Tema 2.
Los átomos: estructura electrónica.

1. Introducción.
2. Antecedentes de la mecánica ondulatoria.
3. Mecánica ondulatoria.
4. Orbitales atómicos.
5. Configuraciones electrónicas.
6. El Sistema Periódico
7. Propiedades periódica

Petrucci Cap. 2 y 9 ; Brown Cap. 2 y 6

1. Introducción

Antecedentes: Existencia de los átomos

Hipótesis del elemento

Unos pocos elementos fundamentales constituyen la variedad de la naturaleza

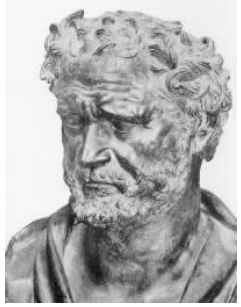
Las antiguos griegos …

Empedokles (490 - 430 a.C.)
4 elementos – fuego, agua, aire y tierra

"The Periodic Table"

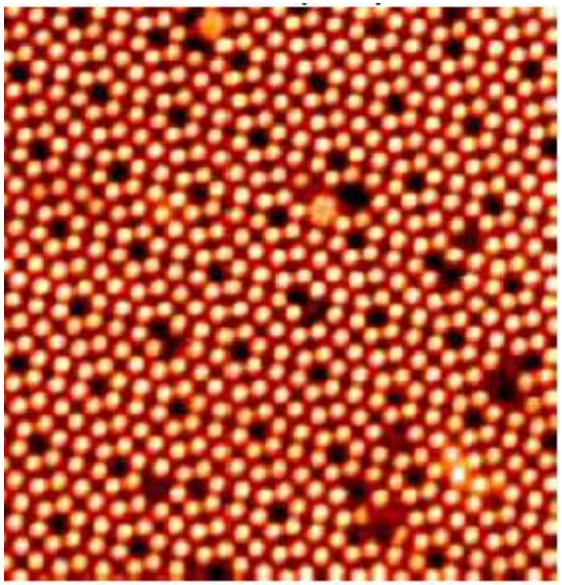
Enseñanza atómica de ***Demócrito:***
Todos los cuerpos naturales están constituidos por **partículas** pequeñas, espaciadas, y completamente **indivisibles.**

ατομος (“*atomos*”) = indivisible



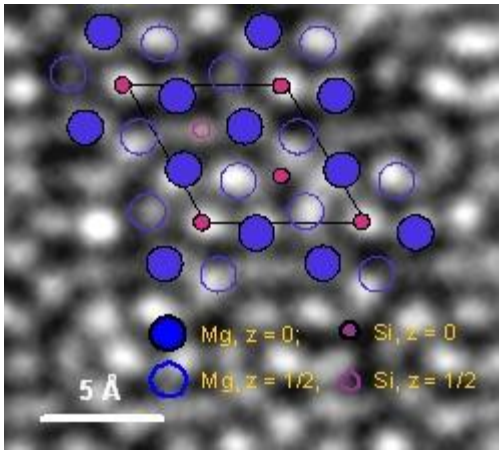
Demócrito
(460 – 370 a.C.)

Visualización de átomos mediante técnicas de microscopía



2.5 x 10^{-9} m

STM en Si(111) 7x7



HREM

Al-Mg-Si alloy.

Image with atomic resolution, position and type of atoms in the unit cell is also indicated.

John Dalton
(1760 – 1844)

La Teoría Atómica de Dalton (1805) marca el principio de la era moderna de la Química, al afirmar que:

"La materia está formada por partículas muy pequeñas llamadas átomos."

Los átomos de un elemento son idénticos en tamaño, masa y propiedades químicas.

Los compuestos están formados por átomos de más de un elemento en determinadas proporciones

En una reacción química los átomos, ni se crean ni se destruyen, se separan o combinan.

Leyes Ponderales

- **Ley de las Proporciones Definidas (Proust)**
- **Ley de las Proporciones Múltiples (Dalton)**
- **Ley de la Conservación de la Masa (Lavoisier)**

A finales del s.XIX fueron descubiertas partículas menores y más ligeras que los átomos ⟶ Estructura atómica

Los átomos están formados por un núcleo y electrones.

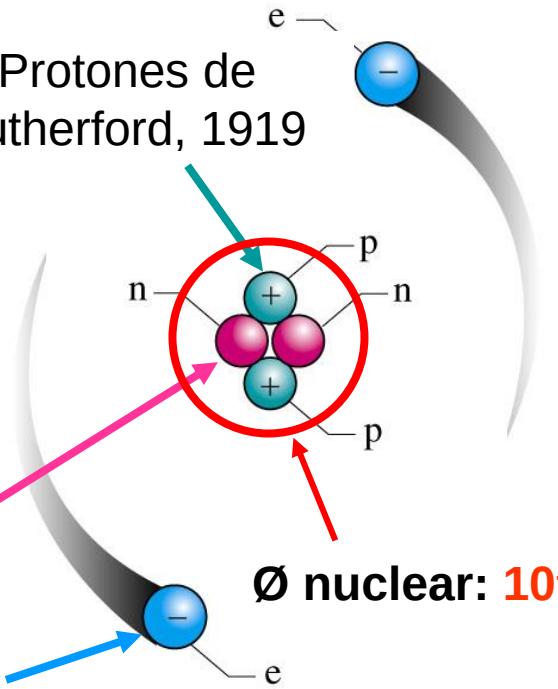
El núcleo está formado por protones y por neutrones.
Los neutrones son partículas sin carga y con masa ligeramente superior a la del protón.

El protón tiene la misma carga pero de signo contrario que el electrón.

Cada núcleo contiene <u>igual número de protones que electrones</u> tiene el <u>átomo neutro.</u>

Ø atómico: 10^{-10} m (1 Å)

Protones de Rutherford, 1919



Neutrones de James Chadwick,1932

Ø nuclear: 10^{-15} m

Electrones de J.J. Thomson, 1906

El número de protones del núcleo determina la identidad del átomo:
Número atómico = Z

Número másico: A = Z + N

El número de protones (Z) y neutrones (N) determina el
Número másico = A

$$^{A}_{Z}X$$

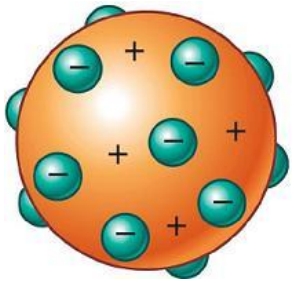
Isótopos : átomos con igual Z y diferente A

Isótopos H	electrones	Protones	Neutrones	Z	A
$^{1}_{1}H$ = H	1	1	0	1	1
$^{2}_{1}H$ = D	1	1	1	1	2
$^{3}_{1}H$ = T	1	1	2	1	3

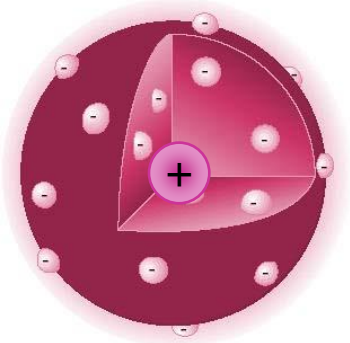
Partículas Fundamentales constituyentes del átomo

Partícula	Masa (kg)	u.m.a	Carga (C)	Símbolo
Electrón	$9{,}109 \times 10^{-31}$	0,000548	$-1{,}602 \times 10^{-19}$	e^-
Protón	$1{,}673 \times 10^{-27}$	1,00073	$+1{,}602 \times 10^{-19}$	p^+
Neutrón	$1{,}675 \times 10^{-27}$	1,00087	0	n^o

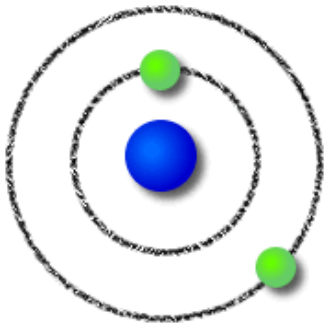
A partir de estas partículas elementales surgen diferentes modelos para explicar la estructura del átomo ⟶ **Modelos atómicos**



Thomson
(“pudding”)

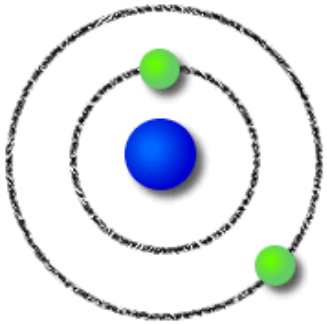


Rutherford
(nuclear)



Bohr
(órbita)

La Teoría de Bohr postula:



1.- Los electrones describen órbitas circulares y estacionarias en torno al núcleo, en las que ni absorbe ni emite energía.

→ n

2.- Sólo son posibles aquellas órbitas cuyo momento angular sea un múltiplo entero de la constante $h/2\pi$ (h=cte. de Planck)

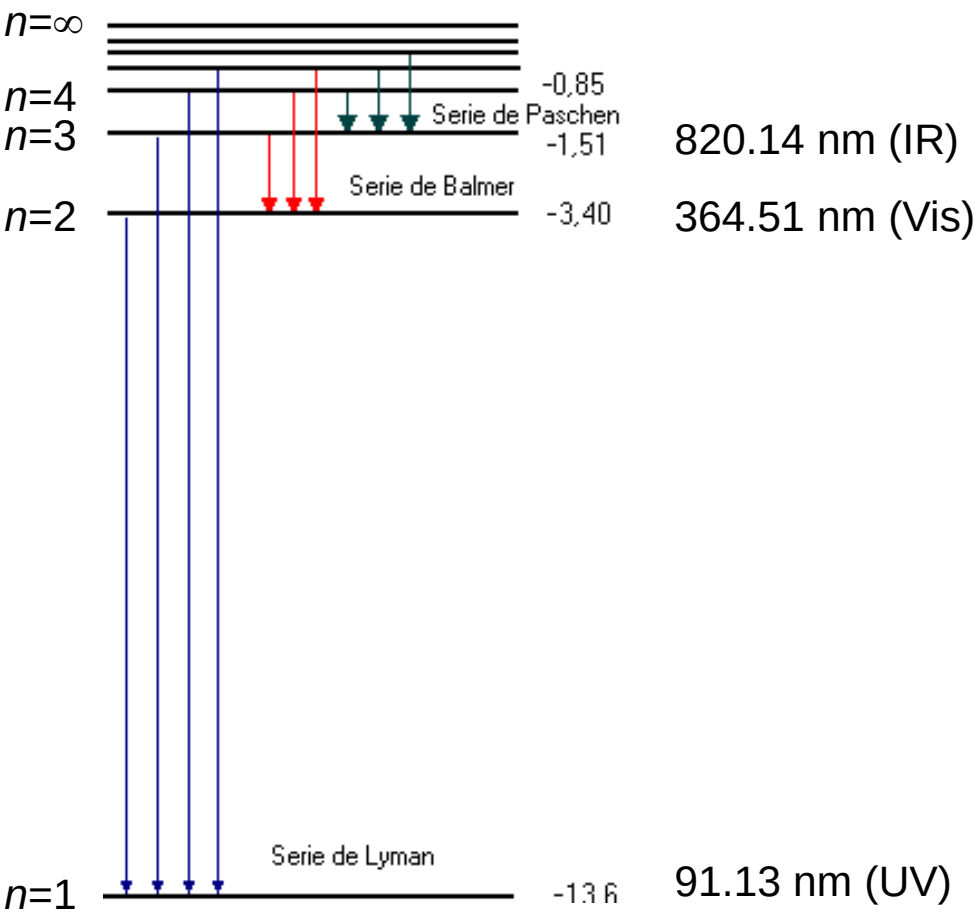
$L=nh/2\pi$

→ r

3.- Cuando el electrón pasa de un nivel de energía superior a otro inferior emite la diferencia de energía entre ambos en forma de radiación electromagnética y viceversa. → E

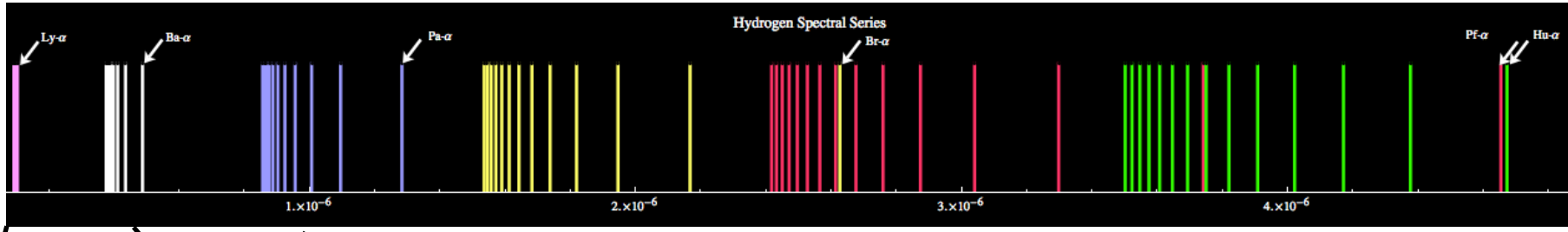
Cuando el electrón está en la órbita más cercana al núcleo n = 1: estado fundamental

Si absorbe un cuanto de energía pasa a n = 2,3… etc. (estados excitados)

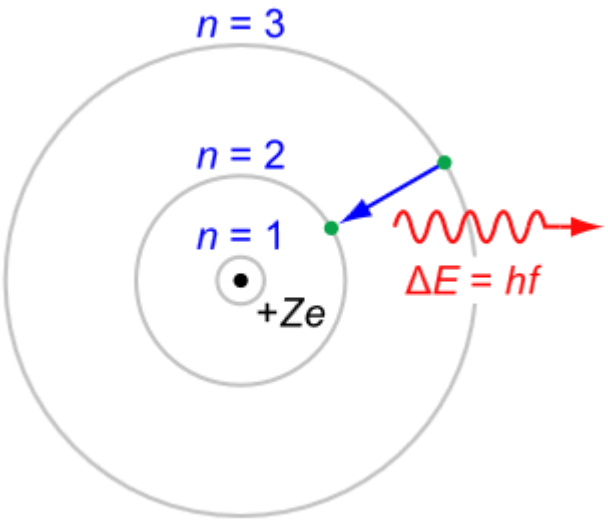


Las transiciones electrónicas de un estado energético a otro dan lugar a líneas en el espectro cuya posición puede calcularse perfectamente

En el espectro de H las transiciones de energía a n=1 (estado fundamental) se denomina serie Lyman, a n=2 (estado excitado): serie Balmer etc.



91.13nm (UV) 364.51nm (Vis) 820.14nm (IR)

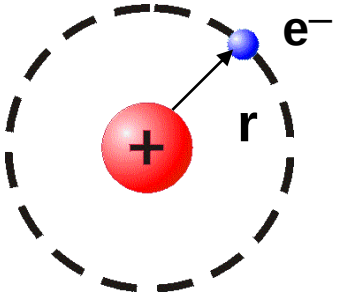


2. Antecedentes de la Mecánica Ondulatoria

Según la Teoría de Bohr para el átomo de H en su estado fundamental:

r = 0,529 Å

E^a = -13,59 eV



Cuando se intenta aplicar esta teoría a átomos polielectrónicos no se obtienen resultados aceptables (espectros atómicos)

Nuevas ideas hacia mecanismo de onda

Principio de Dualidad Onda-Partícula.

Principio de Incertidumbre de Heisenberg

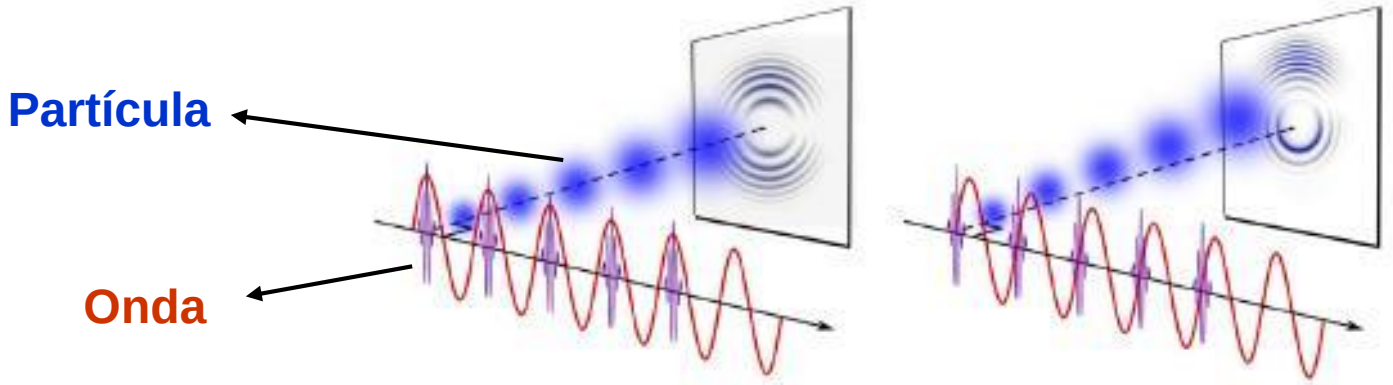
Principio Dualidad Onda – Partícula

(De Broglie, 1924)

Toda partícula en movimiento lleva asociada una onda cuya longitud de onda viene dada por:

$$\lambda = h/p = h/mv$$

λ = longitud de onda asociada a la partícula
m = masa de la partícula
v = velocidad de la partícula
h = constante de Planck



Ondas de materia de De Broglie

Luis de Broglie
Premio Nobel 1929

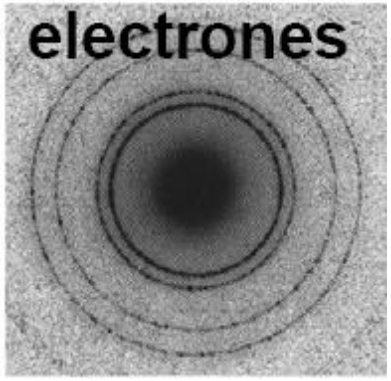
De Broglie(1924):

*"Toda **partícula** en **movimiento** lleva asociada una **onda** cuya longitud de onda viene dada por:*

$$\lambda = h/p = h/mv$$

Predicción: los electrones deben producir fenómenos típicos de las ondas: reflexión, interferencia, difracción

Comprobación: difracción de e^- sobre cristal de Cu (1927)



Naturaleza ondulatoria de la materia

En la práctica: sólo las partículas de masa muy pequeña (subatómicas) manifestarán propiedades ondulatorias notables.

- Bala de fusil (1g; 300 m s^{-1}) λ = **2.2×10^{-33} m**
- Electrón (E_{cin} = 100 eV) λ = **1.2×10^{-10} m**

Principio de Incertidumbre de Heisenberg

(1927)

NO es posible determinar simultáneamente con exactitud la cantidad de movimiento (momento) y la posición de una partícula:

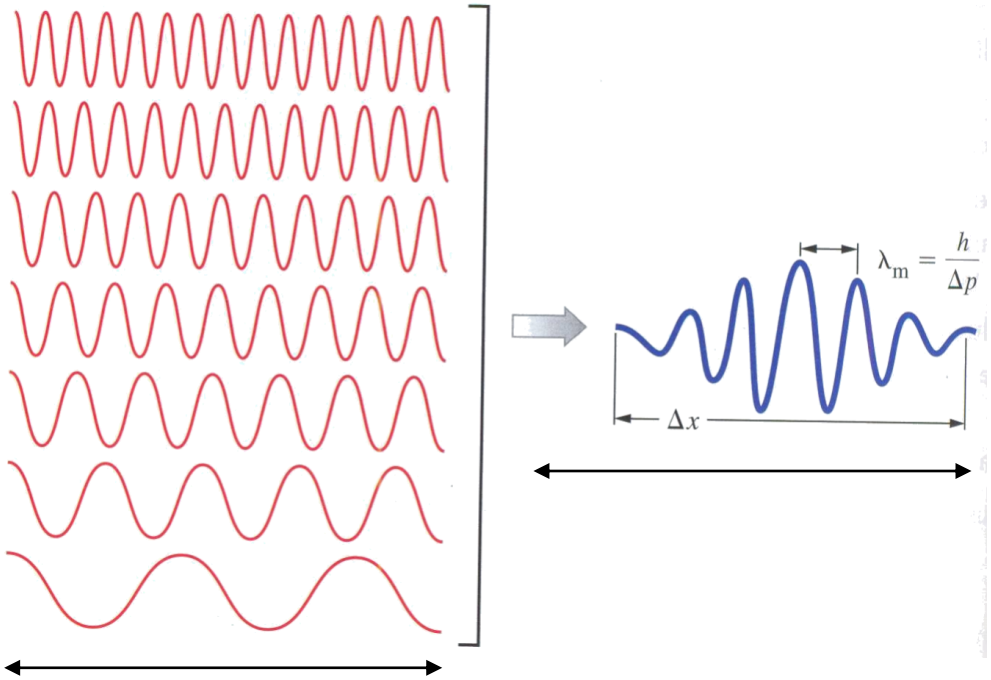
$$\boxed{\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{h}{4\pi}}$$

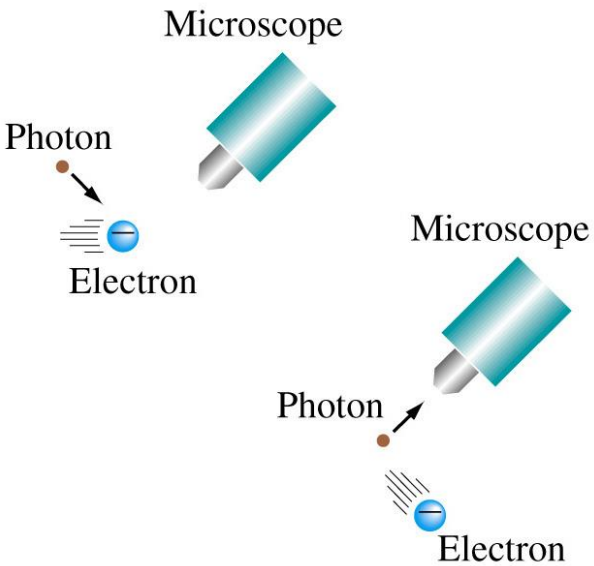
Δx = error en la posición
Δp = error en la cantidad de movimiento (momento)

"Si se conoce la energía del sistema electrón-núcleo la posición del electrón, queda indeterminada"

(No se puede decir que el electrón del átomo de H gire alrededor del núcleo a una distancia fija de 0,529 Å, sino que a esa distancia es máxima la probabilidad de encontrar al electrón).

Interpretación del principio de incertidumbre:





$\lambda = h/p$

Superposición de diferentes longitudes de onda.
Si disminuye Δx aumenta Δp

3. Mecánica Ondulatoria

Schrödinger (1926) considera los electrones como ondas de materia y establece las ondas permitidas usando una ecuación compleja, la ecuación de onda:

Second derivative with respect to X

Shrodinger Wave Function

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - V)\psi = 0$$

Position

Energy

Potential Energy

Soluciones de la **ecuación de onda son funciones de onda ψ (psi) (x,y,z),** que depende **de sus coordenadas,** deduciéndose:

- **Posición del electrón en los sistemas electrónicos nucleares**
- **Energía total del sistema**
- **Momentos angulares**
- **Momentos magnéticos**

El **principio fundamental** de la **Mecánica Ondulatoria** dice:

"A toda magnitud física observable le corresponde un operador que aplicado sobre la función de onda apropiada permite obtener el valor de la magnitud física"

El **operador de la energía** es el **operador de Hamilton (Ĥ)**

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

Energía cinética: **movimiento del electrón**

Energía potencial:
- **Atracción** $e^- - \oplus$
- **Repulsión** $e^- - e^-$
- **Repulsión** $\oplus - \oplus$

Significado de la función de onda (ψ)

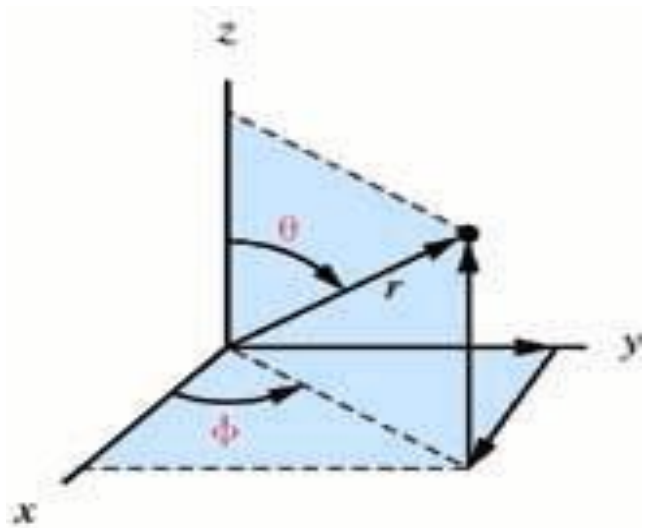
Las **ψ** dependen **sólo** de las **coordenadas de posición (x,y,z)** pero **no** del tiempo, dado que los sistemas electrónico-nucleares son estacionarios

Por tanto, debemos definir ***la posición del electrón***
en un ***espacio tridimensional****.*

Coordenadas cartesianas (x, y, z)

Coordenadas polares (r,θ,φ)

$$\Psi(x, y, z) = \Psi(r,\theta,\varphi)$$



Coordenadas polares esféricas

$x^2 + y^2 + z^2 = r^2$

$x = r \text{ sen } \theta \cos \phi$

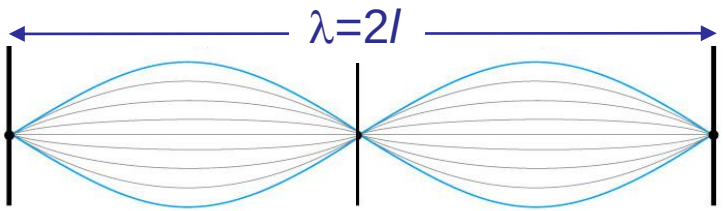
$y = r \text{ sen } \theta \text{ sen } \phi$

$z = r \cos \theta$

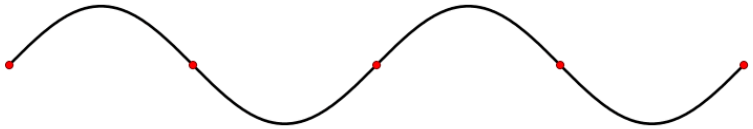
¿Qué es ψ?

Ψ no tiene significado físico real, son funciones de onda estacionarias.

Son ondas cuyos nodos y máximos no se desplazan con el tiempo.



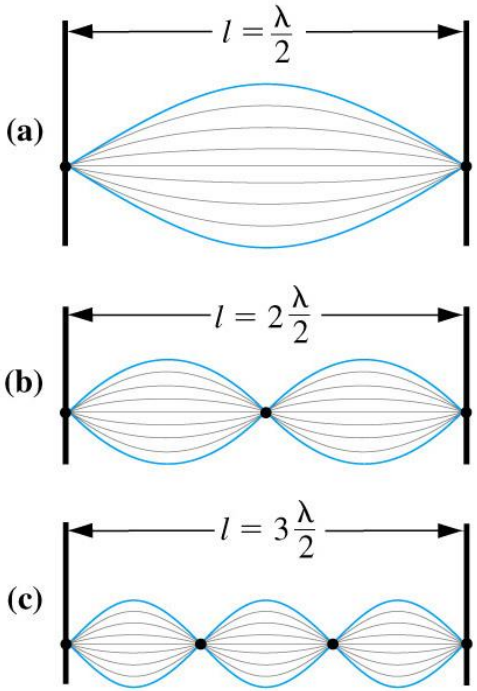
$$\lambda = \frac{2L}{n} \quad n = 1, 2, 3\ldots$$



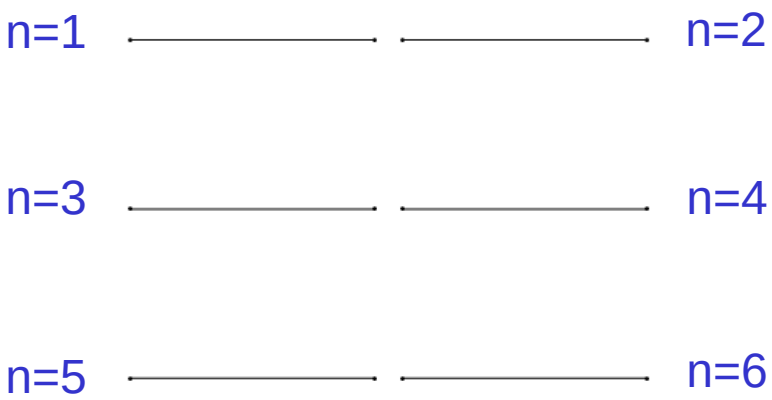
n=1

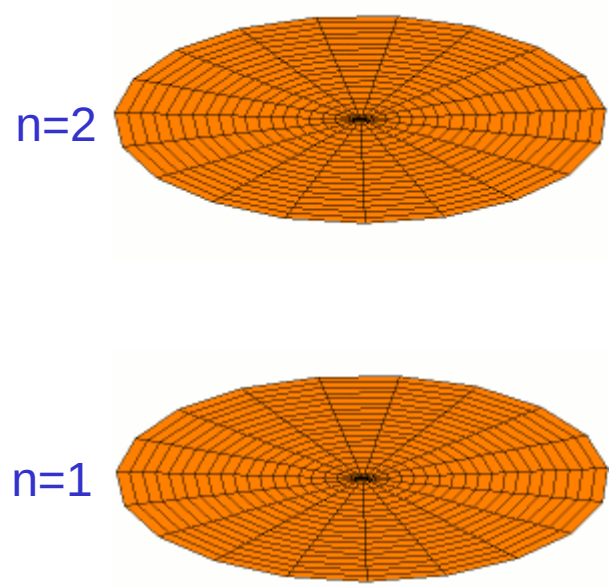
n=2

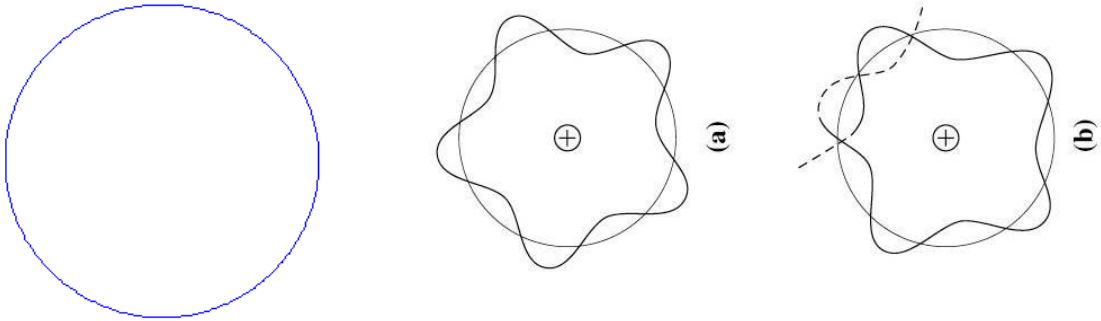
n=3



Wave function Ψ is a standing (or stationnary) wave







$$\boxed{\Psi\ (r,\theta,\varphi)} \longrightarrow$$ **función de onda orbital**

No todas las funciones de onda orbital resuelven la ecuación de onda, solamente las que resultan de la combinación de tres parámetros que presentan unos valores determinados.

Estos parámetros deducidos del tratamiento de la ecuación de onda, coinciden plenamente con los tres números cuánticos de la teoría clásica n, l, m_l

Por cada combinación de estos tres números cuánticos se obtiene una ***función de onda orbital.***

$$\boxed{\Psi\ (r,\theta,\varphi) = \Psi\ (n,l,m_l)}$$

Función de onda total

Para definir la función de onda total necesitamos otra función que depende de una sola coordenada, que se llama función de spin (σ)

Esta función sólo depende de un número cuántico ms que tiene dos valores +½ (α) y -½ (β).

A cada función de onda orbital le corresponden dos funciones de onda totales, cada una de las cuales define un estado distinto del electrón.

$$\Psi(n,l,m_l,m_s) = \Psi(n,l,m_l)\ \Psi(m_s)$$

Función de onda total — func. orbital — func. spin

$$\Psi(r,\theta,\varphi,\sigma) = \Psi(r,\theta,\varphi)\ \Psi(\sigma)$$

Valores de la función de onda orbital

Se obtienen resolviendo la ecuación de onda para el átomo de H (solución exacta).

Para resolver la función de onda orbital hay que descomponerla en tres funciones dependientes a su vez de una variable.

$$\Psi(r,\theta,\varphi) = R(r)\ \Theta(\theta)\ \Phi(\varphi) = R(r)\ Y(\theta,\varphi)$$

f. orbital	f. radial	f. angulares			Armónicos esféricos
(n,l.ml)	(n,l)	(l,ml)	(ml)	(n,l)	(l,ml)

Números cuánticos

n = Número cuántico principal

Define el tamaño de la función de onda orbital

n = 1,2,3,4… n

l = Número cuántico secundario (momento angular)

Define la forma geométrica de la función de onda orbital

l = 0,1,2,3 … n-1

l = 0 s
l = 1 p
l = 2 d
l = 3 f

m_l = Número cuántico magnético

Define la orientación en el espacio de la función de onda orbital

+l, …,0,...-l

m_s = Número cuántico de spin

Define el giro del electrón sobre sí mismo

m_s = +½ ↻ / -½ ↺

$$\Psi(r,\theta,\varphi) = R(r)\,Y(\theta,\varphi)$$

Representaciones gráficas de la función de onda: orbital

En sistemas polielectrónicos, la resolución de la ecuación de onda no se conoce con exactitud, por ello, hay que recurrir a métodos aproximados como son las representaciones gráficas.

Representación de una función parcial

- **Representación de una función radial**
  Curvas de distribución radial
- **Representación de funciones angulares**
  Armónicos esféricos

Representación de una función orbital

- **Superficies de contorno**
- **Diagramas de densidad electrónica**
- **Orbital atómico**

Representación gráfica de una función parcial

Curvas de distribución de probabilidad radial (DPR): $4\pi r^2 R^2(r)$ (o distribución de densidad electrónica)

Representan la variación de probabilidad de encontrar al electrón en capas esféricas concéntricas alrededor del núcleo.

En ellas, se representa la distribución de densidad electrónica frente a la distancia electrón núcleo (r)

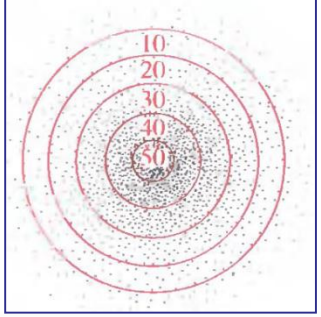
Para determinar los valores de r, la densidad de probabilidad se anula dando lugar al nodo.

$$\boxed{\text{Nº nodos radiales} = n - l - 1}$$

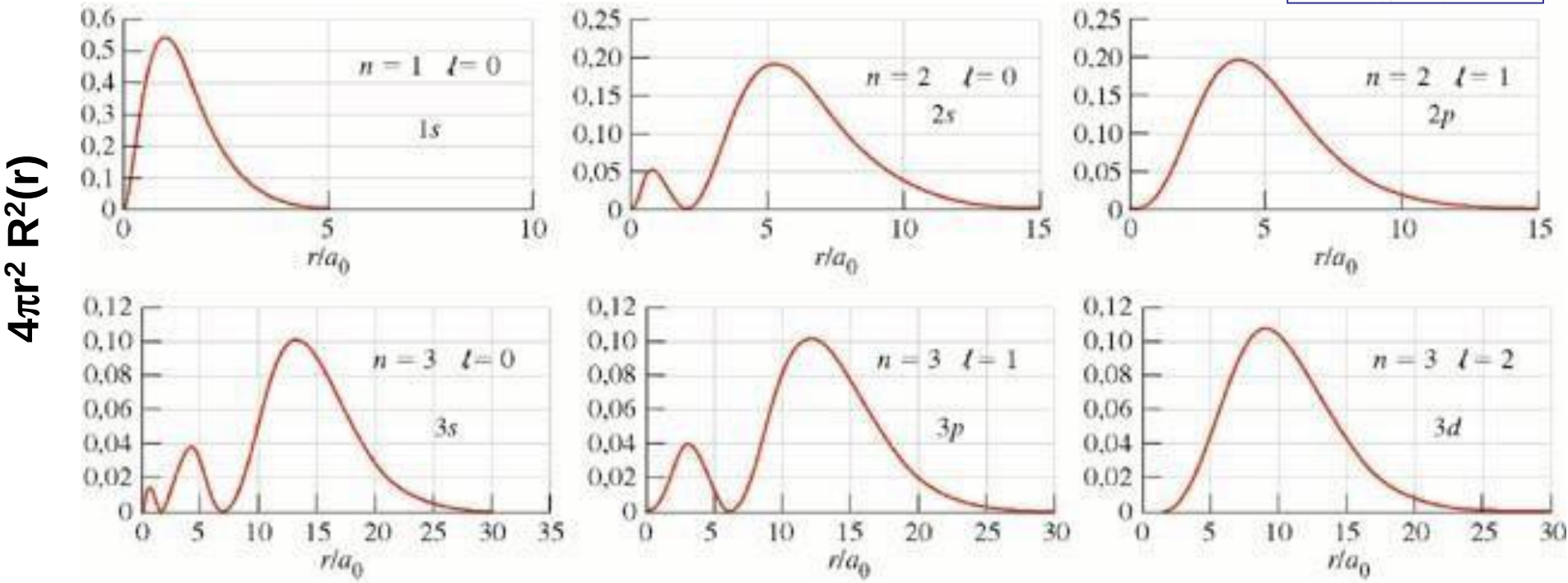
Por cada combinación de n y l tendremos una curva de distribución radial.

Cap. 9.10 Petrucci

CEU Universidad San Pablo



Representaciones gráficas: $4\pi r^2 R^2(r)$



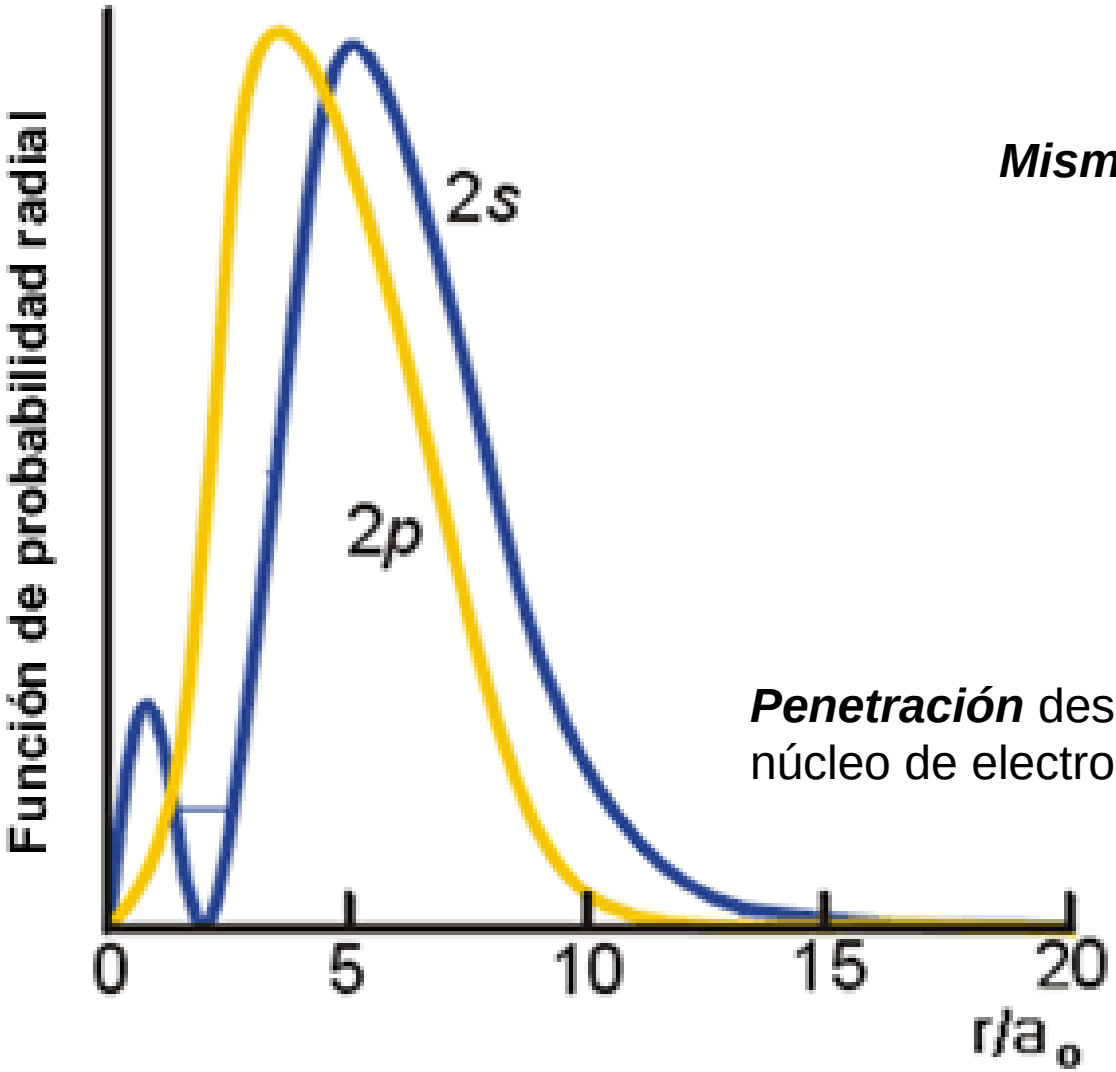
Mayor n … mayor energía

s > p > d > f

r

Mismo l : mayor n … mayor r

Mismo n: mayor l … menor r



Mismo n: mayor l menor r

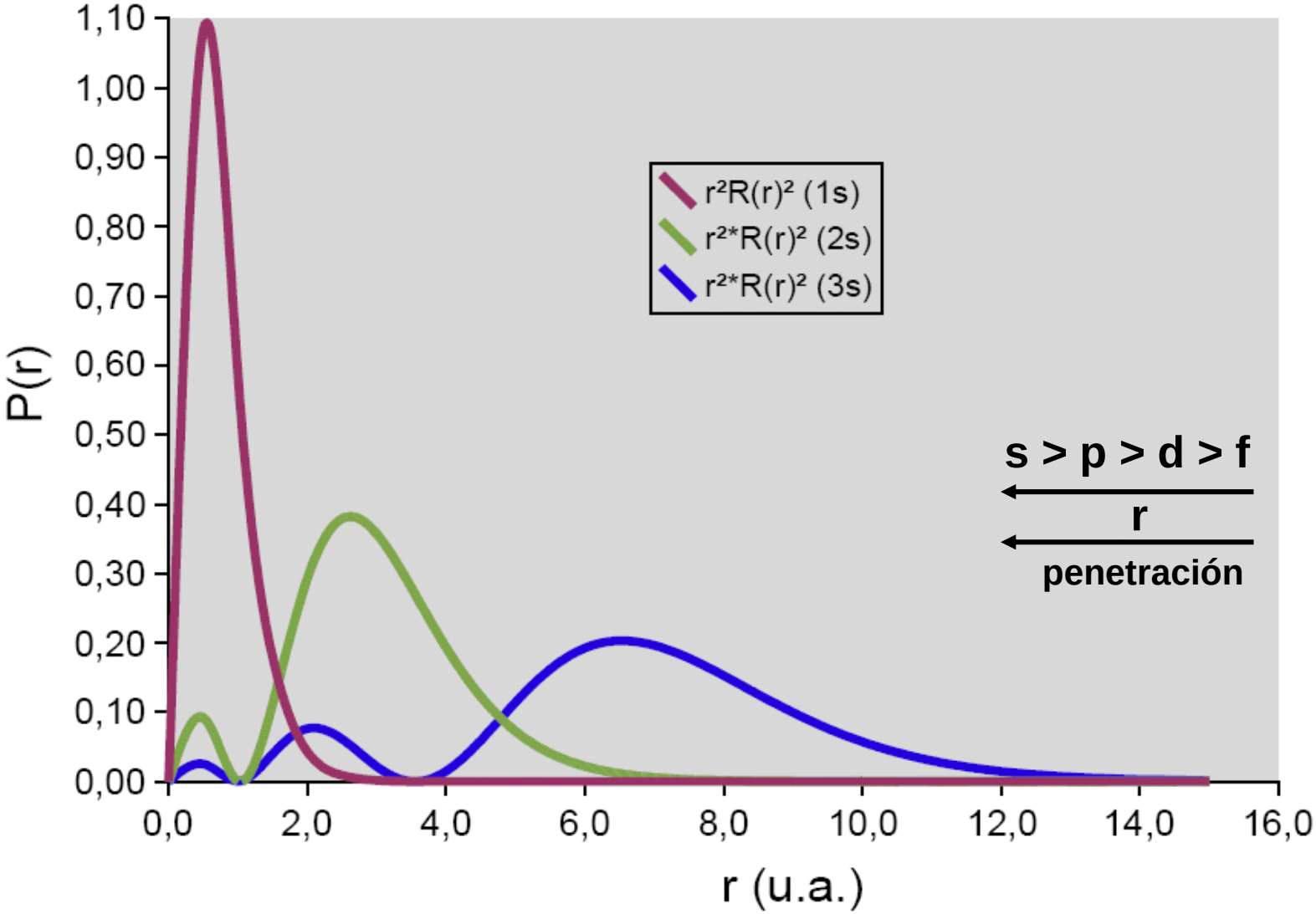
s > p > d > f

r

penetración

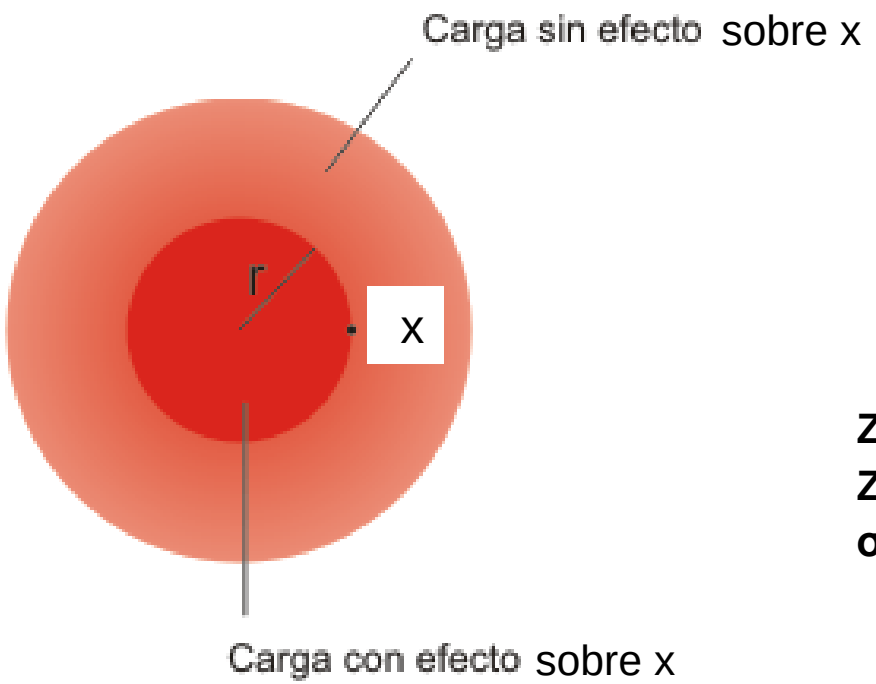
Penetración describe la proximidad del núcleo de electrones en un orbital.

Mismo l: mayor n … mayor r



En átomos polielectrónicos, los electrones cuya densidad de probabilidad radial esté situada más cerca del núcleo ejercen un efecto de pantalla sobre la carga nuclear.

Los electrones cuya densidad de probabilidad esté situada por fuera de esa pantalla de electrones no percibe la totalidad de la carga nuclear Z sino una parte de ella que se denomina carga nuclear efectiva.



$$Z^* = Z - \sigma$$

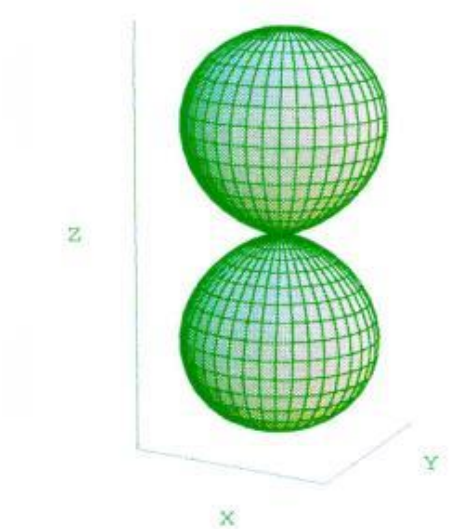
Z* = Carga nuclear efectiva
Z = Número atómico
σ = Constante de apantallamiento

¡CUIDADO: ELECTRONES NO ESTÁN EN ORBITALES CIRCULARES!

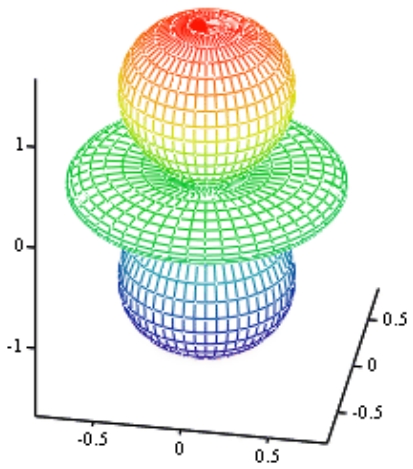
Representación gráfica de una función parcial

Armónicos esféricos $Y^2(\theta,\varphi)$

Se representa el cuadrado de la función de onda angular frente a los ángulos. Tendremos una representación diferente para cada combinación de l y ml.



$Y^2_{(1,0)}$



$Y^2_{(2,0)}$

$Y^2_{(0,0)} \longrightarrow$ **esfera (sólo depende de la función de onda radial)**

Representación gráfica de una función orbital

Orbital atómico: densidad de probabilidad $\Psi^2(r,\theta,\varphi)$

Región del espacio en la que se encuentra la zona de mayor probabilidad de encontrar al electrón.

Se representa el cuadrado de la función de onda orbital frente a la variación de los ángulos polares. Se representa una superficie de probabilidad.

$$\Psi^2(r,\theta,\varphi) = \Psi^2(n,l,ml)$$

Por cada combinación de n,l y ml obtendremos un orbital atómico.

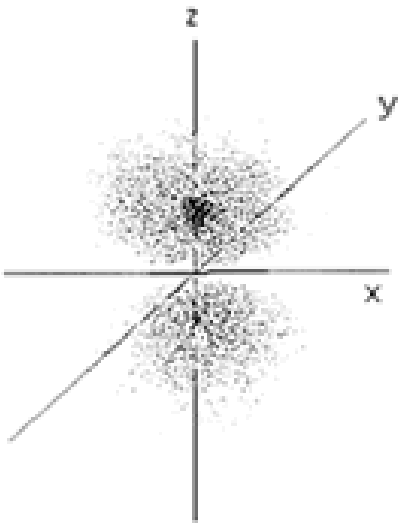
n	=	tamaño del orbital atómico
l	=	forma del orbital atómico
m_l	=	orientación del orbital atómico

ABLA 8.1 Las funciones de onda angular y radial de un átomo hidrogenoide

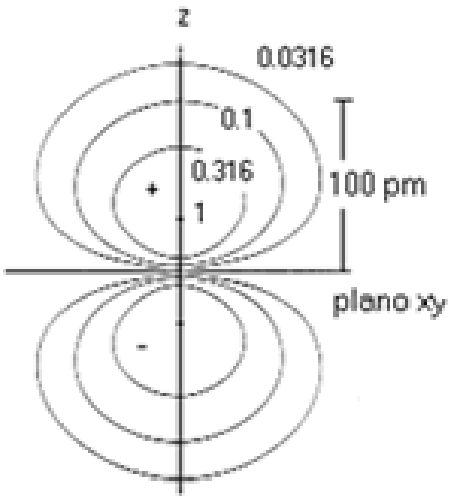
rte angular $Y(\theta, \phi)$	Parte radial $R_{n,\ell}(r)$
$Y(s) = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$	$R(1s) = 2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\sigma/2}$
	$R(2s) = \frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}(2 - \sigma)e^{-\sigma/2}$
	$R(3s) = \frac{1}{9\sqrt{3}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}(6 - 6\sigma + \sigma^2)e^{-\sigma}$
$Y(p_x) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \operatorname{sen}\theta \cos\phi$	$R(2p) = \frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma e^{-\sigma/2}$
$Y(p_y) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \operatorname{sen}\theta \operatorname{sen}\phi$	$R(3p) = \frac{1}{9\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}(4 - \sigma)\sigma e^{-\sigma/2}$
$Y(p_z) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos\theta$	
$Y(d_{z^2}) = \left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2}(3\cos^2\theta - 1)$	$R(3d) = \frac{1}{9\sqrt{30}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma^2 e^{-\sigma/2}$
$Y(d_{x^2-y^2}) = \left(\frac{15}{16\pi}\right)^{1/2} \operatorname{sen}^2\theta \cos 2\phi$	
$Y(d_{xy}) = \left(\frac{15}{16\pi}\right)^{1/2} \operatorname{sen}^2\theta \operatorname{sen} 2\phi$	$\sigma = \frac{2Zr}{na_0}$
$Y(d_{xz}) = \left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \operatorname{sen}\theta \cos\theta \cos\phi$	
$Y(d_{yz}) = \left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \operatorname{sen}\theta \cos\theta \operatorname{sen}\phi$	

4. Orbitales atómicos

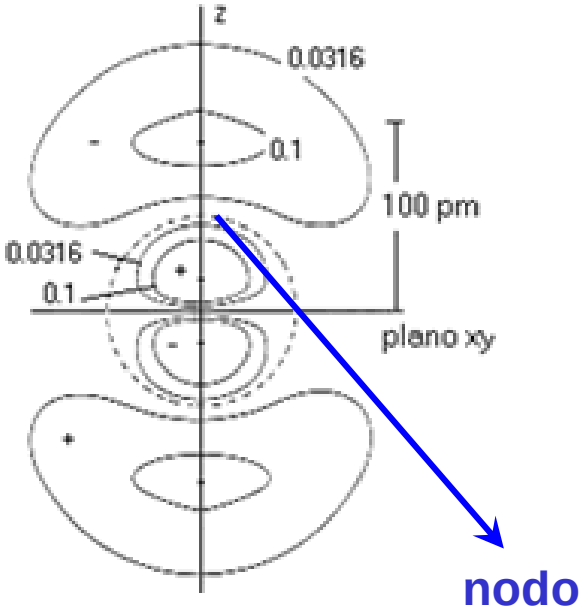
Simbolismo: $nl_{ml} \longrightarrow 2p_z$



2pz



2pz

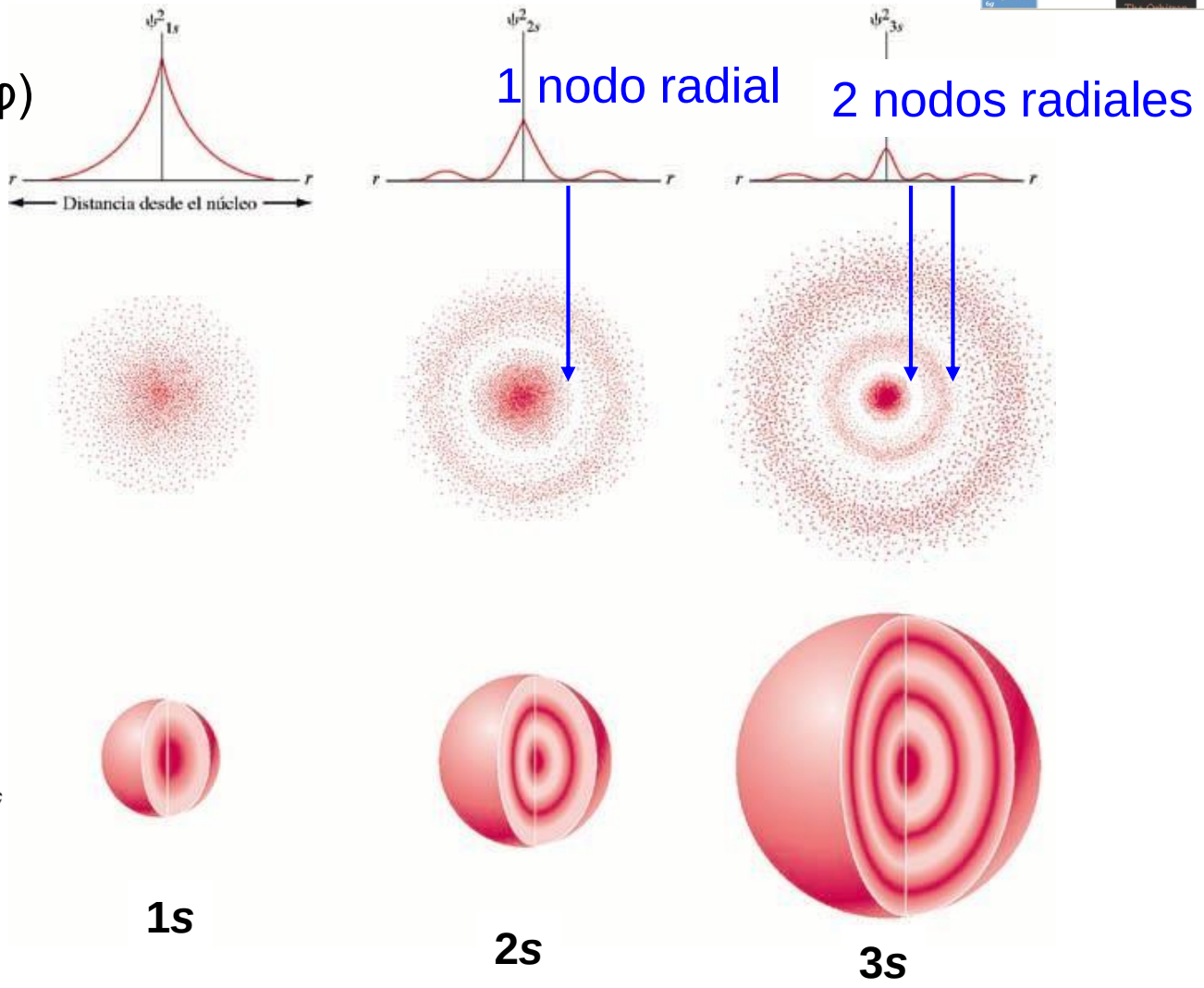


3pz

n	l	ml	Símbolo
1	0	0	1s
2	0	0	2s
2	1	+1	2px
		0	2pz
		-1	2py
3	0	0	3s
3	1	+1	3px
		0	3pz
		-1	3py
3	2	+2	$3dx^2-y^2$
		+1	3dxz
		0	$3dz^2$
		-1	3dyz
		-2	3dxy

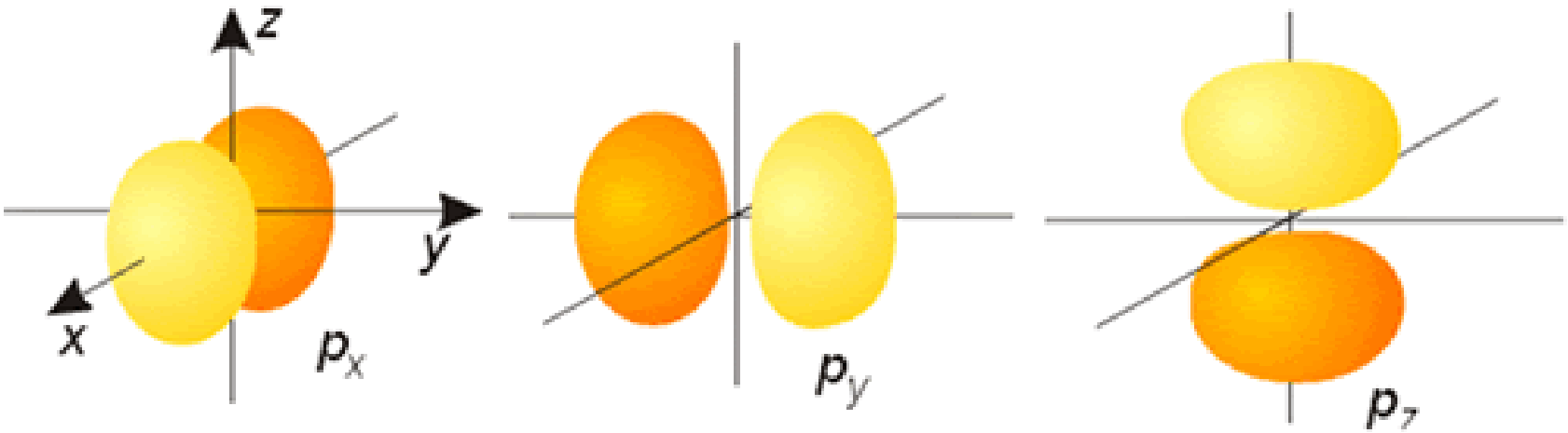
Orbitales *s*

$\psi^2(r,\theta,\varphi) = R^2(r)Y^2(\theta,\varphi)$



Nota: El nº de nodos radiales en todos los orbitales = $n - l - 1$

Orbitales p



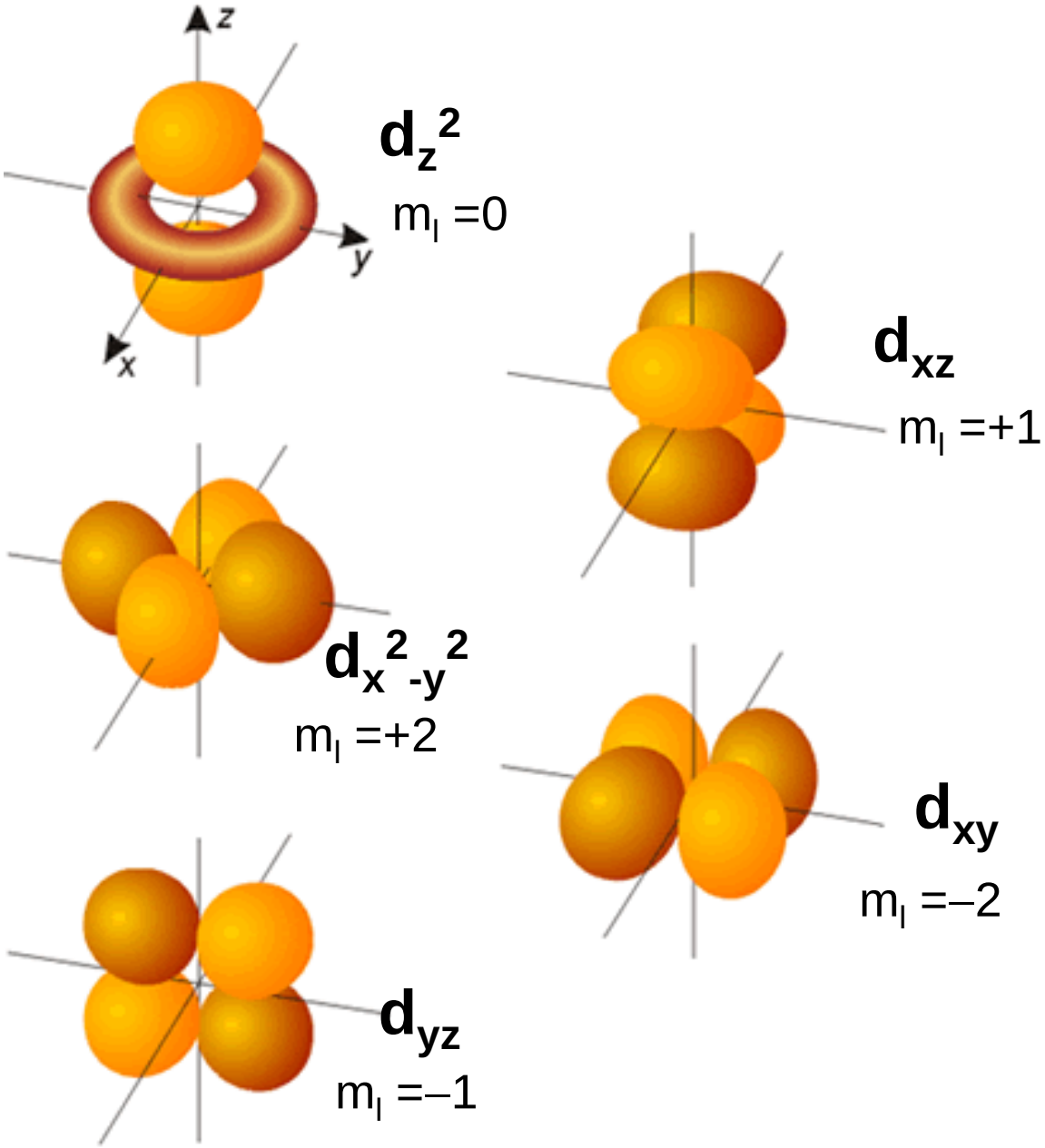
P_x	P_y	P_z
$m_l = +1$	$m_l = -1$	$m_l = 0$

Orbitales p tienen un nodo angular (plano nodal)

Nº nodos angulares = *l*

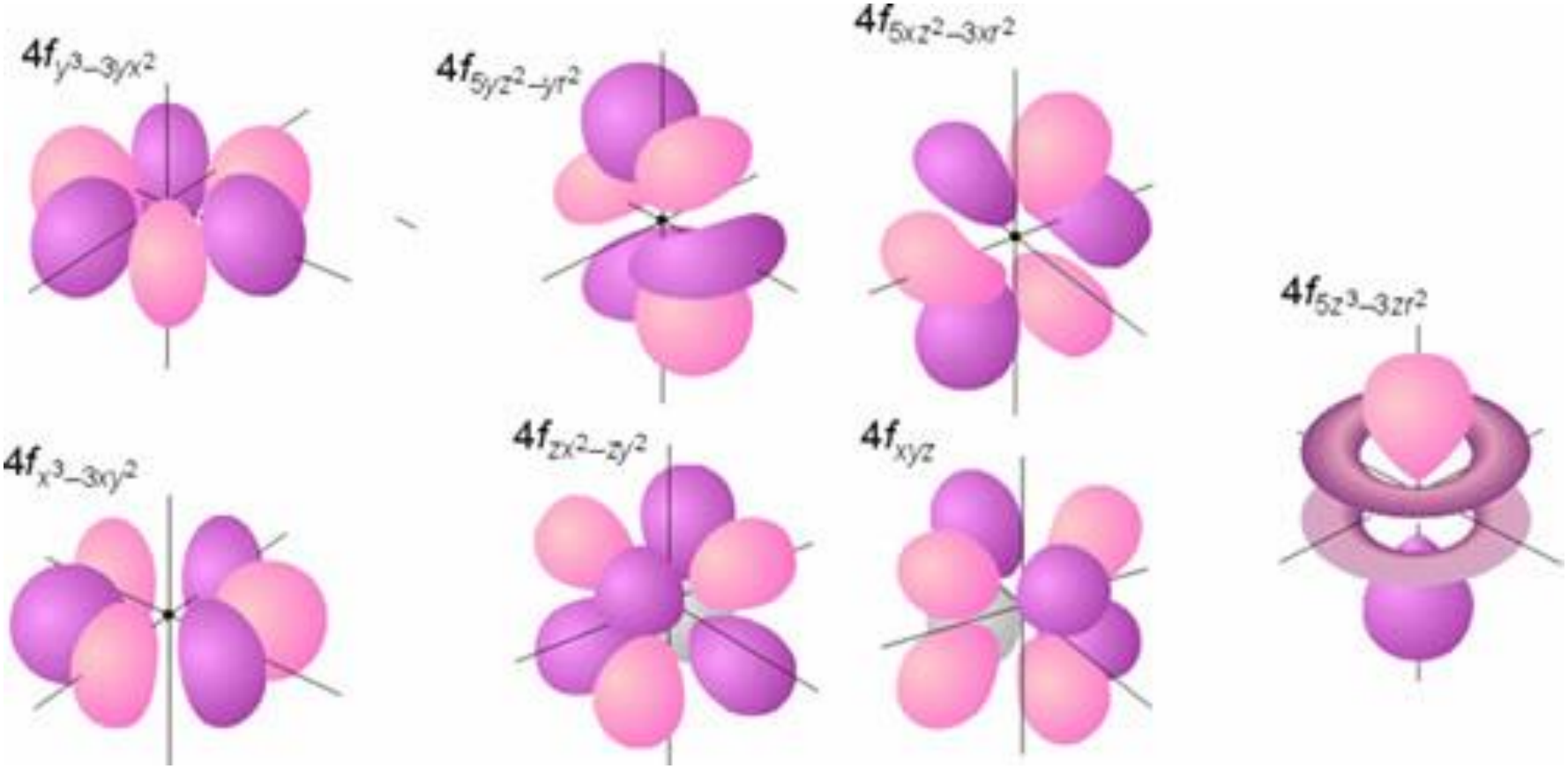
Nº nodos radiales + angulares = *n* - 1

Orbitales d



Orbitales *d* tienen dos nodos angulares (planos nodales)

Orbitales f



Orbitales *f* tienen tres nodos angulares (planos nodales)

5. Configuraciones electrónicas

Las configuraciones electrónicas establecen como los electrones se distribuyen entre varios orbitales en capas principales (n) y subcapas (l) siguiendo algunas reglas:

1) Los electrones ocupan orbitales de forma que la energía del átomo sea mínima.

2.) Principio de Exclusión de Pauli

"En un orbital atómico no puede haber dos e^- con idéntica Ψ_t".

Si coinciden en la función de onda orbital tienen que diferir en la de spin.

$$\Psi\,(n,l,ml) \rightarrow \begin{cases} \Psi\,(n,l,ml)\alpha \\ \Psi\,(n,l,ml)\beta \end{cases}$$

En cada orbital atómico caben dos e− como máximo y con spin diferente.

La energía de un orbital se calcula usando la función de onda orbital que se obtiene de la ecuación de Schrödinger:

$$\hat{H}\psi_{AO} = E\psi_{AO}$$

Es la energía necesaria para extraer un electrón de este orbital.

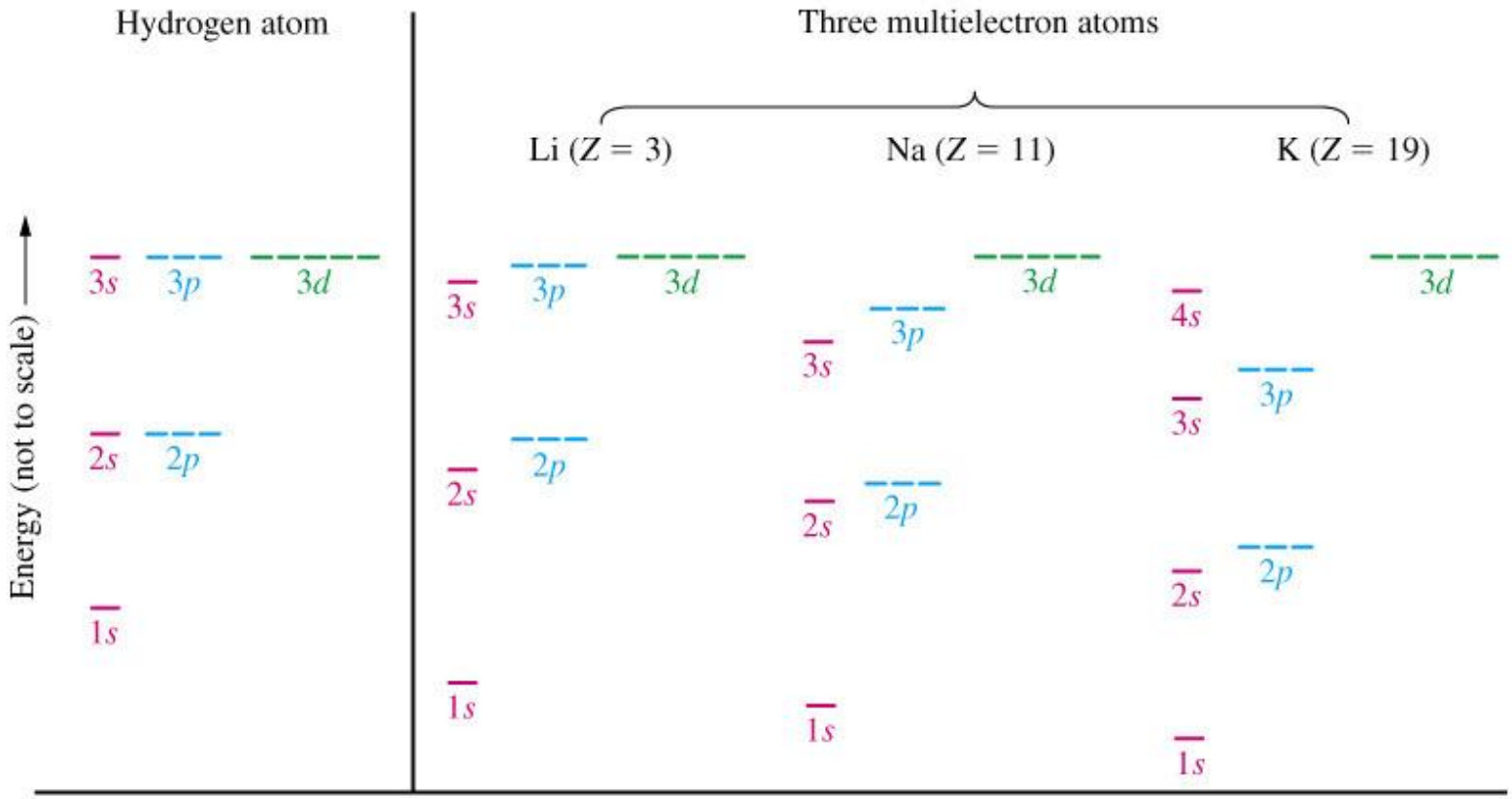
En el estado fundamental a los e^- corresponden funciones con los menores valores de energía posibles, que dependen de los números cuánticos *n* y *l*.

El orden de energía teórico sería:

1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 3d < 4s < 4p < 4d < 4f < …

Pero…..

Energías de los orbitales

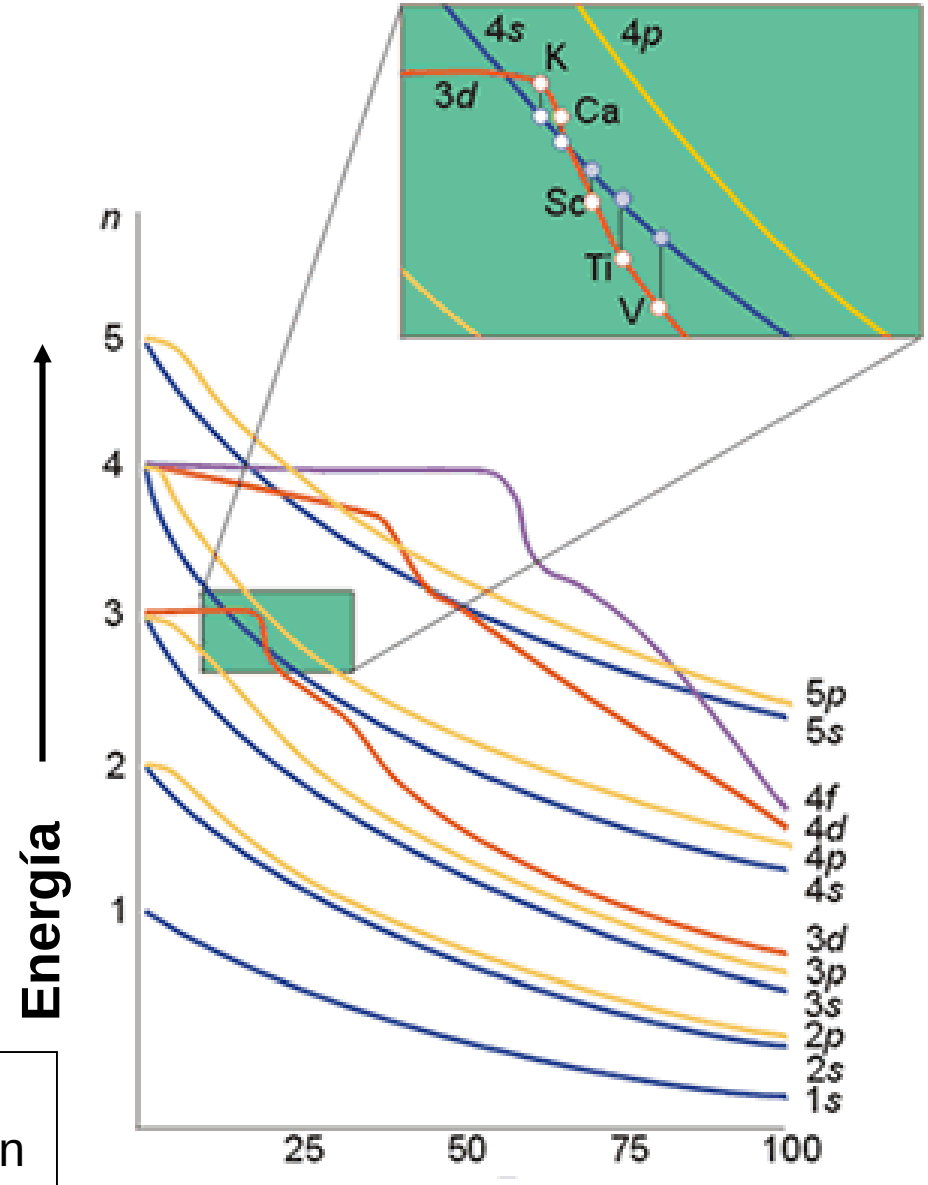


Z = 19 , E(4s) < E(3d)

4s se llena antes que 3d

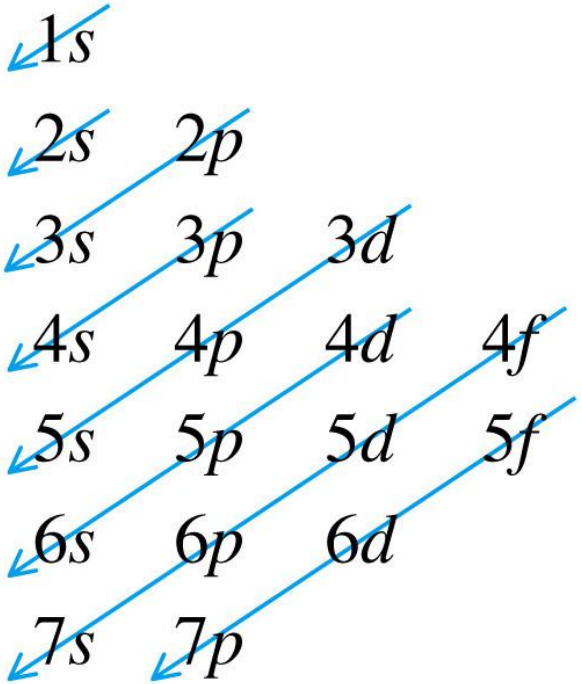
Z = 37, E(5s) < E(4d)

5s se llena antes que 4d



La variación de la energía de los OAs explica por qué los orbitales 4*s* se llenan antes que los 3*d* (y los orbitales 5*s* antes que los 4*d*) en la siguiente capa.

Aufbau



El orden de llenado de O.A. determina la configuración electrónica de un átomo y constituye el principio de construcción del Sistema Periódico.

Conocido Z se colocan los e^- en los orbitales según el orden de llenado de dos en dos (Pauli) y desapareados al máximo (Hund)

Principio *Aufbau*

1*s*, 2*s*, 2*p*, 3*s*, 3*p*, 4*s*, 3*d*, 4*p*, 5*s*, 4*d*, 5*p*, 6*s*, 4*f*, 5*d*, 6*p*, 7*s*, 5*f*, 6*d*, 7*p*, …

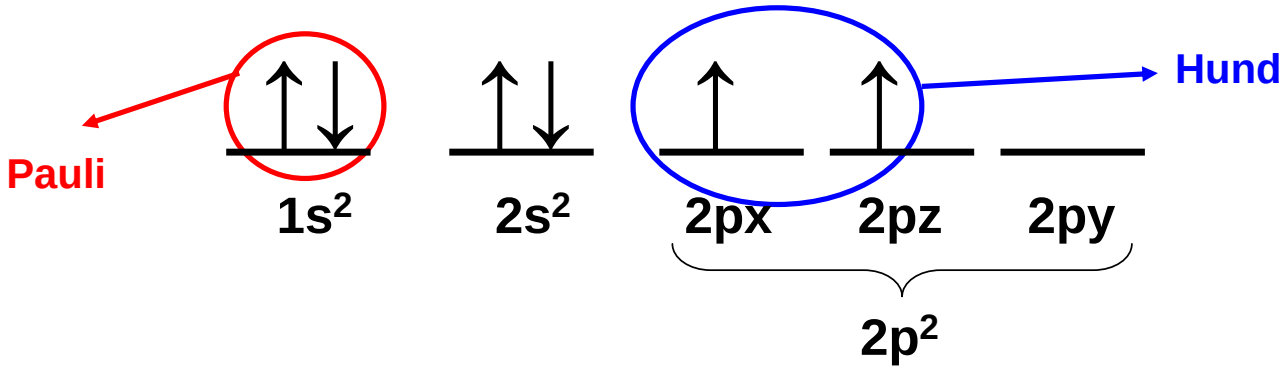
3.) Regla de Hund (o de la Máxima Multiplicidad)

En orbitales degenerados (de igual energía) los e^- se colocan inicialmente solos. Desapareados al máximo, máxima multiplicidad y estado de mínima energía.

multiplicidad = 2S + 1 **S = máximo valor de Ms**

$$Ms = \sum^{n} ms$$

n = número de e^-



Simbolismo: $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$

Configuraciones anómalas

No cumplen el orden de llenado, se deducen por medidas experimentales

	C. teórica	C. real
1ª serie de transición:	$4s^2\ 3d^4$	$4s^1\ 3d^5$
Cr y Cu	$4s^2\ 3d^9$	$4s^1\ 3d^{10}$
2ª serie de transición:	$5s^2\ 4d^3$	$5s^1\ 4d^4$
De Nb a Ag	$5s^2\ 4d^4$	$5s^1\ 4d^5$
	$5s^2\ 4d^5$	$5s^1\ 4d^6$
	$5s^2\ 4d^6$	$5s^1\ 4d^7$
	$5s^2\ 4d^7$	$5s^1\ 4d^8$
	$5s^2\ 4d^8$	$4d^{10}$
	$5s^2\ 4d^9$	$5s^1\ 4d^{10}$
3ª serie de transición:	$6s^2\ 5d^8$	$6s^1\ 5d^9$
Pt y Au	$6s^2\ 5d^9$	$6s^1\ 5d^{10}$

“Mayor estabilidad de las configuraciones d^5 y d^{10} ”

Cr (Z=24): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$ o [Ar] $4s^1 3d^5$

Cu (Z=29): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$ o [Ar] $4s^1 3d^{10}$

Ca (Z=20): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$ o [Ar] $4s^2$

Kr (Z=36): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6$ o [Kr]

Configuración electrónica de iones

Iones

- **Cationes: menos e^- que el átomo del que procede (tantos como cargas +)**
- **Aniones: más e^- que el átomo del que procede (tantos como cargas −)**

Ión

- *** Configuración electrónica del átomo**
- *** Se quitan o se ponen los e^- del orbital más externo**

- 2e⁻

Ti^{2+}

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

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

+ 2e⁻

O^{2-}

O (Z=8): $1s^2 2s^2 2p^4$

O^{2-} (Z=8): $1s^2 2s^2 2p^6$

Propiedades magnéticas

PARAMAGNETISMO: átomos e iones con e^- desapareados

DIAMAGNETISMO: átomos e iones con e^- apareados

La mayor parte de los átomos son paramagnéticos excepto los grupos 2, 12, 18 y el Pd.

Los aniones elementales son todos diamagnéticos (F^-, Cl^-, S^{2-}, O^{2-} …)

En los cationes de transición es muy frecuente el paramagnetismo (Cu^{2+}, Fe^{3+}, Ni^{2+} …)

$$\mu s = \sqrt{n\,(n+2)}\ \ MB$$

n = número de e^- desapareados

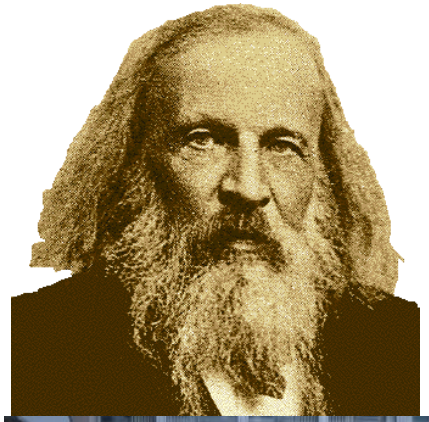
$$1\ MB = \frac{e\ h}{4\pi mc}$$

MB … magneton de Bohr
h … cte. Planck
m_e … masa electron

6. El Sistema Periódico

El estudio del Sistema Periódico comenzó hace más de 200 años, modificándose gracias al avance de la ciencia y al descubrimiento de nuevos elementos.

- 1869 Dimitri Mendeleev, Lothar Meyer: *"las propiedades de los elementos son función periódica de sus pesos atómicos"*



Cap. 10 Petrucci, Cap. 7 Brown

Reihen	Gruppe I. — R^2O	Gruppe II. — RO	Gruppe III. — R^2O^3	Gruppe IV. RH^4 RO^2	Gruppe V. RH^3 R^2O^5	Gruppe VI. RH^2 RO^3	Gruppe VII. RH R^2O^7	Gruppe VIII. — RO^4
1	H = 1							
2	Li = 7	Be = 9,4	B = 11	C = 12	N = 14	O = 16	F = 19	
3	Na = 23	Mg = 24	Al = 27,3	Si = 28	P = 31	S = 32	Cl = 35,5	
4	K = 39	Ca = 40	_ = 44	Ti = 48	V = 51	Cr = 52	Mn = 55	Fe = 56, Co = 59, Ni = 59, Cu = 63.
5	(Cu = 63)	Zn = 65	_ = 68	_ = 72	As = 75	Se = 78	Br = 80	
6	Rb = 85	Sr = 87	?Yt = 88	Zr = 90	Nb = 94	Mo = 96	_ = 100	Ru = 104, Rh = 104, Pd = 106, Ag = 108
7	(Ag = 108)	Cd = 112	In = 113	Sn = 118	Sb = 122	Te = 125	J = 127	
8	Cs = 133	Ba = 137	?Di = 138	?Ce = 140	–	–	–	– – – –
9	(–)	–	–	–	–	–	–	
10	–	–	?Er = 178	?La = 180	Ta = 182	W = 184	–	Os = 195, Ir = 197, Pt = 198, Au = 199
11	(Au = 199)	Hg = 200	Tl = 204	Pb = 207	Bi = 208			
12	–	–	–	Th = 231	–	U = 240		

- Existían espacios en blanco para elementos todavía por descubrir que correspondían a los pesos atómicos 44, 68, 72 y 100, elementos que ahora conocemos como Sc, Ga, Ge y Tc, entre otros.
- Corrigió algunos pesos atómicos mal determinados.

CEU Universidad San Pablo

El éxito más relevante de Mendeleev:

Predecir la existencia y propiedades de elementos "desconocidos" en su época.

Predicciones de Mendeleev (1871)

	PREDICTED PROPERTIES Ekasilicon (Es)	ACTUAL PROPERTIES Germanium(Ge)
ATOMIC WEIGHT	72	72.59
DENSITY	5.5 g/cm^3	5.35 g/cm^3
VALENCE	4	4
MELTING POINT	high	937.4°C
COLOR OF METAL	dark gray	gray-white
FORM OF OXIDE	EsO_2	GeO_2
DENSITY OF OXIDE	4.7 g/cm^3	4.23 g/cm^3
FORM OF CHLORIDE	$EsCl_4$	$GeCl_4$
DENSITY OF CHLORIDE	1.9 g/cm^3	1.84 g/cm^3
B.P. OF CHLORIDE	<100°C	84°C

Limitaciones de la tabla de Mendeleev:

- Varios elementos químicos quedaban “fuera de sitio”:
  Ar/K ; Co/Ni ; Te/I
- No quedaba espacio para los gases nobles (descubiertos más tarde)

Hay que ordenar los elementos por su NUMERO ATÓMICO (número de protones del núcleo = número de electrones en los átomos neutros).

1894: Ramsay y Rayleigh → Ar, He, Ne, Kr y Xe

1900: Dorn → Rn

} Gases nobles

Moseley → dedujo el número de espacios en blanco de Mendeleev

↓

se pasó a ordenar los elementos mediante su número atómico.

1904: Thomson → periodicidad de los elementos.

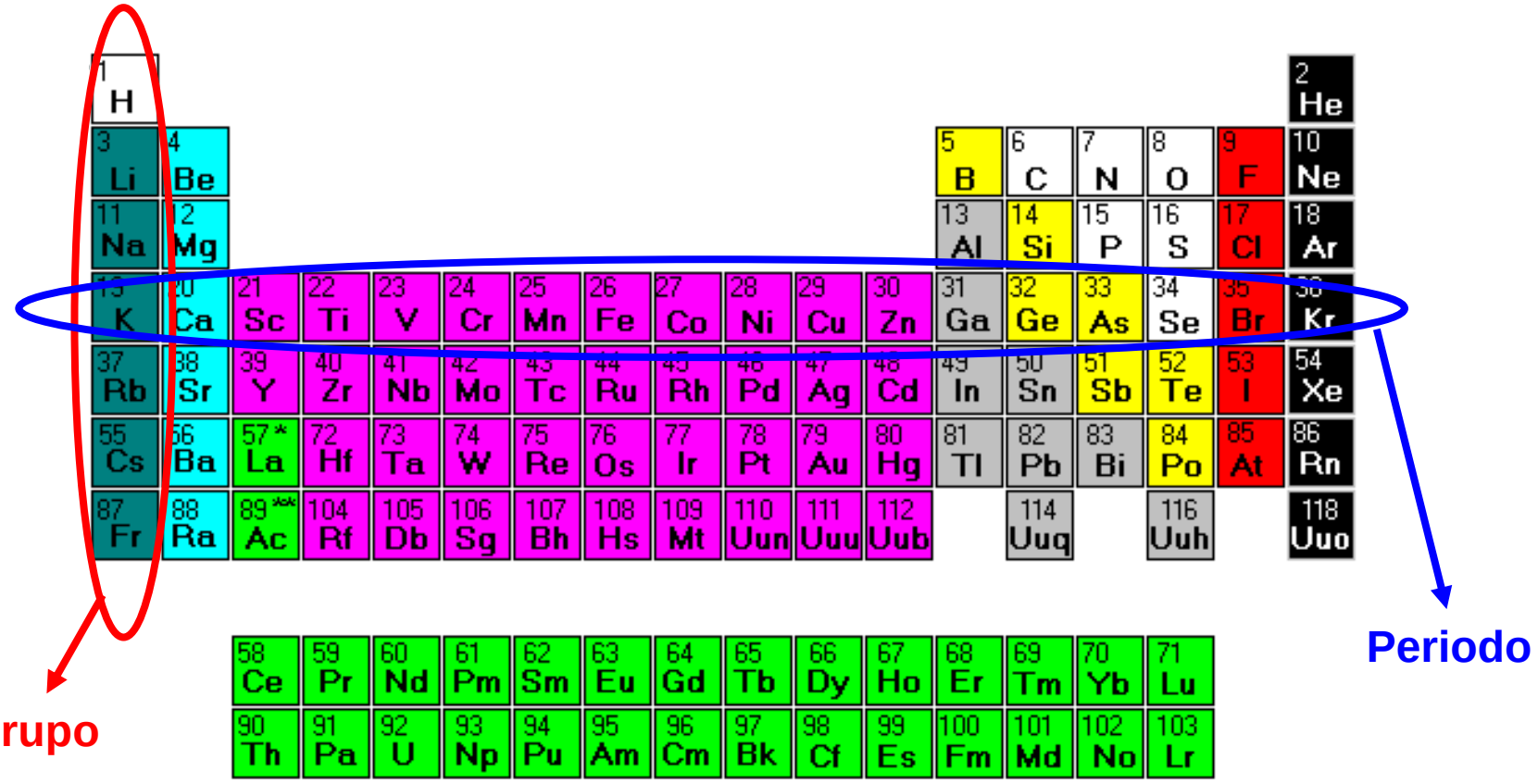
1913: Bohr → capa externa de e^- → propiedades del elemento.

1924: Pauli → números cuánticos.

+ Heisenberg y Schrödinger

Sistema Periódico actual

Definición: **Es la ordenación de los elementos según su número atómico creciente haciendo coincidir elementos con igual configuración electrónica externa. Consta de 18 columnas o grupos y 7 filas o periodos**



New elements up to 118 have been named by **IUPAC** (*Internat. Union of Pure and Applied Chemistry*) in recent years, and period 7 has now been completed.

Nº atómico Z	Símbolo	Elemento
110	Ds	Darmstadtio (2003)
111	Rg	Roentgenio (2004)
112	Cn	Copernicio (2009)
113	Nh	Nihonio (2016)
114	Fl	Flerovio (2012)
115	Mc	Moscovio (2016)
116	Lv	Livermorio (2012)
117	Ts	Teneso (2016)
118	Og	Oganesón (2016)

La Tabla Periódica

Metales alcalinos

Metales alcalino-térreos

Halógenos

Grupo principal

Gases nobles

Metales de transición

1 1A	2 2A	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8	9 8B	10	11 1B	12 2B	13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	18 8A
1 H 1.00794																	2 He 4.00260
3 Li 6.941	4 Be 9.01218											5 B 10.811	6 C 12.011	7 N 14.0067	8 O 15.9994	9 F 18.9984	10 Ne 20.1797
11 Na 22.9898	12 Mg 24.3050											13 Al 26.9815	14 Si 28.0855	15 P 30.9738	16 S 32.066	17 Cl 35.4527	18 Ar 39.948
19 K 39.0983	20 Ca 40.078	21 Sc 44.9559	22 Ti 47.88	23 V 50.9415	24 Cr 51.9961	25 Mn 54.9381	26 Fe 55.847	27 Co 58.9332	28 Ni 58.693	29 Cu 63.546	30 Zn 65.39	31 Ga 69.723	32 Ge 72.61	33 As 74.9216	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.80
37 Rb 85.4678	38 Sr 87.62	39 Y 88.9059	40 Zr 91.224	41 Nb 92.9064	42 Mo 95.94	43 Tc (98)	44 Ru 101.07	45 Rh 102.906	46 Pd 106.42	47 Ag 107.868	48 Cd 112.411	49 In 114.818	50 Sn 118.710	51 Sb 121.757	52 Te 127.60	53 I 126.904	54 Xe 131.29
55 Cs 132.905	56 Ba 137.327	57 *La 138.906	72 Hf 178.49	73 Ta 180.948	74 W 183.84	75 Re 186.207	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.967	80 Hg 200.59	81 Tl 204.383	82 Pb 207.2	83 Bi 208.980	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)
87 Fr (223)	88 Ra 226.025	89 †Ac 227.028	104 Rf (261)	105 Db (262)	106 Sg (263)	107 Bh (262)	108 Hs (265)	109 Mt (266)	110 Ds (269)	111 Rg (272)	112 Cn (272)	Uut	114 Fl (287)	Uup	116 Lv (289)	Uus	118 Uuo (293)

*Lanthanide series	58 Ce 140.115	59 Pr 140.908	60 Nd 144.24	61 Pm (145)	62 Sm 150.36	63 Eu 151.965	64 Gd 157.25	65 Tb 158.925	66 Dy 162.50	67 Ho 164.930	68 Er 167.26	69 Tm 168.934	70 Yb 173.04	71 Lu 174.967
†Actinide series	90 Th 232.038	91 Pa 231.036	92 U 238.029	93 Np 237.048	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (252)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)	103 Lr (260)

Grupo principal

Lantánidos y Actínidos

PERIODOS

El número de un período coincide con el valor de **n** de la capa externa de los átomos

Primer periodo → **subcapa 1s** → 2 elementos
(muy corto)

Segundo y tercer periodo → **subcapas ns y np** → 8 elementos
(cortos) (n=2 y 3)

Cuarto y quinto periodo → **subcapas ns, (n-1)d y np** → 18 elementos
(largos) (n=4 y 5)

Sexto y séptimo periodo → **subcapas ns, (n-2)f, (n-1)d y np** → 32 elementos
(muy largos) (n=6 y 7)

7. Propiedades periódicas

- Energía de Ionización
- Afinidad electrónica
- Radio atómico
- Carácter metálico

==========

- Electronegatividad (aunque no es una propiedad periódica atómica)

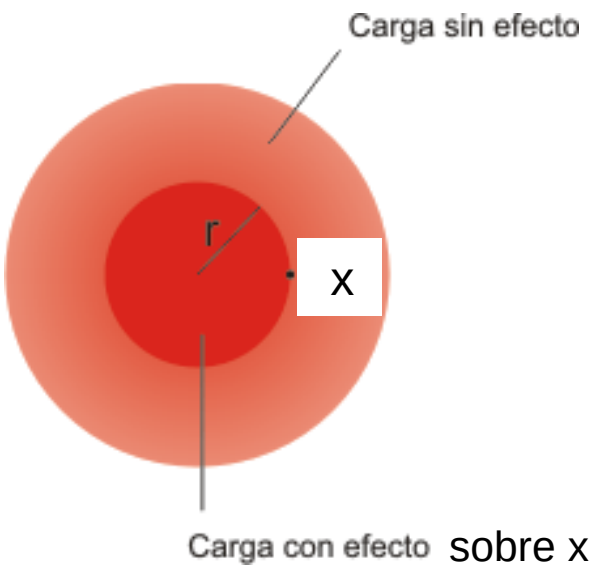
Cap. 10 Petrucci ; Cap. 7 Brown

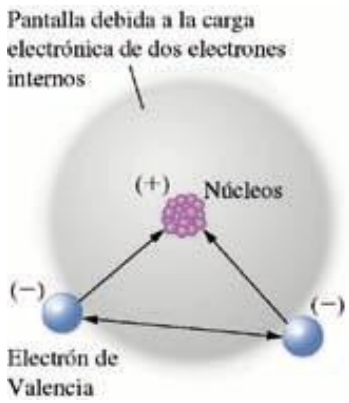
Carga nuclear efectiva

La carga nuclear efectiva Z* es la fracción de la carga nuclear que recibe un electrón como consecuencia del apantallamiento que le hacen el resto de los electrones del átomo.

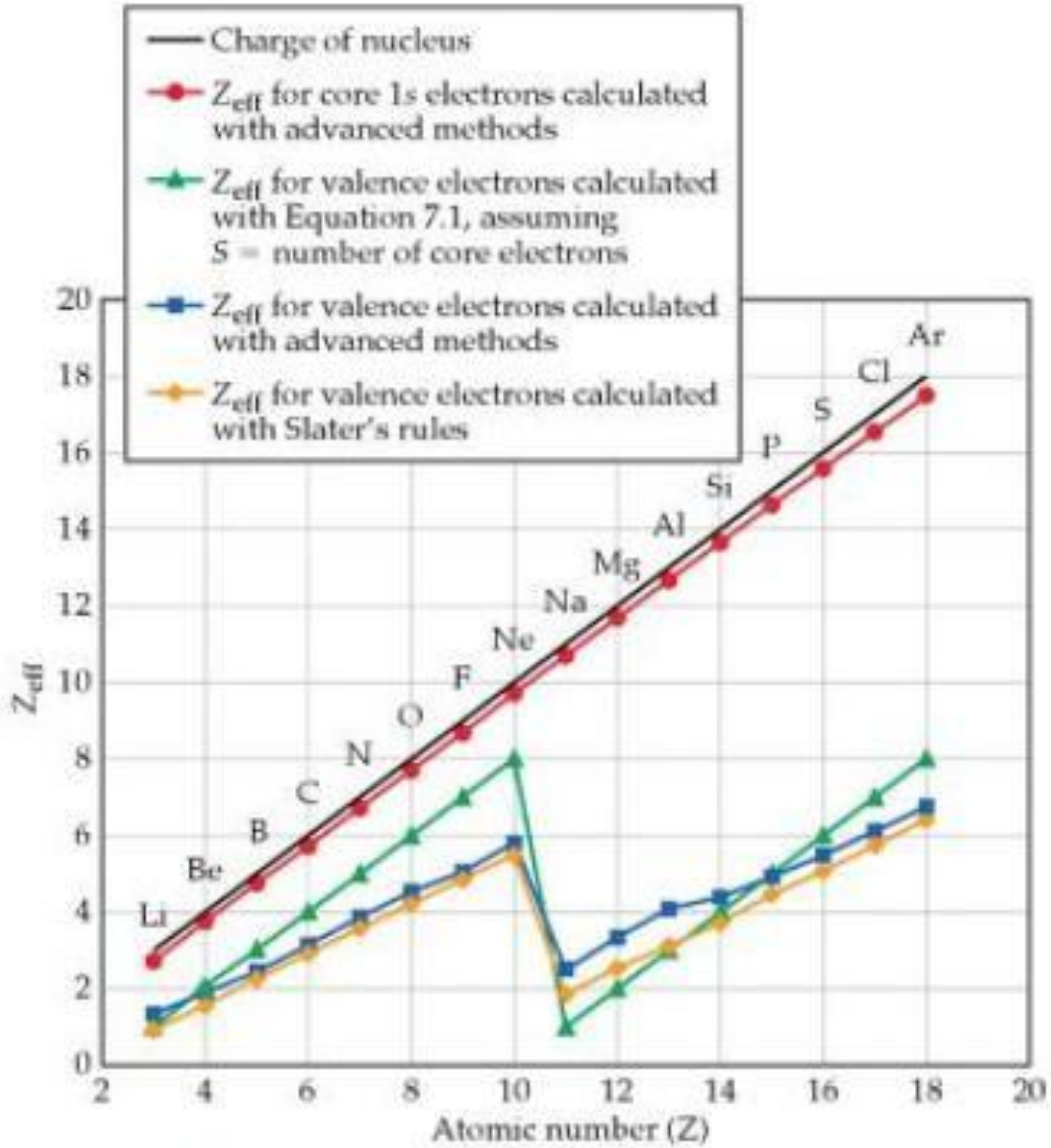
$$Z^* = Z - \sigma$$

Z* = Carga nuclear efectiva
Z = Número atómico
σ = Constante de apantallamiento





Z* permite describir tanto la estructura electrónica como las propiedades periódicas de átomos polielectrónicos.



Theodore L. Brown, "The Central Science", Section 7.3, p. 225

Cálculo de la carga nuclear efectiva

$$\boxed{Z^* = Z - \sigma}$$

Para calcular la constante de apantallamiento (σ) se utilizan las reglas de Slater: *"Los orbitales atómicos se diferencian de acuerdo con su penetrabilidad"* (grupos de Slater)

1s / 2s 2p / 3s 3p / 3d / 4s 4p / 4d / 4f / 5s 5p / …

Grupos de Slater

CEU Universidad San Pablo

La contribución electrónica de un e^- *s* o *p* a la constante de pantalla se calcula multiplicando:

1) Los e^- más externos (más a la derecha) al considerado x 0.0 uds.

2) Los e^- del mismo grupo Slater x 0,35 uds., excepto para el 1s cuya contribución es 0,30 uds.

3) Todos los e^- del numero cuántico inferior (n−1) al considerado x 0,85 uds.

4) El resto de los e^- más internos (n-2, etc.) x 1,00 uds.

Ejemplo: Calcular la Z* para un e^- 1s y 2p del átomo de Ne

Ne (Z=10) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$

$Z^*(1s) = 10 - [(8 \cdot 0{,}0) + (1 \cdot 0{,}30)] = 9{,}7$

$Z^*(2p) = 10 - [(7 \cdot 0{,}35) + (2 \cdot 0{,}85)] = 5{,}85$

La contribución electrónica de un e^- *d* o *f* a la constante de pantalla se calcula multiplicando:

1) y 2) igual que electrones *s* y *p*

3) Todos los electrones a la izquierda del considerado x 1.00 uds.

Ejemplo: Calcular la Z* para un e^- 4s y 3d del átomo de Ti

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

Z*(4s) = 22 - [(1 • 0,35) + (10 • 0,85) + (10 • 1)] = 22 - 18,85 = 3,15

Z *(3d) = 22 - [(2 • 0,0) + (1 • 0,35) + (18 • 1)] = 22 - 18,35 = 3,65

Conclusión: se pierden antes e^- del orbital 4*s* que del 3*d*

Energía de Ionización, I
Afinidad Electrónica, AE

La facilidad con que un átomo pierde o gana electrones es un indicador de su comportamiento químico.

En ambos procesos (I-pérdida ; EA-ganancia) hay que tener en cuenta

1.- La fuerza de atracción por el núcleo del electrón perdido o ganado.

2.- La contribución de ese electrón (ganado o perdido) al apantallamiento y las repulsiones interelectrónicas.

Energía de Ionización (ΔH_I)

Mínima energía que hay que suministrar a un átomo en estado libre y gaseoso para "arrancarle" un electrón convirtiéndose en catión.

$$X_{(g)} + \Delta H_{I1} \longrightarrow X^{+}_{(g)} + 1\ e^{-}$$

En átomos polielectrónicos se pueden considerar sucesivas energías de ionización:

$$X^{+}_{(g)} + \Delta H_{I2} \longrightarrow X^{2+}_{(g)} + 1\ e^{-}$$

$$X^{2+}_{(g)} + \Delta H_{I3} \longrightarrow X^{3+}_{(g)} + 1\ e^{-}$$

$\Delta H_{I1} < \Delta H_{I2} < \Delta H_{I3} < \ldots\ldots$

$+\ \Delta H_I$ siempre $\longrightarrow$ Eª aportada

Unidades: **kJ / mol** (cuando se mide en **eV** se llama **Potencial de Ionización**)

$$I = R_H \frac{Z_{eff}^2}{n^2}$$

Primera Energía de Ionización

ΔH_{I1}
(kJ/mol)

Z = Número atómico

Variación de la Energía de Ionización

PERIODOS: ΔH_{I1} aumenta al aumentar el número atómico (Z)

$$Z^* = Z - \sigma$$

Al aumentar Z aumenta Z* (carga nuclear efectiva) debido a un apantallamiento imperfecto, aumentando así la atracción del electrón más externo por el núcleo.

Irregularidades:

	s^1	s^2	p^1	p^2	p^3	p^4	p^5	p^6
n=2	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
ΔH (Kj/mol)	520	899	799	1090	1400	1310	1680	2080

Un orbital completo o semicompleto es especialmente estable

hay que aplicar más energía de la prevista

TABLA 10.4 Energías de ionización de los elementos del tercer período (en kJ/mol)

	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
I_1	495,8	737,7	577,6	786,5	1012	999,6	1251,1	1520,5
I_2	4562	1451	1817	1577	1903	2251	2297	2666
I_3		7733	2745	3232	2912	3361	3822	3931
I_4			11580	4356	4957	4564	5158	5771
I_5				16090	6274	7013	6542	7238
I_6					21270	8496	9362	8781
I_7						27110	11020	12000

I_1 (Mg) vs. I_1 (Al)

I_1 (P) vs. I_1 (S)

I_2 (Mg) vs. I_3 (Mg)

GRUPOS:

ΔH_{I1} disminuye al aumentar el número atómico (Z)

La Energía de Ionización varía al descender en el grupo, dado que va aumentando la distancia al núcleo del electrón o electrones más externos, por lo que se debilita la atracción.

Observaciones:

Grupo 1 → valores **mínimos** de ΔH_{I1}
(El electrón ns^1 está muy apantallado)

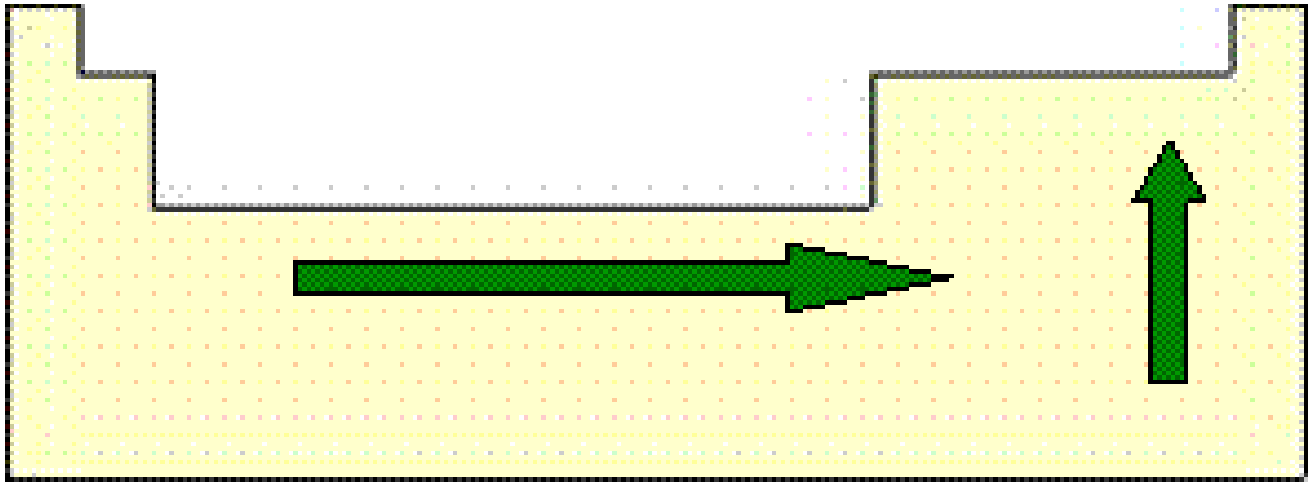
Grupo 2 → valores de ΔH_{I1} > metales alcalinos = periodo
(configuración ns^2 Z* es mayor)

Grupo 15 → valores **altos** de ΔH_{I1}
(configuración ns^2np^3 bastante estable)

Grupo 16 → valores de $\Delta H_{I1} \leq \Delta H_{I1}$ (Grupo 15)
(configuración ns^2np^4 menos estable que ns^2np^3)

Gases nobles → valores **máximos** de ΔH_{I1}
(configuración ns^2np^6 completa)

VARIACIÓN DE LA ENERGÍA DE IONIZACIÓN



Los valores de ΔH_{I1} permiten predecir si un determinado elemento químico tendrá mayor o menor tendencia a formar compuestos de tipo iónico o covalente.

Afinidad electrónica (Δ_{AE})

Energía involucrada en el proceso de captura de un electrón por un átomo o ion en estado gaseoso.

$$M_{(g)} + 1\,e^- \longrightarrow M^-_{(g)} \quad (\text{en general } \Delta_{AE1} < 0)$$

La entrada del segundo electrón se realiza con aporte de energía debido a la interacción interelectrónica.

$$M^-_{(g)} + 1\,e^- \longrightarrow M^{2-}_{(g)} \quad (\Delta_{AE2} > 0)$$

$\Delta_{AE1} < \Delta_{AE2} < \ldots.$

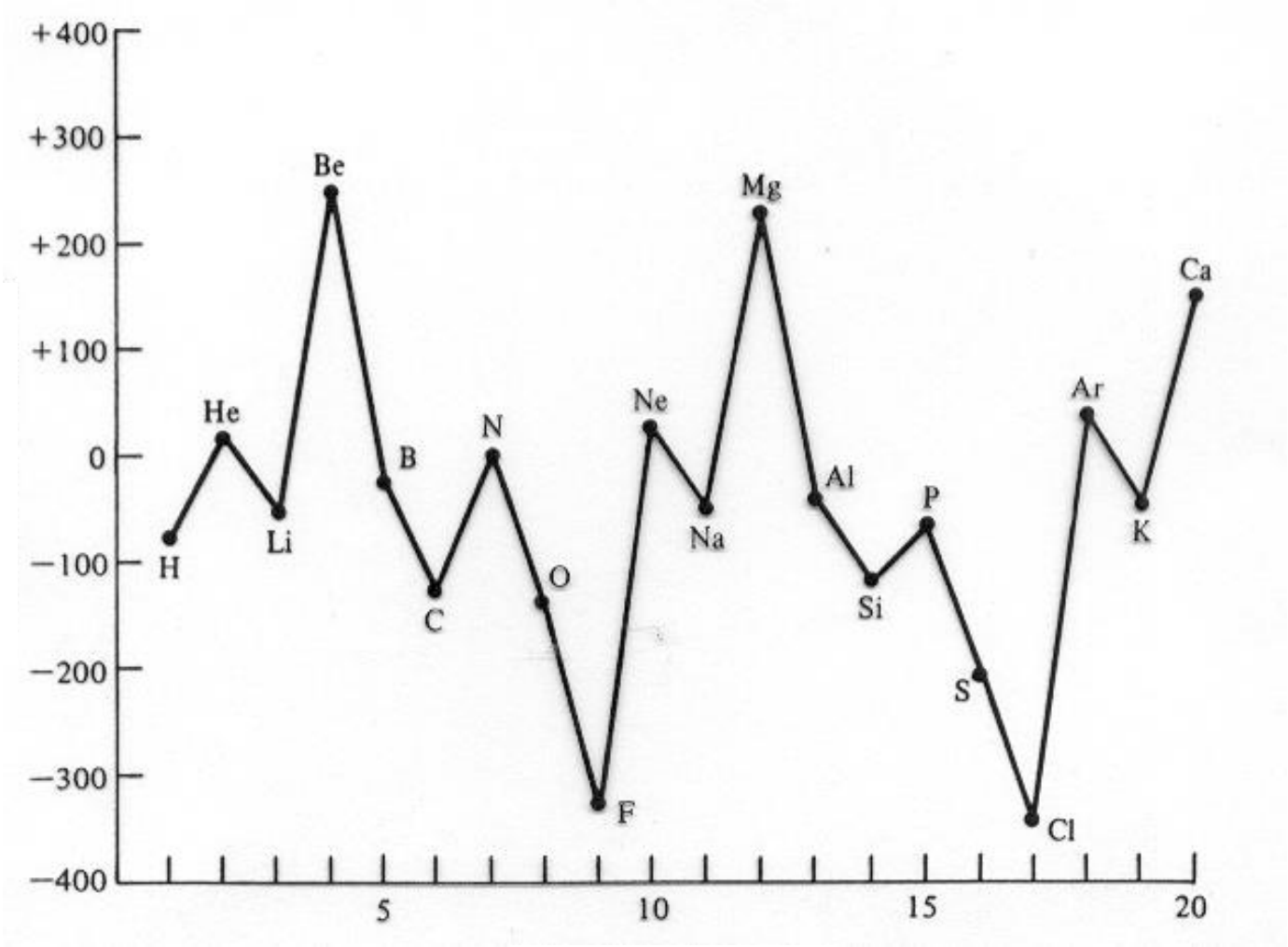
$\Delta_{AE1} \longrightarrow$ Eª desprendida

$\Delta_{AE2} \longrightarrow$ Eª aportada

Unidades: **kJ / mol**

Afinidad electrónica

Δ_{AE} (Kj/mol)



Z = Número atómico

Variación de la Afinidad electrónica

PERIODOS: Δ_{AE} aumenta al aumentar el número atómico (Z)

A mayor Z, mayor Z, mayor atracción electrón - núcleo*

Es **máxima** para las configuraciones s^2p^5 y **mínima** para los s^2p^6

Irregularidades:

	s^1	s^2	p^1	p^2	p^3	p^4	p^5	p^6
n=2	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Δ_{AE} (Kj/mol)	- 59,6	—	- 26,7	- 153,9	- 7	- 141	- 328	—

El Be y el N tienen una Δ_{AE} menor que la que les correspondería por tener el orbital s lleno y el p semilleno.

Para el Ne es mínima la Δ_{AE} por tener orbitales s y p completos.

GRUPOS:

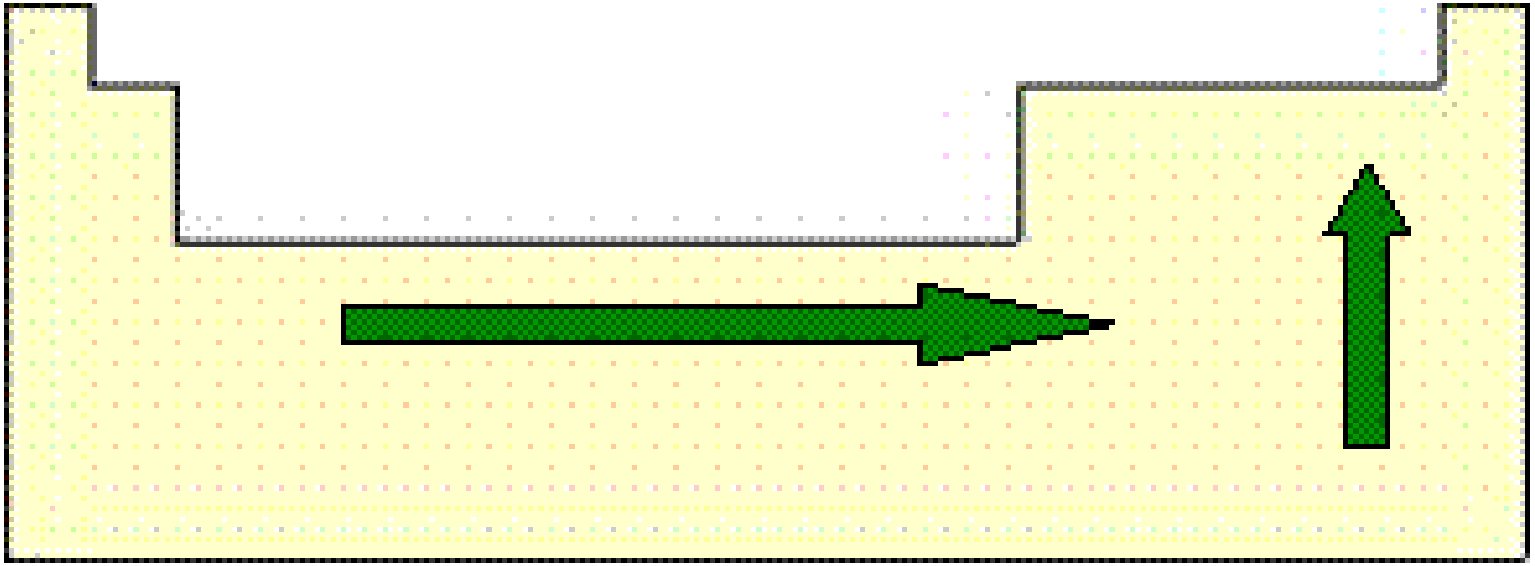
Δ_{AE} aumenta al disminuir el número atómico (Z)

La Afinidad Electrónica varía al ascender en el grupo, dado que va disminuyendo la distancia al núcleo del electrón o electrones más externos, por lo que aumenta la atracción.

1	2	13	14	15	16	17	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 --

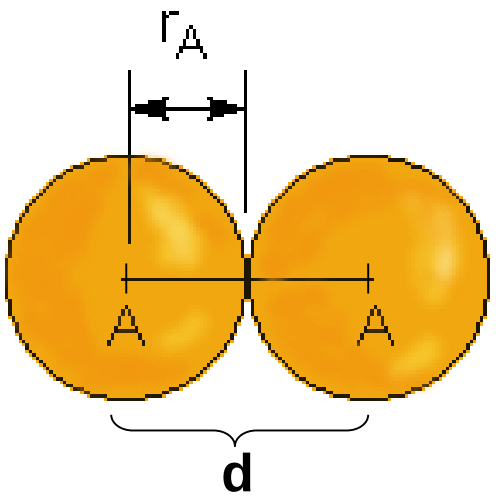
El F presenta menor Δ_{AE} que el Cl debido a la repulsión interelectrónica

VARIACIÓN DE LA AFINIDAD ELECTRÓNICA



Radio atómico

El radio atómico es una magnitud difícil de definir, y en términos de la mecánica ondulatoria se puede decir que es: la distancia del núcleo a la zona de máxima probabilidad de encontrar el electrón más externo.



$$r_A = \frac{d}{2}$$

Unidades: Å o pm

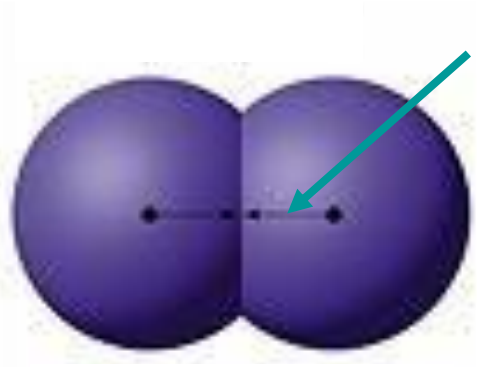
Por la técnica de difracción de rayos X se obtiene la distancia internuclear y aceptando que en una red formada por átomos iguales, éstos se tocan, el radio atómico es la mitad de la distancia internuclear.

El tamaño de un átomo va a depender de la "interacción" con los átomos circundantes

Radio covalente: la mitad de la distancia entre los núcleos de dos átomos idénticos unidos por un enlace covalente sencillo.

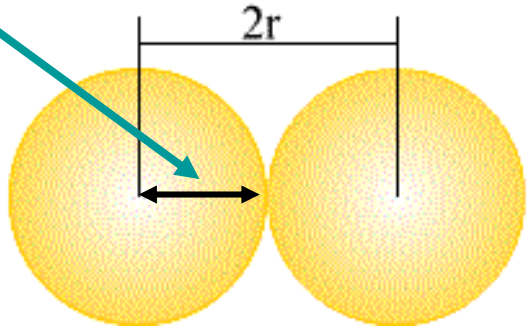
Radio metálico: la mitad de la distancia entre los núcleos de dos átomos contiguos del metal sólido cristalino.

radio atómico de enlace



Radio covalente

$r_{cov} = ½\ d_{cov}$

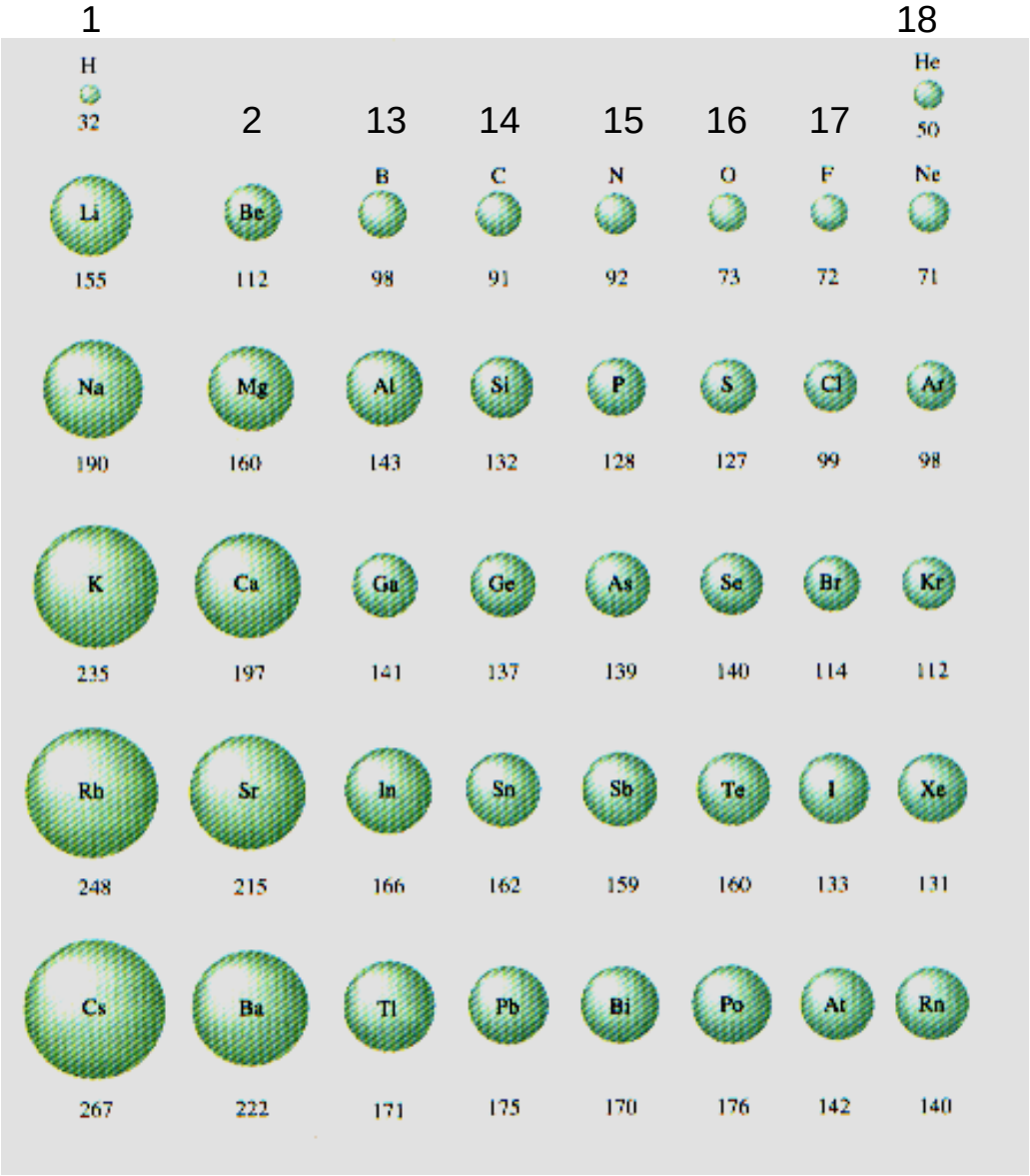


Radio metálico

$r_{met} = ½\ d_{M-M}$

CEU Universidad San Pablo

Variación del radio atómico en los elementos representativos



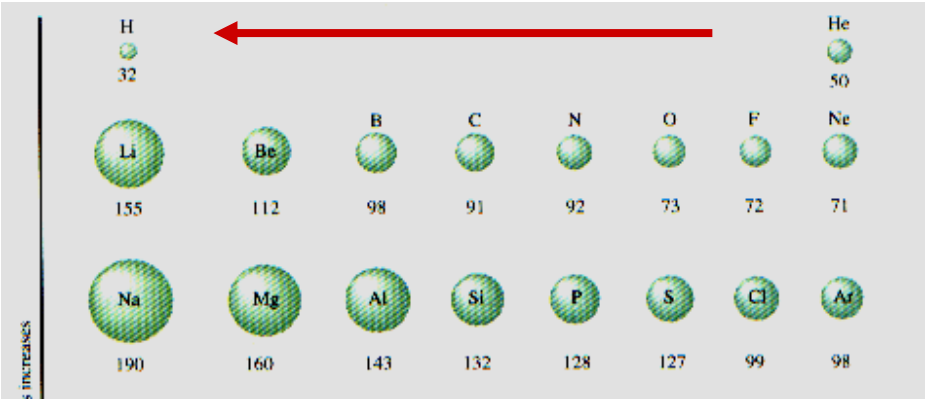
Variación del Radio Atómico

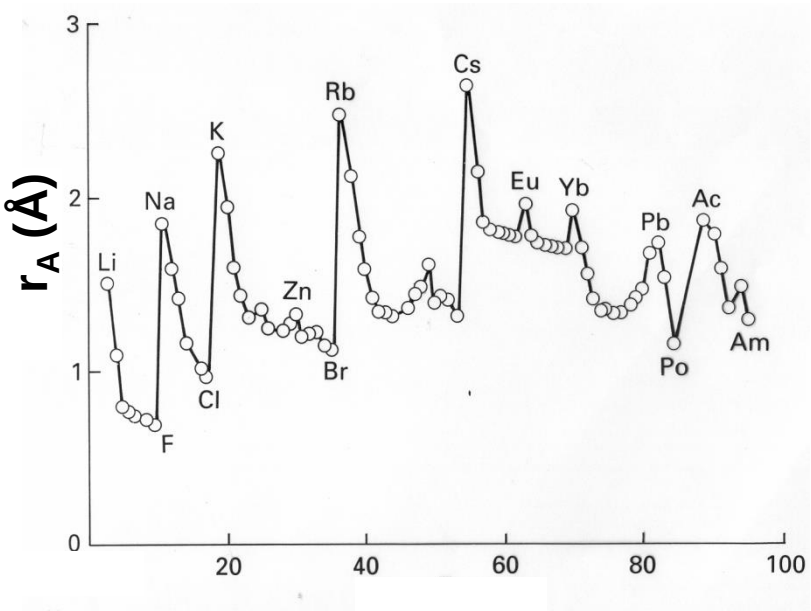
El radio atómico depende de:

el número de capas de electrones **(n)** y de la fuerza con la que son atraídos los electrones por el núcleo **(Z*).**

PERIODOS: r_A disminuye al aumentar el número atómico (Z)

A > Z > Z* > atracción electrón – núcleo ⟶ < radio atómico

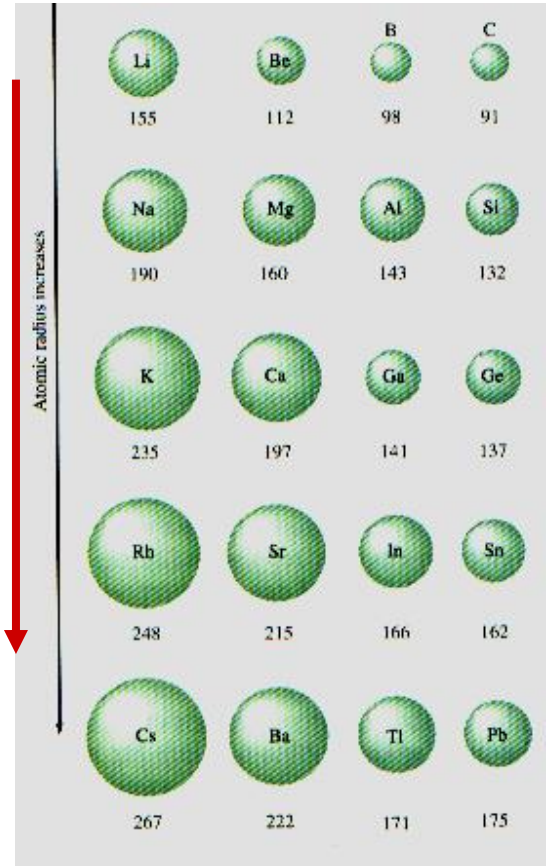


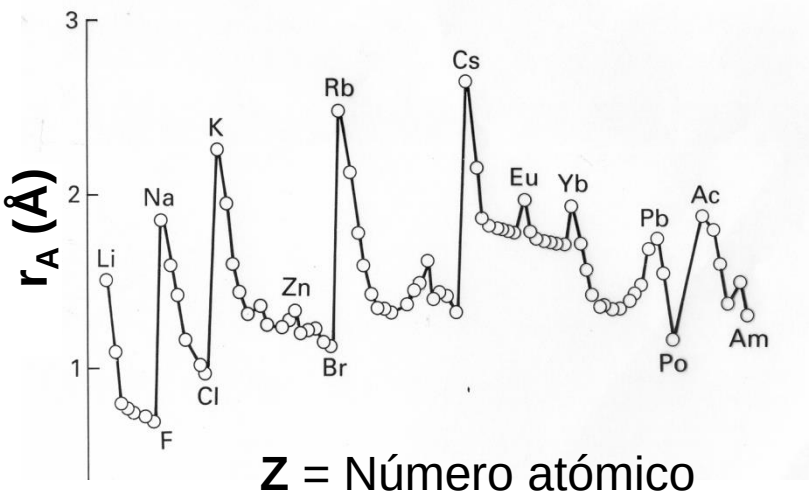


Z = Número atómico

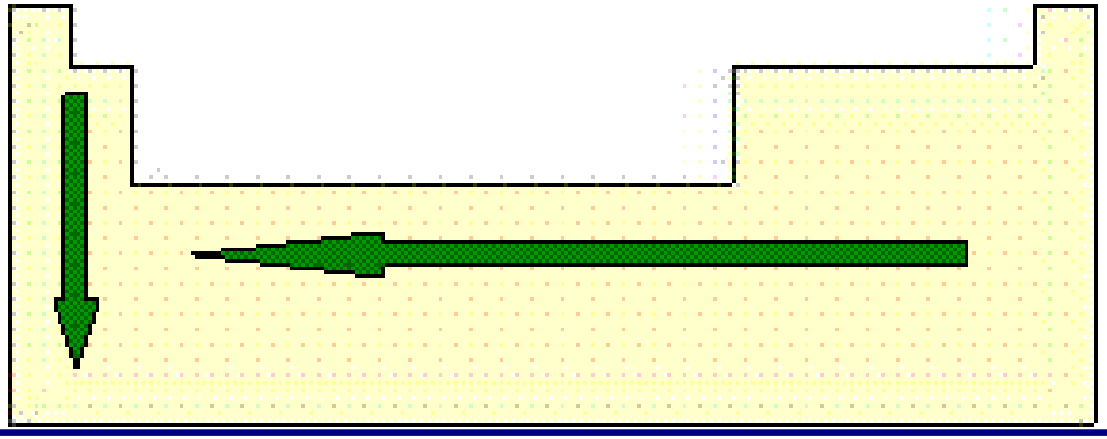
GRUPOS:

r_A ↑ al descender en el grupo pues ↑ el nº de capas **(n)** del átomo, compensando el ligero aumenta en Z* al descender en el grupo.

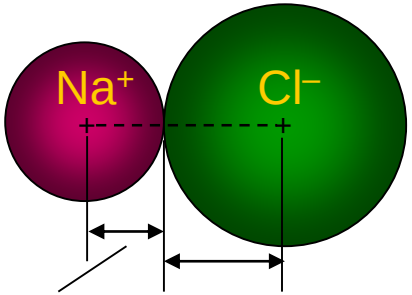




Z = Número atómico



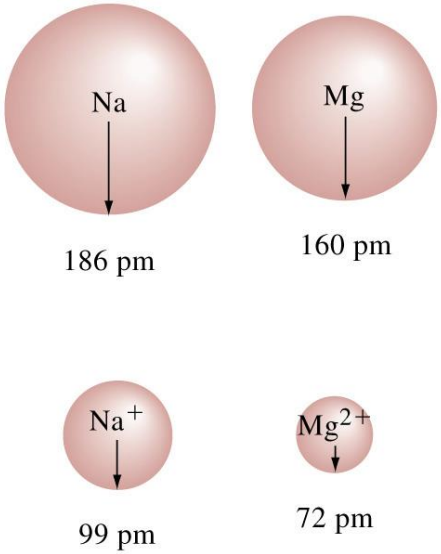
Radio iónico



$r_{Na^+} = 99$ pm $r_{Cl^-} = 181$ pm

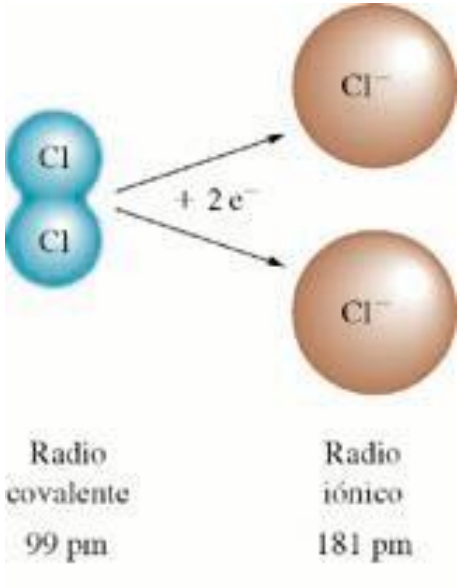
Los átomos pueden ganar y perder electrones : Radio Iónico.

La formación de un catión reduce las repulsiones inter-electrónicas.



Un catión es más pequeño que el átomo neutro del que se forma.

La formación de un anión aumenta las repulsiones inter-electrónicas

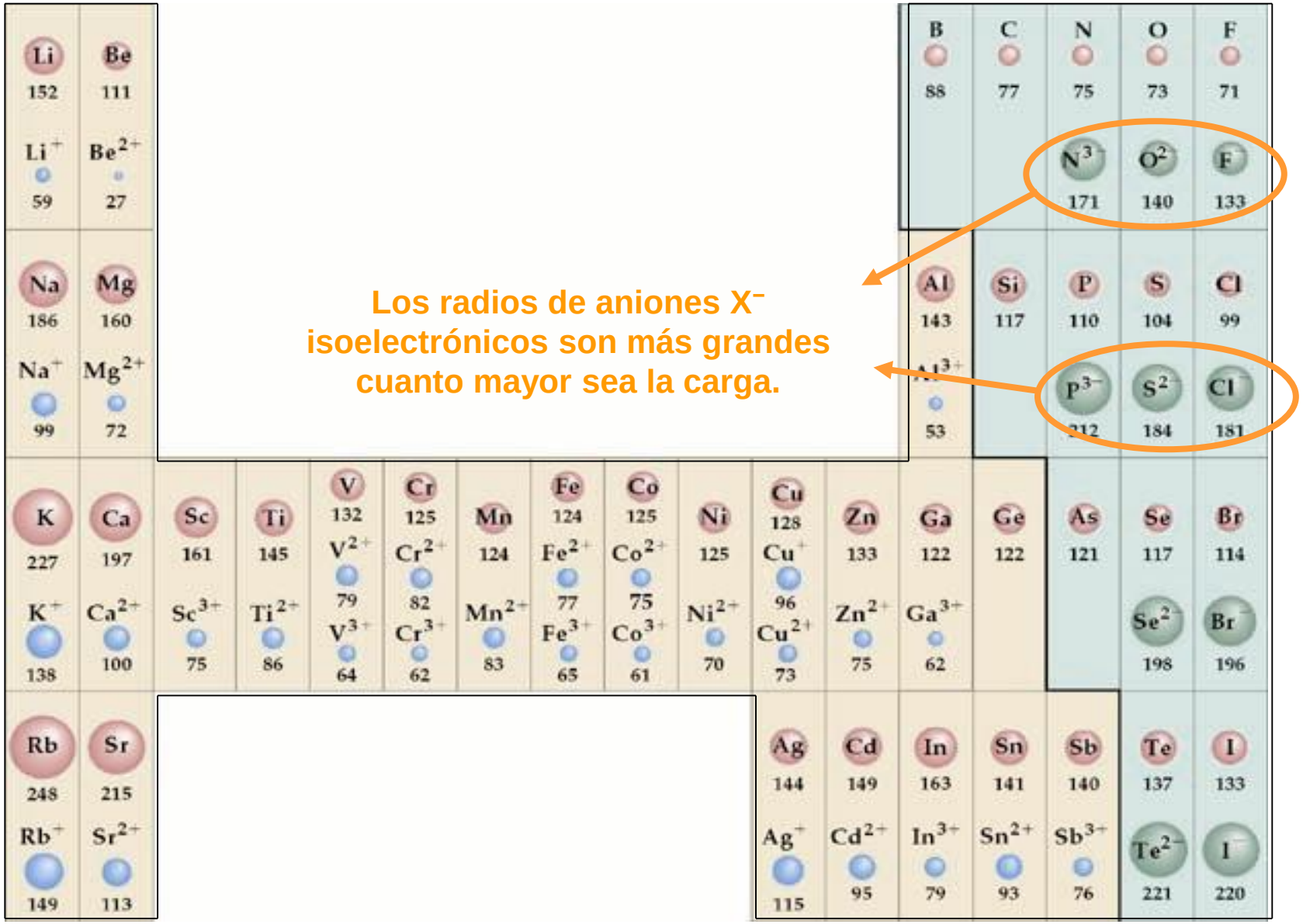


Un anión es más grande que el átomo neutro del que se forma.

Comparación de radios atómicos e iónicos

Los radios de cationes M^+ isoelectrónicos son más pequeños cuanto mayor sea la carga.

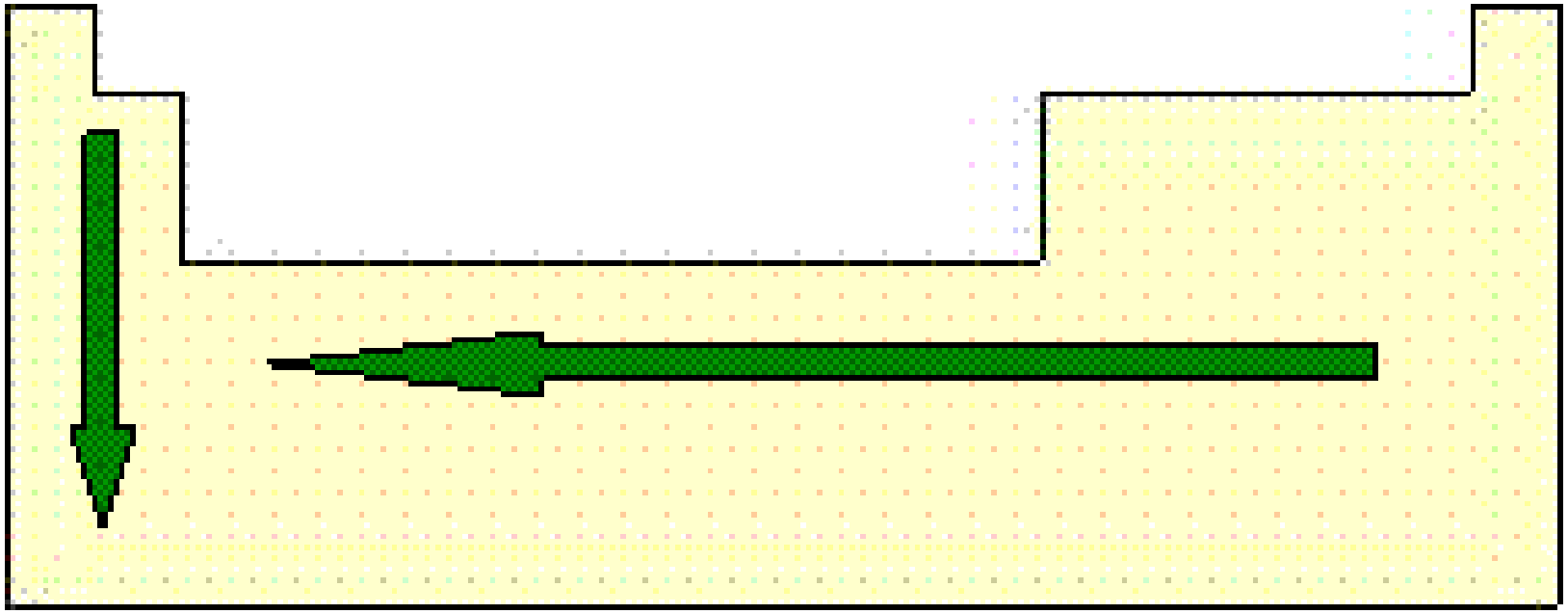
Comparación de radios atómicos e iónicos



Los radios de aniones X^- isoelectrónicos son más grandes cuanto mayor sea la carga.

Comparación de radios atómicos e iónicos

VARIACIÓN DEL RADIO IÓNICO



Carácter metálico

Está relacionado con la capacidad de un elemento para producir cationes, y por tanto baja Energía de Ionización.

A mayor capacidad de formar cationes, mayor carácter metálico y menor ΔH_I

El Sistema Periódico se puede clasificar en cuanto al carácter metálico:

METALES

- Elementos con baja ΔH_I

- Forman cationes

NO METALES

- Elementos con alta Δ_{AE}

- Forman aniones

SEMIMETALES o METALOIDES

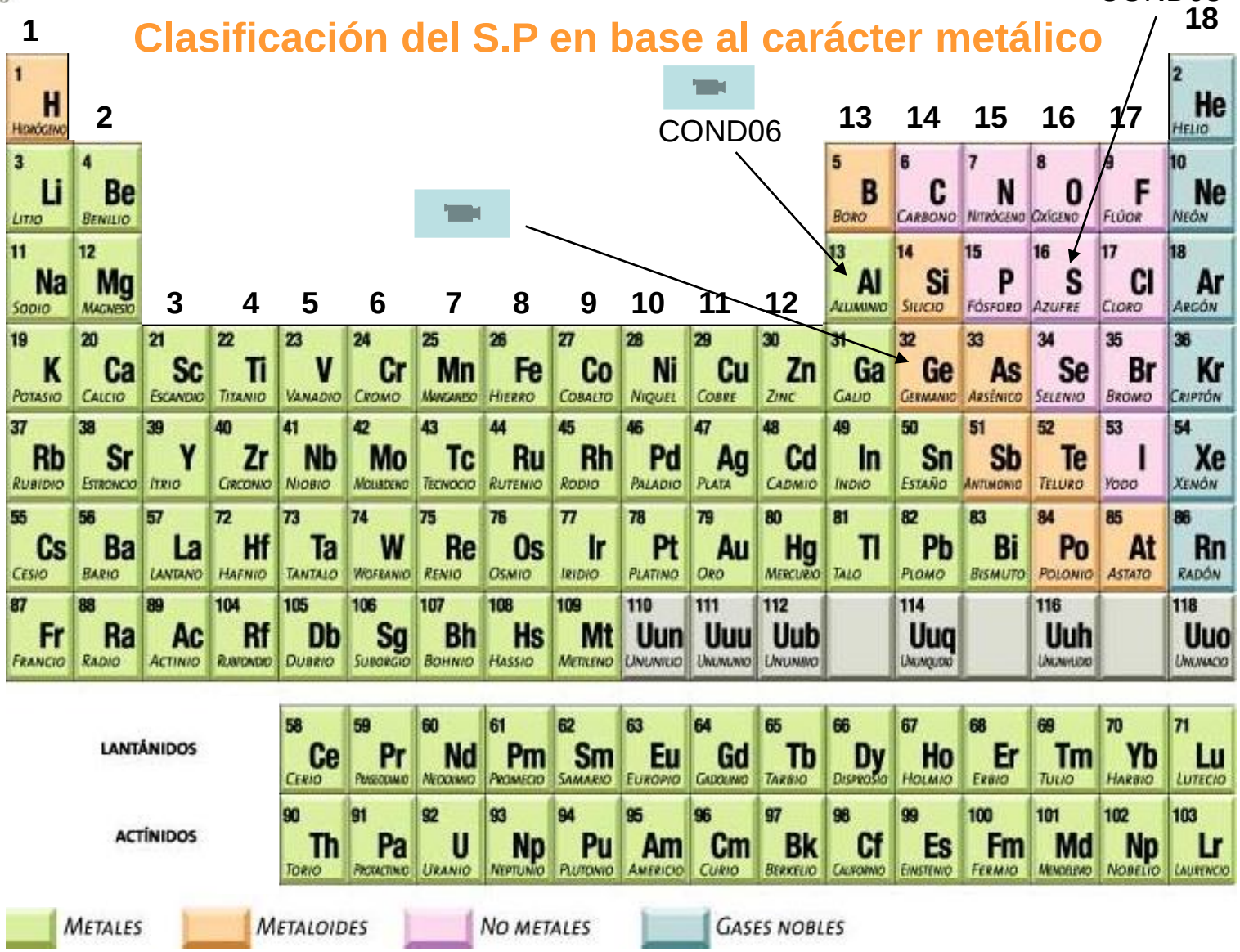
- Propiedades intermedias entre metales y semimetales

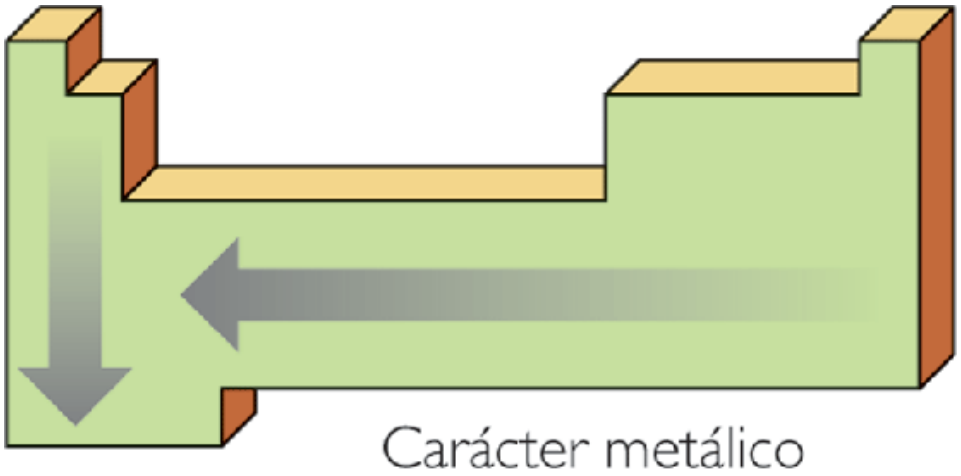
- Pueden formar cationes y aniones

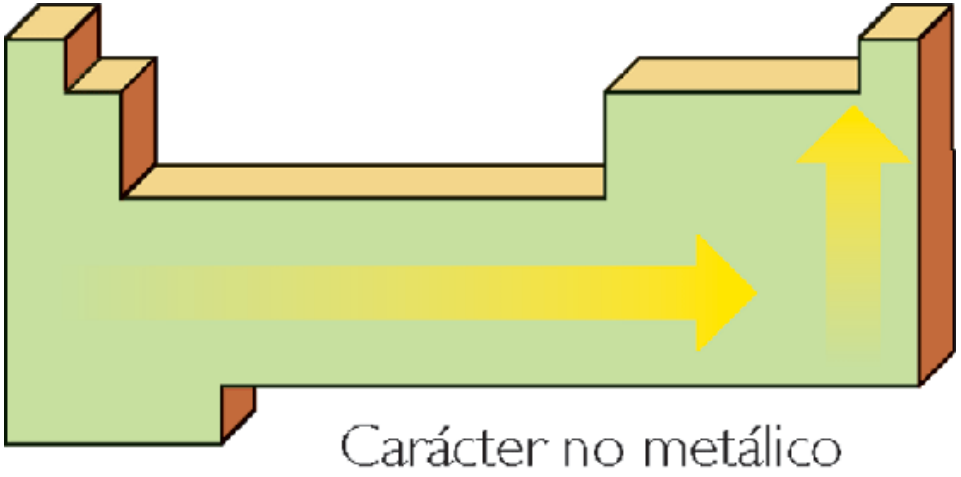
Clasificación del S.P en base al carácter metálico

COND08

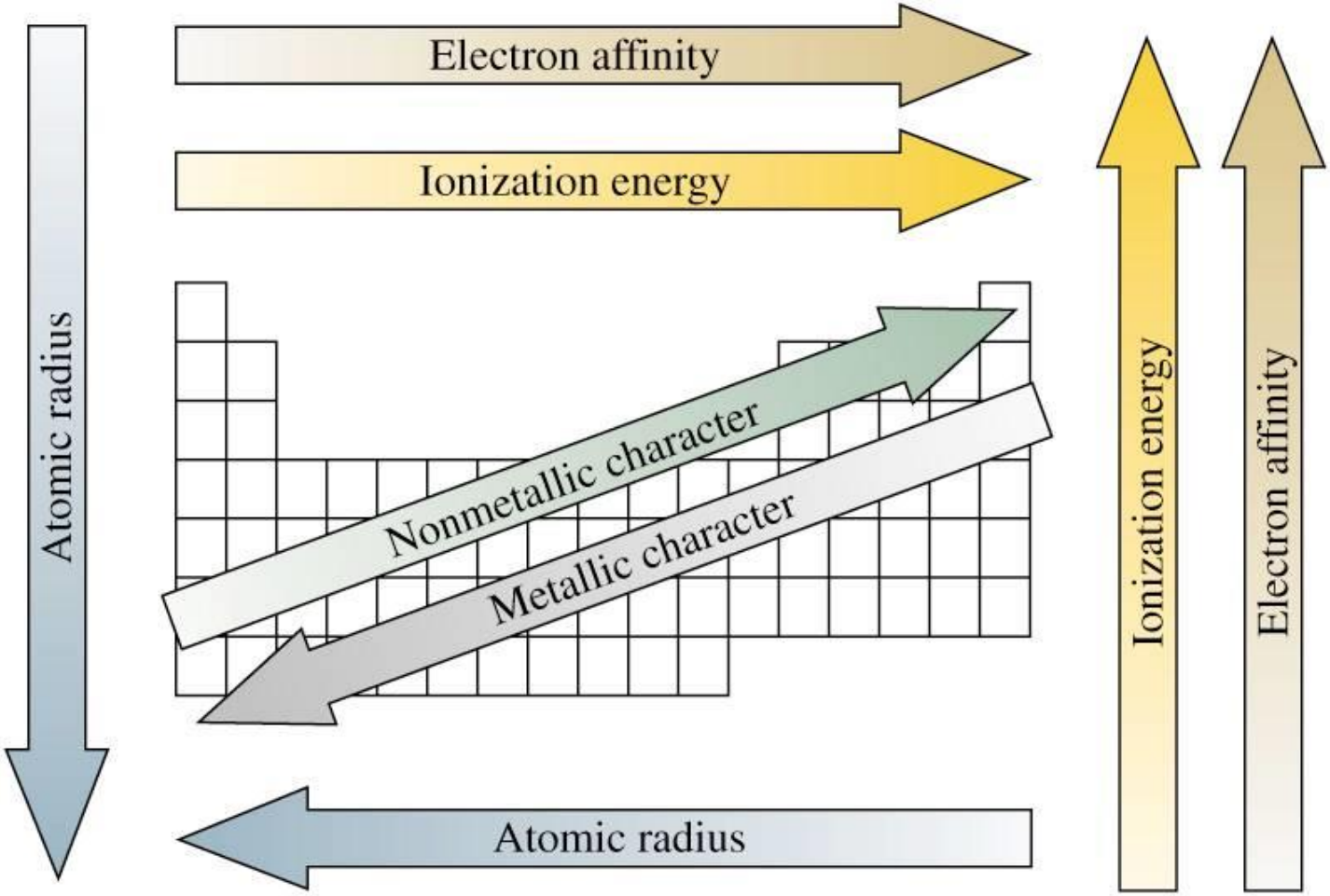
COND06




Carácter metálico


Carácter no metálico

Variación de las propiedades periódicas

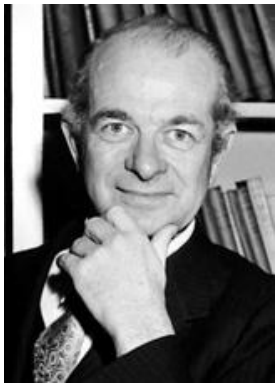


Electronegatividad

Se define como la capacidad relativa del átomo de un elemento para atraer hacia sí los electrones de un enlace químico.

Existen 3 métodos o escalas para medir la electronegatividad:

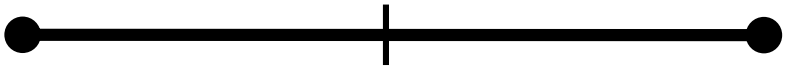
- Escala de Mulliken
- Escala de Allred-Rochow
- Escala de Pauling (más utilizada)



L. Pauling

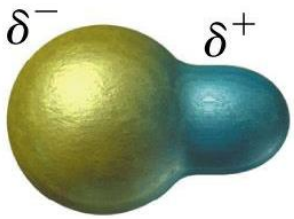
Premio Nobel Química 1954
Premio Nobel Paz 1962

Con esta escala se han calculado todas las electronegatividades del S.P. observándose una variación periódica análoga a la Afinidad Electrónica.

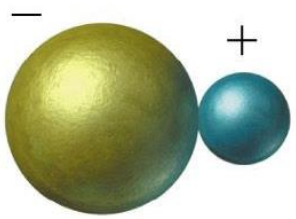


Se utiliza para predecir si un enlace va a ser iónico, covalente apolar o covalente polar:

Covalente apolar



Covalente polar



Iónico

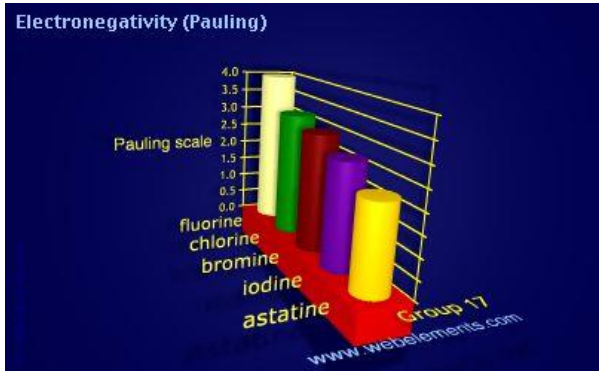
A > diferencia de electronegatividad de los elementos > carácter iónico

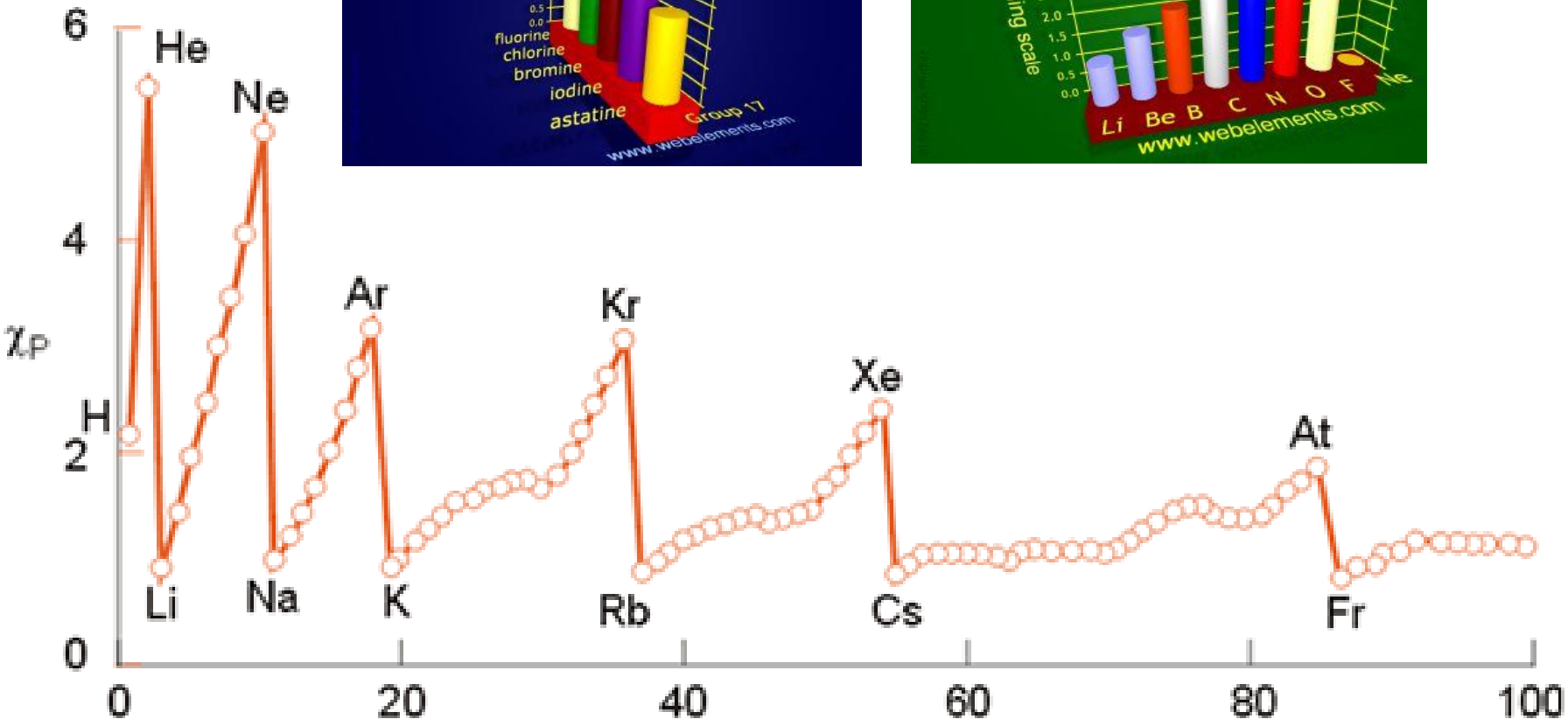
La unión de dos elementos con ↑ electronegatividad → **Enlace covalente**

La unión de dos elementos con ↓ electronegatividad → **Enlace metálico**

La unión de dos elementos con ≠ electronegatividad → **Enlace iónico**

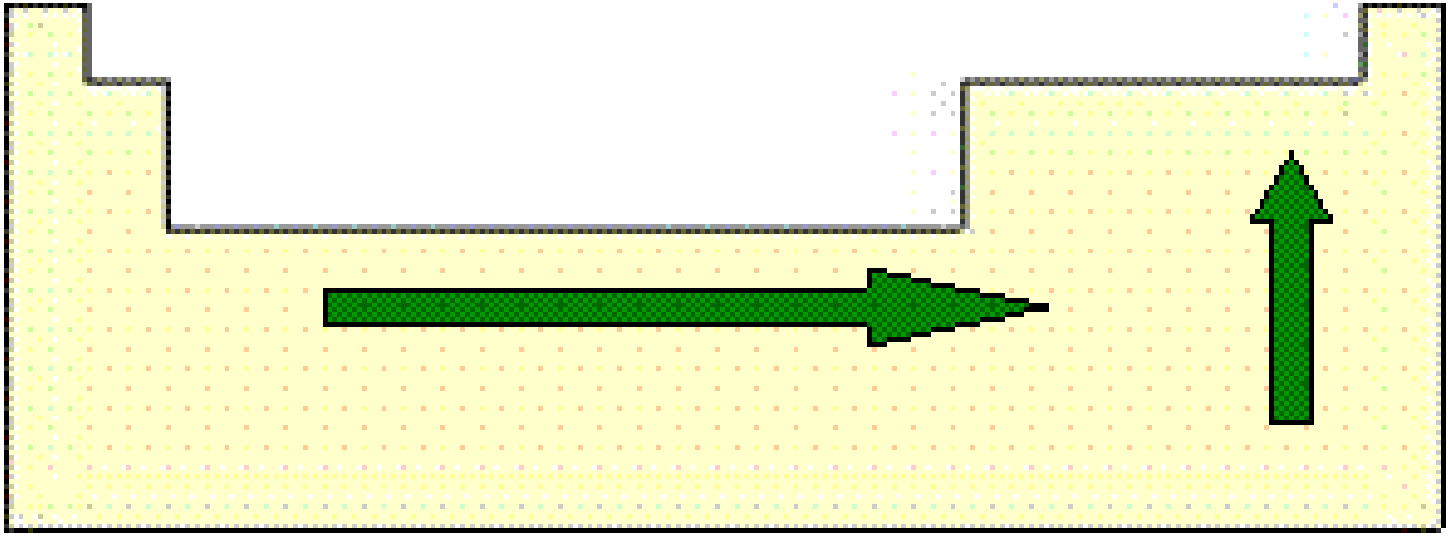
Electronegatividad





Z = Número atómico

VARIACIÓN DE LA ELECTRONEGATIVIDAD



- La EN presenta la misma tendencia *general* que la AE
- Menor EN, mayor carácter metálico
- Mayor EN, mayor carácter no metálico