

CRISTALOQUÍMICA

TEMA 6

ESTRUCTURAS CRISTALINAS

Empaquetados compactos. Coordinación

ÍNDICE

- 6.1 Introducción
- 6.2 Estructuras cristalinas
- 6.3 Enlace en las estructuras cristalinas
- 6.4 Cristales iónicos
- 6.5 Cristales covalentes
- 6.6 Cristales metálicos
- 6.7 Empaquetados compactos
- 6.8 Tamaño de los átomos
- 6.9 Coordinación. Reglas de Pauling
- 6.10 Posiciones de los átomos

Celia Marcos Pascual

6.1 INTRODUCCIÓN

- Toda la materia está formada por:
 - Iones, átomos o moléculas.
- El átomo y sus fuerzas de interacción determinan las propiedades:
 - Químicas
 - Físicas
- Dependen de:
 - composición química
 - disposición geométrica de los átomos o iones constituyentes
 - naturaleza de las fuerzas eléctricas que los unen.

CRISTALOQUÍMICA

Es la ciencia que se ocupa del estudio de las relaciones entre la composición química, la estructura interna y las propiedades físicas.

6.2 ESTRUCTURAS CRISTALINAS

INTRODUCCIÓN

- Una estructura cristalina es la disposición periódica y ordenada en el espacio de 3 dimensiones de los constituyentes de la materia (iones, átomos, moléculas o conjuntos de ellos).
- Proporciona información sobre la localización de todos los átomos, las posiciones y tipos de enlace, simetría y contenido químico de la celda elemental.
- Su estudio comenzó con los experimentos en 1910 por Laue, Friedrich y Knipping de la difracción de los rayos X por los cristales.
- Su conocimiento es muy importante para:
 - Interpretar fielmente los datos de composición química y propiedades fisicoquímicas de los minerales.
 - Predecir y sintetizar cristales que tienen propiedades específicas.
 - Analizar las condiciones de formación y transformación de los minerales en distintos entornos.
- Bragg en 1913 determinó la primera estructura cristalina.

A partir de entonces:

- Se resolvieron cientos de estructuras y se formularon las reglas generales que gobiernan las estructuras cristalinas,
- Se creó la cristaloquímica de los minerales, como parte de una cristaloquímica más general, poniendo de manifiesto detalles todavía más finos de la estructura mineral.
- Se elaboró el modelo iónico.
- Se propuso un sistema de radio iónico y la regla de la aditividad de tal radio.
- Se formularon las reglas que gobiernan los cristales iónicos.
- Se clarificaron los conceptos de solución sólida y polimorfismo.
- Se desarrolló el concepto de empaquetado compacto y se introdujeron nociones de tipo estructural, estequiometría, números de coordinación y poliedros de coordinación; también se elaboraron métodos para la representación poliédrica de estructuras.
- El análisis geométrico de la estructura de los minerales se completó en 1960.

PRINCIPIOS A CONSIDERAR EN LAS ESTRUCTURAS CRISTALINAS

(Goldschmidt y Laves)

- Principio del *empaquetado compacto*:

Los átomos en una estructura cristalina tienden a disponerse de manera que rellenen el espacio de la forma más eficiente.
- Principio de *simetría*:

Los átomos de la estructura cristalina tienden a conseguir un entorno con la simetría más alta posible.
- Principio de *interacción*:

Los átomos en una estructura cristalina tienden a rodearse del mayor número posible de átomos vecinos con los cuales pueda interaccionar, es decir, tienden a conseguir la coordinación más alta.

ESTABILIDAD DE LAS ESTRUCTURAS CRISTALINAS

- Para que una estructura cristalina sea estable su energía libre tiene que ser mínima. Esta energía corresponde a la energía G de Gibbs, dada por la expresión:

$$G = U + PV - TS$$

Ecuación 6.1

donde:

G es la energía libre

P es la presión

V es el volumen

T es la temperatura

S es la entropía

- Un mínimo en la energía corresponde a un mínimo volumen
 - las estructuras con mayor probabilidad de estabilizarse energéticamente son aquellas cuyos constituyentes se ordenan en el espacio de la manera más compacta posible.

6.3 ENLACE EN LAS ESTRUCTURAS CRISTALINAS

Enlace químico

- Se define como las fuerzas de atracción entre los átomos
- Se determinan por los electrones más externos o electrones de valencia.
 1. Interaccionan en maneras que determinan la simetría de la estructura atómica.
- Hay 3 tipos extremos de enlace:
 1. Metálico
 - aparece sólo en los elementos (oro, plata, etc.).
 - no direccional
 - los electrones de valencia pueden moverse libremente (deslocalizados) (Figura 6.1).

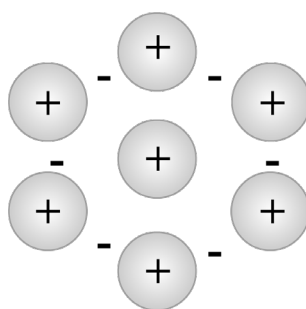


Figura 6.1.- Enlace metálico

2. Covalente

Los electrones más externos son compartidos por átomos vecinos (Figura 6.2)

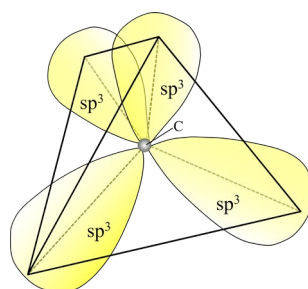


Figura 6.2.- Enlace covalente

3. Iónico

La capa más externa se completa por transferencia de electrones de un átomo a otro (Figura 6.3)

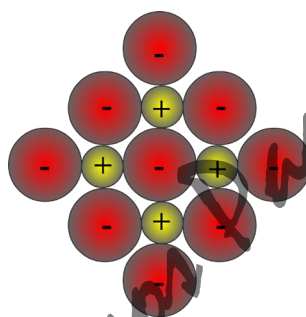


Figura 6.3.- Enlace iónico

Predominante en compuestos inorgánicos.

- Estos enlaces no se encuentran puros en ningún cristal.
- La **electronegatividad** es un concepto que expresa la medida relativa de la fuerza de atracción para los electrones
- El carácter iónico de un enlace viene dado por la diferencia entre las electronegatividades de los átomos que lo forman
- Pauling (1960) asignó un valor numérico de electronegatividad a cada elemento.

Un ejemplo, en orden decreciente de la misma, es el siguiente:

F	O	N	Cl	C	S	B	Ca	Na
4	3,5	3	3	2,5	2,5	2	1	0,9

Tabla 6.1

6.4 CRISTALES IÓNICOS

- Se caracterizan, en términos generales, por:

1. Poseer:

- dureza y peso específico moderados,
- puntos de fusión y de ebullición elevados,
- conductividad eléctrica y térmica muy baja
- elevada simetría

2. Formar iones en disolución

6.5 CRISTALES COVALENTES

- Se caracterizan, en términos generales, por su
 - insolubilidad,
 - alta estabilidad,
 - no formar iones en disolución,
 - puntos de fusión y de ebullición muy elevados,
 - poseer simetría menos elevada que la de los cristales iónicos.

6.6 CRISTALES METÁLICOS

- Se caracterizan por su gran:
 - plasticidad,
 - tenacidad,
 - ductilidad
 - conductividad,

Por su baja

- dureza
- puntos de fusión y de ebullición

Presentan

- elevada simetría
- estructuras muy compactas

6.7 EMPAQUETADO COMPACTO

- Se define el empaquetado compacto como a disposición de los átomos en el espacio ocupando el menor volumen y considerando que los átomos son esferas duras y rígidas.
- En el espacio de dos dimensiones esta situación se obtiene cuando cada átomo se rodea de otros seis.
 - La celda es hexagonal y el parámetro de red $a = 2r$ (r es el radio de la esfera).
 - Se pueden distinguir dos tipos de huecos: B y C (Figura 6.4).

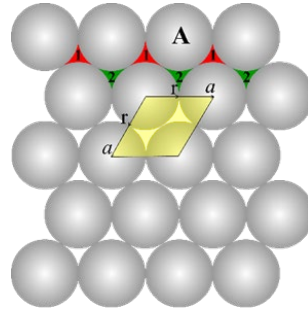


Figura 6.4

- En el espacio de tres dimensiones el empaquetado se consigue apilando capas planas como la descrita en el apartado anterior.
 - La segunda capa se sitúa de manera que las esferas reposen sobre los huecos B.
 - La segunda capa se sitúa de manera que las esferas reposen sobre los huecos C.
 - Ambas disposiciones están relacionadas por un giro de 180° , de modo que no difieren.
 - Si se elige la opción B, a esta segunda capa se la denomina B y la secuencia de capas es AB.
- Al apilar la tercera capa se tiene de nuevo dos posibilidades:
 - Cuando las esferas reposan sobre las esferas de la capa A.
 - Se denomina capa A.
 - La secuencia es ABABAB.... y a este tipo de empaquetado se le denomina **empaquetado hexagonal compacto** (hcp ó hc).
 - El espacio ocupado es del 74%.
 - Los átomos de la capa B no tienen el mismo entorno que los átomos de la capa A, pues la orientación de los enlaces es diferente.
 - Los átomos de la capa A ocupan los nudos de la celda hexagonal, con coordenadas 0,0,0 y los átomos de la capa B se sitúan a $1/3, 2/3, 1/2$ (Figura 6.5)

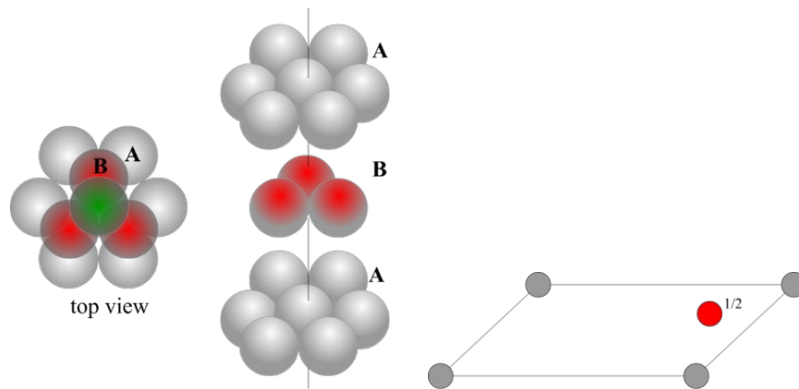


Figura 6.5

- Cuando las esferas reposan sobre los huecos C.
- Se denomina capa C
- La secuencia es ABC ABC ABC.... y a este tipo de empaquetado se le denomina *empaquetado cúbico compacto* (ccp ó cc) (Figura 6.6).

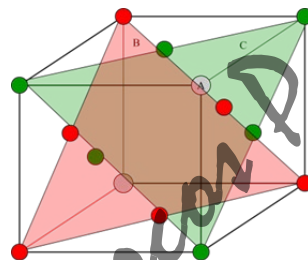


Figura 6.6

- El espacio ocupado es del 74%.
- Los átomos de las capas A, B y C tienen el mismo entorno
- Los átomos de la capa A ocupan los nudos de la celda cúbica, con coordenadas 0,0,0 y los átomos de la capa B se sitúan a $2/3, 1/3, 2/3$.

La celda elemental puede describirse como una celda cúbica (Figura 6.7)

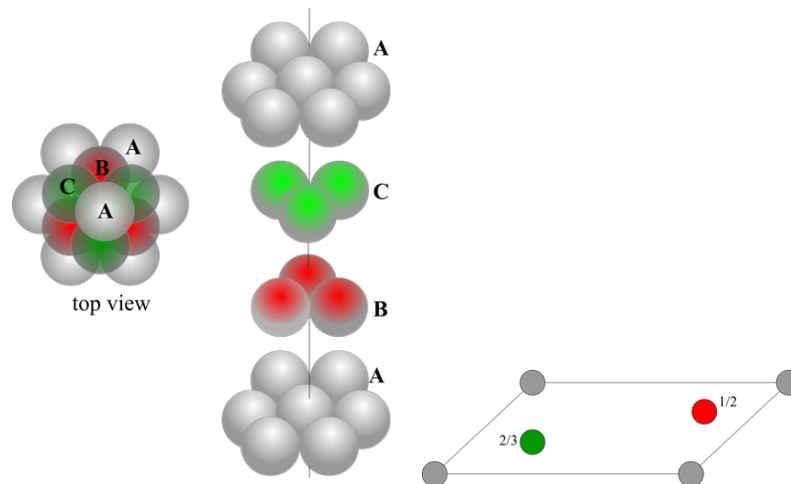


Figura 6.7

Empaquetado cúbico centrado en el interior, bcc o bc.

- Los átomos se sitúan en los vértices de una celda cúbica centrada en el interior.
- El átomo central tiene el mismo entorno que el de los vértices.
- El volumen ocupado es del 68%.
- Los átomos tienen coordenadas 0,0,0 y $1/2, 1/2, 1/2$.
- La celda elemental puede describirse como una celda cúbica F (Figura 6.8).

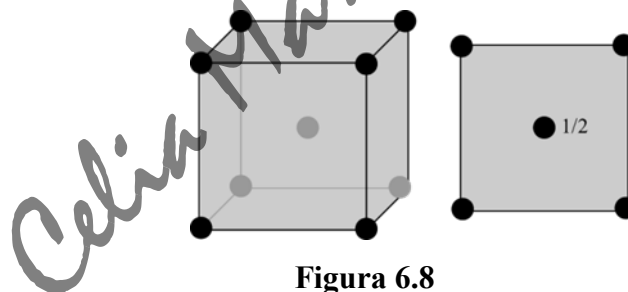


Figura 6.8

6.8 TAMAÑO DE LOS ÁTOMOS

RADIO IÓNICO

En el caso de las estructuras cristalinas en las que predomina el enlace iónico, el tamaño de un ión se expresa en términos de su radio iónico, que se define como:

- Radio de la esfera ocupada por un ión en un entorno estructural particular (se refiere a la coordinación del ión).
 - Permite determinar la relación de radios:

$RA:RX$

Ecuación 6.2

Siendo:

RA = radio del catión

RC = radio del anión

- útil para:
 - la derivación sistemática de estructuras cristalinas
 - entender el reemplazamiento de un ión por otro en la misma clase de estructura
 - la determinación estructural
 - la distancia interatómica es la suma de los radios de los átomos.

RADIO COVALENTE

- Se define como la media aritmética de las distancias interatómicas de los cristales de las sustancias elementales.
- Se utiliza en las estructuras cristalinas covalentes

Ejemplo:

- la distancia C-C = 1,54 Å
- la distancia Si-Si = 2,34 Å;
- si se unen el C y el Si para formar el CSi,
- la distancia C-Si = 1,94 Å,
- valor muy coincidente con el obtenido a partir de difracción de rayos X igual a 1,93 Å.

6.9 COORDINACIÓN. REGLAS DE PAULING

Número de coordinación

- Se define como el número de iones que rodean a uno dado.

Poliedro de coordinación

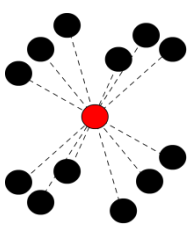
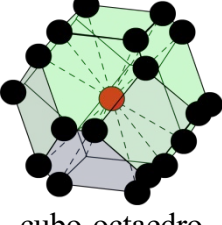
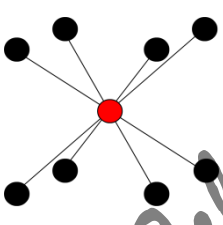
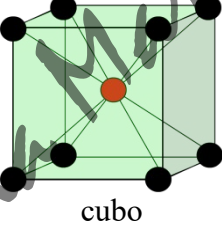
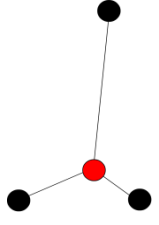
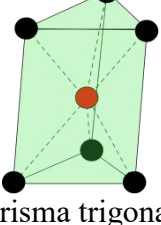
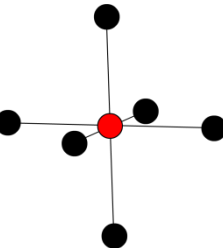
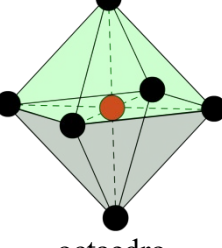
- Se define como un poliedro imaginario que surge al unir con líneas los iones o átomos vecinos más próximos al ión o átomo central (Figura 6.9),

UNIDAD ESTRUCTURAL

En una estructura cristalina, las características de enlace permiten diferenciar ciertas unidades estructurales, es decir, ciertos átomos o grupos de ellos que se ordenan de la forma más compacta posible. Pueden estar formadas por:

1. un átomo
2. agrupaciones finitas de átomos
3. cadenas de átomos
4. capas de átomos
5. entramado tridimensional de átomos

Cada una de estas unidades puede empaquetarse de muchas formas, lo cual origina un número grande de tipos estructurales formados por la misma unidad estructural. Sin embargo, de la comparación de unas estructuras con otras se observa que algunas de ellas pueden derivarse de otras. A las últimas se las conoce como *estructuras básicas* y a las primeras como *estructuras derivadas*.

nº	configuración	poliedro	RA/RX	Ejemplo
12		 cubo-octaedro	1	Cu
8		 cubo	0,73	Ca ²⁺ en fluorita
6		 prisma trigonal	0,53	
6		 octaedro	0,41	Cl ⁻ en halita

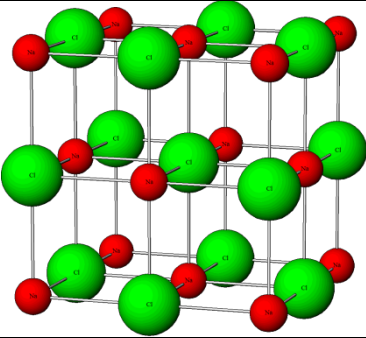
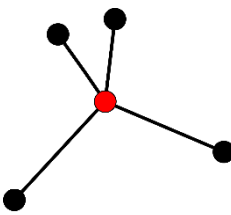
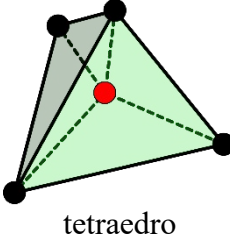
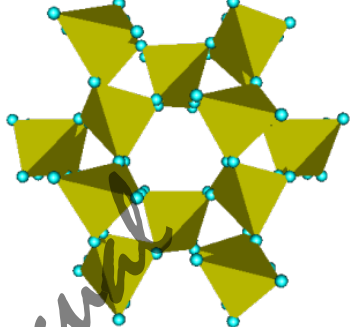
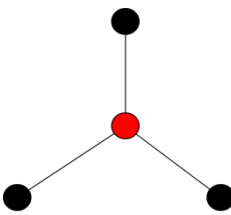
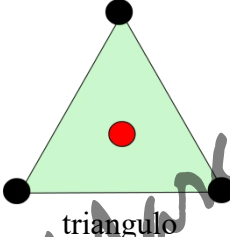
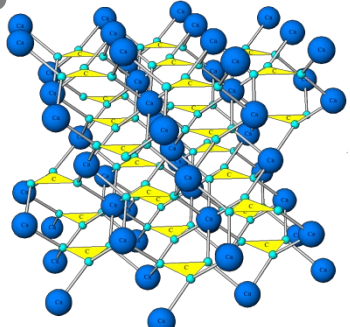
				
4			0,23	Si^{4+} tetraedro en cuarzo 
3			0,15	CO_3^{2-} (C in la figura) en calcita 

Figura 6.9

REGLAS DE PAULING

En estas reglas se considera básicamente la ionicidad del enlace y la máxima compacticidad de la estructura. Son las siguientes:

1. El número máximo de iones de radio R que pueden coordinar con otro de radio $r < R$ viene dado por el cociente r/R (ver Figura 6.9).
2. Una estructura iónica será tanto más estable cuanto mayor sea la neutralización de las cargas de los aniones y cationes.
3. La estabilidad de una estructura cristalina será menos estable cuanto mayor sea el número de aristas y caras de poliedros de coordinación compartidas.
4. En un cristal conteniendo diferentes cationes, los de valencia más alta y número de coordinación más pequeño tienden a no compartir ningún elemento de los poliedros de

coordinación. Cuando comparten aristas estas se contraen y los cationes tienden a desplazarse del centro de su poliedro de coordinación.

5. Principio de la parsimonia: El número de clases diferentes de constituyentes en un cristal tiende a ser pequeño.

6.10 POSICIONES EN ESTRUCTURAS CON EMPAQUETADO COMPACTO

- El empaquetado compacto es de interés porque muchas estructuras minerales pueden describirse en términos de un empaquetado compacto de aniones, con los cationes ocupando los espacios entre ellos.
 - En el empaquetado compacto se distinguen dos tipos de espacios entre cada 2 capas.
 - Huecos tetraédricos: huecos entre 3 iones de una capa y 1 ión de otra
 - Huecos octaédricos: huecos entre 3 iones de una capa y 3 iones de otra.

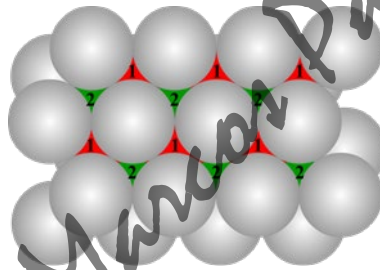


Figura 6.10

POSICIONES TETRAÉDRICAS

- Posiciones ocupadas por cationes rodeados por 4 aniones.
 - Su número de coordinación es 4.
 - Su poliedro de coordinación es un tetraedro.

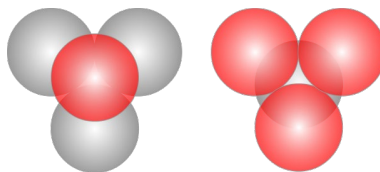


Figura 6.11

- En el empaquetado cúbico compacto hay 8 posiciones tetraédricas y en el hexagonal compacto hay 2 posiciones octaédricas (Figura 6.11).

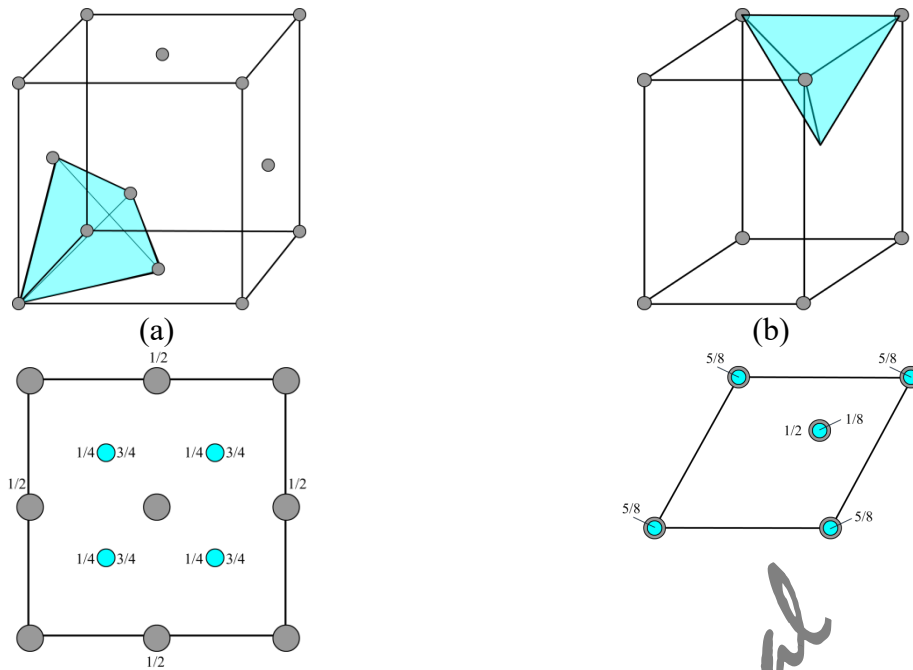


Figura 6.11.- Posiciones tetraédricas del empaquetamiento compacto cúbico (a) y hexagonal compacto (b) y sus respectivas proyecciones en el plano basal (c) y (d).

POSICIONES OCTAÉDRICAS

- Posiciones ocupadas por cationes rodeados por 6 aniones.
 - Su número de coordinación es 6.
 - Su poliedro de coordinación es un octaedro.

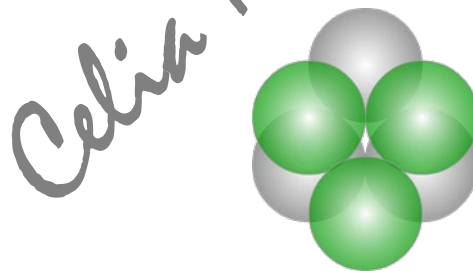


Figura 6.12

- En el empaquetado cúbico compacto el número máximo de posiciones octaédricas es 4 y en el hexagonal compacto es 2 (Figura 6.13).

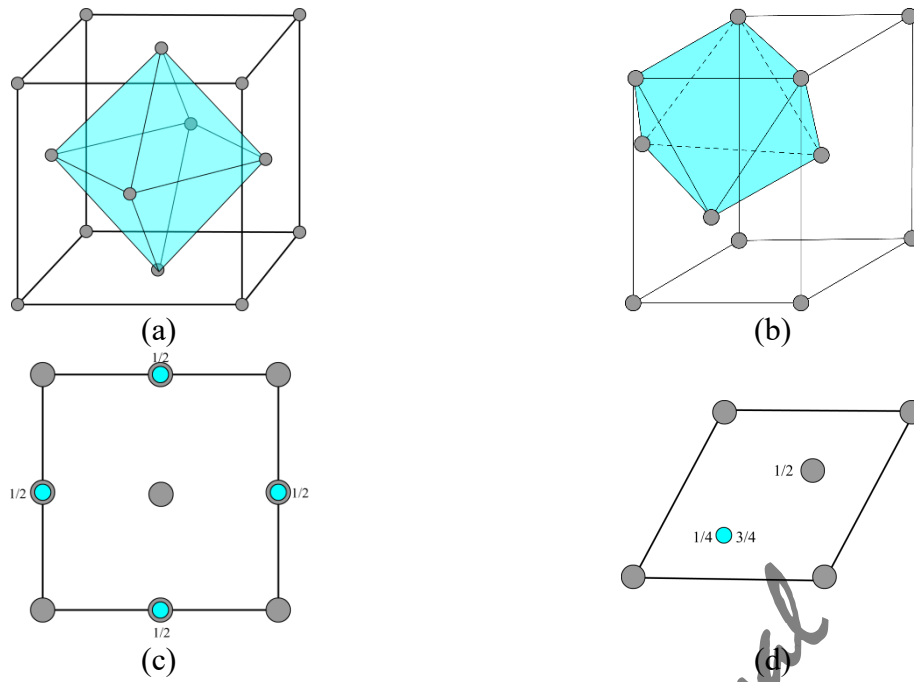


Figura 6.13.- Posiciones octaédricas del empaquetamiento compacto cúbico (a) y hexagonal (b) y sus respectivas proyecciones en el plano basal (c) y (d).

- La coordinación será estable en función de la relación de radios $R_A:R_X$.

R_A/R_X	número coordinación	poliedro coordinación
0,15-0,22	3	triángulo
0,22-0,41	4	tetraedro
0,41-0,53	6	octaedro
0,53-0,73	6	prisma trigonal
0,73-1,00	8	cubo
1,00	12	cubo-octaedro

Tabla 6.2