Capítol 3 – SÒLIDS CRISTAL·LINS

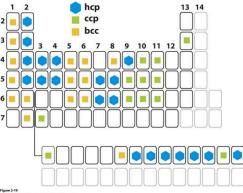
Un **sòlid cristal·lí** és aquell en que els àtoms, ions o molècules que el conformen es repeteixen de forma ordenada i periòdica en les tres direccions. Podem diferenciar quatre tipus de sòlids cristal·lins:

- 1) Cristalls metàl·lics: estan formats per elements metàl·lics (amb nombre d'oxidació 0) units entre ells per mitjà d'enllaços metàl·lics.
- 2) Cristalls covalents: estan formats per àtoms aïllats units covalentment entre ells i formant xarxes covalents.
- 3) Cristalls moleculars: estan formats per àtoms o molècules aïllades (els àtoms que les formen estan units covalentment) que interaccionen entre elles per mitjà de forces intermoleculars.
- 4) Cristalls iònics: estan formats per cations i anions units amb un enllaç iònic.

Sòlids metàl·lics:

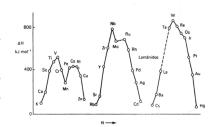
Un sòlid metàl·lic està format per elements metàl·lics amb nombre d'oxidació nul. L'enllaç que els manté units és el metàl·lic, que es caracteritza per dotar a la xarxa d'un núvol o mar d'electrons compartit entre tots els àtoms que la conformen. Quan un cristall està format per només un element metàl·lic l'anomenem metall i, quan està format per més d'un, aliatge.

Com més gran és un àtom més compacte és el seu empaquetament. Per això, a mesura que avances dins un mateix període de la taula periòdica, els elements tenen estructures sòlides més compactes (BCC<HC<FCC).



Els àtoms que formen els sòlids, a temperatura ambient, estan fixes. Si augmentem la temperatura els àtoms començaran a vibrar i podran arribar a provocar un canvi en l'estructura a causa del canvi posicional d'algun àtom. Si la temperatura puja encara més, el tipus de disposició dels àtoms pot canviar:
Fe (a T ambient FCC): 914ºC FCC→BCC, 1391ºC BCC→FCC

!* Els gràfics d'energies d'enllaç dels diferents elements metàl·lics ens mostren que els elements dels grups 5 i 6 de la taula periòdica tenen les energies d'enllaç més elevades i els del grup 1 les més baixes. El Tungstè és l'element metàl·lic amb una major energia d'enllaç i amb el punt de fusió més elevat.



Algunes de les propietats que caracteritzen als metalls són:

- En general són sòlids a temperatura ambient, excepte el Hg, Cs i Fr.
- Tenen una brillantor metàl·lica característica, a causa de l'alta mobilitat dels electrons que reflecteixen la llum des de qualsevol angle, i coloracions fosques (excepte l'Au i Cu).
- Són conductors elèctrics de tipus electrònic, gràcies al núvol electrònic, i conductors tèrmics.
- Són dúctils: sota l'acció d'una força poden deformar-se sense trencar-se permetent obtenir filferros o fils.
- Són mal·leables: sota l'acció d'una força poden deformar-se sense trencar-se permetent obtenir làmines del material.

Un **aliatge** és un sòlid metàl·lic format per àtoms de dos o més components metàl·lics amb graus d'oxidació nuls. Els podem classificar en dos grups segons la manera com s'han format:

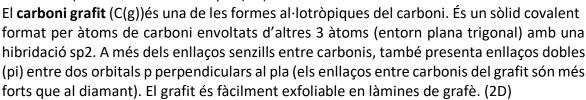
- **Substitucionals**: quan els 2 o més elements que el conformen tenen radis similars i ocupen els espais buits (vacants) que ha deixat un àtom que ha marxat, no els intersticis.
- Intersticials: quan els dos elements tenen radis molt diferents. El més gran és el que s'empaqueta mentre que el més petit roman als intersticis que formen les esferes rígides.

Sòlids covalents:

Els **sòlids covalents** estan formats per un o més d'un tipus d'àtoms no metàl·lics units per mitjà d'enllaços covalents que es propaguen en 2 o 3 dimensions formant xarxes. Les propietats més distintives d'aquest tipus de cristall són:

- En general són sòlids a temperatura ambient i tenen punts de fusió molt elevats, ja que per passar de fase sòlida a vapor s'han de trencar enllaços covalents, que són molt forts.
- En general són de color blanquinós.
- Si la seva estructura és 3D, són durs (resistents a ser ratllats) i si és 2D, fàcilment exfoliables (pots dividirlos en làmines)
- No condueixen l'electricitat.
- Són insolubles en aigua.

El **carboni diamant** (C(d)) és una de les formes al·lotròpiques del carboni. És un sòlid covalent format per àtoms aïllats de carboni envoltats d'altres 4 àtoms (entorns tetraèdrics) amb una hibridació sp3. (3D)



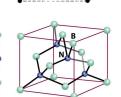




El **carburundum** (SiC) és un sòlid covalent amb la mateixa estructura que el carboni diamant però substituint un 50% dels carbonis per àtoms de silici, motiu pel qual l'enllaç esdevé més dèbil perquè els orbitals del silici són més grans.

La **cristobalita** (SiO2) és un sòlid covalent amb la mateixa estructura que el carboni diamant però formada per tetraedres de SiO4 que comparteixen tots els vèrtexs. El SiO2 no és una molècula ni existeix com a tal, perquè l'àtom de silici hauria d'estar unit per mitjà d'enllaços dobles amb els d'oxigen i això no és possible, ja que els seus orbitals p no es poden ajuntar per donar enllaços pi.

El **nitrur de bor** (NB) és un sòlid covalent amb la mateixa estructura que el carboni grafit però formada per un 50% d'àtoms de bor i un 50% d'àtoms de nitrogen. L'enllaç entre els àtoms passa a ser menys efectiu perquè hi ha una diferència d'electronegativitat que abans no existia. El nitrur de bor també pot presentar una estructura menys estable tipus diamant.



Altres sòlids covalents existents són: B12 (icosaèdric), Si(d), Ge(d), Sn gris(d), P negre (2D), P vermell (2D), As gris (2D), Sb gris (2D), Bi (2D).

El silici no pot formar estructures tipus grafit perquè per formar enllaços pi entre àtoms dos orbitals 3p s'haurien d'unir. Aquests orbitals són més grans, difusos i estan més allunyats que els 2p del carboni i, per tant, el seu solapament és menys efectiu i l'enllaç pi més dèbil.

Sòlids moleculars:

Un sòlid molecular està format per àtoms (gasos nobles) o molècules aïllades. Les interaccions que mantenen unides a les molècules dels sòlids moleculars són les forces intermoleculars, que tenen un caràcter molt més dèbil que els altres enllaços primaris. Les molècules aïllades que poden formar sòlids moleculars estan formades per àtoms enllaçats covalentment entre sí. Aquestes molècules poden estar formades per no metalls units entre sí, amb hidrogen o amb metalls de transició amb el seu nombre d'oxidació més elevat permès. Algunes de les propietats que els caracteritzen són:

- A temperatura ambient solen trobar-se en estat gasós o, menys sovint, en estat líquid.
- Tenen punts de fusió molt baixos perquè per fondre'ls s'han de vèncer forces intermoleculars que són molt febles.
- En general són blanquinosos i sense brillantor.
- Són tous, es poden modelar fàcilment.

En un sòlid molecular s'empaqueten les molècules però com que aquestes, en general, no són esferes, segueixen el **model d'empaquetament de Kitaogorodskii**: les molècules s'empaqueten de la manera més compacte possible. El moment dipolar de les molècules condiciona l'empaquetament ja que els dipols s'han d'orientar.

Forces intermoleculars:

Les forces **intermoleculars** són les interaccions que existeixen entre les molècules. Podem diferenciar-ne dos tipus: de compartició d'electrons (enllaç iònic, covalent i metàl·lic) o de no-compartició d'electrons i caràcter dèbil, que mantenen unides les molècules/àtoms que formen els sòlids moleculars. Podem diferenciar 4 tipus de forces intermoleculars, ordenades per intensitat creixent:

- 1) Forces de repulsió de London: es donen en tots els sòlid moleculars i augmenten amb la mida de les molècules o àtoms que el conformen.
- 2) Interaccions dipol induït dipol induït: es donen només en aquells sòlids moleculars formats per molècules amb un moment dipolar nul però amb un enllaç polar entre els àtoms que la conformen.
- 3) Interaccions dipol dipol: es donen en sòlids moleculars formats per molècules amb un moment dipolar no nul (molècules polars).
- 4) Enllaços per ponts d'hidrogen: es donen entre aquelles molècules que contenen simultàniament àtoms d'hidrogen unit amb un fluor, oxigen o nitrogen. És la força intermolecular més intensa. Els ponts d'hidrogen es donen perquè com que F, O o N són àtoms molt electronegatius, en unir-se amb l'hidrogen "s'emporten" tota la càrrega i creen una densitat de càrrega positiva sobre l'hidrogen i una de negativa sobre ells mateixos. Això permet que quan es topen amb un altra molècula les densitats de càrregues oposades s'atreguin i es creï l'enllaç.