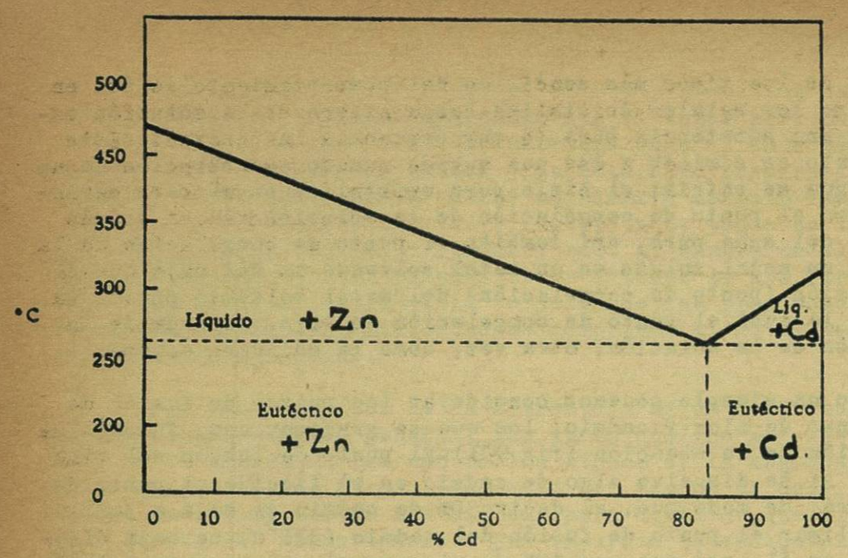

Figura 9-13

PUNTOS DE FUSION DE DIVERSAS ALEACIONES ZINC-CADMIO

9-16.- SOLUCIONES SOLIDAS.- INTERSTICIALES

Las soluciones sólidas intersticiales son aquellas formadas cuando pequeños átomos se fijan en los espacios entre los átomos metálicos más grandes en la red, otra vez al azar (fig.9-15).No todos los espacios entre las esferas son del mismo tamaño, como puede verse en el modelo de la estructura metálica, así que sólo algunos son bastante grandes para aceptar un átomo extraño, los espacios del tamaño requerido se distribuyen en un modelo, ordenadamente a través del cristal.

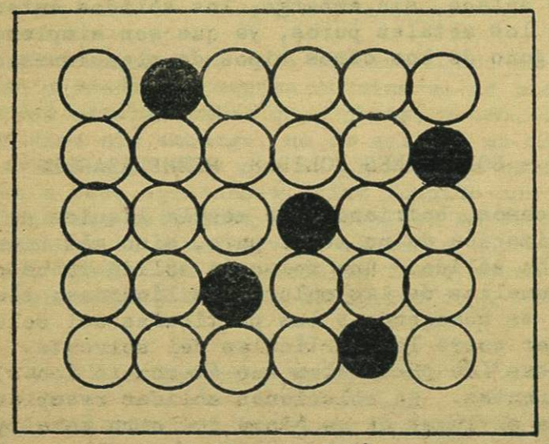

Figura 9-14

SOLUCION SOLIDO EN DOS DIMENSIONES

Cuando todos los espacios que pueden llenarse están completos la proporción de átomos intersticiales para átomos solventes, es una definida. Cementita Fe_3C, se encuentra en algunos aceros, es un compuesto intersticial. Tiene una estructura, la que ya no es al azar, sino ordenada, con los átomos de hierro y carbono en un modelo definido.

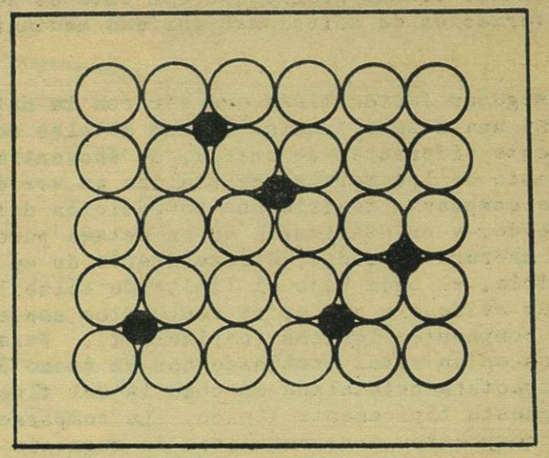

Figura 9-15

SOLUCION SOLIDA INTERSTICIAL EN DOS DIMENSIONES

Es evidente que las soluciones sólidas intersticiales pueden formarse sólo cuando los átomos intersticiales son bastante pequeños para ajustar en los espacios. Esto no implica la observación que sólo algunos de estos pequeños átomos aparecen en las soluciones sólidas intersticiales, mientras que otros igualmente pequeños, nó. Los elementos que lo forman son hidrógeno, boro, carbono, nitrógeno y oxígeno y la capacidad para hacerlo parece estar en conexión con la facilidad de formación de alguna cosa que lo asemeje al enlace covalente. Las propiedades de las aleaciones resultantes son tales como para indicar enlace covalente del diamante y tipo arena, puesto que las aleaciones intersticiales típicas son duras, tienen puntos de fusión altos y conductividades eléctricas bajas (tabla 9-15).

9-17.- FACTORES QUE INFLUYEN EN EL REEMPLAZO DE LAS SOLUCIONES SOLIDAS

De un modo u otro un par de metales formaría soluciones sólidas reemplazables, esto parece depender de tres factores. El primero de estos tiene que ver con los tamaños relativos de los átomos. En el cuadro en la figura 9-14, puede verse que un átomo de un metal debe tomar el lugar de otro átomo. Si el primer átomo fuera demasiado grande, esto requeriría una expansión de la red para acomodarlo; si fuera

demasiado pequeño, la distorsión en la regularidad de la red sería demasiado grande para permitir el reemplazo. El examen de soluciones sólidas conocidas indica que en ninguno de ellos hay una diferencia de tamaño más grande que un 15% entre los dos tipos de iones o átomos. Esto no significa que las soluciones sólidas se formen siempre si la diferencia de tamaño es menor que 15% hay aparentemente otros factores, los cuales pueden prevenir su formación. Sin embargo, si la diferencia de tamaño es más grande que 15% esto es sólo suficiente para prevenir la formación de soluciones sólidas mediante el reemplazo de átomos.

El segundo factor tiene que ver con la naturaleza química del metal. Si una mezcla fundida de dos metales de electronegatividad notablemente diferentes se enfría, se encuentra frecuentemente que un compuesto de los metales cristaliza en vez de dar una solución sólida. Este compuesto tendría una composición definida, un punto de fusión definido, y cristalizaría en un estado puro del fundido, lo mismo que el cloruro de sodio, cristalizaría de su solución en agua cuando se enfría, el agua bajo el límite de solubilidad del cloruro de sodio. Hay evidencia que estos compuestos son en efecto más semejantes a los compuestos iónicos (capítulo X). Para aquellos que tienen dos átomos en un metal combinado con un átomo del otro, tal como Mg_2Sn, la estructura cristalina es como la del fluoruro de calcio, CaF_2, un compuesto típicamente iónico. La comparación de los puntos de fusión de compuestos intermetálicos de magnesio con los metales del grupo IV muestra un descenso a medida que se desciende en la familia, como si el primer compuesto Mg_2Si, tuviese enlaces mucho más próximos a los iónicos que el último Mg_2Pb. Del mismo modo, si se compara el Mg_3Sb_2 con Zn_3Sb_2, el primero tiene un punto de fusión mucho más alto que el segundo, como debería esperarse de la mayor electronegatividad natural del zinc. El compuesto Mg_3Sb_2 se aproximaría al enlace iónico y tiene el punto de fusión alto característico de la mayoría de las substancias iónicas; el Zn_3Sb_2 por otra parte, con dos elementos de electronegatividad cercanas entre ellos es un sistema mucho menos estable y tiene un punto de fusión más bajo. El compuesto $MgCu_2$ usado como agente endurecedor en las aleaciones de aluminio, puede ser un compuesto en el cual el enlace es parcialmente iónico.

El tercer factor que influye en la formación de soluciones sólidas reemplazables trata de la razón de electrones de valencia a átomos en la mezcla. Si el factor tamaño es favorable y si las electronegatividades no son diferentes la razón electrón-átomo parece ser la cantidad que determina la solubilidad. La operación de este factor puede verse por comparación en la tabla de solubilidades (tabla 9-6

Si consideramos que cada átomo de cobre o plata presenta un electrón de valencia en la red, cada dos átomos de zinc o cadmio, cada tres átomos de galio, aluminio o indio y cada cuatro átomos de silicio, puede calcularse la razón de electrones a átomos en la solución sólida saturada. El valor obtenido es cercano a 1.4 en todos los casos y sugiere que la solubilidad es determinada por el número de

TABLA 9-5

ALGUNAS SOLUCIONES SOLIDAS INTERSTICIALES: CARBUROS, NITRUROS BORUROS

	Razón entre los radios de N, C o B y los radios del metal	Densidad (g/ml.)	P. F. (°C)	Dureza (Diamante = 10)
TiN	.49	5.2	3220	8 - 9
ZrN	.45	6.9	3255	8^+
VN	.53	5.6	2570	9 - 10
TaN			3360	8^+
TiC	.53		3410	8^+
ZrC	.48		3805	8 - 9
VC	.58			9 - 10
WC	.55		3140	9^+
TaC	.53		4150	9^+
TiB_2		4.0		9^+
ZrB_2		5.64		
VB_2		5.28		8
WB			3195	
WB_2		10.77		9^+
TaB_2		11.0		9^+

electrones en la red. Es como si hubiera un cierto número de niveles de energía por átomo para llenarse de electrones y la estructura del metal sería indiferente a la fuente de estos electrones, pero rehusa adoptar un valor mayor de 1.4 en el promedio por cada átomo. Todas estas soluciones sólidas tienen los átomos dispuestos en una estructura cúbica de caras centradas y la razón electrón - átomo de 1.4 parece ser el número máximo de electrones aceptados para este tipo de red.

Tabla 9-6

SOLUBILIDADES DE LAS SOLUCIONES SOLIDAS (APROXIMADAS)

	Porcentaje atómico del primer elemento.	Razón electrón: átomo
Zinc en cobre	39	1.39
Cadmio en plata	43	1.43
Galio en cobre	21	1.42
Indio en plata	20	1.40
Aluminio en cobre	21	1.42
Aluminio en plata	21	1.42
Silicio en cobre	12	1.36

9-18.- RAZONES DE HUME - ROTHERY

Cuando la razón electrón a átomo aumenta de este valor de 1.4 la estructura al azar de una solución toma una estructura ordenada, el cubo de cuerpo centrado. Esta estructura parece asociarse con una razón electrón - átomo de 1.5, y las mezclas de metales parecen contener compuestos de tales fórmulas como: Cu Zn, Ag_3Al, Cu_5Sn, Cu_3Ga. Estos "compuestos" aún son buenos conductores y tienen naturaleza metálica, sin embargo su existencia indica algunas reglas de enlace. Desgraciadamente, la explicación completa de estas reglas aún no está disponible para nosotros sino que permanece como materia de investigación posterior.

La explicación parece relacionarse con el hecho que cuando hay un cambio de una razón electrón - átomo a otro la estructura varía. Este cambio en la estructura resulta de una reordenación de las bandas de los niveles de energía en el metal; por lo tanto, se pueden colocar más electrones en las bandas de más baja energía en una estructura que en la otra. El estado más estable es aquel de energía más baja y el sistema adopta entonces la estructura que le permitirá acomodar el mayor número de electrones, con el menor aumento de energía. Una situación algo análoga podría ser la que resulta al agregar átomos de cloro al fósforo. El tridoruro de fósforo PCl_3, tiene una estructura piramidal. El intento de agregar dos cloro más para formar PCl_5, resultaría de una alta energía si los tres átomos de cloro del PCl_3 permanecieran en sus posiciones originales. De aquí que la estructura se reordena a la forma de bipirámide triagonal cuya

característica es su más baja energía.

Las razones electrón - átomo 1.4 y 1.5 a 1 no son sólo las más importantes. La estructura de razón 21/13 es común, correspondiendo a Cu_5Zn_8, Cu_9Al_4, $Cu_{31}Sn_8$, o Cu_5Cd_8. Además otro grupo tiene la razón electrón - átomo de 7/4 Estas razones electrón - átomo de 2.5 a 1.21 a 13 y 7 a 4 (o 21: 14, 21: 13 y 21: 12) se refieren a menudo a las razones de Hume-Rothery, y las aleaciones correspondientes a éstos algunas veces se llaman fases de Hume-Rothery, después del científico que primero investigó su significado.

LECTURAS SUPLEMENTARIAS

Campbell, J. A., "Some Simple Solid State Models", J. Chem. Ed., 34, 210 (1957).

Clapp, L. B., "Science and Human Want", "American Scientist", 46, 176 (1958).

Fernelius, W. C. and Robey, R.F., "The Nature of the Metalic State", J. Chem. Ed., 12, 53 (1935).

Gibb, T.R.P., Jr., and Bessow, H. "Construction of Crystal Models from Styrofoam Spheres", J. Chem Ed. 34, 99 (1957).

Honig, J. M., "Imperfections in Crystals", J. Chem.Ed., 34, 224 (1957).

Kenney, M. E. and Skinner, S.M., "Hollow Lantern Slides Illustrating Crystal Structure", J.Chem.Ed., 36, 495 (1959).

Lefever, R.A., "An Introduction to the Electron Theory of Metals", J. Chem. Ed., 30, 486 (1953).

Sanderson, R. T., "An Electronic Distinction between Metals and Non Metals", J. Chem.Ed., 34, 229 (1957).

P R O B L E M A S

1.-¿Definir los términos maleabilidad y brillo. Por qué los metales generalmente muestran las características anteriores y los no metales nó?

2.- Definir, describir o discutir un semi - conductor.

3.- Usando un manual, buscar informaciones sobre la conductividad del cobre y germanio con cambios en la temperatura. Valorar su información y formular una conclusión e interpretarla.

4.- Explicar la diferencia entre metales y aisladores sobre las bases de ordenación de electrones.

5.- Usando un diagrama de nivel de energía, explicar por qué el bario con un orbital completo de electrones s es un buen conductor.

6.- En vista de las discusiones de los capítulos 6 y 9, explicar el hecho que el grafito es opaco mientras el diamante es transparente, y también el hecho que el grafito es un conductor eléctrico, mientras el diamante es un excelente aislador.

7.-¿Sugieren los datos de la tabla 9-3 que la conductividad es un fenómeno periódico? Reordene los datos para demostrar su conclusión.

8. La conductividad eléctrica de un metal a la forma líquida es substancialmente menor que la del mismo metal al estado sólido. ¿Cómo ajustaría esto con el cuadro de la estructura del metal?

A P E N D I C E F

PROBLEMAS PARA EL CAPITULO V

1.- Nombre los elementos que corresponden a los siguientes símbolos: Fe, S, Cu, Ca, Cl, Bi, F, Sb, Au, Al,

2.- Dar los significados para la lista de símbolos: 2O y O_2; 8S y S_8.

3.- Cuáles son los significados de las siguientes fórmulas: a) H_2O, b) 2HCl, c) Na^+Cl^-, d) $Mg^{++}(Cl)_2$.

4.- Explicar qué significa la siguiente ecuación:

$$Zn + S \longrightarrow ZnS + h\nu$$

5.- Escriba una ecuación química para cada una de las siguientes reacciones: a) Oxido de mercurio (1) reacciona para dar mercurio más oxígeno, cuando se calienta.

b) Carbono más oxígeno reacciona para dar dióxido de carbono más calor.

c) Clorato de sodio más calor reacciona para dar cloruro de sodio más oxígeno.

d) Nitrógeno más hidrógeno reacciona en presencia de un catalizador para dar amoníaco.

6.- Explique por qué la siguiente expresión no está de acuerdo con la ley de conservación de masa:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + O_2 \longrightarrow 12CO_2 + 11H_2O$$

7.- Iguala las siguientes expresiones para hacer las ecuaciones:

a).- $Sb + O_2 \longrightarrow Sb_4O_6$

b).- $H_2 + Cl_2 \longrightarrow HCl$

c).- $Fe + H_2O \longrightarrow Fe_3O_4 + H_2$

d).- $C_2H_6 + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O$

e).- $Ca^{++}CO_3^{=} + \longrightarrow Ca^{++}O^{=} + CO_2$

f).- $N_2 + O_2 \longrightarrow NO$