

## CRISTALES IÓNICOS

Son los cristales constituidos por un conjunto de iones de signo contrario unidos por fuerzas de carácter mayoritariamente electrostático, y en los cuales todo el cristal podría ser considerado como una molécula porque los iones estén enlazados con sus vecinos, y estos con los otros y así sucesivamente.

Los iones tienden a empaquetarse de manera que se minimice la energía, y esto se cumple cuando:

a) las cargas de los iones son neutralizadas por los vecinos inmediatos, es decir que los vecinos de los cationes son aniones y viceversa, y

b) los empaquetados tienden a ser lo más compactos posible, sin que la distancia entre dos iones sea menor que la suma de los respectivos radios iónicos, de manera que si consideramos los iones esféricos, serían tangentes los unos a los otros.

El cálculo de la energía necesaria para formar un cristal tridimensional es compleja, pero se puede ensayar una aproximación a partir de un modelo lineal que permitirá demostrar las dos afirmaciones anteriores.

Supuesta una fila de cargas positivas y negativas como la que se muestra en la figura, colocadas alternativamente y separadas una distancia  $l$  entre ellas, se puede calcular la energía necesaria para formar esta distribución periódica.



Por eso se irán colocando cada una de las cargas en su posición y se calculará el trabajo necesario para cada una de estas acciones:

- despreciando la masa de cada carga, por la colocación de la primera no se ha de realizar ningún trabajo porque no hay otras cargas que generen atracción o repulsión electrostática.

Consecuentemente,  $T_1=0$

- cuando se coloque el segundo ión (de carga contraria al primero), este estará sometido a una atracción electrostática por parte del primero, por tanto el trabajo necesario será de signo negativo, es decir, la fuerza que hay que hacer para la distancia entre infinito y  $l$ :

$T_2 = \int_{\infty}^l F dl$ , donde la fuerza de carácter electrostático vale

$$F = \frac{q_1 \cdot q_2}{l^2} = \frac{q^2}{l^2}$$

por tanto  $T_2 = \int_{\infty}^l \frac{q^2}{l^2} dl = -\frac{q^2}{l}$

- al colocar la tercera carga, la expresión del trabajo necesario tendrá dos términos, uno positivo correspondiente a la repulsión de la carga de igual signo, y uno negativo asociado a la atracción de la carga de signo contrario.

Por tanto  $T_3 = -\frac{q^2}{l} + \frac{q^2}{2l}$

- igualmente, la colocación de la cuarta carga representará un trabajo que se expresará mediante tres componentes

$$T_4 = -\frac{q^2}{l} + \frac{q^2}{2l} - \frac{q^2}{3l}$$

- y para la n-esima carga  $T_n = -\frac{q^2}{l} + \frac{q^2}{2l} - \dots \pm \frac{q^2}{(n-1)l}$

Sumando todos los términos se obtiene el trabajo necesario para

formar esta distribución de  $n$  cargas:

$$T_1 = 0$$

$$T_2 = -\frac{q^2}{l}$$

$$T_3 = -\frac{q^2}{l} + \frac{q^2}{2l}$$

$$T_4 = -\frac{q^2}{l} + \frac{q^2}{2l} - \frac{q^2}{3l}$$

$$T_5 = -\frac{q^2}{l} + \frac{q^2}{2l} - \frac{q^2}{3l} + \frac{q^2}{4l}$$

...

$$T_n = -\frac{q^2}{l} + \frac{q^2}{2l} - \frac{q^2}{3l} + \frac{q^2}{4l} - \dots \pm \frac{q^2}{(n-1)l}$$

$$T = -(n-1)\frac{q^2}{l} + (n-2)\frac{q^2}{2l} - (n-3)\frac{q^2}{3l} + (n-4)\frac{q^2}{4l} \dots$$

Sacando el factor común  $-\frac{q^2}{l}$  queda

$$T = -\frac{q^2}{l} \left[ (n-1) - \frac{n-2}{2} + \frac{n-3}{3} - \frac{n-4}{4} \dots \right]$$

que se puede escribir de la siguiente manera:

$$T = -\frac{q^2}{l} \left( n - 1 - \frac{n}{2} + \frac{2}{2} + \frac{n}{3} + \frac{3}{3} - \frac{n}{4} + \frac{4}{4} \dots \right)$$

en que los sumandos  $-1$  y  $+1$  se anulan y se puede sacar el factor común  $n$

$$T = -n\frac{q^2}{l} \left( 1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \frac{1}{5} \dots \right)$$

donde el desarrollo de la serie entre paréntesis vale  $\log 2 = 0.69$

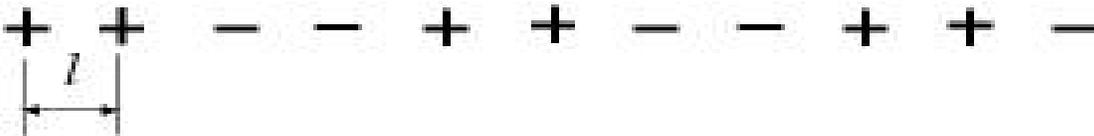
Si lo que se forma es una distribución tridimensional de un número de conjuntos (+ -) igual al número de Avogadro  $N$  (un mol), la expresión del trabajo corresponde a **la energía reticular** (definida como el trabajo necesario para “producir” un mol de una determinada sustancia), y queda de la siguiente manera:

$$U_R = -N \frac{q^2}{l} M$$

en la que  $M$  es una constante que depende de la estructura y que se conoce como **constante de Madelung**.

En esta expresión se comprueba que  $U_R$  es mínimo (adquiere el máximo valor absoluto) cuando la distancia  $l$  es la más pequeña posible. Por tanto, será la suma de los respectivos radios iónicos, y de manera genérica, se puede afirmar que las estructuras iónicas minimizan la energía reticular dando lugar a empaquetados de iones lo más compactos posibles (minimizando la distancia entre iones, y por tanto, el volumen ocupado). Con estos desarrollos queda demostrada la segunda de las afirmaciones relativas a los empaquetados iónicos.

Para demostrar la primera de las afirmaciones (que los cationes se rodean de iones y al contrario), se hará el cálculo de la energía reticular para una fila de cargas como la de la figura:



De acuerdo con los criterios de cálculo del caso anterior, los trabajos parciales para colocar cada una de las cargas serán:

$$T_1 = 0$$

$$T_2 = + \frac{q^2}{l}$$

$$T_3 = - \frac{q^2}{l} - \frac{q^2}{2l}$$

$$T_4 = + \frac{q^2}{l} - \frac{q^2}{2l} - \frac{q^2}{3l}$$

$$T_5 = - \frac{q^2}{l} - \frac{q^2}{2l} + \frac{q^2}{3l} + \frac{q^2}{4l}$$

...

$$T_n = - \frac{q^2}{l} - \frac{q^2}{2l} + \frac{q^2}{3l} + \frac{q^2}{4l} - \dots \pm \frac{q^2}{(n-1)l}$$


---

$$T = - (n-2) \frac{q^2}{2l} + (n-4) \frac{q^2}{4l} \dots$$

de donde sacando el factor común  $\left(-\frac{q^2}{2l}\right)$  queda:

$$T = - \frac{nq^2}{2l} \left(1 - \frac{1}{4} + \frac{1}{6} - \frac{1}{8} \dots\right) \text{ de donde}$$

$$U_R = - N \frac{q^2}{2l} M$$

que implica que para una distancia entre iones igual al caso anterior, el valor absoluto de  $U_R$  es la mitad, y por tanto, esta no es una ordenación estable.

En el cálculo que se ha hecho de la energía reticular no se han tenido en cuenta diversos factores que representan una contribución no despreciable, como por ejemplo la vibración térmica de los átomos cuando no están a 0°K, o las repulsiones entre átomos vecinos, etc. Estos factores son los siguientes:

- energía de atracción de Van der Waals ( $-NWL^{-6}$ )
- energía de repulsión ( $+Nke^{-kl}$ )
- energía de vibración residual ( $+N\epsilon_0$ )

de manera que la expresión de la energía reticular queda:

$$U_R = -n \left[ \frac{q^2}{l} M + \frac{W}{l^6} - ke^{-kl} - \epsilon_0 \right]$$

no obstante, la contribución de estos factores al total de la energía reticular no sobrepasa el 15%: la energía de repulsión es del orden del 10%, mientras que las otras dos no llegan al 2 o 3%.

Este modelo electrostático, necesariamente simplificado por las necesidades de este texto, permite interpretar algunas de las características de los cristales iónicos. Una energía reticular elevada (en términos absolutos) implica una estructura estable, y que requerirá más energía para su destrucción; tendrá una elevada dureza, un elevado punto de fusión, por ejemplo. Esto se consigue, de acuerdo con la fórmula obtenida, con cargas grandes y distancias de enlace pequeñas, dado que la constante de Madelung no varía mucho de una estructura a otra. Es decir, es posible generalizar en el sentido que una estructura formada por iones pequeños con cargas elevadas será mucho más “resistente” que otra con iones de poca valencia y grandes.

La tabla siguiente permite comprobar estas afirmaciones en compuestos concretos

	distancia enlace (Å)	valencia	$U_R$ (Kcal/mol)	temp. fusión (°C)	dureza (Mohs)
LiF	2.01	1	243	870	
CsI	3.95	1	144	621	
MgO	2.10	4	940	2800	6.5
TiC	2.16	16	--	3140	8.5

En estos casos se puede comprobar como el LiF y el CsI, de igual carga (los dos son haluros alcalinos), pero de tamaños de los iones muy diferentes, dan lugar a energías reticulares bastante diferentes y a propiedades diversas, de manera que el LiF necesita más temperatura para fundir.

En los casos del MgO y TiC, de distancias de enlace similares, la diferencia de cargas da lugar a energías reticulares diferentes y a puntos de fusión y durezas muy diferenciadas, a favor del TiC, las cargas del cual son mucho más altas que en el MgO.

### **Reglas de Pauling**

El 1929, Linus Pauling propuso una serie de reglas empíricas que permitían explicar, a grandes rasgos los criterios de empaquetado que siguen gran parte de las estructuras con enlaces predominantemente iónicos. El actual desarrollo de la Cristalografía ha dejado estas reglas un tanto anticuadas y por tanto, no tiene sentido explicar las estructuras iónicas exclusivamente a la luz de los enunciados de Pauling. No obstante, en este texto destinado a un curso inicial y básico de Cristalografía, no se quiere dejar de citar algunos de los criterios expresados empíricamente por Pauling y que ayudan a la comprensión de las estructuras iónicas más simples.

Estos criterios, extraídos de las reglas de Pauling y de otras ya expresadas aquí, son:

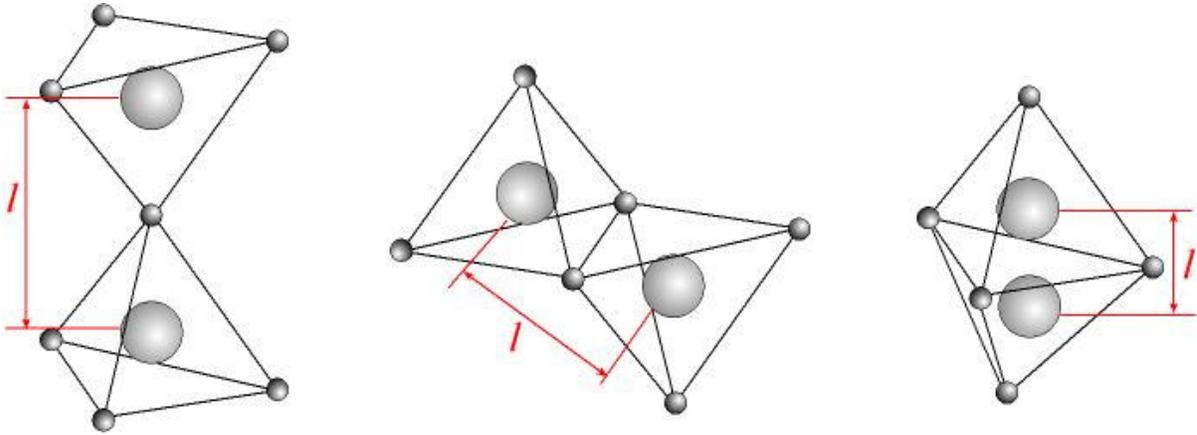
- *los cationes se rodean de un poliedro de aniones*: como se ha demostrado anteriormente, la energía reticular se minimiza cuando la estructura tiene una alternancia anión-catión.

- *las distancias de enlace son iguales a la suma de radios iónicos*: anteriormente se ha demostrado que la distancia mínima minimiza  $U_R$ , por tanto los iones están tangentes entre ellos. El concepto de radio iónico también ha sido discutido anteriormente.

- *la relación de radios determina el poliedro de coordinación*: al

tratarse de un enlace no direccional, ya se demostró que el número y figura de coordinación dependen de la relación de tamaños.

- la disposición de los poliedros de coordinación tiende a disminuir la repulsión electrostática, la cual cosa se consigue cuando están opuestos por los vértices, especialmente cuando son poliedros de pocos lados (números de coordinación bajos)



En la figura anterior se puede comprobar que, en el caso de la unidad estructural ( $\text{SiO}_4$ ), formada por un tetraedro de oxígeno alrededor de un silicio central, la distancia Si-Si es mayor cuando los tetraedros están opuestos por el vértice y mínima cuando lo están por una cara. Por tanto, en la primera de las disposiciones la repulsión Si-Si (hay que recordar que tiene carga 4) se minimiza, y además, el oxígeno ubicado entre los dos hace un cierto efecto “pantalla” respecto de la repulsión electrostática entre los dos silicios altamente cargados.

*En esta figura los tamaños relativos del Si y del O no son reales, sino que los oxígenos tienen mayor radio iónico, pero se han representado así para dar claridad al dibujo.*