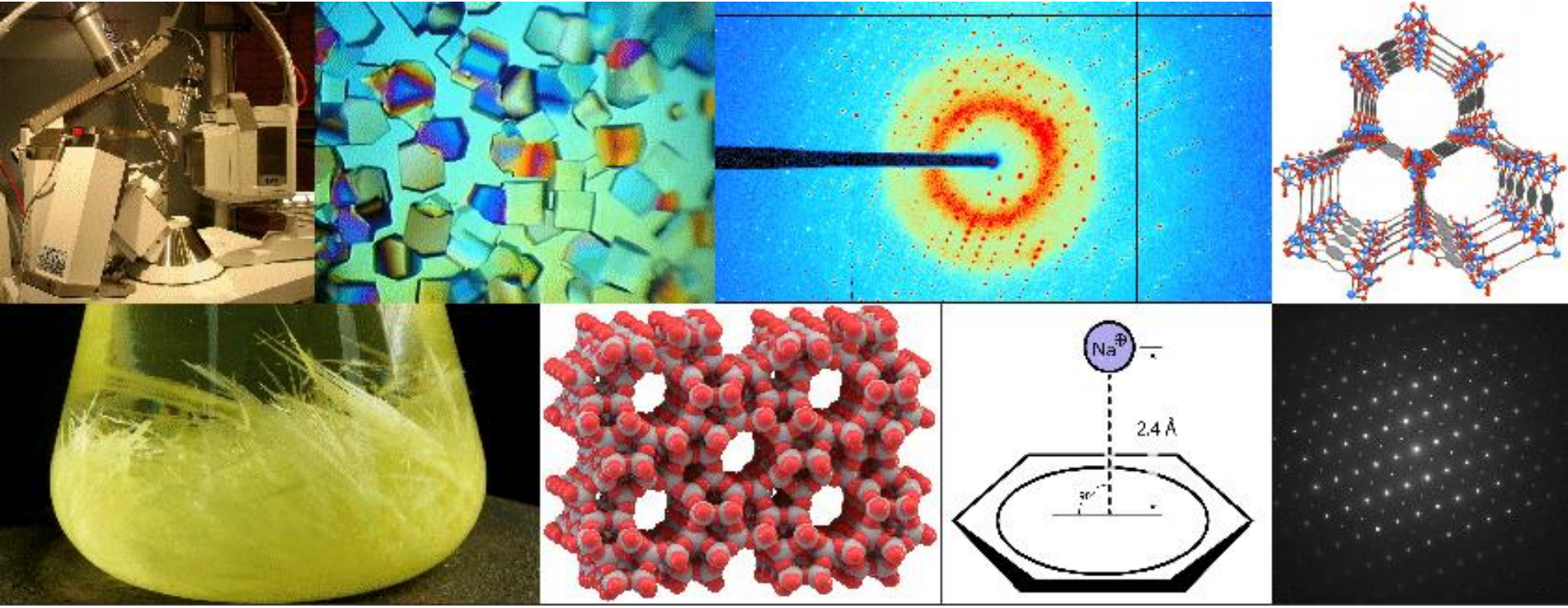
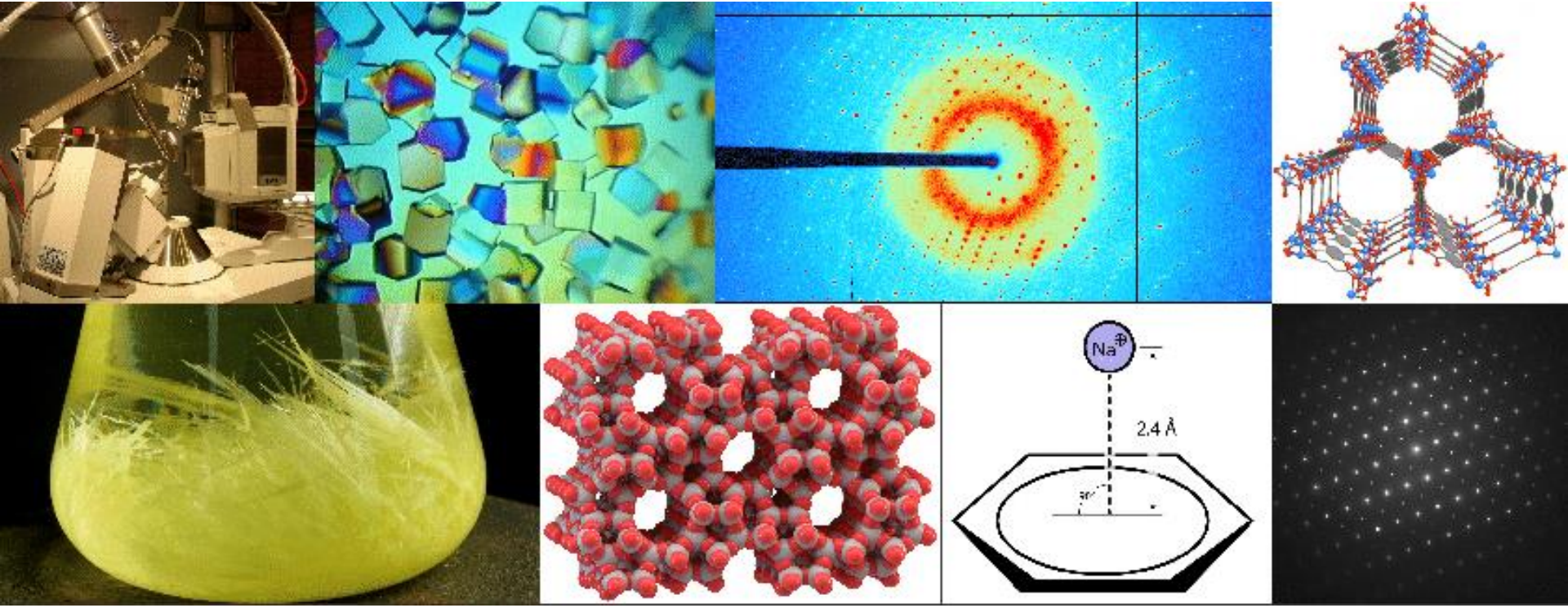


Programa de Actualización| ANUAL| 2018

CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y ANÁLISIS DE PROPIEDADES DE SÓLIDOS CRISTALINOS: POLIMORFOS, SOLVATOS, COCRISTALES Y SALES

Florencia Di Salvo | Sebastián Suárez

Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física, FCEN, UBA



Programa de Actualización| Marzo - Abril| 2018

Módulo 1: Estructura molecular. Tipos de sólidos. Interacciones intermoleculares. Redes cristalinas, elementos y operaciones de simetría en sólidos cristalinos.

Florencia Di Salvo | Sebastián Suárez

Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física, FCEN, UBA

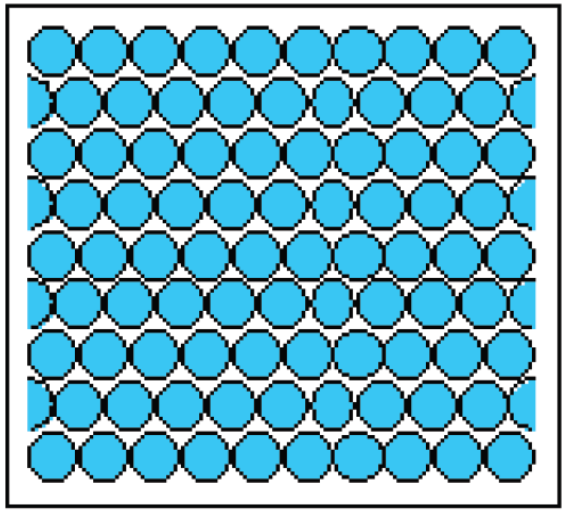
Estructura cristalina

¿Porqué es importante estudiar la estrcutura interna de los sólidos?

MOTIVACIÓN: Muchas de las **propiedades** de los materiales y compuestos químicos en general, son determinadas por la **disposición de los átomos en su estructura**. Esta disposición y la forma en la que están enlazados se denomina la **estructura cristalina**

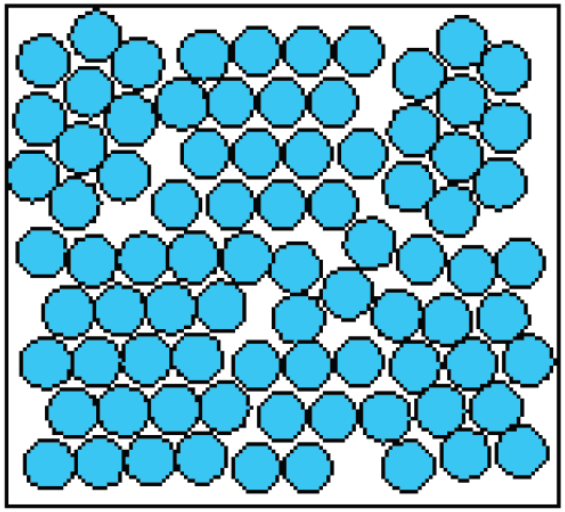
TIPO DE EMPAQUETAMIENTO EN SOLIDOS

MONOCRISTAL



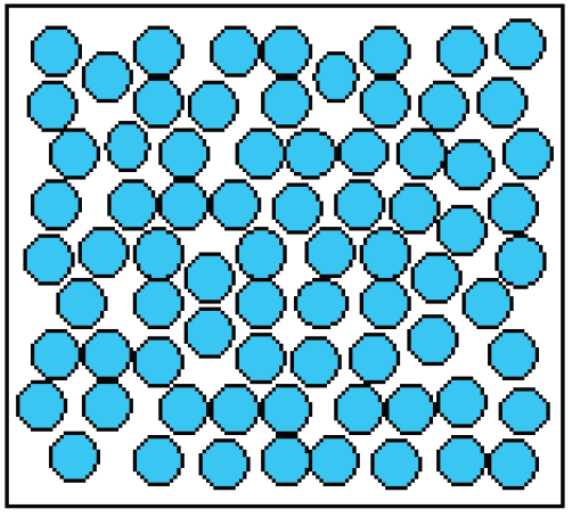
Empaquetamiento denso y regular

POLICRISTAL



Se observan dominios de empaquetamiento denso y de regular

SOLIDO AMORFO



Empaquetamiento no denso, al azar

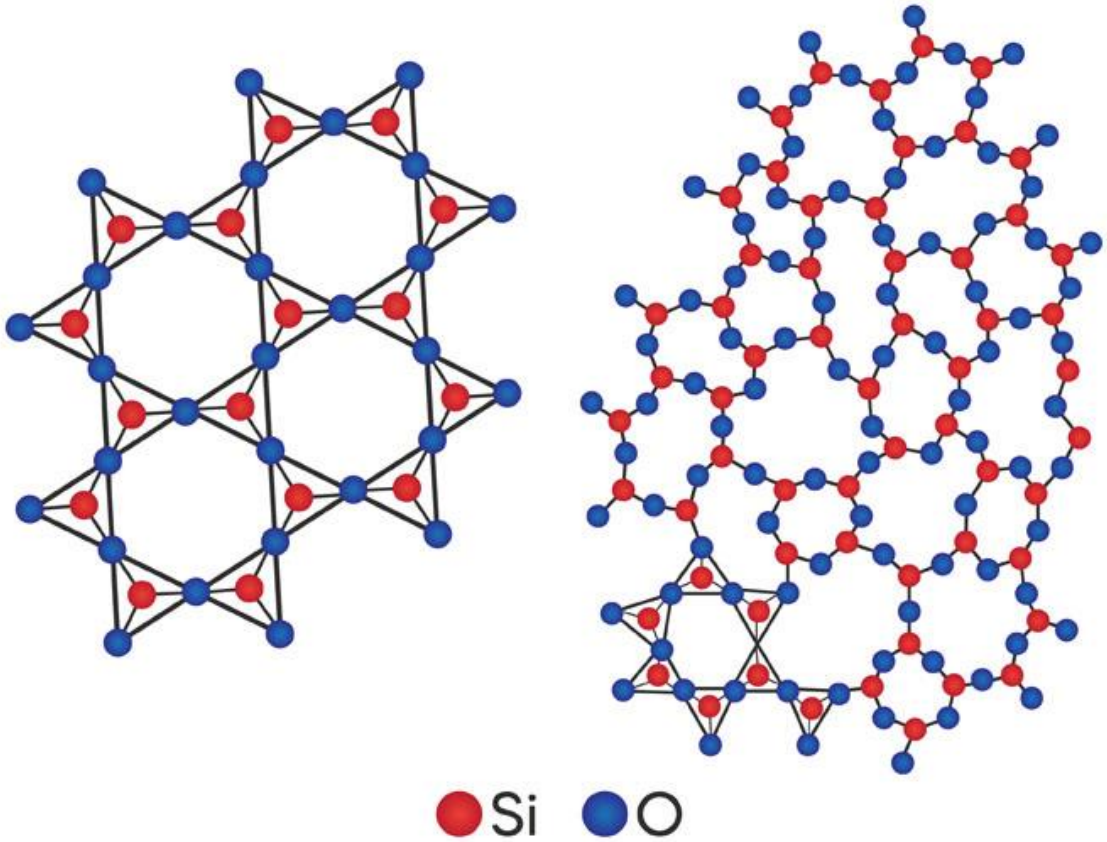
Estructura cristalina

¿Porqué es importante estudiar la estrcutura interna de los sólidos?

EJEMPLOS

SiO_2 cristalino
CUARZO

SiO_2 amorfo
VIDRIO



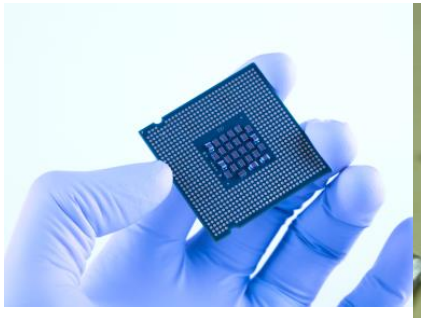
Estructura cristalina

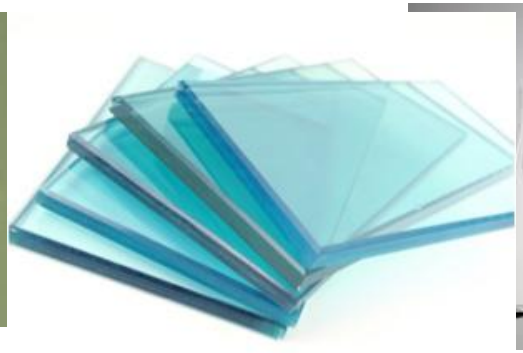
¿Porqué es importante estudiar la estrcutura interna de los sólidos?

EJEMPLOS

SiO_2 cristalino
CUARZO

SiO_2 amorfo
VIDRIO

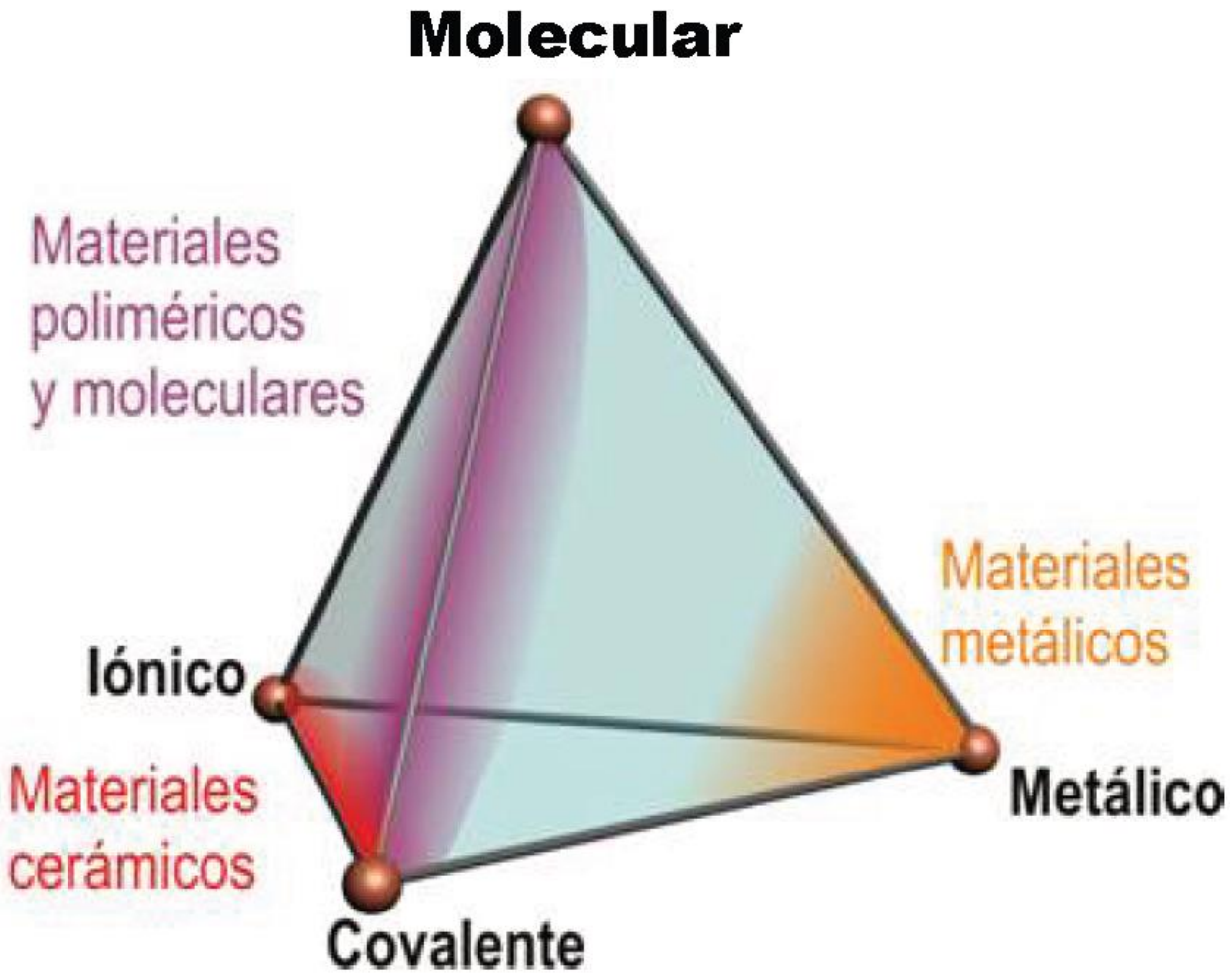




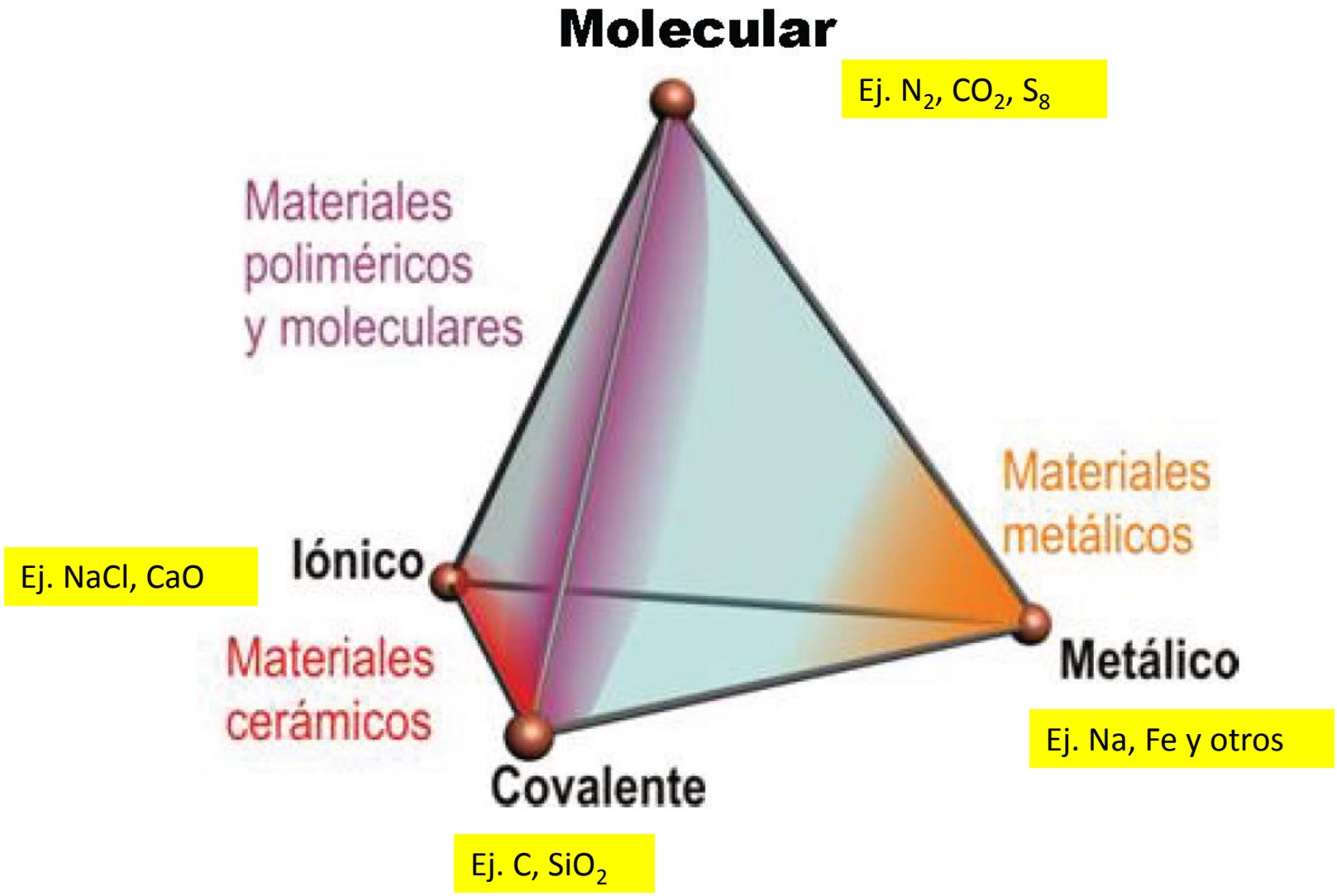
Diversas aplicaciones industriales:
- componentes ópticos
- componentes electrónicos
- Telefonía
- componentes de medición

Diversas aplicaciones (otras)

Tipos de sólidos cristalinos



Tipos de sólidos cristalinos



Tipos de sólidos cristalinos

ANALISIS COMPARATIVO

Bonding Type	*Substance*	*Bonding Energy* *kJ/mol*	*Melting Temperature* (°C)
Ionic	NaCl	640	801
	MgO	1000	2800
Covalent	Si	450	1410
	C (diamond)	713	>3550
Metallic	Hg	68	−39
	Al	324	660
	Fe	406	1538
	W	849	3410
van der Waals	Ar	7.7	−189
	Cl_2	31	−101
Hydrogen	NH_3	35	−78
	H_2O	51	0

Tipos de interacciones en cristales moleculares

http://129.89.58.197/mediawiki/index.php/MatlEng_201

Tipos de sólidos cristalinos

ANALISIS COMPARATIVO

Tipos de sólidos				
Tipo de sólido	**Tipo de partículas que los forman**	**Fuerzas entre partículas**	**Propiedades más relevantes**	**Ejemplos**
Molecular	Átomos o moléculas	Dispersión de London, fueras dipolo-dipolo, uniones hidrógeno, uniones halógeno	Material en general blando, puntos de fusión entre bajos y moderadamente altos, conducción térmica y eléctrica pobre.	Argón (Ar), metano (CH_4), sacarosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$), hielo seco (CO_2)
Covalente	Átomos unidos mediante uniones químicas covalentes formando una red	Uniones covalentes	Material duro, puntos de fusión muy altos, usualmente conducción térmica y eléctrica pobre.	Diamante (C), cuarzo (SiO_2)
Iónico	Iones positivos y negativos (cationes y aniones)	Interacciones electrostáticas	Material duro y frágil, puntos de fusión muy altos, conducción térmica y eléctrica pobre.	Sales como por ejemplo NaCl, $Ca(NO_3)_2$
Metálico	Átomos metálicos	Unión metálica	Material con dureza variable (desde muy duros a blandos), conducción térmica y eléctrica excelente, maleables y dúctiles	Todos los elementos metálicos (Cu, Fe, Al, W…)

Las características de cada tipo de sólido dependerá de las interacciones presentes en el mismo. Antes de continuar, debemos retomar conceptos como:

- **Interacciones atómicas**
- **Interacciones intermoleculares.**

Bibliografía: libros en castellano

Muy Recomendados

- Química Inorgánica – Shriver, Atkins y otros., McGraw-Hill, 2008, 4a. Edición
- Química Inorgánica – Housecroft y Sharpe, Pearson, 2006, 2a. Edición

Muy buenos, pero menos actualizados

- Química Inorgánica: Principios de Estructura y Reactividad – Huheey, James
- Química Inorgánica Básica – Cotton, Wilkinson Limusa-Wiley

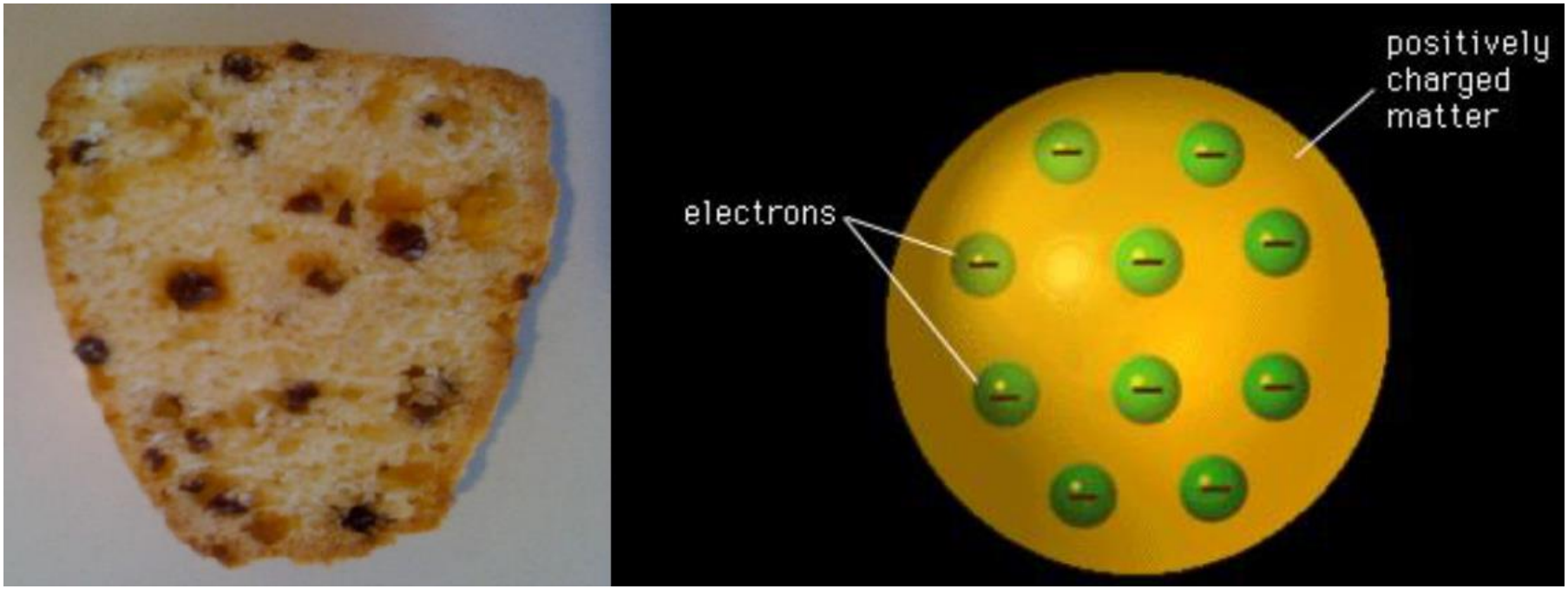
Tabla Periódica

Los elementos en la Tabla Periódica según Mendeleev (1869)

			Ti = 50	Zr = 90	? = 180
			V = 51	Nb = 94	Ta = 182
			Cr = 52	Mo = 96	W = 186
			Mn = 55	Rh = 104,4	Pt = 197,4
			Fe = 56	Ru = 104,4	Ir = 198
			Ni = Co = 59	Pd = 106,6	Os = 199
H = 1			Cu = 63,4	Ag = 108	Hg = 200
	Be = 9,4	Mg = 24	Zn = 65,2	Cd = 112	
	B = 11	Al = 27,4	? = 68	Ur = 116	Au = 197?
	C = 12	Si = 28	? = 70	Sn = 118	
	N = 14	P = 31	As = 75	Sb = 122	Bi = 210?
	O = 16	S = 32	Se = 79,4	Te = 128?	
	F = 19	Cl = 35,5	Br = 80	J = 127	
Li = 7	Na = 23	K = 39	Rb = 85,4	Cs = 133	Tl = 204
		Ca = 40	Sr = 87,6	Ba = 137	Pb = 207
		? = 45	Ce = 92		
		?Er = 56	La = 94		
		?Yt = 60	Di = 95		
		?In = 75,6	Th = 118?		

Tabla Periódica

Modelo atómico de Thomson (1909)
Budín con pasas



Previo al descubrimiento de protones y neutrones

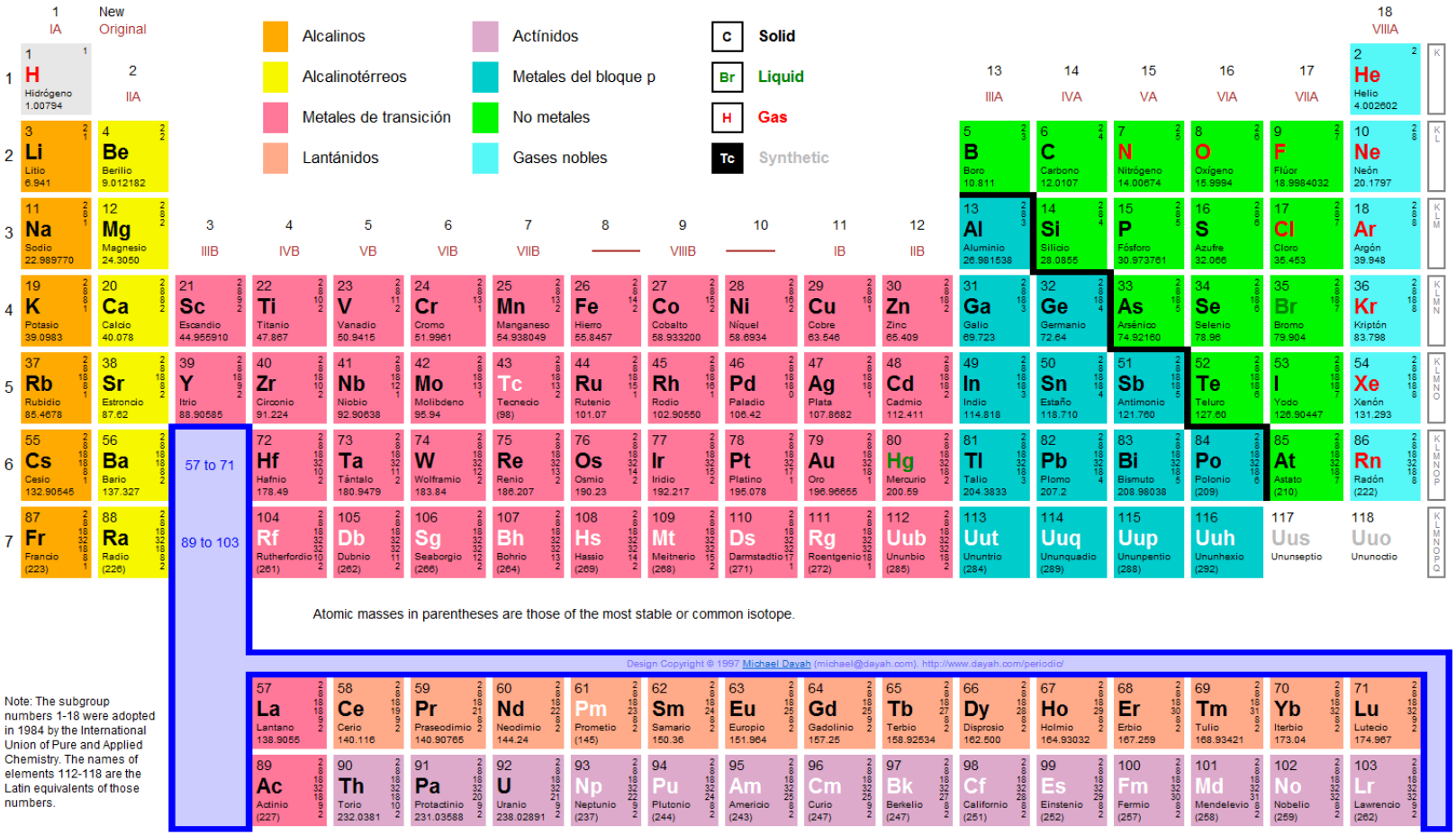
Tabla Periódica

Los elementos en la Tabla Periódica según Mendeleev (1869)

I	II	III	IV	V	VI	VII			
H 1.01									
Li 6.94	Be 9.01	B 10.8	C 12.0	N 14.0	O 16.0	F 19.0			
Na 23.0	Mg 24.3	Al 27.0	Si 28.1	P 31.0	S 32.1	Cl 35.5		VIII	
K 39.1	Ca 40.1		Ti 47.9	V 50.9	Cr 52.0	Mn 54.9	Fe 55.9	Co 58.9	Ni 58.7
Cu 63.5	Zn 65.4			As 74.9	Se 79.0	Br 79.9			
Rb 85.5	Sr 87.6	Y 88.9	Zr 91.2	Nb 92.9	Mo 95.9		Ru 101	Rh 103	Pd 106
Ag 108	Cd 112	In 115	Sn 119	Sb 122	Te 128	I 127			
Ce 133	Ba 137	La 139		Ta 181	W 184		Os 194	Ir 192	Pt 195
Au 197	Hg 201	Ti 204	Pb 207	Bi 209					
			Th 232		U 238				

Tabla Periódica

- Tabla periódica organizada por Z creciente
- Elementos del mismo grupo tienen similar Configuración Electrónica Externa (CEE)
- Las propiedades físicas y químicas son función periódica de Z



https://ptable.com/?lang=es#

Tabla Periódica

Radio Iónico

- **Para un mismo elemento A: r(A-) > r(A) > r(A+)**
- **Cationes isoelectrónicos: a mayor carga + menor r**
- **Aniones isoelectrónicos: a mayor carga – mayor r**

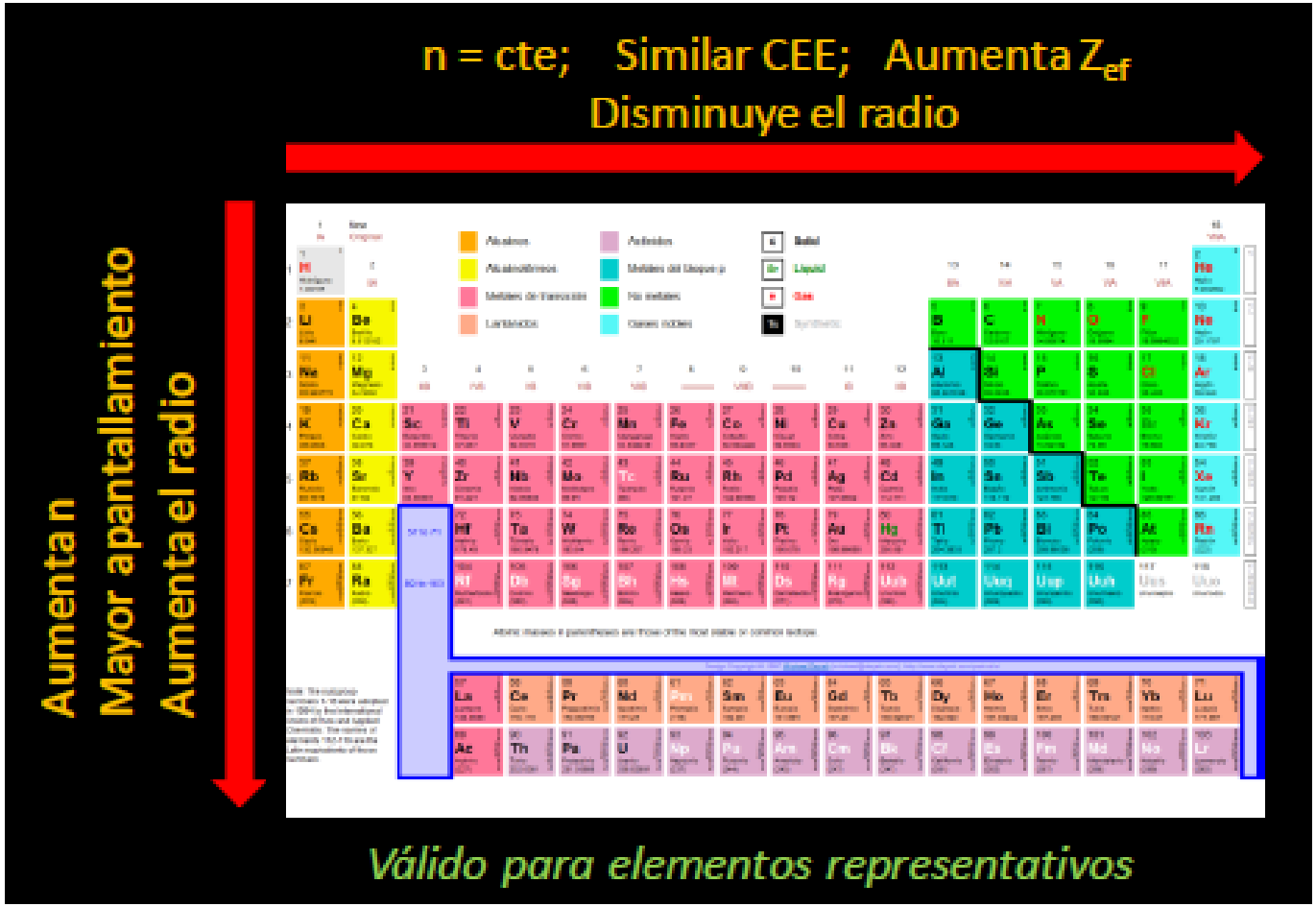


Tabla Periódica

Radio Iónico

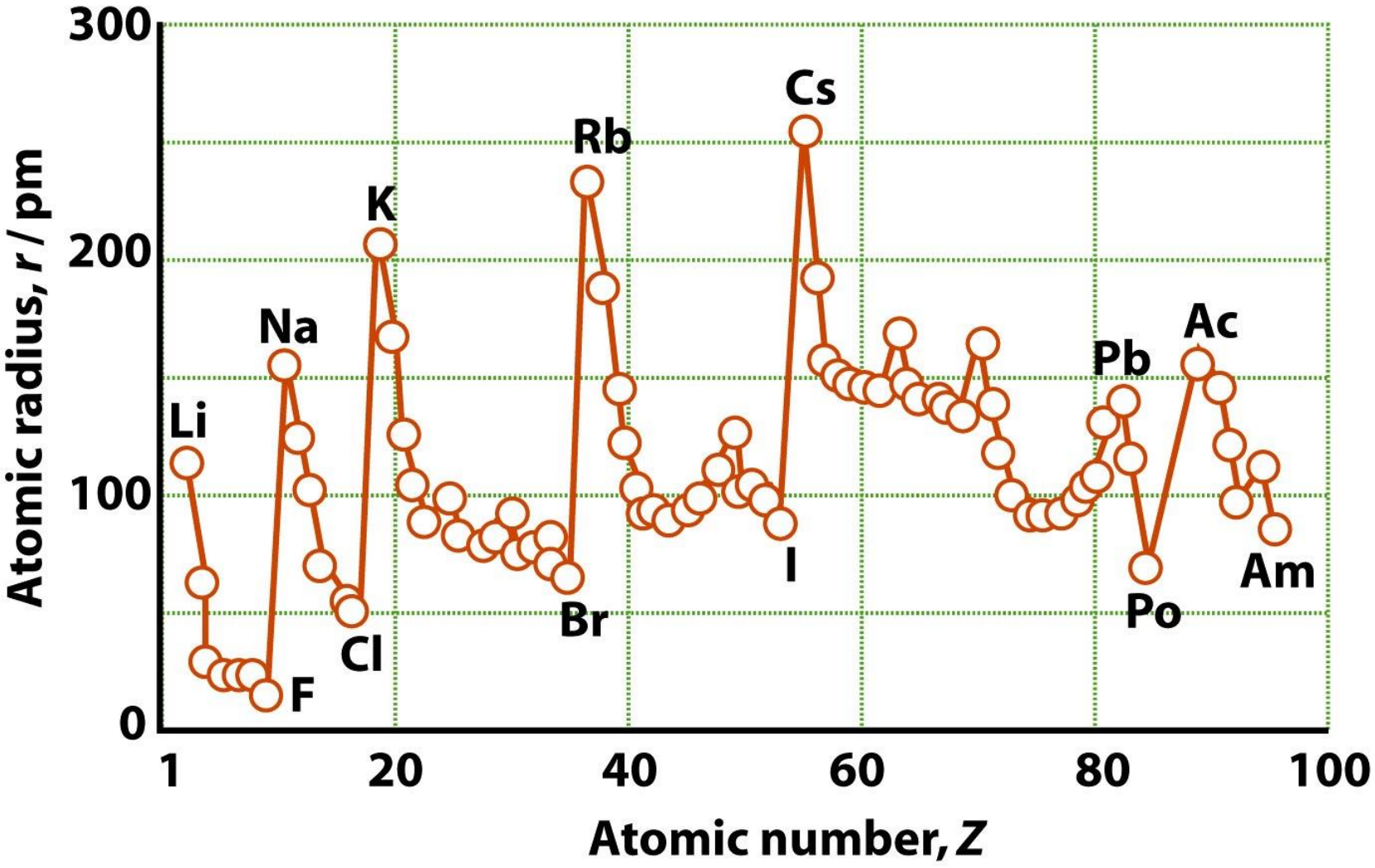


Tabla Periódica

Energía de ionización

$A(g) \rightarrow A^{+}(g) + e^{-}$ $\quad EI_1 > 0$

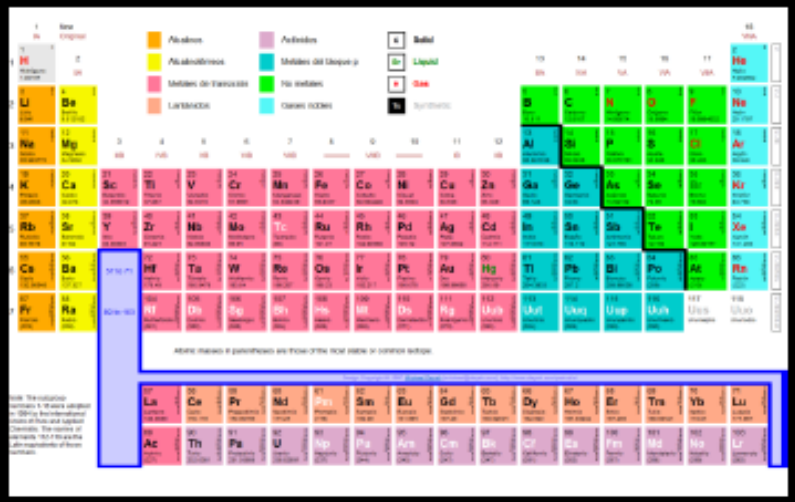
$A^{+}(g) \rightarrow A^{2+}(g) + e^{-}$ $\quad EI_2 > EI_1$

EI disminuye al aumentar el radio atómico

n = cte; Similar CEE; Aumenta Z_{ef}

Aumenta EI

Aumenta n
Mayor apantallamiento
Disminuye EI



Válido para elementos representativos

Los gases nobles tienen EI anormalmente altas por su configuración estable de octeto completo

Tabla Periódica

Energía de ionización

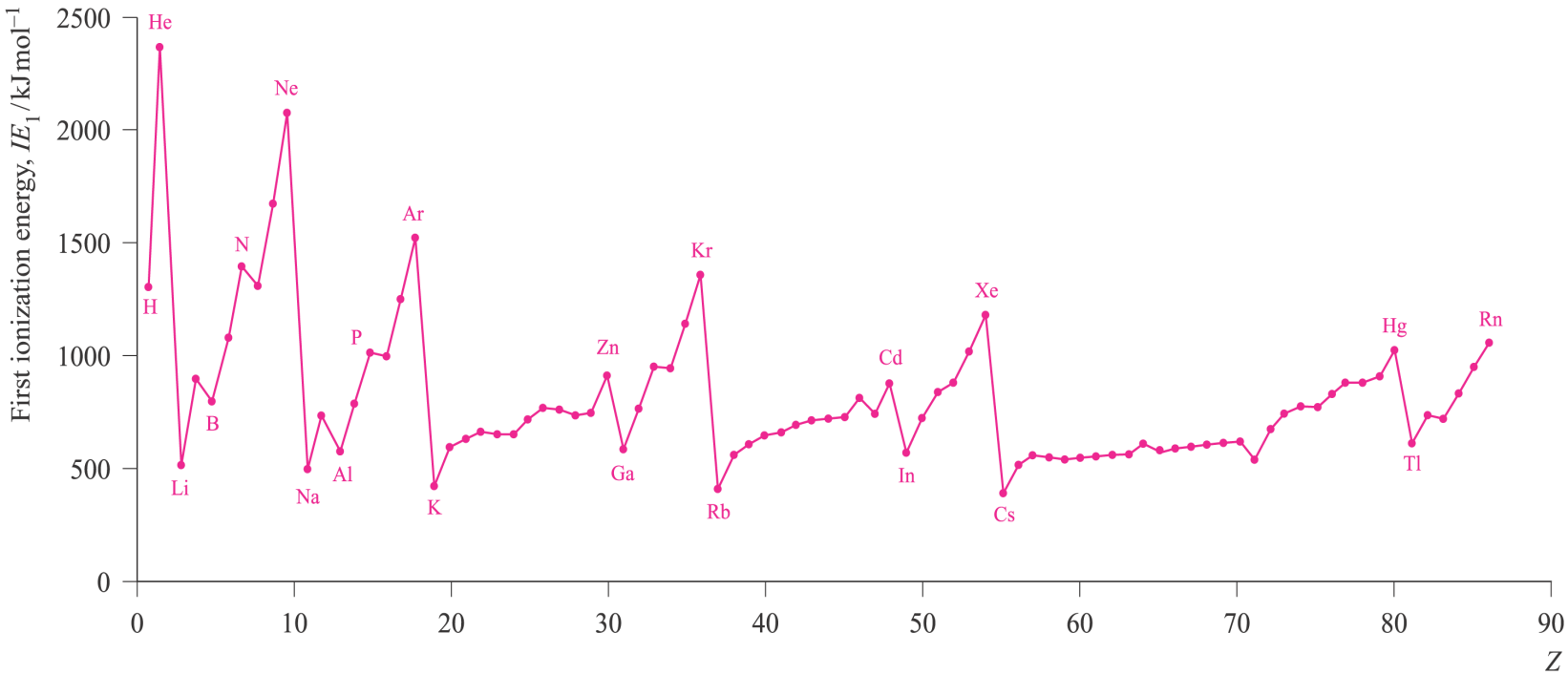
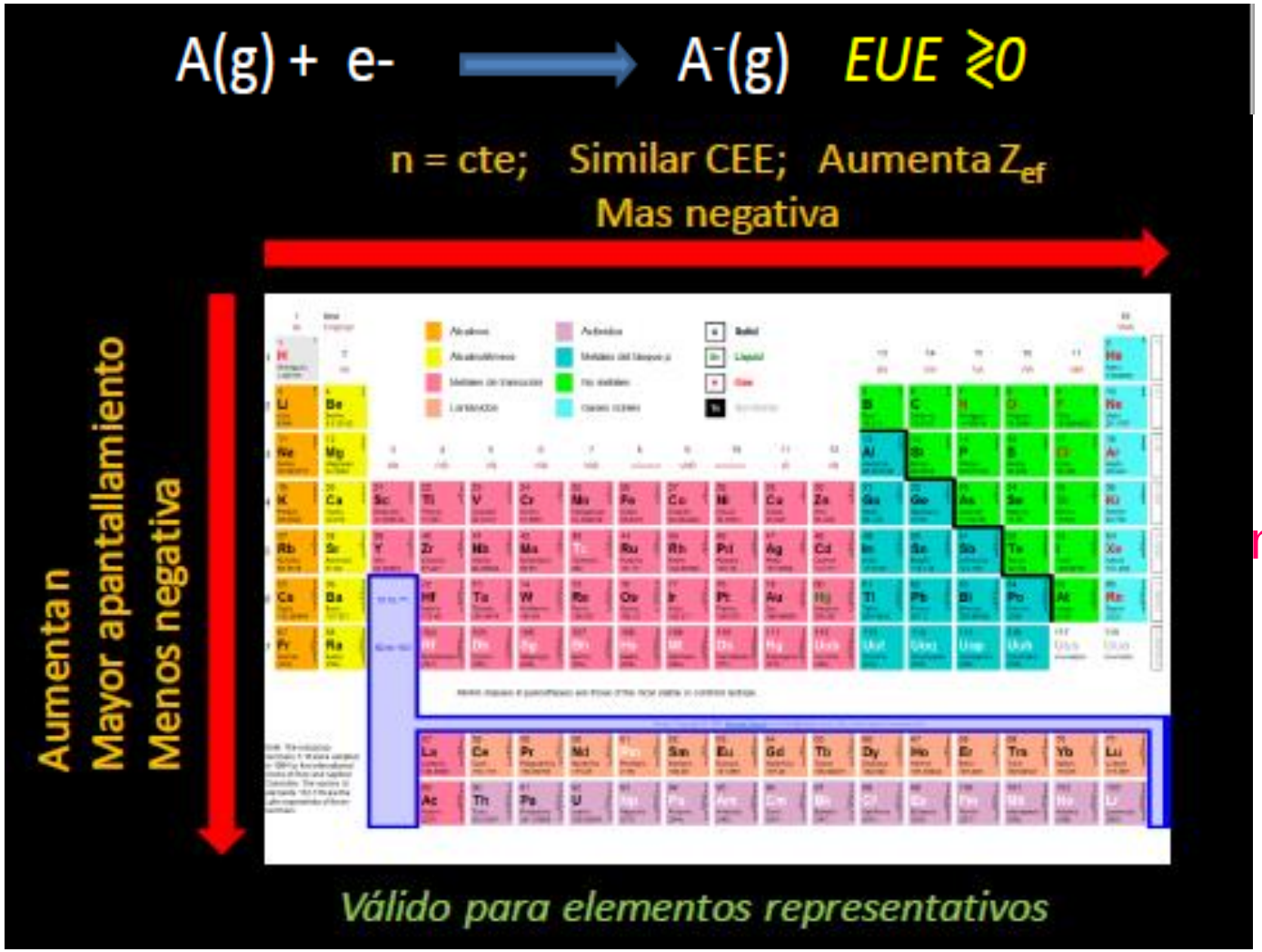


Fig. 1.15 The values of the first ionization energies of the elements up to Rn.

Catherine E. Housecroft and Alan G.Sharpe: *Inorganic Chemistry* 2e © Pearson Education 2005

Tabla Periódica

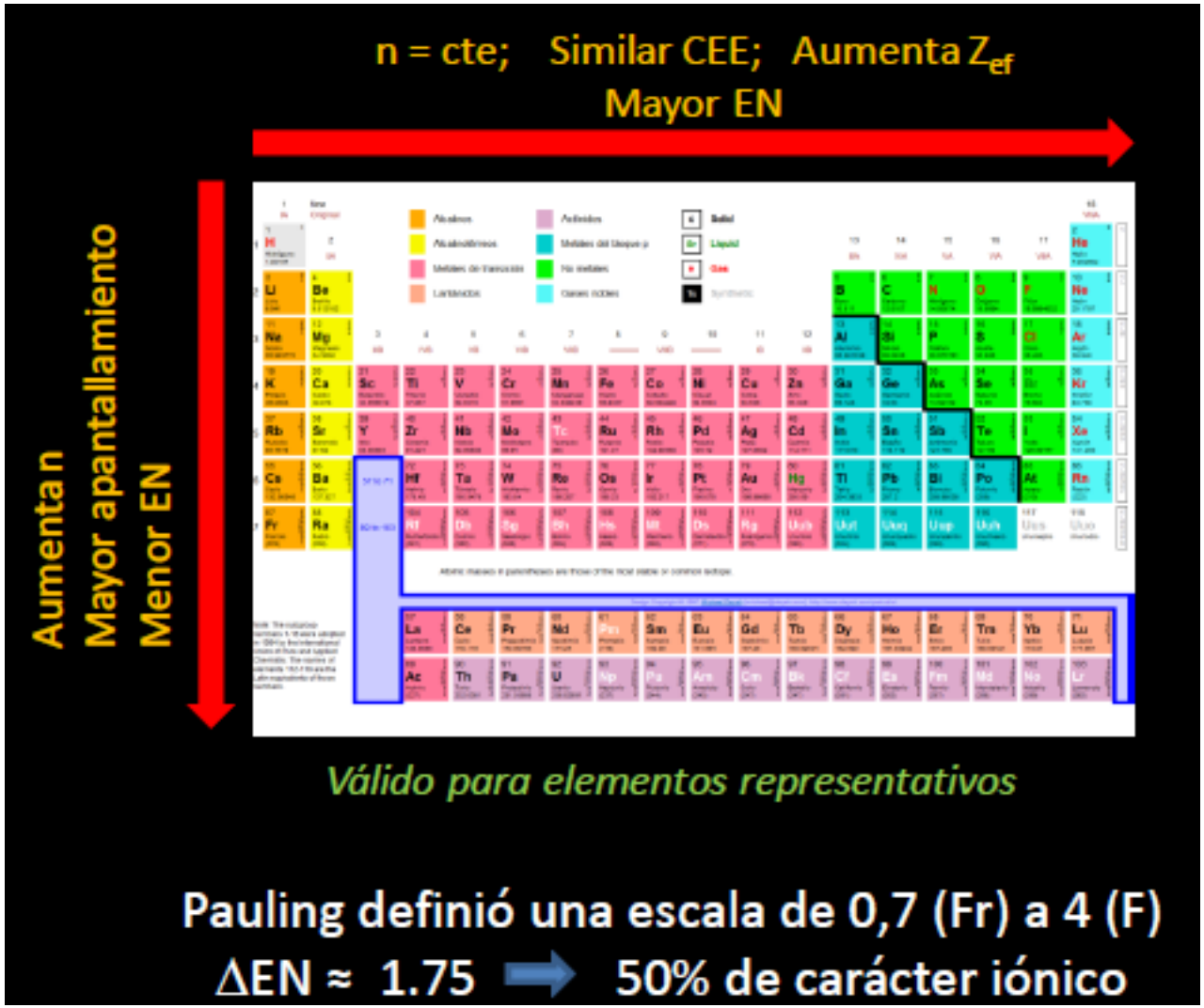
Afinidad electronica (o Energia de union electronica)



Mas negativa a menor radio atómico

Tabla Periódica

Electronegatividad: capacidad de un átomo para atraer los e^- en un enlace



Varia inversamente con el radio atómico

Tabla Periódica

Enlace Iónico

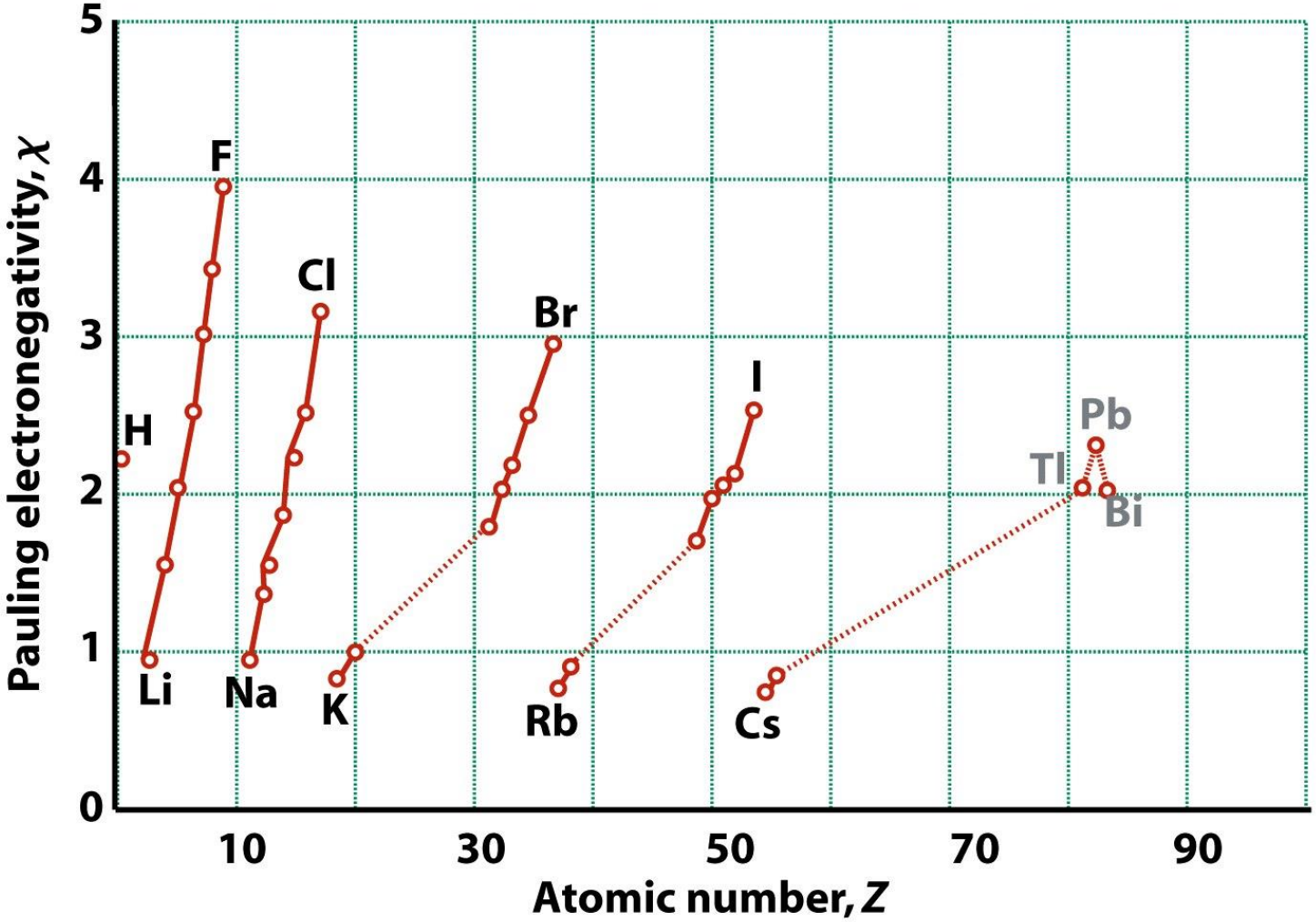
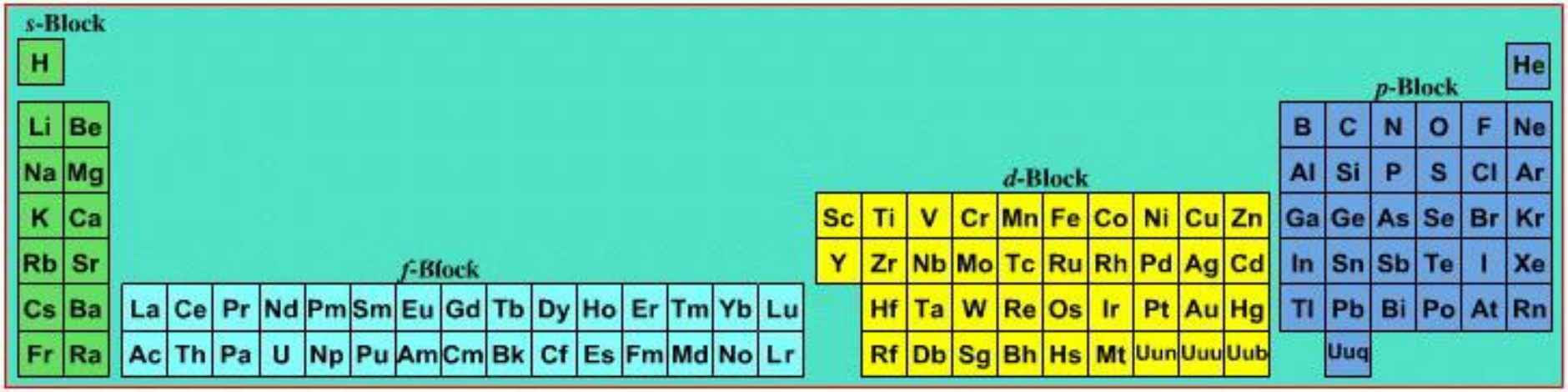


Figure 1-27
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Tabla Periódica

¿A que se debe esta disposición de la Tabla Periódica?



“Bloques” s, f, d y p

Concepto de orbitales

ÁTOMOS

Orbitales

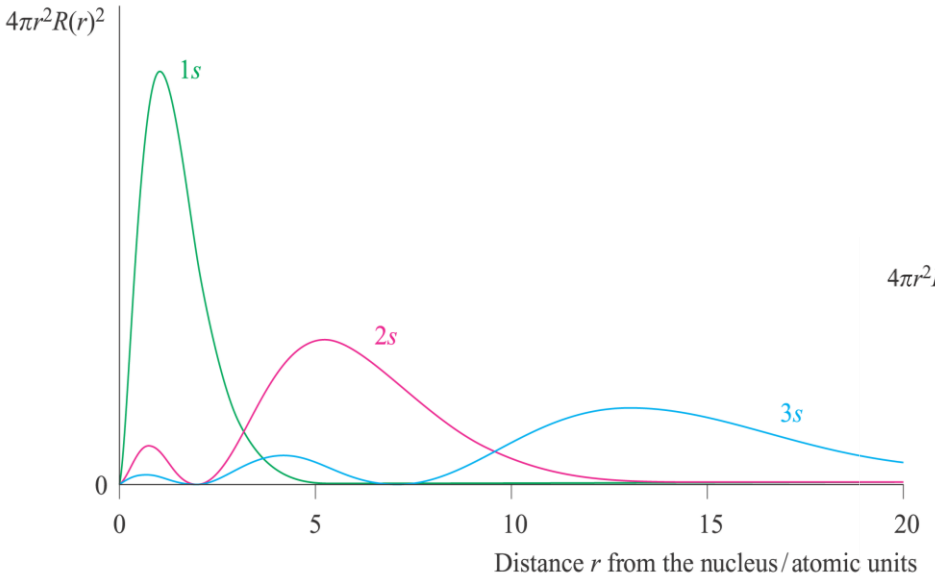
- El electrón se describe mediante una función de onda (orbital), resolviendo la ec. de Schrödinger. De ella se obtiene información sobre la energía y sobre la posición del electrón en el espacio.
- El cuadrado de la función de onda define la probabilidad de encontrar al electrón en un dado volumen espacial.
- Los orbitales de átomos hidrogenoides contienen una parte radial y una parte angular.

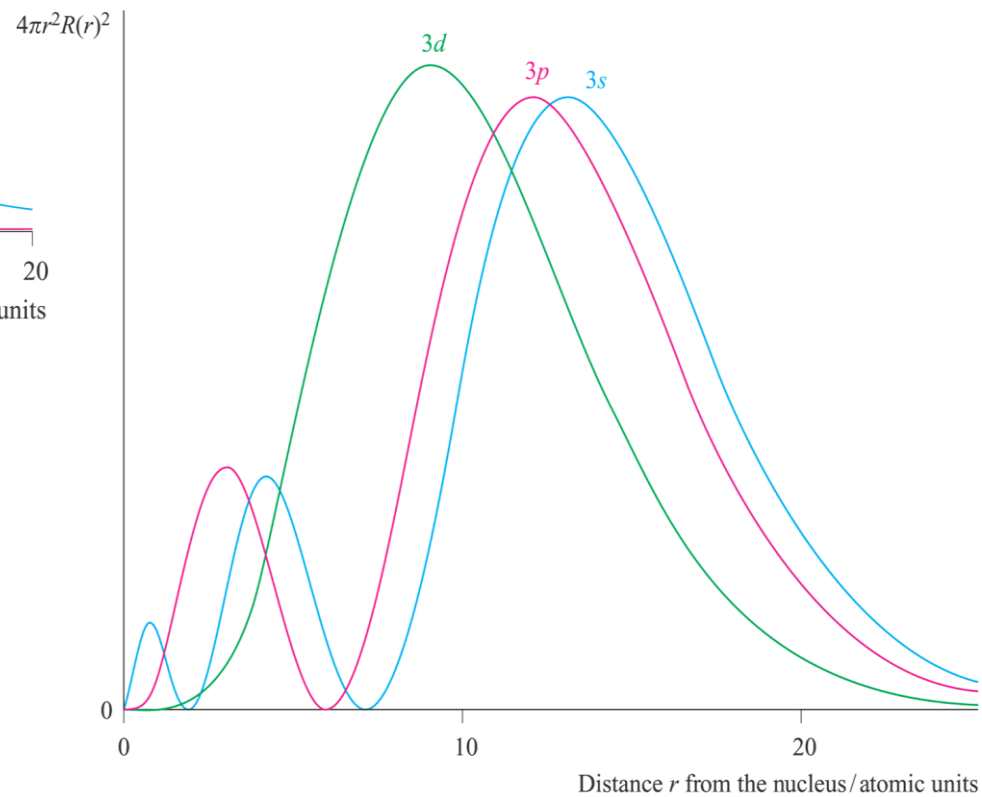
$$\psi(x, y, z) \equiv \psi_{\text{radial}}(r)\psi_{\text{angular}}(\theta, \phi) = R(r)A(\theta, \phi)$$

- Cada orbital se define por 3 números cuánticos: n, l, m.
- Ningún electrón puede tener los 4 números cuánticos iguales.

ÁTOMOS

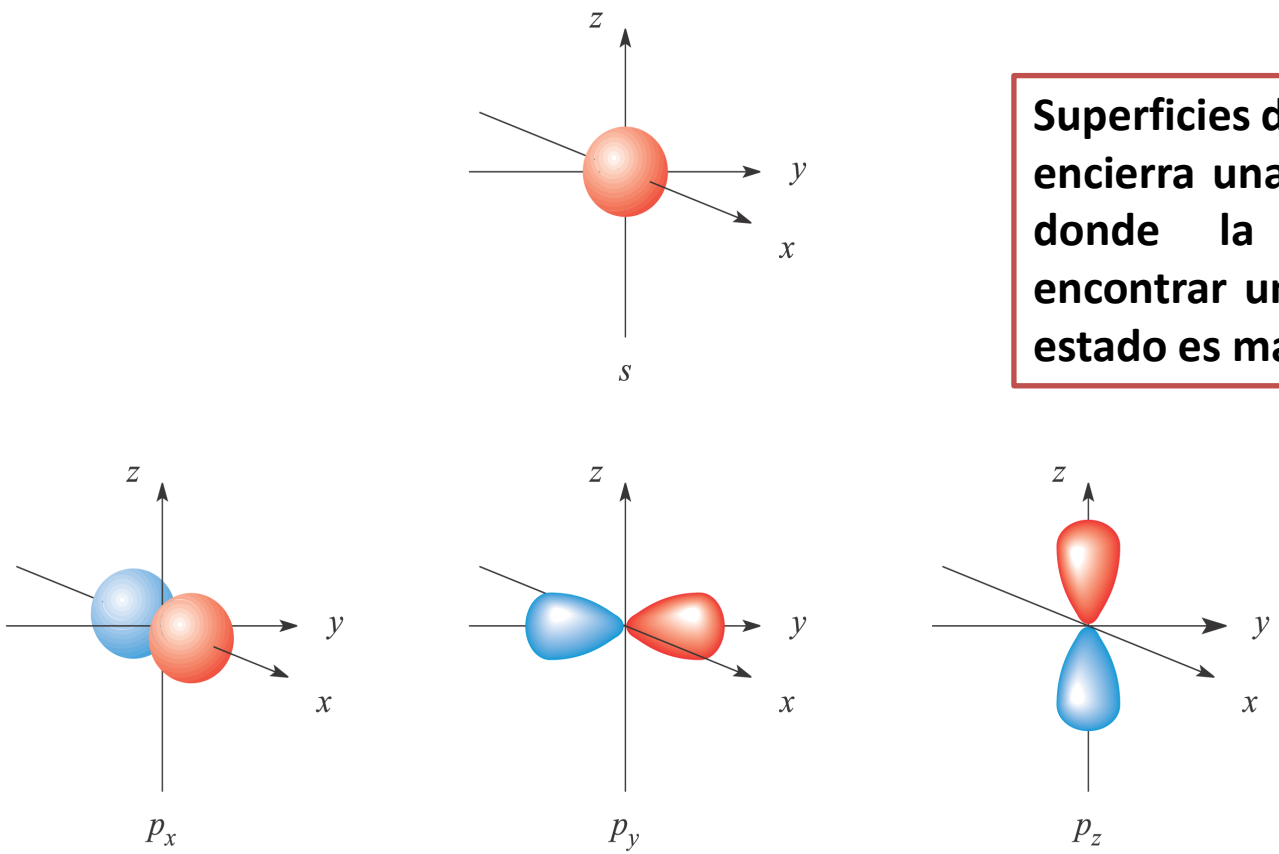
Probabilidad de encontrar al electrón a la distancia r (parte radial)





ÁTOMOS

Parte angular de las funciones de onda



Superficies de contorno: encierra una región del espacio donde la probabilidad de encontrar un electrón en cierto estado es máxima (90-99%)

Fig. 1.10 Representations of an s and a set of three degenerate p atomic orbitals. The lobes of the p_x orbital are elongated like those of the p_y and p_z but are directed along the axis that passes through the plane of the paper.

Catherine E. Housecroft and Alan G.Sharpe: *Inorganic Chemistry* 2e © Pearson Education 2005

ÁTOMOS

Parte angular de las funciones de onda

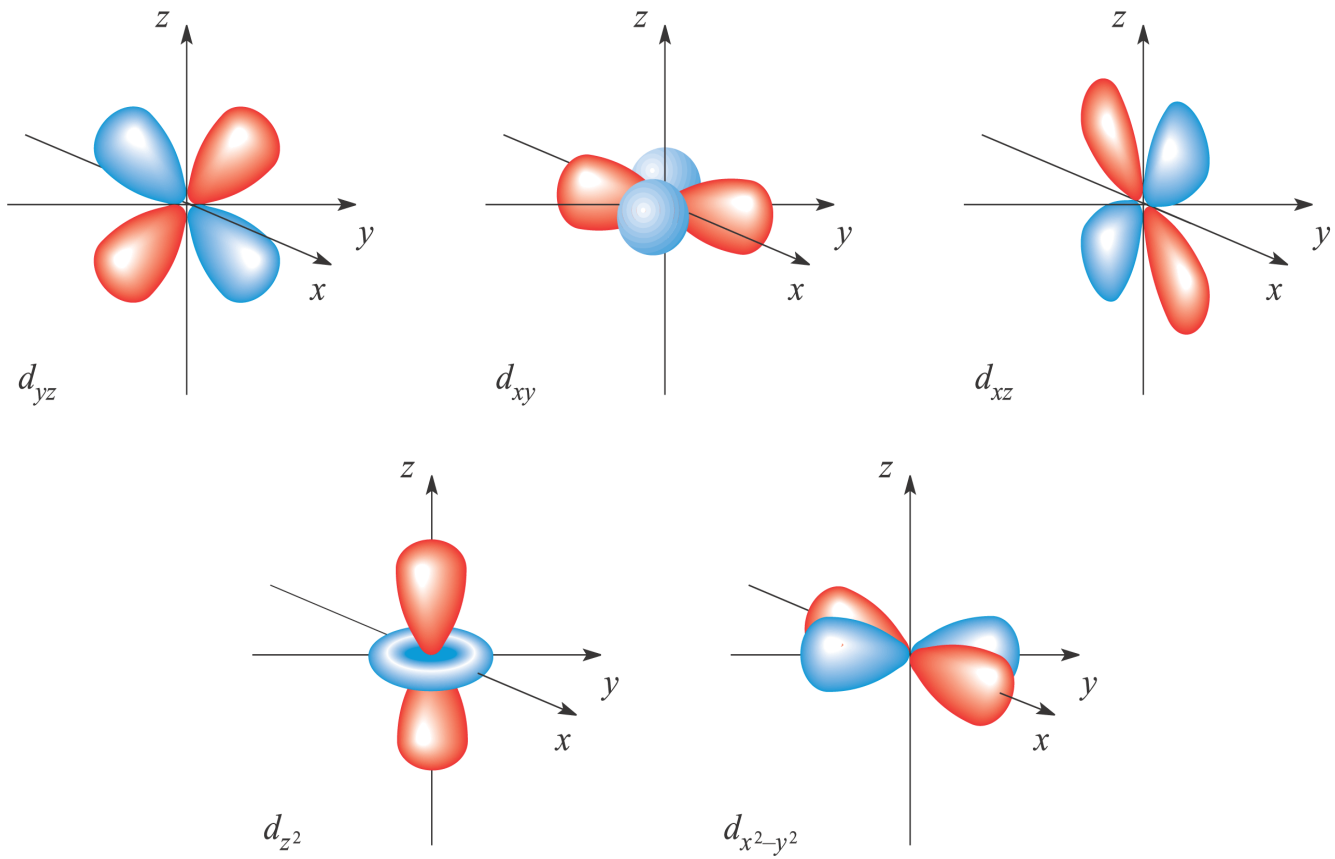
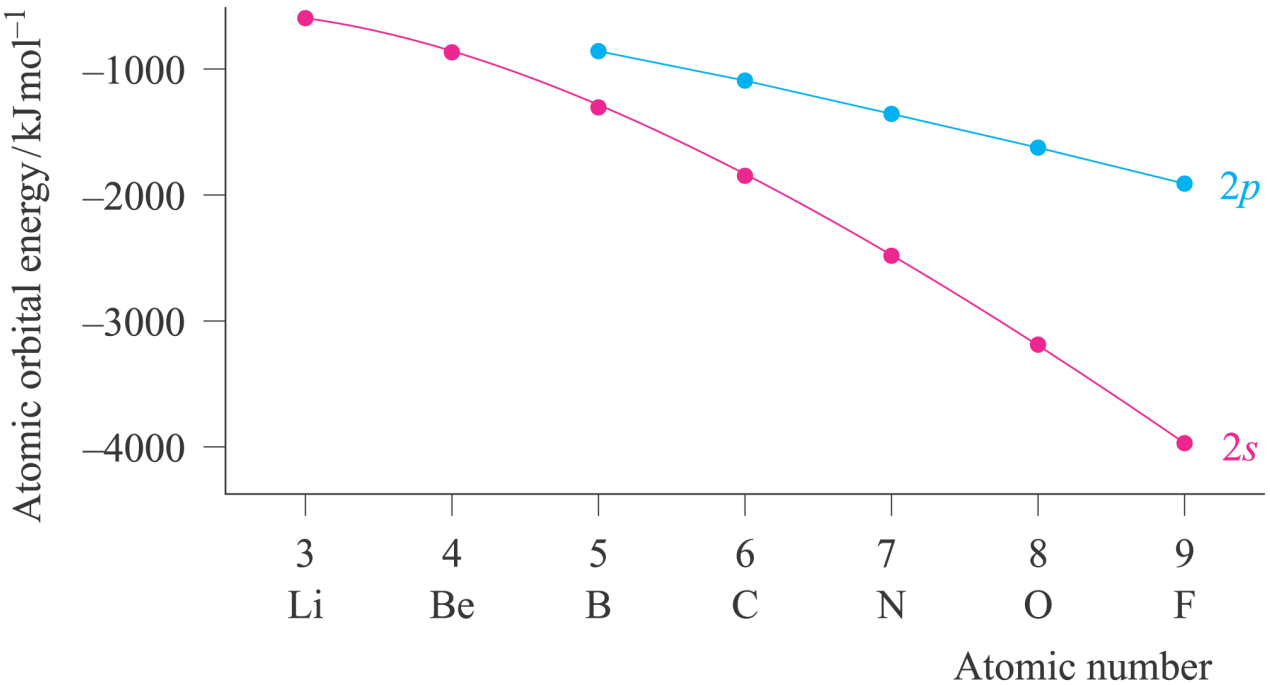


Fig. 1.11 Representations of a set of five degenerate *d* atomic orbitals.

ÁTOMOS

Energías de orbitales 2s y 2p desde el Li al F



Influencia de la carga nuclear efectiva

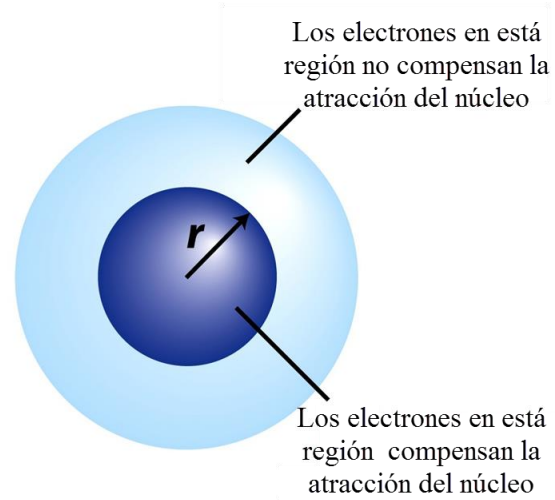


Figure 1-19
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

ÁTOMOS

Table 1.3 Effective nuclear charges, Z_{eff}

	H							**He**
Z	1							2
1*s*	1.00							1.69
	Li	**Be**	**B**	**C**	**N**	**O**	**F**	**Ne**
Z	3	4	5	6	7	8	9	10
1*s*	2.69	3.68	4.68	5.67	6.66	7.66	8.65	9.64
2*s*	1.28	1.91	2.58	3.22	3.85	4.49	5.13	5.76
2*p*			2.42	3.14	3.83	4.45	5.10	5.76
	Na	**Mg**	**Al**	**Si**	**P**	**S**	**Cl**	**Ar**
Z	11	12	13	14	15	16	17	18
1*s*	10.63	11.61	12.59	13.57	14.56	15.54	16.52	17.51
2*s*	6.57	7.39	8.21	9.02	9.82	10.63	11.43	12.23
2*p*	6.80	7.83	8.96	9.94	10.96	11.98	12.99	14.01
3*s*	2.51	3.31	4.12	4.90	5.64	6.37	7.07	7.76
3*p*			4.07	4.29	4.89	5.48	6.12	6.76

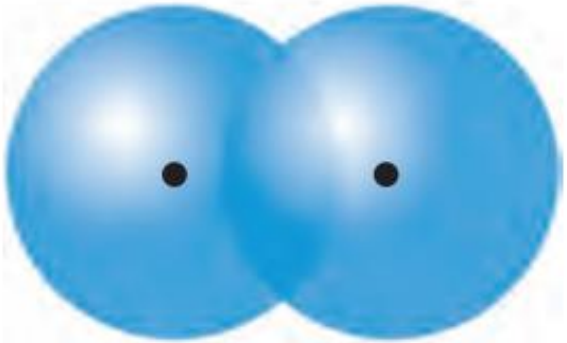
Table 1-3
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Hasta acá hemos visto como se describen y cambian las propiedades atómicas

Ahora profundizaremos en los tipos de enlace posibles, según los átomos involucrados

MOLECULAS

Enlace Covalente



ψ MO bonding

Orbital Molecular Enlazante

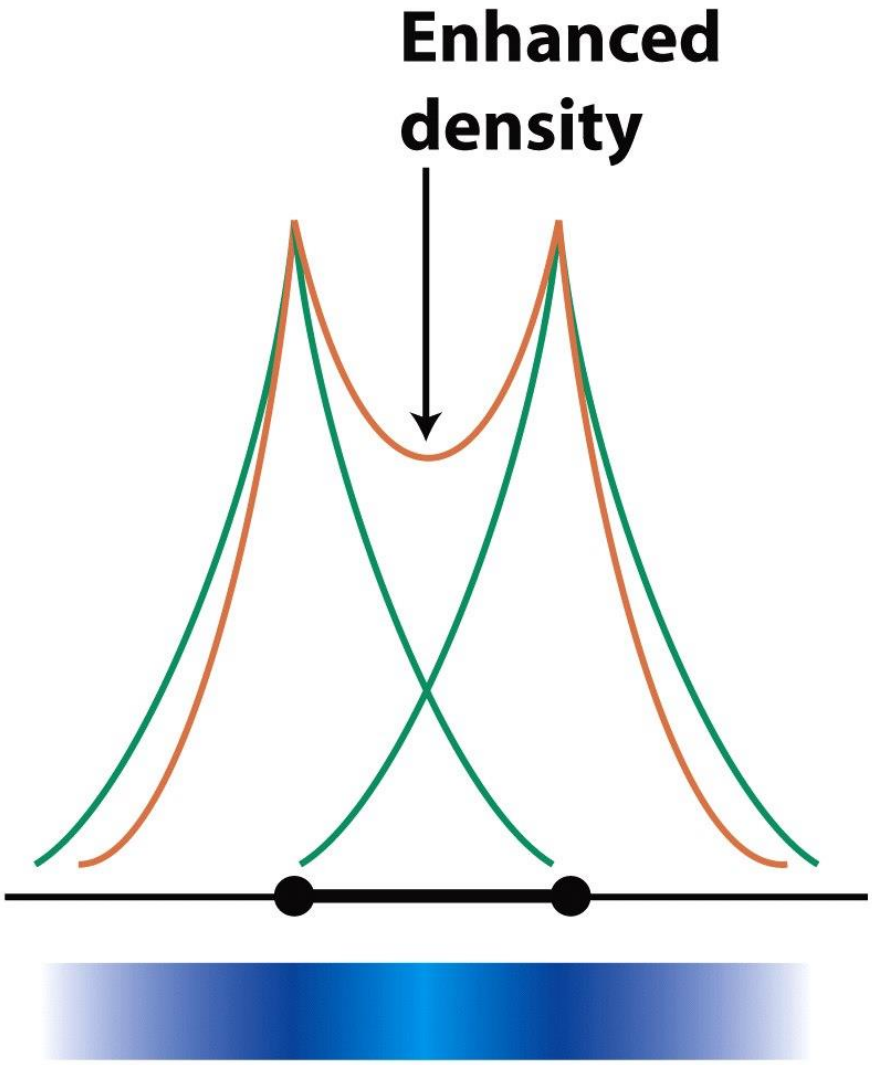


Figure 2-10
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

MOLECULAS

Enlace Covalente

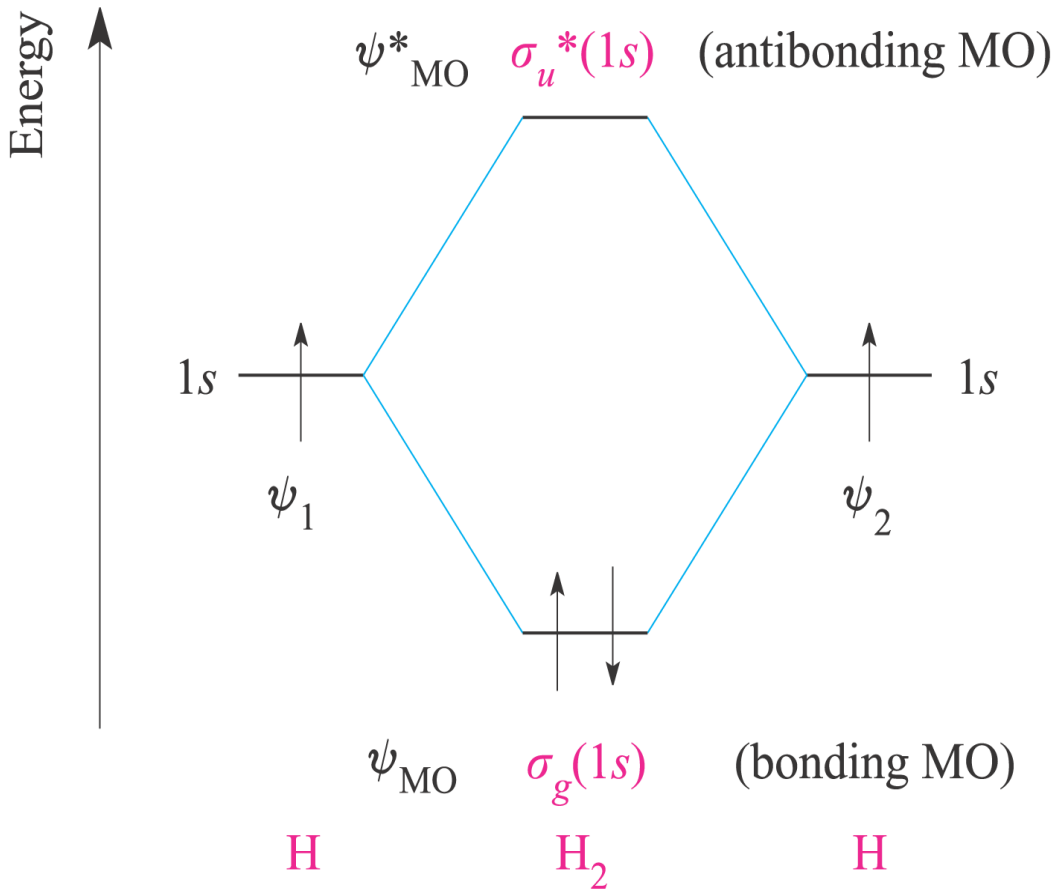
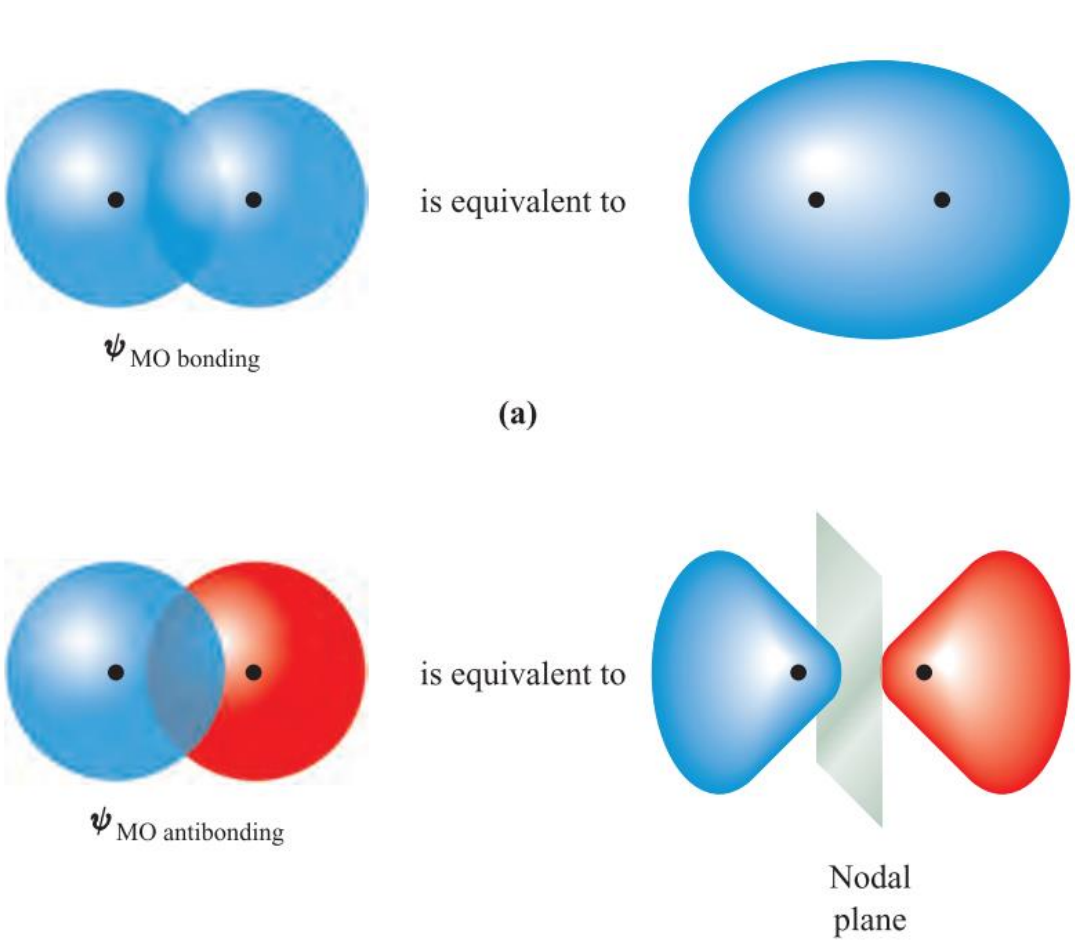
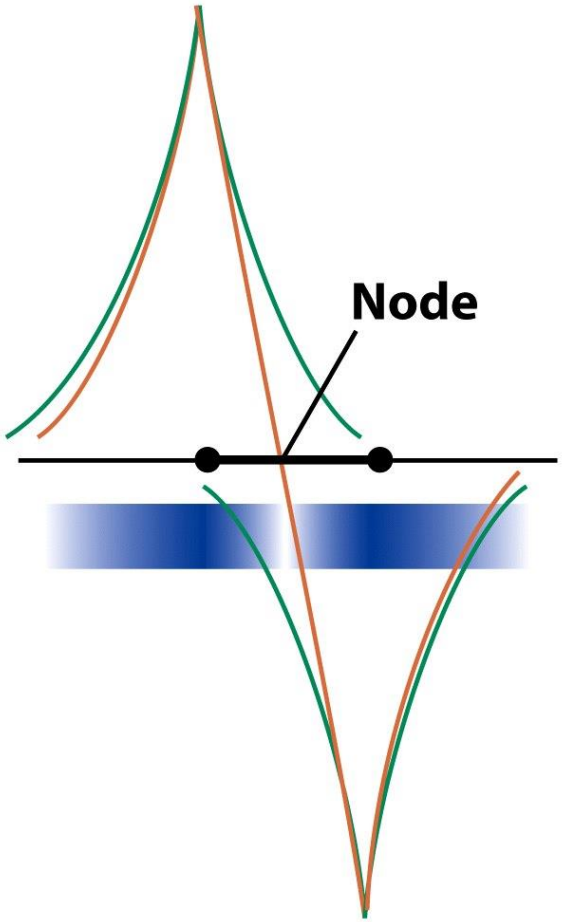


Fig. 1.17 An orbital interaction diagram for the formation of H_2 from two hydrogen atoms. By the *aufbau* principle, the two electrons occupy the lowest energy (bonding) molecular orbital.

MOLECULAS

Enlace Covalente

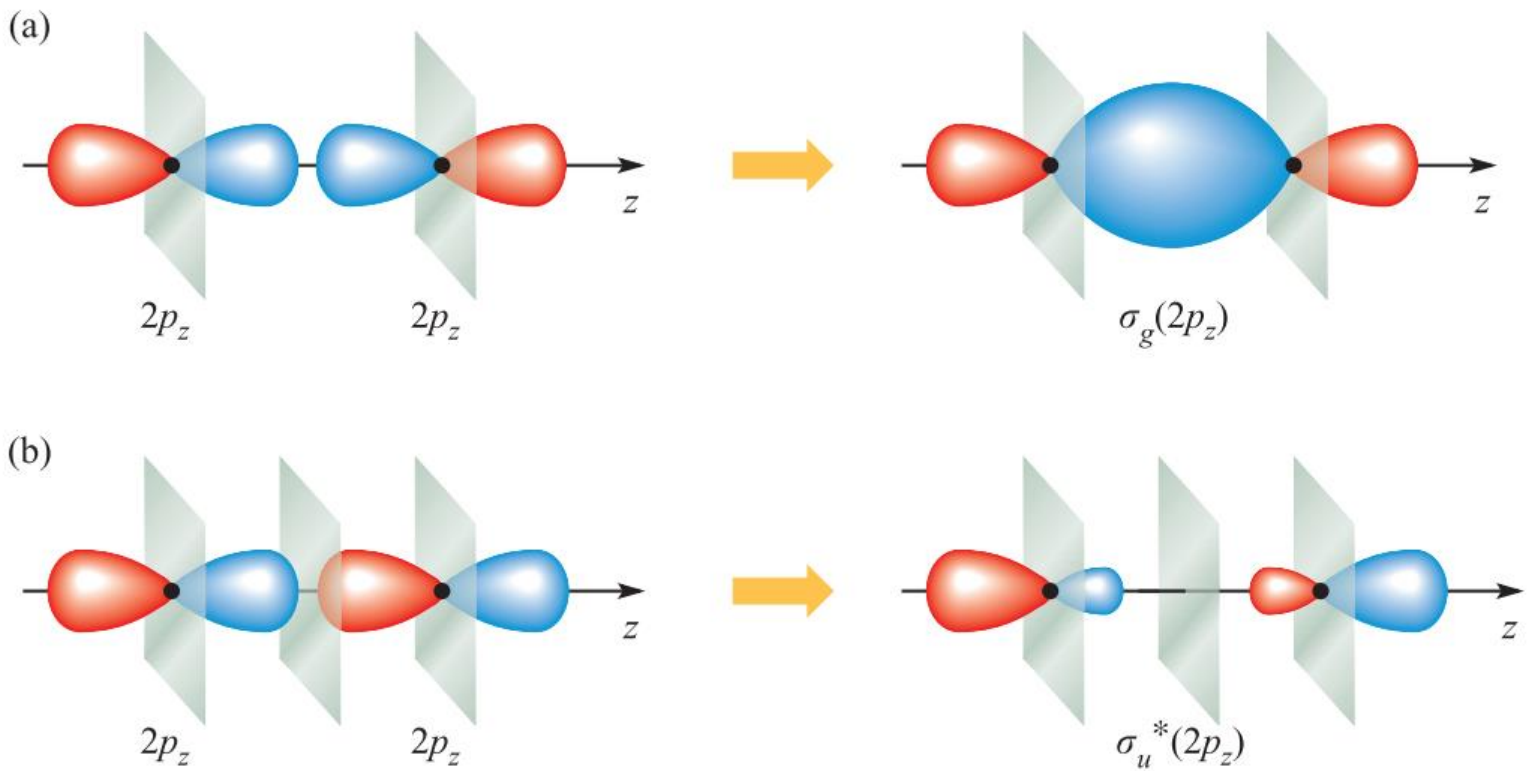




Orbital Molecular Antienlazante

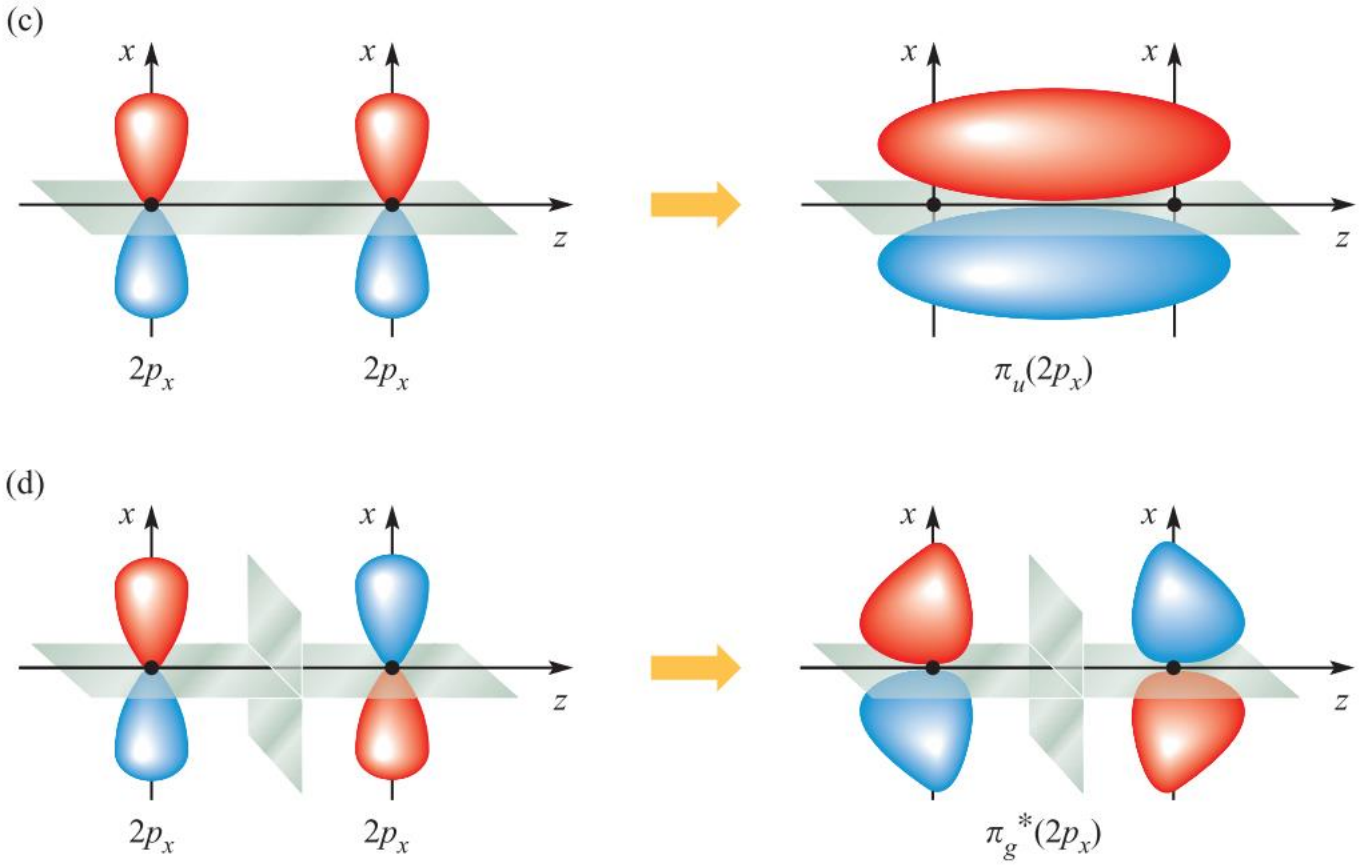
MOLECULAS

Enlace Covalente



MOLECULAS

Enlace Covalente



MOLECULAS

Enlace Covalente

La complejidad aumenta al aumentar el numero atómico.

El solapamiento entre orbitales es fundamental a la hora de la formación (o no) de un enlace covalente.

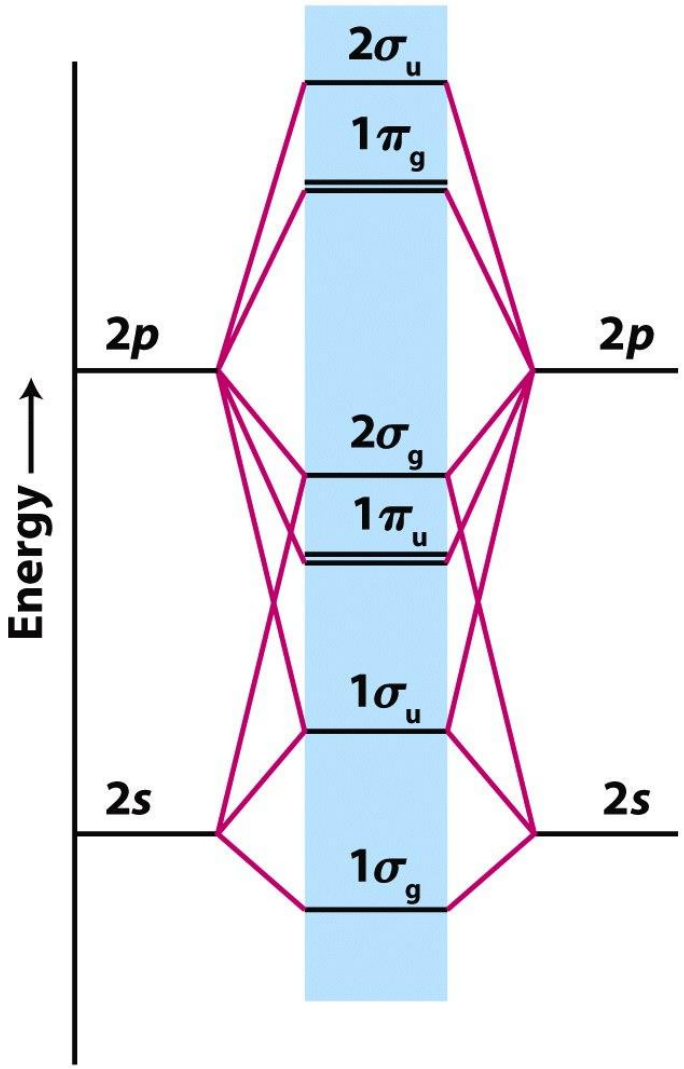


Figure 2-18
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

MOLECULAS

Enlace Iónico

Table 1.7 Pauling electronegativity (χ^P) values for the *s*- and *p*-block elements.

Group 1	Group 2		Group 13	Group 14	Group 15	Group 16	Group 17
H 2.2							
Li 1.0	Be 1.6		B 2.0	C 2.6	N 3.0	O 3.4	F 4.0
Na 0.9	Mg 1.3		Al(III) 1.6	Si 1.9	P 2.2	S 2.6	Cl 3.2
K 0.8	Ca 1.0		Ga(III) 1.8	Ge(IV) 2.0	As(III) 2.2	Se 2.6	Br 3.0
0.8	0.9	elements)	1.8	1.8	2.1	2.1	2.7
Cs 0.8	Ba 0.9		Tl(I) 1.6 Tl(III) 2.0	Pb(II) 1.9 Pb(IV) 2.3	Bi 2.0	Po 2.0	At 2.2

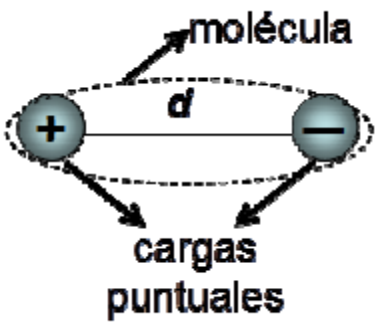
Electronegatividad similar: Enlaces covalentes (O_2, CO, NO, CH_4)

Electronegatividad muy distinta: Enlaces iónicos (NaCl, LiF, NaBr, CsCl)

INTERACCIONES

Interacciones dipolo-dipolo

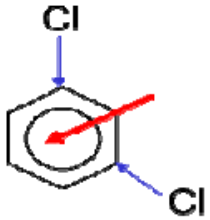
Las moléculas tienen forma y tamaño, la densidad de electrones no se distribuye homogéneamente y a las distancias de interacción no podemos considerarlas cargas puntuales.
Las interacciones es que las moléculas pueden ser representadas por **dipolos eléctricos**, es decir, un par que contiene dos cargas puntuales iguales pero de signo contrario, separadas a una distancia *d*.



EJEMPLO

Diclorobenceno: Hay dos enlaces Cl-C polares. El valor del momento dipolar depende de la posición de los átomos de Cl en la molécula. El momento dipolar neto depende de la posición relativa de los átomos de Cl en la molécula.

$\mu = 0$



$\mu \neq 0$

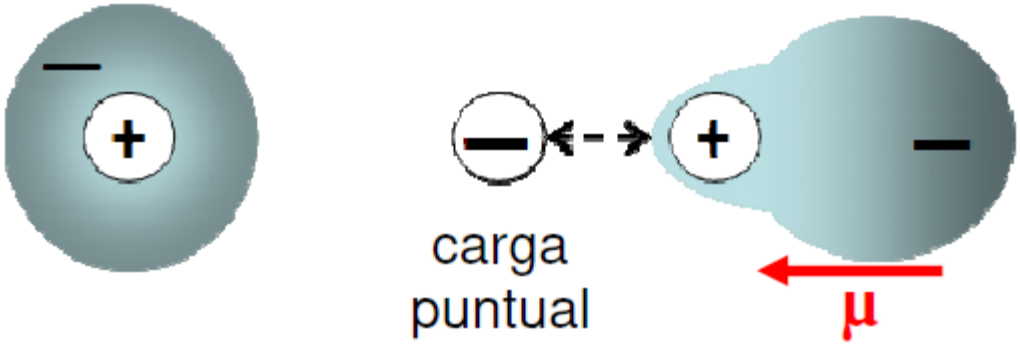
μ: momento dipolar

INTERACCIONES

Interacciones dipolo inducido

Hasta ahora hemos considerado que las distintas interacciones presentes en la materia son de naturaleza eléctrica, lo cual es esperable dado que los componentes fundamentales de la materia son cargas positivas (núcleos) y negativas (electrones).
Para el caso de moléculas no polares como N_2 o átomos como He, ¿no habrá interacción posible entre dos de ellas?

Tomemos una distribución de cargas cualquiera en una molécula (o en un átomo), con zonas positivas y zonas negativas, y analicemos su interacción con una carga puntual ajena a la misma.

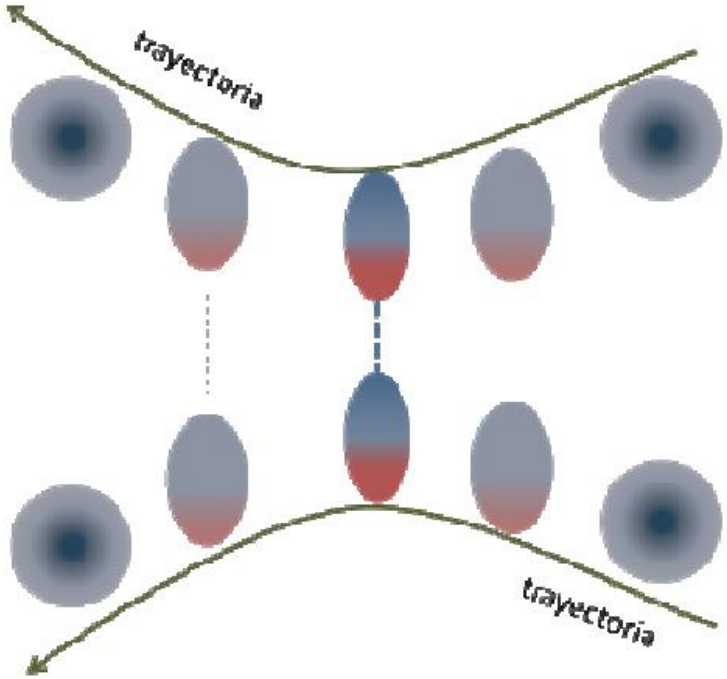


La distribución de cargas se acomoda así a la perturbación ejercida por la carga puntual. **La distribución se polariza.**

INTERACCIONES

Interacciones dispersivas (o de London, o de Van der Waals)

En un sistema de moléculas, sean polares o no polares, siempre hay distorsiones de las nubes electrónicas moleculares inducidas por la presencia de otras y se establecen interacciones entre ellas debido a la **formación de dipolos transitorios porque varían con el tiempo.**

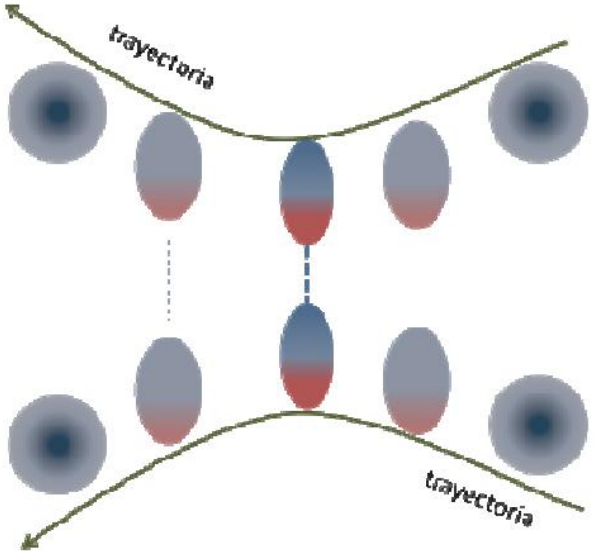


Deformación del contorno de la densidad de carga de moléculas esféricas a medida que se aproxima una a otra.

INTERACCIONES

Interacciones dispersivas (o de London, o de Van der Waals)

Las interacciones de dispersión son de **corto alcance** y son las responsables de la agregación de moléculas que no poseen cargas ni momentos dipolares permanentes. Las interacciones dispersivas son particularmente importantes cuando las moléculas tienen **electrones deslocalizados**, como los electrones π en los anillos bencénicos. Cuanto más grande es una molécula (mayor volumen molar), más polarizable es, debido a que hay más electrones distribuidos en una región mayor del espacio y por lo tanto las interacciones dispersivas son más fuertes.

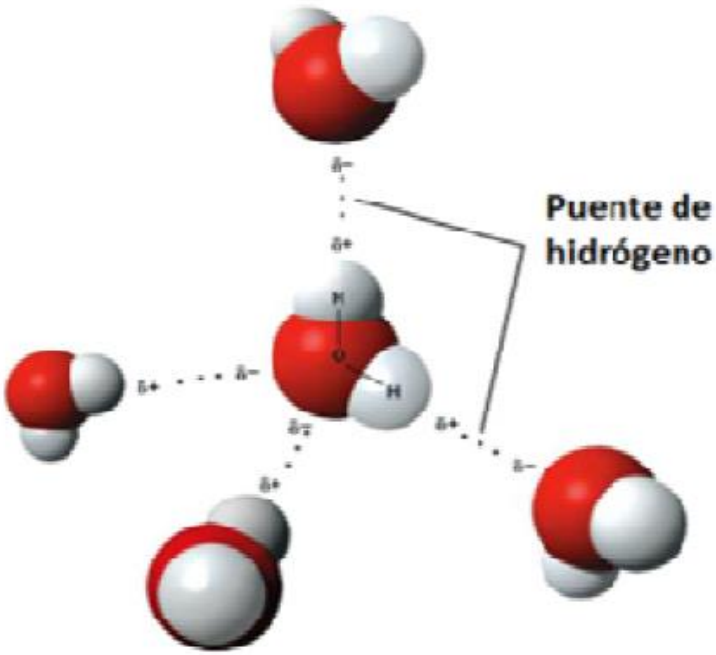


Deformación del contorno de la densidad de carga de moléculas esféricas a medida que se aproxima una a otra.

INTERACCIONES

Puente de Hidrógeno

En una molécula polar, o en una región polar de la misma, que posee átomos de **hidrógeno**, estos átomos (de pequeño tamaño y baja polarizabilidad) concentran una alta densidad de carga positiva. Si la molécula **contiene átomos con alta densidad de carga negativa** (X), se establecerá una interacción fuerte entre H y X.



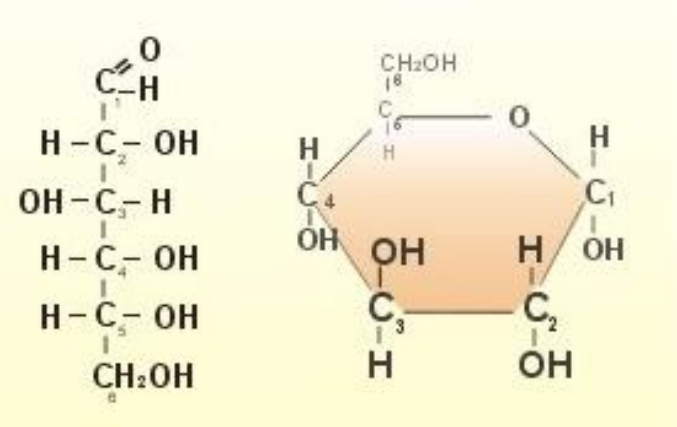
La direccionalidad OH…O no es permanente ya que en el líquido las moléculas se están moviendo constantemente.

Pero en un cristal….. solvatos

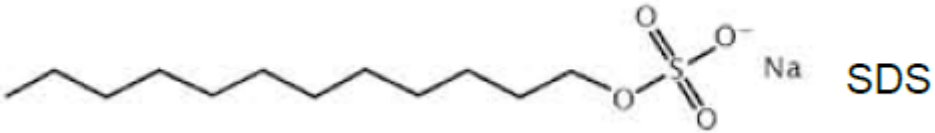
Ejercicio

Qué tipos de interacciones intermoleculares se encuentran presentes en cada uno de los siguientes sistemas. Considere para el análisis la estructura molecular de las especies químicas involucradas:

(a) KCl (sólido)
(b) Solución de KCl (ac)
(c) Solución de glucosa (ac)



(d) Solución de dodecil sulfato de sodio (SDS) que contiene micelas.

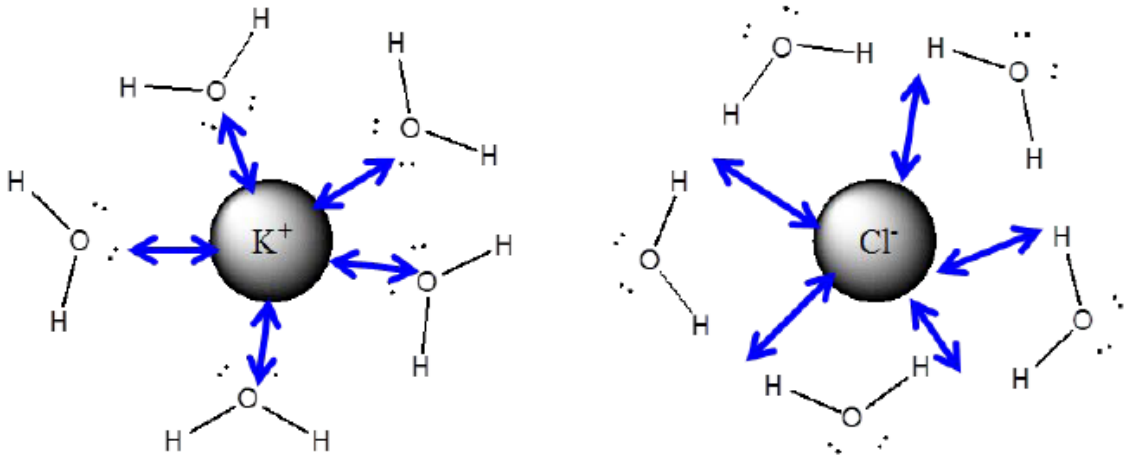


Ejercicio

(b) Solución de KCl (ac)

Al producirse el proceso de disolución, la red de cloruro de potasio se rompe, y los iones, que antes interactuaban electrostáticamente entre sí, ahora están solvatados por el agua. La molécula de agua tiene un momento dipolar neto, con una densidad de carga negativa sobre el oxígeno y una densidad de carga positiva sobre los hidrógenos.

Podemos representar esta situación considerando a cada ion con los dipolos de agua orientados de acuerdo a la carga del ion.

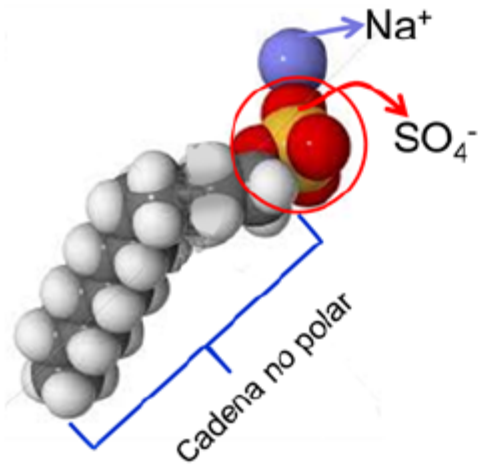


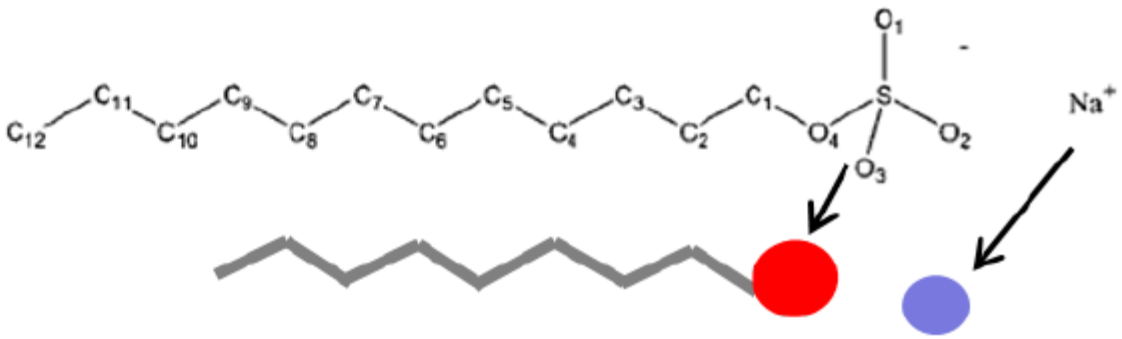
Las interacciones principales en el sistema una vez solvatados los iones son de tipo ión-dipolo.

En este tipo de sistema compuesto por sales iónicas disueltas en agua, la separación de los iones está asistida por el solvente. **Las interacciones ión- ión (entre el K+ el Cl-) son prácticamente nulas por el aumento en la distancia de separación entre los mismos debido al agua que los rodea.** Esto es estrictamente válido en soluciones diluídas, donde la distancia promedio entre iones es suficientemente grande como para que no interactúen.

Ejercicio

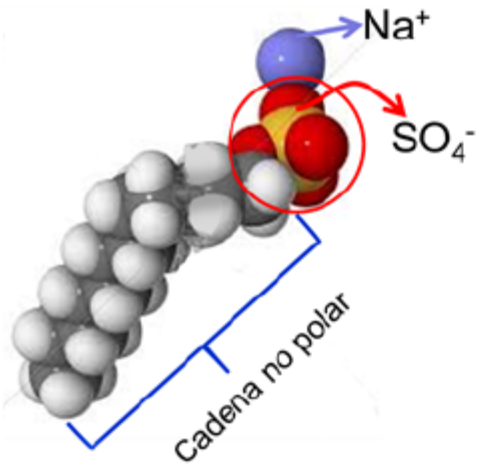
(d) Solución de dodecil sulfato de sodio (SDS) que contiene micelas.

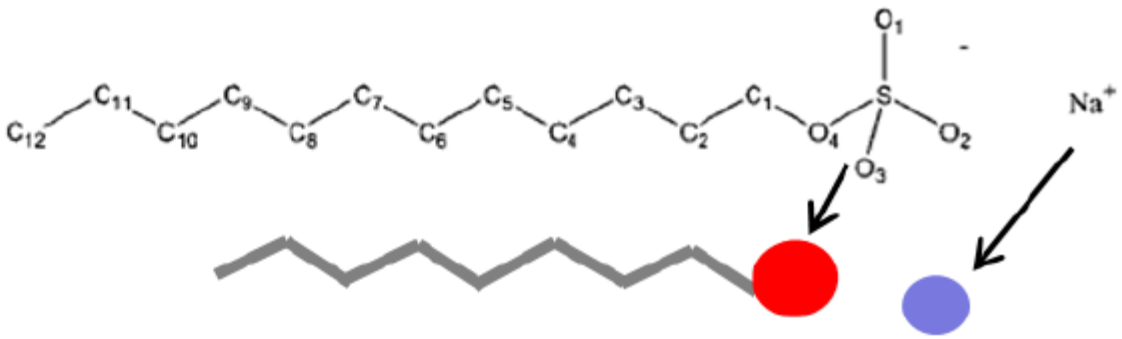


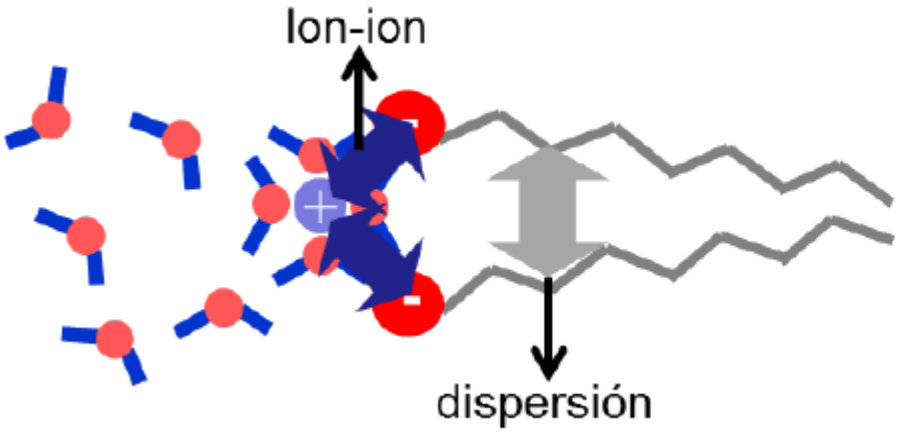


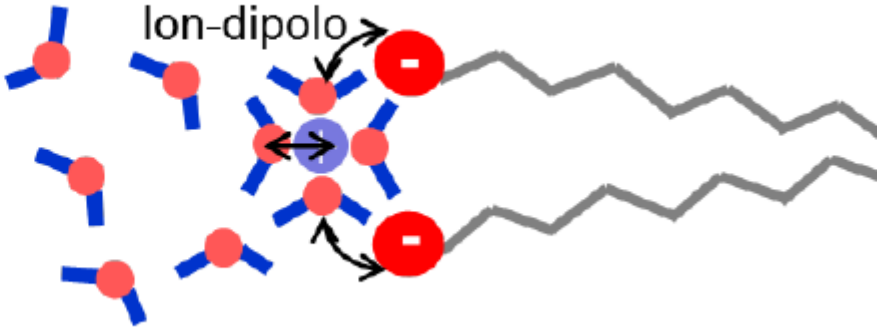
Ejercicio

(d) Solución de dodecil sulfato de sodio (SDS) que contiene micelas.



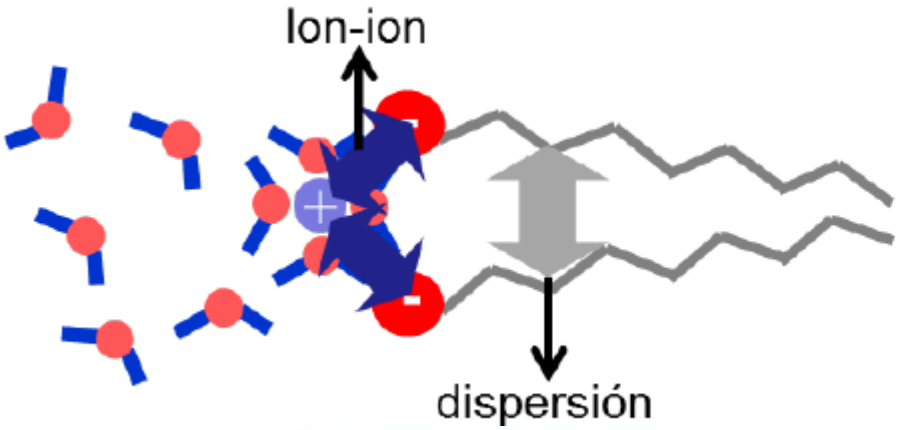


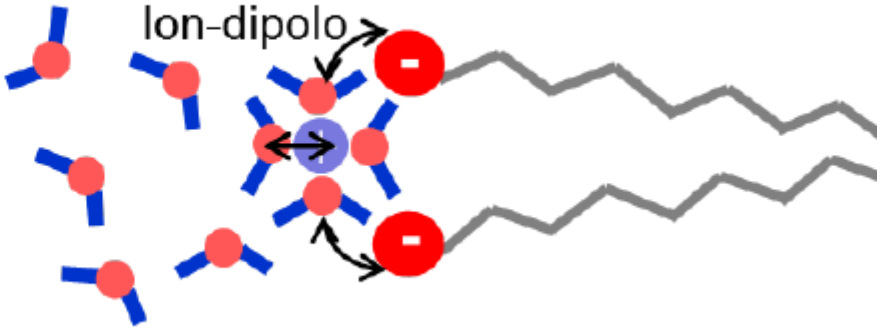


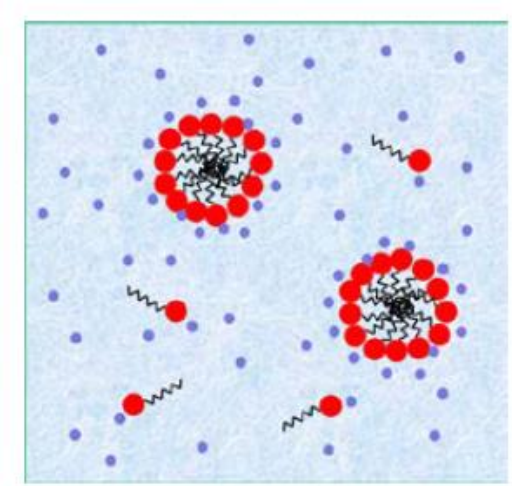


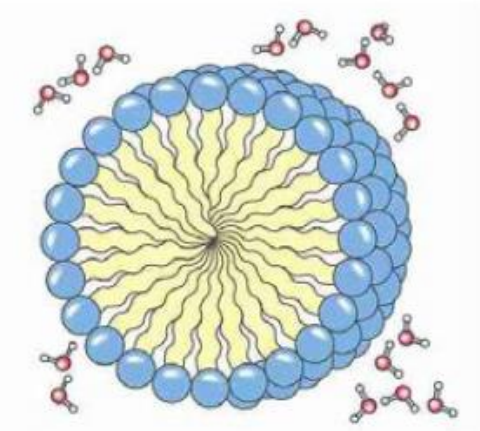
Ejercicio

(d) Solución de dodecil sulfato de sodio (SDS) que contiene micelas.









Será fundamental comprender el balance entre todas las interacciones presentes a la hora de estudiar el crecimiento cristalino, así como también al analizar solvatos, sales y cocristales