

Tema 7. Sólidos Moleculares y Covalentes

■ Bibliografía:

- R.H. Petrucci, W.S. Harwood, F.G. Herring, *Química General: Enlace químico y estructura de la materia*, Prentice Hall, pp. 497-506, 2003.

Contenidos

■ Parte I: Introducción al estado sólido

- 1. Generalidades. Red cristalina
- 2. Clasificación de los sólidos según el enlace
- 3. Propiedades características de cada tipo sólido

■ Parte II: Sólidos Moleculares

- 1. Características generales. Propiedades
- 2. Fuerzas intermoleculares
 - 1) Introducción
 - 2) Interacciones entre moléculas: clasificación y magnitud energética.
- 3. Fuerzas de Van der Waals
 - 1) Interacción dipolo instantáneo-dipolo inducido (London)
 - 2) Interacción dipolo-dipolo (Keesom)
 - 3) Interacción dipolo-dipolo inducido (Debye)
- 4. Enlace de hidrógeno
 - Requisitos para la formación de enlace-H
 - Efecto del enlace-H en los p.f. y p.e.
 - Estructura del hielo

Contenidos

■ Parte III: 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.

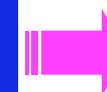
- 1. Estructura y enlace en el grafito
- 2. Propiedades y aplicaciones del grafito

■ Para saber más

- 1. Transformación grafito-diamante
- 2. Carbono molecular: Fullerenos
- 3. Propiedades de los Fullerenos.

Estado físico de la materia

He, Ne, F₂, Cl₂, N₂, O₂, NH₃, PH₃,
CH₄, CO₂, CO, HCl, ClF₃, SO₂,
NO₂....



Gases a
P y T ambiente

H₂O, Br₂, Hg, TiCl₄, CCl₄, XeOF₄,
C₆H₆, CH₃-CH₂OH, CH₃-COOH,
CH₃-CO-CH₃, ...



Líquidos a P y
T ambiente

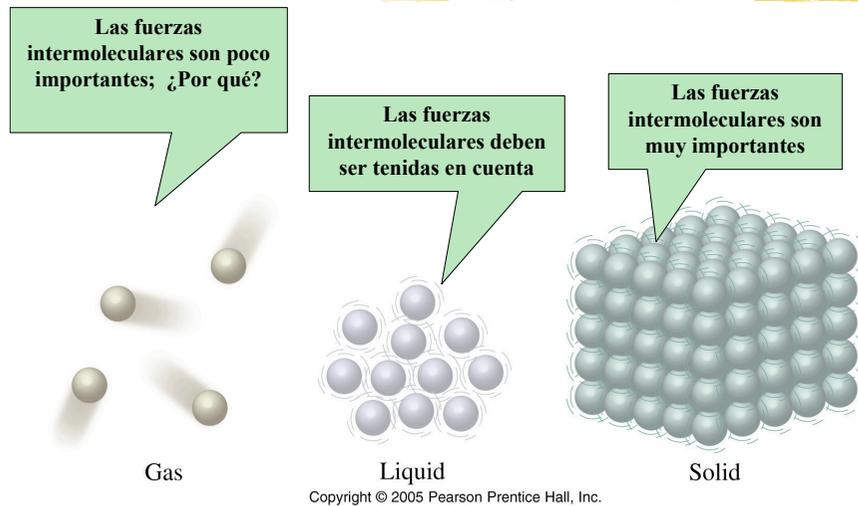
I₂, S₈, P₄, P₄O₁₀, XeF₂, XeO₃, Si,
Ge, Sn, (casi todos los metales),
PbO₂, SiO₂, NaCl, Na₂SO₄, KCl,
KBr, KNO₃, CaO, KMnO₄,
K₂Cr₂O₇, ...



Sólidos a
P y T ambiente

“El estado sólido es el más frecuente en condiciones normales”

Comparación entre estados de la materia



Red cristalina

- Las partículas que constituyen el sólido ocupan posiciones que se repiten en el espacio con regularidad \Rightarrow estructura tridimensional (red cristalina)
- Partículas del sólido (átomos, iones o moléculas):
 - movimientos de vibración \Rightarrow restringidos
 - movimientos de traslación \Rightarrow impedidos
 - al calentar el sólido,
 - aumentan vibraciones térmicas \Rightarrow se destruye la ordenación (fusión: estado líquido)

Clasificación de los sólidos según su enlace

- Clasificación de los sólidos según la naturaleza de la naturaleza del enlace dominante (fuerzas cohesivas)
 - Moleculares (formados por moléculas discretas)
 - Covalentes (con redes covalentes extendidas a toda la red cristalina)
 - Iónicos
 - Metálicos
- Comportamientos intermedios
 - sólidos con dos tipos de enlace (p.e. grafito)
 - sólidos con enlace intermedio (SiO_2)

Propiedades de cada tipo de sólido

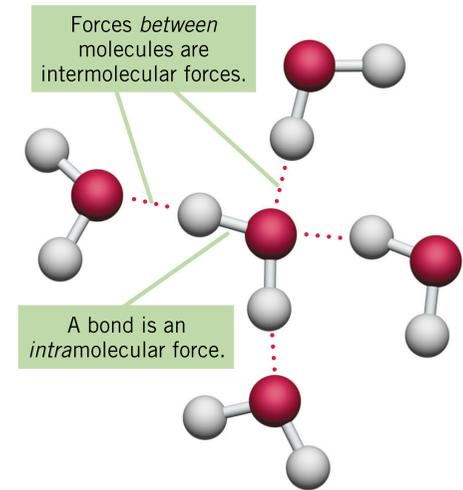
- Moleculares**
 - moléculas unidas mediante fuerzas intermoleculares débiles
 - p.f. y p.e. bajos
 - aislantes eléctricos
- Redes Covalentes**
 - red tridimensional de átomos unidos mediante fuertes enlaces covalentes
 - p.f. y p.e. altos
 - aislantes eléctricos
- Iónicos**
 - cationes y aniones unidos fuertemente por atracciones electrostáticas
 - p.f. y p.e. altos
 - aislantes eléctricos en estado sólido
 - conducen en estado fundido o sus disoluciones acuosas
- Metálicos**
 - átomos unidos fuertemente por fuerzas de enlace metálico
 - p.f. y p.e. altos (excepciones: Hg, Ga,...)
 - conductores eléctricos

Parte II: Sólidos moleculares

Fuerzas intra e inter-moleculares

Enlaces intramoleculares: son los responsables de la geometría molecular, de la polaridad de la molécula, etc

Enlaces intermoleculares: son los responsables de las propiedades macroscópicas de los líquidos y sólidos: densidad, punto de ebullición y fusión, tensión superficial, etc



Fuerzas intermoleculares

- Son fuerzas que mantienen cohesionadas las moléculas independientes en un sólido o líquido
- Si no existieran, todas las sustancias moleculares serían gaseosas independientemente de la temperatura.
 - Permiten la existencia de los tres estados de materia
 - Los gases reales se desvían de la ley $PV=nRT$
 - interacciones extraordinariamente débiles entre moléculas gaseosas
- Las fases condensadas se forman cuando las fuerzas de atracción entre las partículas las acercan unas a otras.
- Son de una intensidad mucho menor que los enlaces covalentes

Temperatura	$T > 100^{\circ}\text{C}$	$100^{\circ} > T > 0^{\circ}\text{C}$	$T < 0^{\circ}\text{C}$
Estado	H_2O (v)	H_2O (l)	H_2O (s)
Movimiento moléculas	al azar	restringido	posiciones fijas

Características generales sol. molecul.

- Red cristalina constituida por....
 - moléculas (o átomos en el caso de gases nobles)
 - unidas mediante fuerzas intermoleculares débiles
- Las moléculas que constituyen el sólido conservan su identidad individual

**enlace covalente X-X
casi inalterado**

	$d(\text{X-X})$ (Å)		$d(\text{X}_2 \cdots \text{X}_2)$
	gas	sólido	sólido
Br_2	2,27	2,28	3,30
I_2	2,65	2,70	3,54

- Fuerzas de Van der Waals son **poco direccionales**

- las sustancias moleculares tienden a cristalizar en redes con números de coordinación (n. c.) altos

gases nobles: n. c. = 12

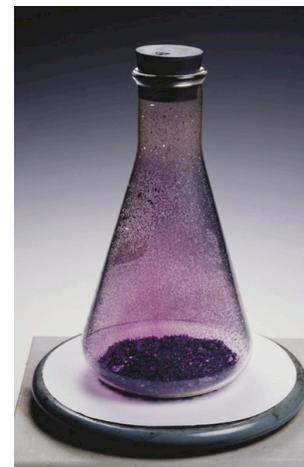
Características generales sol. molecu.

- aislantes eléctricos: no conducen la electricidad
 - los electrones están localizados en los enlaces covalentes **intramoleculares** (que unen los átomos de la molécula)
- los enlaces intermoleculares son débiles
 - sólidos generalmente blandos
 - con puntos de fusión y ebullición bajos

Puntos de fusión y ebullición (en grados Kelvin) de sustancias moleculares

	p.f.(K)	p.e.(K)		p.f.	p.e.(K)		p.f.	p.e.(K)
He	1,4	4	N ₂	63	77	H ₂	14	21
Ne	24	27	O ₂	54	90	CH ₄	91	112
Ar	83	87	F ₂	55,2	85,2	SiH ₄	89	161
Kr	117	120	Cl ₂	172	239	GeH ₄	107	185
Xe	161	166	Br ₂	266	298	SnH ₄	123	221
Rn	202	208	I₂ sublima a 298					

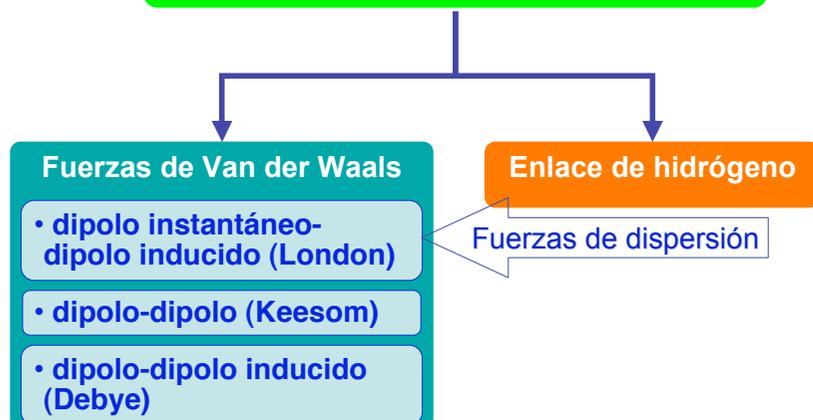
Características generales sol. molecu.



SUBLIMACION del I₂

Clasificación interacciones intermolec.

Clasificación de las interacciones entre moléculas



Energía de las interacc. intermolec.

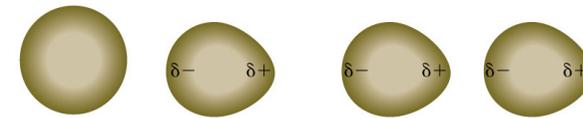
Tipo de interacción	Energía (KJ/mol)	Factores responsables
F. dispersión: Dipolo instantáneo-dipolo inducido	0,05-40	α (polarizabilidad)
Dipolo-dipolo inducido	2-10	masa molecular y α
Dipolo-dipolo	5-25	masa molecular y momento dipolar
Enlace de hidrógeno	10-60	diferencia de electronegatividad, χ

Fuerzas de dispersión (London)

- Evidencias experimentales:
 - los gases nobles pueden licuarse
 - muchos compuestos apolares son líquidos
- Tiene que existir fuerzas atractivas entre las moléculas que permitan su condensación
- ¿Qué mecanismo tienen las moléculas apolares para atraerse entre si?
 - La fluctuación en la distribución electrónica en dos moléculas vecinas da como resultado momentos eléctricos dipolares (instantáneos) que se atraen entre si.

Fuerzas de dispersión (London)

- Fritz London ofreció una explicación teórica en 1928
- Formación de dipolos inducidos
 - Situación normal (a). Una molécula apolar tiene una distribución de carga simétrica (en realidad las distribuciones electrónicas no son perfectamente uniformes)
 - Situación instantánea (b). Un desplazamiento de carga electrónica produce un dipolo instantáneo.
 - Dipolo inducido (c). El dipolo instantáneo induce una separación de carga en la molécula vecina. Los dipolos inducidos se reorientan adecuadamente
- Existen entre todos los tipos de moléculas o átomos. Se dan incluso en moléculas apolares
- Su intensidad depende del número de electrones (o del tamaño de la molécula) y se suma a cualquier interacción dipolo-dipolo
 - las moléculas polares también atraen a las moléculas por interacciones débiles dipolo-dipolo inducido



¿Cómo se generan las fuerzas de dispersión (1)?

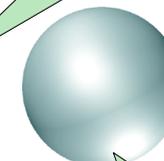
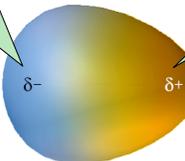
En un instante dado, incluso una molécula apolar como esta, no es perfectamente uniforme



¿Cómo se generan las fuerzas de dispersión (2)?

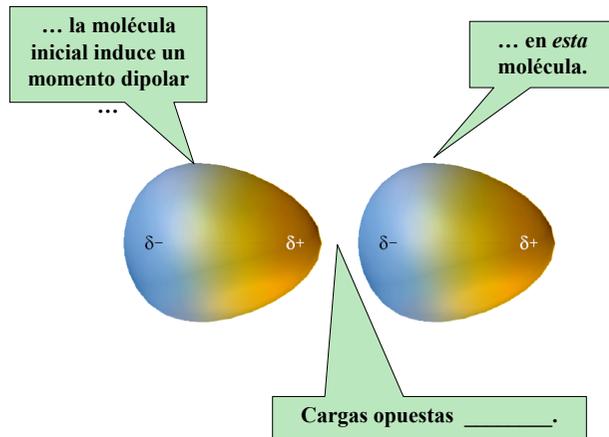
La region que momentáneamente posee una mayor densidad electrónica adquiere una pequeña carga negativa ...

... para mantener la neutralidad otra region de la molecula tiene carga (+).



cuando otra molécula se acerca ...

¿Cómo se generan las fuerzas de dispersión (3)?

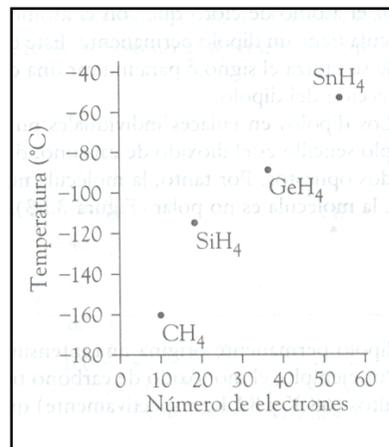


Intensidad de las fuerzas de dispersión

- La intensidad de las fuerzas de dispersión depende de la **polarizabilidad**: la facilidad con que la nube electrónica se puede distorsionar por efecto de un campo eléctrico externo.
- Cuanto mayor sea la polarizabilidad de las moléculas, mayores son las fuerzas **atractivas** de dispersión entre ellas.
- Polarizabilidad depende del **tamaño** y la **forma de las moléculas**.
 - Cuanto mayor sea el peso molecular => más electrones => molécula más polarizable
- Estas interacciones pueden afectar a las propiedades físicas como los puntos de fusión de los sólidos y los puntos de ebullición de los líquidos

Dependencia de las fuerzas de dispersión

- Explica la tendencia en los puntos de ebullición de los hidruros del G-14
- Explica la tendencia en los puntos de ebullición:
 - HCl: - 85°C
 - HBr: - 67 °C
 - HI: - 35°C



Dependencia del punto de ebullición de hidruros del G-14

Otros ejemplos

- Las fuerzas de dispersión permiten que moléculas apolares se puedan atraer entre sí
 - $I_2 \cdots I_2$ sólido a temperatura ambiente
 - $N_2 \cdots N_2$ se puede licuar: $N_2(l)$ p.e. = 77,4 K

A 25°C: Cl_2 (gas) Br_2 (líquido) I_2 (sólido)
 $\alpha(I_2) > \alpha(Br_2) > \alpha(Cl_2)$

	MM	p.e.(K)
He	4	4
....
Xe	131,3	166

	p.f.(K)	p.e.(K)
He	1,4	4
Ne	24	27
Ar	83	87
Kr	117	120
Xe	161	166
Rn	202	208

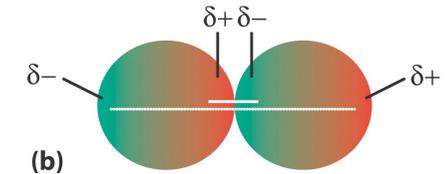
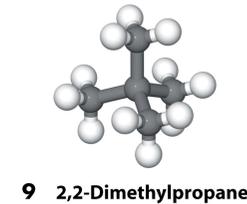
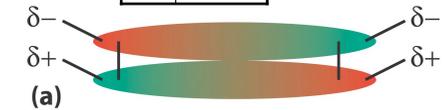
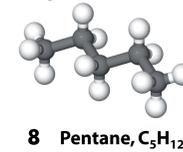
Dependencia de las fuerzas de dispersión



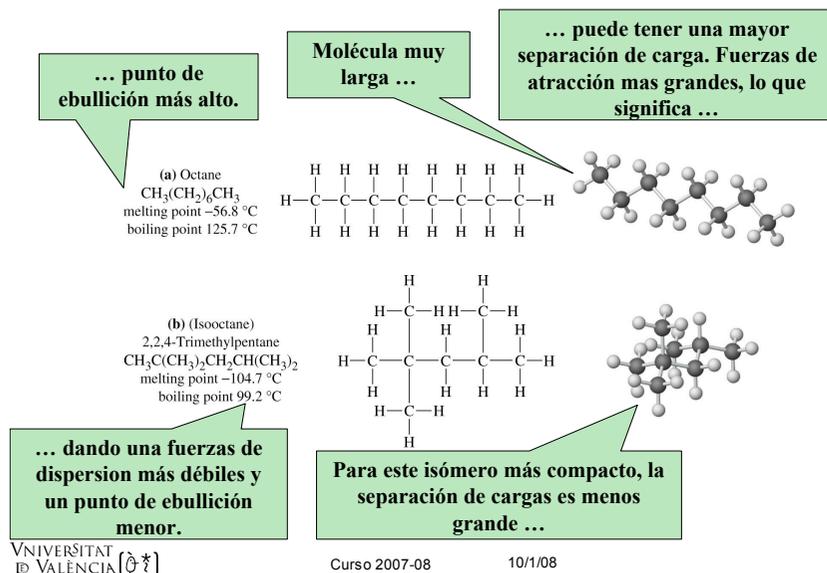
Forma molecular y fuerzas de dispersión

- ¿Cuál de las dos especies isoelectrónicas tiene un mayor punto de ebullición?

(8)	36 °C
(9)	10 °C

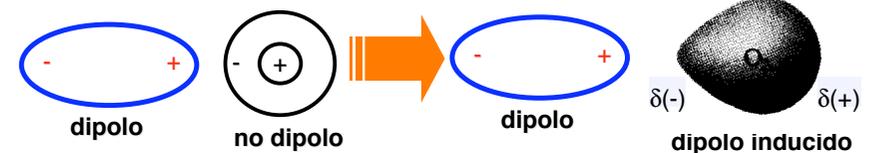


Forma molecular y fuerzas de dispersión



Dipolo permanente-dipolo inducido (Debye)

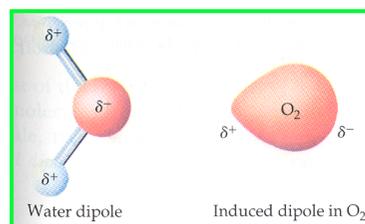
- Interacciones débiles pero importantes
 - favorecen la solubilidad de gases no polares en H_2O (N_2 , O_2 , CO_2 , ...)
 - responsables de la solubilidad del O_2 en el agua (esencial para la vida acuática)
- Origen:
 - molécula polar ($\mu > 0$, p.e. H_2O) puede inducir asimetría de carga en una molécula no polar (p.e. O_2)



Dipolo permanente-dipolo inducido (Debye)

La intensidad de la interacción depende de:

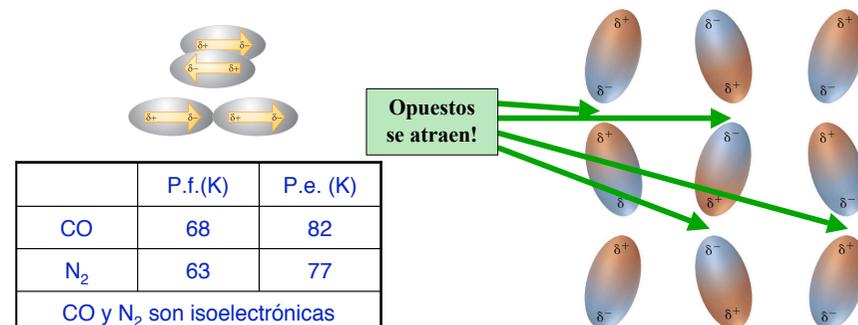
- μ y MM (de la molécula polar)
- α (polarizabilidad de la molécula no polar)



Solubilidad en H ₂ O					
Gas	MM	(moles/m ³)	Gas	MM	(moles/m ³)
He	4,0	0,31	N ₂	28,0	0,54
Xe	131,3	3,1	O ₂	32,0	1,1
			CO ₂	44,0	32

Interacciones dipolo-dipolo

- En un sólido formado por moléculas polares las moléculas se organizan de una manera. Los dipolos tienden a orientarse por sí mismos de manera que enfrenten signos opuestos
- Afectan a las propiedades físicas como los puntos de fusión de los sólidos y los puntos de ebullición de los líquidos
- Las interacciones dipolo-dipolo disminuyen rápidamente con la distancia.
- Son las fuerzas de van der Waals más intensas

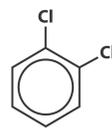


Predicción de puntos de ebullición

¿Cuál esperarías que tuviera un mayor punto de ebullición?

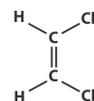


3 *p*-Dichlorobenzene

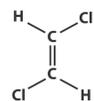


4 *o*-Dichlorobenzene

(3)	174 °C
(4)	180 °C

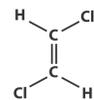


5 *cis*-Dichloroethene

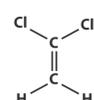


6 *trans*-Dichloroethene

(5)	60 °C
(6)	48 °C



6 *trans*-Dichloroethene



7 1,1-Dichloroethene

(6)	48 °C
(7)	55°C (31 °C)

Cuestiones

Ordena estas sustancias de acuerdo con el valor del punto de ebullición esperado:

- Tetrabromuro de carbono, CBr₄; butano, CH₃CH₂CH₂CH₃; flúor, F₂; acetaldehído, CH₃CHO
- Los puntos de ebullición de los alcanos de cadena lineal pentano, hexano, heptano y octano son 36.1, 68.7, 98.4, y 125.7 °C, respectivamente. Asumiendo que hay un aumento regular en los puntos de fusión conforme aumenta el tamaño de la cadena, calcula el punto de ebullición del decano.

TABLE 5.2 Melting and Boiling Points of Substances

Substance	Melting point (°C)	Boiling point (°C)
Noble gases		
He	-270 (3.5 K)*	-269 (4.2 K)
Ne	-249	-246
Ar	-189	-186
Kr	-157	-153
Xe	-112	-108
Halogens		
F ₂	-220	-188
Cl ₂	-101	-34
Br ₂	-7	59
I ₂	114	184
Hydrogen halides		
HF	-93	20
HCl	-114	-85
HBr	-89	-67
HI	-51	-35

Abbreviations: s, solid sublimes; d, solid decomposes.
* Under pressure.

TABLE 5.2 Melting and Boiling Points of Substances

Substance	Melting point (°C)	Boiling point (°C)
Small inorganic species		
H ₂	-259	-253
N ₂	-210	-196
O ₂	-218	-183
H ₂ O	0	100
H ₂ S	-86	-60
NH ₃	-78	-33
CO ₂	—	-78s
SO ₂	-76	-10
Organic compounds		
CH ₄	-182	-162
CF ₄	-150	-129
CCl ₄	-23	77
C ₆ H ₆	6	80
CH ₃ OH	-94	65
glucose	142	d
sucrose	184d	—

Abbreviations: s, solid sublimes; d, solid decomposes.
* Under pressure.

Resumen de las fuerzas de van der Waals

- Las fuerzas de dispersión de London existen en todos los tipos de moléculas
- Las fuerzas asociadas con los dipolos permanentes sólo se dan en moléculas polares. Su efecto se añade al de las fuerzas de dispersión de London también presentes.
- Cuando se comparan sustancias de masas moleculares semejantes, las fuerzas entre dipolos permanentes pueden producir diferencias importantes en propiedades como p.f., p.e. y entalpía de vaporización.
- Cuando se comparan sustancias de masas moleculares muy diferentes, la influencia de las fuerzas de London suele ser más importante que la contribución dipolar.

Fuerzas Van der Waals

	M _r	μ(D)	%London	%Dipolo	ΔH _{vap} (kJ/mol)	p.e.(K)
F ₂	38,0	0	100	0	6,86	85,01
HCl	36,5	1,08	81,4	18,6	16,15	188,11
HBr	80,9	0,82	94,5	5,5	17,61	206,43
HI	127,9	0,44	99,5	0,5	19,77	237,80

Enlace de hidrógeno

Enlace de hidrógeno

- El **enlace de hidrógeno** es una fuerza intermolecular en la cual:
 - un átomo de hidrógeno está covalentemente unido a un átomo no metálico (pequeño y electronegativo) en una molécula ...
 - y simultáneamente atraído a otro átomo no metálico (pequeño y electronegativo) de una molécula vecina. Z debe ser un aceptor protónico (debe tener pares solitarios, base de Brönsted)



Cuando Y y Z son pequeños y muy electronegativos (N, O, F) ...

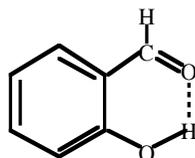
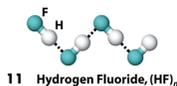
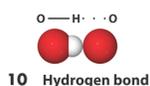
... esta fuerza se denomina **enlace de hidrógeno**

Enlace de hidrógeno

- Es un caso especial de interacción dipolo-dipolo (Keesom)
 - moléculas polares ($\mu > 0$) del tipo XH_n (X alta electronegatividad)
 - interacción más fuerte de lo esperado en base al valor de μ
- Energía de la interacción
 - 10-30 kJ/mol
 - cuanto más electronegativos son Y y Z más fuerte es el enlace-H
 - (Y, Z = F, O, N, Cl, ...)

Tipos de enlace-H

- Intermoleculares
 - asimétrico: $\text{HO-H}\cdots\text{OH}_2$
 - simétrico: $[\text{F}\cdots\text{H}\cdots\text{F}]^-$
- Intramoleculares

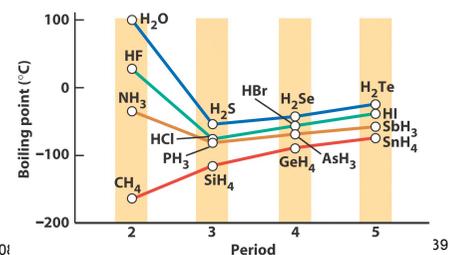


Enlace de hidrógeno

Evolución de los P.E. de hidruros covalentes:

- Tendencia creciente conforme aumenta su PM. Coherente con la existencia de fuerzas de van der Waals que mantienen cohesionadas las moléculas
- Los hidruros formados por los elementos cabeza de los grupos 15, 16 y 17 presentan unos puntos de ebullición anómalos, muy por encima de lo esperable
- El enlace de hidrógeno es una fuerzas intermoleculares de mayor intensidad que las de van der Waals

p.e. -90° calculado para H_2O si no hubiera enlace-H



Enlace de hidrógeno

- Es un enlace intermolecular fuertemente direccional
- Se puede considerar como una interacción electrostática entre cargas parciales positivas y negativas entre el H y el átomo mas electronegativo

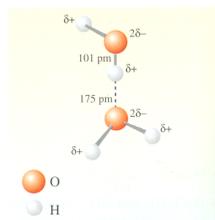
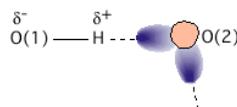


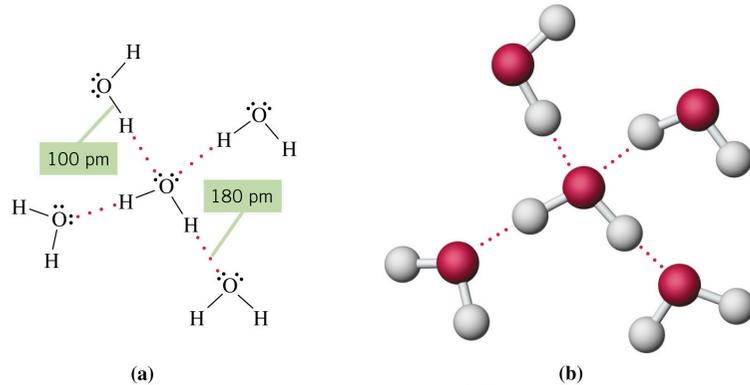
Figure 5.13
An electrostatic interpretation of the hydrogen bond between water molecules. Electronegative oxygen carries a fractional negative charge, hydrogen a fractional positive charge.

Enlace de hidrógeno

- El orden de magnitud medio de esta interacción se estima en torno a $10\text{-}30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, mucho menor que un enlace covalente, pero en modo alguno despreciable. Son mucho mayores que las fuerzas de van der Waals

Enlace de hidrógeno (\cdots)	Energía de enlace de Hidrógeno (\cdots) kJ/mol	E. Covalente	Energía del enlace Covalente (---)
$\text{HS-H}\cdots\text{SH}_2$	7	S-H	363
$\text{H}_2\text{N-H}\cdots\text{NH}_3$	17	N-H	386
$\text{HO-H}\cdots\text{OH}_2$	22	O-H	464
$\text{F-H}\cdots\text{F-H}$	29	F-H	565
$\text{HO-H}\cdots\text{Cl}$	55	Cl-H	428
$\text{F}\cdots\text{H}\cdots\text{F}$	165	F-H	565

Enlace de hidrógeno en el agua



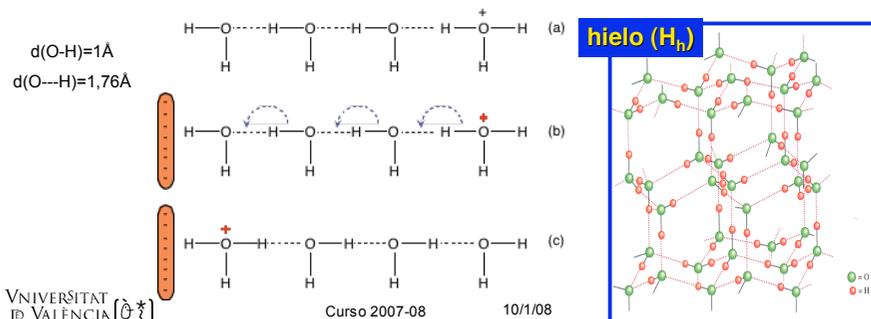
Copyright © 2005 Pearson Prentice Hall, Inc.

Propiedades del agua

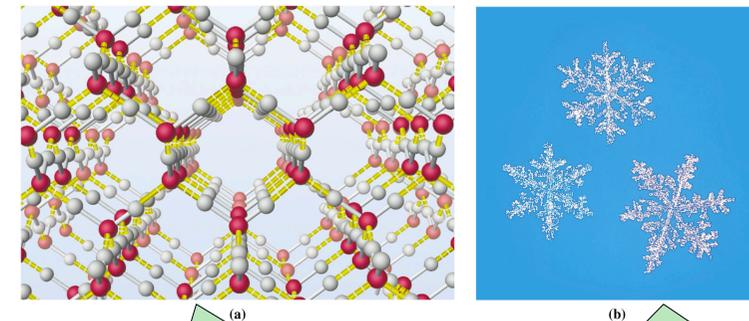
- La mayoría de los sólidos se expanden cuando se derriten; el agua se expande cuando se congela
- La mayoría de sólidos son más densos que sus líquidos correspondientes; el hielo es menos denso que el agua
- El agua tiene un punto de fusión de al menos 100°C más alto que lo esperado para la serie H₂O, H₂S, H₂Se, H₂Te. **¿Os imagináis un mundo en el que el agua congelara a -90°C?**
- El agua tiene un punto de ebullición de al menos 200 °C más alto que lo esperado en la serie anterior
- El agua tiene una mayor tensión superficial que cualquier otro líquido común (excepto el Hg)
- El agua tiene una viscosidad inusualmente grande
- El agua en un disolvente excelente
- El agua tiene una capacidad calorífica mayor que cualquier otro líquido

Enlace de H en el agua

- Todas estas propiedades son consecuencia de la presencia de enlace de H.
- La acusada direccionalidad del enlace favorece una estructura abierta, menos densa en estado sólido que en líquido, lo que permite que el hielo flote sobre el agua (lo que a su vez, posibilita que los hielos del planeta se fundan cíclicamente).
- Favorecen la elevada conductividad eléctrica del agua



Enlace de hidrógeno en el hielo

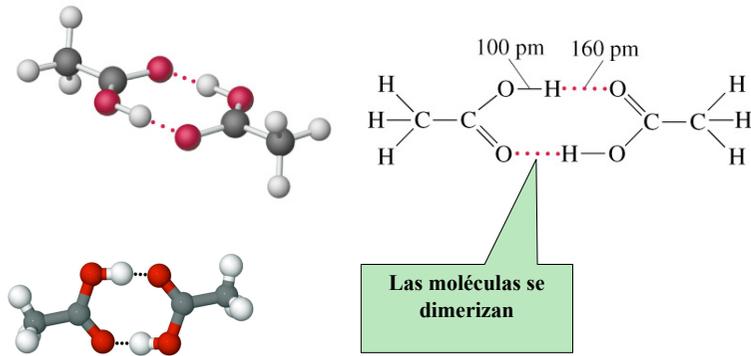


Copyright © 2005 Pearson Prentice Hall, Inc.

Enlace de hidrógeno organiza las moléculas de agua de una manera **hexagonal abierta**

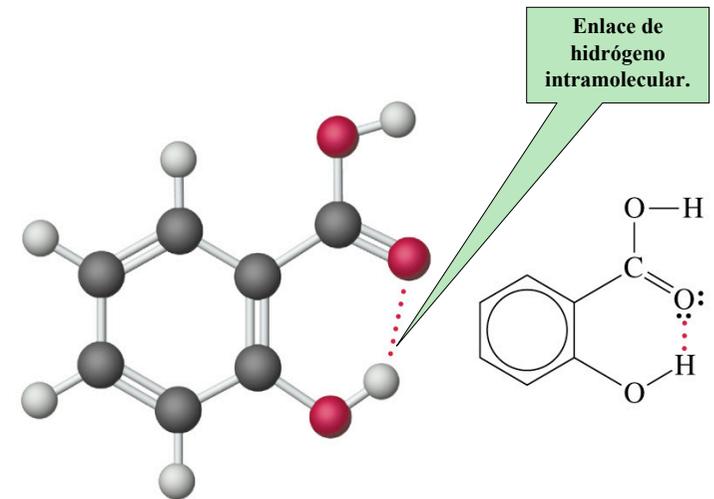
los cristales de hielo muestran esta distribución hexagonal. La distribución abierta hace que la densidad del hielo sea inferior a la del agua líquida

Enlace de hidrógeno en el ácido acético

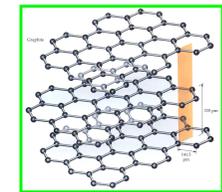
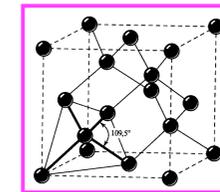
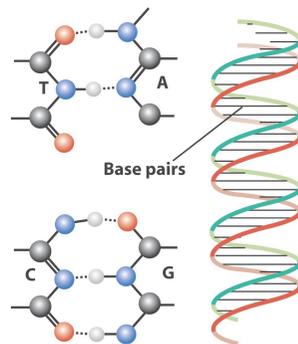


12 Acetic acid dimer

Enlace de hidrógeno en el ácido salicílico



Estructura DNA



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

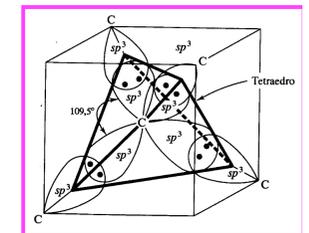
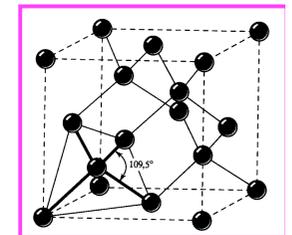
- En general forman sólidos covalentes los elementos de electronegatividad (χ) intermedia: p.ej. C, Si, Ge
- La red cristalina está formada por...
 - átomos unidos entre sí mediante enlaces covalentes (fuertes)
 - red tridimensional
 - no es posible definir entidades moleculares discretas: son *moléculas 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

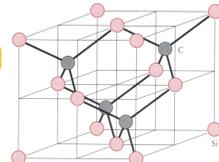


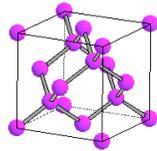
FIGURA 15.3 Estructura cristalina del carborundo SiC. Nótese la semejanza formal con la estructura de blenda de zinc (apartado 14.3.3).



Otras sustancias que adoptan estructura tipo diamante

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

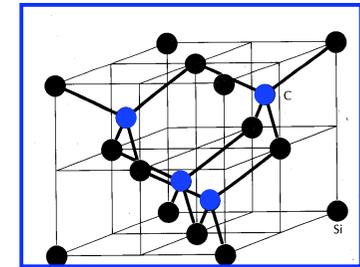
Forma cúbica del BN



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

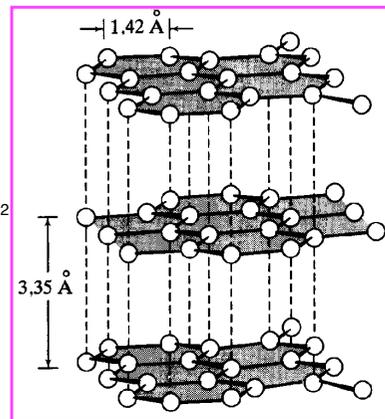
Grafito

Estructura:

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

Enlace en la lámina:

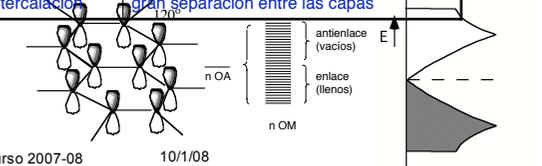
- d(C-C)=1,415Å ($1 < \text{O.E.} < 2$)
- cada C se une covalentemente a otros 3 vecinos mediante híbridos sp^2 (enlaces- σ)
- solapamiento orbital p de cada C da sistema π deslocalizado
- De los 4 e⁻ de cada C:
 - 3 e⁻ se usan para los enlaces σ
 - 1 e⁻ para el sistema π
- banda semillena

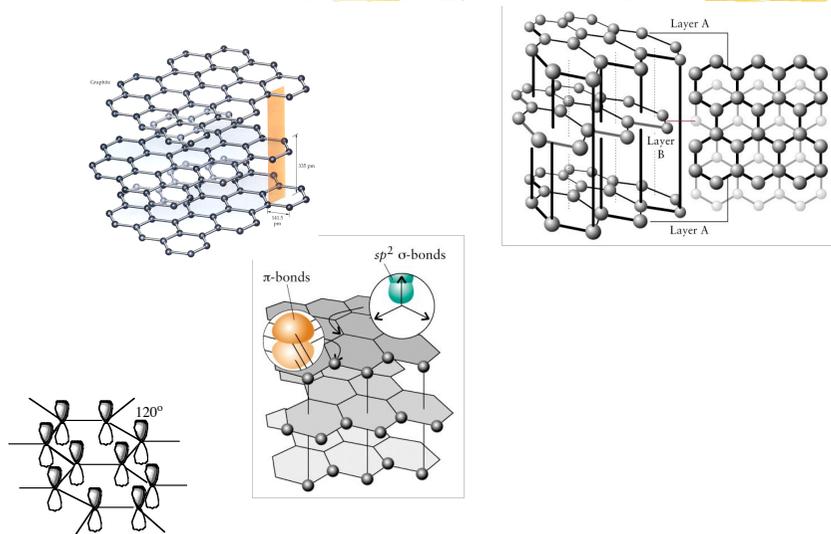


Propiedades del grafito

Características	Causa
Conductividad metálica en los planos - conductor en dirección capas ($3 \cdot 10^4 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 25°C) - aislante perpendicular a capas ($5 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 25°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

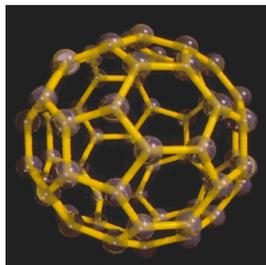


$-\Delta S^\circ = +1,0 \text{ kJ/mol}$ ($\Delta S^\circ < 0$)
Diamante tiene una estructura "más ordenada"

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
C₆₀ es el más fácil de preparar, forma esférica
“Buckyball” por su parecido con balón de fútbol)

Propiedades de los fullerenos

- Fullereno C₆₀ (sólido): unidades C₆₀ se empaquetan en una red cúbica centrada en las caras
 - átomos de C unidos mediante enlaces covalentes dentro de la molécula C₆₀.
 - moléculas C₆₀ unidas mediante fuerzas débiles de dispersión de London
- En fase sólida son de color negro y subliman al calentarlos
- bajas densidades (~1,5 g/cm³)
- no conducen electricidad
- Muy solubles en disolventes no polares como hexano o tolueno dando disoluciones coloreadas:
 - C₆₀ disolución de color intenso púrpura-magenta
 - C₇₀ disolución de color vino tinto
 - C₇₆ disolución de color amarillo-verdoso brillante
 - C₃₆ 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
 - C₆₀ reacciona con F₂ dando C₆₀F₆₀ incoloro
 - con metales grupo 1 o 2 reacciones redox: p.ej. con rubidio se forma Rb₃C₆₀ ([Rb⁺]₃[C₆₀³⁻]) superconductor a T < 28 K.
 - introducción de átomos en el interior de la cavidad
 - La(III)C₈₂: en el interior del fullereno hay un ión La³⁺.
- C₆₀ (y otros) absorben radiación visible y la forma excitada C₆₀^{*} absorbe luz mucho más eficientemente que la normal C₆₀, convirtiendo la radiación electromagnética en calor.