

TEMA 3

Mecánica cuántica.

Números cuánticos.

Orbitales atómicos.

Átomos polieletrónicos

Configuraciones electrónicas.

Apantallamiento.

Tabla periódica.



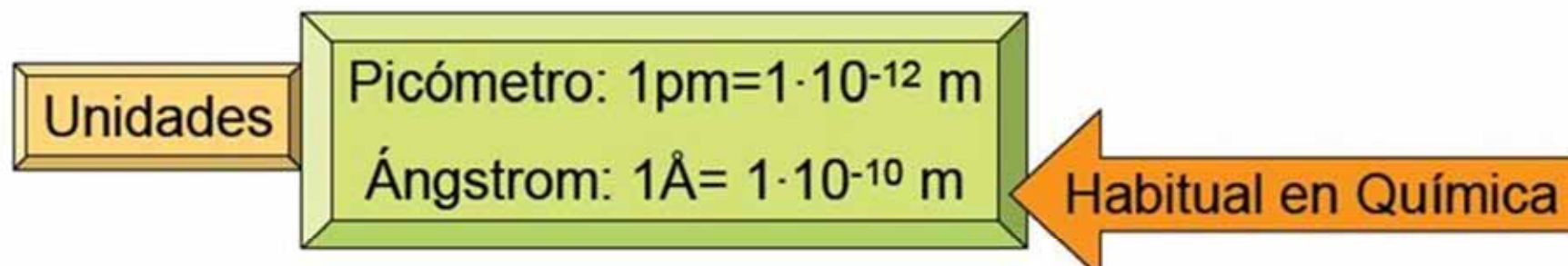
Tamaño de los átomos

- No es fácil de definir
- Concepto de **radio atómico** carece de sentido estricto en el ámbito de la mecánica cuántica
 - ◆ La función de distribución radial disminuye gradualmente al aumentar la distancia al núcleo ($\psi \rightarrow 0$, cuando $r \rightarrow \infty$). La función de onda tiende asintóticamente a cero
 - ◆ “No es posible determinar el radio atómico en átomos aislados”
 - ◆ No hay límites precisos para el átomo
- Se necesita una definición mas practica
 - ◆ del volumen atómico dependen muchas propiedades físicas y químicas
 - ◆ lo único que podemos medir experimentalmente es la **distancia internuclear**
- Hay varios modos diferentes de asignar el tamaño a un átomo en particular dependiendo de cómo están enlazados los átomos:
 - ◆ radio covalente
 - ◆ radio metálico
 - ◆ radio iónico
 - ◆ radio de van der Waals



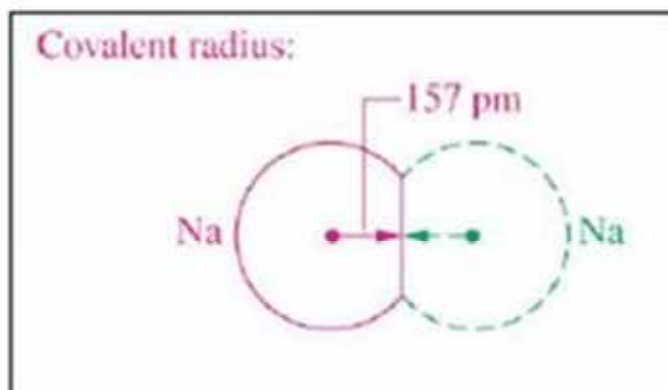
Radio atómico

- La heterogeneidad de situaciones de enlace diversas hace que sea necesario ser cauto cuando se comparan radios atómicos de diferentes elementos.
- Ejemplos:
 - ◆ Fe en su estado metálico: radio metálico
 - ◆ moléculas como el Cl_2 : radio covalente
 - ◆ ¿qué pasa en moléculas con enlaces múltiples como O_2 , N_2
- Conviene limitar las comparaciones a situaciones con enlaces similares

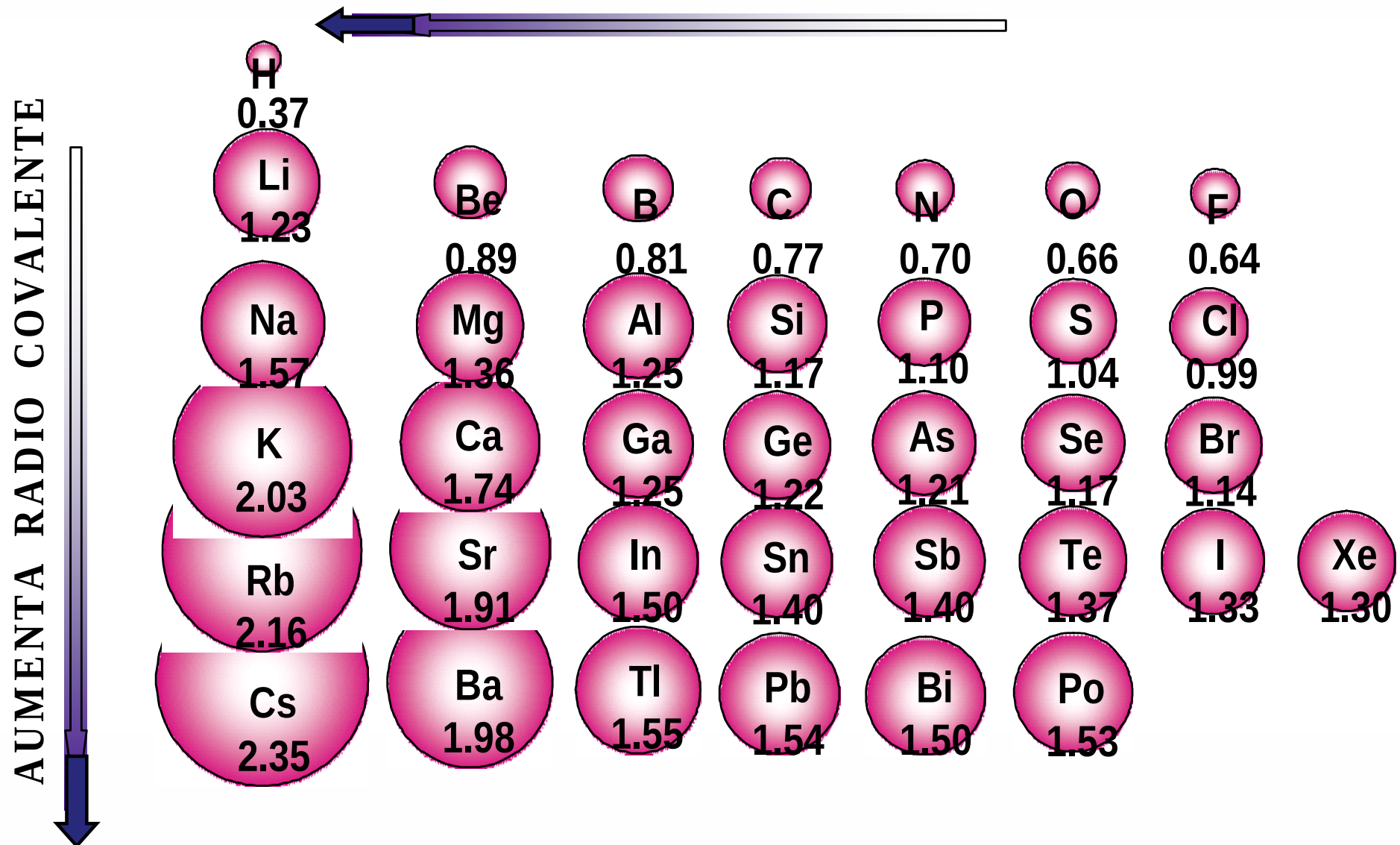


Radio covalente

- Moléculas diatómicas: H_2 , Cl_2
- **Radio covalente** se define como la **mitad de la distancia internuclear**.
 - ◆ Los datos de radios atómicos se refieren a enlaces sencillos (ni dobles ni triples)
 - Se obtienen radios covalentes diferentes para diferentes órdenes de enlace ya que los átomos no son esferas indeformables
 - ✓ O_2 : $d(\text{O}-\text{O})=1,21\text{Å}$
 - ✓ H_2O_2 : $d(\text{O}-\text{O})=1,47\text{ Å}$
 - ◆ Se conocen valores de radio covalente razonablemente buenos de casi todos los elementos químicos



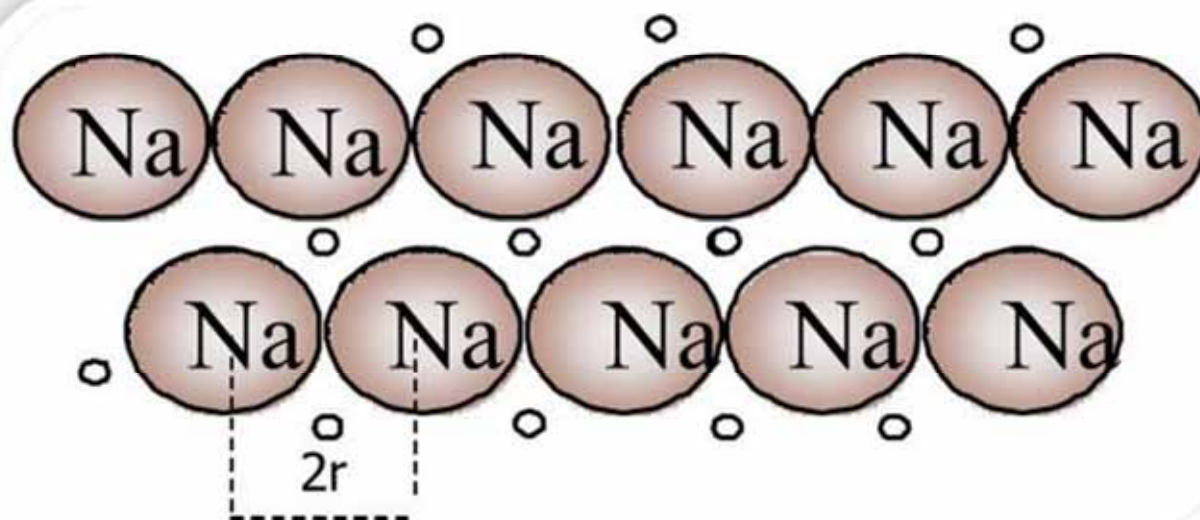
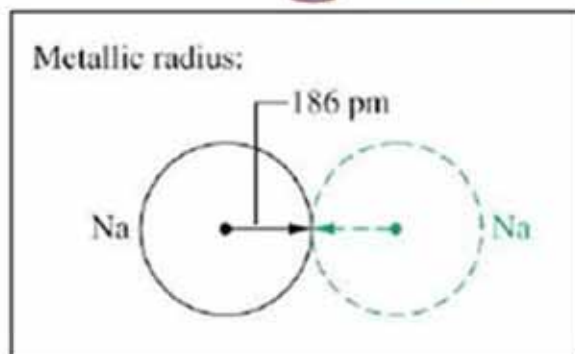
AUMENTA RADIO COVALENTE



Radio metálico

- La mayor parte de los metales son sólidos cristalinos formados por empaquetamiento compacto de átomos.
- **Radio metálico:** La mitad de la distancia internuclear entre dos átomos contiguos en el cristal.

Fíjate en el diferente valor del radio covalente y metálico del Na ...

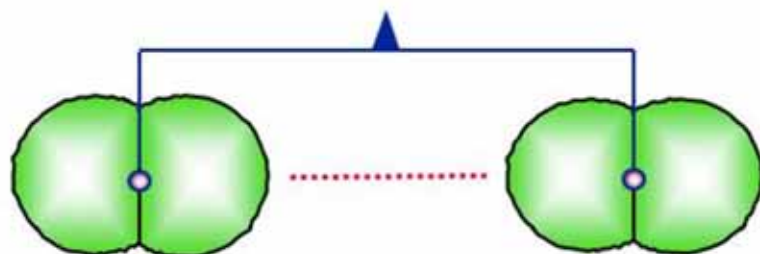


Radio de van der Waals

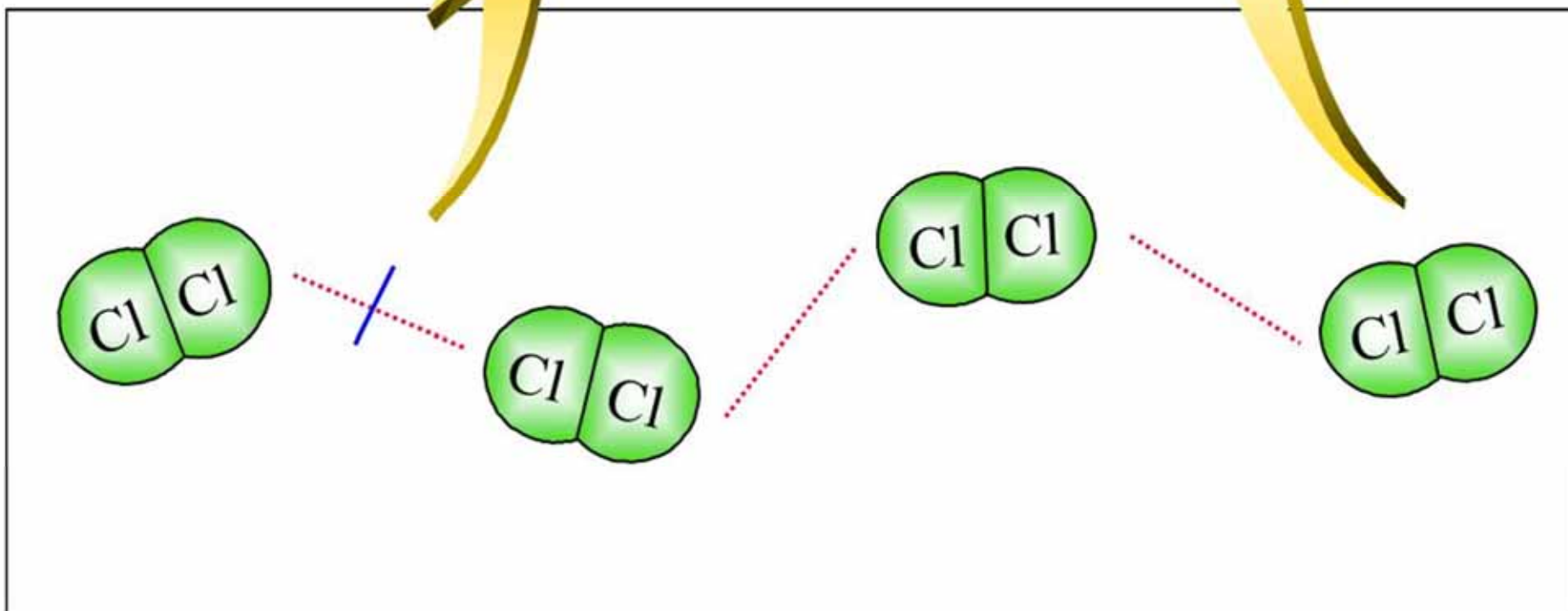
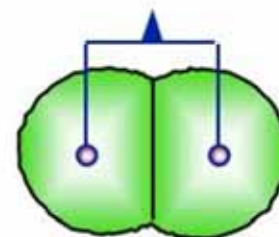
- Es la mitad de la distancia entre dos átomos de un elemento de modo que esten tan cerca como sea posible sin estar enlazados mas que a traves de las fuerzas de Van der Waals
- Se utiliza para los elementos del grupo 18 (gases nobles).
 - ◆ Estos elementos no presentan mucha reactividad
- Esta magnitud es importante en la discusión de los propiedades de sistemas moleculares



Radio de Van der Waals



Radio covalente



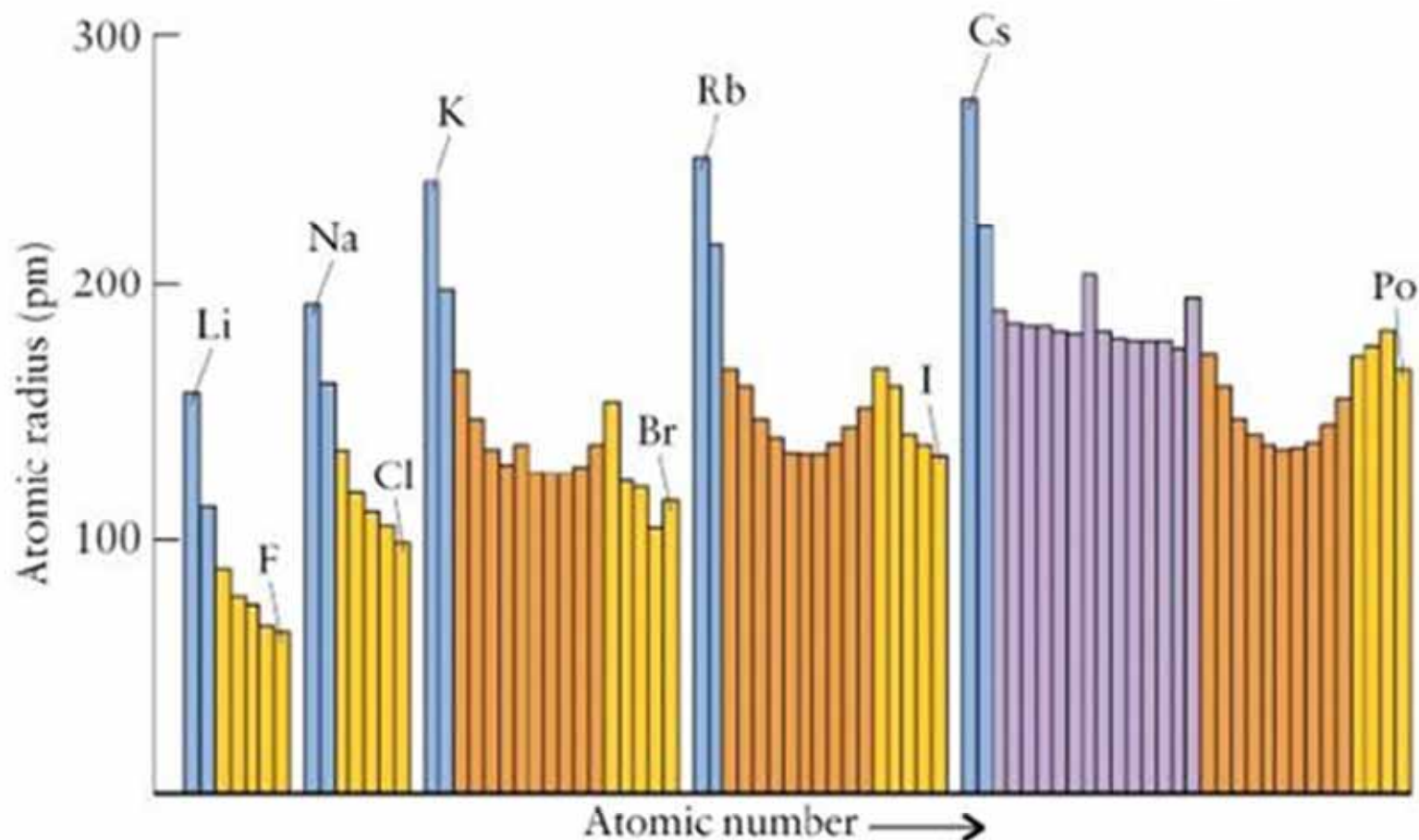
Variación de los radios atómicos en un periodo

- Disminución gradual de izquierda a derecha (bloques s y p), como resultado del aumento progresivo de la **carga nuclear efectiva** Z_{ef} .
 - ◆ En cada periodo, el elemento alcalino tiene el mayor radio y el gas noble, el más pequeño.
 - ◆ El número de electrones internos, los responsables en mayor grado del apantallamiento, permanece constante mientras que la carga nuclear aumenta.
 - ◆ Los electrones que se añaden, son prácticamente ineficaces en su labor de apantallamiento mutuo
- En la series de transición: el radio disminuye muy ligeramente de izquierda a derecha, con ligeros repuntes al final

$$r_{ef} \cong \frac{n^2}{Z_{ef}} a_o$$



Variación de los radios atómicos





Radio atómico

IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
H							He
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn



Periodic Trends: Atomic Radii

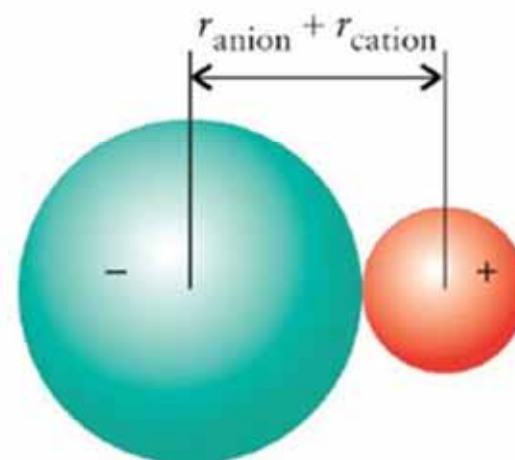
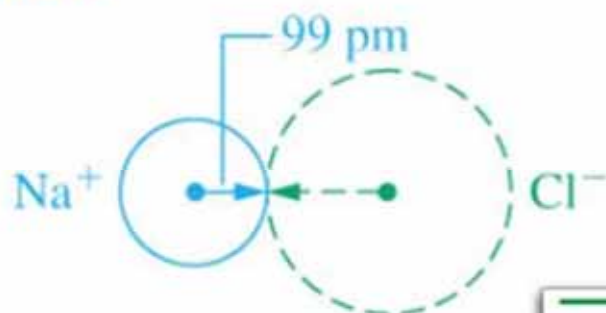


Radio iónicos

- La carga influye notablemente en el tamaño de la especie.
- Es una magnitud difícil de medir ya que, aunque se puede medir con exactitud la distancia entre los núcleos, no hay una regla universal para dividir esta distancia entre los dos iones

¿por donde partimos la distancia?

Ionic radius:

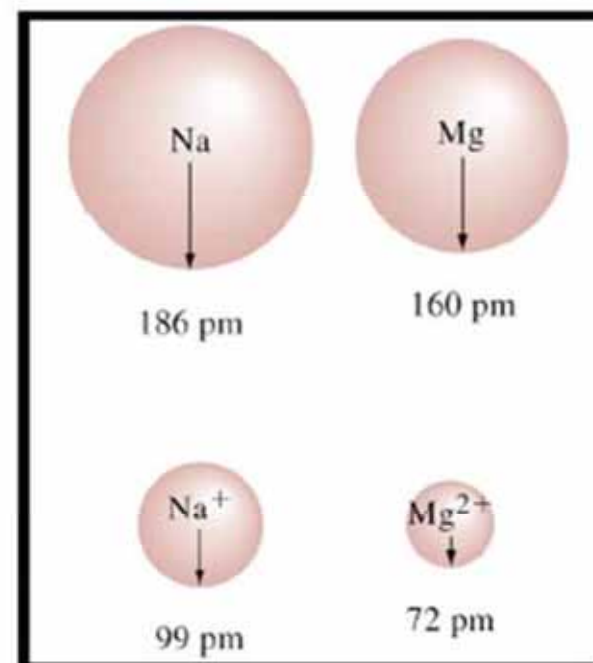
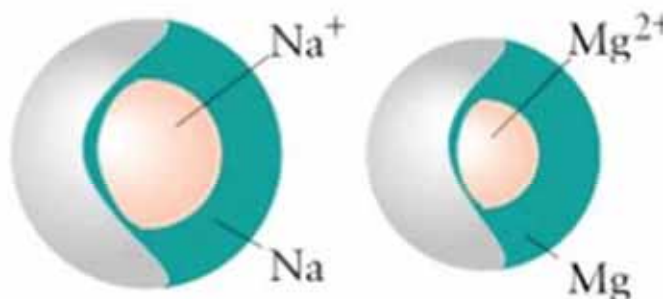
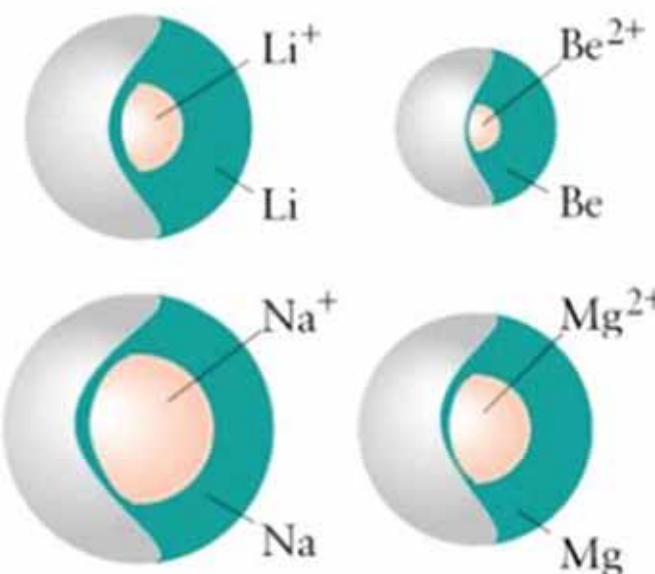


18 Ionic radius

	Covalent radius / pm	+2 ionic radius / pm	+4 ionic radius / pm
Ge	122	90	
Sn	140	93	74
Pb	154	132	84

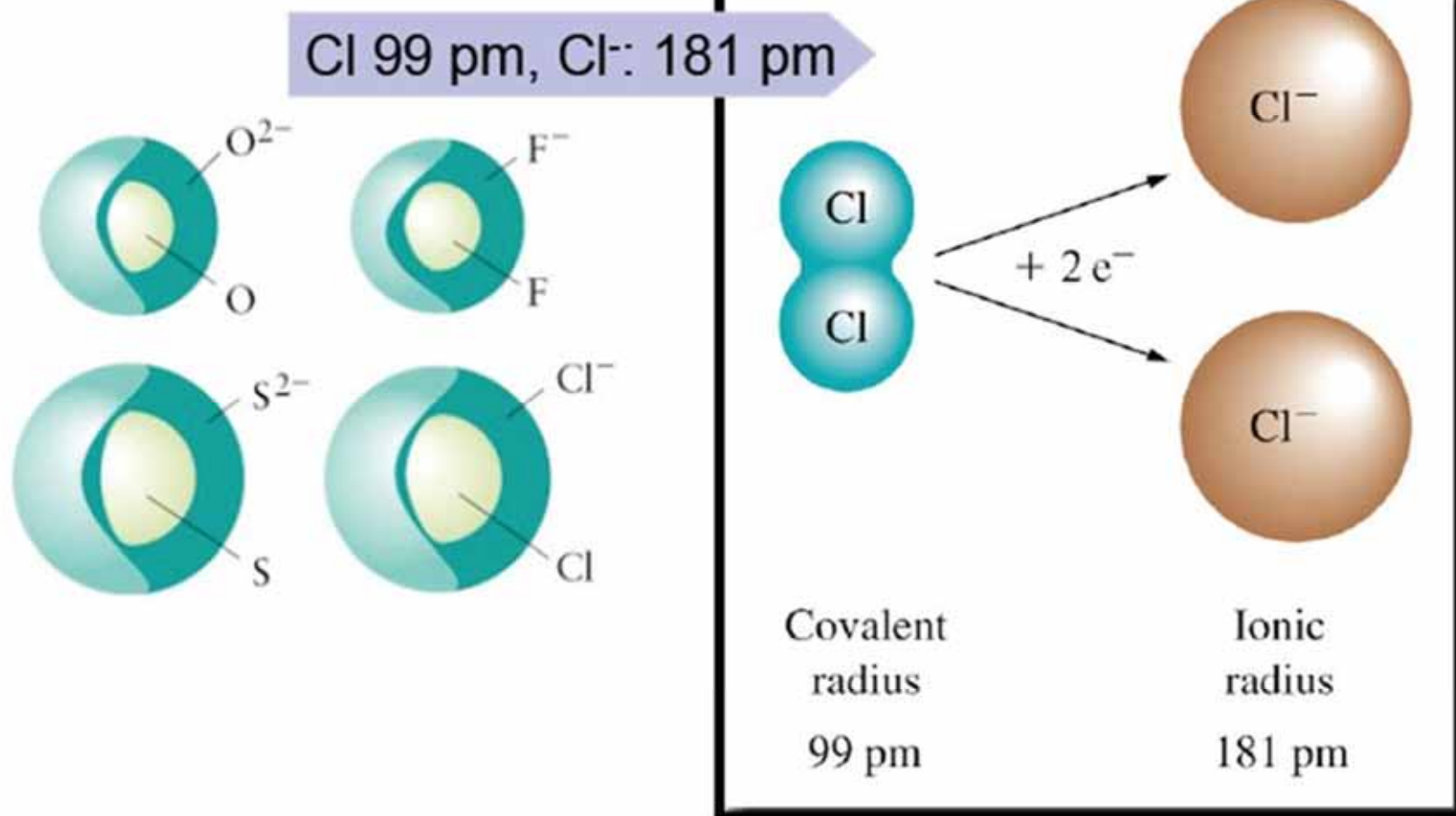
Radio de los cationes

- Los radios de los cationes son más pequeños que los de los átomos neutros por dos razones:
 - normalmente se ioniza la capa exterior más externa de forma completa
 - cuando se forma un catión, la carga nuclear efectiva que sienten los electrones más externos aumenta notablemente; dichos electrones están más fuertemente atraídos por el núcleo comprimiendo el volumen del catión



Radio de los aniones

Los **aniones** son **mayores** que los átomos neutros:



Ejercicio

- Ordena en orden de tamaño creciente las especies: Ar, K⁺, Cl⁻, S²⁻ y Ca⁺².

Las cinco especies son **isoelectrónicas**. Todas tienen la configuración electrónica del Ar: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$.

Los cationes isoelectrónicos son mas pequeños cuanto mayor sea su carga.

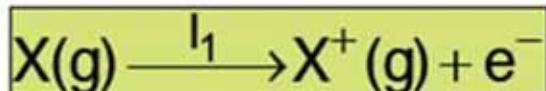
Los aniones isoelectrónicos son mayores cuanto mayor sea su carga

ORDEN: $Ca^{+2} < K^+ < Ar < Cl^- < S^{2-}$



Energía de Ionización

Definición: Cantidad de energía necesaria para arrancar el electrón más externo de un átomo en estado fundamental, en fase gaseosa y a presión y temperatura estándar. Son siempre valores positivos. La ionización es un **proceso endotérmico**.



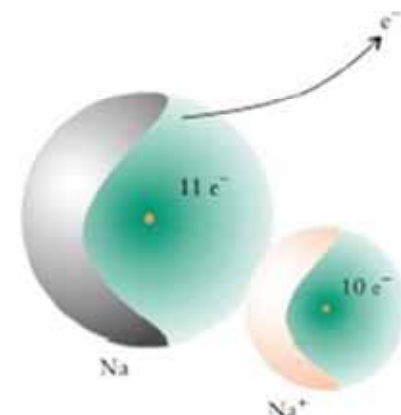
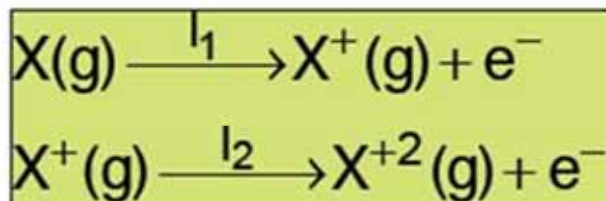
Determinación: mediante análisis de los espectros atómicos. Se determinan con gran precisión. Diferencia de energía entre el nivel ocupado más externo y el correspondiente a $n=\infty$

$$\Delta E = R_H \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right)$$

Unidad: Electron-volt (eV) o $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$1\text{eV} = 96,49 \text{ kJ/mol}$$

Energías de ionización sucesivas:
aumento del valor de I_p



$\text{Mg}(g) \rightarrow \text{Mg}^+(g) + e^-$	$I_1 = 738 \text{ kJ}$
$\text{Mg}^+(g) \rightarrow \text{Mg}^{2+}(g) + e^-$	$I_2 = 1451 \text{ kJ}$

Energía de Ionización

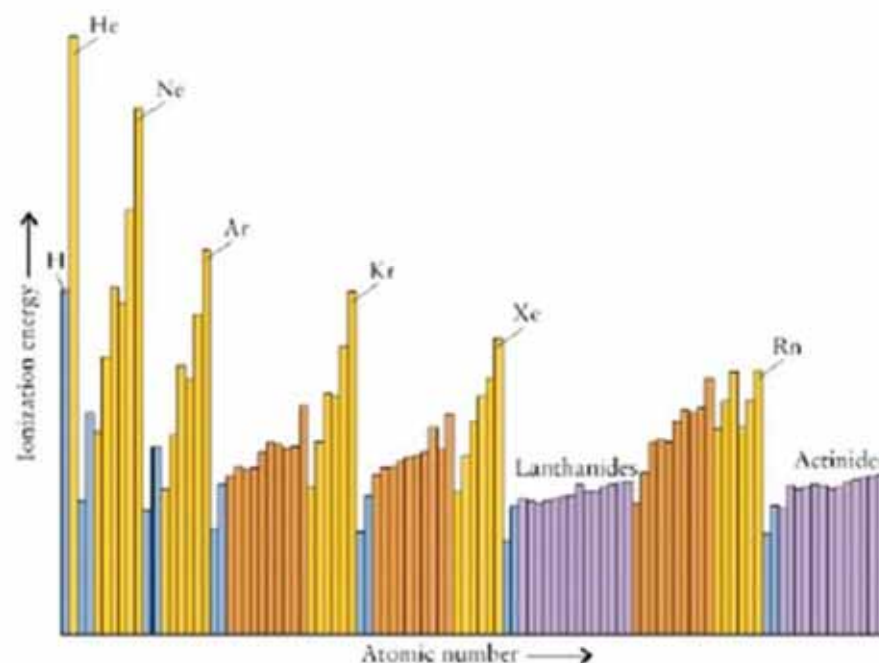
- En los procesos de formación de cationes:
 - ◆ Los electrones que primero se desprenden son los que tienen el mayor número cuántico principal
 - ◆ A igual n se desprenden antes los de mayor valor de l
- Factores que influyen en la EI
 - ◆ El tamaño del átomo: distancia del núcleo al electrón
 - ◆ La carga del núcleo
 - ◆ El tipo de electrón que se ioniza
 - ◆ Cómo de eficazmente apantallan las capas internas la carga nuclear
- Estos factores están inter-relacionados: **carga nuclear efectiva**





Evolución de la Energía de Ionización

Recordar que la energía orbital viene dada, aproximadamente, por $E_n \approx -R_H (Z_{ef}^2/n^2)$.
Consecuentemente: $I \approx R_H (Z_{ef}^2/n^2)$.



a) Variación de I_1 en un grupo o familia

I_1 Disminuye al descender en un grupo

efecto combinado del aumento de tamaño (aumenta n) y aumento del apantallamiento

b) Variación de I_1 en un período

I_1 Aumenta gradualmente a lo largo de un período

aumento progresivo de la carga nuclear efectiva Z_{ef} .



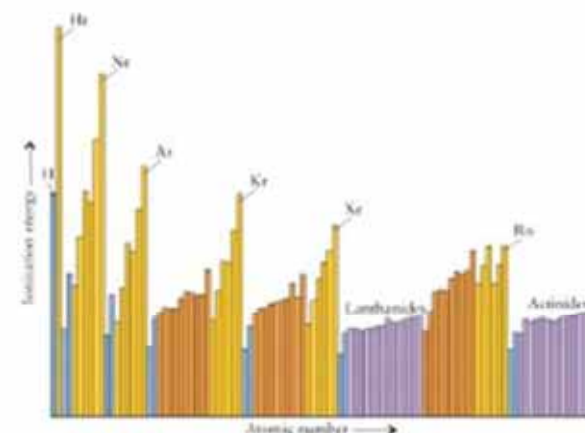
Periodic Trends: Ionization Energies



Variación de la EI

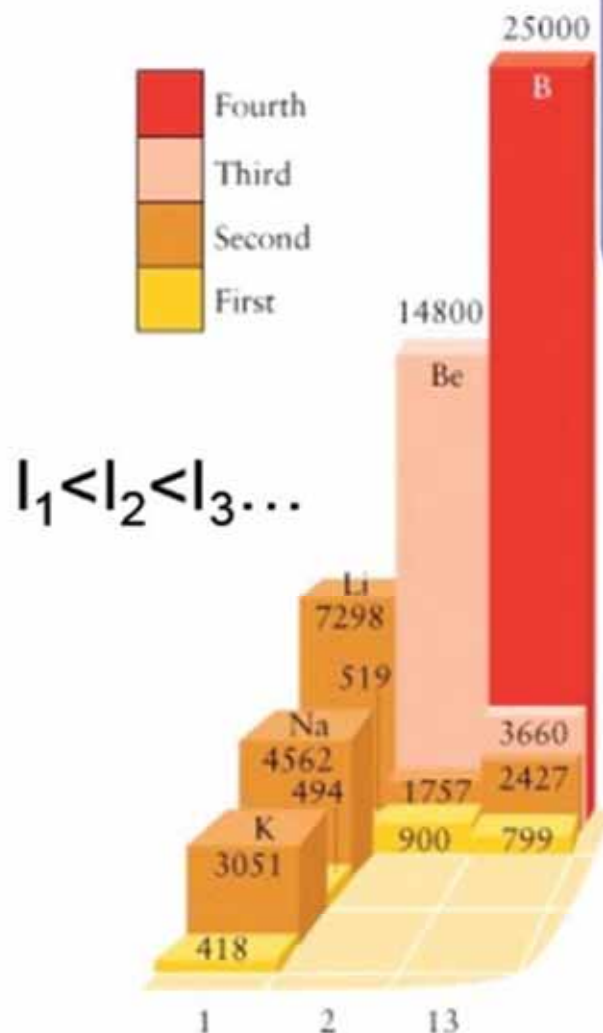
- Los gases nobles presentan la máxima EI de sus respectivos periodos
 - ◆ debido a la gran energía necesaria para arrancar un electrón de una capa completa.
- El grupo 1 (alcalinos) tienen la EI más baja de sus respectivos periodos
- Hay un aumento general en la EI conforme nos movemos en el grupo. Sin embargo este aumento no es continuo

Las gráficas de la energía de ionización muestran los siguientes hechos:



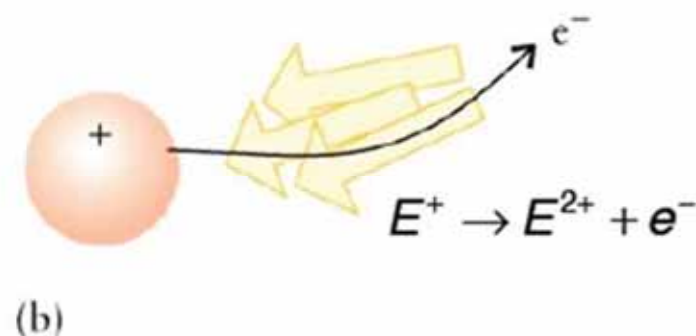
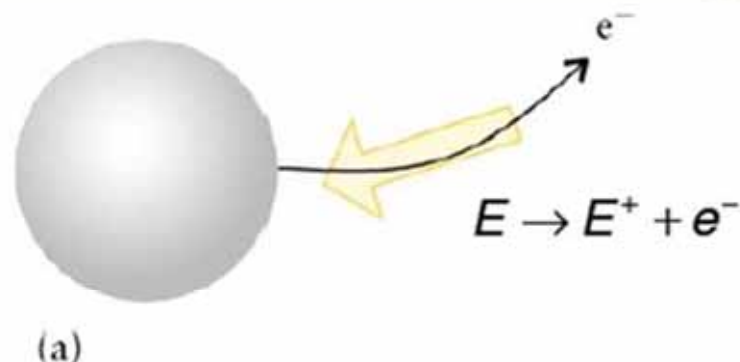


Energías de ionización sucesivas



$$I_1 < I_2 < I_3 \dots$$

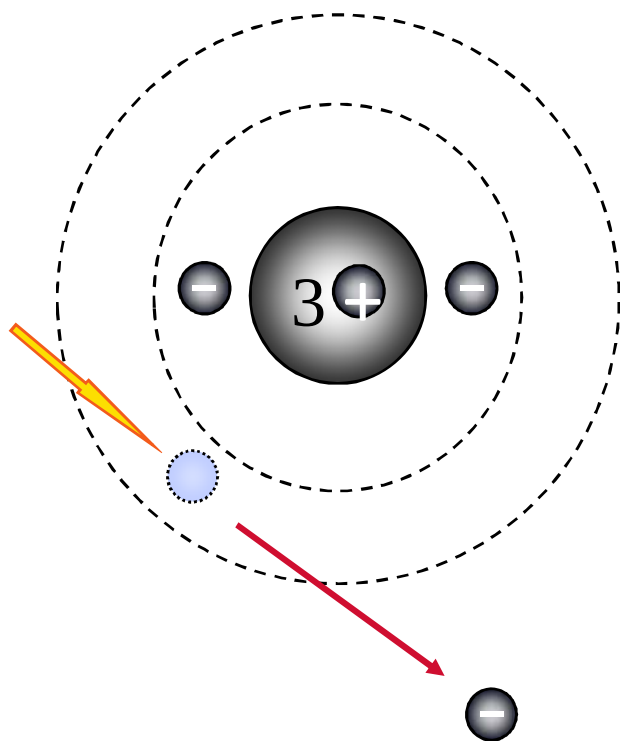
Se produce un gran incremento en la energía de ionización al intentar arrancar electrones de la capa interna (n-1) ya que sienten una Z_{ef} mucho mayor que los electrones de valencia



TEMA 3 Propiedades periódicas.

PRIMERA ENERGIA DE IONIZACIÓN PARA EL LITIO

124 kcal mol⁻¹

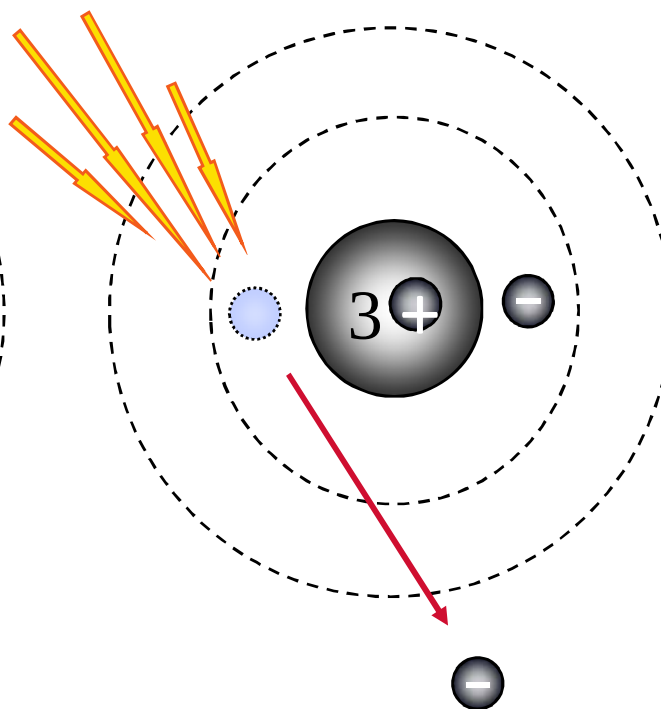


Primer electrón



SEGUNDA ENERGIA DE IONIZACIÓN

1740 kcal mol⁻¹

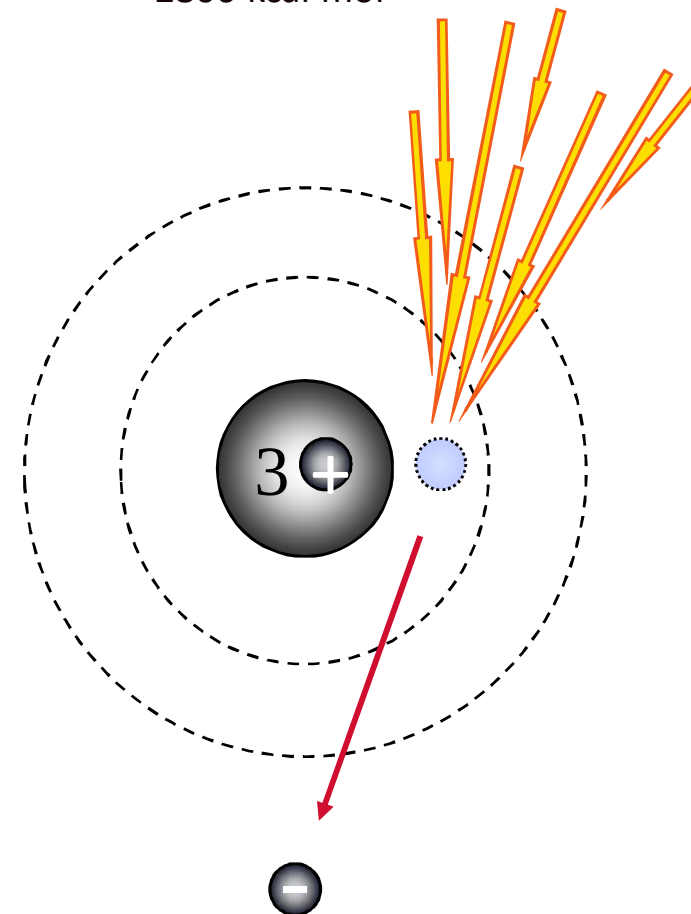


Segundo electrón



TERCERA ENERGIA DE IONIZACIÓN

2806 kcal mol⁻¹



Tercer electrón



Ionization Energy



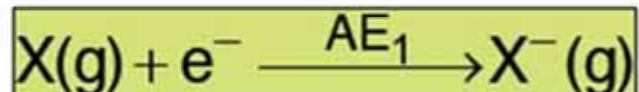
Energía de ionización y carácter metálico.

- Las mayores EI se presentan en los elementos situados a la derecha de la TP (gases nobles), y las menores EI en los de la izquierda (alcalinos).
- Los elementos de baja EI presentan comportamiento **metálico** (grupos 1, 2 y bloques *d* y *f*, así como algunos elementos más pesados del bloque *p*).
- Los **no metales** (los más ligeros del bloque *p*) presentan una elevada energía de ionización
- Es difícil establecer la línea nítida de separación metal/no metal en el bloque *p*

Li	Be	Metales, Semimetales y no-Metales										B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

Afinidad electrónica.

Definición: Energía mínima necesaria para la formación de un ion uninegativo a partir el átomo neutro en su estado fundamental, en fase gaseosa y a P y T estándar



Unidades: Electron-volt (eV) o kJ/mol

1eV=96,49 kJ/mol

Determinación: Es una magnitud difícil de determinar experimentalmente. Se suele calcular indirectamente a partir de ciclos termodinámicos (por ejemplo Born-Haber). Por tanto tiene una menor precisión que la energía de ionización

Factores de los que depende: De la distancia al núcleo (número cuántico n) y de la carga nuclear efectiva



Criterio de signos para la AE

Criterio de signos: La formación de un ión uninegativo, a partir de un átomo neutro puede ser un proceso exotérmico o endotérmico.

En la mayoría de los casos, el electrón que se incorpora resulta fuertemente atraído por el núcleo siendo por tanto un proceso exotérmico.

Nosotros adoptamos el **criterio termodinámico** (signo negativo cuando se libera energía). En algunos textos se adopta un criterio de signos opuesto

Los átomos de haluros se transforman en halogenuros exotérmicamente



$$\Delta H = -328 \text{ kJ / mol}$$

$$\text{AE} = -328 \text{ kJ / mol} = -3,4 \text{ eV}$$

1							18
H -72,8							He --
Li -59,6	Be --	B -26,7	C -153,9	N -7	O -141,0	F -328,0	Ne --
Na -52,9	Mg --	Al -42,5	Si -133,6	P -72	S -200,4	Cl -349,0	Ar --
K -48,4	Ca --	Ga -28,9	Ge -119,0	As -78	Se -195,0	Br -324,6	Kr --
Rb -46,9	Sr --	In -28,9	Sn -107,3	Sb -103,2	Te -190,2	I -295,2	Xe --
Cs -45,5	Ba --	Tl -19,2	Pb -35,1	Bi -91,2	Po -186	At -270	Rn --

Afinidades electrónicas de algunos átomos

Elemento	AE_1 (kJ/mol)	AE_2 (kJ/mol)	AE_3 (kJ/mol)
H	-72		
F	-333		
Cl	-349		
Br	-324		
I	-295		
O	-136	+780	
S	-200	+590	
Se	-210	+420	
N	-58	+800	+1300

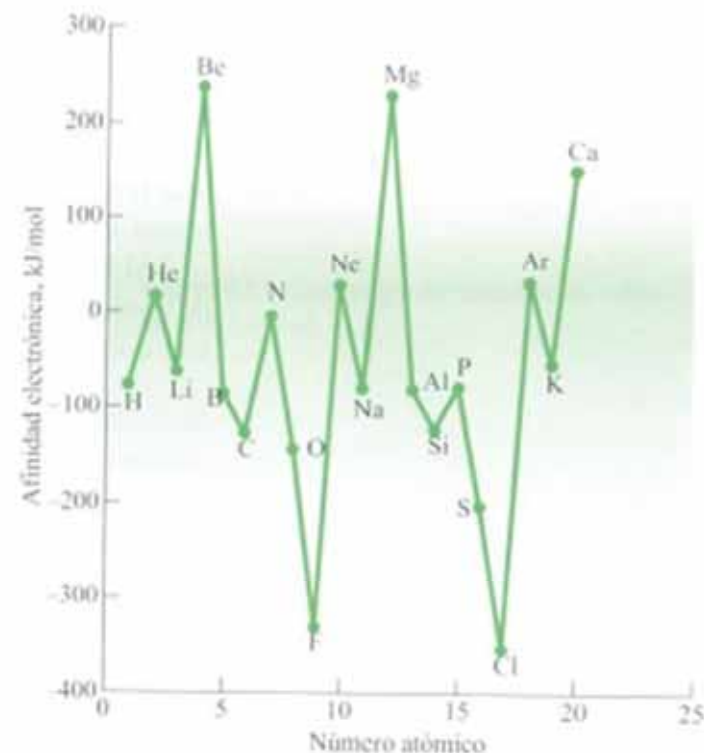


Figura 9.7. Afinidad electrónica de los veinte primeros elementos en función de su número atómico.

Electron Affinity



Afinidades electrónicas sucesivas

El electrón adicional se acerca a un ion negativo, lo cual genera una fuerte repulsión. Son siempre valores ~~negativos~~. **Procesos endotérmicos**

positivos!!

$O(g) + e^- \rightarrow O^-(g)$	$AE = -144 \text{ kJ/mol}$	Exotérmico
$O^-(g) + e^- \rightarrow O^{2-}(g)$	$AE = +744 \text{ kJ/mol}$	Endotérmico

Aniones como $O^{2-}(g)$ no deberían existir....



... a menos que se estabilicen en una red cristalina, o por solvatación, etc.

Electronegatividad

- En 1931, Pauling definió la electronegatividad como *la tendencia de un átomo a atraer sobre sí los electrones cuando se combina con otro formando un compuesto químico*.
- La electronegatividad es un concepto relativo, no una magnitud mensurable de forma directa. La escala de Pauling es una escala arbitraria en la que se asigna el máximo valor (4,0) al F.
- La consecuencia de la diferente electronegatividad es la **polarización del enlace**

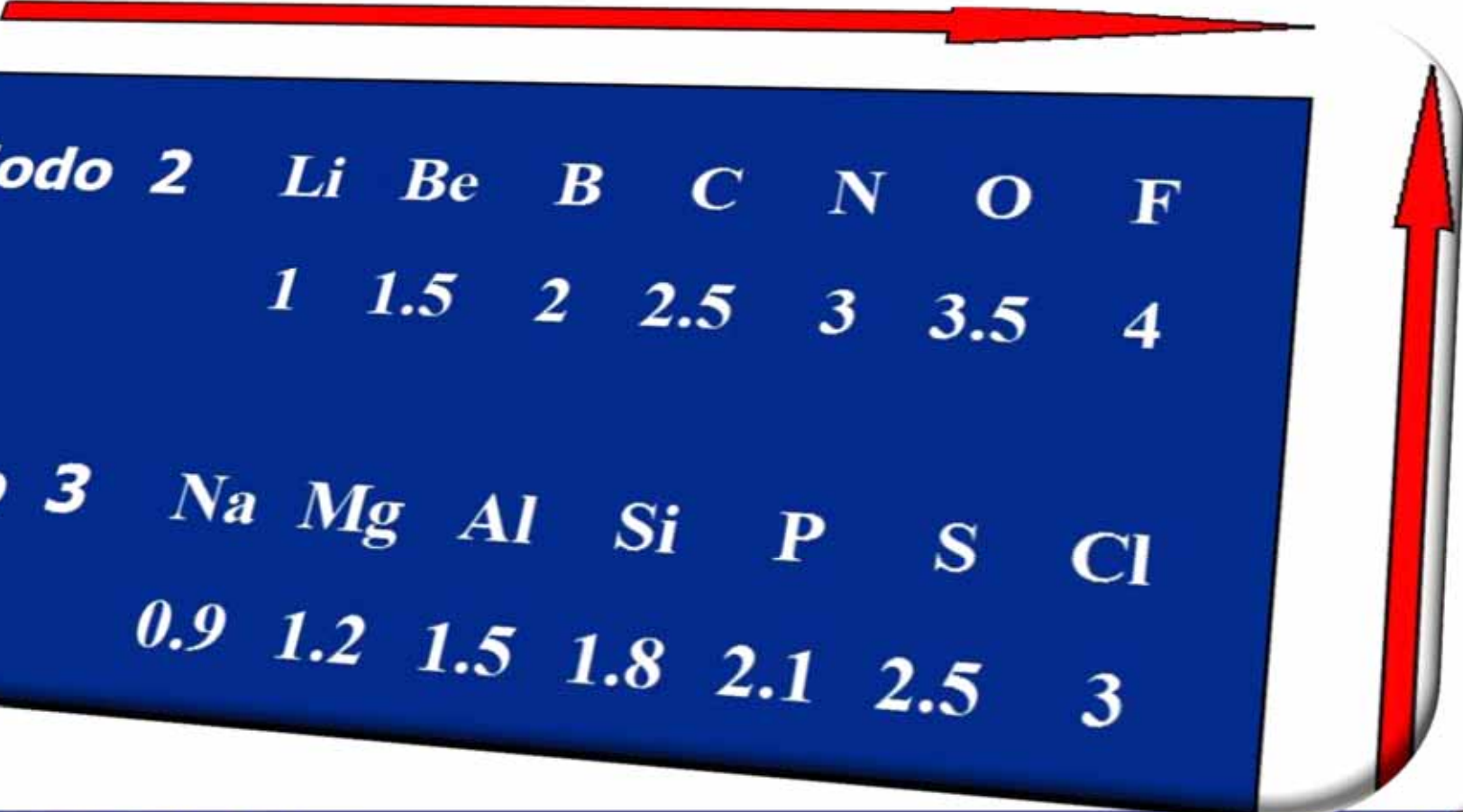


**La estudiaremos
en los temas de
enlace**



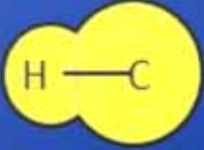
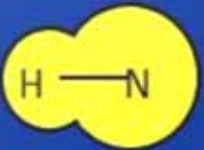
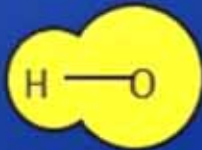
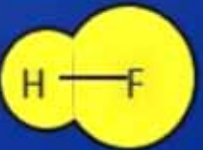
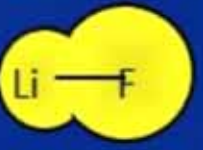
Electronegatividad

- Para elementos representativos aumenta de izquierda a derecha a lo largo de los periodos y de abajo a arriba dentro de cada grupo.



Periodo 2	<i>Li</i>	<i>Be</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>F</i>
	1	1.5	2	2.5	3	3.5	4
Periodo 3	<i>Na</i>	<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>Cl</i>
	0.9	1.2	1.5	1.8	2.1	2.5	3

- El concepto de la electronegatividad (**EN**) es muy útil para conocer el *tipo de enlace* que originarán dos átomos en su unión:
- El enlace entre **átomos de la misma clase** e igual **EN** es **no-polar**
- Cuanto **mayores** sean las **diferencias de EN** entre dos átomos, **mayor** será la **densidad electrónica** del orbital molecular en las proximidades del átomo más electronegativo. Se origina un **enlace polar**.
- A una diferencia de **electronegatividades suficientemente alta**, se produce una **transferencia** completa de **electrones**, dando lugar a **enlaces iónicos**.

Enlace					
Diferencia de electronegatividades	0.4	0.9	1.4	1.9	3.0
Carácter iónico porcentual	bajo	27%	33%	41%	87%

Resumen propiedades periódicas

