

# **QUÍMICA APLICADA**

**CLAVE: LII 211**

**PROFESOR: MTRO. ALEJANDRO SALAZAR GUERRERO**

## 1. MATERIA. ESTRUCTURA Y PERIODICIDAD

- 1.1. Materia: estructura, composición, estados de agregación y clasificación por propiedades
  - 1.1.1. Sustancias puras: elementos y compuestos
  - 1.1.2. Dispersiones o mezclas
  - 1.1.3. Caracterización de los estados de agregación: sólido cristalino, líquido, sólido, vítreo
  - 1.1.4. Cambios de estado
  - 1.1.5. Clasificación de las sustancias naturales por semejanzas
  - 1.1.6. Base experimental de la teoría cuántica y estructura atómica
  - 1.1.7. Radiación de cuerpo negro
  - 1.1.8. Teoría atómica de Bohr
  - 1.1.9. Estructura atómica
    - 1.1.9.1. Principio de dualidad
    - 1.1.9.2. Principio de incertidumbre
    - 1.1.9.3. Función de onda
    - 1.1.9.4. Principio de Aufbau
    - 1.1.9.5. Principio de exclusión de Pauli
  - 1.1.10. Configuraciones electrónicas
    - 1.1.10.1. Regla de Hund
- 1.2. Periodicidad química
  - 1.2.1. Desarrollo de la tabla periódica moderna
  - 1.2.2. Clasificación periódica de los elementos
    - 1.2.2.1. Propiedades atómicas y variaciones periódicas: carga nuclear efectiva, radio atómico, radio iónico, energía de ionización, afinidad electrónica, electronegatividad
  - 1.2.3. Propiedades químicas y su variación periódica: tendencias generales y por grupo
- 1.3. Elementos de importancia económica, industrial y ambiental en la región o en el país

## 2. ENLACES QUÍMICOS Y EL ESTADO SÓLIDO (CRISTALINO)

- 2.1. Introducción
  - 2.1.1. Conceptos de enlace químico
  - 2.1.2. Clasificación de los enlaces químicos
- 2.2. Símbolos de Lewis y regla del octeto
- 2.3. Enlace iónico
  - 2.3.1. Elementos que forman compuestos iónicos
  - 2.3.2. Propiedades físicas de compuestos iónicos
- 2.4. Enlace covalente
  - 2.4.1. Comparación entre las propiedades de los compuestos iónicos y covalentes
  - 2.4.2. Fuerza del enlace covalente
  - 2.4.3. Geometrías moleculares
    - 2.4.3.1. RPECV
  - 2.4.4. Enlaces covalentes y traslape de orbitales
  - 2.4.5. Orbitales híbridos
  - 2.4.6. Momentos dipolares
  - 2.4.7. Enlaces múltiples
- 2.5. Enlace metálico y elementos semiconductores
  - 2.5.1. Teoría de bandas

- 2.5.2. Clasificación en bases a su conductividad eléctrica
- 2.6. Fuerzas intermoleculares y propiedades físicas
  - 2.6.1. Van der Waals: dipolo-dipolo, London, puente de p<sub>H</sub>
  - 2.6.2. Influencia de las fuerzas intermoleculares en las propiedades físicas
- 2.7. Estructura de los materiales
  - 2.7.1. Estado sólido (cristalino)
  - 2.7.2. Concepto y caracterización de sistemas cristalinos
  - 2.7.3. Anisotropía
  - 2.7.4. Defectos cristalinos y consecuencia en propiedades microscópicas
  - 2.7.5. Correlaciones propiedades-estructura enlace químico
  - 2.7.6. Estado vítreo
  - 2.7.7. Estructura amorfa
  - 2.7.8. Propiedades características de un material vítreo
    - 2.7.8.1. Proceso de cristalización y vitrificación vs propiedades fisicoquímica, modificadores de red

### **3. REACCIONES INORGÁNICAS, SU ESTEQUIOMETRÍA, SU IMPORTANCIA ECONÓMICA, INDUSTRIAL Y AMBIENTAL**

- 3.1. Clasificación de las reacciones
  - 3.1.1. Reacciones según el cambio químico
  - 3.1.2. Reacciones según aspectos energéticos
- 3.2. Balanceo de reacciones químicas
  - 3.2.1. Por el método redox
  - 3.2.2. Por el método de ión electrón
- 3.3. Concepto de estequiometría
- 3.4. Leyes estequiométricas
  - 3.4.1. Ley de la conservación de la materia
  - 3.4.2. Ley de las proporciones constantes
  - 3.4.3. Ley de las proporciones múltiples
- 3.5. Cálculos estequiométricos A
  - 3.5.1. Unidades de medida usuales
    - 3.5.1.1. Atomo-gramo
    - 3.5.1.2. Mol-gramo
    - 3.5.1.3. Volumen-gramo molecular
    - 3.5.1.4. Número de Avogadro
- 3.6. Cálculos estequiométricos B
  - 3.6.1. Relación peso-peso
  - 3.6.2. Relación peso-volumen
  - 3.6.3. Reactivo limitante
  - 3.6.4. Reactivo en exceso
  - 3.6.5. Grado de conversión o rendimiento
- 3.7. Compuestos de importancia económica, industrial y ambiental

### **4. ESTADO LÍQUIDO, SOLUCIONES, SUSPENSIONES Y COLOIDES**

- 4.1. Estado líquido
  - 4.1.1. Clasificación
  - 4.1.2. Propiedades conductoras
  - 4.1.3. Clasificación de moléculas
  - 4.1.4. Clasificación de disolventes
  - 4.1.5. Propiedades físicas de un líquido molecular como disolvente
  - 4.1.6. Tensión superficial y viscosidad de los líquidos
- 4.2. Soluciones

- 4.2.1. Parámetros de solubilidad
- 4.2.2. Modo de expresar las concentraciones
  - 4.2.2.1. Concentración peso
  - 4.2.2.2. Fracción molar
  - 4.2.2.3. Molaridad
  - 4.2.2.4. Modalidad
  - 4.2.2.5. Normalidad
  - 4.2.2.6. Disolución
  - 4.2.2.7. Densidad
- 4.2.3. Propiedades coligativas
- 4.3. Suspensiones y coloides
  - 4.3.1. Suspensiones
  - 4.3.2. Obtención de coloides
  - 4.3.3. Coloides liofílicos y liofóbicos
  - 4.3.4. Tixotropía
- 4.4. Estequiometría en soluciones acuosas
  - 4.4.1. Ácido-base (conceptos y cálculos)
  - 4.4.2. Óxido-reducción (conceptos y cálculos)

## **5. GASES**

- 5.1. Conceptos básicos
  - 5.1.1. Gas como estado de agregación
  - 5.1.2. Gas ideal
  - 5.1.3. Gas real
  - 5.1.4. Propiedades críticas
  - 5.1.5. Factor de compresibilidad
- 5.2. Propiedades PVT
  - 5.2.1. Ley de Boyle
  - 5.2.2. Charles
  - 5.2.3. Gay-Lussac

## **6. TERMOQUÍMICA Y ELECTROQUÍMICA**

- 6.1. Termoquímica
  - 6.1.1. Calor de reacción
  - 6.1.2. Calor de formación
  - 6.1.3. Calor de solución
- 6.2. Electroquímica
  - 6.2.1. Electroquímica y celdas electrolíticas
  - 6.2.2. Electroquímica y celdas voltaicas (galvánicas)
  - 6.2.3. Celdas voltaicas de uso práctico
  - 6.2.4. Corrosión

## **7. EQUILIBRIO QUÍMICO, CINÉTICA QUÍMICA Y EQUILIBRIO EN SOLUCIÓN**

- 7.1. Cinética química: velocidades de reacción y el mecanismo de reacción
- 7.2. La constante de equilibrio
- 7.3. Principio de Le Chatelier
- 7.4. Constante de ionización
- 7.5. Producto de solubilidad
- 7.6. Solución amortiguadora

## 2.- ENLACES QUÍMICOS Y EL ESTADO SÓLIDO (CRISTALINO)

### 2.1. Introducción

#### 2.1.1. Conceptos de enlace químico

Se define como la fuerza de unión que existe entre dos átomos, cualquiera que sea su naturaleza, debido a la transferencia total o parcial de electrones para adquirir ambos la configuración electrónica estable correspondiente a los gases inerte; es decir, el enlace es el proceso por el cual se unen átomos iguales o diferentes para adquirir la configuración electrónica estable de los gases inertes y formar moléculas estables.

Enlace iónico:

El enlace iónico: fuerza electrostática que mantiene unidos a los iones en un compuesto iónico.

Características del enlace iónico.

Se rompe con facilidad obteniéndose los iones que lo forman, generalmente basta disolver la sustancia.

Las sustancias con enlaces iónicos son solubles en solventes polares.

Formación de los compuestos iónicos.

Resulta de las interacciones electrostáticas entre iones, que a menudo resulta de la transferencia neta de uno o más electrones de un átomo o grupo de átomos a otro, es decir, es la atracción de iones con carga opuesta (cationes y aniones) en grandes números para formar un sólido. Ejemplo: un átomo de sodio (Na) fácilmente puede perder un electrón para formar el catión sodio, que se representa como  $\text{Na}^+$ , un átomo de cloro puede ganar un electrón para formar el ion cloruro  $\text{Cl}^-$ , Se dice que el cloruro de sodio ( $\text{Na Cl}$ ), la sal común de mesa es un compuesto iónico porque está formado por cationes y aniones. El  $\text{Na}^+$  es el catión y el  $\text{Cl}^-$  es el anión.

Na Cl

Enlace covalente: enlace en el que dos átomos comparten dos electrones.

Características del enlace covalente.

Es muy fuerte y se rompe con dificultad.

Si la diferencia de electronegatividades entre los 2 átomos es marcada, tenemos un enlace polar y se favorecerá la solubilidad de la sustancia en solventes polares. Ejemplo: un enlace O-H

Si la diferencia de electronegatividades es poca, tenemos un enlace no polar y se favorecerá la solubilidad de la sustancia en solventes no polares. Ejemplo: un enlace C-H o C-C

Tipos de enlaces covalentes. Los átomos pueden formar distintos enlaces covalentes: En un enlace sencillo, dos átomos se unen por medio de un par de electrones. En muchos compuestos se forman enlaces múltiples, es decir, enlaces formados cuando dos átomos comparten dos o más pares de electrones. Si dos átomos comparten dos pares de electrones, el enlace covalente se denomina enlace doble. Un triple enlace surge cuando dos átomos comparten tres pares de electrones.

Formación de los enlaces covalentes. Se forma cuando dos átomos comparten uno o más pares de electrones. Este tipo de enlace ocurre cuando la diferencia de electronegatividades entre los elementos (átomos) es cero o relativamente pequeña.

El enlace covalente se representa con una línea recta que une a los 2 átomos, por ejemplo:

O-H

Veamos un caso simple de enlace covalente, la reacción de dos átomos de hidrógeno para formar una molécula H<sub>2</sub>. Un átomo aislado de hidrógeno tiene la configuración electrónica del estado fundamental 1s<sup>1</sup>, con la densidad de probabilidad para este único electrón esféricamente distribuida en torno al núcleo del hidrógeno.

Cuando dos átomos de hidrógeno se acercan uno a otro, el electrón de cada átomo de hidrógeno es atraído por el núcleo del otro átomo de hidrógeno tanto por su propio núcleo.

Si estos dos electrones tienen espines opuestos de forma que pueden ocupar la misma región (orbital), ambos electrones pueden ocupar preferencialmente la región entre los dos núcleos. Porque son atraídos por ambos núcleos.

Los electrones son compartidos entre los dos átomos de hidrógeno, y se forma un enlace covalente simple. Decimos que los orbitales 1s se solapan, así que ambos electrones ahora están en los orbitales de los dos átomos de hidrógeno. Mientras más se aproximan los átomos, más cierto es esto. En este sentido, cada átomo de hidrógeno ahora tiene la configuración del helio 1s<sup>2</sup>.

Otros pares de átomos no metálicos comparten pares electrónicos para formar enlaces covalentes. El resultado de esta compartición es que cada átomo consigue una configuración electrónica más estable (frecuentemente la misma que la del gas noble más próximo).

Enlaces covalentes polares y no polares:

Los enlaces covalentes pueden ser polares y no polares. En un enlace no polar tal como el de la molécula de hidrógeno, H<sub>2</sub>, el par electrónico es igualmente compartido entre los dos núcleos de hidrógeno. Ambos átomos de hidrógeno tienen la misma electronegatividad (tendencia de un átomo a atraer los electrones hacia sí en un enlace químico), es decir que los electrones compartidos están igualmente atraídos por ambos núcleos de hidrógeno y por tanto pasan iguales tiempos cerca de cada núcleo. En este enlace covalente no polar, la densidad electrónica es simétrica con respecto a un plano perpendicular a la línea entre los dos núcleos. Esto es cierto para todas las moléculas diatómicas homonucleares, tales como H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, F<sub>2</sub> Y Cl<sub>2</sub>, porque los dos átomos idénticos tienen electronegatividades idénticas. Por lo que podemos decir: los enlaces covalentes en todas las moléculas diatómicas homonucleares deben ser no polares.

Un enlace covalente polar, tal como el fluoruro de hidrógeno los pares electrónicos están compartidos desigualmente. El enlace H-F tiene algún grado de polaridad ya que H y F no son átomos idénticos y por lo tanto no atraen igualmente a los electrones. La electronegatividad del hidrógeno es 2,1 y la del fluor es de 4,0, claramente el átomo F con su mayor electronegatividad, atrae el par electrónico compartido mucho más fuertemente que H. La distribución asimétrica de la densidad electrónica está distorsionada en la dirección del átomo más electronegativo F. Este pequeño desplazamiento de densidad electrónica deja a H algo positivo. El HF se considera una molécula diatómica heteronuclear, ya que contiene dos clases de átomo.

Momentos bipolares. La polaridad de una molécula la indicamos por su momento dipolar, que mide la separación de cargas en la molécula. El momento dipolar,  $\mu$ , se define como el producto de la carga  $Q$  y la distancia  $r$  entre las cargas:

$$\mu = Q \times r$$

Para mantener la neutralidad eléctrica, las cargas en ambos extremos de una molécula diatómica eléctricamente neutra deben ser iguales en magnitud y de signo opuesto. Sin embargo en la ecuación  $Q$  se refiere solo a la magnitud de la carga y no a su signo, por lo que  $\mu$  siempre es positiva. Los momentos dipolo generalmente se expresan en unidades Debye (D), así denominadas en honor de Peter Debye. El factor de conversión es:

$$1 \text{ D} = 3,33 \times 10^{-30} \text{ C m}$$

(Donde C es Coulomb y m es metro)

Un momento dipolar se mide colocando una muestra de la sustancia entre dos placas y aplicando un voltaje. Esto produce un pequeño desplazamiento de la densidad electrónica de cualquier molécula, así que el voltaje aplicado disminuye ligeramente. Sin embargo las moléculas diatómicas que contienen enlaces polares, tales como HF, HCl, y CO, tienden a orientarse en el campo eléctrico. Esto hace que el voltaje medido entre las placas disminuya más marcadamente para estas sustancias, y así decimos que estas moléculas son polares. Moléculas tales como F<sub>2</sub> o N<sub>2</sub> no se reorientan, así que el cambio de voltaje entre las placas es ligero; decimos que estas moléculas son no polares. Generalmente, cuando las diferencias de electronegatividades en las moléculas diatómicas aumentan, los momentos dipolares medidos aumentan.

Los momentos dipolares asociados con enlaces individuales sólo pueden medirse en moléculas diatómicas simples. Más que pares seleccionados de átomos, lo que se sujeta a medición son moléculas enteras. Los valores medidos de momentos dipolares reflejan las polaridades globales de las moléculas. Para las moléculas poliatómicas son el resultado de todos los dipolos de enlace de las moléculas.

El momento dipolo de una molécula formada por tres o más átomos está determinado tanto por la polaridad de sus enlaces como por su geometría. La presencia de enlaces polares no necesariamente significa que la molécula presente un momento dipolo. Por ejemplo el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) es una molécula triatómica, por lo que su geometría puede ser lineal o angular. Cuando la molécula es lineal; no tiene momento dipolo y, cuando la molécula es angular; tiene un momento dipolo. En este caso, el momento dipolo de la molécula completa es la resultante de los dos momentos de enlace, es decir, de los momentos dipolos individuales de los enlaces C = O. el momento de enlace es una cantidad vectorial, lo que significa que tiene tanto magnitud como dirección. El momento dipolo medido es igual a la suma vectorial de los momentos de enlaces.

### 2.1.2. Clasificación de los enlaces químicos

De acuerdo a sus propiedades. Las sustancias pueden ser de los siguientes tipos:

Covalentes:

Las sustancias covalentes son aquellas que presentan enlaces covalentes entre sus átomos y se presentan en forma de grandes redes tridimensionales, como por ejemplo el carbono diamante y el carbono grafito.

El enlace covalente es aquel que se produce cuando los electrones de la última capa de un átomo son atraídos por el núcleo de otro átomo, y lo mismo ocurre con el segundo átomo. Los átomos se acercan hasta que alcanzan un equilibrio en el que las fuerzas de atracción núcleo-electrón y las fuerzas de repulsión núcleo-núcleo y electrón-electrón se equilibran. Se produce un solapamiento de los orbitales atómicos de la última capa. Las propiedades de este tipo de sustancias son: Sólidos, puntos de fusión y ebullición elevados. La solubilidad y la conductividad varían de una sustancia a otra.

Moleculares:

Son aquellas sustancias que presentan enlaces covalentes, pero que en lugar de formar macromoléculas, forman moléculas discretas, como es el caso del agua, del carbono fullereno y del amoníaco.

Las propiedades que presentan este tipo de moléculas son: Son, fundamentalmente, líquidos y gases. Tienen puntos de fusión y ebullición bajos. No conducen la electricidad y son insolubles en agua.

Iónicas:

Las sustancias iónicas son sustancias que presentan enlaces iónicos y forman grandes redes cristalinas.

Los enlaces iónicos se producen cuando en un enlace covalente, la diferencia de electronegatividad entre un átomo y otro es muy grande y suponemos que el par de electrones de enlace está en el átomo más electronegativo. De tal forma que se producen iones positivos y negativos. Este tipo de enlace se da fundamentalmente entre metales y no metales. Estas sustancias son, por ejemplo, el bicarbonato de sodio, el cloruro de potasio y el trisulfuro de aluminio II.

Las propiedades que se dan en este tipo de sustancias son: Sólidos cristalinos, puntos de fusión y ebullición elevados, solubles en agua, Conducen la electricidad fundidos o en disolución, pero no conducen la electricidad en estado sólido.

Metálicas:

Son aquellas que presentan un solo elemento, que forman grandes redes metálicas, donde los electrones de la capa de valencia están deslocalizados moviéndose por toda la sustancia, de esta forma, una nube de electrones recubre la sustancia y le da ese característico brillo metálico. Algunas de estas sustancias son el hierro, el sodio y el potasio.

Las propiedades de estas sustancias son: Sólidos, dureza variada. Puntos de fusión y ebullición también muy variados, insolubles en agua y característico brillo metálico.

## 2.2. Símbolos de Lewis y regla del octeto

La Estructura de Lewis, también llamada diagrama de punta, modelo de Lewis o representación de Lewis, es una representación gráfica que muestra los enlaces entre los átomos de una molécula y los pares de electrones solitarios que puedan existir. El diagrama de Lewis se puede usar tanto para representar moléculas formadas por la unión de sus átomos mediante enlace covalente como complejos de coordinación. La estructura de Lewis fue propuesta por Gilbert Lewis, quien lo introdujo por primera vez en 1915 en su artículo La molécula y el átomo.



Las estructuras de Lewis muestran los diferentes átomos de una determinada molécula usando su símbolo químico y líneas que se trazan entre los átomos que se unen entre sí. En ocasiones, para representar cada enlace, se usan pares de puntos en vez de líneas. Los electrones desapareados (los que no participan en los enlaces) se representan mediante una línea o con un par de puntos, y se colocan al rededor de los átomos a los que pertenece.

A los diferentes átomos se les pone un punto (o una cruz) alrededor de su símbolo por cada electrón de la capa de valencia. Como la cantidad máxima de electrones posible son ocho, se colocan por parejas: una en la parte superior, otra en la inferior, un par a la izquierda y otro a la derecha. Primero se debe poner uno en cada posición, y después se completan las parejas (ver imagen de la derecha), exceptuando el helio; sus dos electrones aparecen juntos.

Las moléculas más simples tienen un átomo central que queda rodeado por el resto de átomos de la molécula. En las moléculas formadas por varios átomos de un elemento y uno sólo de otro elemento diferente, éste último es el átomo central. En los compuestos creados por átomos diferentes de diferentes elementos, el menos electronegativo es el átomo central, exceptuando el hidrógeno. Por ejemplo, en el dicloruro de tionilo ( $\text{SOCl}_2$ ), el átomo central es el azufre. Generalmente, en estas moléculas sencillas primero hay que unir cada átomo no central con el central mediante un enlace simple.

En algunos casos es difícil determinar el átomo central, en general cuando todos los átomos de los elementos del compuesto aparecen más de una vez en la molécula. En estas ocasiones, la determinación de cuáles átomos se encuentran unidos a cuáles átomos se debe realizar de algún otro modo, ya sea por prueba y error o mediante el conocimiento previo de estructuras que puedan resultar similares.

Electrones [editar] Cuando la estructura de Lewis es molecular hay que utilizar formulas adecuadas. El número total de electrones representados en un diagrama de Lewis es igual a la suma de los electrones de valencia de cada átomo. Los electrones que no se encuentran en la capa de valencia de un determinado átomo no se representan.

Cuando los electrones de valencia han sido determinados, deben ubicarse en la estructura. Ellos deben ser ubicados inicialmente como pares solitarios: un par de puntos por cada par de electrones disponible. Los pares solitarios se deben poner inicialmente en los átomos externos (con excepción del hidrógeno) hasta que cada átomo externo tiene ocho electrones en pares de vinculación y pares solitarios; los pares solitarios extra deben ser ubicados en el átomo central. Cuando hay dudas, los pares solitarios deben ser ubicados en los átomos más electronegativos primero.

Una vez que todos los pares solitarios han sido ubicados, los átomos, especialmente los centrales, pueden no tener un octeto de electrones. En ese caso, los átomos deben formar un enlace doble; un par solitario de electrones es movido para formar un segundo enlace entre los dos átomos. Así como el par del enlace es compartido entre los dos átomos, el átomo que originalmente tenía el par solitario sigue teniendo un octeto; y el otro átomo ahora tiene dos electrones más en su última capa.

Fuera de los compuestos orgánicos, solo una minoría de los compuestos tiene un octeto de electrones en su última capa. Octetos incompletos son comunes para los compuestos de los grupos 2 y 13 tales como el berilio, boro, y aluminio. Compuestos con más de ocho electrones en la representación de la estructura de Lewis de la última capa del átomo, son llamados hipervalentes, y son comunes en los elementos de los grupos 15 al 18, tales como el fósforo, azufre, yodo y xenón.

Las estructuras de Lewis para iones poli-atómicos deben ser dibujadas mediante el mismo método. Cuando se cuentan los electrones, los iones negativos deben tener electrones extra ubicados en sus estructuras de Lewis; los iones positivos deben tener menos electrones que una molécula neutra.

Cuando se escribe la estructura de Lewis de un ion, la estructura entera es ubicada entre corchetes, y la carga se escribe como un exponente en el rincón derecho superior, fuera de los corchetes.

Un método más simple ha sido propuesto para construir estructuras de Lewis eliminando la necesidad de contar los electrones: los átomos son dibujados mostrando los electrones de valencia, los enlaces son formados, entonces, formando parejas de electrones de valencia de los átomos involucrados en el proceso de crear enlaces, aniones y cationes son formados añadiendo o removiendo electrones de los átomos apropiados.

#### La regla del octeto

Según la regla del octeto, los átomos son más estables cuando consiguen ocho electrones en la capa de valencia, sean pares solitarios o compartidos mediante enlace covalente. Considerando que cada enlace covalente simple aporta dos electrones a cada átomo de la unión, al dibujar un diagrama o estructura de Lewis, hay que evitar asignar más de ocho electrones a cada átomo.

Sin embargo, hay algunas excepciones. Por ejemplo, el hidrógeno tiene un sólo orbital en su capa de valencia, la cual puede aceptar como máximo dos electrones; por eso, solo puede compartir su orbital con sólo un átomo formando un sólo enlace. Por otra parte, los átomos no metálicos a partir del tercer período pueden formar "octetos expandidos" es decir, pueden contener más que ocho orbitales en su capa de valencia, por lo general colocando los orbitales extra en subniveles.

Regla de los 18 electrones y de los 32 electrones [editar]Artículo principal: Regla de los 18 electrones

La regla de los 18 electrones se aplica para átomos a partir del cuarto período de la tabla periódica, los cuales pueden completar 16 electrones para llenar sus orbitales y conseguir una configuración de elemento químico conocido como superextragasnoble. De forma similar, a partir del sexto período los átomos pueden completar 32 electrones para llenar sus orbitales.

### 2.3. Enlace iónico

El enlace iónico: fuerza electrostática que mantiene unidos a los iones en un compuesto iónico.

Características del enlace iónico.

Se rompe con facilidad obteniéndose los iones que lo forman, generalmente basta disolver la sustancia. Las sustancias con enlaces iónicos son solubles en solventes polares. Formación de los compuestos iónicos. Resulta de las interacciones electrostáticas entre iones, que a menudo resulta de la transferencia neta de uno o más electrones de un átomo o grupo de átomos a otro, es decir, es la atracción de iones con carga opuesta (cationes y aniones) en grandes números para formar un sólido. Ejemplo: un átomo de sodio (Na) fácilmente puede perder un electrón para formar el catión sodio, que se representa como  $\text{Na}^+$ , un átomo de cloro puede ganar un electrón para formar el ion cloruro  $\text{Cl}^-$ , Se dice que el cloruro de sodio (Na Cl?), la sal común de mesa es un compuesto iónico porque está formado por cationes y aniones. El  $\text{Na}^+$  es el catión y el  $\text{Cl}^-$  es el anión. Na Cl

ITSUR angel rt:

### ENLACE IÓNICO

Si enfrentamos un átomo al que le falten pocos electrones en su capa de valencia para adquirir la configuración de gas noble (muy electronegativo, tendencia a coger electrones), tal como el cloro, con otro cuya electronegatividad sea baja (tendencia a ceder electrones), tal como el sodio, éste cederá un electrón al cloro. Como consecuencia, el cloro se convertirá en un ión negativo (anión) mientras que el sodio se convierte en un ión positivo (catión). Ambos se unen debido a la atracción entre car-gas de distinto signo (atracción electrostática)

Observa que el proceso fundamental consiste en la transferencia de electrones entre los áto-mo (uno da un electrón y el otro lo coge), formándose iones de distinto signo que se atraen.

En la realidad este proceso se realiza simultáneamente en millones de átomos con el resultado de que se formarán millones de iones positivos y negativos que se atraen mutuamente formando una estructura integrada por un número muy elevado de átomos dispuestos en forma muy ordenada. Es lo que se llama red iónica o cristal.

Este enlace tendrá lugar entre átomos de electronegatividad muy distinta: entre metales y no metales.

En los compuestos iónicos no se puede hablar de moléculas individuales, sino de grandes agregados. Por tanto en los compuestos iónicos la fórmula representa la proporción en que los iones se encuentran en el compuesto. Ejemplos: Na Cl. La relación de iones de Na<sup>+</sup> e iones Cl<sup>-</sup> es 1:1 (hay el mismo número de ambos)

Ca Cl<sub>2</sub>. Hay doble número de iones Cl<sup>-</sup> que de iones Ca<sup>+2</sup>

Los compuestos iónicos tienen las siguientes propiedades:

- ▶ Son sólidos cristalinos: estructura muy ordenada
- ▶ Poseen puntos de fusión y ebullición elevados: enlace fuerte ▶ Suelen ser solubles en agua.
- ▶ Fundidos o en disolución acuosa son buenos conductores de la corriente eléctrica: debido a la existencia de iones (cargas) libres

### 2.3.1. Elementos que forman compuestos iónicos

En primer lugar nos encontramos con sustancias como el cloruro de sodio, yoduro de potasio, cloruro de magnesio, etc... que son compuestos de aspecto cristalino, frágiles y con elevados puntos de fusión y ebullición. Son, en general, más o menos solubles en disolventes del tipo del agua y no lo son en disolventes del tipo del benceno. No son conductores de la corriente en estado sólido, pero sí cuando se presentan fundidos o en disolución. La existencia de este tipo de sustancias, entre las que hemos citado como ejemplos típicos a las sales, está ligada a una forma de enlace que, por razones que luego veremos, se denomina enlace iónico, designando consecuentemente dichas sustancias como compuestos iónicos.

### 2.3.2. Propiedades físicas de compuestos iónicos

- a) Puntos de fusión y ebullición elevados
- b) Sólidos duros y quebradizos
- c) Baja conductividad eléctrica y térmica al estado sólido

## 2.4. Enlace covalente

Las reacciones entre dos átomos no metálicos producen enlaces covalentes. Este tipo de enlace se produce cuando existe electronegatividad polar y se forma cuando la diferencia de electronegatividad no es suficientemente grande como para que se efectúe transferencia de electrones. De esta forma, los dos átomos comparten uno o más pares electrónicos en un nuevo tipo de orbital, denominado orbital molecular.

A diferencia de lo que pasa en un enlace iónico, en donde se produce la transferencia de electrones de un átomo a otro, en el enlace químico covalente, los electrones de enlace son compartidos por ambos átomos. En el enlace covalente, los dos átomos no metálicos comparten un electrón, es decir

se unen por uno de sus electrones del último orbital, el cual depende del número atómico del átomo en cuestión.

Existen dos tipos de sustancias covalentes:

Sustancias covalentes moleculares: los enlaces covalentes forman moléculas. Tienen las siguientes propiedades:

Temperaturas de fusión y ebullición bajas.

En condiciones ordinarias (25 °C aprox.) pueden ser sólidos, líquidos o gaseosos

Son blandos en estado sólido.

Aislantes de corriente eléctrica y calor.

Solubilidad. Las moléculas polares son solubles en disolventes polares y las apolares son solubles en disolventes apolares (semejante disuelve a semejante).

Redes: además las sustancias covalentes forman redes, semejantes a los compuestos iónicos. Tienen estas propiedades:

Elevadas temperaturas de fusión y ebullición.

Sólidos en condiciones ordinarias.

Son sustancias muy duras (excepto el grafito).

Aislantes (excepto el grafito).

Insolubles.

Neoclóridas

#### 2.4.1. Comparación entre las propiedades de los compuestos iónicos y covalentes

Propiedades de las sustancias iónicas:

- Las sustancias iónicas se encuentran en la naturaleza formando redes cristalinas, por tanto son sólidas.
- Su dureza es bastante grande, y tienen por lo tanto puntos de fusión y ebullición altos.
- Son solubles en disolventes polares como el agua.
- Cuando se tratan de sustancias disueltas tienen una conductividad alta.

Propiedades generales de los compuestos iónicos

En general, los compuestos con enlace iónico presentan puntos de ebullición y fusión muy altos, pues para separarlos en moléculas hay que deshacer todo el edificio cristalino, el cual presenta una elevada energía reticular.

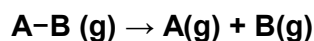
Propiedades de los compuestos covalentes.

- Los compuestos covalentes suelen presentarse en estado líquido o gaseoso aunque también pueden ser sólidos. Por lo tanto sus puntos de fusión y ebullición no son elevados.
- La solubilidad de estos compuestos es elevada en disolventes polares, y nula su capacidad conductora.
- Los sólidos covalentes macromoleculares, tienen altos puntos de fusión y ebullición, son duros, malos conductores y en general insolubles.

#### 2.4.2. Fuerza del enlace covalente

La energía de disociación del enlace,  $D$ , se define como la *diferencia de energía entre el mínimo de la curva de energía potencial de la molécula diatómica y la energía de los átomos separados*. Cuanto mayor es la energía de disociación del enlace mayor es la fuerza de unión entre los átomos que forman dicho enlace. Esto es un aspecto importante a considerar cuando se estudien las reacciones que una molécula puede sufrir, pues una molécula cuyos átomos estén fuertemente unidos necesitará una energía de activación alta para poder reaccionar.

Cuando se hace uso de las fuerzas de enlace en ciclos termodinámicos, es más conveniente emplear la entalpía de disociación del enlace,  $\Delta H_d$ , que es la variación de entalpía para la reacción de disociación



La entalpía de disociación del enlace difiere de la energía del enlace en RT.

#### 2.4.3. Geometrías moleculares

La Geometría molecular o estructura molecular es la disposición tri-dimensional de los átomos que constituyen una molécula. Determina muchas de las propiedades de las moléculas, como son la reactividad, polaridad, fase, color, magnetismo, actividad biológica, etc.

Las geometrías moleculares a temperaturas próximas al cero absoluto porque a temperaturas más altas las moléculas presentarán un movimiento rotacional considerable. En el estado sólido la geometría molecular puede ser medida por Difracción de rayos X. Las geometrías se pueden calcular por procedimientos mecánico cuánticos ab initio o por métodos semiempíricos de modelamiento molecular. Las moléculas grandes a menudo existen en múltiples conformaciones estables que difieren en su geometría molecular y están separadas por barreras altas en la superficie de energía potencial.

La posición de cada átomo se determina por la naturaleza de los enlaces químicos con los que se conecta a sus átomos vecinos. La geometría molecular puede describirse por las posiciones de estos

átomos en el espacio, mencionando la longitud de enlace de dos átomos unidos, ángulo de enlace de tres átomos conectados y ángulo de torsión de tres enlaces consecutivos.

Dado que el movimiento de los átomos en una molécula está determinado por la mecánica cuántica, uno debe definir el "movimiento" de una manera cuántica.

Los movimientos cuánticos (externos) de traslación y rotación cambian fuertemente la geometría molecular. (En algún grado la rotación influye en la geometría por medio de la fuerza de Coriolis y la distorsión centrífuga, pero son despreciables en la presente discusión).

Un tercer tipo de movimiento es la vibración, un movimiento interno de los átomos en una molécula. Las vibraciones moleculares son armónicas (al menos en una primera aproximación), lo que significa que los átomos oscilan en torno a su posición de equilibrio, incluso a la temperatura del cero absoluto. En el cero absoluto todos los átomos están en su estado vibracional basal y muestran movimiento mecánico cuántico de punto cero, esto es, la función de onda de un modo vibracional simple no es un pico agudo, sino un exponencial de ancho finito. A temperaturas mayores, los modos vibracionales pueden ser excitados térmicamente (en una interpretación clásica, esto se expresa al enunciar que "las moléculas vibrarán más rápido"), pero siempre oscilan alrededor de una geometría reconocible para la molécula.

Para tener una comprensión más clara de la probabilidad de que la vibración de una molécula pueda ser térmicamente excitada, se inspecciona el factor de Boltzmann, donde  $\Delta E$  es la energía de excitación del modo vibracional,  $k$  es la constante de Boltzmann y  $T$  es la temperatura absoluta. A 298K (25 °C), unos valores típicos del factor de Boltzmann son:  $\Delta E = 500 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 0.089$ ;  $\Delta E = 1000 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 0.008$ ;  $\Delta E = 1500 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 7 \cdot 10^{-4}$ . Esto es, si la energía de excitación es  $500 \text{ cm}^{-1}$ , aproximadamente el 9% de las moléculas están térmicamente excitadas a temperatura ambiente. La menor energía vibracional de excitación es el modo de flexión (aproximadamente  $1600 \text{ cm}^{-1}$ ). En consecuencia, a temperatura ambiente menos del 0,07% de todas las moléculas de una cantidad dada de agua vibrarán más rápido que en el cero absoluto.

Como se mencionó anteriormente, la rotación influye fuertemente sobre la geometría molecular. Pero, como movimiento mecánico cuántico, se excita a bajas temperaturas (comparada con la vibración). Desde un punto de vista clásico, puede decirse que más moléculas rotan más rápidamente a temperatura ambiente, esto es que tienen mayor velocidad angular y momentum angular. En lenguaje de mecánica cuántica: más "eigenstates" de alto momentum angular son poblados térmicamente al aumentar la temperatura. Las energías de excitación rotacionales típicas están en el orden de unos pocos  $\text{cm}^{-1}$ .

Los resultados de muchos experimentos espectroscópicos están ensanchados porque involucran una media de varios estados rotacionales. Frecuentemente es difícil obtener las geometrías a partir de los espectros a altas temperaturas, porque el número de estados rotacionales rastreados en el experimento aumenta al incrementarse la temperatura. En consecuencia, muchas observaciones espectroscópicas sólo pueden esperarse que conduzcan a geometrías moleculares confiables a temperaturas cercanas al cero absoluto.

#### 2.4.3.1. RPECV

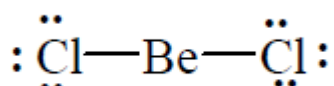
Modelo RPECV (repulsión entre pares de electrones de la capa de valencia)

Este modelo explica la distribución geométrica de los pares electrónicos que rodean un átomo central en términos de repulsión electrostática entre dichos. Los enlaces doble y triples se pueden considerar como un enlace sencillo, sin embargo, conocemos que en enlaces múltiples hay mayor densidad electrónica y esto genera mayor repulsión. Podemos dividir las moléculas en dos grupos: aquellas que no tienen pares electrónicos libres y las que si lo poseen.

### Moléculas en las que el átomo central no tiene pares libres de electrones.

Consideremos que las moléculas están solo formadas por dos átomos, donde A se considera como el átomo central y B quien se enlaza a él en diferentes proporciones (AB<sub>1</sub>, AB<sub>2</sub>, AB<sub>3</sub>...). Nosotros debemos diferenciar entre estos dos conceptos: la geometría de los pares de electrones totales que rodean el átomo central y la geometría que realmente adoptan los átomos alrededor de él.

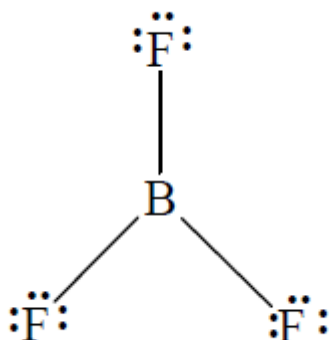
AB<sub>2</sub> Cloruro de berilio (BeCl<sub>2</sub>)



Observando la estructura de Lewis para la molécula, podemos afirmar que los pares enlazantes (electrones que forman el enlace) se repelen entre sí, por lo cual adoptan una posición de mínima repulsión, siendo esta en extremos opuestos, con un ángulo de 180°. En este caso tanto los electrones y los átomos toman la **geometría lineal**.

AB<sub>3</sub> Trifluoruro de boro (BF<sub>3</sub>).

En el trifluoruro de boro, el átomo de boro se enlaza covalentemente con tres átomos de flúor, los cuales apuntan a los vértices de un triángulo equilátero, siendo una estructura totalmente plana.





## Moléculas en las que el átomo central tiene uno o más pares de electrones libres.

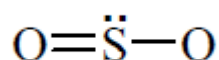
La geometría de este tipo de moléculas es más compleja ya que se presentan diferentes tipos de repulsión entre los pares enlazantes, entre pares libres y entre un par enlazante y uno libre. De acuerdo con la teoría de RPECV, las fuerzas de repulsión disminuyen según el siguiente orden.

Par libre/par libre > par libre/par enlazante > par enlazante/par enlazante

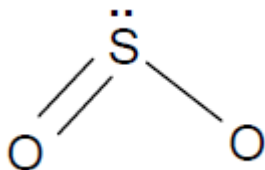
La nomenclatura para este tipo de moléculas es AB<sub>x</sub>E<sub>y</sub>, donde A es el átomo central, B los átomos que se enlazan y E el número de pares de electrones libres de A

AB<sub>2</sub>E Dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>)

La estructura de Lewis para esta molécula sería la siguiente



Según esta distribución espacial, la molécula debería ser lineal, pero debido a la presencia de un par libre de electrones, se genera repulsión con los pares enlazantes, dando una nueva geometría que es la angular, esto favorecido por la baja fuerza de repulsión entre pares enlazantes.



### 2.4.4. Enlaces covalentes y traslape de orbitales

El segundo mayor tipo de enlace atómico ocurre cuando los átomos comparten electrones. Al contrario de los enlaces iónicos en los cuales ocurre una transferencia completa de electrones, el enlace covalente ocurre cuando dos (o más) elementos comparten electrones. El enlace covalente ocurre porque los átomos en el compuesto tienen una tendencia similar hacia los electrones (generalmente para ganar electrones). Esto ocurre comúnmente cuando dos no metales se enlazan. Ya que ninguno de los no elementos que participan en el enlace querrá ganar electrones, estos elementos compartirán electrones para poder llenar sus envolturas de valencia. Un buen ejemplo de un enlace covalente es ese que ocurre entre dos átomos de hidrógeno. Los átomos de hidrógeno (H) tienen un electrón de valencia en su primera envoltura. Puesto que la capacidad de esta envoltura es de dos electrones, cada átomo hidrógeno 'querrá' recoger un segundo electrón. En un esfuerzo por recoger un segundo electrón, el átomo de hidrógeno reaccionará con átomos H vecinos para formar el compuesto H<sub>2</sub>. Ya que el compuesto de hidrógeno es una combinación de átomos igualados, los átomos compartirán cada uno de sus electrones individuales, formando así un enlace covalente. De esta manera, ambos átomos comparten la estabilidad de una envoltura de valencia.

La comprensión de la naturaleza del enlace químico es uno de los objetivos principales de la química. El enlace es la clave de la estructura molecular que a su vez está íntimamente ligada a las propiedades físicas y químicas de los compuestos. Las actuales teorías permiten predecir estructuras y propiedades que suelen ser exactas (aunque no siempre son enteramente satisfactorias, al fin y al cabo son teorías). Debemos recordar que las teorías propuestas siempre han de ser congruentes con los hechos experimentales. Si no hay concordancia entre teoría y hechos, la primera habrá de modificarse a fin de tomar en cuenta los hechos conocidos. En este capítulo del libro mencionaremos dos de estas teorías que explican la naturaleza del enlace químico y analizaremos una de ellas en más detalles de acuerdo a los objetivos del curso para los cuales está orientado este texto.

La primera es la *teoría de la repulsión del par electrónico de la capa de valencia* (TRPECV) que supone que los pares electrónicos se ordenan de modo que haya una *separación máxima* (y por ende una mínima repulsión) entre dichos pares. Aunque esto puede parecer obvio (y lo es), esta idea ha sido muy útil en la predicción de las geometrías moleculares e iónicas. La segunda es la **teoría del enlace de valencia** (TEV), la cual explica la formación de los enlaces como el resultado del **solapamiento de orbitales** atómicos de dos átomos.

Se introducirán también otros conceptos que nos permitirán “mezclar” los orbitales atómicos y formar nuevos orbitales con distinta orientación espacial. Este proceso de mezcla, llamado **HIBRIDACIÓN**, explica a veces resultados experimentales o permite construir las estructuras predichas por la TRPEVC. La TEV se aplica a los orbitales híbridos en la misma forma en que se aplica a los orbitales puros.

En cualquiera de las dos teorías, nuestra atención estará siempre dirigida a los electrones de la capa más externa, o de valencia, de los átomos, porque dichos electrones son los que intervienen en el enlace.

#### 2.4.5. Orbitales híbridos

Cada uno de los orbitales equivalentes que pueden obtenerse mediante combinación lineal de orbitales atómicos distintos. La hibridación de orbitales da como resultado orbitales de enlace que son combinación lineal de sus componentes. Los orbitales híbridos más generalizados son los siguientes:  $sp$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$  y  $spd$ . Los orbitales moleculares, que representan la distribución espacial de los electrones de enlace en una molécula, son, fundamentalmente, orbitales híbridos.

Las formas de las moléculas enlazadas por hibridaciones de sus orbitales son forzadas por los ángulos entre sus átomos:

Sin hibridación: forma lineal

Hibridación  $sp$ : forma lineal con ángulos de  $180^\circ$

Hibridación  $sp$

: forma trigonal plana con ángulos de 120°. Por ejemplo BCl<sub>3</sub>.

Hibridación sp<sup>3</sup>: forma tetraédrica con ángulos de 109.5°. Por ejemplo CCl<sub>4</sub>.

Hibridación sp<sup>3</sup>d: forma trigonal bipyramidal con ángulos de 90° y 120°. Por ejemplo PCl<sub>5</sub>.

Hibridación sp<sup>3</sup>d

: forma octaédrica con ángulos de 90°. Por ejemplo SF<sub>6</sub>.

#### 2.4.6. Momentos dipolares

Se define como **momento dipolar químico** ( $\mu$ ) a la medida de la intensidad de la fuerza de atracción entre dos átomos, es la expresión de la asimetría de la carga eléctrica. Está definido como el producto entre la distancia  $d$  que separa a las cargas (longitud del enlace) y el valor de las cargas iguales y opuestas en un enlace químico:

$$\mu = q \cdot d$$

Usualmente se encuentra expresado en Debyes (1 D = 1 A . 1 ues). El valor de  $q$  puede interpretarse como el grado de compartición de la carga, es decir, según las diferencias de electronegatividad, que porcentaje (100 $q$ ) de la carga compartida por el enlace covalente está desplazada hacia la carga en cuestión. Dicho de otro modo,  $q$  representa qué parte de un electrón está siendo "sentida" de más o de menos por las cargas en cuestión.

#### 2.4.7. Enlaces múltiples

Los átomos pueden formar distintos enlaces covalentes: En un enlace sencillo, dos átomos se unen por medio de un par de electrones. En muchos compuestos se forman enlaces múltiples, es decir, enlaces formados cuando dos átomos comparten dos o más pares de electrones. Si dos átomos comparten dos pares de electrones, el enlace covalente se denomina enlace doble. Un triple enlace surge cuando dos átomos comparten tres pares de electrones. Formación de los enlaces covalentes. Se forma cuando dos átomos comparten uno o más pares de electrones. Este tipo de enlace ocurre cuando la diferencia de electronegatividades entre los elementos (átomos) es cero o relativamente pequeña. El enlace covalente se representa con una línea recta que une a los 2 átomos, por ejemplo: O-H Veamos un caso simple de enlace covalente, la reacción de dos átomos de hidrógeno para formar una molécula H<sub>2</sub>. Un átomo aislado de hidrógeno tiene la configuración electrónica del estado fundamental 1s<sup>1</sup>, con la densidad de probabilidad para este único electrón esféricamente distribuida en torno al núcleo del hidrógeno

### 2.5. Enlace metálico y elementos semiconductores

La Teoría de Orbitales Moleculares puede emplearse para explicar las propiedades de los sólidos (iónicos, metálicos y moleculares). Un sólido se puede considerar formado por una serie de átomos unidos entre sí mediante enlaces de tipo covalente. Esta idea tiene la ventaja, desde un punto de vista químico, de tratar al sólido como una especie no muy diferente a las pequeñas moléculas

covalentes. La aproximación es aceptable para describir el enlace en sólidos metálicos así como para explicar las propiedades que presentan estos compuestos como el brillo, la maleabilidad y las conductividades térmicas y eléctricas. Todas estas propiedades son el resultado de la contribución de los electrones de cada átomo en la formación de un “mar de electrones”. El brillo y las propiedades eléctricas derivan de la movilidad que poseen dichos electrones. La alta conductividad térmica observada en un metal es también una consecuencia de la movilidad electrónica porque un electrón puede colisionar con un átomo que esté vibrando y en la colisión el átomo transfiere su energía al electrón, el cual puede, a su vez, transferirla a otro átomo de cualquier parte del sólido. La facilidad con la que los metales pueden ser deformados es otra de las consecuencias de la movilidad de los electrones, ya que este “mar de electrones” puede ajustarse fácilmente y de forma rápida a las deformaciones del sólido sin modificar el enlace entre los átomos.

La conducción electrónica es característica de los sólidos metálicos y de los semiconductores. Para distinguir entre un metal y un semiconductor se utiliza el siguiente criterio basado en la dependencia de la conductividad eléctrica con la temperatura.

- Un conductor metálico es aquella sustancia cuya conductividad eléctrica disminuye al aumentar la temperatura.

- Un semiconductor es aquella sustancia cuya conductividad eléctrica aumenta al hacerlo la temperatura.

Un sólido aislante es una sustancia que presenta una baja conductividad eléctrica; sin embargo cuando su conductividad se puede medir, ésta aumenta con la temperatura, como ocurre en los semiconductores. A todos los efectos se pueden considerar dos comportamientos eléctricos básicos, el metálico y el semiconductor.

Los valores típicos de la conductividad eléctrica de los metales están en el rango de  $10-10^5 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  y los aislantes presentan conductividades menores de  $10^{-12} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Los semiconductores presentan conductividades intermedias ( $10^{-5}-10^2 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). Un superconductor es una clase especial de material que presenta resistencia eléctrica cero por debajo de su temperatura crítica.

### 2.5.1. Teoría de bandas

La idea central que subyace en la descripción de la estructura electrónica de los sólidos metálicos es la de que los electrones de valencia de cada átomo se distribuyen a través de toda la estructura. Este concepto se expresa, de una manera más formal, haciendo una simple extensión de la Teoría de Orbitales Moleculares, en la que el sólido se trata como molécula infinitamente larga. Estos principios pueden también aplicarse a la descripción de sólidos no metálicos como los sólidos iónicos o los sólidos moleculares.

#### **Formación de la banda mediante el solapamiento orbital.**

El solapamiento de un gran número de orbitales atómicos conduce a un conjunto de orbitales moleculares que se encuentran muy próximos en energías y que forman virtualmente lo que se conoce como una banda. Las bandas se encuentran separadas entre sí mediante espacios energéticos a los que no les corresponde ningún orbital molecular (Figura 2).

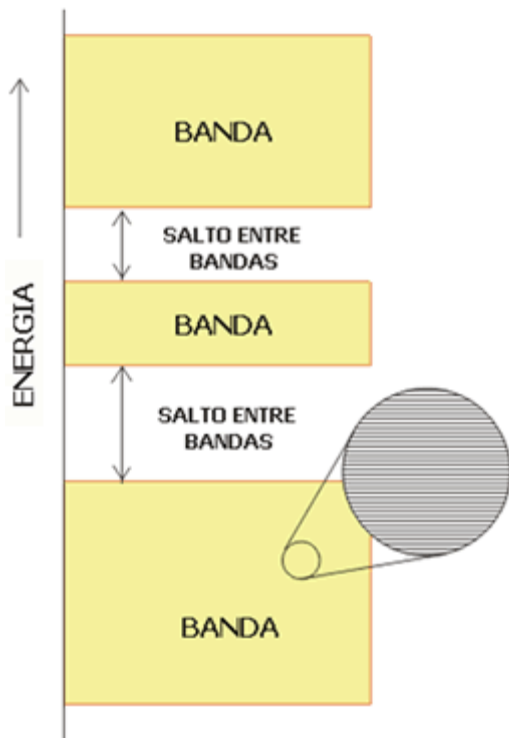
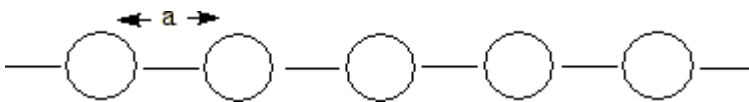


Figura 2. La estructura electrónica de un sólido se caracteriza por la existencia de bandas de orbitales.

Para poder visualizar la formación de una banda considérese una distribución lineal de átomos (sólido unidimensional), separados todos a la misma distancia ( $a$ ), en los que cada átomo posee un orbital de tipo  $s$ . Cada orbital de tipo  $s$  de un átomo solapará con el orbital  $s$  del átomo vecino. Así, si sólo hubiera dos átomos en el conjunto el solapamiento conduciría a la formación de 2 orbitales moleculares, uno de enlace y otro de antienlace. Si tenemos 3 átomos, el solapamiento de los 3 orbitales de tipo  $s$  originaría la formación de 3 orbitales moleculares, de enlace, de no enlace y de antienlace. A medida que se van añadiendo átomos al conjunto cada uno contribuye con su orbital molecular al solapamiento y en consecuencia se obtiene un nuevo orbital molecular. Así, cuando el conjunto está formado por  $N$  átomos se obtienen  $N$  orbitales moleculares. El orbital molecular de menor energía no presenta ningún nodo entre los átomos vecinos, mientras que el orbital molecular de mayor energía presenta un nodo entre cada par de átomos vecinos.



Los restantes orbitales van teniendo sucesivamente 1, 2, 3... nodos internucleares y sus energías están comprendidas entre la del orbital más enlazante (de menor energía) y la del más antienlazante (mayor energía). La diferencia de energía entre los  $N$  orbitales moleculares es tan pequeña que se forma una banda o continuo de niveles de energía. La anchura total de la banda depende de la fuerza de la interacción entre los orbitales atómicos de los átomos vecinos, de forma que, cuanto mayor sea la interacción, mayor será el solapamiento entre los orbitales y mayor será la anchura de la banda resultante (o separación entre el orbital molecular más enlazante y el más antienlazante). La anchura de una banda es, por lo general, una medida del grado de localización del enlace. Una

banda estrecha representa un alto grado de localización de un enlace y a medida que se va haciendo más ancha los enlaces se hacen más deslocalizados.

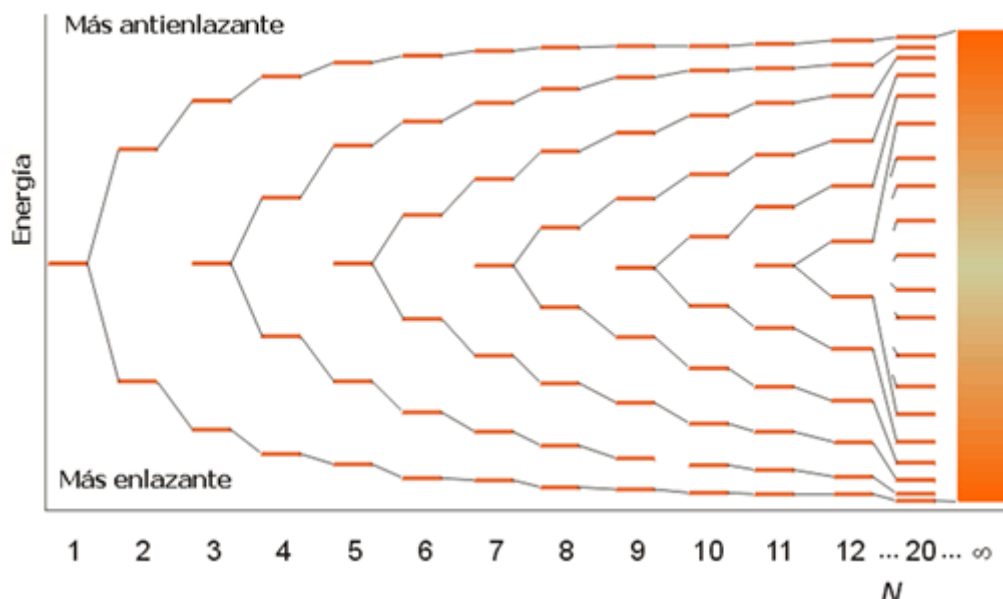


Figura 3. Formación de una banda de orbitales moleculares.

La banda que se ha descrito se ha formado a partir del solapamiento de orbitales s y se denomina, por tanto, banda s (Figura 4). Si en los átomos existen orbitales de tipo p disponibles, éstos pueden solapar originando una banda p (Figura 5). Como los orbitales p poseen mayor energía que los orbitales s de la misma capa, se observa a menudo la separación entre la banda s y la banda p. Pero si las bandas son anchas y las energías de los orbitales s y p de la misma capa no difieren mucho entonces ambas bandas se solapan (Figura 6). Este solapamiento es el responsable de que los elementos del grupo 2 de la Tabla Periódica tengan un comportamiento metálico. De la misma forma, la banda d está formada por el solapamiento de orbitales atómicos d.

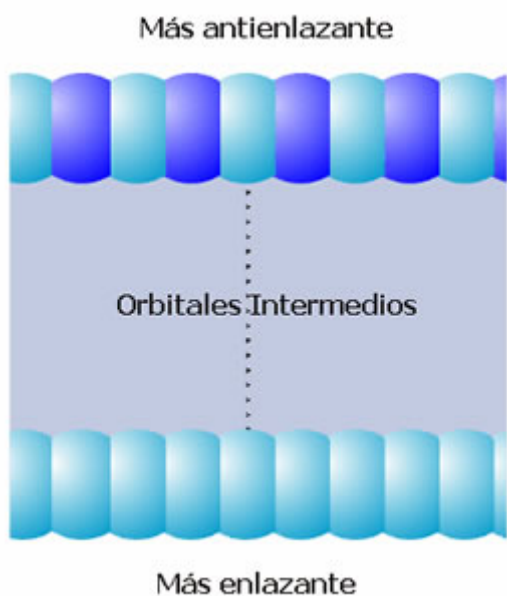


Figura 4. Orbitales moleculares y banda s.

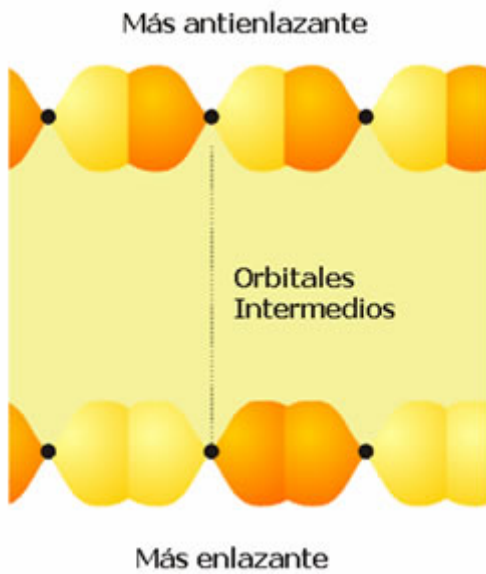


Figura 5. Orbitales moleculares y banda p.

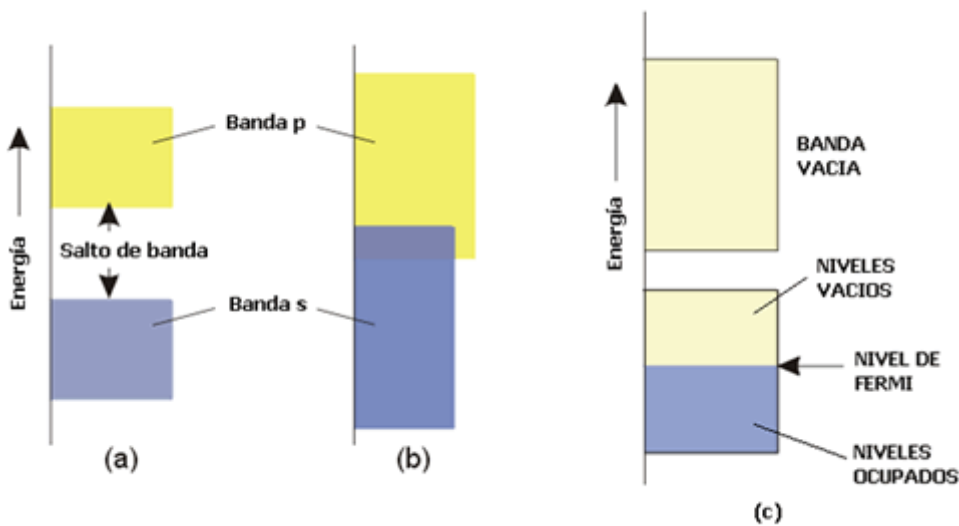


Figura 6. (a) y (b) Bandas s y p, que pueden solaparse o no, dependiendo de la anchura. (c) Niveles ocupados y nivel de Fermi a o K.

### 2.5.2. Clasificación en base a su conductividad eléctrica

La teoría de las bandas hace referencia al aglutinamiento de los átomos en los metales, esta establece que los electrones deslocalizados se mueven libremente a través de las “bandas” que se forman por el solapamiento de los orbitales moleculares. Al estar tan amontonados los átomos de un metal, los orbitales moleculares quedan muy cerca uno de otro, tanto así que los orbitales tienen energías tan parecidas que quedan mejor descritos como una banda.

Entonces los niveles energéticos llenos de cada átomo, tan parecidos uno del otro, constituyen una banda de valencia. Sobre esta banda de valencia se forma otra banda por encima de ésta, correspondiente a los orbitales deslocalizados y vacíos que se forman por el solapamiento de los orbitales más externos, dicha banda recibe el nombre de “banda de conducción”.

Entonces la relación de las propiedades físicas de los metales es debido a que la banda de valencia y la banda de conducción son adyacentes entre sí, y la cantidad de energía que se requiere para promover un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción es prácticamente despreciable.

Una vez en la banda de conducción, el electrón puede desplazarse a través de todo el metal, ya que la banda de conducción carece de electrones.

Podemos concluir con todo lo anteriormente dicho, que en todos los metales el espacio energético entre las bandas de conducción y de valencia es prácticamente nulo, y esto permite el fácil flujo de electrones mediante la promoción de un electrón desde la banda de valencia hasta la banda de conducción y de allí, el flujo del electrón por todo el metal.

## COMPARACION DE LOS NO METALES, METALES Y SEMI METALES EN CUANTO A SU CONDUCTIVIDAD A TRAVES DE LA TEORIA DE LAS BANDAS.

Como ya hemos explicado antes, los metales son conductores de electricidad por excelencia debido a su propiedad adyacente en las bandas de conducción.

Una gran cantidad de elementos son semi-conductores, o sea, que no son conductores pero conducen la electricidad a elevadas temperaturas o cuando se combinan con una pequeña cantidad de algunos elementos.

En los semi-conductores el espacio energético entre las bandas llenas y vacías, o sea, las de conducción y de valencia es mucho menor que la de los metales. Debido al pequeño espacio energético entre las bandas si se le suministra la energía suficiente, el electrón se excita y pasa de una banda a otra.

Este comportamiento es opuesto al de los metales ya que al aumentar la temperatura en un metal la conducción de electricidad disminuye porque los átomos en el metal empiezan a vibrar y esto tiende a impedir o romper con el flujo de los electrones.

El caso de los no metales, la conductividad eléctrica (de un sodio) depende del distanciamiento energético de las bandas y si el no metal considerado como aislante entonces ese espacio energético es muy grande, por lo que se dificulta la promoción de un electrón desde la banda de valencia hasta la banda de conducción. Es decir que se requiere de demasiada energía para excitar un electrón hacia la banda de conducción.

## SEMI CONDUCTORES

Características generales de los semi- conductores

Para temperaturas muy bajas, tienen una resistencia comparable con la de los cuerpos aislantes.

Para temperaturas relativamente altas tienen una resistencia comparable a la de los cuerpos semiconductores.

También el estado de pureza de un cuerpo semiconductor influye en su resistencia.



En estado puro tienen una resistencia comparable a las de los materiales aislantes.

Cuando contienen algunas impurezas (distintas para cada cuerpo semiconductor) su resistencia puede llegar a ser como la de un conductor.

Su comportamiento eléctrico depende esencialmente de su estructura atómica.

Una característica fundamental de los semiconductores es de poseer 4 electrones en su orbita.

Los elementos como el silicio (Si) y el germanio (Ge) agrupan sus átomos formando una estructura reticular.

Clasificación de los semi- conductores.

Mientras que los cuerpos buenos conductores ofrecen escasas resistencia al paso de los electrones y los electrones ofrecen elevadísima resistencia los semiconductores presentan una resistencia intermedia.

Semiconductores intrínsecos

Un elemento semiconductor mas utilizados son (germanio, silicio). Estos elementos agrupan sus átomos de modo muy particular, formando una estructura reticular. Cada átomo de silicio ocupa siempre el centro de un cubo que posee otros 4 átomos, el átomo al estar rodeado por otros 4 "enlace covalentes" este caso el átomo se hace estable, pues se comporta como si tuviese 8 electrones.

Pero al aplicarle aumenta la agitación desordenada de electrones, con lo que algunos de su periferia se salen de su orbita rompiendo sus enlace covalente, cuanto es mas alta la temperatura, mayor es la agitación y el numero de enlaces covalentes rotos junto con la de electrones libres, (hueco, carga positiva) dentro de estas condiciones, a una determinada temperatura habrá dentro de la estructura cristalina una cierta cantidad de electrones libres y la misma de huecos.

En este caso un electrón de los que forman enlaces covalentes no puede saltar fuera del enlace bajo el único efecto de la tensión, sino las fuerzas combinadas con la temperatura.

Semiconductor extrínsecos tipo n.

Debido a la estructura reticular del germanio y el silicio, cuyos átomos forman el centro de un cubo y este tiende a hacerse estable por lo tanto aislante, puesto que tienen bien sujetos a sus electrones ahora hasta que no se le aplique los factores de la temperatura. Pero al aplicarle una diferencia de potencial se consigue una débil corriente proporcional a la temperatura ya que no es muy útil en aplicaciones

Tipo "N"

Para aumentar el numero de portadores de electrones libres a este tipo de semiconductor (intrínseco) se le añaden impurezas estas impurezas tiende a aumentar el numero de electrones libre.

El átomo de antimonio (Sb) se dice que es pentavalente porque dispone de 5 electrones en su orbita mas externa. Ahora si ala estructura de ya conocida del semiconductor (intrínsecos, germanio o silicio puro) estas impureza ocupa un lugar donde debería ir otro átomo de (germanio o silicio) de este modo tratara de formar con el 4 enlaces covalentes necesario para estabilizarse. U como en su orbita le sobra un electrón este tiende a soltarle y así este pasa a ser un electrón libre. Por eso habrá más electrones libres que hueco (cargas positiva).

En este caso los portadores mayoritarios serán los electrones libres (cargas negativas).

Semiconductores intrínsecos tipo p.

El boro en un elemento trivalente, al igual que el aluminio por disponer de 3 electrones en la orbita de valencia.

Al añadir impurezas trivalentes al semiconductor intrínseco y entrar estas a formar parte de la estructura cristalina. Quedan dichas impurezas rodeadas por 4 átomos de silicio o germanio con los a de formar 4 enlaces covalentes cosa que le sobrara un electrón pero en este caso no queda libre sino que falta un electrón en su enlace covalente.

Por cada átomo de impureza trivalente que se añade al semiconductor intrínseco habrá un mayor número de huecos (cargas positivas) que de electrones libres.

En este caso los huecos serán los portadores mayoritarios y los electrones libres minoritarios. Sometiendo a una circulación de corriente al semiconductor tipo veremos una mayor circulación de portadores mayoritarios tipo n.

Ahora si hacemos lo mismo con un semiconductor tipo p observamos que será diferente

En este caso como la impureza tiende a hacer que falten mas enlaces con los electrones, estos serán atraídos por el polo negativo, se producen dos corrientes una importante que es la de huecos y otra débil de electrones libres.

Uniones "P" Y "N"

Antes de ver este tipo de semiconductor hay que tener presente el "fenómeno de la difusión", y es cuando entra en contacto dos elementos de diferentes concentraciones se produce un fenómeno de agitación térmica llamado "difusión", que tiende a igualar las concentraciones en ambos.

Uniones del semiconductor tipo "p" con "n"

Como hemos vistos un semiconductor tipo (p) dispone mas "huecos" libres (mayoritarios) que de electrones libres o portadores minoritarios, pero la carga total de ellos dos es neutra.

Al colocar parte del semiconductor de tipo "p" junto a otra parte del semiconductor tipo "n" debido a la ley de la difusión los electrones de la zona "n", con alta concentración de los mismo, tienden a dirigirse a la zona "p" que tiene en pocos del tipo "n" y a si lo contrario. Con los huecos en la zona "n" que tratan de dirigirse de la zona "p" a la zona "n"

La ley de difusión impulsa a los electrones de la zona "n" a fundirse hacia la zona "p" y a los huecos de "p" a dirigirse hacia la zona "n" así produciéndose un encuentro que tiende a neutralizar ambas cargas (huecos y electrones libres) formándose dicha unión estable y neutra. De todas formas que la zona "n" era en principio neutra y colocarla junto con la zona "p" pierde electrones. A esta zona se le llama "barrera de potencial" lo que impide la continuación de la difusión.

Diodos semiconductores.

Al unir un trozo de semiconductor de tipo "n" con otro tipo "p" se forma entre ambos una zona neutra y aislante, entre cuyos extremos existe una barrera de potencial. Una vez detenido el fenómeno de la difusión por la barrera de potencial se puede polarizar externamente dicha unión n-p, de forma que la tensión se oponga en la barrera de potencial.

La unión n-p se dice que esta polarizada directamente cuando se le aplica un potencial negativo a la zona n y el potencial positivo de la zona p puesto que al anular la barrera de potencial continua el fenómeno de la difusión pasando electrones mayoritarios de la zona n hacia los minoritarios de la zona p y siendo absorbidos por el polo positivo de la batería y al mismo tiempo el polo negativo repone los electrones absorbidos por el polo positivo y asimismo el fenómeno de difusión se describe de forma indefinida.

En este caso este tipo de unión entrara en conducción cuando se le polariza directamente a izquierda.

## 2.6. Fuerzas intermoleculares y propiedades físicas

Fuerzas de atracción y repulsión entre las moléculas. El comportamiento molecular depende en gran medida del equilibrio (o falta de él) de las fuerzas que unen o separan las moléculas.

El fenómeno de las fuerzas de corto alcance o repulsivas es más complejo, y aún no se conoce por completo, pero se observa normalmente entre moléculas que no interaccionan químicamente. Estas fuerzas empiezan a ser importantes cuando las nubes electrónicas se sobreponen (solapan), y la energía correspondiente se denomina energía de intercambio o de superposición. La energía de intercambio repulsiva es la responsable de la rigidez mecánica o impenetrabilidad de las moléculas y de los límites de compresibilidad de la materia. Las fuerzas de intercambio pueden ser también de atracción, como las de los átomos que reaccionan químicamente entre sí. Estas fuerzas de atracción se llaman fuerzas de valencia y desempeñan un papel muy importante en el campo de la química.

Fuerza dipolo-dipolo.

Las fuerzas dipolo-dipolo existen entre las moléculas polares neutras; las moléculas polares se atraen unas a otras cuando el extremo positivo de una molécula está cerca del extremo negativo de otra. Esta fuerza es débil y para ser efectivas deben de estar las moléculas polares muy próximas

(Las moléculas polares deben de estar cerca unas de otras para que la fuerza atractiva de la interacción sea significativa).

Ocurre cuando los átomos de una molécula tienen diferencias de  $x$ , se polarizan, produciendo un dipolo.

Cuando dos dipolos se acercan, se atraen, dando como resultado un enlace.

Si los átomos muy electronegativos se encuentran unidos directamente a un H, también se formará un dipolo. Estas interacciones se presentan entre las moléculas neutras polares.

Las moléculas polares se atraen entre sí cuando la carga parcial positiva de una molécula está cerca de la carga parcial negativa de otra.

Las moléculas polares deben de estar cerca unas de otras para que la fuerza atractiva de la interacción sea significativa.

Las interacciones dipolo-dipolo son mucho menores que las interacciones ion-dipolo.

Las fuerzas dipolo-dipolo crecen al incrementarse la polaridad de una molécula.

#### Puente de hidrógeno

El puente de hidrógeno ocurre cuando un átomo de hidrógeno es enlazado a un átomo fuertemente electronegativo como el nitrógeno, el oxígeno o el flúor. El átomo de hidrógeno posee una carga positiva parcial y puede interactuar con otros átomos electronegativos en otra molécula (nuevamente, con N, O o F). Asimismo, se produce un cierto solapamiento entre el H y el átomo con que se enlaza (N, O o F) dado el pequeño tamaño de estas especies, siendo por tanto mayor el solapamiento cuanto menor sea el tamaño del átomo con que interacciona el H. Por otra parte, cuanto mayor sea la diferencia de electronegatividad entre el H y el átomo interactuante, más fuerte será el enlace. Fruto de estos presupuestos obtenemos un orden creciente de intensidad del enlace de hidrógeno: el formado con el F será de mayor intensidad que el formado con el O, y éste a su vez será más intenso que el formado con el N. Estos fenómenos resultan en una interacción estabilizante que mantiene ambas moléculas unidas. Un ejemplo claro del puente de hidrógeno es el agua:

Los enlaces de hidrógeno se encuentran en toda la naturaleza. Proveen al agua de sus propiedades particulares, las cuales permiten el desarrollo de la vida en la Tierra. Los enlaces de hidrógeno proveen también la fuerza intermolecular que mantiene unidas ambas hebras en una molécula de ADN.

#### Interacciones dipolo-dipolo

Las interacciones dipolo-dipolo, también conocidas como Keesom, por Willem Hendrik Keesom, quien produjo su primera descripción matemática en 1921, son las fuerzas que ocurren entre dos moléculas con dipolos permanentes. Estas funcionan de forma similar a las interacciones iónicas, pero son más débiles debido a que poseen solamente cargas parciales. Un ejemplo de esto puede ser visto en el ácido clorhídrico:

## Fuerza de London

También conocidas como fuerzas Van der Waals o fuerzas dipolo-transitivas, estas involucran la atracción entre dipolos temporalmente inducidos en moléculas no polares. Esta polarización puede ser inducida tanto por una molécula polar o por la repulsión de nubes electrónicas con cargas negativas en moléculas no polares. Un ejemplo del primer caso es el cloro disuelto por que son puras puntas(-) (+)

[dipolo permanente] H-O-H----Cl-Cl [dipolo transitivo]

Un ejemplo del segundo caso se encuentra en la molécula de cloro:

(+) (-) (+) (-)

[dipolo transitivo] Cl-Cl----Cl-Cl [dipolo transitivo]

### 2.6.1. Van der Waals: dipolo-dipolo, London, puente de pH

#### Fuerzas de Van der Waals

Las fuerzas de Van der Waals son fuerzas de estabilización molecular; forman un enlace químico no covalente en el que participan dos tipos de fuerzas o interacciones, las fuerzas de dispersión (que son fuerzas de atracción) y las fuerzas de repulsión entre las capas electrónicas de 2 átomos contiguos.

#### Fuerzas de dispersión

Todos los átomos, aunque sean apolares, forman pequeños dipolos debidos al giro de los electrones en torno al núcleo (véase átomo). La presencia de este dipolo transitorio hace que los átomos contiguos también se polaricen, de tal manera que se producen pequeñas fuerzas de atracción electrostática entre los dipolos que forman todos los átomos

#### 2. Repulsión electrostática

A estas fuerzas de dispersión se opone la repulsión electrostática entre las capas electrónicas de dos átomos contiguos.

La resultante de estas fuerzas opuestas es una distancia mínima permitida entre los núcleos de dos átomos contiguos. Distancia que se conoce como radio de Van der Waals.

Es ésta una fuerza muy importante en biología, porque es uno de los enlaces no covalentes que estabilizan la conformación de las proteínas.

La energía del enlace de Van der Waals es de 1–2 kcal/mol.

Las fuerzas de Van der Waals conforman el tipo más débil de fuerza intermolecular que puede darse en la naturaleza, necesitándose un aporte energético de 0,1 a 35 kJ/mol para romper dicha interacción. Distinguimos tres clases de enlace de Van der Waals:

Orientación: interacción dipolo permanente-dipolo permanente. Tienen lugar entre moléculas polares como el HCl por ejemplo, produciéndose una atracción eléctrica entre polos opuestos de moléculas contiguas, pero no así el solapamiento de los átomos interactuantes al ser de mayor tamaño que en el puente de hidrógeno. (Recordemos que el solapamiento sólo se produce en el enlace de hidrógeno, donde el N, el O y el F son especies más pequeñas). Cuanto mayor sea la polaridad de la molécula (diferencia de electronegatividad entre los átomos que la forman), más fuerte será la interacción.

Inducción: interacción dipolo permanente-dipolo inducido. Se produce entre una molécula polar y otra apolar. En este tipo de interacción, el dipolo permanente de la molécula polar provoca una deformación en la nube electrónica de la molécula apolar que se aproxima (el polo negativo de la molécula polar induce el desplazamiento de los electrones de la molécula apolar hacia el polo opuesto, apareciendo un dipolo). De este modo, se establece una atracción eléctrica entre polos opuestos.

Este tipo de enlace también se conoce como polarización, siendo tanto más intenso cuanto mayor sea la polarización de la molécula apolar. La intensidad de este fenómeno dependerá de la mayor o menor polaridad (diferencia de electronegatividad entre los átomos que forman la molécula polarizante; la polar) así como del tamaño de la molécula polarizada (a mayor número de electrones, más desigualdad de disposición puede existir).

Dispersión (Fuerzas de London): dipolo instantáneo-dipolo instantáneo. Aparecen en todos los compuestos moleculares, siendo la única fuerza intermolecular que aparece entre moléculas apolares. Se produce por la aparición de una distribución asimétrica de la carga en una molécula (dado el movimiento continuo de los electrones). Este fenómeno induce la aparición de un dipolo instantáneo en la molécula que se aproxima, estableciéndose una interacción muy débil e instantánea.

La intensidad de esta interacción depende del tamaño de la molécula (a mayor número de electrones, mayor posibilidad de la aparición de un dipolo instantáneo).

## 2.6.2. Influencia de las fuerzas intermoleculares en las propiedades físicas

Las fuerzas intermoleculares de una sustancia determinan sus propiedades físicas

### GASES

Son una colección de moléculas muy separadas entre sí, pues la energía cinética de las moléculas es mayor que las fuerzas atractivas entre las moléculas

La ausencia de cualquier fuerza atractiva significativa entre las moléculas, les permite expandirse hasta llenar el recipiente que lo contiene

Si las fuerzas atractivas empiezan a ser significativas, los gases exhiben comportamiento diferente que al del gas ideal

### Líquidos

Las fuerzas de atracción intermolecular son suficientemente grandes como para mantener a las moléculas cerca unas de otras

Los líquidos son más densos y menos compresibles que los gases

Los líquidos tienen un volumen definido que es independiente de la forma y tamaño del recipiente que los contiene.

Las fuerzas atractivas no son suficientes como para mantener a las moléculas vecinas en posición fija y las moléculas se mueven. De manera que los líquidos pueden vaciarse y asumen la forma del recipiente.

Sólidos

Las fuerzas intermoleculares entre moléculas vecinas son ahora suficientemente grandes para mantenerlas en posiciones fijas unas respecto a las otras

Los sólidos (como los líquidos) no son compresibles debido a la ausencia de espacio entre las moléculas vecinas

Si las moléculas en un sólido adoptan un empaquetamiento ordenado, se dice que la estructura de las moléculas es cristalina

Debido a la magnitud de las fuerzas intermoleculares entre moléculas vecinas, los sólidos son rígidos

Un examen de las propiedades de los diferentes estados de la material, nos convence de que el estado de una sustancia depende del balance entre la energía cinética de las partículas individuales que componen a cada sustancia (moléculas, iones o átomos) y las fuerzas intermoleculares.

La Energía Cinética mantiene a las moléculas en movimiento y depende de la temperatura (está en función de la temperatura) de la sustancia

Las fuerzas intermoleculares intentan mantener a las moléculas juntas.

Los gases tienen fuerzas moleculares más débiles que los líquidos

Los líquidos tienen fuerzas moleculares más débiles que los sólidos

Tanto los sólidos como los líquidos tienen sus partículas muy cercanas unas a otras, por ello les llamamos fases condensadas para distinguirlas de los gases

## 2.7. Estructura de los materiales

### 2.7.1. Estado sólido (cristalino)

Sólido cristalino se puede decir que un sólido cristalino podría ser el hielo; ya que este posee un ordenamiento estricto y regular, es decir, que sus átomos, moléculas o iones ocupan posiciones específicas, estos sólidos suelen tener superficies planas o caras que forman ángulos definidos entre sí. Los sólidos cristalinos adoptan diferentes formas y colores.

Sólido amorfo Amorfo quiere decir que estos sólidos no tienen forma.

Este sólido carece de un ordenamiento bien definido y de un orden molecular definido, algunos de estos sólidos son mezclas de moléculas que no se apilan, es decir que no pueden ir unos arriba de otros. Algún ejemplo de este tipo de sólidos son el hule y el vidrio.

Celda unitaria Es la unidad estructural que se repite en un sólido, cada sólido cristalino se representa con cada uno de los siete tipos de celdas unitarias que existen y cualquiera que se repita en el espacio tridimensional forman una estructura dividida en pequeños cuadros.

A un modelo simétrico, que es tridimensional de varios puntos que define un cristal se conoce como una red cristalina.

Empaquetamiento de esferas

Los requerimientos geométricos generales para que se forme un cristal se entienden si se analizan las distintas formas en que se pueden empacar varias esferas idénticas. La manera en que las esferas se acomodan en capas determina el tipo de celda unitaria final.

La estructura tridimensional se genera al colocar una capa encima y otra debajo de esta capa, de tal manera que las esferas de una capa cubren totalmente las esferas de la capa inferior.

Empaquetamiento compacto de esferas Las estructuras que los sólidos cristalinos adoptan son aquellas que permiten el contacto más íntimo entre las partículas, a fin de maximizar las fuerzas de atracción entre ellas, cada esfera está rodeada por otras seis en la capa.

El modelo de empaquetamiento compacto de esferas trabaja con capas compactas de esferas dispuestas unas sobre otras. Este modelo es muy útil y eficaz para sistematizar y clasificar las estructuras más corrientes y usuales de los sólidos iónicos

En ambos tipos de empaquetamiento cada esfera posee un número de coordinación igual a 12. En ambos tipos de empaquetamiento existe dos tipos de huecos, octaédrico (espacio vacío que queda entre seis átomos) y tetraédrico (espacio vacío que queda entre cuatro átomos). Por cada N átomos de una estructura de empaquetamiento compacto existen N huecos octaédricos y 2N tetraédricos.

Diferencias estructurales y de comportamiento de los sólidos cristalinos y materiales vítreos

Cuando las moléculas que componen un sólido están acomodadas regularmente, decimos que forman un cristal. Y al sólido correspondiente le llamamos sólido cristalino o fase cristalina Existen muchos ejemplos de sólidos cristalinos como por ej., la sal de mesa (cloruro de sodio, Na Cl?) y el azúcar (sacarosa, C<sub>12</sub> H<sub>22</sub> O<sub>11</sub>).

Los sólidos como cristalinos porque las partículas macroscópicas que los forman (los cristales) tienen formas regulares: si examinamos cristales de cloruro de sodio bajo una lente de aumento, veremos que los cristales tienen forma de pequeños cubos.

El vidrio es una sustancia amorfa porque no es ni un



Sólido ni un líquido, sino que se halla en un estado vítreo en el que las unidades Moleculares, aunque están dispuestas de forma desordenada, tienen suficiente Cohesión para presentar rigidez mecánica.

### 2.7.2. Concepto y caracterización de sistemas cristalinos

Se describen como materiales cristalinos aquellos materiales sólidos cuyos elementos constitutivos se repiten de manera ordenada y paralela y cuya distribución en el espacio muestra ciertas relaciones de simetría. Así, la propiedad característica y definidora del medio cristalino es ser periódico es decir, que a lo largo de cualquier dirección, y dependiendo de la dirección elegida, la materia que lo forma se halla a distancias específicas y paralelamente orientada. Además de ésta, otras propiedades características son la homogeneidad y la anisotropía. Por tanto, el cristal está formado por la repetición monótona de agrupaciones atómicas paralelas entre sí y a distancias repetitivas específicas.

### 2.7.3. Anisotropía.

La anisotropía (opuesta de isotropía) es la propiedad general de la materia según la cual determinadas propiedades físicas, tales como: elasticidad, temperatura, conductividad, velocidad de propagación de la luz, etc. varían según la dirección en que son examinadas. Algo anisótropo podrá presentar diferentes características según la dirección.

### 2.7.4. Defectos cristalinos y consecuencia en propiedades microscópicas

Los defectos en la red de un material cristalino, son de tres tipos generales: defectos puntuales, defectos de línea o dislocaciones y defectos de superficie. Las dislocaciones son defectos de línea que se mueven al aplicar una fuerza al material haciendo que se deforme. El esfuerzo cortante resultante crítico es el esfuerzo requerido para que se mueva la dislocación.

La dislocación se mueve en un sistema de deslizamiento, formado por un plano de deslizamiento y una dirección de deslizamiento. La dirección de deslizamiento, es decir, el vector de Burgers, típicamente es una dirección compacta. El plano de deslizamiento normalmente también es compacto o casi compacto.

En los cristales metálicos, el número y tipo de direcciones de deslizamiento y planos de deslizamiento influye en las propiedades del metal. En los metales fcc, el esfuerzo cortante resultante crítico es bajo y existe un número óptimo de planos de deslizamiento; en consecuencia, los metales fcc tienden a ser dúctiles. En el caso de los metales bc, no hay planos compactos disponibles y el esfuerzo cortante resultante crítico es alto; por lo que los metales bc tienden a ser resistentes. El número de sistemas de deslizamiento en los metales hcp es limitado, haciendo que estos metales se comporten de manera frágil.

Los defectos puntuales, que incluyen vacancias, átomos intersticiales y átomos sustitucionales, introducen campos de esfuerzos de compresión o de tensión que alteran la red adyacente. Como resultado, las dislocaciones no pueden deslizarse en las cercanías de defectos puntuales, incrementándose la resistencia del material. El número de vacancias, o de puntos de red vacíos, depende de la temperatura del material; los átomos intersticiales (localizados en sitios intersticiales

entre átomos normales) y los átomos sustitucionales (que remplazan al átomo normal en puntos de la red) a menudo se introducen de manera deliberada y generalmente su número no se altera por los cambios de temperatura del material.

Los defectos de superficie incluyen los bordes de grano. Al producir un tamaño de grano pequeño se incrementa la cantidad de área de bordes de grano; dado que las dislocaciones no pueden pasar con facilidad a través de un borde de grano, el material se hace más resistente y se incrementa el número de dislocaciones (fuente de Frank Read).

El número y tipo de defectos de red controlan la facilidad del movimiento de las dislocaciones y, por tanto, influyen de manera directa sobre las propiedades mecánicas del material. El endurecimiento por solución sólida involucra incorporar defectos puntuales y el endurecimiento por tamaño de grano se obtiene al producir un material con granos más pequeños.

los defectos en la red de un material cristalino, son de tres tipos generales: defectos puntuales, defectos de línea o dislocaciones y defectos de superficie.

Las dislocaciones son defectos de línea que se mueven al aplicar una fuerza al material haciendo que se deforme. El esfuerzo cortante resultante crítico es el esfuerzo requerido para que se mueva la dislocación.

La dislocación se mueve en un sistema de deslizamiento, formado por un plano de deslizamiento y una dirección de deslizamiento. La dirección de deslizamiento, es decir, el vector de Burgers, típicamente es una dirección compacta. El plano de deslizamiento normalmente también es compacto o casi compacto.

En los cristales metálicos, el número y tipo de direcciones de deslizamiento y planos de deslizamiento influye en las propiedades del metal. En los metales fcc, el esfuerzo cortante resultante crítico es bajo y existe un número óptimo de planos de deslizamiento; en consecuencia, los metales fcc tienden a ser dúctiles. En el caso de los metales bc, no hay planos compactos disponibles y el esfuerzo cortante resultante crítico es alto; por lo que los metales bc tienden a ser resistentes. El número de sistemas de deslizamiento en los metales hcp es limitado, haciendo que estos metales se comporten de manera frágil.

Los defectos puntuales, que incluyen vacancias, átomos intersticiales y átomos sustitucionales, introducen campos de esfuerzos de compresión o de tensión que alteran la red adyacente. Como resultado, las dislocaciones no pueden deslizarse en las cercanías de defectos puntuales, incrementándose la resistencia del material. El número de vacancias, o de puntos de red vacíos, depende de la temperatura del material; los átomos intersticiales (localizados en sitios intersticiales entre átomos normales) y los átomos sustitucionales (que remplazan al átomo normal en puntos de la red) a menudo se introducen de manera deliberada y generalmente su número no se altera por los cambios de temperatura del material.

Los defectos de superficie incluyen los bordes de grano. Al producir un tamaño de grano pequeño se incrementa la cantidad de área de bordes de grano; dado que las dislocaciones no pueden pasar con facilidad a través de un borde de grano, el material se hace más resistente y se incrementa el número de dislocaciones (fuente de Frank Read).

El número y tipo de defectos de red controlan la facilidad del movimiento de las dislocaciones y, por tanto, influyen de manera directa sobre las propiedades mecánicas del material. El endurecimiento por solución sólida involucra incorporar defectos puntuales y el endurecimiento por tamaño de grano se obtiene al producir un material con granos más pequeños.

Correlación de las propiedades de la estructura en enlace químico.

Se establece cuando un elemento aporta él solo el par electrónico a otro elemento que no posee electrones para poder enlazarse con el anterior.

Este tipo de enlace se presenta cuando un átomo no metálico comparte un par de electrones con otros átomos. Para que se presente este tipo de enlace, se requiere que el átomo donador tenga un par de electrones en un orbital exterior y el átomo aceptor puede recibir ese par de electrones en su última capa de valencia. Este enlace es común en los óxidos no metálicos y en los iones complejos de los metales de transición, así como el  $H_2SO_4$ ,  $NH_3$ ,  $SO_2$ .

#### 2.7.5. Correlaciones propiedades-estructura enlace químico

La química computacional es una rama de la química que utiliza computadores para ayudar a resolver problemas químicos. Utiliza los resultados de la química teórica, incorporados en algún software para calcular las estructuras y las propiedades de moléculas y cuerpos sólidos. Mientras sus resultados normalmente complementan la información obtenida en experimentos químicos, pueden, en algunos casos, predecir fenómenos químicos no observados a la fecha. La química computacional es ampliamente utilizada en el diseño de nuevas drogas y materiales.

Ejemplos de propiedades y estructuras (i.e. la posición esperada de átomos constituyentes) pueden ser la energía absoluta y relativa, distribución de carga electrónica, dipolo eléctrico y momentos multipolares superiores, frecuencias vibratorias, reactividad u otras cantidades espectrales y secciones eficaces para la colisión con otras partículas.

Los métodos empleados cubren situaciones estáticas y dinámicas. En todos los casos, el tiempo de cálculo aumenta rápidamente a medida que el tamaño del sistema estudiado crece. Este sistema puede ser una simple molécula, un grupo de éstas o un cuerpo sólido. Estos métodos, por lo tanto, se basan en teorías que van desde la alta precisión, pero apropiados para pequeños sistemas, a las buenas aproximaciones, pero apropiadas para grandes sistemas. Los métodos más precisos son llamados métodos *ab initio*, los cuales están basados totalmente en la teoría de los primeros principios. Los menos precisos son llamados empíricos o semi-empíricos, debido a que son obtenidos de resultados experimentales, a menudo de átomos o moléculas relacionadas, se usan en conjunto a la teoría.

El término química teórica puede ser definido como una descripción matemática de la química, mientras que la química computacional es usualmente usado cuando un método matemático está lo suficientemente bien desarrollado que puede ser automatizado mediante una implementación computacional. Note que las palabras exacto y perfecto no aparecen aquí, ya que muy pocos aspectos de la química pueden ser calculados de manera exacta. Sin embargo, casi cualquier aspecto de la química puede ser descrito de manera cualitativa o aproximadamente cuantitativamente mediante un esquema computacional.

Las moléculas están conformadas de núcleos y electrones, de manera que los métodos de la mecánica cuántica pueden ser aplicados. Químicos computacionales a menudo intentan resolver la no relativista ecuación de Schrödinger, con correcciones relativista agregadas, aunque algunos

progresos han sido hechos resolviendo la ecuación de Schrödinger relativista por completo. Teóricamente, es posible resolver la ecuación de Schrödinger, ya sea en su forma tiempo-dependiente o independiente de manera apropiada para poder ser manejada, pero esto en la práctica sólo es posible para sistemas muy pequeños. Por lo tanto, un gran número de métodos de aproximación se esfuerzan por alcanzar de mejor manera la disyuntiva entre precisión y costo computacional. La precisión puede siempre ser mejorada incrementando el costo computacional. La química computacional del presente puede calcular con exactitud de manera rutinaria las propiedades de las moléculas que contienen a lo más 40 electrones. Errores para la energía pueden estar bajo 1 kcal/mol. Para las geometrías, el tamaño de las cadenas puede ser predecido a los pocos picómetros y los ángulos de las cadenas con 0.5°. El tratamiento de grandes moléculas que contienen algunas decenas de electrones es computacionalmente tratable mediante método de aproximación tales como la teoría del funcional de la densidad (DFT del inglés density functional theory). Existe cierta controversia en el campo debido a si los últimos modelos son suficientes para describir reacciones químicas complejas, como las presentes en la bioquímica. Grandes moléculas pueden ser estudiadas por medio de métodos aproximados semi-empíricos. Incluso las moléculas más grandes son tratadas por métodos de la mecánica clásica que son llamados mecánica molecular.

En la química teórica, químicos, físicos y matemáticos desarrollan algoritmos y software para predecir propiedades atómicas y moleculares y para encontrar los caminos que llevan a las reacciones químicas. Por el contrario, los químicos computacionales pueden simplemente aplicar los programas y metodologías existentes para las preguntas químicas específicas. Hay dos aspectos diferentes para la química computacional:

Estudios computacionales pueden llevarse a cabo con el fin de encontrar un punto de partida para la síntesis de laboratorio o para ayudar en el entendimiento de la data experimental, tales como la posición y fuentes espectroscópicas peaks.

Estudios computacionales pueden ser usados para predecir moléculas hasta la fecha totalmente desconocidas o explorar mecanismos de reacción que no han sido fáciles de estudiar mediante experimentos.

Así, la química computacional puede ayudar a los químicos experimentales o los puede desafiar a encontrar objetos químicos totalmente nuevos.

Dentro de la química computacional destacan importantes áreas:

La predicción de la estructura molecular de las moléculas por el uso de simulación de fuerzas, o más precisión en los métodos de la química cuántica, para encontrar puntos estacionarios sobre la hipersuperficie de energía como la posición de los núcleos que es variada.

Almacenamiento y búsqueda de datos en entidades químicas.

Identificar correlaciones entre estructuras químicas y propiedades.

Enfoques computacionales para ayudar a una eficiente síntesis de componentes.

Enfoques computacionales para diseñar moléculas que interactúen de forma específica con otras moléculas (e.g. diseño de fármacos).

En probabilidad y estadística, la correlación indica la fuerza y la dirección de una relación lineal entre dos variables aleatorias. Se considera que dos variables cuantitativas están correlacionadas cuando los valores de una de ellas varían sistemáticamente con respecto a los valores homónimos de la otra: si tenemos dos variables (A y B) existe correlación si al aumentar los valores de A lo hacen también los de B y viceversa. La correlación entre dos variables no implica, por sí misma, ninguna relación de causalidad.

#### 2.7.6. Estado vítreo

Materiales amorfos, tanto orgánicos como inorgánicos. Muchas de las sustancias que utilizamos en nuestra vida diaria son estructuralmente materiales vítreos; tal es el caso de polímeros, semiconductores y azúcares. El cuadro 1 indica ejemplos de aplicaciones de diferentes tipos de vidrios.

En términos generales, podemos definir a un vidrio como un líquido que ha perdido su habilidad para fluir, o bien, como un material sólido amorfo con características estructurales de líquido y que presenta una transición vítrea. La manera más fácil de formar un vidrio es enfriando un líquido lo suficientemente rápido para evitar que la cristalización ocurra.

Para entender el proceso de transformación de líquido a vidrio se pueden monitorear los cambios de entalpía o volumen en función de la temperatura. La figura 1 muestra cómo, al bajar la temperatura de un líquido, dos cosas pueden ocurrir:

- 1) Si el líquido cristaliza, se observa una discontinuidad en la propiedad observada a la temperatura de fusión (línea punteada), correspondiente a una transformación de primer orden.
- 2) Si la cristalización es “ignorada”, el líquido pasa a un estado metaestable superenfriado (línea gris oscuro) y la curva permanece con la misma pendiente. Al continuar enfriando llega un momento en que la pendiente de la curva sufre un cambio y a esta temperatura se le conoce como temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y es a la temperatura a la cual el vidrio es formado.

#### 2.7.7. Estructura amorfa

Estructura Amorfa se presenta como un amontonamiento caótico de subestructuras idénticas. La estructura cristalina se presenta en forma de repetición de subestructuras estrictamente periódicas, en las que domina el paralelismo; el cuarzo es el ejemplo más habitual. Por otra parte, en los cristales se distingue un orden a larga distancia, con una organización rigurosamente periódica de las subestructuras, en tanto que en las estructuras amorfas, las subestructuras siguen líneas quebradas al azar y el orden sólo se discierne a corta distancia. En la difracción también se refleja esta diferencia; la imagen que produce un haz de partículas -fotones, electrones, neutrones- que incide en un cristal amorfo conlleva un punto de impacto central, que corresponde a las partículas no desviadas, rodeado de anillos que corresponden a las distancias medias que son las más frecuentes

entre los átomos. Pero, cuando el haz incide en un cristal, la perfecta periodicidad de las estructuras atómicas implica difracciones regulares de las partículas, que tienen lugar en direcciones privilegiadas y características de la estructura del cristal. La imagen se asemeja a una rejilla, en la que se distinguen unos puntos espaciados de forma regular que se llaman reflexiones de Bragg.

Descripción de las propiedades de los sólidos amorfos.

Un sólido amorfo consiste en partículas acomodadas en forma irregular y por ello no tienen el orden que se encuentra en los cristales. Ejemplos de sólidos amorfos son el vidrio y muchos plásticos.

Los sólidos amorfos difieren de los cristalinos por la manera en que se funden. Si controlamos la temperatura de un sólido cristalino cuando se funde, encontraremos que permanece constante. Los sólidos amorfos no tienen temperatura de fusión bien definida; se suavizan y funden en un rango de temperatura y no tienen "punto de fusión" característico.

Los sólidos amorfos, al igual que los líquidos y gases, son isotrópicos, es decir sus propiedades son iguales en todas las direcciones. Esto se debe a la falta de regularidad en el ordenamiento de las partículas en los sólidos amorfos, lo cual determina que todas las direcciones sean equivalentes.

La característica más notoria de estos materiales es la ausencia de orden de largo alcance. Esto significa que, al contrario de lo que ocurre en un cristal, el conocimiento de las posiciones atómicas de una región no nos permite predecir cuáles serán las posiciones atómicas en otra región más o menos distante. A corto alcance sólo en el caso de los gases se puede realmente hablar de aleatoriedad, ya que tanto en los líquidos como en los gases se observan valores de densidad que sólo son compatibles con empaquetamientos más o menos compactos de átomos. Ahora bien, la obtención de estos empaquetamientos impone ciertas restricciones, esto es lo que nos permite hablar de orden de corto alcance. Este orden de corto alcance está siempre presente, sin embargo entre el sólido cristalino y el líquido hay bastantes diferencias, mientras que entre el líquido y el sólido amorfo encontramos bastantes semejanzas. Sin embargo el número de átomos que rodea a un átomo dado y la distancia interatómica media son similares en las fases sólida y líquida como corrobora la similitud encontrada en los valores de la densidad de cada fase. Básicamente hay tres modelos que intentan explicar la estructura de un amorfo.

Modelo microcristalino:

Los materiales amorfos están constituidos por un elevado número de agregados cristalinos, cada uno de ellos constituido por alrededor de 100 átomos. Estos agregados cristalinos están dispersos en el sólido y se enlazan entre sí mediante una "red" cuya naturaleza hay que especificar. La limitación en el número de átomos en el agregado proviene del hecho de que no se pueden conseguir agregados compactos de mayor tamaño con energía suficientemente pequeña como para estabilizar la estructura.

Modelo poliédrico:

De nuevo estamos ante un empaquetamiento de átomos, enlazados según una configuración tetraédrica. Sólo para pequeños números de átomos consigue empaquetamientos perfectos con baja energía; para números elevados de átomos hay que empezar a admitir un cierto grado de frustración. Tampoco es capaz de definir la naturaleza de la "red" en la que los agregados están dispersos. Los

aglomerados resultantes en este modelo poseen ejes de rotación de orden de cinco, elemento de simetría prohibido en los cristales.

Modelo de empaquetamiento denso al azar:

Este modelo fue propuesto inicialmente por Bernal para explicar la estructura de los líquidos. Su interés actual es fundamentalmente histórico. Se trata de ir ensamblando esferas de forma de forma que la configuración sea lo más compacta posible. En cada etapa vamos añadiendo una nueva esfera tan cerca como sea posible del centro del agregado correspondiente. Las cuatro primeras esferas constituirán un tetraedro regular porque este es el poliedro que permite un empaquetamiento más denso, sin embargo a medida que el número de esferas vaya aumentando, la configuración irá perdiendo capacidad puesto que no podemos rellenar completamente el espacio a base de tetraedros regulares. Para determinar la distribución de átomos en un material y por tanto acercarnos al tipo de orden que presento podemos hacer un análisis de rayos X. En las gráficas siguientes representamos la intensidad de la radiación dispersada en función del ángulo de difracción, para diferentes estructuras.

En un gas se mantiene prácticamente constante como corresponde a una distribución aleatoria de átomos. En el caso de líquidos y sólidos amorfos no podemos hablar de periodicidad pero se observa una fuerte modulación que efectivamente indica un cierto grado de corto alcance. Finalmente en el sólido cristalino las direcciones de dispersión están perfectamente bien definidas dando lugar a las líneas típicas de difracción.

#### 2.7.8. Propiedades características de un material vítreo

Los vidrios tienen un aspecto macroscópico que se corresponde con el de un sólido típico; de hecho el vidrio es uno de los materiales más duros conocidos.

Sin embargo, desde el punto de vista molecular el vidrio es un líquido sobreenfriado.

Lo que ocurre es que se trata de un material muy viscoso y, por tanto, la velocidad con la que fluye es muy lenta; tan lenta que tarda cientos de años en lograr fluir a temperatura ambiente.

Cuando se prepara el vidrio se trabaja a altas temperaturas de forma que se comporta como un líquido.

Pero cuando se enfría (en torno a unos 900 °C) aumenta tanto la viscosidad que las moléculas prácticamente pierden el movimiento de traslación, se mueven tan lentamente que nunca encuentran la orientación adecuada para formar un sólido cristalino y mantienen una estructura amorfa que corresponde a un líquido sobreenfriado.

Debido a las características cristalinas del vidrio éste es muy higiénico y no afecta las características de otros compuestos con que se relaciona, como es el caso de los alimentos almacenados en botellas de vidrio.

Por lo anterior su degradación química y física exige periodos grandes de tiempo.

Sin embargo, no posee sustancias que degraden el medio exceptuando una posible constitución física punzocortante.

#### 2.7.8.1. Proceso de cristalización y vitrificación vs propiedades fisicoquímica, modificadores de red.

La cristalización es el proceso por el cual se forma y crece un sólido cristalino a partir de un gas o un líquido o una disolución.

La cristalización es un proceso empleado frecuentemente en química para purificar una sustancia sólida. Se han desarrollado varias técnicas en respecto:

a) enfriar una disolución concentrada La mayoría de los sólidos es más soluble a temperaturas altas que a temperaturas bajas. Preparando una disolución concentrada a altas temperaturas y enfriándola posteriormente se puede conseguir que cristaliza esencialmente el compuesto principal enriqueciéndose las aguas madre de las impurezas presentes en la mezcla inicial al no alcanzar su límite de solubilidad

b) añadir un disolvente peor Preparando una disolución concentrada de una sustancia en un buen disolvente y añadiendo un disolvente peor que es miscible con el primero el componente principal del sólido disuelto empieza a precipitar, enriqueciéndose relativamente las aguas madres en las impurezas.

c) evaporación del disolvente Evaporando el disolvente se consigue igualmente que empiecen a cristalizar los sólidos disueltos cuando se alcanza el límite de su solubilidad. Este método ha sido utilizado durante milenios en la fabricación de sal a partir de salmuera o agua marina.

d) sublimación En algunos compuestos la presión de vapor de un sólido puede ser lo bastante elevada como para evaporar cantidades notables de este compuesto sin alcanzar su punto de fusión (sublimación). Los vapores formados condensan en zonas más frías ofrecidas por ejemplo en forma de un “dedo frío”, pasando habitualmente directamente del estado gaseoso al sólido, (resublimación), dejando atrás las posibles impurezas. De esta manera se pueden obtener por ejemplo sólidos puros de cafeína, azufre elemental, ácido salicílico etc.

e) enfriando un sólido fundido Para limpiar un sólido cristalino este puede ser fundido. Del líquido obtenido cristaliza en primer lugar el sólido puro, enriqueciéndose la fase líquida de impurezas. El mismo método se utiliza por ejemplo en la obtención de los semiconductores ultrapuros donde se calienta una zona en el material sólido obtenido en forma de cilindro con un horno eléctrico por inducción y se hace migrar la zona fundida a través de toda la barra

Para obtener cristales grandes de producto poco solubles se han desarrollado otras técnicas. Por ejemplo se puede hacer difundir dos compuestos de partida en una matriz gelatinosa. Así el compuesto se forma lentamente dando lugar a cristales mayores.

Forma y tamaño de los cristales pueden ser influenciados por condicionantes como el disolvente o la concentración de los compuestos, añadiendo trazas de otros componentes como proteínas (de esta



manera p.ej. los moluscos, las diatomeas, los corales etc. consiguen depositar sus conchas o esqueletos de calcita o cuarzo en la forma deseada.)

La obtención de cristales con una determinada forma o de un determinado tamaño puede ser necesaria en multitud de aplicaciones desde la determinación estructural química por difracción de rayos X hasta la nanotecnología, la obtención de películas especialmente sensibles debido a cristales de sales de plata planos orientados perpendiculares a la luz.