

CRISTALLS COVALENTS

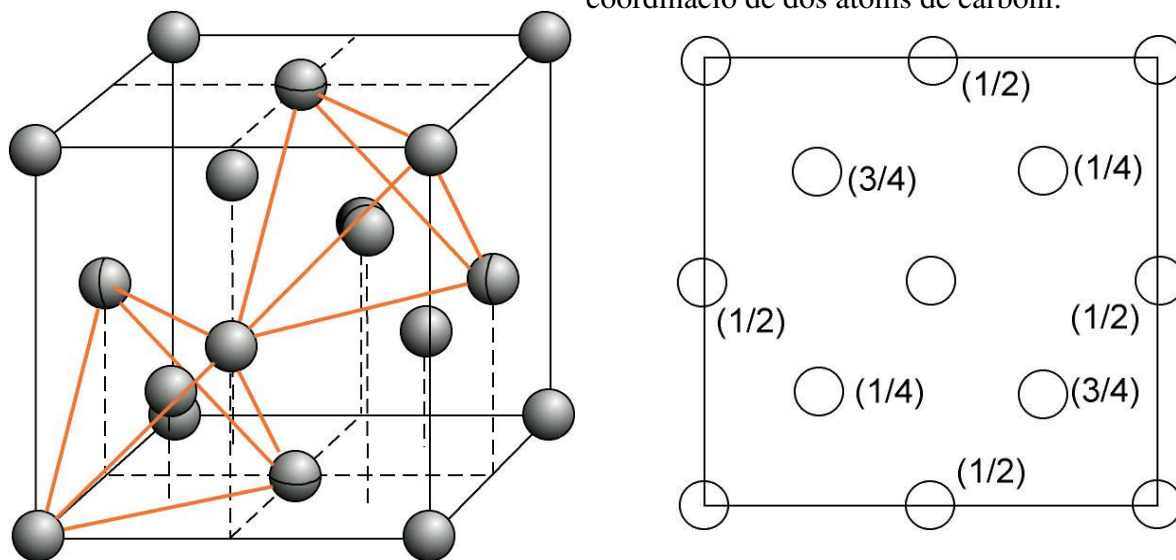
En els cristalls formats únicament per enllaços covalents, un àtom s'enllaça amb els seus veïns, i aquests amb els seus, i així succesivament, de tal manera que tot el cristall pot ser considerat com una molècula gairebé infinita.

Aquest enllaç té lloc entre àtoms d'elevada i similar electronegativitat. Si la diferència d'electronegativitats entre els àtoms creix, l'enllaç esdevé polar, i per tant es pot imaginar una variació contínua de polarització del l'enllaç entre els enllaços covalents "purs" i els enllaços iònics. Això vol dir que un enllaç covalent no polar només pot tenir lloc entre àtoms de la mateixa naturalesa.

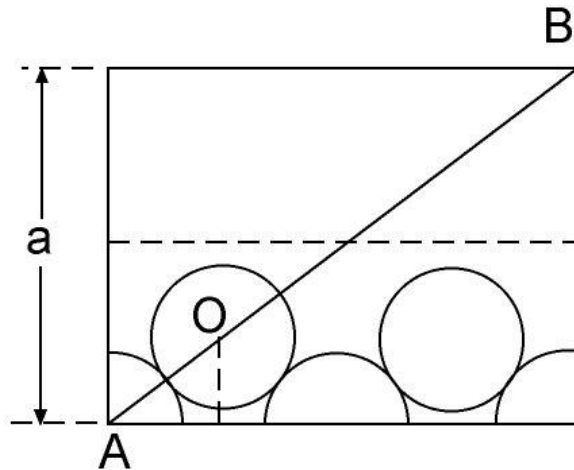
DIAMANT

Una estructura típicament covalent és la que té lloc entre els àtoms de carboni quan formen el diamant, estructura que també es dona en el germani i l'estany-alfa. En aquest cas els orbitals d'enllaç són orbitals híbrids $2(sp^3)$, que es disposen en les direccions dels vèrtex d'un tetraedre en el centre del qual hi hauria el nucli (de fet aquesta és la disposició que minimitza la repulsió elèctrica entre ells en mantenir l'angle de separació el més gran possible).

Per tant, en el diamant, cada àtom de carboni s'enllaça amb altres quatre en coordinació tetraèdrica, controlada per la disposició dels orbitals d'enllaç. Això dona lloc a una estructura de simetria cúbica F, amb els carbonis en les posicions $(0,0,0)$ i $(1/4,1/4,1/4)$ i equivalents, com es mostra a la següent figura, en la qual s'han assenyalat dos dels tetraedres de coordinació de dos àtoms de carboni.



Si en aquesta estructura es calcula l'índex d'ocupació, es pot plantejar a partir d'un pla diagonal, que queda de la següent manera, en el supòsit de boles rígides de radi igual al radi covalent del carboni en el diamant:



En aquesta secció, la línia AB és la diagonal del cub, per tant, el segment AO val

$$AO = \frac{a\sqrt{3}}{4} = 2r$$

d'altra banda, a la cel·la fonamental hi ha vuit àtoms de carboni, per tant, l'índex d'ocupació del diamant val:

$$\frac{V_{at}}{V_c} = \frac{8 \cdot \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3} = 0.34$$

És a dir, escasament poc més de la tercera part del volum està realment ocupat per àtoms, la resta correspon a espais intersticials.

En el diamant, tots els enllaços són covalents i idèntics, per tant en la seva estructura intervé un únic tipus d'enllaç, i en aquest sentit és força homogeni. En ser tots els enllaços d'energia molt elevada, el diamant poseeix una extraordinària duresa (de fet és la substància més dura que es coneix) i un elevat punt de fusió. La seves propietats mecàniques molt anisotròpiques es deuen al fet de l'anisotropia de distribució dels enllaços, es a dir, en la densitat d'enllaços en el pla (111) és menor que en altres, i per tant aquest és un pla d'exfoliació.

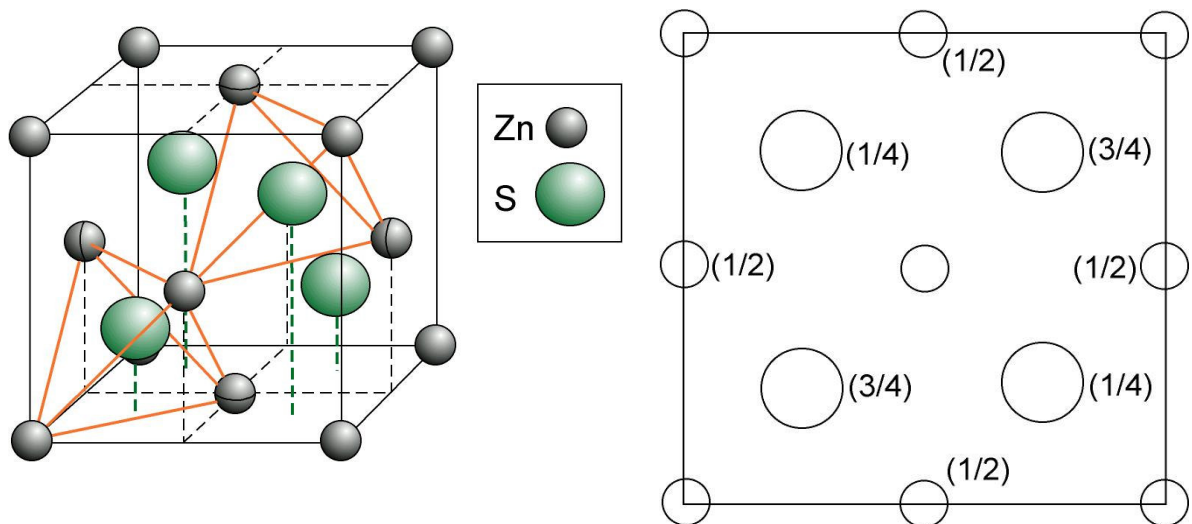
D'altra banda, en el diamant, i en d'altres compostos amb enllaç covalent, els electrons estan confinats a les zones de solapament dels orbitals d'enllaç i en els orbitals saturats, per tant, disposen de poca mobilitat, i com a conseqüència, els cristalls covalents són aïllants del corrent elèctric.

Estructures de fórmula química AX

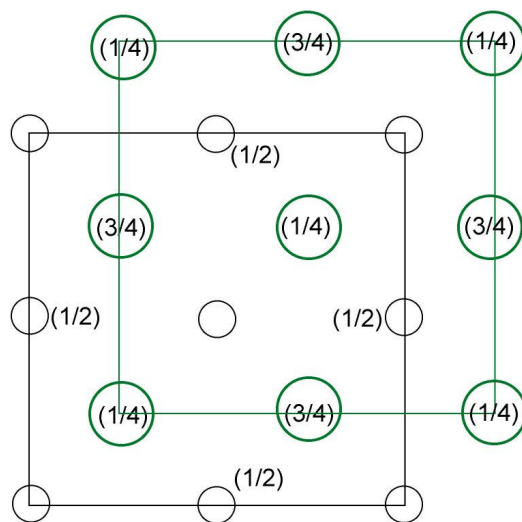
Són compostos formats per dos tipus d'àtoms, de manera que la seva diferència d'electronegativitat no sigui molt gran, altrament es donaria un enllaç iònic. Existeixen dos tipus estructurals característics d'aquests compostos, que es poden descriure a partir de les estructures dels polimorfs del ZnS *esfalerita* i *wurtzita*.

Estructura de la esfalerita (ZnS)

Els dos elements formen quatre orbitals híbrids (sp^3) dirigits cap els vèrtex d'un tetraedre amb el nucli al centre, per tant la seva estructura es pot descriure a partir de l'estructura del diamant, en la qual els S ocupen les posicions (0,0,0) en un reticle F, i els Zn les posicions (1/4,1/4,1/4), i les corresponents equivalents per translació (també es podria descriure al revés, els Zn a l'origen i els S a (1/4,1/4,1/4)). Els dos elements estan, per tant, en coordinació tetraèdrica degut a la seva configuració electrònica, i l'estructura es mostra en la següent figura.

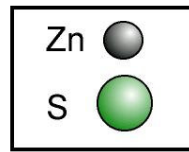
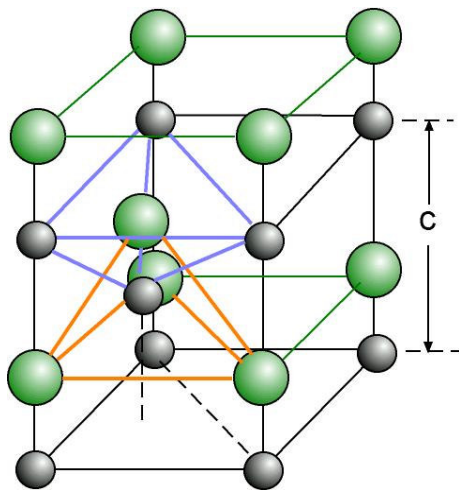


Aquesta estructura també es podria descriure com dos arrajaments cúbics F interpenetrats, de manera que l'origen d'un es situa a una posició de coordinació tetraèdrica de l'altre



Estructura de la wurtzita (ZnS)

Es tracta de l'altre forma polimorfa del ZnS, en la qual els àtoms de Zn i S participen amb la mateixa configuració electrònica que en el cas anterior, i per tant, també es produeix coordinació tetraèdrica. En aquesta cas, però, la simetria es hexagonal perquè aquesta estructura es podria descriure com dos aranjaments HCC (hexagonal compacte) interpenetrats en les posicions de coordinació tetraèdrica.



En la figura s'han representat dos arranjaments HCC, un per a cada element, interpenetrats, de manera que el Zn està en coordinació tetraèdrica amb el S (color carabassa), i el S en coordinació tetraèdrica amb el Zn (color blau).

És de notar que ambdós tetraedres estan interpenetrats per un vèrtex, mentre que en l'estructura de l'esfalerita estaven disposats paral·lelament entre ells.

Si es comparen les dues estructures es pot apreciar que la diferència més important (a part de la simetria) és aquesta disposició dels poliedres de coordinació. Els arranjaments dels àtoms responen en els dos casos a empaquetaments compactes (FCC i HCC) i per tant, la compacitat dels dos polimorfs és pràcticament la mateixa. De fet, els dos polimorfs coexisteixen en condicions ambientals perquè la diferència d'electronegativitats, que dóna certa polaritat a l'enllaç fonamentalment covalent, és tal que els arranjaments "covalent" (amb els poliedres de coordinació paral·lels) i "iònic" (poliedres de coordinació oposats pels vèrtex) poden coexistir a iguals condicions.