

A Lei Periódica de Mendeleléiev

D. I. Mendeléiev ⁽⁷⁾ (1834-1907) presentou a primeira versión da súa **táboa periódica** en marzo de 1869 (ver figura). Nela os elementos químicos coñecidos até daquela (63) estaban ordenados en columnas verticais **segundo a súa masa atómica crecente** (aínda que tamén concedía moita importancia á **valencia**, ou capacidade de combinación). A ordenación proposta permitía observar que os elementos con propiedades químicas análogas quedaban dispostos en filas horizontais (as táboas periódicas actuais están invertidas respecto á orixinal: os elementos quimicamente similares están situados en columnas verticais). Observando a táboa é doado decatarse de que as propiedades químicas dos elementos se repiten, o que levou a Mendeleiev a enunciar o que el chamou Lei Periódica dos Elementos Químicos:

"As propiedades dos elementos son función periódica das súas masas atómicas"

A táboa presentaba algunhas conclusións notábeis:

- Sete elementos van marcados cun signo de interrogación para indicar que a masa atómica que lles é outorgada debía de ser incorrecta, ***xa que as súas propiedades químicas non son correspondentes ao lugar que ocupan***. Considerando isto, Mendeléiev altera a orden crecente das masas atómicas nas parellas: Te (128?) - I (127), Hg (200) - Au (197?) e Bi (210?) - (Tl 204).
- ***Son incluídos catro elementos aínda descoñecidos***, aos que asigna as masas atómicas de 45 (eka-boro), 68 (eka-aluminio), 70 (eka-silicio) e 180, elementos dos que predi con gran precisión moitas das súas propiedades físico-químicas.
- Curiosamente coloca xuntos o Ni e o Co, ao considerar que teñen as mesmas propiedades e idéntica masa atómica. Porén, rodio (Rh) e rutenio (Ru), son situados en lugares diferentes pese a ter a mesma masa atómica (104.4)

Tabla periódica original de Mendeleiev (1869)

I	II	III	IV	V	VI
			Ti = 50	Zr = 90	? = 180
			V = 51	Nb = 94	Ta = 182
			Cr = 52	Mo = 96	W = 186
			Mn = 55	Rh = 104,4	Pt = 197,4
			Fe = 56	Ru = 104,4	Ir = 198
			Ni = Co = 59	Pd = 106,6	Os = 199
H = 1			Cu = 63,4	Ag = 108	Hg = 200
	Be = 9,4	Mg = 9,4	Zn = 65,2	Cd = 112	
	B = 11	Al = 27,4	? = 68	Ur = 116	Au = 197 ?
	C = 12	Si = 28	? = 70	Sn = 118	
	N = 14	P = 31	As = 75	Sb = 122	Bi = 210 ?
	O = 16	S = 32	Se = 79,4	Te = 128 ?	
	F = 19	Cl = 35,5	Br = 80	I = 127	
Li = 7	Na = 23	K = 39	Rb = 85,4	Cs = 133	Tl = 204
		Ca = 40	Sr = 87,6	Ba = 137	Pb = 207
		? = 45	Ce = 92		
		? Er = 56	La = 94		
		? Yt = 60	Di = 95		
		? In = 75,6	Th = 118 ?		

Elementos con idéntica masa atómica (pointing to Ni = Co = 59)

Orde alterada (pointing to Te = 128 ?)

Masa atómicas consideradas incorrectas (pointing to ? Er = 56, ? Yt = 60, ? In = 75,6)

Elementos non descubertos (pointing to Di = 95)

O Didimio era considerado como un elemento. Posteriormente demostrouse que era unha mestura de Pr e Nd

¹⁰Biografía de D.I. Mendeleiev en **FisQuiWeb**: <http://bit.ly/16mUfMA>

O máis sorprendente da tábla periódica tal vez fose a súa capacidade para predicir, non só a existencia de elementos aínda non descubertos (eka-boro, eka-silicio e eka-alumínio), senón de establecer cunha precisión asombrosa a maior parte das súas propiedades (ver táboa).

Tamén é importante o feito de que Mendeleiev altere a orde establecida pola masa atómica (Te- I) para situar os elementos no lugar que lles corresponde de acordo coas súas propiedades químicas, dando prioridade a estas fronte á masa atómica.

Isto implica o recoñecemento (non explícito) de que a lei periódica non era tal, e que a periodicidade nas propiedades podería obedecer a outra causa aínda descoñecida.

Comparación entre as propiedades predicidas para o Eka-silicio (1871) e as encontradas para o Xermanio (1886)		
	Eka-silicio	Xermanio
Masa atómica	72	72,61
Densidade (g/cm ³)	5,5	5,35
T. fusión (°C)	Alto	947
Cor	Gris	Gris
Óxido	EsO ₂ Refractario d =4,7 g/cm ³ Debilmente básico	GeO ₂ Refractario d =4,7 g/cm ³ Debilmente básico
Cloruro	EsCl ₄ T. ebul <100°C d =1,9 g/cm ³	GeCl ₄ T. ebul: 83,1 °C d =1,88 g/cm ³

A actual clasificación periódica

A táboa periódica actual data de 1944 e incorpora elementos descoñecidos na época de Mendeléiev (gases nobres, lantánidos e actínidos) e é atribuída a **Seaborg** (1912-1999).

- **Ordena os elementos de acordo co seu número atómico.**

As propiedades dos elementos son función periódica do seu número atómico, Z (Moseley, 1913). O número atómico coincide co número de protóns do núcleo e, para átomos neutros, co de electróns da nube electrónica. ***Como o comportamento químico dun átomo depende da disposición dos electróns na capa máis externa (capa de valencia), todos os elementos dun grupo teñen propiedades químicas comúns ao teren unha configuración electrónica similar na súa capa de valencia.***

- ***A periodicidade nas propiedades químicas é debida, polo tanto, á repetición das estruturas electrónicas da capa de valencia.***
- Tanto os lantánidos como os actínidos son considerados incluídos nas casas 57 e 89, respectivamente.
- O primeiro elemento, o hidróxeno, aínda que ten unha estrutura na súa capa de valencia similar á dos alcalinos, o seu comportamento químico non se parece nada ao destes metais. A súa localización na táboa é problemática.
- Os elementos do primeiro grupo de transición (grupo 3) teñen a configuración (n-1)d¹ ns², pero debido a que a enerxía dos orbitais "d" e "f" é moi parecida, teñen esa configuración tanto La e Ac como Lu e Lr, razón pola que este grupo está integrado nunhas táboas por **Sc, Y, La e Ac** e, noutras, por **Sc, Y, Lu e Lr**.



H.G.J. Moseley (1887-1915)

Introduciu o concepto de número atómico (Z) ao que identificou co número de cargas positivas do núcleo.

Deduciu que as propiedades dos elementos dependían de Z.

Morreu aos 28 anos na batalla de Gallipoli (Turquía).

Configuración da última capa (n é o número da última capa, coincide co número do período):

- **Alcalinos:** ns^1
- **Alcalino-térreos:** ns^2
- **Grupo do B:** ns^2p^1
- **Grupo do C:** ns^2p^2
- **pnictóxenos:** ns^2p^3
- **Calcóxenos:** ns^2p^4
- **Halóxenos:** ns^2p^5
- **Gases nobres:** ns^2p^6 (agás o He)

Unha liña quebrada separa, aproximadamente, os **metais** (que se sitúan á esquerda da liña) e os **non metais** (á dereita).

Os gases (trama vertical) concéntranse á dereita do S.P

1	H																	He
2	Li	Be																Ne
3																		Ar
4			Sc															Kr
5			Y															Xe
6			La(Lu)															Rn
7			Ac(Lr)															

A constitución do grupo 3 é problemática. A presenza de orbitais "d" e "f" de enerxía moi parecida fai que dous elementos dos períodos 6 e 7 presenten a estrutura electrónica propia do grupo.

- Os gases nobres teñen unha estrutura electrónica especialmente estábel que se corresponde con oito electróns na súa última capa: ns^2p^6 (excepto o He que ten dous).
- Todos os elementos tenden a adquirir a estrutura de gas nobre. Para iso tratan de captar ou perder electróns.
- Os elementos, como os halóxenos ou os calcóxenos, aos que lles faltan solamente un ou dous electróns para adquirir a configuración de gas nobre, teñen moita tendencia a captar electróns e se transformaren en ións con carga negativa. **Dise que son moi electronegativos. En xeral os non metais son elementos electronegativos e tenden a captar electróns para dar ións negativos.**
- Os elementos, como os alcalinos ou os alcalinotérreos, que están moi afastados da configuración do gas noble seguinte, perden facilmente un ou dous electróns e adquiren a configuración electrónica do gas nobre anterior. Polo tanto, mostrarán moita tendencia a formar ións con carga positiva. **Dise que son moi pouco electronegativos. En xeral os metais son pouco electronegativos e tenden a perder electróns para dar ións positivos.**
- Os metais teñen **enerxías de ionización baixas** (custa moi pouco arrincarlles un electrón), a razón é bastante sinxela: se tenden a ceder electróns bastará con comunicarlles moi pouca enerxía para que os cedan.
- Os non metais, no entanto, mostran **enerxías de ionización elevadas**: se o que queren é captar electróns mostrarán moi pouca tendencia a cedelos. Polo tanto, haberá que comunicarlles moita enerxía para arrincárllelos.

Propiedades periódicas. Enerxía de ionización

Defínese a (primeira) enerxía de ionización (algunhas veces é chamada potencial de ionización) como a enerxía que hai que comunicar a un átomo neutro, e en estado gasoso, para arrincar o electrón máis debilmente retido: $X_{(g)} \rightarrow X^+_{(g)} + e^-$

Rigorosamente deberíamos de falar de primeira enerxía de ionización cando se arrinca o primeiro electrón, segunda enerxía de ionización cando arrincamos o segundo (sempre maior xa que hai que extraer unha carga negativa dun átomo con carga positiva, un catión), terceira enerxía de ionización para o terceiro... etc.

A enerxía de ionización dependerá da forza con que o electrón estea ligado ao núcleo e esta aumentará se a carga do núcleo é grande e a distancia pequena.

De termos en conta que cando nos desprazamos cara á dereita nun período os electróns da capa de valencia sitúanse á mesma distancia do núcleo, mentres que o número de protóns crece, a enerxía de ionización crecerá cara á dereita.

Elemento	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
E.I (kJ/mol)	520,2	899,5	800,6	1086,5	1402,3	1313,9	1681,0	2060,7

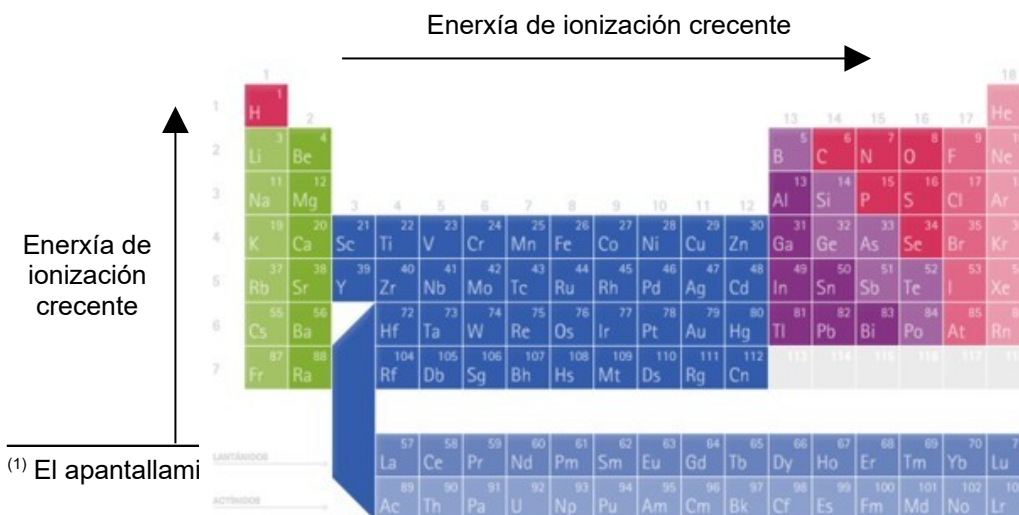
Como se observa na táboa a tendencia é a crecer cara á dereita. Obsérvanse valores anormalmente altos para o Be e o N que se poden explicar pola especial estabilidade da configuración $2s^2$ (co nivel s cheo) para o Be e $2s^2 p^3$ (co nivel p semicheo) para o N. Observar a grande enerxía de ionización do Ne debido á grande estabilidade da estrutura $2s^2 p^6$.

Se descendemos nun grupo a distancia ao núcleo aumenta (a medida que descendemos aumenta o número de capas), mentres que a carga nuclear non aumenta significativamente (a pesar de que o fai o número de protóns) debido a que os electróns situados en órbitas inferiores “apantallan”⁽¹⁾ **en gran medida a carga do núcleo, facendo que l carga efectiva (Z^*) sobre os electróns máis externos ($Z^* = Z - \sigma$) sexa menor da esperada. A enerxía de ionización, polo tanto, diminúe a medida que se descende nun grupo.**

Elemento	E.I (kJ/mol)
Li	520,2
Na	495,8
K	418,8
Rb	403,0

Considerando a variación en conxunto diremos que os elementos cunha enerxía de ionización elevada se situarán na parte superior dereita da táboa periódica e os que teñen unha enerxía de ionización máis baixa farano na parte inferior esquerda da táboa.

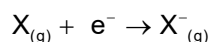
De maneira xeral os non metais teñen enerxías de ionización elevadas mentres que os metais mostran enerxías de ionización baixas.



Táboa: Merck. <http://pse.merck.de/merck.php?lang=ES>

Propiedades periódicas. Afinidade electrónica

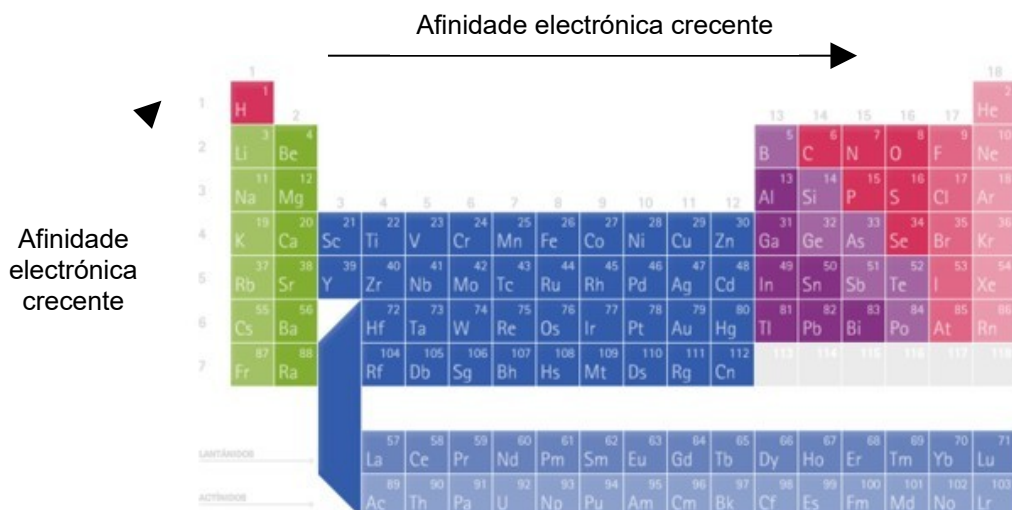
Defínese a afinidade electrónica (AE) como a variación de enerxía (xeralmente desprendida) que ten lugar cando un elemento, en estado gasoso, capta un electrón:



Como xeralmente se desprende enerxía o signo da AE é negativo (o átomo libera enerxía). Se hai que subministrar enerxía o signo será positivo.

A variación da afinidade electrónica no sistema periódico será idéntica á mostrada ao falarmos da enerxía de ionización:

- Se un elemento tende a captar electróns (**afinidade electrónica alta**) non tenderá a cedelos, debendo de comunicar unha grande enerxía para logralo (**enerxía de ionización alta**).
- Se un elemento tende a ceder electróns haberá que comunicarlle pouca enerxía (**enerxía de ionización baixa**) e non tenderá a captalos (**afinidade electrónica baixa**).



Propiedades periódicas. Electronegatividade

A electronegatividade mide a tendencia dos elementos a captar electróns.

Poderíamos dar unha definición operativa da electronegatividade como **suma conceptual (non alxébrica) da enerxía de ionización e máis a afinidade electrónica**. Por "suma conceptual" quérese dar a entender o seguinte:

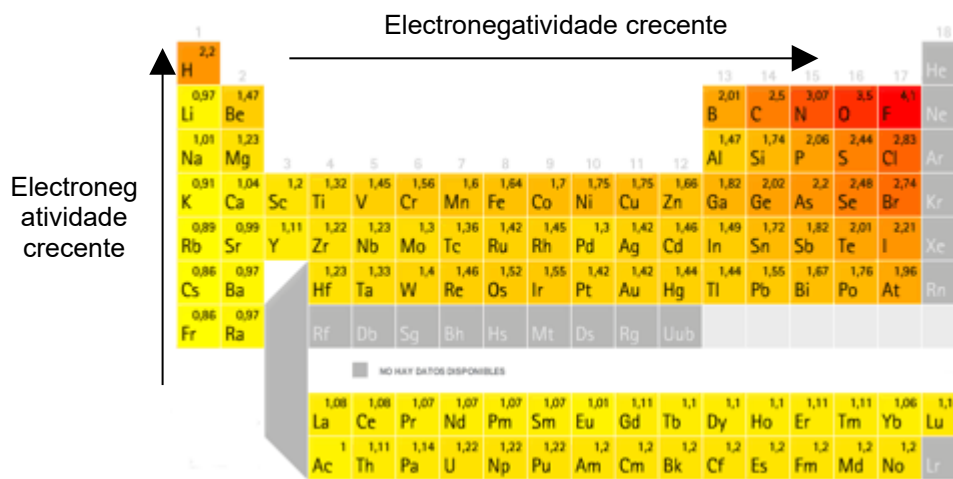
- Enerxía de ionización **alta** e afinidade electrónica **alta** = Electronegatividade **alta**.
- Enerxía de ionización **baixa** e afinidade electrónica **baixa** = Electronegatividade **baixa**.

Polo tanto:

- **Electronegatividades altas indican grande apetencia polos electróns**. Os non metais son moi electronegativos.
- **Unha electronegatividade baixa indica tendencia a perder electróns**. Os metais teñen electronegatividades baixas.

Como a enerxía de ionización e a afinidade electrónica varían no mesmo sentido, podemos afirmar que:

- **Nun período a electronegatividade aumenta cara á dereita.**
- **Nun grupo os elementos máis electronegativos son os situados máis arriba, e a electronegatividade diminúe a medida que se descende.**
- **En conxunto, polo tanto, a electronegatividade aumenta cara arriba e cara á dereita. Os elementos máis electronegativos son os situados no ángulo superior dereito da táboa.**



Fonte: Merck. <http://pse.merck.de/merck.php?lang=ES>

A electronegatividade non é medíbel experimentalmente (como a enerxía de ionización ou a afinidade) senón que hai que calcular indirectamente a partir doutras propiedades atómicas ou moleculares. A escala de electronegatividade máis usada é a proposta por Pauling, nela o elemento máis electronegativo é o flúor.

Propiedades periódicas. Tamaño dos átomos

O tamaño dun átomo vén condicionado por tres factores:

- **O número de niveis electrónicos ocupados.** Os átomos que teñan máis niveis ocupados terán, logicamente, un tamaño superior ca aqueles outros que posúan poucas niveis ocupados.
- **O número de electróns situado no último nivel electrónico, a capa de valencia.** A existencia de moitos electróns na última capa fai que aumente o tamaño do átomo, xa que os electróns, ao ser cargas negativas, se repelen e tenden a separarse uns dos outros.
- **A carga efectiva (Z^*) do núcleo.** Un electrón situado a determinada distancia do núcleo estará máis fortemente atraído por este (tendendo a situarse a menor distancia) se a carga nuclear efectiva é grande.

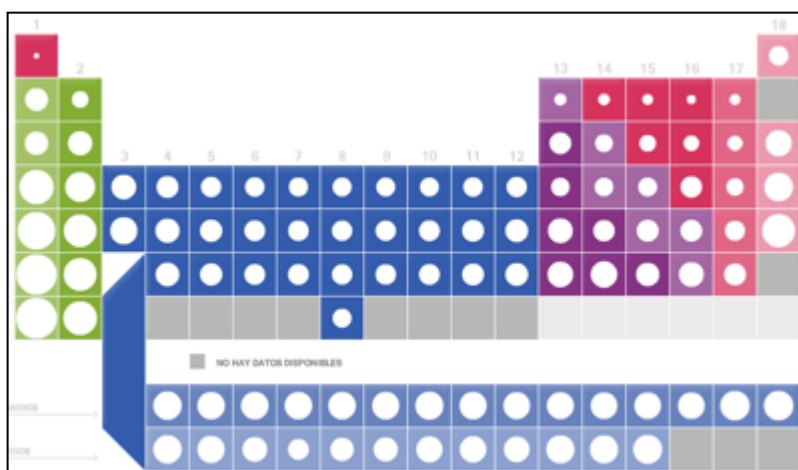
Se nos situamos nun grupo, os átomos terán maior número de niveis ocupados a medida que descendemos. **Os elementos máis pequenos estarán situados na parte superior e os máis voluminosos na parte de abaixo do sistema periódico.**

Nun período todos os elementos teñen igual número de capas ocupadas (aínda que os elementos de transición colocan os electróns no nivel “d” da penúltima capa, este atópase moi perto da última). **Nos períodos curtos a medida que imos cara á dereita, a carga nuclear efectiva aumenta co que se produce unha diminución do tamaño dos átomos**, xa que o efecto de repulsión entre os electróns non é grande.

Nos períodos longos a tendencia é moito máis irregular.

No cuarto período séguese a tendencia de diminuír o tamaño de esquerda a dereita

Nos períodos quinto e sexto, e até a metade do mesmo, a tendencia é a diminuír o tamaño debido ao aumento de carga nuclear efectiva. A partir da metade, e debido á gran concentración de electróns, o efecto de repulsión faise máis importante, os electróns tenden a afastarse e o tamaño crece até o final do bloque “d”. Unha vez iniciado o bloque “p” prodúcese unha contracción dos átomos até presentar valores mínimos nos halóxenos.



Raios atómicos.

Fonte: Merck. <http://pse.merck.de/merck.php?lang=ES>

En resumo, nos períodos longos **os átomos máis pequenos encóntranse situados cara á metade do período e ao final do mesmo.**

Tamaño dos ións

Comparados cos átomos neutros os ións con carga negativa (anións) son bastante máis grandes. A razón está clara, a igualdade de carga efectiva do núcleo, ao situar unha carga negativa máis na capa aumentarán as repulsións entre os electróns, provocando un aumento do raio do anión.

Os ións con carga positiva (catiións) serán, no entanto, bastante máis pequenos que os átomos neutros. A perda dunha carga negativa implica que as repulsións entre os electróns restantes se relaxan e o raio do ión diminúe respecto do do átomo neutro.

Como medir o tamaño dos átomos?

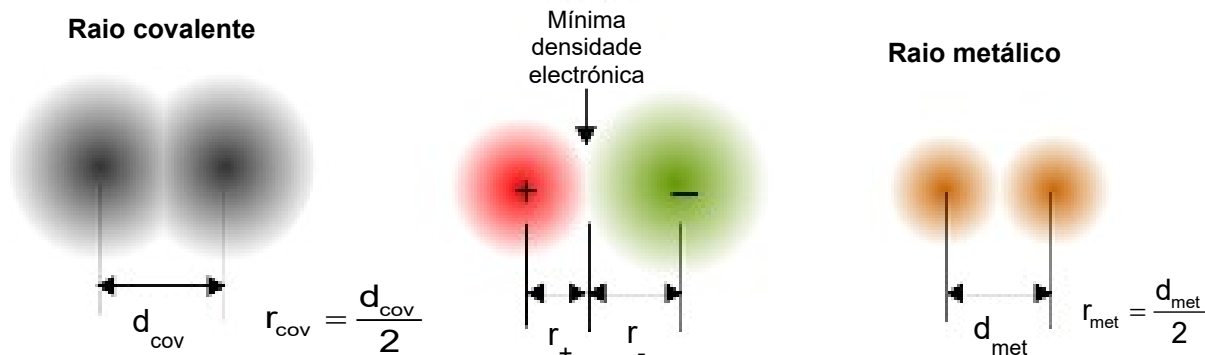
Medir o tamaño dun átomo non é tan sinxelo, xa que segundo a mecánica cuántica os electróns periféricos non describen órbitas definidas ao redor do núcleo. O único que podemos dicir é que hai unha nube de carga negativa de tamaño indefinido situada arredor do núcleo.

Ampliación

Unha das técnicas usadas para determinar o tamaño dos átomos é medir a distancia entre núcleos en moléculas covalentes homonucleares (H_2 , O_2 , Cl_2 ...) e dividir esta distancia entre dous. Como neste caso os átomos están unidos por un enlace covalente falamos de **raio covalente**. Para o caso do H_2 a distancia entre os núcleos (distancia de enlace) é de 75 pm. Así que o raio covalente do átomo de H é 37,5 pm.

Para compostos iónicos detéctase a rexión onde a probabilidade de encontrar o electrón entre ambos os ións é mínima, definíndose o raio do catión ou do anión como a medida desde o núcleo respectivo deica esa zona. Falamos agora de **raio iónico ou cristalino**.

De forma idéntica procédese no caso de metais que forman redes tridimensionais. Falamos entón de **raio metálico**.

Raio iónico ou cristalino

De todo o dito dedúcese que **o raio atómico depende da contorna dese átomo** (dos átomos unidos a el e do tipo de enlace formado).