

## I- ESTRUCTURA DE LA MATERIA

### I.1- Conceptos generales

Los átomos se reúnen o asocian dando lugar a tres tipos de agregados, gas, líquido y sólido. El estado de agregación depende de las fuerzas interatómicas, es decir del tipo de enlace, de la presión y de la temperatura.

En un gas, los átomos o moléculas están separados, en condiciones normales, por distancias grandes, del orden de 10 diámetros atómicos. Por el contrario el contacto atómico íntimo es la característica que define a líquidos y sólidos. Existe una diferencia fundamental entre ellos.

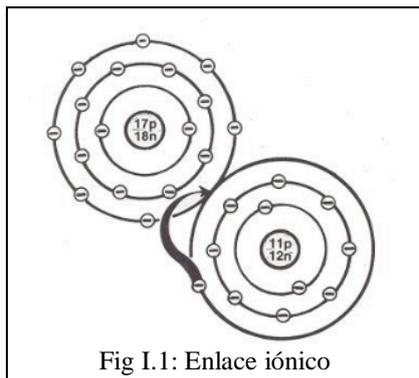
Los sólidos muestran una distribución ordenada, y estable en el tiempo, de sus átomos o moléculas, que se extiende por largas distancias si se las compara con los diámetros atómicos. Esta característica se conoce como orden de largo alcance, OLA. La estructura de un líquido por el contrario se caracteriza por un orden de corto alcance, OCA, generalmente limitado a unas pocas decenas de átomos, a lo que se debe agregar una condición adicional muy importante; el orden es efímero, ya que la vibración térmica lo destruye constantemente. Hay una puja constante entre los átomos, que tratan de establecer el enlace por la disminución de energía que se produce y la vibración térmica; si la temperatura es superior al punto de fusión de la sustancia ésta predomina destruyendo los incipientes enlaces. Un trozo de resina o de vidrio es rígido y sin embargo muestra el desorden atómico propio de los líquidos. Debe preferentemente reservarse la denominación de sólido para aquellas sustancias que tienen sus átomos o moléculas dispuestos con regularidad, presentando OLA. En consecuencia, el vidrio o la resina deben ser considerados como líquidos de elevada viscosidad, o como sustancias amorfas o no cristalinas.

### I.2.- Enlaces atómicos

Se trate de líquidos, sólidos o gases, las propiedades y características de los agregados dependen en gran parte, pero no únicamente, del tipo de enlace entre átomos.

Seguidamente se analizarán brevemente los enlaces iónico, covalente y de Van der Waals y en mayor grado el enlace metálico; éstos no deben ser considerados como absolutos, sino que uno de ellos predomina para cada sustancia y que en cualquier sustancia, siempre está presente más de un tipo de enlace.

**Enlace iónico:** Es conocida la distribución electrónica del Na. Su electrón de valencia ( $3s$ )<sup>1</sup> es cedido con facilidad, pues de esa forma queda como ion, con una capa externa completa de 8 electrones, de cuya gran estabilidad son prueba evidente los gases nobles.



Un comportamiento análogo, aunque simétrico, lo constituye el Cl de número atómico 17, cuya configuración electrónica es  $(1s)^2, (2s)^2, (2p)^6, (3s)^2, (3p)^5$ . Su capa externa, el nivel 3, consta de 7 electrones, faltándole un electrón para alcanzar los 8 que le confieren extremada estabilidad. En el ClNa tanto el Cl como en Na satisfacen sus necesidades cuando éste cede al Cl su electrón de valencia. Este es el ejemplo típico de enlace iónico, que debe su nombre a que las fuerzas interatómicas que producen el enlace se deben (aprox. 85 % del total de la fuerza del enlace), a la atracción entre los iones Cl (negativo) y Na (positivo).

Una representación esquemática del enlace se ve en Fig. I.1, en la que se representa por un círculo central al núcleo y los electrones que no participan en el enlace.

La atracción entre los iones es muy fuerte, y por ello, los compuestos iónicos tienen elevado punto de fusión. Un aspecto interesante, para comparar con el enlace metálico, es que este enlace se debe a un electrón cedido por un átomo a otro; ambos quedan con sus capas completas y, para formar un sólido, cada ion debe estar rodeado por los iones de la otra especie. Los enlaces en el sólido no son, por consiguiente, aleatorios.

Este tipo de enlace se da entre átomos a los que les falta y sobra uno o dos electrones para completar su capa externa, elementos con gran diferencia de electronegatividad<sup>1</sup>.

La fuerza impulsora es la disminución de energía producto del enlace.

**Enlace covalente:** cuando el enlace se verifica entre átomos que difieren poco en electronegatividad, se concreta por uno o más electrones compartidos.

El átomo de Cl con siete electrones de valencia se une a otro átomo de su misma especie compartiendo dos electrones. Un esquema representativo del Cl<sub>2</sub> se muestra en la Fig.I.2.

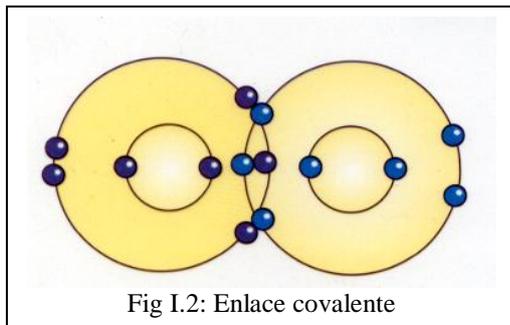


Fig I.2: Enlace covalente

En general este tipo de enlace se verifica entre átomos con tres o más electrones de valencia. Para completar su capa externa con 8 electrones, cada átomo participante en el enlace toma los necesarios de sus vecinos y aporta uno o más de sus electrones.

De esto surge la regla **8-N** donde **N** es el número de electrones de valencia. Esta regla permite determinar el número de átomos que comparten, con uno dado, sus electrones en el sólido.

Un caso típico es el diamante. El carbono con sus 4 electrones de valencia se rodea de cuatro vecinos de su misma especie. Esto da como resultado la estructura cúbica propia del diamante, en la que los átomos de C se disponen en el sólido de forma de respetar las condiciones impuestas por el enlace.

**Enlace metálico:** Como lo indica su nombre este tipo de enlace es el que da lugar a la cohesión entre los átomos de un metal. Cada átomo contribuye con sus electrones de valencia a la formación de una nube de electrones que ofician de nexo entre los iones positivos que forman el sólido o líquido metálico. (Fig. I.3)

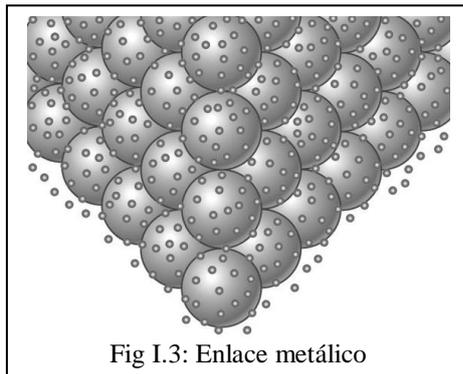


Fig I.3: Enlace metálico

Esta nube electrónica, que puede en principio considerarse libre, marca una diferencia fundamental con los otros tipos de enlaces. En los ya comentados, la unión de un átomo con otro o con sus vecinos es dirigida; en efecto, un átomo cede o comparte electrones con otros átomos y de esta forma, los que producen el enlace quedan ligados entre sí. En un caso el electrón cedido pasa a ocupar un lugar en la capa de valencia del receptor (iónico), en el otro él o los electrones compartidos fluctúan alternativamente en las capas de valencia de los átomos enlazados (covalente).

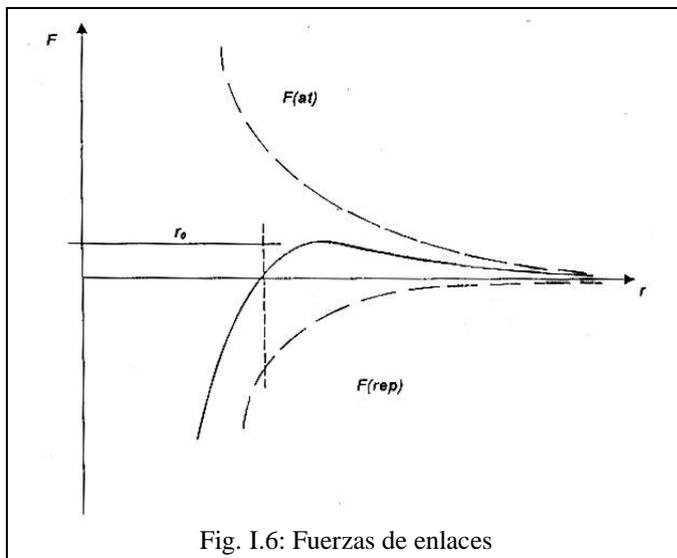
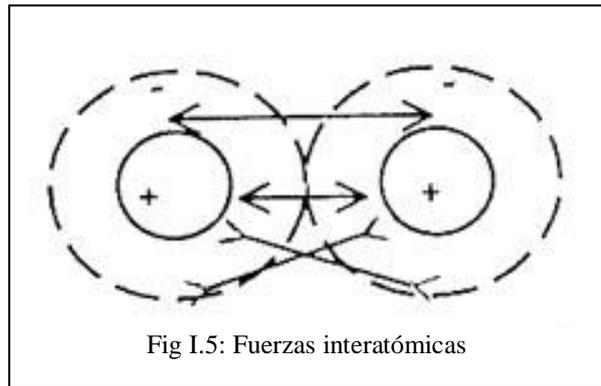
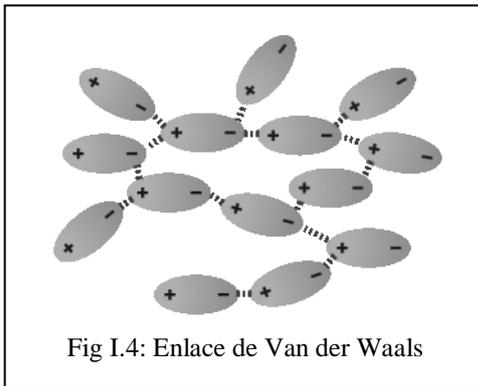
Por el contrario, en el enlace metálico los electrones de la nube no se identifican con ningún átomo o ion en particular, más bien pertenecen al sólido formado.

De este carácter del enlace metálico resultan varias propiedades interesantes, casi exclusivas de los metales. La deformación plástica o permanente resulta del hecho de que todos los iones son equivalentes; por ello, en un metal o aleación sometida a tensión, un grupo de iones rompe sus enlaces en una posición restableciéndolos, sin mayores inconvenientes, en otra, luego de haber deslizado.

Por otra parte la conducción eléctrica y térmica elevada se da en los metales por la libertad, aunque restringida, de los electrones, que contribuyen fuertemente a ambas conducciones.

<sup>1</sup> La electronegatividad se define como la semisuma del potencial de ionización y la afinidad electrónica de un elemento. El potencial de ionización es la energía que es necesario comunicar al átomo para extraer él o los electrones de valencia. La afinidad electrónica es la energía emitida por un átomo cuando se incorpora un electrón extra. La electronegatividad se define como la semisuma del potencial de ionización y la afinidad electrónica de un elemento. El potencial de ionización es la energía que es necesario comunicar al átomo para extraer él o los electrones de valencia. La afinidad electrónica es la energía emitida por un átomo cuando se incorpora un electrón extra.

**Enlace Van der Waals:** Los gases raros y ciertas moléculas, que no disponen de electrones de valencia para contribuir a los enlaces, se agrupan por efecto de fuerzas débiles que resultan de la polarización de átomos o moléculas, Fig. I.4; los centros geométricos de las cargas negativas y positivas de un átomo o molécula no coinciden. Se convierten en pequeños dipolos y las débiles fuerzas de atracción resultantes se denominan fuerzas de Van der Waals. En general dan lugar a cristales moleculares de muy bajo punto de fusión, como consecuencia de la debilidad del enlace.



### I.3.- Fuerza y energía de los enlaces

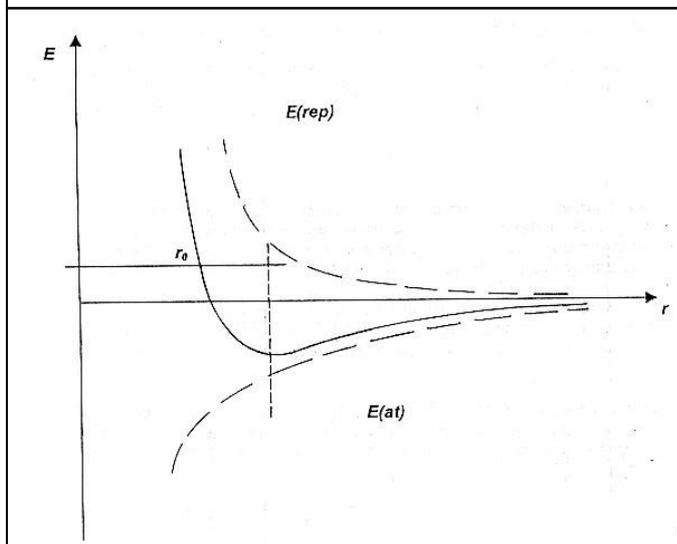
Cuando la distancia interatómica disminuye aproximándose a la distancia de equilibrio del sólido, se manifiestan las interacciones entre los núcleos y los electrones de cada átomo con los de sus vecinos. Son fuerzas de repulsión entre los núcleos y entre los electrones y de atracción entre el núcleo de un átomo y los electrones del otro. La fuerza resultante es nula a la distancia de equilibrio  $r_0$  en el sólido. En la Fig. I.5 dichas fuerzas se representan mediante flechas y pueden expresarse aproximadamente por:

$$F(r) = F(at) - F(rep) = \frac{A}{r^M} - \frac{B}{r^N}$$

**A, B, N y M** constantes que dependen del tipo de enlace,

**r** distancia interatómica.

El primer término representa las fuerzas de atracción y el segundo las de repulsión. Cuando los átomos se aproximan, mientras la distancia entre centros es grande, predominan las fuerzas de atracción. A la *distancia de equilibrio* se igualan con las de repulsión, y si se intenta aproximarlos aun más, predominan las de repulsión, apartándolos. A medida que disminuye **r**, se incrementa más la fuerza de repulsión que la de atracción, por lo que siempre debe ser  $N > M$ .



Las fuerzas de atracción son esencialmente electrostáticas por lo que **M** toma valores cercanos a lo que expresa la ley de Coulomb. De acuerdo a ello dicha fuerza es inversamente proporcional al cuadrado de la

distancia, por lo que  $M \sim 2$ . El valor de  $N$  no es fácil de aproximar, pero usualmente se lo toma entre 7 y 10 (7 a 10 para el enlace metálico y de 10 a 12 para el iónico y covalente).

En la Fig. I.6 se han representado las fuerzas de atracción y repulsión con líneas de trazos, y la resultante con línea llena.

### Energía de los enlaces

Se puede definir la energía (potencial) como el trabajo que las fuerzas actuantes realizan cuando el sistema retorna al equilibrio desde una posición o distancia arbitraria. Como la que actúa es una fuerza variable el trabajo realizado debe calcularse por medio de integración de  $F(r)$ .

$$E(r) = \int F(r).dr = \int \frac{A}{r^M} - \frac{B}{r^N}.dr = -\frac{A}{M-1} \cdot \frac{1}{r^{M-1}} + \frac{B}{N-1} \cdot \frac{1}{r^{N-1}} + C_1$$

haciendo  $\frac{A}{M-1} = a$  ;  $\frac{B}{N-1} = b$  ;  $r^{M-1} = r^m$  y  $r^{N-1} = r^n$

resulta  $E(r) = -\frac{a}{r^m} + \frac{b}{r^n} + C_1$

Cuando los átomos están apartados una distancia infinita, no interactúan entre sí, por lo que la energía es cero. Por consiguiente para  $r = \infty$   $E(r) = 0$ , por lo que  $C_1 = 0$  y entonces

$$E(r) = -\frac{a}{r^m} + \frac{b}{r^n} \quad (\text{Fig. I.7})$$

## I.4.- Estructura cristalina

Tradicionalmente se reserva la denominación de sólido al estado de agregación de la materia que presenta sus átomos o moléculas dispuestos en tres dimensiones en forma ordenada, por grandes distancias comparadas con el diámetro de los átomos, y es estable en el tiempo.

En la naturaleza las formas en que se manifiesta esta regularidad de distribución, son muchas. Los primeros pasos para ordenar y clasificar las estructuras cristalinas surgieron de la observación de los minerales que se presentan naturalmente en formas geométricas perfectas. Un ejemplo que puede ser observado fácilmente es el ClNa que suele adoptar la forma de pequeños cubos, o la calcita, un mineral ( $\text{CO}_3\text{Ca}$ ) que se conoce también con el nombre de espato de Islandia, del cual es factible encontrar en la naturaleza cristales romboédricos. También el cuarzo suele presentarse con grandes cristales de forma prismática hexagonal.

Por estas formas externas se pudo inferir que debiera darse, también a nivel atómico, un orden que permita esas formas externas geométricas. Al avanzar el estudio de la cristalografía y con el aporte de nuevos y mejores métodos e instrumentos de investigación, se comprobó dicha regularidad atómica la que también se encuentra en materiales que no poseen formas geométricas externas, como ciertos minerales y metales, y aun compuestos orgánicos. La cristalografía se dividió entonces en dos grandes ramas con fines diferentes. Por un lado, la cristalografía morfológica estudia los distintos modos en que los materiales presentan su forma externa en la naturaleza, basada en los ángulos entre las caras de los cristales.

Por el otro, la *cristalografía atómica* estudia los sólidos desde el punto de vista de la distribución de los átomos que lo componen, sin interesar, en la mayoría de los casos, su forma externa. Como paso previo se define una **red espacial** como una distribución de puntos en el espacio tal que cada punto tiene sus vecinos idénticamente dispuestos. Si bien se trata de una distribución de puntos, resulta conveniente enlazar dichos puntos mediante rectas y así describir la red mediante las figuras geométricas resultantes.

La porción mínima de red que conserve sus características es un poliedro (Fig. I.8). Entonces, debido a la regularidad de la distribución de los puntos que la componen, una red puede describirse o definirse con tres vectores **a**, **b** y **c**, y los ángulos  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  que se forman entre dichos vectores.

Los vectores y los ángulos interaxiales conducen al concepto de ejes cristalográficos. En correspondencia con la terna de ejes **x**, **y**, **z** están los parámetros lineales **a**, **b** y **c**, respectivamente. Opuesto al eje **x** se tendrá al ángulo  $\alpha$ , opuesto al eje **y**, el ángulo  $\beta$  y opuesto al **z** el ángulo  $\gamma$ .

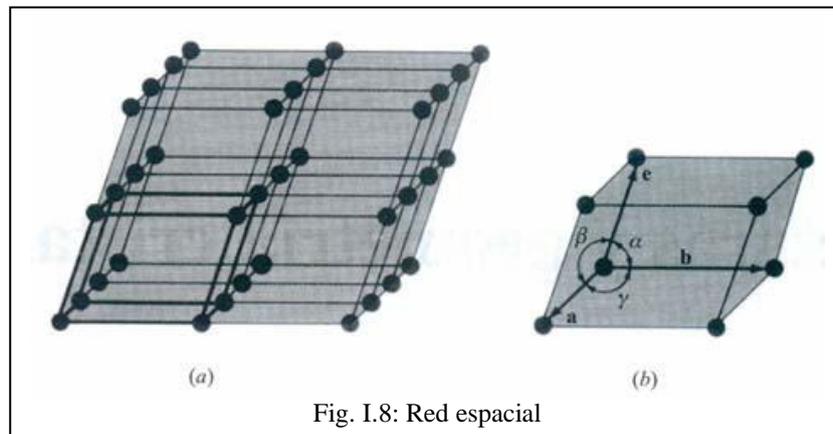


Fig. I.8: Red espacial

La mínima porción de red que conserva sus características se denomina celda primitiva, y tendrá por lados los vectores de la red **a**, **b** y **c**, que forman entre sí los ángulos  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ . La celda primitiva contiene sólo un punto de la red, hecho que se puede visualizar, si se desplaza la celda ligeramente de su posición.

Una distribución de puntos puede describirse también por celdas no primitivas. Para ciertas distribuciones de puntos en el espacio, por razones de simplicidad, resulta conveniente describir una dada distribución de puntos por celdas que no son primitivas, pues contienen más de un punto reticular por celda, recibiendo entonces el nombre de **celda unitaria**.

Cuando asociamos a cada punto de la red un átomo o una molécula o en otras palabras un motivo, estamos en presencia de una **red cristalográfica**. Sea la red descrita por una celda unitaria o primitiva, el total de la misma puede obtenerse por la traslación de la celda a lo largo de las direcciones dadas por los vectores, **a**, **b** y **c**, un número entero de veces la magnitud de los mismos.

Puede demostrarse que todas las posibles distribuciones de puntos en el espacio pueden describirse mediante 14 redes que reciben el nombre de redes de Bravais. Estas 14 redes, agrupándolas en función de los parámetros lineales **a**, **b** y **c** y los angulares  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  comunes, pueden reducirse a siete sistemas, tal como se presenta en la Tabla 1 e ilustra en la Fig. I.9.

Tabla 1

SISTEMA	Nº DE REDES	TIPO DE CELDA	PARAMETROS
Triclínico	1	S	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoclínico	2	S y B ó S y C	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$
Ortorrómico	4	S C B F	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	2	S B	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonal	1	S	$a = b = c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
Hexagonal	1	S	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$
Cúbico	3	S B F	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

En la tabla 1, la nomenclatura utilizada en la descripción del tipo de celda es la establecida por la Unión Internacional de Cristalografía, dependiendo de donde tengan ubicados sus puntos reticulares o nodos.

S primitiva, puntos en los vértices

B centrada en el cuerpo, puntos en los vértices y un punto adicional en el centro

F centrada en las caras, puntos en los vértices y además en las caras

A, B, C un punto en cada vértice y un punto en caras opuestas normales al eje **a**, **b** ó **c** respectivamente.

Afortunadamente, los metales sólo cristalizan en algunas de las catorce redes espaciales. Los más importantes tecnológicamente, cristalizan en las redes FCC (cúbica caras centradas), BCC (cúbica de cuerpo centrado) y en la estructura hexagonal compacta (HCP), que será objeto de un análisis posterior. En la tabla 2 se indican las redes cristalográficas de algunos metales; los parámetros de la red están expresados en angstroms..... 1 Å = 10<sup>-8</sup> cm.

**Alotropía:** Muchas son las sustancias que cristalizan en distinto tipo de red según sean las condiciones de temperatura. Esta característica se conoce como alotropía.

El hierro por ejemplo, es cúbico de cuerpo centrado hasta 910°C. De 910°C a 1400°C cúbico de caras centradas, pasando nuevamente a cúbico de cuerpo centrado desde 1400°C a 1535°C, que es la temperatura de fusión. Estas variedades alotrópicas reciben los nombres de hierro alfa, hierro gama e hierro delta respectivamente. (Fe<sup>α</sup>, Fe<sup>γ</sup> y Fe<sup>δ</sup>).

El Ti, Sn, U, entre otros, presentan dos o más variedades alotrópicas

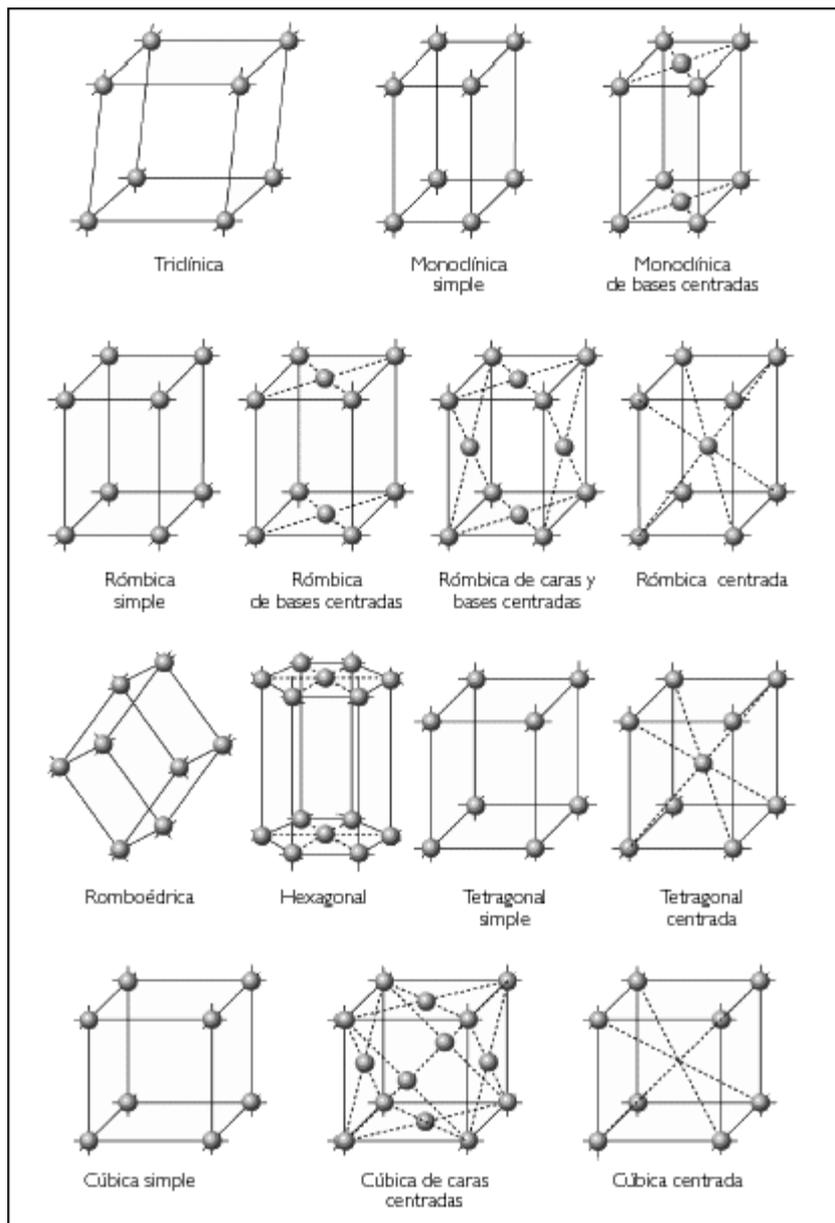


Fig. I.9: Redes de Bravais

Tabla 2

BCC		FCC		HCP	
Fe <sup>α</sup>	a = 2,87	Al	a = 4,05	Co	a = 2,51 c = 4,07
Cr	a = 2,85	Fe <sup>γ</sup>	a = 3,656		
Mo	a = 3,15	Pb	a = 4,95	Mg	a = 3,21 c = 5,21
W	a = 3,16	Au	a = 4,08		
		Ag	a = 4,09	Zn	a = 2,66 c = 4,95

### Estructura hexagonal compacta:

En este tipo de red, fig. I.10, cristalizan varios metales de gran importancia. Se la puede representar como una hexagonal simple con un motivo asociado a ellas. Dicho motivo lo constituyen los tres átomos del interior de la misma. En realidad, esta estructura resulta de un apilamiento de planos compactos de orden diferente a la estructura FCC, tal como se representa en la Fig. I.11.

