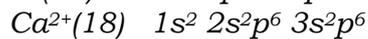
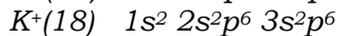
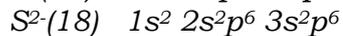
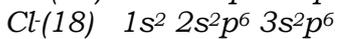
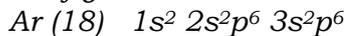




**Universitat de les Illes Balears**  
**Departament de Química**

1. Ordenar de mayor a menor los radios atómicos de los elementos e iones siguientes: Ar, Cl<sup>-</sup>, S<sup>2-</sup>, K<sup>+</sup> y Ca<sup>2+</sup>. Explica el por qué de esta ordenación

*Configuración electrónica de los elementos e iones en cuestión:*



*Todos estos átomos e iones tienen el mismo número de electrones, es decir son isoelectrónicos y por tanto, en su estado fundamental, tienen la misma configuración electrónica.*

*El tamaño del átomo viene determinado por el tamaño de su orbital más externo, en este caso el 3p (igual en todos ellos). El tamaño de un orbital depende fuertemente del número cuántico n, algo menos de l y de la carga nuclear Z, de manera que, para igual n y l, el tamaño es tanto menor cuanto mayor sea Z.*

$$\bar{r}_{n,l} = \frac{n^2 a_0}{Z_{ef}} \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left[ 1 - \frac{l(l+1)}{n^2} \right] \right\}$$

*Teniendo en cuenta el número atómico de los diferentes átomos e iones:  $_{16}\text{S}^{2-}$ ,  $_{17}\text{Cl}^-$ ,  $_{18}\text{Ar}$ ,  $_{19}\text{K}^+$  y  $_{20}\text{Ca}^{2+}$ , las Z<sub>ef</sub> del orbital de valencia de estos átomos e iones debe ser:*

$$Z_{ef}(\text{S}^{2-}) < Z_{ef}(\text{Cl}^-) < Z_{ef}(\text{Ar}) < Z_{ef}(\text{K}^+) < Z_{ef}(\text{Ca}^{2+})$$

*y, de acuerdo con los establecido previamente,*

$$r(\text{S}^{2-}) > r(\text{Cl}^-) > r(\text{Ar}) > r(\text{K}^+) > r(\text{Ca}^{2+})$$

*Es decir, para un conjunto de átomos e iones isoelectrónicos, los iones negativos son los de mayor tamaño, tanto mayor cuanto mayor es su carga negativa neta, mientras que los cationes son los átomos de menor tamaño, tanto menor, cuanto mayor es su carga positiva neta.*

2. Ordenar según su carácter metálico creciente los siguientes elementos: 8, 14, 11 y 19. Explica el por qué de la ordenación

Una de las propiedades característica de los metales es que forman fácilmente cationes, es decir tienen bajos potenciales de ionización. Un elemento tendrá tanto más carácter metálico cuanto menor potencial de ionización tenga.

El  $Z=8$  es el oxígeno, con una configuración electrónica  $1s^2 2s^2 p^4$

El  $Z=11$  es el Na, con una configuración  $1s^2 2s^2 p^6 3s^1$

El  $Z=14$  es el Si, con una configuración  $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^2$

El  $Z=19$  es el K, con una configuración  $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 4s^1$

Los menores potenciales de ionización en los periodos de la tabla periódica corresponden a los elementos alcalinos, en este caso el Na (11) y el K (19), ya que su electrón de valencia comienza una nueva capa y estará bastante apantallado por el resto de los electrones del átomo que serán todos internos. Dentro de los alcalinos, el potencial de ionización es tanto menor cuanto mayor sea el número cuántico  $n$  del electrón de la capa de valencia, (en este caso el K) ya que, cuanto mayor sea el número cuántico  $n$ , mayor será el tamaño del orbital y más lejos estará el electrón del núcleo, por tanto, comparativamente menos atraído electrostáticamente por el núcleo

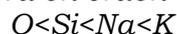
Los otros dos elementos, O (8) y Si (14) no tienen carácter metálico, están situados a la derecha de la tabla periódica.

El oxígeno tiene su subcapa  $p$  casi llena, lo que quiere decir que estos cuatro electrones estarán poco apantallados entre sí y por tanto bastante atraídos electrostáticamente por el núcleo. Resulta, además, que el electrón que habría que quitar del átomo para formar el catión está en un orbital con  $n=2$ , menor que cualquiera de los valores de  $n$  del electrón más externo de los otros átomos que se comparan, por lo que tendrá un tamaño menor y una mayor fuerza electrostática entre núcleo y electrón. Será por tanto el elemento con menor carácter metálico.

El electrón más externo del Si también es un electrón  $p$ , pero es un  $3p$ , lo cual quiere decir que tiene dos capas internas  $L$  y  $M$  completas que le apantallarán bastante, y un tamaño orbital mayor que el  $2p$  por lo que previsiblemente la interacción electrostática con el núcleo será menor en el Si que en el O aunque mayor que en el Na.

La interacción electrostática núcleo-electrón más externo es mayor en el Si que en el Na porque, aunque los dos tienen un  $n=3$ , en el Na la capa que se empieza a formar sólo tiene 1 electrón que estará bastante apantallado por las capas internas, mientras que en el Si ya hay otros 3 electrones en la misma capa  $M$  que apantallan sólo parcialmente al electrón más externo por lo que el radio atómico ha debido disminuir apreciablemente y la carga efectiva aumentar y en consecuencia la interacción colombiana habrá aumentado.

Por tanto y teniendo en cuenta el primer potencial de ionización que se hace corresponder con el carácter metálico, podemos predecir que el carácter metálico de estos elementos será en orden creciente.



3. Ordenar los siguientes elementos en orden creciente de su afinidad electrónica: Li, Ba, P, N, F. Explica el por qué de la ordenación

Igual que en las anteriores cuestiones, razonaremos de acuerdo a la configuración electrónica de los átomos cuyas propiedades hemos de comparar

Li:  $1s^2 2s^1$

Ba:  $[\text{Xe}] 6s^2$

P:  $[\text{Ne}] 3s^2 3p^3$

N:  $[\text{He}] 2s^2 2p^3$

F:  $[\text{He}] 2s^2 2p^5$

Un elemento tendrá una alta afinidad electrónica si el electrón que toma el átomo neutro para transformarse en anión está fuertemente atraído por el núcleo, lo que se consigue si se sitúa en orbitales con valores de  $n$  pequeños lo cual quiere decir que están cerca del núcleo. De acuerdo con este razonamiento los elementos con mayores afinidades electrónicas habrían de ser el Li, el N y el F ( $n=2$ ).

Además, un elemento tendrá una alta afinidad electrónica si el electrón que toma el átomo neutro para transformarse en anión se sitúa en una capa que esté casi llena, puesto que al estar poco apantallado por los electrones de su misma capa tendrá una mayor carga nuclear efectiva. De acuerdo con este razonamiento el Li habría de tener menor afinidad electrónica que el N y éste menor que la del F.

Si seguimos con estas líneas de razonamiento, el elemento de menor afinidad electrónica ha de ser el Ba, ya que debe situar su electrón en un orbital  $6p$ , con valor de  $n$  muy alto y comenzando una subcapa ( $p$ ) que estará bastante apantallada por la subcapa  $6s^2$  completa. De hecho, todos los alcalinotérreos tienen afinidades electrónicas muy bajas, aunque esta tendencia se va atenuando a medida que se va descendiendo en la tabla periódica y aumentando el número de series de transición completas, dada la poca efectividad del apantallamiento de los electrones  $d$ . Se espera, por tanto que este elemento tenga una afinidad electrónica próxima a cero.

El P que tiene una configuración electrónica equivalente al N. De acuerdo con lo que acabamos de razonar debería tener una afinidad electrónica inferior a la del N (menor energía exotérmica), ya que el electrón entrante se sitúa en un orbital  $3p$ , más lejos del núcleo que un  $2p$ . Por tanto y a grandes rasgos por orden creciente de afinidad electrónica podríamos ordenar:



(Hemos definido que cuanto más exotérmica es la reacción de captación del electrón de un elemento para transformarse en un anión, mayor afinidad electrónica tiene ese elemento)

No obstante, si se consulta la tabla de afinidades electrónicas encontraremos que la afinidad del N es más baja que la del Li y esta muy parecida a la del P. La justificación a este comportamiento anómalo dentro de la tendencia general hay que buscarla en la repulsión interelectrónica del electrón entrante para formar N, con una función orbital igual a las de los otros electrones ya existentes en el átomo y que se va a mover en sus mismas zonas espaciales. En el caso del N con tres electrones  $p$  desapareados, es decir, cada uno de ellos con una función orbital distinta (pero con un tamaño de orbital más pequeño que el Li, pensad que tiene mayor carga nuclear efectiva) la repulsión interelectrónica del electrón entrante es tan grande que su afinidad electrónica es prácticamente cero. En el caso del P, aunque

también se pase de una configuración  $p^3$  en el átomo neutro a  $p^4$  en el anión, el número cuántico  $n$  es 3, por lo que el tamaño del orbital es algo mayor y la repulsión interelectrónica no será tan fuerte. En resumen:

$$Ba \leq N < Li \approx P < F$$

4. Ordenar los siguientes grupos de elementos en orden creciente de su primer potencial de ionización:

- Mg, Al, Si, P y S
- Ga, Ge, Ca y P
- Na, F, I, Cs y Ar.

Explica el por qué de estas ordenaciones

a) Configuraciones electrónicas:

Mg:  $[Ne]3s^2$

Al:  $[Ne] 3s^2p^1$

Si:  $[Ne] 3s^2p^2$

P :  $[Ne] 3s^2p^3$

S :  $[Ne] 3s^2p^4$

Tal como se ha razonado en problemas anteriores, la carga nuclear efectiva sobre los electrones de una misma capa aumenta, en general, a medida que la capa se va llenando, ya que los electrones de una misma capa se apantallan mal unos a otros. Por tanto y "a grosso modo", si aplicamos este razonamiento:

$$I_{Mg} < I_{Al} < I_{Si} < I_P < I_S$$

Ahora bien, se ha de tener en cuenta que en el Al, el electrón más externo es  $3p^1$  que comienza la subcapa  $3p$  y que estará bastante apantallado por los dos electrones  $3s$  mucho más penetrantes que él, por lo que el Al tiene un potencial de ionización bastante bajo, no tan bajo como el Na ( $[Ne]3s^1$ ), pero sí más bajo que el elemento alcalinotérreo de su periodo. Por tanto la clasificación previsible será:

$$I_{Al} < I_{Mg} < I_{Si} < I_P < I_S$$

b) Configuraciones electrónicas:

Ga:  $[Ar] 4s^2p^1$

Ge:  $[Ar] 4s^2p^2$

Ca:  $[Ar] 4s^2$

P:  $[Ne] 3s^2p^3$

Puesto que es en el P en donde el electrón que se ha de arrancar para formar el catión tiene el valor de  $n$  menor, será este elemento el que tenga un mayor potencial de ionización. Comparativamente este electrón estará más cerca del núcleo que el resto de los electrones externos de los otros átomos y por ende más atraído, además es un elemento con la subcapa  $p$  parcialmente llena, situado en las posiciones finales de la serie, lo que hace que la carga nuclear efectiva haya aumentado considerablemente

En el caso de los electrones de periodo cuarto, capa  $N$ , es de esperar que el de mayor potencial de ionización sea el Ge, ya que con una configuración  $4p^2$  se espera que este electrón esté comparativamente menos apantallado que el  $4p^1$  del Ga o el  $4s^2$  del Ca (menos apantallado  $\rightarrow$  mayor carga nuclear efectiva  $\rightarrow$  menor radio  $\rightarrow$  mayor interacción electrostática)

Siguiendo el mismo razonamiento que en el apartado a) el potencial de ionización del Ga habría de ser menor que el del Ca y por tanto una primera clasificación podría ser:  $I_{Ga} < I_{Ca} < I_{Ge} < I_P$ . Ahora bien, si buscamos en las

tablas de potenciales de ionización observaremos que en términos relativos el  $I$  del gadolinio no baja tanto con respecto al del Ca, como lo hace el Al respecto al del Mg, de hecho son prácticamente iguales, lo que es debido a que entre el Ca y el Ga existen los 10 elementos de la primera serie de transición que han rellenado toda la subcapa 3d que por ser electrones poco penetrantes no han apantallado tanto al electrón 4p y la influencia de los 4s ahora no se hace tan evidente como en el caso del periodo 3°. Así que de una manera más precisa podríamos poner:  $I_{Ga} \approx I_{Ca} < I_{Ge} < I_P$ .

c) Configuraciones electrónicas: Na, F, I, Cs y Ar

Na: [Ne] 3s<sup>1</sup>

F: [Ne] 2s<sup>2</sup>2p<sup>5</sup>

I: [Kr] 5s<sup>2</sup>5p<sup>5</sup>

Cs: [Xe] 6s<sup>1</sup>

Ar: [Ne] 3s<sup>2</sup>3p<sup>6</sup>

De todas estas configuraciones electrónicas, la que tiene el electrón externo, más lejos del núcleo en un orbital con mayor  $n$  es el Cs. Además, este elemento que es un alcalino, como ya se ha dicho antes comienza la formación de una nueva capa por lo que es un electrón muy apantallado y relativamente más fácil de arrancar del átomo neutro que en los otros caso. Por tanto el  $I_{Cs}$  será el menor de todos.

El F es el que tiene un valor de  $n$  más bajo para su electrón más externo, además este electrón 2p forma parte de una subcapa prácticamente llena por lo que estará poco apantallado y muy atraído por el núcleo. Será por tanto el elemento con mayor potencial de ionización.

En el caso de Na, que pertenece al mismo periodo que el Ar (3°, capa M), ha de tener un menor potencial de ionización que éste, ya que tiene muchos menos electrones en esa capa. De hecho, solo tiene 1 mientras que el Ar tiene la subcapa 3s y 3p totalmente llena, así que sus electrones 3p externos estarán poco apantallados, con una gran  $Z_{ef}$  y muy atraídos por el núcleo.

Con este razonamiento cualitativo, la incertidumbre está en la clasificación relativa de los potenciales de ionización del Na y del I, ya que, si bien por una parte el electrón a arrancar al I es un 5p, frente a un 3s del Na (menor valor de  $n$ ), por otro, el electrón 3s del Na está muy apantallado por los electrones internos, seguramente mucho más que el electrón 5p del yodo que está prácticamente completando su subcapa p (recordemos que los potenciales de ionización suben con una pendiente mayor para los elementos a lo largo de un mismo periodo que para los elementos a lo largo de un grupo) Por tanto es de esperar que:

$$I_{Cs} < I_{Na} < I_I < I_{Ar} < I_F$$

(La consulta de las tablas nos confirma que, efectivamente los alcalinos son mínimos en la tabla de potenciales de ionización, mientras que los halógenos prácticamente son máximos y que potenciales de ionización más bajos que el del Na, realmente hay muy pocos)

5. De las siguientes parejas ¿cuál tendría un mayor potencial de ionización? ¿y volumen atómico? F, Cl; Mg, Al; Cs, F; Na, Ca; Pd, Ag. Justifica convenientemente las respuestas.

De acuerdo con todos los razonamientos realizados en los problemas anteriores:



La obtención del catión implica la pérdida de los 3 electrones de la capa 5 y además uno de los orbitales 4d, realmente se necesitará mucha energía para formar este catión y con toda seguridad no habrá otro elemento con tendencia a formar aniones que pueda aportar esta gran energía, incluso con la estabilización adicional de la energía de red cristalina, por lo que probablemente el  $\text{In}^{4+}$  **No** formará compuestos

Configuración electrónica del Fe:  $[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$

Formar el catión implica la pérdida de los dos electrones 4s y de cuatro electrones 3d. No parece probable la formación de este tipo de cationes que implica una pérdida de electrones tan alta, para quedar con una distribución electrónica que no tiene ninguna estabilidad adicional. El hierro podría perder los dos electrones 4s para dar ión ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) o los dos electrones s y uno d para quedar con una configuración  $3d^5$  con todos los electrones desapareados en una configuración electrónica particularmente estable, para dar el catión férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ), de hecho el Fe(II) se oxida fácilmente a Fe(III). Así pues el  $\text{Fe}^{6+}$  probablemente **No** formará compuestos

Configuración electrónica del Te:  $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 p^4$

El elemento que se encuentra al final de la serie debe tener una considerable carga efectiva en los orbitales 5p de forma que podría tomar dos electrones y adquirir la configuración electrónica del gas noble Xe. Así pues el  $\text{Te}^{2-}$  probablemente **Si** formará compuestos

Configuración electrónica del Sn:  $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 p^2$

Por las mismas razones que se explicaron en el caso del catión del Indio, el  $\text{Sn}^{5+}$  probablemente **No** formará compuestos

Configuración electrónica del I:  $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 p^5$

Por las mismas razones que se han explicado antes para el caso del anión telururo, el I probablemente **Si** formará compuestos

8. En la cuestión 7 del capítulo 4 se trataba del elemento con número atómico 25. ¿Qué tipo de comportamiento químico esperaría de este elemento en función de su posición en la tabla periódica y la configuración electrónica de su estado fundamental?

El elemento número 25 es el manganeso cuya configuración electrónica es  $[\text{Ar}] 3d^5 4s^2$ . Es, por tanto, un elemento de transición que tiene carácter metálico en tanto que formará fácilmente cationes.

Dada su configuración electrónica, es de esperar que pierda fácilmente los dos electrones s y quede con una estable configuración  $3d^5$  con todos los electrones d desapareados, de manera que podrá formar fácilmente compuestos iónicos actuando con valencia II ( $\text{Mn}^{2+}$ ) frente a elementos no metálicos electronegativos como los halógenos (halogenuros de Mn(II)) y los elementos del grupo del oxígeno: MnO, MnS (sulfuro de Mn(II))

La pérdida de más electrones para formar cationes con mayor estado de oxidación sería posible, pero su justificación queda más allá de los objetivos de este curso (dependerá del contraión de la sal que se forme y de las redes cristalinas formadas).

El número total de electrones de valencia es siete, así pues sería posible encontrar algún compuesto en donde estos siete electrones se pusieran en juego en el enlace, aunque el elemento no quedaría como catión con carga

neta positiva siete, sino que serían compuestos con enlaces covalentes y con los electrones del enlace compartidos entre los núcleos. Por ejemplo el Mn actúa con valencia VII en la formación de permanganatos, ( $\text{KMnO}_4$ ) en donde el Mn ejerce, en el compuesto, un papel similar al del Cl en los percloratos ( $\text{KClO}_4$ )

Es decir, el Mn es un metal de transición que por su posición en la tabla periódica también puede formar oxiácidos y oxianiones. Las valencias II para formar catión  $\text{Mn}^{2+}$  y VII son evidentes de su configuración electrónica, no así las otras con las que habitualmente se presenta tanto en forma catiónica (+3) como en compuestos covalentes (IV y VI)

9. Utilice las reglas de Slater para calcular las constantes de pantalla del electrón de valencia del Li y del Na. Haga una estimación del valor del primer potencial de ionización para estos dos elementos. Compárelos con los valores experimentales calculados y compare las similitudes y diferencias.

Configuración electrónica del Li:  $1s^2 2s^1$ . El electrón de valencia es el 2s.

Agrupaciones de Slater:  $(1s^2)(2s^1)$

Contribución a la pantalla del 2s de los electrones en la misma capa:  
0

Contribución a la pantalla del 2s de los electrones en la capa inmediata inferior ( $2-1=1$ );  $0,85 \times 2 = 1,70$

$\sigma(2s) = 1,70$ ,  $\Rightarrow Z_{\text{ef}}(2s) = 3 - 1,70 = 1,30$

$E(2s) = -R \cdot Z_{\text{ef}}^2 / n^2 = -21,7950 \cdot 10^{-19} \text{ (J)} (1,30)^2 / 2^2 = -9,20 \cdot 10^{-19} \text{ (J)}$

$E(2s) = -9,20 \cdot 10^{-19} \text{ (J)} \times 6,022 \cdot 10^{23} = -554 \text{ kJ/mol}$

$I(\text{Li})_{\text{experimental}} = 520,2 \text{ kJ/mol}$

Configuración electrónica del Na:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ . El electrón de valencia es el 3s.

Agrupaciones de Slater:  $(1s^2)(2s^2 2p^6)(3s^1)$

Contribución a la pantalla del 3s de los electrones en la misma capa:  
0

Contribución a la pantalla del 3s de los electrones en la capa inmediata inferior ( $3-1=2$ );  $0,85 \times 8 = 6,80$

Contribución a la pantalla del 3s de los electrones en las capas internas;  $1 \times 2 = 2$

$\sigma(3s) = 6,80 + 2 = 8,80 \Rightarrow Z_{\text{ef}}(3s) = 11 - 8,80 = 2,20$

$E(3s) = -R \cdot Z_{\text{ef}}^2 / n^2 = -21,7950 \cdot 10^{-19} \text{ (J)} (2,20)^2 / 3^2 = -11,7 \cdot 10^{-19} \text{ (J)}$

$E(3s) = 704 \text{ kJ/mol}$

$I(\text{Na})_{\text{experimental}} = 495,8 \text{ kJ/mol}$

En el caso del Li, la aproximación utilizada reproduce bastante bien el valor experimental. En el caso del Na, el valor calculado tiene un error enorme. El error no sólo proviene de la estimación de la  $Z_{\text{ef}}$  (2,2 calculada, 2,5 valor más realista) sino de la expresión tan simple utilizada para el cálculo de la energía del orbital.

10. Utilice los datos relativos a la afinidad electrónica y potencial de ionización del F, Cl, Br y I y calcule los valores de su electronegatividad, de acuerdo con la escala de Mulliken. Compare los resultados obtenidos y saque conclusiones con respecto a la

variación de la electronegatividad de los átomos de un mismo grupo a medida que aumenta el valor de n de su capa de valencia.

	F	Cl	Br	I
I (kJ/mol)	1681,0	1251,2	1139,9	1008,4
A (kJ/mol)	-328,0	-349,0	-324,6	-295,2
$(I-A)/2$	1004,5	800,1	732,3	651,8
Electronegatividad (X)	4	3,2	2,9	2,6