

1 Simetría en moléculas y cristales

Parte II. Simetría espacial

1.5 Estructuras de los cristales

1.6 Empaquetamientos compactos de esferas

1.5 Estructuras de los cristales

Sólidos cristalinos y sólidos amorfos. La mayoría de sólidos se caracterizan por ordenamientos de partículas que vibran en torno a posiciones fijas en sus estructuras. Estos sólidos se denominan *sólidos cristalinos*. Algunos sólidos, denominados *amorfos*, no tienen estructuras ordenadas y bien definidas. Los *vidrios* se consideran sólidos amorfos o *líquidos superenfriados*, ya que fluyen aunque con suma lentitud. Los sólidos cristalinos se fragmentan a lo largo de los planos de la red cristalina, por lo que los fragmentos mantienen similares ángulos interfaciales y características estructurales. Los sólidos amorfos se rompen de forma irregular dando bordes disparejos y ángulos irregulares. Los sólidos cristalinos tienen puntos de fusión bien definidos, mientras que los amorfos pueden fundir a temperaturas diferentes en las diversas porciones de la muestra, al irse venciendo las distintas fuerzas que unen sus partículas.

Celdilla unidad. Las estructuras de los sólidos cristalinos se discuten mejor en términos de *celdilla unidad*. Ésta es una parte del cristal que reproduce su globalidad por apilamiento repetido (figura 1.11). Las celdillas apiladas se relacionan mediante operaciones de simetría puras de traslación.

Una celdilla unidad es la unidad de volumen más pequeña que contiene toda la información estructural (la distribución de los átomos y del espacio que les rodea) y toda la información de simetría (planos, deslizamientos, ejes, centros de inversión) del cristal y que reproduce a éste por traslación repetida en las direcciones y longitudes de las aristas de la celda.

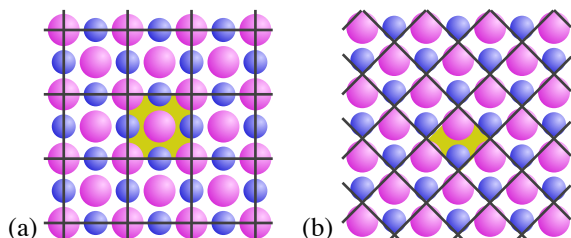


Figura 1.11. Un sólido de dos dimensiones y dos opciones de celdilla unidad. Cualquiera de las dos reproduce el cristal completo, pero sólo la opción (a) contiene toda la información de simetría.

Unidad asimétrica. La *unidad asimétrica* es la unidad de volumen que contiene toda la información estructural y que, por aplicación de las operaciones de simetría, puede reproducir la celdilla unidad.

La *unidad asimétrica* del sólido representado en la figura 1.11 tiene que estar constituida por una esfera de cada tipo (más el espacio circundante). Los recuadros resaltados en amarillo en las figuras 1.11b o 1.12b corresponden a diferentes unidades asimétricas seleccionables en el sólido bidimensional utilizado como ejemplo.

Red cristalina. La disposición de las unidades asimétricas en un cristal se describe mediante una matriz de puntos llamada *red cristalina* (figura 1.12).

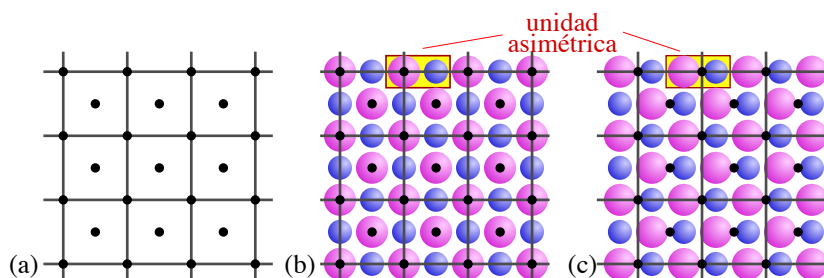
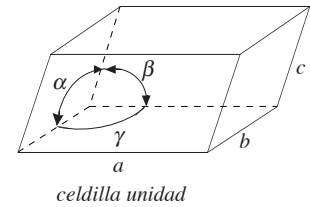


Figura 1.12. (a) Representación de los puntos de la red del sólido bidimensional. Cada punto representa la localización de una unidad asimétrica. La situación del punto en la unidad asimétrica es arbitraria. En (b) se ha colocado en el centro de la esfera de mayor tamaño y en (c) en un punto intermedio entre ambas esferas, con igual resultado.

Tipos de redes y sistemas cristalinos. Para que una celdilla unidad por repetición pueda reproducir la red cristalina, debe de pertenecer a uno de los 7 sistemas cristalinos de la tabla 1.4.

Tabla 1.4. Dimensiones de la celdilla unidad para los siete sistemas cristalinos

| Sistema | Longitudes | Ángulos | Ejemplo |
|--------------|-------------------|---|---|
| Cúbico | $a = b = c$ | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | NaCl (sal de roca) |
| Tetragonal | $a = b \neq c$ | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | TiO ₂ (rutilo) |
| Ortorrómbico | $a \neq b \neq c$ | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | MgSO ₄ ·7H ₂ O (epsomita) |
| Monoclínico | $a \neq b \neq c$ | $\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$ | CaSO ₄ ·2H ₂ O (yeso) |
| Triclínico | $a \neq b \neq c$ | $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ | K ₂ Cr ₂ O ₇ |
| Hexagonal | $a = b \neq c$ | $\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$ | SiO ₂ (sílice) |
| Romboédrico | $a = b = c$ | $\alpha = \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ | CaCO ₃ (calcita) |



Los puntos de red se sitúan en los vértices pero también pueden aparecer en otras posiciones de la celdilla unidad, produciendo un total de 14 tipos de redes cristalinas (figura 1.13).

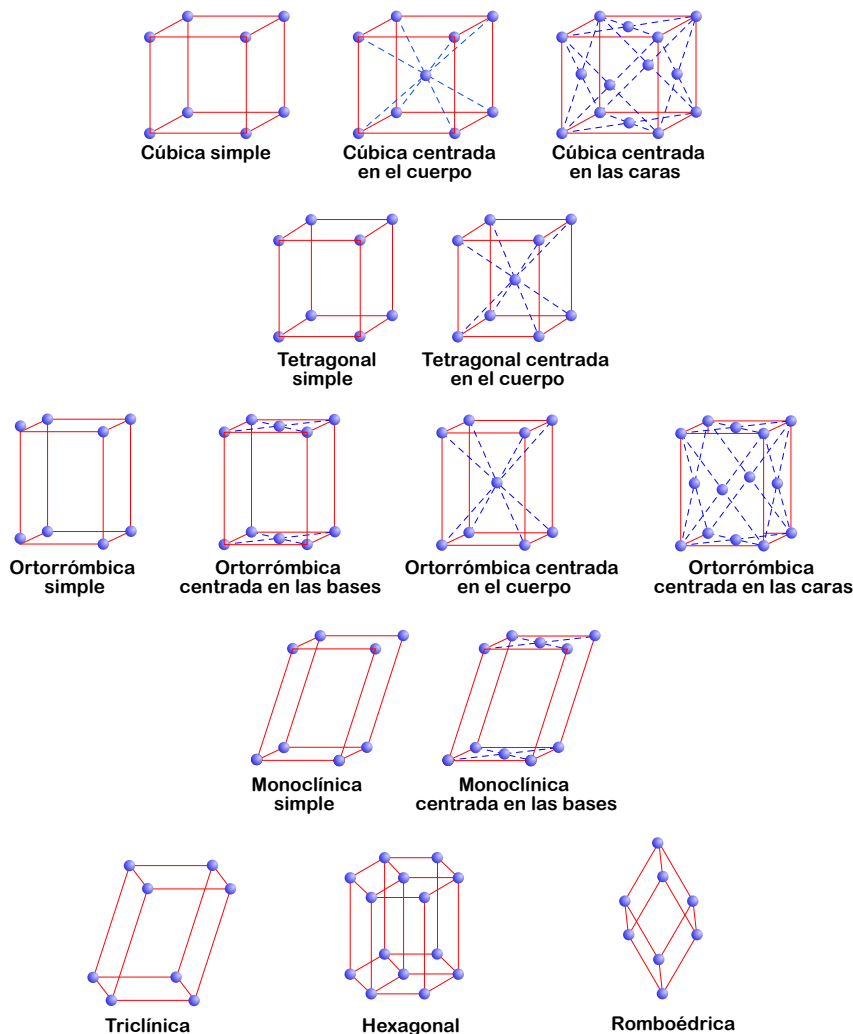


Figura 1.13. Los catorce tipos de redes cristalinas.

Isomorfismo y polimorfismo. Dos sustancias que cristalizan en el mismo tipo de red cristalina se dice que son *isomorfas*. Una sustancia presenta *polimorfismo* cuando puede cristalizar en más de un tipo de ordenamiento.

1.6 Empaquetamientos compactos de esferas

Las estructuras de muchos sólidos se pueden describir en términos de esferas apiladas que representan átomos o iones. Especialmente útil es el estudio de las formas en que se pueden apilar de la forma más compacta

posible esferas de igual tamaño. En una capa, las esferas se disponen de forma que cada esfera queda rodeada de otras seis esferas. El apilamiento regular de estas capas, manteniendo la máxima compactación, se puede producir de dos maneras, dando lugar a empaquetamientos compactos *hexagonales* o *cúbicos* (figura 1.14).

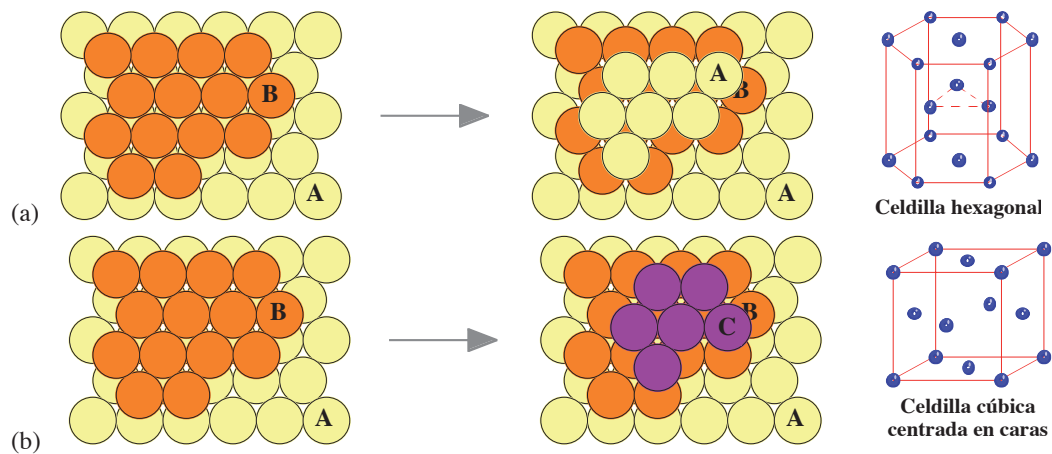


Figura 1.14. Para construir una estructura compacta, se apila una segunda capa (B) sobre los huecos de la primera capa (A). La tercera capa se puede colocar en un empaquetamiento compacto de dos formas diferentes. (a) *Empaquetamiento hexagonal compacto*. La tercera capa se coloca sobre los huecos de la segunda de forma que coincide sobre la primera. El resultado es una disposición de tipo ABAB..., cuya celdilla unidad es hexagonal. (b) *Empaquetamiento cúbico compacto*. La tercera capa (C) se dispone sobre los huecos de la segunda que coinciden con huecos de la primera. La cuarta capa coincide con la primera. El resultado es una disposición de tipo ABCABC..., cuya celdilla unidad es cúbica centrada en las caras.

Agujeros en empaquetamientos compactos. Una característica de las estructuras compactas es la existencia de dos tipos de agujeros: octaédricos y tetraédricos (figura 1.15). Su importancia estriba en que muchas estructuras, incluyendo las de algunos compuestos iónicos y aleaciones, se pueden describir como formadas por empaquetamientos compactos en los que iones o átomos adicionales ocupan sus agujeros.

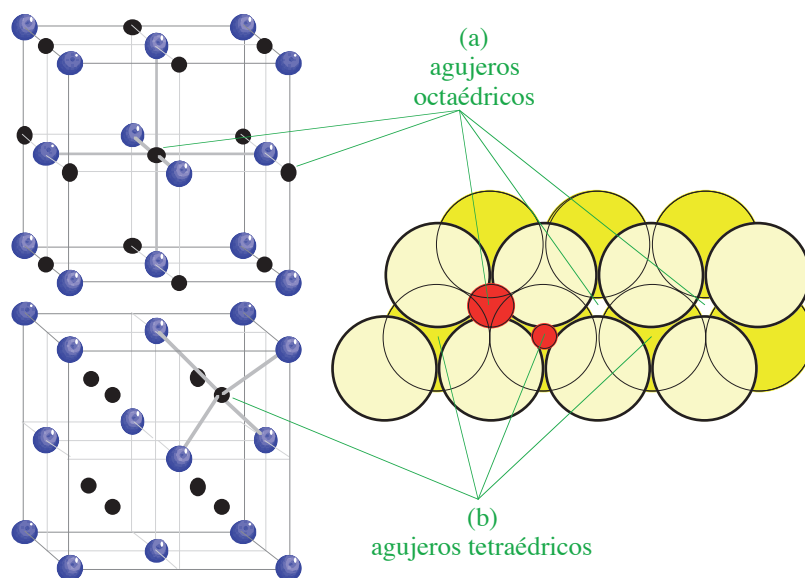


Figura 1.15. (a) Los agujeros **octaédricos** están situados entre dos de las capas del empaquetamiento compacto y rodeados por seis esferas. Se señala con puntos negros la localización de los agujeros octaédricos en la celdilla unidad de una estructura cúbica centrada en las caras. Si cada esfera tiene un radio r , cada agujero octaédrico puede alojar otro átomo de radio inferior a $0,414r$. Si hay N átomos en el cristal, hay N agujeros octaédricos.

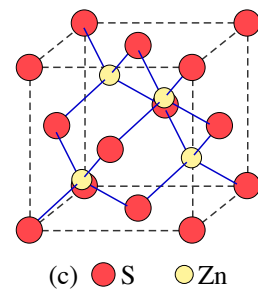
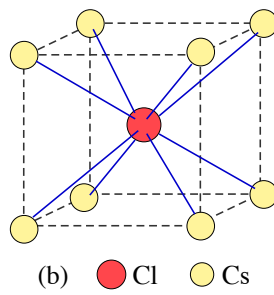
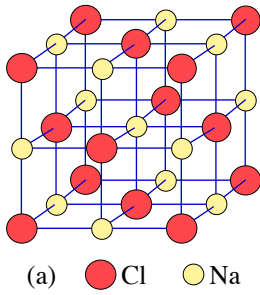
(b) Los agujeros **tetraédricos** están rodeados por cuatro esferas de dos capas de un empaquetamiento compacto. Se señala la localización de los agujeros tetraédricos en la celdilla unidad de una estructura cúbica centrada en las caras. Si cada esfera tiene un radio r , cada agujero tetraédrico puede alojar otro átomo de radio inferior a $0,225r$. Si hay N átomos en el cristal, hay $2N$ agujeros tetraédricos.

Bibliografía

Shriver (2ª edición), págs. 149 a 154; Shriver (4ª edición), págs. 72 a 77; Housecroft (2ª edición), págs. 131 a 134.

Seminarios

1.9 Señale el tipo de red cristalina cúbica al que pertenecen las siguientes estructuras iónicas a–c:

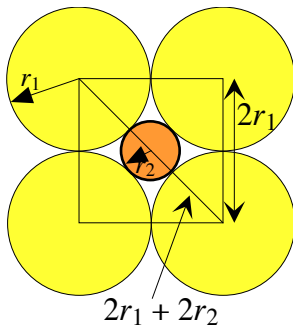


1.10 Muestre que la esfera mayor que puede caber en un agujero octaédrico de un empaquetamiento compacto tiene un radio igual a 0,414 veces el de las esferas que forman la red. (Truco: Considere los cuatro círculos obtenidos cortando por un plano que atraviese el agujero y el cuadrado que forman las esferas que lo rodean).

Soluciones a los ejercicios

1.9 a) cúbica centrada en las caras; b) cúbica simple; c) cúbica centrada en las caras.

1.10



$$\begin{aligned}
 (2r_1)^2 + (2r_1)^2 &= (2r_1 + 2r_2)^2 \\
 8r_1^2 &= (2r_1 + 2r_2)^2 \\
 (8)^{1/2}r_1 &= 2r_1 + 2r_2 \\
 [(8)^{1/2}-2]r_1 &= 2r_2 \\
 r_2/r_1 &= [(8)^{1/2}-2]/2 = 0,414
 \end{aligned}$$