

Capítol 2 – ENLLAÇ I ESTRUCTURA

Els materials sòlids es poden classificar segons l'organització en l'espai dels seus àtoms o ions:

- Un **sòlid cristal·lí** és aquell en que els àtoms es troben ordenats, segueixen un patró posicional repetitiu. Els metalls, la majoria de ceràmiques i alguns polímers adquireixen estructures cristal·lines quan se solidifiquen.

- Un **sòlid amorf** és un sòlid que no cristal·litza, els seus àtoms no segueixen cap patró a l'hora d'ordenar-se. Els vidres inorgànics són un exemple de sòlids amorfs tot i ser un material ceràmic.

Els polímers poden ser completament cristal·lins, amorfs o una mescla dels dos.

○ Tipus d'enllaços interatòmics:

PRIMARIS:

- 1) Enllaç iònic: és el resultat de la transferència d'electrons entre dos àtoms: un de no metàl·lic i un de metàl·lic. És un enllaç no direccional, és a dir, no s'afavoreixen unes posicions dels àtoms per sobre d'altres.

Es caracteritzen per tenir energies d'enllaç elevades i altes temperatures de fusió. A més, els materials iònics són durs, fràgils i aïllants tèrmics i elèctrics.

- 2) Enllaç covalent: és el resultat de la compartició d'electrons entre un o més àtoms no metalls o entre un metall i un no metall, sempre i quan aquest primer tingui un nombre d'oxidació positiu i molt elevat. És un enllaç direccional, els àtoms enllaçats covalentment s'ordenen d'una manera específica en relació als altres que els envolten.

Els enllaços covalents poden ser molt forts (Diamant) o molt dèbils (Bismut). És un enllaç característic dels materials polimèrics, ja que les seves llargues cadenes d'àtoms estan formades per carbonis enllaçats covalentment entre si. Els sòlids covalents són durs, fràgils i aïllants elèctrics.

- 3) Enllaç metàl·lic: és l'enllaç que presenten els metalls i els aliatges. En aquest model els electrons de valència no pertanyen a cap àtom en particular, sinó que circulen de manera lliure a través de tot el metall, formant el que es coneix com un núvol d'electrons. L'enllaç metàl·lic no té caràcter direccional perquè els electrons lliures contraresten les forces repulsives generades entre cations.

L'enllaç pot ser de caràcter dèbil (Hg) o fort (W) i, per tant, els punts de fusió dels sòlids metàl·lics poden ser baixos o molt elevats. Els metalls són dúctils i, gràcies al núvol electrònic, són bons conductors elèctrics i tèrmics.

SECUNDARIS:

- 1) Enllaç dipol-dipol: consisteix en l'atracció electrostàtica entre l'extrem amb densitat de càrrega positiva d'una molècula polar, i l'extrem amb densitat de càrrega negativa de l'altra molècula polar. Les molècules s'alineen de manera que hi ha una ordenació de dipols elèctrics per interaccions electrostàtiques.
- 2) Enllaç dipol-dipol induït: es l'enllaç que resulta de l'atracció entre dues molècules que es dona quan una molècula polar induïx un dipol en una molècula apolar pròxima.
- 3) Enllaç per pont d'hidrogen: és una força intermolecular entre un àtom molt electronegatiu (F, O, Cl, N, Br i S) i un hidrogen al que aquest està unit covalentment. Es dona a causa de la diferència d'electronegativitats, ja que l'hidrogen adquireix una densitat de càrrega positiva mentre que l'altre element n'adquireix una de negativa. D'aquesta manera, dues molècules s'atrauran a causa de les oposades densitats de càrrega entre un H (dens +) d'una molècula i un X (dens -) de l'altra.

Depenent del tipus d'enllaç que caracteritzi una espècie química, se'n derivaran diferents propietats. Moltes d'aquestes depenen directament de l'energia d'enllaç. Si aquesta és elevada, la temperatura de fusió i el mòdul elàstic també ho seran, mentre que el coeficient d'expansió tèrmica serà més petit (inversament proporcionals).

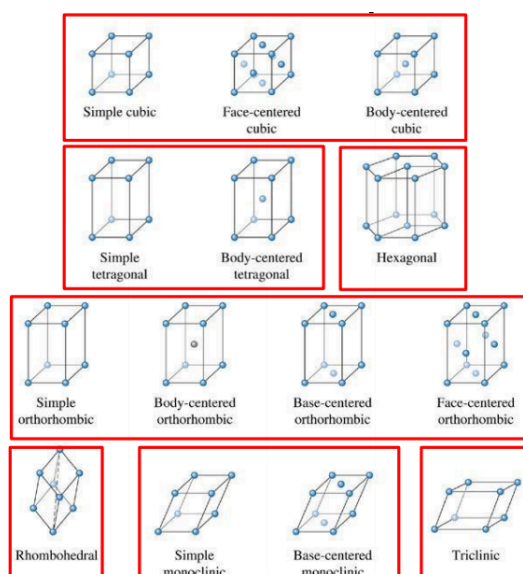
Com més fort és l'enllaç, més rígid i fràgil serà el sòlid. Com més fluix sigui, més dúctil serà.

Els sòlids amorfs no tenen la línia isoterma als canvis de fase, no tenen una temperatura de fusió concreta, sinó que els canvis són graduals, canvien d'estat en un rang de temperatures (temperatura de trans. vitrea)

Tipus de sòlid Propietats	Ceràmic	Metàl·lic	Polimèric
Energia d'enllaç	Elevada	Variable	Baixa
Punt de fusió	Elevada	Moderada	Baixa
Elasticitat	Elevada	Moderada	Baixa
Coeficient d'expansió t	Baix	Moderat	Elevat
Tipus d'enllaç	Covalent i iònic	Metàl·lic	Covalent i secundari.

○ Sòlids cristal·lins:

Els sòlids cristal·lins estan formats per xarxes cristal·lines, la unitat estructural dels quals és la **cel·la unitat**. La cel·la unitat és la porció més simple de l'estructura cristal·lina que, en repetir-se, forma tot el cristall i que té totes les característiques generals d'aquest. Hi ha 14 tipus de cel·les unitat i la seva forma i mida venen donades pels paràmetres de cel·la: els angles i els costats.



Xarxa	Relació arestes	Relació angles	Exemple
Cúbica	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90$	Clorur sòdic / Ferro
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90$	Estany blanc
Romboèdrica	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90$	Calcita
Ortorròmbica	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90$	Sofre α
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90 \quad \gamma = 120$	Quars
Monoclínica	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90 \quad \beta \neq 90$	Clorat de potassi
Triclínica	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$	Dicromat de potassi

Hi ha diferents paràmetres que caracteritzen una estructura cristal·lina i que la diferències d'altres:

- 1) Paràmetres de cel·la: dimensions dels costats i angles de la cel·la unitat.
- 2) Nombre d'àtoms per cel·la.
- 3) Número de coordinació: és el nombre d'àtoms amb què està en contacte un àtom de la xarxa.
- 4) Factor d'empaquetament: és la fracció que descriu la part del volum de la cel·la unitat que està ocupat per àtoms.

$$FE = \frac{\text{Volum àtoms cel} \cdot \text{la unitat}}{\text{Volum cel} \cdot \text{la unitat}} = \frac{N^{\circ} \text{ àtoms a la cel} \cdot \text{la} \cdot V_{\text{àtom}}}{V_c}$$

- 5) Densitat volumètrica:
- 6) Densitat atòmica planar
- 7) Fracció d'empaquetament planar
- 8) Densitat atòmica lineal
- 9) Fracció d'empaquetament linear.

Per descriure diferents parts de la cel·la unitat podem utilitzar un sistema de coordenades:

- punts (x,y,z)
- vectors [u v w]
- plans (h k l) = índex de Miller

Podem descriure **plans cristal·logràfics** a partir dels punts de tall amb els eixos. Les coordenades del pla (h k l) equivalen a l'invers dels punts de tall (x,y,z) tal que (1/x 1/y 1/z), essent $1/\infty = 0$, és a dir, paral·lel a l'eix. Les figures que pot descriure el pla depenen del nombre d'eixos als que és paral·lel:

- 1) Triangle (3 vèrtex d'un cub units): quan no és paral·lel a cap eix, és a dir, quan talla els 3 eixos.
- 2) Rectangle (diagonal d'un cub): quan és paral·lel a un eix.
- 3) Quadrat (cara d'un cub): quan és paral·lel a dos eixos.

○ Estructures i buits:

Estructura cúbica simple (SC): La cel·la unitària és un cub d'aresta a amb un àtom en cada un dels seus vèrtexs. És poc freqüent perquè és poc empaquetada.

- nº d'àtoms per cel·la: $1/8 \text{ àtom a cada vèrtex} \cdot 8 \text{ vèrtex} = 1 \text{ àtom en total}$.
- nº de coordinació: 6
- Factor d'empaquetament:

$$FE = \frac{1 \text{ àtom} \cdot V_{\text{àtom}}}{a^3} = \frac{4/3 \cdot \pi \cdot R^3}{a^3}, a = 2R, FE = \frac{4/3 \cdot \pi \cdot (0.5a)^3}{a^3} = \frac{\pi}{12} = 0.52$$

Estructura cúbica centrada en el cos (BCC): La cel·la unitària és un cub d'aresta a amb un àtom en cada un dels seus vèrtexs i un al centre del cub. Els àtoms del centre i els dels vèrtexs es toquen mútuament al llarg de les diagonals del cub.

- nº d'àtoms per cel·la: $1/8 \text{ àtom a cada vèrtex} \cdot 8 \text{ vèrtex} + 1 \text{ àtom central} = 2 \text{ àtoms en total}$
- nº de coordinació: 8
- Factor d'empaquetament: (s'ha d'escollir la direcció de màxim empaquetament que, en aquest cas, és la diagonal del cub, D)

$$D = 4R, \text{ per pitàgores, } D^2 = d^2 + a^2 \text{ i } d^2 = a^2 + a^2 = 2a^2 \quad (4R)^2 = 3a^2$$

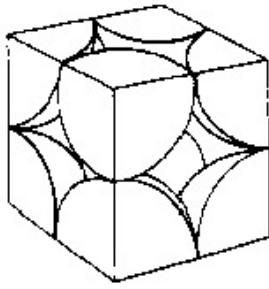
$$FE = \frac{2 \text{ àtoms} \cdot V_{\text{àtom}}}{a^3} = \frac{2 \cdot 4/3 \cdot \pi \cdot R^3}{a^3}, a = \frac{4}{\sqrt{3}} R, FE = \frac{2 \cdot 4/3 \cdot \pi \cdot (\frac{\sqrt{3}}{4} a)^3}{a^3} = \frac{\sqrt{3} \cdot \pi}{8} = 0.68$$

Estructura cúbica centrada en les cares (FCC): La cel·la unitària és un cub d'aresta a amb un àtom en cada un dels seus vèrtexs i un al centre geomètric de cada una de les seves cares. Els àtoms de les cares i els dels vèrtexs es toquen mútuament a les diagonals de les cares

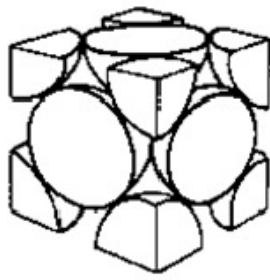
- nº d'àtoms per cel·la: $1/8 \text{ àtom a cada vèrtex} \cdot 8 \text{ vèrtex} + 1/2 \text{ àtom en cada cara} \cdot 6 \text{ cares} = 4 \text{ àtoms en total}$
- nº de coordinació: 12 (4 àtoms vèrtexs + 4 àtoms cares davant + 4 àtoms cares darrera)
- Factor d'empaquetament: (s'ha d'escollir la direcció de màxim empaquetament que, en aquest cas, és la diagonal d'una cara, d)

$$d = 4R, \text{ per pitàgores, } d^2 = a^2 + a^2 = 2a^2 \quad (4R)^2 = 2a^2$$

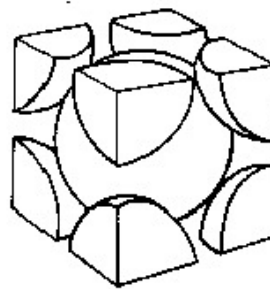
$$FE = \frac{4 \text{ àtoms} \cdot V_{\text{àtom}}}{a^3} = \frac{4 \cdot 4/3 \cdot \pi \cdot R^3}{a^3}, a = \frac{4}{\sqrt{2}} R, FE = \frac{4 \cdot 4/3 \cdot \pi \cdot (2\sqrt{2}a)^3}{a^3} = \frac{\sqrt{2} \cdot \pi}{6} = 0.74$$



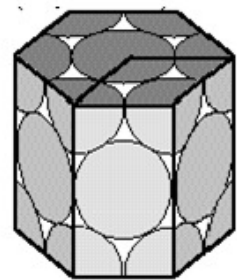
(a)



(b)



(c)



(d)

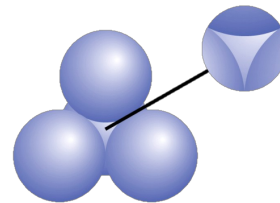
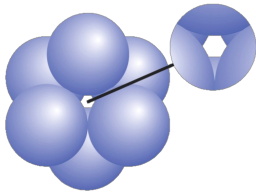
Estructura cristal·lina hexagonal compacta (HC): La cel·la unitària està formada per dues bases hexagonals regulars amb àtoms en els seus vèrtexs i un a cada centre centre.

- nº d'àtoms per cel·la: $1/8 \text{ àtom a cada vèrtex} \cdot 8 \text{ vèrtex} + 1/2 \text{ àtom en cada cara} \cdot 6 \text{ cares} = 4 \text{ àtoms en total}$
- nº de coordinació: 12 (4 àtoms vèrtexs + 4 àtoms cares davant + 4 àtoms cares darrera)
- Factor d'empaquetament: (s'ha d'escollir la direcció de màxim empaquetament que, en aquest cas, és la diagonal d'una cara, d)

$$d = 4R, \text{ per pitàgores, } d^2 = a^2 + a^2 = 2a^2 \quad (4R)^2 = 2a^2$$

$$FE = \frac{4 \text{ àtoms} \cdot V_{\text{àtom}}}{a^3} = \frac{4 \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R^3}{a^3}, a = \frac{4}{\sqrt{2}} R, FE = \frac{4 \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (2\sqrt{2}a)^3}{a^3} = \frac{\sqrt{2} \cdot \pi}{6} = 0.74$$

Una de les característiques dels empaquetaments és el tipus de buits que es generen entre les esferes. Per una estructura compacta, la quantitat d'espai buit és del 26% del volum total. Existeixen dos tipus de buits: Els **buits octaèdrics** es donen entre dos triangles (formats per 3 esferes cadascun) oposats entre si. Cada buit presenta simetria octaèdrica perquè els sis àtoms que el formen es disposen als vèrtexs d'un octaedre. Es poden acomodar àtoms de radi $0.4142R$ i el nombre de coordinació del buit és 6.



Els **buits tetraèdrics** apareixen com a conseqüència de la presència d'una esfera sobre el triangle que formen altres tres. Es poden acomodar àtoms amb un radi de, com a màxim, $0.225R$ i el nombre de coordinació del forat és 4.

N esferes empaquetades generen $2N$ buits tetraèdrics i N buits octaèdric. Els buits octaèdrics són més grans.

En sòlids iònics amb estequiometria 1:1, si disposem del nombre de coordinació dels ions (que serà el mateix pels dos, a causa de l'estequiometria) i del quocient entre el radi del catió i de l'anió, podem predir quina estructura tindrà el compost:

$R_{\text{catió}}/R_{\text{anió}}$	<0.155	0.155-0.225	0.225-0.414	0.414-0.732	0.732-1.0
Nº coordinació	2	3	4	6	8
Estructura tipus			ZnS	NaCl	CsCl

El **polimorfisme** és la capacitat d'un material sòlid d'existir en més d'una forma o estructura cristal·lina. L'**al·lotropia** és la capacitat d'un element d'existir en més d'una forma o estructura cristal·lina en funció de les condicions de pressió i temperatura.

Mentre que el polimorfisme és un concepte que es refereix a compostos, l'al·lotropia es refereix a elements purs. Parlarem sobre les al·lotropies del carboni o els polimorfismes de l'acer.

Els diferents tipus de sòlids s'empaquetaran de manera diferent i, per tant, tindran propietats diferents:

- Els metalls s'empaqueten de manera compacte i els seus àtoms, que tenen un elevat pes molecular, estan units per mitjà d'enllaços metàl·lics.
- Els ceràmics tenen una menor densitat d'empaquetament que els metalls i els elements que el formen són més lleugers.
- Els polímers tenen un empaquetament encara més pobres que els ceràmics, formats a partir dels àtoms més lleugers dels que disposem (C, H i O).

Un **monocristall** és un material en el qual la xarxa cristal·lina és contínua i no es veu interrompuda per límits de gra. S'obté per refredament molt lent i/o direccional.

Un **policristall** és un material cristal·lí format per molts grans, que són xarxes cristal·lines amb diferents orientacions. És un agregat de monocristalls que poden estar col·locats a l'atzar o preferencialment. Si la seva ordenació és aleatòria els monocristalls tindran propietats no direccionals.

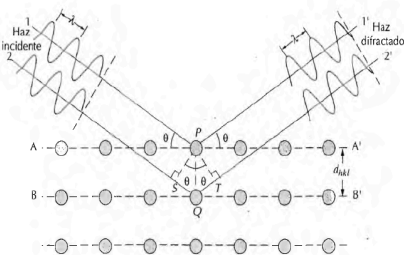
○ Tècniques de caracterització de materials:

Existeixen diferents tècniques que ens ajuden a analitzar un sòlid, conèixer la seva estructura, els seus components, les interaccions entre els àtoms... Les podem dividir en dos grups: les tècniques amb raigs X (fluorescència i difracció) i les tècniques microscòpiques: Microscòpia òptica de reflexió (MOR),

Els **raigs X** són un tipus de radiació electromagnètica molt energètics i amb una longitud d'ona molt petita, de l'ordre dels espais interatòmics dels sòlids. Quan un feix de raigs X incideix en un material sòlid part d'aquest es dispersa en totes les direccions a causa dels electrons associats als àtoms o ions que troba al seu trajecte.

La **fluorescència de raigs X** consisteix en bombardejar amb raigs X d'alta energia o raigs gamma un material i així causar la seva excitació i emissió de raigs X secundaris (o fluorescents) per part d'aquest. S'utilitza per anàlisi elemental i anàlisi químic en metalls, vidres i d'altres ceràmics.

La **difracció de raigs X** consisteix en bombardejar amb raigs X d'una longitud d'ona monocromàtica una mostra. Aquest raigs X seran difractats pels electrons que envolten els àtoms donat que la longitud d'ona és semblant als radis atòmics.



Considerem dos plans paral·lels d'àtoms A-A' i B-B' amb els mateixos índexs de Miller (h k l), separats per una distància interplanar d . Un eix paral·lel, monocromàtic i en fase de raigs X i longitud d'ona λ incideix en aquests dos plànols amb un angle θ . Dos raigs d'aquest feix es dispersen gràcies als àtoms P i Q. La interferència entre els raigs serà constructiva si els raigs es dispersen amb el mateix angle θ d'aquests amb els plans i les diferències de recorregut entre ells dos (el recorregut del superior és més curt que el de l'inferior) és múltiple de la longitud d'ona.

Aquesta condició es recull a la llei de Bragg: $n\lambda = 2d\sin\theta$ on n és l'ordre de difracció, que pot ser qualsevol nombre enter sempre que no comporti un valor de la funció sinus superior a 1. Si no es compleix la llei de Bragg la interferència serà de naturalesa no constructiva i el feix difractat serà de molt baixa intensitat.

Que les interferències siguin constructives significa que els raigs surten en fase. Si fossin destructives els raigs s'anul·larien entre ells. En una estructura cúbica la distància interplanar d s'expressa així: $d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$ on a és el paràmetre de cel·la.

La llei de Bragg especifica les condicions perquè es doni la difracció en cel·les unitats que només tenen àtoms als vèrtexs. Els àtoms situats en diferents posicions actuen com a centres de dispersió i provocar l'absència de diferents plans de reflexió. Per això, en funció del tipus d'estructura cúbica que tractem, veurem uns plans o uns altres:

Empaquetament	Plans de reflexió
Cúbic simple (C)	Tots
Cúbic centrat al cos (BCC)	$\sum (h^2 + k^2 + l^2)$ parell
Cúbic centrat a les cares (FCC)	(h k l) tots parells o tots senars

(hkl)	$\sum (h^2 + k^2 + l^2)$	BCC	FCC
100	1		
110	2	*	
111	3		*
200	4	*	*
210	5		
211	6	*	
220	8	*	*
221	9		
....			

La **microscòpia òptica (MOR)** és una tècnica que s'utilitza per veure d'a prop una mostra amb un augment d'una lent gràcies a la llum visible. Abans d'analitzar una mostra l'haurém de polir primer i també podrem sotmetre-la a un atac químic per modificar la reflexió de la seva superfície (l'atac químic permet revelar l'estructura interna del gra i els límits de gra). Permet magnificar la mostra amb 2000 augments

La **microscòpia electrònica** és una tècnica que utilitza un feix d'electrons accelerats per il·luminar i produir una imatge. Els microscopis electrònics poden veure imatges molt més ampliades que els òptics ja que la longitud d'ona dels electrons és molt menor a la dels fotons de llum visible. Les imatges que obtenim són amb blanc i negre. Podem diferenciar dos tipus de microscòpia electrònica:

- **SEM o scanning electron microscopy**: produeix imatges d'alta resolució de la superfície d'una mostra utilitzant les interaccions entre els electrons i la matèria. Per dur-la a terme el material a observar ha de ser conductor. Si no ho és per defecte es pot fer un recobriment nanomètric amb una capa de carboni o d'algun metall com l'or. Es bombardeja la superfície amb electrons accelerats i un detector mesura la quantitat i intensitat dels que retorna la mostra. Té una resolució de fins a 5nm i magnificació de fins a 10.000 augments.
- **TEM o transmission electron microscopy**: utilitza un feix d'electrons que en aquest cas sí que travessen la mostra per visualitzar un objecte. La mostra que s'utilitza ha de ser ultrafina i la imatge que s'obté ve donada pels electrons que la travessen. Té més resolució que el SEM i pot magnificar la imatge 1 milió de vegades. (La resolució d'un microscopi és la mesura més petita que es pot augmentar i veure correctament).

La **microscòpia per sonda de rastreig (SPM)** forma imatges utilitzant una sonda que escaneja la mostra. Es fa un mapa de la superfície a escala atòmica mitjançant una punta molt afilada de tungstè, níquel, platí or o carboni. Podem distingir dos tipus de SPM:

- La microscòpia de túnel de rastreig, en què s'apropa a la superfície a analitzar, creant una interferència entre els electrons de la punta i els del material. En aplicar una petita diferencia de potencial es crea un túnel i una corrent petita que es pot registrar.
- La microscòpia de força atòmica, en la qual la punta està connectada a un filament suspès i quan aquesta interactua amb la superfície les forces de Van der Waals provoquen la flexió del filament. La desviació es transmet per làser a un fotodetector.

