

Consideraciones físicas para la estructura cristalina.

Introducción

Consideremos un material de composición dada, bajo condiciones fijas de presión (p) y de temperatura (T), al cual corresponde estar al estado sólido. También supondremos que no hay campos externos (eléctricos, etc.) aplicados de relevancia. Aquí se trata de precisar los factores que controlan el tipo específico de estructura cristalina que, por razones de estabilidad, adoptará el material.

En relación con la estabilidad química de un sistema, los enlaces procuran ordenar los átomos, según sea el tipo de enlace y minimizando la energía de enlace (entalpía), en tanto que la temperatura y la entropía procuran desordenar. En el corto alcance, la fuerza de los enlaces debe equilibrar las fuerzas de repulsión entre iones vecinos. También una baja presión tenderá a facilitar el desorden; sin embargo, para las fases condensadas (sólido y líquido) de materiales de enlace fuerte (primarios) la presión tiene un débil efecto sobre el comportamiento termodinámico del material, dentro de un amplio rango de presiones.

Factores básicos

Al estado sólido, la disposición atómica espacial más estable (al equilibrio químico, para P, T y composición dadas) corresponderá a un orden regular y de la forma más compacta posible, de manera compatible con los siguientes factores:

- Aseguramiento de la neutralidad eléctrica del cristal
- Respeto de la direccionalidad y número de enlaces presentes, en relación con las fuerzas de atracción (de medio y corto alcance).

- Respeto a las fuerzas de repulsión de corto alcance debidas a la impenetrabilidad de los iones. Esto lleva a que a cada ión se le asocie un radio iónico.

Comentarios de los factores

Neutralidad eléctrica

En los cristales iónicos, donde siempre hay a lo menos dos elementos químicos distintos, debe haber un adecuado balance entre el número relativo de aniones y cationes, dependiente de la valencia de éstos. En los cristales covalentes hay un balance entre la carga de los iones y la de los pares electrónicos en los enlaces: Y, en los metales, hay un balance entre la carga de los cationes y aquella del gas de electrones libres.

Direccionalidad y número de enlaces

El enlace puede ser direccional (covalente, de dipolo permanente) o no direccional (iónico, metálico, y de dipolo fluctuante). Cuando el enlace es no direccional, es porque los iones presentan simetría esférica (o aproximadamente esférica). Cuando el enlace es dirigido y discreto, como es el caso covalente (p.e., diamante, agua, etc.), hay que respetar la direccionalidad y número de enlaces.

Tamaño relativo de los iones

El tamaño relativo de los iones participantes influye en la estructura cristalina (ordenamiento geométrico). En particular, ya vimos la situación de cristales iónicos binarios, pero este factor influye en todo tipo de cristales (también de moléculas) donde haya más de un elemento químico. Por ejemplo, la aleación Cu-3%p.Al es una solución sólida binaria de sustitución.

Ejemplos de cristales sencillos

Cristales iónicos

En el caso de cristales iónicos binarios, los factores que controlan el número de coordinación del ordenamiento cristalino y así el tipo de cristal que se forma, son:

- a) el cociente entre el número de carga del catión y del número de carga del anión
- b) el cociente entre el radio catiónico y el radio aniónico.

Vimos ejemplos que consideran cristales iónicos de NaCl, CsCl y MgO.

Cristales covalentes

En el carbono diamante, el factor fundamental a considerar para explicar la estructura cristalina corresponde a los cuatro enlaces dirigidos del carbono hibridizado. La estructura cristalina 3D estable de este caso es la celda del diamante, vista en clase. En algunos rangos de temperatura y presión, el sólido estable del carbono es el grafito.

Metales

Para muchos metales puros, la simetría catiónica es bastante esférica, lo que permite aplicar el **modelo de esferas duras en contacto**. Justamente, una de las hipótesis básicas del modelo es la esfericidad catiónica. Este modelo explica las siguientes observaciones experimentales válidas para la mayoría de los cristales de metales puros:

- la existencia de planos cristalinos “hexagonales compactos”
- según la tabla periódica, las estructuras preferidas por los metales puros son la cúbica centrada en las caras (CCC) y la hexagonal compacta (HC). Estas corresponden a dos formas diferentes de apilar paralelamente planos hexagonales compactos.

Sólo los cristales CCC y HC presentan planos hexagonales compactos.

Un metal de transición muy interesante es el Fe. Al estado sólido, el Fe puede presentar dos estructuras cristalinas estables, dependiendo de la temperatura. Una de ellas, llamada Fe_γ , es CCC como lo predice el modelo anterior, en tanto que la otra, llamada Fe_α , es CC, cúbica centrada en el cuerpo. Esta complejidad, se debe al carácter parcialmente covalente (dirigido, no suficientemente esférico) del enlace del Fe.

Veamos el caso de las soluciones sólidas metálicas, suponiendo que estamos bajo condiciones de equilibrio químico. Consideremos que hay un solvente (matriz) y una impureza disuelta (soluto). Dentro del rango de solubilidad (esto es, antes de la saturación, por exceso de soluto), los átomos del soluto podrían ubicarse en sitios de sustitución o de inserción de la red del solvente (matriz); en el caso de un metal en otro, la solubilidad normalmente es por sustitución (y no por inserción). El que haya solubilidad, y que ésta sea de sustitución o de inserción depende de varios factores. Analicemos aquí exclusivamente el factor geométrico, expresado por el cociente de los radios aniónicos de las dos especies químicas involucradas. Si los diámetros iónicos fuesen similares, ello favorecería la solubilidad por sustitución. Si el diámetro del soluto fuese suficientemente pequeño como para que tal ión cupiese en los intersticios de la red del solvente, ello favorecería la solubilidad por inserción; un caso de solubilidad por inserción son B, C y N (átomos relativamente pequeños) en un cristal de Fe. En el texto de Smith, (3ª ed., p. 105), aparecen las condiciones de la solubilidad sustitucional en aleaciones metálicas binarias; este tema lo veremos más tarde.

Ejercicio. Considere un cristal metálico CCC formado por átomos de radio R , donde R es un dato. (Ver capítulo 3 del texto de Smith,).

Calcule la densidad 3D del cristal, en términos de ρ^{3D} [átomos/ R^3]. Calcule la densidad de un plano cristalino que contiene a una cara de la celda, en términos de ρ^{2D} [átomos/ R^2]. Calcule la densidad 2D de un plano que contiene a

dos aristas paralelas y no contiguas de la celda cúbica del cristal, en términos de ρ^{2D} [átomos/ R^2].

Calcule la densidad lineal de una dirección cristalina que es diagonal de cara y de otra que es diagonal de cubo, ρ^{2D} [átomos/ R^2].

Visualice el problema en el marco del modelo de esferas duras en contacto.