ÍNDICE

Prólogo 11

Tema 1. **Estructura y propiedades de los elementos metálicos** 13

1.1. El enlace metálico 15
1.1.1. Mar de electrones 15
1.1.2. Bandas de energía 16
1.1.3. Energía del enlace metálico 18
1.2. Tipos de estructura cristalina de los metales 19
1.2.1. Estructura hexagonal compacta y estructura cúbica compacta 20
1.2.2. Estructura cúbica centrada en el espacio 22
1.2.3. Otras estructuras de los metales 23
1.3. Propiedades generales de los metales en estado elemental 24
1.3.1. Conductividad eléctrica 25
1.3.2. Radio atómico 26
1.3.3. Puntos de fusión 28
1.3.4. Propiedades térmicas 29
1.3.5. Propiedades mecánicas 31
1.3.6. Propiedades ópticas 32
1.3.7. Propiedades magnéticas 33

Lecturas recomendadas 36
Ejercicios de autoevaluación 36

Tema 2. **Elementos metálicos del bloque *s*** 37

2.1. Consideraciones generales 39
2.2. Metales del grupo 1. Alcalinos 40
2.2.1. Propiedades de los metales alcalinos 41
2.2.2. Estado natural y obtención de los metales alcalinos 46
2.2.3. Aplicaciones de los metales alcalinos 50
2.3. Metales del grupo 2. Alcalinotérreos 54

2.3.1. Propiedades de los metales alcalinotérreos 54
2.3.2. Estado natural y obtención de los metales alcalinotérreos 59
2.3.3. Aplicaciones de los metales alcalinotérreos 62

Lecturas recomendadas 66
Ejercicios de autoevaluación 66

Tema 3. **Elementos metálicos del bloque *p*** 67

3.1. Metales del grupo 13: aluminio, galio, indio y talio 69
3.1.1. Propiedades de los elementos 69
3.1.2. Estado natural y obtención 73
3.1.3. Aplicaciones 75
3.2. Metales del grupo 14: germanio, estaño y plomo 76
3.2.1. Propiedades de los elementos 76
3.2.2. Estado natural y obtención 80
3.2.3. Aplicaciones 81
3.3. Metales del grupo 15: antimonio y bismuto 82
3.3.1. Propiedades de los elementos 82
3.3.2. Estado natural y obtención 84
3.3.3. Aplicaciones 85
3.4. Metales del grupo 16: polonio 85
3.4.1. Propiedades 85
3.4.2. Estado natural, obtención y aplicaciones 86

Lecturas recomendadas 87
Ejercicios de autoevaluación 87

Tema 4. **Elementos metálicos del bloque *d*** 89

4.1. Generalidades y configuraciones electrónicas 91
4.2. Estado natural y obtención 92
4.3. Propiedades físicas 93
4.3.1. Radio atómico y radio iónico 93
4.3.2. Puntos de fusión 95
4.3.3. Color 96
4.3.4. Propiedades magnéticas 97
4.4. Propiedades químicas. Estados de oxidación 99
4.5. Metales del grupo 3 101
4.6. Metales del grupo 4 102
4.7. Metales del grupo 5 104

4.8. Metales del grupo 6 105
4.9. Metales del grupo 7 108
4.10. Metales *3d* de los grupos 8 a 10 110
4.11. Metales *4d* y *5d* de los grupos 8 a 10 116
4.12. Metales del grupo 11 118
4.13. Metales del grupo 12 121

Lecturas recomendadas 125
Ejercicios de autoevaluación 125

Tema 5. **Elementos metálicos del bloque *f*. *Lantánidos y actínidos*** 127

5.1. Generalidades y configuraciones electrónicas 129
5.2. Estado natural y obtención 131
5.3. Propiedades físicas 133
5.3.1. Radio atómico y radio iónico 133
5.3.2. Color 134
5.3.3. Propiedades magnéticas 136
5.4. Propiedades químicas. Estados de oxidación 138
5.5. Aplicaciones 142
5.6. Elementos postactinoides 146

Lecturas recomendadas 148
Ejercicios de autoevaluación 148

Tema 6. **Hidruros de los elementos metálicos** 149

6.1. Clasificación de los hidruros de los elementos metálicos 151
6.2. Hidruros salinos 152
6.2.1. Propiedades de los hidruros salinos 154
6.2.2. Métodos de obtención y aplicaciones 155
6.3. Hidruros metálicos 156
6.3.1. Propiedades de los hidruros metálicos 157
6.3.2. Métodos de obtención y aplicaciones 158
6.4. Hidruros moleculares 158
6.4.1. Hidruros de los elementos metálicos del grupo 13 159
6.4.2. Hidruros de los elementos metálicos del grupo 14 159
6.4.3. Hidruros de los elementos metálicos del grupo 15 160
6.5. Hidruros intermedios 161

Lecturas recomendadas 163
Ejercicios de autoevaluación 163

Tema 7. **Haluros de los elementos metálicos** 165

7.1. Clasificación de los haluros de los elementos metálicos 167
7.2. Haluros de los metales monovalentes 168
7.2.1. Haluros de los metales alcalinos 168
7.2.2. Haluros de los metales monovalentes de las series *d* y *p* 171
7.3. Haluros de los metales divalentes 176
7.3.1. Haluros de los metales alcalinotérreos 176
7.3.2. Haluros de los metales divalentes de las series *d* y *p* 180
7.4. Haluros de los metales trivalentes 185
7.4.1. Estructuras cristalinas y propiedades 186
7.4.2. Obtención y aplicaciones 187
7.5. Haluros de los metales tetravalentes y de valencia superior 188

Lecturas recomendadas 191
Ejercicios de autoevaluación 191

Tema 8. **Óxidos metálicos** 193

8.1. Óxidos de los elementos metálicos. Clasificación 195
8.2. Óxidos de los metales monovalentes 196
8.2.1. Óxidos de los metales alcalinos 196
8.2.2. Óxidos de los metales del bloque *d* en estado de oxidación (+1) 197
8.3. Óxidos de los metales divalentes 199
8.3.1. Óxidos de los metales alcalinotérreos 199
8.3.2. Óxidos de los metales del bloque *d* en estado de oxidación (+2) 201
8.3.3. Óxidos de los metales del bloque *p* en estado de oxidación (+2) 206
8.4. Óxidos de los metales trivalentes 207
8.5. Óxidos de los metales tetravalentes 211
8.6. Óxidos de los metales con valencia superior a cuatro 215

Lecturas recomendadas 218
Ejercicios de autoevaluación 218

Tema 9. **Hidróxidos y peróxidos de los elementos metálicos** 219

9.1. Hidróxidos metálicos 221
9.1.1. Generalidades 221
9.1.2. El ion OH^- en los cristales de hidróxidos metálicos 222
9.1.3. Características estructurales de los hidróxidos metálicos 223
9.1.4. Propiedades de los hidróxidos metálicos 225

9.1.5. Obtención de los hidróxidos metálicos 229
9.1.6. Aplicaciones de los hidróxidos metálicos 231
9.2. Peróxidos metálicos 233
9.2.1. Generalidades 233
9.2.2. Peróxidos alcalinos 234
9.2.3. Peróxidos alcalinotérreos 236
9.2.4. Peróxidos de los elementos de transición 237

Lecturas recomendadas 242
Ejercicios de autoevaluación 242

Tema 10. **Sulfuros metálicos** 243

10.1. Generalidades 245
10.2. Sulfuros iónicos 245
10.2.1. Sulfuros de los metales alcalinos y alcalinotérreos 246
10.2.2. Sulfuros del aluminio y de los lantánidos y actínidos 248
10.3. Sulfuros de los metales de transición 249
10.4. Sulfuros de los elementos metálicos del bloque *p* 255

Lecturas recomendadas 259
Ejercicios de autoevaluación 259

Tema 11. **Carburos, nitruros y boruros metálicos** 261
11.1. Generalidades 263
11.2. Carburos y nitruros iónicos 264
11.2.1. Carburos iónicos 264
11.2.2. Nitruros iónicos 267
11.3. Carburos y nitruros metálicos 269
11.3.1. Carburos metálicos 269
11.3.2. Nitruros metálicos 271
11.4. Carburos metálicos con redes deformadas 272
11.5. Boruros metálicos 274

Lecturas recomendadas 279
Ejercicios de autoevaluación 279

Respuestas a los ejercicios de autoevaluación 281
Tabla Periódica 293
Índice analítico 295

Tema 1

Estructuras y propiedades de los elementos metálicos

1.1. El enlace metálico
  1.1.1. Mar de electrones
  1.1.2. Bandas de energía
  1.1.3. Energía del enlace metálico

1.2. Tipos de estructura cristalina de los metales
  1.2.1. Estructura hexagonal compacta y estructura cúbica compacta
  1.2.2. Estructura cúbica centrada en el espacio
  1.2.3. Otras estructuras de los metales

1.3. Propiedades generales de los metales en estado elemental
  1.3.1. Conductividad eléctrica
  1.3.2. Radio atómico
  1.3.3. Puntos de fusión
  1.3.4. Propiedades térmicas
  1.3.5. Propiedades mecánicas
  1.3.6. Propiedades ópticas
  1.3.7. Propiedades magnéticas

Introducción

Antes de realizar un estudio detallado de cada uno de los grupos de los elementos metálicos de la Tabla Periódica es necesario presentar las propiedades y las estructuras cristalinas características de los metales. Muchas de las propiedades vienen derivadas de las características específicas del enlace metálico; por ello, el tema 1 comienza revisándolas antes de exponer las principales estructuras cristalinas metálicas. En el tema se estudian las propiedades físicas de los metales en estado elemental, desde la conductividad metálica hasta las propiedades magnéticas.

Objetivos

- Conocer los tipos de estructura cristalina de los elementos metálicos.
- Describir las propiedades específicas de los metales.

1.1. EL ENLACE METÁLICO

Los elementos químicos conocidos se encuentran clasificados en la Tabla Periódica o Sistema Periódico en cuatro grandes grupos, que en función de la estructura electrónica de los átomos, son los siguientes:

— Series de elementos *s*.

— Series de elementos *p*.

— Series de elementos *d*.

— Series de elementos *f*.

Todos los elementos de la series s (salvo el hidrógeno), *d* y *f*, y aproximadamente la mitad de los elementos de la serie *p* (sin incluir al grupo de los gases nobles) son metales. Por tanto, la mayoría de los elementos conocidos son metales; sólo veinticuatro pueden considerarse explícitamente como no metales.

El estudio de los elementos metálicos de estas series se abordará en temas sucesivos. Previamente, se lleva a cabo en este tema el estudio del tipo de enlace, las estructuras cristalinas y las propiedades metálicas.

1.1.1. Mar de electrones

El modelo más simple para explicar el enlace metálico es el del mar de electrones. De acuerdo con este modelo, los electrones, que se encuentran compartidos entre todos los átomos, pueden moverse libremente por toda la estructura e incluso salir de ella, originando la producción de iones positivos.

Según este modelo, los átomos están distribuidos en el cristal en forma de iones positivos y los electrones de valencia se mueven libremente, igual que las moléculas de un gas, entre los huecos que existen entre los iones o restos positivos de los átomos. Por ello se llamó inicialmente gas electrónico al conjunto de electrones de valencia de los metales.

Se considera a la superficie del cristal como el límite del espacio ocupado por el gas electrónico, y los iones positivos que constituyen la red del cristal se mantienen unidos por la atracción electrostática que existe entre ellos y el gas electrónico.

Este modelo, sin embargo, es demasiado simple y no explica algunas propiedades de los metales, como su gran reflectividad o brillo metálico.

1.1.2. Bandas de energía

El enlace metálico se puede interpretar como una extensión de la aplicación de la teoría de orbitales moleculares, cuando el número de orbitales atómicos implicados es muy alto. En un metal, el número de átomos, y por tanto, el número de orbitales atómicos que contribuyen al enlace, es muy alto, y el número de orbitales moleculares que se van a generar también lo será. Por ejemplo, si se consideran cuatro átomos de litio, como cada átomo contribuye con un orbital *2s* al enlace, se van a generar cuatro orbitales moleculares, dos de ellos enlazantes y dos antienlazantes (figura 1.1.A). Trescientos átomos de litio originarán 300 orbitales moleculares. Y por extensión, en un cristal que contenga un mol de átomos de litio, habrá $6{,}023 \times 10^{23}$ orbitales moleculares.

Conforme se van añadiendo más átomos metálicos, el número de orbitales moleculares se va haciendo mayor, de forma que la separación energética entre dichos orbitales va disminuyendo. Si se combinan *n* orbitales atómicos de Li se originarán *n/2* orbitales moleculares σ_{2s} y *n/2* orbitales moleculares σ_{2s}*. Como el número de niveles de energía es tan grande, la separación de los niveles se reduce mucho, de modo que prácticamente constituyen un continuo. El conjunto de *n* orbitales moleculares o niveles de energía, se denomina ***banda de energía***. En el caso del litio, la banda derivada de los orbitales atómicos *2s* está llena a la mitad,

ya que la parte σ_{2s} de la banda está ocupada por los electrones, pero la parte σ_{2s}* está vacía. (figura 1.1.B).

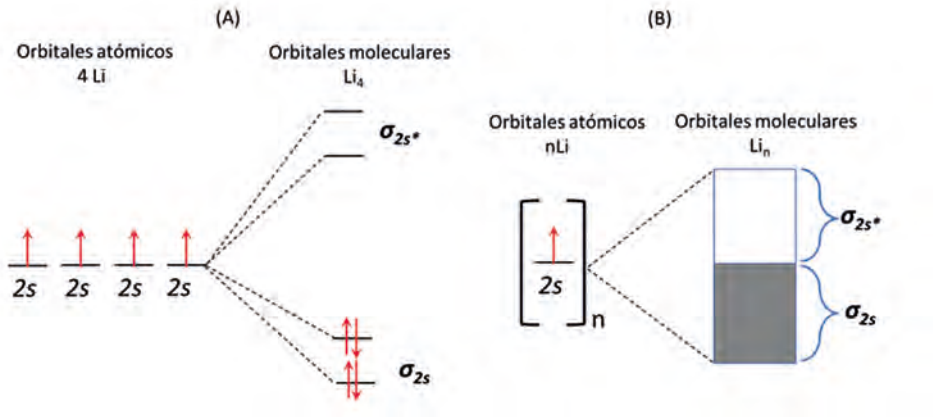

Figura 1.1. (A)Diagrama de orbitales moleculares para la combinación de cuatro átomos de litio; (B): Banda derivada de los orbitales atómicos 2s por combinación de n átomos de litio.

Estos orbitales moleculares que constituyen la banda de energía, se extienden a todos los átomos de la molécula, y los electrones que participan en el enlace, es decir, los electrones de valencia, se encuentran deslocalizados entre dichos átomos.

Para cumplirse el principio de Pauli, cada nivel debe estar ocupado por dos electrones como máximo, con espín contrario. De acuerdo con esto, en un metal alcalino, de la combinación de los *n* orbitales *s*, que están ocupados cada uno por un electrón, resulta una banda de *n* niveles y *n* electrones, por lo que la banda está parcialmente ocupada, como se ha explicado antes para el litio.

En un metal alcalinotérreo, sin embargo, existe el número de electrones necesarios para llenar totalmente la banda proveniente de los orbitales *s*, ya que cada orbital *s* aporta 2 electrones.

Sin embargo, hay que considerar que de la combinación de los tres orbitales *p* no ocupados, tanto de los metales alcalinos como de los alca-

linotérreos, resulta una banda de *3n* niveles, que podría ocuparse por *6n* electrones. En principio, esta banda se encuentra vacía. Algo similar ocurre con los cinco orbitales atómicos *d*, que darían lugar a una banda de *5n* niveles, que podría estar ocupada por *(2x5n)* electrones.

Por tanto, en un metal, la banda de niveles de energía está parcialmente llena. El nivel de Fermi es aquel estado energético en el que los electrones se encuentran en los orbitales moleculares con la energía más baja posible. Sin embargo, este solo se alcanza a 0 K (–273ºC), de forma que, por ejemplo, a temperatura ambiente, los electrones han sido promovidos desde los orbitales en los que se encontraban (banda llena) hasta los orbitales de la banda vacía.

1.1.3. Energía del enlace metálico

Ya se ha comentado que el enlace metálico se produce debido a la atracción electrostática entre los iones positivos y los electrones que ocupan las bandas de energía del metal. Por tanto, esta energía de enlace aumentará al hacerlo el número de electrones de las bandas o electrones de valencia. Cuanto mayor sea el número de electrones por átomo que exista por banda, mayor será la carga y por tanto menor el tamaño del resto positivo, lo que implica una mayor energía de enlace.

Se define la energía del enlace metálico como la entalpía de vaporización del metal por mol.

Los valores de la energía de enlace metálico están relacionas tanto con el radio atómico de los metales como con el número de electrones con que cada átomo contribuye al enlace, influyendo directamente en sus propiedades fundamentales.

Los valores de las entalpías de vaporización, iguales en magnitud, pero de distinto signo, a los de las energías de enlace, para los metales de los tres periodos largos, se muestran en la tabla 1.1.

Como se observa en la tabla 1.1, la entalpia de vaporización aumenta al avanzar en los periodos 4 y 5 hasta llegar a los elementos del grupo 5, es decir, V y Nb, respectivamente, para los cuales se alcanza el máximo valor, y luego, en general, se produce una disminución. En el caso del periodo 6, el máximo de la entalpía se alcanza para el elemento del grupo 6, es decir, el W. Para un mismo grupo, salvo en el caso de los metales alcalinos y alcalinotérreos, la entalpía de vaporización aumenta al pasar del periodo 4 al 6.

Tabla 1.1. Valores de entalpia de vaporización para los metales de los periodos 4, 5 y 6

Periodo 4	Entalpía de vaporización (kJ/mol)	Periodo 5	Entalpía de vaporización (kJ/mol)	Periodo 6	Entalpía de vaporización (kJ/mol)
K	90	Rb	85	Cs	85
Ca	200	Sr	140	Ba	150
Sc	400	Y	413	La	400
Ti	490	Zr	600	Tc	400-800
V	510	Nb	780	Ta	800
Cr	400	Mo	660	W	870
Mn	290	Tc	660-690	Re	810
Fe	410	Ru	690	Os	700
Co	415	Rh	590	Ir	695
Ni	413	Pd	400	Pt	505
Cu	310	Ag	290	Au	310
Zn	100	Cd	90	Hg	70

* En color rojo se indican los valores máximos alcanzados en cada periodo.

1.2. TIPOS DE ESTRUCTURA CRISTALINA DE LOS METALES

Existe un gran número de elementos metálicos y prácticamente todos son polimorfos, es decir, pueden adoptar varias estructuras cristalinas. El polimorfismo es consecuencia de la baja direccionalidad de los enlaces metálicos, pudiendo adoptar los metales diferentes formas cris-

talinas según las condiciones de presión y temperatura. Como norma general, las fases más compactas están más favorecidas termodinámicamente a bajas temperaturas y las menos compactas lo están a temperaturas altas. Esto se explica en base a que al calentarse el sólido va aumentando la amplitud de las vibraciones de los átomos.

Los polimorfos de los metales se designan en general como α, β, γ, etc., conforme aumenta la temperatura a la que se forman.

El número de estructuras que presentan los metales es reducido, siendo los posibles tipos de estructuras los siguientes:

— Cúbica compacta (ccp), también llamada cúbica centrada en las caras (ccc ó fcc, de sus siglas en inglés).

— Hexagonal compacta (hcp).

— Cúbica centrada en el espacio (cce), denominada también cúbica centrada en el cuerpo (bcc).

A continuación se describen estas estructuras.

1.2.1. Estructura hexagonal compacta y estructura cúbica compacta

Una primera aproximación para explicar el empaquetamiento de los átomos consiste en considerar estos como esferas. Cuando las esferas de igual tamaño de los átomos se disponen ocupando el menor espacio posible adoptan lo que se llama estructura compacta, que puede ser cúbica o hexagonal. En ambas, el volumen de espacio intersticial es mínimo.

Para formar las estructuras correspondientes se debe considerar primero el ordenamiento o disposición de las esferas en un plano, y después la disposición de los distintos planos entre sí, de forma que cumplan la condición de ocupar el mínimo espacio posible.

Las esferas en una capa compacta sólo se pueden colocar de una forma, que está representada en la figura 1.2. (capa A).

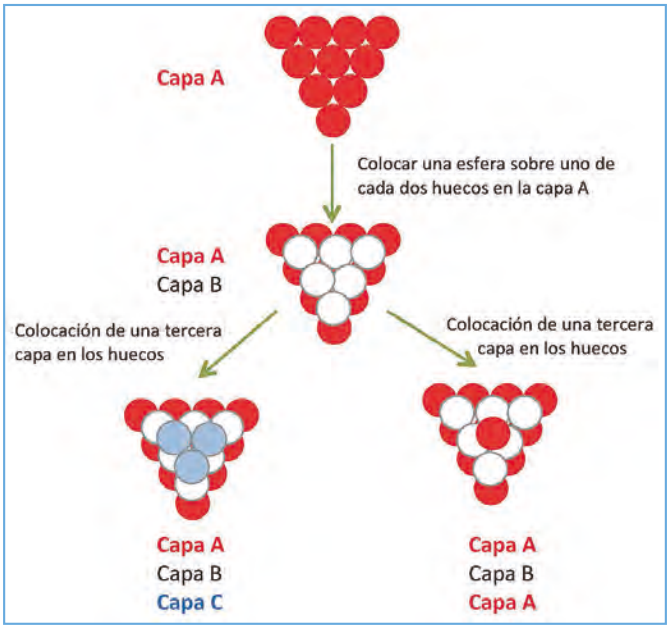

Figura 1.2. Empaquetamiento compacto de esferas de igual tamaño.

Para que la segunda capa (capa B) ocupe el mínimo espacio, se superpone sobre la primera, de modo que cada esfera sea tangente a tres esferas de la anterior capa y así ocurre sucesivamente con el resto de las capas hasta conseguir la estructura tridimensional compacta.

Colocando las dos capas de esferas (A y B) como se acaba de describir, existen dos posibilidades de colocar la tercera capa (capa C), que son las siguientes:

1. Cada esfera de la tercera capa está situada sobre una esfera de la primera; esta posición será equivalente a las de la primera capa. Esta corresponde a la ***estructura hexagonal compacta.***
2. Cada esfera de la tercera capa se sitúa en las posiciones intersticiales de la primera capa, que no están ocupados por esferas de las segunda; es el caso de la ***estructura cúbica compacta.***

Cada esfera se encuentra en contacto con seis de la misma capa, y con tres de cada una de las dos capas contiguas, superior e inferior. Como resultado, el número de coordinación de cada esfera o átomo es doce.

Si las posiciones de las tres capas sucesivas se designan por A, B y C, en la estructura hexagonal compacta (hcp) la disposición seria ABABAB…, ACACAC… o BCBCBC…, repitiéndose la estructura después de la segunda capa. Esta disposición aparece representada en la parte inferior derecha de la figura 1.1.

La disposición de la estructura cúbica compacta (ccp) seria ABCABC…, repitiéndose la estructura, en este caso, después de la tercera capa. Corresponde a la representación de la parte inferior izquierda de la figura 1.1.

Tanto la estructura hexagonal compacta como la cúbica compacta representan un máximo ahorro de espacio, con una ocupación de hasta el 74 % y en ambas el número de coordinación es 12, aunque el poliedro de coordinación es diferente para cada una de ellas.

En este tipo de empaquetamiento compacto se originan huecos de dos tipos, octaédricos y tetraédricos, existiendo un hueco octaédrico por cada esfera y el doble de huecos tetraédricos que octaédricos.

1.2.2. Estructura cúbica centrada en el espacio

Además de las dos estructuras compactas que se acaban de describir, en los metales es muy frecuente la estructura cúbica centrada en el espacio (también llamada cúbica centrada en el cuerpo), representada en la figura 1.3.

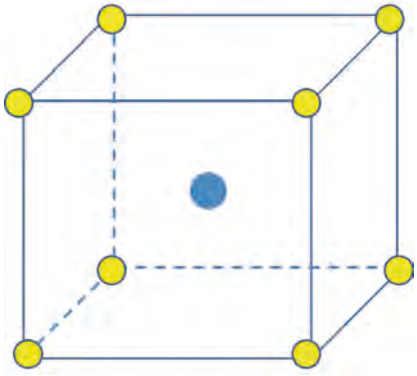

Figura 1.3. Estructura cúbica centrada en el espacio.