

# 1 La Tabla Periódica y la Química de los Elementos

La química descriptiva de los elementos es un tema muy amplio. Comprende el estudio de la química de más de 100 elementos los cuales pueden formar compuestos sólidos, líquidos o gaseosos con una gran variación en sus propiedades. Así, los compuestos pueden formar sólidos iónicos, covalentes o moleculares, y sus solubilidades pueden variar desde esencialmente cero en todos los solventes hasta solubilidades muy altas en solventes polares o no polares. En consecuencia, para poder enfocar este tema en una forma manejable es necesario introducir cierto orden dentro de la enorme cantidad de información disponible. Esto es posible gracias a la existencia de una generalización muy útil, la *ley periódica* enunciada por Mendeleev y Meyer, la cual, en su versión moderna, nos dice que *las propiedades de los elementos son funciones periódicas de sus números atómicos*. De acuerdo a la ley periódica, es posible disponer los diferentes elementos químicos en un arreglo tabular llamado *tabla periódica*, uno de cuyos principales usos es la correlación de propiedades entre elementos de una misma columna y de tendencias entre elementos de una misma fila.

En este capítulo discutiremos la tabla periódica desde un punto de vista químico más que teórico. De hecho, examinaremos algunas de las observaciones que originalmente estimularon a Mendeleev y otros a diseñar la tabla periódica. Hoy día, sin embargo, no sólo podemos correlacionar tales hechos sino que también podemos interpretarlos en términos de las estructuras electrónicas de los átomos.

## 1.1 El desarrollo de la tabla periódica

Los avances de la química durante el siglo XIX tuvieron como resultado que el número de elementos conocidos se elevó de 31 en 1800 a 63 en 1865. Debido a este aumento, los científicos comenzaron a investigar la posibilidad de clasificarlos de alguna forma útil. Aunque los químicos de esa época sólo tenían una idea vaga de los átomos y las moléculas y no conocían la existencia de electrones y protones, ya habían hecho medidas exactas de los pesos atómicos de muchos elementos. En 1864 John Newlands observó que cuando los elementos conocidos se ordenaban de acuerdo con sus pesos atómicos, cada octavo elemento tenía propiedades similares. Newlands se refirió a esta peculiar relación como la “ley de las octavas”. Sin embargo, esta ley resultó inadecuada para elementos más allá del calcio, por lo que el trabajo de Newlands fue rechazado por la comunidad científica.

En 1869, Dmitri Mendeleev y Lothar Meyer propusieron, cada uno por su lado, esquemas casi idénticos para la clasificación de los elementos. Ambos observaron que hay propiedades físicas y químicas similares que se repiten en forma periódica cuando los elementos se acomodan en orden creciente de sus pesos atómicos. En la Tabla 1.1 se muestra una primera versión de la tabla de Mendeleev. Su insistencia en que los elementos con características semejantes debían pertenecer a las mismas familias, lo forzó a dejar varios espacios en blanco en su tabla y a la predicción de que estos espacios debían corresponder a elementos aún no conocidos. Mendeleev designó a tres de estos elementos desconocidos como eka-aluminio (PA = 68), eka-silicio (PA = 72) y eka-boro (PA = 44). “Eka” proviene del sánscrito, palabra que significa “primero”. Así eka-aluminio sería el primer elemento bajo el aluminio en el mismo grupo. En la Tabla 1.1 se puede observar que tanto el boro como el eka-boro están en el borde izquierdo de la columna “Gruppe III”, mientras que el aluminio y el eka-aluminio están en el borde derecho de la misma columna. Por interpolación entre los elementos que rodeaban los espacios vacíos, Mendeleev predijo las propiedades de estos elementos desconocidos. Cuando se descubrió estos elementos, se encontró que sus propiedades coincidían marcadamente con las que Mendeleev había predicho, como se ilustra en la Tabla 1.2. La exactitud de las predicciones de Mendeleev condujeron a la aceptación de su tabla.

Sin embargo, las primeras versiones de la *tabla periódica* tuvieron algunas notables incongruencias. Por ejemplo, el peso atómico del argón (39,95) es mayor que el del potasio (39,10). Si los elementos estuvieran ordenados sólo de acuerdo a sus pesos ató-

**Tabla 1.1** La tabla periódica propuesta por Mendeleev.

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

**Tabla 1.2** Comparación entre las propiedades predichas por Mendeleev para el eka-silicio y las propiedades del germanio.

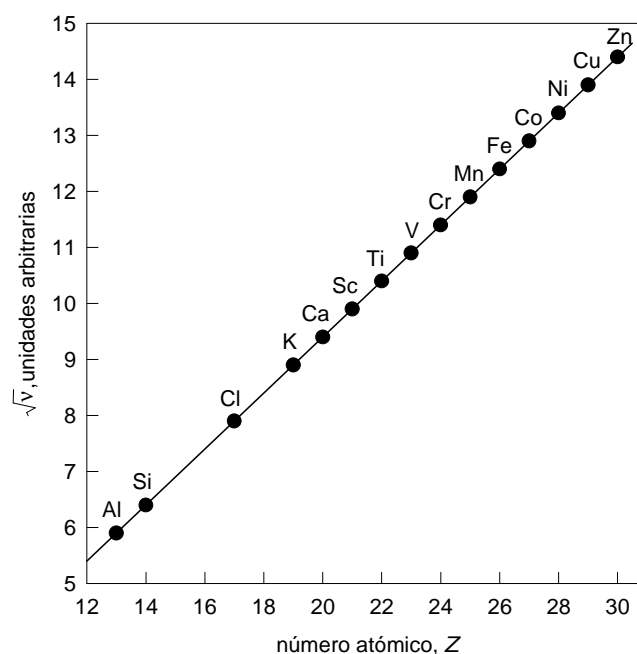
Propiedad	Predicciones de Mendeleev para el eka-silicio (hechas en 1871)	Propiedades observadas del germanio (descubierto en 1886)
Peso atómico	72	72,59
Densidad, g/cm <sup>3</sup>	5,5	5,35
Calor específico, J/g-K	0,305	0,309
Punto de fusión, °C	Alto	947
Color	Gris oscuro	Blanco grisáceo
Fórmula del óxido	XO <sub>2</sub>	GeO <sub>2</sub>
Densidad del óxido, g/cm <sup>3</sup>	4,7	4,70
Fórmula del cloruro	XCl <sub>4</sub>	GeCl <sub>4</sub>
Punto de ebullición del cloruro, °C	< 100	84

micos, el argón aparecería en la posición ocupada por el potasio en la tabla periódica moderna (Tabla 1.3). Pero hoy día ningún químico colocaría al argón, un gas inerte, en el mismo grupo que el litio y el sodio, dos metales muy reactivos. Tales discrepancias sugirieron que la base de la periodicidad observada debía ser otra propiedad fundamental, distinta al peso atómico.

Usando los datos experimentales de dispersión de partículas  $\alpha$ , Ernest Rutherford pudo estimar el número de cargas positivas en el núcleo de algunos elementos, pero no había un procedimiento general para determinar los números atómicos. En 1913, Henry Moseley, al bombardear diferentes elementos con electrones energéticos y estudiar los rayos X resultantes, observó que las frecuencias de los rayos X eran diferentes para cada elemento y que se podía correlacionarlas por medio de la ecuación

$$\sqrt{\nu} = a(Z - b) \quad (1.1)$$

donde  $\nu$  era la frecuencia de los rayos X emitidos,  $a$  y  $b$  eran constantes para todos los elementos y  $Z$  era un número entero al cual llamó *número atómico*. Una gráfica de  $\sqrt{\nu}$  contra  $Z$  da una línea recta (figura 1.1). Por lo tanto, a partir de las mediciones de la fre-



**Figura 1.1** Gráfica de la raíz cuadrada de la frecuencia de los rayos X contra el número atómico para diferentes elementos.

cuencia de los rayos X emitidos, se pudo determinar el número atómico de diferentes elementos.

Moseley encontró que, con muy pocas excepciones, el orden de incremento del número atómico es el orden de aumento de la masa atómica. Por ejemplo, el calcio es el vigésimo elemento en orden de aumento de masa atómica, y tiene el número atómico 20. Esto permitió entender las discrepancias mencionadas anteriormente. El número atómico del argón es 18 y el del potasio es 19, por lo que el potasio debe seguir al argón en la tabla periódica. Moseley también propuso que el número atómico es la carga que hay en el núcleo del átomo. Hoy día sabemos que el número atómico no solamente es igual al número de protones que hay en el núcleo del átomo, sino también al número de electrones de ese átomo.

## 1.2 La tabla periódica

Desde las primeras publicaciones de la ley periódica por Dmitri Mendeleev y Lothar Meyer en la década de 1870, han sido muchas las formas propuestas para la tabla periódica. La versión más fácil de usar y más estrechamente relacionada con las estructuras electrónicas de los átomos es la llamada forma larga mostrada en la Tabla 1.3. Los elementos se disponen en 18 columnas las cuales definen las *familias* o *grupos* químicos a los cuales pertenecen los elementos químicamente semejantes.

El principio de aufbau, es decir, la adición sucesiva de protones al núcleo y de electrones a los niveles energéticos disponibles en orden creciente de energías, junto con el principio de exclusión de Pauli, nos permite obtener las estructuras electrónicas de los elementos hasta el más pesado conocido. Cuando dos o más átomos se unen para formar un compuesto, sus núcleos permanecen relativamente alejados y sólo las partes más externas de los átomos, las regiones del espacio habitadas por los electrones más externos o *electrones de valencia*, llegan a estar en estrecho contacto y a interactuar entre sí. Los núcleos determinan las masas de los átomos y el número de electrones que éstos deben tener para ser eléctricamente neutros, pero no juegan un papel importante en las reacciones químicas excepto en cuanto puedan afectar a las propiedades y distribuciones de los electrones. Por lo tanto, las propiedades físicas y químicas de los compuestos deben estar determinadas por los electrones de sus átomos constituyentes, y las diferencias y semejanzas en esas propiedades deben estar

relacionadas con la forma en que los electrones se distribuyen alrededor de los núcleos. En consecuencia,

**Tabla 1.3** Forma larga de la tabla periódica.

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

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

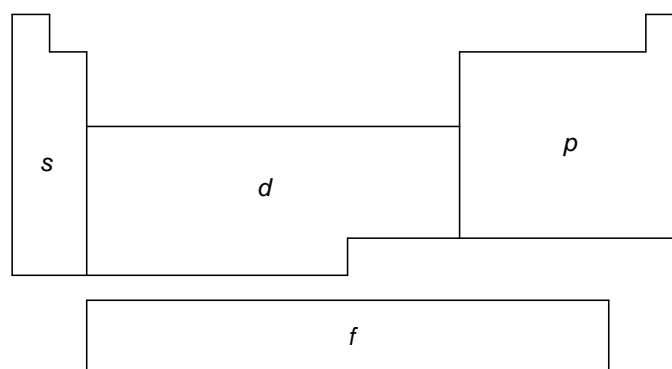
no es sorprendente observar que en base a las configuraciones electrónicas también es posible disponer a los elementos en un arreglo tabular igual a la forma larga convencional de la tabla periódica. Las configuraciones de los electrones de valencia de los elementos de cada grupo son iguales exceptuando los números cuánticos principales. Las únicas excepciones a esta regla son los electrones *d* y los *s* cercanos a ellos en energía. Aunque las semejanzas químicas suelen ser mayores entre los elementos de una misma columna, existe cierta semejanza entre elementos que no están en la misma columna pero que tienen el mismo número de electrones de valencia. Por ejemplo, los miembros del grupo del escandio tienen las configuraciones electrónicas  $(n - 1)d^1ns^2$ , y en ciertos aspectos son similares a los elementos que están por debajo del boro y que tienen las configuraciones electrónicas  $ns^2np^1$ . Por esta razón, los elementos del grupo del escandio son miembros del grupo III, subgrupo B, o simplemente grupo IIIB, mientras que la familia del boro se denomina grupo IIIA.<sup>1</sup> Los

<sup>1</sup> La numeración de los grupos es arbitraria y se ha empleado tres esquemas diferentes, todos ellos en uso: (1) el que se muestra en la Tabla 1.3 es actualmente el de uso más común; (2) el esquema análogo al anterior pero que enumera las columnas desde IA hasta VIIIA y luego desde IB hasta VIII B (recomendación de la IUPAC); y (3) la proposición de la American Chemical

otros grupos de la tabla periódica están relacionados y clasificados de una manera similar. Los elementos de las tres columnas designadas como grupo VIIIB se parecen entre sí en muchos aspectos.

Para evitar que la tabla periódica sea excesivamente larga, los 14 elementos que siguen al lantano y los 14 elementos que siguen al actinio están colocados en filas separadas en la parte inferior de la tabla. Este procedimiento también pone de relieve que la tabla periódica se puede dividir en bloques de elementos siguiendo las configuraciones electrónicas de los átomos. Esto se observa en la Figura 1.2 en la cual se muestra que los elementos en los que se van llenando los orbitales  $s$ ,  $p$ ,  $d$  y  $f$  aparecen agrupados de manera natural en la forma larga de la tabla periódica. Los elementos de las ocho familias de los bloques  $s$  y  $p$  generalmente reciben el nombre de elementos *representativos*, los del bloque  $d$  elementos *de transición*, y los miembros del bloque  $f$  elementos *de transición interna*.

Aunque la estructura de la tabla periódica está diseñada para enfatizar la existencia de relaciones verticales entre los miembros de un mismo grupo, varias propiedades presentan *tendencias periódicas* a lo largo de cada fila de la tabla. En secciones y capítulos posteriores veremos algunas de estas tendencias horizontales en ciertas propiedades químicas y físicas. Veremos además las *relaciones diagonales*, es decir, semejanzas entre un elemento y su vecino diagonal de la columna y fila siguientes de la tabla periódica.




---

Society de enumerar las columnas del 1 para los metales alcalinos hasta el 18 para los gases nobles, sin subgrupos A o B.

**Figura 1.2** Separación de la tabla periódica en bloques de elementos según el llenado de los orbitales de valencia.

## 1.3 Propiedades periódicas

Son muchas las propiedades físicas y químicas de los elementos las cuales varían en una forma más o menos regular con el número atómico. Algunas de estas propiedades están relacionadas con las configuraciones electrónicas de los átomos de una manera oscura y complicada, mientras que otras son más susceptibles de interpretación y explicación. Estas últimas propiedades están relacionadas entre sí y con el comportamiento químico general de los elementos, por lo que el reconocimiento de su importancia y de cómo y por qué varían a lo largo de la tabla periódica nos ayudará a sistematizar y pronosticar la química detallada de los elementos.

### 1. 3.1 Propiedades eléctricas y estructurales

A partir de sus propiedades eléctricas se puede clasificar a los elementos químicos en *metales*, *no metales* y *semimetales* o *metaloides*. Las conductividades eléctricas se suelen medir en unidades inversas de ohmio por centímetro. Una conductividad de  $1 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  significa que si se aplica una diferencia de potencial de 1 V a las caras opuestas de un cubo de material de 1 cm de lado, circulará una corriente de 1 A a través de ellas. Los metales son buenos conductores de la electricidad, teniendo conductividades eléctricas generalmente mayores de  $10^4 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  las cuales disminuyen lentamente a medida que aumenta la temperatura. Los semimetales, en cambio, tienen conductividades eléctricas mucho más bajas, en el intervalo de 10 a  $10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , las cuales aumentan a medida que aumenta la temperatura y son sensibles a las impurezas. Por ello se les llama también semiconductores. Por último, los no metales tienen conductividades tan bajas que generalmente son imperceptibles, por lo que se les considera aislantes eléctricos.

En la Tabla 1.4 aparecen las conductividades eléctricas de los metales. Como se observa, los metales están separados de los no metales por una banda diagonal de semimetales que va del boro al astato. La clasificación de los elementos que están próximos a este grupo de semimetales no siempre es directa, porque varios de los



elementos de los grupos IVA, VA y VIA se presentan en diferentes formas alotrópicas,<sup>2</sup> ca-

**Tabla 1.4** Conductividades eléctricas de los metales ( $10^4 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).

IA																VIII A	
H	IIA											III A	IVA	VA	VIA	VIIA	He
Li 11,8	Be 18										B	C	N	O	F	Ne	
Na 23	Mg 25	III B	IV B	VB	VIB	VII B	VIII B		IB	IIB	Al 40	Si	P	S	Cl	Ar	
K 15,9	Ca 23	Sc	Ti 1,2	V 0,6	Cr 6,5	Mn 20	Fe 11,2	Co 16	Ni 16	Cu 65	Zn 18	Ga 2,4	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb 8,6	Sr 3,3	Y	Zr 2,4	Nb	Mo 23	Tc	Ru 8,5	Rh 22	Pd 1	Ag 66	Cd 15	In 12	Sn 10	Sb 2,8	Te	I	Xe
Cs 5,6	Ba 1,7	La	Hf 3,4	Ta 7,2	W 20	Re	Os 11	Ir 20	Pt 10	Au 49	Hg 4,4	Tl 7,1	Pb 5,2	Bi 1,0	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															

da una de las cuales tiene diferentes propiedades eléctricas. Por ejemplo, la red cristalina de la fase  $\alpha$  del estaño, llamada también estaño gris, es, al igual que la red cristalina del silicio y del germanio, del tipo del diamante y, al igual que estos elementos, el estaño gris tiene las propiedades conductoras de un semimetal. En cambio, la fase  $\beta$ , el estaño blanco, la cual es estable por encima de los 13 °C, es un conductor eléctrico. El fósforo blanco, un sólido molecular formado por unidades  $P_4$ , y el fósforo rojo, el cual tiene una complicada estructura de cadenas, son aislantes eléctricos, y por tanto de carácter no metálico. En contraste, la forma alotrópica del fósforo negro tiene una estructura cristalina de doble capa, y en esta forma el fósforo se comporta como un semimetal. En el selenio se observa un fenómeno similar. Uno de los alótropos es un sólido molecular formado por anillos de fórmula  $Se_8$ , y en esta forma el selenio es un no metal. Otro alótropo está formado por largas cadenas de átomos de selenio enlazados covalentemente, y tiene las propiedades eléctricas de un semimetal. Así pues, no todos los elementos se pueden clasificar inequívocamente como metales, semimetales o no metales sin tomar en cuenta las diferentes formas alotrópicas.

En resumen, se observa comportamiento metálico en todos los elementos de transición, de transición interna y en los elementos de los grupos principales cuyas

<sup>2</sup> Los alótropos son formas diferentes (moleculares o cristalinas) de un mismo elemento en el mismo estado físico. Sus estabildades son diferentes, lo cual se pone de manifiesto en sus diferentes propiedades físicas.

conductividades eléctricas aparecen en la Tabla 1.4. Entre ellos están todos los elementos de los grupos IA, IIA y los miembros más pesados de los grupos IIIA, IVA y VA. Estos elementos tienen tendencia a perder electrones para formar cationes (Sección 1.3.7). Como veremos al discutir el enlace metálico (Sección ??), en estado sólido estos elementos tienen los electrones muy deslocalizados, y es esta deslocalización la responsable de su conductividad eléctrica. Inversamente, los no metales tienden a ganar electrones para formar iones negativos. La división entre metales y no metales es, como se muestra en la Tabla 1.4, la familiar “escalera diagonal” que encontramos en muchas tablas periódicas. Los elementos a lo largo de esa escalera, los semimetales, tienen características tanto metálicas como no metálicas. Al discutir los diferentes grupos individuales encontraremos que los metales generalmente tienen elevados puntos de fusión y de ebullición, son brillantes y existen como sólidos metálicos. Los no metales, al contrario, generalmente tienen bajos puntos de fusión y de ebullición, no son brillantes y existen como moléculas discretas, cadenas o anillos, las cuales forman gases, líquidos y sólidos covalentes o moleculares. También veremos que los óxidos de los metales son básicos mientras que los de los no metales son ácidos.

### 1.3.2 Carga nuclear efectiva

Una de las ideas más importantes en el análisis de las propiedades periódicas es el concepto de *carga nuclear efectiva*. De acuerdo a la mecánica cuántica, la energía de un átomo hidrogenoide<sup>3</sup> viene dada por

$$E_n = -\frac{2\pi^2 mZ^2 e^4}{n^2 h^2} = -1312 \frac{Z^2}{n^2} \text{ kJ mol}^{-1} \quad (1.2)$$

en donde  $E_n$  es la energía que se libera al traer al electrón desde el infinito hasta un orbital de número cuántico principal  $n$ ,  $m$  y  $e$  son la masa y la carga del electrón, respectivamente,  $Z$  es la carga nuclear y  $h$  es la constante de Planck. Como para el átomo de hidrógeno  $Z = 1$ , la energía del orbital 1s de este átomo es  $-1312 \text{ kJ mol}^{-1}$ . En

---

<sup>3</sup> Un átomo hidrogenoide es cualquier átomo o ion que contenga un solo electrón, por ejemplo, H, He<sup>+</sup>, Li<sup>2+</sup>, etc.

consecuencia, la energía necesaria para quitar el electrón y llevarlo hasta una distancia infinita del núcleo, es decir, la energía para la reacción

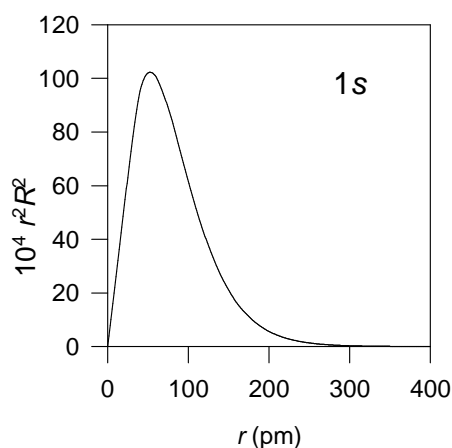


es la *energía de ionización*,  $I$ , y es igual a  $-E_n$ .

Para un átomo polieletrónico existe más de una energía de ionización, las cuales reciben el nombre de primera,  $I_1$ , segunda,  $I_2$ , etc. energías de ionización y corresponden a la remoción sucesiva del electrón menos estable:



Para el átomo de helio, con dos electrones en el orbital 1s, habrá dos energías de ionización,  $I_1 = 2372,3 \text{ kJ mol}^{-1}$  y  $I_2 = 5250,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Evidentemente, la segunda energía de ionización, la cual corresponde a quitarle un electrón al átomo hidrogenoide  $\text{He}^{\text{+}}$ , tiene el valor dado por la ecuación 1.2 con  $n = 1$  y  $Z = 2$ . Pero, ¿por qué la primera energía de ionización es mucho menor? La razón de esta diferencia reside en que la ecuación 1.2 sólo es válida para átomos con un solo electrón (átomos hidrogenoides) y el átomo de helio posee dos electrones. Para átomos polieletrónicos la energía de un electrón dado no sólo depende de la carga nuclear y del nivel cuántico en el cual se encuentra sino también de otros factores. En el caso del átomo de helio uno de estos factores es la repulsión electrón-electrón, la cual desestabiliza a los electrones disminuyendo su energía de ionización. Un segundo factor es la *correlación electrónica*. En la Figura 1.3 se muestra la función de probabilidad radial para el orbital 1s del átomo de hidrógeno. Como se puede observar, aunque la probabilidad de encontrar al electrón es máxima a una distancia de 52,9 pm, también es posible encontrarlo a mayores o menores



**Figura 1.3** Función de probabilidad radial para el electrón 1s del átomo de hidrógeno.

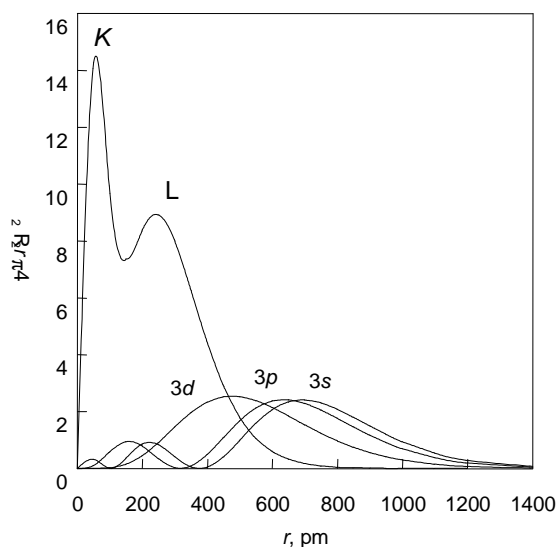
distancias. En el átomo de helio, debido a la repulsión interelectrónica, el movimiento de los electrones está correlacionado porque los electrones tienden a evitarse uno al otro. Así, cuando un electrón está cercano al núcleo, el otro tiende a estar alejado, y el electrón más cercano al núcleo sentirá una carga nuclear muy próxima a la carga nuclear +2. Pero, cuando este mismo electrón está alejado del núcleo, el otro electrón, que ahora se interpone entre el primero y el núcleo, hará que el electrón más lejano sienta una carga nuclear muy próxima a +1. Por lo tanto, en promedio, la carga nuclear que siente cada electrón no es la carga nuclear real +2 sino una carga menor; algo entre +1 y +2.

El efecto neto de los dos factores, repulsión interelectrónica y correlación, es el de disminuir la carga nuclear que sienten ambos electrones. Podemos visualizar este fenómeno diciendo que los electrones se *apantallan* mutuamente, y que la carga nuclear que sienten es una *carga nuclear efectiva*,  $Z^*$ , la cual viene dada por la carga nuclear real  $Z$  menos una *constante de apantallamiento*  $S$ :

$$Z^* = Z - S \quad (1.5)$$

Para un átomo polielectrónico con  $n$  electrones, cada electrón estará apantallado de la carga nuclear por los  $n - 1$  electrones restantes, habrá una constante de apantallamiento para cada tipo de electrón, 1s, 2s, 2p, 3d, etc., y existen métodos para estimar su magnitud. En un átomo como, por ejemplo, el boro, con una configuración electrónica  $1s^2 2s^2 2p^1$ , los electrones 1s se encuentran, en promedio, más cerca del núcleo que los electrones 2s, por lo que el apantallamiento ejercido por los primeros será mayor que el ejercido por los últimos. Igualmente, el apantallamiento que sufre el electrón 2p es mayor que el que sienten los electrones 2s. Esto lo podemos entender si consideramos las funciones de probabilidad radial de, por ejemplo, los electrones 3s, 3p y 3d mostradas en la Figura 1.4. Como podemos observar, para un mismo número cuántico principal, la existencia de máximos cerca del núcleo permite que los electrones

s puedan acercarse más al núcleo que los electrones  $p$ , y éstos, a su vez, más que los electrones  $d$ . Decimos entonces que los electrones  $s$  son más *penetrantes* que los electrones  $p$  y éstos, a su vez, más penetrantes que los electrones  $d$ . Al poder acercarse más al núcleo, los electrones  $s$  estarán menos apantallados por los electrones internos que los electrones  $p$  o  $d$  y sentirán una carga nuclear efectiva mayor. Igualmente, la carga nuclear efectiva sentida por los electrones  $p$  será mayor que la sentida por los electrones  $d$ . Esta es la causa de que el orden de energías de los orbitales en los átomos polielectrónicos sea



**Figura 1.4** Función de probabilidad radial para los electrones  $3s$ ,  $3p$  y  $3d$  del átomo de hidrógeno mostrando los distintos grados con que estos electrones penetran las capas más internas  $1s$ ,  $2s$  y  $2p$ .

$ns < np < nd \dots$ , a diferencia de lo que ocurre en un átomo hidrogenoide en el cual todos los orbitales de un mismo número cuántico principal  $n$  tienen la misma energía (ecuación 1.2).

En el  $\text{He}^+$  hay presente un solo electrón, por lo que no hay apantallamiento y el electrón siente el efecto total de la carga nuclear  $+2$ . Por consiguiente, se requiere de mucho más energía para quitar el segundo electrón que para quitar el primero.

A lo largo de un período de la tabla periódica, al pasar de un elemento al siguiente, se agrega un protón al núcleo y un electrón a la capa más externa. Este electrón extra, sin embargo, no está apantallado eficientemente por los otros electrones presentes en su misma capa por encontrarse a aproximadamente la misma distancia promedio del núcleo que ellos. Como consecuencia, la constante de apantallamiento no aumenta

apreciablemente. El resultado neto es que, de acuerdo a la ecuación 1.5, al aumentar la carga nuclear  $Z$  al pasar de un elemento al otro y no aumentar apreciablemente la constante de apantallamiento  $S$ , la carga nuclear efectiva  $Z^*$  aumenta a lo largo de un período.

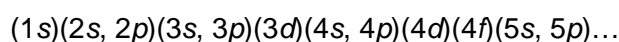
Al pasar de un elemento al otro al bajar en un grupo, la carga nuclear aumenta apreciablemente (en 8, 18 o 32 unidades, dependiendo del grupo), pero la constante de apantallamiento también aumenta ahora apreciablemente. Este aumento de  $S$  se debe a que, al pasar de un elemento al siguiente al bajar en un grupo, todos electrones que en un elemento eran electrones de valencia pasan a ser electrones internos en el elemento siguiente y, por lo tanto, apantallan eficientemente a sus electrones de valencia. Como consecuencia, al bajar en un grupo la carga nuclear efectiva aumenta muy poco.

### 1.3.2.1 Reglas de Slater

En 1930 J. C. Slater formuló un conjunto de reglas empíricas para determinar la constante de apantallamiento y la carga nuclear efectiva de un átomo. Estas reglas están basadas en cálculos en los cuales se estima la energía y el tamaño de los orbitales atómicos en átomos polielectrónicos por el *método del campo autoconsistente* (SCF).<sup>4</sup> Aunque este método está fuera de nuestro objetivo, lo podemos resumir diciendo que en él se considera que un electrón dado se encuentra bajo el campo potencial creado por la carga nuclear y el resto de los electrones. En los cálculos este potencial se refina continuamente hasta que el resultado es autoconsistente, es decir, no cambia apreciablemente entre un cálculo y el siguiente. Tales cálculos dan normalmente energías dentro de un 1 o 2 por ciento de las energías de los orbitales atómicos obtenidas de los espectros atómicos de líneas.

Las reglas de Slater para determinar las constantes de apantallamiento son las siguientes:

1. Se escribe la configuración electrónica de los elementos agrupando y ordenando los orbitales de la siguiente forma:




---

<sup>4</sup> SCF = "Self-consistent field".

2. Para determinar la constante de apantallamiento para cualquier electrón, se suma las siguientes contribuciones:
- Cero para cualquier electrón a la derecha del grupo considerado.
  - Una contribución de 0,35 por cada uno de los otros electrones dentro del mismo grupo, excepto en el grupo 1s para el cual la contribución es de 0,30.
  - Si el electrón considerado está en uno de los grupos ( $ns$ ,  $np$ ), una contribución de 0,85 por cada uno de los electrones en el grupo inmediatamente a la izquierda del grupo que contiene al electrón considerado.
  - Si el electrón considerado está en un grupo ( $nd$ ) o ( $nf$ ), una contribución de 1,00 por cada electrón en el grupo inmediatamente a la izquierda del grupo que contiene al electrón considerado.
  - Una contribución de 1,00 por cada electrón en todos los otros grupos a la izquierda.

Para ver cómo aplicamos estas reglas, calculemos la carga nuclear efectiva que actúa sobre un electrón de valencia ( $2s$  o  $2p$ ) del Ne. Primero escribimos la configuración electrónica del Ne,  $1s^2 2s^2 2p^6$ , y luego la escribimos de acuerdo a la regla 1:  $(1s^2)(2s^2, 2p^6)$ . Excluyendo al electrón en consideración, los siete electrones de valencia restantes en el nivel  $n = 2$  aportarán una contribución de  $7 \times 0,35$  a la constante de apantallamiento (regla 2b), mientras que los electrones 1s harán una contribución de  $2 \times 0,85$  (regla 2c). Por lo tanto, la carga nuclear efectiva vendrá dada por

$$Z^* = Z - S = 10 - [(7 \times 0,35) + (2 \times 0,85)] = 5,85$$

Este resultado es menor que el valor de 8 que calcularíamos suponiendo que sólo los electrones más internos (los dos electrones 1s) apantallan completamente a los electrones de valencia con respecto a la carga nuclear, y está de acuerdo con la idea de que los electrones  $2s$  y  $2p$  también se apantallan entre sí aunque en menor grado (35%). En cualquier caso, 5,85 es todavía un valor alto e indica por qué es tan difícil arrancar un electrón a un átomo de un gas noble.

La carga nuclear efectiva que actúa sobre un electrón 1s del Ne será todavía más alta, como lo indica el siguiente cálculo:

$$Z^* = 10 - (1 \times 0,30) = 9,7$$

Igualmente, la carga nuclear efectiva que actúa sobre un electrón de valencia del Kr, utilizando la ecuación 1.5 y la configuración electrónica  $(1s^2)(2s^2, 2p^6)(3s^2, 3p^6)(3d^{10})(4s^2, 4p^6)$ , es

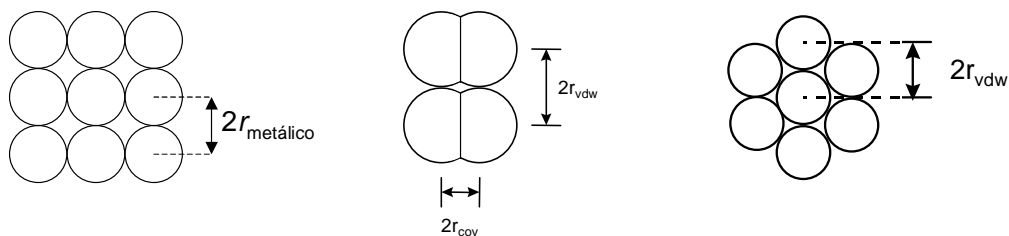
$$Z^* = 36 - [(7 \times 0,35) + (10 \times 0,85) + (18 \times 1,00)] = 7,05$$

Como vemos, la carga nuclear efectiva aumenta un poco al bajar en el grupo de los gases nobles.

### 1.3.3 Tamaño de los átomos

Como la nube electrónica de un átomo no tiene límite definido (ver, por ejemplo, la Figura 1.3), el tamaño de un átomo no se puede precisar en una forma simple y única, por lo que existen varias formas de especificar el tamaño de los átomos dependiendo de la propiedad que estemos midiendo. Consideremos en primer lugar los elementos metálicos. La estructura de los metales es muy variada, pero todos ellos comparten una característica: sus átomos están enlazados uno a otro en una extensa red tridimensional. Así que el *radio metálico* es la mitad de la distancia entre dos núcleos de dos átomos metálicos adyacentes (Figura 1.5a). Entonces, para establecer los tamaños de los átomos metálicos se determina por difracción de rayos X la distancia internuclear en el cristal y se le divide por 2. El radio aparente de un átomo, calculado de esta forma, depende hasta cierto punto de la estructura cristalina del metal. Sin embargo, las diferencias no suelen ser importantes, por lo que se puede tabular un conjunto significativo de radios atómicos.

Para elementos que existen como moléculas diatómicas simples, A–A, el *radio covalente* es la mitad de la distancia entre los núcleos de los dos átomos en una molécula específica (Figura 1.5b). En muchos casos no existe la molécula diatómica simple A–A, por lo que el radio covalente de A se obtiene indirectamente restándole el radio covalente del elemento B a la distancia internuclear en un enlace heteronuclear A–B.





(a) (b) (c)

**Figura 1.5** El radio metálico, (a), se define como la mitad de la distancia entre los centros de dos átomos adyacentes. Para moléculas diatómicas, el radio covalente, (b), se define como la mitad de la distancia entre los dos núcleos. Igualmente, el radio de van der Waals se define como la mitad de la mínima distancia entre dos átomos no enlazados. Obsérvese la diferencia entre el empaquetamiento compacto (c), en el cual seis átomos rodean a uno cualquiera, y el empaquetamiento (a) menos compacto, en el cual sólo cuatro átomos rodean a otro cualquiera. Muchos metales adoptan el empaquetamiento compacto (c) en lugar del empaquetamiento (a).

Si dos átomos de gas noble se ponen en contacto sin energía cinética que tienda a separarlos, ellos se mantendrán juntos. Las fuerzas que los mantienen juntos son las débiles fuerzas de dispersión de London. La distancia internuclear será aquella a la cual las débiles fuerzas atractivas están exactamente balanceadas por las fuerzas repulsivas de las capas electrónicas cerradas. Si los dos átomos de gas noble son idénticos, se le puede asignar a cada átomo la mitad de la distancia internuclear como su *radio no enlazado* o *radio de van der Waals*. En un cristal de argón sólido, por ejemplo, los átomos, dispuestos en un arreglo compacto (Figura 1.5c), se encuentran a una distancia mínima de 380 pm, dando un radio de van der Waals para el argón de 190 pm. El radio de van der Waals es, por lo tanto, la mitad de la menor distancia entre dos átomos equivalentes no enlazados en su disposición más estable. Desde un punto de vista algo simplificado, el radio de van der Waals de un elemento no metálico es aproximadamente el mismo que el radio del anión formado por el elemento, ya que ambos presentan al mundo exterior un octeto completo de electrones.

Aunque el radio de van der Waals de un átomo pueda parecer una cantidad simple e invariable, éste no es el caso. El tamaño de un átomo depende de cuánto éste sea comprimido por las fuerzas externas y de los efectos de los sustituyentes. Por ejemplo, en el  $\text{XeF}_4$  el radio de van der Waals del xenón parece estar más próximo a los 170 pm que al valor aceptado de 218 pm obtenido del xenón sólido.<sup>5</sup> La explicación reside en el

<sup>5</sup> En el  $\text{XeF}_4$  los átomos de Xe no se “tocan” entre sí. El estimado del radio de van der Waals debe hacerse restando el radio de van der Waals del átomo de F a la menor distancia Xe-F no nelazante, es decir, entre moléculas, más corta (320-330 pm).

hecho de que en el  $\text{XeF}_4$  el xenón se reduce de tamaño por el desplazamiento de densidad electrónica hacia el átomo más electronegativo. Además, las cargas parciales ( $\text{Xe}^{\delta+}$ ,  $\text{F}^{\delta-}$ ) pueden hacer que los átomos de Xe y F se atraigan uno al otro y se aproximen más.

La distancia internuclear en la molécula de flúor es 142 pm, más corta que la suma de los radios de van der Waals. Obviamente, la diferencia proviene de que en la formación del enlace F-F las nubes electrónicas de los átomos de flúor se superponen extensamente, mientras que entre átomos de diferentes moléculas la superposición es mínima (Figura 1.5b).

En general, el *radio atómico* de un elemento es su radio metálico, si el elemento es un metal, o su radio covalente, si el elemento es un no metal. En la Tabla 1.5 aparecen los

**Tabla 1.5** Radios atómicos de los elementos (radios metálicos para los elementos metálicos y radios covalentes para los elementos no metálicos).

IA										VIII A										
H 37*											He									
IIA												III A	IV A	V A	VIA	VII A				
Li 152	Be 111											B 90*	C 77*	N 74*	O 74*	F 71*	Ne			
Na 185*	Mg 160*											Al 143	Si 118*	P 110*	S 103*	Cl 99*	Ar			
		IIIB	VIB		VIIB		VIII B			IB	IIB									
K 231	Ca 197	Sc 164	Ti 147	V 136	Cr 130	Mn 127	Fe 126	Co 125	Ni 125	Cu 128	Zn 137	Ga 141	Ge 137	As 122*	Se 117*	Br 114*	Kr 110*			
Rb 246	Sr 215	Y 180	Zr 160	Nb 147	Mo 139	Tc 135	Ru 134	Rh 134	Pd 137	Ag 144	Cd 149	In 166	Sn 162	Sb 145*	Te 142*	I 133*	Xe 130*			
Cs 263	Ba 217	La 188	Hf 162	Ta 149	W 141	Re 137	Os 135	Ir 136	Pt 139	Au 144	Hg 150	Tl 171	Pb 175	Bi 170	Po 146*	At	Rn			
Fr	Ra	Ac																		

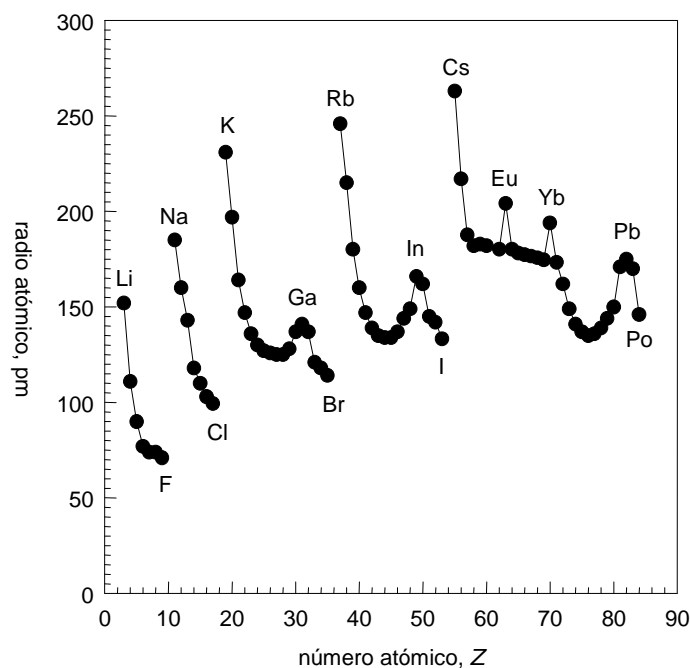
Ce 182	Pr 183	Nd 182	Pm	Sm 180	Eu 204	Gd 180	Tb 178	Dy 177	Ho 177	Er 176	Tm 175	Yb 194	Lu 173
-----------	-----------	-----------	----	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------

radios atómicos de los elementos según su posición en la tabla periódica. Estos valores también se han representado en la Figura 1.6. A pesar de los diferentes tipos de radios y de las incertidumbres en algunos de ellos, en la Tabla 1.5 y en la Figura 1.6 es evidente la existencia de ciertas tendencias periódicas. En una familia el tamaño aumenta a medida que aumenta el número atómico. En cambio, entre los elementos de una fila dada el tamaño disminuye a medida que aumenta el número atómico. Ambas tendencias se pueden explicar en base a los cambios en la estructura electrónica.

Comparando las figuras 1.3 y 1.4, observamos que el radio más probable de los orbitales tiende a aumentar al aumentar  $n$ . Oponiéndose a esta tendencia está la carga nuclear creciente, la cual tiende a contraer los orbitales. De la operación de estas dos tendencias opuestas obtenemos los siguientes resultados:

1. Dentro de una familia dada el tamaño de los átomos tiende a aumentar al pasar de un período (de una fila de la tabla periódica) al siguiente porque la carga nuclear efectiva aumenta muy lentamente. Por ejemplo, usando las reglas de Slater obtenemos los siguientes valores para  $Z^*$ :

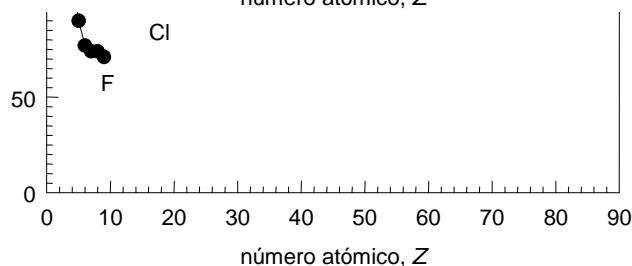
$$H = 1,0 \quad Li = 1,3 \quad Na = 2,2 \quad K = 2,2 \quad Rb = 2,2 \quad Cs = 2,2$$



**Figura**  
número

El resu  
aument

menores, una propiedad general de la tabla periódica.



una función de su

tamaño atómico

con las excepciones

2. Dentro de un período, el número cuántico principal no cambia. (Aún en los períodos largos en los cuales la ocupación de los orbitales puede ser en el

orden  $ns$ ,  $(n - 1)d$ ,  $np$  los electrones más externos siguen estando en el nivel  $n$ -ésimo). Sin embargo, la carga nuclear efectiva aumenta constantemente, ya que los electrones añadidos a la capa de valencia no se apantallan efectivamente entre sí. Para el segundo período, por ejemplo, las cargas nucleares efectivas son:

$$\text{Li} = 1,3 \quad \text{Be} = 1,95 \quad \text{B} = 2,60 \quad \text{C} = 3,25 \quad \text{N} = 3,90 \quad \text{O} = 4,55 \quad \text{F} = 5,20 \quad \text{Ne} = 5,85$$

Como resultado, hay una contracción progresiva de izquierda a derecha. El efecto neto de las tendencias de arriba hacia abajo y de izquierda a derecha es una variación discontinua del tamaño atómico. Hay una contracción constante al aumentar el número atómico hasta que hay un aumento en el número cuántico principal. Esto produce un aumento brusco del tamaño seguido de una nueva contracción.

Otra expresión cuantitativa del tamaño es el radio iónico. En la Tabla 1.6 aparecen los radios iónicos de los elementos. Es evidente que en cualquier serie isoelectrónica, es decir, en cualquier serie de iones que tienen el mismo número de electrones como, por ejemplo,  $\text{N}^{3-}$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ , el radio iónico disminuye a medida que aumenta el número atómico. De hecho, esto es lo que cabe esperar porque a medida que aumenta la carga nuclear, permaneciendo constante el apantallamiento, la nube electrónica tiene que contraerse. Los valores dados también indican que en una familia dada el tamaño iónico aumenta a medida que aumenta el número atómico. Una característica particularmente interesante de esta tendencia es la perceptible disminución de la velocidad de cambio en, por ejemplo, el grupo IA después del K. La razón es la presencia de la primera serie de transición entre el potasio y el rubidio ya que, a medida que estos elementos adicionales entran en la tabla periódica, la creciente carga nuclear tiende a hacer que los átomos y sus iones se contraigan. Este fenómeno se conoce con el nombre de *contracción escándida*.

**Tabla 1.6** Radios iónicos de los elementos para número de coordinación 6 (en pm).<sup>a</sup>

IA						VIIIA
H						He
Li <sup>+</sup>	IIA					
90	Be <sup>2+</sup>					Ne
	59					
		IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA
		B <sup>3+</sup>	C <sup>4+</sup>	N <sup>3-</sup>	O <sup>2-</sup>	F <sup>-</sup>
		41	30	132 <sup>b</sup>	126	119

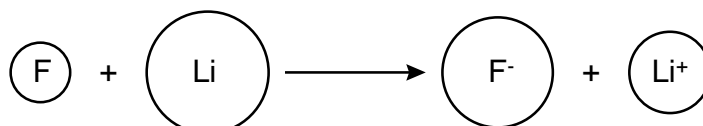
Na <sup>+</sup> 116	Mg <sup>2+</sup> 86	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB	VIIIIB			IB	IIB	Al <sup>3+</sup> 67,5	Si <sup>4+</sup> 54	P <sup>3-</sup> 212	S <sup>2-</sup> 170	Cl <sup>-</sup> 167	Ar
K <sup>+</sup> 152	Ca <sup>2+</sup> 114	Sc <sup>3+</sup> 88,5	Ti <sup>3+</sup> 81	V <sup>3+</sup> 78	Cr <sup>3+</sup> 75,5	Mn <sup>2+</sup> 97	Fe <sup>2+</sup> 92	Co <sup>2+</sup> 88,5	Ni <sup>2+</sup> 83	Cu <sup>2+</sup> 87	Zn <sup>2+</sup> 88	Ga <sup>3+</sup> 76	Ge <sup>4+</sup> 67	As <sup>3+</sup> 72	Se <sup>2-</sup> 184	Br <sup>-</sup> 182	Kr
Rb <sup>+</sup> 166	Sr <sup>2+</sup> 132	Y <sup>3+</sup> 104	Zr <sup>4+</sup> 86	Nb <sup>3+</sup> 86	Mo <sup>3+</sup> 83	Tc <sup>4+</sup> 78,5	Ru <sup>3+</sup> 82	Rh <sup>3+</sup> 80,5	Pd <sup>2+</sup> 100	Ag <sup>+</sup> 129	Cd <sup>2+</sup> 109	In <sup>3+</sup> 94	Sn <sup>4+</sup> 83	Sb <sup>3+</sup> 90	Te <sup>2-</sup> 207	I <sup>-</sup> 206	Xe
Cs <sup>+</sup> 181	Ba <sup>2+</sup> 149	La <sup>3+</sup> 117	Hf <sup>4+</sup> 85	Ta <sup>3+</sup> 86	W <sup>4+</sup> 80	Re <sup>4+</sup> 77	Os <sup>4+</sup> 77	Ir <sup>3+</sup> 82	Pt <sup>2+</sup> 94	Au <sup>3+</sup> 99	Hg <sup>2+</sup> 116	Tl <sup>+</sup> 164	Pb <sup>2+</sup> 133	Bi <sup>3+</sup> 117	Po <sup>4+</sup> 108	At	Rn
Fr <sup>+</sup> 194	Ra <sup>2+</sup> 162 <sup>c</sup>	Ac <sup>3+</sup> 126															

		†	Ce 115	Pr 113	Nd 112	Pm 111	Sm 110	Eu 109	Gd 108	Tb 106	Dy 105	Ho 104	Er 103	Tm 102	Yb 101	Lu 100	
		‡	Th 108	Pa 104	U 103	Np 101	Pu 100	Am 99	Cm 99	Bk 97	Cf 96	Es	Fm	Md	No	Lw	

<sup>a</sup> Los valores de los radios son para spin alto cuando exista esta posibilidad (ver Sección 9.6.1). Los radios de los lantánidos y actínidos son para los iones M<sup>3+</sup> y M<sup>4+</sup>, respectivamente. <sup>b</sup>Número de coordinación 4. <sup>c</sup>Número de coordinación 8.

Los elementos lantánidos evidencian claramente cómo disminuye el tamaño iónico a lo largo de una serie de transición. En los catorce elementos que siguen al lantano se añade electrones 4*f* para dar configuraciones electrónicas del tipo 5*s*<sup>2</sup>5*p*<sup>6</sup>4*f*<sup>*n*</sup>6*s*<sup>2</sup>. Todos los lantánidos forman iones M<sup>3+</sup> en los cuales se han perdido los dos electrones 6*s* y uno de los electrones 4*f*. Como se observa en la Tabla 1.6, el tamaño de éstos disminuye progresivamente a medida que aumenta el número atómico. Esta disminución se conoce con el nombre de *contracción lantánida*, y es la causa directa de varias características de la química de los elementos de transición que siguen a los lantánidos. Así, después del lantano, los cationes de igual carga de los elementos de la segunda y la tercera serie de transición tienen prácticamente el mismo tamaño, y esta tendencia es evidente hasta por lo menos el grupo VIIIIB.

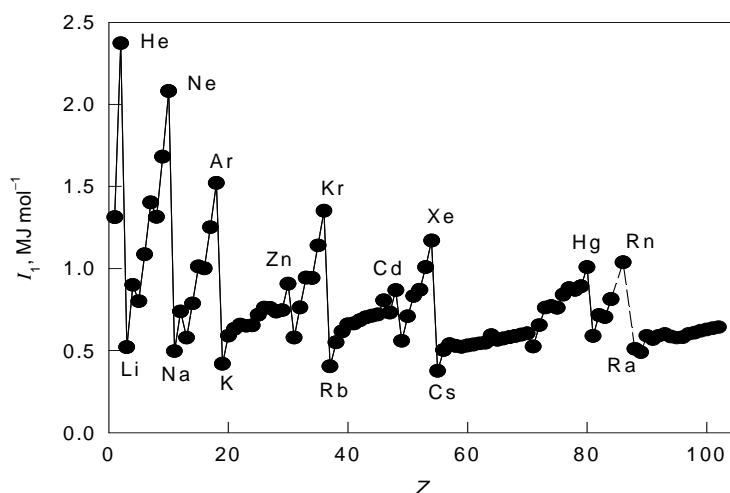
Debido a que al quitar un electrón de un átomo neutro para formar un catión la carga nuclear permanece constante, los electrones remanentes sentirán una carga nuclear efectiva mayor (disminuye el apantallamiento), por lo que los cationes son más pequeños que los átomos de los cuales provienen. Por la misma razón, a medida que aumenta la carga positiva de un catión de un elemento, su tamaño disminuye. Por ejemplo el radio covalente del átomo de hierro y los radios de sus iones +2 y +3 son 125, 92 y 78,5 pm, respectivamente. Análogamente, la adición de un electrón a un átomo para formar un anión va acompañado de un aumento sustancial del tamaño del anión con respecto al tamaño del átomo del cual proviene. La consecuencia de estos efectos se ilustra en la Figura 1.7 para litio y flúor.



**Figura 1.7** Cambio de tamaño de los átomos de flúor y litio al transformarse en los respectivos iones.

### 1.3.4 Energía de ionización

En la Figura 1.8 se muestra las primeras energías de ionización de los elementos en función del número atómico. Como se observa, la energía de ionización tiende a aumentar a lo largo de cualquier fila de la tabla periódica. La razón es simple. Al pasar de un elemento al siguiente a lo largo de una fila, se agrega un protón al núcleo y un electrón a la capa de valencia. Como los electrones que están en la misma capa no se apan-



**Figura 1.8** Primeras energías de ionización de los elementos en función del número atómico.

tallan eficientemente, hay un aumento de la carga nuclear efectiva (ver p 18), los electrones de la capa de valencia están más fuertemente unidos al núcleo y la energía de ionización aumenta. Este aumento, sin embargo, no es perfectamente regular. Por ejemplo, al pasar del litio al neón a lo largo de la segunda fila de la tabla periódica observamos que tanto del berilio al boro como del nitrógeno al oxígeno hay un descenso en la energía de ionización. En el primer caso el descenso se debe a que mientras que en el berilio, con la configuración electrónica  $2s^2$  de la capa de valencia, estamos ionizando un electrón  $2s$ , en el boro, con la configuración  $2s^2 2p^1$ , el electrón que se ioniza es el electrón  $2p$  menos estable. Para el nitrógeno, la configuración electrónica de la capa de valencia es  $2s^2 2p^3$ . Esta configuración electrónica de capa

semillena es bastante estable porque cada electrón está en una región del espacio diferente (diferentes orbitales) minimizando sus repulsiones mutuas, y porque todos los electrones tienen sus spines desapareados maximizando la energía de intercambio. Al pasar al oxígeno, necesariamente hay que aparear al electrón adicional en uno de los orbitales parcialmente ocupados. Esto aumenta la repulsión interelectrónica, disminuye la energía de intercambio y desestabiliza al electrón, con el consiguiente descenso de la energía de ionización.

También se observa en la Figura 1.8 que la energía de ionización disminuye al bajar en un grupo porque al pasar de un grupo al siguiente, aunque hay un pequeño aumento de la carga nuclear efectiva, los electrones de la capa de valencia se encuentran en orbitales cada vez más alejados del núcleo. Como consecuencia, están menos atraídos por el núcleo y se necesita menor energía para ionizarlos.

Estas dos tendencias, aumento de la energía de ionización al avanzar de izquierda a derecha a lo largo de un período y disminución de la misma al bajar en un grupo, tienen consecuencias importantes. Como dentro de cada período los mínimos se encuentran en los metales alcalinos y los máximos en los gases nobles, el carácter metálico está asociado con energías de ionización bajas, y el aumento de la energía de ionización a lo largo de una fila está relacionado con la desaparición del carácter metálico. Igualmente, el descenso de la energía de ionización al bajar en un grupo está relacionado con la aparición de las propiedades metálicas a medida que aumentan los números atómicos en los grupos IIIA a VIA. Así, el carbono, con una energía de ionización de  $1086,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ , es un no metal típico, silicio y germanio, con energías de ionización de  $786,5$  y  $762,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ , respectivamente, son semimetales, y estaño y plomo, con energías de ionización de  $708,6$  y  $715,5$ , respectivamente, son metales.

### 1.3.5 Afinidades electrónicas

La *afinidad electrónica*,  $AE$ , es el cambio de energía que acompaña a la adición de un electrón a un átomo gaseoso:



Es más difícil hacer generalizaciones con respecto al comportamiento periódico de las afinidades electrónicas que de las energías de ionización porque hay que tomar en cuenta dos factores, la estabilización del electrón extra por la carga nuclear y la

desestabilización de ese mismo electrón por las repulsiones con los electrones que ya están en el átomo. No obstante, los datos de la Tabla 1.7 muestran que las afinidades electrónicas siguen las mismas tendencias periódicas que las energías de ionización: se hacen más negativas (más favorables) a medida que avanzamos a lo largo de una fila de la tabla periódica y menos negativas a medida que descendemos en un grupo. Aparentemente, a lo largo de una fila predomina el aumento de la carga nuclear, y por lo tanto la estabilización del electrón añadido, sobre el aumento de la repulsión interelectrónica. Al descender en un grupo es cada vez menos favorable la adición de un electrón a un átomo porque, a pesar del pequeño incremento en la carga nuclear efectiva, el electrón añadido va a estar cada vez más alejado del núcleo y, por lo tanto, menos estabilizado por dicha carga nuclear. En consecuencia, los elementos con energías de ionización altas tienden a tener también afinidades electrónicas negativas altas. La variación de las

**Tabla 1.7** Afinidades electrónicas de los átomos gaseosos de los elementos (en  $\text{kJ mol}^{-1}$ )

IA																VIII A	
H -73	IIA															He ~0	
Li -60	Be ~0											B -27	C -122	N 7	O -141	F -328	Ne ~0
Na -53	Mg ~0	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII B			IB	II B	Al -44	Si -134	P -72	S -200	Cl -349	Ar ~0
K -48	Ca ~0	Sc -18	Ti -20	V -50	Cr -64	Mn ~0	Fe -24	Co -70	Ni -111	Cu -118	Zn ~0	Ga -29	Ge -120	As -77	Se -195	Br -325	Kr ~0
Rb -47	Sr ~0	Y -30	Zr -50	Nb -100	Mo -100	Tc -70	Ru -110	Rh -120	Pd -60	Ag -126	Cd ~0	In -29	Sn -121	Sb -101	Te -190	I -295	Xe ~0
Cs -46	Ba ~0	La -50	Hf ~0	Ta -60	W -60	Re -15	Os -110	Ir -160	Pt -205	Au -223	Hg ~0	Tl -30	Pb -110	Bi -110	Po -180	At -270	Rn ~0

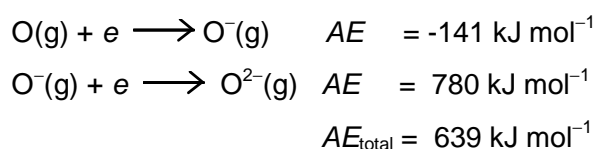
energías de ionización y de las afinidades electrónicas con el número atómico explica el hecho de que los no metales tengan mayores tendencias a adquirir electrones y menor tendencia a perderlos que los metales y los semimetales.

A pesar de las tendencias periódicas observadas, al igual que ocurre con las energías de ionización, hay algunas excepciones notables. Nitrógeno, oxígeno y flúor tienen afinidades electrónicas menos negativas que fósforo, azufre y cloro, respectivamente, y esta aparente anomalía es el resultado del pequeño tamaño de los elementos de la segunda fila con la consiguiente mayor repulsión electrón-electrón en ellos. También se puede observar algunas excepciones a lo largo de los períodos. Por ejemplo, al ir de los elementos del grupo IA a los elementos del grupo IIA las afinidades



electrónicas son menos favorables, y lo mismo sucede al ir de los elementos del grupo IVA a los elementos del grupo VA. La primera de estas excepciones se debe a que en un elemento del grupo IIA el electrón entrante debe ocupar un orbital  $np$  el cual es de mayor energía que el orbital  $ns$  que ocupará el electrón entrante en un elemento del grupo IA. La segunda excepción se debe a que el electrón entrante en un elemento del grupo IVA ocupará el orbital  $np$  vacío, mientras que para un elemento del grupo VA el nuevo electrón se debe colocar en un orbital  $np$  ya ocupado. Consecuentemente, en el segundo caso la repulsión electrón-electrón y la pérdida de energía de intercambio hace más difícil aceptar al electrón entrante, por lo que se liberará menos energía de lo esperado basándose solamente en el aumento de la carga nuclear efectiva.

Se debe tener en cuenta que aunque la aceptación de un electrón por parte de los no metales sea inicialmente exotérmica, la adición de un segundo electrón es endotérmica. De hecho, para iones dinegativos como el  $O^{2-}$  o el  $S^{2-}$ , la afinidad electrónica total es positiva:



### 1.3.6 Electronegatividades

Pauling observó que las energías de enlace de los enlaces heteronucleares A–B son considerablemente mayores que los promedios de las energías correspondientes a los enlaces homonucleares A–A y B–B. Por ejemplo, la energía del enlace As–Cl ( $310 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) es mucho mayor que la energía del enlace As–As ( $167 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) y del enlace Cl–Cl ( $243,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Pauling atribuyó ese aumento de la energía del enlace heteronuclear al carácter iónico parcial del enlace debido a la mayor atracción de los electrones del enlace por parte de un átomo que por parte del otro:



Pauling definió entonces la *electronegatividad* de un átomo como la capacidad de dicho átomo, en una molécula, de atraer los electrones hacia sí, y creó una escala de electronegatividades por medio de la ecuación

$$E(A-B) = \frac{1}{2}[E(A-A) + E(B-B)] + 96(\chi_A - \chi_B)^2 \quad (1.7)$$

en donde  $\chi_A$  y  $\chi_B$  son las electronegatividades de los átomos A y B, y las energías de enlace se expresan en  $\text{kJ mol}^{-1}$ . A pesar de ello, las electronegatividades generalmente se toman como números adimensionales.

En la Tabla 1.8 aparecen los valores de las electronegatividades de Pauling. Como la ecuación 1.7 sólo da diferencias, hay que tomar un valor de electronegatividad como referencia. Pauling asignó al hidrógeno el valor  $\chi_H = 2,05$  y en base a este valor calculó los restantes. R. S. Mulliken ha propuesto una definición más fundamental de electronegatividad: el promedio de la energía de ionización y la afinidad electrónica de un átomo. Los valores de Mulliken se dividen por un factor de proporcionalidad para obtener valores

**Tabla 1.8** Electronegatividades de Pauling para los átomos de los elementos.<sup>a</sup>

IA																				VIII A	
H 2,20	IIA															III A	IV A	VA	VIA	VII A	He
Li 0,98	Be 1,57											B 2,04	C 2,55	N 3,04	O 3,44	F 3,98	Ne				
Na 0,93	Mg 1,31	III B	IV B	VB	VIB	VII B	VIII B		IB	IIB	Al 1,61	Si 1,90	P 2,19	S 2,58	Cl 3,16	Ar					
K 0,82	Ca 1,00	Sc 1,36	Ti 1,54	V 1,63	Cr 1,66	Mn 1,55	Fe 1,83	Co 1,88	Ni 1,91	Cu 2,00	Zn 1,65	Ga 1,81	Ge 2,01	As 2,18	Se 2,55	Br 2,96	Kr 3,00				
Rb 0,82	Sr 0,95	Y 1,22	Zr 1,33	Nb 1,60	Mo 2,24	Tc 1,90	Ru 2,20	Rh 2,28	Pd 2,20	Ag 1,93	Cd 1,69	In 1,78	Sn 1,80	Sb 2,05	Te 2,10	I 2,66	Xe 2,60				
Cs 0,79	Ba 0,89	La 1,10	Hf 1,30	Ta 1,50	W 2,36	Re 1,90	Os 2,20	Ir 2,20	Pt 2,28	Au 2,54	Hg 2,00	Tl 1,62	Pb 1,87	Bi 2,02	Po 2,00	At 2,20	Rn				
Fr 0,70	Ra 0,90	Ac 1,10																			

<sup>a</sup>Valores calculados por A. L. Allred, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1961**, 17, 215, usando el método termoquímico de Pauling y datos más recientes. Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Sn y Pb en estado de oxidación II. Ga y As en estado de oxidación III. Ge y Mo en estado de oxidación IV. Tl en estado de oxidación I. Los valores para los gases nobles son de L. C. Allen y J. E. Huheey, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1980**, 42, 1523.

de las mismas magnitudes que los de Pauling. Se ha propuesto muchas otras definiciones de electronegatividad basadas en distintos parámetros experimentales.

Los valores de la Tabla 1.8 muestran las mismas tendencias periódicas que las energías de ionización y las afinidades electrónicas. Así, la electronegatividad aumenta a lo largo de una fila y disminuye a lo largo de una columna a medida que aumenta el

número atómico. Estas tendencias hacen del flúor el elemento más electronegativo y del francio el menos electronegativo. También se puede observar que dentro de los grupos principales los elementos con electronegatividades similares están en diagonal dentro de la tabla periódica, siguiendo la misma tendencia que separa a los metales de los no metales.

Como a medida que aumenta la diferencia en electronegatividades entre dos átomos aumenta el carácter iónico del enlace, se ha propuesto la siguiente regla empírica para estimar el carácter iónico de un enlace:

$$\% \text{ carácter iónico} = \frac{(|\chi_A - \chi_B|)}{2} \times 100 \text{ si } |\chi_A - \chi_B| < 2$$

$$100\% \text{ si } |\chi_A - \chi_B| \geq 2 \quad (1.8)$$

Sin embargo, en la práctica, las diferencias de electronegatividades sólo sirven como guía cualitativa de la separación de cargas en un enlace. Los valores de la Tabla 1.8, por ejemplo, predicen que los enlaces C–H no deben ser muy polares, que los enlaces N–H y O–H deben ser bastante polares, y que en el enlace Li–H el átomo de hidrógeno debe ser más negativo que el átomo de litio. En cambio, aunque las electronegatividades del carbono y del oxígeno predicen que el enlace C–O en el monóxido de carbono debe ser bastante polar y que el átomo más negativo debe ser el oxígeno, el momento dipolar del monóxido de carbono es prácticamente cero y las medidas espectroscópicas muestran que el átomo de oxígeno es algo más positivo que el átomo de carbono. Por otra parte, en las moléculas que contienen el grupo carbonilo (>C=O), el enlace C–O es bastante polar y el oxígeno es el átomo más negativo. Es evidente, entonces, que la electronegatividad depende de otros factores no tomados en cuenta por la expresión de Pauling, como son la naturaleza de los otros grupos enlazados al átomo en consideración, la naturaleza de los orbitales enlazantes (o la hibridación), etc.

### 1.3.7 Estados de oxidación

Los estados de oxidación de los elementos representativos tienen una relación simple con las configuraciones electrónicas de los átomos. Muchos de los estados de oxidación corresponden a la pérdida o ganancia por el átomo de los electrones

necesarios para adquirir, al menos formalmente, la configuración electrónica de capa completa  $ns^2np^6$  (configuración de gas noble) o  $ns^2np^6nd^{l^0}$  (configuración de pseudogas noble). Esta tendencia es particularmente clara en los grupos IA y IIA y entre los miembros más ligeros del grupo IIIA. En el grupo IIIA la configuración electrónica de valencia de los átomos es  $ns^2np^1$ , y la pérdida de tres electrones para formar el estado de oxidación +3 da como resultado iones que tienen las configuraciones de capa cerrada  $(n-1)s^2(n-1)p^6$  o  $(n-1)s^2(n-1)p^6(n-1)d^{l^0}$ . Sin embargo, en los elementos indio y talio también se presenta el estado de oxidación +1, el cual corresponde a la pérdida del electrón  $np$  solamente y da como resultado la configuración  $ns^2$  del  $In^+$  y del  $Tl^+$ . Los estados de oxidación que corresponden a la pérdida de los electrones  $np$  y a la retención de los electrones  $ns$  también se presentan en los elementos más pesados de los grupos IVA a VIIA. Así, el estaño y el plomo, con la configuración  $ns^2np^2$ , presentan estados de oxidación +2 y +4; el fósforo, arsénico, antimonio y bismuto, con la configuración  $ns^2np^3$ , tienen estados de oxidación +3 y +5; etc.

En cualquiera de los grupos IIIA a VIIA, donde hay dos o más estados de oxidación positivos, los estados de oxidación inferiores tienden a ser más estables a medida que se baja en el grupo. Así, la química del carbono, silicio y germanio es casi exclusivamente la química del estado de oxidación +4, mientras que para el estaño y, en particular, para el plomo el estado de oxidación +2 es más importante que el estado de oxidación +4. Igualmente, mientras que el estado de oxidación +5 es muy importante en la química del nitrógeno, fósforo y arsénico, lo es menos para el antimonio, y para el bismuto el estado de oxidación +3 es el más importante.

Este fenómeno, la existencia de estados de oxidación dos unidades menor que la valencia del grupo, se ha atribuido al llamado *efecto del par s inerte*, es decir, a la resistencia del par de electrones  $ns$  a perderse o a participar en la formación de enlaces covalentes. De hecho, se ha llegado a sugerir que la baja reactividad del mercurio metálico se debe a que los únicos electrones de enlace que posee son los "electrones 6s inertes".

En realidad, el concepto de par inerte dice muy poco, si es que dice algo, acerca de las razones para la estabilidad de los estados de oxidación inferiores. Como se puede observar en la Tabla 1.9, en los elementos más pesados los electrones  $s$  no presentan una estabilidad excepcional. Aunque los electrones 6s están estabilizados en alrededor de  $300 \text{ kJ mol}^{-1}$  con respecto a los electrones 5s, ésta no puede ser la causa del efecto del par inerte ya que los electrones 4s del galio y del germanio tienen energías de

ionización aún mayores, y estos elementos no muestran el efecto pues los compuestos de Ga(I) y Ge(II) son muy inestables.

Existen dos aspectos principales que permiten racionalizar, al menos parcialmente, el efecto del par inerte. Uno es la tendencia de las energías de ionización a disminuir al descender en un grupo dado. Como ya vimos (Sección 1.3.4), se espera un descenso generalizado debido al incremento en el tamaño atómico. Como se observa en la Tabla

**Tabla 1.9** Energías de ionización de los electrones  $ns$  de los elementos de los grupos IIIA y IVA (en  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) y energías de enlace (en  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) de los cloruros de los elementos del grupo IIIA.

$n$	IIIA	$I_2 + I_3$	IVA	$I_3 + I_4$	$2D_{\text{M-Cl}}$
2	B	6090	C	10820	912
3	Al	4550	Si	7580	841
4	Ga	4940	Ge	7710	708
5	In	4520	Sn	6870	656
6	Tl	4840	Pb	7160	

1.9, la disminución del boro al aluminio es evidente, pero el galio y el talio tienen valores más altos de lo esperado. ¿Por qué ocurre esto? Quizás la mejor explicación es que los electrones  $4s$ ,  $5s$  y  $6s$  del Ga, In y Tl, respectivamente, no están muy apantallados de la carga nuclear por los subniveles  $d$  y  $f$  llenos. Podemos encontrar evidencia en apoyo a esta conclusión en la variación periódica de los radios atómicos. En las Tablas 1.5 y 1.6 observamos que parece haber una disminución generalizada de los radios de los elementos de transición al ir de izquierda a derecha a lo largo de una fila, y que igual cosa ocurre con los elementos lantánidos. Obsérvese también que los elementos anteriores al mercurio, debido a la contracción lantánida, son muy similares en tamaño a sus congéneres inmediatamente superiores (los elementos que preceden al cadmio). Por ejemplo, los radios de van der Waals de la plata (antes de los elementos lantánidos) y del oro (después de los lantánidos) son iguales. Esto es una indicación de que los electrones  $nf$  y  $nd$ , no sólo no se apantallan unos a otros del núcleo (como es de esperar) sino que, por ser poco penetrantes, tampoco apantallan muy bien a los electrones más externos que ellos. Si lo hiciesen, los elementos que siguen a los lantánidos serían más grandes de lo que son. ¿Cuál es el significado de esto con respecto al par inerte? Simplemente significa que los electrones  $4s$ ,  $5s$  y  $6s$  reciben una mayor carga nuclear efectiva de la esperada y, en consecuencia, son más estables.

El segundo aspecto en la explicación del efecto del par inerte es la tendencia en las energías de enlace a ir disminuyendo en un grupo. Las energías de enlace para los

cloruros de los elementos del grupo IIIA, las cuales tomaremos como representativas, también se muestran en la Tabla 1.9. Esperamos una disminución en las energías de enlace al bajar en el grupo debido al aumento en el tamaño atómico y, por lo tanto, en las distancias de enlace. En consecuencia, los electrones enlazantes, en la región de superposición de los orbitales de valencia de estos átomos grandes, estarán más lejos de los núcleos de los átomos por lo que tendrán menor tendencia a mantener enlazados a los dos núcleos.

La combinación de estos efectos: (1) las energías de ionización más altas de lo esperado para el Ga, In y el Tl, y (2) las energías de enlace más bajas para los compuestos que contienen estos elementos, es, al menos parcialmente, responsable del efecto del par inerte. En otras palabras, para estos elementos, el gasto energético involucrado en la promoción  $s^2p^n \rightarrow s^1p^{n+1}$  al ir del estado de oxidación inferior al superior no se compensa con la energía liberada durante la formación de los dos enlaces adicionales.

Mientras que para los metales sólo son importantes los estados de oxidación positivos, y para los semimetales éstos son los más importantes, los estados de oxidación negativos aparecen en el grupo VA y son los más comunes entre los no metales. Así, en nitrógeno y el fósforo forman nitruros y fosfuros que contienen los iones  $N^{3-}$  y  $P^{3-}$ , respectivamente, pero el estado de oxidación -3 es mucho menos importante en la química del arsénico y del antimonio, y es prácticamente inexistente en la química del bismuto. En el grupo VIA el estado de oxidación -2 es importante para todos los elementos, pero es relativamente más importante para los miembros más ligeros del grupo que para los más pesados. Lo mismo se puede decir del estado de oxidación -1 que presentan los elementos del grupo VIIA. Esta importancia de los estados de oxidación negativos de los no metales más ligeros está de acuerdo con sus electronegatividades relativamente altas.

Los elementos de transición presentan gran número de estados de oxidación, pero existen algunas regularidades y tendencias. Los estados de oxidación máximos que se observan en las familias del escandio al manganeso, grupos IIIB a VIIB, corresponden a la pérdida o participación en enlace de todos los electrones que exceden la configuración del gas noble que les precede. Por ejemplo, los miembros de la familia del escandio tienen la configuración [gas noble]  $(n - 1)d^1ns^2$ , y sólo presentan el estado de oxidación +3. Igualmente, los miembros de la familia del manganeso tienen la configuración [gas noble]  $(n - 1)d^5ns^2$ , y tienen el estado de oxidación máximo +7.

Entonces, en los elementos de transición que tienen como máximo cinco electrones *d*, el estado de oxidación máximo es igual al número de grupo. En cambio, en los elementos de la primera serie de transición con más de cinco electrones *d* son raros los estados de oxidación superiores a +3. Así, la química del hierro, configuración de valencia  $3d^64s^2$ , está prácticamente limitada a los estados de oxidación +2 y +3, mientras que el estado de oxidación +6 es raro y no se conoce el estado de oxidación +8.

Otra generalización sobre los elementos de transición es que entre los miembros de cualquier familia, a diferencia de lo que ocurre entre los miembros de los grupos principales, los estados de oxidación superiores se hacen relativamente más importantes a medida que aumenta el número atómico. La química del cromo, por ejemplo, es la química de los estados de oxidación +2, +3 y +6, siendo el estado de oxidación +3 el más importante, mientras que la química del molibdeno y del tungsteno es principalmente la del estado de oxidación +6.