

Tema 6

El Estado Sólido





Tema 6

Estado sólido

6.1 - Introducción al estado sólido.

6.2 – Sólidos Amorfos

6.3 - Cristales moleculares y cristales líquidos.

6.4 - Cristales covalentes: diamante, grafito y otros.

6.5 - Cristales metálicos: naturaleza y propiedades.

6.6 - Cristales iónicos: estructura, energía cristalina

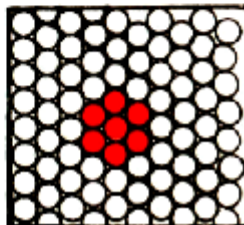
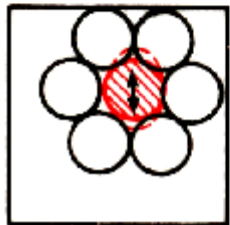
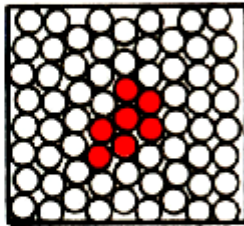
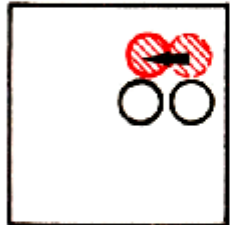
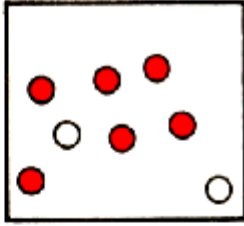
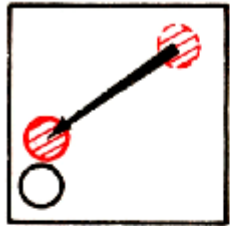
6.7 - Difracción de rayos X por los cristales.



6.1 - Introducción al estado sólido.

Fuerzas en los estados de agregación

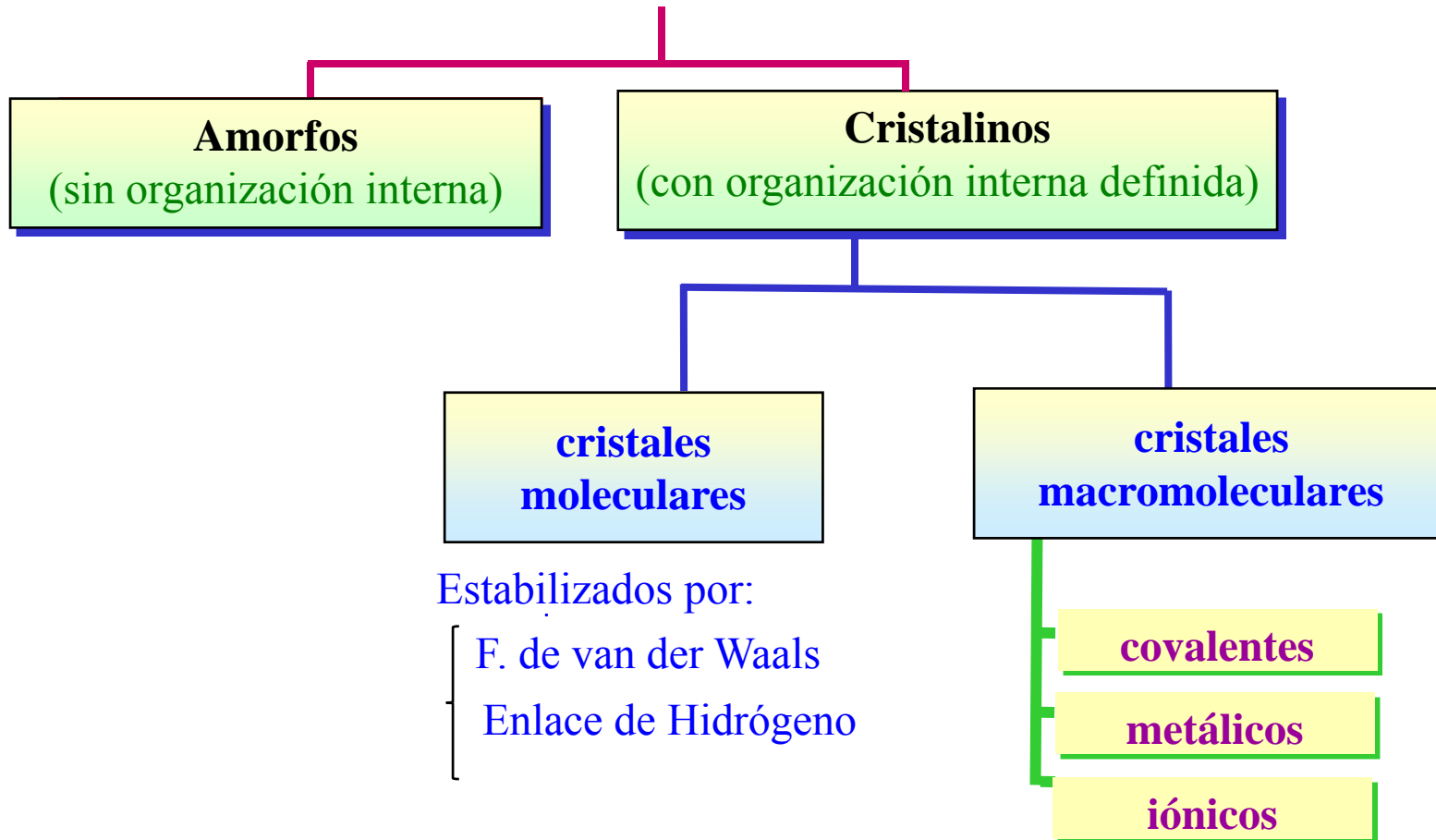
Agitación térmica (**Desorden**)
 Cohesión (**Orden**)



	Fuerzas dominantes	Movimientos autorizados	Compresibilidad	Densidad
Gas	Agitación térmica	Trans., Rotac., Vibrac.	Alta Forma y volumen variables	Pequeña f(T)
Líquido	Intermedias	Trans., Rotac., Vibrac.	Pequeña Volumen cte Forma variable	Alta f(T)
Sólido	Cohesión	Vibrac.	Muy pequeña Volumen cte Forma cte	Alta f(T)

Clasificación de los Sólidos

Tipos de sólidos



6.2 - Sólidos Amorfos

Sólidos Amorfos

Son sólidos que no tienen una estructura bien definida y ordenada
(Ej. Caucho, algunos plásticos, sulfuros)

- Las partículas están agrupadas irregularmente de modo que las fuerzas intermoleculares entre ellas varían dentro de una misma muestra.
- Los sólidos amorfos no tienen puntos de fusión bien definidos, ya que se ablandan en un intervalo de temperatura. según se sobrepasa las distintas fuerzas intermoleculares



Poliestireno



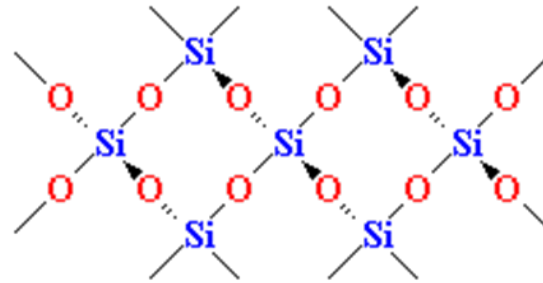
Caucho

Sólidos Amorfos

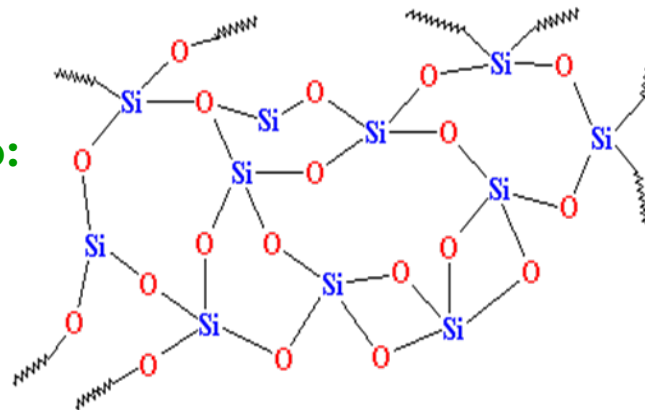
El dióxido de Silicio (SiO_2) presenta propiedades estructurales distintas según como sea enfriado.

➤ cuando es enfriado lentamente forma un sólido cristalino: el cuarzo

➤ cuando es enfriado de forma brusca forma un sólido amorfo: el vidrio



SiO_2 en su forma cristalina, el cuarzo.



SiO_2 en su forma amorfa, el vidrio



Sólidos Semicristalinos

Son sólidos que presentan estructuralmente una parte ordenada (amorfa) y otra parte ordenada (cristalina). Ej. Materiales plásticos (polímeros)



Polipropileno

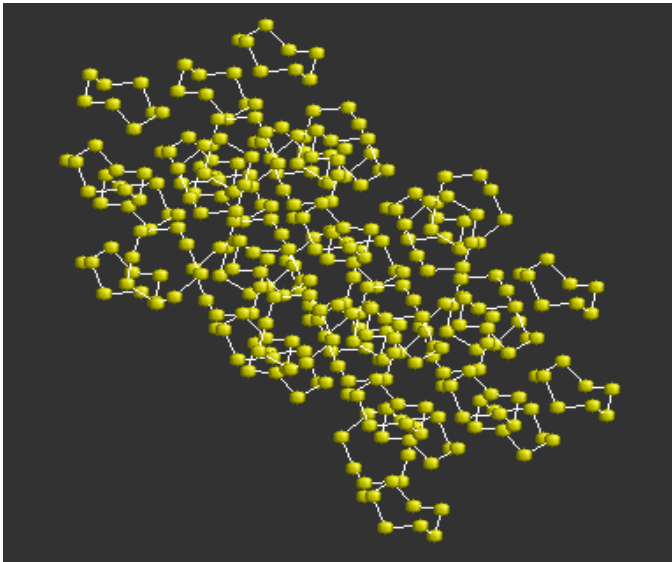


Polietileno

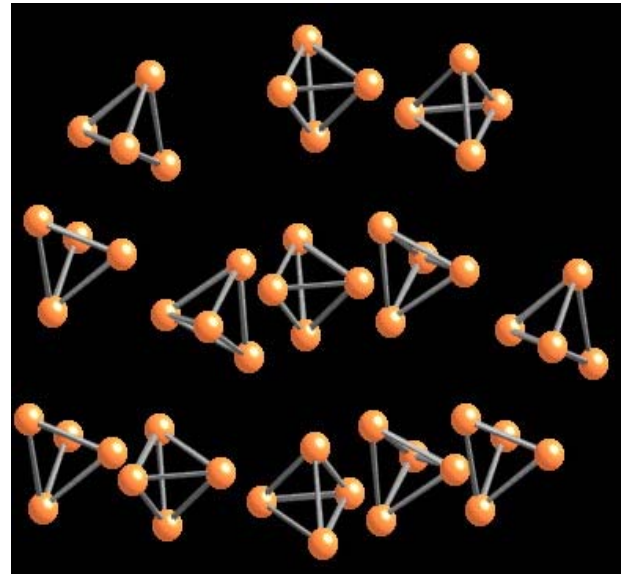
6.3 - Cristales moleculares y cristales líquidos.

Cristales Moleculares

Sólido formado por un conjunto de moléculas unidas entre sí mediante fuerzas intermoleculares. Cada molécula mantiene su propia identidad



Azufre rómbico S8



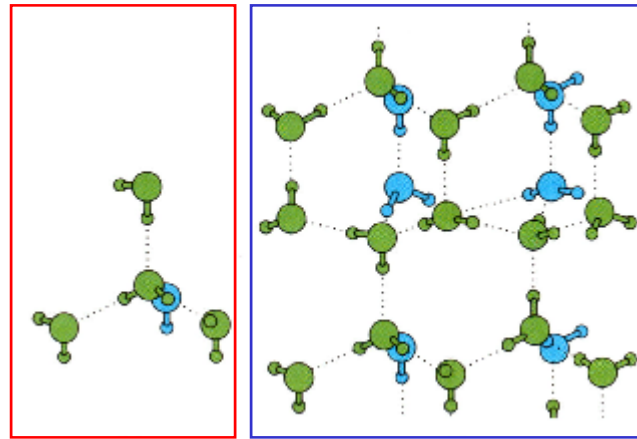
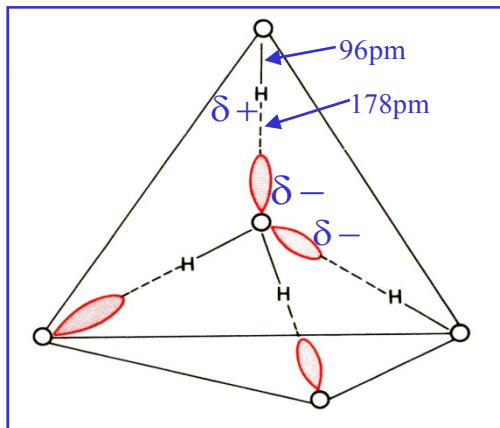
Fosforo blanco P4

Los **cristales apolares** tipo I_2 se estabilizan por interacción entre momentos inducidos: fuerzas de London.

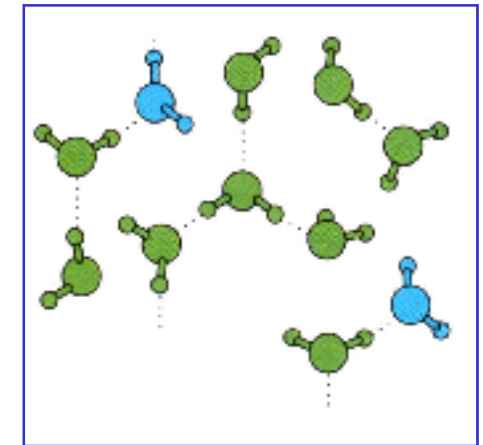
Los **cristales con moléculas polares**, tipo CO, se estabilizan por interacción entre los momentos permanentes fuerzas de Keesom.

Cristales Moleculares

Otros **cristales con moléculas polares**, tipo H_2O , se estabilizan por enlaces de hidrógeno.



Hielo: estructura poco densa

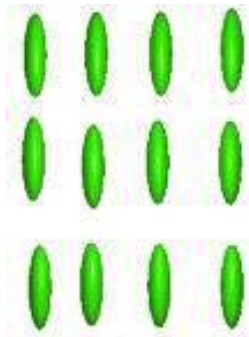


Agua líquida: la estructura se colapsa, se rompen parte de los enlaces de hidrógeno

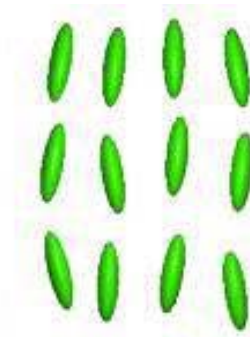
En los **cristales mixtos**, con moléculas polares y apolares, la estabilización se realiza por interacción entre los momentos permanentes y los inducidos fuerzas de Debye.

Cristales Líquidos

Forma de la materia intermedia entre el estado líquido y el estado sólido. Tienen las propiedades de fluidez de un líquido y las propiedades ópticas de un sólido.



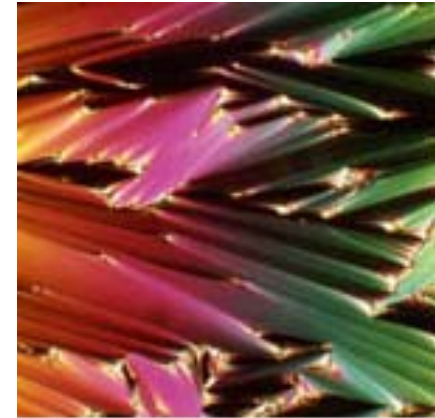
Sólido



Cristal líquido



Líquido



Principalmente son compuestos orgánicos con moléculas cilíndricas (barra), de pesos moleculares altos (de 200 a 500 uma) y longitudes comprendidas entre 4 y 8 veces su diámetro

Cristales Líquidos

Friedrich Reinitzer, botánico austríaco (1888), descubrió el **primer cristal líquido** al observar dos puntos de fusión diferentes para el benzoato de colesterilo.

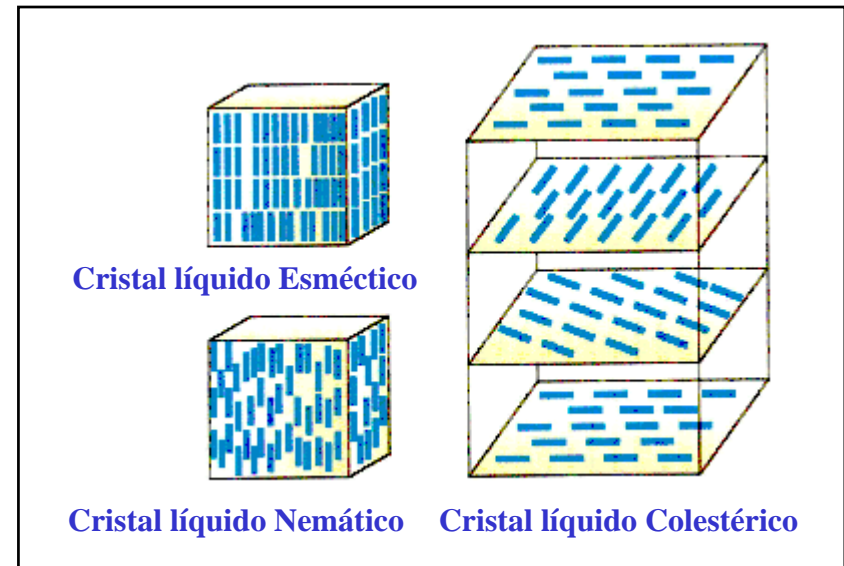


- ✓ La **estructura de un cristal líquido depende de la temperatura**. Así para un cristal colestérico la separación entre planos con moléculas de idéntica orientación depende de la temperatura.
- ✓ La separación entre planos en un cristal colestérico influye en algunas **propiedades de la luz reflejada en el cristal**: El color de la luz es diferente a cada temperatura.
- ✓ La **orientación de las moléculas en un cristal nemático varía con la presión, por un campo eléctrico y magnético** Este hecho afecta a las propiedades ópticas del cristal, pudiéndose transformar en un cristal opaco..



Cristales Líquidos

- La estabilización se realiza, principalmente, por **fuerzas de van der Waals**
- La posición es aleatoria pero la orientación puede ser alineada, es decir, están ordenadas en algunas direcciones pero no en todas.



Orientación de las moléculas en cristales líquidos

Cristales líquidos nemáticos: Las moléculas se orientan de forma paralela
 Las moléculas son libres de moverse en cualquier dirección.
 Las moléculas sólo pueden rotar en torno a los ejes más largos

Cristales líquidos esmécticos: Las moléculas se ordenan en capas con los ejes más largos de las moléculas perpendiculares a los planos de las capas.
 Las moléculas pueden rotar en torno al eje más largo y pueden trasladarse dentro de una misma capa (nunca entre capas).

Cristales líquidos colestéricos: Las moléculas se ordenan en capas, pero cada capa es diferente a la superior y a la inferior.

Cristales Líquidos

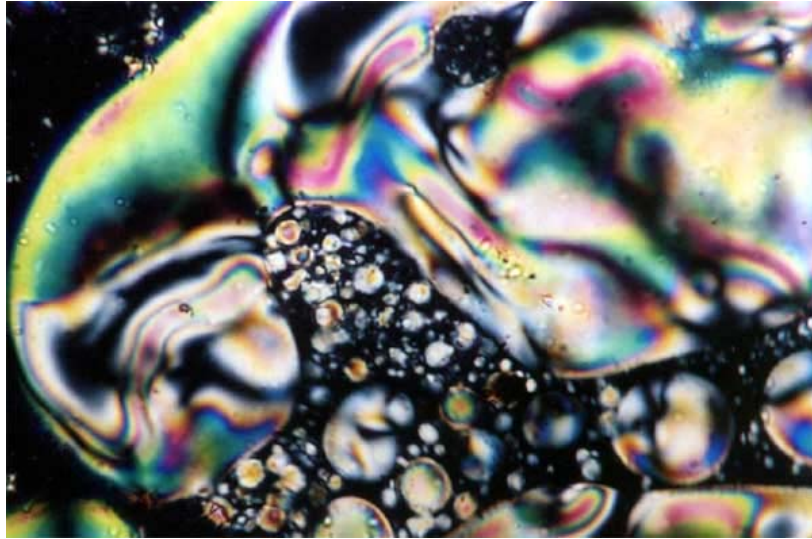
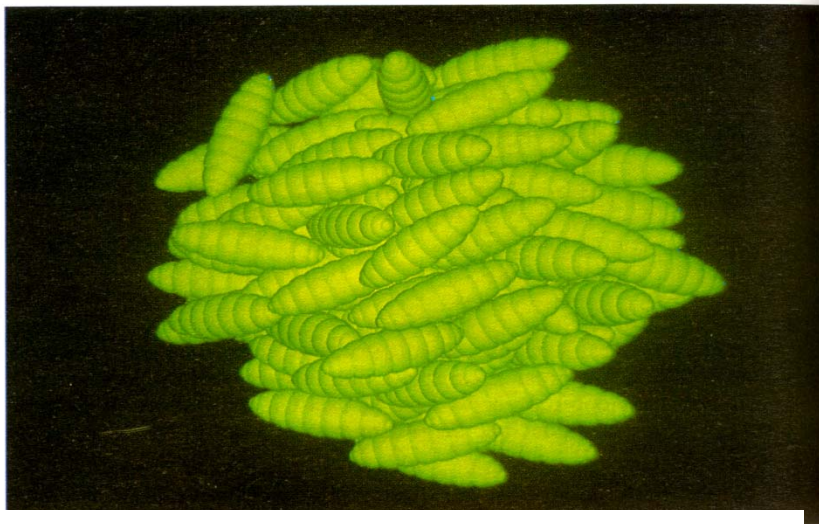
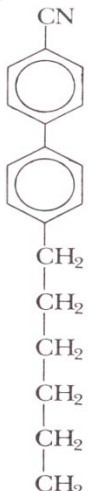
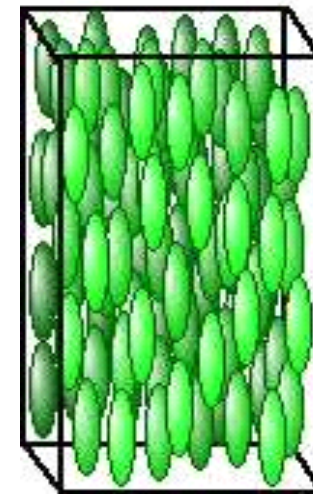


Foto de una fase esméctica (obtenida con un microscopio de polarización)



Esquema de un Cristal nemático



Esquema de la fase nemática

Cristales Líquidos

■ Para un cristal líquido podemos distinguir varias fases esmécticas



Representación de una fase esméctica A

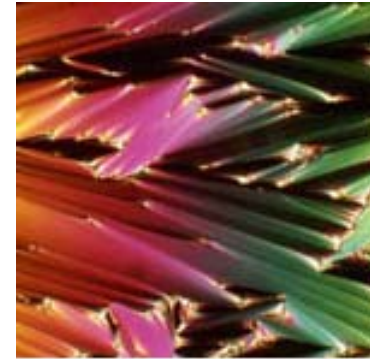


Foto de la fase esméctica A
(microscopio de polarización)



Representación de una fase C esméctica

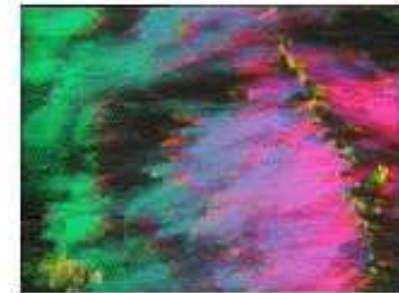


Foto de la fase C esméctica
(microscopio de polarización)

Cristales Líquidos

APLICACIONES

Algunas de estas moléculas nemáticas presentan propiedades ópticas según su orientación permitiendo o impidiendo el paso de la luz o actuando sobre su polarización. Su aplicación más directa es para la fabricación de

Pantallas de cristal líquido



6.4 Cristales Macromoleculares

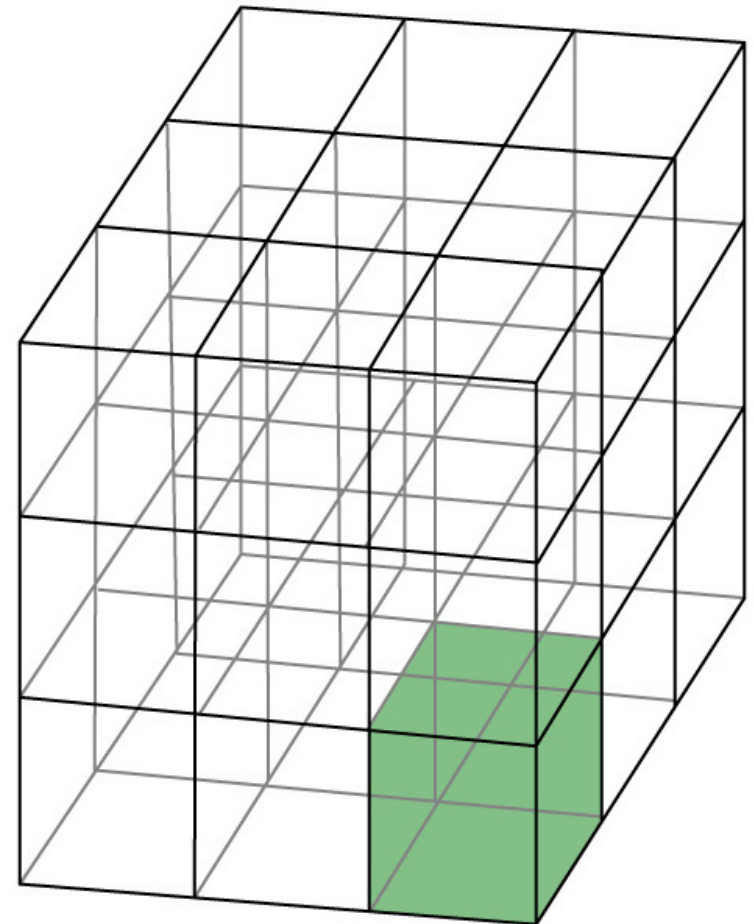
Cristales Macromoleculares

- **Sólidos Covalentes**
 - **Sólidos Metálicos**
- } **Celda de átomos**
- **Sólidos Iónicos**
- } **Celda de iones**

Celda unidad:

Porción más pequeña del cristal que, repetida a lo largo de las 3 dimensiones, genera la red del mismo.

Sólido cristalino formado por una red de átomos o de iones, de tal forma que todo el cristal es una molécula gigante (macromolécula).



Cristales Macromoleculares

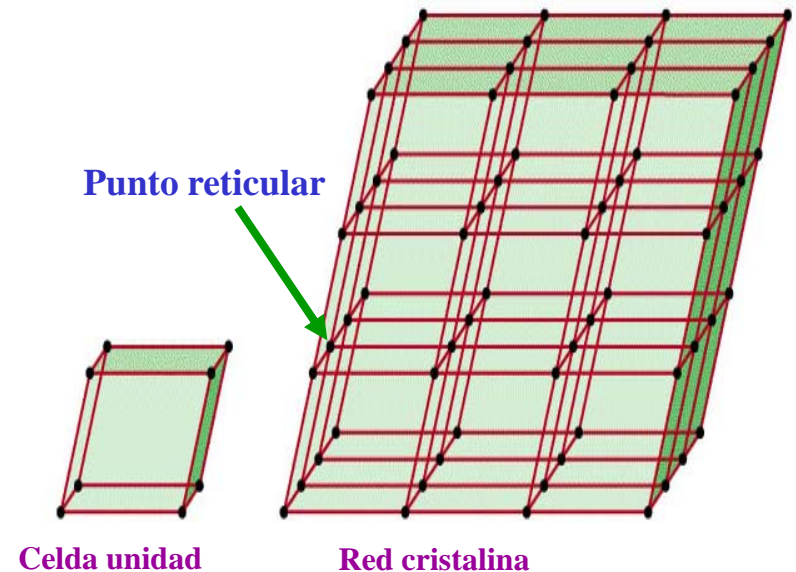
- **Sólidos Covalentes** } Celda de átomos
- **Sólidos Metálicos** }
- **Sólidos Iónicos** } Celda de iones

Celda unidad:

Porción más pequeña del cristal que, repetida a lo largo de las 3 dimensiones, genera la red del mismo.

Sólido cristalino formado por una red de átomos o de iones, de tal forma que todo el cristal es una molécula gigante (macromolécula).

Estructura de un sólido macromolecular



Sistemas de Cristalización

- **Sistema cúbico**
 Celda simple
 Celda centrada en las caras
 Celda centrada en el cuerpo

- **Sistema Tetragonal**
 Celda simple
 Celda centrada en el cuerpo

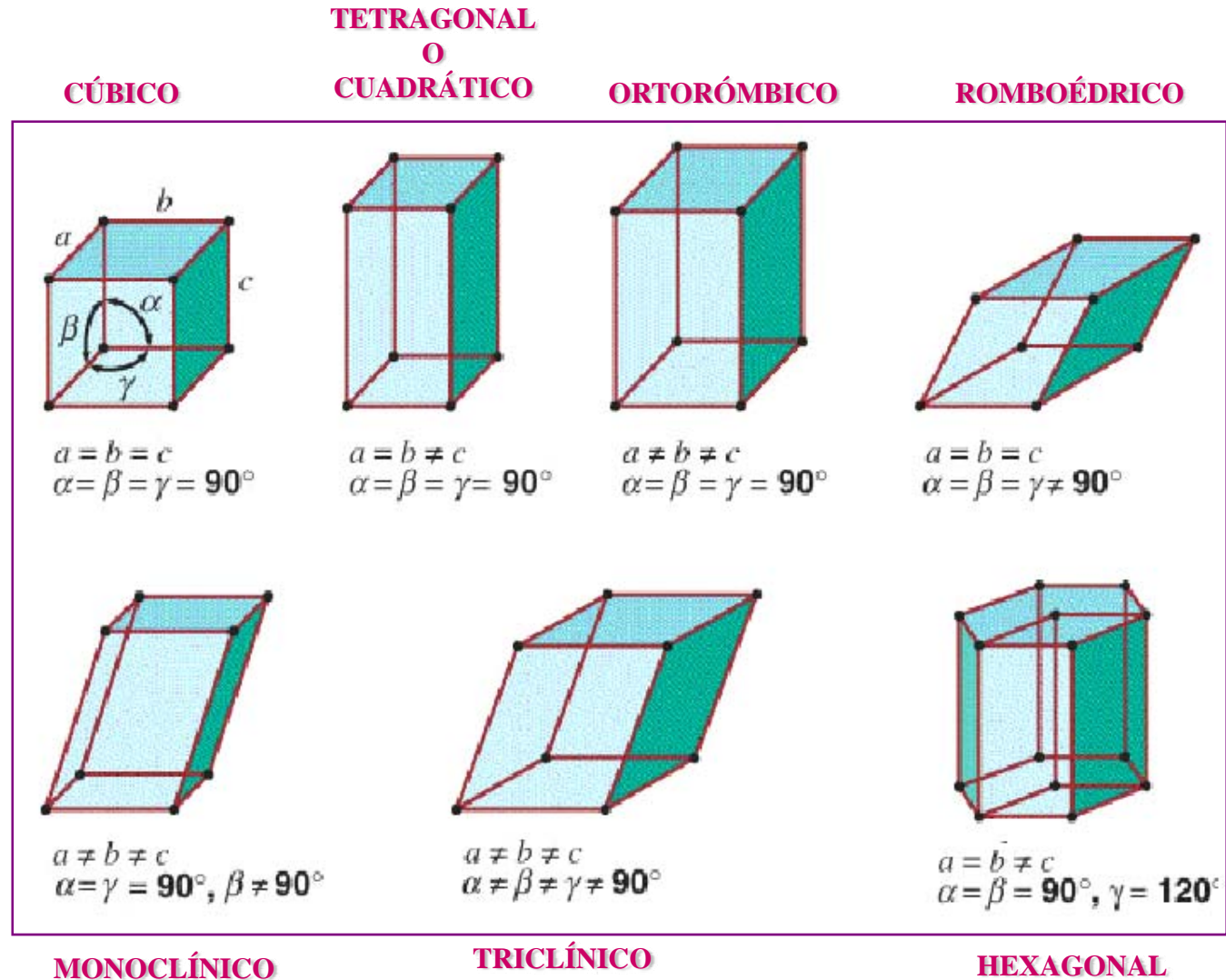
- **Sistema Ortorómbico**
 Celda simple
 Celda centrada en el cuerpo
 Celda centrada en las bases
 Celda centrada en las caras

- **Sistema romboédrico**
 Celda simple

- **Sistema Monoclínico**
 Celda simple
 Celda centrada en las bases

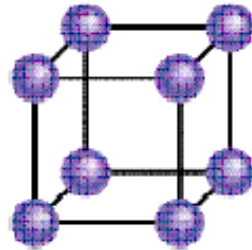
- **Sistema Triclínico**
 Celda simple

- **Sistema Hexagonal**
 Celda simple

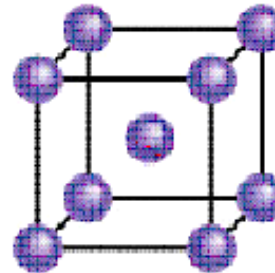


TIPO DE CELDAS

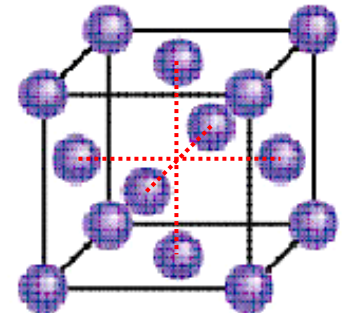
SISTEMA CÚBICO



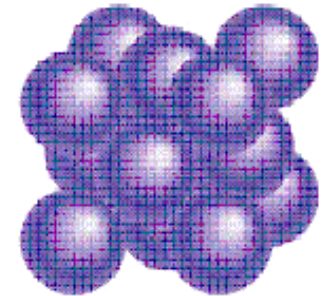
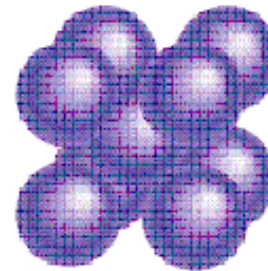
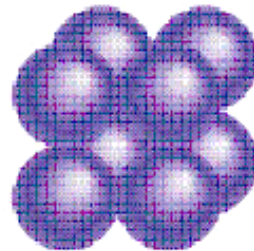
Celda cúbica simple



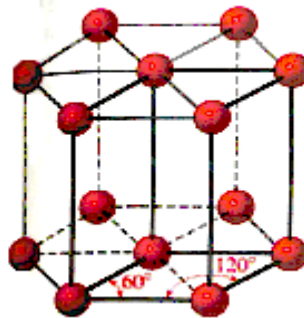
Celda cúbica centrada en el cuerpo



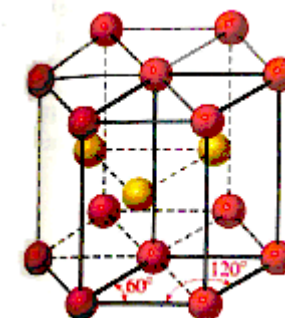
Celda cúbica centrada en las caras



SISTEMA HEXAGONAL

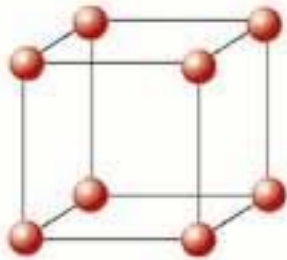


Celda Hexagonal Simple

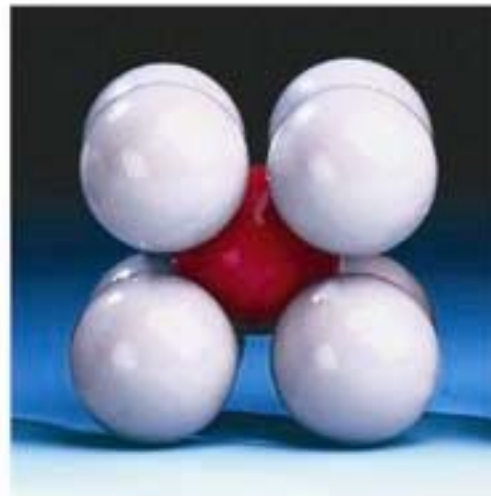
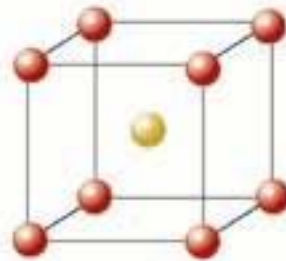


Celda Hexagonal Compacta

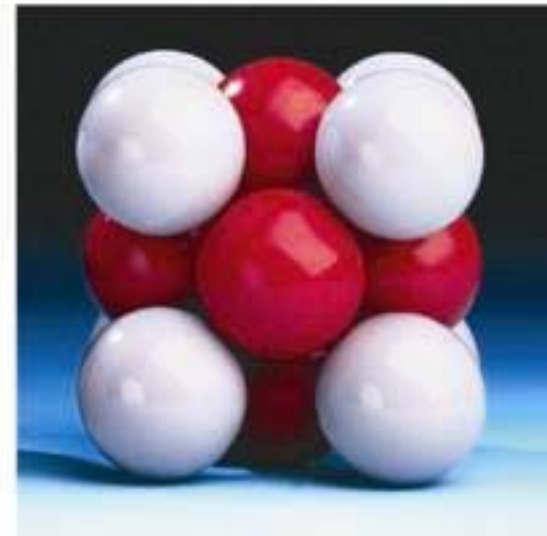
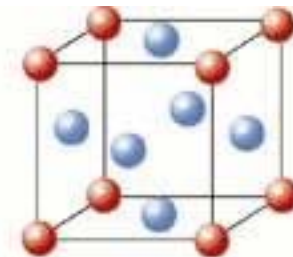
Celdas unidad en el sistema cristalino cúbico



Cúbico simple

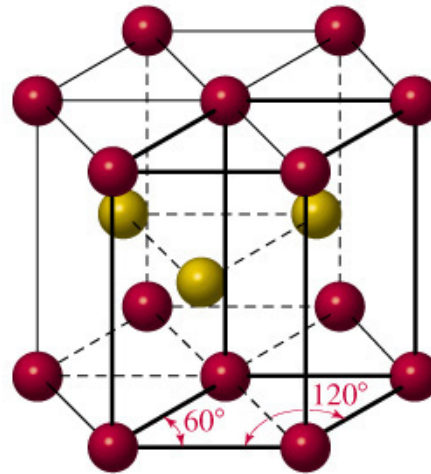


Cúbico centrado en el centro

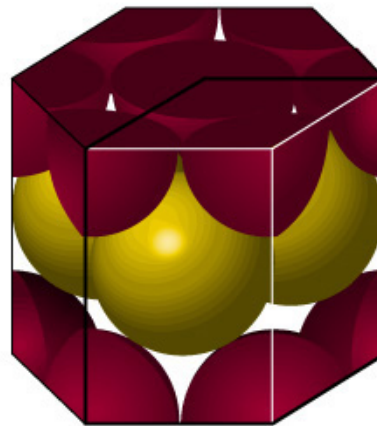


Cúbico centrado en las caras

Estructura cristalina hexagonal compacta

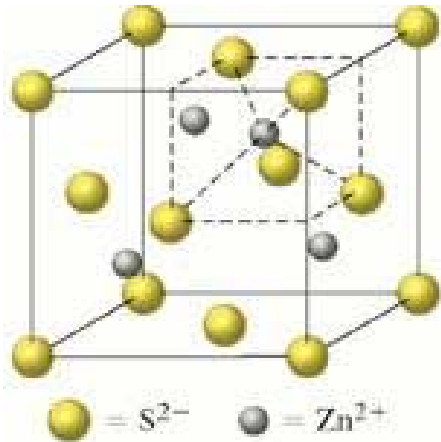


(a)

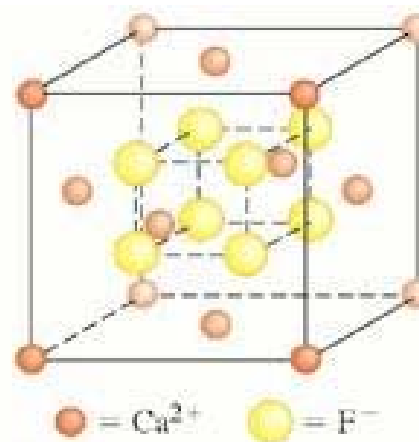


(b)

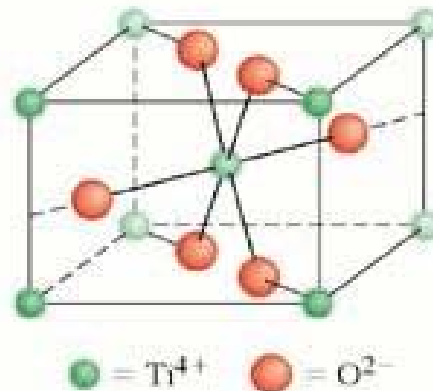
Algunas celdas unidad más complejas



(a) Celda unidad de ZnS,
la estructura de la blenda de zinc

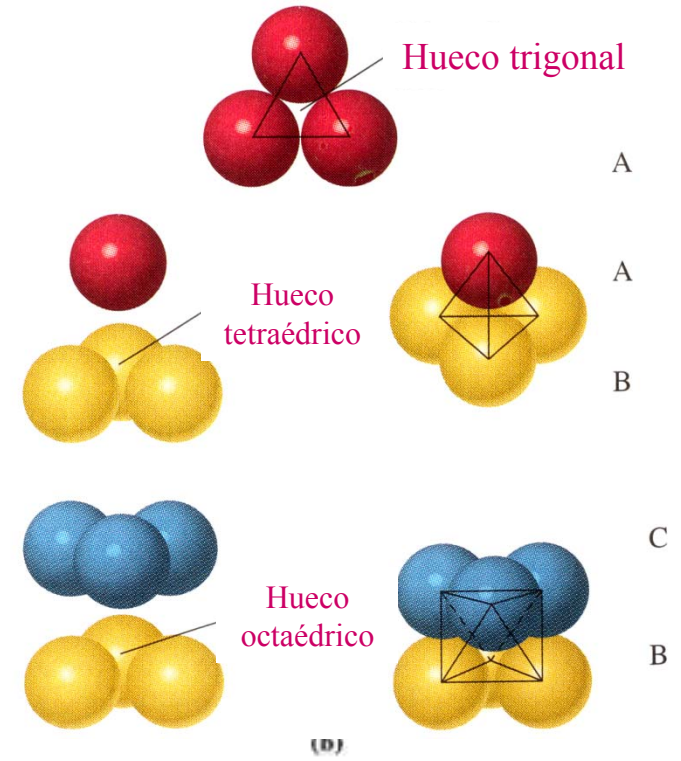
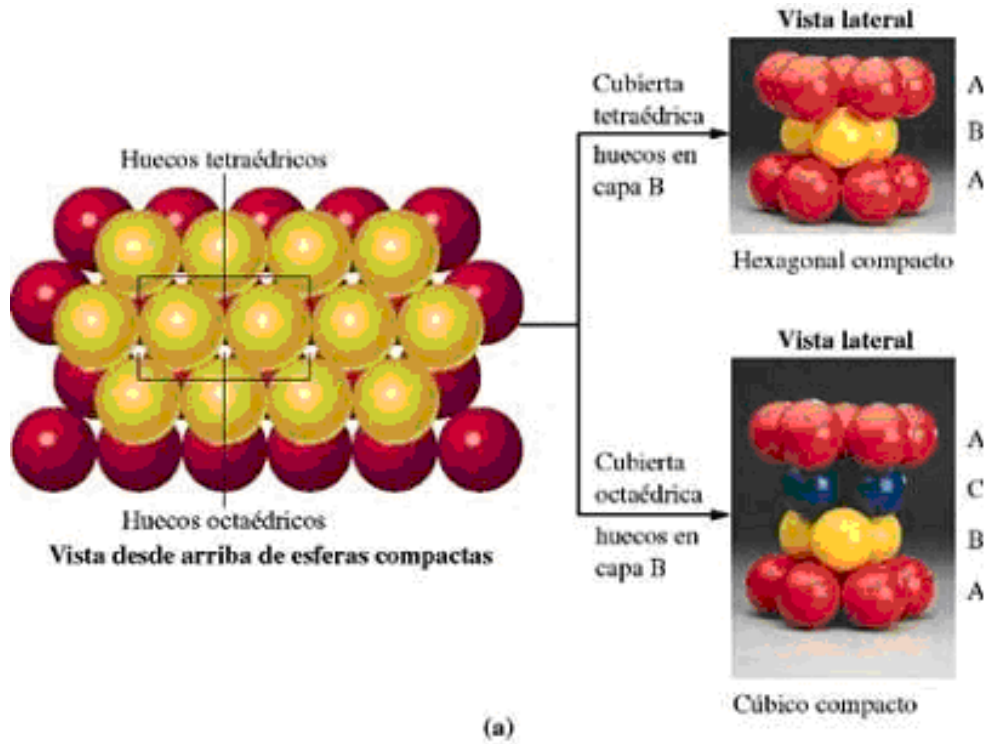


(b) Celda unidad de CaF_2 ,
la estructura de la fluorita



(c) Celda unidad de TiO_2 ,
la estructura del rutilo

Huecos en las estructuras cristalinas



6.5 Cristales covalentes: diamante y grafito.

Cristales Covalentes

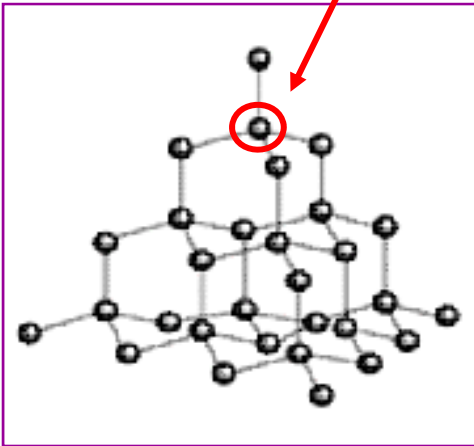
Sólido cristalino formado por átomos que emplean todos sus electrones de valencia para formar una molécula gigante (macromolécula).

Las uniones entre los átomos que forman la red cristalina son enlaces covalentes

DIAMANTE

- ✓ Hibridación del átomo de carbono: sp^3
- ✓ Cada átomo de carbono forma 4 enlaces covalentes con otros tantos átomos:
Cada C está rodeado tetraédricamente por 4 átomos de C
- ✓ Se forma una red tridimensional de átomos de carbono

Átomo de carbono



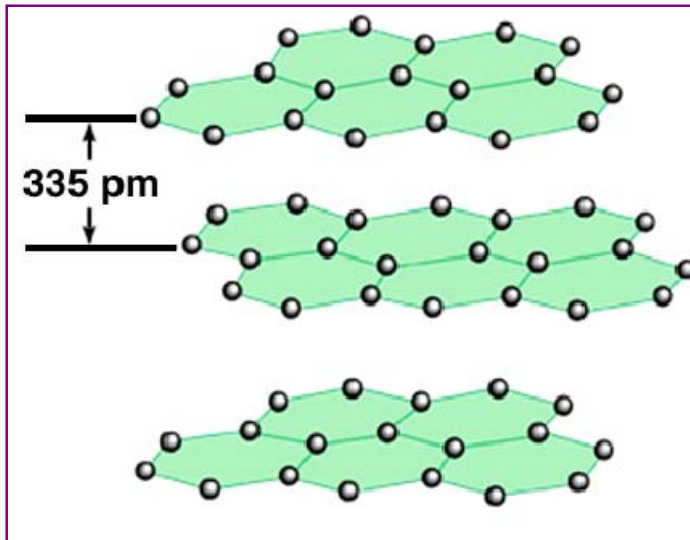
- Muy duro
- No es conductor de electricidad
- Abrasivo
- Inerte



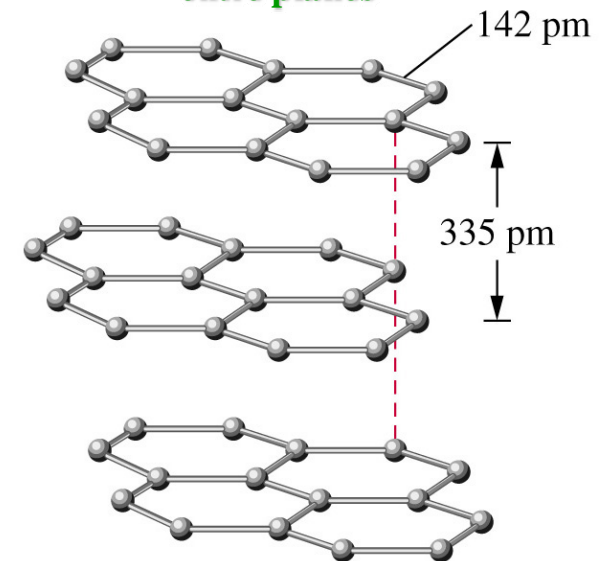
Cristales Covalentes

GRAFITO

- ✓ Hibridación del átomo de carbono: sp^2
- ✓ Los átomos de C se disponen en planos paralelos
- ✓ En un plano, cada átomo de carbono forma 3 enlaces covalentes con otros tantos átomos:
- ✓ A cada átomo de C le queda el orbital $2p_z$ semiocupado \longrightarrow **Nube electrones π deslocalizados, entre planos**



- Moldeable
- Exfoliable
- Conductor*
- No conductor**
- Untuoso
- Lubricante
- Cierta reactividad



- ❑ A bajas presiones el grafito es la variedad más estable
- ❑ El Diamante es más denso que el Grafito
- ❑ A elevadas presiones se favorece la formación del Diamante

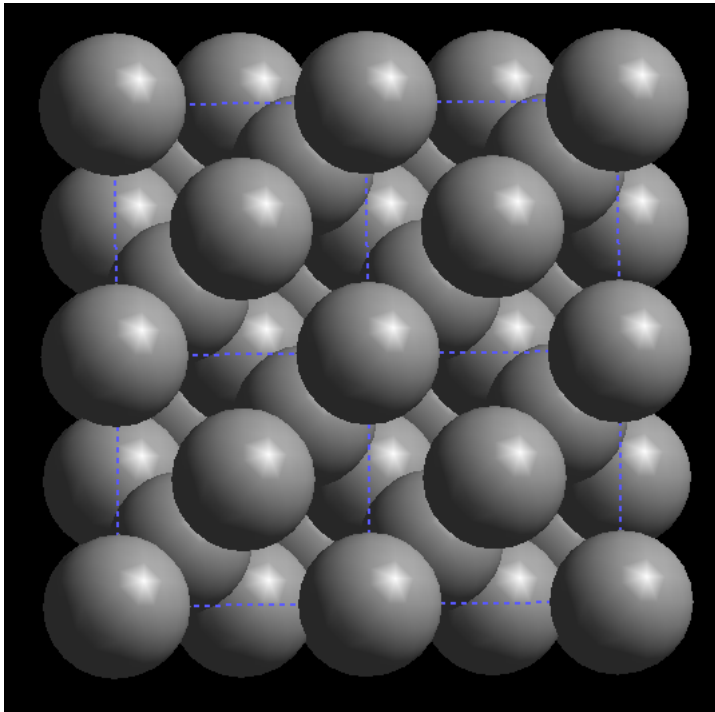


$$\frac{\text{Densidad Diamante}}{\text{Densidad Grafito}} = 1,6$$

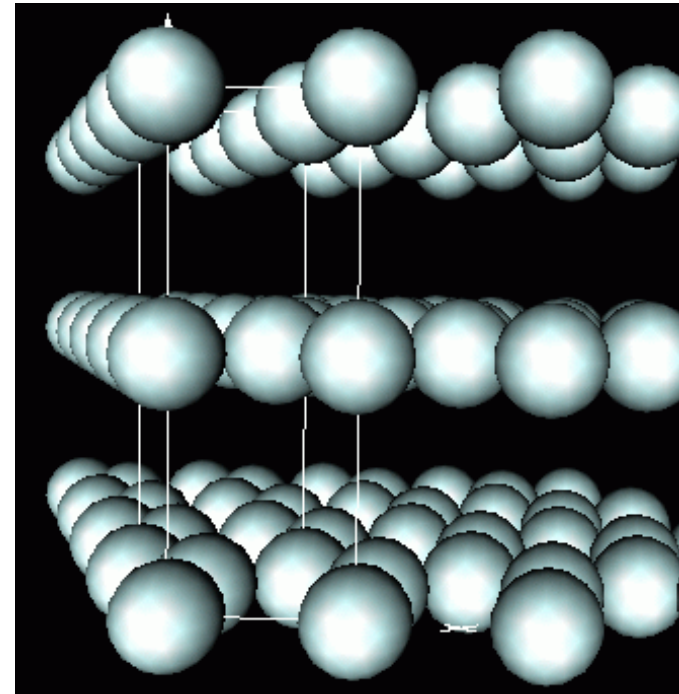


P = 95000 atm
T = 1900 K

Cristales Covalentes



Diamante, con estructura muy compacta

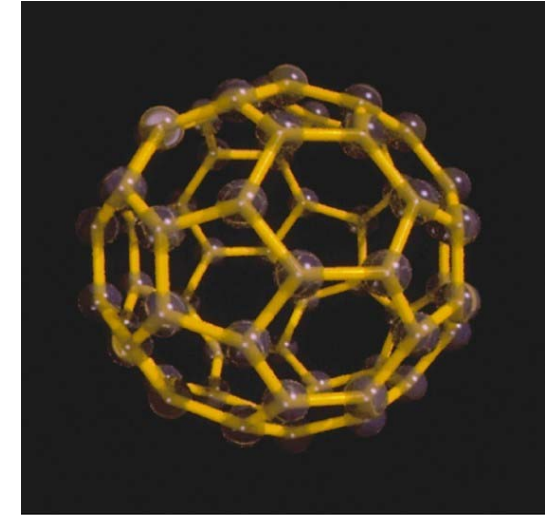


Grafito, con estructura atómica en láminas

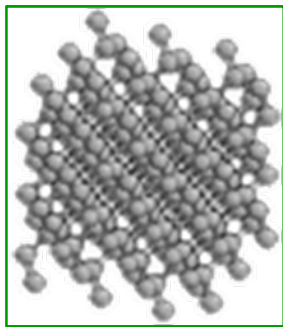
Otras formas alotrópicas del carbono

El descubrimiento de los **fullerenos** y **nanotubos** comenzó en 1944 (Otto Hahn)

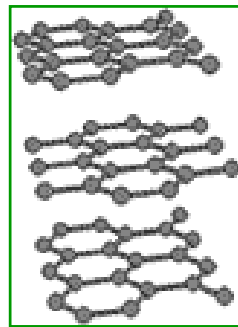
El fullereno, C_{60} , tiene la forma de un icosaedro truncado, análogo a un balón de fútbol



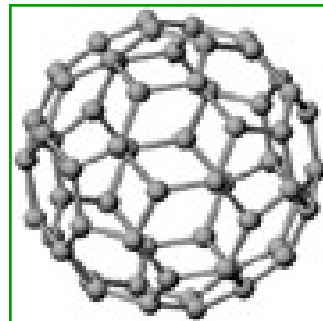
(d)



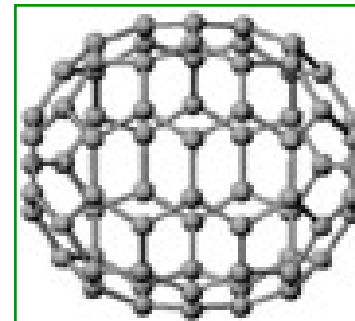
Diamante



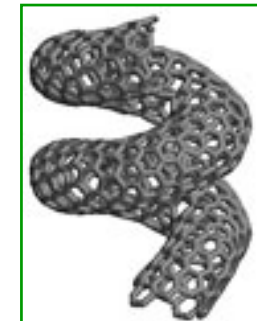
Grafito



C60



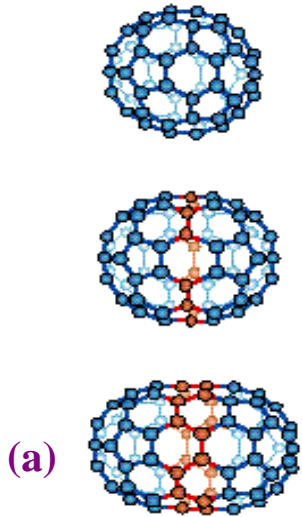
C70



Nanotubo

Otras formas alotrópicas del carbono

Nanotubos

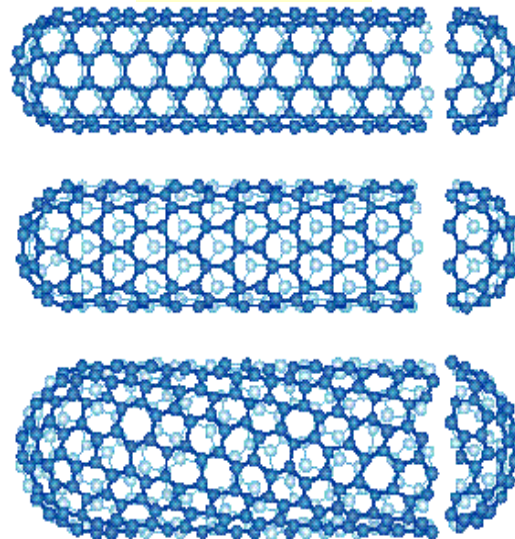


Moléculas C_{60} empleadas en la preparación de nanotubos

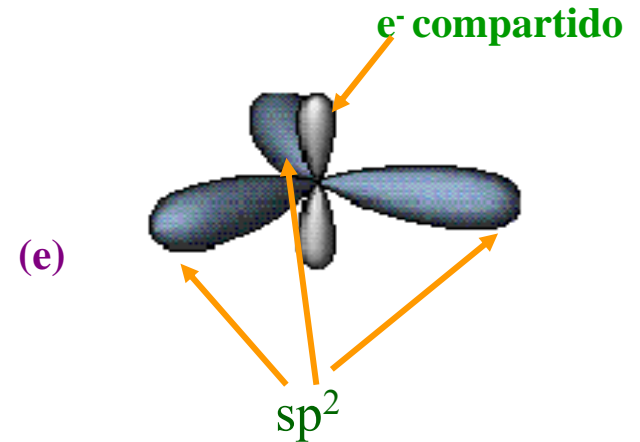
(b)

(c)

(d)



Diferentes conformaciones

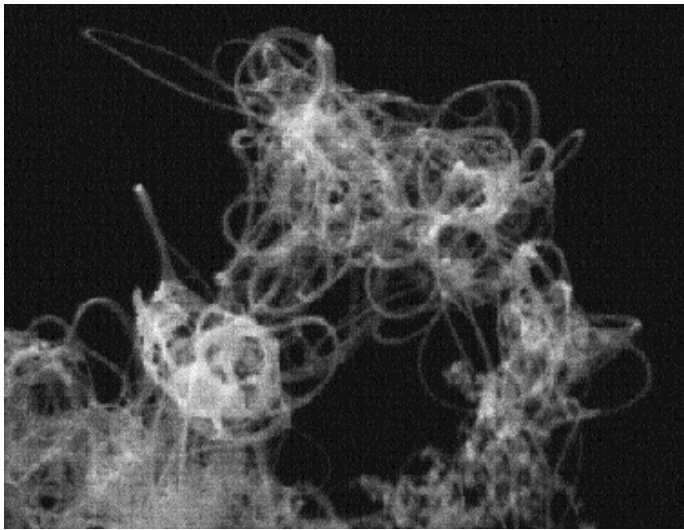


Disposición de los 4 e^- en cada átomo de carbono

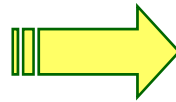
Propiedades de los Fullerenos

- Superconductores entre 10 y 40 K
- Ferromagnéticos
- Cambian sus propiedades bajo la luz UV
- Presentan reacciones de adición
- Se pueden polimerizar

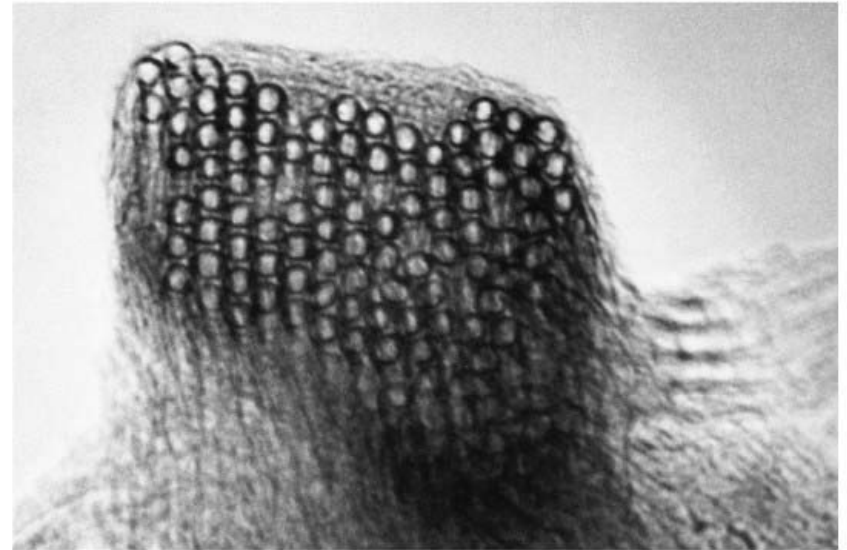
Otras formas alotrópicas del carbono



Fibras de carbono (10 -20 nm)



(a)

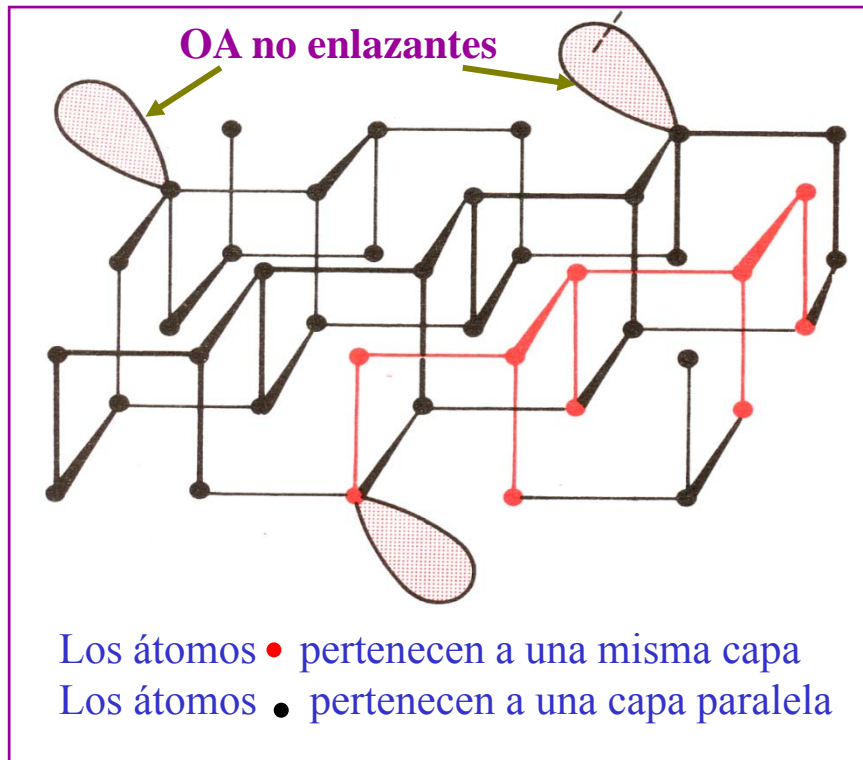


(b)

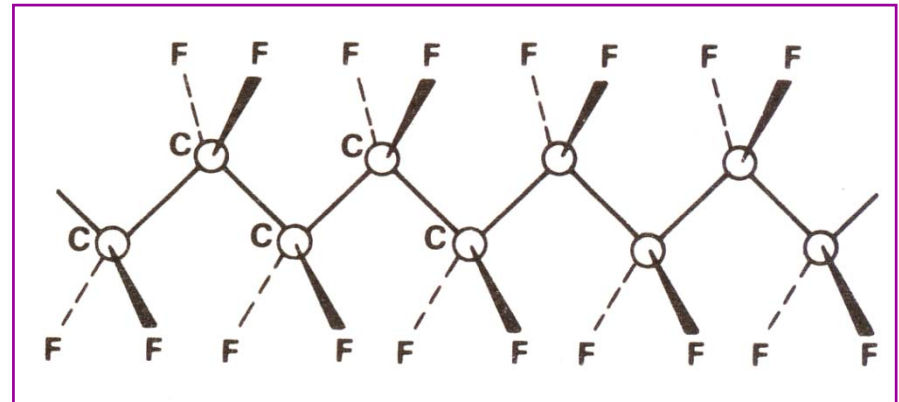
Paquetes de nanotubos (1,4 nm de diámetro)

Cristales Covalentes

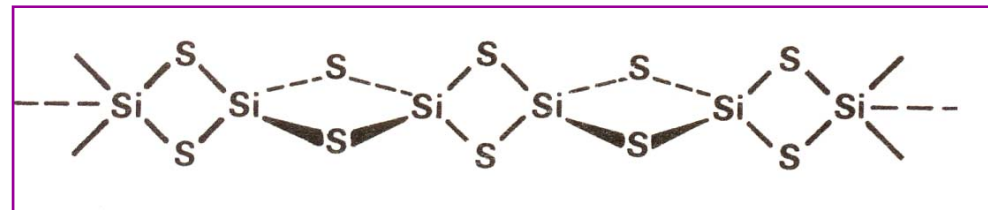
OTROS EJEMPLOS



Fósforo Negro



Teflón



Sulfuro de silicio

6.5- Cristales iónicos: Estructura.

Cristales Iónicos

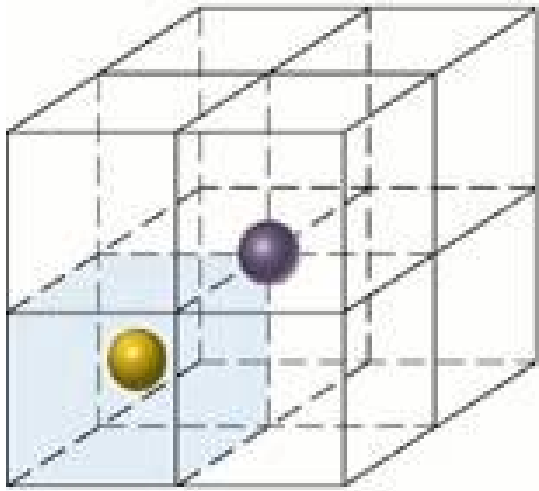
Sólido macromoleculares formado por una red cristalina tridimensional de iones.

PROPIEDADES DE LOS CRISTALES IÓNICOS

<input type="checkbox"/> T ^{as} de fusión elevadas:	NaCl	NaBr	KCl	KBr
(°C)	801	755	776	730

- No conductores en estado sólido,
- Son conductores en estado líquido y fundidos.
- Son muy duros
- No son dúctiles ni maleables.
- El volumen aumenta al fundirlos.
- Alta Energía de enlace ($\sim 800 \text{ kcal.mol}^{-1}$).

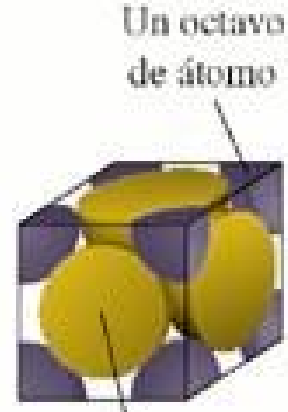
Cristales Iónicos: Compartición



(a)



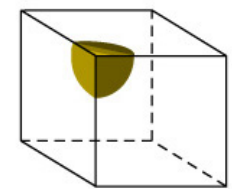
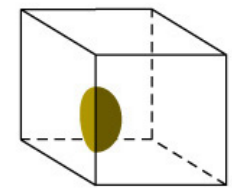
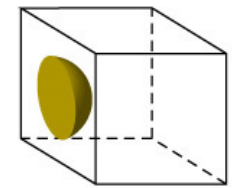
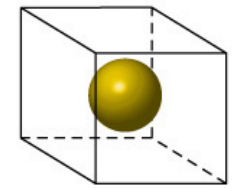
Un octavo de átomo
Un átomo
(b)
Cúbico centrado en el cuerpo



Un octavo de átomo
La mitad de un átomo
(c)
Cúbico centrado en las caras

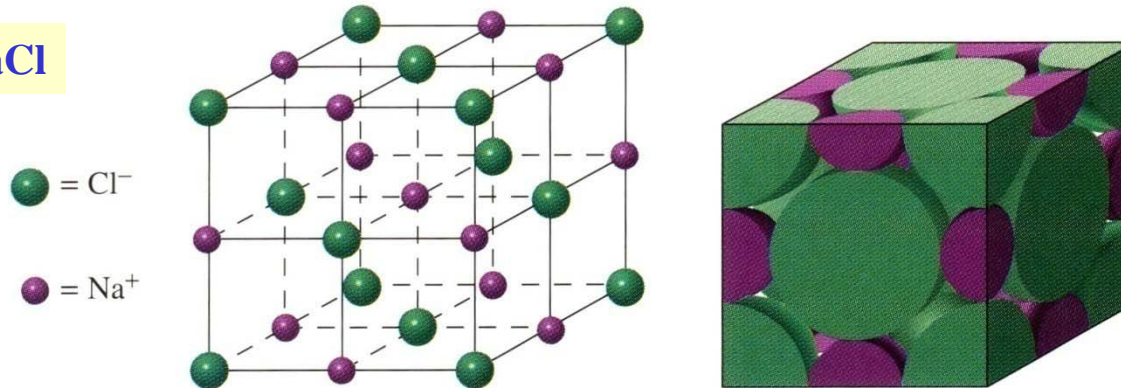


Un octavo de átomo
(d)
Cúbico simple



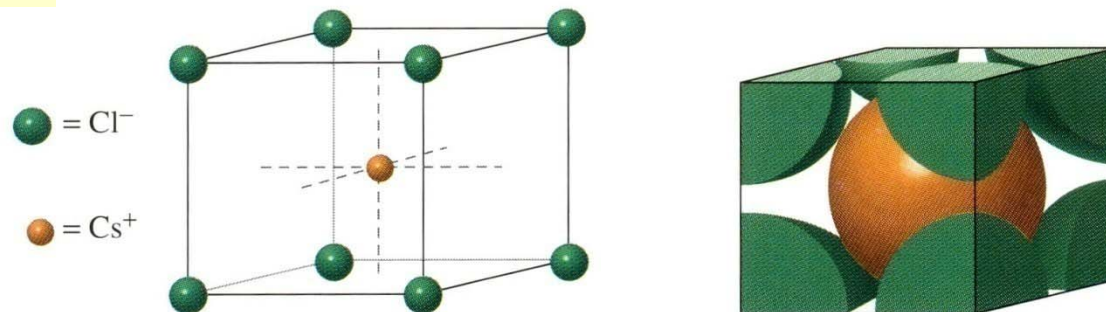
Cristales Iónicos

Celda unidad de NaCl



Es una red cúbica centrada en las caras de iones Cl^- , con los cationes Na^+ ocupando los huecos octaédricos.

Celda unidad de CsCl

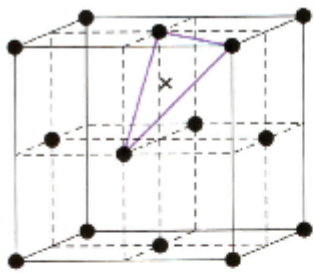


Es una red cúbica de iones Cl^- , con el catión Cs^+ ocupando el hueco cúbico

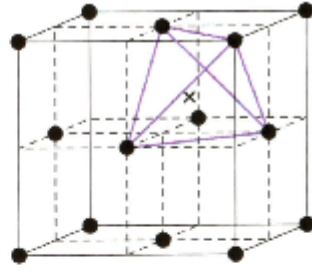
Huecos en las estructuras cristalinas

SÓLIDOS IÓNICOS

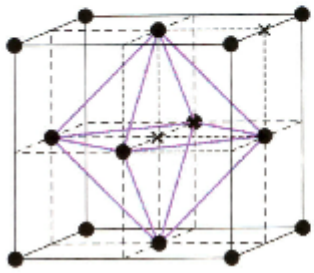
POSICIÓN DE LOS ANIONES Y CATIONES EN SÓLIDOS IÓNICOS



(a) Trigonal hole



(b) Tetrahedral hole



(c) Octahedral hole

Hueco cúbica simple

Octahédrico

Tetraédrico

Trigonal

+
 Tamaño de los huecos
 -

Los sólidos iónicos binarios, generalmente, adoptan el **EMPAQUETAMIENTO COMPACTO CÚBICO**

Anión: Se coloca en la estructura de empaquetamiento cúbico

Catión: Se coloca en los huecos

$$\text{TAMAÑO HUECOS} = f(R_{\text{anión}})$$

¿Qué tipo de hueco ocupa el catión en una ordenación cúbica compacta de aniones?

- MÁXIMA ATRACCIÓN ANIÓN – CATION
- MÍNIMA REPULSIÓN ENTRE ANIONES

Se colocan en huecos ligeramente más pequeños que el tamaño real del catión

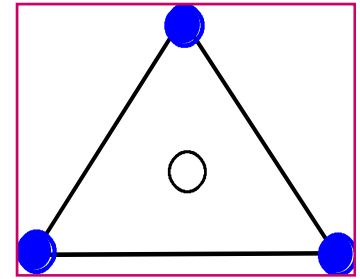
TIPO DE HUECOS

$$\text{COMPACIDAD} = \frac{r_{\text{catión}}}{r_{\text{anión}}}$$

Sólidos iónicos

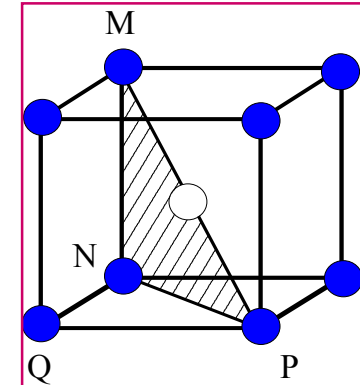
HUECO TRIANGULAR

$$\left(\frac{r_{\text{catión}}}{r_{\text{anión}}} \right)_{\text{mín}} = 0,155 \quad \Rightarrow \quad 0,155 < (r_c/r_a) < 0,225$$



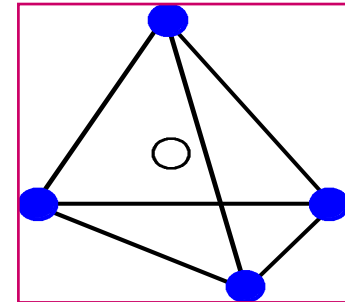
HUECO CÚBICO

$$\left. \begin{array}{l} (PM)^2 = (MN)^2 + (NP)^2 \\ (NP)^2 = (NQ)^2 + (QP)^2 \end{array} \right\} \left(\frac{r_{\text{catión}}}{r_{\text{anión}}} \right)_{\text{mín}} = 0,732 \quad \Rightarrow \quad 0,732 < (r_c/r_a) < 1$$



HUECO TETRAÉDRICO

$$\left(\frac{r_{\text{catión}}}{r_{\text{anión}}} \right)_{\text{mín}} = 0,225 \quad \Rightarrow \quad 0,225 < (r_c/r_a) < 0,414$$



TIPO DE HUECOS

$$\text{COMPACIDAD} = \frac{r_{\text{catión}}}{r_{\text{anión}}}$$

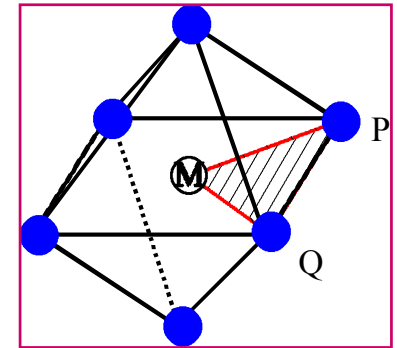
Sólidos iónicos

HUECO OCTAÉDRICO

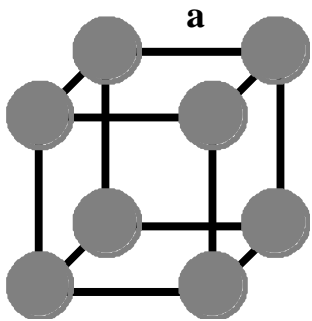
$$\left(\frac{r_{\text{catión}}}{r_{\text{anión}}} \right)_{\text{mín}} = 0,414$$



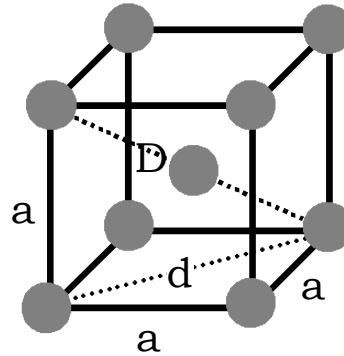
$$0,414 < (r_c/r_a) < 0,732$$



ARISTA DE LA CELDA UNIDAD



$$a = 2 \cdot r_a$$

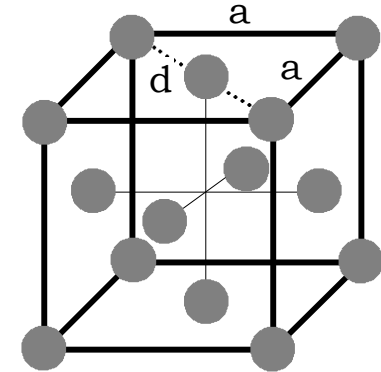


$$D^2 = d^2 + a^2$$

$$d^2 = a^2 + a^2$$

$$D = 4 r_a$$

$$a = (16/3 \cdot r_a^2)^{1/2}$$



$$d^2 = a^2 + a^2$$

$$d = 4 r_a$$

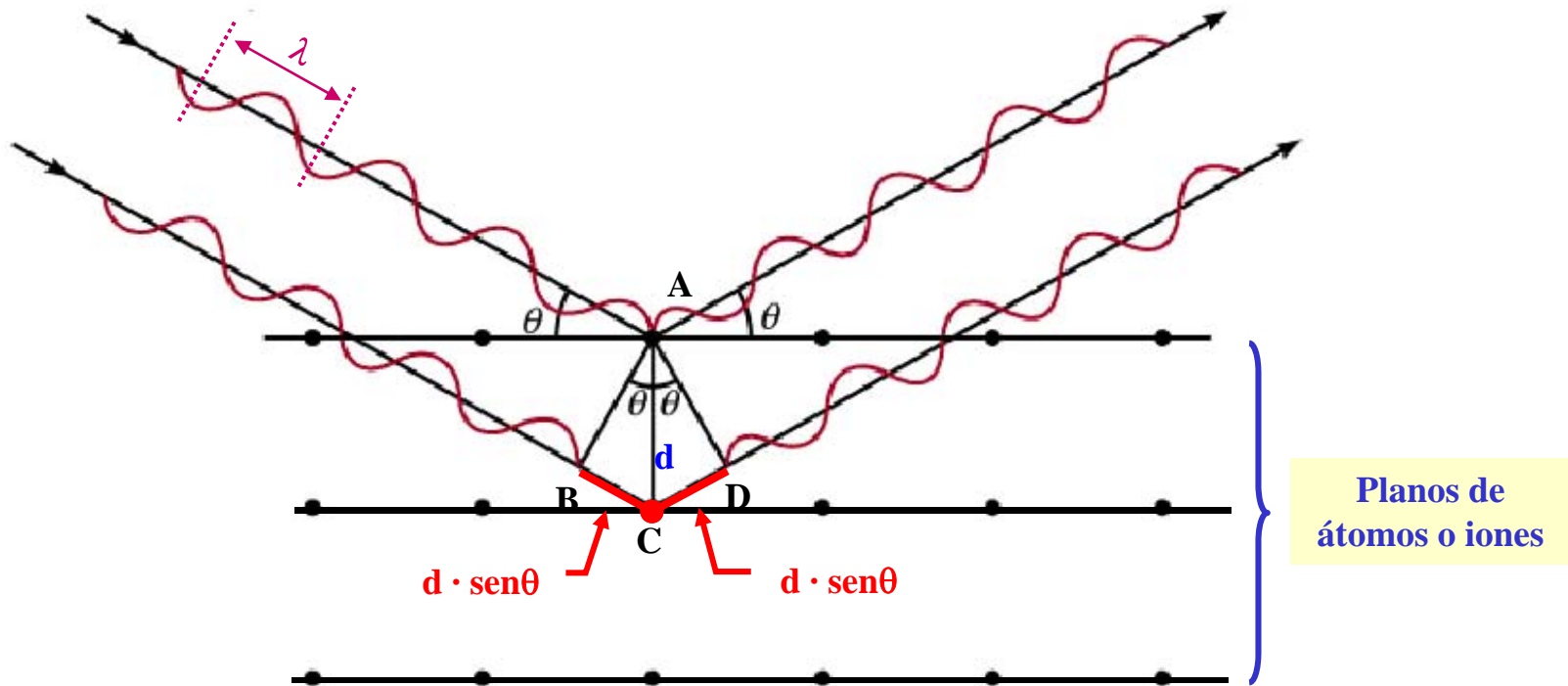
$$a = (8 \cdot r_a^2)^{1/2}$$

DETERMINACIÓN DE LA ESTRUCTURA DE UN CRISTAL

- ✓ Los triángulos ABC y ACD son idénticos.
- ✓ La hipotenusa de ambos es igual a la distancia entre átomos (d)
- ✓ Las distancias BC y CD tienen un valor de “ $d \cdot \text{sen}\theta$ ”

DIFRACCIÓN DE RAYOS X

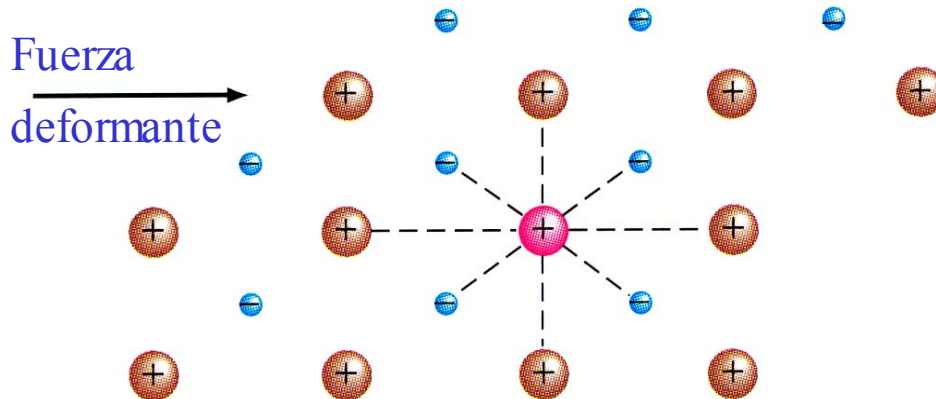
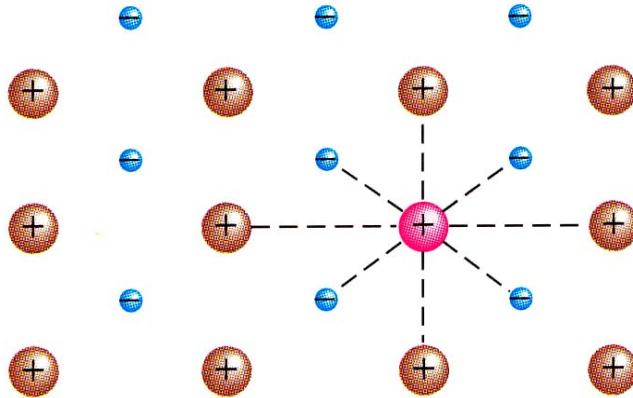
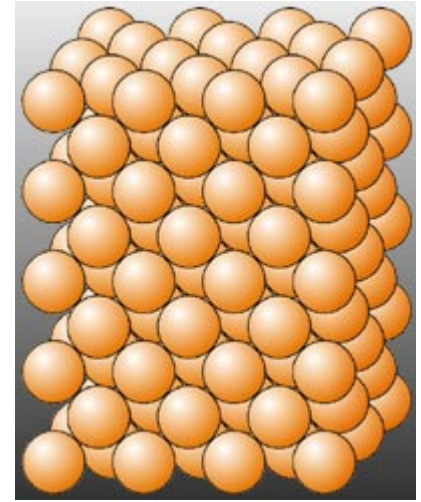
$$n\lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen}\theta \quad \longrightarrow \quad \text{Ley de Bragg}$$



6.6- Cristales metálicos: Enlace metálico y propiedades.

Cristales Metálicos

El “mar de electrones” y las propiedades mecánicas

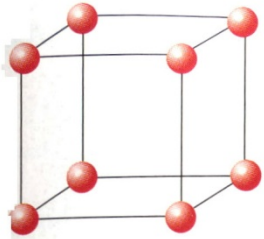


Los metales tienen buenas propiedades mecánicas: son **dúctiles** y **maleables**.

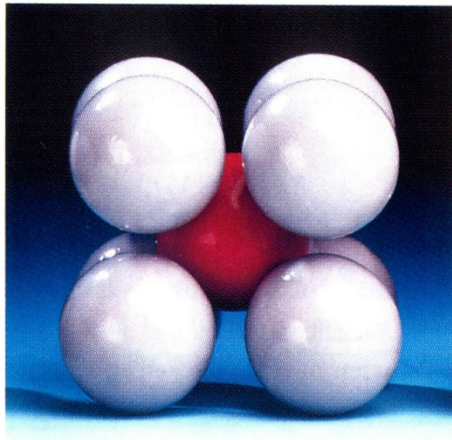
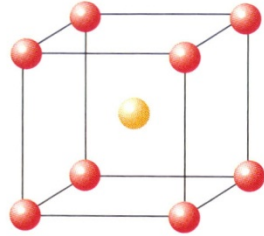
Las deformaciones no implican rotura de enlaces.

No hay cambios energéticos.

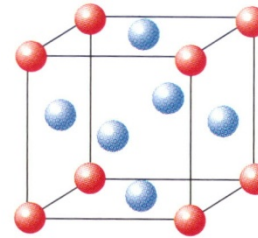
Empaquetamiento: celdas elementales en los metales



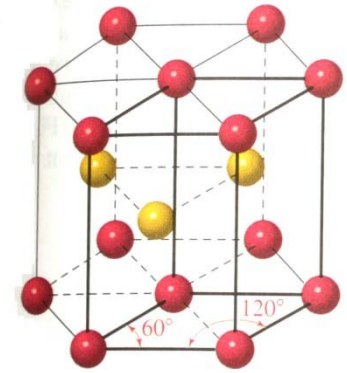
Cúbica simple
1 átomo / celda unidad



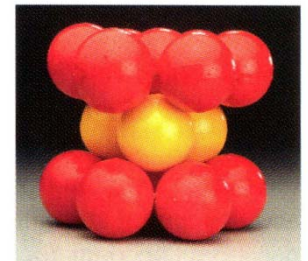
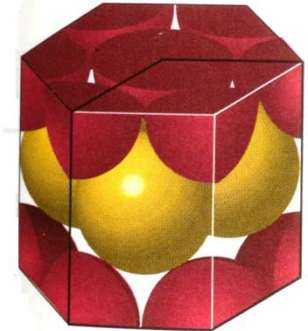
Cúbica centrada en el cuerpo
2 átomos / celda unidad



Cúbica centrada en las caras
4 átomos / celda unidad



(a)

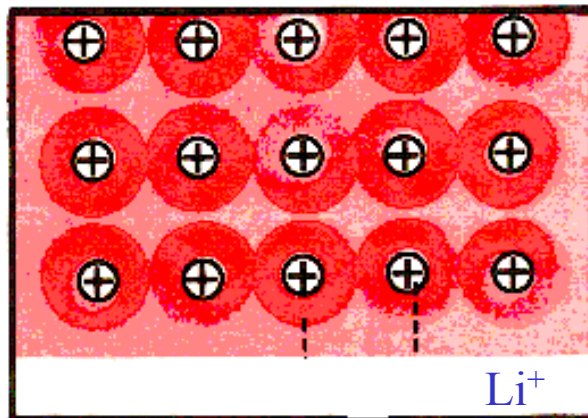


Celda hexagonal compacta

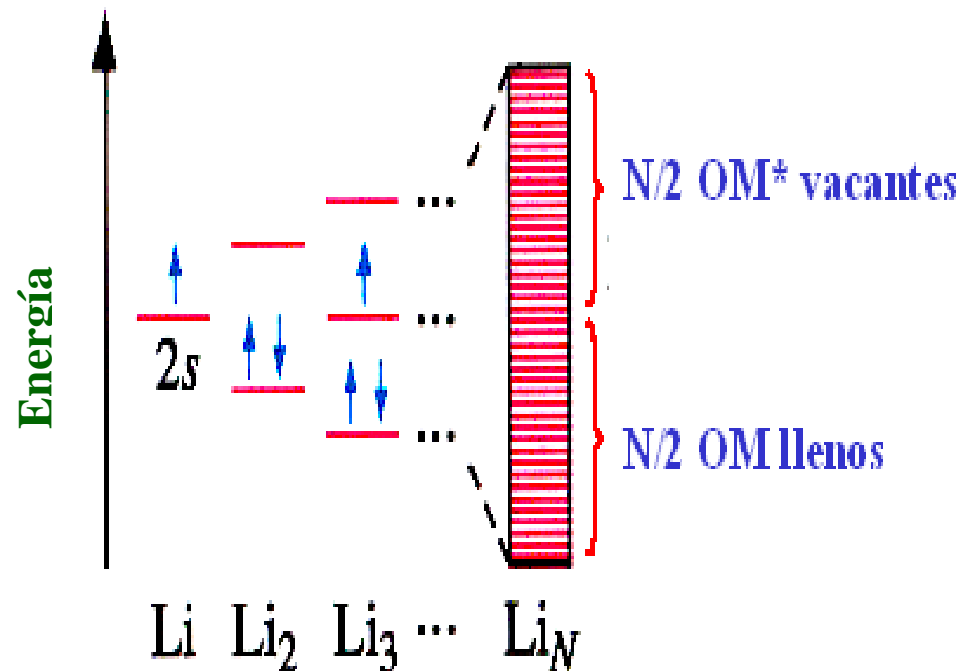
Cristales Metálicos

Formación de “Bandas de energía”: Deslocalización

Sección de un cristal de Li

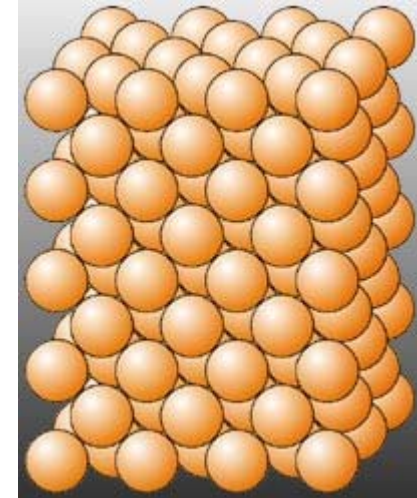
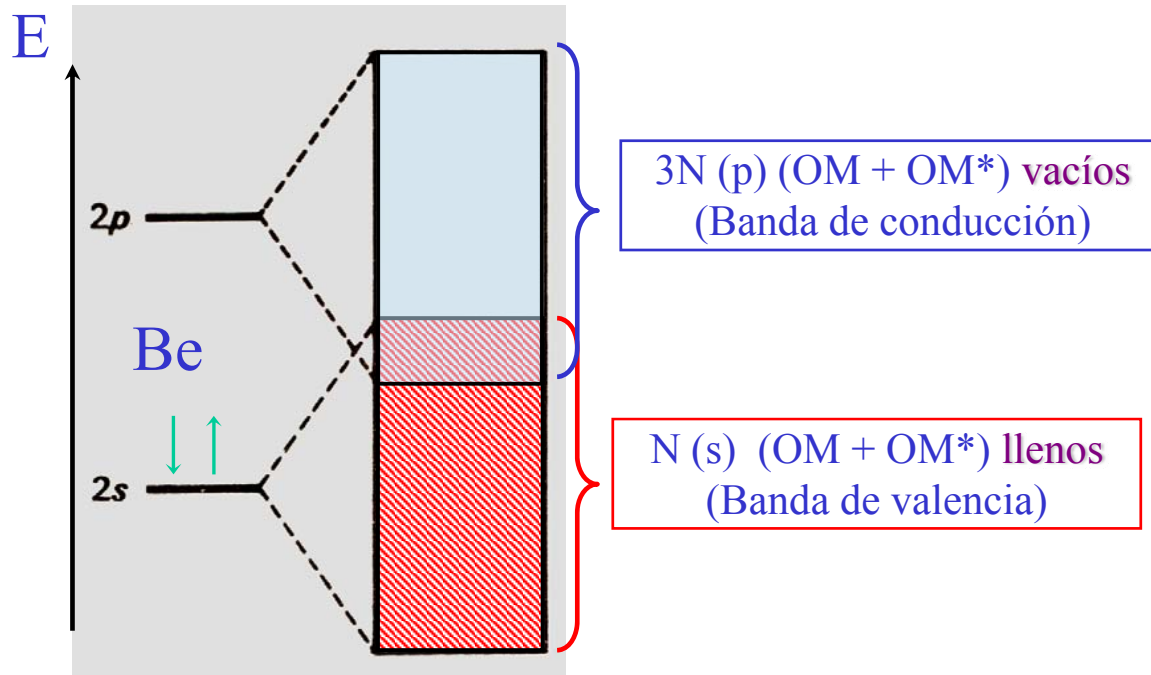


“Mar” de electrones



Formación de una banda de energía en el metal litio

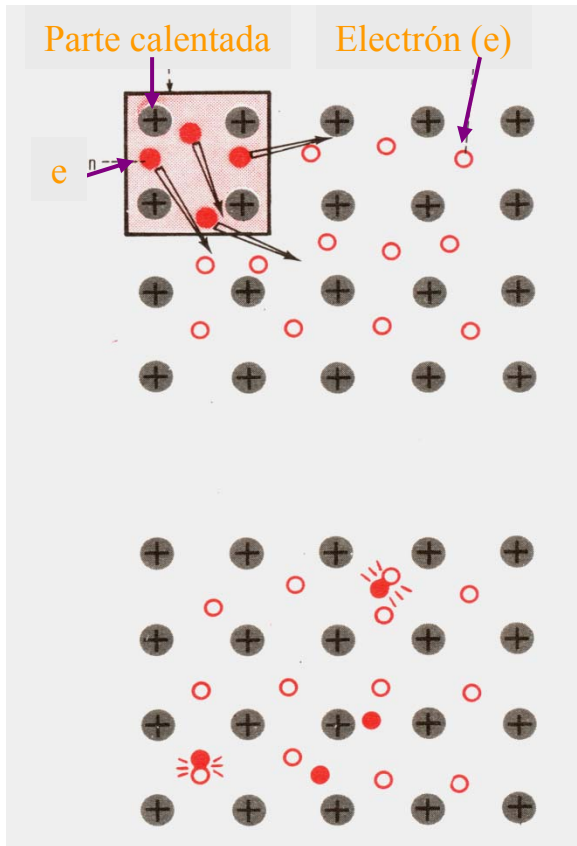
Cristales Metálicos



La existencia de las bandas de energía explica la conducción térmica y eléctrica de los metales

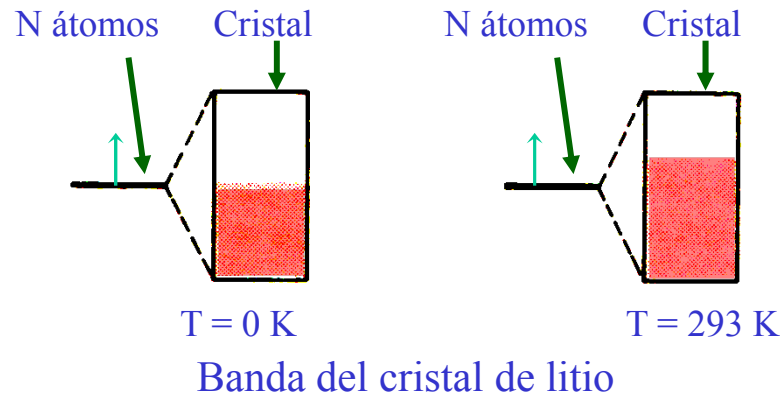
Cristales Metálicos

Interpretación de la Conductividad Térmica



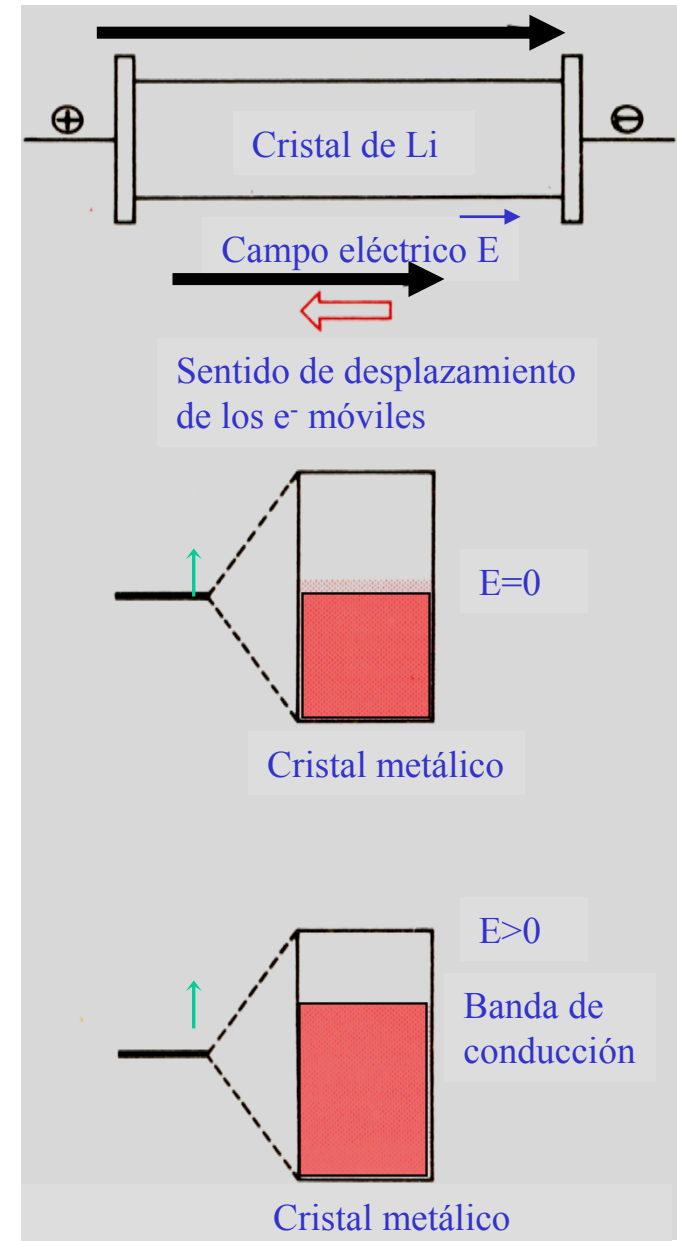
Los electrones de alta energía (●) se mueven comunicando E a los del entorno (○).

El resultado es una ocupación media mayor de los niveles de alta E, por parte de los e^- .

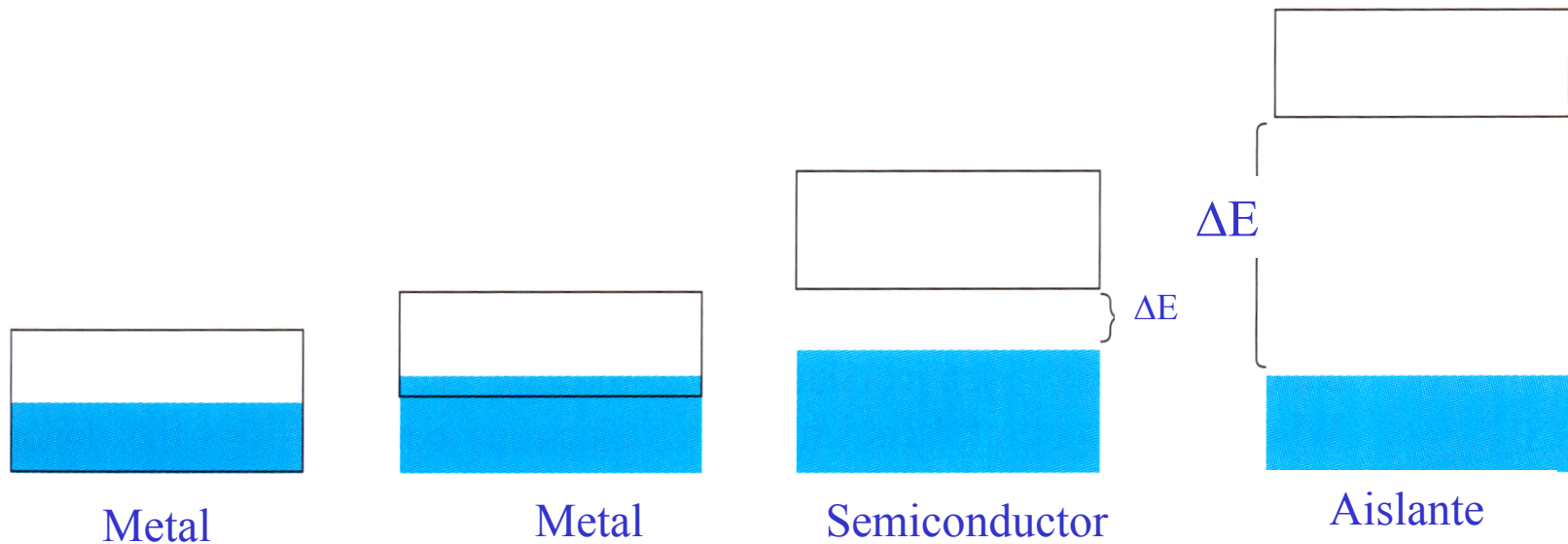


Cristales Metálicos

Interpretación de la Conductividad Eléctrica



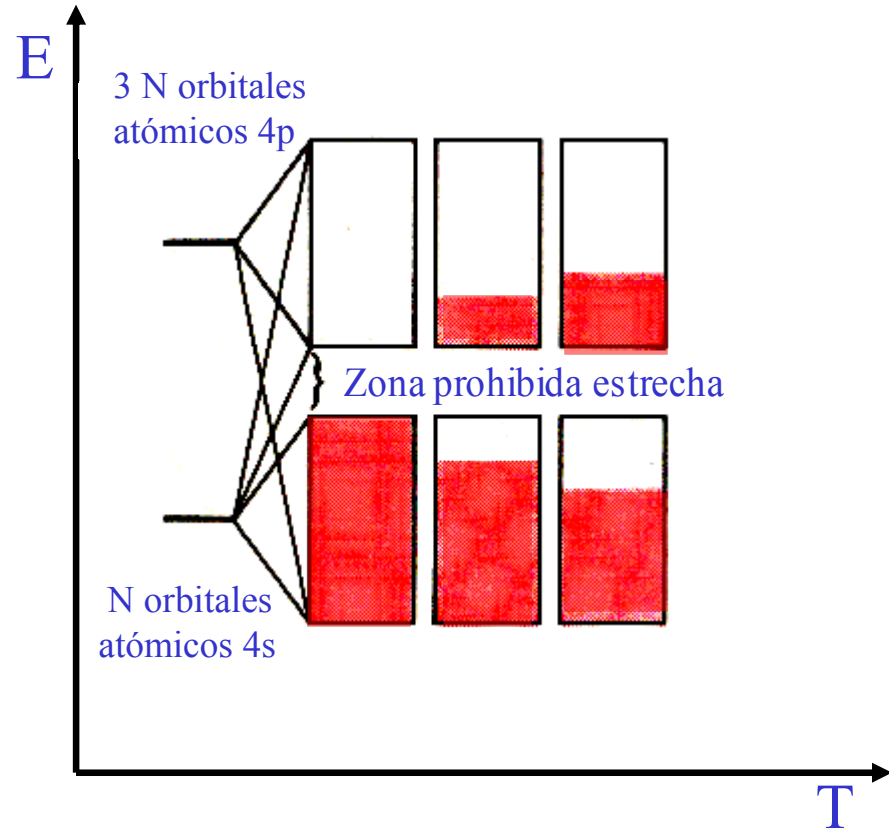
Conductores, semiconductores e aislantes



Metales, semiconductores y aislantes, según la teoría de bandas

Semiconductores

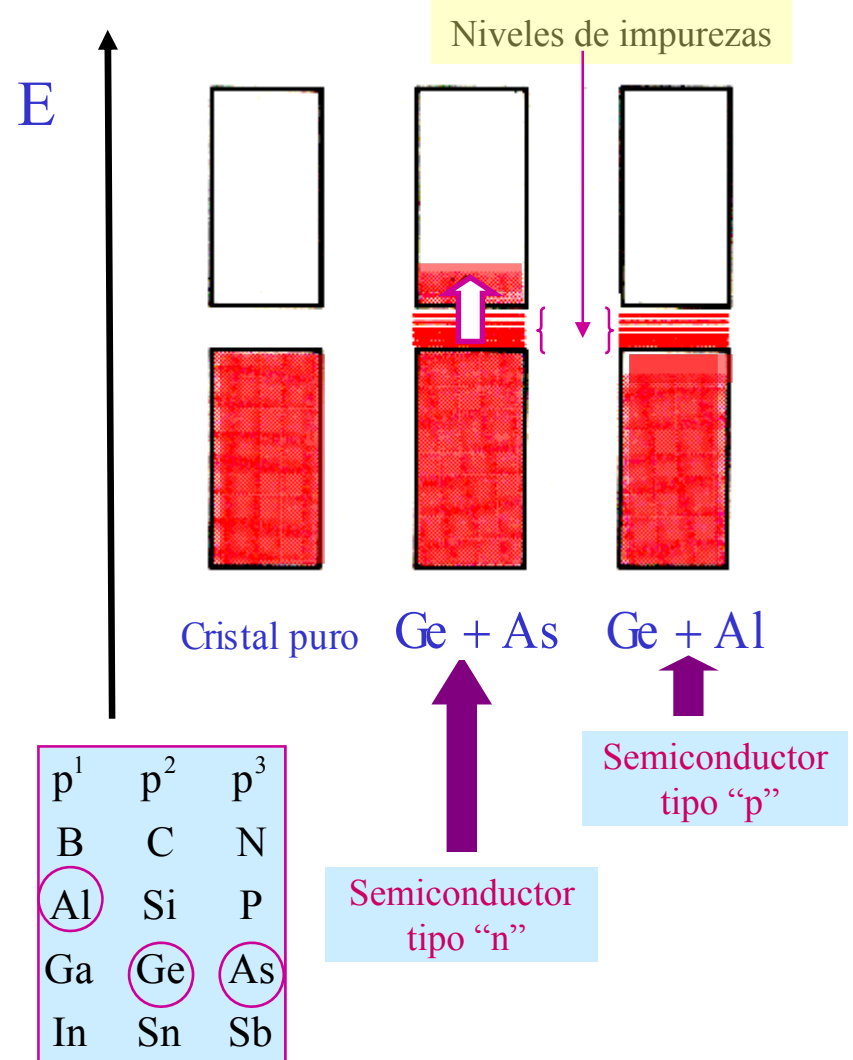
a) Intrínsecos: Ge



Conductividad del Ge

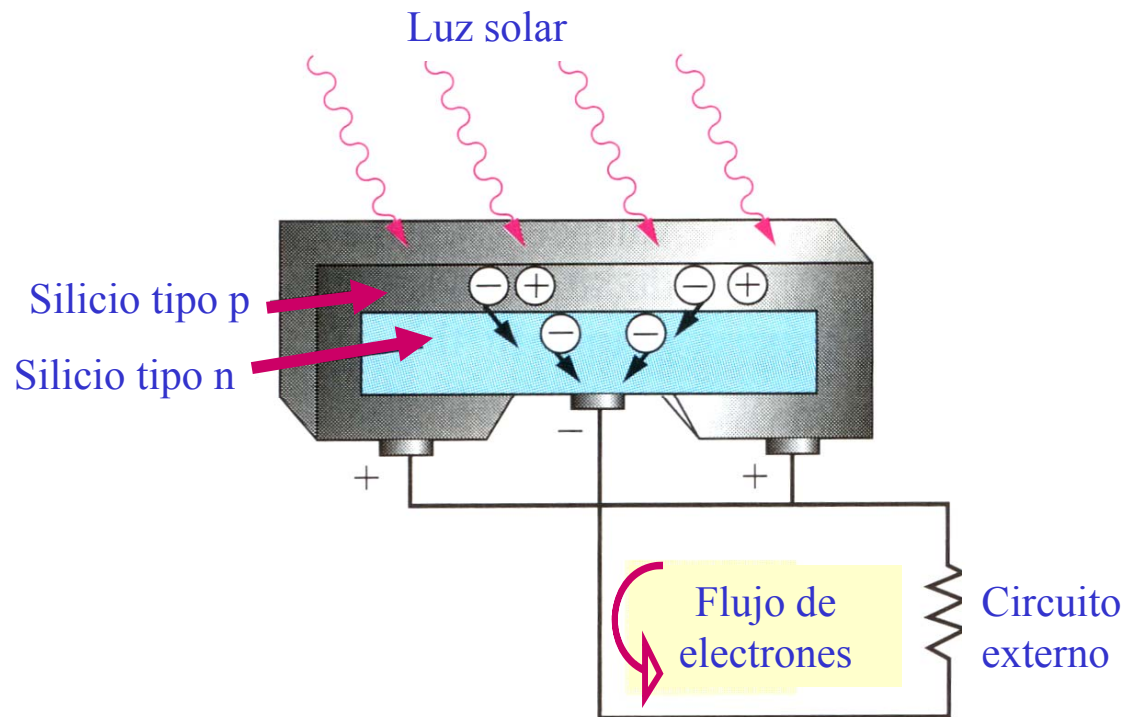
La conductividad aumenta con la temperatura

b) Extrínsecos: Si, Ge



Semiconductores

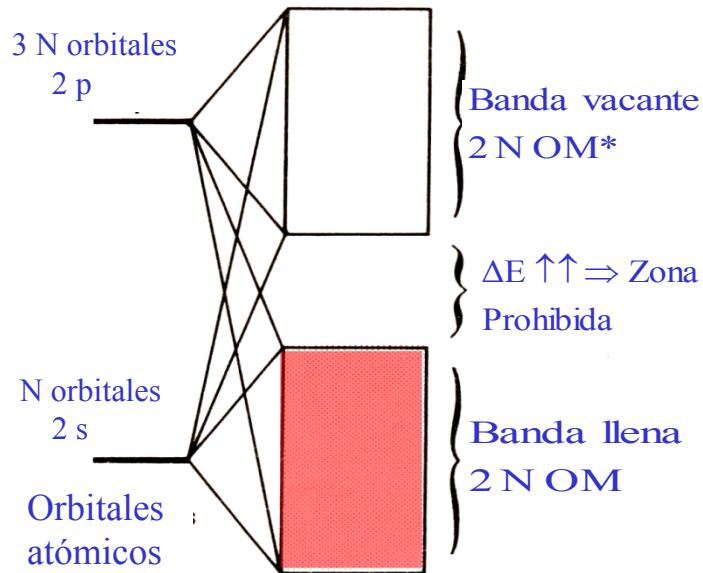
APLICACIONES: Células fotovoltaicas



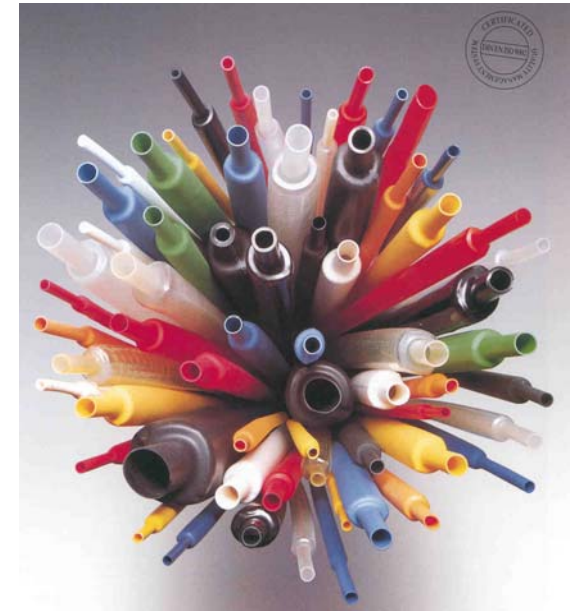
Una célula fotovoltaica (solar) que utiliza semiconductores de Si

AISLANTES

El diamante es un aislante por la gran ΔE entre bandas



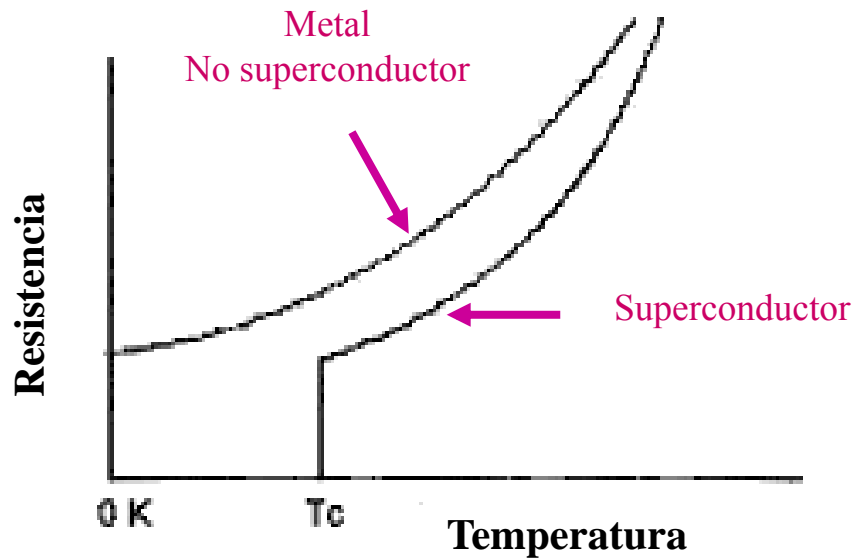
Hibridación y formación de orbitales moleculares en el diamante



Superconductores

Es capacidad intrínseca que poseen ciertos materiales para conducir la corriente eléctrica con resistencia y pérdida de energía cercanas a cero en determinadas condiciones (por debajo de una cierta temperatura)

Fue descubierta en 1911 por el físico holandés **Heike Kamerlingh Onnes**, cuando observó que la resistencia eléctrica del mercurio desaparecía cuando se lo enfriaba a 4 K (-269 °C).



Superconductores

En realidad un material superconductor es un material diamagnético perfecto (el campo magnético en su interior es nulo)

Tipo I no permiten en absoluto que penetre un campo magnético externo. Esto conlleva un esfuerzo energético alto, con lo que la mayoría de materiales reales se transforman en el segundo tipo.

Tipo II son superconductores *imperfectos*, en el sentido en que el campo realmente penetra a través de pequeñas canalizaciones denominadas **vórtices de Abrikosov** o **fluxones**.

La expulsión del campo magnético del material superconductor posibilita la formación de efectos curiosos, como la levitación de un imán sobre un material superconductor a baja temperatura.



Vórtices de flujo



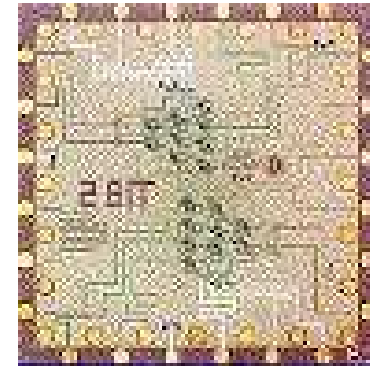
Superconductores: APLICACIONES



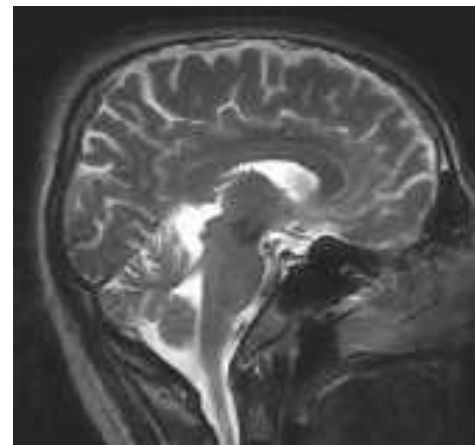
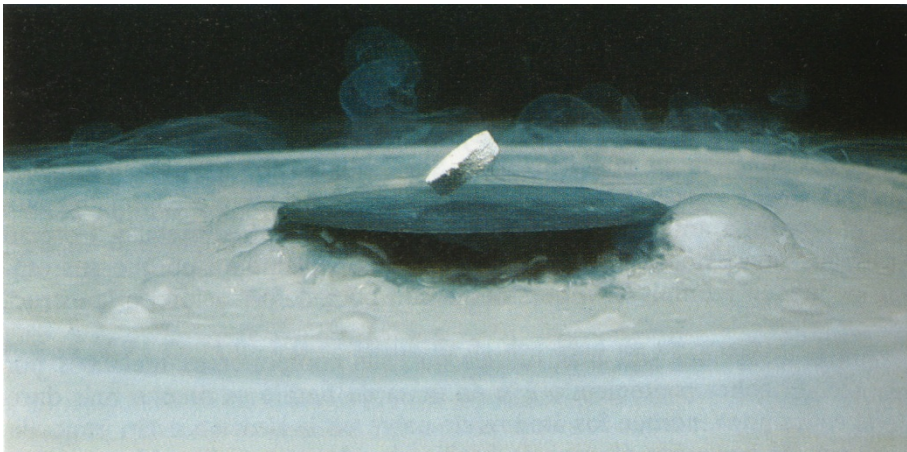
The Yamanashi MLX01 MagLev train (1999)



cables cooled with liquid nitrogen



UCB Superconducting Microchip



MRI of a human skull.

Sólidos Cristalinos

	Molecular	Covalente	Iónico	Metálico
Partículas de celda unidad	Moléculas o átomos	átomos	Aniones, cationes	Iones metálicos con nubes electrónicas
Fuerzas más importantes	London , dipolo-dipolo , enlaces de hidrogeno	Enlace covalente	Electrostáticas	Enlace metálico. Atracciones eléctricas entre iones
Propiedades	Blandos, malos conductores eléctricos y térmicos. Peso molecular bajo	Muy duros, malos conductores eléctricos y térmicos. Alto peso molecular	Duros, frágiles malos conductores eléctricos y térmicos. Alto peso molecular	De blandos a muy duros buenos conductores eléctricos y térmicos. Amplio rango peso molecular
Ej.	Metano, H ₂ O, CO ₂	Diamante, Cuarzo (SiO ₂)	NaCl, K ₂ SO ₄ Sales típicas	Metales Li, Ca, Cu

El Estado Sólido



Fin de capítulo