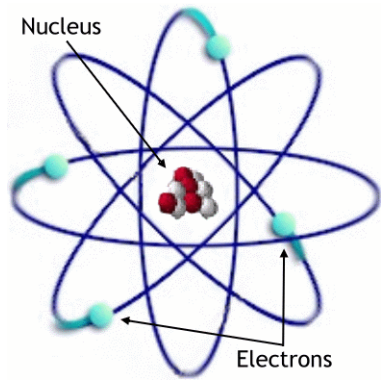


TEMA 1. ESTRUCTURA ATÓMICA Y ENLACE QUÍMICO

Objetivos / Competencias específicas a adquirir

- Conocer los principios de la mecánica cuántica y su aplicación en la descripción de la estructura y propiedades de átomos y moléculas
- Variación de las propiedades características de los elementos químicos según la Tabla Periódica
- Conocer y dominar las teorías de enlace covalente, geometría, hibridación, estructuras resonantes, etc.
- Conocer la teoría de enlace iónico, redes iónicas, entalpía de red y Ciclo de Born-Habern



1.1. Antecedentes de la teoría atómica moderna

ατομα

Gran parte del desarrollo de la teoría atómica moderna realizada en torno a 1900. Se basó en la naturaleza eléctrica de la materia y la interacción de la materia con la energía en forma de luz.

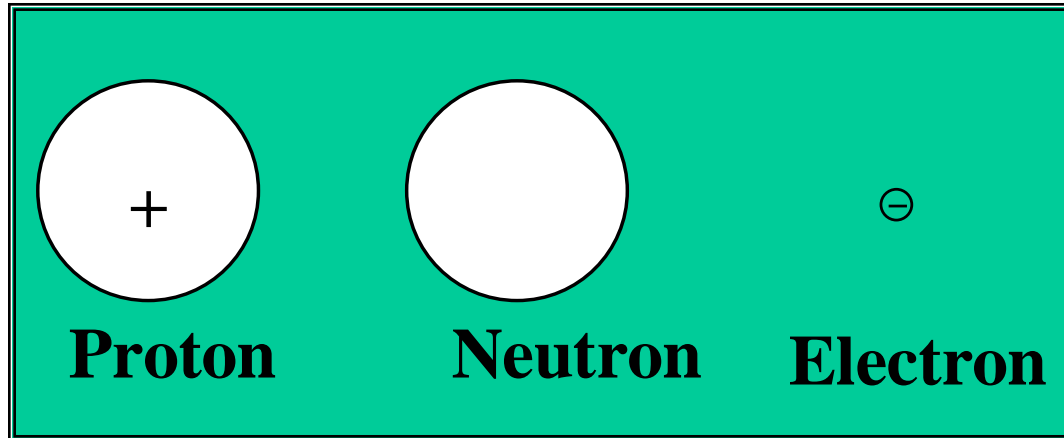
Partículas subatómicas.

Las partículas fundamentales de los átomos son:

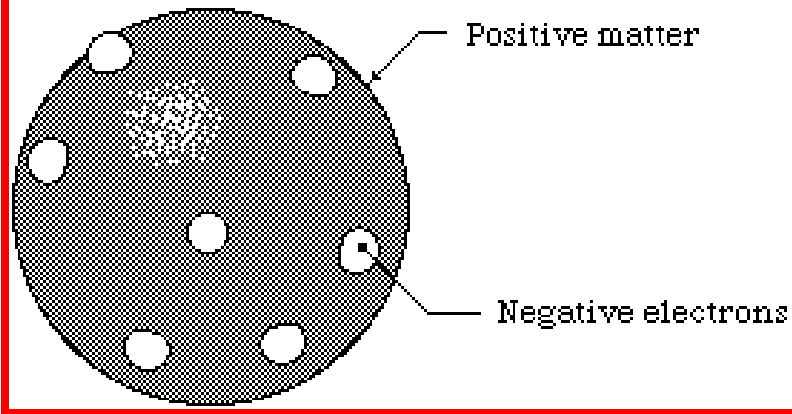
el **electrón**

el **neutrón**

el **protón.**



1.1.1 Modelos Atómicos



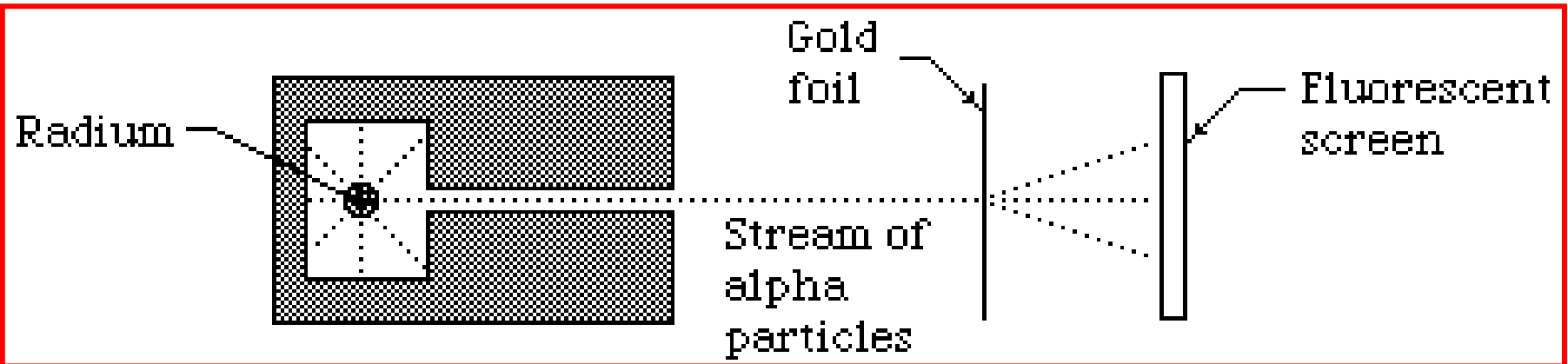
El modelo de Thomson o el modelo del bizcocho de ciruelas, según el cual la carga positiva estaba distribuida igualmente por todo el átomo y los electrones embebidos en el átomo como las pasas en un bizcocho.



Ernest Rutherford as he appears on the New Zealand \$100 note



1.1.1 Modelos Atómicos



En 1910 **Rutherford**, realiza una serie de experimentos.

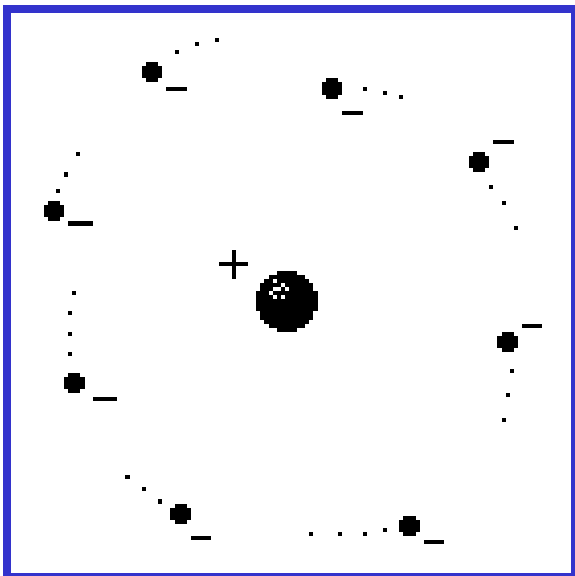
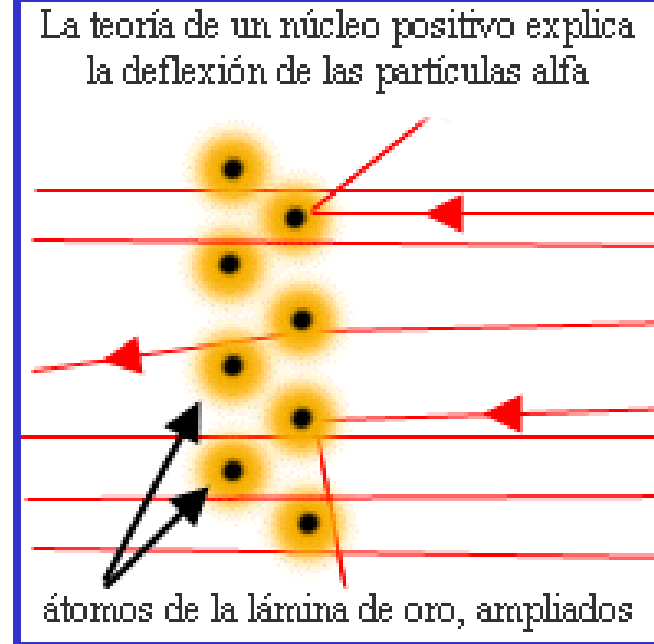
Bombardea una lamina muy delgada de oro con partículas α procedentes de una fuente radioactiva partículas emitidas con alta energía cinética.

Tras la lamina de oro se colocó una pantalla fluorescente de ZnS para observar la dispersión de las partículas por la pantalla de oro.

A partir de este experimento Rutherford propuso un nuevo modelo

El átomo contiene un núcleo atómico donde se concentra la carga positiva, la mayoría de las partículas pasan a través de la lámina de oro porque los átomos son fundamentalmente espacio vacío, ocupados solo por los electrones.

Las pocas partículas que son desviadas son las que pasan próximas a los pesados núcleos metálicos altamente cargados.



La magnitud de la carga positiva es diferente para los distintos átomos y es aproximadamente la mitad del peso atómico del elemento.

Fuera del núcleo existen tantos electrones como unidades de carga positiva que hay en el núcleo. El átomo es eléctricamente neutro.

Los cálculos matemáticos desarrollados por Rutherford condujeron a la determinación del diámetro del núcleo del orden de 10^{-13} cm. Puesto que el tamaño de los átomos es del orden de 10^{-8} cm, el átomo parece ser prácticamente espacio vacío.

Comparando el diámetro del átomo con la longitud de un campo de fútbol (100 m) el tamaño del núcleo sería como la cabeza de un alfiler.

Rutherford predijo también la existencia de partículas fundamentales eléctricamente neutras. Fue **Chadwick** en 1932 quien demostró la existencia de los **neutrones** partículas neutras con masa y completo el modelo.

Los átomos consisten en un núcleo pequeño y muy denso rodeado por nubes de electrones a distancias del núcleo relativamente grandes. Los núcleos contienen protones y neutrones.

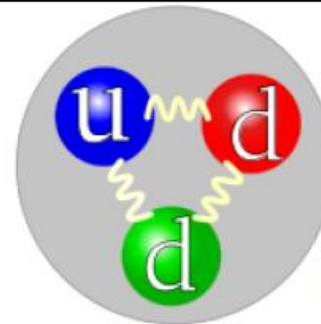
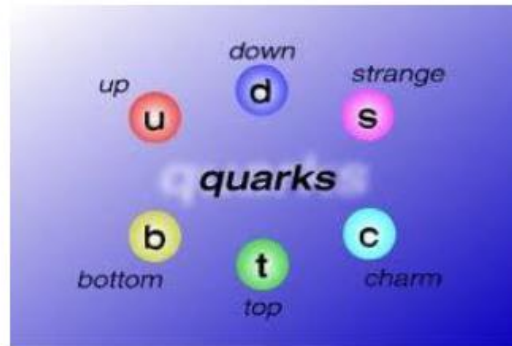
Partículas Elementales

Partículas más pequeñas e indivisibles “quarks”

Experimentos de Murray-Hellman en 1964

6 “tipos” up, down, strange, charmed, bottom y top

3 “colores” azul, rojo y verde



Nobel de Física 1969

1.1.2 Número de masa e isótopos

El electrón es la unidad de carga negativa y el protón la unidad de carga positiva.

El número de protones en el núcleo recibe el nombre de número atómico **Z**.

Puesto que el átomo es eléctricamente neutro el número atómico o número de protones coincide con el número de electrones.

El número total de protones y neutrones se denomina número másico **A**.

El número de neutrones será por tanto **A-Z**.



Cada elemento químico tiene un nombre y un símbolo químico.

La mayoría de los elementos consisten en átomos de masas diferentes llamados isótopos.

Los isótopos de un elemento tienen el mismo número atómico Z , difieren sin embargo en su masa porque tienen distinto número de neutrones.

Para evitar controversias se tomará como **definición de isótopos** de un elemento **aquellos átomos que contienen el mismo número atómico pero distinto número másico**. Teóricamente *los átomos cargados se consideran iones, y al no ser átomos aun teniendo igual número atómico, no serían técnicamente isótopos*. Sin embargo, los consideraremos isótopos siempre que tengan el mismo número atómico pero distinto número másico



hidrógeno, deuterio y tritio

1.1.3. Abundancia isotópica, escala de pesos atómicos

La escala de pesos atómicos se basa en la masa del isótopo de carbono-12 por convenio internacional. Al que se asigna una masa de 12 unidades de masa atómica.

Es decir **una uma** (unidad universal de masa atómica) se define como **1/12 parte** de la masa de un átomo de carbono-12.

Un mol de átomos contiene exactamente $6,022 \cdot 10^{23}$ átomos.

La masa de 1mol de átomos de cualquier elemento en gramos es numéricamente igual al peso atómico del elemento.

Puesto que la masa de un átomo de carbono-12 es exactamente **12 umas**, la masa de un mol de átomos de carbono-12 es exactamente **12g**.

12 g de $^{12}_6\text{C}$ contiene $6,023 \cdot 10^{23}$ átomos

1 g de $^{12}_6\text{C}$ contiene $5,019 \cdot 10^{22}$ átomos

Cada átomo de $^{12}_6\text{C}$ pesa 12 umas

Por tanto 1g átomos de $^{12}_6\text{C}$ son $6,023 \cdot 10^{23}$ umas

Y 1 uma = $1,660 \cdot 10^{-24}$ g

Masa atómica de un elemento

La masa atómica de un elemento es la medida de las masas isotópicas, ponderada de acuerdo a las abundancias en la naturaleza de los isótopos del elemento. Se calcula teniendo en cuenta todos los isótopos del elemento.

$$\begin{array}{l} \text{Masa at.} \\ \text{de un} \\ \text{elemento} = \end{array} \left(\begin{array}{l} \text{masa del} \\ \text{isótopo 1} \end{array} \times \begin{array}{l} \text{Abundancia} \\ \text{fraccional 1} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{l} \text{masa del} \\ \text{isótopo 2} \end{array} \times \begin{array}{l} \text{Abundancia} \\ \text{fraccional 2} \end{array} \right) + \dots$$

Contribución isótopo 1 Contribución isótopo 2

Abundancia fraccional = porcentaje de abundancia dividido por 100

Cálculo de Masa atómica de un elemento

Ejemplo. Calcular la masa atómica del cloro

^{35}Cl : 75% abundancia ^{37}Cl : 25% abundancia

La masa atómica ponderada del cloro

$$\text{Masa at. del Cl} = \left(35 \times \frac{75}{100} \right) + \left(37 \times \frac{25}{100} \right)$$

$$\text{Masa at. del Cl} = 26,25 + 9,25$$

$$\text{Masa at. del Cl} = \mathbf{35,5}$$

Conclusión

El número atómico Z es un número entero igual al número de protones en el núcleo del átomo.

También es el número de electrones en un átomo neutro.

Es el mismo para todos los átomos e isótopos de un mismo elemento.

El número másico A es un número entero igual a la suma del número de protones y neutrones del núcleo de un átomo, de un isótopo particular de un elemento.

El número másico es diferente para los distintos isótopos de un mismo elemento.

Muchos elementos aparecen en la naturaleza como mezclas de isótopos.

El peso atómico es la media ponderada de las masas de los isótopos. Son por tanto números fraccionarios, no enteros.

Leyes Ponderales

Ley de conservación de la masa (Lavoisier)

En toda reacción química, la masa total de los cuerpos reaccionantes es igual a la masa total de los productos que resultan de la reacción

Ley de las proporciones definidas o ley composición constante (Proust)

Cuando dos o más elementos se combinan para formar un compuesto, lo hacen de modo que sus masas guardan una relación fija y determinada

Ley de las proporciones múltiples (Dalton)

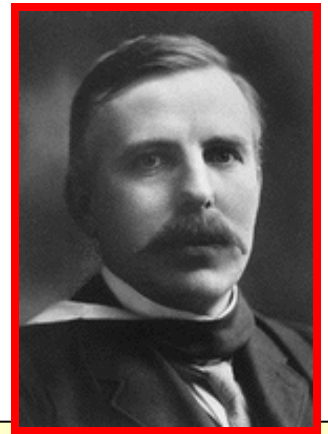
Las cantidades de un mismo elemento que reaccionan con una cantidad fija de otro para formar distintos compuestos, están siempre en una relación de números enteros sencillos

Ley de las proporciones recíprocas (Richter)

Las masas de dos elementos diferentes que se combinan con una masa determinada de un tercer elemento, están en la misma proporción en que aquellos se combinan entre sí

1.2. Mecánica cuántica

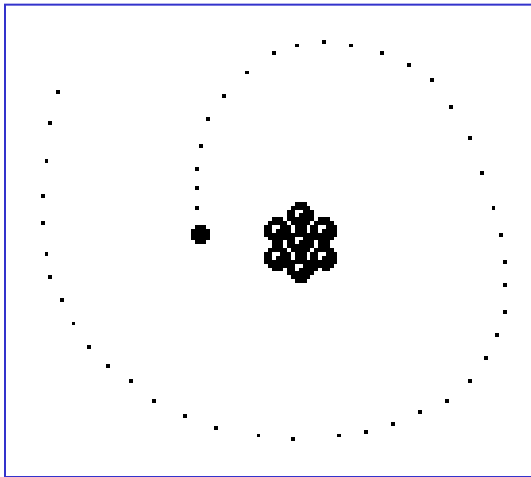
1.2.1 Radiación electromagnética



El modelo atómico de Rutherford no indica como se ordenan los electrones alrededor del núcleo.

De acuerdo con la física clásica los electrones estacionarios cargados negativamente deberían ser atraídos por el núcleo cargado positivamente, lo que sugiere que los electrones deben tener un movimiento en órbitas determinados.

Pero de nuevo según la física clásica esto supondría que los electrones se acelerarían continuamente perdiendo energía, por lo que en un movimiento es espiral acabarían acercándose al núcleo.



Bohr en un nuevo avance resolvió este problema utilizando la hipótesis cuántica de Planck.

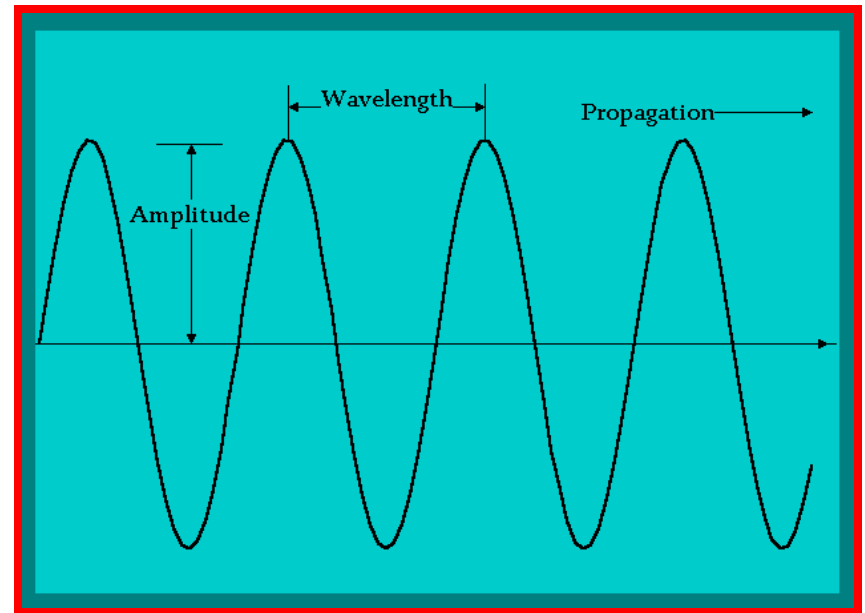
La radiación electromagnética es una forma de transmisión de energía, puede describirse en términos de ondas, definimos por tanto su **longitud de onda** o su **frecuencia**.



Un aspecto importante del movimiento ondulatorio es su naturaleza repetitiva.

La **longitud** (λ) de onda se define como la distancia entre dos puntos idénticos adyacentes en la onda.

La **frecuencia** (ν) es el número de crestas de onda que pasan por un punto dado en la unidad de tiempo.

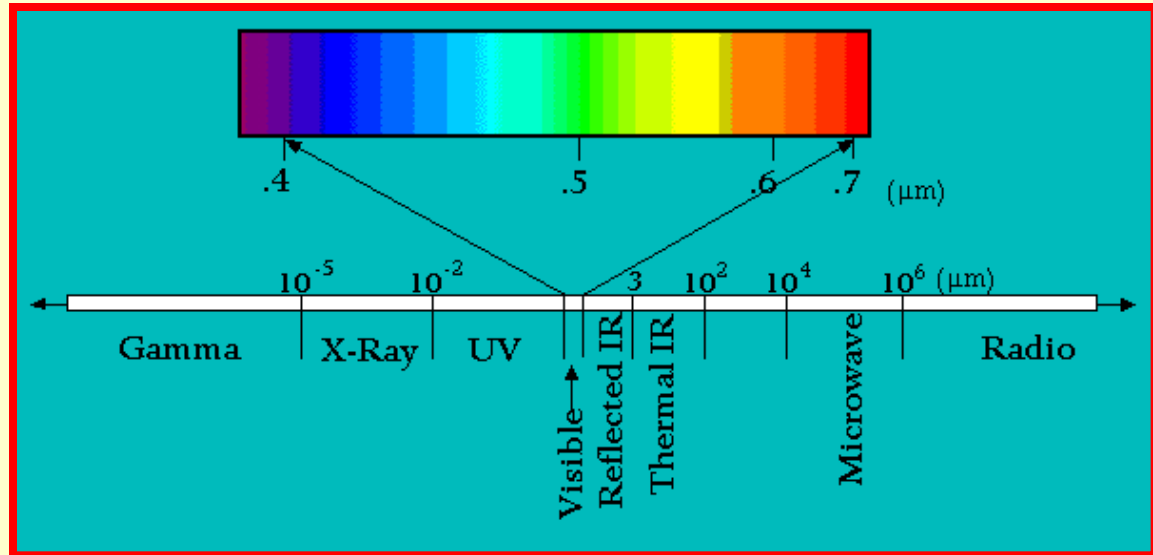


$\lambda \nu =$ velocidad de propagación de la onda

Una característica distintiva de la radiación electromagnética es su velocidad de propagación constante en el vacío $c = 2,99 \cdot 10^8 \text{ m/s}$ denominada velocidad de la luz

$$\lambda \nu = c$$

El espectro electromagnético recoge los distintos tipos de radiaciones en función de su longitud de onda.



Unidades

λ -m (Unidad del sistema Internacional).

$1 \text{ cm} = 10^{-2} \text{ m}$

$1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}$

$1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m} = 10^{-7} \text{ cm} = 10 \text{ \AA}$

$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m} = 10^{-8} \text{ cm}$

ν - s^{-1} o hertzios

La región visible que se extiende desde el violeta con la menor longitud de onda hasta el rojo como longitud de onda más larga es únicamente una pequeña región del espectro

Hasta ahora hemos descrito la luz en términos del comportamiento ondulatorio.

En ciertas condiciones es posible considerar la radiación electromagnética compuesta por partículas o fotones.

La hipótesis de Planck establece que cada fotón de luz tiene una cantidad particular de energía, que depende además de la frecuencia de la luz.

$$E = h \cdot \nu = h \cdot (c/\lambda)$$

$$(\lambda \nu = c, \nu = c/\lambda)$$



Siendo $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ la constante de Planck

Efecto fotoeléctrico

Nobel de Física 1921

En 1905 Albert Einstein utilizó la teoría de Planck: “Efecto fotoeléctrico: los electrones son expulsados desde la superficie de ciertos metales que se han expuesto a la luz de al menos una determinada frecuencia mínima (frecuencia umbral)”.

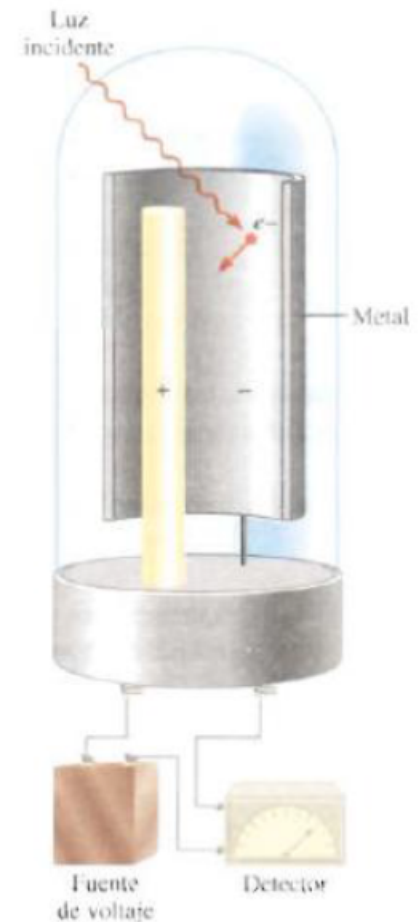
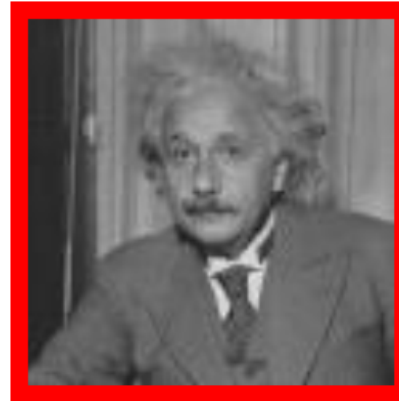
Rayo de luz, torrente de partículas y cada partícula (fotón) poseen una Energía:

$$E = h \nu$$

E: energía

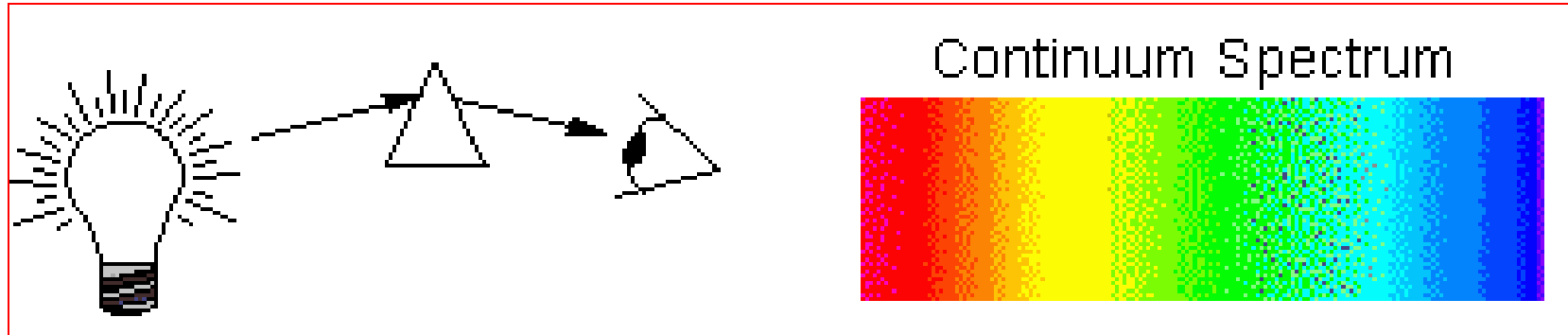
ν : frecuencia de la luz

h: constante de Planck



1.2.2 Espectros atómicos y el átomo de Bohr

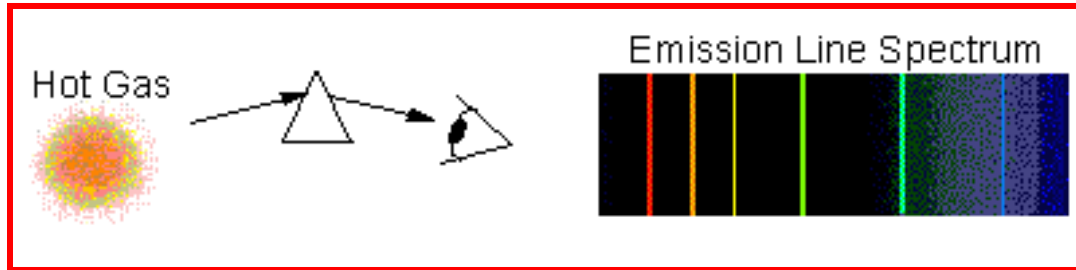
En un medio como el vidrio la velocidad de la luz es menor que en el vacío. Como consecuencia la luz es refractada o desviado cuando pasa de un medio a otro. Además las ondas electromagnéticas de diferente longitud de onda aunque tienen la misma velocidad en el vacío tienen velocidades ligeramente diferentes en el aire o en otros medios.



La luz blanca consiste en un número elevado de ondas con diferentes λ . Cuando un haz de luz blanca pasa a través de un medio transparente las diferentes longitudes de onda son refractadas de forma diferente, es dispersada en una banda o espectro de colores. El espectro de la luz blanca es continuo.

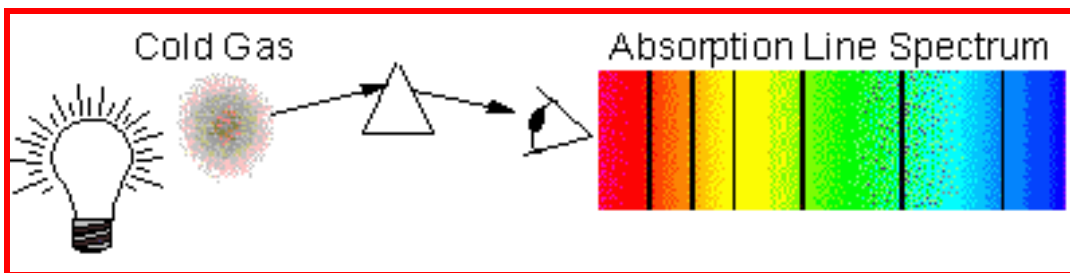
En incandescencia los sólidos, líquidos y gases a alta presión dan espectros continuos.

Sin embargo, cuando a través de un gas a baja presión en un tubo de vacío se pasa una corriente eléctrica, la luz que emite el gas se dispersa por un prisma en diferentes líneas.



Este espectro se denomina de emisión

De igual forma podemos iluminar un gas con un haz de luz blanca (que contiene una distribución continua de longitudes de onda) y analizar el haz que emerge, se observa que solo se han absorbido ciertas longitudes de onda que además coinciden con las obtenidas en el espectro de emisión.



Este espectro se denomina de absorción

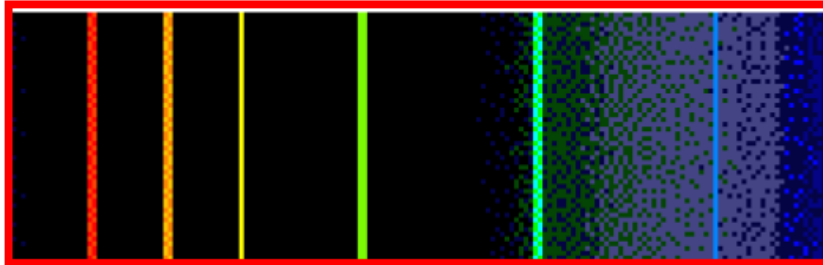
Átomo de Bohr

Bohr avanzó en el modelo atómico utilizando la hipótesis cuántica de Planck.

En 1913 Bohr explicó el espectro de emisión del átomo de hidrógeno



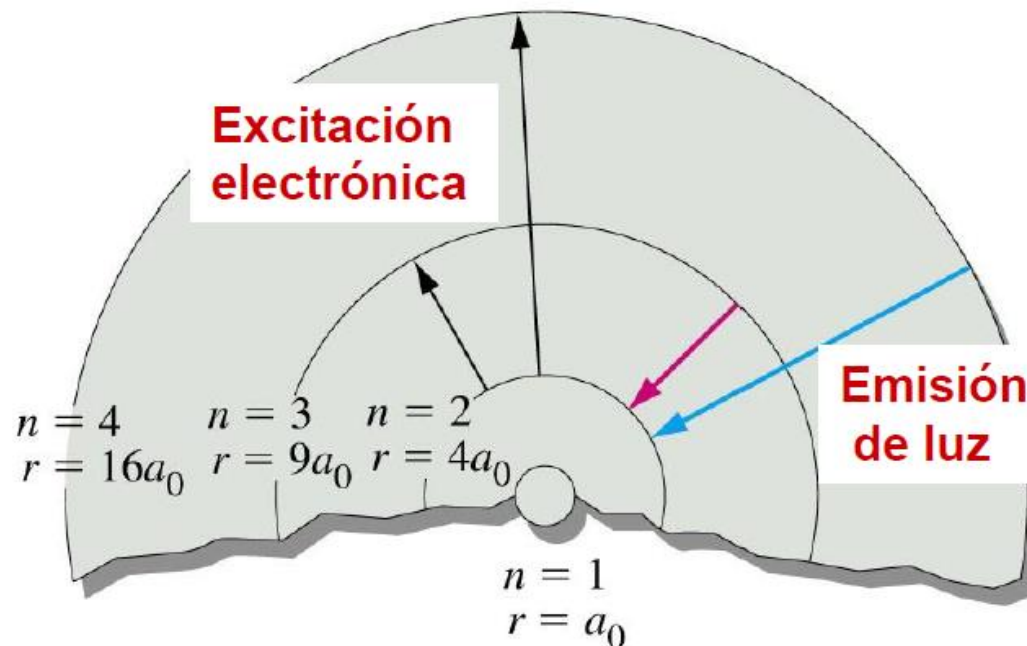
Nobel de Física 1922



- Bohr postuló que para un átomo de hidrógeno su electrón se encuentra en movimiento en torno al núcleo en órbitas circulares.
- Puesto que la energía está cuantizada, es decir, solo son posibles ciertos valores de energía electrónica, los electrones sólo se pueden encontrar en ciertas órbitas.

Átomo de Bohr

- Cuando un electrón se promueve de un nivel de energía inferior a un nivel de energía superior absorbe una cantidad de energía definida o cuantizada.
- Cuando el electrón vuelve a caer al nivel de energía original, emite exactamente la misma cantidad de energía que absorbió.



Rydberg estableció a finales del siglo XIX una ecuación que relacionaba las distintas longitudes de onda

$$1/\lambda = R_H (1/n_1^2 - 1/n_2^2)$$

$R_H = 1,097 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$ la constante de Rydberg

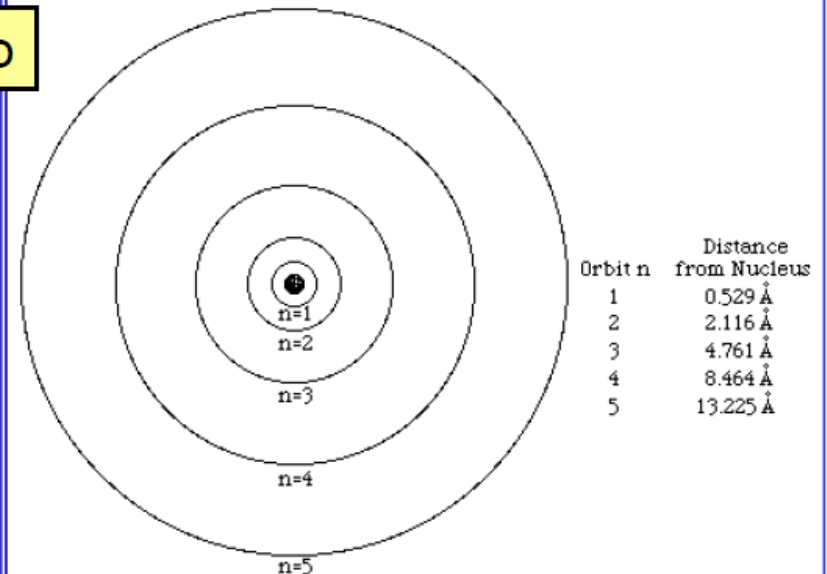
n_1 y n_2 números enteros positivos, donde n_2 mayor que n_1



Modelo de Bohr del átomo de hidrógeno

$$r_n = n^2 a_0 \quad a_0 = 0,53 \text{ \AA}$$

$$E_n = -R_H / n^2$$



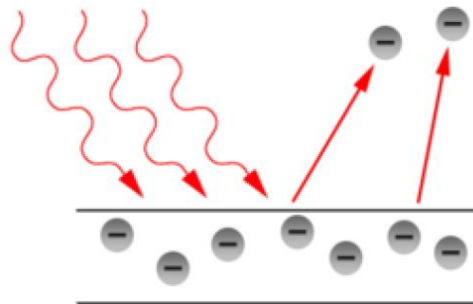
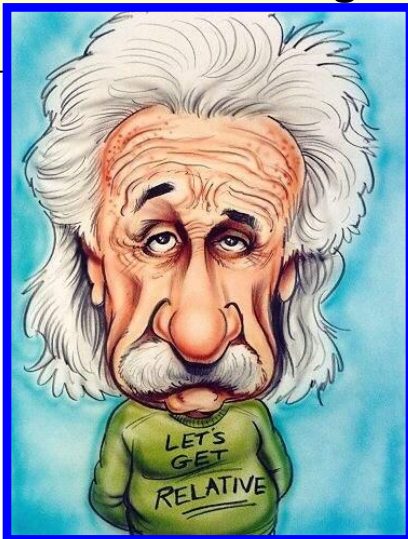
1.2.3 Descripción mecanocuántica del átomo

Dos ideas fundamentales llevan a la mecánica cuántica: La dualidad onda corpúsculo y el principio de incertidumbre

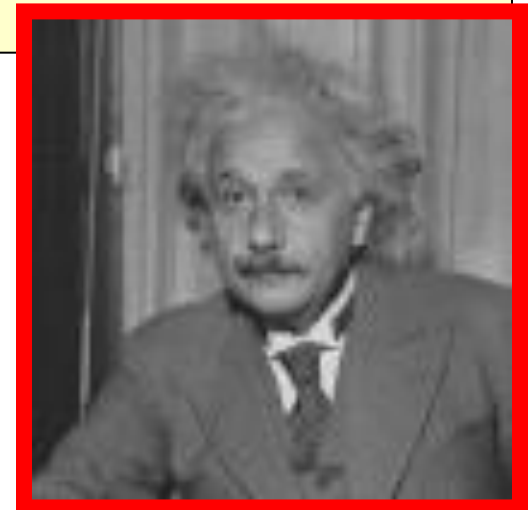
En el efecto fotoeléctrico se produce un haz de electrones por acción de la luz sobre la superficie de algunos metales

El número de electrones emitido depende de la intensidad o brillo de la luz pero no sus energías, que dependen únicamente de la frecuencia (o color) de la luz.

Para explicar este fenómeno Einstein supuso que la radiación electromagnética tiene propiedades como las partículas y que las partículas de luz, llamadas fotones tienen una energía característica que viene dada por la ecuación de Planck.



<http://www.einsteinatoz.com/faq.shtml>



Dualidad onda-partícula



Nobel de Física 1929

En 1924 Louis de Broglie, considerando la naturaleza de la luz, propuso la dualidad: **“Partículas pequeñas de materia, como el electrón, a veces pueden mostrar propiedades de ondas”**. Es decir, un partícula de masa m y velocidad v tiene una longitud de onda asociada.

A partir de:

$$E = m c^2$$

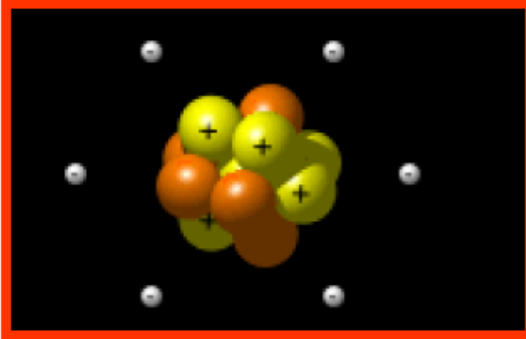
$$E = h \nu$$

$$c = \lambda \nu$$

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

p = momento de la partícula
 h = constante de Planck (J s)
 m = masa de la partícula (Kg)
 v = velocidad de la partícula (m/s)

El principio de incertidumbre



Medir comportamiento de las partículas subatómicas se refiere las dos variables: posición y momento.

En 1920 Heisenberg comenzó a estudiar con qué precisión se puede conocer el comportamiento de las partículas. Enunció el principio: “es imposible conocer con certeza el *momento* y la *posición* de una partícula simultáneamente”.



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

Nobel de Física 1932

Ejemplo: Cuál es la incertidumbre en la localización de:

a) una masa de 1 mg

b) una molécula de hidrógeno.

Ambas a una velocidad mitad a la de la luz.

a)

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

$$1 \text{ mg} = 10^{-6} \text{ kg} \quad v = \frac{c}{2}$$

$$\Delta x = \frac{h}{4\pi(m \times \Delta v)}$$

$$\Delta x = \frac{6,63 \times 10^{-34}}{4\pi \left(10^{-6} \times \frac{2,998 \times 10^8}{2} \right)}$$

$$\Delta x = 3,52 \times 10^{-37} \text{ m}$$

Ejemplo: Cuál es la incertidumbre en la localización de:

- a) una masa de 1 mg
- b) una molécula de hidrógeno.

Ambas a una velocidad mitad a la de la luz.

b)

Un mol de H_2 $m = 2,0158$ g

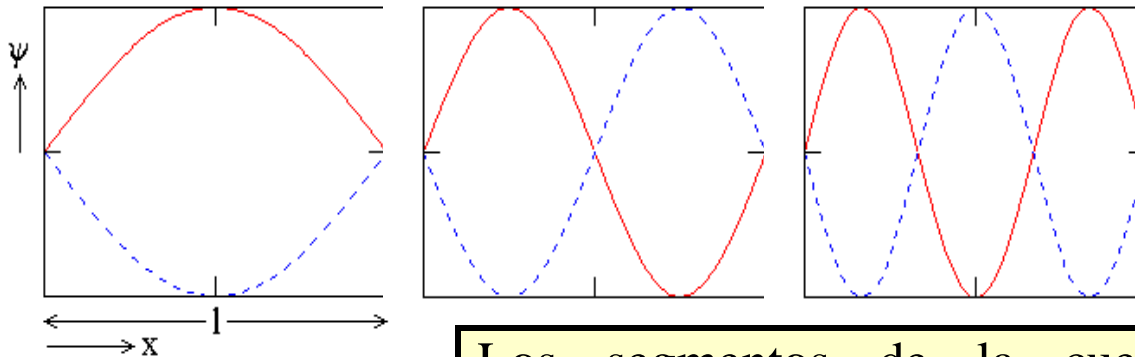
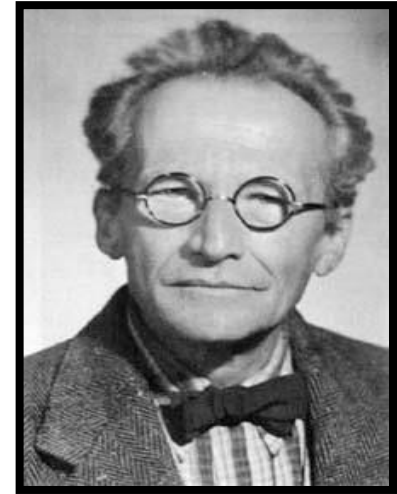
Una molécula de H_2 $m = \frac{2,0158}{6,023 \times 10^{23}} = 3,34 \times 10^{-24}$ g = $3,34 \times 10^{-27}$ kg

$$\Delta x = \frac{6,63 \times 10^{-34}}{4\pi \left(3,34 \times 10^{-27} \times \frac{2,998 \times 10^8}{2} \right)}$$

$$\Delta x = 1,05 \times 10^{-16} \text{ m}$$

Ecuación de Schrödinger

Schrodinger en 1927 obtuvo un gran éxito al tratar los electrones como una onda material, es decir, como onda y como materia.



El movimiento de un electrón confinado en un átomo es semejante al movimiento de una onda estacionaria, una onda en una cuerda corta con los extremos fijos.

Se podría decir que las longitudes de onda permitidas para las ondas estacionarias están cuantizadas.

Los segmentos de la cuerda experimentan desplazamientos arriba y abajo en el tiempo y oscilan o vibran entre unos límites definidos.

La magnitud de las oscilaciones es diferente punto a punto a lo largo de la onda incluyendo ciertos puntos llamados nodos que no sufren desplazamiento.

Cada posible vibración es una onda estacionaria y puede describirse por una función de onda.

Las únicas ondas posibles son aquellas en las que en toda la longitud de la onda hay un número entero de semilongitudes de onda.

De igual forma las ondas permitidas para los electrones están descritas por determinadas ecuaciones, cuyas soluciones aceptables se llaman funciones de onda ψ .

Schrodinger modifico una ecuación ya existente de una onda estacionaria tridimensional imponiéndole las restricciones de longitud de onda de De Broglie.

La ecuación le permitió calcular los niveles de energía para el átomo de hidrógeno.

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

$$H\Psi = E\Psi$$

Las soluciones aceptables de la ecuación de Schrodinger para el átomo de hidrógeno se llaman funciones de onda. Describen los estados disponibles para el electrón.

El procedimiento matemático para obtener funciones de onda aceptables requiere el uso de determinados parámetros denominados números cuánticos.

ψ (psi) función de onda es una función matemática sin sentido físico, la densidad de probabilidad electrónica o la probabilidad de encontrar a un electrón en un punto del átomo viene dada por el cuadrado de la función de onda, es proporcional a $r^2\psi^2$, donde r es la distancia al núcleo.

Un orbital atómico es la región del espacio en la que la probabilidad de encontrar al electrón es alta, en un átomo los orbitales atómicos tomados conjuntamente pueden representarse como una nube difusa de electrones.

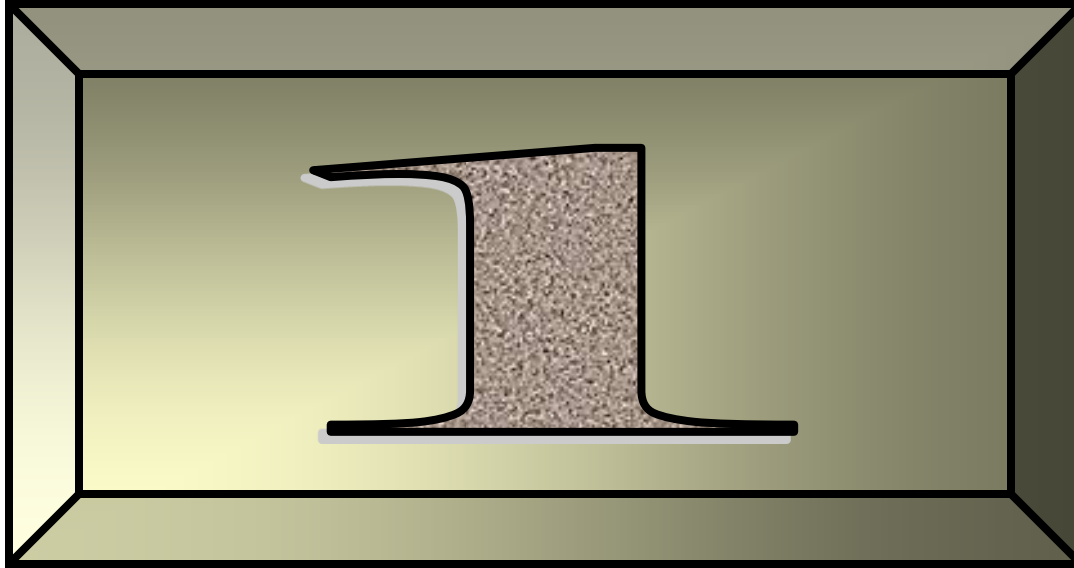
Los números cuánticos se usan para designar las configuraciones electrónicas de los átomos.



Número cuántico principal describe el nivel de energía que ocupa el electrón, puede ser cualquier número entero positivo.

$n = 1, 2, 3, 4, \dots$

Número cuántico secundario o azimutal



Designa la forma del orbital, o la región del espacio que ocupa el electrón

En cada nivel de energía definido por el valor de n , (el número cuántico principal) l puede tomar valores enteros desde 0 hasta $n-1$.

El valor de l designa un subnivel, cada valor se le denota por una letra.

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots (n-1)$$
$$s, p, d, f, \dots$$

Número cuántico magnético designa la orientación espacial de un orbital

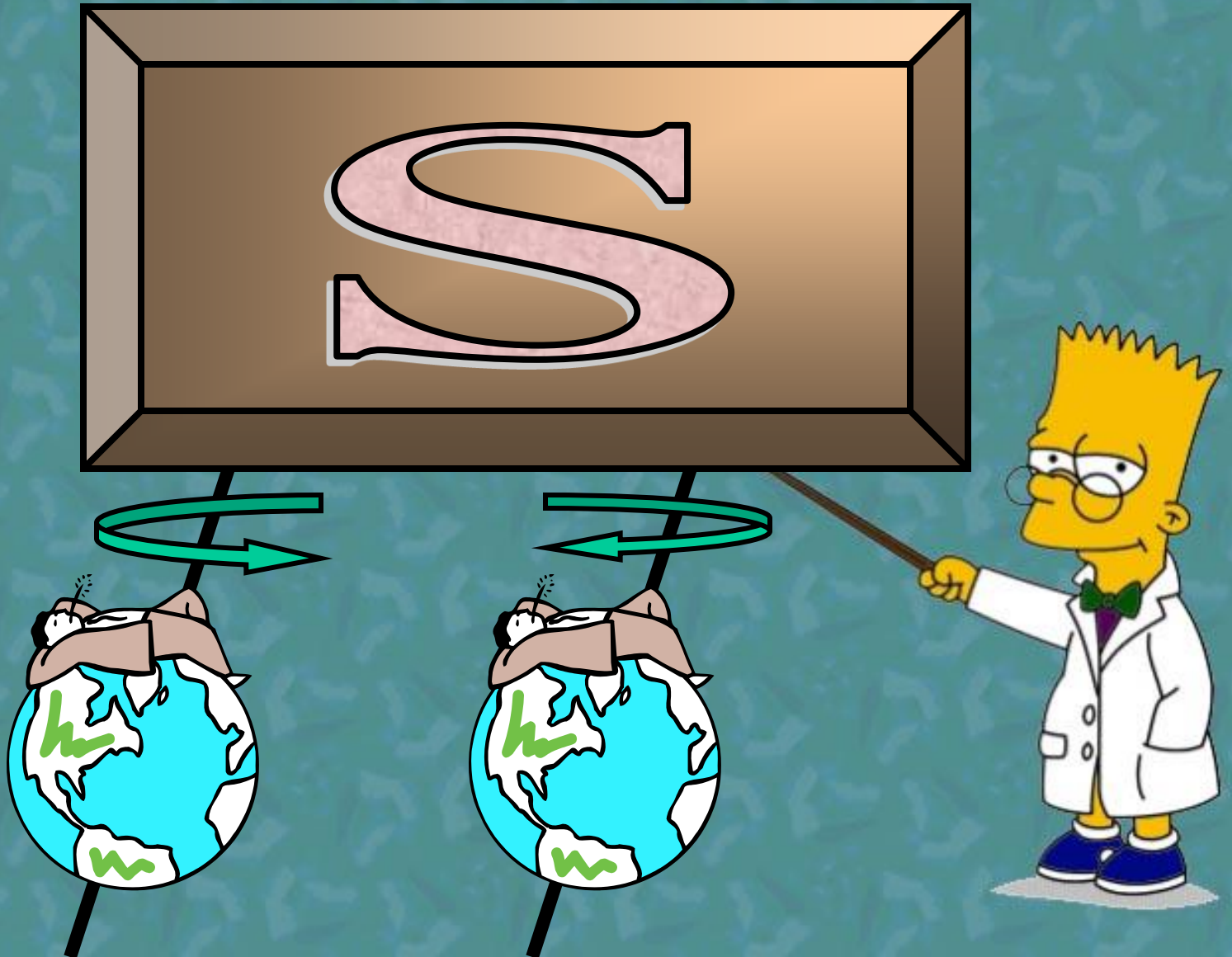
m_l

En cada subnivel m_l puede tomar cualquier valor entero desde $-l$ hasta $+l$, ambos incluidos.

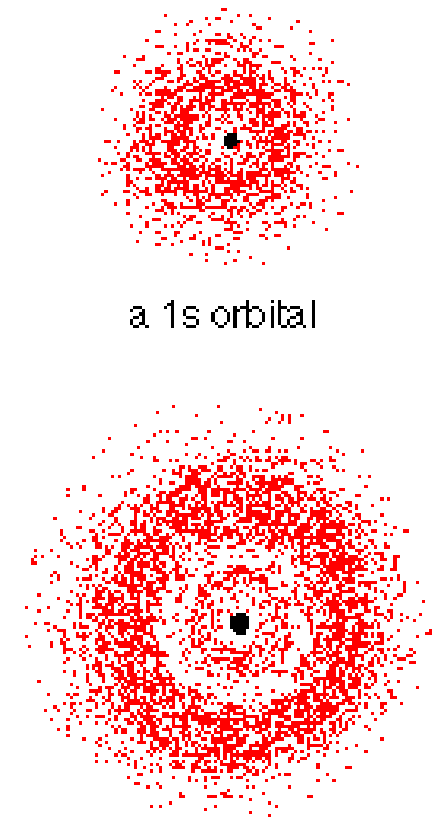
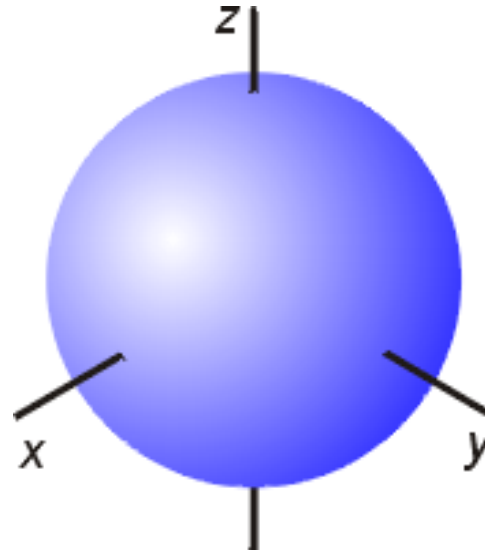
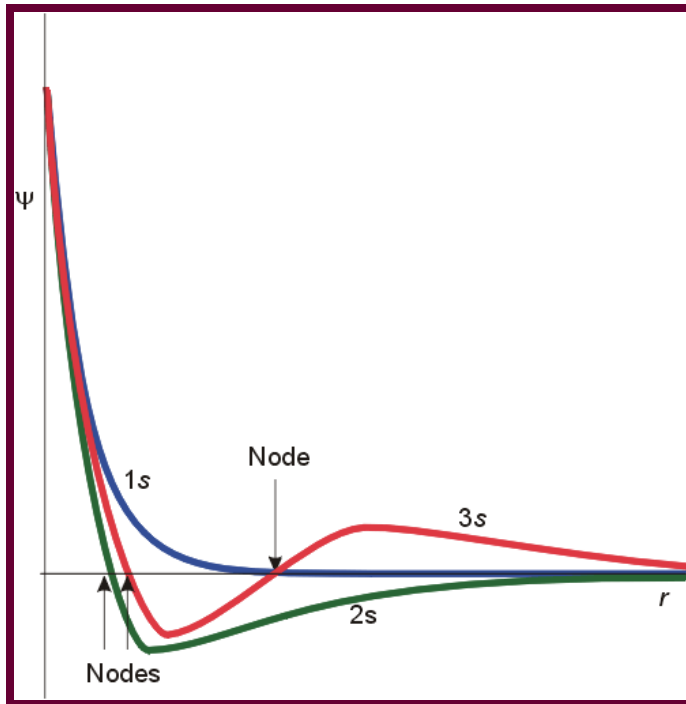
Por ejemplo, cuando $l = 1$ que designa el subnivel **p** hay tres valores de m_l permitidos $-1, 0$ y $+1$,

Existen tres regiones en el espacio distintas asociadas a un subnivel **p**, se denominan orbitales p_x, p_y y p_z .

El número cuántico de spin puede tomar dos valores $+1/2$ ó $-1/2$



En la grafica se observan la distribuciones de densidad electrónica asociadas a orbitales **s**, la curva de densidad de probabilidad es la misma independientemente de la dirección en el átomo, se trata de un orbital esférico y simétrico, las nubes electrónicas son tridimensionales.

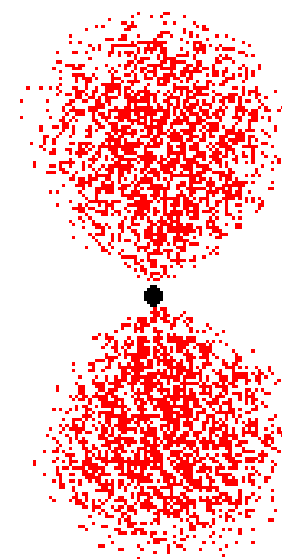
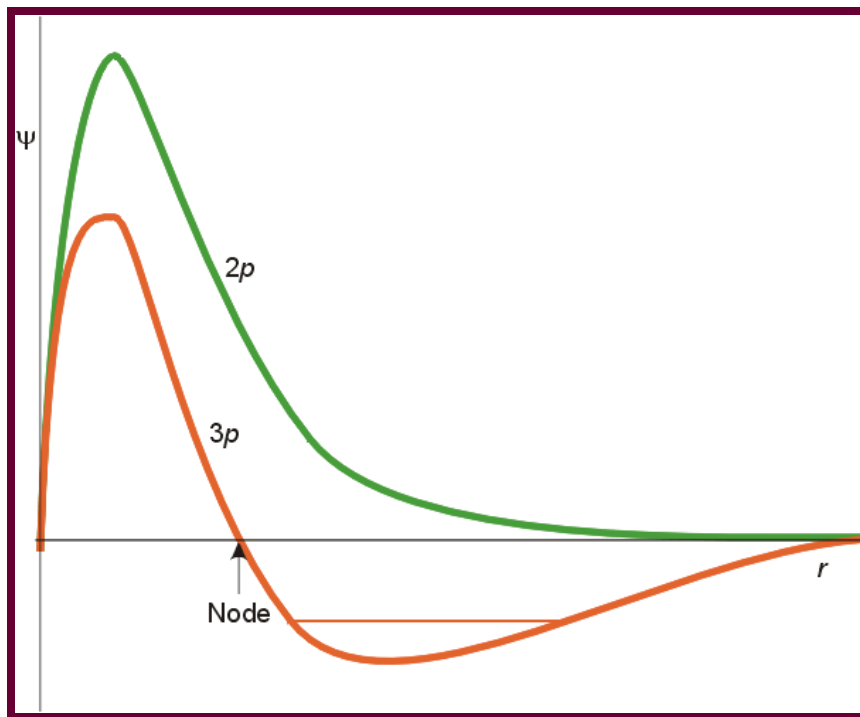


Para un orbital **1s** la máxima probabilidad o máxima densidad de carga se encuentra cerca del núcleo $\mathbf{r} = \mathbf{0}$.

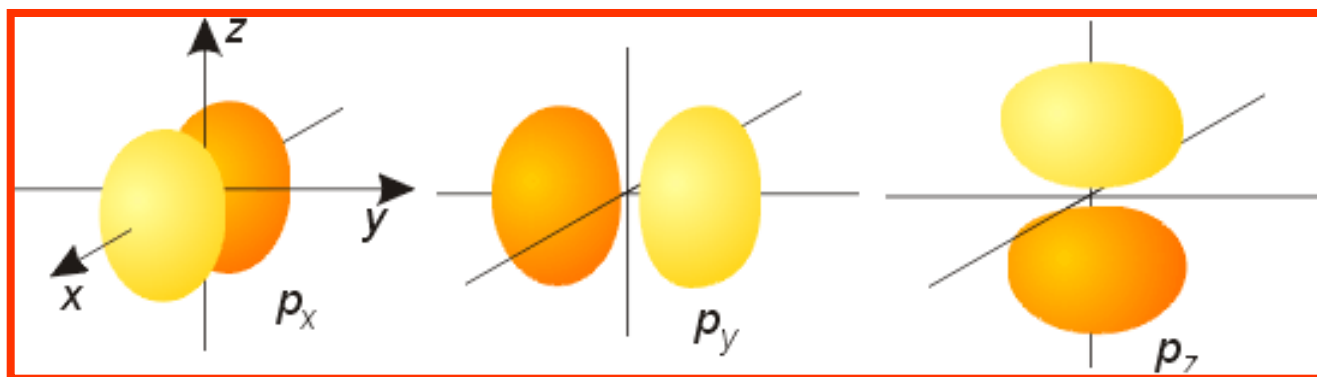
Para el orbital **2s** la densidad es más alta cerca del núcleo a $\mathbf{r} = \mathbf{0}$, cae hasta $\mathbf{0}$ a una determinada distancia del núcleo y vuelve a ascender hasta alcanzar un nuevo máximo.

a 2s orbital

Para un orbital **2p** la probabilidad es cero en el núcleo y aumenta hasta un máximo por cada uno de los lados y luego cae con la distancia sobre una línea que pasa a través del núcleo, es decir, a lo largo de los ejes **x,y,z**.



a. p orbital



El nivel de energía de cada orbital atómico en un átomo está indicado por el número cuántico principal n .

El valor $n = 1$ describe el primer nivel de energía, el más bajo, estos niveles se denominan capas electrónicas.

La capacidad electrónica para un nivel dado viene dado por $2n^2$.

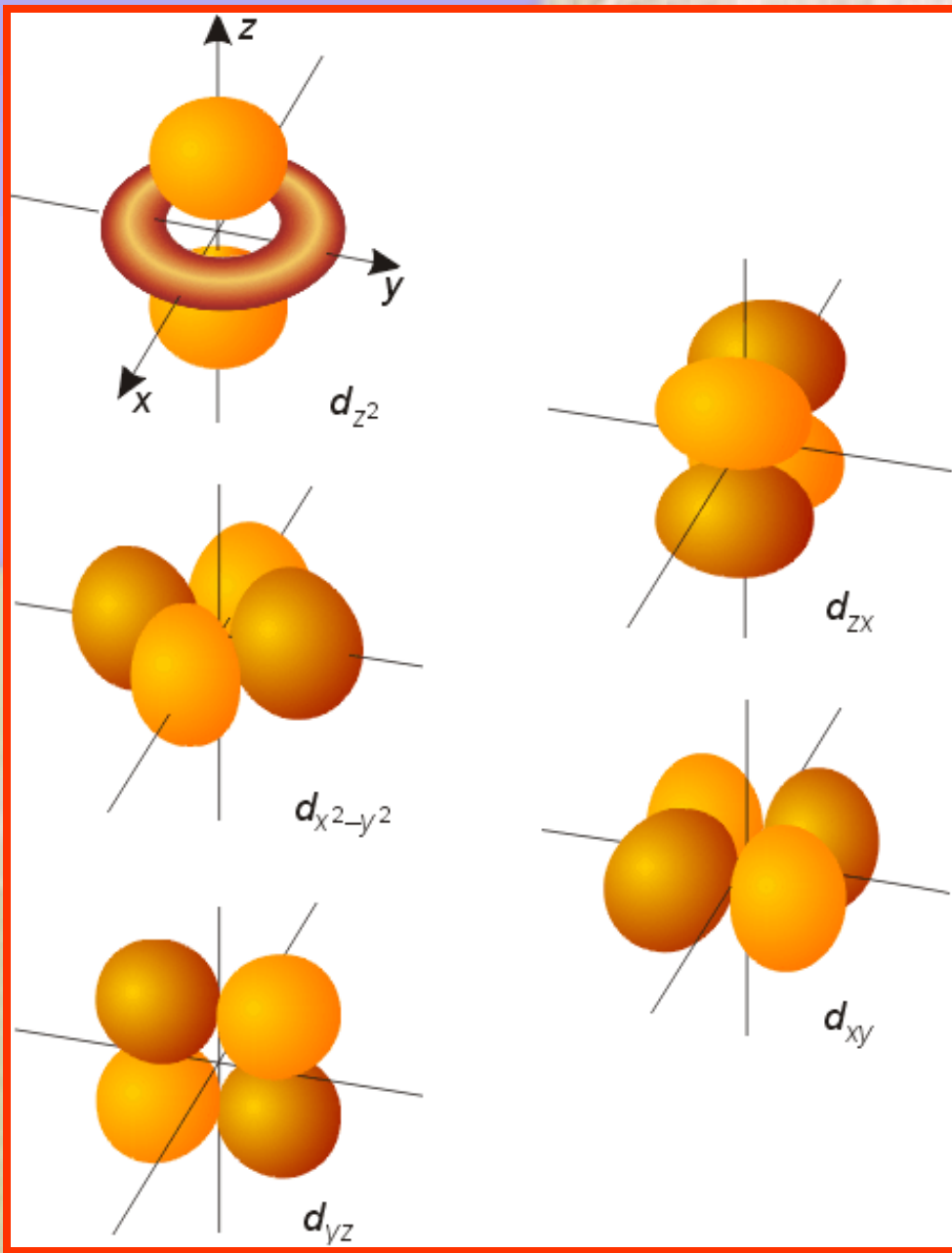
Cada nivel de energía tiene un subnivel s definido por $l = 0$ distinguimos por tanto entre orbitales en diferentes capas electrónicas.

El orbital $1s$ indica el orbital s del primer nivel de energía, $2s$ el orbital s del segundo nivel, $3s$, $4s$, etc.

A partir del segundo nivel de energía $n = 2$ cada nivel contiene además un subnivel p , definido por $l = 1$.

2p, 3p, 4p

Cada subnivel consiste en un conjunto de 3 orbitales atómicos p diferentes, los permitidos por el número m_l , denominados p_x , p_y , p_z indicando los ejes a lo largo de los que se dirige cada uno de los tres orbitales.



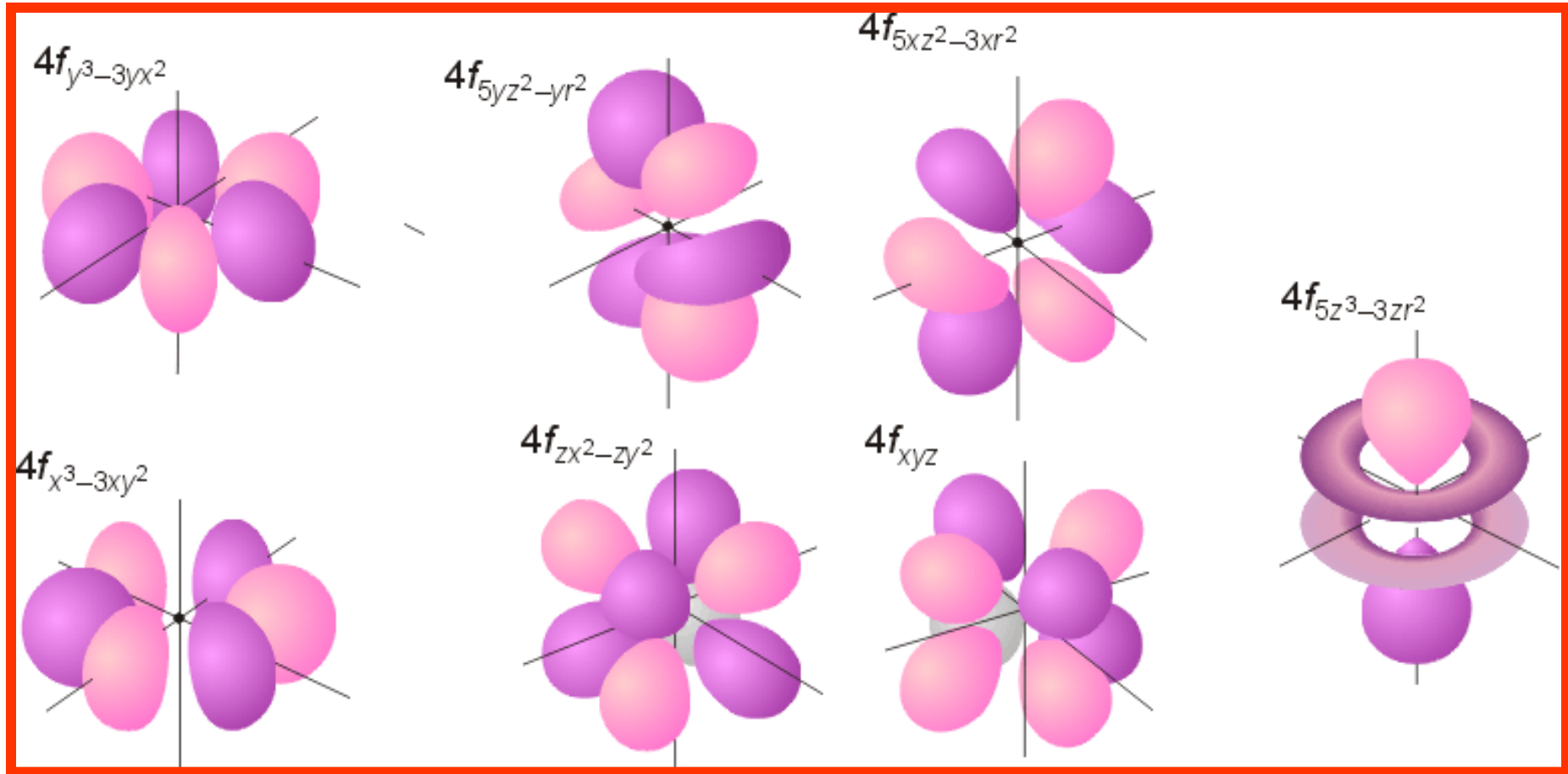
En el tercer nivel de energía, cada nivel contiene un tercer subnivel $l = 2$, compuesto por 5 orbitales atómicos **d**.

3d, 4d, 5d

$m_l = -2, -1, 0, +1, +2$



En cada uno de los niveles 4 y siguientes hay un cuarto subnivel $l = 3$ conteniendo un conjunto de siete orbitales atómicos **f**.



Nivel de Energía n	Número de subniveles por nivel de energía	Número de orbitales atómicos n²	Número máximo de electrones 2n²
1	1	1 (1s)	2
2	2	4 (2s, 2p _x , 2p _y , 2p _z)	8
3	3	9 (3s, 3p _x , 3p _y , 3p _z , y cinco orbitales 3d)	18
4	4	16 (4s, 4p _x , 4p _y , 4p _z , cinco orbitales 4d y siete 4f)	32
5	5	25	50

El cuarto número cuántico **el spin** puede tomar dos valores $+1/2$ or $-1/2$ por tanto cada orbital atómico tiene capacidad para **dos electrones**.

Los electrones actúan como si girasen alrededor de un eje que pasa por sus centros.

Puesto que hay dos posibilidades de giro, el número cuántico tiene dos valores.

Cada spin produce un campo magnético.

Cuando dos electrones tienen spins opuestos la atracción debida a sus campos magnéticos opuestos ayuda a vencer la repulsión de sus cargas iguales, lo que permite que dos electrones ocupen la misma región del espacio, el mismo orbital.

1.3 Estructura atómica. Configuración Electrónica

Cada electrón se describe por un conjunto de números cuánticos.

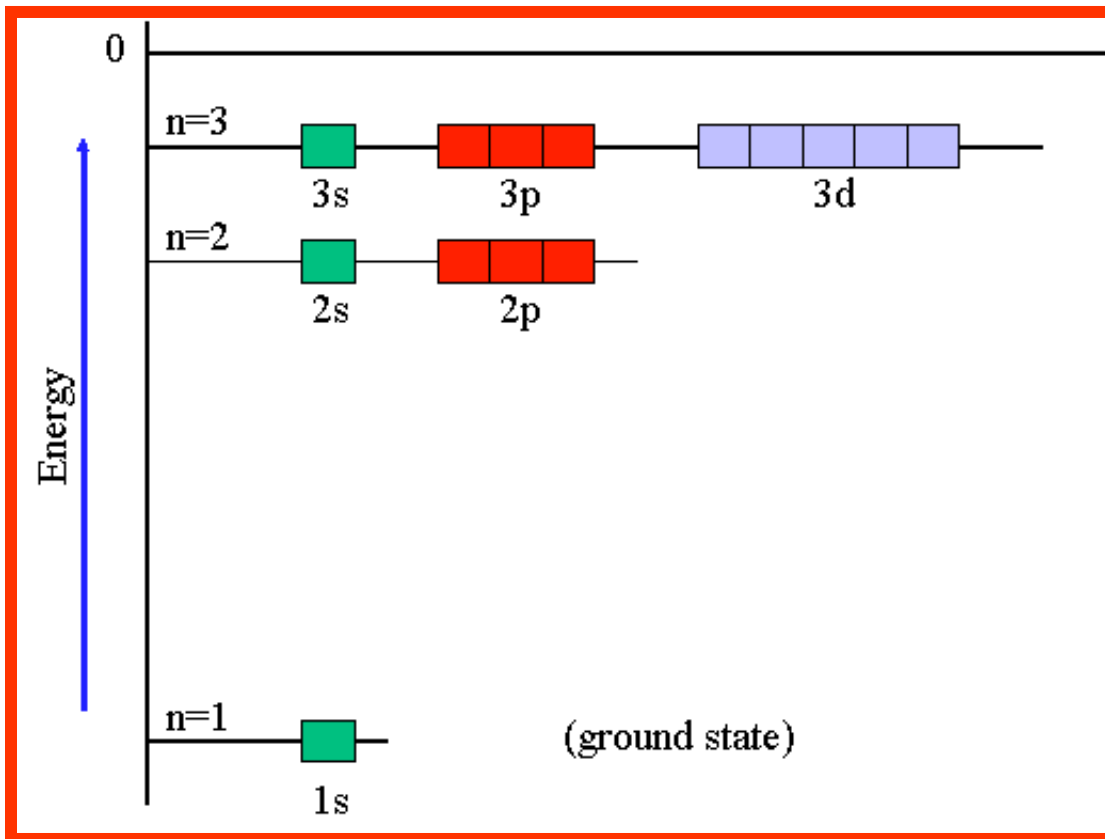
La distribución electrónica de un átomo se denomina **configuración electrónica** y corresponde al átomo aislado en su estado de energía más bajo o menos excitado.

En la construcción de las configuraciones electrónicas del estado fundamental la idea principal es que la energía total del átomo es lo más baja posible, para determinarla se usa el principio Aufbau.

Cada átomo se construye añadiendo el número apropiado de protones, electrones y neutrones especificados por el número atómico y el número másico.

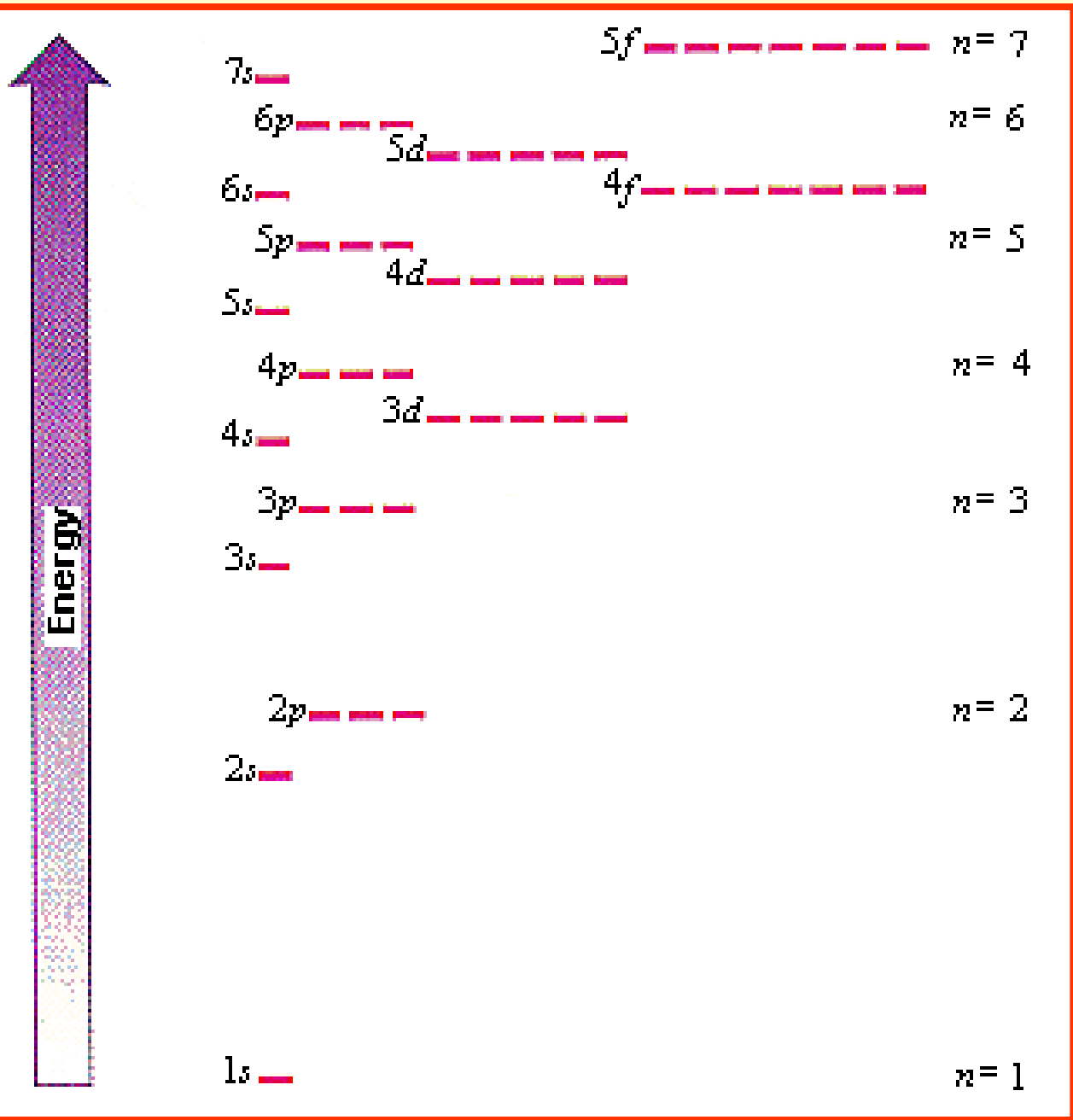
Añadiendo el número necesario de electrones en los orbitales de modo que se obtenga la mínima energía para el átomo

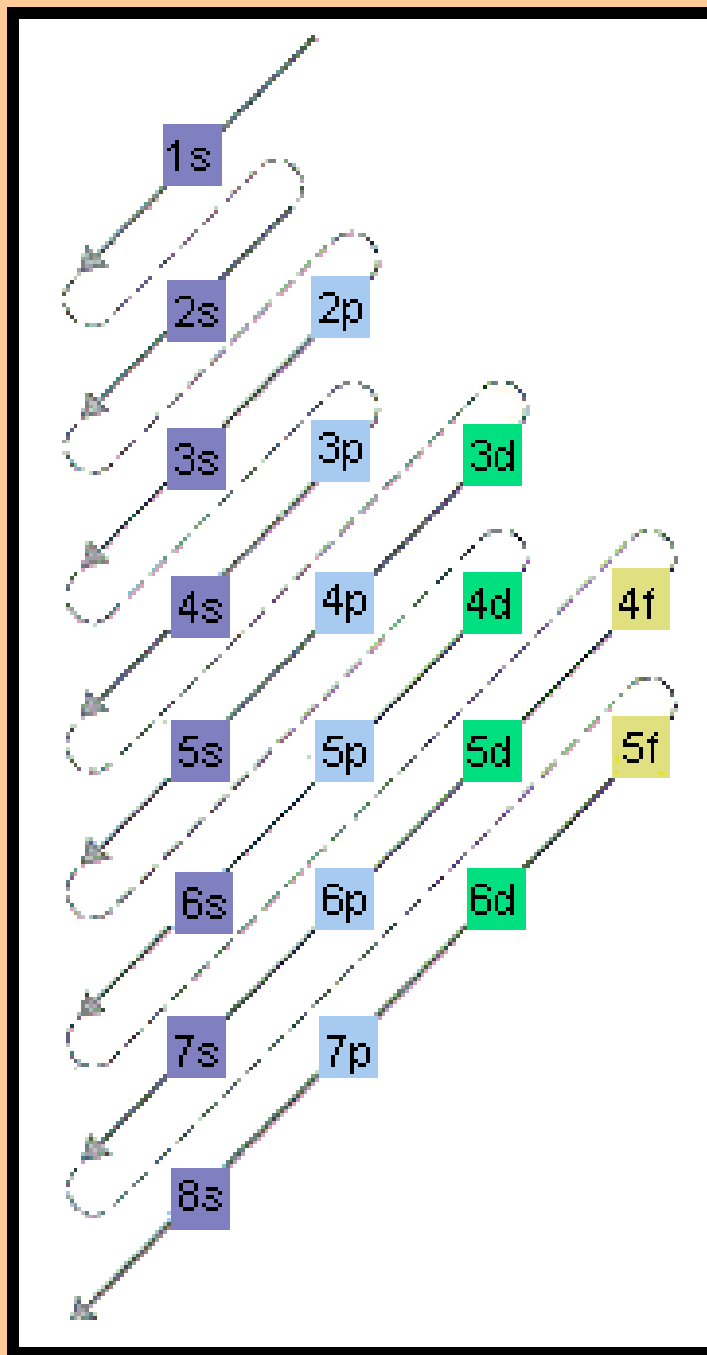
Los orbitales aumentan de energía al aumentar el valor del número cuántico n .
Para un valor dado de n la energía aumenta con el valor creciente de l .



El principio de exclusión de Pauli interviene de forma directa en la construcción de las configuraciones electrónicas.

En un átomo dos electrones no pueden tener los 4 números cuánticos iguales





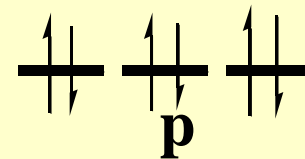
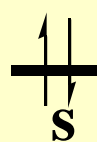
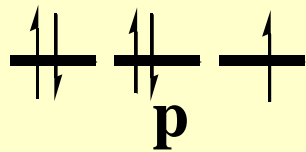
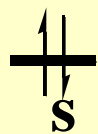
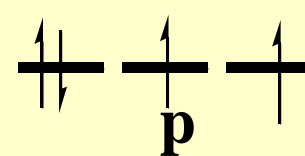
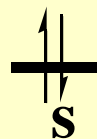
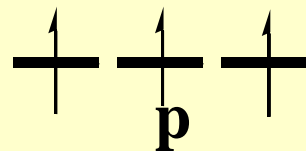
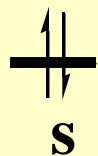
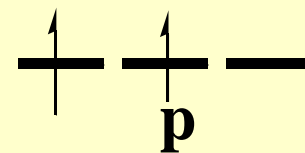
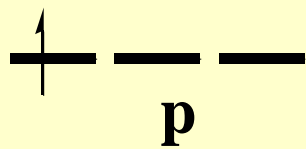
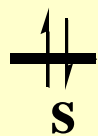
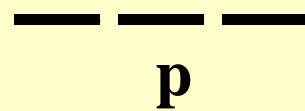
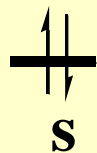
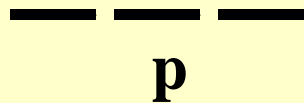
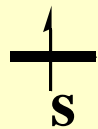
Algunos átomos tienen electrones desapareados en el mismo conjunto de orbitales degenerados, o energéticamente equivalentes.

Dos electrones no pueden ocupar un orbital atómico dado con los mismos valores de números cuánticos, solo si sus spins están apareados.

Sin embargo, aun con spins opuestos los electrones se repelen más que si están en diferentes orbitales.

La regla de Hund nos dice que los electrones deben ocupar todos los orbitales de un subnivel dado antes de empezar a aparearse, se dice que estos electrones desapareados tienen spins paralelos.





Elemento	Configuración. Notación Simplificada	Número atómico Z
${}^1\text{H}$	$1s^1$	1
${}^2\text{He}$	$1s^2$	2
${}^3\text{Li}$	$[\text{He}]2s^1$	3
${}^4\text{Be}$	$[\text{He}]2s^2$	4
${}^5\text{B}$	$[\text{He}]2s^22p^1$	5
${}^6\text{C}$	$[\text{He}]2s^22p^2$	6
${}^7\text{N}$	$[\text{He}]2s^22p^3$	7
${}^8\text{O}$	$[\text{He}]2s^22p^4$	8
${}^9\text{F}$	$[\text{He}]2s^22p^5$	9
${}^{10}\text{Ne}$	$[\text{He}]2s^22p^6$	10
${}^{11}\text{Na}$	$[\text{Ne}]3s^1$	11
${}^{12}\text{Mg}$	$[\text{Ne}]3s^2$	12
${}^{13}\text{Al}$	$[\text{Ne}]3s^23p^1$	13
${}^{14}\text{Si}$	$[\text{Ne}]3s^23p^2$	14
${}^{15}\text{P}$	$[\text{Ne}]3s^23p^3$	15
${}^{16}\text{S}$	$[\text{Ne}]3s^23p^4$	16

${}^{17}\text{Cl}$	$[\text{Ne}]3s^23p^5$	17
${}^{18}\text{Ar}$	$[\text{Ne}]3s^23p^6$	18
${}^{19}\text{K}$	$[\text{Ar}]4s^1$	19
${}^{20}\text{Ca}$	$[\text{Ar}]4s^2$	20
${}^{21}\text{Sc}$	$[\text{Ar}]4s^23d^1$	21
${}^{22}\text{Ti}$	$[\text{Ar}]4s^23d^2$	22
${}^{23}\text{V}$	$[\text{Ar}]4s^23d^3$	23
${}^{24}\text{Cr}$	$[\text{Ar}]4s^13d^5$	24
${}^{25}\text{Mn}$	$[\text{Ar}]4s^23d^5$	25
${}^{26}\text{Fe}$	$[\text{Ar}]4s^23d^6$	26
${}^{27}\text{Co}$	$[\text{Ar}]4s^23d^7$	27
${}^{28}\text{Ni}$	$[\text{Ar}]4s^23d^8$	28
${}^{29}\text{Cu}$	$[\text{Ar}]4s^13d^{10}$	29
${}^{30}\text{Zn}$	$[\text{Ar}]4s^23d^{10}$	30
${}^{31}\text{Ga}$	$[\text{Ar}]4s^23d^{10}4p^1$	31
${}^{32}\text{Ge}$	$[\text{Ar}]4s^23d^{10}4p^2$	32
${}^{33}\text{As}$	$[\text{Ar}]4s^23d^{10}4p^3$	33
${}^{34}\text{Se}$	$[\text{Ar}]4s^23d^{10}4p^4$	34
${}^{35}\text{Br}$	$[\text{Ar}]4s^23d^{10}4p^5$	35
${}^{36}\text{Kr}$	$[\text{Ar}]4s^23d^{10}4p^6$	36

$_{37}\text{Rb}$	$[\text{Kr}]5s^1$	37
$_{38}\text{Sr}$	$[\text{Kr}]5s^2$	38
$_{39}\text{Y}$	$[\text{Kr}]5s^24d^1$	39
$_{40}\text{Zr}$	$[\text{Kr}]5s^24d^2$	40
$_{41}\text{Nb}$	$[\text{Kr}]5s^24d^3$	41
$_{42}\text{Mo}$	$[\text{Kr}]5s^14d^5$	42
$_{43}\text{Tc}$	$[\text{Kr}]5s^24d^5$	43
$_{44}\text{Ru}$	$[\text{Kr}]5s^14d^7$	44
$_{45}\text{Rh}$	$[\text{Kr}]5s^14d^8$	45
$_{46}\text{Pd}$	$[\text{Kr}]5s^04d^{10}$	46
$_{47}\text{Ag}$	$[\text{Kr}]5s^14d^{10}$	47
$_{48}\text{Cd}$	$[\text{Kr}]5s^24d^{10}$	48
$_{49}\text{In}$	$[\text{Kr}]5s^24d^{10}5p^1$	49
$_{50}\text{Sn}$	$[\text{Kr}]5s^24d^{10}5p^2$	50
$_{51}\text{Sb}$	$[\text{Kr}]5s^24d^{10}5p^3$	51
$_{52}\text{Te}$	$[\text{Kr}]5s^24d^{10}5p^4$	52
$_{53}\text{I}$	$[\text{Kr}]5s^24d^{10}5p^5$	53
$_{54}\text{Xe}$	$[\text{Kr}]5s^24d^{10}5p^6$	54

$_{55}\text{Cs}$	$[\text{Xe}]6s^1$	55
$_{56}\text{Ba}$	$[\text{Xe}]6s^2$	56
$_{57}\text{La}$	$[\text{Xe}]6s^25d^1$	57
$_{58}\text{Ce}$	$[\text{Xe}]6s^24f^25d^0$	58
$_{59}\text{Pr}$	$[\text{Xe}]6s^24f^35d^0$	59
$_{60}\text{Nd}$	$[\text{Xe}]6s^24f^45d^0$	60
$_{61}\text{Pm}$	$[\text{Xe}]6s^24f^55d^0$	61
$_{62}\text{Sm}$	$[\text{Xe}]6s^24f^65d^0$	62
$_{63}\text{Eu}$	$[\text{Xe}]6s^24f^75d^0$	63
$_{64}\text{Gd}$	$[\text{Xe}]6s^24f^85d^0$	64
$_{65}\text{Tb}$	$[\text{Xe}]6s^24f^95d^0$	65
$_{66}\text{Dy}$	$[\text{Xe}]6s^24f^{10}5d^0$	66
$_{67}\text{Ho}$	$[\text{Xe}]6s^24f^{11}5d^0$	67
$_{68}\text{Er}$	$[\text{Xe}]6s^24f^{12}5d^0$	68
$_{69}\text{Tm}$	$[\text{Xe}]6s^24f^{13}5d^0$	69
$_{70}\text{Yb}$	$[\text{Xe}]6s^24f^{14}5d^0$	70
$_{71}\text{Lu}$	$[\text{Xe}]6s^24f^{14}5d^1$	71
$_{72}\text{Hf}$	$[\text{Xe}]6s^24f^{14}5d^2$	72

73Ta	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ³	73
74W	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁴	74
75Re	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁵	75
76Os	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁶	76
77Ir	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁷	77
78Pt	[Xe]6s ¹ 4f ¹⁴ 5d ⁹	78
79Au	[Xe]6s ¹ 4f ¹⁴ 5d ¹⁰	79
80Hg	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰	80
81Tl	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ² 6p ¹	81
82Pb	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ² 6p ²	82
83Bi	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ² 6p ³	83
84Po	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ² 6p ⁴	84
85At	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ² 6p ⁵	85
86Rn	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ² 6p ⁶	86
87Fr	[Rn]7s ¹	87
88Ra	[Rn]7s ²	88
89Ac	[Rn]7s ² 6d ¹	89
90Th	[Rn]7s ² 6d ² 5f ⁰	90

91Pa	[Rn]7s ² 6d ¹ 5f ²	91
92U	[Rn]7s ² 6d ¹ 5f ³	92
93Np	[Rn]7s ² 6d ¹ 5f ⁴	93
94Pu	[Rn]7s ² 6d ⁰ 5f ⁶	94
95Am	[Rn]7s ² 5f ⁷	95
96Cm	[Rn]7s ² 6d ¹ 5f ⁷	96
97Bk	[Rn]7s ² 5f ⁹	97
98Cf	[Rn]7s ² 5f ¹⁰	98
99Es	[Rn]7s ² 5f ¹¹	99
100Fm	[Rn]7s ² 5f ¹²	100
101Md	[Rn]7s ² 5f ¹³	101
102No	[Rn]7s ² 5f ¹⁴	102
103Lr	[Rn]7s ² 6d ¹ 5f ¹⁴	103
104	[Rn]7s ² 6d ² 5f ¹⁴	104
105	[Rn]7s ² 6d ³ 5f ¹⁴	105
106	[Rn]7s ² 6d ⁴ 5f ¹⁴	106

Excepciones de metales de transición a las configuraciones electrónicas

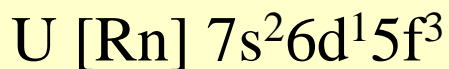
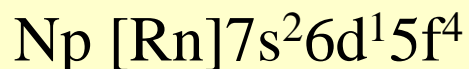
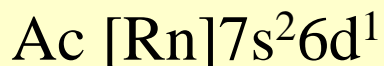
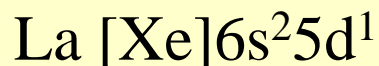
Pequeña diferencia de energía entre orbitales **(n-1)d** y **ns**



El trasvase de electrones del orbital **ns** a orbitales **(n-1)d** puede verse favorecido por la estabilidad de las configuraciones esféricas, es decir, subniveles completos, completos a la mitad o vacíos.



Razonamientos similares pueden hacerse para lantánidos y actínidos para excepciones análogas con orbitales **(n-2)f** and **(n-1)d**



Al formar cationes los electrones se sacan primero de los orbitales **np**, luego **ns** y finalmente **(n-1)d**

Tabla Periódica

En 1869 Dmitri Mendeleev enunció la ley periódica de los elementos



Elementos de los grupos principales

s block

p block

Elementos de transición

d block

1	2											13	14	15	16	17	18	
1s														2p			2	
H																	He	
3	4											5	6	7	8	9	10	
2s														2p				
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
11	12											13	14	15	16	17	18	
3s														3p				
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar	
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	
4s														4p				
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	
5s														5p				
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	
6s														6p				
Cs	Ba	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
87	88	89	104	105	106	107	108	109	110	111	112							
7s																		
Fr	Ra	Ac†	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt										

Elementos de transición interna

f block

														64	65						
														4f							
58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71								
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu								
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103								
														5f							
†																					
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr								

La Sociedad Química Australiana (Royal Australian Chemical Institute, RACI)

<http://www.raci.org.au/periodic-table-on-show>

PERIODIC TABLE OF THE ELEMENTS

<http://www.ktf-split.hr/periodni/en/>

PERIOD	GROUP 1 IA		GROUP NUMBERS IUPAC RECOMMENDATION (1985)										GROUP NUMBERS CHEMICAL ABSTRACT SERVICE (1986)						GROUP 18 VIIIA	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
1	H 1.0079 HYDROGEN																	He 4.0026 HELIUM		
2	Li 6.941 LITHIUM	Be 9.0122 BERYLLIUM											B 10.811 BORON	C 12.011 CARBON	N 14.007 NITROGEN	O 15.999 OXYGEN	F 18.998 FLUORINE	Ne 20.180 NEON		
3	Na 22.990 SODIUM	Mg 24.305 MAGNESIUM											Al 26.982 ALUMINUM	Si 28.086 SILICON	P 30.974 PHOSPHORUS	S 32.065 SULFUR	Cl 35.453 CHLORINE	Ar 39.948 ARGON		
4	K 39.098 POTASSIUM	Ca 40.078 CALCIUM	Sc 44.956 SCANDIUM	Ti 47.867 TITANIUM	V 50.942 VANADIUM	Cr 51.996 CHROMIUM	Mn 54.938 MANGANESE	Fe 55.845 IRON	Co 58.933 COBALT	Ni 58.693 NICKEL	Cu 63.546 COPPER	Zn 65.39 ZINC	Ga 69.723 GALLIUM	Ge 72.64 GERMANIUM	As 74.922 ARSENIC	Se 78.96 SELENIUM	Br 79.904 BROMINE	Kr 83.80 KRYPTON		
5	Rb 85.468 RUBIDIUM	Sr 87.62 STRONTIUM	Y 88.906 YTRIUM	Zr 91.224 ZIRCONIUM	Nb 92.906 NIOBIUM	Mo 95.94 MOLYBDENUM	Tc (98) TECHNETIUM	Ru 101.07 RUTHENIUM	Rh 102.91 RHODIUM	Pd 106.42 PALLADIUM	Ag 107.87 SILVER	Cd 112.41 CADMIUM	In 114.82 INDIUM	Sn 118.71 TIN	Sb 121.76 ANTIMONY	Te 127.60 TELLURIUM	I 126.90 IODINE	Xe 131.29 XENON		
6	Cs 132.91 CAESIUM	Ba 137.33 BARIUM	La-Lu 57-71 Lanthanide	Hf 178.49 HAFNIUM	Ta 180.95 TANTALUM	W 183.84 TUNGSTEN	Re 186.21 RHENIUM	Os 190.23 OSMIUM	Ir 192.22 IRIDIUM	Pt 195.08 PLATINUM	Au 196.97 GOLD	Hg 200.59 MERCURY	Tl 204.38 THALLIUM	Pb 207.2 LEAD	Bi 208.98 BISMUTH	Po (209) POLONIUM	At (210) ASTATINE	Rn (222) RADON		
7	Fr 87 (223) FRANCIUM	Ra 88 (226) RADIUM	Ac-Lr 89-103 Actinide	Rf 104 (261) RUTHERFORDIUM	Db 105 (262) DUBNIUM	Sg 106 (266) SEABORGIUM	Bh 107 (264) BOHRLIUM	Hs 108 (277) HASSIUM	Mt 109 (268) MEITNERIUM	Uun 110 (281) UNUNNIUM	Uuu 111 (272) UNUNUNIUM	Uub 112 (285) UNUNBIUM			Uuq 114 (289) UNUNQUADIUM					

LANTHANIDE

Copyright © 1999-2002 EnG (en@kf-split.hr)

(1) Pure Appl. Chem., 73, No. 4, 887-893 (2001)

Relative atomic mass is shown with five significant figures. For elements having no stable nuclides, the value enclosed in brackets indicates the mass number of the longest-lived isotopes of the element.

However, three such elements (Th, Pa, and U) do have a characteristic terrestrial isotopic composition, and for these an atomic weight is tabulated.

57 138.91 La LANTHANUM	58 140.12 Ce CERIUM	59 140.91 Pr PRASEODYMIUM	60 144.24 Nd NEODYMIUM	61 (145) Pm PROMETHIUM	62 150.36 Sm SAMARIUM	63 151.96 Eu EUROPIUM	64 157.25 Gd GADOLINIUM	65 158.93 Tb TERBIUM	66 162.50 Dy DYSPROSIUM	67 164.93 Ho HOLMIUM	68 167.26 Er ERBIUM	69 168.93 Tm THULIUM	70 173.04 Yb YTTERIUM	71 174.97 Lu LUTETIUM
--	---	---	--	--	---	---	---	--	---	--	---	--	---	---

ACTINIDE

89 (227) Ac ACTINIUM	90 232.04 Th THORIUM	91 231.04 Pa PROTACTINIUM	92 238.03 U URANIUM	93 (237) Np NEPTUNIUM	94 (244) Pu PLUTONIUM	95 (243) Am AMERICIUM	96 (247) Cm CURIUM	97 (247) Bk BERKELIUM	98 (251) Cf CALIFORNIUM	99 (252) Es EINSTEINIUM	100 (257) Fm FERMIUM	101 (258) Md MENDELEVIUM	102 (259) No NOBELIUM	103 (262) Lr LAWRENCIUM
--	--	---	---	---	---	---	--	---	---	---	--	--	---	---

Editor: Aditya Nathar (adivar@mslinc.com)

CANCIONES PARA APRENDERSE LA TABLA PERIÓDICA

<http://www.youtube.com/watch?v=zUDDiWtFtEM>

<http://www.youtube.com/watch?v=Uy0m7jnyv6U&feature=related>

<http://www.youtube.com/watch?v=Apr7MdbHGQo&feature=related>

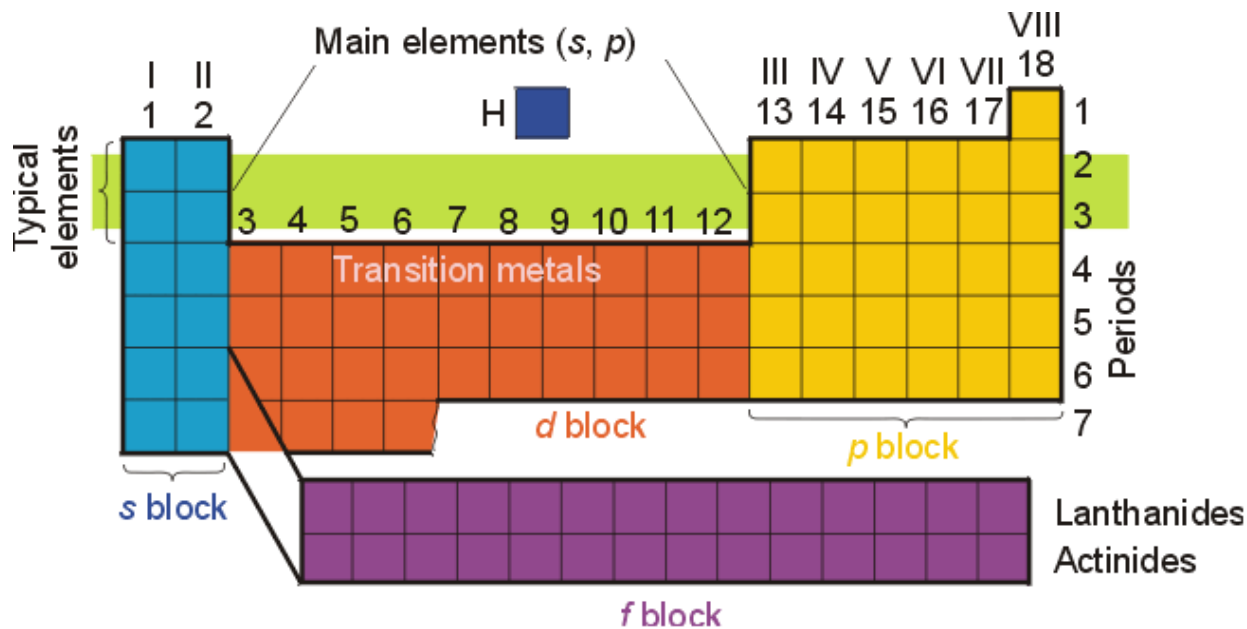
<http://www.youtube.com/watch?v=8h2tUj-WbdU&feature=related>

<http://www.youtube.com/watch?v=OduTDUGeAXE&feature=related>

<http://www.youtube.com/watch?v=AGZ20OrmYBs&feature=related>

<http://www.youtube.com/watch?v=l5cbfXht-18&feature=related>

1.4. Propiedades periódicas de los elementos

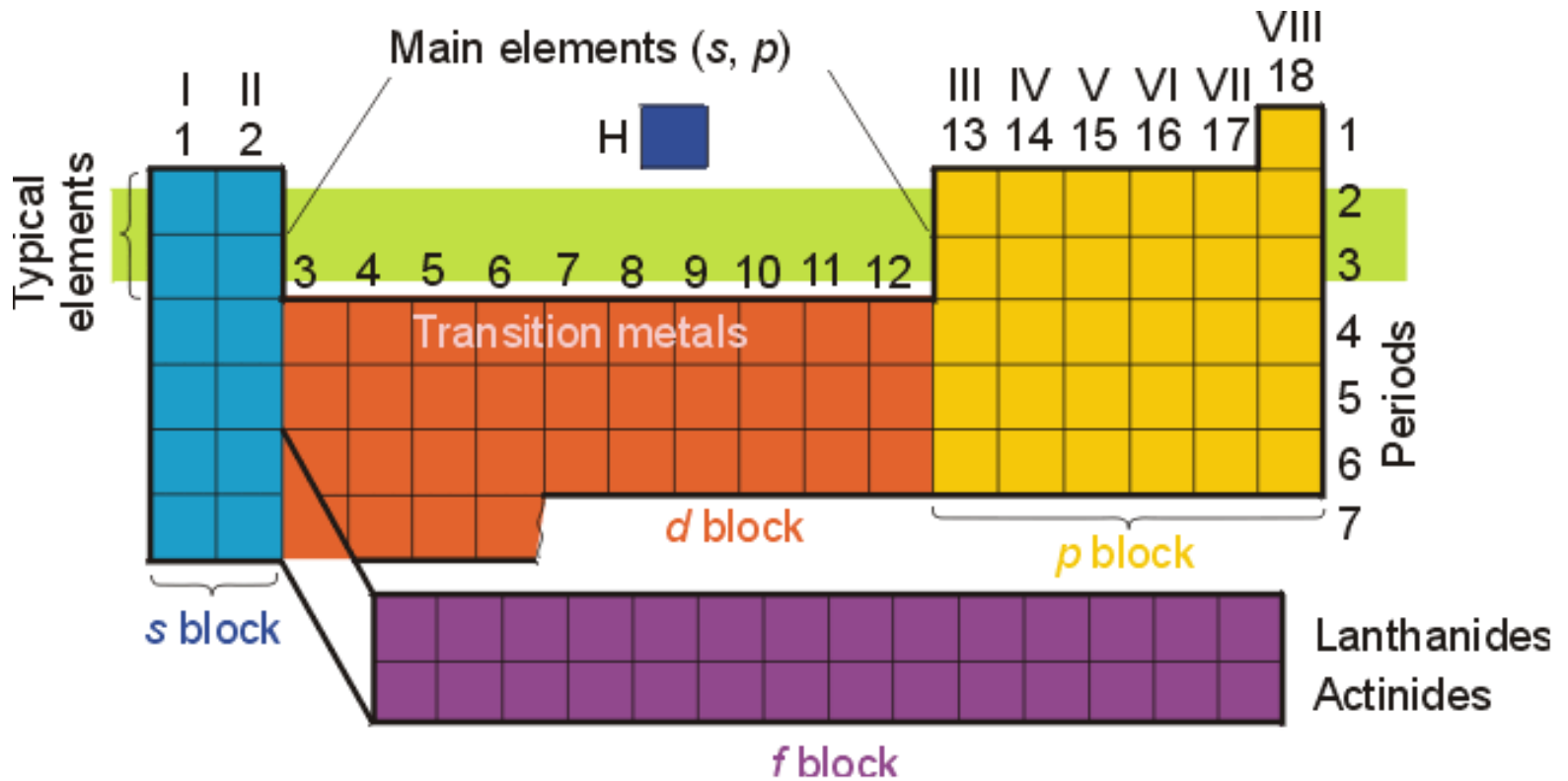


Un punto de vista es dividir la tabla periódica en grupos **A** y **B**. Los grupos **A** contienen elementos en los que están siendo ocupados orbitales **s** y **p**. Los elementos de cualquier grupo **A** tienen configuraciones y propiedades químicas similares.

La actual tabla periódica es una representación sistemática de las configuraciones electrónicas de los elementos.

Los elementos están distribuidos en bloques basados en las clases de orbitales atómicos que están siendo ocupados.

Los grupos **B** son aquellos en los que hay uno o dos electrones en el orbital **s** del nivel de energía más alto ocupado y están siendo ocupados los orbitales **d** de un nivel de energía inferior.



Otra posibilidad es considerar a la tabla periódica constituida por 7 períodos horizontales, 18 grupos verticales numerados del 1 al 18. Existe además otro grupo constituidos por 2 series de elementos lantanidos y actinidos.

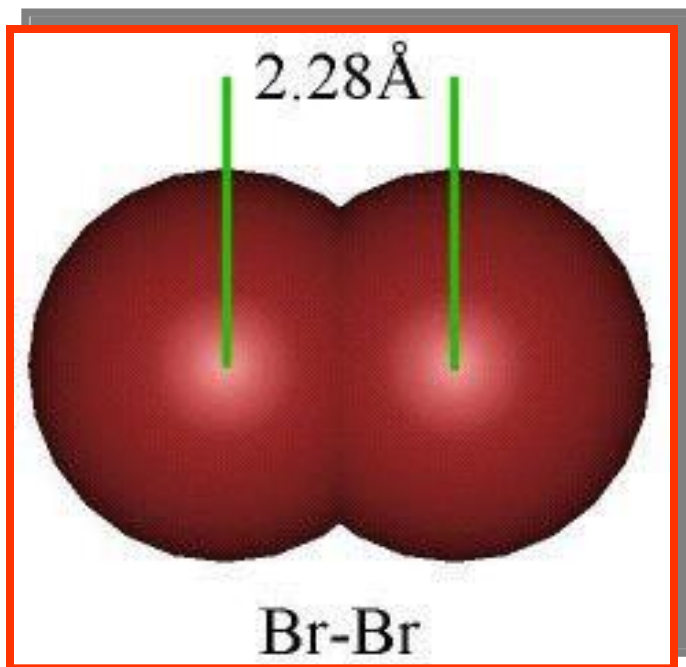
Los grupos 1 y 2 forman el bloque s, grupos 3-12 bloque d, 13-17 bloque p, los lantanidos y actinidos forman el bloque f.

1.4.1 Periodicidad de las propiedades físicas

1.4.1.1 Radio atómico

La mecánica cuántica nos ha demostrado que un átomo no tiene límite definido, resulta por tanto contradictorio definir el radio o el tamaño de un átomo.

Sin embargo, es posible calcular el radio atómico asumiendo que los átomos están representados por esferas adyacentes cuando están enlazados formando moléculas.



La distancia **Br-Br** en la molécula de **Br₂** es 2.28 Å, por tanto el radio del átomo de Br es 1.14 Å

La distancia de enlace **C-C** es 1.54 Å, por tanto el radio del carbono es de 0.77 Å

A partir de estos datos se puede realizar una *estimación* de la distancia **C-Br**, que será aproximadamente igual a $1.14 + 0.77 = 1.91 \text{ Å}$

El radio atómico se relaciona con el tamaño de los orbitales externos (el número cuántico principal n) y la carga nuclear efectiva.

En un átomo cada electrón es simultáneamente:
atraído por los protones del núcleo
repelido por los otros electrones

La carga nuclear efectiva, es la atracción ejercida por el núcleo positivo, y experimentada por un electrón en un nivel de energía externo.

Es menor que la carga nuclear real, debido a que la atracción de los electrones de la capa externa por el núcleo esta parcialmente compensada por la repulsión que sufren por los electrones situados en capas más internas.

Este efecto se denomina apantallamiento o escudo.

La carga nuclear efectiva, (Z_{eff}) es igual al número de protones en el núcleo (Z ó número atómico) menos el promedio de electrones entre el electrón en cuestión y el núcleo (S)

$$Z_{\text{eff}} = Z - S$$

$$Z_{\text{eff}} = Z - S$$

Para calcular el efecto pantalla **S**, los electrones se clasifican en grupos. Cada orbital forma un grupo, excepto los orbitales **s** y **p** de cada nivel, que constituyen un grupo único.

El orden de los grupos es 1s, (2s,2p), (3s,3p), 3d, (4s,4p), 4d, 4f.

El valor de **S** se obtiene aplicando las reglas de Slater:

- 1.- los electrones situados en orbitales más externos que el electrón considerado no ejercen efecto pantalla.
- 2.- Para cada uno de los electrones restantes de un mismo grupo **0,35**; excepto para electrones **1s**, para los que se resta **0,30**.
- 3.- Si el electrón considerado es **s** o **p**, **0,85** unidades por cada electrón del grupo inferior inmediato y **1** unidad por cada electrón de los grupos más internos.
- 4.- Si el electrón considerado es **d** o **f**, **1** unidad por cada electrón de niveles inferiores.

${}^2\text{He}$: $1s^2$; $S1s = 1 \times 0,30 = 0,30$

$Z_{\text{ef}} = 2 - 0,30 = 1,70$

${}^9\text{F}$: $1s^2 2s^2 2p^5$ $S2(s,p) = (6 \times 0,35) + (2 \times 0,85) = 3,80$

$Z_{\text{ef}} = 9 - 3,80 = 5,20$

${}^{11}\text{Na}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ $S3(s) = (8 \times 0,85) + (2 \times 1) = 8,80$

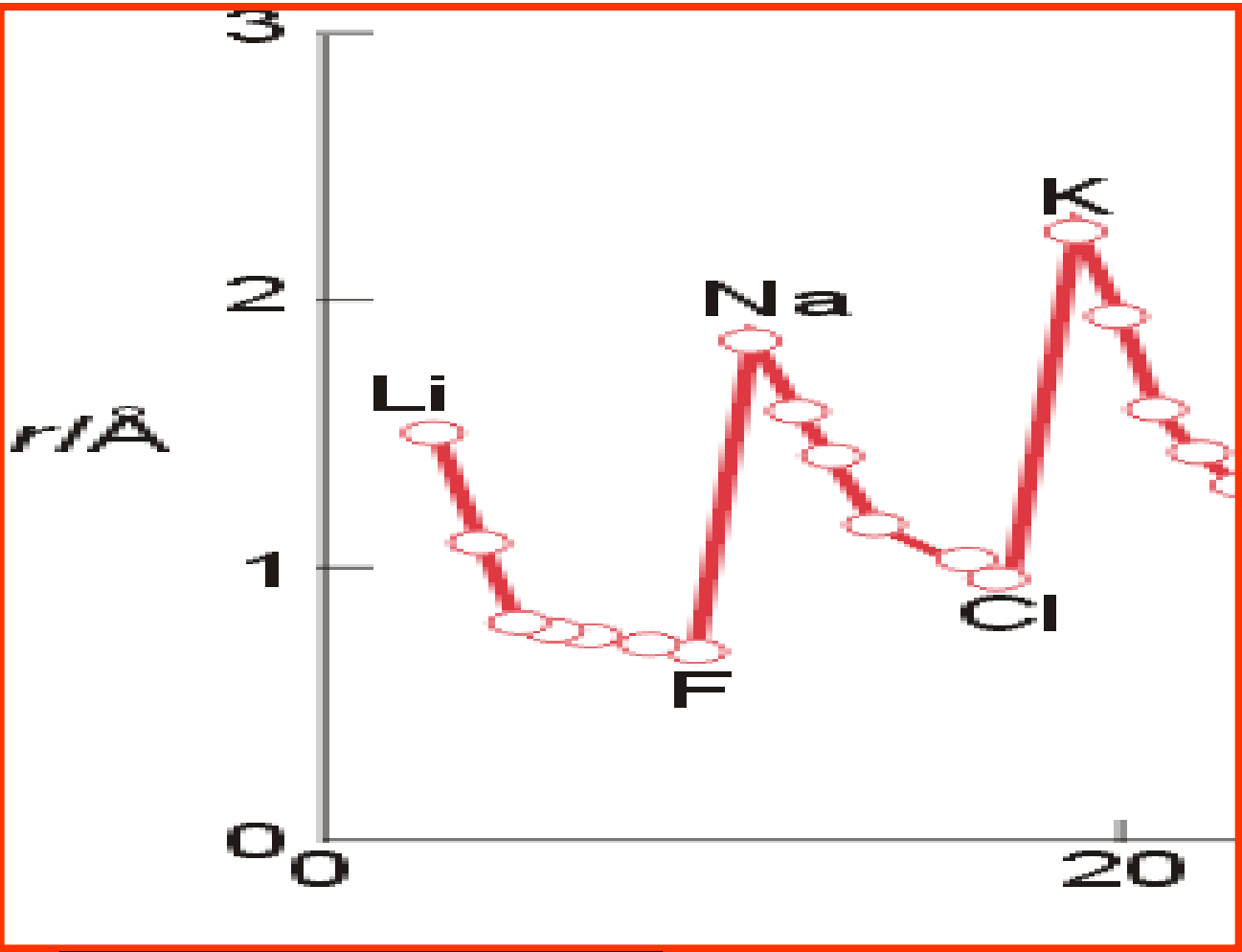
$Z_{\text{ef}} = 11 - 8,80 = 2,20$

${}^{12}\text{Mg}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ $S3(s) = 0,35 + (8 \times 0,85) + (2 \times 1) = 9,15$

$Z_{\text{ef}} = 12 - 9,15 = 2,85$

${}^{13}\text{Al}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ $S3(s,p) = (2 \times 0,35) + (8 \times 0,85) + (2 \times 1) = 9,50$

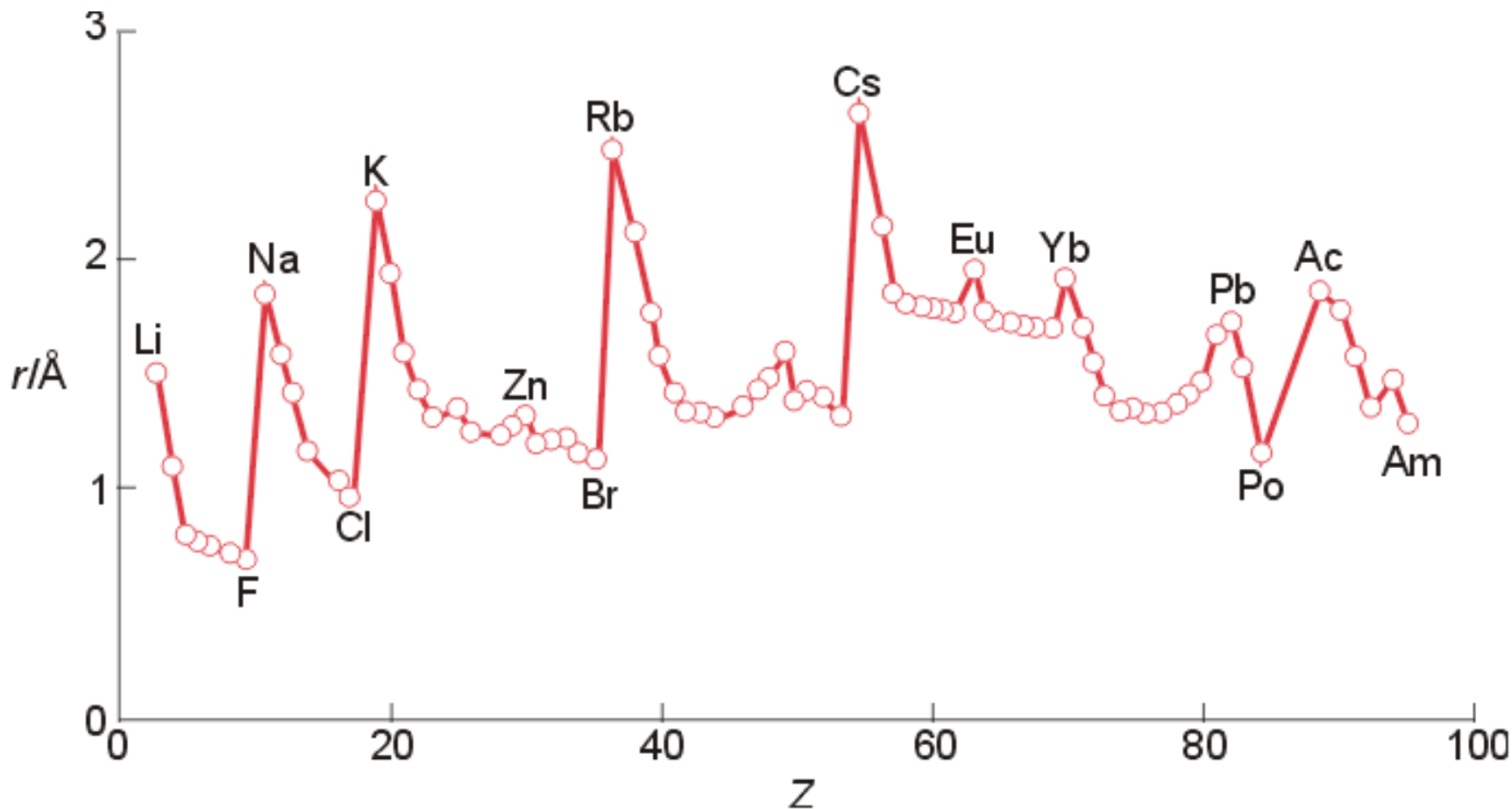
$Z_{\text{ef}} = 13 - 9,50 = 3,50$

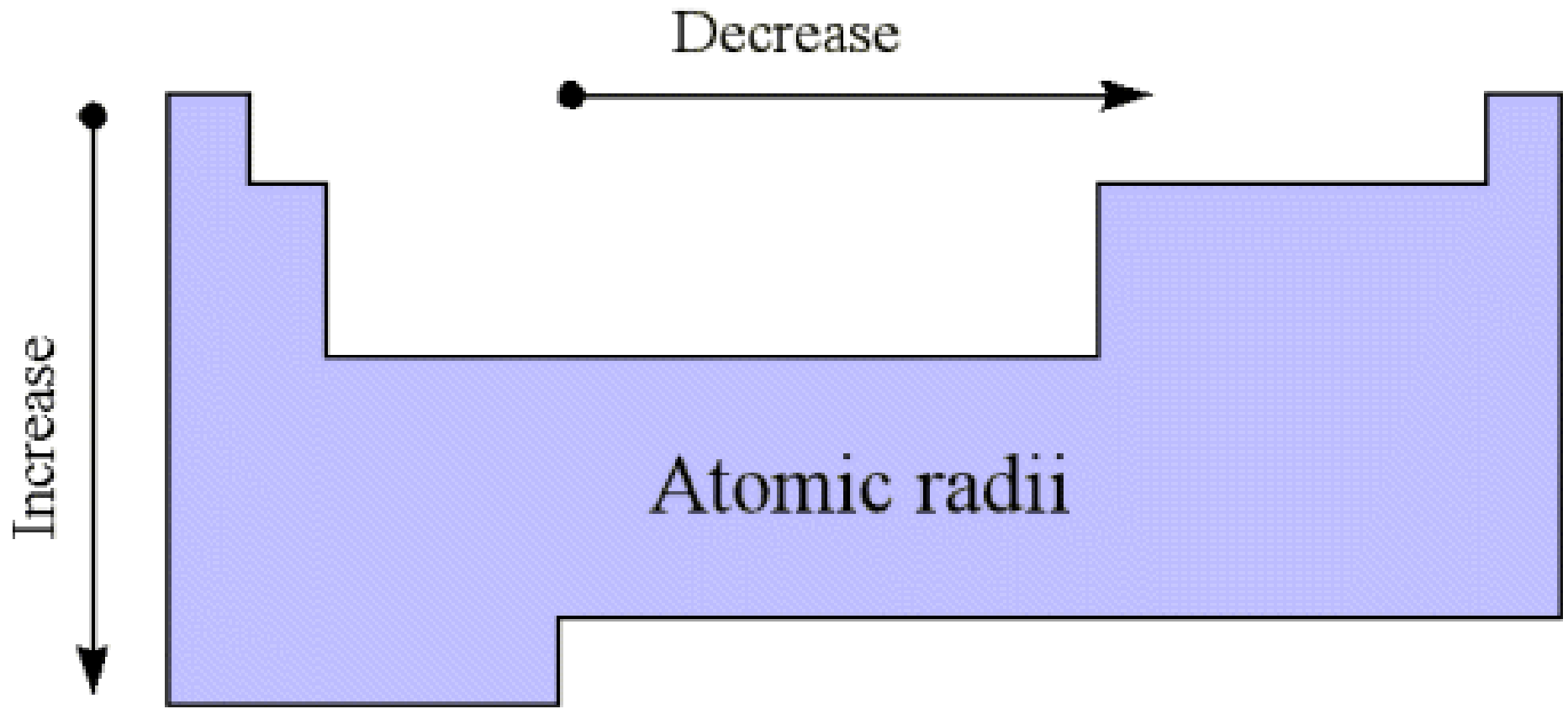


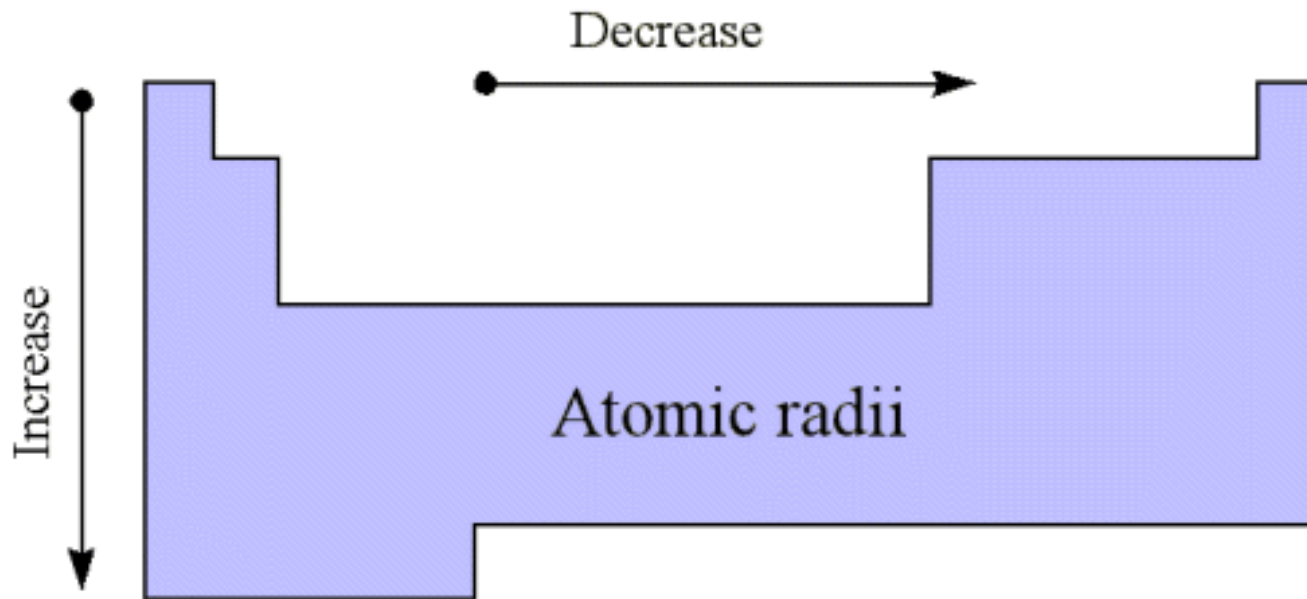
Los electrones se colocan en orbitales con el mismo **n** pero se contraen progresivamente por el aumento de carga nuclear efectiva que soportan los electrones externos.

El radio atómico disminuye a lo largo de un período.

El comportamiento anterior se invierte en los metales de transición a partir del 5 elemento ya que los electrones internos (n-1)d apantallan bien a los más externos ns.







Al bajar en un grupo el tamaño de los átomos aumenta ya que el número cuántico principal aumenta.

Los electrones de valencia, los más externos permanecen constantes

Los electrones con efecto de apantalla aumentan pero también la carga nuclear

El efecto neto que la carga nuclear efectiva es prácticamente constante.

Comparando el aumento del radio al bajar en el grupo vemos que el fenómeno conocido como La contracción de los lantánidos es la responsable de que los metales de transición de la segunda serie tengan un tamaño similar a los de la tercera serie, se introducen 14 nuevos elementos que provocan un efecto de amortiguación.

Sc															Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Y															Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg

Radio metálico (pm)

Sc **162**

Y **180**

La **187**

Radio metálico (pm)

Ti **147**

Zr **160**

Hf **159**

Radio metálico (pm)

Cu **128**

Ag **144**

Au **144**

La contracción de los lantánidos restringe el aumento del radio iónico del periodo 5 al periodo 6

La carga nuclear efectiva aumenta a medida que avanzamos en el periodo 6 de los lantánidos (4f).

Esto hace que la carga nuclear efectiva para los metales que llenan orbitales 5d sea mayor de lo esperado.

El resultado es que el tamaño de los metales que llenan orbitales 4d es similar a los que llenan orbitales 5d.

1.4.1.2 Radio Iónico

Cuando un átomo metálico pierde uno o más electrones formándose un ion positivo hay un exceso de carga nuclear actuando sobre los electrones del catión resultante, en consecuencia los cationes son más pequeños que el átomo del que proceden.

Comparando los radios iónicos de cationes isoelectrónicos Na^+ y Mg^{2+}

Tienen el mismo número de electrones 10, en idéntica configuración $1s^2, 2s^2, 2p^6$.

Mg^{2+} es más pequeño que Na^+ porque su carga nuclear es mayor $Z = 12$ que para sodio $Z = 11$.

Por tanto, los radios de cationes isoelectrónicos son tanto menores cuando más positiva sea su carga.

Los aniones son mayores que los átomos de los que proceden

Su carga nuclear Z es constante pero su carga nuclear efectiva Z_{ef} disminuye debido a la existencia de electrones adicionales, la fuerza de atracción sobre los electrones es menos y las repulsiones entre ellos aumentan.

Los radios iónicos de aniones isoelectrónicos son tanto mayores cuanto más negativa sea su carga.

Atomic Radii of Alkali Metal Elements and Ions



Li (1.23Å)



Li⁺ (0.68Å)



Na (1.57Å)



Na⁺ (0.98Å)



K (2.02Å)



K⁺ (1.33Å)



Rb (2.16Å)



Rb⁺ (1.48Å)

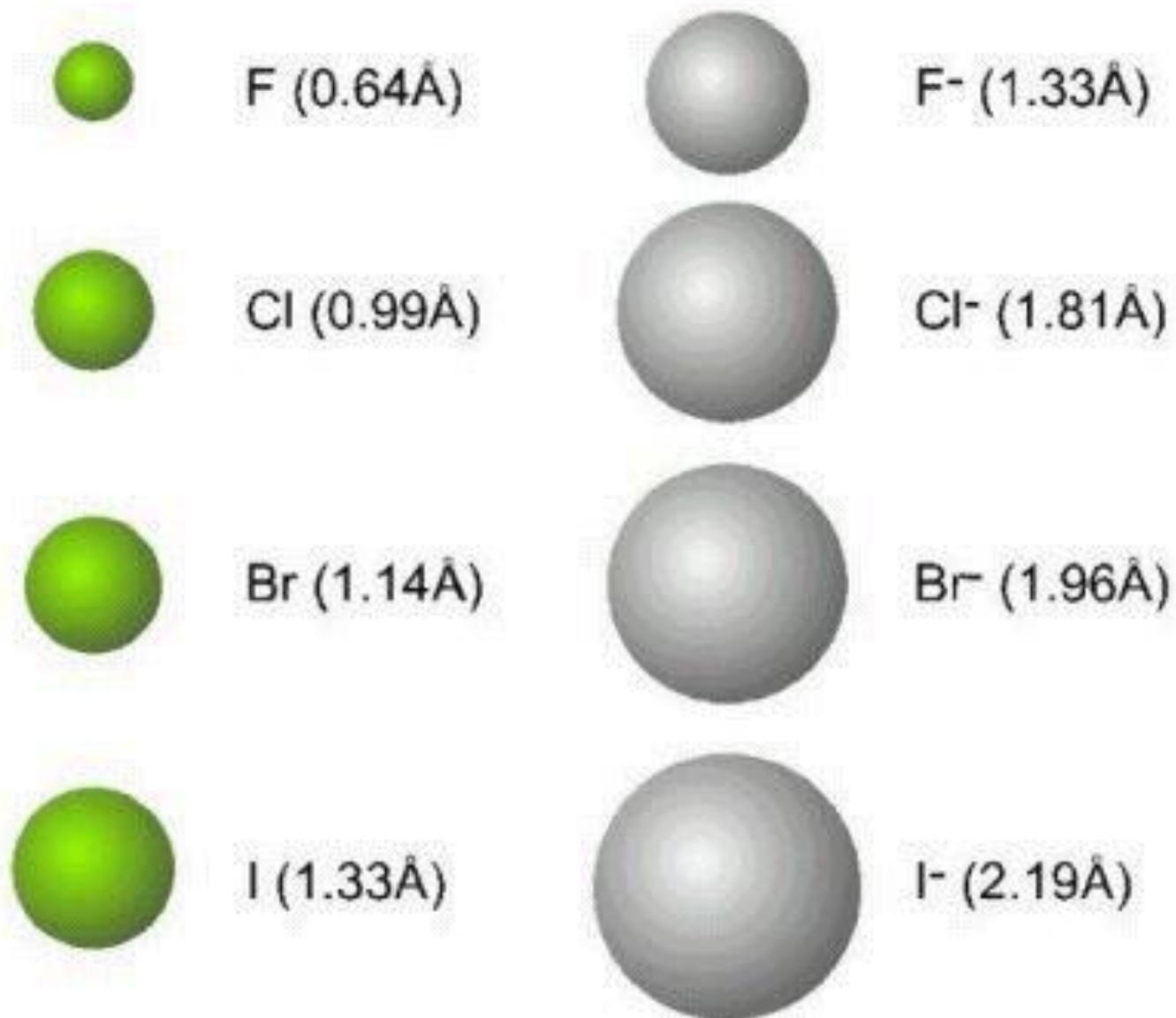


Cs (2.35Å)



Cs⁺ (1.67Å)

Atomic Radii of Halogen Elements and Ions



Atomic Radii of an Isoelectronic Group of Ions

Z = 8



O²⁻ (1.45Å)

Z = 9



F⁻ (1.33Å)

Z = 11



Na⁺ (0.98Å)

Z = 12



Mg²⁺ (0.65Å)

Z = 13

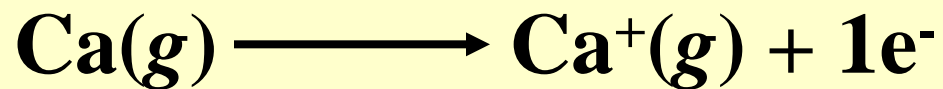


Al³⁺ (0.45Å)

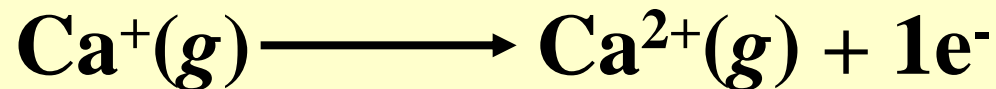
1.4.1.3 Potencial (Energía) de Ionización

La energía de ionización mide la fuerza con que un átomo mantiene unidos sus electrones.

El primer potencial de ionización se define como la energía necesaria para separar el electrón menos fuertemente unido de un átomo gaseoso aislado para formar un ion de carga +1.



El segundo potencial de ionización es la energía necesaria para arrancar el siguiente electrón del átomo.



Cuanto mayor es el valor de la energía de ionización más difícil es arrancar el electrón.

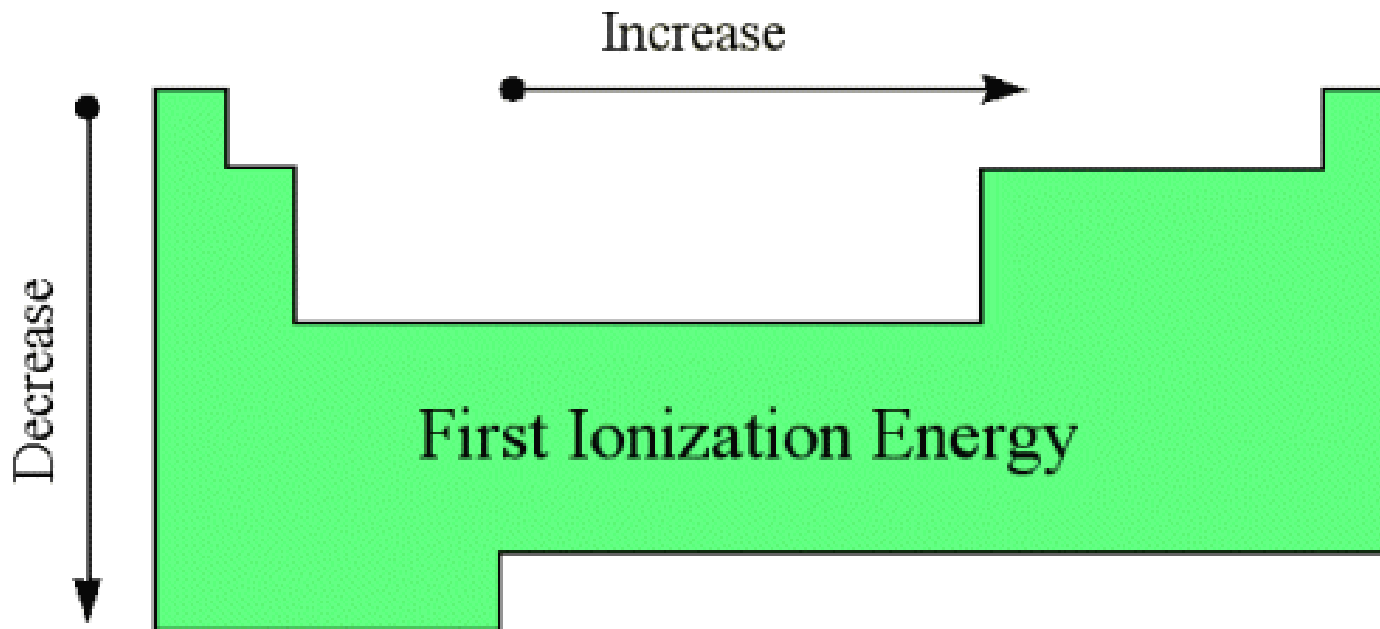
El segundo potencial de ionización es siempre mayor que el primer potencial ya que aumenta la carga nuclear efectiva. Z permanece constante pero disminuye la repulsión entre los electrones restante.

Es siempre más difícil arrancar electrón de un catión (ion cargado positivamente) que del correspondiente un átomo neutro.

Ionization energies (kJ/mol)			
Elemento	I_1	I_2	I_3
Na	496	4560	
Mg	738	1450	7730
Al	577	1816	2744

Se observa también un importante aumento del potencial de ionización al arrancar electrones de los niveles internos, con valores más bajos de n , que están más cercanos al núcleo y por tanto sufren una mayor atracción.

Estos electrones internos están fuertemente unidos al átomo no van a ser ionizados ni compartidos con otros átomos en la formación de enlaces.

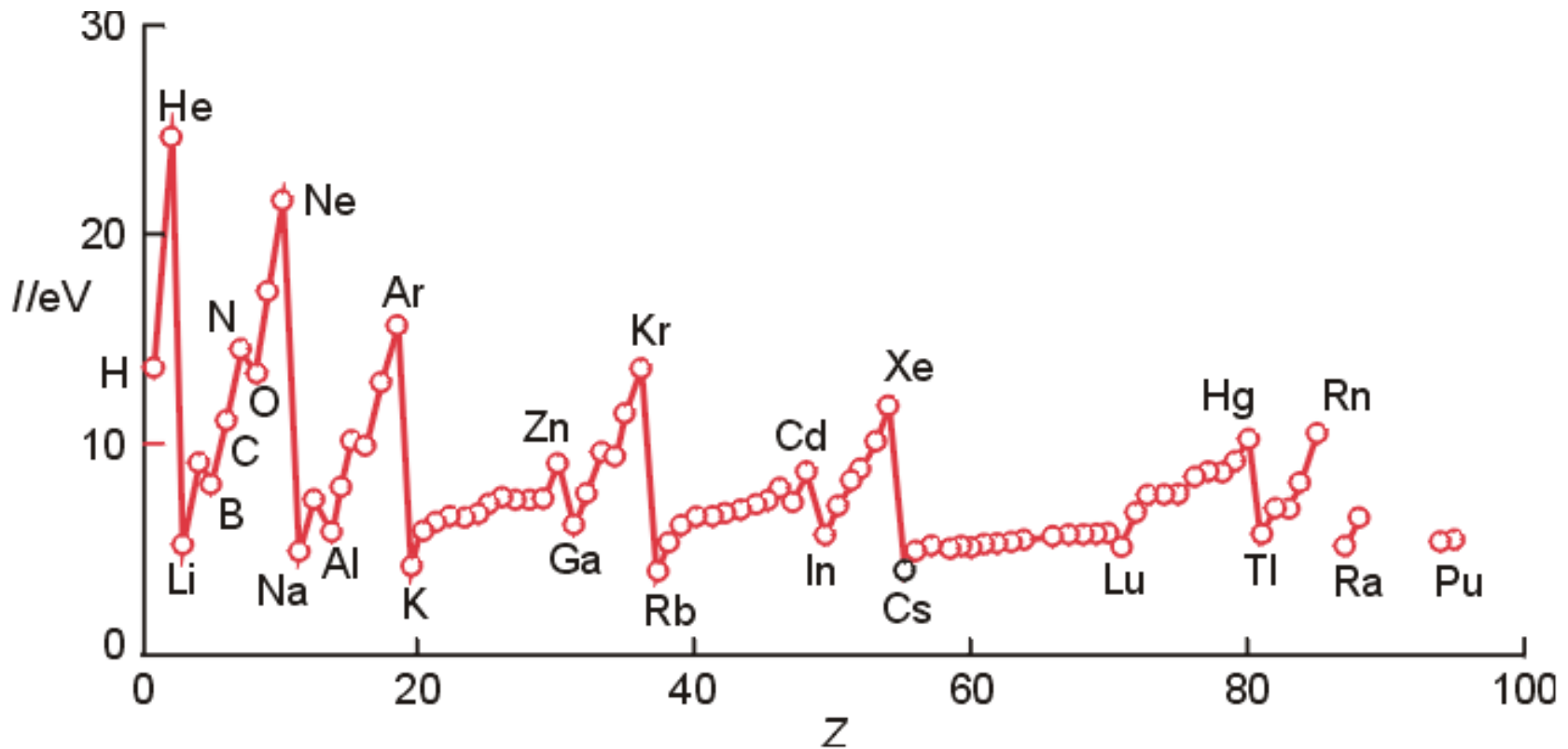


General trends for the energy required to remove the first electron (first ionization energy) of an element

El comportamiento es inverso al del radio atómico disminuye al bajar en un grupo y aumenta a lo largo de un período.

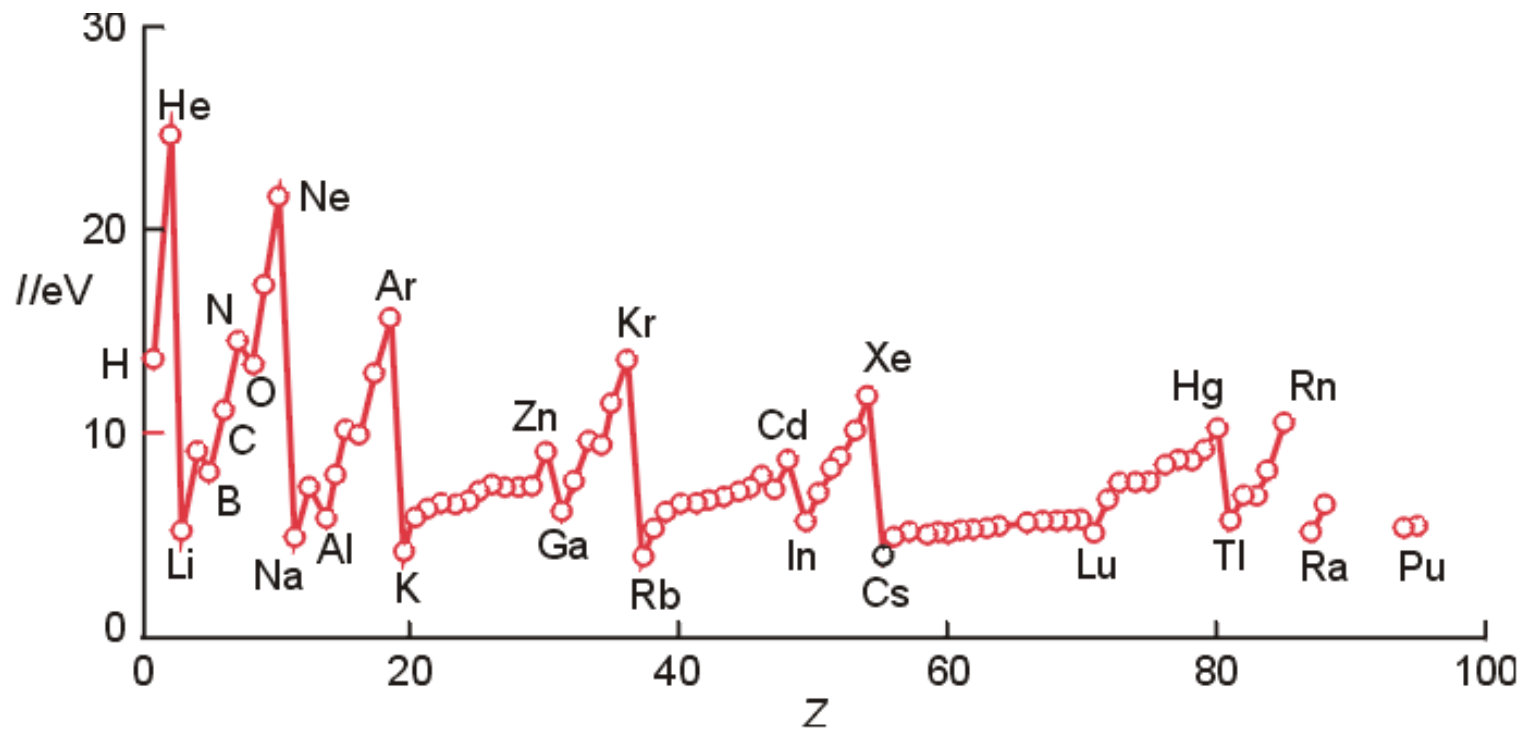
Al bajar en un grupo la distancia al núcleo aumenta y por tanto la atracción que el núcleo ejerce sobre el electrón disminuye.

A lo largo de un periodo la carga nuclear efectiva aumenta y la distancia del electrón al núcleo disminuye, el núcleo ejerce por tanto mayor atracción.



Los metales del grupo 1 Li, Na, K, Rb, Cs tienen potenciales de ionización muy bajos, únicamente tiene un electrón en su nivel de energía y los átomos son los más grandes de su período.

Las primeras energías de ionización de los elementos del grupo 2 (IIA) Be, Mg, Ca, Sr, Ba son significativamente superiores.



Existen ciertas irregularidades que pueden ser justificadas por la estabilidad de los subniveles llenos o semillenos.

Las primeras energías de ionización de los elementos del grupo 13 B, Al, Ga, In, Tl son excepciones a las tendencias horizontales generales, son más bajas que los elementos del grupo 2 ya que tienen únicamente un electrón en sus orbitales **p** más externos.

Los elementos del grupo 15 presentan también valores altos, estos elementos tienen 3 orbitales **p** semiocupados, mientras que los elementos del grupo 16 tienen valores bajos, son también una excepción en la tendencia horizontal ya que arrancar un electrón significa llegar a tener 3 orbitales **p** semiocupados, situación más estable.

1.4.1.4. Afinidad electrónica

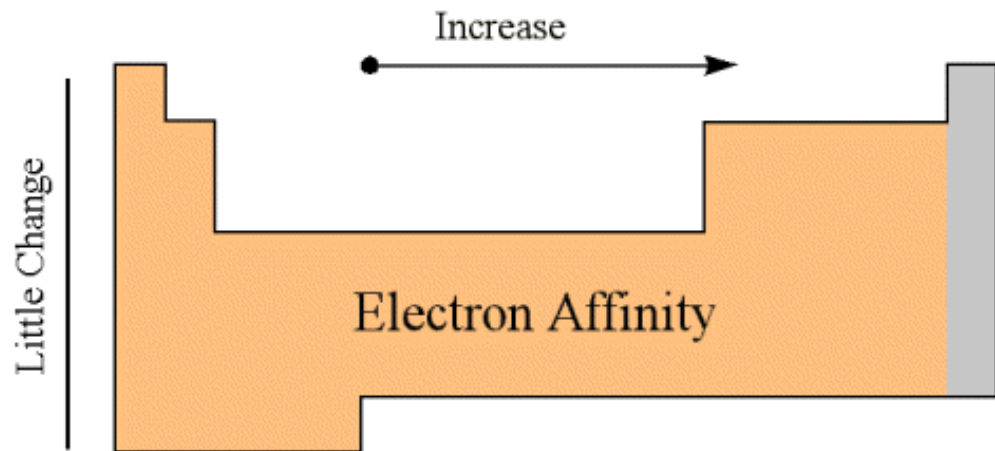
Los átomos pueden ganar electrones para formar iones negativos (aniones)

Afinidad electrónica se define como el cambio de energía asociado al proceso en el que un átomo aislado gaseoso gana un electrón para formar un ion con carga -1 .

La convención es asignar un valor positivo cuando la energía se absorbe y un valor negativo cuando se libera, para la mayoría de los elementos la energía se libera.

Cuanto mayor es la tendencia del átomo por el electrón extra más exotérmico es el proceso.





Elemento	Ion	E (kJ/mol)
F	F⁻	-328
Cl	Cl⁻	-349
Br	Br⁻	-325
I	I⁻	-295

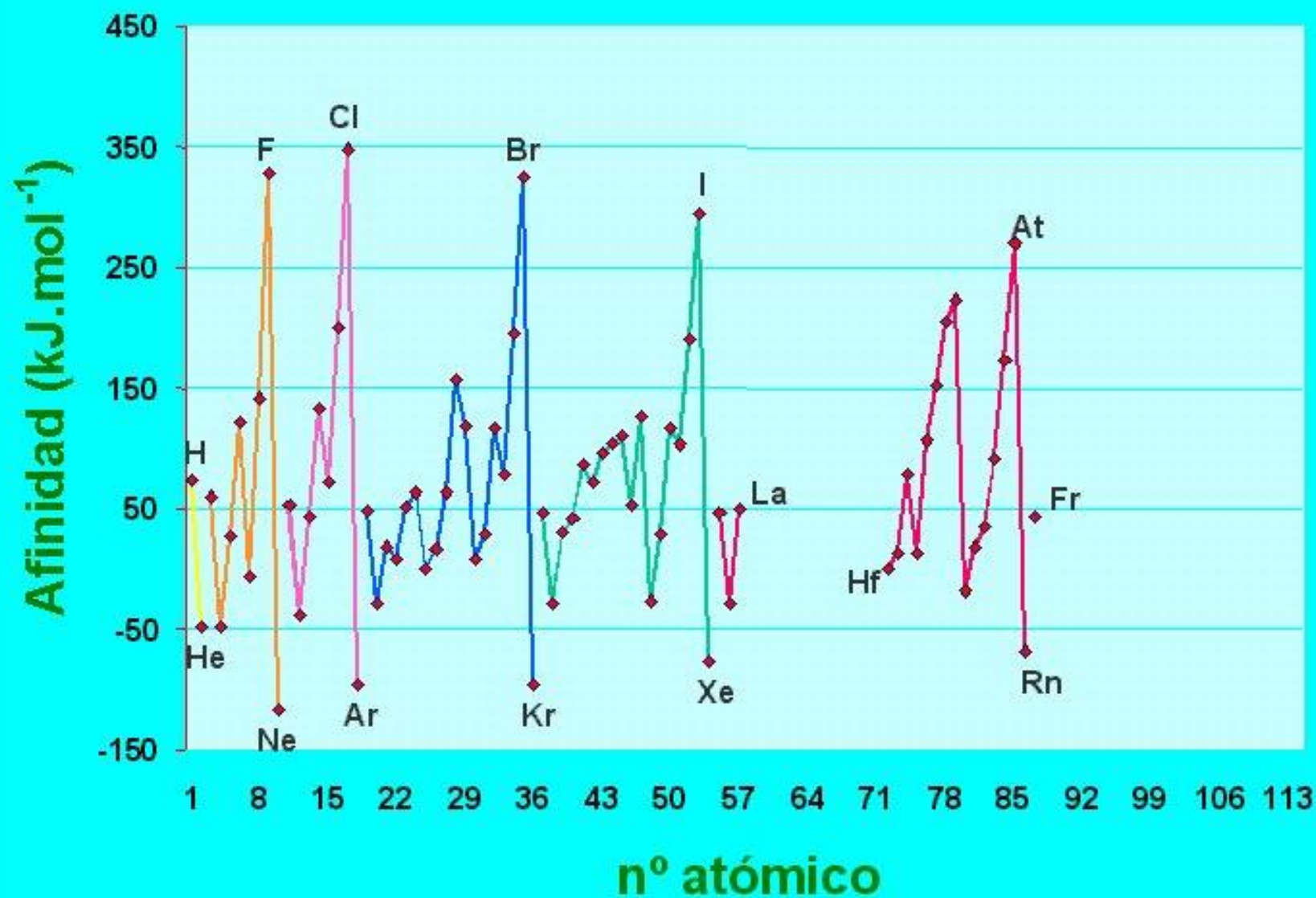
General trends for the affinity of an element for the addition of an electron

La tendencia general de AE a lo largo de la tabla periódica es tomar valores más negativos a medida que avanzamos en un periodo, a lo largo de un grupo AE no cambia significativamente.

La distancia respecto al núcleo aumenta con el valor de **n** y por tanto disminuye la atracción, sin embargo, la nube de electrones es más difusa y disminuyen las repulsiones.

A pesar de lo expuesto la variación de la afinidad electrónica a lo largo de la tabla periódica no es regular.

Variación de la afinidad electrónica



Los halógenos, grupo 17 son los que presentan mayor tendencia a captar electrones ya que adquieren la configuración de gas noble ns^2np^6 , presentan por tanto afinidades electrónicas negativas y valores altos en valor absoluto.

Los grupos 2 y 18 presentan capas **s** y **p** llenas, un electrón adicional se colocaría en un orbital de mayor energía, los valores de AE son por tanto positivos, el proceso no es favorable.

El grupo 15 es también un irregularidad en la tendencia general, tiene valores negativos pero menores en valor absoluto que el 14, ya que un electrón adicional nos llevaría de una configuración ns^2np^3 con orbitales p semillenos a una situación más inestable ns^2np^4 .

1.4.1.5. Electronegatividad

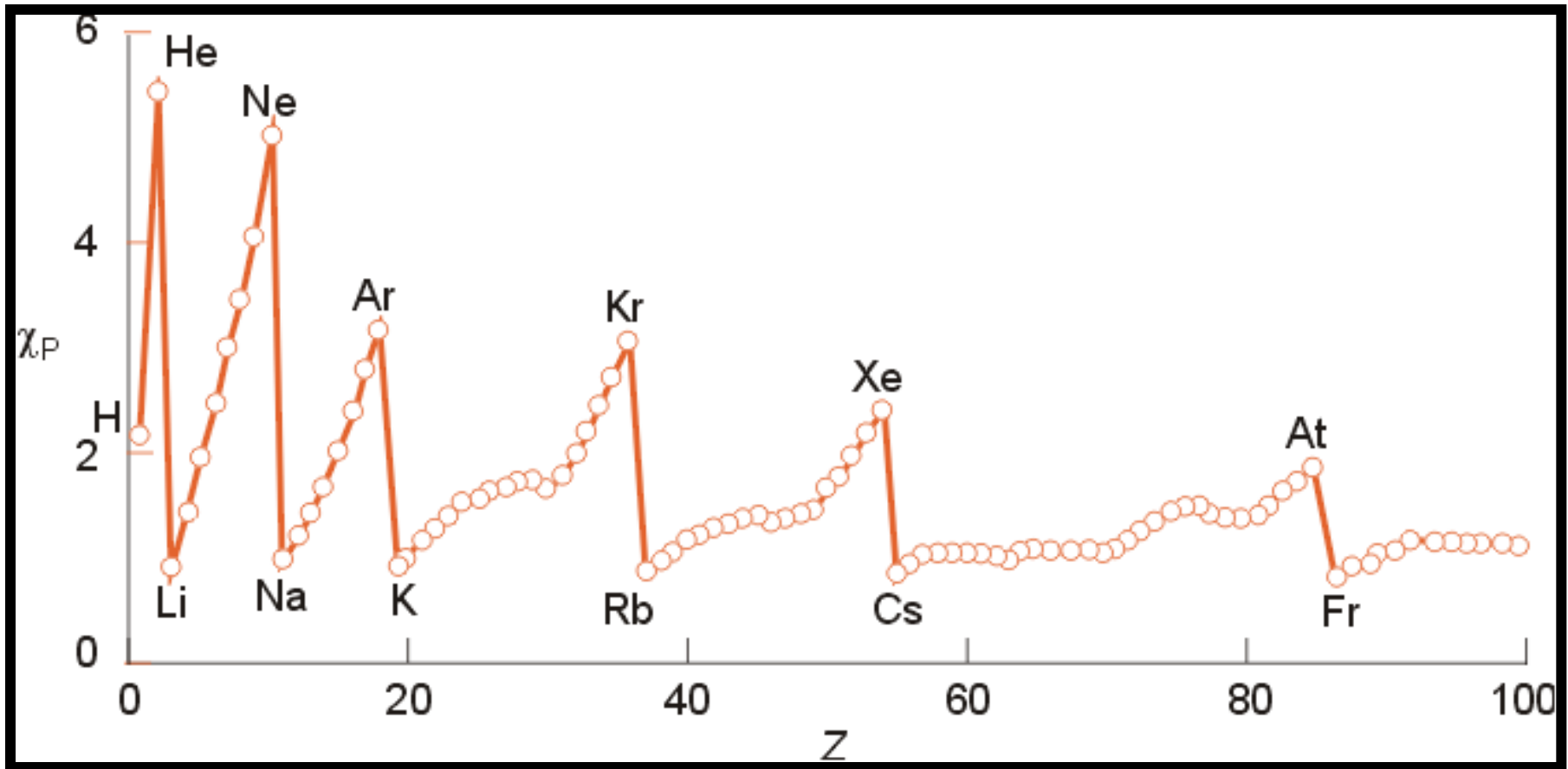
La electronegatividad de un elemento es una medida de la tendencia de un átomo a atraer los electrones cuando está químicamente combinado con otro átomo.

Los elementos con electronegatividades altas, los no metales, a menudo ganan electrones para formar aniones, los elementos con electronegatividades bajas a menudo pierden electrones para formar cationes.

Se expresa en una escala algo arbitraria llamada **escala de Pauling**, que asigna al F el máximo valor de electronegatividad, **4,0**, el resto de valores están referenciados al valor del F.



Para elementos representativos (bloque s y p) la electronegatividad aumenta de izquierda a derecha en un período y de abajo a arriba en un grupo.



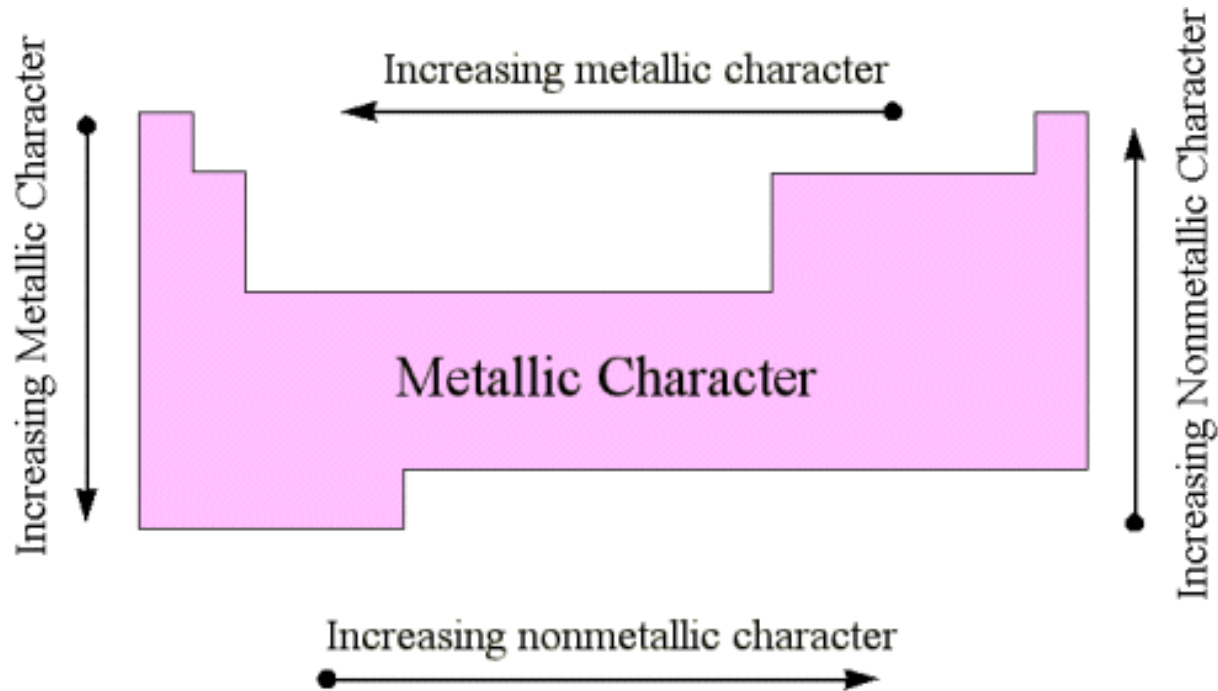
1.4.1.6. Carácter metálico y no metálico

Una tendencia periódica fundamental es la división de los elementos en metales, no metales y metaloides.

Metales, izquierda y centro de la tabla

No metales, derecha arriba

Metaloides. División entre metales y no metales



General trends for the metallic character of an element
(metallic character is the *opposite* of nonmetallic character)

Metales	No metales
Lustre brillante, diversos colores aunque casi todos son plateados.	No tienen lustre (brillo), diversos colores
En estado sólido son dúctiles y maleables	Sólidos quebradizos, algunos duros otros blandos.
Buenos conductores del calor y la electricidad .	Malos conductores
Casi todos los óxidos metálicos son sólidos iónicos básicos.	Los óxidos no metálicos son sustancias moleculares que forman disoluciones ácidas.
Tienden a formar cationes en disolución acuosa.	Tienden a formar aniones u oxoaniones en disolución acuosa.

Metales

La mayor parte de los metales son maleables, puede convertirse en láminas y dúctiles pueden estirar para formar hilos.

Todos los metales son sólidos a temperatura ambiente excepto el mercurio que es un líquido.

Los metales tienen bajas energías de ionización y tienen tendencia a perder electrones (oxidarse) cuando están implicados en reacciones químicas.

Los metales alcalinos grupo 1 presentan estado de oxidación 1^+ (pierden el electrón de la capa **ns**)

Los metales alcalinoterreos grupo 2 presentan estado de oxidación $+2$, pierden los 2 electrones de la capa **ns**.

En metales de transición la variedad de estados de oxidación es mucho más amplia.

Los compuestos formados por un metal y un no metal suelen ser compuestos iónicos.

La mayor parte de los óxidos metálicos son óxidos básicos, es decir, cuando se disuelven en agua reacciona para dar hidróxidos metálicos.

Metal oxide + water \longrightarrow metal hydroxide



Metal oxide + acid \longrightarrow salt + water



No Metales

Los puntos de fusión de los no metales son generalmente más bajos que los metales

Los compuestos formados por no metales son sustancias moleculares

Los no metales cuando reaccionan con los metales tienden a ganar electrones formándose aniones.

No metal + Metal \longrightarrow Sal



La mayor parte de los óxidos no metálicos son óxidos ácidos, disuelven en agua formando ácidos.

Óxido no metal + agua \longrightarrow ácido



Los óxidos no metálicos pueden combinarse con bases formando sales.

Óxido no metal + base \longrightarrow sal



Los siguientes no metales se presentan en la naturaleza como moléculas diatómicas.



Metaloides

Presentan propiedades intermedias entre metales y no metales. Por ejemplo, el silicio presenta brillo metálico pero es quebradizo en lugar de maleable y es además un mal conductor del calor y la electricidad comparado con los metales.

Varios de los metaloides son semiconductores y constituyen los principales elementos empleados en la fabricación de chips y circuitos integrados para ordenadores

1.5. Estructura Molecular. Enlace Covalente

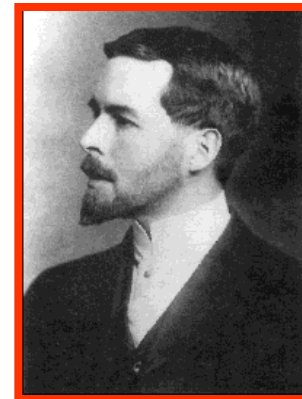
1.5.1. Teoría de Lewis. Regla del Octeto



En el período 1916-1919 dos químicos Langmuir y Koseel formularon una importante propuesta sobre el enlace químico: “Las configuraciones electrónicas de los átomos de gases nobles tienen algo especial que es la causa de su poca inercia química”

Los átomos de otros elementos se combinan unos con otros para adquirir configuraciones electrónicas como las de los gases nobles.

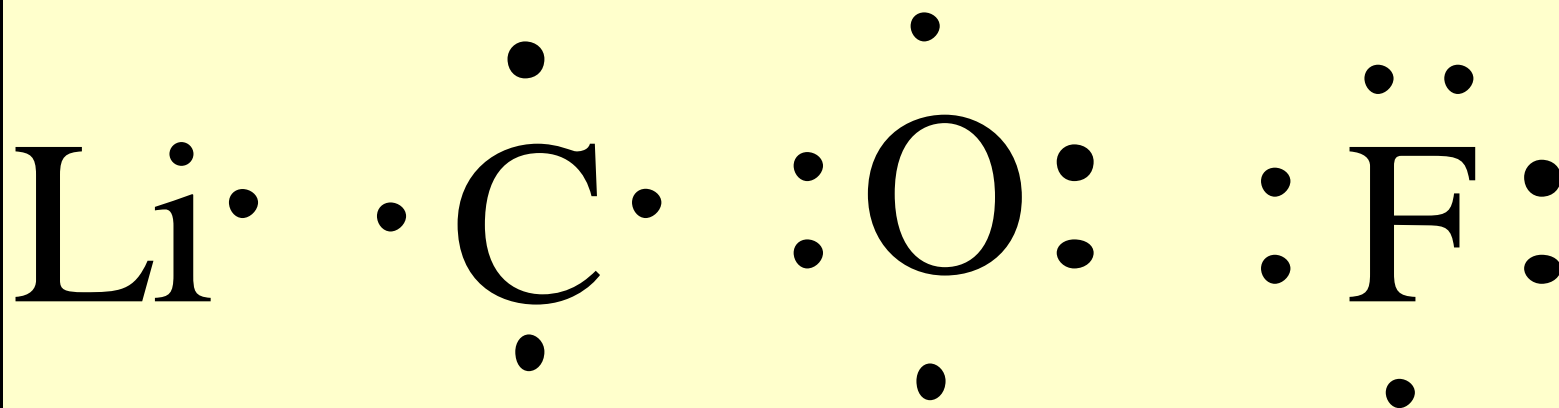
Teoría de Lewis



1. Los electrones de la capa externa o electrones de valencia juegan un papel fundamental en el enlace químico.
2. En algunos casos se transfieren electrones de un átomo a otro formándose iones positivos y negativos que se atraen entre sí por fuerzas electrostáticas formando un enlace iónico.
3. En otros casos se comparten electrones entre los átomos de uno o más partes de electrones, esta compartición se denomina enlace covalente.
4. Los electrones se transfieren o se comparten de modo que los átomos adquieren una configuración electrónica especialmente estable, generalmente una configuración de gas noble, 8 electrones externos que constituyen un octeto.

Utilizando los símbolos de Lewis, en las que el símbolo químico representa el núcleo y los electrones internos.

Los electrones de valencia se representan por puntos.



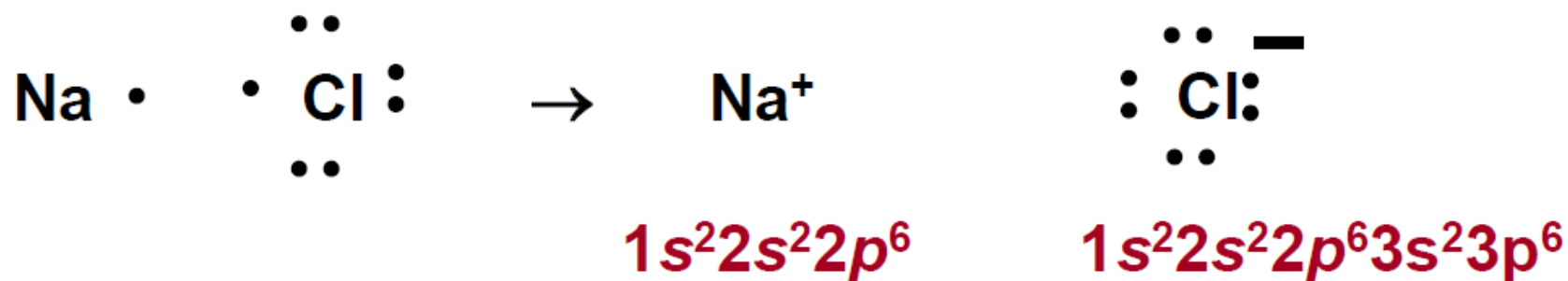
Li [He]2s¹,

C[He]2s²2p²,

O[He]2s²2p⁴,

F[He]2s²2p⁵

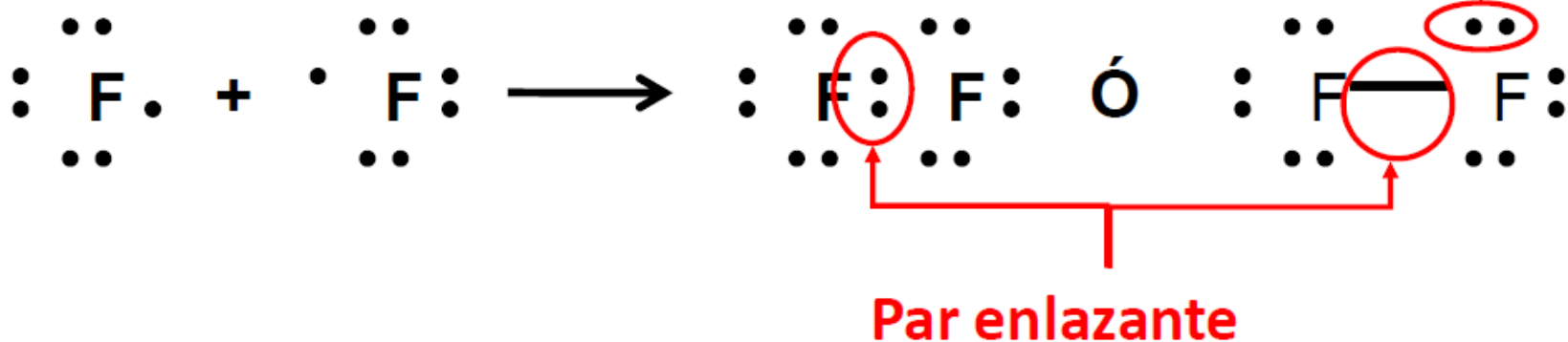
Transferencia de e⁻ ⇒ Enlace iónico



Compartición de e⁻ ⇒ Enlace covalente

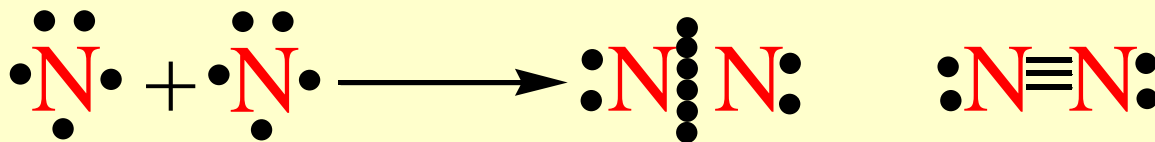
Enlace covalente simple: compartición un único par electrones

Pares solitarios



Enlaces múltiples

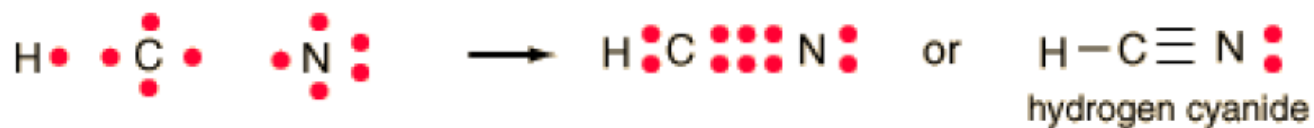
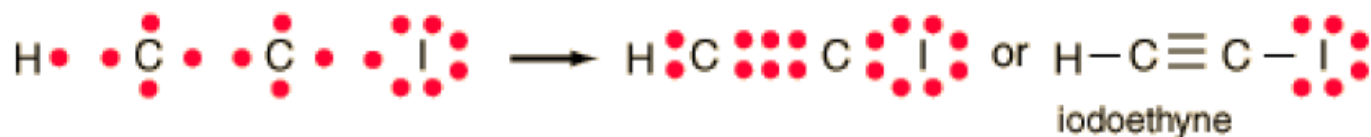
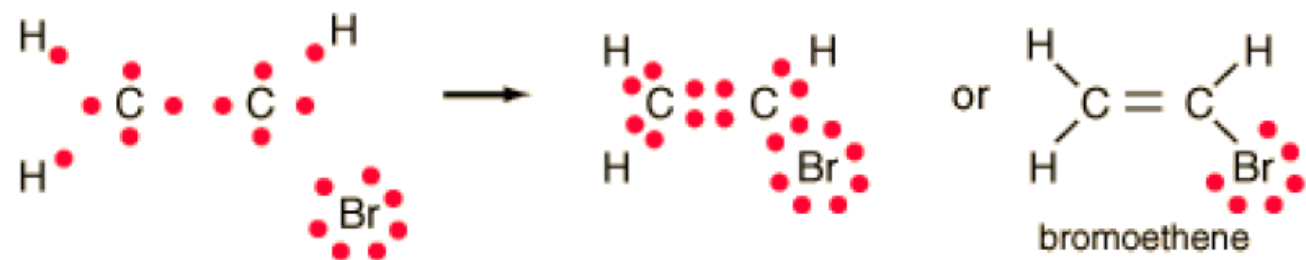
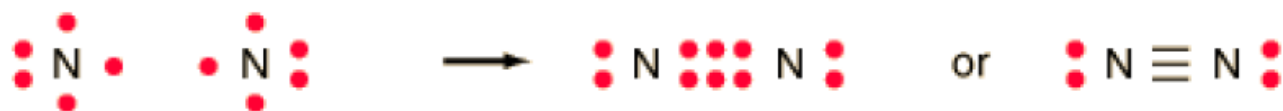
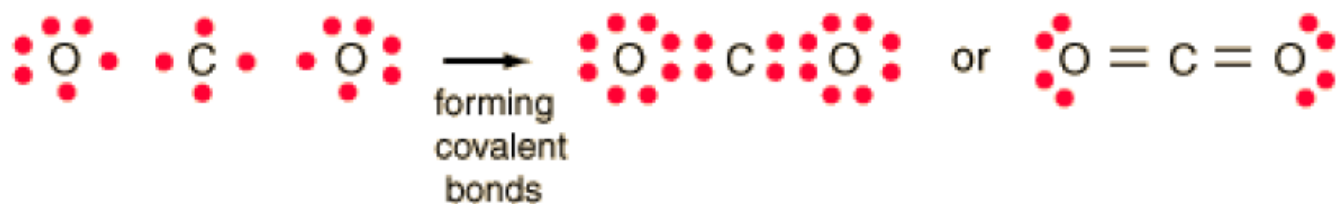
El hecho de compartir un par de electrones constituye un solo enlace covalente llamado enlace sencillo, sin embargo, en muchas moléculas los átomos completan el octeto compartiendo más de un par de electrones formándose enlaces múltiples.



En la molécula de nitrógeno se forma un enlace covalente triple. Es un enlace muy fuerte.

Las propiedades del nitrógeno están de acuerdo con esta estructura.

El nitrógeno es un gas diatómico inerte. Esto hace posible que coexista con el oxígeno en la atmósfera sin reaccionar.

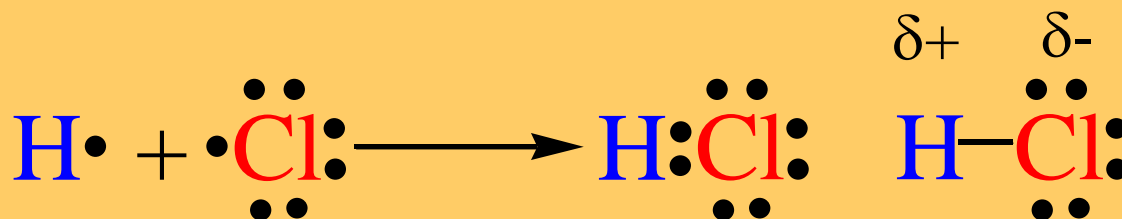


1.5.2. Polaridad de los enlaces y electronegatividad

Los pares de electrones compartidos entre átomos distintos por lo regular no se comportan equivalentemente.

Los electrones se desplazan hacia los elementos más electronegativos.

El enlace se define como **un enlace covalente polar**, en el que los centros de carga positiva y negativa están separados.



Electronegatividad se define por tanto como la capacidad de un átomo en una molécula para atraer los electrones hacia si mismo. La electronegatividad esta relacionada con la energía de ionización y la afinidad electrónica.

Un átomo con afinidad electrónica muy negativa y potencial de ionización elevado atraerá electrones de otros átomos y se resistirá a dejar ir sus propios electrones será por tanto electronegativo.

Cuanto mayor sea la diferencia de electronegatividad mayor será la polaridad del enlace.

1.5.3. Escritura de las estructuras de Lewis

Las estructuras de Lewis son útiles para entender los enlaces en muchos compuestos y se utilizan con frecuencia al estudiar las propiedades de las moléculas.

Esqueleto estructural

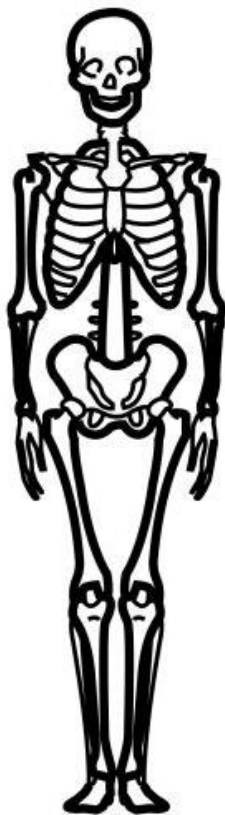
Átomo central: unido a más de un átomo

Átomos terminales: unido solamente a un átomo

- 1. Los átomos de H son siempre átomos terminales.*
- 2. Los átomos centrales suelen ser los de menor electronegatividad.*
- 3. Los átomos de C son casi siempre átomos centrales.*
- 4. Las moléculas e iones poliatómicos tienen generalmente estructuras compactas y simétricas.*

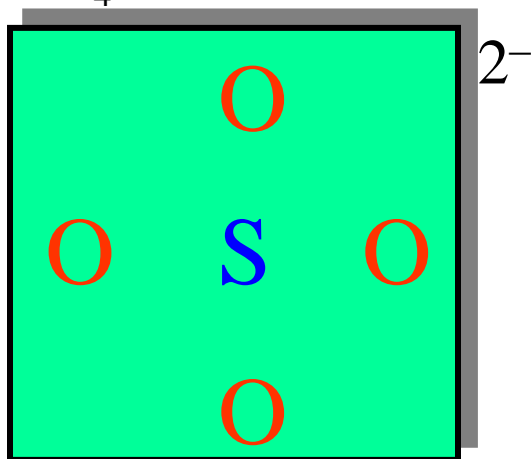
1.5.3. Escritura de las estructuras de Lewis

1. Elegir un esqueleto simétrico para la molécula o ion poliatómico.



- El menos electronegativo es habitualmente el átomo central
- Los átomos de O oxígeno no se enlazan entre si, excepto en las moléculas de O_2 , O_3 , peróxidos O_2^{2-} y superóxidos O_2^-

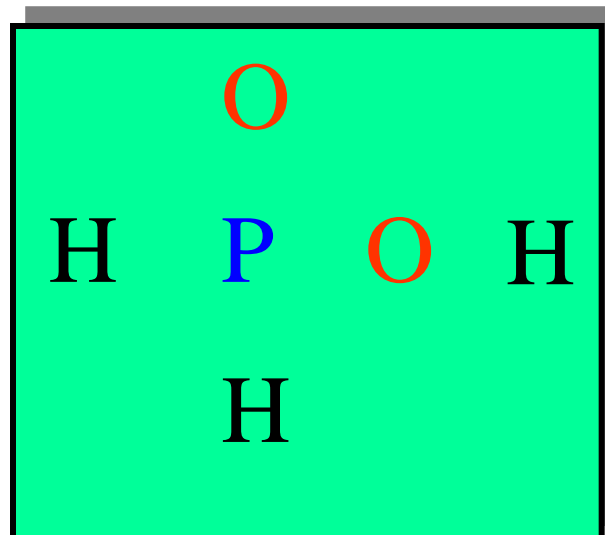
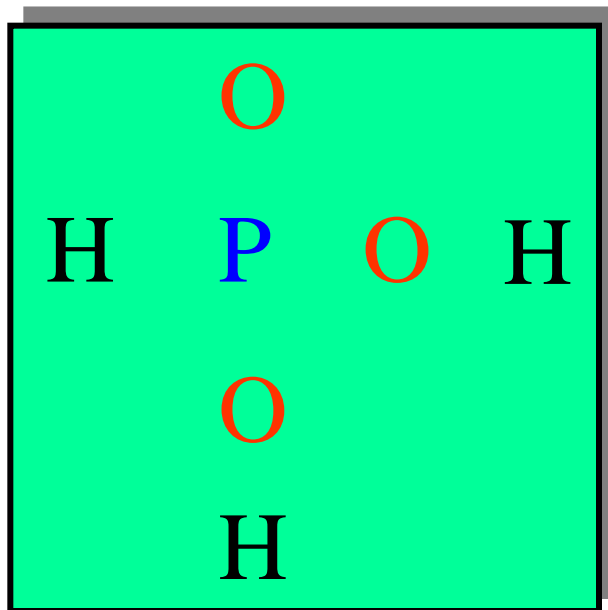
Anión sulfato: SO_4^{2-}



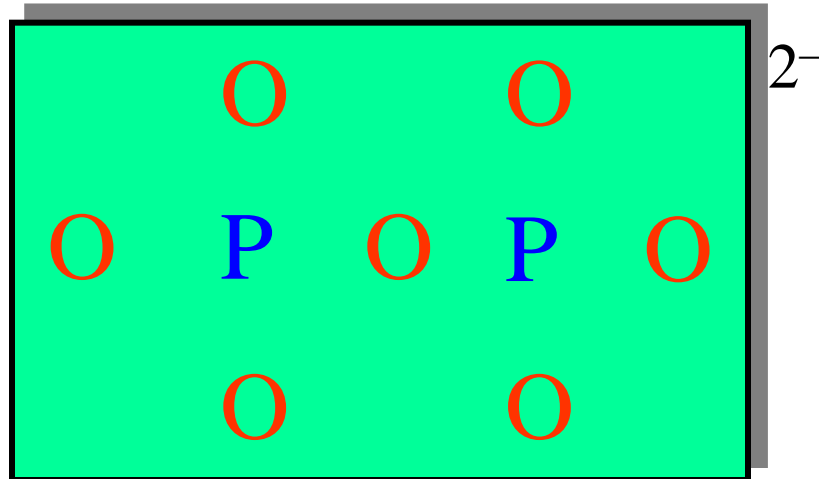
Es importante destacar que la fórmula de Lewis no representa la geometría de la molécula.

c) En los oxoácidos, el hidrógeno se enlaza habitualmente a un átomo de oxígeno.

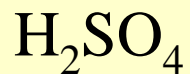
H_3PO_3 ácido fosforoso y H_3PO_2 ácido hipofosforoso



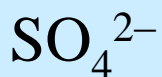
d) Para iones o moléculas con más de un átomo central se usan los esqueletos más simétricos posibles.



2. Calcular **N**, el número de electrones de valencia necesarios para que los átomos de la molécula adquieran configuración de gas noble.

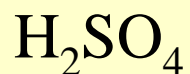


$$\mathbf{N} = 1 \times 8 \text{ (átomo S)} + 4 \times 8 \text{ (átomo O)} + 2 \times 2 \text{ (átomo H)} = 44 \text{ electrones}$$

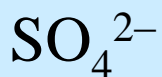


$$\mathbf{N} = 1 \times 8 \text{ (átomo S)} + 4 \times 8 \text{ (átomo O)} = 40 \text{ electrones}$$

3. Calcular **D**, el número de electrones disponibles de las capas externas de los átomos, para iones negativos debe sumarse al número de electrones carga del anión o restar en el caso de iones positivos.

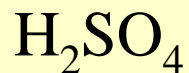


$$\mathbf{D} = 1 \times 6 \text{ (átomo S)} + 4 \times 6 \text{ (átomo O)} + 2 \times 1 \text{ (átomo H)} = 32 \text{ electrones}$$

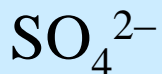


$$\mathbf{D} = 1 \times 6 \text{ (átomo S)} + 4 \times 6 \text{ (átomo O)} + 2 \text{ (carga } -2) = 32 \text{ electrones}$$

4. Calcular **C**, el número de electrones compartidos en la molécula

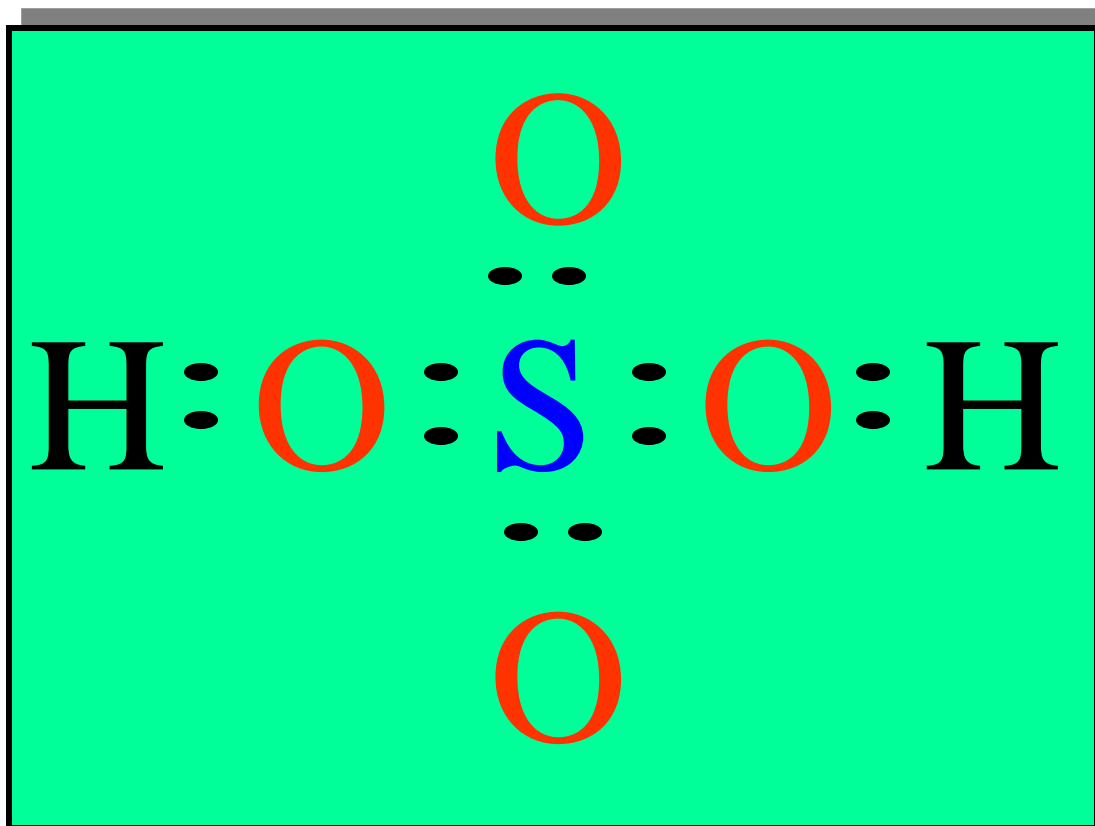


$$\mathbf{C} = \mathbf{N} - \mathbf{D} = 44 - 32 = 12 \text{ electrones compartidos (6 pares)}$$

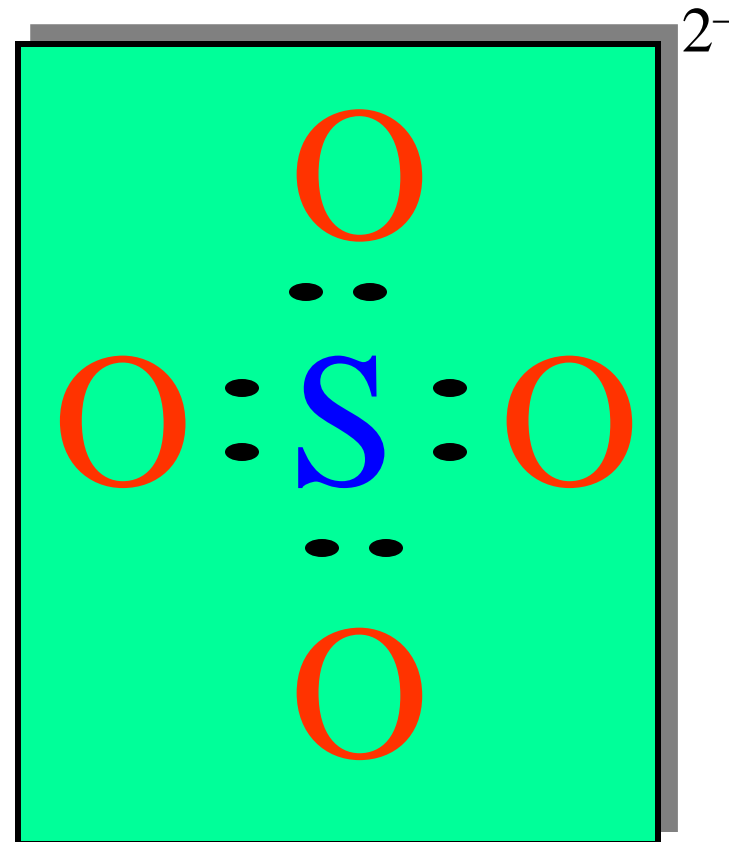


$$\mathbf{C} = \mathbf{N} - \mathbf{D} = 40 - 32 = 8 \text{ electrones compartidos (4 pares)}$$

5. Colocar C en el esqueleto como pares compartidos (usando enlaces dobles y triples cuando sea necesario)

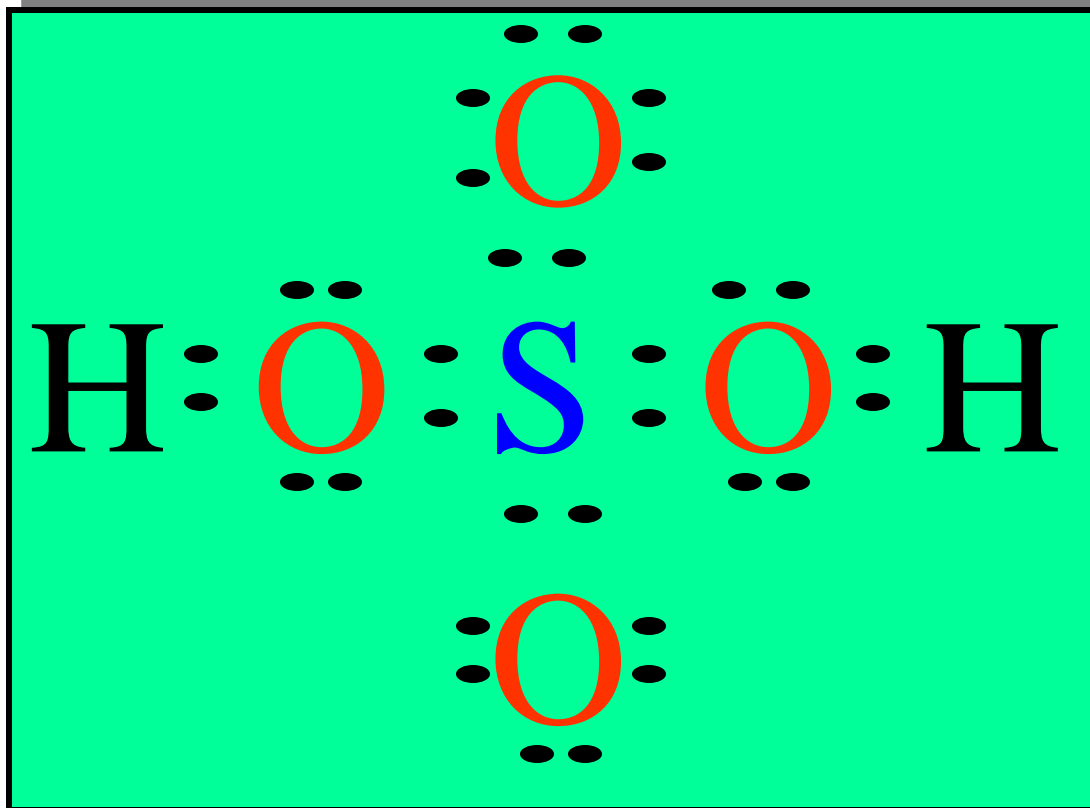


$$C = 12 e^{-}$$

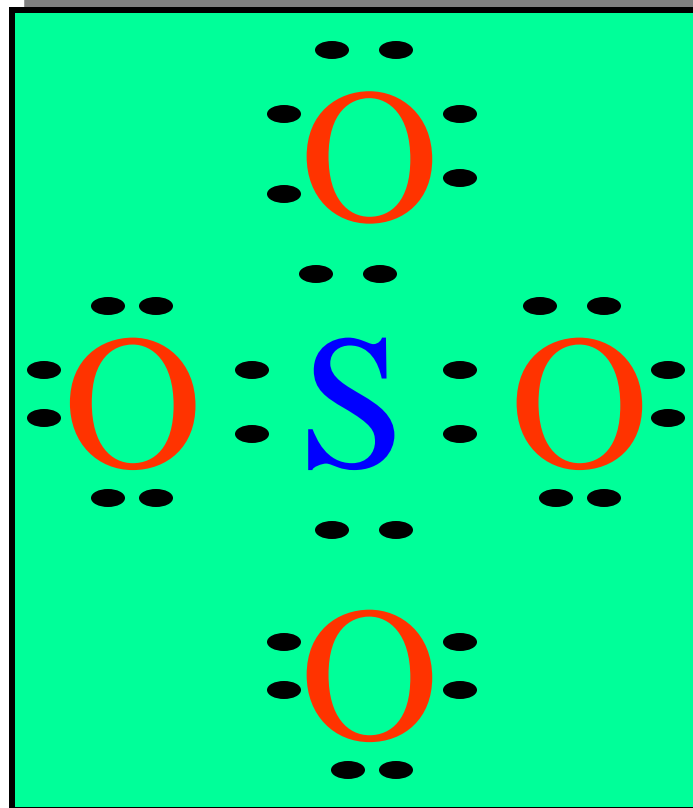


$$C = 8 e^{-}$$

6. Colocar los electrones adicionales en el esqueleto como pares no compartidos hasta llenar el octeto.



C = 12 e⁻; D = 32 e⁻



C = 8 e⁻; D = 32 e⁻

En algunos casos es posible dibujar varias estructuras de Lewis distintas, que obedezcan la regla del octeto.

Para decidir cual es la más razonable se debe determinar la carga formal de cada átomo.

La carga formal de un átomo es la carga que tendría el átomo si todos los átomos tuviesen la misma electronegatividad.

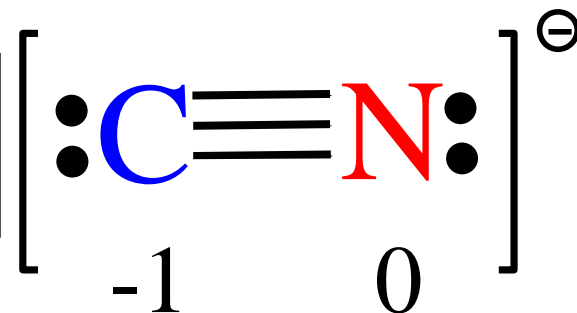
Para calcularla:

- 1.- Todos los electrones no compartidos o no enlazantes se asignan al átomo en que se encuentran.
- 2.- Se asigna la mitad de los electrones enlazantes a cada átomo del enlace.

La carga formal es igual al número de electrones de valencia del átomo aislado menos el número de electrones asignado al átomo en la estructura de Lewis.

$$\text{CF}(\text{C}) = 4 - 5 = -1$$

$$\text{CF}(\text{N}) = 5 - 5 = 0$$

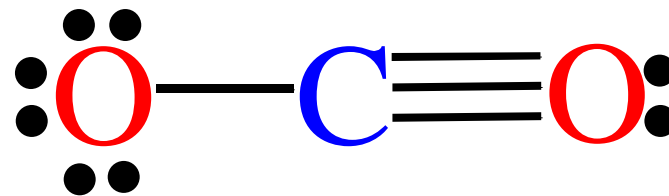
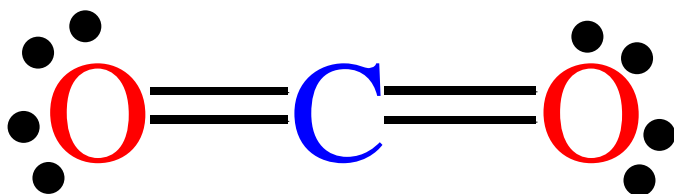


La suma de las cargas formales es igual a la carga global del ion. En una molécula neutra la suma de las cargas formales es 0.

En general cuando hay varias posibles estructuras de Lewis:

La formula más probable es aquella en la que las cargas formales son **0**, o tan próximas a **0** como sea posible.

Las cargas formales negativas, son más probables en los átomos más electronegativos.



e⁻ valencia

6

4

6

6

4

6

e⁻ asignados

6

4

6

7

4

5

0

0

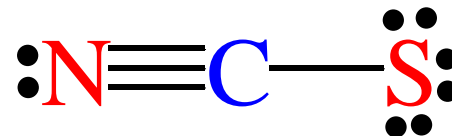
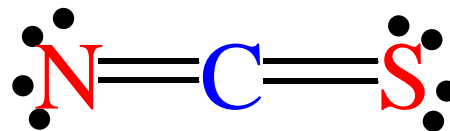
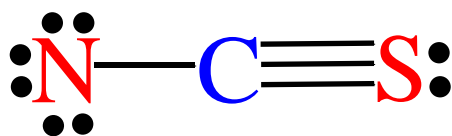
0

-1

0

1

Estructura válida



e⁻ valencia

5 4 6 5 4 6 5 4 6

e⁻ asignados

7 4 5 6 4 6 5 4 7

-2 0 1 -1 0 0 0 0 -1

N = 3,04 (Pauling)
S = 2,58 (Pauling)
C = 2,55 (Pauling)

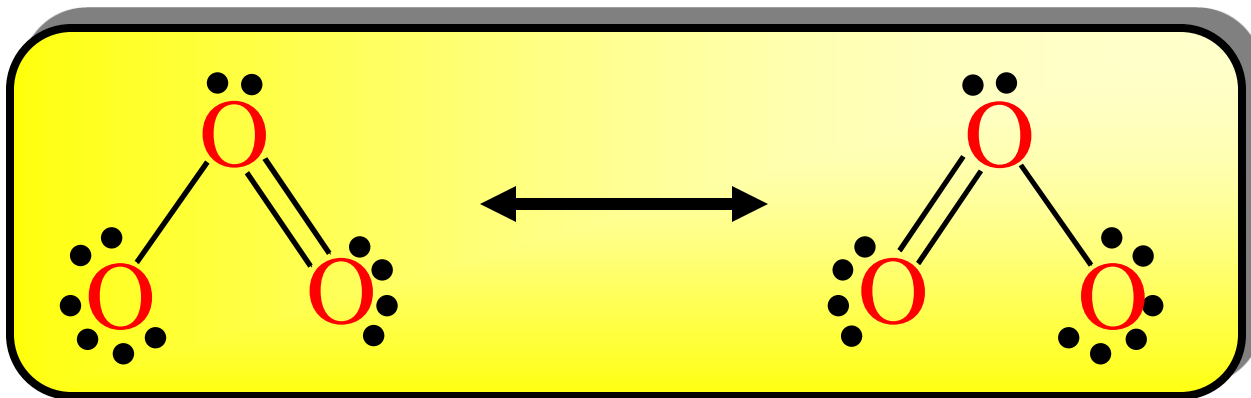
Estructura válida ya que el N es el átomo más electronegativo.

Estructura válida ya que el S es el átomo más polarizable.

CONCEPTO DE ESTRUCTURAS RESONANTES

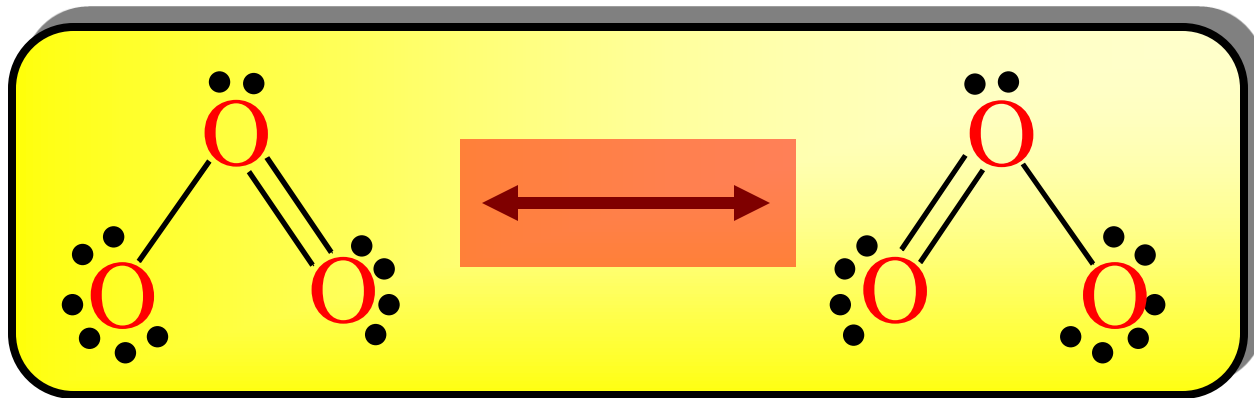
1.5.4. Estructuras de resonancia

La molécula de ozono O_3 , es una molécula angular con enlaces O–O iguales. Hay dos posibles estructuras de Lewis.



Ambas indican la existencia de un doble enlace y enlace simple, lo que choca con la evidencia experimental que nos dice que los dos enlaces son iguales e intermedios entre uno doble y uno simple.

La verdadera estructura de Lewis es una combinación de ambas



La flecha indica que ambas estructuras están en resonancia.

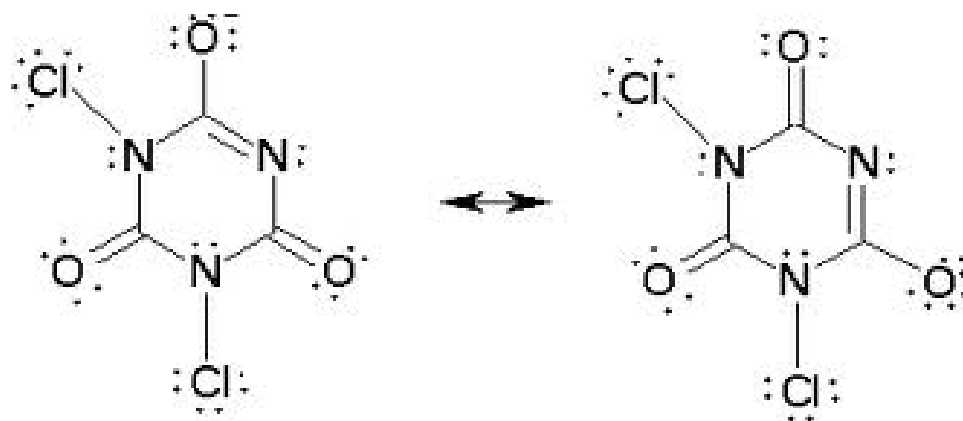
Es importante tener en cuenta que la molécula de ozono tiene su propia identidad distinta de las estructuras de resonancia, es una mezcla de ellas.

La energía de la combinación de formas resonantes es menor que la de cada una de ellas por separado.

Se denomina energía de resonancia a la diferencia de energía entre la correspondiente a la mezcla y la de la forma más estable.

Las estructuras resonantes propuestas deben cumplir:

- Tener energías similares
- Tener la misma posición relativa de los núcleos.
- Tener el mismo número de electrones desapareados.



La resonancia es un concepto muy importante para describir el enlace en moléculas orgánicas y tiene especial importancia en el caso de las llamadas moléculas aromáticas, el ejemplo más significativo es el benceno.

1.5.5. Excepciones a la regla del octeto

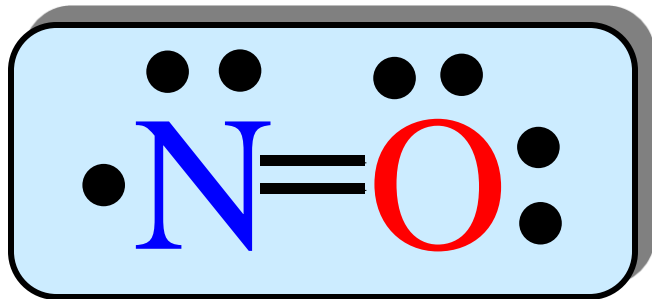
Los elementos representativos consiguen configuraciones de gas noble en la mayoría de los compuestos, pero cuando la regla del octeto no es aplicable, la regla

C = N - D no es válida sin modificación.

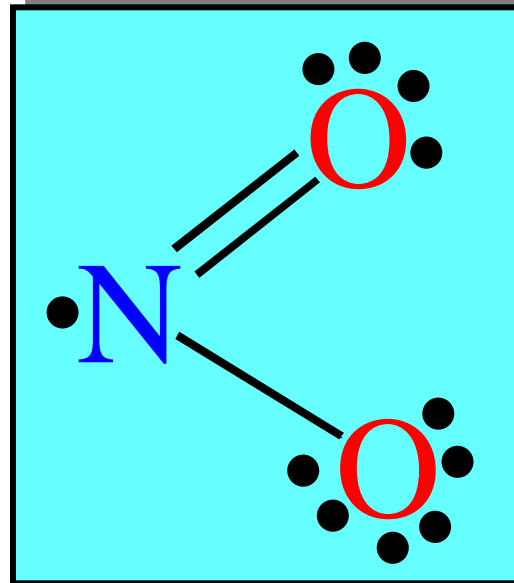
Hay tres principales excepciones a la regla

1. Moléculas con un número impar de electrones
2. Moléculas en las que un átomo tiene menos de un octeto.
3. Moléculas en las que un átomo tiene más de un octeto.

1. Número impar de electrones



11 electrones



17 electrones

2. Menos de un octeto

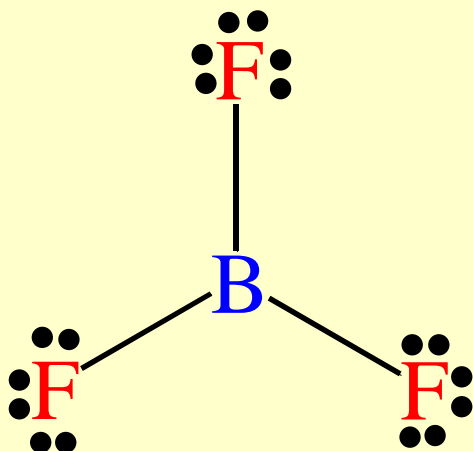
Hay menos de 8 electrones alrededor de un átomo en una molécula o ion. Esta situación suele encontrarse en compuestos de Be y B.



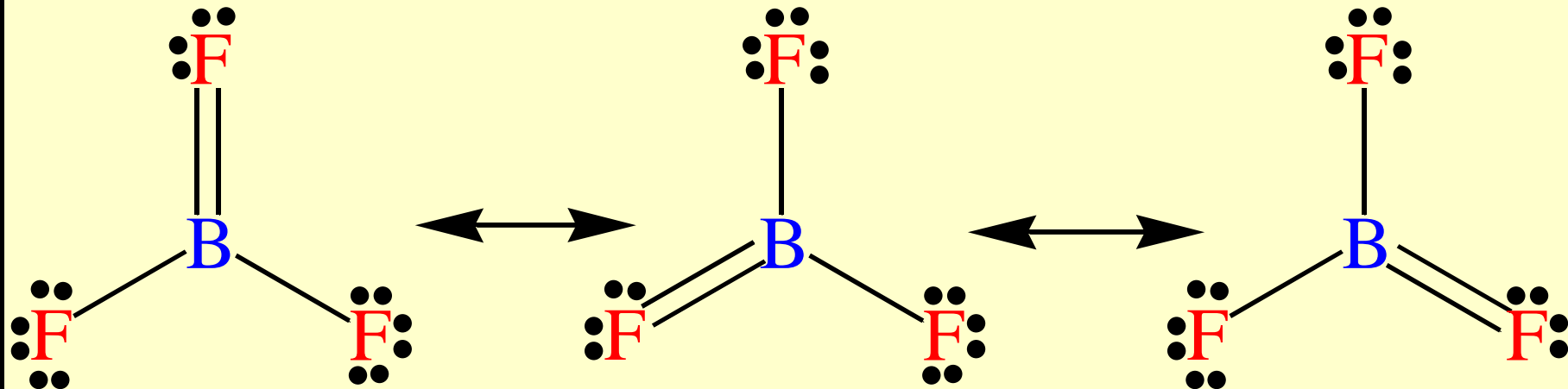
$$\mathbf{N} = 3 \times 8 (\mathbf{F}) + 1 \times 6 (\mathbf{B}) = \mathbf{30} \text{ e}^- \text{ necesarios}$$

$$\mathbf{D} = 3 \times 7 (\mathbf{F}) + 1 \times 3 (\mathbf{B}) = \mathbf{24} \text{ e}^- \text{ disponibles}$$

$$\mathbf{C} = \mathbf{N} - \mathbf{D} = \mathbf{6} \text{ electrones, } \mathbf{3} \text{ pares}$$



Alrededor del **B** solo hay 6 electrones



El octeto puede completarse formando un doble enlace, al hacerlo se obtienen 3 estructuras resonantes en las que el F comparte electrones adicionales con el átomo de B, lo que no es congruente con la elevada electronegatividad del F, por tanto, estas estructuras resonantes son poco significativas, normalmente el BF_3 se representa con la primera estructura.

El comportamiento químico del trifluoruro de boro coincide además con la primera estructura, reacciona vigorosamente con moléculas con un par de electrones no compartidos, con los que el B forma un enlace.



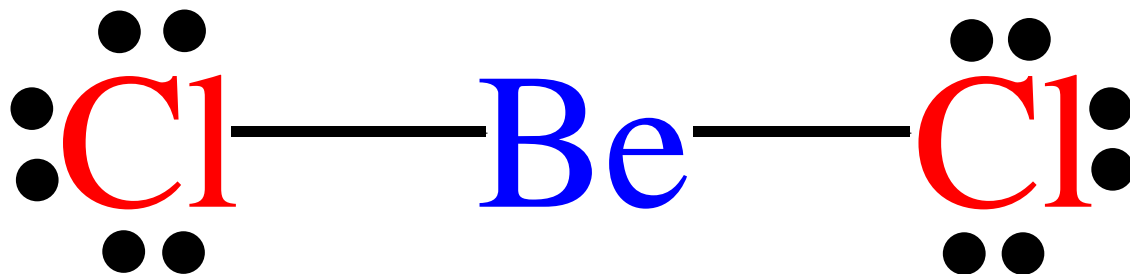
En **Be** y **B** usamos **4** y **6** electrones necesarios respectivamente para escribir la estructura de Lewis.



$$\mathbf{N} = 2 \times 8 (\mathbf{Cl}) + 1 \times 4 (\mathbf{Be}) = \mathbf{20} \text{ e}^- \text{ necesarios}$$

$$\mathbf{D} = 3 \times 7 (\mathbf{Cl}) + 1 \times 2 (\mathbf{Be}) = \mathbf{16} \text{ e}^- \text{ disponibles}$$

$$\mathbf{C} = \mathbf{N} - \mathbf{D} = \mathbf{4} \text{ electrones (2 pares)}$$



e⁻ valencia

7

2

7

e⁻ asignados

7

2

7

Carga formal

0

0

0

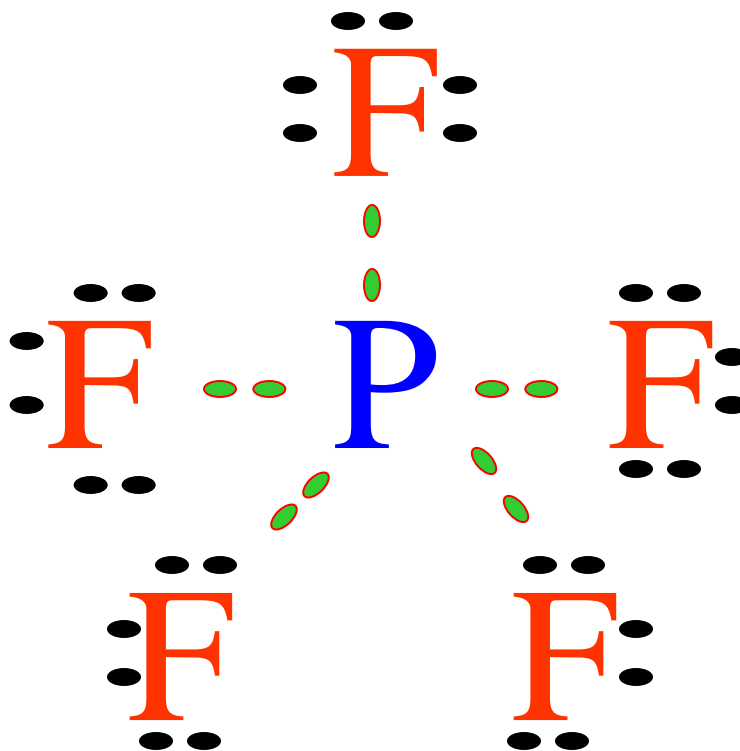
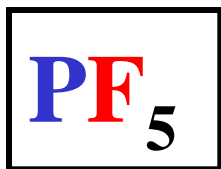
3. Más de un octeto

Consiste en moléculas o iones en los que hay más de **8** electrones en la capa de valencia de un átomo.

En este caso para escribir las estructuras de Lewis se añaden las siguientes reglas

1°- Si el número de electrones compartidos (**C**) es menor que el de electrones necesarios para enlazar todos los átomos al átomo central, el valor de **C** se aumenta para cumplir el número de electrones necesarios.

2°- Si **C** se aumenta, los octetos de los átomos podrían satisfacerse antes de que todos los electrones disponibles hayan sido colocados, en este caso los electrones extra se sitúan sobre el átomo central. Se habla de octetos expandidos.



Cargas formales
 $CF(\text{F}) = 7 - 7 = 0$
 $CF(\text{P}) = 5 - 5 = 0$

N = 5×8 (F) + 1×8 (P) = 48 e⁻ necesarios
D = 5×7 (F) + 1×5 (P) = 40 e⁻ disponibles
C = **N** - **D** = 8 electrones (4 pares)

Se aumenta a 5 pares compartidos

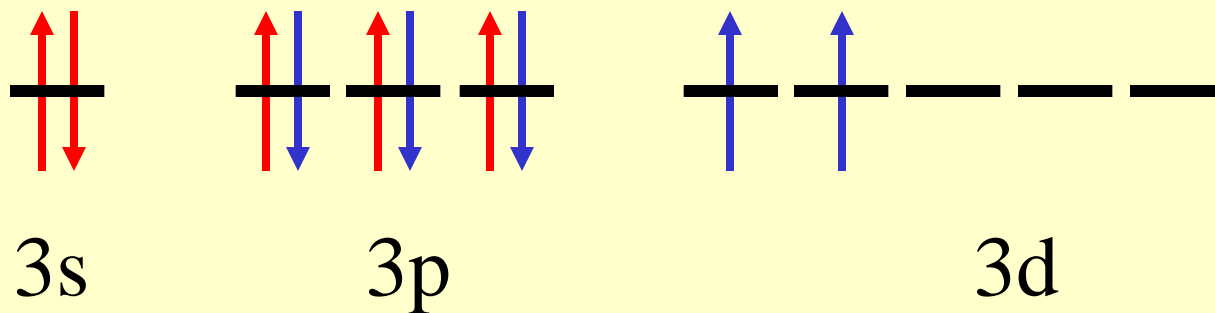
Otros ejemplos de iones o moléculas con octetos expandidos son SF_4 , AsF_6 , ICl_4^- .

Solo se observan capas expandidas a partir del tercer período de la tabla periódica.

Los elementos del segundo período solo tienen electrones **2s** y **2p** disponibles para formar enlaces, estos orbitales pueden contener un máximo de **8** electrones.

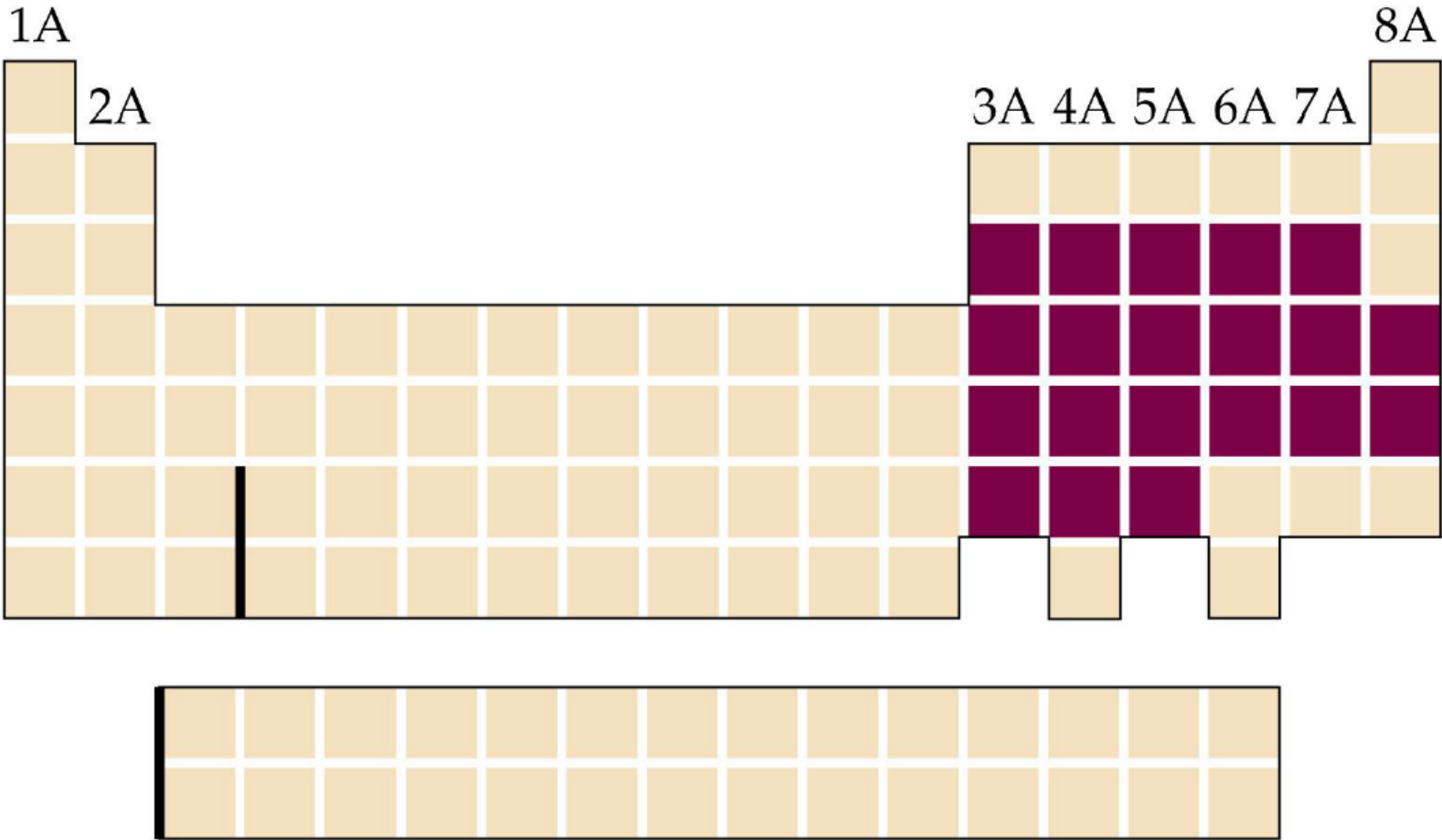
A partir del tercer período además de orbitales **ns** y **np** existen orbitales **d** sin llenar que pueden servir para formar enlaces.

Capa de valencia del fósforo



El tamaño es también importante cuanto más grande sea el átomo central más electrones podrán rodearlo, en cuanto al tamaño de los átomos circundantes las capas de valencia expandidas se dan frecuentemente cuando el átomo central está unido a átomos pequeños y electronegativos, como son F, Cl y O.

3. Más de un octeto



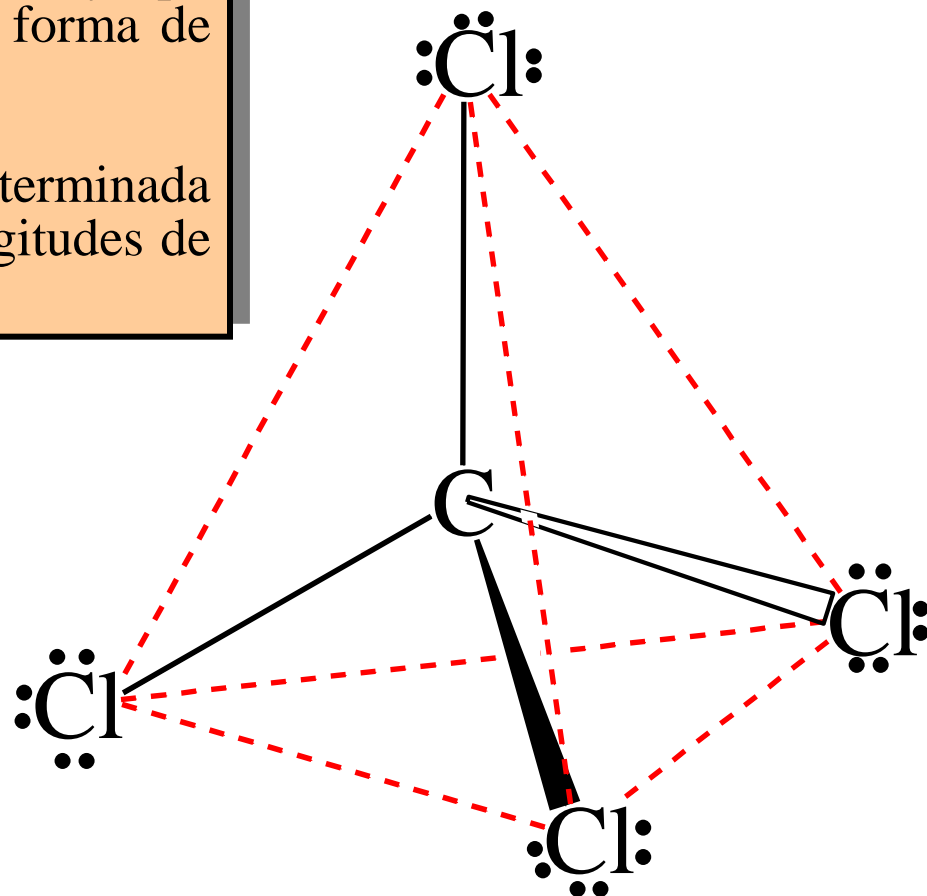
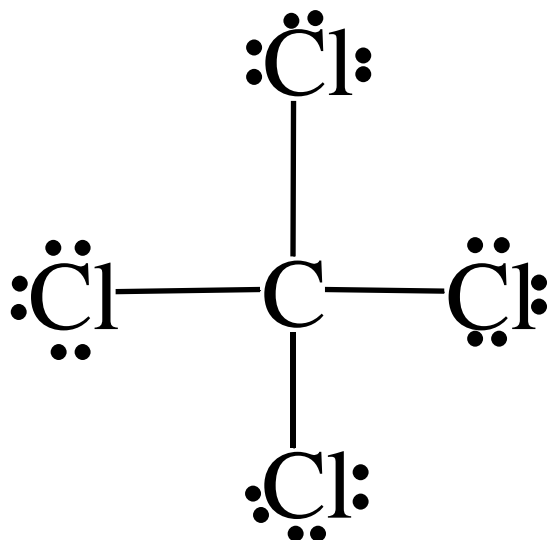
1.5.6. Geometría de las moléculas

Forma de las Moléculas

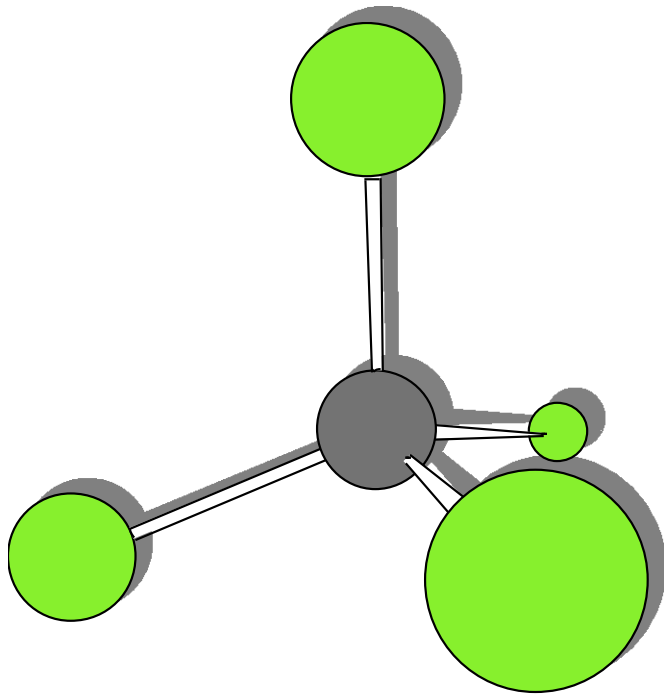
Teoría de Repulsión de los Pares Electrónicos de la Capa de Valencia

Las estructuras de Lewis indican el número y tipo de enlaces entre los átomos pero no la forma de las moléculas.

La forma global de una molécula está determinada por sus ángulos de enlace, y por las longitudes de los enlaces.



Los ángulos formados por las líneas que unen los núcleos de los átomos de la molécula.



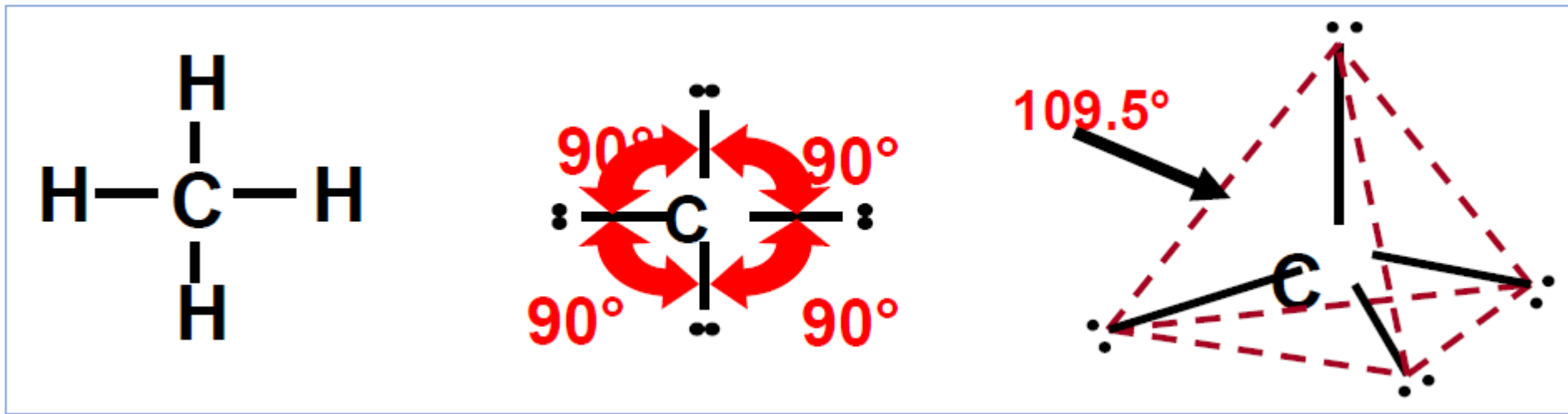
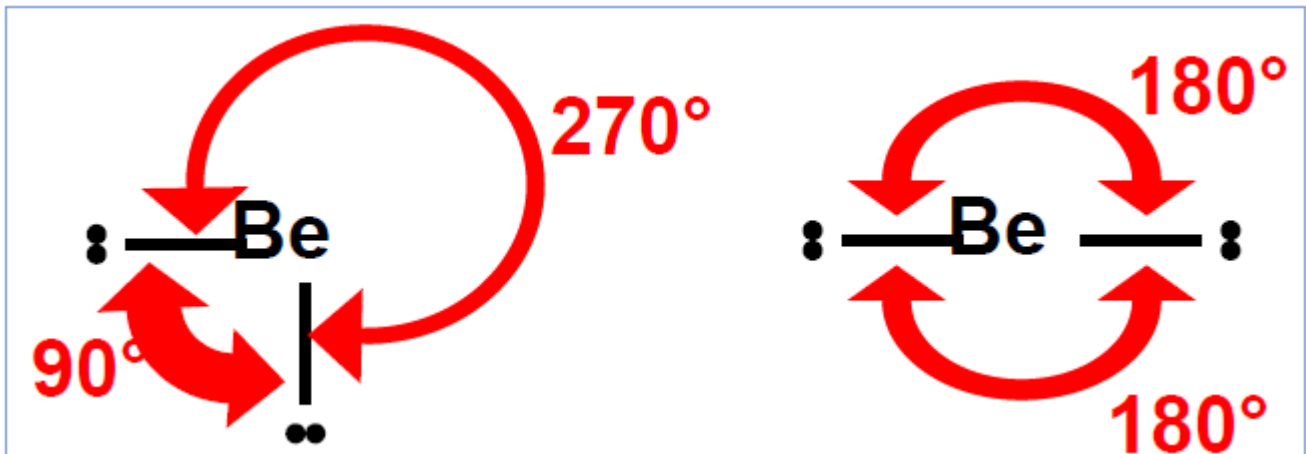
La teoría de repulsión de los pares electrónicos de la capa de valencia **TRPECV** (*valence-shell electron-pair repulsion (VSEPR) theory*) permite predecir la geometría más probable

Los átomos se unen entre sí para formar enlaces compartiendo pares de electrones de la capa de valencia.

Los pares de electrones se repelen entre sí.

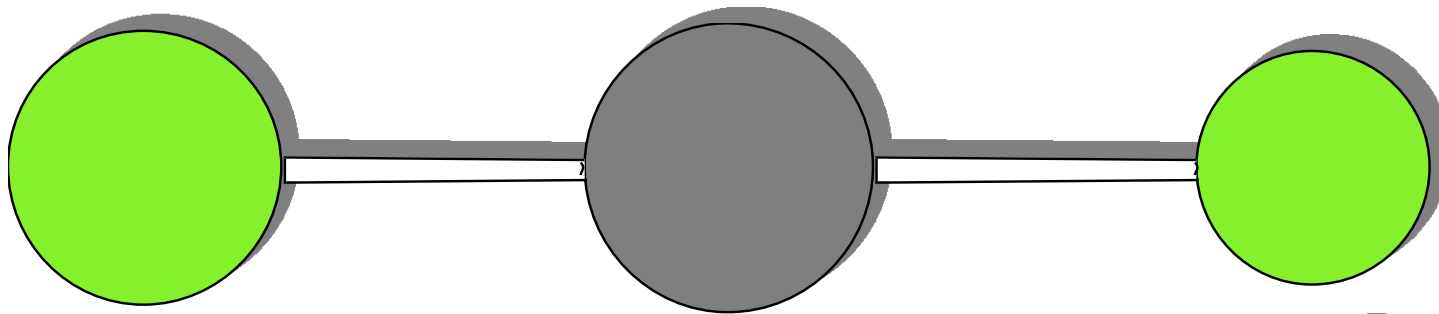
Se repelen tanto si están en enlaces químicos (*pares enlazantes*), como si no están compartidos (*pares solitarios*).

El mejor modo de colocar un número dado de pares de electrones es el que minimiza las repulsiones entre ellos, esta idea es la base de la teoría de repulsión.



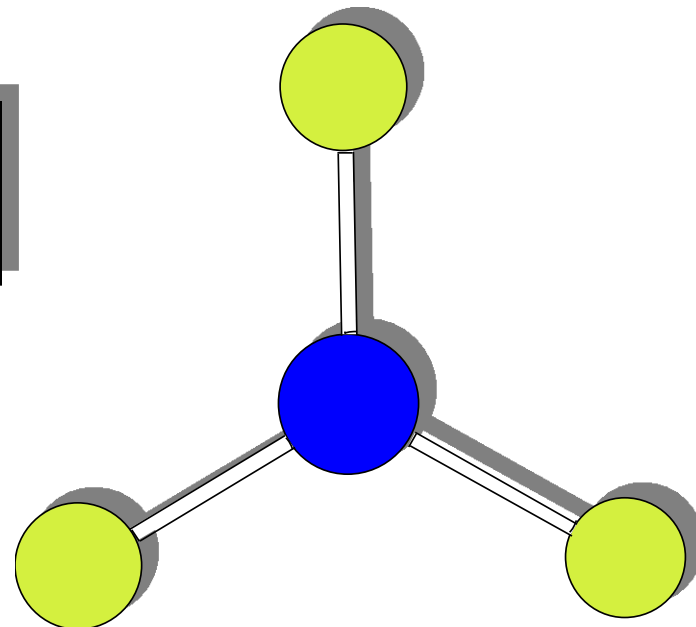
Dos pares de electrones tienen una geometría lineal

En el caso del BeF_2 la repulsión entre los dos pares de electrones es mínima si estos se dirigen sentidos opuestos, la molécula será lineal y existirá un ángulo de 180° entre los enlaces Be-F .



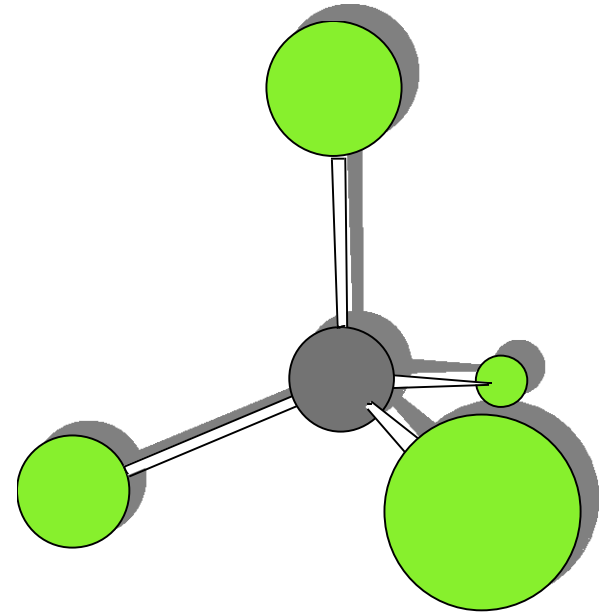
Tres pares de electrones geometría plana trigonal

En BF_3 los tres pares de electrones enlazantes minimizan las repulsiones si se dirigen hacia los vértices de un triángulo equilátero con ángulos F-B-F de 120° .

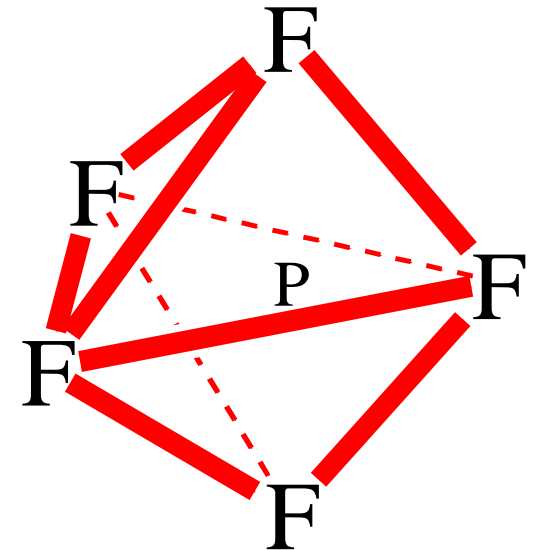
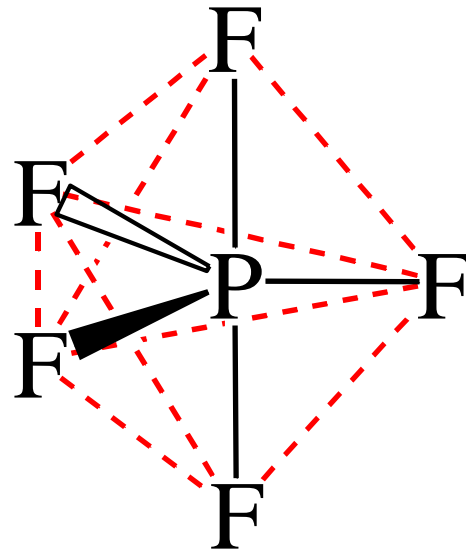
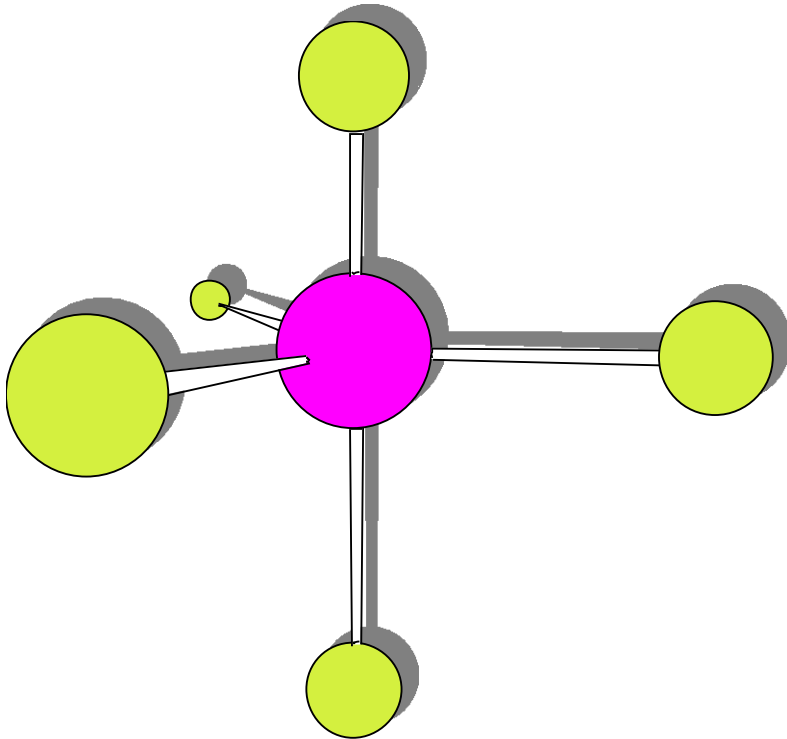


4 pares de electrones geometría tetraédrica, con ángulos de $109,28^\circ$

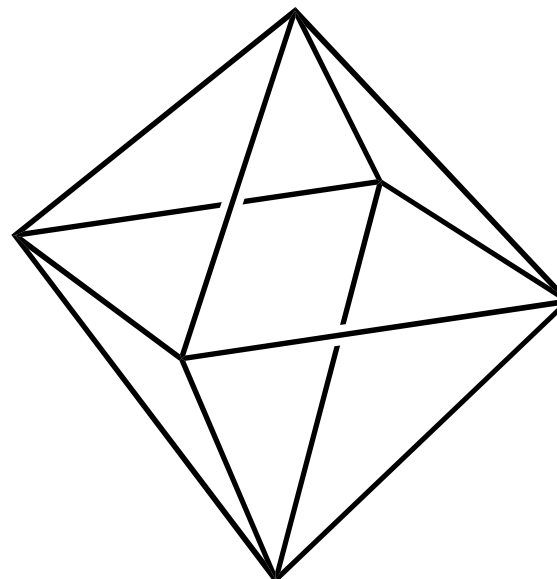
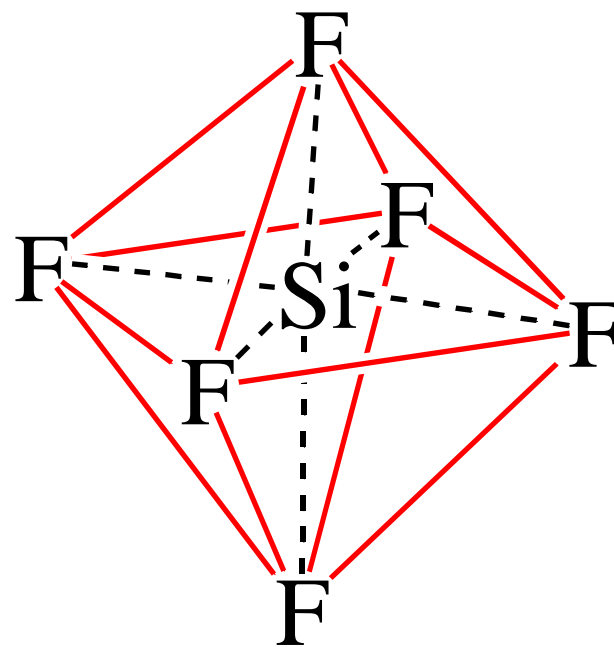
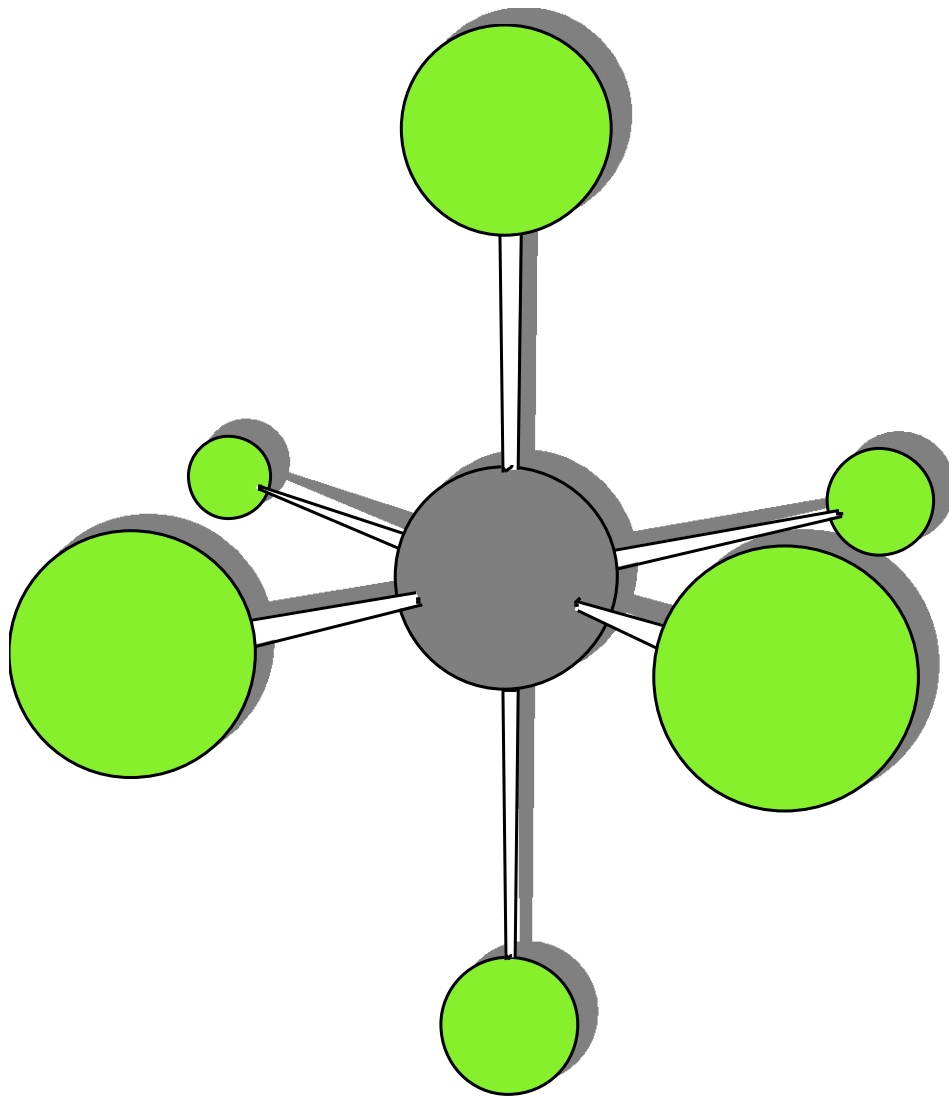
Tetracloruro de carbono



5 pares geometría de bipirámide trigonal

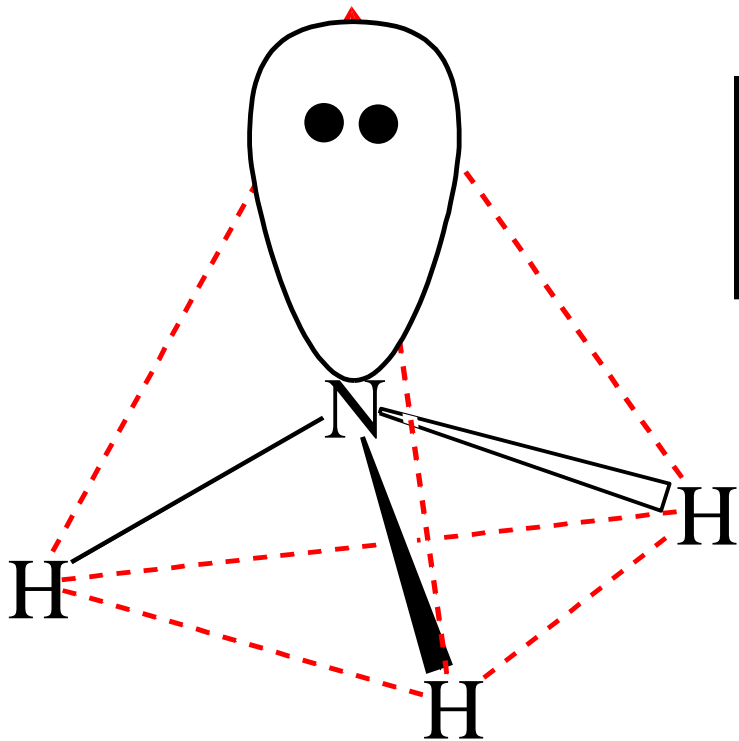


6 pares geometría octaédrica

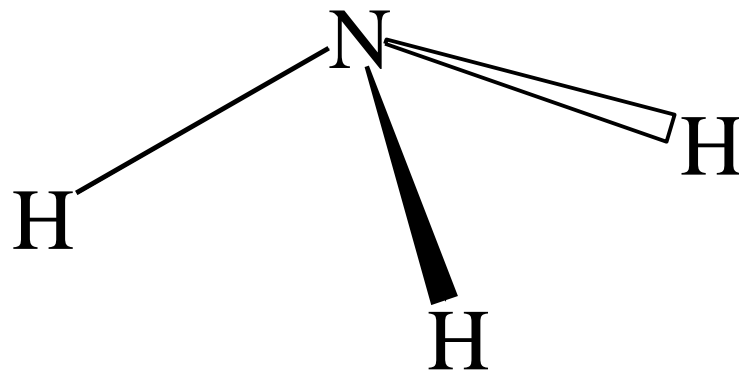


La geometría de una molécula se puede predecir a partir de la geometría de pares de electrones.

Los pares de electrones se repelen tanto si están en enlaces químicos (*pares enlazantes*), como si no están compartidos (*pares solitarios*).



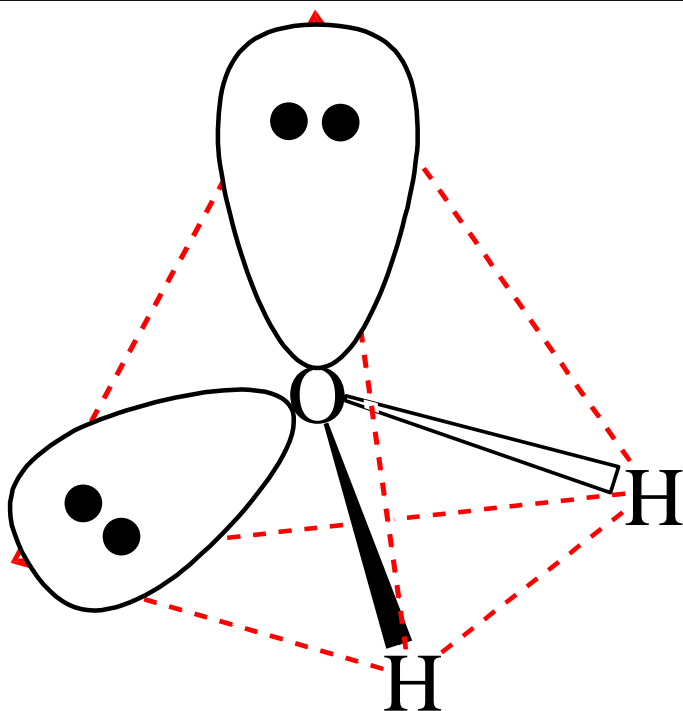
Los electrones de valencia del átomo central en las moléculas de NH₃ están dirigidos hacia los vértices de un tetraedro.



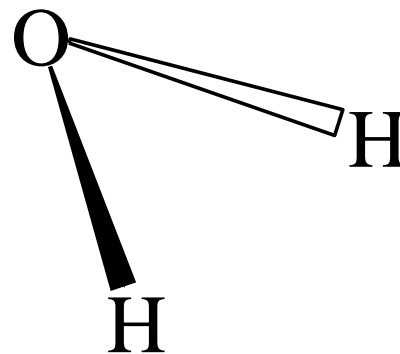
Los átomos de hidrógeno se colocan en 3 vértices con el N en el centro.
El par no enlazante ocupa el cuarto vértice.
El modelo predice correctamente que los átomos de amoníaco no están en el mismo plano.
La geometría molecular es de **pirámide trigonal** (pirámide con un triángulo equilátero en la base).

Los pasos para predecir la geometría de una molécula utilizando el modelo TRPECV son:

1. Dibujar la estructura de Lewis
2. Contar el número total de pares de electrones que rodean al átomo central y colocarlos de modo que las repulsiones entre estos pares sean mínimas.
3. Describir la geometría molecular en términos de la disposición angular de los pares enlazantes o átomos enlazados



geometría tetraédrica



geometría molecular angular

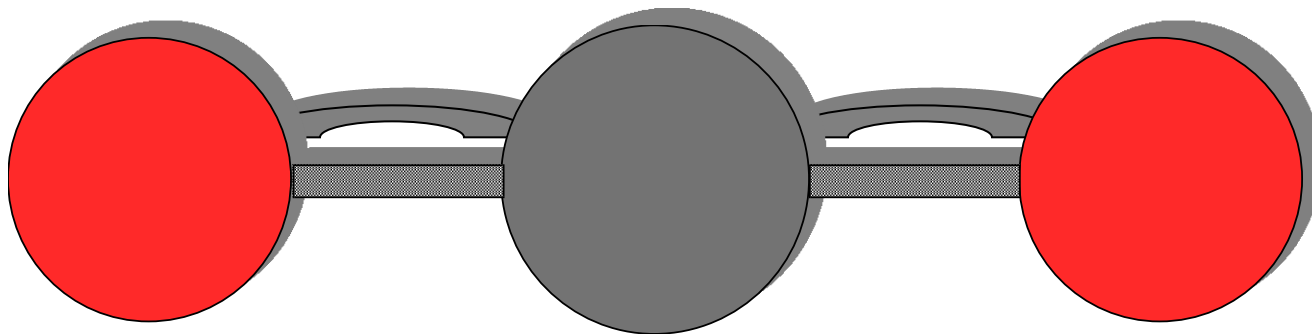
La aplicación del modelo a moléculas con enlaces múltiples revela que un enlace doble o triple tiene básicamente el mismo efecto sobre los ángulos de enlace que uno sencillo.

Se añade una regla adicional.

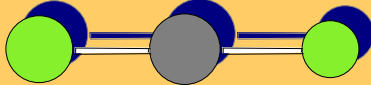
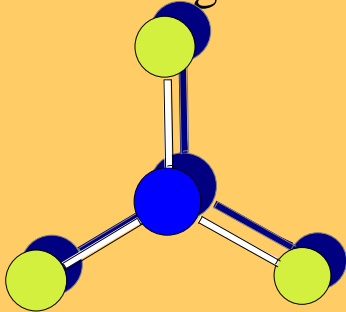
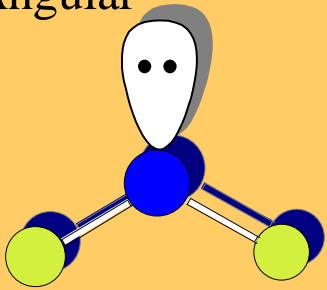
4. Un doble o triple enlace se cuenta como si fuera un par de electrones enlazante al predecir la geometría.

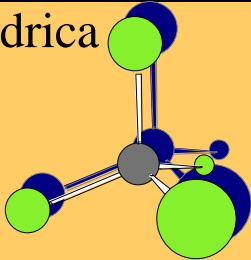
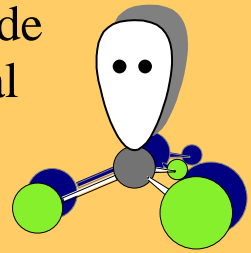
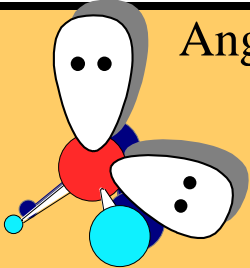
$O=C=O$ contiene dos enlaces $C=O$

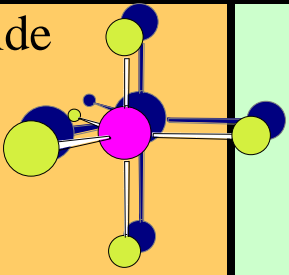
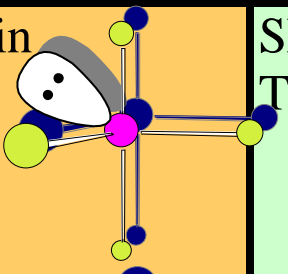
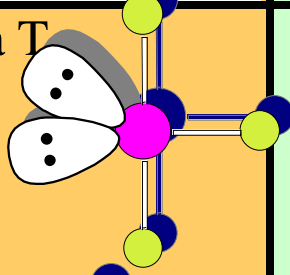
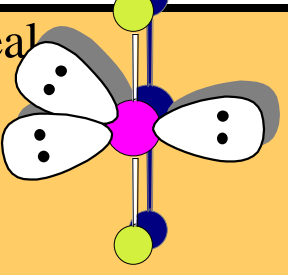
Cada enlace doble se considera como si fuera un par de electrones

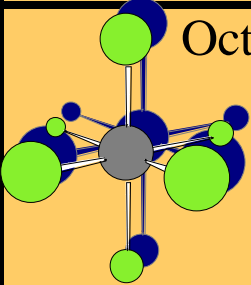
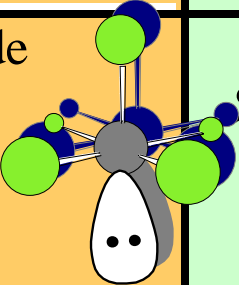
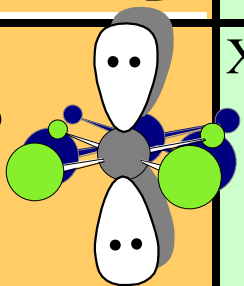


El modelo para CO_2 , predice que la molécula es lineal

Total de pares de electrones	Geometría de pares de electrones	Pares enlazantes	Pares no enlazantes	Geometría molecular	Ejemplos
2 pares	Lineal	2	0		BeF ₂ , CO ₂
3 pares	Plana trigonal	3	0	Plana trigonal 	BF ₃ , CO ₃ ²⁻
		2	1	Angular 	SO ₂

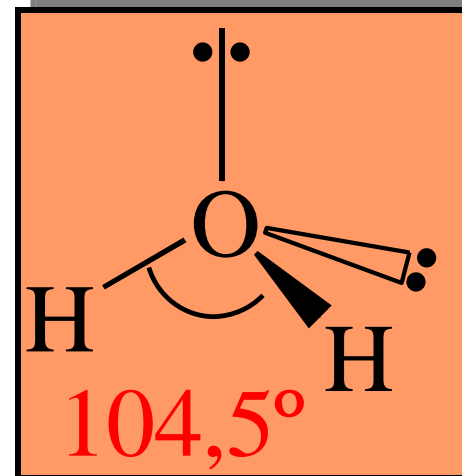
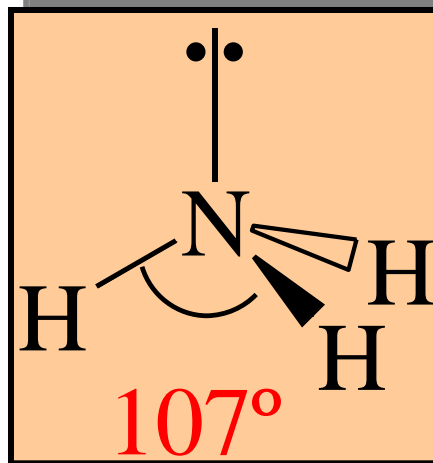
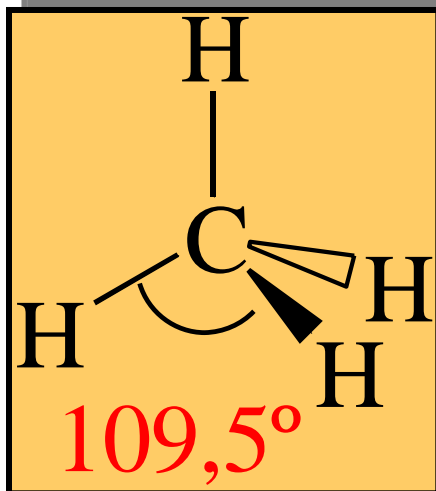
Total de pares de electrones	Geometría de pares de electrones	Pares enlazantes	Pares no enlazantes	Geometría molecular	Ejemplos
4 pares	Tetraédrica	4	0	Tetraédrica 	$\text{CH}_4, \text{SO}_4^{2-}$
		3	1	Pirámide trigonal 	$\text{NH}_3, \text{H}_3\text{O}^+$
		2	2	Angular 	$\text{H}_2\text{O}, \text{ICl}_2^+$

Total de pares de electrones	Geometría de pares de electrones	Pares enlazantes	Pares no enlazantes	Geometría molecular	Ejemplos
5 pares Octetos Expandidos	Bipirámide trigonal	5	0	bipirámide trigonal 	PCl_5
		4	1	Balancin 	SF_4 , TeCl_4 , IF_4
		3	2	Forma T 	ClF_3
		2	3	Lineal 	XeF_2 , I_3^-

Total de pares de electrones	Geometría de pares de electrones	Pares enlazantes	Pares no enlazantes	Geometría molecular	Ejemplos
6	Octaédrica	6	0	Octaédrica 	SF_6 , PF_6^- , SiF_6^{2-}
		5	1	Pirámide de base cuadrada 	BrF_5 , SbCl_5^{2-}
		4	2	Plano cuadrado 	XeF_4 , ICl_4^-

Efectos de los electrones enlazantes y de los enlaces múltiples sobre los ángulos de enlace.

El modelo de repulsiones de pares de electrones puede también predecir y explicar algunas distorsiones de las moléculas respecto a las geometrías ideales.



Las tres moléculas tienen geometrías de pares de electrones tetraédricas.

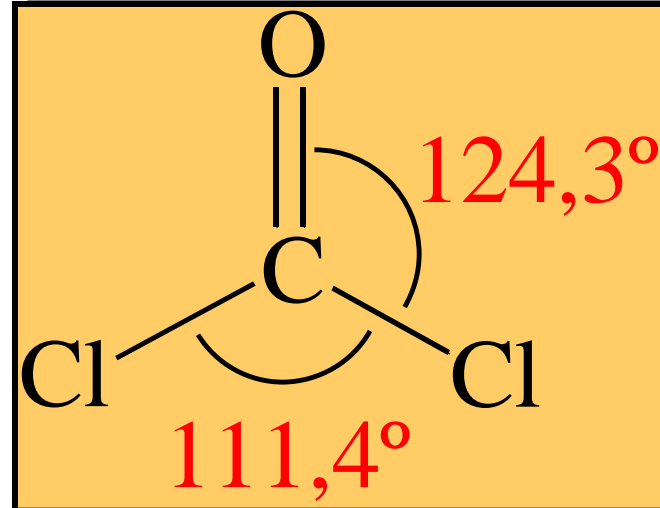
Los ángulos de enlace disminuyen a medida que aumenta el número de pares de electrones no enlazantes.

Los pares enlazantes son atraídos por los dos núcleos de los átomos enlazados.

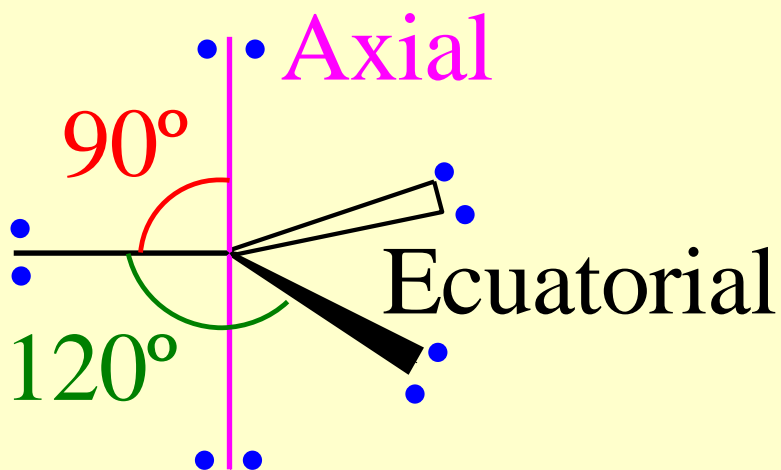
En cambio la única influencia sobre el movimiento de los electrones no enlazantes es la atracción de un solo núcleo y por tanto se extiende más en el espacio.

El resultado es que los pares de electrones no enlazantes ejercen fuerzas de repulsión más intensas sobre los pares de electrones adyacentes y tienden a comprimir los ángulos que hay entre los pares enlazantes.

Los enlaces múltiples tienen mayor densidad de carga que los enlaces sencillos y por tanto ejercen mayor repulsión que los enlaces sencillos.



Las moléculas con 5 o 6 pares de electrones alrededor del átomo central exhiben diversas geometrías moleculares.

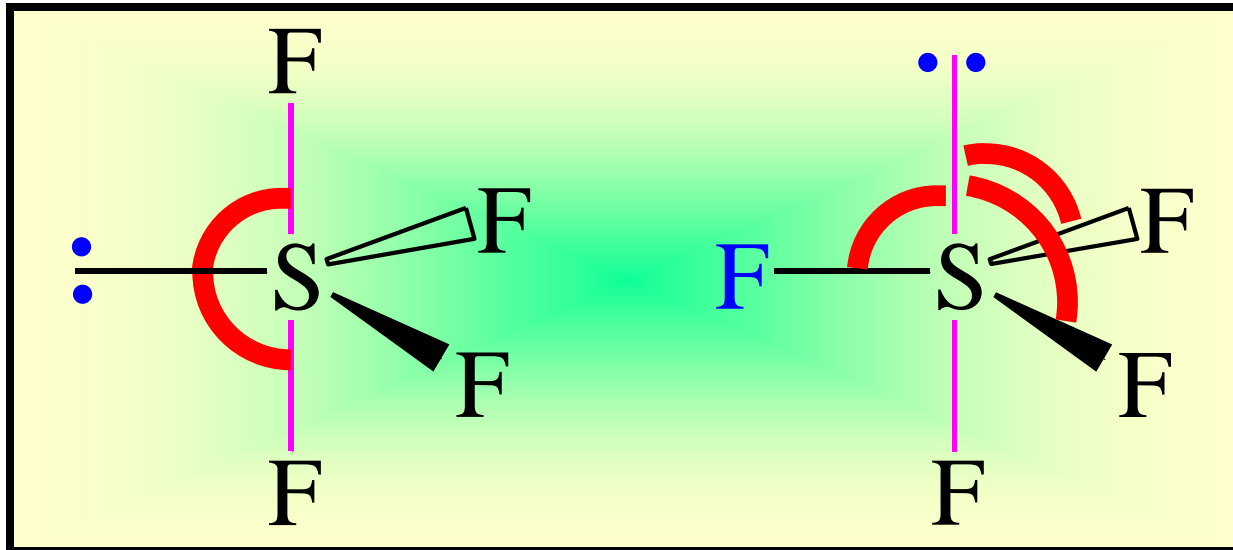


La geometría molecular más estable para 5 pares de electrones es la bipirámide trigonal.

Esta geometría contiene dos tipos de pares de electrones geoméricamente hablando, dos pares axiales a 90° de tres pares ecuatoriales.

Los pares no enlazantes ejercen mayor repulsión que los enlazantes y ocuparán las posiciones ecuatoriales.

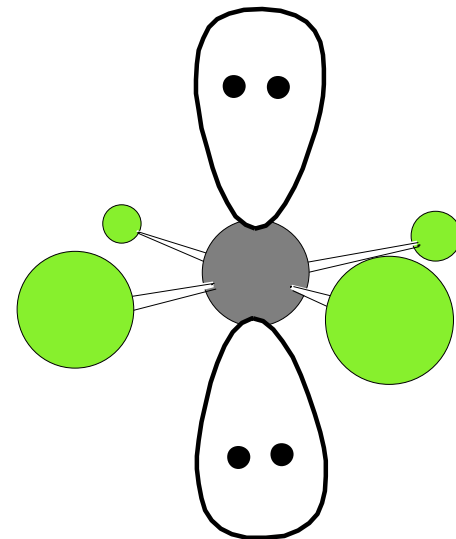
Para 6 pares la geometría más estable es la octaédrica todos los ángulos son de 90° y 180° y las 6 posiciones son equivalentes.



Si el par de electrones no enlazante se colocan en una posición ecuatorial tendrán únicamente 90° respecto a dos pares enlazantes.

Si el par de electrones no enlazante en el compuesto tetrafluoruro de azufre se colocan en una posición axial estarán muy cercanos (90°) respecto a 3 pares enlazantes.

La repulsión entre pares enlazantes y no enlazantes se minimiza y por tanto está geometría es preferida

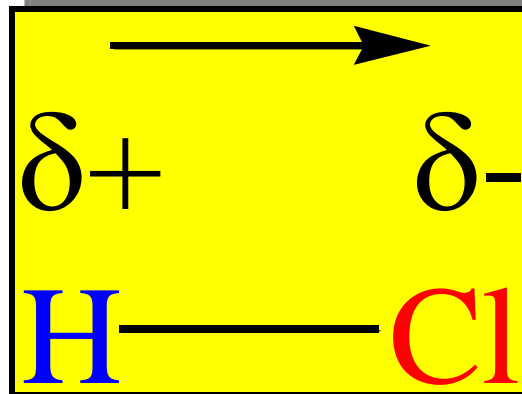


Si hay dos pares no enlazantes sus repulsiones se minimizan si se colocan en los lados opuestos del octaedro, en las posiciones axiales.

1.5.7. Polaridad de las moléculas

La forma de una molécula y la polaridad de sus enlaces determinan la distribución de las cargas en la molécula.

Una molécula es polar si sus centros de carga positiva y negativa no coinciden.



El cloro más electronegativo atrae la nube de electrones.

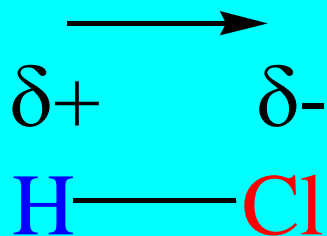
Los símbolos δ indican carga parcial y el hecho de que la molécula sea polar.

La flecha indica el desplazamiento de la densidad electrónica.

Cuando dos cargas de igual magnitud pero de signo opuesto están separadas cierta distancia se establece un dipolo.

El tamaño de un dipolo se mide por su momento dipolar μ

Si dos cargas de igual magnitud Q^+ y Q^- están separadas por una distancia r , el momento dipolar se define:



$$\mu = Q \cdot r$$

Unidades (Debye)



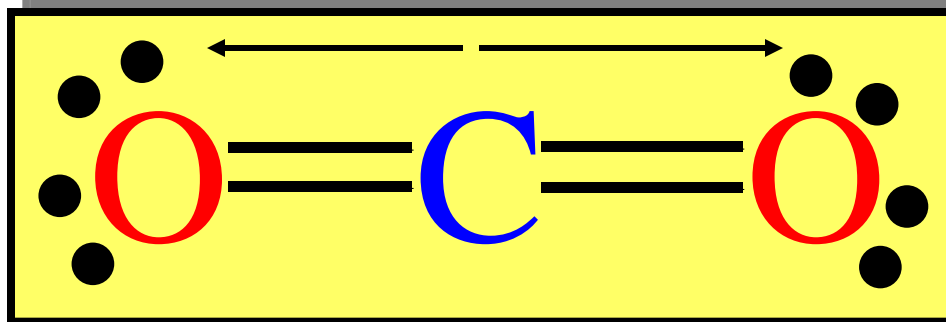
Premio Nobel de
la Química 1936

El momento dipolar depende por tanto de los átomos de la molécula, (la magnitud de sus cargas) y de la distancia que los separa en este caso la longitud del enlace.

La polaridad de una molécula que contiene más de dos átomos depende de la geometría y de la polaridad de los enlaces.

En CO_2 los enlaces C–O son polares, ya que C y O no tiene la misma electronegatividad, sin embargo, los momentos dipolares son magnitudes vectoriales, el momento dipolar global es la suma de sus dipolos de enlace considerando las magnitudes y direcciones. **El momento global es nulo.**

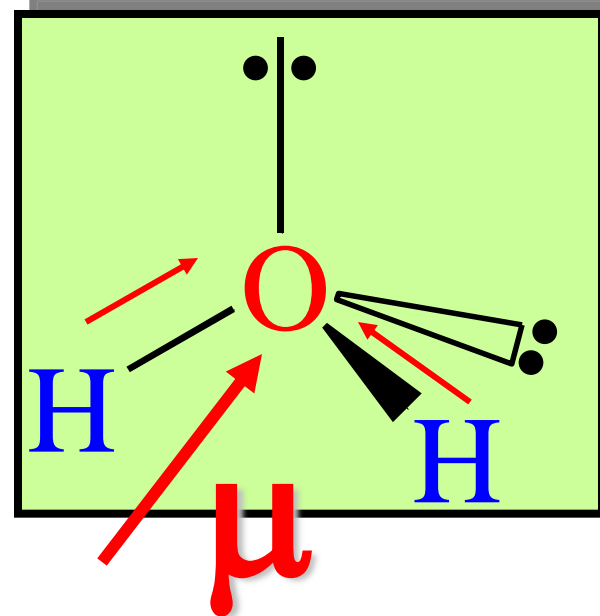
$$\mu = 0$$



El agua tiene dos enlaces polares idénticos. Los dipolos de enlace tienen la misma magnitud.

Sin embargo, la geometría de la molécula hace que no se opongan, en consecuencia el momento dipolar global no es nulo

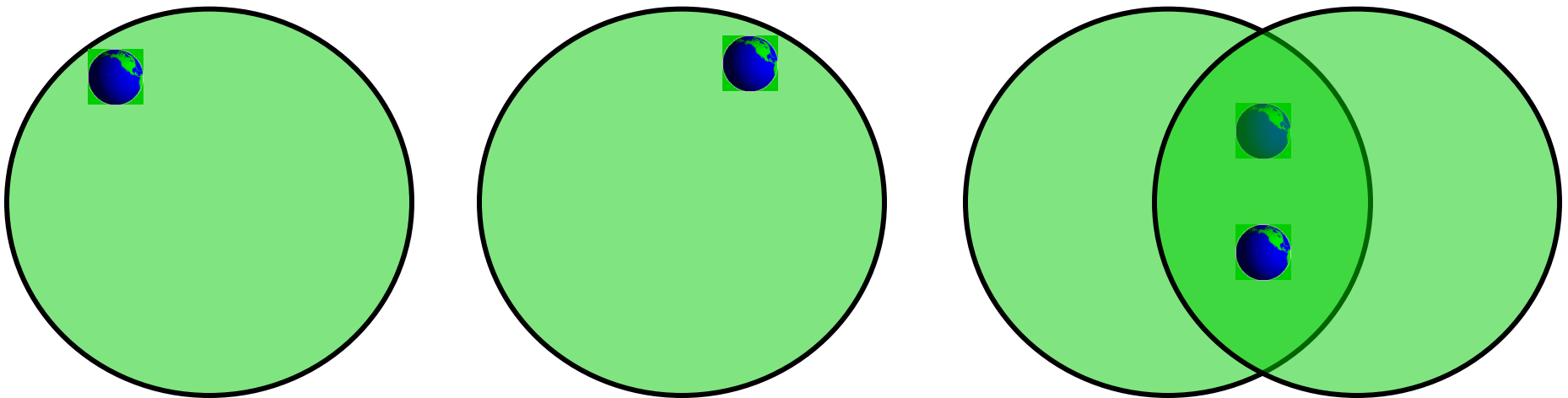
La molécula de agua es polar.



1.5.8. Introducción a la teoría de enlace

La relación del concepto de Lewis de enlace de pares de electrones con la idea de los orbitales atómicos conduce a un nuevo modelo del enlace químico **la teoría del enlace de valencia**.

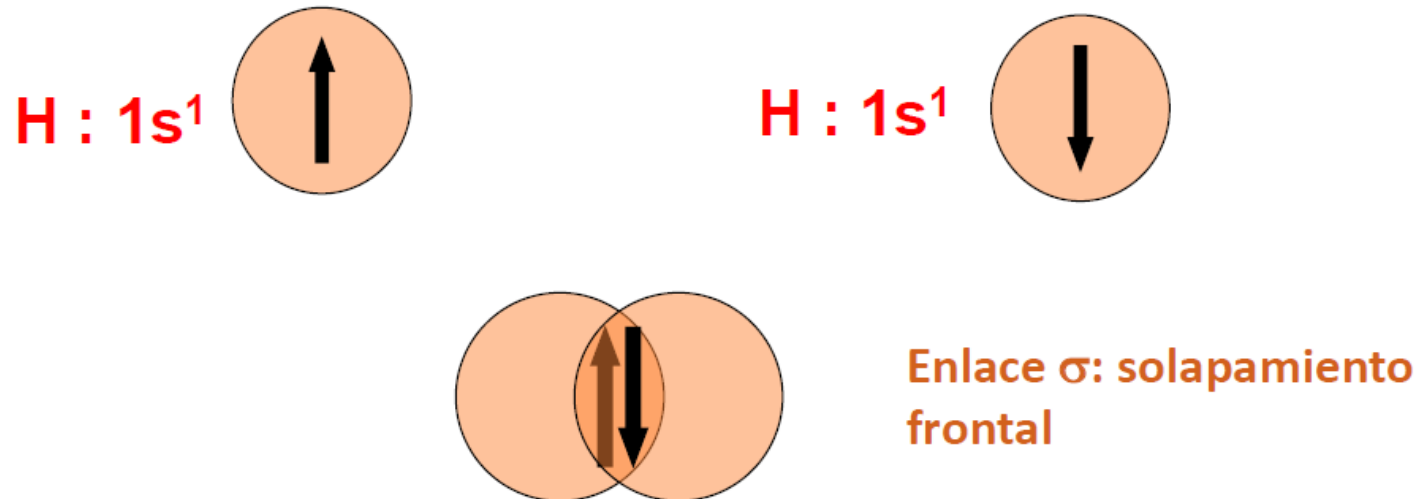
El enlace se forma por solapamiento de los orbitales atómicos.
Los orbitales atómicos comparten una región del espacio.
Dos electrones con spin opuesto van a formar un enlace covalente.



1.5.8. Introducción a la teoría de enlace

Descripción de la formación del enlace covalente por el solapamiento de orbitales atómicos

Molécula más simple: Hidrógeno, H_2



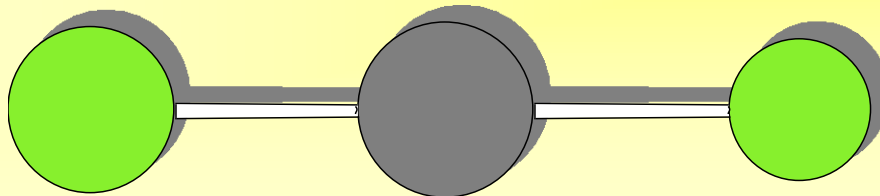
- Electrones descritos por orbitales atómicos
- Solapamiento orbitales semillenos
- solapamiento orbital lleno y otro vacío
- Spin opuesto
- Densidad de carga se concentra en la región de solapamiento

1.5.8.1. Orbitales híbridos

Aunque el concepto de solapamiento ayuda a entender la formación del enlace covalente no siempre es posible extender este modelo a moléculas poliatómicas.

Se debe explicar también la formación de pares de electrones en función de la geometría molecular.

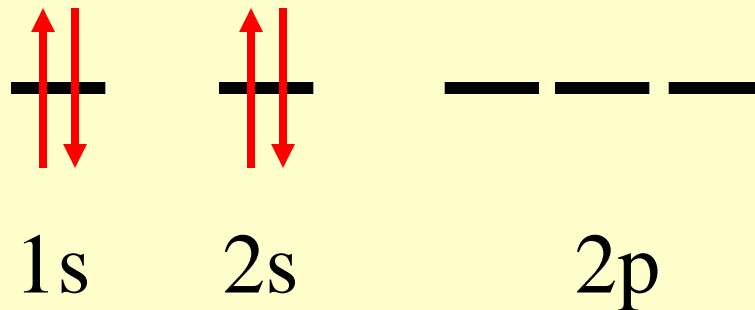
El modelo de repulsiones de pares de electrones predice que la molécula de BeF_2 es lineal con dos enlaces Be-F iguales.



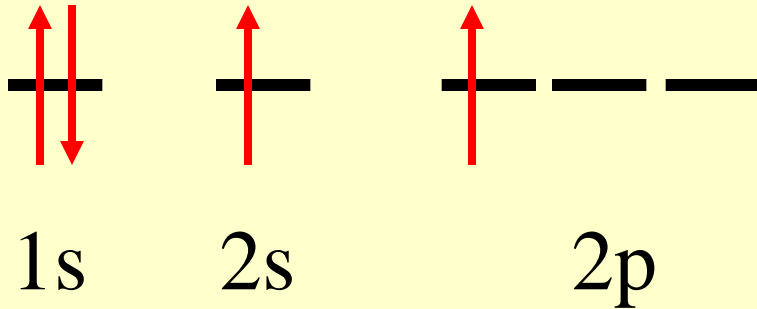
La teoría de enlace de valencia describe la molécula del siguiente modo:



El átomo de Be no tiene electrones no apareados en su estado fundamental.



El átomo de Be adquiere la capacidad de formar dos enlaces promoviendo uno de los electrones $2s$ a un orbital $2p$.



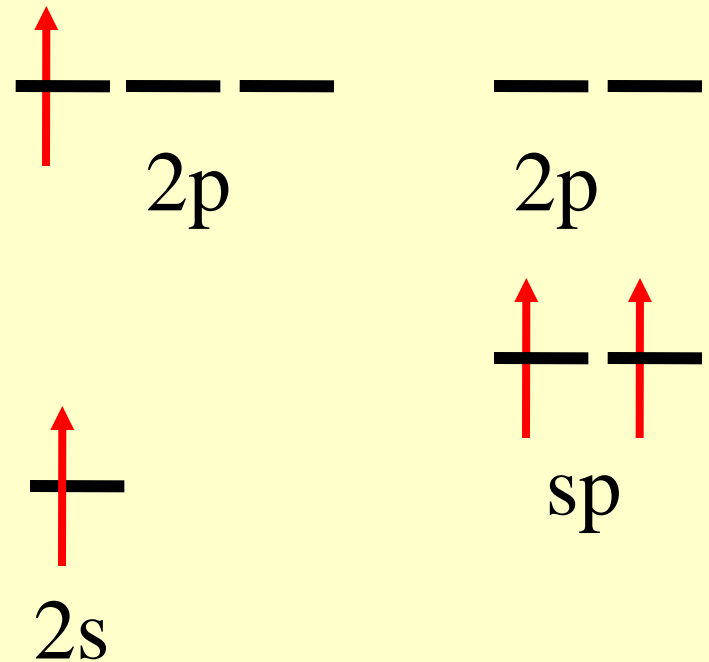
Dado que el orbital $2p$ tiene mayor energía que el orbital $2s$ está promoción requiere energía.

Sin embargo, los dos enlaces que serían formados no serían idénticos.

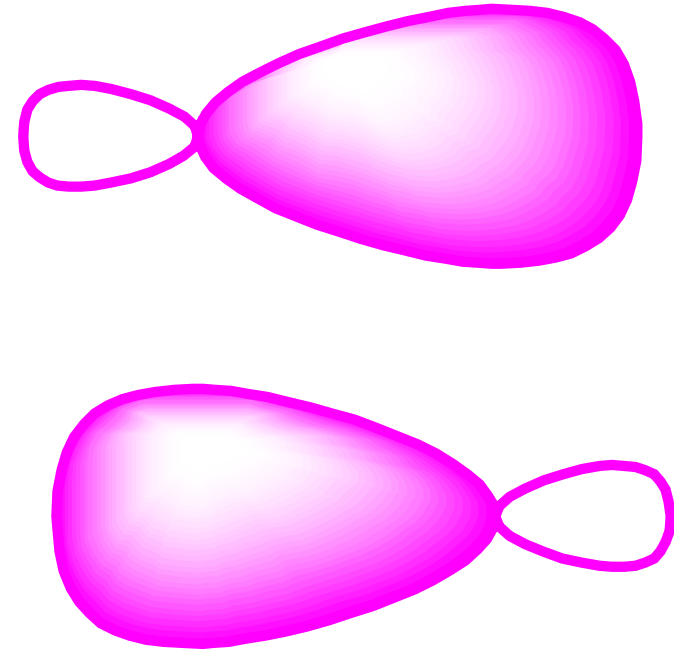
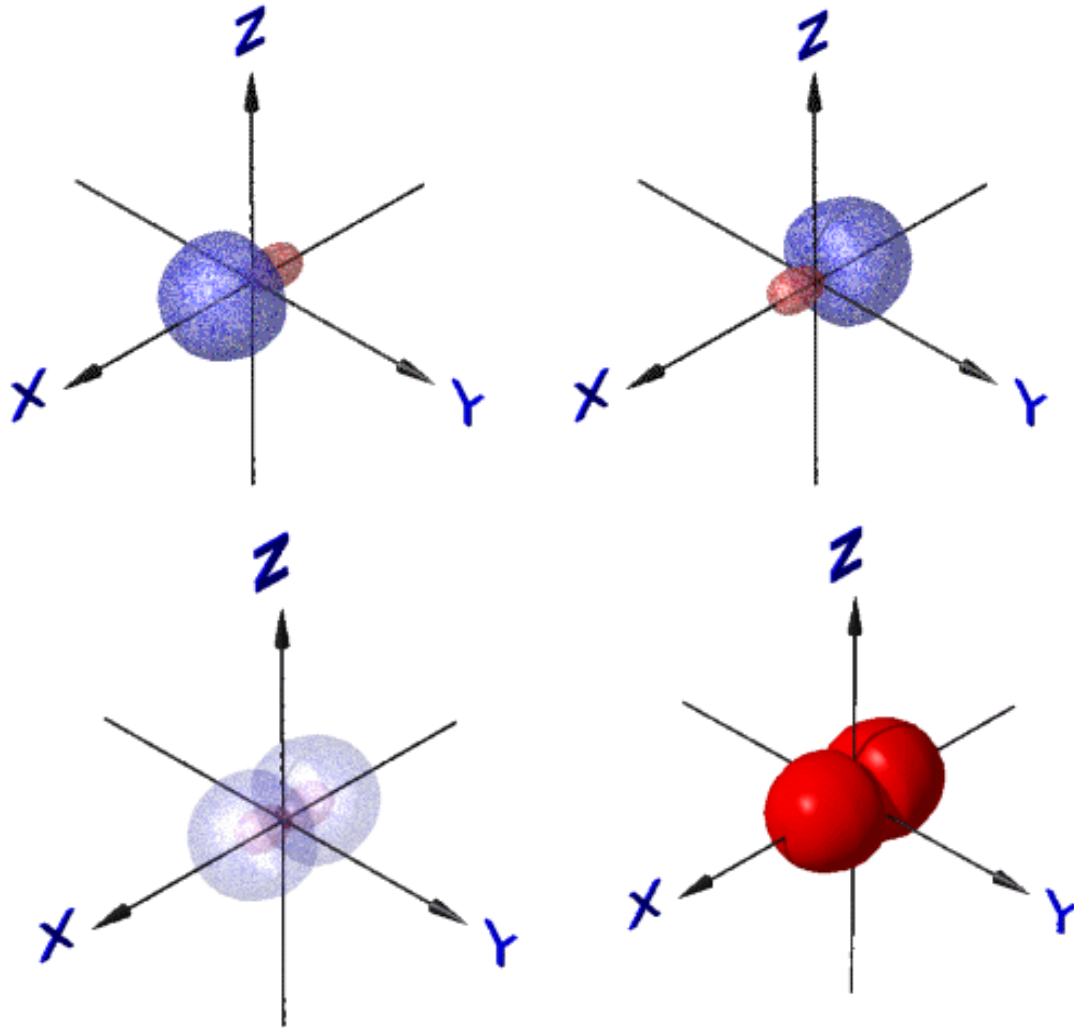
El problema se resuelve mezclando el orbital s y uno de los orbitales $2p$ para generar dos nuevos orbitales.

Los orbitales híbridos tienen energías intermedias entre los $2s$ y $2p$.

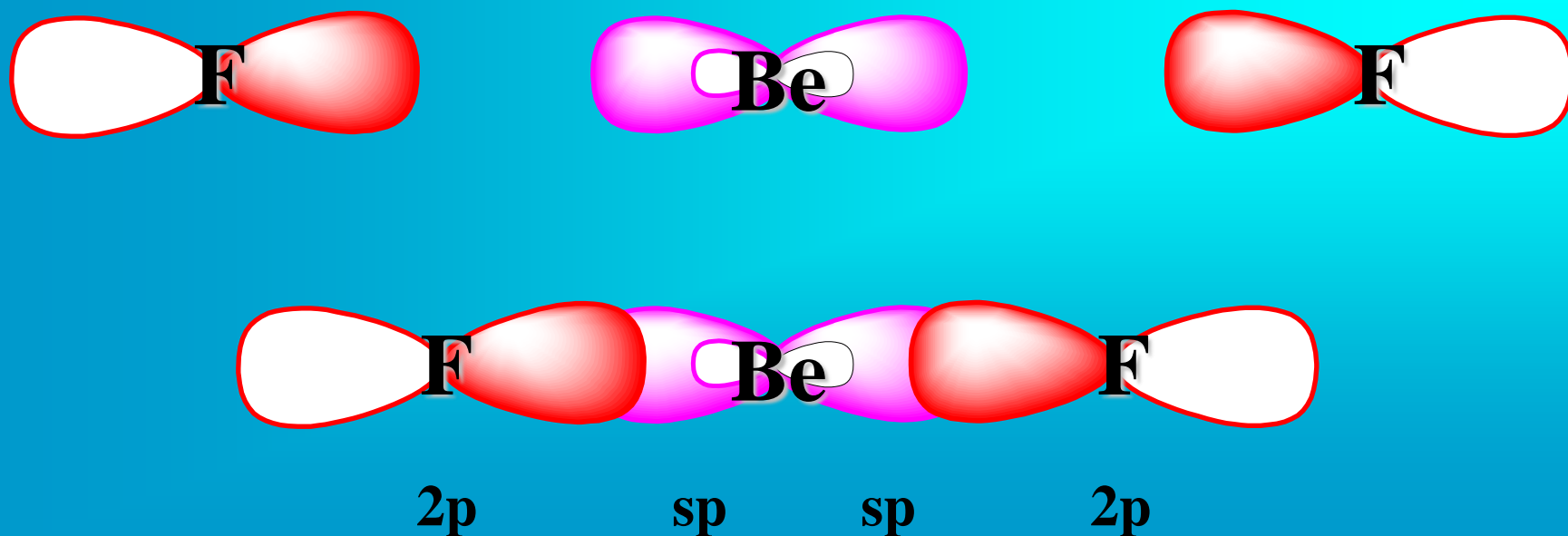
Este proceso matemático de sustitución de orbitales atómicos puros por orbitales atómicos redefinidos para los átomos enlazados se denomina hibridación y los nuevos orbitales formados orbitales híbridos.



Tienen dos lóbulos uno más grande que otro.
Ambos son idénticos pero sus lóbulos grandes apuntan en direcciones opuestas.



En BeF_2 los enlaces se forman entre los orbitales híbridos sp del Be y los orbitales p del F



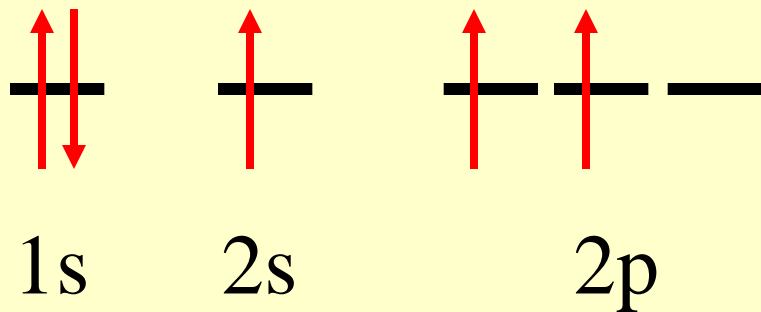
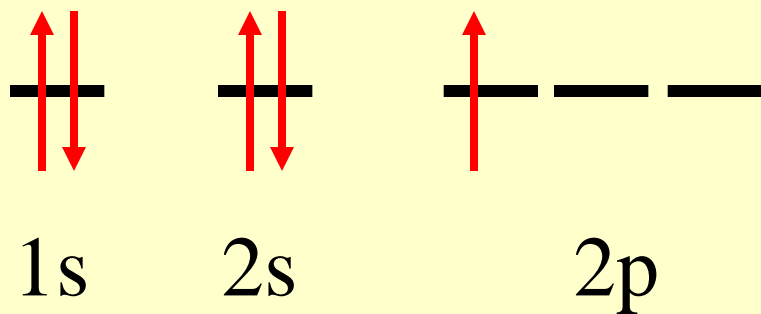
Puesto que los orbitales sp son equivalentes, el BeF_2 tiene también dos enlaces equivalentes y una geometría lineal.

La energía liberada en la formación de los enlaces compensa la energía invertida en la promoción de electrones.

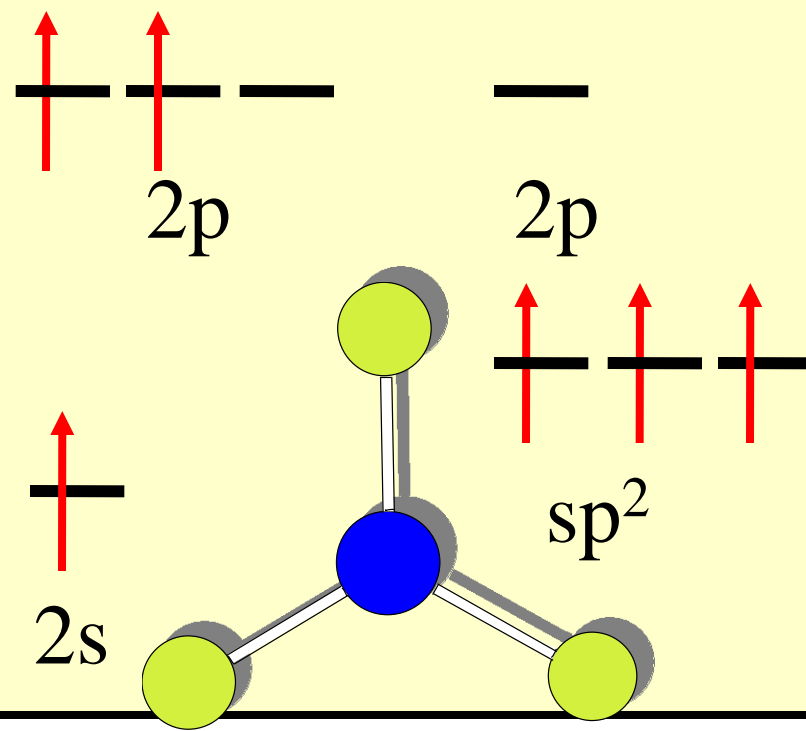
Orbitales híbridos sp^2

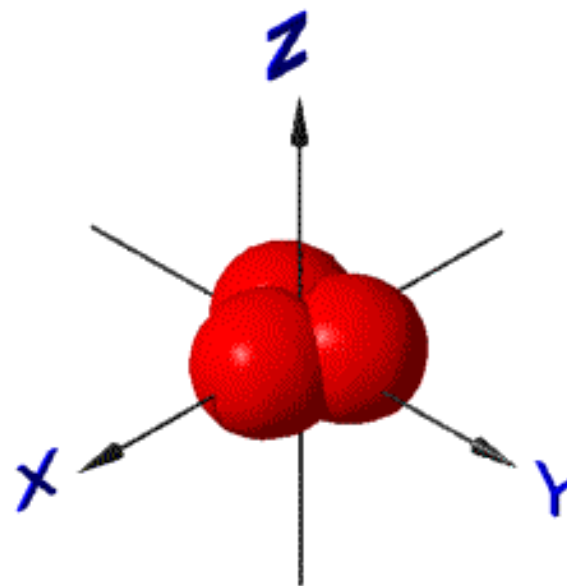
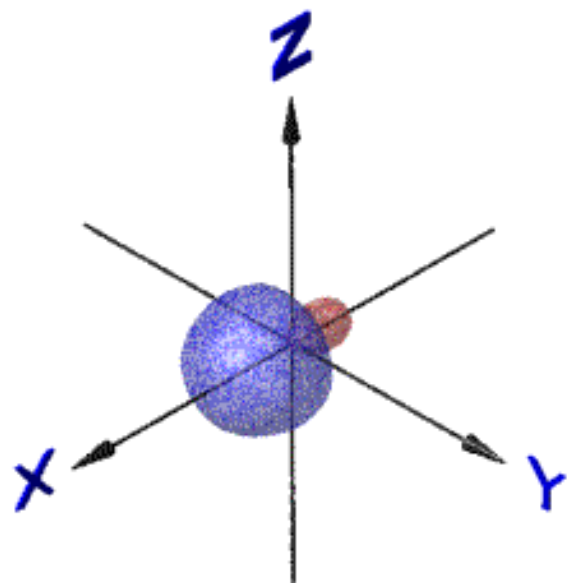
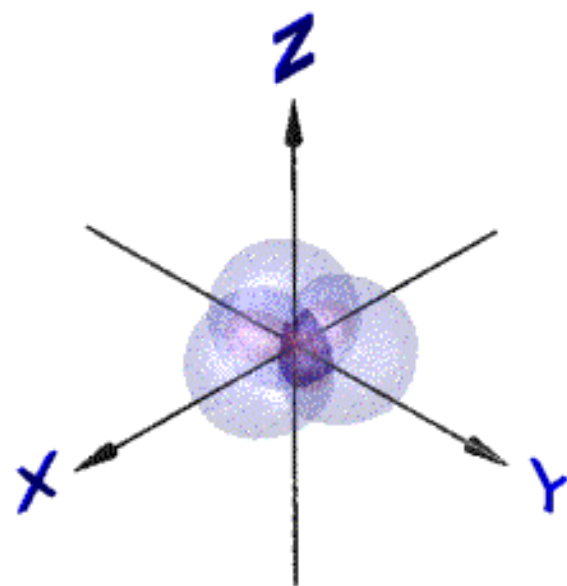
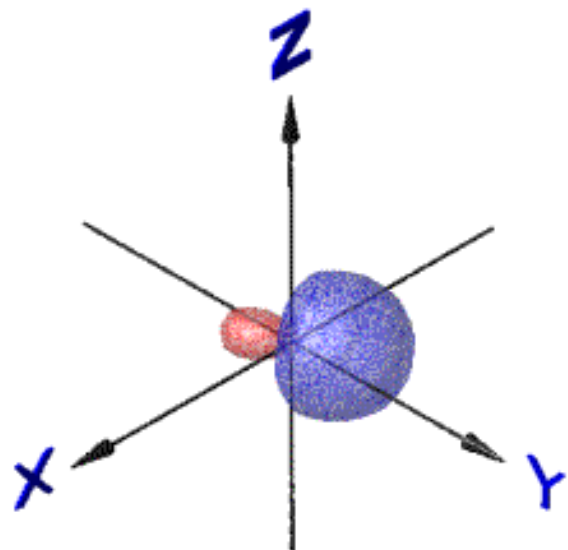
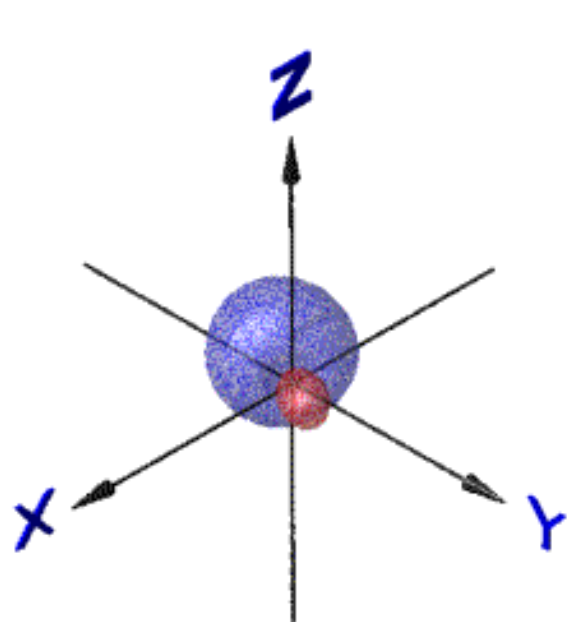
Es posible hibridar otras combinaciones de orbitales atómicos para obtener geometrías diferentes.

Un electrón $2s$ del **B** promueve a un orbital $2p$ desocupado, mezclando el orbital $2s$ y dos orbitales $2p$ se obtienen 3 orbitales híbridos sp^2 equivalentes.



Los tres orbitales sp^2 están en el mismo plano con una separación de 120° y forman tres enlaces equivalentes con los átomos de Cl para dar una geometría trigonal plana. Uno de los orbitales $2p$ no se híbrida.

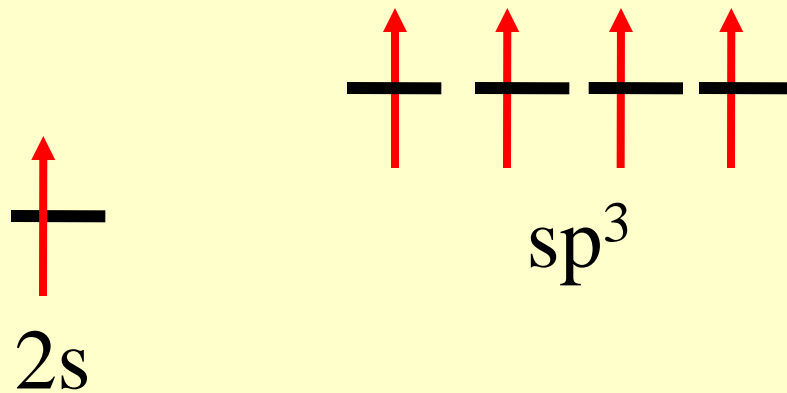
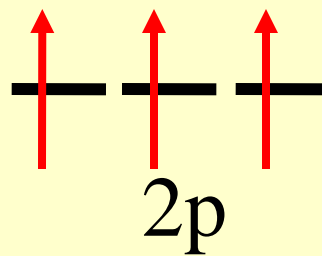
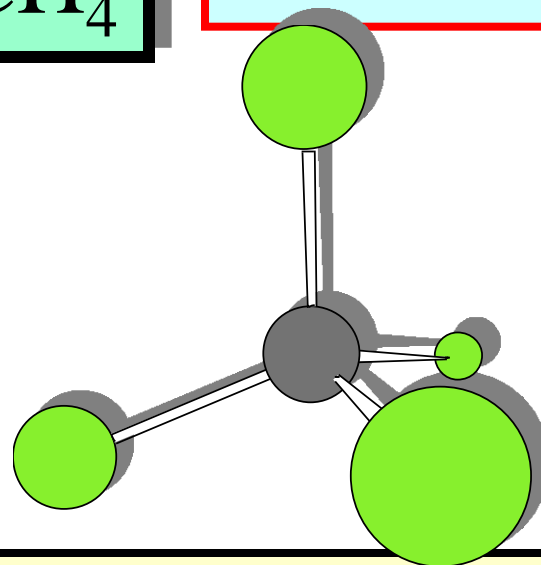
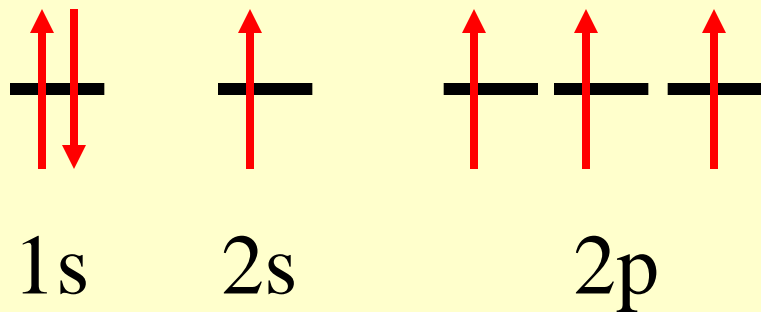
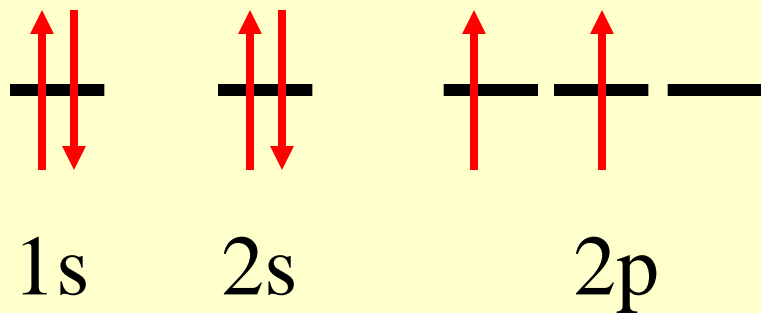


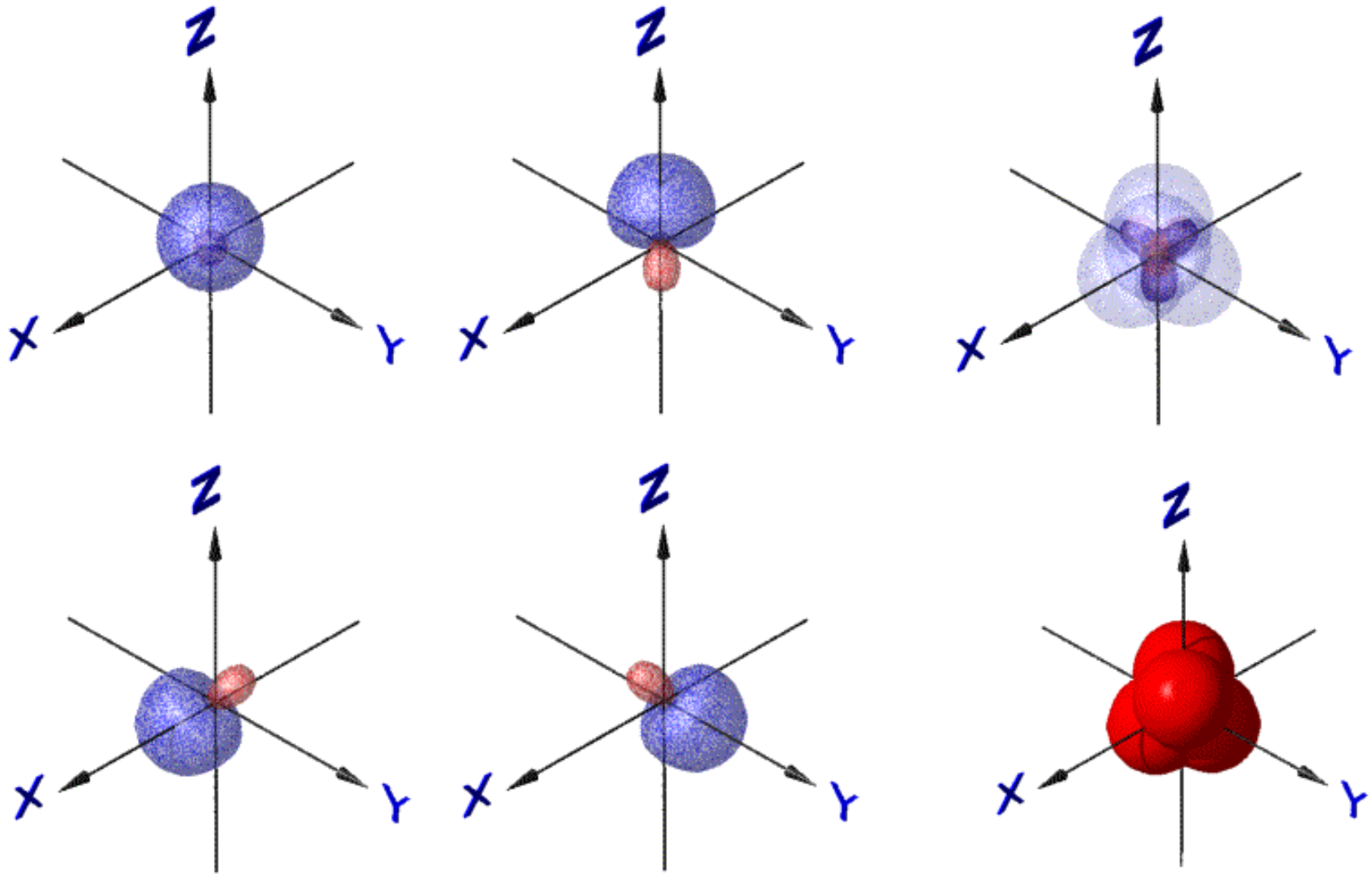


Orbitales híbridos sp^3

Un orbital s también puede mezclarse con tres orbitales p de la misma subcapa para dar orbitales híbridos sp^3 .

El orbital $2s$ promueve un electrón al orbital $2p$, mezclando el orbital $2s$ y los tres orbitales $2p$ se obtienen 4 orbitales híbridos.

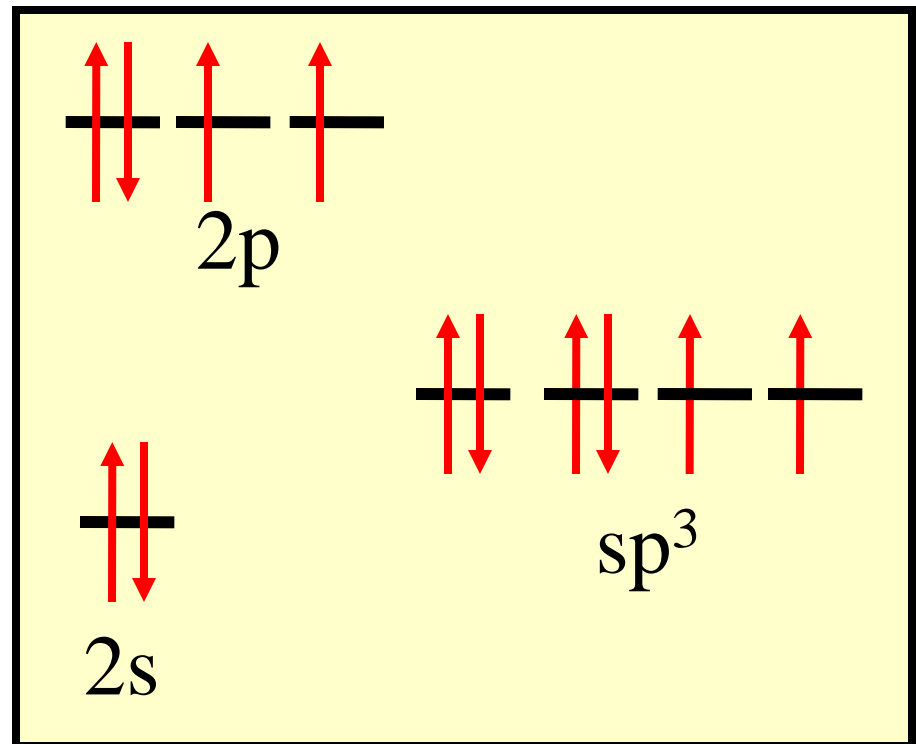
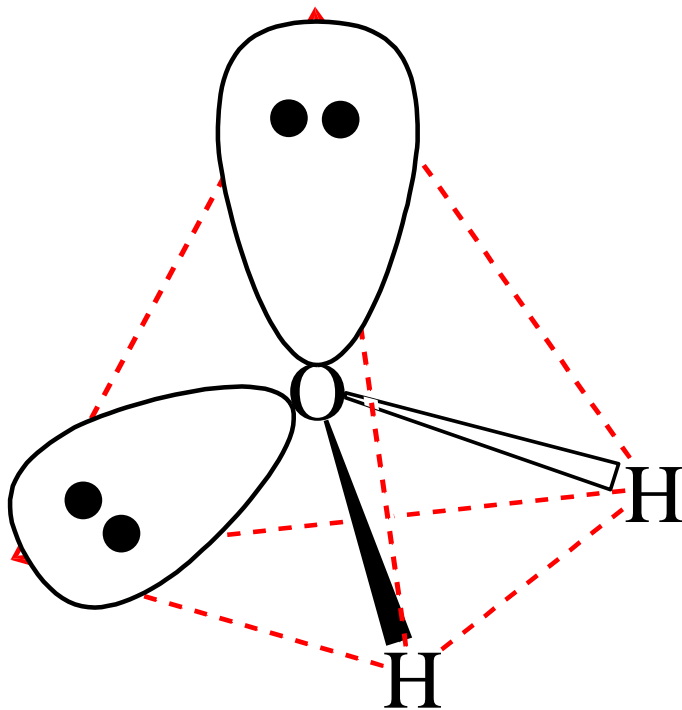




Estos 4 orbitales híbridos sp^3 equivalentes se encuentran apuntando hacia los vértices de un tetraedro.

El concepto de hibridación se utiliza de forma similar para describir los enlaces en moléculas que contienen pares de electrones no enlazantes.

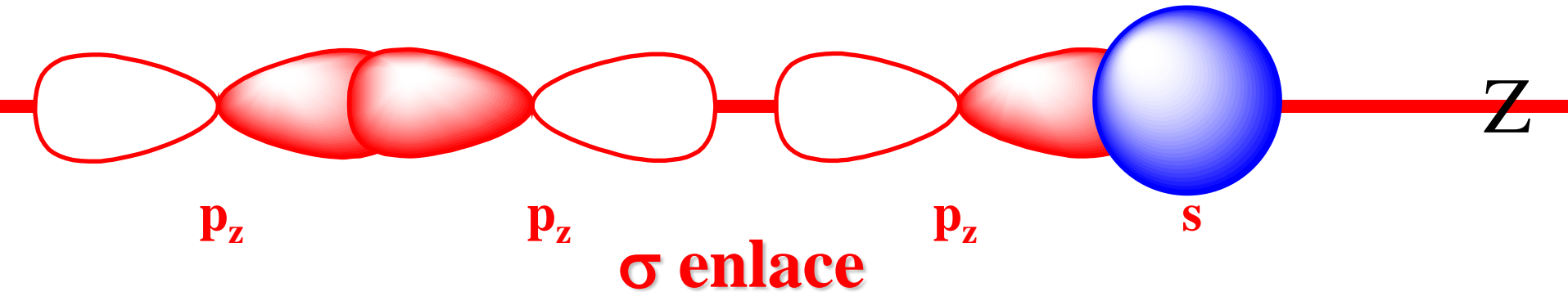
En el agua la geometría de pares de electrones es tetraédrica podemos suponer que el átomo de oxígeno presenta una hibridación tetraédrica de modo que los 4 pares de electrones ocupan orbitales sp^3 .



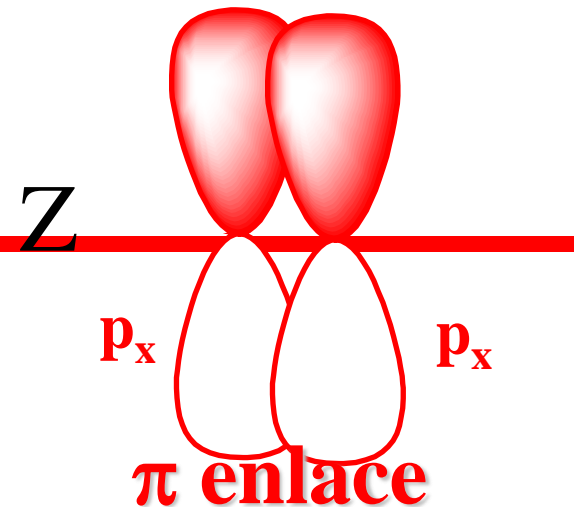
Dos de los orbitales contienen electrones enlazantes formando enlaces con los átomos de hidrógeno, y los otros dos contienen pares de electrones no enlazantes.

Enlaces múltiples

En los enlaces covalentes considerados hasta ahora la densidad electrónica se concentra simétricamente a lo largo de la línea que conecta los núcleos o eje internuclear, estos enlaces se denominan σ .



Para describir los enlaces múltiples se considera un segundo tipo de enlace resultado del solapamiento de dos orbitales orientados perpendicularmente al eje internuclear.



Este tipo de enlace se denomina π , las regiones de solapamiento están arriba y abajo del eje internuclear.

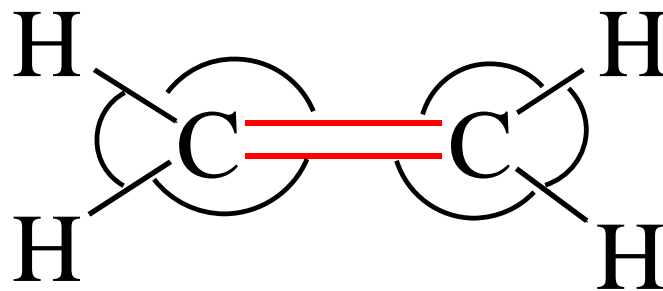
Son más débiles los enlaces π porque el solapamiento en enlaces π es menor que en enlaces σ .

Etileno posee un doble enlace C=C.

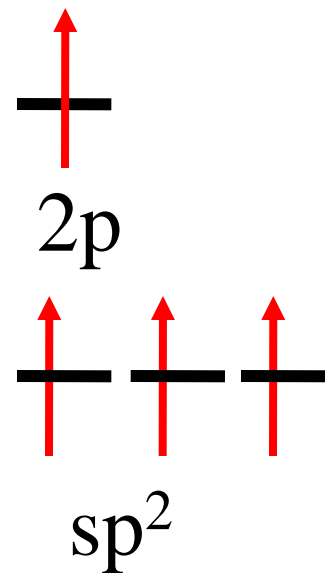
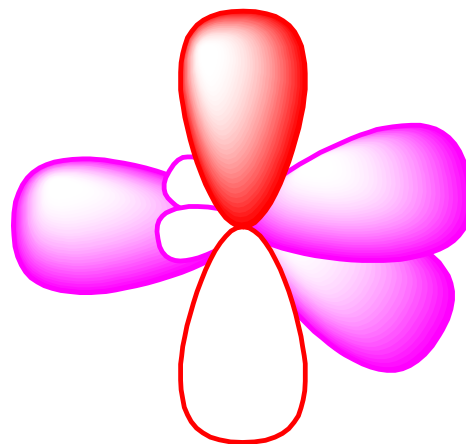
Los átomos de carbono utilizan orbitales híbridos sp^2 para formar enlaces σ con el otro átomo de carbono y 2 átomos de hidrógeno.

El C tiene 4 electrones de valencia después de la hibridación sp^2 queda un electrón en el orbital 2p no hibridado.

Este orbital 2p está orientado perpendicularmente al plano que contiene los 3 orbitales sp^2 .

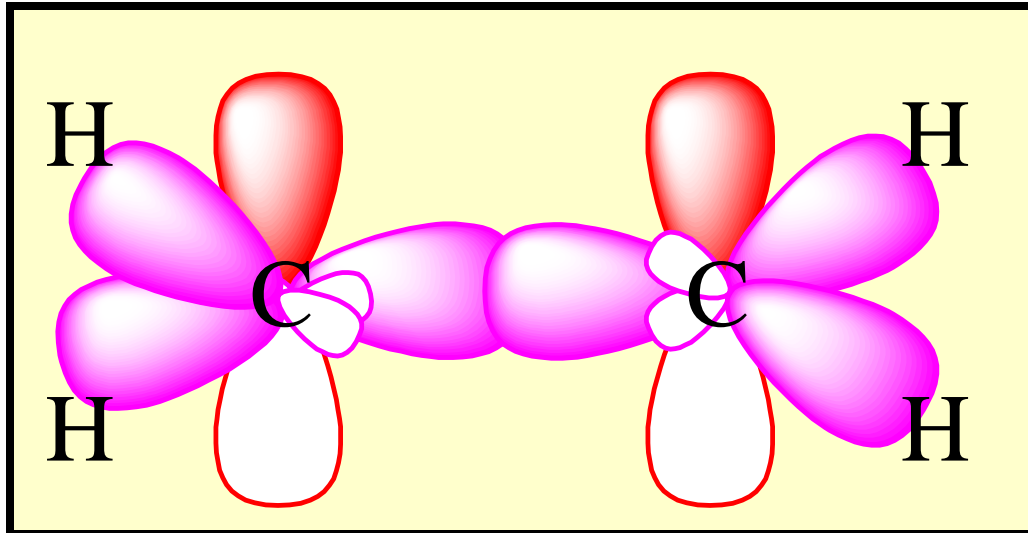


Todos los ángulos son de 120° .



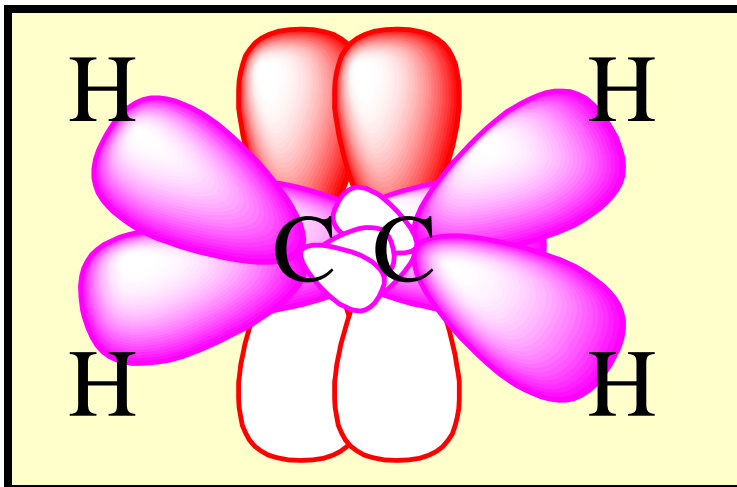
Se forman 4 enlaces σ por solapamiento con los orbitales 1s del átomo de hidrógeno utilizando en total 8 electrones.

El enlace $\sigma(\text{C-C})$ se forma por solapamiento de dos orbitales sp^2 y requiere 2 electrones.



La molécula de etileno posee en total 12 electrones de valencia, los dos electrones restantes están situados en los orbitales 2p sin hibridar.

Estos orbitales solapan lateralmente formando un enlace π .



El doble enlace consiste en un enlace σ y un enlace π

1.5.8. Introducción a la teoría de enlace

LECTURAS RECOMENDADAS

- Libro Petrucci o Chang: **Teoría de orbitales moleculares**
 - Petrucci: Págs 451-460 (8ª Edición)
 - Chang: Págs 429-437 (9ª Edición)
- <http://chemed.chem.purdue.edu/genchem/topicreview/bp/ch8/mo.html>

EJERCICIOS A REALIZAR

- Construir el diagrama de orbitales moleculares del O_2^+ y determinar su orden de enlace
- Construir el diagrama de orbitales moleculares del N_2 y determinar su orden de enlace

1.6. Enlace Iónico

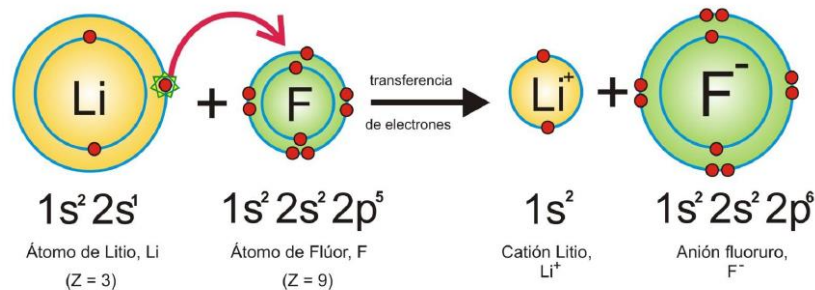
Uno de los puntos de la Teoría de Lewis era que en algunos casos se transfieren electrones de unos átomos a otros formándose iones positivos y negativos que se atraen entre sí por fuerzas electrostáticas formándose un enlace iónico.

El enlace iónico ocurre cuando elementos con bajos potenciales de ionización (metales) reaccionan con elementos con altas electronegatividades y afinidades electrónicas muy negativas (no metales).

El enlace iónico se forma por atracción entre iones con carga opuesta, cationes y aniones.

Cuando la diferencia de electronegatividad entre dos elementos es grande es probable que formen un enlace iónico.

El **enlace iónico** se forma por **atracción entre iones con carga opuesta**, cationes y aniones en grandes números para formar un sólido, tal compuesto se denomina **sólido iónico**.

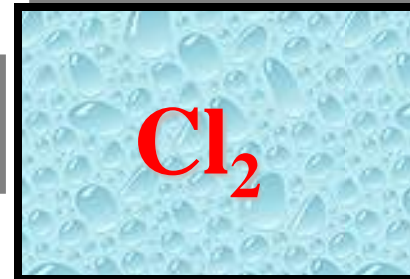
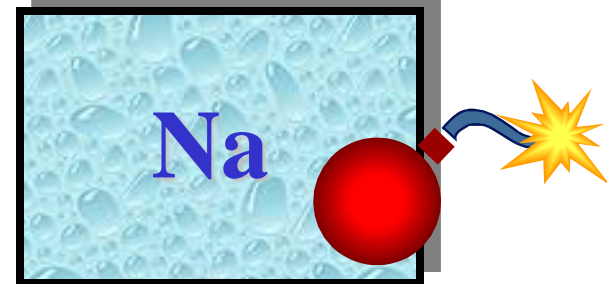


1.6.1. Formación de enlaces iónicos

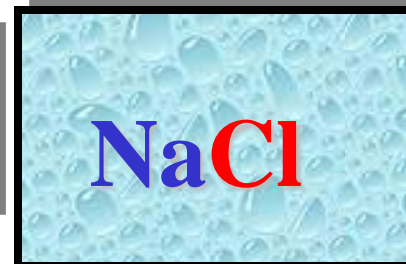
Sodio un metal plateado con un punto de fusión de 98 °C reacciona violentamente con el agua

Cl_2 un gas corrosivo verde amarillento que también reacciona con el agua

Na y Cl_2 reaccionan, para dar NaCl un sólido blanco con punto de fusión de 801 °C que se disuelve en agua sin dar reacción.



HCl



Na $[\text{Ne}] 3s^1$

Na^+ $[\text{Ne}]$

Cl $[\text{Ne}] 3s^2 3p^5$

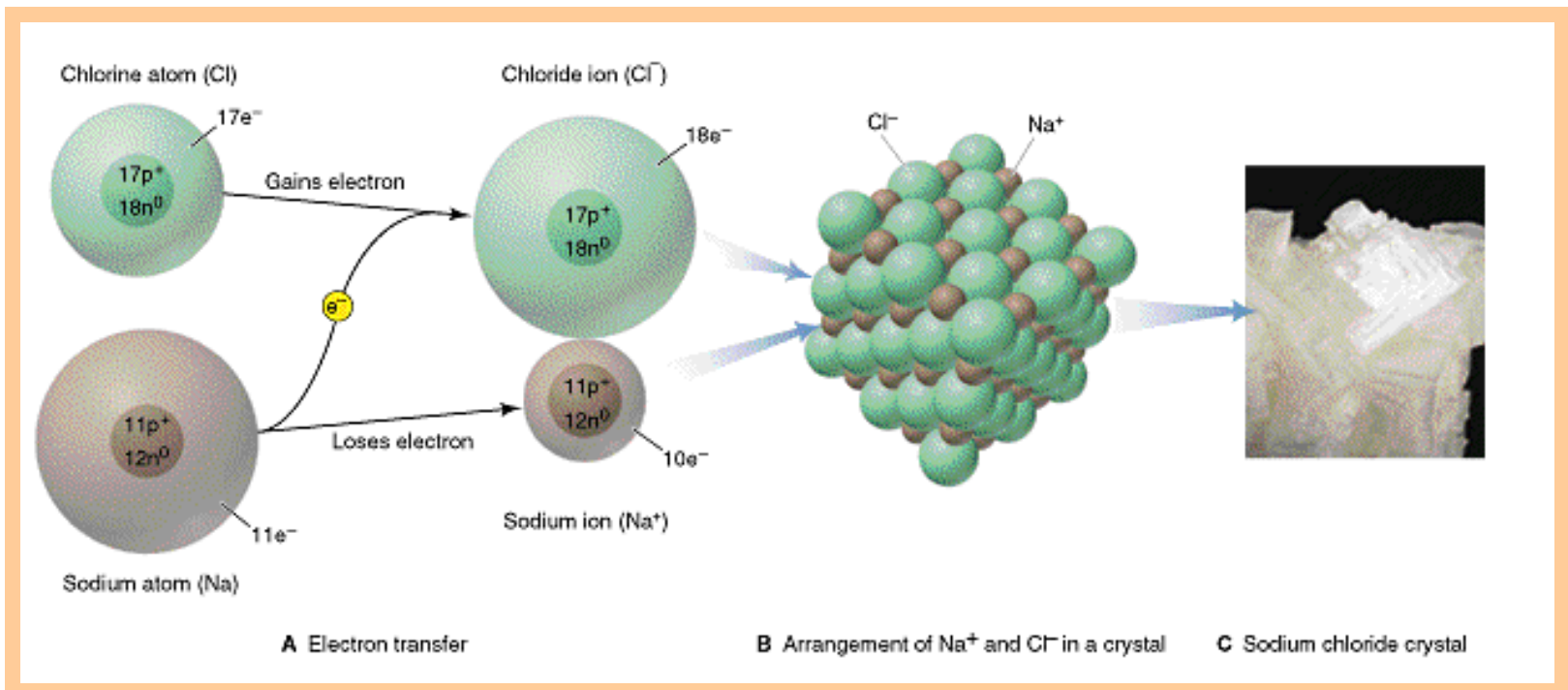
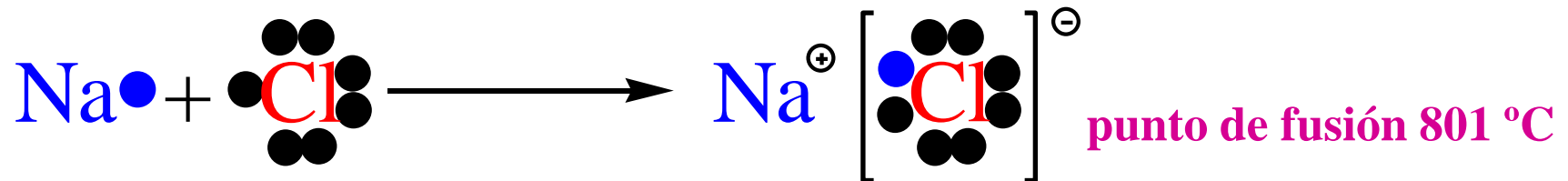
Cl^- $[\text{Ne}] 3s^2 3p^6$

En la reacción los átomos de Na pierden un electrón para formar el cation sodio, isoelectrónico con Ne con un total 10 electrones, 8 electrones en la capa de valencia. Los átomos de Cl ganan 1 electrón para formar aniones cloruro, isoelectrónicos con Ar , 18 electrones en total 8 en la capa de valencia.

El proceso puede representarse: $2\text{Na} + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{NaCl}$

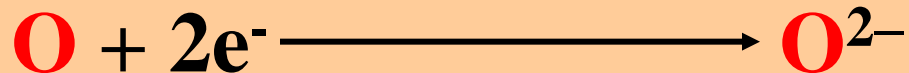
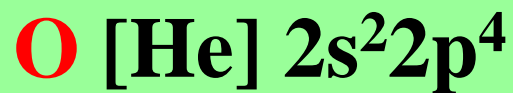
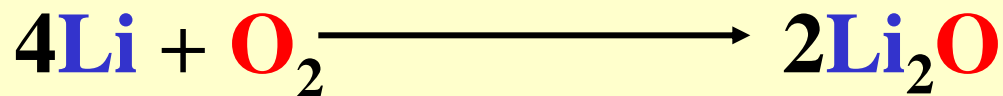


La fórmula química del cloruro de sodio NaCl no indica explícitamente la naturaleza iónica del compuesto, solo la relación de átomos 1:1.



La naturaleza iónica del compuesto depende de las posiciones de los elementos en la tabla periódica y de las tendencias conocidas de electronegatividad.

En general cuanto más separados estén los 2 elementos representativos más iónico será su enlace.



La reacción entre el litio metal y el oxígeno molecular, forma el óxido de litio Li_2O , compuesto iónico. 2 átomos de Li se combinan con uno de oxígeno.



NaCl punto de fusión 801 °C

Li₂O punto de fusión 1700 °C

Los cationes **Li⁺** son isoelectrónicos con He, tienen 2 electrones en la capa de valencia.

Los iones óxido isoelectrónicos con Ne, poseen 8 electrones en la capa de valencia.

El **Li⁺** es de menor tamaño que el **Na⁺** como consecuencia posee mayor densidad de carga. La relación carga / tamaño es mayor.

El ion óxido es de menor tamaño que el anión cloruro y posee además doble carga negativa.

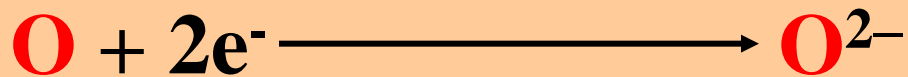
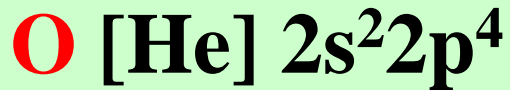
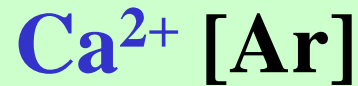
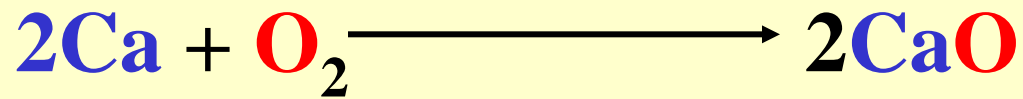
Las cargas de los iones están más concentradas y los tamaños son menores, los iones se acercan más.

Este efecto se describe en la expresión de la Ley de Coulomb

$$F = \frac{Q^+ \times Q^-}{d^2}$$

Se observa como al aumentar la carga y disminuir la distancia la fuerza de atracción aumenta.

El resultado neto es que el enlace iónico es más fuerte en **Li₂O** que **NaCl**, lo que explica su mayor punto de fusión.

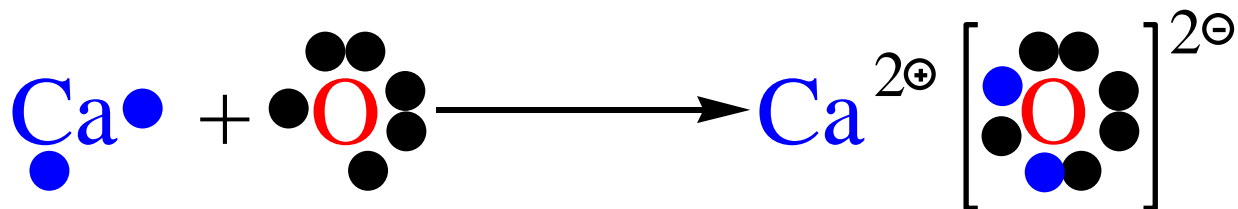


CaO punto de fusión 2580 °C

El ion calcio(2+) es isoelectrónico con Ar, los iones óxido isoelectrónico con Ne.

Ca^{2+} es del mismo tamaño que Na^+ pero tiene carga 2+, su densidad de carga por tanto es mayor.

Se trata de dos iones pequeños y altamente cargados, la fuerza de atracción es muy alta y el enlace muy fuerte.



1.6.2 Formación de sólidos iónicos. Entalpía de red

La tendencia general en la naturaleza es conseguir la máxima estabilidad disminuyendo la energía.



¿Por qué el sólido cloruro de sodio es más estable que los átomos de sodio y cloro individualmente?

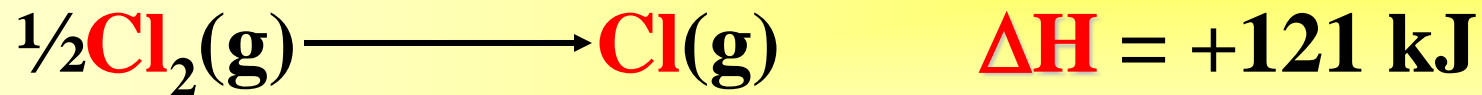
La reacción entre el sodio y el cloro gaseosos se puede dividir en 5 pasos

1. Paso de sodio metálico a átomos de sodio aislados gaseosos



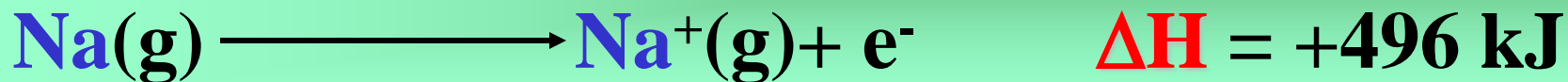
Es necesario comunicar energía en este proceso de ahí el signo positivo de la variación de entalpía.

2. Descomposición de las moléculas de cloro para dar átomos aislados gaseosos



Es necesario suministrar energía para romper el enlace covalente (energía de disociación).

3. Ionización del vapor de sodio

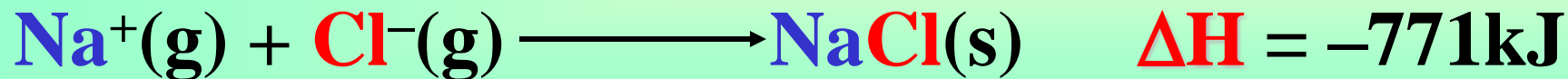


4. Adición de un electrón al átomo de cloro



En este caso el proceso es favorable, exotérmico, se desprende energía, de ahí el signo negativo de la entalpía.

5. Combinación de iones sodio gaseosos con iones cloro gaseosos para formar cloruro de sodio sólido.



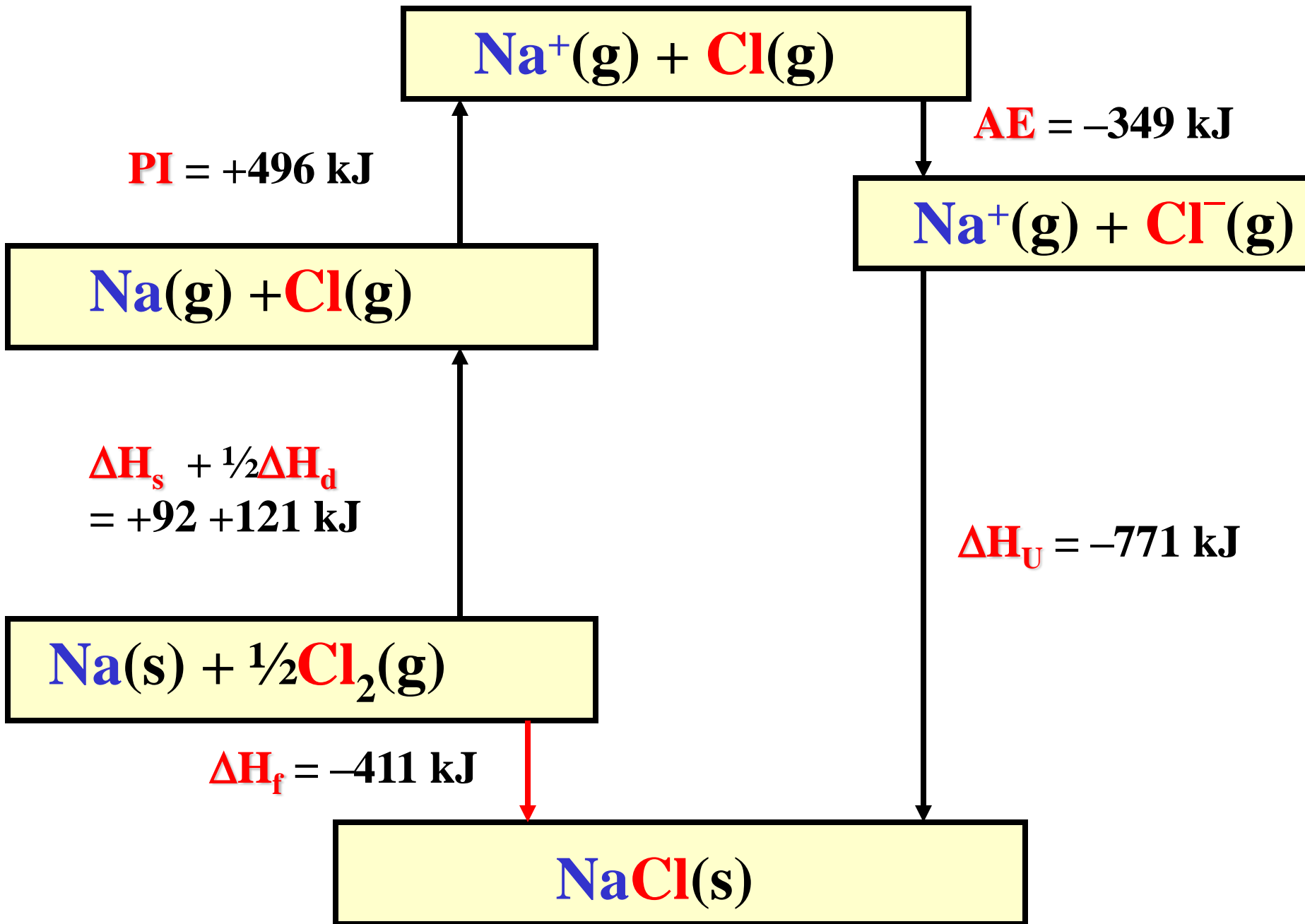
Si se tiene en cuenta únicamente los procesos en la formación de iones por transferencia de electrones (pasos 2 y 3), la variación de energía sería:

$$496 + (-349) = +147 \text{ kJ}$$

Este valor de energía es positivo. El proceso de formación de iones solo considerando la transferencia de electrones es energéticamente desfavorable, y no explica por tanto la formación del enlace.

Es necesario considerar el proceso en su globalidad





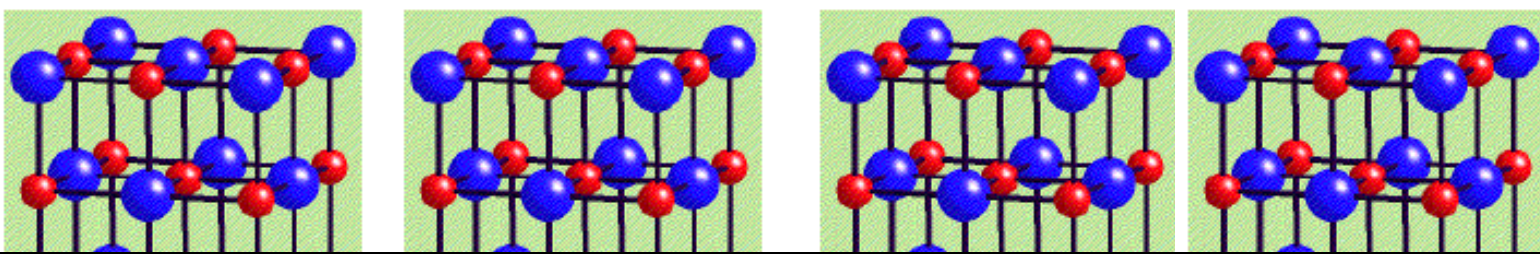
La fuerza atractiva entre iones de carga opuesta establece los iones juntos en una estructura regular.

La energía asociada a la atracción y formación de una red iónica, es decir, de una estructura ordenada de iones se llama energía reticular del cristal o entalpía de red.

En este caso $\Delta H_U = -771 \text{ KJ}$

La formación del sólido iónico disminuye la energía. El resultado global es que la formación del sólido iónico es más estable que la mezcla original de átomos.

Los iones se agrupan en redes tridimensionales con un elevado número de cationes y aniones fuertemente unidos entre sí.



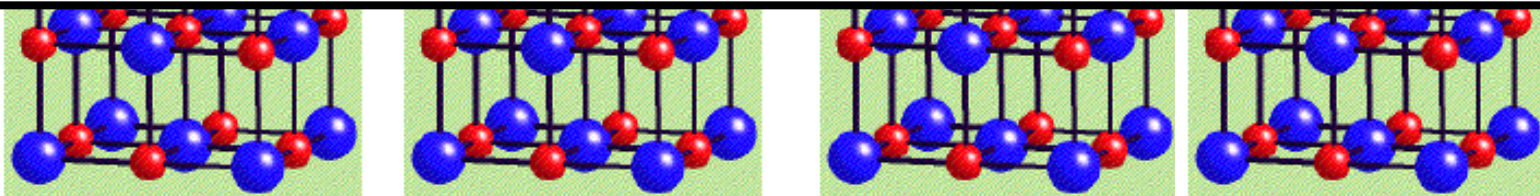
Cada catión intenta rodearse del máximo número de aniones y cada anión del máximo número de cationes.

Se denomina número de coordinación al número de vecinos más próximos que tiene un átomo o ion dado.

La estabilidad de la red iónica procede principalmente de la fuerte atracción entre iones de carga opuesta.

Se define como la entalpía correspondiente al proceso de ruptura de la red para dar iones gaseosos.

Cuanto mayor sea la energía de red los enlaces iónicos serán más fuertes y en general el sólido será más duro y fundirá a mayor temperatura.



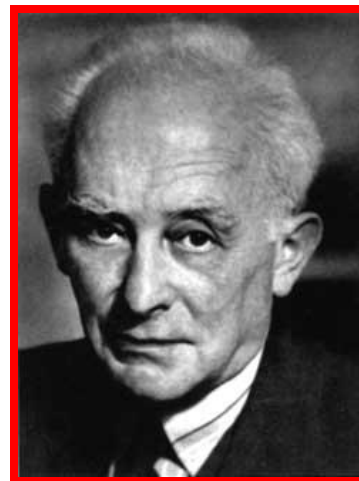
1.6.3. Ciclo de Born-Haber

La entalpía estándar de formación de una sustancia ΔH_f , se define como la variación de entalpía producida en el proceso de formación de dicha sustancia a partir de sus elementos en la forma más estable en condiciones normales (25 °C y 1 atm).

Las entalpías estándar de formación se encuentran tabuladas.

El ciclo de Born-Haber puede utilizarse para calcular energías de red que son difíciles de medir experimentalmente.

El ciclo relaciona la entalpía de formación de un sólido iónico con otros procesos elementales.



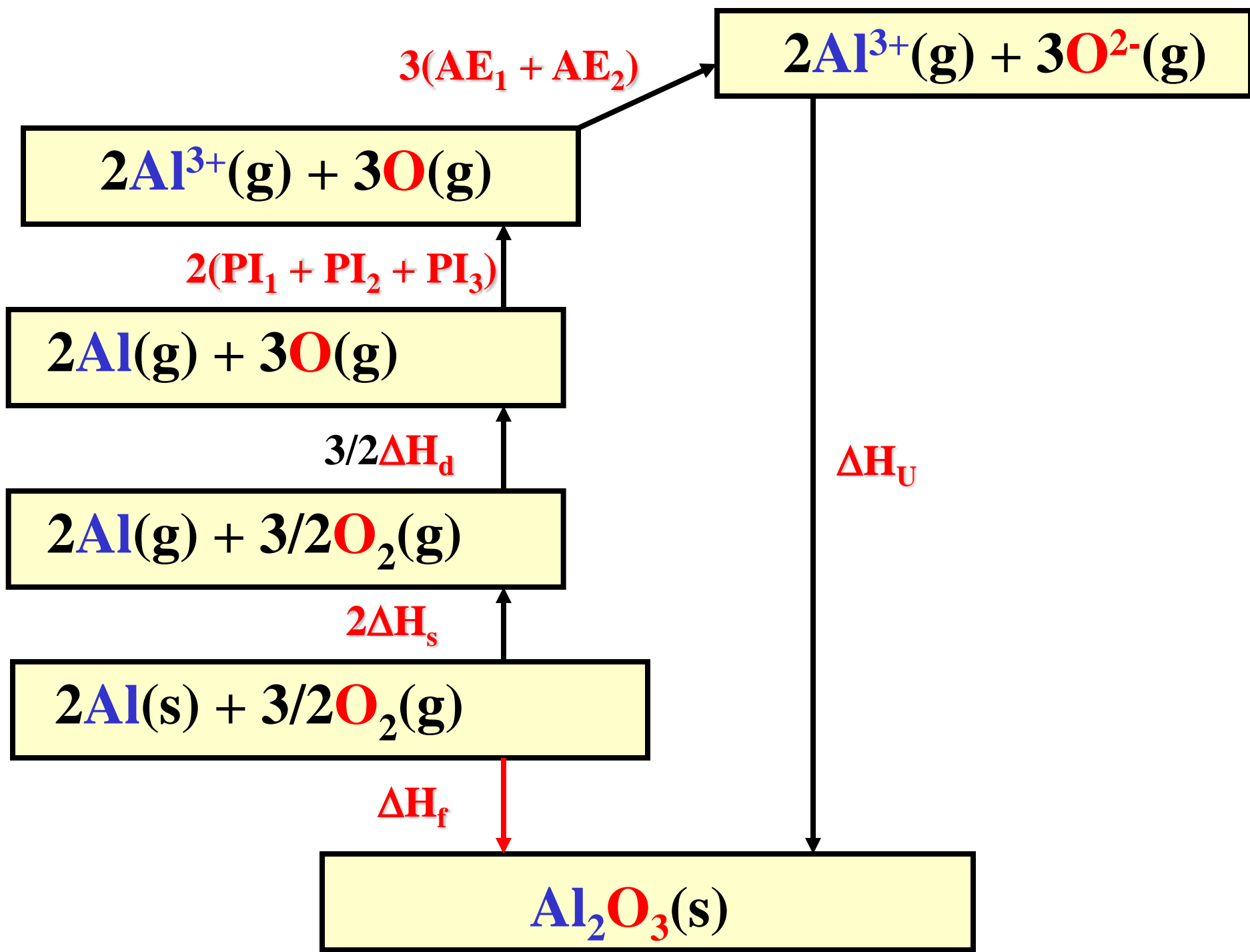
Born
Premio Nobel
de Física 1954



Haber
Premio Nobel
de Química 1918

Paso 1. Entalpía de Sublimación	ΔH_s
Paso 2. Entalpía de Disociación	ΔH_d
Paso 3. Potencial de Ionización	PI
Paso 4. Afinidad Electrónica	AE
Paso 5. Entalpía de Red	ΔH_U
Paso 6. Entalpía de Formación	ΔH_f

$$\Delta H_f = \Delta H_s + \frac{1}{2}\Delta H_d + PI + AE + \Delta H_U$$



1.6.3.1 Entalpía de Red y Ecuación de Born-Landé

La ecuación de Born-Landé, deducida teóricamente, estima la entalpía de red esperada de manera teórica para un compuesto iónico a partir de un modelo de enlace puramente iónico, que supone al sólido iónico formado por esferas cargadas indeformables.

$$U = \frac{N_A M Z^+ Z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 d_o} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

$U = \Delta H_u$ = energía red o entalpía de red

N_A = constante de Avogadro

M = constante de Madelung

Z^+Z^- = cargas iónicas

e = unidad elemental de carga = $1,602 \times 10^{19}$ C

d_o = distancia entre iones (entre catión y anión)

$\epsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12}$ Cm⁻¹J⁻¹ permitividad del vacío

n = factor de Landé

$$U \propto \frac{Z^+ Z^-}{d_o}$$

1.6.4. Influencia de la entalpía de red en las propiedades físicas de los compuestos iónicos

(a) Puntos de Fusión

Si se comparan los puntos de fusión de varios sólidos iónicos se espera que estos aumenten en el mismo sentido que la entalpía de red.

De acuerdo con la ecuación de Born-Landé en compuestos puramente iónicos la entalpía de red debe incrementar al aumentar la carga de los iones y disminuir su tamaño, por tanto, sus puntos de fusión deben modificarse en el mismo sentido.

Variación del radio del haluro y el punto de fusión para haluros de sodio

	NaF	NaCl	NaBr	NaI
Radio del anion Å	1,36	1,81	1,95	2,16
Punto de fusión °C	990	801	755	651

$$U \propto \frac{Z^+ Z^-}{d_o}$$

Puntos de Fusión
NaF 990 °C
MgO 2800 °C

La apreciable participación de enlace covalente en muchos compuestos iónicos, hace que este comportamiento no se pueda generalizar.

(b) Solubilidad

Muchos compuestos iónicos son solubles en disolventes polares como el agua.

La entalpía de disolución ΔH_{dis}

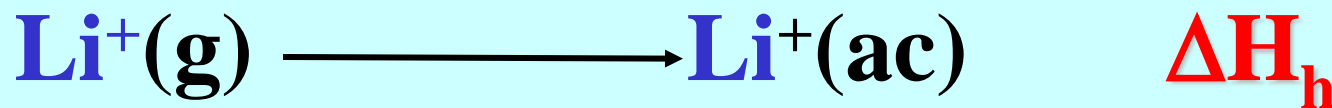


$\text{Li}^+(\text{ac})$ y $\text{Cl}^-(\text{ac})$ son iones hidratados.

Solvatación

Hidratación

El proceso por el cual un ión se rodea de moléculas de disolvente de forma que se produce una atracción mutua.



Entalpía de hidratación ΔH_{h}

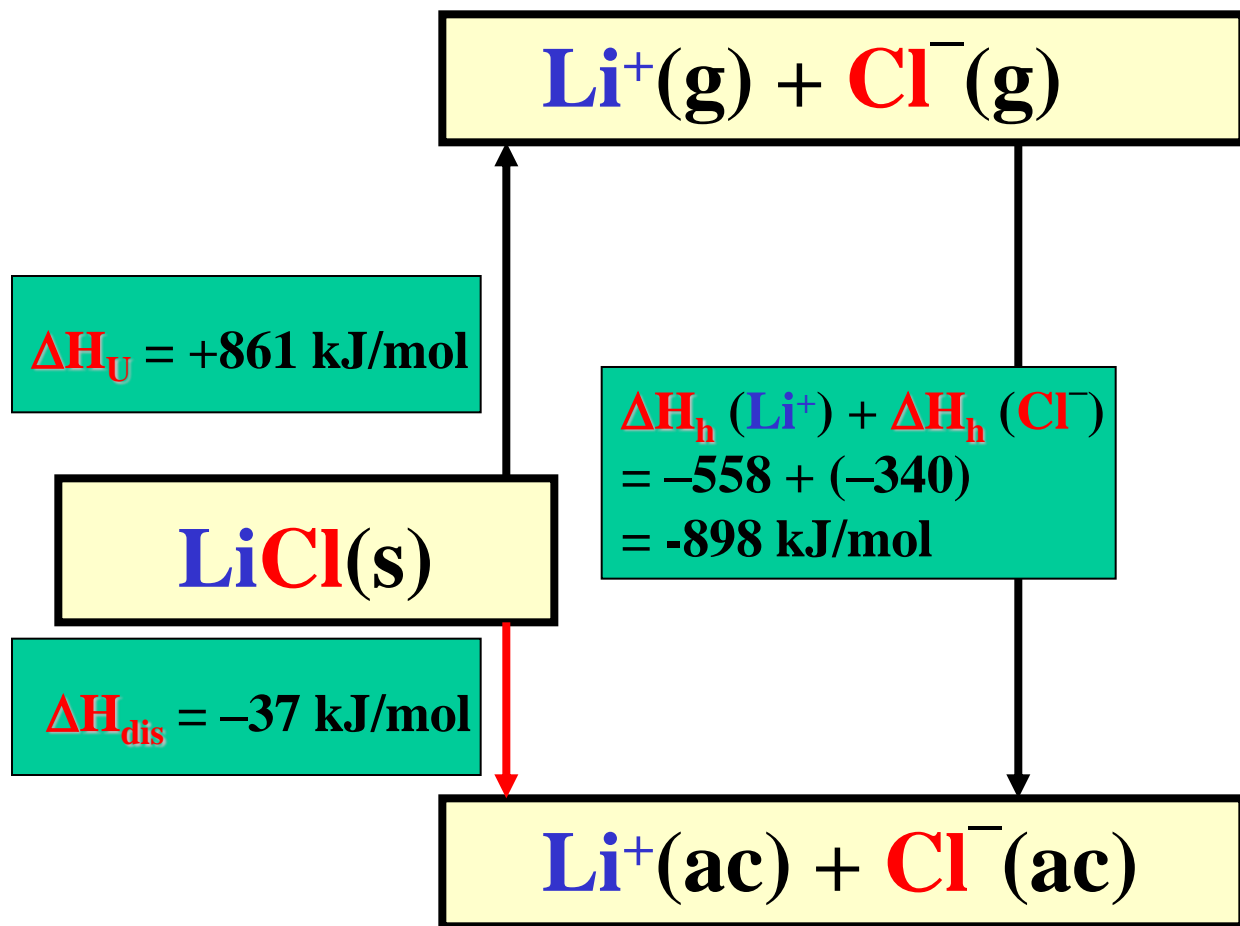
El proceso de disolución en agua de un sólido iónico se puede dividir en dos etapas

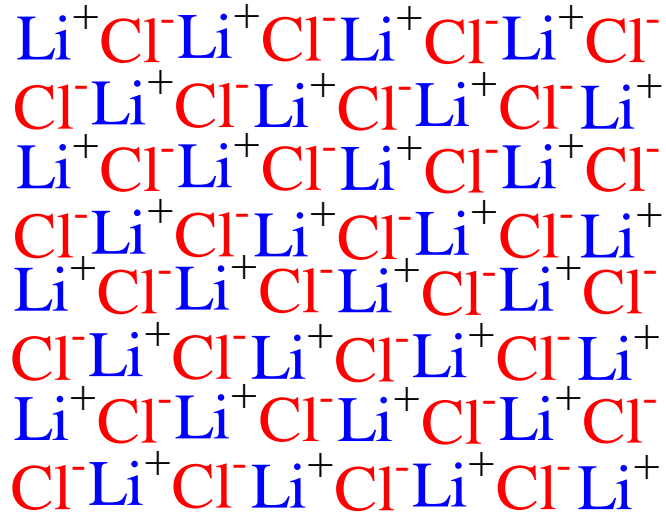
1. ruptura de la red

2. solvatación de los iones.

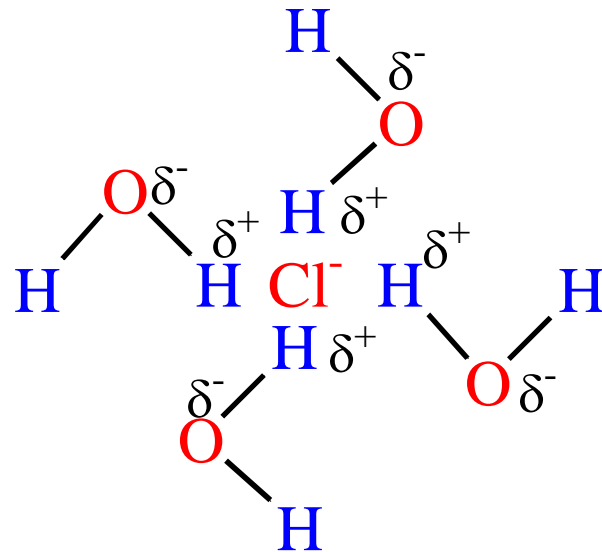
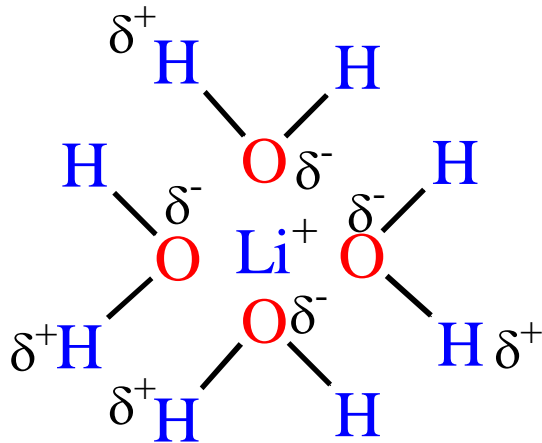
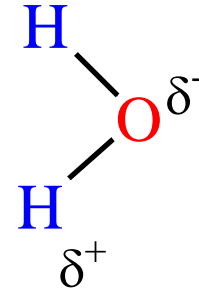
La entalpía de disolución se relaciona por tanto con la energía de red y la entalpía de hidratación.

Los compuestos iónicos se disuelven debido a que sus iones se hidratan.





+



El aumento de la carga y la disminución del radio iónico favorece la hidratación de los iones pero dificulta la ruptura de la red.

Entalpías de hidratación en kJ/mol de algunos iones

Ion	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	Li ⁺	Be ²⁺	Al ³⁺
ΔH_h	-558	-444	-361	-340	-309	-296	-558	-1435	-2537

Este efecto contradictorio hace difícil predecir la variación de la entalpía de disolución y la solubilidad de las sales iónicas.

Variación de la solubilidad de algunos haluros alcalinos

	LiF	LiCl	LiBr	NaCl	KCl	RbCl
Entalpía de hidratación kJ/mol	-1041	-898	-867	-783	-701	-675
Entalpía de red	1046	861	818	787	717	692
Entalpía de disolución	5	-37	-49	4	16	17
Solubilidad mol/l	0,06	14	10	5,4	4,2	6,0

(c) Otras Propiedades

En un sólido iónico cada ión de un signo dado ocupa una posición reticular equivalente y no hay grupos discretos de átomos o moléculas en el cristal. Cada ion de un signo dado está ligado por la fuerza coulombica a todos los iones de signo opuesto que hay en el cristal.

Presentan por tanto **puntos de fusión** muy elevados dada la estabilidad de la red iónica.

Tienden a ser **duros y quebradizos**.

Para deformar un cristal iónico perfecto dos planos de iones tienen que desplazarse el uno respecto al otro.

Este desplazamiento puede llevar a enfrentar iones de igual carga. Las fuerzas atractivas son reemplazadas por fuerzas repulsivas. **El cristal se rompe**.

En general para igual carga, el aumento del radio disminuye la energía de red y por tanto la dureza.

Conductividad Eléctrica

Son aislantes eléctricos a bajas temperaturas, no es posible el desplazamiento de iones cargados.

Cuando están fundidos la distribución de iones es desordenada y de menor densidad, existe por tanto movilidad de los mismos.

Los sólidos iónicos en disolución se conocen como conductores de segunda especie.

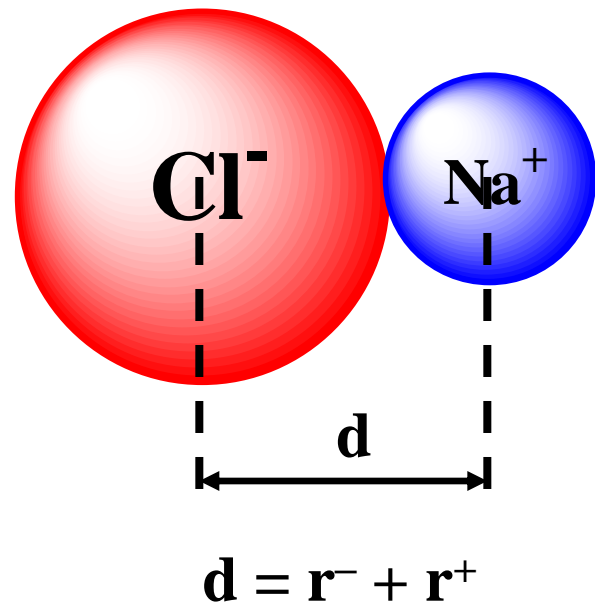
1.6.5. Radio Iónico

El tipo de red de los sólidos iónicos va a depender de la estequiometría (1:1, 1:2, etc.) y del tamaño relativo de los iones.

Los aniones tienden a ser mayores que los cationes.

Una de las propiedades de los modelos iónicos es que se permiten considerar a los iones como esferas cargadas eléctricamente de tamaño constante e indeformables.

Las técnicas de difracción de rayos-X permiten conocer la situación de los centros de los iones y de aquí, poder medir directamente la distancia que separa unos de otros, la distancia interatómica.



Si aceptamos que iones de carga opuesta están empaquetados de forma tan compacta que ambas esferas son tangentes la distancia medida será la suma de los radios de ambos iones.

Conociendo el radio de uno de los iones podemos conocer el radio del otro.

Variaciones generales de los radios iónicos

1. Los radios iónicos aumentan al bajar en un grupo.



En el bloque d **Cr** es menor que **Mo** y **W** (3d < 4d, 5d).

Mo y **W** tienen radio parecidos.

	<i>Sc</i>	<i>Ti</i>	<i>Y</i>	<i>Zr</i>	<i>La</i>	<i>Hf</i>
<i>r, pm</i>	162	147	180	160	187	159
<i>Z</i>	21	22	39	40	57	72

La contracción de los lantánidos restringe el aumento del radio iónico del periodo 5 al periodo 6

La carga nuclear efectiva aumenta a medida que avanzamos en el periodo 6 de los lantánidos (4f).

Esto hace que la carga nuclear efectiva para los metales que llenan orbitales 5d sea mayor de lo esperado.

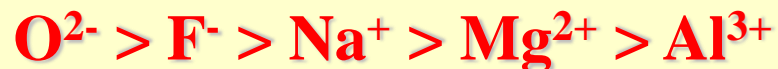
El resultado es que el tamaño de los metales que llenan orbitales 4d es similar a los que llenan orbitales 5d.

2. Los radios de los iones de la misma carga disminuyen a lo largo de un período



(en el bloque **d** las anomalías son comunes)

3. Para iones isoelectronicos los aniones son mayores que los cationes.
A medida que aumenta la carga nuclear el tamaño disminuye.



(cada uno tiene la configuración [Ne])

4. Cuando un ion puede encontrarse con entornos con índices de coordinación diferentes su radio aumenta a medida que lo hace el índice de coordinación.



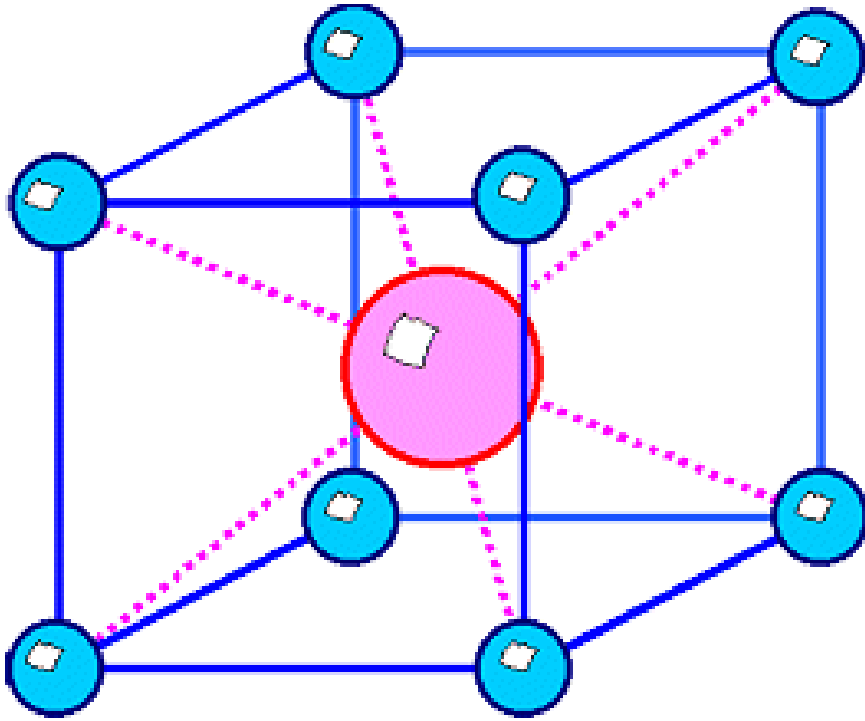
5. Para un número de coordinación dado el radio iónico disminuye al aumentar el estado de oxidación.



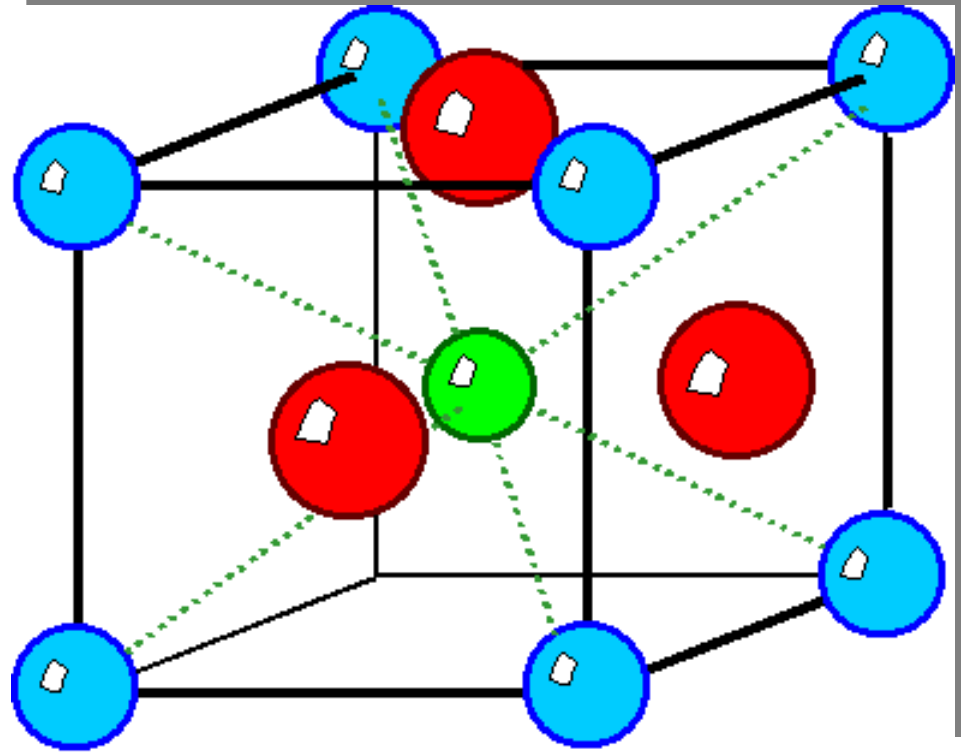
1.6.6. Algunas Redes iónicas

Los iones de una red se encuentran empaquetados en estructuras geométricas definidas.

Se define **índice de coordinación** de un ion como el número de vecinos de carga opuesta que le rodean situándose a la mínima distancia posible.



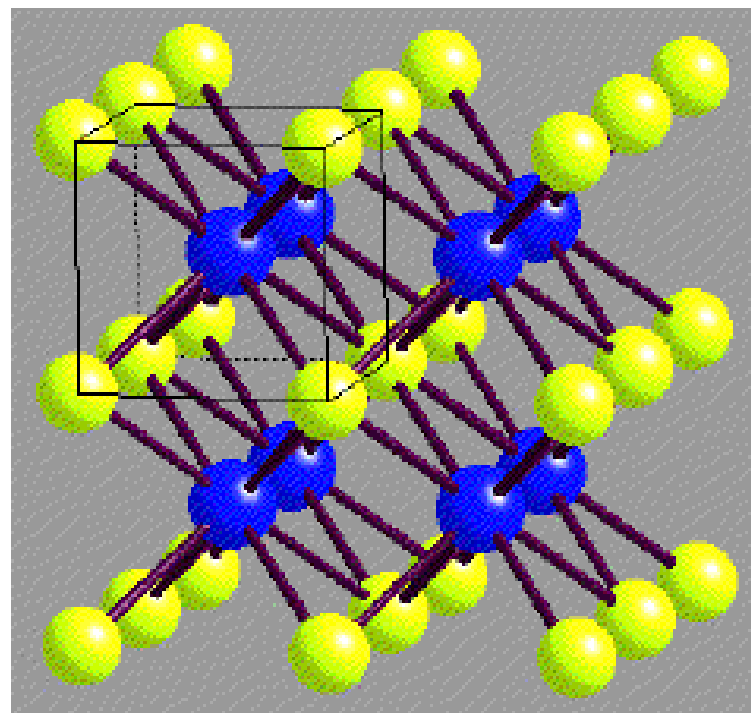
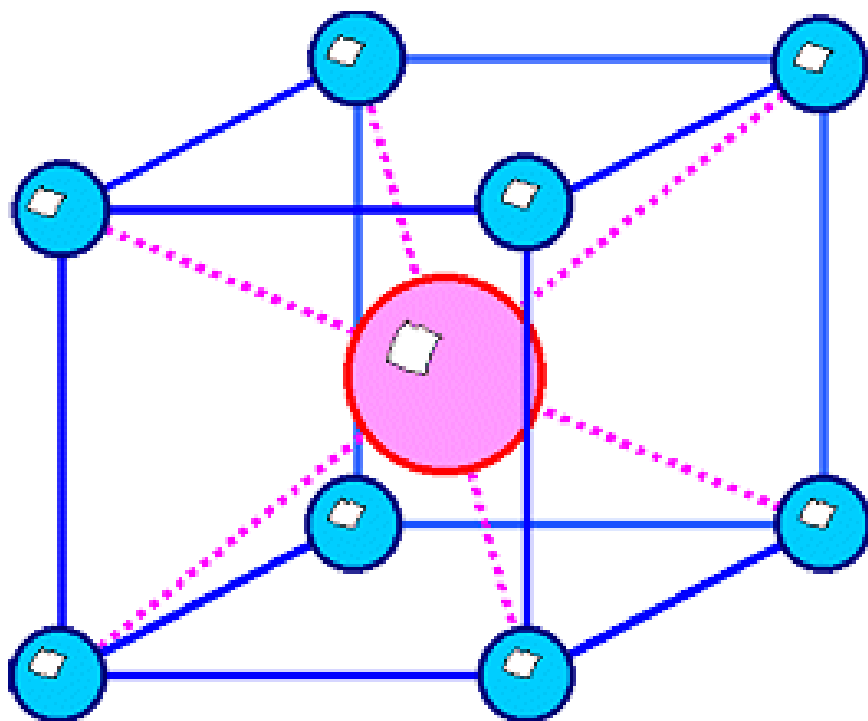
CsCl



Perovskite Structure (CaTiO_3)

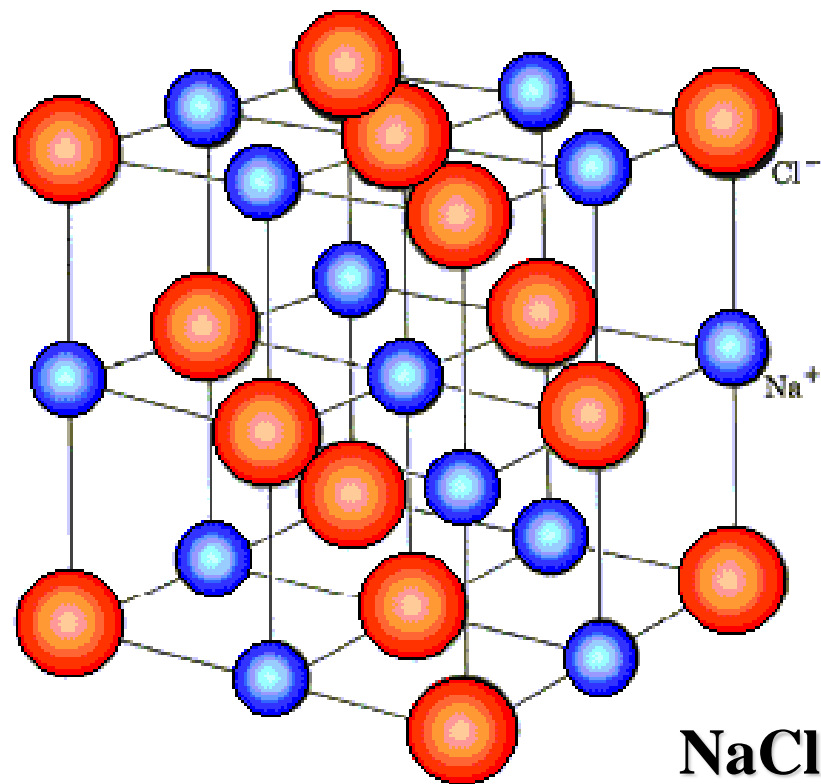
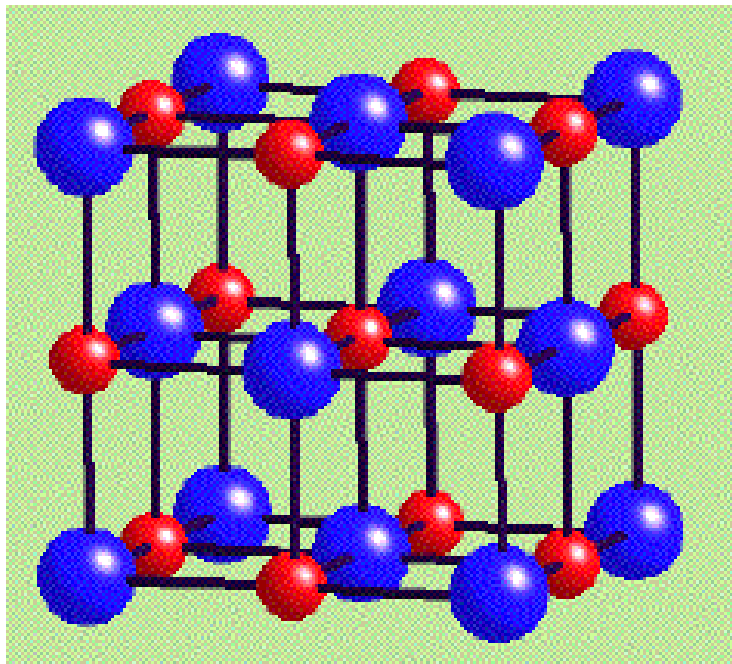
Red cúbica centrada en el cuerpo o red del cloruro de cesio, con un índice de coordinación **8**

Cada anión cloruro está rodeado de **8** cationes cesio, y cada catión cesio rodeado de **8** aniones cloruro.



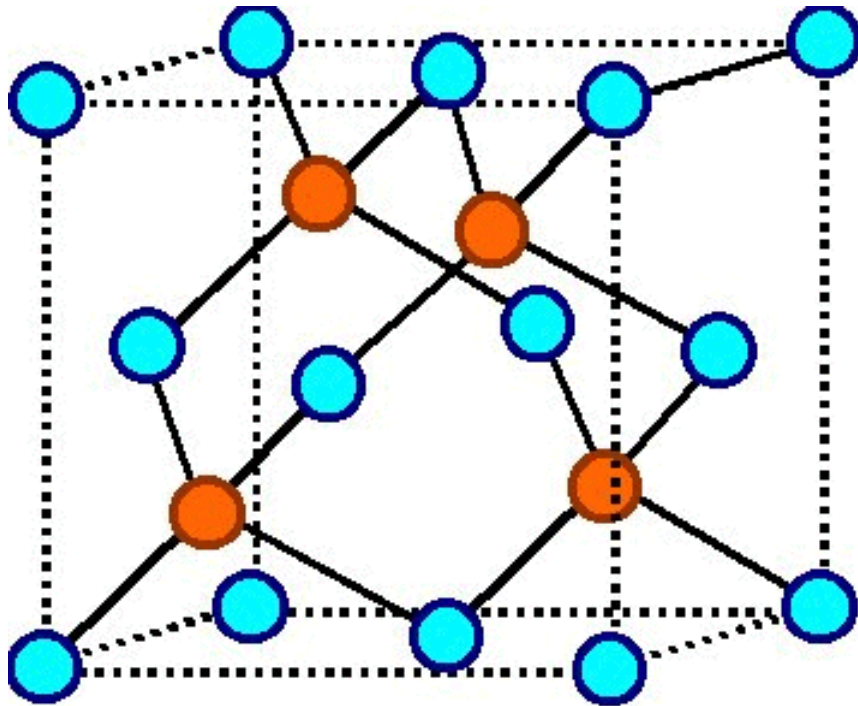
Algunas sales isomorfas son CsBr, CsI, NH₄Cl, TlCl, TlBr, TlI.

Red cúbica centrada en las caras o red del cloruro de sodio.
El índice de coordinación es 6.

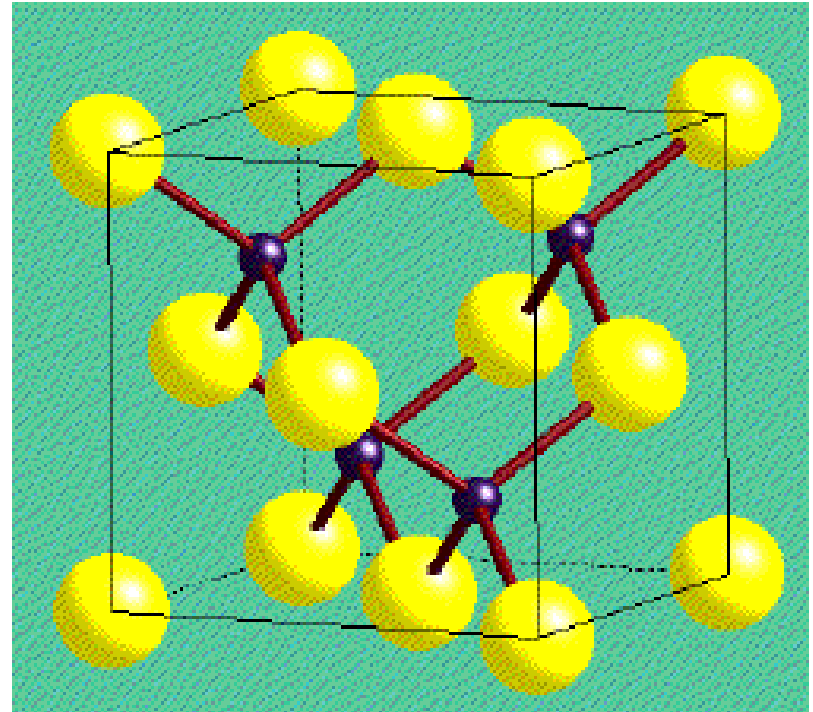


Algunos ejemplos son: haluros de litio, potasio y rubidio. Y óxidos y sulfuros tales como MgO, CaO, CaS, MnO, SrO, BaO, TiO, VO, FeO, CoO, NiO, CdO, etc.

Red Tetraédrica o del Sulfuro de Zinc (Blenda).

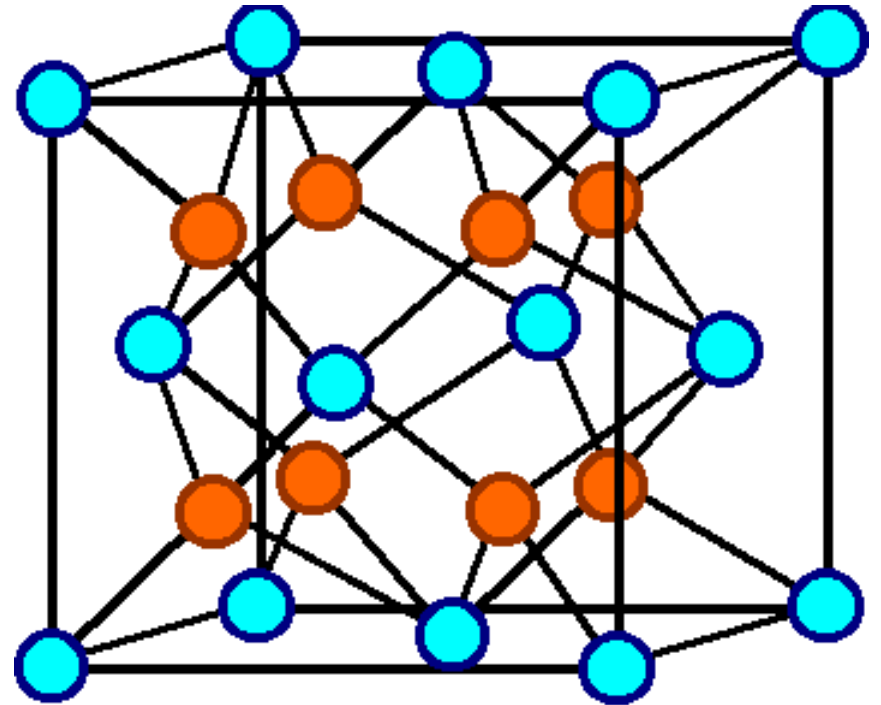
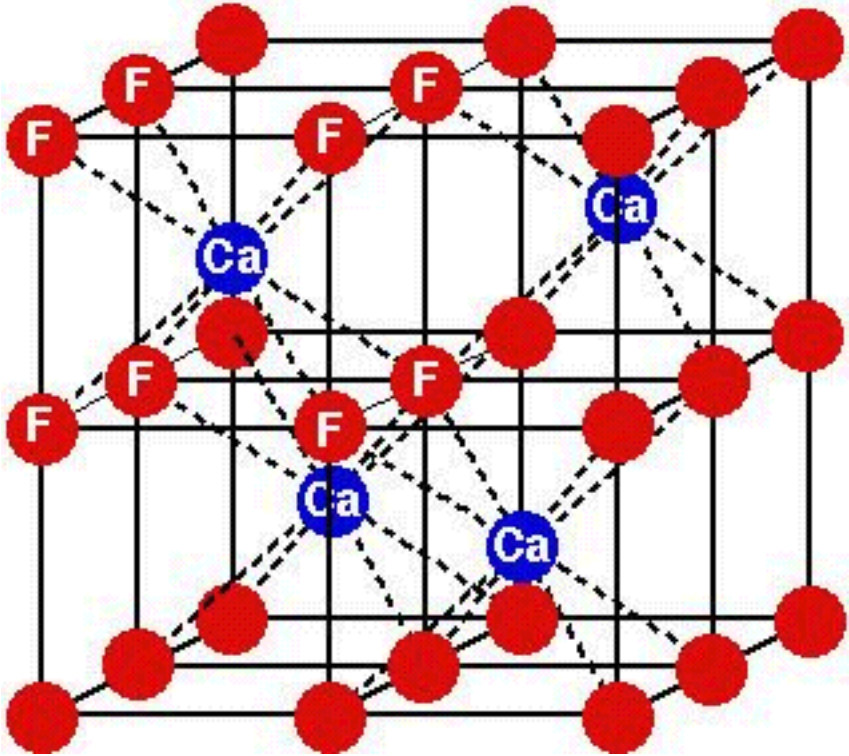


zinc blende (ZnS)



Cada ion Zn^{2+} está rodeado de 4 aniones S^{2-}
Cada anion de sulfuro está rodeado de cuatro cationes zinc.

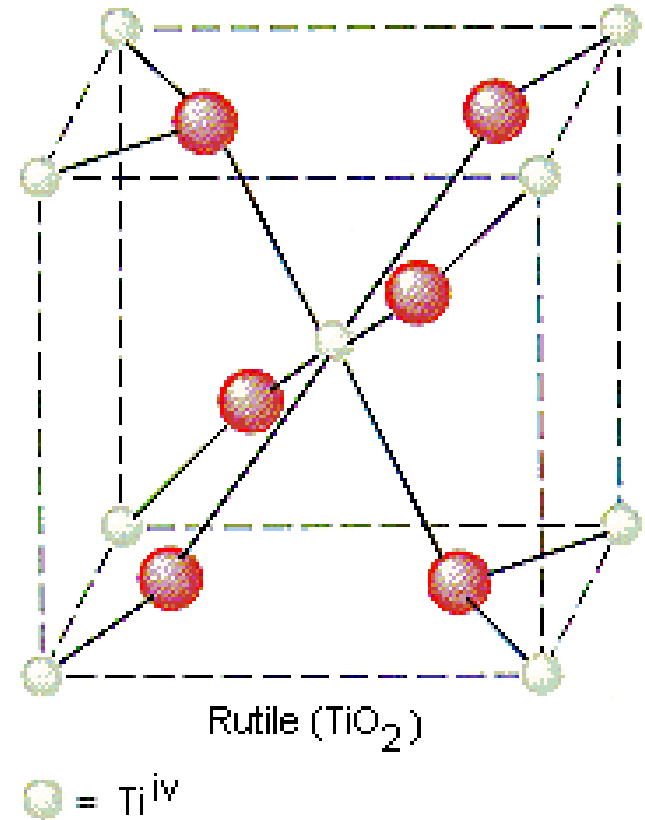
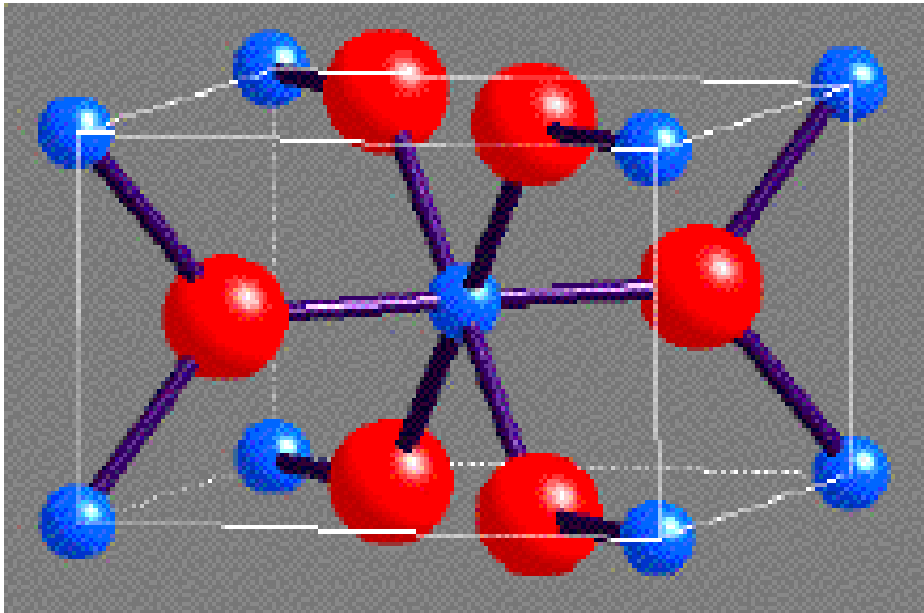
Red de la fluorita. CaF_2 Los iones Ca^{2+} forman una red cúbica centrada en las caras. Los iones fluoruro de los que hay el doble ocupan los huecos tetraédricos.



Cada anión F está rodeado de 4 cationes Ca
Cada catión Ca está rodeado de 8 aniones F

La red antifluorita, K_2O es igual, se intercambian las posiciones del anión y el catión.

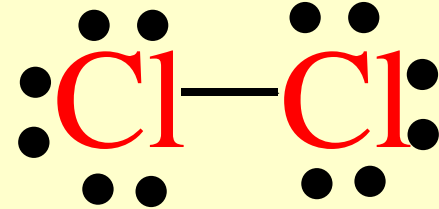
Red del rutilo. Toma su nombre del rutilo un mineral de TiO_2 . Cada catión Ti^{4+} se rodea de 6 aniones oxido O^{2-} octaédricamente, cada anion oxido se rodea de 3 cationes Titanio en triangulo.



Algunos ejemplos son oxidos metálicos: MO_2 (*e.g.* Ti, Nb, Cr, Mo, Ge, Pb, Sn) y fluoruros MF_2 (*e.g.* Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pd)

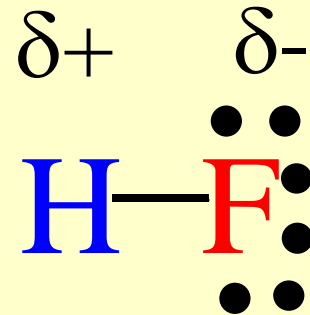
1.7 Carácter Iónico de los enlaces covalentes y carácter covalente de los enlaces iónicos

Los enlaces en las moléculas homodiatómicas son enlaces covalentes puros.



En una molécula heterodiatómica como HF el par de electrones de enlace está localizado sobre el átomo de fluor.

Existe una carga parcial negativa sobre el fluor y una carga parcial positiva sobre el átomo de hidrógeno.



Este enlace se denomina enlace covalente polar ya que presenta un momento dipolar eléctrico.

Electronegatividad se define como la capacidad de un átomo en una molécula para atraer hacia sí la nube de electrones.

La electronegatividad de un átomo en una molécula depende de una serie de factores

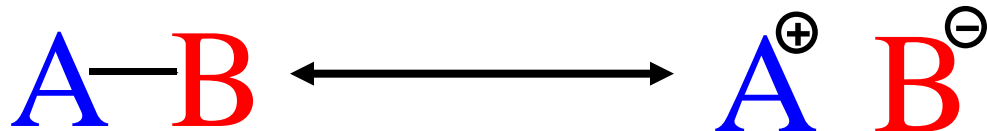
El número de átomos de la molécula

El número de átomos coordinados a él

Los estados de oxidación de los átomos

Existen distintas escalas que cuantifican la electronegatividad

Escala de Pauling. Se basa en analizar el carácter iónico de un enlace covalente en términos de resonancia, suponiendo que la entalpía de resonancia iónica es una medida de la participación iónica en el enlace y por tanto la diferencia de electronegatividad entre los átomos.



Se observa que la energía de enlace $E(\text{A}-\text{B})$ en una molécula es siempre mayor que la media de la suma de las energías de las moléculas homodinucleares $\text{A}-\text{A}$ y $\text{B}-\text{B}$

Pauling llamo a esta diferencia la energía de resonancia iónica y propuso que estaba relacionada con la diferencia de electronegatividad entre los átomos A y B .

En una situación de enlace covalente ideal
$$E(\text{AB}) = \frac{[E(\text{AA})] + [E(\text{BB})]}{2}$$

$$\Delta(\text{AB}) = E(\text{AB}) - \frac{[E(\text{AA})] + [E(\text{BB})]}{2} \quad \text{Energía de resonancia iónica}$$

Esta diferencia de energía se debe a la atracción electrostática entre átomos parcialmente cargados en moléculas AB .

Se debe a la contribución iónica en el enlace covalente.

BOND	ENERGY		BOND	ENERGY		BOND	ENERGY
H-H	104.2		P-H	76.4		Si-Cl	85.7
C-C	83.1		As-H	58.6		Si-Br	69.1
Si-Si	42.2		O-H	110.6		Si-I	50.9
Ge-Ge	37.6		S-H	81.1		Ge-Cl	97.5
Sn-Sn	34.2		Se-H	66.1		N-F	64.5
N-N	38.4		Te-H	57.5		N-Cl	47.7
P-P	51.3		H-F	134.6		P-Cl	79.1
As-As	32.1		H-Cl	103.2		P-Br	65.4
Sb-Sb	30.2		H-Br	87.5		P-I	51.4
Bi-Bi	25		H-I	71.4		As-F	111.3
O-O	33.2		C-Si	69.3		As-Cl	68.9
S-S	50.9		C-N	69.7		As-Br	56.5
Se-Se	44.0		C-O	84.0		As-I	41.6
Te-Te	33		C-S	62.0		O-F	44.2
F-F	36.6		C-F	105.4		O-Cl	48.5
Cl-Cl	58.0		C-Cl	78.5		S-Cl	59.7
Br-Br	46.1		C-Br	65.9		S-Br	50.7
I-I	36.1		C-I	57.4		Cl-F	60.6
C-H	98.8		Si-O	88.2		Br-Cl	52.3
Si-H	70.4		Si-S	54.2		I-Cl	50.3
N-H	93.4		Si-F	129.3		I-Br	42.5

1.8. Polarización. Reglas de Fajans

Un método alternativo al seguido hasta ahora para estudiar las situaciones intermedias iónico-covalentes es partir de un enlace iónico y considerar como puede adquirir cierta covalencia.

Los cationes pueden deformar o polarizar la distribución de carga de un anión atrayendola hacia si.

Si la deformación es muy grande obtenemos un enlace covalente.

Los aniones muy polarizables o blandos son distorsionados fácilmente por cationes muy polarizantes, produciendo enlaces con un elevado grado de covalencia.

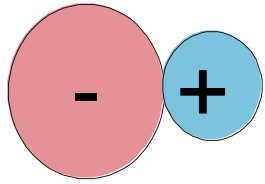
Las siguientes reglas cualitativas conocidas como reglas de Fajans permiten interpretar el grado de covalencia de un enlace iónico.

Los aniones grandes y de alta carga son blandos, es decir, polarizables.

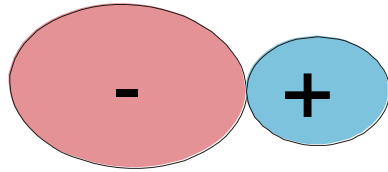
Los cationes pequeños y de alta carga polarizan más que los grandes cationes de baja carga.

Los cationes de los metales de transición son más polarizantes que los de los grupos principales. Los electrones d apantallan menos la carga que los p

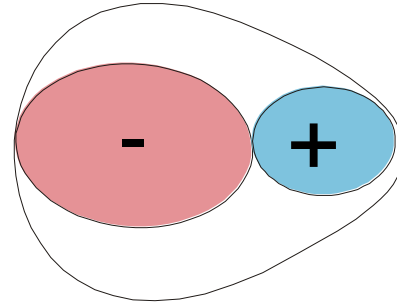
Efectos de la polarización



Par iónico idealizado
(Sin polarizar)



Par iónico polarizado



En el último caso de la figura la polarización ha sido suficiente, el catión ha deformado tanto al anión que se ha formado un enlace covalente.

En el par iónico polarizado ambos catión y anión se polarizan mutuamente, sin embargo, la polarización significativa para el grado de covalencia es la del anión por el catión.

Algunas consecuencias de la polarización son que la presencia de un carácter covalente apreciable puede explicar las anomalías en algunas series de puntos de fusión, respecto a lo que esperaríamos para compuestos iónicos puros.

BeCl ₂	405	LiF	870	El radio del anión aumenta al bajar en el grupo, es por tanto más polarizable, aumenta el grado de covalencia del enlace y el punto de fusión disminuye	LiBr	547	El radio del catión aumenta al bajar en el grupo es menos polarizante, disminuye el grado de covalencia del enlace y el punto de fusión aumenta.
CaCl ₂	772	LiCl	613		NaBr	755	
HgCl ₂	276	LiBr	547		KBr	730	
		LiI	446				