

EXP-UNC: 0061383/2018

TÍTULO: Química de materiales inorgánicos		
AÑO: 2019	CUATRIMESTRE: primero	N° DE CRÉDITOS: 3
CARGA HORARIA: 60 horas de teoría y 24 horas de práctica.		
CARRERA/S: Doctorado en Física		

FUNDAMENTOS

Fundamentos: Los sólidos inorgánicos han tenido un fuerte impacto en el área de materiales en las últimas décadas. Es así que de este subconjunto de materiales han surgido entre otros, materiales ferroeléctricos, superconductores de alta temperatura crítica, materiales magnetorresistentes, materiales magnetoeléctricos, etc. En este curso se dictarán los fundamentos químicos para clasificar y entender las estructuras de estos sólidos, sus propiedades y en ciertos casos las relaciones entre las propiedades y sus estructuras.

OBJETIVOS

Los objetivos de este curso son realizar una descripción de las estructuras cristalinas de compuestos sólidos inorgánicos, basada en los principios de la cristalografía (empaquetamientos compactos, sitios intersticiales, etc.) y de la química inorgánica, principalmente usando las configuraciones electrónicas de los iones que constituyen el sólido, de la teoría del campo de los ligandos (para los metales de transición), de los radios iónicos, relaciones de radios iónicos de cationes respecto de aniones, efecto de electrones no enlazantes, etc., para explicar las estructuras cristalinas de compuestos sólidos inorgánicos más conocidos. Se realiza una clasificación de dichas estructuras en familias estructurales (Sal de roca, rutilo, fluorita, blenda, wurtzita, espinelas, perovskitas, etc.). Se analizan dichas estructuras en función de los empaquetamientos compactos y la ocupación de sitios intersticiales. Se analiza cada una de estas estructuras desde el punto de vista de la cristalografía. Se dan fundamentos básicos de cristalografía de rayos x de polvos. Se dan nociones de difracción de neutrones de polvos. Se enseñan los distintos factores que afectan las estructuras cristalinas: Fórmula general, valencias y números de coordinación. Tipo de enlace: covalente, iónico, metálico, molecular. Tamaños atómicos e iónicos. Regla de la suma de valencia. Efecto de electrones no-enlazantes. Efecto de electrones d: distorsión de Jahn-Teller, efecto de par no-enlazante, etc. Finalmente se analizan los distintos tipos de sólidos inorgánicos, relacionando sus estructuras con sus propiedades: materiales ferroeléctricos, antiferroeléctricos, magnéticos, magnetorresistentes, multiferroicos, etc. Se analizan estructuras y propiedades de materiales inorgánicos de alto impacto tecnológico en los últimos años.

PROGRAMA**Unidad 1: Química de los compuestos de coordinación**

Número de coordinación y simetría. Tipos de ligantes. Estructura, isomería y nomenclatura de los compuestos de coordinación. Estructura electrónica de los complejos de metales de transición: teorías del campo cristalino (TCC) y del campo ligando (TCL). Separación de los orbitales d por acción de campos electrostáticos. Propiedades magnéticas y teoría del campo cristalino. Complejos octaédricos con distorsión cuadrada o tetragonal. Espectros de absorción. La serie espectroquímica. Efecto Jahn-Teller. Efectos estructurales y

EXP-UNC: 0061383/2018

termodinámicos de las separaciones producidas por el campo cristalino: Energía de hidratación, energía de complejación y energía reticular. Teoría de los orbitales moleculares (TOM). Complejos sin enlaces pi y con enlaces pi. Complejos no-octaédricos. Complejos cuadrados de iones d8. Comparación de las teorías TOM Y TCC.

Unidad 2: Cristalografía de rayos x de polvos

Celda unidad y sistemas cristalinos. Elementos de simetría. Simetría puntual y grupos puntuales. Simetría espacial y grupos espaciales. Elementos de simetría espacial: centrados de red, ejes tornillo y planos de deslizamiento. Redes de Bravais. Planos cristalinos. Índices de Miller. Espaciamiento interplanar. Ausencias sistemáticas. Multiplicidades. Contenido de la celda unidad y densidad. Cristales y la difracción de rayos x. Ecuación de Bragg. Difracción de rayos x de polvos. Intensidad de los picos de difracción. Dispersión de rayos x por electrones y átomos. Dispersión por una red de átomos regularmente espaciada. Dispersión por un cristal. Ecuación de intensidades. Factores de polarización, de velocidad y de Lorentz, de temperatura isotrópicos y anisotrópicos, de dispersión atómico, de estructura, de multiplicidad y de absorción. Indexado (asignación de índices de Miller) de un patrón de difracción. Refinamiento de los parámetros de la celda unidad. Programas de computación para autoindexado y refinamiento de la celda unidad. Operaciones de simetría puntual. Grupos puntuales. Operaciones de simetría espacial. Grupos espaciales. Notación internacional y de Schoenflies. Representación de grupos puntuales. Ejemplos de simetría puntual en moléculas: posiciones generales y espaciales. Grupos centrosimétricos y no centrosimétricos. Los 32 grupos puntuales cristalográficos. Grupos espaciales. Grupos simórficos y no-simórficos. Algunos ejemplos de grupos espaciales: P1 (Triclínico), C2 (Monoclínico), C2/m (monoclínico), P2221 (Ortorrómbico), F222 (Ortorrómbico), I41 (Tetragonal). Uso de las Tablas Internacionales de Cristalografía. Grupos espaciales y estructuras cristalinas: estructuras de perovskita (Pm3m), rutilo (P42/mnm) y sal de roca (Fm3m). Refinamiento de estructuras cristalinas a partir de datos de difracción de polvos: Análisis Rietveld. Extracción de intensidades de un patrón de difracción de polvos. Generación de una ficha de difracción de las "Powder Diffraction Files".

Unidad 3: Cristaloquímica

Descripción de estructuras cristalinas. Estructuras de empaquetamiento compacto. Empaquetamiento cúbico compacto. Empaquetamiento hexagonal compacto. Materiales que pueden ser descriptos como estructuras de empaquetamiento compacto: metales, aleaciones, estructuras iónicas, redes covalentes y estructuras moleculares. Estructuras de poliedros encadenados. Sitios intersticiales tetraédricos y octaédricos. Estructuras de compuestos binarios y ternarios descriptas en función de empaquetamientos compactos y sitios intersticiales: sal de roca (NaCl), blenda de zinc (ZnS), antiferita (Na₂O), wurtzita (ZnS), arseniuro de níquel (NiAs), cloruro de cesio (CsCl), rutilo (TiO₂), CdI₂, CdCl₂, Cs₂O, perovskita (ABO₃) y silicatos. Estructura de perovskita y su relación con los cupratos superconductores de alta T_c.

Unidad 4: Algunos factores que influyen las estructuras cristalinas de sólidos inorgánicos

Fórmula general, valencias y números de coordinación. Tipo de enlace: covalente, iónico, metálico, molecular. Tamaños atómicos e iónicos. Estructuras iónicas: principios generales.

EXP-UNC: 0061383/2018

Regla de la valencia electrostática de Pauling. Regla de la relación de radios. Relación de radios de frontera y estructuras distorsionadas. Energía de la red cristalina. Ciclo de Born-Haber y cálculos termoquímicos. Valencia y longitud de enlace: regla de la suma de valencia. Efecto de electrones no-enlazantes. Efecto de electrones d: distorsión de Jahn-Teller, coordinación plana-cuadrada y coordinación tetraédrica. Efecto de par no-enlazante.

Unidad 5: El enlace químico en sólidos inorgánicos

Metales, aislantes y semiconductores. Estructura electrónica de sólidos: teoría de bandas. Estructura de bandas de metales, aislantes y semiconductores. Semiconductores intrínsecos y extrínsecos. Semiconductores tipo n y p. Semiconductores de valencia controlada. Aplicaciones de semiconductores. Estructura de bandas de sólidos inorgánicos. Color en sólidos inorgánicos. Materiales dieléctricos. Ferroelectricidad, piroelectricidad y piezoelectricidad Relaciones entre ferroelectricidad, piroelectricidad y piezoelectricidad. Aplicaciones

Unidad 6: Propiedades magnéticas de los sólidos inorgánicos.

Comportamiento de sustancias en un campo magnético. Efecto de la temperatura: leyes de Curie y Curie-Weiss. Paramagnetismo, ferromagnetismo y antiferromagnetismo. Cálculo de momentos magnéticos. Mecanismos de ordenamiento ferro- y antiferromagnético: superintercambio. Ejemplos de materiales magnéticos: Óxidos de metales de transición, espinelas, granates y perovskitas. Multiferroicidad. Magnetoresistencia. Aplicaciones

PRÁCTICAS

Trabajo Práctico Nro. 1: Programa VESTA.

Se realizarán dibujos de distintas estructuras cristalinas con el programa de libre acceso VESTA (Visualization for Electronic and Structural Analysis) para la generación de dibujos de estructuras cristalinas (el programa se baja gratuitamente de: <http://jp-minerals.org/vesta/en/>).

Trabajo Práctico Nro. 2: Difracción de Rayos X de polvos.

Trabajo Práctico Nro. 2a: Se realizará un experimento de difracción de rayos x en el difractómetro de rayos x de Polvos X'Pert Pro que posee el grupo de Química de Nuevos Materiales, del Departamento de Físico Química. Se analizará un compuesto binario cúbico AX desconocido, se realizará el autoindexado de la celda de manera manual, el cálculo de los parámetros de red y la determinación de la Red de Bravais. Se realizará además el refinamiento de parámetros de red con el programa FULLPROF y la identificación de la sustancia utilizando la base de datos PDF (Powder Diffraction Files).

Trabajo Práctico Nro. 2b: Se trabajará con un patrón de difracción tomado para un compuesto ternario $A_xB_yO_z$. Se realizará el autoindexado con el programa TREOR90 (que forma parte del paquete de programas que viene con la interface WINPLOTR). Se determinarán los parámetros de red y se refinarán con el programa FULLPROF (también incorporado en WINPLOTR). Se identificará la sustancia cristalina utilizando la base de datos Powder Diffraction Files (PDF). Se realizará la determinación del Grupo Espacial.

Trabajo Práctico Nro. 2c: Análisis Rietveld. Se darán nociones elementales sobre la metodología para refinar estructuras cristalinas por Análisis Rietveld por medio del uso del programa FULLPROF. Se incluye en esto el uso de las bases de datos Inorganic Crystal

EXP-UNC: 0061383/2018

Structure Database (ICSD) y de las Powder Diffraction Files (PDF).

Trabajo Práctico Nro. 3: Uso del programa LATTICE para el cálculo de la energía de red de sustancias cristalinas iónicas.

Se utilizará el programa LATTICE, desarrollado por el Dr. Luis Reinaudi, del Departamento de Química Teórica y Computacional de la FCQ, para calcular la Energía de la Red cristalina de diversos compuestos sólidos cristalinos iónicos. Se analizarán las tendencias, dentro de las diversas familias estructurales.

Trabajo Práctico Nro. 4: Síntesis de Materiales Magnéticos

Se realizará la síntesis, refinamiento de la estructura cristalina y caracterización de propiedades magnéticas de Granates de hierro. Se sintetizarán los granates $YxGd_{3-x}Fe_5O_{12}$ (para $x= 0, 1$ y 2). Se realizará DRX de polvos para la determinación de sus parámetros de red y se realizarán mediciones de sus propiedades magnéticas.

Trabajo Práctico Nro. 5: Síntesis del Superconductor de alta temperatura $YBa_2Cu_3O_7$ y determinación de su diamagnetismo por medio de levitación de un imán.

Se realizará la síntesis del superconductor de alta temperatura $YBa_2Cu_3O_7$, su caracterización por medio de DRX de polvos y la verificación de su diamagnetismo por medio de levitación de un imán.

Todos los trabajos prácticos se realizarán en el laboratorio de nuevos materiales inorgánicos, del Departamento de Fisicoquímica, de la Facultad de Ciencias Químicas, bajo la supervisión del Dr. Raúl E. Carbonio.

BIBLIOGRAFÍA

- "Química Inorgánica: Principios de Estructura y Reactividad". J. E. Huheey, E. A. Keiter y R. L. Keiter; Oxford University Press (1997).
- "Inorganic Chemistry". P. Atkins, T. Overton, J. Rourke, M. Weller and F. Armstrong. Oxford University Press. 5th Edition. (2010).
- "Inorganic Structural Chemistry". U. Müller. Wiley. (1992).
- "Solid State Chemistry and its Applications". A. R. West. John Wiley & Sons. (1992). G. Burns and A. M. Glazer.
- "Space Groups for Solid State Scientists". Second Edition. Academic Press, Inc. (1990).
- "International Tables for Crystallography". T. Hann (Editor).
Vol. A: Space Group Symmetry. (1989).
Vol. C: Mathematical, Physical and Chemical Tables. (1992).
- "X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials". H. P. Klug and L. E. Alexander. John Wiley & Sons. Second Edition. (1974).

EXP-UNC: 0061383/2018

- "Química del Estado Sólido: Una Introducción". L. Smart y E. Moore, Addison Wesley Iberoamericana (1995).
- "Structure and Bonding in Crystalline Materials". G. S. Rohrer. Cambridge University Press (2001).
- "Magnetic Materials". N. Spalding. Cambridge University Press. (2003).
- "Modern Magnetic Materials: Principles and Applications". R. C. O'Handley. John Wiley & Sons, Inc. (2000).

MODALIDAD DE EVALUACIÓN

Regularidad: Aprobar 4 de los 5 trabajos prácticos. La evaluación consiste en la presentación de un informe escrito para cada trabajo práctico. Aprobación: Deberán aprobar un examen final individual.

REQUERIMIENTOS PARA EL CURSADO

Estar inscripto en el Doctorado en Física de FAMAF