

## **TEMA 2. ELEMENTS I TAULA PERIÒDICA**



## Organització del TEMA 2

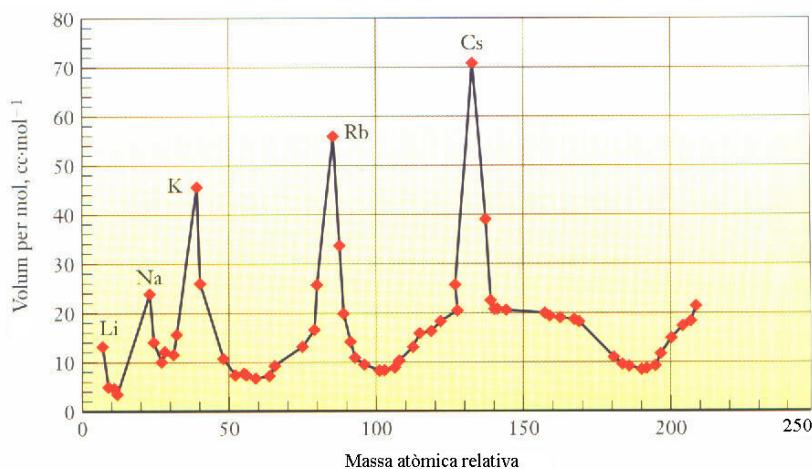
<b>2.1 Introducció</b>	<b>4</b>
<b>2.2 Periodicitat de les propietats atòmiques</b>	<b>6</b>
2.2.1. <i>Radi atòmic i iònic</i>	8
2.2.2. <i>Energia d'ionització (potencial d'ionització)</i>	10
2.2.3. <i>Afinitat electrònica</i>	13
2.2.4. <i>Electronegativitat</i>	15
<b>2.3 València</b>	<b>17</b>
<b>2.4 Estat d'oxidació</b>	<b>17</b>
<b>APPÈNDIX</b>	<b>20</b>
Què cal saber?	20
Què cal saber fer?	20
Paraules clau:	20
Altres lectures recomanades	21
Llibres de text:	21
Articles, altres llibres,...	22
Material addicional	22

## 2.1 Introducció

El concepte químic fonamental, en relació a l'organització, és la *periodicitat*, el patró de repetició de propietats químiques, que és representat per la *taula periòdica*. La *periodicitat* va ser concebuda o descoberta independentment per Dimitri I. Mendeleev i Lothar Meyer el 1869. El seu treball va ser possible, en part, per la disponibilitat d'un conjunt de masses atòmiques relatives proposat el 1858 per Stanislao Cannizzaro.

Mendeleev i Meyer van situar els elements coneguts en aquell moment en funció de la seva massa atòmica relativa (avui en dia sabem que l'ordenació és per nombre atòmic) i van observar models de repetició en les seves propietats. Meyer, per exemple, va calcular la proporció de la densitat elemental respecte a la massa atòmica i va representar les dades com en la següent figura. Es poden observar els pics pels metalls alcalins de baixa densitat, situant-se els elements més densos entre ells.

Una altra de les propietats físiques que va tenir en compte va ser el punt d'ebullició. Meyer va basar, doncs, la seva taula periòdica en patrons de comportament físic.



**Figura 2.1.**Volum molar en funció del nombre atòmic

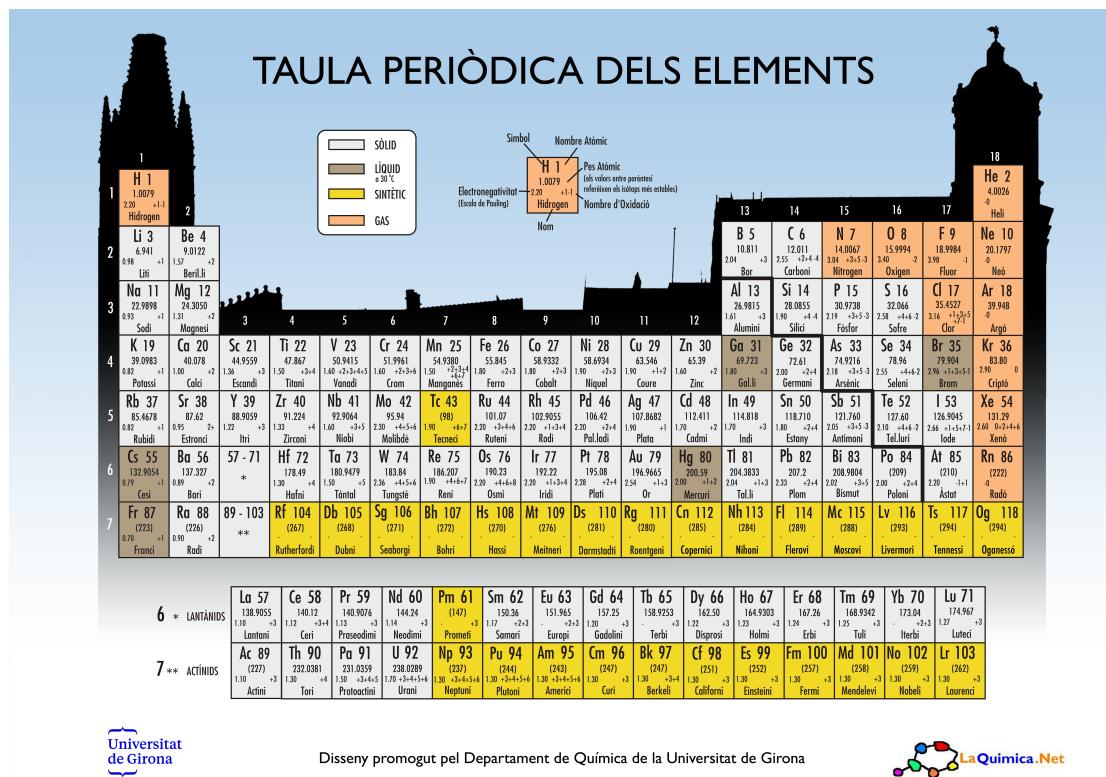
Figura adaptada de Química. Un proyecto de la American Chemical Society. Ed. Reverté, Barcelona (2005)

Mendeleev, va utilitzar més propietats químiques per fer la seva taula. Així, per exemple, va utilitzar la reactivitat i els compostos binaris formats pels elements. Per a ordenar elements amb propietats químiques similars, Mendeleev els va alinear en famílies, a més, va deixar forats en la seva taula periòdica pels elements desconeguts en aquell moment. Considerant les propietats dels elements coneguts, va predir les propietats d'aquests elements desconeguts i, en certa forma, va guiar a altres científics que van buscar i trobar aquests elements. Es va confirmar així, la validesa del concepte de *periodicitat*.

Tot aquest treball es va realitzar abans del descobriment de les partícules subatòmiques i abans que es desenvolupés cap model d'estructura atòmica.

L'organització dels elements es va basar només en les seves propietats macroscòpiques.

En la seva forma actual, la *Taula Periòdica* es representa en dues parts. La primera es compon de 7 *períodes* horizontals i 18 *grups* verticals. La segona es compon de dues sèries d'elements (lantànid i actínid).



**Figura 2.2.**Taula Periòdica dissenyada des del Departament de Química de la UdG, actualització 2017.

Els grups es numeren de l'1 al 18. Tots els elements d'un mateix grup presenten la mateixa *configuració externa de la capa de valència*, e.g. grup 13:

B	$[He]2s^22p^1$
Al	$[Ne]3s^23p^1$
Ga	$[Ar]3d^{10}4s^24p^1$
In	$[Kr]4d^{10}5s^25p^1$
Tl	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$

Configuració externa de la capa de valència del grup 13:  $ns^2np^1$

Com s'ha comentat abans, les subcapes complertes  $(n-1)d^{10}$  pel Gal·li i pel Indi, i  $(n-2)f^{14}(n-1)d^{10}$  pel Tal·li tenen una estabilitat especial (*configuracions esfèriques*) i aquests electrons no acostumen a participar en les interaccions químiques. És per això que es coneixen com la *configuració interna de la capa de valència*. Tot i això, aquests electrons sí que són molt importants a l'hora d'entendre les propietats atòmiques d'aquests elements.

Els grups 1-2 formen el bloc s, els grups 3-12 el bloc d, els grups 13-17 el bloc p, i els lantànid i actínid el bloc f. Els elements dels blocs s i p es coneixen com a

*elements principals o representatius*, els del bloc *d* es coneixen com a *metalls de transició* (els tres períodes es coneixen com les tres *sèries de transició*). Finalment els elements del bloc *f* es coneixen com *metalls de transició interna o terres rares*.

A la taula anterior es pot observar que tots els elements lantànids i actínids ocupen, a la part principal, el lloc del lantani i actini respectivament. De fet, per mantenir la coherència en l'ordenació per nombre atòmic, la taula periòdica s'hauria d'escriure:

1	H	2	
3	Li	4	B
5	Na	6	Mg
7	K	8	Ca
9	Rb	10	Sr
11	Cs	12	Y
13	La	14	Ce
15	Pr	16	Nd
16	Pm	17	Sm
17	Gd	18	Tb
18	Dy	19	Ho
19	Er	20	Tm
20	Yb	21	Lu
21	Hf	22	Ht
22	Zr	23	Ta
23	Nb	24	W
24	Mo	25	Ru
25	Tc	26	Pd
26	Rh	27	Pt
27	Pd	28	Os
28	Ag	29	Ir
29	Cd	30	Hg
30	In	31	Pt
31	Sn	32	Bi
32	Tl	33	Po
33	Al	34	At
34	Si	35	Rn
35	P	36	Ar
36	Cl	37	
37	Br	38	
38	Kr	39	
39		40	
40		41	
41		42	
42		43	
43		44	
44		45	
45		46	
46		47	
47		48	
48		49	
49		50	
50		51	
51		52	
52		53	
53		54	
54		55	
55		56	
56		57	
57		58	
58		59	
59		60	
60		61	
61		62	
62		63	
63		64	
64		65	
65		66	
66		67	
67		68	
68		69	
69		70	
70		71	
71		72	
72		73	
73		74	
74		75	
75		76	
76		77	
77		78	
78		79	
79		80	
80		81	
81		82	
82		83	
83		84	
84		85	
85		86	
86		87	
87		88	
88		89	
89		90	
90		91	
91		92	
92		93	
93		94	
94		95	
95		96	
96		97	
97		98	
98		99	
99		100	
100		101	
101		102	
102		103	
103		104	
104		105	
105		106	
106		107	
107		108	
108		109	
109		110	
110		111	
111		112	
112			
			18
			Hs
			Mt

Figura 2.3.Taula periòdica seguint la configuració electrònica

En els últims anys han aparegut diferents formes de representar la *periodicitat*, com la següent versió en espiral de la taula periòdica, però, l'essència no varia.

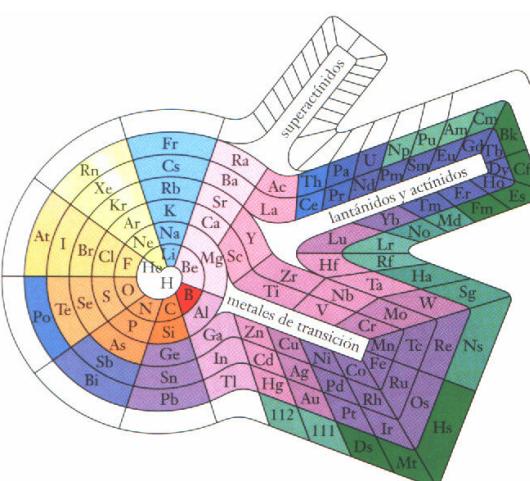


Figura 2.4.Noves formes de representar la Taula periòdica

Figura extreta de Química. Un proyecto de la American Chemical Society. Ed. Reverté, Barcelona (2005)

**Exercici 2.1.:** Un element determinat, en el seu estat fonamental té els seus electrons descrits pels següents orbitals: 1s22s22p63s23p63d104s24p64d104f145s25p65d76s2

i) Indiqueu si es tracta d'un element representatiu, de transició o de transició interna, i a quin període pertany.

ii) Determineu la configuració electrònica fonamental del seu dicatíó.

Resposta: a) transició, sisè; b) [Xe]4f145d7

## 2.2 Periodicitat de les propietats atòmiques

Els elements presenten tota una sèrie de propietats físiques i químiques que els hi venen donades per la seva configuració electrònica. La periodicitat d'aquestes *proprietats atòmiques* està relacionada amb els electrons més externs dels àtoms, és a dir, amb els electrons de la *capa de valència* de l'àtom. Moltes d'aquestes propietats es poden discussir basant-se en la càrrega nuclear efectiva que actua sobre

l'electró més extern i que teniu representada, pel primers 54 elements, en la següent figura.

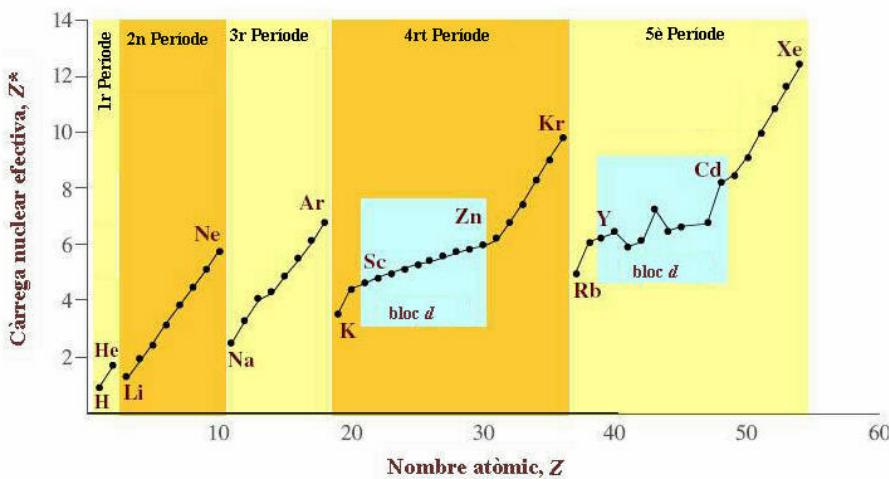


Figura 2.5. Càrrega nuclear efectiva en funció del nombre atòmic

Figura adaptada de Enlace Químico y Estructura de la Materia. E. de Jesús. Universidad de Alcalá (2003)

En aquesta figura es pot observar que la càrrega nuclear efectiva augmenta en avançar en un període. La causa d'aquest augment es troba en el fet que, al passar d'un element al següent, la càrrega nuclear augmenta en una unitat mentre que l'apantallament augmenta molt menys, ja que els electrons d'una mateixa capa s'apantallen poc entre ells (0,35 segons les regles d'Slater).

També es pot observar, que al llarg d'una sèrie de transició la càrrega nuclear efectiva varia menys que pels elements s o p del mateix període. La causa d'aquest fet es troba en que, en passar d'un element al següent, el nou electró es situa en un orbital  $(n-1)d$  que, en ser més intern, apantalla bé a l'electró més extern,  $ns$  (0,85 segons les regles d'Slater). Tot i no aparèixer a la figura, el mateix s'observa per les dues sèries dels metalls de transició interna (bloc f).

Addicionalment, es pot comprovar que en finalitzar un període i començar-ne un de nou (e.g. de Ne a Na), la càrrega nuclear efectiva baixa. En aquest cas, el nou electró inaugura una nova capa i és molt ben apantallat per la resta d'electrons situats en capes més internes.

Finalment, també es pot observar que la càrrega nuclear efectiva augmenta al baixar en un grup de la taula periòdica. Pels elements del bloc p, l'augment de la càrrega nuclear efectiva, al baixar en el grup, no és gaire homogeni a causa de la diferent configuració interna de la capa de valència que presenten. Així, tornant a l'exemple del grup 13, es pot observar que l'augment de càrrega nuclear efectiva al passar de l'alumini al gal·li és força més gran que la que s'observa al passar del bor a l'alumini. La causa es troba en la presència de la subcapa plena  $3d^{10}$  en la configuració de valència del gal·li. Com s'ha comentat abans, la presència d'un nou electró  $d$  produeix un augment petit de la càrrega nuclear efectiva sobre l'electró més extern, però, l'augment en la càrrega nuclear efectiva per la presència de 10 electrons  $d$  és força apreciable (10 augmentos petits = 1 augment molt gran). L'augment de la càrrega nuclear efectiva entre el gal·li i l'indi torna als valors normals ja que tots dos elements comparteixen la subcapa plena  $(n-1)d^{10}$ . Finalment, tot i que no apareix a la

figura anterior, l'augment de la càrrega nuclear efectiva entre l'indi i el tal·li torna a ser major. En aquest cas, la causa és la presencia de la subcapa plena  $4f^{14}$  en la configuració del tal·li.

## 2.2.1. Radi atòmic i iònic

Estrictament parlant, un àtom no té un radi atòmic determinat i un ió no té un ràdi iònic determinat. Quan es parla de radis atòmics o radis iònics s'utilitzen diverses definicions:

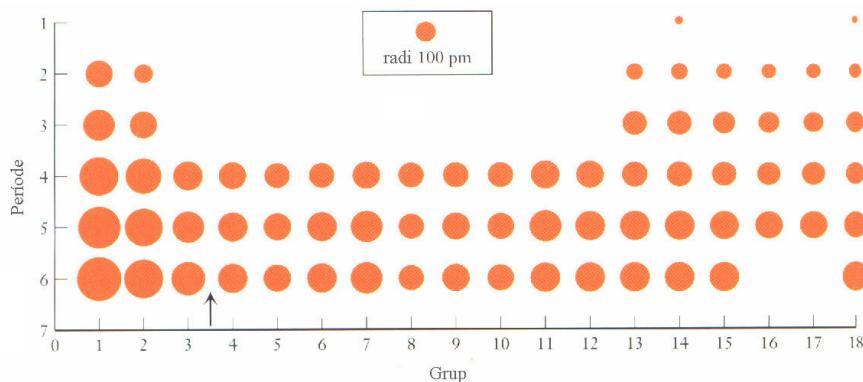
*El radi covalent es defineix com la semidistància interatòmica trobada en la molècula covalent homonuclear de l'element en qüestió. Per exemple, si la distància entre els dos àtoms de clor en la molècula  $Cl_2$  és "a", llavors el radi covalent del clor és "a/2".*

*El radi iònic es defineix a partir de les distàncies interatòmiques que s'observen en les xarxes cristal·lines sòlides (e.g. NaCl). La mesura d'aquestes distàncies es realitza habitualment mitjançant difracció de raigs X*

*El radi metàl·lic es defineix a partir de les distàncies interatòmiques trobades en les estructures sòlides dels metalls.*

En qualsevol dels casos, el radi atòmic es pot relacionar amb la grandària dels orbital extens, és a dir amb el nombre quàntic principal  $n$ , i amb la càrrega nuclear efectiva  $Z^*$ . En les dues figures següents, teniu formes diferents de representar el radi atòmic.

En aquestes figures es pot observar com evoluciona el radi atòmic en moure's per la taula periòdica.



**Figura 2.6.**Radi atòmic al llarg de la taula periòdica

Figura adaptada de Química. Un proyecto de la American Chemical Society. Ed. Reverté, Barcelona (2005)

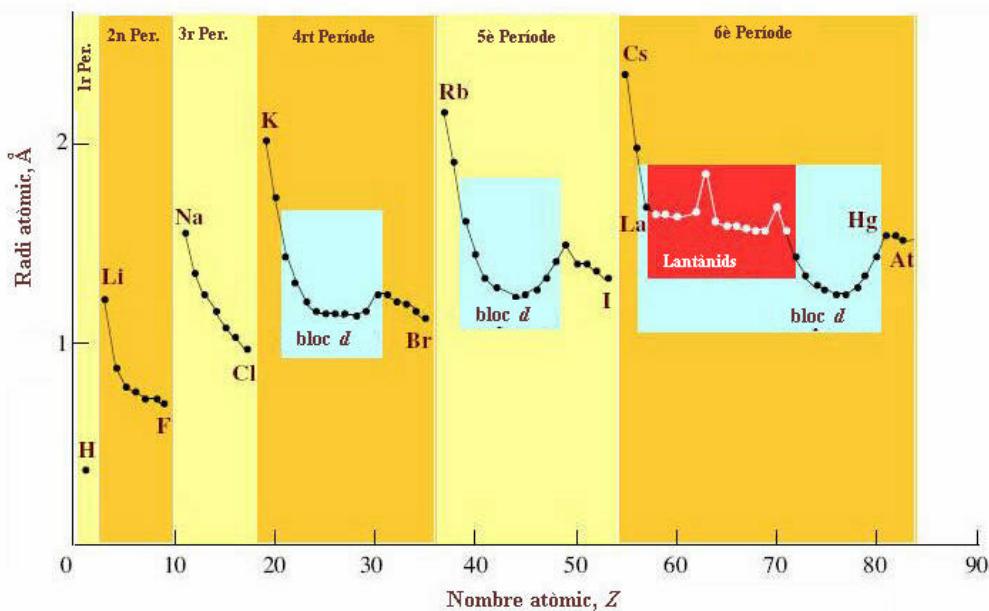
**Figura 2.7.**Radi atòmic en front del nombre atòmic

Figura adaptada de *Enlace Químico y Estructura de la Materia*. E. de Jesús. Universidad de Alcalá (2003)

El radi atòmic disminueix en avançar en un període. Els electrons es van situant en orbitals amb el mateix nombre quàntic principal,  $n$ , però es van contraient progressivament per l'augment de la carrega nuclear efectiva  $Z^*$ .

El radi atòmic disminueix més suavament en avançar pel bloc  $d$  ja que  $Z^*$  augmenta poc en aquest bloc. Fins i tot, cap al final de les sèries de transició, es produeix un cert increment del radi atòmic a causa de la forta repulsió interelectrònica que generen tants electrons  $d$  en la mateixa zona de l'espai.

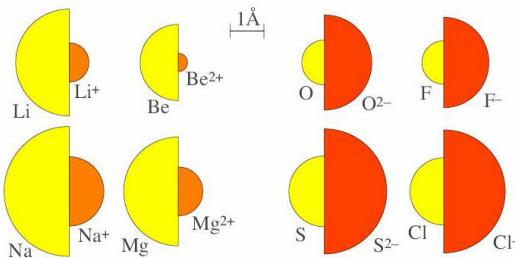
El radi atòmic s'expandeix fortament en completar-se un període i començar-ne un altre. El nou electró inaugura una nova capa que, a més, està afectada per una menor  $Z^*$ .

En baixar en un grup, el radi atòmic augmenta. Tot i que  $Z^*$  augmenta, l'efecte de l'augment de  $n$  és més important. Pels elements del bloc  $p$ , l'augment del radi atòmic en baixar en el grup no és molt homogeni. Així, tornant de nou a l'exemple del grup 13, mentre que l'augment del radi en passar del bor a l'alumini és apreciable, l'augment en passar de l'alumini al gal·li és molt petit. La causa es troba en la gran  $Z^*$  que afecta a l'electró més extern del gal·li a causa de la presència de la semicapa plena  $3d^{10}$  en la seva configuració de valència. És per aquesta causa que aquest efecte (el gal·li és més petit de l'esperat) es coneix com la *contracció del bloc d*. Del gal·li a l'indi el radi augmenta normalment ja que tots dos elements tenen la semicapa plena  $(n-1)d^{10}$  en la seva configuració de valència. Finalment, però, de l'indi al tali, el radi atòmic no augmenta (de fet disminueix una mica) a causa de la presència de la semicapa plena  $4f^{14}$  en la capa de valència del tal·li. Per analogia, aquest efecte (el tal·li és més petit de l'esperat) es coneix com la *contracció del bloc f o contracció lantàrida*.

Els radi atòmic quasi no augmenta en baixar de la segona a la tercera sèrie de transició. Aquest efecte no és més que la *contracció lantàrida*, ja que els elements

de la tercera sèrie de transició també tenen la semicapa plena  $4f^{14}$  en la seva capa de valència mentre que els de la segona sèrie no la tenen.

Pel que fa als radis iònics, com és lògic, el radi dels cations és més petit que el radi dels àtoms neutres i el radi dels anions és major que el dels àtoms neutres.



**Figura 2.8.** Radis iònics

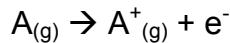
Figura extreta de *Enlace Químico y Estructura de la Materia*. E. de Jesús. Universidad de Alcalá (2003)

**Exercici 2.2.** Ordena les següents espècies isoelectròniques per ordre decreixent de radi: Ne, F<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, O<sup>2-</sup>, Mg<sup>2+</sup>

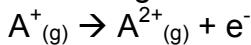
Resposta: O<sup>2-</sup> > F<sup>-</sup> > Ne > Na<sup>+</sup> > Mg<sup>2+</sup>

## 2.2.2. Energia d'ionització (potencial d'ionització)

L'*energia d'ionització* és l'energia mínima necessària per treure un electró d'un àtom en el seu estat fonamental. La *primera energia d'ionització* és l'energia necessària per treure el primer electró



La *segona energia d'ionització* és l'energia necessària per arrencar un segon electró:



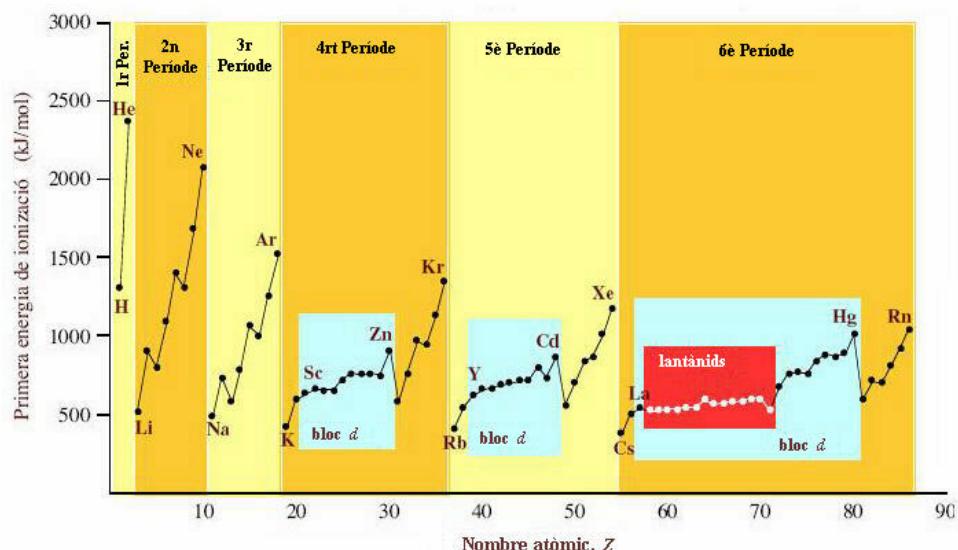
I així es poden anar definint la resta d'energies d'ionització.

Les energies d'ionització sempre són positives (sempre s'ha de gastar energia per treure un electró a un àtom).

Com es pot observar en les següents figures (*Figura 2.9 i Figura 2.10*) el comportament general de les energies d'ionització a la taula periòdica és l'invers al del radi atòmic: disminueixen en baixar en un grup i augmenten en avançar en un període. En general al baixar en un grup, tot i que augmenta la càrrega efectiva, el fet de que el radi sigui més gran fa que l'energia d'ionització disminueixi: l'electró està més lluny del nucli. Dins d'un mateix període la càrrega nuclear efectiva augmenta, per tant en general l'energia d'ionització hauria d'augmentar, tot i això es troben moltes excepcions degut a la configuració electrònica.

La disminució de les energies d'ionització en els grups del bloc *p* no és gaire homogènia, com passa amb altres propietats atòmiques, a causa de la diferent capa

de valència interna que presenten els elements. Així, els elements del 4rt període (e.g. Ga) mostren una energia d'ionització més elevada del que caluria esperar degut a que contenen la semicapa plena  $3d^{10}$  que no presenten els elements més lleugers del seu grup, i que fa que els electrons més externs rebin una càrrega nuclear efectiva superior. El mateix s'observa pels elements del 6è període. En aquest cas, la causant és la semicapa plena  $4f^{14}$ . La presència d'aquests electrons també és la causant que les energies d'ionització augmentin al passar de la segona a la tercera sèrie de transició.



**Figura 2.9.** Primera energia d'ionització en front del nombre atòmic

Figura adaptada de *Enlace Químico y Estructura de la Materia*. E. de Jesús. Universidad de Alcalá (2003)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18																	
H	1310	Be	900										He	2370																					
Li	519												B	799	1090	1400	1310	1680 2080																	
Na	494	Mg	736										Al	577	786	1060	1000	1260 1520																	
K	418	Ca	590	Sc	631	Ti	658	V	650	Cr	652	Mn	717	Fe	759	Co	758	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr												
Rb	402	Sr	548	Y	617	Zr	661	Nb	664	Mo	685	Tc	702	Ru	711	Rh	720	Pd	804	Ag	731	Cd	868	In	556	Sn	707	Sb	833	Te	870	I	Xe	1010	1170
Cs	376	Ba	502	La	538	Hf	681	Ta	761	W	770	Re	760	Os	840	Ir	880	Pt	870	Au	890	Hg	1007	Tl	590	Pb	716	Bi	703	Po	812	At	920	Rn	1040
Fr	509	Ra	666	Ac																															

**Figura 2.10.** Primera energia de ionització

Figura adaptada de *Enlace Químico y Estructura de la Materia*. E. de Jesús. Universidad de Alcalá (2003)

Per a les energies d'ionització també s'observen irregularitats en els períodes. Aquestes irregularitats es poden justificar fàcilment atenent a l'estabilitat de les configuracions esfèriques.

Així, en la següent figura (Figura 2.11) teniu representada la primera energia d'ionització pels elements *s* i *p* del 2n, 3r i 4rt períodes. Es pot observar com al passar del grup 2 al grup 13 la primera energia d'ionització disminueix en lloc

d'augmentar. Els elements del grup 13 tenen una configuració de la capa de valència externa  $ns^2np^1$  i en perdre un electró els hi queda una configuració esfèrica (semicapa plena,  $ns^2$ ) especialment estable. És per això que presenten una energia d'ionització inferior a l'esperada (tenen “certa tendència” a perdre un electró).

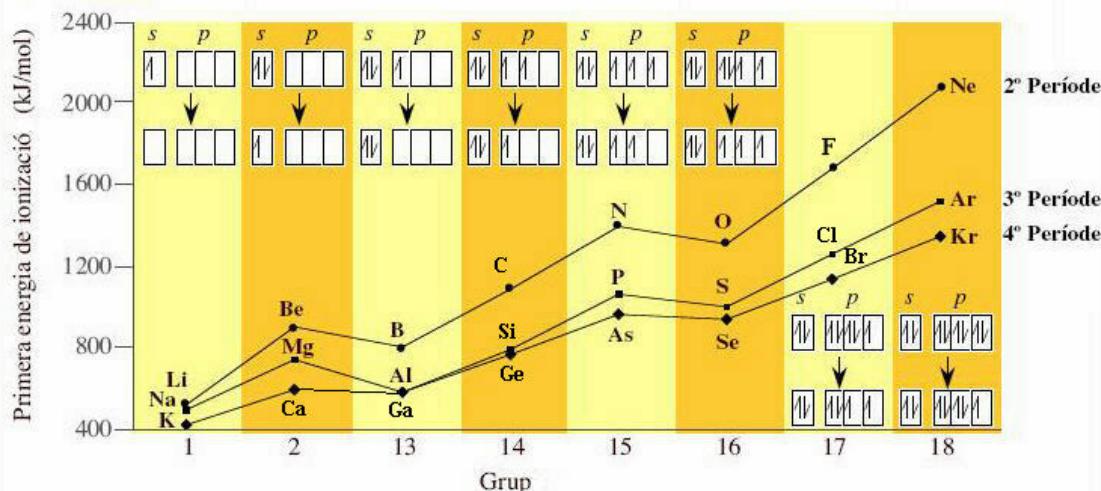


Figura 2.11. Primera energia d'ionització pels elements s i p del 2n, 3r i 4rt períodes.

Figura adaptada de Enlace Químico y Estructura de la Materia. E. de Jesús. Universidad de Alcalá (2003)

Una cosa similar, disminució de la primera energia d'ionització, succeeix en passar del grup 15 al 16. Els elements del grup 15 tenen una configuració de la capa externa de valència esfèrica (semicapa semiplena,  $ns^2np^3$ ), especialment estable, i per tant presentaran una alta primera energia d'ionització (tenen una “certa reticència” a perdre l'electró). En canvi, els elements del grup 16 tenen una configuració de la capa externa de valència  $ns^2np^4$  i si se'ls hi treu un electró arriben a una configuració esfèrica (semicapa semiplena,  $ns^2np^3$ ), especialment estable, i per tant presenten una energia d'ionització inferior a l'esperada (tenen “certa tendència” a perdre un electró).

Sempre costa més energia treure un electró a un ió positiu que a un àtom neutre. A banda de requerir una energia extra per separar o allunyar una càrrega negativa d'una positiva, la càrrega nuclear efectiva sobre l'electró més extern del ió positiu és superior a la de l'electró més extern de l'àtom neutre. És per això que, com es pot observar a la següent taula (Taula 1.1), la segona energia d'ionització és més gran que la primera, la tercera més gran que la segona, etc. També es pot observar que arrencar un electró a una espècie amb configuració de capa tancada (configuració de gas noble) costa molta energia (e.g. primera energia d'ionització de l'He, segona del Li, tercera del Be, etc.).

### Taula 1.1.: Primera, segona, tercera i quarta energies d'ionització

Energies de ionització dels elements del 2 al 5				
Element	Primera	Segona	Tercera	Quarta
He	2372 kJ mol <sup>-1</sup>			
Li	519 kJ mol <sup>-1</sup>	7300 kJ mol <sup>-1</sup>		
Be	900 kJ mol <sup>-1</sup>	1760 kJ mol <sup>-1</sup>	14800 kJ mol <sup>-1</sup>	
B	799 kJ mol <sup>-1</sup>	2420 kJ mol <sup>-1</sup>	3660 kJ mol <sup>-1</sup>	25000 kJ mol <sup>-1</sup>

Taula adaptada de *Enlace Químico y Estructura de la Materia*. E. de Jesús. Universidad de Alcalá (2003)

**Exercici 2.3.** Ordena els següents elements en ordre creixent de la seva primera energia d'ionització: Na, F, I, Cs, Ne.

Resposta: Cs < Na < I < F < Ne

### 2.2.3. Afinitat electrònica

L'afinitat electrònica ( $AE$ ) està directament relacionada amb l'energia que es desprèn en el procés:



Concretament, es defineix l'afinitat electrònica com l'energia que es desprèn, canviada de signe, quan un àtom en estat gasós accepta un electrò.

Per tant un àtom presenta una alta afinitat electrònica quan aquest procés termodinàmic és molt exotèrmic (mentre que l'entalpia associada al procés seria negativa, l' $AE$  es defineix com a positiva).

Com es pot comprovar en la següent figura (Figura 2.12), amb l'excepció dels gasos nobles, els elements amb altes energies d'ionització també presenten altes primeres afinitats electròniques. A diferència del potencial d'ionització, però, les afinitats electròniques poden ser positives (procés termodinàmic exotèrmic) o negatives (procés termodinàmic endotèrmic).

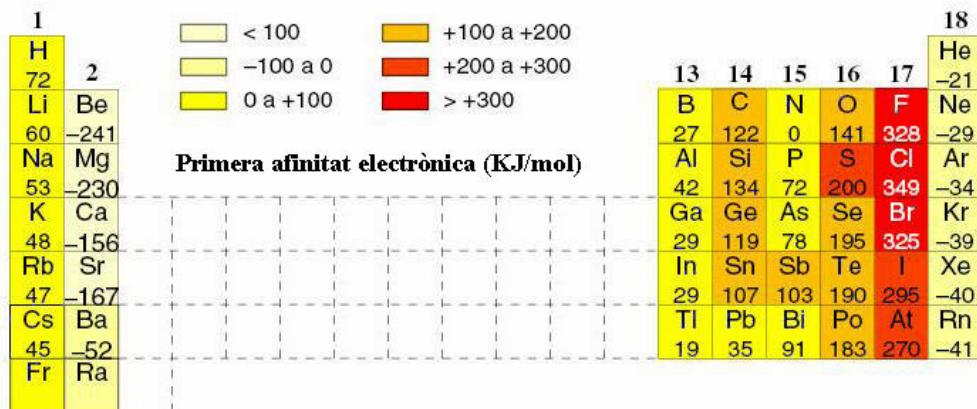


Figura 2.12. Primera afinitat electrònica

Figura adaptada de *Enlace Químico y Estructura de la Materia*. E. de Jesús. Universidad de Alcalá (2003)

Pel que fa al comportament general a la taula periòdica, en baixar en un grup, la primera afinitat electrònica disminueix. Tot i que  $Z^*$  augmenta sobre els orbitals on es situa el nou electró, l'efecte de l'augment de  $n$  és més important. En avançar en un període, la primera afinitat electrònica augmenta ja que augmenta la càrrega nuclear efectiva sobre els orbitals on es situa el nou electró. Existeixen però nombroses irregularitats.

Així, es pot observar que els elements del segon període presenten primeres afinitats electròniques menors que els del tercer període. La causa d'aquesta irregularitat es troba en el petit radi dels elements del segon període. L'arribada d'un nou electró provoca una gran desestabilització per les fortes repulsions interelectròniques. Els elements del tercer període són més grans i permeten la separació espacial dels electrons reduint aquestes repulsions interelectròniques.

La contracció del bloc  $d$ , serveix per explicar la baixa primera afinitat electrònica dels elements del quart període en comparació amb els del cinquè període.

Pel que fa al comportament de la primera afinitat electrònica en avançar en un període, les irregularitats que apareixen es poden justificar atenent a l'estabilitat de les configuracions esfèriques. Així, els elements del grup 2 mostren primeres afinitats electròniques menors que els del grup 1. La causa es troba en el fet que la captació d'un electró per un element del grup 1 està afavorida per l'assoliment d'una configuració esfèrica ( $ns^1 \rightarrow ns^2$ , semicapa completa). Per contra, la captació d'un electró per un element del grup 2 està desfavorida pel trencament d'una configuració esfèrica (semicapa completa,  $ns^2 \rightarrow ns^2np^1$ ). El mateix succeeix en passar del grup 14 al 15 i del grup 17 al grup 18 (gasos nobles). Grup 14 ( $ns^2np^2 \rightarrow ns^2np^3$ , semicapa semicompleta). Grup 15 (semicapa semicompleta,  $ns^2np^3 \rightarrow ns^2np^4$ ). Grup 17 ( $ns^2np^5 \rightarrow ns^2np^6$ , capa complerta). Grup 18 (capa complerta,  $ns^2np^6 \rightarrow ns^2np^6(n+1)s^1$ ).

El concepte d'afinitat electrònica també es pot definir pels ions. L'afinitat electrònica d'un ió positiu és major que la de l'àtom neutre i augmenta en augmentar la càrrega positiva del ió (el procés termodinàmic d'apropar una càrrega negativa a una de positiva és favorable, exotèrmic). L'afinitat electrònica d'un ió negatiu és menor que la de l'àtom neutre (les segones afinitats electròniques sempre són negatives, procés termodinàmic endotèrmic) i disminueix en augmentar la càrrega negativa del ió.

**Taula 1.2.: Primera i segona afinitat electrònica per al O, S i Se.**

Àtom	$AE_1(KJ/mol)$	Procés	$AE_2(KJ/mol)$	Procés
O	142	exotèrmic	- 782	endotèrmic
S	203	exotèrmic	- 588	endotèrmic
Se	200	exotèrmic	- 425	endotèrmic

Fixeu-vos que la segona afinitat electrònica augmenta en baixar en el grup. La causa està relacionada amb la grandària de les espècies i les repulsions interelectròniques.

**Exercici 2.4.** Dels següents parells d'elements, indica quin d'ells presenta una major afinitat electrònica:  
a) F, Cl; b) Cl, Br; c) O, S; d) S, Se

*Resposta:* a) Cl > F; b) Cl > Br; c) S > O; d) S > Se

## 2.2.4. Electronegativitat

L'electronegativitat es defineix com la capacitat d'un àtom, en estat neutre, per atreure els electrons dels enllaços que té amb altres àtoms. L'electronegativitat és un concepte definit pels científics, però no és una propietat mesurable com les energies d'ionització i d'altres propietats atòmiques. És per això que existeixen diverses escales o taules de mesura de l'electronegativitat.

Per poder valorar les electronegativitats dels diferents àtoms, Robert S. Mulliken va proposar que la electronegativitat es podia aproximar com la mitja entre la primera energia d'ionització i la primera afinitat iònica, ja que una alta electronegativitat implica una alta energia d'ionització i una alta afinitat electrònica.

$$\chi_A = N \frac{EI_A + AE_A}{2}$$

On  $N$  és una constant que permet proporcionar el valor màxim d'electronegativitat al fluor ( $\chi_F = 4,0$ ) i si les dades energètiques estan en Kcal/mol val 1/62,5.

Alfred i Rochow van definir l'electronegativitat com la força exercida per la càrrega nuclear efectiva en la perifèria de l'àtom. Suposant que l'àtom és una esfera de radi  $r$ , la força que un àtom exerceix sobre la densitat electrònica d'un altre àtom situat al seu costat és proporcional a  $Z^*/r^2$ , on  $Z^*$  és la càrrega nuclear efectiva sobre l'orbital de valència.

$$\chi = 0.359 \frac{Z^*}{r^2} + 0.744$$

Els coeficients 0.359 i 0.744 fan que els valors obtinguts es corresponguin amb les altres escales quan  $r$  s'expressa en Å.

Posteriorment, Linus C. Pauling va desenvolupar un conjunt de valors d'electronegativitat basant-se en les interrelacions d'energies despreses en la formació d'enllaços per una gran nombre de molècules. Així, per a una molècula AB amb una energia de dissociació del seu enllaç  $D_{AB}$ , la diferència d'electronegativitats entre els seus àtoms es pot expressar com:

$$|\chi_A - \chi_B| = K \sqrt{D_{AB} - \sqrt{D_{AA} D_{BB}}}$$

On  $\sqrt{D_{AA} D_{BB}}$  és la mitja geomètrica de les energies de dissociació dels enllaços a les molècules AA i BB, i  $K$  és una constant de proporcionalitat que pren un valor de 1/30 quan les dades energètiques s'expressen en Kcal/mol.

Les dades de l'electronegativitat de Pauling les teniu en la següent figura.

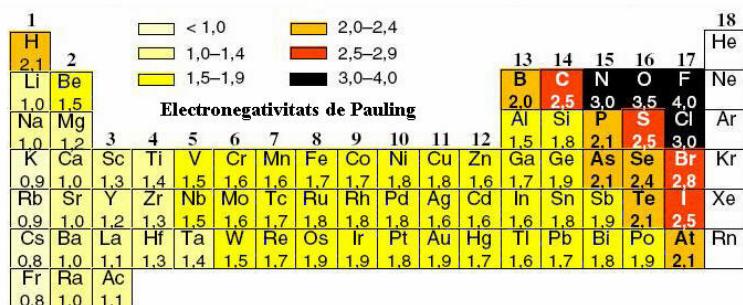


Figura 2.13. Electronegativitats de Pauling

Figura adaptada de Enlace Químico y Estructura de la Materia. E. de Jesús. Universidad de Alcalá (2003)

Altres científics han calculat escales d'electronegativitat utilitzant altres models i dades. Si bé els valors de les diferents escales no són idèntics, les tendències si que ho són. Així per exemple, en la següent figura teniu la representació de les electronegativitats de Pauling en funció del nombre atòmic.

Com es pot observar en la figura anterior, l'electronegativitat augmenta en avançar en un període i disminueix en baixar en un grup de la taula periòdica (té el mateix comportament que les energies d'ionització i l'afinitat electrònica).

En avançar per les sèries de transició l'augment de l'electronegativitat és relativament petit amb alguna irregularitat. El mateix succeeix en les sèries de transició interna. En els grups del bloc  $p$ , igual que passava amb l'energia d'ionització, la disminució de l'electronegativitat no és gaire homogènia, a causa de la diferent capa de valència interna que presenten els elements.

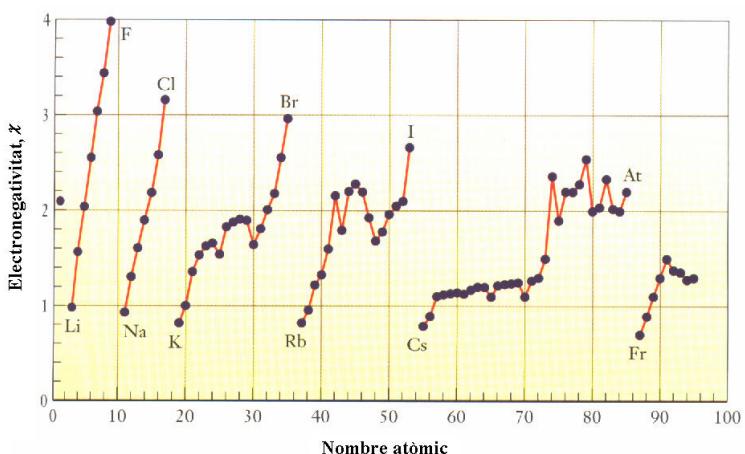


Figura 2.14. Electronegativitats de Mulliken

Figura adaptada de Química. Un proyecto de la American Chemical Society. Ed. Reverté, Barcelona (2005)

**Exercici 2.5.** Per a dos elements, A i B, del mateix període, essent el primer més electronegatiu que el segon, indica quines de les següents afirmacions són correctes:

- A té major energia d'ionització que B
- A té menor afinitat electrònica que B
- B té menor nombre atòmic que A
- El parell d'electrons de l'enllaç entre A i B es troba desplaçat cap a A

Resposta: a), c), d)

## 2.3 València

La valència d'un element és un concepte una mica arcaic però de vegades útil. Es defineix la valència com la relació "Hidrogen/element" en els compostos que formen els elements amb l'hidrogen. En la següent taula, teniu representats els compostos, la valència i la configuració electrònica de valència pels elements del segon període.

**Taula 1.3.: València i configuració electrònica pels elements del segon període**

Element	Li	Be	B	C	N	O	F	He
Compost	LiH	BeH <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	HF	He
València	1	2	3	4	3	2	1	0
Config.	2s 1	2s 2	2p 1 3s 2 2s 1	2p 1 3s 2 2s 1	2p 1 3s 2 2s 1	2p 1 3s 2 2s 1	2p 1 3s 2 2s 1	2p 1 3s 2 2s 1

Fixeu-vos que excepte pel Be, el B i el C, existeix una concordança perfecta entre la valència i els electrons desaparellats en la configuració fonamental dels elements.

Per aquests tres elements, a més, podem construir una configuració electrònica excitada, desaparellant els dos electrons de l'orbital 2s situant-ne un d'ells sobre un orbital 2p buit.

Element	Be*	B*	C*
Compost	BeH <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>4</sub>
València	2	3	4
Configuració	2p 1 3s 2 2s 1	2p 1 1 3s 2 2s 1	2p 1 1 1 3s 2 2s 1

Ara, també per aquests elements existeix una concordança perfecta entre la valència i els electrons desaparellats en la configuració excitada dels elements. Òbviament el procés de desaparellament dels electrons 2s requeriria una aportació d'energia ja que  $E_{2p} > E_{2s}$ , però aquesta energia necessària podria ser "retornada" amb escreix per la formació d'un major nombre d'enllaços amb l'hidrogen. Realment, el procés termodinàmic que permet desaparellar els electrons no és tant senzill i el veureu als següents capítols amb el nom *d'hibridació d'orbitals atòmics*.

Per tant, podem definir la valència d'un element com el nombre d'electrons que té o pot tenir desaparellats. És important no confondre la valència amb la següent propietat atòmica que és l'estat d'oxidació.

## 2.4 Estat d'oxidació

L'estat d'oxidació d'un element és un concepte que té a veure amb la seva electronegativitat, les seves afinitats electròniques i les seves energies d'ionització. De vegades, l'estat d'oxidació es relaciona erròniament amb la valència. Es diu que els diferents estats d'oxidació que pot prendre un element són les diferents valències que mostra en formar compostos. Això, és una degeneració que es fa a posteriori...

es coneixen les estequiometries i d'aquí s'extreuen els estats d'oxidació. Realment, però els estats d'oxidació que poden prendre els elements es poden conèixer a partir de les seves configuracions electròniques.

Anem a mirar les configuracions electròniques dels diferents grups de la taula periòdica.

Els elements alcalins, grup 1, tenen una configuració  $[GN]ns^1$ . Aquests elements presenten energies d'ionització baixes i per tant poden perdre fàcilment un electró donant el catió  $M^+$  amb una configuració electrònica de capa tancada (de gas noble, configuració esfèrica) que és força estable. Així doncs, els elements del grup 1 actuaran invariablement amb l'estat d'oxidació +1.

Els elements alcalinoterris, grup 2, presenten una configuració de semicapa tancada  $[GN]ns^2$ . Si bé aquests elements presenten energies d'ionització majors que els del grup 1, aquestes són encara bastant baixes. És per això que poden perdre dos electrons generant els cations  $M^{2+}$  amb una configuració electrònica de capa tancada (de gas noble, configuració esfèrica) que és força estable. Així doncs, els elements del grup 2 actuaran invariablement amb l'estat d'oxidació +2.

Els elements del grup 13 presenten una configuració de la capa de valència exterior  $[GN]ns^2np^1$ . Seguint els raonaments anteriors, aquests elements tenen tendència a actuar amb l'estat d'oxidació +3 donant cations de tipus  $M^{3+}$ . Això és veritat pels dos elements que no presenten capa interna de valència (B i Al). La presència de les semicapes plenes,  $(n-1)d^{10}$  en el gal·li i l'indi i  $(n-2)f^{14}(n-1)d^{10}$  en el tal·li, fa que la càrrega nuclear efectiva sobre els electrons  $ns^2$  sigui prou elevada per què es perdin amb força més dificultat que l'electró  $np^1$ . En aquestes condicions els tres elements poden actuar amb dos estats d'oxidació +3 i +1. L'aparició d'un estat d'oxidació dues unitats inferior a l'estat d'oxidació "natural" del grup es coneix com *l'efecte del parell inert* ja que l'aparició d'aquest baix estat d'oxidació és causat per les dificultats energètiques per extreure el parell d'electrons  $ns^2$ .

Els elements del grup 14 presenten una configuració de la capa de valència exterior  $[GN]ns^2np^2$ . Com succeïa en el grup anterior, els dos primers elements del grup (C, Si) poden actuar amb estat d'oxidació +4 per pèrdua dels quatre electrons de valència quedant-se amb una configuració de gas noble. El carboni, a més, és l'element del grup que presenta les energies d'ionització i les afinitats electròniques més elevades, i per tant també li és fàcil agafar quatre electrons per obtenir una altra configuració de gas noble actuant amb estat d'oxidació -4 (estat d'oxidació +4 → [He]; estat d'oxidació -4 → [Ne]). El germani i l'estany presenten en la seva capa interna de valència una semicapa plena,  $(n-1)d^{10}$  i el plom una  $(n-2)f^{14}(n-1)d^{10}$ . Com en el grup anterior això fa que a més de l'estat d'oxidació +4 puguin actuar amb el +2.

Els elements del grup 15 presenten una configuració de la capa de valència exterior  $[GN]ns^2np^3$ . L'estat d'oxidació +5 significa la pèrdua dels cinc electrons de valència produint una configuració de gas noble. Tots els elements, a més, poden captar 3 electrons produint també una configuració de gas noble. Per tant l'estat d'oxidació -3 també és possible (especialment pels elements més lleugers). Finalment, sobretot pels elements més pesants del grup, es pot arribar a una configuració esfèrica

perdent els tres electrons  $np$  ( $[GN]ns^2(n-2)f^{14}(n-1)d^{10}$ ) i actuant amb l'estat d'oxidació +3.

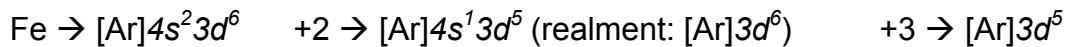
Un cop arribats al grup 16 (elements calcògens), donada la seva configuració electrònica,  $[GN]ns^2np^4$ , és més fàcil captar dos electrons per arribar a la configuració de gas noble que perdre els sis electrons de valència. Així, els elements més lleugers actuaran habitualment amb estat d'oxidació -2. Tot i això, excepte per l'oxigen, també es possible l'estat d'oxidació +6, encara que rarament. Com en el cas del grup anterior, es pot arribar a una configuració esfèrica perdent els quatre electrons  $np$  ( $[GN]ns^2(n-2)f^{14}(n-1)d^{10}$ ) i actuant amb l'estat d'oxidació +4.

Segons la configuració electrònica dels halògens (grup 17),  $[GN]ns^2np^5$ , l'estat d'oxidació més habitual serà el -1, ja que captant un sol electró s'arriba a una configuració de gas noble. A mesura que es baixa en el grup, però, també podem anar trobant els estats d'oxidació +3 ( $[GN]ns^1(n-2)f^{14}(n-1)d^{10}np3$ ), +5 ( $[GN]ns^2(n-2)f^{14}(n-1)d^{10}$ ), fins i tot el +7 ( $[GN](n-2)f^{14}(n-1)d^{10}$ ).

Pel que fa a les sèries de transició, la situació és més variable. Així del grup 3 al grup 7, els estats d'oxidació més comuns corresponen a la perduda de part o de tots els electrons de valència per adoptar configuracions esfèriques, e.g:



A partir del grup 8 ja no és fàcil perdre tots els electrons per aconseguir la configuració de gas noble i només s'acostumen a perdre'n alguns per arribar a configuracions esfèriques, e.g:



Tal i com es pot observar per l'estat d'oxidació +4 del manganès i l'estat +2 del ferro, les configuracions esfèriques pels metalls de transició, de vegades, no són obvies.

## APPÈNDIX

### Què cal saber?

- Quin és el concepte de mida atòmica.
- Quins són els conceptes termoquímics de potencial d'ionització i d'afinitat electrònica.
- Que l'electronegativitat no és una propietat mesurable, que és un índex indicador de la capacitat de captar electrons per part d'un element.
- Que hi ha diverses escales d'electronegativitat, la més comuna de les quals és la de Pauling.
- Com varien les propietats atòmiques i iòniques en un grup, període o, en alguns casos, al llarg d'una sèrie isoelectrònica.
- Que l'estabilitat addicional de les capes plenes o semiplenes moltes vegades permeten justificar el comportament de variació d'una propietat en un període.
- La diferència conceptual entre valència i estat d'oxidació

### Què cal saber fer?

- Justificar com varien les propietats atòmiques i iòniques en un grup, període o sèrie isoelectrònica.
- Justificar con varien aquestes propietats en base a conceptes com les regles de Slater, la regla de Hund o la mida atòmica, entre altres.
- Interpretar els conceptes termodinàmics de potencial d'ionització i d'afinitat electrònica, així com les respectives equacions termoquímiques.
- Saber interpretar el signe de l'afinitat electrònica.
- Saber determinar la valència i els estats d'oxidació dels elements.
- 

### Paraules clau:

- Grup, període i bloc
- Definicions de la 'mida' atòmica: radis covalent, iònic, metàl·lic
- Les propietats periòdiques i la seva variació en la Taula Periòdica:
- Dimensions atòmiques i iòniques
- Energia d'ionització
- Afinitat electrònica
- Electronegativitat
- València
- Estats d'oxidació
- Sèries isoelectròniques

## Altres lectures recomanades

### Llibres de text:

1. David W. Oxtoby | H. Pat Gillis | Laurie J. Butler. *Principles of Modern Chemistry*, Hybrid Edition 8th Edition; 2015; ISBN-13: 9781305395893 | ISBN-10: 1305395891 Tot i que es tracti de un llibre en anglès, té la part d'estructura atòmica molt ben explicada amb gràfics molt més que correctes, sobretot la part de orbitals atòmics.
2. Atkins, P. W. *General Chemistry*. New York: Scientific American Books, 1989. Consulteu el capítol de composició de la matèria i el de l'estructura de l'àtom d'hidrogen. Especialment hi podeu trobar informació sobre els nombres quàntics i l'estructura dels orbitals.
3. Atkins, P.; Jones, L. *Principios de Química*. Buenos Aires: Editorial Médica Panamericana, 2006. Consulteu el capítol 1 («Los átomos: el mundo cuántico»). Prèviament també es pot consultar l'apartat de fonaments (de les pàgines introductòries F13 a F22). En aquest llibre no s'expliquen les regles de Slater. El tema sobre la taula periòdica es troba entre les pàgines 30 i 43.
4. American Chemical Society. *Química. Un proyecto de la ACS*. Barcelona: Reverté, 2005. Consulteu el capítol 4 («Estructura atómica»). També es pot consultar el capítol 3 («El origen de los átomos»). En aquest llibre no s'expliquen les regles de Slater, però conté material addicional penjat a Internet.
5. Colacio, E. *Fundamentos de enlace y estructura de la materia*. Madrid: Grupo Anaya, 2004. Un bon llibre amb continguts de la primera part de l'assignatura. El seu contingut remarcà els aspectes més importants de la matèria. Pot ser recomanable fer una primera lectura del capítol corresponent abans de llegir aquests apunts. En aquest llibre no s'expliquen les regles de Slater. En canvi, es comenten el principi d'exclusió de Pauli, el procés *Aufbau* i la regla de màxima multiplicitat de Hund.
6. Petrucci, R. H.; Harwood, W. S.; Herring, F. G. *Química General*. Madrid: Prentice Hall, 2002. En el tema 9 es tracta l'estructura de la taula periòdica des del punt de vista de l'organització dels nombres quàntics i de les configuracions electròniques. En el tema 10 es presenta l'estudi de la variació de les propietats atòmiques.
7. Centellas, F.; Brillas, E.; Domènech, X.; Bastida, R. M. *Fonaments d'estructura atòmica i de l'enllaç químic*. Barcelona: Publicacions de la Universitat de Barcelona: Barcanova, 1992. Un llibre de text amb continguts dels temes 1 i 2.
8. Mó, O.; Yáñez, M. *Enlace químico y estructura molecular*. Barcelona: J. M. Bosch Editor, 2000. Un llibre de text amb continguts dels temes 1 i 2.
9. Costa, J. M.; Lluch, J. M.; Pérez, J. J. *Química. Estructura de la matèria*. Barcelona: Encyclopédia catalana, 1993. (Biblioteca Universitària) El capítol 1 tracta sobre aspectes de la teoria prequàntica. Consulteu-ne el capítol 5 per al tema dels àtoms polielectrònics. Consulteu el capítol 6 («Periodicitat i propietats dels elements»), els gràfics del qual també són prou il·lustratius.

## Articles, altres llibres,...

- Asimov, Isaac. *Breve historia de la química*. Madrid: Alianza Editorial, 1996.
- Asimov, Isaac. *La búsqueda de los elementos*. Barcelona: Plaza & Janes, 1986. Obra original de 1962. Explica les investigacions fetes per l'home en els darrers 2.500 anys per tal d'identificar la composició de la matèria i l'univers. Es fa una exposició històrica des de Tales de Milet fins a l'era moderna, des de l'alquímia (conversió del plom en or) fins al ciclotró, de màgia i engany i de ciència. Es parla de Lavoisier, Mendeleev, el matrimoni Curie, etc.
- Llibre de divulgació: Lozano Leyva, Manuel. *De Arquímedes a Einstein: los diez experimentos más bellos de la física*. Barcelona; Madrid: Debate, 2005. (Col·lecció Arena Abierta) ISBN: 8483066130 Es repassa la llista dels 10 experiments més bonics de la física, segons una enquesta a 200 científics. Es repassen els experiments d'Arquimedes, Eratòstenes, Galileu, Newton, Cavendish, Young (caràcter ondulatori de la llum), Foucault, Millikan (determinació de la unitat de càrrega elèctrica), Rutherford (descobriment del nucli atòmic) i altres experiments fonamentals de la mecànica quàntica (Einstein, Bohr, De Broglie, Heisenberg...).
- Jensen, William B. «The Origins of the Symbols A and Z for Atomic Weight and Number». *Journal of Chemical Education* (desembre 2005), 82(12), 1764.
- Roundy, Willard H. Jr. «What Is an Element?». *Journal of Chemical Education* (setembre 1989), 66(9), 729-730.
- Ringnes, Vivi. «Origin of the Names of Chemical Elements». *Journal of Chemical Education* (setembre 1989), 66(9), 731-738.
- Dutch, Steven I. «Periodic Tables of Elemental Abundance». *Journal of Chemical Education* (març 1999), 76(3), 356-358.

## **Material addicional**

- Exercicis d'autoavaluació: [http://iqc.udg.es/~emili/docent/eqem/auto\\_web/](http://iqc.udg.es/~emili/docent/eqem/auto_web/)
- Informació sobre la taula periòdica: <http://www.webelements.com/>.
- Es recomana veure la pel·lícula *¿Y tu qué sabes?* (*What the bleep do we Know?*). És un film que es qüestiona el concepte de *realitat* a partir de la concepció microscòpica i quàntica dels sistemes físics. *Directors:* Mark Vicente, William Arntz, Betsy Chasse. *Actors:* Marlee Matlin (Amanda), Elaine Hendrix (Jennifer), John Ross Bowie (Elliot), Robert Bailey Jr. (Reggie), Barry Newman (Frank). *Intervencions:* David Albert (físic), Joseph Dispensa (neuròleg), Amit Goswami (físic), John Hagelin (físic), Stuart Hammeroff (metge anestesista), Dr. Micael Ledwith (professor de Teologia), Daniel Monti (psiquiatre). Any 2004. 108 minuts. *Productora:* Lord of the Wind Films. USA. <http://www.whatthebleep.com>. Distribuïdors a Espanya: Karma Films i Isaan Entertainment.