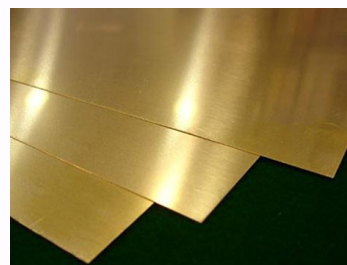


# Sólidos Metálicos

## El enlace Metálico



- \* Casabó i Gispert, J, “*Estructura Atómica y Enlace Químico*”, Reverté, 1999. **Capítulo 13.**
- \* Ander, P.; Sonsea, A. J., “*Principios de Química. Introducción a los conceptos teóricos*”, Limusa-Wiley, 1973. **Capítulo 11.**

- \* Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., “*Inorganic Chemistry*”, 3ª Ed., Pearson Prentice Hall, 2008, **Capítulo 6.** Traducción española de la 2ª Ed. “*Química Inorgánica*”, Pearson Prentice Hall, 2006. **Capítulo 5.**
- \* DeKock, R. L.; Gray, H. B., “*Chemical Structure and Bonding*”, University Science Books, 1989. **Capítulo 7.**
- \* Moeller, T., “*Inorganic Chemistry. A Modern Introduction*”, John Wiley & Sons, 1994. Traducción española: “*Química Inorgánica*”, Reverté, 1994. **Capítulo 4.**
- \* Huheey, J. E., Keiter, R. L., Keiter, E. A., “*Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*”, 4ª Ed., Harper Collins, 1993. **Capítulo 7.**
- \* Gutiérrez Ríos, E, “*Química Inorgánica*”, 2ª Ed. Reverté, 1984. **Capítulo 3.**
- \* Paraira, M.; Pérez González, J. J., “*Cálculos básicos en estructura atómica y molecular*”, Ed. Vicens-Vives, 1988. **Capítulo 9.**

## Sólidos Metálicos: Los Metales

Propiedades físicas y químicas características y diferenciadas:

- \* Elevada densidad (empaquetamientos muy compactos)

Li 0,6 gr/cm<sup>3</sup>                      Os 23 gr/cm<sup>3</sup>

- \* Color y brillo metálico, opacos (empaquetamientos muy compactos)

Au amarillo                      Cu rojizo

- \* Fácilmente mecanizables

Plásticos y elásticos

Dúctiles (Cu) y maleables (Au)

- \* Elevada conductividad térmica y eléctrica

Electrones con elevada movilidad y libertad

- \* Emiten electrones

Efecto termoiónico y efecto fotoeléctrico

\* Casabó i Gispert, J, "Estructura Atómica y Enlace Químico", Reverté, 1999, pp 268.

\* Ander, P.; Sonsea, A. J., "Principios de Química. Introducción a los conceptos teóricos", Limusa-Wiley, 1973, pp 723.

## Sólidos Metálicos: Los Metales

Metales

Aleaciones - Bronce (Cu-Sn), latón (Cu-Zn), Ti-Al aeronáutica  
(Amalgamas)

Metales electropositivos, liberan electrones generando cationes

Compartición de electrones, delocalización electrónica a lo largo de toda la red.

Grado de cohesión aumenta con el N° de electrones de valencia (transición) ( $T_f^a$ , dureza, ...)

N° electrones valencia  $\uparrow$ , fuerza  $\uparrow$ ,  $T_f^a$   $\uparrow$ ,  $T_{eb}^a$   $\uparrow$  (sólidos salvo Hg)

Grado de cohesión disminuye con el tamaño (distancia promedio)

Grupo  $\downarrow$ , volumen  $\uparrow$ , distancia  $\uparrow$ , fuerza  $\downarrow$ ,  $T_f^a$   $\downarrow$ ,  $T_{eb}^a$   $\downarrow$

Carácter metálico presente en el 90% de los elementos conocidos, así como sus aleaciones.

Metales / Enlace metálico con mayor o menor carácter iónico y/o covalente

El carácter covalente aumenta con la EN

Carácter Metálico

1																	2			
H																	He			
3	4											10	11	12	13	14	15	16	17	18
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne			
11	12											13	14	15	16	17	18			
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar			
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36			
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr			
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54			
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe			
55	56	57-71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86			
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn			
87	88	89-103	104	105	106	107	108	109	110	111	112									
Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub									

\* Casabó i Gispert, J, "Estructura Atómica y Enlace Químico", Reverté, 1999, pp 268.

\* Ander, P.; Sonsea, A. J., "Principios de Química. Introducción a los conceptos teóricos", Limusa-Wiley, 1973, pp 723.

## Sólidos Metálicos: Los Metales

Propiedades metálicas:

- \* Algunos radicales libres formando amalgamas: Et·/Hg conductor
- \* Sulfuros metálicos: FeS y PbS semiconductores con brillo metálico
- \* Compuestos con aniones homoatómicos:  $\text{Sn}_n^{2-}$  y  $\text{Pb}_n^{2-}$
- \* Aleaciones y compuestos intermetálicos (Zn + Cu)

Estructuras metálicas:

*	Cúbica simple	$\alpha$ -Po, Hg	6:6
**	Cúbica centrada	$\alpha$ -Fe, W	8:8
****	Cúbica compacta	Au	12:12
****	Hexagonal compacta	Mg	12:12

Estructura compacta Sm, [ABACACBCB][ABACACBCB]

Estructura compacta, pocos huecos, densidad elevada

\* Casabó i Gispert, J, "Estructura Atómica y Enlace Químico", Reverté, 1999, pp 268.

\* Ander, P.; Sonsea, A. J., "Principios de Química. Introducción a los conceptos teóricos", Limusa-Wiley, 1973, pp 723.



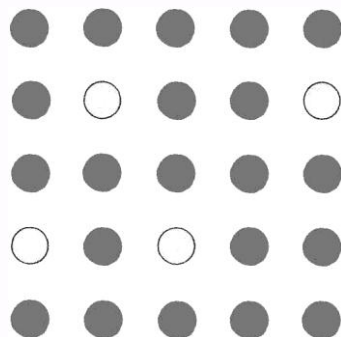
## Sólidos Metálicos: Las Aleaciones

Aleaciones: mezcla de metales fundidos (*similar a la mezcla de dos disolventes*).

1) Totalmente inmiscibles (*agua/aceite*), **Agregado policristalino**.

2) Totalmente miscibles (*agua/alcohol*), **Solución Sólida**.

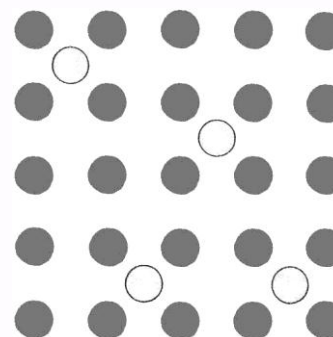
### *Aleaciones sustitucionales*



Casabó i Gispert, J, “*Estructura Atómica y Enlace Químico*”, Reverté, 1999, pp 281.

Ag/Au, **Au/Cu**

### *Aleaciones Intersticiales*



Aceros al carbono

3) Parcialmente miscibles (*Eter/DMSO*), fase sólida de estequiometría bien definida, con un rango de variación relativamente estrecho. **Compuestos Intermetálicos**.

\* Casabó i Gispert, J, “*Estructura Atómica y Enlace Químico*”, Reverté, 1999, pp 280.

\* Ander, P.; Sonsea, A. J., “*Principios de Química. Introducción a los conceptos teóricos*”, Limusa-Wiley, 1973, pp 756.

\* Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., “*Inorganic Chemistry*”, 3ª Ed., Pearson Prentice Hall, 2008, pp 155.

## Sólidos Metálicos: Estructura de las Aleaciones

### Sistema Cu-Au

Aleación sustitucional utilizada en joyería

Quilates: Partes de Oro en 24 partes de aleación

18 quilates Au:Cu 18:6

24 quilates Au:Cu 24:0

Au Cúbico Compacto  $r = 1,44 \text{ \AA}$

Cu Cúbico Compacto  $r = 1,28 \text{ \AA}$

Mismo grupo (Cu, Ag, Au)

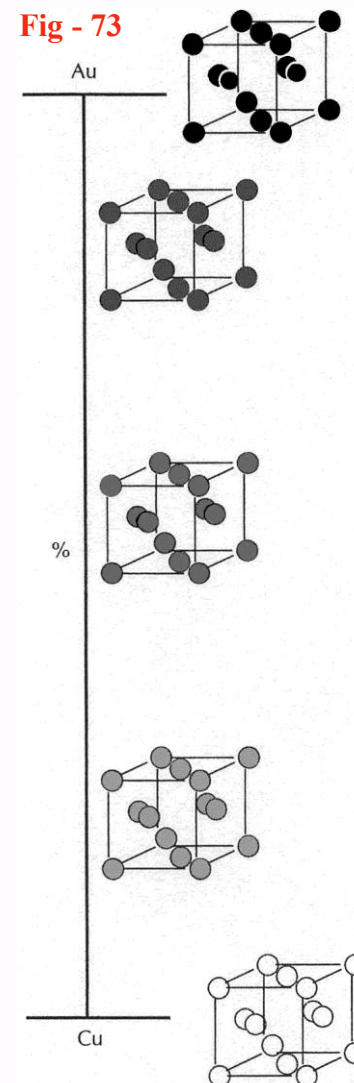
Miscibles todas proporciones, **Solución Sustitucional**

Cúbica Compacta

Sistemas análogos: K/Rb, Au/Ag, Mo/W, Ni/Pd, As/Sb

Enfriamiento rápido - **Templado**

Casabó i Gispert, J, "Estructura Atómica y Enlace Químico", Reverté, 1999, pp 283.



\* Casabó i Gispert, J, "Estructura Atómica y Enlace Químico", Reverté, 1999, pp 280.

\* Ander, P.; Sonsea, A. J., "Principios de Química. Introducción a los conceptos teóricos", Limusa-Wiley, 1973, pp 756.

\* Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., "Inorganic Chemistry", 3ª Ed., Pearson Prentice Hall, 2008, pp 155.



## Sólidos Metálicos: Estructura de las Aleaciones

### Sistema Cu-Zn - Latones

Cu Cúbico Compacto  $r = 1,28 \text{ \AA}$

Zn Hexagonal Compacto  $r = 1,37 \text{ \AA}$

Distinto grupo (Cu/Ag/Au - Zn/Cd/Hg)

Parcialmente miscibles, **Solución Sustitucional**

Disolvente Cu, Solute Zn (max. 38,4 %)

Cúbica Compacta deformada

**Latones- $\alpha$**

Disolvente Zn, Solute Cu (max. 15 %)

Hexagonal Compacta deformada

**Latones- $\alpha$**

Zn: Cu (1:1)

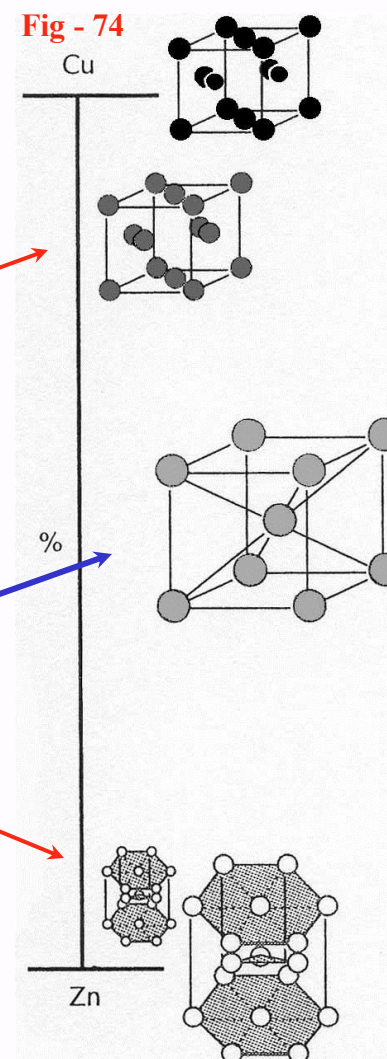
Cúbica centrada

**Compuesto Intermetálico Latones- $\beta$**

Estructural o químicamente diferentes o con radios dispares

Sistemas análogos: Fe/Al, Mg/Zn, Mg/Cu, Cu/Be

Casabó i Gispert, J, "Estructura Atómica y Enlace Químico", Reverté, 1999, pp 284.



\* Casabó i Gispert, J, "Estructura Atómica y Enlace Químico", Reverté, 1999, pp 280.

\* Ander, P.; Sonsea, A. J., "Principios de Química. Introducción a los conceptos teóricos", Limusa-Wiley, 1973, pp 756.

\* Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., "Inorganic Chemistry", 3ª Ed., Pearson Prentice Hall, 2008, pp 155.

## Sólidos Metálicos: Estructura de las Aleaciones

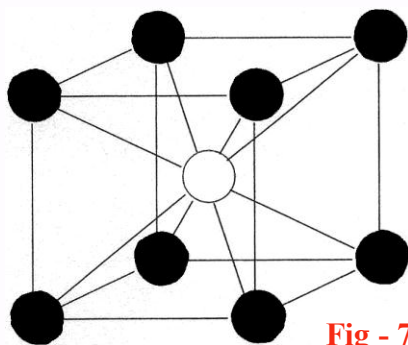
### Transiciones Orden-Desorden en las aleaciones

Enfriamiento rápido	Templado	Desorden	al azar
Enfriamiento lento	(1 °C/hora)	Orden	Ordenado

Desordenado  $\xrightarrow[\text{Prolongado } T \approx \text{fusión}]{\text{Calentamiento lento}}$  Ordenado **Recocido**

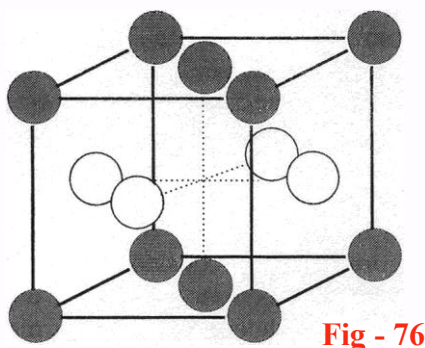
Misma composición química, propiedades mecánicas y electrónicas diferentes

Latón- $\beta$  (Cu:Zn 1:1)  
Recocido a 460 °C



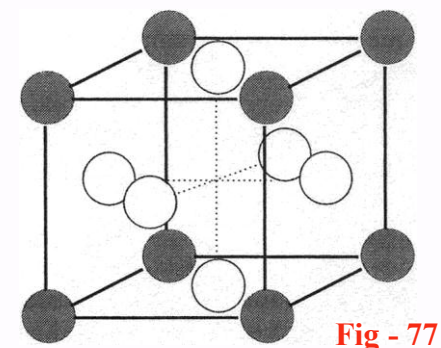
Casabó i Gispert, J, "Estructura Atómica y Enlace Químico", Reverté, 1999, pp 286.

Au:Cu 1:1



Casabó i Gispert, J, "Estructura Atómica y Enlace Químico", Reverté, 1999, pp 287.

Au:Cu 1:3



Casabó i Gispert, J, "Estructura Atómica y Enlace Químico", Reverté, 1999, pp 287.

\* Casabó i Gispert, J, "Estructura Atómica y Enlace Químico", Reverté, 1999, pp 280.

\* Ander, P.; Sonsea, A. J., "Principios de Química. Introducción a los conceptos teóricos", Limusa-Wiley, 1973, pp 756.

\* Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., "Inorganic Chemistry", 3ª Ed., Pearson Prentice Hall, 2008, pp 155.

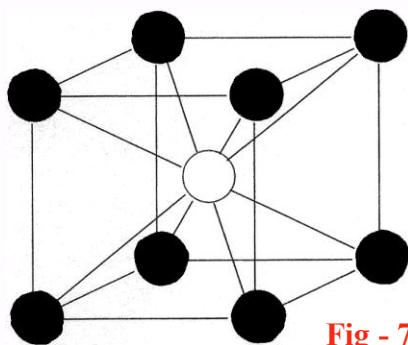
## Sólidos Metálicos: Estructura de las Aleaciones

### Transiciones Orden-Desorden en las aleaciones

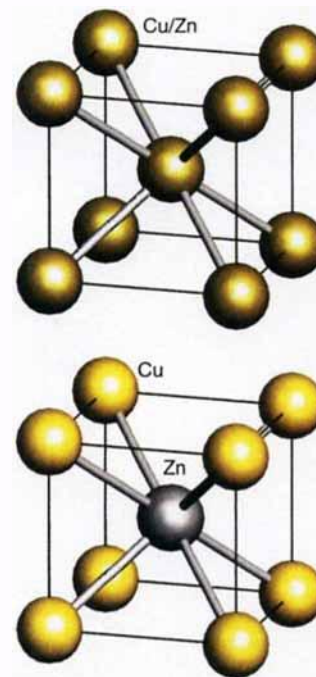
Enfriamiento rápido	Templado	Desorden	al azar
Enfriamiento lento	(1 °C/hora)	Orden	Ordenado

Desordenado  $\xrightarrow[\text{Prolongado } T \approx \text{fusión}]{\text{Calentamiento lento}}$  Ordenado *Recocido*

Latón- $\beta$  (Cu:Zn 1:1)  
Recocido a 460 °C



Casabó i Gispert, J, "Estructura Atómica y Enlace Químico", Reverté, 1999, pp 286.



\* Casabó i Gispert, J, "Estructura Atómica y Enlace Químico", Reverté, 1999, pp 280.

\* Ander, P.; Sonsea, A. J., "Principios de Química. Introducción a los conceptos teóricos", Limusa-Wiley, 1973, pp 756.

\* Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., "Inorganic Chemistry", 3ª Ed., Pearson Prentice Hall, 2008, pp 155.

## El enlace metálico

Teoría de Enlace de Valencia  $\longrightarrow$  Modelo de Enlace de Estado Sólido

Teoría de Orbitales Moleculares  $\longrightarrow$  Modelo de Bandas de los Sólidos

Modelo de enlace:

- \* Alta conductividad eléctrica y térmica.

Los electrones tienen una gran libertad para moverse bajo la influencia de un campo magnético.

- \* Elevado número de coordinación (12:12).

Los enlaces de pares de electrones localizados no pueden formarse dado elevado N° Coord. No puede alojar 12 pares simultáneamente.

\* Ander, P.; Sonsea, A. J., “*Principios de Química. Introducción a los conceptos teóricos*”, Limusa-Wiley, 1973, **pp 730**.

\* Casabó i Gispert, J, “*Estructura Atómica y Enlace Químico*”, Reverté, 1999, **pp 288**.

\* Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., “*Inorganic Chemistry*”, 3ª Ed., Pearson Prentice Hall, 2008, **pp 158**.

## El enlace metálico

### Teoría de Enlace de Valencia

Estructura deficiente en electrones

Litio, cúbico centrado en el cuerpo  
Nº Coordinación 8 (vértices)  
Además de 6 centros de cubos vecinos

Un total de 14 átomos vecinos, que requieren  
14 pares electrónicos, 28 electrones.  
 $2s^1$ , suponen  $14 + 1 = 15$  electrones

Electrones delocalizados, similar a la resonancia

El híbrido de resonancia resultante implicaría una “*marea de electrones*”, una “*nube de electrones*” en la que se encontraría inmersos los cationes metálicos residuales.

\* Ander, P.; Sonsea, A. J., “*Principios de Química. Introducción a los conceptos teóricos*”, Limusa-Wiley, 1973, pp 730.

\* Casabó i Gispert, J, “*Estructura Atómica y Enlace Químico*”, Reverté, 1999, pp 288.

\* Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., “*Inorganic Chemistry*”, 3ª Ed., Pearson Prentice Hall, 2008, pp 158.

## El enlace metálico

### Teoría de Orbitales Moleculares

1928 Block usa un procedimiento similar para formular al *Teoría de Bandas de los Sólidos*

C.L. de 2 O.A. genera 2 niveles energéticos  
C.L. de 4 O.A. genera 4 niveles energéticos  
C.L. de N O.A. genera N niveles energéticos

N Orbitales Atómicos ( $2e^-$ )  
N Niveles energéticos ( $2e^-$ )  
2N estados posibles para los electrones

$N = N^\circ$  Avogadro  
2N niveles muy próximos, "como si fuera" un continuo, una banda.

2N, 6N, 10N, ...

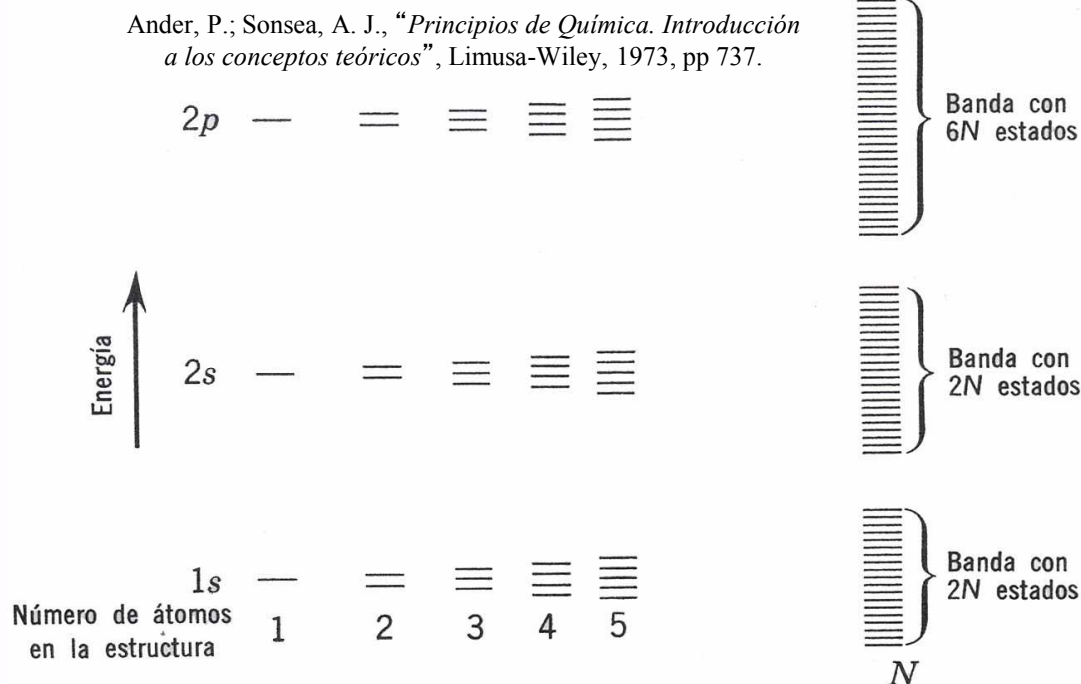
Moléculas diatómicas

C.L. de 2 O.A.  
C.L. de 4 O.A. (inversión)  
C.L. de 3 O.A. (LiH)

genera 2 O.M.  
genera 4 O.M.  
genera 3 O.M.

Fig - 78

Número de estados disponibles en una banda



\* Ander, P.; Sonsea, A. J., "Principios de Química. Introducción a los conceptos teóricos", Limusa-Wiley, 1973, pp 730.

\* Casabó i Gispert, J., "Estructura Atómica y Enlace Químico", Reverté, 1999, pp 288.

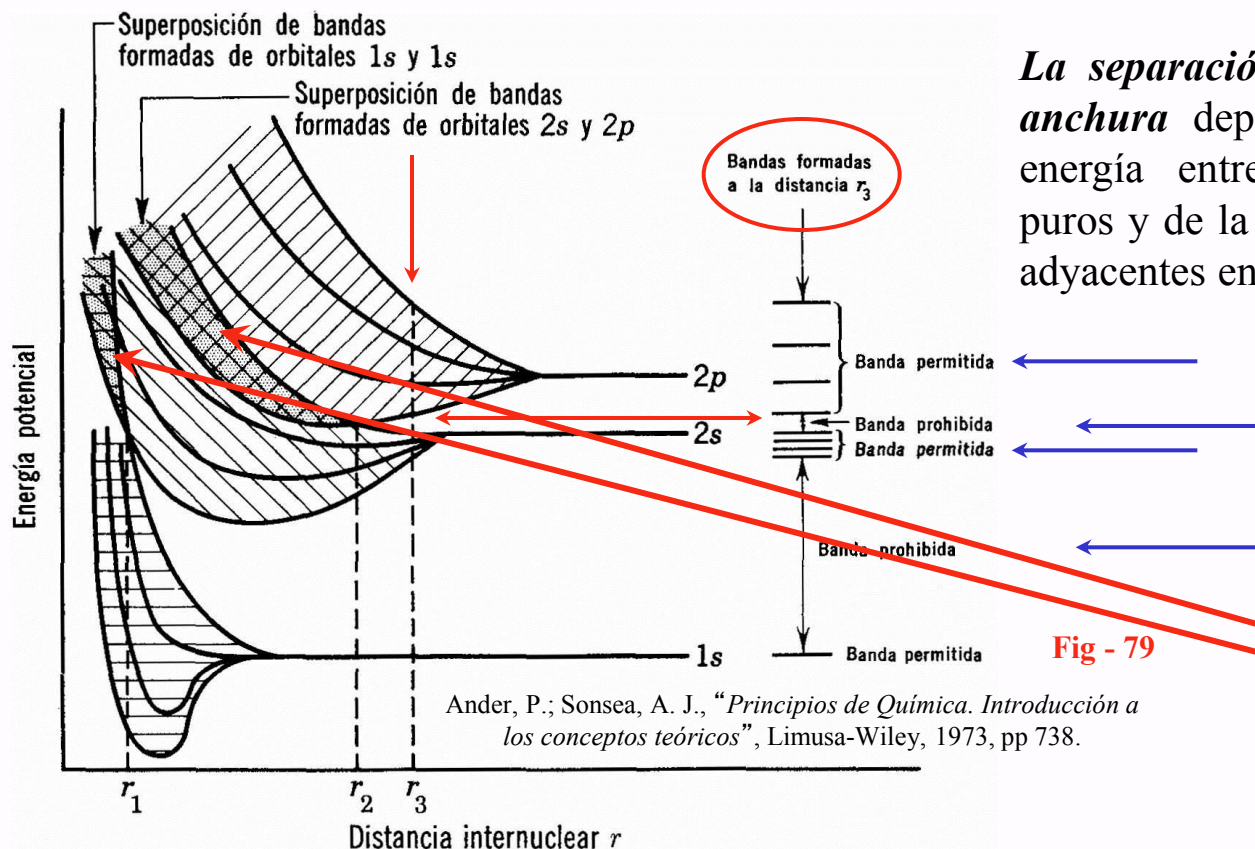
\* Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., "Inorganic Chemistry", 3ª Ed., Pearson Prentice Hall, 2008, pp 158.

## El enlace metálico

### Teoría de Bandas de los sólidos

Las propiedades del cristal quedan determinadas por la diferencia de energía entre bandas, y por la forma en que los electrones del cristal se puedan acomodar en las diversas bandas de energía.

En cierto modo las bandas son al metal lo que los orbitales al átomo.



*La separación entre las bandas y su anchura* depende de la diferencia de energía entre los orbitales atómicos puros y de la distancia entre los átomos adyacentes en el sólido.

Fig - 79

Solapamiento de bandas

Ander, P.; Sonsea, A. J., "Principios de Química. Introducción a los conceptos teóricos", Limusa-Wiley, 1973, pp 738.

\* Ander, P.; Sonsea, A. J., "Principios de Química. Introducción a los conceptos teóricos", Limusa-Wiley, 1973, pp 730.

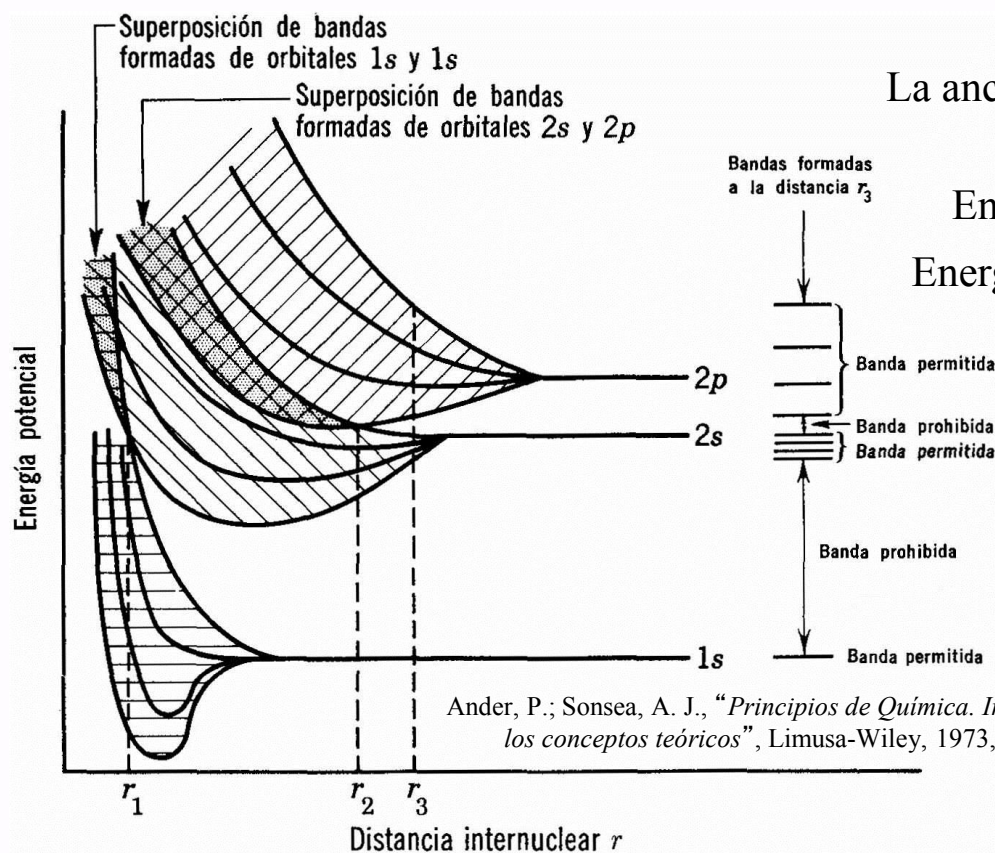
\* Casabó i Gispert, J., "Estructura Atómica y Enlace Químico", Reverté, 1999, pp 288.

\* Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., "Inorganic Chemistry", 3ª Ed., Pearson Prentice Hall, 2008, pp 158.

## El enlace metálico

### Teoría de Bandas de los sólidos

La anchura de la banda *No* depende del número de átomos, sino del orbital atómico implicado y la distancia interatómica



La anchura de la banda *Si* depende de la calidad de la interacción entre los O.A.

Energía O.A.  $\uparrow$ , anchura banda permitida  $\uparrow$

Energía O.A.  $\uparrow$ , separación bandas prohibidas  $\downarrow$

Fig - 79

Ander, P.; Sonsea, A. J., "Principios de Química. Introducción a los conceptos teóricos", Limusa-Wiley, 1973, pp 738.

\* Ander, P.; Sonsea, A. J., "Principios de Química. Introducción a los conceptos teóricos", Limusa-Wiley, 1973, pp 730.

\* Casabó i Gispert, J., "Estructura Atómica y Enlace Químico", Reverté, 1999, pp 288.

\* Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., "Inorganic Chemistry", 3ª Ed., Pearson Prentice Hall, 2008, pp 158.



## El enlace metálico

### Teoría de Bandas de los sólidos

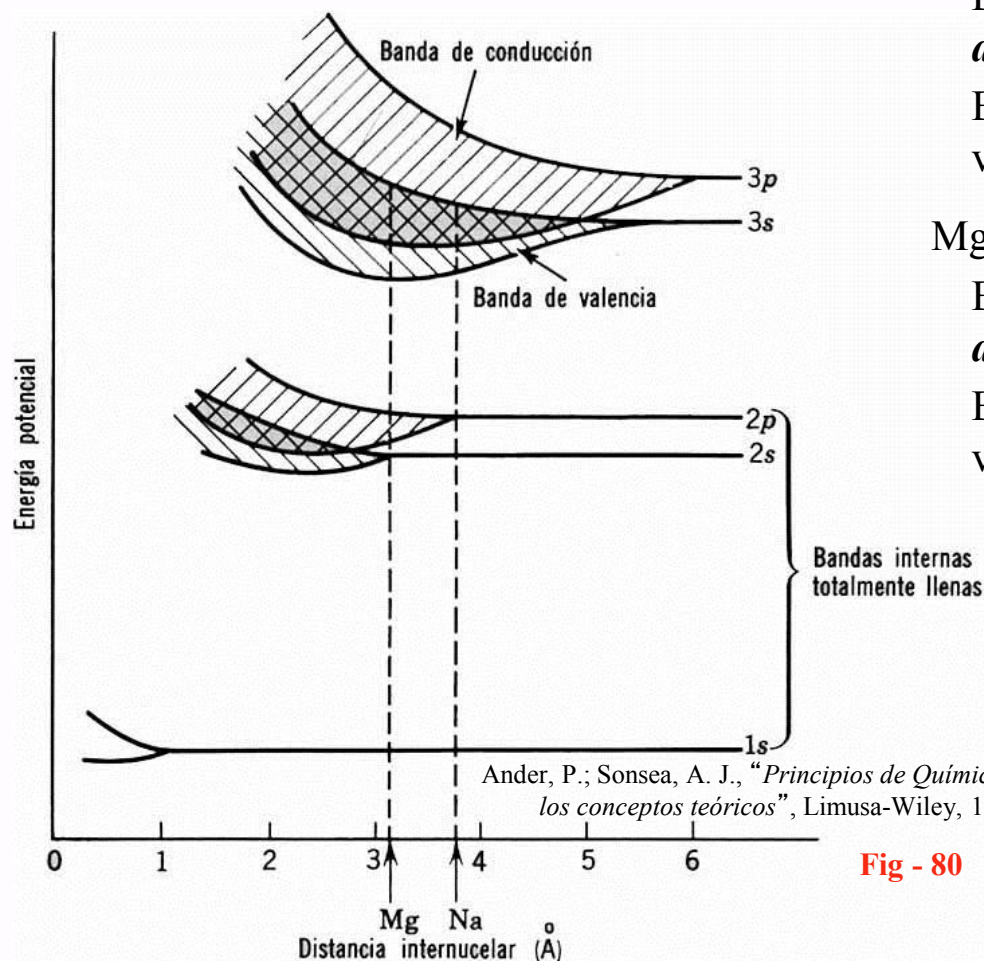


Fig - 80

Ander, P.; Sonsea, A. J., "Principios de Química. Introducción a los conceptos teóricos", Limusa-Wiley, 1973, pp 740.

Na:  $3s^1$

Banda con los electrones de valencia, **Banda de Valencia**, parcialmente llena.

Banda inmediatamente superior, siempre vacía, **Banda de Conducción**.

Mg:  $3s^2$

Banda con los electrones de valencia, **Banda de Valencia**, totalmente llena.

Banda inmediatamente superior, siempre vacía, **Banda de Conducción**.

Electrones disponen de huecos para moverse, **Conductores**

\* Ander, P.; Sonsea, A. J., "Principios de Química. Introducción a los conceptos teóricos", Limusa-Wiley, 1973, pp 730.

\* Casabó i Gispert, J., "Estructura Atómica y Enlace Químico", Reverté, 1999, pp 288.

\* Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., "Inorganic Chemistry", 3ª Ed., Pearson Prentice Hall, 2008, pp 158.

## El enlace metálico

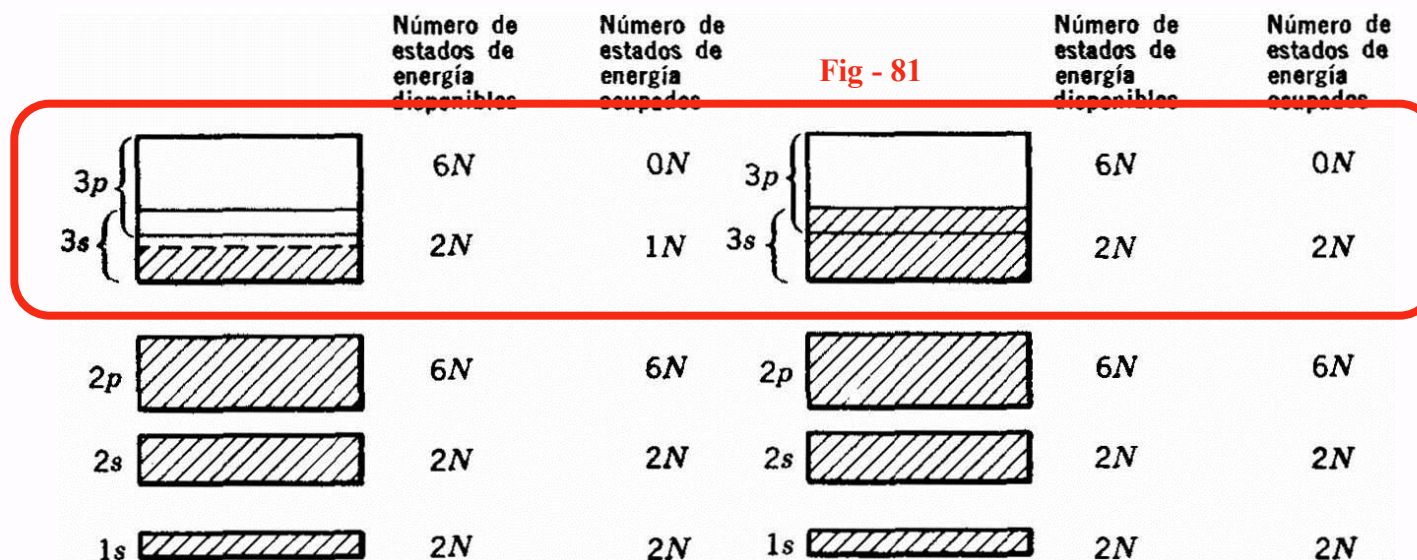
### Teoría de Bandas de los sólidos

Na:  $3s^1$

Banda con los electrones de valencia, **Banda de Valencia**, parcialmente llena.

Mg:  $3s^2$

Banda con los electrones de valencia, **Banda de Valencia**, totalmente llena.



Ander, P.; Sonsea, A. J., "Principios de Química. Introducción a los conceptos teóricos", Limusa-Wiley, 1973, pp 742.

\* Ander, P.; Sonsea, A. J., "Principios de Química. Introducción a los conceptos teóricos", Limusa-Wiley, 1973, pp 730.

\* Casabó i Gispert, J., "Estructura Atómica y Enlace Químico", Reverté, 1999, pp 288.

\* Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., "Inorganic Chemistry", 3ª Ed., Pearson Prentice Hall, 2008, pp 158.

## El enlace metálico

### Teoría de Bandas de los sólidos

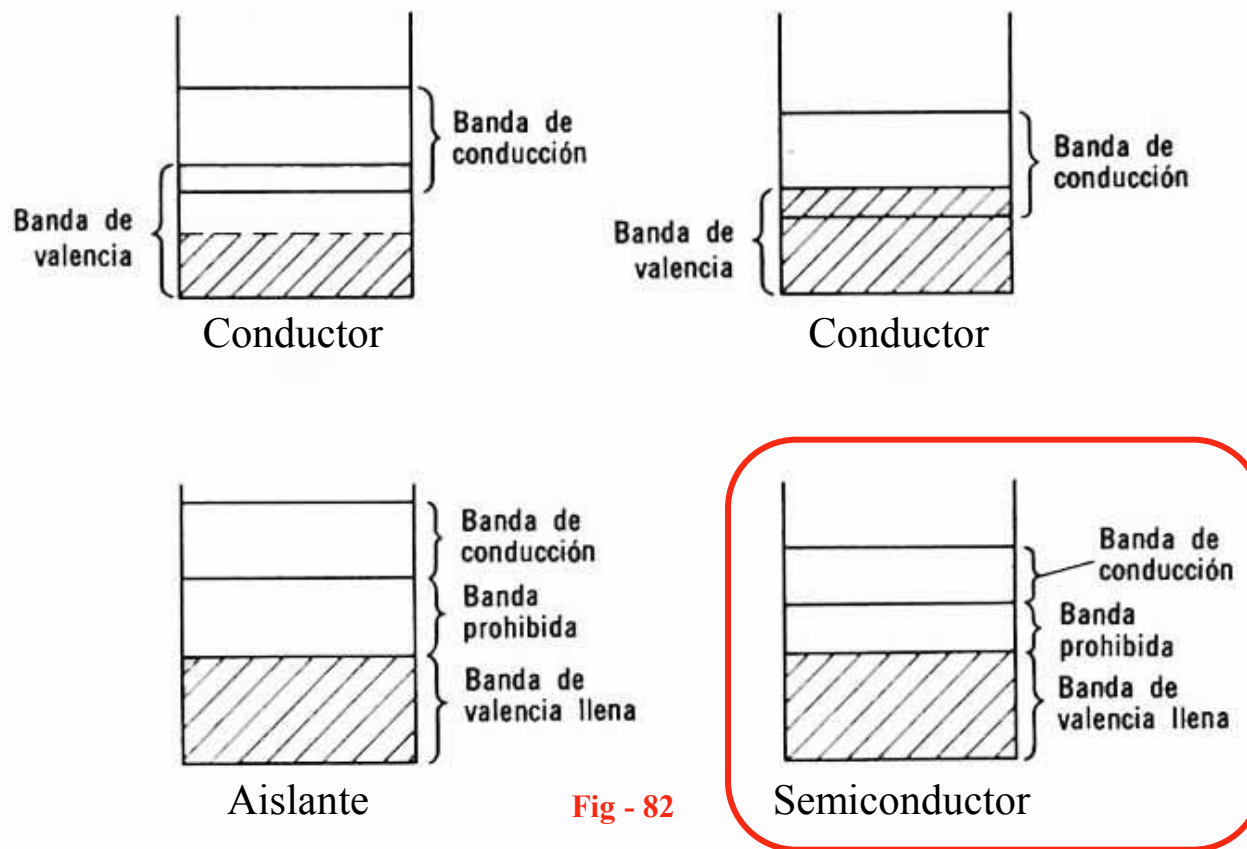


Fig - 82

Ander, P.; Sonsea, A. J., "Principios de Química. Introducción a los conceptos teóricos", Limusa-Wiley, 1973, pp 752.

\* Ander, P.; Sonsea, A. J., "Principios de Química. Introducción a los conceptos teóricos", Limusa-Wiley, 1973, pp 730.

\* Casabó i Gispert, J., "Estructura Atómica y Enlace Químico", Reverté, 1999, pp 288.

\* Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., "Inorganic Chemistry", 3ª Ed., Pearson Prentice Hall, 2008, pp 158.

## El enlace metálico

### Teoría de Bandas de los sólidos

#### *Semiconductor Intrínseco*

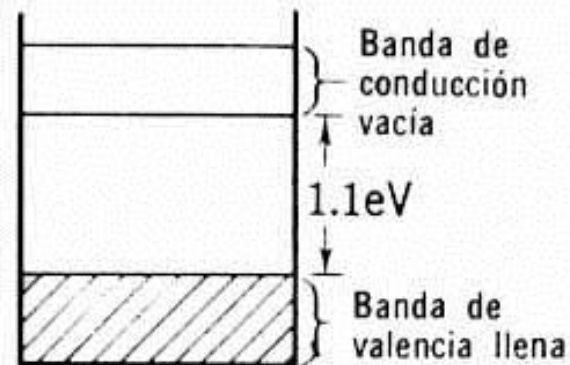
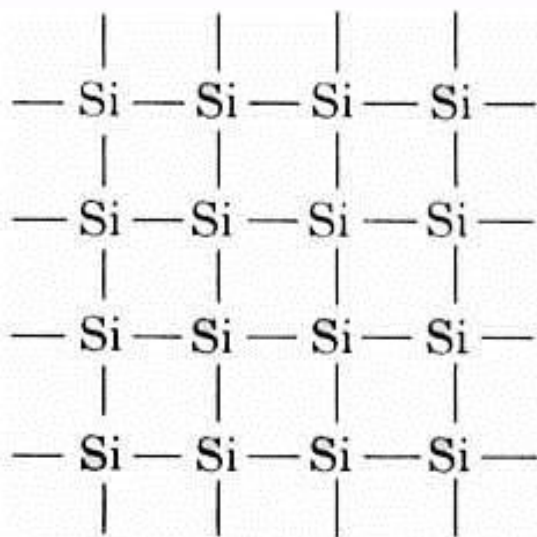


Fig - 83

Ander, P.; Sonsea, A. J., "Principios de Química. Introducción a los conceptos teóricos", Limusa-Wiley, 1973, pp 754.

\* Ander, P.; Sonsea, A. J., "Principios de Química. Introducción a los conceptos teóricos", Limusa-Wiley, 1973, pp 730.

\* Casabó i Gispert, J., "Estructura Atómica y Enlace Químico", Reverté, 1999, pp 288.

\* Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., "Inorganic Chemistry", 3ª Ed., Pearson Prentice Hall, 2008, pp 158.

## El enlace metálico

### Teoría de Bandas de los sólidos

Si:  $s^2 p^2$

In:  $s^2 p^1$  Huevo Positivo (+)

*Semiconductor Extrínseco tipo P*

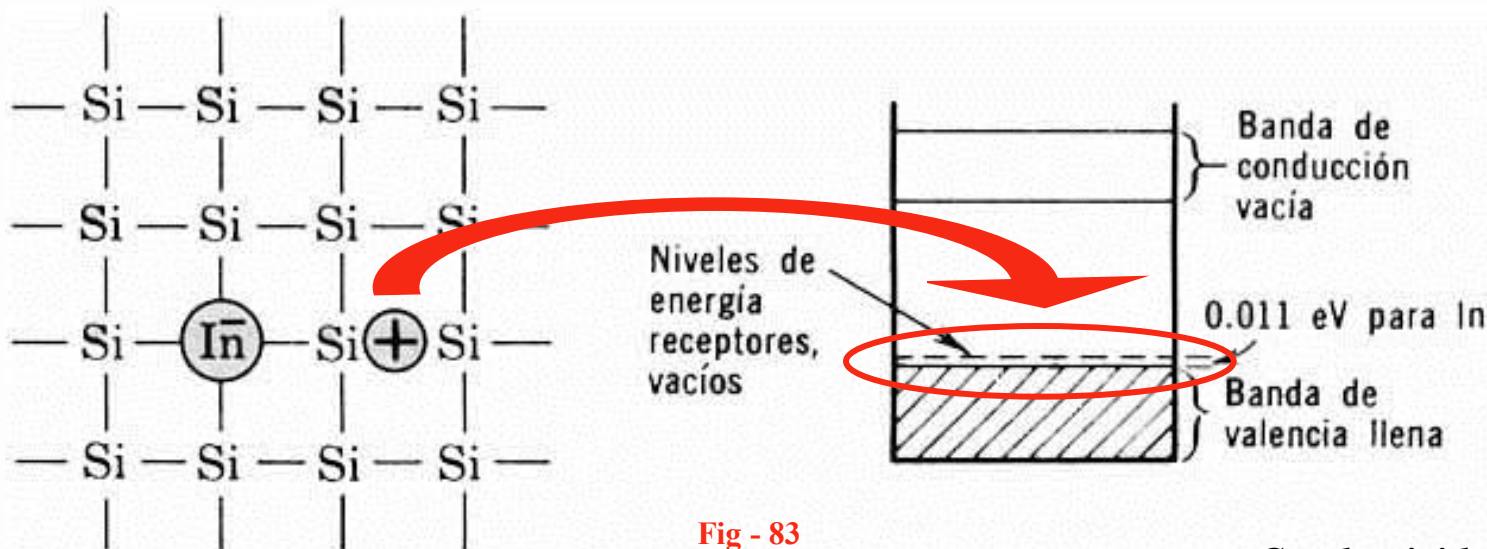


Fig - 83

Ander, P.; Sonsea, A. J., "Principios de Química. Introducción a los conceptos teóricos", Limusa-Wiley, 1973, pp 754.

*Conductividad  
adicional*

\* Ander, P.; Sonsea, A. J., "Principios de Química. Introducción a los conceptos teóricos", Limusa-Wiley, 1973, pp 730.

\* Casabó i Gispert, J., "Estructura Atómica y Enlace Químico", Reverté, 1999, pp 288.

\* Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., "Inorganic Chemistry", 3ª Ed., Pearson Prentice Hall, 2008, pp 158.

## El enlace metálico

### Teoría de Bandas de los sólidos

Si:  $s^2 p^2$

As:  $s^2 p^3$  Huevo Negativo (-)

*Semiconductor Extrínseco tipo N*

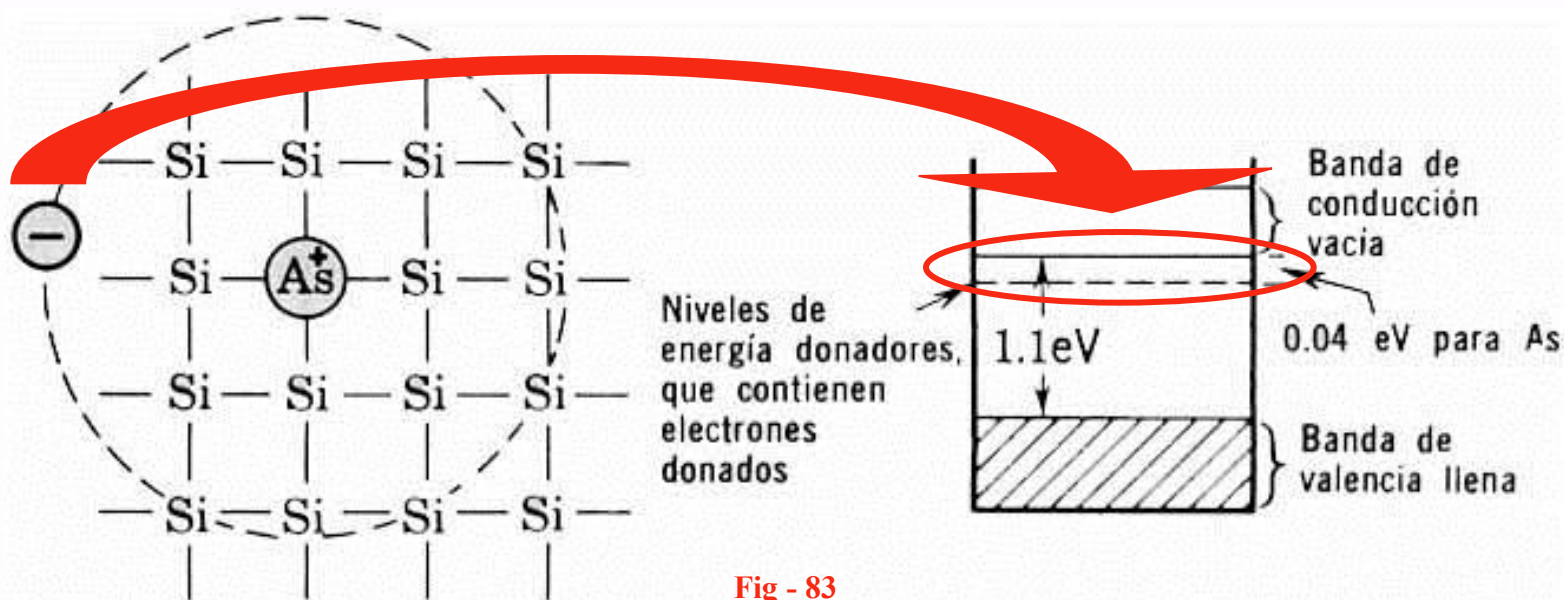


Fig - 83

Ander, P.; Sonsea, A. J., "Principios de Química. Introducción a los conceptos teóricos", Limusa-Wiley, 1973, pp 754.

*Conductividad  
adicional*

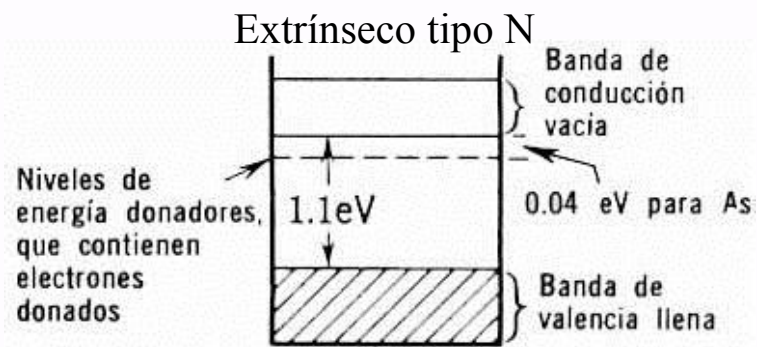
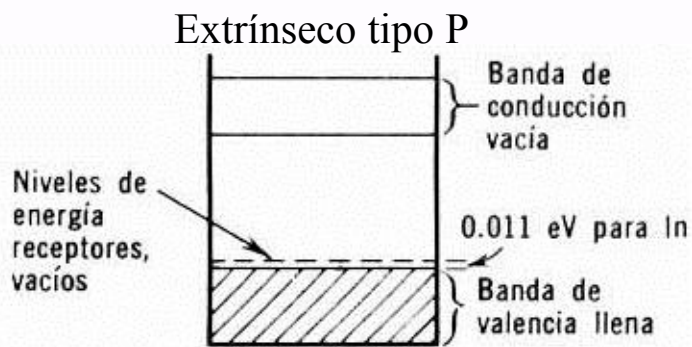
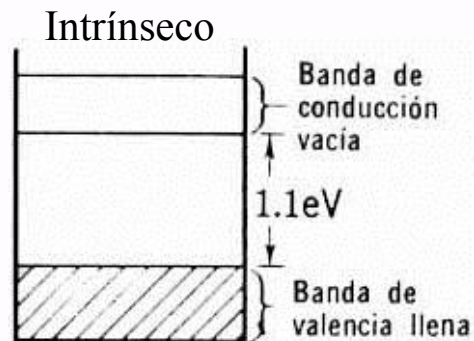
\* Ander, P.; Sonsea, A. J., "Principios de Química. Introducción a los conceptos teóricos", Limusa-Wiley, 1973, pp 730.

\* Casabó i Gispert, J., "Estructura Atómica y Enlace Químico", Reverté, 1999, pp 288.

\* Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., "Inorganic Chemistry", 3ª Ed., Pearson Prentice Hall, 2008, pp 158.

## El enlace metálico

### Teoría de Bandas de los sólidos



*Extrínseco P > Extrínseco N > Intrínseco*

\* Ander, P.; Sonsea, A. J., "Principios de Química. Introducción a los conceptos teóricos", Limusa-Wiley, 1973, pp 730.

\* Casabó i Gispert, J., "Estructura Atómica y Enlace Químico", Reverté, 1999, pp 288.

\* Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., "Inorganic Chemistry", 3ª Ed., Pearson Prentice Hall, 2008, pp 158.

## El enlace metálico

### Teoría de Bandas de los sólidos

#### **Pregunta**

*Semiconductor*, al aumentar la Temperatura *aumenta* su conductividad

*Conductor*, al aumentar la Temperatura *disminuye* su conductividad

¿Explicar por qué?

\* Ander, P.; Sonsea, A. J., “Principios de Química. Introducción a los conceptos teóricos”, Limusa-Wiley, 1973, pp 730.

\* Casabó i Gispert, J, “Estructura Atómica y Enlace Químico”, Reverté, 1999, pp 288.

\* Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., “Inorganic Chemistry”, 3ª Ed., Pearson Prentice Hall, 2008, pp 158.