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.

Metales	No metales
Propiedades	electrónicas
Generalmente tienen pocos electrones de valencia	Generalmente tienen muchos electrones de valencia
Bajas entalpías de ionización y bajas afinidades electrónicas (electropositivos)	Elevadas entalpías de ionización y elevadas afinidades electrónicas (electronegativos)
Característica	s estructurales
Estructuras compactas con números de coordinación elevados	Estructuras de baja conectividad escasamente compactas
Siempre estructuras infinitas tridimensionales	Estructuras discretas (moleculares), o infinitas en cadena, capa o tridimensionales
Propieda	des físicas
Elevada conductividad eléctrica	Mala conductividad eléctrica
Elevada conductividad térmica	Buenos aislantes del calor
Maleables (se laminan en hojas) y dúctiles (se estiran en hojas)	Quebradizos
Lustre metálico (gris salvo Cu y Au)	No reflectantes
Sólidos a temperatura ambiente (salvo Hg), aunque con un rango muy grande de puntos de fusión	Sólidos, líquidos o gases
Propiedado	es químicas
Tienden a formar cationes	Tienden a formar aniones
Agentes reductores	Los más electronegativos son agentes oxidantes
Los más electropositivos reducen el agua, liberando H ₂	Nunca liberan H ₂ del agua o de ácidos.
Los más electropositivos reaccionan con oxígeno para dar óxidos	
Propiedades de	los compuestos
Óxidos: los más electropositivos dan óxidos básicos, los menos electropositivos dan óxidos anfóteros	Óxidos: Son ácidos
Cloruros: se solubilizan en agua formando iones solvatados	Cloruros: son moleculares y se hidrolizan
Hidruros: los de los metales más electropositivos son agentes fuertemente reductores	Hidruros: los de los metales más electronegativos son oxidantes
Forman cationes que son ácidos de Lewis	Forman aniones que son bases de Lewis

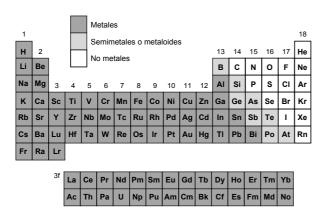


Figura 4.1. Distribución de los metales, no metales y semimetales en la tabla periódica.

Las propiedades de los metales son esencialmente 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 electonegatividad explica que la barrera divisoria entre metales y no metales forme una diagonal, en sentido descendente, va de izquierda a derecha (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 tabla periódica mostrada en la figura 4.2 indica, mediante una abreviatura, la red cristalina en la que cristaliza cada metal. Muchos metales presentan *polimorfismo*, es decir, existen bajo distintas formas cristalinas cuya estabilidad relativa depende de la presión y temperatura. En tales casos, se indica el rango de temperaturas en el que es termodinámicamente más estable cada forma a presión normal.

Las razones que justifican por qué un tipo de estructura es la más estable para un metal concreto son complejas. Sin embargo, el código de colores asignado a cada metal en la figura 4.2 permite obtener una primera conclusión. Este color representa el grupo al que pertenece la red cristalina del metal (la red más estable en condiciones normales, si hay varias) de acuerdo a la siguiente clasificación:

- Metales que forman empaquetamientos compactos (fondo blanco). La mayoría de los metales forma empaquetamientos compactos con apilamientos hexagonales (ABAB...), cúbicos (ABCABC...) o, especialmente en el caso de los lantánidos, apilamientos más complejos (ABAC..., etc.). Este hecho 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 4.2).
- Metales que forman empaquetamientos cúbicos no compactos (fondo gris claro). Salvo polonio, son metales que cristalizan en condiciones normales en una estructura cúbica centrada en el cuerpo. Este tipo de estructura no es compacta (su número de coordinación es de 8), pero su aprovechamiento del espacio es sólo un poco inferior al de una estructura compacta (68% frente a 74% de las estructuras compactas).
- Otros empaquetamientos (fondo gris oscuro). Estos metales cristalizan en sistemas que no son cúbicos, aunque algunas de sus estructuras pueden ser vistas como deformaciones de las redes metálicas cúbicas anteriores. Las estructuras de los metales fronterizos con no metales y metaloides pueden

interpretarse como formas *límite* entre las estructuras metálicas y las no metálicas. El estaño, galio o bismuto son ejemplos ilustrativos de este tipo de metales.

El estaño tiene dos polimorfos estables en estado sólido a presión normal (α y β):

estructura diamante metálico, tetragonal color gris color blanco
$$d^{20} = 5.75 \text{ g/cm}^3$$
 Sn (líquido)

Aunque ninguna de las dos estructuras es típicamente metálica, el estaño- β tiene características y aspecto metálico (es conductor, dúctil y maleable, y tiene un color blanco-plata). En cambio, el estaño- α , de estructura análoga a la del carbono en el diamante, es quebradizo y semiconductor. La transformación de las láminas β -Sn metálico en polvo de α -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 2,48 Å) pero muy lejos del resto (entre 2,69 y 2,79 Å; Figura 4.3). Esta situación parece mantenerse en el metal fundido y se relaciona con su bajo punto de fusión (30 °C). La estructura del galio mantiene algunas analogías con la del yodo elemental que se muestra en la Figura 4.5.

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 la discusión conjunta que se realiza de las estructuras de los elementos del grupo 15 en el siguiente apartado).

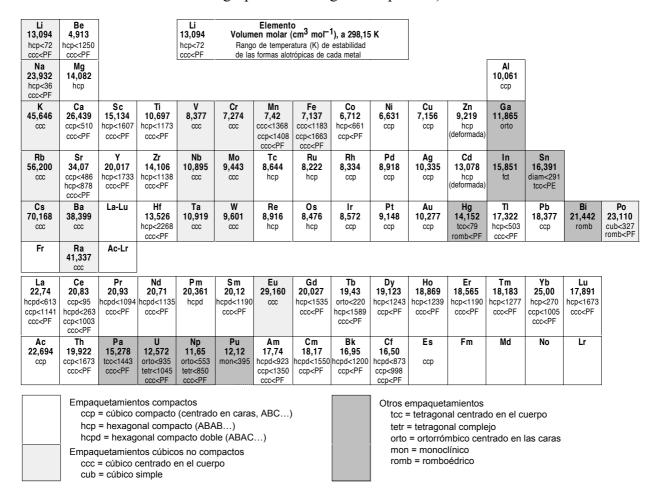


Figura 4.2. Estructuras de los metales. El tipo de red cristalina en la que cristaliza cada metal se indica mediante una abreviatura (ccc, hcp, etc.) debajo de su símbolo. Cuando un metal puede cristalizar en varias estructuras (*polimorfos*), se indica el rango de temperaturas en el que es termodinámicamente estable cada una de ellas (a la presión normal de 1 bar). El número en negrita es el volumen molar en cm³ mol⁻¹ en condiciones normales de presión y temperatura.

Tabla 4.2. Tipos de red cristalina habituales en los metales	
Tipo de red cristalina	Número de Coordinación
hcp: empaquetamiento hexagonal compacto (ABAB)	12
ccp : empaquetamiento cúbico compacto (cúbica centrada en las caras, ABCABC)	12
ccc: cúbica centrada en el cuerpo	8
cub: cúbica simple (muy poco usual)	6

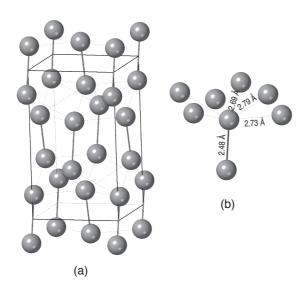
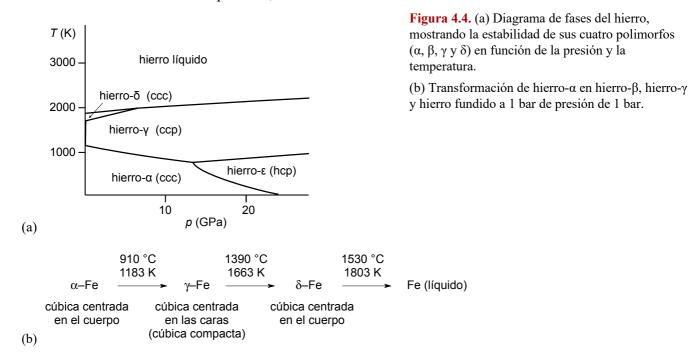


Figura 4.3. (a) La forma polimórfica del galio estable en condiciones normales (galio-α) cristaliza en una red ortorrómbica centrada en las caras (ángulos de la celdilla unidad de 90° y lados de 9.048 Å, 15,332 Å, y 9.048 Å). (b) Cada átomo de galio tiene otros 7 átomos próximos, pero solamente uno de ellos a una distancia corta de 2,48 Å. Los otros seis están a distancias mucho más largas (entre 2.69 Å y 2.79 Å).

Como se ha comentado arriba, el polimorfismo es habitual en los metales. La estabilidad relativa de los distintos polimorfos de un metal depende de las condiciones de presión y temperatura (Figura 4.4). El aumento de la presión favorece las estructuras más compactas y, por tanto, 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.



4.3 Estructura de los no metales

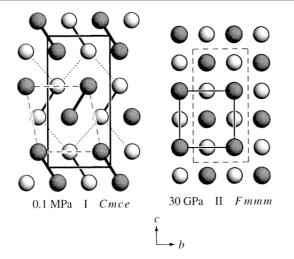
Grupo 18. Al tener ocho electrones de valencia, en estado elemental son gases formados por moléculas monoatómicas que interaccionan mediante fuerzas de London. Estas fuerzas aumentan al aumentar el tamaño del átomo, lo que se refleja en la variación de los puntos de fusión y de ebullición (tabla 4.3).

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 4.5 (a la izquierda) en la que se esquematiza la celdilla unidad ortorrómbica del yodo. Cada átomo de yodo tiene contactos con otros 12 átomos, pero sólo uno de ellos se encuentra a distancia de enlace. Sin embargo, la distancia de enlace I-I en el sólido (2.72 Å, tabla 4.4) es mayor que en fase gas (2.67 Å) y mayor que la suma de radios cova-

Tabla 4.3. P	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, k $m{J}$ mol $^{\!-1}$		
Н	H_2	-259,2	-254,4	435		
Не	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_2	-218,0	-187,9	158		
Cl	Cl_2	-101,0	-34,1	238		
Br	Br_2	-7,3	58,2	189		
I	I_2	113,6	183,0	148		
O	O_2	-218,9	-182,96	490		
S	S_8	118,95	444,60	267		
Se	Se_∞	217,4	684,8	241		
Te	Te_{∞}	449,8	989,8			
N	N_2	-210,0	-195,8	945		
P	P_4	44,1	280,5	171		
As	As_{∞}	817,5 (36 atm)	613,0 (sublim)	63		
Sb	Sb_{∞}	630,5	1380			
C	\mathbf{C}_{∞}	3727	4830	347		
Si	Si_{∞}	1410	2680	178		

2830

2550



937,4

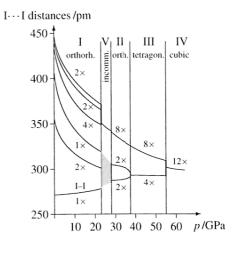
2030

 Ge_{∞}

 \mathbf{B}_{∞}

Ge

В



167

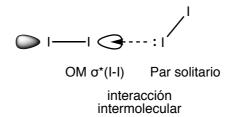
Figura 4.5. A la izquierda, la estructura del yodo a 0,1 MPa (≈ 1 atm) y 30 GPa. Se muestran vistas a lo largo del eje cristalográfico *a*. Los átomos en gris oscuro y en gris claro están en planos distintos. A la derecha, dependencia de las 12 distancias de contacto interatómicas con la presión.

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 intra	moleculares, 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 4.5 con una línea punteada.

lentes ($2 \times 1,33 = 2,66$ Å). Además, algunas de las distancias intermoleculares (las que se indican con una línea discontinua en la figura 4.5) son inferiores a la suma de los radios de van der Waals de los dos halógenos conectados (3,50 Å frente a $2 \times 1,98 = 3,96$ Å). El alargamiento significativo de la distancia I-I intramolecular (en 0.46 Å) y el acortamiento de algunas de las distancias intermoleculares apuntan a la existencia de una interacción de enlace entre las unidades I_2 en estado sólido que, aunque sea débil, debilita el enlace I-I. Ambos hechos pueden interpretarse como el resultado de la donación de un par solitario de una molécula I_2 al orbital $\sigma^*(I-I)$ de otra, debilitando su enlace I-I (una interacción parecida es la que nos sirvió en el tema anterior para justificar la formación del ion molecular I_3^-). El resultado es una cierta deslocalización del enlace I-I en la zona intermolecular:



Esta deslocalización del enlace a lo largo del sólido explica que el yodo elemental, aunque deba considerarse un no metal, tiene ciertas características (como el brillo) típicas de metales. Al aumentar la presión, la estructura original del yodo (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 se convierte en un conductor metálico.

Cloro y bromo tienen estructuras análogas a yodo en estado sólido. Sin embargo, para estos elementos no se aprecian diferencias significativas en las distancias de enlace entre el estado gaseoso y el sólido. La menor polarizabilidad de la densidad electrónica en estas moléculas (mayor *dureza*) dificulta el tipo de interacciones intermoleculares discutidas para yodo.

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 O₃ (figura 4.6).

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

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_2 son estables a alta temperatura, no lo son a 25°C. El azufre tiene gran variedad de formas alotrópicas cíclicas S_n , algunas de las cuáles se representan en la figura 4.7, o en cadenas como la representada en la figura 4.8, siendo su forma más estable la de moléculas S_8 .

El selenio forma también moléculas Se₈ pero tiene otra forma alotrópica similar al teluro que es semimetálica y se conoce con el nombre de *selenio gris*. En el selenio gris, cada átomo está unido a otros dos mediante enlaces covalentes formando cadenas helicoidales (figura 4.9). Las distancias entre los átomos situados en distintas cadenas (*b* en la figura 4.9) son, sin embargo, algo más cortas que la suma de radios de Van der Waals, sobre todo para Teluro (tabla 4.6). En este elemento, las distancias dentro de las cadenas (*a* en la figura 4.9) 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.

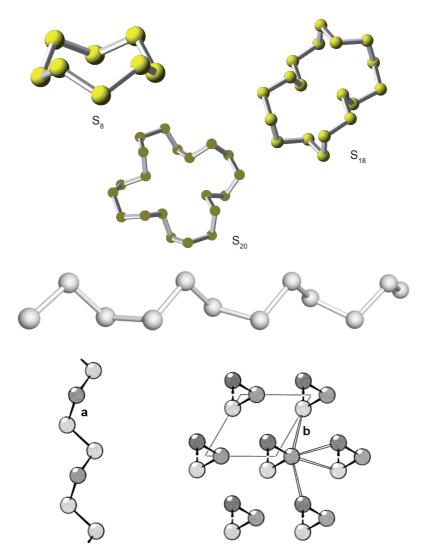


Figura 4.7. El azufre se presenta en forma de múltiples alótropos, muchos de los cuales presentan estructuras moleculares cíclicas incluyendo S₆, S₇, S₈, S₉, S₁₀, S₁₁, S₁₂, S₁₃, S₁₄, S₁₈ y S₂₀. La figura muestra tres de estas estructuras cíclicas.

Figura 4.8. Estructura polimérica del *catena*–S∞.

Figura 4.9. Estructura del selenio gris. 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 el alótropo gris del selenio y en análogo de teluro.

	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 4.9.

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 P₄ (figura 4.10) aunque a temperaturas altas forma moléculas P₂. El sólido molecular formado por condensación del vapor contiene también moléculas P₄ 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 As₄ y Sb₄ 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 4.11). 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).

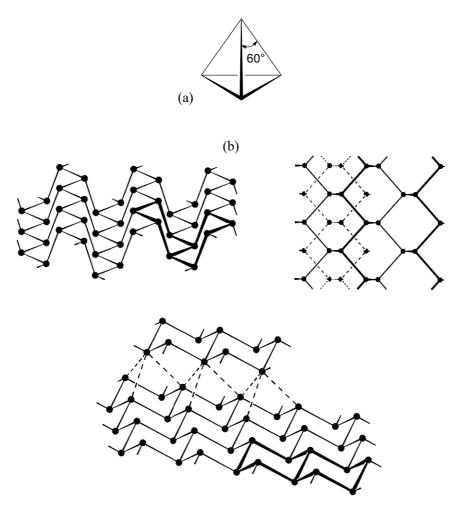


Figura 4.10. (a) Una molécula tetraédrica de fósforo blanco.

(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 4.11. Una capa del arsénico gris. también se muestra la posición de dos anillos de una capa adyacente.

T 11 4 / D' , ' , ' , ' , ' , ' , ' , ' , ' , '	CIC	7		* *
Tabla 4.6. Distancias entre átomos en	τοςτονο μ <i>ο</i> σνο ς	solonia aris	tolura aris v	hismuta
1 uotu 7.0. Distunctus chine utomos ch	jusjulu liugiu, s	cicito gito,	icinio gito y	<i>visiiiii</i>

	radios, pm		distancias, pm*	distancias, pm*	
	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 4.11). 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 4.13a). 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 4.13b). Cada átomo de carbono se enlaza con otros tres de la misma capa, formando tres enlaces σ mediante una hibridación sp^2 (figura 4.13c), y contribuye con un orbital p y un electrón a un sistema de enlace π que está deslocalizado en la capa. La nube electrónica π 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.

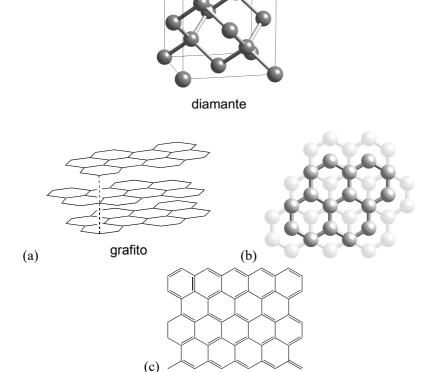


Figura 4.12. La estructura cúbica del diamante. Los átomos de carbono ocupan los vértices y centros de las caras del cubo, así como la mitad de los huecos tetraédricos de dicho empaquetamiento cúbico.

Figura 4.13. 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.

C(diamante)
$$\rightarrow$$
 C(grafito) ΔG° (298 K) = -2,9 kJ/mol.

La transformación de diamante en grafito es infinitamente lenta. El diamante es, lógicamente, más denso que el grafito (3,51 y 2,25 g/cm³, 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.

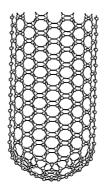
Fullerenos. Son un conjunto de formas alotrópicas del carbono, descubiertas en 1985, cuyo rasgo común es que están formadas por moléculas en forma jaulas. Se pueden obtener generando un arco eléctrico entre dos electrodos de grafito en una atmósfera de helio y condensando el carbono evaporado, que se recristaliza después a partir de disoluciones en benceno de color magenta. El producto principal es el C₆₀ (buckminsterfullereno) que tiene la forma de un balón de futbol y combina 20 hexágonos con 12 pentágonos (figura 4.14a). Este producto se puede separar por cromatografía de otros fullerenos que se obtienen en menor cantidad, como el C₇₀, 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 4.14 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 (pirolisis) 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



(a) Fullereno, C₆₀



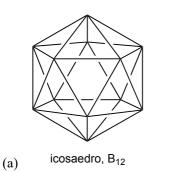
(b) Nanotubo de carbono

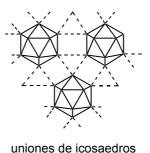
Figura 4.14. (a) Estructura del fullereno C₆₀ o buckminsterfullereno. (b) Estructura de un nanotubo de carbono de pared sencilla.

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 sus estructuras no se conocen con certitud, 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-α) 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 4.15a) unidas entre sí en disposiciones variables. En la figura 4.14b se representa el boro- α 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.





en el boro romboédrico

Figura 4.15. (a) La estructura icosaédrica formada por 12 átomos de boro encontrada en todas las modificaciones del boro descritas hasta ahora. (b) Estructura del boro-α romboédrico.

La tabla 4.3 muestra 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.

(b)

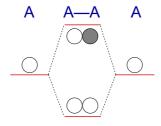
Conductores y semiconductores 4.4

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. 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 4.16). 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.

(a) 2 orbitales atómicos forman 2 orbitales moleculares



(b) N orbitales atómicos forman N orbitales moleculares. Si N es grande, los O.M. están muy próximos formando una banda

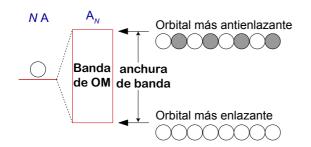


Figura 4.16. (a) Cuando se aproximan dos átomos idénticos, el solapamiento entre sus orbitales s genera dos orbitales moleculares, uno enlazante y otro antienlazante. (b) Si situamos un número N de átomos iguales en una línea y a distancias de enlace idénticas, sus N orbitales s solaparán dando lugar a Norbitales 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 descrita en la figura está formada por orbitales s y se llama banda s.

Los metales son *conductores electrónicos* porque poseen bandas de OM parcialmente llenas (figura 4.17a). Los electrones de mayor energía se desplazarán fácilmente en el sólido saltando a un orbital vacío de energía próxima bajo la acción de, por ejemplo, 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 4.16b y c). Esta separación de energía (llamada *discontinuidad de banda* o *band gap*) es menor en un material *semiconductor* que en uno *aislante*.

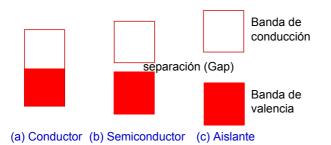


Figura 4.17. (a) Un conductor metálico se caracteriza por tener una banda no completamente llena. Los electrones de los niveles superiores pueden ser fácilmente promocionados a los niveles vacíos cercanos y, como resultado, pueden moverse con relativa libertad a través del sólido. (b y c) Las bandas de valencia y conducción están separadas en semiconductores y aislantes. La separación es mayor en un material aislante.

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 4.18).

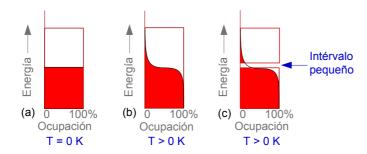


Figura 4.18. (a) A T = 0 K, los electrones ocupan los orbitales de las bandas por orden de energía. (b) A T > 0 K, puedan ocupar niveles de energía mayores. (c) Un semiconductor, a T = 0 K, tiene una banda llena y otra vacía. La agitación térmica de los electrones permite que, a T > 0 K, algunos electrones salten la pequeña barrera de energía existente entre la banda llena y la vacía, posibilitando la conducción.

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 4.19). La razón es que 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 4.16. 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.

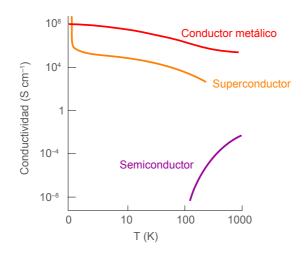


Figura 4.19. La conductividad de un semiconductor aumenta fuertemente con la temperatura, mientras que la de un conductor metálico disminuye. Un superconductor es una sustancia que conduce la corriente eléctrica a baja temperatura sin resistencia (conductividad infinita). Sin embargo, las propiedades 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 4.20a). 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 4.20b).

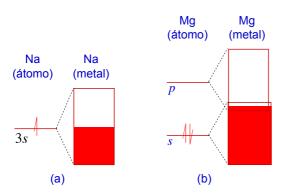


Figura 4.20. (a) Banda semillena del sodio. (b) Si no fuera por la superposición de las bandas s y p, el magnesio no sería conductor.

Puntos de fusión de los metales. El aumento regular de los puntos de fusión de los metales alcalinos y alcalinotérreos al subir en el grupo (figura 4.21a) es una consecuencia del fortalecimiento de los enlaces químicos que resulta del mejor solapamiento de orbitales entre átomos pequeños. Sin embargo, los puntos de fusión de los metales dependen sobre todo del número de electrones de valencia, aumentando fuertemente hasta llegar a un máximo en torno al grupo 6, a partir del cuál disminuyen (figura 4.21b). El aumento inicial de los puntos de fusión es consecuencia de que los electrones pueblan primeramente orbitales enlazantes de la banda de valencia, lo que resulta en fortalecimiento de los enlaces. Sin embargo, tras semillenarse la banda, los electrones suplementarios comienzan a ocupar orbitales antienlazantes, produciendo un fuerte debilitamiento de los enlaces y una disminución de los puntos de fusión.

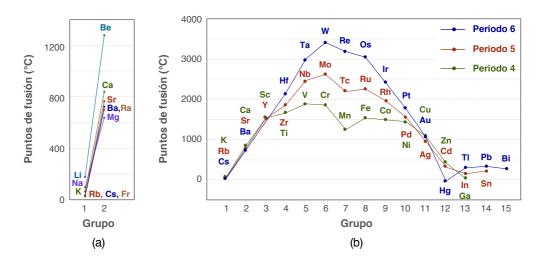


Figura 4.21. (a) La gráfica representa la variación de los puntos de fusión de los metales alcalinos y alcalino-térreos. Dentro de uno de estos grupos, el punto de fusión es significativamente mayor para los elementos cabecera (Li y Be) y disminuye progresivamente al bajar en cada grupo, con la única salvedad del magnesio (Li >Na>K>Rb>Cs>Fr; Be>Ca>Sr>Ba>Ra>Mg). La posición anómala que se observa para el magnesio se puede justificar porque su estructura (hcp) es diferente de la que presentan el resto de metales del grupo 1 y 2 en el punto de fusión (ccc). (b) Los puntos de fusión de los metales dependen sobre todo del número de electrones de valencia, siendo máximos entre los grupos 5 y 8, aproximadamente. Por otra parte, en los metales de transición, los puntos de fusión aumentan, en lugar de disminuir, al bajar en el grupo. Como consecuencia, el wolframio es el metal de mayor punto de fusión (3422 °C).

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 4.22; por simplicidad supondremos una disposición de hidrógenos en solamente una dimensión del espacio). 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 4.22). 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 llenar partiendo de los orbitales moleculares del hidrógeno molecular aislado (σ y σ *, 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.

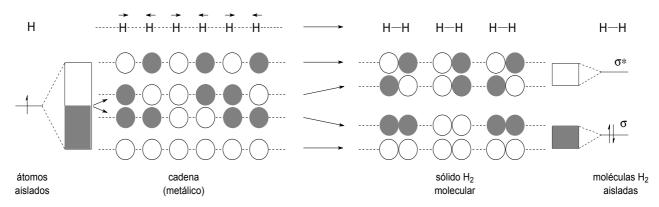


Figura 4.22. (a) Banda semillena del sodio. (b) Si no fuera por la superposición de las bandas *s* y *p*, el magnesio no sería conductor.

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.

La existencia de un intervalo entre bandas en el dihidrógeno puede interpretarse como el resultado de que la diferencia de energía entre los orbitales σ y σ * 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 π carbono-carbono es menos fuerte que el enlace σ . Por ello, el sistema de enlaces π del grafito genera una única banda, que está semillena, y este material es conductor en las direcciones paralelas a los planos hexagonales.

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)	Δχ (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
α-Sn	8	146	AlAs	200	0,6
			GaP	220	0,4
			GaAs	140	0,4

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 4.23). 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 4.23b.

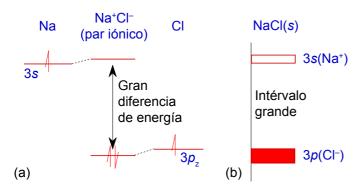


Figura 4.23. (a) Orbitales moleculares de un par iónico Na⁺Cl⁻. El cloro es mucho más electronegativo que el sodio, por lo que la diferencia de energía entre el orbital 3s del Na y el 3p del Cl es muy grande y su interacción pequeña. El resultado es coherente con un modelo iónico en el que el electrón 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⁻ y los 3s vacíos de los Na⁺ 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 estequiometria 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 tiene 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 mejoraras 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 10⁹. 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 (fígura 4.24). En el primer caso, 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 (fígura 4.24a). 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; fígura 4.24b).

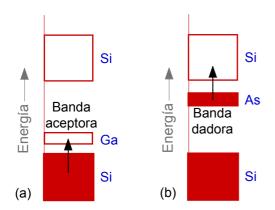


Figura 4.24. (a) Al sustituir átomos de silicio por galio en un cristal de silicio, tenemos un electrón menos por cada átomo dopante. Los orbitales vacíos correspondientes del galio forman una banda estrecha (ya que los átomos de Ga están muy alejados entre sí). Esta banda vacía está situada por encima 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.

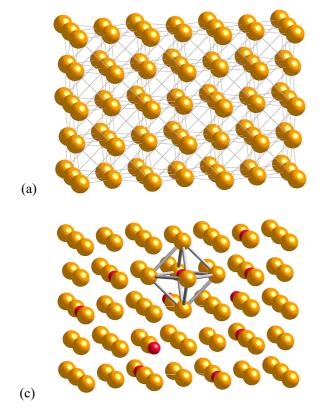
4.5 Aleaciones y compuestos intermetálicos

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 4.25a 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).

Disoluciones sólidas intersticiales. En una disolución sólida intersticial, el metal soluto ocupa algunos de los intersticios de la estructura del metal disolvente (figura 4.25c). 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).

Metal	Radio metálico (Å)	Electronegatividad de Pauling	Estructura cristalina del metal puro	
Ni	1,25	1,91	сср	Se combinan en cualquier proporción en
Cu	1,28	1,90	сср	aleaciones Cu _x Ni _{1-x}
Na	1,86	0,93	ccc	No forman disoluciones sólidas
K	2,30	0,82	ccc	(diferencia de radios del 20%).
Cu	1,28	1,90	сср	Son sólo parcialmente miscibles. El
Zn	1,37	1,65	hcp	latón α tiene la estructura ccp del cobre y composición $Cu_{1-x}Zn_x$, donde $0 < x < 0.38$.



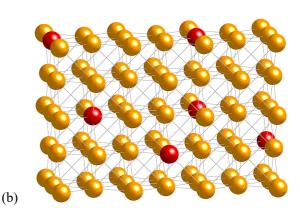


Figura 4.25. (a) Empaquetamiento compacto de esferas de un metal puro. (b) En una disolución sólida sustitucional, los átomos de soluto (en rojo) sustituyen en la red cristalina a átomos de disolvente (en amarillo). (c) En una disolución sólida intersticial, los átomos de soluto ocupan huecos de la red 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 β (CuZn) es un ejemplo de compuesto intermetálico (figura 4.26a) frente al latón α 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 4.26b) o AuCu₃, 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 4.27). 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 procesado característica de los metales.

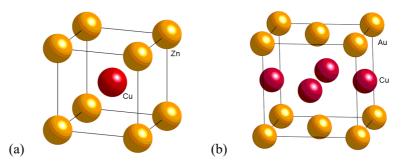


Figura 4.26. (a) El latón β (CuZn) tiene estructura de tipo cloruro de cesio. (b) Estructura del AuCu.

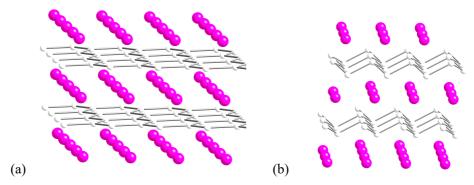


Figura 4.27. (a) Estructura de compuestos como SrGa₂ o MgB₂. Los átomos de boro o galio en estas estructuras forman una capa hexagonal plana, similar a la del grafito. En dichas capas, los átomos de boro o galio tienen una carga negativa, lo que les hace isoelectrónicos con el carbono, de ahí la analogía estructural. Las capas cargadas negativamente están separadas por capas de cationes Sr²⁺ o Mg²⁺. (b) Estructura del CaSi₂. 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 4.28).

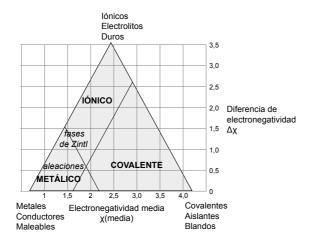


Figura 4.28. El triángulo de Ketelaar, con las zonas aproximadas de aleaciones y fases de Zintl indicadas.

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.	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 ₂ O ₃ ; magnetita, Fe ₃ O ₄ ; bauxita, Al ₂ O ₃ ; casiterita, SnO ₂ ; periclasa, MgO; sílice, SiO ₂ ; pirolusita, MnO ₂ ; uranita, UO ₂ ; cromita, (Fe,Mg)Cr ₂ O ₄ ; wolframita, (Fe,Mn)WO ₄ ; ilmenita, FeTiO ₃ .			
sulfuros	calcopirita, CuFeS ₂ ; calcocita, Cu ₂ S; blenda de zinc o esfalerita, ZnS; galena, PbS; pirita de hierro, FeS ₂ ; cinabrio, HgS; argentita, Ag ₂ S; molibdenita: MoS ₂			
cloruros	sal gema, NaCl; silvina o silvinita, KCl; carnalita, KCl·MgCl ₂ .			
carbonatos	caliza, CaCO ₃ ; magnesita, MgCO ₃ ; dolomita, MgCO ₃ ·CaCO ₃ .			
sulfatos	yeso, CaSO ₄ ·2H ₂ O; epsomita, MgSO ₄ ·7H ₂ O; barita, BaSO ₄ .			
silicatos	berilo, Be ₃ Al ₂ Si ₆ O ₁₈ ; caolinita, Al ₂ (Si ₂ O ₈)(OH) ₄ ; espodumeno, LiAl(SiO ₃) ₂ .			

La figura 4.29 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 térmicos 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 la geoquímica, que introdujo una clasificación que distinguía entre litófilos (elementos asociados con oxígeno) y calcófilos (elementos asociados con azufre).

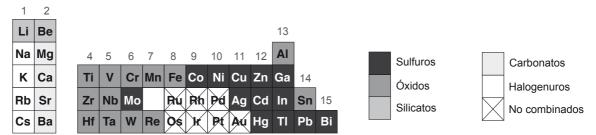


Figura 4.29. Tipos de compuestos que constituyen las fuentes principales de los metales. Se excluyen los metales del grupo 3 y los lantánidos.

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 si 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 realiza su transformación química en el compuesto químico más apropiado para su reducción 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:

$$CaCO_3(s) \xrightarrow{\Delta} CaO(s) + CO_2(g)$$

$$Mg(OH)_2(s) \xrightarrow{\Delta} MgO(s) + H_2O(g)$$

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:

$$2 \text{ ZnS}(s) + 3 \text{ O}_2(g) \xrightarrow{\Delta} 2 \text{ ZnO}(s) + 2 \text{ SO}_2(g)$$

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:

$$MSiO_3(s) + CaCO_3(s)$$
 $\xrightarrow{\Delta}$ $CaSiO_3(s) + CO_2(g) + MO$

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, LiAl(SiO₃)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:

Bauxita impurificada
$$(Al_2O_3 + Fe_2O_3 + SiO_2 + ...) \xrightarrow{\Delta} Al(OH)_4^-(ac) + "SiO_4^{4-}(ac)" + Fe_2O_3(s)$$

$$\downarrow 1) \text{ filtración}$$

$$\downarrow 2) \text{ corriente de CO}_2 \text{ (ácido débil)}$$

$$Al(OH)_3(s) \xrightarrow{} Al(OH)_3(s) + "SiO_4^{4-}(ac)"$$

$$\Delta \downarrow -H_2O$$

$$Al_2O_3(s)$$

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 Dows en el que se electroliza NaCl fundido, en presencia de CaCl₂ que reduce el punto de fusión de 1073 K para el NaCl a 870 K para la mezcla. En el proceso Dows se obtiene también cloro (ver otro método complementario de obtener cloro en el siguiente apartado). El litio se obtiene a partir de LiCl de forma análoga.

Cátodo: Na⁺ + 1 e⁻
$$\rightarrow$$
 Na(I)
Ánodo: 2 Cl⁻ \rightarrow Cl₂(g) + 2 e⁻

Aluminio: El aluminio se obtiene mediante el proceso Hall–Héroult en el que se electroliza óxido de aluminio en presencia de criolita, Na₃[AlF₆]. 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 Al₂O₃ 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:

$$K^+ + Na \rightarrow K + Na^+$$

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.

$$PbO(s) + C(s) \xrightarrow{\Delta} Pb(l) + CO(g)$$

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.

$$B_2O_3 + 3 Mg \longrightarrow 2 B + 3 MgO(g)$$
 $Cr_2O_3 + 2 Al \longrightarrow Al_2O_3 + 2 Cr$

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(I) o mercurio(II) descomponen por simple calentamiento:

Ag₂O
$$\xrightarrow{160^{\circ}}$$
 2 Ag + $^{1}/_{2}$ O₂ HgO $\xrightarrow{\approx 400^{\circ}}$ Hg + $^{1}/_{2}$ O₂ $\approx 300^{\circ}$

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:

$$HgS(s) + O_2(g) \xrightarrow{\Delta} Hg(g) + SO_2(g)$$

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:

$$Cu^{2+}(ac) + Fe(s) \xrightarrow{\Delta} Cu(s) + Fe^{2+}(ac)$$

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 4.30 muestra el diagrama correspondiente a una serie de óxidos metálicos, en el que se representa la variación con la temperatura de la ΔG° por mol de oxígeno consumido de la reacción de formación del óxido metálico:

$$2 \text{ M(s)} + O_2(g) \rightarrow 2 \text{ MO(s)}$$
 $\Delta G_f^{\circ}(\text{MO})$

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,

$$MO + M' \rightarrow M'O + M$$
 $\Delta G^{\circ} = \Delta G_{f}^{\circ}(M'O) - \Delta G_{f}^{\circ}(MO)$

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:

$$2 C(s) + O_2(g) \rightarrow 2 CO(g)$$
, $\Delta S^{\circ} > 0$, pendiente negativa.
 $C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \Delta S^{\circ} \approx 0$, pendiente prácticamente nula.

La consecuencia es que ambas rectas se cruzan a una temperatura de unos 710 °C, por lo que la formación de CO₂ es más favorable a temperaturas inferiores mientras que el CO se vuelve más estable a partir de dicha temperatura:

$$2 \text{ CO}(g) \Rightarrow \text{C}(s) + \text{CO}_2(g)$$
 (equilibrio de Boudouard) más estable a > 700°C más estable a < 700°C

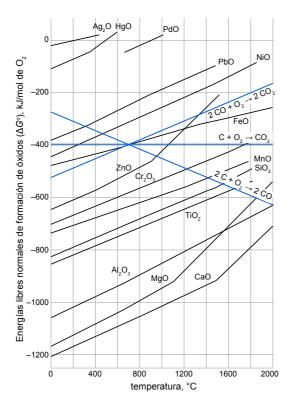


Figura 4.30. Diagrama de Ellingham en el que se representa la variación de la energía libre de formación de óxidos metálicos en función de la temperatura.

Producción pirometalúrgica de hierro. Los procesos químicos que se producen en un alto horno se representan esquemáticamente en la Figura 4.31. El alto horno es alimentado desde arriba con mena de hierro (óxido de hierro(III)), coque (carbono impuro) y un fundente. Cuando la mena contiene impurezas

de silicio (SiO₂) [o aluminio (Al₂O₃)], el fundente es calcita (carbonato de calcio) ya que forma [alumino]silicatos de calcio que funden en el interior del alto horno y se eliminan con la escoria:

CaCO₃ → CaO + CO₂ (descomposición del carbonato de calcio a unos 900 °C)

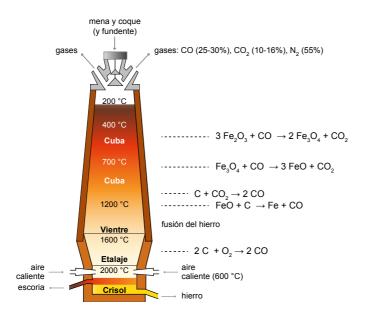


Figura 4.31. Esquema de un alto horno en el que se muestra el gradiente de temperaturas y los procesos químicos principales en cada una de las zonas de temperatura. El alto horno se alimenta con mena de hierro, coque y un fundente.

La mena, el coque y el fundente sólidos migran en sentido descendente por el interior del alto horno, en el que existe un gradiente de temperaturas que va desde los 200 °C de la parte superior hasta los 1600 °C del vientre del horno. El coque se quema en la zona inferior del alto horno con el aire inyectado desde unas turberas, elevando la temperatura de esta zona incluso por encima de los 2000 °C. Por encima de unos 700 °C, la combustión del carbono a CO es termodinámicamente más favorable que a CO₂, según se ha discutido en el apartado anterior:

$$C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO$$
 $\Delta H = -221.20 \text{ kJ mol}^{-1}$

El monóxido de carbono asciende por el alto horno y reduce el óxido de hierro(III) a hierro metálico:

$$Fe_2O_3 + 3CO \rightarrow 2Fe + 3CO_2$$

El hierro producido funde en la parte inferior del alto horno (el punto de fusión del hierro puro es de 1535 °C, aunque el hierro impurificado con carbono del alto horno funde entre 1100-1200 °C). El hierro fundido y la escoria se recogen por separado en el fondo del alto horno.

Etapas en la reducción pirometalúrgica del óxido de hierro a hierro. La reducción del hierro transcurre en varias etapas que ocurren en zonas distintas del alto horno. El par que actúa preferentemente como reductor en cada etapa (C/CO, C/CO₂ o CO/CO₂) se puede explicar considerando:

(a) La termodinámica del equilibrio de Boudouard que favorece la formación de CO a partir de 700 °C y de CO₂ hasta 700 °C:

$$2 CO(g) \rightleftharpoons C(s) + CO_2(g)$$

(b) Las limitaciones cinéticas de las reacciones entre dos sólidos como el carbono y un óxido de hierro.

A las temperaturas de entre 200 y 700 °C que hay en la zona superior del horno, el óxido de hierro(III) es reducido por el monóxido de carbono a óxido de hierro(III)—hierro(III):

$$3 \text{ Fe}_2\text{O}_3(s) + \text{CO}(g) \rightarrow 2 \text{ Fe}_3\text{O}_4(s) + \text{CO}_2(g)$$

En ese rango de temperatura, la reducción del Fe₂O₃ con CO es más rápida y más exoérgica (más favorable termodinámicamente) que con C [punto (1) en el diagrama de Ellingham de la Figura 4.32].

El Fe₃O₄ formado en el proceso anterior desciende en el alto horno y se reduce a óxido de hierro(II) a unos 800 °C. Aunque la reducción es más favorable termodinámicamente a dicha temperatura con C [punto (2) en Figura 4.32], la reducción con el gas CO es también exoérgica y más rápida.

$$Fe_3O_4(s) + CO(g) \rightarrow 3 FeO(s) + CO_2(g)$$

A partir de unos 1200 °C, el óxido de hierro(II) se reduce a hierro metálico mediante el proceso:

$$FeO(s) + C(s) \rightarrow Fe(s) + CO(g)$$

La oxidación a CO es más exoérgica que a CO₂ a estas altas temperaturas [punto (3) en Figura 4.32]. En esta zona, además, la comproporción de C y CO₂ para dar CO es favorable:

$$C(s) + CO_2(g) \rightarrow 2 CO(g)$$

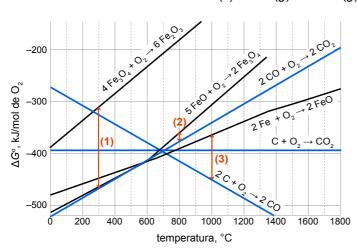


Figura 4.32. Diagrama de Ellingham con los procesos de oxidación del hierro (en negro) y el carbono (en azul) relevantes para el funcionamiento de un alto horno.

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 4.33). 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%):

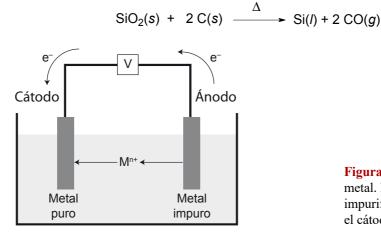


Figura 4.33. Purificación electrolítica de un metal. El ánodo está formado por el metal impurificado y el metal puro se deposita en el cátodo.

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.

Si(s) + 3 HCl(g)
$$\xrightarrow{300 \text{ °C}}$$
 SiHCl₃(g) + H₂(g)
SiHCl₃(g) + H₂(g) $\xrightarrow{1200 \text{ °C}}$ Si purificado + 3 HCl(g)

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 O₂ y el N₂ son inertes (cinéticamente poco reactivos) debido a sus enlaces múltiples, por lo que se encuentran fundamentalmente en el aire. Los halógenos X₂ 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 S₈ 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 teluro 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.

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, CaF ₂), cloruros (NaCl), bromuros, yoduros, yodatos (NaIO ₃ o 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 H ₂ S en el gas natural y de organoazufrados en el petróleo. En forma de sulfuros y sulfatos en minerales como la galena (PbS) o la barita (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 [Ca ₅ (PO ₄) ₃ F] o la hidroxiapatita [Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH)].					
Arsénico y antimonio	Menas sulfurosas (As ₄ S ₄ , As ₂ S ₃ , FeAsS para arsénico, o Sb ₂ S ₃ , NiSbS, para antimonio) u óxidos (As ₂ O ₃).					
Carbono	Nativo en forma de grafito, diamante y otras formas menos puras como el coque (obtenido por pirolisis del carbón). En forma de dióxido de carbono en la atmósfera o disuelto en aguas, o de carbonatos insolubles (MgCO ₃ , CaCO ₃).					
Silicio	En forma de sílice o silicatos en la arena, cuarzo, amatista, ágata, ópalo, asbestos, feldespatos, arcillas, micas.					
Germanio	${\sf GeO}_2$					
Boro	Bórax [Na ₂ B ₄ O ₅ (OH) ₄ ·8H ₂ O] y kernita [Na ₂ B ₄ O ₅ (OH) ₄ ·2H ₂ O]					

Tabla 4.12, Abunda	incia v materias	s nrimas nara	olomontos no	motálicos	motaloidos
- 1 avia 4.12. Avunaa	ıncıa v maierias	s primas para	etementos no	metaticos v	metatotaes

	Materia prima	Abundancia en la corteza terrestre(%)		Materia prima	Abundancia en la corteza terrestre(%)
Н	agua, hidrocarburos	0,9	S	nativo, gases naturales	0,052
Не	aire, ciertos gases naturales		Se	seleniuros*	10^{-7}
Ne	aire		Te	telururos*	10^{-7}
Ar	aire		N	aire	$4,6\ 10^{-3}$
Kr	aire		P	fosfatos	0,118
Xe	aire		As	óxidos, sulfuros, arseniuros	$5 \ 10^{-4}$
Rn	desintegración radiactiva		Sb	sulfuros	$1 \ 10^{-4}$
F	fluorita, CaF ₂	0,06-0,09	C	carbones, grafito	0,032
Cl	cloruros, sobre todo NaCl	0,031	Si	óxidos, oxoaniones	27,72
Br	bromuros	1,6 10 ⁻⁴	Ge	óxidos, sulfuros	$7 \ 10^{-4}$
I	yoduros, yodatos	$3\ 10^{-5}$	В	boratos	$3\ 10^{-4}$
O	aire, agua	46,6			

^{*} asociados con sulfuros frecuentemente

Obtención de no metales a partir del aire. Los elementos contenidos en el aire (tabla 4.13) se aíslan por el método de Linde, aprovechando sus distintos puntos de ebullición. El aire se licúa a -200 °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 °C. El resto de elementos se separan por destilación fraccionada del aire líquido.

Tabla 4.13. Sustancias elementales en la atmósfera

	Composición en volumen	Temperatura de ebullición (°C)	Usos
N_2	78,08	-196	Síntesis de amoníaco.
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

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 4.14. Potenciales de reducción de los halógenos (X2/X ⁻)						
X	F	Cl	Br	I		
<i>E</i> ° (2 <i>V</i>)	2,85	1,36	1,06	0,54		

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

$$2 F^{-}(ac) \rightarrow F_{2}(g) + 2e^{-}$$
 $E^{o} = -2,85 \text{ V}$
 $2 Cl^{-}(ac) \rightarrow Cl_{2}(g) + 2e^{-}$ $E^{o} = -1,36 \text{ V}$
 $2 H_{2}O(ac) \rightarrow O_{2}(g) + 4H^{+}(ac) + 4e^{-}$ $E^{o} = -1,23 \text{ V}$

Por ello, el flúor se obtiene por electrolisis en un medio anhidro utilizando una mezcla 1:2 de KF fundido y HF en una celda como la mostrada en la Figura 4.34 en la que se produce F₂ e H₂.

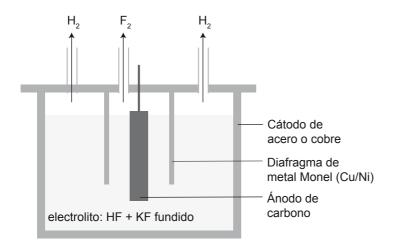


Figura 4.34. El diseño de una célula electrolítica para la producción de flúor debe de impedir la mezcla explosiva del flúor e hidrógeno producidos.

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, hidrógeno e hidróxido de sodio:

Ánodo: 2 Cl⁻(
$$ac$$
) \rightarrow Cl₂(g) + 2e⁻
Cátodo: 2 H₂O(l) + 2e⁻ \rightarrow H₂(g) + 2 OH⁻(ac)
Proceso global: 2 NaCl(ac) + 2 H₂O(l) \rightarrow Cl₂(g) + H₂(g) + 2 NaOH(ac)

A escala de laboratorio, el cloro puede ser obtenido por oxidación química con, por ejemplo, MnO₄-.

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

$$Cl_2(g) + 2 X^{-}(ac) \rightarrow X_2(g) + 2 Cl^{-}(ac)$$

Obtención de azufre. El azufre nativo se ha extraído tradicionalmente mediante el método de Frash que se ilustra en la figura 4.35. 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 H₂S se realiza mediante el *proceso Claus*:

$$H_2S(g) + {}^3/_2 O_2(g) \xrightarrow{1000-1400 \, {}^\circ C} SO_2(g) + H_2O(I)$$
 $H_2S(g) + SO_2(g) \xrightarrow{200-350 \, {}^\circ C} 3 S(I) + 2 H_2O(I)$

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 teluro 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:

$$Cu_2Se(ac) + Na_2CO_3(ac) + 2 O_2(g) \rightarrow 2CuO(s) + Na_2SeO_3(ac) + CO_2(g)$$

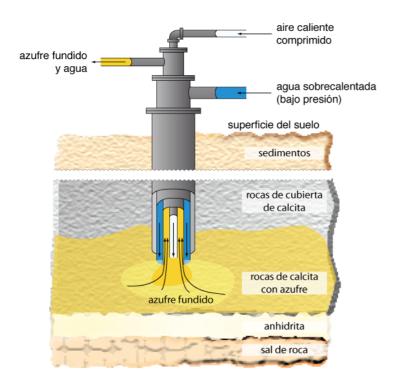


Figura 4.35. Proceso Frasch de extracción de azufre. El vapor de agua supercalentado a 165 °C se envía a través de la camisa exterior del tubo para formar azufre fundido (punto de fusión = 119 °C) en la base. Por la camisa interior del tubo se manda aire comprimido, que eleva el azufre a la superficie. 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 edicion), 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 edicion), 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 edicion) 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 ⊗ y las posiciones de los centros de los átomos de la capa C en un empaquetamiento cúbico con el símbolo ⊕.

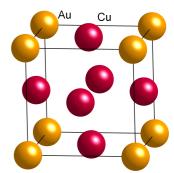
- 4.7 El sodio metálico tiene una densidad de 0,970 g cm⁻³ y una estructura cúbica centrada en el cuerpo. Determine la longitud de la arista de su celdilla unidad, la distancia Na-Na y el radio metálico del mismo.
- 4.8 El sodio, sometido a 1 bar de presión, sufre un cambio de fase a 36 K pasando de la forma α a una forma β. Una es cúbica entrada 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 °C), Al (660,1 °C), Ga (29,78 °C), In (156.17 °C) y Tl (303.4 °C)? ¿Por qué los puntos de ebullición varían de forma regular: B (3931 °C), Al (2327 °C), Ga (2250 °C), In (2070 °C) y Tl (1453 °C)?
- 4.14 El diazufre (S₂) es el componente principal del azufre en fase vapor por encima de ~720 °C. La distancia azufre-azufre en el diazufre es de 1,89 Å mientras que en el *ciclo*-octaazufre (S₃) es de 2,06 Å. Sugiera una explicación para la distancia más corta encontrada en el diazufre.

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 °C?
- 4.16 Señala de qué tipo son probablemente los siguientes semiconductores extrínsecos: (a) Ge dopado con As; (b) Ge dopado con Ga.

aleaciones

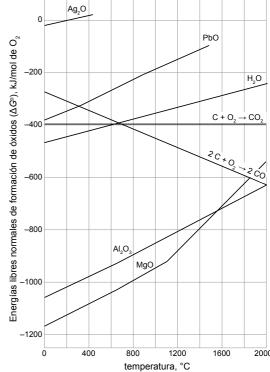
- 4.17 La aleación intersticial carburo de wolframio, WC, tiene una estructura de tipo cloruro de sodio. Descríbela en términos de huecos rellenos de un empaquetamiento compacto.
- 4.18 Una aleación de cobre y oro tiene la estructura mostrada en la figura. Determine la composición de la aleación. ¿Cuál es el tipo de red de esta estructura?
- 4.19 Sitúa los siguientes compuestos en el triángulo de Ketelaar: FeAl, KGe y Ni₃Al. ¿Cuál de los tres es más probable que constituya una fase de Zintl, de acuerdo a su situación en el triángulo? ¿Podría proponer una estructura para dicho compuesto? Datos: $\chi(Fe) = 1,83$, $\chi(Al) = 1,61$, $\chi(K) = 0,82$, $\chi(Ge) = 2.01$, $\chi(Ni) = 1,91$.



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) BCl₃ con hidrógeno; (b) As₂O₃ con hidrógeno; (c) SiO₂ con carbono.

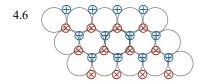
- 4.22 a) ¿Por qué no puede producirse flúor por oxidación química de NaF?; b) ¿Por qué no puede producirse flúor por electrólisis de una disolución acuosa de NaF?; c) ¿Qué sucede al pasar una corriente de cloro a través de una disolución que contiene una mezcla de KF y KI?
- 4.23 Explique las razones por las que el sodio metálico no puede prepararse por un método hidrometalúrgico ¿Cómo se puede preparar?
- 4.24 El flúor se sintetiza normalmente vía electroquímica debido a su fuerte capacidad oxidante. Sin embargo, se puede obtener también químicamente mediante la reacción $2 \text{ K}_2\text{MnF}_6 + 4 \text{ SbF}_5 \rightarrow 4 \text{ KSbF}_6 + 2 \text{ MnF}_3 + \text{F}_2$. Interprete esta reacción.
- 4.25 a) Escriba ecuaciones que muestren las reacciones implicadas en la extracción de Br₂ e I₂ 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 F2 a I2?
- 4.26 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 tetrahidroxoaluminato de sodio.
- 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 oxido 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: ΔH° (formación UO₃) = -1224 kJ mol⁻¹ (el valor se ha tomado directamente de tablas, dónde se da por mol de óxido formado); $S^{\circ}(U) = 50.2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $S^{\circ}(O_2) = 205.15 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $S^{\circ}(UO_3) = 96.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.
- 4.29 Sugiera un método apropiado para la obtención del metal correspondiente a partir de los siguientes compuestos: (a) Al₂O₃; (b) CdS; (c) ZnCO₃.

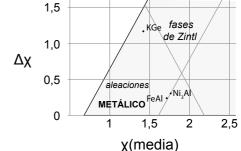
Soluciones a los Seminarios

- 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.

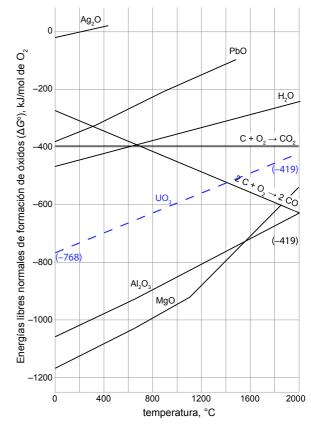


- 4.7 Hay dos átomos de sodio por celdilla unidad. La densidad de una celdilla tiene que ser igual a la del conjunto del sólido por lo que densidad = (2 átomos/celdilla × 22,99 u/átomo × 1,660 10⁻²⁷ u/kg)/Volumen celdilla = 968 kg m⁻³. Por tanto, el volumen de la celdilla es de 7,885 10⁻²⁹ m³, por lo que la arista es de 4,29 10⁻¹⁰ m = 4,29 Å. La distancia más corta entre dos átomos de sodio es la que existe entre el átomo de sodio central y cualquiera de los átomos de los vértices. Esta distancia es la mitad de la de la diagonal del cubo, que se puede calcular a partir de la longitud de la arista y es de 7,43 Å. Por tanto, la distancia Na-Na es de 3,71 Å y el radio metálico del sodio es de 1,86 Å.
- 4.8 Se esperaría que el aumento de la temperatura diera lugar a una fase menos densa, es decir, que la fase β fuera la cúbica centrada el cuerpo, menos compacta que la hexagonal compacta.
- 4.9 Los puntos de fusión están relacionados 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 El punto de fusión de una sustancia se puede relacionar con la energía de la red cristalina, es decir con la energía necesaria para separar los átomos, iones o moléculas cuya organización genera la estructura del sólido. El tipo de enlace entre estas unidades estructurales (intermolecular, covalente, iónico...) y la fortaleza del mismo juegan un papel determinante en el proceso. Por ejemplo, la variación de los puntos de fusión de los elementos del grupo 17 se puede justificar en base a la de las fuerzas intermoleculares que se establecen entre moléculas apolares X2. Sin embargo, es difícil de establecer comparaciones entre sólidos que adopten estructuras diferentes ya que la manera en la que se organizan átomos, iones o moléculas determina también la estabilidad de la red sólida. Los elementos del grupo 13 adoptan estructuras tridimensioanes muy dispares, incluso en el caso de los elementos metálicos, lo que dificulta la comparación de sus propiedades. Mientras que aluminio y talio cristalizan en un empaquetamiento compacto típicamente metálico, cúbico y hexagonal, respectivamente, galio e indio adoptan empaquetamientos no compactos que explican sus anormalmente bajos puntos de fusión. Concretamente, el bajo punto de fusión del galio se puede explicar por la particularidad de su estructura que es ortorrómbica y tiene similitudes con la de los halógenos, en el que cada átomos de galio está rodeado de otros 12 pero con uno de ellos a una distancia más corta que el resto. Cuando los sólidos funden, la estructura organizada del sólido colapsa en mayor o menor medida, disminuyendo las diferencias estructurales en estado líquido, lo que explica la variación más simple observada en los puntos de ebullición.
- 4.14 Los enlaces azufre-azufre son dobles en S2 y sencillos en S8.
- 4.15 (a) Todos estos elementos del grupo 14 tienen una forma alotrópica con estructura de tipo diamante, por lo que la comparación puede establecerse únicamente entre dichas formas alotrópicas de estructura común. La separación energética entre la banda de valencia y la conductora disminuye en las formas de estructura tipo diamante conforme aumenta el tamaño del átomo considerado (C > Si > Ge > Sn). (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 Cu₃Au. Cúbica simple.
- 4.19 El germanuro de potasio es probablemente el compuesto que forme una fase de Zintl [ver figura lateral; $\chi(media) = 1,41$ (KGe), 1,72 (FeAl), 1,76 (Ni₃Al); $\Delta\chi$ =1,19 (KGe), 0,22 (FeAl), 0,30 (Ni₃Al)]. El anión Ge⁻ es isoelectrónico con los elementos del grupo 15. Podría adoptar una estructura en capas similar a la del fósforo negro entre las que se colocarían los cationes K⁺.



- 4.20 Ver teoría.
- 4.21 BCl₃ + $^{3}/_{2}$ H₂ \rightarrow B + 3 HCl; As₂O₃ + 3 H₂ \rightarrow 2 As + 3 H₂O; SiO₂ + 2 C \rightarrow Si + 2 CO
- 4.22 a) flúor es el elemento más oxidante; b) la oxidación del agua a oxígeno es más favorable; c) el cloro oxida al anión yoduro s yodo.
- 4.23 El sodio formado sería oxidado por el agua o, en otras palabras, la reducción de los protones del agua es más favorable que la de los cationes sodio.
- 4.24 La reacción puede ser racionalizada como el resultado de dos etapas. La primera es una reacción ácido-base de Lewis en la que se produce la transferencia de aniones fluoruro del anión MnF₆²⁻ a SbF₅ formando MnF₄ y SbF₆⁻. La formación del anión MnF₆²⁻ mediante coordinación de fluoruros estabiliza el estado de oxidación(IV) del manganeso. La abstracción de fluoruros facilita la reducción de Mn(IV) a Mn(III) mediante la eliminación de flúor.
- 4.25 (a) 2 X⁻ + Cl₂ → 2 Cl⁻ + X₂ (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 NaIO₃ del que se aísla el elemento por reducción.
- 4.26 (a) $B_2O_3 + 3$ Mg \rightarrow 3 MgO + 2 B; (b) Sólo el óxido de aluminio (anfótero) reaccionará con la disolución de base. $Al_2O_3 + 2$ NaOH + 3 $H_2O \rightarrow$ 2 $Al(OH)_4^- + 2$ Na⁺; (c) $Al(OH)_4^- + CO_2 \rightarrow$ $Al(OH_3) + HCO_3^-$.
- 4.27 (a) El óxido de plata a partir de unos 200 °C; 2 Ag2O(s) → 4 Ag(s) + O2(g). (b) El óxido de magnesio, por ejemplo, a partir de unos 1850 °C; MgO(s) + C(s) → Mg(s) + CO(g). (c) El óxido de aluminio. (d) El óxido de plomo, por ejemplo. PbO(s) + H2(g) → Pb(s) + H2O(g). (e) A partir de unos 700 °C. 2 H2O(s) + C(s) → H2(g) + 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 UO3 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) Ver teoría. (b) El sulfuro de cadmio se sometería en primer lugar a un proceso de tostación para obtener óxido de cadmio; el paso de reducción del metal se puede hacer por vía pirometalúrgica o por



electrolisis en disolución acuosa al ser el cadmio un metal cuya reducción es de dificultad intermedia. En el primer caso, el método de primera elección sería la reducción con carbono. En la vía electroquímica, la reducción pasaría por atacar el óxido básico con un ácido como el ácido sulfúrico para dar una sal soluble en agua. (c) El carbonato de zinc se sometería en primer

lugar a un proceso térmico para descomponerlo en óxido de zinc y dióxido de carbono; el paso de reducción del metal se puede hacer por vía pirometalúrgica o por electrolisis en disolución acuosa al ser el zinc un metal cuya reducción es de dificultad intermedia. El resto del proceso continuaría como en el caso del cadmio.