

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, F_2 , Cl_2 , N_2 , O_2 , NH_3 , PH_3 ,
 CH_4 , CO_2 , CO, HCl, ClF_3 , SO_2 ,
 NO_2 , ...



Gases a
P y T ambiente

H_2O , Br_2 , Hg, $TiCl_4$, CCl_4 , $XeOF_4$,
 C_6H_6 , CH_3-CH_2OH , CH_3-COOH ,
 $CH_3-CO-CH_3$, ...



Líquidos a P y
T ambiente

I_2 , S_8 , P_4 , P_4O_{10} , XeF_2 , XeO_3 , Si,
Ge, Sn, (casi todos los metales),
 PbO_2 , SiO_2 , NaCl, Na_2SO_4 , KCl,
KBr, KNO_3 , CaO, $KMnO_4$,
 $K_2Cr_2O_7$, ...



Sólidos a
P y T ambiente

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

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 enlace

- Clasificación de los sólidos según la naturaleza de las fuerzas cohesivas
 - Moleculares (formados por moléculas discretas)
 - Con redes covalentes (sólidos covalentes)
 - 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
 - no conductores
- Redes Covalentes
 - red tridimensional de átomos unidos mediante enlaces covalentes
 - p.f. y p.e. altos
 - aislantes
- Iónicos
 - cationes y aniones unidos fuertemente por atracciones electrostáticas
 - p.f. y p.e. altos
 - no conductores 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

Sólidos moleculares

Características generales sol. molecu.

- Red cristalina constituida por...
 - moléculas (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(X-X) (Å)		d(X ₂ ...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 poco direccionales
 - moléculas tienden a cristalizar en una red donde los números de coordinación (n. c.) son altos

gases nobles: n.c.
= 12

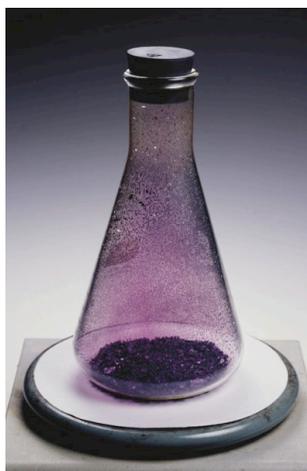
Características generales sol. molecu.

- no conducen la electricidad
 - electrones localizados en los enlaces covalentes **intramoleculares** (que unen los átomos de la molécula)
- los enlaces intermoleculares son muy débiles
 - sólidos blandos
 - 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	I ₂ sublima a 298					

Características generales sol. molecu.



SUBLIMACION del I₂

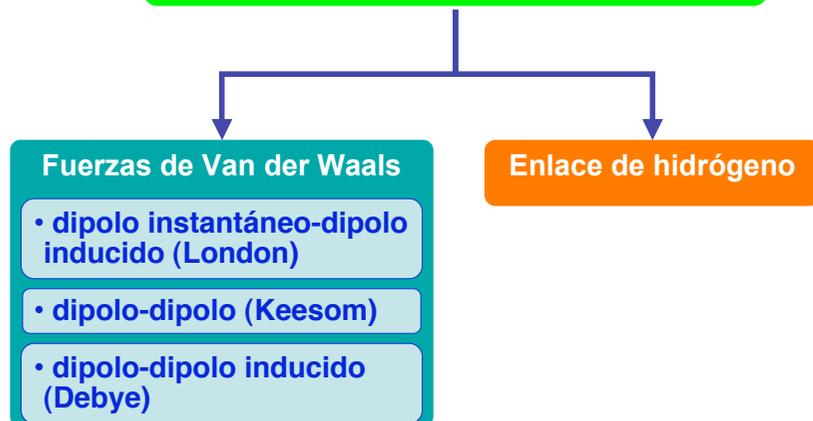
Fuerzas intermoleculares

- Los gases reales se desvían de la ley PV=nRT
 - interacciones extraordinariamente débiles entre moléculas gaseosas
- En fase condensada se evidencian mejor las fuerzas intermoleculares

Temperatura	t ^a > 100°C	100° > t ^a > 0°C	t ^a < 0°C
Estado	H ₂ O (v)	H ₂ O (l)	H ₂ O (s)
Movimiento moléculas	al azar	restringido	posiciones fijas

Clasificación interacciones intermolec.

Clasificación de las interacciones entre moléculas

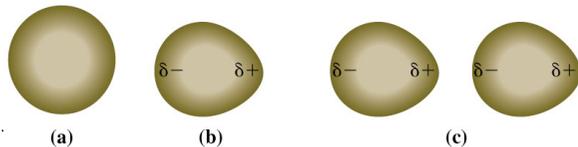


Energía de las interacc. intermolec.

Tipo de interacción	Energía (KJ/mol)	Factores responsables
Dipolo instantáneo-dipolo inducido	0,05-40	α (polarizabilidad)
Dipolo-dipolo	5-25	μ
Dipolo-dipolo inducido	2-10	μ, α
Enlace de hidrógeno	10-60	χ

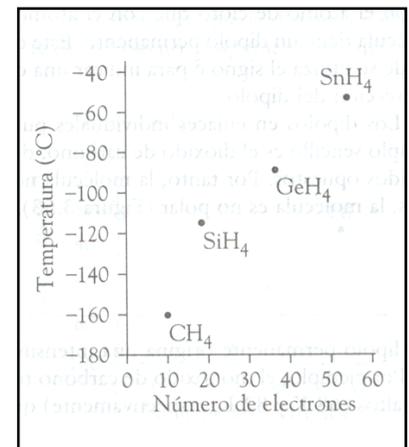
Dipolo instantáneo-dipolo inducido

- Moléculas no polares se pueden 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
- Formación de dipolos inducidos
 - Situación normal (a). Una molécula apolar tiene una distribución de carga simétrica
 - 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
- Su intensidad depende del número de electrones (o del tamaño de la molécula)



Polarizabilidad

- Polarizabilidad:** La energía de la interacción aumenta con la polarizabilidad α de la molécula
 - cuanto mayor sea la tendencia a que se produzca una asimetría de carga mayor es la polarizabilidad de la molécula
 - la polarizabilidad aumenta con el número de electrones, es decir con la masa molecular



	A_r	p.e.(K)
He	4	4,18
...
Xe	131,3	165,0

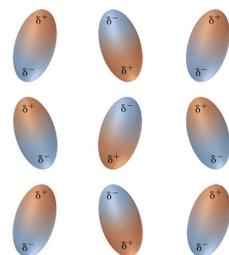
A 25°C: $Cl_2(\text{gas})$ $Br_2(\text{líquido})$ $I_2(\text{sólido})$
 $\alpha(I_2) > \alpha(Br_2) > \alpha(Cl_2)$

Interacción dipolo-dipolo

- Requisito: las moléculas tengan momento dipolar
- Los dipolos tienden a orientarse por sí mismos.
- Estas interacciones también pueden afectar a las propiedades físicas como los puntos de fusión de los sólidos y los puntos de ebullición de los líquidos.
- Son de mayor intensidad que las fuerzas de dispersión de London. La intensidad depende del momento dipolar: CO y N₂ son isoelectrónicas
- Interacción débil existente entre moléculas polares en estado sólido y líquido

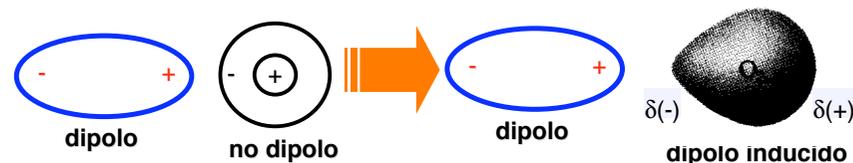
(explica solubilidad de una molécula polar en un disolvente polar)

	P.f.(K)	P.e.(K)	μ (D)	MM
CO	68	82	0,23	28
N ₂	63	77	0	28



Dipolo permanente-dipolo inducido (Debye)

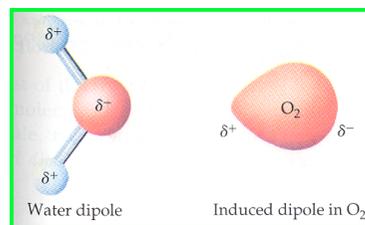
- Interacciones débiles pero importantes
 - determinan la solubilidad de diversos gases no polares en H₂O (N₂, O₂, CO₂, ...)
 - responsables de la solubilidad del O₂ en el agua (esencial para la vida acuática)
- Origen:
 - molécula polar ($\mu > 0$, p.e. H₂O) puede inducir asimetría de carga en una molécula no polar (p.e. O₂)



Dipolo permanente-dipolo inducido (Debye)

La intensidad de la interacción depende de:

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



Solubilidad en H ₂ O					
Gas	A_r	(moles/m ³)	Gas	M_r	(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

Resumen de las fuerzas de van der Waals

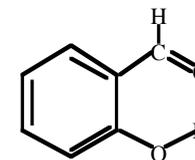
- Las fuerzas de dispersión de London existen en todos los tipos de moléculas
- Las fuerzas asociadas con los dipolos permanentes sólo se dan en moléculas polares. Su efecto se añade al de las fuerzas de dispersión de London también presentes.
- Cuando se comparan sustancias de masas moleculares semejantes, 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, las fuerzas de London suelen ser más importantes que las dipolares.

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

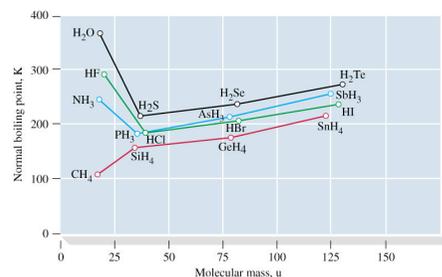
- Es un caso especial de interacción dipolo-dipolo (Keesom)
 - moléculas polares ($\mu > 0$) del tipo XH_n (X alta electronegatividad)
 - interacción más fuerte de lo esperado en base al valor de μ .
- Requisitos para que se forme enlace-H entre una molécula X-H y otra molécula Y
 - X-H...Y
 - Atomo X tiene que ser un átomo electronegativo
 - Y tiene que ser un aceptor protónico (base de Brønsted: poseer pares solitarios)
- Energía de la interacción
 - 10-60 kJ/mol
 - cuanto más electronegativos son X e Y más fuerte es el enlace-H
 - (X, Y = F, O, N, Cl, ...)
- Tipos de enlace-H
 - Intermoleculares
 - asimétrico: HO-H...OH₂
 - simétrico: [F...H...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
 - Tiene que haber unas fuerzas intermoleculares de mayor intensidad que las de van der Waals

p. e. -90°
calculado
para H₂O
si no
hubiera
enlace-H



Enlace de hidrógeno

- Cuando el pequeño hidrógeno se enfrenta a átomos de N, O o F se forma un enlace un tanto especial: 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 más electronegativo

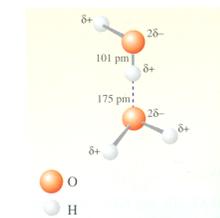
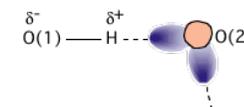


Figure 5.13
An electrostatic interpretation of the hydrogen bond between water molecules. Electronegative oxygen carries a fractional negative charge, hydrogen a fractional positive charge.

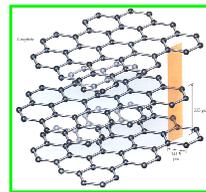
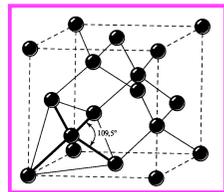
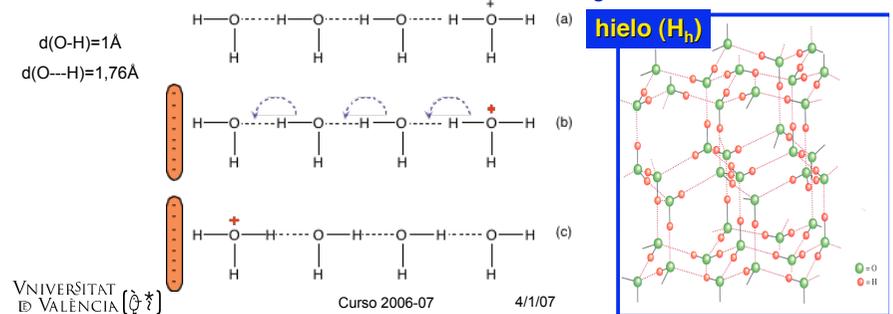
Enlace de hidrógeno

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 (···)	Energía de enlace de Hidrógeno (···) 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 H en el agua

- La presencia de enlace de H explica que los puntos de fusión y ebullición del agua sean anormalmente elevados.
- 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 (posibilita que los hielos del planeta se fundan cíclicamente).
- Favorecen la elevada conductividad eléctrica del agua



Parte II: sólidos covalentes

Contenidos

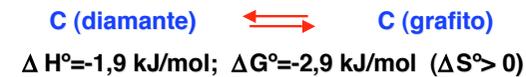
- Sólidos con redes covalentes**
 - 1. Características generales
 - 2. Estructura y propiedades del diamante
 - 3. Otros sólidos covalentes
 - 4. Propiedades de los sólidos covalentes
- Un sólido con dos tipos de interacciones: El grafito.**
 - 1. Estructura y enlace en el grafito
 - 2. Propiedades y 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
- Red cristalina formada por....
 - átomos unidos entre sí mediante enlaces covalentes
 - red tridimensional
 - no es posible definir entidades moleculares discretas: son moléculas gigantes
- Presentan estructuras abiertas poco compactas
 - enlaces direccionales
 - número de enlaces 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)

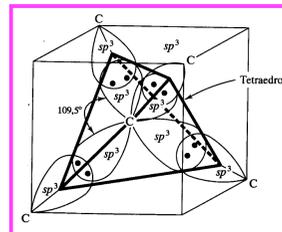
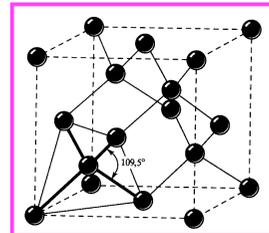
Diamante

- Estado natural:
 - Es una variedad polimórfica del carbono
 - Existe en la Naturaleza: es metaestable
 - La forma estable es el grafito
- ¿Porqué los diamantes no se transforman en grafito?
 - velocidad de transformación lentísima (afortunadamente para el propietario)
- El más grande: *El Cullinam* (25/01/1905) 621,2 g



Diamante

- Estructura y enlace
 - cada átomo de C unido a otros 4 de C (tetraédrica)
 - 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.
 - f. alto (~3500°C)
 - gran dureza (10 en la escala de Mohs)
 - aislante (electrones localizados entre C-C)
 - excelente conductor térmico
 - insoluble en todos los disolventes



Otros sólidos covalentes

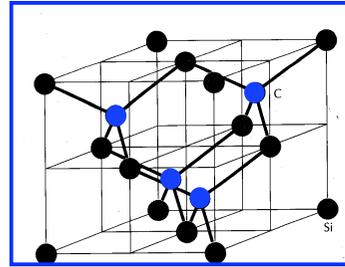
- Carburo de silicio, carborundo
 - material artificial
 - forma β :
 - estructura derivada del diamante
 - dureza similar al diamante
- Si (p.f.=1414°C), Ge (p.f.=958,5°C) (estructura tipo diamante)
- Forma cúbica del BN
- Propiedades de los sólidos covalentes
 - p.f. y p.e. altos
 - gran dureza
 - típicamente aislantes
 - muy poco solubles (en cualquier disolvente)



β -SiC

▪ 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

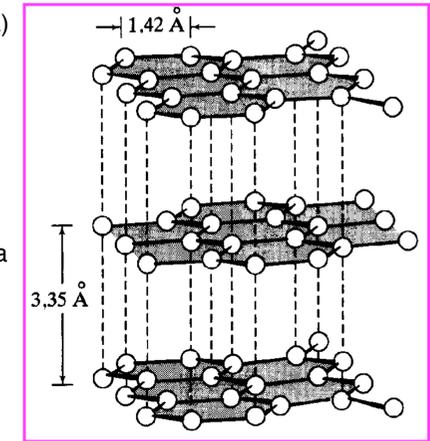
Grafito

▪ Estructura:

- Láminas unidas por fuerzas van der Waals (distancia entre capas $3,35 \text{ \AA}$)
 - fácil exfoliación

▪ Enlace en la lámina:

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



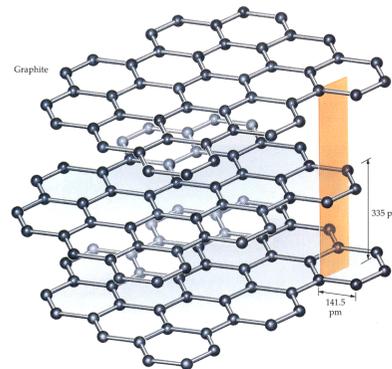
Grafito

▪ Propiedades

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

▪ Aplicaciones

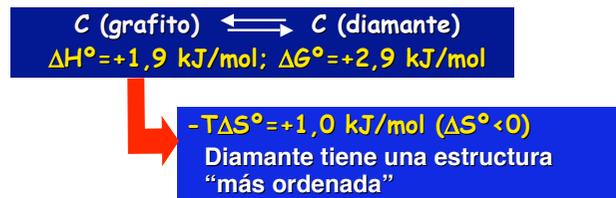
- Fabricación electrodos
- Minas para lápices



Para saber mas

Transformación del grafito en diamante

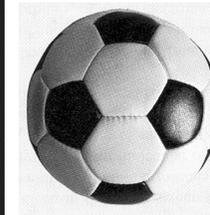
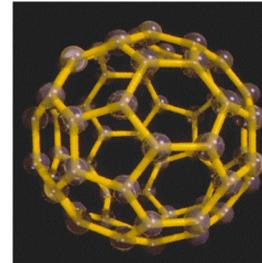
- Grafto: Forma del C termodinámicamente estable a P y T ambiente
- A T ambiente se requieren ~ 15000 atm. para conseguir cierta transformación (grafito \rightarrow diamante)
- Equilibrio se alcanza con gran lentitud \rightarrow catalizador



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 ($\sim 1,5 \text{ g/cm}^3$)
- 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 $T < 28 \text{ K}$.
 - 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.