

Variación del radio covalente o radio atómico

La mecánica cuántica hace difícil establecer un tamaño definitivo de un átomo. Sin embargo, hay varias formas prácticas de definir el radio de los átomos y, por tanto, de determinar sus tamaños relativos que dan valores aproximadamente similares. Utilizaremos el radio covalente, que se define como la mitad de la distancia entre los núcleos de dos átomos idénticos cuando están unidos por un enlace covalente (esta medida es posible porque los átomos dentro de las moléculas siguen conservando gran parte de su identidad atómica). Sabemos que a medida que recorremos un grupo, el número cuántico principal, *n*, aumenta en uno para cada elemento. Así, los electrones se van añadiendo a una región del espacio cada vez más alejada del núcleo. En consecuencia, el tamaño del átomo (y su radio covalente) debe aumentar a medida que aumentamos la distancia de los electrones más externos al núcleo.

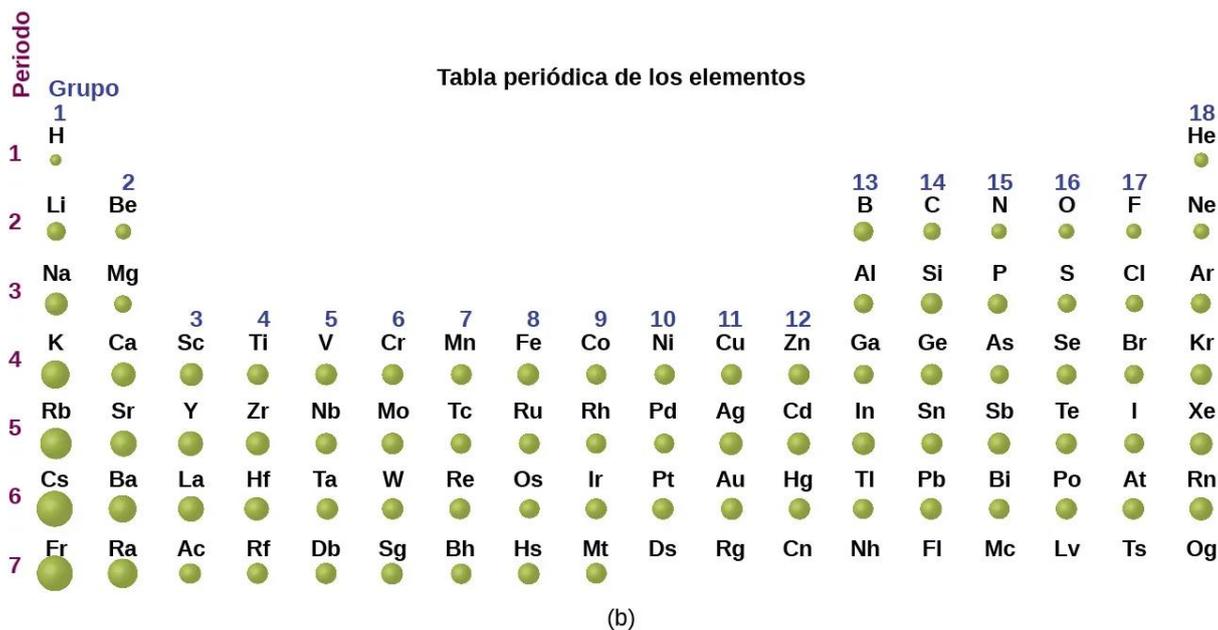
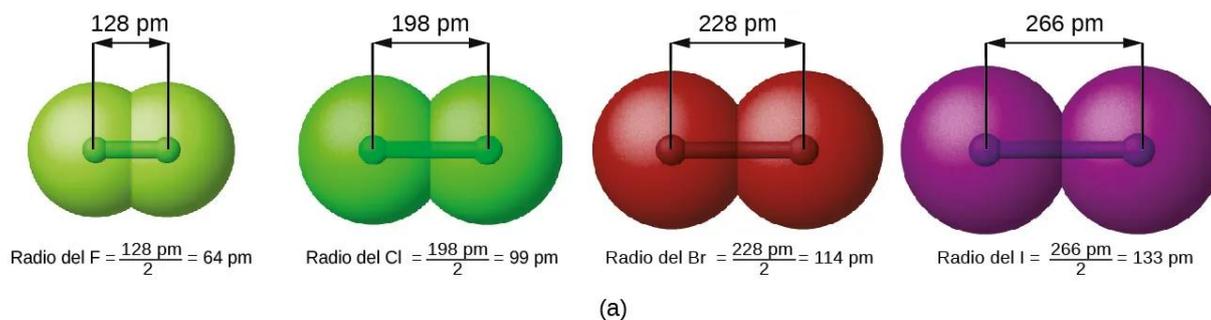


Figura. Los radios covalentes de los elementos se muestran a escala. La tendencia general es que los radios aumentan a lo largo de un grupo y disminuyen a lo largo de un periodo.

La regla general es que cuando bajamos en un grupo, ya que un elemento tiene una capa más que el anterior, su radio atómico aumenta. Y se suele decir que al ir de izquierda a derecha en un periodo (mismo número de capas) el radio atómico disminuye un poco. Aun teniendo el mismo número de capas, cada elemento se diferencia del anterior en que tiene un protón y un electrón más, por lo que se atraen un poco más y el tamaño atómico se hace un poco más pequeño.

Pero esto no es tan fácil.

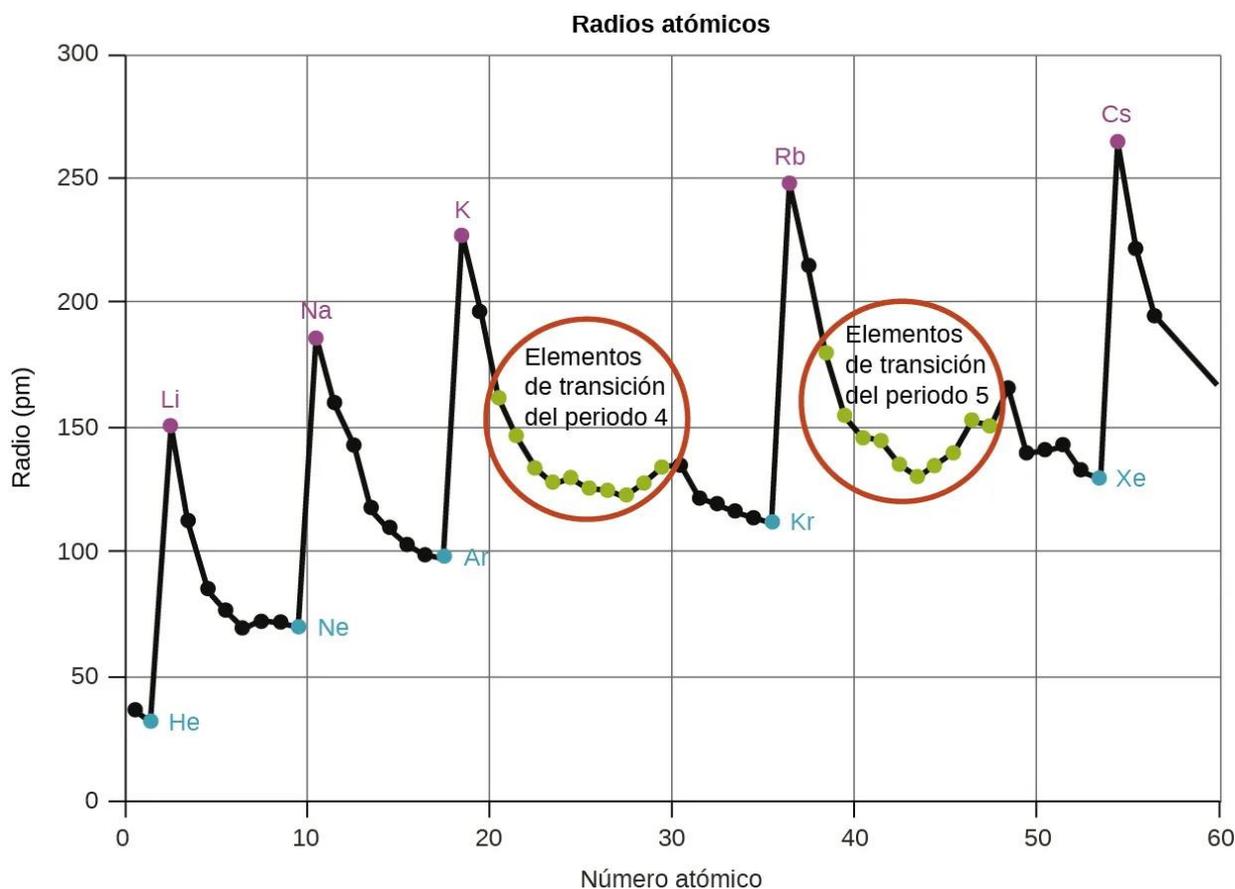


Figura. Dentro de cada periodo, la tendencia del radio atómico disminuye a medida que aumenta Z; por ejemplo, de K a Kr. Dentro de cada grupo (por ejemplo, los metales alcalinos mostrados en púrpura), la tendencia es que el radio atómico aumenta a medida que aumenta Z.

Como se muestra en la Figura, a medida que nos movemos a través de un periodo de izquierda a derecha, generalmente encontramos que cada elemento tiene un radio covalente más pequeño que el elemento que lo precede. Esto puede parecer contradictorio porque implica que los átomos con más electrones tienen un radio atómico menor. Esto se puede explicar con el concepto de carga nuclear efectiva, o Z_{eff} . Es la atracción que ejerce el núcleo sobre un electrón concreto, teniendo en cuenta las posibles repulsiones electrón-electrón interiores.

EJEMPLO

Clasificación de radios atómicos

Prediga el orden de aumento del radio covalente para Ge, Fl, Br, Kr.

Solución

El radio aumenta a medida que descendemos en un grupo, por lo que $\text{Ge} < \text{Fl}$ (Nota: Fl es el símbolo del flerovio, elemento 114, NO del flúor). El radio disminuye a medida que nos movemos a través de un periodo, por lo que $\text{Kr} < \text{Br} < \text{Ge}$. Uniendo las tendencias, obtenemos $\text{Kr} < \text{Br} < \text{Ge} < \text{Fl}$.

Variación de los radios iónicos

El radio iónico es la medida utilizada para describir el tamaño de un ion. Un catión siempre tiene menos electrones y el mismo número de protones que el átomo padre; es más pequeño que el átomo del que deriva. Por ejemplo, el radio covalente de un átomo de aluminio ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$) es de 118 pm, mientras que el radio iónico de un Al^{3+} ($1s^2 2s^2 2p^6$) es de 68 pm. A medida que se eliminan los electrones de la capa de valencia exterior, los electrones centrales restantes que ocupan las capas más pequeñas experimentan una mayor carga nuclear efectiva Z_{eff} (como se ha comentado) y se acercan aún más al núcleo.



Figura. El radio de un catión es menor que el del átomo padre (Al), debido a los electrones perdidos; el radio de un anión es mayor que el del padre (S), debido a los electrones ganados.

Los cationes con cargas mayores son más pequeños que los cationes con cargas menores (por ejemplo, V^{2+} tiene un radio iónico de 79 pm, mientras que para los de V^{3+} es de 64 pm). Bajando por los grupos de la tabla periódica, encontramos que los cationes de elementos sucesivos con la misma carga tienen generalmente radios mayores, lo que corresponde a un aumento del número cuántico principal, n .

Un anión (ion negativo) se forma por la adición de uno o más electrones a la capa de valencia de un átomo. El resultado es una mayor repulsión entre los electrones y una disminución de la Z_{eff} por electrón. Ambos efectos (el aumento del número de electrones y la disminución de la Z_{eff}) hacen que el radio de un anión sea mayor que el del átomo padre. Por ejemplo, un átomo de azufre ($[\text{Ne}]3s^23p^4$) tiene un radio covalente de 104 pm, mientras que el radio iónico del anión sulfuro ($[\text{Ne}]3s^23p^6$) es de 170 pm. Para los elementos consecutivos que descienden en cualquier grupo, los aniones tienen números cuánticos principales más grandes y, por lo tanto, radios más grandes.

Los átomos e iones que tienen la misma configuración de electrones se dicen que son isoelectrónicos. Ejemplos de especies isoelectrónicas son N^{3-} , O^{2-} , F^- , Ne , Na^+ , Mg^{2+} y Al^{3+} ($1s^22s^22p^6$). Otra serie isoelectrónica son P^{3-} , S^{2-} , Cl^- , Ar , K^+ , Ca^{2+} y Sc^{3+} ($[\text{Ne}]3s^23p^6$). Para los átomos o iones que son isoelectrónicos, el número de protones determina el tamaño. Cuanto mayor sea la carga nuclear, menor será el radio en una serie de iones y átomos isoelectrónicos.

Variación de las energías de ionización

La cantidad de energía necesaria para eliminar el electrón más suelto de un átomo gaseoso en su estado fundamental se llama su primera energía de ionización (IE_1 o EI_1). La primera energía de ionización de un elemento, X es la energía necesaria para formar un catión con carga +1:

$X(\text{g}) + \text{EI}_1 \rightarrow X^+(\text{g}) + e^-$ Ten en cuenta que es una energía dada por nosotros al átomo y él nos da un electrón, formando un catión.

La energía necesaria para eliminar el segundo electrón más suelto se denomina energía de segunda ionización (IE_2 o EI_2): $X^+(\text{g}) + \text{EI}_2 \rightarrow X^{2+}(\text{g}) + e^-$

La energía necesaria para eliminar el tercer electrón es la tercera energía de ionización, y así sucesivamente. Siempre se requiere energía para eliminar los electrones de los átomos o iones, por lo que los procesos de ionización son endotérmicos y los valores del IE son siempre positivos. En el caso de los átomos más grandes, el electrón más suelto se encuentra más lejos del núcleo y, por tanto, es más fácil de eliminar. Por lo tanto, a medida que el tamaño (radio atómico) aumenta, la energía de ionización debería disminuir. Relacionando esta lógica con lo que acabamos de aprender sobre los radios, esperaríamos que las primeras energías de ionización disminuyeran a lo largo de un grupo y aumentarían a lo largo de un periodo.

La Figura grafica la relación entre la primera energía de ionización y el número atómico de varios elementos. Los valores de la primera energía de ionización de los elementos se indican en la otra Figura. Dentro de un periodo, el IE_1 suele aumentar con el aumento de Z . Dentro de un grupo, el valor del IE_1 suele disminuir con el aumento de Z . Sin embargo, hay algunas desviaciones sistemáticas de esta tendencia. Observe que la energía de ionización del boro ($Z = 5$) es menor que la del berilio ($Z = 4$) aunque la carga nuclear del boro es mayor en un protón. Esto se explica porque la energía de las subcapas aumenta a medida que aumenta l , debido a la penetración y al apantallamiento (como se ha comentado anteriormente en este capítulo). Dentro de cualquier capa, los electrones s son más bajos en energía que los electrones p . Esto significa que un electrón s es más difícil de eliminar de un átomo que un electrón p en la misma capa. El electrón eliminado durante la ionización del berilio ($[\text{He}]2s^2$) es un electrón s , mientras que el electrón eliminado durante la ionización del boro ($[\text{He}]2s^22p^1$) es un electrón p ; esto resulta en una primera energía de ionización más baja para el boro, aunque su carga nuclear es mayor en un protón. Así, vemos una pequeña desviación de la tendencia prevista que se produce cada vez que se inicia una nueva subcapa.

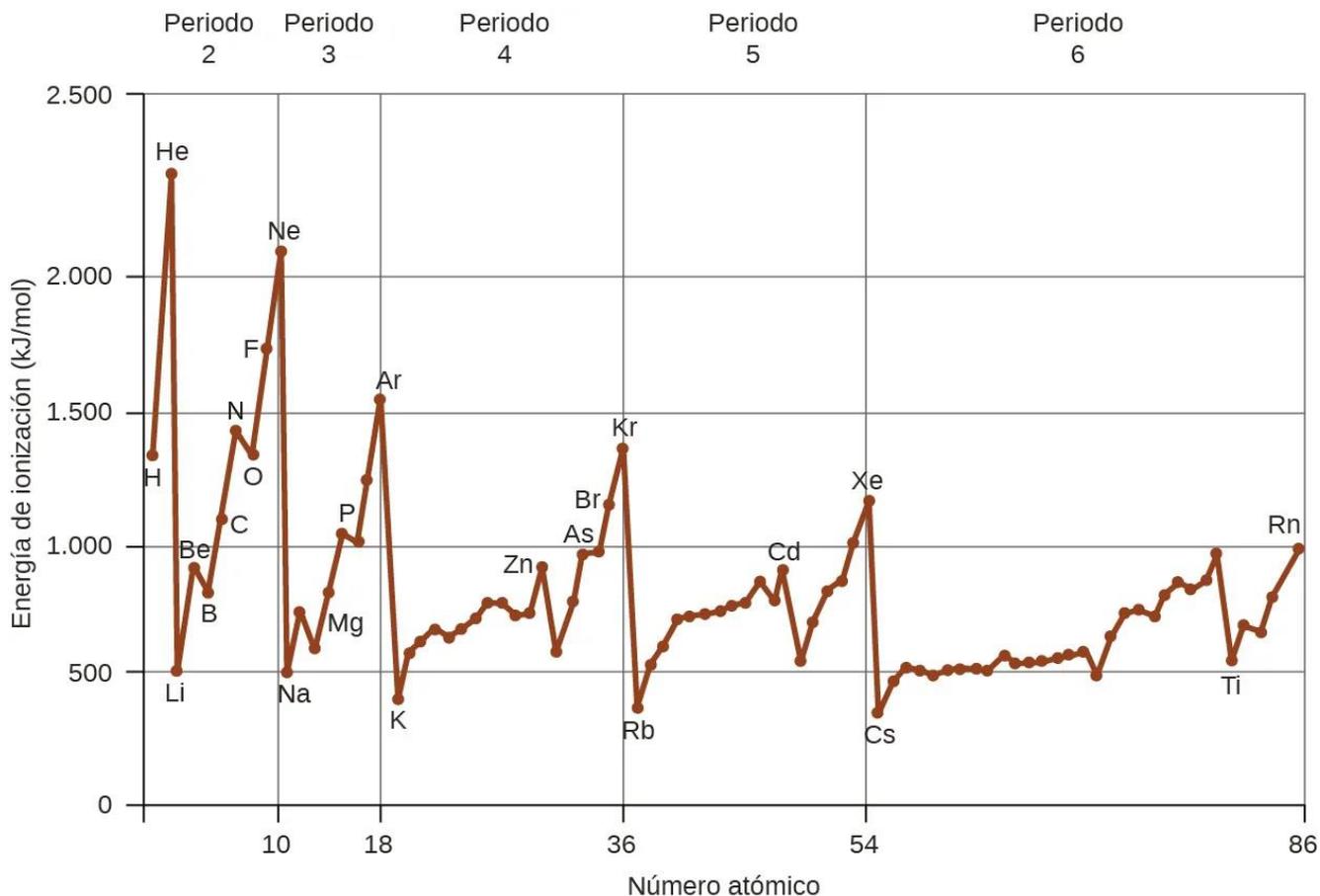


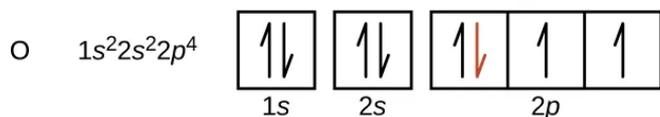
Figura. La energía de primera ionización de los elementos de los cinco primeros periodos se representa en función de su número atómico.

Energía de primera ionización de algunos elementos (kJ/mol)

Periodo	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 13	Grupo 14	Grupo 15	Grupo 16	Grupo 17	Grupo 18										
1	H 1310							He 2370										
2	Li 520	Be 900	B 800	C 1090	N 1400	O 1310	F 1680	Ne 2080										
3	Na 490	Mg 730	Al 580	Si 780	P 1060	S 1000	Cl 1250	Ar 1520										
4	K 420	Ca 590	Sc 630	Ti 660	V 650	Cr 660	Mn 710	Fe 760	Co 760	Ni 730	Cu 740	Zn 910	Ga 580	Ge 780	As 960	Se 950	Br 1140	Kr 1350
5	Rb 400	Sr 550	Y 620	Zr 660	Nb 670	Mo 680	Tc 700	Ru 710	Rh 720	Pd 800	Ag 730	Cd 870	In 560	Sn 700	Sb 830	Te 870	I 1010	Xe 1170
6	Cs 380	Ba 500	La 540	Hf 700	Ta 760	W 770	Re 760	Os 840	Ir 890	Pt 870	Au 890	Hg 1000	Tl 590	Pb 710	Bi 800	Po 810	At ...	Rn 1030
7	Fr ...	Ra 510																

Figura. Esta versión de la tabla periódica muestra la primera energía de ionización (IE_1), en kJ/mol, de elementos seleccionados.

Otra desviación se produce cuando los orbitales se llenan más de la mitad. La primera energía de ionización para el oxígeno es ligeramente inferior a la del nitrógeno, a pesar de la tendencia al aumento de los valores de IE_1 a lo largo de un periodo. Observando el diagrama orbital del oxígeno, podemos ver que la eliminación de un electrón eliminará la repulsión electrón-electrón causada por el emparejamiento de los electrones en el orbital $2p$ y dará lugar a un orbital medio lleno (que es energéticamente favorable). En los periodos siguientes se producen cambios análogos (note el descenso del azufre después del fósforo en la Figura).



Eliminar un electrón de un catión es más difícil que eliminar un electrón de un átomo neutro debido a la mayor atracción electrostática hacia el catión. Del mismo modo, eliminar un electrón de un catión con una carga positiva más alta es más difícil que eliminar un electrón de un ion con una carga más baja. Así, las energías de ionización sucesivas para un elemento siempre aumentan. Como se ve en la Tabla, hay un gran aumento de las energías de ionización para cada elemento. Este salto corresponde a la eliminación de los electrones centrales, que son más difíciles de eliminar que los de valencia. Por ejemplo, el Sc y el Ga tienen tres electrones de valencia, por lo que el rápido aumento de la energía de ionización se produce después de la tercera ionización.

Energías de ionización sucesivas para elementos seleccionados (kJ/mol)

Elemento	IE ₁	IE ₂	IE ₃	IE ₄	IE ₅	IE ₆
K	418,8	3.051,8	4.419,6	5.876,9	7.975,5	9.590,6
Ca	589,8	1.145,4	4.912,4	6.490,6	8.153,0	10.495,7
Sc	633,1	1.235,0	2.388,7	7.090,6	8.842,9	10.679,0
Ga	578,8	1.979,4	2.964,6	6.180	8.298,7	10.873,9
Ge	762,2	1.537,5	3.302,1	4.410,6	9.021,4	No disponible
As	944,5	1.793,6	2.735,5	4.836,8	6.042,9	12.311,5

EJEMPLO

Clasificación de las energías de ionización

Prediga del orden de aumento de energía para los siguientes procesos: IE₁ para Al, IE₁ para Tl, IE₂ para Na, IE₃ para Al.

Solución

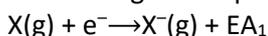
Quitar el electrón $6p^1$ de Tl es más fácil que quitar el electrón $3p^1$ de Al porque el orbital n más alto está más lejos del núcleo, así que $IE_1(\text{Tl}) < IE_1(\text{Al})$. Ionizar el tercer electrón de Al ($\text{Al}^{2+} \rightarrow \text{Al}^{3+} + e^-$) requiere más energía porque el catión Al^{2+} ejerce una mayor atracción sobre el electrón que el átomo neutro de Al, por lo que $IE_1(\text{Al}) < IE_3(\text{Al})$. La segunda energía de ionización del sodio elimina un electrón del interior, que es un proceso mucho más energético que la eliminación de electrones de valencia. Uniendo todo esto, obtenemos: $IE_1(\text{Tl}) < IE_1(\text{Al}) < IE_3(\text{Al}) < IE_2(\text{Na})$.

¿Cuál tiene el valor más bajo para IE₁: O, Po, Pb o Ba?

RESPUESTA: Ba

Variación de las afinidades de los electrones

La afinidad electrónica (Electron Affinity, EA o AE) es el cambio de energía para el proceso de adición de un electrón a un átomo gaseoso para formar un anión (ion negativo).



En general es un proceso exotérmico. Nosotros le damos un electrón al átomo y él nos energía, la AE, formando un anión. Pero también puede ser endotérmico, dependiendo del elemento. La EA de algunos de los elementos figura en la Figura. Puedes ver que muchos de estos elementos tienen valores negativos de EA, lo que significa que se libera energía cuando el átomo gaseoso acepta un electrón. Sin embargo, para algunos elementos, se requiere energía para que el átomo se cargue negativamente y el valor de su EA es positivo.

Aunque a veces las tablas son al revés, aceptando el concepto de AE en sí, al definirse como energía desprendida, se le da un valor positivo (valor absoluto), pero entendiendo que es una energía desprendida, por tanto negativa. Si en la tabla aparece un valor negativo de AE, significa que el proceso no es espontáneo, que nosotros debemos darle energía, luego es una energía positiva. Al igual que en el caso de la energía de ionización, los valores posteriores de EA están asociados a la formación de iones con más carga. La segunda EA es la energía asociada a la adición de un electrón a un anión para formar un ion -2 , y así sucesivamente.

A medida que avanzamos de izquierda a derecha a lo largo de un periodo, las EA tienden a ser más negativas. Las excepciones encontradas entre los elementos del grupo 2 (2A), el grupo 15 (5A) y el grupo 18 (8A) pueden entenderse en base a la estructura electrónica de estos grupos. Los gases nobles, del grupo 18 (8A), tienen una capa completamente llena y el electrón entrante debe añadirse a un nivel n superior, lo que es más difícil de hacer. El grupo 2 (2A) tiene una subcapa ns llena, por lo que el siguiente electrón añadido va a la np de mayor energía, por lo que, de nuevo, el valor de la EA observado no es como la tendencia predeciría. Por último, el grupo 15 (5A) tiene una

subcapa np semillena y el siguiente electrón debe emparejarse con un electrón np existente. En todos estos casos, la estabilidad relativa inicial de la configuración de electrones altera la tendencia de la EA.

También podríamos esperar que el átomo situado en la parte superior de cada grupo tenga la EA más negativa; sus primeros potenciales de ionización sugieren que estos átomos tienen las mayores cargas nucleares efectivas. Sin embargo, a medida que descendemos en un grupo, vemos que el *segundo* elemento del grupo es el que más veces tiene una EA negativa. Esto puede atribuirse al pequeño tamaño de la capa $n = 2$ y a las grandes repulsiones electrón-electrón resultantes. Por ejemplo, el cloro, con un valor EA de -348 kJ/mol, tiene el valor más alto de cualquier elemento de la tabla periódica. La EA del flúor es de -322 kJ/mol. Cuando añadimos un electrón a un átomo de flúor para formar un anión fluoruro (F^-), añadimos un electrón a la capa $n = 2$. El electrón es atraído por el núcleo, pero también hay una repulsión significativa de los otros electrones ya presentes en esta pequeña capa de valencia. El átomo de cloro tiene la misma configuración de electrones en la capa de valencia, pero como el electrón que entra va a la capa $n = 3$, ocupa una región de espacio considerablemente mayor y las repulsiones electrón-electrón se reducen. El electrón que entra no experimenta tanta repulsión y el átomo de cloro acepta más fácilmente un electrón adicional, lo que resulta en una EA más negativa.

Valores de afinidad de electrones para determinados elementos (kJ/mol)

Periodo	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3	Grupo 4	Grupo 5	Grupo 6	Grupo 7	Grupo 8	Grupo 9	Grupo 10	Grupo 11	Grupo 12	Grupo 13	Grupo 14	Grupo 15	Grupo 16	Grupo 17	Grupo 18
1	H -72																	He +20*
2	Li -60	Be +240*											B -23	C -123	N 0	O -141	F -322	Ne -30
3	Na -53	Mg +230*											Al -44	Si -120	P -74	S -20	Cl -348	Ar +35*
4	K -48	Ca +150*											Ga -40*	Ge -115	As -7	Se -195	Br -324	Kr +40*
5	Rb -46	Sr +160*											In -40*	Sn -121	Sb -101	Te -190	I -295	Xe +40*
6	Cs -45	Ba +50*											Tl -50	Pb -101	Bi -101	Po -170	At -270*	Rn +40*
7	Fr	Ra																

* Valor calculado

Figura. Esta versión de la tabla periódica muestra los valores de afinidad electrónica (en kJ/mol) para los elementos seleccionados.

Las propiedades analizadas en esta sección (tamaño de los átomos e iones, carga nuclear efectiva, energías de ionización y afinidades electrónicas) son fundamentales para comprender la reactividad química. Por ejemplo, como el flúor tiene una EA energéticamente favorable y una gran barrera energética a la ionización (IE), es mucho más fácil formar aniones de flúor que cationes. Las propiedades metálicas, como la conductividad y la maleabilidad (la capacidad de formarse en láminas), dependen de que los electrones se puedan eliminar fácilmente. Así, el carácter metálico aumenta a medida que descendemos en un grupo y disminuye a lo largo de un periodo en la misma tendencia observada para el tamaño atómico, porque es más fácil extraer un electrón que está más lejos del núcleo.

La electronegatividad

La electronegatividad es una medida de la fuerza de atracción que ejerce un átomo sobre los electrones de otro, en un enlace covalente. Los diferentes valores de electronegatividad se clasifican según diferentes escalas, entre ellas la escala de Pauling y la escala de Mulliken.

En general, los diferentes valores de electronegatividad de los átomos determinan el tipo de enlace que se formará en la molécula que los combina. Así, según la diferencia entre las electronegatividades de éstos se puede determinar (convencionalmente) si el enlace será, según la escala de Linus Pauling:

Iónico (diferencia superior o igual a 1.7)

Covalente polar (diferencia entre 1.7 y 0.4)

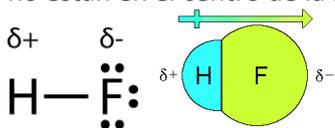
Covalente no polar (diferencia inferior a 0.4)

Cuanto más pequeño es el radio atómico, mayor es la energía de ionización y mayor la electronegatividad y viceversa.

Según Linus Pauling, la electronegatividad es la tendencia o capacidad de un átomo, en una molécula, para atraer hacia sí los electrones.

Fíjate que no es una energía, sino una tendencia o capacidad, que no se puede medir con unidades. Por ello, al F (el más electronegativo, el que más tendencia tiene a atraer electrones) se le dio el valor 4. Y así se calcularon las EN de

los demás, siempre respecto al valor EN (F) = 4. Y además no se define en átomos aislados, sino en el contexto de un enlace covalente. Así, en el HF, la EN del F es 4 y la EN del H es 2,1. Esto quiere decir que en el enlace H-F, los electrones no están en el centro de la molécula, sino que el F los atrae y se los acerca, formándose así una molécula polar:



Ni las definiciones cuantitativas ni las escalas de electronegatividad se basan en la distribución electrónica, sino en propiedades que se supone reflejan la electronegatividad. La electronegatividad de un elemento depende de su estado de oxidación y, por lo tanto, no es una propiedad atómica invariable.

Electronegatividades de los elementos

→ Disminución del **radio atómico** → Aumento de la **energía de ionización** → Aumento de electronegatividad →

Grupo (vertical)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Período (horizontal)																		
1	H 2.10																	He
2	Li 0.98	Be 1.57											B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 4.0	Ne
3	Na 0.93	Mg 1.31											Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar
4	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 1.90	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr 3.00
5	Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.6	Mo 2.16	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.28	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.1	I 2.66	Xe 2.6
6	Cs 0.79	Ba 0.89	*	Hf 1.3	Ta 1.5	W 2.36	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.20	Pt 2.28	Au 2.54	Hg 2.00	Tl 1.62	Pb 2.33	Bi 2.02	Po 2.0	At 2.2	Rn
7	Fr 0.7	Ra 0.9	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo
Lantánidos	*	La 1.1	Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm 1.13	Sm 1.17	Eu 1.2	Gd 1.2	Tb 1.1	Dy 1.22	Ho 1.23	Er 1.24	Tm 1.25	Yb 1.1	Lu 1.27		
Actínidos	**	Ac 1.1	Th 1.3	Pa 1.5	U 1.38	Np 1.36	Pu 1.28	Am 1.13	Cm 1.28	Bk 1.3	Cf 1.3	Es 1.3	Fm 1.3	Md 1.3	No 1.3	Lr		