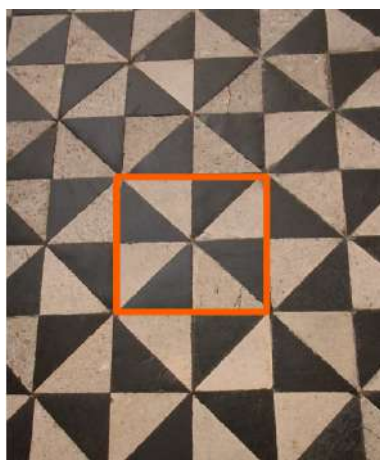


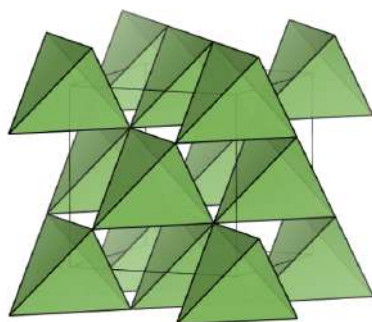
Guía para Examen Extraordinario de Química del estado sólido

Esta guía fue elaborada por los profesores de estado sólido Emilio Pradal Velázquez, Tania Ariadna García Mejía, Margarita Chávez Martínez, Gustavo Tavizón Alvarado y Marco Polo Jiménez Segura.

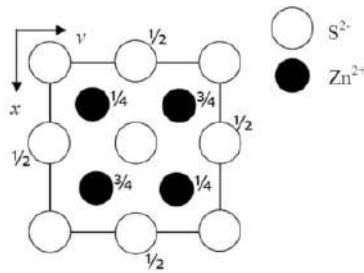
- P1. En la siguiente figura, identifique la celda unitaria, el tipo de red de Bravais (bidimensional) y las operaciones de simetría puntual presentes. La celda unitaria se resalta en el cuadro naranja.



- R1. Corresponde a una red cuadrada primitiva. Esta decoración tiene centro de inversión. Hay un eje de rotación de orden 4 al centro de la celda. No hay ejes perpendiculares al eje 4, ni planos de espejo.
- P2. En la siguiente imagen, los tetraedros verdes representan unidades XA_4 acomodados en el arreglo de una estructura tipo común. Identifique de qué estructura se trata, señale cuál es su fórmula general y cuál es la coordinación de los cationes A .



- R2. Esta estructura corresponde a la blenda de zinc o esfalerita ZnS. Esto se puede apreciar observando la posición de los centros de algunos de los tetraedros, que coinciden con los vértices de un cubo y los centros de sus caras. Los tetraedros están conectados por vértices y se alcanza a distinguir que en la mitad frontal del cubo que se muestra sólo dos de los sitios tetraédricos disponibles están ocupados por los cationes. La fórmula general es AX . La coordinación de los cationes también es tetraédrica.
- P3. El titanato-zirconato de plomo ($PbZr_xTi_{1-x}O_3$) es un material piezoeléctrico de gran importancia tecnológica. No es conveniente sintetizarlo mediante reacciones en estado sólido ya que la zirconia es refractaria y requiere temperaturas muy elevadas para ser reactiva mientras que el óxido de plomo es altamente volátil y funde a temperaturas comparativamente bajas. Proponga una síntesis alternativa con un método distinto, indique qué reactivos usaría, describa brevemente cómo se haría la síntesis y explique qué dificultades podrían encontrarse
- R3. Una opción es mediante una síntesis sol-gel de alcóxidos, partiendo de nitrato de plomo (II) e isopropóxidos de titanio y zirconio. Se iniciaría disolviendo el nitrato de plomo en agua y los alcóxidos en etanol absoluto. Con la disolución de alcóxidos en agitación, se haría la adición de la disolución acuosa poco a poco para hidrolizar los alcóxidos y dar inicio a la formación del sol y posteriormente a la gelación. Tras terminar la adición se calentaría la mezcla para evaporar el disolvente. Una vez que se tenga el gel seco (xerogel), se llevaría a un tratamiento térmico a temperatura moderada ($500 \sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$) para cristalizar la perovskita. Como dificultades, está el manejo de los alcóxidos que se hidrolizan con facilidad en presencia de la humedad del aire y la necesidad de controlar el pH del medio según las necesidades de morfología para la aplicación que se le vaya a dar al material.
- P4. La Figura representa la proyección a lo largo del eje z de la celda unidad del ZnS. Con relación a su estructura cristalina, responder lo siguiente:
- Tipo de red
 - Base
 - Coordinación de los iones de Zn^{2+} y de los iones de S^{2-}
 - ¿Cuál es la relación de radios iónicos máxima r_+/r_- que debe cumplir un compuesto iónico AB para que cristalice según esta estructura?
- R4. (a) Corresponde a una estructura cúbica centrada en las caras
- La base de estructura, para S^{2-} (0,0,0) y para Zn^{2+} $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$
 - La coordinación del S^{2-} : 4; ya que 4 iones de Zn^{2+} forman un tetraedro. La coordinación del Zn^{2+} : 4; ya que 4 iones de S^{2-} forman un tetraedro.



- (d) $r^+/r^- = 0,225$ Si los cationes y aniones se tocan a lo largo de la diagonal de la celda cúbica, se deberá cumplir: $r^+/r^- = \frac{\sqrt{3}}{4}a$ Si se considera que, el mínimo hueco entre aniones en el que se puede alojar un catión es cuando los aniones se están tocando a lo largo de la diagonal, se cumple que: $4r^- = \sqrt{2}a$ Al eliminar a en ambas ecuaciones, se obtiene: $r^+/r^- = \frac{\sqrt{6}}{2}r^- = \frac{\sqrt{6}-2}{2} = 0,225$

P5. Determine el cambio volumétrico porcentual de la zirconia (ZrO_2) al pasar de una estructura tetragonal a una monoclinica. Considere que los parámetros de red de la celda unitaria monoclinica son: $a = 5,156, b = 5,191, c = 5,304 \text{ \AA}$ y el ángulo $\beta = 98,9^\circ$. En el caso de la unitaria tetragonal los parámetros de red son $a = 5,094$ y $c = 5,304 \text{ \AA}$. Durante esta transformación: a) ¿Se produce una expansión o contracción de la red? y b) Cuáles son los efectos de esta transformación en las propiedades mecánicas de la zirconia?

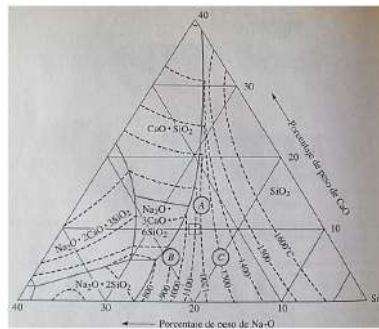
R5. 4.21 % Si el volumen de una celda tetragonal es: $V = a^2c$ Entonces: $V = (5,094)^2(5,304) \text{ \AA}^3 = 134,33 \text{ \AA}^3$. Ahora, si el volumen de la celda monoclinica es $V = abc \sin \beta$. Entonces $V = (5,156)(5,191)(5,304) \text{ \AA}^3 \sin(98,9) = 140,25 \text{ \AA}^3$ De tal forma que, el cambio porcentual del volumen es: Entonces

$$\frac{V_{fin} - V_{in}}{V_{in}} 100$$

$$\frac{140,25 \text{ \AA}^3 - 134,33 \text{ \AA}^3}{134,33 \text{ \AA}^3} = 4,22 \%$$

- Expansión
- La mayoría de los materiales cerámicos son frágiles y no resisten cambios de volumen mayores a 0.1 %. Debido a lo anterior, la zirconia se romperá bajo estas condiciones. Para estabilizarla en su forma cúbica, se utilizan aditivos como el CaO , MgO y el Y_2O_3 ; lo que incrementa su resistencia mecánica.

P6. De acuerdo con el diagrama ternario que se muestra en la figura, cuál de las tres composiciones A, B o C elegiría para diseñar un vidrio sódico-cálcico para ser vaciado a una temperatura de trabajo de $1000^\circ C$. ¿Por qué?



R6. B. Para el vaciado, la mezcla deberá calentarse por encima de su temperatura del liquidus y su viscosidad deberá ser suficientemente baja para que fluya fácilmente en el molde o en una placa metálica. Por lo tanto, si se requiere vaciar el líquido a 1000°C, se debe elegir una composición para el vidrio con un liquidus inferior, por ejemplo, a 900°C. Al observar las composiciones A, B y C, el vidrio B tiene un liquidus de 900°C.

P7. Relacione las columnas.

- | | |
|---|---|
| (a) Los planos de esferas compactas generan una pirámide regular o tetraedro perfecto con cuatro planos compactos | (b) Pirámide HCP |
| (b) Los planos de esferas compactas generan una pirámide escalonada con un solo plano compacto basal | (f) Ejemplos de metales con estructura HCP |
| (c) Gran plasticidad y elevada ductilidad | (c) Propiedad de los metales con estructura FCC |
| (d) Menor plasticidad y menor ductilidad | (b) Propiedad de los metales con estructura HCP |
| (e) Au, Ag, Al, Ni | (e) Ejemplos de metales con estructura FCC |
| (f) Mg, Zn | (a) Pirámide FCC |

P8. Relacione las columnas.

- | | |
|----------------------------|---|
| (1) Ca, Al, Cu, Ag, Au | (3) Son BCC, su factor de empaquetamiento es 68 % |
| (2) Mg, Zn, Ti, Zr | (2) Son HCP, su factor de empaquetamiento es 74 % |
| (3) α -Fe, Cr, W, V | (1) Son FCC, su factor de empaquetamiento es 74 % |

P9. Señale la respuesta. El número de átomos en la celda unitaria cúbica centrada en las caras es:

- (a) 4
- (b) 3
- (c) 2
- (d) 1
- (e) 6

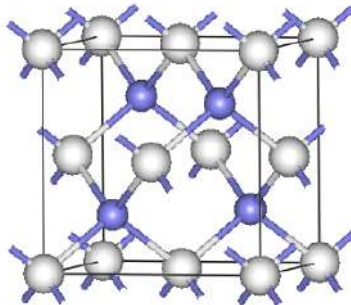
P10. Señale la respuesta. El número de coordinación en la celda unitaria cúbica centrada en el cuerpo es:

- (a) 12
- (b) **8**
- (c) 4
- (d) 3
- (e) 6

P11. Señale la respuesta. En una celda unitaria con ángulos rectos, los átomos que se encuentran en las aristas contribuyen con:

- (a) $\frac{1}{2}$ átomo
- (b) $\frac{1}{3}$ átomo
- (c) $\frac{1}{4}$ **átomo**
- (d) $\frac{1}{6}$ átomo
- (e) 1 átomo
- (f) $\frac{1}{8}$ átomo

P12. A continuación se le presenta una imagen de la celda unitaria del nitruro de boro, BN, donde los átomos de boro están representados en color claro y los de N en color oscuro. Masa molar N = 14.007, B=10.811 y Al=26.982 g/mol.



- (a) En términos de una estructura de empacamiento compacto, ¿Cómo describiría a esta estructura?
- (b) ¿Qué tipo de intersticios están ocupados y cuáles están vacíos?
- (c) ¿Cuántos átomos de B y cuántos de N hay por celda unitaria?
- (d) ¿Cuál sería la fórmula cristalográfica de esta celda?

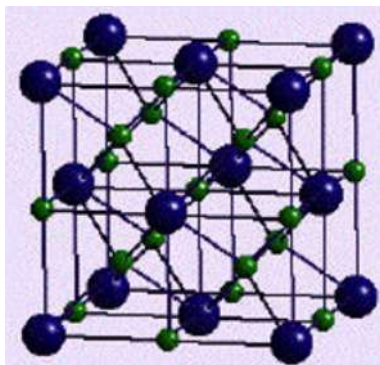
- (e) Si la celda es cúbica con un valor de $a_0 = 3.615 \text{ \AA}$ ¿Cuál es el valor de la densidad del compuesto?
- (f) Si los radios covalentes de B y N fueran de igual valor, estime usted la distancia B-N
- (g) Haga usted una estimación del factor de empaquetamiento, con la misma suposición que en f)
- (h) Si un átomo de B se reemplaza por uno de Al por cada celda unitaria, ¿Cuál es el nuevo valor de la densidad?
- R12. (a) Esta es una estructura del tipo blenda de Zn; y en la estructura que se presenta existe un arreglo del tipo cúbico F de los átomos de B (en color blanco), misma en la que los átomos de N (color oscuro) están ocupando la mitad de los huecos tetraédricos.
- (b) En la representación que se hace, se ocupan la mitad, cuatro, de los sitios tetraédricos (que son en total 8); los sitios que están vacíos corresponden con los huecos octaédricos. No sobre mencionar que en esta estructura, la ocupación de B y N es topológicamente equivalente, esto es, también se podría hacer una representación en la que la celda fuera del tipo cúbica F en los átomos de N (oscuros), en tanto que los átomos de B (blancos) estuvieran ocupando la mitad de los huecos tetraédricos; y que también los huecos octaédricos estarían totalmente desocupados.
- (c) Como se puede ver de la representación, son 4 átomos oscuros (N) dentro de la celda; en tanto que hay 8 átomos blancos (B) en los vértices ($1/8$) y 6 átomos blancos compartiendo las caras de la celda ($1/2$). Todo esto para dar un total de 4 oscuros y cuatro blancos, para dar un total de B_4N_4 .
- (d) B_4N_4 .
- (e) Para estimar la densidad de esta formulación, sobre la base de una densidad volumétrica de masa debe tomarse en cuenta la que hay 4 unidades de fórmula unitaria BN, esto es $4(14,007 + 10,811) = 4 * 20,818 = 83,272 \text{ g/mole}$ Donde se puede decir que se han considerado una moles de celdas unitarias. En términos de centímetros cúbicos, la celda tiene un volumen de $(3,615 \times 10^{-8} \text{ cm})^3$ es $4,72416 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$. Recordar que $1 \text{ \AA} = 1 \times 10^{-8} \text{ cm}$. Este volumen tendría que multiplicarse por el número de Avogadro, porque en el numerador se consideraron una mole de celda unitarias, $N_A = 6,022 \times 10^{23}$. De esta forma el cociente de la ecuación

$$\rho = \frac{ZM}{V_c N_A}$$

Donde ρ es la densidad, Z es el número de fórmulas mínimas por celda unitaria, V_c es el volumen de la celda unitaria y N_A es en número de Avogadro, nos daría una densidad estimada de $2,9271 \text{ g/cm}^3$.

- (f) Para responder a esta pregunta vamos a observar una estructura en la que tanto los huecos tetraédricos, como los octaédricos están ocupados.

Se trata del compuesto Li_3Bi . A lo largo de la diagonal principal del cubo, Se



pueden encontrar átomos en coordenadas $0,0,0$; $\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}$; $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$; $\frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{3}{4}$ y $1,1,1$. Si tanto los átomos en verde como los azules fueran idénticos, por lo menos en radios covalente, como lo enuncia esta pregunta, a través de la diagonal, estaríamos recorriendo 3 diámetros y 2 radios atómicos, para dar un total de 8 radios atómicos. En términos del parámetro de celda cúbica a , la diagonal principal mide $(3)^{1/2} * a$. Así, que en esta diagonal principal de la celda habitarían 4 enlaces del tipo N-B... que es el compuesto original de esta pregunta, en la que ambos tienen igual radio atómico. Con lo cual $(3)^{1/2} * a = 4 (B-N)$, a partir de lo cual la distancia de enlace B-N es 1.5653 \AA

- (g) Con la misma suposición que en f), de que los radios atómicos de B y N son iguales, tendríamos un total de 8 esferas rígidas con un radio de 0.7826 \AA (que es la mitad del enlace B-N). De esta forma, el volumen total ocupado por las esferas es de $8 * 2,0077 \text{ \AA}^3 = 16,0619 \text{ \AA}^3$. El volumen de la celda es $a^3 = 47,2416 \text{ \AA}^3$. Así, la fracción del espacio ocupado es 0.3399 , esto es, del 34%
- (h) Si un átomo de B se reemplaza por uno de Al en la celda unitaria, la formula cristalográfica sería B_3AlN_4 , Con una masa molar de 115.443 g/mole . Aplicando la ecuación del inciso (e) tendríamos como resultado 4.0579 g/cm^3 .

P13. La densidad del potasio, que tiene una estructura tipo BCC (cúbica I) y un átomo por punto de red, es $0,855 \text{ g/cm}^3$. La masa atómica del potasio es de 39.09 g/mol . Calcular:

1. el parámetro de red
2. estime por consideraciones geométricas el radio atómico del potasio
3. Si usted usara rayos X con radiación de cobre (1.54 Angstrom) ¿cuáles serían los índices de Miller de las primeras tres reflexiones?

4. ¿En qué valores de 2θ aparecerían estas reflexiones?

- R13. (a) A partir de la ecuación para la densidad de un conjunto de esferas con el arreglo cúbico I

$$\rho = \frac{ZM}{V_c N}$$

Podrá usted establecer que $Z = 2$, la masa M es la masa molar de potasio, 39.09 g/mol, el volumen de la celda es a^3 , y N es el número de Avogadro, usted podrá resolver para a . El resultado es: $5,344 \times 10^{-8} \text{ cm} = 5,344 \text{ \AA}$

- (b) En la misma consideración que (a), la restricción geométrica establece que en la diagonal principal de la celda cúbica deben alojarse 3 esferas, dos de ellas compartidas por las 8 celdas vecinas y solo una pertenece entera a la celda en cuestión; de esta forma los radios de las esferas son $4r$ (un diámetro y dos radios de esfera), por lo que, haciendo uso del teorema de Pitágoras. $4r = \sqrt{3}a$ (a es el parámetro de celda). De donde resolviendo para r usted obtendría $r = 2,314 \text{ \AA}$
- (c) De acuerdo con las reglas de ausencias sistemáticas para este arreglo cúbico I, las reflexiones que deberán presentarse, atendiendo a la notación de índices de Miller son tales que, (hkl) donde $h+k+l$ den un número par, 2,4,6, etc. Así, las primeras tres reflexiones serían (011), (020) y (211) (no se considera la degeneración de las reflexiones)
- (d) Los valores de 2θ en los que se presentarían pueden deducirse a partir de la ecuación en la que se conjugan las distancias interplanares con la ecuación de Bragg para el caso de sistemas cristalinos cúbicos

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2}(h^2 + k^2 + l^2)$$

De donde, al substituir los valores de hkl de las reflexiones consideradas, se obtendrán los valores del $\sin^2 \theta$, del cual es trivial calcular que los ángulos a los que aparecerán dichas reflexiones son: 23.51° , 33.496° , 41.333°

- P14. En la parte de abajo se le presentan 4 figuras que corresponden a estructuras típicas en una representación de proyección en el eje z (vista de planta). Elija 3 de ellas. A son las esferas oscuras y B las de color claro. Si es que hay diferencia entre ellas, dé usted

- (a) La fórmula cristalográfica de cada una de ellas
- (b) El número de coordinación de A y B.
- (c) ¿A qué tipo de celda unitaria es cada una de ellas?

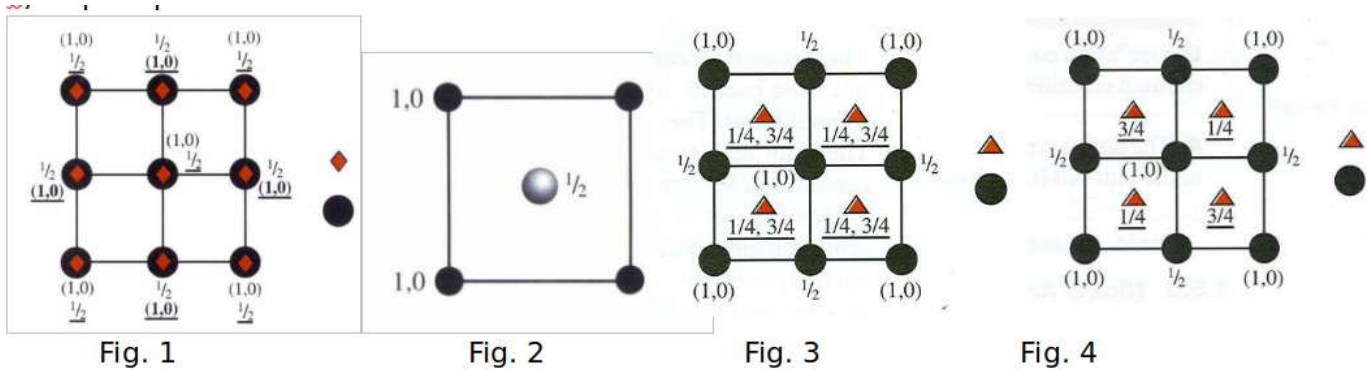


	Fig. 1	Fig. 2	Fig. 3	Fig. 4
a)	A_4B_4	AB	A_2B_4	A_4B_4
b)	6:6	8:8	8:4	4:4
c)	Sal de roca	Cloruro de cesio	Fluorita	Esfalerita, blenda de zinc

P15. Para un sistema que se sabe que presenta una sistema cristalino cúbico se conocen sólo tres reflexiones.

No.	2θ (°)
1	44.614
2	64.931
3	82.209

Los experimentos se realizaron con radiación de 1.5406 \AA y se le pide

- (a) Que haga una indexación de las líneas observadas
- (b) Que calcule el parámetro de la celda cúbica

R15. Indexación

- (a) Indexación

Reflexión, 2θ	θ	$\sin^2\theta$	cociente	Asignación $h^2 + k^2 + l^2$
44.614	22.307	0.144072	1.0	100
64.931	32.4655	0.288145	2.0	110
82.209	41.1045	0.43222	3.0	111

Note usted que de las reglas de ausencias sistemáticas para celdas cubicas, no está usted ni en la condición de sistemas cúbicos F, ni cúbicos I, y que con las pocas reflexiones reportadas, solo le queda asumir que se trata de una celda cúbica P.

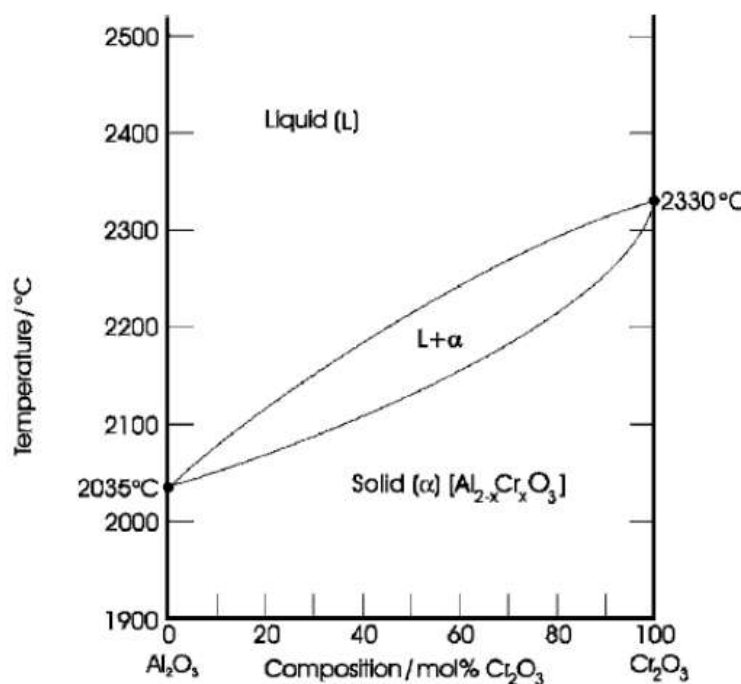
- (b) Para calcular el parámetro de la celda usted está obligado a recurrir a la reflexión con valor mas grande de 2θ , ya que ahí se minimizan los errores en la estimación de la distancia interplanar a partir de la ecuación de Bragg. De la ecuación

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2}(h^2 + k^2 + l^2)$$

Deberá usted usar la reflexión de (111) y resolver para el valor de a . El resultado es: $a = 2,0294\text{Å}$, que si usted se fija coincide con la distancia interplanar de (100)

P16. A continuación se le muestra el diagrama de equilibrio del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ en escala de T vs. % molar de Cr_2O_3 . Suponga que parte de un fundido cuya composición es de 60 % molar de Cr_2O_3 .

- a) Para una composición de 60 % molar de Cr_2O_3 y a una temperatura de 2200 °C determine las proporciones de las fases sólida y líquida b) Si a partir de esta composición tuviera usted un líquido que está siendo enfriado, Cuál es la composición del primer sólido que se forma al enfriar el sistema? Cuál es la composición del último líquido que desaparece si usted sigue enfriando hasta solidificación total? c) Las proporciones de fases presentes y la composición molar de cada una a 2150°C. d) Si usted desea hacer su estudio con 10 gramos de muestra y no hay evaporación alguna de las sustancias, qué cantidad en gramos debe poner de cada reactivo?



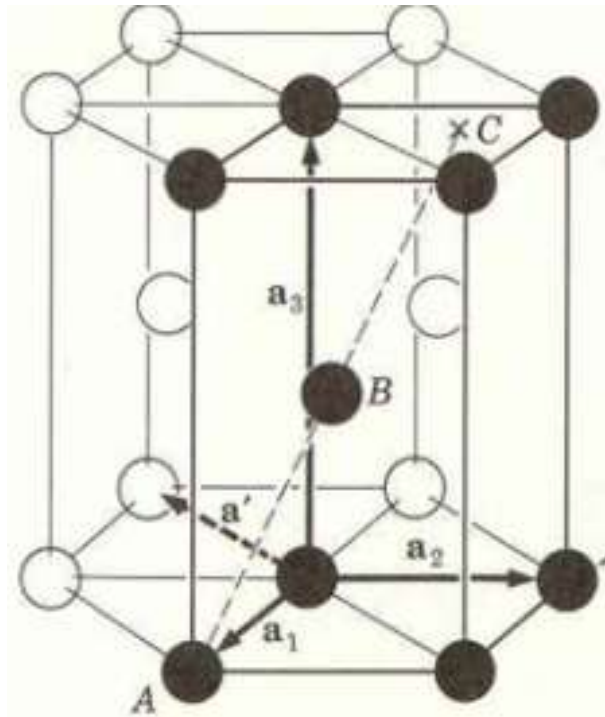
R16. Se le recomienda utilizar una regla para trabajar mejor sobre el diagrama de equilibrio.

- (a) Debe trazar la isoterma de 2200°C y busque la intersección con la vertical que señala la composición molar que se le indica, 60 % mol de Cr_2O_3 . Una vez hecho esto, busque las intersecciones con las líneas de solidus, de ahí encontrará, en el eje de las composiciones el valor de la composición de la fase sólida; haga lo mismo con el liquidus y lea en el eje de las composiciones. Usted deberá obtener S:78 % de Cr_2O_3 ; L: 45 % de Cr_2O_3
- (b) Para encontrar la composición del primer sólido que se forma con la declarada composición del líquido que se enfría, vaya a la curva del liquidus y con una línea horizontal busque la línea del solidus, ahí leerá usted la composición del primer sólido que se forma. S:85 % de Cr_2O_3 . Para saber la composición del último que desaparece al continuar con el enfriamiento, intercepte usted en esa composición a la línea del solidus y con una horizontal corte la línea del liquidus, ahí leerá usted la composición de esta última fase por desaparecer. L:30 % de Cr_2O_3 .
- (c) A la temperatura que se indica y continuando con el enfriamiento de la composición inicialmente declarada, a 2150°C , habrá solamente trazas de la fase líquida, cuya composición se leerá en la intersección de la isoterma a 2150°C y la línea del liquidus: 30 % de Cr_2O_3 . En lo que refiere a la proporción de fases, casi todo el sistema es un sólido y el líquido está muy reducido. La composición del sólido, naturalmente, refleja la composición inicial del líquido que se está enfriando: 60 % de Cr_2O_3
- (d) Este problema tendría que ver con un balance de masa de su curso de estequiometría. Su reacción se puede plantear así. $Y \cdot 0.6(M\text{Cr}_2\text{O}_3) + Y \cdot 0.4(M\text{Al}_2\text{O}_3) = 10\text{ g}$ $131.9808\text{ g} = 10\text{ g } M\text{Cr}_2\text{O}_3$ es la masa molar de Cr_2O_3 y $M\text{Al}_2\text{O}_3$ es la masa molar de óxido de aluminio. Y es un número por el que usted multiplicará una ecuación químicamente balanceada para aforar con la masa deseada (10 g). Resolviendo para Y , resulta $Y = 7,57686 \times 10^{-2}$. Con lo cual usted ya puede obtener las masas de cada reactivo. $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 6.9097\text{ g}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.09026\text{ g}$ que sumarán un total de 10 g.

P17. El Zn ($M=65.38\text{ g/mol}$) cristaliza en un arreglo hexagonal compacto (ABAB...) con parámetros de red $a = 2.67\text{ \AA}$ y $c = 4.94\text{ \AA}$.

- (a) Determina el radio metálico de este átomo,
- (b) la densidad del compuesto y
- (c) el factor de empacamiento de la celda.

R17. (a) La mejor manera de comenzar con esta respuesta es contar con una imagen de la celda. A lo largo del eje a (a_1 y a_2 aquí) están en contacto dos esferas entre 8



celdas vecinas. De esta forma el parámetro a está hecho por 2 radios de esfera, así pues, el radio metálico es la mitad del parámetro a . $r = 1.335 \text{ \AA}$

- (b) para calcular de densidad de esta celda, debe notarse que el número de esferas contenidas en la celda es 2 (fíjese solamente en la celda de esferas negras, unidas por las líneas más oscuras), este número de esferas es 2. El volumen total de la celda es el valor del área de la base hecha por a_1 y a_2 , que en este caso es $a_2 * \cos 30 = 6,1738 \text{ \AA}^2$. Recuerde que a_1 y a_2 hacen un ángulo de 120° . Al multiplicar esta área por la altura tendremos el volumen del paralelepípedo $a_1^2 * \cos 30 * a_3 = 30,4986 \text{ \AA}^3$. Utilizando la ecuación

$$\rho = \frac{ZM}{V_c N}$$

En la que $Z = 2$, $M = 65,38 \text{ g/mol}$; $V_c = 30,4986 \text{ \AA}^3$ y $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$. El resultado es $7,1195 \text{ g/cm}^3$, el valor reportado en la literatura es $7,14 \text{ g/cm}^3$, así que con todo y su anomalía de empaquetamiento, el modelo de esferas incompresibles reporta muy aceptablemente bien la densidad del Zn.

- (c) factor de empaquetamiento. En tanto que cada por las dos esferas el volumen es $V_c = 2 * (4/3)\pi r^3$. Que nos resulta en $V_c = 19,9325 \text{ \AA}^3$. el factor de empaquetamiento estará dado por el cociente del espacio ocupado entre el espacio total de la celda, este cociente es 0.661. Habrá usted notado que Zn en estructura hcp no muestra un factor de empaquetamiento de alrededor de 0.74, así como también que el cociente

de c/a no es 1.633. Este es un asunto interesante que se puede tratar en otros cursos.