

Estructuras Cristalinas

Generalidades

Un cristal es un cuerpo sólido macroscópico formado de materia químicamente homogénea; está delimitado por caras y posee ángulos constantes (estructura ordenada). La construcción de un cristal se basa en una red cristalográfica formada por elementos estructurales homogéneos (la celda unitaria). Según la disposición de las mismas pueden existir 230 grupos espaciales (a partir de las operaciones de elementos de simetría), agrupados en 32 clases cristalinas y a su vez en 7 sistemas cristalográficos: Monoclínico, Triclínico, Hexagonal, Romboédrico, Tetragonal, Isométrico, Rómbico. Los cristales representan un estado energético mínimo de ordenación por la unión eléctrica de iones átomos o moléculas. A partir de esto se distinguen cuatro tipos de redes cristalográficas: red iónica (NaCl), red de cationes (Mg), red atómica (Grafito) y red molecular (Azúcar).

Definiciones básicas

Parámetros de la celda unitaria: Valores de las aristas y de los ángulos de la celda unitaria.

Número de Coordinación: Número de átomos que se encuentran en contacto con un átomo en particular, o el número de átomos más cercanos (Máximo 12).

Factor de Empaquetamiento: Fracción del espacio de la celda unitaria ocupada por los átomos (suponiendo que son esferas perfectas y sólidas).

Densidad: A partir de la conocida relación (cuociente entre masa y volumen) se determina la densidad de la celda.

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{\frac{1}{N_A} \sum n_i \cdot PM_i}{a \cdot b \cdot c}$$

donde:

NA: Número de Avogadro

n_i: Número de átomos de la especie i en la celda

PM_i: Peso atómico de la especie i en la celda

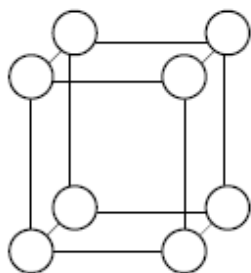
a,b,c: Parámetros de la celda unitaria de largo, ancho y alto (isométrico a=b=c).

En este curso, trabajaremos principalmente con la red Cúbica. Pero podemos extender las definiciones para cualquier tipo de red.

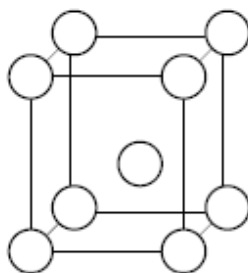
SC (Simple cubic): Cúbica simple

FCC (Face centered Cubic): Cúbica centrada en las caras

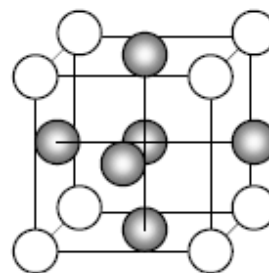
BCC (Body Centered Cubic): Cúbica centrada en el cuerpo



SC



BCC



FCC

Red	$a(r)$	Nº Coordinación	n átomos por celda	Empaquetamiento	Ejemplos
SC	$a=2 \cdot r$	6	1	0,52	---
BCC	$a = \frac{4r}{\sqrt{3}}$	12	2	0,68	Fe,Cu,Al,Au,Ag, Pb,Ni,Pt
FCC	$a = \sqrt{8} \cdot r$	8	4	0,74	Fe,Ti,W,Mo,K,Na, V,Cr,Zr,Ta

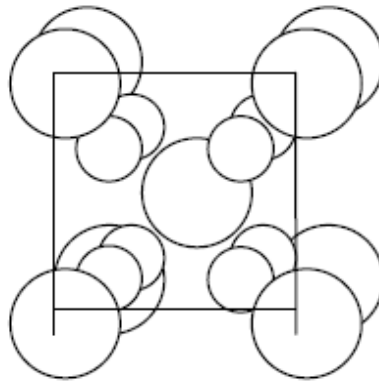
P1. Cierta Sólido está compuesto por los cationes A y los aniones B. Se tienen los siguientes datos acerca de A y B

	A	B
Peso Atómico [gr/mol]	8	20
Potencial de Ionización	412.5	128.5
Configuración electrónica	ns	4s4p

Si la fórmula para determinar el radio medio (Angstroms) viene dada por:

$$\langle r \rangle = \frac{0.529}{\sqrt{2}} \cdot \sqrt{\frac{313.6}{PI} \cdot \left(\frac{3}{2} - \frac{l \cdot (l+1)}{2 \cdot n} \right)}$$

Se pide calcular la Fórmula mínima, la densidad y la eficiencia del empaquetamiento.



Solución:

$$\langle A \rangle = \frac{0.529}{\sqrt{2}} \cdot \sqrt{\frac{313.6}{412.5} \cdot \left(\frac{3}{2} \right)} = 0.489$$

$$\langle B \rangle = \frac{0.529}{\sqrt{2}} \cdot \sqrt{\frac{313.6}{128.5} \cdot \left(\frac{3}{2} - \frac{1 \cdot (2)}{8} \right)} = 0.730$$

Átomos de A = 8

Átomos de B = $1 + 8/8 = 2$

Fórmula mínima: A₄B

Densidad: Tomamos la diagonal interna del cubo

$$a \cdot \sqrt{3} = 4(r_A + r_B)$$

$$a = \frac{4}{\sqrt{3}} \cdot (0.489 + 0.730) \cdot 10^{-8} [\text{cm}] = 2.815 \cdot 10^{-8} [\text{cm}]$$

$$m = \frac{8 \cdot 8 + 2 \cdot 20}{6.02 \cdot 10^{23}} = 1.7275 \cdot 10^{-22} [\text{gr}]$$

$$\rho = \frac{1.7275 \cdot 10^{-22}}{(2.815 \cdot 10^{-8})^3} = 7.7 \left[\frac{\text{gr}}{\text{cm}^3} \right]$$

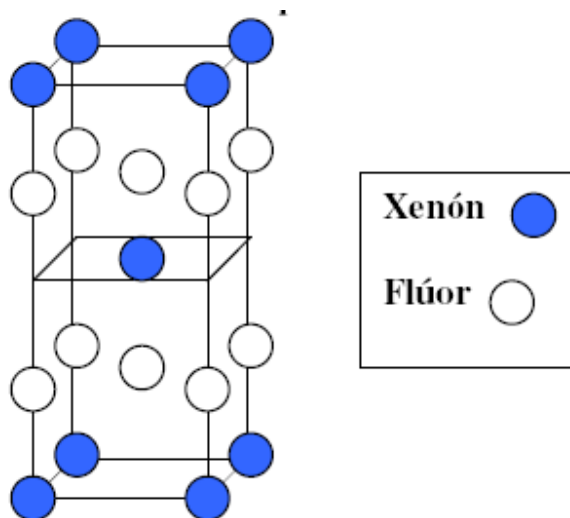
Eficiencia

$$V_{\text{átomos}} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (8 \cdot (0.489)^3 + 2 \cdot (0.730)^3) = 7.1777 [\text{Å}]$$

$$V_{\text{celda}} = (2.815)^3 = 22.3067 [\text{Å}]$$

$$\eta = \frac{7.1777}{22.3067} = 0.321 = 32.1\%$$

P2. Se tiene una celda unitaria compuesta por átomos de Xe y F. Los parámetros de esta son $a=4.32 \cdot 10^{-8}$ [cm] y $b=7.02 \cdot 10^{-8}$ [cm]. Si $PA(Xe)=131.29$ [gr/mol] $PA(F)=18.99$ [gr/mol], indique la fórmula mínima y calcule la densidad del compuesto.



Fórmula Mínima:

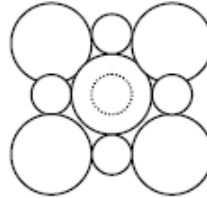
$8/8+1=2$ átomos de Xe

$8/4+2=4$ átomos de F

$Xe_2F_4=XeF_2$

$$\rho = \frac{\frac{1}{N_A} \cdot (2 \cdot (131.29) + 4 \cdot (18.99))}{(4.32 \cdot 10^{-8})^2 \cdot 7.02 \cdot 10^{-8}} = 4.292 \left[\frac{\text{gr}}{\text{cm}^3} \right]$$

P3. En la Silvina (KCl), los aniones de Cloro están dispuestos en FCC y en el centro de cada arista y de la celda hay un catión de Potasio. Si la densidad es 2.46 [gr/cc], PA(K)=39.1 [gr/mol], PA(Cl)=35.5 [gr/mol] y $r_K/r_{Cl} = 0.75$. Determine el radio del anión Cloro y la eficiencia de empaquetamiento.



Vista de Planta de una cara, las líneas punteadas indican que el átomo está detrás.

Por lo tanto,

Tenemos:

$$8/8 (\text{vértices}) + 6/2 (\text{caras}) = 4 \text{ átomos de Cl (FCC)}$$

$$1 (\text{central}) + 12/4 (\text{aristas}) = 4 \text{ átomos de K.}$$

Tomamos la relación arista-radius, no tomamos ni la diagonal interna ni la diagonal de una cara porque nos da una eficiencia mayor que 100%.

Entonces:

$$a = 2 \cdot (r_{Cl} + r_K)$$

$$a = 2 \cdot (r_{Cl} + \frac{3}{4}r_{Cl}) = r_{Cl} \cdot 3.5$$

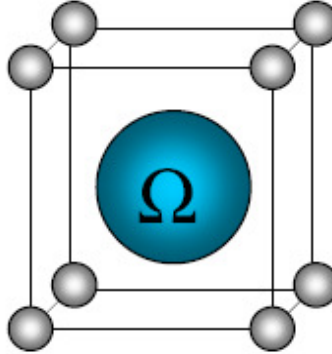
$$\rho = 2.46 = \frac{4(39.1 + 35.5)}{N_A \cdot a^3} \rightarrow a = \frac{4[\text{átomos}] (39.1 + 35.5) \left[\frac{\text{gr}}{\text{mol}} \right]}{6.02 \cdot 10^{23} \left[\frac{\text{átomos}}{\text{mol}} \right] \cdot 2.46 \left[\frac{\text{gr}}{\text{cm}^3} \right]} = 5.86 \cdot 10^{-8} [\text{cm}]$$

$$r_{Cl} = 1.675 \cdot 10^{-8} [\text{cm}]$$

Ahora , la eficiencia es:

$$\eta = \frac{\frac{4}{3} \pi \cdot 4 \left((r_{Cl})^3 + \left(\frac{4}{3} r_{Cl} \right)^3 \right)}{a^3} = 0.55 = 55\%$$

P4. El Polonio (PA=209 [gr/mol]) cristaliza en una celda Cúbica simple (SC) de arista a=336 [pm]. La eficiencia de empaquetamiento es del 52.36% ($\pi/6$). Suponiendo que puede existir solución sólida intersticial con un elemento Ω , (PA(Ω)=127.6 [gr/mol]). Calcule la relación r_{Po}/r_{Ω} . Escriba la fórmula mínima del compuesto y calcule la nueva eficiencia. Calcule la densidad.



Intuitivamente, el espacio a rellenar con el nuevo átomo Ω es el espacio central. Suponemos que la diagonal interna atraviesa los átomos, por lo tanto se tiene:

$$\eta = \frac{\pi}{6} = \frac{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_{Po}^3}{(336)^3} \rightarrow r_{Po}^3 = 168[\text{pm}]$$

$$a\sqrt{3} = 2 \cdot (r_{Po} + r_{\Omega}) \rightarrow \frac{a\sqrt{3}}{2 \cdot r_{Po}} = 1 + \frac{r_{Po}}{r_{\Omega}}$$

$$\frac{r_{Po}}{r_{\Omega}} = 0.732$$

$$r_{\Omega} = 122.98[\text{pm}]$$

Para fórmula mínima, tengo

8/8=1 átomo de Polonio

1 átomo de Ω , por lo tanto la fórmula mínima es $Po\Omega$.

$$\eta = \frac{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (r_{Po}^3 + r_{\Omega}^3)}{(336)^3} = 0.73 = 73\%$$

$$\rho = \frac{(209 + 127.6)}{6.02 \cdot 10^{23} \cdot (336 \cdot 10^{-10})^3} = 14.74 \left[\frac{\text{gr}}{\text{cm}^3} \right]$$

