

## 13.16 Enlace en sólidos

Los sólidos cristalinos se clasifican en categorías según los tipos de partículas presentes en el cristal y de los enlaces o interacciones entre ellas. Las cuatro categorías son 1) sólidos metálicos, 2) sólidos iónicos, 3) sólidos moleculares y 4) sólidos covalentes. En la tabla 13.10 se presenta un resumen de estas categorías de sólidos y sus propiedades típicas.

### Sólidos metálicos

Los metales cristalizan como sólidos en los cuales se considera que los iones metálicos ocupan los sitios de la red y están embebidos en una nube de electrones de valencia deslocalizados. Casi todos los metales cristalizan en uno de los tres tipos de redes: 1) cúbica centrada en el cuerpo (cccu), 2) cúbica centrada en la cara (ccca, que también se conoce como cúbica de empaquetamiento compacto) y 3) hexagonal de empaquetamiento compacto. Los dos últimos tipos reciben el nombre de estructuras de empaquetamiento compacto debido a que las partículas (en este caso átomos metálicos) están distribuidas de la manera más compacta posible. Las diferencias entre las dos estructuras de empaquetamiento compacto se ilustran en las figuras 13.26 y 13.27, sean esferas de igual tamaño que representen átomos metálicos idénticos u otras partículas cualesquiera, que formen estructuras de empaquetamiento compacto. Considere una capa de esferas empaquetadas en el plano *A*, de la manera más compacta posible (figura 13.27a). En las depresiones del plano *A* se coloca un plano idéntico de esferas, *B*. Si el tercer plano se coloca con sus esferas directamente arriba de las del plano *A*, resulta la distribución *ABA*. Esta es la estructura de empaquetamiento compacto hexagonal (figura 13.27a). El modelo extendido de distribución de los planos es *ABABAB*... Si la tercera capa se coloca en la serie alterna

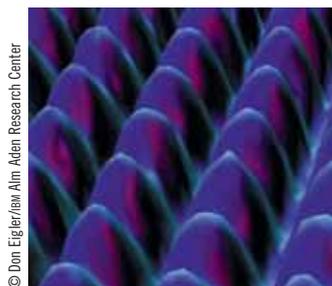


Imagen producida por el microscopio electrónico de barrido de los átomos de la superficie del níquel metálico.

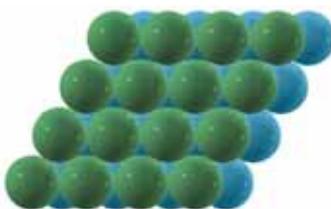
Tabla 13.10 Características de los tipos de sólidos

	Metálico	Iónico	Molecular	Covalente
Partículas de la celda unitaria	Iones metálicos en “nube de electrones”	Aniones, cationes	Moléculas (o átomos)	Átomos
Fuerzas de interpartículas más potentes	Enlaces metálicos (debido a atracción entre cationes y electrones)	Electrostática	Dispersión, dipolo-dipolo o puentes de hidrógeno	Enlaces covalentes
Propiedades	De blandos a muy duros; buenos conductores del calor y electricidad; intervalo amplio de puntos de fusión (−39 a 3400 °C)	Duros; quebradizos; malos conductores del calor y electricidad; puntos de fusión elevados (400 a 3000 °C)	Blandos; malos conductores del calor y electricidad; puntos de fusión bajos (−272 a 400 °C)	Muy duros; malos conductores del calor y electricidad;* puntos de fusión elevados (1200 a 4000 °C)
Ejemplos	Li, K, Ca, Cu, Cr, Ni (metales)	NaCl, CaBr <sub>2</sub> , K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (sales típicas)	CH <sub>4</sub> (metano), P <sub>4</sub> , O <sub>2</sub> , Ar, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, S <sub>8</sub>	C (diamante), SiO <sub>2</sub> (cuarzo)

\*Excepciones: el diamante es buen conductor del calor; el grafito es blando y es buen conductor de la electricidad.



**A** Esferas en el mismo plano, empaquetadas de la manera más compacta posible. Cada esfera está en contacto con otras seis esferas.

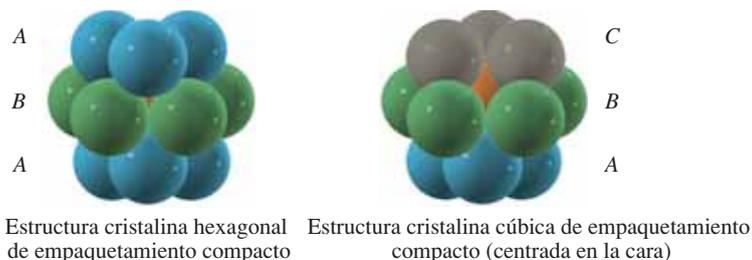


**B** Esferas en dos planos, empaquetadas de la manera más compacta posible. Todas las esferas representan átomos o iones *idénticos*; se utilizan colores distintos *sólo* para poder visualizar las capas. Los cristales reales tienen mucho más de dos planos. Cada esfera está en contacto con otras seis de su propia capa, tres en la capa arriba y tres en la capa debajo de ésta. Esto es, está en contacto con un total de 12 esferas (tiene un número de coordinación de 12).

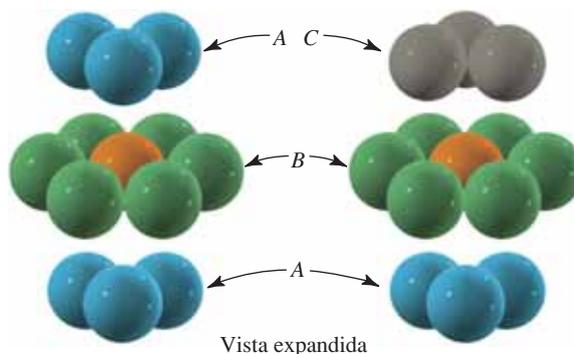
Figura 13.26

► El **número de coordinación** de una molécula o ion es el número de vecinos más cercanos en un cristal. El término tiene otra connotación en el estudio de la química de coordinación (sección 25.3).

de depresiones de la segunda capa, de modo que las esferas de la primera y tercera capas no estén directamente arriba y abajo entre sí, resulta la estructura cúbica de empaquetamiento compacto,  $ABCABCABC \dots$ , (figura 13.27b). En las estructuras de empaquetamiento compacto, cada esfera tiene un *número de coordinación* de 12, o sea 12 vecinas próximas. En las estructuras de empaquetamiento compacto ideales, el 74% de un volumen dado se debe a las esferas y el 26% a espacio vacío. La estructura cúbica centrada en el cuerpo es menos eficiente en empaquetamiento; cada esfera sólo tiene ocho vecinas próximas, y hay más espacio vacío.



► A fin de reducir al mínimo la cantidad de espacio “vacío” en una estructura, el empaquetamiento compacto de estado sólido más eficiente es el que más se adopta. Sin embargo, el tipo exacto de estructura cristalina puede variar según la forma y tamaño de los átomos, iones o moléculas que componen el sólido.



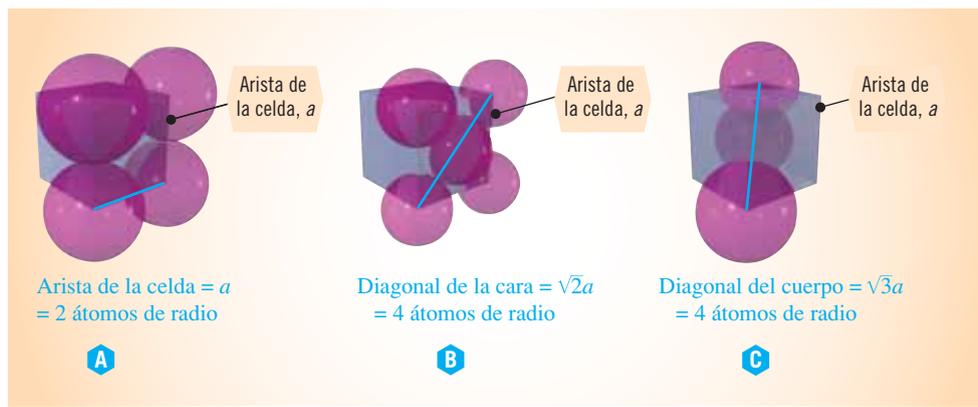
**A** En la estructura hexagonal de empaquetamiento compacto, la primera y tercera capas están orientadas en la misma dirección, en forma tal que cada átomo de la tercera capa (*A*) se encuentre directamente arriba de un átomo de la primera capa (*A*). Todas las esferas representan átomos o iones idénticos; se usan colores diferentes con el fin de ayudar a distinguir las capas.

**B** En la estructura cúbica de empaquetamiento compacto, la primera y la tercera capas están orientadas en dirección opuesta, de modo que no hay ningún átomo de la tercera capa (*C*) que se encuentre directamente arriba de un átomo de cualquiera de las dos primeras capas (*A* y *B*). Si la estructura se extiende en forma indefinida, en ambos casos cada átomo está rodeado por otros 12 átomos y tiene un número de coordinación de 12. Aunque en esta figura no se distingue con facilidad, la estructura cúbica de empaquetamiento compacto es cúbica centrada en la cara. Para ver esto se tendrían que incluir más átomos e inclinar el cúmulo resultante de átomos.

**Figura 13.27** Existen dos estructuras cristalinas en las cuales los átomos están empaquetados de la manera más compacta posible. En los diagramas se muestran las estructuras expandidas para poner en claro la diferencia entre ellas.

### Sugerencia para resolver problemas Ubicación de los vecinos más cercanos en cristales cúbicos

En cualquier estructura cristalina, la distancia de un átomo a uno de sus vecinos más próximos depende de la distribución de los átomos y del tamaño de la celda unitaria. En estructuras que sólo tienen un tipo de átomo, como la de los metales, los vecinos más cercanos de cada átomo pueden visualizarse de la siguiente manera. Recuerde que en una estructura cúbica la arista de la celda unitaria es  $a$ . En una estructura cúbica simple, los vecinos más cercanos se encuentran a lo largo de la arista de la celda  $a$ . En una estructura cúbica centrada en la cara, los vecinos más cercanos se encuentran a lo largo de la diagonal de la cara  $b$ . En una estructura cúbica centrada en el cuerpo, aquellos se encuentran a lo largo de la diagonal del cuerpo  $c$ . Las relaciones que se acaban de describir sólo tienen validez en estructuras que se componen de un tipo de átomo único. En las demás estructuras, las relaciones son más complicadas.

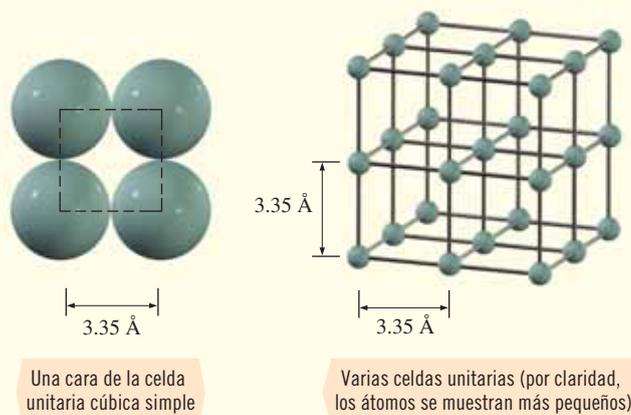


### Ejemplo 13.8 Vecinos más cercanos

En la forma cúbica simple del polonio hay átomos de Po en los vértices de una celda unitaria cúbica simple cuya arista es de  $3.35 \text{ \AA}$ .  $a$ ) ¿Cuál es la distancia más corta entre los centros de los átomos de Po vecinos?  $b$ ) ¿Cuántos vecinos más cercanos tiene cada átomo?

#### Estrategia

Se visualiza la celda cúbica simple.



#### Respuesta

- $a$ ) En el dibujo de la izquierda se muestra una cara de la celda unitaria cúbica, con los átomos en contacto. El centro de los átomos vecinos más próximos está separado por una arista de la celda unitaria, a la distancia de  $3.35 \text{ \AA}$ .
- $b$ ) También se muestra una representación tridimensional de ocho celdas unitarias. Por claridad, en este dibujo los átomos se muestran más pequeños. Considere el átomo en el centro (en la intersección de las ocho celdas unitarias). Como puede advertirse, hay seis vecinos más cercanos a este átomo. Lo mismo es cierto para todo átomo de la estructura.

### Ejemplo 13.9 Vecinos más cercanos

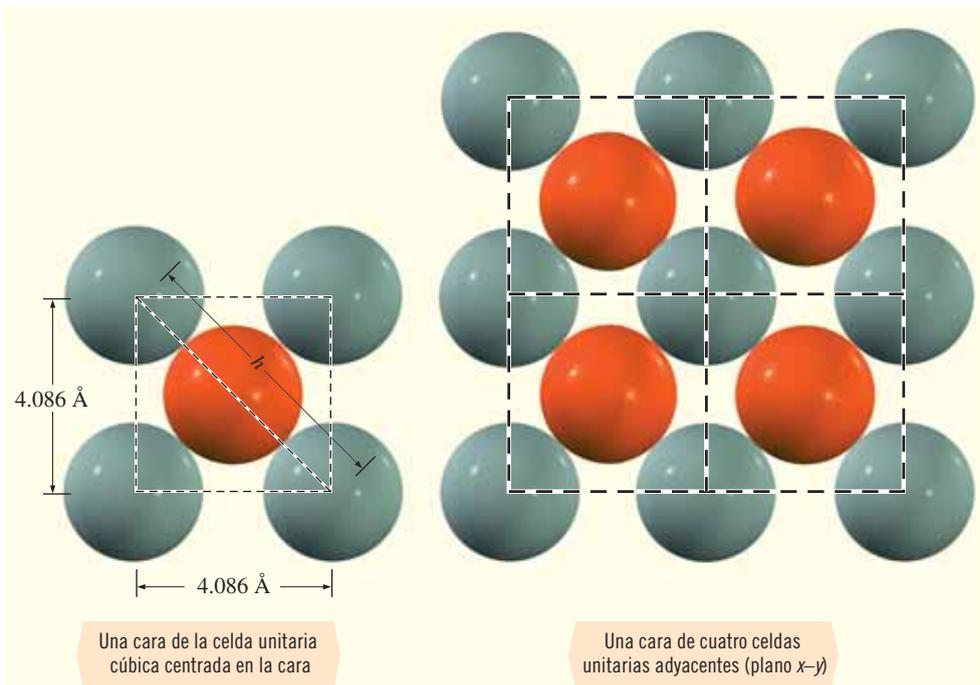
Los cristales de plata son cúbicos centrados en la cara, con una arista de celda de  $4.086 \text{ \AA}$ .

$a$ ) ¿Qué distancia hay entre los centros de los dos átomos de Ag más cercanos?  $b$ ) ¿Cuál es el radio atómico de la plata en este cristal?  $c$ ) ¿Cuántos vecinos más cercanos tiene cada átomo?

#### Estrategia

Se sigue el razonamiento del ejemplo 13.8, con la salvedad de que ahora los dos átomos más cercanos entre sí se encuentran a lo largo de la diagonal de la cara.

► En esta imagen, todos los átomos son idénticos; se usan colores diferentes con el fin de ayudar a que la explicación sea más clara.



### Respuesta

- a) En el dibujo izquierdo se muestra una celda unitaria cúbica centrada en la cara, con los átomos en contacto. Los átomos vecinos más cercanos son aquellos que se encuentran a lo largo de la diagonal de la cara del cubo, por lo que puede visualizarse que la cara se compone de dos triángulos isósceles rectos que comparten una hipotenusa común,  $h$ , y que tienen dos lados de longitud  $a = 4.086 \text{ \AA}$ . La hipotenusa es igual a *dos veces* la distancia de centro a centro. La hipotenusa puede calcularse por el teorema de Pitágoras,  $h^2 = a^2 + a^2$ . La longitud de la hipotenusa es igual a la raíz cuadrada de la suma de los cuadrados de los catetos (lados).

$$h = \sqrt{a^2 + a^2} = \sqrt{2a^2} = \sqrt{2(4.086 \text{ \AA})^2} = 5.778 \text{ \AA}$$

La distancia entre los centros de átomos de plata adyacentes es la mitad de  $h$ , de modo que

$$\text{Distancia} = \frac{5.778 \text{ \AA}}{2} = 2.889 \text{ \AA}$$

- b) La longitud de la hipotenusa de la celda unitaria es igual a cuatro veces el radio del átomo de plata.

$$\text{Radio atómico} = \frac{5.778 \text{ \AA}}{4} = 1.444 \text{ \AA}$$

- c) Para ver el número de vecinos más cercanos, se expande el dibujo izquierdo incluyendo más celdas unitarias, como se muestra en el dibujo de la derecha. Suponga que este es el plano  $x-y$ . El átomo que se muestra en naranja tiene cuatro vecinos más cercanos en este plano. Hay cuatro vecinos más de estos en el plano  $x-z$  (perpendicular al plano  $x-y$ ), y otros cuatro vecinos más en el plano  $y-z$  (también perpendicular al plano  $x-y$ ). Esto da un total de **12 vecinos más cercanos** (número de coordinación 12).

**Ejemplo 13.10 Densidad y volumen de la celda**

Mediante los datos del ejemplo 13.9, calcule la densidad de la plata metálica.

**Estrategia**

Primero se determina la masa de la celda unitaria, esto es, la masa de cuatro átomos de plata. La densidad de la celda unitaria y, por lo tanto, la de la plata, es su masa dividida entre su volumen.

**Respuesta**

$$\begin{aligned} \frac{?}{\text{celda unitaria}} \text{ g de Ag por} &= \frac{4 \text{ átomos de Ag}}{\text{celda unitaria}} \times \frac{1 \text{ mol de Ag}}{6.022 \times 10^{23} \text{ átomos de Ag}} \times \frac{107.87 \text{ g de Ag}}{1 \text{ mol de Ag}} \\ &= 7.165 \times 10^{-22} \text{ g de Ag/celda unitaria} \end{aligned}$$

$$V_{\text{celda unitaria}} = (4.086 \text{ \AA})^3 = 68.22 \text{ \AA}^3 \times \left(\frac{10^{-8} \text{ cm}}{\text{\AA}}\right)^3 = 6.822 \times 10^{-23} \text{ cm}^3/\text{celda unitaria}$$

$$\text{Densidad} = \frac{7.165 \times 10^{-22} \text{ g de Ag/celda unitaria}}{6.822 \times 10^{-23} \text{ cm}^3/\text{celda unitaria}} = 10.50 \text{ g/cm}^3$$

**Ahora debe resolver los ejercicios 90 y 92.**

► En un manual se encuentra que la densidad de la plata es de  $10.5 \text{ g/cm}^3$  a  $20^\circ\text{C}$ .

Los datos que se obtienen a partir de las estructuras cristalinas y los valores experimentales de densidad proporcionan información con la cual puede calcularse el valor del número de Avogadro. En el siguiente ejemplo se ilustran estos cálculos.

**Ejemplo 13.11 Densidad, volumen de celda y número de Avogadro**

El titanio cristaliza en forma de una celda unitaria cúbica centrada en el cuerpo cuya longitud de arista es de  $3.306 \text{ \AA}$ . La densidad del titanio es de  $4.401 \text{ g/cm}^3$ . Utilice estos datos para calcular el número de Avogadro.

**Estrategia**

Se relacionan la densidad y el volumen de la celda unitaria para obtener la masa total de una celda unitaria. Si se conoce el número de átomos por celda unitaria, puede conocerse la masa de un átomo. Si se compara esta masa con la masa atómica conocida, que es la masa de una mol (número de Avogadro) de átomos, puede evaluarse el número de Avogadro.

**Respuesta**

Primero se determina el volumen de la celda unitaria.

$$V_{\text{celda}} = (3.306 \text{ \AA})^3 = 36.13 \text{ \AA}^3$$

Ahora se hace la conversión de  $\text{\AA}^3$  en  $\text{cm}^3$ .

$$? \text{ cm}^3 = 36.13 \text{ \AA}^3 \times \left(\frac{10^{-8} \text{ cm}}{\text{\AA}}\right)^3 = 3.613 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$$

La masa de la celda unitaria es su volumen multiplicado por la densidad observada.

$$\text{Masa de la celda unitaria} = 3.613 \times 10^{-23} \text{ cm}^3 \times \frac{4.401 \text{ g}}{\text{cm}^3} = 1.590 \times 10^{-22} \text{ g}$$

La celda unitaria cccu tiene  $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$  átomos de Ti, de modo que esto representa la masa de dos átomos de Ti. La masa de un solo átomo de Ti es de

$$\text{Masa de 1 átomo} = \frac{1.590 \times 10^{-22} \text{ g}}{2 \text{ átomos}} = 7.950 \times 10^{-23} \text{ g/átomo}$$

A partir de la masa atómica conocida del Ti (47.88), se sabe que la masa de una mol de Ti es de 47.88 g/mol. El número de Avogadro representa el número de átomos por mol y puede calcularse como

$$N_{\text{Prom}} = \frac{47.88 \text{ g}}{\text{mol}} \times \frac{1 \text{ átomo}}{7.950 \times 10^{-23} \text{ g}} = 6.023 \times 10^{23} \text{ átomos/mol}$$

Ahora debe resolver el ejercicio 96.

### Sólidos iónicos

Casi todas las sales cristalizan como sólidos iónicos y estos iones ocupan la celda unitaria. El cloruro de sodio (figura 13.28) es un ejemplo. Muchas sales cristalizan en la distribución (cúbica centrada en la cara) del cloruro de sodio. Otros ejemplos son los haluros de  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{Rb}^+$  y los óxidos y sulfuros  $\text{M}^{2+}\text{X}^{2-}$  como  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{CaS}$  y  $\text{MnO}$ ; otras dos estructuras iónicas comunes son las del cloruro de cesio,  $\text{CsCl}$  (red cúbica simple) y la blenda de zinc,  $\text{ZnS}$  (red cúbica centrada en la cara), que se muestran en la figura 13.29. Entre las sales isomorfas con la estructura del  $\text{CsCl}$  se encuentran  $\text{CsBr}$ ,  $\text{CsI}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{TlCl}$ ,  $\text{TlBr}$  y  $\text{TlI}$ . Los sulfuros de  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Hg}^{2+}$ , junto con el  $\text{CuBr}$ ,  $\text{CuI}$ ,  $\text{AgI}$  y  $\text{ZnO}$ , son isomorfas con la estructura de la blenda de zinc (figura 13.29c).

Los sólidos iónicos suelen ser malos conductores del calor y la electricidad. Sin embargo, los compuestos iónicos líquidos (fundidos) son excelentes conductores de la electricidad debido a la libertad de movimiento de sus iones.

En cierto tipo de sólidos, entre ellos los cristales iónicos, además de las partículas que se encuentran en los vértices de la celda unitaria hay otras *diferentes* que ocupan posiciones distintas dentro en la celda unitaria. Por ejemplo, en la celda unitaria cúbica centrada en la cara del cloruro de sodio puede advertirse que hay iones cloruro en los vértices y en medio de las caras; los iones sodio se encuentran en las aristas entre los iones cloruro y en el centro (véanse las figuras 13.28 y 13.29b). Por lo tanto, la celda unitaria del  $\text{NaCl}$  contiene lo siguiente.

$$\text{Cl}^- \left( \begin{array}{l} \text{ocho en} \\ \text{los vértices} \\ (8 \times \frac{1}{8}) \end{array} \right) + \left( \begin{array}{l} \text{seis en medio} \\ \text{de las caras} \\ (6 \times \frac{1}{2}) \end{array} \right) = 1 + 3 = 4 \text{ iones Cl}^- / \text{ celda unitaria}$$

$$\text{Na}^+ \left( \begin{array}{l} \text{doce en los} \\ \text{vértices} \\ (12 \times \frac{1}{4}) \end{array} \right) + \left( \begin{array}{l} \text{1 en el} \\ \text{centro} \\ 1 \end{array} \right) = 3 + 1 = 4 \text{ iones Na}^+ / \text{ celda unitaria}$$

La celda unitaria tiene igual número de iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$ , como lo requiere su fórmula química. En forma alternativa, puede trasladarse la mitad de la longitud de la celda unitaria en cualquier

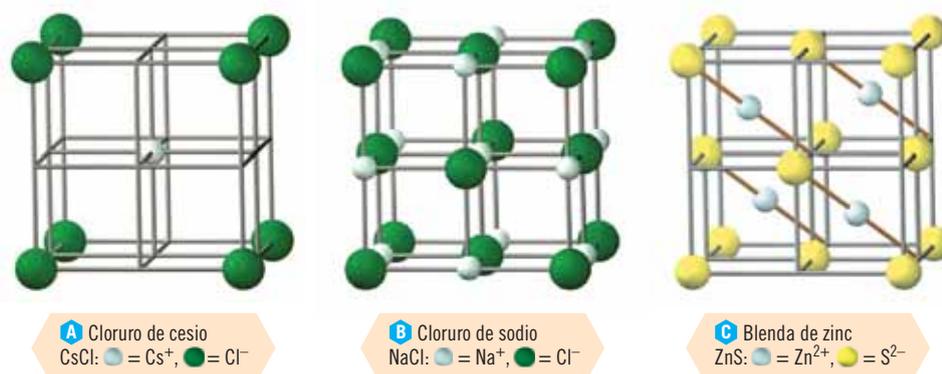


**Figura 13.28** Algunas representaciones de la estructura cristalina del cloruro de sodio,  $\text{NaCl}$ . Los iones sodio se muestran en gris y los iones cloruro en verde.

**A** Una celda unitaria de la estructura cristalina del cloruro de sodio.

**B** Representación de la celda unitaria del cloruro de sodio que indica el tamaño relativo de los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$ , así como la manera en que las celdas unitarias comparten los iones. Las celdas unitarias comparten las partículas de los vértices, aristas y caras de las celdas unitarias. Recuerde que en el centro del cubo hay un ion sodio más.

**C** Sección transversal de la estructura del  $\text{NaCl}$ , en la que se muestra el patrón repetitivo de su celda unitaria a la derecha.



**Figura 13.29** Estructura cristalina de algunos compuestos iónicos de tipo MX. Los círculos grises representan a los cationes; se muestra una celda unitaria de cada estructura. *a*) La estructura del cloruro de cesio, CsCl, es cúbica simple. No es centrada en el cuerpo, porque el punto del centro de la celda (Cs<sup>+</sup>, gris) no es igual que el punto del vértice de la celda (Cl<sup>-</sup>, verde). *b*) El cloruro de sodio, NaCl, es cúbico centrado en la cara. *c*) La blenda de zinc, ZnS, es cúbica centrada en la cara, con cuatro iones Zn<sup>2+</sup> (gris) y cuatro iones S<sup>2-</sup> (amarillo) por celda unitaria. Los iones Zn<sup>2+</sup> se relacionan mediante la misma traslación que los iones S<sup>2-</sup>.

dirección axial en la red y visualizar la celda unitaria en la cual los iones sodio y cloruro han intercambiado posiciones. Este intercambio no siempre es posible; puede confirmarse que esta descripción alternativa también da cuatro iones cloruro y cuatro iones sodio por celda unitaria.

Los radios iónicos como los de la figura 6.4 y los de la tabla 14.1 se obtuvieron mediante determinaciones cristalográficas de rayos X de las dimensiones de la celda unitaria, considerando que los iones adyacentes están en contacto entre sí.

### Ejemplo 13.12 Radio iónico a partir de datos cristalográficos

El bromuro de litio, LiBr, cristaliza en la estructura cúbica centrada en la cara del NaCl con una longitud de la arista de la celda unitaria  $a = b = c = 5.501 \text{ \AA}$ . Considere que los iones Br<sup>-</sup> de los vértices de la celda unitaria están en contacto con los del centro de las caras. Determine el radio iónico del ion Br<sup>-</sup>. En la figura 13.30 se dibuja una cara de la celda unitaria.

#### Estrategia

Puede visualizarse que la cara se compone de dos triángulos isósceles rectos que comparten la hipotenusa común  $b$  y que la longitud de los lados  $a$  es de  $5.501 \text{ \AA}$ ; la hipotenusa es igual a cuatro veces el radio del ion bromuro  $b = 4r_{\text{Br}^-}$ .

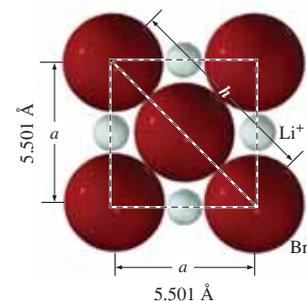
#### Respuesta

La hipotenusa puede calcularse por el teorema de Pitágoras,  $b^2 = a^2 + a^2$ . La longitud de la hipotenusa es igual a la raíz cuadrada de la suma de los cuadrados de los lados (catetos).

$$b = \sqrt{a^2 + a^2} = \sqrt{2a^2} = \sqrt{2(5.501 \text{ \AA})^2} = 7.780 \text{ \AA}$$

El radio del ion bromuro es un cuarto de  $b$ ; así

$$r_{\text{Br}^-} = \frac{7.780}{4} = 1.945 \text{ \AA}$$



**Figura 13.30** Una cara de la celda unitaria cúbica centrada en la cara del bromuro de litio (ejemplo 13.12).

### Ejemplo 13.13 Radio iónico a partir de datos cristalográficos

Utilice los datos del ejemplo 13.12. Calcule el radio iónico del Li<sup>+</sup> en LiBr y suponga que hay contacto catión-anión a lo largo de una arista de la celda unitaria.

#### Estrategia

La longitud de la arista,  $a = 5.501 \text{ \AA}$ , es dos veces el radio del ion Br<sup>-</sup> más dos veces el radio del ion Li<sup>+</sup>. Por el ejemplo 13.12, se sabe que el radio del ion Br<sup>-</sup> es de  $1.945 \text{ \AA}$ .

**Respuesta**

$$5.501 \text{ \AA} = 2r_{\text{Br}^-} + 2r_{\text{Li}^+}$$

$$2r_{\text{Li}^+} = 5.501 \text{ \AA} - 2(1.945 \text{ \AA}) = 1.611 \text{ \AA}$$

$$r_{\text{Li}^+} = 0.806 \text{ \AA}$$

**Ahora debe resolver el ejercicio 88.**

El valor del radio del  $\text{Br}^-$  de 1.945 Å que se calculó en el ejemplo 13.12 es un poco diferente del valor de 1.82 Å que aparece en la figura 5.4; el valor del radio del  $\text{Li}^+$  de 0.806 Å del ejemplo 13.13 también es un poco diferente del valor de 0.90 Å de la misma figura. Debe recordarse que el valor tabulado en la figura 5.4 es el valor *promedio* que se obtiene a partir de un gran número de estructuras cristalinas de compuestos que tienen el ion especificado. En los cálculos del radio iónico es común suponer que existe contacto anión-anión, pero esta suposición no siempre es cierta; por lo tanto, los valores calculados varían según la estructura y no debe hacerse mucho énfasis en un valor de un radio iónico que se obtuvo en la determinación de una *sol*a estructura. A continuación se verá que se presentan algunas dificultades en la determinación de valores precisos del radio iónico, pero pueden surgir dificultades semejantes en la determinación del radio atómico a partir de sólidos covalentes y moleculares o del radio metálico a partir de metales sólidos.

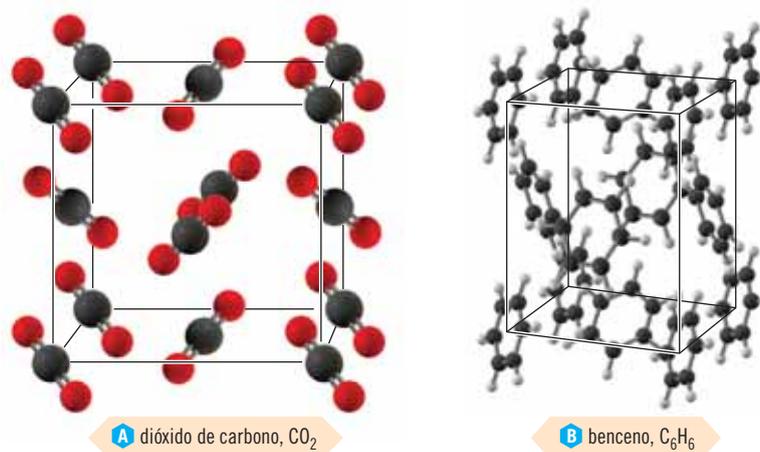
### Sólidos moleculares

Las posiciones reticulares que describen a las celdas unitarias de sólidos moleculares representan moléculas o elementos monoatómicos (a los que algunas veces se les llama moléculas monoatómicas). En la figura 13.31 se muestra la celda unitaria de dos cristales moleculares sencillos. Aunque los enlaces *en* las moléculas son covalentes y fuertes, las fuerzas de atracción *entre* las moléculas son mucho más débiles. La variación va desde puentes de hidrógeno e interacciones débiles dipolo-dipolo de moléculas polares como el  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{SO}_2$  hasta fuerzas de dispersión muy débiles de moléculas no polares simétricas como las de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{O}_2$  y elementos monoatómicos como los gases nobles. Debido a las fuerzas de atracción intermolecular débiles, las moléculas pueden desplazarse con facilidad. Por esta razón, los sólidos moleculares suelen ser sustancias blandas con puntos de fusión bajos. Debido a que en condiciones ordinarias los electrones no se mueven de una molécula a otra, los sólidos moleculares son malos conductores de la electricidad y buenos aislantes.

► Las fuerzas de dispersión también están presentes en moléculas polares.

### Sólidos covalentes

Los sólidos covalentes (o “sólidos reticulares”) pueden considerarse como moléculas gigantes que se componen de átomos unidos por enlaces covalentes en una red cristalina rígida extendida. El diamante (una forma cristalina del carbono) y el cuarzo son ejemplos de sólidos covalentes



**Figura 13.31** La distribución del empaquetamiento de un cristal molecular depende de la forma de la molécula, así como de las interacciones electrostáticas de todas las regiones con exceso de carga positiva y negativa de la molécula. Aquí se muestra la distribución de algunos cristales moleculares.

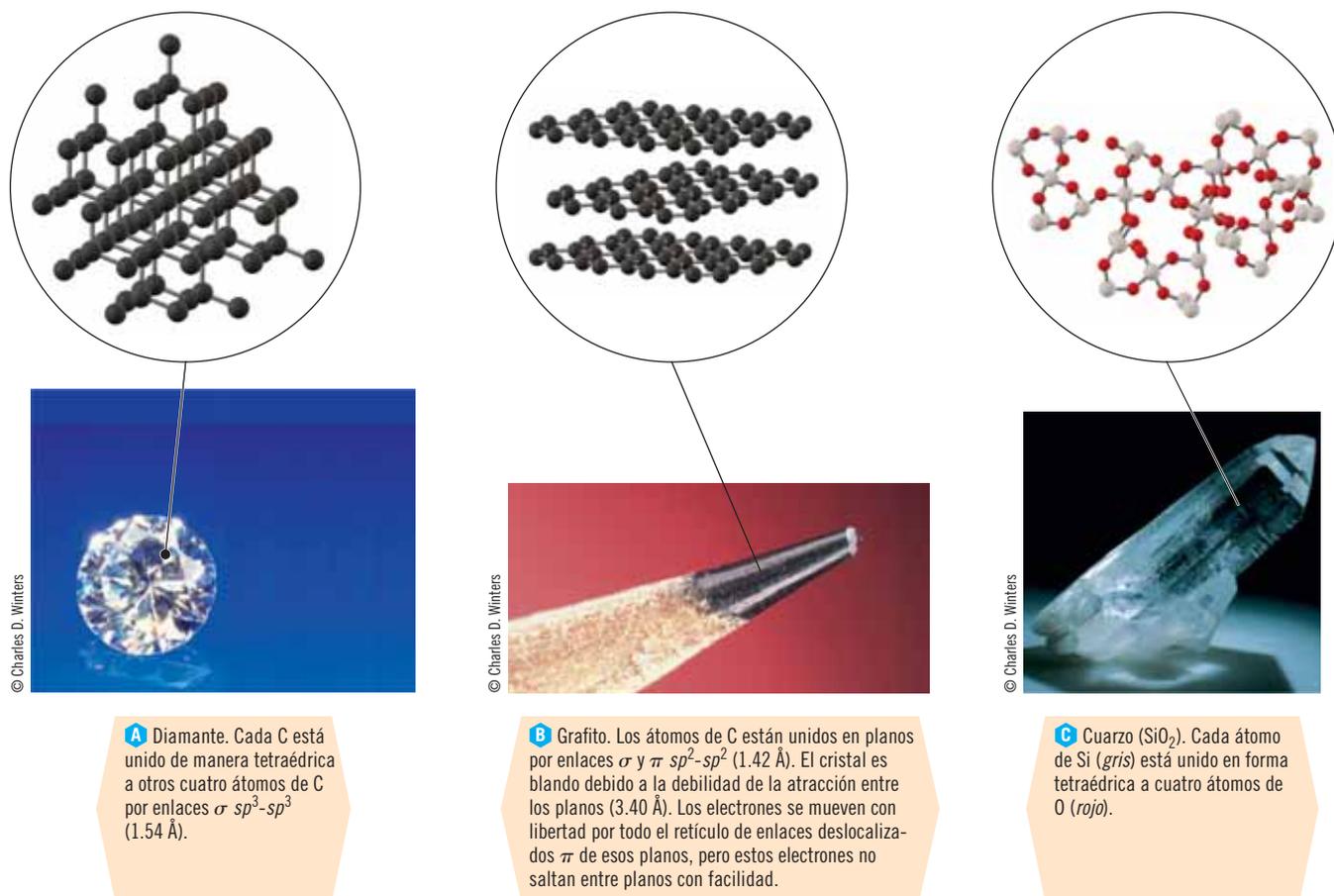


Figura 13.32 Porción de la distribución atómica de tres sólidos covalentes.

(figura 13.32). Debido a su estructura rígida unida por enlaces muy fuertes, *casi todos* los sólidos covalentes son muy duros y funden a temperatura elevada. A causa de que los electrones están localizados en los enlaces covalentes, no tienen libertad de movimiento; por consiguiente, los sólidos covalentes *suelen ser* malos conductores térmicos y de la electricidad a temperatura ordinaria. (No obstante, el diamante es buen conductor del calor; los joyeros usan esta propiedad para distinguir los diamantes de las imitaciones.)

Una excepción importante de esta generalización sobre las propiedades es el *grafito*, una forma alotrópica del carbono. El grafito posee una estructura laminar, como se muestra en la figura 13.32b. La superposición de la red extendida de electrones  $\pi$  en cada plano hace que el grafito sea un conductor excelente. La atracción muy débil entre las capas les permite deslizarse sobre otra con facilidad. El grafito se usa como lubricante, como aditivo en aceite de motores y en el lápiz “plomo” (combinado con arcilla y otros materiales de relleno para regular la dureza).

► Es interesante advertir que estos dos alótropos del carbono corresponden a una sustancia muy dura y a una sustancia muy blanda, las cuales sólo difieren en la distribución y enlaces de los átomos de C.

## 13.17 Teoría de las bandas en metales

Como se describió en la sección anterior, casi todos los metales cristalizan en estructuras de empaquetamiento compacto. La capacidad de los metales para conducir la electricidad y el calor se debe a las interacciones electrónicas fuertes de un átomo con sus 8 a 12 vecinos más cercanos. De entrada, esto puede ser sorprendente si se recuerda que cada átomo metálico de los grupos 1A y 2A sólo tiene uno o dos electrones de valencia disponibles para formar enlaces, los cuales son muy pocos para participar en enlaces localizados entre éste y sus vecinos más cercanos.

El enlace entre metales recibe el nombre de **enlace metálico** y resulta de las atracciones eléctricas entre los iones metálicos con carga positiva y los electrones móviles y deslocalizados que pertenecen al cristal como un todo. Las propiedades asociadas con los metales (lustre

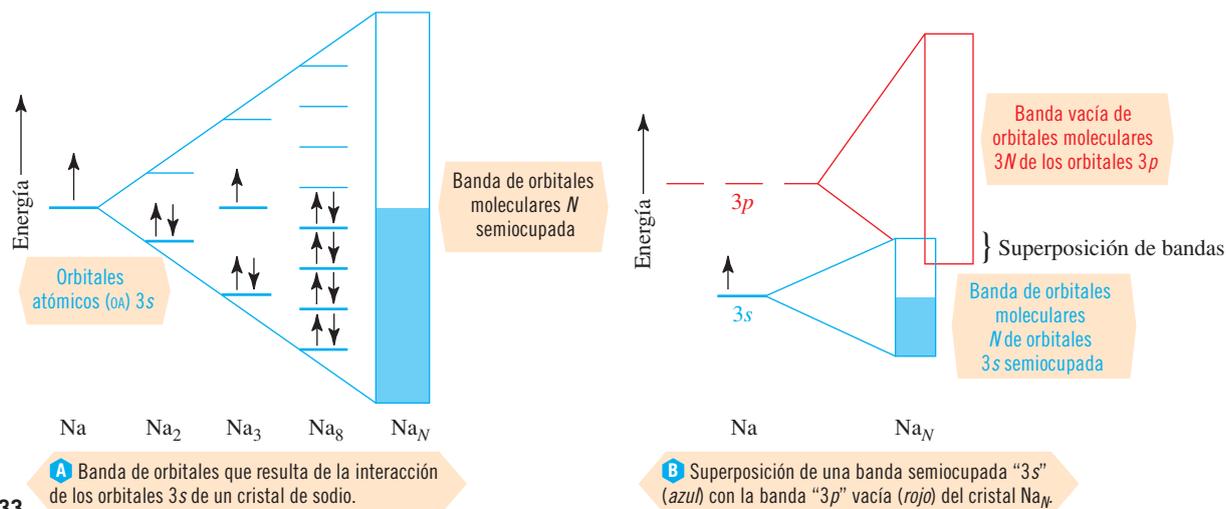


Figura 13.33



© Charles Steele

Los metales pueden moldearse en muchas formas debido a su maleabilidad y ductilidad.

► Los metales alcalinos son los del grupo 1A; los metales alcalinotérreos son los del grupo 2A.

metálico, gran conductividad térmica y eléctrica, etcétera) pueden explicarse mediante la **teoría de las bandas** de los metales que se describirá a continuación.

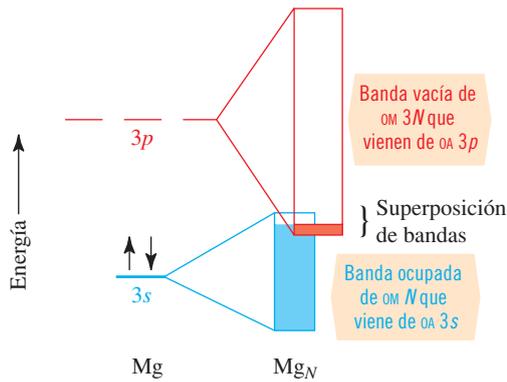
La interacción de superposición de dos orbitales atómicos, por decir de los orbitales 3s de dos átomos de sodio, genera dos orbitales moleculares, un orbital enlazante y un orbital antienlazante (capítulo 9). Si interactúan  $N$  orbitales atómicos, se forman  $N$  orbitales moleculares. Por ejemplo, en un cristal metálico simple que contiene una mol de átomos de sodio, la interacción (superposición) de  $6.022 \times 10^{23}$  orbitales atómicos 3s, produce  $6.022 \times 10^{23}$  orbitales moleculares. Los átomos interactúan con más fuerza con átomos vecinos que con átomos que están más alejados. La energía que separa a los orbitales moleculares enlazantes y antienlazantes que resultan de dos orbitales atómicos dados disminuye conforme la superposición de los orbitales atómicos disminuye (capítulo 9). Las interacciones entre la mol de átomos de Na da lugar a una serie de orbitales moleculares con espaciamiento mínimo (de manera formal,  $\sigma_{3s}$  y  $\sigma_{3s}^*$ ). Estos constituyen una **banda** de orbitales casi continua que pertenece al cristal como un todo. Una mol de átomos de Na contribuye con  $6.022 \times 10^{23}$  electrones de valencia (figura 13.33a), de modo que los  $6.022 \times 10^{23}$  orbitales de la banda están llenos a la mitad (o semiocupados).

La capacidad del Na metálico para conducir la electricidad se debe a la habilidad de cualquiera de los electrones de más alta energía en la banda "3s" para saltar a un orbital vacío con energía un poco mayor en la misma banda cuando se aplica un campo eléctrico. El flujo neto de electrones resultante a través del cristal sigue la dirección del campo aplicado.

Los orbitales atómicos vacíos 3p de los átomos de sodio también interactúan para formar una banda amplia de  $3 \times 6.022 \times 10^{23}$  orbitales. Los orbitales atómicos 3s y 3p son casi de la misma energía, por lo que las bandas en forma de abanico de los orbitales moleculares se superponen, como se muestra en la figura 13.33b. Las dos bandas superpuestas tienen  $4 \times 6.022 \times 10^{23}$  orbitales y sólo  $6.022 \times 10^{23}$  electrones. Debido a que un orbital puede alojar a dos electrones, en la combinación restante de las bandas 3s y 3p sólo se ocupa una octava parte de ellas.

La superposición de las bandas "3s" y "3p" no es necesaria para explicar la habilidad del sodio o de cualquier otro metal del grupo 1A para conducir la electricidad, pues la banda "3s" semiocupada es suficiente para hacerlo; sin embargo, en el caso de los metales del grupo 2A esta superposición es importante. Considere un cristal de magnesio como ejemplo. El orbital atómico 3s de un átomo aislado de Mg está ocupado con dos electrones, así que sin esta superposición la banda "3s" del cristal de Mg también está ocupada. El Mg es un buen conductor a temperatura ambiente porque sus electrones de energía más alta son capaces de moverse con facilidad en los orbitales vacíos de la banda "3p" (figura 13.34).

Según la teoría de las bandas, los electrones de energía más alta de los cristales metálicos ocupan ya sea una banda parcialmente llena o una banda ocupada que se superpone con una banda vacía. Una banda dentro de la cual (o hacia la cual) se desplazan electrones para permitir la conductividad eléctrica recibe el nombre de **banda de conducción**. La conductividad eléctrica de un metal disminuye conforme aumenta la temperatura. El incremento de temperatura provoca la agitación térmica de los iones metálicos, lo cual impide el flujo de electrones cuando se aplica un campo eléctrico.



**Figura 13.34** Superposición de una banda ocupada “3s” (azul) con una banda vacía “3p” de un cristal de  $Mg_N$ . Los electrones de energía más alta son capaces de desplazarse a la banda “3p” (rojo) como resultado de esta superposición. Ahora existen orbitales vacíos inmediatamente arriba de los orbitales ocupados, lo cual lleva a la conductividad.

Los no metales cristalinos, como el diamante y el fósforo, son **aislantes** (no conducen la electricidad). La razón es que sus electrones de energía más alta ocupan bandas ocupadas de orbitales moleculares que están separadas de la banda vacía más baja (banda de conducción) por una diferencia de energía llamada **espacio de banda** ( $E_c$ ). En un aislante, este espacio de banda es una diferencia energética demasiado grande para que salten los electrones y lleguen a la banda de conducción (figura 13.35). Muchos sólidos iónicos también son aislantes, pero son buenos conductores cuando están en estado fundido (líquido).

Los elementos que son **semiconductores** tienen bandas ocupadas que se encuentran apenas un poco abajo de las bandas vacías pero no se superponen con ellas. No conducen la electricidad a baja temperatura; sin embargo, un pequeño aumento de temperatura es suficiente para excitar a algunos electrones de alta energía y llevarlos a la banda de conducción vacía.

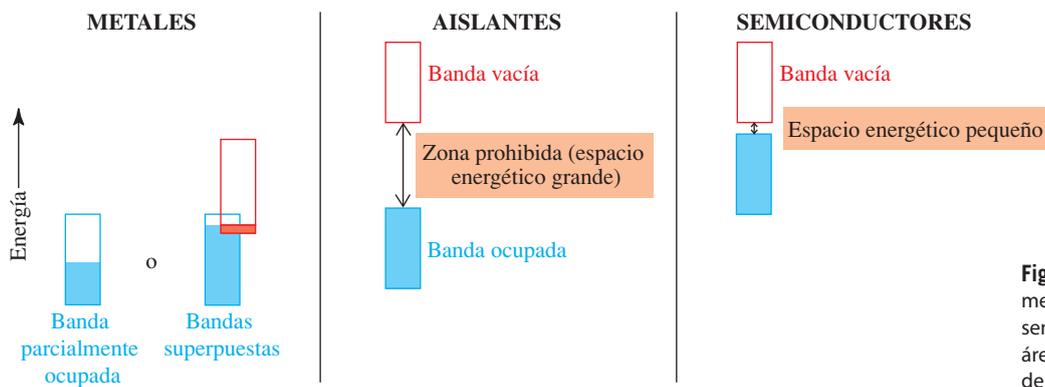
Ahora se hará un resumen de algunas de las propiedades físicas de los metales en términos de la teoría de las bandas del enlace metálico.

1. Acaba de explicarse la *capacidad de los metales para conducir la electricidad*.
2. Los metales también *conducen el calor* y pueden absorber calor cuando sus electrones se excitan térmicamente y ocupan orbitales vacíos que residen abajo de una banda de conducción. El proceso inverso ocurre con desprendimiento de calor.
3. Los metales tienen *aparición lustrosa* debido a que los electrones móviles pueden absorber un intervalo amplio de longitudes de onda de energía radiante cuando saltan a niveles de energía más altos; entonces emiten fotones de luz visible y regresan a niveles más bajos de la banda de conducción.
4. Los metales son *maleables o dúctiles* (o ambos). Un cristal de un metal se deforma con facilidad cuando se somete a tensión mecánica. Todos los iones metálicos son idénticos y forman parte de un “mar de electrones”. Conforme se rompen enlaces, rápidamente se forman nuevos con iones metálicos adyacentes. Las características de la distribución no cambian, y el entorno de cada ion metálico permanece intacto antes y después de la deformación (figura 13.36). La ruptura de enlaces comprende la promoción de electrones a niveles de energía más altos. La formación de enlaces conlleva el regreso de los electrones a su nivel energético original.



Varias muestras de silicio elemental. El círculo de la parte inferior derecha es un disco de silicio ultrapuro en el cual se han grabado muchos circuitos electrónicos.

► Una sustancia *maleable* puede laminarse o moldearse en hojas y una sustancia *dúctil* puede convertirse en alambre. El oro es el metal más maleable que se conoce.



**Figura 13.35** Distinción entre metales, aislantes y semiconductores. En cada caso, un área clara representa una banda de conducción.



# QUÍMICA APLICADA

## Semiconductores

Un **semiconductor** es un elemento o compuesto con bandas ocupadas que están ligeramente por debajo de las bandas vacías pero no se superponen con ellas. La diferencia entre un aislante y un semiconductor sólo es el tamaño del espacio de energía y no existe una distinción clara entre ambos. Un semiconductor *intrínseco* (esto es, un semiconductor en forma pura) es más mal conductor de electricidad que un metal porque, para que un semiconductor pueda conducirla, los electrones deben excitarse desde los orbitales enlazantes de la *banda de valencia ocupada* a la *banda de conducción vacía*. En la figura a) se muestra cómo sucede esto. Un electrón que recibe una energía de excitación mayor o igual a la energía del **espacio de banda** ( $E_g$ ) entra a la banda de conducción y deja un *hueco* con carga positiva ( $h^+$ , la ausencia de un electrón enlazante) en la banda de valencia. El electrón y el hueco residen en orbitales *deslocalizados* y ambos pueden desplazarse en un campo eléctrico, tanto como los electrones se mueven en un metal. (Los huecos se trasladan cuando un electrón de un orbital vecino se desplaza para llenar el hueco, con lo cual se crea un nuevo hueco en el orbital vecino.) Los electrones y los huecos se mueven en dirección opuesta en un campo eléctrico.

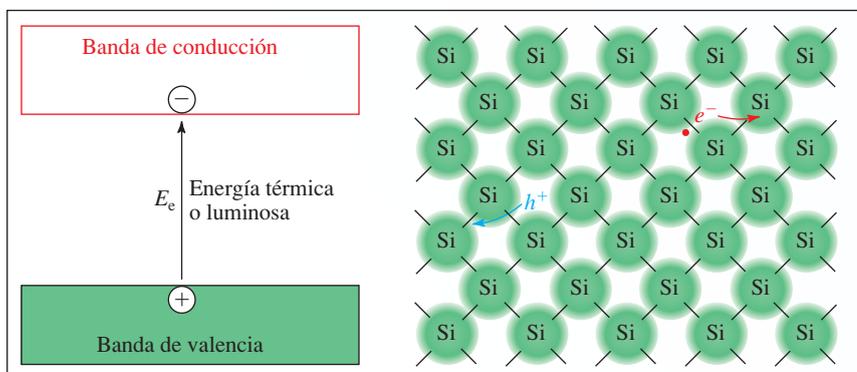
El silicio, un semiconductor de gran importancia en electrónica, tiene un espacio de banda de  $1.94 \times 10^{-22}$  kJ o 1.21 *electronvolt* (eV). Esta es la energía que se necesita para crear un electrón y un hueco o, dicho de otra manera, la energía que se necesita para romper un enlace Si — Si. Esta energía puede suministrarse ya sea por medios térmicos o bien usando luz con una energía del fotón mayor que el espacio de banda. Para excitar una *mol* de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción se necesita una energía de

$$\frac{6.022 \times 10^{23} \text{ electrones}}{\text{mol}} \times \frac{1.94 \times 10^{-22} \text{ kJ}}{\text{electrón}} = 117 \text{ kJ/mol}$$

En el caso del silicio, se necesita una gran cantidad de energía, de modo que hay unos cuantos electrones y huecos móviles: aproximada-

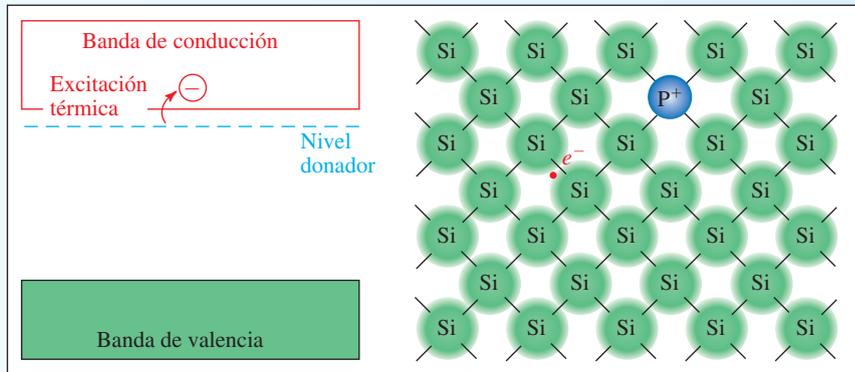
mente un electrón en un trillón (1 en  $10^{12}$ ) está excitado térmicamente a temperatura ambiente. Por lo tanto, la conductividad del silicio puro es casi  $10^{11}$  veces menor que la alta conductividad de metales como la plata. El número de electrones que se excita por medios térmicos es proporcional a  $e^{-E_g/2RT}$ . El incremento de temperatura o la disminución de energía del espacio de banda conllevan una mayor conductividad de un semiconductor intrínseco. La conductividad de aislantes como el diamante y el dióxido de silicio (cuarzo), con valores de  $E_g$  muy grandes, es de  $10^{15}$  a  $10^{20}$  veces más baja que la de casi todos los metales.

La conductividad eléctrica de un semiconductor puede incrementarse de manera sustancial adulterándolo (*dopándolo*) con impurezas; por ejemplo, el silicio, un elemento del grupo 4A, puede impurificarse por adición de cantidades pequeñas de un elemento del grupo 5A, como el fósforo, o de un elemento del grupo 3A, como el boro. En la figura b) se muestra el efecto de sustituir el silicio por fósforo en la estructura cristalina (la estructura del silicio es igual a la del diamante, figura 13.31a). Existen orbitales de la banda de valencia exactamente suficientes para acomodar cuatro de los electrones de valencia del átomo de fósforo; sin embargo, un átomo de fósforo tiene un electrón más (y un protón más en su núcleo) que el de silicio. El quinto electrón entra a un orbital de mayor energía que se localiza en el retículo cerca del átomo de fósforo. La energía de este orbital, llamado *nivel donador*, está justo debajo de la banda de conducción, dentro del espacio de energía. En este orbital, un electrón puede volverse *deslocalizado* con facilidad cuando una cantidad pequeña de energía térmica lo promueve a ocupar la banda de conducción. Debido a que el silicio dopado con fósforo tiene portadores móviles con carga *negativa* (electrones), se dice que tiene dopaje *tipo n*. La impurificación de un cristal de silicio con boro produce un efecto parecido, pero opuesto. Cada átomo de boro aporta sólo tres electrones de valencia a los orbitales enlazantes de la banda de valencia y, por lo tanto, cerca del átomo de boro se localiza un *hueco*. La energía térmica es suficiente para separar del hueco al átomo de boro con carga negativa, lo cual provoca la deslocalización del hueco. En este caso, los portadores de



**A** Generación de par electrón–hueco en el silicio, un semiconductor intrínseco; por tener carga opuesta, el electrón ( $e^-$ ) y el hueco ( $h^+$ ) se mueven en dirección opuesta en un campo eléctrico.

**Semiconductor y efecto de las propiedades de conducción de la impurificación tipo-n.**



Semiconductor y efecto de las propiedades de conducción de la impurificación tipo-*n*.

**B** Dopaje tipo-*n* del silicio con fósforo. El electrón extra de valencia del fósforo se excita, por medios térmicos, hacia la banda de conducción, con lo cual queda una carga positiva fija en el átomo de fósforo.

carga son los huecos, que son *positivos*, y el cristal tiene dopaje tipo-*p*. Tanto en el dopaje *tipo-n* como en el *tipo-p* resulta suficiente una concentración de dopantes en extremo pequeña (como de 1 parte por mil millones) para causar un aumento significativo de conductividad; por esta razón, se requiere mucho esfuerzo para la purificación de los semiconductores que se emplean en los dispositivos electrónicos.

Aun en un semiconductor dopado, existen tanto electrones como huecos móviles, aunque predomina un tipo de portador. Por ejemplo, en un semiconductor dopado con arsénico (dopaje tipo-*n*), la concentración de electrones móviles es un poco menor que la concentración de átomos de arsénico (de ordinario expresada en términos de átomos/cm<sup>3</sup>) y la concentración de huecos es extremadamente baja. De manera curiosa, la concentración de electrones y huecos siempre sigue una expresión de equilibrio por completo análoga a la de autodisociación del agua en iones H<sup>+</sup> y OH<sup>-</sup> (capítulo 18); esta es

$$[e^-][h^+] = K_{\text{eq}}$$

donde la constante de equilibrio,  $K_{\text{eq}}$ , sólo depende de la identidad del semiconductor y de la temperatura absoluta. Para el silicio a temperatura ambiente,  $K_{\text{eq}} = 4.9 \times 10^{19}$  portadores<sup>2</sup>/cm<sup>6</sup>.

Los semiconductores dopados son de suma importancia en aplicaciones electrónicas. Se forma una *unión p-n* por acoplamiento de semiconductores tipo-*n* y tipo-*p*. En la unión se combinan electrones y huecos, los cuales se aniquilan entre sí y dejan átomos dopantes con carga positiva y negativa en lados opuestos. La distribución desigual de carga en los dos lados de la unión hace que se desarrolle un campo eléctrico y dé lugar a una rectificación de corriente (mediante la aplicación de un voltaje pequeño, los electrones sólo pueden fluir del lado *p* al lado *n* de la unión; los huecos sólo fluyen en sentido inverso). Los dispositivos como los *diodos* y *transistores*, los cuales constituyen la base de casi todos los circuitos electrónicos analógicos y digitales, se componen de uniones *p-n*.

Profesor Thomas A. Mallouk

Penn State University

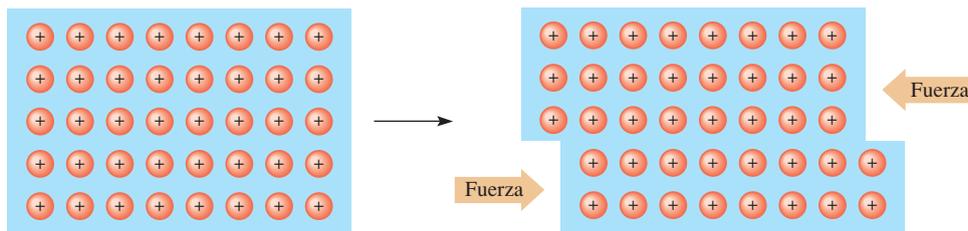


© R. E. Davis

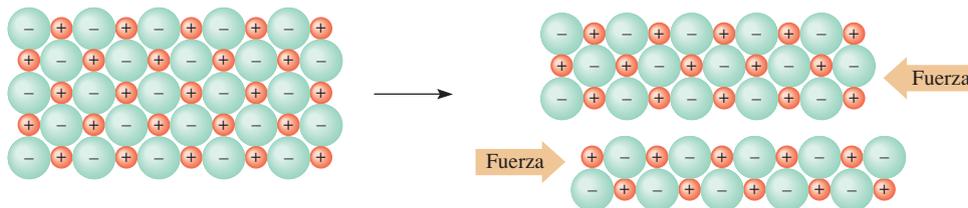
La energía del espacio de banda  $E_g$  determina el color de los semiconductores. Sólo pueden absorberse fotones con energía mayor que la de  $E_g$ . Mediante la fórmula de radiación de Planck ( $E = h\nu$ ) y  $\lambda\nu = c$ , se calcula que la longitud de onda,  $\lambda$ , de un fotón que se absorbe debe ser menor que  $hc/E_g$ . El arseniuro de galio (GaAs;  $E_g = 1.4$  eV) absorbe fotones de longitudes de onda más corta que 890 nm, las cuales se encuentran cerca de la región infrarroja. Debido a que el arseniuro de galio absorbe todas las longitudes de onda de la luz visible, su aspecto es negro a la vista. El óxido férrico (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;  $E_g = 2.2$  eV) absorbe luz de longitudes de onda más cortas que 570 nm; éste absorbe tanto luz amarilla como azul y, por lo tanto, su apariencia es roja. El sulfuro de cadmio (CdS;  $E_g = 2.6$  eV), el cual absorbe luz azul ( $\lambda \leq 470$  nm), se ve amarillo. El titanato de estroncio (SrTiO<sub>3</sub>;  $E_g = 3.2$  eV) sólo absorbe en la región ultravioleta ( $\lambda \leq 390$  nm). Se ve blanco porque sus partículas finas reflejan la luz visible de todos los colores.



Un cristal puede partirse en cristales más pequeños cuya apariencia es igual a la del cristal más grande.



**A** En un metal, los iones metálicos con carga positiva están inmersos en una “nube de electrones” deslocalizados. Cuando el metal se somete a una distorsión (p. ej., laminarse en hojas o formar alambres), el entorno que circunda a los átomos metálicos se conserva casi igual y no aparecen nuevas fuerzas de repulsión; esto explica por qué las hojas de metal y los alambres permanecen intactos.



**B** Sin embargo, cuando un cristal iónico se somete a un esfuerzo que provoque un deslizamiento a lo largo de un plano, el incremento de las fuerzas de repulsión entre iones con carga igual hace que el cristal se rompa o se parta a lo largo de un plano cristalino.

Figura 13.36

## TÉRMINOS CLAVE

**Acción capilar** Ascenso de un líquido por el interior de un tubo de diámetro pequeño donde las fuerzas de adhesión superan a las fuerzas de cohesión, o la depresión de la superficie de un líquido cuando las fuerzas de cohesión superan a las de adhesión.

**Aislante** Mal conductor del calor y la electricidad.

**Alótropos** Formas diferentes de un elemento en el mismo estado físico.

**Banda** Serie de orbitales moleculares casi continua con espaciamiento muy estrecho que pertenecen a un material como un todo.

**Banda de conducción** Banda ocupada de manera parcial o banda de niveles de energía vacíos apenas de mayor energía que una banda ocupada; banda en la cual o hacia la cual deben promoverse electrones para hacer que ocurra la conducción eléctrica en un sólido.

**Calor de condensación** Cantidad de calor que debe eliminarse de una cantidad específica de un vapor en su punto de condensación para condensar el vapor sin cambio de temperatura; de ordinario se expresa en J/g o kJ/mol; en el último caso recibe el nombre de *calor molar de condensación*.

**Calor de fusión** Cantidad de calor que se necesita para fundir una cantidad específica de un sólido en su punto de fusión sin cambio de temperatura; por lo común se expresa en J/g o kJ/mol; en el último caso recibe el nombre de *calor molar de fusión*.

**Calor de solidificación** Cantidad de calor que debe eliminarse de una cantidad específica de un líquido en su punto de congelación para congelar el líquido sin cambio de temperatura; de ordinario se expresa en J/g o kJ/mol; en el último caso recibe el nombre de *calor molar de solidificación*.

**Calor de vaporización** Cantidad de calor que se necesita para vaporizar una cantidad específica de un líquido en su punto de ebullición sin cambio de temperatura; de ordinario se expresa en J/g o kJ/mol; en el último caso recibe el nombre de *calor molar de vaporización*.

**Calor específico** Cantidad de calor que se necesita para elevar la temperatura de una cantidad específica de una sustancia un grado Celsius sin cambio de estado. Por lo común se expresa en J/g · °C. Véase *Capacidad calorífica molar*.

**Calor molar de condensación** Cantidad de calor que debe eliminarse de una mol de vapor en su punto de condensación sin cambio de temperatura; de ordinario se expresa en kJ/mol. Véase *Calor de condensación*.

**Calor molar de fusión** Cantidad de calor que se requiere para fundir una mol de sólido en su punto de fusión sin cambio de temperatura; suele expresarse en kJ/mol. Véase *Calor de fusión*.

**Calor molar de vaporización** Cantidad de calor que se requiere para vaporizar una mol de un líquido en su punto de ebullición sin cambio de temperatura; suele expresarse en kJ/mol. Véase *Calor de vaporización*.

**Capacidad calorífica molar** Cantidad de calor que se necesita para elevar la temperatura de una mol de sustancia un grado Celsius sin cambio de estado; de ordinario se expresa en kJ/mol · °C. Véase *Calor específico*.

**Celda unitaria** Unidad repetitiva más pequeña que muestra todas las características estructurales de un cristal.

**Condensación** El proceso por el cual un gas o vapor se vuelven líquidos; licuefacción.

**Deposición** Solidificación directa de un vapor por enfriamiento; proceso inverso al de sublimación.