

Unidad 2: Estado Sólido

2.1 De las moléculas a los sólidos infinitos

- De los sólidos moleculares a los sólidos con estructuras infinitas.

Átomos	→	Moléculas	→	Sólidos infinitos
H		H ₂ O		NaCl
O		CH ₄		Cu
C		NH ₃		diamante

Tabla periódica,
propiedades,

Enlace (covalente,
iónico),
Teorías de enlace

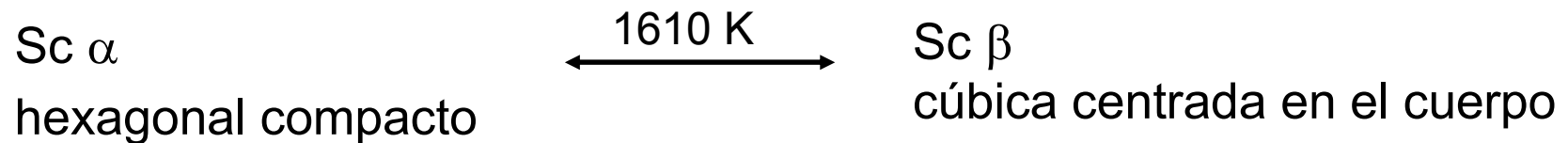
Red metálica,
red iónica

Polimorfismo

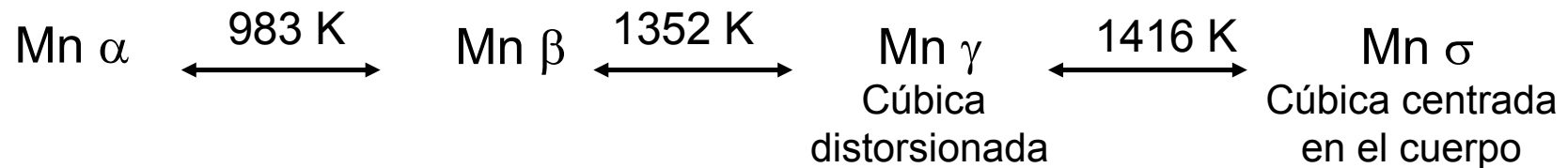
Generalmente se considera la estructura de los metales a **298 °K** y **presión atmosférica**

Metales polimórficos: exhiben más de una estructura, dependiendo de la temperatura y presión.

Escandio



Manganeso



- Las fases que se forman a temperaturas más elevadas pueden ser “congeladas” (enfriadas rápidamente, con retención de la estructura).

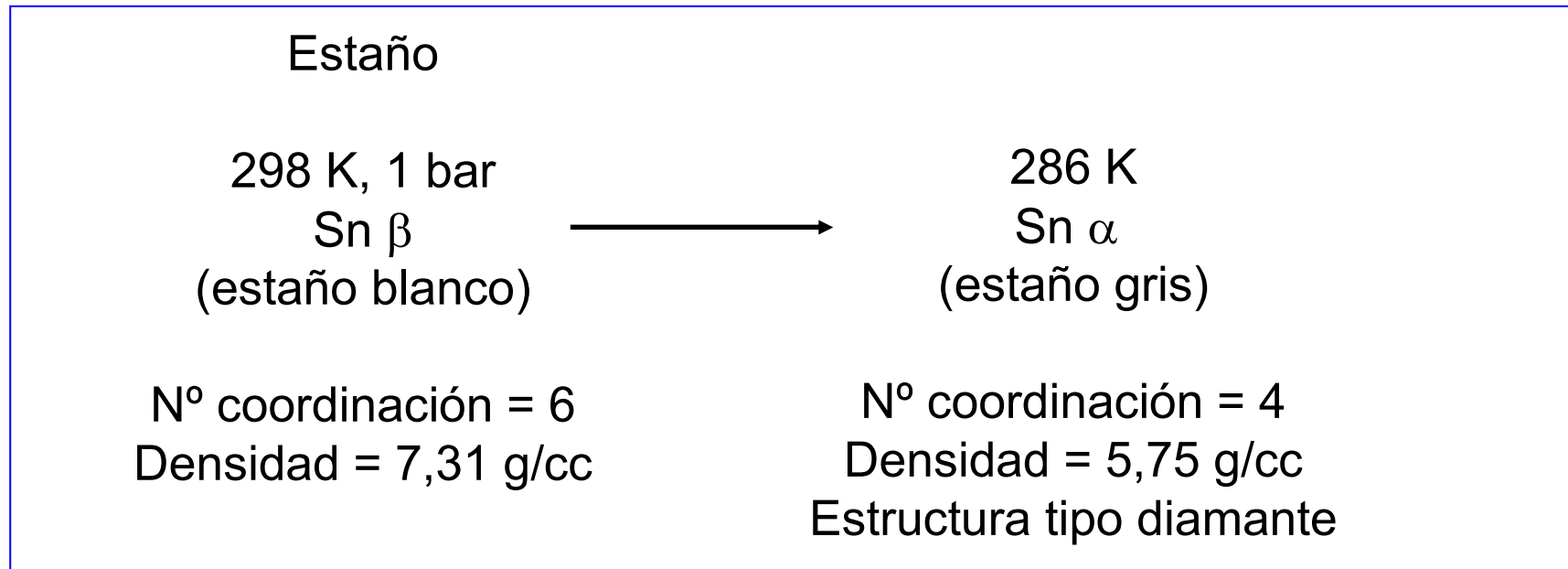


Diagrama de Fases

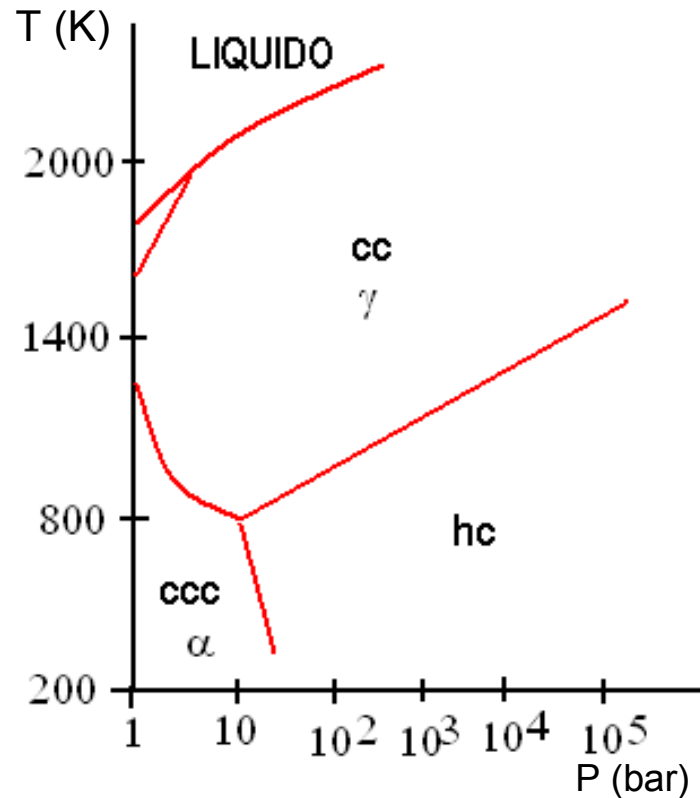


Diagrama de fases del hierro

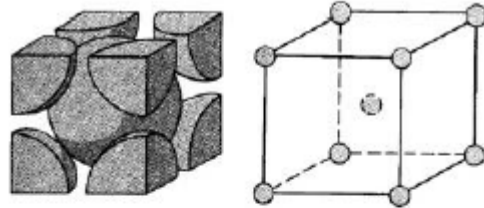
Cada línea es un *límite de fase*.

Para cambiar de fase es necesario un cambio de presión y/o temperatura.

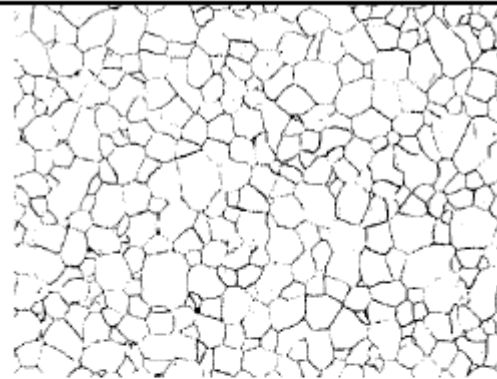
A 298 K y 1 bar: Fe α (estructura cubica centrada en el cuerpo).

$\uparrow T$ a 1185 K, a 1 bar: transición de Fe α a Fe γ (estructura cúbica compacta).

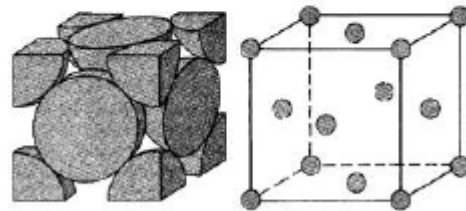
$\uparrow P$ a temperatura constante (900 K): transición de Fe α a Fe γ .



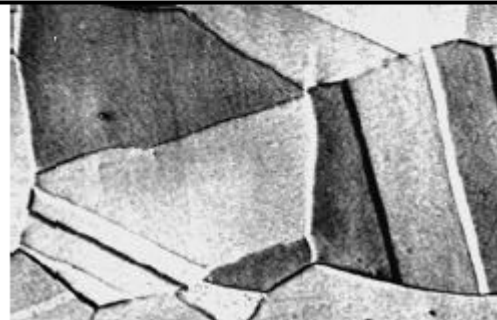
Hierro α : "ferrita"



Cristales de ferrita



Hierro γ : "austenita"



Cristales de austenita

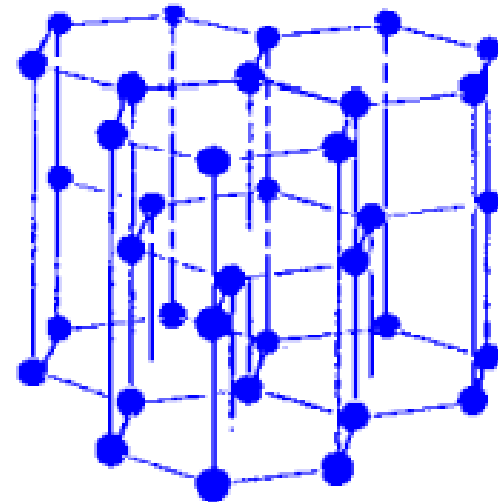
Alotropía

- Son alótropos materiales formados por los mismos elementos, que poseen estructuras cristalógicas diferentes, con propiedades diferentes.

Alótropos del Carbono

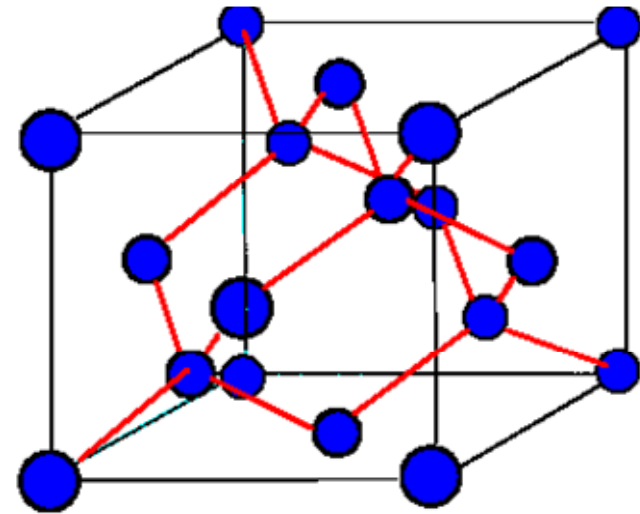
GRAFITO

- Negro
- Conductor eléctrico
- Blando, se exfolia en láminas
- Estructura: plano anillos hexagonales
- Unidos débilmente entre si
- Barato



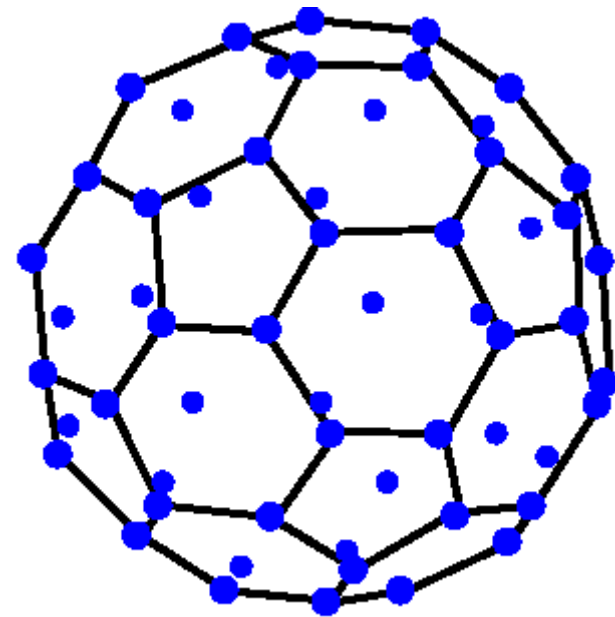
DIAMANTE

- Transparente
- Muy aislante (eléctrico)
- Muy duro
- Estructura: red tetragonal
- Caro



BUCKMINSTERFULLERENO o FULLERENO

- Aislante; impurezas lo hacen superconductor
- Esferas duras independientes (rodamientos ideales)
- Estructura: C₆₀: polihedro cuyas caras son hexágonos y pentágonos con átomos de C en los vértices
- Carísimo

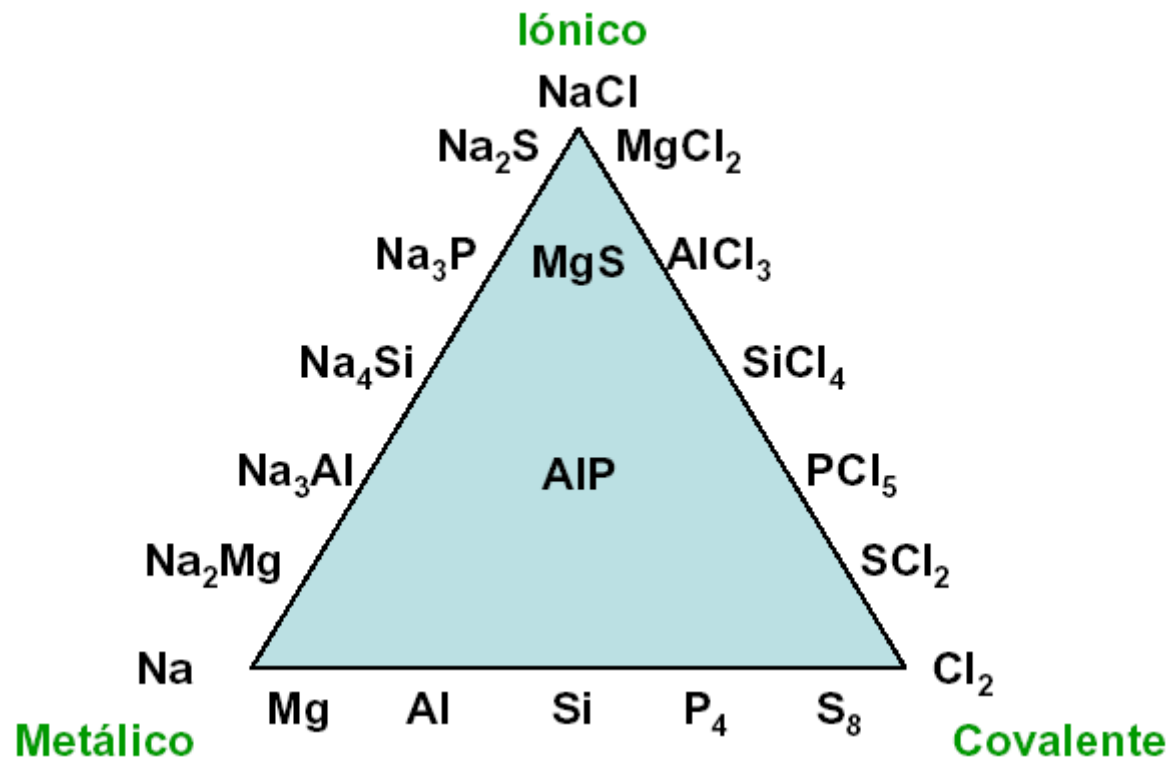


El triángulo de Ketelaar

TIPOS DE ENLACE

MEZCLAS DE DOS O TRES CONTRIBUCIONES

Triángulo de van Arkel-Ketelaar



Eje horizontal del triángulo:
elementos del período 3, en orden creciente de electronegatividad

Ocupación del espacio

Enunciaremos algunas reglas que permiten comprender y justificar que los sólidos cristalicen en determinadas estructuras, particularmente los sólidos iónicos.

Principios de Laves

Racionalización de las estructuras iónicas

Principios de Laves

➔ Principio del espacio

El espacio se ocupa de la manera más eficiente posible.

➔ Principio de la simetría

La simetría que se adopta es la más alta posible.

➔ Principio de la conexión

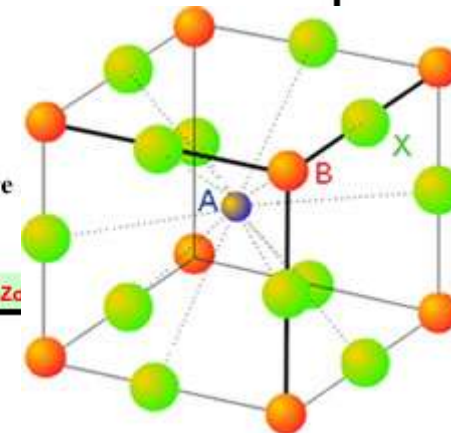
El número de conexiones posibles entre componentes será el más alto posible.



Fritz Laves (1906-1978)

Laves, 1955, "Crystal Structure

Juan M. Gutiérrez-Zc

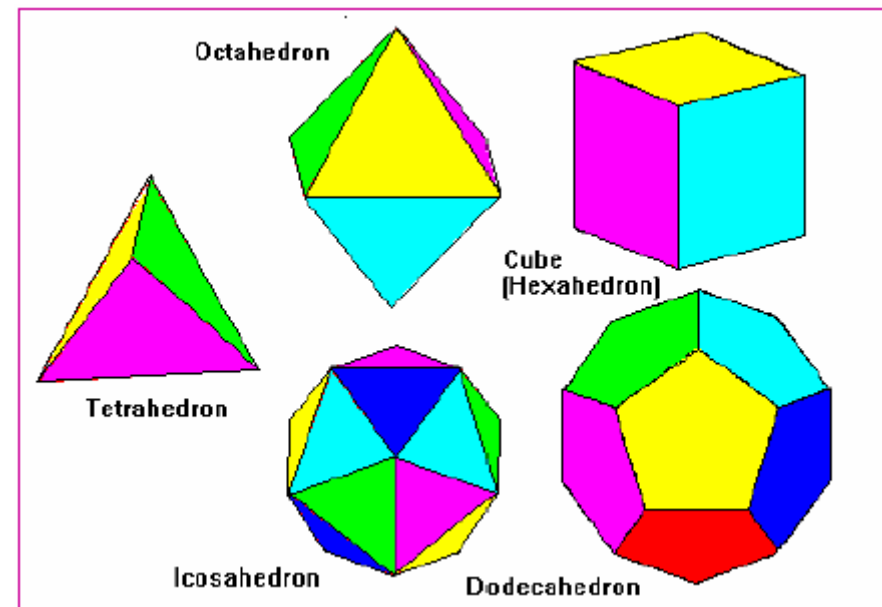


Reglas de Pauling

Regla 1. Poliedro de coordinación

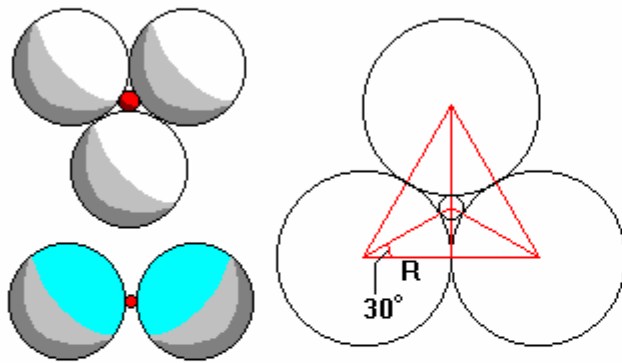
Alrededor de cada catión se forma un poliedro de coordinación de aniones y viceversa. Sólo será estable si el catión está en contacto con cada uno de sus aniones vecinos.

Los cristales iónicos se pueden considerar como conjuntos de poliedros unidos. La distancia catión-anión se considera que es la suma de los radios iónicos correspondientes.



Relación de radios y poliedro de coordinación

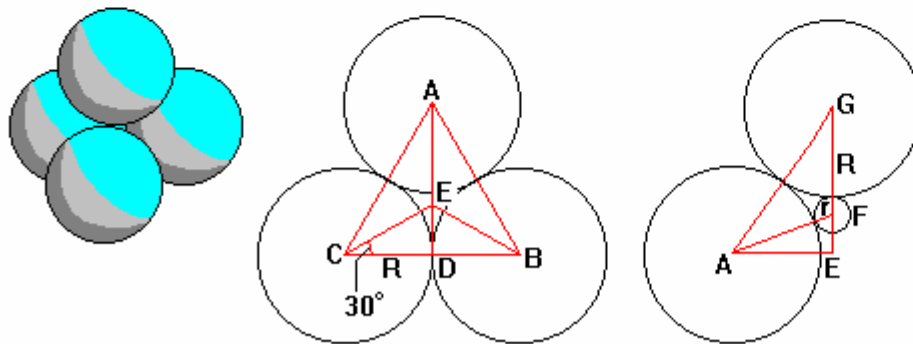
- ➔ En un compuesto MX_n , el poliedro de coordinación viene determinado por el tamaño relativo del catión (M) y el anión (X).



$$(r_M + r_X) \cos 30 = r_X$$

$$\left(1 + \frac{r_M}{r_X}\right) \frac{\sqrt{3}}{2} = 1$$

$$\frac{r_M}{r_X} = \frac{2}{\sqrt{3}} - 1 = 0.155$$



$$(r_M + r_X) \cos 35.26 = r_X$$

$$\left(1 + \frac{r_M}{r_X}\right) \sqrt{\frac{2}{3}} = 1$$

$$\frac{r_M}{r_X} = \sqrt{\frac{3}{2}} - 1 = 0.225$$

Tipo de coordinación	N.C.	r_M / r_X	Estructuras tipo
HCP, CCP	12	> 1	hcp o ccp
Cúbica	8	$1.00 - 0.73$	CsCl
Octaédrica	6	$0.73 - 0.42$	NaCl
Tetraédrica	4	$0.42 - 0.23$	ZnS
Trigonal	3	$0.23 - 0.16$	
Lineal	2	< 0.16	

Regla 2. Principio electrostático de valencia (“Fuerza de enlace”)

En una estructura iónica estable, la carga sobre un ion debe estar compensada por la suma de las **fuerzas de enlace electrostático** (f.e.e.) a los iones de su poliedro de coordinación.

Un cristal iónico debe ordenarse de manera que se conserve la electroneutralidad local.

Para un catión M^{m+} rodeado de n aniones X^{x-} la fuerza de un enlace electrostático se define como:

$$f.e.e. = \frac{m}{n}$$

Para cada anión (catión) la suma de las fuerzas de enlace electrostática de los cationes (aniones) que le rodean debe compensar la carga negativa (positiva) sobre el anión (catión).

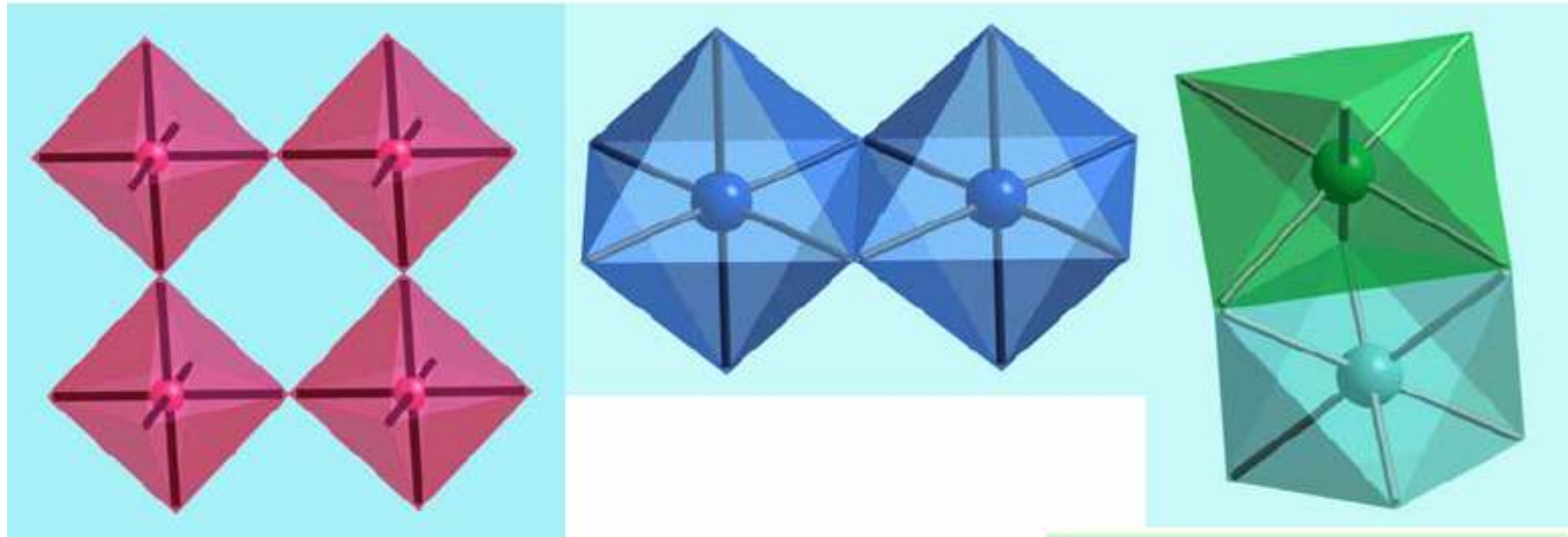
$$\sum \frac{m}{n_c} = x \qquad \sum \frac{x}{n_a} = m$$

Regla 3. Compartición de poliedros

La estabilidad de estructuras con diferentes tipos de uniones entre poliedros es:

vértice compartido > arista compartida > cara compartida

El efecto es mayor cuanto mayor sea la carga del catión y menor su número de coordinación.



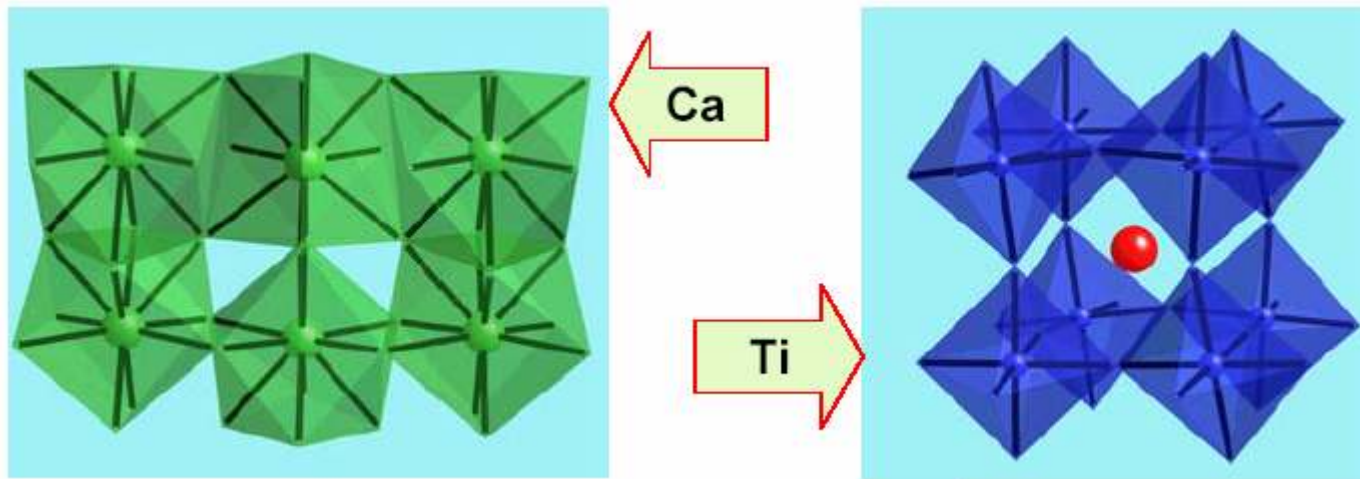
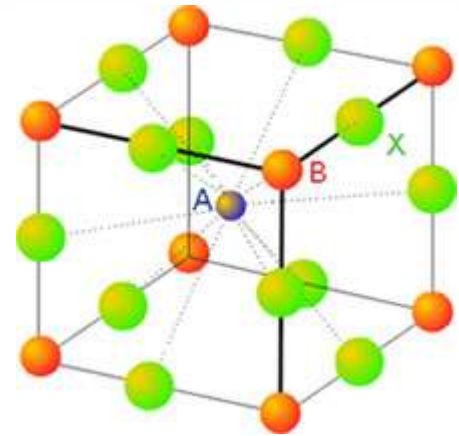
Regla 4. Evasión de cationes

En una estructura cristalina que contiene varios cationes, aquellos con valencia elevada y bajo número de coordinación tienden a NO compartir elementos del poliedro entre sí.

Ejemplo: Perovskita, CaTiO_3

Ca^{2+} N° coordinación = 12 (CaO_{12}) octaedros que comparten caras

Ti^{4+} N° coordinación = 6 (TiO_6) octaedros que comparten vértices



Regla 5. Principio de parsimonia (homogeneidad ambiental)

El número de tipos constituyentes esencialmente diferentes en un cristal tiende a ser pequeño.

Entornos similares para átomos químicamente similares.

**Todas las reglas tienden a maximizar las
atracciones catión-anión y minimizar las
repulsiones anión-anión y catión-catión**

Metales y aleaciones

Conductividad eléctrica de varios sólidos

SUSTANCIA	CONDUCTIVIDAD	ENLACE
Plata	$6,3 \cdot 10^5 \text{ S/cm}$	metálico
Cobre	$6,0 \cdot 10^5 \text{ S/cm}$	metálico
Sodio	$2,4 \cdot 10^5 \text{ S/cm}$	metálico
Cinc	$1,7 \cdot 10^5 \text{ S/cm}$	metálico
NaCl	$\sim 10^{-7} \text{ S/cm}$	iónico
Diamante	$\sim 10^{-14} \text{ S/cm}$	Covalente
Cuarzo	$\sim 10^{-14} \text{ S/cm}$	Covalente

Metales s y p

Li

ccc

ecc, ehc

Be

ehc

ccc

Na

ccc

ecc, ehc

Mg

ehc

Al

ecc

Si

d

K

ccc

Ca

ecc

ccc

Ga

x

Ge

d

Rb

ccc

Sr

ecc

ccc

In

x

Sn

d

Cs

ccc

Ba

ccc

Tl

ehc

Pb

d

ccc = empaquetamiento cúbico centrado en el cuerpo

ecc = empaquetamiento cúbico centrado en las caras

ehc = empaquetamiento hexagonal compacto

d = estructura de diamante

x = estructura compleja

La estructura reseñada en primer lugar es la más estable a temperatura ambiente

Metales de transición, *d*

Sc ehc ccc	Ti ehc ccc	V ccc	Cr ccc	Mn ccc ecc	Fe ccc ehc	Co ccc	Ni ccc	Cu ccc	Zn ehc
Y ehc ccc	Zr ehc ccc	Nb ccc	Mo ccc	Tc ehc	Ru ehc	Rh ccc	Pd ccc	Ag ccc	Cd ehc
La ehc ecc, ccc	Hf ehc ccc	Ta ccc	W ccc	Re ehc	Os ehc	Ir ccc	Pt ccc	Au ccc	Hg x

Metales de transición interna, f

[illegible]

Aleaciones

- Intersticiales
- sustitucionales

Ej. Fases intermetálicas en latones (Cu/Zn)

Fase α : 0-35% de Zn. Disolución sólida de Zn en Cu aleatoriamente.

Fase β : 45-50% Zn. Estructura ccc

Fase γ : 60-65 % Zn. Estructura cúbica compleja.

Fase ϵ : 82-88 % Zn. Estructura hexagonal compacta.

Fase η : 97-100% Zn. Disolución sólida de Cu en Zn con distribución aleatoria.

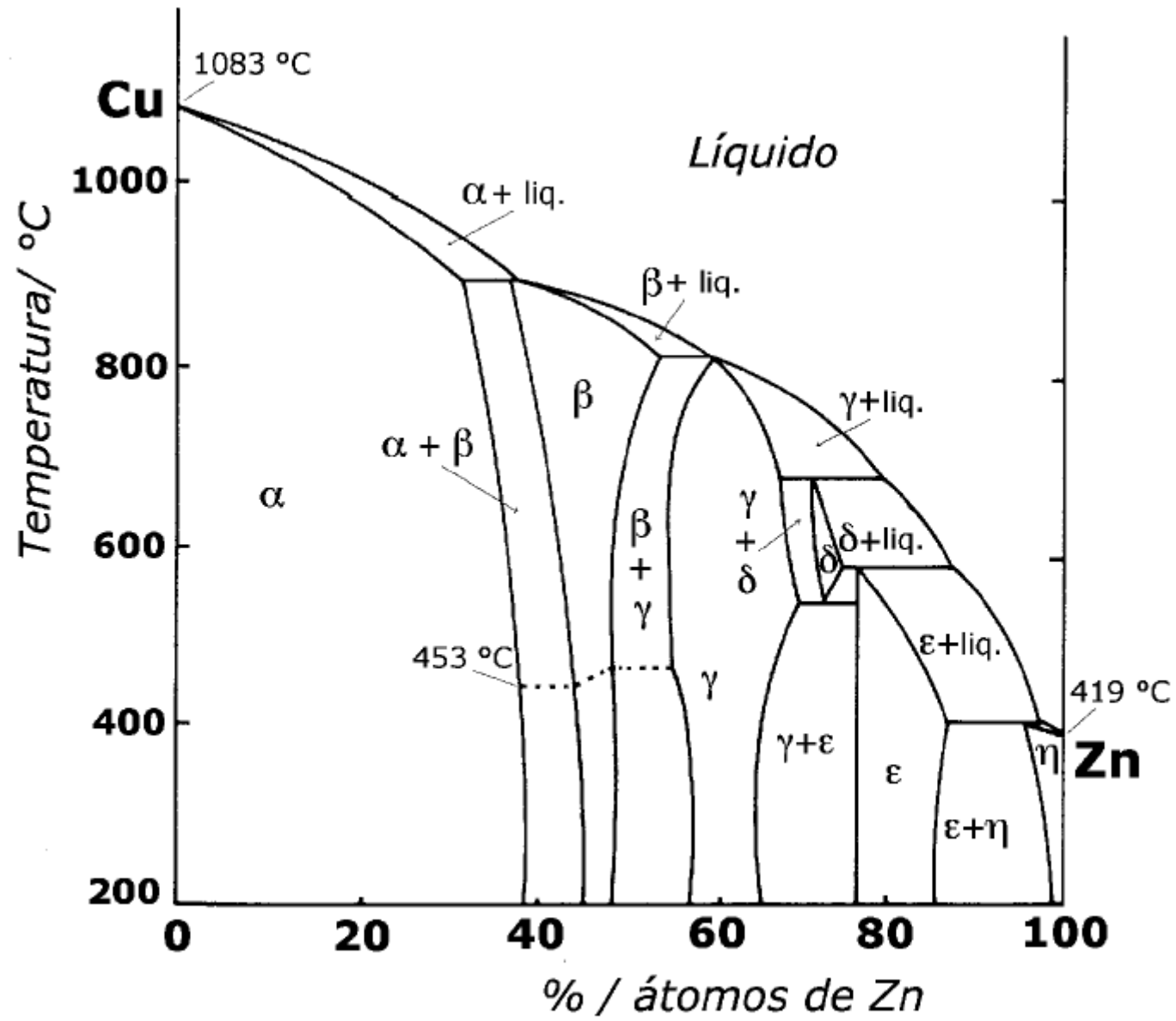


Diagrama de fases para aleaciones Cu/Zn (latones)