

# EL ESTADO SÓLIDO CRISTALINO



Prof. Verónica Daier  
QGI - Comisiones 1 y 2

1

## Características de los sólidos

- \* Los átomos se encuentran en posiciones fijas y sólo tienen movimiento vibracional; sin desplazamiento.
- \* Estado mas ordenado de la materia

Los sólidos se clasifican en **cristalinos y amorfos**.

Un **sólido cristalino** es un sólido en el que sus átomos, iones o moléculas se acomodan en una **estructura ordenada**, es decir ocupan posiciones específicas. Ejemplo: el hielo, NaCl, C (diamante).

Los *sólidos cristalinos* funden a temperaturas definidas, tienen superficies planas y lisas bien definidas, denominadas *caras*, que tienen ángulos definidos en sus *aristas*. Las caras están formadas por agrupaciones ordenadas de átomos.

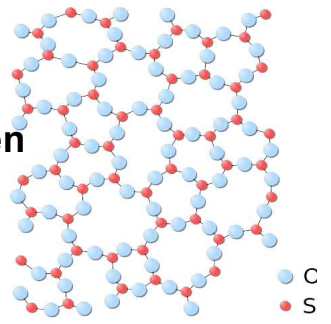
Un **sólido amorfo** (del griego sin forma) es un sólido en el que sus átomos, iones o moléculas están **desordenados y al azar**.

Ejemplo: manteca, goma, vidrio.

Los sólidos amorfos no poseen caras bien definidas, a no ser que hayan sido moldeados o cortados. No poseen un punto de fusión definido. Se reblandecen dentro de cierto intervalo de temperatura.

2

## Amorfos



## Sólidos

Las partículas que forman el sólido amorfo carecen de una estructura ordenada → sólidos con formas y caras no definidas.

No tiene Pf definido

Sílice ( $\text{SiO}_2$ ), sólido amorfo (el vidrio).

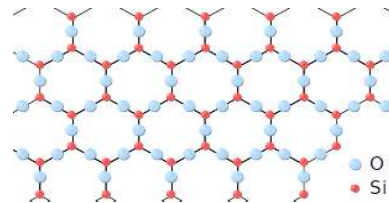
## Cristalinos



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

Tiene Pf definido

Sílice ( $\text{SiO}_2$ ), estructura cristalina (el cuarzo).



3

TIPO DE SÓLIDO	Tipo de enlace	Propiedades	Ejemplos
Iónico	Iónico	Duros y quebradizos. PF altos. Conductividad baja	$\text{NaCl}$ , $\text{K}_2\text{CO}_3$ , $\text{Na}_2\text{SO}_4$
Molecular polar	Dipolos permanentes	Blandos. PF bajos. Conductividad baja	$\text{H}_2\text{O}$
Molécula no polar	Por fuerzas de London	Muy blandos. PF muy bajos. Conductividad muy baja	$\text{Cl}_2$ , He, Ar, $\text{CH}_4$
Metálico	Metálico	Dureza variable. PF medios y altos. Conductividad excelente	Fe, Al, Hg, Na
De red covalente	Covalente	Duros. PF altos. Conductividad baja	Diamante Cuarzo ( $\text{SiO}_2$ )

4

# Sólidos iónicos

Unidad repetitiva: iones

Puntos de fusión y ebullición elevados

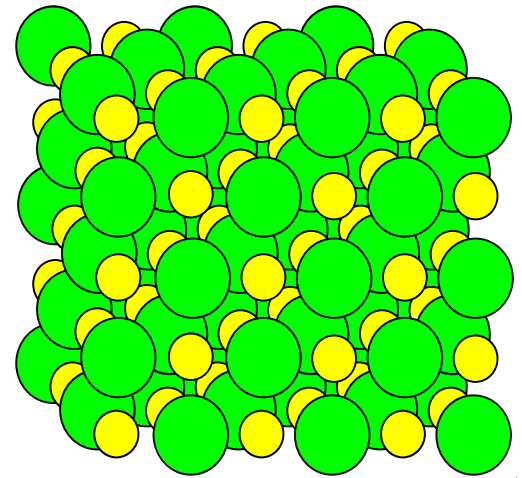
Son sólidos a temperatura ambiente.

Gran dureza.

Solubles en disolventes polares e insolubles en disolventes apolares.

Conductividad en estado disuelto o fundido.  
Sin embargo, en estado sólido no conducen la electricidad.

Son frágiles.



NaCl

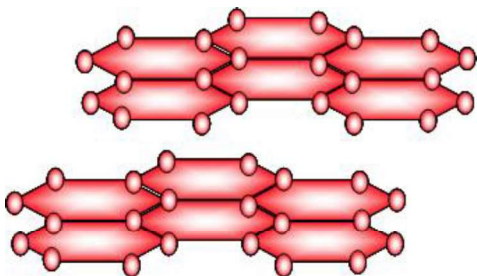
5

## Sólidos covalentes y moleculares

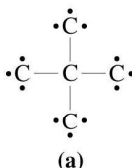
Unidad: átomos unidos covalentemente

### Sólidos covalentes:

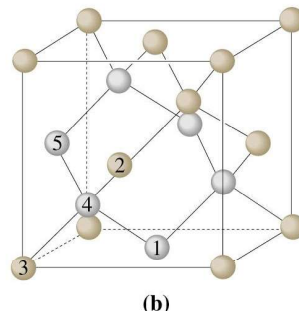
- Los enlaces se dan a lo largo de todo el cristal.
- Gran dureza y P.F alto.
- Son sólidos.
- Insolubles en todo tipo de disolvente.
- Malos conductores.
- El grafito que forma estructura por capas lo hace más blando y conductor.



C grafito

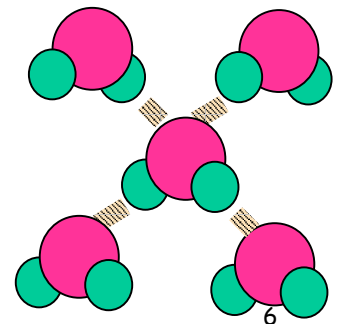


C diamante



### Sólidos moleculares:

- Están formados por moléculas aisladas.
- P.F. y P.E. bajos (gases).
- Son blandos.
- Malos conductores.
- Las sustancias polares son solubles en disolventes polares y tienen mayores P.F y P.E.



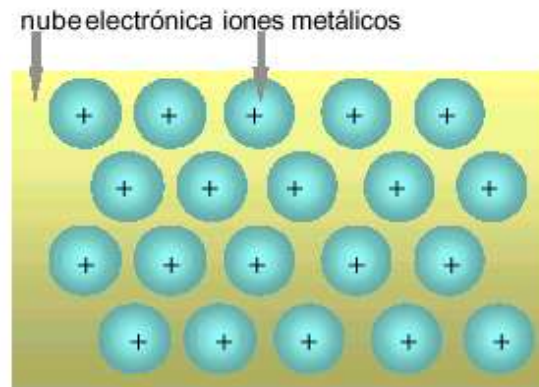
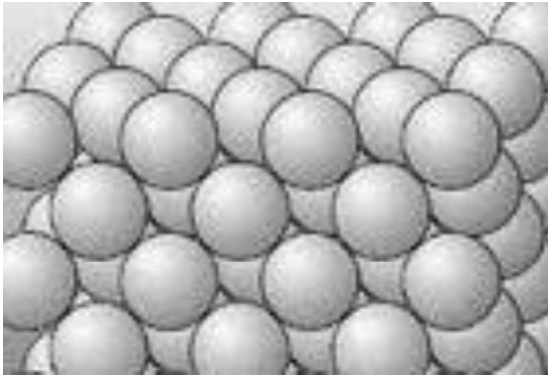
hielo

# Sólidos metálicos

Unidad repetitiva: átomos de metales

Los electrones de valencia saltan de un átomo a otro

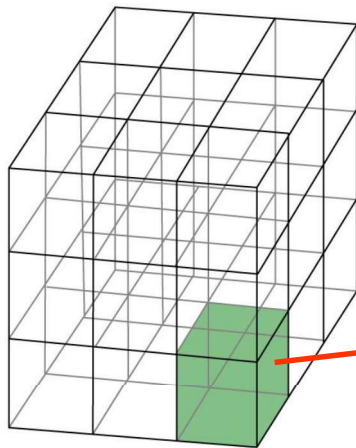
- Son dúctiles y maleables. (no tienen enlaces con una dirección determinada)
- Son buenos conductores debido a la deslocalización de los  $e^-$ .
- Conducen el calor
- Tienen, en general, altos P. F. y P. E.
- La mayoría son sólidos.
- Tienen un brillo característico



7

## 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".



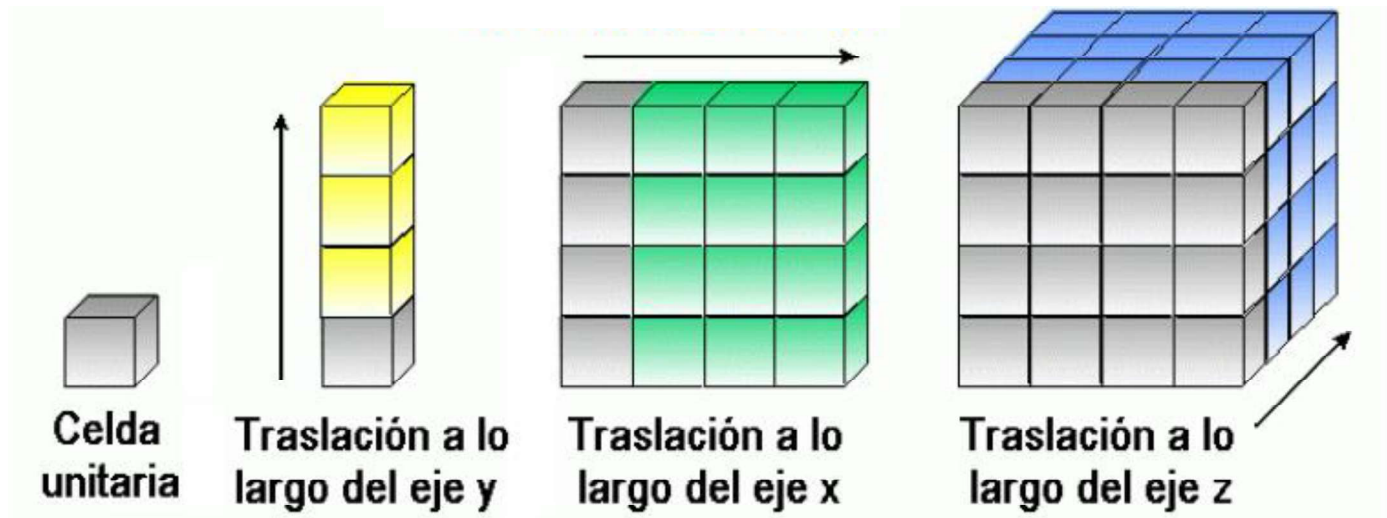
**UN SÓLIDO CRISTALINO PUEDE GENERARSE POR REPETICIÓN DE UNA CELDA UNITARIA QUE FORMA UNA RED CRISTALINA**

Paralelepípedo

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

8

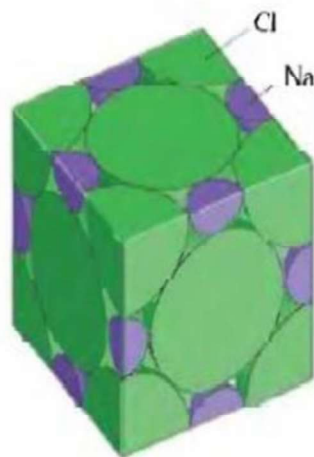
## UN SÓLIDO CRISTALINO PUEDE GENERARSE POR REPETICIÓN DE UNA CELDA UNITARIA QUE FORMA UNA RED CRISTALINA



9

## Celda unidad

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



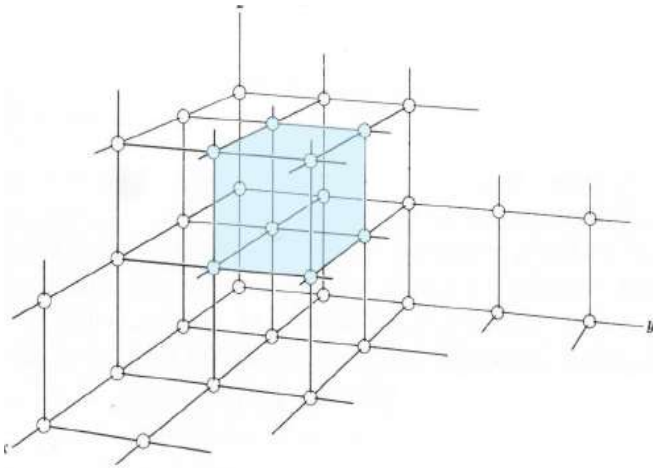
En la figura se muestra Una celda unitaria de cloruro de sodio, en la que se muestran los tamaños relativos de los iones sodio y los iones cloruro. Nótese que solo porciones de los iones quedan dentro de la celda unitaria.



# Red Cristalina

Patrón de ordenamiento de las partículas en el cristal.

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



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

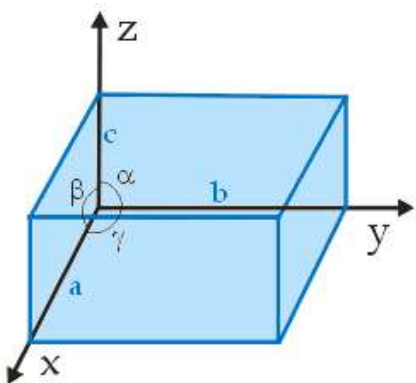
11

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

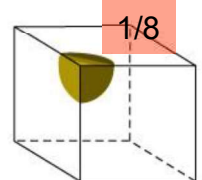
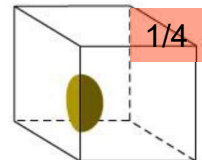
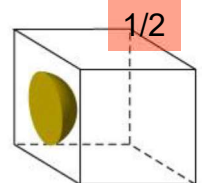
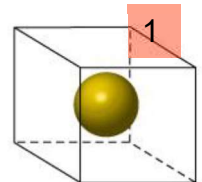
Los que están en espacios fronterizos son **COMPARTIDOS**



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(  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ )



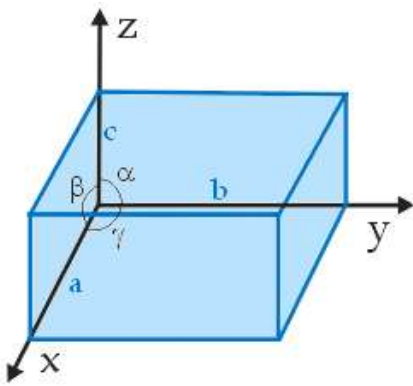
12

# Los siete sistemas cristalinos

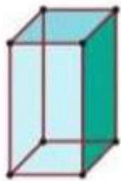
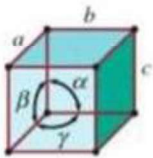
El tamaño y la forma de una celda unidad quedan descriptos al dar:

longitudes de las aristas ( $a$ ,  $b$  y  $c$ )

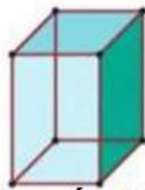
la magnitud de los 3 ángulos ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ )



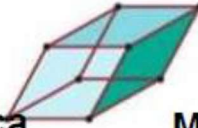
**Cúbica**



**Tetragonal**



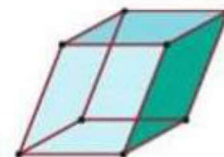
**Ortorrómbica**



**Romboédrica**

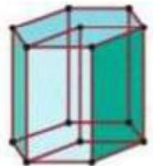


**Monoclínica**



**Triclinica**

**Hexagonal**

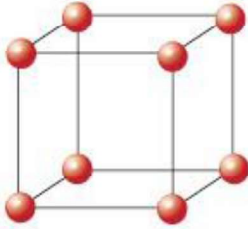


## Empaquetamiento de esferas

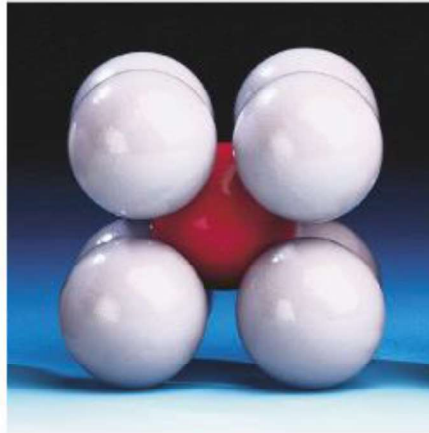
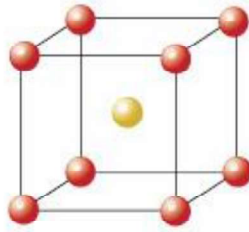
- **El número de coordinación** se define como el número de átomos o iones que rodean a un átomo o ion en una red cristalina, es decir, es el **número de vecinos inmediatos de cada átomo o ion**. Cuanto mayor sea el número de coordinación más juntas están las esferas.
- Consideraremos las distintas formas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

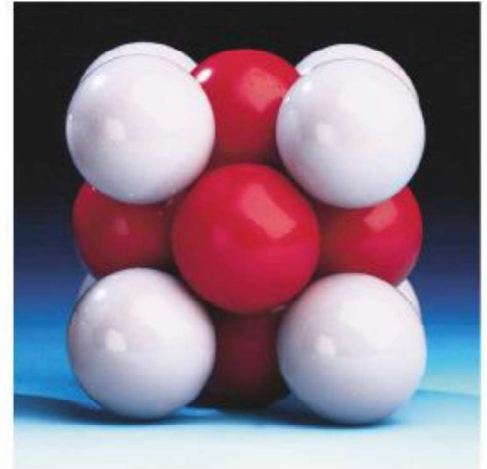
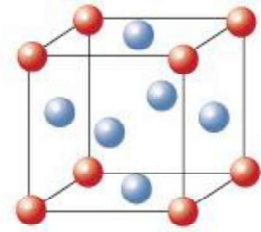
# Redes Cúbicas



cúbica simple (cs)



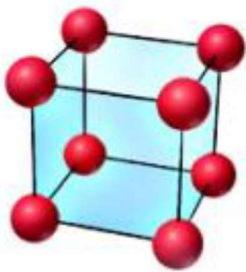
centrada en el cuerpo  
(bcc)



centrada en las caras  
(fcc)

15

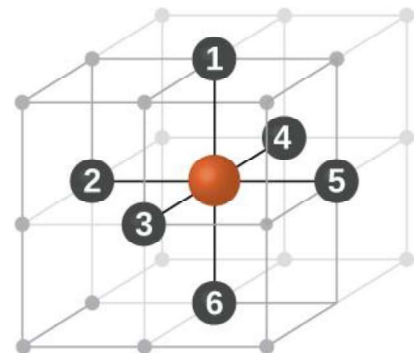
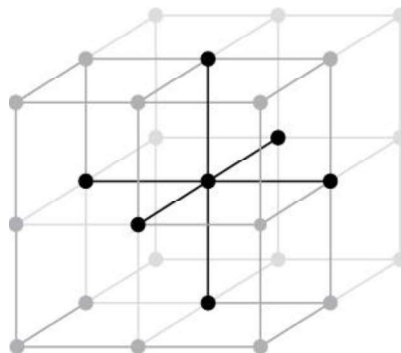
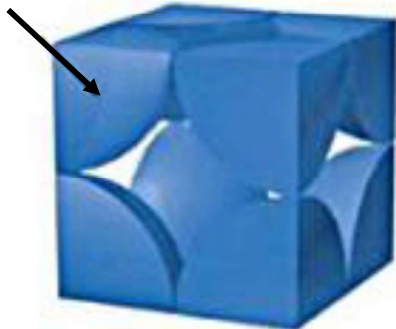
## Red Cúbica Simple (cs)



Número de coordinación = 6

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

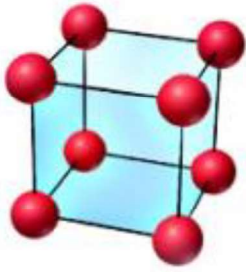
$1/8 \times 8$



16

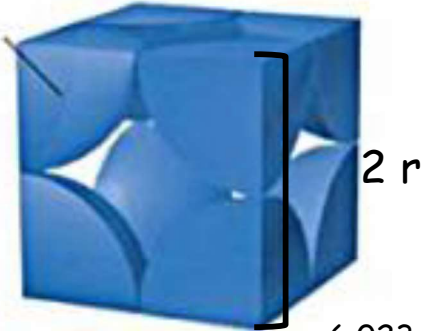


## Red Cúbica Simple (cs)



Fracción del espacio ocupado =

$$\frac{Vol.Esfera}{Vol.Total} = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3}{L^3} = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3}{(2r)^3} = \frac{\pi}{6} = 0,52$$



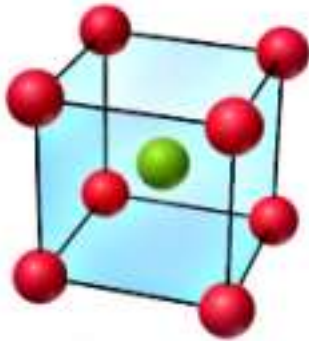
$$Densidad = \delta = \frac{m}{V} = \frac{N_{\text{átomos}} \cdot PA}{L^3 \cdot N_{\text{Avogadro}}}$$

en g/cm<sup>3</sup>

6,023 × 10<sup>23</sup> átomos de -----> xx g  
1 átomos -----> x = 4,22 × 10<sup>-22</sup> g

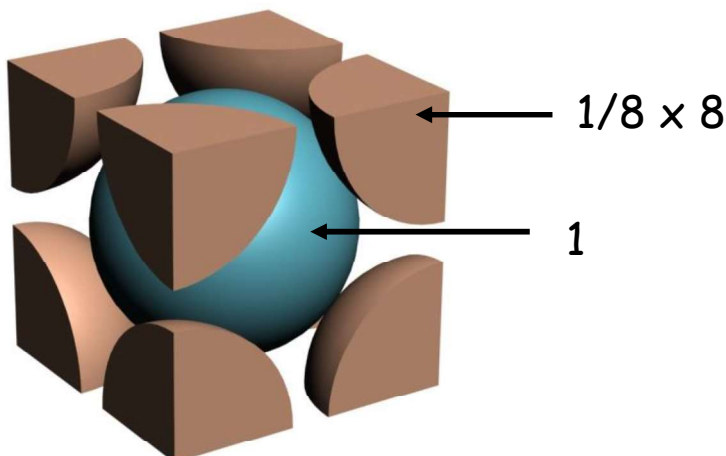
17

## Red Cúbica Centrada en el Cuerpo (bcc)



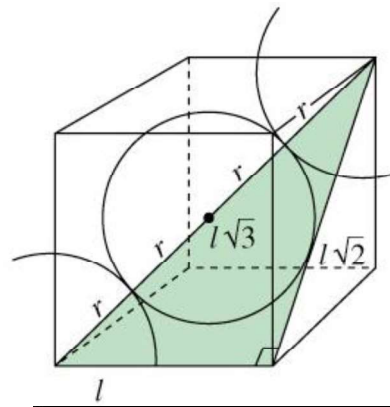
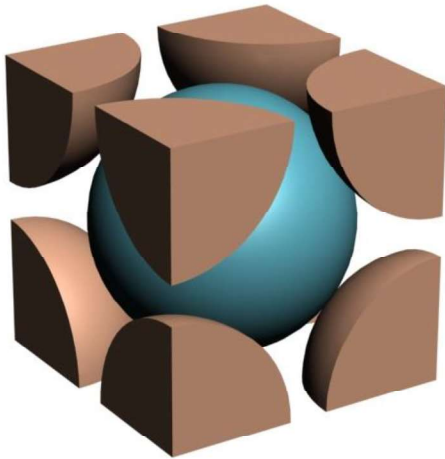
Número de coordinación = 8

La celda unidad contiene 2 esferas  
8 × (1/8) + 1



18

## Red Cúbica Centrada en el Cuerpo (bcc)



$$(4r)^2 = (l\sqrt{2})^2 + l^2 = 3l^2$$

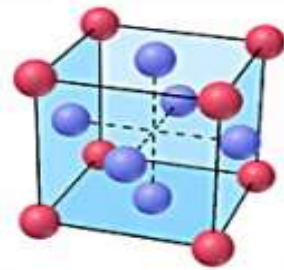
$$4r = l\sqrt{3}$$

$$\text{Fracción del espacio ocupado} = \frac{\text{Vol de dos esferas}}{\text{Vol total}} =$$

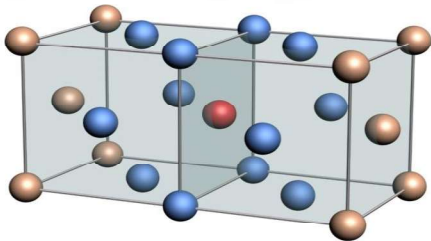
$$= \frac{\text{Vol de dos esferas}}{l^3} = \frac{2 \times (4/3 \pi r^3)}{(4r / \sqrt{3})^3} = 0,68$$

19

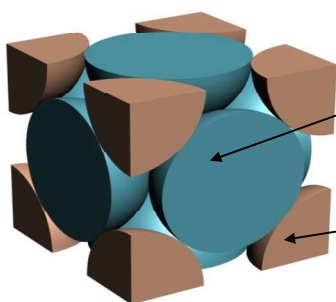
## Red Cúbica Centrada en las Caras (fcc)



Número de coordinación = 12



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

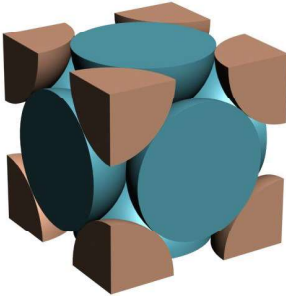
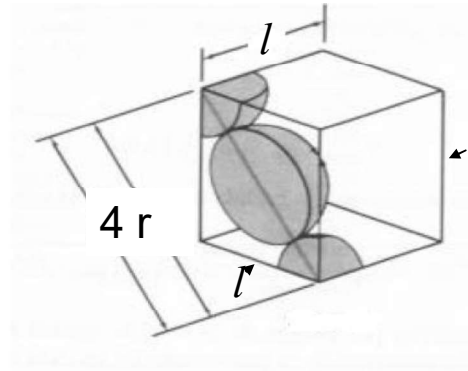
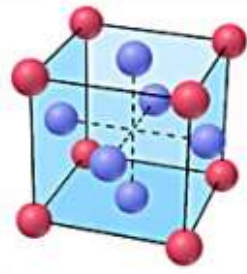


$\frac{1}{2}$  átomo

Compartido por 8 celdas

20

# Red Cúbica Centrada en las Caras (fcc)



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

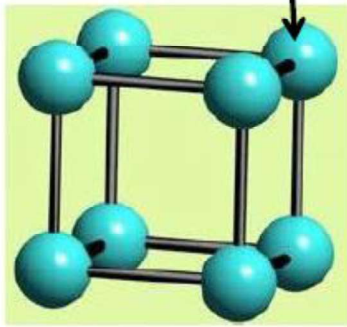
$$4r = l\sqrt{2}$$

$$\text{Fracción del espacio ocupado} = \frac{\text{Vol de cuatro esferas}}{\text{Vol total}} =$$

$$= \frac{\text{Vol de cuatro esferas}}{l^3} = \frac{4 \times (4/3 \pi r^3)}{(4r/\sqrt{2})^3} = 0,74$$

Tipo	Nombre	Nº coordinación	Ocupación	ejemplos
Cúbico simple	cs	6	52	$\alpha$ -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

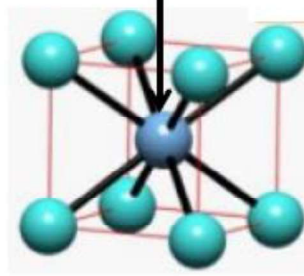
Átomo en el vértice compartido  
por 8 celdas vecinas



**CELDA CÚBICA  
SIMPLE**  
NC = 6

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

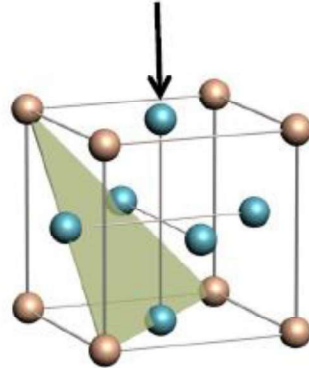
Átomo en el centro  
no compartido



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

23

**Ejercicio 1:** calcular la densidad del Cu sabiendo que a) cristaliza en el sistema cúbico centrado en las caras, b) el radio del Cu es de 128 pm.

Rta = 8,90 g/cm<sup>3</sup>

**Ejercicio 2:** Sabiendo que la densidad del Cu es de 8,90 g/cm<sup>3</sup> y que su radio es de 128 pm deducir el tipo de celda unidad

Rta = cúbica centrada en las caras

**Ejercicio 3:** El Au cristaliza en una estructura cúbica centrada en las caras. La longitud observada de la celda unidad es de 4,070 Å.

Calcular el radio de un átomo de Au (Rta = 144 pm)

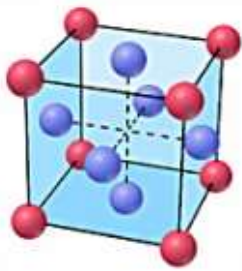
Calcular la densidad del Au en g/cm<sup>3</sup> (19,36 g/cm<sup>3</sup>)

**Ejercicio 4:** el Eu cristaliza en una red cúbica centrada en el cuerpo, su densidad es 5,26 g/cm<sup>3</sup>

Calcular la longitud de la arista de la celda unidad (480 pm)

b) Calcular el radio atómico del Eu ( 208 pm)

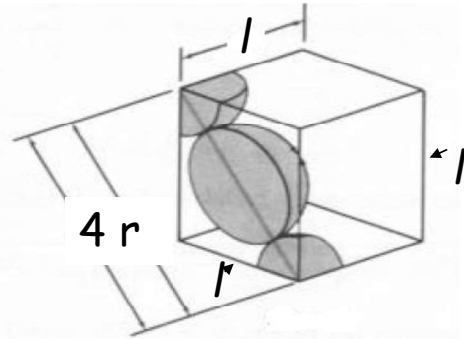
**Ejercicio 1:** calcular la densidad del Cu sabiendo que a) cristaliza en el sistema cúbico centrado en las caras, b) el radio del Cu es de 128 pm.  
Rta = 8,90 g/cm<sup>3</sup>



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

$$4r = l\sqrt{2}$$

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



6,023 × 10<sup>23</sup> átomos de cobre -----> 63,5 g  
4 átomos de cobre -----> x = 4,22 × 10<sup>-22</sup> g

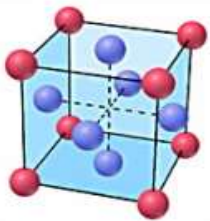
1 pm ----- 10<sup>-10</sup> cm  
128 pm ----- x = 1,28 × 10<sup>-8</sup> cm

densidad = masa celda unidad (g)/volumen celda unidad (cm<sup>3</sup>)

$$\delta = \frac{\text{masa celda unidad}}{(l)^3} = \frac{4,22 \times 10^{-22} \text{ g}}{\left( \frac{4 \times 1,28 \times 10^{-8} \text{ cm}}{\sqrt{2}} \right)^3} = 8,89 \text{ g/cm}^3$$

25

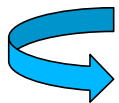
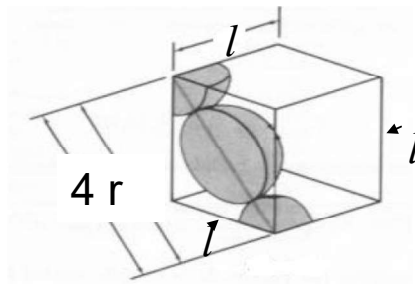
**Ejercicio 2:** Sabiendo que la densidad del Cu es de 8,90 g/cm<sup>3</sup> y que su radio es de 128 pm deducir el tipo de celda unidad  
Rta = cúbica centrada en las caras



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

$$4r = l\sqrt{2}$$

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



Hay que pensar en un tipo de celda unidad, calcular su volumen → luego calcular la masa de la celda unidad teniendo como dato la densidad

densidad = masa celda unidad (g)/volumen celda unidad (cm<sup>3</sup>)

$$\text{masa celda unidad} = \delta \times l^3$$

$$\text{masa celda unidad} = \delta \times (l)^3 = 8,89 \text{ g/cm}^3 \times \left( \frac{4 \times 1,28 \times 10^{-8} \text{ cm}}{\sqrt{2}} \right)^3 = 4,22 \times 10^{-22} \text{ g}$$

6,023 × 10<sup>23</sup> átomos de cobre -----> 63,5 g  
4 átomos de cobre = x <----- 4,22 × 10<sup>-22</sup> g

1 pm ----- 10<sup>-10</sup> cm  
128 pm ----- x = 1,28 × 10<sup>-8</sup> cm

26

El valor corresponde a la cantidad de átomos por celda



**Ejercicio 2:** Sabiendo que la densidad del Cu es de 8,90 g/cm<sup>3</sup> y que su radio es de 128 pm deducir el tipo de celda unidad  
 Rta = cúbica centrada en las caras

Si considero celda cúbica simple

$$l: 2r \quad l: 256 \text{ pm} : 2,56 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

$$\text{Masa: } \delta l^3 : 8,9 \text{ g/cm}^3 (2,56 \cdot 10^{-8})^3 \text{ cm}^3$$

$$\text{Masa: } 1,49 \cdot 10^{-22} \text{ g}$$

$$63,5 \text{ g} \text{ ----- } 6,023 \cdot 10^{23} \text{ at Cu}$$

$$1,49 \cdot 10^{-22} \text{ g} \text{ -----x: } 1,41 \text{ at}$$

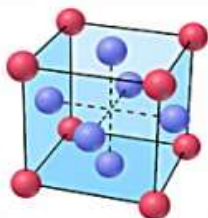
El valor no corresponde a la cantidad de átomos por celda

27

**Ejercicio 3:** El Au cristaliza en una estructura cúbica centrada en las caras. La longitud observada de la celda unidad es de 4,070 Å.

Calcular el radio de un átomo de Au (Rta = 144 pm)

Calcular la densidad del Au en g/cm<sup>3</sup> (Rta = 19,36 g/cm<sup>3</sup>)



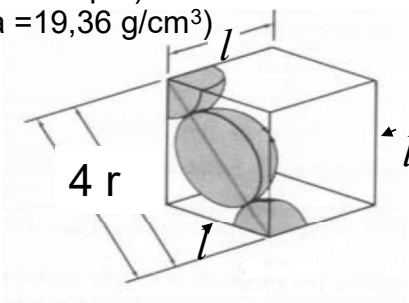
$$(4r)^2 = l^2 + l^2 = 2l^2$$

$$4r = l\sqrt{2}$$

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

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

$$4r = l\sqrt{2} \rightarrow r = \frac{l \times \sqrt{2}}{4} = 144 \text{ pm}$$



$$\begin{array}{l} 1 \text{ Å} \text{ ----- } 10^2 \text{ pm} \\ 4,07 \text{ Å} \text{ ----- } x = 407 \text{ pm} \end{array}$$

densidad = masa celda unidad (g)/volumen celda unidad (cm<sup>3</sup>)

$$6,023 \times 10^{23} \text{ átomos de oro} \text{ -----> } 197 \text{ g}$$

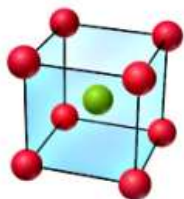
$$4 \text{ átomos de oro} \text{ -----> } x = 1,31 \times 10^{-21} \text{ g}$$

$$\begin{array}{l} 1 \text{ pm} \text{ ----- } 10^{-10} \text{ cm} \\ 144 \text{ pm} \text{ ----- } x = 1,44 \times 10^{-8} \text{ cm} \end{array}$$

$$\delta = \frac{\text{masa celda unidad}}{(l)^3} = \frac{1,31 \times 10^{-21} \text{ g}}{\left( \frac{4 \times 1,44 \times 10^{-8} \text{ cm}}{\sqrt{2}} \right)^3} = 19,39 \text{ g/cm}^3$$

28

**Ejercicio 4:** el Eu cristaliza en una red cúbica centrada en el cuerpo, su densidad es 5,26 g/cm<sup>3</sup>  
 Calcular la longitud de la arista de la celda unidad (458 pm)  
 b) Calcular el radio atómico del Eu (198 pm)



$$4r = l\sqrt{3}$$

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

$$\delta = \frac{m}{V} = \frac{N_{\text{átomos}} \cdot PA / N_{\text{Avogadro}}}{L^3}$$

$$L^3 = \frac{N_{\text{átomos}} \cdot PA / N_{\text{Avogadro}}}{\delta}$$

$$L^3 = 2 \text{ at } 152 \text{ g mol}^{-1} / 6,023 \cdot 10^{23} \text{ at mol}^{-1} \cdot 5,26 \text{ g/cm}^3 = 9,6 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$$

$$L = (9,6 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3)^{1/3} = 458 \cdot 10^{-10} \text{ cm} = 458 \text{ pm}$$

$$\begin{array}{l} 10^{-10} \text{ cm} \text{-----} 1 \text{ pm} \\ 460 \cdot 10^{-10} \text{ cm} \text{-----} x = 460 \text{ pm} \end{array}$$

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

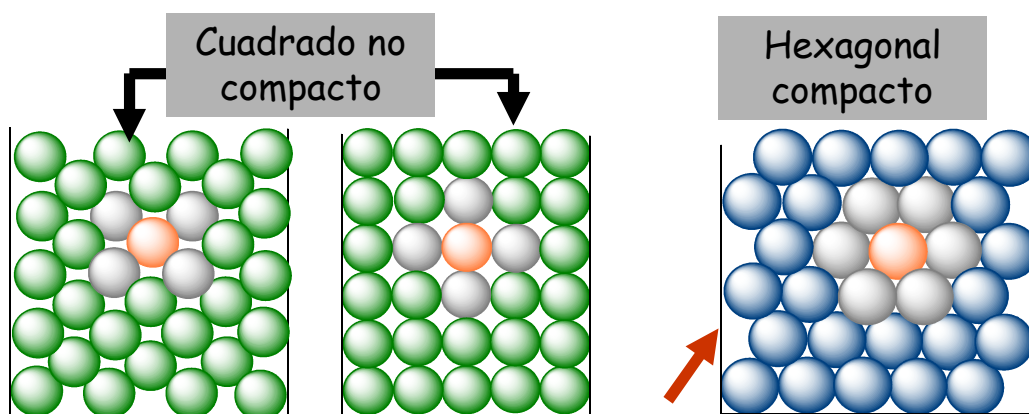
$$r = l \sqrt{3} / 4$$

$$r = 458 \text{ pm} \sqrt{3} / 4 = 198,3 \text{ pm}$$

29

## 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)**

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

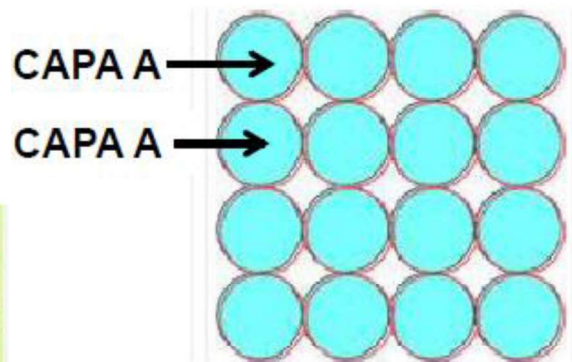
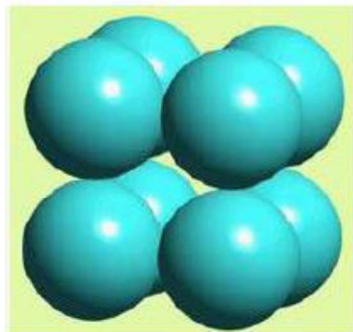
## ESTRUCTURA CÚBICA SIMPLE (ECS)

### 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

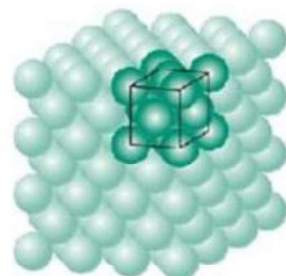
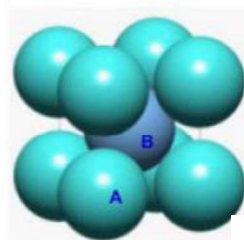
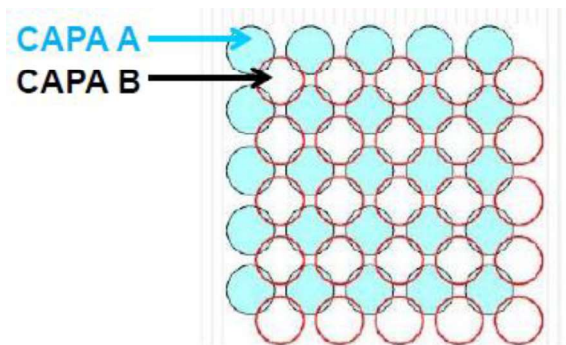


31

## 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...



32

# EMPAQUETAMIENTOS COMPACTOS

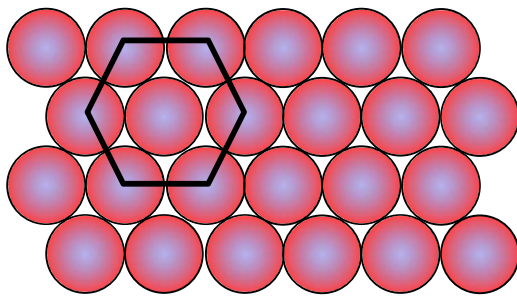
**Capa A:** cada esfera en contacto con otras 6 (hexagonal)

**Capa B:** sobre los intersticios triangulares de la capa A

**Capa C:** determina dos posibilidades

a) hexagonal compacta (ehc) Tipo ABA

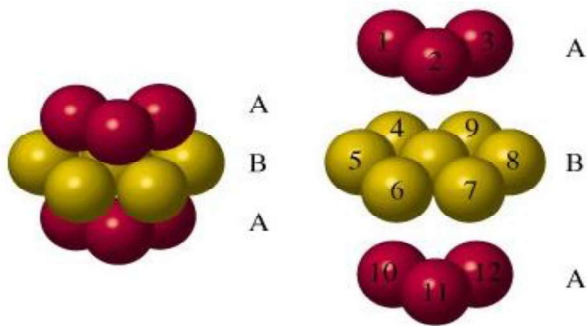
b) cúbica compacta (ecc) Tipo ABC



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

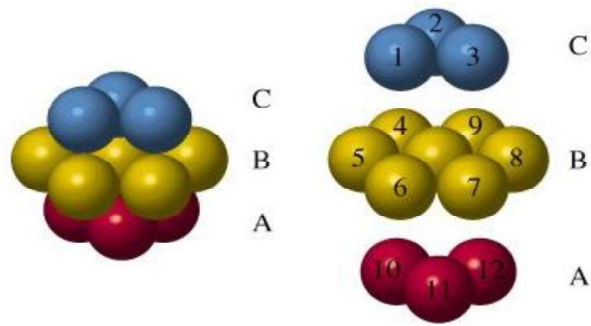
33

## EMPAQUETAMIENTO HEXAGONAL COMPACTO



Estructura compacta  
del tipo ABA  
Hexagonal compacta

## EMPAQUETAMIENTO CÚBICO COMPACTO



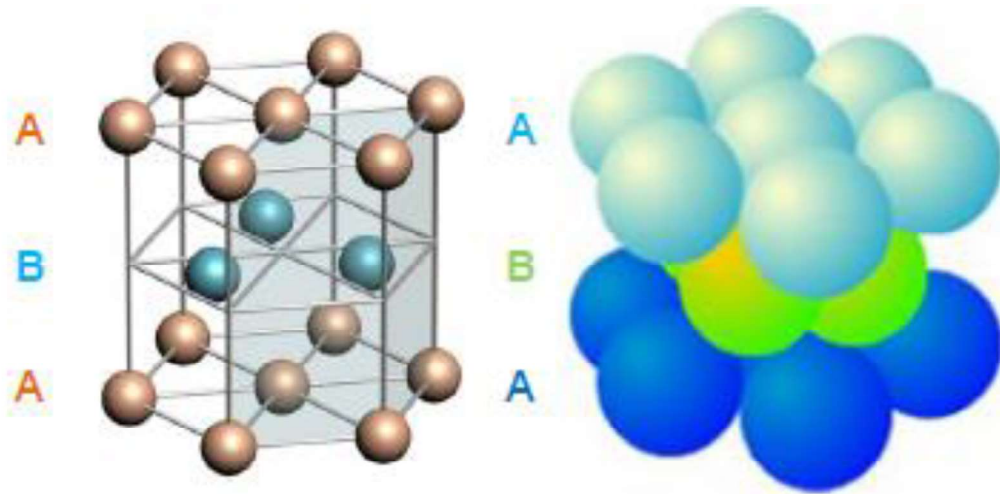
Estructura compacta  
del tipo ABC  
Cúbica compacta

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

El número de coordinación es 12 para ambos empaquetamientos compactos

34

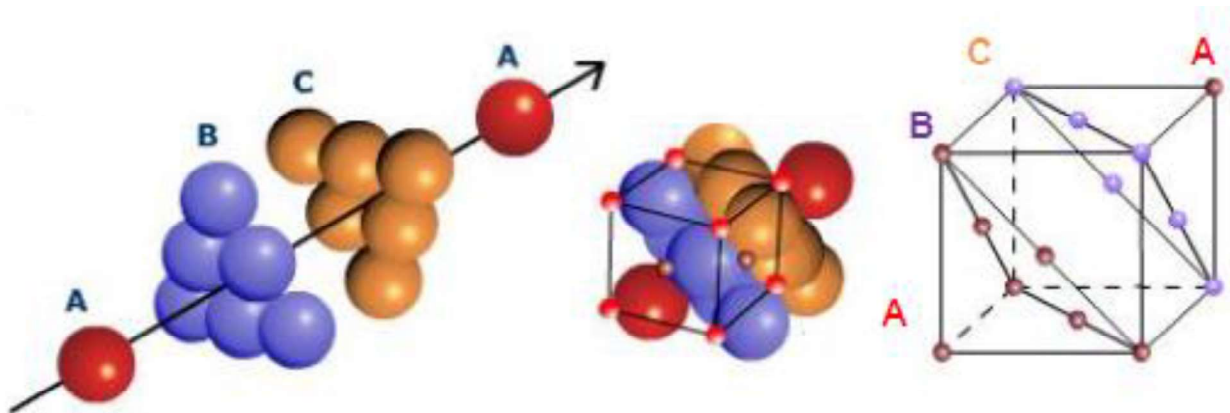
## EMPAQUETAMIENTO HEXAGONAL COMPACTO



35

## 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)



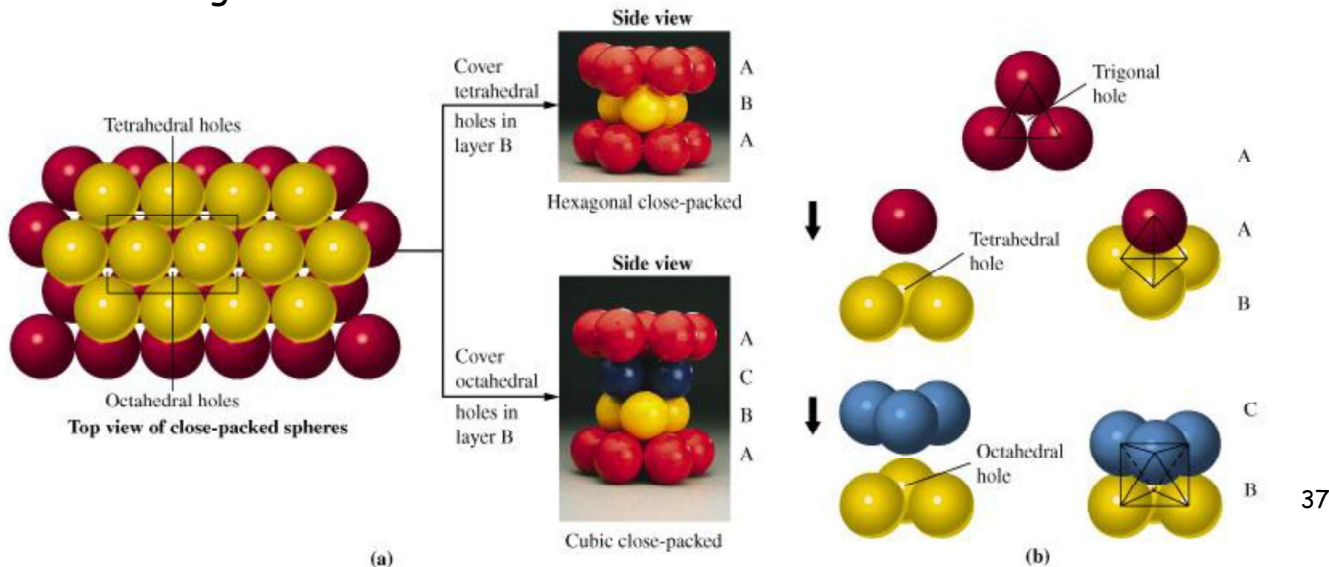
36



# Tipos de huecos

Debido al empaquetamiento compacto es que se forman huecos

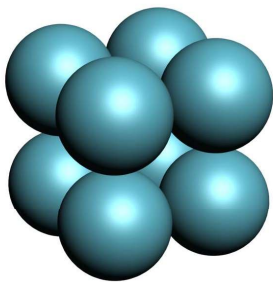
1. Cuando una esfera se ubica sobre el intersticio de la capa inferior se genera un hueco tetraédrico, formado por la esfera de la capa superior y las tres esferas de la capa inferior.
2. Cuando el intersticio de la capa superior coincide con el intersticio de la capa inferior se origina un hueco octaédrico.



37

# Tipos de huecos

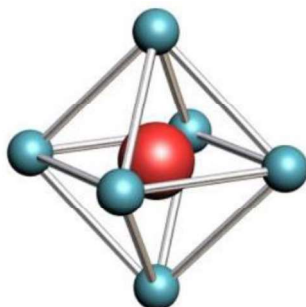
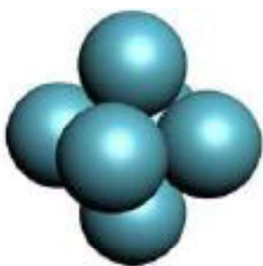
Tamaño cúbico > octaédrico > tetraédrico



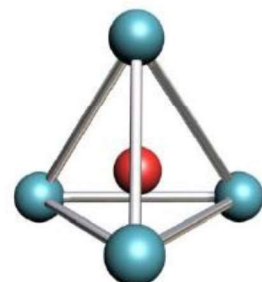
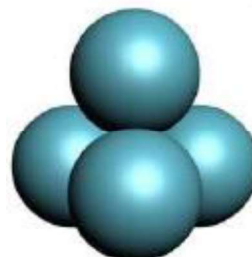
Hueco cúbico en  
**Empaquetamientos no compactos**  
 $NC = 8$

**Empaquetamientos compactos**

Hueco octaédrico  
 $NC = 6$

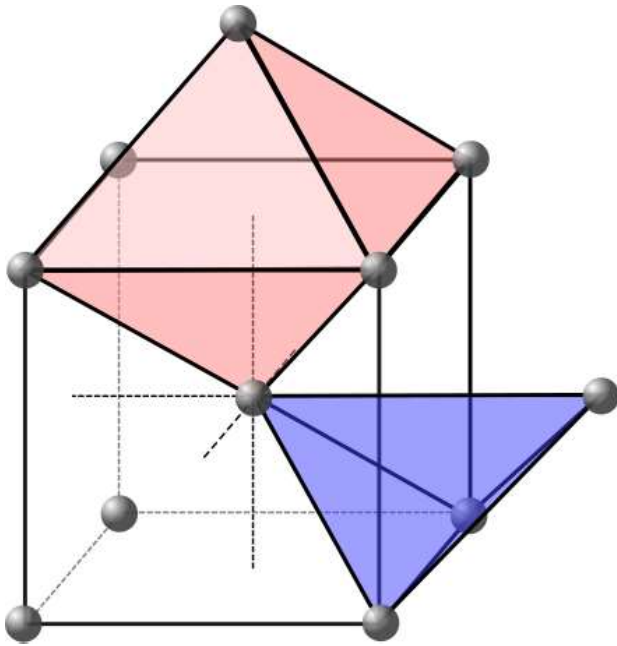


Hueco tetraédrico  
 $NC = 4$

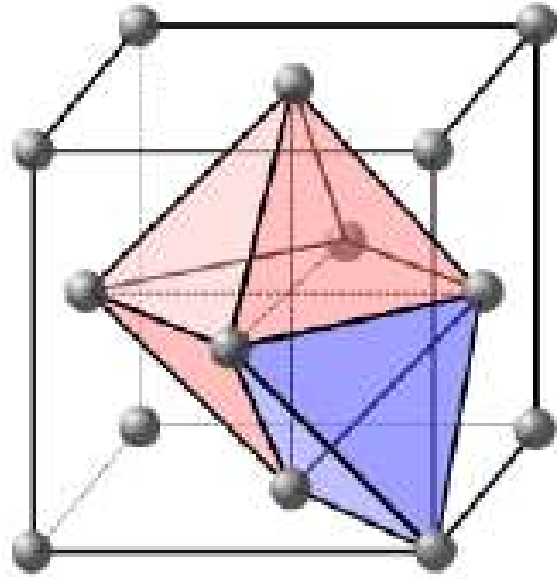


8

Hueco octaédrico



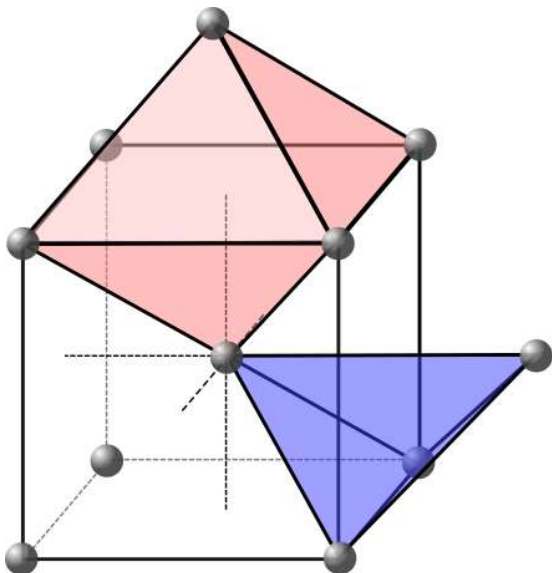
Hueco tetraédrico



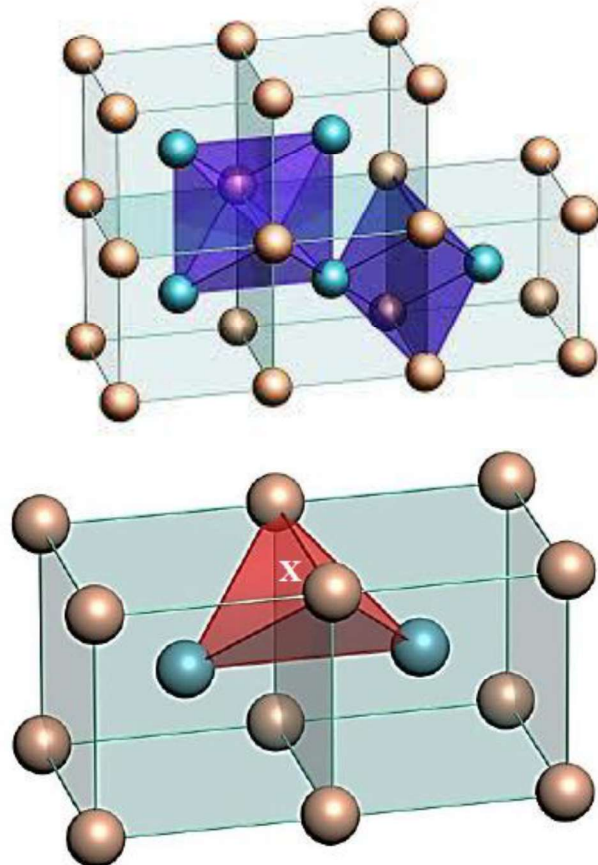
39

## CELDA cúbica centrada en el cuerpo

Hueco octaédrico



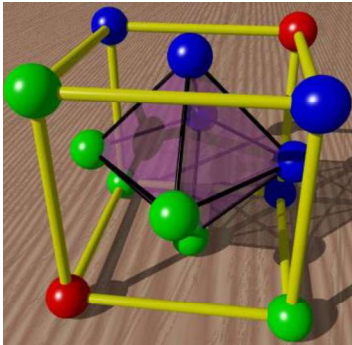
Hueco tetraédrico



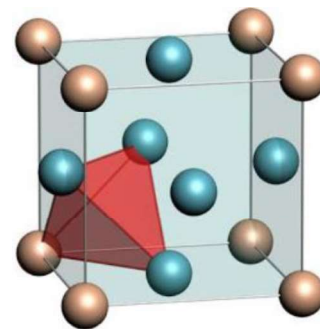
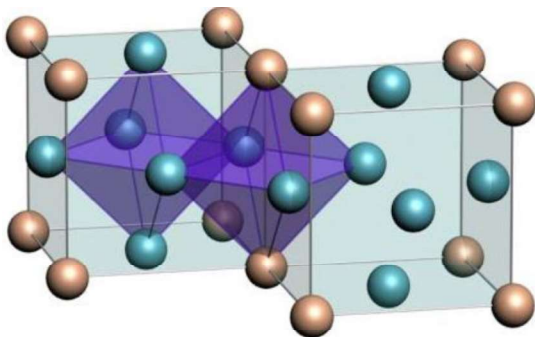
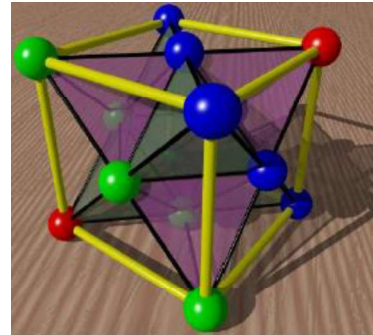
40

## CELDA cúbica centrada en las caras

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



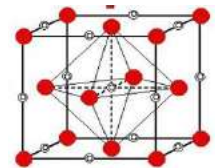
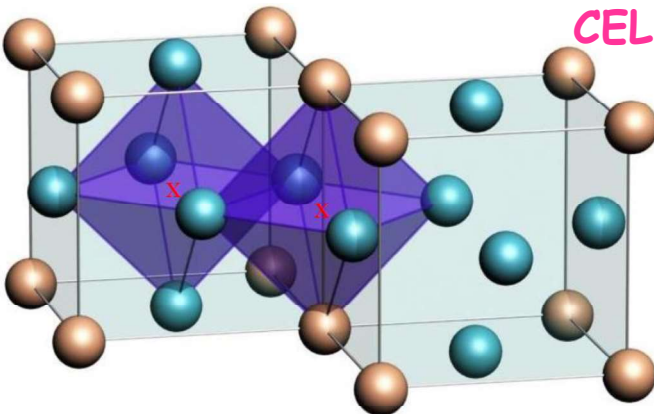
8 huecos tetraédricos internos con vértices en tres caras adyacentes y un vértice del cubo



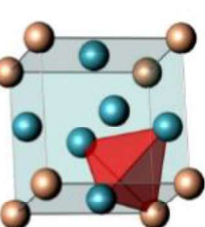
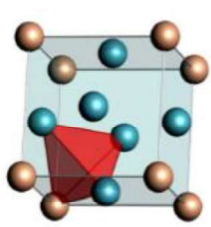
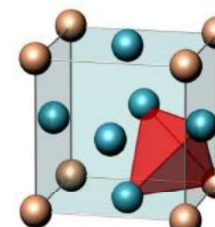
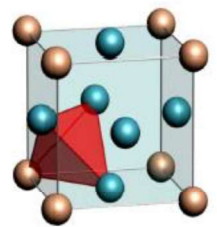
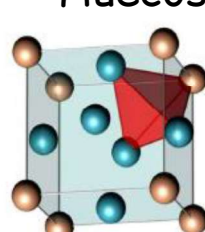
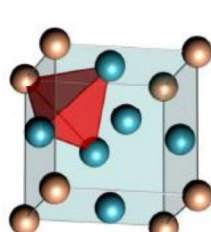
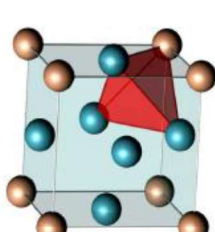
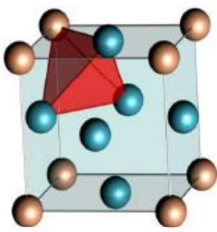
41

## CELDA cúbica centrada en las caras

Huecos octaédricos



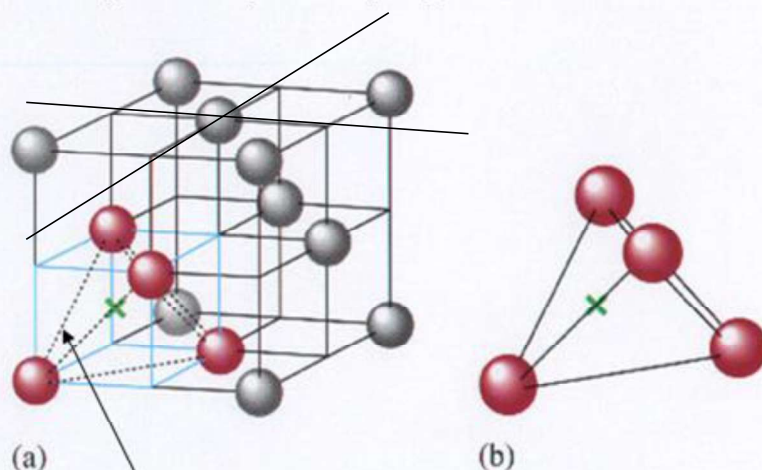
Huecos tetraédricos



42



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



**Posición tetraédrica**

43

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

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

45

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

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

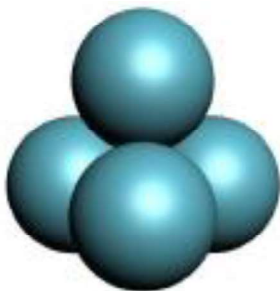
hueco tetraédrico de ordenación fcc de aniones ocupado por el catión

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

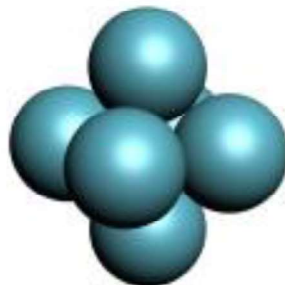
hueco octaédrico de ordenación fcc de aniones ocupado por el catión

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

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

46



# 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.

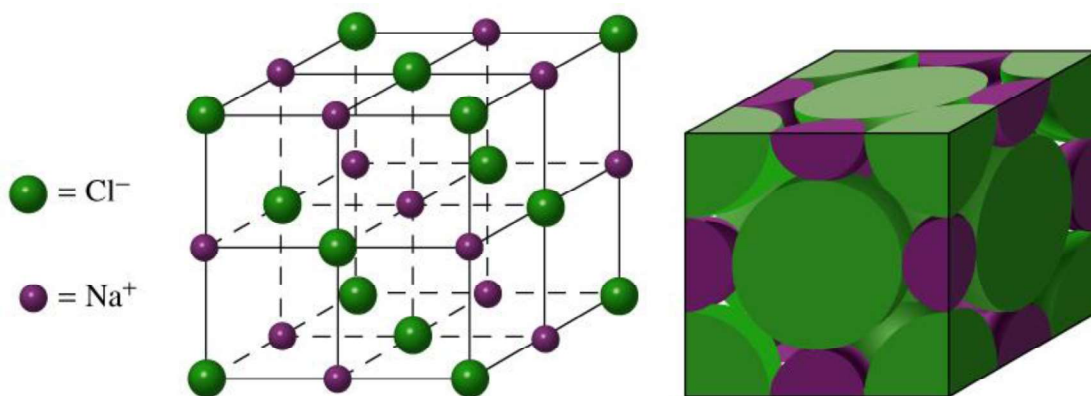
Página para ver las celdas unidad:

[https://www.uv.es/quimicajmol/quimica3d/indice\\_estructuras/describir/mmaleables/index.htm](https://www.uv.es/quimicajmol/quimica3d/indice_estructuras/describir/mmaleables/index.htm)

47

# 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

48

# 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  $K_2O$

49

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	$K_2O$ , $Li_2O$ , $Li_2S$ , $Rb_2S$ , $Na_2O$ , $Na_2S$ , $K_2S$ , $Rb_2O$

# Sólidos Iónicos

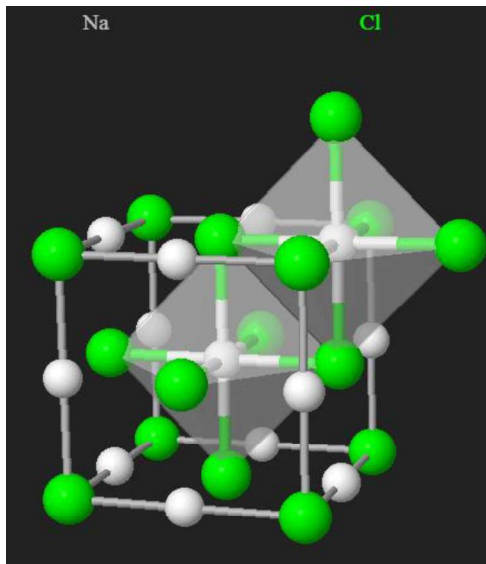
## Estructura tipo MX

### 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**

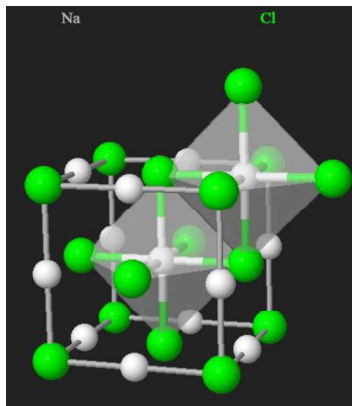


51



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.

52



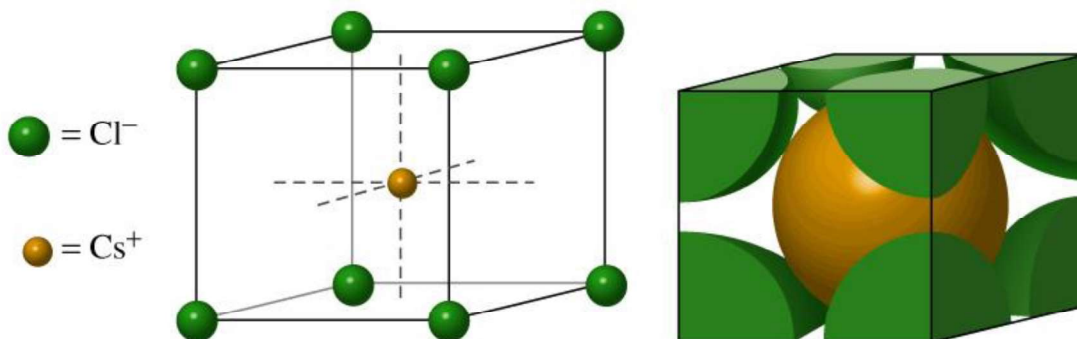
$\text{Cl}^-$		$\text{Na}^+$	
8 esferas en los vértices	$8 \times 1/8 = 1$	1 esfera en el centro del cuerpo	$1 \times 1 = 1$
6 esferas en el centro de las caras	$6 \times 1/2 = 3$	12 esferas en el centro de las aristas	$12 \times 1/4 = 3$
Átomos totales	4	Átomos totales	4
Átomos por celda unidad		$\text{Na}_4\text{Cl}_4$	
Fórmula mínima del compuesto		$\text{NaCl}$	
Números de coordinación		6:6	

53

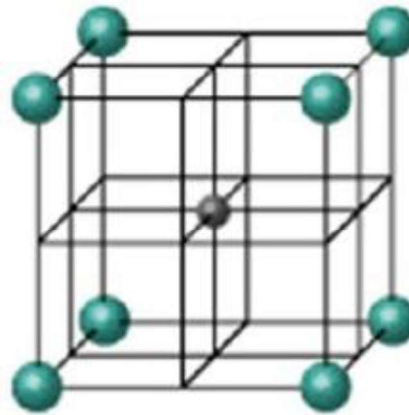
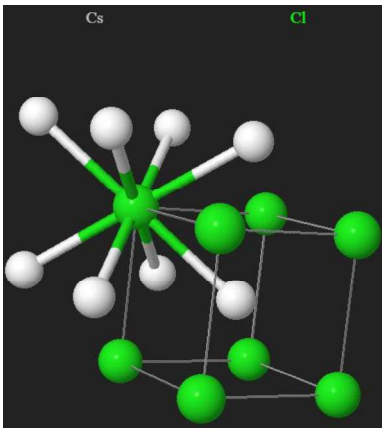
## Estructura del Cloruro de Cesio

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

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



54



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

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

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

55

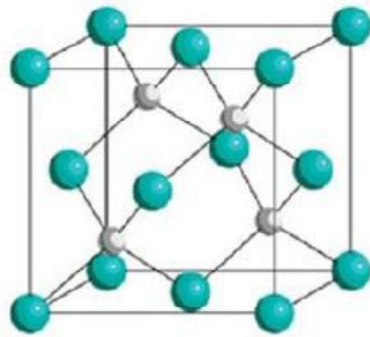
$\text{Cl}^-$		$\text{Cs}^+$	
8 esferas en los vértices $8 \times 1/8 = 1$		1 esfera en el centro del cuerpo	
Átomos totales	1	Átomos totales	1
Átomos por celda unidad		$\text{CsCl}$	
Fórmula mínima del compuesto		$\text{CsCl}$	
Números de coordinación		8:8	

56

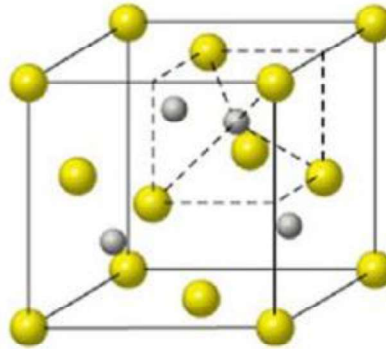


# Estructura del sulfuro de zinc (blenda)

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

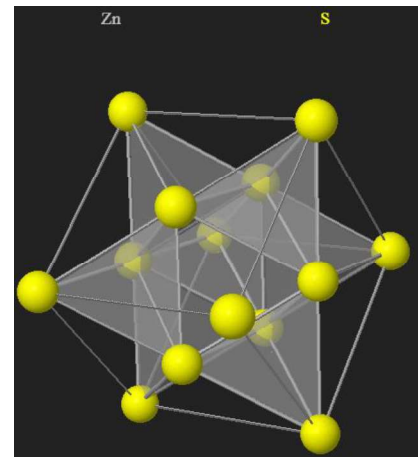
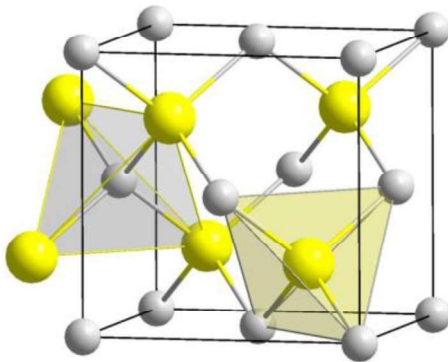


$r_{\text{Zn}^{2+}} = 88 \text{ pm}$   
 $r_{\text{S}^{2-}} = 170 \text{ pm}$

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

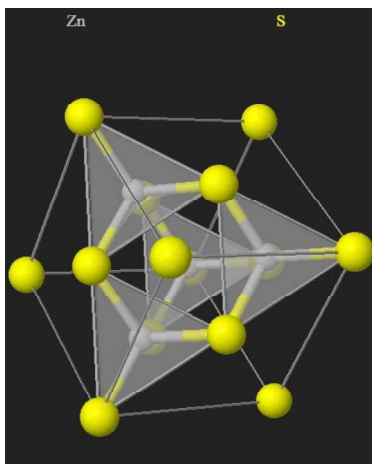
57

Tipo ZnS blenda



En la celda unidad hay ocho huecos tetraédricos

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



58

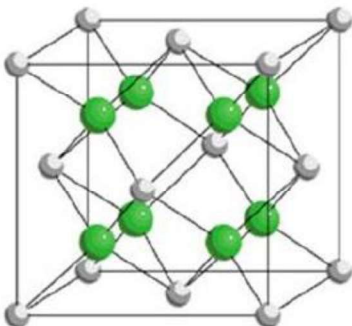
$S^{2-}$		$Zn^{2+}$	
8 esferas en los vértices	$8 \times 1/8 = 1$	4 esfera en el centro del cuerpo	$4 \times 1 = 1$
6 esferas en el centro de las caras	$6 \times 1/2 = 3$		
Átomos totales	4	Átomos totales	4
Átomos por celda unidad		$Zn_4S_4$	
Fórmula mínima del compuesto		$ZnS$	
Números de coordinación		4:4	

59

## Sólidos Iónicos Estructura tipo $MX_2$

### Estructura tipo fluorita ( $CaF_2$ )

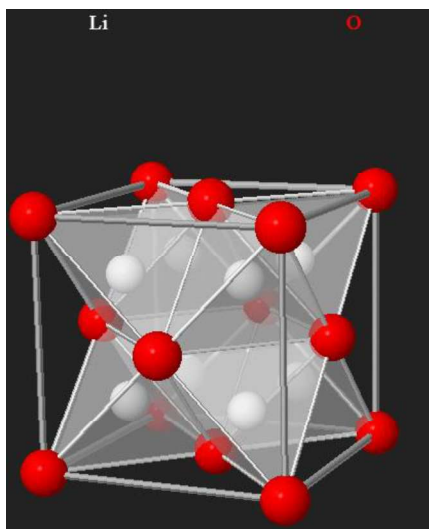
Consiste en un f.c.c. (cúbica centrada en las caras) de cationes  $Ca^{2+}$ , en el que todos los huecos tetraédricos están ocupados por los aniones  $F^-$ . El empaquetamiento compacto está definido por los cationes. Cada anión está rodeado por 4 cationes y cada catión está rodeado por 8 aniones. Los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



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

$$r_{F^-} = 119 \text{ pm}$$

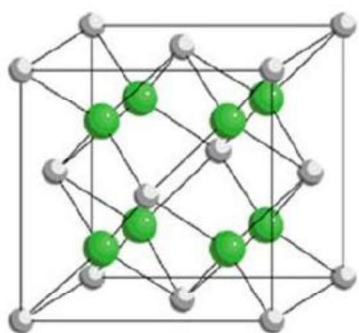
60



$\text{Li}_2\text{O}$  y  $\text{K}_2\text{O}$  tienen estructura antifluorita, los aniones definen el e.c.c.

Los iones  $\text{Li}^+$  ocupan las ocho posiciones tetraédricas de la celda de  $\text{Li}_2\text{O}$

61

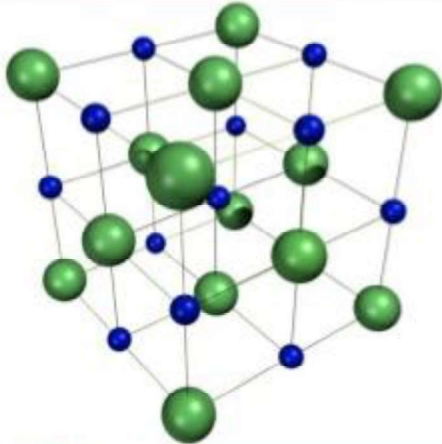


$\text{Ca}^{2+}$		$\text{F}^-$	
8 esferas en los vértices	$8 \times 1/8 = 1$	8 esfera en el centro del cuerpo	$8 \times 1 = 8$
6 esferas en el centro de las caras	$6 \times 1/2 = 3$		
Átomos totales	4	Átomos totales	8
Átomos por celda unidad		$\text{Ca}_4\text{F}_8$	
Fórmula mínima del compuesto		$\text{CaF}_2$	
Números de coordinación		8:4	

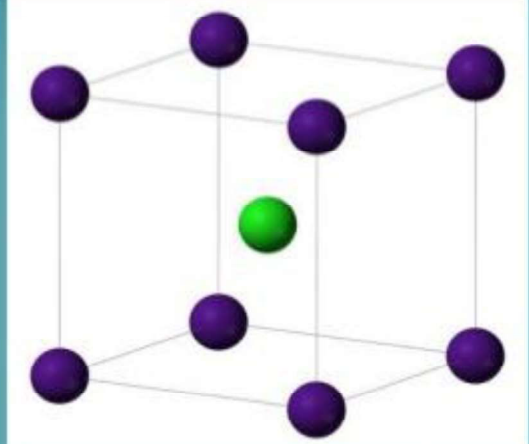
62

## TIPOS DE ESTRUCTURAS

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



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

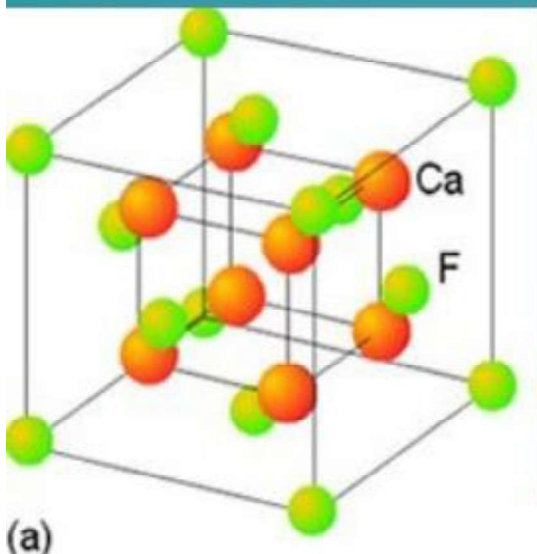


53

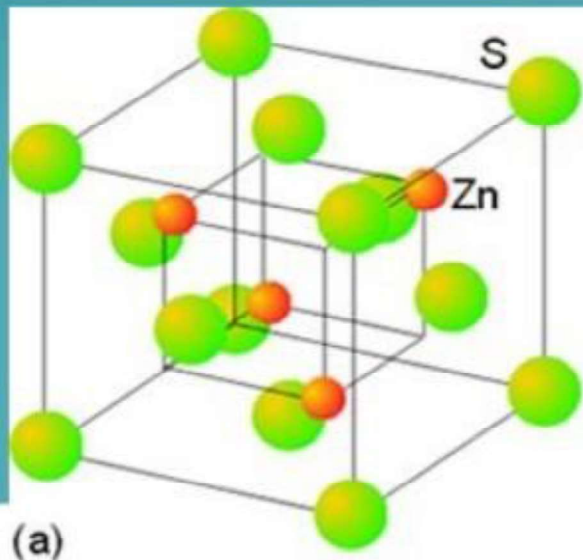
[www.fppt.info](http://www.fppt.info)

## TIPOS DE ESTRUCTURAS

Estructura de FLUORITA ( $\text{CaF}_2$ )  
RED CÚBICA CENTRADA EN LAS CARAS  
(para el catión)  
I.C. ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$ ) = (8,4)



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



64

[www.fppt.info](http://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.

65

### 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 interacciona 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 <sup>+</sup>	9
Kr, Ag <sup>+</sup>	10
Xe, Au <sup>+</sup>	12

66



# Constante de Madelung

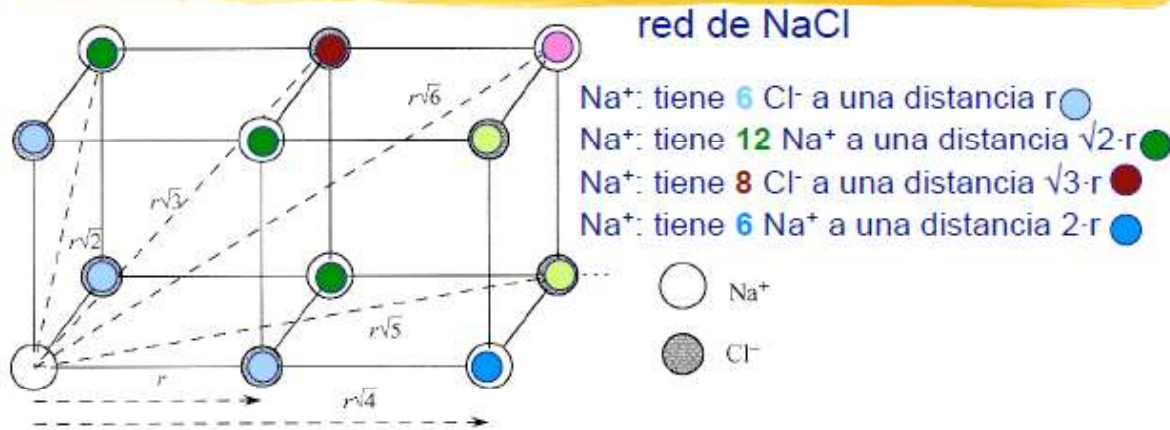


Figure 4.18 Internuclear distances in a crystal of NaCl.

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

Constante de Madelung = 1,748 (NaCl)

67

## EJEMPLO DE APLICACIÓN DE LA EC. de B. LANDÉ

Para NaCl:

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

$$A = 1,74756;$$

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

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

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

(valor experim. = -769 kJ/mol)

68

## 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

$\nu$  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)

69

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

Datos:  $A = 1,74756$

$Z^+ = +1$  y  $Z^- = -1$   $\nu = 2$   $r_0 = r_+ + r_- = (116 + 167)$  pm

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

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

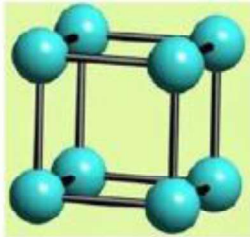
$$U_0 = \frac{A}{r_0} 138.900 Z^+ Z^- \left( 1 - \frac{1}{n} \right)$$

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

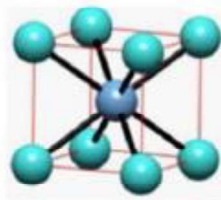
70

## 20. SÓLIDOS CRISTALINOS

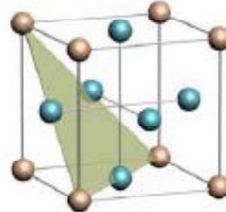
### CELDA CÚBICA



CELDA CÚBICA  
SIMPLE



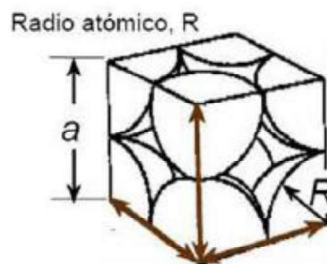
CELDA CÚBICA  
CENTRADA EN EL  
CUERPO



CELDA CÚBICA  
CENTRADA EN  
LAS CARAS

71

### CÁLCULO DEL VOLUMEN DE LA CELDA EN CRISTALES DE UN ELEMENTO

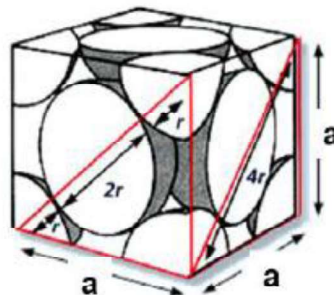


$$V = a^3 = (2r)^3$$

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

$$V = a^3$$

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



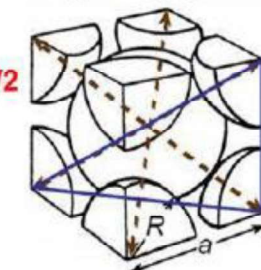
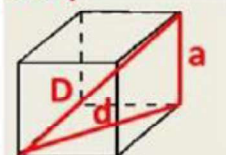
$$a^2 + a^2 = (4r)^2$$

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

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

$$V = a^3$$

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



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

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

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

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

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

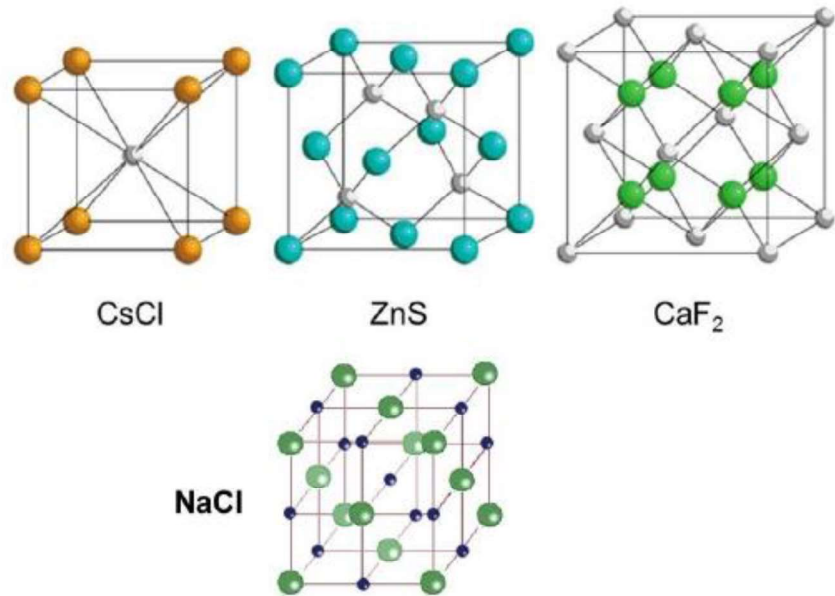
72

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 <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> , CeO <sub>2</sub> , RaF <sub>2</sub> , UO <sub>2</sub> , SrCl <sub>2</sub> , BaCl <sub>2</sub>
Antifluorita	4:8	> 0,732	2,51939	K <sub>2</sub> O, Li <sub>2</sub> O, Li <sub>2</sub> S, Rb <sub>2</sub> S, Na <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> S, K <sub>2</sub> S, Rb <sub>2</sub> O

73

ESTRUCTURAS TIPO PARA SÓLIDOS BINARIOS



74

