

Metales

Contenidos

Introducción.

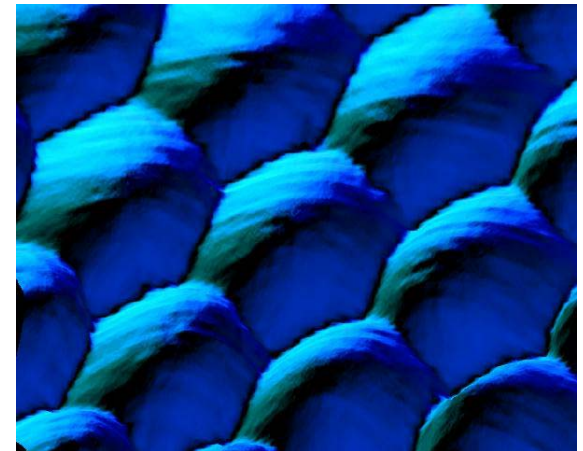
Estructuras de los metales.

Enlace metálico.

Propiedades Físicas.

Propiedades Químicas: estabilidad de estados de oxidación.

Métodos de obtención de metales.



Introducción.

Hay 24 elementos claramente NO metales, el resto son metaloides o **METALES**

Los **metales** se caracterizan por una serie de **propiedades físicas y químicas comunes a todos** ellos.

Densos
Dúctiles y maleables
Dureza diversa → **Propiedades mecánicas asociadas a la estructura**

Color gris “metal”
Opacos
Brillo metálico → **Propiedades ópticas asociadas al enlace (estructura de bandas)**

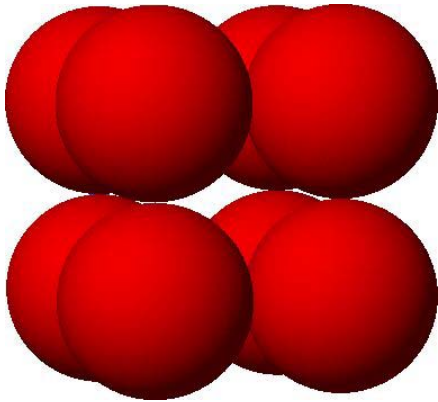
Conductores del calor
P.F. diversos → **Propiedades térmicas asociadas a la estructura y enlace**

Conductores eléctricos → **Propiedades eléctricas asociadas a la estructura de bandas**

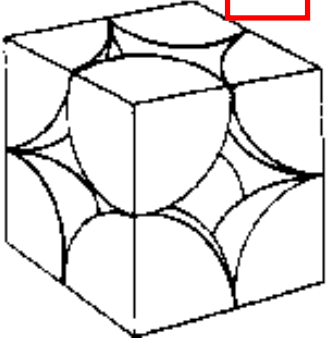
Propiedades magnéticas diversas → **Propiedades magnéticas asociadas a la estructura de bandas**

Estructuras de los metales.

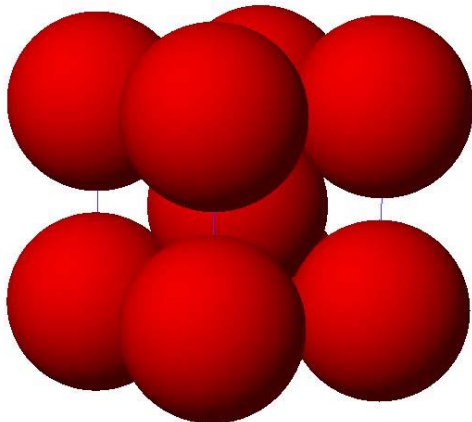
Cúbica simple



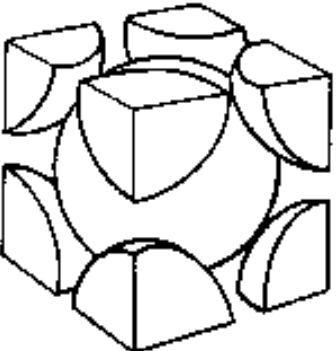
Type of Packing	Packing Efficiency	Coordination Number
Simple cubic (sc)	52%	6

A 2D diagram of a simple cubic unit cell, showing a cube with spheres at each of the eight corners. The spheres are represented as quarter-spheres within the cube's boundaries.

Cúbica centrada en el cuerpo (CCC)



Type of Packing	Packing Efficiency	Coordination Number
Body-centered cubic (bcc)	68%	8

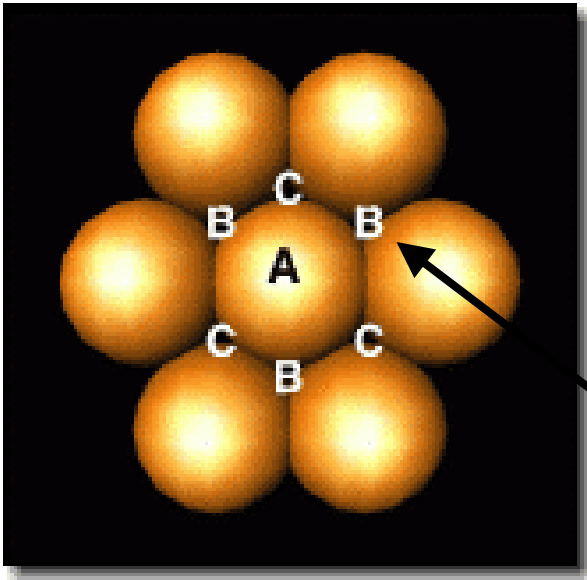
A 2D diagram of a body-centered cubic unit cell, showing a cube with spheres at each of the eight corners and one sphere in the center. The spheres are represented as quarter-spheres within the cube's boundaries.

Estructuras compactas (cúbica y hexagonal)

Plano compacto

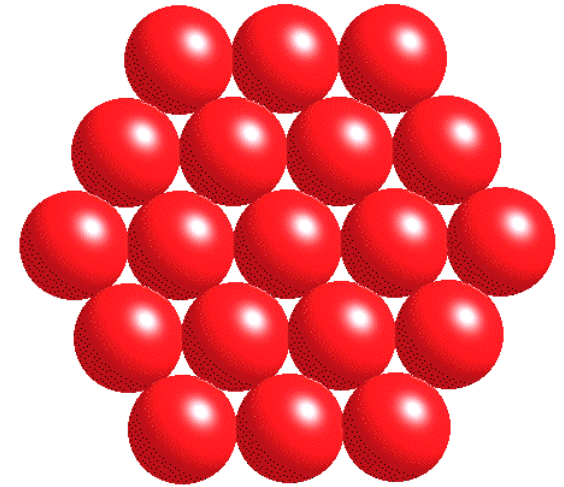
Cada átomo está coordinado en el plano a 6 átomos

Manera más compacta de ocupar un plano

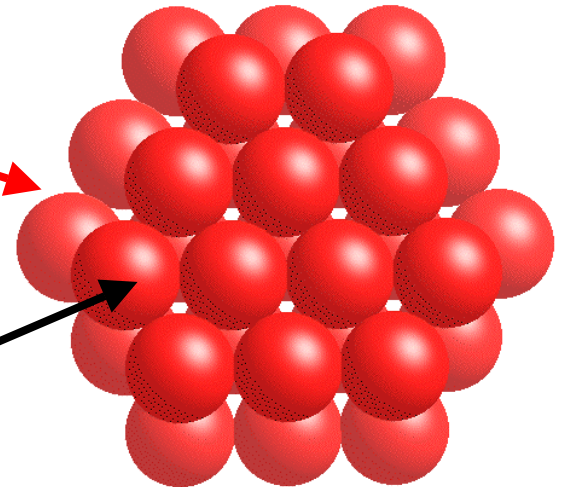


Apilamiento de planos compactos

Plano tipo A



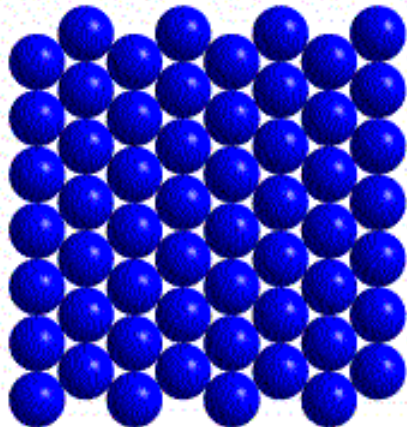
Plano tipo A



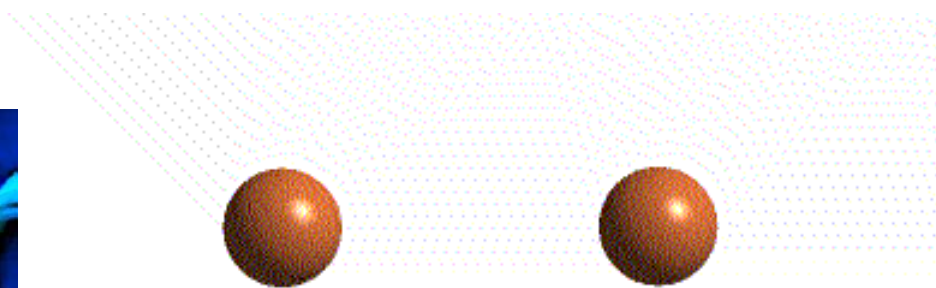
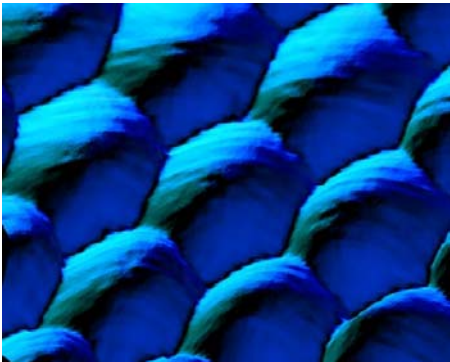
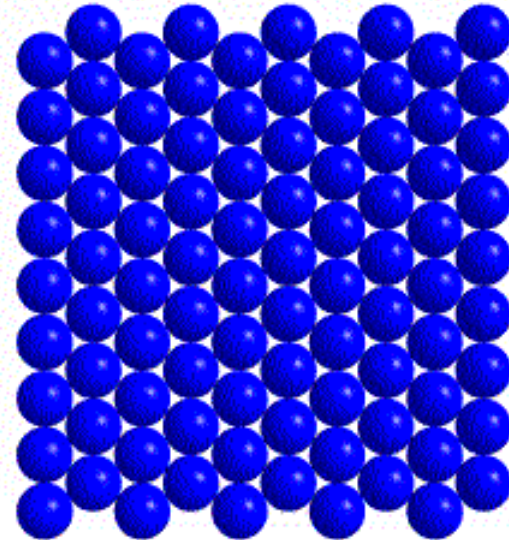
Plano tipo B

La disposición relativa del tercer plano apilado determina que se obtenga la estructura cúbica o hexagonal compacta.

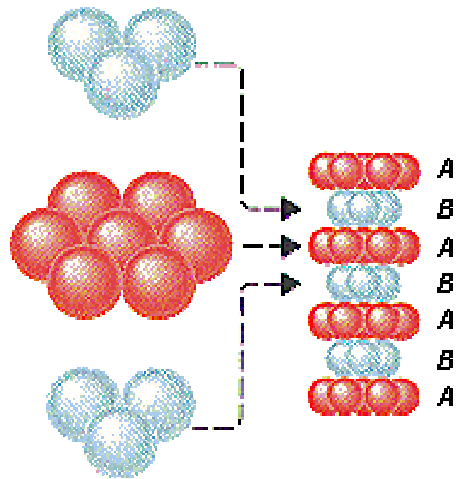
Hexagonal Compacta (HC)



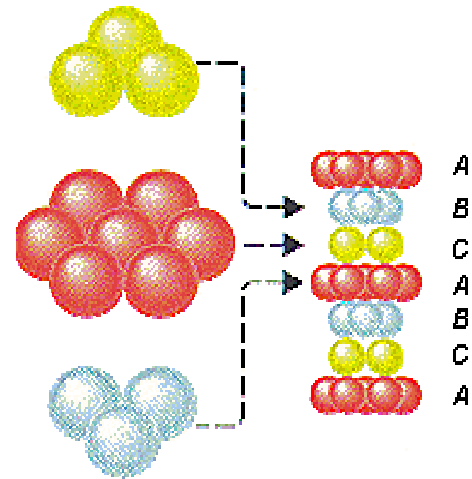
Cúbica Compacta (CC o FCC)



Hexagonal Compacta (HCP) Cúbica Compacta (CCP o FCC)

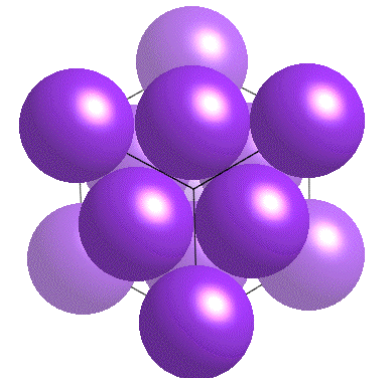
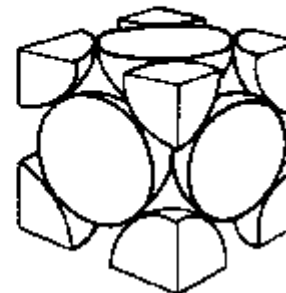
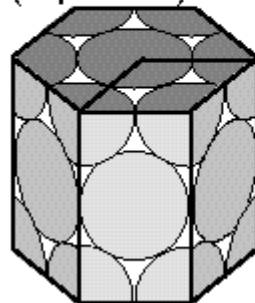
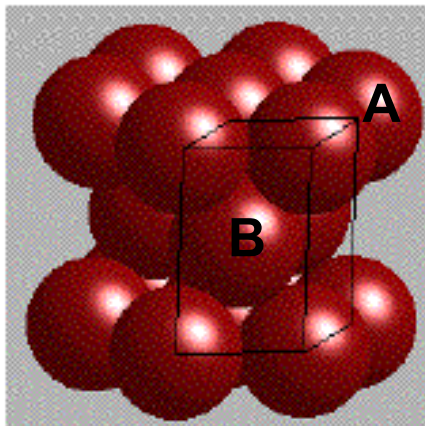
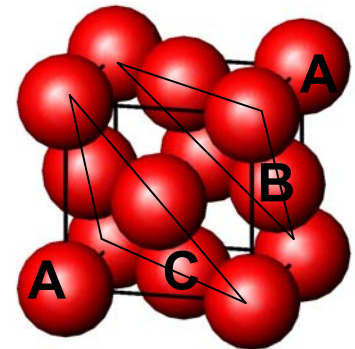


Hexagonal closest packed structure



Cubic closest packed structure

Type of Packing	Packing Efficiency	Coordination Number
Hexagonal close-packed (hcp)	74%	12
Cubic close-packed (ccp or fcc)	74%	12



Huecos en estructuras compactas (cúbica y hexagonal)

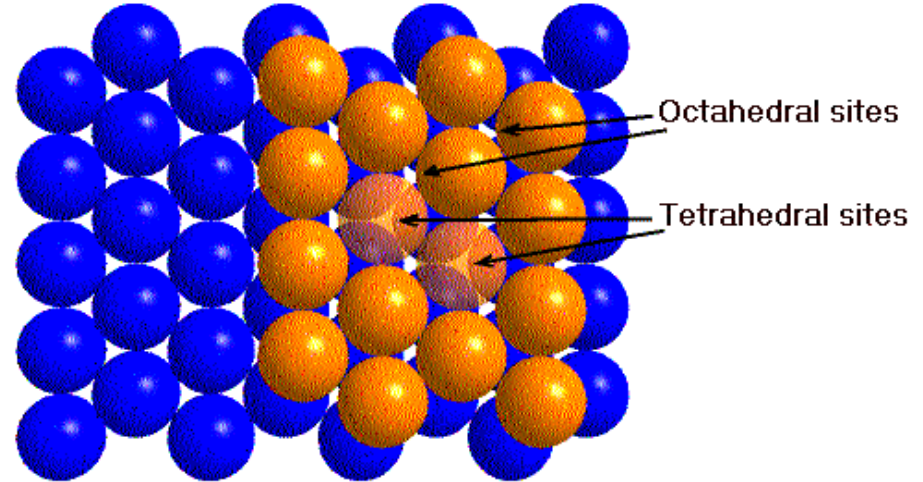
Las estructuras compactas son muy densas pero quedan huecos (26% volumen):

Red con N átomos

$2N$ huecos
tetraédricos

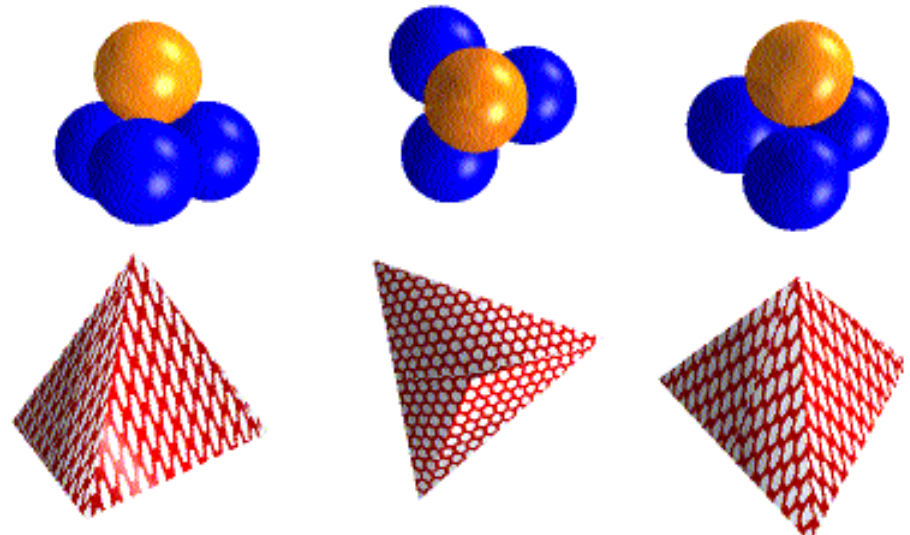
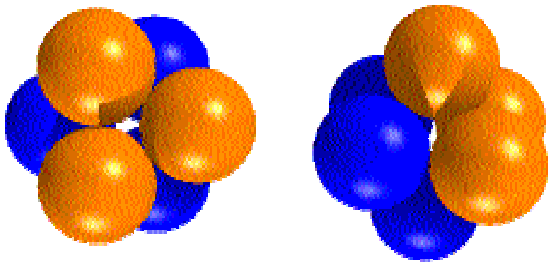
N huecos
octaédricos

Los huecos tetraédricos son más pequeños que los octaédricos



Huecos tetraédricos (Td)

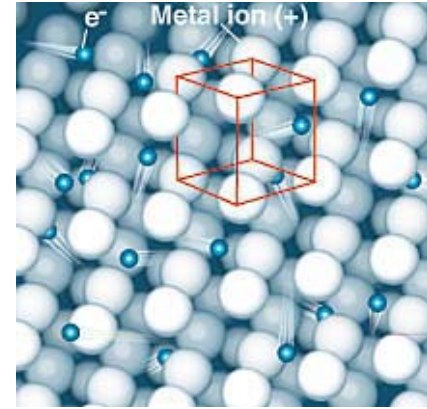
Huecos octaédricos (Oh)



Enlace metálico.

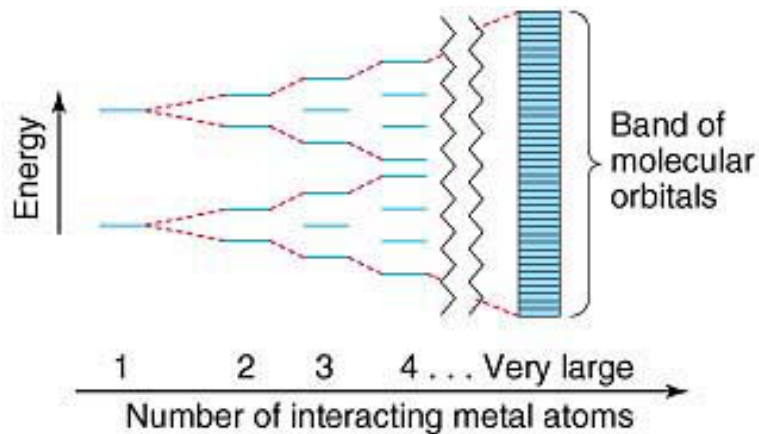
Modelo de mar de electrones

Los restos positivos se encuentran embebidos en un mar de electrones moviéndose libremente.



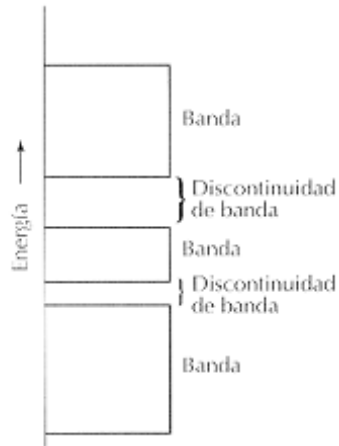
Teoría de bandas

Extensión de la teoría de los OM: N átomos dan N orbitales que tienen una separación extremadamente pequeña entre cada par de niveles de energía sucesivos. A efectos prácticos forman un continuo: **BANDA**

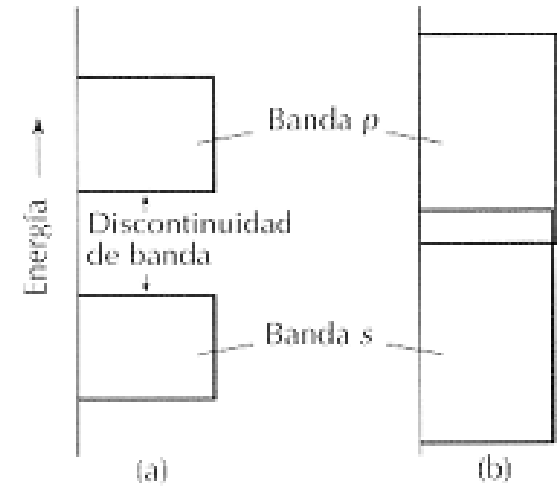


Características enlace metálico

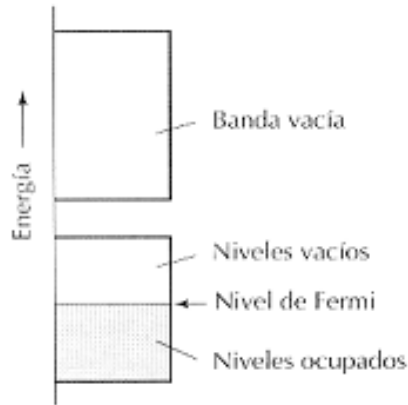
- 1.- Enlace **NO direccional**.
- 2.- Los **electrones pertenecen al conjunto de átomos**.
- 3.- **Todos los electrones** compartidos contribuyen al **enlace**.



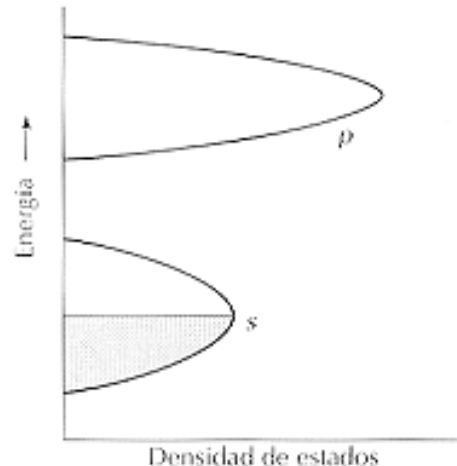
La estructura electrónica (“O.M.”) de un sólido presenta **bandas** de orbitales separadas por **discontinuidades** de energía (GAP) en las que no hay orbitales.



Bandas s y p de sólido (a). El que exista o no GAP entre ellas depende de la separación de los orbitales s y p de los átomos y del grado de interacción. Si la interacción es fuerte las bandas se ensanchan y pueden solaparse (b)



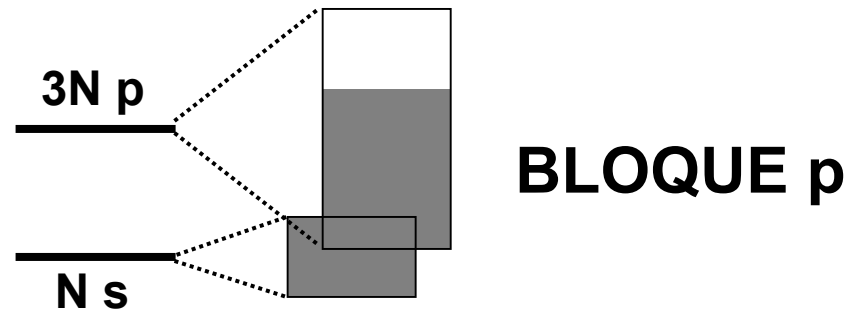
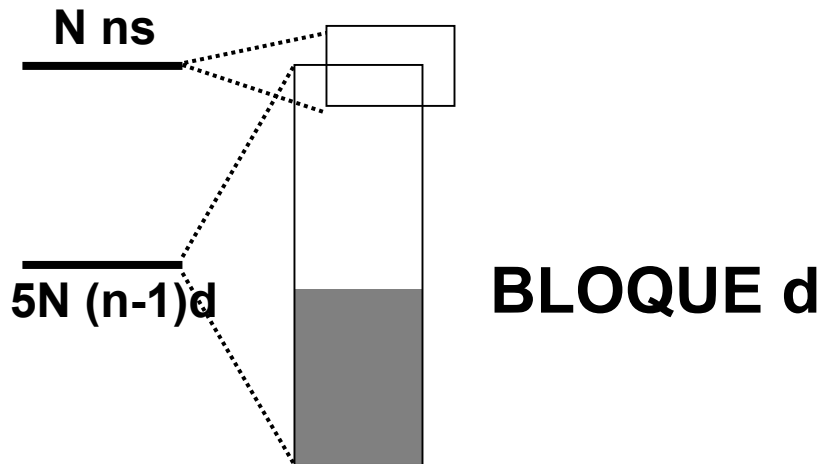
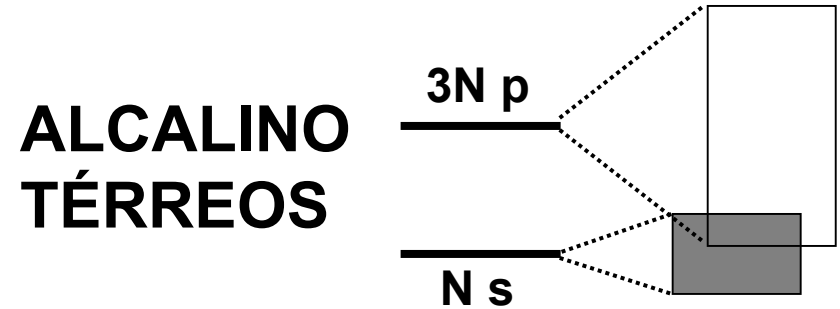
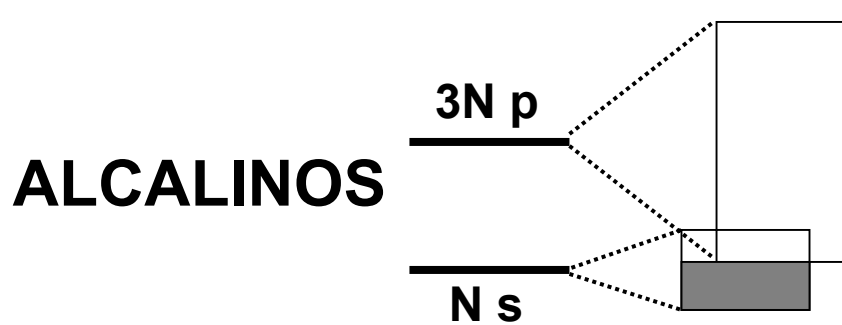
El **nivel de Fermi** es el último nivel ocupado a 0K



El número de estados electrónicos posibles para cada energía no tiene que ser idéntico. Se mide con la **densidad de estados** (DOS).

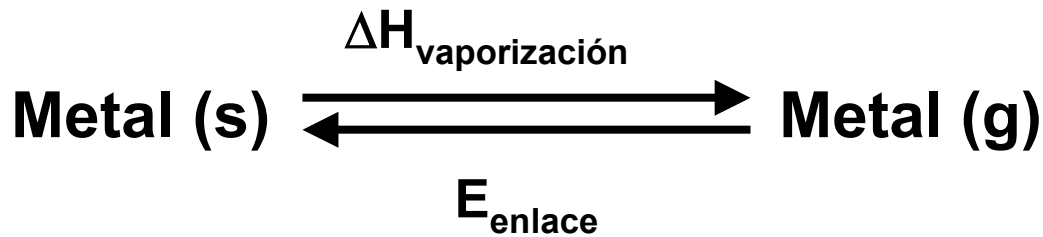
Estructura de bandas de los metales

La estructura de bandas de un metal depende de: la **Energía** de los **Orbitales Atómicos** que la forman y de la **Estructura Cristalina** del metal.



Fuerza del enlace metálico

Se determina experimentalmente con la energía de vaporización

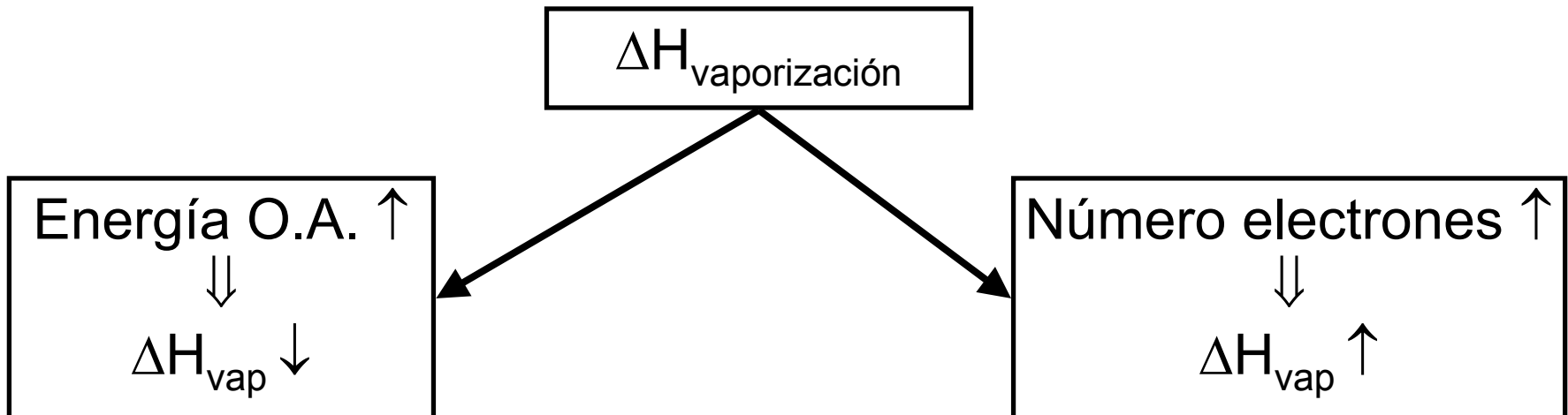


$$\Delta H_{\text{vaporización}}$$

$$E_{\text{enlace}} < > \Delta H_{\text{vaporización}}$$

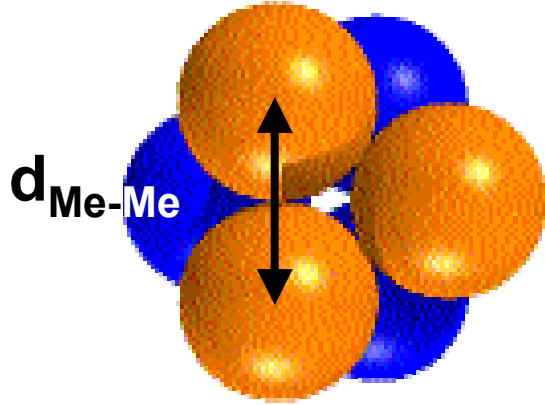
La **energía del enlace metálico** depende de:

la **Energía de los Orbitales Atómicos** que forman las bandas y del **Número de Electrones** cedidos a las bandas.



Fuerza del enlace metálico y radio metálico:

$$r_{\text{met}} = \frac{1}{2} d_{\text{Me-Me}}$$



El radio metálico depende de:

a) el **radio atómico**

y de la

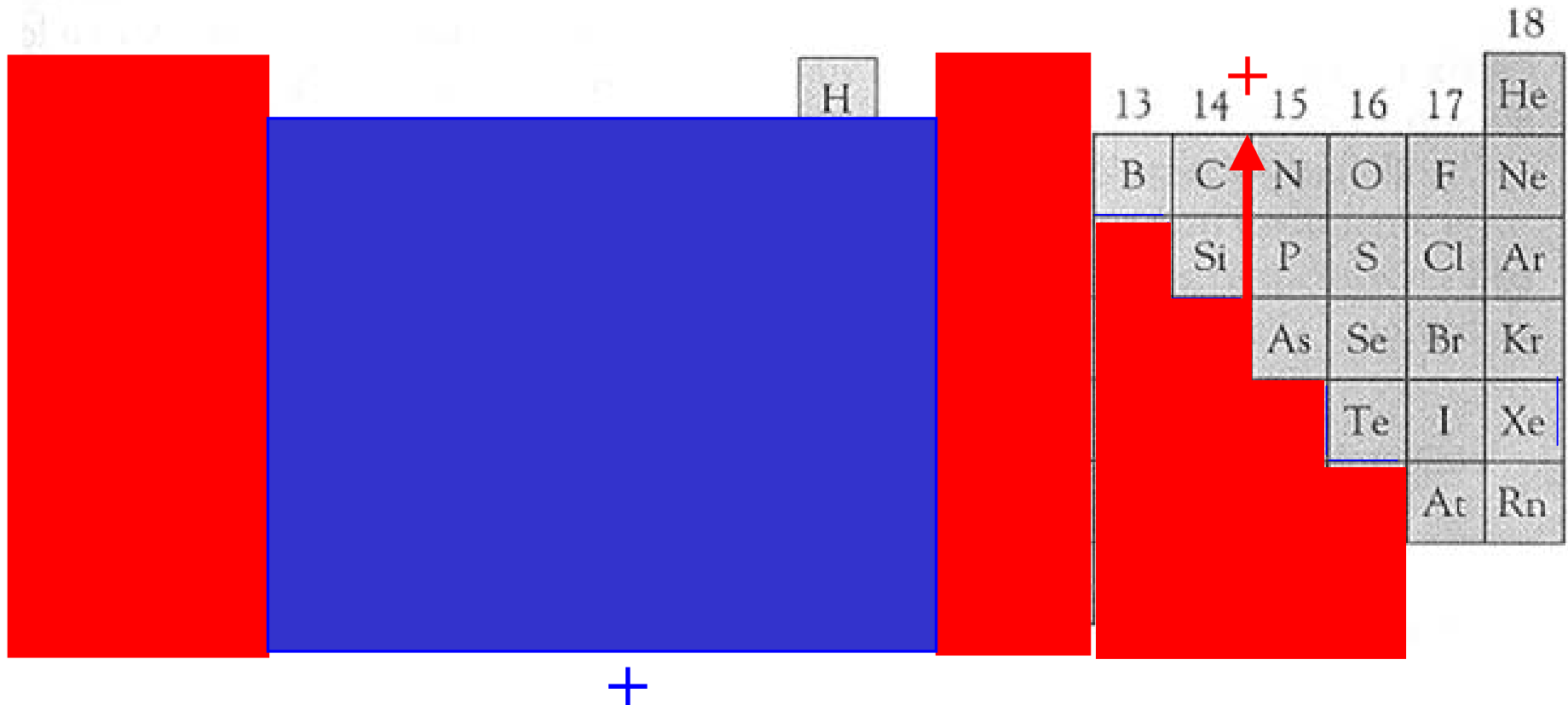
b) **energía de enlace metálico**

Si el **radio atómico aumenta** el **radio metálico aumenta**

Si la **energía de enlace metálico aumenta** el **radio metálico disminuye**

Tendencias periódicas en la fuerza del enlace metálico

1.- Variación de $\Delta H_{\text{vaporización}}$ en Grupos



Metales bloques s y p: En general ΔH_{vap} disminuye al descender en el Grupo

Ej: Metales alcalinos

	Li	Na	K	Rb
ΔH_{vap} (KJmol ⁻¹)	163	108	83	79

En el Grupo el **número de electrones** transferidos a las bandas es **constante** (uno en este caso) mientras que al descender en el grupo la **E_{OA}** **aumenta**: luego disminuye ΔH_{vap}

Metales bloques d:

a) Grupos 3 a 10: En general ΔH_{vap} **aumenta** al descender en el Grupo

	Grupo 4	Grupo 5
n=3	Ti 473 KJmol ⁻¹	V 515 KJmol ⁻¹
n=4	Zr 611 “	Nb 774 “
n=5	Hf 611 “	Ta 781 “

De la **1ª serie transición** (n=3) a la **2ª serie transición** (n=4) se produce un **aumento brusco en ΔH_{vap}** : Los orbitales **4d** tienen mayor energía y están mucho más “extendidos” que los **3d**, luego tienen **mayor tendencia a ceder electrones a las bandas**.

De la **2ª serie transición** (n=4) a la **3ª serie transición** (n=5) se produce un **ligero aumento en ΔH_{vap}** : la **energía** de los orbitales **5d** es **similar** a la de los orbitales **4d** (efecto de la *contracción lantánida*) luego los orbitales **5d** tienen una tendencia a **ceder electrones** a las bandas **ligeramente mayor** que los **4d**.

b) Grupos 11 y 12: En general ΔH_{vap} **disminuye al descender en el Grupo**

Comportamiento **similar** a los **metales bloque s** debido a la similitud **configuración electrónica** $(n-1)d^{10}ns^1$ y $(n-1)d^{10}ns^2$

2.- Variación de $\Delta H_{\text{vaporización}}$ en Períodos

a) Período corto: ΔH_{vap} aumenta al avanzar en el Período

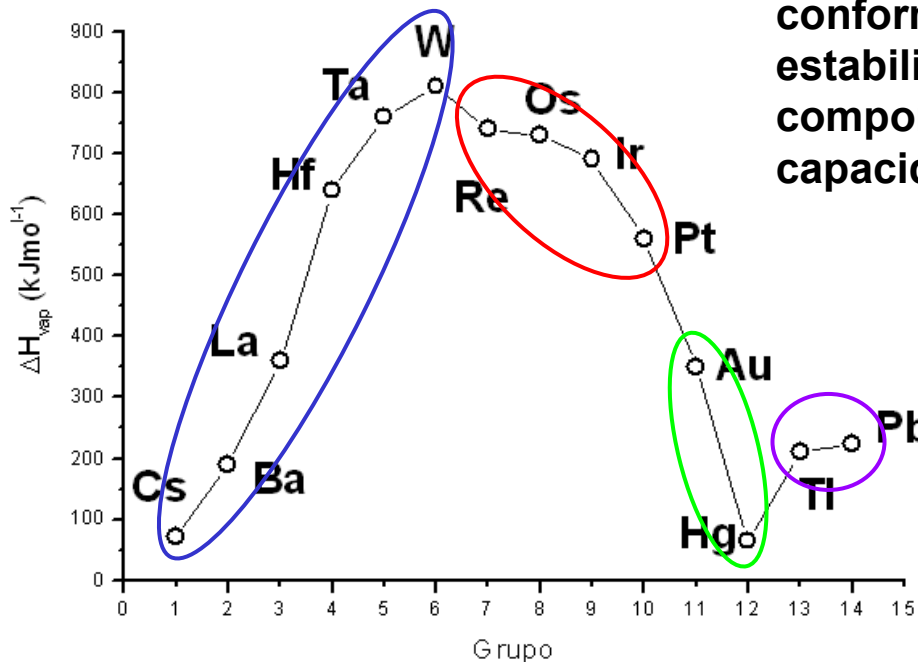
Al avanzar en el Período **aumenta el número de electrones cedidos** a las bandas (1 a 3); además aumenta la carga nuclear efectiva **disminuyendo de la energía de los OA**.

b) Período largo:

Ej: Período n=6

1) ΔH_{vap} aumenta gradualmente hasta W: número de electrones en las bandas aumenta y la energía OA 5d disminuye.

2) ΔH_{vap} disminuye gradualmente hasta Pt: conforme se van llenando los orbitales d se van estabilizando, llega un momento en que se comportan como “internos” y disminuye su capacidad de ceder electrones a las bandas.



c) ΔH_{vap} disminuye bruscamente para Au y Hg: configuración $5d^{10}6s^1$ y $5d^{10}6s^2$. Los electrones “ $5d^{10}$ ” son “internos”; disminuye bruscamente el número de electrones cedidos a las bandas.

d) ΔH_{vap} aumenta gradualmente a partir del TI (metales p): los OA 6p participan en las bandas aportando sus electrones.

Propiedades Físicas.

Propiedades térmicas

Punto fusión (PF) y de ebullición (PE): varían de manera similar a ΔH_{vap}

mayor ΔH_{vap} mayores PF y PE

PF alcalinos son bajos

PF alcalino-térreos son mayores que los PF de los alcalinos

PF metales de transición mayores en el centro de los períodos: metales centro de la TERCERA serie de transición son REFRACTARIOS (PF↑↑)

Calor específico: en general el calor específico de los metales es pequeño; son buenos conductores del calor

Coefficiente de dilatación térmica: metales con altos valores de ΔH_{vap} presentan coeficientes de dilatación térmica bajos

Propiedades mecánicas

Densidad: la alta coordinación (8 o 12) característica de los metales determina su alta densidad. Depende de masa atómica y r_{met}

Dureza y resistencia mecánica (tracción y compresión): directamente relacionados con la fortaleza del enlace Me-Me. A mayor ΔH_{vap} mayor dureza.

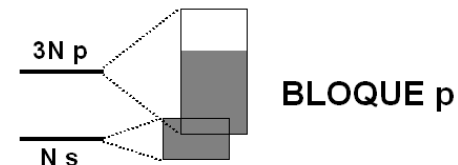
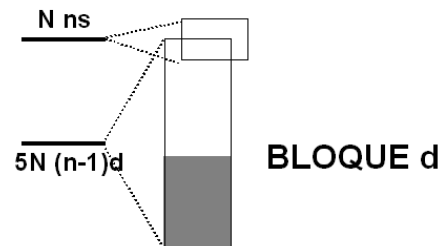
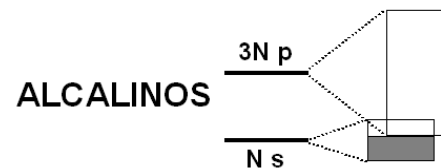
Dúctiles y maleables: los metales son “deformables” sin que se rompa el enlace. Esto se debe a la estructura cristalina y a la naturaleza no direccional del enlace metálico.

Propiedades eléctricas y ópticas

Conducción eléctrica: los metales son buenos conductores de la electricidad ya que tienen estados (niveles) energéticos accesibles a los electrones.

Bandas semillenas y/o solapamiento de bandas.

Propiedades ópticas: Color, opacidad y brillo metálico. Bandas semillenas y/o solapamiento de bandas.



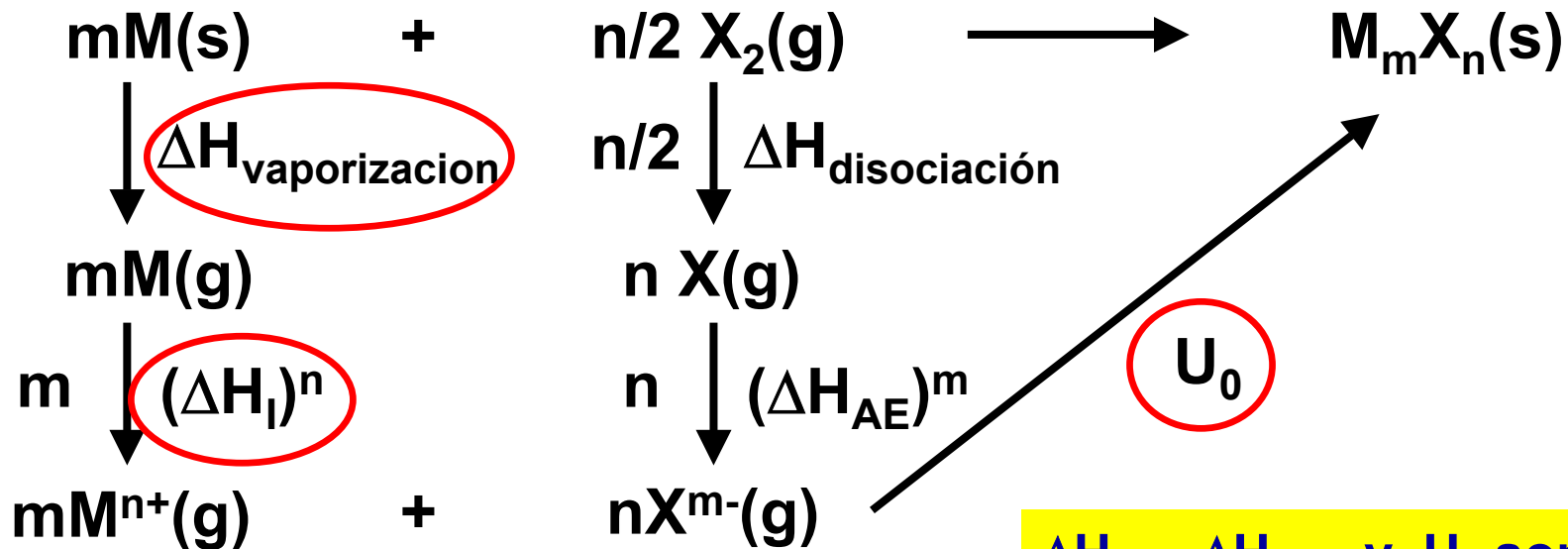
Propiedades Químicas: estabilidad de estados de oxidación.

La reactividad química de los metales está relacionada con la **estabilidad de los diferentes estados de oxidación**.

Se utilizan **criterios termodinámicos** diferentes para reacciones en **estado sólido** o en **disolución**:

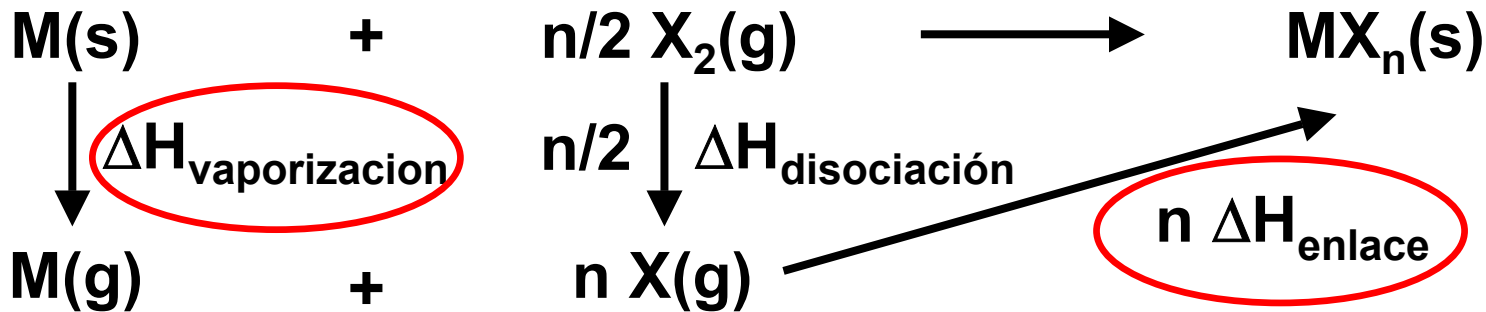
Estado Sólido $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$

Compuestos iónicos: Ciclo de Born-Haber



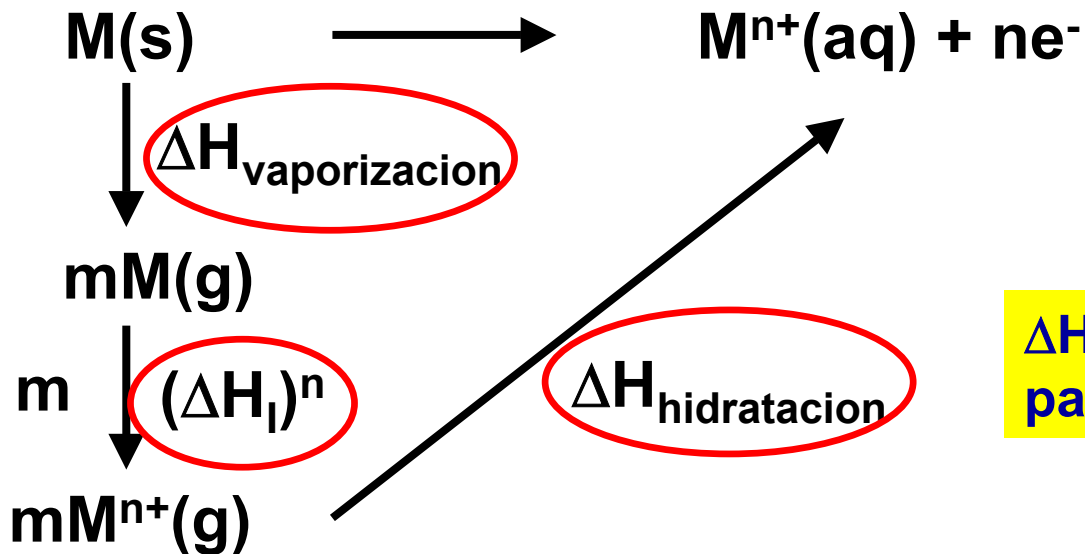
ΔH_{vap} , ΔH_{ioniz} y U_0 son los parámetros más importantes

Compuestos covalentes:



ΔH_{vap} y ΔH_{enlace} son los parámetros más importantes

Reacciones en Disolución Acuosa: $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -n F E^\circ$

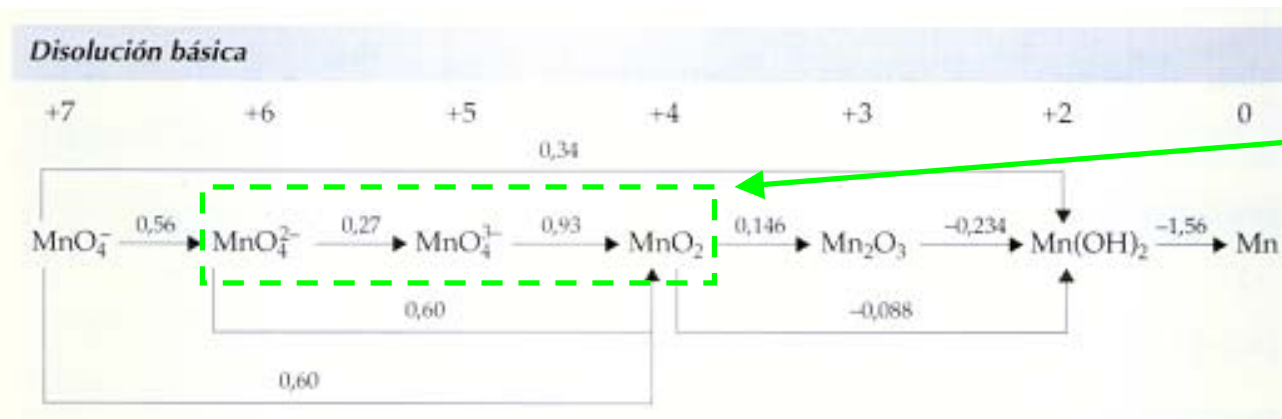
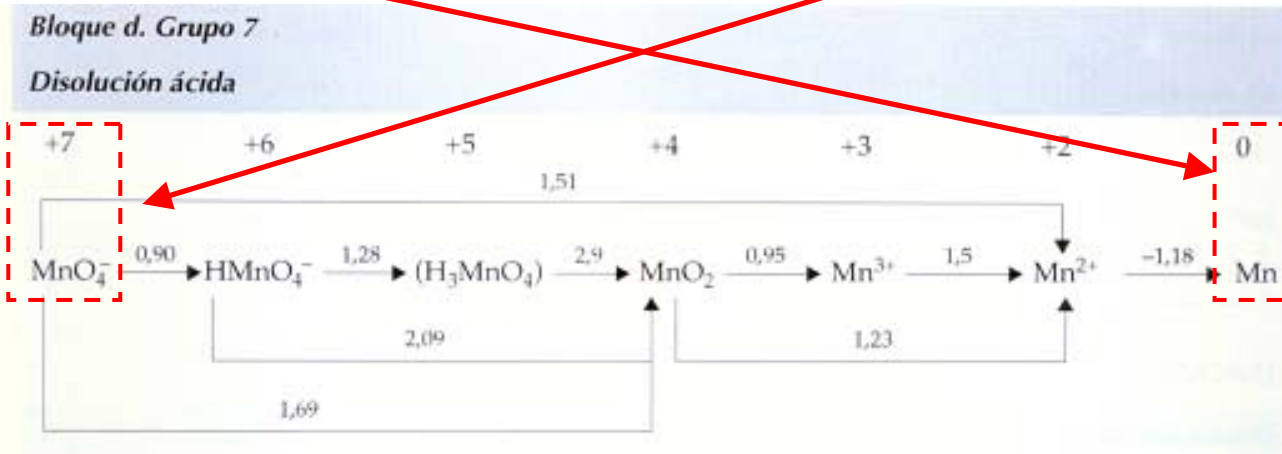


ΔH_{vap} y ΔH_{enlace} son los parámetros más importantes

Diagramas de Latimer, Frost y Pourbaix

Diagramas de Latimer

En el diagrama de Latimer de un elemento se representa en línea horizontal los potenciales normales de reducción (en voltios) conectando las especies en los diferentes estados de oxidación. La forma más oxidada se coloca a la izquierda y la más reducida a la derecha.

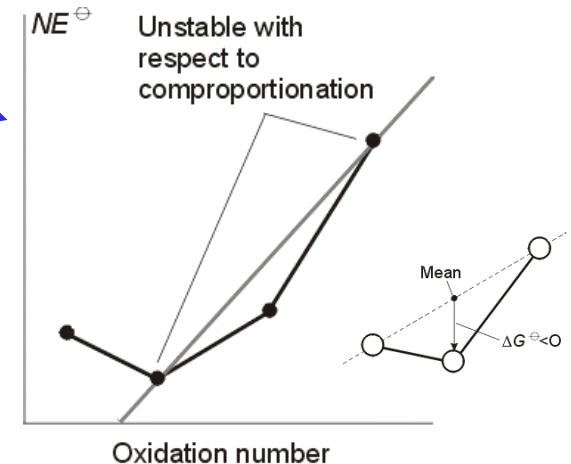
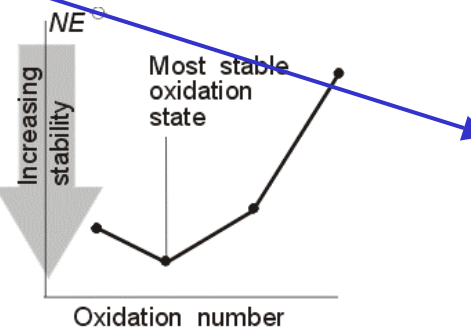
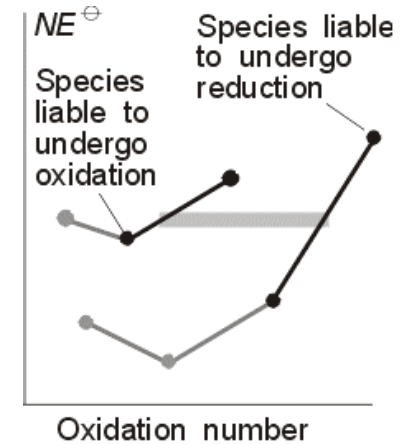
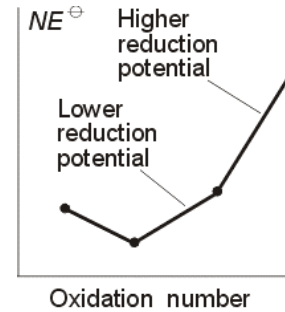
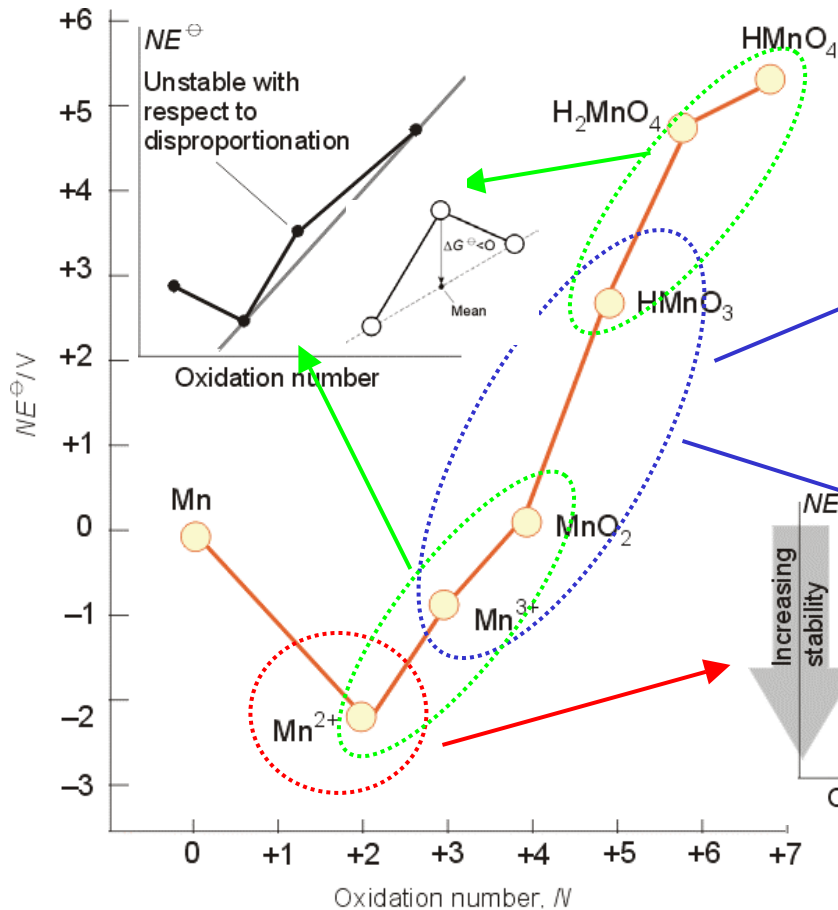


Una especie se dismutará cuando el potencial a la derecha es mayor que a la izquierda.

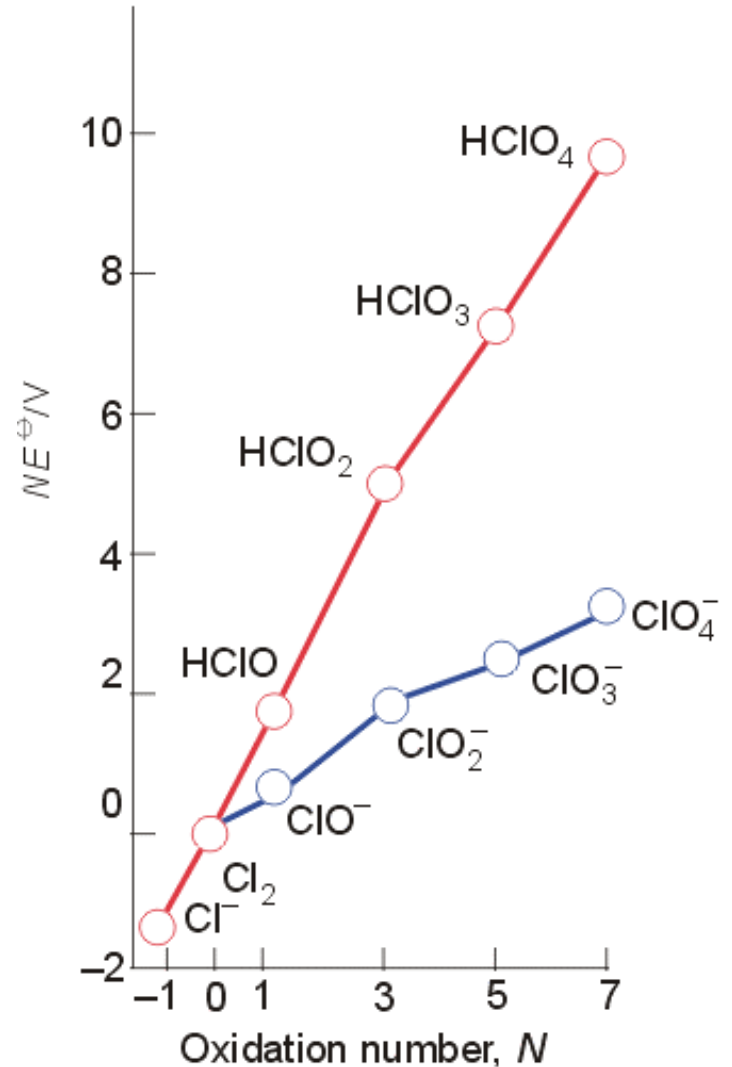
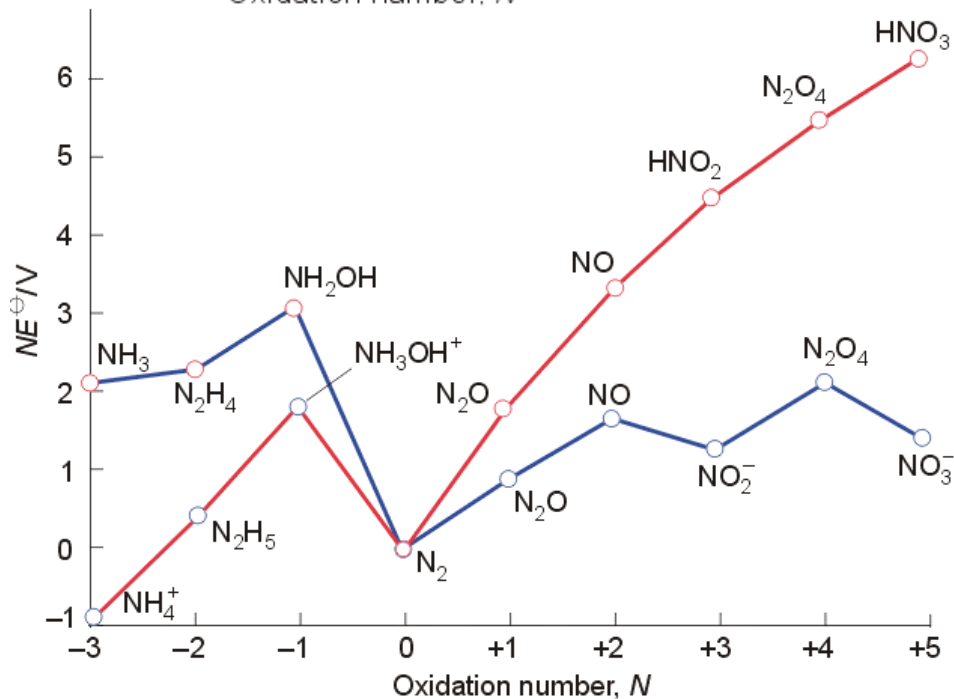
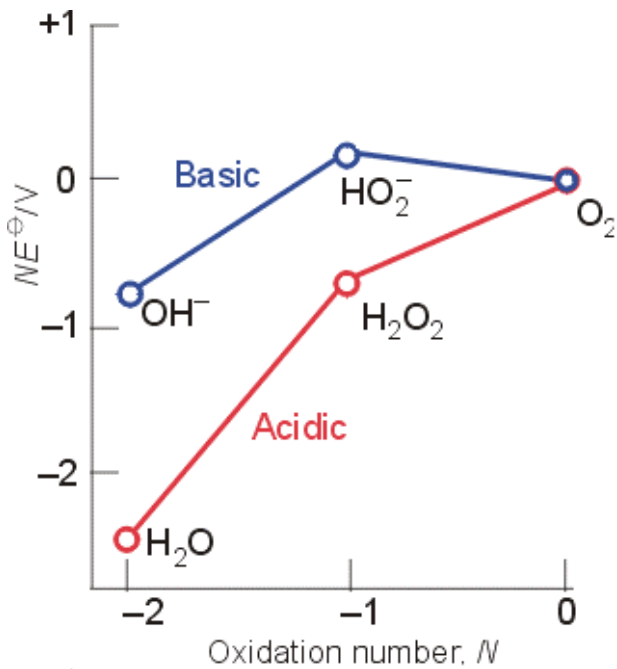
Diagramas de Frost

Previsión de reacción favorable

Un diagrama de Frost para un elemento X es la representación de nE^0 para el par $X(N)/X(0)$ frente al número de oxidación, N, del elemento.

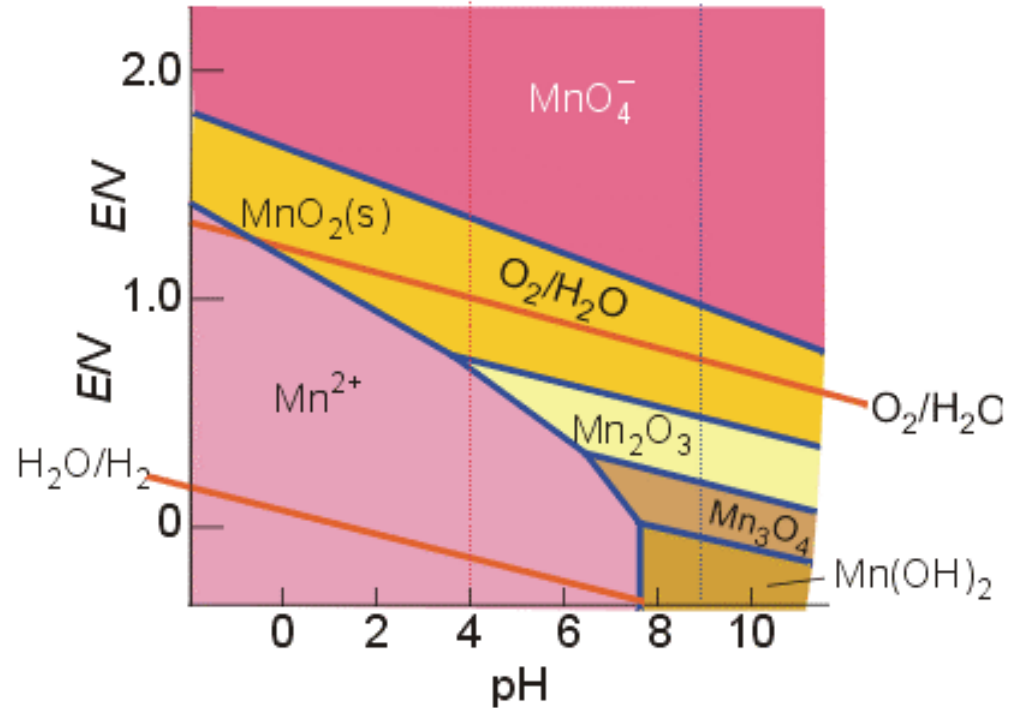
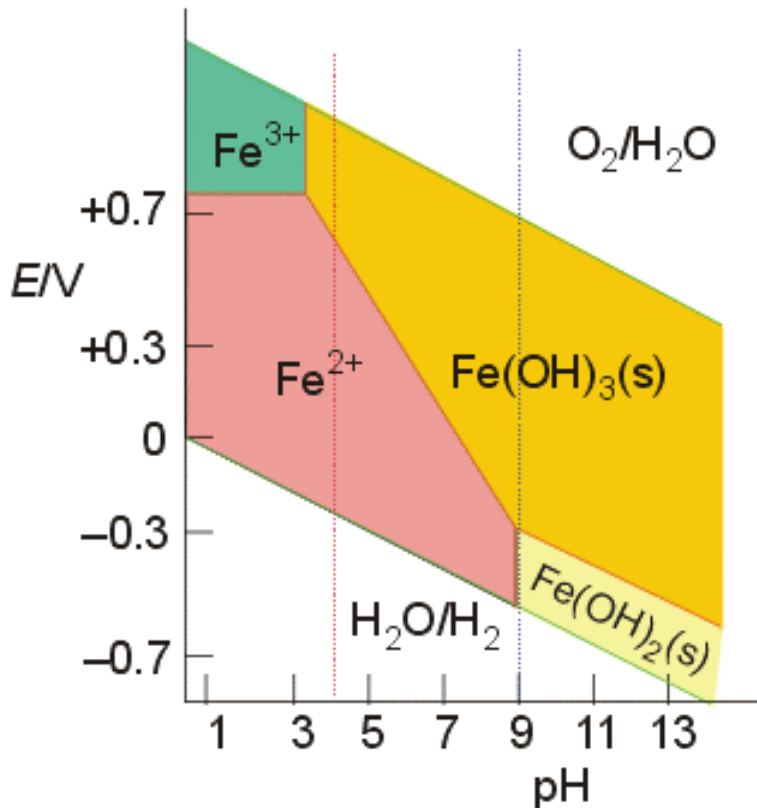


Los diagramas de Frost se construyen para cualquier tipo de elementos y tanto para medio **ácido** como **básico**.



Diagramas de Pourbaix

En un diagrama de Pourbaix se representan las regiones de **potencial/pH** en las que son termodinámicamente estable cada una de las especies de un sistema.



Se representan las líneas de estabilidad del agua para hacerlos más útiles.

Estabilidad de estados de oxidación.

La **estabilidad** de un determinado **estado de oxidación** depende de si el catión se encuentra en **disolución, en estado sólido o complejado** (en estado sólido o en complejo se estabilizan estados de oxidación inusuales).

Ej: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ Sólido el Fe^{+2} es estable al disolver la sal el Fe^{+2} se oxida a Fe^{+3} que es el estado estable en disolución.

Estados de oxidación más estables de los metales **en disolución:**

Bloque s

Estado de oxidación **único:**

ALCALINOS I:

Li^{+1} , Na^{+1} , K^{+1} , Rb^{+1} , Cs^{+1}

ALCALINOTERREOS II:

Be^{+2} , Mg^{+2} , Ca^{+2} , Sr^{+2} , Ba^{+2}

Cationes **incoloros y diamagnéticos** (configuraciones de gas noble)

Bloque p

Varios estados de oxidación.
Más estable, en general, el más bajo.

	s^2p^1		s^2p^2		s^2p^3			
III	Al							
I	Ga	III						
I	In	III	II	Sn	IV			
I	Tl	III	II	Pb	IV	III	Bi	V

Cationes **incoloros y diamagnéticos** (configuraciones nd^{10} y $nd^{10}(n+1)s^2$)

Bloque d

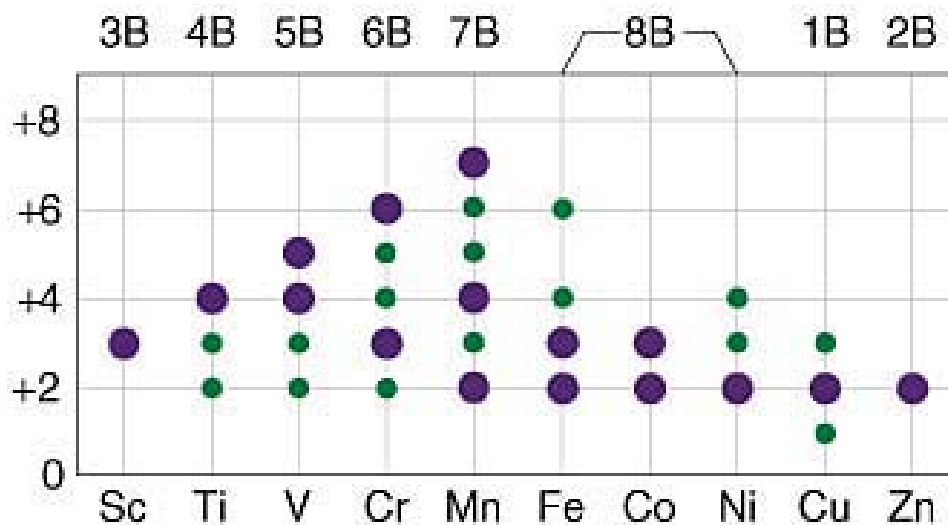
Estados de oxidación **variables**.

1ª Serie de transición

3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
d^1s^2	d^2s^2	d^3s^2	d^5s^1	d^5s^2	d^6s^2	d^7s^2	d^8s^2	$d^{10}s^1$	$d^{10}s^2$
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn

								$d^{10} I$		
	$d^2 II$	$d^3 II$	$d^4 II$	$d^5 II$	$d^6 II$	$d^7 II$	$d^8 II$	$d^9 II$	$d^{10} II$	
$d^0 III$	$d^1 III$	$d^2 III$	$d^3 III$	$d^4 III$	$d^5 III$	$d^6 III$	$d^7 III$	$d^8 III$		
	$d^0 IV$	$d^1 IV$	$d^2 IV$	$d^3 IV$	$d^4 IV$	$d^5 IV$	$d^6 IV$			
		$d^0 V$	$d^1 V$	$d^2 V$	$d^3 V$					
			$d^0 VI$	$d^1 VI$	$d^2 VI$					
				$d^0 VII$						

Muchos son **coloreados** (tránsitos electrónicos) y **paramagnéticos** (con **n** electrones desapareados) con momento magnético $\mu = \sqrt{n(n+2)}$



2ª y 3ª Series de transición

Al descender en los Grupos las $\Delta H_{\text{ionización}}$ disminuyen y se estabilizan estados de oxidación más altos

d^3s^2	V	II	III	IV	V		
	Nb	II	III	IV	V		
	Ta	II	III	IV	V		
d^6s^2	Fe	II	III	IV	V	VI	
	Ru	II	III	IV	V	VI	VII
	Os	II	III	IV	V	VI	VII

Muchos son **coloreados** (tránsitos electrónicos) y **paramagnéticos** (con n electrones desapareados) con momento magnético $\mu = \sqrt{n(n+2)}$

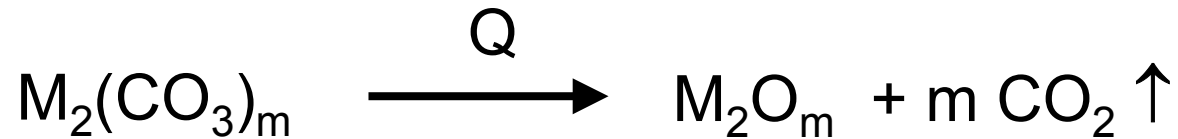
Métodos de obtención de metales.

El método de obtención de un metal depende de
cómo se encuentra en la Naturaleza:

Nativos (elementos puros): muy pocos, los más **nobles** en algunas circunstancias

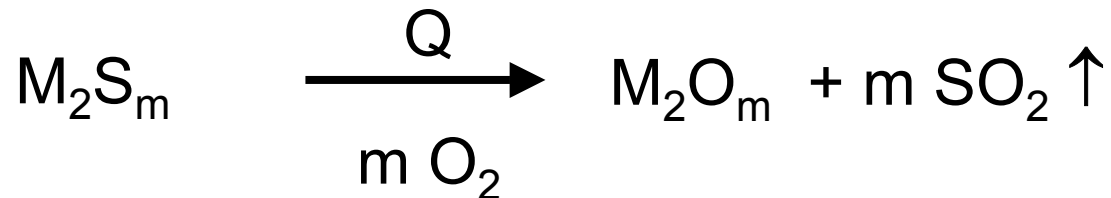
Oxidos: muy frecuente

Carbonatos: bastante frecuente. Se convierten en óxido por **calentamiento**:



Sulfuros: bastante frecuente (piritas).

Se convierten en óxido por **tostación** (calentamiento en presencia de oxígeno):



Cualquier metal se puede obtener por reducción de sus óxidos

Descomposición térmica (calentamiento): muy pocos, óxidos de metales **seminobles**.

Reducción con otro elemento: método general. El elemento reductor tiene que formar un óxido más estable que el que se quiere reducir.

Reducción electroquímica: óxidos de metales muy electropositivos o muy estables hay que reducirlos aplicando corriente eléctrica.

La mayor o menor facilidad de reducción de un óxido metálico depende de su energía de Gibbs de formación:

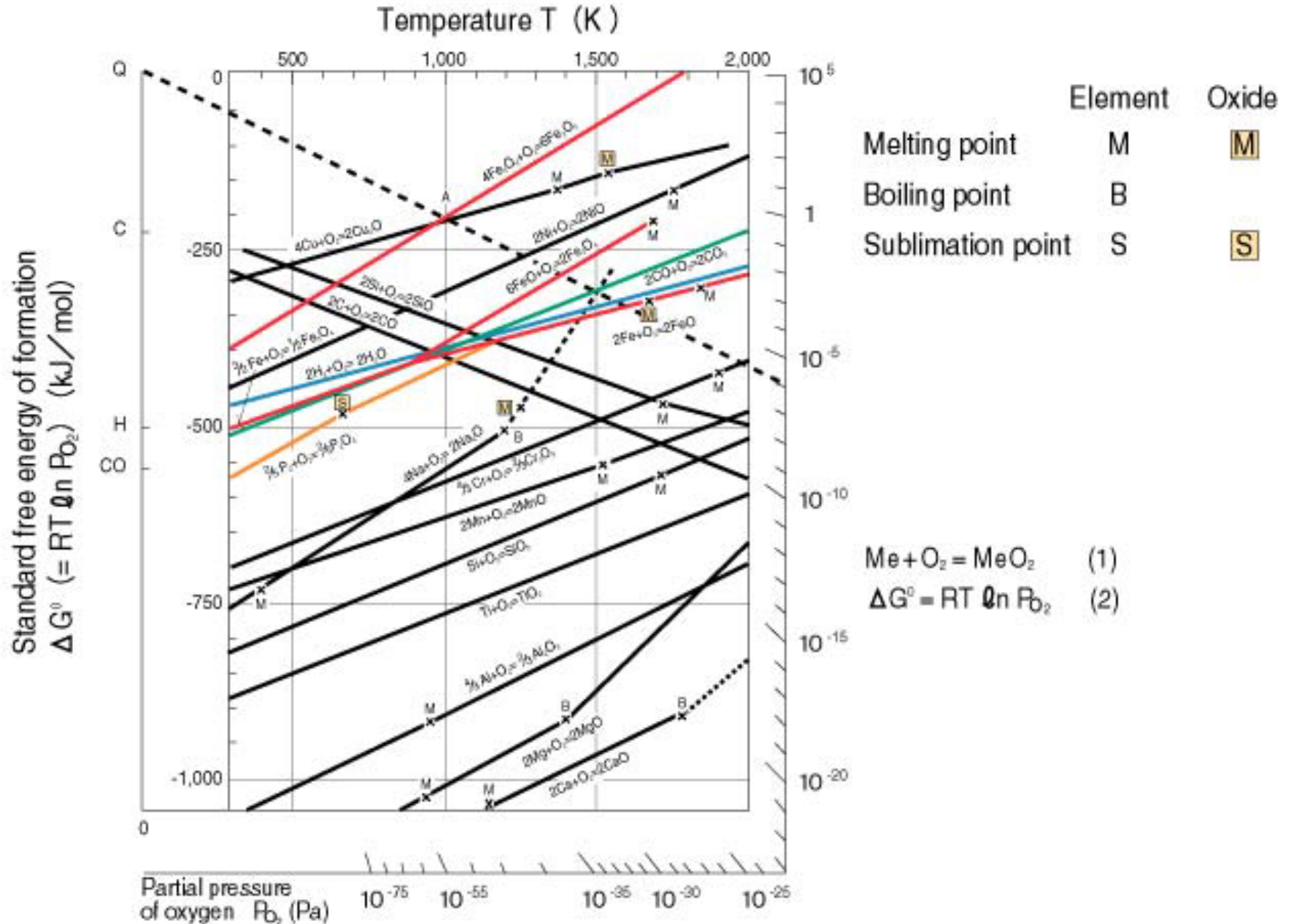
$$\Delta G^{\circ}_{\text{form}} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$$

Cuanto más negativa más estable es el óxido y más difícil obtener el metal puro.

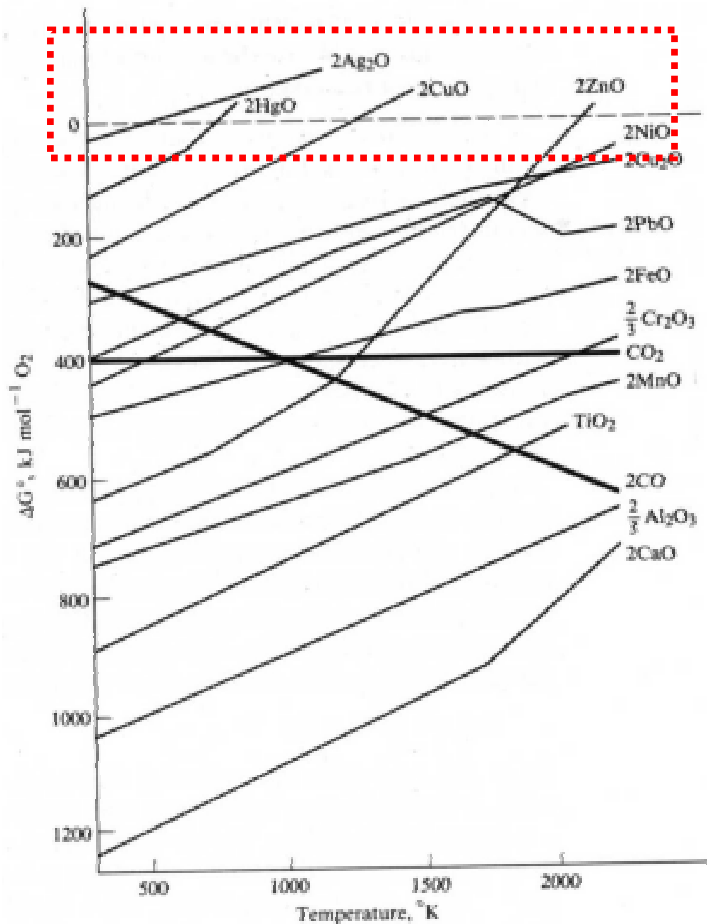
La **representación de $\Delta G^{\circ}_{\text{form}}$ con T para óxidos metálicos se denomina Diagrama de Ellingham** y aporta una visión “gráfica” de las distintas posibilidades de obtener un metal por reducción de su óxido. Los **valores** representados está **normalizados para la reacción en que interviene UN mol de oxígeno:**



Diagrama de Ellingham

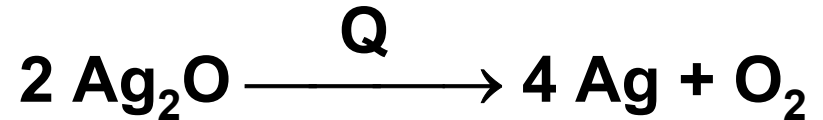


Descomposición térmica



Sólo los **metales seminobles o nobles** pueden obtenerse por descomposición térmica de sus óxidos.

Ej:

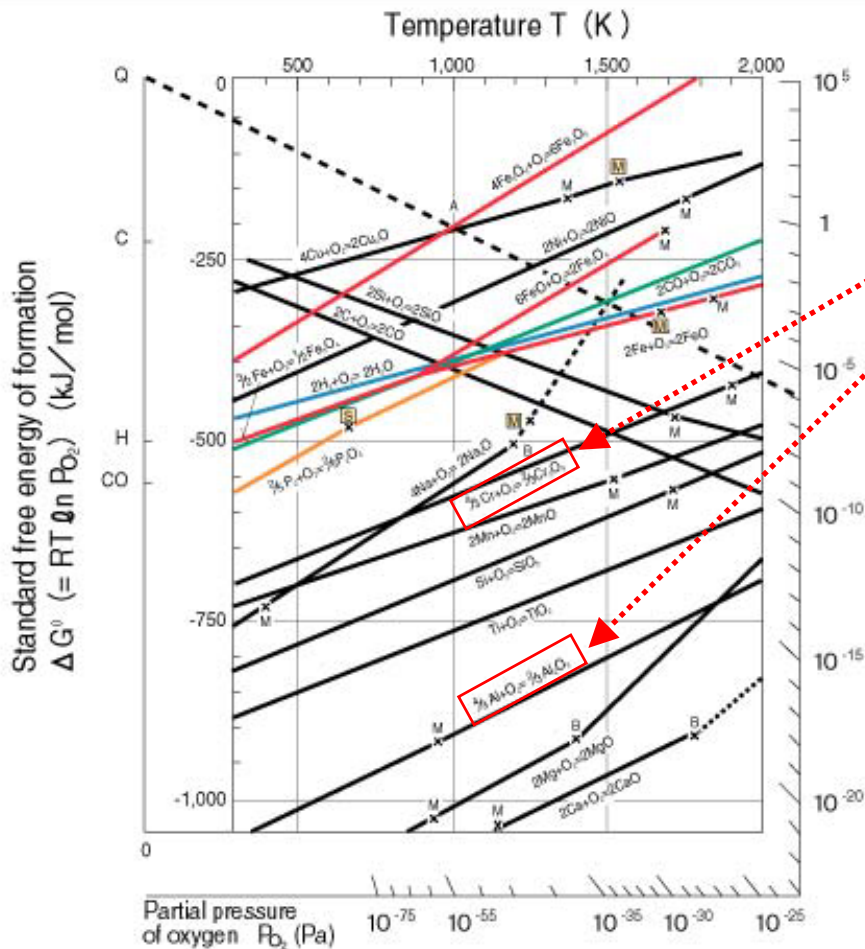


La mayoría de los óxidos metálicos funden o se volatilizan antes de descomponer.

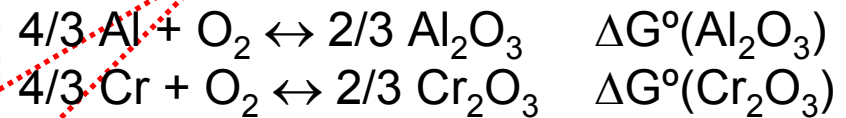
Sería necesario alcanzar temperaturas extremadamente altas para conseguir su descomposición térmica.

Reducción con otro elemento

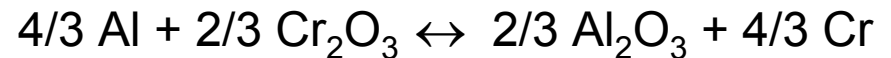
Un metal puede obtenerse por reducción de su óxido utilizando como agente reductor cualquier elemento cuya línea $\Delta G^\circ_{\text{form}} = f(T)$ en el diagrama de Ellingham esté por debajo (de modo que el óxido del elemento reductor sea más estable que el del metal que queremos obtener).



El Al puede reducir al Cr_2O_3

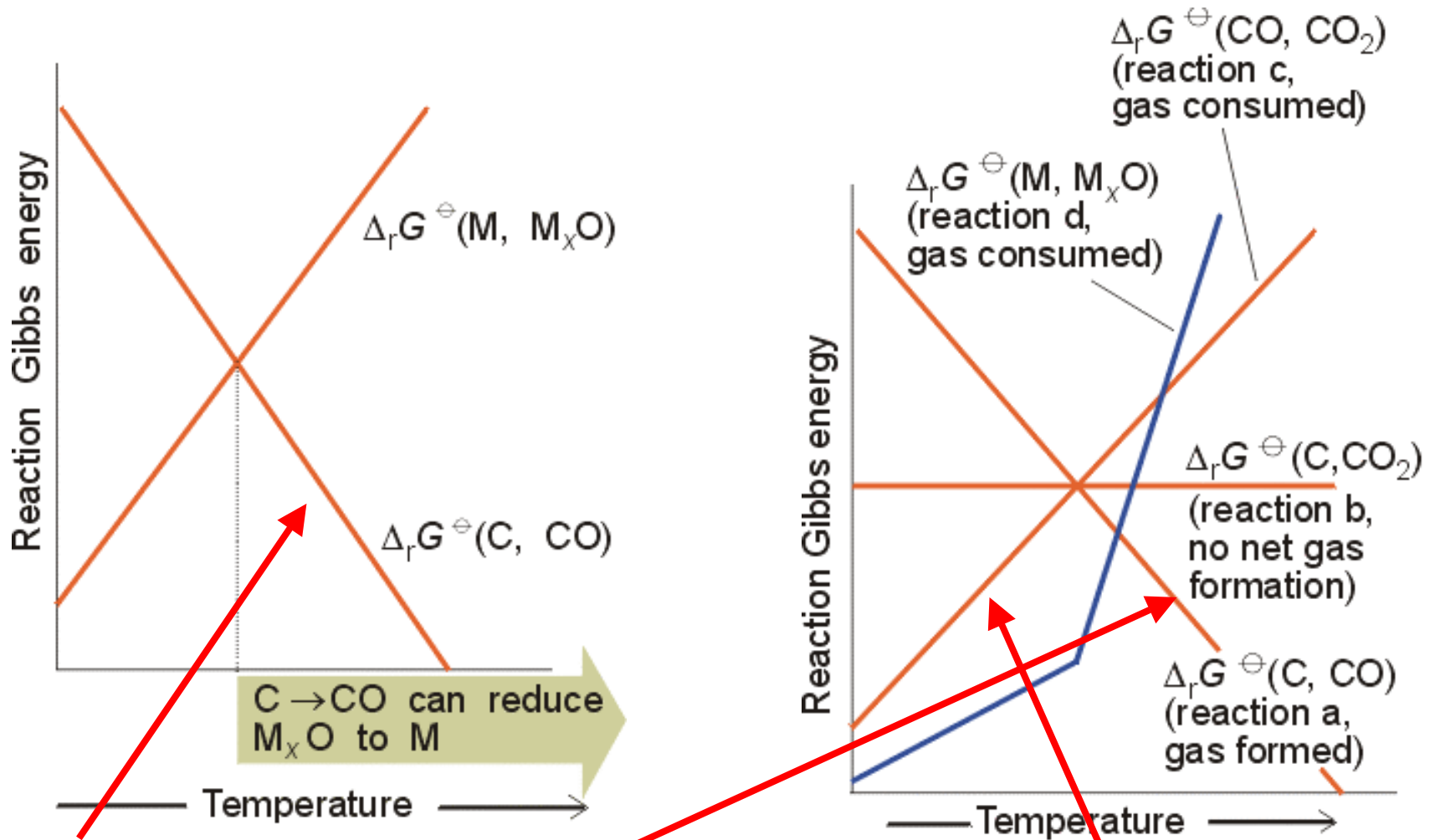


$$|\Delta G^\circ_f(\text{Al}_2\text{O}_3)| > |\Delta G^\circ_f(\text{Cr}_2\text{O}_3)|$$



$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ_f(\text{Al}_2\text{O}_3) - \Delta G^\circ_f(\text{Cr}_2\text{O}_3) < 0$$

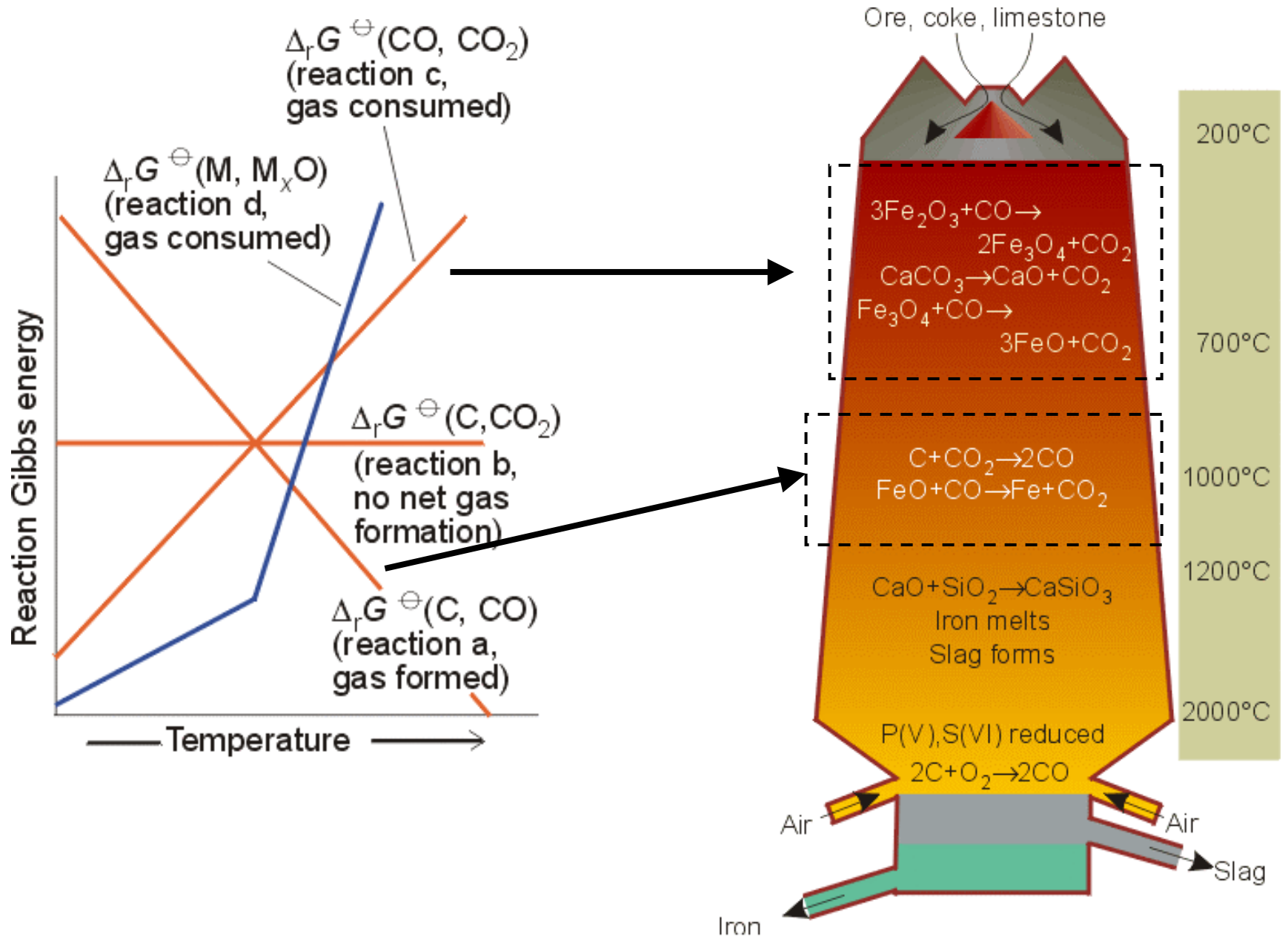
Reducción con carbón: funcionamiento de un alto horno



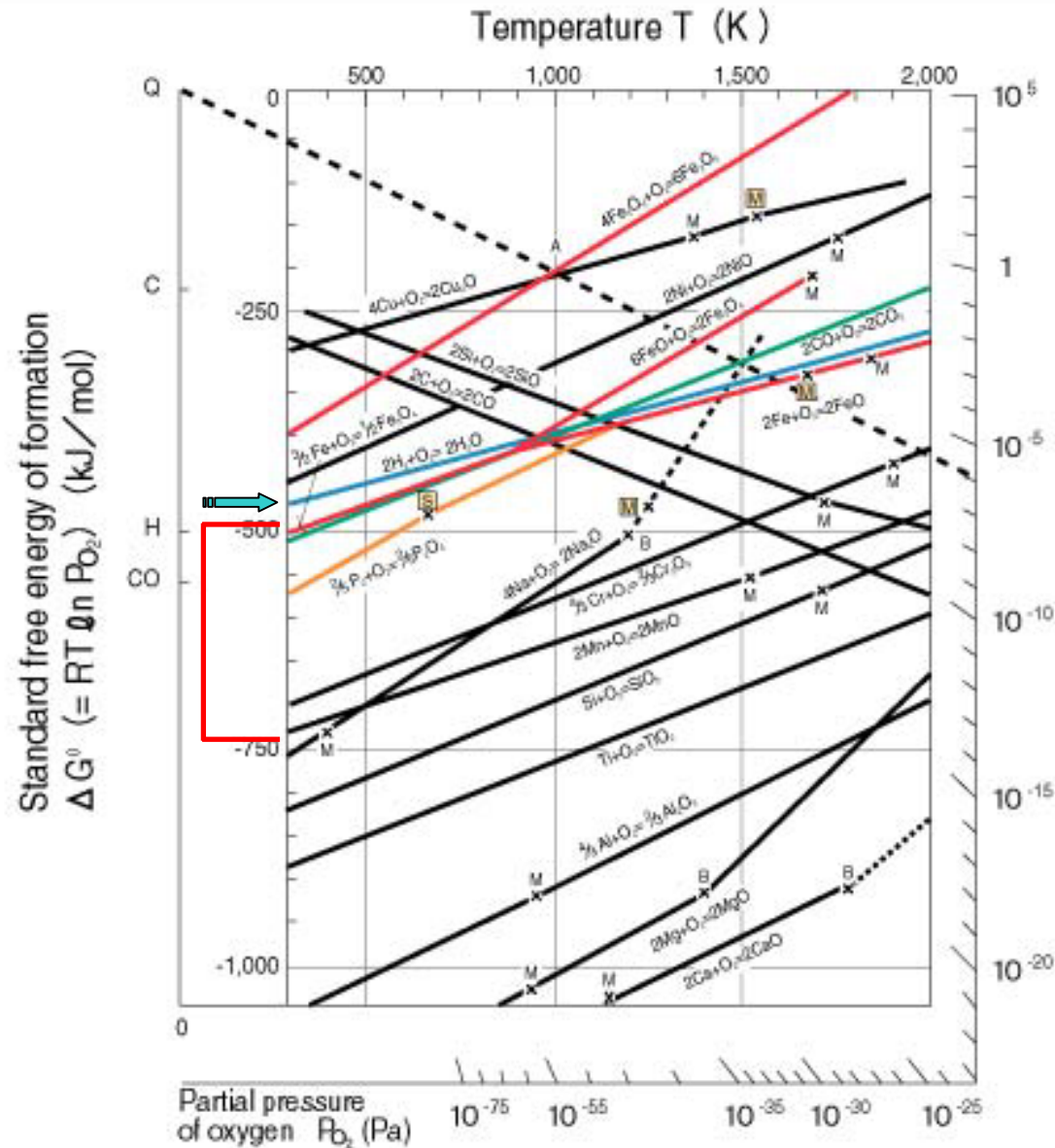
**A alta temperatura el C forma CO:
que puede reducir a la mayoría de
los óxidos metálicos**

A baja temperatura el CO se oxida a CO_2

Reducción con carbón: funcionamiento de un alto horno



Reducción con hidrógeno: obtención de metal ultrafino para catálisis



Según el diagrama de Ellingham sólo unos pocos metales se podrían obtener reduciendo el óxido con hidrógeno.

El margen se amplia hasta el Mn si el H_2O que se forma se retira con la corriente de hidrógeno.

Se obtiene el metal en forma de polvo muy fino, útil como catalizador.