

ENLACES MIXTOS

(Ver también texto de Smith, al final de su Cap. 2).

Los enlaces primarios, donde intervienen en forma directa los electrones de valencia, no siempre se presentan como enlaces puros, sino que también 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; ellos 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 (en forma predominante, 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 secundarios (de dipolo fluctuante) entre las moléculas; a estos átomos se les define como moléculas monoatómicas.

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, covalentes vía el S.

Enlaces primarios mixtos

Consideraremos las combinaciones covalente-iónico, 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. El porcentaje de carácter iónico, junto a un predominio covalente, se puede calcular por la ecuación de Pauling (ver texto de Smith) Tal es el caso del GaAs y del ZnSe, dos cristales 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, con predominio metálico. Ejemplo, Fe y W. Asociado a este parcial 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 preparar una aleación, agregando a un metal A gradualmente un segundo metal B, inicialmente se formará una solución sólida metálica basada en el cristal de A. (Las aleaciones frecuentemente se preparan vía fusión y solidificación). Al ir agregando más B, se hace más presente el efecto de la diferencia de electronegatividad. Así, más allá de una cierta cantidad de B podría haber un límite de solubilidad, caso en el que, junto a la fase inicial (la solución sólida), aparecerá una segunda fase. Solo en caso muy particulares (p.e. Cu-Ni) dicho límite no existe y se tiene solubilidad total al estado sólido. A partir de dicho límite, la segunda fase, que coexistirá con la primera solución sólida, dependiendo de

varios factores, podrá ser una nueva solución sólida metálica o bien un compuesto intermetálico. Este compuesto, si bien estará formado por elementos metálicos, tendrá un carácter predominantemente iónico; como todo material iónico, este compuesto tendrá una fórmula estequiométrica (compuesto definido). Ejemplos de compuestos intermetálicos son: Cu_9Al_4 , Al_9Co_3 y $\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$.

Veamos el caso de una aleación basada en Cu-Al. Inicialmente se tiene un cristal de Cu, de estructura cristalina cúbica centrada en las caras (CCC). Cuando se agrega una cantidad moderada de Al al Cu, vía fusión, se formará inicialmente una solución sólida de Al en Cu, de carácter metálico. Esta será también una fase CCC, donde el Al estará disgregado en el cristal de Cu; los átomos de Al reemplazarán (sustituirán) en su posición a algunos átomos de Cu (solución sólida de sustitución). Sin embargo, hacia el 9,5% en peso de Al, la solución sólida se saturará; cuando se agregue más Al comenzará a aparecer más y más del compuesto intermetálico Cu_9Al_4 y habrá menos de la fase metálica CCC. (Al agregar mucho más Al, ocurrirán otras transformaciones).

Enlaces entre moléculas

A partir de las moléculas covalentes, como hidrógeno H_2 , flúor F_2 , agua H_2O , etileno CH_4 y polietileno $(\text{CH}_4)_n$, se pueden formar fases condensadas (sólidos y líquidos). Tales fases se forman por enlaces secundarios de dipolo permanente entre las moléculas.

Mientras más larga sea una molécula (como puede ocurrir en los polímeros, caso del polietileno) 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 T_F del material aumenta. Así, la moléculas de etileno, (CH_4) , y de polietileno, $(\text{CH}_4)_n$, tienen temperaturas de fusión, T_F , de $-169,4^\circ\text{C}$ y $T_F = 110$ a 137°C , respectivamente.

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 $T_F = -248,7^\circ\text{C}$. (En estos cristales sólo hay enlaces secundarios).

También pueden establecerse enlaces covalente entre las moléculas de polímeros. De esta manera aumenta la temperatura de fusión del material y el deslizamiento entre las moléculas se limita. 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.