

BIBLIOGRAFÍA:

- * “Estructura atómica y enlace químico” J. Casabó i Gispert
- * “Química. Curso Universitario” B.M. Mahan y R.J. Myers
- * “Química General” R.H. Petrucci, W.S. Harwood y F.G. Herring
- * “Química. La Ciencia Básica” M.D. Reboiras

CONTENIDOS DEL TEMA:

- 4.1. La tabla periódica
- 4.2. Energías de ionización
- 4.3. Afinidad electrónica
- 4.4. Electronegatividad
- 4.5. Relaciones de tamaño
- 4.6. Estados de oxidación.

Repaso: Elementos químicos, configuración electrónica, formulación, estados de oxidación

4.1.- LA TABLA PERIÓDICA

La **Tabla Periódica** es una ordenación lógica y racional de todos los elementos químicos. Hay diferentes versiones, las primeras se deben a D.I. Mendeleev y J.L. Meyer elaboradas en 1869; ambas estaban basadas en las *repeticiones periódicas de las propiedades físicas y químicas* de los elementos conocidos en aquella época. La versión moderna se basa en la *configuración electrónica* de los elementos químicos y se denomina “*Forma Larga*”. Los elementos se disponen en:

- **18 familias o grupos**: Son columnas numeradas de izquierda a derecha.
- **7 períodos**: Son filas numeradas de arriba abajo.

Forma Larga de la Tabla Periódica:

Orden de disposición de los electrones a lo largo de la tabla periódica.

- 1^{er} periodo: 1s (2 elementos)
- 2^o periodo: 2s 2p (8 elementos)
- 3^o periodo: 3s 3p (8 elementos)
- 4^o periodo: 4s 3d 4p (18 elementos)
- 5^o periodo: 5s 4d 5p (18 elementos)
- 6^o periodo: 6s 4f 5d 6p (32 elem.)
- 7^o periodo: 7s 5f 6d (7p*) (32* elem.)

Período	Orbitales	Elementos principales					Elementos de transición										Lantánidos y Actínidos																	
		s	p				d										f																	
1.º	1s	H	He																															
2.º	2s 2p	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne																									
3.º	3s 3p	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar																									
4.º	4s 4p	K	Ca							Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn															
5.º	5s 5p	Rb	Sr							Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd															
6.º	6s 6p	Cs	Ba							La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
7.º	7s 7p	Fr	Ra							Ac	Rf	Ha	Uu	Uu	Uu	Uu	Uu	Uu	Uu	Uu	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

La tabla periódica es una ordenación de los elementos químicos en disposición creciente del número atómico (Z), que pone de relieve la periodicidad del comportamiento químico, es decir, que pasando un determinado número de elementos se vuelve a encontrar un elemento con propiedades químicas semejantes.

En un átomo los electrones más externos, más energéticos, se denominan **electrones de valencia**, el resto de electrones dispuestos en niveles internos constituyen el **núcleo electrónico** del átomo. Cada periodo o fila comienza con un elemento que tiene un electrón de valencia (de la capa externa) en un orbital *s*.

Las familias o grupos de la tabla periódica se pueden agrupar en dos subgrupos:

- **Subgrupo A:** Elementos con los niveles internos llenos y el nivel externo incompleto.
- **Subgrupo B:** Elementos de transición.

También se pueden agrupar en cuatro bloques de acuerdo con los orbitales que se van llenando:

- * **Bloque s:** Se llena el orbital *s* del número cuántico *n* del mismo periodo, grupos 1 y 2.
- * **Bloque p:** Se llenan los orbitales *p* del número cuántico *n*, grupos 13 a 18.
- * **Bloque d:** Se llenan los orbitales *d* del número cuántico *n-1*, grupos 3 a 12.
- * **Bloque f:** Se llenan los orbitales *f* del número cuántico *n-2*, lantánidos y actínidos.

Periodo	Grupo																	
	1a	2a	3b	4b	5b	6b	7b	8b			1b	2b	3a	4a	5a	6a	7a	0
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1° (1s)	H 1																	He 2
2° (2s 2p)	Li 3	Be 4											B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10
3° (3s 3p)	Na 11	Mg 12	Elementos de transición										Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18
4° (4s 3d 4p)	K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36
5° (5s 4d 5p)	Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54
6° (6s 4f 5d 6p)	Cs 55	Ba 56	La * 57	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86
7° (7s 5f 6d)	Fr 87	Ra 88	Ac * 89	Ku 104	Ha 105													

Bloque s
Bloque d
Bloque p

Bloque f	* Lantánidos	Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71
	** Actínidos	Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	No 102	Lr 103



Representativos: $ns^1, ns^2, \dots, ns^2p^5$



Gases raros: ns^2p^6



De transición: $(n-1)d^{1-10} ns^2 \text{ ó } 1$



De transición interna: $(n-2)f^{1-14} (n-1)d^1 \text{ ó } 0 ns^2$

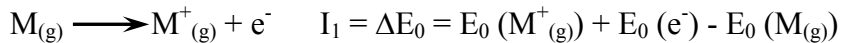
Las configuraciones electrónicas de los elementos químicos y las regularidades encontradas en las mismas a lo largo de la tabla periódica, permiten explicar satisfactoriamente una buena parte del comportamiento químico y reactividad de los elementos.

4.2.- ENERGÍAS DE IONIZACIÓN

Energía de ionización: “Es la energía mínima necesaria para arrancar el electrón más externo, es decir, el menos atraído por el núcleo, de un átomo en estado gaseoso y convertirlo en un ión gaseoso con carga positiva, en condiciones de presión y temperatura estándar”.

En un átomo polieletrónico pueden arrancarse varios electrones, por lo que se pueden definir tantas energías de ionización como electrones tiene el átomo.

* **Primera energía de ionización (I_1):** “Es la energía mínima necesaria para arrancar el electrón más externo, es decir, el menos atraído por el núcleo, de un átomo neutro en estado gaseoso y convertirlo en un ión monopositivo gaseoso, en condiciones de presión y temperatura estándar”.

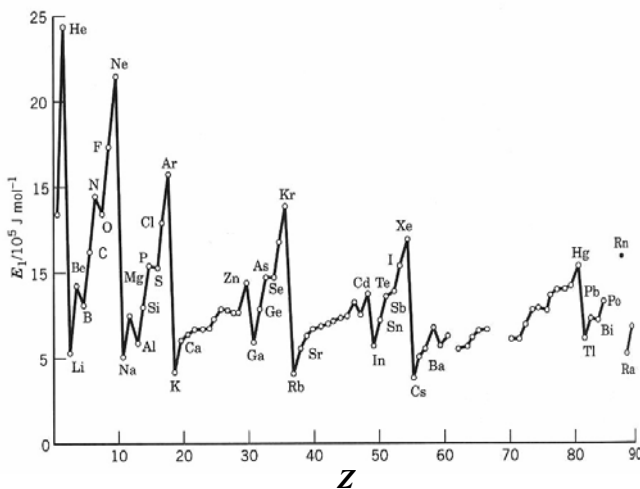


E_0 es la energía del estado fundamental del sistema (átomo neutro o ión). Como se habla de

mínima energía necesaria $E_0(e^-) = 0$ ($E_c = E_p = 0$) \implies $I_1 = E_0(M^+_{(g)}) - E_0(M_{(g)})$

El átomo neutro en estado gaseoso es más estable (menos energético) que el catión correspondiente, por lo que para arrancar un electrón al átomo neutro habrá que aportar energía (proceso endotérmico). I_1 es siempre positiva ya que: $E_0(M_{(g)}) < E_0(M^+_{(g)})$.

Variación de I_1 en función del número atómico: Hay una dependencia de la energía de



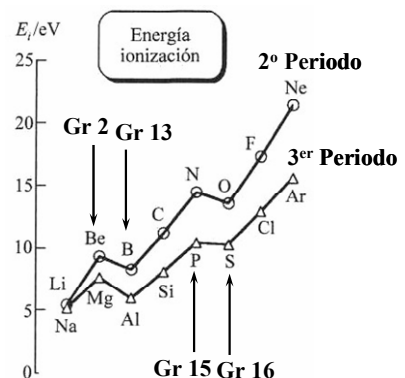
ionización con n y Z_{ef} . Así, de forma general:

+ Dentro de un periodo, como n es constante, al aumentar Z_{ef} también aumentará I_1 : I_1 presenta un valor mínimo para el grupo 1 (alcalinos) y crece hacia la derecha, siendo máximo para el grupo 18 (gases nobles).

+ Dentro de un grupo Z_{ef} varía ligeramente a medida que varía n , con lo que I_1 disminuye conforme aumenta n y por tanto el periodo.

Existen algunas irregularidades, fundamentalmente en los periodos 2º y 3º:

- I_1 (Grupo 13, ns^2p^1) < I_1 (Grupo 2, ns^2): Un orbital np es menos penetrante que un ns por lo que su electrón está mejor apantallado y si son elementos consecutivos (diferencia de Z en una unidad) la Z_{ef} será menor.
- I_1 (Grupo 16, ns^2p^4) < I_1 (Grupo 15, ns^2p^3): Al llenarse por completo un orbital p el aumento de repulsiones contrarresta el hecho de aumentar Z en una unidad, dando un Z_{ef} menor.



* **Segunda energía de ionización (I_2):** “Es la energía mínima necesaria para arrancar el electrón más externo, es decir, el menos atraído por el núcleo, de un ión monopositivo en estado gaseoso y convertirlo en un ión dipositivo gaseoso, en condiciones de presión y temperatura estándar”. $M^+_{(g)} \longrightarrow M^{2+}_{(g)} + e^-$ $I_2 = E_0(M^{2+}_{(g)}) - E_0(M^+_{(g)})$

I_2 es mucho mayor que I_1 para cada elemento, ya que el ión tiene carga global positiva.

La variación de I_2 a lo largo de la Tabla Periódica es análoga a la de I_1 de los correspondientes elementos **Z-1**.

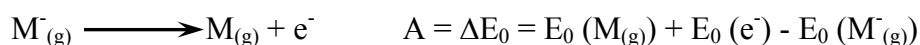
* **Energías de ionización de los seis primeros elementos**

Z	Elemento	I_1 (eV)	I_2 (eV)	I_3 (eV)	I_4 (eV)	I_5 (eV)	I_6 (eV)
1	H	13,598					
2	He	24,587	54,416				
3	Li	5,392	75,638	122,451			
4	Be	9,392	18,211	153,893	217,713		
5	B	8,298	25,154	37,930	259,368	340,217	
6	C	11,260	24,383	47,887	64,492	392,077	489,981

Se puede observar un gran aumento de los valores de la energía de ionización a izquierda y derecha de la línea en zigzag; se debe a que la I de la izquierda corresponde al último electrón existente en el nivel energético $n=2$, mientras que la I de la derecha corresponde a arrancar un electrón de un nivel energético inferior ($n=1$).

4.3.- AFINIDAD ELECTRÓNICA

Afinidad electrónica (A): “Es la energía mínima necesaria para arrancar el electrón más externo, es decir, el menos atraído por el núcleo, de un anión en estado gaseoso y convertirlo en un átomo neutro gaseoso, en condiciones de presión y temperatura estándar”.



E_0 es la energía del estado fundamental del sistema (átomo neutro o ión). Como se habla de mínima energía necesaria $E_0(e^-) = 0$ ($E_c = E_p = 0$) \iff $A = E_0(M_{(g)}) - E_0(M^-_{(g)})$

Los valores de afinidad electrónica son menores que los de las energías de ionización, ya que es menos costoso energéticamente quitar 1 electrón a un anión que a un átomo neutro

A puede tomar valores tanto positivos como negativos:

* Si $E_0(M_{(g)}) > E_0(M^-_{(g)})$, hay que comunicar energía al sistema para arrancar 1 e^- del anión:

$$A > 0 \rightarrow \text{El anión es más estable que el átomo neutro (en estado gas)}$$

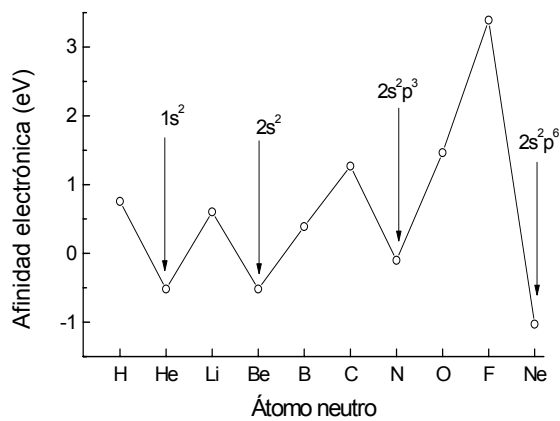
* Si $E_0(M_{(g)}) < E_0(M^-_{(g)})$, se desprende energía del sistema al arrancar 1 e^- del anión:

$$A < 0 \rightarrow \text{El anión es más inestable que el átomo neutro (en estado gas)}$$

Los aniones gaseosos M^{2-} no son estables, por lo que no se definen posteriores afinidades electrónicas: A_2, A_3, \dots

Es bastante difícil medir directamente la afinidad electrónica porque son muy pocos los átomos que en fase gaseosa llegan a unirse a un electrón adicional para formar el correspondiente anión; en ocasiones los valores de las afinidades electrónicas se obtienen indirectamente mediante la medida experimental de otras magnitudes relacionadas.

La afinidad de un átomo es análoga a la energía de ionización de su anión; así cada valor de A se puede comparar de forma relativa con el valor de I_1 para el átomo isoelectrónico; ej.: $A_H \leftrightarrow I_1 He$; $A_F \leftrightarrow I_1 Ne$. Hay que destacar que el efecto de la estabilidad de configuraciones electrónicas con orbitales llenos u orbitales degenerados semillenos es una característica dominante en los valores de las afinidades electrónicas:

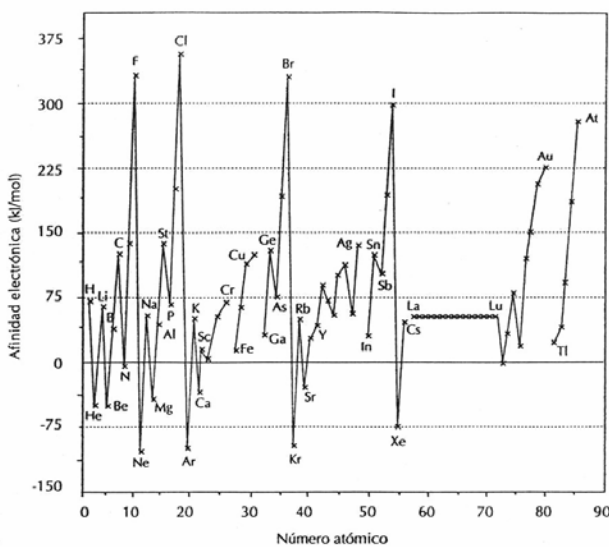


* A es grande cuando la configuración electrónica de la capa de valencia del anión presenta un orbital lleno u orbitales degenerados semillenos.

* A es pequeña, incluso negativa, cuando la configuración electrónica de la capa de valencia del átomo neutro presenta un orbital lleno u orbitales degenerados semillenos.

Los máximos de la figura corresponden a aniones estables, con orbitales llenos u orbitales degenerados semillenos.

Variación de A en función del número atómico: Teniendo en cuenta el efecto comentado anteriormente, el comportamiento de forma general es:



+ Dentro de un periodo A aumenta, aunque con muchas excepciones, de izquierda a derecha, tomando un valor máximo para el grupo 17 (halógenos) y mínimo para el grupo 18 (gases nobles).

+ Dentro de un grupo (o familia) A tiende a disminuir conforme aumenta el periodo, aunque de forma menos clara que en el caso de I_1 .

De manera global se observa que los mayores valores de A se encuentran en los elementos situados a la derecha y hacia arriba de la tabla periódica.

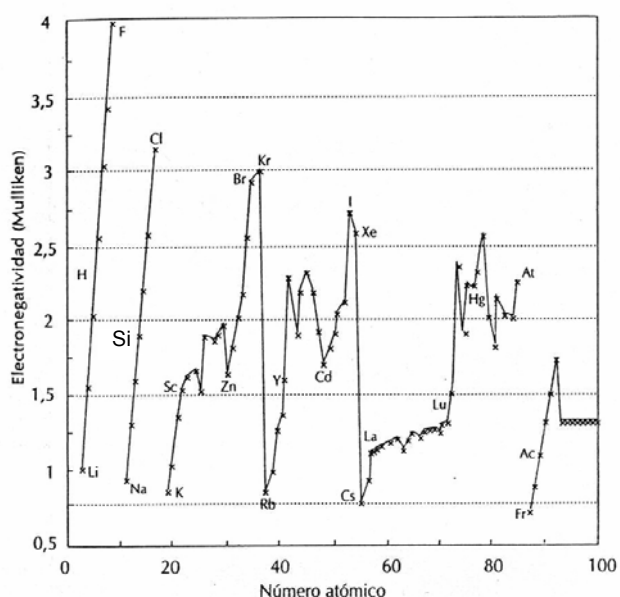
4.4.- ELECTRONEGATIVIDAD

Es una magnitud empírica que no está definida con gran precisión. Se define como: “la tendencia de un átomo a atraer electrones durante la formación de un enlace químico”.

Por razón de su propia definición semicualitativa, existen diversas escalas de electronegatividades que dan diferentes valores numéricos, pero los valores relativos son análogos en todas esas escalas.

- **Escala de Pauling:** Se basa en la comparación de la energía del enlace A-B, D_{AB} , con las de los enlaces A-A, D_{AA} , y B-B, D_{BB} : $125(\chi_A - \chi_B)^2 = D_{AB} - (D_{AA} \cdot D_{BB})^{1/2}$, donde χ_A y χ_B son las electronegatividades de A y de B. Se toma un valor de referencia: $\chi_H = 2.2$
- **Escala de Mulliken:** Se basa en la energía de ionización y en la afinidad electrónica del átomo en cuestión: $\chi_A = k \cdot (I_1 + A)$; k es un factor de normalización para que el valor máximo de electronegatividad, χ_F , sea 4. Esta escala refleja el compromiso del átomo entre la tendencia a liberar sus electrones más externos (I) y la de incorporar electrones adicionales (A).

Variación de χ según la escala de Mulliken en función de Z: La tendencia general de los



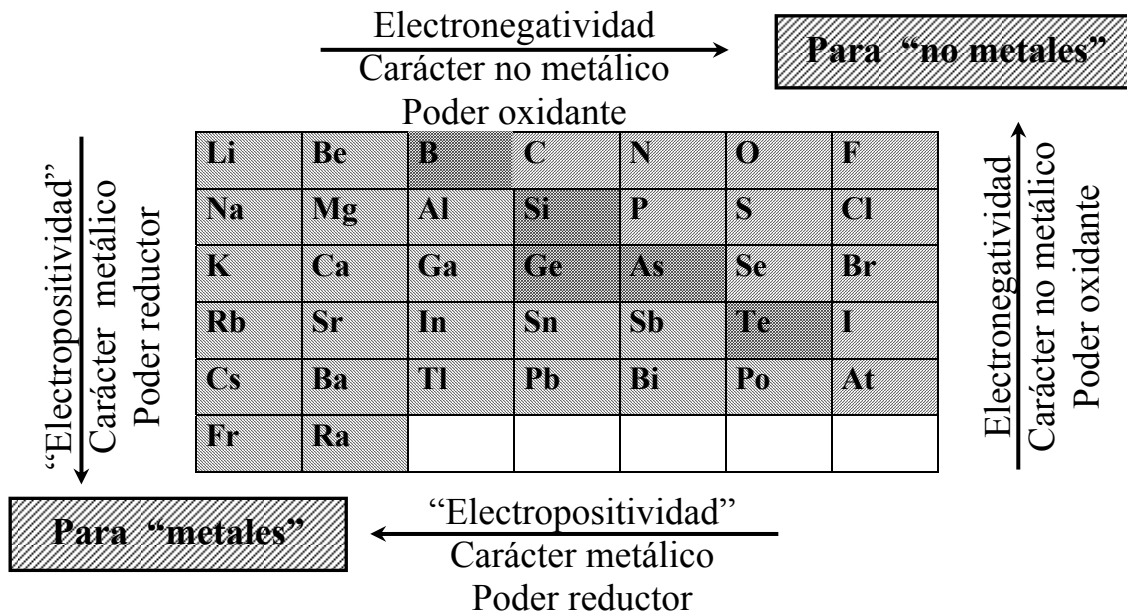
valores a lo largo de la tabla periódica es:

- * Dentro de un periodo el valor de χ aumenta al aumentar Z, siendo mínimo para los alcalinos y máximo para los halógenos. En el periodo 4º y siguientes ese aumento con Z es más irregular por la aparición de las series de transición y transición interna.
- * Dentro de un grupo (o familia) χ disminuye conforme aumenta el periodo. El flúor es el elemento más electronegativo. ($\chi_F = 4$ en escala Mulliken).

La electronegatividad sirve para clasificar los elementos en 2 grandes grupos:

- **Metales:** Elementos cuyos átomos ejercen una atracción relativamente pequeña sobre los electrones externos, es decir, tienen valores pequeños de I y de A (bajos valores de χ). Muestran fuerte tendencia a formar cationes, son agentes reductores.
- **No metales:** Elementos cuyos átomos ejercen una atracción relativamente grande sobre los electrones externos, es decir, presentan valores elevados de I y de A (valores grandes de χ). Muestran fuerte tendencia a formar aniones, son agentes oxidantes.

Tendencia general en la variación de la electronegatividad, carácter metálico y poder oxidante en los grupos principales del Sistema Periódico:

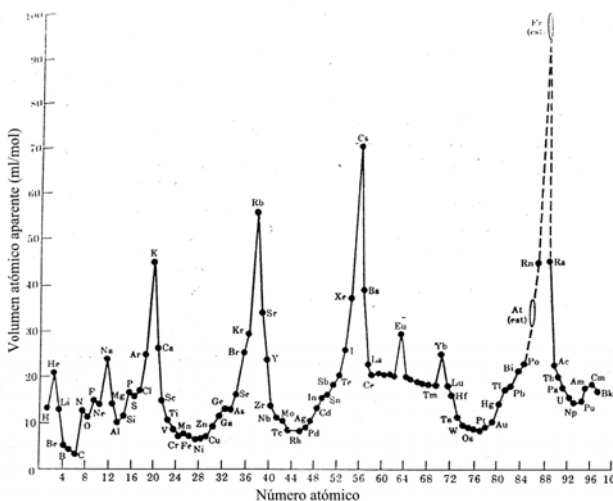


4.5.- RELACIONES DE TAMAÑO

*** VOLUMEN ATÓMICO APARENTE:**

Meyer lo calculó dividiendo el peso atómico del elemento por la densidad de su sólido. Es sólo una medida cualitativa del tamaño atómico ya que la densidad del sólido depende de su estructura cristalina y de la temperatura.

Variación del volumen atómico aparente en función Z: Fuerzas responsables:



- Dentro del periodo: Al aumentar Z hay un compromiso entre dos fuerzas antagónicas: unas de atracción entre núcleo y electrones (reducen el volumen) y otras de repulsión entre los electrones (lo aumentan).
- Dentro del grupo: Al aumentar Z aumenta el número de niveles energéticos ocupados, dando lugar a un aumento del volumen.

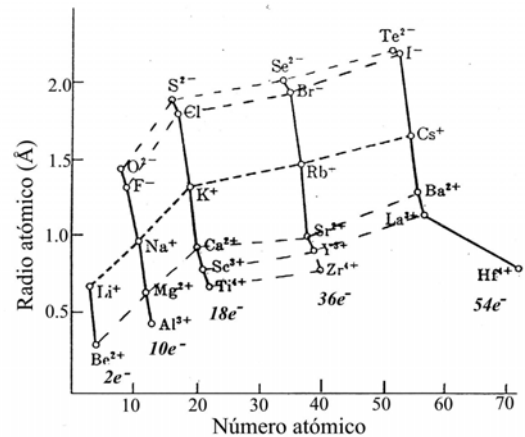
* Tendencias generales:

- + Dentro de un periodo el volumen es máximo para los alcalinos y decrece al aumentar Z hasta un valor mínimo (alrededor del grupo 13) volviendo a crecer hasta el gas noble, (nuevo máximo para el alcalino siguiente).
- + Dentro de un grupo el volumen aumenta conforme aumenta el periodo.

*** RADIO IÓNICO:**

Expresión cuantitativa del tamaño útil para la comprensión de las propiedades químicas.

- Para iones isoelectrónicos (igual número de electrones) el radio iónico disminuye al aumentar Z, ya que a medida que aumenta la carga nuclear (mayor Z) la nube electrónica se contrae.
- Dentro de un grupo, para iones de igual carga, el radio es mayor conforme aumenta Z. Este aumento es menos pronunciado a partir del 4º periodo, ya que en ese periodo aparece la primera serie de transición y, a medida que estos elementos entran en la tabla periódica, la creciente carga nuclear tiende a hacer que los elementos y sus iones se contraigan, mientras que el apantallamiento apenas varía porque se están ocupando orbitales tipo d.



4.6.- ESTADOS DE OXIDACIÓN (Mahan p587)

*** Elementos representativos:**

Los estados de oxidación de los elementos representativos tienen una relación simple con las configuraciones electrónicas de los átomos. Muchos corresponden a la pérdida o ganancia de electrones para adquirir una configuración electrónica de “capa completa”, tipo ns^2np^6 ó nd^{10} .

Esta tendencia es muy clara en los grupos 1 y 2 y los elementos más ligeros del grupo 13. Los elementos más pesados del grupo 13 presenta estados de oxidación que corresponden a la pérdida de los electrones np (M^+); esto también ocurre para los elementos más pesados de los grupos 14 (M^{+2}), 15 (M^{+3}), 16 (M^{+4}) y 17 (M^{+5}). En los grupos donde hay dos o más estados de oxidación positivos, los estados de oxidación inferiores tienden a ser más importantes a medida que se baja en la columna de la tabla periódica. Los estados de oxidación negativos aparecen en los “no metales”.

● Estado de oxidación más importante

		-3	-2	-1	0	1	2	3	4	5	6	7
Gr.1 ns^1	H			○								
	Li					○						
	Na					○						
	K					○						
	Rb					○						
	Cs					○						
	Fr					○						
Gr.2 ns^2	Be						○					
	Mg						○					
	Ca						○					
	Sr						○					
	Ba						○					
	Ra						○					
Gr.13 ns^2p^1	B								○			
	Al								○			
	Ga								○			
	In								○			
	Tl								○			
Gr.14 ns^2p^2	C							○				●
	Si								○			
	Ge								○			
	Sn								○			
	Pb								○			
Gr.15 ns^2p^3	N	○	○	○		○	○	●	○	●		
	P	○	○	○		○	○	●	○	●		
	As	○	○	○		○	○	○	○	○		
	Sb	○	○	○		○	○	○	○	○		
	Bi	○	○	○		○	○	○	○	○		
Gr.16 ns^2p^4	O		●	○								
	S		○	○								
	Se		○	○						○		○
	Te		○	○						○		○
	Po		○	○						○		○
Gr.17 ns^2p^5	F			○								
	Cl			○						○		○
	Br			○						○		○
	I			○						○		○
	At			○						○		○
Gr.18 ns^2p^6	He				○							
	Ne				○							
	Kr				○							
	Xe				○							

*** Elementos de transición:**

Los elementos de transición presentan gran número de estados de oxidación, pero hay que tener en cuenta algunas regularidades y tendencias debidas a la variación en las energías relativas de los orbitales ns y $(n-1)d$. Como estos orbitales tienen energías similares en la primera mitad de la serie de transición (grupos 3, 4, 5, 6 y 7), estos elementos suelen presentar distintos estados de oxidación. En cambio, para la segunda mitad de la serie de transición la energía de los orbitales ns es bastante mayor que la de los orbitales $(n-1)d$, por lo que los estados de oxidación más importantes corresponden a la pérdida de los electrones del orbital ns .

		-3	-2	-1	0	1	2	3	4	5	6	7	8	
Primera mitad	Gr. 3 $ns^2(n-1)d^1$	Sc						o						
		Y						o						
		La							o					
		Ac							o					
	Gr. 4 $ns^2(n-1)d^2$	Ti						o	o	o				
		Zr							o	o	o			
		Hf								o				
											o			
	Gr. 5 $*ns^2(n-1)d^3$	V						o	o	o	o			
		Nb						o	o	o	o			
		Ta						o	o	o	o			
	Gr. 6 $*ns^2(n-1)d^4$	Cr						o	o			o		
Mo							o	o	o	o	o			
W							o	o	o	o	o			
Gr. 7 $ns^2(n-1)d^5$	Mn					o		o	o	o	o	o		
	Tc							o	o	o	o	o		
	Re							o	o		o			
Gr. 8 $*ns^2(n-1)d^6$	Fe						o	o			o			
	Ru						o	o	o	o	o	o		
	Os							o	o	o	o	o		
Gr. 9 $*ns^2(n-1)d^7$	Co						o	o						
	Rh						o	o	o					
	Ir							o	o					
Gr. 10 $*ns^2(n-1)d^8$	Ni						o							
	Pd							o		o				
	Pt							o		o				
Gr. 11 $ns^1(n-1)d^{10}$	Cu					o	o							
	Ag							o						
	Au							o		o				
Gr. 12 $ns^2(n-1)d^{10}$	Zn							o						
	Cd							o						
	Hg							o						

*** Lantánidos y actínidos:**

En los lantánidos aparece el estado de oxidación 2+, debido a la pérdida de los electrones ns . En los lantánidos y actínidos aparece el estado de oxidación 3+, debido a la pérdida de los electrones de los orbitales ns y $(n-1)d$. Los estados de oxidación mayor son debidos a la pérdida adicional de electrones $(n-2)f$.

LANTÁNIDOS $*6s^2 5d^1 4f^n$	Ce							o	o				
	Pr							o	o				
	Nd							o					
	Pm							o					
	Sm							o					
	Eu						o	o					
	Gd							o					
	Tb							o	o				
	Dy							o					
	Ho							o					
	Er							o					
	Tm							o	o				
	Yb							o	o				
	Lu							o					
ACTÍNIDOS $*7s^2 6d^1 5f^n$	Th								o				
	Pa							o	o	o			
	U							o	o	o	o		
	Np							o	o	o	o	o	
	Pu							o	o	o	o	o	
	Am							o	o	o	o	o	
	Cm							o					
	Bk							o	o				
	Cf							o					
	Es							o					
	Lw							o					