

9

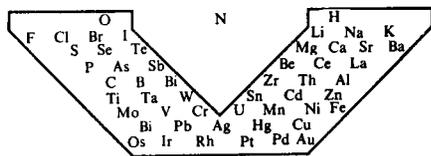
El comportamiento periódico de los elementos

Li	Mg	Ca	Be	B	P	S	F	Cl
Na	?	Sr	Al	Si	As	Sb	Te	Br
K	?	Ba	?	?	Bi	?	I	?
Y	Zr	Fe	Ni	Ru	Pt	Ag	Pb	?
Ce	Ti	Co	Cu	Rh	Ir	Pd	Hg	?
?	Sn	Mn	Zn	Pd	Os	Cd	W	Ta

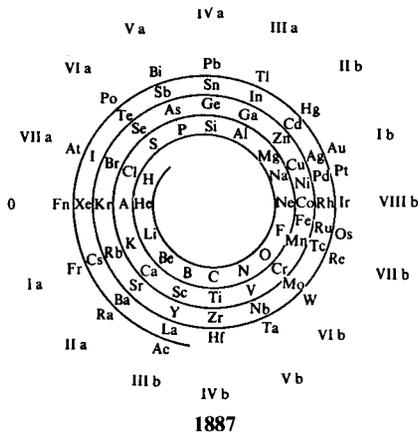
1829

La tabla periódica es la estrella orientadora para la exploración en el campo de la química, la física, la mineralogía y la técnica.

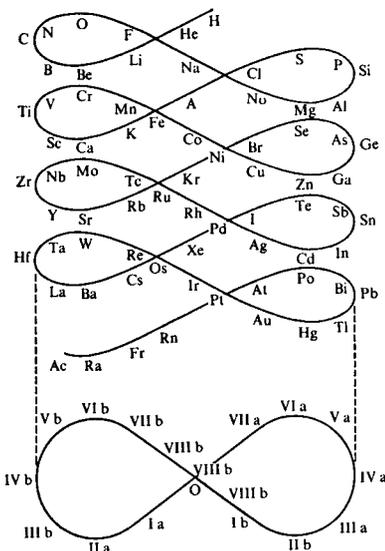
NIELS BOHR



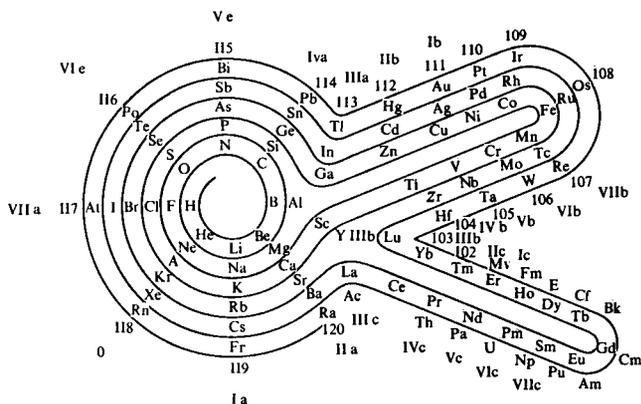
1843



1887



1898



1928

9.0 INTRODUCCION

La periodicidad, encontrada por Mendeleief en 1869, va más allá de la apariencia similar de los elementos en cada familia y de su comportamiento químico semejante. Existen multitud de otras propiedades de los elementos y sus compuestos que muestran un comportamiento periódico. Unas son de estricto carácter atómico, como la afinidad electrónica y la energía de ionización, de las que nos ocupamos en la primera sección. Otras son atribuibles a los átomos combinados.

Los químicos han introducido el concepto de «tamaño iónico» para analizar con él una multitud de fenómenos. En la segunda sección presentamos las diversas escalas de radio atómico generadas. Algunas se han obtenido mediante la correlación de un enorme número de experimentos donde se determina la distancia internuclear en compuestos. Otras, de carácter más fundamental, han hecho uso de los resultados de la mecánica cuántica aplicada al estudio de los átomos aislados.

En la tercera sección abordamos un concepto fundamental para el químico: la electronegatividad. Con ella han intentado explicarse una gran cantidad de hechos relacionados con la reactividad y estructura de las sustancias. Es increíble cómo el asignar un solo número a cada átomo ha permitido al químico ser predictivo de tal número de manifestaciones de los átomos, sus enlaces, las estructuras de sus compuestos y varios aspectos de su comportamiento químico. Desde luego, no toda explicación usa una escala de electronegatividad, por lo que se debe ser cauteloso en extrapolaciones peligrosas. Sin embargo, no por ello debemos restarle la enorme importancia que ha tenido.

Finalmente, en la cuarta sección, se discuten varios aspectos particulares de la periodicidad, entre ellos las contracciones (lantánida, escándida y boránida), varias propiedades termoquímicas y una discusión breve sobre los elementos de alto número atómico, incluso las de aquellos que aún no han sido sintetizados artificialmente.

9.1 PROPIEDADES ELECTRONICAS

La regularidad de ciertas propiedades físicas de los elementos se refleja en una correspondiente regularidad de su comportamiento químico. Aquí analizaremos la periodicidad de dos importantes propiedades físicas de naturaleza electrónica: por una parte, la energía de ionización, que expresa la facilidad con la que un elemento pierde electrones; por la otra, la afinidad electrónica, relacionada con la aceptación de electrones por los átomos neutros.

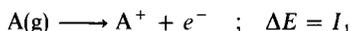
Debido a que, finalmente, el enlace químico tiene un origen electrónico, estas dos propiedades permiten hacer estimaciones preliminares sobre la reactividad de las especies químicas. De ahí su gran importancia.

9.1.1 Energía de ionización

La energía de ionización es uno de los parámetros más importantes de un átomo. La mayor o menor facilidad con la que un átomo neutro puede perder un electrón es un factor que habla, aunque parcialmente, de su mucha o poca reactividad frente a otras especies. De aquí su importancia para el químico.

Para la energía de ionización emplearemos el símbolo I . Su definición formal sería la siguiente:

En el proceso



donde el electrón que sale es el menos ligado al átomo A, la energía desarrollada se define como energía de ionización. En particular, *primera energía de ionización*, I_1 .

Así, llamando E^+ a la energía total de ion unipositivo y E^0 a la del átomo neutro en estado gaseoso, la primera energía de ionización puede expresarse como

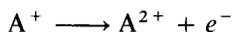
$$I_1 = E^+ - E^0 \quad (9-1)$$

Este concepto es generalizable para sistemas moleculares, donde A representaría una molécula neutra.

Ambas energías, E^+ y E^0 , se refieren a los estados basales del ion y el átomo neutro.

Las energías de ionización son siempre positivas. Es decir, siempre es más estable la especie neutra que la catiónica. Hay que emplear energía para eliminar un electrón.

Cuando, una vez ionizado el primer electrón, se extrae el segundo, la energía de este proceso se conoce como *segunda energía de ionización*, I_2 . O sea, para la reacción



la energía necesaria es

$$I_2 = E^{2+} - E^+$$

y así sucesivamente se definen I_3, I_4, \dots, I_n .

Cuando el primer electrón abandona el átomo desaparece el efecto pantalla que ejercía sobre los demás electrones, de tal forma que los electrones remanentes son atraídos con mayor fuerza por el núcleo. Debido a ello, las sucesivas energías de ionización son crecientes. Es decir:

$$I_1 < I_2 < I_3 < \dots < I_n$$

donde n es el número total de electrones de la especie atómica bajo consideración.

Debe enfatizarse el hecho de que, por ejemplo, I_3 representa la energía para

extraer el tercer electrón *una vez que se han eliminado otros dos*. Así, la energía necesaria para quitar tres electrones no es I_3 , sino la suma $I_1 + I_2 + I_3$.

En la tabla 9.1 se muestran los valores experimentales para las energías de ionización. Se han dado en unidades de MJ/mol. En este capítulo, después de haber usado unidades atómicas en los dos anteriores, se retoman las unidades del sistema internacional. El factor de transformación para unidades de energía es el siguiente:

$$1 \text{ hartree} = 2.624 \text{ MJ/mol} \quad (9-2)$$

Ejemplo 9.1 Utilice los valores de la tabla 9.1 para calcular la energía desarrollada en los siguientes procesos:

- a) $\text{B}^{2+} \longrightarrow \text{B}^{3+} + e^-$
 b) $\text{B(g)} \longrightarrow \text{B}^{3+} + 3e^-$

Solución

- a) La reacción es la tercera ionización del boro, por lo que la energía involucrada es

$$I_3 = 3.6598 \text{ MJ/mol}$$

- b) Aquí hay que sumar los tres primeros valores de energía de ionización, como se demuestra en la siguiente «suma» de reacciones:



PROBLEMA 9.1 ¿Cuáles son los procesos de ionización que pueden ocurrir al proporcionar a un mol de átomos de boro una energía de 3.7 MJ?

Respuesta Pueden ocurrir todos los procesos de ionización, ya que no se especifica en el enunciado cuánta energía absorbe cada átomo. Así, es posible la mono, di, ..., pentaionización de los átomos, siempre que la energía total absorbida no exceda de los 3.7 MJ adicionados.

PROBLEMA 9.2 ¿Qué ionizaciones pueden ocurrir sobre un átomo de boro cuando se le adicionan 1.4 hartrees?

Respuesta 1.4 hartrees resultan suficientes para provocar una primera ionización ($I_1 = 0.305$ hartrees). Incluso es factible que en el átomo se ionicen los primeros dos electrones ($I_1 + I_2 = 1.23$ hartrees).

La energía de ionización es uno de los pocos parámetros fundamentales de los átomos que puede determinarse directamente. Sobre ello hemos discutido en varias ocasiones a lo largo del texto. Baste con recordar los experimentos de Franck y Hertz (Sec. 3.5.1) o las series espectroscópicas de los átomos hidrogenoides (Sec. 3.3.1), o alcalinos (Sec. 4.3.1), donde el límite de la serie da una medida de I_1 . Sin embargo, en los últimos 25 años se ha desarrollado una

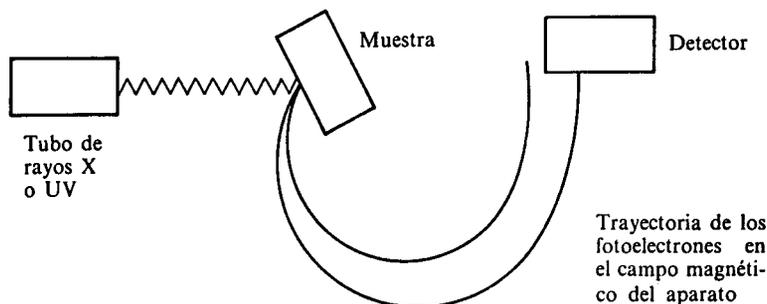


Figura 9.1 Esquema simplificado de un aparato ESCA.

nueva técnica, denominada ESCA¹ (espectroscopia electrónica para análisis químico), que ha resultado de extrema utilidad en la determinación de energías de ionización de átomos y moléculas.

Ejemplo 9.2 ¿En qué consiste la técnica ESCA, también conocida como PES² (espectroscopia fotoelectrónica)?

Solución La espectroscopia fotoelectrónica es la aplicación del efecto fotoeléctrico (Sec. 2.9.1) al estudio de las estructuras electrónicas de átomos y moléculas.

Sobre un átomo o molécula que posee un electrón (entre otros) unido con su energía I , se hacen incidir fotones de alta energía. Si éstos son de rayos X, se habla de XPS, y si pertenecen al ultravioleta, UPS, donde la X o la U indican el origen de la radiación.

Siempre que la energía del fotón, $h\nu$, sea mayor o igual que la energía de ionización, I , del electrón, éste se emitirá adquiriendo una energía cinética residual, E_c . Por un balance simple de energía³

$$h\nu = E_c + I$$

Así, cuando la energía de la radiación alcanza el valor I , se fotoemite el electrón. Su energía cinética residual le permite llegar al detector. Un espectro ESCA consiste entonces en el número de cuentas por unidad de tiempo (número de electrones que llegan al detector en ese intervalo) contra la energía de la radiación incidente. Se presentan máximos a las energías donde se emiten gran cantidad de electrones, las que coinciden con las energías de ionización de los electrones en los diferentes niveles atómicos o moleculares.

Cada fotón incidente ioniza un electrón de un átomo neutro de la muestra. Es muy poco probable una doble ionización. Así, todos los máximos en el espectro corresponden a primeras ionizaciones, pero de electrones que ocupan diferentes orbitales en el átomo. Para ejemplificar esto presentamos en la figura 9.2 el espectro fotoelectrónico del neón.

El primer pico a la derecha corresponde a la ionización del electrón menos enlazado del neón: el electrón de valencia. La energía a la que aparece ese pico es la primera energía de ionización, I_1 . Es decir, I_1 corresponde a la ionización, pero del

¹ Siglas de *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*.

² Siglas de *Photoelectron Spectroscopy*.

³ En el balance se ha despreciado la energía de retroceso del átomo cuando emite el electrón.

Z	ELE- MENTO	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI	XVII	XVIII	XIX	XX	XXI
52	Te	0.8693	1.79	2.698	3.610	5.669	6.82	13.2														
53	I	1.0084	1.8459	3.2																		
54	Xe	1.1704	2.046	3.10																		
55	Cs	0.3757	2.23																			
56	Ba	0.5029	0.96526																			
57	La	0.5381	1.067	1.8503	4.820																	
58	Ce	0.528	1.047	1.949	3.543																	
59	Pr	0.523	1.018	2.086	3.761	5.552																
60	Nd	0.530	1.034	2.13	3.900	5.790																
61	Pm	0.536	1.052	2.15	3.97	5.953																
62	Sm	0.543	1.068	2.26	4.00	6.046																
63	Eu	0.547	1.085	2.40	4.11	6.101																
64	Gd	0.592	1.17	1.99	4.24	6.249																
65	Tb	0.564	1.112	2.11	3.84	6.413																
66	Dy	0.572	1.126	2.20	4.00	5.990																
67	Ho	0.581	1.139	2.20	4.10	6.169																
68	Er	0.589	1.151	2.19	4.11	6.282																
69	Tm	0.5967	1.163	2.284	4.12	6.313																
70	Yb	0.6034	1.175	2.415	4.22	6.328																
71	Lu	0.5235	1.34	2.022	4.36	6.445																
72	Hf	0.654	1.44	2.25	3.21	6.596																
73	Ta	0.761																				
74	W	0.770																				
75	Re	0.760																				
76	Os	0.84																				
77	Ir	0.88																				
78	Pt	0.87	1.7911																			
79	Au	0.8901	1.98																			
80	Hg	1.0070	1.8097	3.30																		
81	Tl	0.5893	1.9710	2.878																		
82	Pb	0.7155	1.4504	2.0815	4.083	6.64																
83	Bi	0.7033	1.610	2.466	4.37	5.40	8.62															
84	Po	0.812																				
85	At																					
86	Rn	1.0370																				
87	Fr																					
88	Ra	0.5094	0.97906																			
89	Ac	0.49	1.17																			
90	Th	0.59	1.11	1.93	2.78																	
91	Pa	0.57																				
92	U	0.59																				
93	Np	0.60																				
94	Pu	0.585																				
95	Am	0.578																				
96	Cm	0.581																				
97	Bk	0.601																				
98	Cf	0.608																				
99	Es	0.619																				
100	Fm	0.627																				
101	Md	0.635																				
102	No	0.642																				

Tabla 9.1 Energías de ionización de los átomos (MJ/mol). (Tomada de J. E. Huheey, Química inorgánica. Principios de estructura y reactividad, México, Harla, 1977, págs. 42 y 43.)

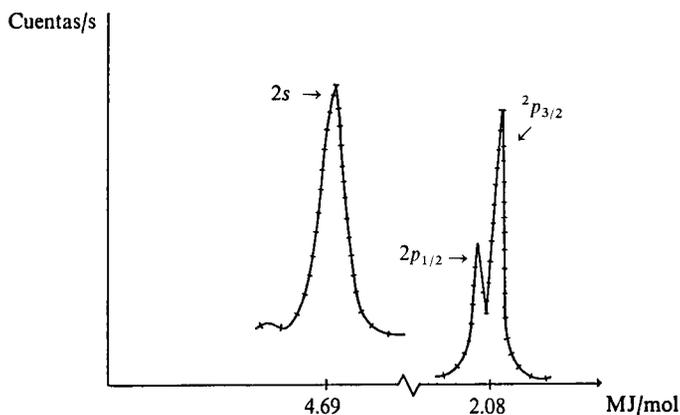


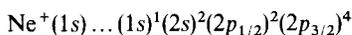
Figura 9.2 Espectro fotoelectrónico del neón.

electrón menos ligado del átomo. Como vemos en la figura 9.2, la técnica ESCA permite ionizar no sólo a un electrón de valencia, sino también a los del core.

Para que el espectro del neón quede bien entendido, escribimos a continuación las reacciones de ionización que ocurrieron en el experimento y dieron lugar a cada uno de los cuatro picos presentes:

	Energía (MJ/mol)
$\text{Ne(g)} \longrightarrow \text{Ne}^+(1s) + e^-$	83.65
$\text{Ne(g)} \longrightarrow \text{Ne}^+(2s) + e^-$	4.69
$\text{Ne(g)} \longrightarrow \text{Ne}^+(2p_{1/2}) + e^-$	2.090
$\text{Ne(g)} \longrightarrow \text{Ne}^+(2p_{3/2}) + e^-$	$\dots I_1 = 2.081$

Como es claro, todas corresponden a primeras ionizaciones, pero el ion de neón que se obtiene es diferente, en cada caso. Por ejemplo, el primero, que hemos llamado $\text{Ne}^+(1s)$, tiene la configuración electrónica siguiente:



El fotoelectrón emitido ocupaba el orbital $1s$; por ello fue necesaria tanta energía para eliminarlo.

Desde luego, en el espectro es visible que el acoplamiento espín-órbita (véase Sec. 7.5.3) ha desdoblado el nivel $2p$ del neón unipositivo en sus componentes con $j = 1/2$ y $j = 3/2$. La separación entre estos dos picos es apenas de 0.0094 MJ/mol. Para los otros gases nobles, al aumentar el número atómico, aumenta también este acoplamiento $L \cdot S$. Su desdoblamiento experimental es de 0.017 (Ar), 0.064 (Kr) y 0.100 MJ/mol (Xe).

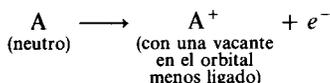
PROBLEMA 9.3 Escriba las otras tres configuraciones de los iones monopositivos del Ne, así como sus términos basales.

Respuesta Términos:

- a) $\text{Ne}(1s): {}^2S$ b) $\text{Ne}(2s): {}^2S$
 c) $\text{Ne}(2p_{1/2}): {}^2P_{1/2}$ d) $\text{Ne}(2p_{3/2}): {}^2P_{3/2}$

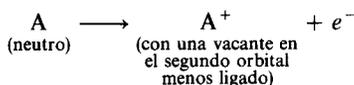
Ejemplo 9.3 Distinga claramente la diferencia que existe entre la segunda energía de ionización y el segundo pico de un espectro ESCA.

Mientras I_1 y el primer pico (el de menos energía) de un espectro ESCA son la misma cosa, pues ambos corresponden a la energía de ionización del electrón menos ligado al núcleo:

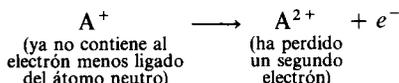


esto no sucede igual para I_2 y el segundo pico ESCA.

Este último corresponde a la energía de primera ionización del segundo electrón menos ligado del átomo neutro:



Por otra parte, la segunda energía de ionización es la energía necesaria para eliminar el electrón menos ligado del ion unipositivo. Es decir, es un proceso donde se elimina un segundo electrón al átomo:



Como vemos, los estados inicial y final de ambos procesos no son los mismos y no tienen por qué coincidir sus diferencias energéticas. El siguiente diagrama resume lo discutido:



Ejemplo 9.4 ¿Por qué un espectro ESCA es útil para el análisis químico?

Solución En el espectro ESCA de una molécula aparecen picos a las energías correspondientes a ionizaciones moleculares. Los electrones de valencia de los átomos que componen una molécula son los responsables del enlace químico y su distribución en el espacio es completamente diferente cuando el átomo está aislado o formando parte de una molécula. Sin embargo, los electrones internos de los átomos casi permanecen inalterados cuando el átomo forma parte de una molécula. Por ejemplo, el electrón 1s del nitrógeno atómico, o del nitrógeno de un grupo amino, o el de un grupo nitro tienen distribuciones espaciales y energías casi idénticas, pero no iguales. De esta pequeña

diferencia se vale la técnica ESCA. En realidad, la ionización de un electrón $1s$ del nitrógeno aislado no es exactamente igual de aquél del nitrógeno de una amina, o de un grupo nitro, o de un ion nitrato. Como el entorno químico de ese electrón $1s$ varía, también lo hace, aunque muy ligeramente, su energía de ionización. En la figura 9.3 se tiene un ejemplo de lo que acaba de mencionarse. La energía de ionización del electrón $1s$ de un $-\text{NH}_2$, un $-\text{NO}_2$ y un NO_3^- varía entre 38.5 y 39.3 MJ/mol. Así, cuando se tome el espectro a una sustancia desconocida y aparezca un pico alrededor de los 38.9 MJ/mol, se tiene, prácticamente, la seguridad de la existencia de un NO_2 . Por esta razón, el ESCA es de enorme utilidad para el análisis químico.

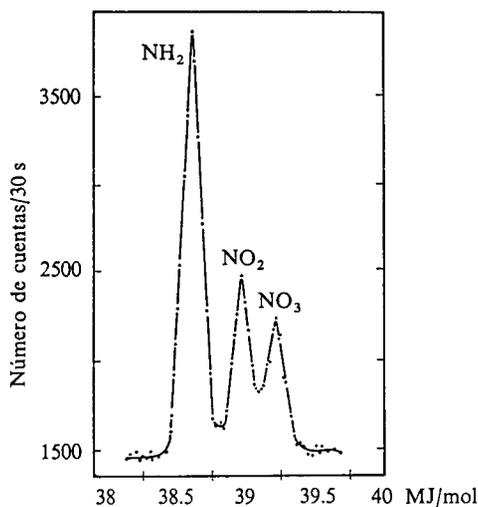


Figura 9.3 Espectro ESCA del electrón $1s$ del nitrógeno en diferentes compuestos.

Como hemos visto en el ejemplo 9.2, la espectroscopia fotoelectrónica permite obtener la energía de ionización de cada uno de los electrones de un átomo. Debido a ello, se complementa con la química cuántica. Es decir, la PES arroja una serie de datos experimentales que luego pueden ser interpretados mediante los cálculos que la química cuántica desarrolla.

Como se discutió en la sección 8.3.4, en los métodos de campo autoconsistente la aproximación de Koopmans permite predecir energías de ionización teóricamente. Basta calcular el átomo en su estado basal y obtener las energías orbitales, \mathcal{E}_i . La aproximación de Koopmans indica que éstas, cambiadas de signo, corresponden a las energías de primera ionización de los diversos electrones en el átomo:

$$I = -\mathcal{E}_i \quad (\text{Koopmans}) \quad (9-3)$$

Aunque no lo mencionamos en el capítulo anterior, la fórmula de Koopmans es válida en tanto que los orbitales de átomo y catión sean los mismos, así como la energía de correlación de ambos. Como estas condiciones no se dan en la realidad, (9-3) no deja de ser una aproximación, aunque útil en muchos casos (véase Tabla 9.2).

Orbital	Na		S		Ar	
	Koop.	Exp.	Koop.	Exp.	Koop.	Exp.
1s	102.5	103.6	236.1	238.9	305.3	309.0
2s	6.20	6.27	21.61	22.48	30.01	30.87
2p	3.50	3.67	16.58	16.26	23.90	23.73
3s	0.50	0.49	2.01	2.12	2.77	2.80
3p	—	—	0.99	1.00	1.40	1.52

Tabla 9.2 Comparación entre las energías de ionización experimentales y las calculadas a partir del teorema de Koopmans mediante un cálculo Hartree-Fock.

Recientemente se han generado nuevas técnicas mecanocuánticas que rebasan ampliamente en precisión al teorema de Koopmans, aunque ninguna de ellas tiene la sencillez de esta aproximación.

En adelante, llevaremos a cabo el análisis del comportamiento periódico de las energías de ionización de los diferentes elementos. Nuevamente, cuando nos refiramos a I_1 , estaremos hablando de la ionización del electrón menos ligado al átomo: el electrón de valencia. Para facilitar el análisis, separaremos a los elementos en dos grandes bloques: representativos y transicionales.

Elementos representativos

La figura 9.4 muestra los valores de I_1 e I_2 para los elementos representativos hasta $Z = 20$. De su observación es importante hacer notar:

- (1) Ambas gráficas presentan, básicamente, la misma forma, aunque la de I_2 está corrida un elemento a la derecha.
- (2) Los mayores valores de I corresponden a elementos o iones cuya configuración electrónica es $(1s)^2$, que son He y Li^+ .
- (3) Siguen en importancia los de configuración $(1s)^2(2s)^2(2p)^6$ (Ne y Na^+) y después los de configuración $[\text{Ne}](3s)^2(3p)^6$ (Ar y K^+).

De (2) y (3) es claro que los elementos o iones con configuración electrónica de gas noble difícilmente perderán un electrón, por el alto valor de energía de ionización. Por ello, los gases nobles casi no reaccionan químicamente y los metales alcalinos presentan un estado de oxidación de +1.

- (4) Los valores más pequeños de I corresponden a elementos o iones con configuración $[\text{Ar}](4s)^1$ (K y Ca^+), seguidos por los correspondientes a $[\text{Ne}](3s)^1$ (Na y Mg^+) y los de $[\text{He}](2s)^1$ (Li y Be^+). De aquí la extrema reactividad de los metales alcalinos, dada la relativa facilidad con la que pierden su electrón s solitario.
- (5) Las energías de ionización en una familia generalmente disminuyen al crecer el número atómico. Por ejemplo,

$$I_1(\text{He}) > I_1(\text{Ne}) > I_1(\text{Ar})$$

$$I_2(\text{Li}) > I_2(\text{Na}) > I_2(\text{K})$$

(6) *A lo largo de un periodo, la energía de ionización tiende a aumentar, aunque existen irregularidades que analizaremos en el ejemplo 9.5.*

PROBLEMA 9.4 Con los datos de la tabla 9.1, grafique I_3 contra Z , hasta $Z = 20$, y compare con la figura 9.4. Observe si se cumplen los comentarios anteriores.

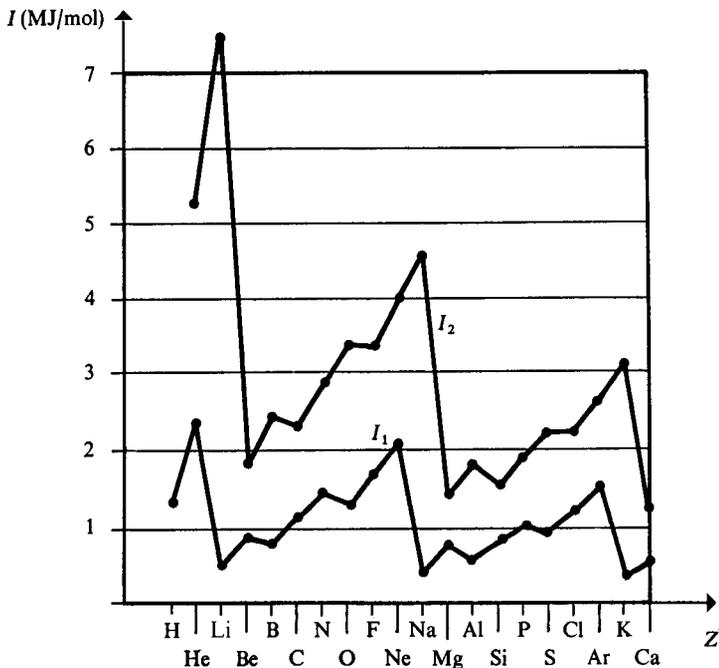


Figura 9.4 Primera y segunda energías de ionización (MJ/mol) para los átomos del H al Ca.

Ejemplo 9.5 Empleando el modelo de carga nuclear efectiva, Z^* , de Slater, pueden estimarse energías orbitales mediante la ecuación (8-100), así como energías totales, mediante la suma (8-101). Demuestre, tomando como ejemplo el berilio, que el cálculo de las energías de ionización siguiendo la definición (9-1) no siempre conduce a la aproximación de Koopmans (9-3).

Solución Denominando E^0 a la energía total electrónica del berilio, E^+ a la del catión Be^+ (donde se ha eliminado un electrón 2s) y \mathcal{E}_{2s}^0 la energía orbital del electrón extraído al átomo, lo que desea demostrarse es que

$$E^+ - E^0 \neq -\mathcal{E}_{2s}^0$$

Las expresiones para E_0^+ y E^0 en el berilio son:

$$E^0 = 2\mathcal{E}_{1s}^0 + 2\mathcal{E}_{2s}^0 = 2\left(\frac{-Z_{1s}^{*2}}{2n^{*2}}\right)^0 + 2\left(\frac{-Z_{2s}^{*2}}{2n^{*2}}\right)^0$$

$$E^+ = 2\mathcal{E}_{1s}^+ + \mathcal{E}_{2s}^+ = 2\left(\frac{-Z_{1s}^{*2}}{2n^{*2}}\right)^+ + \left(\frac{-Z_{2s}^{*2}}{2n^{*2}}\right)^+$$

Como las cargas nucleares efectivas calculadas siguiendo las reglas de Slater son

$$\text{Be: } \begin{array}{l} Z_{1s}^* = 3.7 \\ Z_{2s}^* = 1.95 \end{array} ; \text{ Be}^+: \begin{array}{l} Z_{1s}^* = 3.7 \\ Z_{2s}^* = 2.3 \end{array}$$

las energías orbitales coinciden para los electrones 1s del átomo y del ion, pero difieren las 2s, en vista de que el electrón eliminado apantallaba 0.35 protones al electrón 2s remanente. Por ello, al sustituir las Z^* en las expresiones de energía total y restarlas, no se obtiene simplemente $-\sigma_{2s}^0$ del átomo neutro, sino

$$E^+ - E^0 = \sigma_{2s}^+ - 2\sigma_{2s}^0 = \left(-\frac{2.3^2}{2(2)^2} \right) - 2 \left(-\frac{1.95^2}{2(2)^2} \right) = 0.289 \text{ hartrees} = 0.76 \frac{\text{MJ}}{\text{mol}}$$

De donde se demuestra que la aproximación de Koopmans no es lícita cuando la energía orbital se calcula siguiendo el procedimiento de Slater.

Ejemplo 9.6 Empleando el modelo de carga nuclear efectiva de Slater y la definición (9-1), haga predicciones cuantitativas de la energía de ionización para los elementos de $Z = 3$ a $Z = 18$. Compare sus resultados con los experimentales y haga comentarios sobre sus diferencias.

Solución Ya que la energía de ionización va a calcularse por diferencia de energías totales de átomo neutro y catión, es necesario obtener todas las energías orbitales de ambas especies.

En la tabla 9.3 se muestran los resultados de cargas nucleares efectivas. Las energías totales se obtienen como suma de las energías orbitales calculadas mediante (8-100) y expresadas en MJ/mol, según (9-2).

En forma similar pueden calcularse los valores de I_1 para los elementos del Na al Ar. En la figura 9.5 se han graficado los resultados obtenidos contra los valores experimentales.

Puede observarse que para ambos periodos se reproduce la tendencia del experimento: en un mismo periodo, al aumentar el número atómico, aumenta también la energía de ionización.

	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Z_{1s}^*	2.7	3.7	4.7	5.7	6.7	7.7	8.7	9.7
$Z_{2s, 2p}^*$	1.3	1.95	2.6	3.25	3.9	4.55	5.2	5.85
E^0	-19.68	-38.42	-64.64	-99.19	-142.77	-196.36	-260.74	-336.75
	Li ⁺	Be ⁺	B ⁺	C ⁺	N ⁺	O ⁺	F ⁺	Ne ⁺
Z_{1s}^*	2.7	3.7	4.7	5.7	6.7	7.7	8.7	9.7
$Z_{2s, 2p}^*$	0.0	2.3	2.95	3.6	4.25	4.9	5.55	6.2
E^+	-19.13	-37.66	-63.67	-98.02	-141.51	-194.99	-259.27	-335.20
$I_1 = E^+ - E^0$	0.55	0.76	0.97	1.10	1.26	1.37	1.47	1.55

Tabla 9.3 Valores de Z^* , energía total electrónica del átomo neutro y el catión y de su diferencia, la energía de ionización, para los elementos del Li al Ne. E^0 , E^+ e I_1 están dados en MJ/mol.

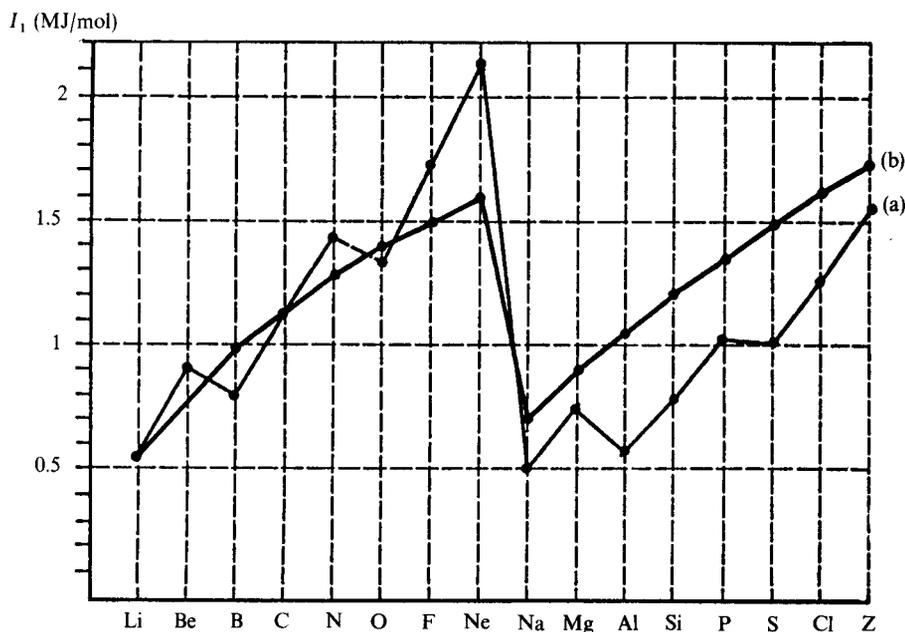
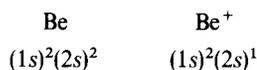


Figura 9.5 Primera energía de ionización de los elementos del Li al Ar. (a) Datos experimentales. (b) Cálculos teóricos por diferencia de energías totales al usar la aproximación de carga nuclear efectiva de Slater.

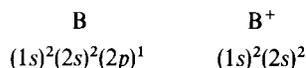
Si, en efecto, Z^* representa el número de protones que atraen efectivamente a un electrón dado, es lógico suponer que conforme Z^* aumente, debe aumentar la energía de ionización. Sin embargo, como vemos en la curva de resultados experimentales, existen excepciones a esta tendencia. La energía de ionización disminuye de Be a B y de N a O (en el segundo periodo), así como de Mg a Al y de P a S (en el tercero), a pesar de aumentar el número atómico y la carga nuclear efectiva.

En vista de que el modelo de Slater es incapaz de explicar este fenómeno, debemos emplear uno más complejo. En este caso, es necesario analizar los efectos de intercambio que estabilizan las configuraciones de capas electrónicas llenas o semillenas.

En la ionización del berilio, el fenómeno ocurre entre las configuraciones siguientes:

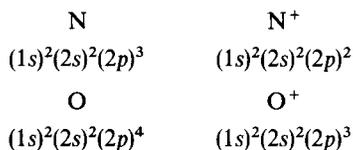


mientras que para el boro:



Por poseer capas electrónicas llenas, la configuración $(1s)^2(2s)^2$ es muy estable. Así, el estado inicial de la ionización del berilio es estable, al igual que el estado final de la del boro. Por ello, la I_1 del berilio es mayor que la prevista con el cálculo de carga nuclear efectiva, pues hay una estabilidad adicional por efecto de una configuración estable en el átomo neutro. Por otra parte, la I_1 del boro resulta menor que la prevista con Z^* , pues es el ion el que adquiere la configuración estable.

En el caso de nitrógeno y oxígeno sucede algo similar:

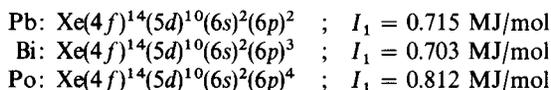


pero ahora la estabilidad adicional se debe a la presencia de un fuerte efecto de intercambio en la capa $2p$ semillena en N y O^+ .

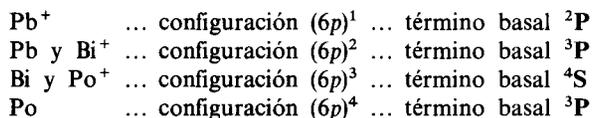
Del ejemplo anterior podemos resumir que un primer factor que afecta la magnitud de la energía de ionización es la carga nuclear efectiva sobre el electrón. Sin embargo, dependiendo de cada caso particular, existe otro tipo de efectos a considerar, como la estabilidad de la configuración electrónica debida al intercambio, o las características del orbital que ocupa el electrón que se ioniza, y, como veremos, deben considerarse otros factores, como la correlación electrónica o el acoplamiento espín-órbita y hasta efectos relativistas.

PROBLEMA 9.5 Identifique las anomalías en las energías de ionización I_2 e I_3 debidas a la presencia de configuraciones estables.

Ejemplo 9.7 Los valores de I_1 para los siguientes elementos no están de acuerdo ni con el comportamiento creciente de Z^* , ni con el efecto de configuraciones estables de capas llenas o semillenas. Justifique este tipo de anomalía.



Solución En este caso conviene analizar los términos basales de cada átomo neutro y cada catión. Como, excepto la capa $6p$, todos los demás niveles están llenos, tenemos:



Debemos recordar que para estos átomos pesados la interacción espín-orbital es muy grande; así que conviene analizar los valores de J para cada término espectroscópico y considerar un fuerte desdoblamiento (véanse págs. 633-35 del capítulo anterior):

Término	Posibles valores de J
${}^2\text{P}$	1/2, 3/2
${}^3\text{P}$	0, 1, 2
${}^4\text{S}$	3/2

Así, este último término no sufrirá desdoblamiento. En la figura 9.6 se ha esquematizado la transición del estado basal del átomo neutro a aquél del catión.

De la figura vemos que existe una estabilización por acoplamiento espín-orbital para Pb^+ y Pb , Bi^+ y Po , que puede asignarse como la responsable de esta aparente anomalía. Lo que sucede, ya mencionado en el capítulo anterior, es que en los átomos

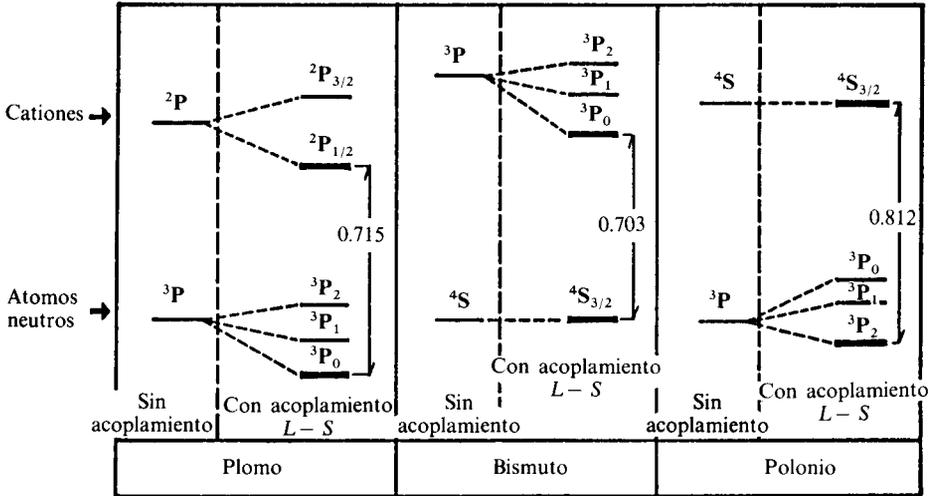


Figura 9.6 Esquema de las ionizaciones de Pb, Bi y Po, con y sin acoplamiento espín-órbita.

pesados resulta más importante el acoplamiento espín-órbita que la interacción interelectrónica. Así como un efecto de intercambio (interacción electrónica) fue el responsable de que el nitrógeno tuviera una mayor I_1 que el oxígeno, el acoplamiento $L-S$ da el ordenamiento inverso para elementos de las mismas familias: bismuto y polonio.

PROBLEMA 9.6 Verifique, para los elementos representativos, la regla siguiente:

«La suma de las energías de ionización de un elemento del grupo 1 y del correspondiente en el 17 del mismo periodo es semejante a la suma de aquellas de los elementos en 2 y 16, así como a la correspondiente a los de 13 y 15 o al doble de la energía de ionización de los de la familia 14.»

Metales de transición

En los metales de transición, el análisis periódico de la energía de ionización es más complicado. Esto ocurre porque, a diferencia de los elementos representativos, en donde el catión formado posee la configuración electrónica del átomo precedente, los elementos transicionales generan iones con configuraciones completamente diferentes a la de cualquier átomo neutro.

En la tabla 9.4 hemos colocado las configuraciones y términos basales de los átomos e iones de la primera serie de metales de transición. Puede verificarse que, en todos los casos, se pierde un electrón 4s y en algunos de ellos el restante electrón 4s pasa a ocupar el orbital 3d. Excepto para el Mn^+ y el Zn^+ , que tienen idéntica configuración que el Cr y el Cu, todos los demás iones tienen configuraciones especiales.

El hecho de que sea un electrón 4s el que se pierda se discutió en el capítulo anterior (Sec. 8.3.6). Basta recordar que el modelo simple de cargas nucleares efectivas asigna para el hierro, por ejemplo, $Z_{3d}^* = 6.25$ y $Z_{4s}^* = 3.75$ (véase Ejemplo 8.23). O bien, que en el modelo de Hartree-Fock la energía

Sc: [Ar](3d) ¹ (4s) ² ... ² D	Sc ⁺ : [Ar](3d) ¹ (4s) ¹ ... ³ D
Ti: [Ar](3d) ² (4s) ² ... ³ F	Ti ⁺ : [Ar](3d) ² (4s) ¹ ... ⁴ F
V: [Ar](3d) ³ (4s) ² ... ⁴ F	V ⁺ : [Ar](3d) ⁴ ... ⁵ D
Cr: [Ar](3d) ⁵ (4s) ² ... ⁷ S	Cr ⁺ : [Ar](3d) ⁵ ... ⁶ S
Mn: [Ar](3d) ⁵ (4s) ² ... ⁶ S	Mn ⁺ : [Ar](3d) ⁵ (4s) ¹ ... ⁷ S
Fe: [Ar](3d) ⁶ (4s) ² ... ⁵ D	Fe ⁺ : [Ar](3d) ⁶ (4s) ¹ ... ⁶ D
Co: [Ar](3d) ⁷ (4s) ² ... ⁴ F	Co ⁺ : [Ar](3d) ⁸ ... ³ F
Ni: [Ar](3d) ⁸ (4s) ² ... ³ F	Ni ⁺ : [Ar](3d) ⁹ ... ² D
Cu: [Ar](3d) ¹⁰ (4s) ¹ ... ² S	Cu ⁺ : [Ar](3d) ¹⁰ ... ¹ S
Zn: [Ar](3d) ¹⁰ (4s) ² ... ¹ S	Zn ⁺ : [Ar](3d) ¹⁰ (4s) ¹ ... ² S

Tabla 9.4 Configuraciones y términos del estado basal de los átomos de la primera serie de metales de transición y sus iones monopositivos.

del orbital 4s es superior en todos los casos a la del 3d, siendo que para este método la aproximación de Koopmans da resultados aceptablemente predictivos de las energías de ionización.

Tomadas de la tabla 9.1, en la figura 9.7 se han graficado la primera, segunda y tercera energías de ionización para estos elementos.

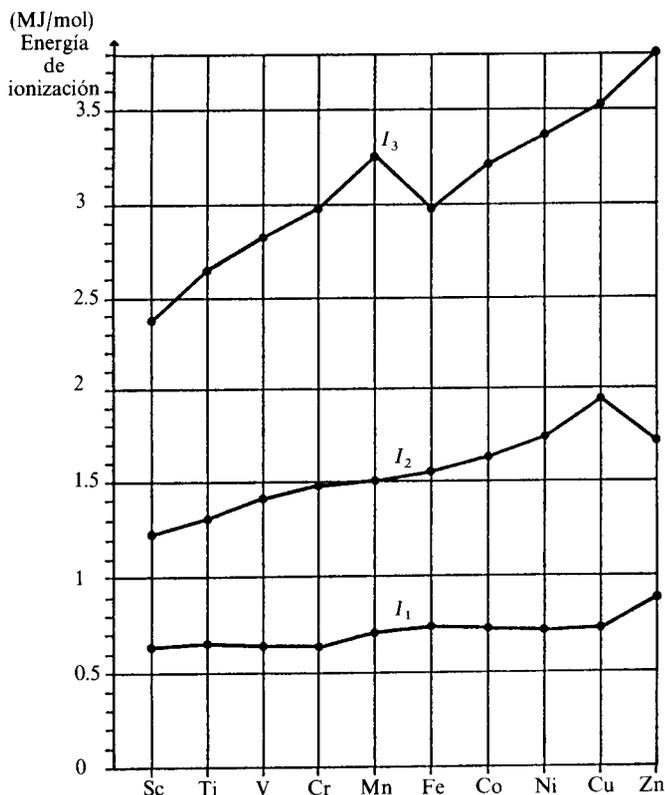


Figura 9.7 Primera, segunda y tercera energías de ionización para los metales de transición del cuarto periodo.

PROBLEMA 9.7 En la figura 9.7 puede observarse una tendencia creciente para las tres energías de ionización. Consúltese la tabla 8.9 de cargas nucleares efectivas de Clementi y Raimondi para responder las siguientes preguntas:

- ¿Hay congruencia entre la tendencia de las energías de ionización experimentales y las Z^* ?
- La pendiente es mayor para la tercera energía de ionización que para la primera. ¿Puede predecirse este fenómeno mediante el análisis de las cargas nucleares efectivas de la tabla 8.9?

PROBLEMA 9.8 Los siguientes comportamientos experimentales de las energías de ionización no pueden predecirse mediante argumentos de carga nuclear efectiva:

- Constancia de I_1 para Ti, V y Cr, y posteriormente para Fe, Co, Ni y Cu.
- Aumentos abruptos en I_1 entre Cr y Mn, así como entre Cu y Zn.
- Máximo en I_2 para el Cu.
- Disminución de la energía I_3 de Mn a Fe.

¿Cuáles de estas anomalías puede explicar mediante estabilización debida al intercambio en configuraciones especiales? ¿Por qué la curva de I_3 se asemeja a la de I_1 para elementos que llenan una capa p ?

PROBLEMA 9.9 Grafique las tres primeras energías de ionización para los elementos de transición de la segunda y tercera series e indique si las tendencias son similares a la de los átomos de la primera serie.

Ejemplo 9.8 La energía de ionización para los elementos transicionales del sexto periodo es mayor que para los del quinto, tendencia opuesta a la que se encuentra en los elementos representativos. ¿Puede explicar esta situación en términos de cargas nucleares efectivas?

Como para átomos pesados las reglas de Slater pierden validez, emplearemos las de Clementi y Raimondi. De la tabla 8.9 podemos tomar las de dos elementos del quinto periodo, digamos Rh y Ag, y del artículo de Clementi y colaboradores (Bibliografía, Cap. 8), las de los elementos de las mismas familias en el sexto periodo:

Quinto periodo			Sexto periodo		
	I_1	Z_{5s}^*		I_1	Z_{6s}^*
Rh	0.72	6.639	Ir	0.88	10.566
Ag	0.731	6.755	Au	0.89	10.938

Es claro que las cargas nucleares justifican el aumento de la energía de ionización para el sexto periodo. En todo caso, el hecho de que el electrón $6s$ esté más atraído por el núcleo de los elementos del sexto periodo que el $5s$ por aquél de los del quinto, debe tener su explicación en la presencia de la capa $4f$, totalmente llena en los primeros.

PROBLEMA 9.10 ¿Puede explicarse con los argumentos dados en esta sección que el praseodimio tenga la menor energía de ionización de toda la serie de tierras raras?

• 9.1.2 Afinidad electrónica

Este parámetro está relacionado con la energía del proceso de aceptación de un electrón por un átomo dado. En este sentido, complementa al dato de

energía de ionización, pues con ambos se tiene información sobre la facilidad relativa con la que un átomo acepta o pierde un electrón.

Como hemos visto, ambos parámetros son esenciales para determinar la estabilidad de los cristales iónicos (Secs. 4.5.3 y 4.5.4).

Formalmente, la afinidad electrónica se define como la diferencia de energías totales del átomo A y de su ion negativo A^- en sus estados basales:

$$AE_A = E_{\text{total}}(A) - E_{\text{total}}(A^-) \quad (9-4)$$

la que corresponde a la energía liberada en la reacción de ionización de A^- :



Las afinidades electrónicas son generalmente positivas. El nombre de esta propiedad se debe a que la reacción inversa



generalmente es exotérmica e indica la mayor o menor facilidad con la que A acepta un electrón. La razón por la que AE se define como la energía liberada en la reacción (9-5) y no en la (9-6), obedece a que correspondan a los átomos más electroafines las mayores afinidades electrónicas.

En vista de su definición como primera energía de ionización del ion uninegativo, la afinidad electrónica guarda relación con las otras energías de ionización. Por ejemplo, la afinidad electrónica del flúor (0.33 MJ/mol) representa la energía con la que el núcleo de nueve protones liga al décimo electrón. Similarmente, la primera energía de ionización del F corresponde a la energía de amarre del noveno electrón, y la segunda energía de ionización es aquella del octavo electrón remanente, y así sucesivamente. Por esta razón, también se conoce a la afinidad electrónica como la *energía de ionización cero*, I_0 . En este texto emplearemos indistintamente ambos términos.

En la figura 9.8 hemos graficado las cinco primeras energías de ionización del flúor junto con su afinidad electrónica. Puede observarse una clara tendencia creciente conforme el núcleo se ve rodeado de menor cantidad de electrones.

La determinación experimental de la afinidad electrónica no es una empresa sencilla, pues los iones uninegativos son sumamente reactivos. Durante mucho tiempo sólo se la determinó indirectamente, mediante el ciclo de Born-Haber (Sec. 4.5.4), por lo que sólo se conocía para los halógenos, oxígeno y azufre. No obstante, durante los últimos veinte años se han desarrollado variadas técnicas experimentales gracias a las cuales contamos ahora con un buen número de determinaciones de esta magnitud.

Ejemplo 9.9 ¿Cómo se determina experimentalmente la afinidad electrónica?

Solución Desde hace tiempo se había reconocido que el mejor método para determinarla sería a través del proceso



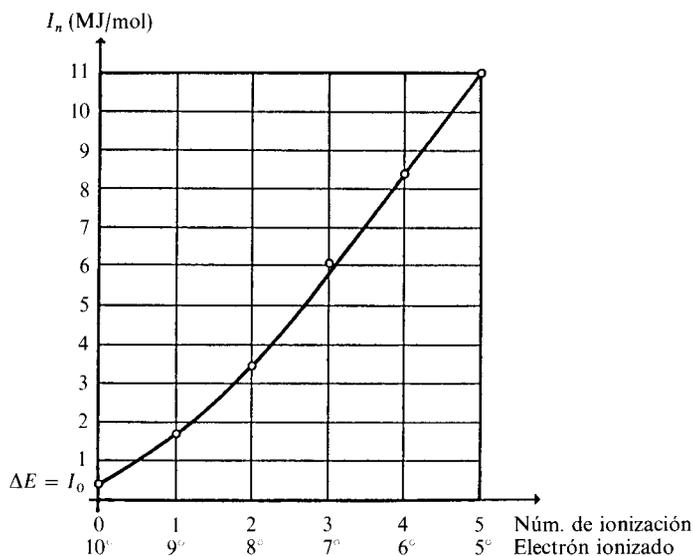


Figura 9.8 Gráfica de I_0 (afinidad electrónica) a I_5 para el átomo de flúor. Cada uno de los electrones ionizados ocupa el orbital $2p$, por lo que se observa una tendencia suave. I_5 corresponde a la ionización del último electrón $2p$ e I_0 a aquélla de un electrón de los de la capa $2p$ llena.

o sea, la fotoionización del ion A^- . Se requería, por tanto, de *a*) una fuente de iones negativos; *b*) una fuente de luz, y *c*) un sistema de detección adecuado. Sólo recientemente han podido vencerse las dificultades técnicas enormes que suponen *a*) y *c*). Un esquema del aparato es el representado en la figura 9.9.

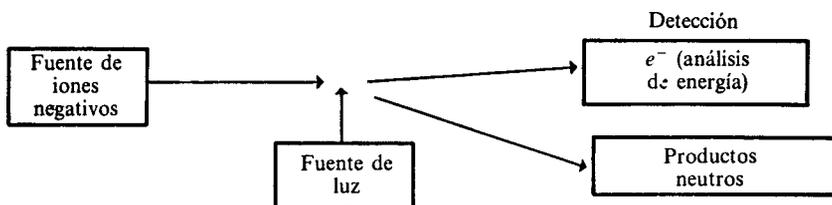


Figura 9.9 Diagrama de componentes necesarios para la determinación de energías de ionización cero.

La fuente de luz es un rayo láser, cuya frecuencia (fija) es tal que la energía de los fotones supera a la afinidad electrónica por determinar.

La técnica recibe el nombre de *espectroscopia de fotoeliminación electrónica por láser* (EFEL), o por sus siglas en inglés, LPES⁴.

La energía del fotón, $h\nu$, logra ionizar el ion negativo y da al electrón una energía cinética residual, con la que alcanza el detector. Al igual que en la técnica PES, el balance de energía es simple:

$$h\nu = AE + E_c \quad (9-7)$$

⁴ Laser Photodetachment Electrom Spectroscopy.

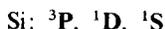
Sin embargo, ahora la frecuencia del fotón es constante; así que cuanto mayor sea la afinidad electrónica, menor será la energía cinética del fotoelectrón emitido.

A continuación presentamos un ejemplo de interpretación de un espectro LPES.

Ejemplo 9.10 En la figura 9.10 se presenta el espectro de fotoeliminación electrónica por láser del silicio. El pico de mayor intensidad corresponde a la transición del estado basal del Si⁻ al del Si. Los demás corresponden a otras ionizaciones entre estados excitados. Dé usted una interpretación global a este espectro.

Solución La fuente de iones negativos no necesariamente los produce a todos en su estado basal. Asimismo, después de la fotoeliminación, el silicio puede estar excitado. Por tanto, conviene analizar primero cuáles son los términos posibles en los que el ion y el átomo neutro pueden presentarse.

Para el silicio, con una configuración de valencia (3p)², pueden existir los siguientes tres términos:



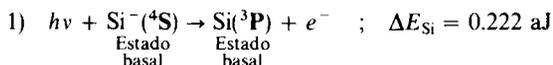
De igual forma, para el Si⁻ con configuración (3p)³ tenemos:



Así, tomando en cuenta que la fotoeliminación sólo ocurre cuando la diferencia de espín total entre ion y átomo es

$$\Delta S = \pm 1/2 \quad (\text{regla de selección}) \quad (9-8)$$

las posibles fotoionizaciones que pueden ocurrir son:



cuya energía corresponde precisamente a la afinidad electrónica del Si y aparece en el pico número 2.

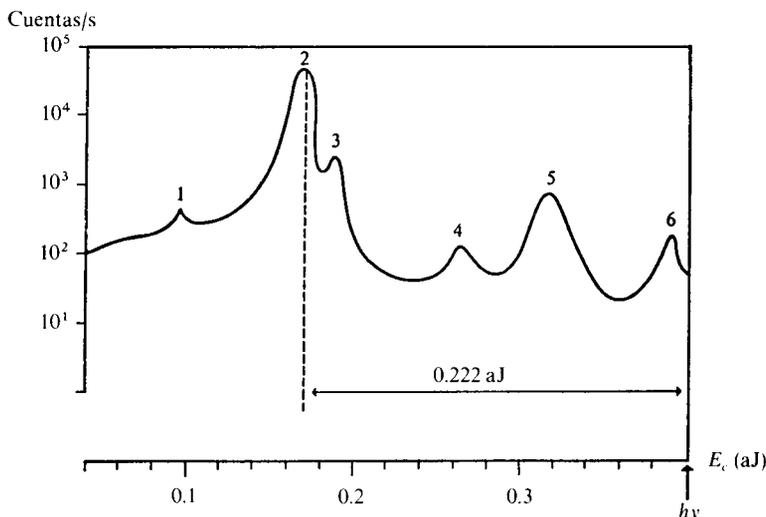
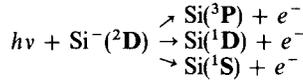
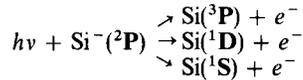


Figura 9.10 Espectro LPES del silicio. La energía de los fotones del láser se muestra alrededor de 0.4 aJ = hν. Aparecen seis picos, correspondientes a diferentes ionizaciones del Si⁻. La energía entre el pico y hν corresponde a la de fotoionización.

2) A partir del término excitado 2D del Si^- pueden ocurrir tres ionizaciones congruentes con la regla de selección (9-8):



3) Finalmente, desde el 2P también son posibles otras tres fotoionizaciones:



Tomando en cuenta las reglas de Hund para situar en orden los términos del átomo neutro y el ion podemos llegar a la conclusión presentada en la figura 9.11, donde hemos asignado los seis picos a diferentes ionizaciones. Aquella del 2D del ion al 1S del Si, por ser la más energética, debe aparecer a baja E_c , pero no sale en el espectro.

PROBLEMA 9.11 Indique las ionizaciones factibles del N^- . Suponga una configuración $(2p)^4$ para el ion y $(2p)^3$ para el átomo de nitrógeno.

Respuesta

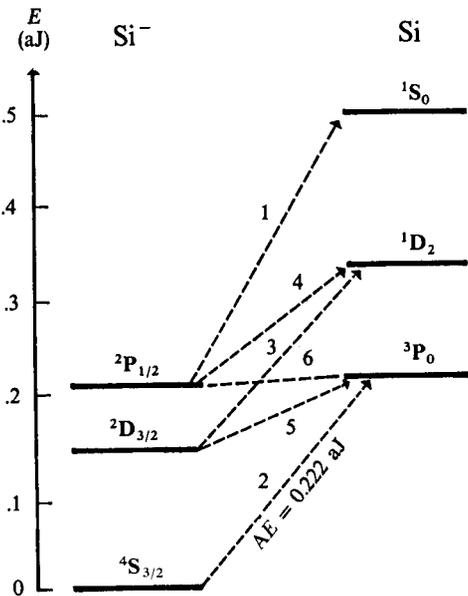
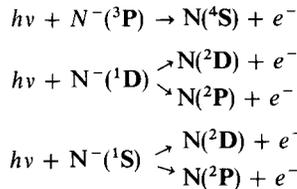


Figura 9.11 Interpretación de los seis picos del espectro de fotoeliminación del Si, mediante un diagrama energético que muestra los términos de átomo e ion.

PROBLEMA 9.12 Indique el valor de la afinidad electrónica del silicio en kJ/mol, a partir del resultado experimental de 0.222 aJ.

Respuesta $AE_{\text{Si}} = 133.7 \text{ kJ/mol}$.

En la tabla 9.5 se muestran los valores experimentales más recientes para la afinidad electrónica, así como los términos basales del átomo neutro y el anión. Es necesario hacer notar que algunos de ellos están sujetos aún a controversia. Particularmente, para el nitrógeno, otros autores asignan una afinidad de -68 kJ/mol , lo que indicaría gran inestabilidad del N^- , pues se ionizaría liberando energía.

Puede verse que para los elementos con configuración electrónica de capa llena no han podido determinarse las afinidades:

- a) Los gases nobles, con configuración $(np)^6$.
- b) Los metales alcalinotérreos, con $(ns)^2$.
- c) Algunos metales de transición.

En estos casos, los cálculos teóricos de afinidad ofrecen resultados menores que cero, así que el anión es inestable. La explicación de este hecho es bien simple, dada la estabilidad de intercambio presente en los átomos neutros en vista de sus configuraciones de capa llena.

En la tabla 9.5 pueden observarse comportamientos periódicos regulares para la afinidad electrónica. No obstante, son también notables variadas desviaciones que discutiremos en los siguientes ejemplos.

Ejemplo 9.11 Grafique los valores de la tabla 9.5 para los elementos del bloque p y discuta las tendencias observadas.

Solución El resultado de la graficación se muestra en la figura 9.12 como un diagrama tridimensional que respeta las posiciones de los átomos en la tabla periódica.

La tendencia general de todos los periodos es que la afinidad electrónica crece, como sucede para las energías de ionización, debido al aumento de la carga nuclear efectiva a lo largo del mismo. Sin embargo, toda la decimoquinta familia presenta una pronunciada depresión. Su explicación está en la configuración $(np)^3$ de capa semillena estabilizada por efecto del intercambio, la cual se destruye al adicionar el electrón para formar el anión. En el sexto periodo esta mencionada depresión no existe, lo que se analiza en el siguiente ejemplo.

Otro aspecto notable es que, aunque la tendencia general a lo largo de las familias es el decrecimiento de la AE , ésta presenta máximos para los elementos del tercer periodo (excepto en la decimoquinta familia). Por lo visto, para los átomos pequeños del segundo periodo, no obstante la mayor carga nuclear efectiva que siente el electrón adicional, hay un mayor efecto de repulsión electrónica.

Ejemplo 9.12 Dé una explicación al comportamiento irregular de la afinidad electrónica del plomo.

Solución Se pueden esgrimir argumentos similares a los usados en el ejemplo 9.7, donde la estabilización por acoplamiento espín-órbita permitió explicar la energía de ionización de plomo, bismuto y polonio.

ELECTRONICAS

								2	He → 1S_0 —										
								5	B $^3P_0 \rightarrow ^2P_{1,2}$ 27	6	C $^4S_{3,2} \rightarrow ^3P_0$ 123	7	N $^2P_2 \rightarrow ^4S_{3,2}$ 0	8	O $^2P_{3/2} \rightarrow ^3P_2$ 141	9	F $^1S_0 \rightarrow ^2P_{3/2}$ 328	10	Ne → 1S_0 —
								13	Al $^3P_0 \rightarrow ^2P_{1,2}$ 43	14	Si $^4S_{3,2} \rightarrow ^3P_0$ 134	15	P $^3P_2 \rightarrow ^4S_{3,2}$ 71	16	S $^2P_{3/2} \rightarrow ^3P_2$ 201	17	Cl $^1S_0 \rightarrow ^2P_{3/2}$ 349	18	Ar → 1S_0 —
28	Ni $^2D_{5/2} \rightarrow ^3F_4$ 111	29	Cu $^1S_0 \rightarrow ^2S_{1/2}$ 119	30	Zn $^2S_{1/2} (?) \rightarrow ^1S_0$ 0?	31	Ga $^3P_0 \rightarrow ^2P_{1,2}$ 29	32	Ge $^4S_{3,2} \rightarrow ^3P_0$ 116	33	As $^3P_2 \rightarrow ^4S_{3,2}$ 77	34	Se $^2P_{3/2} \rightarrow ^3P_2$ 195	35	Br $^1S_0 \rightarrow ^2P_{3/2}$ 324	36	Kr → 1S_0 —		
46	Pd $^2D_{5/2} \rightarrow ^1S_0$ 54	47	Ag $^1S_0 \rightarrow ^2S_{1/2}$ 125	48	Cd → 1S_0 —	49	In $^3P_0 \rightarrow ^2P_{1,2}$ 29	50	Sn $^4S_{3,2} \rightarrow ^3P_0$ 121	51	Sb $^3P_2 \rightarrow ^4S_{3,2}$ 101	52	Te $^2P_{3/2} \rightarrow ^3P_2$ 190	53	I $^1S_0 \rightarrow ^2P_{3/2}$ 295	54	Xe → 1S_0 —		
78	Pt $^2D_{5/2} \rightarrow ^3D_3$ 206	79	Au $^1S_0 \rightarrow ^2S_{1/2}$ 223	80	Hg → 1S_0 —	81	Tl $^3P_0 \rightarrow ^2P_{1,2}$ 29	82	Pb $^4S_{3,2} \rightarrow ^3P_0$ 35	83	Bi $^3P_2 \rightarrow ^4S_{3,2}$ 91	84	Po $^2P_{3/2} \rightarrow ^3P_2$ 183	85	At $^1S_0 \rightarrow ^2P_{3/2}$ 270	86	Rn → 1S_0 —		

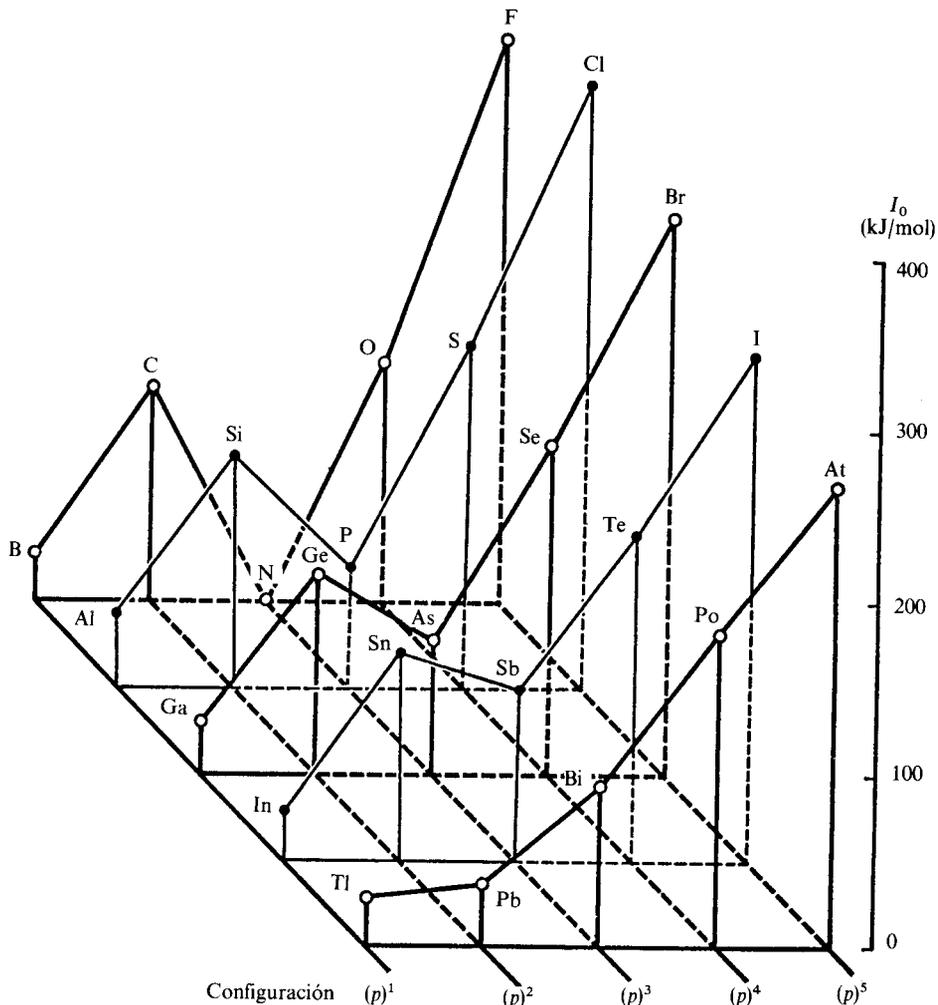


Figura 9.12 Afinidades electrónicas (en kJ/mol) para los elementos del bloque *p*.

La figura 9.13 es enteramente similar a la figura 9.6. Allí puede observarse que la existencia del término basal 4S para el Pb^- y el Bi, para el cual no existe desdoblamiento espín-orbital, provoca la reducción relativa de la afinidad electrónica del plomo.

PROBLEMA 9.13 Grafique conjuntamente los valores de I_0 e I_1 para los elementos del quinto y sexto periodos del bloque *p* y comente sus resultados.

PROBLEMA 9.14 Aprovechando la definición (9-4) para la afinidad electrónica, calcule teóricamente su valor para el átomo de flúor empleando la aproximación de Slater para las energías orbitales (8-101). Compare el resultado con el experimental.

Respuesta $AE_F = 0.368$ MJ/mol, un 12% de error respecto a la experimental.

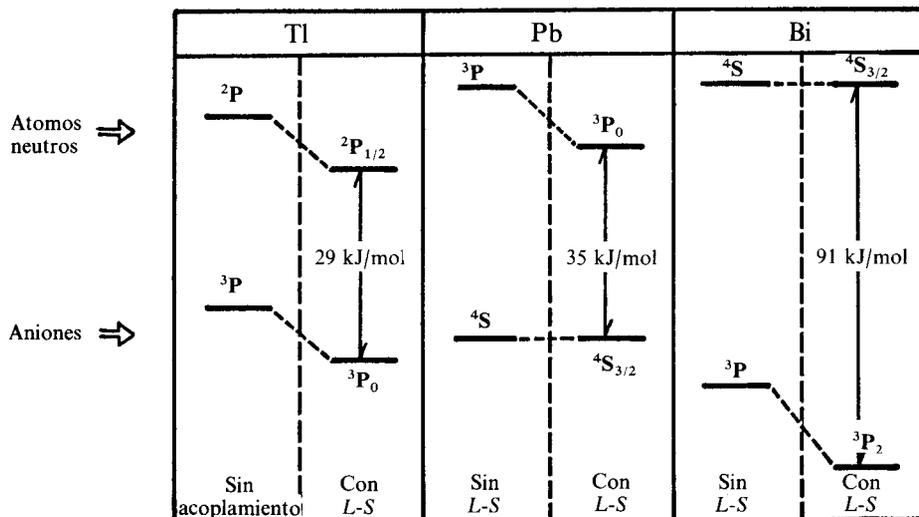
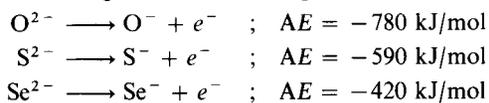


Figura 9.13 Esquema de las ionizaciones de Tl^- , Pb^- y Bi^- , con y sin acoplamiento espín-orbital.

En la figura 9.14 se presenta una gráfica que justifica plenamente el nombre de energía de ionización cero dado a la afinidad electrónica. En las abscisas se tienen columnas de especies isoelectrónicas, cuyas energías de ionización se han colocado en una escala normalizada en las ordenadas, de tal forma que la menor de las I_n valga cero, y la mayor, la unidad. Así, aunque las terceras energías de ionización son mayores que las segundas, y éstas que las primeras y que la afinidad electrónica, la escala normalizada permite compararlas entre sí.

La curva de I_3 para las especies del O^{2+} al Mg^{2+} es estrictamente creciente, lo que indica que el aumento progresivo de la carga nuclear efectiva domina. Sin embargo, en la de I_2 ya notamos que la energía de ionización disminuye para la especie con configuración $(2p)^4$, debido a la ya mencionada estabilidad de intercambio para la configuración $(2p)^3$ que resulta de la ionización. Este efecto aumenta un poco más en la curva para la primera energía de ionización, y se hace dramático para la afinidad electrónica. Ello indica que las configuraciones con capas semillenas se vuelven sumamente estables para los iones negativos, dominando este factor sobre el aumento en la carga nuclear efectiva. De cualquier forma, es clara una tendencia desde I_3 hasta I_0 , que justifica para la afinidad electrónica ese subíndice cero.

PROBLEMA 9.15 Se han tomado de la literatura los siguientes valores para las afinidades electrónicas de los iones negativos de los calcógenos:



¿Puede usted dar alguna razón para la existencia de estos procesos de ionización exotérmicos?

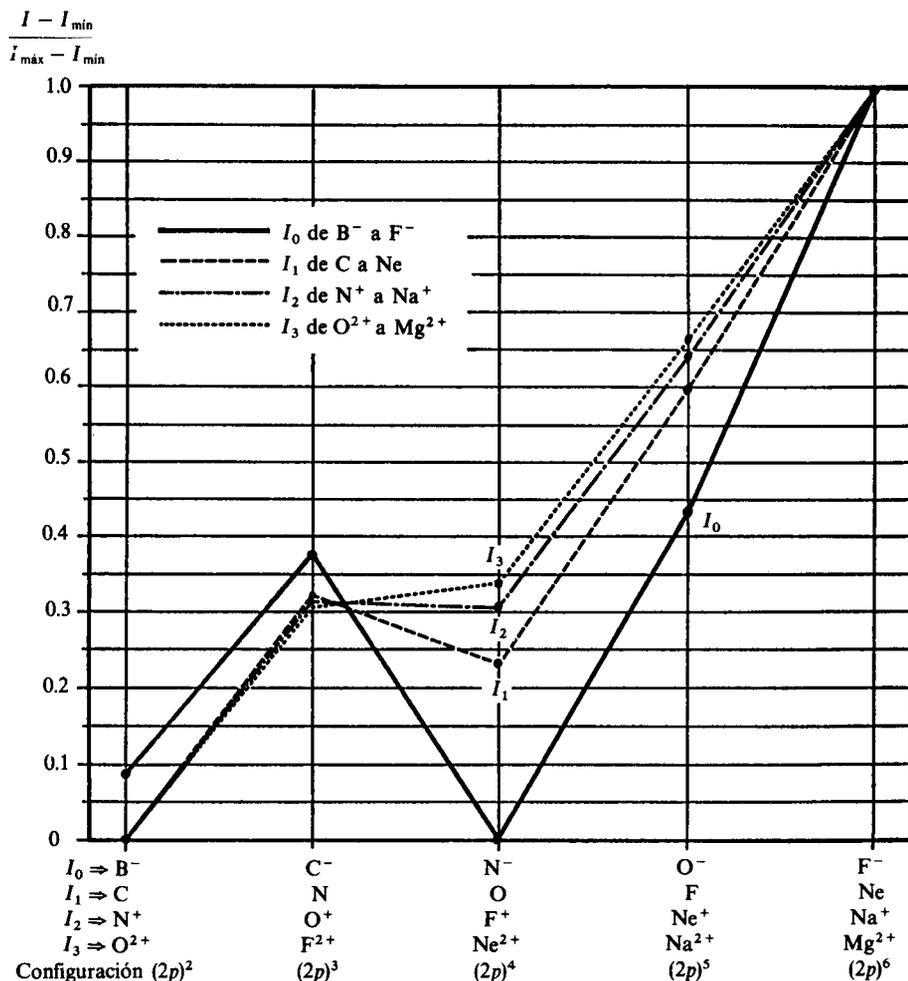


Figura 9.14 Energías de ionización y afinidad electrónica para varios conjuntos de especies isoelectrónicas.

PROBLEMA 9.16 Los datos del problema anterior pueden interpretarse como energías de ionización «menos uno» del oxígeno, azufre y selenio. Esos procesos son isoelectrónicos con la ionización de F^- , Cl^- y Br^- , así como con la de Ne , Ar y Kr . Coloque en una gráfica similar a la 9.14 los valores de I_{-1} para los calcógenos, los de I_0 para los halógenos, los de I_1 para los gases nobles, los de I_2 para los metales alcalinos y los de I_3 para los alcalinotérreos y vea si puede concluir algo sobre las tendencias del proceso de ionización a lo largo de las familias de la tabla periódica.

Ejemplo 9.13 La mayoría de los iones uninegativos de los metales de transición adoptan la configuración basal $(d)^k(s)^2$ en lugar de la $(d)^{k+1}(s)^1$ o la $(d)^{k+2}$. ¿Predice este hecho un cálculo de energías totales usando cargas nucleares efectivas de Slater?

Solución Tomaremos como ejemplo el ion Nb^- . Sus tres configuraciones posibles son:
 1) $[Kr](4d)^6$ 2) $[Kr](4d)^5(5s)^1$ 3) $[Kr](4d)^4(5s)^2$

Como el core de kriptón es común en todas, no nos detendremos a calcular las cargas nucleares efectivas de los electrones internos. Los resultados para los externos son:

- Configuración 1) $Z_{4d}^* = 3.25$
- Configuración 2) $Z_{4d}^* = 3.6$ $Z_{5s}^* = 1.95$
- Configuración 3) $Z_{4d}^* = 3.95$ $Z_{5s}^* = 2.45$

Al emplear la ecuación (8-100) para los eigenvalores, junto con el factor de transformación a MJ/mol (9-2), se obtiene:

Configuración	n_d	n_s	\mathcal{E}_{5d} (MJ/mol)	\mathcal{E}_{4s} (MJ/mol)	Suma de eigenvalores para los seis electrones
1	6	0	-1.069	—	-6.416
2	5	1	-1.312	-0.312	-6.872
3	4	2	-1.580	-0.492	-7.304

Vemos que la tercera configuración resulta la de menor energía, lo que es congruente con el hecho experimental.

9.2 EL TAMAÑO DE LOS ATOMOS

Desde que Dalton planteó la existencia de los átomos, e incluso antes, el hombre ha tratado de responder a la pregunta: «¿De qué tamaño es un átomo?» Con el tiempo nos hemos dado cuenta de que esta interrogante es muy difícil de responder, y no tenemos todavía una respuesta única y universalmente aceptada.

En la sección 1.3.3 ya vimos cómo Lothar Meyer utilizó el dato de los volúmenes atómicos para comprender el comportamiento periódico de los elementos.

Ejemplo 9.14 Basándose en los siguientes datos del cobre, estime el volumen ocupado por un solo átomo:

$$\rho = 8.93 \text{ g/cm}^3$$

Masa molar: Cu = 63.54 g/mol.

Solución Con los dos datos del enunciado puede obtenerse el volumen ocupado por un mol de átomos de cobre:

$$V_{\text{molar}} = \frac{63.54 \text{ g/mol}}{8.93 \text{ g/cm}^3} = 7.115 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

Este tipo de cocientes fue el que empleó Meyer a mediados del siglo pasado, ya que el número de Avogadro se desconocía. Con él podemos estimar el volumen de un solo átomo:

$$V_{\text{átomo Cu}} = 7.115 \text{ cm}^3/\text{mol} / (6.023 \times 10^{23} \text{ átomos/mol}) = 1.181 \times 10^{-23} \text{ cm}^3/\text{átomos}$$

Expresado en ángstroms cúbicos:

$$V_{\text{átomo de Cu}} = 11.81 \text{ \AA}^3$$

PROBLEMA 9.17

a) Suponga que los átomos de cobre son esféricos. ¿Cuál sería el radio del átomo para que tuviera el volumen del ejemplo anterior?

b) Si un millón de átomos de cobre se situaran uno detrás de otro, ¿qué longitud tendría esa cadena atómica?

Respuesta a) $r_{\text{Cu}} = 1.413 \text{ \AA}$ b) 0.28 mm

Desde finales del siglo pasado, en cuanto se tuvieron las primeras buenas estimaciones del número de Avogadro, se conoció el orden de magnitud del tamaño de los átomos. Posteriormente se han diseñado experimentos para obtenerlos con mayor precisión. Por ejemplo, haciendo incidir rayos X sobre cristales se han determinado muy exactamente las distancias interatómicas. Sin embargo, como existe una gran multitud de sistemas cristalinos, pronto se encontró que el tamaño de un átomo dependía del entorno que lo rodeara.

El átomo no es una esfera rígida; así que dependiendo del tipo de fuerzas externas que sobre él se ejercen puede variar de tamaño. Además, dependiendo de los átomos vecinos, un átomo dado puede tener más o menos comprometidos sus electrones externos formando enlaces químicos de diversos grados. Por ello, para discutir el tema del tamaño atómico es necesario identificar los diferentes «ambientes» en los que se presentan los átomos en fase sólida.

PROBLEMA 9.18 Investigue cómo se clasifican los sólidos de acuerdo con:

a) Sus propiedades de conducción de la electricidad.

b) Su tipo de empaquetamiento cristalino.

Respuesta a) Metales, semimetales, semiconductores y aislantes.

Aunque hay diversas clasificaciones de la materia en estado sólido, los químicos lo hacen de acuerdo al modelo de enlace que mejor explica las propiedades del mismo, y obtienen la clasificación mostrada en la tabla 9.6.

Todos los modelos de enlace incluidos tienen un origen electrónico común, y sólo son diversas manifestaciones de una misma cosa: el enlace químico en materia condensada. Sin embargo, aunque las fronteras entre uno y otro son difusas, esa clasificación ha sido de mucha utilidad.

TIPO DE SOLIDO	MODELO DE ENLACE	EJEMPLO
Iónico	Electrostático	Cloruro de sodio
Covalente	Covalente	Diamante
Molecular	Fuerzas residuales entre moléculas	Azúcar
Metálico	Metálico	Hierro

Tabla 9.6 Clasificación de los sólidos según el modelo de enlace.

Así, según sea el tipo de sólido en el que se encuentra un átomo, hablamos de su radio iónico, covalente, de Van der Waals y metálico. Dedicaremos una sección a tratar cada uno de estos «diferentes» tamaños atómicos.

Existen también otros enfoques para abordar este problema, la mayoría de carácter teórico. En vista de que se emplean conceptos ya desarrollados desde el capítulo 7, como el valor esperado del radio, máximo de la función de distribución radial y probabilidad acumulativa, también tocaremos esas aproximaciones al tamaño atómico.

Para empezar, antes de discutir los diversos tipos de radios desarrollamos en la primera sección una breve descripción de las técnicas experimentales más importantes para la determinación de las distancias internucleares.

Adelantamos, desde este punto, que los valores de los diversos tipos de radio se han tabulado en la sección 9.2.7, página 736.

9.2.1 Técnicas experimentales para la determinación de distancias internucleares

Hemos hablado un poco sobre el descubrimiento de los rayos X, el 8 de noviembre de 1895, por Roentgen (Sec. 2.9.3), así como de algunas de sus propiedades. En el primer artículo donde describe sus experimentos, Roentgen menciona que estos rayos (invisibles y de naturaleza desconocida, por lo que los denominó X) podían penetrar libros gruesos, una hoja de aluminio de 3.5 cm de espesor y hasta una hoja muy delgada de plomo. Comenta que al interponer su mano entre la fuente de los rayos y la placa cubierta de cianoplatinato de bario se podía observar la sombra de los huesos de su mano.

Ya en 1912, puede decirse que los médicos empleaban los rayos X como herramienta de trabajo.

Roentgen sugirió que los rayos X eran de naturaleza ondulatoria; pero, en 1912, Sommerfeld no tuvo éxito en difractarlos. Sin embargo, no interpretó esto como un fracaso, sino que indujo que la longitud de onda de los rayos debía de ser pequeñísima (de un ángstrom aproximadamente), pues de otra forma hubiera tenido éxito su experimento de difracción.

Atraído por la fuerte escuela de física teórica que había generado Sommerfeld en Munich, Max von Laue se presenta a trabajar con él. Entre 1911 y 1912 se le encomienda escribir un capítulo de una enciclopedia sobre óptica ondulatoria, de la que Sommerfeld era editor. Desde ese momento, su conocimiento sobre las teorías clásicas de difracción; en el que se discutía la posibilidad de difractar los rayos X, se incrementó notablemente. Von Laue estima la distancia internuclear en el diamante como 2 \AA , y sugiere la posibilidad de que un cristal pueda usarse como rejilla de difracción de los rayos X. En los Alpes bávaros, el grupo de Sommerfeld discute esta posibilidad durante unas vacaciones. Wien y el mismo Sommerfeld (los profesores más distinguidos del grupo) creen que el experimento no tendrá éxito, ya que el movimiento térmico de los átomos del cristal destruiría la regularidad del cristal, la cual



Figura 9.15 Wilhelm Conrad Roentgen, descubridor de los rayos X. (Tomada de H. Judson, La búsqueda de respuestas, Fondo Educativo Interamericano, 1984. The Mansell Collection.)



Figura 9.16 Placa de rayos X original de Roentgen. (Tomada de J. Bronowski, El ascenso del hombre, Fondo Educativo Interamericano, 1979. Deutsches Museum. Munich.)

se pensaba como esencial para la difracción⁵. A pesar de ello, dos jóvenes del grupo, W. Friedrich y P. Knipping, ayudantes de Von Laue y Roentgen, respectivamente, deciden intentar el experimento. Después de una exposición de diez horas sobre sulfato de cobre, obtienen, por vez primera, un efecto de difracción de rayos X, demostrando su naturaleza ondulatoria.

En Inglaterra, entre 1912 y 1914, W. H. Bragg y su hijo W. L. Bragg dan un fuerte impulso a la cristalografía de rayos X. Sus trabajos sobre las estructuras del cloruro de sodio, la blenda de cinc, las piritas y el diamante introducen esta técnica al campo de la química.

PROBLEMA 9.19 Roentgen, Von Laue y los Bragg fueron galardonados con el premio Nobel de física en 1901, 1914 y 1915, respectivamente. Igualmente, otros investigadores merecieron tal premio por sus trabajos sobre rayos X, como es el caso de Ch. G. Barkla (1877-1944) y K. M. G. Siegbahn (1886-), en física; M. F. Perutz (1914-), en química, y J. D. Watson (1928-) y F. H. Crick (1914-), en medicina, por citar tan sólo algunos ejemplos. Investigue la razón por la que estos científicos fueron premiados.

⁵ Actualmente se sabe que la temperatura influye en la intensidad de la difracción, pero no destruye el patrón de difracción.

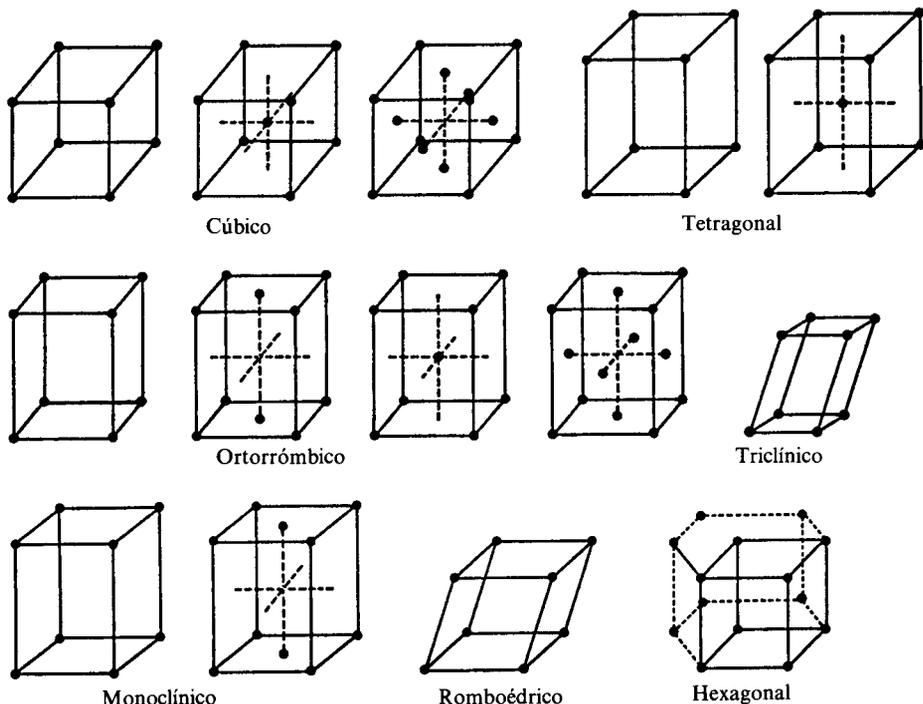


Figura 9.17 En 1848, A. Bravais mostró que existen solamente 14 «enrejados» en tres dimensiones. Cualquier cristal consiste en la repetición periódica de estos enrejados de Bravais.

Fue Bragg quien encontró la relación entre el patrón de difracción y la estructura de los cristales. Su hallazgo se conoce como *ley de Bragg*. Su formulación matemática es compleja, pero aquí podemos presentar un enfoque intuitivo de ella.

Cualquiera que sea el tipo de malla cristalina (véase Fig. 9.17), en un sólido cristalino pueden identificarse multitud de planos que contienen gran cantidad de átomos. Los rayos X dirigidos hacia el cristal interactúan con los electrones de los átomos en esos planos, los cuales los «reflejan». Suponga que, en la figura 9.18, cada línea de puntos corresponde a un plano en el cristal. Parte de los rayos X son reflejados por el primer plano (rayo 1 en la figura), otros penetran y alcanzan el segundo (rayo 2), etc. Cuando entran al cristal, los rayos están en fase, pero al ser reflejados por los diferentes planos pueden desfasarse e interferir destructivamente. Sin embargo, una interferencia constructiva puede ocurrir (véase Fig. 9.18) cuando la distancia viajada adicionalmente por el segundo rayo, $(AB + BC)$, coincide con un número entero de longitudes de onda de la radiación.

Matemáticamente, la interferencia no destructiva ocurre, entonces, cuando

$$n\lambda = AB + BC \quad (9-9)$$

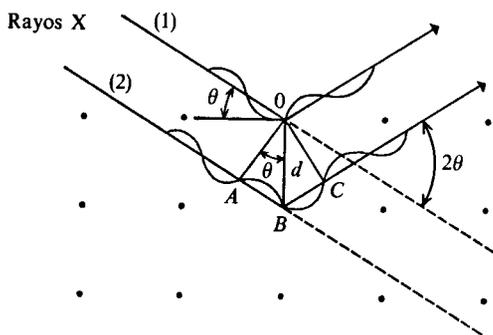


Figura 9.18 Difracción de rayos X por los planos de un cristal.

De la figura 9.18, $AB = BC = d \text{ sen } \theta$, donde d es la distancia entre planos y θ el ángulo de incidencia; así que (9-9) puede escribirse como

$$n\lambda = 2d \text{ sen } \theta \tag{9-10}$$

De la fuente de rayos X puede conocerse la longitud de onda. Del aparato puede determinarse el ángulo de incidencia. Así, para reflexiones de primer orden (con $n = 1$), puede obtenerse la distancia entre los planos de la fórmula

$$d = \frac{\lambda}{2 \text{ sen } \theta} \tag{9-11a}$$

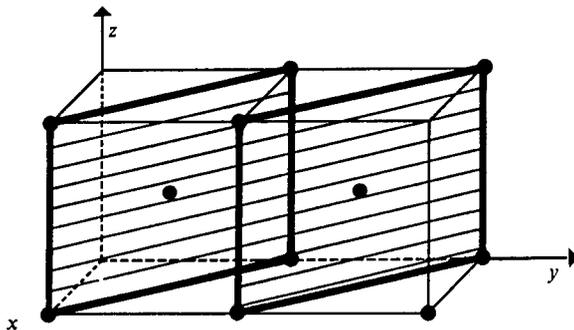
Ejemplo 9.15 Al hacer incidir radiación X con $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, el menor ángulo de refracción mostrado por la plata fue de $\theta = 19.076^\circ$. Obtenga la separación entre los planos de la plata que provocó esa difracción.

Sustituyendo los datos en (9-11a), se obtiene

$$d = \frac{1.5418 \text{ \AA}}{2 \text{ sen } 19.076} = 2.356 \text{ \AA}$$

PROBLEMA 9.20 Al usar rayos X de $\lambda = 1.79 \text{ \AA}$, un metal produjo un ángulo de reflexión de $\theta = 23.6^\circ$. Si los planos de difracción son los de la figura, calcule d y de ésta la distancia entre el átomo central y cualquiera de los vértices.

Respuesta $d = 2.236 \text{ \AA}$; $d_{\text{internuclear}} = 2.738 \text{ \AA}$.



Desde luego, cuando el cristal contiene dos o más tipos de átomos, las cosas se complican. Aún más, en la figura 9.18 hemos simplificado cada átomo como si fuera un solo punto, lo cual es una fuerte aproximación. En realidad, cada átomo posee una distribución espacial dada de densidad de probabilidad electrónica. En aquellas regiones de alta densidad electrónica será más probable la difracción de los rayos X (en el core del átomo), pero ésta puede ocurrir en cualquier punto del cristal. Así, el patrón de difracción de rayos X refleja, en realidad, la densidad electrónica en el cristal. Debe enfatizarse que la determinación de ρ a partir de los datos de rayos X no es directa ni sencilla. Para hacerlo se requiere una enorme cantidad de cálculos matemáticos. Afortunadamente, los aparatos modernos tienen acoplado un computador, lo que permite abreviar el tiempo de cálculo.

En la figura 9.19 presentamos un ejemplo de una densidad electrónica obtenida de los datos de difracción. Podemos observar que las curvas de nivel enmarcan en forma bastante precisa las posiciones de los átomos, por lo que pueden obtenerse sin dificultad todas las distancias interatómicas y los ángulos de enlace necesarios.

Al proceso de interpretación del patrón de difracción hasta arribar a la densidad electrónica se le conoce como *síntesis de Fourier de la densidad electrónica*, ya que la técnica matemática incluye transformadas de Fourier. Esta teoría no será tocada en este texto, pero se remite al lector interesado a las referencias de Waser, Atkins y Woolfson en la bibliografía.

Otros métodos espectroscópicos que ayudan a determinar la estructura de las moléculas (véase Problema 9.22) son inaplicables a moléculas grandes. Por ello, la difracción de rayos X es un arma invaluable en este campo y para elucidar la estructura de polímeros o moléculas de interés biológico.

A pesar de las ventajas de la difracción de rayos X frente a otras técnicas, también tiene dos limitaciones:

- a) Su aplicación se restringe al estado sólido.
- b) No se obtiene respuesta de difracción por parte de los átomos de hidrógeno presentes, por lo que debe complementarse con otras técnicas. Ello se debe a la pequeña contribución a la densidad electrónica por parte de los hidrógenos.

En los siguientes ejemplos y problemas complementamos lo citado hasta ahora con otras técnicas empleadas para determinar estructura molecular y cristalina.

PROBLEMA 9.21 En una pila atómica se genera un haz de neutrones. Cada uno de ellos viaja a una velocidad de 3.9 km/s y posee una cantidad de movimiento de 5.2×10^{-24} kg m/s. Calcule la longitud de onda de estos neutrones e indique si pueden ser difractados por un cristal, como los rayos X.

Respuesta $\lambda = 1.27 \text{ \AA}$. Sí pueden ser difractados.

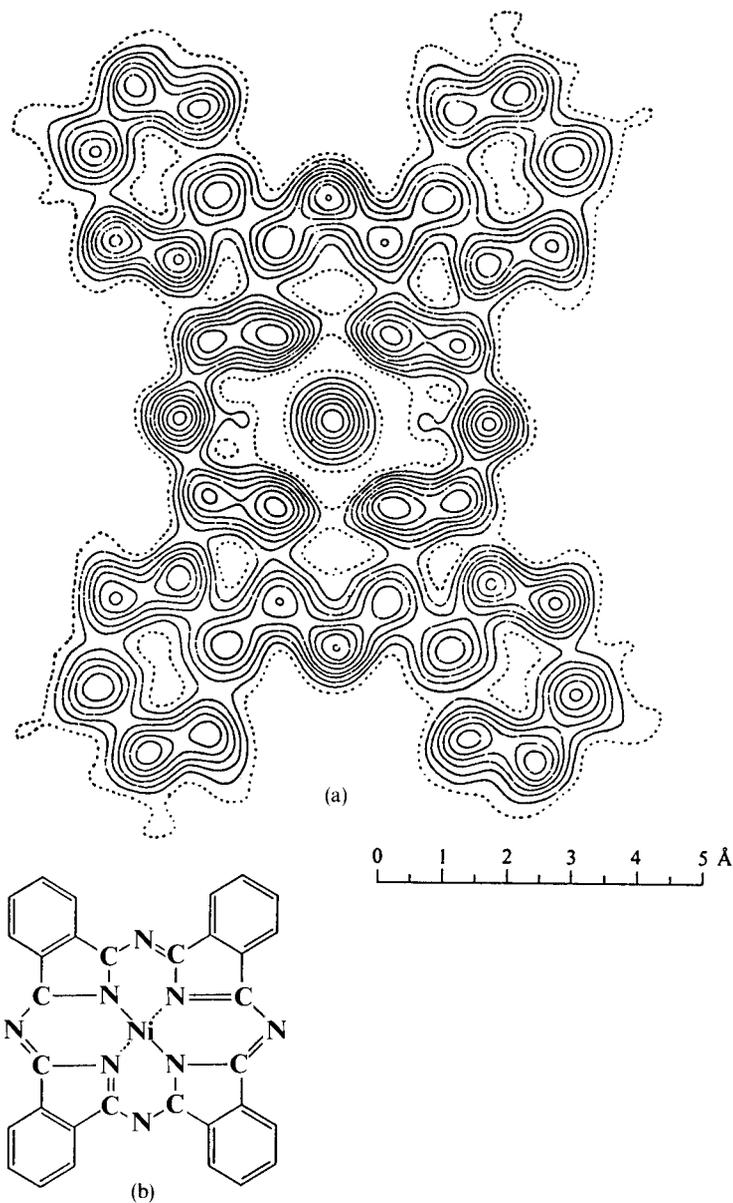


Figura 9.19 (a) Diagrama de contorno de densidad electrónica para la ftalocianina de níquel obtenida a partir de datos de difracción de rayos X. (b) Este diagrama representa la estructura química de la ftalocianina de níquel. Las curvas de nivel están graficadas a intervalos unitarios de densidad electrónica excepto para el átomo de níquel, donde el intervalo es el quintuple. Note la ausencia de señales provenientes de los hidrógenos presentes en la molécula. (*Material adaptado de Atkins, Fisicoquímica, Fondo Educativo Interamericano, 1985.*)

Ejemplo 9.16 Investigue en qué consiste la técnica de difracción de neutrones y su utilidad.

Solución La dispersión de rayos X es causada por las oscilaciones inducidas sobre los electrones de los átomos. Así, al oscilar, éstos emiten radiación. Por otra parte, la dispersión de neutrones es un fenómeno nuclear; los neutrones pasan a través de la estructura electrónica e interactúan con los núcleos. Por tanto, la dispersión de neutrones sí muestra las posiciones de los protones, por lo que es ampliamente empleada para obtener las distancias interatómicas entre diversos átomos e hidrógeno.

El otro atributo de los neutrones que los distingue de los rayos X es que poseen un momento magnético de espín. Este puede acoplarse con los campos magnéticos de los iones del cristal (si tienen electrones no apareados). Aprovechando esta propiedad, la difracción de neutrones ha sido útil para estudiar ordenamientos magnéticos en sólidos.

Ejemplo 9.17 Describa los resultados que pueden obtenerse empleando difracción electrónica.

Solución En la sección 4.1.2 citamos los primeros experimentos de difracción electrónica, desarrollados en 1927.

Los electrones pueden ser acelerados hasta energías controladas mediante la aplicación de cierta diferencia de potencial. Cuando $\Delta\phi = 10$ keV adquieren, por ejemplo, una longitud de onda de unos 12 pm, con la que pueden emplearse en experimentos de difracción en moléculas aisladas.

Los electrones son fuertemente dispersados por la carga de los electrones y núcleos de la muestra, por lo que no son muy penetrantes. Por ello, se emplean para estudiar la estructura de moléculas en fase gaseosa, o bien, para superficies o láminas delgadas. Como la interacción con la muestra es de tipo electrostático, el análisis del patrón de difracción electrónica permite obtener un barrido del potencial eléctrico en cada punto del espacio, y no la densidad electrónica, como en el caso de los rayos X. En la figura 9.20 se presenta, por ejemplo, un mapa de potencial en el fluoruro de bario.

La difracción electrónica nos ha proporcionado una amplia variedad de muy precisas distancias de enlace en moléculas aisladas.

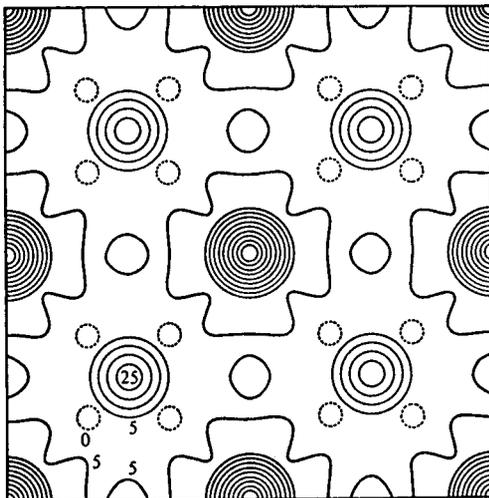


Figura 9.20 Distribución del potencial eléctrico en BaF_2 , obtenido por difracción electrónica.

Cuando se aplica al estudio de superficies se la refiere como *difracción de electrones de baja energía* o *LEED*, por sus siglas en inglés (*Low-Energy Electron Diffraction*). Con esta técnica se han venido estudiando las configuraciones en las que se absorben diversas moléculas sobre superficies sólidas, lo cual es de gran utilidad para interpretar la acción de los catalizadores.

Un resumen sobre las tres técnicas de dispersión mencionadas puede observarse en la tabla 9.7.

PROBLEMA 9.22 La espectroscopia de microondas se ha utilizado también para determinar distancias interatómicas en moléculas en fase gaseosa. Investigue en qué consiste esta técnica.

TECNICA	FASE	AGENTE DISPERSOR	λ (pm)	COMENTARIOS
Rayos X	Sólida	Electrones	10-1000	Pueden determinarse densidades electrónicas.
Neutrones	Sólida Líquida Gas	Núcleos	~ 100	Permite localizar hidrógeno y analizar ordenamientos magnéticos.
Electrones	Sólida Líquida Gas	Electrones y núcleos	10-1000	Se detectan fácilmente átomos pesados. Ideal para superficies.

Tabla 9.7 Comparación de las técnicas de dispersión.

Una vez revisadas, someramente, las técnicas más usadas para determinar estructura, pasamos a la discusión de los diversos tipos de radio atómico, que se apoyan en todas estas mediciones experimentales.

9.2.2 Radio iónico

Cuando el modelo iónico describe mejor el tipo de enlace en cierto sólido, los tamaños de las especies químicas involucradas se cuantifican como su «tamaño iónico».

En la sección 4.5.3 revisamos un poco sobre la estructura de los cristales iónicos, y en la 4.5.5 presentamos los valores de algunos radios iónicos. Sin embargo, en aquel momento no se indicó lo que significaban ni cómo habían sido calculados, que es lo que pretendemos en esta sección.

Ejemplo 9.18 En la siguiente tabla se dan los datos de distancia internuclear (en pm) para varios halogenuros de metales alcalinos, los cuales tienen la misma estructura cristalina:

	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
Li ⁺	257	275	302
Na ⁺	281	298	323
K ⁺	314	329	353

Indique cómo pueden estimarse, a partir de esos datos, los valores de los radios iónicos de I⁻ y Br⁻.

Solución La idea central que descansa detrás de la determinación de los radios iónicos es que cada ion puede representarse por una esfera, de tal forma que la de cada catión es tangente a la de sus aniones vecinos, y viceversa (véase Fig. 9.21), de tal forma que se cumple que

$$r_{C^+} + r_{A^-} = d_{CA} \quad (9-11b)$$

donde r_{C^+} y r_{A^-} son los radios de anión y catión y d_{CA} la distancia internuclear. No obstante, (9-11b) es una ecuación con dos incógnitas, r_{A^-} y r_{C^+} , y no basta para resolver el problema. Para ello, se han tomado como válidas dos suposiciones:

1) El radio de cualquier ion permanece constante, siempre que forme compuestos con estructura semejante. Así, por ejemplo, el radio del Li⁺ en el LiBr será igual que en el LiI; así que las diferentes distancias de enlace Li-Br y Li-I son atribuibles únicamente a la variación de tamaño del anión. Esta primera suposición permite estimar la diferencia de los radios iónicos entre dos cationes o dos aniones, como lo muestra la figura 9.22, mediante la resta de las distancias interatómicas.

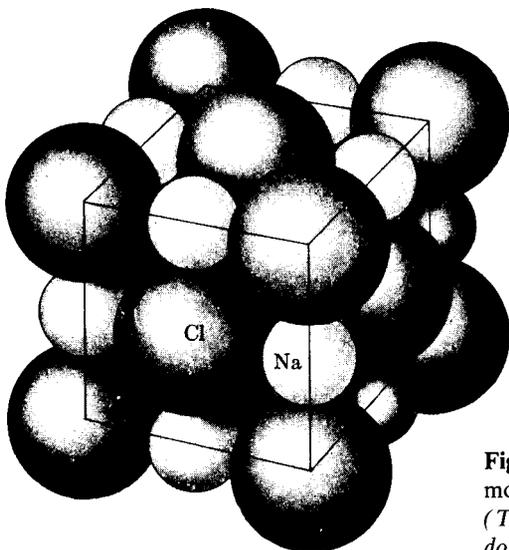


Figura 9.21 Estructura cristalina del NaCl, mostrando a cada ion como una esfera. (Tomada de Castellan, Físicoquímica, Fondo Educativo Interamericano, 1976.)

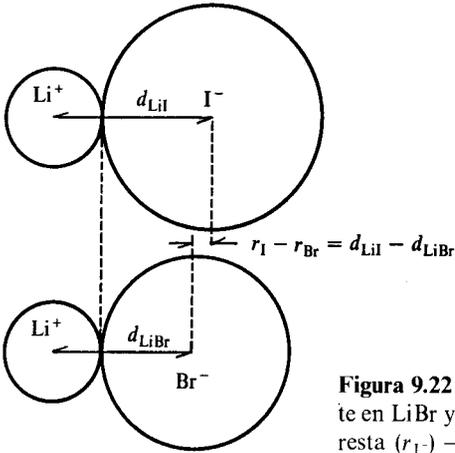


Figura 9.22 Estimando que el radio del Li^+ es constante en LiBr y LiI , la diferencia $d_{\text{LiI}} - d_{\text{LiBr}}$ corresponde a la resta $(r_{\text{I}^-}) - (r_{\text{Br}^-})$.

La validez de esta primera suposición puede sopesarse al calcular de esta manera la diferencia de radios de I^- y Br^- , empleando las sales de litio, sodio y potasio:

- para Li^+ : $r_{\text{I}^-} - r_{\text{Br}^-} = 302 - 275 = 27 \text{ pm}$
- para Na^+ : $r_{\text{I}^-} - r_{\text{Br}^-} = 323 - 297 = 26 \text{ pm}$
- para K^+ : $r_{\text{I}^-} - r_{\text{Br}^-} = 353 - 329 = 24 \text{ pm}$

Como vemos, se obtienen resultados muy cercanos; así, podemos decir que

$$r_{\text{I}^-} - r_{\text{Br}^-} = 26 \pm 2 \text{ pm} \tag{9-12}$$

2) La segunda suposición fue introducida por Landé en 1920, y considera que los I^- son aniones lo suficientemente grandes como para que se encuentren en contacto al estar combinados con los cationes Li^+ , que serían los más pequeños (véase Fig. 9.23).

Del triángulo de la figura 9.23 obtenemos

$$r_{\text{I}^-} = 213 \text{ pm}$$

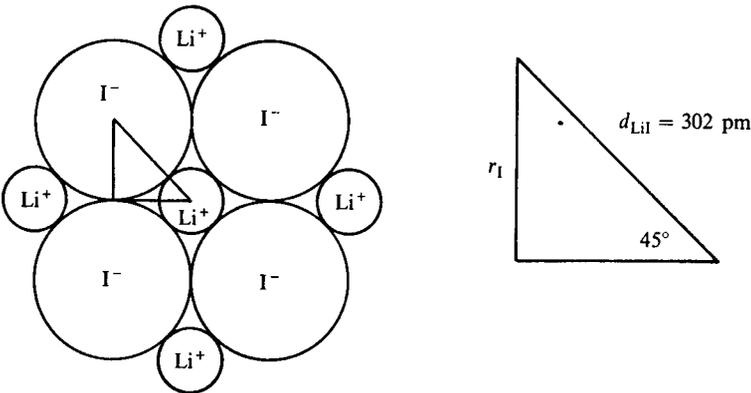


Figura 9.23 Suponer tangencia para las esferas de I^- en LiI es suficiente para calcular el radio iónico del I^- , pues correspondería a la mitad de la distancia $\text{I}^- - \text{I}^-$.

Finalmente, empleamos (9-12) para obtener el radio del Br^- :

$$r_{\text{Br}^-} = 213 - 26 = 187 \text{ pm}$$

PROBLEMA 9.23 Tome como punto de partida los resultados del problema anterior para estimar ahora los valores de los radios iónicos de Cl^- , Li^+ , Na^+ y K^+ .

Respuesta $r_{\text{Cl}^-} = 171 \text{ pm}$ $r_{\text{Li}^+} = 88 \text{ pm}$ $r_{\text{Na}^+} = 110 \text{ pm}$ $r_{\text{K}^+} = 142 \text{ pm}$

PROBLEMA 9.24 Emplee la siguiente tabla de valores de distancia internuclear para determinar el radio iónico de las cuatro especies dicargadas. Suponga que el ion Se^{2-} toma el lugar del I^- en el ejemplo 9.18.

	S^{2-}	Se^{2-}
Mg^{2+}	260	273
Mn^{2+}	259	273

Respuesta $r_{\text{Se}^{2-}} = 193 \text{ pm}$ $r_{\text{S}^{2-}} = 184 \text{ pm}$ $r_{\text{Mg}^{2+}} = r_{\text{Mn}^{2+}} = 80 \text{ pm}$

Los primeros conjuntos de radios iónicos fueron calculados como se ha mostrado en el ejemplo 9.18. Sin embargo, lo poco justificado de la segunda suposición de Landé condujo a que se dieran otras formas para calcularlos. Una de las que más ha trascendido es la de Linus Pauling, quien propuso calcular *radios iónicos univalentes* a partir de datos de distancia internuclear en NaF , KCl y RbBr , donde conviven iones isoelectrónicos con configuración de gas noble. Pauling propuso que, en estos casos, el radio iónico deberá ser inversamente proporcional a la carga nuclear efectiva del electrón más externo:

$$r_{\text{A}^-} = C/Z_{\text{A}^-}^* \quad ; \quad r_{\text{C}^+} = C/Z_{\text{B}^+}^* \tag{9-13}$$

C es una constante de proporcionalidad. Pauling empleó Z^* diferente a la de Slater, aunque pueden estimarse pragmáticamente usando el procedimiento de Slater sin descontar el electrón bajo consideración (véase Ejemplo 9.19).

Ejemplo 9.19 Calcule el valor del radio iónico de Pauling para K^+ y Cl^- , si la distancia internuclear experimental es de 314 pm.

Solución En primer lugar, se calcula la constante pantalla de Slater para un electrón 3p sin eliminarlo de la contribución:

$$\sigma = (8 \times 0.35) + (8 \times 0.85) + (2 \times 1.0) = 11.6$$

y entonces las cargas nucleares efectivas

$$Z_{\text{K}^+}^* = 19 - 11.6 = 7.4$$

$$Z_{\text{Cl}^-}^* = 17 - 11.6 = 5.4$$

De las ecuaciones (9-11b) y (9-13), los radios iónicos pueden calcularse por

$$r_{\pm} = \frac{Z_{\mp}^*}{Z_{\pm}^* + Z_{\mp}^*} d \tag{9-14}$$

Al sustituir los datos, tenemos:

$$r_{K^+} = \frac{5.4}{5.4 + 7.4} 314 \text{ pm} = 133 \text{ pm}$$

$$r_{Cl^-} = \frac{7.4}{5.4 + 7.4} 314 \text{ pm} = 181 \text{ pm}$$

PROBLEMA 9.24 Obtenga la ecuación (9-14) a partir de las (9-11) y (9-13). ¿Cuál es la expresión explícita de la C de Pauling?

PROBLEMA 9.25

- Calcule la C de Pauling para los iones K^+ y Cl^- .
- A partir del dato d_{NaF} , calcule la C de Pauling para los iones isoelectrónicos al Ne.

Respuesta a) $C = 980 \text{ pm}$ b) $C = 614 \text{ pm}$

PROBLEMA 9.26

- Para el MgO , supuestamente compuesto por iones Mg^{2+} y O^{2-} , isoelectrónicos con el Ne, use la $C = 614$ y las ecuaciones (9-13) para obtener los radios univalentes de Pauling para esos iones.
- Compare la suma de los radios en a) con el dato experimental $d_{MgO} = 210 \text{ pm}$.

Respuesta

- $r_{univMg^{2+}} = 82 \text{ pm}$, $r_{univO^{2-}} = 176 \text{ pm}$.
- La suma de radios es 258 pm , 23% mayor que el valor experimental. Un error considerable.

Del resultado del problema 9.26 vemos que cuando se usa la fórmula de Pauling para iones con carga diferente de uno los resultados son mayores que los experimentales. Pauling razonó que la corrección debía ser función del exponente de Born (véase Tabla 4.16) y propuso la siguiente ecuación para los que llamó *radios cristalinos de los iones*:

$$r_{\text{crist}} = r_{\text{univ}} Q^{-2/n-1} \quad (9-15)$$

donde n es el referido exponente de Born y Q el valor absoluto de la carga iónica.

PROBLEMA 9.27 Use la ecuación (9-15) para encontrar los radios cristalinos de Mg^{2+} y O^{2-} a partir de sus radios univalentes. Cerciórese de que el acercamiento al dato experimental de distancia es mucho mejor.

Respuesta $r_{\text{crist}Mg^{2+}} = 65 \text{ pm}$ $r_{\text{crist}O^{2-}} = 140 \text{ pm}$

Cuando los iones tengan números de coordinación diferentes a los que presentan halógenos y metales alcalinos ($NC = 6$), debe hacerse una corrección adicional en los radios cristalinos:

$$r_a = r_{\text{crist}} \left(\frac{a}{6} \right)^{1/(n-1)} \quad (9-16)$$

donde a es el número de coordinación y n , nuevamente, el exponente de Born.

PROBLEMA 9.28 El radio iónico de Pauling para el K^+ , cuando está hexacoordinado, es de 133 pm. Indique qué valor toma para números de coordinación de 4, 8 y 12.

Respuesta $r_4 = 126$ pm $r_8 = 138$ pm $r_{12} = 145$ pm

Ejemplo 9.20 Slater, en 1930, al elaborar su trabajo sobre carga nuclear efectiva, propuso su propia ecuación para calcular radios iónicos (en pm):

$$r_{\text{Slater}} = \frac{(n^*)^2}{Z^*} k \tag{9-17}$$

donde n^* y Z^* son los valores efectivos (de Slater) de número cuántico y carga nuclear, y k es una constante de proporcionalidad, al estilo Pauling, que toma los valores de la tabla 9.8.

n DE LA ÚLTIMA CAPA LLENA	n^*	k
1	1	178.8
2	2	131.7
3	3	119.0
4	3.7	108.4
5	4.0	103.7

Tabla 9.8 Valores de k para la fórmula de radios iónicos de Slater (9-17).

Calcule con (9-17) los radios iónicos de la serie isoelectrónica que va del C^{4-} al Si^{4+} y compárelos con los valores de radio cristalino de Pauling.

Solución Por ser bastante simple, sólo mostramos el resultado de los cálculos en la figura 9.24.

De la figura, es de comentarse que los dos conjuntos de valores son similares, ya que están basados en una relación inversa entre el tamaño iónico y la carga nuclear efectiva.

Hasta el momento, hemos presentado tres maneras diferentes de estimar el radio de los iones. Por ejemplo, para el Na^+ ya tenemos: a) 110 pm siguiendo la aproximación de Landé (Problema 9.23); b) 94 pm para el radio de Pauling, y c) 77 pm para el de Slater. La pregunta lógica que surge inmediatamente es ¿cuál es el verdadero? Por si fuera poco, esos radios deben ser adaptados para números de coordinación diferentes de 6, como lo indica (9-16). A nuestro parecer, cualquiera de las escalas presentadas tiene una justificación pragmática, ya que son útiles al químico para efectuar diversas predicciones, como las que discutimos en la sección 9.2.3. No obstante, la idea de visualizar un anión como una esfera y un cristal como un empaquetamiento de esferas más o menos rígidas es un modelo demasiado simplista y alejado de la realidad de los sólidos iónicos. En todo caso,

la asignación de radios iónicos a partir de datos de cristalografía de rayos X nos parece la más congruente, realista y moderna.

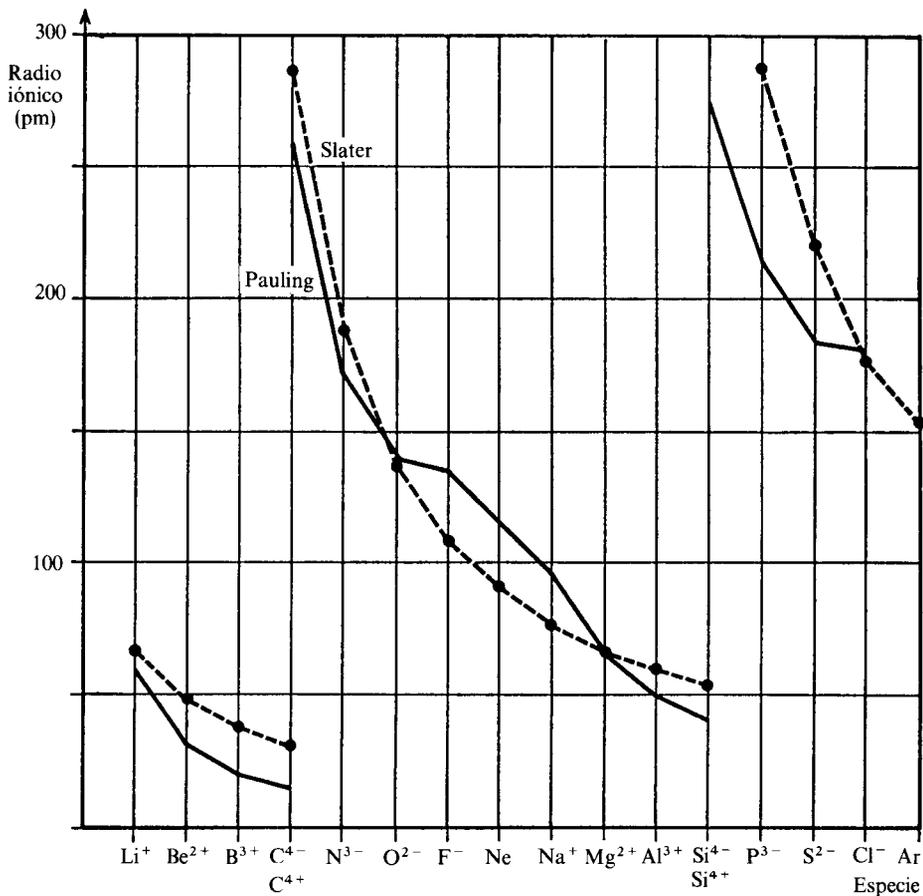


Figura 9.24 Radios iónicos de Pauling (—) y de Slater (-----). A la izquierda, iones con configuración de He. Al centro, aquellos con configuración de Ne. A la derecha, los isoelectrónicos con el Ar.

Así, introducimos a continuación una cuarta forma de estimar los tamaños iónicos, aunque ésta parece ser «la mejor».

En la figura 9.25 presentamos un diagrama de contorno de densidad electrónica para el NaCl obtenido por difracción de rayos X.

Si, a partir de ese diagrama, graficamos la densidad electrónica sobre la línea que une un núcleo de cloro con uno de sodio, obtenemos la figura 9.26.

Es claro que la densidad electrónica presenta un mínimo a una distancia de 164 pm del núcleo de Cl. Podemos decir que la carga electrónica a la izquierda del mínimo corresponde al cloro, y aquella a la derecha, al sodio. Podemos entonces asignar un radio iónico al Cl^- de 164 pm, y al Na, de 117 pm.

En la misma figura hemos marcado el radio iónico de Pauling, el cual es de 181 pm para el Cl^- . Se ve claramente que éste se encuentra en una zona donde

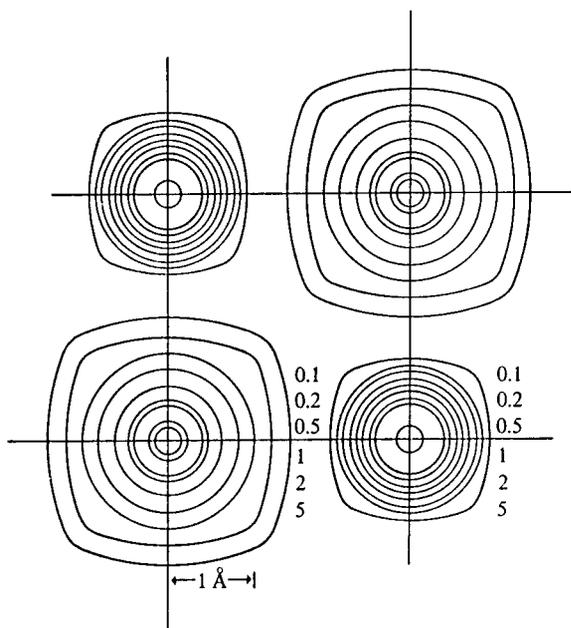


Figura 9.25 Densidades electrónicas (en electrones/Å³) para NaCl, sobre una cara cúbica que contiene dos Na⁺ y dos Cl⁻.

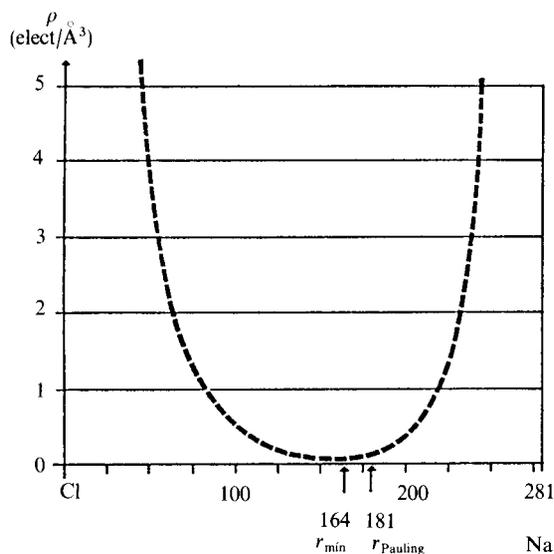
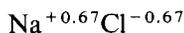


Figura 9.26 Densidad electrónica sobre la línea de unión Cl-Na en el cristal.

la densidad electrónica vuelve a crecer. Decir que el Cl⁻ tiene tal alcance implica invadir la región de los electrones propios del Na⁺, lo cual parece incorrecto.

Con los radios obtenidos por difracción de rayos X se ha integrado la densidad electrónica en el interior de las esferas. Para el caso del NaCl se ha

obtenido que 10.05 electrones se encuentran en la esfera del Na y 17.70 en la del cloro, quedando el resto de 0.25 electrones en la región interesferas. Estos cálculos han dado una validez experimental a la existencia de iones en los cristales. Otro resultado ha sido reportado en la referencia de Sanderson, que indica que corresponden al sodio 10.33 electrones y 17.67 al cloro. Este muestra que sería correcto escribir la fórmula iónica del cloruro de sodio como



y no como Na^+Cl^- .

Este punto del grado de transferencia electrónica en un enlace iónico está sujeto aún a controversia, pero parece claro que para cualquier sólido iónico nunca se presenta una transferencia mayor que un electrón, aun en especies supuestamente di o tricargadas. Estos análisis de densidad electrónica por rayos X recientes han llevado a aclarar que el uso de estados de oxidación mayores que la unidad, como en O^{2-} o Al^{3+} , no es más que una costumbre simbólica, una conveniencia, y no una realidad como transferencia electrónica.

En la tabla 9.9 se presenta un conjunto de radios iónicos determinados por rayos X, junto con sus radios de Pauling. Puede verse que, sistemáticamente, los valores de Pauling para los cationes son más pequeños y aquellos de los aniones son mayores. Ello parece deberse a que la transferencia electrónica no es total, a que existe cierto grado de covalencia. Así, el cloruro no resulta ser tan grande como Pauling predijo, pues adquiere una ionicidad de -0.67 y no de -1 , y el sodio no es tan pequeño, pues no pierde un electrón completo, sino también una fracción.

CRISTAL	d_{MX}	r_{min} (pm)	r_{Pauling} (pm)
LiF	201	Li ⁺ = 92 F ⁻ = 109	Li ⁺ = 60 F ⁻ = 136
NaCl	281	Na ⁺ = 117 Cl ⁻ = 164	Na ⁺ = 195 Cl ⁻ = 181
KCl	314	K ⁺ = 144 Cl ⁻ = 170	K ⁺ = 133 Cl ⁻ = 181

Tabla 9.9 Radios iónicos calculados por el mínimo de la densidad electrónica. Note que el Cl^- en NaCl y KCl posee radios ligeramente diferentes.

La recopilación más reciente de radios iónicos es la desarrollada por Shannon. En su trabajo, ha combinado los resultados de difracción de rayos X junto con otras mil determinaciones de distancias internucleares. Por basarse en hechos experimentales irrefutables, hemos recogido los radios de Shannon en la tabla 9.17 (págs. 738 y 739) como los mejores radios iónicos que existen hasta la fecha. Así, las contribuciones de Landé, Pauling y Slater han quedado, hasta cierto punto, en el pasado, al igual que la idea de que los sólidos iónicos están compuestos por iones con cargas enteras.

9.2.3 Algunas consecuencias de los tamaños iónicos

Parte de las conclusiones que pueden extraerse al comparar los radios iónicos se han presentado ya en la sección 4.5.5, donde se analizaron las reglas de Kasimir Fajans. Con ellas pueden hacerse predicciones cualitativas respecto a temperaturas de ebullición y fusión, solubilidad y otros parámetros termodinámicos de los sólidos iónicos con mayor o menor grado de covalencia. En esta sección pretendemos complementar lo anterior, con otro tipo de estimaciones que pueden realizarse. La primera es de tipo estructural.

Ejemplo 9.21 En la figura 9.27 se presenta esquemáticamente la estructura cúbica del cloruro de cesio. Para un compuesto con esta estructura, si los iones fueran considerados como esferas rígidas, el tamaño de los aniones está limitado por la condición (véase Fig. 9.28).

$$r_{A^-} = \frac{a}{2} \quad (9-18)$$

Considere, además, que catión y anión son tangentes:

$$2(r_{A^-} + r_{C^+}) = AD \quad (9-19)$$

¿Cuál es la mínima relación de radios r_{C^+}/r_{A^-} que permite este empaquetamiento octacoordinado?

Solución Para empezar, debemos obtener AD en función del parámetro de malla, a .

En el triángulo ABC de la figura 9.27 se da que

$$(AC)^2 = (AB)^2 + (BC)^2 = 2a^2 \quad (9-20)$$

y en el ACD :

$$(AD)^2 = (AC)^2 + (CD)^2$$

De (9-20), y como $CD = a$,

$$(AD)^2 = 3a^2$$

$$AD = 1.732a \quad (9-21)$$

Esta es la conocida relación entre la diagonal y el lado en un cubo.

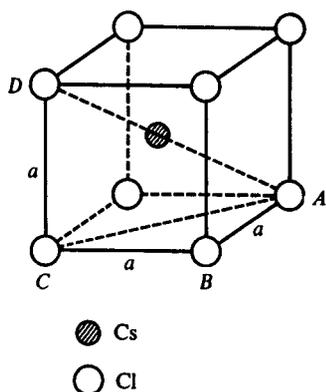


Figura 9.27 Estructura del tipo cloruro de cesio.

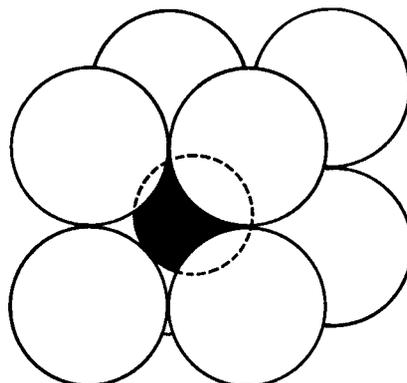


Figura 9.28 Límite de empaquetamiento cuando los aniones son tangentes entre sí.

Igualando la condición de tangencia de catión y anión a (9-21), obtenemos

$$1.732a = 2(r_{A^-} + r_{C^+}) \tag{9-22}$$

Podemos ahora sustituir en (9-22) la condición límite del anión (9-18) para alcanzar una ecuación sólo en función de los radios iónicos:

$$1.732(2r_{A^-}) = 2(r_{A^-} + r_{C^+})$$

de la cual podemos, finalmente, despejar el cociente

$$r_{C^+}/r_{A^-} = 0.732 \text{ (límite inferior)} \tag{9-23}$$

PROBLEMA 9.29 Repita el ejemplo 9.21 para obtener la mínima relación de radios para:

- a) Una sal con número de coordinación 6, como el NaCl, donde cada catión está rodeado de seis aniones en una estructura octaédrica.
- b) Una estructura tetraédrica, con número de coordinación 4.

Respuesta a) 0.414 b) 0.225

Los cálculos geométricos del ejemplo 9.21 y del problema 9.29 permiten construir la tabla 9.10, donde puede estimarse la estructura que adquirirá cierto sólido iónico con sólo tomar el cociente de los radios catiónico y aniónico.

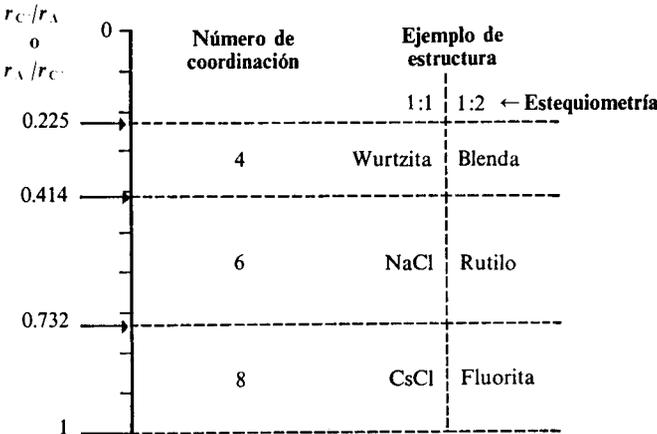


Tabla 9.10 Razón de radios iónicos y número de coordinación.

Desde luego, la tabla 9.10 no es infalible; así que los resultados deben tomarse, a veces, con reservas.

De acuerdo con cálculos geométricos, una sal con cociente de radios superior a 0.732 puede optar por cualquiera de las tres estructuras, pero en esta tabla se ha eliminado esta posibilidad en vista de que las constantes de Madelung (véase Tabla 4.15) indican mayor estabilidad hacia mayor número de coordinación. [Véase Ec. (4-31) para la energía de la red cristalina, la cual depende también de otros factores.]

PROBLEMA 9.30 Todos los halogenuros de metales alcalinos cristalizan en la malla cúbica, con número de coordinación 6, del cloruro de sodio, exceptuando al cloruro, bromuro e ioduro de cesio.

Tome los cocientes de radios iónicos de la tabla 9.17 y discuta la validez de la tabla 9.10.

Respuesta Varias de las sales hexacoordinadas se predicen como octacoordinadas. Tome en cuenta lo cercanas que son ambas constantes de Madelung (1.7476 contra 1.7627).

PROBLEMA 9.31 ¿Qué número de coordinación predice la tabla 9.10 para los óxidos de los metales alcalinotérreos? (Use los radios iónicos de Shannon de la tabla 9.17).

Respuesta

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
$r_{M^{2+}}/r_{O^{2-}}$	0.47	0.68	0.90	1.05	1.18

La realidad es que, exceptuando el óxido de Be, todos los demás tienen la estructura de sal de roca del NaCl. El BeO tiene una estructura tetracoordinada del tipo de la wurtzita [Fig. 4.37(b)].

Ejemplo 9.22 Para cristales con estequiometría diferente a la 1:1 no se ha aclarado cómo aplicar la tabla 9.10.

Prediga los números de coordinación para Sn^{4+} y O^{2-} en el óxido de estaño.

Solución El cociente de los radios iónicos es

$$r_{Sn^{4+}}/r_{O^{2-}} = \frac{83}{126} = 0.66$$

con lo cual podemos predecir que el máximo número de coordinación es de 6. Sin embargo, como el número de oxígenos en la sal es el doble que el de estaños, los correspondientes números de coordinación deben ser:

$$\begin{aligned} \text{NC de } Sn^{4+} & \dots 6 \\ \text{NC de } O^{2-} & \dots 3 \end{aligned}$$

En efecto, el óxido de estaño tiene una estructura tipo rutilo, como la del óxido de titanio de la figura 4.39, con coordinación 3:6.

PROBLEMA 9.32 Prediga los números de coordinación para los iones del CaF_2 (fluorita) y contrástelos con la figura 4.38.

Respuesta En efecto, la relación de radios predice una coordinación 4:8.

Diversas aplicaciones de radios iónicos permiten relacionarlos con otras propiedades físicas y químicas, de tal forma que su magnitud indique las características de los compuestos donde los iones intervienen.

Ejemplo 9.23 Basándose en valores experimentales de la polarizabilidad, estime si hay alguna relación entre ella y el radio iónico.

Solución La figura 9.29 muestra que hay una relación lineal razonable entre la

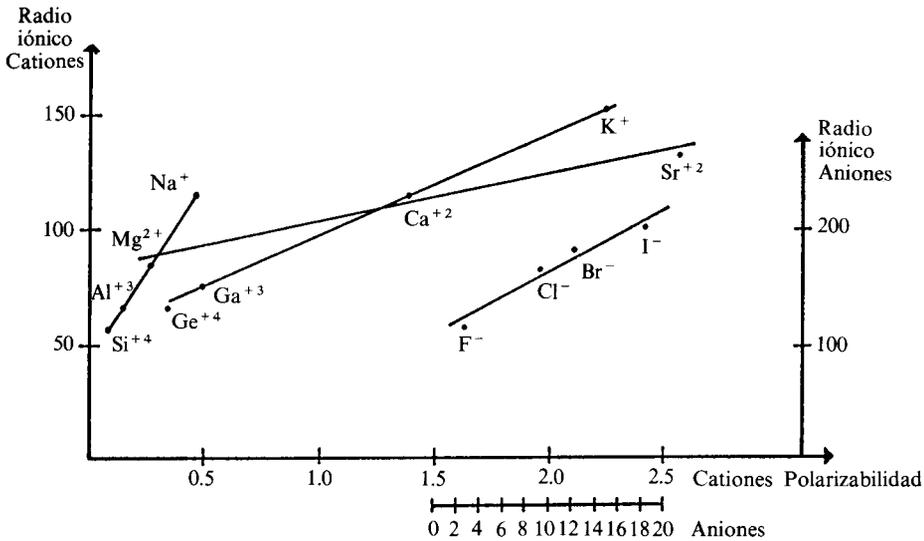


Figura 9.29 Existe una relación aparentemente lineal entre la polarizabilidad y el radio iónico en periodos y familias.

polarizabilidad y el radio iónico, siempre que los iones se agrupen por familias o por conjuntos isoelectrónicos. Sin embargo, es peligroso hacer predicciones sobre iones de diferentes familias y periodos.

PROBLEMA 9.33 A su parecer, ¿justifica totalmente la figura 9.29 las reglas de Fajans incluidas en el capítulo 4?

PROBLEMA 9.34(a) A continuación se dan los puntos de ebullición de varios compuestos. Encuentre una relación lineal entre éstos y la distancia internuclear (o bien, el radio del anión).

	NaF	NaCl	NaBr	NaI
PE (K)	1261	1074	1013	933

Respuesta Puede obtenerse una relación recta aproximada:

$$PE = -3.80(r_{C^+} + r_{A^-}) + 2152$$

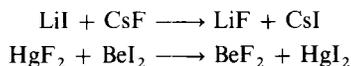
Ejemplo 9.24 ¿Existe alguna relación entre el radio iónico y la reactividad química?

Solución Uno de los modelos cualitativos más frecuentemente empleados para predecir reactividad química es el desarrollado por R. G. Pearson, denominado por él mismo como *ácidos y bases duros y blandos*. En él se clasifican a los cationes (ácidos según el concepto de Lewis) y los aniones (bases) en duros y blandos, de acuerdo a varios parámetros, siendo uno de los más importantes el radio iónico.

Las especies de radio iónico pequeño (Li^+ , Be^{2+} , etc.) son duras, según Pearson, y blandas aquellas de radio grande (Cu^{2+} , Hg^{2+} , etc.).

Pearson estableció reglas sobre la reactividad de las especies duras y blandas. Una de ellas indica que los ácidos duros «prefieren» reaccionar con bases duras, y los ácidos blandos, con las bases blandas. La palabra «prefieren» debe interpretarse como una mayor velocidad de reacción y mayor conversión al equilibrio.

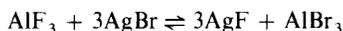
Por ejemplo, las siguientes reacciones ocurren espontánea y rápidamente:



mientras que las reacciones inversas no ocurren espontáneamente.

En esas reacciones vemos, entonces, que el equilibrio está desplazado hacia la formación de compuestos donde se forman especies de ácidos duros con bases duras (LiF y BeF₂) y de ácidos blandos con bases blandas (CsI y HgI₂).

PROBLEMA 9.34(b) Prediga, en la reacción siguiente, si el equilibrio está desplazado hacia la derecha o la izquierda:



Respuesta Hacia la izquierda.

9.2.4 Radio covalente

Cuando entre dos átomos existe un enlace covalente, puede cuantificarse el radio covalente de los mismos a partir de la distancia de enlace.

Como puede verse en la tabla 9.11, las distancias internucleares en enlaces covalentes son aproximadamente constantes.

	ENLACE	SISTEMA	LONGITUD DE ENLACE (pm)
Enlace covalente puro	C—C	Diamante	154
	C—C	Etano	154
	C—C	<i>n</i> -hexano	153
Enlace covalente parcial	O—H	Agua	96
	O—H	Metanol	96
	O—H	H ₂ O ₂	97

Tabla 9.11 Longitud de algunos enlaces covalentes.

Al igual que en especies iónicas, surge la pregunta sobre si es posible asignar radios covalentes a todos los átomos, de tal manera que su suma reproduzca los datos de longitudes de enlace covalente.

Ejemplo 9.25 Calcule los radios covalentes de H, F, Cl, Br e I desde las siguientes distancias en moléculas diatómicas homonucleares:

Molécula	d (pm)
H ₂	74
F ₂	142
Cl ₂	199
Br ₂	228
I ₂	267

Solución Es claro que, en este caso, basta partir en dos la distancia internuclear (véase Fig. 9.30).

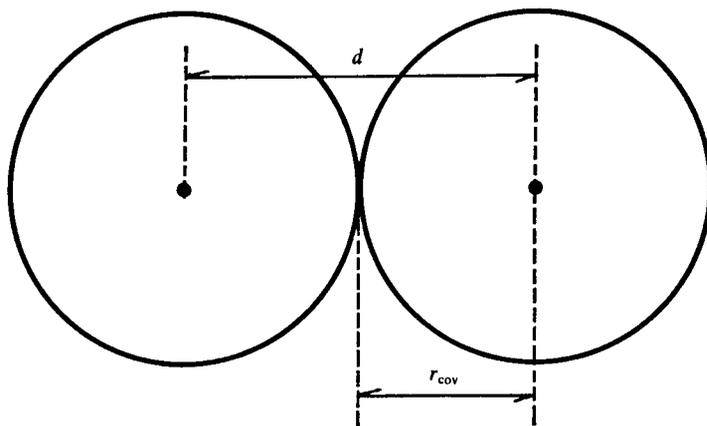


Figura 9.30 Cuando un átomo forma parte de moléculas diatómicas homonucleares, su radio covalente es la mitad de la longitud de enlace.

Así, obtenemos:

$$\begin{aligned} r_{\text{H}} &= 37 \text{ pm} \\ r_{\text{F}} &= 71 \text{ pm} \\ r_{\text{Cl}} &= 99.5 \text{ pm} \\ r_{\text{Br}} &= 114 \text{ pm} \\ r_{\text{I}} &= 133.5 \text{ pm} \end{aligned}$$

Ejemplo 9.26 Emplee los radios covalentes del ejemplo anterior para estimar la longitud de enlace de las siguientes moléculas y compare su resultado con el experimental:

Molécula	$d_{\text{experimental}}$ (pm)
HF	92
HCl	127
HBr	141
HI	161
ClF	163
BrF	176
IF	191
BrCl	214
ICl	232

Solución Sumando los radios covalentes del ejemplo 9.26, en cada caso, obtenemos la tabla 9.12, donde se ha incluido, también, la diferencia con el resultado experimental del enunciado y el porcentaje de error.

MOLECULA	SUMA DE r_{cov}	DIFERENCIA CON d_{exp}	PORCEN- TAJE DE ERROR
HF	108	16	17.4
HCl	136.5	9.5	7.5
HBr	151	10	7.1
HI	170.5	9.5	5.9
ClF	170	7	4.3
BrF	185	9	5.1
IF	204.5	13.5	7.1
BrCl	213.5	-0.5	0.2
ICl	233	-1	0.4

Tabla 9.12 Estimación de distancias de enlace a partir de la suma de los radios covalentes.

Podemos ver que, salvo en dos casos, la suma de radios covalentes excede a la distancia experimental. Parece ser que los radios covalentes de H y F del ejemplo 9.25 están excedidos por 10 pm y 7 pm, respectivamente. Así, no cabe duda de que los valores de la tabla 9.12 mejorarían mucho usando $r_{\text{H}} = 27$ pm y $r_{\text{F}} = 64$ pm. Sin embargo, al hacerlo, las distancias en H_2 y F_2 son las que serían pobremente predichas.

Los radios covalentes se obtienen dividiendo en dos los enlaces covalentes puros. Pero para los átomos que no forman enlaces covalentes homonucleares se ha recurrido a compuestos heteronucleares «seleccionados», con la menor polaridad posible. Mediante este criterio se ha construido el conjunto que presentamos en las páginas 738 y 739, al final de la sección 9.2.8.

PROBLEMA 9.35 Para corregir la relativa no aditividad de los radios covalentes, Shomaker y Stevenson han propuesto la siguiente ecuación para calcular distancias de enlace:

$$d_{\text{AB}} = r_{\text{A}} + r_{\text{B}} - 9(\chi_{\text{A}} - \chi_{\text{B}}) \quad (9-24)$$

χ es la electronegatividad de Pauling, dada en la tabla 4.13.

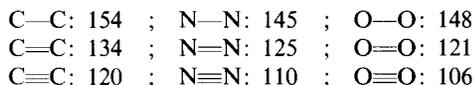
Emplee la fórmula (9-24) para calcular las distancias de enlace de las moléculas dadas en el ejemplo 9.26.

Respuesta

Molécula	d
HF	90.9
HCl	128.4
HBr	144.7
HI	166.9
ClF	161
BrF	174.2
IF	191
BrCl	211.7
ICl	228.5

Ejemplo 9.27 ¿Cómo varía el radio covalente cuando se presentan enlaces múltiples?

Solución En diversos compuestos se han recopilado las siguientes distancias de enlace (en pm):



Es claro que el radio covalente disminuye al aumentar el orden de enlace. En promedio, un doble enlace reduce un 15 % la distancia internuclear, y un triple lo hace un 25 %.

PROBLEMA 9.36 En el problema 4.26 ya discutíamos la relación entre el orden de enlace y la distancia internuclear: la última disminuye conforme el primero aumenta. Esta tendencia es importante para investigar estructuras resonantes, con órdenes de enlace no enteros, donde las reglas de aditividad no funcionan. Para remediar esta situación, Pauling propuso la ecuación siguiente:

$$d_n = d_1 - 71 \log n' \quad (9-25)$$

donde d_1 es la distancia del enlace sencillo y d_n aquella para el enlace de orden n' .

Grafique esta ecuación para n' entre uno y dos para obtener el orden de enlace n' en las moléculas siguientes:

- Benceno: $d = 139$ pm.
- Antraceno: $d = 144$ pm.
- Naftaleno: $d = 136$ pm y $d = 142$ pm.

Respuesta a) 1.63. b) 1.38. c) 1.79 y 1.48. Estos resultados de orden de enlace pueden interpretarse como la mitad del número de electrones entre los enlaces C—C.

Ejemplo 9.28 Investigue si se conocen enlaces cuádruples y de mayor orden. ¿Sigue reduciéndose la distancia de enlace?

Solución En 1844 se obtuvo el primer compuesto con un enlace cuádruple, $\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2$, que no fue reconocido como tal sino hasta 1970. La síntesis de compuestos con estas características se ha incrementado desde entonces. Sin embargo, no se presenta un comportamiento regular en cuanto a distancias internucleares. Para el enlace $\text{Cr}\equiv\text{Cr}$ las distancias varían desde 185 a 254 pm. En compuestos diméricos de molibdeno se han reportado distancias cercanas a 200 pm, las cuales son extremadamente pequeñas si se toma en cuenta el alto número atómico del molibdeno. Para complementar este punto, se remite al lector a las referencias bibliográficas de Cotton y Vahrenkamp.

9.2.5 Radio metálico

Para los átomos metálicos existe, además, el radio metálico, definido como la mitad de la distancia entre vecinos cercanos en el seno del metal.

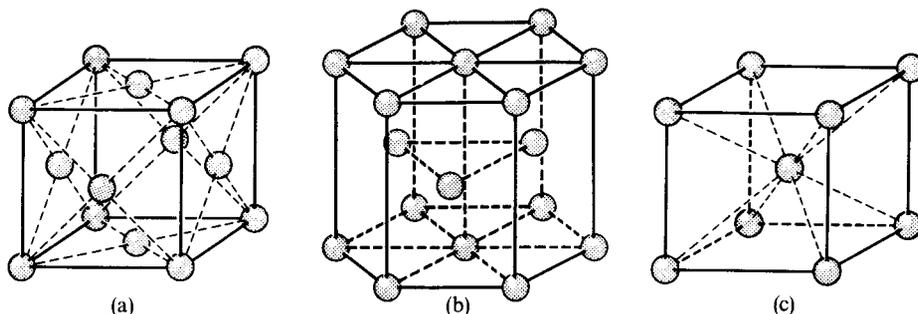


Figura 9.31 Celdas unitarias para las estructuras metálicas: (a) cúbica de faceta centrada, *cfc*; (b) hexagonal de empaquetamiento compacto, *hec*, y (c) cúbica centrada en el cuerpo, *ccc*. (Tomada de Castellan, Físicoquímica, Fondo Educativo Interamericano, 1976.)

Los metales tienden a formar estructuras de alto empaquetamiento. Las más comunes son las presentadas en la figura 9.31.

PROBLEMA 9.37(a) Existen dos formas de colocar tres capas de canicas en una caja. Una corresponde a la *cfc* y otra a la *hec*. Inténtelo y reconozca ambas estructuras.

PROBLEMA 9.37(b) Para la estructura *ccc* es claro que cada átomo metálico tiene un número de coordinación 8 (existen 8 primeros vecinos para cada átomo). Desarrolle un esquema con dos o más celdas unitarias de las estructuras *cfc* y *hec* para demostrar que su número de coordinación es de 12.

En la figura 9.32 se muestran las diversas estructuras que adquieren los metales de la tabla periódica. Allí puede verse lo comunes que son los tres enrejados de la figura 9.31.

Como resultado de las mediciones de distancias interatómicas, se sabe que el radio metálico aumenta conforme lo hace el número de coordinación (véase Tabla 9.13).

NUMERO DE COORDINACION	RADIO METALICO RELATIVO
12	1.0
8	0.97
6	0.96
(4)	(0.88)

Tabla 9.13 Aumento relativo del radio metálico con el número de coordinación. El valor para $NC = 4$ es aproximado, por lo poco común de esa coordinación en metales.

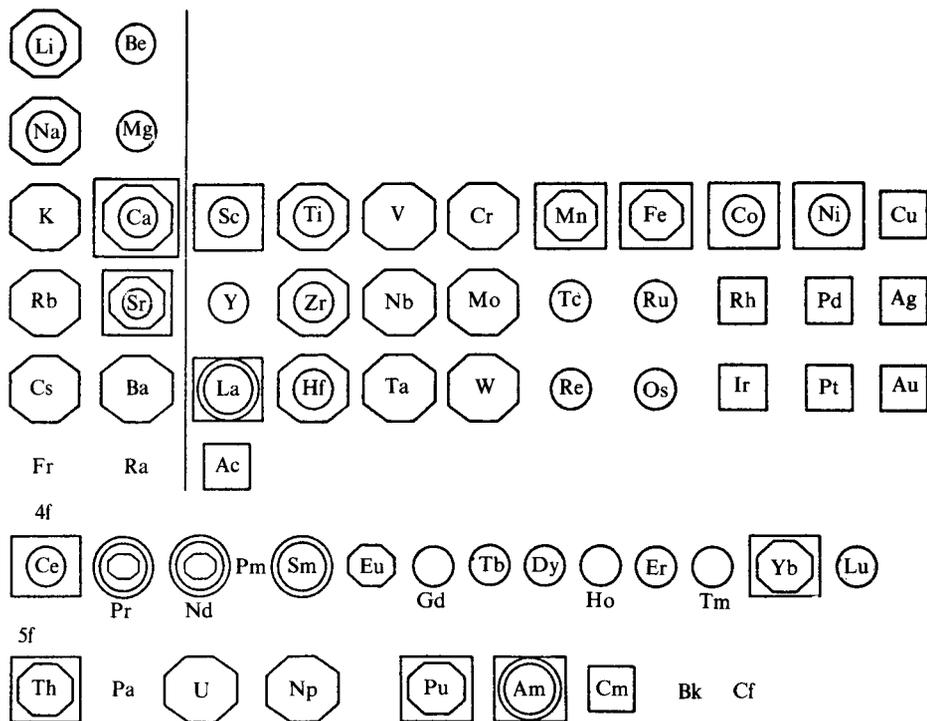


Figura 9.32 Estructura cristalina de los metales. Símbolos:



Al final de la sección 9.2 (págs. 738 y 739) se tabulan los radios metálicos corregidos para un número de coordinación 12. En algunos casos, ha sido necesario tomar promedios de las distancias en diferentes estructuras. En otros, como el de Be e Y, existen seis vecinos ligeramente más cercanos que los otros seis, y también se ha promediado.

Para tener aquí una idea de la variación periódica del radio metálico, se presentan en la figura 9.33 las distancias a primeros vecinos para los arreglos cristalinos más comunes de cada metal.

Puede observarse que los mayores radios (excepto en el Li) son los de los metales alcalinos, lo que habla de su menor densidad. Estos son seguidos de los alcalinotérreos (aunque el del berilio es sumamente pequeño). En la tercera serie de metales de transición tenemos los más densos, ya que el número atómico (y, por ende, el peso atómico) es grande y, sin embargo, los radios metálicos son menores a 150 pm. Todos esos átomos son menores al de sodio, siendo que tienen masas casi 10 veces mayores.

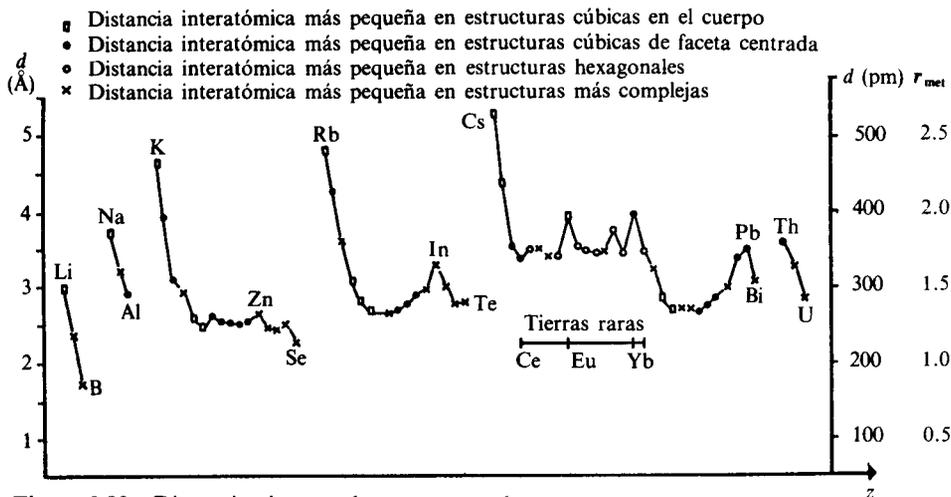


Figura 9.33 Distancias internucleares en metales.

PROBLEMA 9.38 Los radios covalentes de los metales alcalinos se han calculado a partir de sus diatómicas según los datos siguientes:

Molécula	d (pm)
Li_2	267.2
Na_2	307.8
K_2	392.3

Estas distancias son considerablemente menores a las metálicas. ¿Es esto congruente con la tabla 9.13?

Ejemplo 9.29 ¿Qué relación guardan los radios metálicos, evaluados en el seno del metal, con los de los llamados «cúmulos metálicos»?

Solución El número de síntesis de cúmulos metálicos, particularmente la de los que contienen carbonilos, se ha incrementado notablemente en los últimos años. Sin embargo, aún no se tiene una ruta sintética totalmente confiable para construir cúmulos de más de veinte átomos metálicos. En la figura 9.34 se muestran un par de ejemplos de cúmulos con carbonilos.

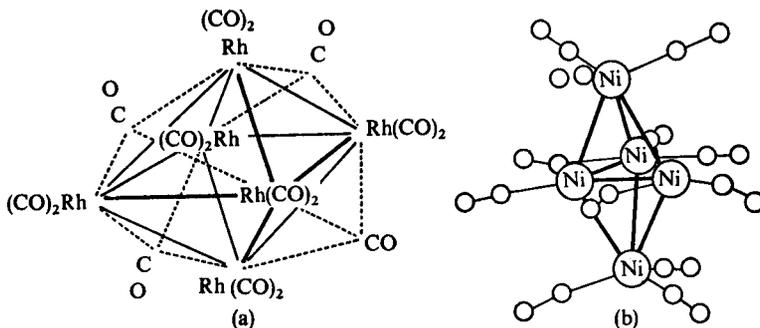


Figura 9.34 Un par de cúmulos metálicos. (a) Con seis átomos de rodio. (b) Con cinco de níquel.

Una de las razones para estudiar este tipo de compuestos era la de analizar sus propiedades catalíticas, para así explicar las de los metales. No obstante, muchas veces los cúmulos no son similares a las superficies metálicas. Por ejemplo, para las octava, novena y décima familias, la distancia entre átomos metálicos es generalmente mayor que la existente en el seno del material metálico, como lo muestra la tabla 9.14, aunque varían en un rango a veces amplio, lo que ha permitido construir catalizadores muy específicos para ciertas reacciones.

En otros cúmulos metálicos de cromo, molibdeno y renio las distancias resultan ser menores a las metálicas, lo que se ha atribuido a la presencia de enlaces múltiples.

METAL	DISTANCIAS M-M EN CUMULOS (pm)	DISTANCIAS EN EL SENO DEL METAL (pm)	DIFERENCIAS
Fe	258-271	252	6-19
Ru	278-290	268	10-22
Os	275-291	270	5-21
Co	249-252	250	1-2
Rh	273-290	268	5-22
Ir	268-298	272	4-26

Tabla 9.14 Distancias metal-metal en cúmulos, comparadas con las del seno del metal.

Ejemplo 9.30 Las aleaciones metálicas son conocidas desde hace mucho tiempo por el hombre. Sin embargo, su estudio sistemático es complicado, debido a la gran cantidad de factores involucrados en su formación. Uno de ellos es el radio metálico. ¿Cuál es el papel que desempeña este parámetro en la formación de aleaciones?

Solución El investigador Hume-Rothery ha propuesto las siguientes reglas empíricas para que dos metales sean miscibles y formen una aleación:

- 1) Los átomos deben tener radios metálicos que no difieran en más del 15%.
- 2) Las estructuras cristalinas de los metales originales deben ser idénticas.
- 3) Los metales deben tener propiedades químicas similares.

Como ejemplo, investiguemos la posibilidad de formación de aleaciones entre los metales alcalinos, donde las reglas 2) y 3) son satisfechas. En la tabla 9.15 se presenta la relación de radios metálicos para esta familia.

METAL	r_{met}	COCIENTE ($r_{>}/r_{<}$)				
		Li	Na	K	Rb	Cs
Li	157	1				
Na	191	1.22	1			
K	235	1.50	1.23	1		
Rb	250	1.60	1.31	1.06	1	
Cs	272	1.73	1.42	1.16	1.09	1

Tabla 9.15 Relaciones de radios para los metales alcalinos.

La primera regla es satisfecha sólo por las aleaciones Rb-K y Cs-Rb, y se encuentra en la frontera del 15% la de Cs-K. En efecto, éstas son las tres únicas aleaciones que pueden obtenerse experimentalmente para los metales alcalinos.

PROBLEMA 9.39 Cuando no se satisfacen todas las reglas del ejemplo anterior, las aleaciones pueden construirse, pero en un cierto intervalo de concentración. Además, ocurren ocasionalmente dos o más aleaciones con diferentes estructuras, formando diversas fases. Por ejemplo, en el bronce, una aleación de Cu y Sn presenta, entre otras, la fase β , que es la más común.

- Investigue cuál de las reglas citadas no se cumple para el bronce.
- Investigue la estructura de cada una de las fases formadas por Cu y Sn. Consulte la referencia de Harvey y Porter en la bibliografía.

9.2.6 Radio de Van der Waals

Los átomos de los gases nobles tienen una tendencia prácticamente nula a ceder electrones o a compartirlos entre sí. En los estados sólido y líquido las fuerzas de atracción son débiles y se han denominado «fuerzas de dispersión». Su origen se debe a la combinación de movimientos de las nubes electrónicas y los núcleos, éstos debidos a vibraciones térmicas, lo que crea un sistema de dipolos fluctuantes (Fig. 9.35).

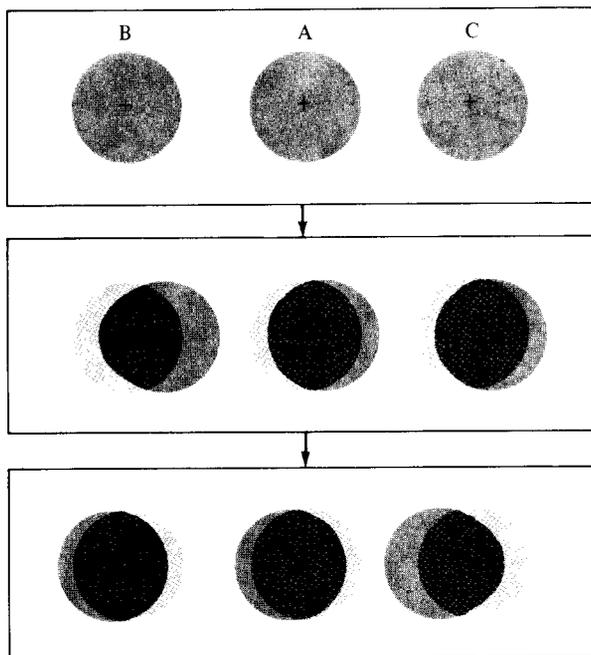


Figura 9.35 Origen de las fuerzas de dispersión o de Van der Waals. La vibración de núcleos y el movimiento de electrones en el átomo A induce una polarización de los átomos adyacentes. (Tomada de Dillard y Goldberg, Química, Fondo Educativo Interamericano, 1977.)

Este fenómeno se presenta también en cristales orgánicos, donde las diversas moléculas permanecen reunidas en fase sólida en virtud de estas fuerzas, así como por la interacción de dipolos permanentes.

Así, las distancias de Van der Waals son aquellas que separan dos átomos cercanos (de gas noble o que forman parte de moléculas unidas por esta interacción) donde existen fuerzas de dispersión.

La idea central, con el concepto de radio de Van der Waals, es que al colocarlas en cada átomo, las especies unidas por fuerzas de dispersión resultan tangentes. Ello se ha ejemplificado en la figura 9.36. En fase sólida, las moléculas de F_2 están unidas entre sí por fuerzas de Van der Waals. Por tanto, además de encontrarse la distancia de enlace covalente, puede medirse aquella entre el flúor de una molécula y el de la vecina. La mitad de esta distancia corresponde al radio de Van der Waals.

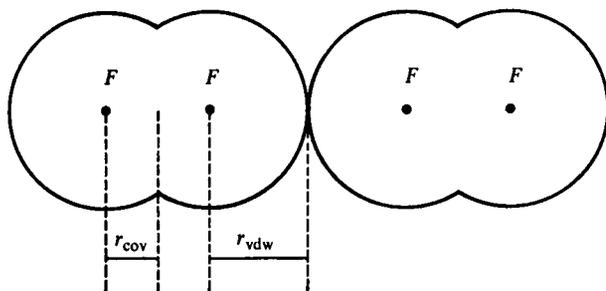


Figura 9.36 Para el flúor, el radio covalente es de 71 pm y el de Van der Waals, de 147 pm. Al colocar estos radios sobre los átomos, las dos moléculas de F_2 resultan tangentes.

Para los gases nobles, el radio de Van der Waals se ha podido determinar con toda precisión, pero no sucede lo mismo con otros sistemas, donde pueden darse interacciones en diferentes geometrías, como las de la figura 9.37.

Por esta razón, sólo los radios de los gases nobles (y los de Mg y Ca) pueden considerarse exactos. Para los demás elementos, los valores que incluimos en la tabla 9.17 (págs. 738 y 739) son sólo promedios obtenidos de diferentes

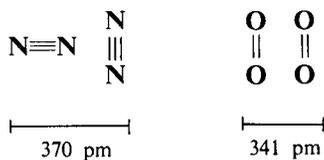


Figura 9.37 Geometría de un par de «moléculas de Van der Waals», diferente de la lineal de la figura 9.36.

interacciones de dispersión. Debido a lo incompleto del conjunto de valores es difícil realizar un análisis periódico, aunque este concepto ha sido sumamente útil en variados aspectos de química estructural.

Ejemplo 9.31 Los puntos de ebullición para los gases nobles son: He, 4 K; Ne, 27 K; Ar, 87 K; Kr, 120 K; Xe, 166 K, y Rn, 211 K. ¿Qué puede decir sobre la magnitud de las fuerzas de Van der Waals en estos sistemas?

Solución La ebullición corresponde al proceso de ruptura de las fuerzas de dispersión que mantienen la fase líquida. Conforme el punto de ebullición aumente, ello indica una creciente fuerza de Van der Waals entre los átomos. Así, la fuerza es mayor en radón y decrece hasta el helio, que es explicable en virtud de la mayor polarizabilidad de los átomos grandes de los gases nobles (véase Tabla 4.8), que da lugar a una mayor interacción del tipo de la figura 9.35.

Ejemplo 9.32(a) Es de esperarse que en sólidos o líquidos compuestos de moléculas isoméricas se dé mayor interacción de Van der Waals en las más abiertas y menor en las más compactas. Muestre un ejemplo donde esto sea evidente.

Solución Los siguientes puntos de ebullición de hidrocarburos muestran lo indicado en el enunciado:

Butano:	-0.5 °C
Isobutano:	-11.7 °C
Pentano:	36.1 °C
Isopentano:	27.9 °C
Neopentano:	9.5 °C

PROBLEMA 9.40 El trans 2-buteno es más estable que el isómero cis:



Con los datos de radio generados en este capítulo, dibuje la estructura de ambos compuestos y coloque una esfera de Van der Waals alrededor del hidrógeno ($r = 120 \text{ pm}$) y otra como metilo ($r = 200 \text{ pm}$), para estimar las interacciones de Van der Waals que pudieran predecir la estabilidad del trans.

Ejemplo 9.32(b) Para identificar la presencia de enlaces por puente de hidrógeno intermoleculares (véanse las referencias de Huheey, Adams y Lagowsky) se ha sugerido que la distancia entre los dos átomos pesados debe ser menor que la suma de sus radios de Van der Waals. Ejemplifique este hecho para varios enlaces de hidrógeno.

Solución En la tabla 9.16 se presentan diversas distancias experimentales contra la suma de radios de Van der Waals de los átomos «ligados» al hidrógeno (tomados de la Tabla 9.17).

Es claro que los enlaces de hidrógeno más fuertes se dan con el átomo de F, siguiéndole el O, N y Cl, y que la regla dada en el enunciado resulta válida. Esta es una muestra de cómo un análisis estructural permite concluir acerca de la magnitud de las fuerzas presentes en un sistema.

PROBLEMA 9.41 Investigue la importancia de la existencia de enlaces por puentes de hidrógeno en el ADN (ácido desoxirribonucleico).

Respuesta Son los responsables de su estructura helicoidal.

ENLACE X—H...X'	$d_{XX'}$	$d_{H...X'}$	SUMA DE r_{rdw}
C—H...O	320	230	322
N—H...S	340	240	335
N—H...N	310	220	310
N—H...Cl	330	200	325
N—H...F	280	190	302
N—H...O	290	200	307
O—H...Cl	310	220	327
O—H...N	280	190	307
O—H...O	270	170	304
O—H...F	270	170	299
F—H...F	240	120	296

Tabla 9.16 Algunas distancias en posibles puentes de hidrógeno (pm).

PROBLEMA 9.42 Dé una razón por la que el hielo es menos denso que el agua.

Respuesta Consulte la referencia de Pimentel y Spratley (Sec. 8.5).

9.2.7 Radio atómico

Hasta este momento hemos hablado del radio de los átomos como algo dependiente del lugar donde se encuentren. Tenemos cuatro diferentes conjuntos de radios; así que si nos preguntan cuál es el radio de la plata, habremos de responder: «La información es insuficiente. ¿Dónde está ese átomo de plata inmerso?» Dependiendo de ese dato daremos alguno de los cuatro diferentes valores.

Intentando sobrepasar esa situación, se han hecho diversos intentos para generalizar el concepto de radio atómico y generar un conjunto de radios que sea útil en cualquier circunstancia.

Radios de Bragg-Slater

La primera de estas aproximaciones fue generada por Bragg en 1920. Basándose en datos cristalográficos recabados en sólidos iónicos, covalentes y metálicos, Bragg trató de obtener un conjunto de radios que reprodujera de la mejor forma posible las distancias internucleares al sumarlos en pares. Logró un buen ajuste a la aditividad, con un error promedio de 6 pm. Esta idea fue retomada por Slater en 1964, cuando se poseía una enorme cantidad de datos adicionales. Ese nuevo conjunto fue probado por Slater para estimar la distancia internuclear en 1200 cristales, y obtuvo un valor promedio de 12 pm de desviación.

No importa lo iónico o covalente que sea el tipo de enlace en el sólido; los radios de Bragg-Slater pueden usarse con cierta confianza para estimar distancias internucleares. Por ello, los hemos incluido en la tabla 9.17 (págs. 738 y 739).

Ejemplo 9.33 Emplee los valores de radio iónico de la tabla 9.17 para compararlos con los de Bragg y Slater para las especies Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , F^- , Cl^- , Br^- y I^- .

Solución Podemos obtener la siguiente tabla, con las diferencias entre los dos tipos de radios:

Ion	Radio iónico	Radio Bragg-Slater	Diferencia
Li^+	90	145	55
Na^+	116	180	64
K^+	152	220	68
Rb^+	166	235	69
F^-	119	50	-69
Cl^-	167	100	-67
Br^-	182	115	-67
I^-	206	140	-66

Puede observarse que los radios de Bragg-Slater se exceden para los cationes aproximadamente lo mismo que se reducen para los aniones; así que su suma, como predicción de la distancia internuclear, es similar a la de los radios iónicos.

Sin embargo, los radios de Bragg y Slater son algo menores que los radios metálicos, por lo que no deben dar buenos resultados para las distancias en el seno de los metales. Además, al no tomar en cuenta el número de coordinación, pueden llevar a errores considerables en casos extremos.

Radios estimados teóricamente

El resto de las aproximaciones para el radio atómico son teóricas y se basan en conceptos desarrollados previamente para el átomo de hidrógeno:

- 1) El valor esperado de la distancia al núcleo para el electrón de valencia.
- 2) El valor de la distancia al núcleo al cual se maximiza la función de distribución radial del orbital de valencia.
- 3) El valor de la distancia al núcleo que encierra cierta carga del electrón de valencia.

En general, la evaluación rigurosa de cualquiera de las tres aproximaciones requiere el uso de una computadora de alta rapidez. No obstante, como existen formas simplificadas para obtenerlos, y debido a que esos cálculos ya han sido realizados, los discutiremos, en orden, a continuación.

1) $\langle r \rangle$

Una forma simplificada de obtener el valor esperado de la distancia al núcleo es usar la fórmula del hidrógeno (7-70), que rearrreglada puede escribirse como:

$$\langle r \rangle = \frac{n^2}{Z^*} \left\{ \frac{3}{2} - \frac{l(l+1)}{2n^2} \right\} a_0 \quad (9-26)$$

donde hemos colocado Z^* en lugar de Z para emplearla para átomos polieletrónicos. En especial, se usa la carga nuclear efectiva del electrón más externo del átomo.

Z	ELE- MENTO	(a) RADIO IONICO	(b) RADIO COVA- LENTE	(c) RADIO DE VAN DER WAALS	(d) RADIO META- LICO	(e) RADIO DE BRAGG- SLATER	(f) <r>	(g) r _{max}
1	H		37	120		25		
2	He			149			49	29
3	Li	90 (+1)	134	182	157	145	205	157
4	Be	59 (+2)	125		112	105	140	104
5	B	41 (+3)	90			85	116	78
6	C	30 (+4)	77	170		70	90	60
7	N	132 (-3)	75	155		65	75	49
8	O	126 (-2)	73	152		60	65	41
9	F	119 (-1)	71	147		50	57	36
10	Ne			155			51	32
11	Na	116 (+1)	154	227	191	180	223	171
12	Mg	86 (+2)	145	195	160	150	172	128
13	Al	67.5 (+3)	130		143	125	181	131
14	Si	54 (+4)	118	210		110	145	107
15	P	58 (+3)	110	180		100	123	92
16	S	170 (-2)	102	180		100	109	81
17	Cl	167 (-1)	99	175		100	97	73
18	Ar			188			88	66
19	K	152 (+1)	196	275	235	220	277	216
20	Ca	114 (+2)		214	197	180	223	169
21	Sc	88.5 (+3)			164	160	210	157
22	Ti	100 (+2)			147	140	200	148
23	V	93 (+2)			135	135	191	140
24	Cr	87 (+2)			129	140	185	145
25	Mn	81 (+2)	139		137	140	179	128
26	Fe	75 (+2)	125		126	140	172	123
27	Co	79 (+2)	126		125	135	167	118
28	Ni	83 (+2)	121	163	125	135	162	114
29	Cu	87 (+2)		140	128	135	157	119
30	Zn	88 (+2)	120	139	137	135	153	107
31	Ga	76 (+3)	120	187	153	130	181	125
32	Ge	67 (+4)	122		139	125	152	109
33	As	72 (+3)	122	185		115	133	99
34	Se	184 (-2)	117	190		115	122	91
35	Br	182 (-1)	114	185		115	112	84
36	Kr		110	200			103	78
37	Rb	166 (+1)			250	235	298	229
38	Sr	132 (+2)			215	200	245	184
39	Y	104 (+3)			182	180	227	169
40	Zr	86 (+4)			160	155	216	159
41	Nb	86 (+3)			147	145	207	159
42	Mo	83 (+3)			140	145	200	152
43	Tc				135	135	195	139
44	Ru	82 (+3)			134	130	189	141
45	Rh	81 (+3)			134	135	184	136
46	Pd	100 (+2)		163	137	140	179	56
47	Ag	129 (+1)		172	144	160	175	129
48	Cd	109 (+2)		158	152	155	171	118

Z	ELE- MENTO	(a) RADIO IONICO	(b) RADIO COVA- LENTE	(c) RADIO DE VAN DER WAALS	(d) RADIO META- LICO	(e) RADIO DE BRAGG- SLATER	(f) <r>	(g) $r_{\text{máx}}$
49	In	94 (+3)	193	167	155	200	138	
50	Sn	83 (+4)	140	217	158	145	172	124
51	Sb	90 (+3)	143		161	145	153	116
52	Te	207 (-2)	135	206		140	142	108
53	I	206 (-1)	133	198		140	132	100
54	Xe		130	218			124	96
55	Cs	181 (+1)			272	260	334	252
56	Ba	149 (+2)			224	215	278	206
57	La	117 (+3)			188	195	274	192
58	Ce	115 (+3)	165		182	185	270	198
59	Pr	113 (+3)	164		183	185	267	194
60	Nd	112 (+3)	164		182	185	264	191
61	Pm	111 (+3)	163			185	261	188
62	Sm	110 (+3)	162		180	185	259	185
63	Eu	109 (+3)	185		206	185	256	183
64	Gd	108 (+3)	162		180	180	253	171
65	Tb	106 (+3)	161		178	175	251	178
66	Dy	105 (+3)	160		177	175	249	175
67	Ho	104 (+3)	158		177	175	247	173
68	Er	103 (+3)	158		176	175	244	170
69	Tm	102 (+3)	158		175	175	242	168
70	Yb	101 (+3)			194	175	240	166
71	Lu	100 (+3)	158		173	175	225	155
72	Hf	85 (+4)			159	155	215	148
73	Ta	82 (+4)			147	145	208	141
74	W	80 (+4)			141	135	202	136
75	Re	77 (+4)			137	135	193	131
76	Os	77 (+4)			135	130	191	126
77	Ir	76.5 (+4)			136	135	187	123
78	Pt	76.5 (+4)		173	139	135	183	122
79	Au	151 (+1)		166	144	135	179	119
80	Hg	116 (+2)		155	155	150	176	113
81	Tl	103 (+3)		196	171	190	207	132
82	Pb	91.5 (+4)		202	175	180	181	122
83	Bi	117 (+3)			182	160	163	121
84	Po	108 (+4)				190	152	114
85	At	76 (+7)					143	112
86	Rn		(145)				134	102

Tabla 9.17 Diferentes estimaciones del tamaño de los átomos.

- (a) Tomado de la referencia de Shannon para número de coordinación 6.
(b) Tomado de la referencia de Huheey.
(c) Tomado de la referencia de Bondi.
(d) Tomado de la referencia de Wells para número de coordinación 12.
(e) Tomado de la referencia de Slater.
(f) Tomado de la referencia de Froese. Los valores para metales de transición corresponden a la configuración $d^n s^2$.
(g) Tomado de la referencia de Waber y Cromer, evitando la diferencia de valores asociados al acoplamiento espín-órbita.

Ejemplo 9.34 Aproxime $\langle r \rangle$ por la fórmula (9-26) para los elementos del segundo periodo y de la primera familia.

Solución Tomando los valores de Z^* de la tabla de Clementi y Raimondi, (8-9), podemos obtener las tabulaciones siguientes:

Segundo periodo ($n = 2$)

	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Z^*	1.279	1.912	2.421	3.136	3.834	4.453	5.100	5.758
l	0	0	1	1	1	1	1	1
$\langle r \rangle$ (pm)	248	166	109	84	69	59	52	46

Primera familia ($l = 0$):

	Li	Na	K	Rb	Cs
n	2	3	4	5	6
Z^*	1.279	2.507	3.495	4.985	6.363
$\langle r \rangle$ (pm)	248	285	363	398	449

Hemos graficado estos valores en las figuras 9.38 y 9.39. Puede observarse que el aumento de la carga nuclear efectiva en un periodo hace que $\langle r \rangle$ vaya disminuyendo, como sucedía con los radios descritos previamente. Asimismo, en una familia, el $\langle r \rangle$ crece, ya que el aumento de Z^* no compensa al del cuadrado del número cuántico n .

Al emplear la ecuación (9-26) en el ejemplo 9.34, sólo estamos estimando el valor esperado de la distancia al núcleo para uno de los electrones de valencia. Desde luego, existen mejores descripciones para este parámetro. Por ejemplo, puede realizarse un cálculo Hartree-Fock para el átomo en cuestión (Sec. 8.2.4) y obtener rigurosamente el valor esperado del radio por su definición mecano-cuántica. De esta forma, se han calculado los valores que presentamos en la tabla 9.17 (págs. 738 y 739).

La figura 9.40 contiene, por ejemplo, los resultados de Hartree-Fock para $\langle r \rangle$ de todos los electrones del átomo de europio. Aquel del electrón 6s es el indicado en la tabla 9.17 (256 pm). Esta figura confirma que los electrones con la mayor n están más alejados del núcleo, en promedio. Sin embargo, la

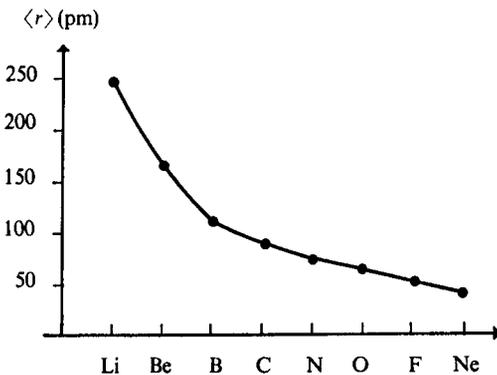


Figura 9.38 Variación del valor esperado del radio, estimado con la ecuación (9-26) para los electrones de valencia de los elementos del segundo periodo de la tabla periódica.

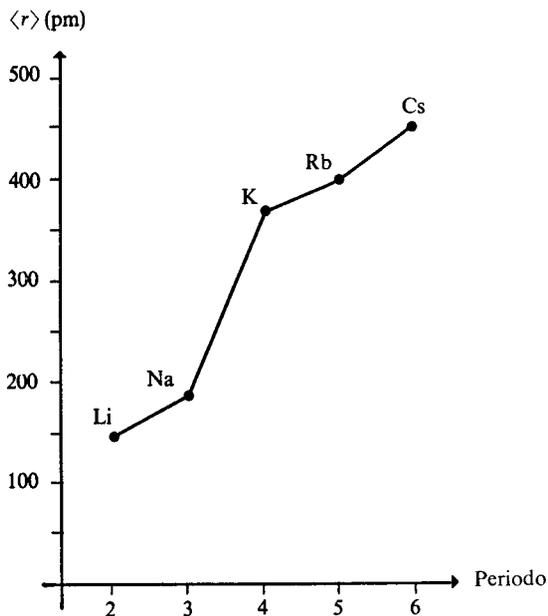


Figura 9.39 Estimación del valor esperado del radio para los metales alcalinos.

secuencia encontrada en el hidrógeno, donde (para n constante) estaban más cerca del núcleo los electrones con la mayor l , no se cumple. En el europio, los electrones $3s$ son los más alejados del núcleo dentro de la capa $n = 3$ (como en el hidrógeno), pero en las capas $n = 4$ y $n = 5$ se da el ordenamiento inverso.

PROBLEMA 9.43 Slater, en su trabajo sobre carga nuclear efectiva, propuso la siguiente ecuación para evaluar el radio atómico (es la misma del Problema 8.16):

$$r = \frac{(n^*)^2}{Z^*} (52.9 \text{ pm}) \tag{9-27}$$

Calcule con ella la distancia al núcleo de cada electrón del europio y compárelas con las de la figura 9.40.

2) Máximo de la función de distribución radial

Las funciones de distribución radial, $f_{nl}(r)$, para los electrones de valencia de los átomos, pueden presentar uno o más máximos locales (véase Fig. 8.35). El más intenso de todos es el más alejado del núcleo. En esa zona es más densamente probable encontrar al electrón de valencia; así que la evaluación de ese máximo permite estimar el «alcance» del átomo.

Waber y Cromer han obtenido estos máximos para toda la tabla periódica y sus resultados han sido también incluidos en la tabla 9.17 (págs. 738 y 739). Estos

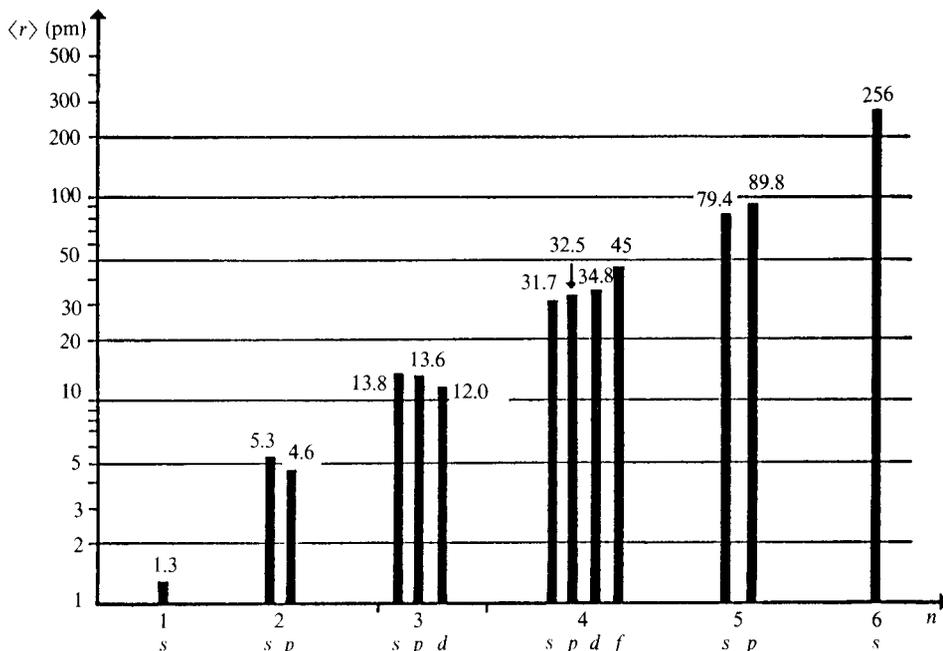


Figura 9.40 Valor esperado de la distancia al núcleo para los orbitales del europio ($Z = 63$).

muestran la misma tendencia que siguen los de $\langle r \rangle$, pero resultan, además, ser bastante similares a los de Bragg y Slater. Esto puede constatarse en la figura 9.41, donde se han graficado los valores de los tres métodos para el segundo periodo y la primera familia.

Los cálculos de los máximos de $f_{nl}(r)$ para todos los electrones del uranio se presentan en la figura 9.42, de donde pueden extraerse conclusiones similares a las que comentamos para la figura 9.40.

3) Distancia al núcleo a la que se engloba cierta probabilidad para el electrón de valencia

Desde el punto de vista de la mecánica cuántica, los átomos son de tamaño infinito. El cuadrado de la función de onda va decayendo conforme se aleja del núcleo, pero sólo vale cero en el límite $r \rightarrow \infty$. Sin embargo, podemos sugerir que el tamaño atómico se evalúe como la distancia al núcleo a la cual se engloba, digamos, un 99 % de la probabilidad electrónica de valencia. Este radio puede obtenerse rigurosamente mediante el método de Hartree-Fock, pero en esta sección sólo lo estimaremos a partir de ecuaciones hidrogenoides. Por ejemplo, pueden emplearse las ecuaciones para la probabilidad radial acumulativa de la tabla 7.4 e igualarlas a 0.99, teniendo cuidado de usar la Z^* de Clementi y Raimondi para el electrón de valencia del átomo en lugar del número atómico.

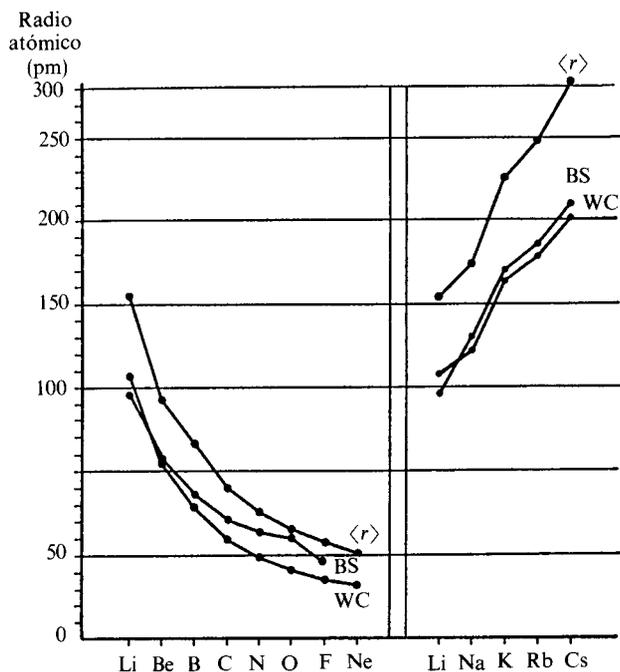


Figura 9.41 Comparación de los radios atómicos de Bragg-Slater (BS), Waber y Cromer (WC) y valor esperado de la distancia al núcleo del electrón de valencia, $\langle r \rangle$, para un periodo y una familia.

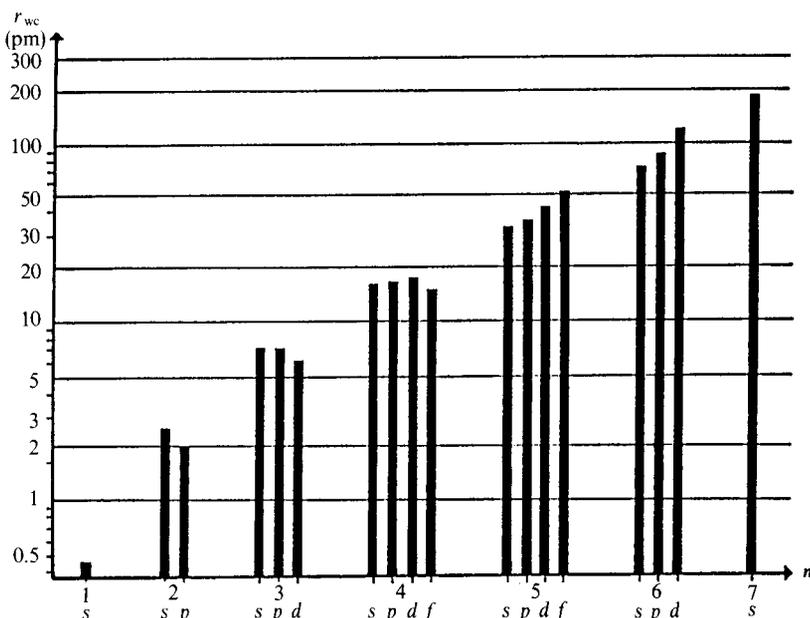


Figura 9.42 Máximos absolutos de la función de distribución radial de los electrones del uranio ($Z = 92$). El del 7s corresponde al valor del radio atómico de Waber y Cromer.

PROBLEMA 9.44 Iguale a 0.99 las funciones de probabilidad radial acumulativa $3s$ o $3p$ (según el caso) para obtener los radios que encierren el 99 % de la carga electrónica de valencia para los átomos del tercer periodo. Use Z^* de la tabla 8.9 (Clementi y Raimondi).

Respuesta Na, 537 pm Mg, 407 pm Al, 327 pm Si, 275 pm
P, 228 pm S, 212 pm Cl, 190 pm Ar, 174 pm

En la figura 9.43 hemos graficado los resultados del problema anterior junto a los que se obtienen, utilizando el mismo criterio, por el método de Hartree-Fock. Es claro que esta aproximación hidrogenoide da resultados cercanos a los rigurosos. Hemos añadido los radios atómicos covalentes y de Waber y Cromer para hacer notable que el criterio de probabilidad igual a 0.99 lleva a radios mucho mayores a los de las demás aproximaciones desarrolladas hasta aquí, aunque se reproduce la tendencia general a lo largo de un periodo.

9.2.8 Recapitulación y tabla de radios atómicos

Al concluir esta sección sobre el tamaño atómico debe ser claro para el lector lo difícil que es responder a la pregunta con la que iniciamos: «¿De qué tamaño es un átomo?» En realidad, es una pregunta un poco ingenua. En rigor, los átomos son infinitos, de acuerdo con los resultados de la mecánica cuántica. Sin embargo, es cierto que existen átomos donde los electrones de

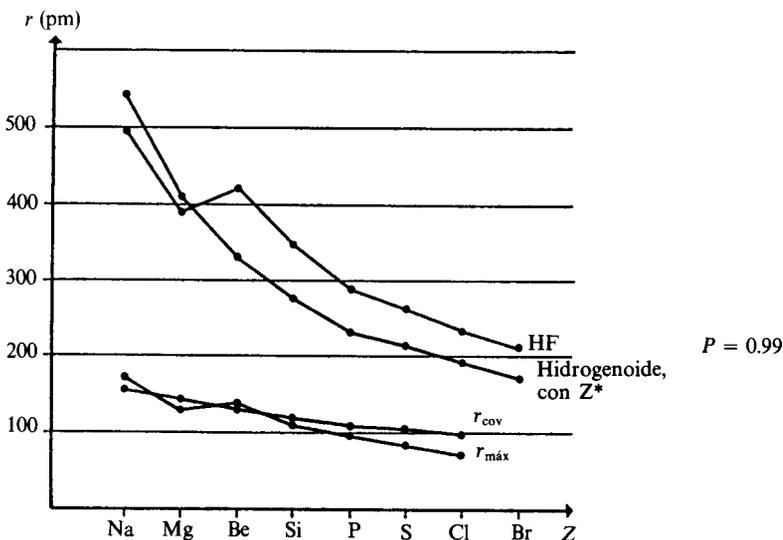


Figura 9.43 Radio atómico de los elementos del tercer periodo definido como probabilidad acumulativa ($P = 0.99$) en las dos curvas superiores. Por debajo, el radio covalente y el de máxima función de distribución radial.

valencia están (en promedio) cerca, y en otros lejos, del núcleo. Esto se refleja en las mayores o menores distancias internucleares determinadas experimentalmente, ya que son los electrones de valencia los encargados de enlazar químicamente los átomos. Por ello, el químico ha «idealizado» o «creado» el concepto de radio atómico. Su objetivo puede ser el de predecir distancias internucleares, inducir la magnitud y carácter de las fuerzas de unión, predecir reactividad o emplearlo como parámetro para dar explicación a otros fenómenos. Cuando sea de importancia considerar el ambiente en el cual el átomo se encuentra inmerso, es conveniente tomar el radio iónico, covalente, metálico o de Van der Waals. Si sólo se desea una comparación entre dos o más átomos aislados, sin importar su entorno, las estimaciones hidrogenoides o rigurosas que proporcionan los métodos teóricos pueden ser útiles como modelos.

Así, es nuestro deseo que el lector utilice adecuadamente los radios atómicos de la tabla 9.17. Los siete valores de radio se han graficado en la figura 9.44 para magnesio y oxígeno. Exceptuando los iónicos, donde el oxígeno crece debido a la transferencia de carga a su favor, siempre el radio del magnesio es mayor que el del oxígeno. Si ésta es la información que el químico buscaba, cualquiera de las escalas puede responderla, pues en todas se siguen tendencias similares a lo largo de la tabla periódica. Si desea información más específica, habrá de decidir qué tipo de radio debe consultar, de acuerdo con el problema a resolver. En pocas palabras, el uso adecuado de la tabla 9.17 depende, en gran medida, de lo aprendido a lo largo de esta sección.

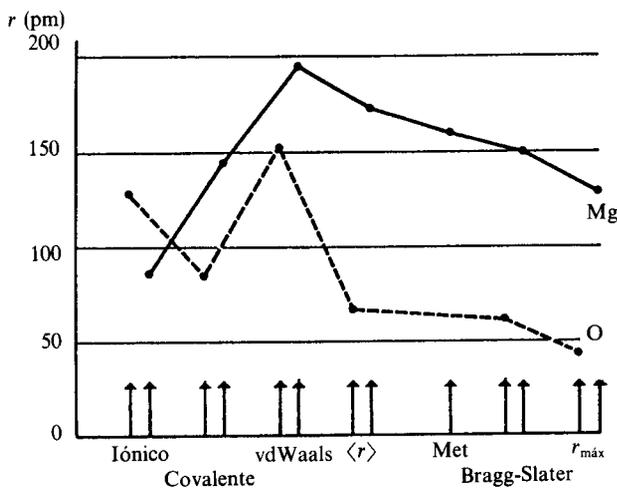


Figura 9.44 Diferentes valores de radio para oxígeno y magnesio.

9.3 ELECTRONEGATIVIDAD

Pauling fue quien introdujo la concepción moderna del término «electronegatividad», como mencionamos en la sección 4.4.3. Este puede entenderse como

una forma de cuantificar *la capacidad de un átomo de atraer electrones en una molécula*.

En esta sección retomamos el término y analizamos sus variaciones periódicas una vez que discutamos los diferentes enfoques modernos que han sido considerados.

Debe enfatizarse que en todo intento de construir una escala de electronegatividad se parte del concepto de *átomo enlazado*. Es decir, no se trata de la capacidad de un átomo aislado para atraer electrones, sino de uno dentro de un entorno químico específico.

Consideraremos aquí las escalas de electronegatividad que parten de la consideración de variables atómicas como sus argumentos. Es decir, ignoraremos las aproximaciones que desde datos experimentales (fundamentalmente espectroscópicos) proponen diversas escalas de este parámetro. A pesar de ello, muchas de estas escalas empíricas guardan una estrecha relación con las que aquí desarrollamos.

Agrupándolas por sus similitudes, podemos hablar de dos aproximaciones metodológicas para la electronegatividad:

- a) Métodos basados en propiedades electrónicas.
- b) Métodos basados en el tamaño atómico.

Sobre éstos se discute en las dos primeras secciones. En la tercera se abordan globalmente las diversas escalas de electronegatividad y sus unidades correspondientes.

9.3.1 Métodos basados en propiedades electrónicas

La relativa facilidad con que un átomo aislado puede atrapar un electrón puede medirse cuantitativamente mediante su afinidad electrónica (Sec. 9.1.2). Cuanto mayor sea la afinidad, mayor cantidad de energía se libera, y se hace más espontáneo el proceso. Así, desde el punto de vista energético, es más factible que un átomo de flúor atrape un electrón, a que lo haga uno de sodio.

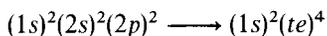
De la misma forma, un átomo aislado puede perder con mayor facilidad un electrón cuanto menor sea su energía de ionización. En este sentido, es más sencillo que sea el sodio el que pierda un electrón y no el flúor.

Sin embargo, aunque afinidad electrónica y energía de ionización son parámetros que permiten estimar la relativa facilidad de perder o ganar electrones, no pueden usarse directamente para construir una escala de electronegatividad, debido a que *ambas propiedades se refieren a átomos aislados*.

Si, de alguna forma, pudieran estimarse estos parámetros para los átomos al momento de formar enlaces químicos, entonces sí serían de utilidad para ese propósito.

La idea de estado de valencia

John Hasbrouck van Vleck ⁶ (1899-) fue quien definió el concepto de «átomo en una molécula». Los valores de energía de ionización y afinidad electrónica para un «átomo en una molécula» no serían los mismos que para un átomo aislado, ya que el arreglo electrónico de éste es diferente, una vez que participa en uno o varios enlaces. Se acostumbra decir que el «átomo en una molécula» está en un *estado de valencia* (*v*), el cual se define como el que adquiere el átomo cuando en la molécula se eliminan los átomos vecinos adiabáticamente, sin permitir ningún rearrreglo electrónico. Por ejemplo, el estado de valencia del átomo de carbono en el CCl₄ puede visualizarse si sobre esta molécula se eliminan los átomos de cloro sin que se afecte la estructura electrónica del carbono. El resultado es un átomo de carbono donde sus orbitales de valencia apuntan en la dirección antes ocupada por los cloros: hacia los vértices de un tetraedro. En este sentido, mientras que en el átomo aislado se acepta una configuración (2s)²(2p)², en el átomo enlazado se presenta una configuración (te)⁴, con cuatro orbitales tetraédricos ocupados, cada uno, por un electrón:



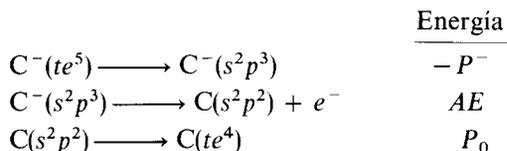
Transición del estado basal del átomo de carbono a su estado de valencia

Para que un átomo pase de su estado basal a su estado de valencia debe proporcionársele energía, llamada «de promoción», *P*.

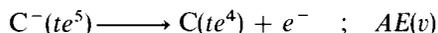
Mediante datos empíricos se ha estimado, por ejemplo, que la energía de promoción para el átomo de carbón es *P*₀ = 0.63 MJ/mol.

Gracias a las estimaciones sobre energías de promoción se han calculado la afinidad electrónica y la energía de ionización de los «átomos en una molécula», los cuales, como se verá, han sido de gran utilidad para construir escalas de electronegatividad. En la figura 9.45 se muestra cómo están relacionadas *AE* e *I*₁ para los estados basal y de valencia de los átomos.

Por ejemplo, la secuencia de «reacciones»:



tiene como suma:



que corresponde a la afinidad electrónica del estado de valencia. Por tanto,

$$AE(v) = AE + P_0 - P^- \tag{9-28}$$

⁶ Premio Nobel de física en 1927 por sus trabajos teóricos sobre magnetismo y semiconductores amorfos.

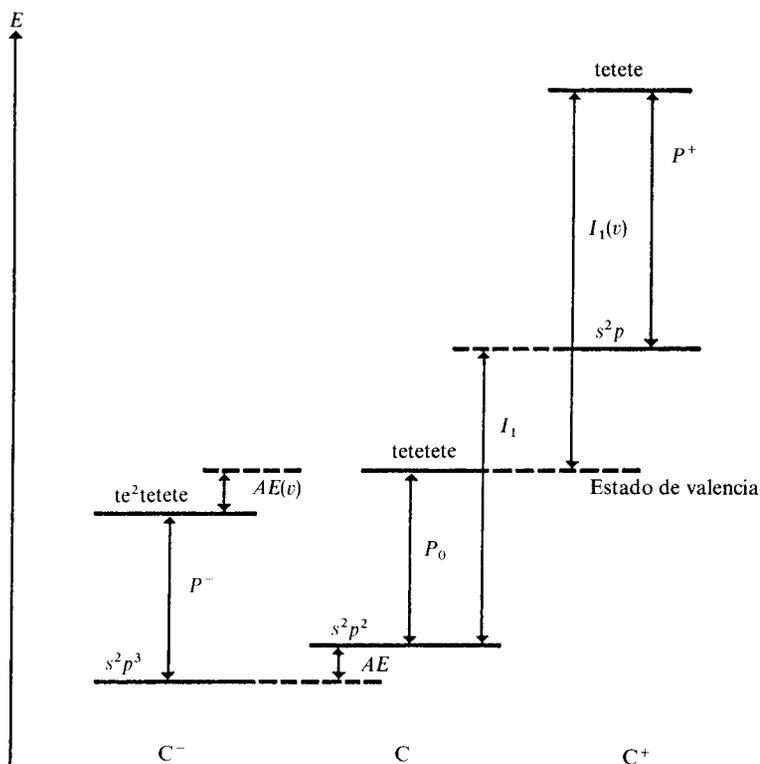


Figura 9.45 Relación entre las energías de promoción, las afinidades electrónicas y las energías de ionización del estado basal y de valencia del carbono y sus iones.

En forma similar, puede demostrarse que

$$I_1(v) = I_1 + P^+ - P_0 \quad (9-29)$$

PROBLEMA 9.45 Plantee la secuencia de reacciones que permite alcanzar la ecuación (9-29).

Ejemplo 9.35 Basándose en los siguientes datos para la energía de promoción: $P^+ = 0.96$ MJ/mol, $P_0 = 0.63$ MJ/mol y $P^- = 0.61$ MJ/mol, calcule $AE(v)$ e $I_1(v)$ para el carbono.

Solución De las tablas 9.1 y 9.5 tomamos los valores para el átomo aislado:

$$AE = 0.123 \text{ MJ/mol}, \quad I_1 = 1.086 \text{ MJ/mol}$$

Así, aplicando las ecuaciones (9-28) y (9-29), obtenemos:

$$AE(v) = 0.123 + 0.63 - 0.61 = 0.125 \text{ MJ/mol}$$

$$I_1(v) = 1.086 + 0.96 - 0.63 = 1.416 \text{ MJ/mol}$$

PROBLEMA 9.46 Trace un diagrama equivalente al de la figura 9.45 para el boro, empleando los datos siguientes:

$$P^+ = 0.717 \text{ MJ/mol}, P_0 = 0.428 \text{ MJ/mol} \text{ y } P^- = 0.358 \text{ MJ/mol}$$

Calcule, además, los valores de $I_1(v)$ y $AE(v)$. El estado de valencia del boro se denomina *trtrtr*, por poseer tres orbitales apuntando hacia los vértices de un triángulo equilátero.

Respuesta 1.09 y 0.097 MJ/mol

No analizaremos en este texto cómo se obtienen los valores de las energías de promoción. Fueron calculados originalmente por Robert Sanderson Mulliken (1896-) y generalizados, después, por J. Hinze y H. H. Jaffé, para la mayoría de los elementos representativos. En la tabla 9.18 mostramos valores de I_1 y AE para ciertos estados de valencia.

ELEMENTO	ESTADO DE VALENCIA	(MJ/mol)	
		$I_1(v)$	$AE(v)$
Li	<i>s</i>	0.52	0.079
Be	<i>didi</i>	0.828	0.096
B	<i>trtrtr</i>	1.089	0.097
C	<i>tetetete</i>	1.416	0.125
N	<i>te²tetetete</i>	1.827	0.400
O	<i>te²te²tete</i>	2.353	0.590
F	<i>s²p²p²p</i>	2.013	0.338
Cl	<i>s²p²p²p</i>	1.450	0.360

Tabla 9.18 Valores de afinidad electrónica y energía de ionización para algunos estados de valencia de los átomos del segundo periodo.

Vale la pena hacer notar que un mismo átomo puede presentarse en diferentes estados de valencia en varias moléculas. Por ejemplo, la distribución electrónica del carbón no es la misma en metano (ambiente tetraédrico), etileno (tres enlaces a 120° y un segundo enlace tipo π) o acetileno (dos enlaces a 180° y otros dos más tipo π). Los valores de $AE(v)$ e $I_1(v)$ varían dependiendo del estado de valencia, como puede apreciarse en la tabla 9.19.

ESTADO DE VALENCIA	$I_1(v)$ (MJ/mol)	$AE(v)$ (MJ/mol)
<i>sppp</i> (basal atómico)	1.087	0.123
<i>didi</i> $\pi\pi$	1.681	0.128
<i>trtrtr</i> π	1.507	0.077
<i>tetetete</i>	1.416	0.125

Tabla 9.19 Datos de afinidad y energía de ionización para cuatro estados de valencia del carbón.

Una vez aclarado el concepto de «átomo en una molécula», estamos listos para entender cómo Mulliken generó una escala de electronegatividad basada en las propiedades electrónicas que hemos venido discutiendo.

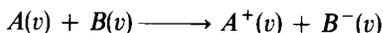
La escala de electronegatividad de Mulliken

Supongamos que tenemos a dos átomos en sus estados de valencia. Si el átomo A es más electronegativo que el B , esperamos que pueda atraer un electrón de él:



La energía de este proceso es $\Delta E = -AE_A(v) + I_{1_B}(v)$.

Por el contrario, si B es más electronegativo, lo que se espera es:



con energía $\Delta E' = I_{1_A}(v) - AE_B(v)$.

Para el caso intermedio, donde ambos átomos tengan la misma electronegatividad, debemos tener una igualdad en la energía de ambas reacciones:

$$-AE_A(v) + I_{1_B}(v) = -AE_B(v) + I_{1_A}(v) \quad (9-30)$$

De (9-30), Mulliken razonó que la igualdad de electronegatividades implicaba:

$$AE_A(v) + I_{1_A}(v) = AE_B(v) + I_{1_B}(v) \quad (9-31)$$

Además, si definitivamente la electronegatividad de A , χ_A , fuera mayor que la de B , χ_B , debía darse $\Delta E < \Delta E'$, de donde

$$AE_A(v) + I_{1_A}(v) > AE_B(v) + I_{1_B}(v) \quad (9-32)$$

Empleando las dos últimas ecuaciones, Mulliken indujo que la electronegatividad debía estar relacionada con la suma de afinidad y energía de ionización, y definió

$$\begin{array}{l} \chi_A = \frac{1}{2} [AE_A(v) + I_{1_A}(v)] \\ \chi_B = \frac{1}{2} [AE_B(v) + I_{1_B}(v)] \end{array} \quad (9-33)$$

Es claro que las unidades de la electronegatividad de Mulliken son de energía. El factor 1/2 es de proporcionalidad, y, en tanto no avancemos, debe tomarse como arbitrario.

En la época en la que Mulliken propuso su fórmula (9-33) no se contaba con mediciones precisas de las afinidades electrónicas para muchos elementos, y en ello radicó la limitación de su escala.

PROBLEMA 9.47 Obtenga las electronegatividades de Mulliken para los átomos de la tabla 9.18, con los datos para los estados de valencia allí dados.

Respuesta Li, 0.3; Be, 0.46; B, 0.59; C, 0.77; N, 1.11; O, 1.47; \bullet , 1.17, y Cl, 0.91. Es notable el hecho de que en la escala de Mulliken sea el oxígeno el átomo más electronegativo, al menos para los estados de valencia de la tabla 9.18. Sin embargo, calculando χ_{Mulliken} para el oxígeno en el estado de valencia s^2p^2pp , obtenemos $\chi_0 = (1.667 + 0.194)/2 = 0.931$ MJ/mol, resultando ahora menor a la del flúor. Como conclusión, sólo son comparables las electronegatividades de Mulliken para átomos en el mismo estado de valencia.

Las electronegatividades de Mulliken no pueden compararse directamente con las de Pauling. Sin embargo, se ha construido una relación lineal aproximada entre ellas:

$$\chi_{\text{Pauling}} = 0.336(\chi_{\text{Mulliken}} - 0.615) \quad (9-34)$$

PROBLEMA 9.48 Convierta sus resultados del problema anterior a la escala de Pauling mediante (9-34) y compare sus resultados con los de Pauling (Tabla 9.22).

Ejemplo 9.36 Utilizando un diagrama de energía para los estados de valencia de un átomo neutro y sus iones, dé una interpretación a la electronegatividad de Mulliken.

Solución Sea A un átomo neutro y digamos, por conveniencia, que tiene una energía de cero. En ese caso, el ion A^+ tendría una energía de $I_{1,A}(v)$ y el anión A^- de $-AE_A(v)$. Con ello podemos construir el diagrama de la figura 9.46, de energía contra carga neta.

La curva discontinua trazada entre los tres puntos de la gráfica puede indicarnos cuál es la variación de la energía, E , con la carga neta, q , como si ésta fuera un parámetro continuo. Cada punto en la curva nos da el valor de la energía cuando al átomo neutro se adiciona o quita una fracción de electrón. En este sentido, podemos hablar de la función $E(q)$, que toma valores conocidos para q entera:

$$E(-1) = -AE_A(v) \quad ; \quad E(0) = 0 \quad ; \quad E(1) = I_{1,A}(v) \quad (9-35)$$



R. S. MULLIKEN. Premio Nobel de química, en 1966, por su trabajo sobre el enlace químico y la estructura electrónica de las moléculas por el método de orbitales moleculares. (Tomada de «*Chemical Bonding*», *Annual Review Physical Chemistry*, 1978, 29, 1-30.)

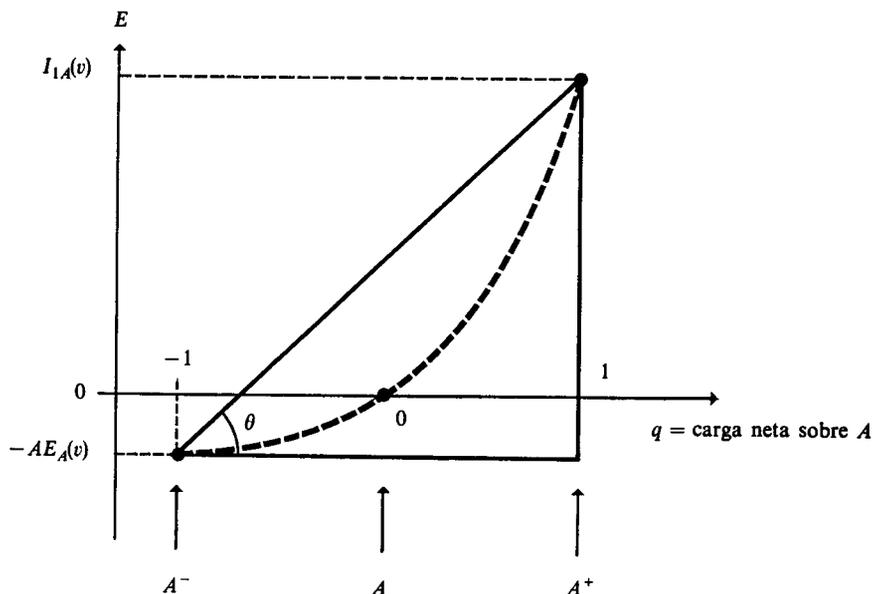


Figura 9.46 Energía relativa de A^- , A y A^+ en sus estados de valencia. Se ha trazado una curva discontinua entre ellas.

En el triángulo que hemos trazado uniendo los puntos extremos podemos identificar que la tangente del ángulo θ es precisamente la electronegatividad de Mulliken:

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{\text{cateto opuesto}}{\text{cateto adyacente}} = \frac{I_{1A}(v) + AE_A(v)}{2} = \chi_{\text{Mulliken}}$$

Así, la electronegatividad de Mulliken puede interpretarse geoméricamente como el valor de la tangente de la recta secante a la función $E(q)$. Sin embargo, usando el teorema del valor medio del cálculo podemos alcanzar otra mejor interpretación. Según éste, existe sobre la curva $E(q)$ un punto, cuyo valor de q denominaremos q' , tal que la tangente allí es paralela a la de la recta secante (véase Fig. 9.47).

Como la derivada de $E(q)$ en q' es, precisamente, la pendiente de la recta tangente, la cual es paralela a la secante $b-d$, la electronegatividad de Mulliken puede interpretarse como sigue:

$$\chi_{\text{Mulliken}} = \left. \frac{dE}{dq} \right|_{q'} \quad (9-36)$$

χ_{Mulliken} indica la variación de la energía contra la carga en un punto cercano al átomo neutro, q' .

Del resultado del ejemplo anterior, un átomo con alta electronegatividad será aquel cuya energía varíe rápidamente al adquirir o perder pequeñas cantidades de carga electrónica, dq . En un átomo poco electronegativo tendremos el caso contrario: su energía poco se altera ante la transferencia de carga.

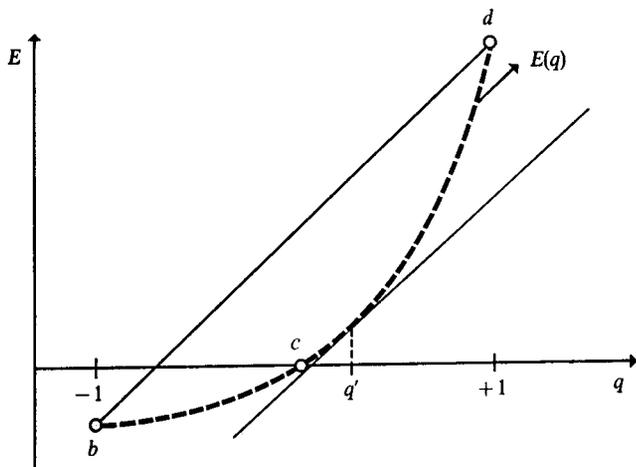


Figura 9.47 La derivada de $E(q)$ en q' es igual a la pendiente de la recta secante.

Ejemplo 9.37 Suponga que la curva $E(q)$ puede describirse apropiadamente por una parábola que pasa por el origen:

$$E(q) = aq + bq^2 \tag{9-37}$$

Haciendo uso de los valores conocidos para $E(q)$ de (9-35), calcule los coeficientes a y b en (9-37) y discuta su relación con la electronegatividad de Mulliken.

Solución El valor $E(0) = 0$ es automáticamente satisfecho por (9-37); así que habrá que utilizar los otros dos de (9-35):

$$\begin{aligned} E(-1) &= -a + b = -AE_A(v) \\ E(1) &= a + b = I_{1,A}(v) \end{aligned} \tag{9-38}$$

Resolviendo este sistema de ecuaciones obtenemos:

$$\begin{aligned} b &= \frac{1}{2}(I_{1,A} - AE_A) \\ a &= \frac{1}{2}(I_{1,A} + AE_A) \end{aligned} \tag{9-39}$$

Vemos inmediatamente que a es la electronegatividad de Mulliken. Podemos escribir, entonces,

$$E(q) = \chi_{\text{Mulliken}} q + (I_{1,A} - AE_A)q^2/2 \tag{9-40}$$

Así, en este modelo parabólico, la derivada de $E(q)$ es

$$\frac{dE}{dq} = \chi_{\text{Mulliken}} + (I_{1,A} - AE_A)q$$

Vemos que para satisfacer (9-36) es necesario evaluar esta derivada en $q' = 0$. Es decir, en la aproximación parabólica para $E(q)$ tenemos:

$$\chi_{\text{Mulliken}} = \left. \left(\frac{dE}{dq} \right) \right|_0 \tag{9-41}$$

Como el punto q' de la figura 9.47 no está claramente definido o, en última instancia, depende del átomo para el cual se traza la curva de $E(q)$, se aprovecha el resultado (9-41) de la aproximación parabólica para definir a la electronegatividad de una manera general como

$$\chi = \left(\frac{dE}{dq} \right) \Big|_{q=0} \quad (9-42)$$

El trabajo más reciente basado en esta definición es el de Robert G. Parr. Aunque no describiremos su método aquí, mostramos sus resultados en la tabla 9.22 (págs. 766 y 767), en vista de que representa la más completa recopilación de valores de χ basada en un método teórico. Su trabajo fue extendido, en 1984 por Robles y Bartolotti.

Concepto de igualación de electronegatividades⁷

Hasta aquí, la electronegatividad ha sido considerada como un parámetro fijo de cada átomo, dependiente sólo de su estado de valencia. Existe otra concepción más dinámica del término, que discutiremos a continuación.

Si identificamos a la electronegatividad como una especie de potencial que estima la mayor o menor tendencia al flujo de carga electrónica entre dos átomos, puede emplearse para interpretar la formación de enlaces polares. Pensemos en el proceso ideal de colocar dos átomos frente a frente. El más electronegativo irá sustrayendo carga del otro, pero poco a poco irá saturándose. Al átomo que va ganando carga le será cada vez más difícil extraer carga del que la va cediendo. Llegará el momento en que el primer átomo pierda la capacidad de seguir polarizando y transfiriendo la carga del segundo y el proceso cesará. Podemos interpretar este proceso mental como si inicialmente la electronegatividad del primer átomo fuera grande y disminuyera, poco a poco, conforme sucede la transferencia, hasta que se iguala con la del segundo átomo, que es el momento en el que el proceso se detiene (Fig. 9.48).

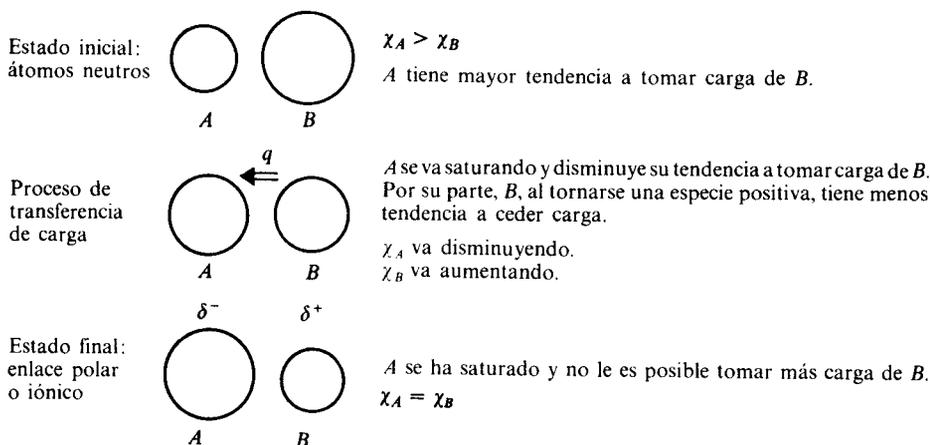


Figura 9.48 La especie más electronegativa va tomando carga de la menos electronegativa, hasta que se igualan ambas electronegatividades.

⁷ Propuesto por R. T. Sanderson en 1945.

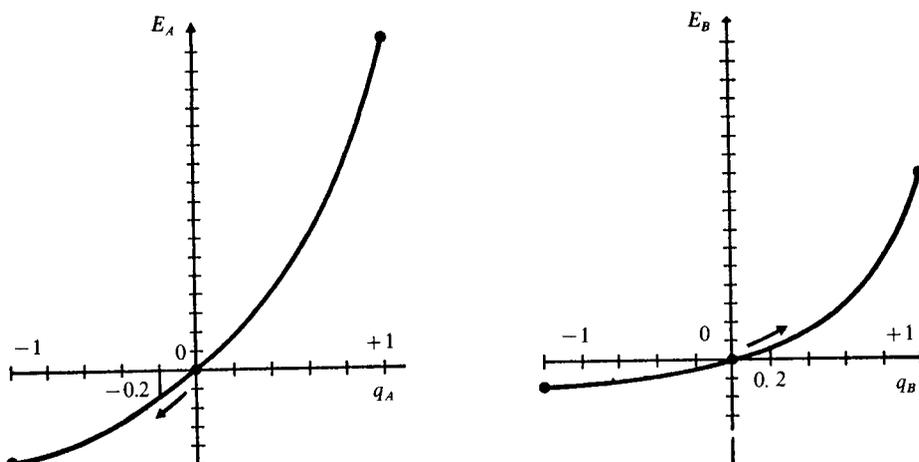


Figura 9.49 Dependencia de la energía, E , en función de la transferencia de carga. A , el átomo más electronegativo, tendería a tomar carga «viajando» hacia la izquierda en su curva. B lo haría hacia la derecha. En la figura se muestran los cambios de energía correspondientes a una transferencia de -0.2 electrones en A y 0.2 en B .

A continuación haremos un análisis energético del proceso de transferencia de carga. Cada uno de los átomos, A y B , tendría una curva $E(q)$ diferente, del tipo de las de la figura 9.49.

La transferencia de carga será energéticamente favorable mientras la energía que pierde A sea menor a la que es necesario proporcionar a B .

Como en el proceso de transferencia siempre se cumple que

$$q_B = -q_A$$

podemos mostrar ambas energías en función de una sola de las transferencias, digamos q_A , lo que presentamos en la figura 9.50 junto con la suma de ambas.

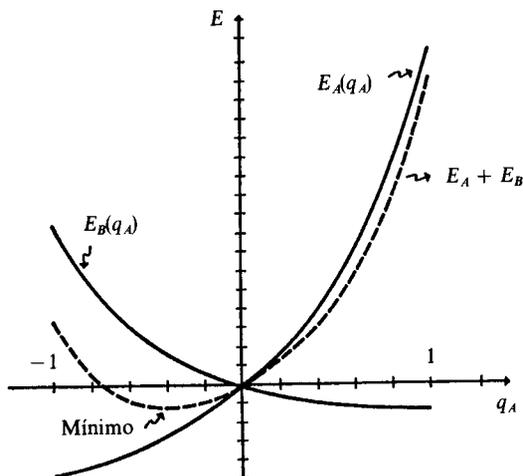


Figura 9.50 La suma de las energías $E_A + E_B$ se minimiza para cierto valor de la transferencia q_A . En este punto, el proceso se detendría, pues es el momento de mayor estabilidad del enlace polar.

El mínimo de la curva de $E_A + E_B$ se obtendría de la condición suficiente

$$\frac{d(E_A + E_B)}{dq_A} = 0 = \frac{dE_A}{dq_A} + \frac{dE_B}{dq_A} \quad (9-43)$$

Pero ya que, por la regla de la cadena,

$$\frac{dE_B}{dq_A} = \frac{dE_B}{dq_B} \cdot \frac{dq_B}{dq_A}$$

y, de (9-42),

$$\frac{dq_B}{dq_A} = -1$$

podemos escribir la condición de minimización (9-43) como:

$$\frac{dE_A}{dq_A} - \frac{dE_B}{dq_B} = 0$$

Es decir, en el mínimo, donde hemos postulado que se igualarían las electronegatividades de A y B , resulta que se cumple la igualdad

$$\frac{dE_A}{dq_A} = \frac{dE_B}{dq_B} \quad (9-44)$$

con lo que podemos identificar a estas derivadas como las electronegatividades mismas. Definimos entonces a χ como la función de q :

$$\chi(q) = \frac{dE}{dq} \quad (9-45)$$

De esta manera, al principio del proceso $q = 0$, el átomo más electronegativo sería aquel con mayor pendiente de $E(q)$ en el origen. Al ir tomando carga, su electronegatividad iría disminuyendo (a la izquierda del origen la pendiente decrece), mientras que la del otro átomo aumentaría (a la derecha del origen la pendiente crece), terminando el proceso en el punto donde las pendientes de ambas curvas fueran iguales.

Ejemplo 9.38 En la figura 9.50, al mínimo de la curva $E_A + E_B$ se le conoce como *energía electronegativa*, E_χ y representa la mayor estabilidad que adquiere el sistema como resultado de la transferencia de carga entre A y B . Emplee la aproximación parabólica de la ecuación (9-37) para obtener una ecuación para E_χ .

Solución Para las especies A y B tendríamos:

$$E_A = a_A q_A + b_A q_A^2 \quad (9-46)$$

$$E_B = a_B q_B + b_B q_B^2 \quad (9-47)$$

Sus electronegatividades serían, de acuerdo con (9-45),

$$\chi_A = a_A + 2b_A q_A \quad (9-48)$$

$$\chi_B = a_B + 2b_B q_B \quad (9-49)$$

Para cierta transferencia de carga, $q_{A_{\min}}$, ambas electronegatividades se igualan, pudiéndose obtener el valor de $q_{A_{\min}}$ como:

$$q_{A_{\min}} = \frac{a_B - a_A}{2(b_B + b_A)} \quad (9-50)$$

Para alcanzar (9-50) se han igualado (9-48) y (9-49), una vez sustituido $q_B = -q_A$, y se ha despejado q_A .

Finalmente, sustituyendo este valor de q_A que minimiza $E_A + E_B$ en la ecuación (9-46) y el correspondiente de q_B en (9-47), obtenemos la energía electronegativa:

$$E_x = (E_A + E_B)_{\min} = -\frac{(a_B - a_A)^2}{4(b_A + b_B)} \quad (9-51)$$

Ejemplo 9.39 Para el flúor y el cloro se han obtenido los siguientes valores de a y b :

	a	b
F	1.221	0.839
Cl	0.948	0.545

- a) Haga una gráfica de E_F y E_{Cl} en función de la transferencia, para la molécula ClF.
- b) Obtenga el valor de q_F donde se minimice la suma de energías.
- c) Calcule la energía electronegativa del ClF.

Solución

- a) Sustituyendo los valores de a y b en las ecuaciones (9-46) y (9-47) podemos obtener la gráfica de la figura 9.51. Es claro que para ambos átomos la electronegatividad es alta, aunque la pendiente para el flúor, en el origen, es un poco mayor que para el cloro (electronegatividad estática). Así, puede transferirse carga del cloro al flúor, pues este último se estabiliza más de lo que el cloro se desestabiliza frente a la transferencia.
- b) Mediante la ecuación (9-50), obtenemos:

$$q_{F_{\min}} = \frac{(0.948 - 1.221)}{2(0.839 + 0.545)} = -0.0986$$

así que la molécula se estabiliza después de una transferencia de 0.1 electrones.

- c) El valor de la energía electronegativa (9-51) resulta:

$$E_x = \frac{-(0.948 - 1.221)^2}{4(0.839 + 0.545)} = -0.013 \text{ MJ/mol}$$

PROBLEMA 9.49 Verifique que las electronegatividades de F y Cl de las ecuaciones (9-48) y (9-49) se igualan para la transferencia calculada en el inciso b) del ejemplo anterior.

Respuesta $\chi_F = \chi_{Cl} = 1.055 \text{ MJ/mol}$ en el mínimo.

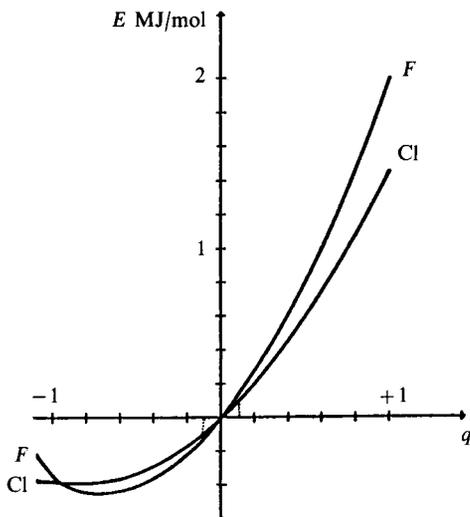


Figura 9.51 Energía en función de transferencia de carga para los átomos de cloro y flúor. Para una transferencia de 0.1 electrones, se muestra cómo la energía que gana el flúor es mayor a la que pierde el cloro.

PROBLEMA 9.50 Se han propuesto otras aproximaciones, diferentes a la parabólica, para representar a la función $E(q)$. Por ejemplo:

$$E(q) = aq + bq^2 + cq^3 + dq^4 \quad (9-52)$$

De la referencia de Iczkowski y Margrave, los datos de las constantes para flúor y cloro son:

	a	b	c	d
F	1.221	0.839	-0.039	-0.008
Cl	0.948	0.545	-0.035	-0.004

Verifique que los resultados del ejemplo 9.39 y del problema 9.49 prácticamente no se alteran al emplear este polinomio de cuarto grado.

Por considerarlo de utilidad, hemos incluido en la tabla 9.22 (págs. 766 y 767) los valores de a y $2b$ para los átomos en ciertos estados de valencia seleccionados. De las ecuaciones (9-48) y (9-49) vemos que éstos corresponden a los coeficientes para calcular la electronegatividad, dentro de la aproximación parabólica. Además, los valores de a son los de la electronegatividad estática de Mulliken, según la ecuación (9-39). De esta misma ecuación, conocidos a y b , pueden obtenerse los valores de afinidad electrónica y potencial de ionización para el estado de valencia de los átomos.

PROBLEMA 9.51 Considere la molécula de metano, CH_4 .

- Con los datos de a y $2b$ de la tabla 9.22 obtenga los de afinidad electrónica y potencial de ionización del estado de valencia de estos átomos.
- Calcule la transferencia de carga hacia el carbono que minimiza la energía de la molécula $E_C + 4E_H$.

Respuesta $q_C = -0.12$

9.3.2 Métodos basados en el tamaño atómico

Existen varios métodos que utilizan el tamaño de los átomos para caracterizar a la electronegatividad. La mayoría parten de los valores del radio covalente. En esta sección sólo consideraremos dos de las aportaciones más importantes: la de D. L. Allred y E. G. Rochow y aquella de R. T. Sanderson.

Método de Allred-Rochow

En este modelo se cuantifica a «la capacidad de un átomo de atraer electrones en una molécula» por medio de una fuerza. Se supone que los electrones de valencia se encuentran a una distancia del núcleo igual al radio covalente del átomo, y se cuantifica la fuerza de atracción sobre ellos mediante un modelo de carga nuclear efectiva. Al emplear la ecuación clásica para la fuerza en electrostática, Allred y Rochow proponen su electronegatividad como:

$$\chi = \frac{\kappa e^2 Z^*}{r^2} \quad (9-53)$$

donde r es el radio covalente y Z^* se calcula con las reglas de Slater, sin descontar el apantallamiento del electrón de valencia bajo consideración (como en el caso del radio iónico de Pauling).

Con la ecuación (9-53) se obtienen fuerzas del orden de una fracción de microneutónios, por lo que Allred y Rochow reescalaron sus valores para que fueran comparables directamente a los de Pauling, proponiendo la siguiente ecuación:

$$\chi_{AR} = 3590 \frac{Z^*}{r^2 \text{ (pm)}} + 0.744 \quad (9-54)$$

Los valores originales de χ_{AR} calculados en mN mediante (9-53) se han incluido en la tabla 9.22 (págs. 766 y 767). Muestran gran concordancia con los de Pauling, como se presenta en la figura 9.52, una vez que se usa la forma reescalada (9-54). En la tabla periódica de las páginas 810 y 811 también hemos incluido los valores de χ_{AR} reescalada.

La aproximación electrostática de Allred y Rochow al concepto de electronegatividad ha recibido atención reciente por varios grupos de investigación, que pretenden modificarla y mejorarla. Algunos, por ejemplo, utilizan a la energía potencial:

$$V = \frac{-\kappa Z^* e^2}{r}$$

en lugar de la fuerza. Otros simplemente sugieren emplear otra carga nuclear efectiva (Clementi y Raimondi) u otro radio atómico (el de Waber y Cromer, por ejemplo).

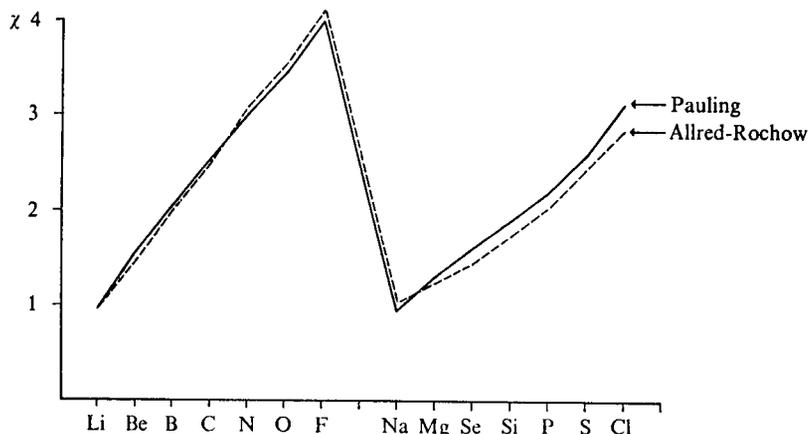


Figura 9.52 Comparación entre la electronegatividad de Pauling y la de Allred-Rochow para los átomos del Li al Cl. Los datos para Ne y Ar no se presentan debido a la ausencia de radios covalentes para estos átomos.

Una contribución reciente sobre esta misma línea es la de R. J. Boyd, quien propone una escala de electronegatividad basada en la ecuación

$$\chi = \frac{KZ_a}{r_a^2} \left[1 - \int_0^{r_a} f_{nl}(r) dr \right]$$

Entre paréntesis se tiene la fracción de carga del electrón de valencia que se encuentra fuera del radio atómico, r_a . La constante K sirve para escalar la electronegatividad de Boyd a la escala de Pauling.

Electronegatividad de Sanderson

Hacia 1960, R. T. Sanderson propuso una escala de electronegatividad de origen enteramente diferente al de las anteriores. Sanderson concibe como parámetro fundamental a la densidad electrónica promedio de los átomos.

Es fácil observar que, a lo largo de cualquier periodo, aunque el número total de electrones crece, el radio atómico decrece (con cualquiera de las escalas que se le evalúe).

Así, a la derecha de la tabla periódica, en la familia de los halógenos, tenemos a los átomos con mayor número de electrones en ese periodo y con menor tamaño atómico, también. Son los átomos más compactos, con mayor número de electrones por unidad de volumen.

La densidad electrónica promedio, concebida como la carga electrónica total, Z , dividida entre el volumen atómico, V , es, por tanto, un parámetro periódico:

$$\bar{\rho} = Z/V \quad (9-55)$$

Sanderson estimó el volumen atómico mediante una esfera con el radio covalente del átomo:

$$\bar{\rho} = \frac{Z}{\frac{4}{3}\pi r_{\text{cov}}^3} = \frac{Z}{4.19r_{\text{cov}}^3} \quad (9-56)$$

y se preguntó si este parámetro podía reflejar, por sí solo, una escala de electronegatividad.

Ejemplo 9.40 Investigue cómo dedujo Sanderson que la densidad electrónica promedio debía estar relacionada con la electronegatividad.

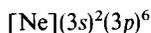
Solución Desde las teorías de Kossel (Sec. 4.2.2) se pensaba que los átomos tienden a asociarse con otros en forma tal que adquieren una configuración isoelectrónica a la de un gas noble. Al menos así se explicaba la formación de compuestos iónicos. En el cloruro de sodio, por ejemplo, tendríamos Na^+ (isoelectrónico al Ne) y Cl^- (isoelectrónico al Ar). Sin embargo, Sanderson razonó que aunque estos iones tienen configuración de gas noble, poseen gran reactividad, no atribuible a su carga, una propiedad que un gas noble no posee.

Por ejemplo, en la serie isoelectrónica:



- Los aniones S^{2-} y Cl^- pueden actuar como agentes reductores y, de hecho, pueden establecer enlaces coordinados donde actúan como bases de Lewis.
- Los cationes Ca^{2+} y K^+ pueden reaccionar como oxidantes y también coordinar a otras especies, actuando como ácidos de Lewis.
- El argón es totalmente inerte.

Vemos que, aunque estas especies tienen todas la configuración



muestran una reactividad totalmente diferente. ¿Qué es lo que da tanta estabilidad al gas noble y ninguna a los iones?

Lo cierto es que el tamaño atómico decrece en la serie y, por tanto, crece su densidad electrónica promedio (véase Fig. 9.53).

Los electrones en exceso de los aniones hacen aumentar su tamaño y se convierten en potenciales donadores de carga con baja densidad electrónica promedio. Por su parte, los cationes son especies compactas, donde los electrones remanentes son fuertemente atraídos por un núcleo no tan apantallado. Tienen una fuerte tendencia a atraer carga y una alta densidad electrónica promedio. El argón, en la mitad de la serie, posee una densidad electrónica intermedia, que ni le permite ceder ni tomar carga. Es un elemento inerte.

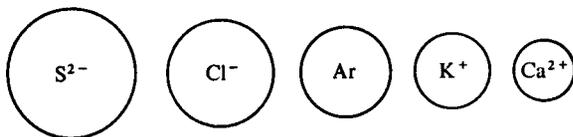


Figura 9.53 En una serie isoelectrónica, el tamaño se reduce al aumentar el número de protones en el núcleo.

De todo lo anterior, Sanderson razonó que la tendencia a tomar carga en un enlace (electronegatividad) debía estar relacionada directamente con la densidad electrónica promedio de las especies, siendo los gases nobles un «punto muerto» en la escala, como discutiremos más adelante.

PROBLEMA 9.52 Utilice los datos de radio covalente de la tabla 9.17 para obtener los valores de densidad electrónica promedio (9-56) para los elementos del segundo periodo y de la familia de los halógenos. (Use los radios en Å, para obtener $\bar{\rho}$ en electrones por Å³.)

Respuesta Li, 0.3 Be, 0.49 B, 1.64 C, 3.13 N, 3.96
O, 4.91 F, 6.00 Cl, 4.18 Br, 5.64 I, 5.38

Sanderson obtuvo, para todos los átomos que tenían asignado un radio covalente, la densidad electrónica promedio que se muestra en la figura 9.54.

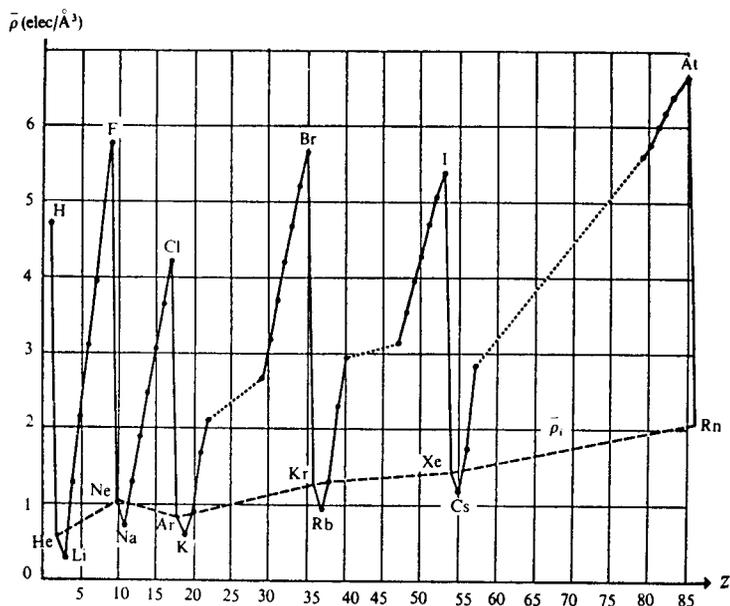


Figura 9.54 Valores de densidad electrónica promedio informados por Sanderson en 1960. Entonces los valores de radio covalente para muchos elementos de transición no habían sido determinados. Con una línea discontinua se han unido los valores de los gases nobles, estimados según se indica en el ejemplo 41.

Ejemplo 9.41 Investigue cómo determinó Sanderson los valores de $\bar{\rho}$ para los gases nobles.

Solución Desde luego, no contaba con valores de radios covalentes para estos átomos. Los de kriptón y xenón se han estimado a partir de la síntesis de sus primeros compuestos. en 1962. Sin embargo, recurriendo a los radios de iones isoelectrónicos (véase Fig. 9.24) pueden interpolarse valores para los radios de los gases nobles. Sanderson realizó estas interpolaciones, pero modificando los radios monovalentes de Pauling para los iones polivalentes, y obtuvo los resultados de la tabla 9.20.

GAS NOBLE	r (Å)	(elec/Å ³)
He	0.93	0.59
Ne	1.32	1.06
Ar	1.74	0.82
Kr	1.88	1.27
Xe	2.09	1.41
Rn	2.14	2.09

Tabla 9.20 Valores de los radios covalentes interpolados por Sanderson para los gases nobles y densidades electrónicas promedio calculadas con estos radios y (9-56).

Son estos valores los que se presentan en la figura 9.54 para estos elementos, unidos por una línea discontinua.

De los resultados del problema 9.52, donde bromo e iodo muestran valores de $\bar{\rho}$ mayores que oxígeno y cloro, se llega inmediatamente a la conclusión de que la densidad electrónica media no constituye por sí sola una escala de electronegatividad. Además, de la figura 9.54, los resultados para los gases nobles son diferentes, siendo que estos elementos representan la ausencia de reactividad (o la menor reactividad, en todo caso).

La idea de Sanderson fue emplear la línea discontinua que une los valores de $\bar{\rho}$ para los gases nobles como una «línea base» para corregir las densidades electrónicas y construir una verdadera escala de electronegatividad. Es claro que la $\bar{\rho}$ de los gases nobles tiende a crecer, siendo que estos elementos ni tienden a ceder ni tomar carga en los enlaces (en 1960 no se conocía ningún enlace con gases nobles); así que había que descontar esta tendencia atribuible sólo al crecimiento del número atómico y no al carácter periódico de los valores de $\bar{\rho}$.

Así, Sanderson define

$$\chi_S = \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_i} \quad (9-57)$$

donde $\bar{\rho}_i$ se toma de la línea discontinua de la figura 9.55 y representa algo así como la densidad electrónica del átomo hipotético, con Z electrones, que tuviera la estabilidad de un gas noble.

Sanderson llamó a su χ_S «relación de estabilidad», por su definición como cociente, interpretándola como la mayor o menor densidad electrónica respecto a un elemento inerte isoelectrónico. Este átomo puramente imaginario se introduce, repetimos, para corregir la $\bar{\rho}$ por aquellas variaciones con el número atómico no relacionadas con la reactividad química.

PROBLEMA 9.53 Obtenga las electronegatividades de Sanderson para los átomos de sodio y azufre.

Respuesta $\chi_{Na} = 0.72/1.03 = 0.7$ $\chi_S = 3.62/0.88 = 4.11$

Los valores de la electronegatividad de Sanderson se han incluido en la tabla 9.22 (págs. 766 y 767), junto con los de las otras escalas discutidas.

El mismo Sanderson ha propuesto una ecuación que permite reescalar sus electronegatividades y hacerlas comparables a las de Pauling:

$$\chi_P = (0.21\chi_S + 0.77)^2 \quad (9-58)$$

La escala de Sanderson ha recibido críticas y elogios recientes en la literatura. La hemos incluido por representar un enfoque diferente que acaba conduciendo, mediante (9-58), a resultados similares a los de Pauling y las otras escalas que ya hemos discutido.

En 1965 (véase Bibliografía), después de la síntesis de compuestos con gases nobles, Sanderson complementó su escala y propuso para estos elementos electronegatividades diferentes a 1.0, que son las que les corresponderían con lo discutido hasta aquí. Para mayor información, se aconseja al lector acudir a la fuente original.

9.3.3 Escalas de electronegatividad

Después de haber discutido en secciones anteriores cuáles han sido los modelos más frecuentados para generar una escala de electronegatividad, podemos preguntarnos cuál de ellos evalúa de mejor forma «la capacidad de un átomo para atraer electrones en una molécula». Esta es una pregunta nada fácil de contestar.

Para empezar, cada electronegatividad posee unidades propias, como se muestra en la tabla 9.21.

AUTOR	ECUACION DE DEFINICION	UNIDADES
Pauling	$\chi_A - \chi_B = \kappa(\Delta_{AB})^{1/2}$	Energía ^{1/2}
Mulliken	$\chi_M = \frac{1}{2}(I_1(v) + AE(v))$	Energía/electrón
Allred-Rochow	$\chi_{AR} = \frac{\kappa e^2 Z^*}{r}$	Fuerza
Sanderson	$\chi_S = \bar{\rho}/\bar{\rho}_i$	Adimensional

Tabla 9.21 Unidades de varias escalas de electronegatividad.

Desde luego, no resulta simple comparar magnitudes medidas en diferentes unidades. Las ecuaciones que hemos presentado, como las (9-34), (9-54) y (9-58), no son más que ajustes numéricos para correlacionar las diferentes escalas con la de Pauling, que fue la primera en aparecer, por lo que son aproximadas. No pueden emplearse para comparar datos de electronegatividad para un elemento dado.

Nos encontramos, por tanto, ante un concepto que ha generado multitud de interpretaciones diferentes, difícilmente comparables, aparentemente. Sin embargo, veamos cuál es el comportamiento de cada conjunto de valores de electronegatividad. En la tabla 9.22 los presentamos en las unidades originales propuestas.

En general, las tendencias en las diferentes escalas coinciden, como puede verse en la figura 9.55.

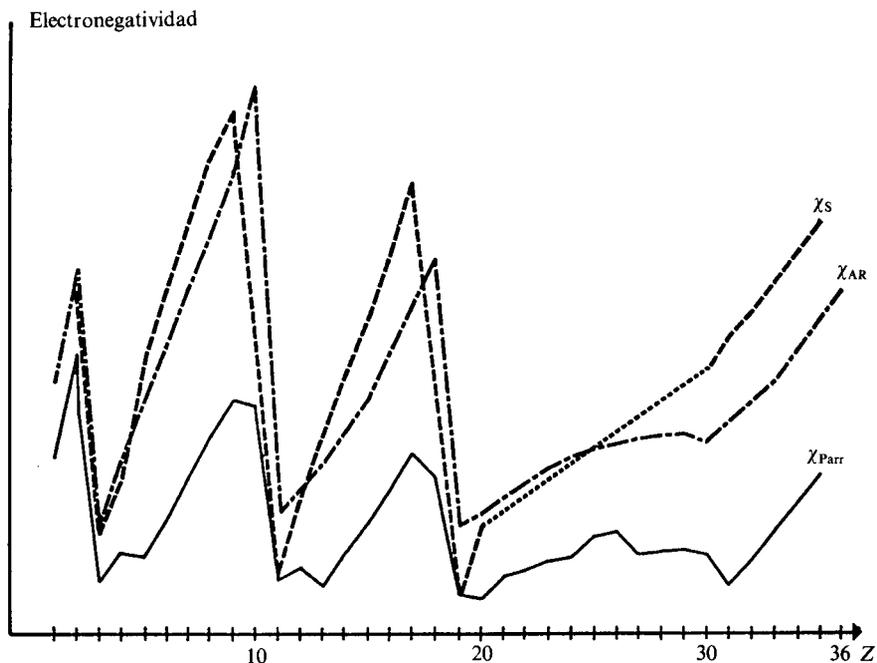


Figura 9.55 Electronegatividades de Sanderson, Allred-Rochow y Parr para los átomos del H al Kr. No se muestra la escala de cada electronegatividad, pues no son comparables. Sólo se pretende hacer ver que presentan tendencias similares.

Así, aunque aparentemente incomparables, *las diversas escalas parecen reflejar un comportamiento relativo similar*. Por tanto, la única recomendación al lector para aplicar el concepto de electronegatividad a alguna interpretación específica sería usar *una* de las escalas. Además, dependiendo del problema, alguna de ellas puede ser más aplicable que las otras. Por ejemplo, si se desea estimar energías de enlace, se usará la de Pauling; si se quieren comparar reactividades de diferentes estados de valencia de algún átomo, será conveniente emplear la de Mulliken (extendida por Hinze y Jaffe), etc.

Terminamos esta sección indicando al lector que el tema de la electronegatividad sigue siendo discutido actualmente en la literatura química; así que no todo se ha dicho, permaneciendo aún múltiples aspectos de controversia ac-

Z	ELEMENTO	PAULING	SAN- DERSON	PARR (MJ/mol)	ALLRED- ROCHOW (nN)	MULLIKEN-JAFFE (MJ/mol)		
						ESTADO DE VA- LENCIA	a	2b
1	H	2.2	3.55	0.769	58.5	<i>s</i>	0.692	1.240
2	He	0.98	0.74	1.217	98.5	<i>s</i>	0.936	2.875
3	Li	0.98	0.74	0.249	9.07	<i>s</i>	0.299	0.441
4	Be	1.57	1.99	0.367	29.1	<i>di</i>	0.461	0.732
5	B	2.04	2.93	0.328	51.3	<i>tr</i>	0.611	0.956
6	C	2.55	3.79	0.495	70.4	<i>te</i>	0.770	1.280
7	N	3.04	4.49	0.673	93.3	<i>te</i>	1.113	1.426
8	O	3.44	5.21	0.861	110.6	<i>te</i>	1.471	1.764
9	F	3.98	5.75	1.061	134.6	<i>p</i>	1.175	1.675
10	Ne			0.995				
11	Na	0.93	0.70	0.224	10.7	<i>s</i>	0.270	0.451
12	Mg	1.31	1.56	0.293	19.4	<i>di</i>	0.395	0.581
13	Al	1.61	2.22	0.217	29.1	<i>tr</i>	0.528	0.648
14	Si	1.90	2.84	0.347	39.9	<i>te</i>	0.704	0.872
15	P	2.19	3.43	0.483	52.8	<i>te</i>	0.858	1.093
16	S	2.58	4.12	0.629	70.0	<i>te</i>	0.978	1.035
17	Cl	3.16	4.93	0.783	84.2	<i>p</i>	0.905	1.090
18	Ar			0.686				
19	K	0.82	0.42	0.185	6.62	<i>s</i>	0.280	0.278
20	Ca	1.00	1.22	0.179	11.8	<i>di</i>	0.318	0.457
21	Sc	1.36	1.88	0.243	18.3			
22	Ti	1.54	2.27	0.294	23.0			
23	V	1.63		0.321	28.4			
24	Cr	1.66		0.333	36.7			
25	Mn	1.55		0.418	34.3			
26	Fe	1.90		0.454	37.4			
27	Co	1.88		0.363	38.3			
28	Ni	1.91		0.372	40.3			
29	Cu	1.95	2.43	0.381	40.3	<i>s</i>	0.416	0.658
30	Zn	1.65	2.98	0.353	36.7	<i>di</i>	0.454	0.620
31	Ga	1.81	3.28	0.204	43.2	<i>tr</i>	0.581	0.722
32	Ge	2.01	3.59	0.325	51.1	<i>te</i>	0.779	0.658
33	As	2.18	3.90	0.447	58.5	<i>te</i>	0.801	0.867
34	Se	2.55	4.21	0.570	69.7	<i>te</i>	0.942	1.066
35	Br	2.96	4.53	0.699	80.1	<i>p</i>	0.810	0.907
36	Kr	2.90		0.596				
37	Rb	0.83	0.36	0.173	5.90	<i>s</i>	0.202	0.403
38	Sr	0.95	1.06	0.169	9.94	<i>di</i>	0.303	0.426
39	Y	1.22	1.75	0.217	14.7			
40	Zr	1.33	2.26	0.290	19.2			
41	Nb	1.6		0.315	19.4			
42	Mo	2.24		0.322	22.3			
43	Tc	1.9		0.442	24.8			
44	Ru	2.2		0.333	27.1			
45	Rh	2.28		0.337	28.4			
46	Pd	2.20		0.334	24.3			
47	Ag	1.93	2.30	0.343	27.1			
48	Cd	1.69	2.59	0.323	28.7			
49	In	1.78	2.84	0.202	29.9	<i>tr</i>	0.509	0.655
50	Sn	1.88	3.09	0.309	39.2	<i>te</i>	0.762	0.483
51	Sb	2.05	3.34	0.412	43.2	<i>te</i>	0.818	0.904
52	Te	2.1	3.59	0.516	50.8	<i>te</i>	0.932	1.053

Z	ELEMENTO	PAULING	SANDERSON	PARR (MJ/mol)	ALLRED-ROCHOW (nN)	MULLIKEN-JAFFE (MJ/mol)		
						ESTADO DE VALENCIA	a	2b
53	I	2.66	3.84	0.622	58.7	<i>p</i>	0.782	0.883
54	Xe	2.6		0.517	66.4			
55	Cs	0.79	0.28		4.61			
56	Ba	0.89	0.78		9.07			
57	La	1.10	1.90		13.5			
58	Ce	1.12		0.174	13.5			
59	Pr	1.13		0.178	13.1			
60	Nd	1.14		0.183	13.1			
61	Pm			0.186	13.1			
62	Sm	1.17		0.189	13.1			
63	Eu			0.188	10.7			
64	Gd	1.20		0.195	14.7			
65	Tb			0.193	14.3			
66	Dy	1.22		0.194	14.3			
67	Ho	1.23		0.196	14.3			
68	Er	1.24		0.197	14.7			
69	Tm	1.25		0.199	14.7			
70	Yb			0.179	12.7			
71	Lu	1.27		0.373	15.8			
72	Hf	1.3			19.4			
73	Ta	1.5			23.5			
74	W	2.36			26.4			
75	Re	1.9			28.7			
76	Os	2.2			31.1			
77	Ir	2.20			32.4			
78	Pt	2.28			27.9			
79	Au	2.54	2.88		27.1			
80	Hg	2.0	2.93		27.9			
81	Tl	1.83	3.02		27.9			
82	Pb	2.1	3.08		32.4			
83	Bi	2.0	3.16		37.1			
84	Po	2.0			40.7			
85	At	2.2			46.4			
86	Rn							
87	Fr	0.7			4.61			
88	Ra	0.9			9.07			
89	Ac	1.1			10.2			
90	Th	1.3			14.7			
91	Pa	1.5			15.8			
92	U	1.7			19.2			
93	Np	1.3			19.2			
94	Pu	1.3			19.2			
95	Am	1.3			18.3			
96	Cm	1.3			18.3			
97	Bk	1.3			18.3			
98	Cf	1.3			18.3			
99	Es	1.3			18.3			
100	Fm	1.3			18.3			
101	Md	1.3			18.3			
102	No	1.3			18.3			

Tabla 9.22 Diferentes escalas de electronegatividad.

tual; entre ellos, para dar un ejemplo, los valores de electronegatividad que han podido obtenerse para los gases nobles y su posible interpretación.

9.4 PERIODICIDAD

Hasta este momento hemos discutido cuatro propiedades útiles para interpretar, en primera aproximación, el comportamiento químico. A manera de resumen, hemos identificado las siguientes tendencias generales de ellas dentro de la tabla periódica:

- 1) La primera energía de ionización aumenta conforme crece Z en un periodo y disminuye a lo largo de una familia.
- 2) La afinidad electrónica presenta un comportamiento difícil de clasificar como estrictamente periódico. Sin embargo, salvo sus pequeños valores (o incluso negativos) para los elementos con configuración de capa llena, también crece al aumentar Z en periodos y decrece en familias.
- 3) El tamaño atómico, como quiera que se le interprete, tiene el comportamiento inverso: decrece al crecer Z en un periodo y crece en una familia.
- 4) La electronegatividad tiene la misma tendencia general de las dos primeras propiedades electrónicas.

Hemos venido discutiendo, *grosso modo*, algunas irregularidades del comportamiento de estas propiedades. Iniciamos esta sección con la presentación

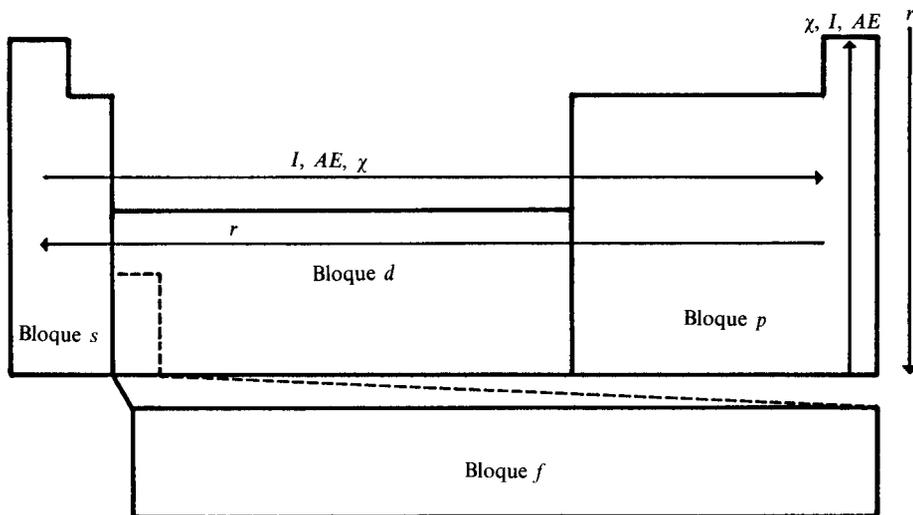


Figura 9.56 Tendencias generales de I , AE , r y χ en la tabla periódica.

de varias anomalías conocidas respecto al comportamiento del tamaño atómico, las llamadas *contracciones*. En la segunda sección reunimos varios tópicos relacionados con periodicidad para otras propiedades. Finalmente, hacemos un análisis de la naturaleza de los elementos no existentes en la naturaleza, ya sea que se hayan sintetizado artificialmente o no.

9.4.1 Contracciones. Periodicidad secundaria

El análisis detallado del comportamiento de los radios atómicos es sumamente importante para predecir, en primera instancia, el comportamiento químico (véase, por ejemplo, la referencia de Moeller). Cuando se le grafica utilizando la misma agrupación que muestra la tabla periódica, se encuentran un buen número de anomalías interesantes. Para ejemplificarlo, presentamos la figura 9.57, donde se grafica el radio de Waber y Cromer (máximo de la función de distribución radial del electrón de valencia) por periodos. Allí podemos apreciar que:

- a) A lo largo de un periodo disminuye el radio, salvo al penetrar al bloque *p*.
- b) En determinadas familias, el incremento de *Z* no necesariamente da lugar al aumento del radio.

El segundo punto es muy claro para los elementos transicionales «*d*» del sexto periodo, los que presentan menor tamaño que los de *n* = 5, e incluso

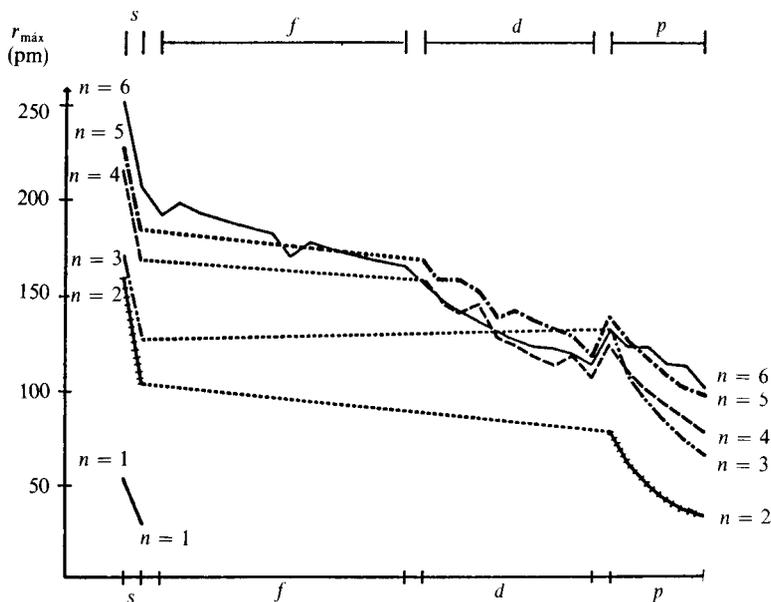


Figura 9.57 Tamaño atómico de los primeros 86 elementos, ordenados en bloque.

que algunos con $n = 4$. Dado que para esos elementos acaba de ser llenada la capa $4f$, y a ello se atribuye, como veremos, la reducción relativa de su tamaño, a este fenómeno se le conoce con el nombre de *contracción lantánida*. Un fenómeno similar se presenta para los radios de los elementos del bloque p . Por ejemplo, el Al ($n = 3$) resulta mayor que el Ga ($n = 4$). Este último ya presenta una capa $3d$ llena, que es responsable del fenómeno, al que se denomina *contracción escándida* (por ser el Sc el primer elemento que ocupa el orbital $3d$).

Considerando la presencia innegable de estas dos contracciones, una para los elementos que acaban de llenar la capa $4f$ y otra para los de capa $3d$ llena, se ha sugerido la presencia de una tercera contracción para los elementos que hayan acabado de llenar la capa $2p$, conocida como *contracción boránida*, por similitud con las anteriores. Esta no se puede observar de la figura 9.57, salvo por la cercanía de los radios para $n = 2$ y $n = 3$ a la izquierda, en el bloque s , en virtud de que es la menos notable de las tres.

Conviene, entonces, analizar cuál es la naturaleza del fenómeno que hace disminuir el tamaño de los átomos post- $4f$, post- $3d$ y post- $2p$.

Para mostrar cuantitativamente las contracciones, la tabla 9.23 presenta el decrecimiento del radio a lo largo de cada periodo. Δ es la resta del radio del elemento mayor (metal alcalino) menos el menor (gas noble). Resulta claro que las mayores diferencias se dan para los periodos $n = 2, 4$ y 6 , precisamente donde se llenan los orbitales $2p, 3d$ y $4f$. No se nota la misma reducción para quinto y tercer periodos, donde se llenan las capas $4d$ y $3p$, respectivamente.

l	r_l	r_{18}	Δ	$100/\Delta$	ORBITALES QUE SE LLENAN
$n = 1$	53	29	24	4.16	$1s$
$n = 2$	159	32	127	0.79	$2p$ $2s$
$n = 3$	171	66	105	0.95	$3p$ $3s$
$n = 4$	216	78	138	0.72	$3d$ $4p$ $4s$
$n = 5$	229	96	133	0.75	$4d$ $5p$ $5s$
$n = 6$	252	102	150	0.67	$4f$ $5d$ $6p$ $6s$

Tabla 9.23 Contracciones atómicas para los periodos $2(2p)$, $4(3d)$ y $6(4f)$.

En la figura 9.58 se han graficado los valores de la última columna de la tabla. Es claro que la contracción lantánida es más drástica que la escándida, y ésta, a su vez, que la boránida.

Ejemplo 9.42 ¿Cuál es la razón de la contracción lantánida?

Solución En la figura 9.57 puede observarse para el bloque f , del lantano al yterbio, una reducción de $r_{\text{máx}}$. Hay que recordar que, en este caso, $r_{\text{máx}}$ está tomado del máximo en la distribución radial del orbital $6s$, que es el más externo de los lantánidos. Si el orbital $6s$ se «acerca» al núcleo a lo largo de la serie, es porque la atracción nuclear efectiva es mayor. De acuerdo con las reglas de Slater, ello no debía suceder,

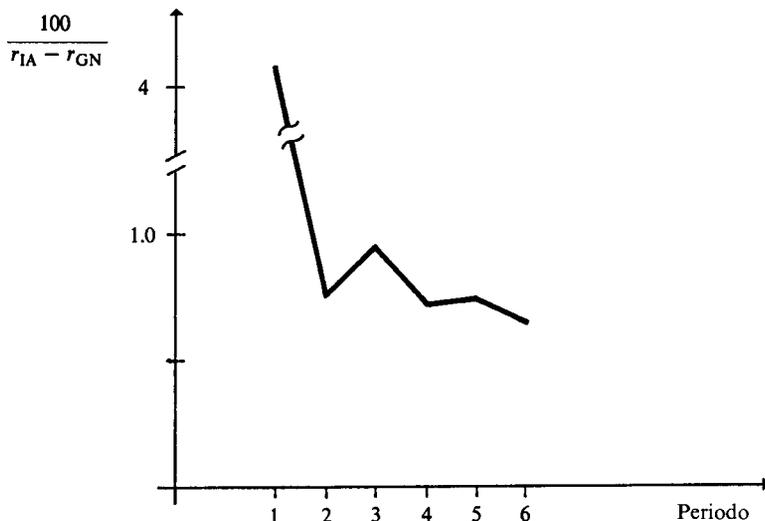


Figura 9.58 Contracción en el tamaño de los átomos como consecuencia del llenado de los orbitales $2p$, $3d$ y $4f$, llamada también *periodicidad secundaria*.

pues los electrones $4f$ que se van introduciendo tienen una constante pantalla de 1.0. Así, aunque se aumente un protón en el núcleo, éste debía estar totalmente apantallado por el nuevo electrón $4f$, sin ser afectada la posición del orbital externo, $6s$, de uno a otro átomo. Pero como ello sucede, debe concluirse que el efecto apantallante de los electrones $4f$ no es total. Del segundo artículo de Clementi y Raimondi hemos tomado las cargas nucleares efectivas de la tabla 9.24, donde es claro que Z_{6s}^* aumenta en la serie de los lantánidos y se puede concluir sobre el débil apantallamiento $4f$.

Esta contracción permanece en los elementos subsiguientes, los de la tercera serie de metales de transición. Podemos decir que la acumulación de estas 14 contracciones sucesivas es la contracción lantánida.

Debe agregarse que de los resultados de cálculos no relativistas y relativistas en estos átomos se estima que de un 5 a un 15% de la contracción se debe a efectos relativistas que afectan a los electrones internos de los átomos, debido a las altas

ELEMENTO	Z_{6s}^*
Sm	8.01
Eu	8.12
Gd	8.21
Tb	8.30
Dy	8.34
Ho	8.44
Er	8.48
Tm	8.58
Yb	8.59
Lu	8.80

Tabla 9.24 Carga nuclear efectiva del electrón $6s$ de las tierras raras, según Clementi y Raimondi. Los datos del cerio al prometio se han omitido, pues los autores indican que tuvieron problemas de convergencia.

energías cinéticas que poseen, las que corresponden a velocidades ya cercanas a la de la luz.

PROBLEMA 9.54 Cuando un objeto se acerca a la velocidad de la luz, su masa se incrementa. Este es un conocido fenómeno relativista. Se estima, por ejemplo, que el electrón 1s del mercurio tiene una masa 1.2 veces la de un electrón en reposo. Utilice el modelo de Bohr para predecir qué sucede con la órbita de un electrón como el 1s del mercurio.

Respuesta El radio de su órbita decrece un 20%.

PROBLEMA 9.55 Grafique los valores del radio iónico de la tabla 9.17 para los lantánidos con número de oxidación +3. ¿Qué puede comentar sobre su comportamiento químico?

Respuesta Como la variación de su tamaño es pequeña, es previsible que presenten prácticamente las mismas propiedades químicas.

PROBLEMA 9.56 Un electrón 3d no apantalla totalmente un protón a los electrones 4s o 4p. Asimismo, un electrón 2p tampoco apantalla totalmente un protón a los electrones 3s. ¿Será ése el origen de las contracciones escándida y boránida?

PROBLEMA 9.57 ¿Qué tienen en común los orbitales 2p, 3d y 4f, responsables de las contracciones?

Respuesta No tienen nodos radiales.

Otra muestra de que la contracción lantánida es mayor que la escándida se presenta en la tabla 9.25.

Esta presenta la reducción del tamaño iónico a lo largo de la serie de los lantánidos y de los metales de transición «d». En promedio, la contracción escándida es 2/3 de la lantánida. Un análisis similar para la contracción boránida es imposible de realizar, ya que no existen los iones necesarios, aunque es claro que sus efectos deben hacerse presentes en Na y Mg.

ESTADO DE OXIDACION	CONTRACCION ESCANDIDA			CONTRACCION LANTANIDA		
	RADIO IONICO (pm)	Δ_1		RADIO IONICO (pm)	Δ_2	Δ_1/Δ_2
M^{+2}	Ca: d^0	114		Ba: f^0	149	
	Zn: d^{10}	88	26	Yb: f^{14}	116	33 0.79
M^{+3}	Sc: d^0	89		La: f^0	117	
	Ga: d^{10}	76	13	Lu: f^{14}	100	17 0.76
M^{+4}	Ti: d^0	75		Cl: f^0	101	
	Ge: d^{10}	67	8	Hf: f^{14}	85	16 0.50
					Δ_1/Δ_2	0.68

Tabla 9.25 Comparación entre la contracción escándida y lantánida.

Ejemplo 9.43 Comente alguno de los efectos de la contracción lantánida.

Solución Sin entrar en detalles que rebasarían los objetivos de este texto, los siguientes hechos han sido justificados, en parte, por la contracción lantánida:

- a) Mayor energía de ionización para algunos elementos del sexto periodo, respecto a los del quinto (véanse también los Ejemplos 9.7 y 9.8).
- b) Mayor afinidad electrónica de los mismos elementos que en a).
- c) Mayor energía de ionización y menor tamaño para Fr y Ra, comparados con los de Cs y Ba.
- d) Disminución de la estabilidad de los compuestos con altos estados de oxidación para los elementos del sexto periodo. Sobre ello se comenta a continuación.

Desde tiempo atrás se sabe que los compuestos que forman los elementos más pesados de las familias 13, 14 y 15 son más estables en estados de oxidación diferentes a los del resto de los elementos en la familia. Es decir, los compuestos con Tl^+ , Pb^{2+} y Bi^{3+} son preferidos a los de Tl^{3+} , Pb^{4+} y Bi^{5+} . La explicación que se ha dado a este hecho se basa en el llamado *efecto de par inerte*, que supone que los electrones 6p de estos elementos entran fácilmente en combinación, mientras que los dos electrones 6s, no, comportándose como un par de electrones no reactivos.

La tendencia a la estabilidad de esos bajos estados de oxidación es clara con los datos de la energía de disociación de la tabla 9.26, donde se muestra que cada vez es necesario aplicar menos energía para liberar un par de halógenos de los compuestos con altos estados de oxidación.



FAMILIA								
13			14			15		
Ga	Cl ₃	343	Ge	Cl ₄	381	Ge	I ₄	167
In	Cl ₃	305	Sn	Cl ₄	276	Sn	I ₄	142
Tl	Cl ₃	209	Pb	Cl ₄	121	Pb	I ₄	17

Tabla 9.26 Manifestación del efecto de par inerte. Entalpías de disociación (kJ/mol).

La explicación al efecto de par inerte no es simple, aunque parece ser que la misma contracción relativista es la responsable. De la referencia de Dasent (Cap. 5) hemos tomado la tabla 9.27.

ELEM- ENTO	s		p		$\Delta = (s - p)$	
	NO RELATI- VISTA	RELATI- VISTA	NO RELATI- VISTA	RELATI- VISTA*	NO RELATI- VISTA	RELATI- VISTA
Ge	1.463	1.497	0.707	0.703	0.756	0.794
Sn	1.258	1.339	0.652	0.647	0.606	0.692
Pb	1.205	1.487	0.629	0.625	0.576	0.862

* Promediados $p_{1/2}$ y $p_{3/2}$.

Tabla 9.27 Energías orbitales para Ge, Sn y Pb (MJ/mol).

Se puede observar que el cálculo no relativista indica que los orbitales $6s$ y $6p$ en Pb están más cerca, energéticamente, que los $5s$ y $5p$ en Sn o los $4s$ y $4p$ en Ge, lo que apunta en contra de la existencia de un par inerte $6s$ en Pb. Sin embargo, al incorporar efectos relativistas en el cálculo, se obtiene una mayor diferencia $s-p$ para el Pb. Ello indica que los electrones $6s$ están más profundos (en energía), lo que explica su dificultad de participar en enlaces químicos.

Se ha sugerido también, aunque sobre ello existe controversia, que el efecto de par inerte y la contracción lantánida son causantes de que el Hg sea un líquido, mientras que Cd y Zn son sólidos.

Ejemplo 9.44 Comente alguno de los efectos de la contracción escándida.

Solución En forma semejante, la contracción escándida es una de las posibles explicaciones empleadas para responder a los siguientes hechos:

- a) Mayor electronegatividad de los elementos « p » del cuarto periodo respecto a los del tercero.

Al estar relacionada la electronegatividad de los átomos con su tamaño (o con su densidad electrónica, en el sentido de Sanderson), es claro que la contracción debe hacer que χ aumente. Puede observarse, en cuatro de las cinco escalas de electronegatividad de la tabla 9.22, que sus valores para Ga y Ge (cuarto periodo) son mayores que los de Al y Si (tercer periodo).

- b) Poca estabilidad para los altos estados de oxidación de los elementos del bloque p en el cuarto periodo.

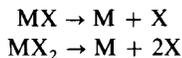
Es bien conocido el hecho de que As, Se y Br difícilmente alcanzan sus mayores estados de oxidación. Así, el AsCl_5 no ha podido sintetizarse, mientras que sus vecinos de familia PCl_5 y SbCl_5 son estables. El ácido perbrómico, HBrO_4 , apenas ha sido preparado, mientras que HClO_4 y HIO_4 son reactivos comunes de laboratorio. Además, el ion perbromato es un agente oxidante más poderoso que el perclorato y el periodato. En la sexta familia, un ejemplo de inestabilidad es el sólido SeO_3 , que se descompone fácilmente, lo que no sucede con SO_3 y TeO_3 .

- c) Anomalías en el cuarto periodo en los calores de formación de algunos compuestos. Sobre este punto la gráfica de la figura 9.59 habla por sí sola.

Ejemplo 9.45 Comente alguno de los efectos de la contracción boránida.

Solución Para este caso, las evidencias experimentales son menos. Se cree que la contracción boránida es responsable, al menos en parte, de las bajas energías de atomización para compuestos de Na y Mg.

En la figura 9.60 se presentan las energías de atomización:



para los halogenuros de la primera y segunda familias. Los menores valores corresponden a Na y Mg. Puede observarse también que Rb y Sr, los elementos post-3d, muestran otro mínimo.

Sodio y magnesio presentan varias anomalías en otras propiedades, aunque no todas ellas en forma conjunta, como son: potenciales de óxido-reducción, dureza, puntos de ebullición, calores de formación de hidruros, etc. No obstante, como también Li y Be presentan, a su vez, diferencias de comportamiento respecto al resto de sus familias (véase Sec. 9.4.2), es difícil establecer el grado de importancia de la contracción boránida en estos fenómenos.

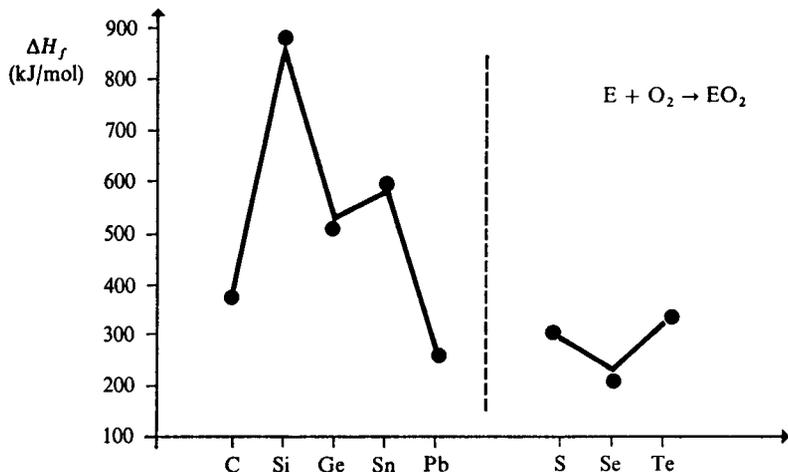


Figura 9.59 Entalpías de formación de los óxidos de los elementos de las familias 14 y 15, en kJ/mol.

9.4.2 Algo más sobre periodicidad

Trataremos aquí varios problemas de la más distinta índole, pero pertenecientes todos al «mundo» de la tabla periódica.

Relaciones diagonales

Desde la sección 4.5.5 recalcamos la importancia del «poder polarizante» de los cationes para interpretar las propiedades físicas y químicas de los compuestos. De la ecuación (4-33), el potencial iónico, ϕ , se definió como

$$\phi = q/r_{C^+}$$

donde q es la carga del catión y r_{C^+} su radio iónico. Cuanto mayor es el potencial iónico, el catión resulta más polarizante.

Empleando a ϕ como parámetro, puede entenderse la similitud de comportamiento que presentan algunos elementos que no pertenecen a la misma familia, sino que están relacionados por una diagonal en la tabla periódica.

En la tabla 9.27 presentamos los valores de potencial iónico para tres pares de elementos *conectados por una relación diagonal* (véase, además, la Tabla 9.28 sobre las propiedades semejantes que presentan).

Li 1.11	Be 3.39	B 7.32	C 13.32
Na 0.86	Mg 2.32	Al 4.41	Si 7.41

Tabla 9.27 Valores del potencial iónico (en \AA^{-1}) para algunos elementos representativos. Como ϕ crece en un periodo y decrece en las familias, los elementos en diagonales tienen ϕ semejante.

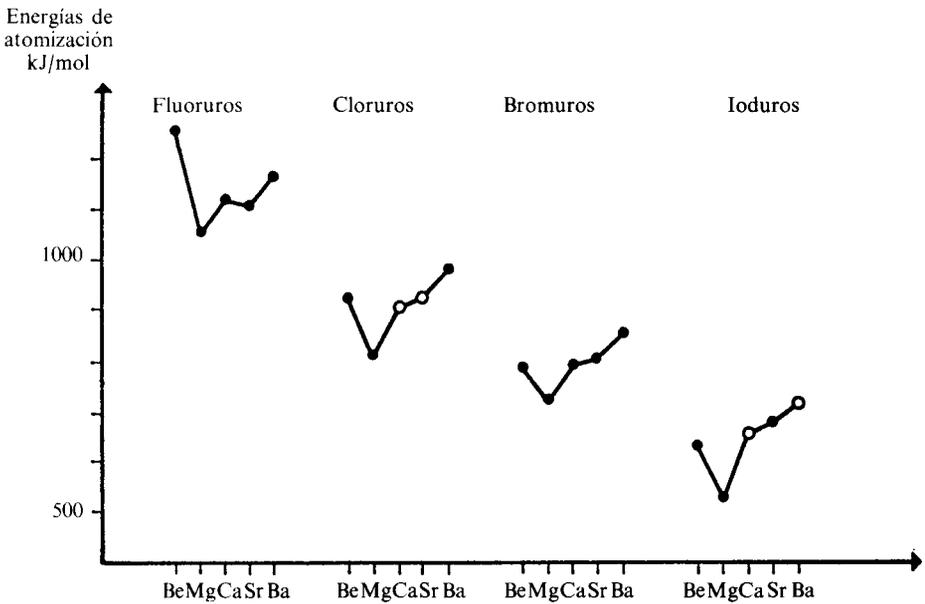
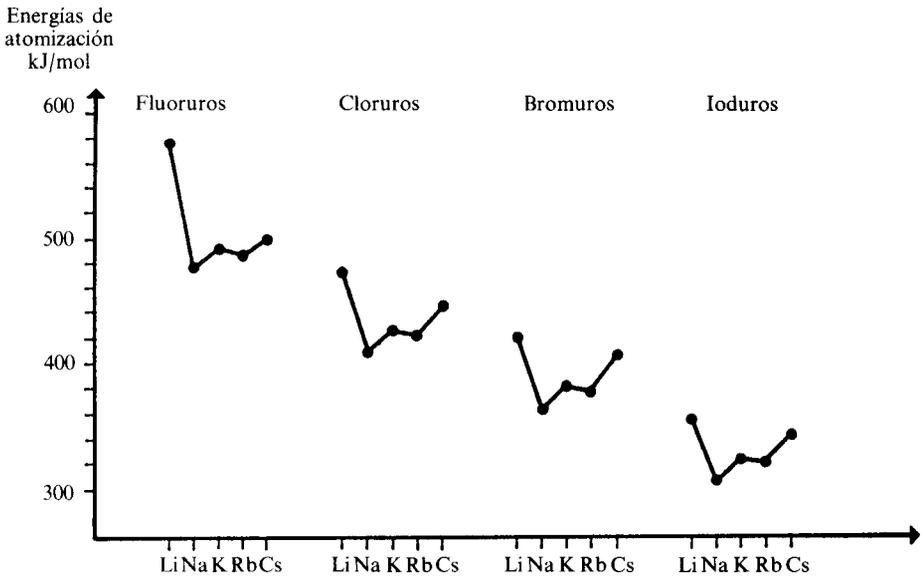


Figura 9.60 Energías de atomización de los halogenuros de los metales alcalinos y alcalinotérreos. ○ Valores estimados.

Li-Mg	Be-Al	B-Si
<ul style="list-style-type: none"> — Metales. — Ambos forman nitru- ros (el Li es el único elemento de la familia 1 en hacerlo). — Sus carbonatos, fosfa- tos y fluoruros son insol- ubles en agua (mientras que los de los demás elementos de la fami- lia 1 son solubles). 	<ul style="list-style-type: none"> — Metales. — Sus carburos dan, por hidrólisis, metano (mientras que los de la familia 2 dan acetileno). — Ambos metales se di- suelven en álcalis cáus- ticos, generando hidró- geno. 	<ul style="list-style-type: none"> — Metales. — Sus hidruros son volá- tiles y muy reactivos (y el AlH_3 es un sólido polimérico). — Sus cloruros son mo- noméricos y covalen- tes. Se hidrolizan total- mente en agua para dar ácido bórico y HCl.

Tabla 9.28 Algunas muestras de las relaciones diagonales.

Las relaciones diagonales son aplicables para los elementos de las familias 1, 2, 3 y 4. Más allá se encuentran los elementos de mayores electronegatividades, que difícilmente pueden formar cationes.

Energía de atomización de los elementos

A condiciones usuales de presión y temperatura, los elementos se presentan en diferentes estados de agregación, dependiendo de las fuerzas interatómicas o intermoleculares que los mantienen unidos. La magnitud de estas fuerzas puede determinarse mediante la energía de atomización, que es la energía necesaria para convertir al elemento (en el estado físico en el que se encuentre) en sus átomos en fase gaseosa.

En la figura 9.61 hemos graficado las energías de atomización para multitud de elementos. A lo largo de cada periodo aparecen dos máximos, uno correspondiente al centro de la serie de transición y otro al centro del bloque *p*.

Dentro de los elementos representativos, el C es aquél con mayor valor de energía de atomización. La razón es que, en su forma de diamante, el carbono forma una red tridimensional de átomos, donde cada uno está enlazado a otros cuatro (véase Fig. 9.62). Para atomizar un mol de diamante es necesario romper dos moles de enlaces C—C, y de aquí su alta E_{at} . A su izquierda, la energía de atomización del boro es menor debido a que éste presenta tres enlaces para cada átomo, lo mismo que el nitrógeno, que en su estado elemental forma la molécula $\text{N}\equiv\text{N}$. Más hacia los extremos, la energía de atomización del oxígeno incluye la ruptura de dobles enlaces $\text{O}=\text{O}$, y la del flúor, enlaces simples F—F. Resumimos que, *para los elementos representativos, las energías de atomización forman una curva de campana debido a que hacia el*

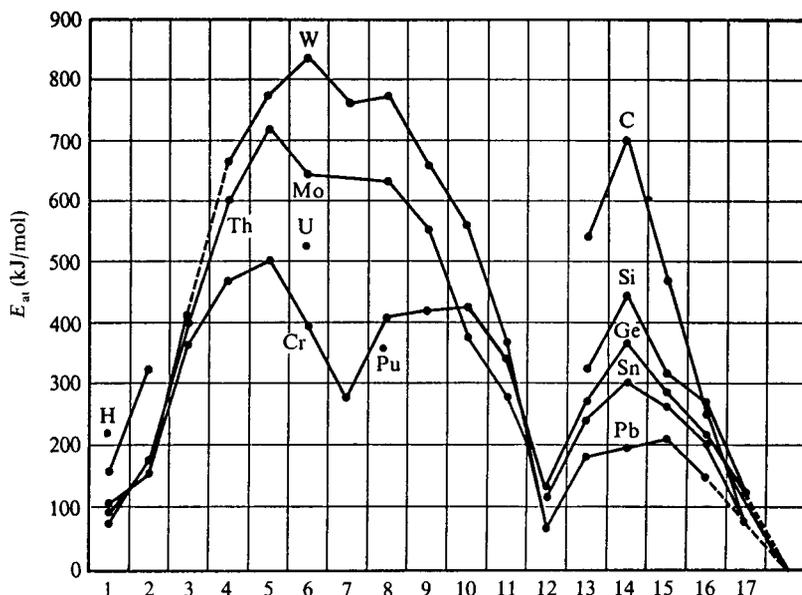


Figura 9.61 Energías de atomización de los elementos.

centro de las familias se tienen más electrones disponibles para enlazarse múltiplemente a otros átomos. Los elementos más fácilmente atomizables son, excluyendo a los gases nobles, los metales alcalinos y los halógenos, lo que los hace muy reactivos, ya que «fácilmente» pueden dejar de estar combinados entre ellos mismos y formar otro tipo de enlaces más estables. Para atomizar un mol de flúor basta romper media mol de enlaces.

Para los metales de transición la situación es similar. También se presenta una curva de campana, donde E_{at} se maximiza a la mitad de la serie. En la primera, el máximo ocurre en V, con tres electrones d . En la segunda, en el Nb, con cuatro electrones $4d$. Para la tercera, en W, también con cuatro electrones.

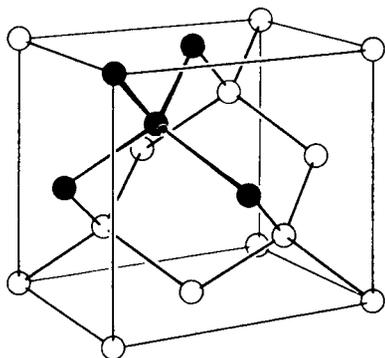


Figura 9.62 Celda unitaria del diamante. Resaltados en color negro se muestran a cuatro vecinos de un determinado átomo de carbono dentro del cubo. (Tomada de Castellan, Fisicoquímica, Fondo Educativo Interamericano, 1976.)

El incremento hasta llegar a estos máximos se debe a la participación progresiva de los electrones d en los enlaces en los sólidos. A partir de estos máximos, hacia su derecha, la energía de atomización disminuye por dos razones: por una parte, por apareamiento de electrones d , hasta llegar al Zn con capa llena, y, por otra, a que conforme se avanza en la serie, los electrones d van adquiriendo carácter de core (véase Fig. 8.36), con lo que pueden intervenir más difícilmente en enlaces.

PROBLEMA 9.58

- Demuestre, con la ayuda de la figura 9.62, que para atomizar un mol de átomos de carbono en diamante es necesario romper dos moles de enlaces C—C.
- ¿Cuántas moles de triples enlaces $N\equiv N$ hay que romper para atomizar el N_2 formando un mol de átomos de N?

Respuesta b) $1/2$ mol de triples enlaces, o sea, $3/2$ mol de enlaces sencillos.

Sugerencia a) Cuente el número de átomos de carbono en cada celda unitaria. ¡Cuidado! Hay átomos compartidos entre varias celdas. Además, cuente el número de enlaces en cada celda.

Ejemplo 9.46 Investigue si existe alguna relación entre las energías de atomización y la estabilidad de los diferentes estados de oxidación de los metales de transición.

Solución Es aparente una relación entre ambas propiedades. Por ejemplo, en la primera serie de transición, la máxima E_{at} se alcanza en el vanadio, elemento común de encontrar formando compuestos estables con estado de oxidación +5. Los estados de oxidación Cr(+6) y Mn(+7), que corresponden a los números de sus respectivas familias, no son tan estables sino que son fácilmente reducibles a menores estados de oxidación. En la tercera serie de transición, el W se encuentra frecuentemente formando compuestos en estado de oxidación de +6, lo que, como indicamos, no es usual para Cr, siendo que está en su misma familia. Esto puede tener relación con la elevada energía de atomización para el tungsteno, la más grande de todos los elementos.

PROBLEMA 9.59 Busque los puntos de ebullición de los elementos del K al Kr y gráfíquelos contra su energía de atomización. ¿Qué comentarios puede hacer usted respecto a tal gráfica?

Máximos estados de oxidación de los elementos transicionales

Como ejemplo, tomemos esta propiedad y hagamos un análisis periódico más complejo para interpretarla.

Recordemos, para empezar, que el estado de oxidación de un elemento se define como la carga hipotética (con su signo) que tendría en la descripción iónica de formación de compuestos. Así, por ejemplo, dada la existencia del compuesto TiF_4 y asignando una carga de -1 en cada fluoruro, concluimos que el titanio está en su estado de oxidación +4: Ti(IV). El signo en el estado de oxidación se decide considerando la electronegatividad de los elementos enlazados. En el ejemplo anterior, por ser el flúor el más electronegativo, se le asigna el estado de oxidación negativo.

En los elementos representativos, el máximo estado de oxidación coincide

con el número de familia en la tabla periódica. No obstante, para metales de transición, lantánidos y actínidos se presenta otro comportamiento.

Para los primeros, presentamos sus máximos estados de oxidación (obtenidos de los fluoruros) en la figura 9.63. Vemos que el máximo estado de oxidación se presenta para el renio, un elemento de la tercera serie. Los menores valores se tienen para la primera serie, que presenta un máximo en su primer tercio, para el vanadio.

Con el objeto de buscar explicaciones a la figura 9.63 se han citado varios hechos, los cuales iremos comentando:

- Hacia el centro de cada serie se tienen los elementos con un número máximo de electrones desapareados, lo que les permite efectuar un mayor número de enlaces con otros átomos.
- Los electrones $3d$ para los elementos de la primera serie son más localizados que los $4d$ para la segunda y que los $5d$ para la tercera. Además de ésta, hay multitud de muestras espectroscópicas y químicas que señalan que los electrones d de la mayor n participan más activamente en los enlaces que los de $n = 3$.
- Conforme se avanza en la serie, los electrones d , debido a razones de apantallamiento nuclear, van siendo más ligados al núcleo, argumento que ya se empleó para explicar las energías de atomización. Para la última familia, la 12, sólo se observan los estados de oxidación de +2, donde sólo participan los electrones s en los enlaces.

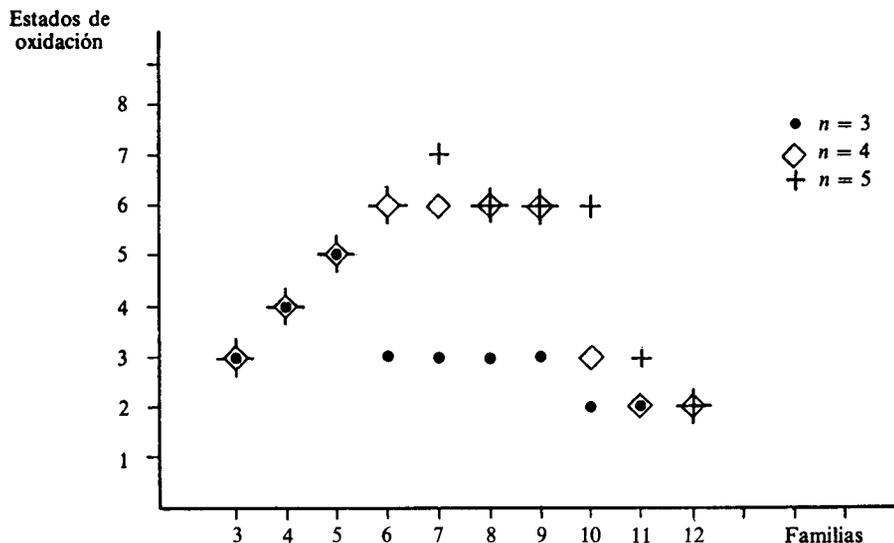


Figura 9.63 Máximos estados de oxidación para los metales de transición (como fluoruros).

- d) Otro argumento, que va de la mano con los dos anteriores, es de carácter energético y se muestra en la figura 9.64. Allí es claro que la energía que separa a los electrones $4s$ de los $3d$ en la primera serie es mayor que aquella entre los $6s$ y $5d$ para la tercera. Además, paulatinamente, en ambos casos la energía d disminuye más rápidamente hacia el fin de las series, tornándose estos electrones en «no aptos» para los enlaces.

Por otra parte, para lantánidos y actínidos, los máximos estados de oxidación se presentan en la figura 9.65. Salvo el caso de cerio y terbio, los lantánidos nunca sobrepasan el estado de oxidación de +3, aunque en los actínidos ello ocurre en todo el primer tercio de la serie. Las razones que se aducen son similares a las presentadas para los metales de transición, salvo que aquí el carácter tan localizado de los electrones f invalida (o encubre, más bien) el primer argumento dado:

- a) Los electrones $4f$ son aún más localizados que los $3d$ de los metales de la primera serie. Así, a lo más, puede disponerse de un solo electrón f , presentándose casi solamente el estado +3.
- b) Avanzando en la serie, los electrones f van convirtiéndose en electrones de core, estando cada vez menos disponibles para enlaces químicos.

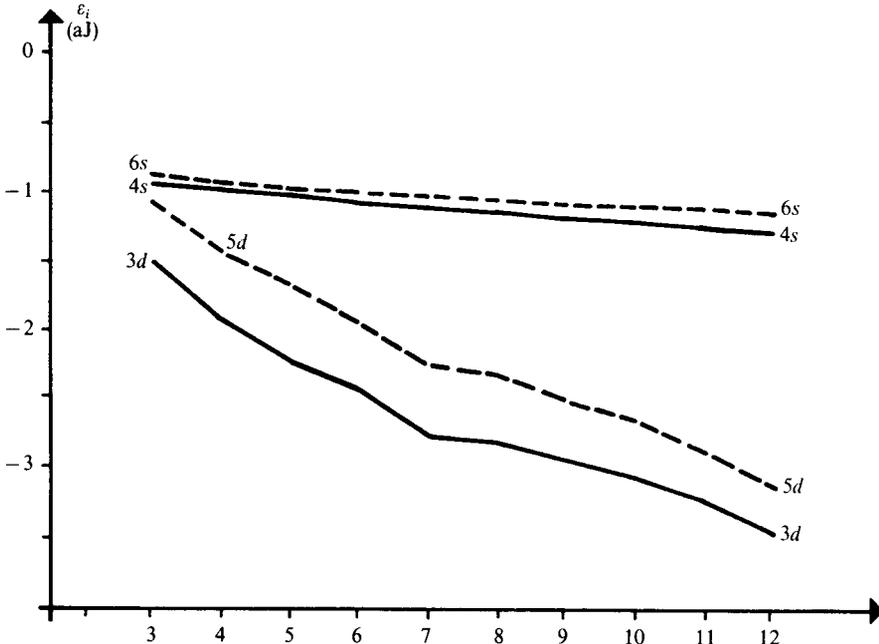


Figura 9.64 Energías orbitales (Hartree-Fock): $4s$ y $3d$ para la primera serie de metales de transición (líneas sólidas), $6s$ y $5d$ para la tercera serie (líneas discontinuas). (Tomados de la bibliografía de Froese Fisher. Todos los cálculos corresponden a la configuración con dos electrones s .)

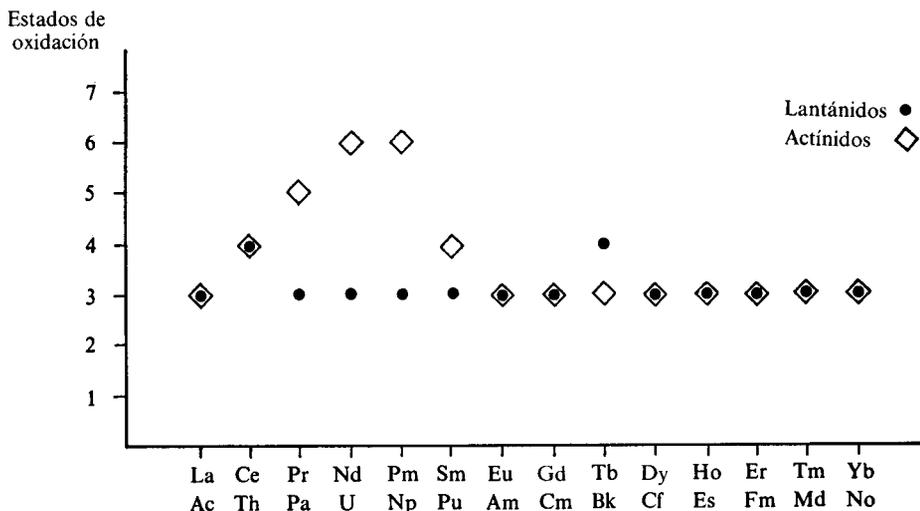


Figura 9.65 Máximos estados de oxidación de lantánidos y actínidos.

Los electrones $5f$ son menos localizados que los $4f$, lo que permite que los primeros elementos de la serie de los actínidos sí presenten altos estados de oxidación. Sin embargo, a partir del americio, la contracción $5f$ no permite más este hecho.

- c) La gráfica energética que apoya y complementa lo anterior se muestra en la figura 9.66. Aunque los datos proceden de diferentes referencias, es un hecho que la separación $4f-6s$ en los lantánidos es notablemente superior a la $5f-7s$ en los actínidos.

Como comentario final que engloba lo dicho respecto a metales de transición, tierras raras y actínidos, vale la pena decir que se ha llegado a la conclusión de que *los electrones $5f$ de los actínidos tienen un carácter localizado intermedio entre los $4f$ de los lantánidos y los $3d$ de la primera serie de transición*. Ello parece indicar el hecho de que los primeros actínidos tienen ciertos comportamientos similares a metales de transición, mientras que, a partir de americio o curio, son más bien similares a las tierras raras.

Ejemplo 9.47 Comente alguna de las semejanzas entre la química de los metales de la primera serie de transición y los actínidos.

Solución

- 1) El Pu(IV) es la especie más venenosa conocida (1 mg es capaz de matar a una persona), puesto que es capaz de desplazar y tomar el lugar del Fe(III) de la transferrina, una proteína encargada de algunas reacciones de oxidación en nuestro cuerpo. El potencial iónico de ambas especies es muy similar.
- 2) El único actínido conocido que presenta un estado de oxidación de +1 es el Md, penúltimo de la serie. El cobre está en la misma situación.

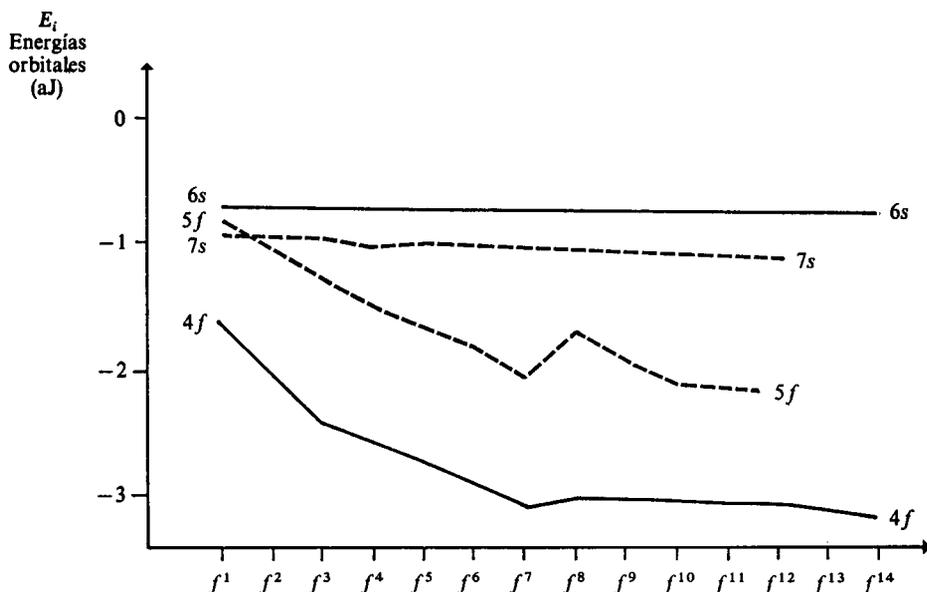


Figura 9.66 Energías orbitales: ——— $6s$ y $4f$ para los lantánidos (de la bibliografía de Froese Fisher). - - - - - $7s$ y $5f$ para los actínidos (de la bibliografía de Spitsyn.)

- 3) Es común en los metales de transición formar complejos de coordinación con ligandos azufrados o nitrogenados. Algo similar se presenta para los actínidos con mayor regularidad que para los lantánidos. En particular, el Am(III), que por su relativamente alto tiempo de vida media ha podido estudiarse más intensamente, presenta esa tendencia más marcadamente que la tierra rara correspondiente, el Eu(III).

Desde luego, muchas otras evidencias apuntan hacia la no coincidencia de propiedades, pero no deja de ser interesante anotar algunas de las similitudes.

Los subgrupos A y B de la tabla periódica

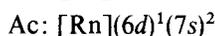
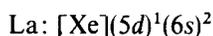
En la mayoría de las representaciones de tablas periódicas, los elementos representativos (bloques s y p) forman el llamado subgrupo A de las familias I a VII. Por otra parte, los metales de transición forman el subgrupo B. La razón inicial para establecer esta separación nace con la tabla de Mendeleiev, en 1869, dada la estequiometría de los óxidos. Por ejemplo, MO es tanto la estequiometría de los de Be, Mg, Ca, Sr, Ba y Ra como de los de Zn, Cd y Hg. Por ello, Mendeleiev identificó dos familias II, a las que puso dos «apellidos» diferentes, A y B.

Sin embargo, con el paso del tiempo, las razones aducidas para separar en subgrupos A y B a los elementos de la tabla (o cualquier otro tipo de separación, como usando números arábigos y romanos o las letras M, por *main* = principal, y T, por *transicional*) han creado más confusiones de las que

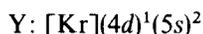
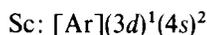
han resuelto⁸. Por esta razón, la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (UIQPA) acordó, en 1970, que emplear las letras A y B era puramente convencional, ya que no identifica ninguna característica fundamental de los elementos. Decidió que la parte izquierda de la tabla lleve la letra A, y la derecha, la B. Al fin, en 1984, la IUQPA acordó eliminar tanto los números romanos como las letras y enumerar las familias de la 1 a la 18, como se muestra en la tabla de las páginas 810 y 811.

Los elementos del grupo 3 de la tabla periódica

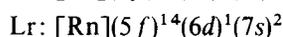
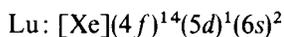
Tradicionalmente se incluyen en este grupo a Sc, Y, La y Ac. Estos últimos, debido a que en sus configuraciones:



el *electrón diferencial* (el que los diferencia del elemento inmediatamente anterior) es tipo *d*, al igual que en Sc e Y:



No obstante, al final de la serie de los lantánidos y actínidos aparecen los átomos de lutecio y laurencio, con configuraciones cuyo electrón diferencial es también *d*:



y presentan, además, el estado de oxidación +3, como los miembros de esta familia.

¿Sería, entonces, más congruente conformar esta familia con Sc, Y, Lu y Lr? Para dar respuesta a esta pregunta haremos uso de algunas propiedades periódicas que mostramos en la figura 9.67. Es claro que la terna (Sc, Y, Lu) refleja el mismo comportamiento que las restantes cinco familias de metales de transición.

Una comparación semejante para Ac y Lr es difícil por la ínfima información que sobre este último se tiene. Sin embargo, el resultado de la comparación establecida entre La y Lu nos basta para decidir que la familia 3 esté formada por Sc, Y, Lu y Lr, por lo que así la colocamos en la tabla periódica, páginas 810 y 811, pasando a La y Ac a la serie *f*.

PROBLEMA 9.60 Para lantano y lutecio, investigue las siguientes propiedades y compárelas con las de Sc e Y. (Consulte la referencia de Jensen.)

⁸ Sobre este particular, se recomienda al lector revisar los libros de Heslop, Rich, Lagowski y Puddephatt en la bibliografía.

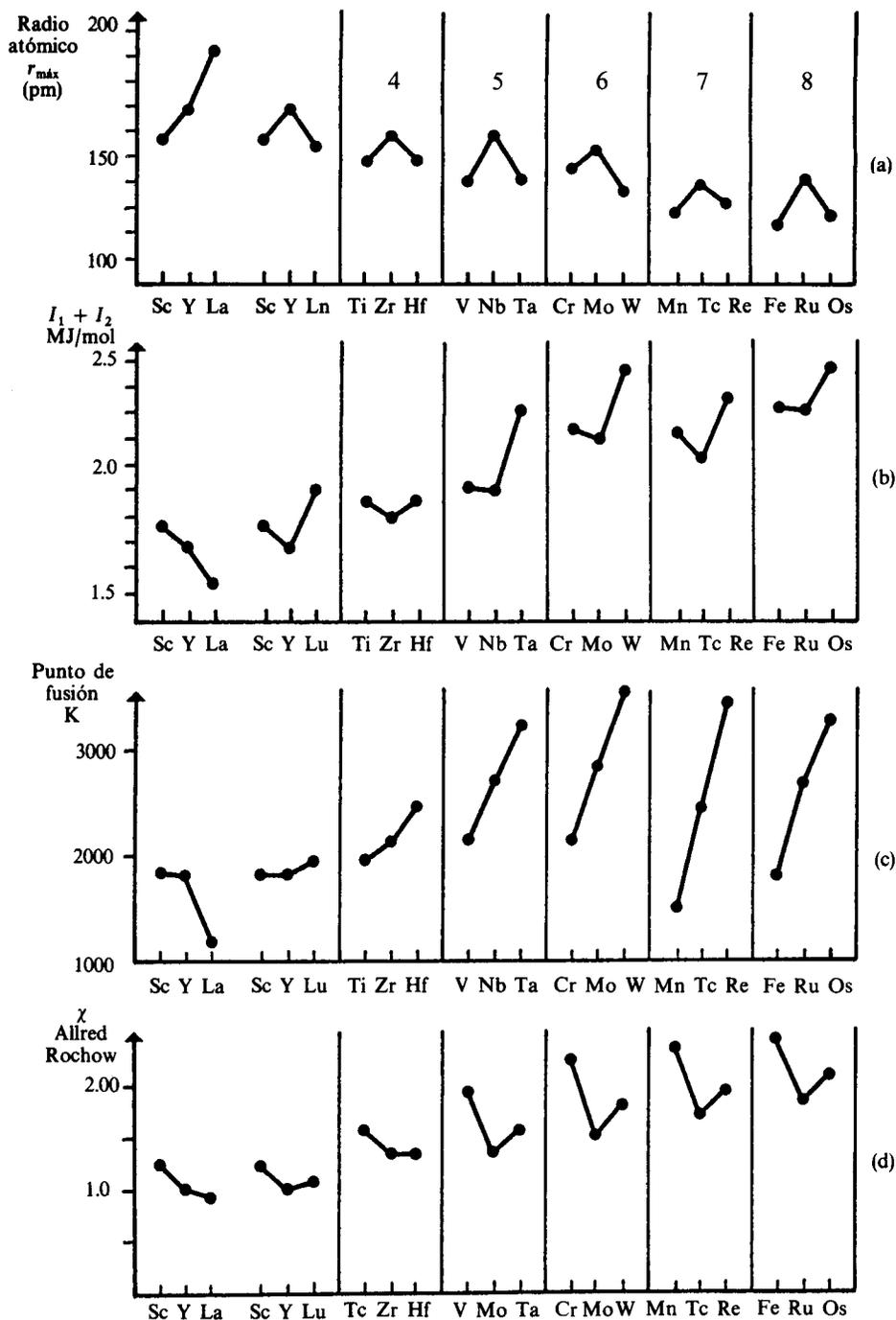


Figura 9.67 Cuatro propiedades periódicas de las ternas (Sc, Y, La) y (Sc, Y, Lu) comparadas con las de otras cinco familias de metales de transición.

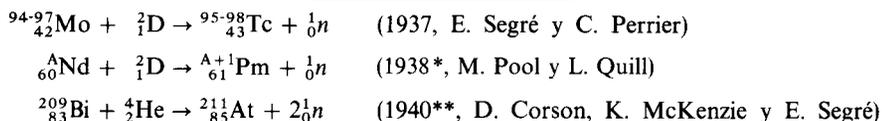
- a) Estructura del metal.
- b) Propiedades de superconductividad.
- c) Constante de solubilidad del sulfato.

9.4.3 Extensión de la tabla periódica

En el año 1937, la tabla periódica constaba de 88 elementos. Como se conocía la ley de Moseley (véase Sec. 3.5.3), no quedaba ninguna duda de que el más pesado de todos, el uranio, tenía número atómico de 92. Así, quedaban cuatro huecos en la tabla: los correspondientes a los elementos con números atómicos 43, 61, 85 y 87.

Años antes fueron publicadas sensacionales comunicaciones sobre el descubrimiento de alguno de ellos, todas erróneas o que fueron negadas por estudios posteriores más precisos. Incluso se dio nombre a los elementos aparentemente descubiertos, como masurio (Ma), de número atómico 43; ilinio (Il), florencio (Fr) y ciclonio (Cy) y aquél con $Z = 61$; alabanio (Ab), para el 85, y alcalinio (Ak) y virginio (Vi), al 87.

Entre 1937 y 1947 se logra la síntesis de estos cuatro elementos (véase Tabla 9.28).



* Como estos investigadores no intentaron su aislamiento e identificación química, se asigna a Marinsky, Glendesim y Coryell, en 1947, como sus descubridores.

** Se ha encontrado posteriormente en la naturaleza, en algunos minerales de U, en tan pequeñas cantidades, que se ha estimado que la cantidad total de este elemento en la Tierra es menor a 30 g.

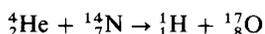
Tabla 9.28 Reacciones utilizadas para obtener los elementos 43, 61 y 85 (${}^2_1\text{D}$ = deuterón, 1_0n = neutrón, A = número de masa).

Como vemos, tecnecio, prometio y astatinio se obtuvieron mediante reacciones nucleares (véase Ejemplo 9.48). El francio ($Z = 87$) no se preparó artificialmente, sino que fue descubierto, en 1939, por la investigadora francesa Margarita Perey mediante un cuidadoso análisis de los productos de la desintegración radiactiva del actinio. Así, los científicos requirieron 122 años para reunir a la familia completa de los metales alcalinos.

Ejemplo 9.48 ¿En qué consiste una reacción nuclear?

Solución Cuando dos núcleos, superando su repulsión coulombica, son puestos en contacto, es factible que sus nucleones (protones y neutrones) se intercambien. El resultado es una reacción nuclear.

La primera reacción nuclear fue realizada por Rutherford, como se comentó en la sección 2.10.3 (pág. 126), bombardeando átomos de nitrógeno con partículas alfa:



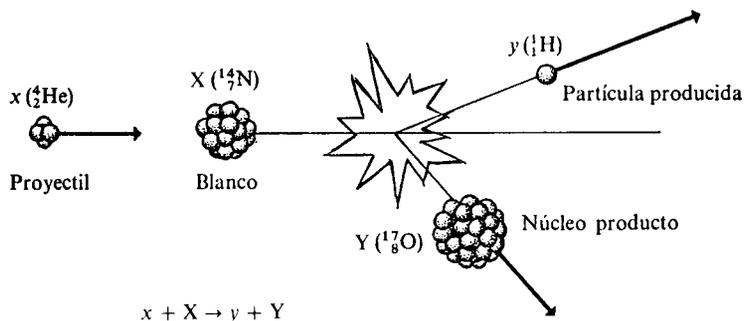
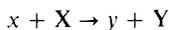


Figura 9.68 Esquema de una reacción nuclear.

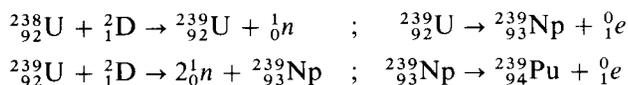
Esta, como muchas otras reacciones nucleares, puede escribirse de la manera siguiente:



donde x es un proyectil, o núcleo ligero, que puede acelerarse a alta energía y proyectarse sobre el «blanco», X . Se produce otra partícula ligera, y , y un nuevo núcleo pesado, Y .

Los primeros intentos por producir elementos más pesados que el uranio (*transuránicos*) fueron realizados por Fermi y Segré, en Italia, en 1934⁹. La idea era bombardear al uranio con neutrones, esperando luego una emisión de una partícula β (electrón), con lo que se habría logrado un átomo con $Z = 93$. A pesar de que en un principio reportaron resultados positivos, hubieron de corregir posteriormente; esta línea de investigación, sin embargo, los condujo más tarde al descubrimiento de los neutrones lentos y al liderazgo mundial de la fisión (ruptura) nuclear. De hecho, ésta fue descubierta por un grupo alemán compuesto por Hahn, Meitner y Strassman, quienes después de bombardear uranio con neutrones lentos identificaron que el núcleo de uranio se había «roto» en pequeños pedazos, formados por átomos de bario, lantano, iodo, telurio, molibdeno y otros.

Como veremos, el fracaso de Fermi y Segré se debió a que emplearon un proyectil incorrecto, el neutrón. En 1940, se tuvo por fin éxito en la síntesis de dos elementos transuránicos, el neptunio ($Z = 93$), por McMillan y Abelson, y el plutonio ($Z = 94$), por McMillan, Kennedy, Wahl y Seaborg, en la Universidad de California, en Berkeley. Este grupo empleó el deuterón como proyectil y se realizaron las reacciones siguientes:



⁹ Toda esta historia ha sido reportada por el mismo Segré en *Enrico Fermi, Physicist*, Chicago Press, 1970. En México se tradujo el tercer capítulo en «Enrico Fermi, profesor en Roma», *Ciencia y Desarrollo*, enero-febrero, 1981, 36, pág. 77.

—El de Darmstadt, en Alemania Occidental, dirigido por G. Munzenberg y P. Armbruster.

Los tres se disputan los descubrimientos de los elementos post-laurencio. Cada uno ha dado diversos nombres a los elementos 104, 105 y 106: joliotio, rutherfordio, kurchatovio, hannio y nielsbohrio.

Para evitar disputas, la UIQPA, en 1979, emitió una serie de recomendaciones para nombrar a los elementos con Z mayor a 100:

- 1) Los nombres de los elementos deben relacionarse con su número atómico.
- 2) Los símbolos consistirán en tres letras (para evitar duplicidad con aquellos de número atómico menor a 100).
- 3) Todos los nombres terminarán con la letra «o». Y se usarán las raíces numéricas siguientes:

0 = <i>nil</i>	3 = <i>tri</i>	6 = <i>hex</i>	
1 = <i>un</i>	4 = <i>quad</i>	7 = <i>sept</i>	9 = <i>enn</i>
2 = <i>bi</i>	5 = <i>pent</i>	8 = <i>oct</i>	

debiendo colocarse juntas las raíces en el orden de los dígitos que forman el número atómico.

Como un ejemplo, tenemos los ya descubiertos:

Número atómico	Nombre	Símbolo
104	unnilquadio	Unq
105	unnilpento	Unp
106	unnilhexo	Unh
107	unnilsepto	Uns
108	unniloctio	Uno
109	unnilenno	Une

Se han realizado diversos estudios teóricos acerca de la posible configuración electrónica de los elementos aún no sintetizados. Una conclusión es que, a partir del elemento 121, se empezaría a llenar la subcapa $5g$, con 18 electrones. También se estima que la diferencia entre estos orbitales y los $6f$ sería tan pequeña, que se formaría una «super-serie» de 32 elementos con propiedades similares, que han sido bautizados como superactínidos. De ser ciertas estas estimaciones, y factibles las síntesis correspondientes, la tabla periódica habrá de extenderse como se muestra en la figura 9.69.

PROBLEMA 9.61 ¿Cuál es el nombre y símbolo de los elementos con $Z = 120, 153, 168, 204$ y 750 ?

Respuesta Ubn Upt Uho Bnq Spn

Todos los elementos transuránicos son radiactivos, es decir, sus núcleos no son estables y se fragmentan tarde o temprano, emitiendo partículas alfa o beta.

PROBLEMA 9.62 Investigue qué se conoce como tiempo de vida media de un elemento radiactivo.

Respuesta Es el tiempo en el que la mitad de una muestra del elemento ha decaído radiactivamente.

H 1																	He 2		
Li 3	Be 4													B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10
Na 11	Mg 12													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	Lu 71	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	Lr 103	Unq 104	Unp 105	Unh 106	Uns 107	Uno 108	Une 109											
119	120	121	122	123	124	125	126	127	128										

 Elementos sintéticos ya caracterizados

 Elementos por descubrir

Lantánidos

La 57	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
-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------

Actinidos

Ac 89	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
-----------------	-----------------	-----------------	----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	------------------	------------------	------------------

Superactinidos

121	122	123	124	125	126	127	128						
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	--	--	--	--	--	--

Figura 9.69 ¿La tabla periódica del futuro?

Esa es, precisamente, la razón de que no se presenten hoy en la naturaleza. Tal vez se formaron en explosiones estelares que dieron lugar al polvo cósmico que integró el sistema solar, pero poco a poco fueron decayendo hasta desaparecer. No quedan restos de ellos después de los más de cuatro mil millones de años de existencia de la Tierra.

El corto tiempo de vida media de los elementos transuránicos hace difícil realizar estudios para conocer su comportamiento. Del elemento 104 (Unq) sabemos que es un homólogo del hafnio, por lo que su posición en la tabla corresponde al grupo 4. Para el 105 (Unp) y 106 (Unh) no se han podido hacer suficientes estudios. El tiempo de vida media del isótopo más estable del primero (^{262}Unp) es de 40 segundos, y del segundo (^{263}Unh), sólo un segundo. Para el unnileno ($Z = 109$), reportado en agosto de 1982 por el grupo de Darmstadt, el tiempo de vida es apenas de 5 milisegundos, por lo que no es posible realizar pruebas de su comportamiento químico. El mismo grupo, en 1984, detectó el unniloctio.

Si se extrapolan con estos datos el tiempo de vida media de los elementos 110 (Uun) y 115 (Uup), éstos serían de 10^{-10} y 10^{-15} segundos, respectivamente. Esto hace aparecer de manera muy pesimista el crecimiento ulterior de la

tabla periódica. Sin embargo, empleando teorías modernas de la estructura nuclear se predice que los átomos con alrededor de 114 protones y 184 neutrones serán estables contra la fisión espontánea. Esta estabilidad sería producto del llenado completo de las capas de neutrones y protones en el núcleo, similar a la obtenida por los gases nobles al completar sus capas con electrones.

En la figura 9.70 se muestra la estabilidad predicha para los átomos superpesados a la que hemos hecho referencia. La «península» de la izquierda, abajo, muestra las zonas oscuras correspondientes a los átomos estables conocidos, y las más claras, a aquellas de átomos con cada vez menor tiempo de vida media. A la derecha, arriba, aparece la llamada «isla de relativa estabilidad», separada de la península por el «mar de la inestabilidad». Los científicos están tratando de sintetizar un núcleo con esas características, pero para ello es necesario emplear un proyectil relativamente pesado. El grupo de Seaborg realiza actualmente arreglos para bombardear núcleos de calcio sobre curio. Si ambos núcleos logran fundirse, se «aterrizaría» en la isla de la estabilidad en las zonas marcadas como 1 y 2 en la figura.

Si es cierto que el ununquadio es bastante estable, ¿sería factible encontrarlo en la Tierra? Los que opinan que sí, han hecho uso de su localización en la tabla periódica y analizado las tendencias de varias propiedades de la familia del carbono, para construir la tabla 9.29 y buscar un elemento con esas características.

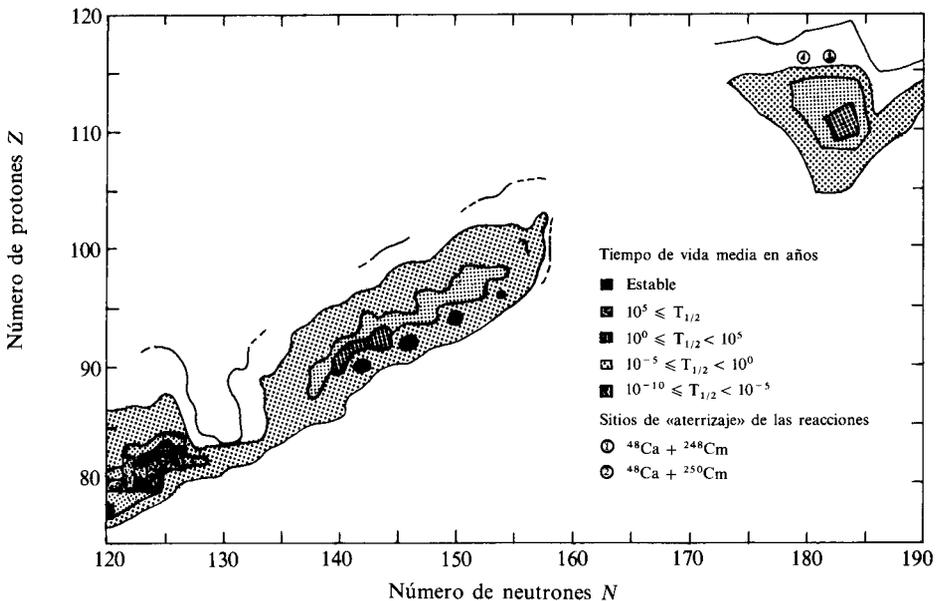


Figura 9.70 Mapa de los elementos pesados, su número atómico y de neutrones, así como su tiempo de vida media.

	Pb	Uuq
Configuración electrónica	Xe: $4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$	Rn: $5f^{14}6d^{10}7s^27p^2$
Peso atómico	207	298
Estado de oxidación más estable	+2 (+4)	+2
I_1 MJ/mol	0.715	0.82
I_2 MJ/mol	1.450	1.62
Radio iónico	119 (+2)	131
Radio metálico	175	185
Estado físico	Sólido	Líquido o gas

Tabla 9.29 Propiedades predichas para el ununquadio, $Z = 114$.

En la predicción de propiedades para los elementos superpesados deben tomarse muy en cuenta los efectos relativistas. Por ejemplo, los seis electrones $7p$ formarían dos grupos bien definidos: cuatro de ellos en el orbital $7p_{3/2}$ y dos en el $7p_{1/2}$. El ununquadio llenaría el orbital $7p_{1/2}$, y podría considerarse un elemento de capa llena. El efecto de par inerte (los electrones $7s$) sería más notable que en el plomo, por lo que sólo presentaría el estado de oxidación +2. El efecto de capa llena haría más difícil su ionización que la del plomo.

Para el Uup ($Z = 115$), al poseer una configuración de valencia $(7p_{1/2})^2(7p_{3/2})^1$, presentaría seguramente el estado de oxidación de +1, contra lo que sucede con su homólogo, el bismuto. Así, una disolución de una sal de ununpento sería una muestra de la relatividad contenida en un tubo de ensayo.

El Uub, que estaría debajo del mercurio, sería muy posiblemente un gas o un líquido muy volátil.

Se ha propuesto que existe otra isla de estabilidad para números atómicos mucho mayores, para los elementos Uht (163) y Uhq (164), miembros de las familias 13 y 14. De poderse sintetizar, estos elementos tendrían propiedades interesantísimas, las que les daría la «contracción superactínida», después de haberse llenado los niveles $5g$ y $6f$. Tendrían, por ejemplo, un menor tamaño que sus vecinos en la familia, a pesar de su enorme masa atómica, es decir, una altísima densidad. Evidentemente, también tendrían una alta electro-negatividad, dado su reducido tamaño.

En todo caso, esta sección final es, hasta cierto punto, fantástica mientras no se logren las síntesis correspondientes. Un ejercicio mental similar realizó hace más de 100 años Mendeleief, y atinó en sus predicciones. Hoy, con los elementos que la mecánica cuántica ha generado, este ejercicio mental tiene también sentido: el predecir algo aún desconocido. En esto radica el poder de cualquier teoría que se digne serlo.

9.5 RESUMEN

Este capítulo cierra el ciclo, abierto desde el primero, respecto a la naturaleza periódica del comportamiento químico.

Después de más de 80 años de desarrollo de la teoría cuántica y de la implantación, en este siglo, de variadas técnicas experimentales muy refinadas, hoy podemos dar interpretación inequívoca a multitud de fenómenos atómicos y moleculares.

Como ejemplo, hemos presentado la periodicidad de propiedades electrónicas, del tamaño atómico, de la electronegatividad y de otras propiedades más.

Desde luego, no podemos decir que entendemos todo. La naturaleza es algo, o mucho, más complicada que un conjunto de ecuaciones o de tablas de datos. Sin embargo, contamos con un sustento sólido y moderno que nos ha permitido acercarnos un poco más a ella.

Creemos, y esperamos, que el lector que haya llegado hasta este último resumen haya adquirido el fundamento moderno de la estructura atómica que hemos intentado presentar. Con él, los cursos formales posteriores de química orgánica e inorgánica podrán tomarse desde una perspectiva diferente: la que dan estas bases de estructura atómica, orientada hacia la química.

PROBLEMAS

- 1 Recuerde que el cero de la energía electrostática está referido a cargas infinitamente separadas (no hay repulsión ni atracción entre cargas a distancia infinita). Así, en el proceso siguiente:

átomo neutro \rightarrow núcleo y electrones infinitamente separados

la energía del estado final es cero, por lo que

$$\Delta E = 0 - E_{\text{átomo neutro}}$$

Entonces, una forma de alcanzar la energía electrónica total del átomo neutro es obtener ΔE y cambiar su signo.

Es obvio que ΔE puede calcularse sumando todas las sucesivas energías de ionización del átomo en cuestión, pues en cada ionización se separa al infinito uno de los electrones del átomo:

$$\Delta E = -E_{\text{átomo neutro}} = I_1 + I_2 + \cdots + I_Z$$

Mediante esta ecuación y los valores de la tabla 9.1, obtenga la energía electrónica experimental del oxígeno y el nitrógeno y compárela con la que reportamos en la tabla 8.10.

- 2 Una regla empírica que relaciona en forma aproximada los valores de altas energías de ionización sucesivas de electrones que ocupan la misma capa atómica es:

$$I_n \simeq \frac{n+1}{n} I_{n-1}$$

Utilizando el dato experimental de I_3 , estime con ella el valor de I_4 para Sn, Sb, Te e I, y discuta su validez.

- 3 Dé una explicación a la siguiente secuencia de valores de I_1 :

Familia 13		Familia 14	
In (0.558)		Sn (0.708)	
Tl (0.589)		Pb (0.716)	

- 4 Una presentación interesante de los valores de I_1 para toda la tabla periódica puede lograrse graficando sobre tres ejes (x = periodo, y = familia, z = I_1). Intente la realización de este diagrama o consulte la referencia de Dickerson y colaboradores en la bibliografía.
- 5 El CoF_3 y el MnF_3 son agentes oxidantes de fuerza similar. ¿Es congruente este hecho con los valores de energía de ionización para los iones metálicos? (Consulte la referencia de Blake en la bibliografía.)
- 6 Los datos que se dan a continuación son un ejemplo de lo que se conoce como «ley de las segundas diferencias», en este caso para especies isoelectrónicas con configuración $(1s)^2$:

		I (MJ/mol)	$\Delta I/\Delta Z$	$\Delta(\Delta I/\Delta Z)$
I_1	He	2.37		
I_2	Li	7.30	4.93	2.62
I_3	Be	14.85	7.55	2.62
I_4	B	25.02	10.17	2.64
I_5	C	37.83	12.81	

$\Delta I/\Delta Z$ no es más que la diferencia de las energías de ionización del primer electrón $1s$, y $\Delta(\Delta I/\Delta Z)$, la segunda diferencia.

- a) Con los datos de la tabla, estime I_7 para el nitrógeno e I_8 para el oxígeno y compárelas con las experimentales.
- b) Verifique que la segunda diferencia también se mantiene casi constante para especies isoelectrónicas con configuración tipo neón: Ne, Na^+ , Mg^{2+} , etc.
- 7 Para las tierras raras, I_2 es máxima para el gadolinio, e I_3 presenta dos máximos, uno para europio y otro para yterbio. ¿Por qué?
- 8 El ion Sc^{10+} es isoelectrónico con el Na, y el Co^{10+} lo es con el Cl. Emplee la regla enunciada en el problema 9.6, usando I_{11} de Sc y Co, de Ti y Fe, de V y Mn, así como el doble del Cr, e indique si sigue siendo válida.
- 9 Emplee el método de Slater para calcular las afinidades electrónicas de los elementos del segundo periodo y compare sus resultados con los experimentales de la tabla 9.5. ¿Qué puede comentar al respecto?
- 10 Calcule el cociente $r_{\text{cov}}/r_{\text{ion}}$ para los halógenos. ¿Pueden servirle estos valores para explicar por qué sigue esa tendencia la afinidad electrónica en esa familia?
- 11 ¿Por qué si el cloro tiene una mayor afinidad electrónica que el flúor, este último es un agente oxidante más poderoso que el primero?
- 12 Lea la referencia de Johnson dada en la bibliografía y discuta si el AuH está formado por Au^+ y H^- o por Au^- y H^+ .

- 13 Se ha propuesto la siguiente ecuación (Hotop) para estimar, por extrapolación, los valores de la afinidad electrónica:

$$AE = 3I_1(Z) - 3I_2(Z_1) + I_3(Z_2)$$

donde I_1 , I_2 e I_3 son, respectivamente, las energías de ionización del átomo neutro y de los cationes monopositivos (Z_1) y dipositivo (Z_2) isoelectrónicos con el átomo neutro.

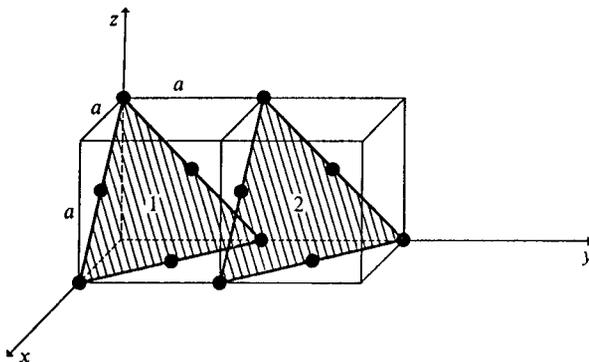
Estime con esta ecuación las afinidades electrónicas de los elementos del segundo periodo y compárelas con las experimentales.

- 14 La densidad electrónica (en \AA^{-3}) sobre la línea de unión de los átomos de nitrógeno en el N_2 se ha expresado como la siguiente función:

$$\rho(x) = -1.16 \cos 2\pi x + 0.38 \cos 2\pi(2x) + 0.30 \cos 2\pi(3x) - 0.56 \cos 2\pi(4x) + 0.43 \cos 2\pi(5x)$$

Grafique esta función en el intervalo (0, 1), considerando 20 valores de x .

- 15 Una curva de densidad electrónica para LiF y CaF_2 ha sido obtenida por difracción de rayos X. En el mínimo, la densidad electrónica es de 0.19 y 0.23 electrones/ \AA^3 , respectivamente. ¿Qué comentario podría hacer para justificar la mayor densidad electrónica en el mínimo para CaF_2 ?
- 16 El parámetro de la malla en la plata (estructura *fcc*) es $a = 4.086 \text{\AA}$. Los rayos X producen una fuerte reflexión, correspondiente a los planos mostrados en la figura, para un ángulo $\theta = 19.1^\circ$. ¿Cuál es la longitud de onda del haz incidente de rayos X?



- 17 Los siguientes sólidos tienen reportadas las estructuras cristalinas:

CaS ... cúbica, tipo cloruro de sodio
 CeO₂ ... tipo fluorita
 MnO₂ ... tipo rutilo

Mediante el cociente de radios iónicos, verifique que se predigan esas mismas estructuras. (Datos adicionales: radios iónicos de Shannon; $\text{Ce}^{4+} = 101 \text{ pm}$, $\text{Mn}^{4+} = 67 \text{ pm}$. Los demás radios aparecen en la Tabla 9.17.)

- 18 El Li_2Te tiene la estructura de la fluorita, con coordinación 4:8. ¿Qué puede predecirse mediante el cociente de radios iónicos?

- 19 Se ha observado experimentalmente que, al aplicar una presión de 5000 atm sobre un cristal de RbCl, éste cambia su estructura pasando de $NC = 6$ a $NC = 8$, la cual corresponde a la predicha por la relación de radios. Sugiera una explicación de este hecho.
- 20 A continuación se dan los valores de dureza de varios cristales con $NC = 6$. Establezca la relación que guarda esta propiedad con la distancia interatómica y con la carga de los iones.

	LiF	LiCl	LiBr	MgS	CaS	MgSe
Dureza (Mohs)	3.3	3	2.5	4.75	4	3.5

- 21 A continuación se dan los valores de los máximos de la función de distribución radial para varias especies (los que corresponderían a los radios iónicos de Waber y Cromer).
- Calcule el porcentaje de incremento o decremento al pasar del átomo neutro al ion.
 - Compare los radios iónicos de Waber y Cromer con los de Shannon de la tabla 9.17.

F^{-1} :	2p (40)	Na^{+} :	2p (28)
Cl^{-1} :	3p (74)	K^{+} :	3p (59)
Br^{-1} :	4p (87)	Rb^{+} :	4p (73)
I^{-1} :	5p (106)	Cs^{+} :	5p (92)

- 22 La refractividad está directamente relacionada con la polarizabilidad ($R = 4\pi\alpha N/3$). A continuación se dan los valores de refractividad y los respectivos puntos de ebullición para los gases nobles:

	Ne	Ar	Kr	Xe
$R \left(\frac{\text{átomos}}{\text{mol}} \text{cm}^3 \right)$	1.0	4.15	6.26	10.09
PE ($^{\circ}\text{C}$)	-246	-186	-151	-109

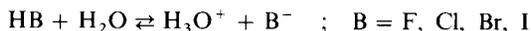
La ecuación linealizable que mejor correlaciona los valores es $PE = 30R^{0.75} - 273$. Suponga esta ecuación válida para el N_2 y O_2 y obtenga sus puntos de ebullición y coteje con los experimentales.

- 23 Suponga la ecuación del problema anterior también aplicable a:



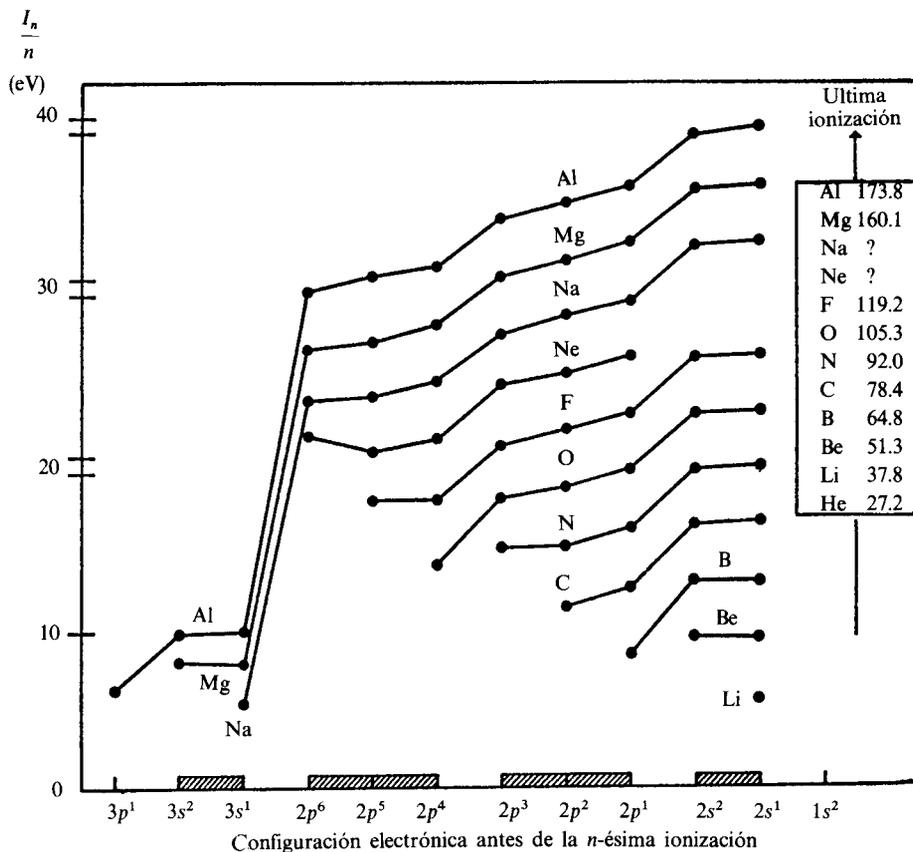
- Consulte las refractividades de estas moléculas en una enciclopedia química (CRC, por ejemplo) y estime sus puntos de ebullición.
 - ¿Encuentra usted alguna relación entre la distancia intermolecular y el punto de ebullición?
- 24 Empleando el modelo de ácidos y bases duros y blandos, prediga cuál de los siguientes ácidos de Brönsted es más débil en agua: HF, HCl, HBr, HI.

La reacción es:

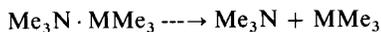


Considere a la molécula de agua como una base dura.

25 Extraiga conclusiones del análisis de la figura siguiente. (Tomada de C. S. G. Phillips y R. J. P. Williams, Inorganic Chemistry, Oxford Press, 1965, tomo I, pág. 48.)



26 Los valores de ΔH de la reacción



se dan para diferentes átomos M:

M	ΔH (KJ/mol)
B	76
Al	126
Ga	88
In	84

Dé una explicación a esta secuencia en función de la escala de radios de Van der Waals.

- 27 Busque en la literatura (enciclopedia CRC, por ejemplo) los puntos de ebullición de los compuestos de los elementos de las familias 14 a 17 con hidrógeno. Grafíquelos y explique las anomalías existentes para HF, H₂O y NH₃.
- 28 Para estimar radios iónicos, Sanderson propuso la siguiente ecuación:

$$r_{\text{ion}} = r_c - B\delta$$

Donde r_c es el radio covalente del átomo y δ la carga del ion. La constante B es empírica. Los datos de B para Li, Sn, P y Ge se dan a continuación, junto con las distancias internucleares de sus cloruros. Para el cloro, $B_{\text{Cl}} = 0.727$,

	LiCl	SnCl ₂	PCl ₃	GeCl ₄
d (pm)	202	242	204	209
$B_{\text{catión}}$	1.201	0.331	0.404	0.577

- a) Suponga $\delta = -1$ y calcule el radio iónico del cloro.
 b) Con $\delta = +1$, calcule el radio de los cationes.
 c) ¿Con qué precisión la suma de radios reproduce la distancia experimental?
 d) ¿Cómo se comparan los valores obtenidos en a) y b) con los de Shannon de la tabla 9.17?
- 29 Las distancias metal-metal para los complejos [Cp(CO)₃M-M(CO)₃Cp], donde Cp = ciclopentadienilo son:

M = Metal	$d_{\text{M-M}}$ (pm)
Cr	328
Mo	324
W	322

¿Cómo puede interpretar estos datos? (Véase Adams, R. D. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 749, 96, 1974.)

- 30 Recurriendo a los siguientes datos de distancias homonucleares de enlace, estime la distancia del enlace doble Te = Te.

d (pm)	O	S	Se	Te
Enlace sencillo	74	102.5	117	135
Doble enlace	60.5	94.5	107.5	?

- 31 Para nitrógeno y oxígeno se tienen los siguientes valores de los coeficientes de la ecuación (9-52):

	a	b	c	d
N	7.16	6.21	0.46	-0.01
O	9.26	7.63	0.32	-0.02

Usando primero todos los términos, y después sólo los dos primeros, calcule:

- a) La carga sobre nitrógeno y oxígeno en el NO.
 b) La energía electronegativa del NO.
- 32 Los valores de electronegatividad para los gases nobles son muy altos, particularmente para el Ne. ¿Indicaría esto la posibilidad de existencia de especies como CsNe? (Consulte la referencia de Blake y Clarck.)

- 33 La electronegatividad molecular puede definirse como la capacidad de una molécula de atraer electrones de otras moléculas. Sanderson sugirió una forma simple de calcular la electronegatividad molecular tomando la media geométrica de las electronegatividades de todos sus átomos. Para una molécula compuesta de N átomos:

$$\chi_{\text{mol}} = (\chi_1 \chi_2 \cdots \chi_N)^{1/N}$$

Calcule χ_{mol} para las siguientes y compárela con las de los átomos participantes.

- a) OF_2 c) HCl
 b) S_4N_4 d) SbCl_5

- 34 El mismo Sanderson propuso la siguiente ecuación para calcular la carga parcial de cada átomo en una molécula:

$$\delta_A = \frac{\chi_{\text{mol}} - \chi_{\text{át}}}{2.08\sqrt{\chi_{\text{át}}}}$$

Calcule la carga del átomo de oxígeno en cada una de las moléculas siguientes:

- a) H_2O d) HCOOH
 b) CH_3OH e) CO_2
 c) $\text{CH}_3\text{—O—CH}_3$

- 35 El concepto de electronegatividad se ha extendido también a radicales o grupos de átomos. Investigue en la bibliografía (referencias de Huheey y Wells) en qué consiste la electronegatividad grupal y qué fenómenos es capaz de explicar.
- 36 En este capítulo se ha insistido en que las propiedades químicas de los lantánidos son semejantes. Investigue cuál es el procedimiento para separarlos (consulte la referencia de Bargalló).
- 37 ¿Cuál es la hipotética configuración electrónica de los siguientes elementos?
 a) Ubu b) Ubh
- 38 Proponga una reacción nuclear, aunque sea descabellada, para la síntesis de alguno de estos elementos:
 a) Une b) Uuq c) Uuh
- 39 Utilice lo aprendido en este capítulo para dar una explicación a los siguientes hechos sobre el mercurio:
 a) A excepción de los gases nobles, es el único elemento que se presenta en forma atómica a temperaturas moderadas.
 b) Forma preferentemente compuestos con enlaces covalentes, y no iónicos.
 c) El ion Hg_2^{2+} es el único de ese tipo en su familia.
 d) Su óxido se descompone al calentarlo, mientras que los de cadmio y zinc tienen temperaturas de fusión por encima de 1500 y 2000 °C, respectivamente.
- 40 Algunos elementos tienden a formar moléculas en las que se enlazan dos o más átomos de la misma especie, formando lo que se denomina un «cúmulo». ¿Para qué elementos de la tabla esperaría mayor facilidad en la formación de cúmulos?
- 41 Dé una razón por la que el óxido Mn_2O_7 se descompone a 0 °C, mientras que el Tc_2O_7 funde a 120 °C y el Re_2O_7 a 220 °C.

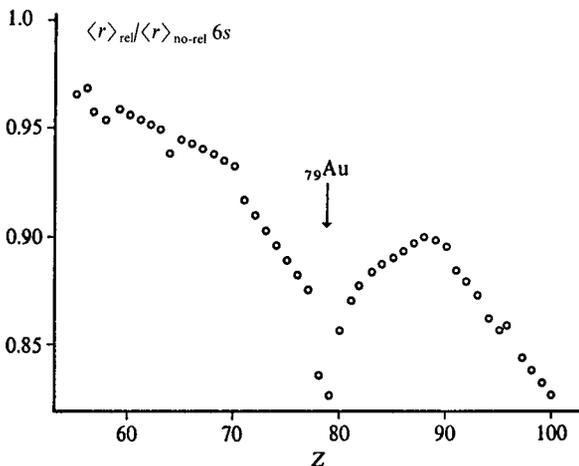
- 42 Grafique los potenciales de óxido-reducción de los elementos de las familias IA y VIIB contra su valor de electronegatividad. Comente sus resultados.
- 43 La entalpía de hidratación ΔH_{hid}^0 de un ion se define como el cambio de entalpía que acompaña a la disolución de un mol de iones, en estado gaseoso, en un volumen infinito de agua. Esta propiedad se utiliza en variados aspectos químicos y tiene un comportamiento aproximadamente periódico.

Grafique los datos que se dan, por familias, contra el valor de ϕ de los iones y comente sus resultados. ΔH_{hid}^0 está en kJ/mol.

Ion	ΔH_{hid}^0	Ion	ΔH_{hid}^0	Ion	ΔH_{hid}^0	Ion	ΔH_{hid}^0
Li ⁺	519	Be ²⁺	2494	Al ³⁺	4665	Cu ⁺	593
Na ⁺	409	Mg ²⁺	1921	Ga ³⁺	4700	Ag ⁺	473
K ⁺	322	Ca ²⁺	1577	In ³⁺	4112	Au ⁺	615
Rb ⁺	293	Sr ²⁺	1443	Tl ³⁺	4105		
Cs ⁺	264	Ba ²⁺	1266				

(Consulte la referencia de Smith en la Bibliografía.)

- 44 Emplee la ecuación (9-50) para calcular la carga sobre el hidrógeno en los ácidos HF, HCl, HBr y HI. Compare el segundo con el resultado del ejemplo 4.16.
- 45 En la siguiente figura se ha graficado el cociente del valor esperado de la distancia al núcleo para el orbital 6s por cálculos relativista y no relativista. Es clara la contracción atómica debida a las correcciones relativistas, la cual se hace más drástica en el átomo de oro. Investigue si se atribuye a ese efecto relativista su comportamiento anómalo respecto a los otros dos miembros de la familia, Cu y Ag. (Consulte la referencia bibliográfica de Pyykko.)



BIBLIOGRAFIA

- Acosta, V.; Cowan, C. L., y Graham, B. J., *Essentials of Modern Physics*, Nueva York, Harper and Row, 1973.
- Adams, P. M., *Inorganic Solids*, Londres, John Wiley, 1974, caps. 2 y 3.
- Adler, I., et al., «The Smart Electron», *J. Chem. Ed.*, 1984, 61, 757.
- Agafoshin, N. P., *Ley periódica y sistema periódico de los elementos de Mendeleiev*, Barcelona, Editorial Reverté, S. A., 1974.
- Allred, A. L., y Rochow, E. G., «A Scale of Electronegativity Based on Electrostatic Force», *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1958, 5, 264.
- American Chemical Society Committee on Nomenclature, «Recommended Format for the Periodic Table of the Elements», *J. Chem. Ed.*, 1984, 61, 136.
- Aranco, A., «Groups and Subgroups in the Chemical Table of the Elements», *J. Chem. Ed.*, 1980, 57, 785.
- Atkins, P. W., *Physical Chemistry*, San Francisco, Freeman, 1978, cap. 22. (Traducido al español por Fondo Educativo Interamericano, 1985.)
- Balfow, W. J., y Whitlock, R. T., «The Visible Absorption Spectrum of Diatomic Calcium», *Can. J. Phys.*, 1975, 53, 472.
- Barbe, J., «Convenient Relations for the Estimation of Bond Ionicity in A-B Type Compounds», *J. Chem. Ed.*, 1983, 60, 640.
- Bargalló, M., *Tratado de química inorgánica*, México, Ed. Porrúa, 1962.
- Barnard, A. K., *Theoretical Basis of Inorganic Chemistry*, Nueva York, McGraw-Hill, 1965.
- Barsanov, S. S., *Refractometry of Chemical Structure*, Princeton, Van Nostrand Co., 1961.
- Bartolotti, L. J.; Gadre, S. R., y Parr, R. G., «Electronegativities of the Elements from Simple $X\alpha$ Theory», *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, 102, 2945.
- Berry, R. S., «Small Free Negative Ions», *Chem. Rev.*, 1969, 69, 533.
- Blake, A. B., «Exchange Stabilization on the Variation of Ionization Energy in the p^n and d^n Series», *J. Chem. Ed.*, 1981, 58, 393.
- Blake, P. G., y Clack, D. W., «Cesium Neonide: Molecule or Thermochemical Exercise», *J. Chem. Ed.*, 1982, 59, 637.
- Bleich, A. R., *The Story of X-rays*, Nueva York, Dover, 1960.
- Blustin, P. H., y Raynes, W. T., «An Electronegativity Scale Based upon Geometry Charges on Ionization», *J. Chem. Soc. Dalton*, 1981, 1237.
- Bondi, A., «Van der Waals Volumes and Radii», *J. Chem. Phys.*, 1964, 68, 441.
- Boyd, R. J., y Markus, G. E., «Electronegativities on the Elements from Nonempirical Electrostatic Model», *J. Chem. Phys.*, 1981, 75, 5385.
- Bratsch, S. G., «Electronegativity Equalization with Pauling Units», *J. Chem. Ed.*, 1984, 61, 588.
- Bromberg, J. P., *Physical Chemistry*, Boston, Allyn and Bacon, 1980, parte IV.
- Brooks, D.; Meyers, E. A.; Sicilio, F., y Neaving, J. C., «Electron Affinity: The Zeroth Ionization Potential», *J. Chem. Ed.*, 1973, 50, 487.
- Bunting, R. K., «Element Number 61», *Chemistry*, junio 1977, 50, 16.
- Bykov, G. V., «The Electronegativity of Atoms in Molecules», *Russ. J. Phys. Chem.*, 1965, 39, 688.
- , «The Terms Electronegativity of Electrophilicity of Atoms in Molecules», *Russ. J. Phys. Chem.*, 1965, 39, 683.
- Cartmell, E., *Principles of Crystal Chemistry*, Londres, The Royal Institute of Chemistry, 1971, Monographs for Teachers No. 18.

- Cartledge, G. H.**, «Studies on the Periodic System: The Ionic Potential as a Periodic Function», *J. Am. Chem. Soc.*, 1928, 50, 2855.
- Cordeman, R. R.**, y **Lineberger, W. C.**, «Negative Ion Spectroscopy», *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1979, 30, 347.
- Cotton, F. A.**, «Discovering and Understanding Multiple Metal-to-Metal Bonds», *Acc. Chem. Res.*, 1978, 11, 225.
- Cotton, F. A.**, y **Wilkinson, G.**, *Advanced Inorganic Chemistry*, Nueva York, John Wiley, 4.^a ed., 1980.
- Chamizo, J. A.**, «The Anomalous Electron Affinity of Lead: An Example of Isoelectronic Behaviour», *J. Chem. Ed.*, 1984, 61, 874.
- Chatt, J.**, «Recommendation for the Naming of Elements of Atomic Numbers Greater than 100», *Pure Appl. Chem.*, 1979, 51, 381.
- Chen, E. C. M.**, y **Wentworth, W. E.**, «The Experimental Values of Atomic Electron Affinities», *J. Chem. Ed.*, 1975, 52, 486.
- Dasent, W. E.**, *Nonexistent Compounds*, Nueva York, Dekker, 1965, caps. 5 y 6.
- Day, M. C.**, y **Selbin, J.**, *Theoretical Inorganic Chemistry*, Nueva York, Van Nostrand-Reinhold, 1969.
- Den, K. D.**; **Schmidt, P. C.**, y **Weiss, A.**, «Orbital Electronegativity and Electron Affinity of Rare Earth Atoms Using X α -theory», *Theoret. Chim. Acta (Berl)*, 1980, 58, 69.
- Dickerson, R. E.**; **Gray, H. B.**, y **Haight, Jr., G. P.**, *Chemical Principles*, Menlo Park, California, Benjamin, 1974, 2.^a ed., cap. 9.
- Douglas, B. E.**, y **McDaniel, D. H.**, *Concepts and Models of Inorganic Chemistry*, Waltham, Blaisdell Pu. Co., 1965.
- Durrant, P. J.**, y **Durrant, B.**, *Introduction to Advanced Inorganic Chemistry*, Londres, Longman, 1970.
- Eggs, B. R.**, *Estructura química y reactividad*, Barcelona, Ediciones Bellaterra, S. A., 1974.
- Ewing, G. E.**, «Structure and Properties of Van der Waals Molecules», *Acc. Chem. Res.*, 1975, 6, 185.
- Feigerle, C. S.**; **Cordeman, R. R.**; **Bobasher, S. V.**, y **Lineberg, W. C.**, «Binding Energies and Structure of Transition Metal Negative Ions», *J. Chem. Phys.*, 1981, 74, 1580. *Ibid.*, 1981, 74, 1513.
- Fernelius, W. C.**, y **Powell, W. H.**, «Confusion in the Periodic Table of the Elements», *J. Chem. Ed.*, 1982, 59, 504.
- Ferreira, R.**, «Electronegativity and Chemical Bonding», *Adv. Chem. Phys.*, 1967, 13, 55.
- Frose Fisher, Ch.**, *The Hartree-Fock Method for Atoms*, Nueva York, J. Wiley, 1977.
- Galway, A. K.**, *Chemistry of Solids*, Londres, Chapman and Hall Ltd., 1967, cap. 1.
——— «Chemistry of Solids», *Science Paperbacks*, Londres, Chapman and Hall, 1967.
- Gázquez, J. L.**, «Al rescate de la electronegatividad», *Rev. Contactos*, 1984, 1, 50.
- Haight, G. P.**, «The Use of Tables of Data in Teaching», *J. Chem. Ed.*, 1967, 44, 468.
- Harvey, K. B.**, y **Porter, G. B.**, *Introduction to Physical Inorganic Chemistry*, Reading, Massachusetts, Addison-Wesley, 1965.
- Hendrickson, D. N.**, *Photoelectron Spectroscopy*, en R. S. Drago, *Physical Methods in Chemistry*, Filadelfia, Saunders, 1977, 566-584.
- Heslop, R. B.**, y **Jones, K.**, *Inorganic Chemistry*, Amsterdam, Ebevier, 1976.
- Hinze, J.**, y **Jaffe, H. H.**, «Electronegativity I. Orbital Electronegativity of Neutral Atoms», *J. Am. Chem. Soc.*, 1962, 84, 540.

- Hobza, P., y Zahradnik, R.**, «Van der Waals System: Molecular Orbitals, Physical Properties, Thermodynamics of Formation and Reactivity», *Topics in Current Chemistry*, Berlín, Springer Verlag, 1980, vol. 93.
- Hotop, H., y Lineberger, W. C.**, «Binding Energies in Atomic Negative Ions», *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1975, 4, 539.
- Huheey, J. E.**, *Química inorgánica. Principios de estructura y reactividad*, México, Harla, 2.ª ed., 1981, cap. 2.
- Huheey, J. E., y Huheey, C. L.**, «Anomalous Properties of Elements that Follow "Long Periods" of Elements», *J. Chem. Ed.*, 1972, 49, 227.
- Iczkowski, R. P., y Margrave, J. L.**, «Electronegativity», *J. Am. Chem. Soc.*, 1961, 83, 3547.
- Jensen, W. B.**, «The Positions of Lanthanum (Actinium) and Lutetium (Laurencium) in the Periodic Table», *J. Chem. Ed.*, 1982, 59, 634.
- Johnson, O.**, «Role of *f* Electrons in Chemical Binding», *J. Chem. Ed.*, 1970, 47, 431.
- Jolly, W. L.**, *The Principles of Inorganic Chemistry*, Nueva York, McGraw Hill, 1976.
- Kasdan, A.; Herbst, E., y Lineberger, W. C.**, «Laser Photoelectron Spectrometry of the Negative Ions of Silicon and its Hydrides», *J. Chem. Phys.*, 1975, 62, 541.
- Kemp, M. K.**, *Physical Chemistry. A Step-by-Step Approach*, Nueva York, Dekker, 1979, seccs. 14.4 y 14.5.
- Klopman, G.**, «Electronegativity», *J. Chem. Phys.*, 1965, 43, 5124.
- Kurtz, H. A.**, «LUMO Energies and Negative Electron Affinities», *J. Chem. Ed.*, 1984, 61, 580.
- Kurtz Carpenter, A.**, «4s, 3d, what?», *J. Chem. Ed.*, 1983, 60, 562.
- Ladd, M. F. C.**, «The Radii of Spherical Ions», *Theoret. Chim. Acta (Berl)*, 1968, 12, 333.
- Lagowski, J. J.**, *Modern Inorganic Chemistry*, Nueva York, Dekker, 1973.
- La Paglia, S. R.**, *Introductory Quantum Chemistry*, Nueva York, Harper and Row, 1971.
- Levine, I. N.**, *Physical Chemistry*, Nueva York, McGraw Hill, 1978, cap. 24.
- Liebman, J. F.**, «Regularities and Relations among Ionization Potentials of Non-transition Elements», *J. Chem. Ed.*, 1973, 50, 831.
- Little, E. J., y Jones, M. M.**, «A Complete Table of Electronegativities», *J. Chem. Ed.*, 1960, 37, 231.
- Mazuns, E. G.**, *Graphic Representation of the Periodic System: During One Hundred Years*, Alabama, University of Alabama Press, 1974.
- McKelvey, D. R.**, «Relativistic Effects in Chemical Properties», *J. Chem. Ed.*, 1983, 60, 112.
- McWeeny, R.**, *Coulson's Valence*, Oxford, Oxford University Press, 1979.
- Moeller, T.**, *Inorganic Chemistry an Advanced Textbook*, Nueva York, John Wiley, 1952, 151.
- *The Chemistry of the Lanthanides*, Nueva York, Reinhold, 1963.
- Muenzenberg, G., et al.**, «The identification of element 108», *Z. Phys. A.*, 1984, 317, 235.
- Mulliken, R. S.**, «A New Electroaffinity Scale Together with Data on Valence Scale and Valence State and on Valence Ionization Potential and Electrom Affinities», *J. Chem. Phys.*, 1934, 2, 782.
- Nobel Foundations**, *Nobel Lectures*, Amsterdam, Elsevier, 1967.
- Pauling, L.**, *The Nature of the Chemical Bond*, Ithaca, Nueva York, Cornell University Press, 1960, caps. 3, 7 y 13.
- *Química general*, Madrid, Aguilar, 1977, cap. 5.

- Phillips, C. S. G., y Williams, R. J. P., *Inorganic Chemistry*, Londres, Oxford University Press, 1966, vols. 1 y 2.
- Pimcatel, G. C., y Spratley, R. D., *Chemical Bonding Clarified through Quantum Mechanics*, San Francisco, Holden Day, 1969, cap. 2.
- Pitzer, K. S., «Are Elements 112, 114, and 118 Relatively Inert Gases?», *J. Chem. Phys.*, 1975, 63, 1032.
- «Relativistic Effects on Chemical Properties», *Accs. Chem. Res.*, 1979, 12, 271.
- Pritchard, H. O., y Skinner, H. A., «The Concept of Electronegativity», *Chem. Rev.*, 1955, 55, 745.
- Puddephatt, R. J., *The Periodic Table of the Elements*, Oxford University Press, 1978.
- Pyykko, P., y Desclaux, J. P., «Relativity and the Periodic System of Elements», *Accs. Chem. Res.*, 1979, 12, 276.
- Rawls, R., «Element 109 Made by West Germany Researchers», *Chem. and Eng. News.*, 11 octubre 1982, 27.
- Rich, R. L., *Periodic Correlations*, Nueva York, Benjamin, 1965.
- Robles, J., y Bartolotti, L. J., «Electronegativities, Electron Affinities, Ionization Potential and Hardnesses of the Elements within Spin Polarized Density Functional Theory», *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106, 3723.
- Rundel, R. E., «On the Probable Structure of XeF_4 and XeF_2 », *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, 85, 112.
- Sanderson, R. T., *Periodicidad química*, Madrid, Aguilar, 1964.
- «Chemistry of the M8 Elements and Electronegativity», *J. Inorganic Nucl. Chem.*, 1965, 989.
- «The Nature of Ionic Solids», *J. Chem. Ed.*, 1967, 44, 517.
- Scientific American, «Element 109 and Beyond», en *Science and the citizen*, enero 1983.
- Seaborg, G. T., «Prospects for Further Considerable Extension of the Periodic Table», *J. Chem. Educ.*, 1969, 46, 627.
- Seaborg, G. T.; Loveland, W., y Morrissey, D. J., «Superheavy Elements: A Crossroads», *Science*, 1979, 203, 711.
- «The Periodic Table», *Chem. and Eng. News*, abril 1979, 16, 51.
- Shannon, R. D., «Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides», *Acta Cryst.*, 1976, A32, 751.
- Siegbahn, K., «La espectroscopia electrónica: nuevo método de estudiar el interior de la materia», *Endeavour*, 1973, 32, 52.
- Singman, C. N., «Atomic Volume and Allotropy of the Elements», *J. Chem. Ed.*, 1984, 61, 137.
- Slater, J. C., «Atomic Radii in Crystals», *J. Chem. Phys.*, 1964, 41, 3199.
- Smith, D. W., «Ionic Hydration Enthalpies», *J. Chem. Ed.*, 1977, 540, 540.
- «The Anomalous Ionization Potential of Bismuth», *J. Chem. Ed.*, 1975, 52, 577.
- Spitsyn, U. I.; Mikheev, N. B., y Ionova, G. V., «Problems of Unusual Valence States of Actinide Elements», en *Heavy Elements Properties*, Amsterdam, Ed. W. Muller and H. Blank, 1976.
- Sproull, W. T., *X-rays in Practice*, Nueva York, McGraw Hill, 1946.
- St. John, J., y Block, A. N., «Quantum-Defect Electronegativity Scale for Nontransition Elements», *Phys. Rev. Lett.*, 1974, 33, 1095.
- Tatevskii, V. M., y Spiridonov, V. P., «Comment on G. V. Bykov's Papers», *Russ. J. Phys. Chem.*, 1965, 39, 684.

- Vahrenkamp, H.**, «What do we Know about the Metal-Metal Bond?», *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1978, 17, 379.
- Vivier-Bunge, A.**, «El concepto de afinidad electrónica», *Rev. Contactos*, 1984, 1, 62.
- Waber, J. T.**, y **Crower, D. T.**, «Orbital Radii of Atoms and Ions», *J. Chem. Phys.*, 1965, 42, 4116.
- Waser, J.**, «Pictorial Representation of the Fourier Method of X-ray Crystallography», *J. Chem. Ed.*, 1968, 45, 446.
- Weast, R. C.**, ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Florida, CRC Press Inc., sexagésima edición, 1979.
- Weiss, A. W.**, «Theoretical Electron Affinities for Some of the Alkali and Alkaline-earth Elements», *Phys. Rev.*, 1968, 166, 70.
- Wells, P. R.**, «Group Electronegativity», *Prog. Phys. Org. Chem.*, 1968, 6, 111.
- Wells, A. F.**, *Structural Inorganic Chemistry*, Oxford, Clarendon Press, 4.^a ed., 1975.
- Woolfson, M. M.**, *An Introduction to X-ray Crystallography*, Cambridge, Cambridge University Press, 1970.