

Sobre la estructura periódica de los sólidos elementales

Gonzalo Gutiérrez *
gonzalo@fisica.ciencias.uchile.cl

3 Agosto 2004

Las diferentes propiedades de los materiales se reflejan con mucha claridad cuando se analizan los sólidos elementales, es decir, los sólidos que se forman al cristalizar los elementos de la Tabla Periódica (TP). Comencemos recordando la TP y sus principales características desde el punto de vista de los sólidos elementales (ver Figura 1).

Es interesante notar que de los poco más de cien elementos estables, sólo unos 20 son no-metales. Estos elementos se sitúan al extremo superior derecho de la TP.

Si nos fijamos en la estructura cristalina¹ que adoptan los elementos (la cual puede ser determinada a través de difracción de rayos X por ejemplo), veremos que estos siguen un patrón bastante definido. Vamos a establecer una división gruesa entre las estructuras cristalinas. Llamaremos estructura abierta a aquella en la cual los átomos tienen menos de 6 primeros vecinos, como es, por ejemplo, el caso de la estructura del diamante (coordinación 4) que se muestra en la Figura 2(iv).

Por estructura cerrada o compacta entendemos a aquella en la cual un átomo tiene más de 6 primeros vecinos, como es, por ejemplo, el caso de las estructuras fcc (**f**ace **c**entered **c**ubic, cúbica centrada en las caras) de coordinación 12, hcp (**h**exagonal **c**lose **p**acked, hexagonal compacta) de coordinación 12 y bcc (**b**ody **c**entered **c**ubic, cúbica centrada en el cuerpo) de coordinación 8 a primeros vecinos y 14 incluyendo primeros y segundos vecinos. Ellas se muestran en la Figura 3.

*Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile.

¹Por estructura cristalina entendemos la forma regular y periódica en que se arreglan los átomos.

Tabla Periódica de los Elementos

1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	58 Hf	59 Ta	60 W	61 Re	62 Os	63 Ir	64 Pt	65 Au	66 Hg	67 Tl	68 Pb	69 Bi	70 Po	71 At	72 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	90 Rf	91 Db	92 Sg	93 Bh	94 Hs	95 Mt	96 Uun								

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Figura 1: Tabla Periódica de los Elementos

Con esta definición, se comprueba que la mayoría de los metales adopta una estructura cerrada o compacta, mientras que los no metales tienen una estructura abierta, a excepción de los gases nobles, que también presentan una estructura cerrada. Si colocamos la columna de los gases nobles al extremo izquierdo de la TP y recorremos ésta de izquierda a derecha, veremos que los elementos siguen la tendencia de ir de estructuras cerradas a estructuras abiertas.

Concentrémonos por un momento en las columnas de la derecha de la TP, (excluyendo a los gases nobles) y veamos que tipo de estructura forman.

- Grupo VII (o grupo del Flúor, o halógenos, o columna 17): estos cristalizan como dímeros que están muy débilmente unidos entre ellos por fuerzas del tipo van der Waals. Así, puede decirse que estos sólidos elementales tienen coordinación 1. (Ver Figura 2(vii)).
- Grupo VI (o grupo del Oxígeno, o calcógenos, o columna 16): estos elementos son famosos por las numerosas formas alotrópicas (polimorfismos) que adoptan. El azufre en su forma más estable está formado

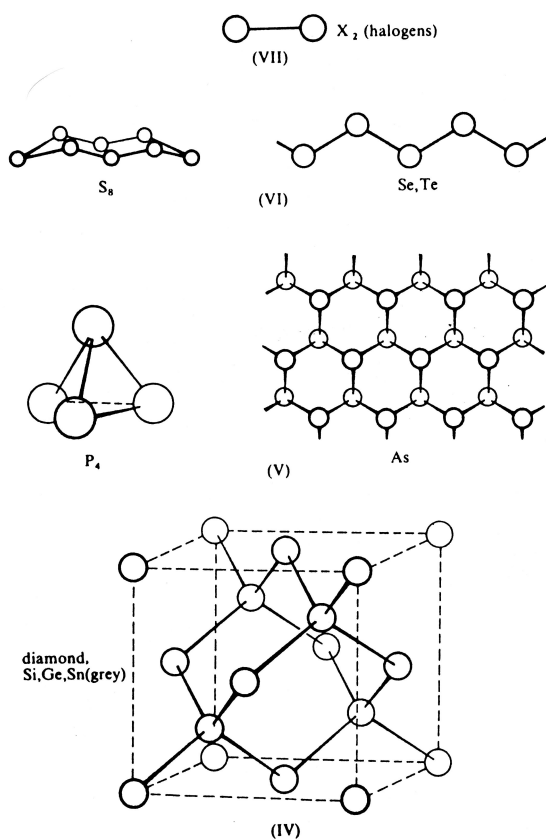


Figura 2: Estructura abiertas presentadas al cristalizar los elementos del lado derecho de la Tabla Periódica

por anillos “arrugados” de 8 átomos, mientras que el selenio y el telurio consisten de cadenas helicoidales infinitas. Estos sólidos pueden considerarse de coordinación 2, aunque en el caso del Se y Te la interacción inter-cadena no es despreciable. La distancia inter-cadena es 45% y 24% más larga que la distancia intra-cadena de los átomos de Se y Te, respectivamente. (Ver Figura 2(vi)).

Excepción a la regla: oxígeno, que forma un cristal molecular dimérico.

- Grupo V (o grupo del Nitrógeno, o columna 15): este grupo también presenta numerosos polimorfos. Por ejemplo fósforo blanco condensa desde el vapor como un sólido formado por moléculas tetraédricas reg-

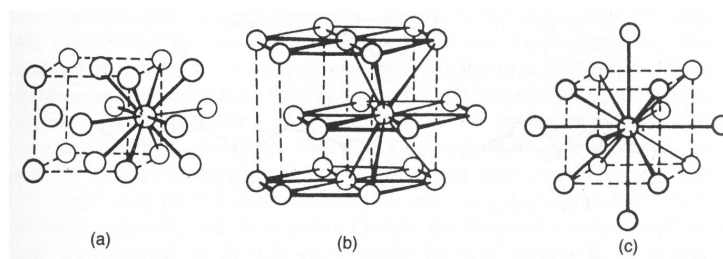


Figura 3: Estructura cerradas presentadas por la mayoría de los metales de la Tabla Periódica. a) fcc, b) hcp y c) bcc.

ulares P_4 , mientras que el fósforo negro tiene una compleja estructura formada de capas acanaladas, pero también tiene coordinación 3. Por su parte, el arsénico, el antimonio y el bismuto toman una estructura formada por capas (ver Figura 2(v)). Convencionalmente a los elementos de este grupo se les asigna coordinación 3, a pesar que en el caso del antimonio y el bismuto la distancia inter-capas es sólo un 15% mayor que la distancia intracapa de los átomos.

Excepción a la regla: nitrógeno, que forma un cristal molecular dimérico.

- Grupo IV (o grupo del carbono, o columna 14): carbono, silicio, germanio y estaño toman la estructura de diamante, de coordinación 4. Estas estructuras ilustran la conocida regla del octeto, o $8-N$, que dice que para $N \geq 4$, el número de enlaces (o el número de coordinación) es igual a 8 menos el número del grupo periódico. Esta regla puede verse si se piensa que se forman enlaces covalentes simples con los vecinos, completando así la capa estable de 8 electrones en el caso de átomos sp .

Excepciones a la regla: como sabemos, la estructura más estable del carbono es el grafito, de coordinación 3; el plomo forma red fcc.

Veamos ahora los **metales simples o de valencia sp** . En la columna 1, de los metales alcalinos, todos adoptan la estructura bcc. En la columna 2 (alcalinos térreos) la situación es más diversa. Mientras Be y Mg adoptan una estructura hcp, Ca y Sr tienen estructura fcc, para terminar con Ba con estructura bcc. Esta diversidad de estructuras, así como el hecho de que el Mg sea hcp mientras el calcio, que es isovalente y el vecino Al sean fcc los explicaremos en el curso.

3d	Sc ⊗	Ti ⊗	V □	Cr □	Mn ⊕	Fe □	Co ⊗	Ni ⊗	Cu ⊗
4d	Y ⊗	Zr ⊗	Nb □	Mo □	Tc ⊗	Ru ⊗	Rh ⊗	Pd ⊗	Ag ⊗
5d	La ⊗	Hf ⊗	Ta □	W □	Re ⊗	Os ⊗	Ir ⊗	Pt ⊗	Au ⊗

Figura 4: Estructura cristalina de los elementos de transición de la Tabla Periódica y la anomalía de los materiales magnéticos Mn, Fe y Co.

Los **metales de transición** también presentan un patrón muy preciso de su estructura cristalina, donde la excepción es el manganeso, el hierro y el cobalto (que a su vez son los únicos materiales magnéticos). En efecto, el grupo del Sc y del Ti tiene estructura hcp, luego viene el grupo del V y Cr con estructura bcc, el del Mn y Fe con estructura hcp y finalmente los grupos del Co, Ni y Cu que tienen estructura fcc (ver Figura 4). Esta es la conocida secuencia hcp \rightarrow bcc \rightarrow hcp \rightarrow fcc de los metales de transición y la excepción la constituyen el manganeso, que presenta una estructura compleja, el hierro que tiene estructura bcc y el cobalto que es hcp. Esta excepción se explica por el carácter magnético de estos materiales.

Las **tierras raras** y los **actínidos** también presentan ciertas tendencias en su estructura, pero esta no es tan clara como las que hemos visto hasta ahora, y dejaremos su revisión para más adelante.

Finalicemos esta breve exposición examinando la energía de cohesión ² de los sólidos elementales, que se muestra en la Figura 5. Podemos ver una tendencia muy marcada, que consiste en que en el período corto la energía de cohesión crece hasta que la capa de valencia *sp* está semi-llena, que corresponde al carbono y al silicio. Luego la energía de cohesión comienza a disminuir, llegando casi a cero para cuando la capa se llena completamente en los gases nobles como el neón o el argón. La misma tendencia se repite en los metales de transición *4d* y *5d*, donde los máximos de la cohesión se encuentran en el niobio y el tungsteno, justo en la vecindad de la capa *d* semi-llena, para luego llegar al mínimo con el cadmio y el mercurio, que corresponde a la capa *d* llena, que asemeja un *core*. Sorprendentemente, la

²Entendemos por energía de cohesión la energía necesaria para “desarmar” el sólido y dejar todos sus átomos constituyentes libres.

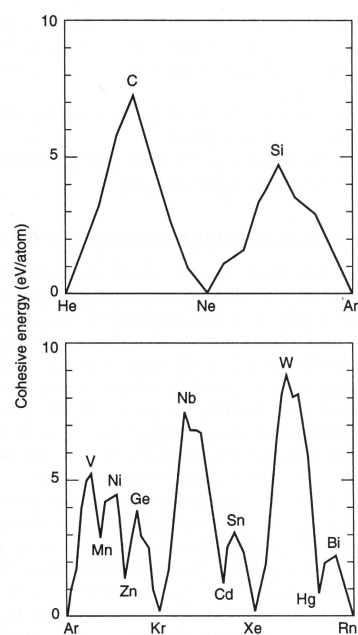


Figura 5: Energía de cohesión de los sólidos elementales de la Tabla Periódica.

mayor energía de cohesión no la tiene el diamante, a pesar de sus enlaces covalentes saturados, sino que pertenece al tungsteno, que forma enlaces (covalente) no-saturados con sus orbitales $5d$.