

Continguts i Pautes

Sessió de teoria del 17/05/2021

Contingut

De: 6.1.1 La llei periòdica
Fins: 6.1.2.2 Les dues primeres regles
de *Fajans* i la teoria àcid-base de *Pearson*

Pautes

De: exercici 6.1
Fins: exercici 6.3

Alfonso Polo Ortiz
Departament de Química (Química Inorgànica)
Universitat de Girona



© Alfonso Polo Ortiz [Nom del titular dels drets d'explotació], 2021
Els continguts d'aquest document (excepte textos i imatges no creats per l'autor)
estan subjectes a la llicència de Creative Commons: [Reconeixement-
NoComercial-CompartirIgual 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Exercici 6.1. Mitjançant les *regles d'Slater*, calcula pels primers 5 elements del grup 2:

- a) la càrrega nuclear efectiva sobre els electrons de la capa de valència
- b) l'energia dels electrons de valència en eV

Dades: $Z_{\text{Be}} = 4$, $Z_{\text{Mg}} = 12$, $Z_{\text{Ca}} = 20$, $Z_{\text{Sr}} = 38$, $Z_{\text{Ba}} = 56$

Resposta: a) $Z^*_{(2s2p)} = 1.95$, $Z^*_{(3s3p)} = 2.85$, $Z^*_{(4s4p)} = 2.85$, $Z^*_{(5s5p)} = 2.85$, $Z^*_{(6s6p)} = 2.85$; b) $E_{(2s2p)} = -12.93$, $E_{(3s3p)} = -12.27$, $E_{(4s4p)} = -8.07$, $E_{(5s5p)} = -6.90$, $E_{(6s6p)} = -6.26$

Recordem del tema 1 de l'assignatura: Àtoms polieletrònics

Influència de l'apantallament dels electrons interns

Càlcul de les càrregues nuclears efectives: *Regles d'Slater*

$$Z_i^* = Z - S_i$$

- 1 S'ordena la configuració electrònica de l'àtom de la següent manera:

$(1s)(2s2p)(3s3p)(3d)(4s4p)(4d)(4f)(5s5p)(5d)(5f)(6s6p)... \text{ etc.}$

- 2 L'apantallament, S_i , per a un orbital associat amb algun dels grups anteriors és la suma de les següents contribucions:

- (a) Zero per als electrons de grups situats a la dreta del grup considerat
- (b) 0,35 per cada electró del mateix grup que el considerat (0,30 si és un grup $1s$)
- (c) Per orbitals s o p , 0,85 per als electrons situats en el nivell $n-1$ i 1,00 per cada electró més intern. Per orbitals d o f , 1,00 per a tots els electrons més interns



John C. Slater
Oregon State
University's Special
Collections

Exercici 6.1. Mitjançant les *regles d'Slater*, calcula pels primers 5 elements del grup 2:

- a) la càrrega nuclear efectiva sobre els electrons de la capa de valència
- b) l'energia dels electrons de valència en eV

Dades: $Z_{\text{Be}} = 4$, $Z_{\text{Mg}} = 12$, $Z_{\text{Ca}} = 20$, $Z_{\text{Sr}} = 38$, $Z_{\text{Ba}} = 56$

Resposta: a) $Z^*_{(2s2p)} = 1.95$, $Z^*_{(3s3p)} = 2.85$, $Z^*_{(4s4p)} = 2.85$, $Z^*_{(5s5p)} = 2.85$, $Z^*_{(6s6p)} = 2.85$; b) $E_{(2s2p)} = -12.93$, $E_{(3s3p)} = -12.27$, $E_{(4s4p)} = -8.07$, $E_{(5s5p)} = -6.90$, $E_{(6s6p)} = -6.26$

Àtoms polieletrònics

Influència de l'apantallament dels electrons interns

Àtom amb n electrons

Energia d'un orbital, i $E_i = -13.6 \frac{(Z_i^*)^2}{(n_i)^2} \text{ (eV)}$ Energia de l'àtom $E = -13.6 \sum_{i=1}^{i=n} \frac{(Z_i^*)^2}{(n_i)^2} \text{ (eV)}$

Correcció semiempírica $E_i = -13.6 \frac{(Z_i^*)^2}{(n_i^*)^2} \text{ (eV)}$

n	1	2	3	4	5	6
n^*	1	2	3	3.7	4.0	4.2

Exercici 6.1. Mitjançant les *regles d'Slater*, calcula pels primers 5 elements del grup 2:

- a) la càrrega nuclear efectiva sobre els electrons de la capa de valència
- b) l'energia dels electrons de valència en eV

Dades: $Z_{\text{Be}} = 4$, $Z_{\text{Mg}} = 12$, $Z_{\text{Ca}} = 20$, $Z_{\text{Sr}} = 38$, $Z_{\text{Ba}} = 56$

Resposta: a) $Z^*_{(2s2p)} = 1.95$, $Z^*_{(3s3p)} = 2.85$, $Z^*_{(4s4p)} = 2.85$, $Z^*_{(5s5p)} = 2.85$, $Z^*_{(6s6p)} = 2.85$; b) $E_{(2s2p)} = -12.93$, $E_{(3s3p)} = -12.27$, $E_{(4s4p)} = -8.07$, $E_{(5s5p)} = -6.90$, $E_{(6s6p)} = -6.26$

a)

Be: $Z = 4$; $1s^2 2s^2$; $(1s)^2 (2s2p)^2$

$$Z^*_{(2s2p)} = 4 - [(1 \times 0.35) + (2 \times 0.85)] = 1.95$$

Mg: $Z = 12$; $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$; $(1s)^2 (2s2p)^8 (3s3p)^2$

$$Z^*_{(3s3p)} = 12 - [(1 \times 0.35) + (8 \times 0.85) + (2 \times 1)] = 2.85$$

Ca: $Z = 20$; $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$; $(1s)^2 (2s2p)^8 (3s3p)^8 (3d)^0 (4s4p)^2$

$$Z^*_{(4s4p)} = 20 - [(1 \times 0.35) + (8 \times 0.85) + (10 \times 1)] = 2.85$$

Sr: $Z = 38$; $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2$;
 $(1s)^2 (2s2p)^8 (3s3p)^8 (3d)^{10} (4s4p)^8 (4d)^0 (4f)^0 (5s5p)^2$

$$Z^*_{(5s5p)} = 38 - [(1 \times 0.35) + (8 \times 0.85) + (28 \times 1)] = 2.85$$

Ba: $Z = 56$; $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2$;
 $(1s)^2 (2s2p)^8 (3s3p)^8 (3d)^{10} (4s4p)^8 (4d)^{10} (4f)^0 (5s5p)^8 (5d)^0 (5f)^0 (6s6p)^2$

$$Z^*_{(6s6p)} = 56 - [(1 \times 0.35) + (8 \times 0.85) + (46 \times 1)] = 2.85$$

Exercici 6.1. Mitjançant les *regles d'Slater*, calcula pels primers 5 elements del grup 2:

- a) la càrrega nuclear efectiva sobre els electrons de la capa de valència
- b) l'energia dels electrons de valència en eV

Dades: $Z_{\text{Be}} = 4$, $Z_{\text{Mg}} = 12$, $Z_{\text{Ca}} = 20$, $Z_{\text{Sr}} = 38$, $Z_{\text{Ba}} = 56$

Resposta: a) $Z^*_{(2s2p)} = 1.95$, $Z^*_{(3s3p)} = 2.85$, $Z^*_{(4s4p)} = 2.85$, $Z^*_{(5s5p)} = 2.85$, $Z^*_{(6s6p)} = 2.85$; b) $E_{(2s2p)} = -12.93$, $E_{(3s3p)} = -12.27$, $E_{(4s4p)} = -8.07$, $E_{(5s5p)} = -6.90$, $E_{(6s6p)} = -6.26$

b)

$$\text{Be: } E_{(2s2p)} = -13.6 \frac{(Z^*_{(2s2p)})^2}{(n^*_{(2s2p)})^2} = -13.6 \frac{(1.95)^2}{(2)^2} = -12.93 \text{ eV}$$

$$\text{Mg: } E_{(3s3p)} = -13.6 \frac{(Z^*_{(3s3p)})^2}{(n^*_{(3s3p)})^2} = -13.6 \frac{(2.85)^2}{(3)^2} = -12.27 \text{ eV}$$

$$\text{Ca: } E_{(4s4p)} = -13.6 \frac{(Z^*_{(4s4p)})^2}{(n^*_{(4s4p)})^2} = -13.6 \frac{(2.85)^2}{(3.7)^2} = -8.07 \text{ eV}$$

$$\text{Sr: } E_{(5s5p)} = -13.6 \frac{(Z^*_{(5s5p)})^2}{(n^*_{(5s5p)})^2} = -13.6 \frac{(2.85)^2}{(4)^2} = -6.90 \text{ eV}$$

$$\text{Ba: } E_{(6s6p)} = -13.6 \frac{(Z^*_{(6s6p)})^2}{(n^*_{(6s6p)})^2} = -13.6 \frac{(2.85)^2}{(4.2)^2} = -6.26 \text{ eV}$$

Exercici 6.2. Pel BeF_2 , MgF_2 i CaF_2

- a) calcula la densitat de càrrega elèctrica i el potencial iònic dels cations.
b) determina quin d'ells presenta una estructura covalent de tipus quars, quin una estructura iònica de tipus rutil i quin una estructura iònica de tipus fluorita.

Dades: $r_{\text{Be}^{2+}} = 27 \text{ pm}$, $r_{\text{Mg}^{2+}} = 72 \text{ pm}$, $r_{\text{Ca}^{2+}} = 100 \text{ pm}$, $e = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

Resposta: a) $\rho_{\text{Be}^{2+}} = 3886.1 \text{ C/mm}^3$, $\rho_{\text{Mg}^{2+}} = 204.9 \text{ C/mm}^3$, $\rho_{\text{Ca}^{2+}} = 79.5 \text{ C/mm}^3$; $\Phi_{\text{Be}^{2+}} = 74.1 \text{ cee/nm}$, $\Phi_{\text{Mg}^{2+}} = 27.8 \text{ cee/nm}$, $\Phi_{\text{Ca}^{2+}} = 20.0 \text{ cee/nm}$. b) BeF_2 tipus quars, MgF_2 tipus rutil, CaF_2 tipus fluorita.

a)

$$\begin{aligned} \text{BeF}_2: \rho_{\text{Be}^{2+}} &= \frac{q_{\text{Be}^{2+}}}{V_{\text{Be}^{2+}}} = \frac{2 \times 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}}{\frac{4}{3}\pi \left(27 \text{ pm} \frac{1 \text{ mm}}{10^9 \text{ pm}}\right)^3} = 3886,1 \frac{\text{C}}{\text{mm}^3} \\ \text{MgF}_2: \rho_{\text{Mg}^{2+}} &= \frac{q_{\text{Mg}^{2+}}}{V_{\text{Mg}^{2+}}} = \frac{2 \times 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}}{\frac{4}{3}\pi \left(72 \text{ pm} \frac{1 \text{ mm}}{10^9 \text{ pm}}\right)^3} = 204,9 \frac{\text{C}}{\text{mm}^3} \\ \text{CaF}_2: \rho_{\text{Ca}^{2+}} &= \frac{q_{\text{Ca}^{2+}}}{V_{\text{Ca}^{2+}}} = \frac{2 \times 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}}{\frac{4}{3}\pi \left(100 \text{ pm} \frac{1 \text{ mm}}{10^9 \text{ pm}}\right)^3} = 79,5 \frac{\text{C}}{\text{mm}^3} \end{aligned}$$

$$\Phi = \frac{Z_{\text{Be}^{2+}}^+}{r_{\text{Be}^{2+}}} = \frac{2 \text{ cee}}{27 \text{ pm} \frac{1 \text{ nm}}{10^3 \text{ pm}}} = 74,1 \frac{\text{cee}}{\text{nm}}$$

$$\Phi = \frac{Z_{\text{Mg}^{2+}}^+}{r_{\text{Mg}^{2+}}} = \frac{2 \text{ cee}}{72 \text{ pm} \frac{1 \text{ nm}}{10^3 \text{ pm}}} = 27,8 \frac{\text{cee}}{\text{nm}}$$

$$\Phi = \frac{Z_{\text{Ca}^{2+}}^+}{r_{\text{Ca}^{2+}}} = \frac{2 \text{ cee}}{100 \text{ pm} \frac{1 \text{ nm}}{10^3 \text{ pm}}} = 20,0 \frac{\text{cee}}{\text{nm}}$$

Exercici 6.2. Pel BeF_2 , MgF_2 i CaF_2

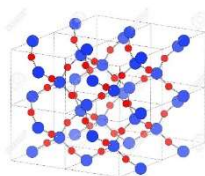
- a) calcula la densitat de càrrega elèctrica i el potencial iònic dels cations.
b) determina quin d'ells presenta una estructura covalent de tipus quars, quin una estructura iònica de tipus rutil i quin una estructura iònica de tipus fluorita.

Dades: $r_{\text{Be}^{2+}} = 27 \text{ pm}$, $r_{\text{Mg}^{2+}} = 72 \text{ pm}$, $r_{\text{Ca}^{2+}} = 100 \text{ pm}$, $e = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

Resposta: a) $\rho_{\text{Be}^{2+}} = 3886.1 \text{ C/mm}^3$, $\rho_{\text{Mg}^{2+}} = 204.9 \text{ C/mm}^3$, $\rho_{\text{Ca}^{2+}} = 79.5 \text{ C/mm}^3$; $\Phi_{\text{Be}^{2+}} = 74.1 \text{ cee/nm}$, $\Phi_{\text{Mg}^{2+}} = 27.8 \text{ cee/nm}$, $\Phi_{\text{Ca}^{2+}} = 20.0 \text{ cee/nm}$. b) BeF_2 tipus quars, MgF_2 tipus rutil, CaF_2 tipus fluorita.

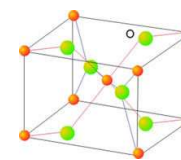
Quars (SiO_2): $\text{NC}(\text{Si}^{4+}) = 4$

$r_{\text{Si}^{4+}}(\text{Pauling}) = 41 \text{ pm}$



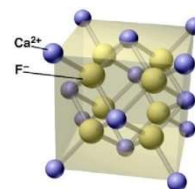
Rutil (TiO_2): $\text{NC}(\text{Ti}^{4+}) = 6$

$r_{\text{Ti}^{4+}}(\text{Pauling}) = 68 \text{ pm}$



Fluorita (CaF_2): $\text{NC}(\text{Ca}^{2+}) = 8$

$r_{\text{Ca}^{2+}}(\text{Pauling}) = 99 \text{ pm}$



Els nombre de coordinació dels cations depenen de la seva mida

b)

- Be^{2+} : $\text{NC} = 4$

BeF_2 : estructura del quars (covalent)

$r_{\text{Be}^{2+}}(\text{Pauling}) = 31 \text{ pm}$

- Mg^{2+} : $\text{NC} = 6$

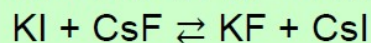
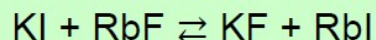
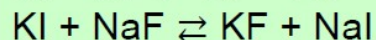
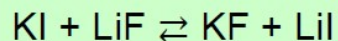
MgF_2 : estructura del rutil (iònica)

$r_{\text{Mg}^{2+}}(\text{Pauling}) = 65 \text{ pm}$

- Ca^{2+} : $\text{NC} = 8$

CaF_2 : estructura de la fluorita (iònica)

Exercici 6.3. Cap a on estan desplaçats els següents equilibris?



Resposta: $\leftarrow \leftarrow \rightarrow \rightarrow$

Teoria àcid base de *Pearson*

AD prefereix a BD (poca deformació dels núvols electrònics)

Interacció preferentment electrostàtica (iònica)

AT prefereix a BT (molta deformació dels núvols electrònics)

Interacció preferentment covalent

Àcids

Bases

Li^+ : dur

K^+ : tou

Na^+ : dur

K^+ : tou

K^+ : dur

Rb^+ : tou

K^+ : dur

CS^+ : tou



F^- : dur

I^- : tova