

Un electrón situado en un determinado nivel está sometido a una fuerza de atracción por parte de los protones del núcleo, y a una serie de fuerzas repulsivas debidas al resto de los electrones del átomo, es decir se produce un apantallamiento por parte de éstos, con lo que podemos decir que sobre ese electrón actúa lo que se denomina una carga nuclear efectiva, Z_{ef} , inferior al número de protones del núcleo. Dicha carga nuclear efectiva viene dada por la expresión:

$$Z_{ef} = Z - \sigma$$

Siendo σ la denominada constante de apantallamiento.

Para determinar el valor de la carga efectiva del núcleo es necesario, aparte de conocer el número atómico Z del átomo, el valor de σ , para lo cual se emplean unas reglas semiempíricas enunciadas por Slater, y que son las siguientes:

a) Los electrones del átomo se ordenan formando grupos ordenados de menor a mayor número cuántico n , en los que los orbitales s y p quedan agrupados, mientras que los orbitales d y f forman grupo propio cada uno de ellos, sin tener en cuenta las irregularidades que se producen a la hora de rellenar dichos orbitales. En este sentido, la ordenación de estos grupos quedará de la siguiente forma:

$$[1s] [2s, 2p] [3s, 3p] [3d] [4s, 4p] [4d] [4f] [5s, sp] [5d] [5f] \dots$$

b) El valor de la constante de apantallamiento tendrá para cada grupo las siguientes contribuciones:

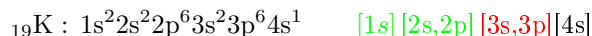
1. Por cada electrón del mismo grupo, un valor de 0,35; salvo en el grupo $[1s]$, en el que el segundo electrón contribuye con una cantidad de 0,30.
2. Cuando el electrón considerado se encuentre en un grupo $[ns, np]$, todos los electrones con número cuántico $n - 1$ contribuyen con 0,85, mientras que para $n - 2$ e inferiores, contribuyen con una cantidad de 1.
3. Si el electrón considerado se encuentra en un grupo d o f , los electrones del mismo grupo tienen una contribución de 0,35. Los situados en niveles inferiores tienen una contribución de 1.
4. Los electrones de un grupo situado por encima del electrón considerado tienen una contribución nula.

Veamos ahora el procedimiento para la determinación de Z_{ef} .

- Escribimos la configuración electrónica del átomo en cuestión.
- Procedemos a ordenar los orbitales en grupos, tal y como se había mencionado en el apartado a).
- Restamos al número atómico la suma de todas las contribuciones de los electrones:

Ejemplo 1: Calcular la carga nuclear efectiva para el último electrón de los elementos ${}_{19}\text{K}$.

La configuración electrónica y la agrupación mencionada en el apartado a) son, respectivamente:

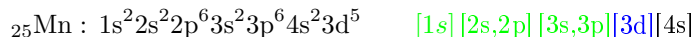


La carga nuclear efectiva será:

$$Z_{ef} = 19 - 8 \cdot 0,85 - 10 \cdot 1 = 2,2$$

Ejemplo 2: Hallar la carga nuclear efectiva para el último electrón del ${}_{25}\text{Mn}$.

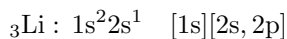
La configuración electrónica y la agrupación mencionada en el apartado a) son, respectivamente:



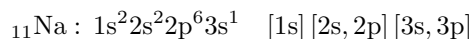
Dado que el último electrón diferenciador se coloca en el orbital $3d$, los electrones $4s$ no tendrán contribución a la carga nuclear efectiva cual tendrá el valor:

$$Z_{ef} = 25 - 4 \cdot 0,35 - 18 \cdot 1 = 5,6$$

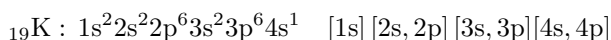
Veamos ahora la evolución de la carga nuclear efectiva a lo largo de un grupo y de un periodo, tomando como ejemplo el grupo 1 y el periodo 2.



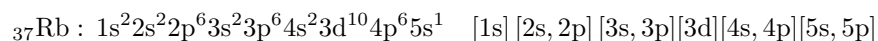
$$Z_{ef} = 3 - 2 \cdot 0,85 = 1,3$$



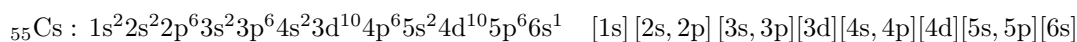
$$Z_{ef} = 11 - 8 \cdot 0,85 - 2 \cdot 1 = 2,2$$



$$Z_{ef} = 19 - 8 \cdot 0,85 - 10 \cdot 1 = 2,2$$



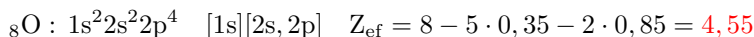
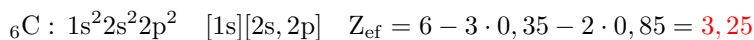
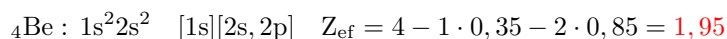
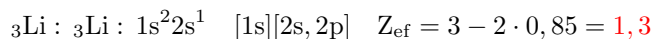
$$Z_{ef} = 37 - 8 \cdot 0,85 - 28 \cdot 1 = 2,2$$



$$Z_{ef} = 55 - 8 \cdot 0,85 - 46 \cdot 1 = 2,2$$

De donde podemos deducir que, **a la largo de un grupo, la carga nuclear efectiva se puede considerar constante.**

Periodo 2:



De lo anterior se deduce que la carga nuclear efectiva **aumenta de izquierda a derecha a lo largo de un periodo.**

Veamos ahora como la carga nuclear efectiva puede influir en algunas de las propiedades periódicas.

a) **Radio atómico:** Podemos definirlo como la distancia entre el núcleo y el orbital más externo que contenga electrones. La fuerza de atracción entre el núcleo y el electrón en un nivel n viene dado por la Ley de Coulomb:

$$F = \frac{KZ_{ef}e \cdot e}{n^2} = \frac{KZ_{ef}e^2}{n^2}$$

Siendo Z_{ef} la carga nuclear efectiva, y e la carga del electrón. Si consideramos que a lo largo de un grupo $Z_{ef} \simeq \text{constante}$ y n aumenta al desplazarnos hacia abajo en dicho grupo, la fuerza de atracción sobre el electrón más externo disminuirá, con lo que **el radio atómico aumenta**, de forma que:

$$F_2 = \frac{KZ_{ef}e^2}{n_2^2} < \frac{KZ_{ef}e^2}{n_1^2} = F_1 \quad \text{si } n_2 > n_1$$

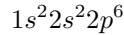
Si nos desplazamos de izquierda a derecha a lo largo de un periodo, la carga nuclear eficaz aumenta, como se ha visto anteriormente, mientras que n es constante. De esta forma, el electrón será más atraído por el núcleo cuanto más a la derecha se encuentre el átomo del periodo correspondiente. Por consiguiente, **el radio atómico aumentará de derecha a izquierda a la largo de un periodo.**

b) **Radio iónico:** Consideremos ahora el radio de un ion negativo en comparación con el del átomo neutro. Para un elemento dado, la adquisición de un electrón significa un aumento en el valor de la constante de

apantallamiento, σ , y, por tanto, una disminución en la carga nuclear efectiva. De esta forma, el ion negativo (anión) **tendrá un radio mayor que el del átomo neutro.**

En el caso de un ion positivo, la desaparición de un electrón implica una disminución en la constante de apantallamiento, con el consiguiente aumento de la carga nuclear efectiva, y la disminución del radio del ion positivo (catión) respecto al del átomo neutro.

Un caso particular es el de los iones isoelectrónicos, es decir, iones que tienen la misma configuración electrónica. Si, por ejemplo, consideramos los iones Na^+ y F^- , la configuración electrónica de ambos será.



Teniendo en cuenta que la constante apantallamiento y el valor de n para ambos iones serán los mismos, y que la fuerza sobre el electrón más externo es:

$$F = \frac{K(Z - \sigma)e^2}{n^2}$$

Concluiremos que la fuerza sobre el electrón será mayor para el elemento de mayor número atómico, y **el radio iónico será, a su vez, menor.** **c) Energía de ionización:** Se define como la energía que hay que suministrar a un átomo en estado gaseoso y encontrándose en su estado fundamental para extraer de él un electrón. Para analizar la influencia de la carga nuclear efectiva en esta propiedad, tendremos en cuenta que la energía total de un electrón en un nivel n viene dada por:

$$E = -\frac{KZ_{ef}e^2}{2r} \quad (*)$$

Siendo r la distancia entre el electrón y el núcleo. Partiendo del 2º Postulado de Bohr, y del 2º Principio de la Dinámica, tendremos:

$$rmv = \frac{nh}{2\pi} \quad \frac{KZ_{ef}e^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r} \rightarrow KZ_{ef}e^2 = rmv^2$$

Dividiendo miembro a miembro ambas igualdades, nos quedará:

$$\frac{rmv}{rmv^2} = \frac{1}{v} = \frac{nh}{2\pi KZ_{ef}e^2} \quad v = \frac{2\pi KZ_{ef}^2 e^2}{nh}$$

Sustituyendo el valor de v en la expresión: $rmv = \frac{nh}{2\pi}$, obtendremos:

$$\frac{2\pi m K Z_{ef} e^2}{nh} r = \frac{nh}{2\pi}$$

Despejando r , se obtiene:

$$r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 K m Z_{ef} e^2}$$

Por último, sustituyendo este valor de r en la expresión (*), tendremos:

$$E = -\frac{4\pi^2 K^2 Z_{ef}^2 e^4}{2n^2 h^2}$$

Teniendo en cuenta que los valores de K , e y h son constantes, podremos poner, finalmente:

$$E = -cte \frac{Z_{ef}^2}{n^2}$$

La energía que debe suministrarse a un átomo para extraer un electrón será igual a la energía E del mismo, pero con signo positivo. De aquí se deduce que, a igualdad de n , la energía de ionización aumenta con el valor de Z_{ef} , por lo que **a lo largo de un periodo, la energía de ionización aumentará de izquierda a**

derecha. Si recordamos que en un grupo, Z_{ef} se mantiene aproximadamente constante, la energía de ionización será menor cuanto mayor sea el valor de n , es decir, **cuanto más abajo se encuentre el elemento en el grupo.**

d) **Afinidad electrónica:** Se define como la energía desprendida cuando un átomo en su estado fundamental y en estado gaseoso capta un electrón para convertirse en un ion negativo.

Si analizamos la variación de la carga nuclear efectiva a lo largo de un periodo, veremos que ésta aumenta de izquierda a derecha, mientras que el valor de n permanece constante. Un átomo con elevado valor de Z_{ef} atraerá con más fuerza al electrón adquirido por el átomo que otro con carga nuclear efectiva menor. Podemos así decir que los elementos situados más a la derecha en un periodo tienen una afinidad electrónica mayor que los situados más a la izquierda. Por tanto, **la afinidad electrónica aumenta de izquierda a derecha a lo largo de un periodo.**

Si consideramos un grupo, al bajar a lo largo de él tendremos que la carga efectiva nuclear se mantiene aproximadamente constante, mientras que el valor de n aumenta, con lo que el electrón adquirido será atraído con menos fuerza. Podemos, pues, decir que **la afinidad electrónica aumenta en un grupo de abajo hacia arriba.**

e) **Electronegatividad:** Se define como la tendencia de un átomo a atraer hacia sí los electrones compartidos con otro átomo en un enlace. Según el criterio de Mulliken, la electronegatividad está relacionada con la energía de ionización y la afinidad electrónica, siendo su valor el promedio de los valores de estas últimas, es decir:

$$\chi = \frac{1}{2}(E_i + A_e)$$

Según lo anterior, **la variación de la electronegatividad en la tabla periódica será la misma que las de la energía de ionización y de la afinidad electrónica** (aumento hacia arriba en un grupo y de izquierda a derecha en un periodo).