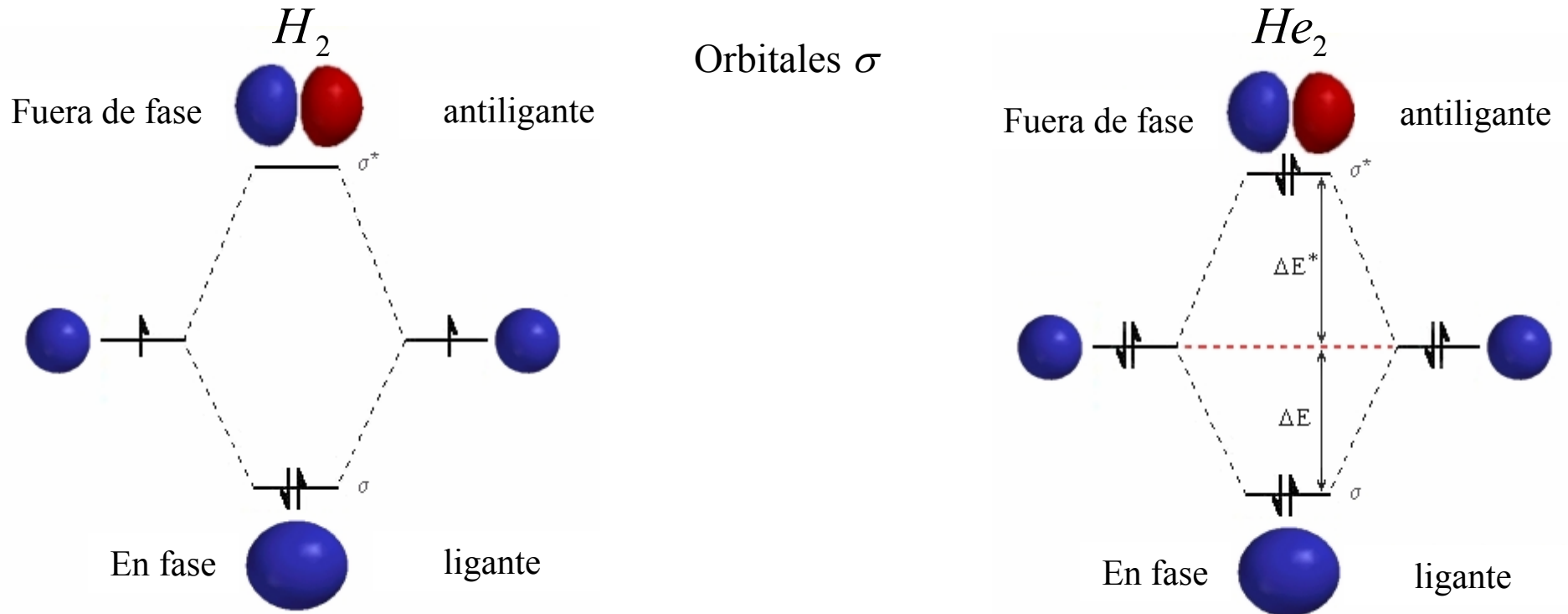


Tipos de sólidos

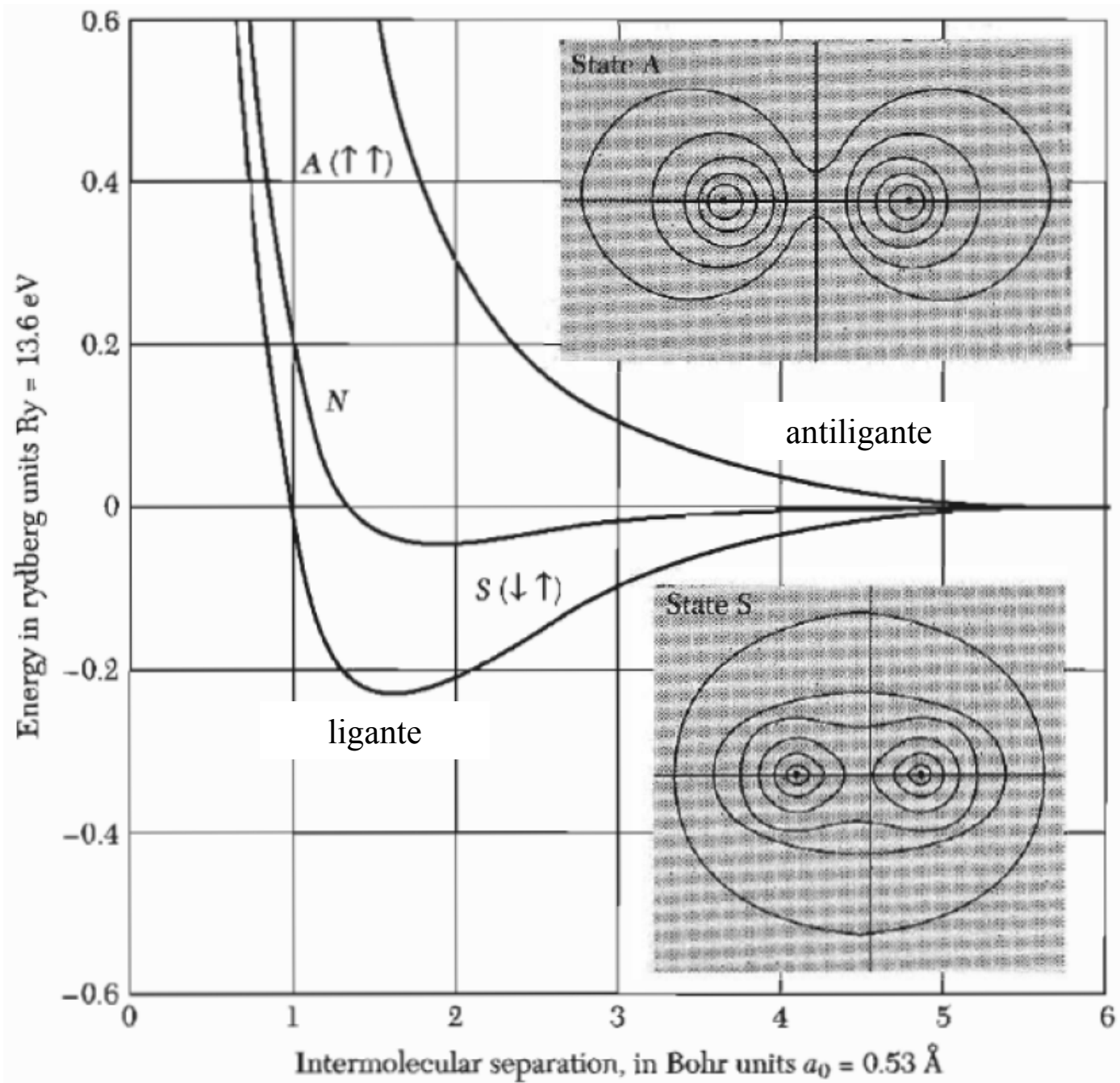
Sólidos covalentes

La unión covalente de A y B implica la promoción de electrones de ambos partners a orbitales moleculares. Los orbitales moleculares son soluciones espaciales de la ecuación de Schrödinger en el potencial conjunto de A y B. En los casos simples un electrón de A y uno de B, con espines opuestos, adoptan el estado espacial descrito por un orbital molecular.

Frecuentemente los electrones que forman la unión tienden a estar localizados parcialmente en la región entre A y B. Esta es una característica de los orbitales σ ligantes, originados en orbitales atómicos s .

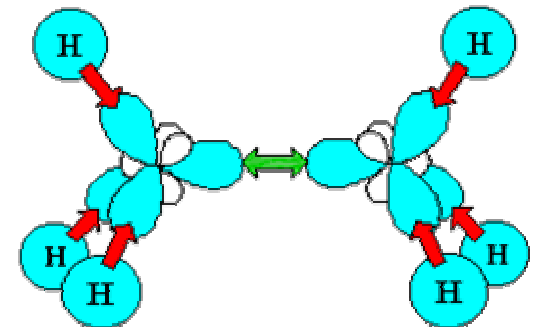
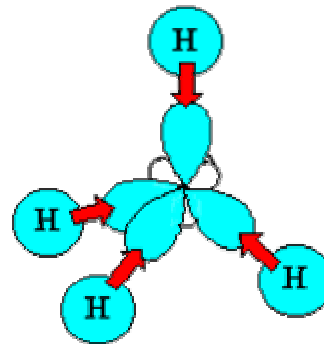
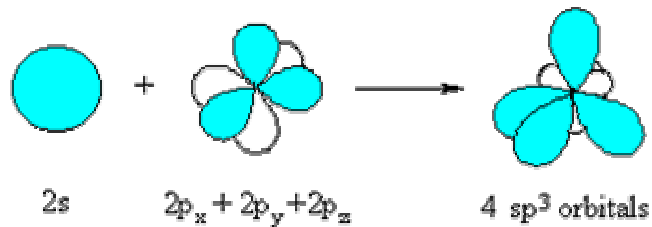
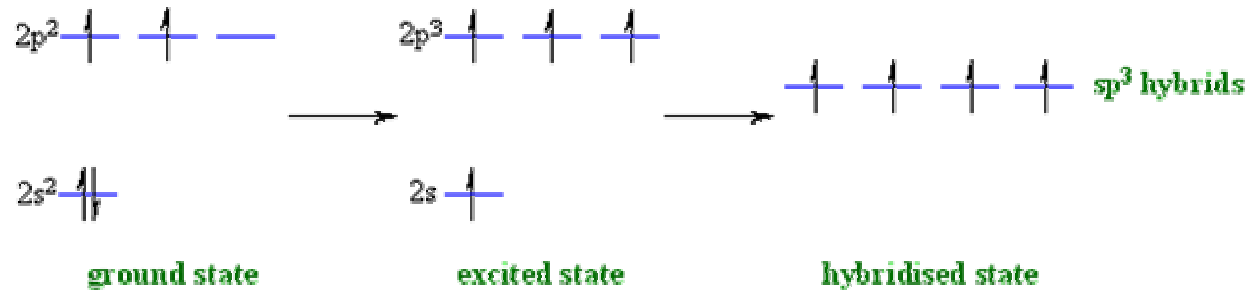


En el caso de átomos con capas llenas el principio de exclusión de Pauli inhibe la formación efectiva de los enlaces covalentes debido al alto costo energético.



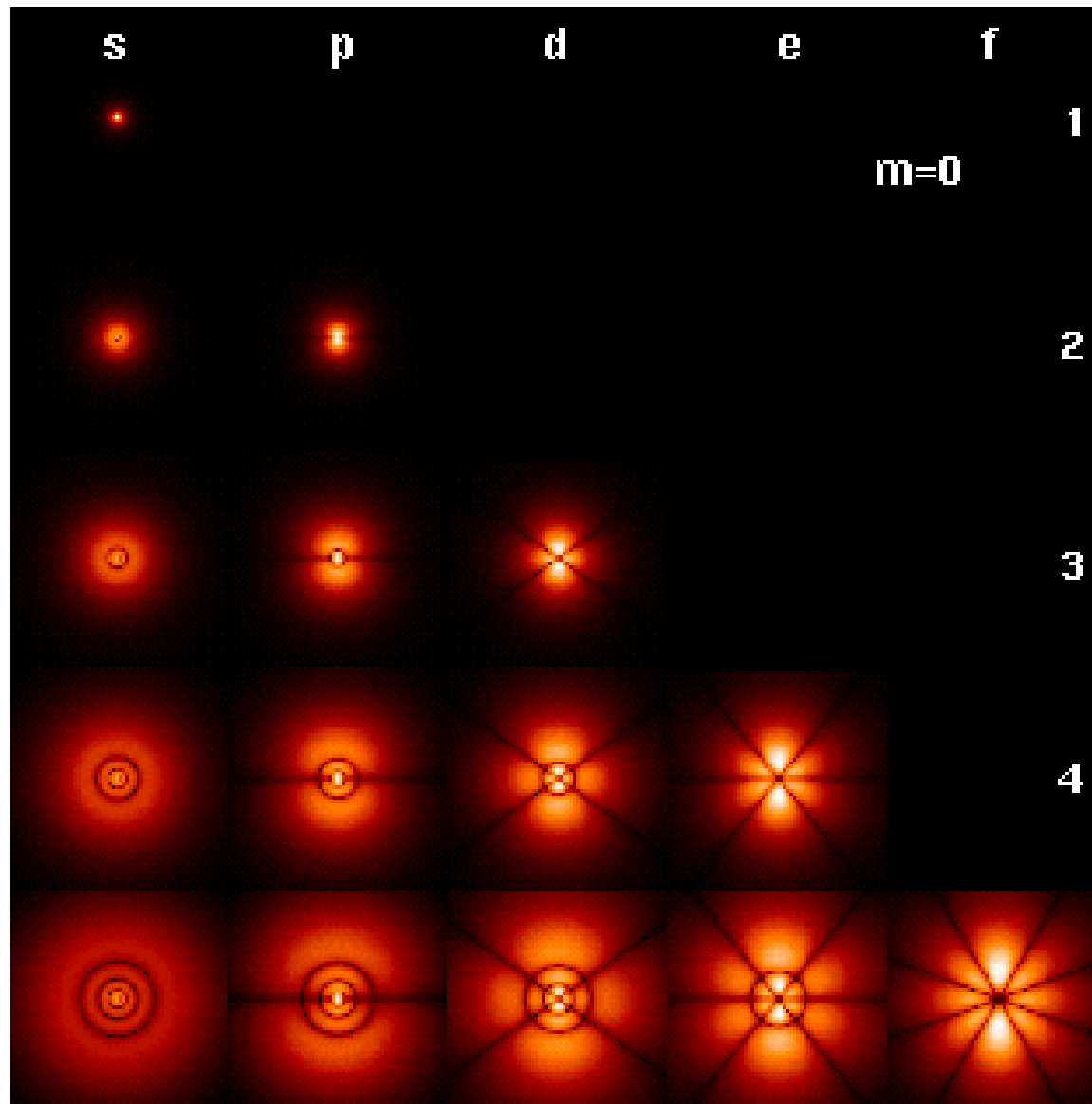
A los elementos C; Si y Ge les faltan 4 electrones para completar una capa llena y pueden formar 4 enlaces covalentes con una efectiva ganancia de energía.

Orbitales híbridos sp^3



[animación](#)

Orbitales atómicos



Orbitales atómicos

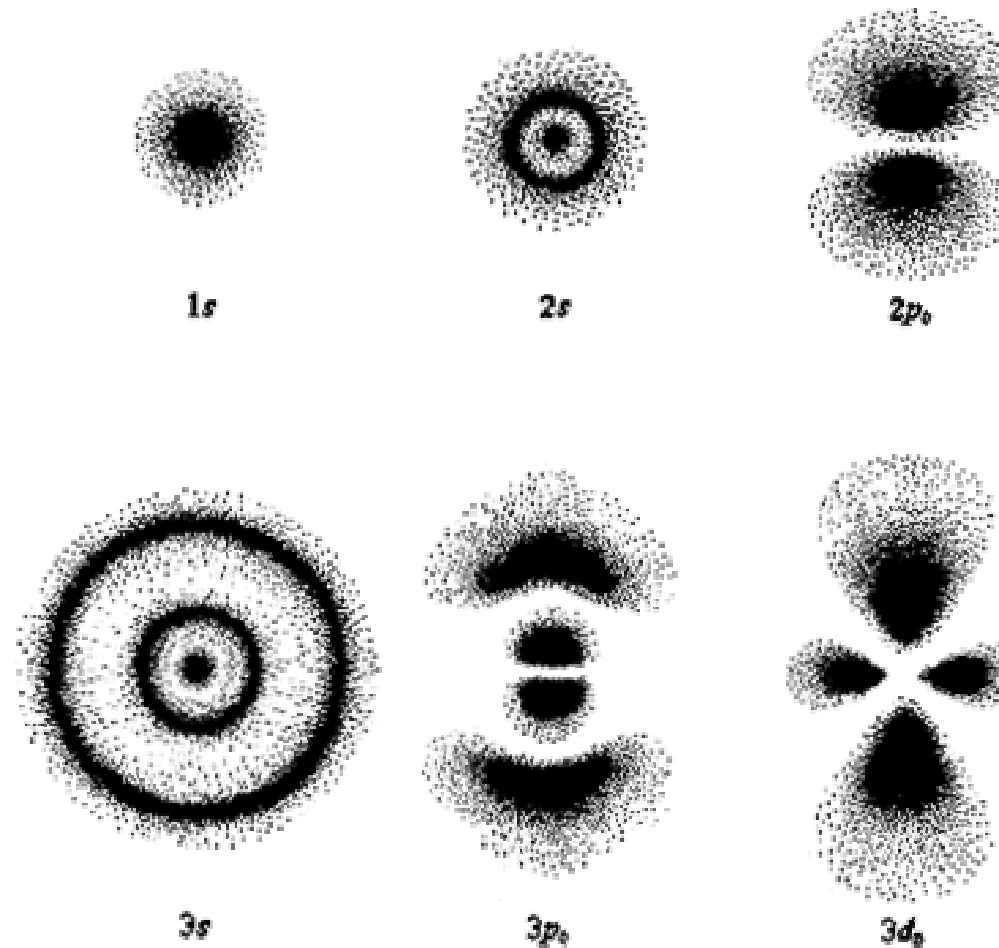
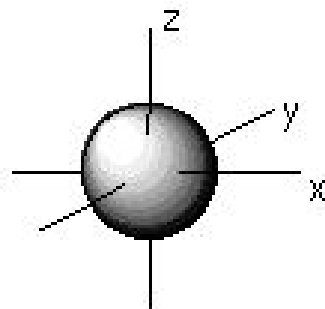


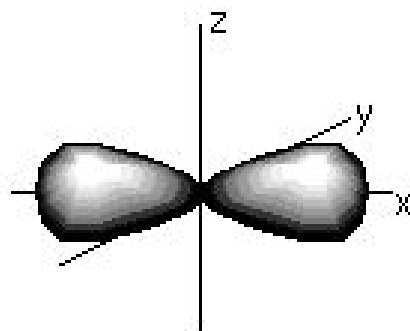
Figure 6-12. Probability density plots of some hydrogen atomic orbitals. The density of the dots represents the probability of finding the electron in that region.

© 1983 University Science Books; "Quantum Chemistry" by Donald A. McQuarrie

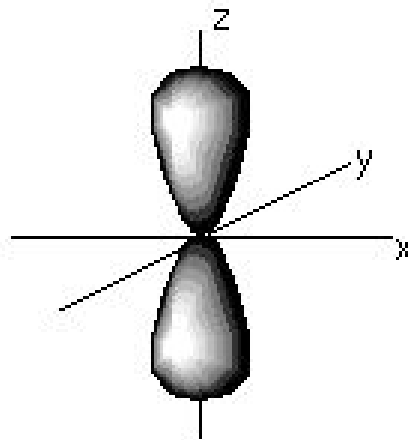
Orbitales p



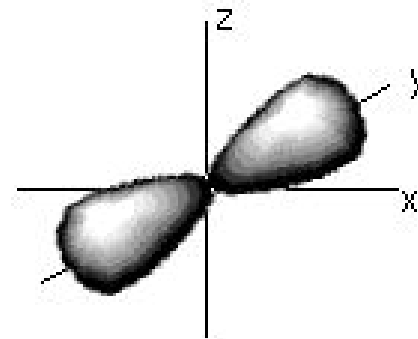
s



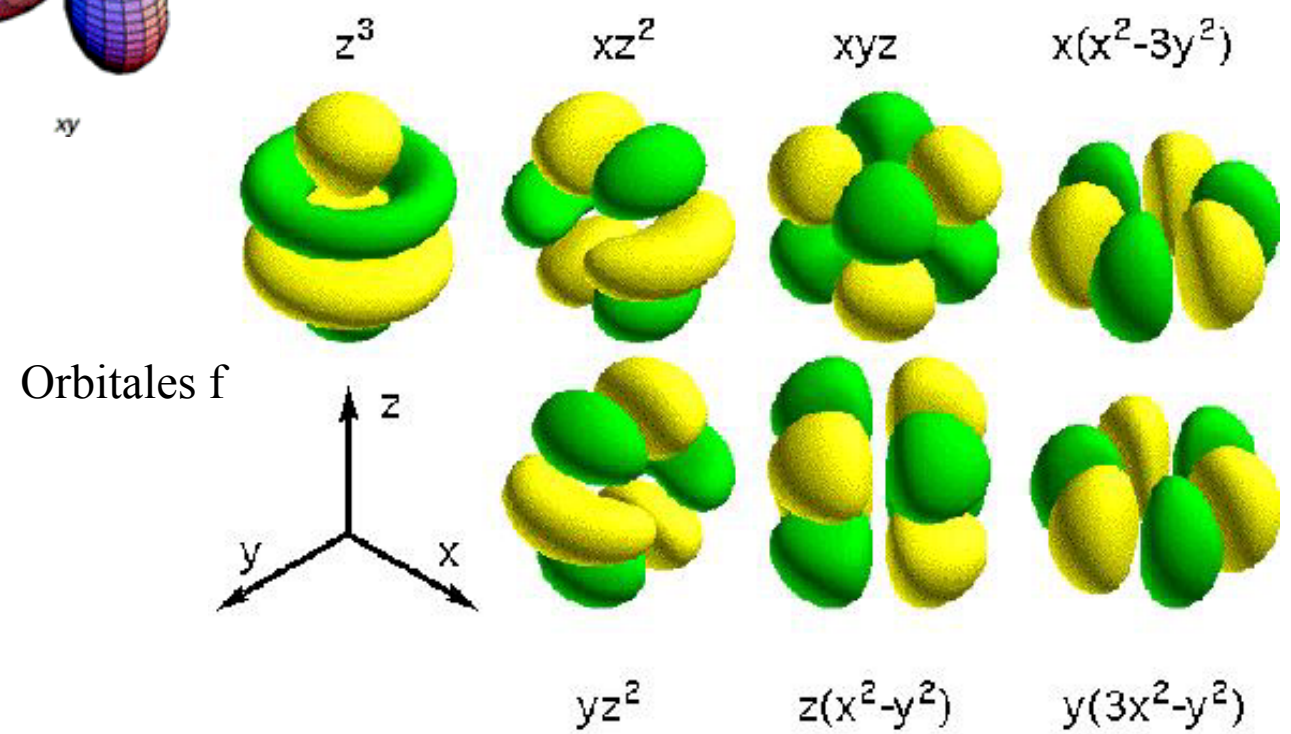
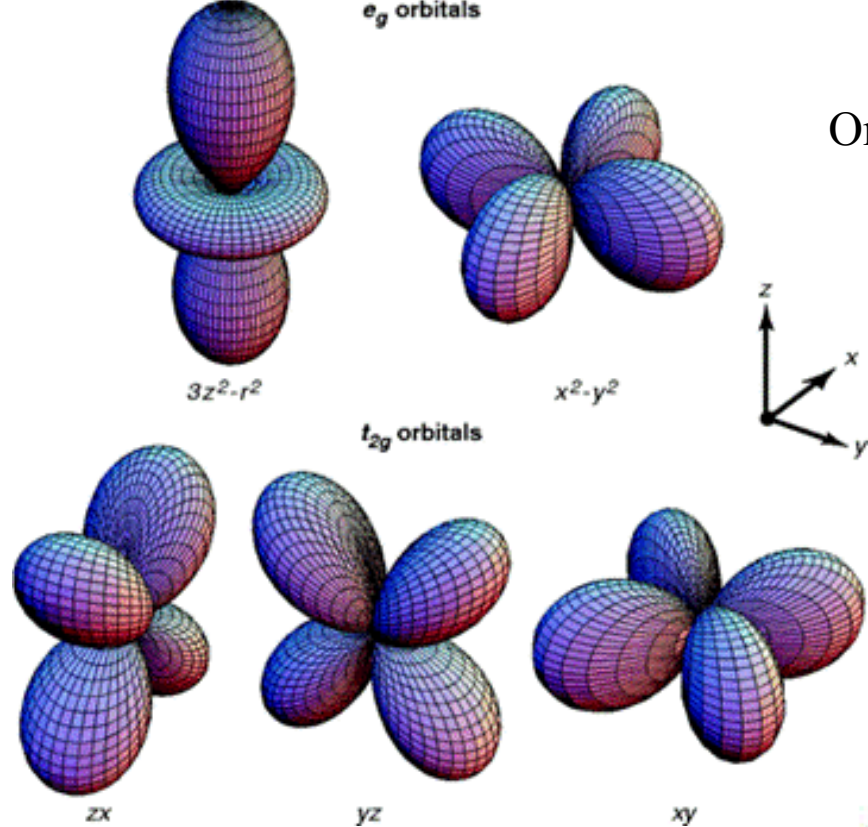
p_x



p_z

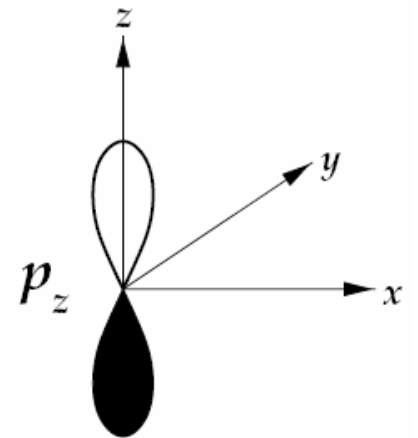
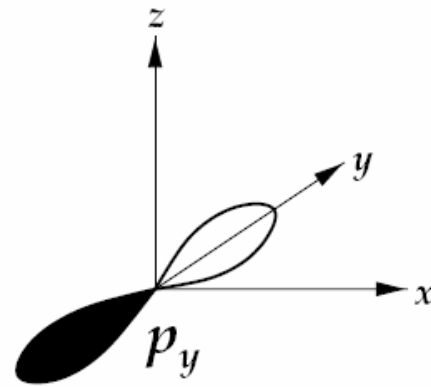
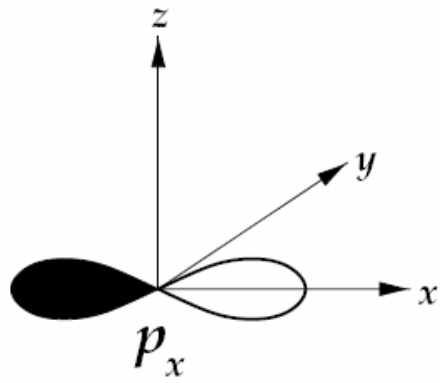
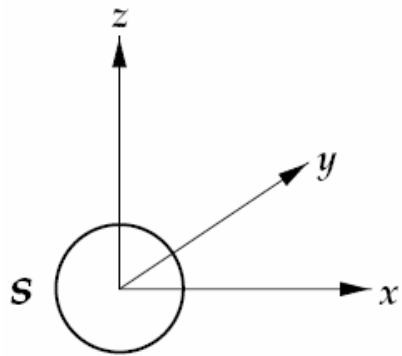


p_y



enlace covalente tetraedral

orbitales atómicos s, p



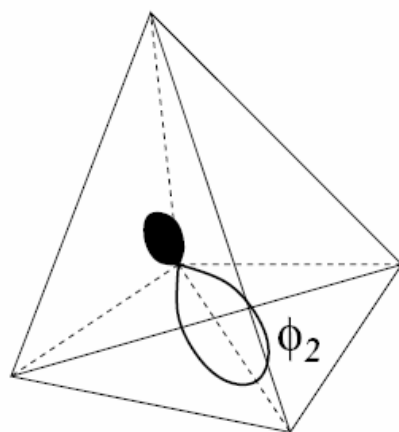
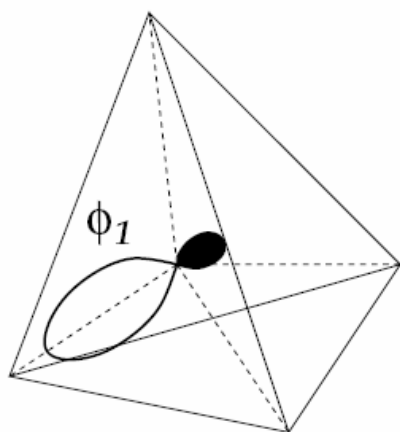
orbitales atómicos sp_3

$$\phi_1^A = \frac{1}{2}[s^A - p_x^A - p_y^A - p_z^A]$$

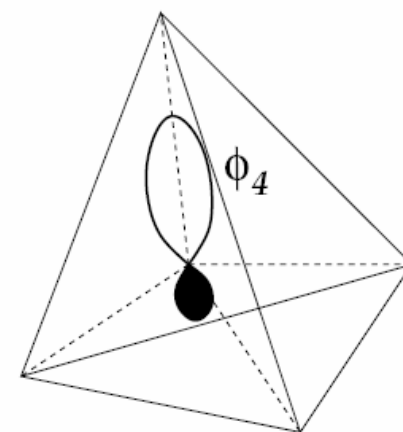
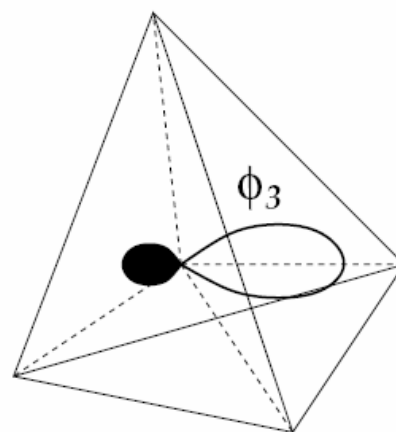
$$\phi_2^A = \frac{1}{2}[s^A + p_x^A - p_y^A + p_z^A]$$

$$\phi_3^A = \frac{1}{2}[s^A + p_x^A + p_y^A - p_z^A]$$

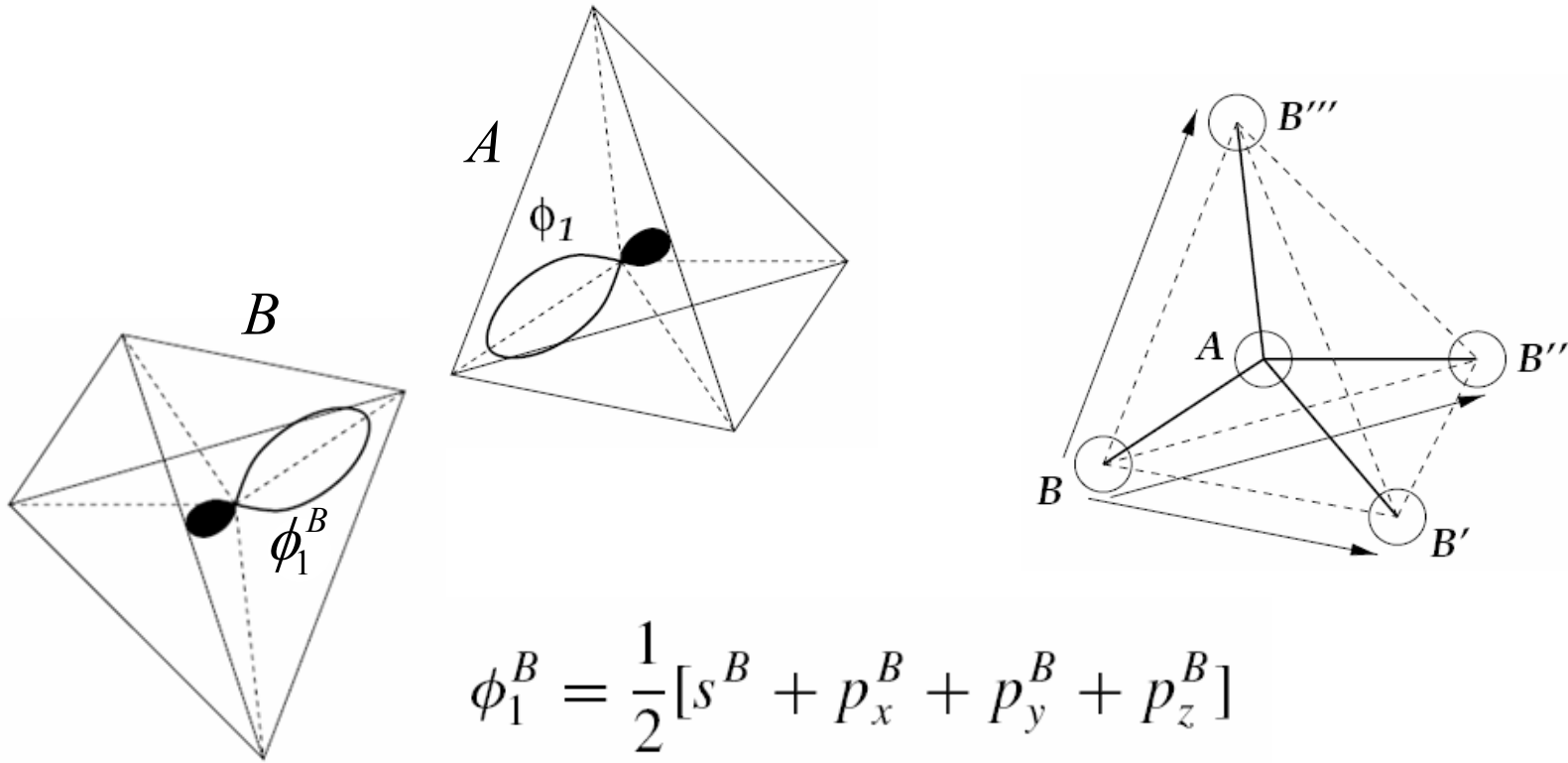
$$\phi_4^A = \frac{1}{2}[s^A - p_x^A + p_y^A + p_z^A]$$



A



orbitales atómicos híbridos sp_3



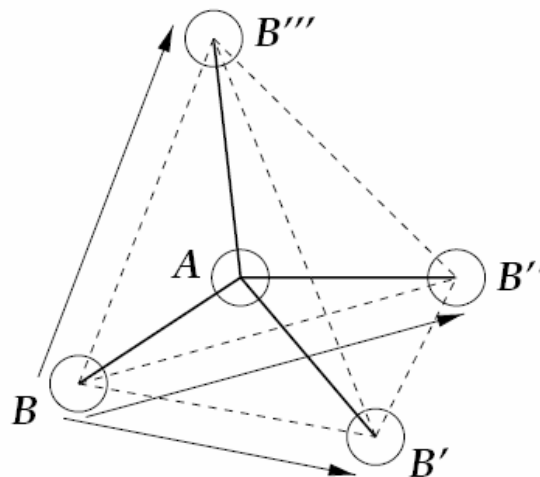
$$\phi_1^B = \frac{1}{2}[s^B + p_x^B + p_y^B + p_z^B]$$

$$\phi_2^B = \frac{1}{2}[s^B - p_x^B + p_y^B - p_z^B]$$

$$\phi_3^B = \frac{1}{2}[s^B - p_x^B - p_y^B + p_z^B]$$

$$\phi_4^B = \frac{1}{2}[s^B + p_x^B - p_y^B - p_z^B]$$

orbitales moleculares σ

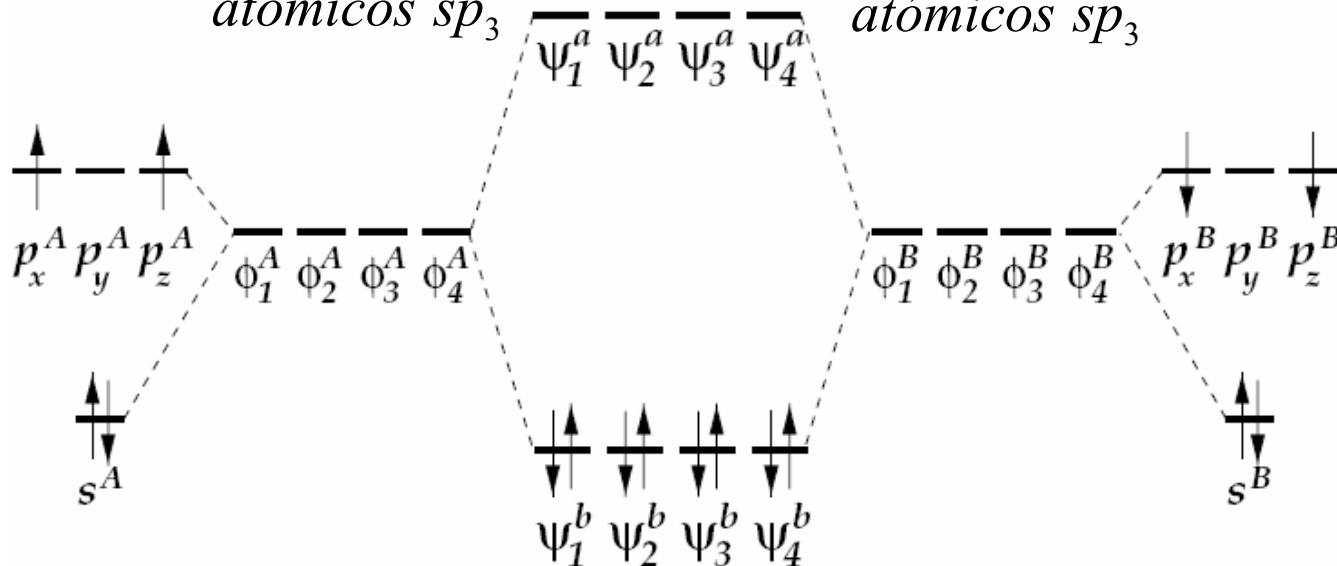


orbitales

atómicos sp_3

orbitales

atómicos sp_3

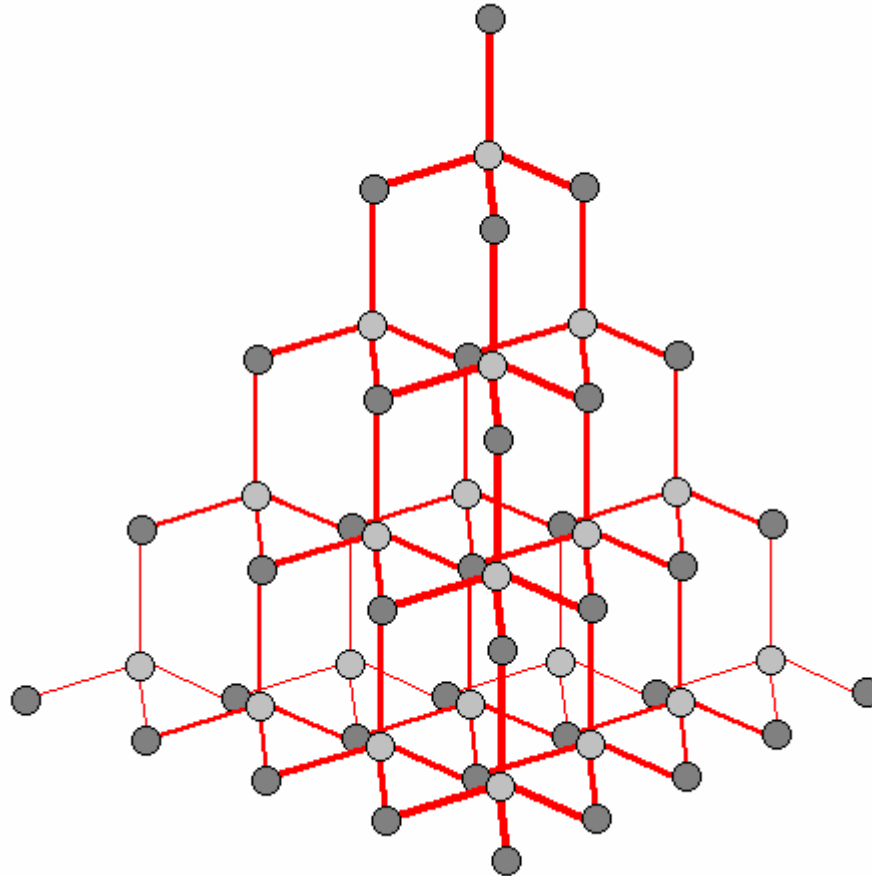


*orbitales
atómicos s, p*

*orbitales
moleculares σ, σ^**

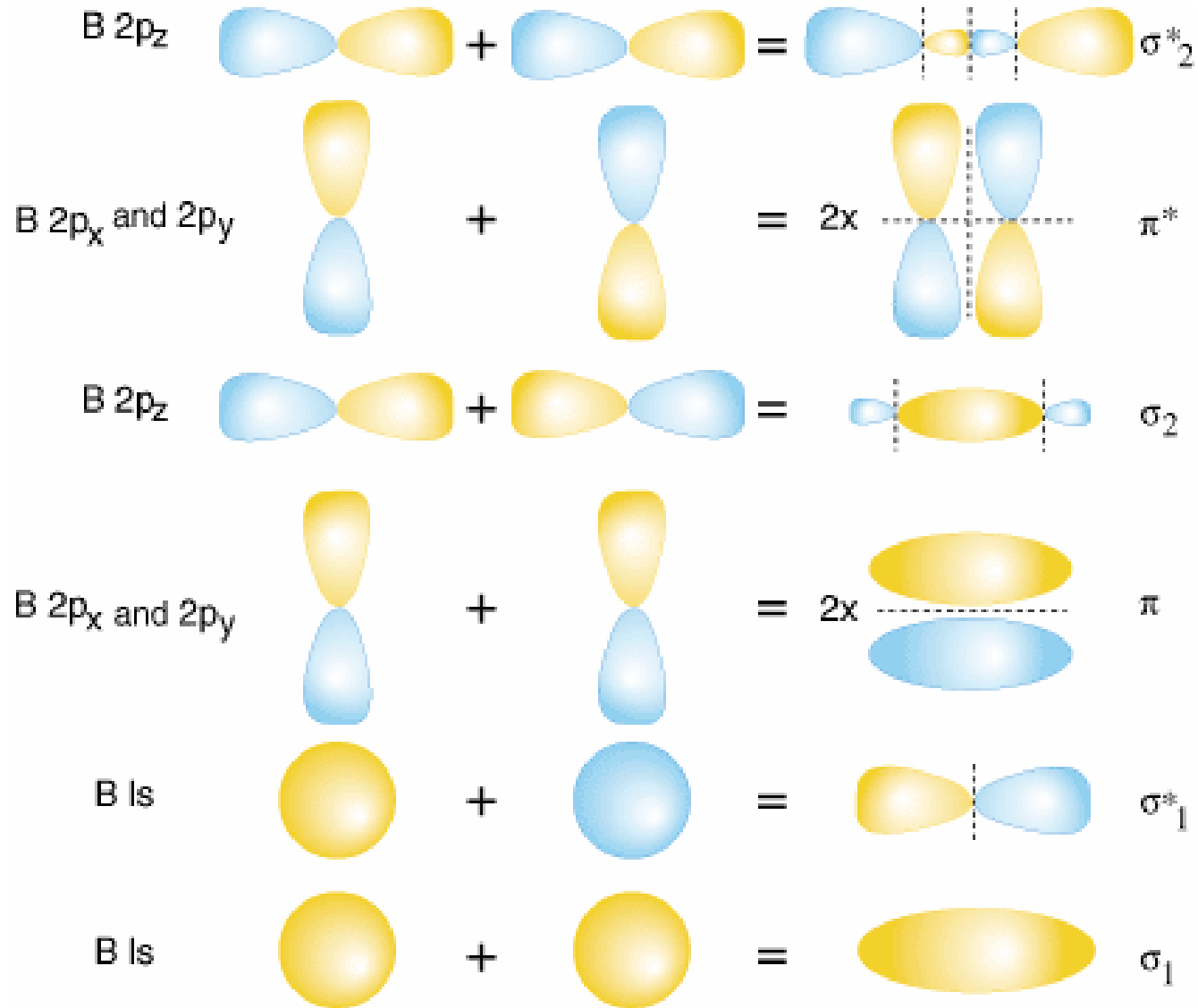
*orbitales
atómicos s, p*

La estructura diamante del C y el Si ocurre debido a los enlaces covalentes sp_3



La unión covalente posee una fuerte direccionalidad. En la estructura diamante cada átomo posee sólo cuatro vecinos que determinan un tetraedro regular. Este arreglo da lugar a una fracción de llenado espacial de 0.34, baja en comparación con la de 0.74 de las estructuras de alto empaquetamiento fcc y hcp, pero que produce una elevada cohesión.

Orbitales moleculares del B₂

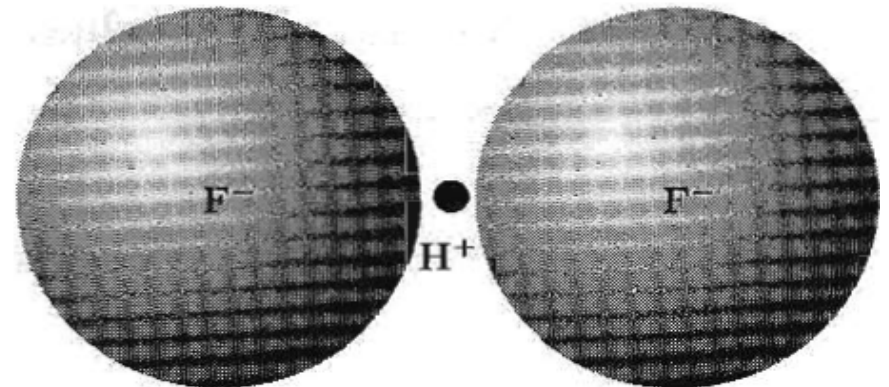


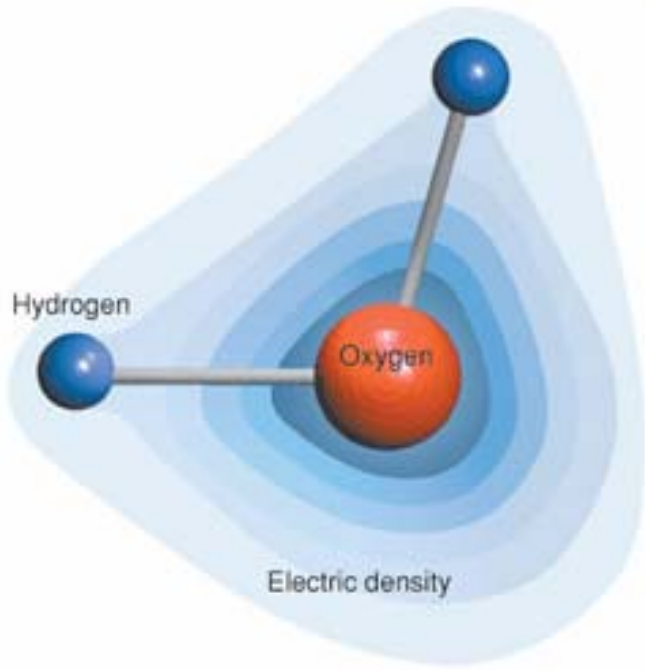
Enlaces de hidrógeno

El hidrógeno tiene un solo electrón, entonces sólo puede dar lugar a un enlace covalente con otro átomo. Sin embargo es sabido que bajo ciertas condiciones un hidrógeno es atraído por dos átomos con fuerzas bastante intensas, formando de este modo un puente o enlace de hidrógeno entre ambos. La energía de este enlace es del orden de 0.1 eV.

El puente de hidrógeno tiene un importante carácter iónico por lo que sólo se produce entre átomos muy electronegativos: F, O, N. La forma iónica extrema de este enlace implica la ionización total del H. En tal caso los átomos adyacentes al protón están tan próximos entre sí, que es imposible que participe un tercero.

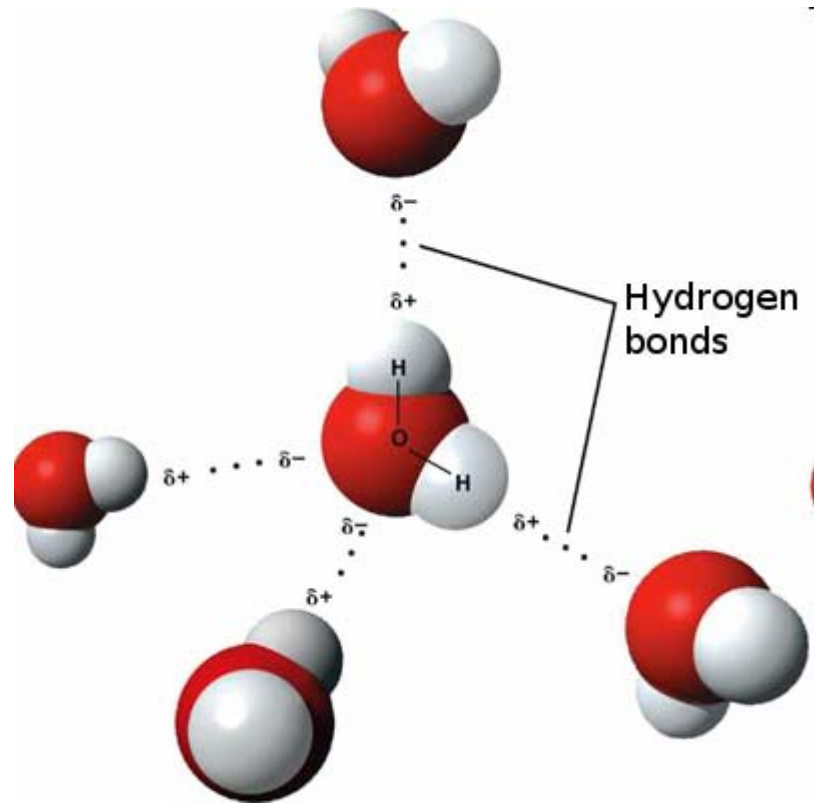
El puente de hidrógeno juega un papel importante en el agua en estado líquido y sólido y en el ADN.



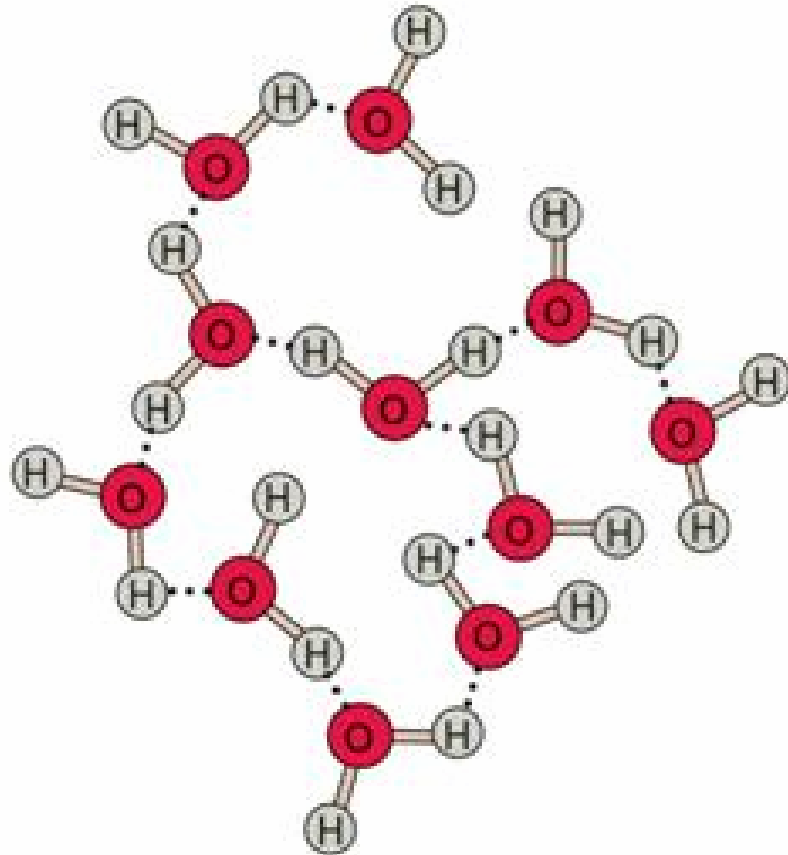


Densidad electrónica en una molécula de agua.

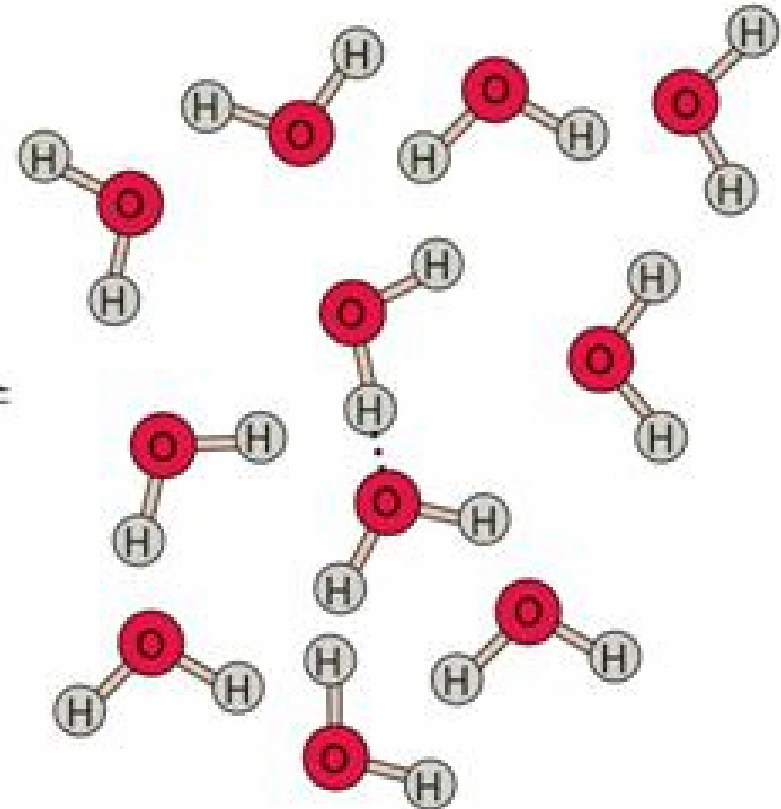
Puentes de H



(A) Correlated configuration



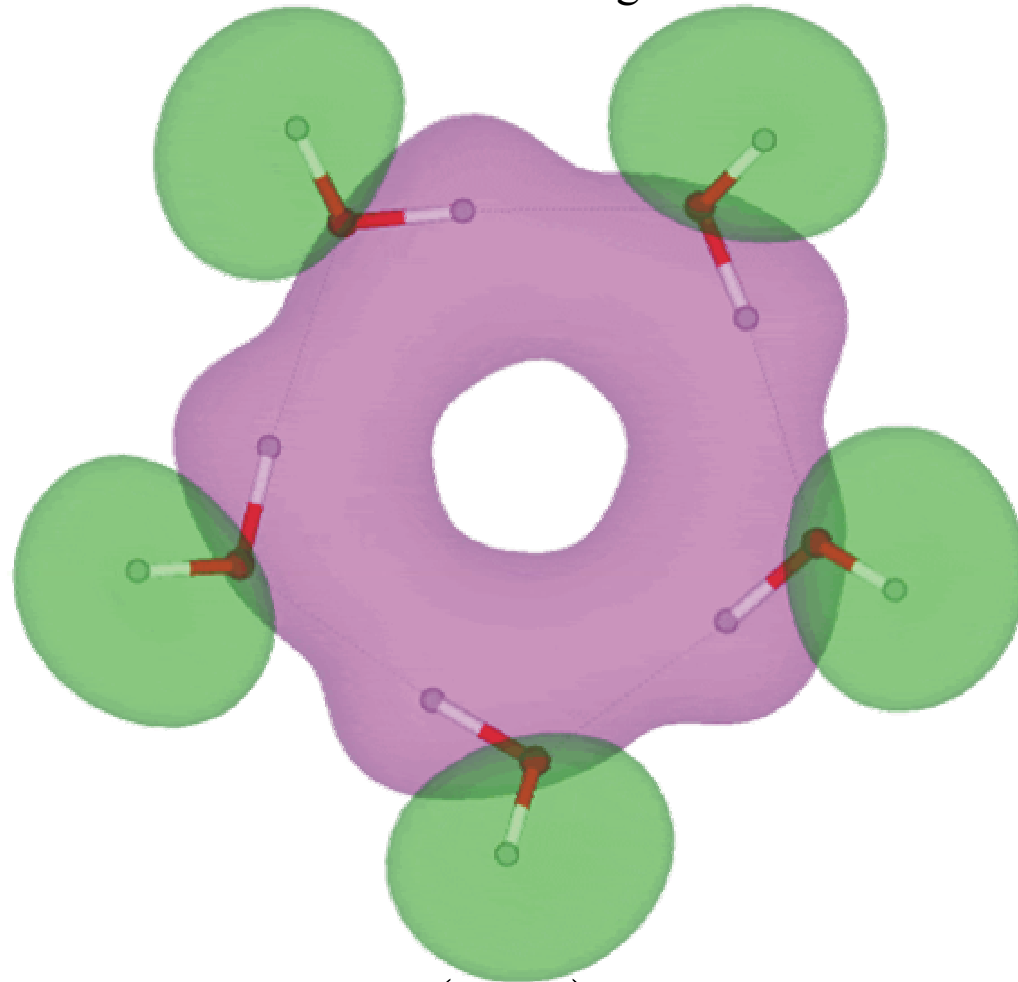
(B) Random configuration



PLANT PHYSIOLOGY, Third Edition, Figure 3-4 © 2002 Sinauer Associates, Inc.

En agua cada molécula está ligada en promedio por puentes de H a otras 3.4 moléculas. En el hielo está ligada por puentes de hidrógeno a otras 4 moléculas dando una estructura con orden de largo alcance de base tetraedral.

Pentámero de agua



Sólidos metálicos

Los metales se caracterizan por su alta conductividad. Un elevado número de electrones, generalmente uno o dos por átomo, posee alta movilidad. A éstos se los llama electrones de conducción.

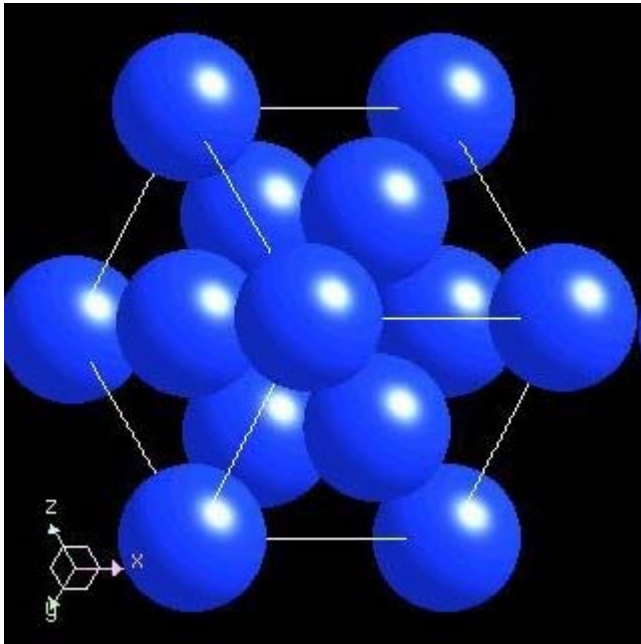
Existe una correlación entre los electrones de valencia de un átomo y los de conducción en el metal, siendo los electrones atómicos externos s los que más contribuyen a la conducción.

La característica distintiva del enlace metálico es la reducción de la energía de los electrones menos ligados al pasar de sus estados de “valencia” en el átomo, a los de conducción en el metal. Ello se aprecia mejor a partir del concepto de bandas electrónicas.

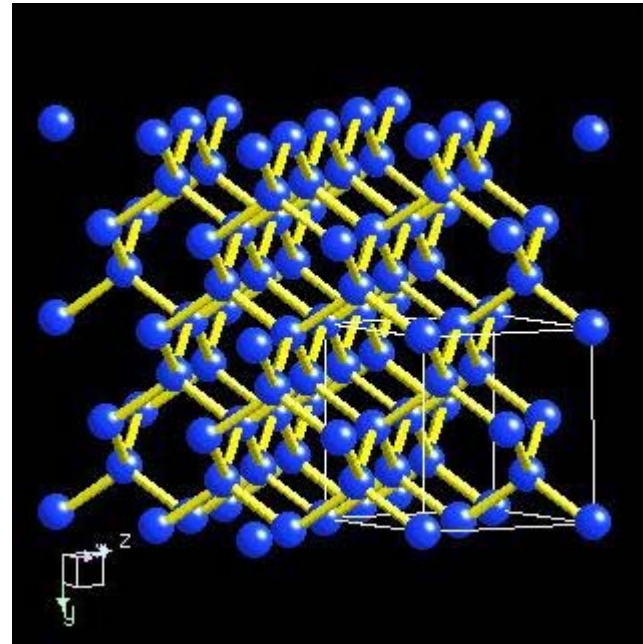
Los metales tienden a cristalizar en estructuras compactas, como fcc, hcp y bcc a diferencia de los cristales covalentes, que lo hacen en estructuras abiertas como la del diamante.

$$V_M^{Ni} = 6.59 \text{ cm}^3 \qquad n_M^{Ni} = \frac{N_{Av}}{V_M^{Ni}} = \frac{6.022 \text{ át}}{6.59 \text{ cm}^3} = 9.14 \text{ át} / \text{cm}^3$$

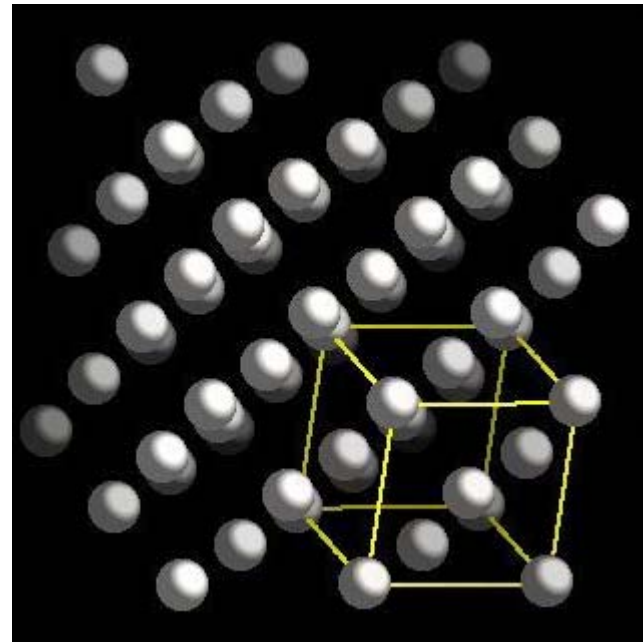
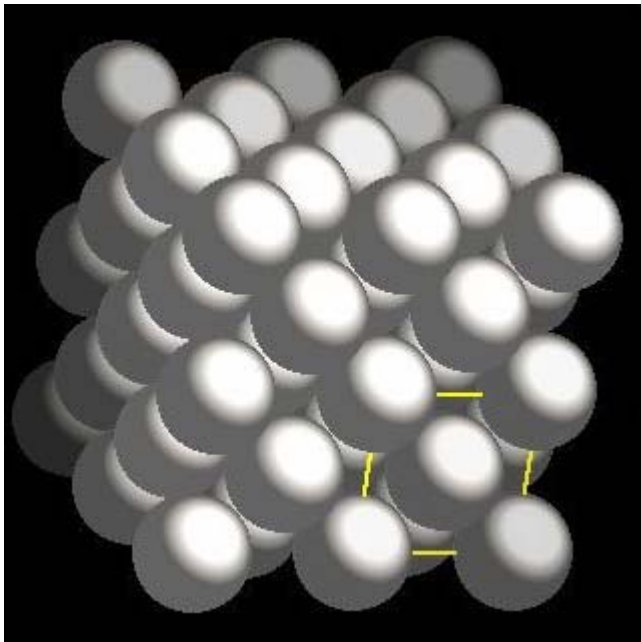
$$V_M^{Si} = 12.06 \text{ cm}^3 \qquad n_M^{Si} = \frac{N_{Av}}{V_M^{Si}} = \frac{6.022 \text{ át}}{12.06 \text{ cm}^3} = 4.99 \text{ át} / \text{cm}^3$$

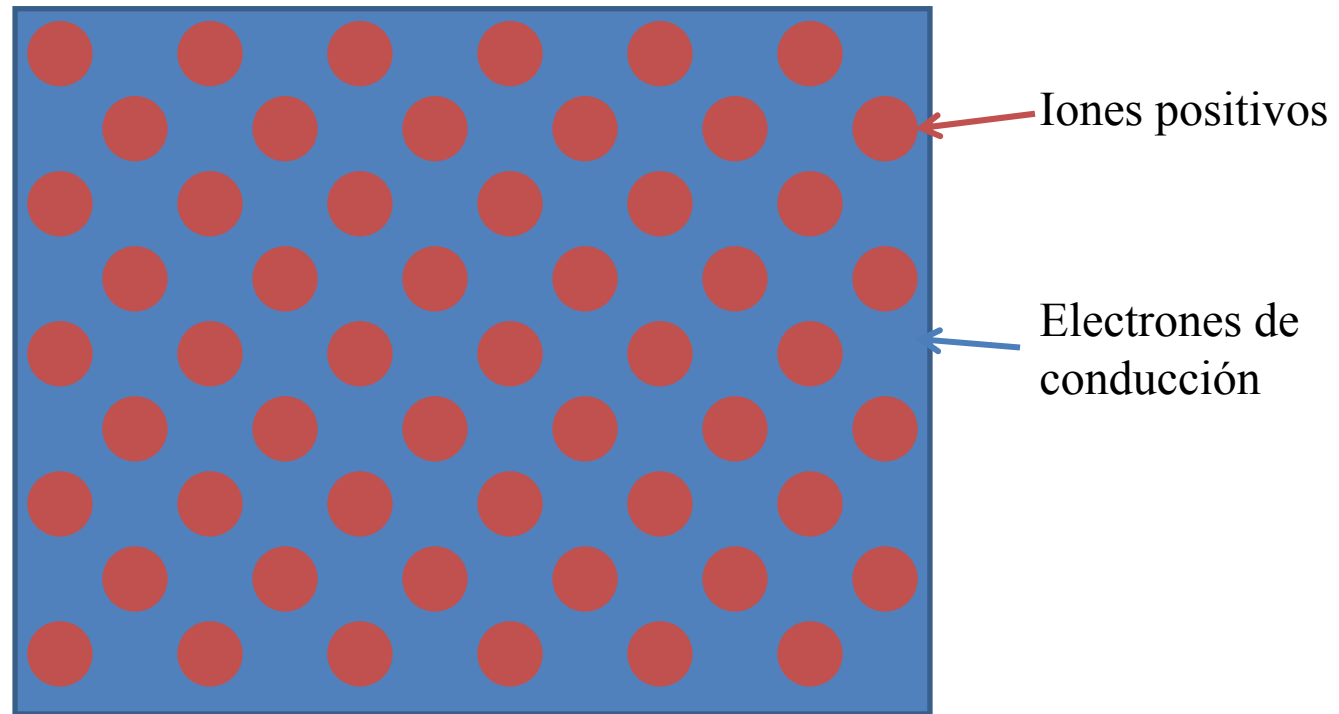


Si



Ni

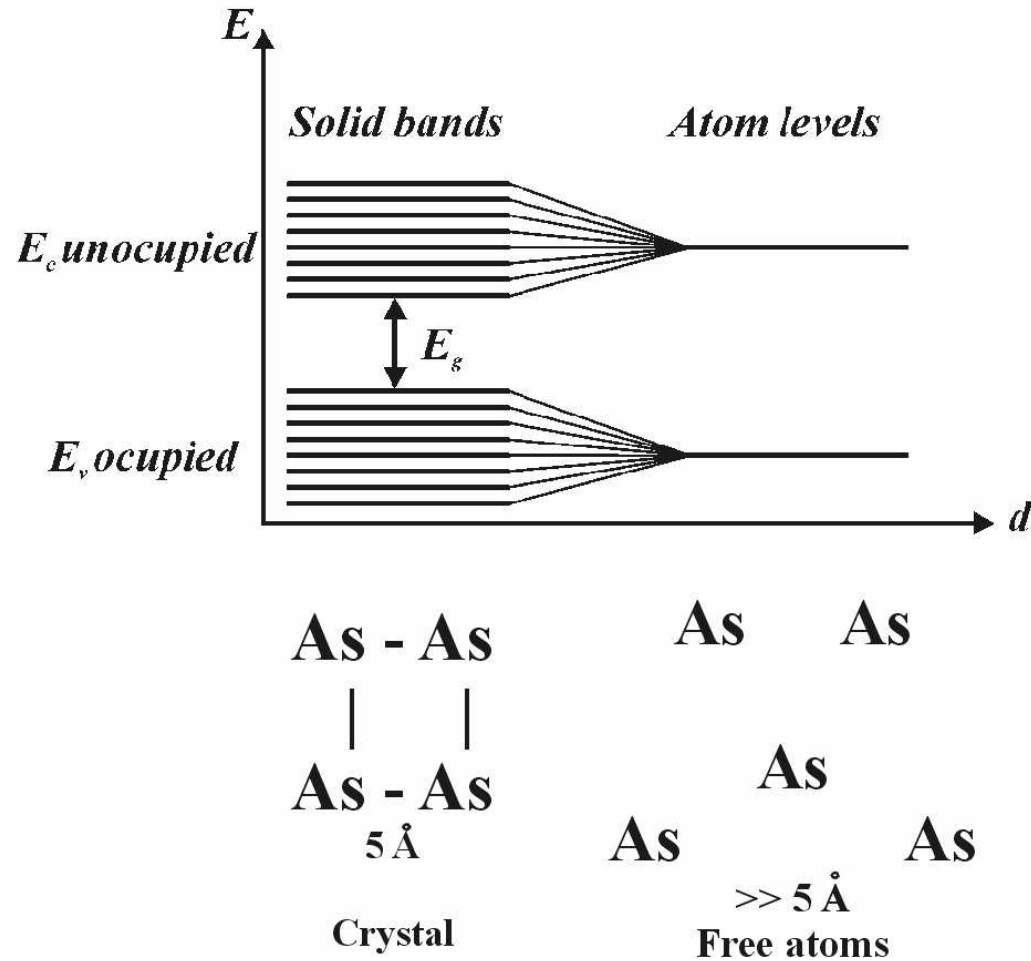




En los metales de transición hay una cohesión adicional por enlaces que involucran a los electrones de valencia más ligados. Los electrones d , con funciones espaciales fuertemente direccionales y localizadas, producen ligaduras con un importante carácter covalente. Estos electrones, intermedios entre los del carozo iónico y los s más externos, participan no obstante de la conducción aunque en mucha menor medida que los electrones s .

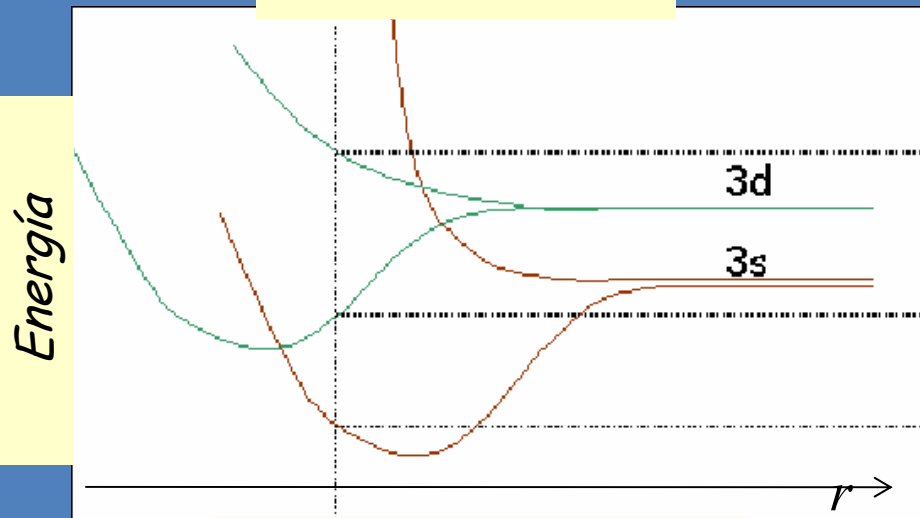
Bandas

La naturaleza eléctrica y óptica de los sólidos puede explicarse mediante el concepto de “banda electrónica”



bandas

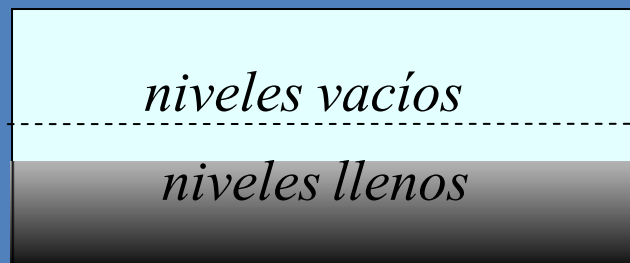
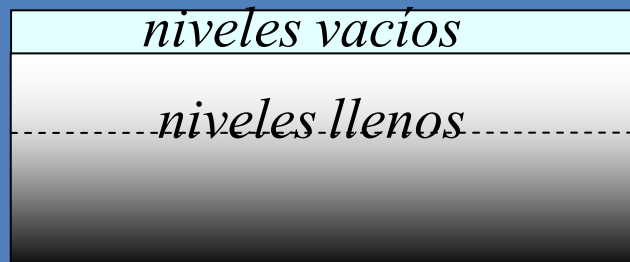
Bandas Metal 3d



distancia interatómica

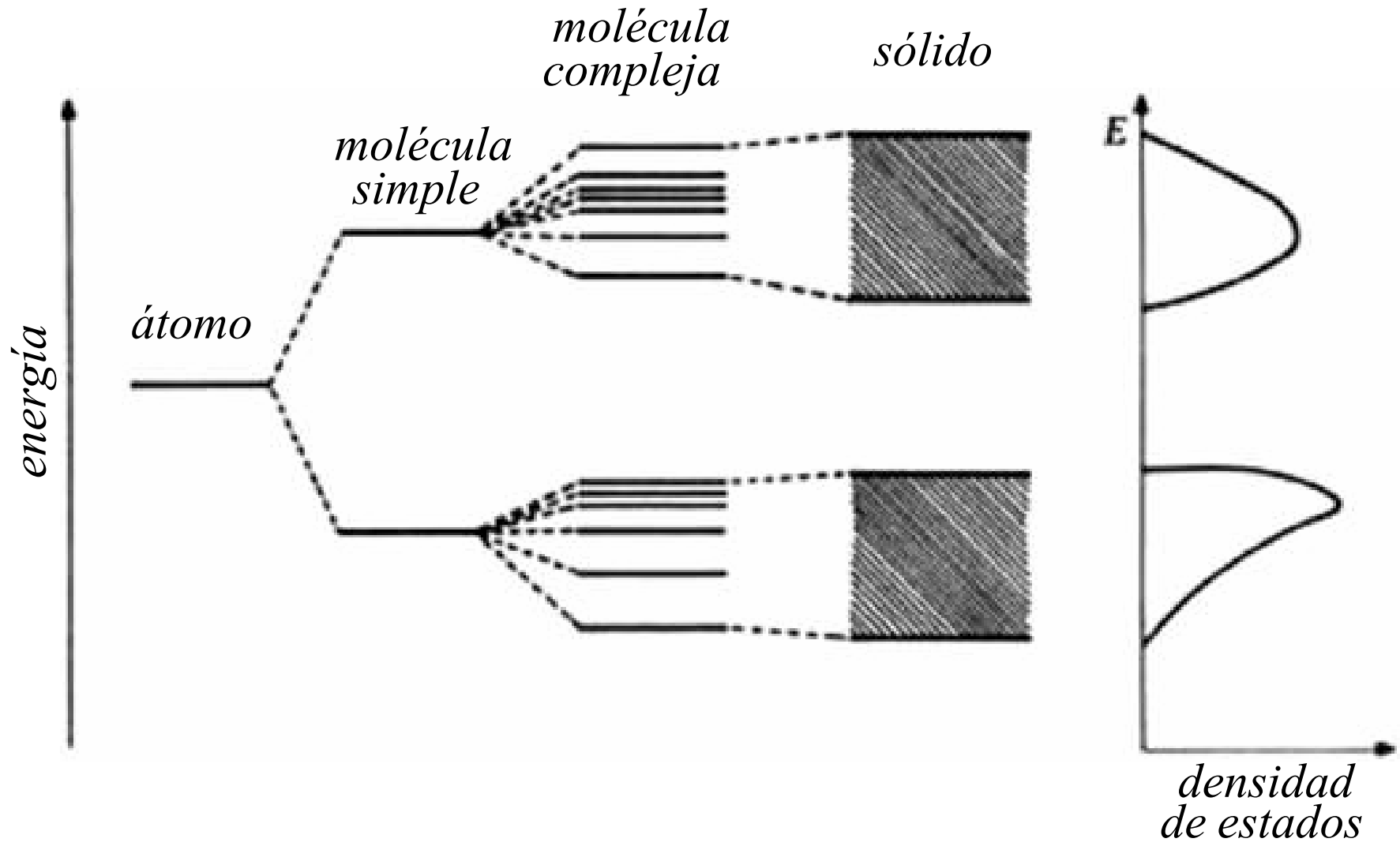
*Niveles
atómicos*

más de media banda llena

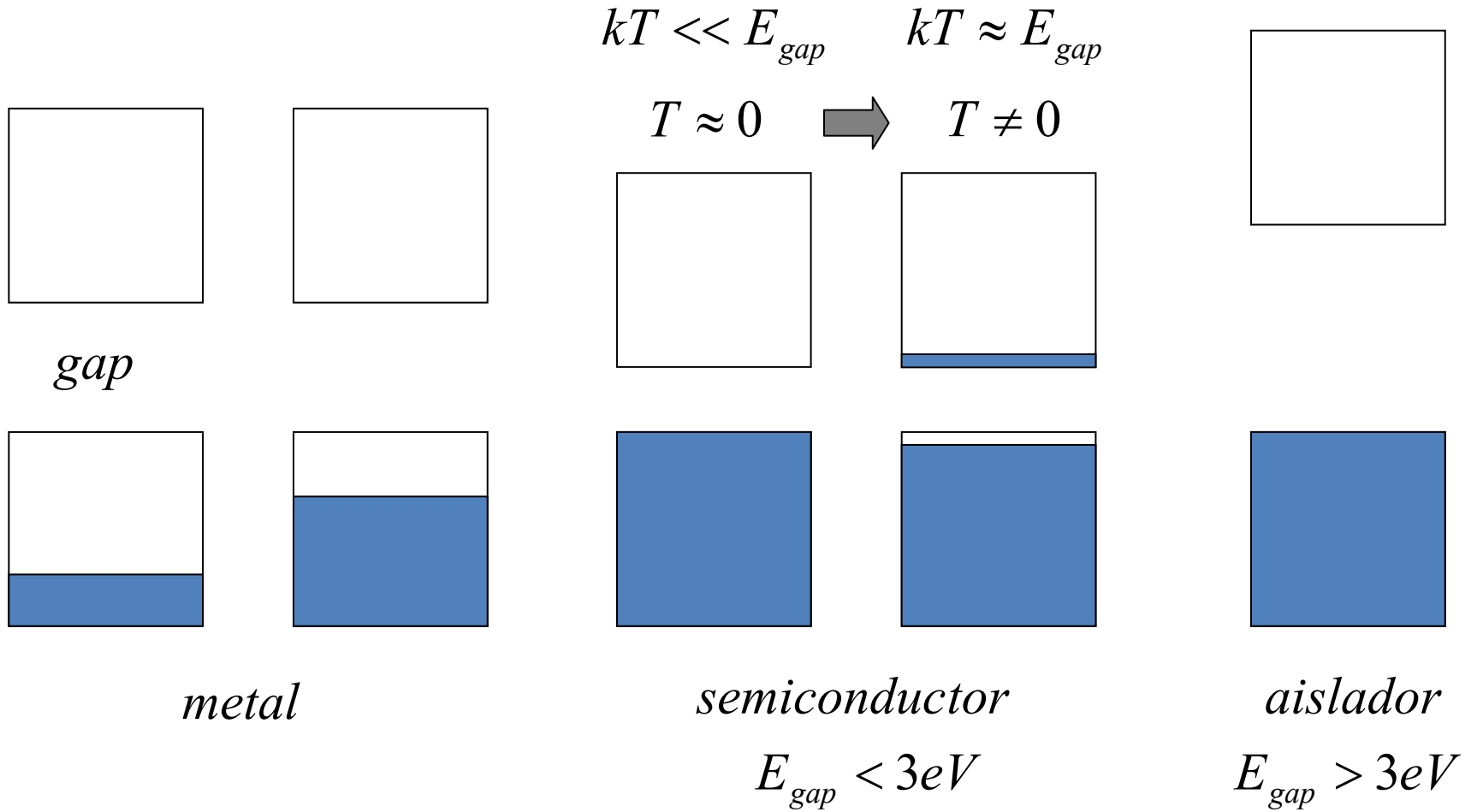


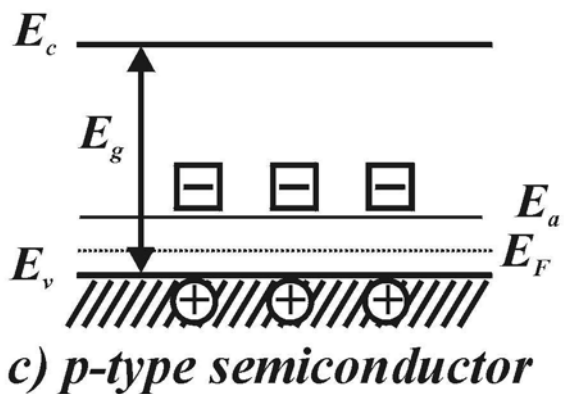
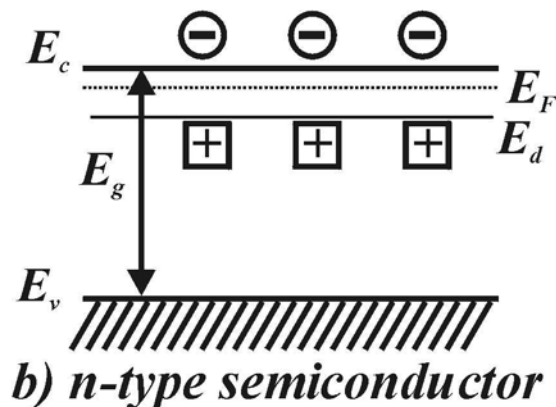
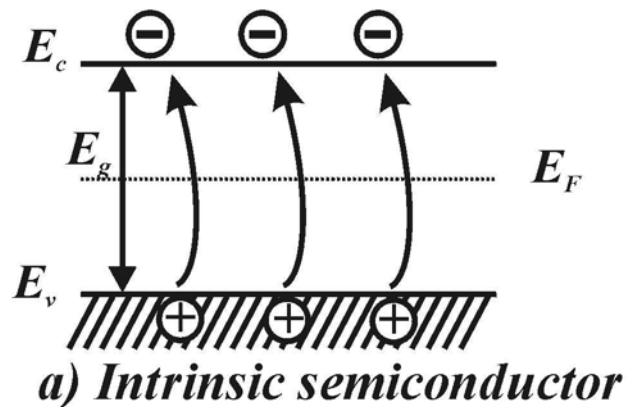
menos de media banda llena

Bandas



Bandas





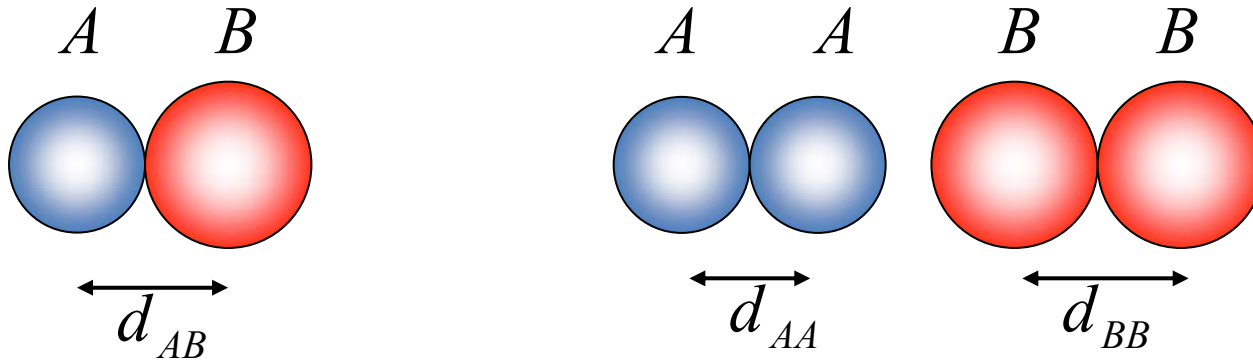
- ⊖ Electrons in conduction band (mobile)
- ⊕ Holes in the valence band (mobile)
- ⊕ Positive ions (immobile donors)
- ⊖ Negative ions (immobile acceptors)

Radio atómico, radio covalente, radio iónico

Mediante DRX las distancias interatómicas en cristales pueden determinarse con una precisión de 1 en 10^5 .

¿Es razonable suponer que la distancia interatómica A - B es expresable como una función simple de las distancias A - A y B - B en los sólidos puros, por ejemplo la siguiente?

$$d_{AB} = \frac{1}{2}(d_{AA} + d_{BB}) = R_A + R_B$$



Estrictamente hablando la respuesta es NO.

Por un lado la distribución electrónica alrededor de un ión inserto en el sólido no tiene un límite esférico rígido.

Por otro lado las funciones electrónicas alrededor de A y B en un dado sólido dependen de las otras especies presentes, porque ello puede favorecer la formación de un metal, un aislador iónico o un semiconductor covalente, por ejemplo.

No obstante, tomado con las reservas del caso, el **Concepto de Radio Atómico** es muy útil:

- Permite predecir la existencia de fases que aún no se han podido sintetizar y su espaciado de red aproximado suponiendo la aditividad de los radios atómicos.
- Permite inferir, a partir de la medida de las constantes de red, las configuraciones electrónicas de los átomos constituyentes.

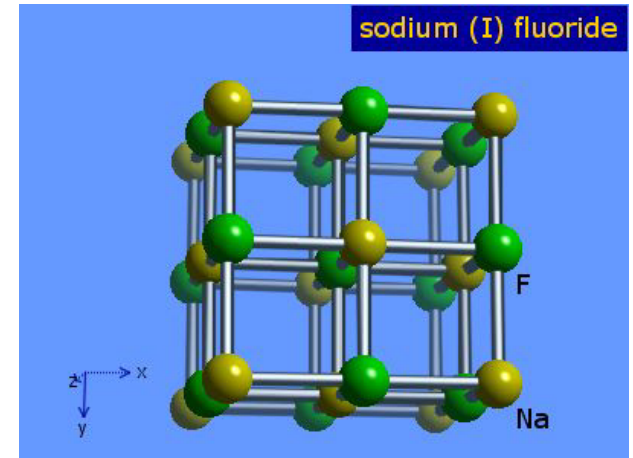
Para hacer predicciones confiables es importante asignar, a varios tipos de enlaces, conjuntos de radios autoconsistentes :

- Iones con estructura de gas noble y número de coordinación 6
- Átomos en estructuras tetraedrales covalentes
- Iones en metales con coordinación 12

Éstos son los datos que se resumen en la tabla siguiente

Predicción para el NaF : $R_{Na^+} = 0.097 \text{ nm}$ $R_{F^-} = 0.136 \text{ nm}$

$$d_{NaCl} = 0.233 \text{ nm}$$



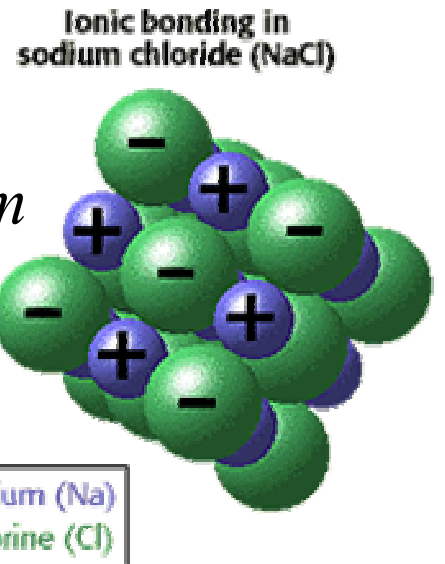
El valor observado por DRX para la distancia interatómica en NaF es de 0.232 nm .

Usando los tamaños de los átomos neutros derivados de observaciones del Na en fase metálica y del Cl en fase gaseosa la predicción sería de 0.258 nm .

Para el $NaCl$, usando los radios iónicos tenemos

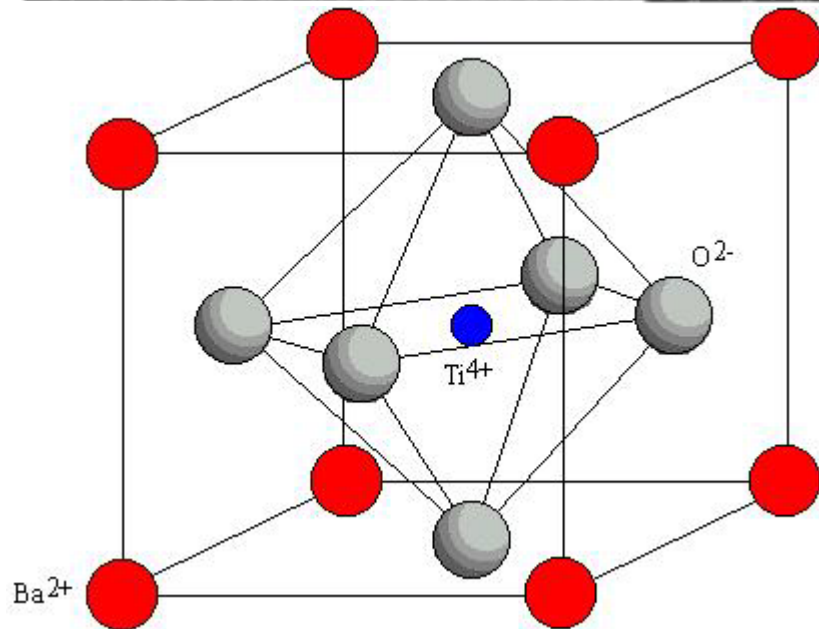
$$d_{NaCl} = R_{Na^+} + R_{Cl^-} = 0.097 \text{ nm} + 0.181 \text{ nm} = 0.278 \text{ nm}$$

El valor observado es de 0.2825 nm .



En la naturaleza existen compuestos iónicos con números de coordinación diferentes de 6. Se ha ideado un algoritmo que permite obtener resultados aceptables para dichos casos. La tabla siguiente contiene, para cada coordinación N , la corrección Δ_N que debe adicionarse a la suma de los radios dados en la tabla presentada tres filminas antes.

N	$\Delta_N(\text{Å})$	N	$\Delta_N(\text{Å})$	N	$\Delta_N(\text{Å})$
1	-0.50	5	-0.05	9	+0.11
2	-0.31	6	0	10	+0.14
3	-0.19	7	+0.04	11	+0.17
4	-0.11	8	+0.08	12	+0.19



Ejemplo: BaTiO_3 .

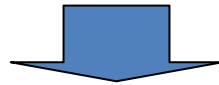
La estructura de este compuesto se denomina perovskita. Se hizo famosa porque algunos de los primeros superconductores de alta temperatura cristalizan en estructuras de este tipo. En el BaTiO_3 el Ti y el Ba tienen coordinaciones 6 y 12, respectivamente.

De acuerdo a ambas tablas, los datos relevantes para calcular distancias interatómicas en BaTiO_3 son

$$R_{\text{O}^{2-}} = 0.140 \text{ nm}$$

$$R_{\text{Ti}^{4+}} = 0.068 \text{ nm}, \quad N = 6, \quad \Delta N = 0 \text{ nm}$$

$$R_{\text{Ba}^{2+}} = 0.135 \text{ nm}, \quad N = 12, \quad \Delta N = 0.19 \text{ nm}$$



$$d_{\text{TiO}} = R_{\text{Ti}^{4+}} + R_{\text{O}^{2-}} = 0.068 \text{ nm} + 0.140 \text{ nm} = 0.208 \text{ nm}$$

$$d_{\text{BaO}} = R_{\text{Ba}^{2+}} + R_{\text{O}^{2-}} + \Delta N(12) = 0.135 \text{ nm} + 0.140 \text{ nm} + 0.19 \text{ nm} = 0.294 \text{ nm}$$

De aquí podemos efectuar dos estimaciones del parámetro de red.

1) Suponiendo que la distancia Ti-O determina la estructura:

$$a = 2d_{\text{TiO}} = 0.4160 \text{ nm}$$

2) Suponiendo que la distancia Ba-O determina la estructura:

$$a = \frac{2}{\sqrt{2}} d_{\text{TiO}} = 0.4158 \text{ nm}$$

Si bien ambas estimaciones coinciden notablemente, el valor observado experimentalmente es de

$$a_{\text{exp}} = 0.4004 \text{ nm}$$

La discrepancia del 3.8 % no puede ser ignorada y puede estar indicando que los enlaces no son completamente iónicos, sino parcialmente covalentes.

Para hacer la predicción en CSi usamos los datos correspondientes a la coordinación tetraédral covalente:

$$d_{CSi} = R_C + R_{Si} = 0.077 \text{ nm} + 0.117 \text{ nm} = 0.194 \text{ nm}$$

Que compara bien con el valor observado por DRX de 0.189 nm .



Problemas

Energía cohesiva del Ne bcc y fcc

Usando el potencial de Lennard – Jones calcular la relación entre las energías de cohesión del Ne en estas dos estructuras. Las sumas de red para la estructura bcc son:

$$\sum'_{ij} p_{ij}^{-12} = 9.11418$$

$$\sum'_{ij} p_{ij}^{-6} = 12.2533$$

Hidrógeno molecular sólido

Para el H₂ $\epsilon = 5 \times 10^{-15}$ ergios y $\sigma = 2.96$ Angstroms. Encontrar la energía de cohesión en kJ/mol de H₂. Suponer que cada molécula de H₂ es una esfera y utilizar la estructura fcc. Comparar el resultado con el valor experimental de 0.751 kJ/mol y discutir el origen de la diferencia con el valor calculado.

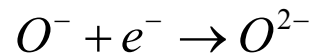
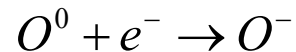
KCl en la estructura ZnS

Usando los valores de λ , ρ y las constantes de Madelung dados en las tablas calcular la energía del KCl en la estructura ZnS y comparar con el valor correspondiente a la estructura NaCl.

Cristales iónicos divalentes

El BaO tiene la estructura del NaCl. Estimar las energías de cohesión por molécula de los cristales hipotéticos Ba^+O^- y $Ba^{2+}O^{2-}$, referida a los átomos neutros (cero de la energía). La distancia observada entre primeros vecinos es $R_0 = 0.276$ nm. Los potenciales 1ro y 2do de ionización del Ba son 5.19 y 9.96 eV. Las afinidades electrónicas del 1er y 2do electrón adicionados a un átomo neutro de oxígeno son 1.5 y -9.0 eV.

Las afinidades mencionadas son las energías liberadas en las siguientes reacciones:



Predecir qué estado de valencia ocurrirá. Suponer que R_0 es el mismo en ambos casos y desprecie la energía repulsiva.