

Tema 2: Enlace y propiedades de los materiales

Enlace covalente

En la *mayoría de moléculas*, los enlaces entre los átomos que las constituyen no es mediante la interacción coulombiana que hemos analizado en el caso del enlace iónico. Se necesita tener en cuenta el llamado enlace covalente.

Algunas propiedades

- Es necesario el cálculo explícito de las energías de los electrones en diferentes configuraciones (para diferentes funciones de onda) de los átomos mediante la ecuación de Schrödinger para analizar este tipo de enlace.

La configuración con menor energía asociada será la que dé lugar al enlace

- La energía de un sistema de átomos con un orbital parcialmente lleno es menor si éste se completa (Ejemplo: al átomo de hidrógeno le falta un electrón para completar el orbital 1s, por lo que forma la molécula de H₂ en que cada átomo comparte un electrón)
- Una forma de reducir la energía del sistema es la compartición de electrones del orbital parcialmente

The logo for Cartagena99 features the text 'Cartagena99' in a stylized, green, sans-serif font. The '99' is significantly larger and more prominent than 'Cartagena'. The text is set against a light blue and white background with a subtle wave-like pattern.

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

- - -

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Tema 2: Enlace y propiedades de los materiales

Enlace covalente

- Es un **enlace fuerte** (comparable al iónico). Cristales como el diamante, el Si y el Ge (grupo IV de la Tabla Periódica) tienen enlace covalente
- Es **muy direccional**. La dirección está relacionado con la *f.d.o.* de los electrones enlazantes. Esta dirección será tal que **los orbitales de los electrones de átomos vecinos solapan en el espacio los más posible.**

Los electrones que forman el enlace tienden a estar **localizados en la región situada entre los dos átomos unidos por dicho enlace** (apantallamiento electrostático de los núcleos → menor energía)

(Ppio. exclusión Pauli → e^- con todos los n^{os} cuánticos iguales no pueden ocupar el mismo espacio)

Para que las *f.d.o.* de los electrones enlazantes solapen más (estén más localizados entre los dos átomos) y sigan cumpliendo el principio de exclusión de Pauli *tienen que poseer espín antiparalelo*

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORIAS TECNICAS ONLINE
LLAMA O ENVIA WHATSAPP: 689 45 44 70

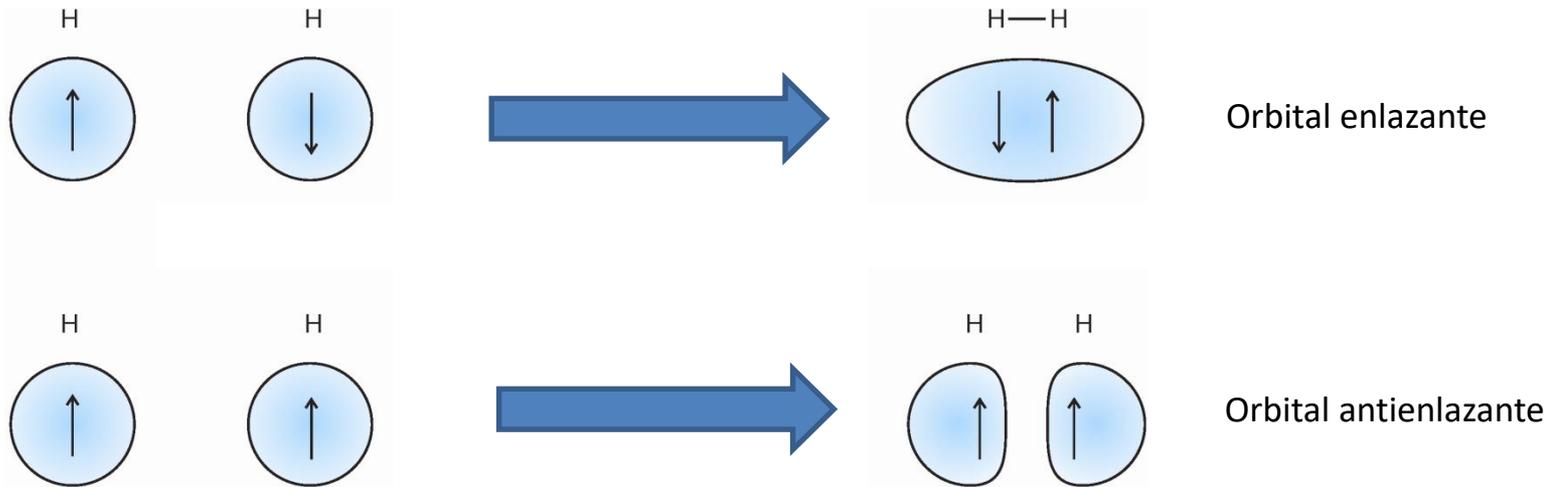
- - -

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Tema 2: Enlace y propiedades de los materiales

Enlace covalente

Ejemplo: dos átomos de H. Distribuciones de densidad electrónica en el caso de espines paralelos (antienlazante) y antiparalelos (enlazante):



Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

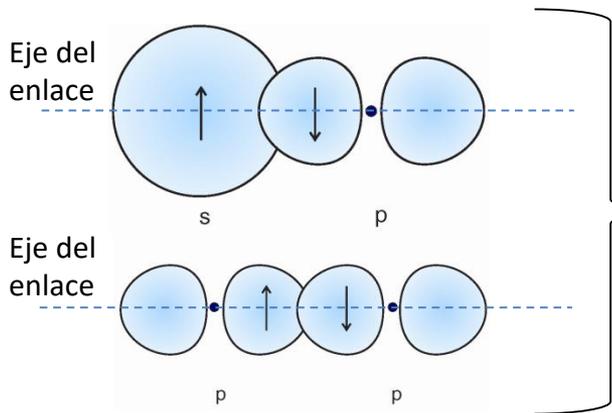
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Tema 2: Enlace y propiedades de los materiales

Enlace covalente

Los orbitales que más comúnmente dan lugar al enlace covalente son los orbitales s y p .

Los enlaces a que dan lugar son simétricos alrededor del eje de enlace (que une los dos núcleos).



Enlace σ : tiene simetría de rotación alrededor del eje del enlace, por tanto, su sección transversal a lo largo del enlace recuerda al de un orbital s

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

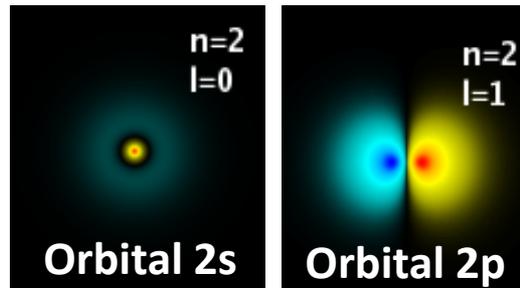
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Tema 2: Enlace y propiedades de los materiales

Enlace covalente

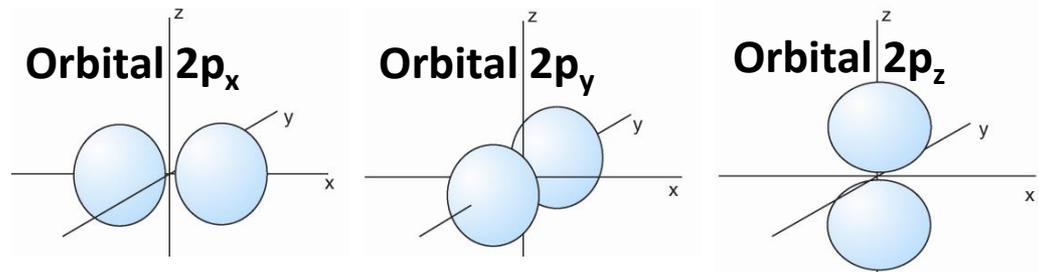
La geometría del enlace, su direccionalidad, y por tanto la geometría de la red cristalina depende de la forma de los orbitales que dan lugar al enlace.

Caso importante:



el átomo de C tiene configuración $1s^2 2s^2 2p^2$
Orbital enlazante

Tiene 2 electrones $2p$ para formar el enlace. La forma de estos orbitales es la siguiente:



Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

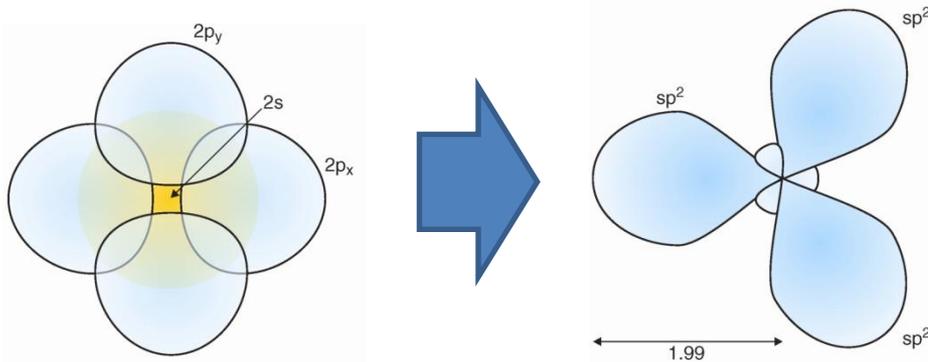
produce **hibridación** de los orbitales s y p .

Tema 2: Enlace y propiedades de los materiales

Enlace covalente

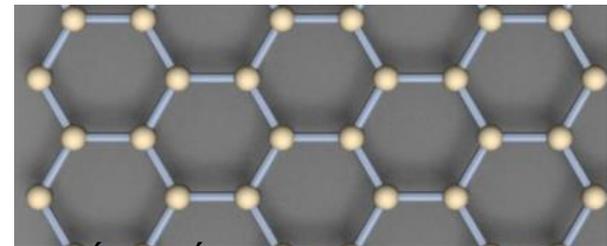
¿Qué hibridaciones son relevantes en estado sólido?

Hibridación sp^2



Orbitales híbridos sp^2 formados por la combinación de orbitales $2s$, $2p_x$ y $2p_y$. Los ejes forman 120° (por ejemplo, en grafeno). Dan lugar a enlaces σ . El orbital $2p_z$ es perpendicular a este plano. Da lugar a enlaces π .

Se da, por ejemplo, en el grafito y el grafeno



Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

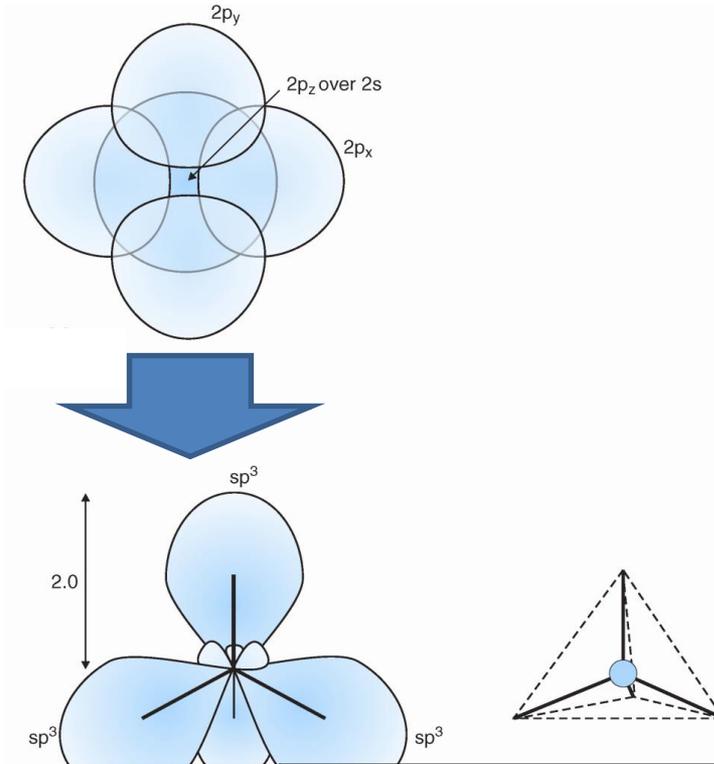
- - -

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

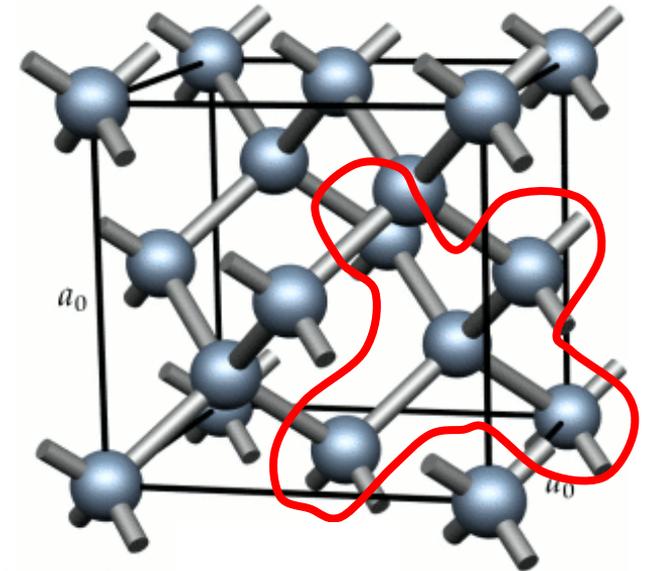
Tema 2: Enlace y propiedades de los materiales

Enlace covalente

Hibridación sp^3



Diamante, silicio, germanio



Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Tema 2: Enlace y propiedades de los materiales

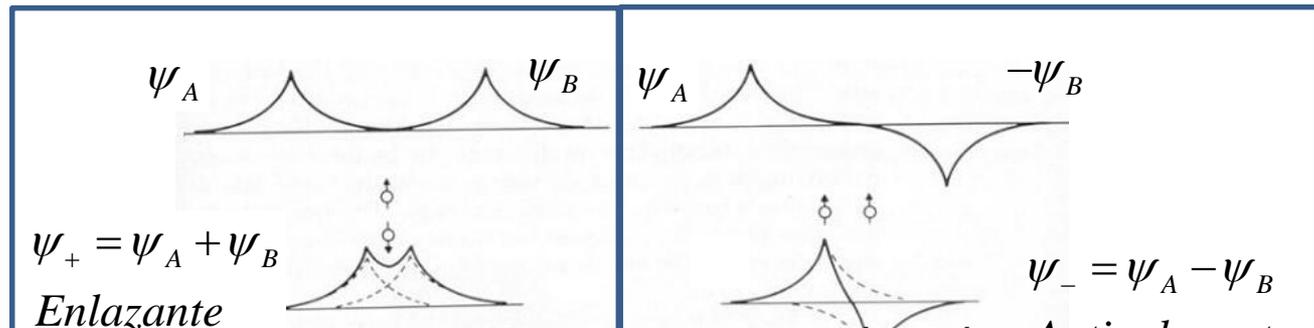
Enlace covalente

La forma de calcular más fácilmente las energías de los electrones en una molécula es mediante la teoría de orbitales moleculares:

Algunas propiedades de este método:

- los orbitales moleculares se obtienen, en primera aproximación, como combinación lineal de los orbitales atómicos (LCAO, siglas en inglés).

Ejemplo con sólo dos átomos, cada uno con un electrón. Ambos en el mismo orbital. A la f.d.o. del orbital en el átomo A la llamamos ψ_A y a la del átomo B la llamamos ψ_B



Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

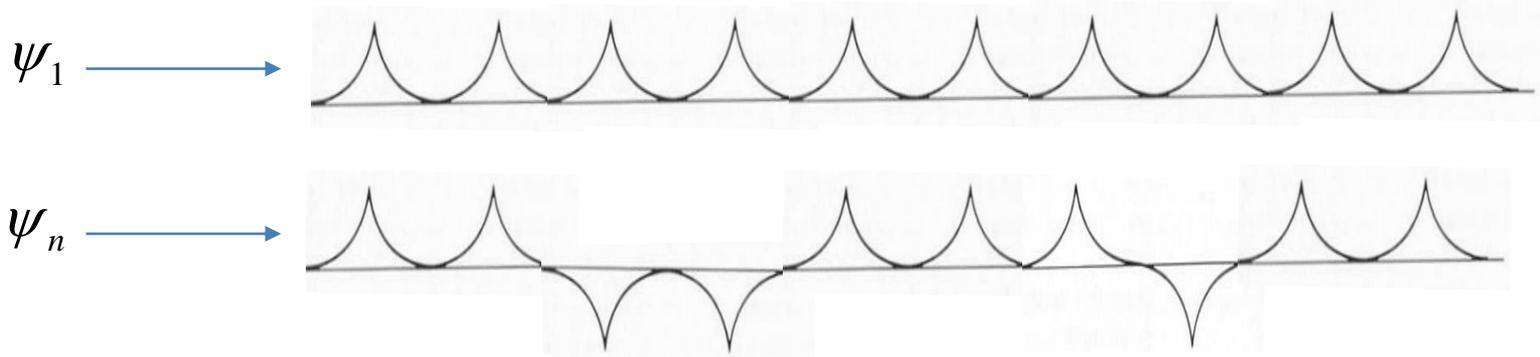
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Tema 2: Enlace y propiedades de los materiales

Enlace covalente

- los orbitales moleculares se extienden sobre todos los núcleos. ***En un sólido, se extienden a todo el sólido***. Esta es la base de uno de los modelos que analizaremos más adelante: el de enlace fuerte (tight binding)

Dos ejemplos de LCAO en una red unidimensional de 10 átomos



Cada *f.d.o.* molecular tiene asociada una energía E_n : da lugar a un nivel de energía

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

- - -

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

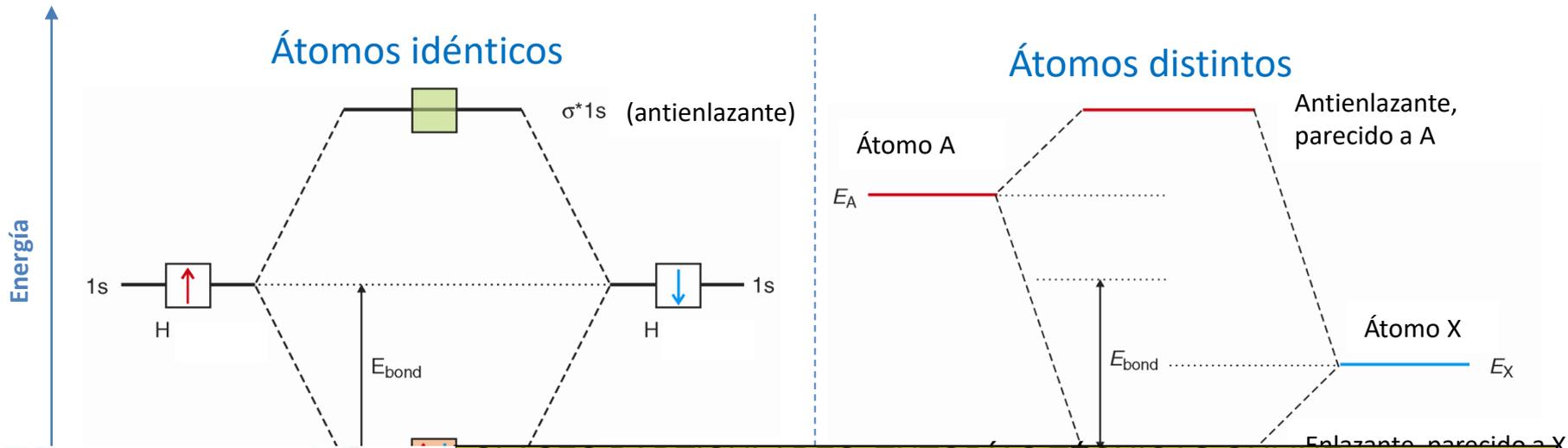
Tema 2: Enlace y propiedades de los materiales

Enlace covalente

Energía de enlace

Cuando dos orbitales interactúan, los orbitales atómicos más externos de cada uno de ellos forman dos orbitales moleculares, uno con mayor energía que el otro.

El de menor energía es el orbital enlazante.



Cartagena99

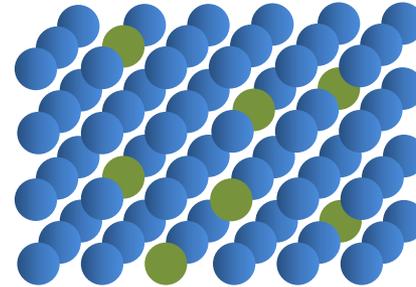
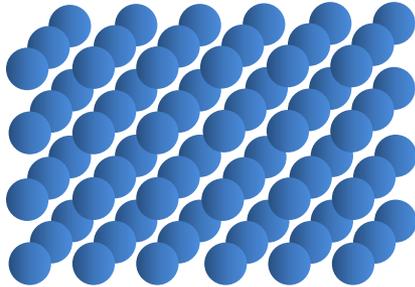
CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

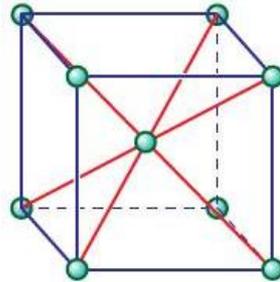
Tema 2: Enlace y propiedades de los materiales

Enlace metálico

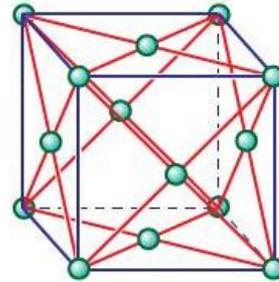
Este enlace actúa tanto entre átomos idénticos como diferentes (si son todos metálicos).



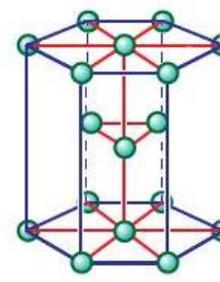
Actúa entre muchos átomos (cada uno tiene entre 8 y 12 átomos vecinos)



Ejemplo: W



Ejemplo: Cu



Ejemplo: Mg

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORIAS TECNICAS ONLINE
LLAMA O ENVIA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Tema 2: Enlace y propiedades de los materiales

Enlace metálico

Veremos el análisis y la teoría sobre la forma en que se comportan los electrones en los metales en los dos próximos temas.

Hay dos aproximaciones muy utilizadas (las veremos en detalle en los próximos temas)

- modelo de electrones libres (*free electron*)

Es el más sencillo. Supone que cada electrón no se ven afectado por los demás ni por los núcleos

- modelo de enlace fuerte (*tight-binding*)

La f.d.o. de los electrones es una combinación lineal de los orbitales atómicos

Para comprender los metales, se deben combinar ambas aproximaciones

Los cálculos más detallados utilizan un tipo de modelos más sofisticados, que se engloban en la

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

- - -

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Tema 2: Enlace y propiedades de los materiales

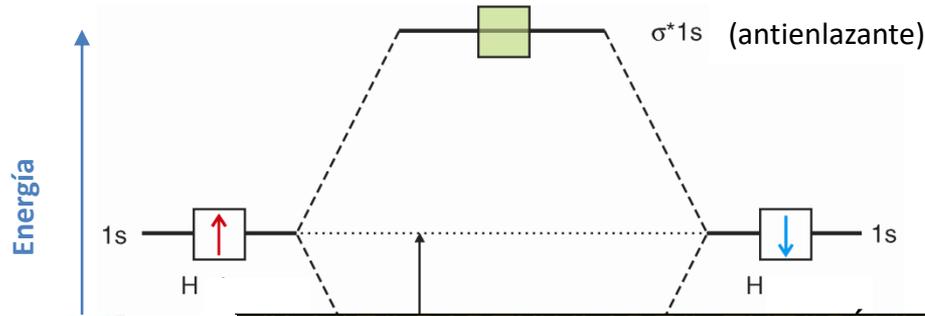
Formación de las bandas de energía electrónicas en sólidos

Hemos visto cómo se reduce la energía de un grupo de átomos al enlazarse, respecto de la suma de energías de los átomos/iones no enlazados. Hemos hablado de niveles de energía.

Pero en los sólidos (en iónicos, metálicos y covalentes) en vez de niveles de energía (discretos), aparecen bandas de energía: grupos de niveles de energía con tan poca separación que se pueden considerar un continuo.

¿Cómo se pasa del enlace en moléculas o de unos pocos átomos a la estructura de bandas de energía electrónica de los cristales?

Sabemos que cuando dos átomos se aproximan lo suficiente, los orbitales atómicos más externos de cada uno de ellos forman dos orbitales moleculares: uno de mayor energía (antienlazante) y otro de menor energía (enlazante).



Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

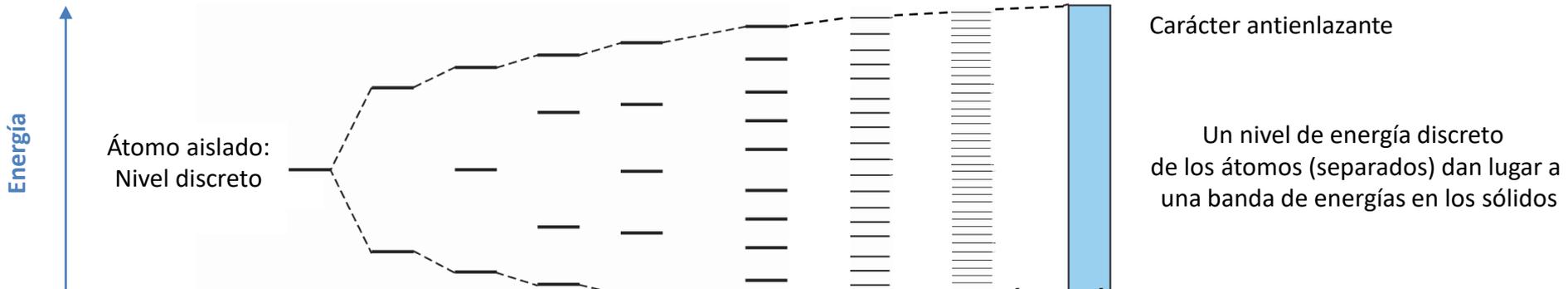
Tema 2: Enlace y propiedades de los materiales

Formación de las bandas de energía electrónicas en sólidos

En general: al aproximarse N átomos, se forman N orbitales moleculares, cada uno con energía diferente.

Según aumenta N , la separación entre el orbital de menor energía y el de mayor tiende a ser constante: la separación energética entre orbitales consecutivos disminuye al aumentar N .

Se forman **bandas de energías** electrónicas en los sólidos.



Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

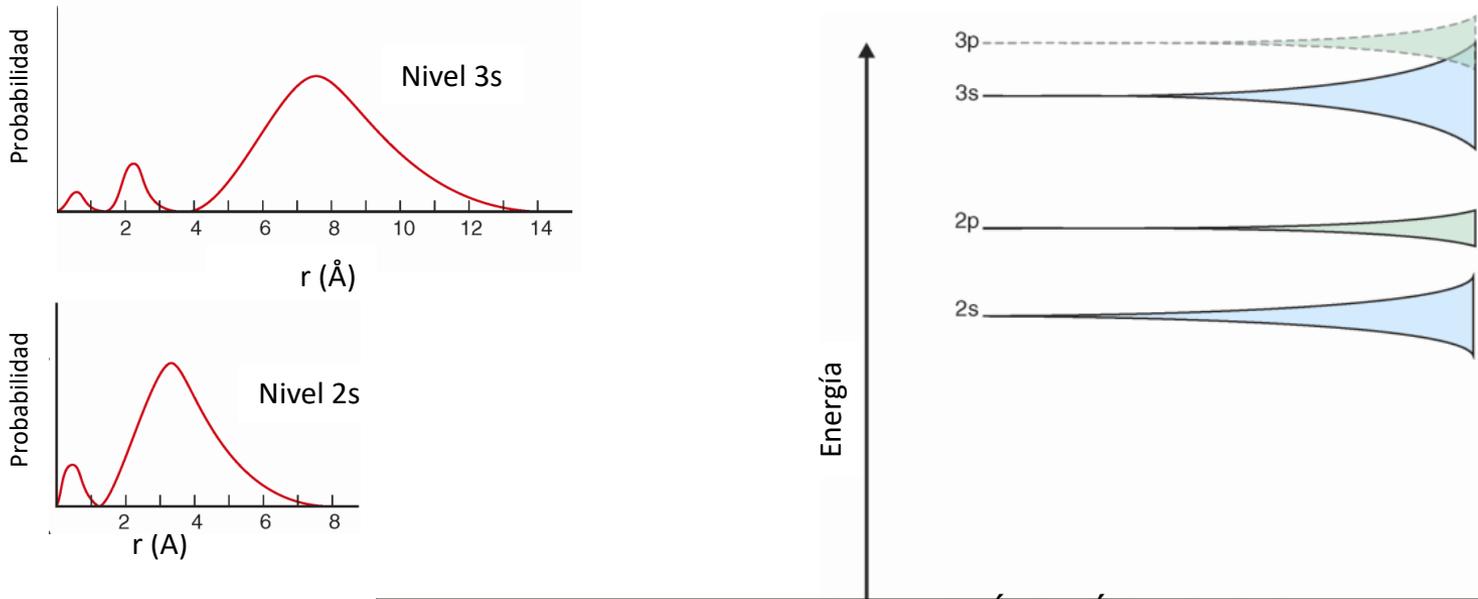
Tema 2: Enlace y propiedades de los materiales

Bandas de energía en sólidos

Cada uno de los niveles atómicos da lugar a una banda. La **anchura** de cada banda **depende** del nivel de **solapamiento espacial de los orbitales entre átomos vecinos**.

Los niveles más profundos (mayor energía de enlace) dan lugar a bandas muy estrechas, mientras que los más externos dan lugar a bandas sensiblemente anchas.

En algunos casos, hay bandas que solapan.



Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

r (Å)

Átomo aislado

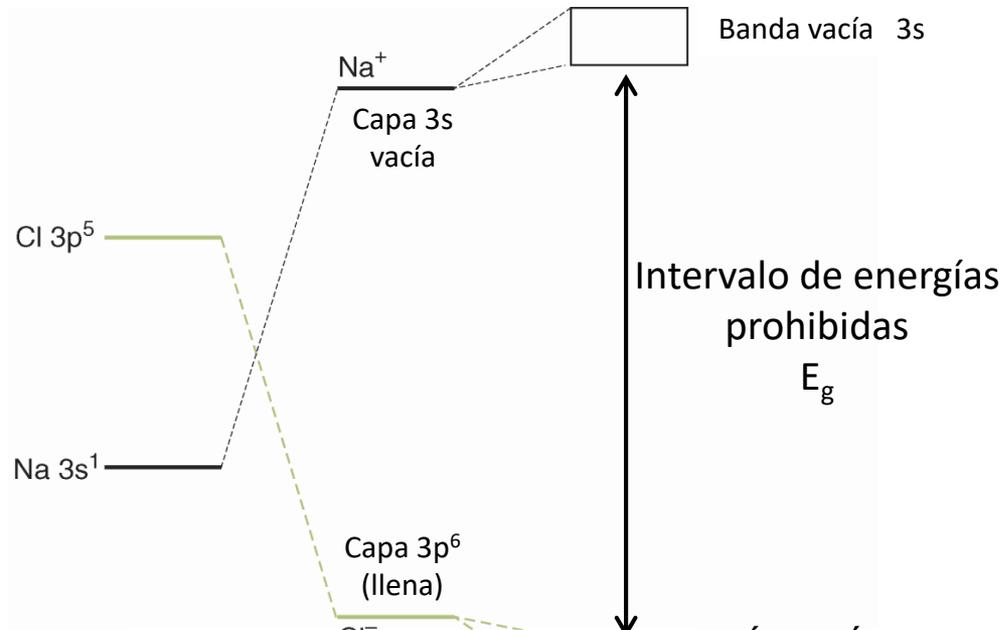
Sólido

Tema 2: Enlace y propiedades de los materiales

Bandas de energía en enlace iónico

Al ionizarse los átomos, la banda superior ocupada (en el NaCl, la debida al nivel $3p^6$ del Cl^-) queda completamente llena, mientras que la siguiente (en NaCl, la del nivel $3s$ del Na^+) queda vacía.

La distancia entre ambas bandas en el NaCl es muy grande (≈ 9 eV), explicando que sea un buen aislante eléctrico.



Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

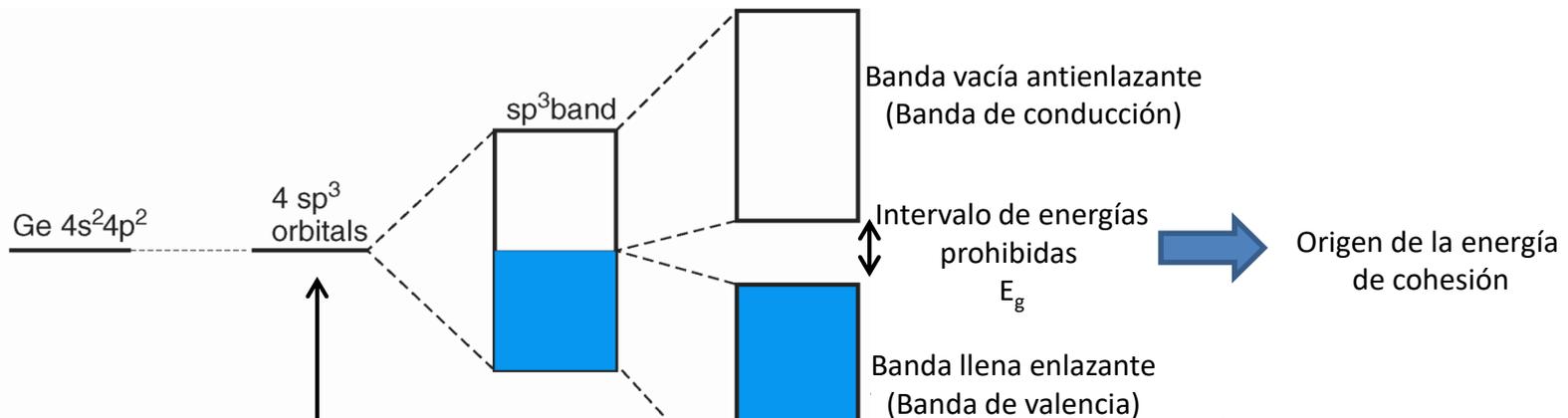
(solapan f.d.o.)

Tema 2: Enlace y propiedades de los materiales

Bandas de energía en enlace covalente

La banda ocupada superior queda completamente llena porque:

- la configuración de cada átomo aislado es $s^2p^2 \rightarrow$ se transforma en 4 orbitales híbridos sp^3 degenerados (con la misma energía) al aproximarse suficiente. Cada uno de ellos está medio ocupado (un solo electrón)
- Se enlaza con los orbitales sp^3 de los átomos vecinos (cada sp^3 con un solo electrón)
- Al aproximarse suficiente, el nivel de energía sp^3 da lugar a una banda semillena
- Al aproximarse más aún, la energía de la parte antienlazante aumenta debido a la repulsión entre electrones con spin paralelo. La energía de la enlazante disminuye \rightarrow aparece un intervalo prohibido



Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

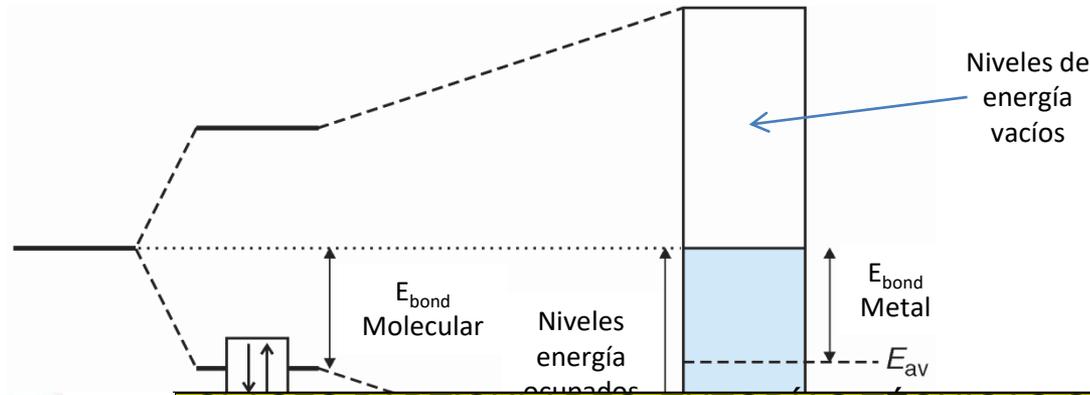
Tema 2: Enlace y propiedades de los materiales

Bandas de energía en metales

Para entender bien la formación de estas bandas, necesitamos entrar en los próximos capítulos 3 y 4.

La configuración electrónica de los átomos metálicos tiene una capa parcialmente llena → la banda de energías superior de un metal queda parcialmente llena

La energía de enlace del cristal aparece por el hecho de que quedan ocupados principalmente los niveles enlazantes, mientras que los antienlazantes (de mayor energía) quedan vacíos



Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

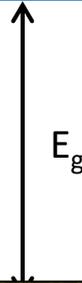
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Tema 2: Enlace y propiedades de los materiales

Bandas de energía y propiedades de conducción

Estas ideas sobre bandas llenas o parcialmente llenas explica de modo general las propiedades de conducción de los cristales:

- los electrones están descritos por funciones de onda deslocalizadas, definidas en todo el sólido
- al aplicar un campo eléctrico, los electrones pueden ocupar estados de energía ligeramente mayor sólo si estos están vacíos, es decir, si la banda superior está parcialmente ocupada (metales). Esto permite el movimiento neto de los electrones.
- en semiconductores o aislantes, la última banda ocupada está completamente llena y el campo eléctrico no logra que los electrones adquieran energías suficientes como para ocupar los siguientes estados desocupados (la banda de conducción).
- en semiconductores se controla en gran medida la conductividad gracias a que E_g no es muy grande (aprox < 3.5 eV)



Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70