

## CRISTALES COVALENTES

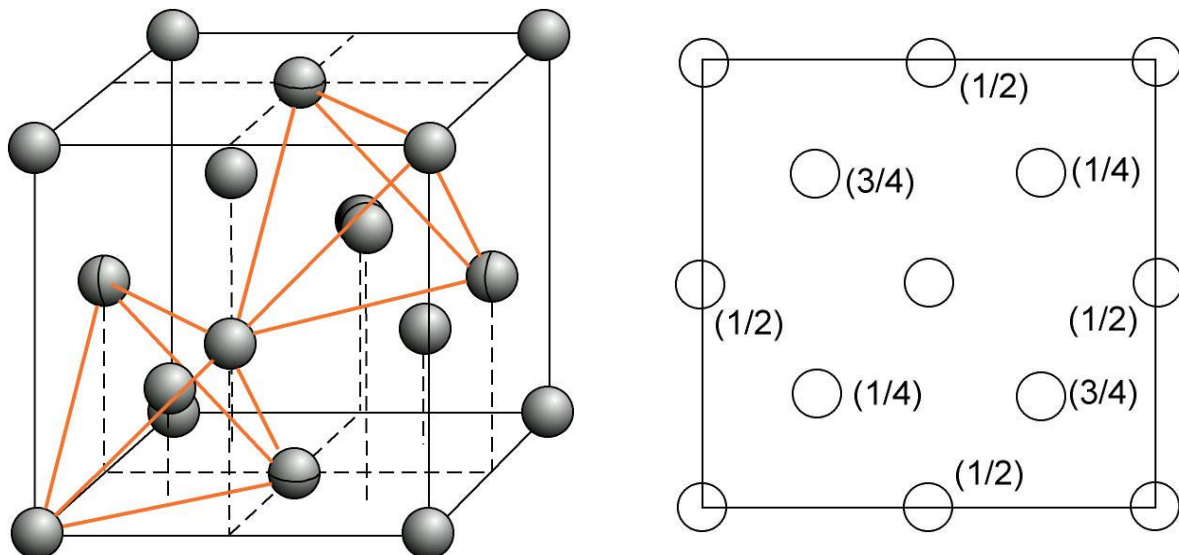
En los cristales formados únicamente por enlaces covalentes, un átomo se enlaza con sus vecinos, y estos con los suyos, y así sucesivamente, de tal manera que todo el cristal puede ser considerado como una molécula casi infinita.

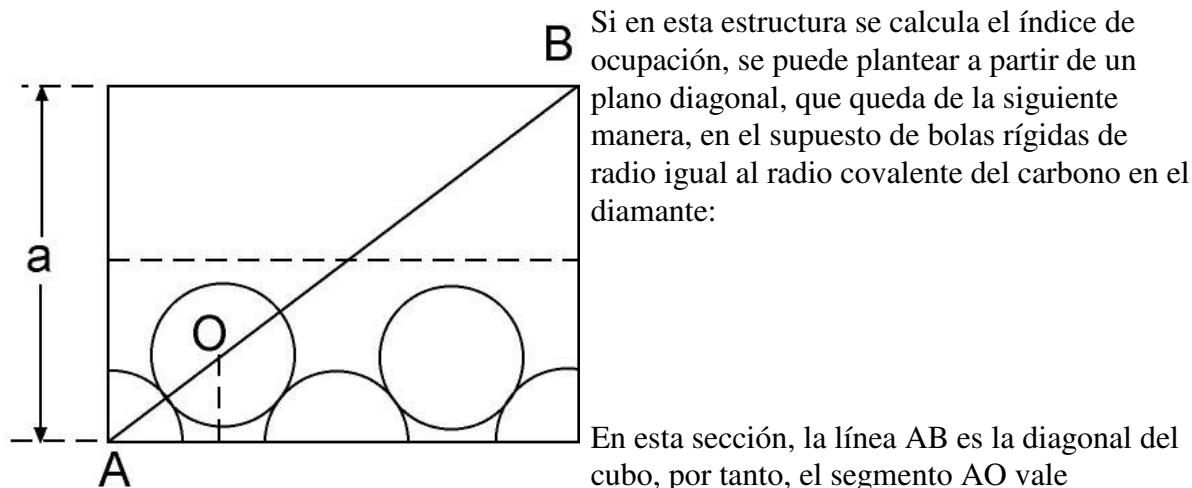
Este enlace tiene lugar entre átomos de elevada y similar electronegatividad. Si la diferencia de electronegatividades entre los átomos crece, el enlace llega a ser polar, y por tanto se puede imaginar una variación continua de polarización del enlace entre los enlaces covalentes “puros” y los enlaces iónicos. Esto quiere decir que un enlace covalente no polar solo puede tener lugar entre átomos de la misma naturaleza.

### DIAMANTE

Una estructura típicamente covalente es la que tiene lugar entre los átomos de carbono cuando forman el diamante, estructura que también se da en el germanio y en el estaño-alfa. En este caso los orbitales de enlace son orbitales híbridos  $2(sp^3)$ , que se disponen en las direcciones de los vértices de un tetraedro en el centro del cual estaría el núcleo (de hecho esta es la disposición que minimiza la repulsión eléctrica entre ellos al mantener el ángulo de separación lo más grande posible).

Por tanto, en el diamante, cada átomo de carbono se enlaza con otros cuatro en coordinación tetraédrica, controlada por la disposición de los orbitales de enlace. Esto da lugar a una estructura de simetría cúbica F, con los carbonos en las posiciones  $(0,0,0)$  y  $(1/4,1/4,1/4)$  y equivalentes, como se muestra en la siguiente figura, en la cual se han señalado dos de los tetraedros de coordinación de dos átomos de carbono.





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

por otro lado, en la celda fundamental hay ocho átomos de carbono, por tanto, el índice de ocupación del diamante vale:

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

Es decir, escasamente poco más de la tercera parte del volumen está realmente ocupado por átomos, el resto corresponde a espacios intersticiales.

En el diamante, todos los enlaces son covalentes e idénticos, por tanto en su estructura interviene un único tipo de enlace, y en este sentido es bastante homogéneo. Al ser todos los enlaces de energía muy elevada, el diamante posee una extraordinaria dureza (de hecho es la sustancia más dura que se conoce) y un elevado punto de fusión. Sus propiedades mecánicas muy anisotrópicas se deben al hecho de la anisotropía de distribución de los enlaces, es decir, a que la densidad de enlaces en el plano (111) es menor que en otros, y por tanto este es un plano de exfoliación.

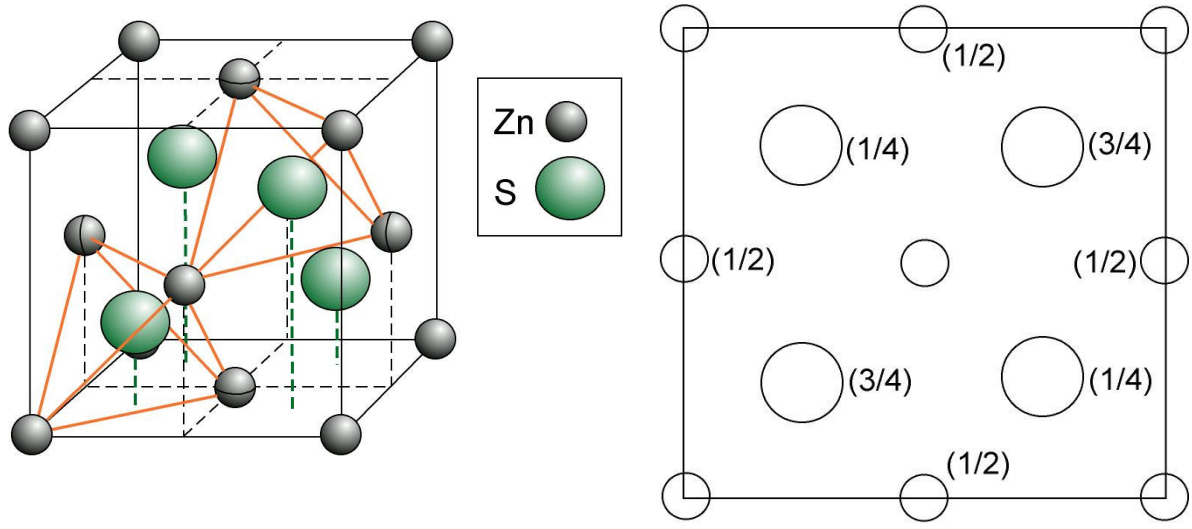
Por otro lado, en el diamante, y en otros compuestos con enlace covalente, los electrones están confinados en las zonas de solapamiento de los orbitales de enlace y en los orbitales saturados, por tanto, disponen de poca movilidad, y como consecuencia, los cristales covalentes son aislantes de la corriente eléctrica.

### Estructuras de fórmula química AX

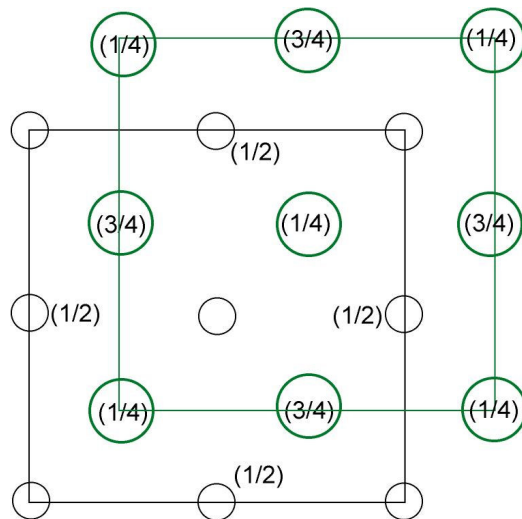
Son compuestos formados por dos tipos de átomos, de manera que su diferencia de electronegatividad no sea muy grande, de otra forma se daría un enlace iónico. Existen dos tipos estructurales característicos de estos compuestos, que se pueden describir a partir de las estructuras de los polimorfos del ZnS *esfalerita* y *wurtzita*.

#### Estructura de la esfalerita (ZnS)

Los dos elementos forman cuatro orbitales híbridos ( $sp^3$ ) dirigidos hacia los vértices de un tetraedro con el núcleo en el centro, por tanto su estructura se puede describir a partir de la estructura del diamante, en la cual los S ocupan las posiciones (0,0,0) en un retículo F, y los Zn las posiciones  $(1/4, 1/4, 1/4)$ , y las correspondientes equivalentes por traslación (también se podría describir al revés, los Zn en el origen y los S en  $(1/4, 1/4, 1/4)$ ). Los dos elementos están, por tanto, en coordinación tetraédrica debido a su configuración electrónica, y la estructura se muestra en la siguiente figura.

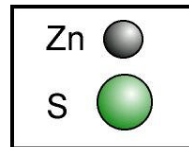
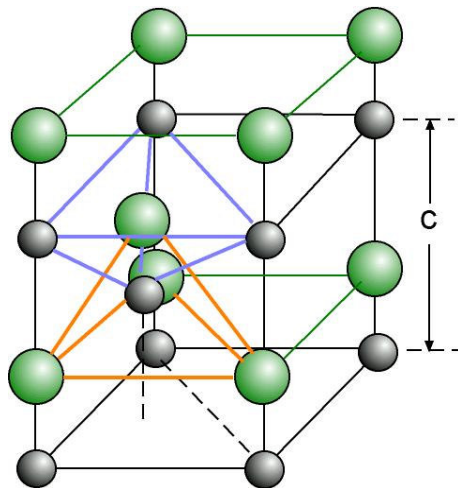


Esta estructura también se podría describir como dos distribuciones cúbicas F interpenetradas, de manera que el origen de una se sitúa en una posición de coordinación tetraédrica de la otra



## Estructura de la wurtzita (ZnS)

Se trata de la otra forma polimorfa del ZnS, en la cual los átomos de Zn y S participan con la misma configuración electrónica que en el caso anterior, y por tanto, también se produce coordinación tetraédrica. En este caso, pero, la simetría es hexagonal porque esta estructura se podría describir como dos distribuciones HCC (hexagonal compacto) interpenetradas en las posiciones de coordinación tetraédrica.



En la figura se han representado dos distribuciones HCC, una para cada elemento, interpenetradas, de manera que el Zn está en coordinación tetraédrica con el S (color calabaza), y el S en coordinación tetraédrica con el Zn (color azul).

Es de notar que ambos tetraedros están interpenetrados por un vértice, mientras que en la estructura de la esfalerita estaban dispuestos paralelamente entre ellos.

Si se comparan las dos estructuras se puede apreciar que la diferencia más importante (a parte de la simetría) es esta disposición de los poliedros de coordinación. Las distribuciones de los átomos responden en los dos casos a empaquetados compactos (FCC y HCC) y por tanto, la compacidad de los dos polimorfos es prácticamente la misma. De hecho, los dos polimorfos coexisten en condiciones ambientales porque la diferencia de electronegatividades, que da cierta polaridad al enlace fundamentalmente covalente, es tal que las distribuciones “covalentes” (con los poliedros de coordinación paralelos) y “iónicos” (poliedros de coordinación opuestos por los vértices) pueden coexistir en iguales condiciones.