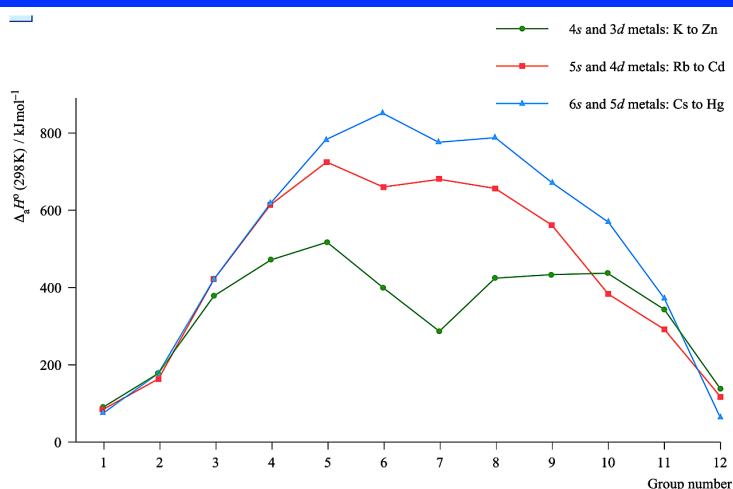


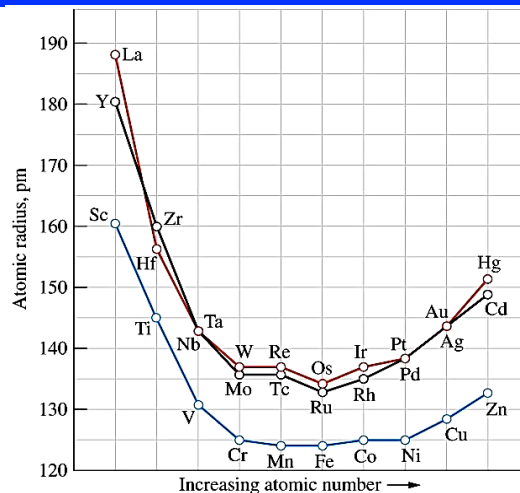


Facultat de Química

Tema 8. Características de los metales de transición



(adaptada de: C. E. Housecroft, A. G. Sharpe. *Inorganic Chemistry*, 3rd ed, Pearson Prentice-Hall, 2008)



(adaptada de: R. H. Petrucci, W. S. Harwood, G. E. Herring, *General Chemistry*, 8th ed, Prentice-Hall, 2002)

Prof. Responsable: José María Moratal Mascarell. Catedrático de Química Inorgánica (jose.m.moratal@uv.es)



Facultat de Química

Tema 8. Características de los metales de transición

Indice

- 1.- Los metales de transición: generalidades
- 2.- Configuraciones electrónicas
- 3.- Energías de ionización
- 4.- Electronegatividades
- 5.- Radios atómicos y densidades
- 6.- Estructuras y fuerza del enlace metálico
 - p. f. , p. e. , entalpías de atomización
- 7.- Resistividades eléctricas
- 8.- Estados de oxidación
 - potenciales redox, estabilidades relativas de los EO's
- 9.- Iones metálicos hidratados y oxocationes
- 10.- Complementos formativos

1. Metales e historia

- la extracción de los metales de sus menas coincide con el desarrollo de la civilización humana:
 - Edad de Bronce (4500-1100 aC)
 - Edad de Hierro (1100 aC - 100 dC)
- uso decorativo de metales nativos como Au y Ag debido a su accesibilidad, apariencia, maleabilidad y estabilidad química

Bronce dinastía Shang (siglos XV y XI a.C.)



bronce: aleación de cobre y estaño (3-20%)

1. Los Metales de transición



Tesoro de los Quimbayas. Cultura Quimbaya (Colombia), 500-1500 dC
Características: Oro
Museo de América, Madrid

3

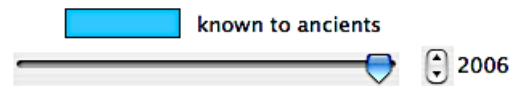
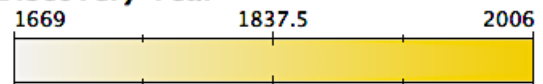
2. Descubrimiento de los metales

- conocidos desde la antigüedad
 - Au, Ag, Cu, Fe(*) y Hg
- conocidos por los alquimistas (1000 a.C. - 1700 d.C.): Pt, Zn
- obtenidos por extracción química (1700-1900)
 - Co, Ni, Mn, Mo, W, Zr, U, Ti, Y, Cr, Nb, Ta, Pd, Os, Rh, lantánidos
- identificados por técnicas instrumentales (1860-1925)
 - Ho, Pr, Nd, Ac, Pa
- elementos sintéticos (1937-1966)
 - Tc y transuránidos
 - de Np Z=93, a Lr Z=103

1. Los Metales de transición

(*) Fe de meteoritos

Discovery Year



		Discovery Year																	
		1669	1837.5								2006								
		known to ancients																	
		2006																	
		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12								
Sc	1879	Ti	1791	V	1830	Cr	1797	Mn	1774	Fe	ancient	Co	1737	Ni	1751	Cu	ancient	Zn	1746
Y	1794	Zr	1789	Nb	1801	Mo	1778	Tc	1937	Ru	1844	Rh	1803	Pd	1803	Ag	ancient	Cd	1817
La	1839	Hf	1923	Ta	1802	W	1783	Re	1925	Os	1804	Ir	1804	Pt	1741	Au	ancient	Hg	ancient
Ac	1899	Rf	1964	Db	1970	Sg	1974	Bh	1976	Hs	1984	Mt	1982	Ds	1994	Rg	1996	Uub	1996

Ce	1803	Pr	1885	Nd	1885	Pm	1945	Sm	1879	Eu	1901	Gd	1880	Tb	1843	Dy	1886	Ho	1879	Er	1843	Tm	1879	Yb	1878	Lu	1907
Th	1828	Pa	1917	U	1789	Np	1940	Pu	1940	Am	1945	Cm	1944	Bk	1949	Cf	1950	Es	1952	Fm	1953	Md	1955	No	1966	Lr	1961

4

Bloque d									
3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Sc d^1s^2	Ti d^2s^2	V d^3s^2	Cr d^5s^1	Mn d^5s^2	Fe d^6s^2	Co d^7s^2	Ni d^8s^2	Cu $d^{10}s^1$	Zn $d^{10}s^2$
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
Ac	Elementos de transición								

Metales de transición:

- **Origen del nombre:**
 - referencia a la transición en cuanto a las propiedades químicas
 - entre los elementos alcalinotérreos,
 - » donde los orbitales (n-1)d están *demasiado altos* en energía para participar en las reacciones químicas
 - y el grupo 12
 - » donde los electrones (n-1)d son demasiado profundos y tampoco son electrones de valencia
- los términos elemento de transición y elemento del bloque d no son estrictamente equivalentes

bloque d:

- formado por elementos situados entre los bloques s y p: grupos 3 al 12

metales de transición:

- los elementos de los grupos 4 al 11

5. ¿Por qué los metales de transición presentan analogías a lo largo de la serie?

- metales representativos → grandes similitudes en sentido vertical (grupo)
 - grandes diferencias comportamiento químico a lo largo del período
 - transición desde carácter metálico → semimetal → hasta no metal
- metales de transición → muchas analogías a lo largo de un período
- ¿por qué este diferente comportamiento?
 - diferente variación de Z_{ef} (carga nuclear efectiva)
 - ¿por qué la variación en Z_{ef} a lo largo de una serie de 8 elementos no origina un cambio más drástico en sus propiedades?
 - variación de Z_{ef}
 - » en una subcapa d → aumenta gradualmente
 - » en una supcapa p → aumenta más rápidamente (*)
- ¿por qué Z_{ef} aumenta más lentamente en una subcapa d?

(*) los propios electrones p se apantallan poco entre sí.

9

5. ¿Por qué los metales de transición presentan analogías a lo largo de la serie?

- ¿por qué Z_{ef} aumenta más lentamente en una subcapa d?
 - electrones 3d se apantallan entre sí
 - orbital 3d más próximo al núcleo que 4s o 4p
 - máximo función probabilidad radial 3d → $r_{max} = 40 \text{ pm}$
 - máximo función probabilidad radial 4s → $r_{max} = 145 \text{ pm}$
- consecuencias del aumento gradual de Z_{ef} a lo largo de la serie
 - ¿energías de ionización, electronegatividad (χ)?
 - aumentan gradualmente
 - ¿tamaños atómicos? → disminuyen gradualmente (hasta Mn/Fe)
 -
 - (*) orbitales 3d están *contraídos*: consecuencias vs. 4d y 5d
 - ¿repulsiones interelectrónicas? ▪ más intensas que en 4d o 5d
 - ¿solapamiento orbitales? ▪ $3d < 4d < 5d$

10

2. Configuraciones electrónicas

TABLE 24.1 Selected Properties of Elements of the First Transition Series

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Atomic number	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Electron config. ^a	3d ¹ 4s ²	3d ² 4s ²	3d ³ 4s ²	3d ⁵ 4s ¹	3d ⁵ 4s ²	3d ⁶ 4s ²	3d ⁷ 4s ²	3d ⁸ 4s ²	3d ¹⁰ 4s ¹	3d ¹⁰ 4s ²
Metallic radius, pm	161	145	132	125	124	124	125	125	128	133
Ioniz energy, kJ/mol										
First	631	658	650	653	717	759	758	737	745	906
Second	1235	1310	1414	1592	1509	1561	1646	1753	1958	1733
Third	2389	2653	2828	2987	3248	2957	3232	3393	3554	3833
E°, V ^b	-2.03	-1.63	-1.13	-0.90	-1.18	-0.440	-0.277	-0.257	+0.340	-0.763
Common positive oxidation states ^c	3	2, 3, 4	2, 3, 4, 5	2, 3, 6	2, 3, 4, 7	2, 3, 6	2, 3	2, 3	1, 2	2
mp, °C	1397	1672	1710	1900	1244	1530	1495	1455	1083	420
Density, g/cm ³	3.00	4.50	6.11	7.14	7.43	7.87	8.90	8.91	8.95	7.14
Hardness ^d	—	—	—	9.0	5.0	4.5	—	—	2.8	2.5
Electrical conductivity ^e	3	4	6	12	1	16	25	23	93	27

^aEach atom has an argon inner-core configuration.

^bFor the reduction process, M²⁺(aq) + 2 e⁻ → M(s) [except for scandium, where the ion is Sc³⁺(aq)].

^cThe most important oxidation states are printed in red.

^dHardness values are on the Mohs scale (see Table 22.2).

^eElectrical conductivity compared with an arbitrarily assigned value of 100 for silver.

(adaptada de: R. H. Petrucci, W. S. Harwood, G. E. Herring, *General Chemistry*, 8th ed, Prentice-Hall, 2002)

- **I₁ (kJ/mol): K(419) Ca(590) Ga(579) Ge(762) As(947) Se(...) Br(1143)**
 - **elementos representativos mismo período → cambios remarcables en I₁**
 - **pero ... en los MT's, ~100 kJ/mol a lo largo de 8 elementos**

11

2. Configuraciones electrónicas

4	5	6	7	8	9	10	11
Ti d ² s ²	V d ³ s ²	Cr d ⁵ s ¹	Mn d ⁵ s ²	Fe d ⁶ s ²	Co d ⁷ s ²	Ni d ⁸ s ²	Cu d ¹⁰ s ¹
Zr d ² s ²	Nb d ⁴ s ¹	Mo d ⁵ s ¹	Tc d ⁶ s ¹	Ru d ⁷ s ¹	Rh d ⁸ s ¹	Pd d ¹⁰ s ⁰	Ag d ¹⁰ s ¹
Hf d ² s ²	Ta d ³ s ²	W d ⁴ s ²	Re d ⁵ s ²	Os d ⁶ s ²	Ir d ⁷ s ²	Pt d ⁹ s ¹	Au d ¹⁰ s ¹

Elementos de transición

¿configuración predominante?

dⁿ⁻¹ s²

dⁿ s¹

dⁿ⁻¹ s²

- **orbitales ns y (n-1)d → energías similares**
 - **¿configuraciones electrónicas? → implicados ambos tipos de orbitales ns y (n-1)d**
- **orbitales (n-1)d se estabilizan a lo largo de la serie**
 - **pero ..., la ocupación de orbitales ns reduce la repulsión interelectrónica**

(*) orbitales 3d están contraídos → repulsiones interelectrónicas intensas

12

Energías de ionización

3. Energías de ionización

- valores “intermedios” entre los correspondientes al bloque s y al p
- ligeramente mayores que los metales del bloque s de su mismo periodo
- crecimiento suave, a lo largo de la serie, comparado con la abrupta variación experimentada en los bloques s y p
- ¿por qué EI 3ª serie > EI 2ª serie?

First Ionization Energy

log (3.8939)

log (24.587)



electron volts (eV)

	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	
6.561	6.828	6.746	6.766	7.434	7.902	7.881	7.639	7.726	9.394	
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	
6.217	6.633	6.758	7.092	7.28	7.360	7.458	8.336	7.576	8.993	
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	
5.577	6.825	7.549	7.864	7.833	8.438	8.967	8.958	9.225	10.43	

- efecto lantánidos

– $Z_{ef} \uparrow \rightarrow I_1 \uparrow$

- ¿ I_1 Pd?

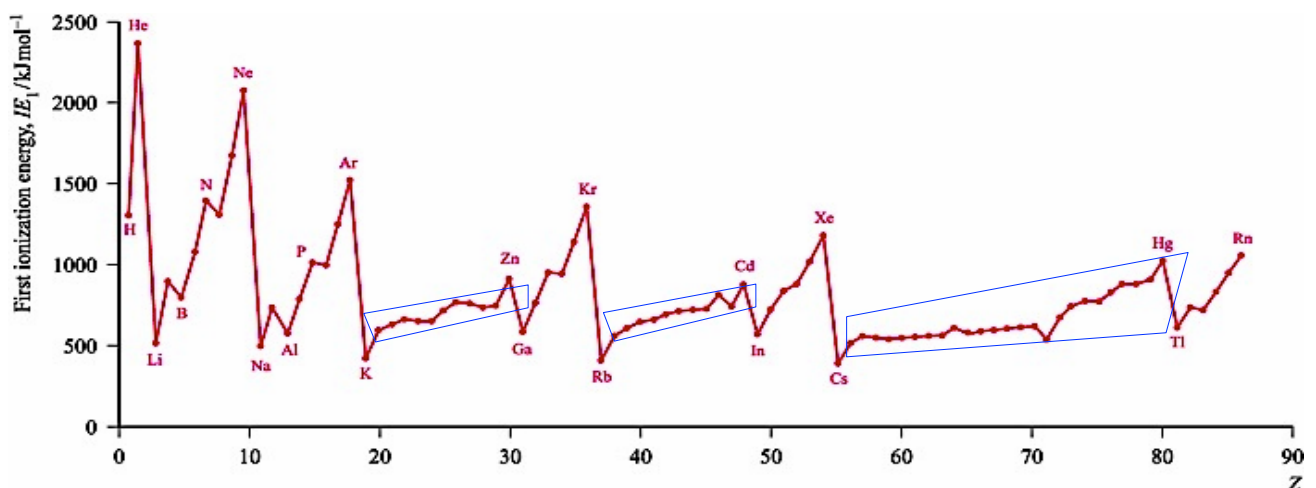
- se elimina electrón d

13

1ª Energía de ionización, I_1 :

3. Energías de ionización

- crecimiento suave, a lo largo de la serie, comparado con la abrupta variación experimentada en los bloques s y p
- ligeras irregularidades en los valores de las sucesivas energías de ionización debido a las configuraciones electrónicas

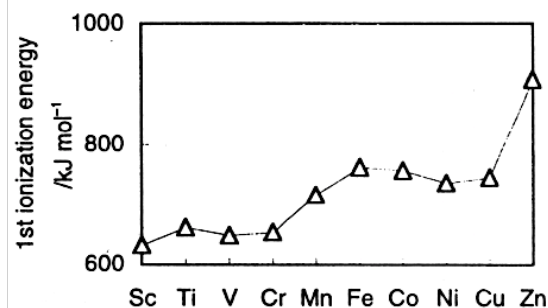


14

1ª Energía de ionización, I_1 :

- ¿a qué proceso corresponde I_1 ?
 - $M (\text{Cr, Cu}) 4s^1 3d^n \rightarrow M^+ 4s^0 3d^n$
 - $M 4s^2 3d^{n-1} \rightarrow M^+ 4s^0 3d^n$ (*)
 - ¿por qué?.. energía orbital 3d sensible a Z_{ef}
- ¿dificultades para analizar la variación en I_1 ?

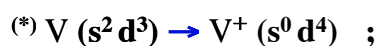
3. Energías de ionización



(adaptada de: D. M. P. Mingos, *Essential Trends in Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, 1998)

Property	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
First ionization energy, $IE_1 / \text{kJ mol}^{-1}$	633.1	658.8	650.9	652.9	717.3	762.5	760.4	737.1	745.5	906.4
Second ionization energy, $IE_2 / \text{kJ mol}^{-1}$	1235	1310	1414	1591	1509	1562	1648	1753	1958	1733
Third ionization energy, $IE_3 / \text{kJ mol}^{-1}$	2389	2653	2828	2987	3248	2957	3232	3395	3555	3833
Metallic radius, $r_{\text{metal}} / \text{pm}^\dagger$	164	147	135	129	137	126	125	125	128	137
Electrical resistivity (ρ) $\times 10^8 / \Omega\text{m}$ (at 273 K) [‡]	56*	39	18.1	11.8	143	8.6	5.6	6.2	1.5	5.5

(adaptada de: C. E. Housecroft, A. G. Sharpe. *Inorganic Chemistry*, 3rd ed, Pearson Prentice-Hall, 2008)

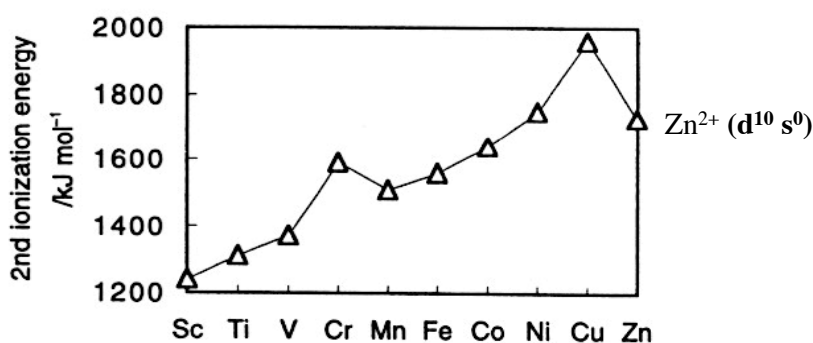


15

2ª Energía de ionización, I_2 :

3. Energías de ionización

- I_2 corresponde al proceso $d^n \rightarrow d^{n-1}$
 - sólo afecta a los electrones d \rightarrow variación más regular
 - ¿irregularidades esperadas? \rightarrow 3 ¿por qué?
 - mayores I_2 : $\text{Cr}^+ (d^5) \rightarrow \text{Cr}^{2+} (d^4)$ $\text{Cu}^+ (d^{10}) \rightarrow \text{Cu}^{2+} (d^9)$
 - menor I_2 : $\text{Mn}^+ (d^6) \rightarrow \text{Mn}^{2+} (d^5)$



† the first row transition elements, Sc–Zn

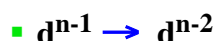
(adaptada de: D. M. P. Mingos, *Essential Trends in Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, 1998)

16

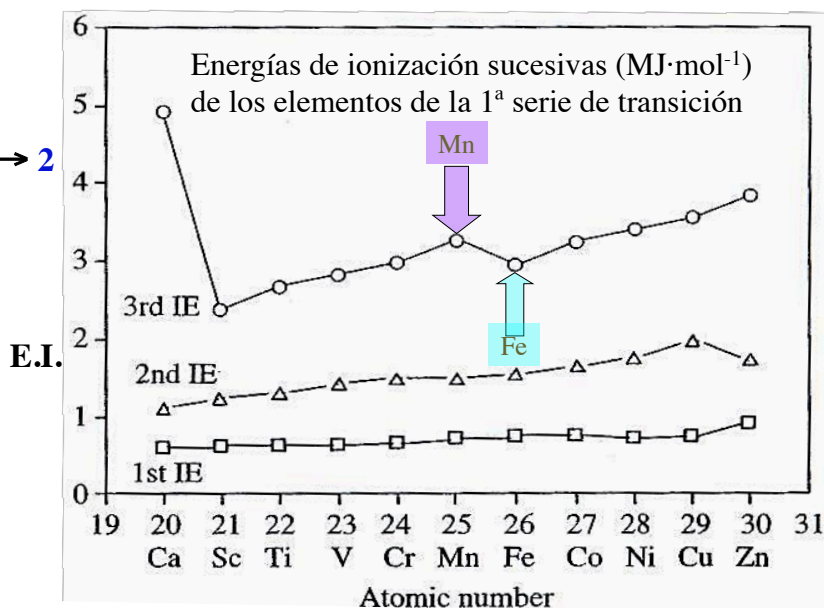
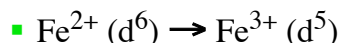
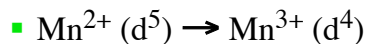
3ª Energía de ionización, I₃:

3. Energías de ionización

- corresponde al proceso:



- ¿irregularidades esperadas? → 2



	Sc d^1s^2	Ti d^2s^2	V d^3s^2	Cr d^5s^1	Mn d^5s^2	Fe d^6s^2	Co d^7s^2	Ni d^8s^2	Cu $d^{10}s^1$	Zn $d^{10}s^2$
M ^{III}	d^0	d^1	d^2	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9

17

Electronegatividades, χ :

4. Electronegatividades

- crecimiento suave, a lo largo de la serie,
 - desde Ti (1,32) a Cu (1,75)
- ¿cómo afectará al tipo de enlace en compuestos similares?
- χ 3ª serie > χ 2ª serie ¿por qué? (*)

3	4	5	6	7	8	9	10	11
Sc 1,20	Ti 1,32	V 1,45	Cr 1,56	Mn 1,60	Fe 1,64	Co 1,70	Ni 1,75	Cu 1,75
Y 1,11	Zr 1,22	Nb 1,22	Mo 1,30	Tc 1,36	Ru 1,42	Rh 1,45	Pd 1,35	Ag 1,42
La* 1,08	Hf 1,23	Ta 1,33	W 1,40	Re 1,46	Os 1,52	Ir 1,55	Pt 1,44	Au 1,42

Electronegatividades de Allred-Rochow

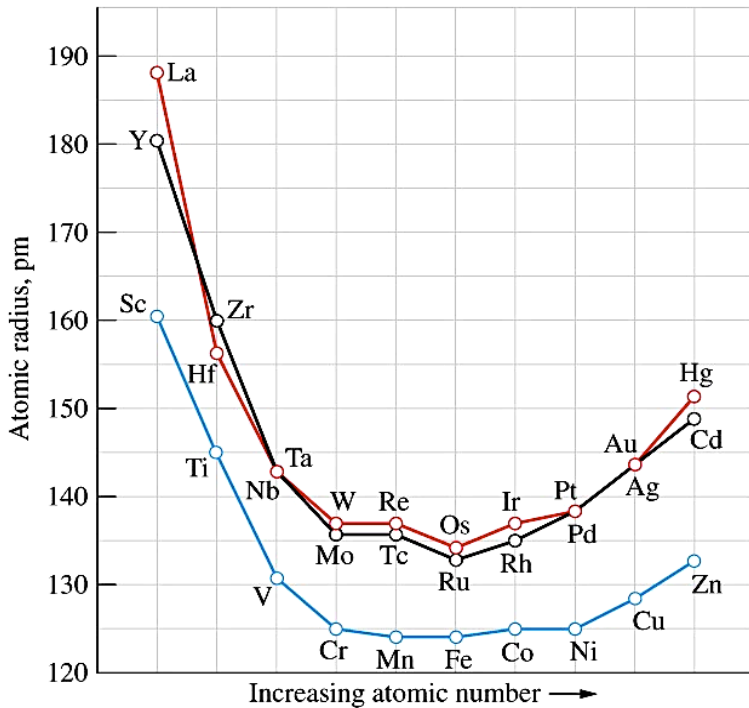
* Efecto de los Lantánidos

18

1. Radios atómicos

5. Radios atómicos y densidades

- los tamaños atómicos disminuyen gradualmente hasta la mitad de la serie y luego presentan un ligero aumento ¿por qué?
 - (aumenta Z_{ef} pero ... a partir del Mn aumentan las repulsiones interelectrónicas)



- Grupo 3
 - $Sc < Y < La$
- Grupos 4-11
 - ¿por qué en un grupo los radios de los elementos de la 2ª y 3ª serie son similares?
 - p. ej. : $Ti < Zr \approx Hf$

(adaptada de: R. H. Petrucci, W. S. Harwood, G. E. Herring, *General Chemistry*, 8th ed, Prentice-Hall, 2002)

19

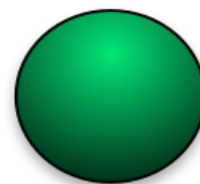
2. Densidades

5. Radios atómicos y densidades

- las densidades de los metales del bloque d son elevadas
 - debido al pequeño radio y que adoptan estructuras de empaquetamiento compacto
- ¿por qué aumentan a lo largo de la serie? ¿por qué $d(Co) \approx d(Ni)$?
- densidades elementos de la 2ª y 3ª serie $>$ 1ª serie (lo habitual)
 - Os (22,57 g·cm⁻³) e Ir (22,61 g·cm⁻³)

Density		0.0899		22.5					
g/cm ³ for solids, g/mL for liquids g/L @ 273K & 1 atm for gases									
3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
3.0	4.5	5.8	7.19	7.43	7.86	8.90	8.90	8.96	7.14
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
4.5	6.49	8.55	10.2	11.5	12.2	12.4	12.0	10.5	8.65
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
6.7	13.1	16.6	19.3	21.0	22.4	22.5	21.4	19.3	13.5

- densidades de los elementos de la 3ª serie mucho mayores que para los respectivos elementos de la 2ª serie ¿por qué?



Un balón futbol (diámetro=30cm) de Os o Ir pesaría unos 320 kg

20

1. Puntos de fusión

6. Fuerza del enlace metálico

- 24 elementos con elevados p.f.'s > 1000°C
 - 15 elementos con p. f. > 2000°C [(Ta, W, Re y Os) con p. f. > 3000°C]
 - 9 elementos con: 1000° C < p. f. < 2000°C
- los máximos se sitúan en la parte central del bloque d
 - p. f. del Mn → anómalo (estructura muy distorsionada)
- se correlacionan bien con las entalpías de atomización

Melting Point

0.95 4100

kelvins (K)

4s¹ 3d⁵

	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	
1812	1943	2175	2180	1517	1809	1768	1726	1358	693	
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	
1799	2125	2740	2890	2473	2523	2236	1825	1234	594	
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	
1193	2500	3287	3680	3453	3300	2716	2045	1338	234	

- hacia el final del bloque (G-12) encontramos p. f.'s muy bajos
 - Zn (420°C), Cd (321°C), Hg (líquido, p.f.: -38°C)
 - G-12: ¿electrones d?
 - no participan en el enlace metálico

21

2. Estructuras

6. Fuerza del enlace metálico

Elementos Metálicos: Estructuras

Li	Be																		
Na	Mg																		Al
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge						
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn						
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb						

cúbica centrada en el cuerpo
 cúbica compacta

 hexagonal compacta

(adaptada de: R. V. Parish, *The Metallic Elements*, Harlow-Longman, 1977)

Estructuras Metales de transición d:

7 cúbica centrada cuerpo; 8 c.e.c.; 8 h.e.c. ; Mn muy distorsionada

22

6. Fuerza del enlace metálico

Fuerzas de cohesión del sólido metálico														
ΔH_s° (kJ/mol)														
Li 161	Be 322													
Na 108	Mg 144											Al 333		
K 90	Ca 179	Sc 381	Ti 470	V 515	Cr 397	Mn 285	Fe 415	Co 423	Ni 422	Cu 339	Zn 131	Ga 272		
Rb 80	Sr 165	Y 420	Zr 593	Nb 753	Mo 659	Tc 661	Ru 650	Rh 558	Pd 373	Ag 285	Cd 112	In 237	Sn 301	
Cs 79	Ba 185	La 431	Hf 619	Ta 782	W 851	Re 778	Os 790	Ir 669	Pt 565	Au 368	Hg 61	Tl 181	Pb 195	Bi 209

Enlace metálico

Hg: casi tan débil como fuerzas intermoleculares

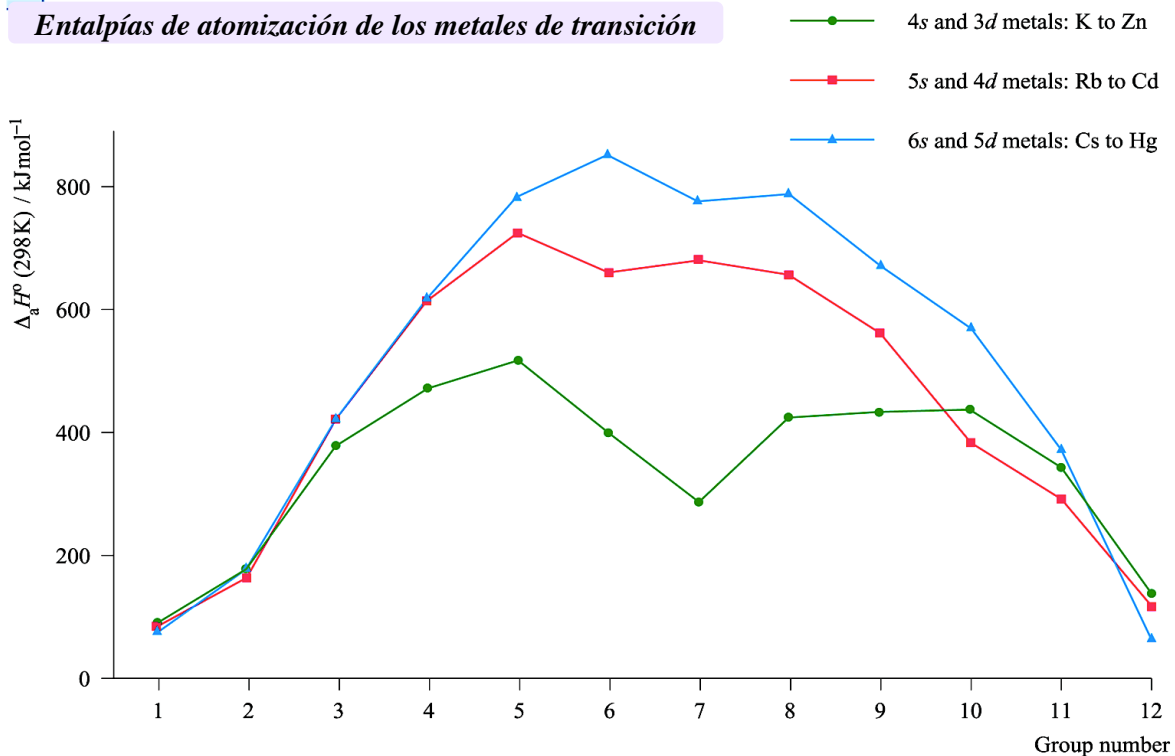
W : fuerza comparable a un enlace covalente múltiple

- Cr y Mo $\rightarrow (n-1)d^5 ns^1$
- W $\rightarrow (n-1)d^4 ns^2$

23

6. Fuerza del enlace metálico

Entalpías de atomización de los metales de transición



(adaptada de: C. E. Housecroft, A. G. Sharpe. *Inorganic Chemistry*, 3rd ed, Pearson Prentice-Hall, 2008)

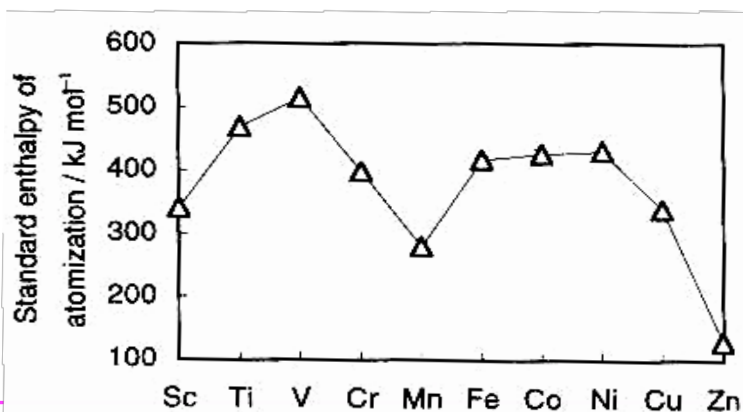
- La fuerza de enlace varía en el orden: 3ª Serie > 2ª serie > 1ª Serie

24

3. Entalpías de atomización, ΔH_{at}°

6. Fuerza del enlace metálico

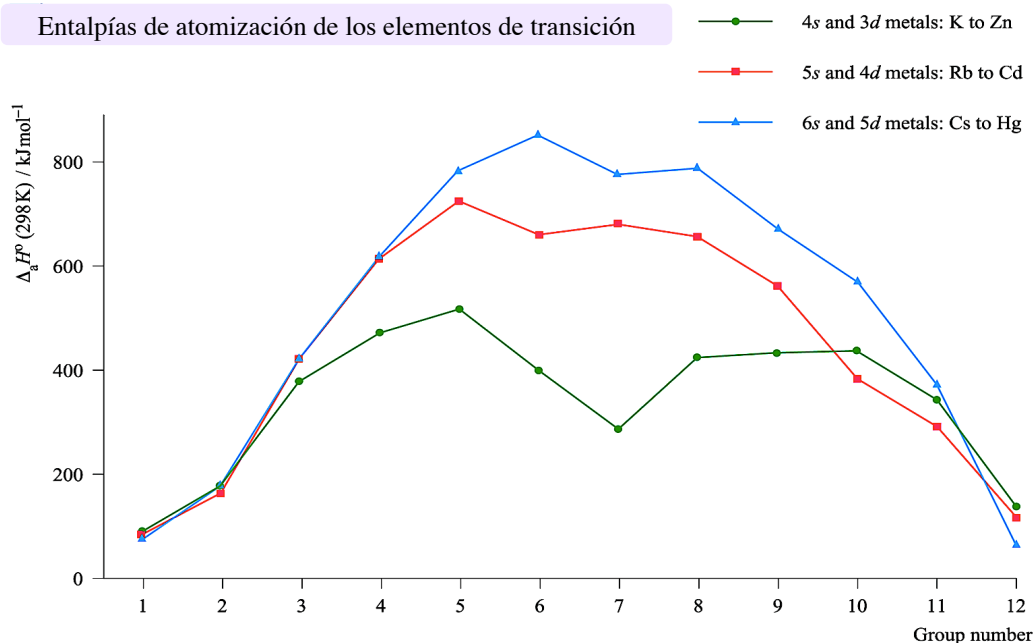
- es una medida de la fuerza de los enlaces Metal-Metal
- p.f.'s se correlacionan bien con las entalpías de atomización
- valor máximo hacia la mitad en cada serie ¿por qué?
 - a partir de ~ la mitad de la serie los electrones d se van haciendo progresivamente menos disponibles para el enlace
- 4º período (K-Zn)
 - ΔH_{at}° aumenta hasta el V y después disminuye hasta el Zn



- 2 irregularidades en Cr y Mn
 - Cr: valor más bajo asociado a su configuración electrónica
 - » Cr [Ar] 4s¹ 3d⁵
 - Mn estructura distorsionada

(adaptada de: D. M. P. Mingos, *Essential Trends in Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, 1998)

25



(adaptada de: C. E. Housecroft, A. G. Sharpe. *Inorganic Chemistry*, 3rd ed, Pearson Prentice-Hall, 2008)

- La fuerza de enlace varía en el orden: 3ª Serie > 2ª serie > 1ª Serie ¿por qué?
 - el radio de máxima probabilidad radial aumenta según,
 - Co (40 pm) < Rh (68 pm) < Ir (77 pm) [r(pm): Co =125, Rh = 135]
 - lo cual conduce a un enlace M-M más fuerte y a mayores ΔH_{atom}° al aumentar el nº cuántico principal, 5d > 4d > 3d

26

1. Resistividad eléctrica

7. Resistividad eléctrica

- Ag, Cu y Au destacan por su elevada conductividad (pequeña resistividad)
- Mn → peor conductor

Table 5.8 The electrical resistivities (ρ) of the transition elements at 298 K (the units are $\Omega \text{ m}/10^{-8}$)

1st row element	ρ	2nd row element	ρ	3rd row element	ρ
Sc	61	Y	57	La	57
Ti	42	Zr	40	Hf	35.1
V	24.8	Nb	12.5	Ta	12.45
Cr	12.7	Mo	5.2	W	5.65
Mn	185	Tc	22.6 (373 K)	Re	19.3
Fe	9.71	Ru	7.6	Os	8.12
Co	6.24	Rh	4.51	Ir	5.3
Ni	6.84	Pd	10.8	Pt	10.6
Cu	1.673	Ag	1.59	Au	2.35
Zn	5.961	Cd	6.83	Hg	94.1

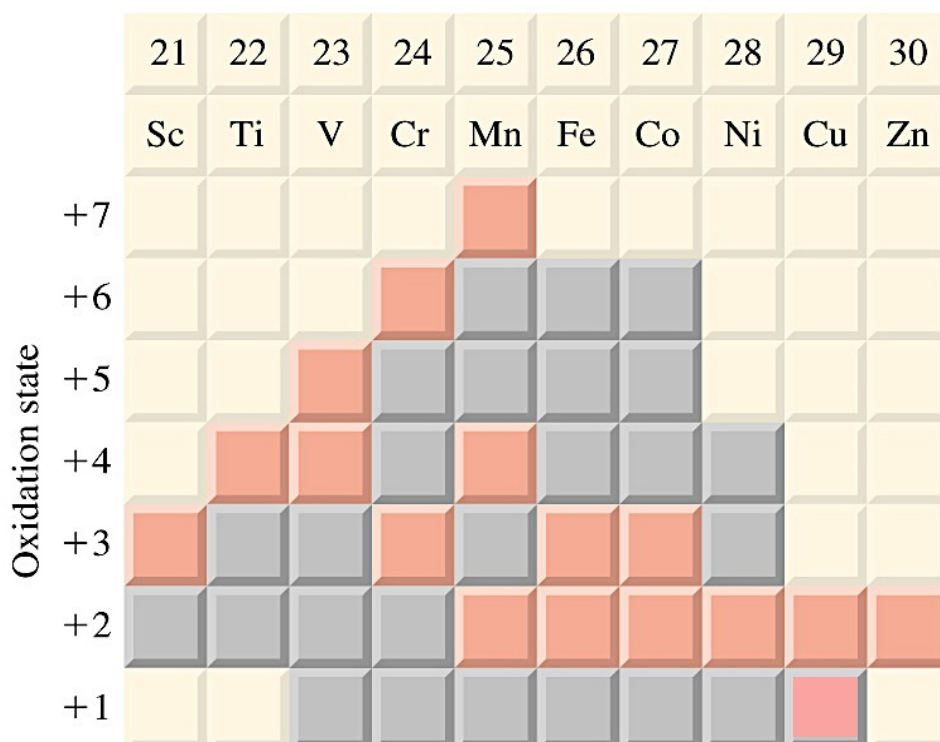
(adaptada de: D. M. P. Mingos, *Essential Trends in Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, 1998)

27

1. EO's más comunes

8. Estados de oxidación

E.O. = 2 → Ti^{II} , V^{II} , Cr^{II} , son reductores



(adaptada de: R. H. Petrucci, W. S. Harwood, G. E. Herring, *General Chemistry*, 8th ed, Prentice-Hall, 2002)

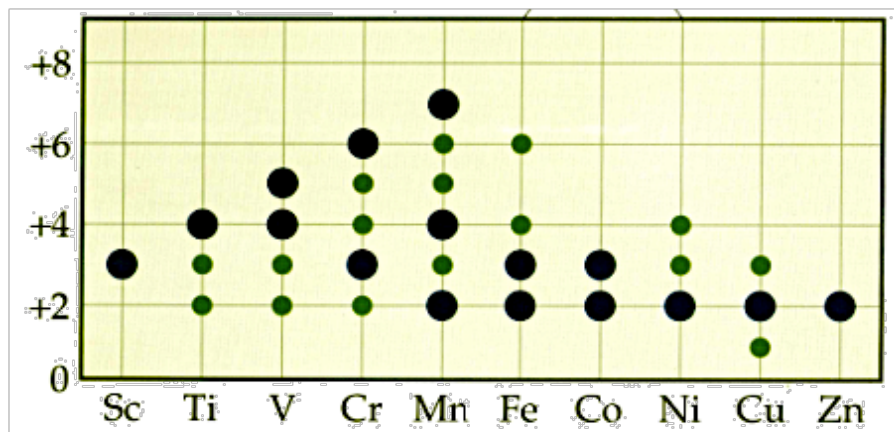
28

1. EO's más comunes

8. Estados de oxidación

Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
0	0	0	0	0	0	0	[0]
	1	1	1	1	1	1	1
2	2	2	2	2	2	2	2
3	3	3	3	3	3	3	3
4	4	4	4	4	4	4	[4]
	5	5	5				
		6	6	6			
			7				

(adaptada de: C. E. Housecroft, A. G. Sharpe. *Inorganic Chemistry*, 3rd ed, Pearson Prentice-Hall, 2008)



¿E.O. máximo? sólo se presenta de Ti a Mn (se hace oxidante) → ΣEI_n aumenta a lo largo de la serie

29

Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
		0	0	0	0	0	
			1		1		1
2	2	2	[2]	2	2	2	2
3	3	3	3	3	3		3
4	4	4	4	4	4	4	
	5	5	5	5	5		
		6	6	6	6		
			7	7			
				8			

Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au
		0	0	0	0	0	[0]
			1		1		1
2	2	2	2	2	2	2	[2]
3	3	3	3	3	3		3
4	4	4	4	4	4	4	
	5	5	5	5	5	5	
		6	6	6	6	6	
			7	7			
				8			

(adaptada de: C. E. Housecroft, A. G. Sharpe. *Inorganic Chemistry*, 3rd ed, Pearson Prentice-Hall, 2008)

30

2. Potenciales redox

8. Estados de oxidación

- 1.- Elementos moderadamente reactivos
 - menos reductores que los metales del bloque s
 - poder reductor disminuye a lo largo de la serie *¿por qué?*
 - esencialmente debido a que ΣEI_n aumenta a lo largo de la serie y no es compensado por la $\Delta H^{\circ}_{\text{hidrat}}$

Valores de E° (V):	$[M^{3+}(\text{ac})/M^{2+}(\text{ac})]$	$[M^{3+}(\text{ac})/M(\text{s})]$	$[M^{2+}(\text{ac})/M(\text{s})]$
Ca	----	----	-2,87
Ti	-0,9	-1,37	-1,63
V	-0,26	-0,86	-1,2
Cr	-0,41	-0,74	-0,91
Mn	+1,60	-0,28	-1,18
Fe	+0,77	-0,04	-0,44
Co	+1,93	+0,40	-0,28
Ni	+4,2 (calc)	----	-0,25
Cu	+4,6 (calc)	----	+0,34
Zn	+7,0 (calc)	----	-0,76

-Potenciales redox estándar (298 K) de elementos de la 1ª serie de transición, pH=0

31

Reactividad

- Elementos moderadamente reactivos
- menos reactivos que los metales del bloque s
 - no reaccionan con el agua de manera vigorosa a temperatura ambiente
- ¿deberían ser atacados por los ácidos minerales con desprendimiento de H_2 ? ¿qué indican los potenciales redox?
 - todos los metales, excepto Cu, deberían ser atacados por los ácidos minerales con desprendimiento de H_2
 - salvo problemas cinéticos por sobretensión para el desprendimiento de H_2 así como pasivado de metales
 - reacción con $HCl(\text{ac})$ (en ausencia de aire):
 - Ti, V y Cr forman los acuocomplejos de $M^{III} \rightarrow [M(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
 - Mn, Fe, Co y Ni forman los acuocomplejos de $M^{II} \rightarrow [M(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
 - Cu \rightarrow sólo atacado por ácidos oxidantes como HNO_3
 - $HNO_3(\text{conc})$ tiene efecto pasivante sobre algunos metales (p.ej. Cr y Fe) ¿debido a?
 - formación de una capa de óxido impermeable

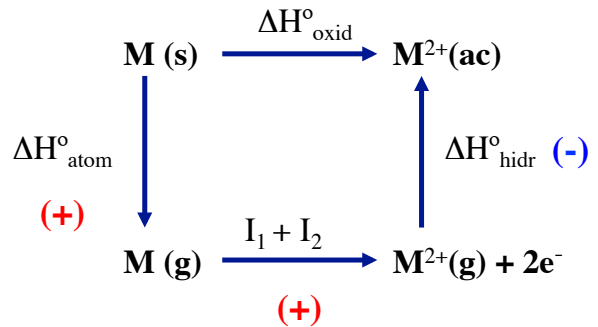
32

2. Potenciales redox

8. Estados de oxidación

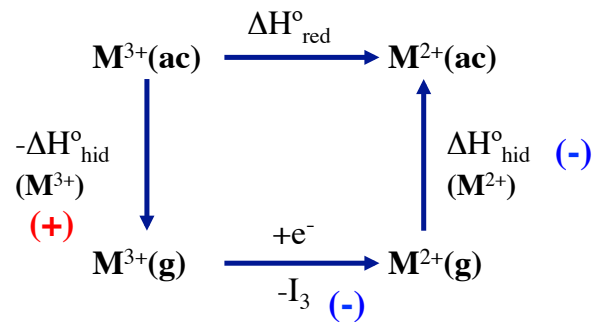
• 2.- potenciales $E^{\circ}[M^{2+}(ac)/M(s)]$

- **Cu** → menos reductor de lo esperado
 - mayor I_2
- **Mn** → más reductor de lo esperado
 - se debe a varios factores
 - I_2 y ΔH°_{atom} menores de lo esperado

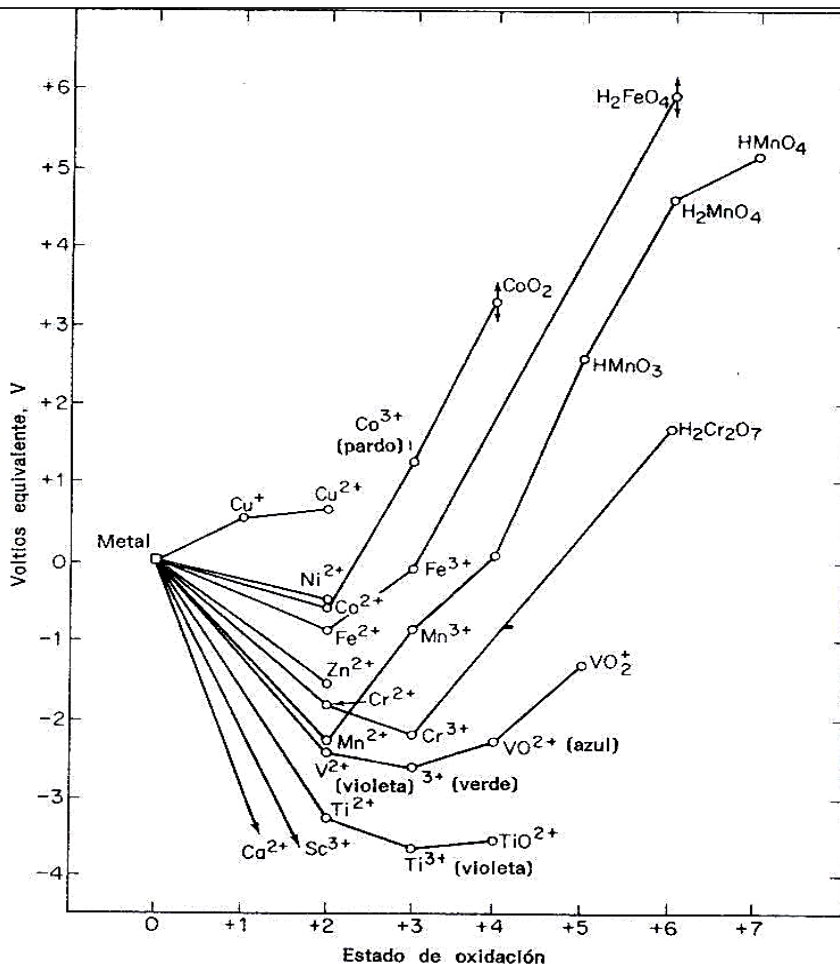


• 3.- potenciales $E^{\circ}[M^{3+}(ac)/M^{2+}(ac)]$

- **Mn³⁺** → más oxidante de lo esperado
 - **Fe³⁺** → menos oxidante de lo esperado
 - ¿por qué?
- Mn³⁺ → mayor I_3
 Fe³⁺ → menor I_3



33



3. Estabilidad de EO's

Diagramas de Frost de los elementos de la 1ª serie de transición a pH=0

- ¿cómo varía el poder reductor de los metales?
- ¿EO +3 vs. EO +2?
- ¿poder oxidante E.O.'s máximos?
- ¿dismutaciones?

34

9. Iones metálicos hidratados y oxocaciones

1. Acidez de los acuiones

- disoluciones acuosas iones $M(H_2O)_6^{3+} \rightarrow$ mayor acidez que HAc



- $Fe(H_2O)_6^{3+}$



pK_a acuiones $M(H_2O)_6^{3+}$

Sc	Ti	Cr	Fe
4,3	2,2	4,0	2,2

pK_a acuiones $M(H_2O)_6^{2+}$

Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
10,0	10,6	9,5	9,6	9,9	8,0	9,0

35

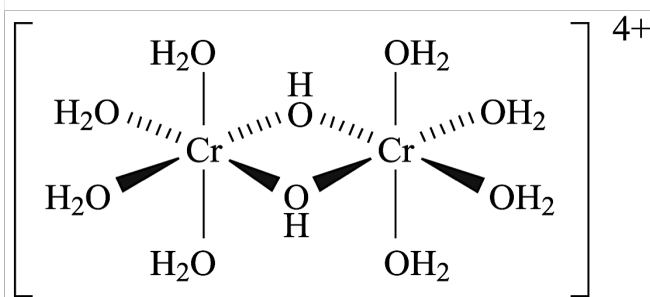
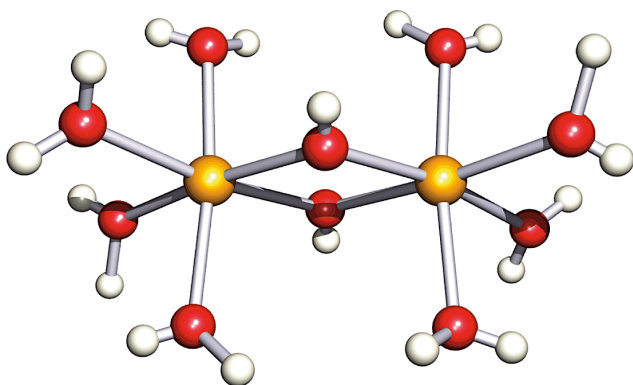
9. Iones metálicos hidratados y oxocaciones

1. Acidez de los acuiones

- hidrólisis ácida

- hidrólisis suele ir acompañada de la formación de especies dinucleares o polinucleares

- disoluciones acuosas de $[Cr(H_2O)_6]^{3+}(ac)$ o $[V(H_2O)_6]^{3+}(ac)$



Estructura de R.X. del catión dinuclear $[(H_2O)_4Cr(\mu-OH)_2Cr(H_2O)_4]^{4+}$, [L. Spiccia *et al.*, *Inorg. Chem.*, **26**, 474, (1987)]

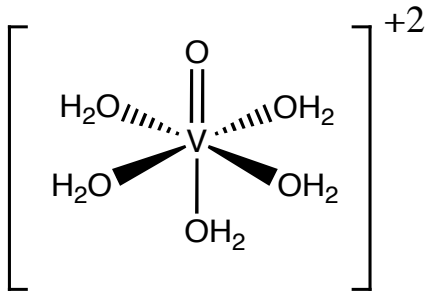


36

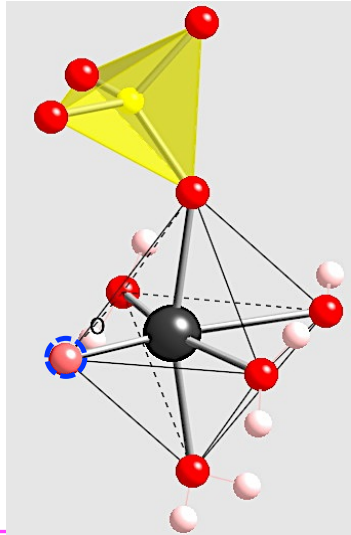
2. Oxocaciones

9. Iones metálicos hidratados y oxocaciones

- iones con gran densidad de carga polarizan tan fuertemente la molécula de agua coordinada que esta pierde 2 protones
 - el átomo de oxígeno queda unido al ión metálico como grupo oxo-
 - $\text{VO}^{2+}(\text{ac})$: catión “vanadilo” [catión oxovanadio(IV)]
 - $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}(\text{ac})$



catión pentaacuoxovanadio(IV)



Estructura del $[\text{VO}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]$ (s)
Entorno local del V^{IV} : octaédrico

$d(\text{V}=\text{O})$: 159 pm

$d(\text{V}-\text{OH}_2)$: 200 pm

tetraacuosulfatoxovanadio(IV)

ligando (SO_4^{2-}) monodentado

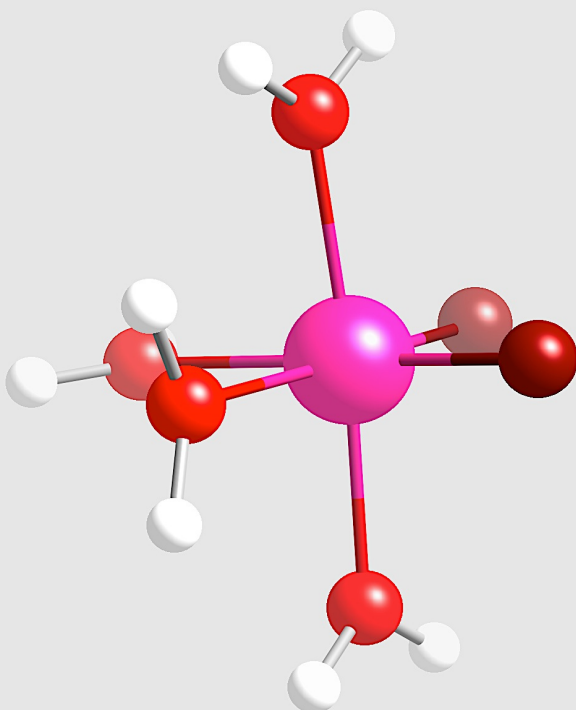
37

2. Oxocaciones

9. Iones metálicos hidratados y oxocaciones

- catión $\text{VO}_2^+(\text{ac})$ catión dioxovanadio(V), $[\text{VO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+(\text{ac})$

catión tetraacuodioxovanadio(V)



$[\text{VO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$

presenta dos enlaces dobles $\text{V}=\text{O}$

38