fppt.info

Energía reticular en cristales iónicos. Ecuación de Born-Landé.

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

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

U_0 = es la energía reticular calculada a un valor de distancia interiónica de equilibrio (r_0) expresada en kJ/mol

A = constante de Madelung. Depende de la geometría de la red cristalina

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. Puede determinarse experimentalmente o estimarse sumando los radios de Shannon y Prewitt expresados en pm

n = exponente de Born, mide la resistencia de los iones cuando se los fuerza a aproximarse. Si son dos iones se usa el valor promedio. Es adimensional.

50

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. Tiene un valor característico para cada tipo de red. Depende de la geometría y la carga de los iones. No del radio.

En la red de NaCl, por ejemplo, cada ión interactúa con los seis vecinos más próximos de carga opuesta, con 12 vecinos de la misma carga.

Constantes de Madelung		
Estructura	NC	A
NaCl	6:6	1.74756
CsCl	8:8	1.76267
Blenda	4:4	1.63806
Wurtzita	4:4	1.64132
Fluorita	8:4	2.51939
Rutilo	6:3	2.408
B-cristobalita	4:2	2.298

Valores de n	
Conf. e	n
He	5
Ne	7
Ar, Cu ⁺	9
Kr, Ag ⁺	10
Xe, Au ⁺	12

51

Constante de Madelung

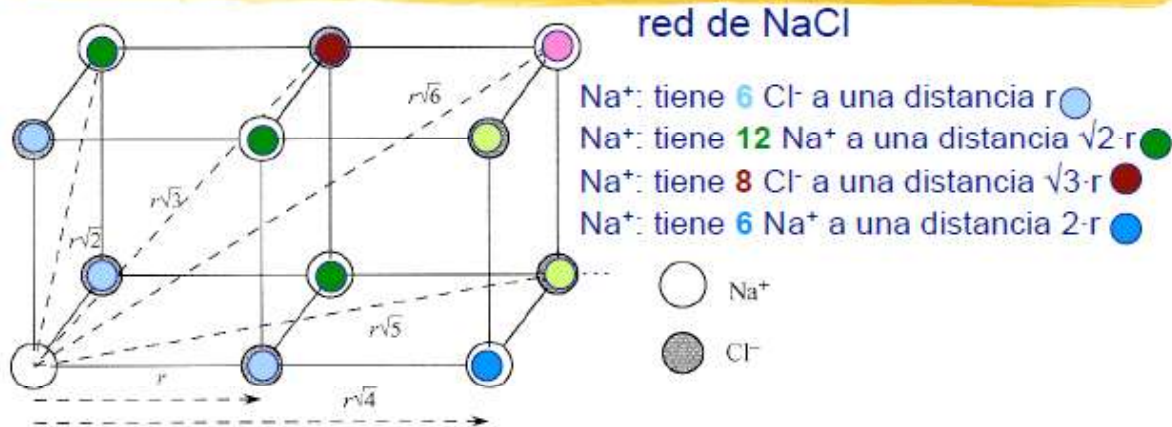


Figure 4.18 Internuclear distances in a crystal of NaCl.

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

Constante de Madelung = 1,748 (NaCl)

52

EJEMPLO DE APLICACIÓN DE LA EC. de B. LANDÉ

Para NaCl:

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

$$A = 1,74756;$$

$$n = 8 \quad n \text{ se saca como promedio } (7(\text{Na}^+) + 9(\text{Cl}^-) / 2)$$

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

$$U^0(\text{NaCl}) = 138900 \text{ kJ pm mol}^{-1} (1,74756 \times 1 \times (-1) / (283 \text{ pm})(1 - 1/8)) = -750,5 \text{ kJ/mol}$$

$$(\text{valor experim.} = -769 \text{ kJ/mol})$$

53

Ecuación de Kapustinskii

Cuando no se dispone de información sobre el compuesto (ej. un compuesto nuevo) se puede hacer una estimación de esta forma.

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

Donde

ν es el número de iones por molécula y

r_0 : es la suma de los radios iónicos en pm (se usa el valor correspondiente a NC=6)

54

Calcular el valor de U_0 para el cristal iónico $\text{NaCl}(s)$ utilizando la ecuación de Kaputiskii y de Born Landé

Datos: $A = 1,74756$

$Z^+ = +1$ y $Z^- = -1$ $v = 2$ $r_0 = r_+ + r_- = (116 + 167) \text{ pm}$

$$U_0 = 120.000 v Z^+ Z^- \frac{(1 - 34.5/r_0)}{r_0}$$

$$U_0 = -120.000 \times 2 \left(\frac{1 - \frac{34.5}{116+167}}{116+167} \right) = -745 \text{ kJ/mol F.U.}$$

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

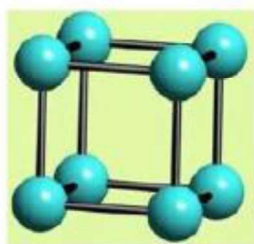
$$U_0 = -\frac{1,74756}{283} 138.900 \left(1 - \frac{1}{8} \right) = -750 \text{ kJ/mol F. U.}$$

55

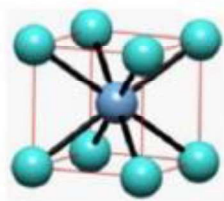
Pag 37 tabla de constantes

20. SÓLIDOS CRISTALINOS

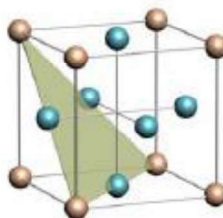
CELDA CÚBICA



**CELDA CÚBICA
SIMPLE**



**CELDA CÚBICA
CENTRADA EN EL
CUERPO**

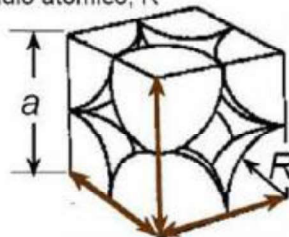


**CELDA CÚBICA
CENTRADA EN
LAS CARAS**

56

CÁLCULO DEL VOLUMEN DE LA CELDA EN CRISTALES DE UN ELEMENTO

Radio atómico, R

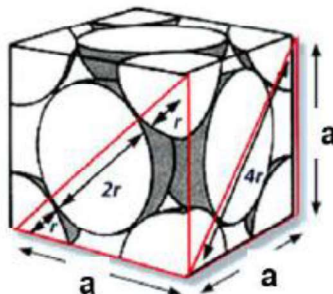


$$V = a^3 = (2r)^3$$

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

$$V = a^3$$

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



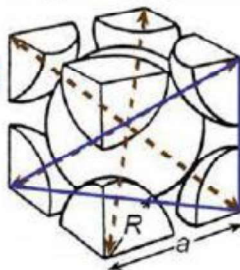
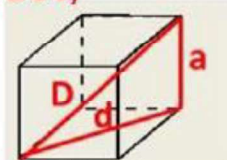
$$a^2 + a^2 = (4r)^2$$

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

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

$$V = a^3$$

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



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

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

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

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

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

Pag 37 tabla de constantes

57

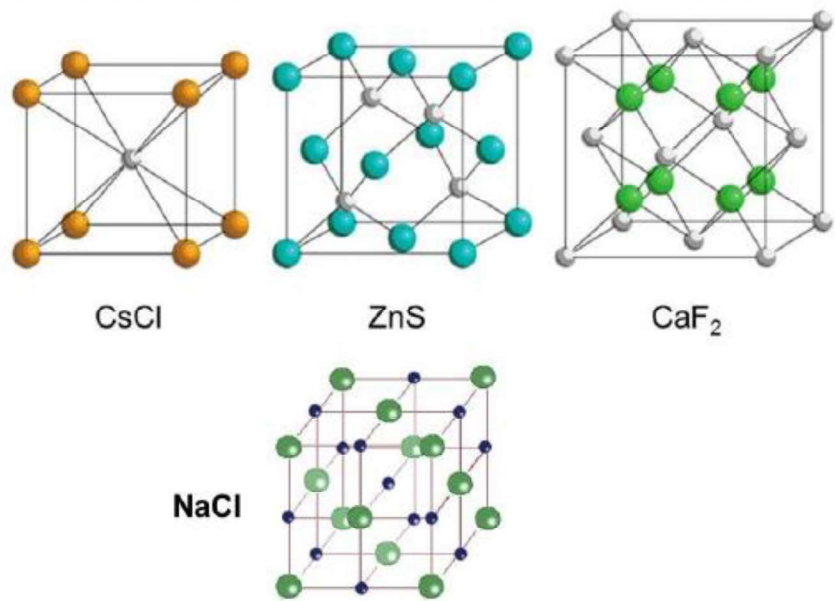
Pag 38 tabla de constantes

21A. ESTRUCTURAS CÚBICAS TIPO

Estructura Tipo	NC	Relación de radios (r_1/r_2)	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

58

ESTRUCTURAS TIPO PARA SÓLIDOS BINARIOS



59

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

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

60

22. RADIOS IÓNICOS CRISTALINOS DE SHANNON-PREWITT EN pm

Aniones			Cationes																			
15	16	17	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
			H																He			
			Li	Be												B	C	N	O	F	Ne	
			+1 90	+2 59												+3 41	+4 30	+5 27				
N	O	F	Na	Mg												Al	Si	P	S	Cl	Ar	
-3 132	-2 126	-1 119	+1 116	+2 86												+3 67	+4 54	+5 52	+6 43	+7 41		
P	S	Cl	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
-3 200	-2 170	-1 167	+1 152	+2 114	+3 88	+2 100 +3 81 +4 74	+2 93 +3 78 +4 72 +5 68	+2 94 +3 75 +4 69 +5 63 +6 58	+2 97 +3 78 +4 67 +7 60	+2 92 +3 78 +4 72	+2 88 +3 75 +4 67	+2 83 +3 74	+1 91 +2 87	+2 88	+3 76	+2 87 +4 67	+3 72 +5 60	+4 64 +6 56	+7 53			
			Se	Br	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
			-2 184	-1 182	+1 166	+2 132	+3 104	+4 86	+3 86 +4 82 +5 78	+4 79 +5 75 +6 73	+4 78 +5 74 +7 70	+3 82 +4 76 +5 70	+3 80 +4 74 +5 69	+2 100 +4 75	+1 129 +2 108 +3 89	+2 109	+3 94	+4 83	+3 90 +5 74	+4 111 +6 70	+5 109 +7 69	
			Te	I	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
			-2 207	-1 206	+1 181	+2 149	+3 117	+4 85	+3 86 +4 82 +5 78	+4 80 +5 76 +6 74	+4 77 +5 72 +7 67	+4 77 +5 71 +7 68	+3 82 +4 76 +5 71	+2 94 +4 76	+1 151 +3 99	+2 116	+1 164 +3 102	+2 133 +4 91	+3 117 +5 90	+4 108 +6 81	+7 67	
			Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt											
			+1 194		+3 126																	
OH	H			Lántánidos				Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
-1 123	-1 153							+3 115 +4 101	+3 113 +4 99	+3 112	+3 111	+3 110	+2 131 +3 109	+3 108	+3 106 +4 90	+2 121 +3 105	+3 104	+3 103	+2 117 +3 102	+2 116 +3 101	+2 116 +3 100	
				Actínidos				Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	
								+4 108	+3 118 +4 104 +5 92	+3 116 +4 103 +5 90 +6 87	+3 114 +4 101 +5 89 +6 85 +7 85	+3 114 +4 100 +5 88 +6 85	+3 111 +4 99	+3 111 +4 99	+3 110 +4 97	+3 109 +4 97				+2 124		

Los datos son para iones con número de coordinación 6. R. D. Shannon, C. T. Prewitt. *Acta Cryst.*, **B25**, 925 (1969) y R. D. Shannon. *Acta Cryst.*, **A32**, 751 (1976)