

Parte III: sólidos covalentes

Contenidos

- Sólidos con redes covalentes
 - 1. Características generales
 - 2. Estructura y propiedades del diamante
 - 3. Otros sólidos covalentes
 - 4. Propiedades de los sólidos covalentes
- Un sólido con dos tipos de interacciones: El grafito.
 - 1. Estructura y enlace en el grafito
 - 2. Propiedades y aplicaciones del grafito
- Para saber más
 - 1. Transformación grafito-diamante
 - 2. Carbono molecular: Fullerenos
 - 3. Propiedades de los Fullerenos.

Características generales

- En general forman sólidos covalentes los elementos de electronegatividad (χ) intermedia: p.ej. C, Si, Ge
- La red cristalina está formada por....
 - átomos unidos entre sí mediante enlaces covalentes (fuertes)
 - red tridimensional
 - no es posible definir entidades moleculares discretas: son *moléculas gigantes*
- Presentan estructuras abiertas poco compactas
 - el enlace covalente es fuertemente direccional
 - el número de enlaces es limitado
- Ejemplos escasos
 - C (diamante), Si y Ge (con estructuras tipo diamante)
 - SiC (carburo de silicio o Carborundo)
 - BN (forma cúbica del nitruro de boro)
- Propiedades generales de los sólidos covalentes
 - p.f. y p.e. altos
 - gran dureza
 - típicamente aislantes eléctricos
 - muy poco solubles (en cualquier disolvente)

Diamante

- Ejemplo más típico de un sólido covalente
 - origen del nombre griego: *adamas* (invencible)
- Estado natural:
 - Es una variedad polimórfica del carbono
 - Existe en la Naturaleza a pesar de que es una fase metaestable
 - La forma estable es el grafito
 - ¿Porqué los diamantes no se transforman en grafito?
 - velocidad de transformación lentísima
(afortunadamente para el propietario)
 - El diamante más grande encontrado: *El Cullinam* (25/01/1905) 621,2 g

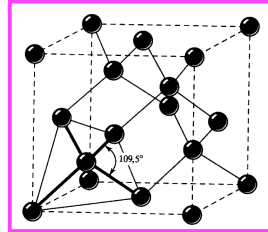
C (diamante) \rightleftharpoons C (grafito)

$\Delta H^\circ = -1,9 \text{ kJ/mol}$; $\Delta G^\circ = -2,9 \text{ kJ/mol}$ ($\Delta S^\circ > 0$)

Diamante

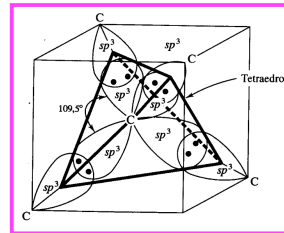
Estructura y enlace

- cada átomo de C unido a otros 4 de C (coordinación tetraédrica) y estos a su vez a otros 4
- estructura abierta (n.c.= 4)
- molécula gigante de átomos de C, C_{∞}
- distancia (C-C)= 1,54 Å (enlace simple)
- n.c.=4
- ángulo 109,5°
- C-C enlace covalente: hibridación sp^3



Propiedades.

- punto de fusión alto (~3500°C)
- gran dureza (10 en la escala de Mohs)
- aislante eléctrico (electrones localizados entre C-C)
- excelente conductor térmico
- insoluble en todos los disolventes
- **no es mecanizable: no es elástico ni plástico**



Otros sólidos covalentes

Carburo de silicio, carborundo

- material artificial
- forma β :
 - estructura derivada del diamante
 - dureza similar al diamante

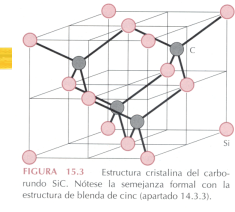
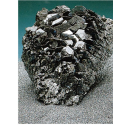


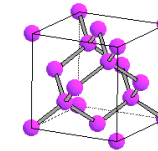
FIGURA 15.3 Estructura cristalina del carburo de SiC. Nótese la semejanza formal con la estructura de blenda de zinc (apartado 14.3.3).



Otras sustancias que adoptan estructura tipo diamante

- Si (p.f.=1414°C),
- Ge (p.f.=958,5°C)

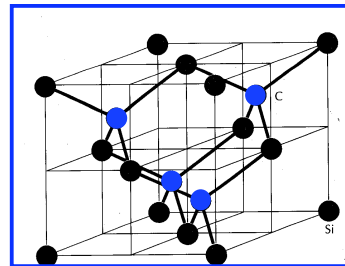
Forma cúbica del BN



β -SiC (carborundo)

Estructura:

- átomos de Si:
 - 8 en los vértices ($8 \times 1/8 = 1$)
 - 6 en centros de caras ($6 \times 1/2 = 3$)
- átomos de C:
 - 4 en centros cubitos alternados
- n.c.= 4:4 (Si:C)



Aplicaciones

- herramientas de corte
- pulido de diamantes

Recordar:

- Fundir un sólido covalente requiere romper gran número de enlaces covalentes típicamente fuertes \rightarrow p.f. altos

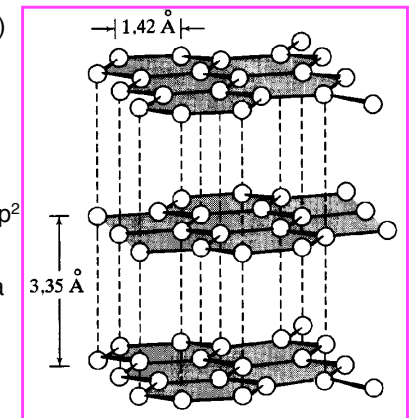
Grafito

Estructura:

- Láminas unidas por fuerzas van der Waals (distancia entre capas 3,35 Å)
 - fácil exfoliación

Enlace en la lámina:

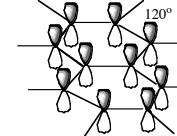
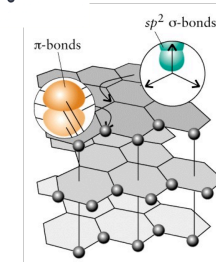
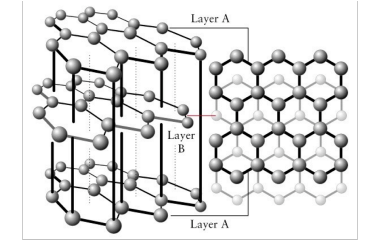
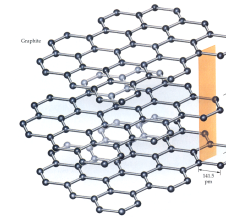
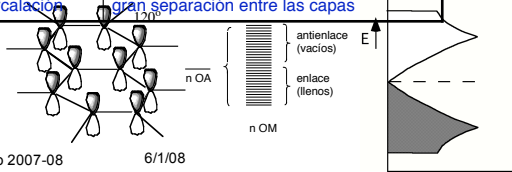
- $d(C-C)=1,415 \text{ \AA}$ ($1 < O.E. < 2$)
- cada C se une covalentemente a otros 3 vecinos mediante híbridos sp^2 (enlaces- σ)
- solapamiento orbital p de cada C da sistema π deslocalizado
- De los 4 e^- de cada C:
 - 3 e^- se usan para los enlaces σ
 - 1 e^- para el sistema π
- banda semillena



Propiedades del grafito

Características	Causa
Conductividad metálica en los planos - conductor en dirección capas ($3 \cdot 10^4 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1} \text{ 25}^\circ\text{C}$) - aislante perpendicular a capas ($5 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1} \text{ 25}^\circ\text{C}$)	Los electrones π deslocalizados son responsables de la conductividad eléctrica
Es un material refractario (P.f. = 3845, P.e. = 3927°C)	Fortaleza enlaces covalentes
Blando, lubricante	Fuerzas intercapas de van der Waals (débiles). Separación grande. Permite la inclusión de moléculas de agua o de O_2 .
Propiedades ópticas: Grafito es negro	Tránsitos electrónicos entre los niveles de energía que forman la banda de valencia y conducción
Propiedades químicas: - es resistente al ataque por parte de bases o ácidos no oxidantes - pero puede formar compuestos de intercalación	Debido a una cierta aromaticidad La debilidad de estas fuerzas así como la gran separación entre las capas

Usos del grafito: moderador en reactores nucleares, como lubricante mezclado con aceites y como material para fabricar electrodos y minas para lápices



Grafito

Propiedades

- Sólido de color negro brillante
- Blando
- Untuoso al tacto (lubricante debido al fácil desplazamiento láminas)
- Buen conductor bidimensional electricidad (banda semillena)



Aplicaciones

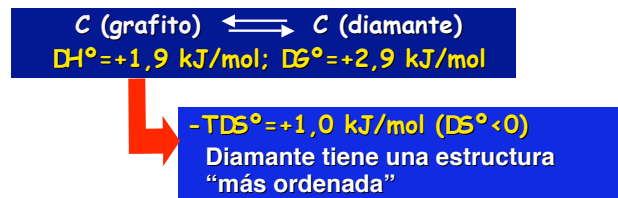
- Lubricante sólido
- Fabricación electrodos
- Minas para lápices



Para saber mas

Transformación del grafito en diamante

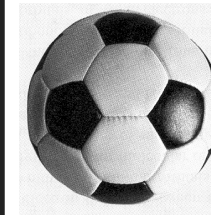
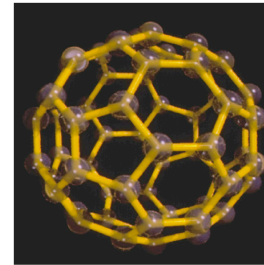
- Grafito: Forma del C termodinámicamente estable a P y T ambiente
- A T ambiente se requieren ~ 15000 atm. para conseguir cierta transformación (grafito \rightarrow diamante)
- Equilibrio se alcanza con gran lentitud \rightarrow catalizador



Carbono molecular: fullerenos

▪ Descubrimiento

- 1985-90: Experimentos donde se simulaban condiciones próximas a estrellas rojas gigantes.
- Descubrimiento inesperado nuevas variedades alotrópicas del Carbono: los Fullerenos
 - átomos de C adoptan estructuras esféricas o elipsoidales
 - anillos pentagonales y hexagonales de átomos de C



Buckminsterfullereno
 C_{60} es el más fácil de preparar, forma esférica "Buckyball" por su parecido con balón de fútbol)

Propiedades de los fullerenos

- Fullereno C_{60} (sólido): unidades C_{60} se empaquetan en una red cúbica centrada en las caras
 - átomos de C unidos mediante enlaces covalentes dentro de la molécula C_{60} .
 - moléculas C_{60} unidas mediante fuerzas débiles de dispersión de London
- En fase sólida son de color negro y subliman al calentarlos
- bajas densidades ($\sim 1,5$ g/cm³)
- no conducen electricidad
- Muy solubles en disolventes no polares como hexano o tolueno dando disoluciones coloreadas:
 - C_{60} disolución de color intenso púrpura-magenta
 - C_{70} disolución de color vino tinto
 - C_{76} disolución de color amarillo-verdoso brillante
 - C_{36} disolución de color amarillo-dorado

Reactividad de los fullerenos

- La Química de los fullerenos es tema de intensa investigación, con muchas aplicaciones de futuro.
 - los Fullerenos pueden presentar reacciones diversas:
 - ataque de átomos o grupos de átomos en su superficie
 - C_{60} reacciona con F_2 dando $C_{60}F_{60}$ incoloro
 - con metales grupo 1 o 2 reacciones redox: p.ej. con rubidio se forma Rb_3C_{60} ($[Rb^+]_3[C_{60}^{3-}]$) superconductor a $T < 28$ K.
 - introducción de átomos en el interior de la cavidad
 - $La(III)C_{82}$: en el interior del fullereno hay un ión La^{3+} .
 - C_{60} (y otros) absorben radiación visible y la forma excitada C_{60}^* absorbe luz mucho más eficientemente que la normal C_{60} , convirtiendo la radiación electromagnética en calor.