

Tema 9

Clasificación periódica de los elementos

15/02/2005 Bases Físicas y Químicas del Medio Ambiente. Tema 9 1

9.1 Configuración electrónica

La ecuación de Schrödinger solamente se puede resolver exactamente para el átomo de H.

Para los átomos multielectrónicos aparece un nuevo factor: las repulsiones mutuas entre los e^- .

En estos casos el término de la energía potencial es demasiado complicado

$$V(r) = V(\text{núcleo}-e^-) + V(e^- - e^-)$$

↙ ↘
Interacciones Coulómbicas

15/02/2005 Bases Físicas y Químicas del Medio Ambiente. Tema 9 2

Para resolver el problema de varias partículas en los átomos multielectrónicos se consideran los e^- uno por uno.

En los átomos polielectrónicos la ec de Schrödinger se resuelve de forma APROXIMADA.

↓

Funciones de onda (ψ) y energía aproximados

15/02/2005 Bases Físicas y Químicas del Medio Ambiente. Tema 9 3

En los átomos multielectrónicos, los orbitales que se obtienen para los e^- , son del mismo tipo que los obtenidos para el átomo de H y se llaman ORBITALES HIDROGENOIDES.

15/02/2005 Bases Físicas y Químicas del Medio Ambiente. Tema 9 4

Los orbitales se van llenando de e^- por orden creciente de energía.

Los orbitales de la misma subcapa (mismo n y l) tienen la misma energía.

Por ej. Para $n = 4$ y $l = 1$, tenemos 3 orbitales p con la misma E.

La lista de la distribución de los electrones en los orbitales se denomina

CONFIGURACIÓN ELECTRÓNICA

15/02/2005 Bases Físicas y Químicas del Medio Ambiente. Tema 9 5

Reglas para obtener la configuración electrónica

1) Los electrones llenan primero los orbitales de menor energía a razón de un máximo de dos por orbital.

El orden es:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p < 7s < 5f < 6d < 7p$$

15/02/2005 Bases Físicas y Químicas del Medio Ambiente. Tema 9 6

Regla mnemotécnica

Orden de llenado

15/02/2005 Bases Físicas y Químicas del Medio Ambiente. Tema 9 7

Otro método para establecer el orden de llenado de los orbitales

15/02/2005 Bases Físicas y Químicas del Medio Ambiente. Tema 9 8

2) Dos electrones en un mismo orbital no pueden tener los cuatro números cuánticos iguales (PRINCIPIO DE EXCLUSIÓN DE PAULI)

Los electrones tienen todos los números cuánticos del orbital donde estén y además el suyo de espín

↓

2 e⁻ en un mismo orbital tienen que tener espines opuestos

15/02/2005 Bases Físicas y Químicas del Medio Ambiente. Tema 9 9

3) En los orbitales que tienen idéntica energía (degenerados) los electrones tienden a desaparearse lo más posible: REGLA DE HUND

Electrones apareados: espines opuestos ↑↓

Electrones desapareados: espines iguales ↑↑

15/02/2005 Bases Físicas y Químicas del Medio Ambiente. Tema 9 10

Representación de las configuraciones electrónicas

Notación spdf (condensada) C 1s² 2s² 2p²

Notación spdf (expandida) C 1s² 2s² 2p_x¹ 2p_y¹

Diagrama de orbitales C

electrones apareados

Electrones desapareados

1s 2s 2p

15/02/2005 Bases Físicas y Químicas del Medio Ambiente. Tema 9 11

Ejemplos: los tres primeros elementos del sistema periódico: H, He y Li

H: 1s¹ He: 1s² ¿ Li: 1s² 2s¹ ó 1s² 2p¹ ?

15/02/2005 Bases Físicas y Químicas del Medio Ambiente. Tema 9 12

PENETRACIÓN Y APANTALLAMIENTO

La fuerza atractiva que ejerce el núcleo sobre los e^- que les rodea depende del n° de orbitales de los que esté rodeado el núcleo.

Los e^- en los orbitales más próximos al núcleo apantallan al núcleo de los e^- más externos.

El apantallamiento de e^- reduce la eficacia de la atracción del núcleo hacia el e^- más distante. Reducen de forma efectiva la carga nuclear.

15/02/2005 Bases Físicas y Químicas del Medio Ambiente. Tema 9 13

¿Por qué un orbital 2s tiene menos energía que un orbital 2p en los átomos polielectrónicos?

El orbital 2s tiene una zona donde el e^- está más cerca del núcleo que el orbital 2p

15/02/2005 Bases Físicas y Químicas del Medio Ambiente. Tema 9 14

Cuanto más cerca esté el e^- del núcleo la atracción e^- -núcleo es mayor y la energía es menor \Rightarrow Energía(2s) < Energía(2p)

El orbital 2s es más penetrante que el orbital 2p y por ello tiene menor energía

15/02/2005 Bases Físicas y Químicas del Medio Ambiente. Tema 9 15

Además, los e^- que están en orbitales poco penetrantes no perciben la carga nuclear completa, sino la suma de la carga nuclear y la de los electrones que están en orbitales más penetrantes.

Esto reduce la atracción electrostática núcleo- e^- y aumenta la energía de los orbitales.

Este efecto se denomina APANTALLAMIENTO.

15/02/2005 Bases Físicas y Químicas del Medio Ambiente. Tema 9 16

El orbital 4s tiene una zona donde el e^- está más cerca del núcleo que en el orbital 3d. Por esto el 4s tiene menos energía que el 3d. (Los e^- ocupan, en el estado fundamental, antes 4s que 3d).

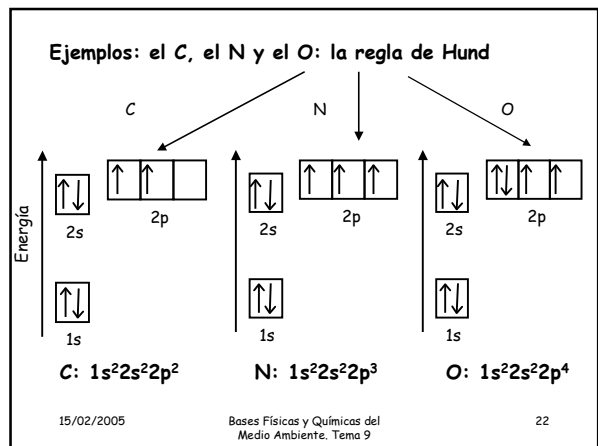
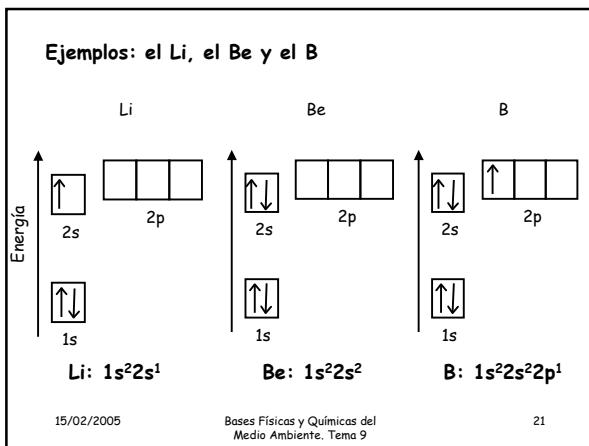
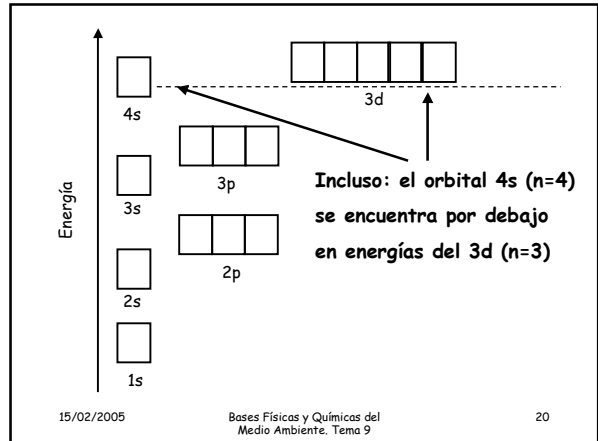
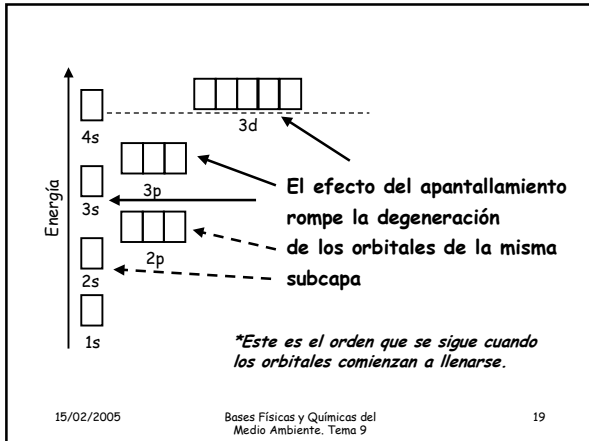
15/02/2005 Bases Físicas y Químicas del Medio Ambiente. Tema 9 17

EJEMPLO:

Li: $1s^2 2s^1$

El e^- en el orbital 2s está bastante eficazmente apantallado del núcleo por los 2 e^- del orbital ocupado 1s. El e^- en el orbital 2s siente una carga nuclear efectiva de alrededor de +1, y no la carga nuclear completa +3.

15/02/2005 Bases Físicas y Químicas del Medio Ambiente. Tema 9 18



Siguiendo el mismo procedimiento de añadir e^- en orbitales con mayor energía según el número atómico del elemento, podemos obtener las configuraciones electrónicas de todos los átomos en su estado fundamental (el de menor energía)

Este proceso de obtención de todas las configuraciones electrónicas se denomina

PRINCIPIO AUFBAU: "construcción progresiva"

15/02/2005 Bases Físicas y Químicas del Medio Ambiente. Tema 9 23

Electrones de valencia

- Son los que están en los orbitales con el número cuántico principal más alto, pero también se incluyen los de la capa anterior si son superiores en energía, ignorando los conjuntos de orbitales llenos "d" y "f".
- Son responsables de las propiedades químicas.

Ejemplos:

O (Z=8): $1s^2 (2s^2 2p^4)$ ← e^- de valencia

Ti (Z=22): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 (4s^2 3d^2)$

15/02/2005 Bases Físicas y Químicas del Medio Ambiente. Tema 9 24

Otra definición:

Electrones de valencia: Son los e⁻ implicados en el enlace. Los e⁻ de valencia son los que no están presentes en el gas noble inmediatamente anterior, ignorando los conjuntos de orbitales llenos "d" y "f".

Ir (Z=77): [Xe] 6s² 4f¹⁴ 5d⁷ e⁻ de valencia
 Pt (Z=78): [Xe] 6s¹ 4f¹⁴ 5d⁹ } excepción
 Au (Z=79): [Xe] 6s¹ 4f¹⁴ 5d¹⁰
 Hg (Z=80): [Xe] 6s² 4f¹⁴ 5d¹⁰

15/02/2005 Bases Físicas y Químicas del Medio Ambiente. Tema 9 25

9.2 El sistema periódico

Es la clasificación sistemática de los elementos en función de sus propiedades químicas

La primera tabla periódica razonablemente compacta fue propuesta por Mendeleiev en 1871

En los años 20 del pasado siglo, Bohr estableció la conexión entre el sistema periódico y las configuraciones electrónicas

15/02/2005 Bases Físicas y Químicas del Medio Ambiente. Tema 9 26

El diagrama muestra la tabla periódica con los grupos numerados del 1 al 18 y los periodos numerados del 1 al 7. Los elementos de los grupos 1 y 2 están etiquetados como 'GRUPO' y los elementos de las filas 1 a 7 como 'PERIODO'. Se incluyen también las series de Lantánidos y Actínidos.

15/02/2005 Bases Físicas y Químicas del Medio Ambiente. Tema 9 27

Estructura de la tabla periódica

- Todos los elementos de un mismo periodo (fila) tienen el mismo valor del número cuántico n en su capa de valencia
- Todos los elementos de un mismo grupo (columna) tienen en su capa de valencia el mismo tipo de orbitales ocupados por el mismo número de electrones

15/02/2005 Bases Físicas y Químicas del Medio Ambiente. Tema 9 28

Ejemplo: Elementos en el tercer periodo

Na: 1s² 2s² 2p⁶ 3s¹ P: 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p³
 Mg: 1s² 2s² 2p⁶ 3s² S: 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁴
 Al: 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p¹ Cl: 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁵
 Si: 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p² Ar: 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶

Para abreviar las configuraciones se pueden expresar:

Si: 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p² = [Ne] 3s² 3p²

Gas noble del periodo anterior

15/02/2005 Bases Físicas y Químicas del Medio Ambiente. Tema 9 29

Ejemplo: Grupo de los metales alcalino-térreos

Be: [He] 2s²
 Mg: [Ne] 3s²
 Ca: [Ar] 4s²
 Sr: [Kr] 5s²
 Ba: [Xe] 6s²
 Ra: [Rn] 7s²

} [GAS NOBLE] n s²

15/02/2005 Bases Físicas y Químicas del Medio Ambiente. Tema 9 30

De acuerdo con la configuración electrónica de la capa de valencia la tabla periódica se divide en bloques con propiedades químicas diferentes

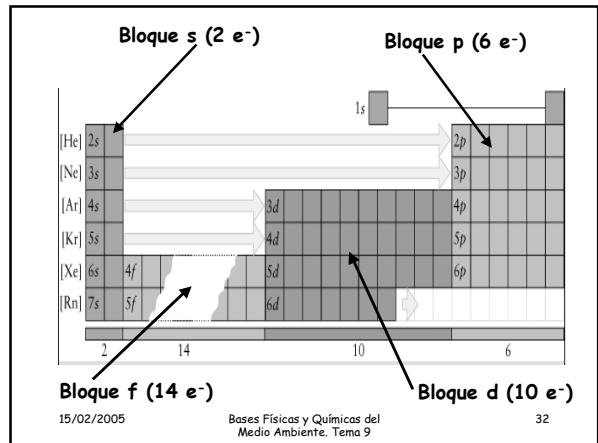
BLOQUE S: Grupos 1 y 2 $\Rightarrow ns^m$ ($m = 1, 2$)

BLOQUE P: Grupos 13,14,15,16,17,18 $\Rightarrow ns^2 np^m$ ($m=1, \dots, 6$)

BLOQUE D: Grupos 3,4,5,6,7,8,9,10,11,12 $\Rightarrow ns^2 (n-1) d^m$ ($m = 1, \dots, 10$)

BLOQUE F: Lantánidos y actínidos $\Rightarrow ns^2 (n-2) f^m$ ($m = 1, \dots, 14$)

15/02/2005 Bases Físicas y Químicas del Medio Ambiente. Tema 9 31



Gases nobles: configuración de "capa cerrada"

Los gases nobles tienen una conf. elec. en la que todas las subcapas con electrones están completas

He ($Z=2$) $\Rightarrow 1s^2 \Rightarrow$ Capa $n=1$ completa

Ne ($Z=10$) $\Rightarrow [He]2s^2 2p^6 \Rightarrow$ Capa $n=2$ completa

Ar ($Z=18$) $\Rightarrow [Ne]3s^2 3p^6 \Rightarrow$ Subcapas 3s y 3p completas

Kr ($Z=36$) $\Rightarrow [Ar] 3d^{10} 4s^2 4p^6 \Rightarrow$ Subcapas 3d, 4s y 4p

Xe ($Z=54$) $\Rightarrow [Kr] 4d^{10} 5s^2 5p^6 \Rightarrow$ Subcapas 4d, 5s y 5p

Rn ($Z=86$) $\Rightarrow [Xe] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^6 \Rightarrow$ Subcapas 4f, 5d, 6s y 6p completas

15/02/2005 Bases Físicas y Químicas del Medio Ambiente. Tema 9 33

Los elementos del mismo grupo tienen configuraciones electrónicas iguales en su capa de valencia.

Ejemplo:

Zn: $[Ar] 4s^2 3d^{10} \Rightarrow$ Cd: $[Kr] 5s^2 4d^{10}$

\Rightarrow Hg: $[Xe] 6s^2 4f^{14} 5d^{10}$

en la capa 6 aparecen los e- f

15/02/2005 Bases Físicas y Químicas del Medio Ambiente. Tema 9 34

En los elementos de transición no existen las configuraciones $ns^2 (n-1)d^4$ (para el Cr, ni para el Mo, aunque sí para el W) ni $ns^2 (n-1)d^9$ (para el Cu, Ag y Au).

La subcapa d medio llena o llena es más estable

\Downarrow

Cr: $[Ar] \cancel{4s^2} 3d^4$ \Rightarrow Cr: $[Ar] 4s^1 3d^5$

Cu: $[Ar] \cancel{4s^2} 3d^9$ \Rightarrow Cu: $[Ar] 4s^1 3d^{10}$

15/02/2005 Bases Físicas y Químicas del Medio Ambiente. Tema 9 35

Los metales se encuentran a la izquierda y en el centro del sistema periódico y tienden a perder e- para obtener la configuración de capa cerrada

Ejemplo:

Sc: $[Ar] 4s^2 3d^1$

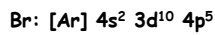
Para llegar a [Kr] tendría que captar 15 e- \Rightarrow

Es más fácil perder 3 y quedarse en [Ar]

15/02/2005 Bases Físicas y Químicas del Medio Ambiente. Tema 9 36

Los no metales se encuentran a la derecha del sistema periódico y tienden a ganar e^- para obtener la configuración de capa cerrada

Ejemplo:



Para llegar a $[Kr]$ tiene que ganar 1 $e^- \Rightarrow$

Es más fácil que perder 17 y quedarse en $[Ar]$

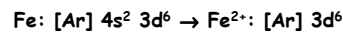
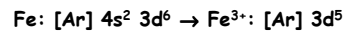
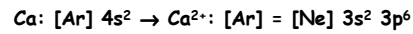
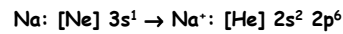
15/02/2005

Bases Físicas y Químicas del Medio Ambiente. Tema 9

37

Formación de cationes

Se eliminan los e^- de mayor energía (los de la última capa)



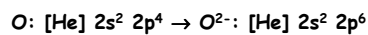
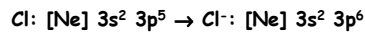
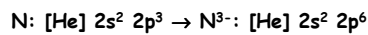
15/02/2005

Bases Físicas y Químicas del Medio Ambiente. Tema 9

38

Formación de aniones

Se añaden electrones hasta conseguir configuración de capa cerrada



15/02/2005

Bases Físicas y Químicas del Medio Ambiente. Tema 9

39

9.3 Propiedades atómicas

Existen una serie de propiedades de los elementos que varían periódicamente y pueden explicarse mediante sus configuraciones electrónicas

Radio atómico efectivo: La distancia al núcleo que comprende el 90 % de la densidad de carga electrónica.

Radio covalente: la mitad de la distancia entre dos átomos idénticos enlazados por un enlace covalente.

Radio iónico: definición análoga a la de radio atómico efectivo pero para un ión. Puede medirse por difracción de rayos X.

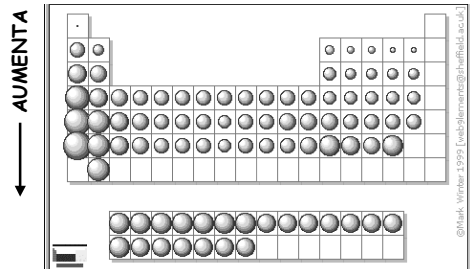
15/02/2005

Bases Físicas y Químicas del Medio Ambiente. Tema 9

40

Radio atómico

En general DISMINUYE \rightarrow



15/02/2005

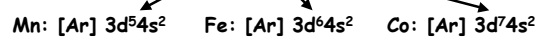
Bases Físicas y Químicas del Medio Ambiente. Tema 9

41

Variación de los RADIOS ATÓMICOS en una serie de elementos de transición

Salvo algunas excepciones, los radios atómicos de los elementos de transición tienden a ser aproximadamente iguales a lo largo del periodo.

En una serie de elementos de transición, los e^- adicionales se sitúan en una capa electrónica interna,



15/02/2005

Bases Físicas y Químicas del Medio Ambiente. Tema 9

42

Estos e^- contribuyen al apantallamiento del núcleo con respecto a los e^- externos.

Simultáneamente el nº de e^- en la capa externa tiende a permanecer constante.

Mn: $[Ar] 3d^5 4s^2$ Fe: $[Ar] 3d^6 4s^2$ Co: $[Ar] 3d^7 4s^2$

De esta manera, el núcleo atrae a los e^- de la capa externa con una fuerza aproximadamente igual a lo largo de la serie de transición.

15/02/2005 Bases Físicas y Químicas del Medio Ambiente, Tema 9 43

<p>Fe $\left\{ \begin{array}{l} 26 \text{ protones en el núcleo} \\ 24 \text{ } e^- \text{ internos} \end{array} \right.$</p> <p>Co $\left\{ \begin{array}{l} 27 \text{ protones en el núcleo} \\ 25 \text{ } e^- \text{ internos} \end{array} \right.$</p> <p>Ni $\left\{ \begin{array}{l} 28 \text{ protones en el núcleo} \\ 26 \text{ } e^- \text{ internos} \end{array} \right.$</p>	<p>Los 3 átomos tienen 2 e^- externos que están sometidos a la influencia de la misma carga neta (aprox. +2).</p> <p>Por ello, los radios atómicos no cambian mucho para esta serie de 3 elementos.</p>
--	--

15/02/2005 Bases Físicas y Químicas del Medio Ambiente, Tema 9 44

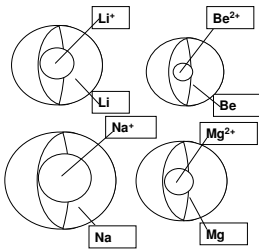
Al bajar dentro de un mismo grupo, los e^- se van poniendo en CAPAS con número cuántico principal cada vez más grande \Rightarrow los últimos e^- están cada vez más lejos y el radio atómico aumenta

Dentro de un mismo periodo, los e^- se ponen en la MISMA capa, con lo que el radio sería parecido, pero la carga nuclear aumenta, con lo que se ven más atraídos hacia el centro \Rightarrow el radio disminuye

15/02/2005 Bases Físicas y Químicas del Medio Ambiente, Tema 9 45

Radio iónico: cationes

Siempre son más pequeños que el átomo del que proceden

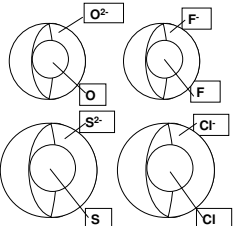


Hay menos e^- para los mismos protones del núcleo \Rightarrow la atracción es mayor y los e^- están más cerca por término medio del núcleo.

15/02/2005 Bases Físicas y Químicas del Medio Ambiente, Tema 9 46

Radio iónico: aniones

Siempre son más grandes que el átomo del cual proceden



Hay más e^- para los mismos protones del núcleo \Rightarrow la atracción es menor y los e^- están más lejos por término medio del núcleo.

15/02/2005 Bases Físicas y Químicas del Medio Ambiente, Tema 9 47

9.4. -Energía de ionización

Energía necesaria para sustraer un electrón a un átomo en estado gaseoso, llevándolo desde el estado fundamental hasta el estado no ligado.

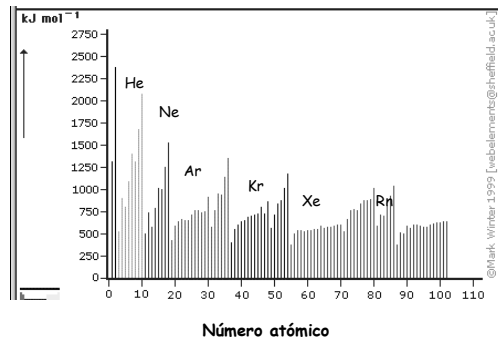
La energía necesaria para sustraer el electrón menos ligado se llama primera energía de ionización pero puede haber una segunda, tercera ... energías de ionización que son cada vez mayores.

15/02/2005 Bases Físicas y Químicas del Medio Ambiente, Tema 9 48

Las energías de ionización disminuyen al aumentar los radios atómicos \Rightarrow cuando el electrón está más lejos del núcleo hace falta menos energía para sacarlo.

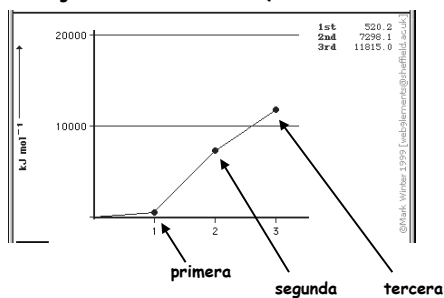
Las mayores son las de gases nobles y las menores son las de los metales alcalinos.

Son siempre positivas (se aporta energía para desprender el e^-).



Energías de ionización sucesivas

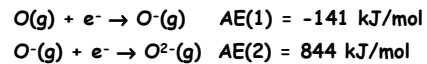
Energía de ionización del litio (en KJ Mol⁻¹)



Afinidad electrónica

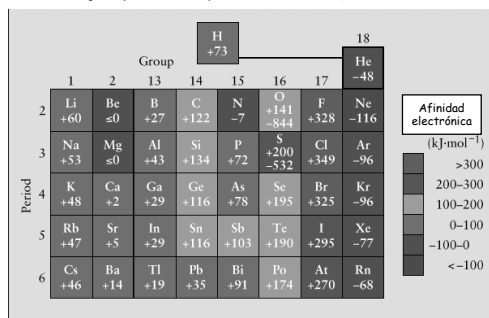
Energía intercambiada cuando se añade un electrón a un átomo en estado gaseoso.

La primera afinidad electrónica es casi siempre negativa (se desprende energía) pero la segunda puede ser positiva o negativa



Afinidad electrónica

(cambios de signo respecto al criterio químico de la Termodinámica)



En general, la afinidad electrónica TIENDE a disminuir al bajar en un mismo grupo y TIENDE a aumentar (en valor absoluto) al ir hacia la derecha en el sistema periódico

Por ej. Una tendencia fuerte a ganar un electrón, significa una gran "afinidad" por el electrón, como sucede con el F y el Cl, y se traduce en un bajo valor de AE, un valor negativo y grande en valor absoluto.

Electronegatividad

Medida de la tendencia de un átomo a captar o ceder electrones

Los átomos muy electronegativos tienen tendencia a captar electrones. Los no metales suelen ser muy electronegativos

Los átomos poco electronegativos tienen tendencia a ceder electrones. Los metales suelen ser poco electronegativos

15/02/2005

Bases Físicas y Químicas del
Medio Ambiente. Tema 9

55

Hay varias escalas de electronegatividad. La más usada es la de Pauling.

EN(F) = 4.0 (mayor electronegatividad)

EN(Cs) = 0.7 (menor electronegatividad)

La EN aumenta hacia la derecha en un periodo y disminuye hacia abajo en un grupo

15/02/2005

Bases Físicas y Químicas del
Medio Ambiente. Tema 9

56