

ESTRUCTURA DE LA MATERIA

0.- Introducción

- Resumen de los modelos atómicos
- Composición del átomo: el neutrón.

1.- Orígenes de la teoría cuántica. Hipótesis de Planck. Efecto fotoeléctrico. Espectros atómicos.

- Hipótesis de Planck.
- Efecto fotoeléctrico.
- Espectros atómicos: Espectros de emisión y espectros de absorción

2.- El modelo atómico de Böhr y sus limitaciones.

- Modelo atómico de Bohr
 - Postulados
 - Intercambios energéticos
 - Explicación del espectro del hidrógeno: series espectrales
- Limitaciones del modelo atómico de Bohr

3.- Introducción a la mecánica cuántica. Hipótesis de De Broglie. Principio de incertidumbre o de Heisenberg. Mecánica ondulatoria.

- Fundamentos de teoría cuántica
- Dualidad onda - corpúsculo: Hipótesis de De Broglie.
- Determinismo e indeterminismo: principio de incertidumbre de Heisenberg.

4.- Orbitales atómicos. Números cuánticos.

- Cuantización: números cuánticos y su significado.
- Orbitales: forma, energía y orientación de los orbitales.
- Número cuántico de spin.

5.- Configuraciones electrónicas. Principio de exclusión de Pauli y regla de Hund.

- Configuraciones electrónicas. Formas de representarlas.
- Reglas para rellenar los orbitales.

6.- Sistema periódico: clasificación periódica de los elementos. Variación periódica de las propiedades de los elementos.

- Sistema periódico.
 - Características de la tabla periódica.
 - Nombres de algunos grupos.
 - Bloques del sistema periódico.
 - Excepciones en la tabla periódica
- Propiedades que varían de forma periódica.
 - Tamaño atómico y tamaño iónico.
 - Energía de ionización.
 - Afinidad electrónica.
 - Electronegatividad.
 - Carácter metálico.
 - Tendencias de reactividad.

7.- Estudio de los siguientes grupos: alcalinos, alcalino-térreos, térreos, carbonoides, nitrogenoideos, anfígenos e halógenos.

ESTRUCTURA DE LA MATERIA

Introducción

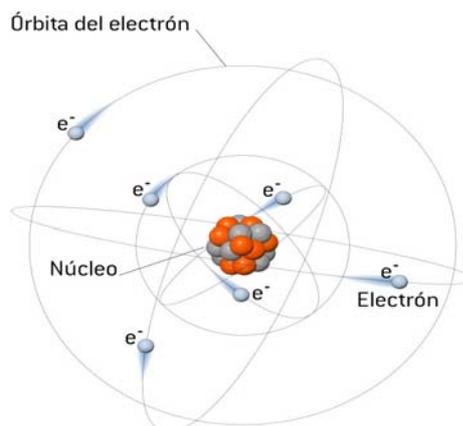
Resumen de los modelos atómicos

Dalton: modelo de esferas atómicas. Las sustancias están formadas por átomos. Los átomos ni se crean ni se destruyen. Los átomos de un mismo elemento son iguales entre sí, tienen la misma masa e idénticas propiedades, pero son distintos a los de otros elementos. Los compuestos químicos se forman por unión de átomos en proporciones sencillas (1:1, 1:2, 1:3, ...)

Thomson: esferas uniformes cargadas positivamente en la corteza, con electrones en el interior, el tamaño del átomo es de 10^{-8} cm, la carga global del átomo es neutra. Es el primer modelo con electrones, de los cuales ya se puede dar su masa ($9 \cdot 10^{-31}$ Kg) y su carga ($1,6 \cdot 10^{-19}$ C). No justifica el núcleo (no lo hay) ni la masa (pues el electrón pesa muy poco).

Rutherford: Es el primer modelo que contiene núcleo, cuya dimensión es de 10^{-12} cm. El átomo está formado por núcleo y corteza. El núcleo contiene la mayor parte de la masa (aunque sin decir que hay neutrones, especies sin carga) y tiene carga eléctrica positiva (en el núcleo hay también protones). En la esfera se encuentran los electrones girando en torno al núcleo, como en un sistema planetario. La carga global del átomo sigue siendo neutra.

Átomo de Rutherford



El experimento de Rutherford consistía en que al bombardear láminas de oro con partículas α (carga positiva), la mayoría de las partículas no se desviaban y sólo un porcentaje muy bajo sufría grandes desviaciones, saliendo incluso algunas rebotadas, lo que daba la evidencia de la presencia del núcleo.

Composición del átomo: el neutrón.

El átomo está formado por:

- Un núcleo en el que hay protones (cargados positivamente) y neutrones (descubiertos por Chadwick en 1932, a los que se debe la mayor parte de la masa del átomo y con carga neutra). Ambas partículas también se llaman en conjunto nucleones). Entre ambas partículas se concentra casi toda la masa del átomo. El tamaño del núcleo es unas 10000 veces menor que el del átomo.
- Una corteza en la que se encuentran los electrones.

La carga del átomo es neutra, por lo que el número de electrones tiene que ser igual al de protones: este número se denominará Z o número atómico (que es criterio de orden en la tabla periódica).

Los electrones están cargados negativamente y apenas contienen masa (su masa es unas 2000 veces inferior a la de los protones y neutrones).

El número de electrones que hay en la superficie atómica coincide con el número de protones que hay en su núcleo cuando el átomo se encuentra en estado neutro.

Los protones y electrones tienen una propiedad que se conoce como carga eléctrica.

Ambos poseen una cantidad de carga igual, pero la de los protones es positiva y la de los electrones es negativa.

Partícula	Carga	Masa (Kg.)
Protón	+1	$1,6725 \cdot 10^{-27}$
Neutrón	0	$1,6748 \cdot 10^{-27}$
Electrón	-1	$9,1096 \cdot 10^{-31}$

Masas y cargas de constituyentes del átomo tomando como unidad de carga eléctrica la del electrón: $1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

TAMAÑO DE LOS ÁTOMOS

Para medir los átomos se usa el ANGSTROM (A) = 10^{-10} metros.

Según esta unidad: Radio atómico = 1 A Radio nuclear = 10^{-4} A

ISÓTOPOS

Todos los átomos de un mismo elemento químico tienen el mismo número de protones pero pueden diferir en el número de neutrones.

Se llaman **isótopos** a los átomos de un mismo elemento químico que tienen el mismo número atómico pero distinto número másico.

¿Qué hace a los átomos diferentes unos de otros?

Podemos identificar a un átomo por el número de protones que tiene en su núcleo.

NÚMERO ATÓMICO (Z) = Número de protones que contiene el núcleo de un átomo.

(en un átomo neutro coincide con el número de electrones)

NÚMERO MÁSCICO (A) = Número de protones + número de neutrones.

(generalmente los átomos contienen el mismo número de protones que de neutrones)

Con estos datos, un átomo se puede representar por un símbolo o abreviatura del elemento, su número atómico y su número másico de la siguiente manera:

N° másico SÍMBOLO N° atómico	A X Z
------------------------------------	-------------

Por ejemplo: ${}_{16}^{32}\text{S}$ representa un átomo de azufre que contiene 16 protones, 16 electrones y 16 neutrones. Otro ejemplo: ${}_{17}^{35}\text{Cl}$ ${}_{17}^{37}\text{Cl}$

1.- Orígenes de la teoría cuántica. Hipótesis de Planck. Efecto fotoeléctrico. Espectros atómicos.

Hipótesis de Planck.

En 1900 Planck formuló que la energía se radia en unidades pequeñas separadas denominadas cuantos. Avanzando en el desarrollo de esta teoría, descubrió una

constante de naturaleza universal que se conoce como la constante de Planck. La hipótesis de Planck establece que la energía de cada cuanto es igual a la frecuencia de la radiación multiplicada por la constante universal. Sus descubrimientos, sin embargo, no invalidaron la teoría de que la radiación se propagaba por ondas.

$$E = h \nu$$

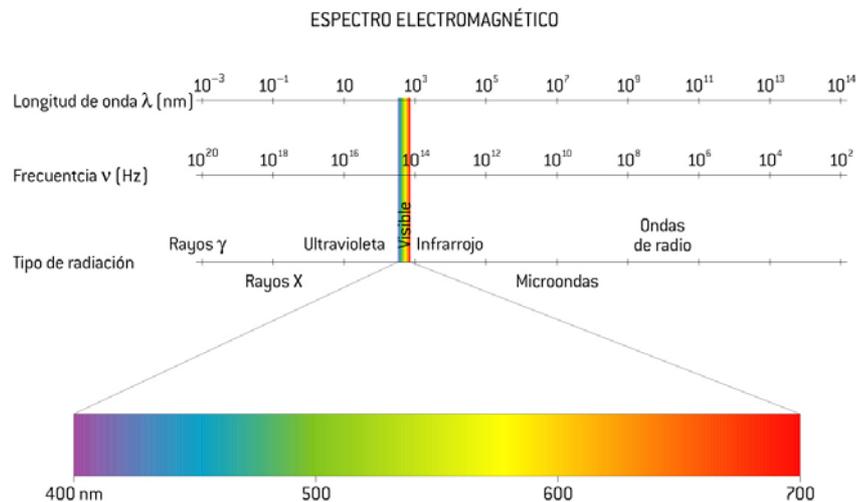
Efecto fotoeléctrico.

Formación y liberación de partículas eléctricamente cargadas que se produce en la materia cuando es irradiada con luz u otra radiación electromagnética. En el efecto fotoeléctrico externo se liberan electrones en la superficie de un conductor metálico al absorber energía de la luz que incide sobre dicha superficie.

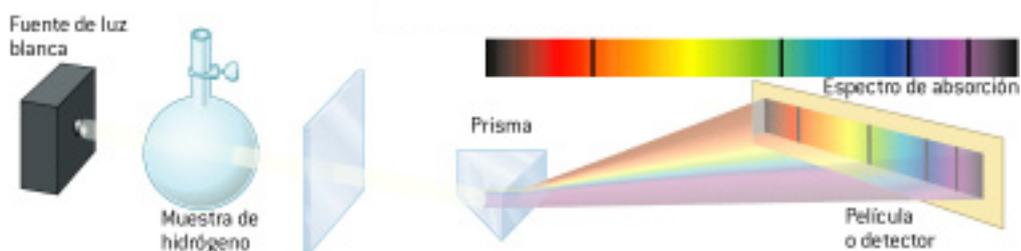
El estudio del efecto fotoeléctrico externo desempeñó un papel importante en el desarrollo de la física moderna. Una serie de experimentos iniciados en 1887 demostró que el efecto fotoeléctrico externo tenía determinadas características que no podían explicarse por las teorías de aquella época, que consideraban que la luz y todas las demás clases de radiación electromagnética se comportaban como ondas. Por ejemplo, a medida que la luz que incide sobre un metal se hace más intensa, la teoría ondulatoria de la luz sugiere que en el metal se liberarán electrones con una energía cada vez mayor. Sin embargo, los experimentos mostraron que la máxima energía posible de los electrones emitidos sólo depende de la frecuencia de la luz incidente, y no de su intensidad.

Espectros atómicos: Espectros de emisión y espectros de absorción

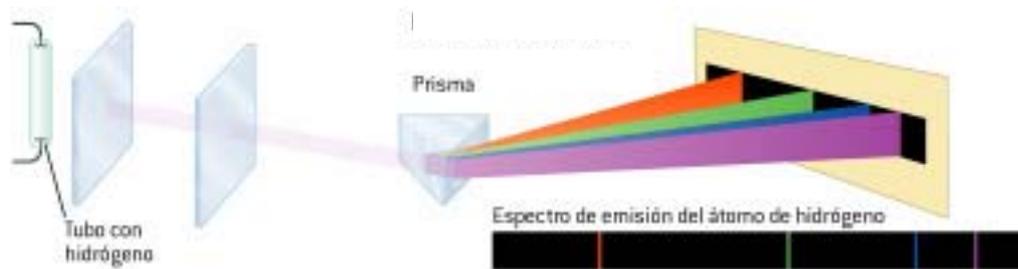
Espectros atómicos:



Espectro de absorción: se obtiene cuando un haz de luz blanca atraviesa una muestra de un elemento y, posteriormente, la luz emergente se hace pasar por un prisma (que separa la luz en las distintas frecuencias que la componen)



Espectro de emisión: se obtiene cuando una muestra gaseosa de un elemento se calienta hasta altas temperaturas y se hace pasar la luz emitida a través de un prisma



El espectro de emisión de un elemento es el negativo del espectro de absorción: a la frecuencia a la que en el espectro de absorción hay una línea negra, en el de emisión hay una línea emitida, y viceversa.

2.- El modelo atómico de Böhr y sus limitaciones.

Modelo atómico de Bohr

Postulados

Se basa en los siguientes postulados:

Primer postulado: Los electrones giran en torno al núcleo en órbitas circulares de energía fija:

$$r = \frac{nh}{2\pi mV}$$

h = Cte. de Planck = $6,625 \cdot 10^{-34}$ J s

m = masa del electrón

v = velocidad del electrón

En las órbitas los electrones se mueven sin perder energía.

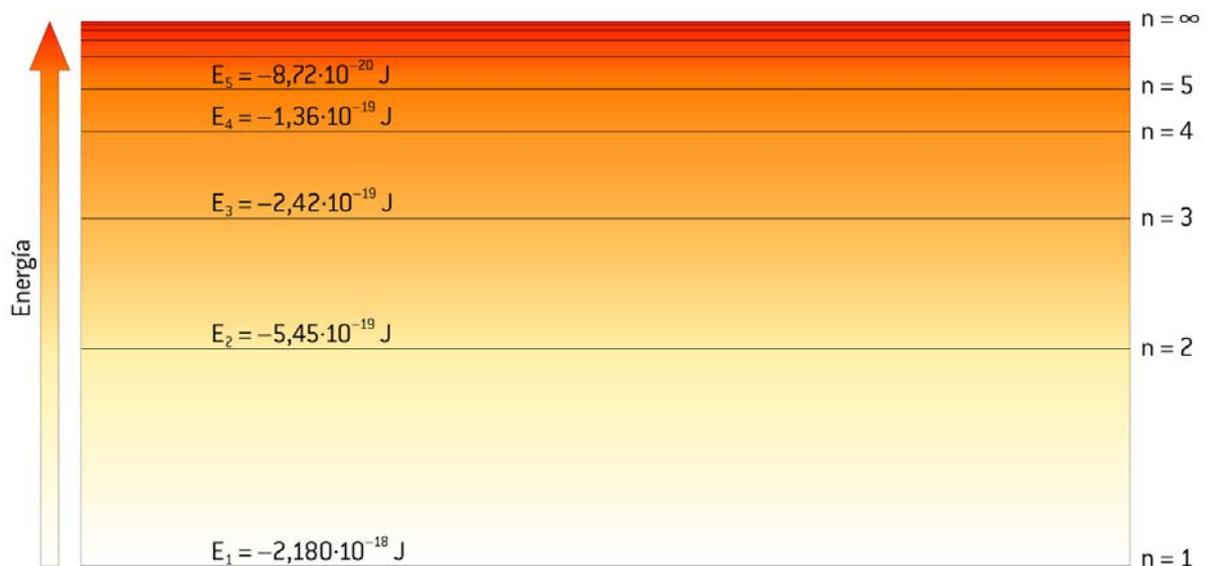
Segundo postulado: Solo están permitidas determinadas órbitas cuya energía tome cierto valor restringido.

$$E = \frac{-R_H}{n^2}$$

R_H = Cte. Rydberg = $2,180 \cdot 10^{-18}$ J

n = número entero (1,2,3....)

La órbita o nivel de energía más baja corresponde a $n = 1$, y se le llama **nivel fundamental**. Cuanto mayor es n , mayor es la energía del nivel



El número “n” indica el orden de los niveles de energía, y recibe el nombre de **número cuántico principal**.

El nivel de menor energía, n = 1, también se le denomina capa K. Los niveles n = 2, 3, 4, etc., se llaman, respectivamente, capas L, M, N, etc.

Tercer postulado: Un electrón podrá saltar de una órbita a otra absorbiendo o emitiendo la energía necesaria, que corresponde a la diferencia energética de las órbitas:

$$\Delta E = E(n_j) - E(n_i)$$

Intercambios energéticos

- Si un **electrón asciende** desde una órbita n_i a otra de mayor energía n_j debe **absorber** una cantidad de energía igual a: $\Delta E = E(n_j) - E(n_i)$
- Si un **electrón desciende** desde una órbita n_j a otra de menor energía n_i , la diferencia de energía $\Delta E = E(n_j) - E(n_i)$ se **emite** en el salto.

La energía intercambiada por un electrón en un salto puede adoptar la forma de radiación electromagnética, que puede considerarse una onda o un chorro de partículas llamadas **fonones** cuya energía es proporcional a la frecuencia de radiación (ν):

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

Según el valor de su longitud de onda, las **radiaciones electromagnéticas** se dividen en: rayos gamma, rayos X, ultravioleta, visible, infrarrojo, microondas, ondas de radio

Explicación del espectro del hidrógeno: series espectrales

El modelo atómico de Bohr explica satisfactoriamente el espectro del átomo de hidrógeno

- Los **espectros de absorción** se originan cuando los electrones absorben la energía de los fonones y ascienden desde un nivel (n_i) hasta otro de mayor energía (n_j)
- Los **espectros de emisión** se deben a las radiaciones emitidas cuando un electrón “excitado” en un nivel alto (n_j) desciende a otro nivel de energía inferior (n_i)

La conservación de la energía exige que la energía del fotón absorbido o emitido sea igual a la diferencia de energía de las órbitas entre las que se produce el salto del electrón

$$\Delta E = E(n_j) - E(n_i) = h \nu$$

Sólo se emiten fonones cuya energía coincide con la diferencia de energía entre dos niveles permitidos: por ello, el espectro consta solo de determinadas frecuencias, ν , que verifican:

$$\nu = \frac{E(n_j) - E(n_i)}{h}$$

De acuerdo con el modelo de Bohr, la energía de las diferentes órbitas viene dada por:

$$E = \frac{-R_H}{n^2}$$

Por tanto, las frecuencias de las líneas del espectro satisfacen la ecuación:

$$\nu = \frac{R_H}{h} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2} \right)$$

(R_H / h) vale $(2,180 \cdot 10^{-18} \text{ J} / 6,625 \cdot 10^{-34} \text{ J s}) = 3,29 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$

El modelo atómico de Bohr interpreta las series espectrales del hidrógeno. Las rayas espectrales de las distintas series se pueden asimilar a distintas transiciones electrónicas.

- Las transiciones desde órbitas con $n > 1$ hasta la órbita $n = 1$, dan lugar a las líneas del espectro conocidas como **serie de Lyman** \Rightarrow zona UV del espectro electromagnético.
- Las transiciones desde $n > 2$ a $n = 2$ originan las líneas espectrales de la **serie de Balmer** \Rightarrow zona visible del espectro electromagnético
- Las **series de Paschen, Brackett y Pfund** corresponden a transiciones cuyo nivel inferior es, respectivamente, el 3^o, 4^o, y 5^o \Rightarrow zona IR del espectro electromagnético.

Serie	Tránsito	Zona
Lyman	De $n > 1$ hasta $n = 1$	Ultravioleta
Balmer	De $n > 2$ hasta $n = 2$	Visible
Paschen	De $n > 3$ hasta $n = 3$	Infrarrojo
Brackett	De $n > 4$ hasta $n = 4$	
Pfund	De $n > 5$ hasta $n = 5$	

Limitaciones del modelo atómico de Bohr

- Aunque el átomo de Bohr justificó bien el espectro visible del hidrógeno (fórmula de Balmer), pronto surgieron dificultades incluso para este mismo espectro, algunos de cuyos detalles no era capaz de justificar. Por tal motivo, Sommerfeld (1916) perfeccionó el modelo de Bohr, considerando que las órbitas podrían ser también elípticas. Pero este modelo sólo pudo ser aplicado al átomo de H y a iones con un solo electrón (He^+ por ejemplo).
- Por otra parte, se hacía notar que los tres postulados con los que Bohr desarrolla su modelo, eran una mezcla de la mecánica clásica, y de la mecánica cuántica. Además, algunas de sus propuestas estaban introducidas de manera arbitraria (órbitas estacionarias, números cuánticos, ...).
- Bohr proponía que los niveles energéticos permitidos ($E = -R_H/n^2$) estaban cuantizados por un número cuántico, el número cuántico principal (n). Más adelante se puso de relieve, que en un átomo diferente al de hidrógeno, cada nivel está formado por subniveles de energía, cada uno de ellos definido por el n° cuántico secundario " l ". Por otra parte, si se aplica al átomo un campo magnético apropiado, se ponen de relieve dos fenómenos:
 - Los subniveles se desdoblán en varios más (efecto Zeeman), entonces, cada uno de ellos viene definido por el valor del n° cuántico magnético " m ".
 - El electrón se manifiesta como un minúsculo imán, pudiendo su pequeño campo magnético sumarse o bien ir en contra del aplicado. Un n° cuántico de spin " s " o " m_s " define esta posibilidad.

Aunque el modelo no es el que se acepta hoy en día, varias de sus ideas básicas, como las restricciones de energía y posición del electrón en el átomo y el mecanismo de emisión de luz por salto del electrón, no han perdido vigencia y son recogidas en el modelo actual.

3.- Introducción a la mecánica cuántica. Hipótesis de De Broglie. Principio de incertidumbre o de Heisenberg. Mecánica ondulatoria.

Fundamentos de teoría cuántica

El modelo atómico de Bohr da una explicación teórica satisfactoria para el espectro del átomo de H, pero los espectros con átomo de más de un electrón son complejos.

Aunque se intentaron reformas sobre el modelo de Bohr, la **mecánica cuántica** surge ante la imposibilidad de dar una explicación satisfactoria, con el modelo de Bohr, a los espectros de átomos con más de un electrón.

Se fundamenta en dos hipótesis:

- La dualidad onda corpúsculo (hipótesis de De Broglie).
- El principio de indeterminación de Heisenberg.

Dualidad onda - corpúsculo: Hipótesis de De Broglie.

De Broglie sugirió que un electrón puede mostrar propiedades de onda. La longitud de onda asociada a una partícula de masa m y velocidad v , viene dada por:

$$\lambda = \frac{h}{mV} \quad \text{donde } h \text{ es la constante de Plank.}$$

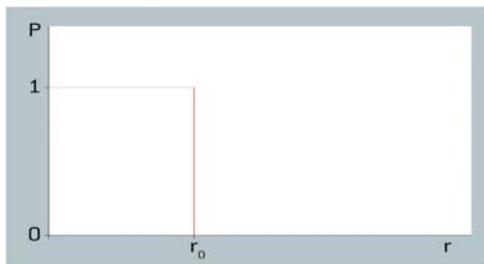
Su teoría se confirmó posteriormente.

Determinismo e indeterminismo: principio de incertidumbre o de indeterminación de Heisenberg.

Heisenberg propuso la imposibilidad de conocer con precisión, y a la vez, la posición y la velocidad de una partícula. Se trata al electrón como una onda y se intenta determinar la probabilidad de encontrarlo en un punto determinado del espacio

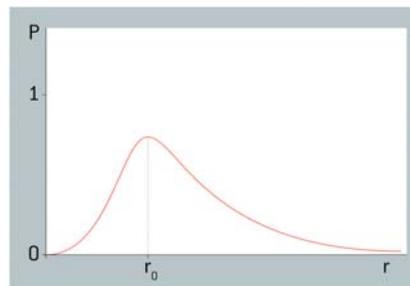
MODELO DE BOHR

Cada electrón tenía una órbita fijada. La probabilidad de encontrarlo en una órbita de radio r_0 es del 100%



MODELO CUÁNTICO

La probabilidad de encontrar al electrón en una órbita de radio r es máxima cuando $r = r_0$



La probabilidad en un punto es proporcional al cuadrado de la función de onda (ψ)

$$P(x, y, z) \propto \psi^2(x, y, z)$$

La mecánica cuántica establece que sólo son válidas las funciones de una ecuación matemática, conocida como ecuación de Schrödinger o ecuación de ondas.

La cuestión central de la nueva teoría es pues resolver la ecuación de ondas para encontrar las posibles funciones que describan el movimiento de las partículas.

Desgraciadamente, la ecuación de ondas es por lo general muy difícil de resolver. Aplicada a los átomos, proporciona una solución exacta para el H y aproximadas para el resto de los átomos. Estas soluciones se denominan **orbitales**.

La función de ondas no permite saber en qué punto del espacio se encuentra el electrón en cada momento, pero sí la probabilidad de encontrarlo en una región determinada. Esta teoría se debe principalmente a Max Born.

4.- Orbitales atómicos. Números cuánticos.

Cuantización: números cuánticos y su significado.

Un orbital está determinado por el valor de tres números cuánticos (n, l, m_l). Estos números imponen unos valores posibles “cuantizados” a determinadas magnitudes físicas.

Número cuántico principal, n

- Puede tomar valores enteros 1, 2, 3, etc.
- Cuantiza la energía total del electrón y el tamaño de la órbita.

Número cuántico secundario o azimutal, l

- Sólo puede tomar valores enteros que van de 0 a $n - 1$
- Cuantiza el módulo del momento angular, L , del electrón y la forma del orbital.

Número cuántico magnético, m_l

- Sólo puede tomar valores enteros que van desde $-l$ a $+l$, incluyendo el cero.
- Cuantiza la orientación del momento angular del electrón L y la orientación de la órbita en presencia de un campo magnético.

Número cuántico de spin.

Hay un cuarto número cuántico, el **número cuántico de espín, m_s** , que fue postulado por Pauli para explicar la posible existencia de dos electrones con una energía ligeramente distinta en un orbital.

Los dos posibles valores son $+1/2$ y $-1/2$, corresponden a las dos posibles orientaciones de un momento angular propio del electrón denominado espín, S .

Se postuló para explicar la estructura hiperfina de las rayas espectrales, lo cual indicaba la existencia de dos electrones con una energía ligeramente distinta en el mismo orbital (y que por tanto habría que diferenciar).

El electrón se manifiesta como un minúsculo imán, pudiendo su pequeño campo magnético sumarse o bien ir en contra del aplicado. Este n^o cuántico define esta posibilidad.

Orbitales

Un orbital es una solución de la ecuación de ondas aplicada a un átomo. Determina la región del espacio donde hay una probabilidad muy alta de encontrar a los electrones. Mientras que en el modelo de Bohr cada nivel corresponde a una única órbita, ahora puede haber varios orbitales correspondientes a un mismo nivel energético.

En el átomo de hidrógeno hay n^2 orbitales en el nivel de energía n -ésimo. Al valor n se le denomina **número cuántico principal**.

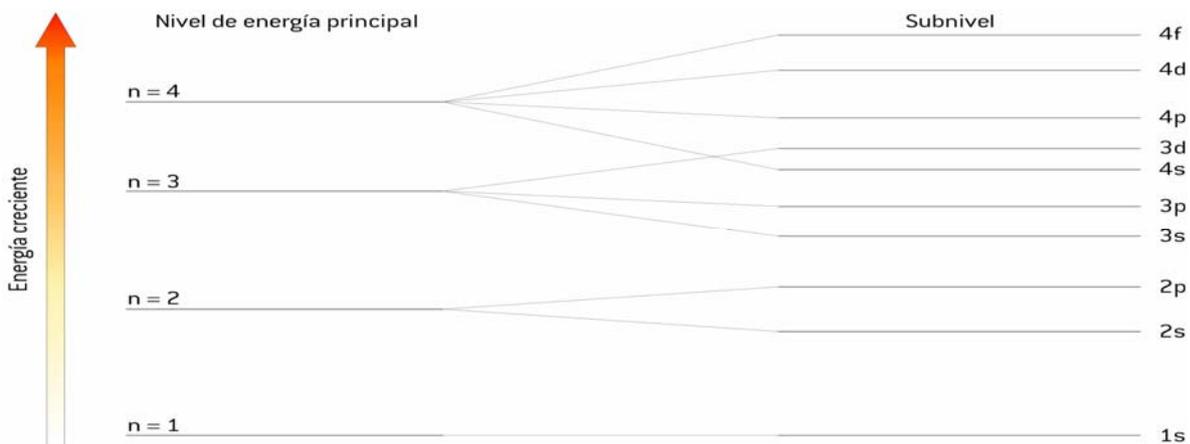
En átomos polielectrónicos, los n^2 orbitales del nivel n dejan de tener todos la misma energía y se separan en diferentes subniveles.

El número de subniveles que hay en un nivel depende del valor de n :

- para $n = 1$ (primer nivel de energía principal) \Rightarrow un subnivel
- para $n = 2$ (segundo nivel de energía principal) \Rightarrow dos subniveles
- para $n = n$ (n -ésimo nivel de energía principal) \Rightarrow n subniveles

Los distintos subniveles se diferencian por medio de un parámetro, denominado número cuántico l y se nombran mediante una letra: Si l vale 0 “s”, si l vale 1 “p”, si l vale 2 “d”, ...

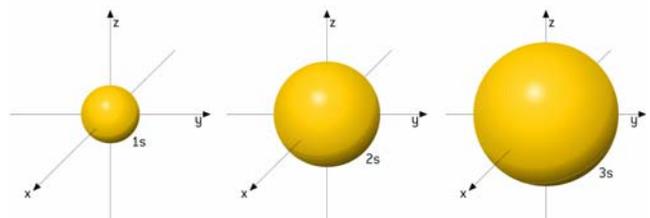
Al pasar de $Z = 1$ a $Z > 1$, el nivel de energía n se separa en n subniveles. El número de orbitales en un subnivel dado es igual a $(2l + 1)$.



a) Forma y orientación de los orbitales.

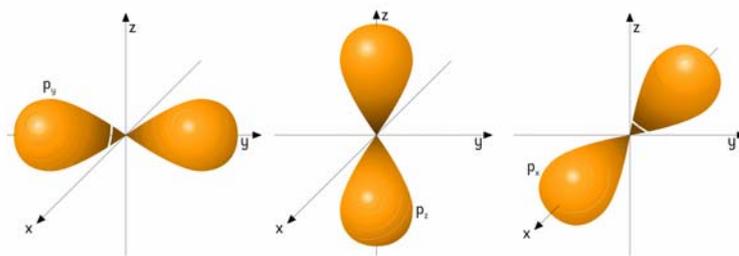
Orbitales s ($l = 0$)

- Tienen forma esférica
- La probabilidad de encontrar al electrón es la misma en todas las direcciones radiales
- La distancia media del electrón al núcleo sigue el orden $3s > 2s > 1s$



Orbitales p ($l = 1$)

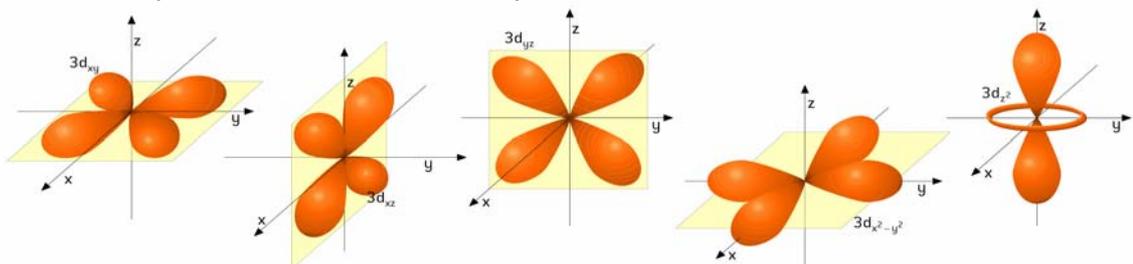
- Tienen forma de elipsoides de revolución y se diferencian sólo en la orientación en el espacio
- Un electrón que se encuentre en un orbital p_x pasa la mayor parte del tiempo en las proximidades del eje X. Análogamente ocurren con p_y y p_z
- Los tres orbitales np tienen igual forma y tamaño



Orbitales d ($l = 2$)

Tienen forma de elipsoides de revolución

Tienen direcciones y tamaños distintos a los p



El valor de n afecta al tamaño del orbital, pero no a su forma. Cuanto mayor sea el valor de n , más grande es el orbital

a) Energía de los orbitales.

La **energía de un orbital** depende de los valores de los números cuánticos principal y secundario pero no del magnético.

Por tanto todos los orbitales de un mismo subnivel tienen la misma energía.

Los **orbitales vacíos** tienen unos niveles energéticos definidos primeramente por el número cuántico principal y luego por el secundario.

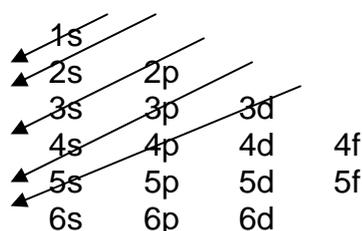
Conforme se van llenando de electrones, la repulsión entre estos modifica la energía de los orbitales y todos disminuyen su energía (se estabilizan) al aumentar Z , pero unos más que otros, y esto origina que su orden energético no sea constante.

La energía de un orbital perteneciente a un átomo polielectrónico no es única. Sin embargo, en referencia a su sucesivo llenado, el orden de energía a utilizar es el siguiente: $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p \dots$

¿Cómo saber el orden de llenado electrónico según su energía?

Regla de llenado de Hund o regla $(n+l)$: la energía de un orbital en orden a su llenado es tanto menor cuanto más pequeña sea la suma $(n+l)$. Cuando hay varios orbitales con igual valor de $n+l$, tiene mayor energía aquel que tenga menor valor de n

Diagrama de Möller



Por cualquiera de los dos métodos el orden sería:

$1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, \dots$

5.- Configuraciones electrónicas. Principio de exclusión de Pauli y regla de Hund.

Configuraciones electrónicas. Formas de representarlas.

Los sistemas evolucionan hasta alcanzar situaciones de mínima energía. La disposición de los electrones alrededor del núcleo en un átomo, es de la forma más estable posible, y se denomina **configuración electrónica**.

Una forma habitual para dar la configuración electrónica consiste en escribir los subniveles con el número de electrones que ocupa cada subnivel en superíndice. Así para el sodio, que posee 11 electrones, la configuración es $1s^1 2s^2 2p^6 3s^1$.

También se pueden emplear flechas (una para arriba y otra para abajo) en vez de los números que indican la cantidad de electrones en cada orbital.

Reglas para rellenar los orbitales.

- **Principio de Aufbau:** Los electrones entran en los orbitales de energía más bajos disponibles
- **Principio de exclusión de Pauli:** en un orbital atómico solo caben, como mucho, dos electrones. Estos deben tener espines opuestos (si esto es así se dice que están apareados y se representan mediante flechas verticales \uparrow y \downarrow)
- **Segunda regla de Hund:** cuando varios electrones ocupan orbitales de la misma energía (es decir, de un mismo subnivel), se disponen de modo que tenga el máximo número de electrones desapareados (con el mismo espín)

Citar las excepciones: ^{24}Cr , ^{29}Cu , ^{41}Nb , ^{42}Mo , ^{44}Ru , ^{45}Rh , ^{46}Pd , ^{47}Ag , ^{78}Pt , ^{79}Au

6.- Sistema periódico: clasificación periódica de los elementos. Variación periódica de las propiedades de los elementos.

Sistema periódico.

- Características de la tabla periódica.
 - Columnas - grupos (18) y filas - períodos (7)
 - Capa de valencia (última capa s y p, a la que se deben las propiedades químicas similares para un grupo).
 - Iones (situación)
 - Metales, no metales, semimetales.
- Nombres de algunos grupos.
 - Alcalinos
 - Alcalino – térreos
 - Térreos
 - Carbonoides
 - Nitrogenoides
 - Anfígenos
 - Halógenos
 - Gases nobles
- Bloques del sistema periódico.
 - Elementos representativos
 - Grupos IA y IIA: bloque s
 - Grupos IIIA – VIIIA: bloque p
 - Metales de transición (grupos B): bloque d
 - Metales de transición interna: bloque f
- Excepciones en la tabla periódica.
 - La situación del hidrógeno.
 - Las excepciones a las configuraciones esperables.
 - Zn, Cd, Hg no se consideran habitualmente metales de transición por su comportamiento químico diferente [$ns^2 (n-1) d^{10}$]

Propiedades que varían de forma periódica

El tamaño atómico

Los átomos e iones no tienen un tamaño definido, pues sus orbitales no ocupan una región del espacio con límites determinados. Sin embargo, se acepta un tamaño de orbitales que incluya el 90% de la probabilidad de encontrar al electrón en su interior, y una forma esférica para todo el átomo

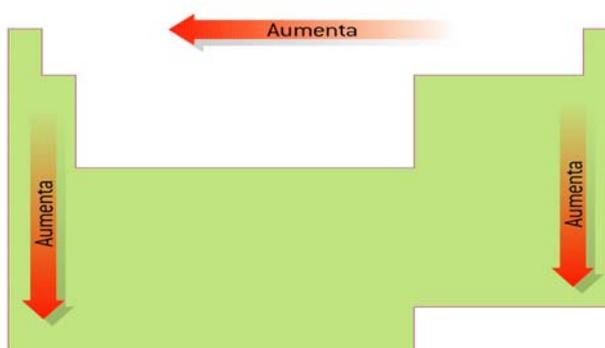
Los radios de los átomos varían en función de que se encuentren en estado gaseoso o unidos mediante enlaces iónico, covalente o metálico

Variación del tamaño de los átomos

- En un grupo: el tamaño atómico aumenta al descender en un grupo
 - * Al descender en el grupo aumenta el número atómico y, por tanto, la carga nuclear. Los electrones son atraídos con más fuerza y por consiguiente disminuye el tamaño
 - * Al descender en el grupo, aumentan el número de capas, con lo que el tamaño aumenta. Este factor prevalece sobre el anterior
- En un período: el tamaño atómico disminuye al avanzar en un período
 - * Al aumentar el número de electrones en la misma capa, aumenta la carga nuclear y los electrones se acercan más al núcleo

Dentro de cada período, los átomos de los metales alcalinos son los más grandes. Los de menor volumen son los de transición y los del grupo 13

VARIACIÓN DEL TAMAÑO DE LOS ÁTOMOS EN EL SP



Variación del tamaño de los iones

- En cationes: el tamaño del catión es más pequeño que el del átomo neutro ya que al perder electrones de la capa más externa, los que quedan son atraídos por el núcleo con más fuerza por la carga positiva del núcleo
- En aniones: el tamaño del anión es más grande que el del átomo neutro. Un ión negativo se forma cuando el átomo gana electrones. Estos electrones aumentan las fuerzas de repulsión existentes entre ellos

Energía de ionización

1ª energía de ionización (EI) es la energía necesaria para arrancar el electrón más externo de un átomo en estado gaseoso:



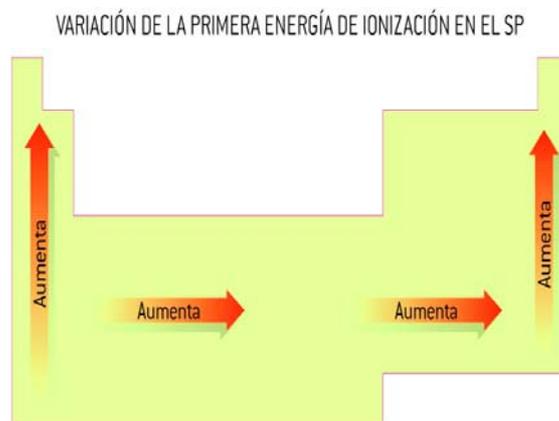
2ª energía de ionización es la energía necesaria para arrancar el siguiente electrón del ión monopositivo formado:



En un grupo: La energía de ionización disminuye al descender en un grupo ya que la carga nuclear aumenta y también aumenta el número de capas electrónicas, por lo que el electrón a separar que está en el nivel energético más externo, éste siente menos la atracción de la carga nuclear (está más apantallado) y necesita menos energía para ser separado del átomo

En un período: La energía de ionización crece al avanzar en un período ya que al avanzar en un período, disminuye el tamaño atómico y aumenta la carga positiva del núcleo. Así, los electrones al estar atraídos cada vez con más fuerza, cuesta más arrancarlos

Excepciones: las anomalías que se observan tienen que ver con la gran estabilidad que poseen los átomos con orbitales semiocupados u ocupados, debido a que los electrones son más difíciles de extraer.



Afinidad electrónica

Afinidad electrónica es el cambio de energía que acompaña al proceso de adición de un electrón a un átomo gaseoso (AE). Los valores de la afinidad electrónica se consideran, normalmente, para 1 mol de átomos. Aplicando el convenio de termodinámica de signos, un ejemplo sería:



La mayoría de los átomos neutros, al adicionar un electrón, desprenden energía, siendo los halógenos los que más desprenden y los alcalinotérreos los que absorben más energía

La variación de la afinidad electrónica es similar a la de la energía de ionización, sin embargo hay algunas excepciones y la afinidad electrónica de algunos elementos se desconoce

La afinidad electrónica está relacionada con el **carácter oxidante** de un elemento. Cuanta mayor energía desprenda un elemento al ganar un electrón, mayor será su carácter oxidante. Así, los halógenos tienen un elevado carácter oxidante, al contrario de los alcalinotérreos que carecen de carácter oxidante

Electronegatividad

La **electronegatividad** es la tendencia que tienen los átomos de un elemento a atraer hacia sí los electrones cuando se combinan con átomos de otro elemento. Por tanto es una propiedad de los átomos enlazados.

La determinación de la electronegatividad se hace conforme a dos escalas:

- Escala de Mulliken. Considera la electronegatividad como una propiedad de los átomos aislados, su valor es: $EN = (AE + EI) / 2$
- Escala de Pauling. Se expresa en unidades arbitrarias: al flúor, se le asigna el valor más alto, por ser el elemento más electronegativo, tiene un valor de 4 y al cesio, que es el menos electronegativo se le asigna el valor de 0,7

La electronegatividad **aumenta** con el número atómico **en un período** y **disminuye en un grupo**.

El valor máximo será el del grupo 17 y el valor nulo es el de los gases nobles

Carácter metálico

Según el carácter metálico podemos considerar los elementos como:

Metales:

- Pierden fácilmente electrones para formar cationes
- Bajas energías de ionización
- Bajas afinidades electrónicas
- Bajas electronegatividades
- Forman compuestos con los no metales, pero no con los metales

No Metales:

- Ganan fácilmente electrones para formar aniones
- Elevadas energías de ionización
- Elevadas afinidades electrónicas
- Elevadas electronegatividades
- Forman compuestos con los metales, y otros con los no metales

Semimetales:

- Poseen propiedades intermedias entre los metales y los no metales (Si, Ge)

Tendencias de la reactividad

Los metales reaccionan perdiendo electrones, así cuanto menor sea su energía de ionización serán más reactivos. La reactividad:

- Disminuye al avanzar en un período
- Aumenta al descender en el grupo

Los no metales reaccionan ganando electrones, así cuanto mayor sea su afinidad electrónica serán más reactivos. La reactividad:

- Aumenta al avanzar en un período
- Aumenta al ascender en el grupo

En los gases nobles la reactividad es casi nula o muy baja, debido a que poseen configuraciones electrónicas muy estables.

7.- Estudio de los siguientes grupos: alcalinos, alcalino-térreos, térreos, carbonoides, nitrogenoideos, anfígenos e halógenos.

METALES ALCALINOS

- Los metales de grupo IA son muy reactivos. Deben guardarse en aceite de parafina para evitar que reaccionen con el O_2 y el vapor de agua del aire.
- Su bajas energías de ionización y los valores muy negativos de sus potenciales de reducción explican la facilidad con la que sus átomos forman iones de carga +1.
- Reaccionan con los halógenos dando lugar a sales cristalinas incoloras, llamadas haluros.
- También reaccionan vigorosamente con el agua para formar hidrógeno y una disolución alcalina del hidróxido correspondiente.
- En la reacción con el oxígeno se forman diferentes productos: un óxido normal (ión O^{2-}), un peróxido (ión O_2^{2-}) o un superóxido (ión O_2^-).
- Reaccionan con el hidrógeno para formar hidruros (que contienen el ión H^-). Químicamente son muy diferentes a los haluros; por ejemplo, reaccionan con el agua produciendo hidrógeno.
- El metal alcalino que se produce en mayor cantidad es el Sodio, que se obtiene por electrólisis del Na Cl disuelto en agua.

METALES ALCALINOTÉRREOS

- Los metales del grupo IIA presentan el número de oxidación +2 en todos sus compuestos.
- Su reactividad es similar a la de los alcalinos, aunque, por presentar energías de ionización más altas, son menos activos.
- El **berilio** es el menos reactivo de los metales alcalinotérreos. Es el único que no reacciona con el agua ni en caliente.
- El **calcio** y el **magnesio** son los metales alcalinotérreos más importantes. Se obtienen por electrólisis del cloruro de calcio y del cloruro de magnesio, respectivamente.
- Los óxidos de los alcalinotérreos se usan más que los metales puros. Son sólidos blancos con puntos de fusión muy altos.
- Los óxidos reaccionan con el agua para formar hidróxidos y con el CO_2 para producir carbonatos.

METALES TÉRREOS

Los elementos del grupo IIIA presentan el estado de oxidación +3, pero al descender en el grupo, aumenta la tendencia al estado +1. Los más importantes son el **boro** y el **aluminio**.

Boro

- El boro es el único no metal del grupo, posee un alto punto de fusión y es bastante inerte. Su producción es muy pequeña, a pesar de ser apreciado por su dureza y ligereza.
- Se incorporan fibras de boro en plásticos para producir un material más duro y rígido que el acero y más ligero que el aluminio, que se emplea en cohetes y trajes antiimpacto.

Aluminio

- El aluminio es el metal más abundante en la corteza terrestre, sin embargo el contenido de éste en muchos minerales es bajo. La materia prima comercial es la bauxita.
- El aluminio se fabrica mediante el proceso Hall, en el cual la alúmina purificada (Al_2O_3), obtenida a partir de la bauxita, se disuelve en criolita fundida (Na_3AlF_6) y después se electroliza, utilizando electrodos de carbono.
- La principal utilidad del aluminio deriva de su resistencia a la corrosión: su superficie se pasiva gracias a la rápida formación de una fina capa, dura y resistente, de óxido, Al_2O_3 , que protege al metal e impide que siga reaccionando.
- El aluminio no es atacado por ácidos muy oxidantes (pues su superficie se pasiva), sin embargo, sí reacciona con los ácidos no oxidantes, formando iones Al^{3+} es tóxico.

ELEMENTOS CARBONOIDEOS

Los elementos del grupo IV pueden tener el número de oxidación +4. Al descender en el grupo aumenta la tendencia a presentar el número de oxidación más bajo (+2).

El **carbono** se encuentra, habitualmente, en el estado -4. En estado puro se encuentra como grafito (sólido negro brillante, poco reactivo y conductor de la electricidad) y como diamante (sólido rígido, transparente y aislante), que es la sustancia más dura conocida, así como el mejor conductor del calor.

El **silicio**, un material gris oscuro brillante, es el segundo elemento en orden de abundancia en la corteza terrestre. Se presenta en la arena como sílice (SiO₂: principal ingrediente en la elaboración de vidrio) y en las rocas como silicatos.

- El silicio de baja pureza se obtiene por reducción de la sílice con carbono muy puro en un horno eléctrico.
- El silicio de baja pureza se ataca con cloro para formar SiCl₄, que se destila y se reduce con hidrógeno, obteniéndose el elemento muy puro.

El **estaño** es muy resistente a la corrosión, ya que ni siquiera reacciona con el oxígeno a la temperatura ambiente. Casi el 40% del estaño producido se emplea para recubrir el hierro y evitar su corrosión. La principal fuente de estaño es el mineral casiterita, SnO₂, del que se obtiene por reducción con carbón en caliente.

El **plomo** se obtiene calentando el mineral galena, PbS, en presencia de aire y carbón.

- El plomo es más reactivo que el estaño, pero se pasiva por una capa de óxidos, cloruros y sulfatos. Reacciona con el aire, pero no se corroe, ya que se forma una fina capa de PbO y PbCO₃ que protege al metal.
- La pasivación del plomo permite su utilización para recipientes de ácido sulfúrico, pero no sirve para contener ácido nítrico, ya que el nitrato de plomo es soluble.

Todos los elementos del grupo del carbono forman tetrahaluos, tales como CCl₄, SiCl₄ o SnCl₄. Dichos haluros, con excepción de los CX₄, reaccionan con el agua dando HX

ELEMENTOS NITROGENOIDEOS

El carácter de los elementos del grupo V varía desde el no metálico del nitrógeno y del fósforo (elementos más importantes del grupo) hasta el muy metálico del bismuto.

Nitrógeno

- El nitrógeno es un gas incoloro, inodoro e insípido compuesto de moléculas diatómicas, N₂. Casi todo el nitrógeno que se produce se obtiene de la licuefacción del aire.
- Aunque el elemento es muy electronegativo, el nitrógeno molecular es muy estable, debido a que la energía del enlace N≡N es muy alta.
- En la naturaleza se encuentran muchos compuestos de nitrógeno, tales como el salitre (KNO₃) o el nitro de Chile (NaNO₃). Los compuestos nitrogenados más importantes son el amoníaco y el ácido nítrico.

Fósforo

- El fósforo es un sólido covalente que se presenta en varias formas alotrópicas. El fósforo blanco, formado por moléculas tetraédricas de P₄, es muy tóxico y arde en contacto con el aire, pero es inerte e insoluble en agua (se almacena en agua).
- Cuando el fósforo blanco se calienta en ausencia de aire, se transforma en fósforo rojo, que es menos reactivo que el blanco, pero arde por fricción.
- El fósforo blanco se obtiene por reducción de fosfatos minerales con carbón en presencia de sílice a alta temperatura.
- Cuando se quema fósforo en presencia de exceso de oxígeno, se forma P₄O₁₀, que reacciona con el agua formando ácido (orto)fosfórico: $P_4O_{10 (s)} + 6 H_2O (l) \rightarrow 4 H_3PO_4 (s)$.

ELEMENTOS ANFÍGENOS

El carácter de los elementos del grupo VI va desde el no metálico del **oxígeno**, el **azufre** y el **selenio**, hasta el metálico del **polonio**. El **telurio** es un no metal con cierto carácter metálico.

El **oxígeno** es el elemento más abundante en la Tierra. Puede existir como O₂, un gas inodoro, incoloro e insípido (que es la forma alotrópica estable), o como O₃ (ozono), gas de color azul presente en la estratosfera.

- La mayoría de los elementos reaccionan con el oxígeno formando óxidos: los óxidos metálicos son sólidos iónicos que reaccionan con el agua formando bases; mientras que los de los no metálicos son compuestos covalentes que reaccionan con el agua dando ácidos.
- Industrialmente, el O_2 se obtiene por destilación del aire líquido. En el laboratorio, se pueden generar pequeñas cantidades de O_2 calentando compuestos oxigenados poco estables.

El **azufre** elemental es un sólido molecular, amarillo, insípido, inodoro, insoluble en agua, cuya estructura está formado por anillos de S_8 en forma de corona.

- El azufre es un elemento reactivo. Cuando se calienta con metales (excepto oro y platino), el azufre forma compuestos llamados sulfuros.
- El hidrógeno se combina con el azufre formando sulfuro de hidrógeno (gas venenoso). En el laboratorio se prepara por acción de un ácido sobre un sulfuro.

El **selenio**, químicamente muy similar al azufre, se encuentra como un sólido rojo, compuesto de moléculas de Se_8 .

ELEMENTOS HALÓGENOS

- Los halógenos forman un gran número de compuestos, la mayoría de ellos son solubles en agua, de modo que los iones haluro abundan en el agua del mar.
- Los elementos flúor y cloro se obtienen por oxidación electrolítica, ya que los iones F^- y Cl^- son muy difíciles de oxidar
- El F_2 se obtiene por electrólisis de una mezcla de HF y KF a $100^\circ C$, mientras que el Cl_2 se prepara por electrólisis de una disolución acuosa de NaCl, obteniéndose H_2 como subproducto.
- Como los iones Br^- y I^- son más fáciles de oxidar, el Br_2 y el I_2 se preparan por oxidación química. Generalmente, el agente oxidante utilizado es el cloro.
- Los átomos de los halógenos, cuya configuración electrónica es ns^2np^5 , solo necesitan ganar un electrón para completar su octeto, lo que explica su gran reactividad. El flúor es el más reactivo. La reactividad de los otros disminuye según crece su tamaño y masa atómica.
- Los halógenos reaccionan rápidamente con la mayoría de metales formando sales iónicas.
- Con los no metales, se unen covalentemente formando sustancias moleculares. La reacción es explosiva con el F_2 y el Cl_2 . El Br_2 y el I_2 reaccionan mucho más lentamente.

METALES DE TRANSICIÓN

- Los metales de transición muestran diferentes números de oxidación en sus compuestos.
- En estados de oxidación bajos (+1, +2, +3) se encuentran como cationes (Ag^+ , Zn^{2+} , Fe^{3+})
- En estados de oxidación más altos (+4 a +7), el metal de transición se encuentra unido covalentemente a un átomo no metálico, generalmente el oxígeno.
- Cualquier metal con un potencial estándar de reducción negativo puede ser oxidado por los iones H^+ presentes en una disolución 1 M de un ácido fuerte; por tanto, reacciona de manera espontánea con disoluciones diluidas de ácidos fuertes (HCl, HBr y H_2SO_4).
- Los metales con valores positivos del potencial de reducción estándar son demasiados inactivos para reaccionar con el HCl (aq). El cobre se puede oxidar con ácido nítrico, donde el agente oxidante es el ión nitrato, NO_3^- .