

# 15 Estructura Electrónica y Elementos químicos

- 15.1 Metales, no metales y metaloides
- 15.2 Estados de oxidación más frecuentes
- 15.3 Estructura de los no metales y metaloides en estado elemental
- 15.4 Estado natural y preparación de los no metales
- 15.5 Reactividad, estado natural y preparación de los metales

## 15.1 Metales, no metales y metaloides

Los elementos pueden clasificarse en una forma muy general como *metales*, *no metales* o *metaloides*. Los metaloides 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 15.1.

Tabla 15.1. Propiedades físicas y químicas más características de los metales y no metales

Propiedades físicas	Metales	No metales
	Elevada conductividad eléctrica	Mala conductividad eléctrica
	Elevada conductividad térmica	Buenos aislantes del calor
	Aspecto metálico (gris salvo Cu y Au)	Aspecto no metálico
	Sólidos a temperatura ambiente (salvo Hg)	Sólidos, líquidos o gases
	Maleables (se laminan en hojas)	Quebradizos
	Dúctiles (se estiran en hojas)	No dúctiles
Propiedades químicas	Generalmente tienen pocos electrones de valencia	Generalmente tienen muchos electrones de valencia
	Electropositivos	Electronegativos
	Agentes reductores	Agentes oxidantes
	Bajas entalpías de ionización	Elevadas entalpías de ionización
	Bajas afinidades electrónicas	Elevadas afinidades electrónicas
	Forman cationes	Forman aniones
	Los óxidos e hidróxidos suelen ser básicos o anfóteros	Los óxidos y oxoácidos son ácidos

Las propiedades de los metales son básicamente consecuencia del pequeño número de electrones de valencia y de su carácter electropositivo. Los no metales sólo requieren un pequeño número de electrones para alcanzar la estructura de gas noble, por lo que en su estado elemental se combinan entre sí mediante

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

Figura 15.1. Distribución de los metales, no metales y metaloides en la tabla periódica.

enlaces covalentes. Además, su electronegatividad les confiere unas características químicas diferentes a las de los metales. En compuestos iónicos, los metales suelen ser el catión y los no metales el anión. En compuestos covalentes, los metales suelen ser la parte más positiva y los no metales la más negativa.

Lo dicho justifica que el comportamiento metálico de los elementos en la tabla periódica aumenta en sentido contrario a la electronegatividad, lo que explica la situación de la barrera divisoria entre metales y no metales (figura 15.1). 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 forman oxoaniones).

## 15.2 Estados de oxidación más frecuentes

Algunas reglas generales son las siguientes:

1. Sólo los elementos más electronegativos suelen tener estados de oxidación negativos. Fundamentalmente son H, F, Cl, Br, I, O, S, Se, Te, N, P, C, Si, y, más raramente, At, Po, As, Ge, B. Como la suma de los estados de oxidación de una especie química debe ser 0, los elementos anteriores forman parte de la gran mayoría de combinaciones químicas.
2. El máximo estado de oxidación positivo posible para cada elemento suele ser igual a la última cifra del grupo que lo aloja. Cuando ésta es muy elevada, no suele alcanzarse.
3. Cada elemento sólo suele tener un estado de oxidación negativo que coincide con el número de electrones que le faltan para completar la capa de valencia.
4. El máximo estado de oxidación conocido es 8+ y sólo se ha alcanzado para Ru, Os (grupo 8) y Xe (grupo 18). Estos elevados estados de oxidación sólo pueden alcanzarse mediante enlaces covalentes con átomos muy electronegativos.

**Elementos de los grupos principales.** Los elementos de los **grupos 1 y 2** alcanzan fácilmente los estados de oxidación 1+ y 2+ respectivamente. El hidrógeno también presenta el estado de oxidación 1-. Para los **grupos 13, 14 y 15**, a parte de los estados de oxidación 3+, 4+ y 5+, se conocen los estados de oxidación 1+, 2+ y 3+ respectivamente. La estabilidad de estos últimos estados de oxidación se justifica por la *inercia del par electrónico*  $ns^2$  a participar en enlaces químicos. Esta inercia aumenta al descender en el grupo ya que, los enlaces formados son cada vez más débiles y compensan peor la energía necesaria para promocionar un electrón de un orbital  $ns$  a un orbital  $np$ . Por ello, la estabilidad máxima de los estados de oxidación bajos se presenta en los elementos más pesados de cada grupo (tabla 15.2).

**Tabla 15.2. Estados de oxidación más comunes para los elementos de los grupos 13–15**

<b>Grupo 13</b>	<b>Grupo 14</b>	<b>Grupo 15</b>
B, Al, Ga: sólo 3+	C, Si: fundamentalmente 4+	P: 3+ ó 5+
In: 3+ ó 1+	Ge, Sn: 4+ y 2+	As, Sb: fundamentalmente 3+
Tl: fundamentalmente 1+	Pb: fundamentalmente 2+	Bi: 3+

El elemento cabecera del grupo 15 (nitrógeno) es especial por la alta inestabilidad del estado de oxidación 5+, que se justifica por la ausencia de orbitales  $d$  en la capa de valencia. Además para el nitrógeno también son importantes los estados de oxidación 2+ y 4+. Cuando es la parte más electronegativa del enlace, presenta también el estado de oxidación 3-.

Los elementos del **grupo 16** pueden presentar estados de oxidación 6+, 4+ y 2+. Sin embargo, el oxígeno (cabecera de grupo) no puede alcanzar los estados de oxidación 6+ ni 4+. Al ser el elemento más electronegativo junto al flúor, el estado de oxidación más frecuente es el 2-. Este estado de oxidación también es frecuente en el azufre. Salvo para el elemento cabecera, la estabilidad de los bajos estados de oxidación aumenta al descender en el grupo. En el **grupo 17**, el flúor sólo presenta estado de oxidación 1-, mientras que los demás elementos presentan estados de oxidación 1-, 1+, 3+, 5+ y 7+.

**Gases nobles.** En el **grupo 18**, el estado de oxidación máximo es el 8+. Sólo se conocen combinaciones de Kr y Xe y fundamentalmente de este último (tabla 15.3).

Tabla 15.3. Estados de oxidación más comunes para los elementos del grupo 18

	<i>Kr</i>		<i>Xe</i>		
Estado de oxidación	2+	2+	4+	6+	8+
Ejemplo	KrF <sub>2</sub>	XeF <sub>2</sub>	XeF <sub>4</sub>	XeF <sub>6</sub>	Ba <sub>2</sub> XeO <sub>6</sub>

**Elementos de los grupos de transición.** En la tabla 15.4 se listan los estados de oxidación conocidos para los metales de transición, habiéndose subrayado los estados de oxidación más comunes. Algunos aspectos a resaltar son:

1. Los compuestos de los elementos de los grupos principales raramente tienen electrones desapareados, por lo que adoptan estados de oxidación separados por dos unidades. En contraste, los compuestos de los metales de transición adquieren fácilmente configuraciones estables con electrones desapareados, debido a la menor tendencia de los orbitales *d* a participar en enlaces. Por ello pueden adoptar estados de oxidación que se diferencian en una unidad.
2. Contrariamente a los elementos de los grupos principales, la estabilidad de los altos estados de oxidación aumenta al descender en el grupo.
3. Los elementos de la izquierda prefieren altos estados de oxidación mientras que los de la derecha prefieren bajos estados de oxidación. Ello se puede racionalizar por la mayor estabilidad de los orbitales *d* al avanzar en el grupo, lo que disminuye su tendencia a participar en enlaces.

Tabla 15.4. Estados de oxidación de los metales de transición

	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	
	<b>Sc</b>	<b>Ti</b>	<b>V</b>	<b>Cr</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Co</b>	<b>Ni</b>	<b>Cu</b>	
En negrita los estados de oxidación más comunes		2+	2+	2+	<b>2+</b>	<b>2+</b>	<b>2+</b>	<b>2+</b>	1+	
	<b>3+</b>	3+	3+	<b>3+</b>	3+	<b>3+</b>	3+		<b>2+</b>	
		<b>4+</b>	<b>4+</b>	4+	4+			4+		
			5+	5+	5+					
				6+	6+	6+				
					7+					
		<b>Y</b>	<b>Zr</b>	<b>Nb</b>	<b>Mo</b>	<b>Tc</b>	<b>Ru</b>	<b>Rh</b>	<b>Pd</b>	<b>Ag</b>
			2+	2+	2+		2+	1+	<b>1+</b>	
	<b>3+</b>	3+	3+	3+			<b>3+</b>	<b>3+</b>	2+	
			<b>4+</b>	4+	4+	4+	<b>4+</b>	4+	4+	
			<b>5+</b>	5+						
				<b>6+</b>	6+	6+	6+			
					7+					
						8+				
	<b>La</b>	<b>Hf</b>	<b>Ta</b>	<b>W</b>	<b>Re</b>	<b>Os</b>	<b>Ir</b>	<b>Pt</b>	<b>Au</b>	
				2+	2+	2+	1+	2+	<b>1+</b>	
<b>3+</b>	3+	3+	3+	3+		3+	<b>3+</b>	2+	<b>3+</b>	
		<b>4+</b>	4+	4+	4+	<b>4+</b>	4+	<b>4+</b>		
			<b>5+</b>	5+	5+					
				<b>6+</b>	6+	6+	6+			
					7+					
						8+				

El comportamiento de los elementos del **grupo 12** es similar al de los del grupo 2, presentando casi en exclusividad el estado de oxidación 2+, salvo el Hg para el que es también habitual el 1+ (Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>). Como no es necesario considerar la participación de ninguno de los 10 electrones *d*, generalmente no se incluye este grupo entre los metales de transición.

El **lantano** ( $5d^1 6s^2$ ) presenta en sus compuestos un estado de oxidación 3+. Los **lantánidos** presentan casi en exclusividad dicho estado de oxidación, lo que es indicativo de la poca participación de los orbitales 4f en los enlaces químicos. En contraste, los orbitales 5f de los **actínidos** tienen mayor capacidad para participar en enlaces químicos, por lo que presentan una mayor variedad de estados de oxidación (por ejemplo, el uranio presenta los estados 3+, 4+, 5+ y 6+).

### 15.3 Estructura de los no metales y metaloides en estado elemental

**Grupo 18.** Al tener ocho electrones de valencia, en estado elemental son gases formados por moléculas monoatómicas que interaccionan mediante fuerzas de London que aumentan al aumentar el tamaño del átomo, lo que se refleja en la variación de los puntos de fusión y de ebullición (tabla 15.5).

**Grupo 17 e hidrógeno.** En estado elemental se encuentran formando moléculas diatómicas en las que los átomos se encuentran unidos mediante enlaces simples. Para los halógenos, las energías de enlace X–X (tabla 15.5) disminuyen al bajar en el grupo, con la excepción de F–F que es la más pequeña del grupo.

Tabla 15.5. Algunas propiedades de elementos no metálicos y metaloides

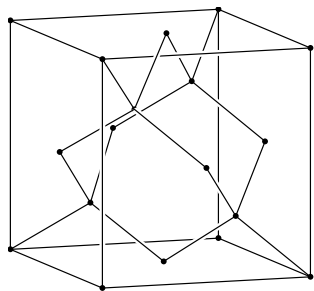
Elemento	Molécula	temp. fusión, °C	temp. ebullición, °C	Energía de enlace ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
H	H <sub>2</sub>	-259,2	-254,4	435
He	He	-272,2 (25 atm)	-268,9	
Ne	Ne	-248,6	-246,1	
Ar	Ar	-189,4	-185,9	
Kr	Kr	-157,2	-153,4	
Xe	Xe	-111,8	-108,1	
Rn	Rn	-71	-62	
F	F <sub>2</sub>	-218,0	-187,9	158
Cl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

**Grupos 14-16.** Oxígeno y nitrógeno se encuentran formando moléculas diatómicas en las que los átomos se encuentran unidos mediante enlaces dobles y triples, respectivamente. El aumento en la multiplicidad del enlace se refleja en el aumento de la energía de enlace al pasar de F<sub>2</sub> a O<sub>2</sub> y a N<sub>2</sub>. Para el oxígeno existe también otra forma molecular llamada *ozono*. El ozono es una *forma alotrópica* de oxígeno. Un elemento presenta *alotropía* cuando sus átomos pueden agruparse en diversas estructuras moleculares ó las moléculas pueden agruparse de distinta manera en el sólido. La formación de un enlace cuádruple entre dos átomos de carbono no es favorable, por lo que este elemento cabecera forma unidades de mayor tamaño. Se conocen tres *formas alotrópicas* para el carbono. Las tres formas alotrópicas para el carbono son:

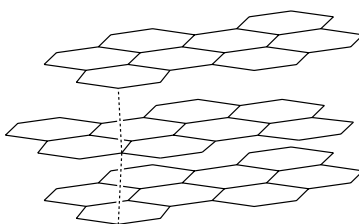
- *diamante*: red covalente tridimensional. El carbono presenta hibridación  $sp^3$ . Sustancia muy dura.
- *grafito*: red covalente bidimensional. El carbono presenta hibridación  $sp^2$ . Las capas son hexagonales con distancias C–C cortas (1,41 Å). Las capas están unidas mediante fuerzas de Van der Waals siendo la distancia entre carbonos de distintas capas de 3,35 Å. Es conductor en direcciones paralelas a los planos

hexagonales, debido a la movilidad de la nube  $\pi$ .

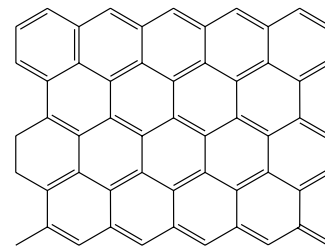
- *fullerenos*: en realidad son un conjunto de formas alotrópicas diferentes, cuyo rasgo común es ser sólidos moleculares. La forma más conocida es el  $C_{60}$  cuyas moléculas tienen la forma de un balón de fútbol.



Estructura del diamante



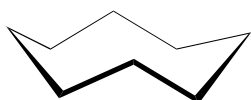
Estructura completa del grafito



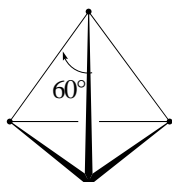
Una de las estructuras de resonancia para el grafito

Los elementos no cabecera de los grupos 14–16 no forman enlaces múltiples entre sí. El azufre en su forma más estable forma moléculas  $S_8$ . El selenio forma también moléculas  $Se_8$  pero tiene otra forma alotrópica similar al telurio que es semimetálica y se conoce con el nombre de *gris*. En el selenio gris, cada átomo está unido a otros dos mediante enlaces covalentes formando cadenas helicoidales.

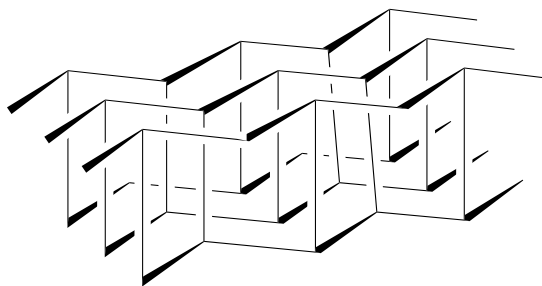
La forma más sencilla del fósforo es la de un sólido molecular formado por tetraedros  $P_4$  y que se conoce como *fósforo blanco*. Una segunda forma alotrópica del fósforo es el *fósforo rojo*, del cual se desconoce todavía de forma exacta su estructura. La tercera forma alotrópica del fósforo, la más estable termodinámicamente, es el *fósforo negro* que se obtiene al calentar la variedad blanca a presiones muy elevadas. Es un sólido covalente muy semejante al grafito, pero las capas son dobles y alabeadas, con cada átomo de fósforo unido covalentemente a otros tres.



azufre,  $S_8$



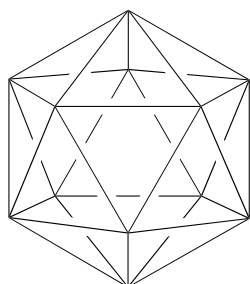
fósforo blanco,  $P_4$



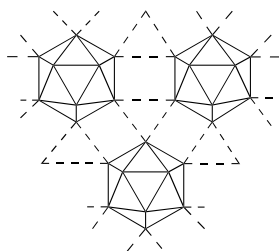
ordenación de los átomos en una capa doble del fósforo negro

Para arsénico y antimonio se conocen formas alotrópicas amarillas que contienen moléculas  $As_4$  y  $Sb_4$  respectivamente, pero las modificaciones más estables tienen apariencia metálica y estructuras semejantes al fósforo negro. Silicio y germanio tienen una estructura similar al diamante.

**Grupo 13.** El boro se presenta en diferentes formas alotrópicas. Todas ellas se caracterizan por estar for-



icosaedro,  $B_{12}$



uniones de icosaedros en el boro  $\alpha$ -romboédrico **figura 15.2**

madras por unidades icosaédricas  $B_{12}$ , unidas entre sí en disposiciones variables. En la figura 15.2 se representa el boro  $\alpha$ -romboédrico.

En la tabla 15.5 puede observarse que los puntos de fusión mayores corresponden a los sólidos de covalentes tridimensionales (C en el diamante, Si, Ge y B), y los menores a los sólidos moleculares ( $H_2$ , gases nobles, halógenos,  $O_2$ ,  $S_8$ ,  $N_2$  y  $P_4$ ).

### 15.4 Estado natural y preparación de los no metales

**Estado natural y reactividad.** Los gases nobles son poco reactivos por lo que se encuentran en estado elemental como constituyentes del aire (tabla 15.6). Sólo el  $F_2$  ataca al Xe a más de 200 °C y a presiones elevadas. El  $O_2$  y el  $N_2$  son cinéticamente poco reactivos debido a sus enlaces múltiples, por lo que se encuentran fundamentalmente en el aire. El oxígeno se encuentra también combinado en el agua y en una gran cantidad de óxidos y oxoaniones metálicos. Salvo con el litio, el nitrógeno sólo reacciona a temperatura y presiones elevadas. Los halógenos, debido a su alta electronegatividad, se presentan como halogenuros. No se presentan en estado natural como  $X_2$  debido a su elevada reactividad. El halógeno más electropositivo, el yodo, se presenta también como yodatos. La reactividad de los halógenos disminuye en el sentido  $F_2 \gg Cl_2 > Br_2 > I_2$ . La elevada reactividad del  $F_2$  es consecuencia de la debilidad de los enlaces que forma consigo mismo y de la fuerza de los enlaces que forma con otros elementos. Los halógenos reaccionan en condiciones suaves con todos los restantes elementos, salvo con  $O_2$  y  $N_2$ . El hidrógeno se encuentra fundamentalmente como agua en la naturaleza. Su reactividad es elevada pero debido a la alta energía del enlace H-H, la energía de activación es alta y las reacciones son generalmente lentas.

De los restantes especies elementales, las más reactivas son las de tipo molecular ( $S_8$ ,  $P_4$ ,  $As_4$ ,  $Sb_4$ ). Las especies  $A_4$  son muy reactivas por la inestabilidad de la estructura cuyos ángulos A-A-A son muy cerrados ( $60^\circ$ ). El  $S_8$  es estable, y de hecho se presenta nativo en la naturaleza, pero por calentamiento reacciona fácilmente generando sulfuros. El azufre se encuentra en la naturaleza también como sulfuros y sulfatos. Selenio y telurio se encuentran como seleniuros y telururos. Los elementos menos reactivos son aquellos que forman sólidos covalentes, sobretudo 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 ó sulfuros.

**Tabla 15.6. Abundancia y materias primas para elementos no metálicos y metaloides**

Elemento	Materia prima	Abundancia en la corteza terrestre(%)	Elemento	Materia prima	Abundancia en la corteza terrestre(%)
H	agua, hidrocarburos	0,9	S	nativo, gases naturales	0,052
He	aire, ciertos gases naturales		Se	seleniuros*	$10^{-7}$
Ne	aire		Te	telururos*	$10^{-7}$
Ar	aire		N	aire	$4,6 \cdot 10^{-3}$
Kr	aire		P	fosfatos	0,118
Xe	aire		As	óxidos, sulfuros, arseniuros	$5 \cdot 10^{-4}$
Rn	desintegración radiactiva		Sb	sulfuros	$1 \cdot 10^{-4}$
F	fluorita, $F_2Ca$	0,06-0,09	C	carbones, grafito	0,032
Cl	cloruros, sobretudo NaCl	0,031	Si	óxidos, oxoaniones	27,72
Br	bromuros	$1,6 \cdot 10^{-4}$	Ge	óxidos, sulfuros	$7 \cdot 10^{-4}$
I	yoduros, yodatos	$3 \cdot 10^{-5}$	B	boratos	$3 \cdot 10^{-4}$
O	aire, agua	46,6			

\* asociados con sulfuros frecuentemente

**Obtención de no metales a partir del aire.** Los elementos contenidos en el aire (tabla 15.7) se pueden obtener por destilación fraccionada del aire líquido (método de Linde). El aire se licúa a  $-200^\circ C$ , con lo que se separan Ne y He del resto de la mezcla. El He y Ne se separan por posterior enfriamiento a  $-250^\circ C$ . El resto de elementos se separan por destilación fraccionada del aire líquido.

**Tabla 15.7. Sustancias elementales en la atmósfera**

Elemento	Composición en volumen (%)	Temperatura de ebullición (°C)	Usos
N <sub>2</sub>	78,08	-196	Síntesis de amoníaco.
O <sub>2</sub>	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.

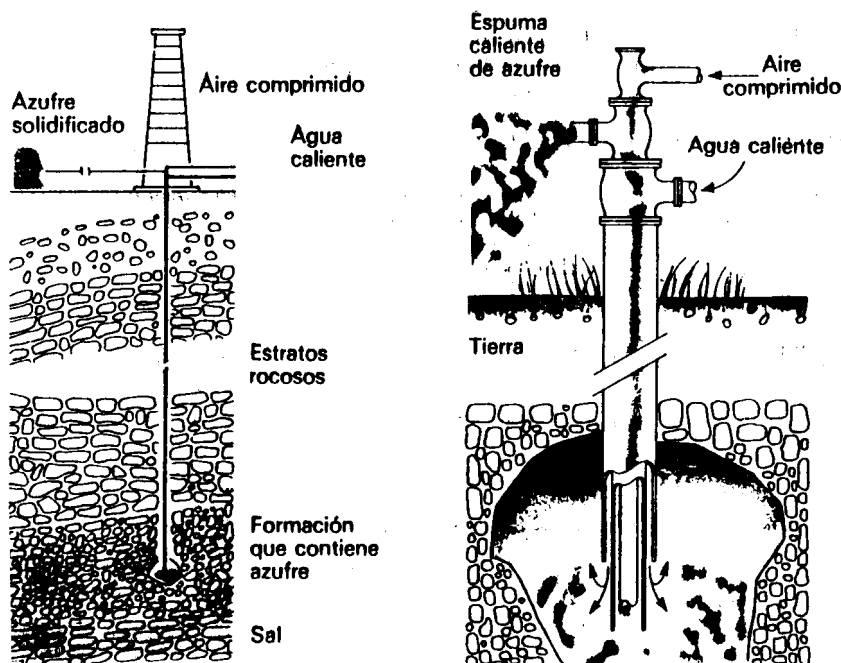
**Obtención de los halógenos.** Los halógenos se obtienen por oxidación química o electroquímica de los halogenuros (tabla 15.8). El flúor, al ser la sustancia más oxidante conocida, sólo puede ser obtenido electroquímicamente. Se usa HF anhidro como reactivo y KF como electrolito. Se obtiene también hidrógeno. El cloro puede ser obtenido por electrólisis de NaCl fundido (se obtiene además sodio), por electrólisis de disoluciones acuosas de NaCl (se obtiene además hidrógeno y queda como residuo hidróxido de sodio), o por oxidación química (por ejemplo con MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>, procedimiento a escala de laboratorio). El bromo y el yodo se obtienen por oxidación de bromuro y yoduro con cloro. El yodo también puede ser obtenido por reducción de yodato con ácido sulfuroso.

**Tabla 15.8. Potenciales de oxidación de los halógenos  $X^-(aq) \rightarrow \frac{1}{2}X_2 + 1 e^-$**

X	F	Cl	Br	I
E° (V)	-2,85	-1,36	-1,06	-0,54

**Obtención de hidrógeno.** El hidrógeno se puede preparar por electrólisis del agua (se obtiene hidrógeno de elevada pureza pero muy caro) o por reducción del agua vapor a altas temperaturas con carbono o hidrocarburos como metano. En este último caso, se obtiene una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono que se conoce como *gas de agua* y que es de gran utilidad industrial.

**Obtención de azufre.** El azufre nativo se extrae por el método de Frasch que se ilustra en la siguiente figura 15.3. Además, el azufre también se obtiene actualmente a partir del H<sub>2</sub>S contenido en el gas natural.



**Figura 15.3.** 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.

**Obtención de no metales y metaloides por reducción.** Muchos no metales y metaloides se encuentran formando combinaciones con estados de oxidación positivos, por lo que deben prepararse por reducción mediante métodos muy similares a los de los metales (ver 15.5).





**Tabla 15.10. Potenciales normales de reducción para los metales en disolución acuosa (en V)**

<b>Grupo 1</b> $[M^+(aq) \rightarrow M(s)]$	Li	Na	K	Rb	Cs					
$E^\circ$	-3,05	-2,71	-2,93	-2,93	-2,92					
<b>Grupo 2</b> $[M^{2+}(aq) \rightarrow M(s)]$	Be	Mg	Ca	Sr	Ba		Ra			
$E^\circ$	-1,85	-2,37	-2,87	-2,89	-2,90		-2,92			
<b>Grupo 13</b> $[M^{3+}(aq) \rightarrow M(s)]$		Al	Ga	In	Tl					
$E^\circ$		-1,66	-0,53	-0,34	+0,916					
<b>Grupo 14</b> $[M^{2+}(aq) \rightarrow M(s)]$			Ge	Sn	Pb					
$E^\circ$			-0,3	-0,14	-0,126					
<b>Metales de transición</b> $[M^{2+}(aq) \rightarrow M(s), \text{ salvo para Sc}, M^{3+}(aq) \rightarrow M(s)]$	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
$E^\circ$	-2,08	-1,63	-1,2	-0,91	-1,18	-0,44	-0,28	-0,29	+0,34	-0,76
$H^+(aq) \rightarrow 1/2 H_2(g) \text{ ó } H_2O(aq) \rightarrow 1/2 H_2(g) + OH^-(aq)$						pH= 0		pH = 7		pH = 14
$E^\circ$						0		-0,42		-0,83

Muchos metales también son oxidados por oxígeno. Nuevamente son generalmente los elementos de los grupos 1 y 2 los que reaccionan con mayor facilidad para producir:

- Grupo 1, con oxígeno limitado:  $M_2O$  (óxido)
- Grupo 1, con oxígeno en exceso:  $Na_2O_2$  (peróxido),  $MO_2$  ( $M = K, Rb, Cs$ , superóxido)
- Grupo 2:  $MO$  (óxido) y  $BaO_2$  (peróxido).

**Estado natural.** Los metales que se oxidan con facilidad se encuentran en la naturaleza en forma combinada. Los que son menos activos (los que tienen potenciales de reducción positivo) pueden aparecer en estado nativo. En la corteza terrestre hay muchos compuestos insolubles de los metales. Los sólidos que los contienen se denominan *minerales*, y de ellos se extraen los metales (tabla 15.11). Los minerales contienen *menas*, o compuestos bastante puros del metal en cuestión, mezcladas con cantidades elevadas de arena, arcilla y otros materiales, denominados *ganga*. Los compuestos solubles suelen encontrarse en el mar o en depósitos salinos, ahí donde se han evaporado grandes cantidades de agua.

**Tabla 15.11. Minerales más comunes**

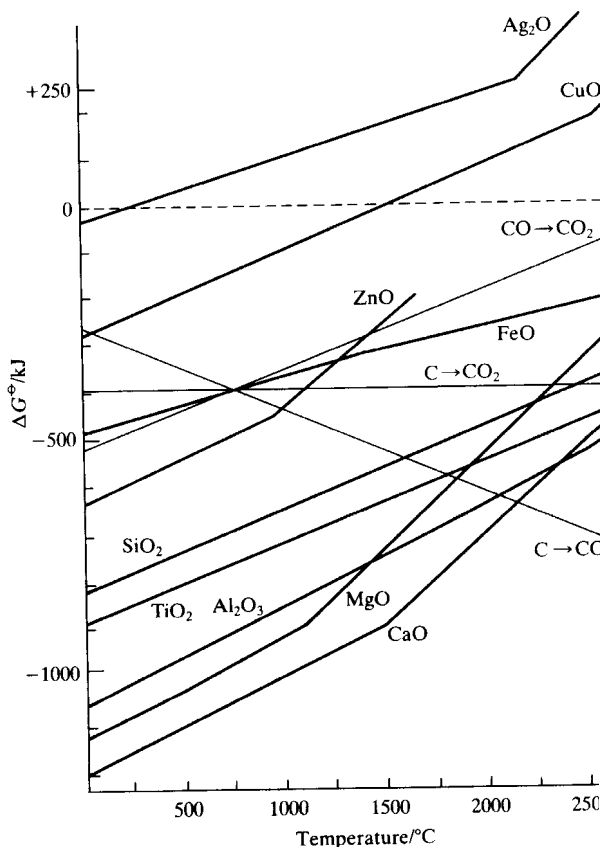
<b>Anión</b>	<b>Ejemplos y nombre del mineral</b>
ninguno (nativos)	Au, Ag, Pt, Os, Ir, Ru, Rh, Pd, As, Sb, Bi
óxidos	hematites, $F_2O_3$ ; magnetita, $F_3O_4$ ; bauxita, $Al_2O_3$ ; casiterita, $SnO_2$ ; periclas, $MgO$ ; sílice, $SiO_2$ .
sulfuros	calcopirita, $CuFeS_2$ ; calcocita, $Cu_2S$ ; esfalerita, $ZnS$ , galena, $PbS$ , pirita de hierro, $FeS_2$ ; cinabrio, $HgS$ .
cloruros	sal gema, $NaCl$ ; silvina o silvinita, $KCl$ ; carnalita, $KCl \cdot MgCl_2$ .
carbonatos	caliza, $CaCO_3$ ; magnesita, $MgCO_3$ ; dolomita, $MgCO_3 \cdot CaCO_3$ .
sulfatos	yeso, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ; epsomita, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ; barita, $BaSO_4$ .
silicatos	berilio, $Be_3Al_2Si_6O_{18}$ ; caolinita, $Al_2(Si_2O_8)(OH)_4$ ; espodumeno, $LiAl(SiO_3)_2$ .

La rama de la ciencia que estudia la obtención de los metales se denomina *metalurgia*. El proceso de obtención de un metal incluye, en general, una o más de las siguientes etapas: a) concentración del mineral, b) reducción del metal, c) purificación del metal.

**Reducción del metal.** Para comprender los diferentes métodos de obtención de metales por reducción, es útil utilizar un *diagrama de Ellingham* (figura 15.4). Este diagrama muestra la variación con la temperatura de  $\Delta G^\circ$  para la oxidación de los metales por mol de oxígeno consumido  $2M + O_2 \rightarrow 2MO$ . 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. Un elemento  $M'$  podrá reducir a un óxido metálico  $MO + M' \rightarrow M'O + M$ , si a la temperatura de trabajo está por debajo en el diagrama de Ellingham. A la hora de estudiar los procesos de reducción, podemos considerar tres tipos diferentes de metales:

- los metales que se reducen con dificultad se preparan por electrólisis;
- los metales “normales” se preparan por reducción con otro elemento, normalmente carbono;

- los metales poco electropositivos se reducen con facilidad por vías diversas.



**Figura 15.4.** Variación de  $\Delta G^\circ$  con la temperatura para la formación de óxidos por mol de  $O_2$  consumido (diagrama de Ellingham).

### Bibliografía

Atkins, págs. 512–530, 659–799; Dickerson, págs. 500–506 (sólo apartado 15.3); Masterton, págs. 85–113, 361–368, 694–696; Russell, págs. 576–712 (este tema y el siguiente); Whitten, págs. 642–800 (este tema y el siguiente). También puede consultarse Brady y Humiston, *Química Básica*, capítulos 18–20.

### Seminarios

#### metales, no metales y metaloides

- 15.1 Traza, sobre un trozo de papel, el perfil de la tabla periódica y marca aproximadamente las regiones donde se encuentran los metales, los no metales y los semimetales.
- 15.2 Escribe el símbolo de
  - a) un elemento de los grupos principales, b) un metal alcalino, c) un metal alcalinotérreo, c) un elemento de transición interna, d) un elemento de transición externa, e) un halógeno.
- 15.3 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.
- 15.4 El berilio y el aluminio forman hidróxidos anfóteros. Busca alguna relación entre su semejanza química y su situación en la tabla periódica.
- 15.5 Predice entre los siguientes pares cuál tendrá mayor covalencia en sus enlaces:
  - a)  $Bi_2O_3$  o  $Bi_2O_5$ , b)  $PbO$  o  $PbS$ , c)  $CaCl_2$  o  $BeCl_2$ , d)  $SnS$  o  $PbS$

#### estabilidad de los estados de oxidación

- 15.6 ¿Por qué las disoluciones de  $Sn^{2+}$  son reductoras pero no las de  $Pb^{2+}$ ?
- 15.7 ¿Por qué los nitratos son más oxidantes que los fosfatos?

#### no metales y metaloides

- 15.8 ¿Por qué el fósforo blanco es autoinflamable al aire?

- 15.9 Explica por qué a temperatura ambiente el cloro es gaseoso, el bromo es líquido y el yodo es sólido.
- 15.10 Explica el hecho de que a temperatura ambiente el hidrógeno existe como molécula diatómica mientras que el fósforo no.
- 15.11 ¿Cómo se explica la conductividad eléctrica del grafito?
- 15.12 ¿Por qué casi siempre los metaloides se producen por reducción química y no por oxidación?
- 15.13 Escribe las ecuaciones químicas para la reducción química de  
a)  $\text{BCl}_3$  con hidrógeno; b)  $\text{As}_2\text{O}_3$  con hidrógeno; c)  $\text{SiO}_2$  con carbono.
- 15.14 Escribe la ecuación química balanceada para la producción de  $\text{Cl}_2$  a partir de  $\text{KMnO}_4$ .
- 15.15 ¿Por qué no puede producirse flúor por oxidación química de  $\text{NaF}$ ?
- 15.16 ¿Qué sucede al pasar una corriente de cloro a través de una disolución que contiene una mezcla de  $\text{KF}$  y  $\text{KI}$ ?
- 15.17 Describe como convertirías  $\text{Br}^-$  en  $\text{Br}_2$ .
- 15.18 ¿Por qué no puede producirse flúor por electrólisis de una disolución acuosa de  $\text{NaF}$ ?

**metales**

- 15.19 Busca alguna explicación que justifique que el litio tenga un potencial normal de reducción menor que el sodio.
- 15.20 Compara las fuerzas de Al, Ga e In como agentes reductores.
- 15.21 Escribe las reacciones químicas que ilustren la reducción química de un compuesto metálico utilizando:  
a) carbono; b) hidrógeno; c) sodio; d) electrólisis.

**Soluciones a los Seminarios**

- 15.1 Ver teoría
- 15.2
- 15.3 Li, Al, Cs, Sn, Ga
- 15.4 Se encuentran situados sobre la misma diagonal en la tabla periódica.
- 15.5  $\text{Bi}_2\text{O}_5$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{SnS}$
- 15.6 Porque al subir en el grupo se estabiliza el estado de oxidación IV frente al II.
- 15.7 Porque el estado de oxidación V es especialmente inestable en nitrógeno.
- 15.8 Porque los ángulos P–P–P son muy cerrados ( $60^\circ$ ) y la estructura resultante es muy inestable, y por tanto reactiva.
- 15.9 Cloro, bromo y yodo forman moléculas apolares, por lo que las únicas fuerzas intermoleculares son del tipo de London, y éstas fuerzas aumentan, para moléculas similares, al aumentar el tamaño.
- 15.10 El hidrógeno sólo forma un enlace covalente, produciendo moléculas diatómicas H–H. El fósforo tiende a formar tres enlaces covalentes. La molécula diatómica  $\text{P}_2$  tendría un triple enlace  $\text{P}\equiv\text{P}$ , pero el tamaño del átomo de fósforo es demasiado grande y desfavorece la formación de un triple enlace. Cada átomo de fósforo prefiere unirse a otros tres con enlaces sencillos P–P, formando unidades de más de dos átomos de fósforo (por ejemplo,  $\text{P}_4$ ).
- 15.11 El grafito está formado por capas en las que cada átomo de carbono está unido a otros tres mediante tres enlaces  $\sigma$  y un enlace  $\pi$ . Los electrones  $\pi$  de los carbonos de una capa están deslocalizados, formando una *nube* de densidad electrónica  $\pi$ , cuya movilidad a lo largo de toda la capa es la responsable de la conductividad eléctrica del grafito.
- 15.12 Porque normalmente se encuentran en la naturaleza en estados de oxidación positivos, a diferencia de muchos no metales.
- 15.13 Ver teoría.
- 15.14 Ver teoría.
- 15.15 Porque su potencial de reducción es el más elevado (ver tabla en tema 14.4).
- 15.16 El  $\text{I}^-$  se oxida a  $\text{I}_2$  y el  $\text{Cl}_2$  se reduce a  $\text{Cl}^-$ .
- 15.17 Por oxidación con  $\text{Cl}_2$ .
- 15.18 Porque se obtendría  $\text{O}_2$  por descarga del  $\text{H}_2\text{O}$ .
- 15.19 Para los procesos  $\text{M}^+/\text{M}$  de los metales alcalinos, los potenciales son  $\text{Na} (-2,71 \text{ V}) > \text{K} (-2,93 \text{ V}) > \text{Li} (-3,05 \text{ V})$ . La posición *anómala* del litio, que no se corresponde con su mayor afinidad electrónica, se debe a que los potenciales se miden en agua, donde los cationes están hidratados. El pequeño catión litio se encuentra muy fuertemente hidratado, lo que dificulta su reducción.
- 15.20 Para los procesos  $\text{M}^{3+}/\text{M}$ , los potenciales son  $\text{In} (-0,34 \text{ V}) > \text{Ga} (-0,53 \text{ V}) > \text{Al} (-1,66 \text{ V})$ . Ver punto anterior.
- 15.21 Ver teoría.