

# 4 Los elementos

- 4.1 Metales, no metales y semimetales
- 4.2 Estructura de los metales
- 4.3 Estructura de los no metales
- 4.4 Conductores y semiconductores
- 4.5 Aleaciones
- 4.6 Estado natural y extracción de los metales
- 4.7 Estado natural y extracción de los no metales

## 4.1 Metales, no metales y semimetales

Los elementos pueden clasificarse de una forma general como *metales*, *no metales* o *semimetales*. Los semimetales tienen propiedades intermedias entre los metales y los no metales. No existen límites precisos entre las categorías. Las propiedades físicas y químicas más características de los metales y los no metales se listan en la tabla 4.1.

**Tabla 4.1. Propiedades físicas y químicas más características de los metales y no metales**

| <i>Propiedades físicas</i>                       |   |
|--|---|
| <i>Metales</i>                                   | <i>No metales</i>                                 |
| Elevada conductividad eléctrica                  | Mala conductividad eléctrica                      |
| Elevada conductividad térmica                    | Buenos aislantes del calor                        |
| Aspecto metálico (gris salvo Cu y Au)            | Aspecto no metálico                               |
| Sólidos a temperatura ambiente (salvo Hg)        | Sólidos, líquidos o gases                         |
| Maleables (se laminan en hojas)                  | Quebradizos                                       |
| Dúctiles (se estiran en hojas)                   | No dúctiles                                       |
| <i>Propiedades químicas</i>                      |   |
| Generalmente tienen pocos electrones de valencia | Generalmente tienen muchos electrones de valencia |
| Electropositivos                                 | Electronegativos                                  |
| Agentes reductores                               | Agentes oxidantes                                 |
| Bajas entalpías de ionización                    | Elevadas entalpías de ionización                  |
| Bajas afinidades electrónicas                    | Elevadas afinidades electrónicas                  |

Las propiedades de los metales son básicamente consecuencia del pequeño número de electrones de valencia y de su carácter electropositivo. Los no metales sólo requieren un pequeño número de electrones para alcanzar la estructura de gas noble, por lo que en su estado elemental se combinan entre sí mediante enlaces covalentes. Además, su electronegatividad les confiere unas características químicas diferentes a las de los metales, tal como se ha observado en el tema anterior. La relación entre comportamiento metálico/no metálico y electronegatividad explica que la barrera divisoria entre metales y no metales forme una diagonal que va de izquierda (arriba) a derecha (abajo, figura 4.1). El comportamiento químico de un elemento también depende del estado de oxidación que presente. Así, por ejemplo, algunos metales de transición en altos estados de oxidación tienen un comportamiento químico asociable al de los no metales (por ejemplo, formar oxoaniones).

## 4.2 Estructura de los metales

La figura 4.2 representa, mediante un código de colores, los tipos de estructura en los que cristalizan los metales en condiciones normales. La mayoría de los mismos, aquellos que se muestran en blanco, cristalizan en empaquetamientos compactos [hexagonales (ABAB...), cúbicos (ABCABC...) u otros empaquetamientos compactos con apilamientos más complejos, frecuentes sobre todo en lantánidos]. Esta simplicidad es fácil de racionalizar: los elementos metálicos están formados por esferas de igual tamaño, unidas mediante enlace metálico deslocalizado, que facilita la unión de un átomo con el mayor número posible de otros átomos en empaquetamientos compactos. Si definimos el *número de*

*coordinación* de una red como el número de vecinos más próximos que tiene un átomo o ion dado en la misma, el número de coordinación de un empaquetamiento compacto y, por ende, el más habitual en los metales en condiciones normales es 12 (tabla 4.3).

| Metales    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
|------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| Metaloides |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| No metales |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| 1          | H  | 2  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | 13 | B  | 14 | C  | 15 | N  | 16 | O  | 17 | F  | 18 | He |
|            | Li | Be |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | Al |    | Si |    | P  |    | S  |    | Cl |    | Ar |
|            | Na | Mg | 3  | 4  | 5  | 6  | 7  | 8  | 9  | 10 | 11 | 12 |    | Ga |    | Ge |    | As |    | Se |    | Br |    | Kr |
|            | K  | Ca | Sc | Ti | V  | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn |    | In |    | Sn |    | Sb |    | Te |    | I  |    | Xe |
|            | Rb | Sr | Y  | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd |    | Tl |    | Pb |    | Bi |    | Po |    | At |    | Rn |
|            | Cs | Ba | Lu | Hf | Ta | W  | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
|            | Fr | Ra | Lr |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| 3f         | La | Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
|            | Ac | Th | Pa | U  | Np | Pu | Am | Cm | Bk | Cf | Es | Fm | Md | No |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |

**Figura 4.1.** Distribución de los metales, no metales y semimetales en la tabla periódica.

**Tabla 4.2.** Tipos de red cristalina habituales en los metales

| Tipo de red cristalina  | Número de Coordinación |
|---|------------------------|
| <b>hcp:</b> empaquetamiento hexagonal compacto (ABAB...)                              | 12                     |
| <b>ccp:</b> empaquetamiento cúbico compacto (cúbica centrada en las caras, ABCABC...) | 12                     |
| <b>ccc:</b> cúbica centrada en el cuerpo  | 8                      |
| <b> cub:</b> cúbica simple (muy poco usual)   | 6                      |

| Li<br>13,094<br>hcp<72<br>ccc<PF              |   | Be<br>4,913<br>hcp<1250<br>ccc<PF  |  | Elemento<br>Volumen molar (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ), a 298,15 K<br>Rango de temperatura (K) de estabilidad<br>de las formas alotrópicas de cada metal |                                    |   |                                    |   |  |                                    |                                    |                                    |  |                                    |                                    | Al<br>10,061<br>ccp                |                   |                    |  |   |                                  |                    |                    |                                   |                      |    |    |    |    |    |    |
|---|---|------------------------------------|--|--|------------------------------------|---|------------------------------------|---|--|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|--|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|-------------------|--------------------|--|---|----------------------------------|--------------------|--------------------|-----------------------------------|----------------------|----|----|----|----|----|----|
| Na<br>23,932<br>hcp<36<br>ccc<PF              | Mg<br>14,082<br>hcp                                     | Sc                                 | Ti   | V  | Cr                                 | Mn  | Fe                                 | Co  | Ni   | Cu                                 | Zn                                 | Ga                                 | K<br>45,646<br>ccc                           | Ca<br>26,439<br>ccp<510<br>ccc<PF  | Sc<br>15,134<br>hcp<1607<br>ccc<PF | Ti<br>10,697<br>hcp<1173<br>ccc<PF | V<br>8,377<br>ccc | Cr<br>7,274<br>ccc | Mn<br>7,42<br>ccc<1368<br>ccp<1408<br>ccc<PF | Fe<br>7,137<br>ccc<1183<br>ccp<1663<br>ccc<PF | Co<br>6,712<br>hcp<661<br>ccp<PF | Ni<br>6,631<br>ccp | Cu<br>7,156<br>ccp | Zn<br>9,219<br>hcp<br>(deformada) | Ga<br>11,865<br>orto |    |    |    |    |    |    |
| Rb<br>56,200<br>ccc                           | Sr<br>34,07<br>ccp<486<br>hcp<878<br>ccc<PF             | Y<br>20,017<br>hcp<1733<br>ccc<PF  | Zr<br>14,106<br>hcp<1138<br>ccc<PF             | Nb<br>10,895<br>ccc  | Mo<br>9,443<br>ccc                 | Tc<br>8,644<br>hcp                            | Ru<br>8,222<br>hcp                 | Rh<br>8,334<br>ccp                            | Pd<br>8,918<br>ccp                           | Ag<br>10,335<br>ccp                | Cd<br>13,078<br>hcp<br>(deformada) | In<br>15,851<br>fct                | Sb<br>16,391<br>diam<291<br>tcc<PE           | Rb                                 | Sr                                 | Y                                  | Zr                | Nb                 | Mo   | Tc  | Ru                               | Rh                 | Pd                 | Ag                                | Cd                   | In | Sb |    |    |    |    |
| Cs<br>70,168<br>ccc                           | Ba<br>38,399<br>ccc                                     | La-Lu                              | Hf<br>13,526<br>hcp<2268<br>ccc<PF             | Ta<br>10,919<br>ccc  | W<br>9,601<br>ccc                  | Re<br>8,916<br>hcp                            | Os<br>8,476<br>hcp                 | Ir<br>8,572<br>ccp                            | Pt<br>9,148<br>ccp                           | Au<br>10,277<br>ccp                | Hg<br>14,152<br>tcc<79<br>romb<PF  | Tl<br>17,322<br>hcp<503<br>ccc<PF  | Pb<br>18,377<br>ccp                          | Bi<br>21,442<br>romb               | Po<br>23,110<br>cub<327<br>romb<PF | Cs                                 | Ba                | La-Lu              | Hf   | Ta  | W                                | Re                 | Os                 | Ir                                | Pt                   | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po |
| Fr  | Ra<br>41,337<br>ccc                                     | Ac-Lr                              |  |  |                                    |   |                                    |   |  |                                    |                                    |                                    |  |                                    |                                    |                                    | Fr                | Ra                 | Ac-Lr  |   |                                  |                    |                    |                                   |                      |    |    |    |    |    |    |
| La<br>22,74<br>hcpd<613<br>ccp<1141<br>ccc<PF | Ce<br>20,83<br>ccp<95<br>hcpd<263<br>ccp<1003<br>ccc<PF | Pr<br>20,93<br>hcpd<1094<br>ccc<PF | Nd<br>20,71<br>hcpd<1135<br>ccc<PF             | Pm<br>20,361<br>hcpd   | Sm<br>20,12<br>hcpd<1190<br>ccc<PF | Eu<br>29,160<br>ccc                           | Gd<br>20,027<br>hcp<1535<br>ccc<PF | Tb<br>19,43<br>orto<220<br>hcp<1589<br>ccc<PF | Dy<br>19,123<br>hcp<1243<br>ccp<PF           | Ho<br>18,869<br>hcp<1239<br>ccc<PF | Er<br>18,565<br>hcp<1190<br>ccc<PF | Tm<br>18,183<br>hcp<1277<br>ccc<PF | Yb<br>25,00<br>hcp<270<br>ccp<1005<br>ccc<PF | Lu<br>17,891<br>hcp<1673<br>ccc<PF | La                                 | Ce                                 | Pr                | Nd                 | Pm   | Sm  | Eu                               | Gd                 | Tb                 | Dy                                | Ho                   | Er | Tm | Yb | Lu |    |    |
| Ac<br>22,694<br>ccp                           | Th<br>19,922<br>ccp<1673<br>ccc<PF                      | Pa<br>15,278<br>tcc<1443<br>ccc<PF | U<br>12,572<br>orto<935<br>tetr<1045<br>ccc<PF | Np<br>11,65<br>orto<553<br>tetr<850<br>ccc<PF  | Pu<br>12,12<br>mon<395             | Am<br>17,74<br>hcpd<923<br>ccp<1350<br>ccc<PF | Cm<br>18,17<br>hcpd<1550<br>ccp<PF | Bk<br>16,95<br>hcpd<1200<br>ccp<PF            | Cf<br>16,50<br>hcpd<873<br>ccp<998<br>ccc<PF | Es                                 | Fm                                 | Md                                 | No   | Lr                                 | Ac                                 | Th                                 | Pa                | U                  | Np   | Pu  | Am                               | Cm                 | Bk                 | Cf                                | Es                   | Fm | Md | No | Lr |    |    |

**Empaquetamientos compactos**  
 ccp = cúbico compacto (centrado en caras, ABC...)  
 hcp = hexagonal compacto (ABAB...)  
 hcpd = hexagonal compacto doble (ABAC...)

**Empaquetamientos cúbicos no compactos**  
 ccc = cúbico centrado en el cuerpo  
 cub = cúbico simple

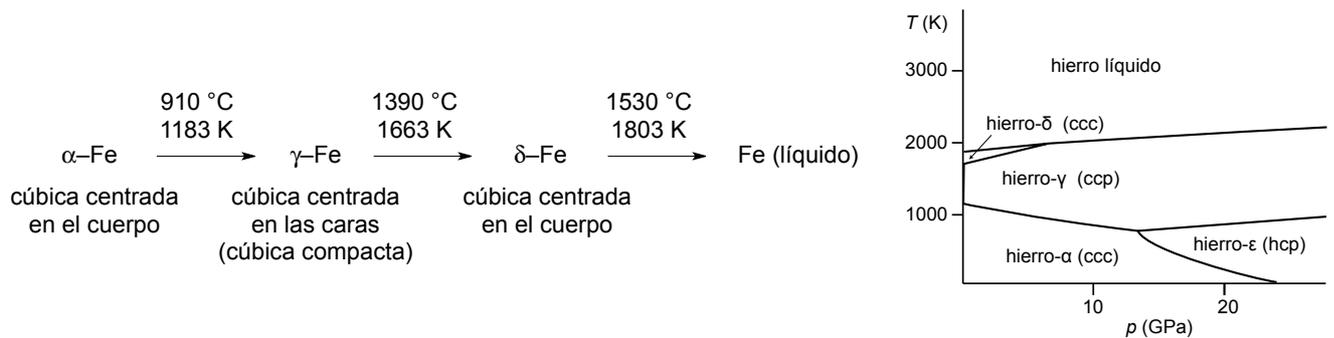
**Otros empaquetamientos**  
 tcc = tetragonal centrado en el cuerpo  
 tetr = tetragonal complejo  
 orto = ortorrómbico centrado en las caras  
 mon = monoclinico  
 romb = romboédrico

**Figura 4.2.** Estructuras de los metales.

Los metales en gris claro en la figura 4.2, salvo Po, cristalizan en condiciones normales en una estructura cúbica centrada en el cuerpo que, aunque no es compacta (su número de coordinación es de

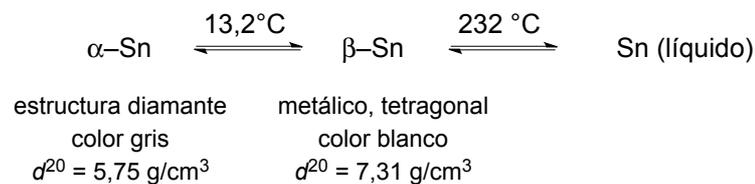
8) aprovecha el espacio sólo un poco menos que una estructura compacta (68% frente a 74% de las estructuras compactas).

Los metales presentan generalmente *polimorfismo*, es decir existen bajo distintas formas cristalinas cuya estabilidad relativa depende de las condiciones de presión y temperatura.



El aumento de la presión favorece las estructuras compactas, más densas. Además, muchos de los metales que presentan estructuras cúbicas compactas a temperaturas bajas, adquieren estructuras más abiertas al aumentar la temperatura, debido al incremento de las vibraciones de los átomos.

Los metales destacados con un gris más oscuro en la figura 4.2 cristalizan en sistemas que no son cúbicos, aunque a veces pueden ser consideradas como deformaciones de las redes típicas de los metales señaladas anteriormente. Sin embargo, las estructuras de los metales fronterizos con no metales y metaloides pueden interpretarse como formas *límites* entre las estructuras metálicas y las no metálicas. Así, se conocen tres formas del estaño sólido:



La transformación de las láminas  $\beta\text{-Sn}$  metálico en polvo de  $\alpha\text{-Sn}$  en ambientes fríos se conoce con el nombre de peste o enfermedad del estaño. Por otra parte, el Ga presenta un enlace covalente altamente direccional en el que cada átomo de Galio está cerca de otro (a  $2,47\text{ \AA}$ ) pero muy lejos del resto ( $2,70\text{ \AA}$ ). Esta situación parece mantenerse en el metal fundido y se relaciona con su bajo punto de fusión ( $30\text{ }^\circ\text{C}$ ). El bismuto presenta una estructura similar a las de otros elementos del grupo 15 pero de apariencia metálica y brillante, y conductividad típica de metales (ver estructuras de As y Sb en el siguiente apartado).

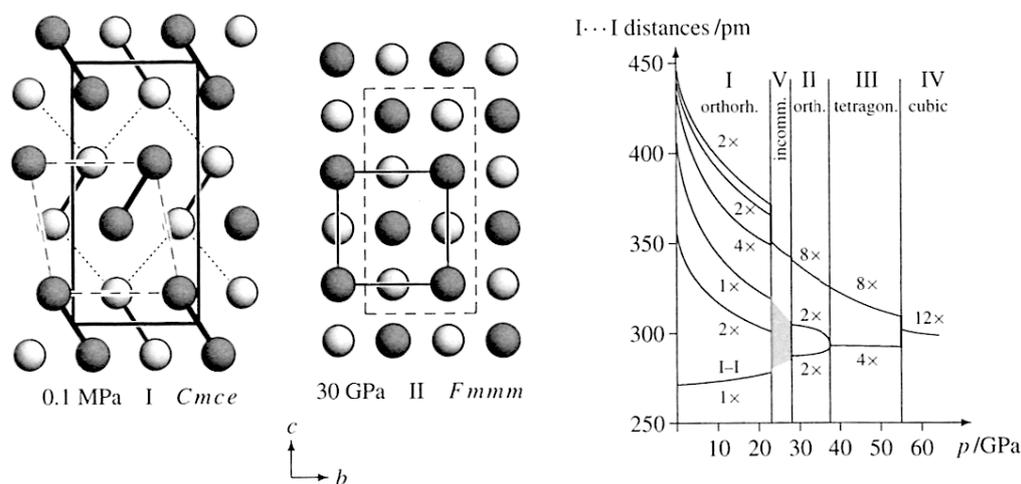
### 4.3 Estructura de los no metales

**Grupo 18.** Al tener ocho electrones de valencia, en estado elemental son gases formados por moléculas monoatómicas que interactúan mediante fuerzas de London que aumentan al aumentar el tamaño del átomo, lo que se refleja en la variación de los puntos de fusión y de ebullición (tabla 4.3).

**Grupo 17 e hidrógeno.** En estado elemental y fase gas se encuentran formando moléculas diatómicas en las que los átomos se encuentran unidos mediante enlaces simples. Esta situación se mantiene en estado sólido a presión ordinaria, como puede observarse en la figura 4.3 (a la izquierda), que representa la estructura del yodo a presión ordinaria (la estructura es similar a la del cloro y bromo). Estos elementos cristalizan en un sistema ortorrómbico. Cada átomo de halógeno tiene contactos con otros 12 átomos, pero sólo uno de ellos se encuentra a distancia de enlace. Además, las distancias indicadas con una línea discontinua, son inferiores a la suma de los radios de van der Waals de los dos halógenos conectados, lo cual significa que sus interacciones son más fuertes que lo que cabe esperar para una interacción meramente intermolecular. Al aumentar la presión, la estructura original del yodo

**Tabla 4.3. Propiedades físicas y químicas más características de no metales y semimetales**

| Elemento | Molécula        | temp. Fusión, °C | temp. Ebullición, °C | Energía de enlace, kJ mol <sup>-1</sup> |
|----------|-----------------|------------------|----------------------|---|
| H        | H <sub>2</sub>  | -259,2           | -254,4               | 435                                     |
| He       | He              | -272,2 (25 atm)  | -268,9               |   |
| Ne       | Ne              | -248,6           | -246,1               |   |
| Ar       | Ar              | -189,4           | -185,9               |   |
| Kr       | Kr              | -157,2           | -153,4               |   |
| Xe       | Xe              | -111,8           | -108,1               |   |
| Rn       | Rn              | -71              | -62                  |   |
| F        | F <sub>2</sub>  | -218,0           | -187,9               | 158                                     |
| Cl       | Cl <sub>2</sub> | -101,0           | -34,1                | 238                                     |
| Br       | Br <sub>2</sub> | -7,3             | 58,2                 | 189                                     |
| I        | I <sub>2</sub>  | 113,6            | 183,0                | 148                                     |
| O        | O <sub>2</sub>  | -218,9           | -182,96              | 490                                     |
| S        | S <sub>8</sub>  | 118,95           | 444,60               | 267                                     |
| Se       | Se <sub>∞</sub> | 217,4            | 684,8                | 241                                     |
| Te       | Te <sub>∞</sub> | 449,8            | 989,8                |   |
| N        | N <sub>2</sub>  | -210,0           | -195,8               | 945                                     |
| P        | P <sub>4</sub>  | 44,1             | 280,5                | 171                                     |
| As       | As <sub>∞</sub> | 817,5 (36 atm)   | 613,0 (sublim)       | 63                                      |
| Sb       | Sb <sub>∞</sub> | 630,5            | 1380                 |   |
| C        | C <sub>∞</sub>  | 3727             | 4830                 | 347                                     |
| Si       | Si <sub>∞</sub> | 1410             | 2680                 | 178                                     |
| Ge       | Ge <sub>∞</sub> | 937,4            | 2830                 | 167                                     |
| B        | B <sub>∞</sub>  | 2030             | 2550                 |   |



**Figura 4.3.** A la izquierda, la estructura del yodo a 0,1 MPa ( $\approx 1$  atm) y 30 GPa. Se muestran vistas a lo largo del eje cristalográfico  $a$ . Los átomos en gris oscuro y en gris claro están en planos distintos. A la derecha, dependencia de las 12 distancias de contacto interatómicas con la presión.

**Tabla 4.4. Radios covalentes y de van der Waals de cloro, bromo y yodo y distancias intra e intermoleculares de los elementos en estado sólido.**

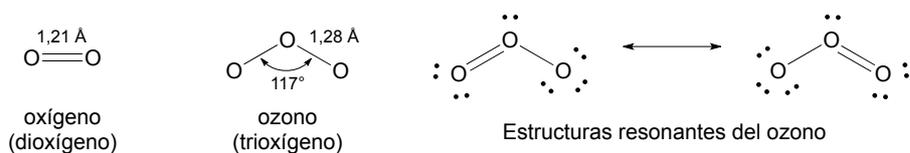
|    | radios, pm |               | distancias intramoleculares, pm |           | distancias intermoleculares, pm |             |
|----|------------|---------------|---------------------------------|-----------|---------------------------------|-------------|
|    | covalente  | van der Waals | en estado gas                   | en sólido | en la capa bc*                  | entre capas |
| Cl | 99         | 175           | 199                             | 198       | 332                             | 374         |
| Br | 114        | 185           | 228                             | 227       | 331                             | 399         |
| I  | 133        | 198           | 267                             | 272       | 350                             | 427         |

\* Distancias señaladas en la figura con una línea punteada.

(yodo-I) cambia y todas las distancias I··I se hacen progresivamente iguales (yodo-IV). Estos cambios estructurales tienen como consecuencia que, a partir de 16 GPa, el yodo es conductor metálico.

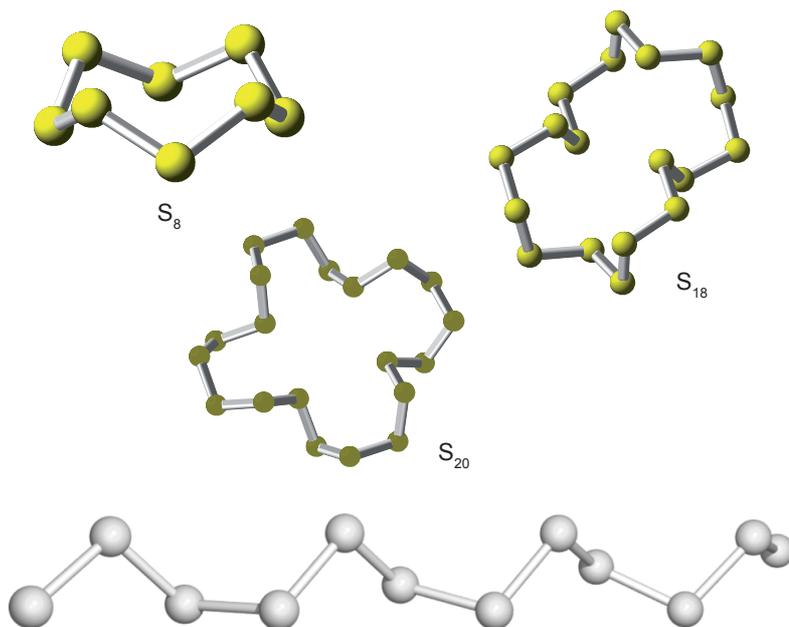
**Grupo 16.** El oxígeno forma moléculas diatómicas en las que los átomos se encuentran unidos mediante un enlace doble. Para el oxígeno existe también otra *forma alotrópica* molecular llamada *ozono*, que está formada por moléculas triatómicas O<sub>3</sub> (figura 4.4).

**Un elemento presenta *alotropía* cuando sus átomos pueden agruparse en diversas estructuras moleculares ó las moléculas pueden agruparse de distinta manera en el sólido.**



**Figura 4.4.** Distancias y ángulos de enlace en oxígeno y ozono.

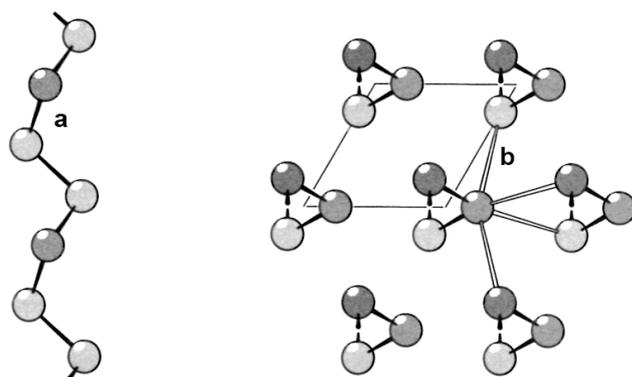
Los elementos no cabecera tienen mayor dificultad en formar enlaces múltiples entre sí, y sus formas más estables son moléculas discretas, cadenas o sólidos covalentes con enlaces sencillos. Aunque las moléculas diatómicas de azufre S<sub>2</sub> son estables a alta temperatura, no lo son a 25°C. El azufre tiene gran variedad de formas alotrópicas cíclicas S<sub>n</sub>, algunas de las cuales se representan en la figura 4.5, o en cadenas como la representada en la figura 4.6, siendo su forma más estable la de moléculas S<sub>8</sub>.



**Figura 4.5.** El azufre se presenta en forma de múltiples alótropos, muchos de los cuales presentan estructuras moleculares cíclicas incluyendo S<sub>6</sub>, S<sub>7</sub>, S<sub>8</sub>, S<sub>9</sub>, S<sub>10</sub>, S<sub>11</sub>, S<sub>12</sub>, S<sub>13</sub>, S<sub>14</sub>, S<sub>18</sub> y S<sub>20</sub>. La figura muestra tres de estas estructuras cíclicas.

**Figura 4.6.** Estructura polimérica del *catena-S<sub>∞</sub>*.

El selenio forma también moléculas Se<sub>8</sub> pero tiene otra forma alotrópica similar al telurio que es semimetálica y se conoce con el nombre de forma *α gris*. En el selenio gris, cada átomo está unido a otros dos mediante enlaces covalentes formando cadenas helicoidales (figura 4.7). Las distancias entre los átomos situados en distintas cadenas (*b* en la figura 4.7) son, sin embargo, algo más cortas que la suma de radios de Van der Waals, sobre todo para Telurio (tabla 4.5). En este elemento, las distancias dentro de las cadenas (*a* en la figura 4.7) son, además, significativamente más largas que la suma de radios covalentes. Al aumentar la presión, este fenómeno se acentúa y todas las distancias Te···Te se hacen iguales.



**Figura 4.7.** Estructura del selenio- $\alpha$ . A la izquierda, una cadena helicoidal. A la derecha, varias cadenas paralelas vistas a lo largo de su eje helicoidal.

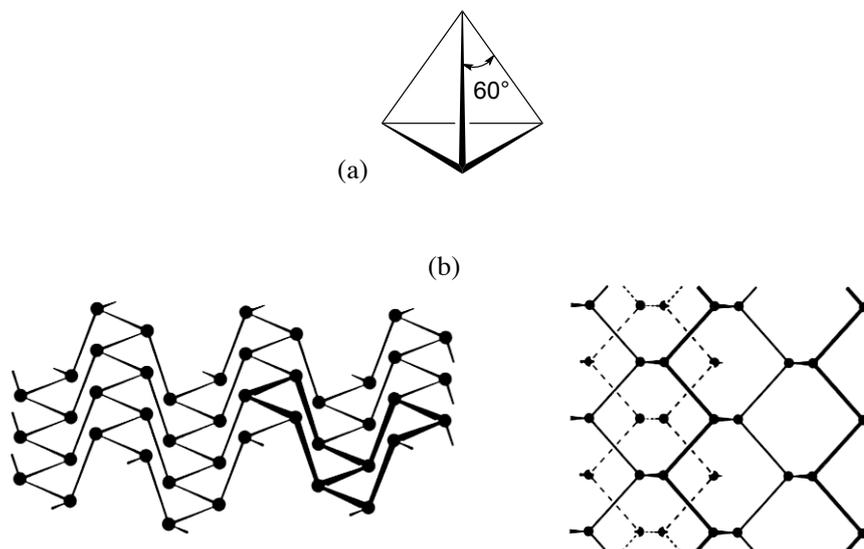
**Tabla 4.5.** Distancias entre átomos en las formas  $\alpha$  de selenio y telurio.

|    | radios, pm |               | distancias, pm*  |                   |
|----|------------|---------------|------------------|-------------------|
|    | covalente  | van der Waals | en la cadena (a) | entre cadenas (b) |
| Se | 117        | 190           | 237              | 344               |
| Te | 135        | 206           | 283              | 349               |

\* Las distancias a y b se muestran en la figura 4.7.

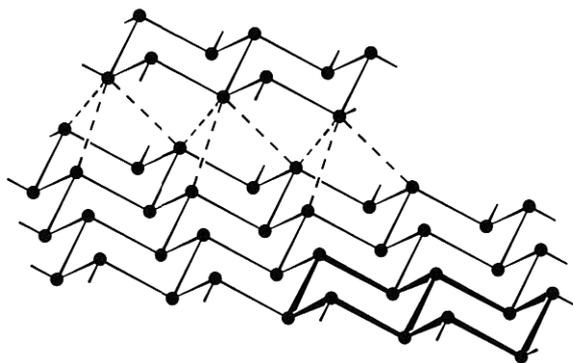
**Grupos 15.** El nitrógeno forma moléculas diatómicas en las que los átomos se encuentran unidos mediante enlaces triples. El fósforo en vapor consiste de moléculas tetraédricas  $P_4$  (figura 4.8) aunque a temperaturas altas forma moléculas  $P_2$ . El sólido molecular formado por condensación del vapor contiene también moléculas  $P_4$  y se conoce como *fósforo blanco*. Una segunda forma alotrópica del fósforo es el *fósforo rojo*, del cual cuya estructura exacta es desconocida. La forma alotrópica más estable termodinámicamente es el *fósforo negro*, que se obtiene al calentar la variedad blanca a presiones muy elevadas. Es un sólido covalente que consiste en capas alabeadas que tienen anillos de 6 miembros con configuraciones silla y en las que cada fósforo se une covalentemente a otros tres.

Para arsénico y antimonio se conocen formas alotrópicas amarillas que contienen moléculas  $As_4$  y  $Sb_4$  respectivamente. Sin embargo, las modificaciones estables de arsénico y antimonio (¡y también bismuto!) son metálicas y están formadas por capas alabeadas (observar que son distintas a las del fósforo negro). Estas capas están apiladas de manera que sobre y bajo el centro de cada anillo hay un átomo de una capa adyacente (figura 4.9). De esta forma, cada átomo está conectado en un entorno de octaedro distorsionado a tres átomos de la misma capa y a otros tres de otra capa diferente. Las distancias entre átomos de distintas capas son más cortas que la suma de radios de van der Waals (tabla 4.6).



**Figura 4.8.** (a) Una molécula tetraédrica de fósforo blanco.

(b) La estructura del fósforo negro. A la izquierda, una de las capas; se resaltan dos anillos de conformación silla. A la derecha, vista superior de una capa con la posición de la capa siguiente indicada con líneas discontinuas.



**Figura 4.9.** Una capa del arsénico gris. también se muestra la posición de dos anillos de una capa adyacente.

**Tabla 4.6.** Distancias entre átomos en fósforo negro, selenio gris, telurio gris y bismuto

|    | radios, pm |               | distancias, pm* |                 | Relación b/a |
|----|------------|---------------|-----------------|-----------------|--------------|
|    | covalente  | van der Waals | en capa (a)     | entre capas (b) |              |
| P  | 110        | 180           | 222-224         | 359-380         | > 1,62       |
| As | 122        | 190           | 252             | 312             | 1,24         |
| Sb | 143        | 200           | 291             | 336             | 1,15         |
| Bi | 152        | --            | 307             | 353             | 1,15         |

**Grupo 14.** La formación de un enlace cuádruple entre dos átomos de carbono no es favorable, por lo que este elemento cabecera forma agregados de mayor tamaño. Se conocen múltiples formas para el carbono, aunque muchas de ellas son amorfas.

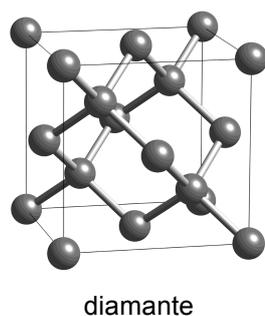
**Diamante y grafito.** Son las dos formas cristalinas comunes del carbono y tienen propiedades muy distintas (tabla 4.7), que reflejan sus diferentes características estructurales y de enlace.

**Tabla 4.7.** Comparación de las propiedades del grafito y el diamante

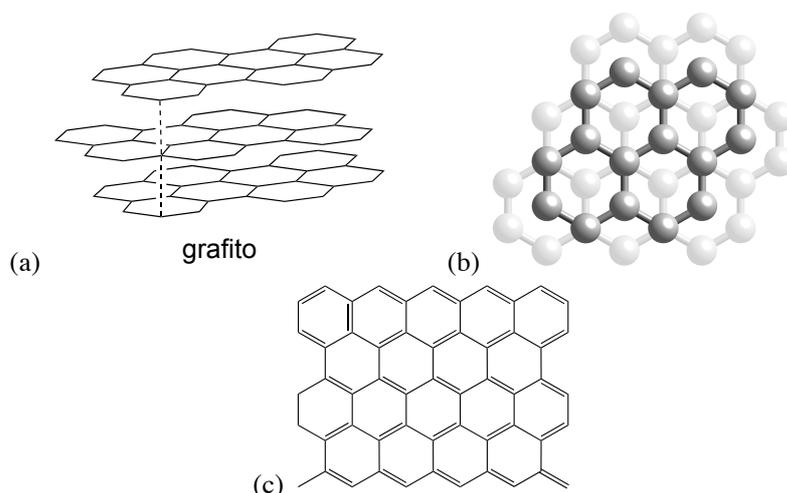
| diamante  | grafito  |
|---|--|
| Aislante eléctrico  | Buen conductor eléctrico   |
| Sustancia natural más dura conocida (usado como abrasivo) | Blando y se exfolia con facilidad cuando está parcialmente oxidado (usado como lubricante) |
| Incoloro (salvo cuando es coloreado por impurezas)        | Negro con ligero brillo metálico   |

El diamante presenta una estructura tridimensional cúbica en la que cada átomo se une mediante enlaces sencillos a otros cuatro átomos de C adyacentes dispuestos tetraédricamente a su alrededor (hibridación  $sp^3$ , figura 4.10). Las distancias de enlace C–C son de 1,54 Å

La estructura del grafito está formada por capas hexagonales planas en las que cada átomo de carbono se enlaza a los tres vecinos con enlaces covalentes (figura 4.11a). Las distancias de enlace C–C son de 1,41 Å, es decir, intermedias entre las distancias medias en enlaces sencillos (1,54 Å) y dobles (1,34 Å) y cercanas a las encontradas en el benceno (1,39 Å). Las capas se apilan alternadamente mediante interacciones débiles, siendo la distancia entre capas de 3,35 Å (figura 4.11b). Cada átomo de carbono se enlaza con otros tres de la misma capa, formando tres enlaces  $\sigma$  mediante una hibridación  $sp^2$  (figura 4.11c), y contribuye con un orbital  $p$  y un electrón a un sistema de enlace  $\pi$  que está deslocalizado en la capa. La nube electrónica  $\pi$  es, por ello, móvil y el grafito es conductor en direcciones paralelas a los planos hexagonales: la conductividad en dichas direcciones es de 30 kS  $cm^{-1}$  a 25 °C y disminuye con la temperatura, tal como se espera para un conductor. La conductividad en dirección perpendicular a las capas es mucho más baja (5 kS  $cm^{-1}$  a 25 °C) y crece con la temperatura, indicando semiconductividad.



**Figura 4.10.** La estructura cúbica del diamante. Los átomos de carbono ocupan los vértices y centros de las caras del cubo, así como la mitad de los huecos tetraédricos de dicho empaquetamiento cúbico.



**Figura 4.11.** a) Estructura en capas hexagonales del grafito. b) Obsérvese que las capas se apilan alternadamente: la mitad de los átomos de una capa están situados exactamente sobre la capa de debajo pero la otra mitad están situados sobre los centros de los anillos hexagonales. c) Una de las formas resonantes de una capa de grafito.

El diamante es una forma metaestable del carbono en condiciones normales ya que su modificación más estable es el grafito.

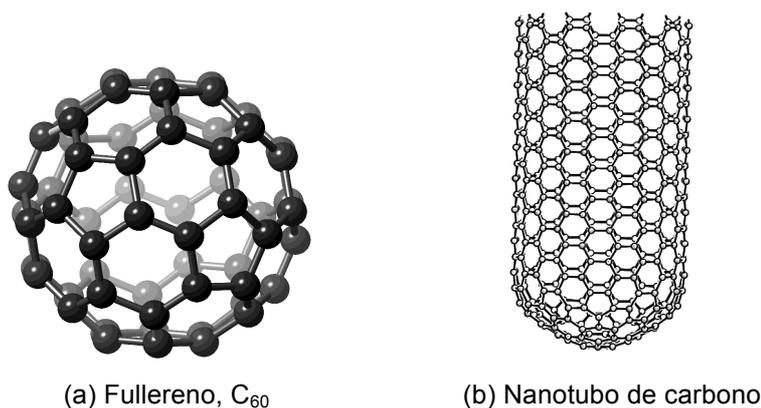


La transformación de diamante en grafito es infinitamente lenta. El diamante es, lógicamente, más denso que el grafito (2,25 y 3,51 g/cm<sup>3</sup>, respectivamente) por lo que es más estable a alta presión. De hecho, se obtienen diamantes artificiales por aplicación de altas presiones y temperaturas al grafito.

**Fullerenos.** Son un conjunto de formas alotrópicas del carbono, descubiertas en 1985, cuyo rasgo común es que están formadas por moléculas en forma jaulas. Se pueden obtener generando un arco eléctrico entre dos electrodos de grafito en una atmósfera de helio y condensando el carbono evaporado, que se recristaliza después a partir de disoluciones en benceno de color magenta. El producto principal es el C<sub>60</sub> (buckminsterfullereno) que tiene la forma de un balón de fútbol y combina 20 hexágonos con 12 pentágonos (figura 4.12a). Este producto se puede separar por cromatografía de otros fullerenos que se obtienen en menor cantidad, como el C<sub>70</sub>, que consta de 25 hexágonos y 12 pentágonos y cuya forma recuerda a un cacahuete.

Los *nanotubos de carbono* son materiales sintéticos descubiertos en 1991 que están formados por tubos que tienen una estructura de tipo grafito plegada formando tubos cuya longitud puede llegar hasta tamaños tan grandes como 0,1 nm. La figura 4.12 representa un nanotubo de pared sencilla, aunque también los hay con paredes múltiples. Los nanotubos se obtienen cerrados en el extremo mediante la mitad de una esfera de fullereno, aunque se puede forzar su apertura. Pueden ser conductores o semiconductores, dependiendo de sus características estructurales.

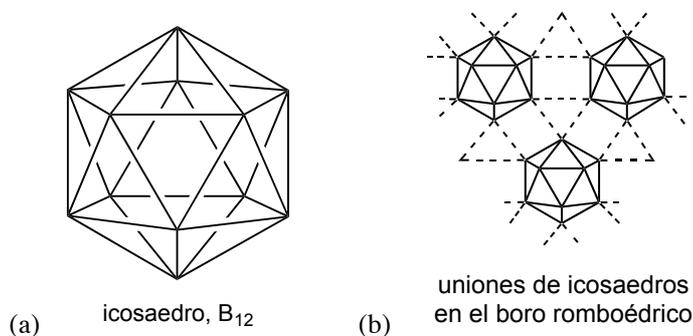
**Formas amorfas y parcialmente cristalinas del carbono.** Existen otras formas del carbono que son amorfas o sólo parcialmente cristalinas, pero que tienen una gran importancia comercial. Son obtenidos en general por descomposición térmica de materia orgánica en ausencia (pirólisis) o de oxígeno. El *carbono negro* (usado en las tintas negras o neumáticos), el *carbono activado* (que tiene una gran superficie activa y que se emplea como adsorbente de moléculas, p.ej. contaminantes del agua, gases

**Figura 4.12.**

nocivos del aire, etc.) o las *fibras de carbono* (que se obtienen por pirolisis de fibras asfálticas o sintéticas y se incorporan para dar resistencia mecánica a productos plásticos, como raquetas de tenis o componentes de los automóviles o aviones). Aunque no se conoce con certidud sus estructuras, al no poder ser estudiadas por difracción de rayos X de monocristal, constan de estructuras basadas en los hexágonos del grafito.

*Otros elementos del grupo.* Silicio, germanio (y el estaño- $\alpha$ ) tienen una estructura similar al diamante.

**Grupo 13.** El boro se presenta en diferentes formas cristalinas. Todas ellas se caracterizan por estar formadas por unidades icosaédricas  $B_{12}$  (figura 4.13a) unidas entre sí en disposiciones variables. En la figura 4.13b se representa el boro- $\alpha$  romboédrico en el que los icosaedros se disponen tridimensionalmente como las esferas de un empaquetamiento cúbico compacto. Obsérvese que las interacciones de un átomo de boro con sus vecinos no pueden ser interpretadas en términos de enlaces clásicos de dos centros y dos electrones.

**Figura 4.13.** (a) La estructura icosaédrica formada por 12 átomos de boro encontrada en todas las modificaciones del boro descritas hasta ahora. (b) Estructura del boro- $\alpha$  romboédrico.

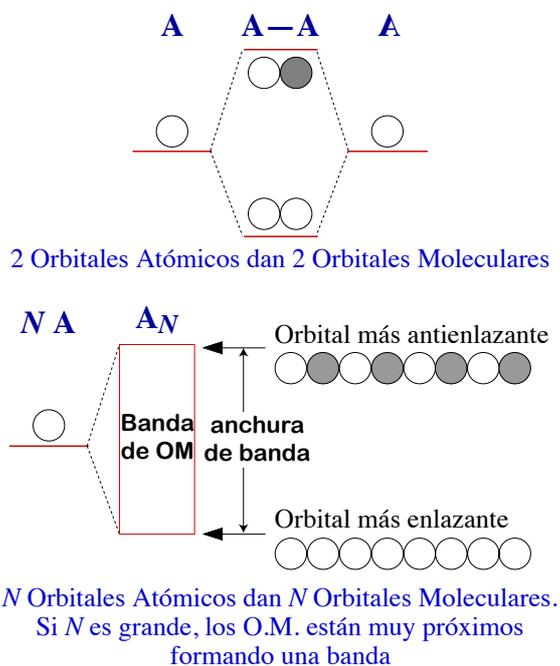
En la tabla 4.3 recoge los puntos de fusión y ebullición de los no metales. Intente interpretar las variaciones de los mismos a la luz de las estructuras descritas en esta sección.

#### 4.4 Conductores y semiconductores

**Conductividad electrónica o metálica.** La conductividad eléctrica se debe al desplazamiento de cargas eléctricas a través de un material y puede tener distintos orígenes. Así, las sustancias iónicas en estado líquido o en disolución son *conductores iónicos*, ya que el transporte de cargas lo realizan los iones. En los sólidos, la conductividad eléctrica es casi siempre debida al movimiento de electrones y se llama *conductividad electrónica* o también *conductividad metálica*, ya que la presentan fundamentalmente (pero no únicamente) los metales. Respecto de la conducción electrónica, un material puede ser *conductor metálico*, *semiconductor*, *superconductor* o *aislante*.

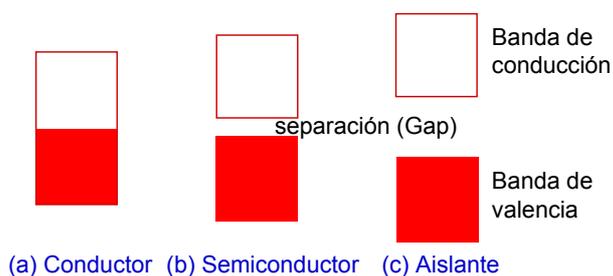
Propiedades características de los metales, como la conductividad electrónica, sólo puede ser interpretados en base a enlaces deslocalizados a lo largo de todo el sólido. Por tanto, su interpretación requiere de la consideración de conjuntos de orbitales moleculares que impliquen a todos los átomos del sólido. Este es objeto de la *teoría de bandas*.

**Bandas de orbitales moleculares (repaso de primer curso).** En un sólido, el solapamiento de un número muy grande de orbitales próximos en energía forma virtualmente una *banda* continua que cubre un rango de energías (figura 4.14). La diferencia de energía entre el nivel de menor y mayor energía en la banda es la *anchura de banda* y es mayor cuando la interacción entre los átomos es mayor, es decir, cuando los orbitales atómicos solapan en una mayor extensión.



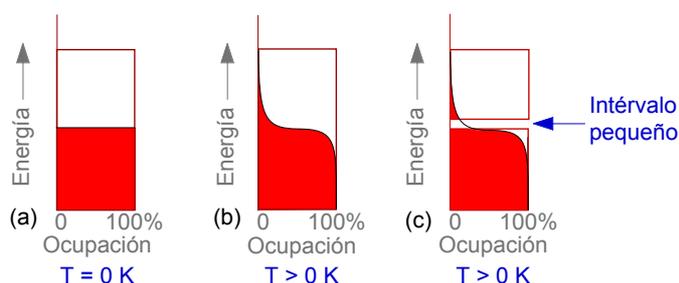
**Figura 4.14.** Los orbitales  $s$  de dos átomos iguales solapan al aproximarlos dando lugar a dos orbitales moleculares, uno enlazante y otro antienlazante. Si situamos en una línea y a distancia de enlace un número  $N$  de átomos iguales, sus  $N$  orbitales  $s$  solaparán dando lugar a  $N$  orbitales moleculares. El orbital de menor energía es enlazante entre todos los átomos vecinos y el de mayor energía es antienlazante entre todos los átomos vecinos. Entre ambos niveles de energía, se situarán el resto de OM que tendrá un número de nodos intermedio entre 0 y  $N$ . La diferencia de energía entre los orbitales extremos es siempre finita aunque  $N$  tienda a infinito y depende fundamentalmente de la fortaleza de la interacción entre átomos vecinos. Eso significa que la diferencia de energía entre orbitales contiguos tiende a cero al crecer  $N$ , de forma que en un sólido real se puede considerar que forman una *banda* continua de niveles de energía. La banda que acabamos de describir está formada por orbitales  $s$  y se llama *banda s*.

Los metales son *conductores electrónicos* porque poseen bandas de OM parcialmente llenas (figura 4.15a). Los electrones de mayor energía se desplazarán fácilmente en el sólido saltando a un orbital vacío de energía próxima bajo la acción, por ejemplo, de un campo eléctrico. Por el contrario, la *banda de valencia* (banda ocupada de mayor energía) está completamente llena en un *semiconductor* o *aislante* y separada de la *banda de conducción* (banda de menor energía vacía) por una diferencia de energía que restringe la conductividad electrónica (figuras 4.15b y c). Esta separación de energía (llamada *discontinuidad de banda* o *band gap*) es menor en un material *semiconductor* que en uno *aislante*.



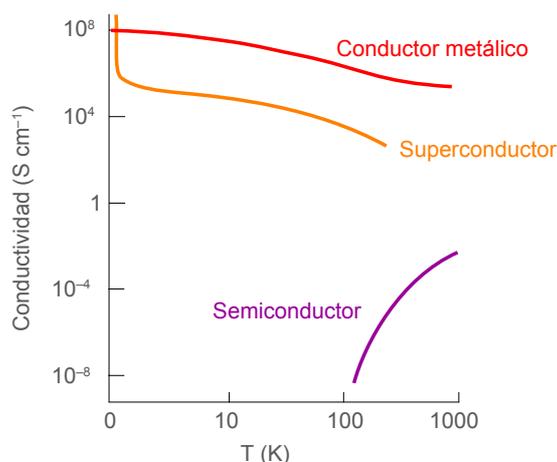
**Figura 4.15.** (a) Un conductor metálico se caracteriza por tener una banda no completamente llena. Los electrones de los niveles superiores pueden ser fácilmente promocionados a los niveles vacíos cercanos y, como resultado, pueden moverse relativamente con libertad a través del sólido. (b y c) Los semiconductores y aislantes tienen separadas las bandas de valencia y conducción por una energía progresivamente mayor.

El comportamiento semiconductor se basa en que, a  $T > 0$  K, la agitación térmica de algunos electrones puede ser suficiente como para que salten a la banda vacía, permitiendo la conductividad (figura 4.16).



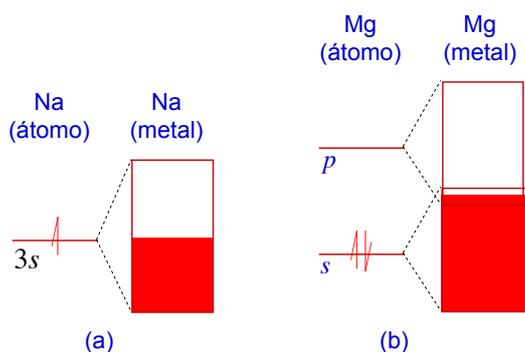
**Figura 4.16.** (a) A  $T = 0$  K, los electrones ocupan los orbitales de las bandas por orden de energía. (b) A  $T > 0$  K, puedan ocupar niveles de energía mayores. (c) Un semiconductor, a  $T = 0$  K, tiene una banda llena y otra vacía. La agitación térmica de los electrones permite que, a  $T > 0$  K, algunos electrones salten la pequeña barrera de energía existente entre la banda llena y la vacía, posibilitando la conducción.

Como puede observarse, la barrera entre un semiconductor y un aislante es difusa y, a menudo, la clasificación de un material en una u otra categoría depende de los requerimientos técnicos de la aplicación. La conductividad de los semiconductores es normalmente intermedia entre la de los aislantes y la de los conductores metálicos. Sin embargo, el criterio para distinguir entre un conductor metálico y un semiconductor es el comportamiento de la conductividad frente a la temperatura. La conductividad de un conductor metálico disminuye con la temperatura (figura 4.17). El movimiento de los electrones en un sólido conductor es facilitado por la disposición uniforme de sus átomos, como en el modelo ideal supuesto en la figura 4.14. La agitación térmica desplaza a los átomos de sus posiciones de equilibrio, dificultando la movilidad de los electrones y disminuyendo, por tanto, la conductividad. En un material semiconductor, sin embargo, el aumento del número de electrones que son capaces de saltar a la banda vacía compensa largamente el efecto anterior y, como consecuencia, la conductividad *aumenta* con la temperatura.



**Figura 4.17.** La conductividad de un semiconductor aumenta fuertemente con la temperatura, mientras que la de un conductor metálico disminuye. Un superconductor es una sustancia que conduce la corriente eléctrica a baja temperatura sin resistencia (conductividad infinita). Sin embargo, las propiedades superconductoras se pierden por encima de una temperatura crítica que es característica de cada superconductor.

**Bandas en sólidos metálicos.** En los metales del grupo 1, cada átomo aporta un orbital y un electrón a la formación de la banda *s* del metal, por lo que ésta se llena a mitad (figura 4.18a). La banda *s* en los metales del grupo 2 debería de estar completamente llena, pero se superpone con la banda *p* debido a que la anchura de dichas bandas es grande en comparación con la diferencia de energía entre los orbitales atómicos. El resultado es una estructura de banda semillena que explica la conductividad de los metales de dicho grupo (figura 4.18b).



**Figura 4.18.** (a) Banda semillena del sodio. (b) Si no fuera por la superposición de las bandas *s* y *p*, el magnesio no sería conductor.

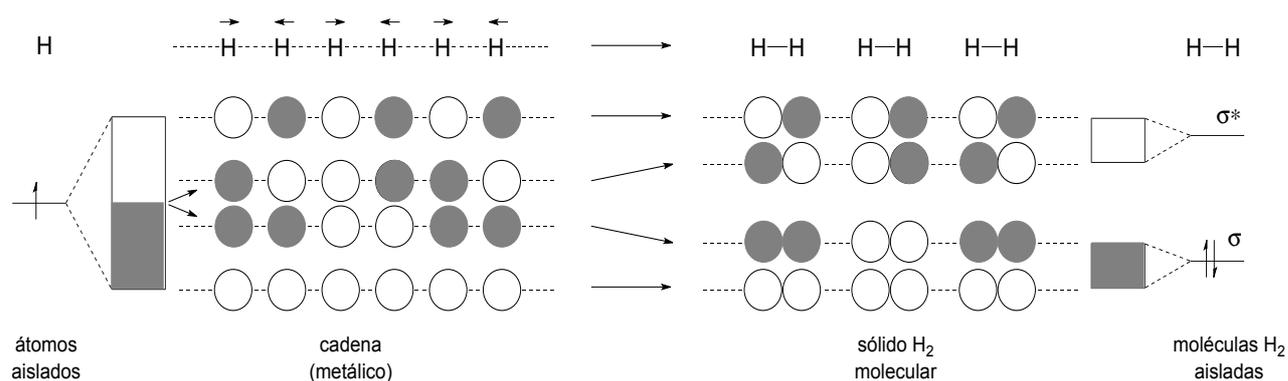
**Bandas en sólidos moleculares.** Los no metales forman sólidos que, en general, no son conductores. La mala conductividad de las sustancias que forman sólidos moleculares (sean sustancias elementales o compuestos) es fácil de comprender: los electrones se encuentran fuertemente confinados en las moléculas y, para migrar a través del sólido, deben de atravesar las zonas de no enlace que separan a las moléculas. Sin embargo, una interpretación de este hecho en términos de teoría de bandas será útil para comprender mejor el papel de éstas en la descripción de las propiedades de los sólidos.

Consideraremos el caso hipotético de un estado del hidrógeno compuesto por átomos todos ellos igualmente espaciados (parte izquierda de la figura 4.19). Los orbitales *s* en dicha estructura generarían

una banda llena hasta la mitad, por lo que sería esperable que el hidrógeno fuera metálico en tal estado. Una situación tal sería similar a la encontrada en el yodo a alta presión, que es metálico a altas presiones. Aunque no han sido desarrolladas todavía las técnicas para alcanzar las presiones de 500 GPa que se creen necesarias para alcanzar el estado metálico del hidrógeno, se ha sido sugerido su presencia bajo las altas presiones gravitacionales existentes en el interior de Júpiter o Saturno.

A continuación, se puede considerar el efecto que la transformación de las cadenas de hidrógeno metálico en  $H_2$  sólido tendría sobre la energía de los orbitales representados (parte derecha de la figura 4.19). Los orbitales centrales se separarían en energía ya que, en uno de ellos disminuiría su energía (se acercan átomos con interacción enlazante y se alejan los de interacción antienlazante) mientras que el otro vería aumentada su energía (se acercan átomos con interacción antienlazante y se alejan los de interacción enlazante). El resultado es que la banda de valencia del  $H_2$  sólido está completamente llena y, por tanto, no es conductor. Al mismo resultado se podría llegar partiendo de los orbitales moleculares del hidrógeno molecular aislado ( $\sigma$  y  $\sigma^*$ , a la izquierda de la figura) y considerando la formación de bandas a partir de los mismos. Como la interacción entre las moléculas de  $H_2$  en el sólido es débil, las bandas son estrechas y no solapan entre sí.

Es interesante observar que la conductividad en un sólido molecular como el dihidrógeno es mala porque exige que los electrones salten de una zona de enlace (banda enlazante) a una zona de no enlace (banda antienlazante). Esta visualización expresada en términos de bandas coincide con la intuitiva que habíamos formulado al comienzo del presente subapartado.



**Figura 4.19.** (a) Banda semillena del sodio. (b) Si no fuera por la superposición de las bandas  $s$  y  $p$ , el magnesio no sería conductor.

La existencia de un intervalo entre bandas en el dihidrógeno puede interpretarse como el resultado de que la diferencia de energía entre los orbitales  $\sigma$  y  $\sigma^*$  de la molécula es mayor que la anchura de banda. En otras palabras, el comportamiento no conductor del dihidrógeno se debe a que la interacción de enlace en la molécula es mucho mayor que la interacción entre moléculas, como corresponde a un sólido molecular.

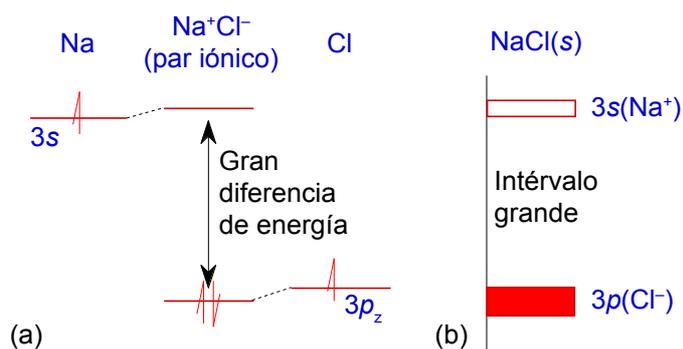
**Bandas en sólidos covalentes.** En los sólidos covalentes formados por no metales, como el carbono en el diamante, los átomos se sitúan espaciados regularmente pero no son conductores. Los electrones se sitúan en bandas llenas y los sólidos pueden describirse mediante enlaces localizados. Intuitivamente, cabe suponer que los electrones serán más móviles si los enlaces son más débiles. En términos de teoría de bandas, la banda de valencia tiene carácter primordialmente enlazante y la de conducción antienlazante. Este análisis sencillo permite entender la disminución de la energía del *gap* que se observa en los elementos del grupo 14 que comparten la estructura de tipo diamante (tabla 4.8, tres primeras columnas).

El enlace  $\pi$  carbono-carbono es menos fuerte que el enlace  $\sigma$ . Por ello, el sistema de enlaces  $\pi$  del grafito genera una única banda, que está semillena, y este material es conductor en las direcciones paralelas a los planos hexagonales.

**Bandas en compuestos.** Hasta ahora, nos hemos referido exclusivamente a sustancias elementales, aunque muchos de los aspectos son también aplicables a los sólidos formados por más de un tipo de átomos. La presencia de átomos de diferente electronegatividad en el sólido es previsible que pueda dificultar la movilidad de los electrones. Un ejemplo extremo es el de aquellos compuestos que, por la elevada diferencia de electronegatividad entre sus átomos constituyentes, pueden ser considerados como iónicos (Figura 4.20). En un sólido iónico, como el cloruro de sodio, la conducción exige que un electrón de un orbital  $p$  del cloruro migre a un orbital vacío  $s$  del sodio, para lo cuál debe superar una barrera importante de energía como puede observarse en la figura 4.20b.

**Tabla 4.8. Diferencias de energía entre la banda de valencia y conductora a 300 K en elementos y compuestos con estructura tipo diamante (blenda de cinc, en el caso de los compuestos)**

| Elemento     | Energía de gap (kJ/mol) | Energía de enlace (kJ/mol) | Compuesto | Energía de gap (kJ/mol) | $\Delta\chi$ (Diferencia de electronegatividad) |
|--------------|-------------------------|----------------------------|-----------|-------------------------|---|
| C(diamante)  | 520                     | 346                        | BN        | 620                     | 1,0   |
| Si           | 106                     | 222                        | BP        | 210                     | 0,2   |
| Ge           | 64                      | 188                        | AlP       | 240                     | 0,6   |
| $\alpha$ -Sn | 8                       | 146                        | AlAs      | 200                     | 0,6   |
|              |                         |                            | GaP       | 220                     | 0,4   |
|              |                         |                            | GaAs      | 140                     | 0,4   |

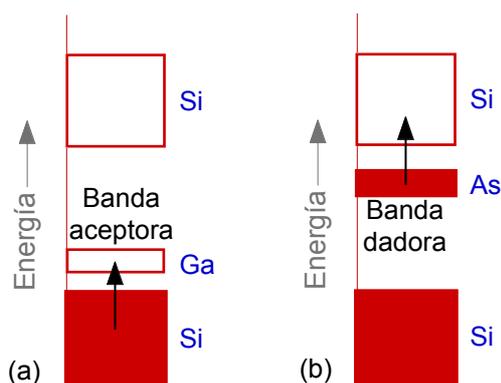


**Figura 4.20.** (a) Orbitales moleculares de un par iónico Na<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>. El cloro es mucho más electronegativo que el sodio, por lo que la diferencia de energía entre el orbital 3s del Na y el 3p del Cl es muy grande y su interacción pequeña. El resultado es coherente con un modelo iónico en el que el electrón aportado por el átomo de sodio pasa a alojarse en un OM principalmente del cloro. (b) En un cristal de NaCl, los orbitales 3p llenos de los Cl<sup>-</sup> y los 3s vacíos de los Na<sup>+</sup> forman, respectivamente, la banda de valencia y la de conducción. Las bandas están muy separadas y son estrechas, lo que resulta en un *bandgap* muy grande.

En sólidos covalentes, el intervalo entre bandas puede ser pequeño cuando estén constituidos por átomos de electronegatividad similar. La tabla 4.8 recoge, en las columnas de la derecha, las energías de *gap* de algunos sólidos de estequiometría AX, formados por combinación de elementos de los grupos 13 y 15 y que presentan estructura de tipo blenda de cinc (la estructura de la blenda de cinc es similar a la del diamante, pero en ella el cinc y el azufre se alternan en las posiciones que ocupa el carbono en el diamante). El efecto de la presencia de elementos de distinta electronegatividad puede observarse comparando las energías de *gap* de los materiales isoelectrónicos diamante y nitruro de boro o silicio y fosfuro de aluminio o germanio y arseniuro de galio. En los compuestos listados, puede observarse sin embargo que la energía de *gap* disminuye, como es de esperar, cuando el tamaño de los átomos aumenta y la diferencia de electronegatividad disminuye. Elementos del grupo 14 como silicio o germanio, y compuestos de los grupos 13/15, como los recogidos en la tabla 4.8, son utilizados como semiconductores en muchas aplicaciones prácticas, tal cual o tras ser dopados para mejorar su semiconductividad (ver párrafo siguiente).

**Semiconductores extrínsecos.** Los materiales que se utilizan como semiconductores tienen que tener un nivel de pureza extremadamente elevado ya que pequeñas cantidades de impurezas pueden afectar a sus propiedades eléctricas. Sin embargo, las propiedades de estos semiconductores *intrínsecos* pueden ser mejoradas mediante la introducción de una pequeña proporción de átomos que contengan un número distinto de electrones al del elemento constituyente del semiconductor. Este proceso de "impurificación" controlada se conoce con el nombre de *dopaje* y el tipo de conductores resultantes se

llaman *extrínsecos*. La concentración de dopante necesaria es muy baja, a menudo basta con valores tan bajos como de 1 átomo de dopante por cada  $10^9$ . El dopaje introduce una banda dadora, cuando el dopante utilizado tiene más electrones de valencia, o aceptora, cuando tiene menos electrones de valencia. Así, por ejemplo, los elementos del grupo 14, como el silicio, pueden ser dopados con elementos del grupo 13, como galio, o del grupo 15, como fósforo (figura 4.21). En el primer caso, el tenemos un semiconductor de tipo p (de positivo), ya que el elemento dopante introduce “agujeros” electrónicos en la banda de valencia del silicio que facilitan la conducción (figura 4.22). En el segundo caso, la mejora de la conductividad se obtiene mediante la introducimos de electrones, por lo que estos semiconductores son de tipo n (de negativo).



**Figura 4.21.** (a) Al sustituir átomos de silicio por galio en un cristal de silicio, tenemos un electrón menos por cada átomo dopante. Los orbitales vacíos correspondientes del galio forman una banda estrecha (ya que los átomos de Ga están muy alejados entre sí). Esta banda vacía está situada por encima de la correspondiente llena del silicio, ya que este elemento es algo más electronegativo que el galio. A  $T > 0$  K, algunos de los electrones del Si saltan a la banda vacía del Ga, mejorando la conductividad. (b) Al dopar un cristal de silicio con átomos de As, los electrones excedentes se sitúan en una banda del arsénico cuya energía es algo menor que la de la correspondiente vacía del silicio. La mejora de la conductividad se produce por el salto de electrones de la banda dadora del arsénico a la banda de conducción del silicio a  $T > 0$  K.

Los semiconductores formados por compuestos de los grupos 13/15 se dopan con dadores del grupo 16 o aceptores del grupo 15.

#### 4.5 Aleaciones

Una *aleación* es una combinación de dos o más metales, o de metales y no metales, preparados por mezcla de los compuestos fundidos cuyo enfriamiento produce un sólido que exhibe propiedades metálicas. Las aleaciones pueden ser *disoluciones homogéneas sólidas*, en las que los átomos de un metal están distribuidos al azar entre los átomos del otro, o *compuestos de composición y estructura definida*. Las disoluciones sólidas se clasifican como *sustitucionales* o *intersticiales*.

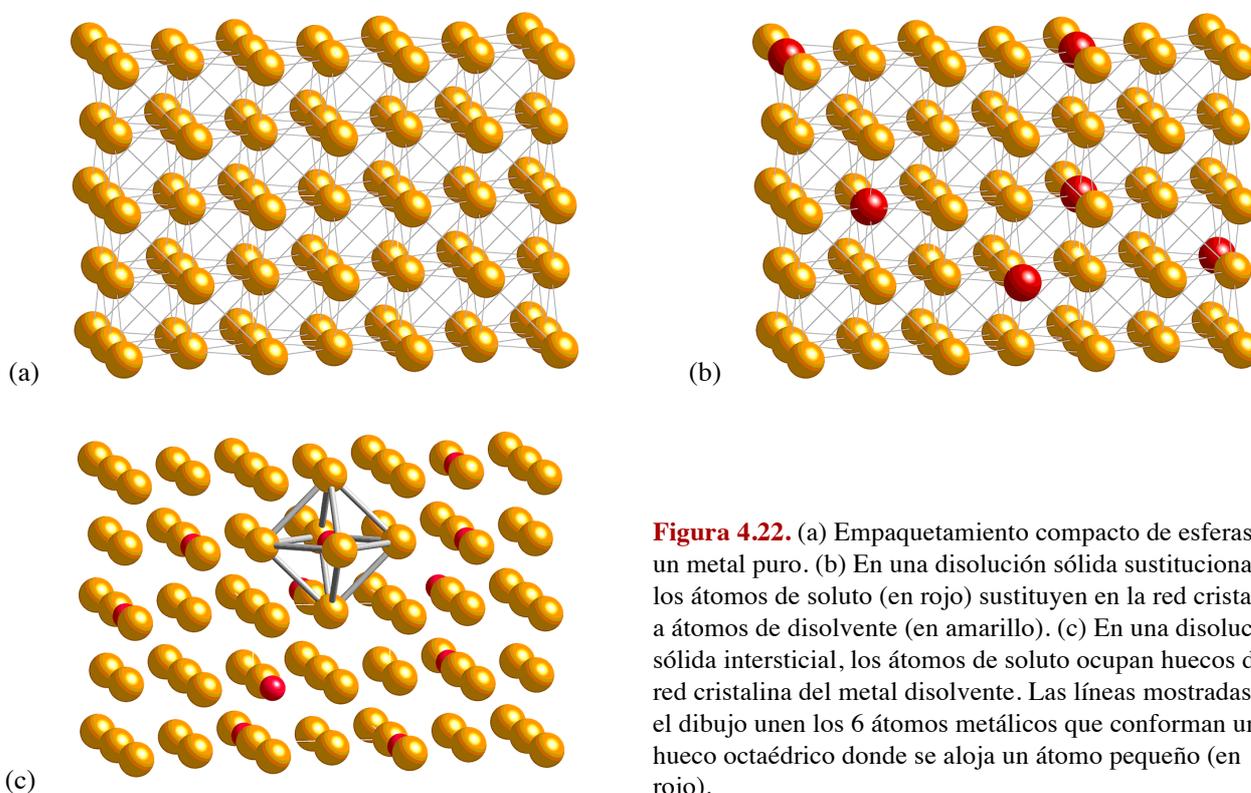
**Disoluciones sólidas sustitucionales.** En una disolución sólida sustitucional, el metal soluto ocupa algunas de las posiciones del metal disolvente (figura 4.22a y b). Estas disoluciones están favorecidas cuando las características de los átomos del soluto y disolvente son similares, es decir, cuando sus radios atómicos y electronegatividades son parecidas (menos de un 15% de diferencia, en el caso de los radios) y las estructuras en las que cristalizan los elementos son iguales (ver ejemplos en tabla 4.9).

**Tabla 4.9. Formación de disoluciones sólidas sustitucionales**

| Metal | Radio metálico (Å) | Electronegatividad de Pauling | Estructura cristalina del metal puro |  |
|-------|--------------------|-------------------------------|--------------------------------------|--|
| Ni    | 1,25               | 1,91                          | ccp                                  | Se combinan en cualquier proporción en aleaciones $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}$   |
| Cu    | 1,28               | 1,90                          | ccp                                  |  |
| Na    | 1,86               | 0,93                          | ccc                                  | No forman disoluciones sólidas (diferencia de radios del 20%).   |
| K     | 2,30               | 0,82                          | ccc                                  |  |
| Cu    | 1,28               | 1,90                          | ccp                                  | Son sólo parcialmente miscibles. El latón $\alpha$ tiene la estructura ccp del cobre y composición $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x$ , donde $0 < x < 0,38$ . |
| Zn    | 1,37               | 1,65                          | hcp                                  |  |

**Disoluciones sólidas intersticiales.** En una disolución sólida intersticial, el metal soluto ocupa algunos de los intersticios de la estructura del metal disolvente (figura 4.22c). En empaquetamientos compactos, los átomos del soluto pueden ocupar huecos octaédricos o tetraédricos. El tamaño de estos huecos es

pequeño ya que el máximo radio de la esfera que teóricamente puede ocupar dichos huecos es 0,414 y 0,225 veces el radio del metal, respectivamente. Por ello, los átomos del soluto son muy pequeños (como B, C o N) y ocupan los huecos octaédricos, que son los de mayor tamaño. El resultado puede ser la formación de un compuesto de estequiometría definida (como el carburo de wolframio, WC) o lo que sería propiamente una disolución sólida intersticial en la que los átomos pequeños se distribuyen al azar en el disolvente (también llamados compuestos no estequiométricos).



**Figura 4.22.** (a) Empaquetamiento compacto de esferas de un metal puro. (b) En una disolución sólida sustitucional, los átomos de soluto (en rojo) sustituyen en la red cristalina a átomos de disolvente (en amarillo). (c) En una disolución sólida intersticial, los átomos de soluto ocupan huecos de la red cristalina del metal disolvente. Las líneas mostradas en el dibujo unen los 6 átomos metálicos que conforman un hueco octaédrico donde se aloja un átomo pequeño (en rojo).

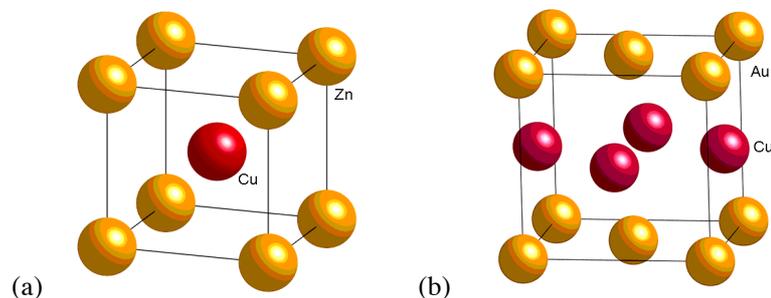
Un clase importante de este tipo de materiales lo constituyen los aceros que son aleaciones de hierro con cantidades de carbono que oscilan entre 0,03 y 1,5%. La proporción de carbono en un acero determina de forma muy importante sus propiedades, tal como se estudiará en la asignatura de Ciencias de Materiales.

**Compuestos intermetálicos.** El término *compuesto intermetálico* ha sido utilizado con significados variados, pero podríamos definirlo como cualquier fase sólida compuesta por dos o más metales, incluyendo opcionalmente algún no metal, que no esté comprendida en las categorías discutidas en los párrafos anteriores. Esta definición incluiría:

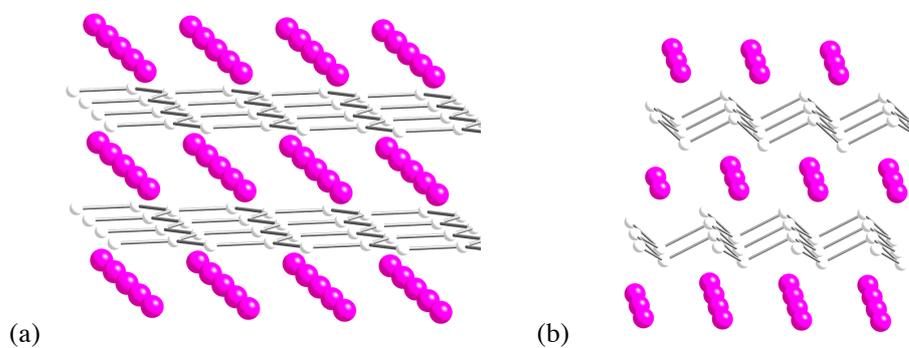
**Aleaciones ordenadas.** Las disoluciones sólidas discutidas anteriormente se obtienen preferentemente cuando la mezcla fundida se enfría rápidamente, de forma que los átomos de soluto se distribuyen aleatoriamente en los del disolvente y la composición de la aleación viene dada por la de la disolución, dentro de los límites de miscibilidad. Si el enfriamiento es lento, es más probable que se obtengan estructuras ordenadas por cristalización de los metales constituyentes por separado o por formación de compuestos intermetálicos. El latón  $\beta$  (CuZn) es un ejemplo de compuesto intermetálico (figura 4.23a) frente al latón  $\alpha$  descrito en la tabla 4.9. Por otra parte, los átomos metálicos de distinto tamaño, como cobre (1,28 Å) y oro (1,44 Å), se combinan preferencialmente en estructuras ordenadas como AuCu (figura 4.23b) o AuCu<sub>3</sub>, ya que son más compactas y, por ende, más estables.

**Fases de Zintl.** Están formadas por un elemento electropositivo (componente catiónico) que puede ser un metal alcalino, alcalino-térreo o lantánido, y un componente aniónico formado por un elemento de los grupos principales de moderada electronegatividad. La parte aniónica cumple con los requerimientos de los compuestos de valencia normal, es decir con la regla de octeto (figura 4.24).

Estos compuestos no son completamente iónicos (aunque son a menudo quebradizos) y suelen tener algunas propiedades metálicas, incluyendo lustre. Ofrecen a menudo un compromiso entre las propiedades de las cerámicas y los metales cuando la dureza y/o la resistencia a las altas temperaturas es lo suficientemente importante como para sacrificar algo de la resistencia a la fractura y facilidad de procesamiento característica de los metales.

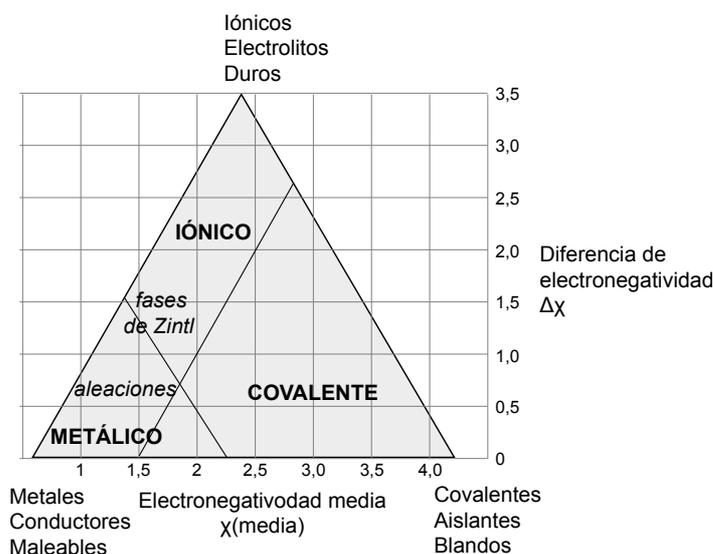


**Figura 4.23.** (a) El latón  $\beta$  (CuZn) tiene estructura de tipo cloruro de cesio. (b) Estructura del AuCu.



**Figura 4.24.** (a) Estructura de compuestos como  $\text{SrGa}_2$  o  $\text{MgB}_2$ . Los átomos de boro o galio en estas estructuras forman una capa hexagonal plana, similar a la del grafito. En dichas capas, los átomos de boro o galio tienen una carga negativa, lo que les hace isoelectrónicos con el carbono, de ahí la analogía estructural. Las capas cargadas negativamente están separadas por capas de cationes  $\text{Sr}^{2+}$  o  $\text{Mg}^{2+}$ . (b) Estructura del  $\text{CaSi}_2$ . Cada silicio tiene carga  $1^-$ , lo que le hace isoelectrónico con los elementos neutros del grupo 15. La capa alabeada que se forma es similar a la descrita para el arsénico.

Obsérvese que las fases de Zintl combinan un elemento muy electropositivo con otro menos electropositivo. En un diagrama de Ketelaar, se encuentran por encima de las verdaderas aleaciones (figura 4.25).



**Figura 4.25.** El triángulo de Ketelaar, con las zonas aproximadas de aleaciones y fases de Zintl indicadas.

### 4.6 Estado natural y extracción de los metales

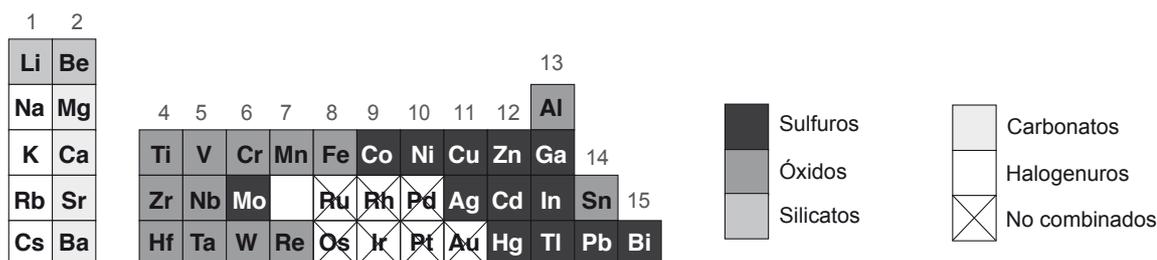
**Estado natural.** Los metales se encuentran en la naturaleza constituyendo *minerales*, que es el nombre que reciben las sustancias químicas sólidas presentes en la naturaleza y que se han formado en los procesos geológicos. Los minerales están formados generalmente por compuestos, salvo en el caso principalmente de los metales menos activos con potenciales de reducción positivos (tabla 4.10). La gran mayoría de los minerales están formados por compuestos insolubles en agua, ya que los compuestos solubles (sulfatos y cloruros alcalinos y alcalino-térreos) se encuentran mayoritariamente disueltos el mar o en depósitos salinos. Estos depósitos salinos se producen como consecuencia de una gran evaporación de agua, de forma que las sales disueltas precipitan y se depositan por orden de solubilidad (carbonato de calcio, sulfato de calcio, cloruro de sodio, cloruro de potasio y cloruro de magnesio). Estos depósitos salinos sólo se han conservado cuando, posteriormente a su formación, han quedado recubiertos por rocas impermeables que los preservan de su disolución posterior.

Los minerales se encuentran usualmente formando mezclas heterogéneas en rocas con otros minerales. La *mena* es el mineral o compuesto bastante puro de la mezcla del que se puede extraer el metal o el elemento de interés. El resto de los componentes no aprovechables de la roca del yacimiento constituyen la *ganga* (sílice, alúmina, silicatos o aluminosilicatos en arenas, arcillas y otros materiales).

**Tabla 4.10. Minerales más comunes**

| Anión             | Ejemplos y nombre del mineral  |
|-------------------|--|
| ninguno (nativos) | Au, Ag, Pt, Os, Ir, Ru, Rh, Pd, Hg, Cu   |
| óxidos            | hematites, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; magnetita, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ; bauxita, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; casiterita, SnO <sub>2</sub> ; periclasa, MgO; sílice, SiO <sub>2</sub> ; pirolusita, MnO <sub>2</sub> ; uranita, UO <sub>2</sub> ; cromita, (Fe,Mg)Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ; wolframita, (Fe,Mn)WO <sub>4</sub> ; ilmenita, FeTiO <sub>3</sub> . |
| sulfuros          | calcopirita, CuFeS <sub>2</sub> ; calcocita, Cu <sub>2</sub> S; blenda de zinc o esfalerita, ZnS; galena, PbS; pirita de hierro, FeS <sub>2</sub> ; cinabrio, HgS; argentita, Ag <sub>2</sub> S; molibdenita: MoS <sub>2</sub>   |
| cloruros          | sal gema, NaCl; silvina o silvinita, KCl; carnalita, KCl·MgCl <sub>2</sub> .   |
| carbonatos        | caliza, CaCO <sub>3</sub> ; magnesita, MgCO <sub>3</sub> ; dolomita, MgCO <sub>3</sub> ·CaCO <sub>3</sub> .  |
| sulfatos          | yeso, CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O; epsomita, MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O; barita, BaSO <sub>4</sub> .  |
| silicatos         | berilo, Be <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub> ; caolinita, Al <sub>2</sub> (Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> )(OH) <sub>4</sub> ; espodumeno, LiAl(SiO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .   |

La figura 4.26 resume gráficamente los tipos de compuestos que constituyen la fuente natural principal, aunque no necesariamente única, de cada metal. La mayoría de metales nobles se extraen nativos. Las combinaciones más habituales del resto de metales pueden comprenderse bien en términos de ácidos duros y blandos. Los metales cuyos cationes son duros (grupos 1 y 2, elementos de la izquierda de los metales de transición, los cationes del bloque *p* más pequeños o de mayor carga) se asocian preferentemente con el oxígeno en óxidos, silicatos, carbonatos o fosfatos. En cambio, los metales cuyos cationes son blandos (elementos de la derecha de los metales de transición, cationes del bloque *p* más grandes o de menor carga) se asocian preferentemente con el azufre en sulfuros. Esta diferenciación ya fue observada a principios del siglo XX por Victor Goldschmidt, uno de los padres de



**Figura 4.26.** Tipos de compuestos que constituyen las fuentes principales de los metales. Se excluyen los metales del grupo 3 y los lantánidos.

la geoquímica, que introdujo una clasificación que distinguía entre litófilos (elementos asociados con oxígeno) y calcófilos (elementos asociados con azufre).

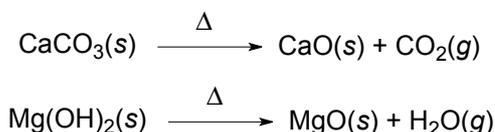
**Metalurgia.** La rama de la ciencia que estudia la extracción de los metales a partir de sus menas se denomina *metalurgia*. El proceso de obtención de un metal incluye, en general, una o más de las siguientes etapas: a) preparación del mineral; b) concentración del mineral, c) tratamiento químico del mineral; d) reducción a metal, e) purificación del metal.

En muchos casos, conviven varios métodos de obtención de un metal, o cualquier otro elemento, y la elección de uno u otro viene dada por la accesibilidad de los compuestos de partida (directamente en la naturaleza como minerales o que puedan obtenerse eficazmente por transformación química de los mismos), criterios medioambientales, el coste económico y la pureza requerida, así como la escala de producción (laboratorio o industrial, por ejemplo). En este apartado se discuten únicamente los métodos generales de preparación y algunas razones que los justifican.

**Preparación del mineral.** La preparación del mineral consta de una primera etapa que es su trituración hasta un tamaño suficientemente pequeño como para que se pueda separar la mena de la ganga. Se distingue entre *quebrantamiento* (tamaño de una avellana), *trituración* (intermedio) y *molienda* (hasta conversión en una “harina”).

**Concentración del mineral.** La ganga hace que la *ley del metal* (porcentaje de metal) disminuya, por lo que es necesario separarla de la mena. La separación se puede realizar por *gravedad*, aprovechando que la sílice es menos densa que los óxidos o sulfuros metálicos (por ejemplo, por flotación en un líquido de densidad intermedia entre la mena y la ganga), *magnética* (por ejemplo, en el caso de minerales magnéticos como la magnetita), *electrostática* (cargando los granos y aprovechando que los materiales más conductores disipan más rápidamente las cargas), o por *flotación espumante*. Este último método se aplica a minerales que repelen el agua por sí mismos o por la unión a su superficie de surfactantes de forma que la parte hidrófoba de los mismos quede expuesta al medio. El mineral, en forma de un polvo fino, se mezcla con agua que contiene un poco de aceite u otro reactivo flotante en agua que recubre las partículas. Se burbujea aire a través de la disolución, a la que se le ha añadido un tensoactivo (espumante) para favorecer la formación de espuma. Las partículas de mena mojadas de aceite ascienden a la superficie pegadas a las burbujas de aire.

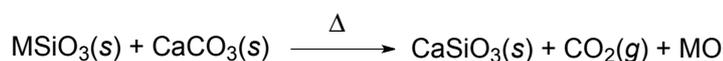
**Tratamiento químico del mineral.** Antes de someter el mineral a reducción, se transforma químicamente a un compuesto químico que se reduzcan más fácilmente mediante el proceso seleccionado. En general, la mayoría de procesos de reducción parten de óxidos o halogenuros. La transformación de carbonatos o hidróxidos en óxidos se realiza por vía térmica:



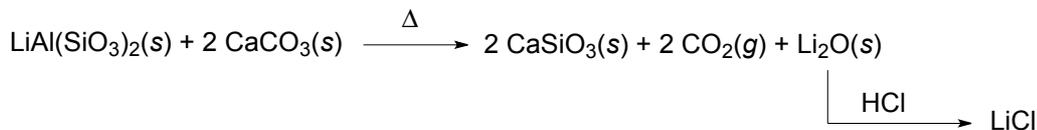
mientras que los sulfuros se convierten en óxidos mediante *tostación*, es decir, mediante calentamiento por debajo del punto de fusión en presencia de oxígeno del aire:



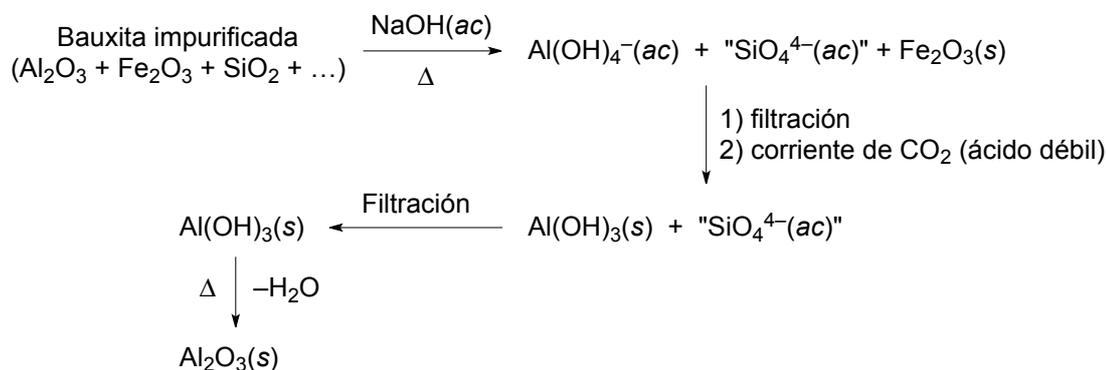
Los silicatos se transforman en óxidos por desplazamiento con óxido de calcio (o cualquier óxido más básico) que se puede obtener *in situ* a partir del carbonato:



Los óxidos o hidróxidos pueden ser fácilmente convertidos en halogenuros por vía húmeda. Así, por ejemplo, el LiCl se obtiene a partir del mineral espodumeno,  $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$ , mediante su conversión previa en óxido de litio mediante un proceso análogo al descrito arriba.



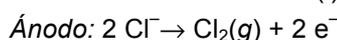
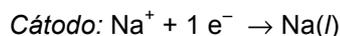
En algunos casos, las fuentes naturales de un metal contienen una mezcla de metales como un único compuesto o como mezcla de compuestos, lo que exige pasos previos de separación antes de la reducción. Un ejemplo es la obtención del aluminio a partir de la bauxita, un óxido de aluminio impurificado con óxidos de hierro, silicio o titanio, entre otros. La bauxita se purifica mediante el proceso Bayer que se basa en las diferencias de comportamiento ácido-base de dichos óxidos:



**Reducción del metal.** Los métodos habituales pueden relacionarse con los potenciales de reducción a metal, de forma que de menor a mayor potencial, podemos distinguir entre:

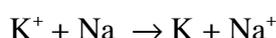
a) Los metales muy activos, como el sodio o aluminio, sólo pueden ser obtenidos por reducción electroquímica. La electrolisis debe de realizarse usualmente a partir de las sales anhidras fundidas, ya que de lo contrario, se reduciría generalmente el agua con preferencia al metal. De esta forma, se obtienen metales como el litio, sodio, calcio, magnesio o aluminio.

**Sodio:** El sodio se obtiene mediante el proceso Downs en el que se electroliza  $\text{NaCl}$  fundido, en presencia de  $\text{CaCl}_2$  que reduce el punto de fusión de 1073 K para el  $\text{NaCl}$  a 870 K para la mezcla. En el proceso Downs se obtiene también cloro (ver otro método complementario de obtener cloro en el siguiente apartado). El litio se obtiene a partir de  $\text{LiCl}$  de forma análoga.



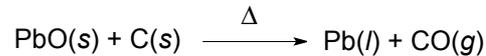
**Aluminio:** El aluminio se obtiene mediante el proceso Hall-Héroult en el que se electroliza óxido de aluminio en presencia de criolita,  $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ . La criolita actúa, por una parte, como electrolito (el grado de covalencia del óxido de aluminio hace que sea poco conductor iónico) y, por otra, disminuye el punto de fusión del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  desde 2345 K hasta 1220 K.

**Potasio:** La electrolisis puede no ser siempre el método más conveniente de obtener algunos elementos muy activos, sobre todo si éstos se obtienen en cantidades relativamente pequeñas. Así, el potasio (y también Rb y Cs) se obtiene a partir de su cloruro por reducción con sodio, que es más activo:



El potasio así obtenido se obtiene aleado con sodio, pero ambos componentes pueden separarse por destilación.

b) Los metales de actividad intermedia se preparan generalmente por reducción pirometalúrgica de óxidos (en fase sólida a alta temperatura) con otro elemento. El reductor que se usa con preferencia es el carbono (o monóxido de carbono, ver después) en forma de coque ya que es el más económico.

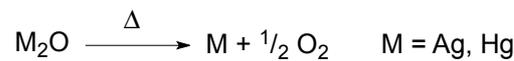


No siempre se utiliza carbono, bien porque no sea posible termodinámicamente (ver apartado *diagrama de Ellingham*), bien porque se requiera el metal en un elevado estado de pureza (ver apartado de *purificación del metal*), bien porque el metal obtenido forme aleaciones con el carbono (por ejemplo, ). En dichos casos, se emplean reductores como hidrógeno, aluminio o magnesio.



La extracción de algunos metales puede ser preferible realizarla mediante procesos hidrometalúrgicos (en disolución acuosa) en lugar de pirometalúrgicos. Las reducciones hidrometalúrgicos pueden ser igualmente electroquímicas (electrolisis en disoluciones acuosas) o químicas (reducciones con otro metal en disolución acuosa). Se usan cuando el mineral que contiene el metal está en concentración muy baja y no se puede separar por métodos físicos, o está mezclado con otros, o se extrae de fuentes solubles como el agua del mar.

c) Los metales poco activos (poco electropositivos) se reducen con facilidad. Óxidos como los de plata o mercurio descomponen por simple calentamiento:



Plata y mercurio se encuentran en la naturaleza como sulfuros, pero por tostación en presencia de oxígeno se obtiene directamente el metal en lugar del óxido:



aunque la plata se obtiene a partir del sulfuro de plata por un proceso algo más complejo.

En otros casos, la reducción vía húmeda mediante otro metal más activo puede ser el método preferido:



d) Los metales menos activos (oro, platino, plata, etc.) pueden aparecer en estado libre y, por lo tanto, no precisan de reducción.

**Diagrama de Ellingham.** La termodinámica de los procesos de reducción de óxidos, cloruros, sulfuros u otros derivados metálicos al metal en estado elemental puede ser estudiada con la ayuda de un *diagrama de Ellingham*. La figura 4.27 muestra el diagrama correspondiente a una serie de óxidos metálicos, en el que se representa la variación con la temperatura de la  $\Delta G^\circ$  por mol de oxígeno consumido de la reacción de formación del óxido metálico:



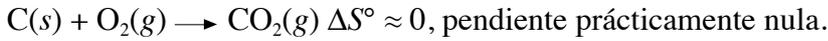
La variación de la energía libre de reacción con respecto a la temperatura es lineal, de acuerdo a la ecuación  $\Delta G_f^\circ = \Delta H_f^\circ - T\Delta S_f^\circ$ . La pendiente es positiva ya que en la formación de un óxido metálico aumenta el orden ( $\Delta S_f^\circ < 0$ ).

Los óxidos situados en la parte inferior del diagrama se reducen con dificultad, mientras que los situados en la parte superior lo hacen con facilidad. Por otra parte,

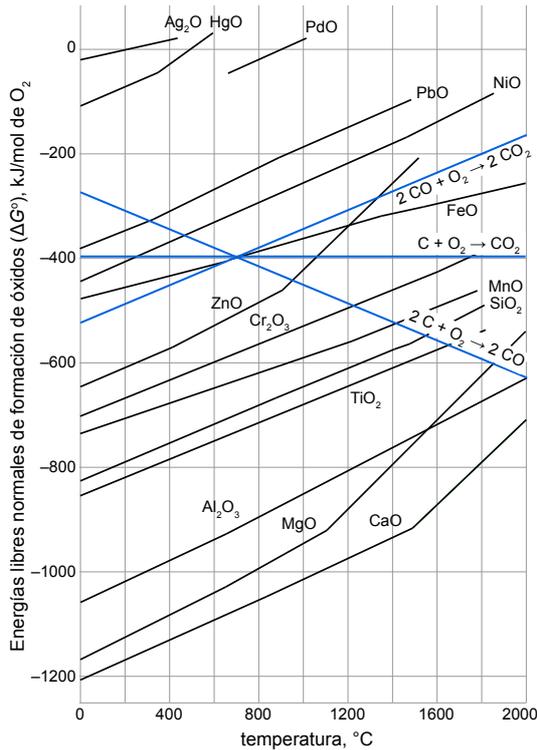


por lo que la reducción de un óxido MO con un metal M' es termodinámicamente favorable si, a la temperatura de trabajo, la energía libre de formación de M'O es menor que la de MO.

En el caso de las reacciones de formación de los óxidos de carbono, que son gaseosos, hay que tener en cuenta que:

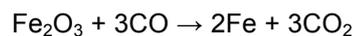


La consecuencia es que ambas rectas se cruzan a una temperatura de unos 710 °C, por lo que la formación de CO<sub>2</sub> es más favorable a temperaturas inferiores mientras que el CO se vuelve más estable a partir de dicha temperatura.

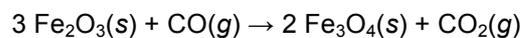


**Figura 4.27.** Diagrama de Ellingham en el que se representa la variación de la energía libre de formación de óxidos metálicos en función de la temperatura.

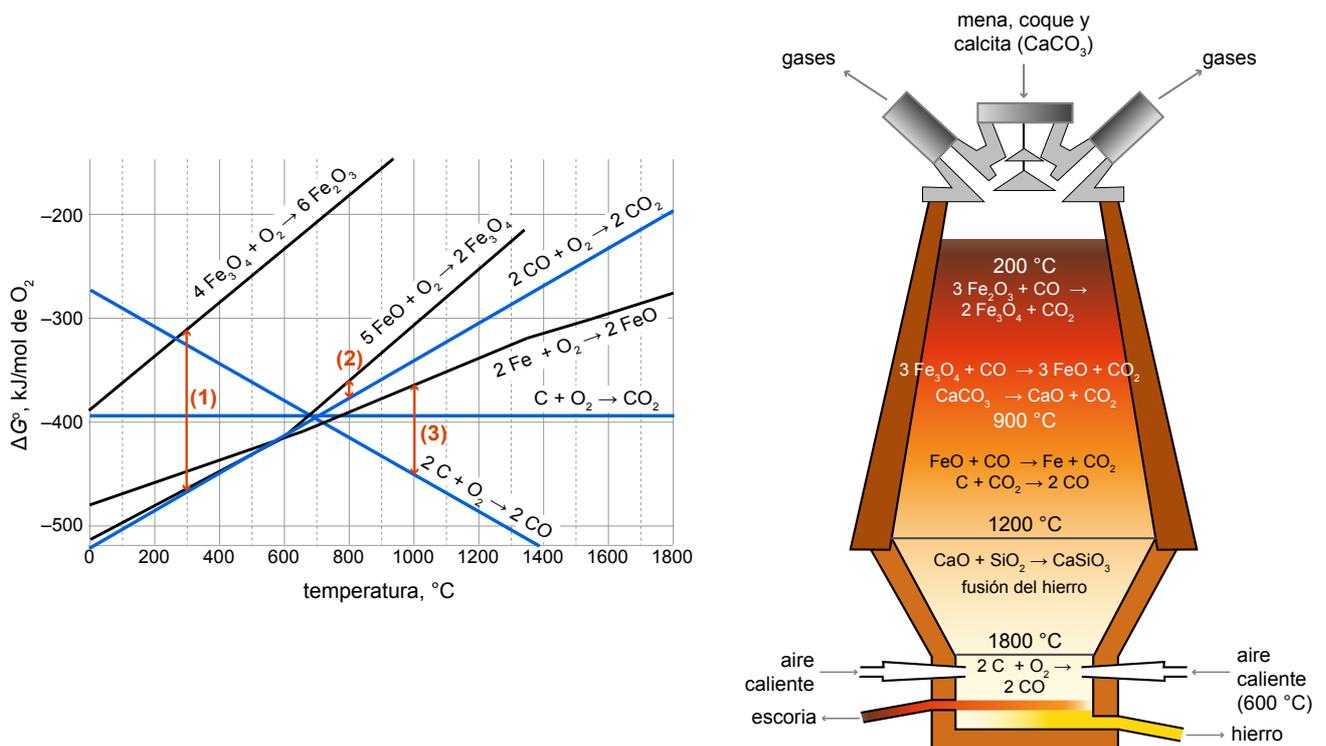
**Producción pirometalúrgica de hierro.** Los procesos químicos que se producen en un alto horno se representan esquemáticamente en la Figura 4.28. El alto horno es alimentado con la mena de hierro, como óxido de hierro(III), coque (carbono impuro) y calcita (carbonato de calcio) por su parte superior (figura 4.18). Estos sólidos migran en sentido descendente por el interior del alto horno, en el que existe un gradiente de temperaturas desde los 200 °C de la parte superior hasta los 2000 °C de la parte inferior. Por la parte inferior se inyecta aire que para quemar el carbono, transformándose a esta temperatura en CO. Este monóxido de carbono asciende por el alto horno y reduce el óxido de hierro(III) a hierro metálico según el proceso global:



El hierro se recoge fundido en la parte inferior del alto horno (el punto de fusión del hierro puro es de 1535 °C, aunque el hierro impurificado obtenido en el alto horno funde a una temperatura inferior). Sin embargo, la reducción del hierro ocurre en varias etapas. En la parte superior del horno, a temperaturas de entre 200 y 700 °C, el óxido de hierro(III) puede ser reducido a óxido de hierro(II)–hierro(III):

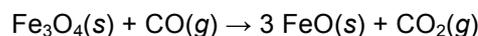


La reducción del Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por el CO no sólo es termodinámicamente mucho más favorable que la reducción con carbono [punto (1) en el diagrama de Ellingham de la Figura 4.28], sino que además una reacción entre dos sólidos (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y C) es muy lenta. Descendiendo en el alto horno, a una temperatura

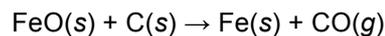


**Figura 4.28.** A la derecha, se esquematiza un alto horno en el que se muestra el gradiente de temperaturas y los procesos químicos principales en cada una de las zonas de temperatura. A la izquierda, se representan en un diagrama de Ellingham los procesos de oxidación del hierro (en negro) y el carbono (en azul) relevantes para el funcionamiento de un alto horno.

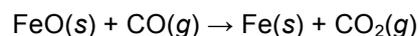
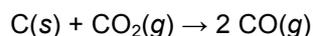
de unos 850 °C, la termodinámica de la reducción del  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  formado en el proceso anterior a óxido de hierro(II) con CO es favorable [punto (2) en Figura 4.28]:



A partir de temperaturas de unos 1000 °C, el óxido de hierro(II) se reduce a hierro metálico, mediante el proceso global [punto (3) en Figura 4.28]:



aunque la reacción se produce en dos etapas, evitando las limitaciones cinéticas de la reacción entre dos sólidos:

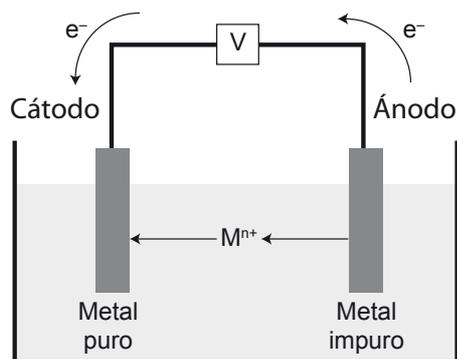


Más abajo, entre 1200 y 1500 °C, el hierro funde y el óxido de calcio, formado más arriba por descomposición térmica de la calcita, reacciona con las impurezas de dióxido de silicio de la mena de hierro para producir silicato de calcio (escoria).

**Purificación del metal.** El metal obtenido en bruto mediante los procesos descritos anteriormente, debe de ser refinado (purificado) en muchas ocasiones, al menos para ciertas aplicaciones. Por ejemplo, el cobre o plomo obtenidos vía pirometalúrgica son refinados mediante un proceso electroquímico en el que el metal se disuelve mediante oxidación electrolítica en el ánodo de una célula electrolítica y se vuelve a depositar en el cátodo por reducción (figura 4.29). El control adecuado del potencial electrolítico permite que solamente el metal deseado, y no sus impurezas, sufran el ciclo completo de disolución/deposición.

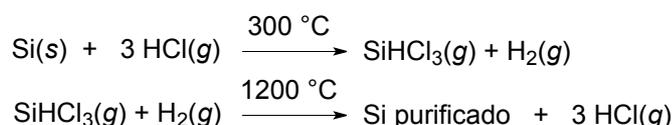
Las aplicaciones en microelectrónica del silicio exigen un altísimo nivel de pureza (99,9999999%). El silicio se obtiene en grandes cantidades, pero muy impurificado, mediante reducción pirometalúrgica con carbono (pureza >98%):





**Figura 4.29.** Purificación electrolítica de un metal. El ánodo está formado por el metal impurificado y el metal puro se deposita en el cátodo.

La purificación se inicia oxidándolo y transformándolo en un clorosilano, el cuál es volátil y se puede purificar por destilación. Finalmente, el clorosilano purificado se reduce pirometalúrgicamente, pero esta vez utilizando gas hidrógeno.



Otro método de purificación del silicio consiste en el refinado por fusión por zonas. Este método se basa en que muchas impurezas no encajan en la red de un cristal del metal puro. Se utiliza una barra del metal que se empieza a calentar por un extremo hasta que dicha zona se funde. El foco de calos se va entonces moviendo progresivamente hacia el otro extremo para que se desplace así la zona fundida. Las impurezas no penetran fácilmente en la red del metal que solidifica y, por tanto, van siendo arrastradas con la zona fundida, de manera que acaban acumulándose en el otro extremo de la barra. Así se obtiene silicio con niveles de impurezas menores de 0,1 ppb.

#### 4.7 Estado natural y extracción de los no metales

**Estado natural.** Los gases nobles son poco reactivos por lo que se encuentran en estado elemental, principalmente como constituyentes del aire (tabla 4.11). El  $\text{O}_2$  y el  $\text{N}_2$  son inertes (cinéticamente poco reactivos) debido a sus enlaces múltiples, por lo que se encuentran fundamentalmente en el aire. Los halógenos  $\text{X}_2$  son tan reactivos que sólo se encuentran en la naturaleza combinados, generalmente formando halogenuros, aunque el yodo, como halógeno más electropositivo, se presenta también formando yodatos. El hidrógeno se encuentra fundamentalmente como agua en la naturaleza. El  $\text{S}_8$  es estable, y de hecho se presenta nativo en la naturaleza, pero por calentamiento reacciona fácilmente generando sulfuros que, por oxidación, pueden generar sulfatos. Selenio y telurio se encuentran como seleniuros y telururos. Los elementos menos reactivos son aquellos que forman sólidos covalentes, sobretodo los que forman redes tridimensionales. Así el diamante resiste incluso el ataque de ácidos y bases concentradas. Los elementos más electropositivos como As, Sb, Si, Ge y B, se encuentran en la naturaleza en estados de oxidación positivos en forma de óxidos, oxoaniones o sulfuros.

Las materias primas más usuales para la obtención de los no metales y metaloides, así como su abundancia en la corteza terrestre, se recogen en la tabla 4.12.

**Obtención de no metales a partir del aire.** Los elementos contenidos en el aire (tabla 4.13) se pueden obtener por destilación fraccionada del aire líquido (método de Linde). El aire se licúa a  $-200 \text{ }^\circ\text{C}$ , con lo que se separan Ne y He del resto de la mezcla. El He y Ne se separan por posterior enfriamiento a  $-250 \text{ }^\circ\text{C}$ . El resto de elementos se separan por destilación fraccionada del aire líquido.

**Obtención de los halógenos.** Los halógenos se obtienen, en general, por oxidación de los halogenuros (tabla 4.14). Los potenciales de reducción de flúor y cloro son muy elevados (+2,85 y +1,36 V, respectivamente) por lo que la oxidación química de fluoruro y cloruro requiere de agentes oxidantes muy fuertes. La única vía comercialmente posible es la oxidación electrolítica.

**Tabla 4.11. Estados más comunes de no metales y metaloides en la naturaleza**

|                      |  |
|----------------------|--|
| Hidrógeno            | Se encuentra principalmente el agua. También en hidrocarburos  |
| Gases nobles         | En estado elemental en el aire. El helio en altas concentraciones en algunos depósitos de gas natural.   |
| Halógenos            | Fluoruros (fluorita, $\text{CaF}_2$ ), cloruros ( $\text{NaCl}$ ), bromuros, yoduros, yodatos ( $\text{NaIO}_3$ o $\text{KIO}_3$ ).  |
| Oxígeno              | En estado elemental en el aire de donde se destila, aunque se encuentra también combinado en el agua y en una gran cantidad de óxidos y oxoaniones metálicos.  |
| Azufre               | En depósitos en estado nativo. Como $\text{H}_2\text{S}$ en el gas natural y de organoazufrados en el petróleo. En forma de sulfuros y sulfatos en minerales como la galena ( $\text{PbS}$ ) o la barita ( $\text{BaSO}_4$ ).                            |
| Selenio y Teluro     | Seleniuros y telururos mezclados generalmente con sulfuros (por ejemplo, de cobre).  |
| Nitrógeno            | En estado elemental en el aire. También en forma de depósitos de nitratos.   |
| Fósforo              | Fosfatos como la fluoroapatita [ $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ] o la hidroxiapatita [ $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ].   |
| Arsénico y antimonio | Menas sulfurosas ( $\text{As}_4\text{S}_4$ , $\text{As}_2\text{S}_3$ , $\text{FeAsS}$ para arsénico, o $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , $\text{NiSbS}$ , para antimonio) u óxidos ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ).  |
| Carbono              | Nativo en forma de grafito, diamante y otras formas menos puras como el coque (obtenido por pirólisis del carbón). En forma de dióxido de carbono en la atmósfera o disuelto en aguas, o de carbonatos insolubles ( $\text{MgCO}_3$ , $\text{CaCO}_3$ ). |
| Silicio              | En forma de sílice o silicatos en la arena, cuarzo, amatista, ágata, ópalo, asbestos, feldespatos, arcillas, micas.  |
| Germanio             | $\text{GeO}_2$   |
| Boro                 | Bórax [ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ] y kernita [ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ]  |

**Tabla 4.12. Abundancia y materias primas para elementos no metálicos y metaloides**

|    | <i>Materia prima</i>               | <i>Abundancia en la corteza terrestre(%)</i> |    | <i>Materia prima</i>         | <i>Abundancia en la corteza terrestre(%)</i> |
|----|------------------------------------|--|----|------------------------------|--|
| H  | agua, hidrocarburos                | 0,9  | S  | nativo, gases naturales      | 0,052  |
| He | aire, ciertos gases naturales      |  | Se | seleniuros*                  | $10^{-7}$                                    |
| Ne | aire                               |  | Te | telururos*                   | $10^{-7}$                                    |
| Ar | aire                               |  | N  | aire                         | $4,6 \cdot 10^{-3}$                          |
| Kr | aire                               |  | P  | fosfatos                     | 0,118  |
| Xe | aire                               |  | As | óxidos, sulfuros, arseniuros | $5 \cdot 10^{-4}$                            |
| Rn | desintegración radiactiva          |  | Sb | sulfuros                     | $1 \cdot 10^{-4}$                            |
| F  | fluorita, $\text{CaF}_2$           | 0,06-0,09                                    | C  | carbones, grafito            | 0,032  |
| Cl | cloruros, sobre todo $\text{NaCl}$ | 0,031  | Si | óxidos, oxoaniones           | 27,72  |
| Br | bromuros                           | $1,6 \cdot 10^{-4}$                          | Ge | óxidos, sulfuros             | $7 \cdot 10^{-4}$                            |
| I  | yoduros, yodatos                   | $3 \cdot 10^{-5}$                            | B  | boratos                      | $3 \cdot 10^{-4}$                            |
| O  | aire, agua                         | 46,6   |    |                              |  |

\* asociados con sulfuros frecuentemente

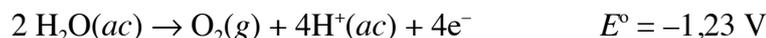
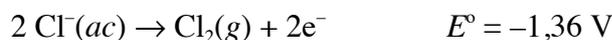
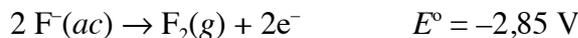
**Tabla 4.13. Sustancias elementales en la atmósfera**

|              | <i>Composición en volumen</i> | <i>Temperatura de ebullición (°C)</i> | <i>Usos</i>                      |
|--------------|-------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------|
| $\text{N}_2$ | 78,08                         | -196                                  | Síntesis de amoníaco.            |
| $\text{O}_2$ | 20,95                         | -183                                  | Fabricación de acero.            |
| Ar           | 0,934                         | -186                                  | Atmósferas inertes en bombillas. |
| Ne           | 0,00182                       | -246                                  | Luces de neón, láser.            |
| He           | 0,000524                      | -269                                  | Globos aerostáticos, dirigibles. |
| Kr           | 0,000114                      | -152                                  | Lámparas de centelleo rápidas.   |
| Xe           | 0,000009                      | -107                                  | Anestésico                       |

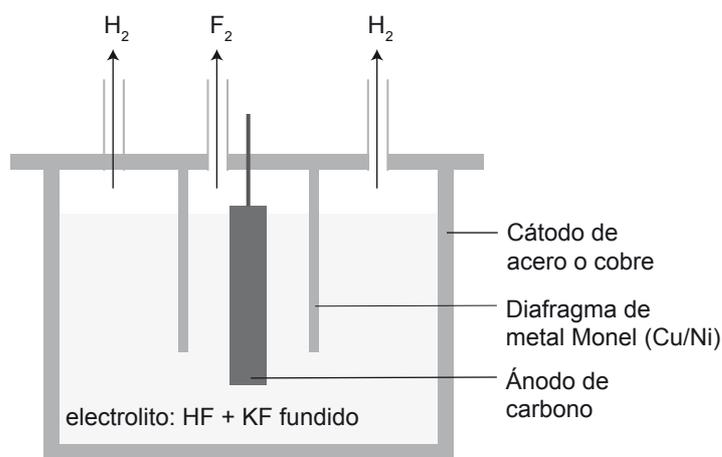
**Tabla 4.14. Potenciales de reducción de los halógenos ( $X_2/X^-$ )**

| X              | F    | Cl   | Br   | I    |
|----------------|------|------|------|------|
| $E^\circ$ (2V) | 2,85 | 1,36 | 1,06 | 0,54 |

En disolución acuosa, la oxidación de los halogenuros compite con la del agua:

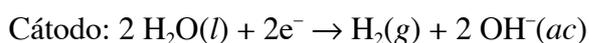
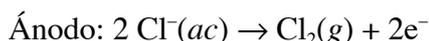


Por ello, el flúor se obtiene por electrólisis en un medio anhidro utilizando una mezcla 1:2 de KF fundido y HF en una celda como la mostrada en la Figura 4.30 en la que se produce  $F_2$  e  $H_2$ .



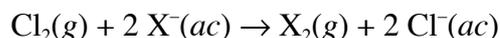
**Figura 4.30.** El diseño de una celda electrolítica para la producción de flúor debe de impedir la mezcla explosiva del flúor e hidrógeno producidos.

El cloro se puede obtener por electrólisis de NaCl fundido (se obtiene además sodio), pero también de disoluciones acuosas de NaCl si se utiliza un electrodo que genere un sobrepotencial más alto para el desprendimiento de cloro que de oxígeno. Este proceso es la base de la industria del cloro-alcali, en la que se produce, además de hidrógeno hidróxido de sodio,

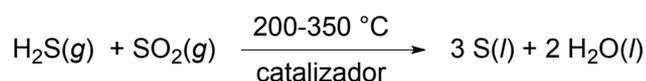
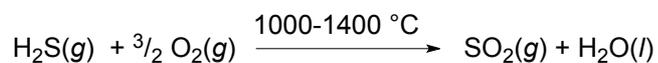


A escala de laboratorio, el cloro puede ser obtenido por oxidación química con, por ejemplo,  $MnO_4^-$ .

El bromo y el yodo se obtienen por oxidación de bromuro y yoduro con cloro:



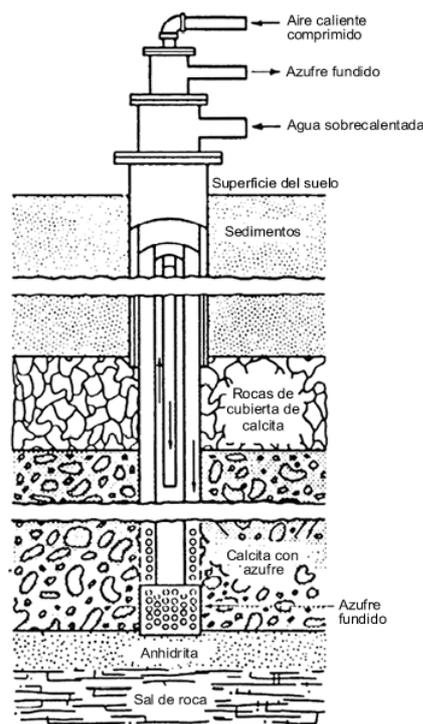
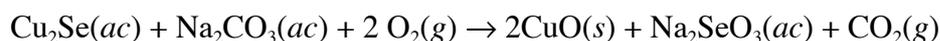
**Obtención de azufre.** El azufre nativo se ha extraído tradicionalmente mediante el método de Frash que se ilustra en la siguiente figura 4.31. Sin embargo, la producción actual de azufre aprovecha casi exclusivamente el sulfuro de hidrógeno que debe de ser eliminado obligatoriamente del gas natural y petróleo que se comercializa como combustible. La extracción del  $H_2S$  se realiza mediante el *proceso Claus*:



**Obtención de no metales y metaloides por reducción.** En muchos casos, los metales y metaloides se obtienen mediante procesos de reducción como los estudiados para los metales:

a) Este es el caso de aquellos no metales y metaloides menos electronegativos que se encuentran formando combinaciones con estados de oxidación positivos (grupo 15: fósforo, arsénico y antimonio; grupo 14: silicio y germanio; grupo 13: boro).

b) La reducción es también el paso final de la preparación de elementos como selenio y telurio que se encuentran en la naturaleza en estados de oxidación negativos, pero en cuyo proceso de extracción son oxidados previamente, por razones prácticas, a estados de oxidación positivos:



**Figura 4.31.** Proceso Frasch de extracción de azufre. El vapor de agua supercalentado a 165 °C se envía a través de la camisa exterior del tubo para formar azufre fundido (punto de fusión = 119 °C) en la base. Por la camisa interior del tubo se manda aire comprimido, que eleva el azufre a la superficie. Los depósitos de azufre a veces están a más de 100 m de profundidad, cubiertos de capas de arena y rocas.

## Bibliografía

Estructura de metales, aleaciones, conductores y semiconductores: Shriver (2ª edición), parte del capítulo 4; Shriver (4ª edición), parte del capítulo 3; Housecroft (2ª edición), parte del capítulo 5. Obtención de metales, diagramas de Ellingham: se puede encontrar en el capítulo 5 del Shriver (2ª edición), capítulo 7 del Shriver (4ª edición), capítulo 7 del Housecroft (2ª edición). Estructura y preparación de los no metales: existe alguna información en los capítulos 5 del Shriver (2ª edición) y capítulo 7 del Shriver (4ª edición), pero casi toda la información debe de localizarse en la primera parte del capítulo dedicado a la química de cada uno de los grupos.

## Seminarios

### metales, no metales y semimetales

- 4.1 Traza, sobre un trozo de papel, el perfil de la tabla periódica y marca las regiones donde se encuentran los metales, los no metales y los semimetales.
- 4.2 En cada uno de los siguientes pares, selecciona el elemento que esperas que presente mayor carácter metálico: a) Li o Be, b) B o Al, c) Al o Cs, d) Sn o P, e) Ga o I.
- 4.3 El berilio y el aluminio forman hidróxidos anfóteros. Busca alguna relación entre su semejanza química y su situación en la tabla periódica.

**estructuras de los metales y no metales**

- 4.4 ¿Qué tipos de estructura son los más habituales en los metales? ¿Dónde están usualmente en la tabla periódica los metales que no tienen estos tipos habituales de estructuras?
- 4.5 Establezca el número de coordinación de una esfera en cada una de las siguientes disposiciones: (a) cúbica compacta; (b) hexagonal compacta; (c) cúbica centrada en el cuerpo; (d) cúbica centrada en las caras; (e) cúbica simple.
- 4.6 Dibuje una capa de esferas empaquetadas compactamente (capa A). En esta capa, marque las posiciones de los centros de los átomos de la capa contigua B con el símbolo  $\otimes$  y las posiciones de los centros de los átomos de la capa C en un empaquetamiento cúbico con el símbolo  $\oplus$ .
- 4.7 El sodio metálico tiene una densidad de  $0,970 \text{ g cm}^{-3}$  y una estructura cúbica centrada en el cuerpo. Determine la longitud de la arista de su celdilla unidad.
- 4.8 El sodio, sometido a 1 bar de presión, sufre un cambio de fase a 36 K pasando de la forma  $\alpha$  a una forma  $\beta$ . Una es cúbica centrada en el cuerpo y la otra es hexagonal compacta. Sugiera, razonando, cuál es cuál.
- 4.9 Los puntos de fusión de los elementos del grupo 17 aumentan conforme descendemos en el grupo. Así, a temperatura ambiente el cloro es gaseoso, el bromo es líquido y el yodo es sólido. En cambio, sus energías de disociación disminuyen en el mismo sentido. ¿Qué interpretación se podría dar a este comportamiento?
- 4.10 ¿Por qué el fósforo blanco es autoinflamable al aire?
- 4.11 Describa y relacione la conductividad eléctrica de los siguientes materiales con su estructura: (a) grafito; (b) yodo a alta presión.
- 4.12 Los elementos N, O y F forman moléculas diatómicas ¿Por qué no las forma el carbono?
- 4.13 ¿A qué se debe la irregular variación de los puntos de fusión de los elementos B ( $2450 \text{ }^\circ\text{C}$ ), Al ( $660,1 \text{ }^\circ\text{C}$ ), Ga ( $29,78 \text{ }^\circ\text{C}$ ), In ( $156,17 \text{ }^\circ\text{C}$ ) y Tl ( $303,4 \text{ }^\circ\text{C}$ )? ¿Por qué los puntos de ebullición varían de forma regular: B ( $3931 \text{ }^\circ\text{C}$ ), Al ( $2327 \text{ }^\circ\text{C}$ ), Ga ( $2250 \text{ }^\circ\text{C}$ ), In ( $2070 \text{ }^\circ\text{C}$ ) y Tl ( $1453 \text{ }^\circ\text{C}$ )?
- 4.14 Utilizando los valores de energía de enlace y considerando las reacciones  $8\text{E}(g) \rightarrow 4\text{E}_2(g)$  y  $8\text{E}(g) \rightarrow \text{E}_8(g)$  para  $\text{E} = \text{O}$  y  $\text{E} = \text{S}$ , demuestre que la formación de molécula diatómicas está favorecida para oxígeno, mientras que la formación de ciclos lo está para el azufre.

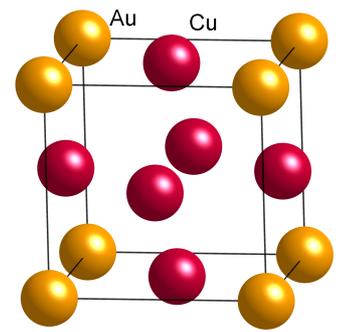
**conductores y semiconductores**

- 4.15 a) Describa cómo varía la discontinuidad de las bandas de orbitales para los elementos carbono (diamante), silicio, germanio y estaño (gris).  
b) ¿Aumenta o disminuye la conductividad eléctrica del silicio cuando su temperatura varía de 20 a 40  $^\circ\text{C}$ ?
- 4.16 Señala de qué tipo son probablemente los siguientes semiconductores extrínsecos: (a) Ge dopado con As; (b) Ge dopado con Ga.

**aleaciones**

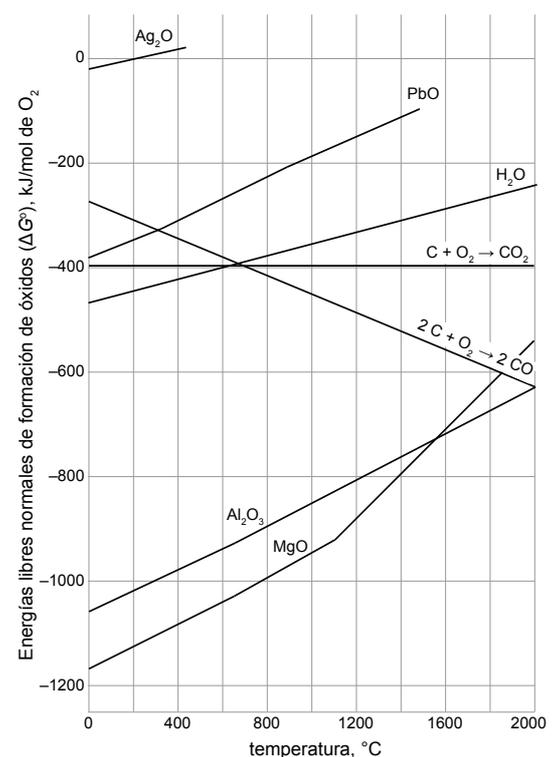
- 4.17 La aleación intersticial carburo de silicio, WC, tiene una estructura de tipo cloruro de sodio. Descríbela en términos de huecos rellenos de un empaquetamiento compacto.

- 4.18 Una aleación de cobre y oro tiene la estructura mostrada en la figura. Determine la composición de la aleación. ¿Cuál es el tipo de red de esta estructura?
- 4.19 Use el triángulo de Ketelaar para clasificar  $\text{Sr}_2\text{Ga}$  como una aleación o como una fase de Zintl. Datos:  $\chi(\text{Sr}) = 0,95$ ;  $\chi(\text{Ga}) = 1,81$ .



#### extracción de los elementos

- 4.20 Escriba ejemplos de reacciones químicas que ilustren la reducción química de un compuesto metálico utilizando: (a) carbono; (b) hidrógeno; (c) sodio; (d) electrólisis.
- 4.21 Escriba las ecuaciones químicas para la reducción química de (a)  $\text{BCl}_3$  con hidrógeno; (b)  $\text{As}_2\text{O}_3$  con hidrógeno; (c)  $\text{SiO}_2$  con carbono.
- 4.22 a) ¿Por qué no puede producirse flúor por oxidación química de  $\text{NaF}$ ?; b) ¿Por qué no puede producirse flúor por electrólisis de una disolución acuosa de  $\text{NaF}$ ?; c) ¿Qué sucede al pasar una corriente de cloro a través de una disolución que contiene una mezcla de  $\text{KF}$  y  $\text{KI}$ ?
- 4.23 Explique las razones por las que el sodio metálico no puede prepararse por un método hidrometalúrgico ¿Cómo se puede preparar?
- 4.24 a) Escriba ecuaciones que muestren las reacciones implicadas en la extracción de  $\text{Br}_2$  e  $\text{I}_2$  a partir de la salmuera.  
b) En la célula electrolítica utilizada en la preparación industrial del flúor, se usa un diafragma para separar los productos. Dé una ecuación para la reacción que se produciría en la ausencia del diafragma y describa la naturaleza de la reacción.  
c) ¿Es la oxidación de haluros el único método de obtención comercial de halógenos, desde  $\text{F}_2$  a  $\text{I}_2$ ?
- 4.25 Escriba ecuaciones para los procesos siguientes implicados en la extracción de elementos de sus menas: (a) reducción de óxido de boro con magnesio; (b) resultado de la adición de hidróxido de sodio acuoso caliente a una mezcla de óxido de aluminio(III) y óxido de hierro(III) sólidos; (c) reacción de dióxido de carbono con tetrahidroaluminato de sodio.
- 4.26 En el proceso pirometalúrgico se puede utilizar como reductor  $\text{C}$  o  $\text{CO}$  ¿Cuál de ellos se podrá utilizar a  $T > 1000$  K y cuál a  $T < 1000$  K? Utilice el diagrama de Ellingham para contestar a la pregunta.
- 4.27 El diagrama de Ellingham mostrado en la figura lateral muestra los cambios de energía libre para los óxidos de plata, plomo, hidrógeno, carbono, magnesio y aluminio.
- a) ¿Qué óxido metálico puede reducirse a su forma metálica por simple calentamiento y a partir de qué temperatura? Escriba la ecuación de la reacción correspondiente.
- b) ¿Qué óxido metálico puede ser reducido por carbono y a partir de qué temperatura? Escriba la ecuación de la reacción correspondiente.
- c) ¿Qué óxido metálico no puede ser reducido por carbono?
- d) ¿Qué óxido metálico puede ser reducido por hidrógeno? Escriba la ecuación de la reacción correspondiente.
- e) ¿A partir de qué temperatura puede ser reducida el agua



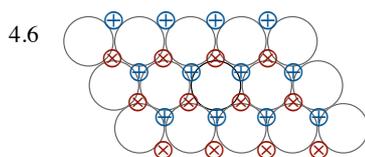
con carbono? Escriba la ecuación de la reacción correspondiente.

f) ¿Por qué puede cambiar la pendiente de la línea correspondiente a la formación del óxido de magnesio?

- 4.28 Usando los valores de las entalpías y entropías siguientes, represente la energía libre de formación para el óxido de uranio(VI) en la figura del ejercicio anterior y sugiera cómo se puede producir uranio a partir de dicho óxido. Datos:  $\Delta H^\circ$  (formación  $\text{UO}_3$ ) =  $-1224 \text{ kJ mol}^{-1}$  (el valor se ha tomado directamente de tablas, donde se da por mol de óxido formado);  $S^\circ(\text{U}) = 50,2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ;  $S^\circ(\text{O}_2) = 205,15 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ;  $S^\circ(\text{UO}_3) = 96,1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .
- 4.29 Sugiera un método apropiado para la obtención del metal correspondiente a partir de los siguientes compuestos: (a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; (b)  $\text{CdS}$ ; (c)  $\text{ZnCO}_3$ .

## Soluciones a los Seminarios

- 4.1 Ver figura 4.1.
- 4.2 a) Li; b) Al; c) Cs; d) Sn; e) Ga.
- 4.3 Están situados en la misma diagonal de izquierda arriba a derecha abajo (si consideramos únicamente los grupos principales y no los de transición).
- 4.4 Empaquetamientos compactos (cúbico o hexagonal) u otros empaquetamientos de altos índices de coordinación. Se encuentran especialmente en la frontera con los no metales.
- 4.5 (a), (b) y (d): índice de coordinación = 12 (obsérvese que a y d son estructuras idénticas). (c): índice de coordinación = 8; (e): índice de coordinación = 6.



- 4.7 Hay dos átomos de sodio por celdilla unidad. La densidad de una celdilla tiene que ser igual a la del conjunto del sólido por lo que  $\text{densidad} = (2 \text{ átomos/celdilla} \times 22,99 \text{ u/átomo} \times 1,660 \cdot 10^{-27} \text{ u/kg}) / \text{Volumen celdilla} = 968 \text{ kg m}^{-3}$ . Por tanto, el volumen de la celdilla es de  $7,885 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$ , por lo que la arista es de  $4,29 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 4,29 \text{ \AA}$ .
- 4.8 Se esperaría que el aumento de la temperatura diera lugar a una fase menos densa, es decir, que la fase  $\beta$  fuera la cúbica centrada el cuerpo, menos compacta que la hexagonal compacta.
- 4.9 Los puntos de fusión están relacionadas con la energía de las interacciones intermoleculares, mientras que las energías de disociación lo están con las energías de enlace intramoleculares. Estas últimas se espera que, en general, sean más intensas cuando los átomos que se enlazan son pequeños, ya que el solapamiento de los orbitales atómicos es mayor, lo que explicaría las menores energías de disociación en las moléculas de mayor tamaño. Por otra parte, los halógenos forman moléculas apolares que, por tanto, interaccionen entre sí mediante fuerzas de dispersión o de London que son más intensas para las moléculas de mayor tamaño, ya que la densidad electrónica es más polarizable. Esto explica el aumento de los puntos de fusión al aumentar el tamaño del halógeno.
- 4.10 Ver teoría.
- 4.11 Ver teoría.
- 4.12 Dos átomos de carbono no se puede unir mediante un enlace cuádruple. No es posible que los cuatro orbitales de valencia disponibles en el carbono (uno  $s$  y tres  $p$ ) se orienten en una misma dirección.
- 4.13
- 4.14
- 4.15 (a) Todos comparten la estructura de tipo diamante. Es de esperar que al aumentar el tamaño del átomo, la separación energética entre la banda de valencia y la conductora disminuya. (b) Se espera que aumente, ya que se trata de un material semiconductor.
- 4.16 (a) Semiconductor extrínseco de tipo  $n$ . (b) Semiconductor extrínseco de tipo  $p$ .

- 4.17 Los átomos del metal (wolframio) constituirían el empaquetamiento compacto cúbico de esferas (ocuparían los vértices y centros de las caras de una celdilla cúbica) mientras que los átomos de carbono ocuparían todos los huecos octaédricos (situados en los centros de las aristas y en el centro del cubo).
- 4.18  $\text{Cu}_3\text{Au}$ . Cúbica simple.
- 4.19
- 4.20
- 4.21
- 4.22
- 4.23
- 4.24 a)  $2 \text{X}^- + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{Cl}^- + \text{X}_2$  (X = Br, I); b) Recombinación de hidrógeno y flúor para dar fluoruro de hidrógeno en una reacción radicalaria en cadena; c) no, el yodo se encuentra en la naturaleza también en estados de oxidación positivos, como  $\text{NaIO}_3$  del que se aísla el elemento por reducción.
- 4.25
- 4.26
- 4.27 (a) El óxido de plata a partir de unos 200 °C;  $2 \text{Ag}_2\text{O}(s) \rightarrow 4 \text{Ag}(s) + \text{O}_2(g)$ . (b) El óxido de magnesio, por ejemplo, a partir de unos 1850 °C;  $\text{MgO}(s) + \text{C}(s) \rightarrow \text{Mg}(s) + \text{CO}(g)$ . (c) El óxido de aluminio. (d) El óxido de plomo, por ejemplo.  $\text{PbO}(s) + \text{H}_2(g) \rightarrow \text{Pb}(s) + \text{H}_2\text{O}(g)$ . (e) A partir de unos 700 °C.  $2 \text{H}_2\text{O}(s) + \text{C}(s) \rightarrow \text{H}_2(g) + \text{CO}(g)$ . (f) Un cambio en la pendiente de la recta significa un cambio en la variación de entropía de la reacción. Esto sucede generalmente por cambios en la fase (por fusión, sublimación o ebullición) de alguna de las sustancias intervinientes en la reacción. Concretamente, el cambio que se observa a unos 1100 °C en la formación de MgO se debe a la ebullición del magnesio (la fusión provoca cambios menos perceptibles en la entropía).
- 4.28 Debe calcular, en primer lugar, la entalpía y entropía para el proceso por mol de oxígeno que reacciona, es decir, para la ecuación ajustada de la siguiente forma:  $2/3 \text{U}(s) + \text{O}_2(g) \rightarrow 2/3 \text{UO}_3(s)$ . La entalpía de formación del  $\text{UO}_3$  es la que interviene en la formación de 1 mol de dicho óxido, por lo que  $\Delta H^\circ = -1224 \times (2/3) = -816 \text{ kJ mol}^{-1}$ . La entropía del proceso es  $\Delta S^\circ = (2/3) \times S^\circ(\text{UO}_3) - (2/3) \times S^\circ(\text{U}) - S^\circ(\text{O}_2) = -174,6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . A continuación, debe calcular los valores de  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$  a, por ejemplo, 0, 1000 y 2000 °C para poder trazar la recta correspondiente en el diagrama.
- 4.29 (a) ; (b); (c).

