

Propiedades periódicas

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

1310 QUÍMICA INORGÁNICA I

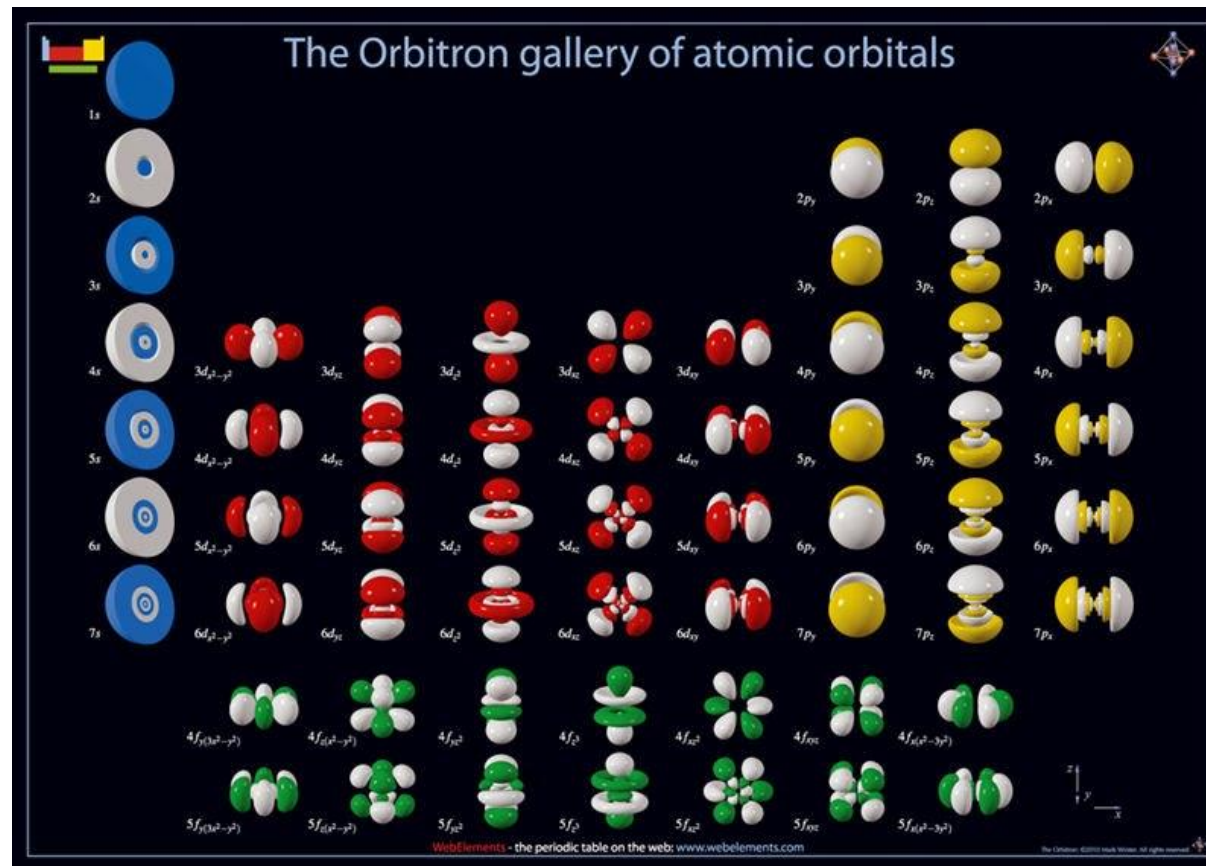
PROFESOR: ZURISADAI PADILLA GÓMEZ

La Tabla Periódica: una obra magnífica.

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

Teoría Atómica Moderna

Con algunas *buenas* aproximaciones permite modelar de forma muy decente los átomos.



Teoría Atómica Moderna

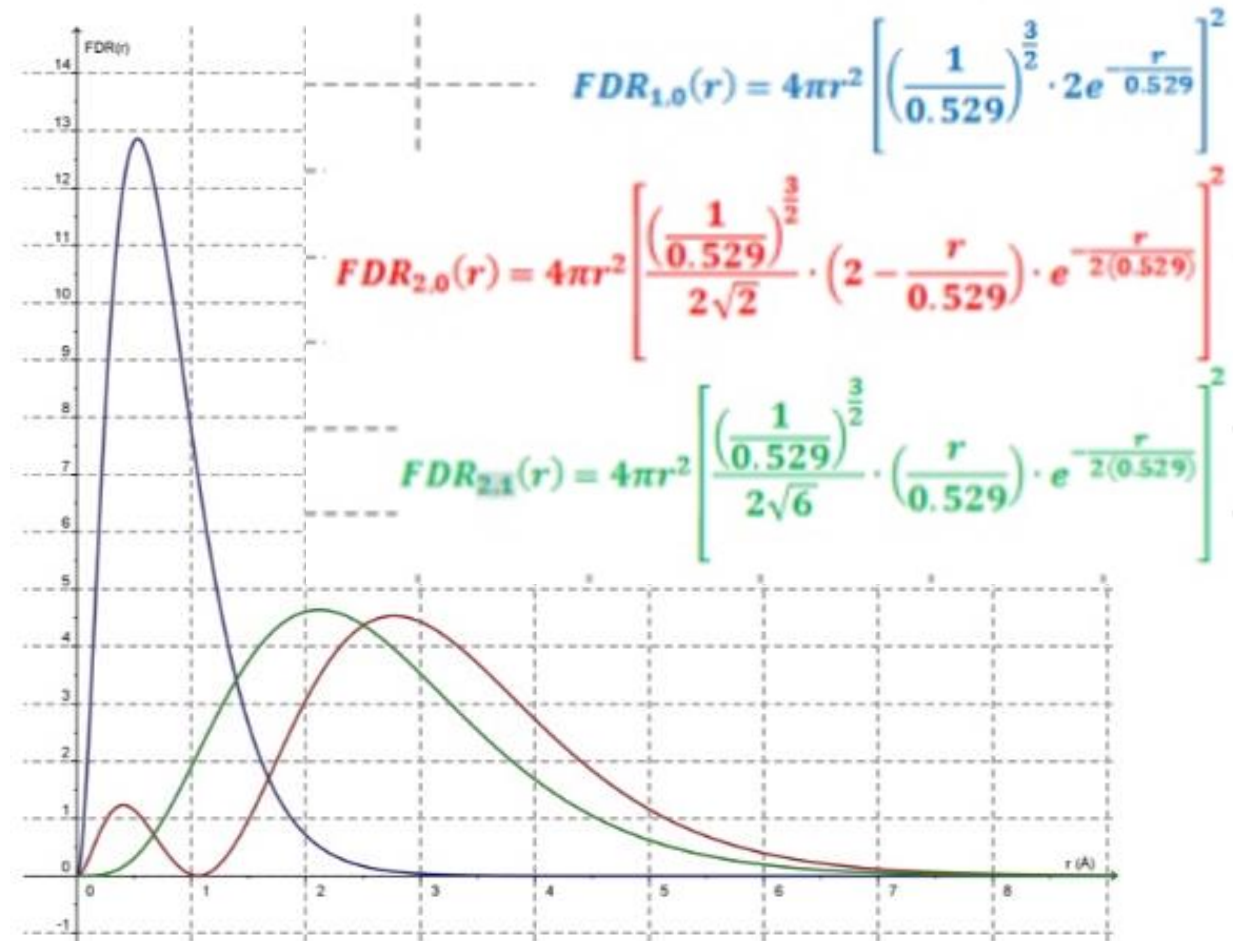
El modelo ha permitido obtener resultados teóricos que pueden ser correlacionados con valores experimentales.

Es posible entender la **periodicidad** de varias propiedades de los átomos.

- Tamaño del átomo (radio atómico)
- Energía de Ionización.
- Afinidad electrónica.
- Electronegatividad.

Radio atómico.

¿Hasta qué distancia ya **no** hay probabilidad de encontrar al electrón?



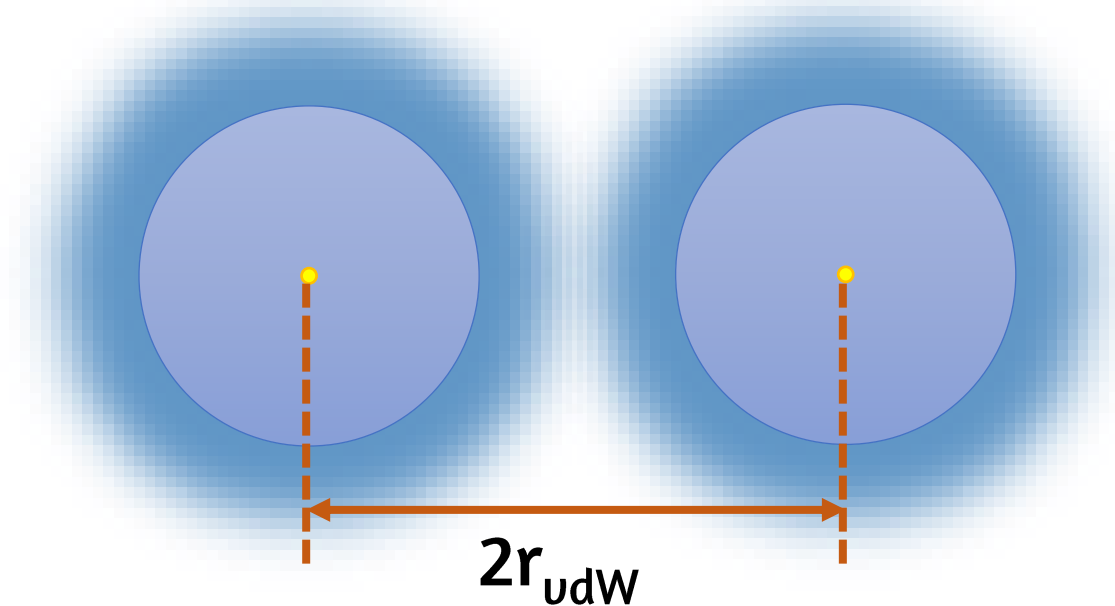
Radio atómico.

Hay un problema: es difícil indicar el *límite* de un átomo. Por tanto se han buscado formas de estimar el tamaño de los átomos (radio).

Se distinguen diferentes condiciones para poder medir los radios de los átomos. De ahí que se tengan diferentes *tipos* de radios atómicos (o iónicos)

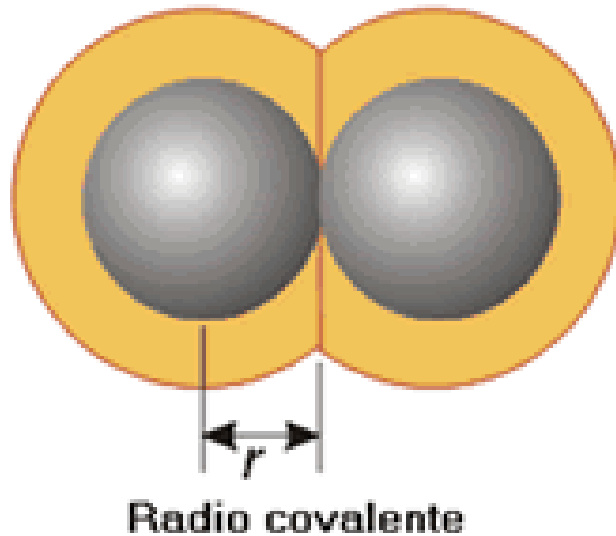
Radio atómico.

Radio de no enlace (van der Waals). Es la mitad de la distancia entre dos núcleos de dos átomos idénticos que están *juntos* únicamente por acción de la fuerza de dispersión de London.



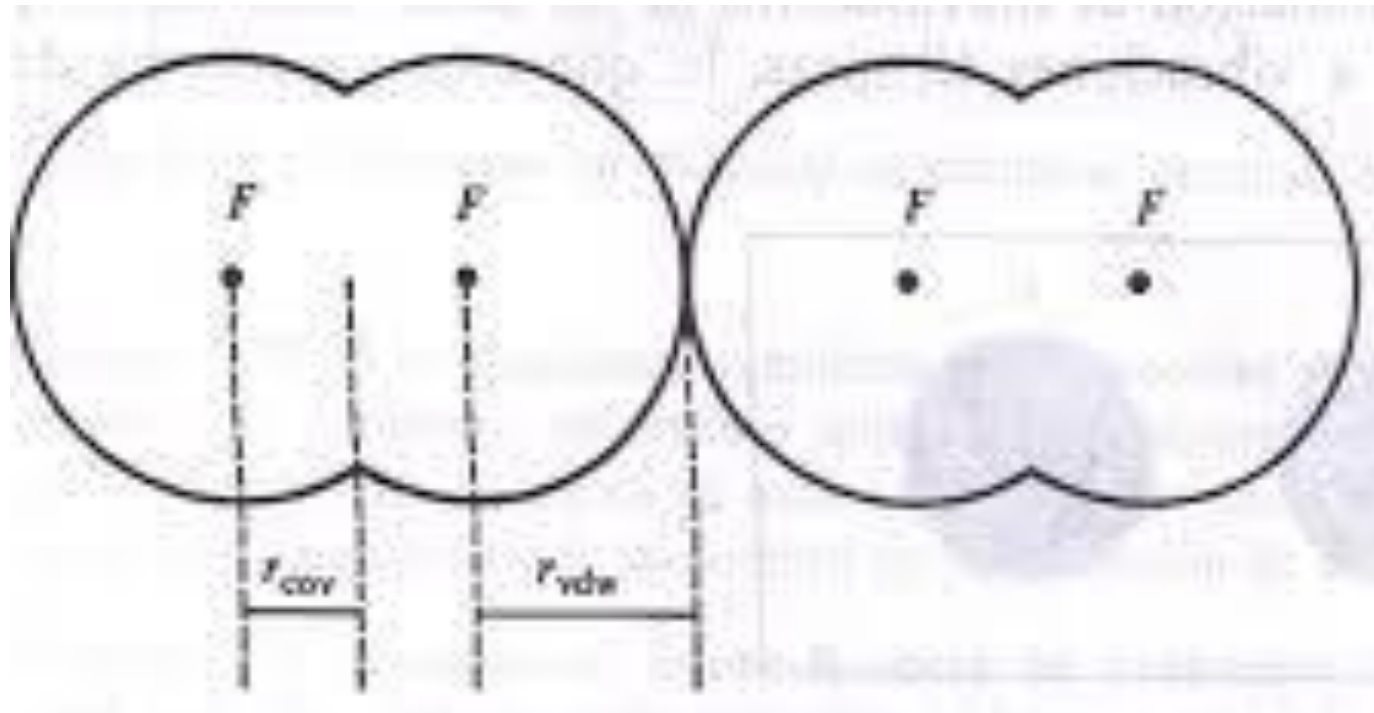
Radio atómico.

Radio covalente. Corresponde a la mitad de la distancia internuclear entre dos átomos iguales unidos por un enlace covalente.



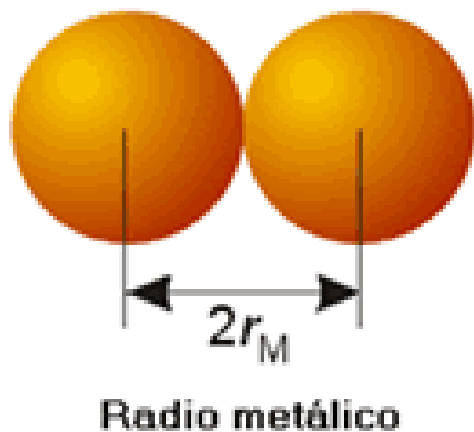
Radio atómico.

Siempre el radio covalente es menor que el de van der Waals.



Radio atómico.

Radio metálico. Corresponde a la mitad de la distancia internuclear entre dos átomos adyacentes en una red metálica.



Radio atómico.

Los radios **covalente** y **metálico** suelen referirse como **radios atómicos**.

La tendencia general es:

- En un grupo el radio aumenta hacia abajo (por el aumento del número cuántico principal).
- En un periodo el radio disminuye hacia la derecha (por el incremento de la carga nuclear efectiva).

Radio atómico.

Algunos *detalles* interesantes.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H 1																	He 2
2	Li 3																	Ne 10
3	Na 11																	Ar 18
4	K 19																	Kr 36
5	Rb 37																	Xe 54
6	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

The highlighted box contains the following data:

Row	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In
4	206	198	190	183	178	173	169	165	155	156
5	208	200	193	188	185	180	177	174	171	156

Radio atómico.

En los metales de transición los radios para el periodo 5 y 6 son muy similares, casi no hay un aumento.

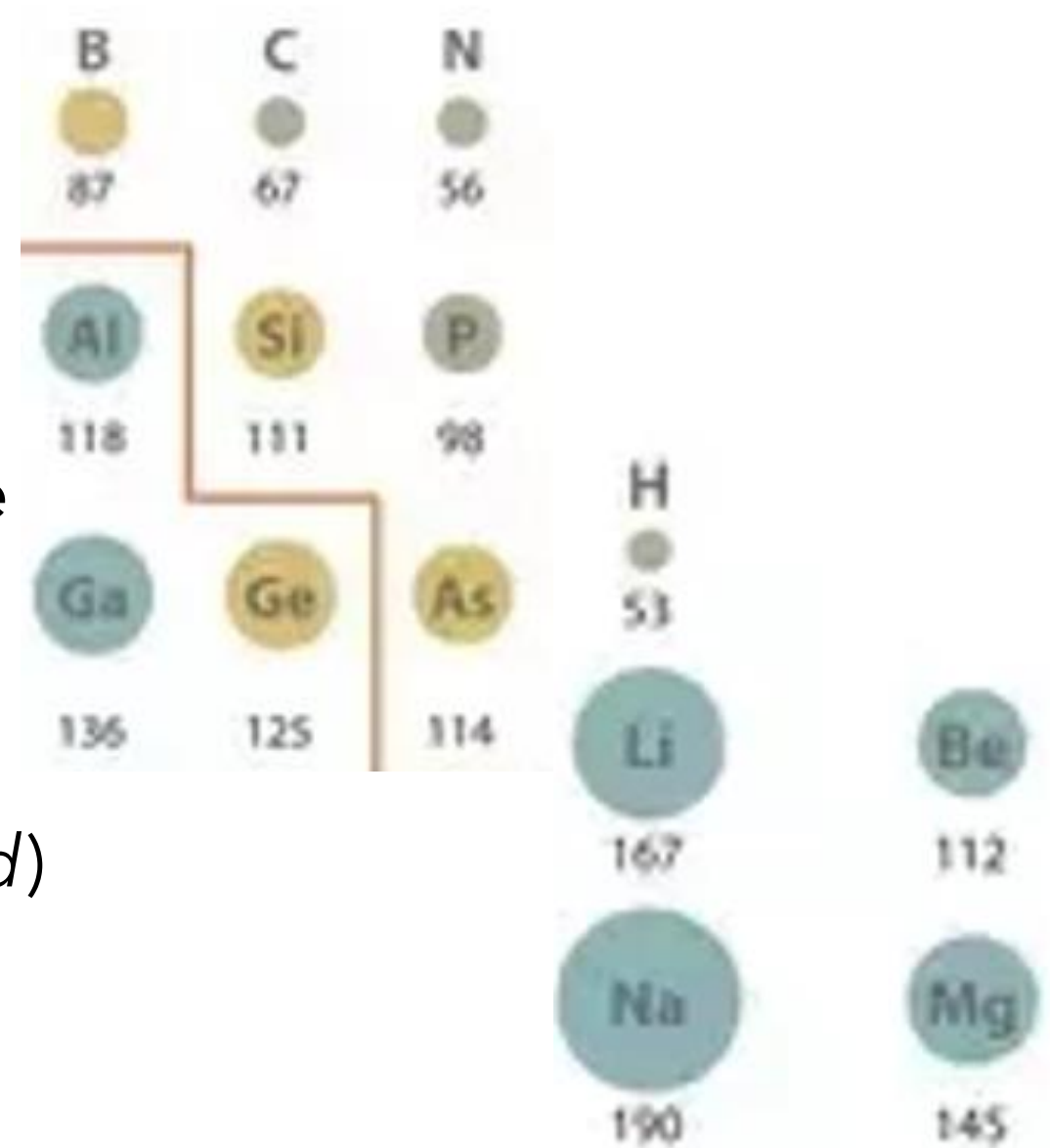
Antes de llenarse el nivel $5d$ se ha llenado el nivel $4f$, que consta de orbitales muy difusos (poco penetrantes).

Por tanto los electrones en $4f$ aportan muy poco al apantallamiento, lo que causa un aumento muy fuerte de la carga nuclear efectiva.

Radio atómico.

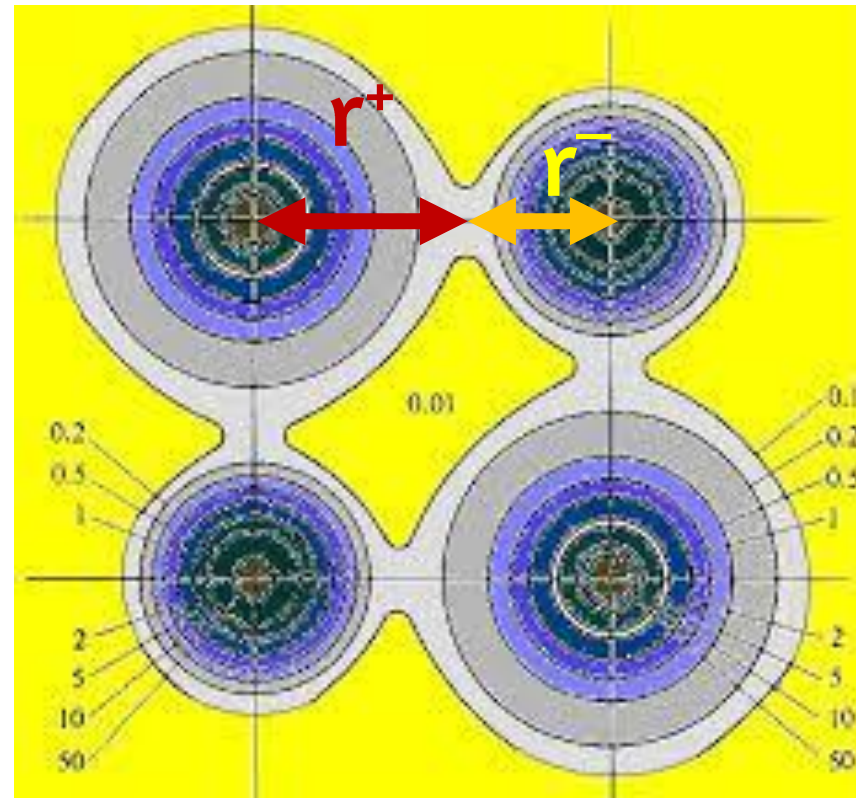
A este efecto se le conoce como **contracción lantánida**, porque es un efecto que comienza a observarse a partir del Lantano (se llena por primera vez un orbital f).

Hay otras dos contracciones similares: la **escándida** (orbitales d) y la **boránida**. (orbitales p).



Radio iónico.

Una de las maneras más adecuadas para medir los **radios iónicos** es usando *mapas de densidad electrónica* para cristales iónicos.



Radio iónico.

Siempre se cumple que:

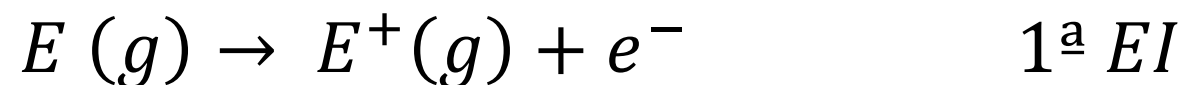
- El catión es **más pequeño** que el átomo original.
- El anión es **más grande** que el átomo original.

Radio atómico

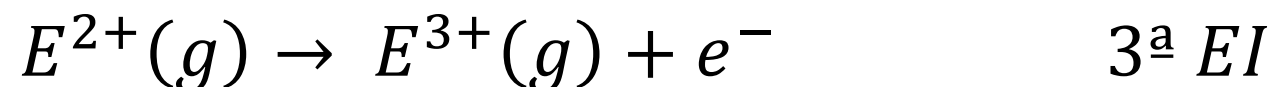
1A		2A		3A		5A		6A		7A	
Li 1.52	 Li ⁺ 0.90	Be 1.12	 Be ²⁺ 0.59			N 0.75		O 0.73	 O ²⁻ 1.26	F 0.72	 F ⁻ 1.19
Na 1.86	 Na ⁺ 1.16	Mg 1.60	 Mg ²⁺ 0.85	Al 1.43	 Al ³⁺ 0.68			S 1.03	 S ²⁻ 1.70	Cl 1.00	 Cl ⁻ 1.67
K 2.27	 K ⁺ 1.52	Ca 1.97	 Ca ²⁺ 1.14	Ga 1.35	 Ga ³⁺ 0.76			Se 1.19	 Se ²⁻ 1.84	Br 1.14	 Br ⁻ 1.82
Rb 2.48	 Rb ⁺ 1.66	Sr 2.15	 Sr ²⁺ 1.32	In 1.67	 In ³⁺ 0.94			Te 1.42	 Te ²⁻ 2.07	I 1.33	 I ⁻ 2.06
Cs 2.65	 Cs ⁺ 1.81	Ba 2.22	 Ba ²⁺ 1.49	Tl 1.70	 Tl ³⁺ 1.03						

Energía de ionización.

Se refiere a la energía que se requiere aplicar para extraer un mol de electrones de un mol de átomos de un elemento en estado gaseoso.

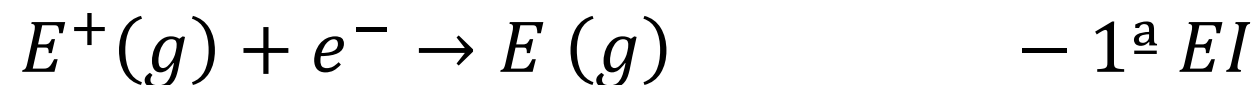


Si el proceso se repite se obtienen la segunda, tercer, etc. energías de ionización.



Energía de ionización.

También se puede expresar el proceso inverso:



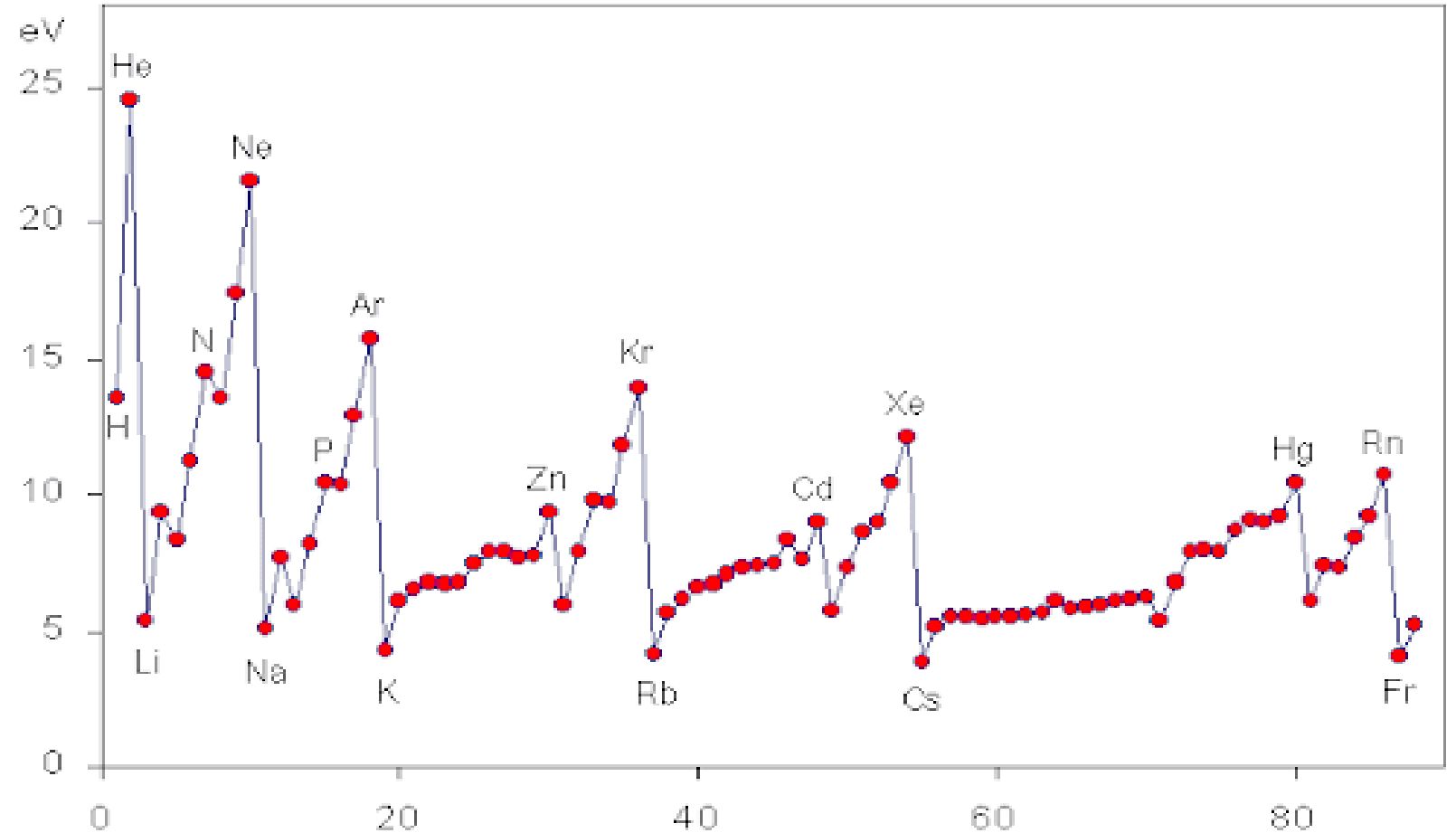
Además se pueden requerir los procesos globales:



Energía de ionización.

La tendencia general es:

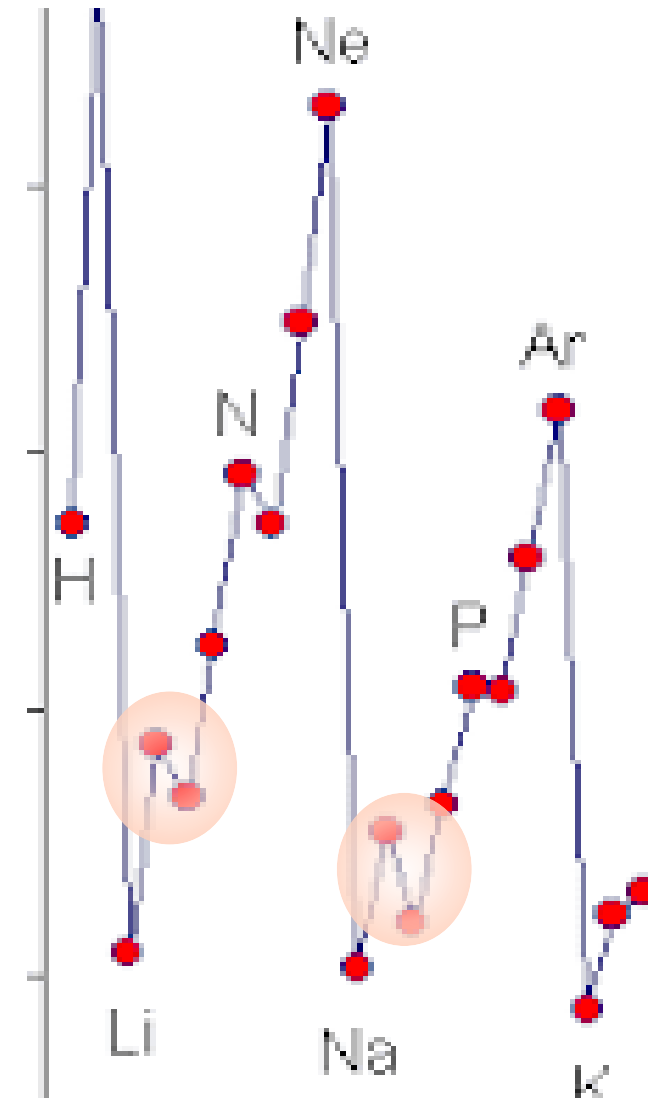
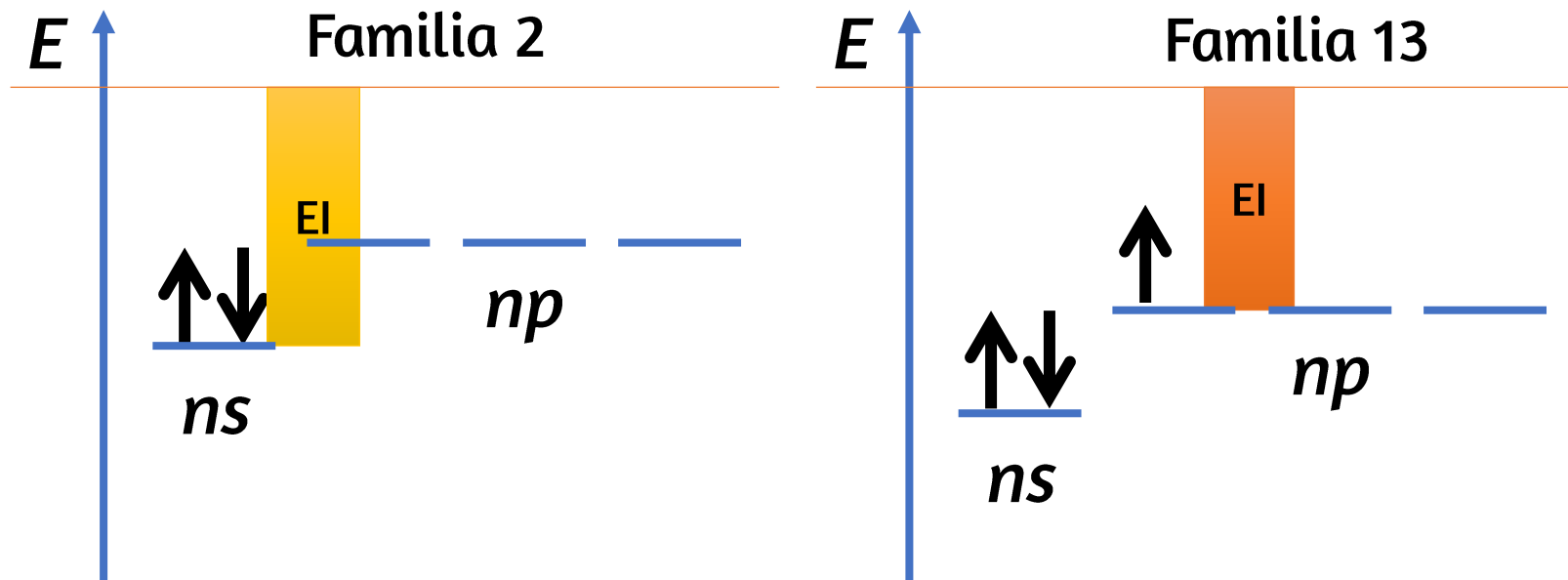
- ❑ En un grupo disminuye hacia abajo.
- ❑ En un periodo aumenta a la derecha.



Energía de ionización.

Anomalía entre las familias 2 y 13.

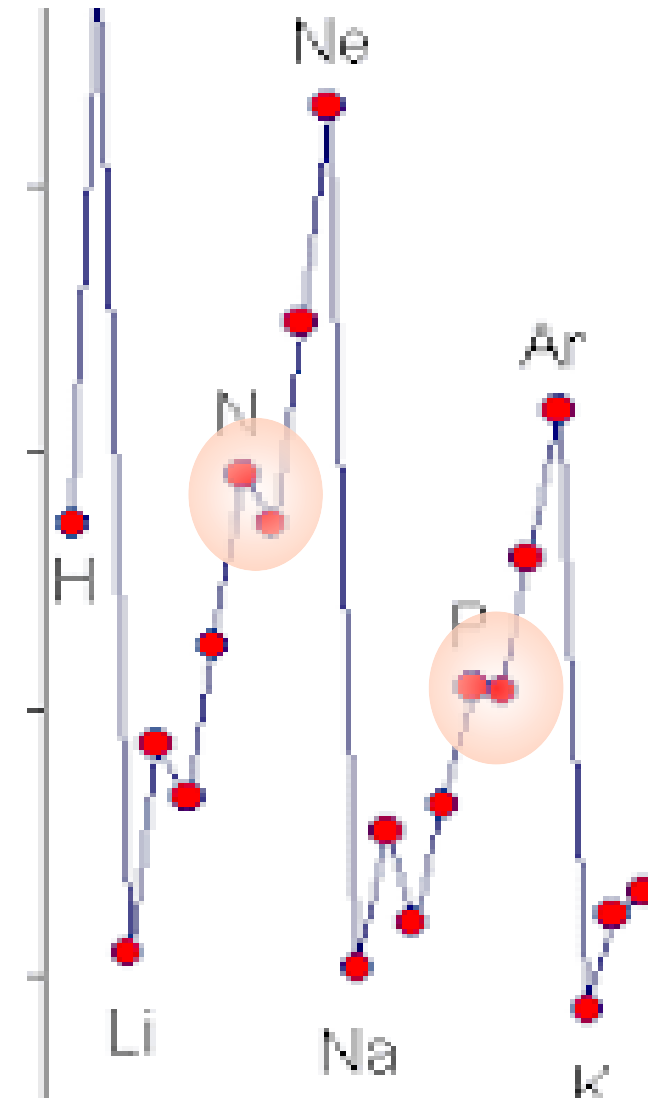
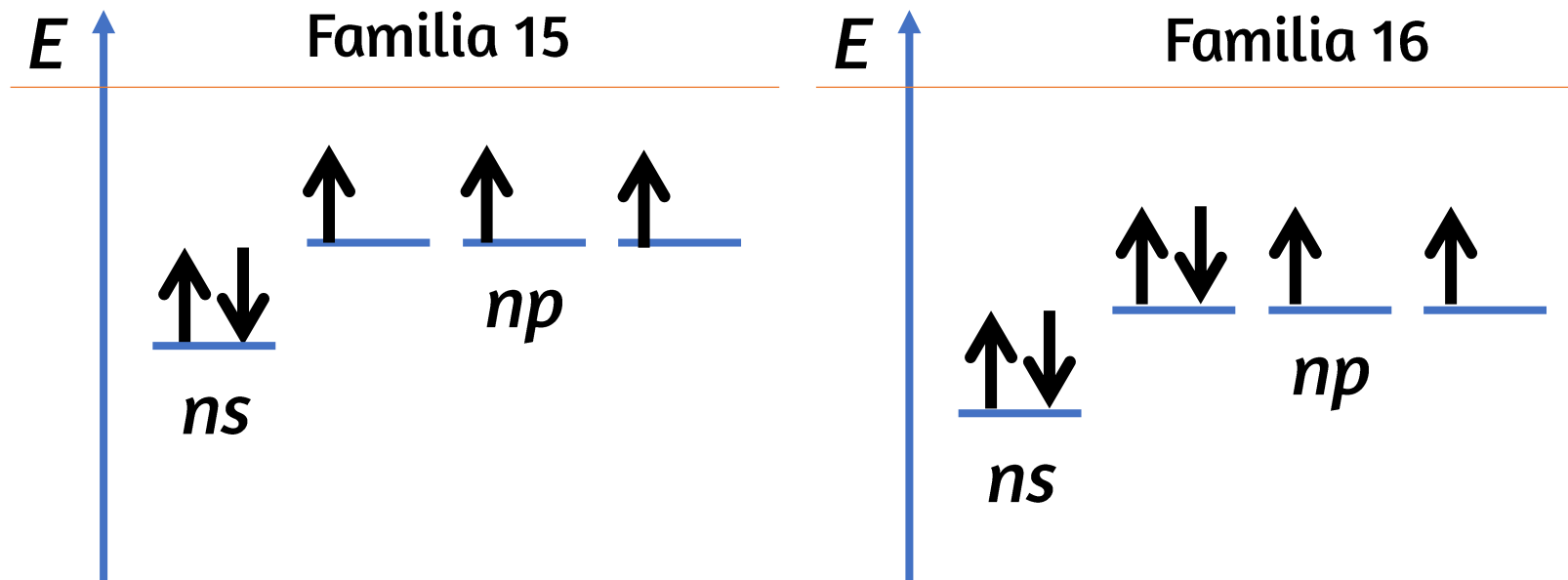
La razón: El electrón es extraído de orbitales con distinta energía (geometría)



Energía de ionización.

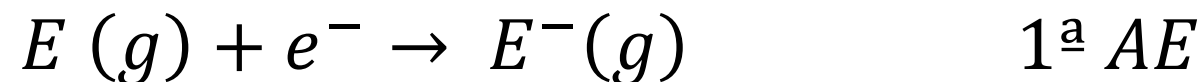
Anomalía entre las familias 15 y 16.

La razón: La repulsión del par apareado en el orbital p (familia 16) favorece la ionización.

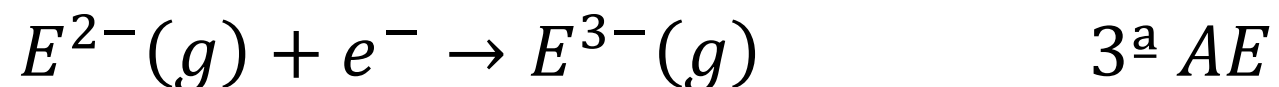
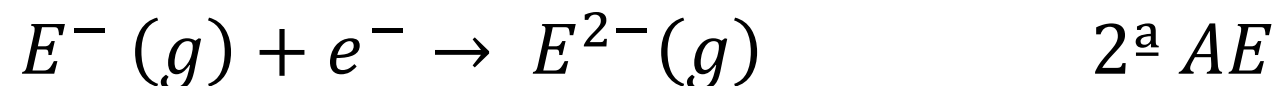


Afinidad electrónica

Se refiere a la energía **liberada** en el proceso donde un mol de átomos en estado gaseoso adquieren un electrón para formar un anión, también en estado gaseoso.

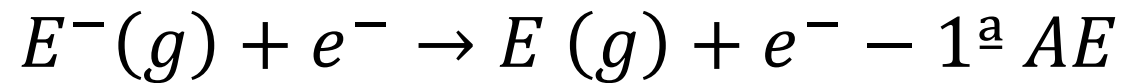


Si el proceso se repite se obtienen la segunda, tercer, etc. afinidades electrónicas.



Afinidad electrónica

También se puede expresar el proceso inverso:



Además se pueden requerir los procesos globales:



Afinidad electrónica

Una peculiaridad: La AE se define positiva si la energía del proceso es *liberada*, lo cual es contrario con la convención termodinámica.

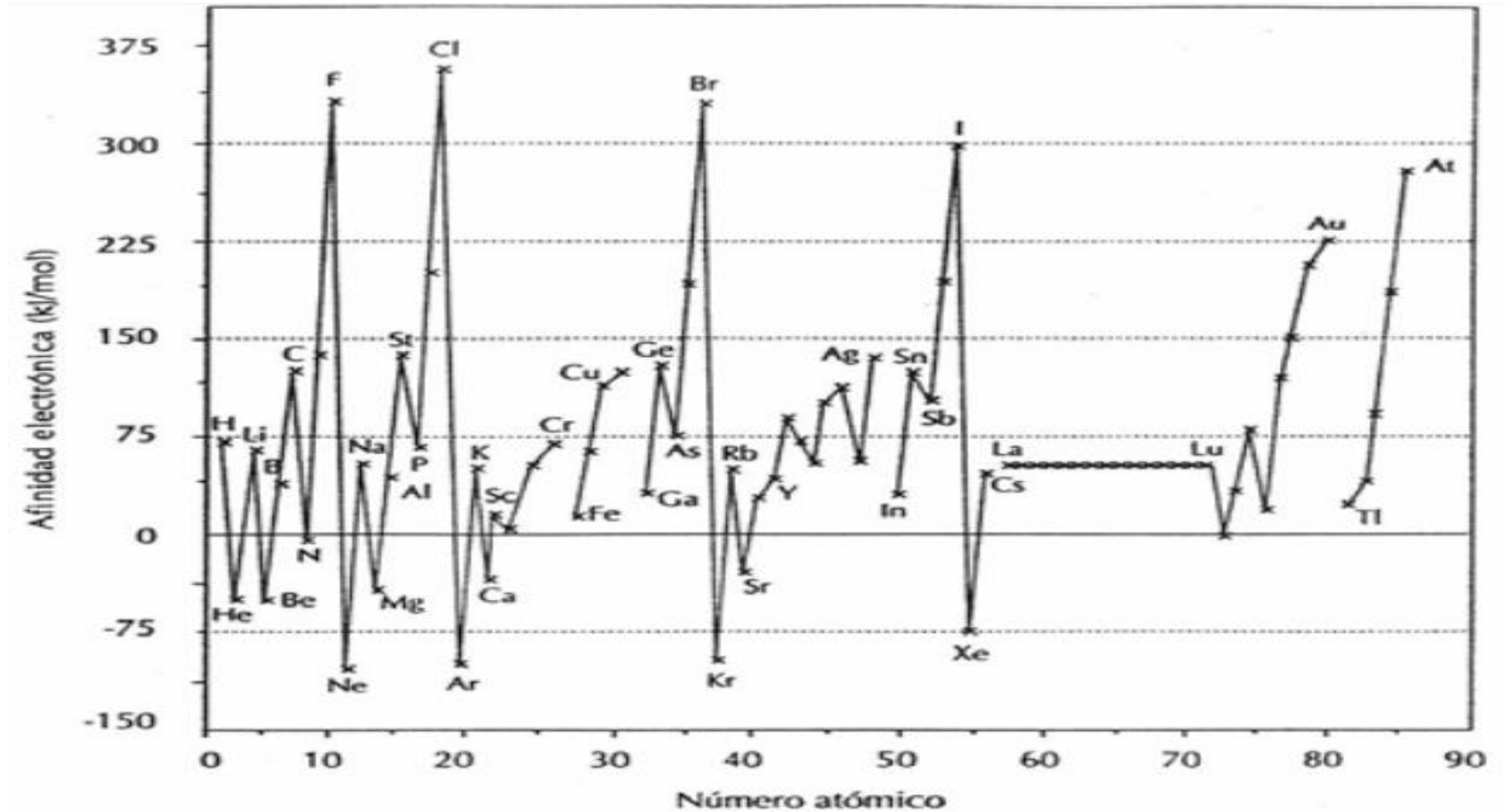
Por tanto, para **cálculos termoquímicos** se debe considerar la **entalpía de ganancia electrónica** que tiene una relación muy sencilla con la AE:

$$\Delta H_{g.e.} = -AE$$

Afinidad electrónica

La tendencia general es:

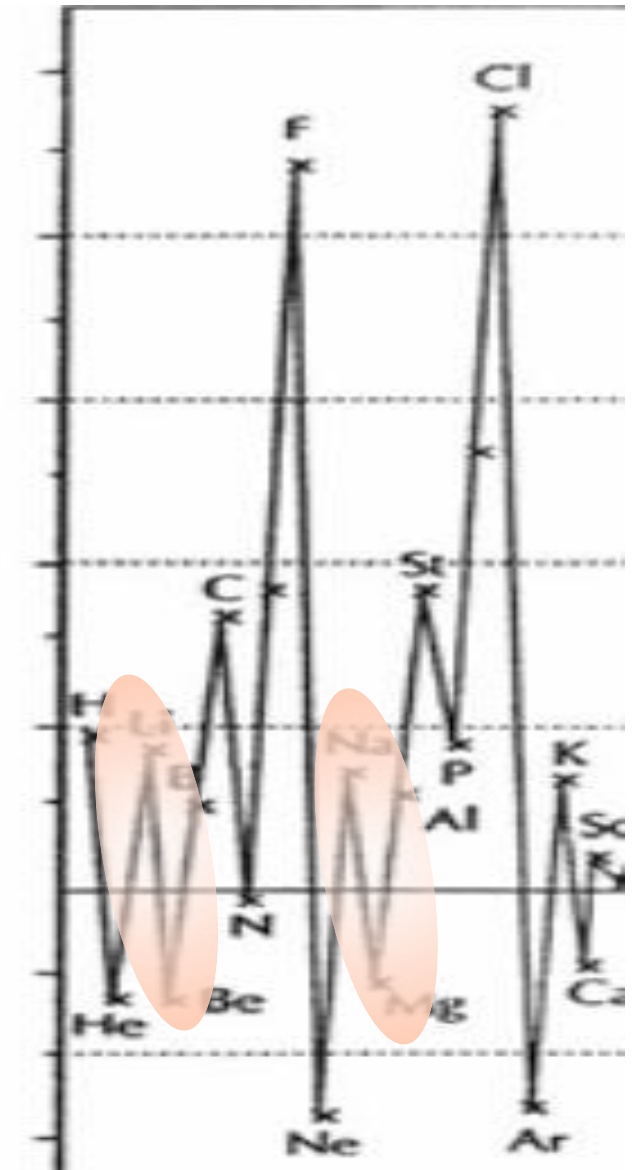
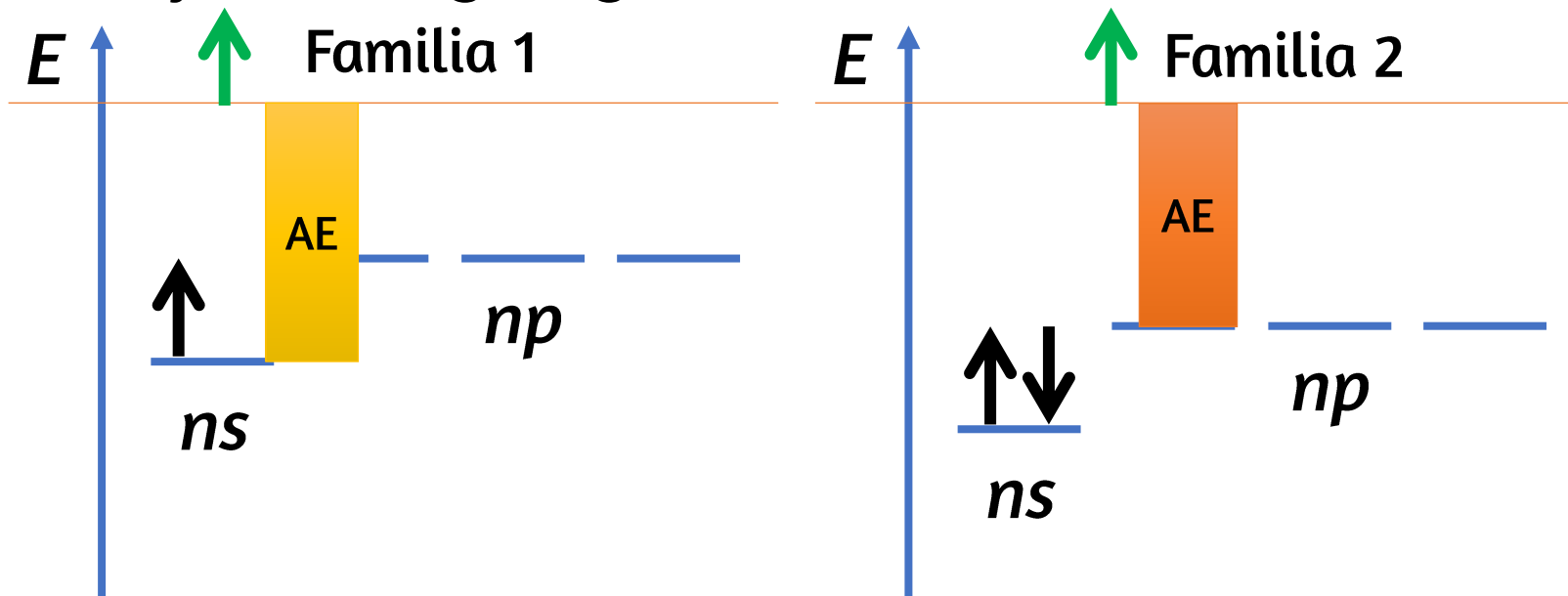
- ❑ En un grupo disminuye hacia abajo.
- ❑ En un periodo aumenta a la derecha.



Afinidad electrónica

Anomalía entre las familias 1 y 2.

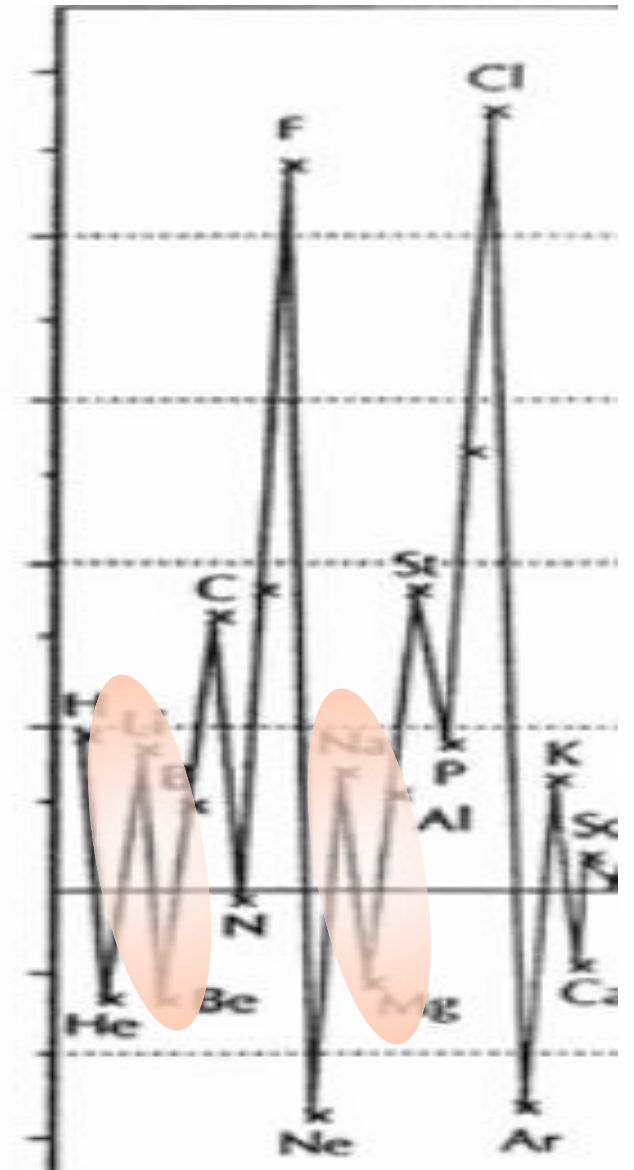
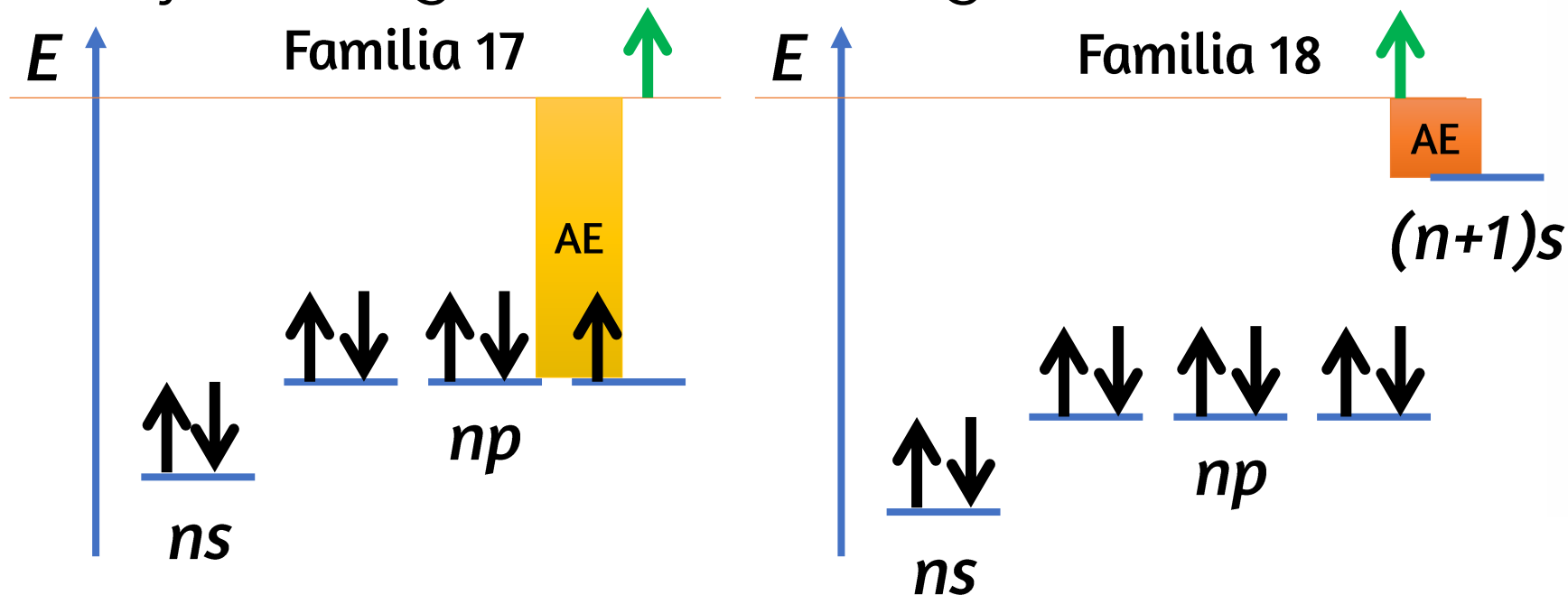
La razón: El electrón ingresa a un orbital de mayor energía (geometría distinta)



Afinidad electrónica

Anomalía entre las familias 17 y 18.

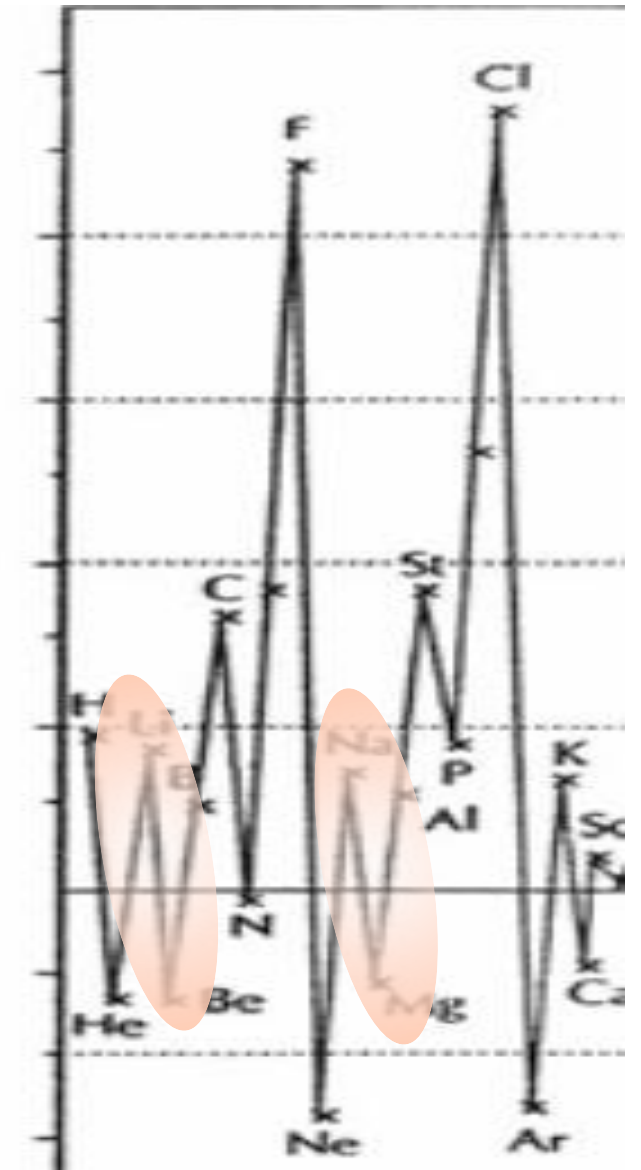
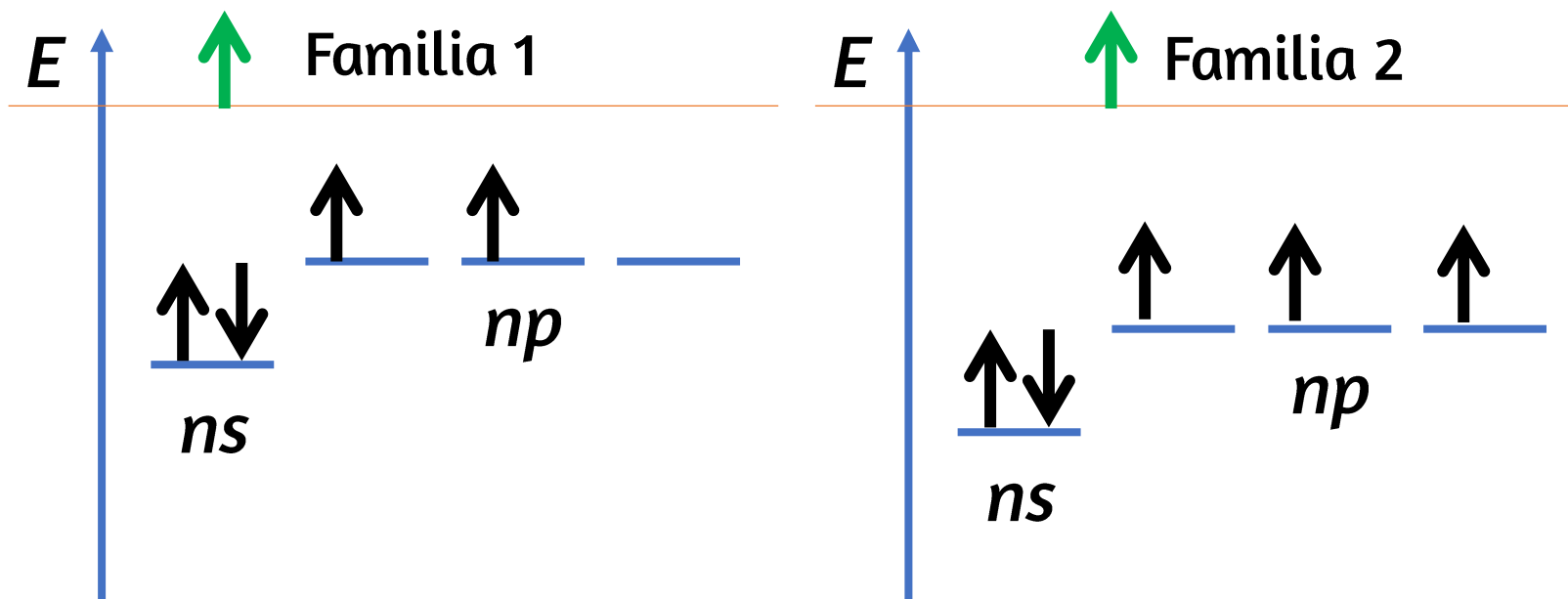
La razón: El electrón ingresa a un orbital de mayor energía (nivel de energía)



Afinidad electrónica

Anomalía entre las familias 14 y 15.

La razón: Repulsión electrónica.



Electronegatividad

Se refiere a la capacidad de un átomo para atraer hacia sí mismo densidad electrónica *cuando está formando un enlace químico*.

Se tienen varias propuestas para definir la electronegatividad (y proponer valores para la misma)

Electronegatividad

Electronegatividad de Pauling.

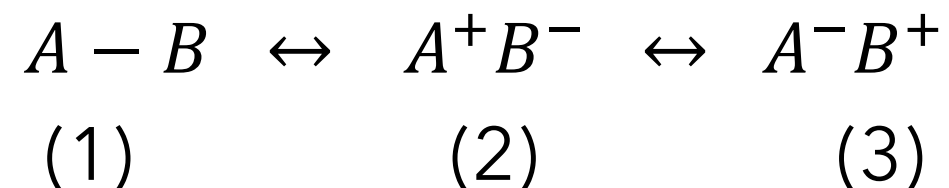
Propuso que la energía de disociación de un enlace A-B, debe ser el promedio de las energías de enlace A-A y B-B.

Sin embargo, siempre la disociación para A-B era mayor que el promedio.

Pauling propone que en el enlace A-B hay un aporte de carácter iónico.

Electronegatividad

La molécula podría presentar la siguiente resonancia:



La especie predominante es (1), pues el enlace es mayormente covalente.

Si A es más electronegativo que B la estructura iónica (3) es la más probable que adopte (en algún momento). De lo contrario, sería la estructura (2).

Electronegatividad

La diferencia de energía de disociación experimental respecto al promedio de las moléculas elementales se debía a una estabilización por **resonancia iónica**.

$$\Delta H_{dis,exp} - \Delta H_{dis,prom} = E_{R.I.}$$

Al extraer la raíz cuadrada de $E_{R.I.}$ (expresada en electrón - volts) se obtiene la **diferencia de electronegatividades** entre A y B.

$$\Delta\chi = \sqrt{E_{R.I.}}$$

Electronegatividad

Ejemplo: Determinar la diferencia de electronegatividad de Pauling para el flúor y el cloro.

$$\Delta H_{dis,F_2} = 242 \frac{kJ}{mol} ; \Delta H_{dis,Cl_2} = 158 \frac{kJ}{mol} ; \Delta H_{dis,ClF} = 255 \frac{kJ}{mol}$$

La energía de disociación promedio es:

$$\Delta H_{dis,prom} = \frac{\Delta H_{dis,F_2} + \Delta H_{dis,Cl_2}}{2} = \frac{242 + 158}{2} = 200 \frac{kJ}{mol}$$

Electronegatividad

La energía de resonancia iónica es:

$$E_{R.I.} = \Delta H_{dis,ClF} - \Delta H_{dis,prom} = 255 - 200 = 55 \frac{kJ}{mol} = 0.57 eV$$

La diferencia de electronegatividades es:

$$\Delta\chi = \sqrt{E_{R.I.}} = \sqrt{0.57} = 0.75$$

Electronegatividad

$$\Delta\chi = \sqrt{E_{R.I.}} = \sqrt{0.57} = 0.75$$

Con esta diferencia, si se asigna una electronegatividad al flúor de 4.00, entonces el cloro tendría una electronegatividad de 3.25.

El valor actual para cloro es de 3.16, pero se ha obtenido con un gran número de comparaciones.

Electronegatividad

Electronegatividad de Mulliken - Jaffé.

La energía de ionización da evidencia de cuanto retiene un átomo su electrón más externo.

La afinidad electrónica permite conocer la *facilidad* con la que un átomo recibe/atrae/acepta un electrón.

Electronegatividad

Por tanto, ambas propiedades pueden ser un buen descriptor de la electronegatividad.

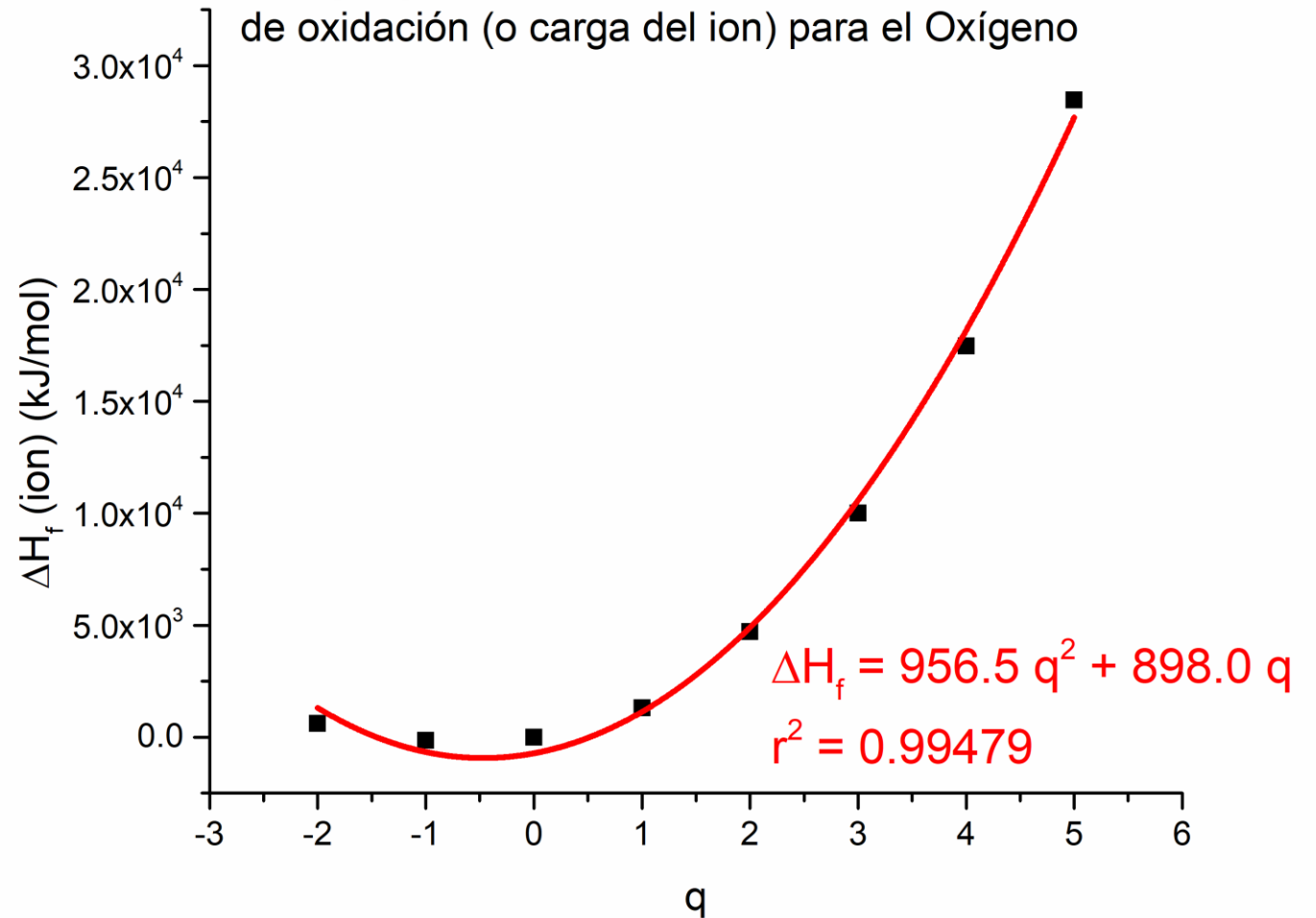
Así, la definición de electronegatividad de Mulliken es:

$$\chi = \frac{1^{\text{a}}EI + 1^{\text{a}}AE}{2}$$

Electronegatividad

Jaffé observó que la energía global (de ganancia o pérdida de electrones) tiene una dependencia parabólica con el número de oxidación (o carga del ion formado)

Energía global de *formación* de iones en función del número de oxidación (o carga del ion) para el Oxígeno



Electronegatividad

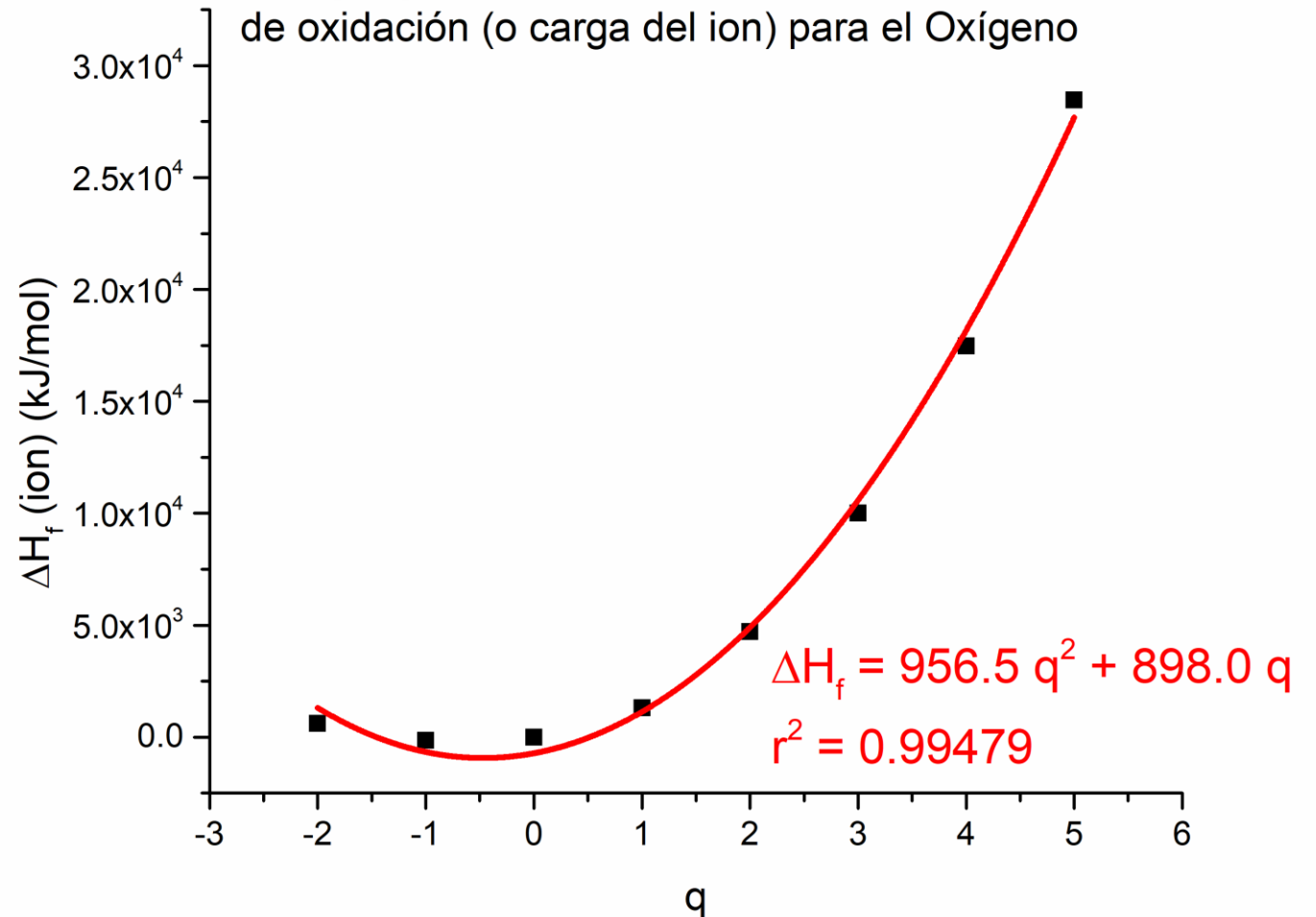
En general, las curvas se pueden ajustar a un binomio dl tipo:

$$\Delta H_f = \beta q^2 + \alpha q$$

La primera derivada sería:

$$d\Delta H_f/dq = 2\beta q + \alpha$$

Energía global de *formación* de iones en función del número de oxidación (o carga del ion) para el Oxígeno



Electronegatividad

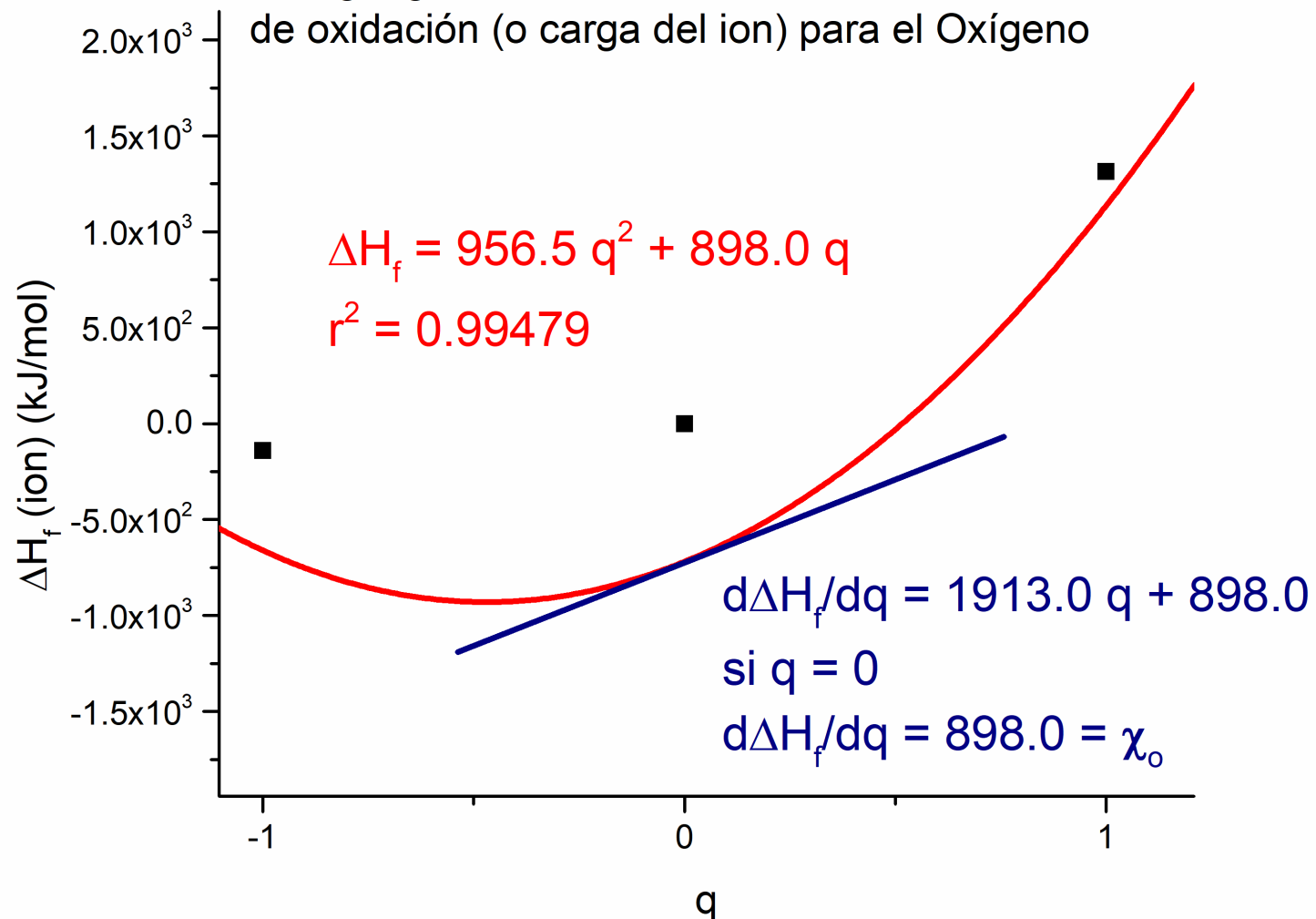
Resulta que la primera derivada evaluada en el origen ($q = 0$) es la electronegatividad de Jaffé.

$$d\Delta H_f/dq = 2\beta q + \alpha$$

$$\text{Si } q = 0$$

$$d\Delta H_f/dq = \alpha = \chi$$

Energía global de *formación* de iones en función del número de oxidación (o carga del ion) para el Oxígeno



Electronegatividad

Al trabajar con el binomio cuadrático la definición de Mulliken, se obtiene para la primera energía de ionización:

$$1^{\text{a}}EI = \Delta H_f(q = 1) = \beta(1)^2 + \alpha(1) = \beta + \alpha$$

Y para la primera afinidad electrónica:

$$1^{\text{a}}AE = -\Delta H_f(q = -1) = -(\beta(-1)^2 + \alpha(-1)) = -\beta + \alpha$$

Electronegatividad

Al aplicar la definición de Mulliken, resulta:

$$\chi = \frac{1^{\text{a}}EI + 1^{\text{a}}AE}{2}$$

$$\chi = \frac{\beta + \alpha + (-\beta + \alpha)}{2} = \frac{2\alpha}{2}$$

$$\chi = \alpha$$

Que es justo la misma conclusión a la que llega Jaffé.

Electronegatividad

Electronegatividad (especial) de Allen.

Propone que la electronegatividad depende de las energías (E) de los electrones en los orbitales de valencia:

$$\chi_{especial} = \frac{n_s E_s + n_p E_p}{n_s + n_p}$$

Donde n_s y n_p es la cantidad de electrones que hay en los orbitales s y p , respectivamente.

Las energías se pueden estimar a partir de datos espectroscópicos

Electronegatividad

Electronegatividad de Allred y Rochow.

Se calcula la electronegatividad como una función de la atracción coulombica entre el núcleo y el electrón más externo.

Para esto se debe usar la carga nuclear efectiva (de Slater).

Con esta consideración se obtuvo la siguiente relación:

$$\chi_{AR} = 3590 \frac{Z_{ef}}{r^2} + 0.744$$

Electronegatividad

Electronegatividad de Sanderson

No es una definición aceptada por toda la comunidad química.

Se fundamenta en las densidades electrónicas relativas (a un átomo inerte) de los elementos.