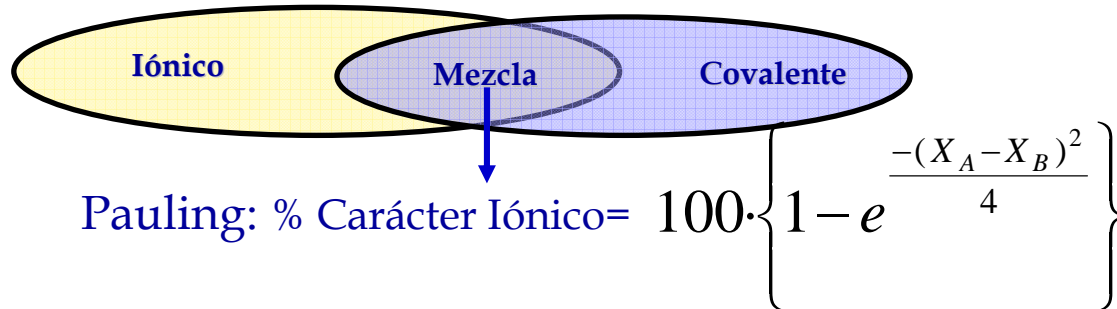


Estructuras Cristalinas

Bibliografía:

- "Solid State Chemistry: An introduction", L. Smart and E. Moore. 1992
- "Solid State Chemistry and its applications", A.R. West. 1984

Enlace en Cerámicos



Porcentaje de carácter iónico y covalente del enlace para algunos materiales cerámicos ➡
determina la ESTRUCTURA CRISTALINA

Material Cerámico	Átomos enlazados	$X_A - X_B$	% Carácter iónico	% Carácter covalente
MgO	Mg—O	2,3	73	27
Al ₂ O ₃	Al—O	2,0	63	37
SiO ₂	Si—O	1,7	51	49
Si ₃ N ₄	Si—N	1,2	30	70
SiC	Si—C	0,7	11	89

Empaquetamiento de iones en estructuras iónicas

Estructura iónica: empaquetamiento de aniones con cationes en intersticios

Los iones tienden a empaquetarse densamente para $\downarrow E_{total}$

Tamaño $C^+ A^- \Leftrightarrow$ (en general $r_{catión} < r_{anión}$)

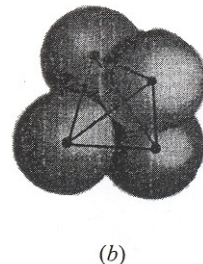
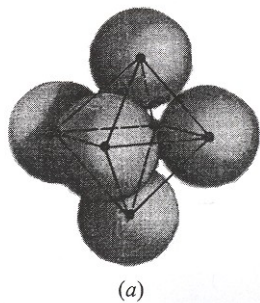
Electroneutralidad

Índice de coordinación ($AI \uparrow I.C. \Leftrightarrow \uparrow$ estabilidad)

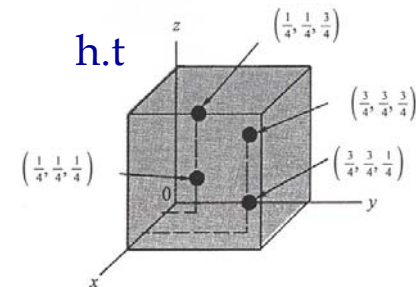
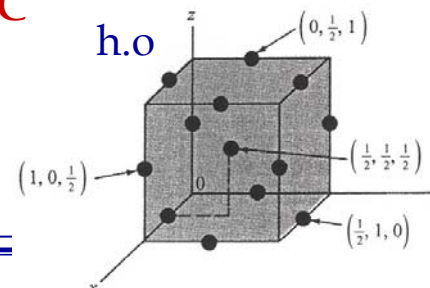
- h.o
- h.t

En estructuras COMPACTAS es cierto que

- N° huecos tetraédricos = $2n$
- N° huecos Octaédricos = n
- $n =$ N° átomos de la celda unidad

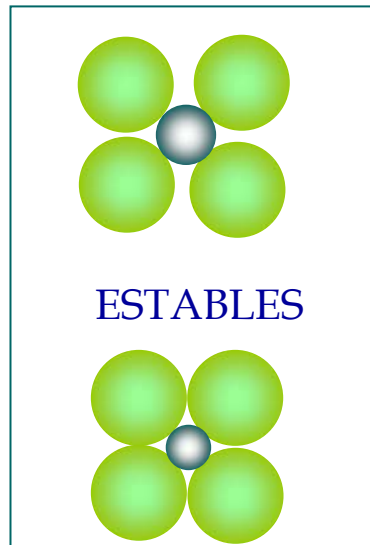


FCC

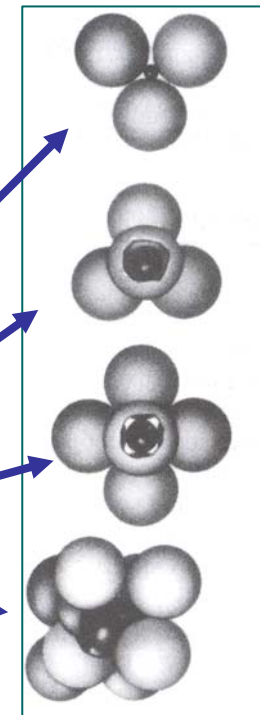


Empaquetamiento de iones en estructuras iónicas

La relación de radios cuando los A^- y C^+ están en contacto \Rightarrow **Relación de radios crítica**



Número de Coordinación	r_c/r_A	Geometría de coordinación
2	$<0,155$	A cada lado
3	$0,155-0,225$	Vértices de un triángulo
4	$0,225-0,414$	Vértices de un tetraedro
6	$0,414- 0,732$	Vértices de un octaedro
8	$0,732-1$	Vértices de un cubo

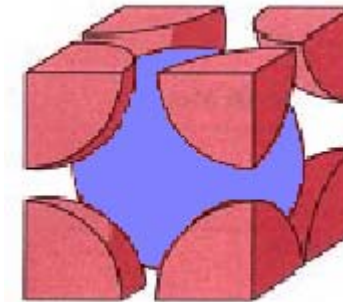


Empaquetamiento de iones en estructuras iónicas

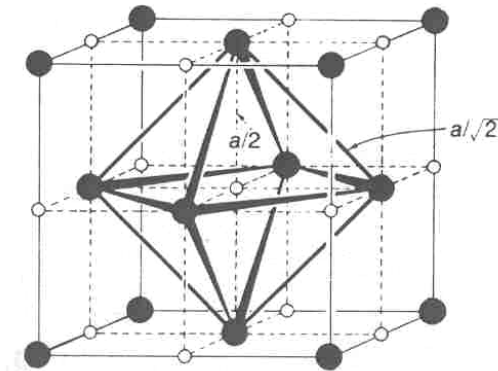
¿Índice de Coordinación para los sólidos iónicos CsCl y NaCl?

$r_{Cs^+} = 0,170 \text{ nm}$ $r_{Na^+} = 0,102 \text{ nm}$ $r_{Cl^-} = 0,181 \text{ nm}$

$$\frac{r_{Cs^+}}{r_{Cl^-}} = 0,94 > 0,732 \Rightarrow I.C = 8 \Rightarrow \text{Coord. Cúbica}$$

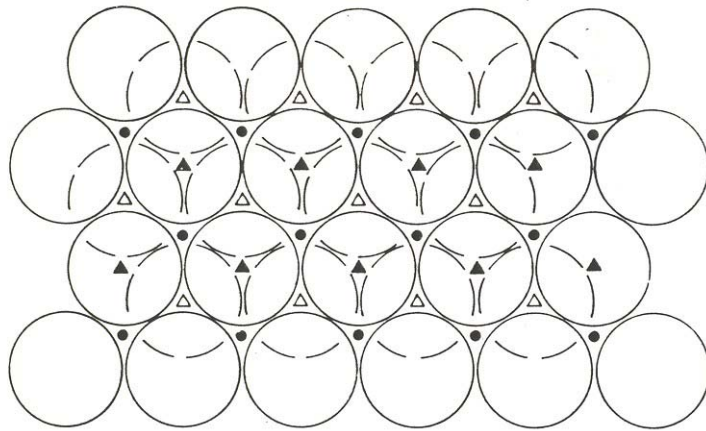


$$\frac{r_{Na^+}}{r_{Cl^-}} = 0,56 > 0,414 \Rightarrow I.C = 6 \Rightarrow \text{Coord. Octaédrica}$$



I.C.	r_c/r_A	Geometría
6	0,414- 0,732	Vértices de un octaedro
8	0,732-1	Vértices de un cubo

Empaquetamiento de iones en estructuras iónicas



- octahedral sites
- ▲ T+ tetrahedral sites
- △ T- tetrahedral sites

Fig. 7.8 Distribution of interstitial sites between two c.p. layers. Dashed circles are below the plane of the paper

Table 7.2 Some close packed structures

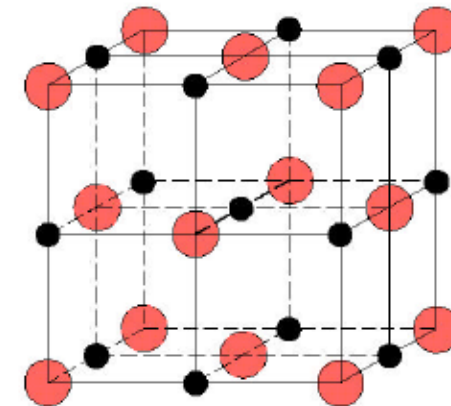
Anion arrangement	Interstitial sites			Examples
	T ₊	T ₋	Oct	
c.c.p.	—	—	1	NaCl, rock salt
	1	—	—	ZnS blende or sphalerite
	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{2}$	MgAl ₂ O ₄ , spinel
	—	—	$\frac{1}{2}$	CdCl ₂
	1	—	—	CuFeS ₂
h.c.p.	—	—	$\frac{1}{3}$	CrCl ₃
	1	1	—	K ₂ O antifluorite
	—	—	1	NiAs
	1	—	—	ZnS, wurtzite
	—	—	$\frac{1}{2}$	CdI ₂
	—	—	$\frac{1}{2}$	TiO ₂ , rutile
	—	—	$\frac{2}{3}$	Al ₂ O ₃
	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{2}$	Mg ₂ SiO ₄ , olivine
	1	—	—	β-Li ₃ PO ₄
	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	—	γ-Li ₃ PO ₄ *
c.c.p. 'CaO ₃ ' layers	—	—	$\frac{1}{4}$	CaTiO ₃ perovskite

* The h.c.p. oxide layers in rutile and γ-Li₃PO₄ are not planar but are buckled. The cation arrangement in these may alternatively be described as tetragonal packing.

a) Estructura cristalina tipo NaCl

- Cl⁻: empaquetamiento fcc
- Na⁺: todos h.o., I.C.: 6
- Celdilla unidad: 4 Na⁺ y 4 Cl⁻

Cerámicas que adoptan este tipo estructural: **haluros alcalinos (excp. Cs y Tl), MgO, CaO, FeO, NiO**

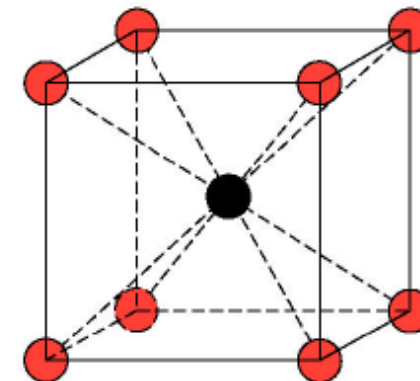


Cerámico prop. Aislante eléctrico

b) Estructura cristalina tipo CsCl

- Cl⁻: empaquetamiento cúbico primitivo
- Cs⁺: centro de cubo
- I.C (Cs): 8

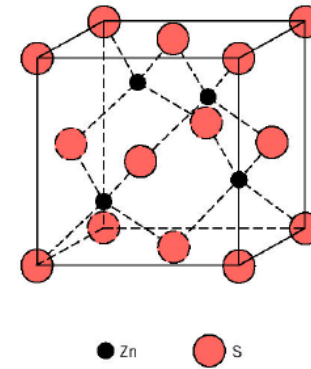
Cerámicas que adoptan este tipo estructural: **CsBr, TlCl, TlBr, aleaciones CuZn, AlNi.**



c) Estructura cristalina tipo blenda, ZnS

- S²⁻: empaquetamiento fcc
- Zn²⁺: 1/2 h.t.
- I.C.: 4
- 4 Zn²⁺ y 4 S²⁻ por celda unidad

$$\frac{r_{\text{Zn}^{2+}}}{r_{\text{S}^{2-}}} = 0.345 \Rightarrow I.C. = 4$$

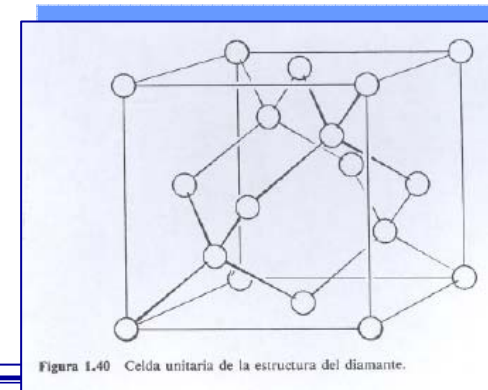


Según Pauling enlace **Zn-S** ~87% covalente

Cerámicas que adoptan este tipo estructural: **CdS, HgS**

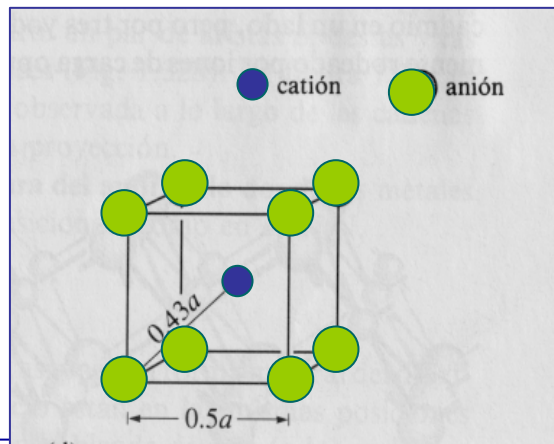
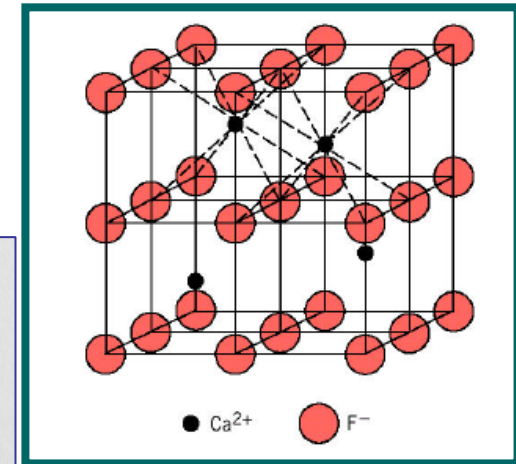
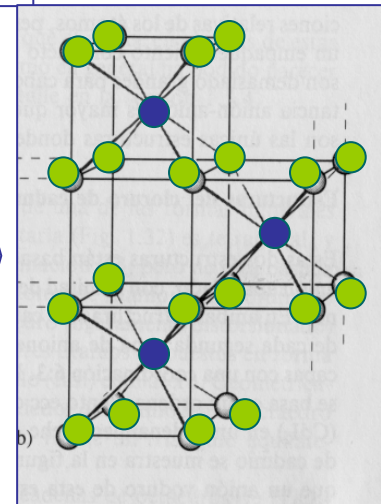
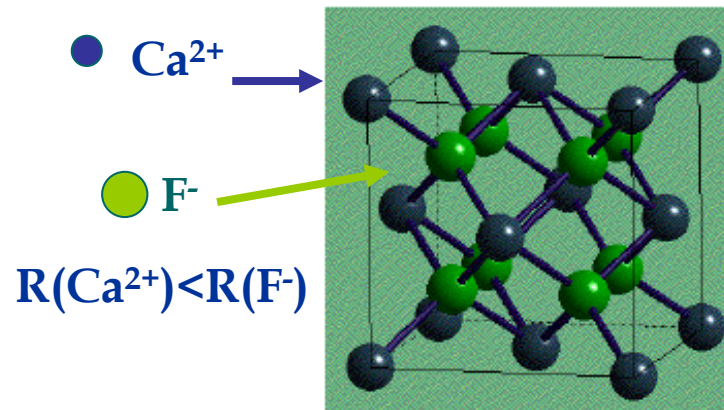
Células solares: Fotoconductores cerámicos

Si todos los atm. fueran iguales: ⇒ Estructura diamante



d) Estructura cristalina tipo FLUORITA CaF_2

- Ca^{2+} : empaquetamiento fcc
- F^- : todos h.t. (8)
- I.C. (Ca^{2+}): 8 ; I.C. (F^-): 4

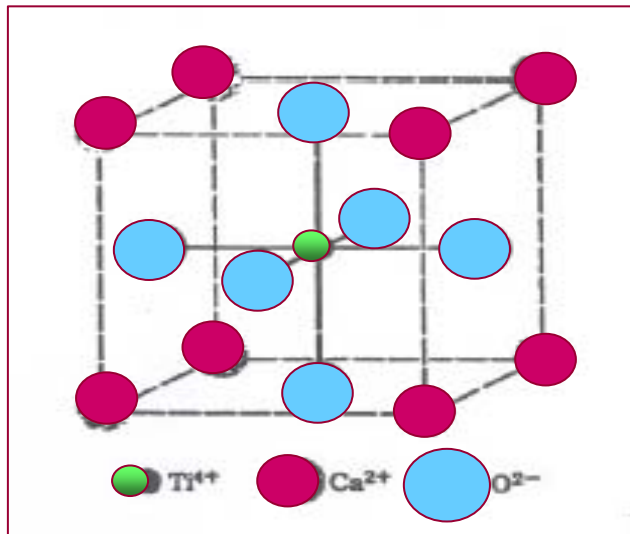


Empaquetamiento cúbico primitivo de F^-

Ca^{2+} : centro cubo

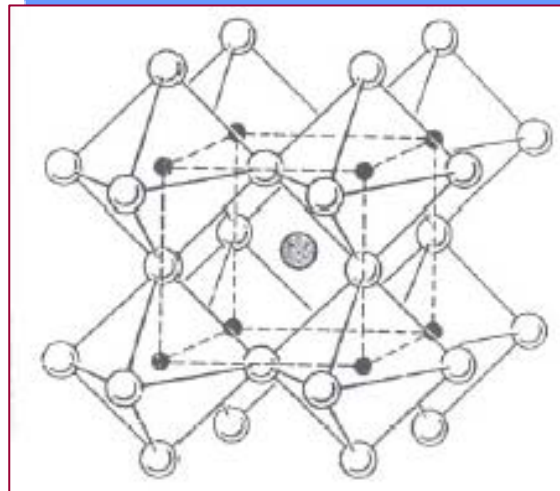
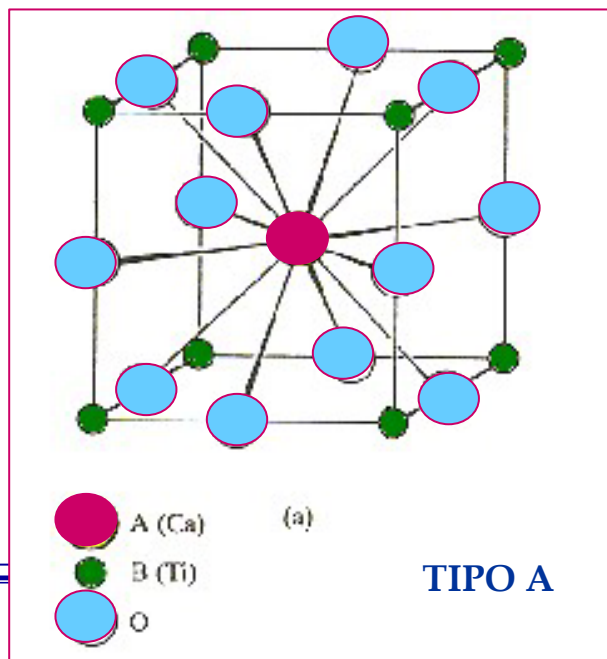
Cerámicas que adoptan este tipo estructural: UO_2 , ThO_2 , CeO_2 ,...

e) Estructura cristalina tipo PEROVSKITA, ABO_3 ($BaTiO_3$)



A y B cationes con diferente tamaño
($r_A \gg r_B$)

- O^{2-} y Ca^{2+} : empaquetamiento fcc
- Ti^{4+} : 1/4 h.0.
- I.C. (Ti^{2+}): 6 ; I.C. (Ca^{2+}): 12



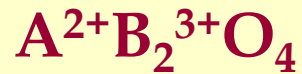
Cerámicas que adoptan este tipo estructural: $BaTiO_3$, $CaTiO_3$, $SrTiO_3$, $PbZrO_3$, $KNbO_3$, $LiNbO_3$,...

Materiales ferroeléctricos,

Superconductores:

$YBa_2Cu_3O_7$

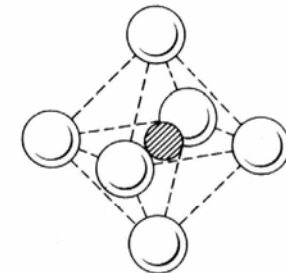
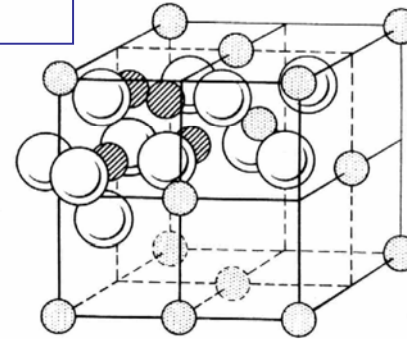
f) Estructura cristalina tipo ESPINELA, AB_2O_4



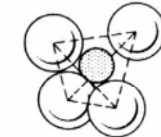
▪ Empaquetamiento casi fcc: O^{2-}

▪ Celda Unidad: 56 iones (8 A, 16 B y 32 O) y 96 posiciones reticulares:

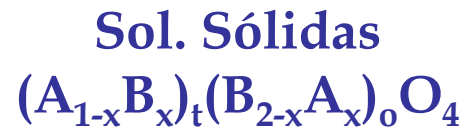
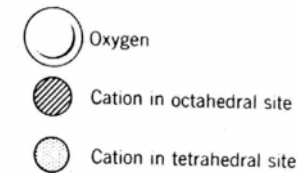
- 64: h. Tetraédricas $\Rightarrow (1/8) : 8 \text{ h.t.}$
- 32: h. Octaédricas $\Rightarrow (1/2) : 16 \text{ h.o.}$



Octahedral interstice
(32 per unit cell)

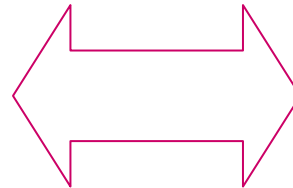


Tetrahedral interstice
(64 per unit cell)



ESPINELA NORMAL

$A^{2+}: 8 \text{ h.t.}$
 $B^{3+}: 16 \text{ h.o.}$

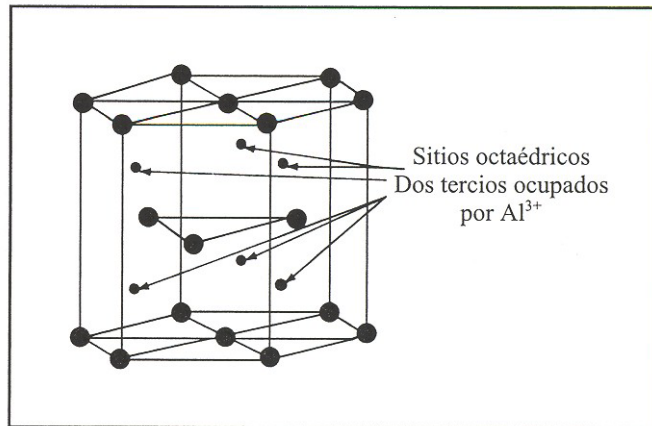


ESPINELA INVERSA

$A^{2+}: 8 \text{ h.o.}$
 $B^{3+}: 8 \text{ h.o.}$
 $B^{3+}: 8 \text{ h.t.}$

Los cerámicos magnéticos comerciales están basados en la estructura espinela: $MgFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $MnFe_2O_4$ y otros óxidos ferrimagnéticos.

g) Estructura cristalina tipo CORINDÓN Al_2O_3



- O^{2-} : empaquetamiento hcp \rightarrow 6 iones/celdilla
- Al^{3+} : 2/3 h.o. (ELECTRONEUTRALIDAD)
- I.C. (Al^{3+}): 6 ; I.C. (O^{2-}): 6

Cerámicas que adoptan este tipo estructural: Cr_2O_3 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ...

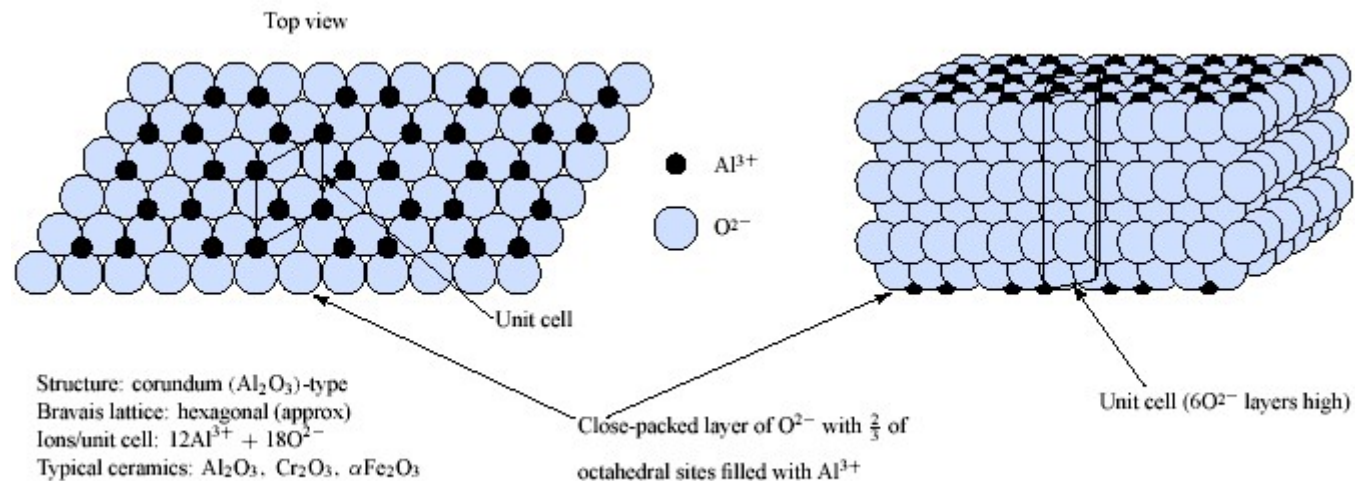
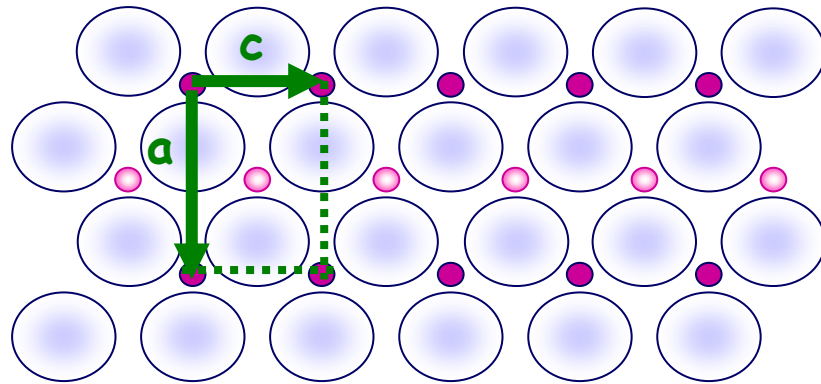


FIGURE 3-21

h) Estructura cristalina tipo Rutilo: TiO_2

Adopta un desordenado h.c.p de O^{2-} con $\frac{1}{2}$ h.t. ocupados (Ti^{4+})

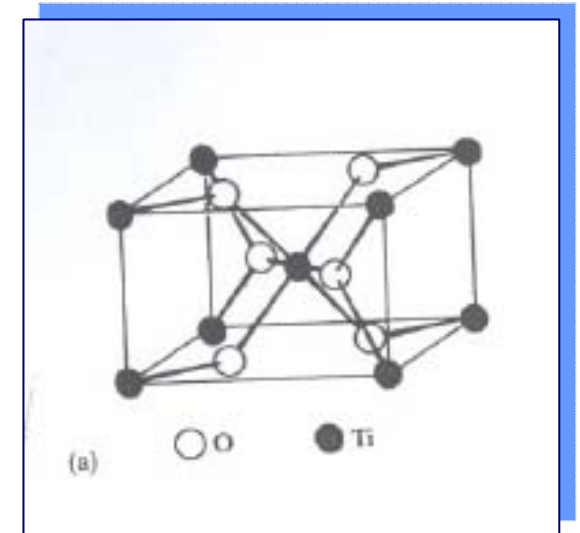
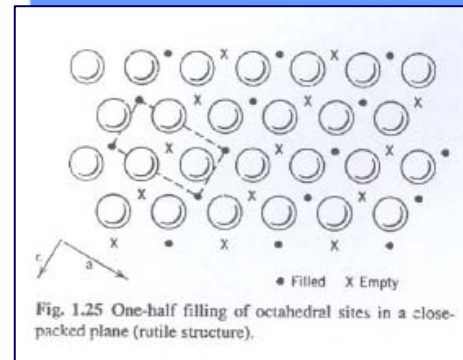


Capas planares "ideales" de O^{2-}

- Llenas Ti^{4+} a 0 y vacíos a 1/2
- Vacías a 0 y llenos a 1/2
- hcp de O^{2-}

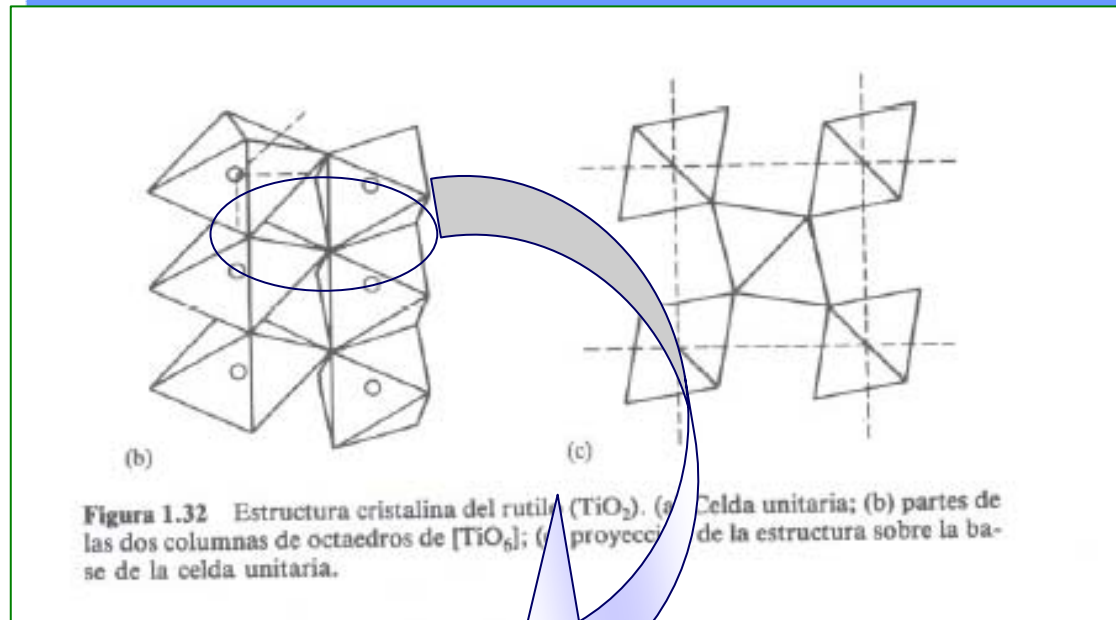
Celda unidad: TETRAGONAL

i.c. (Ti): 6 (octaedro distorsionado)
i.c. (O): 3 (triángulo casi equilátero)



a:b: 4.594 Å
c: 2.959 Å

h) Estructura cristalina tipo Rutilo: TiO_2



Átomos de O \Rightarrow octaedros

Difusión de iones peq.
 Li^+ , H^+ a través de
 túneles (ELECTRODOS
 en dispositivos
 electroquímicos)

Blanqueantes (Pinturas,
 plásticos, ...): No tóxicos

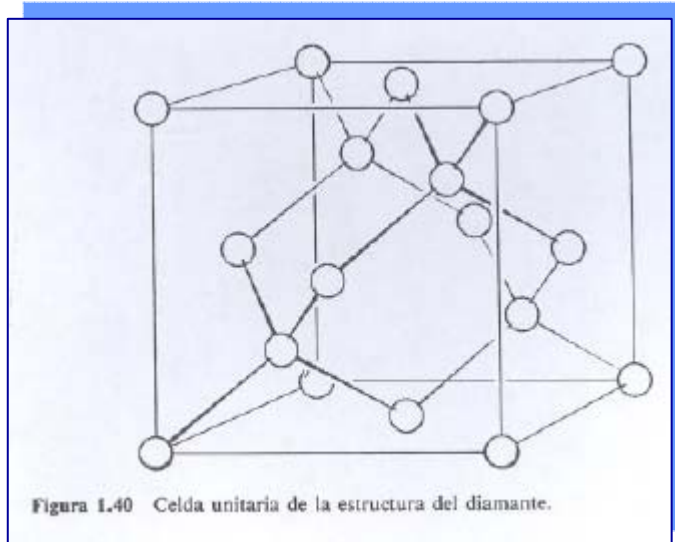
Cada O es compartido tres octaedros

PbO: muy tóxico

Octaedros ($\approx 90^\circ$) compartiendo vértices y lados

Cerámicas Covalentes

⇒ Predominio de Enl. Covalente, pero también ∃ enl. iónico



DIAMANTE

Tipo Blenda (de Zn)
Muy duro: abrasivo

BN

Estructura hexagonal (≈ grafito)
Muy dúctil: lubricante

22% iónico

Pf: 3000°C

SiC

12% ionico

Tipo Blenda (de Zn)
Muy duro: abrasivo, refractario
Cer. Estructural resist. desgaste

Pf: 2700°C

Ej: SiO₂: 51% enl. iónico
MgO, NaCl: 70% enl. iónico

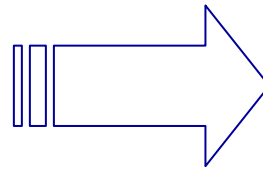
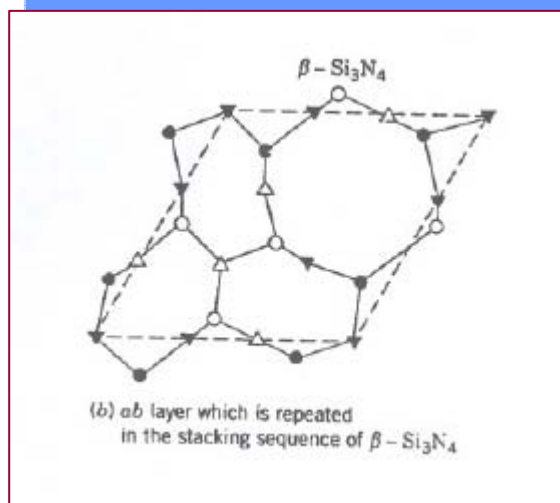
Cerámicas Covalentes



Si → hibridación sp^3 → i.c.: 4 → Tetraedros de SiN_4
 N → hibridación sp^2 → i.c.: 3 → N unido a 3 Si

30% enl. ionico

Pf: 1900°C



Estruc. ABIERTA

2 politipos (hexagonales):

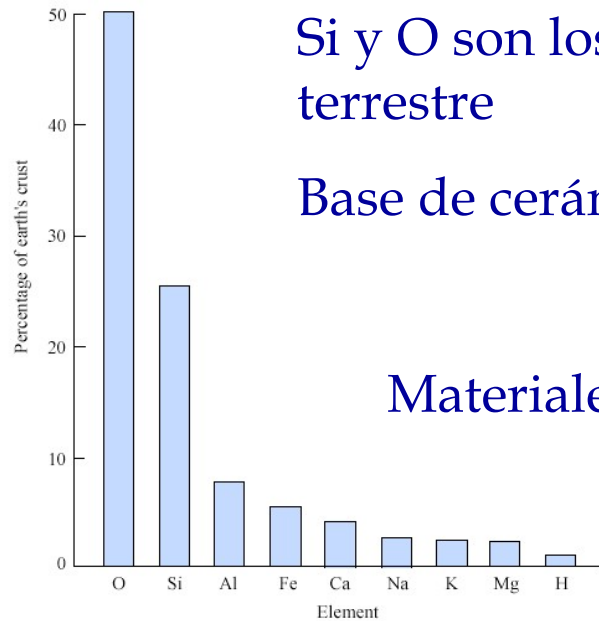
Diferente secuencia de apilamiento en dirección *c*



SIALONES:

Familia de S.S: Si-Al-O-N

Estructuras Cristalinas de los silicatos



Si y O son los elementos más abundantes en la corteza terrestre

Base de cerámicas tradicionales

Materiales útiles →

- Bajo precio
- Gran disponibilidad
- Propiedades especiales

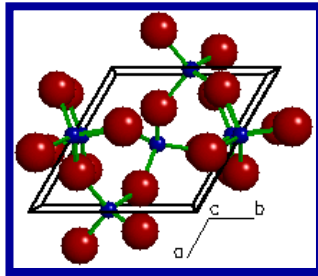
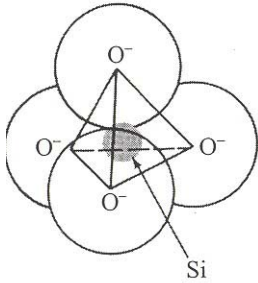
TABLE 5.1 COMPOSITIONS OF SOME SILICATE CERAMICS

Ceramic	Composition (wt %)					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	CaO	Others
Silica refractory	96					4
Fireclay refractory	50–70	45–25				5
Mullite refractory	28	72				—
Electrical porcelain	61	32	6			1
Steatite porcelain	64	5		30		1
Portland cement	25	9			64	2

- Construcción (ladrillos, cemento vidrio)
- Mat. aislantes eléctricos y térmicos (↑↑T fusión)

^aThese are approximate compositions, indicating primary components. Impurity levels can vary significantly from product to product.

Estructuras Cristalinas de los silicatos



a) Aislados

Unidad básica estructural

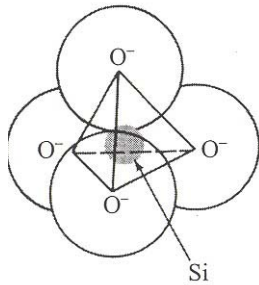


- ⇒ Si en coordinación tetraédrica ⇒ tetraedros unidos por vértices
- ⇒ Tipo de enlace (Pauling): 50% iónico-50% covalente
- ⇒ $r_C/r_A = 0.29 \rightarrow$ estruct. estable con coord. tetraédr.
- ⇒ Multitud de posibles estructuras:
 - a) Estructuras de silicatos aislados
 - b) Estructuras de anillo y cadena
 - c) Estructuras laminares
 - d) Estructuras tridimensionales

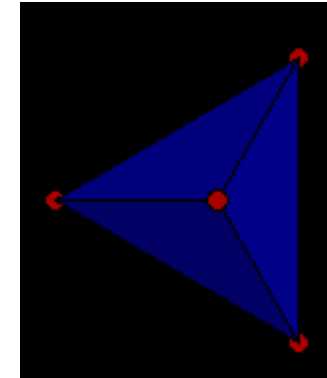
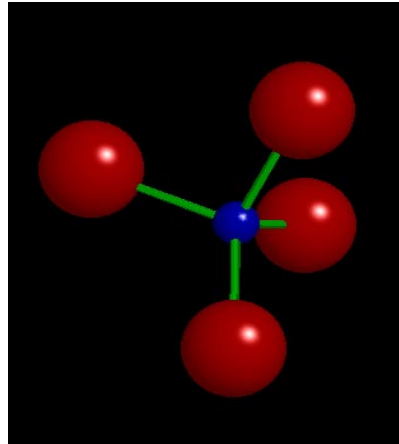
Clasificación de los silicatos en función de la ordenación de los tetraedros $[\text{SiO}_4]^{4-}$.

Tipo	Estructura	Ejemplos
Nesosilicatos		Forsterita Mg_2SiO_4 Olivino $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$ Fayalita Fe_2SiO_4
Sorosilicatos		Sil.Hid.Tricalcico $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_6$
Ciclosilicatos		Wollastonita $\text{Ca}_3(\text{Si}_3\text{O}_9)$
	Anillo 	Berilo $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{Si}_6\text{O}_{18})$
Inosilicatos		Enstatita $(\text{Mg, Fe})(\text{SiO}_3)$
	Cadena 	Tremolita $\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
Filosilicatos		Talco $\text{Mg}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ Moscovita $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ Montmorillonita $\text{K}_{0.33}(\text{Mg}_{0.33}\text{Al}_{0.66})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ Caolinita $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
Tectosilicatos		Cuarzo SiO_2 Ortosa KAlSi_3O_8 Analcima $\text{Na}_{16}(\text{Al}_{16}\text{Si}_{13}\text{O}_{96})16\text{H}_2\text{O}$
	3D	

Estructuras Cristalinas de los silicatos



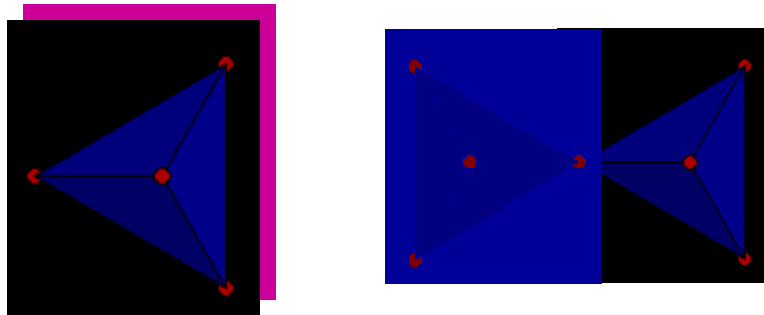
Unidad básica estructural



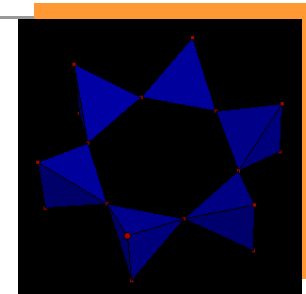
- ⇒ Si en coordinación tetraédrica ⇒ tetraedros unidos por vértices
- ⇒ Tipo de enlace (*Pauling*): 50% iónico-50% covalente
- ⇒ $r^C/r_A = 0.29 \rightarrow$ estruct. estable con coord. tetraédr.
- ⇒ Multitud de posibles estructuras:
 - a) Estructuras de silicatos aislados
 - b) Estructuras de anillo y cadena
 - c) Estructuras laminares
 - d) Estructuras tridimensionales

Estructuras Cristalinas de los silicatos

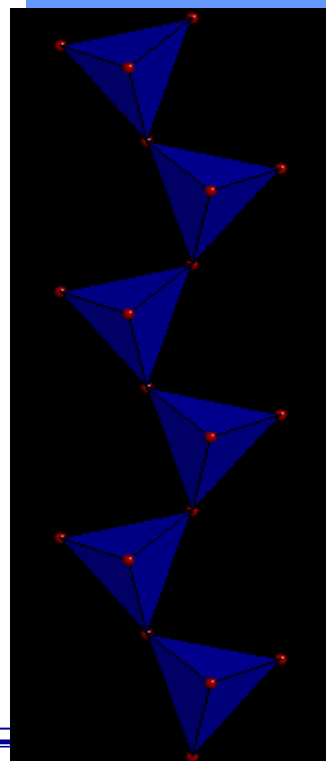
Aislados



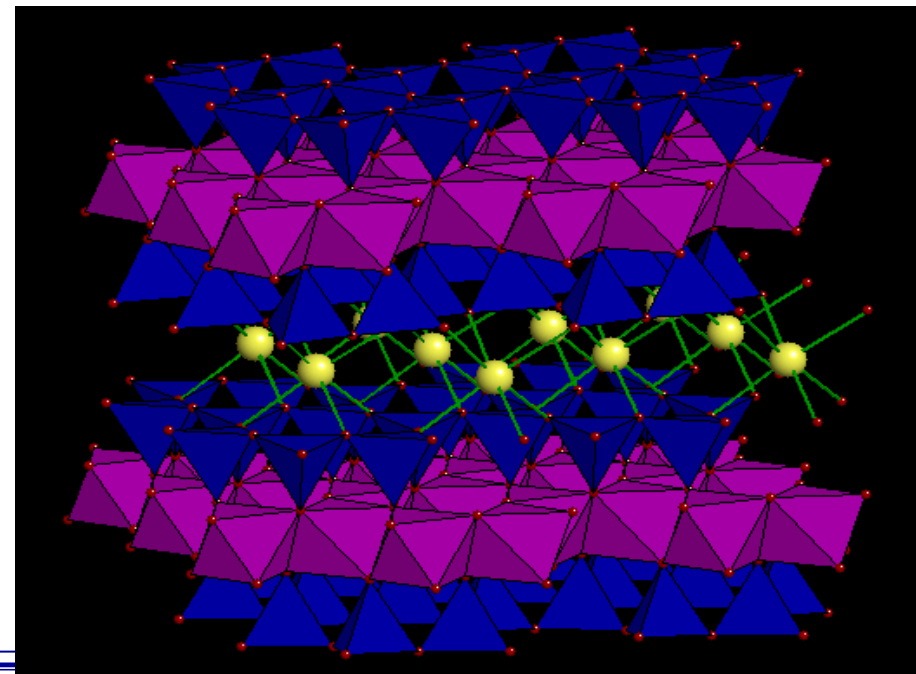
Anillo



Cadena

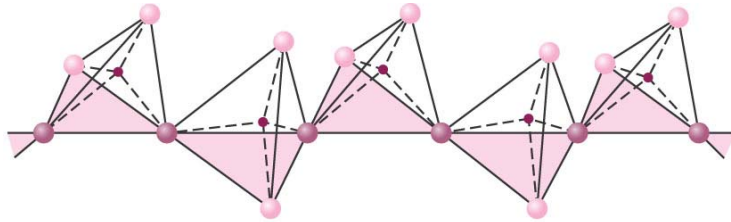


Laminar



Estructuras Cristalinas de los silicatos

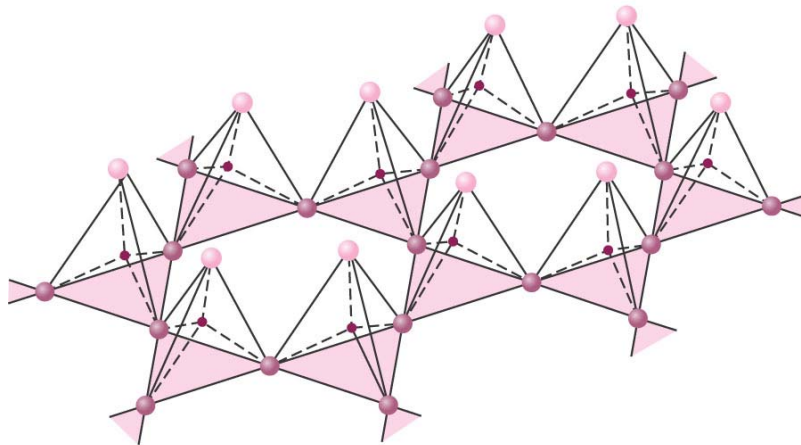
b) Estructura de anillo y cadenas



2 de los 4 átomos de O^- del tetraedro SiO_4^{4-} están unidos a otro tetraedro para formar **cadena de silicato**

Fórmula: $(SiO_3)_n^{2n-}$

(a) c) Estructura Láminar



3 de los 4 átomos de O^- del tetraedro SiO_4^{4-} están unidos a otro tetraedro para formar **capas de silicato**

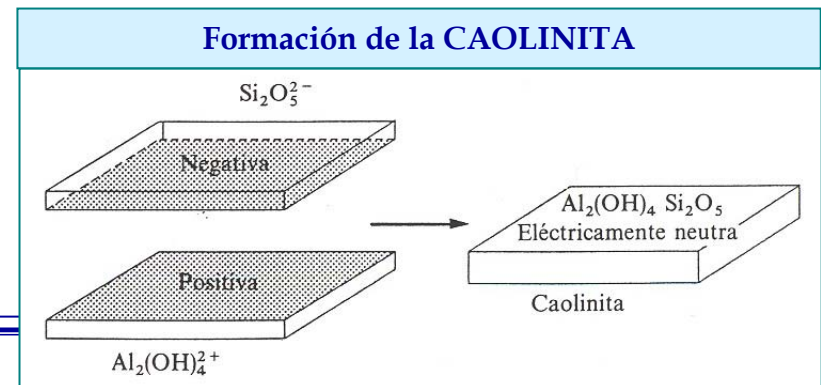
(b) **Fórmula:** $Si_2O_5^{2-}$

▪ Caolinita $Al_2(OH)_4^{2+}$

▪ Talco: $Mg_3(OH)_4^{2+}$



∃ un O^- sin enlazar en cada tetraedro ⇒ carga (-) ⇔ Se une a láminas (+)



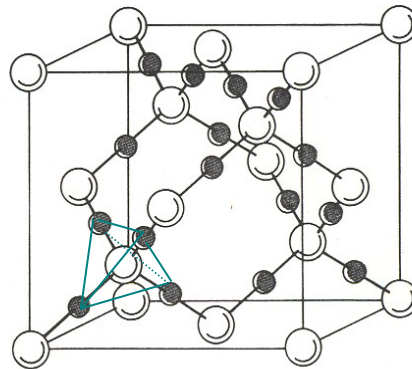
Estructuras Cristalinas de los silicatos

d) Silicatos Tridimensionales

- Unidad: tetraedros SiO_4^{4-}
- Se comparten todos los vértices del tetraedro
- Polimorfismos
- Componente importante en muchas cerámicas tradicionales y muchos tipos de vidrio

Sílice

cuarzo $\xleftrightarrow{870^\circ\text{C}}$ tridimita $\xleftrightarrow{1470^\circ\text{C}}$ cristobalita $\xleftrightarrow{1710^\circ\text{C}}$ fundido



○ Atomo de silicio ● Atomo de oxígeno

Cristobalita: SiO_4