

## ENLACES MIXTOS

Es muy frecuente que los enlaces primarios, donde intervienen directamente los electrones de valencia, se presenten no como enlaces perfectamente puros, sino que como combinaciones de los enlaces primarios básicos. Estos enlaces unen a los átomos en los cristales (metálico, iónico y covalente) o bien dentro de las moléculas (siempre con predominio del enlace covalente).

Complementariamente, hay que considerar los enlaces secundarios que unen a las moléculas entre sí. Así, en los llamados cristales moleculares (por ejemplo: hielo) entre las moléculas hay enlace secundarios y dentro de las moléculas enlace covalente (predominantemente al menos). A este respecto, los cristales de los gases inertes son una singularidad, al no presentar enlaces primarios (preferentemente covalentes) dentro de las moléculas y sí secundario (de dipolo fluctuante) entre las moléculas; a estos átomos se les define como moléculas monoatómicas.

Finalmente, entre las moléculas también se pueden establecer enlaces primarios (covalentes). Un ejemplo es la vulcanización del caucho con S; dentro de las moléculas hay enlaces covalentes y entre las moléculas hay enlaces secundarios y ocasionalmente covalente vía el S.

### Enlaces primarios mixtos

Consideraremos las combinaciones iónico-covalente, metálico-covalente y metálico iónico. Ver también texto de Smith, al final del Cap. 2.

#### Covalente-iónico.

En el caso de moléculas o de cristales covalentes, puede haber también un

cierto carácter iónico asociado a la diferencia de electronegatividad de los elementos involucrados. En este caso, el porcentaje de carácter iónico se puede calcular por la ecuación de Pauling (ver texto de Smith) Tal es el caso del GaAs y del ZnSe, dos cristales clasificados como semiconductores (como el Si y el Ge).

#### Metálico-covalente

Los metales de transición constituyen un caso importante. Presentan un enlace predominantemente metálico pero, debido a que dos orbitales externos participan en el enlace (por estar energéticamente muy próximos entre sí), complementariamente su enlace posee un cierto carácter covalente. Ejemplo, Fe y W. Asociado a este carácter covalente, y a la elevada intensidad de dicho enlace, los metales de transición tienen temperaturas de fusión notablemente superiores a las de los metales que no son de transición (K, Ca, Ga, Al, etc).

#### Metálico-iónico

Al unir dos metales puede formarse un enlace metálico, dentro de un rango de solubilidad de un metal en el otro; se forma una solución sólida de carácter metálico. Pero, como estos dos metales podrían presentar una diferencia de electronegatividad, entonces, más allá del límite de solubilidad de un metal en el otro, puede aparecer un nuevo cristal, eventualmente coexistiendo con la solución sólida inicial. Este nuevo cristal sería una fase de carácter iónico, llamada compuesto intermetálico (que no tiene carácter metálico). Como todo cristal iónico, este compuesto tiene una composición definida, al no ser una solución sólida. Ejemplos:  $\text{Al}_9\text{Co}_3$  y  $\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$ .

## Enlaces entre moléculas

A partir de las moléculas covalentes, como hidrógeno  $H_2$ , flúor  $F_2$ , agua  $H_2O$ , etileno  $CH_4$  y polietileno  $(CH_4)_n$ , se pueden formar sólidos 3D. Tales sólidos se forman por enlaces secundarios de dipolo permanente entre las moléculas.

Mientras más larga sea una molécula (como puede ocurrir en los polímeros) mayor será el número de enlaces secundarios que puedan actuar ligando a una molécula con el resto. Por ello, el enlace entre moléculas se hace más intenso y, en particular, la temperatura de fusión del material aumenta. Así, las moléculas de etileno,  $(CH_4)_2$ , y de polietileno,  $(CH_4)_n$ , tienen temperaturas de fusión,  $T_F$ , de  $-169,4\text{ }^\circ\text{C}$  y de  $110\text{-}137^\circ\text{C}$ , respectivamente.

El agua es una molécula relativamente pequeña y liviana que, sin embargo, presenta una temperatura de fusión relativamente alta ( $0^\circ\text{C}$ ), para el caso de enlaces secundarios. (Nótese que la mayor parte de las moléculas a temperatura ambiente forman gases, dejando fuera los polímeros por la razón que ya se indicó). Ello se debe a que en el dipolo participa el hidrógeno (como un protón desnudo); así, esta molécula tiene una elevada bipolaridad por su enlace secundario de tipo “hidrógeno”. Este mismo tipo de enlace es importante en la unión de moléculas de polímeros (p.e., polietileno).

(Por otra parte, las moléculas monoatómicas de los gases inertes forman cristales por enlaces secundarios de dipolo fluctuante. Estos enlaces son relativamente débiles; así, la temperatura de fusión del Ne es  $T_F = -248,7\text{ }^\circ\text{C}$ . En estos cristales sólo hay enlaces secundarios).

También pueden establecerse enlaces covalente entre las moléculas de polímeros. De esta manera, en particular aumenta la temperatura de fusión del material; además, el material se hace más viscoso, por haberse limitado el deslizamiento relativo de las cadenas poliméricas. Tal es el caso de la vulcanización del caucho con S, donde el S establece un puente covalente entre dos moléculas largas de caucho; así se pasa desde un polímero termoestable a un elastómero. Mientras más S tenga un caucho vulcanizado, más duro será el elastómero.

No entra para el CL2 2009-1

Otra forma de modificar un polímero, con aumento de la temperatura de fusión,  $T_F$ , es haciendo más fuerte el enlace secundario de dipolo permanente, ver tabla adjunta. Esto se puede conseguir incorporando en las moléculas poliméricas, algunos átomos pequeños fuertemente electronegativos. En el caso del Teflón,  $T_F = 327\text{ }^\circ\text{C}$ , un plástico de ingeniería, cuatro átomos de F reemplazan a los cuatro átomos de H del mero del polietileno. Así se forma un cristal de alta densidad, con una alta resistencia al impacto y química; además, es autolubricante. En el PVC (cloruro de polivinilo), un H del mero del polietileno es reemplazado por un Cl; su  $T_F$  es aproximadamente de  $204\text{ }^\circ\text{C}$ . Como referencia, para el polietileno,  $T_F = 110\text{-}137\text{ }^\circ\text{C}$ . Los polímeros más usados (medidos en toneladas de consumo) son el polietileno, el PVC, el polipropileno y el poliestireno; todos ellos son polímeros de uso general.

**Relación entre la temperatura de fusión (una medida aproximada de la intensidad del enlace) y la estructura (tipo de mero), para varios polímeros termoplásticos. (Aquí lo que se funde es el enlace intermolecular)**

| Polímero                          | Temp. de fusión [°C] | Estructura del mero                                                               |
|-----------------------------------|----------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Polietileno</b>                | 110-137              | $\cdot\text{CH}_2 : \text{CH}_2\cdot$ , mero de la estructura referencial (m.e.r) |
| <b>PVC, cloruro de polivinilo</b> | 204, aprox.          | Un $\cdot\text{H}$ del m.e.r. es reemplazado                                      |

|                      |         |                                                                         |
|----------------------|---------|-------------------------------------------------------------------------|
|                      |         | por un $\cdot\text{Cl}$                                                 |
| <b>Polipropileno</b> | 165-167 | Un $\cdot\text{H}$ del m.e.r. es reemplazado por un $\cdot\text{CH}_3$  |
| <b>Poliestireno</b>  | 150-243 | Un $\cdot\text{H}$ del m.e.r. es reemplazado por un $\cdot\text{Cl}$    |
| <b>Teflón</b>        | 327     | Cada $\cdot\text{H}$ del m.e.r. es reemplazado por un $\cdot\text{F}$ . |

m.e.r: mero de referencia ( $\text{CH}_4$ ).