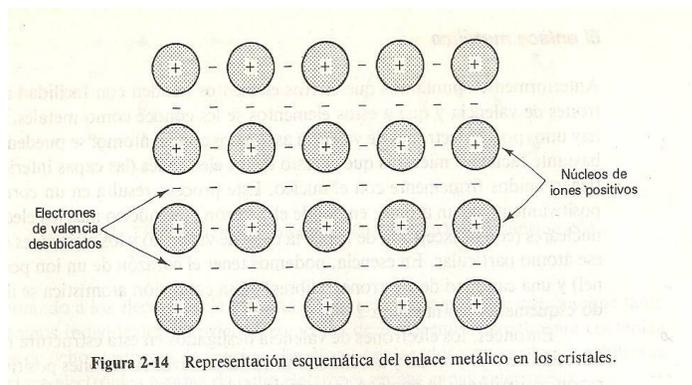


Enlaces y Propiedades de Sólidos con esos Enlaces

Las propiedades de un material dependen de la estructura de éste. Los enlaces son un elemento de la estructura y, por ende, son muy importantes para definir las propiedades. Pero, desde ya, cabe precisar que las propiedades también dependen de otros elementos de estructura que veremos después, como, p.e.: la estructura cristalina y los defectos cristalinos.

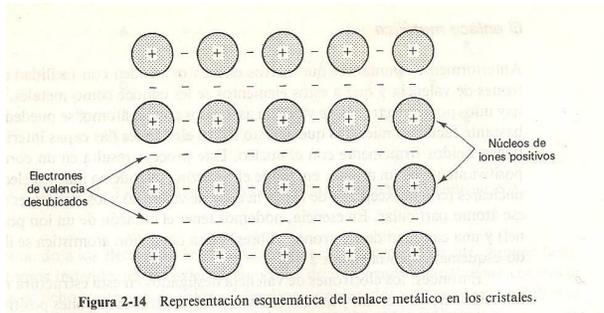
PROPIEDADES DE CRISTALES METÁLICOS

- En estos cristales el enlace predominante es el metálico.

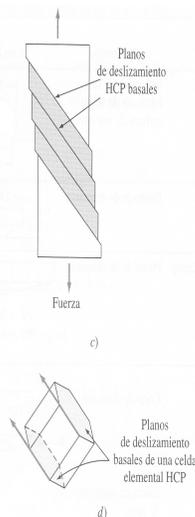
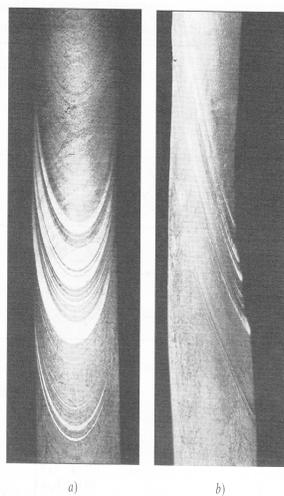


Conductividad eléctrica y térmica en materiales metálicos

- 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.

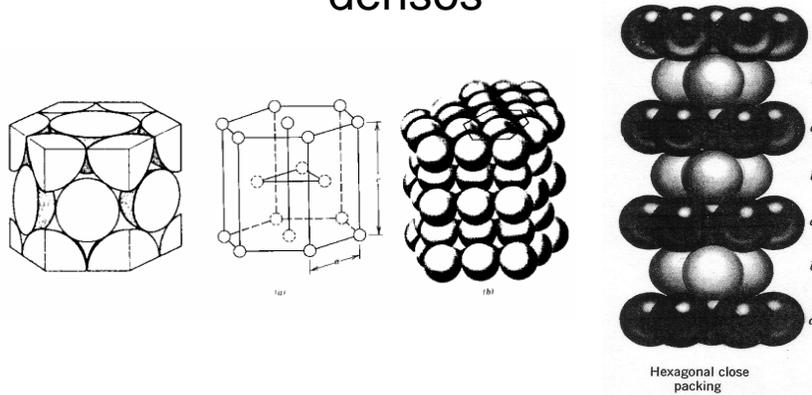


Deformación Plástica por Deslizamiento



- 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.

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.

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).

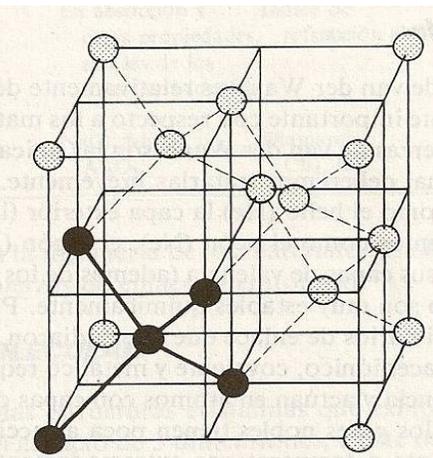
PROPIEDADES DE CERÁMICAS (Materiales Cerámicos)

- Son materiales donde predominan los enlaces iónicos y covalentes, (por sobre los metálicos y los secundarios).
- A continuación, veremos propiedades de materiales con enlace:
 - Covalente
 - Iónico

Propiedades de 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

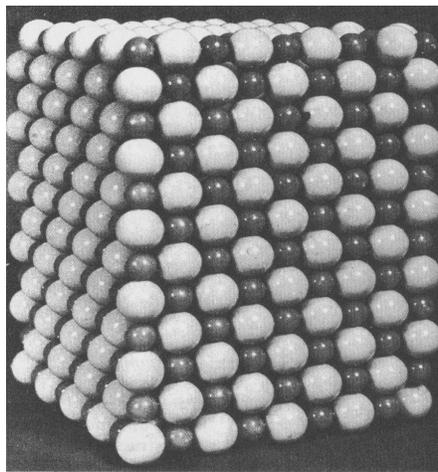
Propiedades del C Diamante (2)

- 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.

PROPIEDADES DE CRISTALES IÓNICOS

ENLACE IÓNICO

Ejemplo clásico: Monocristal de NaCl



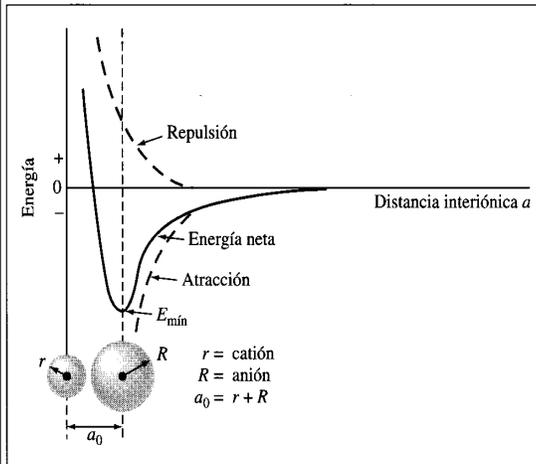
Enlace iónico

- 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).

Curvas Energía-Distancia Interatómica

Conceptualmente, las anteriores curvas son aplicables a cualquier tipo de enlace primario y no solo al iónico.

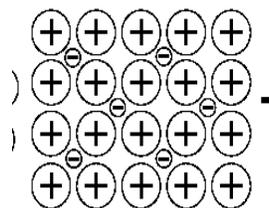
Siempre habrá:

- una curva de atracción en el medio y corto alcance, función del tipo específico de enlace.
- una curva de repulsión de corto alcance
- una curva de energía total. Respecto de su mínimo, la posición corresponde a la distancia de equilibrio y la profundidad a la intensidad del enlace.

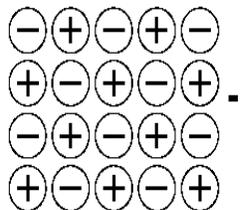
Propiedades generales de cristales iónicos

- 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?



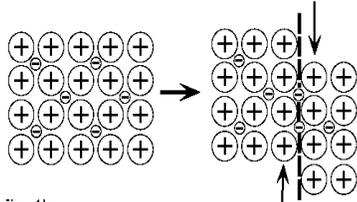
- a) Cristal metálico: están disponibles los electrones libres del gas de conducción. Buena conductividad.



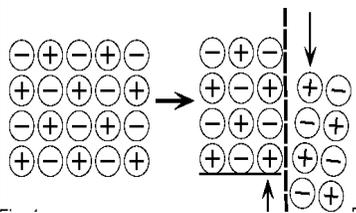
- a) Cristal iónico: los electrones de valencia han sido captados por los aniones. Baja conductividad

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

En ambos casos el enlace es no direccional.

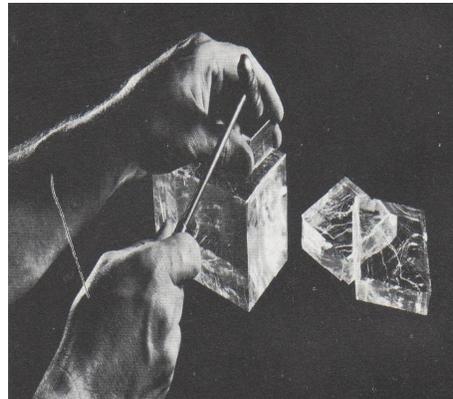
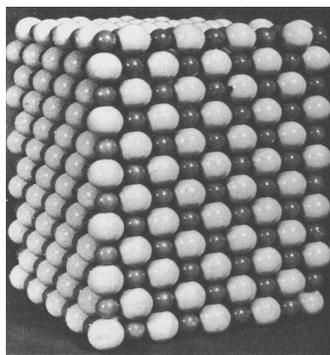


a) Cristal metálico. El deslizamiento es posible.



a) Cristal iónico. El deslizamiento por planos densos, debido al efecto de las cargas, lleva a fractura por clivaje. Sin embargo, el deslizamiento es posible según otros planos.

Monocristal de NaCl



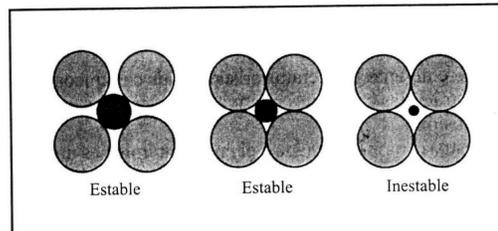
- Izq.: Modelo atómico del NaCl, un cristal iónico
- Der.: Monocristal de NaCl fracturado frágilmente por clivaje. Planos de clivaje.

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.

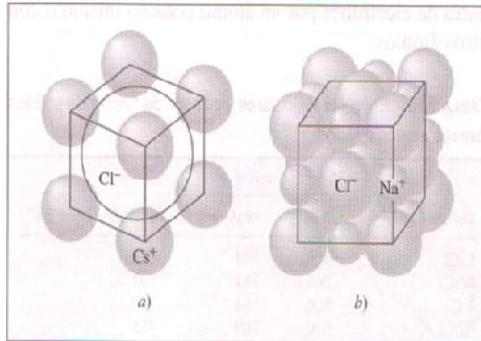
Ejemplo en cristales binarios
(Ver texto de Smith)

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:
$$r_c / R_a < 2(\sqrt{2}-1) = 0,414$$

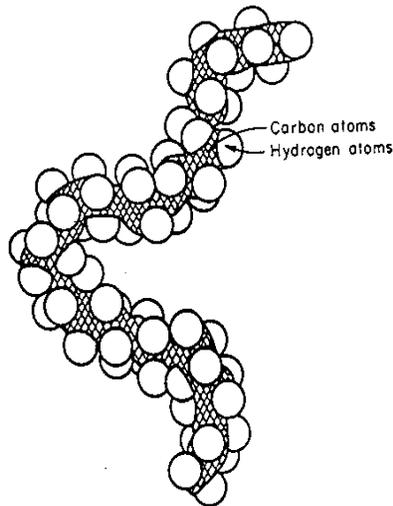
Dos cristales iónicos binarios C^+A^- (Representados por sus celdas cristalinas)



- 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

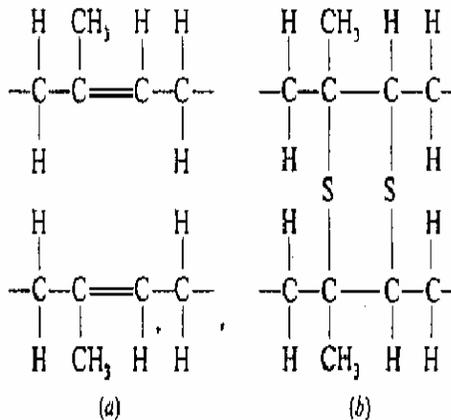
Flexibilidad de la molécula larga del polietileno



- 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 polisopreno 1,4.
 (a) Cadena de cis-1,4 polisopreno. (b) Cadena cis-1,4 polisopreno después del entrecruzamiento con el azufre en las posiciones activas del doble enlace.



- a) El caucho no vulcanizado es una pasta de moléculas largas unidas por enlaces secundarios. También contiene pequeñas partículas de S.
- b) El caucho vulcanizado es un elastómero, por los ocasionales enlaces intermoleculares, de tipo covalente y vía S.

Efecto de las bajas temperaturas en los polímeros

- ¿Cuál es la receta para sacar un chicle pegado en una pieza de ropa?
- ¿Qué ocurre con el comportamiento mecánico de un trozo de carne o de un neumático al bajar la temperatura?
- ¿Cuáles son los enlaces presentes en los materiales mencionados?
- ¿Cuál es el fundamento científico de esta receta?

¿Qué tipos de enlace y dónde, en:

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

Más ejemplos de relación Electronegatividad-Enlace-Propiedades en Cristales Puros

Tabla de Electronegatividades de los Elementos

																H 2,1					
Li 1,0	Be 1,5													B 2,0	C 2,5	N 3,1	O 3,5	F 4,1			
Na 1,0	Mg 1,3													Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,4	Cl 2,9			
K 0,9	Ca 1,1	Sc 1,2	Ti 1,3	V 1,5	Cr 1,6	Mn 1,6	Fe 1,7	Co 1,7	Ni 1,8	Cu 1,8	Zn 1,7	Ga 1,8	Ge 2,0	As 2,2	Se 2,5	Br 2,8					
Rb 0,9	Sr 1,0	Y 1,1	Zr 1,2	Nb 1,3	Mo 1,3	Tc 1,4	Ru 1,4	Rh 1,5	Pd 1,4	Ag 1,4	Cd 1,5	In 1,5	Sn 1,7	Sb 1,8	Te 2,0	I 2,2					
Cs 0,9	Ba 0,9	La 1,1	Hf 1,2	Ta 1,4	W 1,4	Re 1,5	Os 1,5	Ir 1,6	Pt 1,5	Au 1,4	Hg 1,5	Tl 1,5	Pb 1,6	Bi 1,7	Po 1,8	At 2,0					
Fr 0,9	Ra 0,9	Ac 1,0	Lantánidos: 1,0-1,2 Actínidos: 1,0-1,2																		

Tabla periódica de los elementos

ELEMENTOS DE LOS GRUPOS PRINCIPALES

IA (1)
1 H
1,008

IIA (2)
2 He
4,003

ELEMENTOS DE TRANSICIÓN

III B (3) IV B (4) V B (5) VI B (6) VII B (7) VIII B (8) VIII B (9) VIII B (10) IB (11) IIB (12)

ELEMENTOS DE LOS GRUPOS PRINCIPALES

IIIA (13) IVA (14) VA (15) VIA (16) VIIA (17) VIIIA (18)

Metales (grupos principales)
Metales (transición)
Metales (transición interna)
Metaloides
No metales

Periodo	1	2	ELEMENTOS DE TRANSICIÓN										13	14	15	16	17	18	
	IA (1)	IIA (2)	III B (3)	IV B (4)	V B (5)	VI B (6)	VII B (7)	VIII B (8)	VIII B (9)	VIII B (10)	IB (11)	IIB (12)	IIIA (13)	IVA (14)	VA (15)	VIA (16)	VIIA (17)	VIIIA (18)	
1	H 1,008																	He 4,003	
2	Li 6,941	Be 9,012																	
3	Na 22,99	Mg 24,31											Al 26,98	Si 28,09	P 30,97	S 32,07	Cl 35,45	Ar 39,95	
4	K 39,10	Ca 40,08	Sc 44,96	Ti 47,88	V 50,94	Cr 52,00	Mn 54,94	Fe 55,85	Co 58,93	Ni 58,69	Cu 63,55	Zn 65,39	Ga 69,72	Ge 72,61	As 74,92	Se 78,96	Br 79,90	Kr 83,80	
5	Rb 85,47	Sr 87,62	Y 88,91	Zr 91,22	Nb 92,91	Mo 95,94	Tc (98)	Ru 101,1	Rh 102,9	Pd 106,4	Ag 107,9	Cd 112,4	In 114,8	Sn 118,7	Sb 121,8	Te 127,6	I 126,9	Xe 131,3	
6	Cs 132,9	Ba 137,3	La 138,9	Hf 178,5	Ta 180,9	W 183,9	Re 186,2	Os 190,2	Ir 192,2	Pt 195,1	Au 197,0	Hg 200,6	Tl 204,4	Pb 207,2	Bi 209,0	Po (209)	At (210)	Rn (222)	
7	Fr (223)	Ra (226)	Ac (227)	Rf (261)	Db (262)	Sg (266)	Bh (262)	Hs (265)	Mt (266)	Uun (269)	Uuu (272)	Uub (277)	Uuq (285)	Uus (285)	Uuh (289)	Uuq (289)	Uuh (289)	Uuo (289)	
			ELEMENTOS DE TRANSICIÓN INTERNA																
6	Lantánidos		58 Ce 140,1	59 Pr 140,9	60 Nd 144,2	61 Pm (145)	62 Sm 150,4	63 Eu 152,0	64 Gd 157,3	65 Tb 158,9	66 Dy 162,5	67 Ho 164,9	68 Er 167,3	69 Tm 168,9	70 Yb 173,0	71 Lu 175,0			
7	Actínidos		90 Th 232,0	91 Pa (231)	92 U 238,0	93 Np (237)	94 Pu (242)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (252)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)	103 Lr (260)			

Evolución de Propiedades en el Grupo del C

Estructura electrónica y comportamiento de los elementos del grupo (columna) IVA de la Tabla Periódica

Elemento y su número atómico	Estructura electrónica	Electronegatividad y carácter del enlace	Conductividad eléctrica	Estructura cristalina	T _{fusión} [°C]
C (6)	He ⁰ 2s ² p ²	2,5; covalente	Aislador	Diamante	3.727
Si (14)	Ne ⁰ 3s ² p ²	1,8	Semiconductor	Diamante	1.410
Ge (32)	Ar ⁰ 4s ² p ²	2,0	Semiconductor	Diamante	960
Sn (50)	Kr ⁰ 5s ² p ²	1,7	Conductor	Diamante (Sn gris, <17° C)	232
Pb (82)	Xe ⁰ 6s ² p ²	1,6; metálico	Conductor	CCC	327

Energías de enlace, puntos de fusión, Z y configuraciones electrónicas de los metales del 4º Período.

(Incluye Metales de la Primera Serie de Transición, desde el Sc al Cu). (Gas noble anterior: Ar(Z=18)).

Elemento	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge
Z	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32
Est. Electr. Fundam.	$4s^1$	$4s^2$	$3d^1 4s^2$	$3d^2 4s^2$	$3d^3 4s^2$	$3d^5 4s^1$	$3d^5 4s^2$	$3d^6 4s^2$	$3d^6 4s^2$	$3d^8 4s^2$	$3d^{10} 4s^1$	$3d^{10} 4s^2$	$3d^{10} 4s^2 4p^1$	$3d^{10} 4s^2 4p^2$
E [KJ/mol]	89,6	177	342	473	515	398	279	418	383	423	339	131	272	377
Tf [°C]	63,5	851	1397	1812	1730	1903	1244	1535	1490	1455	1083	419	29,8	960

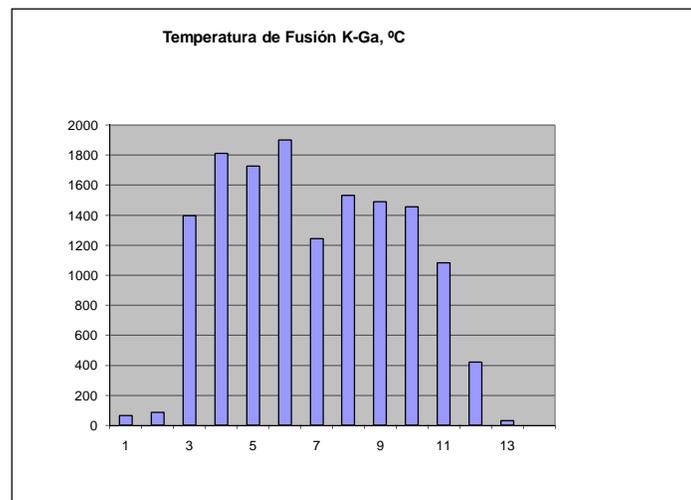
El Al (Z=13) es un metal del Grupo 3A, que se ubica en la Tabla Periódica inmediatamente arriba del Ga. El Al, como el Ga, no es un metal de transición. Su temperatura de fusión es de 660°C.

El Ge tiene una alta electronegatividad (2,0), de modo que tiene una elevada componente de enlace covalente. Más que como metal, corresponde clasificarlo como semiconductor.

Estructura electrónica y temperatura de fusión de metales de transición del Grupo 3A de la Tabla Periódica

Metales de Transición del Grupo 3A	Serie de Metales de Transición	Estructura Electrónica al Estado Fundamental	Temperatura de Fusión y Electronegatividad
Cr (Z= 23)	Primera	$[Ar]^0 3d^5 4s^1$	1.875 °C ; 1,6
Mo (Z= 42)	Segunda	$[Kr]^0 4d^5 5s^1$	2.610 °C ; 1,3
W (Z=74)	Tercera	$[Xe]^0 4f^{14} 5d^4 6s^2$	3.410 °C , 1,4

Evolución de la temperatura de fusión de los elementos al ir desde el K al Ga, según datos de la tabla anterior.



Metales de Transición

Por otra parte, los metales de transición (Fe, Ni, Ti, W, etc.) en razón de su particular estructura electrónica, que se traduce en que en sus enlaces participen dos tipos de orbitales, presentan enlaces con una significativa componente de enlace covalente. Esa es la explicación de sus relativamente altas temperaturas de fusión, comparadas por ejemplo, con las del K, Al, etc., ver Tabla adjunta. Ver también página 41 y Tabla 2.8 del texto de Smith