

Tipos de sólidos

Tipos de sólidos

Qué produce la cohesión de un sólido?

El origen de la cohesión está en las fuerzas electrostáticas entre las partículas subatómicas cargadas presentes en el sólido: electrones y protones.

Los mecanismos de la cohesión reciben diferentes nombres según el caso:

Fuerzas de Van der Waals en sólidos de gases nobles y sólidos moleculares.

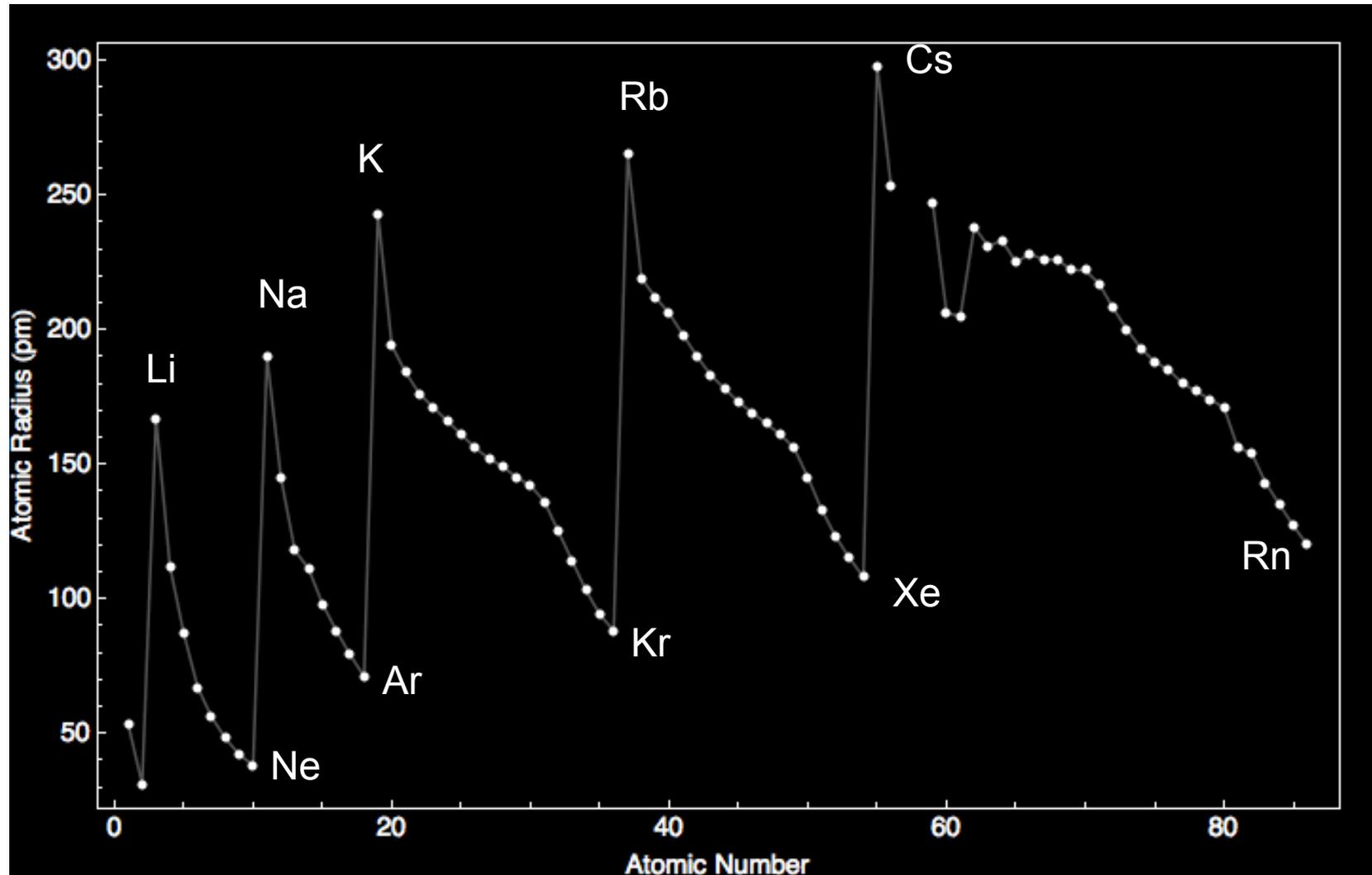
Fuerzas de Coulomb en sólidos donde los componentes se encuentran fuertemente ionizados.

Enlaces covalentes en casos en que los componentes poseen electrones externos sp o sd .

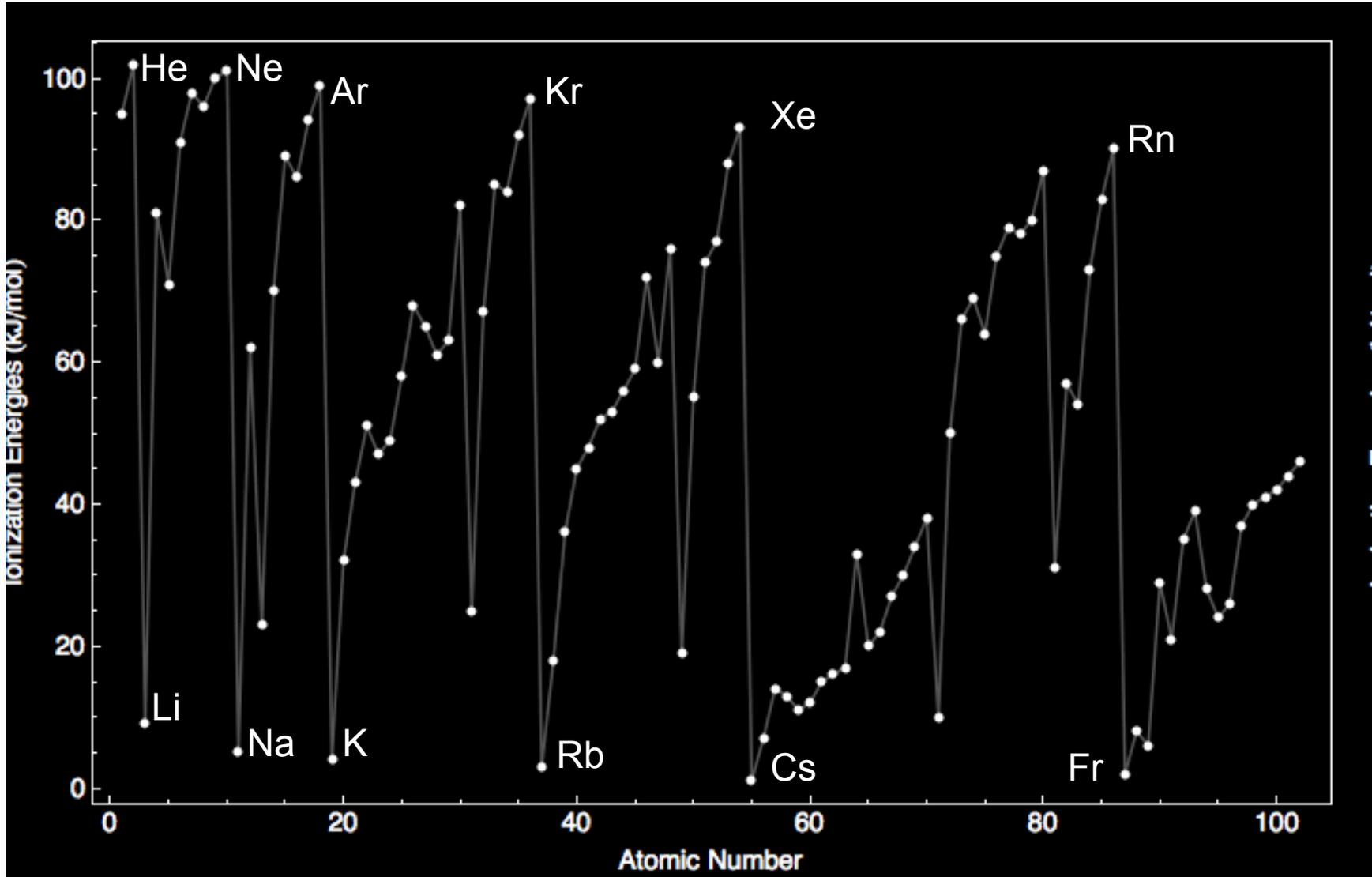
Enlace metálico en elementos cuyas propiedades están fuertemente afectadas por electrones externos s .

Los diferentes tipos de sólidos se corresponden con diferentes mecanismos de distribución de los electrones de valencia y de los carozos iónicos.

Radio atómico (pm)



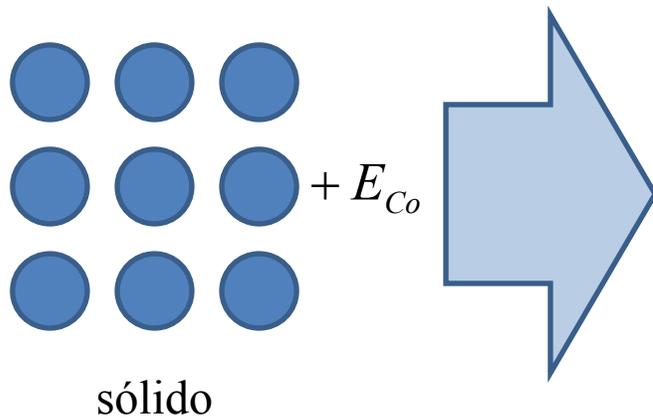
Energía de ionización (kJ/mol)



<http://www.periodictable.com/Properties/A/IonizationEnergies.html>

La energía de cohesión describe la estabilidad de los sólidos. Por eso hay una fuerte correlación entre energía de cohesión y punto de fusión.

Energía de cohesión



Átomos neutros
infinitamente separados
en reposo

Energías de cohesión de los elementos

														B	C	N	O	F	Ne														
Li	Be															561	711.	474.	251.	81.0	1.92												
158.	320.															5.81	7.37	4.92	2.60	0.84	0.020												
1.63	3.32															134	170.	113.4	60.03	19.37	0.46												
37.7	76.5															Al	Si	P	S	Cl	Ar												
Na	Mg															327	446.	331.	275.	135.	7.74												
107.	145.															3.39	4.63	3.43	2.85	1.40	0.080												
1.113	1.51															78.1	106.7	79.16	65.75	32.2	1.85												
25.67	34.7															K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
90.1	178.	376	468.	512.	395.	282.	413.	424.	428.	336.	130	271	372.	285.3	237	118.	11.2																
0.934	1.84	3.90	4.85	5.31	4.10	2.92	4.28	4.39	4.44	3.49	1.35	2.81	3.85	2.96	2.46	1.22	0.116																
21.54	42.5	89.9	111.8	122.4	94.5	67.4	98.7	101.3	102.4	80.4	31.04	64.8	88.8	68.2	56.7	28.18	2.68																
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																
82.2	166.	422.	603.	730.	658	661.	650.	554.	376.	284.	112.	243.	303.	265.	211	107.	15.9																
0.852	1.72	4.37	6.25	7.57	6.82	6.85	6.74	5.75	3.89	2.95	1.16	2.52	3.14	2.75	2.19	1.11	0.16																
19.64	39.7	100.8	144.2	174.5	157.2	158.	155.4	132.5	89.8	68.0	26.73	58.1	72.4	63.4	50.34	25.62	3.80																
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																
77.6	183.	431.	621.	782.	859.	775.	788.	670.	564.	368.	65.	182.	196.	210.	144.		19.5																
0.804	1.90	4.47	6.44	8.10	8.90	8.03	8.17	6.94	5.84	3.81	0.67	1.88	2.03	2.18	1.50		0.202																
18.54	43.7	103.1	148.4	186.9	205.2	185.2	188.4	160.1	134.7	87.96	15.5	43.4	46.78	50.2	34.5		4.66																
Fr	Ra	Ac																															
	160.	410.	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																	
	1.66	4.25	417.	357.	328.		206.	179.	400.	391.	294.	302.	317.	233.	154.	428.																	
	38.2	98.	4.32	3.70	3.40		2.14	1.86	4.14	4.05	3.04	3.14	3.29	2.42	1.60	4.43																	
			99.7	85.3	78.5		49.3	42.8	95.5	93.4	70.2	72.3	75.8	55.8	37.1	102.2																	
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																	
			598.		536.	456	347.	264.	385																								
			6.20		5.55	4.73	3.60	2.73	3.99																								
			142.9		128.	109.	83.0	63.	92.1																								

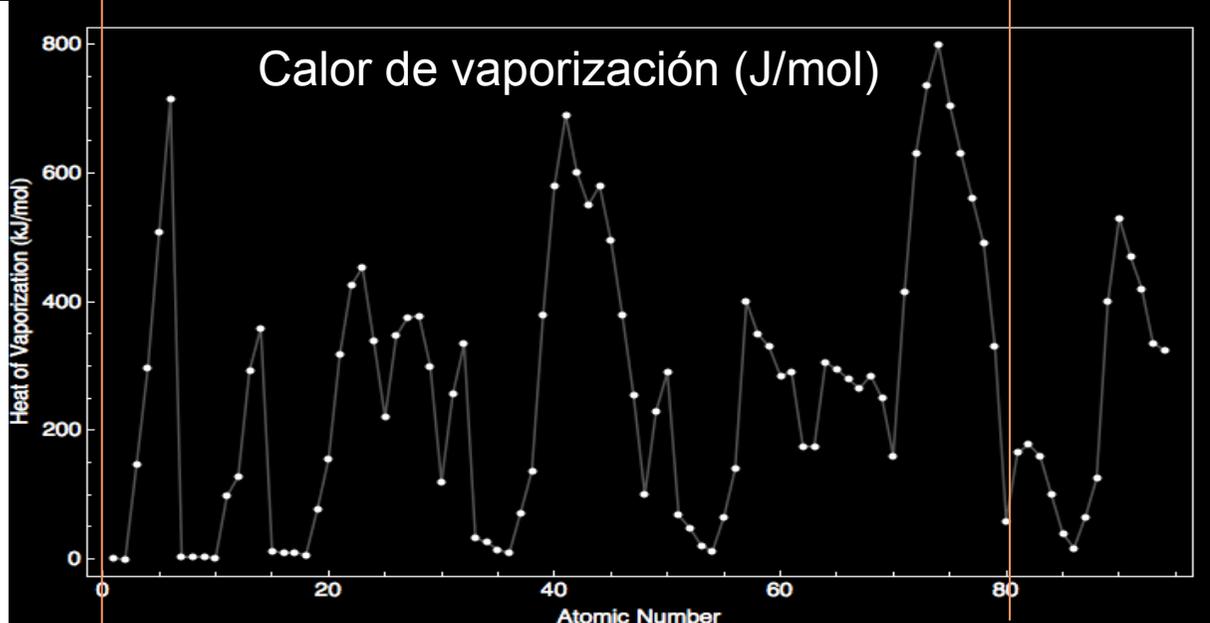
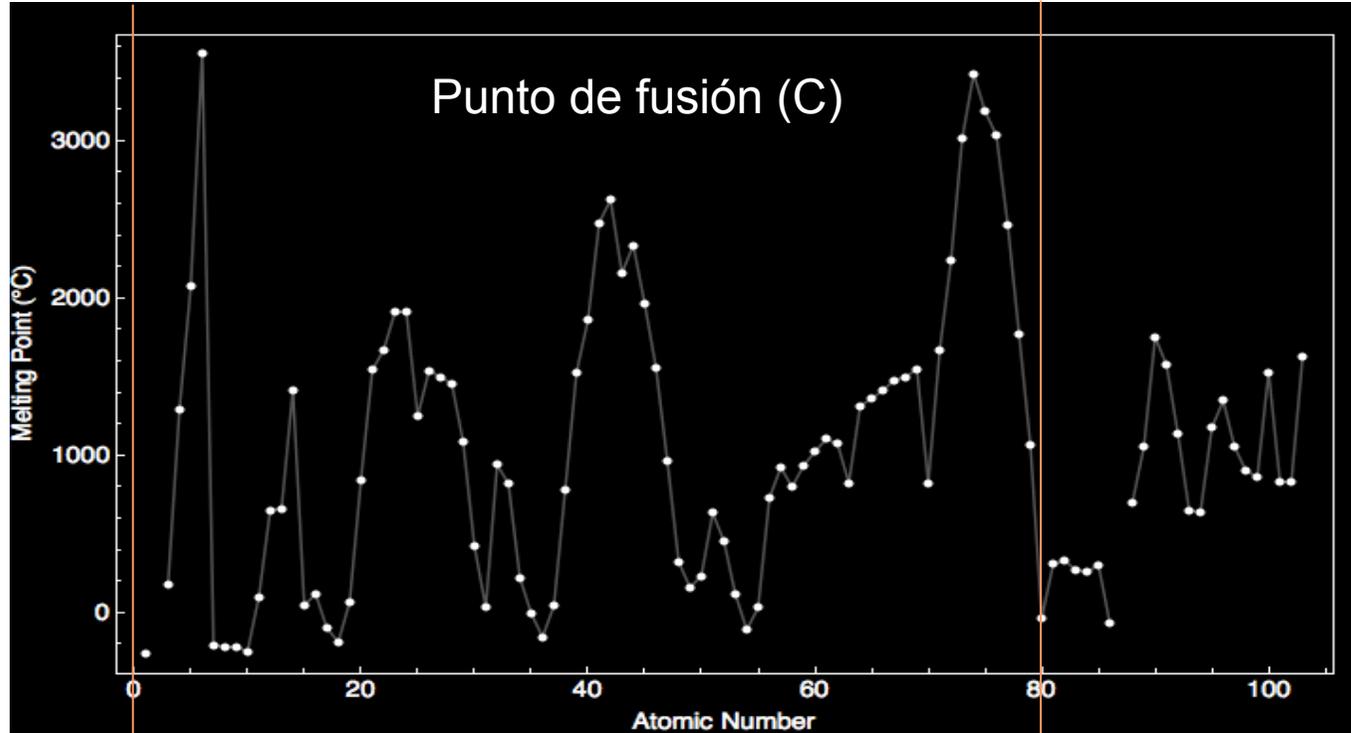
kJ/mol
eV/átomo
kcal/mol

Puntos de fusión
(K)

Li 453.7	Be 1562											B 2365	C 3820	N 63.15	O 54.36	F 53.48	Ne 24.56
Na 371.0	Mg 922											Al 933.5	Si 1687	P 317 863	S 388.4	Cl 172.2	Ar 83.81
K 336.3	Ca 1113	Sc 1814	Ti 1946	V 2202	Cr 2133	Mn 1520	Fe 1811	Co 1770	Ni 1728	Cu 1358	Zn 692.7	Ga 302.9	Ge 1211	As 1089	Se 494	Br 265.9	Kr 115.8
Rb 312.6	Sr 1042	Y 1801	Zr 2128	Nb 2750	Mo 2895	Tc 2477	Ru 2527	Rh 2236	Pd 1827	Ag 1235	Cd 594.3	In 429.8	Sn 505.1	Sb 903.9	Te 722.7	I 386.7	Xe 161.4
Cs 301.6	Ba 1002	La 1194	Hf 2504	Ta 3293	W 3695	Re 3459	Os 3306	Ir 2720	Pt 2045	Au 1338	Hg 234.3	Tl 577	Pb 600.7	Bi 544.6	Po 527	At	Rn
Fr	Ra 973	Ac 1324	Ce 1072	Pr 1205	Nd 1290	Pm	Sm 1346	Eu 1091	Gd 1587	Tb 1632	Dy 1684	Ho 1745	Er 1797	Tm 1820	Yb 1098	Lu 1938	
			Th 2031	Pa 1848	U 1406	Np 910	Pu 913	Am 1449	Cm 1613	Bk 1562	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw	

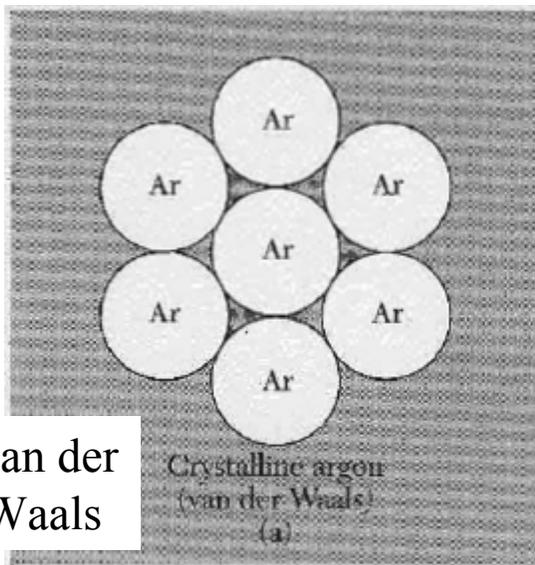
H (a) 0.002 500																	He (d) 0.00 1168																												
Li 0.116 8.62	Be 1.003 0.997											B 1.78 0.562	C (d) 4.43 0.226	N (e) 0.012 80	O	F	Ne (d) 0.010 100																												
Na 0.068 14.7	Mg 0.354 2.82											Al 0.722 1.385	Si 0.988 1.012	P (b) 0.304 3.29	S (r) 0.178 5.62	Cl	Ar (e) 0.013 79																												
K 0.032 31.	Ca 0.152 1.58	Sc 0.435 2.30	Ti 1.051 0.951	V 1.619 0.618	Cr 1.901 0.526	Mn 0.596 1.68	Fe 1.683 0.594	Co 1.914 0.522	Ni 1.86 0.538	Cu 1.37 0.73	Zn 0.598 1.67	Ga (b) 0.569 1.76	Ge 0.772 1.29	As 0.394 2.54	Se 0.091 11.0	Br	Kr (a) 0.018 56																												
Rb 0.031 32.	Sr 0.116 1.62	Y 0.366 2.73	Zr 0.833 1.20	Nb 1.702 0.587	Mo 2.725 0.366	Tc (2.97) (0.34)	Ru 3.208 0.311	Rh 2.704 0.369	Pd 1.808 0.553	Ag 1.007 0.993	Cd 0.467 2.14	In 0.411 2.43	Sn (g) 1.11 0.90	Sb 0.383 2.61	Te 0.230 4.35	I	Xe																												
Cs 0.020 50.	Ba 0.103 9.97	La 0.243 4.12	Hf 1.09 0.92	Ta 2.00 0.50	W 3.232 0.309	Re 3.72 0.269	Os (4.18) (0.24)	Ir 3.55 0.282	Pt 2.783 0.359	Au 1.732 0.577	Hg (c) 0.382 2.60	Tl 0.359 2.79	Pb 0.430 2.33	Bi 0.315 3.17	Po (0.26) (3.8)	At	Rn																												
Fr (0.020) (50.)	Ra (0.132) (7.6)	Ac (0.25) (4.)	<table border="1"> <tr> <td>Ce (γ) 0.239 4.18</td> <td>Pr 0.306 3.27</td> <td>Nd 0.327 3.06</td> <td>Pm (0.35) (2.85)</td> <td>Sm 0.294 3.40</td> <td>Eu 0.147 5.80</td> <td>Gd 0.383 2.61</td> <td>Tb 0.399 2.51</td> <td>Dy 0.384 2.60</td> <td>Ho 0.397 2.52</td> <td>Er 0.411 2.43</td> <td>Tm 0.397 2.52</td> <td>Yb 0.133 7.52</td> <td>Lu 0.411 2.43</td> </tr> <tr> <td>Th 0.543 1.84</td> <td>Pa (0.76) (1.3)</td> <td>U 0.987 1.01</td> <td>Np (0.68) (1.5)</td> <td>Pu 0.54 1.9</td> <td>Am</td> <td>Cm</td> <td>Bk</td> <td>Cf</td> <td>Es</td> <td>Fm</td> <td>Md</td> <td>No</td> <td>Lr</td> </tr> </table>															Ce (γ) 0.239 4.18	Pr 0.306 3.27	Nd 0.327 3.06	Pm (0.35) (2.85)	Sm 0.294 3.40	Eu 0.147 5.80	Gd 0.383 2.61	Tb 0.399 2.51	Dy 0.384 2.60	Ho 0.397 2.52	Er 0.411 2.43	Tm 0.397 2.52	Yb 0.133 7.52	Lu 0.411 2.43	Th 0.543 1.84	Pa (0.76) (1.3)	U 0.987 1.01	Np (0.68) (1.5)	Pu 0.54 1.9	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
Ce (γ) 0.239 4.18	Pr 0.306 3.27	Nd 0.327 3.06	Pm (0.35) (2.85)	Sm 0.294 3.40	Eu 0.147 5.80	Gd 0.383 2.61	Tb 0.399 2.51	Dy 0.384 2.60	Ho 0.397 2.52	Er 0.411 2.43	Tm 0.397 2.52	Yb 0.133 7.52	Lu 0.411 2.43																																
Th 0.543 1.84	Pa (0.76) (1.3)	U 0.987 1.01	Np (0.68) (1.5)	Pu 0.54 1.9	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																																

Módulo de Bulk (10^{11} N/m²)
 Compresibilidad (10^{-1} m²/N)

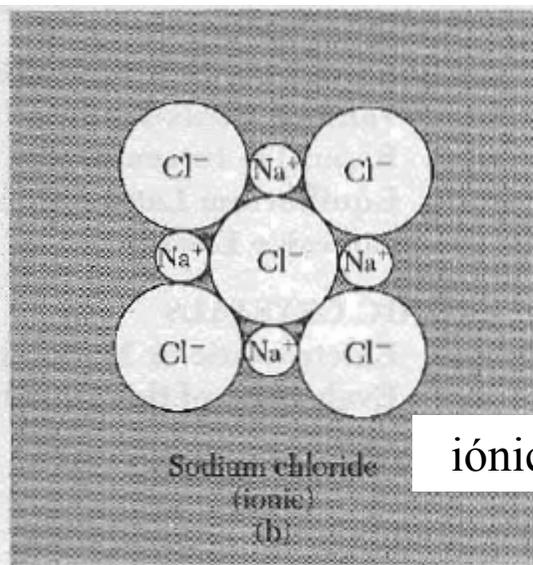


<http://www.periodictable.com/Properties/A/MeltingPoint.html>

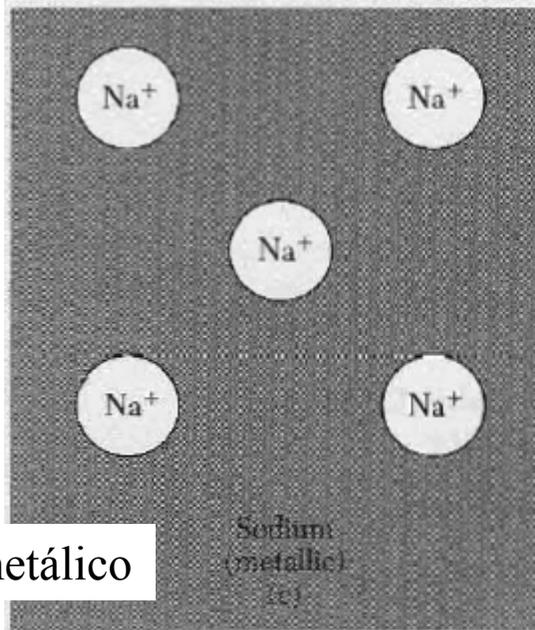
Representaciones de las diferentes clases de sólidos



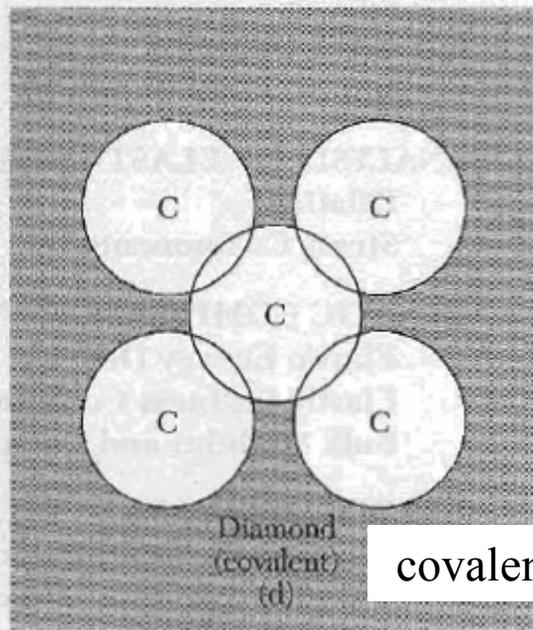
Van der
Waals



iónico

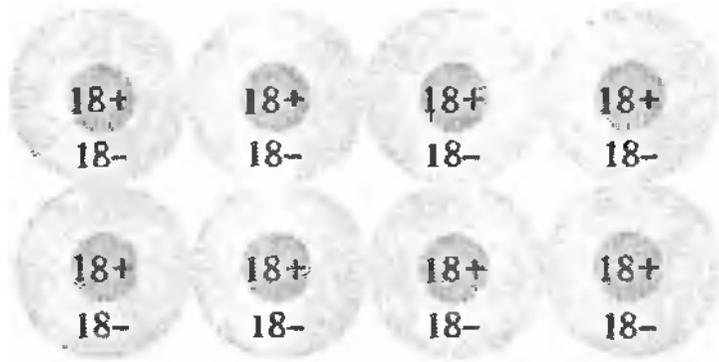


metálico

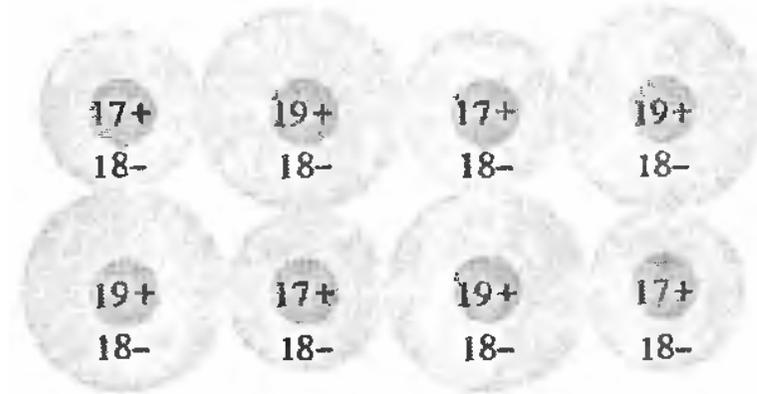


covalente

Representaciones de las diferentes clases de sólidos

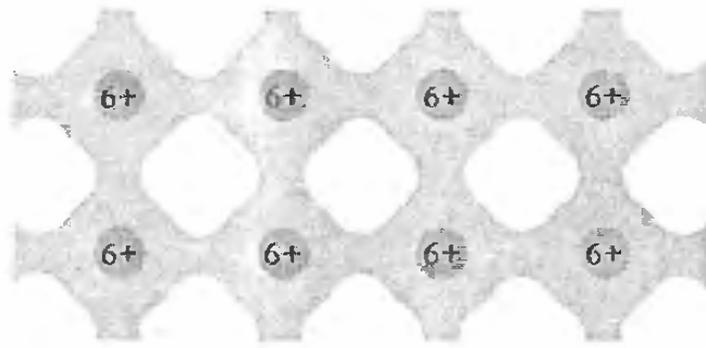


Ar molecular

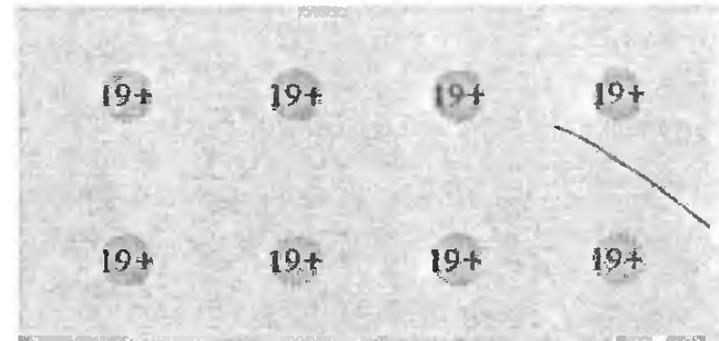


KCl iónico

Algo para comentar?



C covalente

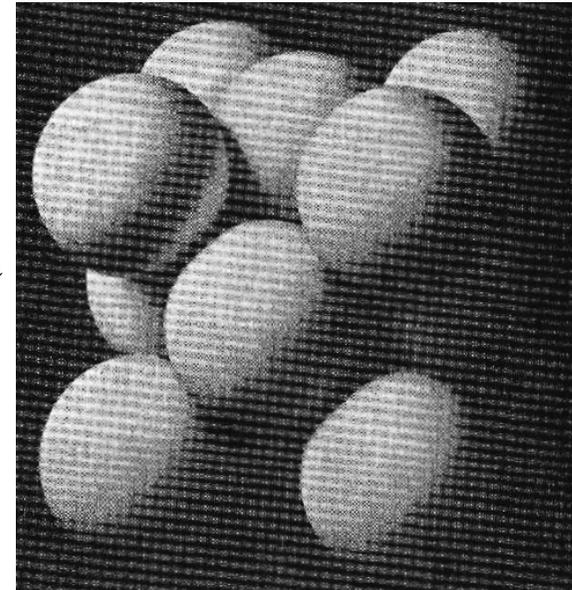


K metálico

Sólidos de Van der Waals

Gases Nobles

Los elementos de gases nobles forman sólidos simples cristalinos generalmente con una estructura fcc. La distribución electrónica en cada sitio de red (atribuida a cada átomo del cristal) es muy similar a la de los átomos libres. Ello se traduce en una simetría casi esférica, ya que estos elementos se caracterizan por tener capas cerradas. Forman aisladores transparentes y están débilmente ligados, como lo indica su baja temperatura de fusión.



	Nearest-neighbor distance, in Å	Experimental cohesive energy		Melting point, K	Ionization potential of free atom, eV	Parameters in Lennard-Jones potential, Eq. 10	
		kJ/mol	eV/atom			ϵ , in 10^{-16} erg	σ , in Å
He	(liquid at zero pressure)				24.58	14	2.56
Ne	3.13	1.88	0.02	24.56	21.56	50	2.74
Ar	3.76	7.74	0.080	83.81	15.76	167	3.40
Kr	4.01	11.2	0.116	115.8	14.00	225	3.65
Xe	4.35	16.0	0.17	161.4	12.13	320	3.98

La energía de cohesión varía entre 0.1 % y 1 % de la energía de ionización. Ello implica muy poca distorsión de la distribución electrónica que permanece casi esférica. No obstante, esa pequeña distorsión es el origen de la interacción de Van der Waals - London.

Si no hubiera distorsión, los centros de las cargas positiva $+e$ (núcleo) y negativa $-e$ (electrones) coincidirían y fuera del átomo el potencial eléctrico sería nulo.

Consideraremos entonces un modelo en que los centros de las distribuciones de carga de ambos signos pueden estar ligeramente desplazados. Supondremos que la separación x entre ambas oscila armónicamente.



Si $R \gg x$, despreciamos la interacción entre los átomos y la energía está descrita por el Hamiltoniano no perturbado:

$$\mathcal{H}_0 = \frac{1}{2m} p_1^2 + \frac{1}{2} C x_1^2 + \frac{1}{2m} p_2^2 + \frac{1}{2} C x_2^2 \quad C = m\omega_0^2.$$

La energía de interacción entre los dos átomos está dada por

$$\mathcal{H}_1 = \frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{R + x_1 - x_2} - \frac{e^2}{R + x_1} - \frac{e^2}{R - x_2} \quad \text{unidades cgs}$$

Como en cualquier caso $R \gg x$ podemos desarrollar la expresión anterior en serie de Taylor (hasta segundo orden)

$$\mathcal{H}_1 \cong -\frac{2e^2 x_1 x_2}{R^3}$$

El Hamiltoniano completo $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1$ se puede diagonalizar haciendo el cambio de variables

$$\begin{aligned} x_s &\equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 + x_2) ; & x_a &\equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 - x_2) & \longrightarrow & x_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(x_s + x_a) ; & x_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(x_s - x_a) \\ p_s &\equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(p_1 + p_2) ; & p_a &\equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(p_1 - p_2) & \longrightarrow & p_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(p_s + p_a) ; & p_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(p_s - p_a) \end{aligned}$$

Efectuando los reemplazos H queda

$$\mathcal{H} = \left[\frac{1}{2m} p_s^2 + \frac{1}{2} \left(C - \frac{2e^2}{R^3} \right) x_s^2 \right] + \left[\frac{1}{2m} p_a^2 + \frac{1}{2} \left(C + \frac{2e^2}{R^3} \right) x_a^2 \right]$$

De esta expresión se infieren las frecuencias de los dos osciladores acoplados

$$\omega = \left[\left(C \pm \frac{2e^2}{R^3} \right) / m \right]^{1/2} = \omega_0 \left[1 \pm \frac{1}{2} \left(\frac{2e^2}{CR^3} \right) - \frac{1}{8} \left(\frac{2e^2}{CR^3} \right)^2 + \dots \right]; \quad \omega_0 = (C/m)^{1/2}$$

donde hemos desarrollado en serie la raíz cuadrada.

La interacción da lugar a un descenso de la energía potencial del sistema. En el caso no perturbado la energía de punto cero es:

$$U_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega_0 + \frac{1}{2} \hbar \omega_0 = \hbar \omega_0$$

La interacción la modifica a:

$$U_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega_s + \frac{1}{2} \hbar \omega_a = \hbar \omega_0 \left(1 - \frac{1}{8} \frac{e^2}{C^2 R^6} + \dots \right) \quad \longrightarrow \quad \Delta U \approx -\frac{1}{8} \frac{e^2}{C^2 R^6} \hbar \omega_0$$

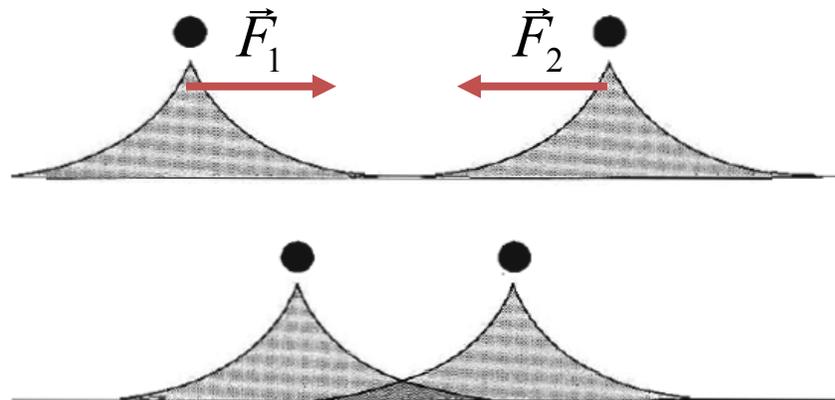
Esta interacción es entonces atractiva. Recibe el nombre de interacción de Van der Waals, o interacción de London (o Van der Waals – London)

$$\Delta U = -\frac{1}{8} \frac{e^2}{C^2 R^6} \hbar \omega_0 = -\frac{A}{R^6}$$

Otro nombre para la interacción es la de “dipolo inducido”. Debido a la pequeña separación x entre los centros de carga positiva y negativa de cada átomo, se produce una interacción dipolar entre ambos.

Contribución repulsiva

La interacción de Van der Waals produce una fuerza atractiva. Los átomos se acercan hasta que sus distribuciones de carga comienzan a superponerse.



Este fenómeno de superposición conduce a una interacción repulsiva esencialmente a causa del principio de exclusión:

Dos fermiones idénticos deben estar en un estado conjunto antisimétrico. Ello se traduce en que no pueden estar en el mismo estado cuántico individual (de partícula). Son partículas indistinguibles, cuando ocupan la misma región espacial (superposición) tampoco pueden distinguirse por la posición y deben tener diferente estado de spin. Si poseen el mismo spin, uno de ellos debe ser promovido a un estado configuracional de mayor energía (por ejemplo un electrón 1s a un estado 2s), con el consecuente aumento de energía.

Dado que la aproximación de ambos átomos produce un aumento de energía se observa una fuerza repulsiva entre los átomos.

La consecuencia del principio de exclusión es que las distribuciones electrónicas de átomos con capa cerrada (gases nobles por ejemplo) sólo pueden solaparse si simultáneamente ocurre la promoción de electrones a estados de mayor energía desocupados.

El cálculo de este fenómeno es complicado. Los experimentos revelan que el término repulsivo puede describirse mediante una ley de potencias o una ley exponencial:

$$U_{Rep} \approx \frac{B}{R^{12}} \qquad U_{Rep} \approx \lambda e^{-R/\rho}$$

El potencial completo puede escribirse:

$$U \approx -\frac{A}{R^6} + \frac{B}{R^{12}} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right]$$

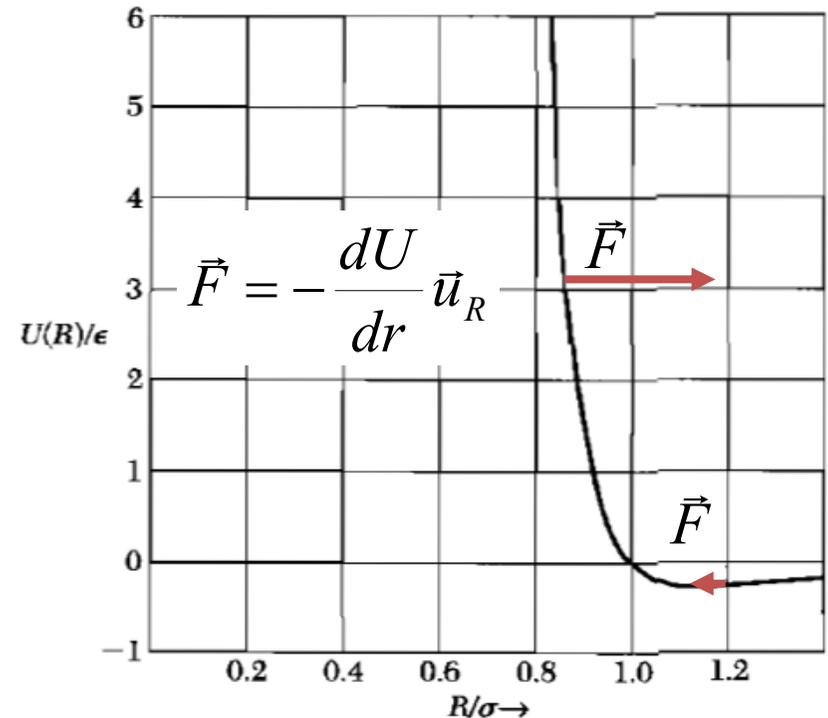
Ejercicio: determinar ϵ y σ en función de A y B y viceversa.

donde hemos reemplazado los parámetros A, B por los ϵ , σ .

ϵ produce un escaleo vertical y $R = \sigma$ determina el punto donde $U = 0$.

Esta expresión recibe el nombre de potencial de Lennard - Jones.

	ϵ , in 10^{-16} erg	σ , in Å
He	14	2.56
Ne	50	2.74
Ar	167	3.40
Kr	225	3.65
Xe	320	3.98



Valores de equilibrio de las constantes de red

A baja temperatura podemos despreciar la contribución cinética a la energía.

La energía de cohesión de un cristal de gas inerte se calcula a partir de la suma del potencial de Lennard Jones para todos los pares de átomos de la red.

Si el cristal contiene N átomos esta suma es

$$U_{tot} \approx \frac{1}{2} N(4\varepsilon) \left[\sum'_{ij} \left(\frac{\sigma}{p_{ij}R} \right)^{12} - \sum'_{ij} \left(\frac{\sigma}{p_{ij}R} \right)^6 \right] = \frac{1}{2} N(4\varepsilon) \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \sum'_{ij} \left(\frac{1}{p_{ij}} \right)^{12} - \sum'_{ij} \left(\frac{1}{p_{ij}} \right)^6 \right]$$

En la expresión, R es la distancia entre primeros vecinos. $p_{ij}R$ es la distancia entre dos átomos cualquiera i, j , expresada en función de R . El factor $\frac{1}{2}$ está para evitar contar dos veces un dado par i, j (j, i). La “prima” en las sumas indica que se excluye de las mismas el término $i = j$. Dichas sumas han sido evaluadas para las estructuras fcc y hcp

$$\text{fcc} \quad \sum'_{ij} p_{ij}^{-12} = 12.13188 \quad \sum'_{ij} p_{ij}^{-6} = 14.45392$$

$$\text{hcp} \quad \sum'_{ij} p_{ij}^{-12} = 12.13229 \quad \sum'_{ij} p_{ij}^{-6} = 14.45489$$

La separación interatómica de equilibrio corresponde al mínimo de U_{tot}

$$\frac{dU_{\text{tot}}}{dR} = 0 = -2N\epsilon \left[(12)(12.13) \frac{\sigma^{12}}{R^{13}} - (6)(14.45) \frac{\sigma^6}{R^7} \right]$$

de donde:

$$R_0/\sigma = 1.09$$

Los valores de R_0/σ observados en los gases reales son los siguientes

	Ne	Ar	Kr	Xe
R_0/σ	1.14	1.11	1.10	1.09

El acuerdo es en general notable. Las discrepancias son mayores para los átomos más livianos porque en éstos los efectos cinéticos dados por la energía de punto cero son mayores.

Ahora podemos estimar la energía de cohesión en $R = R_0$, usando las sumas de los p_{ij} y el valor de R_0/σ .

$$U_{\text{tot}}(R) = 2N\epsilon \left[(12.13) \left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - (14.45) \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right]$$

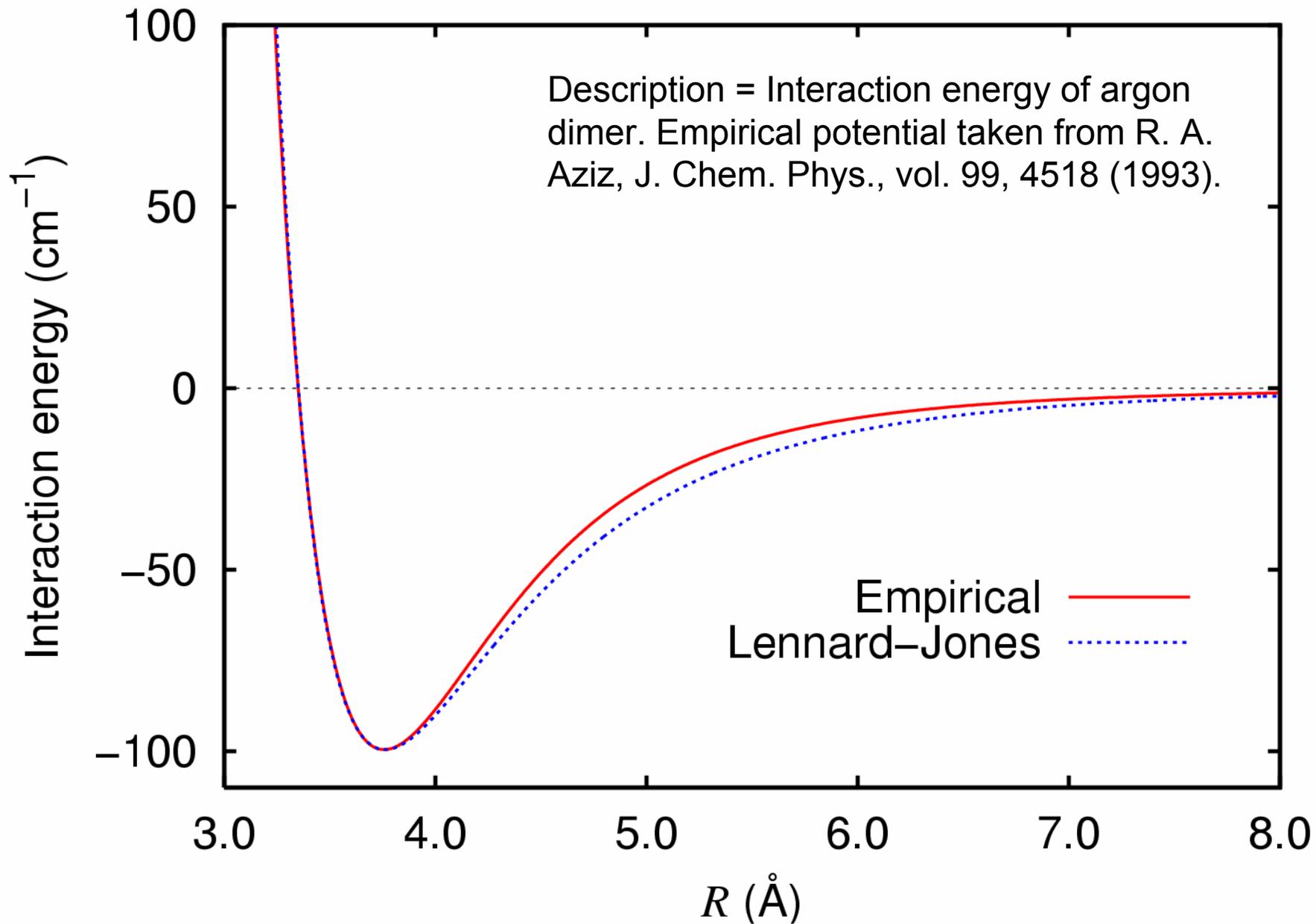
En $R = R_0$

$$U_{\text{tot}}(R_0) = -(2.15)(4N\epsilon)$$

Con la ayuda de la tabla con los parámetros del potencial de Lennard Jones (tres diapositivas atrás) podemos evaluar R_0 y $U_{\text{tot}}(R_0)$ para cada gas noble. Las correcciones cuánticas reducen la cohesión en 28, 10, 6 y 4 % para Ne, Ar, Kr y Xe respectivamente.

	Nearest-neighbor distance, in Å	Experimental cohesive energy	
		kJ/mol	eV/atom
He	(liquid at zero pressure)		
Ne	3.13	1.88	0.02
Ar	3.76	7.74	0.080
Kr	4.01	11.2	0.116
Xe	4.35	16.0	0.17

Debido a las mencionadas correcciones cuánticas el isótopo ^{20}Ne tiene una constante de red (0.44644 nm), mayor que la del isótopo ^{22}Ne (0.44559 nm), a 0 K.



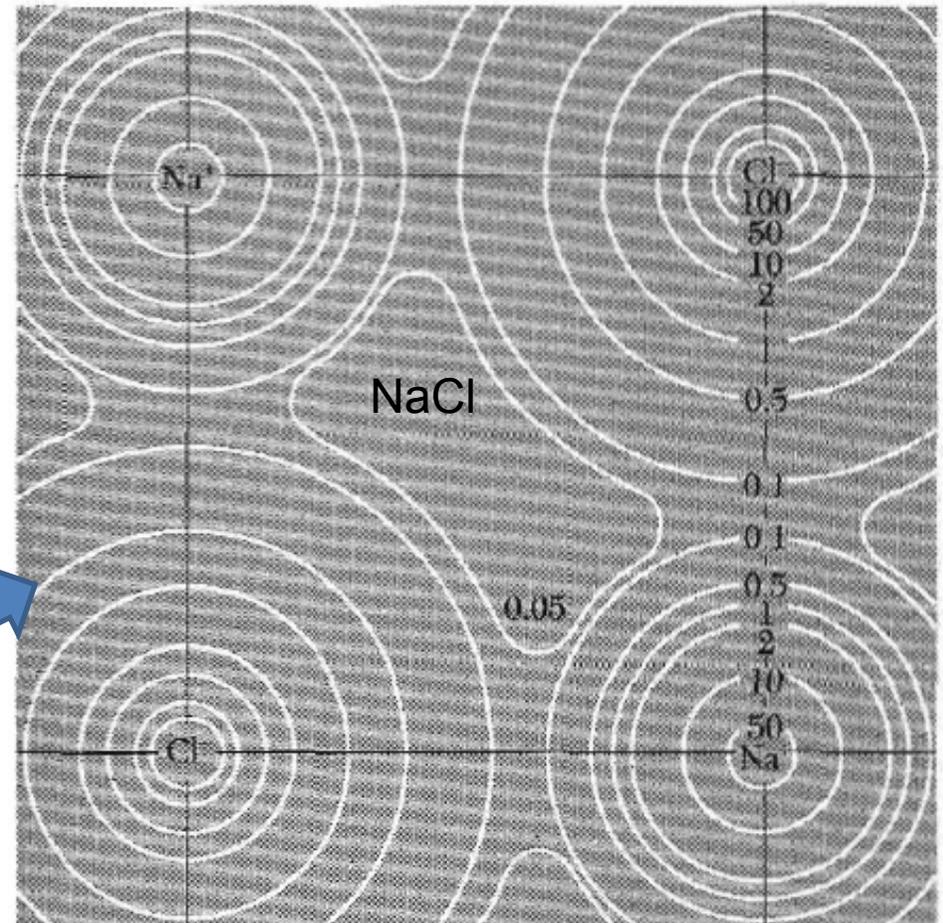
Sólidos iónicos

La unión iónica resulta de la interacción electrostática entre iones con cargas opuestas. Dos estructuras típicas encontradas en cristales iónicos son las del NaCl y CsCl.

Las configuraciones electrónicas de los iones de cristales iónicos simples se corresponden con las de los gases nobles (capas cerradas). Tomamos por ejemplo el Li y el F.

Átomo libre	ion
$[Li]: 1s^2 2s^1$	$[Li^+]: 1s^2 = [He]$
$[F]: 1s^2 2s^2 2p^5$	$[F^-]: 1s^2 2s^2 2p^6 = [Ne]$

Las configuraciones electrónicas de los iones libres son esféricamente simétricas. En los cristales se esperan pequeñas distorsiones especialmente en la región de contacto entre iones. Esta imagen es confirmada por estudios DRX de la distribución electrónica.



Energía electrostática o de Madelung

Los iones se ordenan en la estructura cristalina que produce la mayor cohesión, con las restricciones impuestas por sus tamaños relativos.

El potencial atractivo es esencialmente electrostático y se denomina energía de Madelung. La contribución de Van der Waals – London juega sólo un papel secundario (1 – 2 %).

La parte repulsiva del potencial se origina en las mismas causas ya discutidas para los cristales moleculares (principio de exclusión).

La energía de interacción de un ión con todos los otros del cristal es

$$U_i = \sum_j' U_{ij}$$

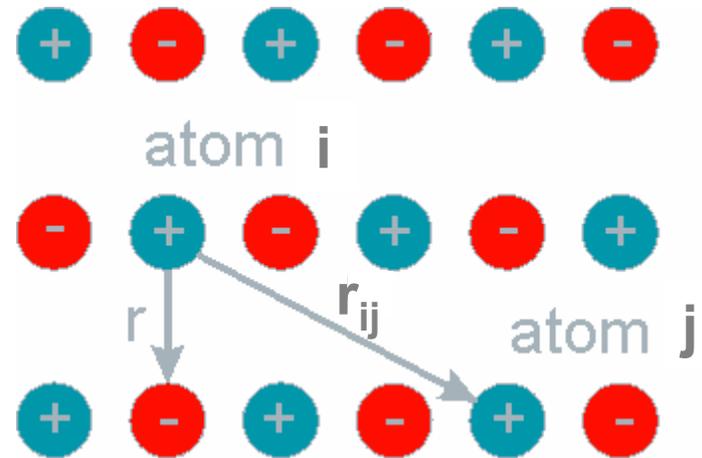
Para U_{ij} adoptamos la forma

unidades cgs

$$U_{ij} = \lambda \exp(-r_{ij}/\rho) \pm q^2/r_{ij}$$

intensidad

rango



Born-Meyer

Despreciando efectos de borde, la energía potencial de un cristal compuesto de $2N$ átomos se puede expresar como:

$$U_{tot} = NU_i$$

Como en el caso de los cristales de Van der Waals de los gases nobles introducimos las cantidades p_{ij}

$$r_{ij} = p_{ij}R$$

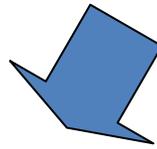
donde R es la separación entre primeros vecinos.

Por tratarse de una interacción de corto alcance, el término repulsivo de U_{ij} sólo lo incluimos para los primeros vecinos:

$$U_{ij} = \begin{cases} \lambda \exp(-R/p) - \frac{q^2}{R} & \text{Primeros vecinos} \\ \pm \frac{1}{p_{ij}} \frac{q^2}{R} & \text{Vecinos de orden superior} \end{cases}$$

Sumando para todo el cristal:

$$U_{tot} = NU_i = N \sum_j U_{ij} = N \left[z\lambda e^{-R/\rho} + \sum_{j=1} \frac{(\pm)q^2}{p_{ij}R} \right]$$

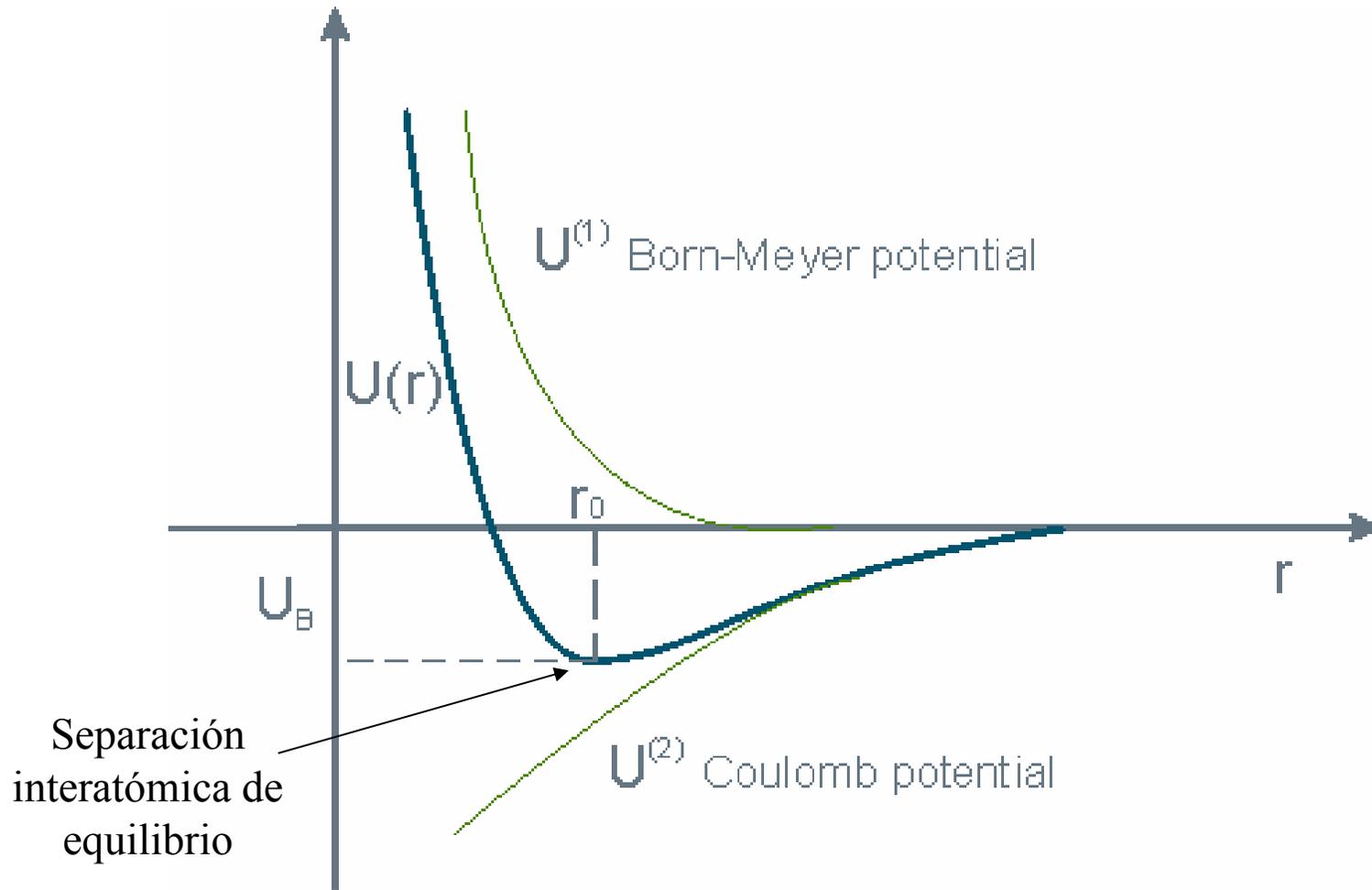


$$U_{tot} = NU_i = N \left(z\lambda e^{-R/\rho} - \frac{\alpha q^2}{R} \right)$$

Donde z es el número de primeros vecinos y α es la Constante de Madelung que es un parámetro de gran relevancia en la teoría de los cristales iónicos.

$$\alpha \equiv \sum_j' \frac{(\pm)}{p_{ij}}$$

Energía potencial de un cristal iónico



De la condición de mínimo obtenemos la separación interatómica de equilibrio

$$N \frac{dU_i}{dR} = - \frac{Nz\lambda}{\rho} \exp(-R/\rho) + \frac{N\alpha q^2}{R^2} = 0$$



$$R_0^2 \exp(-R_0/\rho) = \rho \alpha q^2 / z\lambda$$

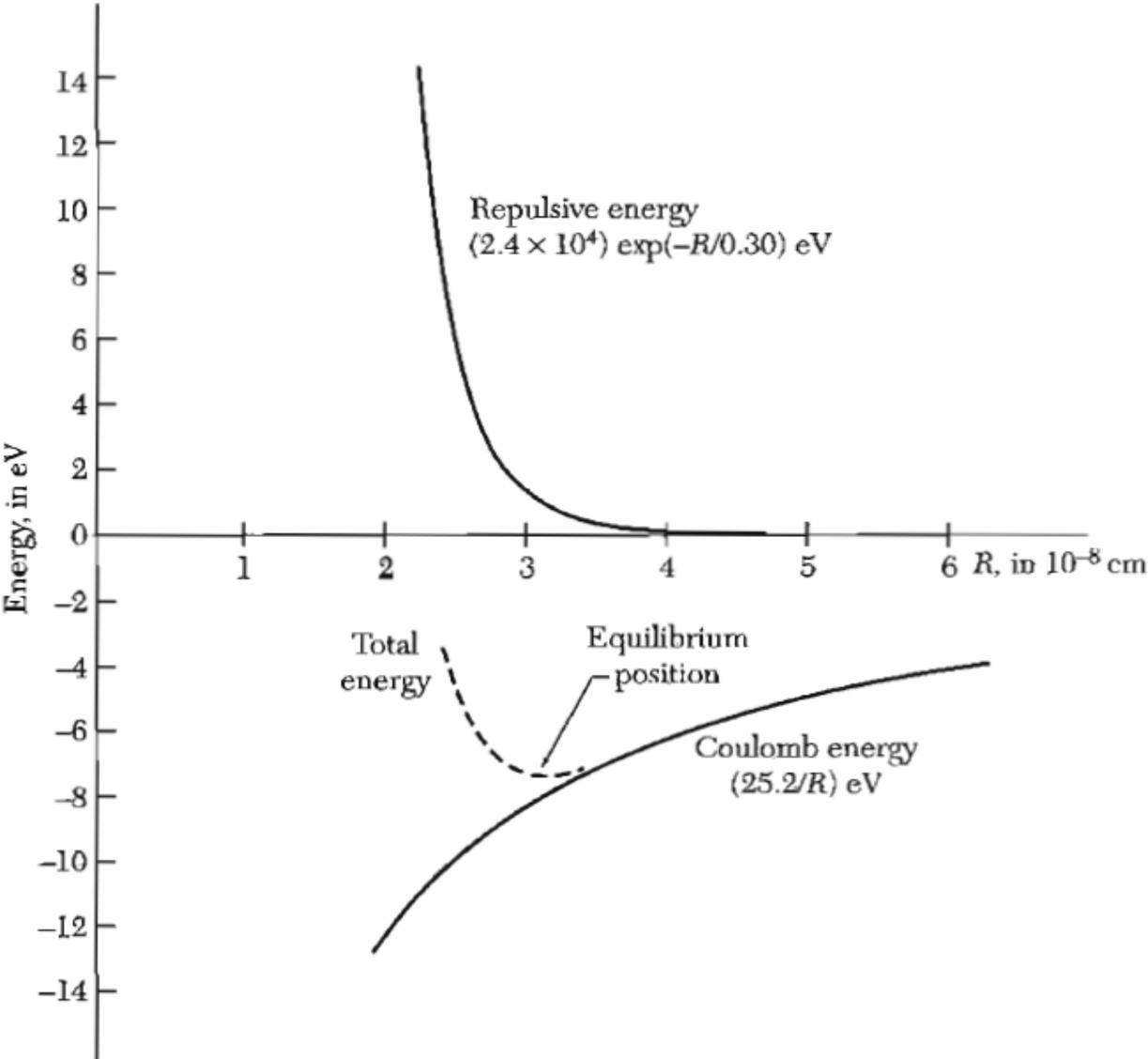
Esta expresión trascendente determina la separación de equilibrio R_0 en función de los parámetros básicos de la teoría: ρ , α . Usando este resultado, la energía del cristal cuando $R = R_0$ queda

$$U_{\text{tot}} = \frac{N\alpha q^2}{R_0} \left(1 - \frac{\rho}{R_0} \right)$$

En general
 $\rho \ll R_0$

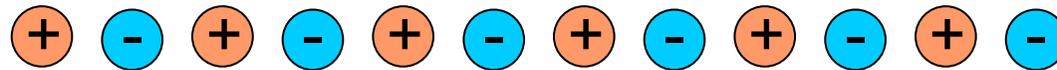
Energía de
Madelung

Energía potencial de del KCl



Evaluación de la Constante de Madelung

$$\alpha = \sum_j \frac{\pm}{p_{ij}} = R \sum_j \frac{\pm}{r_{ij}} \Rightarrow \frac{\alpha}{R} = \sum_j \frac{\pm}{r_{ij}}$$



En el caso unidimensional la evaluación es sencilla:

$$\frac{\alpha}{R} = 2 \left[\frac{1}{R} - \frac{1}{2R} + \frac{1}{3R} - \frac{1}{4R} + \dots \right]$$



$$\alpha = 2 \left[1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \dots \right]$$

En el caso unidimensional la evaluación es sencilla: la sencillez deviene del hecho de que esta última expresión puede asociarse fácilmente al desarrollo en serie de potencias del logaritmo natural

$$\frac{\alpha}{2} = 1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \dots$$

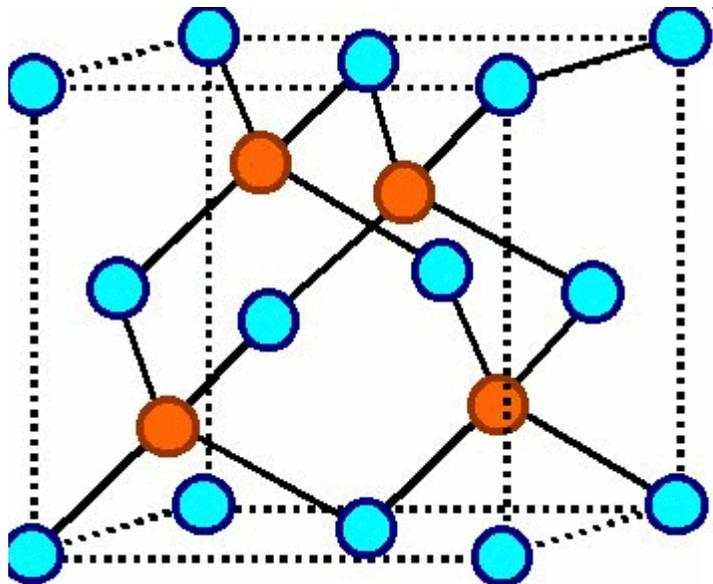
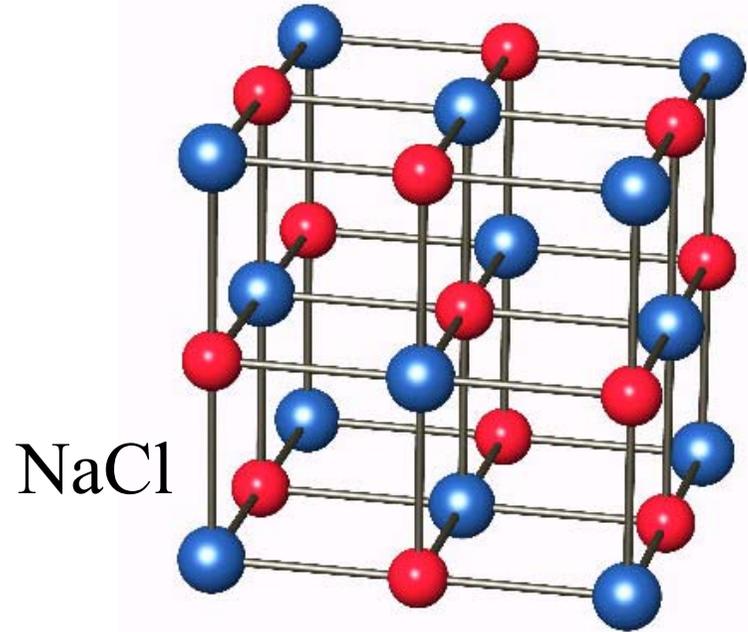
$$\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \dots$$

La segunda expresión coincide con la primera cuando $x = 1$ de modo que

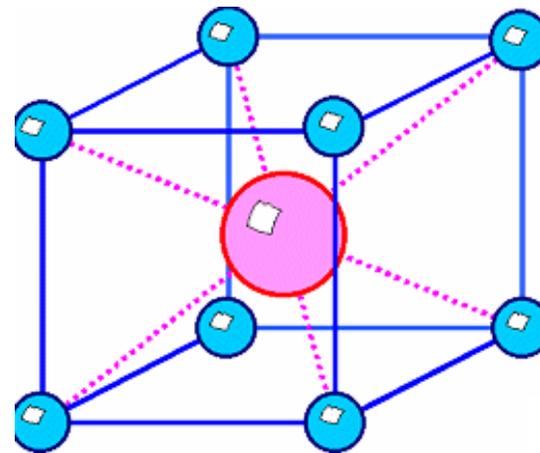
$$\alpha = 2 \ln(2) = 2 \times 0.693 = 1.386\dots$$

3D

estructura	α
NaCl	1.747565
CsCl	1.762675
ZnS	1.6381



ZnS



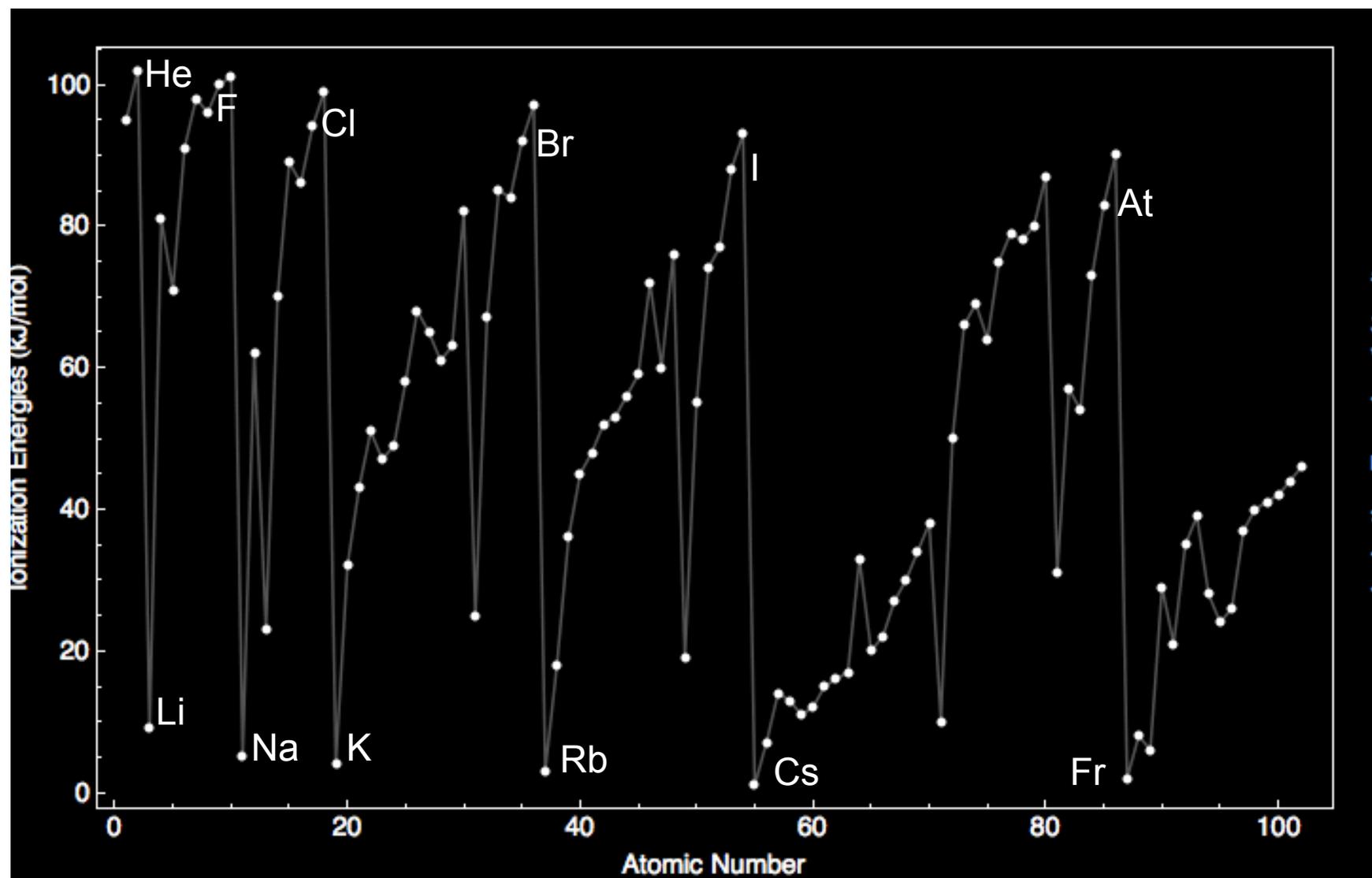
CsCl

Estructuras típicas de los cristales iónicos

Valores para varios compuestos iónicos con la estructura del NaCl

	Nearest-neighbor separation R_0 in Å	Repulsive energy parameter $z\lambda$, in 10^{-8} erg	Repulsive range parameter ρ , in Å	Lattice energy compared to free ions, in kcal/mol	
				Experimental	Calculated
LiF	2.014	0.296	0.291	242.3[246.8]	242.2
LiCl	2.570	0.490	0.330	198.9[201.8]	192.9
LiBr	2.751	0.591	0.340	189.8	181.0
LiI	3.000	0.599	0.366	177.7	166.1
NaF	2.317	0.641	0.290	214.4[217.9]	215.2
NaCl	2.820	1.05	0.321	182.6[185.3]	178.6
NaBr	2.989	1.33	0.328	173.6[174.3]	169.2
NaI	3.237	1.58	0.345	163.2[162.3]	156.6
KF	2.674	1.31	0.298	189.8[194.5]	189.1
KCl	3.147	2.05	0.326	165.8[169.5]	161.6
KBr	3.298	2.30	0.336	158.5[159.3]	154.5
KI	3.533	2.85	0.348	149.9[151.1]	144.5
RbF	2.815	1.78	0.301	181.4	180.4
RbCl	3.291	3.19	0.323	159.3	155.4
RbBr	3.445	3.03	0.338	152.6	148.3
RbI	3.671	3.99	0.348	144.9	139.6

Energía de ionización (kJ/mol)



<http://www.periodictable.com/Properties/A/IonizationEnergies.html>