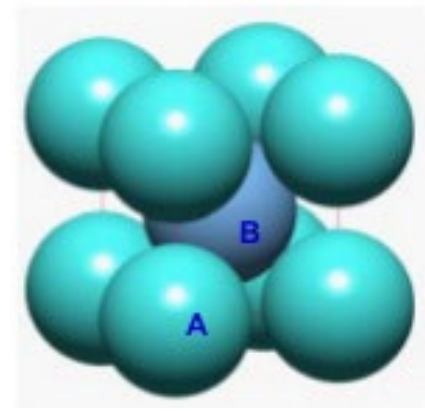
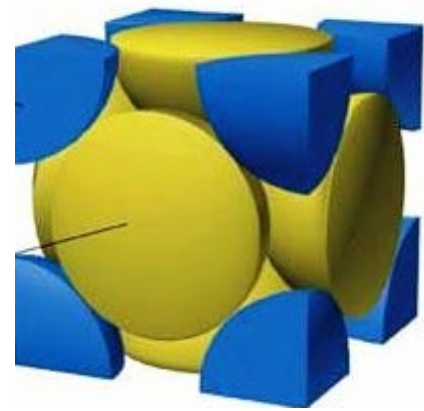


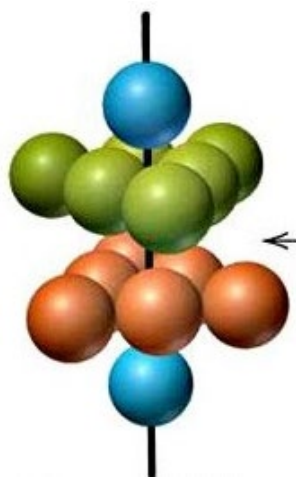
Teoría, Dra. Sandra Signorella

**Profesora Titular
Área Química General e Inorgánica**

Tema ESTADO SÓLIDO CRISTALINO

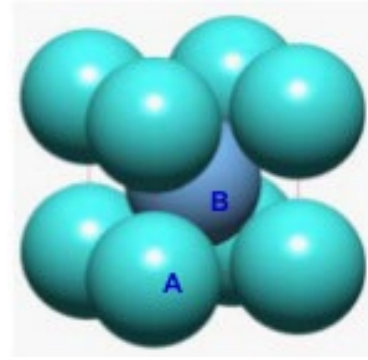
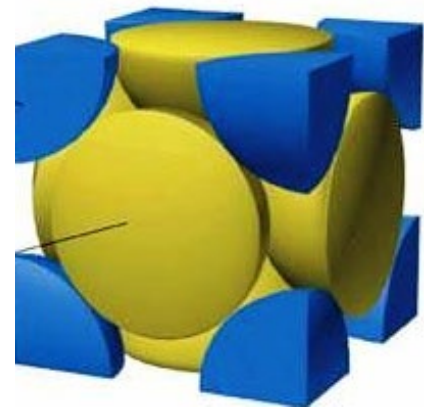
Año 2026





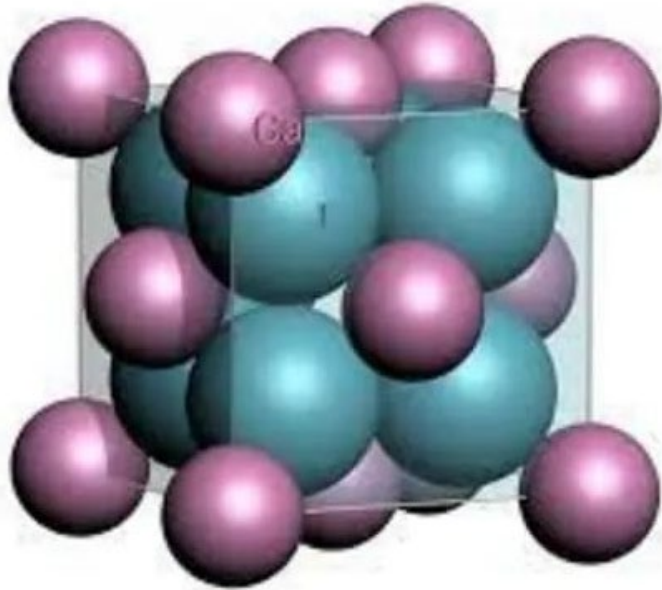
Estado Sólido Cristalino

- Características generales
 - Celda unitaria y Red cristalina
 - Celdas cúbicas
- Empaquetamientos simples y compactos
 - ECS, EBCC y ECCC
 - Huecos T, O y cúbicos
- Estructuras tipo de sólidos binarios
 - Volumen de celda
- Cálculo de la densidad del sólido
 - Relación de radios
- Mapas de estructuras para MX
 - Tabla de estructuras tipo
 - Ec. De Born Landé
 - Ec. De Kapustinskii



SÓLIDOS CRISTALINOS

Estructuras altamente ordenadas, caracterizadas por su simetría, el desarrollo de caras planas con ángulos bien definidos y formas regulares como resultado del apilamiento ordenado de las partículas constitutivas.



**Estructura de
Fluorita**

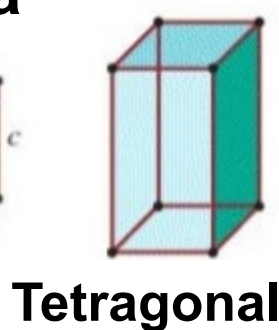
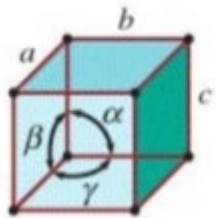


UN SÓLIDO CRISTALINO PUEDE GENERARSE POR REPETICIÓN DE UNA CELDA UNITARIA QUE FORMA UNA RED CRISTALINA



TIPOS DE CELDAS UNITARIAS

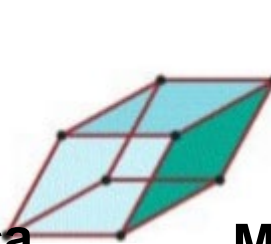
Cúbica



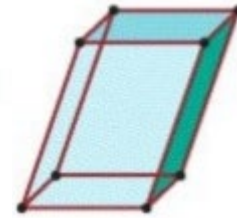
Tetragonal



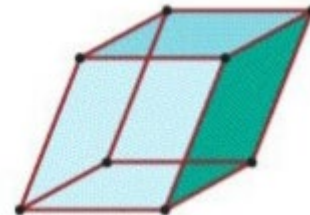
Ortorrónica



Romboédrica

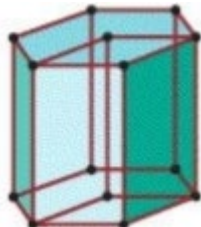


Monoclínica



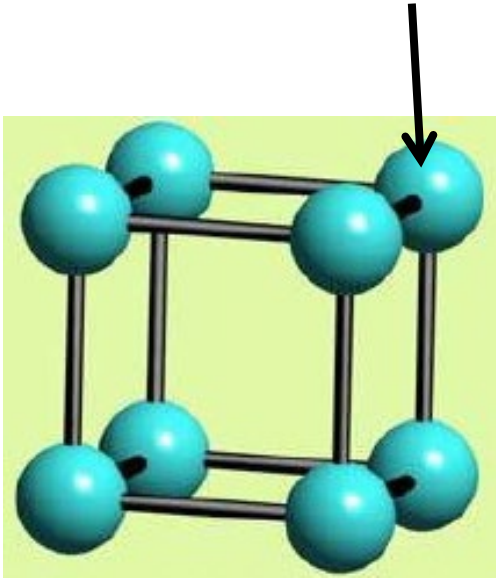
Triclínica

Hexagonal



CELDA CÚBICA

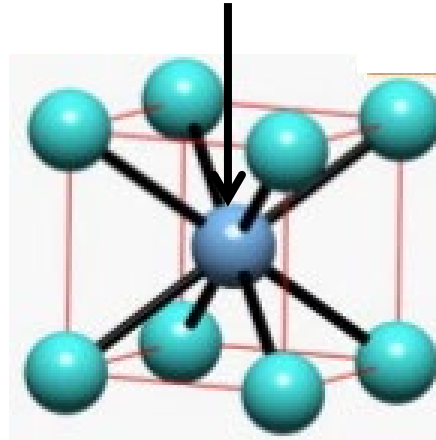
Átomo en el vértice compartido
por 8 celdas vecinas



**CELDA CÚBICA
SIMPLE
NC = 6**

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

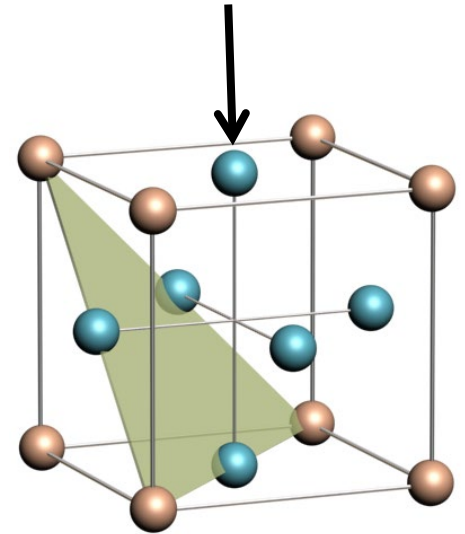
Átomo en el centro
no compartido



**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

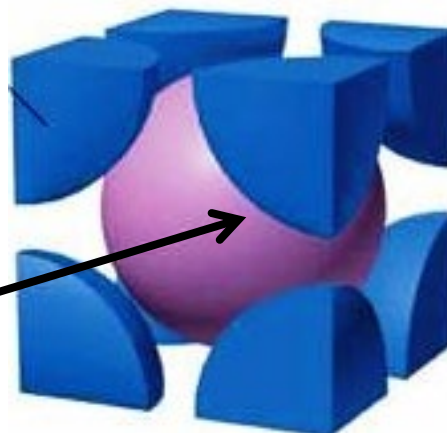


**CELDA CÚBICA
CENTRADA EN
LAS CARAS
NC = 12**

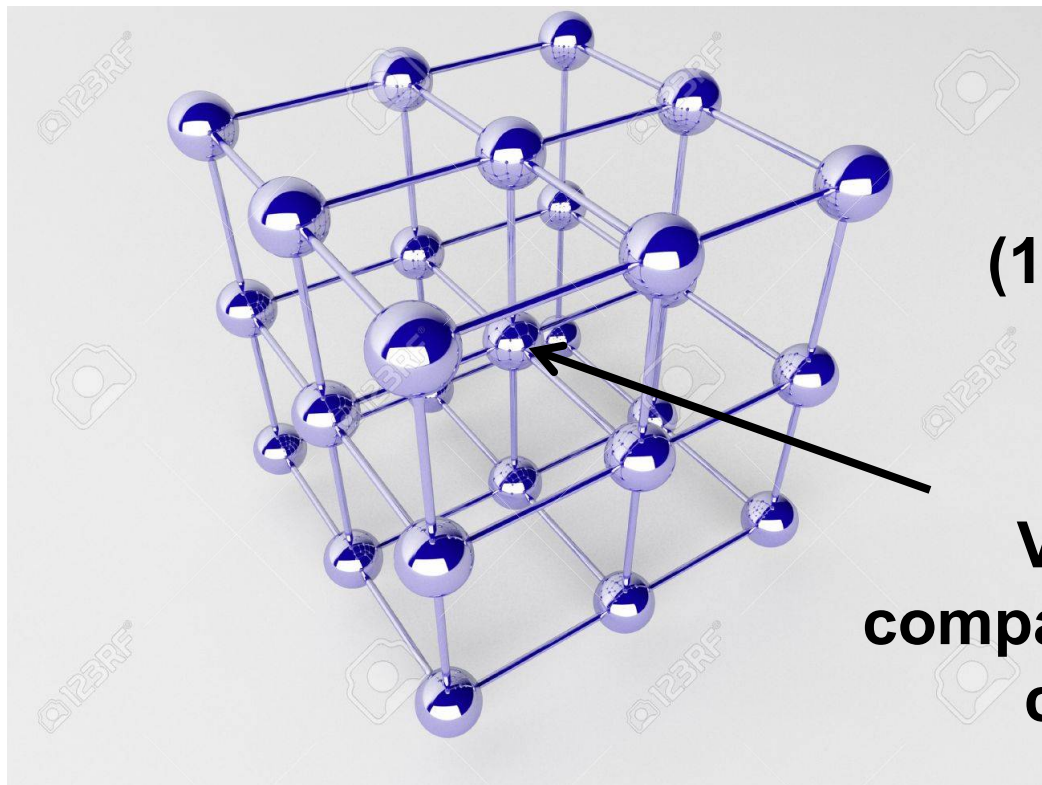
Átomos por celda:
 $8 \times (1/8) + 6 \times (1/2) = 4$



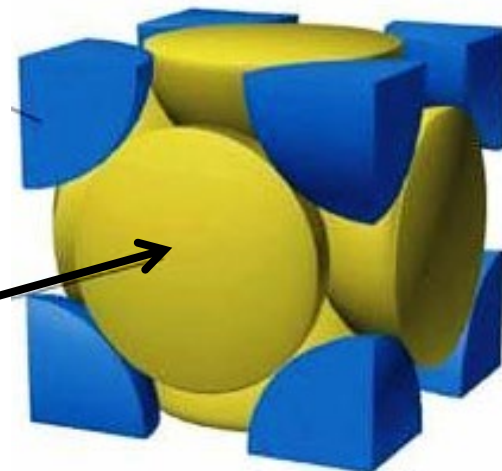
(1/8) de
átomo



Átomo en el
centro



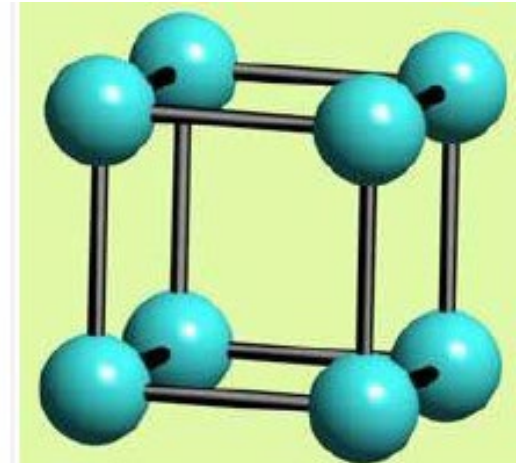
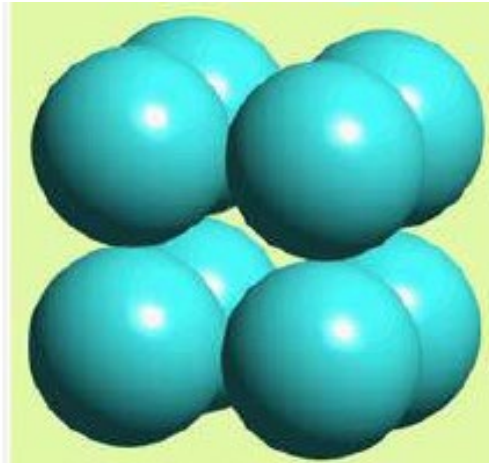
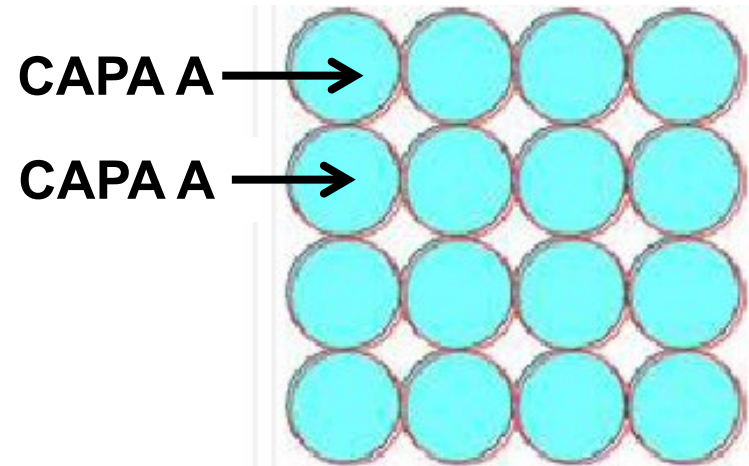
(1/2) átomo



Vértice
compartido por 8
celdas

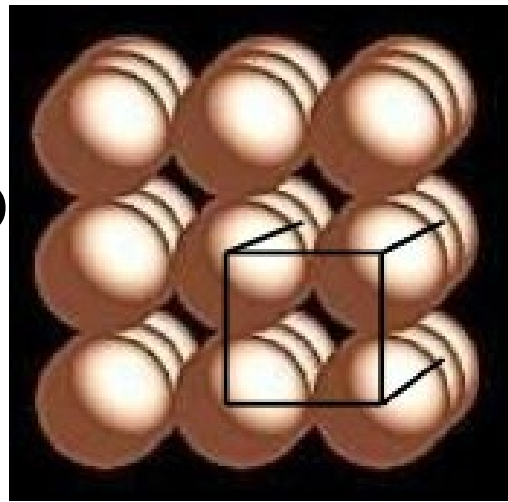
ESTRUCTURA CÚBICA SIMPLE (ECS)

Apilamiento de capas con empaquetamiento cuadrado de esferas según la secuencia AAA...
En cada capa, cada esfera está en contacto con otras 4



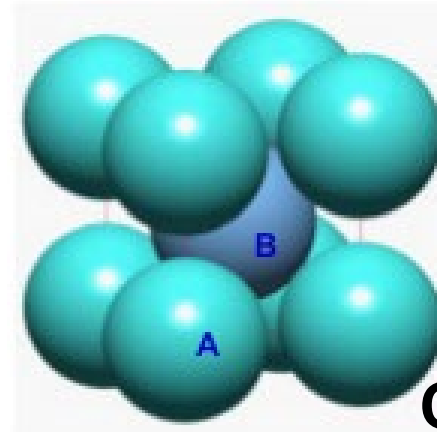
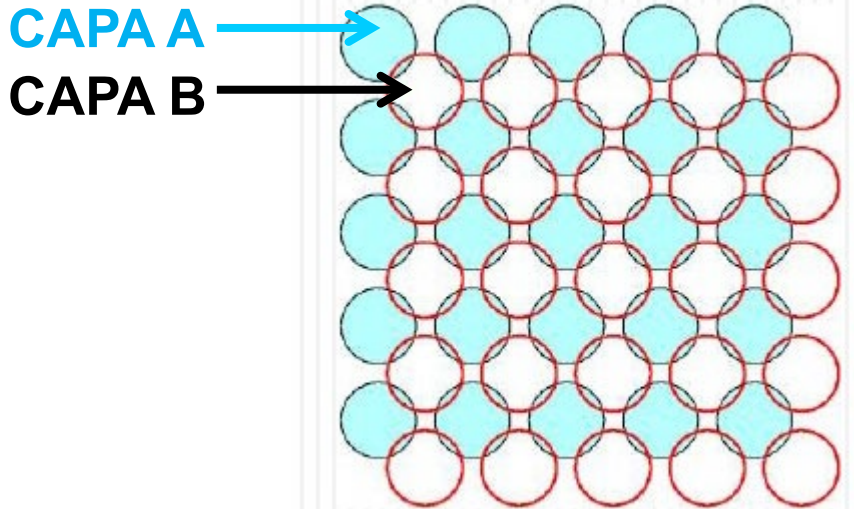
**CELDA
CÚBICA SIMPLE**

**EMPAQUETAMIENTO
NO COMPACTO
CÚBICO SIMPLE**

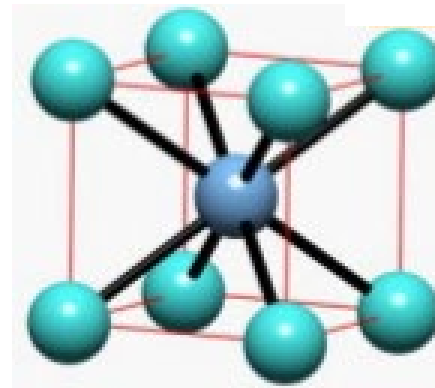
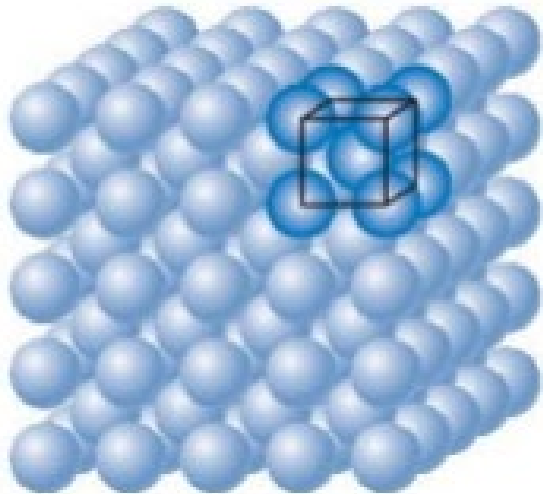


ESTRUCTURA CÚBICA CENTRADA EN EL CUERPO (EBCC body centered cubic)

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



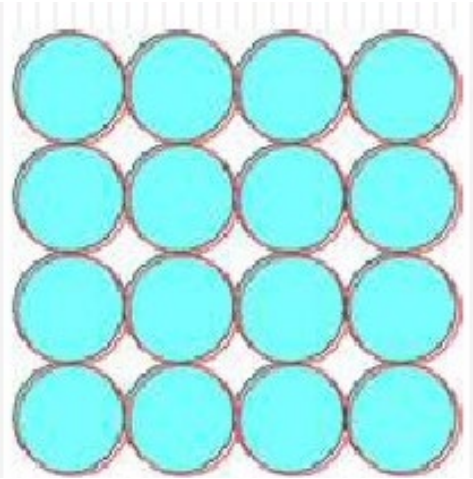
CELDA
CÚBICA CENTRADA
EN EL CUERPO



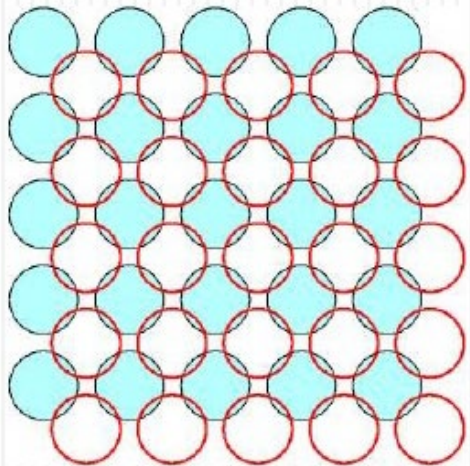
EMPAQUETAMIENTOS de ESFERAS

EMPAQUETAMIENTOS NO COMPACTOS

ECS



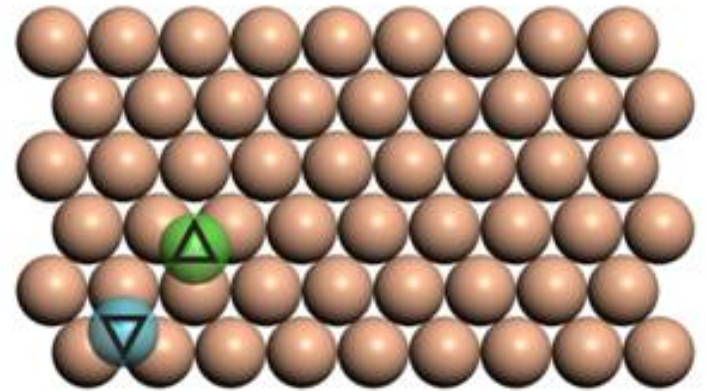
EBCC



EMPAQUETAMIENTOS COMPACTOS

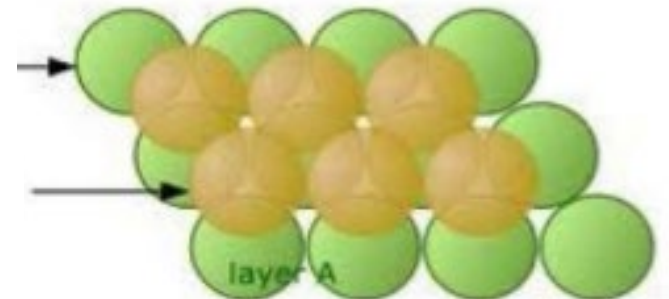
En cada capa, cada esfera está rodeada por otras 6

Las esferas de la segunda capa se ubican sobre los intersticios triangulares de la capa inferior

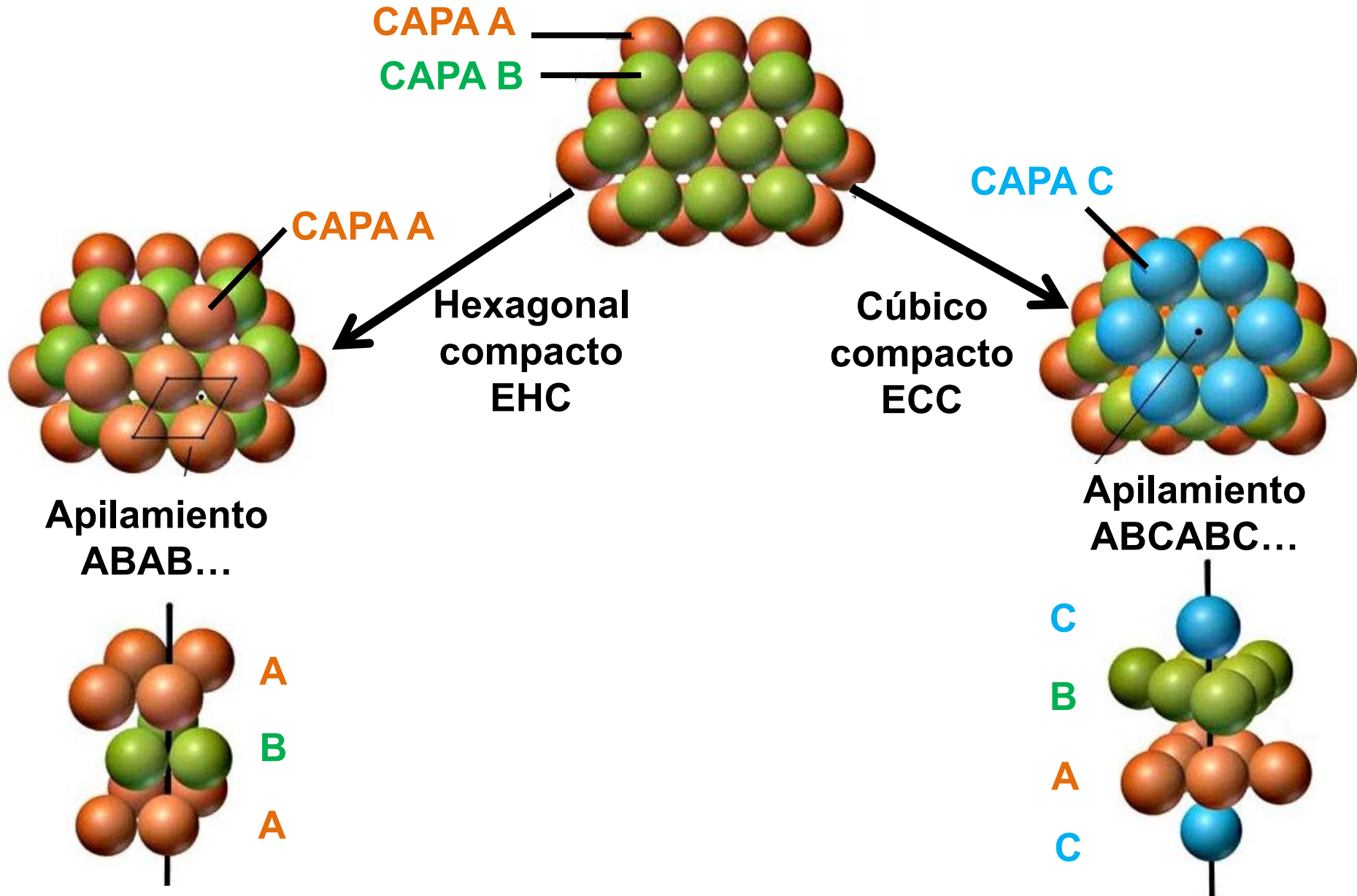


CAPA A

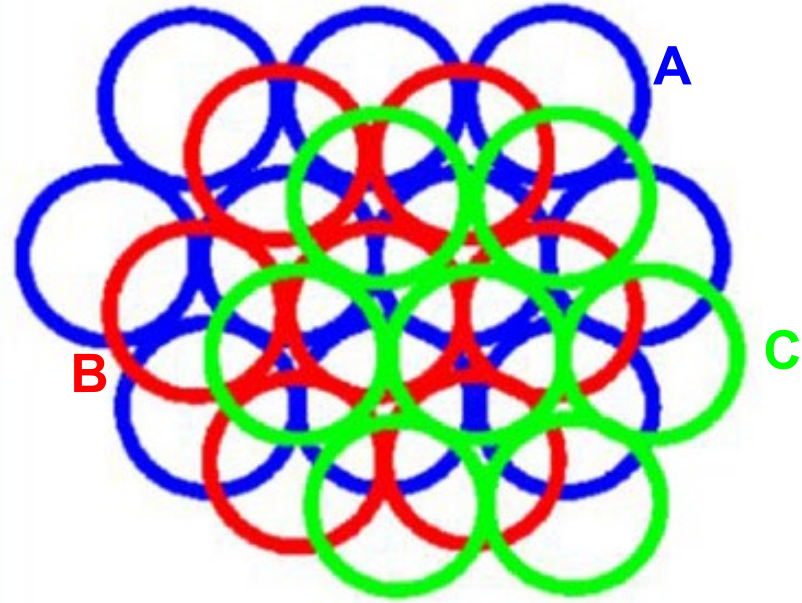
CAPA B



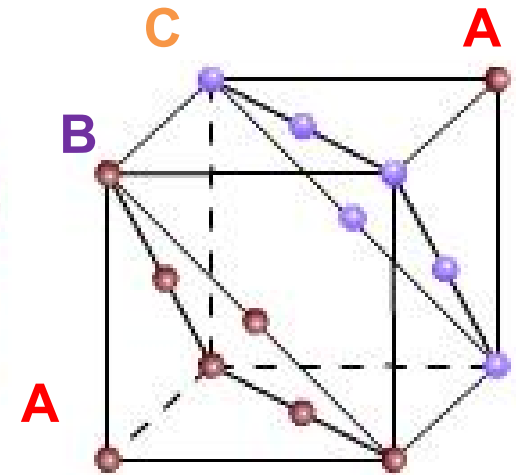
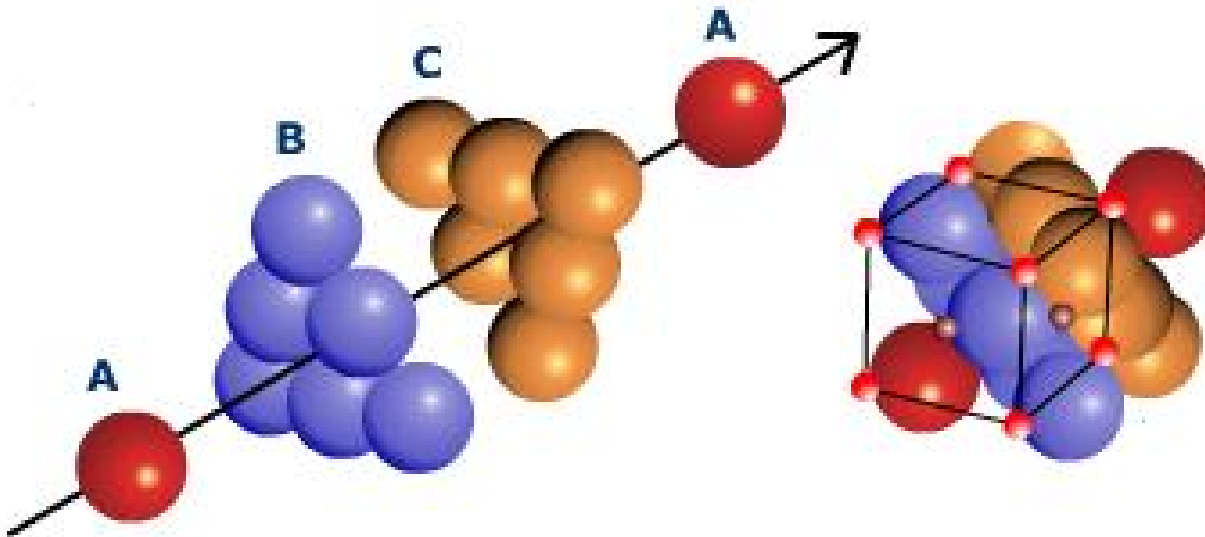
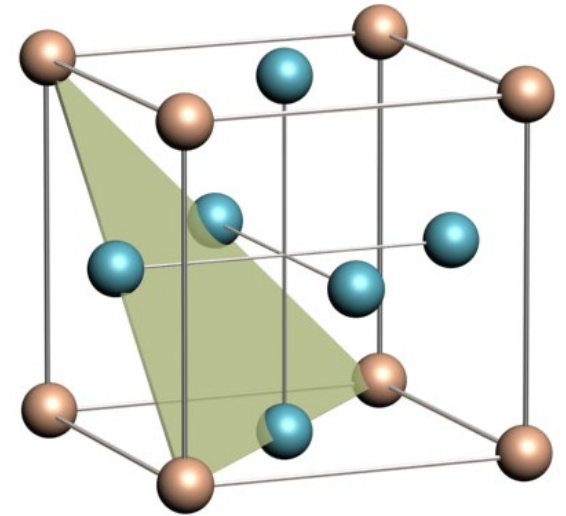
EMPAQUETAMIENTOS COMPACTOS

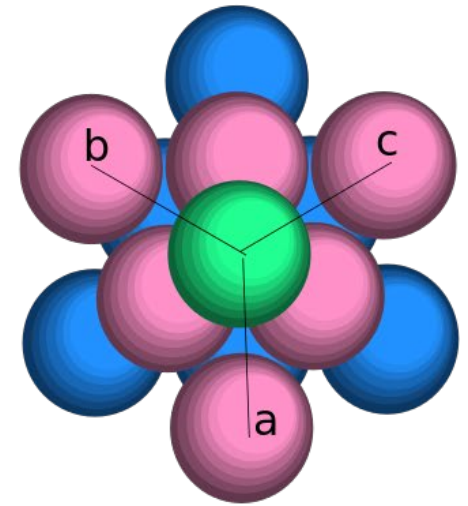
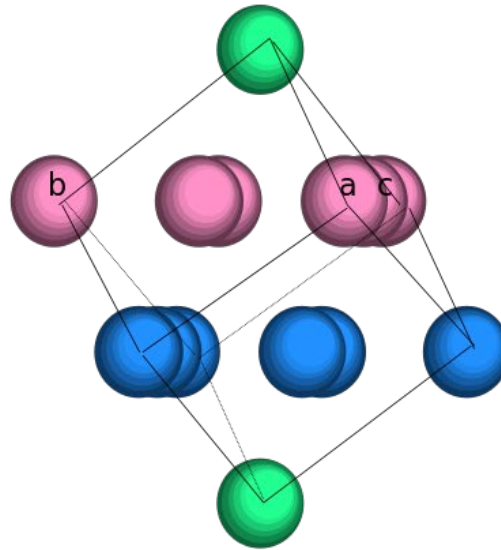
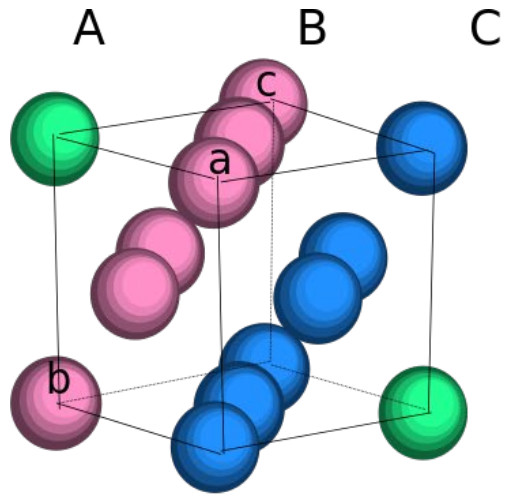


EMPAQUETAMIENTO CÚBICO COMPACTO (ECC)

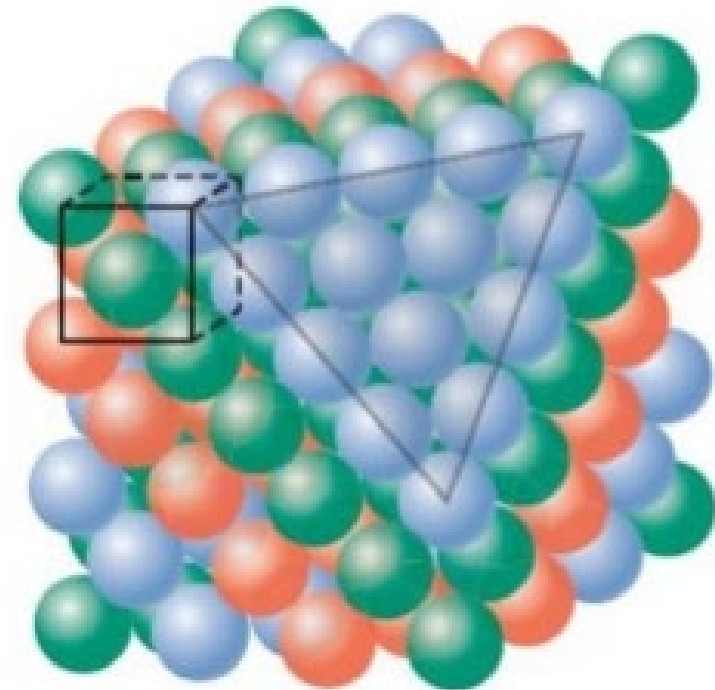


Las esferas de una capa ocupan 3 vértices y 3 centros de caras de la celda cúbica centrada en las caras (CCC)



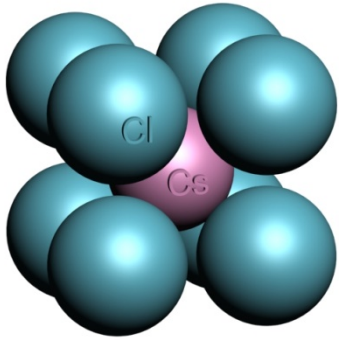


**EMPAQUETAMIENTO
CÚBICO
COMPACTO (ECC)
Orientación de los
planos en la celda
CCC**

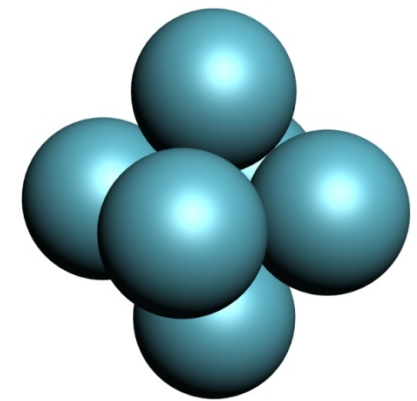
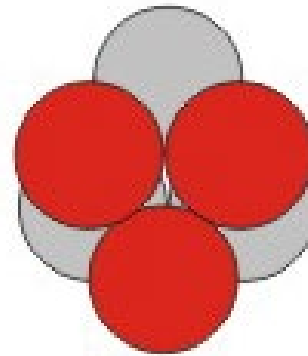


**HUECOS
CÚBICOS**

NC = 8



**Huecos cúbicos en
E. no compactos**

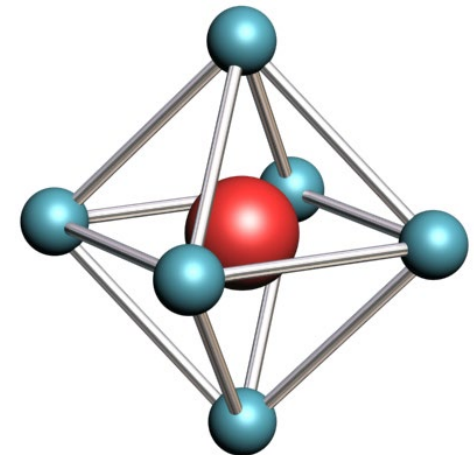
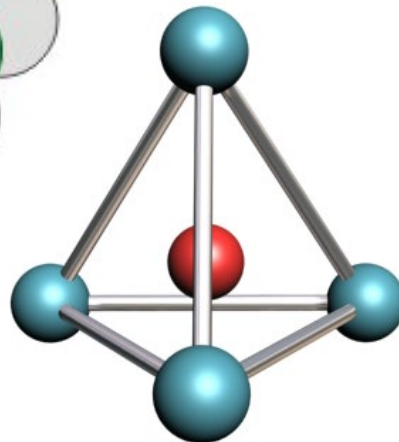
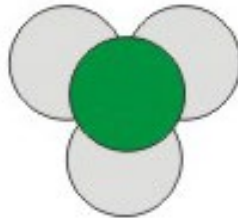


**HUECOS
OCTAÉDRICOS**

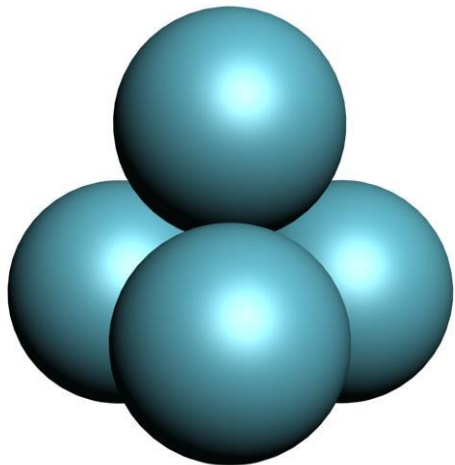
NC = 6

**HUECOS
TETRAÉDRICOS**

NC = 4

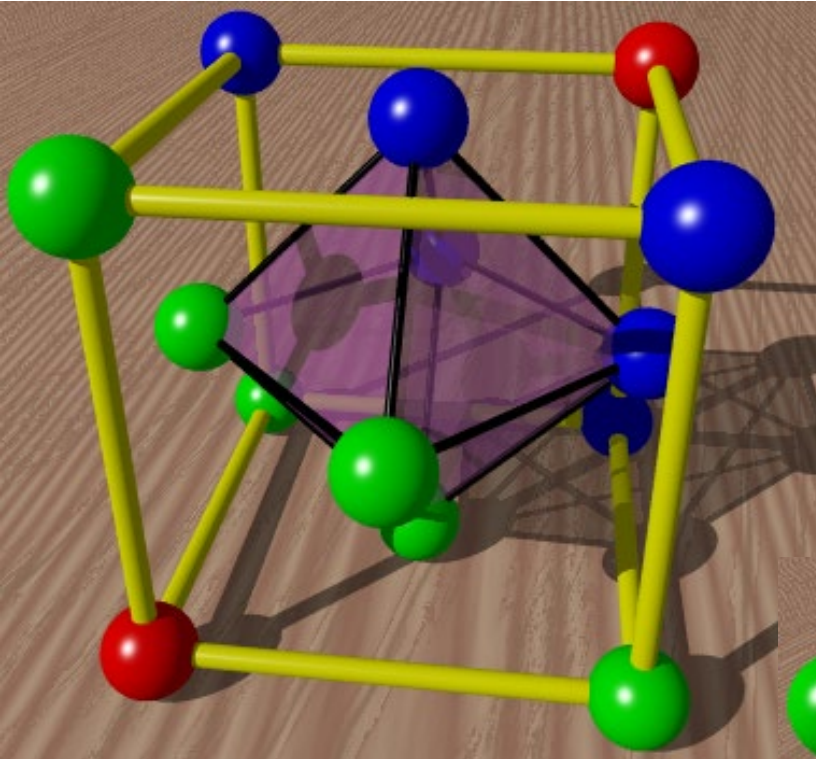


**Huecos octaédricos
y tetraédricos en E.
compactos**

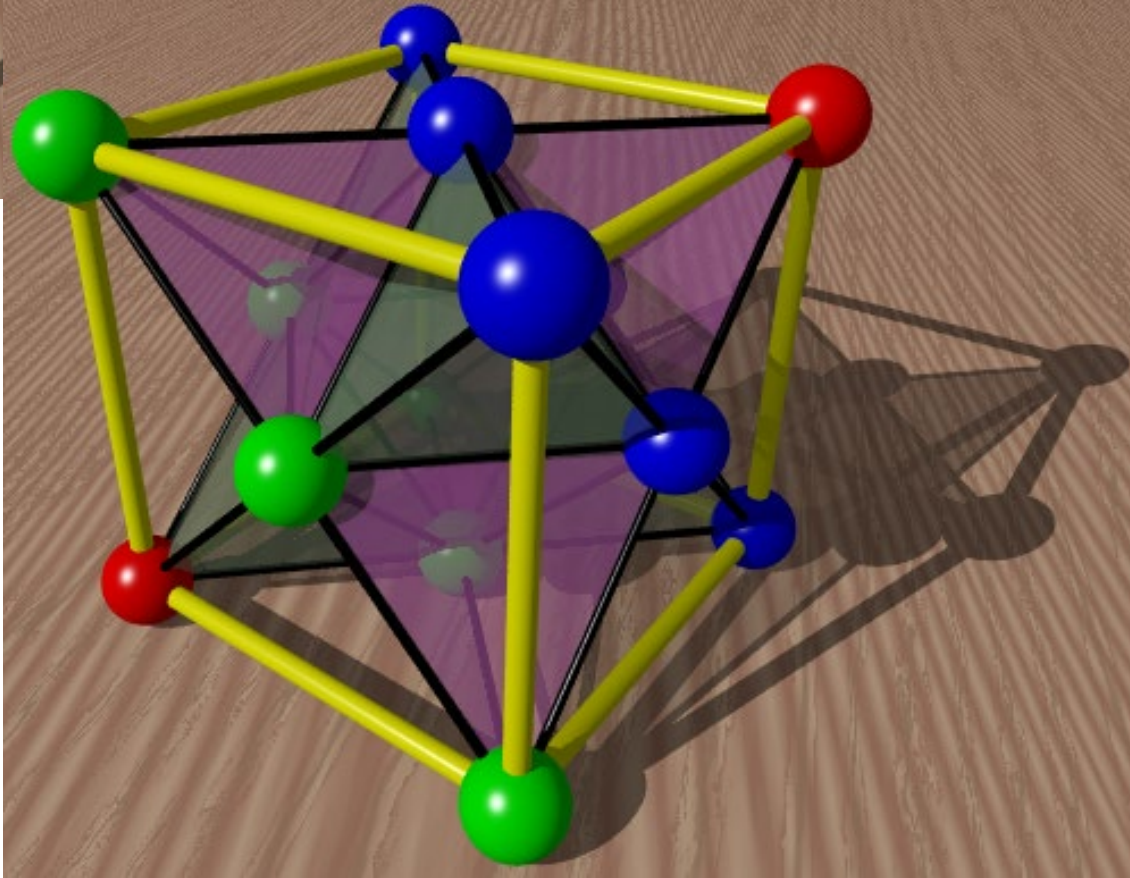


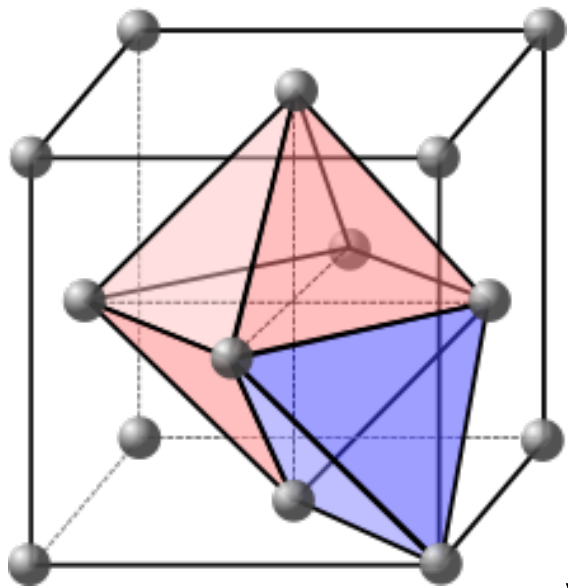
CELDA CCC

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

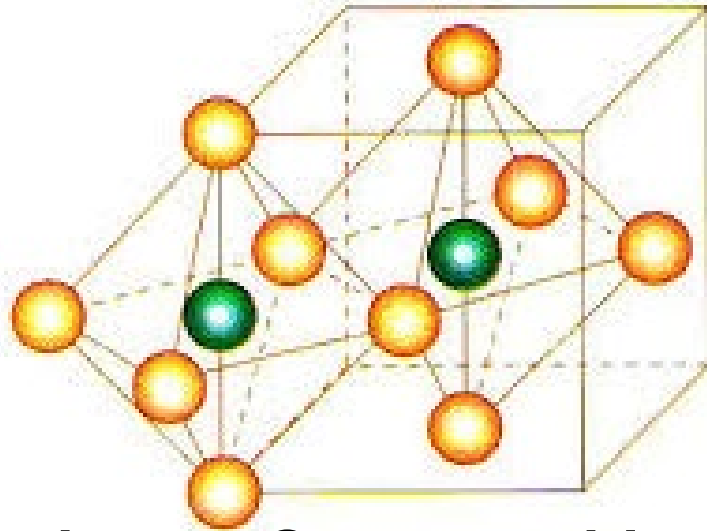


Der: 8 huecos tetraédricos internos con vértices en tres caras adyacentes y un vértice del cubo



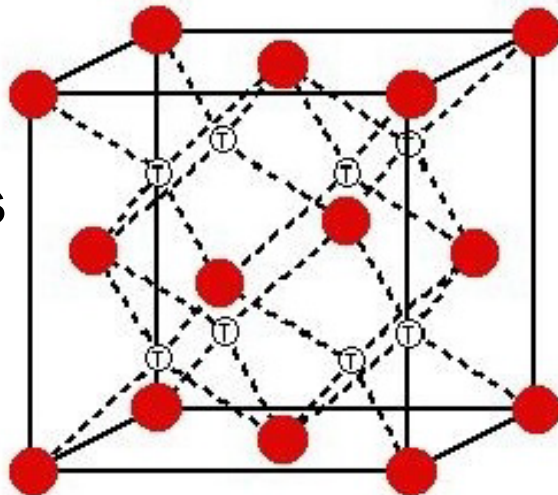


**Huecos O y T
internos**

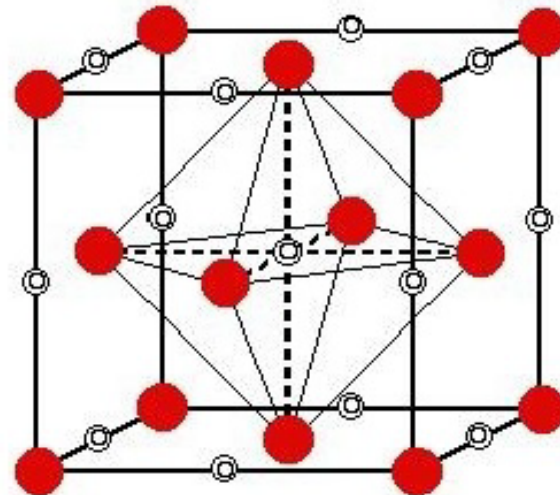


**Vista de un hueco O compartido centrado
en una arista. Hay 12 de estos huecos en
celdas CCC**

UBICACIÓN DE LOS HUECOS T y O EN LA CELDA CCC

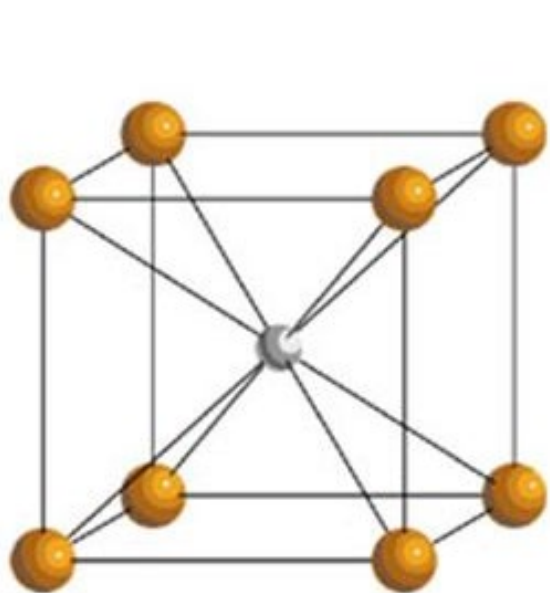


**8 huecos
T por
celda**

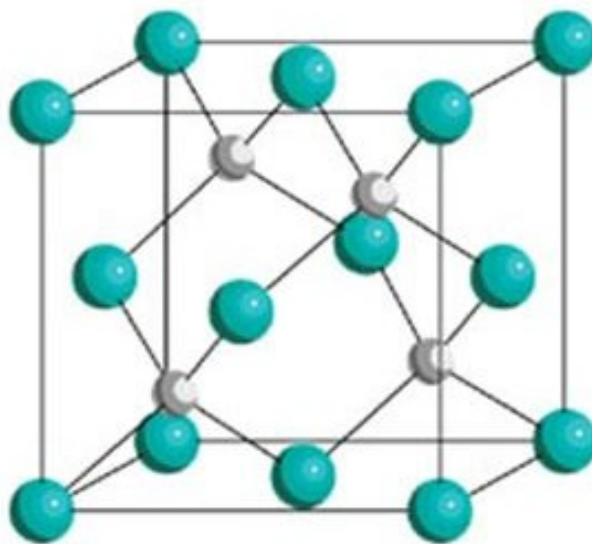


**1 + 12 x
(1/4) = 4
huecos O
por celda**

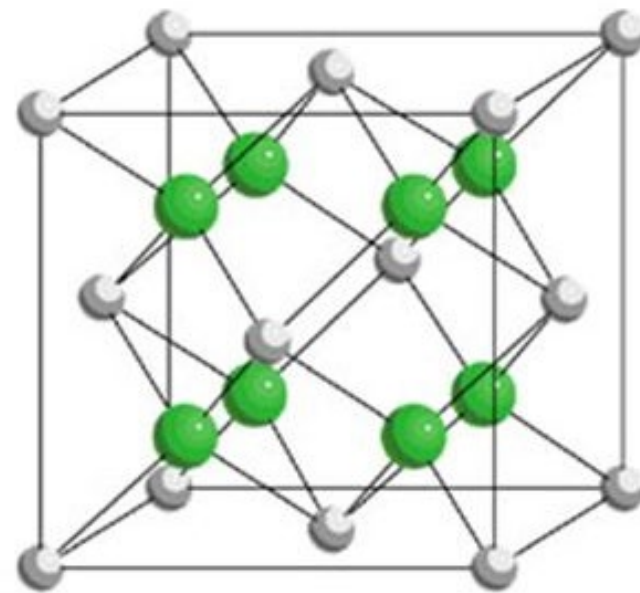
ESTRUCTURAS TIPO PARA SÓLIDOS BINARIOS



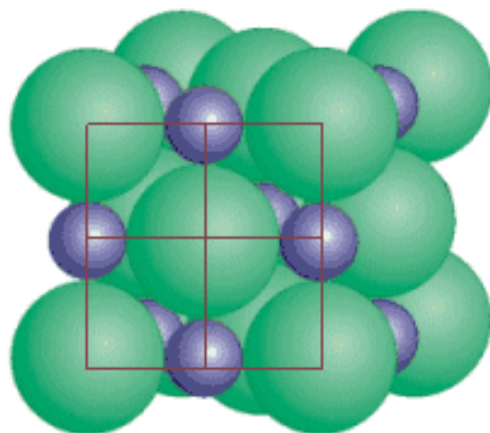
CsCl



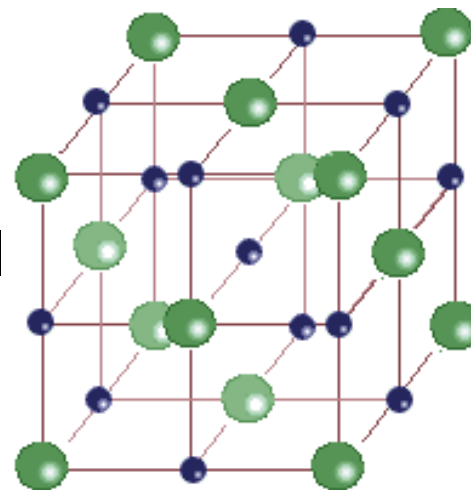
ZnS



CaF₂



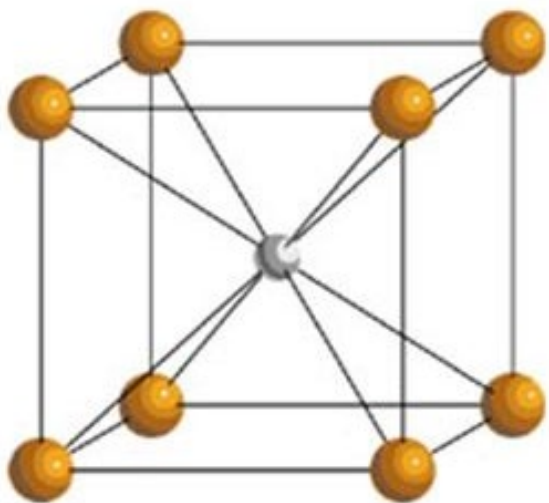
NaCl



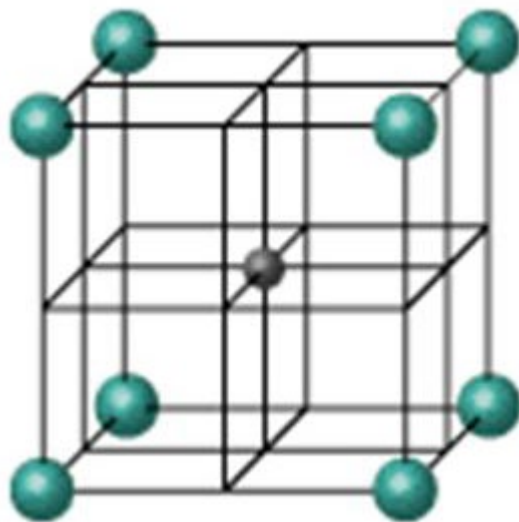
EJERCICIO DE APLICACIÓN

En las estructuras de CsCl, ZnS, CaF₂ y NaCl de la diapositiva anterior:

- a) Qué tipo de empaquetamiento tiene cada uno de los compuestos?
- b) Cuál de los iones forma la red?
- c) Cuántas unidades fórmula de compuesto hay por celda unidad?
- d) Cuántos huecos T, O o cúbicos están ocupados en cada caso?

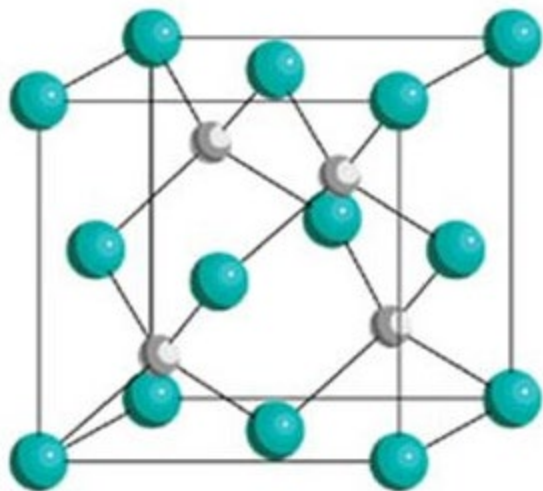


CsCl

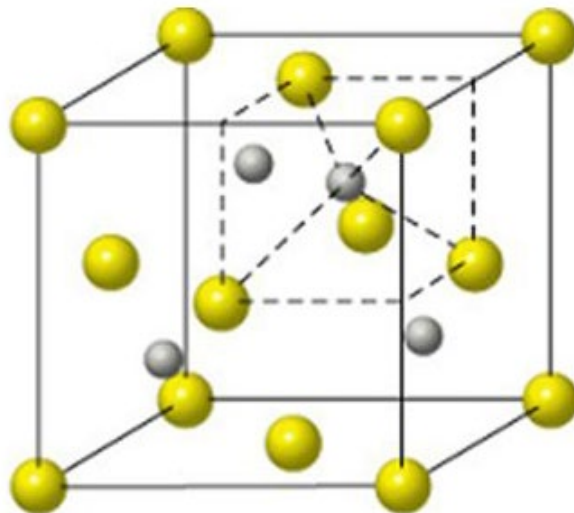


$$r_{\text{Cs}^+} = 174 \text{ pm}$$

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

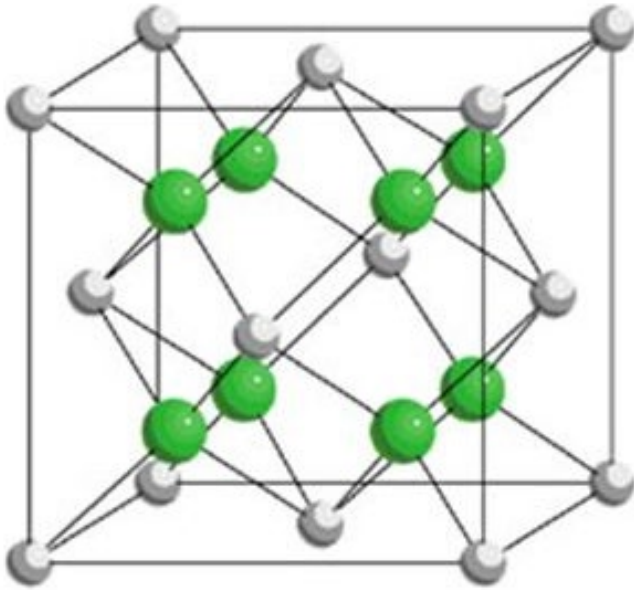


ZnS

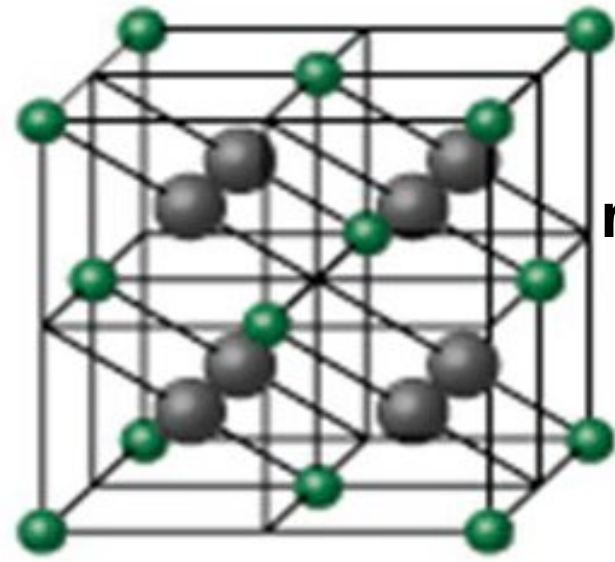


$$r_{\text{Zn}^{2+}} = 74 \text{ pm}$$

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



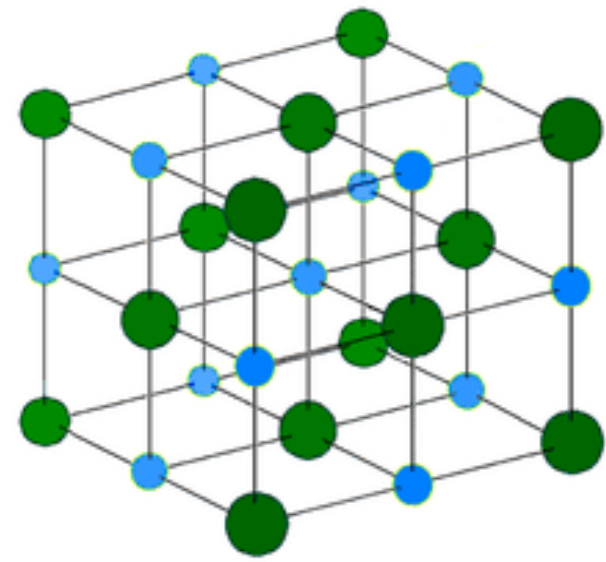
CaF₂



$r_{\text{Ca}^{2+}} = 126 \text{ pm}$

$r_{\text{F}^-} = 117 \text{ pm}$

NaCl

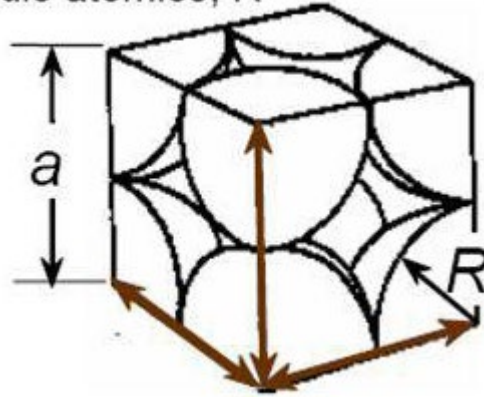


$r_{\text{Na}^+} = 116 \text{ pm}$

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

CÁLCULO DEL VOLUMEN DE LA CELDA EN CRISTALES DE METALES

Radio atómico, R

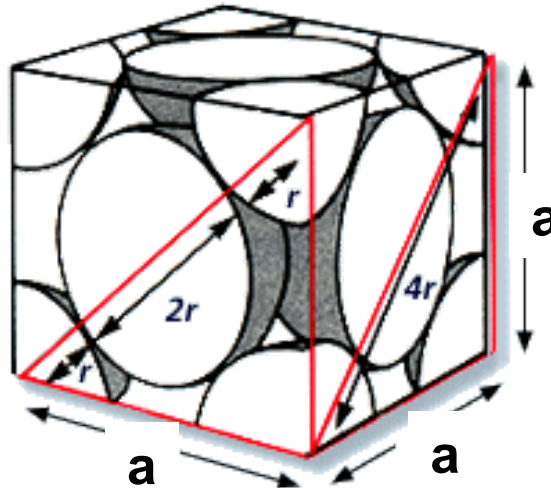


$$V = a^3 = (2r)^3$$

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

$$V = a^3$$

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



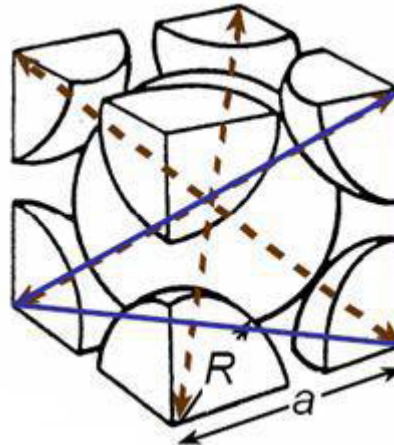
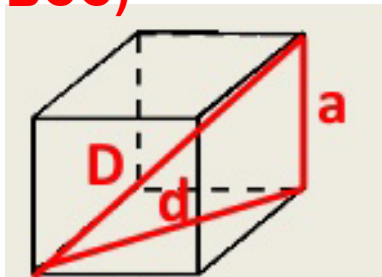
$$a^2 + a^2 = (4r)^2$$

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

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

$$V = a^3$$

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



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

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

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

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

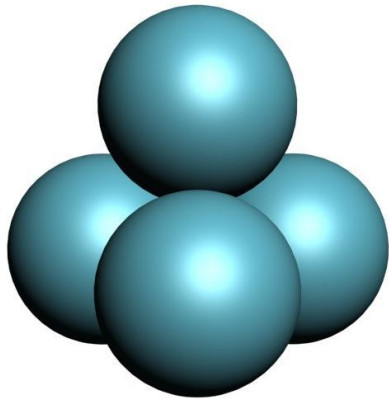
$$a = 4r / \sqrt{3}$$

CÁLCULO DE LA DENSIDAD DE SÓLIDOS CON ESTRUCTURAS CÚBICAS

	Unidades fórmula /celda	Masa (g)	Volumen celda (cm ³)	Densidad g/cm ³
CsCl	1	2,8 x 10⁻²²	(d_{Cs+} + d_{Cl-})³ 3^{-3/2} = 6,89 x 10⁻²³	4,06
Fe	2 (átomos)	1,855 x 10⁻²²	(2 d_{Fe})³ 3^{-3/2} = 2,464 x 10⁻²³	7,53
ZnS	4	6,47 x 10⁻²²	[4 cos(35,25)(r_{S=} + r_{Zn2+})/√2]³ = 1,79 x 10⁻²²	3,61
CaF₂	4	5,18 x 10⁻²²	[4 cos(35,25)(r_{F-} + r_{Ca2+})/√2]³ = 1,768 x 10⁻²²	2,93
NaCl	4	3,89 x 10⁻²²	(d_{Na+} + d_{Cl-})³ = 1,81 x 10⁻²²	2,15

RELACIÓN DE RADIOS ($\rho = r_{<}/r_{>}$) PARA LA PREDICCIÓN DEL TIPO DE HUECO OCUPADO

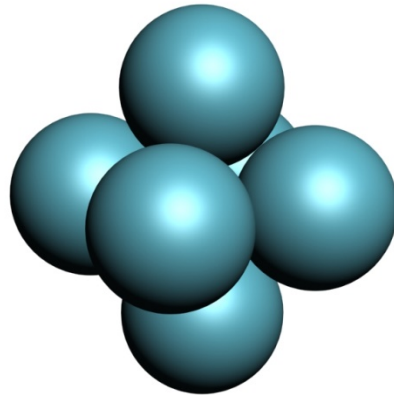
El ion que ocupa el hueco debe estar en contacto con los iones de signo contrario. Si es más pequeño, iones de igual signo estarían en contacto. Por ello existen valores mínimos para el ion en un hueco para que esté en contacto con todos los iones que lo rodean



$$0,225 < \rho < 0,414$$

Hueco T

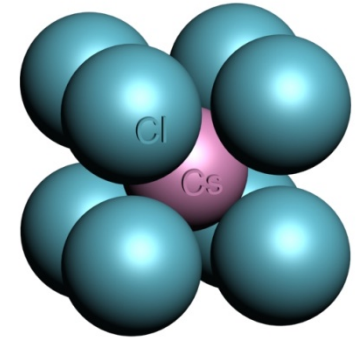
$$NC = 4$$



$$0,414 < \rho < 0,732$$

Hueco O

$$NC = 6$$



$$0,732 < \rho$$

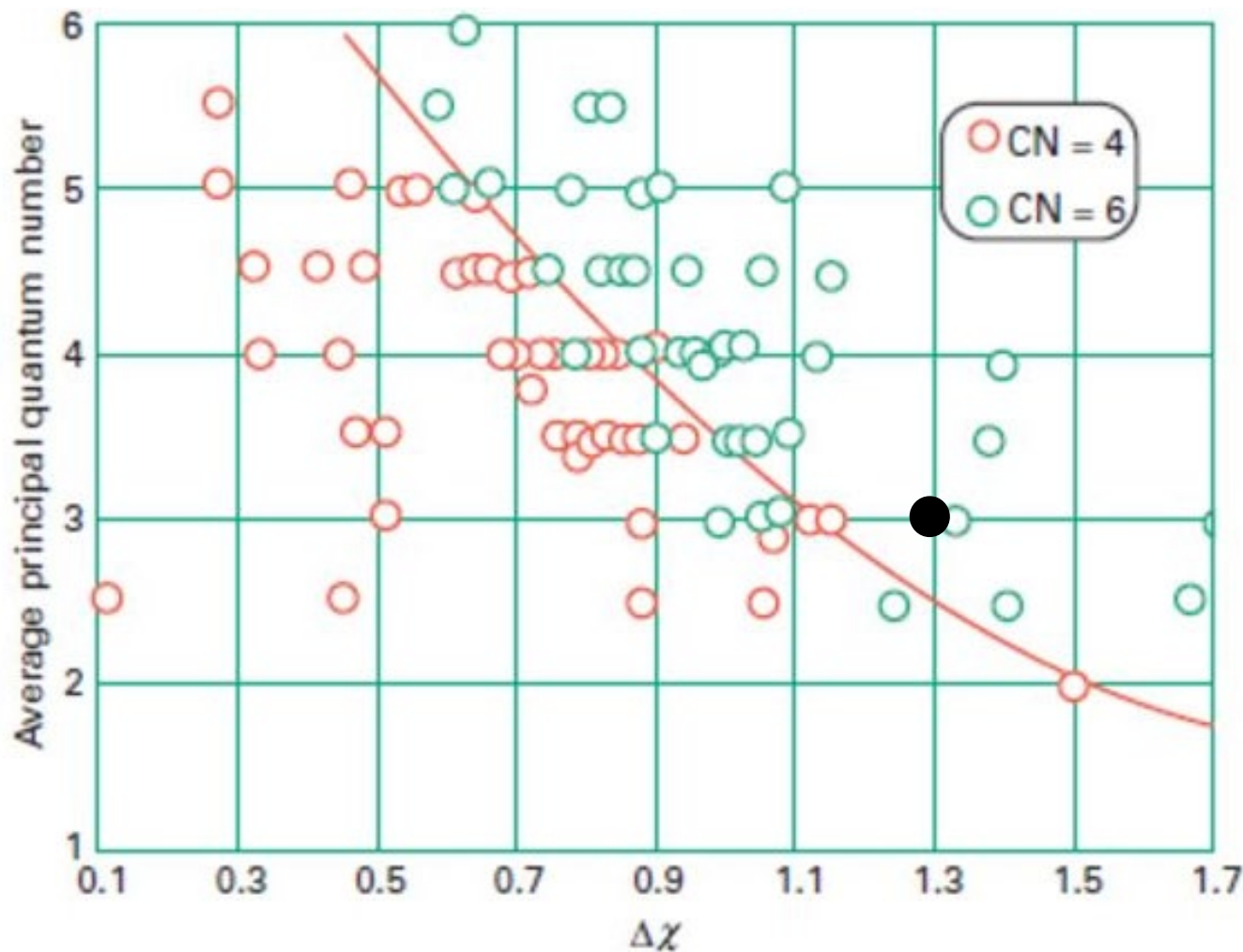
Hueco Cúbico

$$NC = 8$$

Ejemplo: MgS: $\rho = r(\text{Mg}^{2+})/r(\text{S}^{2-}) = 86/170 = 0,5$
 $0,414 < 0,5 < 0,732$, Hueco O

MAPA DE ESTRUCTURA PARA COMPUESTOS MX

Predicción del NC a partir del n (nro cuántico principal promedio) y la diferencia de electronegatividad ($\Delta\chi$)



Ej: MgS

$n_{\text{Mg}} = 3$

$n_{\text{S}} = 3$

$n_{1/2} = 3$

$\Delta\chi = 2,5 - 1,2 = 1,3$

Predicción: **NC = 6**

**Efectivamente
cristaliza con
estructura tipo
de NaCl**

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, 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

CÁLCULO DE ENERGÍA RETICULAR

La ecuación más simple es la de **Born-Landé**

$$\Delta H_{\text{RED}} = U_0 = A N Z^+ Z^- e^2 (1 - 1/n) / (4\pi\epsilon_0 r_0) =$$
$$= 138900 \text{ kJ pm mol}^{-1} (A Z^+ Z^- / r_0)(1 - 1/n)$$

Donde:

r_0 es la 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

A es la 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.

n es el exponente de Born y es una medida de la resistencia de los iones cuando se los fuerza a aproximarse.

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

EJEMPLO DE APLICACIÓN DE LA EC. de B. LANDÉ

Para NaCl: $r_0 = 116 + 167 = 283$ pm; $A = 1,74756$; $n = 8$

$$U_0 (\text{NaCl}) = 138900 \text{ kJ pm mol}^{-1} (1,74756 \times 1 \times (-1) / 283 \text{ pm})(1 - 1/8) = -750,5 \text{ kJ/mol} \text{ (valor experim. = -769 kJ/mol)}$$

CÁLCULO DE ENERGÍA RETICULAR CUANDO NO SE CONOCE LA ESTRUCTURA

Se usa la ecuación de **Kapustinskii**

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

Donde:

ν Es el número de iones por molécula

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

EJEMPLO DE APLICACIÓN DE KAPUSTINSKII

Para NaCl: $r_0 = 116 + 167 = 283 \text{ pm}$; $\nu = 2$

$$U_0 (\text{NaCl}) = 120000 \times 2 \times 1 \times (-1) (1 - 34,5/283) / 283 = -745 \text{ kJ/mol} \text{ (valor experim. = -769 kJ/mol)}$$