

Enlaces y Propiedades de Sólidos

Parte 1. Enlaces Primarios
Parte 2. Secundarios
Parte 3 Propiedades de Cristales

Parte 1. Enlaces Primarios (en relación con Electronegatividad)

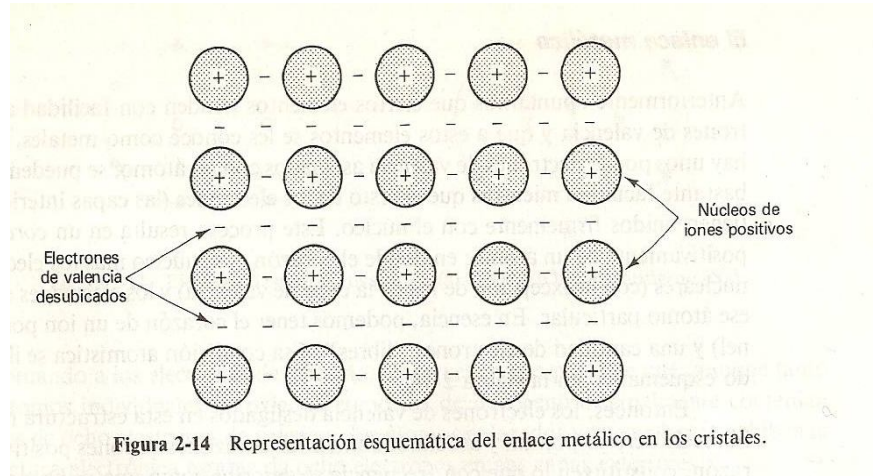
Compuestos de algunos elementos en función de la electronegatividad.

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

Caso 1: Elemento E- (Metal) Puro

- 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

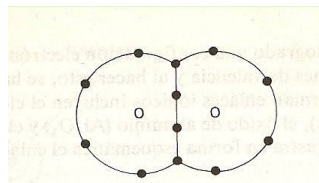
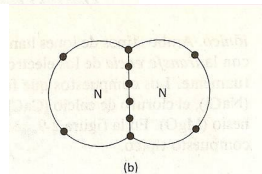
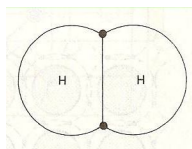
- El enlace metálico forma CRISTALES, con un gran número de átomos para que sea estable.
- NO FORMA MOLÉCULAS
- Red de cationes y gas de electrones
- Cationes con simetría (bastante) esférica

Caso 2: ELEMENTO E- PURO

- Ejemplo F con F, y después más flúor.
- F(Z=9)
- El F es muy electronegativo. Tiende a captar un electrón.
- Dos átomos de F: cada uno tiende a captar.
- Resultado: comparten un par de electrones.

Enlaces Covalentes en Moléculas

Representaciones esquemáticas de moléculas



- Pares de electrones compartidos

H(Z=1) H:H

F(Z=9) F:F

O(Z=8) O::O

N(Z=6) N:::N

Caso H₂O H:O:H

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).

ENLACE COVALENTE

- Forma moléculas
- También una cantidad reducida de cristales 3D
- 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 covalente.

¿Por qué son pocos los cristales covalentes 3 D?

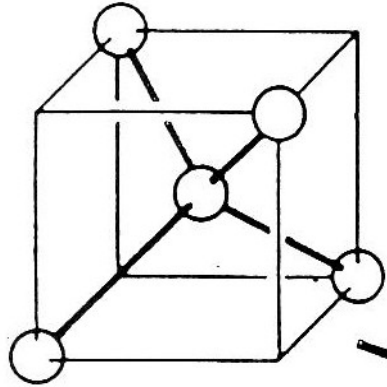
- Caso puro
- Una limitante es el número de enlaces no coplanares.
- Número mínimo de enlaces no coplanares necesarios: 4
- Soluciones posibles, para átomos electronegativos con valencia 4: ver tabla periódica

Cristales 3D Covalentes

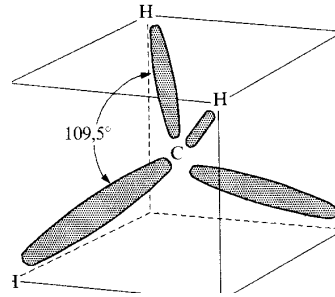
- C($Z=6$)
- Hibridación de orbitales sp^3 , caso de C con cuatro enlaces simples.
- Hibridación: recombinación de orbitales.
- Ver texto de Smith, Cap. 2.

Hibridación sp^3 del C.

Figuras auxiliares, (no celdas)

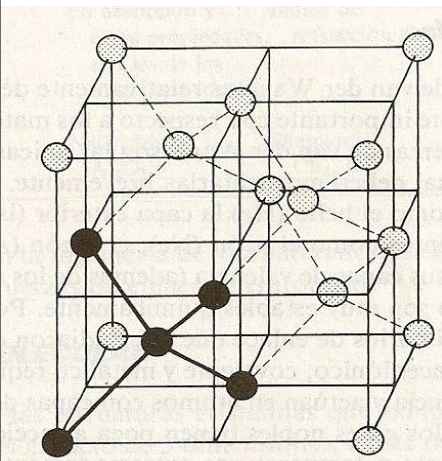


- Enlace covalente direccional
- 4 enlaces dirigidos



Enlace Covalente en Cristales

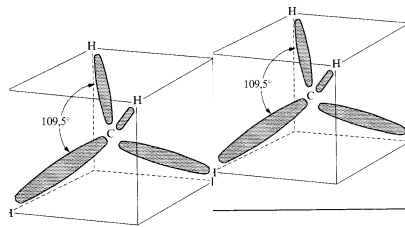
Cristal de Diamante. C (sp^3)



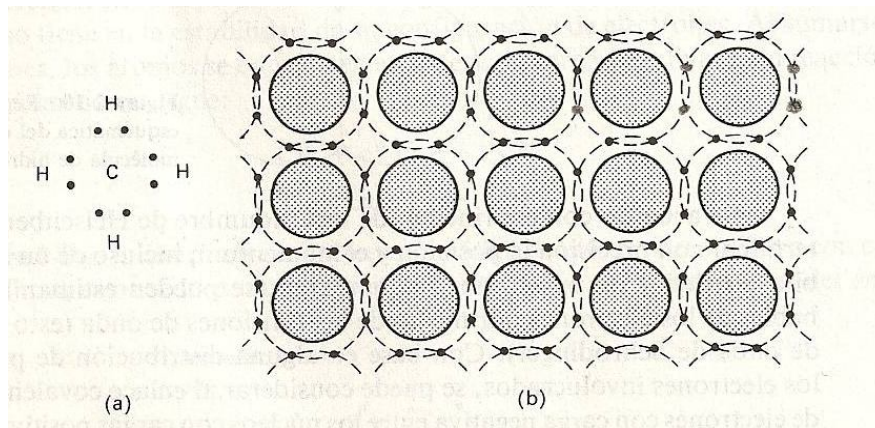
- Diamante: C diamante, un material. Importante cristal covalente.
- También hay Si, Ge y Sn con geometría "diamante".
- Concepto de cristal y de celda. La figura adjunta es una celda
- Por traslación paralela de la celda, se obtiene geoméricamente el cristal.
- La celda es solo lo que está dentro del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

Un cristal no denso

- El respeto de la direccionalidad y número de enlaces, hace que diamante no sea un cristal denso, en el sentido de que hay espacios libres. Solo 4 de los 8 cubos pequeños de la celda están ocupados con cubos auxiliares.



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



Otros compuestos del C

- Polímeros

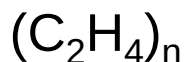
Hay uniones covalentes de C con H y otros elementos electronegativos, dentro de las moléculas.

Ejemplos:

Moléculas largas de Polietileno y Caucho

Lo veremos pronto

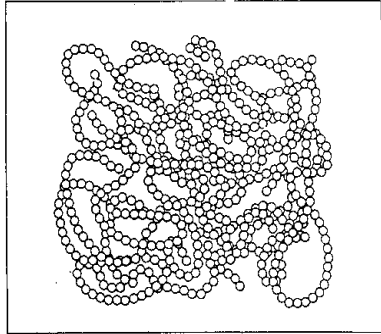
Molécula larga del Polietileno



- Molécula larga o Cristal 1D
- El mero o celda es (C_2H_4) y no CH_2 .
- Hay una columna vertebral de C en zig-zag, e hidrógenos periféricos.



Esquema del material Polietileno



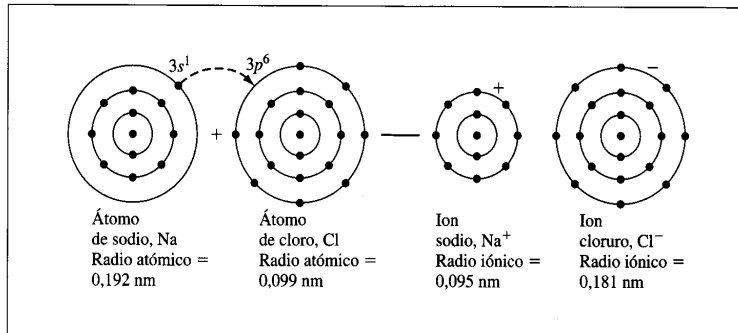
- Cada círculo representa un mero.
- Una molécula larga se une con otra a través de enlaces de dipolo permanente.

Caso 3:

Unión entre un elemento e^+ y otro e^-

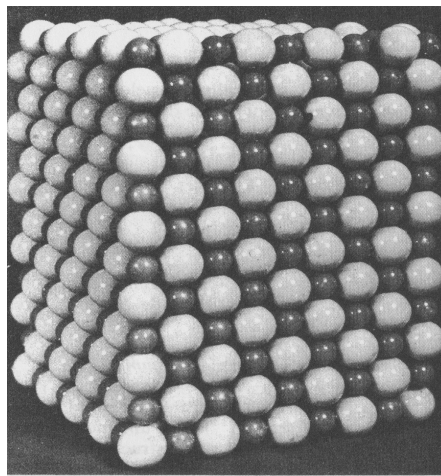
- Ejemplo del Na y el Cl
- El Na cede totalmente un electrón. Queda como catión Na^+ con capas completas y simetría esférica
- El Cl capta totalmente un electrón. Queda como anión Cl^- con capas completas y simetría esférica,

Caso cristal NaCl



- Formación de un primer par iónico de Na^+Cl^- a partir de Na° y Cl° .
- 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.

Monocristal de NaCl



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.

PARTE 2. ENLACES SECUNDARIOS

ENLACES SECUNDARIOS

(Texto de Smith)

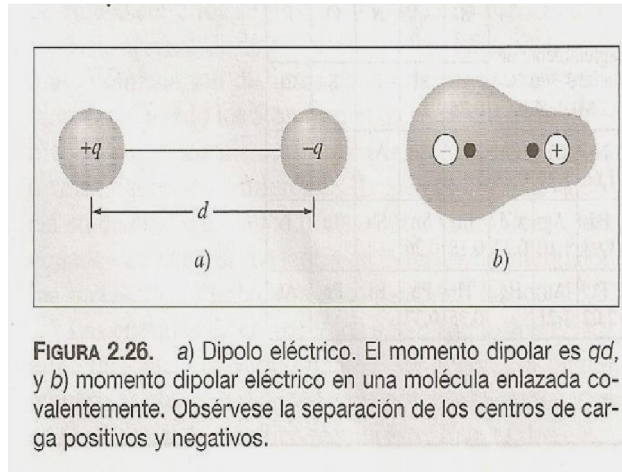
- Enlaces secundarios, de dipolo o moleculares.
- Incluye el caso especial de las “moléculas monoatómicas” de gases nobles
- Recuerde que dentro de las moléculas, los enlaces atómicos son siempre de carácter predominante covalente.

Enlaces

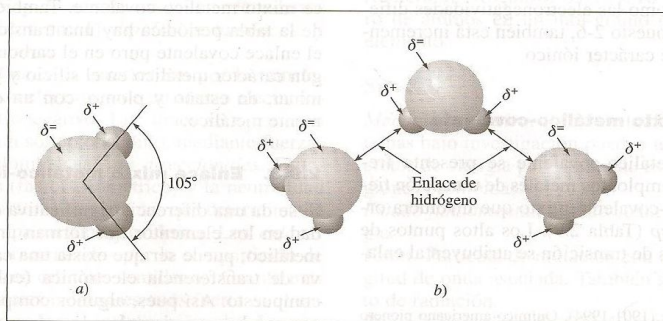
- **Enlaces Primarios**, participan directamente los electrones de valencia. El rol de estos electrones (ser cedidos, compartidos o captados) depende directamente de la electronegatividad de los elementos participantes.
Tipos: covalente, iónico y metálico. (Hay mixtos)
- **Enlaces Secundarios**, de Dipolos (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

Enlace de Dipolo Permanente

En moléculas dipolares: no hay coincidencia entre el centro de cargas positivas y negativas



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

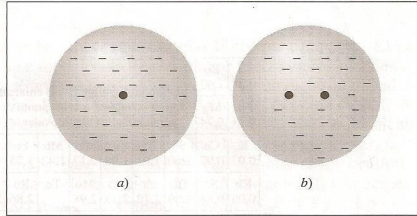


FIGURA 2.27. Distribución de la nube de carga electrónica en un átomo de gas noble. a) Distribución idealizada de una nube de carga electrónica simétrica, y b) caso real con distribución de la nube de carga electrónica asimétrica y que cambia con el tiempo, creando un «dipolo eléctrico instantáneo».

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

PARTE 3. PROPIEDADES DE CRISTALES CON ENLACE PRIMARIO

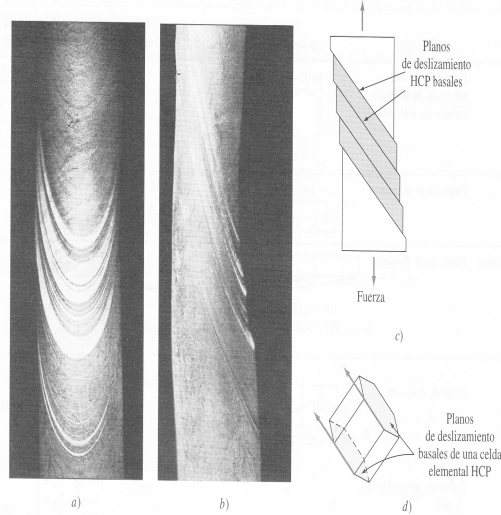
Propiedades de Cristales Metálicos (1)

- 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)

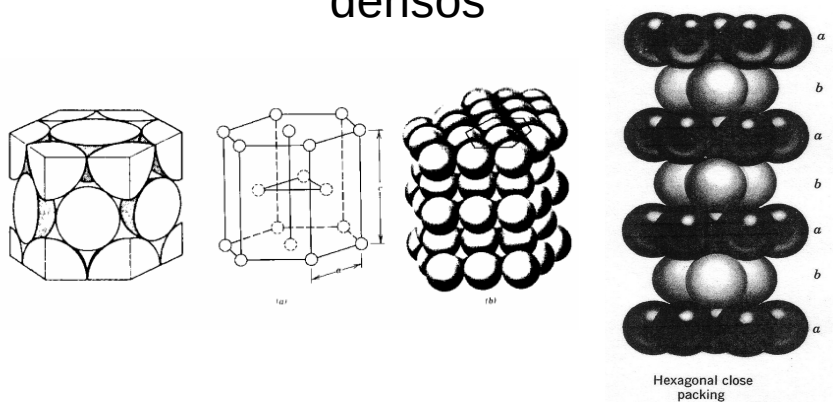
- Los cationes bastante esféricos están unidos entre sí a través del gas de electrones. En consecuencia el enlace es no direccional.
- Los materiales metálicos son dúctiles, en comparación con las cerámicas.
- La no direccionalidad del enlace permite el movimiento relativo entre dos átomos vecinos, sin 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 monocrystal 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.

Propiedades de 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. (Ver su estructura electrónica al estado fundamental)
- Así, estos elementos presentan un enlace predominantemente metálico, pero con cierto carácter covalente. (No olvide que el enlace covalente es el más fuerte de todos.
- 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).

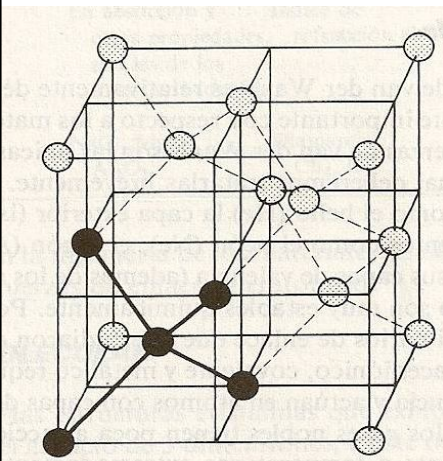
Cerámicas o Materiales Cerámicos

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

Cristales 3D Covalentes

- C($Z=6$)
- Hibridación de orbitales sp^3 , caso de C con cuatro enlaces simples.
- Hibridación: recombinación de orbitales.
- Ver texto de Smith, Cap. 2.

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)

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)

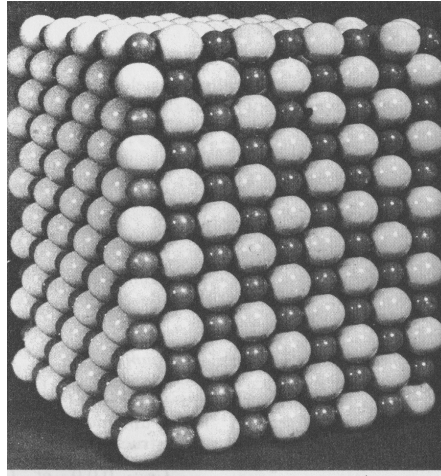
- En las cerámicas, la conductividad térmica por la red frecuentemente es muy baja.
- Sin embargo, como el diamante tiene un enlace excepcionalmente fuerte, posee una conductividad por fonones (vibraciones de la red) importante.
- Así el diamante es un buen conductor térmico y un excelente aislante térmico,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

- Falta Polímeros

ENLACE IÓNICO

ENLACE IÓNICO

Ejemplo clásico: Monocristal de NaCl



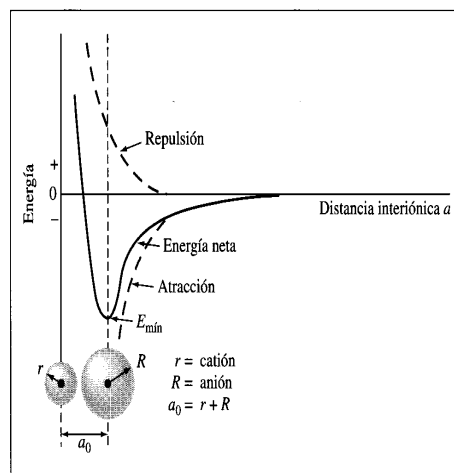
Enlace iónico

- Cationes y Aniones con simetría electrónica (bastante) esférica.
- Fuerzas interatómicas de tipo electrostático.
- Forma cristales, no moléculas

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

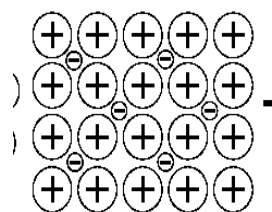


- Energía entre un catión y un anión en función de la distancia internuclear.
- a_0 es la distancia de equilibrio
- (En un cristal (muchos átomos) hay que considerar la interacción de cada catión (o anión) con los iones que lo rodean).

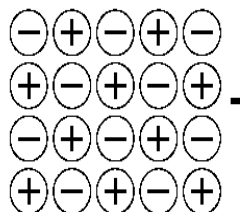
Propiedades generales de cristales iónicos

- 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 tienen electrones libres: malos conductores 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?



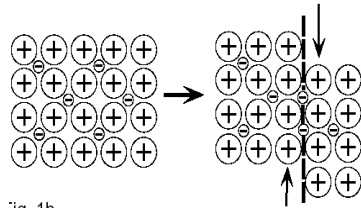
- a) Cristal metálico: están disponibles los electrones libres del gas de conducción. Buena conductividad.



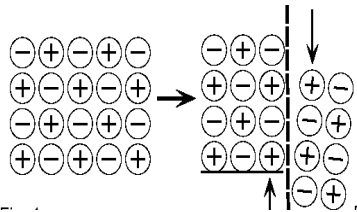
- a) Cristal iónico: los electrones de valencia han sido captados por los aniones. Baja conductividad

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

En ambos casos el enlace es no direccional.

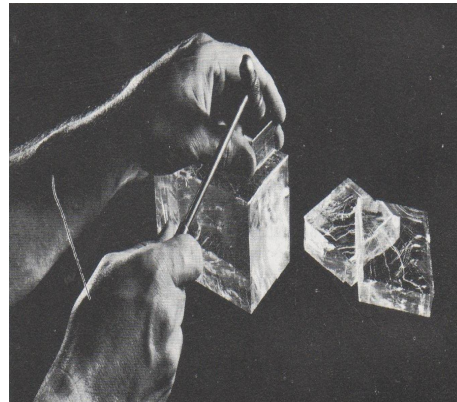
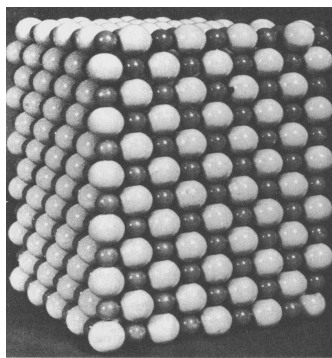


a) Cristal metálico. El deslizamiento es posible.



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

Monocristal de NaCl



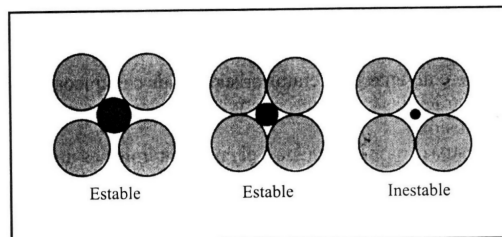
- Izq.: Modelo atómico del NaCl, un cristal iónico
- Der.: Monocristal de NaCl fracturado frágilmente por clivaje. Planos de clivaje.

DOS factores condicionan la Estructura Cristalina de un C. Iónico

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

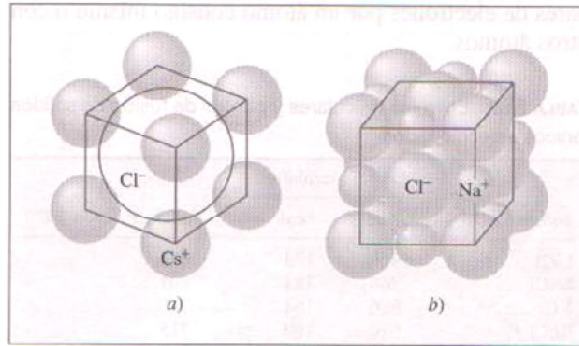
Ejemplo en cristales binarios
(Ver texto de Smith)

Configuraciones estables e inestables. Factor geométrico.



- Si el catión (en negro) es demasiado pequeño, menor que el intersticio entre los cuatro aniones, no quedará en una situación estable.
- Entonces, habrá inestabilidad si:
$$r_c / R_a < 2(\sqrt{2}-1) = 0,414$$

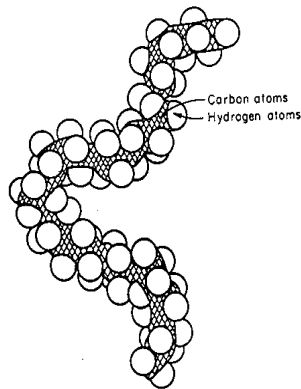
Dos cristales iónicos binarios C^+A^- (Representados por sus celdas cristalinas)



- Estos iones presentan similar cociente de carga, pero diferente cociente de radios.
- Número de coordinación o de primeros vecinos. En Cl^-Cs^+ y Na^+Cl^- , 8 y 6, respectivamente.

- ALGO MÁS DE POLÍMEROS

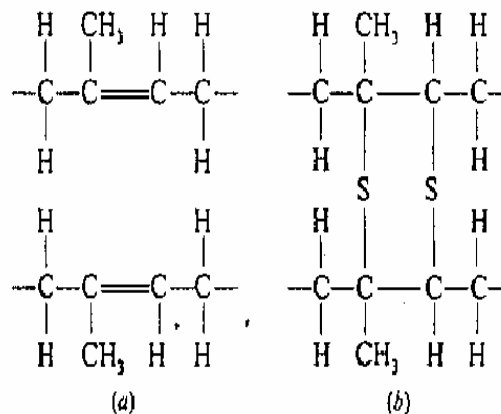
Flexibilidad de la molécula larga del polietileno



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

Vulcanización del Caucho

Figura 9.41. Ilustración esquemática de la vulcanización del caucho. En este proceso los átomos de azufre forman entrecruzamientos entre las cadenas en el poliisopreno 1,4.
 (a) Cadena de cis-1,4 poliisopreno. (b) Cadena cis-1,4 poliisopreno después del entrecruzamiento con el azufre en las posiciones activas del doble enlace.



¿Qué tipos de enlace y dónde
están en:

- - Cristales de Gases Nobles
- - Hielo
- - Material Polietileno
- - Caucho No-Vulcanizado
- - Caucho Vulcanizado?