

# CRISTALOQUÍMICA

## TEMA 8

### EL CRISTAL REAL. DEFECTOS

#### ÍNDICE

- 8.1 Introducción
- 8.2 Orden y desorden
- 8.3 Defectos cristalinos
- 8.4 Defectos puntuales
- 8.5 Defectos puntuales y difusión
- 8.6 Defectos puntuales y color en los cristales y minerales
- 8.7 Defectos puntuales y composición química
- 8.8 Defectos lineales o dislocaciones
- 8.9 Defectos bidimensionales: defectos de apilamiento
- 8.10 Defectos tridimensionales

## 8.1 INTRODUCCIÓN

La teoría cristalina define al cristal como un ente perfecto, de acuerdo a los postulados siguientes:

1. **Reticular:** El cristal es un medio periódico infinito, definido por una red que corresponde a uno de los 14 tipos de Bravais.
2. **Estructural:** El cristal posee una estructura atómica cuya simetría corresponde a uno de los 230 grupos espaciales.
3. **Energético:** Los átomos en la estructura cristalina ocupan posiciones de equilibrio para los cuales la energía es mínima.

Sin embargo, desde el momento en que un cristal o mineral se forma está sujeto a cambios en su entorno físico y químico.

La respuesta del mismo a tales cambios es la adaptación de su estructura y composición al nuevo entorno. Dichos cambios pueden ser:

- Cambios sutiles en la longitud de enlace o transformaciones estructurales mayores
- Cambios químicos a escala atómica o reacciones que originan nuevas especies minerales
  - Muchos minerales se han formado a temperaturas relativamente elevadas.
    - El estado de alta temperatura se caracteriza por la variabilidad química y una estructura más generalizada

## 8.2 ORDEN Y DESORDEN

- El orden en un material en estado cristalino se entiende como la distribución regular y geométrica de los átomos que lo forman.
- El grado de desorden lo define un factor estadístico llamado entropía:

$$S = k \ln \omega$$

Ecuación 8.1

Donde:

k es la constante de Boltzmann

$\omega$  representa el número de diferentes distribuciones de los átomos en el sistema

ln representa el logaritmo neperiano

### Coefficiente de orden de rango largo

Es la diferencia entre la proporción de átomos correctamente colocados y los colocados incorrectamente, en relación con la estructura perfectamente ordenada.

En la figura puede observarse el concepto de orden. En ella los átomos coloreados en rojo ocupan las posiciones  $\alpha$  y los átomos coloreados en verde ocupan las posiciones  $\beta$ .

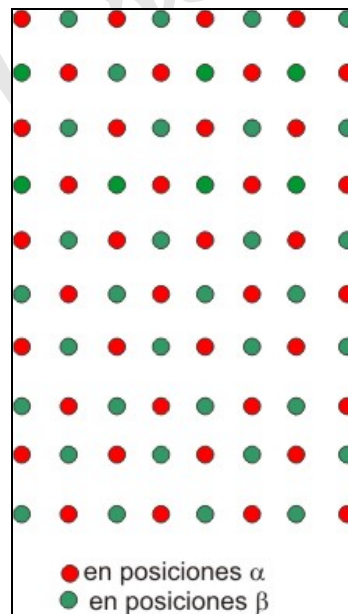


Figura 8.1.- Esquema de estructura ordenada

Por el contrario, en la figura 8.2 puede observarse que existen dominios (zonas) en los que existe el orden indicado en la figura anterior.

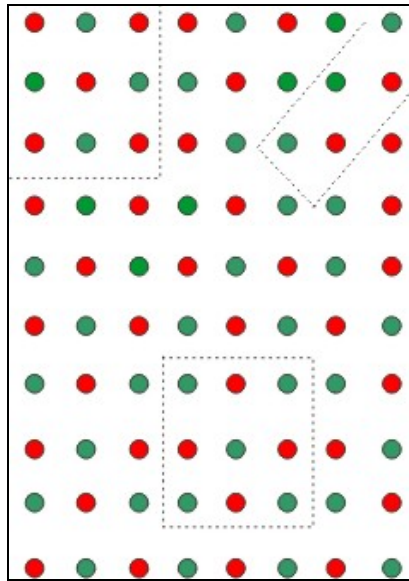


Figura 8.2.- Esquema de estructura con dominios

### Coefficiente de orden de rango corto

Es la proporción de átomos vecinos más próximos a uno dado correctamente colocados.

### TIPOS DE DESORDEN

#### Desorden de posición

- Todos los átomos en una estructura sufren vibraciones térmicas que pueden describirse como desorden de posición sobre un tiempo base.

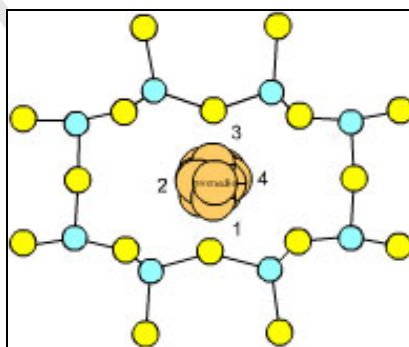


Figura 8.3.- Esquema mostrando desorden de posición.

#### Desorden de distorsión

- Se produce como consecuencia de la distorsión de los enlaces.

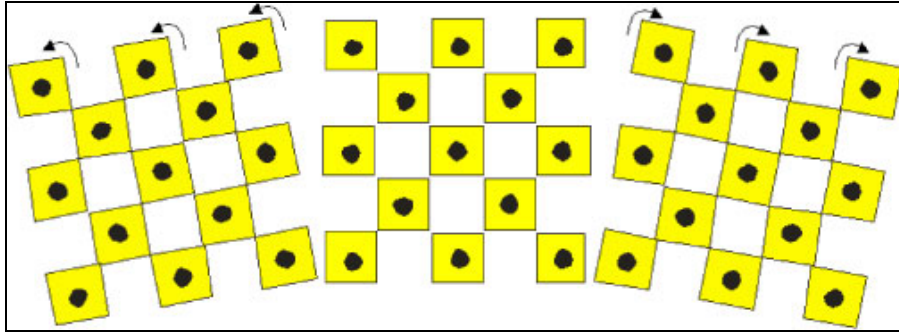


Figura 8.4.- Esquema mostrando el desorden distorsional. La probabilidad de que la distorsión de los enlaces sea en el sentido de la figura de la derecha es la misma que en el de la izquierda. La figura del centro representa el promedio de ambas.

### Desorden de sustitución

- Implica un intercambio de átomos entre dos o más posiciones que se hacen indistinguibles al aumentar la temperatura, dando lugar a un desorden químico donde el contenido químico promedio de cada posición es el mismo.

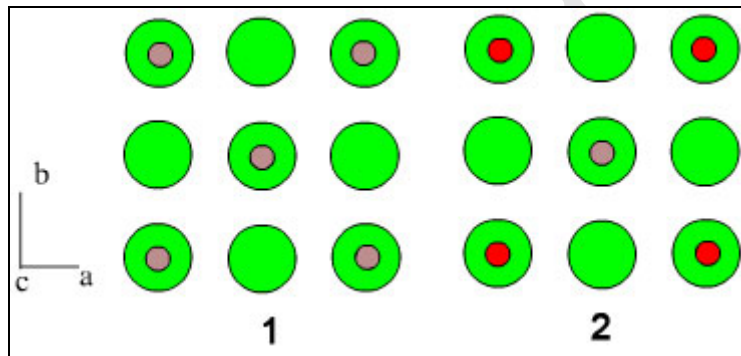


Figura 8.5.- Esquema mostrando el desorden de sustitución. La figura 1 muestra la ocupación de una posición por un tipo de átomos (coloreados en gris) y la figura 2 muestra la sustitución de esos átomos por otros (coloreados en rojo)

## 8.3 DEFECTOS CRISTALINOS

- Un material en estado cristalino suele presentar imperfecciones que afectan a la distribución ordenada y geométrica de los constituyentes atómicos.
- Una consecuencia de ese desorden es la existencia de defectos.
- Un defecto es la ruptura de la continuidad estructural en un material en estado cristalino.
- Su importancia radica en el efecto que tienen sobre las propiedades de los minerales.
- Tipos de defectos:

### **Puntuales:**

- vacantes
- impurezas
- intersticiales

Importantes en procesos como: difusión en estado sólido, conductividad eléctrica, densidad, soluciones sólidas, color de los minerales.

### **Lineales:**

- dislocaciones

Permiten explicar la deformación plástica en los cristales.

### **Bidimensionales:**

- caras de un cristal
- bordes de grano
- politipismo

### **Tridimensionales:**

- inclusiones

- Los defectos puntuales juegan un papel muy importante en procesos como:

- Difusión en estado sólido
- conductividad eléctrica
- densidad
- soluciones sólidas
- color
- Estos defectos afectan quizá a una celda de cada 10.000.

*Celina Marcos Ponce*

## 8.4 DEFECTOS PUNTUALES

- Son el resultado de un error en la ocupación de una posición atómica en la estructura cristalina.
- Se distinguen 3 tipos:

### Vacante:

- Posición atómica de la estructura que está sin ocupar.

### Impureza:

- Posición atómica ocupada por un átomo diferente al que le correspondería.

### Intersticial:

- Espacio de la estructura ocupado por un átomo que no le corresponde.

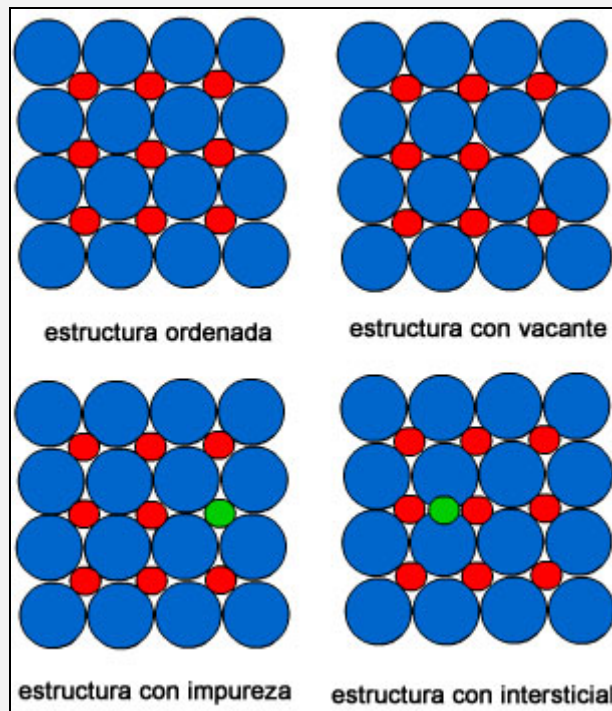


Figura 8.6.- Esquemas de estructuras ordenada y con defectos puntuales

### Defectos Schottky

- Asociación de dos vacantes de diferente signo (vacante catiónica y vacante aniónica)



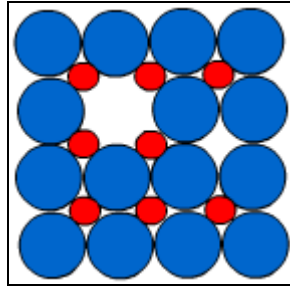


Figura 8.7.- Esquema mostrando el defecto Schottky

### Defectos Frenkel

- Asociación de vacante e intersticial.

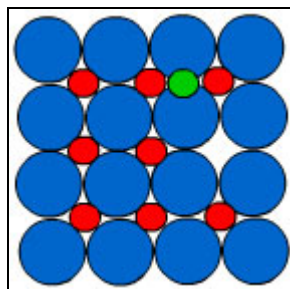


Figura 8.8.- Esquema mostrando el defecto Frenkel

## 8.5 DEFECTOS PUNTUALES Y DIFUSIÓN EN ESTADO SÓLIDO

- Los defectos puntuales permiten la difusión en estado sólido, es decir, el transporte de átomos en un material en estado cristalino como consecuencia de su movilidad.
- Cuando un átomo se mueve a otra posición es porque la energía potencial es menor.
- El movimiento de los átomos puede ser por:

### 1. Vacantes:

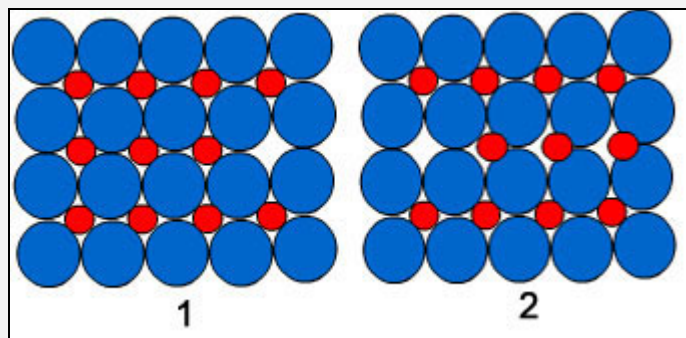


Figura 8.9.- Esquema mostrando la difusión por medio de una vacante

### 2. Impurezas:

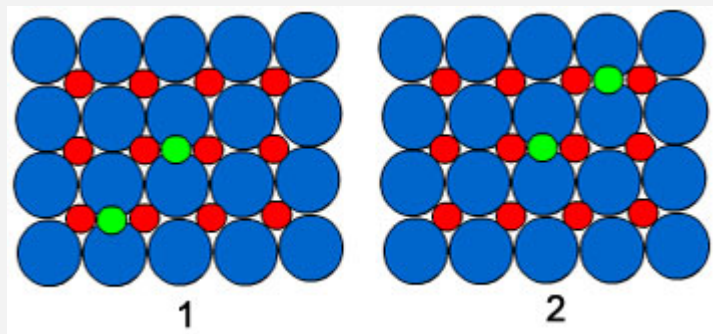


Figura 8.10.- Esquema mostrando la difusión por medio de una intersticial

### 3. Intercambio entre pares de átomos

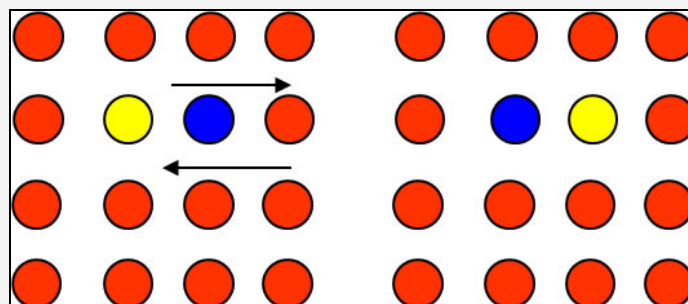
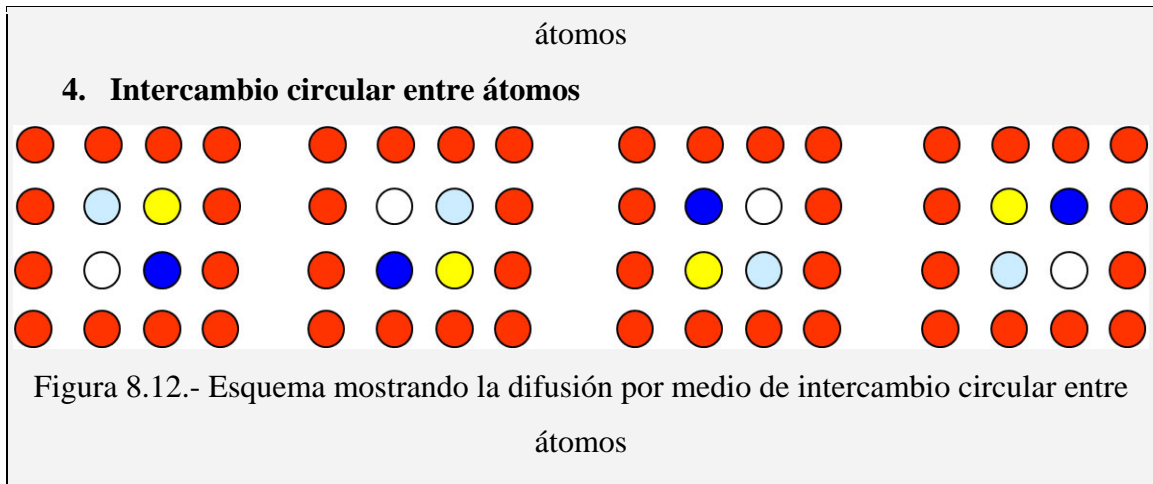


Figura 8.11.- Esquema mostrando la difusión por medio de intercambio entre pares de



Celina Marcos Ponce

## 8.6 DEFECTOS PUNTUALES Y COLOR EN LOS CRISTALES Y MINERALES

Todas las sensaciones de la intensidad de la luz y el color que llegan al ojo humano representan sólo una pequeña parte del espectro electromagnético que abarca desde longitudes de onda de 390 nm, correspondiente al violeta, -a los 770 nm, correspondientes al rojo. Cada longitud de onda está asociada a una frecuencia característica ( $\nu$ ), tal que

$$h\nu = c$$

Ecuación 8.2

siendo:

$c$  la velocidad de propagación de la luz en el vacío.

A su vez, lleva asociada una energía, determinada por:

$$E = h\nu = h(c/\lambda)$$

Ecuación 8.3

donde:

$h$  es la constante de Planck

$\lambda$  es la longitud de onda

Al inverso de la frecuencia se le denomina **número de onda** y viene expresado en  $\text{cm}^{-1}$ .

A medida que disminuye la longitud de onda aumentan tanto el número de onda como la energía.

RAYOS $\gamma$	RAYOS X	UV	VISIBLE	INFRA ROJO	ONDAS RADIOELÉCTRICAS (microondas, TV, radio)		
ultravioleta			visible		infrarrojo		
			V A N R				
			Vi   Az				
			300   400				
			$\lambda$ (nm)				
			3333   25000				
			número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )				
			95.4   71.5				
			energía (Kcal)				
			57.2   47.7				
			40.9				
			28.6				
			19.1				
$1\text{cm}^{-1} = 2859 \text{ calorías}$							

Figura 8.13.- Esquema del espectro electromagnético resaltando el espectro visible.

Existen dos tipos principales de causas de color en los minerales:

1. Absorción selectiva de ciertos componentes del espectro visible, y transmisión del resto.
2. Efectos físico - ópticos, en relación con dispersión, refracción y reflexión de la luz.

Además existen otras como la que causa el color en el diamante y que se explica mediante la:

3. Teoría de bandas, basada en que los electrones, según su estado energético, pueden ocupar determinadas bandas de energía. Esta teoría clasifica a los sólidos en tres grupos: aislantes, semiconductores, metales

*Celina Marcos P. Sanchez*































