

Enlaces y Propiedades de Cristales con esos Enlaces

Enlaces

- **Enlaces Primarios**, participan directamente los electrones de valencia. El rol de estos electrones (ser cedidos, compartidos o captados) depende directamente de la electronegatividad de los elementos participantes.
Tipos: covalente, iónico y metálico. (Hay mixtos)
- **Enlaces Secundarios**, de Dipolos (eléctricos) o Intermoleculares (Moleculares). Unen moléculas covalentes o, caso especial, moléculas monoatómicas (gases nobles). Dos casos:
 - Dipolo permanente: moléculas polares
 - Dipolo fluctuante: solo relevante en gases nobles, es el más débil de todos

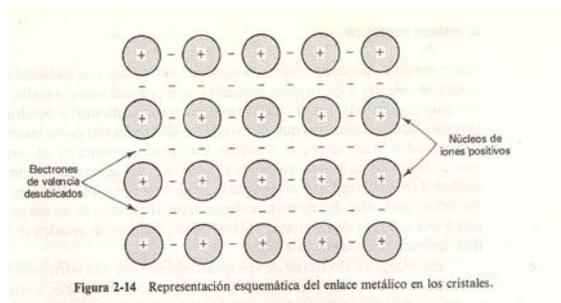
Algunos elementos y sus electronegatividades

- | | | |
|--------------|-----|--------------------------------|
| • Na (Z=11): | 0,9 | ¿Qué combinamos? |
| • Al (Z=13): | 1,5 | • Elementos puros e+ |
| • Cu (Z=29): | 1,9 | • Elementos puros e- |
| • H (Z=1): | 2,1 | • Uno puro e+ con otro puro e- |
| • C(Z=6): | 2,5 | |
| • N(Z=7): | 3,0 | |
| • O(Z=8): | 3,5 | • Después: |
| • F(Z=9): | 4,0 | - dos e+ |
| | | - dos e- |

Metales puros

- Ejemplo Na (Z=11)
- $\text{Na}^0 = 1s^2s^22p^63s^1$
- $\text{Na}^0 = \text{Na}^+ + 1e$
- La estructura electrónica del catión Na^+ se parece a la Ne^0 : es bastante esférica y estable (El grado de esto último depende del metal específico).
- Resultado: catión con simetría bastante esférica y electrón libre

Enlace Metálico y Cristal Metálico



Enlace metálico

- El enlace metálico forma CRISTALES, con un gran número de átomos para que sea estable.
- NO FORMA MOLÉCULAS
- Red de cationes y gas de electrones
- Cationes con simetría (bastante) esférica

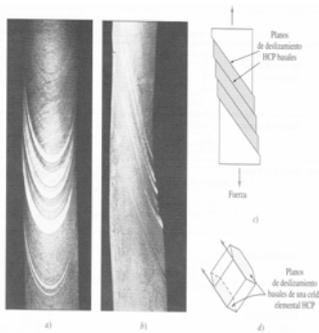
Propiedades de Cristales Metálicos (1)

- El gas de electrones libres es responsable de la elevada conductividad eléctrica y térmica de los materiales metálicos, en relación con la de los materiales cerámicos.

Propiedades de Cristales Metálicos (2)

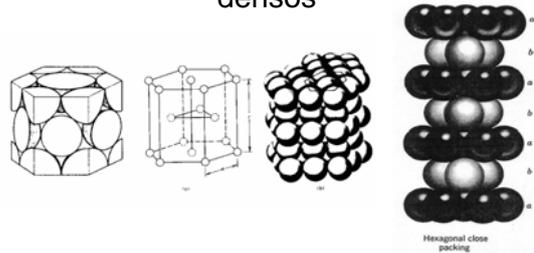
- Los cationes bastante esféricos están unidos entre sí a través del gas de electrones. En consecuencia el enlace es no direccional.
- Los materiales metálicos son dúctiles, en comparación con las cerámicas.
- La no direccionalidad del enlace permite el movimiento relativo entre dos átomos vecinos, sin romper el enlace.
- Lo anterior hace posible el mecanismo de deformación plástica llamado deslizamiento de planos densos. Esto justifica la alta ductilidad de los materiales metálicos.

Deformación Plástica por Deslizamiento



- Tracción de un monocristal de Zn (HC).
- Deformación plástica por deslizamiento de los planos más densos del Zn; estos son los planos hexagonales compactos.

Deformación de cristales, por deslizamiento de planos cristalinos densos



- Estructura cristalina hexagonal compacta (HC) de metales, y sus planos cristalinos densos.
- El Zinc es un cristal HC.

Cerámicas o Materiales Cerámicos

- Son materiales donde predominan los enlaces iónicos y covalentes, (por sobre los metálicos y los secundarios).

ENLACE COVALENTE

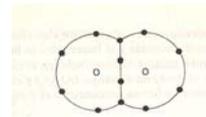
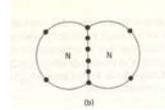
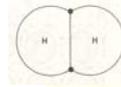
- Forma moléculas
- Y también una cantidad reducida de cristales
- Siempre el enlace dentro de una molécula es exclusiva o predominantemente covalente
- El enlace de los metales de transición es predominantemente metálico, pero con una importante componente de enlace metálico.

Enlace covalente

- Entre elementos electronegativos, ya sea puros (p.e., F_2), o en combinación (p.e., H_2O).
- El enlace se debe a pares de electrones (de valencia) compartidos.
- **En el enlace esos electrones están muy localizados. Función $\psi^2 dV$ de los electrones enlazados muy intensa. Ello implica un enlace muy fuerte.**
- Este es el enlace más fuerte de todos.
- Enlace normalmente direccional. (Caso especial H_2).

Enlaces Covalentes en Moléculas

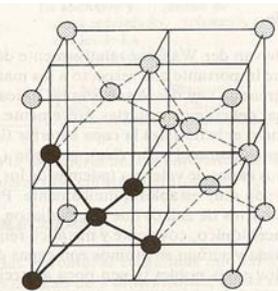
Representaciones esquemáticas de moléculas



- Pares de electrones compartidos
- $H(Z=1)$, $F(Z=9)$
 $O(Z=8)$
 $N(Z=6)$

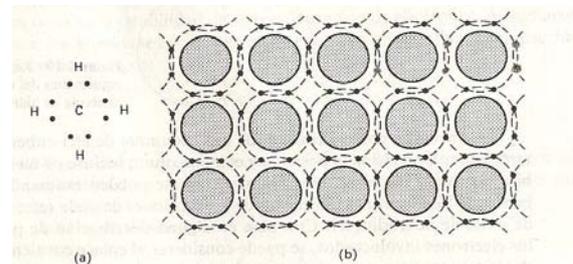
Caso H_2O

Enlace Covalente en Cristales Cristal de Diamante. $C (sp^3)$



- Diamante: C diamante, un material. Importante cristal covalente.
- También hay Si , Ge y Sn con geometría "diamante".
- Concepto de cristal y de celda.
- Por traslación paralela de la celda, se obtiene geoméricamente el cristal.
- La celda es solo lo que está dentro del paralelepípedo respectivo (en este caso, gran cubo)

Enlaces de $C (sp^3)$ en el metano y el diamante. Modelo 2D de algo que es 3D



Propiedades del C Diamante (1)

Sus electrones de valencia localizados implican:

- baja conductividad eléctrica
- alta intensidad de enlace, luego:
 - temperatura de fusión alta
 - alta dureza (difícil de deformar)

La fuerte direccionalidad del enlace implica:

- falta de ductilidad: gran fragilidad

Propiedades del C Diamante (2)

- En las cerámicas, la conductividad térmica por la red frecuentemente es muy baja.
- Sin embargo, como el diamante tiene un enlace excepcionalmente fuerte, posee una conductividad por fonones (vibraciones de la red) importante.
- Así el diamante es un buen conductor térmico y un excelente aislante térmico, lo cual le hace único para ciertas aplicaciones. Esto además de su alta dureza y elevada temperatura de fusión.

Enlace covalente

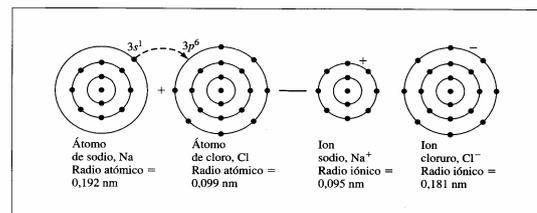
- Forma preferentemente moléculas y solo algunos cristales. Restricción de los enlaces para cristales 3D.
- Restricción: enlaces sp^3 en 3D, (con $v=4$). Solución: C, Si y Ge, estructura diamante.
- Para formar cristales 3D es muy importante la valencia 4, en enlaces no planares sino que como en un tetrápodo.

ENLACE IÓNICO

Enlace iónico

- Se forma entre elementos electronegativos y electropositivos.
- Ejemplo: NaCl
- Da lugar a cristales de (muchos) cationes y aniones, con simetría bastante esférica.
- En ausencia de campos externos, como todo cristal, deben ser neutros: fórmula estequiométrica.
- El enlace es de naturaleza electrostática y no direccional.

Enlace iónico. Caso NaCl

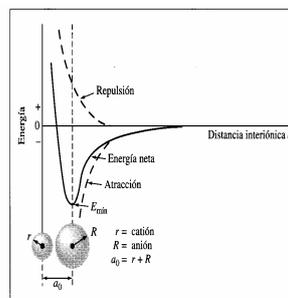


- Formación de un primer par iónico de Na^+Cl^- a partir de Na^0 y Cl^0 .
- En esta ionización, el electrón 3s más externo del Na es liberado y captado por el Cl, que así completa su octeto.
- En el cristal iónico, participan muchísimos átomos de cada especie.

Fuerzas en el enlace

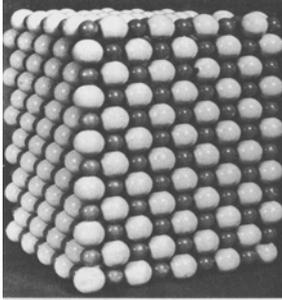
- El enlace resulta del balance entre dos fuerzas.
Fuerza de atracción de mediano-corto alcance.
Fuerza de repulsión de corto alcance. Se debe a que los cationes no se pueden interpenetrar.
- En el caso enlace iónico la fuerza es de origen electrostático. Complicado: un ión con todos sus vecinos suficientemente cerca.
- A los iones se les asocia un radio iónico y una distancia de equilibrio inter-iónica.

Energía inter-iónica



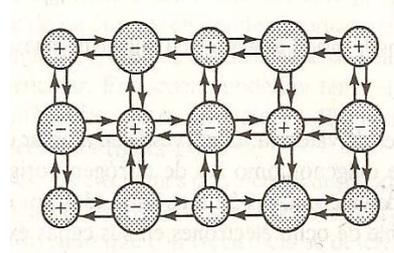
- Energía entre un catión y un anión en función de la distancia internuclear.
- a_0 es la distancia de equilibrio
- (En un cristal (muchos átomos) hay que considerar la interacción de cada catión (o anión) con los iones que lo rodean).

Monocristal de NaCl



Enlace Iónico (Modelo 2D)

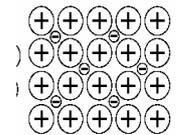
Se han representado sólo las atracciones entre primeros vecinos
Ejemplo clásico: NaCl



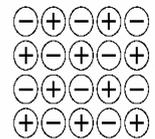
Propiedades de cristales iónicos

- Electrones de valencia menos localizados que en caso covalente y más que en los metales no de transición. Intensidad de enlace y temperatura de fusión acorde con lo anterior.
- No tiene electrones libres: mal conductor del calor y la electricidad. (Baja conducción térmica por fonones de la red; puede haber conducción iónica (difusión de iones al estado sólido) a alta temperatura.
- El orden catión-anión es una restricción al deslizamiento plástico y un factor de fragilidad.

Conductividad eléctrica y térmica ¿Qué pasa con el eficiente mecanismo de conducción por electrones?



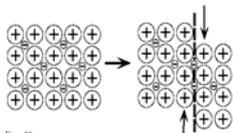
- a) Cristal metálico: están disponibles los electrones libres del gas de conducción. Buena conductividad.



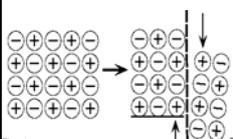
- a) Cristal iónico: los electrones de valencia han sido captados por los aniones. Baja conductividad

Ductilidad en cristales metálicos e iónicos, por deslizamiento de planos densos

En ambos casos el enlace es no direccional.

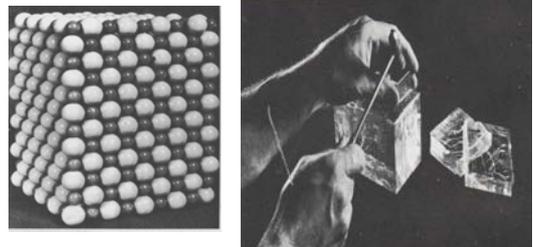


- a) Cristal metálico. El deslizamiento es posible.



- b) Cristal iónico. El deslizamiento por planos densos, debido al efecto de las cargas, lleva a fractura por clivaje.

Monocristal de NaCl



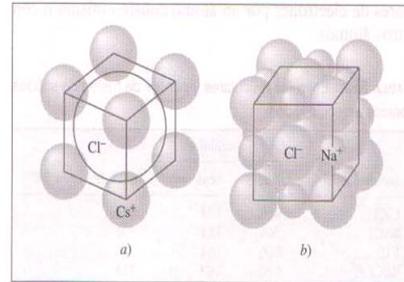
- Izq.: Modelo atómico del NaCl, un cristal iónico
- Der.: Monocristal de NaCl siendo fracturado frágilmente por clivaje

DOS factores que condicionan la estructura de un Cristal Iónico

- Hay que considerar DOS factores
 - Balance de cargas: cociente de valencias
 - Compatibilidad geométrica: cociente de radios atómicos.

Ejemplo en cristales binarios

Dos cristales iónicos binarios C^+A^- (Se han representado las celdas cristalinas)



- Número de coordinación o de primeros vecinos

Propiedades de los Metales de Transición

- El comportamiento de los elementos metálicos de transición se relaciona con una estructura electrónica tal que en su enlace participa más de un nivel electrónico externo.
- En relación con lo anterior, estos elementos presentan un enlace predominantemente metálico, pero con cierto carácter covalente.
- Así, en relación con los otros metales, los metales de transición presentan comportamientos especiales. Particularmente su temperatura de fusión es muy elevada en comparación con la de los metales que no son de transición.
- (Más adelante veremos otros tipos de enlaces mixtos, p.e. metálico-iónico y covalente-iónico).

Enlaces Secundarios

Enlaces Secundarios

- Enlaces Primarios, participan directamente los electrones de valencia. El rol de estos electrones (ser cedidos, compartidos o captados) depende directamente de la electronegatividad de los elementos participantes. Tipos: covalente, iónico y metálico. (Hay mixtos)
- Enlaces Secundarios, de Dipolos (eléctricos) o Intermoleculares (Moleculares). Unen moléculas covalentes o, caso especial, moléculas monoatómicas (gases nobles). Dos casos:
 - Dipolo permanente: moléculas polares
 - Dipolo fluctuante: solo relevante en gases nobles, es el más débil de todos

Moléculas Dipolares: no hay coincidencia entre el centro de cargas positivas y negativas

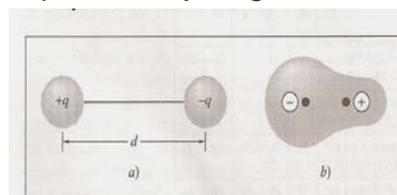
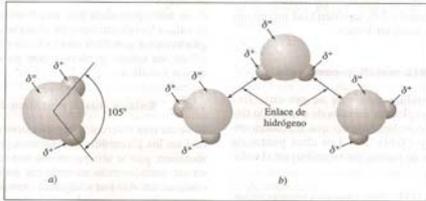


FIGURA 2.26. a) Dipolo eléctrico. El momento dipolar es qd , y b) momento dipolar eléctrico en una molécula enlazada covalentemente. Obsérvese la separación de los centros de carga positivos y negativos.

Condensación del agua. (Licuefacción o solidificación)



- Dentro de la molécula el enlace es covalente (fuerte)
- Entre moléculas el enlace es de dipolo permanente.
- La geometría del cristal no es gobernada por la obtención de la máxima densidad, sino que por satisfacer la direccionalidad de los dipolos

Enlace de Dipolo Fluctuante

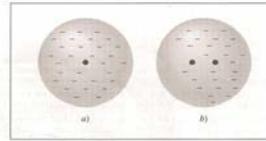


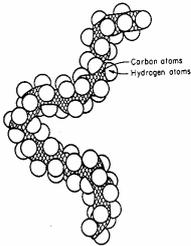
FIGURA 2.27. Distribución de la nube de carga electrónica en un átomo de gas noble. a) Distribución idealizada de una nube de carga electrónica simétrica, y b) caso real con distribución de la nube de carga electrónica asimétrica y que cambia con el tiempo, creando un «dipolo eléctrico instantáneo».

TABLA 2.10. Puntos de fusión y ebullición de gases nobles a presión atmosférica

Gas noble	Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)
Helio	-272,2	-268,9
Neón	-248,7	-245,9
Argón	-189,2	-185,7
Kriptón	-157,0	-152,9
Xenón	-112,0	-107,1
Radón	-71,0	-61,8

- Enlace débil presente en todos los elementos
 - Es importante solo cuando es el único presente: caso de la condensación de los gases inertes.
- Enlace débil: temperatura de fusión muy baja

Flexibilidad de la molécula larga del polietileno



- La molécula de polietileno tiene enlaces covalente.
- Esos enlaces son fuertes y dirigidos.
- ¿Por qué esta molécula es flexible?

¿Qué falta para el CL2? 2009-1

- Recorrer el grupo del C.
- Recorrer los metales del Período del K
- Enlaces mixtos
- Revisar tabla resumen de enlaces

Próximo martes