PERIODICITAT dels blocs s, p i d

Bloc s

Propietats generals

1. Formen sòlids metàl·lics que deriuen de l'empaquetament d'àtoms metàl·lics neutres → són conductors elèctrics i tèrmics, tenen brillantor metàl·lica i colors foscos, és dúctils i maleable i, en general, sòlids a T ambient.

En sentit descendent dins un mateix grup:
- × augmenta el radi atòmic
- × decreix el potencial d'ionització
- × es debilita l'enllaç metàl·lic (pitjor solapament orbitals)
  - ↳ més fàcil separar els àtoms del cristall + Pf ↓.

D'esquerra a dreta dins un període:
- × disminueix el radi atòmic
- × cations monovalents vs divalents
  - ↙ metalls alcalins
  - ↘ metalls alcalinoterris

2. Marcat caràcter reductor ⟶ $E^o_{M^{m+}/M^o} << 0$ $\quad M(s) \longrightarrow M^{m+}(aq) + m \cdot e^-$
↳ els elements dels grups 1 i 2 són molt reductors, tenen molta tendència a oxidar-se i formar cations mono o divalents.
$M^{m+}(aq)$ només interaccionen amb dipols polars. La intensitat d'aquestes interaccions dependrà de $(q/r)_c$
= caràcter polaritzant ⟶ $(q/r)_c$ ↑↑ ⇔ interaccions ↑↑
3. Reaccionen (i, per tant no són estables) amb àcids no oxidants, aigua i bases alliberant H_2 en un procés redox.
4. Tenen dos estats d'oxidació possibles: 0 i +1/+2 en funció del grup (+ estable)
5. Per n = 2 → $2s^x\ 2p^y$ $\quad x+y \leq 8$ ⇒ màxim 8e⁻ al voltant ⇒ NC màx = 4. Per n > 2 hi ha orbitals d buits ⇒ NC màx ≥ 4.

Principals reaccions

* en un mateix grup, en augmentar Z, augmenta la reactivitat *

amb H_2O → grup 1: $2M + 2H_2O \longrightarrow 2MOH + H_2(g)$ $\quad MOH(aq) \rightarrow$ espècies solubles

grup 2: $M + 2H_2O \longrightarrow M(OH)_2 + H_2(g)$ $\quad M \neq Be$ (no reacciona amb l'aigua)

solubilitat $M(OH)_2$: Mg < Ca < Sr < Ba ↳ $Mg(OH)_2$ precipita $r_{Mg^{2+}} \simeq r_{OH^-}$

MOH i $M(OH)_2$ són òxids bàsics excepte $Be(OH)_2$ que és anfòter. → $M_2O + H_2O \rightarrow 2MOH$

amb aire (N_2, O_2...) grup 1: $M^o + O_2 \longrightarrow$ òxids o peròxids (Li_2O, Na_2O_2, KO_2)

grup 2: $2M + O_2 \longrightarrow 2MO$ ($M \neq Ba \rightarrow BaO_2$)

Propietats compostos

① Òxids i hidròxids: són bàsics (- Be) i solubles (- Mg). No tenen propietats redox rellevants excepte davant espècies molt reductores ($E^o < -0,8$). Els cations es troben en el seu estat més estable. Si algú participa en una reacció redox serà l'oxigen (per oxidar-se) o l'hidrogen (per reduir-se)
↳ en general sòlids iònics → conductors en (aq) i (l) + solubles en aigua.

② Peròxids: els del grup 1 són poc estables i amb el temps s'acaben transformant en òxids. Els del grup 2 descomposen lèmicment donant: $MO + O_2$ (= Disminuració). L'ió peròxid tendeix a captar protons de l'aigua (= bàsic) per formar H_2O_2 + $E^o(MO_2/H_2O)$ elevat → Oxidants

③ Halurs: són sals neutres excepte les de F^- (= base dèbil → sals bàsiques) i les de Be^{2+} (aquocations)

④ Hidrurs: acostumen a ser només del grup 1 i són molt reductors: $2H^- \longrightarrow H_2 + 2e^-$ ($E^o_{H_2/H^-} << 0$)
$r_{H^-} >>> r_H > r_{H^+}$ $\quad r_{H^-} > r_{Cl^-}$ ⇔ NaCl + iònic que NaH (BeH_2 = sòlid molecular)

Relacions diagonals

→ elements de grups diferents tenen propietats físiques i químiques molt =.
↳ similar caràcter polaritzant i similars electronegativitat.

grups →	1	2	13	14
2	Li 1.0 1.4	Be 1.5 4.9	B 2.0 12.0	C 2.5 13.8
3	Na 0.9 1.1	Mg 1.2 2.8	Al 1.5 5.6	Si 1.8 10.0
4	K 0.8 0.7	Ca 1.0 1.8	Ga 1.6 4.8	Ge 1.8 7.5

Al i Be → formen aquocations $[M(H_2O)_n]^{q+}$ (Be n = 4 q = +2, Al n = 6 q = +3)

$[Be(H_2O)_4]^{2+} \underset{H^+}{\overset{OH^-}{\rightleftharpoons}} [Be(H_2O)_3(OH)]^{+} \underset{H^+}{\overset{OH^-}{\rightleftharpoons}} [Be(H_2O)_2(OH)_2]^{0} \underset{H^+}{\overset{OH^-}{\rightleftharpoons}} [Be(H_2O)(OH)_3]^{-} \underset{H^+}{\overset{OH^-}{\rightleftharpoons}} [Be(OH)_4]^{2-}$

precipita $Be(OH)_2 \xrightarrow{H_2O}$ BeO (òxid anfòter)

$Al(OH)_3 \xrightarrow{H_2O} Al_2O_3$ (òxid anfòter)

× Al^{3+} i Be^{2+} són cations molt polaritzants

× en H_2O donen pH àcid (aquocations)

Li i Mg → × LiH i MgH_2 molt més estables tèrmicament que NaH. × Li_3N i Mg_3N_2 són estables mentre que el Na_3N no ho és. × LiOH i $Mg(OH)_2$ són poc solubles mentre que el NaOH sí no és.
× El Li té una Δv_{aqH} i un radi metàl·lic més semblant al del magnesi que al del sodi

B i Si → × B_2O_3 i SiO_2 són òxids àcids × Són metal·loides × Tenen punts de fusió elevats
× Els seus hidrurs són volàtils i molt reactius × Els dos elements donen lloc a clorurs moleculars monomèrics que s'hidrolitzen en aigua.

Bloc p

Elements del bloc p → bloc amb una gran varietat estructural.

Poden formar sòlids metàl·lics, covalents i moleculars

macromolècules			Molècules petites				H_2	He Líq. 2
B_{12} 3D	C diam.3D C graf. 2D	C_{60} i altres	N_2		O_2 O_3		F_2	Ne
metalls	Si diam.		P negre 2D P vermell 1D	P_4 blanc	S 1D	S_6, S_8 etc.	Cl_2	Ar
	Ge diam.		As gris 2D	As_4 groc	Se 1D	Se_8	Br_2	Kr
	Sn blanc metàl·lic	Sn gris diam.	Sb gris 2D	Sb_4 groc	Te 1D		I_2	Xe
	Pb metàl·lic		Bi 2D					

1. Grup 18 (X) grup dels gasos nobles. ↓ grup ↑ F. London.
2. Grup 17 (X_2) grup dels halògens. ↓ grup ↑ F. London
3. Grup 16 O_2 i O_3 són compostos amb enllaços múltiples (O_3 presenta resonància). S8 té enllaços simples. ↓ grup orbitals atòmics més difusos ⇒ pitjor solapament ↓ grup ↑ caràcter metàl·lic
4. Grup 15 ↓ grup els enllaços múltiples són menys reqüents ↓ grup ↑ caràcter metàl·lic.
5. Grup 14 ↓ grup els enllaços múltiples són menys reqüents ↓ grup ↑ caràcter metàl·lic.
6. Grup 13 ↓ grup els enllaços múltiples són menys reqüents ↓ grup ↑ caràcter metàl·lic.

Graus d'oxidació poden ser nuls, positius o negatius → configuració electrònica $ns^2\ np^x$

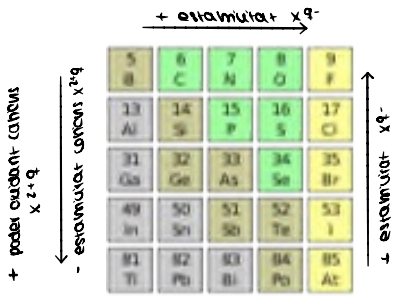
- d'oxidació negatius equivalen a captar 6 − x electrons per tal d'obtenir la configuració de gas noble ($ns^2\ np^6$)

Els anions X^{q-} són més estables per els elements amb una n més petita perquè els àtoms són més petits i els electrons estan més a prop del nucli i, per tant, estan amb més força. Dins d'un mateix període la formació de X^{q-} és més favorable d'esquerra a dreta pel mateix motiu d'abans. Com que dins d'un grup l'estabilitat dels anions decreix a mesura que augmenta z, en aquest sentit també augmentarà el poder reductor dels anions. En ser menys estables tindran més tendència a perdre e^-.

- d'oxidació positius (presents a tots els elements excepte F, O i gasos nobles). El màxim grau d'oxidació equival a la pèrdua de 2+x electrons per tal d'aconseguir la configuració de gas noble $(n-1)s^2\ (n-1)p^6$. Els nombres d'oxidació varien de 2 en 2 unitats.

grup 17 (−F) → +7 grup 16 (−O) → +6 grup 15 → +5 grup 14 → +4
grup 13 → +3

El màxim grau d'oxidació positiu s'estabilitza en l'element més lleuger d'un mateix grup, és a dir, es desestabilitza en baixar dins un grup → els elements X^{2+x} tenen un marcat poder oxidant perquè són menys estables i tenen tendència a guanyar electrons.



L'efecte del parell inert és molt important pels elements del sè i 6è període → $ns^2\ np^0$ fa que el parell ns = estabilitat ⇒ és molt difícil treure els 2 últims electrons.

Els graus d'oxidació positius i molt elevats s'estabilitzen combinant-se amb altres elements no metàl·lics poc i electronegatius. L'enllaç que formaran serà covalent.

Els òxids dels elements del bloc p són àcids. ↓ grup ↓ acidesa perquè ↑ caràcter metàl·lic.
↑ nº oxidació ⇒ ↑ acidesa.

Singularitats del 1r i 2n període

$n = 2 \rightarrow 2s^2\ 2p^x$ no poden expandir l'octet, no tenen orbitals d.

els àtoms són més petits i electronegatius que els del seu mateix grup però amb major Z. Són bases de Lewis més dures que les del mateix grup però en períodes inferiors

Energies d'enllaç

- Entre ells mateixos A-A: enllaços senzills (σ) i múltiples (π) augmenten decreixen en baixar dins un grup però els múltiples no fan més fortament. (σ de $|\Delta E| \in (80, 100)$ π $|\Delta E| \in (150, 300)$

↓

conseqüència de la incapacitat d'estabilitzar enllaços múltiples:

1. Decreix l'estabilitat d'espècies amb enllaços múltiples.
2. poden haver-hi modificacions estequiomètriques per donar lloc a compostos més estables:

Ex.- HIO_4 estable → H_5IO_6 , H_2TeO_4 ⟶ H_6TeO_6

TABLE 1.1
Energy Values for Single Bonds (in kcal/mole)[a]

Bond	Bond energy	Bond	Bond energy	Bond	Bond energy	Bond	Bond energy
H—H	104.2	C—N	69.7	Sn—Sn	34.2	O—F	44.2
H—C	98.8	C—O	84.0	N—N	38.4	O—Cl	48.5
H—Si	70.4	C—S	62.0	N—F	64.5	S—S	50.9
H—N	93.4	C—F	105.4	N—C	47.7	S—Cl	59.7
H—P	76.4	C—Cl	78.5	P—P	51.3	S—Br	50.7
H—As	58.6	C—Br	65.9	P—Cl	79.1	Se—Se	44.0
H—O	110.6	C—I	57.4	P—Br	65.4	Te—Te	33.0
H—S	81.1	Si—Si	42.2	P—I	51.4	F—F	36.6
H—Se	66.1	Si—O	88.2	As—As	32.1	Cl—F	60.6
H—Te	57.5	Si—S	54.2	As—F	111.3	Cl—Cl	58.0
H—F	134.6	Si—F	129.3	As—Cl	68.9	Br—Cl	52.3
H—Cl	103.2	Si—Cl	85.7	As—Br	56.5	Br—Br	46.1
H—Br	87.5	Si—Br	69.1	As—I	41.6	I—Cl	50.3
H—I	71.4	Si—I	50.9	Sb—Sb	30.2	I—Br	42.5
C—C	33.1	Ge—Ge	37.6	Bi—Bi	25.0	I—I	36.1
C—Si	69.3	Ge—Cl	97.5	O—O	33.2		

[a]Data from Pauling (1960).

L'hidrogen

→ configuració electrònica $1s^1$, pot tenir com a màxim 2 electrons

Graus d'oxidació: +1, 0, −1 $H^+ < H < H^-$ → amb molt gran! $r_{H^-} > r_{Cl^-}$

Propietats químiques: H^+ ⇒ davant reductors potents s'oxidarà (! $E_{H^+/H_2} = -0{,}059\ pH$)

H^- reductor molt potent i poc estable

Principals compostos: 1. combinacions binàries amb altres elements = hidrurs iònics o moleculars.

MH i MH_2 = hidrurs iònics, reductors potents i sòlids amb menor caràcter iònic que HCl i HCl_2.

hidrurs moleculars → enllaç covalent entre àtoms

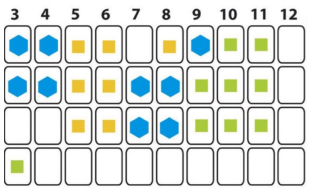
2. Hidràcids:

grup 17		grup 16		grup 15		grup 14		grup 13	
HF	Àcids no	H_2O	↓ grup	NH_3	Base de Lewis	CH_4	no classificable	BH_3	Àcids
HCl	oxidants	H_2S	↑ acidesa	PH_3	↓	SiH_4	Àcid de Lewis	AlH_3	de Lewis
HBr	$(H^+ + e^- \rightarrow 1/2\ H_2)$	H_2Se	Te^{2+} + reductor	AsH_3	de Lewis	GeH_4	Àcid de Lewis		
HI → I^- + reductor		H_2Te		SbH_3					

Bloc d

Propietats generals

1. Brillantor metàl·lica, colors foscos (gris, negre, daurat ...)
2. Conductors tèrmics i elèctrics
3. Dúctils i maleables.
4. Punts de fusió alts (màxims al voltant del g.6)
5. Normalment sòlids a T ambient.
6. Les seves estructures deriuen de l'empaquetament d'àtoms metàl·lics.



com més petit és un àtom metàl·lic, més compacte serà el seu empaquetament. Per això a l'esquerra d'un període, on els radis atòmics són més petits, tenim les estructures més compactes.

! radis grups 5 i 6 > radis grup 3 i 4

Dins d'un mateix grup, el radi dels elements del 4r període és significativament més petit que el del 2n i 3r període, que són semblants entre ells ⇒ $r(1.p) \ll r(2.p) \simeq r(3.p)$

Graus d'oxidació

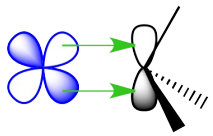
poden ser nuls, positius i negatius. configuració electrònica $ns^{1\,o\,2}\ (n-1)d^x$

⊕ grup 3-8: el màxim grau d'oxidació equivaldrà a la pèrdua total de x+1 o x+2 electrons. que coincideix amb el nº del grup en què es troben.

grups 9-12: màxim nombre d'oxidació → Co (III), Ni (III), Cu (II), Zn (II) ↗ Ni^{2+} + estable

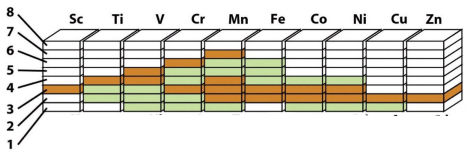
El màxim grau d'oxidació s'estabilitza en baixar dins d'un mateix grup. Els nombres d'oxidació decreixen d'una en una unitat.

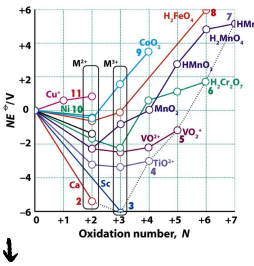
⊖ o ∅ s'estabilitzen amb lligands π-àcids per mitjà de retrodonació de densitat electrònica del metall al lligand.



Al bloc d no hi ha l'efecte del parell inert. Els elements amb graus d'oxidació més alts s'uneixen a elements electronegatius com el O, Cl, F... per mitjà d'enllaços covalents.

- 1a sèrie de transició





Tots tenen pendents negatives pel primer grau d'oxidació (= tendència a oxidar-se), excepte el cobre. → $E^o\ M^{m+}/M^o < 0$ $M \neq Cu$ i $E^o\ Cu^+/Cu^o > 0$ ↳ des de M^o.

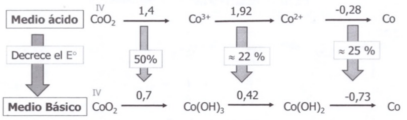
$M \neq Cu$, $M + HCl \rightarrow M^{m+} + H_2 + Cl^-$, $M + H_2O \rightarrow M^{m+} + H_2$

Els màxims graus d'oxidació sempre tenen pendent positiva (= tendència a perdre-les en general són bons oxidants. Els primers electrons es treuen dels orbitals s.

↓

graus d'oxidació més estables = + 2 i + 3.

Diagrama de Latimer del cobalt: la seva participació en processos redox és sensible al pH. És més fàcil oxidar el Co(II) a Co(III) en medi bàsic perquè en medi bàsic el Co^{3+} és molt reductor.



$Co(OH)_3$ i $Co(OH)_2$ són insolubles → Kps molt petits

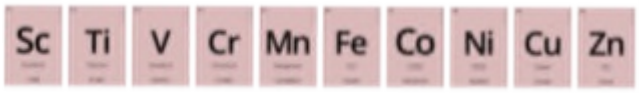
$\Delta G = -RT \cdot \ln K$, $\Delta G_f > 0$ i petit = estable i menys reactius.

$CoCl_2 + NH_3 \longrightarrow Co^{2+} + 2OH^- \longrightarrow Co(OH)_2\ (s)$

↓ ↓

$Co^{2+} + Cl^-$ $NH_4^+ + OH^-$

Si hi ha excés de NH_3 → $[Co(NH_3)_6]^{2+}$, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ } 0.058 (K complexos ↑↑)



→ Lleugera disminució mida

max ox: III IV V VI VII "VIII" "IV" III II II

→ gran disminució en la mida dels ions amb max°.

→ molt oxidants

Cr^{VI} i Mn^{VII} es troben com a oxoanions:

MnO_4^- → oxidant: pH↑ MnO_2; pH↓ Mn^{2+}

$Cr_2O_7^{2-}$ a pH àcid

CrO_4^{2-} a pH bàsic

Cr^{3+} ← $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ o $[Cr(OH)_6]^{3-}$.

Sc^{3+} es troba com a catió, en forma iònica i $E\ Sc^{3+}/Sc < 0$ perque III = configuració gas noble.

Ti^{IV} és el grau d'oxidació més estable. No es troba com a catió perquè és molt polaritzant fins que s'uneix amb O, F i Cl preferentment. = TiO_2 òxid amfòter, rutilo.

TiO^{2+} (titanil) $\underset{+H^+}{\overset{+OH^-}{\rightleftharpoons}}$ TiO_2 (rutilo) $\underset{+H^+}{\overset{+OH^-}{\rightleftharpoons}}$ TiO_3^{2-} (titanat)

$KHSO_4\ (s) + TiO_2\ (s) \xrightarrow{\Delta} TiO_2 + SO_3 \longrightarrow TiO^{2+} + SO_4^{2-}$

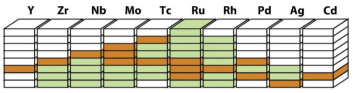
aml. àcid

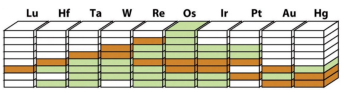
H_2O ↑ Δ

$K_2S_2O_7 \longrightarrow K_2SO_4 + SO_3$

El vanadi té molts estats d'oxidació. $VO_2^+ \underset{H^+}{\overset{OH^-}{\rightleftharpoons}} V_2O_5 \underset{H^+}{\overset{OH^-}{\rightleftharpoons}}$ oxoanions complexos $[VO_y(OH)_z]^{q-}$

- 2a i 3a sèries de transició





↳ les dues sèries són químicament semblants perquè els seus elements tenen mides (iòniques i atòmiques) similars. Els elements són, en general, més resistents a l'atac d'àcids. La majoria no reaccionen amb àcids no oxidants.

$M + HCl \not\rightarrow$ $E^o\ M^{m+}/M^o > 0$.

$M + HNO_3 \rightarrow$ } només per alguns M

$M + H_2SO_4 \rightarrow$

oxidant ↖ ↗ F^- = bon lligand

M + mescla (HNO_3, HF) → MF_n

Au, Pd o Pt + aigua regia → $[MCl_4]^{q-}$

grup 8: Fe^{8+} és molt oxidant! RuO_4 i OsO_4 són més estables, no són tan oxidants.