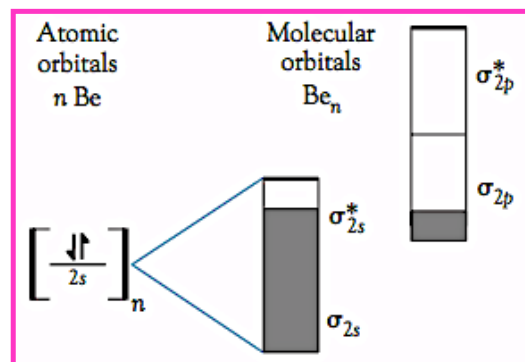
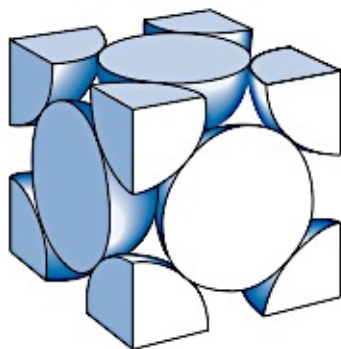
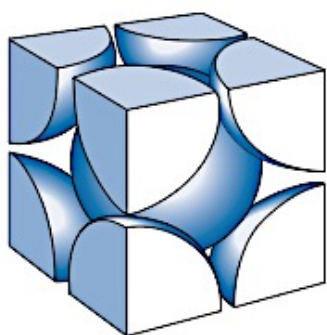




Facultat
de Química

Tema 2A. Estructura y Enlace en los Metales (Revisión)



(adaptadas de: G. Rayner-Canham, T. Overton, *Descriptive Inorganic Chemistry*, 5th ed, W. H. Freeman and Co, 2010)

Prof. Responsable: José María Moratal Mascarell. Catedrático de Química Inorgánica (jose.m.moratal@uv.es)¹



Facultat
de Química

Tema 2A. Estructura y Enlace en los Metales (Revisión)

Índice

- 1. Clasificación de los sólidos según el tipo de enlace
- 2. Características generales de los metales
- 3. Estructuras de los sólidos metálicos
 - 1. Polimorfismo
 - 2. Tipos estructurales
 - a) cúbica simple
 - b) cúbica centrada en el cuerpo
 - c) cúbica de empaquetamiento compacto (c.e.c) o centrada en
 - d) hexagonal de empaquetamiento compacto (h.e.c)
- 4. Enlace en los metales. Teoría de bandas: TOM aplicada a los metales
- 5. Conductividad eléctrica
- 6. Semiconductores y aislantes
- 7. Complementos formativos

1. Clasificación de los sólidos según el enlace

- **Red cristalina**
 - las partículas que constituyen el sólido ocupan posiciones que se repiten en el espacio con regularidad
 - estructura tridimensional (red cristalina) (*)
 - partículas del sólido (átomos, iones o moléculas)
 - movimientos de vibración → limitados
 - ¿movimientos de traslación? → impedidos
- ¿Cómo se clasifican los sólidos según el enlace?
 - moleculares
 - de red covalente
 - iónicos
 - metálicos
- Comportamientos intermedios
 - sólidos con dos tipos de enlace (p.e. grafito)
 - sólidos con enlace intermedio (SiO_2)

(*) celda unidad: mínima unidad que al repetirla (sin dejar espacios) reproduce el cristal completo

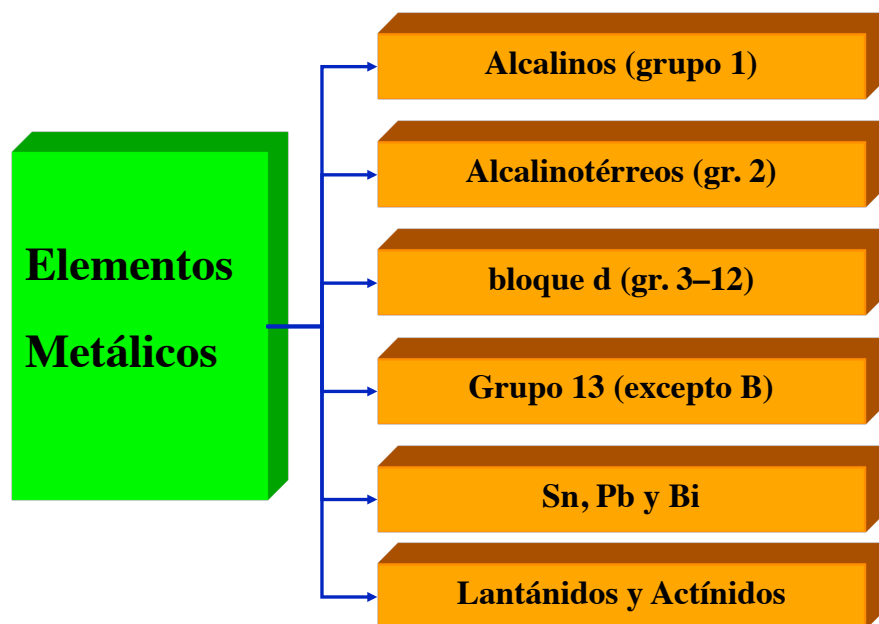
3

- ¿Cuáles son las propiedades características de cada tipo de sólido?
 - 1. Moleculares
 - moléculas unidas mediante fuerzas intermoleculares débiles
 - p. f. y p. e. bajos
 - no conductores electricidad
 - 2. de Red Covalente
 - red tridimensional de átomos unidos mediante enlaces covalentes
 - p. f. y p. e. altos
 - aislantes eléctricos
 - 3. Iónicos
 - cationes y aniones unidos fuertemente por atracciones electrostáticas
 - p. f. y p. e. altos
 - no conductores electricidad en estado sólido
 - conducen en estado fundido o sus disoluciones acuosas
 - 4. Metálicos
 - átomos unidos fuertemente por fuerzas de enlace metálico
 - p. f. y p. e. altos (excepciones: Hg, Ga,...)
 - conductores eléctricos en fase sólida y fundidos

4

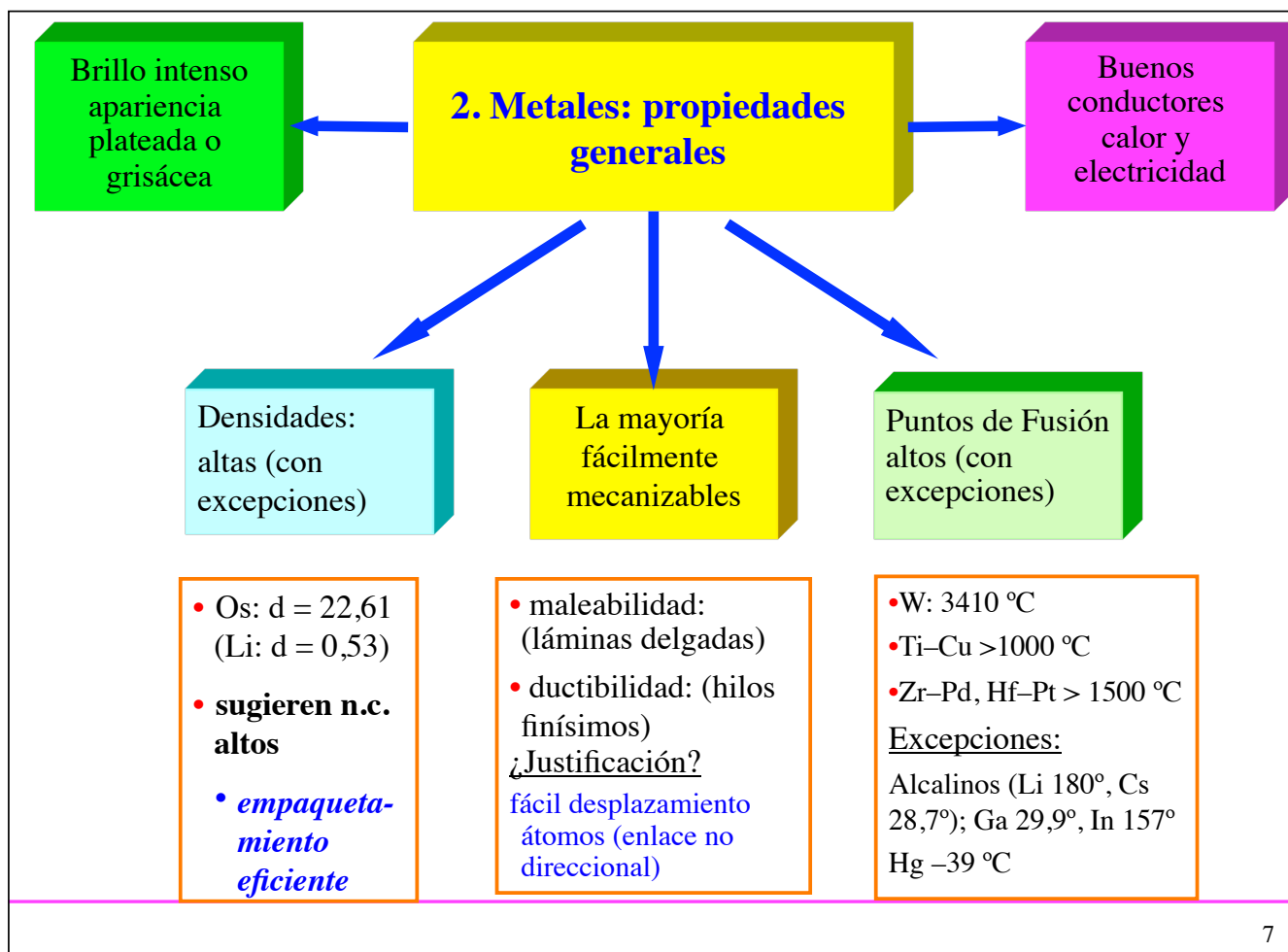
1. Introducción:

- ¿Cuántos elementos del SP son metálicos?



Li	Be	Metales ~ 85 no metales ~ 25												
Na	Mg											Al		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	
Cs	Ba	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi
Fr	Ra	Ac*	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc

Lantánidos (14) y Actínidos (14)



2. Características de los Metales

Fuerzas de cohesión del sólido metálico														
ΔH_s° (kJ·mol ⁻¹)														
Li 161	Be 322													
Na 108	Mg 144											Al 333		
K 90	Ca 179	Sc 381	Ti 470	V 515	Cr 397	Mn 285	Fe 415	Co 423	Ni 422	Cu 339	Zn 131	Ga 272		
Rb 80	Sr 165	Y 420	Zr 593	Nb 753	Mo 659	Tc 661	Ru 650	Rh 558	Pd 373	Ag 285	Cd 112	In 237	Sn 301	
Cs 79	Ba 185	La 431	Hf 619	Ta 782	W 851	Re 778	Os 790	Ir 669	Pt 565	Au 368	Hg 61	Tl 181	Pb 195	Bi 209

Enlace metálico

Hg: casi tan débil como fuerzas intermoleculares

W : fuerza comparable a un enlace covalente múltiple [C≡C 835 ; N≡N 942 kJ·mol⁻¹]

8

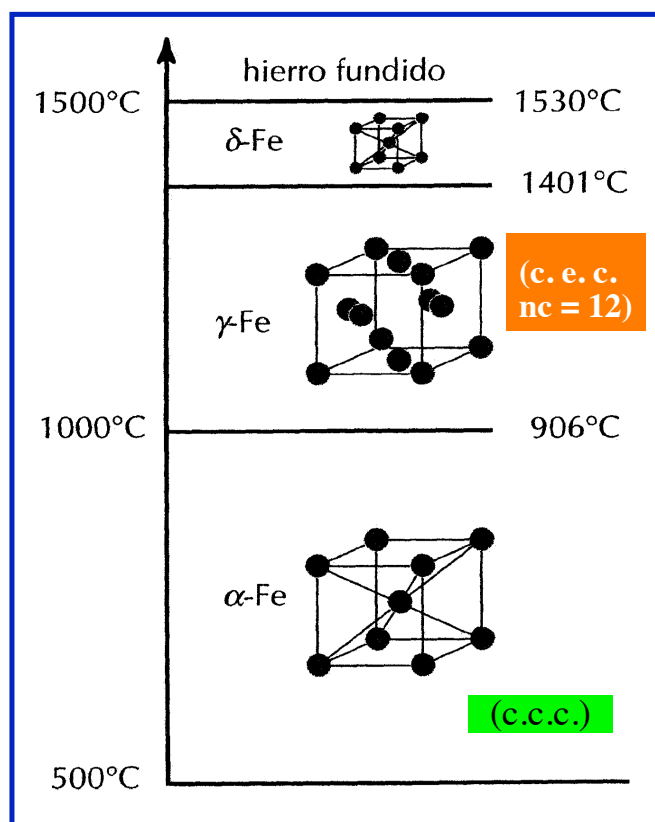
1. Polimorfismo (alotropía si son elementos)

- cada metal puede adoptar diferentes estructuras
 - según P, T
- se denominan α , β , γ , δ ,...
- la forma α es la más estable a baja temperatura

forma β -Fe sólo estable a P alta

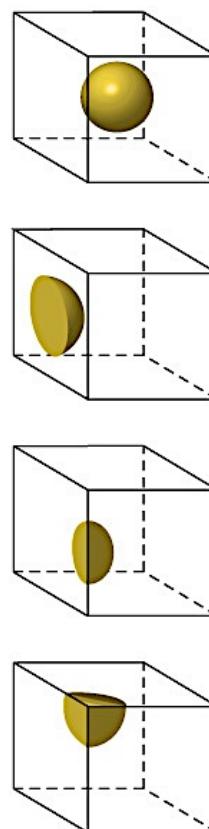
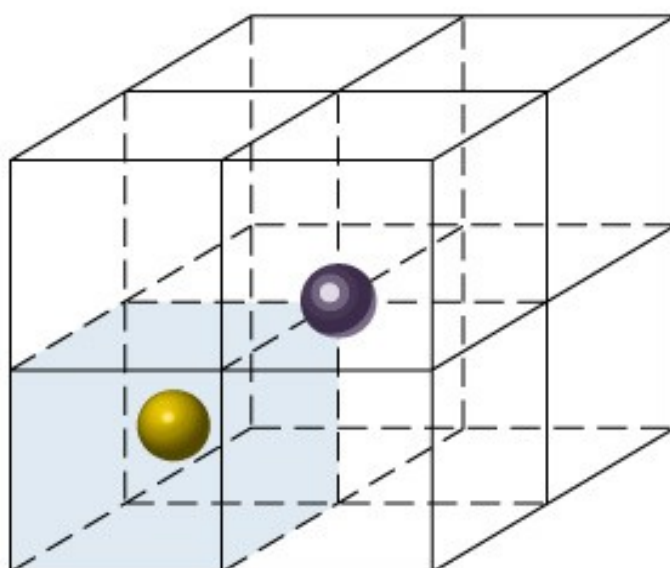
(adaptada de: J. Casabó, *Estructura Atómica y Enlace Químico*, Reverté S.A., 1999)

3. Estructuras de los Metales



9

Número de átomos en la celda unidad



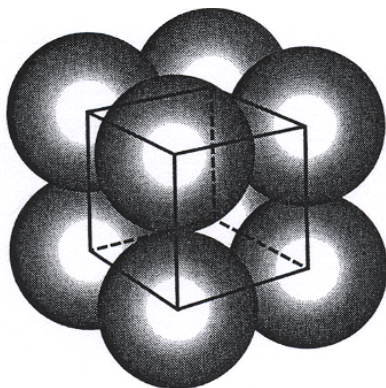
(adaptada de: R. H. Petrucci, W. S. Harwood, G. E. Herring, *General Chemistry*, 8th ed, Prentice-Hall, 2002)

10

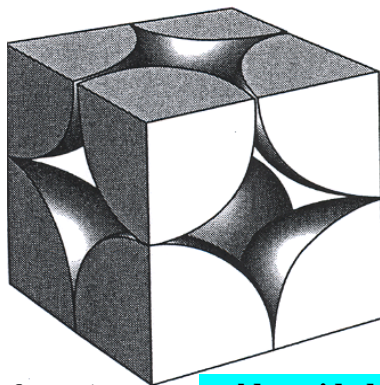
3. Estructuras de los Metales

2. Tipos estructurales

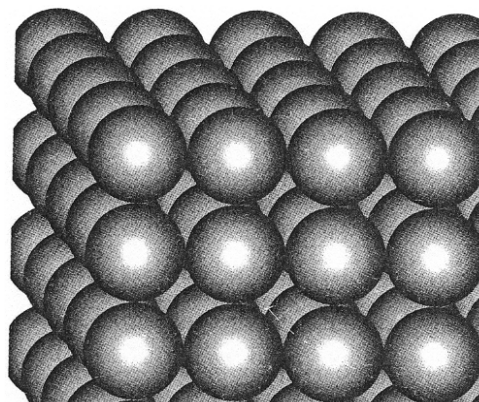
- a) Cúbica simple (cúbica primitiva)
 - muy poco frecuente
 - sólo se presenta en α -Po
 - Hg $\rightarrow$ cúbica simple distorsionada
 - 1 átomo en cada vértice cubo (ζ n. c.? 6)



(adaptadas de: G. Rayner-Canham, *Descriptive Inorganic Chemistry*, 2nd ed, W. H. Freeman and Co, 1999)



celda unidad



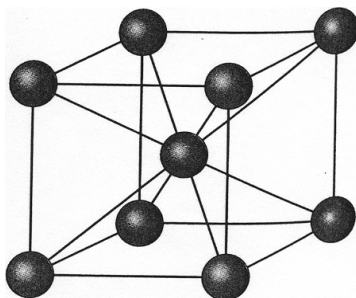
(adaptada de: J. Casabó, *Estructura Atómica y Enlace Químico*, Reverté S.A., 1999)

- ζ Átomos en celda unidad?
 - $8 \cdot (1/8) = 1$
- bajo factor ocupación:
- $f = (V_{\text{ocupado átomos}} / V_{\text{cubo}}) \cdot 100$
- $f = [1 \cdot (4/3)\pi r^3 / a^3] \cdot 100 = [1 \cdot (4/3)\pi r^3 / (2r)^3] \cdot 100$
- $f = (\pi/6) \cdot 100 = 52,3\%$

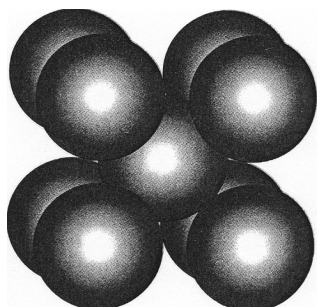
11

2. Tipos estructurales

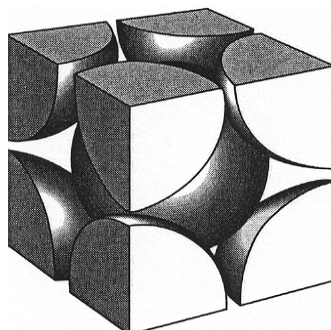
- b) Cúbica centrada en el cuerpo
- La presentan:
 - gr. 1: alcalinos
 - Ba, Ra
 - gr. 5: V, Nb, Ta
 - gr. 6: Cr, Mo, W
 - α -Fe, Eu



(adaptada de: J. Casabó, *Estructura Atómica y Enlace Químico*, Reverté S.A., 1999)



(adaptada de: J. Casabó, *Estructura Atómica y Enlace Químico*, Reverté S.A., 1999)



(de: G. Rayner-Canham, *Descriptive Inorganic Chemistry*, 2nd ed, W. H. Freeman and Co, 1999)

3. Estructuras de los Metales

- al introducir un átomo en el centro del cubo la celda unidad tendrá que expansionarse(*)
 - no habrá contacto según arista

- 1 átomo en cada vértice y centro del cubo (ζ n. c.? 8)

- ζ átomos por celda unidad?
 - 2 átomos
- ζ factor de ocupación?
 - $f = [2 \cdot (4/3)\pi r^3 / a^3] \cdot 100$
 - $(4 \cdot r)^2 = 3 \cdot a^2$
 - $f = (3)^{1/2} (\pi/8) \cdot 100$
 - $f = 68\%$

(*) hueco cúbico: sólo cabe un átomo de tamaño 73,2% del tamaño de los átomos que generan el hueco

12

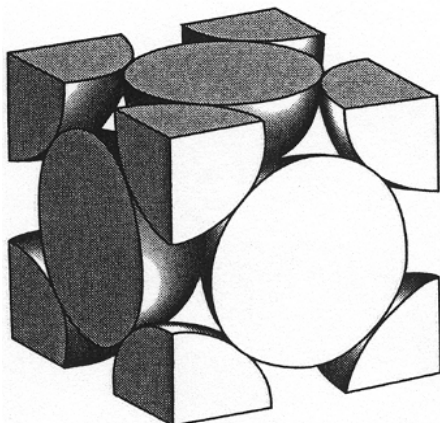
2. Tipos estructurales

c) Cúbica de empaquetamiento compacto (o cúbica centrada en las caras)

La presentan:

- Ca, Sr, Al, Pb
- Rh, Ir
- gr. 10: Ni, Pd, Pt
- gr. 11: Cu, Ag, Au

- 1 átomo en cada vértice y centro de caras del cubo (¿n. c.? 12)

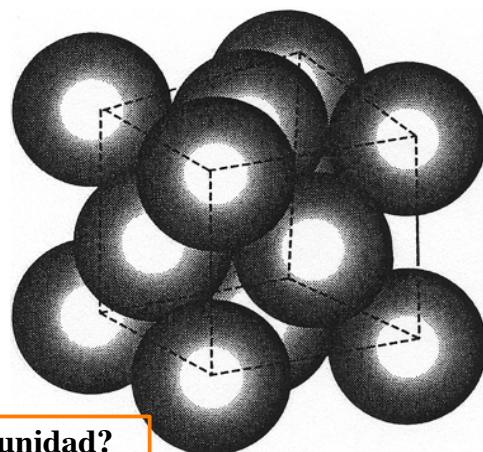


¿átomos por celda unidad?

- 4 átomos

¿factor de ocupación?

- $f/100 = 4 \cdot (4/3)\pi r^3 / a^3$
- $4 \cdot r = \text{diagonal cara cubo}$
- $4 \cdot r = a \cdot (2)^{1/2}$
- $f/100 = (2)^{1/2}(\pi/6) = 0,74$
- $f = 74\%$



(adaptadas de: G. Rayner-Canham, *Descriptive Inorganic Chemistry*, 2nd ed, W. H. Freeman and Co, 1999)

13

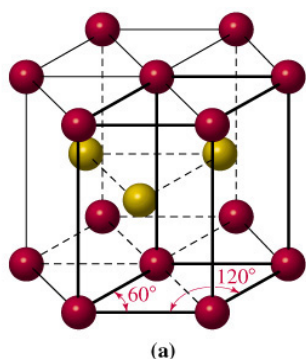
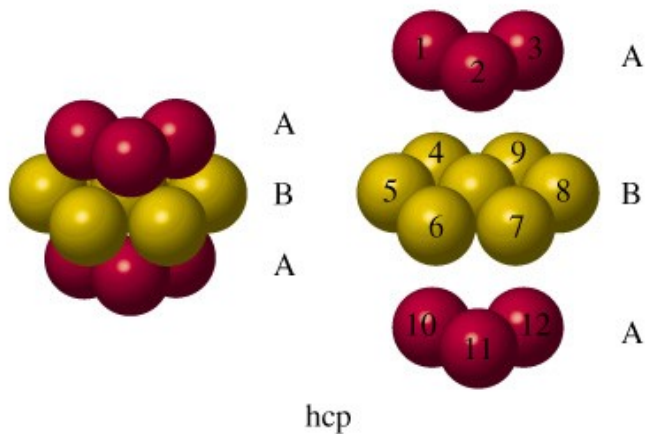
3. Estructuras de los Metales

2. Tipos estructurales

d) Hexagonal de empaquetamiento compacto

La presentan:

- Be, Mg
- gr. 3: Sc, Y, La
- gr. 4: Ti, Zr, Hf
- Tc, Re
- Ru, Os
- Co,
- Zn, Cd
- Tl



(a)

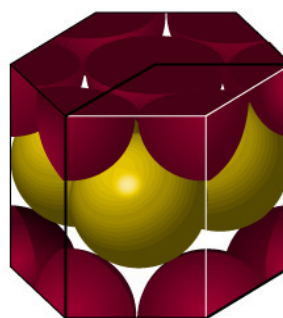
- ¿n. c.? = 12

- ¿átomos por celda unidad?

- $3 + 12 \cdot (1/6) + 2 \cdot (1/2) = 6$

- ¿factor de ocupación?

- $f = 74\%$



(b)

(adaptadas de: R. H. Petrucci, W. S. Harwood, G. E. Herring, *General Chemistry*, 8th ed, Prentice-Hall, 2002)

14

3. Estructuras de los Metales

Elementos Metálicos: Estructuras

Li	Be																	
Na	Mg																	Al
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge					
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn					
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb					

cúbica centrada en el cuerpo

cúbica compacta

hexagonal compacta

4. Enlace en los Metales

1. Teoría de Orbitales Moleculares (teoría de bandas)

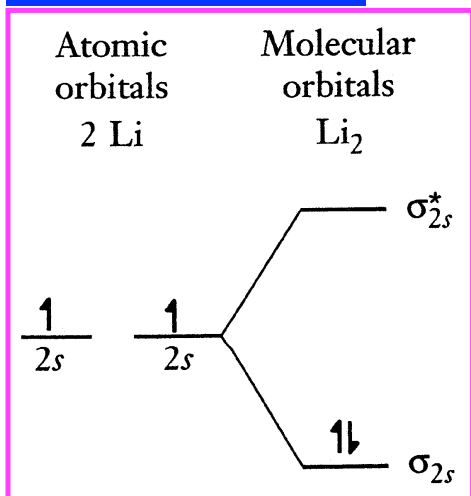
¿El enlace entre un átomo metálico y cada uno de sus vecinos podría ser mediante compartición de un par de electrones?



n. c. alto

*no tienen suficientes electrones de valencia
para formar enlaces por pares de electrones*

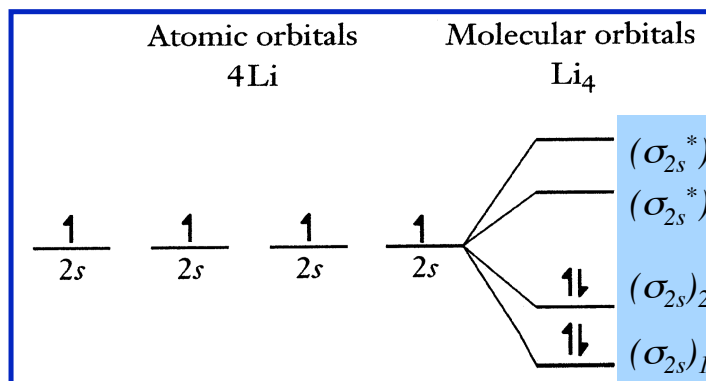
a) 2 átomos de Litio



Li a 500–600 K: $\text{Li(l)} \rightleftharpoons \text{Li(v)}$

- vapor Li contiene Li₂(g)
- $E_D = 104,6 \text{ kJ/mol}$; $d_0 = 2,68 \text{ \AA}$

b) 4 átomos de Litio

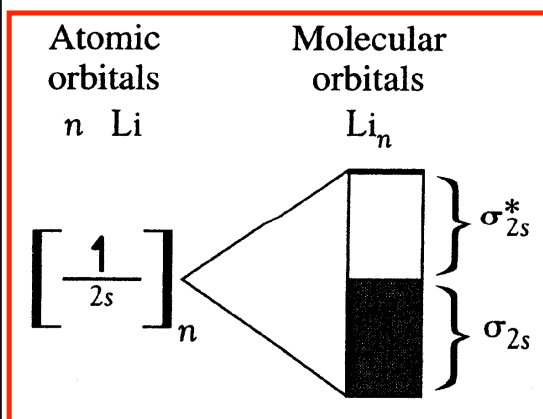


- La mitad de los OM's son esencialmente enlazantes
- La otra mitad de los OM's son esencialmente antienlazantes

(adaptadas de: G. Rayner-Canham, *Descriptive Inorganic Chemistry*, 2nd ed, W. H. Freeman and Co, 1999)

17

c) “n” átomos de Litio (Li_n): “n” OA's 2s y “n” electrones



- ¿nº OM's antienlazantes vacíos?
- ¿nº de OM's enlazantes llenos?

- anchura de la banda:
depende del grado de solapamiento 2s–2s

(adaptada de: G. Rayner-Canham, *Descriptive Inorganic Chemistry*, 2nd ed, W. H. Freeman and Co, 1999)

1 mol de Li (m. a. 6,941); $d = 0,534$
 $V = 6,941/0,534 = 12,998 \text{ cm}^3$ (cubo de 2,351 cm arista)

• $6,023 \cdot 10^{23}$ OA's 2s

- entre 2 OM's consecutivos la diferencia energética es muy pequeña → serie finita, discreta, de niveles de energía



BANDA de NIVELES

- En un intervalo de 200–400 kJ/mol pueden haber 10^{20} niveles

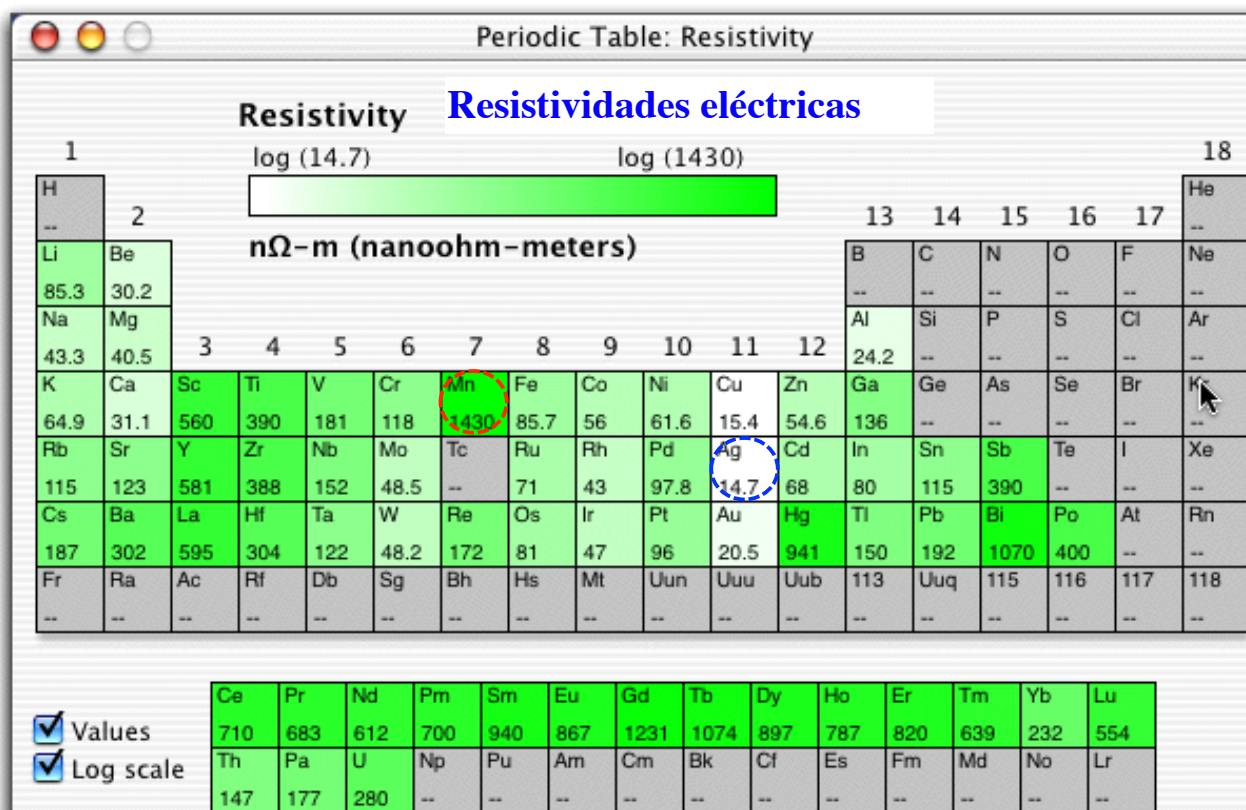
18

- **propiedad característica de los metales**
- **gran diferencia entre la conductividad de un metal y otro tipo de sólido (iónico, molecular, red covalente)**
 - **Pu $\rightarrow$ peor conductor metálico**
 - » **tiene conductividad $\sim 10^5$ mayor que la de un no metal**
 - **Pu unas 500 veces menos conductor que Ag**

Table 5.1 Electrical conductivity of various solids

Substance	Type of bonding	Conductivity [(ohm·cm) ⁻¹]
Silver	Metallic	6.3×10^5
Copper	Metallic	6.0×10^5
Sodium	Metallic	2.4×10^5
Zinc	Metallic	1.7×10^5
Sodium chloride	Ionic	10^{-7}
Diamond	Covalent giant molecule	10^{-14}
Quartz	Covalent giant molecule	10^{-14}

19

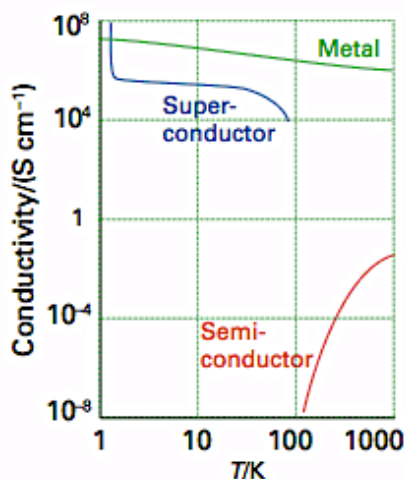


Cu, Ag y Au → elevada conductividad
Mn → menor conductividad eléctrica

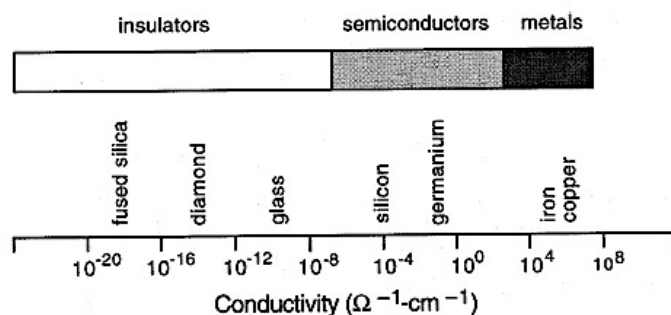
Ag es el mejor conductor

1. Conductividad eléctrica: efecto de la temperatura

- Los materiales sólidos exhiben un intervalo de conductividad que se extiende sobre 27 órdenes de magnitud



(adaptada de: P. Atkins, T. Overton, J. Rourke, M. Weller, F. Armstrong, M. Hagerman, *Inorganic Chemistry*, 5th ed, W. H. Freeman Co, 2010)



Efecto de la temperatura:

- conductividad de la mayoría de semiconductores y aislantes
 - aumenta rápidamente con T
- conductividad de los metales
 - disminuye gradualmente con T

21

2. Requisitos para la conductividad eléctrica

- a) los electrones ocupan OM's que se extienden a todo el cristal



la deslocalización electrónica no basta para que exista conductividad eléctrica

- b) ¿qué ocurre cuando se aplica un campo eléctrico?

- el electrón interacciona con el campo aplicado
- el electrón es excitado
- energía de la interacción es pequeña



para que la transición no esté prohibida se requiere que existan niveles vacíos próximos

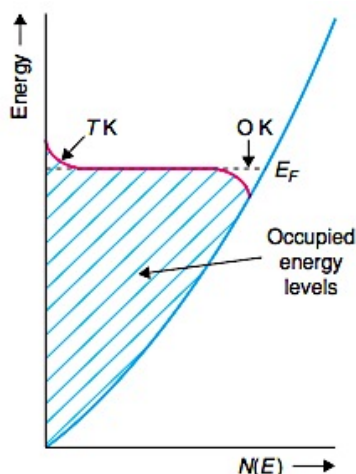
Sólo los electrones próximos al nivel E_F [nivel de Fermi()] serán responsables de la conductividad eléctrica*

22

2. Requisitos para la conductividad eléctrica

5. Conductividad eléctrica

- a temperatura ambiente
 - la energía térmica excita electrones próximos al nivel de Fermi
 - electrones ocuparán orbitales vacíos de mayor energía
- Perfil de la banda de valencia a $T > 0\text{ K}$



(adaptada de: A. R. West, *Solid State Chemistry*, 2nd ed, Wiley, 2014)

Figure 3.28 Density of states versus energy.

23

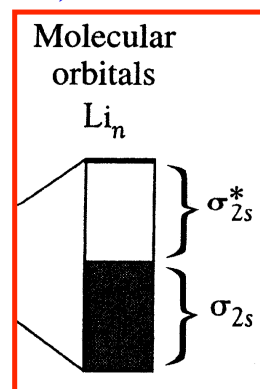
- c) Las excitaciones electrónicas (por interacción con el campo aplicado) sólo son posibles dentro de una “banda” de energía



• **banda de conducción**



banda de conducción debe estar parcialmente vacía



3. ¿Porqué la conductividad de un metal disminuye al aumentar la temperatura [conductividad = $f(1/T)$]?

- si se aplica una ddp habrá flujo neto de electrones en la dirección del campo aplicado
- sólo los electrones desapareados en niveles próximos al de Fermi pueden contribuir a este flujo
- ¿qué ocurre si $T \uparrow$? $\rightarrow$ 2 factores contrapuestos
 - a) no hay aumento sustancial del n° de e⁻ banda conducción
 - b) **aumenta vibración átomos** $\rightarrow$ (interfiere flujo electrones) **¡¡Determinante!!**

24

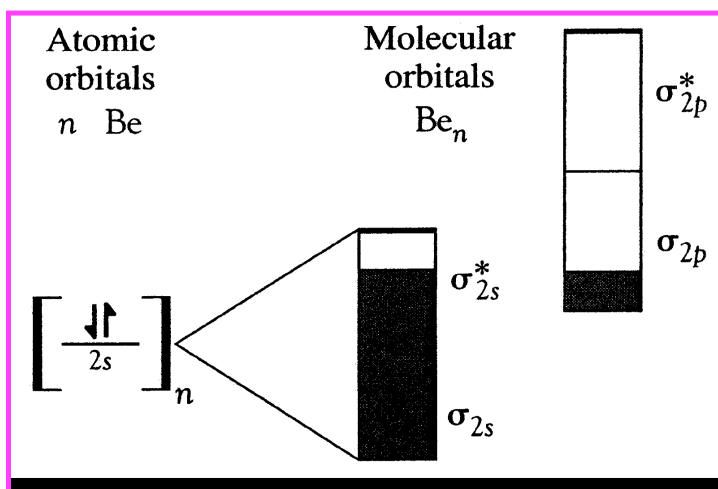
4. Aplicación de la teoría de bandas al Be(s)

5. Conductividad eléctrica

a) Be: [He] 2s²

- con 2 e⁻ de valencia por cada átomo de Be la banda $\sigma_{2s} - \sigma_{2s}^*$ debería estar llena

Be(s) no debería ser conductor: (¡¡pero sí que lo es!!)



b) JUSTIFICACION:

- diferencia energía OA's 2s-2p:
- solapamiento de la banda s con la banda p
- existencia de niveles vacíos accesibles a los electrones de valencia

(adaptada de: G. Rayner-Canham, *Descriptive Inorganic Chemistry*, 2nd ed, W. H. Freeman and Co, 1999)

25

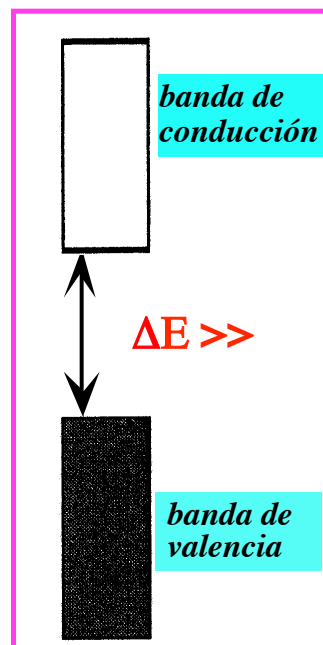
6. Semiconductores y aislantes

1. Aislantes

- aislante eléctrico como el diamante o la sílice:
- gran separación de energía entre la banda de valencia (llena) y la banda de conducción.

C(diamante) $\Delta E \approx 530$ kJ/mol $\rightarrow$ AISLANTE

Elemento	ΔE (kJ/mol)	conductividad?
C(diamante)	533,0	aislante
Si(estr. diam.)	106,6	¿semiconductor?
Ge(estr. diam.)	58,0	semiconductor
Sn(gris)	7,7	“semiconductor”

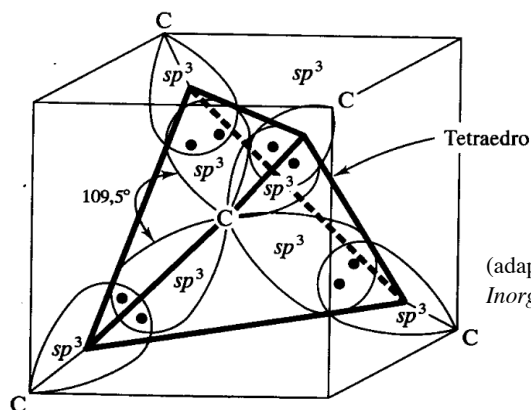


La energía térmica puede promover electrones a la banda vacía si $\Delta E < 100$ kJ/mol (~ 1 eV)

NOTA: conductividad del α -Sn(gris) a 0 °C = $2,09 \cdot 10^3$ ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹

- unas 100 veces menor que el Zn [A. W. Ewald, E. E. Kohnke, *Phys. Rev.*, **1955**, 97(3), p. 607]

26



- Elementos del grupo 14 con estructura diamante:
Aplicación teoría de bandas

(adaptada de: G. E. Rodgers, *Química Inorgánica*, McGraw-Hill, 1995)

¿orbitales de valencia?

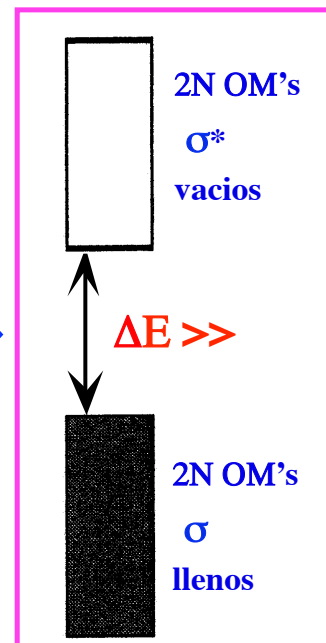
- híbridos sp^3

• N átomos de C $\rightarrow$ ¿orbitales? ¿electrones?

- $4 \cdot N$ orbitales híbridos sp^3
- $4 \cdot N$ electrones valencia

- ¿por qué la ΔE entre la banda de valencia y de conducción disminuye de C a Sn(gris)?

- solapamiento menos efectivo al aumentar n° cuántico principal

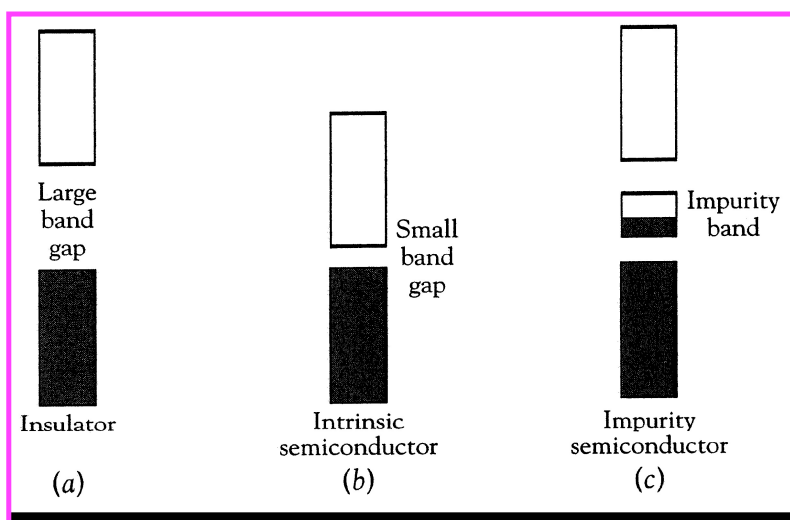


2. Semiconductores intrínsecos y extrínsecos

a) el Ge semiconductor *intrínseco*, muy utilizado en industria electrónica ($\Delta E \approx 0,6$ eV)

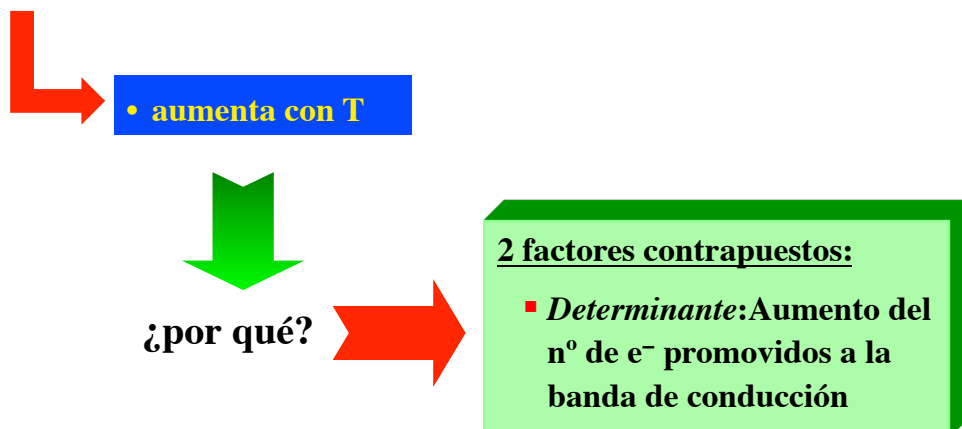
b) el Si puro se encuentra en el límite:

- se puede *dopar* con pequeñas cantidades de P o As para mejorar sus propiedades semiconductoras (semiconductor *extrínseco*)



La adición de la "impureza" modifica la estructura de la banda

3. ¿Cómo varía la conductividad de un semiconductor con la temperatura?



A muy baja temperatura el Ge y Si son buenos aislantes como el diamante

29



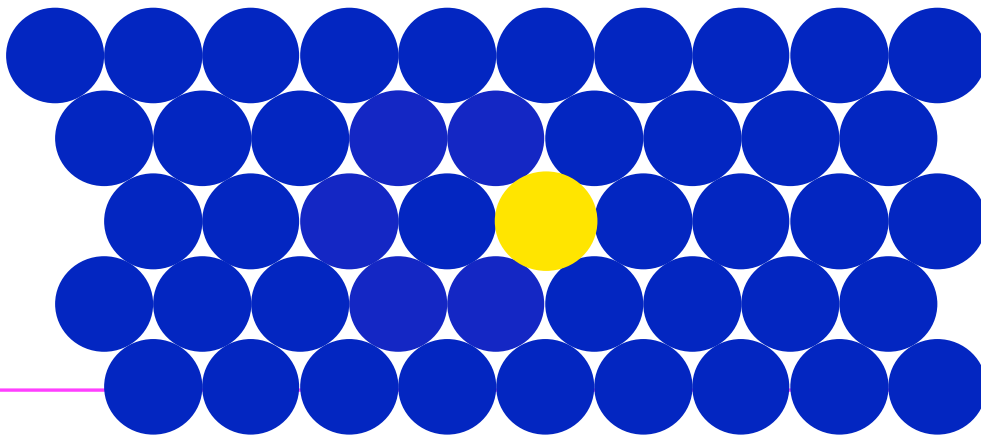
Facultat
de Química

VNIVERSITAT ID VALÈNCIA

7. Complementos formativos

7. Empaquetamiento compacto

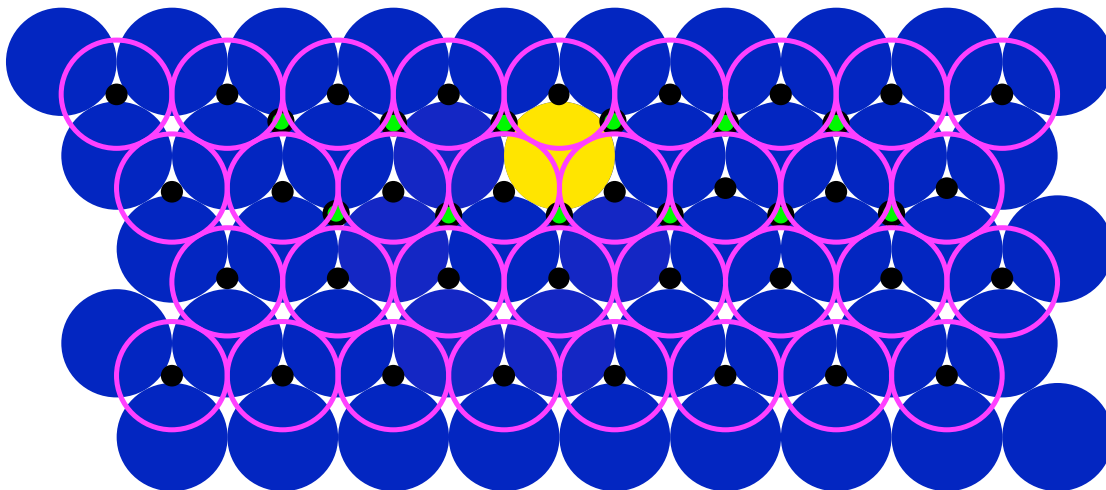
- empaquetar esferas lo más eficientemente posible → ocupan 74% del espacio disponible
- ¿cuándo se presentan estas estructuras?
 - empaquetamiento de partículas esféricas → muchos metales
- 1.- Tipos de empaquetamiento compacto (n. c. = 12)
 - hexagonal de empaquetamiento compacto (h.e.c.)
 - cúbica de empaquetamiento compacto (c.e.c.)
- 2.- Descripción del empaquetamiento compacto:
 - 1ª capa de esferas: cada esfera se rodea de otras 6



31

7. Empaquetamiento compacto

- Superposición de la 2ª capa de esferas:
 - ocupan la mitad de las depresiones existentes encima de la 1ª capa



32

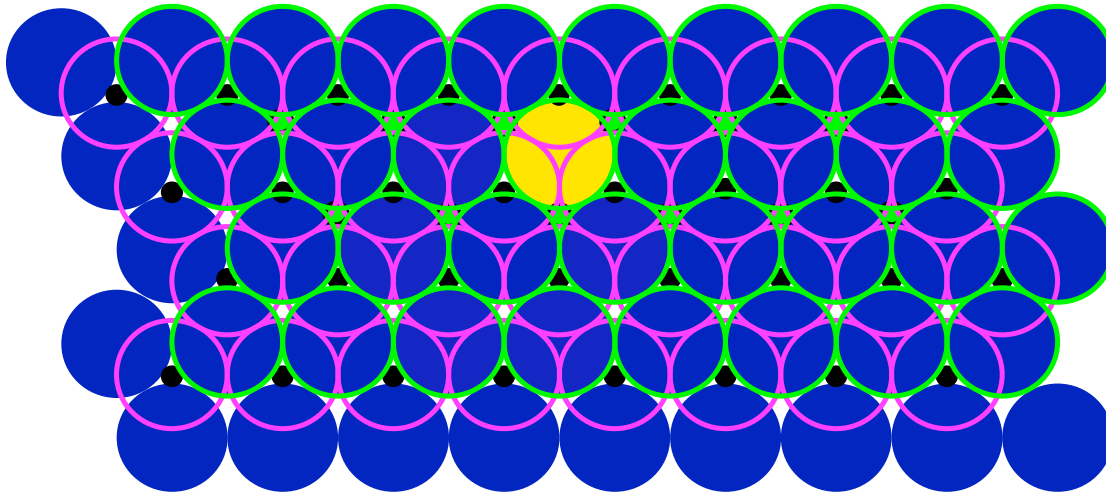
7. Empaquetamiento compacto

- Superposición de la 3ª capa de esferas:

- Existen dos posibilidades de colocación:

- 1) esferas 3ª capa en la vertical de la 1ª capa (h. e. c.) (n. c. = 12)

- » AB AB AB



33

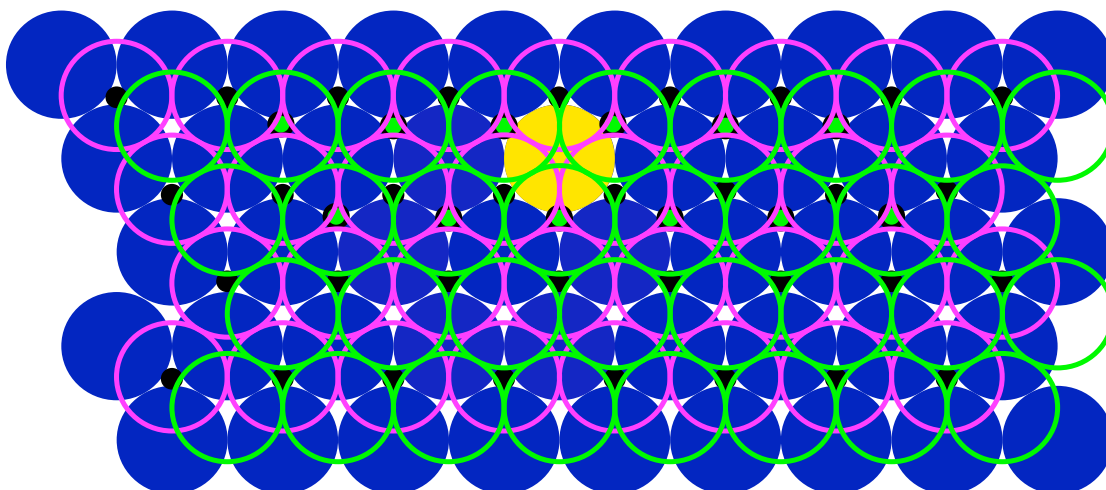
7. Empaquetamiento compacto

- Superposición de la 3ª capa de esferas:

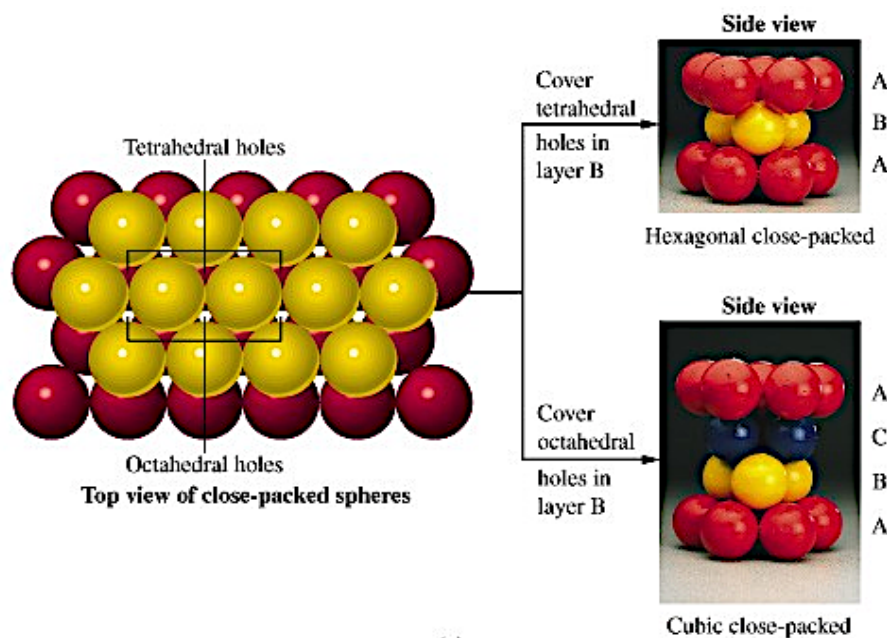
- Existen dos posibilidades de colocación

- 2) esferas 3ª capa ocupan las depresiones de la 2ª capa que no se ocuparon en la 1ª capa (c. e. c.) (n. c. = 12)

- > ABC ABC ABC



34



(adaptada de: R. H. Petrucci, W. S. Harwood, G. E. Herring, *General Chemistry*, 8th ed, Prentice-Hall, 2002)

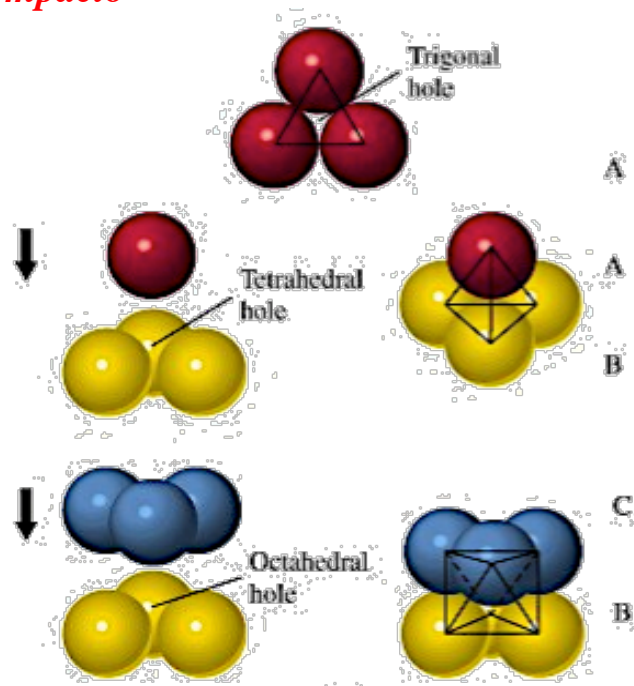
- ***h.e.c.***
 - 1^a y 3^a capa ocupan idéntica posición: AB AB ...
- ***c.e.c.***
 - 1^a y 4^a capa ocupan idéntica posición: ABC ABC ...

35

7. Empaquetamiento compacto

Características del empaquetamiento compacto

- **Espacio total ocupado:**
 - 74% del espacio disponible
- **n.c. = 12**
- **tipos de huecos que generan:**
 - **tetraédricos:**
 - rodeados por 4 esferas
 - hay 2 por cada esfera
 - **octaédricos:**
 - rodeados por 6 esferas
 - hay 1 por cada esfera

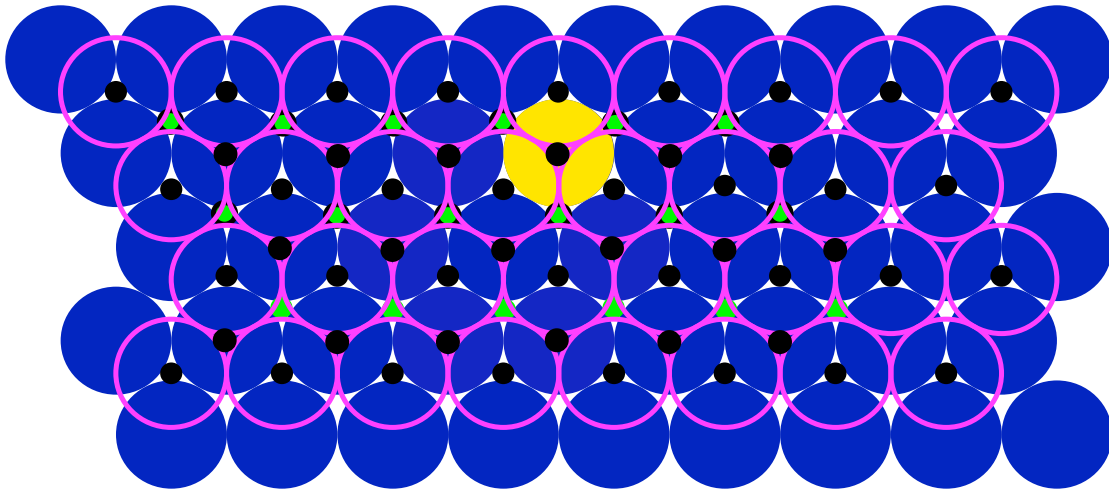


(adaptada de: R. H. Petrucci, W. S. Harwood, G. E. Herring, *General Chemistry*, 8th ed, Prentice-Hall, 2002)

36

7. Empaquetamiento compacto

- empaquetamiento compacto



- tipos de huecos que se generan:

- octaédricos (●): hay 1 por cada esfera
- tetraédricos (●): hay 2 por cada esfera

37

7. Aleaciones y Amalgamas

- a) Aleación: mezcla de dos o más metales
 - bronce (Cu, Sn)
 - latón (Cu, Zn)
- b) Amalgama: aleación de Hg con otros metales
[amalgama dental (en desuso): Hg + Sn, Ag,.....]



- *presentan las propiedades típicas de metales*

38

ALEACIONES

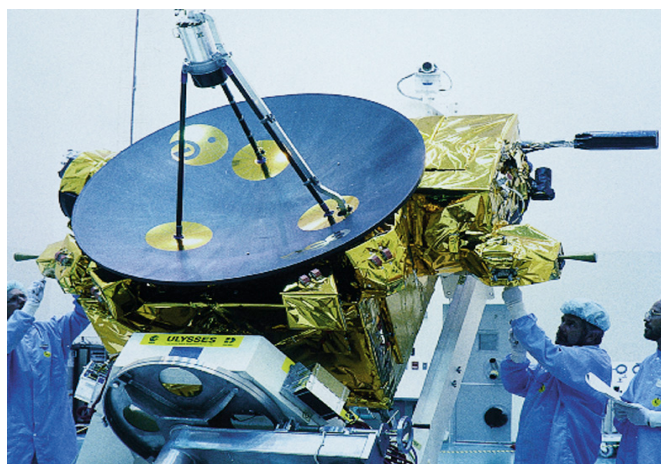
- ❑ **Acero inoxidable:** Fe (74%), Cr(18%), Ni (8%)
- ❑ **Bronce:** Cu, Sn (cantidades menores Pb, ...)
- ❑ **Latón:** Zn, Cu y pequeñas cantidades de Sn, Pb y Fe (envase conservas, bote bebidas)
- ❑ **Monedas:** aleaciones de Cu, Ni, (Ag y Au)
- ❑ **Aleación de soldar:** Sn y Pb
- ❑ **Aleaciones ligeras:**
 - ❖ **Bicicleta de carreras:** Acero, Mo, Mg y Ti
 - ❖ **Aviones:** 93,7% Al y 6,3% de Cu



39

Conductividad

- ❑ **Conductores:** Cu, Ag, Au
- ❑ **Semiconductores:**
 - ❖ Si, GaSb, InSb, GaAs, InAs
 - ❖ células solares, ordenadores alta velocidad



Cubierta de Oro de una antena espacial
(adaptada de: R. H. Petrucci, F. G. Herring, J. D. Madura, C. Bissonnette, *Química General*, 10ª ed, Pearson, 2011)

❖ **Superconductores:** $Hg_{0,8}Tl_{0,2}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8,33}$ a 138 K

■ próximas décadas:

- ❖ Transmisión de energía eléctrica de modo eficiente
- ❖ Ferrocarriles con levitación magnética

40