

FACULTAD DE QUÍMICA Y DE FARMACIA
PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DE CHILE

Química del Estado Sólido

Primer semestre 2024

Objetivos

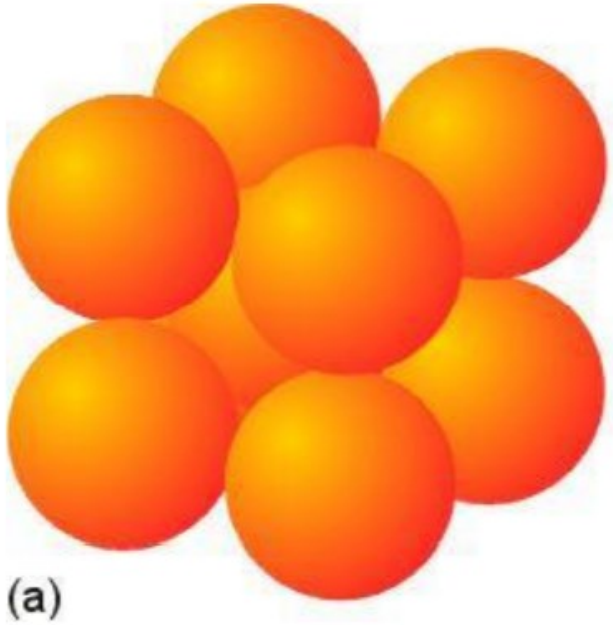
Química del Estado Sólido

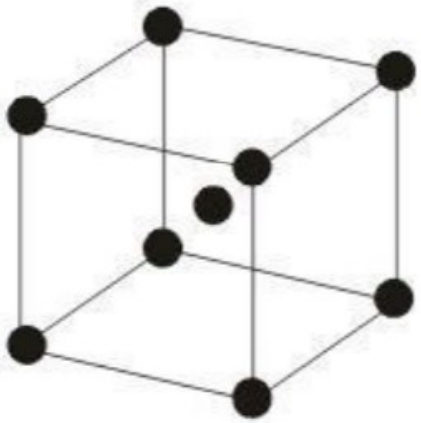
- Cristales Iónicos
- Cristalografía de rayos X

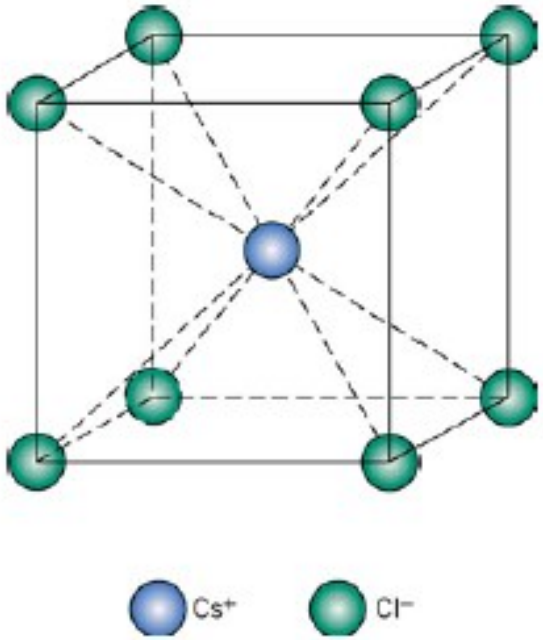
Cristales Iónicos

- La mayor parte de las estructuras cristalinas iónicas consisten en un apilamiento tridimensional de aniones o cationes más pequeños situándose en las posiciones intersticiales.

- El tamaño de la posición intersticial varía según el modo de apilamiento. Por ejemplo, una celda cúbica simple tiene una posición intersticial relativamente grande en el centro



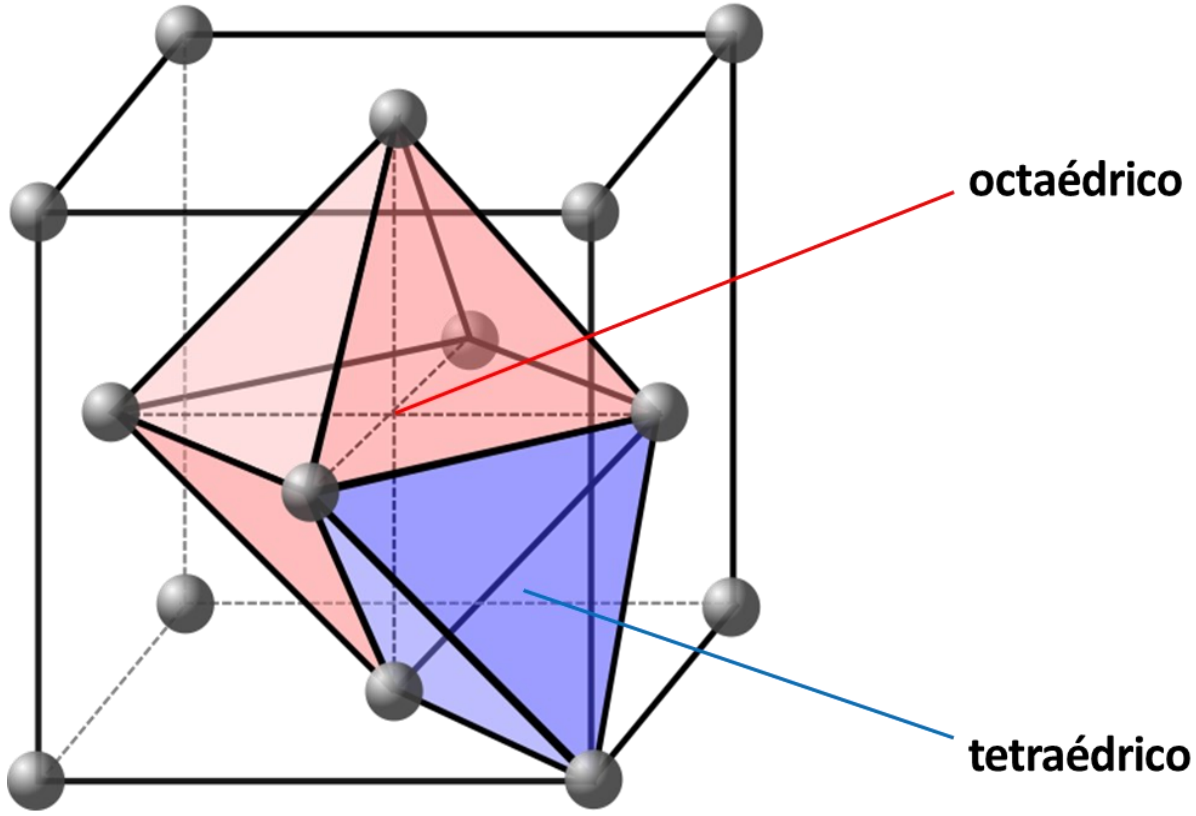


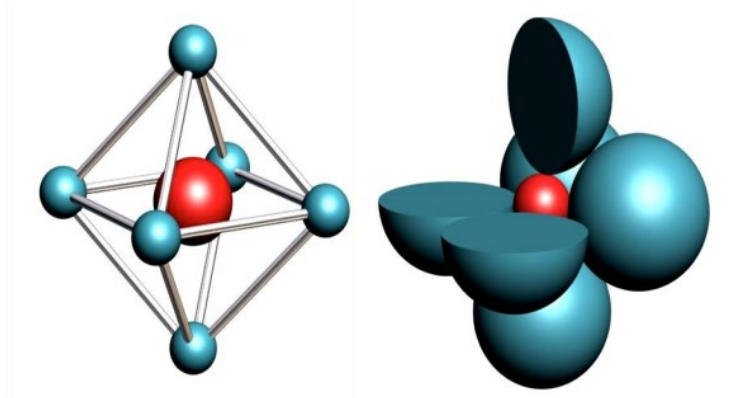


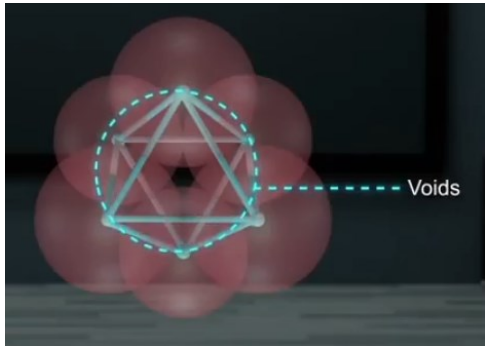
El Cs^+ esta en el centro del cubo, con Cl^- en las esquinas.

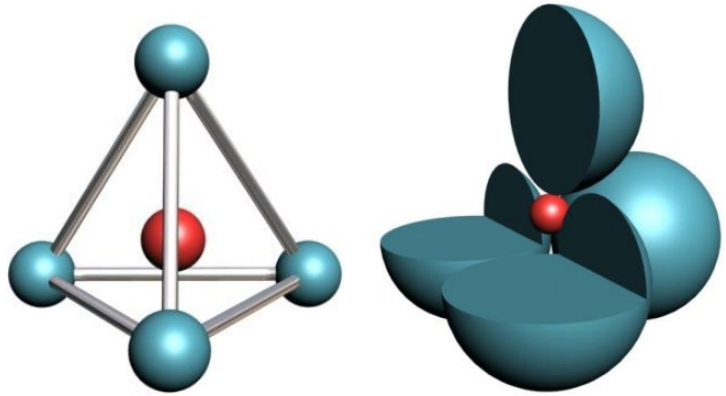
Cristales Iónicos

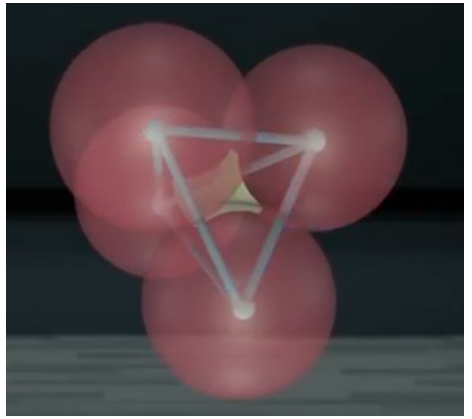
- Para una estructura FCC, tenemos dos posibles sitios intersticiales como vimos anteriormente





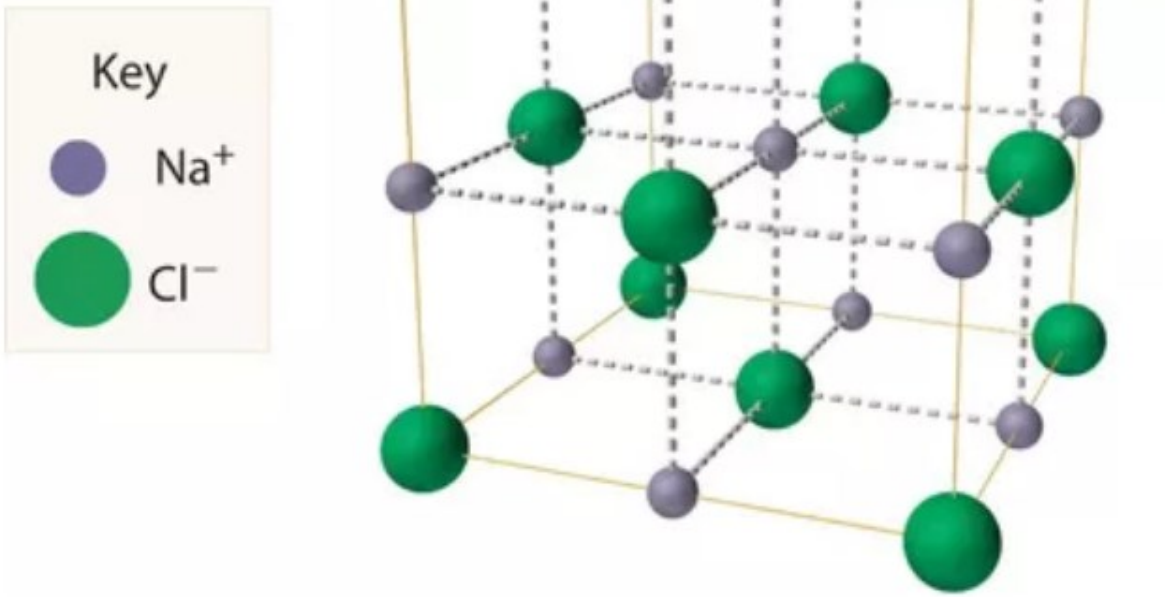


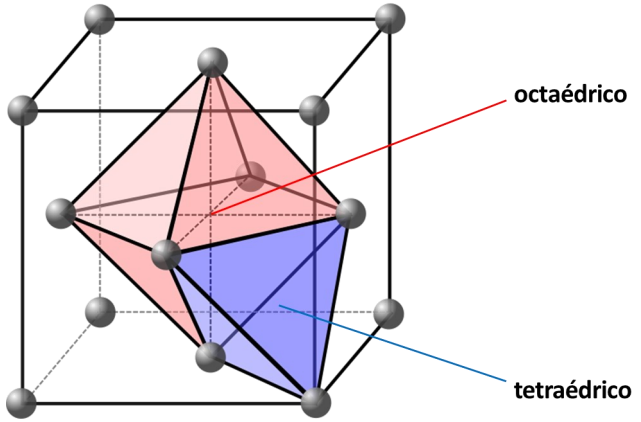


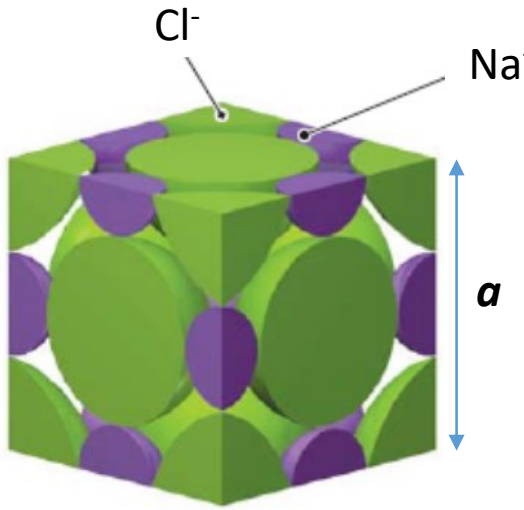


Cristales Iónicos: NaCl

- En la estructura de NaCl los aniones de mayores dimensiones Cl forman un empaquetamiento FCC, en el cual todos los huecos octaédricos están ocupados por Na^+, en tanto que los huecos tetraédricos están totalmente desocupados



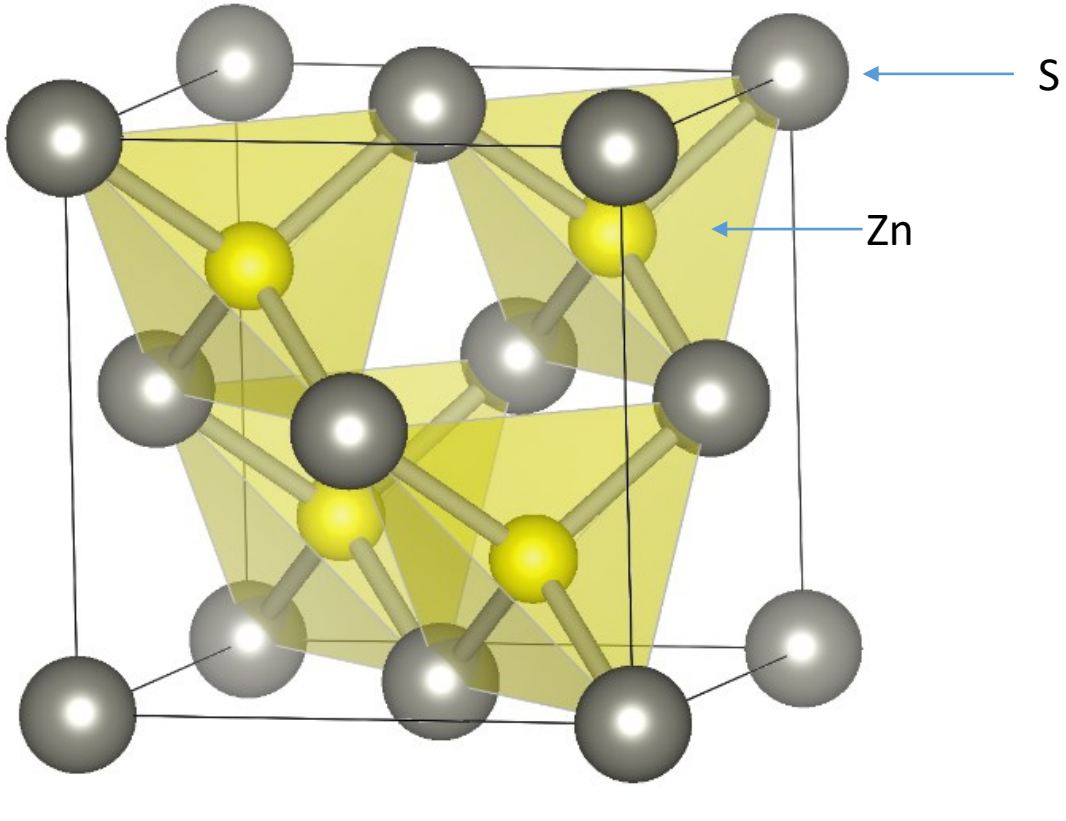


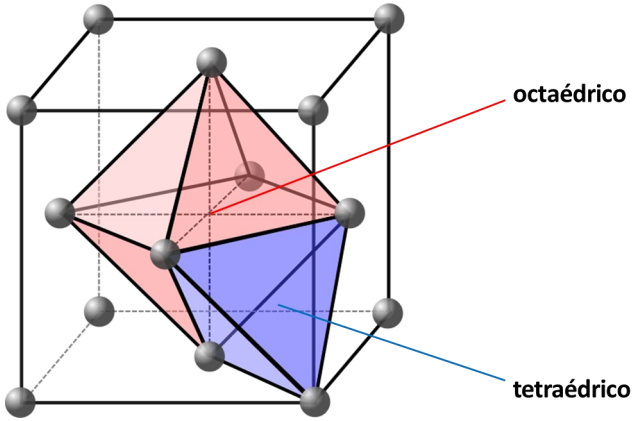


$a = 2r(Na^+) + 2r(Cl^-)$



Cristales Iónicos: ZnS (Zinc Blenda)

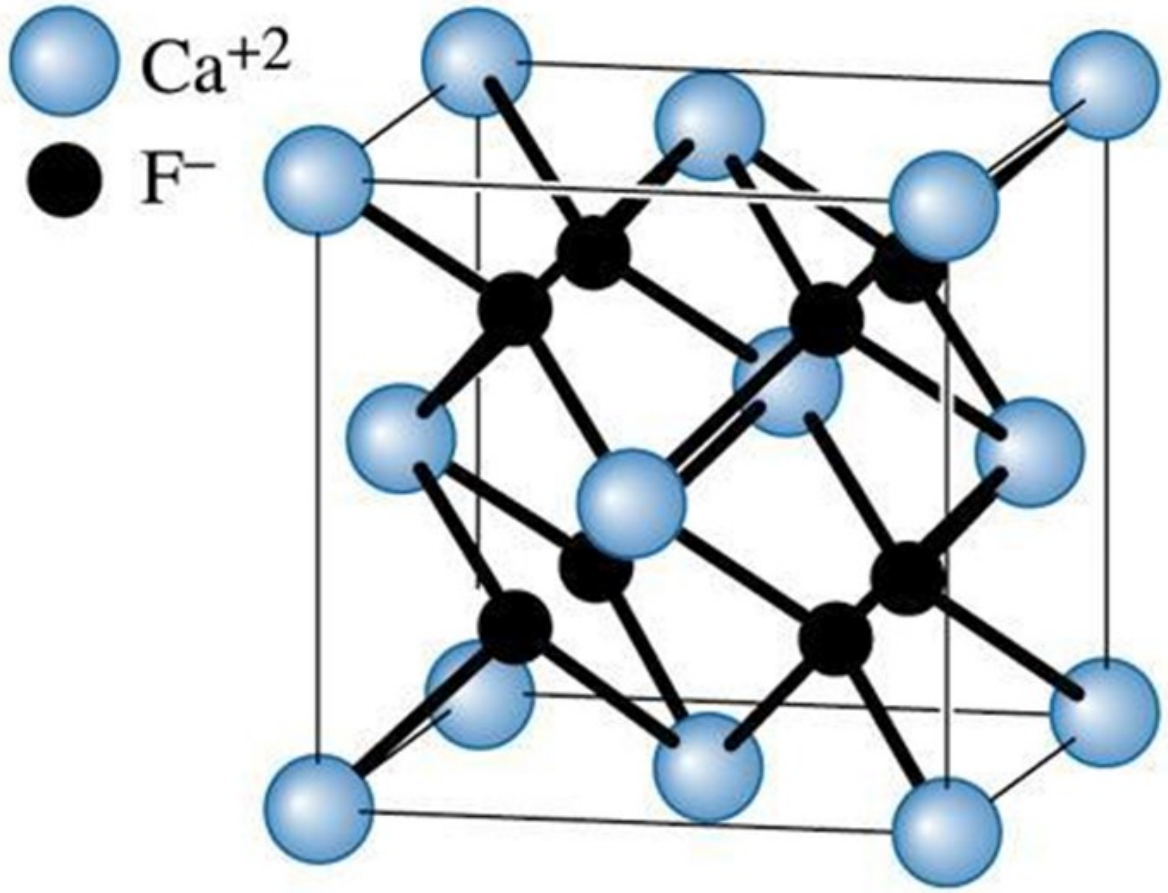


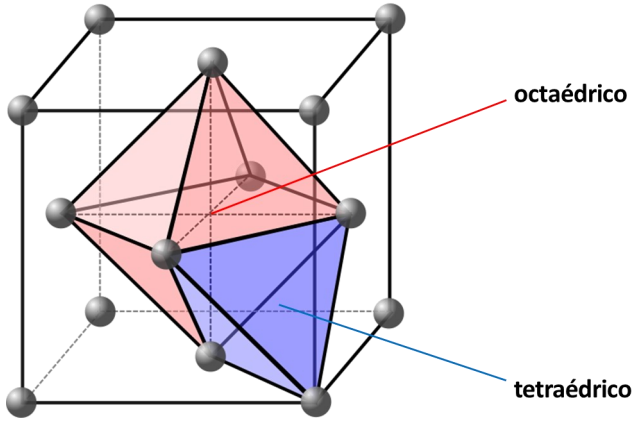




Estructura FCC de iones Zn^{2+}, con S^{2-} en los huecos tetraédricos

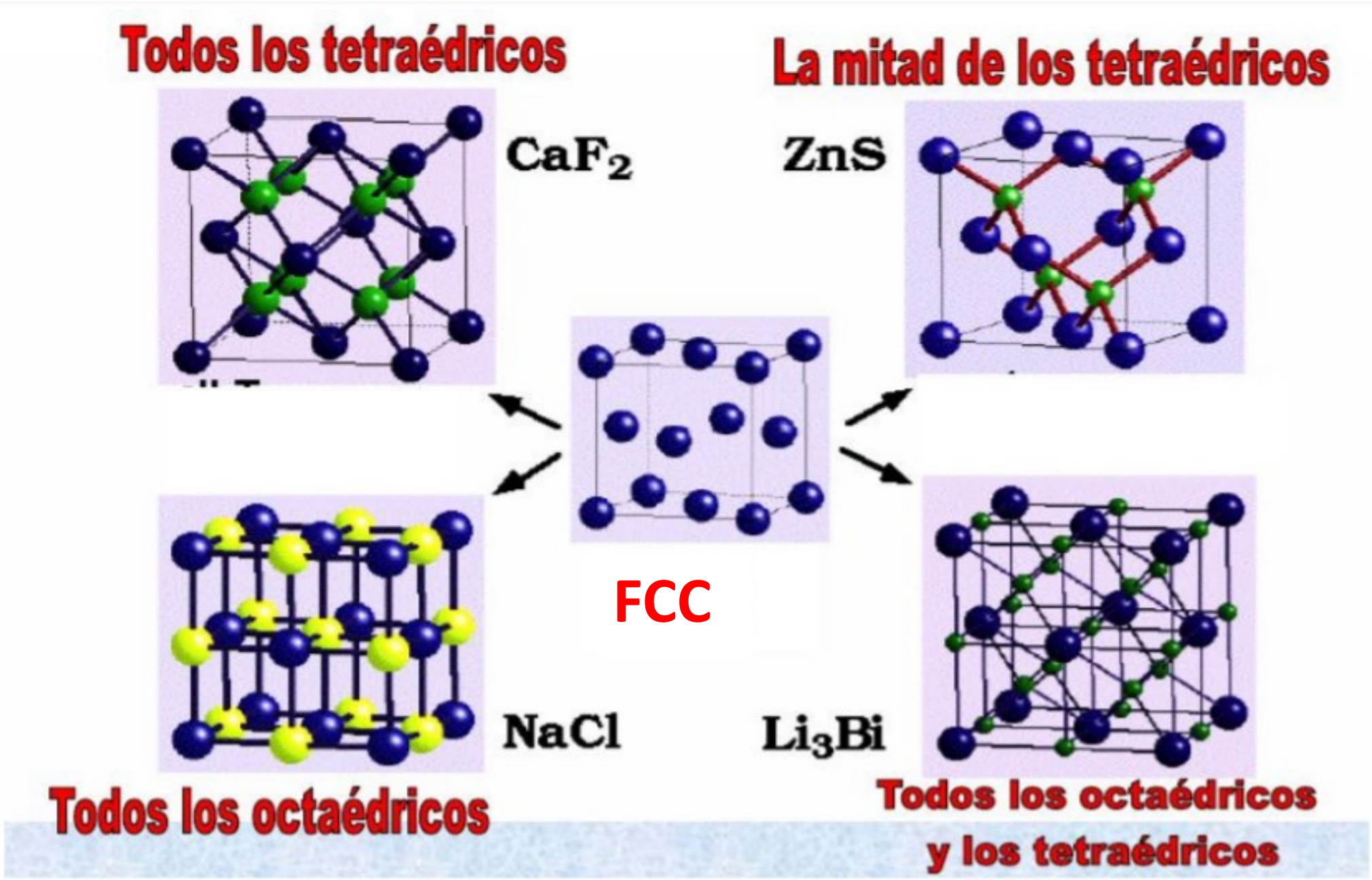
Cristales Iónicos: CaF_2 (Fluorita)





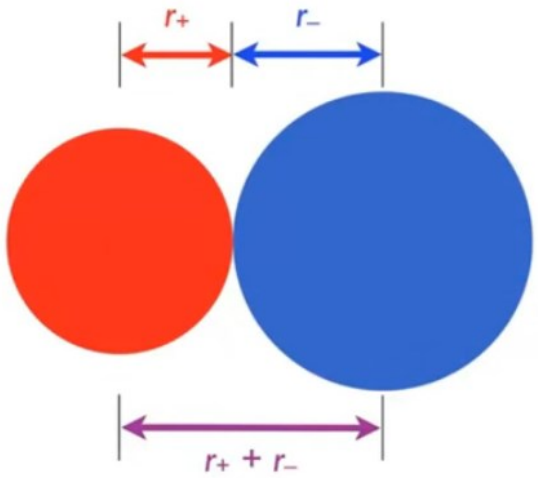


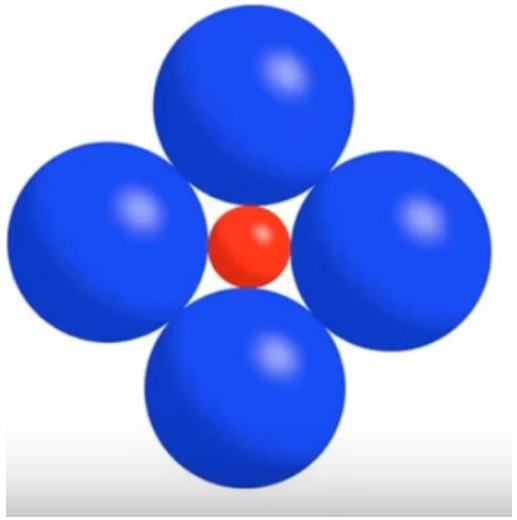
Estructura FCC de iones Ca^{2+}, con F^- en los huecos tetraédricos


Todos los tetraédricos
La mitad de los tetraédricos
CaF_2
ZnS
FCC
NaCl
Li_3Bi
Todos los octaédricos
Todos los octaédricos
y los tetraédricos

Relación de Radios y Predicción de Estructura

- Para empaquetamientos en compuestos puramente iónicos, una relación simple entre los radios iónicos de cationes y aniones, r_+/r_- permite predecir la geometría o número de coordinación en los intersticios



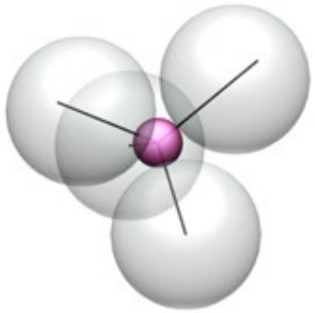


Número de Coordinación del catión	Geometría	r_+/r_-
4	Tetraédrica	0,225-0,414
6	Octaédrica	0,414-0,732
8	Cúbica	0,732-1,0

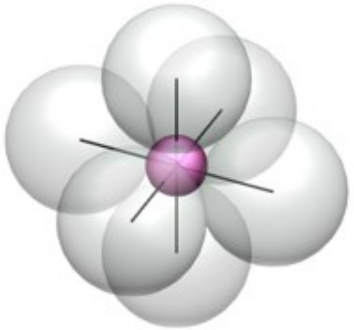
Relación de Radios

Número de Coordinación	Geometría	r+/r-
4	Tetraédrica	0,225-0,414
6	Octaédrica	0,414-0,732
8	Cúbica	0,732-1,0

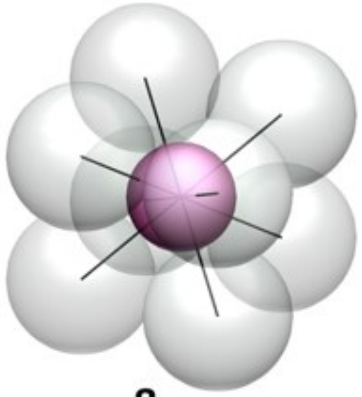
Compuesto	r+ (A)	r- (A)	r+/r-
ZnS	0,074	0,184	0,40
NaCl	0,097	0,181	0,54
CsCl	0,167	0,181	0,92



4
tetraédrico
≥ 0,225



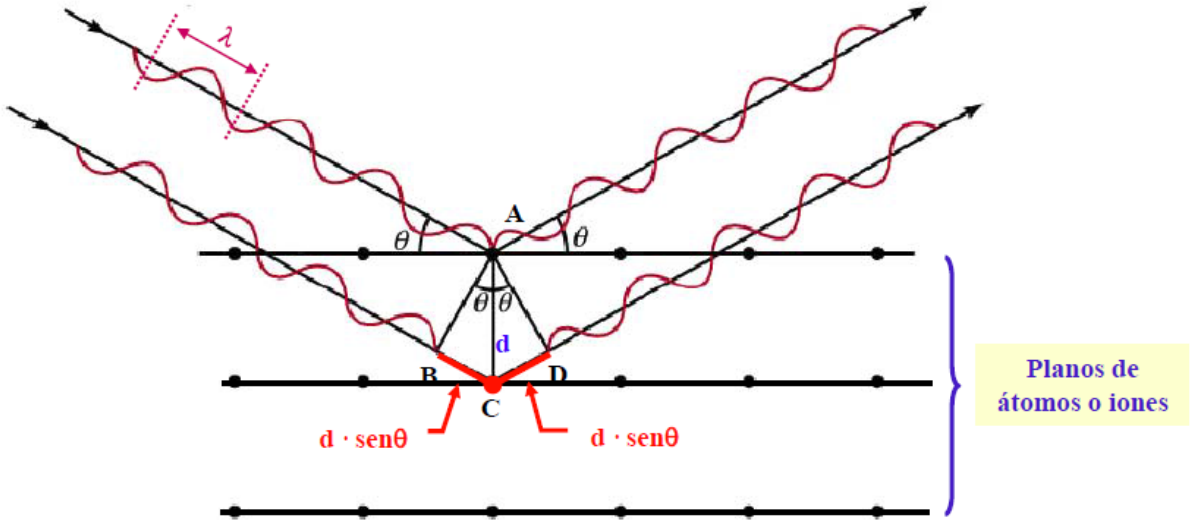
6
octaédrico
≥ 0,414

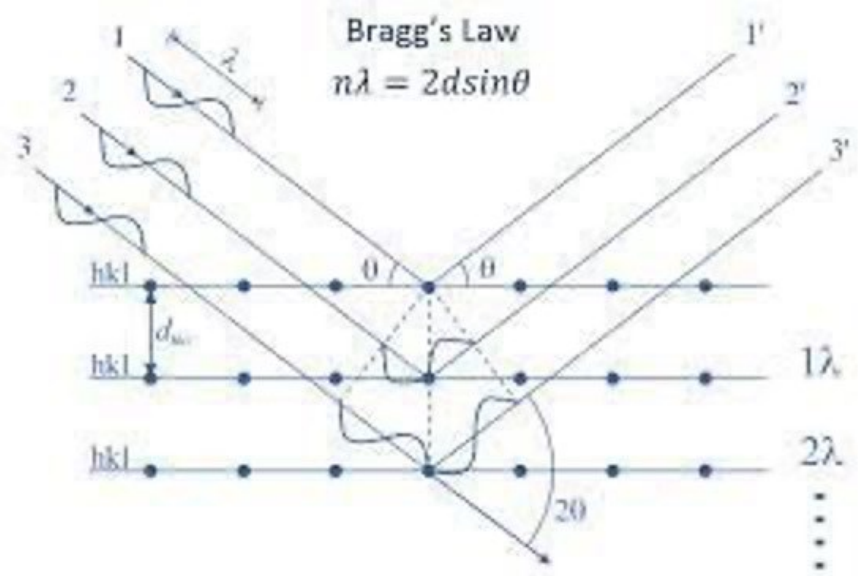


8
centro de cubo
≥ 0,732

Difracción de rayos X

Determinación de la estructura de un material cristalino

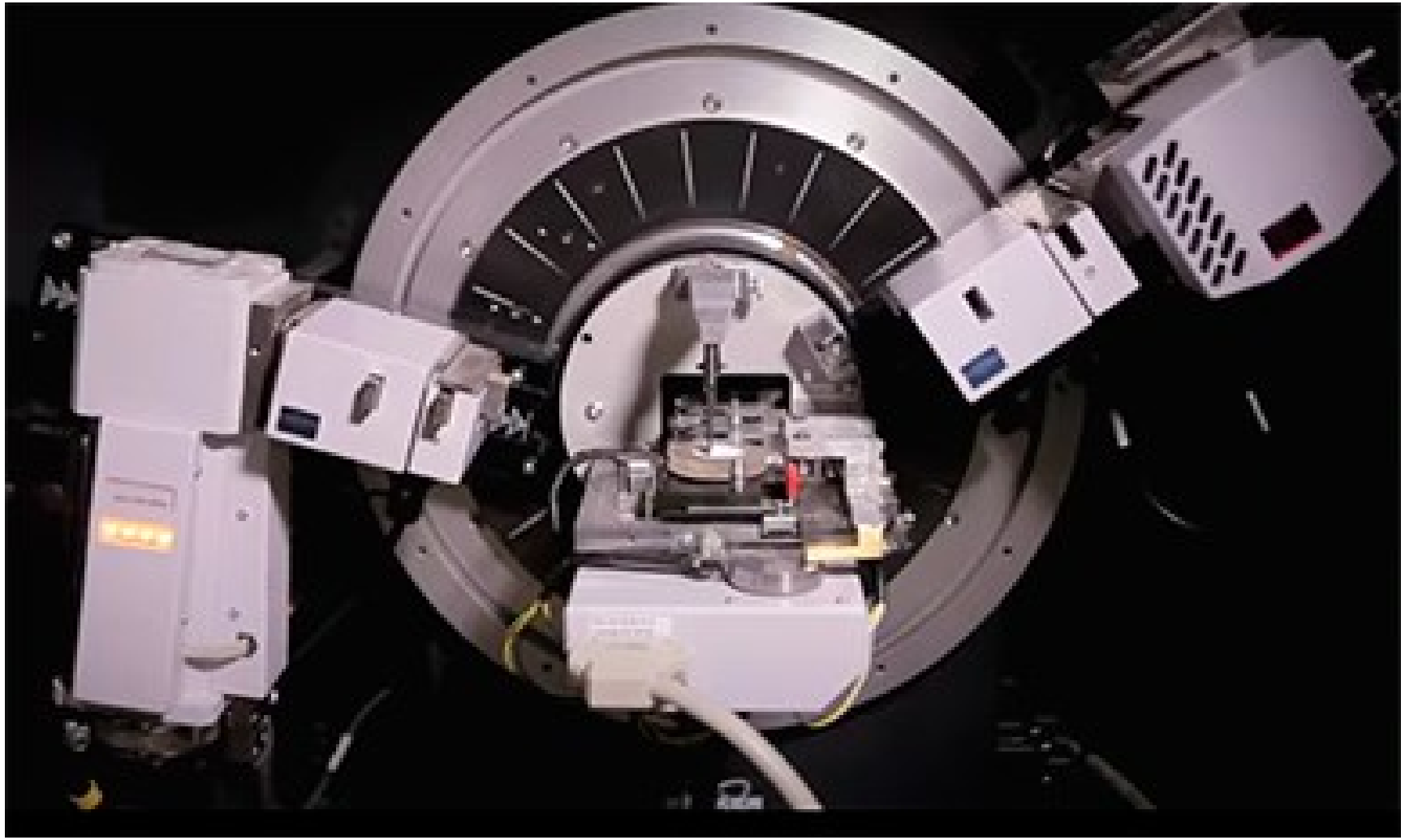




- Los triángulos ABC y ACD son idénticos
- La hipotenusa de ambos es igual a la distancia entre los átomos (d)
- Las distancias BC y CD tiene valores de "$d sen\theta$"

$$n\lambda = 2\ d\ sen\ \theta$$ Ley de Bragg

Difracción de rayos X



Difracción de rayos X

La magnitud de la distancia entre planos de átomos contiguos y paralelos (o distancia interplanar d_{hkl}) es una función de los índice de Miller (*h,k,l*) así como de los parámetros de red. Por ejemplo, para estructuras cristalinas de simetría cubica se cumple que:

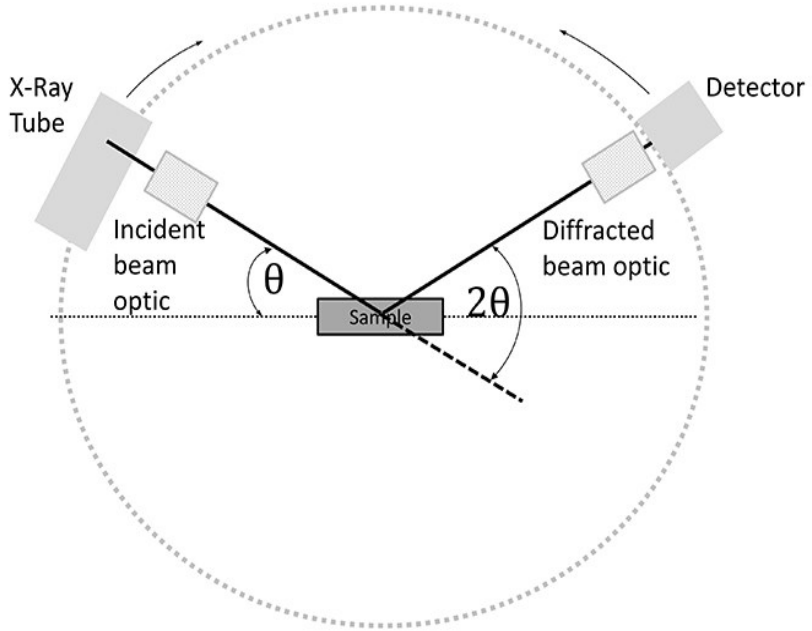
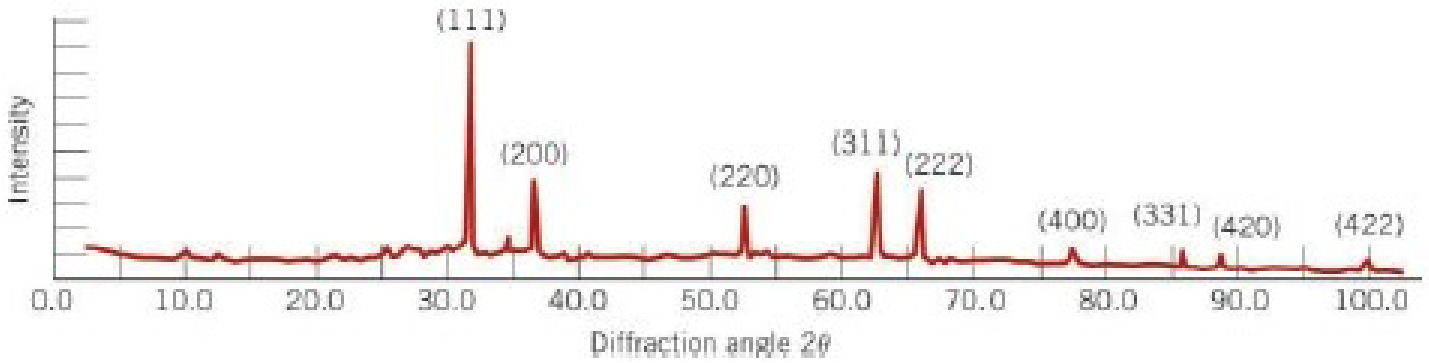


Figure 4 Basic set up for a Brag-Brentano diffractometer

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$



Patrón de difracción de plomo pulverizado

Difracción de rayos X

Para el hierro (arreglo BCC), calcular (a) la distancia interplanar y (b) el ángulo de difracción para el conjunto de planos (211). El parámetro de red, para el Fe es 0,2866 nm. Se utiliza una radiación monocromática de una longitud de onda de 0,1542 nm y el orden de difracción es 1

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

$n\lambda = 2\ d\ \text{sen}\ \theta$

a) $$d_{hkl} = \frac{0{,}2866\ nm}{\sqrt{2^2 + 1^2 + 1^2}} = 0{,}1170\ nm$$

b) $$sen\theta = \frac{n\lambda}{2d_{hkl}} = \frac{(1)(0{,}1542\ nm)}{(2)(0{,}1170\ nm)}$$

$$\theta = sen^{-1}(0{,}659) = 41{,}22°$$

$$2\theta = 82{,}44°$$

Bibliografía

- Askeland, Donald R. (2004) La ciencias e ingeniería de los materiales, 3er edición. Capitulo 2.

- Callister, W. Ciencia e ingeniería de los materiales, tomo 1 (1996). Reverte. Capitulo 2.