



FÍSICA Y QUÍMICA

ESTADO SÓLIDO. REDES CRISTALINAS. DIFRACCIÓN DE RAYOS X. SÓLIDOS METÁLICOS. SÓLIDOS IÓNICOS. PROPIEDADES MECÁNICAS Y MAGNÉTICAS DE LOS SÓLIDOS.

49.1 Redes cristalinas.

49.2 Difracción de rayos X.

49.3 Sólidos metálicos.

49.4 Sólidos iónicos.

49.5 Propiedades mecánicas y magnéticas de los sólidos.

✦ ORIENTACIONES PARA EL ESTUDIO DEL TEMA

0. INTRODUCCIÓN

ESTADO SÓLIDO

0.1. Sólidos Amorfos

0.2. Sólidos Cristalinos

1. REDES CRISTALINAS

1.1. Redes de Bravais

1.2. Defectos cristalinos

2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

2.1. Factores de dispersión

3. SÓLIDOS METÁLICOS

3.1. Enlaces en los sólidos

3.2. Estructuras metálicas

4. SÓLIDOS IÓNICOS

4.1. Energía de Cohesión

4.2. Enlace Iónico

4.3. Estructuras cristalinas

4.4. Propiedades

5. PROPIEDADES MECÁNICAS Y MAGNÉTICAS DE LOS SÓLIDOS

5.1. Propiedades Mecánicas

5.2. Propiedades Magnéticas

📖 BIBLIOGRAFÍA COMENTADA

🌐 WEBGRAFÍA

📖 GLOSARIO

📖 ESQUEMA / RESUMEN

✂️ RESUMEN (Ejemplo para la Redacción del tema en la Oposición)



ORIENTACIONES PARA EL ESTUDIO

En este tema se describe uno de los estados de agregación de la materia, el estado sólido. Para facilitar su estudio primero introduciremos algunas cuestiones previas como las diferencias entre sólidos amorfos y cristalinos. Dentro de los sólidos cristalinos, se describirán las características más importantes de las distintas redes cristalinas. Se continuará estudiando los aspectos más importantes de la difracción de rayos X, que es la principal técnica empleada para el estudio de las redes cristalinas. Seguiremos después con la discusión de los sólidos más importantes, metálicos e iónicos. Todos estos bloques se encuentran interrelacionados, ya que el tipo de red cristalina y las características particulares de los sólidos metálicos e iónicos, condicionan sus dos propiedades más importantes, las propiedades mecánicas y las magnéticas.



Relación con otros temas

Es un tema relacionado con el bloque de unidades correspondientes al enlace químico, y con los distintos elementos químicos que forman la Tabla Periódica: 45, 51, 52, 53 y 54. También se relaciona con el tema 17 de Física, que trata los cambios de fase. Por último, se puede afirmar que es la parte inicial y necesaria para el tema 50, que trata sobre las propiedades eléctricas de los sólidos y la teoría de bandas. Estos temas son tratados a distinto nivel en el Área de Física y Química de la Educación Secundaria, cursos 3º y 4º de la ESO, además de en Bachillerato.

0 INTRODUCCIÓN

La materia tal y como la conocemos está formada por un conjunto de partículas que pueden ser átomos, moléculas o iones, que se disponen de diferente forma en cada sustancia, y que dependiendo de la presión y la temperatura a la que se encuentren, se pueden transformar en otras, produciéndose un cambio de estado. Estas otras sustancias tienen la misma composición química, pero sin embargo sus propiedades físicas son muy diferentes. A las diferentes formas en las que se puede presentar la materia se las llama *estados de agregación*, pudiéndose distinguir cuatro tipos: estado sólido, estado líquido, estado gaseoso, que son los habituales, y estado de plasma.

La Teoría Cinética explica las propiedades de los tres estados de agregación habituales. Así, el estado líquido se caracteriza porque las sustancias tienen un volumen constante pero no una forma definida, adoptando la forma del recipiente que los contiene. Además poseen una densidad intermedia y son muy poco compresibles. Los líquidos son agrupamientos desordenados de partículas, bastante compactas, moviéndose al azar en las tres direcciones del espacio, existiendo entre las partículas que lo forman fuerzas débiles.



El estado gaseoso se caracteriza porque las sustancias no tienen ni volumen ni forma fija, son compresibles y tienen una baja densidad. Los gases se pueden considerar formados por partículas muy desordenadas, separadas por una gran cantidad de espacio vacío, con un movimiento muy rápido al azar; pudiendo considerar que no existen fuerzas entre las partículas que lo forman.


El estado de plasma se caracteriza porque los gases que lo forman se encuentran a muy alta temperatura e ionizados. Los plasmas se forman bajo condiciones de tan alta energía, que las moléculas se separan y sólo existen átomos sueltos.

Por tanto, en el estado de plasma los electrones se separan de los átomos individuales, formando así un gas de iones altamente energéticos y cargados. Los plasmas se comportan de manera diferente a los gases, y forman el cuarto estado de la materia.

Existen otros posibles estados de la materia, aunque éstos sólo los encontramos bajo condiciones extremas. Por ejemplo, los condensados de Bose-Einstein se caracterizan por ser superfluidos gaseosos enfriados a temperaturas muy cercanas a la del cero absoluto. En este quinto estado, todos los átomos de los condensados alcanzan el mismo estado mecánico cuántico y pueden fluir sin tener ninguna fricción entre sí.

En este tema comenzaremos hablando sobre las propiedades más importantes del estado sólido, continuaremos con un estudio de las redes cristalinas que forman los sólidos, junto con la técnica que se emplea para obtener los diversos parámetros de estas redes. Seguiremos con la discusión de los aspectos más importantes de dos tipos de sólidos, como son los metálicos y los iónicos, y finalizaremos con el estudio de dos propiedades muy importantes de los sólidos, como son las propiedades mecánicas y las magnéticas.

ESTADO SÓLIDO

 **ENLACE:** *Comenzamos el desarrollo del tema, tras esta breve introducción, presentando algunas consideraciones iniciales del estado sólido, como las diferencias entre sólidos amorfos y cristalinos.*

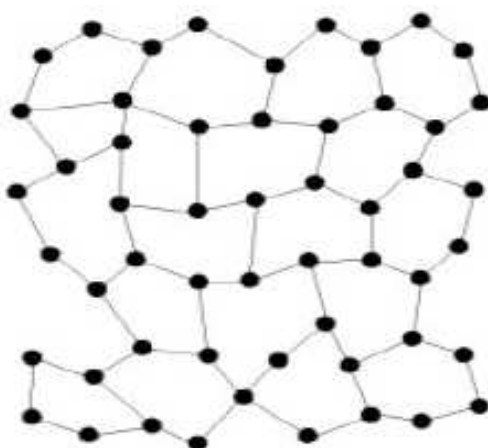
Los sólidos se caracterizan por su gran rigidez, incompresibilidad, elevada densidad y ordenamiento permanente de las unidades que lo forman, unidas entre sí por fuerzas intensas, en donde únicamente existe un movimiento de vibración de las partículas que los constituyen. Por tanto, los sólidos poseen forma y volumen definidos. Las sustancias sólidas se pueden clasificar en dos grandes grupos: sólidos amorfos y sólidos cristalinos.

0.1. Sólidos Amorfos

Un sólido amorfo no tiene una forma cristalina característica, y cuando se calienta, se ablanda fundiendo a lo largo de un cierto intervalo de temperaturas, es decir, no tienen un punto de fusión definido. Esto se debe a que las fuerzas entre las partículas que forman el sólido varían incluso dentro de una misma muestra, por lo que la fusión de porciones diferentes de una sustancia amorfa se produce a temperaturas diferentes, según se van sobrepasando estas fuerzas. La técnica de la difracción de rayos X muestra que poseen una estructura desordenada, ya que están

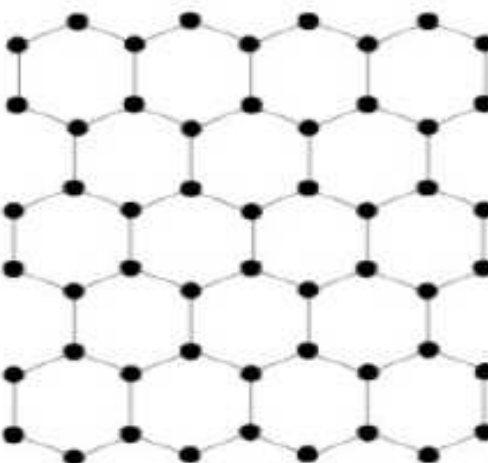
formados por partículas que por diversos factores no pueden acomodarse en posiciones fijas. En función del proceso de solidificación una misma sustancia puede formar un sólido amorfo o un sólido cristalino. Por ejemplo, el SiO_2 , puede dar lugar al cuarzo (cristalino) o al vidrio (amorfo).

Uno de los sólidos amorfos más importantes es el vidrio, siendo el más común el que se prepara a partir de dióxido de silicio, mezclado con cantidades variables de diferentes óxidos metálicos. Se observa que su estructura está formada por cadenas y anillos resultantes de la unión de enlaces Si-O, pero con una estructura desordenada e irregular, como se muestra en la figura. Otros ejemplos de sólidos amorfos son el caucho y algunos plásticos. Otra característica que los diferencia de los sólidos cristalinos es que cuando se rompen, lo hacen irregularmente, produciendo trozos con bordes desiguales y ángulos irregulares.



0.2. Sólidos Cristalinos

Son los sólidos más comunes, y pueden definirse como sustancias formadas por un agrupamiento compacto, periódico y ordenado de partículas que vibran alrededor de posiciones fijas, formando unidades idénticas que se repiten y tienen la misma orientación a través de todo el sólido. Las unidades que se repiten pueden ser un grupo de uno o más átomos, moléculas o iones. Un dibujo de un sólido cristalino se muestra en esta figura.



El efecto que mantiene a un cristal unido es la interacción electrostática atractiva entre las cargas negativas de los electrones y las cargas positivas de los núcleos. El ordenamiento periódico existente en un cristal depende de varios factores:



- La naturaleza de los enlaces que unen los átomos, moléculas o iones
- Las condiciones de cristalización
- La existencia o no de interacciones magnéticas
- La presencia de átomos extraños a los que químicamente intervienen en el compuesto

Entre las propiedades de los sólidos cristalinos destaca que poseen puntos de fusión definidos, a diferencia de lo que ocurre con los sólidos amorfos. Además son duros, y la rotura de un sólido cristalino produce fragmentos que tienen los mismos ángulos interfaciales y las estructuras características de la muestra original. Esta rotura es simétrica porque suele ocurrir a lo largo de los planos del retículo cristalino, entre los cuales las fuerzas interiónicas, o interatómicas de atracción son menores.

Uno de los aspectos más importantes de los sólidos cristalinos es su *Energía de Cohesión* o *Energía de Unión* (E_C), que se define como el cambio de entalpía molar (ΔH^0) de la conversión isotérmica de un cristal en sus unidades estructurales en fase gaseosa (supuesto gas ideal). Las unidades estructurales son átomos aislados en el caso de cristales metálicos y covalentes, moléculas para los cristales moleculares e iones para los cristales iónicos. El valor de E_C depende de la temperatura, siendo el valor teórico más significativo a 0 K, ya que a esta temperatura ΔH difiere muy poco de ΔU . Se define el valor de entalpía (ΔH), como el calor de reacción de un cambio químico a la presión atmosférica, es decir, como la energía que se desprende o absorbe en una reacción química en esas condiciones. Si el proceso se efectúa a 25°C, entonces el valor de entalpía se representa como ΔH^0 .


La energía de cohesión es la energía necesaria por mol para romper un sólido cristalino en sus unidades estructurales correspondientes en fase gaseosa. Sin embargo, podemos considerar también el proceso inverso, es decir, la formación del sólido cristalino a partir de sus elementos. A esta variación de entalpía se la denomina Energía Reticular (U), y para el caso de los sólidos iónicos se define como la energía que se libera cuando un mol de iones positivos y negativos pasan, desde una distancia infinita, a las posiciones que adoptan en el cristal. Por tanto $U = -E_C$.

Por consiguiente, mientras E_C nos informa acerca de la estabilidad del cristal, U nos informa acerca de lo fácil o difícil que resulta que dicho cristal se forme a partir de sus unidades estructurales correspondientes.



Los sólidos cristalinos son mucho más comunes que los amorfos, y presentan propiedades importantes. Por este motivo son objeto de estudio en este tema

1 REDES CRISTALINAS

 **ENLACE:** Una vez establecida esta base, vamos a describir las características más importantes de las diferentes formas de organización de los sólidos cristalinos, es decir, las redes cristalinas.

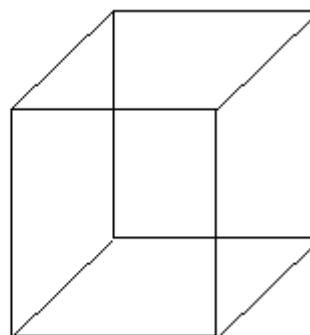
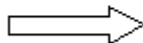
Todos los cristales son poliedros que constan de agrupamientos de átomos, moléculas o iones repetidos de forma regular. A cada una de estas unidades estructurales se las denomina *base o motivo*, y se repiten a lo largo de las tres dimensiones del espacio para dar la estructura del cristal, de modo que el *entorno* que rodea a cada unidad es el mismo en todo el cristal. La base puede ser un átomo metálico o no metálico, como por ejemplo el diamante que está formado por átomos de carbono, no metálicos, o por ejemplo el sodio, que sí lo son. Puede ser también una molécula, o bien varios iones, como en el cloruro sódico, formado por un ion de Na^+ y otro de Cl^- .

La hipótesis más aceptada según la cual se forma un cristal, si la cristalización se produce sin perturbaciones, considera que todas las partículas iguales (átomos, moléculas o iones), crean a su alrededor un entorno equivalente.

Por *entorno equivalente*, entendemos la totalidad de los puntos y distancias que rodean a la partícula en cuestión, siendo esta totalidad virtual y triplemente infinita. Es importante también destacar que el tamaño de los cristales depende fundamentalmente de la velocidad con que se formen, y así si la velocidad es grande el cristal será muy pequeño, mientras que si es pequeña, entonces el cristal será grande. Decimos que dos entornos son iguales cuando todas las partículas y las distancias entre ellas son iguales en ambos.

En general esta hipótesis estructural es verdadera, pero existen algunos casos en los cuales partículas iguales poseen dos o más entornos diferentes en un mismo cristal, de modo que se dice que las partículas son iguales químicamente, pero no desde el punto de vista cristalográfico.

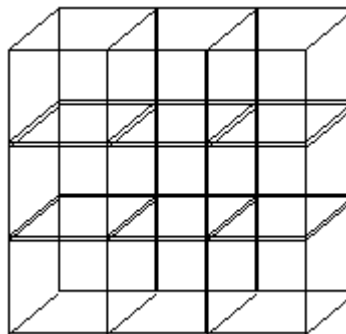
Líneas rectas imaginarias que forman la Celda unidad



La unidad más pequeña de volumen de un cristal, que muestra todas las características de la red cristalina, se denomina *celda unidad*. La celda unidad se apila en tres dimensiones para formar el cristal, por tanto, los cristales tienen la misma simetría y la misma proporción estequiométrica de su fórmula química que sus celdas unidad constituyentes, al ser repeticiones múltiples de éstas.



El patrón se repite en el espacio y forma el retículo cristalino



El número de *nodos* o *átomos por celda unidad* puede obtenerse a partir de la siguiente expresión matemática: $nc = (nv / 8) + ni + (nf / 2)$, siendo nv el número de partículas en los vértices, ni el número de partículas en el interior de la celda y nf el número de partículas en las caras.

Se define *factor de empaquetamiento* a la fracción del espacio de la celda unidad ocupada por los átomos, suponiendo que éstos son esferas sólidas: $f = (n \cdot v) / V_C$, siendo n el número de átomos por celda, v el volumen del átomo y V_C el volumen de la celda. La densidad teórica de la materia que conforma la red se puede obtener a partir de la siguiente expresión: $\rho = (n \cdot m) / (N_A \cdot V_C)$, siendo N_A el número de Avogadro y m la masa atómica.

En cristalografía se escoge la celda unidad de forma que ésta presente la máxima simetría con el menor volumen posible compatible con la misma. En dos dimensiones una celda unidad es un paralelogramo con lados de longitud a y b , que forman un ángulo γ entre sí. En tres dimensiones, la celda unidad es un paralelepípedo con aristas de longitud a , b y c , y ángulos entre las aristas α , β y γ .

1.1. Redes de Bravais

En función de la simetría de la celda unidad, es decir, en función de las relaciones entre a , b y c y entre α , β y γ , Bravais en 1848 demostró que existen catorce clases diferentes de redes cristalinas en tres dimensiones, que se agrupan en siete sistemas cristalinos. Las redes de Bravais permiten modelizar un sólido cristalino a partir de una red de puntos (átomos). A las sustancias que cristalizan en el mismo tipo de red se las denomina isomorfas, mientras que a las que pueden cristalizar formando más de un tipo de red se las denomina polimorfas.

Una red de Bravais puede definirse como una distribución infinita de puntos discretos cuya orientación y distribución sean las mismas desde cualquier otro punto de la red.

Esta definición equivale a decir que consiste en un conjunto de puntos matemáticos, tales que, desde cualquiera de ellos se observa el mismo entorno, y además esos puntos contienen la simetría traslacional del cristal. Una red de Bravais tridimensional está formada por todos aquellos puntos cuyo vector de posición es de la forma:

$$\vec{R} = n_1 \cdot \vec{a}_1 + n_2 \cdot \vec{a}_2 + n_3 \cdot \vec{a}_3, \text{ siendo } \vec{a}_i \text{ los denominados vectores de la red, y } n_i \text{ números enteros}$$

$$\text{El volumen de una celda unidad de la red de Bravais sería } V = I \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) I$$

Para determinar completamente la estructura cristalina elemental de un sólido, además de definir la forma geométrica de la red, es necesario establecer las posiciones en la celda de los átomos, iones o moléculas que forman el sólido cristalino, que se denominan *puntos reticulares*, existiendo cuatro posibilidades posibles:

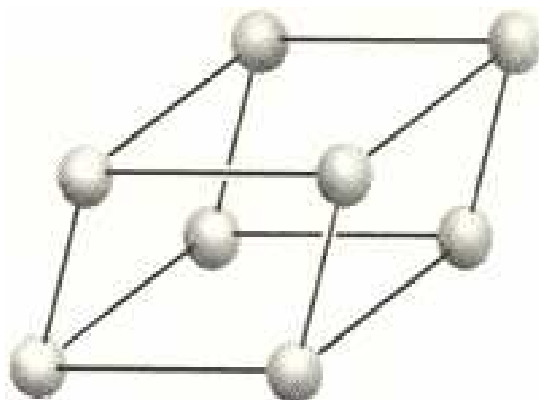
- Celda primitiva o simple (S): los puntos reticulares son sólo vértices del paralelepípedo
- Celda centrada en las caras (F): tiene puntos reticulares en las caras, además de en los vértices.
- Celda centrada en el cuerpo (I): tiene un punto reticular en el centro de la celda, además de en los vértices
- Celda primitiva (P) con ejes iguales y ángulos iguales o hexagonal doblemente centrada en el cuerpo, además de los vértices

Es conveniente también señalar que en los cristales los ejes de simetría sólo pueden ser binarios (2), ternarios (3), cuaternarios (4) o senarios (6), dependiendo del número de repeticiones del *motivo*. Así, un eje de orden 3 (ternario) produce 3 repeticiones del motivo, una cada $360/3 = 120$ grados de giro.

A continuación se muestran las catorce redes de Bravais en tres dimensiones, junto con algunas de sus características más destacadas.

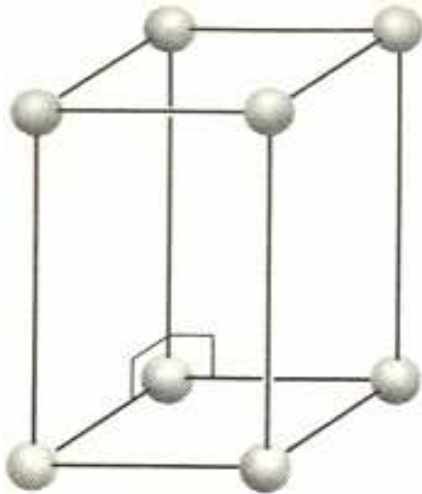
• Sistema Triclínico

No posee simetrías, considerándose una red oblicua. En lo que respecta a las longitudes de los lados cumple que $a_1 \neq a_2 \neq a_3$. En lo que respecta a los ángulos que forman las aristas entre sí, $\alpha \neq \beta \neq \gamma$. Algunos ejemplos típicos son la turquesa ($[\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4 \cdot (\text{OH})_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$), o la rodonita ($[\text{Mn}(\text{SiO}_3)]$).

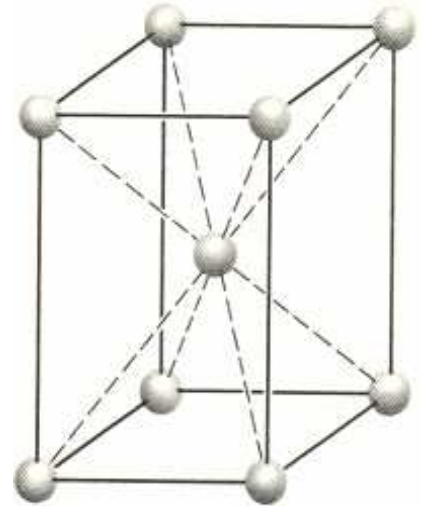


• Sistema Monoclínico

Presenta simetría binaria, y se considera también una red oblicua. Se distinguen dos tipos de red, la red monoclínica simple y la de cuerpo centrado. Las condiciones que cumplen son $a_1 \neq a_2 \neq a_3$ y $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$. Algunos ejemplos son el yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) o la arsenopirita (FeAsS).



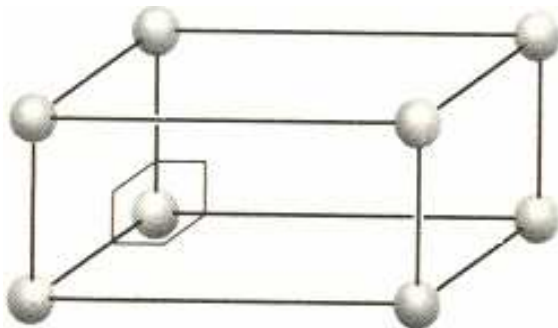
Monoclínico simple



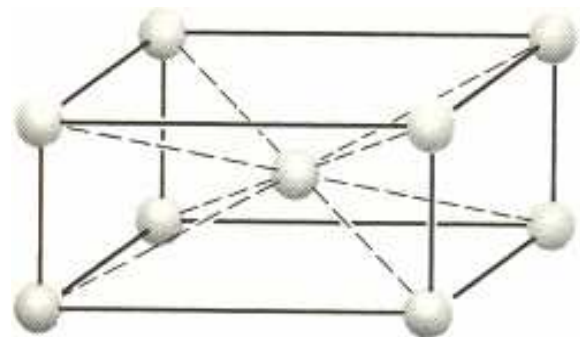
Monoclínico de cuerpo centrado

- **Sistema Ortorrómbico**

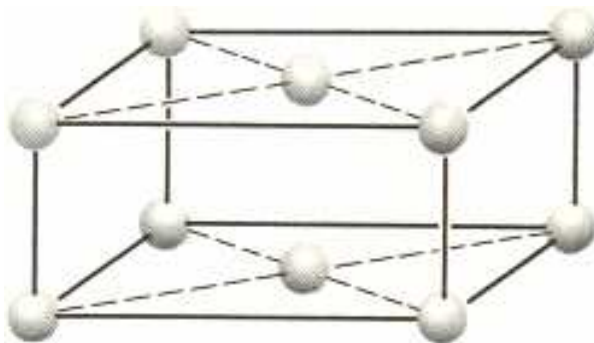
Posee dos ejes binarios perpendiculares entre sí. Se considera o una red rectangular o una red rómbica. Resultan cuatro redes, la ortorrómbica simple, la de cuerpo centrado, la de base centrado y la de cara centrado. Las condiciones que verifican son $a_1 \neq a_2 \neq a_3$ y $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Algunos ejemplos son el aragonito (CaCO_3) o el topacio ($[\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{F} \cdot (\text{OH})_2)]$).



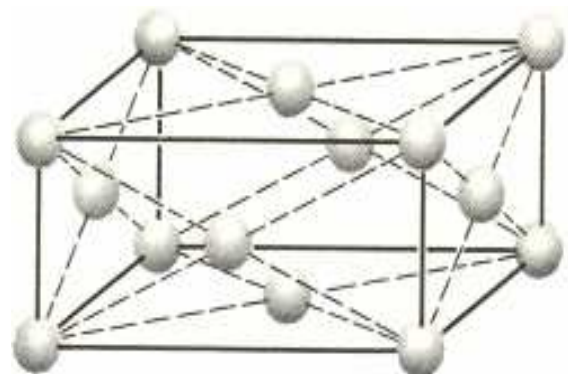
Ortorrómbica simple



Ortorrómbica de cuerpo centrado



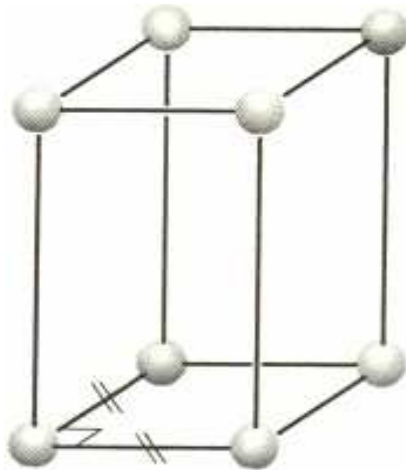
Ortorrómbica de base centrado



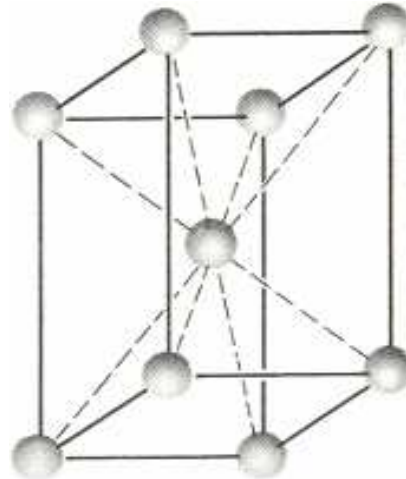
Ortorrómbica de cara centrado

- **Sistema tetragonal**

Se considera una red cuadrada y existe un eje cuaternario. Se diferencian dos tipos de redes: la red tetragonal simple y la tetragonal de cuerpo centrado. Condiciones: $a_1 = a_2 \neq a_3$ y $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Algunos ejemplos son el circón (ZrSiO_4), la calcopirita (CuFeS_2), o la pirolusita (MnO_2).



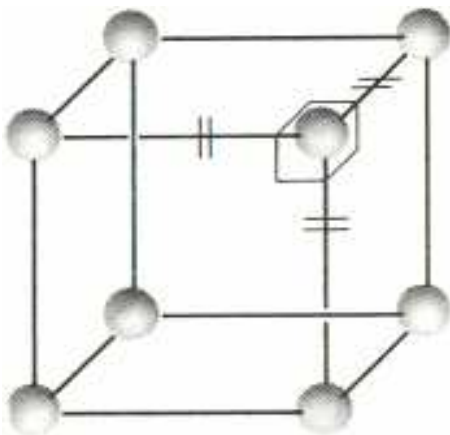
Tetragonal simple



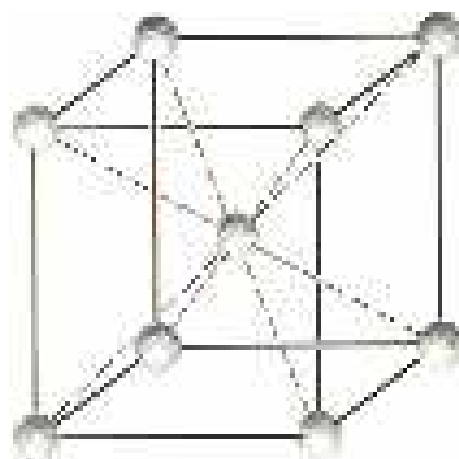
Tetragonal de cuerpo centrado

- **Sistema cúbico**

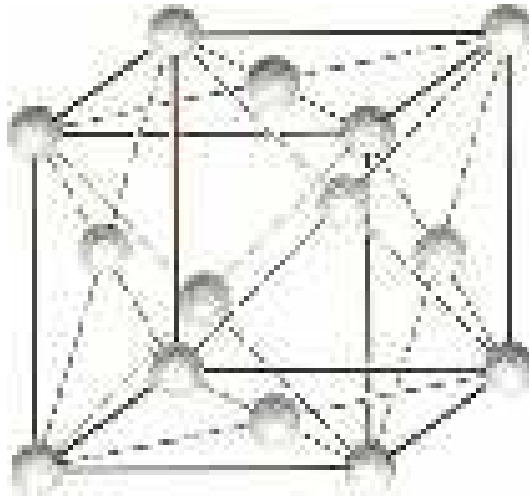
Se considera una red cuadrada y posee cuatro ejes cuaternarios perpendiculares entre sí. Se pueden distinguir tres tipos de red cúbica: cúbica simple, cúbica de cuerpo centrado y cúbica de cara centrado. Condiciones: $a_1 = a_2 = a_3$ y $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Algunos ejemplos son los cloruros de sodio, potasio y cesio, sulfuro de plomo (PbS), etc



Cúbica simple



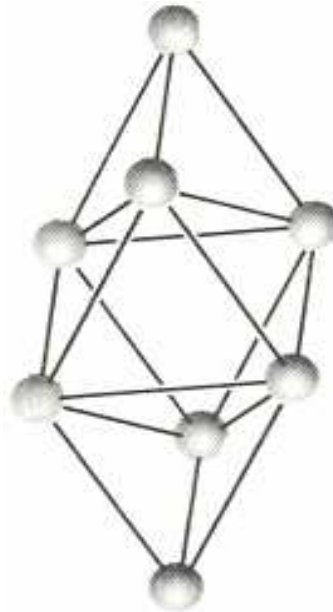
Cúbica de cuerpo centrado



Cúbica de cara centrado

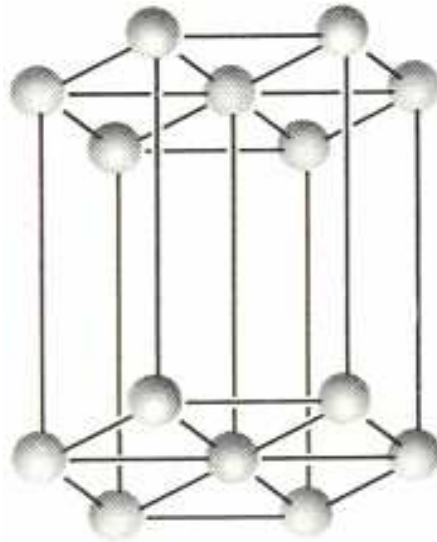
- **Sistema trigonal**

Se considera una red hexagonal y posee un eje ternario. Condiciones: $a_1 = a_2 = a_3$ y $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ \neq 90^\circ$. Algunos ejemplos son la calcita (CaCO_3), o la siderita (FeCO_3).



- **Sistema hexagonal**

Se considera una red hexagonal y posee un eje senario. Condiciones: $a_1 = a_2 \neq a_3$ y $\alpha = \beta = 90^\circ$ y $\gamma = 120^\circ$. Algunos ejemplos son sulfuros de cadmio y cinc, o por ejemplo la esmeralda ($[\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{Si}_6\text{O}_{18})]$).

**RECUERDA:**

La simetría de una red cristalina depende de las relaciones entre las longitudes de sus aristas y los ángulos que forman éstas entre sí.

1.2. Defectos Cristalinos

En los sólidos cristalinos nos podemos encontrar con *monocristales*, que son aquellos en donde la red cristalina es perfecta y se extiende completamente a lo largo del sólido sin interrupción. Todas las celdas unidad están unidas de la misma manera y tienen la misma orientación. En ellos las propiedades cambian con la dirección, y por tanto son anisótropos. Pueden ser naturales o artificiales, como por ejemplo la calcita.

Los sólidos pueden ser también *policristales*, que son aquellos que están formados por muchos cristalitas o granos, llamados materiales policristalinos. Se caracterizan porque cada grano tiene una orientación distinta, llamándose frontera de grano a la región donde dos granos se encuentran. En ellos las propiedades pueden o no cambiar con la dirección, y así si los granos están orientados al azar son isotrópicos, pero si están texturizados, son anisótropos.

En ambos casos se considera que los sólidos cristalinos son perfectos, pero la realidad es muy diferente, ya que no existen cristales perfectos, y de hecho muchas de las propiedades de los materiales se deben a imperfecciones en la red cristalina. Por ejemplo, en un cristal de hierro, la existencia de átomos de carbono da lugar al acero.

Los defectos cristalinos pueden ser intrínsecos, propios del material, debido a saltos de los propios átomos, o extrínsecos, debido a impurezas. Estos defectos se pueden clasificar atendiendo a varios criterios:

- **Defectos puntuales**

Se distinguen varios tipos: vacancia de átomos, átomos intersticiales, átomos sustitucionales, defecto Frenkel y defecto Schottky.

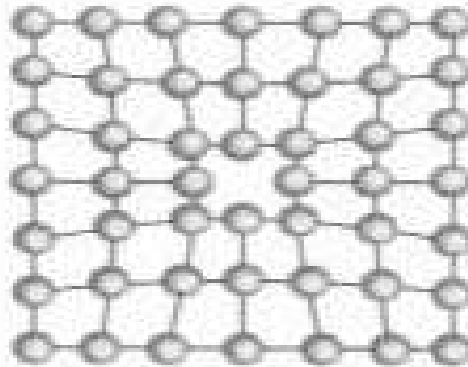


- Vacancia de átomos

Son átomos que aunque se encuentran normalmente en la red cristalina, por alguna circunstancia dejan de estarlo, dejando así un espacio vacío. Las vacantes se pueden producir durante la solidificación por defectos locales durante el crecimiento de los cristales. También pueden producirse por reordenamientos atómicos en el cristal ya formado, como consecuencia de la movilidad de los átomos.

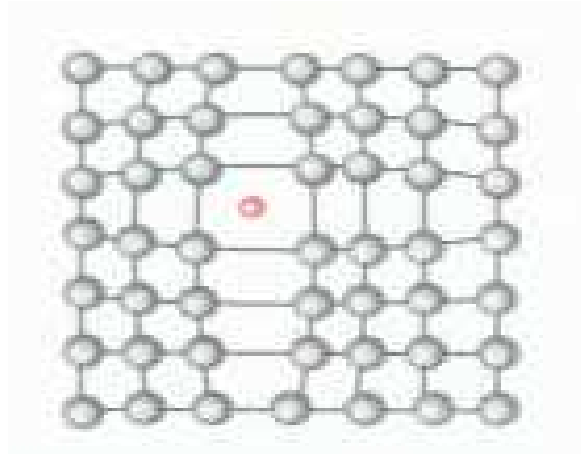
El número de vacantes por metro cúbico en equilibrio (N_V) para una cantidad dada de material, se incrementa con la temperatura de acuerdo a la ecuación: $N_V = N e^{(-Q/KT)}$, siendo N el número de puntos en la red por metro cúbico, Q la energía requerida para producir una vacancia (J/átomo), T la temperatura absoluta en Kelvin y K la constante de Boltzmann de los gases ($1,38 \cdot 10^{-23}$ J/átomo·K).

Son las imperfecciones más habituales en los cristales. Se dan hasta una por cada 10000 átomos. Las vacantes tienen tendencia a agruparse formando clusters, que forman divacantes o trivacantes. Las vacantes pueden trasladarse cambiando su posición con sus vecinos. Este proceso es importante en la migración o difusión de los átomos en el estado sólido, sobre todo a altas temperaturas donde la movilidad de los átomos es mayor. Un dibujo de una vacante se muestra en la figura.



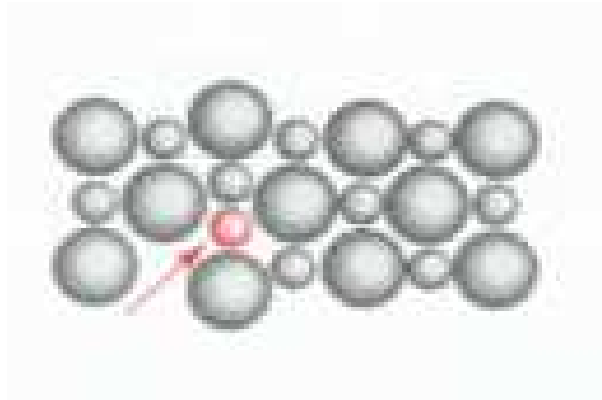
- Átomos intersticiales

Algunas veces, un átomo extra se inserta dentro de la estructura de la red en una posición en la que no se encuentra normalmente. Este tipo de defecto puede llegar a producir relativamente grandes distorsiones en los alrededores, si el átomo que se inserta es más grande que la posición intersticial en la que se sitúa, aunque la formación de este defecto no suele ser muy habitual debido al impedimento estérico. Se pueden introducir en una estructura por radiación.



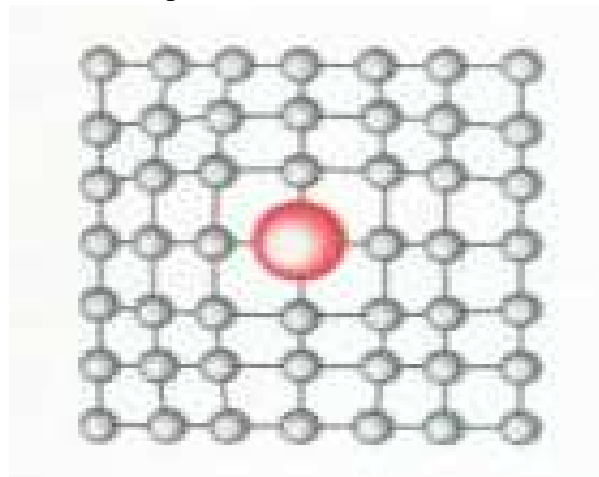
- Defecto Frenkel

Este defecto es una combinación entre el defecto de vacancia y el intersticial, donde un átomo que se encuentra en un lugar normal de la estructura cristalina salta hacia un lugar intersticial dejando así una vacancia.



- Átomos sustitucionales

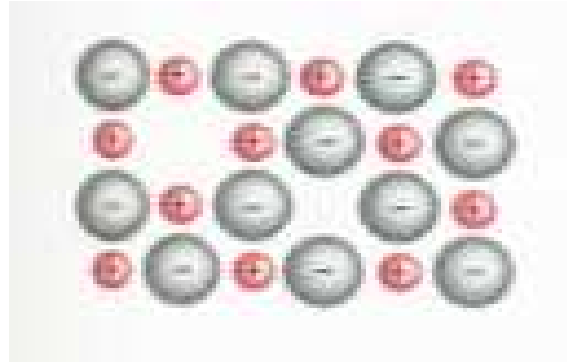
Se sustituye un átomo de la estructura cristalina por otro. El átomo extraño puede ser de mayor o menor radio que el átomo sustituido. Si fuera de mayor radio, éste produciría una compresión sobre sus vecinos, y si fuera de menor radio, produciría tensión.





- Defecto Schottky

Es un par de vacancias que se presentan sólo en los cristales iónicos, donde se debe mantener un equilibrio eléctrico en la estructura cristalina. Cuando se deja una vacancia de un anión, también debe dejarlo un catión para mantener un equilibrio en la red.

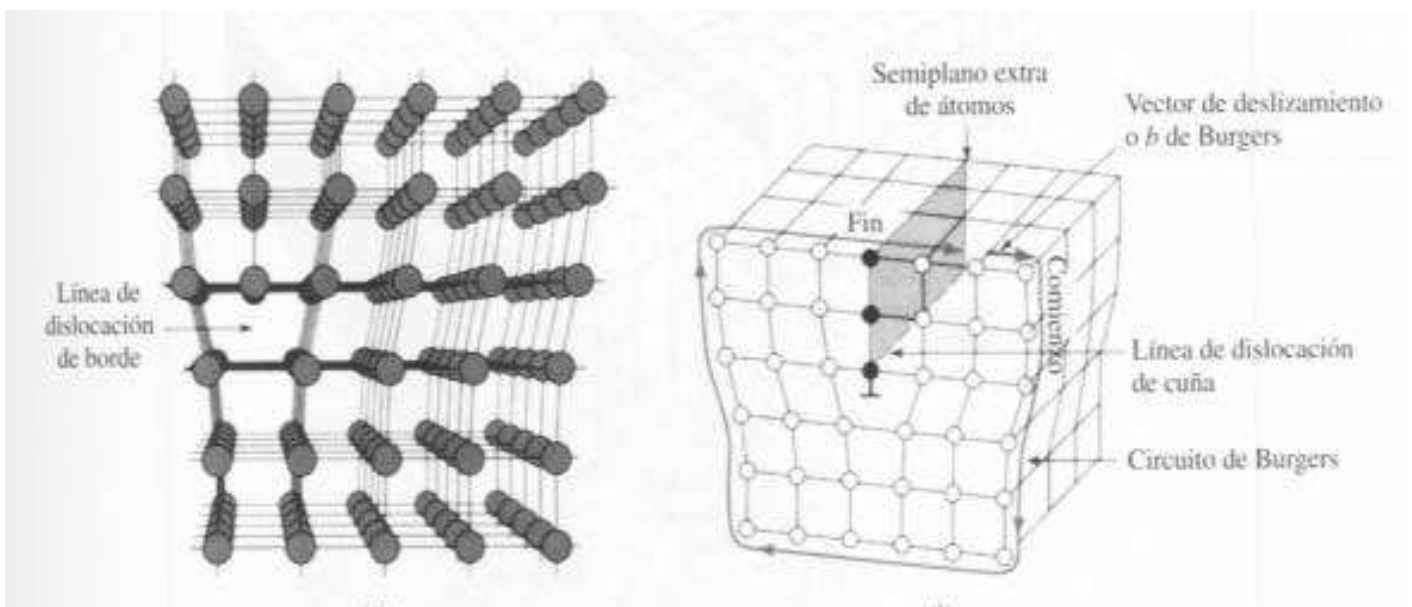


- Defectos de línea (Dislocaciones)

Son defectos que se extienden en una dirección, y afectan a una fila de puntos de la red. Se crean durante la solidificación de los sólidos cristalinos o por deformación plástica, debido a condensación de vacantes. Hay dos tipos de dislocaciones: las de cuña y las helicoidales, aunque también puede darse una combinación de ambas, denominada dislocación mixta.

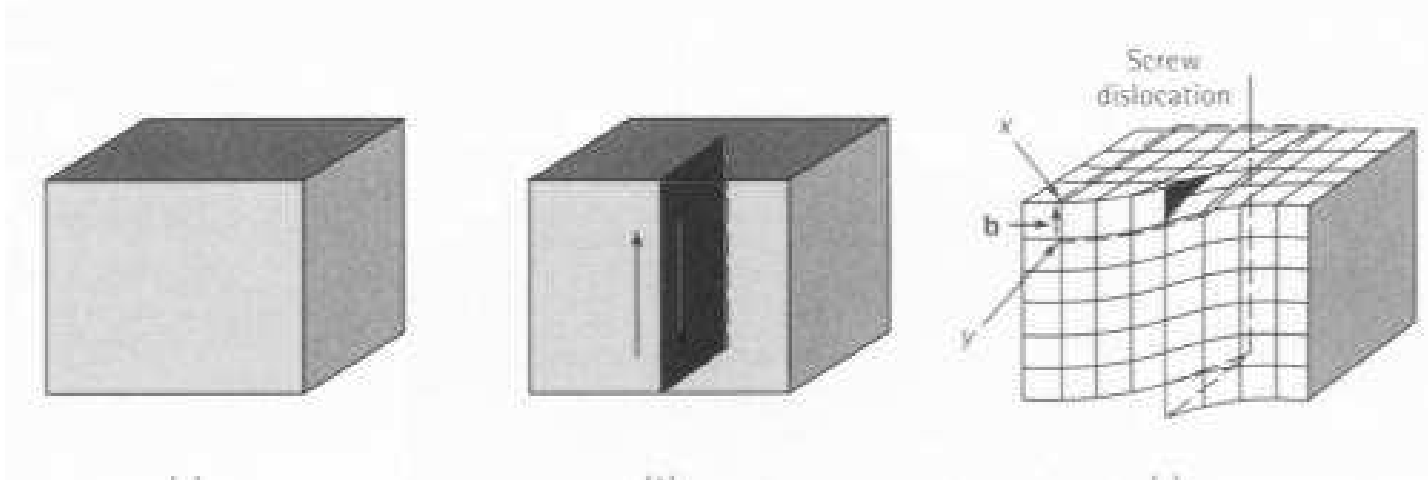
- Dislocación de cuña, arista o borde

Se crea por inserción de un semiplano adicional de átomos dentro de la red. La distancia de desplazamiento de los átomos en torno a una dislocación se llama deslizamiento o vector de Burgers y es perpendicular a la línea de dislocación de cuña.



- Dislocación helicoidal o de tornillo

Esta dislocación se forma cuando se aplica un esfuerzo de cizalladura en un cristal. Aquí el vector de Burges es paralelo a la línea de dislocación.



- Dislocación mixta

Con frecuencia los cristales exhiben mezcla de las dislocaciones anteriores. Su vector de Burgers no es ni perpendicular ni paralelo a la línea de dislocación, pero mantiene una orientación fija en el espacio.

- **Defectos de superficie**

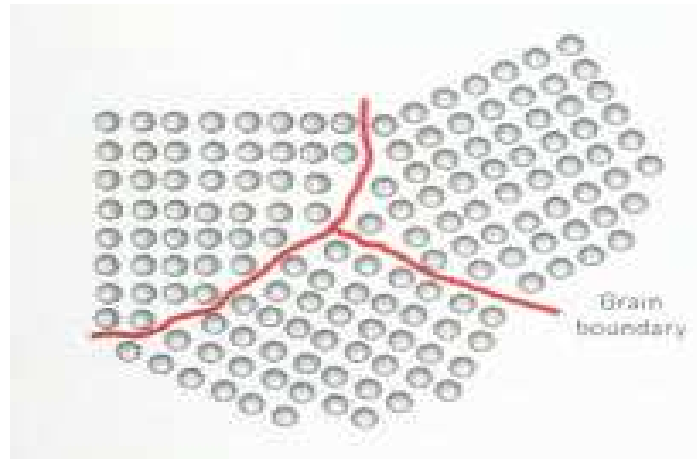
Los defectos superficiales son los límites, bordes o planos que dividen un material en regiones, cada una de las cuales tiene la misma estructura cristalina pero diferente orientación. Se distinguen diferentes tipos.

- Superficies externas

Delimitan la estructura cristalina, y en ellos los átomos superficiales no están enlazados con el máximo de vecinos, por lo que se incrementa su energía superficial.

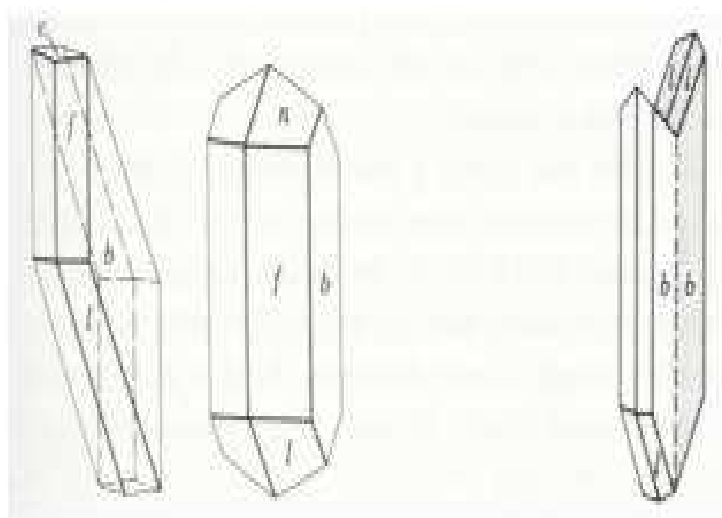
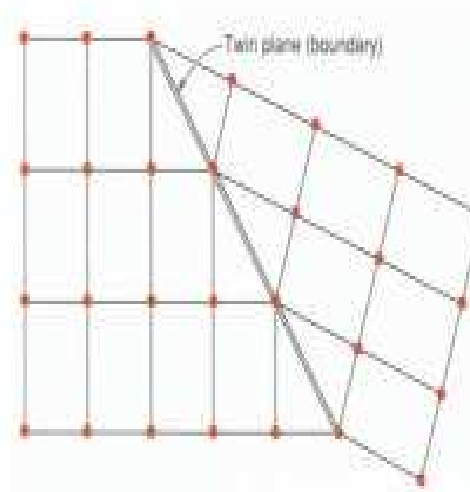
- Bordos o límites de granos

Se pueden definir como la superficie que separa los granos individuales de diferentes orientaciones cristalográficas en materiales policristalinos. El límite de grano es una zona estrecha en la cual los átomos no están uniformemente separados, o sea que hay átomos que están muy juntos causando una compresión, mientras que otros están separados causando tensión. De cualquier forma los límites de grano son áreas de alta energía y hacen que esta región sea más favorable para la nucleación y el crecimiento de precipitados.



o Maclas

Una macla es un tipo especial de límite de grano en el cual los átomos de un lado del límite están localizados en una posición que es la imagen especular de los átomos del otro lado. Se generan por desplazamientos atómicos causados por fuerzas mecánicas cizallantes o por tratamientos térmicos.



Cristales de yeso sin maclar

Macla de yeso



No existen sólidos cristalinos perfectos, y de hecho algunos de sus defectos son los responsables de gran parte de sus propiedades de interés.

2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X



ENLACE: A continuación se describe la técnica que nos ofrece más información sobre la estructura de los sólidos cristalinos.

Los rayos X fueron descubiertos en 1895 por Roentgen, y son radiaciones electromagnéticas muy energéticas, con una longitud de onda comprendida entre 1 a 0,01 nm. Una de las propiedades generales más importantes de las ondas es que pueden difractarse. La difracción es un fenómeno mediante el cual una onda modifica su dirección de propagación al encontrarse con un obstáculo que posee un orificio cuyo diámetro es similar a su longitud de onda, de modo que este orificio según el principio de Huygens, se comporta como un nuevo foco emisor de ondas.

La difracción de rayos X es una de las técnicas más empleadas y que aporta más información en el campo de la cristalografía. Este hecho se debe a que las longitudes de onda de algunos rayos X son más o menos iguales a la distancia entre los planos de átomos de los sólidos cristalinos.

Así, cuando una radiación electromagnética incide sobre una superficie provista de un gran número de elementos espaciados regularmente, a intervalos aproximadamente iguales a la longitud de onda de la radiación, se produce el fenómeno de difracción, consistente en la separación del rayo incidente en una serie de haces que se dispersan en todas las direcciones. El dispositivo que produce éste fenómeno se llama rejilla de difracción. Este espaciado es del orden de Amstrongs (10^{-10} m), que es la misma magnitud de la longitud de onda de algunos de los rayos X, los cuales son difractados por el sólido que actúa como rejilla de difracción. Los elementos de la rejilla son las partículas constituyentes del sólido, y más precisamente sus electrones, que al recibir la radiación la reemiten haciendo las veces de nuevas fuentes de radiación.

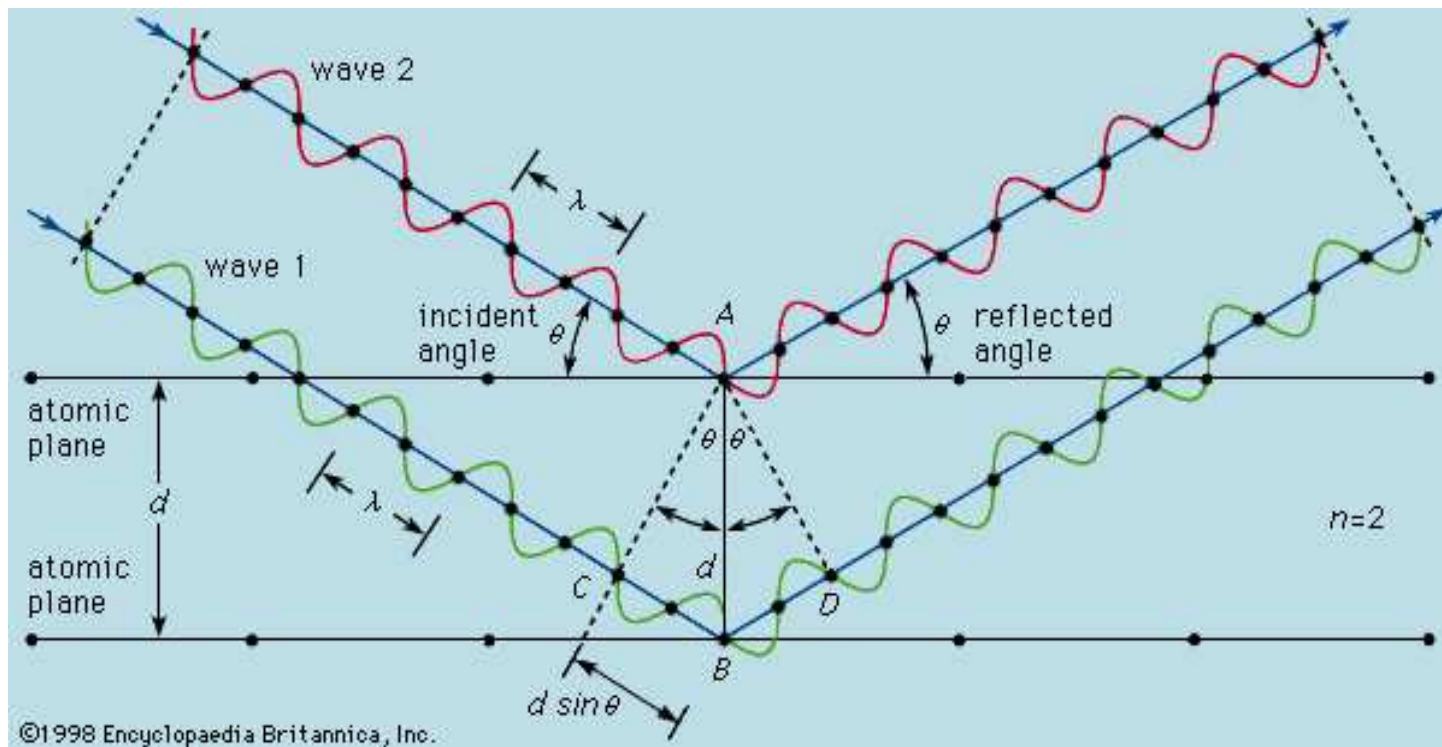
En 1912 von Laue demostró matemáticamente que cualquier cristal puede servir como red de difracción tridimensional de los rayos X. En 1913, William y Lawrence Bragg, estudiaron la reflexión con una radiación X monocromática sobre un cristal de halita (NaCl), obteniendo los siguientes resultados:

- La reflexión de los rayos X tenía lugar al incidir sobre sólidos cristalinos, es decir, se cumplía que el ángulo de incidencia era igual al de reflexión
- A diferencia del fenómeno de reflexión de la luz, los rayos X se reflejaban en sólo una mínima proporción
- La reflexión tenía lugar únicamente con valores determinados de α , los cuales dependían de la longitud de onda de los rayos X, del tipo de cristal y de la orientación cristalográfica del cristal

Si el fenómeno hubiera sido una verdadera reflexión, sólo habría tenido lugar en la superficie, pero esto no era así. Por tanto, para explicar este fenómeno se consideró que se producía una difracción con la intervención de planos más internos del cristal.



En la figura puede verse que la diferencia de caminos (δ) recorridos por los rayos 1-1' y 2-2', siendo 1' y 2' los rayos reflejados, es proporcional a d . Por tanto, $\delta = CB + BD$, los triángulos ACB y ADB son iguales y se cumple además que $CB = BD = d \cdot \sin \alpha$, y por consiguiente $\delta = 2d \cdot \sin \alpha$. Para que haya refuerzo y los haces difractados 1' y 2' sean detectados, las diferencias de caminos δ han de ser cero o múltiplo de cero de la longitud de onda, es decir, se ha de cumplir que $\delta = n\lambda$, y $n\lambda = 2d \cdot \sin \alpha$, que es la ecuación de Bragg, siendo $n = 0, 1, 2, 3$, etc.



De la ecuación de Bragg se deduce que $(n\lambda / 2d)$ es menor o igual que 1, y por tanto, aunque el cristal pueda tener un número infinito de planos reticulares que representan un gran intervalo de d , sólo se reflejarán aquellos planos que cumplan que d sea menor o igual que $\lambda/2$. La ecuación de Bragg es una de las ecuaciones fundamentales en cristalografía.

La difracción de rayos X con polvo microcristalino puede ser suficiente para la resolución de los parámetros de la celda unidad del cristal, aunque para una determinación precisa de las posiciones atómicas es más conveniente la difracción de rayos X en monocristal. Las mayores limitaciones de la difracción de rayos X se deben a la necesidad de trabajar con sistemas cristalinos, por lo que no es aplicable a disoluciones, sistemas amorfos, etc.

Existen tres métodos experimentales de difracción de rayos X:

- Método de Laue

El método de Laue fue el primer método de difracción de rayos X desarrollado. Utiliza un haz policromático de rayos X que incide sobre un cristal fijo. Por ello el ángulo de Bragg α es invariable para cada grupo de planos del cristal. Cada conjunto de planos de espaciado d satisface la ecuación de Bragg para un determinado valor de λ . Por tanto, cada haz difractado tiene distinta longitud de onda. Existen dos variantes en el método Laue: una por transmisión, en donde el haz de rayos X incide sobre el cristal y los haces transmitidos y difractados por él se recogen sobre una película; y la otra es la denominada reflexión-atrás, en donde la película se sitúa entre la fuente de rayos X y el cristal. Este

método ofrece información no sólo de la orientación y simetría del cristal, sino también de la perfección cristalina y tipos de defectos cristalinos que existen.

- Método de rotación del cristal

Este tipo de análisis se realiza utilizando un rayo con intensidad fija, para obtener a partir de un rayo monocromático diferentes rayos difractados, que se recogen sobre una película colocada en el contorno de una cámara cilíndrica, cuyo eje de giro coincide con el eje de rotación del cristal, por lo cual se forman líneas imaginarias que corresponden a diferentes conos de rayos de difracción que cumplen la ley de Bragg, y que contienen los puntos de los rayos difractados. Este ensayo se utiliza para la determinación de estructuras de cristales desconocidos, por comparación con patrones de difracción.

- Método de polvo

Este método tiene como principal característica que la muestra del material a analizar es pulverizada antes de ser analizada, es decir, se trata de una muestra microcristalina.

Los cristales diminutos están orientados al azar, de modo que cuando este polvo se irradia con radiación monocromática, siempre existirán cristalitas en la posición adecuada para que se satisfaga la ecuación de Bragg. Es un método con limitadas posibilidades para el análisis estructural, pero de enorme utilidad en identificación de materiales sólidos cristalinos, y en el estudio de su comportamiento ante diversos agentes como el calor, etc. Además, en muchos casos no se puede disponer de cristales suficientemente grandes para estudiarlos por los otros dos métodos.



La ecuación de Bragg ($n\lambda = 2d \cdot \sin\alpha$), es la ecuación base que permite a la difracción de rayos X obtener información sobre la disposición espacial de un sólido cristalino.

2.1. Factores de Dispersión

Como hemos visto, para que un rayo X que incide sobre una estructura cristalina produzca un rayo difractado, se debe cumplir la ley de Bragg. Sin embargo, es importante también tener en cuenta que la posición de los átomos en la estructura afecta a la intensidad de los rayos difractados, y que por tanto, la medición de la intensidad del rayo difractado, también es un dato que nos ayuda a determinar la posición de los átomos en la celda de la estructura cristalina en estudio.

Los átomos de cualquier estructura poseen electrones, y la disposición de los átomos da lugar a la celda unidad, que condiciona la estructura de la sustancia. Por lo tanto, al estudiar la dispersión producto de la posición de los átomos, hay que considerar la dispersión por efecto de los electrones y por efecto de la estructura.

- **Dispersión por efecto de los electrones**

Cuando un rayo X encuentra un átomo en su camino, se produce una interacción entre el rayo y los electrones que pertenecen al átomo, de modo que un átomo de número atómico Z, dispersa un rayo en Z direcciones diferentes. Algunas de las radiaciones dispersadas estarán en fase y otras no, debido a que los electrones ocupan diferentes posiciones en el átomo, y por lo tanto, la longitud de onda de la radiación dispersada y su intensidad se ven alteradas. Para determinar el efecto que tiene cada electrón con relación al efecto que tiene el átomo, se tiene el factor de dispersión atómica, que está dado por la relación:



$f = (\text{amplitud de la onda dispersada por el átomo}) / (\text{amplitud de la onda dispersada por el electrón})$

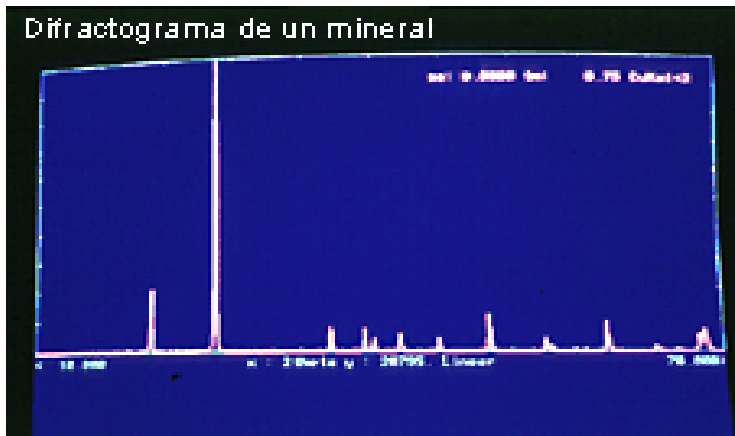
Este factor además se encuentra relacionado con el cociente entre el seno del ángulo de dispersión y la longitud de onda del rayo incidente ($\sin \alpha / \lambda$), de forma que si representamos gráficamente f frente a $\sin \alpha / \lambda$, se puede obtener la intensidad de los rayos dispersados. Esta gráfica es importante para la determinación de las intensidades de los rayos dispersados por el cristal.

- **Dispersión por efecto de la celda unidad**

El efecto de cada átomo de una celda unidad en la intensidad de un rayo difractado viene dado por la expresión $A \cdot e^{i\alpha} = f \cdot e^{2\pi i \cdot (hu + kv + lw)}$, siendo A la amplitud de la onda dispersada, α el ángulo de fase, f el factor de forma del átomo; h, k, l los índices de Miller del átomo, los cuales describen la orientación de los planos de un cristal, y u, v, w las coordenadas del átomo. Para obtener la contribución de todos los átomos de la celda a la intensidad de los rayos dispersados, se suman los factores de cada átomo: $\mathbf{F} = \sum \mathbf{f}_n \cdot e^{2\pi i \cdot (h u_n + k v_n + l w_n)}$, siendo F el factor estructural, que nos permite determinar la estructura de la celda unidad. Este factor es muy importante en la determinación de las estructuras a la cual pertenece un determinado resultado del análisis de difracción, ya que de acuerdo a como sea la estructura, el valor de F es diferente.

Por último, dentro de este apartado se muestran como ejemplo algunos diagramas de difracción o difractogramas obtenidos para diferentes muestras cristalinas:


- Muestra de Cuarzo



- Muestra mineral mezcla de tres sustancias cristalinas diferentes (caolinita, cuarzo y moscovita)



3 SÓLIDOS METÁLICOS

 **ENLACE:** *En este epígrafe se presenta una discusión de los aspectos más importantes de los sólidos metálicos, como por ejemplo el tipo de enlace, estructura y algunas de sus propiedades.*

3.1. Enlaces en los Sólidos

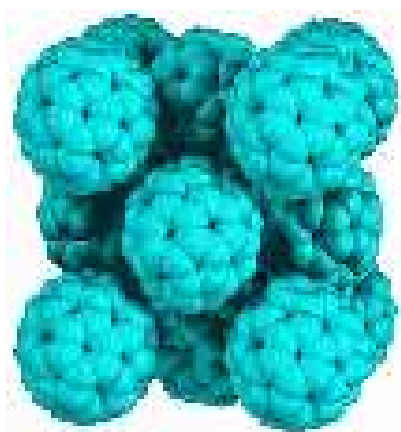
Los sólidos cristalinos pueden clasificarse en cuatro categorías, en función de las partículas que forman el retículo y los enlaces e interacciones que se presentan entre ellas: sólidos moleculares, sólidos covalentes, sólidos metálicos y sólidos iónicos.

- **Sólidos Moleculares**

Las posiciones del retículo cristalino que definen las celdas unidad están ocupadas generalmente por moléculas, aunque en algunos pocos casos también pueden estarlo por elementos monoatómicos. Los enlaces dentro de las moléculas son covalentes, pero las fuerzas de atracción entre las moléculas que forman el sólido son débiles, y van desde los enlaces de hidrógeno en moléculas muy polares, hasta las fuerzas de Van der Waals en moléculas apolares o poco polares.

Debido a estas débiles fuerzas intermoleculares, las moléculas pueden desplazarse con facilidad y esto hace que los sólidos moleculares sean blandos y tengan bajos puntos de fusión.

Además, como los electrones no pueden desplazarse de una molécula a otra, estos sólidos son malos conductores del calor y la electricidad. En la figura se muestra un ejemplo de un sólido molecular.

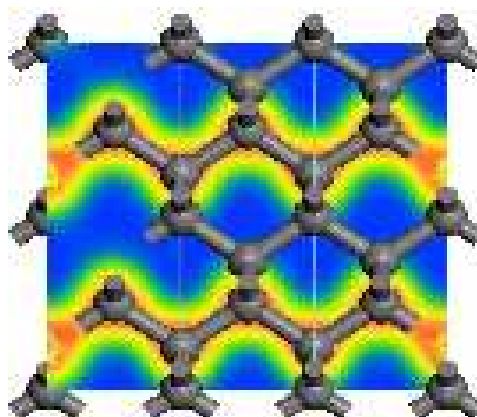




- **Sólidos Covalentes**

Los sólidos covalentes son moléculas gigantes que presentan átomos enlazados covalentemente formando una extensa y rígida red cristalina, como por ejemplo el diamante, formado por la unión de átomos de carbono.

Debido a la rigidez de estas estructuras fuertemente enlazadas, la mayor parte de los sólidos covalentes son muy duros y funden a elevadas temperaturas. Como los electrones de valencia están localizados en el enlace covalente, no pueden moverse libremente, y por ello son malos conductores del calor y la electricidad. En la figura se muestra un sólido covalente formado por la unión de átomos de carbono con un entorno tetraédrico.



Existen otros dos tipos de sólidos, los metálicos y los iónicos, que se estudiarán en más profundidad, puesto que suponen parte del objeto de este tema.

3.2. Estructuras metálicas

- **Energía de cohesión**

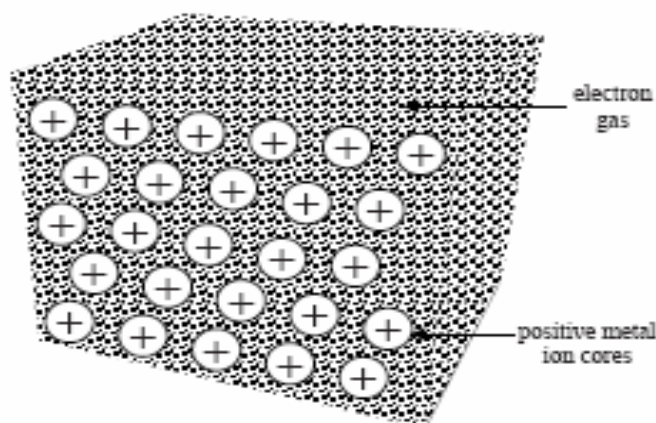
La energía de cohesión de un metal es el valor de ΔH para el proceso $M(c) \rightarrow M(g)$. Este es el calor de sublimación de un sólido en su paso a gas monoatómico a la presión de 1 atmósfera. Los valores de energía de cohesión (E_C) para diferentes metales se encuentran en las tablas termodinámicas, y su intervalo se encuentra comprendido entre 80 a 850 kJ/mol. A partir de la teoría de bandas se puede calcular teóricamente el valor de la energía de cohesión con bastante precisión.

- **Teorías sobre el enlace metálico**

- Teoría del Gas Electrónico

La idea primitiva del enlace metálico consideraba a los átomos, en el cristal, en forma de iones positivos, y a los electrones de valencia moviéndose libre y aleatoriamente, igual que las moléculas de un gas, por los intersticios que existen entre los iones. Por esta razón, a esta teoría se la llamó Modelo del Gas Electrónico, y fue introducida por Drude en 1900.

Los cationes que constituyen la red del cristal se mantienen unidos, a pesar de su interacción electrostática repulsiva, debido a la atracción electrostática entre ellos y el gas electrónico, siendo el límite del espacio ocupado por el gas electrónico la superficie del cristal.



o Teoría de Bandas

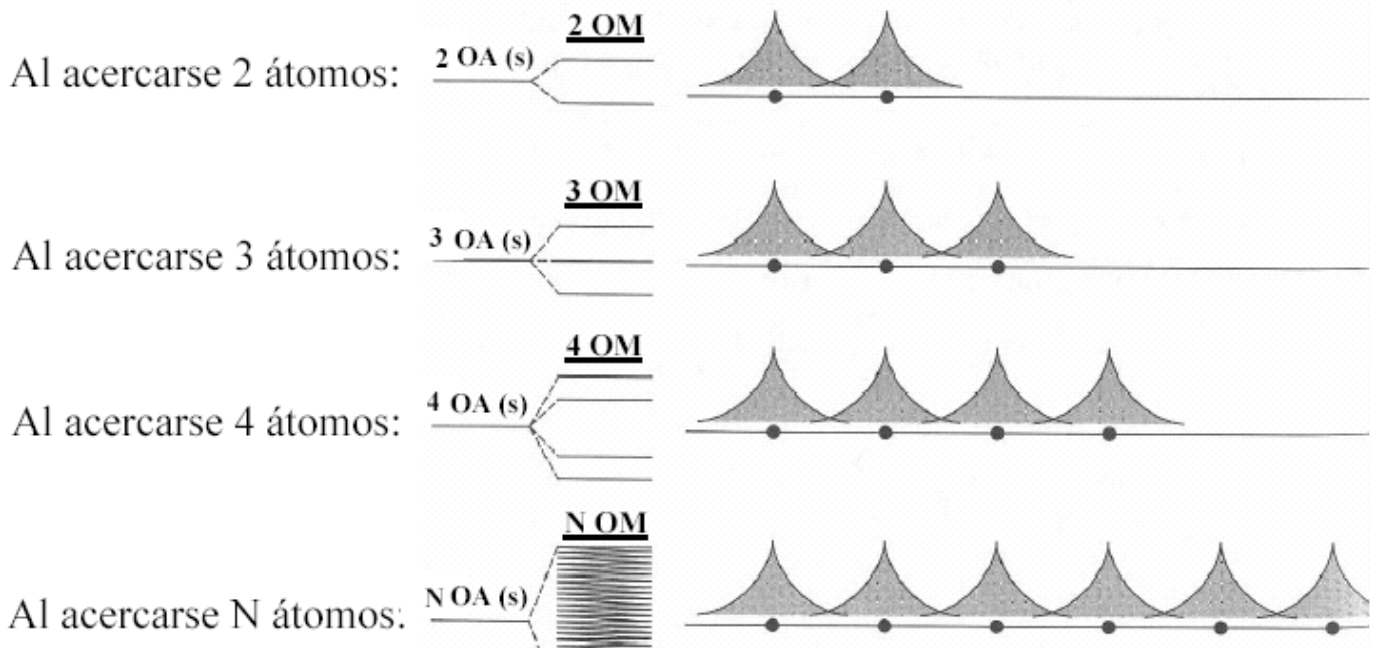
En la actualidad la teoría más aceptada para el enlace metálico y que mejor explica todas sus propiedades, es la denominada Teoría de Bandas, basada en la aplicación de la Teoría de Orbitales Moleculares al enlace metálico. Esta teoría será ampliamente tratada en el Tema 50 de este Temario de Oposición titulado: “Propiedades Eléctricas de los Sólidos. Teoría de Bandas. Carácter conductor, semiconductor y aislante de las sustancias. Superconductividad. Principios básicos de diodos y transistores”. De todos modos, en este apartado efectuaremos una breve descripción de sus aspectos más importantes.

La idea esencial de la teoría de orbitales moleculares es que los electrones de valencia, que son los que participan en el enlace, ocupan orbitales que se extienden al conjunto de todos los átomos que constituyen la molécula, por lo que reciben el nombre de orbitales y electrones deslocalizados. La condición para la formación de un orbital molecular es que exista suficiente interpenetración del orbital de un átomo con los de los átomos contiguos.

Con dos orbitales atómicos, correspondientes a dos átomos, se obtienen por el método de combinación de orbitales atómicos (CLOA), dos orbitales moleculares, de los cuales uno es enlazante y el otro antienlazante; con tres orbitales atómicos, correspondientes a tres átomos, obtendríamos tres orbitales moleculares y así sucesivamente de modo que con n átomos, se obtendrían n orbitales moleculares, de los cuales $n/2$ serían orbitales enlazantes y $n/2$ antienlazantes.

Al aumentar el número de orbitales moleculares, se ha comprobado que disminuye la diferencia de energía entre ellos. Cuando el número es muy grande, como en el caso de los átomos que constituyen la red cristalina de un metal, la diferencia entre los orbitales moleculares es tan pequeña, que la variación de un orbital a otro es prácticamente continua. El conjunto de n orbitales moleculares o niveles de energía, cuya diferencia entre dos contiguos es muy pequeña, recibe el nombre de *banda de energía*.

En la figura se muestra una representación esquemática de orbitales moleculares y de una banda de energía.



• Redes cristalinas de los sólidos metálicos

Los átomos metálicos se consideran esféricos, y las estructuras de los elementos metálicos se pueden describir a partir de las diferentes formas de empaquetar esferas. Estas estructuras pueden ser de tres tipos:

- Red cúbica centrada en las caras

En esta red los átomos se disponen en capas, unas sobre otras, de manera que cada esfera queda rodeada por otras doce más próximas y a igual distancia. Se define *índice de coordinación* al número de cationes que rodean a otro, y en este caso por tanto es doce. En esta estructura hay un punto reticular en cada vértice del cubo y otro en el centro de cada una de las caras del cubo. La relación entre la longitud de la cara del cubo y el radio atómico es: $a = 4R/(2^{1/2})$. El porcentaje de espacio ocupado en la celda unidad o factor de empaquetamiento es del 74,1%, y algunos ejemplos de metales con esta estructura son cobre, plata, oro, mercurio o platino.

- Red hexagonal compacta

Posee el mismo índice de coordinación y porcentaje de espacio ocupado que la anterior estructura, aunque ahora la base no es un cubo sino un hexágono, de modo que existe un átomo en cada vértice y otro en su centro. Presentan este tipo de redes metales como berilio, magnesio o cadmio entre otros.

- Red cúbica centrada en el cuerpo

En este caso el índice de coordinación es ocho, y el porcentaje de espacio ocupado es del 68,1%. La relación entre la diagonal de la cara del cubo a y el radio atómico R es: $a = 4R/(3^{1/2})$. Este tipo de red no es una estructura totalmente compacta, ya que los átomos aún podrían situarse más juntos, y es característica de los metales alcalinos.

Desde el punto de vista estructural, los metales se caracterizan como hemos visto por una alta coordinación de los átomos que constituyen la red cristalina, siendo frecuente la coordinación doce, que representa el mayor número de átomos que pueden rodear a otro de igual tamaño. Esta coordinación máxima, que constituye la máxima economía de espacio, recibe el nombre de aglomeración compacta. Algunos metales experimentan cambios en su estructura cuando se varía su temperatura y presión. Por ejemplo, el hierro a una atmósfera de presión tiene una estructura cúbica centrada en las caras entre 906 y 1401° C, pero cambia a cúbica centrada en el cuerpo por debajo y por encima de este intervalo.

En estos sólidos, el *Radio Metálico* de un átomo es la mitad de la distancia entre átomos adyacentes del cristal. Se ha demostrado que el radio metálico de un átomo es ligeramente superior que su radio covalente para un enlace simple.

Otro hecho importante es que los átomos de la superficie del metal experimentan fuerzas diferentes a las correspondientes a los átomos que se encuentran en el interior, y así las distancias entre láminas equivalentes en el interior del cristal es aproximadamente un 10% mayor que la distancia entre la primera y la segunda lámina.

- **Propiedades**

Los metales son un grupo de elementos que se caracterizan por una serie de propiedades físicas como ser dúctiles y maleables, es decir, se les puede estirar en hilos finos y laminar en chapas delgadas. La explicación está en que al deformar mecánicamente un sólido metálico, no cambia la disposición enfrentada de los cationes y no se produce fractura en la red. Poseen brillo, y a excepción del mercurio todos son sólidos a temperatura ambiente. Sus altas densidades y elevados puntos de fusión y ebullición se deben a las grandes fuerzas que intervienen.


Son excelentes conductores del calor y la electricidad, debido a que los electrones se encuentran deslocalizados y tienen libertad de movimiento por toda la red. Cuando se hace incidir luz sobre ellos, en especial la ultravioleta, se les puede arrancar de su superficie electrones, dando lugar a una corriente eléctrica si se construye un dispositivo adecuado (efecto fotoeléctrico). No se disuelven en los disolventes ordinarios, como por ejemplo agua.

 **RECUERDA**

De los catorce tipos de redes cristalinas, los sólidos metálicos sólo cristalizan en tres de ellas, la hexagonal compacta, y la cúbica centrada en el cuerpo y en las caras.



4 SÓLIDOS IÓNICOS

 **ENLACE:** En este epígrafe se describen los aspectos más importantes de otro tipo de sólido, el de tipo iónico.

La mayoría de las sales cristalizan como sólidos iónicos, en los que los iones de signo contrario ocupan los puntos reticulares.

4.1. Energía de Cohesión

- **Cálculo de la energía de cohesión empleando datos experimentales**

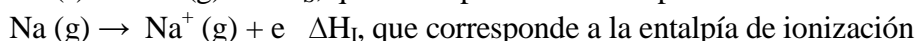
La determinación directa, experimental, de la energía reticular, que es la energía de cohesión cambiada de signo, tiene en la práctica muchas dificultades, ya que al volatilizarse un compuesto iónico no se forman iones independientes, sino parejas o agrupaciones de iones, debido a la fuerte interacción entre ellos.

Sin embargo a partir del denominado Ciclo de Born-Haber, se pueden obtener los valores de la energía reticular, y por tanto también de la energía de cohesión. Para ello se emplean datos experimentales de numerosos compuestos iónicos, además de la *Ley de Hess*. La Ley de Hess está basada en el Primer Principio de Termodinámica y dice que la entalpía de una reacción no varía porque ésta se desarrolle en varias etapas.

Vamos a aplicar el Ciclo de Born-Haber por ejemplo a la sustancia NaCl:



Born y Haber señalaron que este proceso puede descomponerse en las siguientes etapas isotérmicas desde el mismo estado inicial al mismo estado final:



Aplicando la Ley de Hess: $\Delta H_f = \Delta H_S + \Delta H_I + \Delta H_D + \Delta H_A + U_0$

Empleando los datos tabulados de las tablas termodinámicas se puede obtener el valor de U_0 para el NaCl a 25° C, que es de -787 kJ/mol, y por tanto también el valor de la $E_C = 787$ kJ/mol. Pero si referimos este valor a 0 K, entonces $E_C = 786$ kJ/mol.

- **Cálculo de la Energía de Cohesión de forma teórica**

Es posible efectuar el cálculo teórico de las energías de cohesión de distintos sólidos iónicos sumando las energías de las interacciones y repulsiones de Coulomb entre iones, y las

repulsiones de Pauli, que aparecen como consecuencia del solapamiento parcial de las densidades de probabilidad electrónica de los iones en contacto.

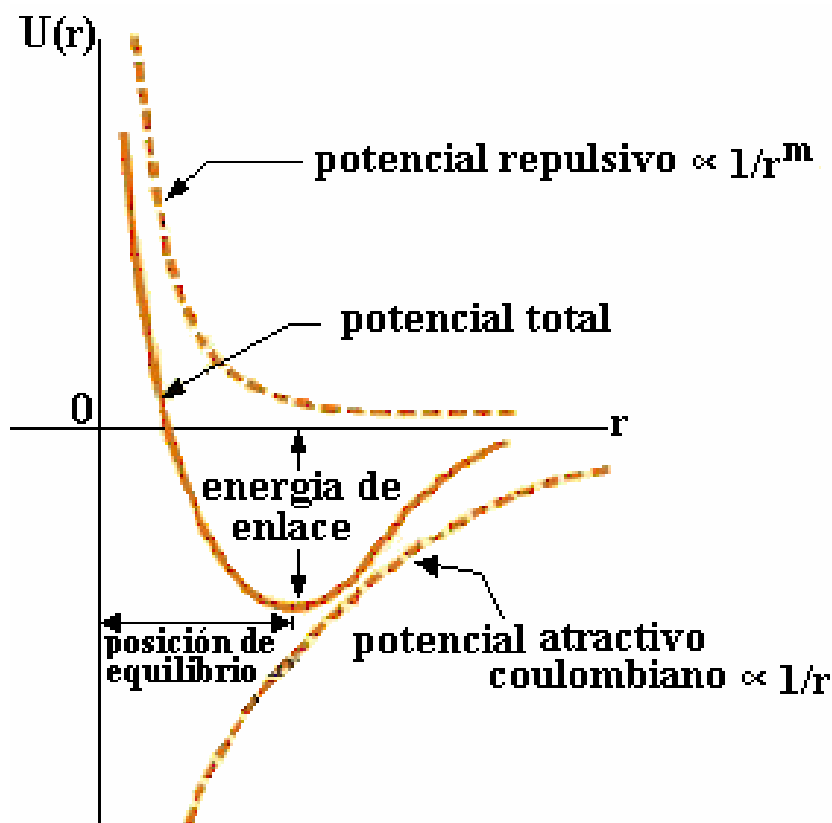
Vamos a considerar el caso práctico correspondiente al NaCl, con una estructura cúbica centrada en las caras. En esta estructura, cada ion Na^+ está rodeado por seis iones Cl^- contiguos a una distancia R_0 , por doce iones Na^+ a una distancia $(2^{1/2}) \cdot R_0$, por 8 iones Cl^- a la distancia $(3^{1/2}) \cdot R_0$ y así sucesivamente.

Para una separación genérica R entre dos iones vecinos con la misma red cristalina que el cloruro sódico, se llega a que la contribución de la *energía potencial de Coulomb* E_{Coul} a la energía de cohesión es: $E_{Coul} = -Z_+ \cdot Z_- \cdot e^2 \cdot M \cdot N_A \cdot R^{-1}$, siendo $Z_+ \cdot e$ y $Z_- \cdot e$ la carga del catión y anión respectivamente, que es 1 en ambos casos para el NaCl, M la constante de Madelung, que representa la suma de la serie $(-6/1 + 12/(2^{1/2}) - 8/(3^{1/2}) \dots\dots)$, que para este caso práctico tiene un valor de 1,74756, y N_A el número de Avogadro, ya que esta energía está expresada por mol. El signo $-$ se debe a que es energía desprendida por el sistema. La constante de Madelung depende de la estructura cristalina de la sustancia considerada. Si sólo se considerasen fuerzas coulombianas, E_{Coul} , sería U , pero no es el caso para este apartado, ya que también vamos a tener en cuenta la repulsión basada en el principio de Pauli (E_{rep}), que es debida al solapamiento débil de las densidades de probabilidad de los iones vecinos, es decir, es debida a las interacciones entre las capas electrónicas de los iones que forman la estructura del sólido iónico cristalino. Estas fuerzas repulsivas son independientes de la carga eléctrica de los iones, a diferencia de las fuerzas de Coulomb, y varían mucho más rápidamente con la distancia, que las fuerzas dependientes de la ley de Coulomb.

A partir de los resultados de medidas de compresibilidad de cristales, Born estableció empíricamente que la energía de repulsión de dos iones es función de A/R^n , donde n es una potencia y A una constante. Como cada ion tiene 6 vecinos inmediatos y existen $2N_A$ iones en un mol para el caso que estamos estudiando, se llega a que la energía total de repulsión por mol es $[6 \cdot A \cdot (2 \cdot N_A)] / (2 \cdot R^n)$, y si se toma $B = 6 \cdot A \cdot N_A$, se llega a que esta energía de repulsión es B/R^n .

Por tanto $E_p = E_{Coul} + E_{rep}$, siendo E_p la *energía potencial de interacción entre los iones de un mol de cristal con una separación arbitraria R entre vecinos más próximos*. La energía de cohesión E_C es una cantidad positiva por lo que $E_C = -E_p$ y si tomamos $R = R_0$ y efectuamos un desarrollo matemático tenemos que $E_C = -E_p = Z_+ \cdot Z_- \cdot e^2 \cdot M \cdot N_A \cdot R^{-1} - B \cdot R^{-n}$. Teniendo en cuenta esta nueva interacción, ahora la energía reticular (U) es E_p .

En la figura están representados los valores de ambas energías, en función de la distancia R (curva de trazos). La suma de ambas (curva de trazo continuo) representa la energía reticular.



Sin embargo, B y n no son conocidos. Teniendo en cuenta que E_p alcanza un valor mínimo para la distancia de equilibrio R_0 entre iones vecinos más próximos, entonces derivando se llega a: $-dE_p / dR = -Z_+ \cdot Z_- \cdot e^2 \cdot M \cdot N_A \cdot R^{-2} + n \cdot B \cdot R^{-n-1}$. Imponiendo la condición $-dE_p / dR = 0$ en el punto $R = R_0$, y despejando B llegamos a que $B = Z_+ \cdot Z_- \cdot e^2 \cdot M \cdot N_A \cdot n^{-1} \cdot R_0^{n-1}$. Si sustituimos en la expresión matemática anterior se obtiene $-E_p = Z_+ \cdot Z_- \cdot e^2 \cdot M \cdot N_A \cdot R_0^{-1} [R_0/R - n^{-1}(R_0/R)^n]$ y por tanto $E_C = -E_p(R_0) = (Z_+ \cdot Z_- \cdot e^2 \cdot M \cdot N_A / R_0) \cdot (1 - 1/n)$.

La expresión de Born para la energía reticular es $U_0 = - (Z_+ \cdot Z_- \cdot e^2 \cdot M \cdot N_A / R_0) \cdot (1 - 1/n)$, es decir, la energía de cohesión cambiada de signo.

El parámetro n se puede determinar a partir de datos de compresibilidad. Sabemos que la ecuación de Gibbs tiene la forma $dU = TdS - PdV$. Si hacemos la derivada parcial respecto a V a temperatura constante, llegamos a que $(\partial U / \partial V)_T = (\alpha T / \kappa) - P$, siendo $\alpha / \kappa = \partial P / \partial T$. A partir de esta expresión y tras la realización de un desarrollo matemático complejo, que vamos a obviar, se llega a que $n = 1 + (9 \cdot V_0 \cdot R_0) / (\kappa \cdot e^2 \cdot M \cdot N_A)$ para $T = 0$, siendo V_0 y κ el volumen molar y la compresibilidad a $0K$.

Para el cristal de NaCl, cada celdilla unidad contiene 4 pares iónicos Na^+Cl^- y tiene una arista de longitud $2R_0$. Como un mol de NaCl (c) contiene $N_A/4$ celdillas unidad y tiene un volumen $V_0 = (N_A/4) \cdot (2R_0)^3 = 2N_A R_0^3$, se obtiene que $n = 1 + (18 \cdot R_0^4 / \kappa \cdot e^2 \cdot M)$ para $T = 0$. Si sustituimos los valores de cada parámetro en la ecuación se obtiene un $n = 8,4$.

La energía de cohesión teórica del NaCl si sustituimos en la expresión $E_C = -E_p(R_0) = (Z_+ \cdot Z_- \cdot e^2 \cdot M \cdot N_A / R_0) \cdot (1 - 1/n)$ es 765 kJ/mol , mientras que el valor de E_C experimental obtenido a partir del ciclo de Born-Haber es 786 kJ/mol , es decir, la desviación teórica respecto de la experimental es sólo del 3%.

En la estimación teórica de la energía de cohesión se tendrían que tener en cuenta dos correcciones más, como son la energía potencial de la interacción de dispersión entre iones, y la energía vibracional del punto cero del NaCl (c). Teniendo en cuenta estas correcciones, se obtiene un valor teórico para la energía de cohesión de 780 kJ/mol, que pone de manifiesto claramente que la concordancia entre el valor experimental y el teórico es satisfactoria.



El ciclo de Born-Haber basado en la aplicación de la Ley de Hess, es un método sencillo que permite el cálculo de la Energía de cohesión de sólidos iónicos

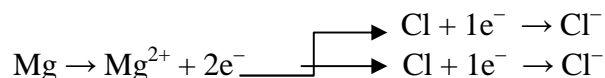
4.2. Enlace iónico

Se trata de un enlace heteropolar que tiene lugar entre iones de distinto signo, es decir, entre un metal y un no metal, y de este modo ambos alcanzan una configuración estable, que si se trata de metales de los grupos representativos, y en especial de alcalinos o alcalinotérreos, corresponde a la estructura de gas noble. Para ilustrar el enlace iónico vamos a emplear como ejemplo la formación del cloruro de magnesio (MgCl_2).

La configuración electrónica del magnesio es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$. Para tener una configuración estable deberá perder los electrones del orbital 3s, formando un catión Mg^{2+} : $\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2e^-$

La configuración electrónica del cloro es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$. Para tener una configuración estable deberá adquirir un electrón completando así el orbital 3p, formando de este modo el anión Cl^- : $\text{Cl} + 1e^- \rightarrow \text{Cl}^-$

La unión entre el magnesio y el cloro es tal que cada átomo de magnesio cede uno de sus dos electrones a dos átomos de cloro mediante una relación 1:2. Por tanto el esquema del proceso es:



De este modo se produce una atracción electrostática entre iones de signo contrario formándose el enlace iónico. Además, como una carga eléctrica atrae a las de signo opuesto en todas las direcciones del espacio por igual, el ion Mg^{2+} se rodeará de varios iones Cl^- que, a su vez se rodearán de varios cationes de magnesio, y así sucesivamente.

Por ello los sólidos iónicos no forman moléculas, sino agregados de iones cuya ordenación espacial da lugar a la formación de cristales iónicos. Por tanto la fórmula química de un compuesto iónico es una fórmula empírica, ya que sólo refleja la proporción en la que participan los iones en la red cristalina.

Para explicar el enlace iónico cuando participan metales de transición, que poseen electrones en los orbitales d, que a diferencia de los metales de los grupos representativos no adquieren la configuración de gas noble $s^2 p^6$, se emplea la Teoría del Campo Cristal, que tiene en cuenta la modificación que el campo eléctrico de los aniones que rodean a cada catión ejerce sobre la energía de sus orbitales externos. Este fenómeno tiene efecto sobre la energía reticular si los orbitales externos están parcialmente ocupados por electrones, como es el caso de los elementos



de la serie de transición. Se trata de un fenómeno puramente electrostático que es necesario para explicar este enlace iónico.

Sin embargo, consideramos que este tema de oposición no es el indicado para discutir esta teoría, ya que los cristales iónicos más importantes corresponden a metales de grupos representativos.

Algunos ejemplos de sólidos iónicos son:

- Metales alcalinos y alcalinotérreos con no metales de los grupos nitrogenoideos, anfígenos y halógenos: NaCl, KBr, CaF₂, etc
- Metales de transición y metales del grupo de térreos con no metales de los tres grupos anteriores: FeO, Cu₂O, AuCl, Al₂O₃
- Compuestos formados por aniones complejos unidos a cationes metálicos: CaCO₃, Na₂CO₃, CaSO₄, NaNO₃, etc.

4.3. Estructuras cristalinas

La técnica de difracción de rayos X ha puesto de manifiesto que la disposición de los iones en el cristal se ajusta a un número pequeño de estructuras. Estas estructuras se nombran por la fórmula del compuesto más conocido en cada caso. El que un cristal iónico posea un tipo de estructura u otra depende de dos factores fundamentalmente:

- El cristal debe ser eléctricamente neutro, es decir, las cargas positivas han de ser igual a las negativas
- La relación de radios iónicos entre los iones positivos y negativos determinará el número de coordinación

El concepto de radio iónico tiene un sentido empírico, y hace referencia a la distancia R_0 de equilibrio entre iones contiguos de carga opuesta, de modo que R_0 sea la suma de los radios del catión y del anión. Por supuesto, los radios catiónicos son menores que los correspondientes radios atómicos, ya que la pérdida de electrones en su último nivel, hace que los electrones que quedan sean atraídos con mayor fuerza por el núcleo, por lo que el tamaño disminuye. Por el contrario, los radios aniónicos son mayores que los radios atómicos correspondientes, ya que al entrar electrones en el último nivel, se incrementan las fuerzas de repulsión entre ellos, por lo que el tamaño aumenta.

En compuestos binarios del tipo MX o MX₂, en donde M representa al catión y X al anión, los tipos de estructuras y los números de coordinación se muestran la siguiente tabla.

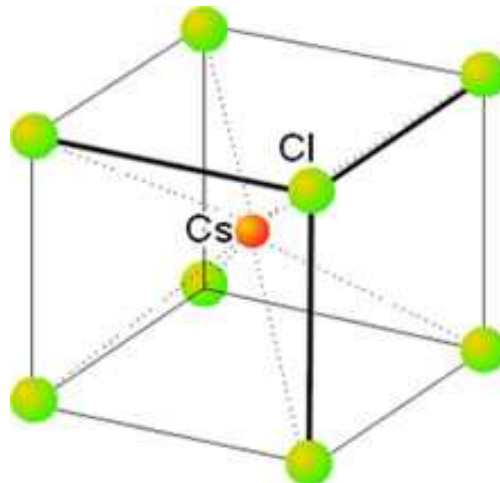
Tipo Estructural		Coordinación	
MX	Cloruro de cesio	CsCl	8:8
	Cloruro de sodio	NaCl	6:6
	Blenda (cúbica)	ZnS	4:4
	Wurtzita (hexagonal)	ZnS	4:4
MX ₂	Fluorita	CaF ₂	8:4
	Rutilo	TiO ₂	6:3

Cada ion se encuentra en el cristal rodeado de iones de signo contrario. Se define *número de coordinación de un ión*, al número de iones de signo contrario que rodean a dicho ión en el cristal.

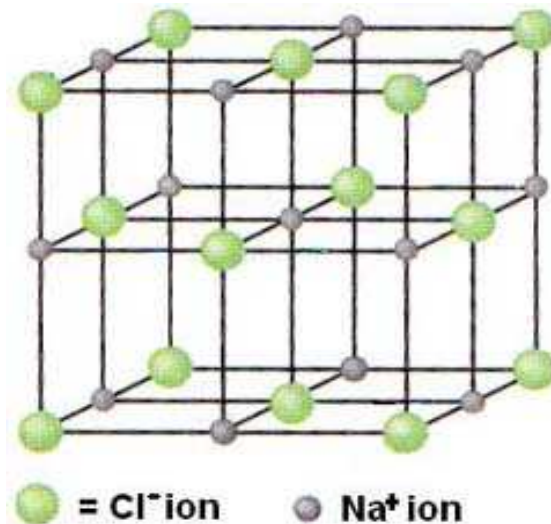
Para que exista neutralidad electrostática es necesario que en los compuestos MX, el catión y el anión tengan la misma carga, y por ello el número de coordinación será el mismo para ambos iones. En los MX_2 , como la carga del catión es doble que la del anión, el número de coordinación del catión será doble que el del anión.

- **Cristales tipo MX**

En el cloruro de cesio, con estructura cúbica centrado en el cuerpo, la relación de radios es $r_{\text{Cs}^+} / r_{\text{Cl}^-} = 0,93$. Por tanto, el ion Cs^+ es lo suficientemente grande para mantener ocho iones Cl^- en los vértices de un cubo sin que se toquen entre sí. Cada ion cesio está rodeado por ocho iones cloruro y viceversa. Son compuestos con esta estructura el CsBr , TlCl , NH_4Cl , y también algunas aleaciones como el CuZn o latón- β .



Muchos cristales presentan una estructura tipo NaCl, que es una red cúbica centrada en las caras, con una base asociada a cada punto de la red, formada por un iones M^+ y X^- . La relación de radios es 0,54.





Se ha situado un ion cloruro en cada punto de la red (los vértices y los centros de las caras de la celda unidad), mientras que los cationes sodio se han colocado directamente sobre los aniones cloruro, a una distancia $(\frac{1}{2}) \cdot a$ de los mismos, siendo a la longitud de la arista de la celda unidad cúbica. Existen 8 iones Cl^- en los vértices y 6 en las caras, por lo que cada celda unidad posee $8/8 + 6/2 = 4$ iones cloruro. A este valor es lo que se llama número de nodos o átomos por celda unidad. En las aristas de la celda unidad se encuentran 12 Na^+ , cada uno de ellos compartidos con otras tres celdas unidad y un Na^+ en el centro de la celda unidad. Por tanto, tenemos $12/4 + 1 = 4$ cationes sodio. El número de veces que la fórmula del compuesto está contenida en la celda unidad es 4, mientras que el número de coordinación es 6 para ambos iones (6:6).

Entre los compuestos con estructura tipo NaCl se encuentran muchos haluros (NaF), hidruros (LiH) y cianuros (KCN), muchos óxidos (CaO), sulfuros (MgS), ciertos nitruros (CeN) y fosfuros (CeP). Otros ejemplos son AgBr , MnO , PbS , FeO , etc.

Para el caso del compuesto ZnS , nos encontramos con dos posibles estructuras con igual número de coordinación, pero diferente empaquetamiento: la blenda con estructura cúbica centrada en las caras y la wurtzita con estructura hexagonal. En las siguientes figuras se muestran estos tipos estructurales, aunque para el tipo hexagonal se muestra el compuesto ZnO .

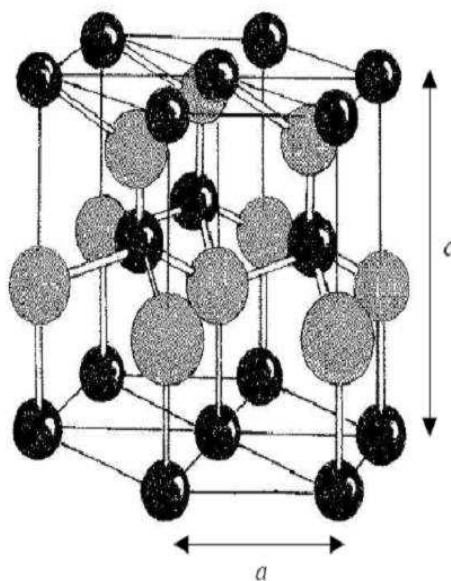
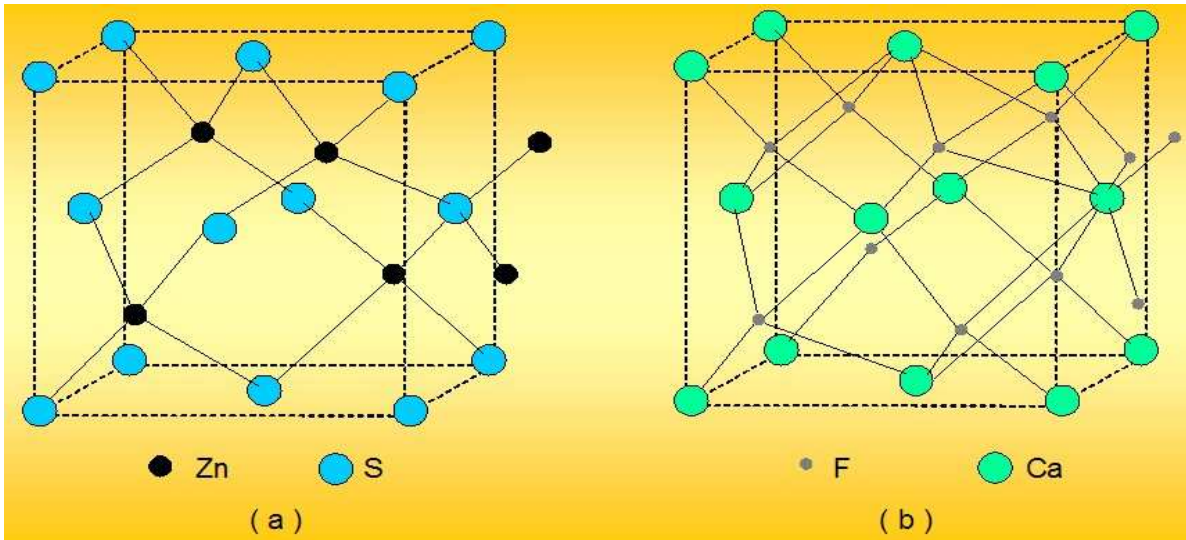


Figura 2.1.- Estructura cristalina del ZnO : oxígeno y zinc

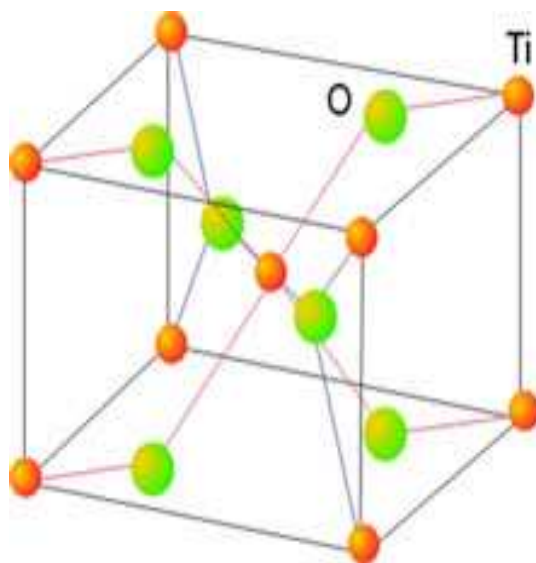


- **Cristales tipo MX_2**

En la fluorita o CaF_2 , los iones calcio forman una red centrada en las caras, y la relación de radios es 0,73. Esto significa que cada ion calcio entra justo en el cubo de iones fluoruro rodeado de ocho vecinos. Como debe mantenerse la neutralidad, ha de haber solamente cuatro iones calcio alrededor de cada ion fluoruro. Por tanto el número de coordinación es 8:4. Otros ejemplos de esta estructura son BaF_2 o MgF_2 .

Con el nombre de antifluorita se conoce a la estructura que resulta del intercambio de las posiciones de los cationes por la de los aniones, y es característica de compuestos con estequiometría 2:1, como por ejemplo el Na_2O .

Por último, en la red tipo Rutilo (TiO_2), cada catión, con estructura cúbica centrada en el cuerpo, está coordinado a seis aniones, y cada anión a tres cationes.





Existen otras estructuras en donde participan metales de transición, pero son menos importantes que las anteriores. Entre ellas destacan el trióxido de renio (ReO_3), o la perovskita (CaTiO_3) entre otras.

En ocasiones algunos compuestos pueden presentar versiones ligeramente deformadas de las estructuras que hemos visto en este apartado. Por ejemplo, el NaNO_3 y el CaCO_3 presentan básicamente la estructura de tipo NaCl , pero aparecen ligeramente deformadas para poder acomodar a los aniones NO_3^- y CO_3^{2-} , que no poseen forma esférica y son mayores que los aniones Cl^- .

4.4. Propiedades

Las intensas fuerzas eléctricas entre los iones y la estructura en forma de red cristalina explican las propiedades de los compuestos iónicos.


Tienen altos puntos de fusión y ebullición, ya que estas intensas fuerzas confieren al cristal una elevada estabilidad térmica y se requiere una gran cantidad de energía para destruirlo. Son duros y frágiles. La dureza indica la oposición que oponen los cuerpos a ser rayados, o lo que es lo mismo, a romper sus enlaces. Al ser muy compactos cuesta mucho rayarlos. Sin embargo, son frágiles, ya que un golpe seco altera la red y hace que se enfrenten iones del mismo signo, lo que provoca la ruptura del cristal por efecto de la repulsión electrostática.

Muchos son solubles en disolventes polares como el agua, pero no lo son en disolventes orgánicos como gasolina o benceno. Esto se debe a que cuando en un disolvente polar se introduce un compuesto iónico, los iones de su superficie atraen a las moléculas polares del disolvente, y en esta interacción se desprende una cantidad de energía que en caso de ser superior a la de la red, provoca el desmoronamiento del cristal y por tanto su disolución.

Otro factor que influye es la constante dieléctrica del disolvente. Como la fuerza de atracción entre dos iones de carga opuesta viene dada por la Ley de Coulomb: $F = (z_1 \cdot z_2 \cdot e^2) / (\epsilon \cdot r^2)$, si la constante dieléctrica del disolvente es elevada, entonces estas fuerzas atractivas se debilitan, favoreciéndose la disolución del cristal. Una vez disuelto el cristal, cada ion queda rodeado en la disolución de moléculas polares del disolvente. En este caso se dice que el ion queda solvatado.

En estado sólido no conducen la corriente eléctrica ya que los iones ocupan posiciones fijas en la red cristalina y no pueden desplazarse. Sin embargo, fundidos o en disolución, los iones quedan libres por lo que pueden desplazarse, convirtiéndose en conductores eléctricos.

5 PROPIEDADES MECÁNICAS Y MAGNÉTICAS DE LOS SÓLIDOS

 **ENLACE:** *Por último, se describen las propiedades mecánicas y magnéticas más importantes desde el punto de vista práctico de los sólidos.*

De forma general, las propiedades de los sólidos se clasifican para su estudio en dos grandes ramas: propiedades físicas y propiedades mecánicas.

Las propiedades físicas describen características como el color, magnetismo, comportamiento óptico y conductividad eléctrica y térmica.

En este apartado se estudiarán las propiedades mecánicas y magnéticas de los sólidos. Las propiedades eléctricas de los sólidos son muy importantes, y tienen numerosas aplicaciones prácticas, pero su estudio se efectuará en el tema 50 de este Temario de Oposición.

5.1. Propiedades mecánicas

Describen la forma en que un material soporta fuerzas aplicadas, como fuerzas de tensión, compresión, impacto, cíclicas o de fatiga, o fuerzas a altas temperaturas. En muchas ocasiones, el que un material responda de una forma u otra a estas fuerzas, depende de los posibles defectos que pueda tener en su red cristalina. Estas propiedades son:

- Tenacidad: Es la propiedad que tienen ciertos materiales de soportar, sin deformarse ni romperse, los esfuerzos bruscos que se le apliquen. Un ejemplo de material tenaz es el acero.
- Elasticidad: Consiste en la capacidad de algunos materiales para recobrar su forma y dimensiones primitivas cuando cesa el esfuerzo que había producido su deformación. Un ejemplo son unos polímeros denominados gomas.
- Dureza: Es la resistencia que un material opone a la penetración. Un ejemplo es el Titanio.
- Fragilidad: Un material es frágil cuando se rompe fácilmente por la acción de un choque, como los sólidos iónicos.
- Plasticidad: Aptitud de algunos materiales sólidos de adquirir deformaciones permanentes, bajo la acción de una presión o fuerza exterior, sin que se produzca rotura. Un ejemplo es el plomo.
- Ductibilidad: Considerada una variante de la plasticidad, es la propiedad que poseen ciertos metales para poder estirarse en forma de hilos finos.
- Maleabilidad: Es otra variante de la plasticidad, y consiste en la posibilidad de transformar algunos metales en láminas delgadas.

Estas propiedades mecánicas se valoran con exactitud mediante diferentes ensayos mecánicos experimentales. Por tanto, estos ensayos permiten clasificar un material en uno de los grupos anteriores. Los más importantes son:

- Ensayos de tracción: Ofrece una idea aproximada de la tenacidad y elasticidad de un material.
- Ensayos de dureza: Permiten conocer el grado de dureza del material.
- Ensayos al choque: Permiten conocer la fragilidad y tenacidad del material.



- Ensayos tecnológicos: Ponen de manifiesto las características de plasticidad que posee un material para proceder a su forja, doblado, embutido, etc.

5.2. Propiedades magnéticas

El magnetismo es el fenómeno por el cual algunos materiales muestran una fuerza atractiva ó repulsiva ó influyen en otros materiales, y ha sido conocido desde la antigüedad. Muchos de nuestros dispositivos modernos cuentan con materiales magnéticos, como generadores eléctricos y transformadores, motores eléctricos, radio y TV, teléfonos, ordenadores y componentes de sistemas de reproducción de sonido y video. El hierro, algunos aceros y la magnetita son ejemplos bien conocidos de materiales que exhiben propiedades magnéticas. No tan familiar sin embargo, es el hecho de que todas las sustancias están influidas de una u otra forma por la presencia de un campo magnético.

Para comprender las propiedades magnéticas de lo sólidos, se han de tener en cuenta una serie de conceptos como el momento magnético, o intensidad del campo magnético asociado con el electrón; la permeabilidad magnética, que depende de si el material amplifica o debilita el efecto del campo magnético aplicado; la magnetización, que representa el incremento en la inducción magnética debida al material del núcleo, y la susceptibilidad magnética, que es la relación entre la magnetización y el campo aplicado, y proporciona la amplificación dada por el material.

Las propiedades magnéticas macroscópicas de los materiales, son consecuencia de los momentos magnéticos asociados con electrones individuales. Cada electrón en un átomo tiene momentos magnéticos que se originan de dos formas. Una está relacionada con su movimiento orbital alrededor del núcleo, y al ser una carga en movimiento, un electrón se puede considerar como un pequeño circuito cerrado de corriente, generando un campo magnético muy pequeño y teniendo un momento magnético a lo largo de su eje de rotación.

Cada electrón además se puede considerar rotando alrededor de su eje, por lo que la otra fuente de momento magnético se debe a esta rotación (spin) del electrón. En una capa atómica llena, los electrones están emparejados con electrones de spin opuesto, proporcionando un momento magnético neto nulo ($+m_B - m_B = 0$), y esta es la razón por la que los materiales compuestos de átomos que tienen sus orbitales o capas totalmente llenas, no son capaces de ser permanentemente magnetizados. Aquí se incluyen los gases inertes así como algunos materiales iónicos.

Los tipos de magnetismo incluyen diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo y ferrimagnetismo. Todos los materiales exhiben al menos uno de estos tipos, y el comportamiento depende de la respuesta del electrón y los dipolos magnéticos atómicos a la aplicación de un campo magnético externo:

- Diamagnetismo: El campo magnético influye en los momentos magnéticos de los electrones dentro del átomo y produce un dipolo para todos los átomos. Estos dipolos se oponen al campo magnético aplicado, haciendo que la magnetización sea menor. Un ejemplo es el cloruro de sodio, y no tiene aplicación práctica.
- Paramagnetismo: Debido a la existencia de electrones desapareados, a cada átomo se le asocia un momento magnético neto, causado por el giro de los electrones. Cuando se aplica un campo magnético, los dipolos se alinean con él, resultando una magnetización positiva, aunque cuando se elimina el campo, este efecto se pierde.



- Ferromagnetismo: Es característico de algunos metales con el orbital $3d$ parcialmente ocupado, como por ejemplo el hierro, níquel y cobalto. En estos metales los dipolos permanentes no apareados se alinean con el campo magnético aplicado, lo cual significa que aún con campos magnéticos pequeños se obtienen magnetizaciones importantes. Un ejemplo es el dióxido de cromo.
- Antiferromagnetismo: Los momentos magnéticos producidos en dipolos vecinos se alinean en el campo magnético oponiéndose unos a otros, aún cuando la intensidad de cada dipolo sea muy alta. Esto produce una magnetización nula. Ejemplos son monóxidos de metales de transición como TiO , o VO .
- Ferrimagnetismo: Se da principalmente en materiales cerámicos, donde diferentes iones crean momentos magnéticos distintos, causando que, en un campo magnético los dipolos del ion A puedan alinearse con el campo, en tanto que los dipolos del ion B puedan oponérsele. Como las intensidades de los dipolos son distintas, el resultado será una magnetización neta. Así, los materiales con este tipo de comportamiento pueden dar una buena intensificación del campo aplicado. A los materiales que presentan este tipo de propiedad se les denomina ferritas, y tienen importantes aplicaciones eléctricas.



CONCLUSIÓN

Como conclusión para finalizar el tema podemos destacar las importantes propiedades prácticas de los sólidos cristalinos actualmente. Además, desde el punto de vista de la Química resulta muy importante conocer la naturaleza de sus enlaces, según sean metálicos o iónicos, junto con la explicación en base a estos enlaces de las diferentes propiedades, y tipo de red cristalina que forman. Por último, es necesario conocer las diferencias entre sólidos amorfos y cristalinos, y las diferentes redes de Bravais.



BIBLIOGRAFÍA COMENTADA

En este apartado se muestran los libros consultados, y que nos han ayudado durante el desarrollo de este tema. En ellos se presentan las teorías que permiten relacionar, interpretar e incluso prever las propiedades de los sólidos, tanto metálicos como iónicos.

- Cotton, F.A. and Wilkinson, G. (1987). Química Inorgánica Avanzada. Ed. Limusa.
- B.E. Douglas; D.H. McDaniel; J.J. Alexander. (1984). Conceptos y Modelos de Química Inorgánica. Ed. Reverté.
- E. G. Rios. (1978). Química Inorgánica. Ed. Reverté
- K.W. Whitten. (1992). Química General. Ed. McGraw-Hill
- Cotton, F.A. and Wilkinson, G. (1978). Química Inorgánica Básica. Ed. Limusa.

En este caso se recogen los libros específicos que se han consultado para describir las relaciones entre aristas y ángulos de las 14 redes de Bravais, junto con sus celdas unidad.

- de Jong, W.D. (1967). Cristalografía General. Ed. Aguilar
- Levine, I. N. (1991). Físico Química. Ed. Mc Graw -Hill



WEBGRAFÍA

Estos enlaces describen las propiedades más importantes de los diferentes estados de la materia

1. http://es.wikipedia.org/wiki/Estado_de_agregaci%C3%B3n_de_la_materia
2. http://www.visionlearning.com/library/module_viewer.php?mid=120&l=s

Estos enlaces distinguen entre sólidos amorfos y cristalinos, describiendo los aspectos más importantes de las diferentes redes cristalinas de Bravais

3. <http://www.angelfire.com/me3/mambuscay/Art5.htm>

4. http://www.fisicanet.com.ar/quimica/uniones/ap03_estado_solido.php

Este enlace presenta los aspectos más interesantes de las propiedades mecánicas y magnéticas de los sólidos

5. <http://www.mailxmail.com/curso-introduccion-ciencia-materiales>

Este enlace nos muestra un curso proporcionado por la Universidad Católica de Chile que realiza una revisión de los aspectos físicos más importantes del estado sólido, como su estructura cristalina, la difracción de rayos X, sus propiedades magnéticas, etc

6. <http://www.fis.puc.cl/~jmejia/docencia/solidos.html>



GLOSARIO

- **Celda unidad.** La unidad más pequeña que posee todas las características del cristal.
- **Defectos cristalinos.** Una impureza o imperfección en el retículo cristalino.
- **Isomorfos.** Cristales con la misma estructura.
- **Polimorfo.** Sólido que puede cristalizar en más de un retículo cristalino.
- **Número de coordinación.** En relación a los cristales, es el número de vecinos que rodean a un átomo o ion.
- **Retículo cristalino.** Modelo de agrupamiento de las partículas de un cristal.
- **Sólidos amorfos.** Sólidos no cristalinos con estructura no bien ordenada ni definida.
- **Sólidos cristalinos.** Sólidos caracterizados por un ordenamiento regular de las partículas.
- **Teoría de bandas de los metales.** Teoría que tiene en cuenta la conductividad eléctrica y los enlaces de los sólidos metálicos.
- **Teoría del campo cristalino.** Trata el enlace como originado sólo por fuerzas iónicas, pero considerando la influencia que sobre la energía de los orbitales d de los elementos de transición ejerce el campo electrostático de los iones del cristal.
- **Polímero.** Sustancia cuyas moléculas están compuestas por un gran número de unidades estructurales simples.
- **Energía de cohesión.** cambio de entalpía molar (ΔH^0) de la conversión isotérmica de un cristal en sus unidades estructurales en fase gaseosa.
- **Red de Bravais.** Distribución infinita de puntos discretos cuya orientación y distribución son las mismas desde cualquier otro punto de la red.
- **Anisotropía.** Cuando las propiedades de una sustancia son distintas en direcciones diferentes.
- **Isotropía.** Sustancia cuyas propiedades físicas son las mismas en todas las direcciones.



ESQUEMA/RESUMEN

ESTADO SÓLIDO. REDES CRISTALINAS. DIFRACCIÓN DE RAYOS X. SÓLIDOS METÁLICOS. SÓLIDOS IÓNICOS. PROPIEDADES MECÁNICAS Y MAGNÉTICAS DE LOS SÓLIDOS

1. ESTADO SÓLIDO

Estado de agregación caracterizado por su gran rigidez, incompresibilidad, elevada densidad y ordenamiento permanente de las unidades que lo forman, por tanto, poseen forma y volumen definidos

1.1. Sólidos amorfos

Sólidos no cristalinos con estructura desordenada, sin un punto de fusión definido.

1.2. Sólidos Cristalinos

Sólidos caracterizados por un ordenamiento regular de las partículas que lo forman, con punto de fusión definido. La *energía de cohesión* (E_C) de un sólido cristalino se define como el cambio de entalpía molar de la conversión isotérmica de un cristal en sus unidades estructurales en fase gaseosa. Si consideramos el proceso inverso, se denomina para el caso de sólidos iónicos, Energía Reticular (U) a la energía que se libera cuando un mol de iones positivos y negativos pasan, desde una distancia infinita, a las posiciones que adoptan en el cristal. Por tanto $U = -E_C$.

2. REDES CRISTALINAS

Todos los cristales son poliedros que constan de agrupamientos de átomos, moléculas o iones repetidos de forma regular. A cada una de las unidades estructurales se las denomina *base*, y se repiten a lo largo de las tres dimensiones del espacio. La unidad más pequeña de volumen que muestra todas las características de la red cristalina, se denomina *celda unidad*. En tres dimensiones, la celda unidad es un paralelepípedo con aristas de longitud a , b y c , y ángulos entre las aristas α , β y γ .

2.1. Redes de Bravais

En función de la simetría de la celda unidad, es decir, en función de las relaciones entre a , b y c y entre α , β y γ , existen catorce clases diferentes de redes cristalinas en tres dimensiones, que se agrupan en siete sistemas cristalinos:

- Sistema Triclínico: Cumple que $a_1 \neq a_2 \neq a_3$ y $\alpha \neq \beta \neq \gamma$.
- Sistema Monoclínico: Se distinguen dos tipos: red monoclínica simple y de cuerpo centrado. Las condiciones son $a_1 \neq a_2 \neq a_3$ y $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$.
- Sistema Ortorróbico: Resultan cuatro redes: ortorrómbica simple, de cuerpo centrado, de base centrado y de cara centrado. Las condiciones son $a_1 \neq a_2 \neq a_3$ y $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.
- Sistema Tetragonal: Se diferencian dos tipos: tetragonal simple y tetragonal de cuerpo centrado. Condiciones: $a_1 = a_2 \neq a_3$ y $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.
- Sistema Cúbico: Se distinguen tres tipos: cúbica simple, cúbica de cuerpo centrado y cúbica de cara centrado. Condiciones: $a_1 = a_2 = a_3$ y $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.
- Sistema Trigonal: Condiciones: $a_1 = a_2 = a_3$ y $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ \neq 90^\circ$.

- Sistema hexagonal: Condiciones: $a_1 = a_2 \neq a_3$ y $\alpha = \beta = 90^\circ$ y $\gamma = 120^\circ$

2.2. Defectos Cristalinos

Consisten en una impureza o imperfección en el retículo cristalino. Se clasifican atendiendo a varios criterios. Dentro de los *defectos puntuales* podemos distinguir la vacancia de átomos, los átomos intersticiales, el defecto de Frenkel, los átomos sustitucionales y el defecto de Schottky.

Los *defectos de línea* se extienden en una dirección, y afectan a una fila de puntos de la red. Se distingue entre Dislocación de cuña, arista o borde, Dislocación helicoidal o de tornillo, y Dislocación mixta. Los *defectos de superficie* son los límites, bordes o planos que dividen un material en regiones, cada una de las cuales tiene la misma estructura cristalina pero diferente orientación. Se distingue entre superficies externas, bordes o límites de granos y maclas.

3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Se basa en que al incidir una radiación electromagnética X sobre una superficie provista de un gran número de elementos espaciados regularmente, a intervalos aproximadamente iguales a la longitud de onda de la radiación, se produce su difracción, consistente en la separación del rayo incidente en una serie de haces que se dispersan en todas las direcciones. La ecuación de Bragg nos permite obtener la información deseada del cristal: $n\lambda = 2d \cdot \sin\alpha$.

3.1. Factores de dispersión

La posición de los átomos en la estructura afecta a la intensidad de los rayos difractados, y por ello es necesario considerar tanto la dispersión por efecto de los electrones, como por efecto de la estructura.

4. SÓLIDOS METÁLICOS

4.1. Enlaces en los Sólidos

Los sólidos cristalinos pueden clasificarse en cuatro categorías. Los Sólidos Moleculares se caracterizan porque las posiciones del retículo cristalino están ocupadas por moléculas, mientras que los Covalentes por átomos enlazados covalentemente.

4.2. Estructuras metálicas

- **Energía de cohesión**

La energía de cohesión de un metal es el valor de ΔH para el proceso $M(c) \rightarrow M(g)$.

- **Teorías sobre el enlace metálico**

- Teoría del Gas Electrónico

Considera a los átomos en el cristal, en forma de iones positivos, y a los electrones de valencia moviéndose libre y aleatoriamente por los intersticios que existen entre los iones.

- Teoría de Bandas

Se basa en la aplicación de la Teoría de Orbitales Moleculares al enlace metálico. Cuando se aplica el método CLOA a un gran número de orbitales, se ha comprobado



que la diferencia de energía entre ellos es muy pequeña, formando una *banda de energía*.

- **Redes cristalinas de los sólidos metálicos**

Pueden ser de tres tipos: Red cúbica centrada en las caras con *índice de coordinación* doce. Red hexagonal compacta con índice de coordinación doce y Red cúbica centrada en el cuerpo con índice de coordinación ocho

- **Propiedades**

Son dúctiles, maleables y poseen brillo. Tienen altas densidades y elevados puntos de fusión y ebullición. Son excelentes conductores del calor y la electricidad y no se disuelven en los disolventes ordinarios, como por ejemplo agua.

5. SÓLIDOS IÓNICOS

5.1. Energía de Cohesión

- **Calculo de la energía de cohesión empleando datos experimentales**

El Ciclo de Born-Haber permite obtener la Energía Reticular (U) empleando datos experimentales de compuestos iónicos, además de la *Ley de Hess*, que dice que la entalpía de una reacción no varía porque ésta se desarrolle en varias etapas.

- **Cálculo de la Energía de Cohesión de forma teórica**

Se calcula sumando las energías de las interacciones y repulsiones de Coulomb entre iones, y las repulsiones de Pauli que aparecen como consecuencia del solapamiento parcial de las densidades de probabilidad electrónica de los iones en contacto. Empleando un tratamiento matemático complejo se llega a $U_0 = - (Z_+ \cdot Z_- \cdot e^2 \cdot M \cdot N_A / R_0) \cdot (1 - 1/n)$. La concordancia entre el valor experimental y el teórico es satisfactoria.

5.2. Enlace iónico

Se trata de un enlace heteropolar que tiene lugar entre iones de distinto signo, es decir, entre un metal y un no metal, existiendo una transferencia de electrones entre ellos: el metal pierde y el no metal gana. Los sólidos iónicos no forman moléculas, sino cristales.

5.3. Estructuras cristalinas

La disposición de los iones en el cristal se ajusta a un número pequeño de estructuras, que se nombran por la fórmula del compuesto más conocido en cada caso. En compuestos binarios del tipo MX o MX₂, en donde M representa al catión y X al anión, los tipos de estructuras y los números de coordinación se muestran la siguiente tabla.

Tipo Estructural		Coordinación	
MX	Cloruro de cesio	CsCl	8:8
	Cloruro de sodio	NaCl	6:6
	Blenda (cúbica)	ZnS	4:4
MX ₂	Wurtzita (hexagonal)	ZnS	4:4
	Fluorita	CaF ₂	8:4
	Rutilo	TiO ₂	6:3

5.4. Propiedades

Tienen altos puntos de fusión y ebullición. Son duros y frágiles. Muchos son solubles en disolventes polares como el agua, pero no en disolventes orgánicos. En estado sólido no conducen la corriente eléctrica, pero si fundidos o en disolución.

6. PROPIEDADES MECÁNICAS Y MAGNÉTICAS DE LOS SÓLIDOS

6.1. Propiedades mecánicas

Describen la forma en que un material soporta fuerzas aplicadas, como fuerzas de tensión, compresión, impacto, cíclicas o de fatiga, o fuerzas a altas temperaturas. En muchas ocasiones, el que un material responda de una forma u otra a estas fuerzas, depende de los posibles defectos que pueda tener en su red cristalina. Estas propiedades son: Tenacidad, Elasticidad, Dureza, Fragilidad, Plasticidad, Ductibilidad y Maleabilidad

6.2. Propiedades magnéticas

El magnetismo es el fenómeno por el cual algunos materiales muestran una fuerza atractiva ó repulsiva ó influyen en otros materiales. Muchos de nuestros dispositivos modernos cuentan con materiales magnéticos, como generadores eléctricos y transformadores, motores eléctricos, radio y TV, teléfonos, ordenadores, etc. El hierro, algunos aceros y la magnetita son ejemplos bien conocidos de materiales que exhiben propiedades magnéticas.

Los tipos de magnetismo incluyen diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo y ferrimagnetismo. Todos los materiales exhiben al menos uno de estos tipos, y el comportamiento depende de la respuesta de sus electrones y de los dipolos magnéticos atómicos, cuando se aplica un campo magnético externo.



CUESTIONES PARA EL REPASO

1. EL PLATINO CRISTALIZA EN UNA RED CÚBICA DE CARA CENTRADO EN DONDE LA LONGITUD DE LA ARISTA EN LA CELDA UNIDAD ES $3,923 \cdot 10^{-8}$ CM. DETERMINA: A) ¿CUÁNTOS ÁTOMOS HAY EN CADA CELDA UNIDAD?; B) ¿CUÁL ES EL VOLUMEN DE LA CELDA UNIDAD?; C) ¿CUÁL ES LA DENSIDAD DEL PLATINO?

2. EL A-FE CRISTALIZA EN UNA RED DE TIPO CÚBICA DE CUERPO CENTRADO Y CUYA LONGITUD DE ARISTA PARA LA CELDA UNIDAD ES $2,866 \cdot 10^{-8}$ CM. DETERMINA: A) LA DISTANCIA ENTRE LOS CENTROS DE DOS DE LOS ÁTOMOS MÁS PRÓXIMOS ENTRE SÍ; B) EL VALOR DEL RADIO DEL ÁTOMO DE A-FE; C) EL VOLUMEN DE LA CELDA UNIDAD; D) EL VOLUMEN NECESARIO PARA ENCERRAR UN NÚMERO DE ÁTOMOS DE A-FE IGUAL AL NÚMERO DE AVOGADRO (VOLUMEN MOLAR); E) EL PORCENTAJE DE ESPACIO LIBRE EXISTENTE EN LA RED DE A-FE.



3. EL FLUORURO DE SODIO CRISTALIZA EN UNA ESTRUCTURA TIPO NaCl. LA DENSIDAD DEL NaF ES 2,082 G/CM³. CALCULAR: A) EL TAMAÑO DE LA CELDA UNIDAD; B) LA DISTANCIA Na-F.

4. EL RADIO ATÓMICO DEL Na ES $1,9 \cdot 10^{-8}$ CM. CALCULAR CON QUÉ ÁNGULOS SE REFLEJARÁN LOS RAYOS X DE LONGITUD DE ONDA $2,05 \cdot 10^{-8}$ CM.

5. REPRESENTA EL PROCESO DE FORMACIÓN DEL CLORURO DE POTASIO SÓLIDO A PARTIR DE SUS MATERIAS PRIMAS Y DETERMINA LA ENERGÍA QUE SE LIBERA EN EL PROCESO TENIENDO EN CUENTA LOS SIGUIENTES DATOS: A) ENERGÍA DE IONIZACIÓN DEL POTASIO (100,3 KCAL/MOL); B) AFINIDAD ELECTRÓNICA DEL CLORO (- 87,6 KCAL/MOL); C) ENERGÍA DE DISOCIACIÓN DEL CLORO (57,8 KCAL/MOL); D) ENERGÍA DE SUBLIMACIÓN DEL POTASIO (22 KCAL/MOL); ENERGÍA RETICULAR DEL CLORURO DE POTASIO (- 165 KCAL/MOL).



PROPUESTAS DE SOLUCIÓN

1. EL PLATINO CRISTALIZA EN UNA RED CÚBICA DE CARA CENTRADO EN DONDE LA LONGITUD DE LA ARISTA EN LA CELDA UNIDAD ES $3,923 \cdot 10^{-8}$ CM. DETERMINA: A) ¿CUÁNTOS ÁTOMOS HAY EN CADA CELDA UNIDAD?; B) ¿CUÁL ES EL VOLUMEN DE LA CELDA UNIDAD?; C) ¿CUÁL ES LA DENSIDAD DEL PLATINO?

a) Observando el punto 2.1 de este tema que corresponde a las Redes de Bravais, sistema cúbico, tipo de cara centrado se deduce que $1/8$ (8 átomos en los vértices) + $1/2$ (6 átomos en las caras) = 4 átomos por cada celda unidad

b) El volumen de la celda es $(3,923 \cdot 10^{-8} \text{ cm})^3 = 6,04 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$

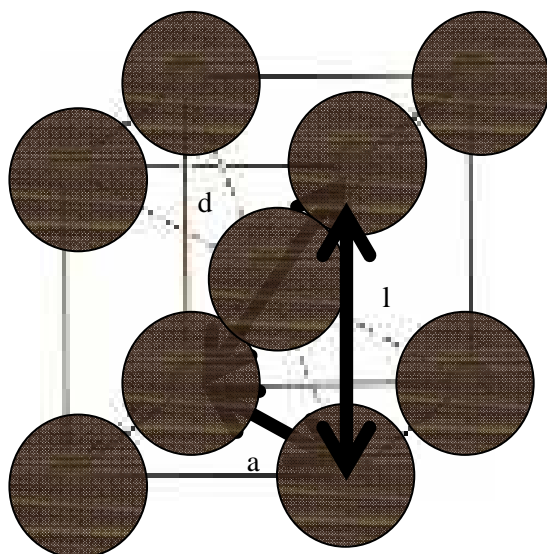
c) Conociendo el volumen de la celda, el problema se reduce a calcular la masa de la misma.

Masa de la celda = 4 átomos \cdot (195,09 g/mol de Pt) \cdot (1 mol de Pt / $6,023 \cdot 10^{23}$ átomos) = $1,3 \cdot 10^{-21}$ g

Densidad = masa/volumen = $1,3 \cdot 10^{-21}$ g / $6,04 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3 = 21,45 \text{ g/cm}^3$

2. EL A-FE CRISTALIZA EN UNA RED DE TIPO CÚBICA DE CUERPO CENTRADO Y CUYA LONGITUD DE ARISTA PARA LA CELDA UNIDAD ES $2,866 \cdot 10^{-8}$ CM. DETERMINA: A) LA DISTANCIA ENTRE LOS CENTROS DE DOS DE LOS ÁTOMOS MÁS PRÓXIMOS ENTRE SÍ; B) EL VALOR DEL RADIO DEL ÁTOMO DE A-FE; C) EL VOLUMEN DE LA CELDA UNIDAD; D) EL VOLUMEN NECESARIO PARA ENCERRAR UN NÚMERO DE ÁTOMOS DE A-FE IGUAL AL NÚMERO DE AVOGADRO (VOLUMEN MOLAR); E) EL PORCENTAJE DE ESPACIO LIBRE EXISTENTE EN LA RED DE A-FE.

a) Observamos el punto 2.1 de este tema que corresponde a las Redes de Bravais, sistema cúbico, tipo de cuerpo centrado





La longitud a por el teorema de Pitágoras es $a = (l^2 + l^2)^{1/2} = l \cdot (2)^{1/2}$, mientras que d empleando este mismo teorema es $d = (a^2 + l^2)^{1/2} = (2 \cdot l^2 + l^2)^{1/2} = l \cdot (3)^{1/2}$. Obsérvese que este triángulo rectángulo se representa mediante las tres líneas de trazo grueso con flechas en sus extremos.

En este tipo de redes, como puede verse, la diagonal del cubo es 4 veces el radio del átomo, por lo que $l \cdot (3)^{1/2} = 4 \cdot r$, y de aquí $r = l \cdot [(3)^{1/2} / 4]$.

La distancia que separa a dos átomos más próximos es $2 \cdot r$, e igual a $2 \cdot [(3)^{1/2} / 4] \cdot l = [(3)^{1/2} / 2] \cdot l$. Sustituyendo, la distancia entre dos átomos más próximos es $[(3)^{1/2} / 2] \cdot 2,866 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 2,482 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$

b) El valor del radio de α -Fe es $2,482 \cdot 10^{-8} \text{ cm} / 2 = 1,241 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$

c) El volumen de la celda unidad es $l^3 = (2,866 \cdot 10^{-8} \text{ cm})^3 = 2,354 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$

d) El número de átomos por celda unidad es $(1/8) \cdot 8$ átomos en los vértices + 1 átomo en el seno de la red = 2

Por tanto el volumen molar es $(2,354 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3 / 2 \text{ átomos}) \cdot 6,023 \cdot 10^{23} \text{ átomos} = 7,089 \text{ cm}^3$

e) El volumen de un átomo es $(4/3) \cdot \Pi \cdot r^3 = (4/3) \cdot \Pi \cdot (1,241 \cdot 10^{-8} \text{ cm})^3 = 8,006 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$

1 mol de átomos ocupará $8,006 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3 \cdot (6,023 \cdot 10^{23} \text{ átomos/mol}) = 4,822 \text{ cm}^3$

% espacio vacío = $100 \cdot (\text{volumen molar} - \text{volumen ocupado por 1 mol de átomos}) / \text{volumen molar} = [7,089 - 4,822] / 7,089 \cdot 100 = 32\%$

3. EL FLUORURO DE SODIO CRISTALIZA EN UNA ESTRUCTURA TIPO NaCl. LA DENSIDAD DEL NaF ES 2,082 G/CM³. CALCULAR: A) EL TAMAÑO DE LA CELDA UNIDAD; B) LA DISTANCIA Na-F.

a) Se observa el punto 5.3, estructuras cristalinas de los sólidos iónicos, de modo que el número de veces que la fórmula del compuesto está contenida en la celda unidad es 4.

Se calcula el volumen de la celda unidad, teniendo en cuenta que la masa molecular del NaF es 41,99 g/mol.

$41,99 \text{ g/mol NaF} \cdot (1 \text{ mol} / 6,023 \cdot 10^{23} \text{ átomos}) \cdot (1 \text{ cm}^3 \text{ NaF} / 2,082 \text{ g NaF}) \cdot (4 \text{ moléculas de NaF} / 1 \text{ celda unidad}) = 9,952 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3 / \text{celda unidad}$

Por tanto las dimensiones de la celda son $l = (9,952 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3)^{1/3} = 4,634 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$

b) En la estructura tipo NaCl los iones están en contacto a lo largo de una arista del cubo, por lo que la distancia Na-F es $4,634 \cdot 10^{-8} \text{ cm} / 2 = 2,317 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$

4. EL RADIO ATÓMICO DEL Na ES $1,9 \cdot 10^{-8}$ CM. CALCULAR CON QUÉ ÁNGULOS SE REFLEJARÁN LOS RAYOS X DE LONGITUD DE ONDA $2,05 \cdot 10^{-8}$ CM.

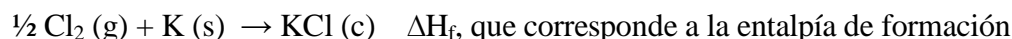
La distancia interatómica en el cristal de Na es dos veces el radio, suponiendo que los átomos se encuentran en contacto, es decir, $3,8 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$. Esta distancia es la que separa un plano de otro en el cristal (d)

Aplicando la ley de Bragg $n\lambda = 2d \cdot \text{sen}\alpha$ y despejando $\text{sen}\alpha$ se tiene que $\text{sen}\alpha = n\lambda/2d = (n \cdot 2,05 \cdot 10^{-8} \text{ cm}) / (2 \cdot 3,8 \cdot 10^{-8} \text{ cm}) = 0,27 \cdot n$

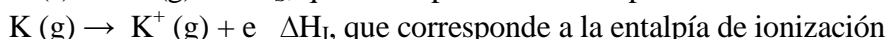
Para esta ecuación existen varias soluciones en función de los valores que demos al número n , y así para $n = 1$ el ángulo $\alpha = 15^\circ$, para $n = 2$ es 32° , para $n = 3$ es 54° y para $n = 4$ no existe reflexión, ya que $\text{sen}\alpha > 1$.

5. REPRESENTA EL PROCESO DE FORMACIÓN DEL CLORURO DE POTASIO SÓLIDO A PARTIR DE SUS MATERIAS PRIMAS Y DETERMINA LA ENERGÍA QUE SE LIBERA EN EL PROCESO TENIENDO EN CUENTA LOS SIGUIENTES DATOS: A) ENERGÍA DE IONIZACIÓN DEL POTASIO (100,3 KCAL/MOL); B) AFINIDAD ELECTRÓNICA DEL CLORO (– 87,6 KCAL/MOL); C) ENERGÍA DE DISOCIACIÓN DEL CLORO (57,8 KCAL/MOL); D) ENERGÍA DE SUBLIMACIÓN DEL POTASIO (22 KCAL/MOL); ENERGÍA RETICULAR DEL CLORURO DE POTASIO (– 165 KCAL/MOL).

Vamos a aplicar el Ciclo de Born-Haber para la sustancia KCl:



Born y Haber señalaron que este proceso puede descomponerse en las siguientes etapas isotérmicas desde el mismo estado inicial al mismo estado final:



Aplicando la Ley de Hess: $\Delta H_f = \Delta H_s + \Delta H_i + \frac{1}{2} \Delta H_D + \Delta H_A + U_0 = 22 + 100,3 + 28,9 - 87,6 - 165 = - 101,4 \text{ kcal/mol}$



ORIENTACIONES PARA LA REDACCIÓN DEL TEMA

La redacción del tema tiene que responder con equilibrio a los elementos del epígrafe del tema. El documento tiene que ser redactado en plural de cortesía, con un vocabulario adecuado, frases directas, claras y concisas, puedes formular interrogantes que después contestas para que el discurso sea más ameno y atractivo. Sigue las siguientes pautas para garantizar que la información recogida sea completa y pueda ser valorada por el tribunal:

- En *primer lugar* debes recoger una introducción, formada por dos párrafos.
 - En el primer párrafo identifica una idea general del contenido del tema. Ese principio puedes tomarlo de cualquiera de los libros empleados en la bibliografía general. Igualmente puedes parafrasear la introducción a ese mismo apartado en el presente tema.



- En el segundo párrafo tienes que identificar el esquema de desarrollo que vas a seguir a lo largo del tema, pero en un discurso, tal y como hace el segundo párrafo del modelo que te ofrece este documento. Se trata de que el tribunal conozca de antemano que aspectos vas a tratar y en qué orden.
- En *segundo lugar* comienza a redactar el primer componente del tema:
 - Indica al tribunal que vas a comenzar con el primer elemento de desarrollo de información, fíjate en el enlace o conector que se te ofrece en este documento.
 - Destaca claramente las diferencias entre sólidos amorfos y cristalinos.
- En *tercer lugar* da respuesta al segundo componente del tema:
 - Comienza estableciendo un nexo con el primer componente del tema, para ello fíjate en el enlace que se te ofrece a modo de ejemplo en este documento.
 - Identifica las diferentes redes de bravais y sus defectos, que determinan sus propiedades.
- En *cuarto lugar* expón el tercer componente del tema:
 - Comienza estableciendo un nexo con el segundo componente del tema, para ello fíjate en el enlace que se te ofrece a modo de ejemplo en este documento.
 - Destaca que información nos ofrece la difracción de rayos X para las redes cristalinas junto con la importancia de los factores de dispersión.
- En *quinto lugar* presenta el cuarto componente del tema:
 - Comienza estableciendo un nexo con el tercer componente del tema, para ello fíjate en el enlace que se te ofrece a modo de ejemplo en este documento.
 - Comenta los aspectos más destacados de los sólidos metálicos como tipo de enlace, redes cristalinas que forman, propiedades, etc.
- En *sexto lugar* presenta el cuarto componente del tema:
 - Comienza estableciendo un nexo con el cuarto componente del tema, para ello fíjate en el enlace que se te ofrece a modo de ejemplo en este documento.
 - Comenta los aspectos más destacados de los sólidos iónicos como tipo de enlace, redes cristalinas que forman, propiedades, etc.
- En *séptimo lugar*, cierra el tema describiendo las propiedades mecánicas y magnéticas de los sólidos, junto con una conclusión que recapitule los aspectos fundamentales expuestos en el tema o en la que destaques la idea fundamental de su desarrollo. Para su redacción puedes sintetizar o reconfigurar la conclusión que se ofrece en el tema.
- Por *último*, selecciona tres o cuatro textos de la bibliografía, y destaca dos o tres páginas web de las que se ha recogido información para el desarrollo del tema.

En su redacción utiliza mayúsculas, subrayados, que te permitan distinguir cada uno de los componentes del tema, destaca las definiciones, los términos esenciales con el propósito de poder discriminar con una lectura rápida al final que han sido respondidos todos los componentes del epígrafe del tema.



ORIENTACIONES PARA LA LECTURA

Primero, debemos recordar que la lectura es el único medio de cumplir con el objetivo de informar sobre el tema, y de que el tribunal nos evalúe. No olvides que debes leer literalmente el discurso que has elaborado, y que el tribunal no lo ha leído previamente. Por tanto, entrena la lectura, graba y escucha la lectura que desarrollas, comprueba que permite acceder a la información que quieres transmitir, **muestra siempre confianza y seguridad en ti mismo**.

Otros criterios que debes considerar son:

- **Facilitar siempre la comprensión del Tribunal**, con una lectura expresiva oral, adecuada a nuestra situación de opositores y a las características del texto expositivo específico. Debes partir de la consideración de que el Tribunal no conoce la estructura, ni los contenidos específicos del discurso que vas a leer, esto implica que debes enfatizar, subrayar con el tono de voz, con la velocidad lectora la presentación, los enlaces que estableces entre los elementos del discurso de este tema. Tu discurso debe resultar próximo al de un periodista en un informativo, la información tiene que ser compresiva para el tribunal..
- **Articular bien** cada palabra, con **variedad**, con **claridad** y **tono adecuado, entusiasta, dinámico**; ni monótono ni exaltado.
- **Enfatizar** mediante la **pronunciación**, la **mirada**, el gesto y el tono: títulos de cada apartado, ideas y conceptos importantes. El gesto, la mirada debe ser consecuente con el énfasis que se le ofrece al contenido que se está leyendo.
- No enfrascarse en la lectura, inclinándose sobre el texto, olvidándose del receptor: da sensación de inseguridad. Debemos levantar la vista y dirigirla a los distintos miembros del tribunal para mantener su atención pero sin perder el hilo conductor en la lectura del tema. Utiliza el paso de un elemento a otro del tema para levantar la mirada. Intenta establecer el contacto visual cuando pasas de la introducción al desarrollo del tema, o cuando vas a leer un enlace, y antes y después de la conclusión.
- **Controlar siempre la respiración**: un ritmo adecuado, el respeto de pausas (punto seguido, punto aparte, apartados) nos evitará ahogos, pérdida de voz, etc. Si es necesario, puedes hacer una breve pausa para beber agua (es frecuente que los tribunales dispongan de agua en la mesa en la que el opositor realiza la lectura). No ocurre nada, si te equivocas en una palabra vuelve sobre su lectura con espontaneidad.