

Efecto del par inerte y su relación con la periodicidad química Inert pair effect and its relationship with chemical periodicity

O. Muñoz-Granados ^a, N. Andrade-López ^{a,*}, J. G. Alvarado-Rodríguez ^a, G. Sánchez-Cabrera ^a

^a Área Académica de Química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Ciudad Universitaria, Carretera Pachuca-Tulancingo km 4.5. Colonia Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo. C.P. 42184, México.

Resumen

En los elementos del grupo principal 1, 2 y 13–18, las tendencias generales en las propiedades atómicas como el tamaño (radio r), electronegatividad (χ), potencial de ionización (I_n) y afinidad electrónica (A_e) que son utilizadas para definir el tipo de enlace y la reactividad química de los elementos, se explican en función de tres factores: 1) la carga nuclear efectiva Z^* , 2) las repulsiones electrón-electrón, y 3) la estabilidad de la capa de valencia. Estas tendencias se conocen como periodicidad química, y para elementos ligeros, su generalización es válida. Sin embargo, para elementos pesados del bloque p existen anomalías en la periodicidad atribuidas a un efecto relativístico conocido como *efecto del par inerte*. En elementos post-transicionales o del bloque p , el efecto del *par inerte* explica la formación de iones estables con un número de oxidación bajo, los valores altos de potencial de ionización no esperados, así como la ausencia de participación del orbital ns^2 ($n = 4, 5$ y 6) en el enlace químico.

Palabras Clave: Periodicidad química, carga nuclear efectiva, constante de apantallamiento, par inerte.

Abstract

In the 1, 2, and 13–18 main-group elements, the general trends in atomic properties such as size (r radius), electronegativity (χ), ionization potential (I_n), and electron affinity (A_e) that are used to identify the bond type, as well as the chemical reactivity of elements, are explained by three aspects: the nuclear effective charge Z^* , electron-electron repulsions, and the stability of the valence shell. These trends are known as chemical periodicity and, for lighter elements, their generalization is valid. However, for heavy p -block elements there are periodicity anomalies attributed to a relativistic effect known as *inert pair*. In post-transitional or p -block elements, the *inert pair effect* explains the formation of stable ions with low oxidation numbers, the unexpected high values of ionization potential, as well as the non-participation of the ns^2 orbital ($n = 4, 5$ and 6) in the chemical bond.

Keywords: Chemical periodicity, effective nuclear charge, screening constant, inert pair.

1. Introducción

1.1 Periodicidad

La periodicidad química introduce a los estudiantes al conocimiento de las tendencias generales de las propiedades atómicas de los elementos como son el tamaño atómico (de radio r), la electronegatividad (χ), el potencial de ionización (I_n) y la afinidad electrónica (A_e). La generalización de estas tendencias se discute con respecto a su variación de izquierda a derecha en los niveles de energía o periodos y, de arriba hacia abajo en un grupo para los elementos del grupo principal 1, 2 y del 13 al 18, contenidos en la tabla periódica (Rayner & Overton, 2010a).

Para la comprensión de la periodicidad química se hace uso del concepto de carga nuclear efectiva (Z^*). La Z^* es la carga nuclear neta que experimenta un electrón dado cuando los electrones de capas internas o que se encuentran en una misma capa (en el caso de que los haya) protegen (o apantallan) a este electrón de “sentir” la carga total Z dada por el número de protones en el núcleo. La Z^* se calcula a partir de la ecuación 1, en donde la constante de protección (S) se obtiene utilizando diferentes enfoques; uno de ellos es mediante el uso de las reglas de Slater (Slater, 1930). Con la magnitud de la Z^* se explica, por ejemplo, que en un grupo entre mayor sea el número de electrones en las capas internas, la protección de los electrones internos hacia los de valencia debilita su atracción por el núcleo y, por tanto, origina que las

*Autor para la correspondencia: nandrade@uaeh.edu.mx

Correo electrónico: oscar_munoz@uaeh.edu.mx (Oscar Muñoz-Granados), nandrade@uaeh.edu.mx (Noemí Andrade-López), jgar@uaeh.edu.mx (José Guadalupe Alvarado-Rodríguez), gloriasa@uaeh.edu.mx (Gloria Sánchez-Cabrera).

propiedades atómicas como χ , I_n y A_e disminuyan (Slater, 1930; Porterfield, 1993).

$$Z^* = Z - S \tag{1}$$

Z = número atómico
 S = constante de protección

Debido a que en un periodo el número de electrones en las capas internas es constante y hay un aumento gradual de electrones en la capa de valencia de izquierda a derecha, la ineficiente protección S de los electrones internos origina un aumento en la Z^* y en los valores de χ , I_n y A_e , figuras 1 y 2.

Con respecto al tamaño de los elementos, r aumenta al descender en un grupo debido al aumento de capas internas y del número de electrones que originan un aumento de S de los electrones de capas internas y por ende, un debilitamiento de la Z^* por los electrones de valencia (Waldron, Fehring, Streeb, Trosky, & Pearson, 2001). Sin embargo, al analizar los valores de Z^* al descender en un grupo, se observa que Z^* se mantiene constante del tercer al sexto periodo. Lo anterior es una consecuencia del aumento proporcional de los valores de Z (protones y neutrones contenidos en el núcleo) con el número de electrones de capas internas (Rayner & Overton, 2010b).

En un periodo de izquierda a derecha, la protección débil S producida por los electrones de capas internas origina un aumento de Z^* hacia los electrones de valencia y una disminución en el tamaño de los elementos, figuras 1-3.

1.2 Anomalías en la periodicidad

Aunque la carga nuclear efectiva Z^* se usa para argumentar la generalización en la variación de las propiedades atómicas de los elementos, existe una pérdida de esta periodicidad; por ejemplo, respecto a los valores del primer potencial de ionización (I_1) de los elementos del grupo 2 respecto a los del grupo 13 y, del grupo 15 respecto a los del grupo 16, figura 3. Para los elementos del grupo 2, su mayor I_1 comparado con los del grupo 13 se justifica con la estabilidad de la capa cerrada (ns^2) que contienen. Para los elementos del grupo 15 (ns^2np^3), la menor repulsión electrón-electrón debida a la disposición en paralelo de sus electrones en los orbitales p origina una mayor estabilidad de esta capa de valencia y por consecuencia, un mayor I_1 respecto a los del grupo 16 (Rayner & Overton, 2010b).

Es interesante mencionar que, para los elementos del sexto periodo como Tl, Pb y Bi, los valores de I_1 son grandes y no esperados de acuerdo con la tendencia periódica y el concepto de Z^* . Para explicar lo anterior, se usa un efecto relativístico conocido como *par inerte*. Este efecto es diferente al de protección electrónica que modifica la Z^* e influye en la formación de un gran número de compuestos derivados de los elementos del bloque p , en donde se favorece la formación de iones estables con una valencia menor a la del grupo principal que les corresponde.

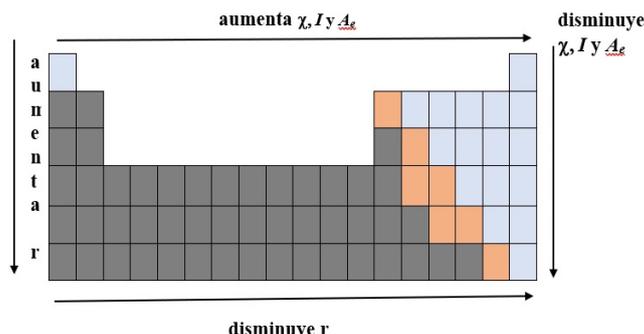


Figura 1. Periodicidad química. ■ No metal, ■ metal ■ metaloide

Grupo 1	Grupo 2	Grupo 13	Grupo 14	Grupo 15	Grupo 16	Grupo 17	Grupo 18
Li 1.30	Be 1.95	B 2.60	C 3.25	N 3.90	O 4.55	F 5.20	Ne 5.85
Na 2.20	Mg 2.85	Al 3.50	Si 4.15	P 4.80	S 5.45	Cl 6.10	Ar 6.75
K 2.20	Ca 2.85	Ga 5.00	Ge 5.65	As 6.30	Se 6.95	Br 7.60	Kr 8.25
Rb 2.20	Sr 2.85	In 5.00	Sn 5.65	Sb 6.30	Te 6.95	I 7.60	Xe 8.25
Cs 2.20	Ba 2.85	Tl 5.00	Pb 5.65	Bi 6.30	Po 6.95	At 7.60	Rn 8.25

Figura 2. Valores de Z^* calculados con las reglas de Slater para los electrones en orbitales de valencia ns y np

Grupo 1	Grupo 2	Grupo 13	Grupo 14	Grupo 15	Grupo 16	Grupo 17
Li 520 1.45	Be 900 1.05	B 800 0.85	C 1086 0.70	N 1402 0.65	O 1314 0.60	F 1681 0.50
Na 496 1.80	Mg 738 1.50	Al 578 1.25	Si 766 1.10	P 1012 1.00	S 1000 1.00	Cl 1251 1.00
K 419 2.20	Ca 590 1.80	Ga 579 1.30	Ge 762 1.25	As 947 1.15	Se 941 1.15	Br 1140 1.15
Rb 403 2.35	Sr 550 2.00	In 558 1.55	Sn 709 1.45	Sb 832 1.45	Te 809 1.40	I 1003 1.40
Cs 376 2.60	Ba 503 2.15	Tl 598 1.20	Pb 716 1.80	Bi 703 1.60	Po 812 1.90	At 931

Figura 3. Valores experimentales del primer potencial de ionización I_1 en kJ/mol y de r en Å

2. Antecedentes

2.1 Efecto relativístico

Con la solución a la ecuación de Schrödinger, se obtienen los valores para la función de onda Ψ relacionados con la energía cinética y potencial de los electrones con respecto a su distancia radial y en los orbitales atómicos en los que se encuentran contenidos, ecuación 2, De esta solución de valores propios se obtienen los números cuánticos n (principal), l (azimutal) y m_l (magnético).

$$H\Psi = E\Psi \tag{2}$$

En este tratamiento mecánico-cuántico no relativista, se considera que la masa (m) del electrón en movimiento es igual a su masa en reposo (m_0), y que su velocidad es menor a la de la luz. Lo anterior es útil para explicar algunas propiedades de los elementos ligeros como r , A_e e I_1 pero para elementos pesados que tienen una Z^* mayor y una atracción más fuerte del núcleo por los electrones, su velocidad

aumenta de acuerdo con la teoría de la relatividad de Einstein (Rayner & Overton, 2010b; Ceroni-Galoso, 2005).

Dirac introdujo estos efectos relativistas a la función de onda a través de las ecuaciones 3-5 contribuyendo al desarrollo de la mecánica-cuántica relativista. En la ecuación 5, H^D es el Hamiltoniano de Dirac y con esta ecuación se estudia el comportamiento del electrón para elementos con valores mayores de Z .

$$v = Z \cdot \frac{c}{137} \tag{3}$$

v = velocidad del electrón
 Z = número atómico
 c = velocidad de la luz

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \tag{4}$$

m = masa relativística del electrón
 m_0 = masa en reposo del electrón
 v = velocidad del electrón
 c = velocidad de la luz

$$H^D \Psi = E \Psi \tag{5}$$

H^D = Hamiltoniano de Dirac
 Ψ = función de onda
 E = energía

Con el tratamiento mecánico-cuántico relativístico, además de demostrar que la velocidad del electrón en elementos pesados es cercana a la velocidad de la luz y que su masa en movimiento es aproximadamente de $1.23m_0$, se establece que los orbitales s y p de los niveles de energía 4, 5 y 6 muestran una contracción radial que es más significativa para los elementos del sexto periodo. Lo anterior origina un efecto contrario al no relativístico (figura 4a), es decir, los orbitales s y p son de un carácter penetrante importante y de más baja energía, figura 4b.

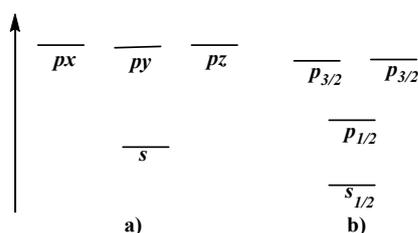


Figura 4. a) Energía relativa de los orbitales s y p sin efecto relativístico.
 b) Energía relativa de los orbitales s y p con efecto relativístico

2.2 Acoplamiento espín-orbital

Dirac estableció en su tratamiento relativístico que el espín electrónico tiene un momento cuántico angular (J) y que, por las velocidades cercanas a la luz que desarrolla en elementos pesados, el momento angular orbital y el momento angular de espín son indistinguibles. Esta interacción espín-orbital origina el desdoblamiento de los orbitales p , d y f con un total de momento angular j en función de los valores del número

cuántico l , modificando también su simetría orbital, ecuación 6 (Norrby, 1991; Ceroni-Galoso, 2005).

$$j = l \pm 1/2 \tag{6}$$

El momento angular total j origina la obtención de dos grupos de orbitales p , d y f con una simetría y energía diferente, figuras 4b y 5. Por lo tanto, con el tratamiento relativístico se pierde la degeneración electrónica de estos orbitales (Norrby, 1991).

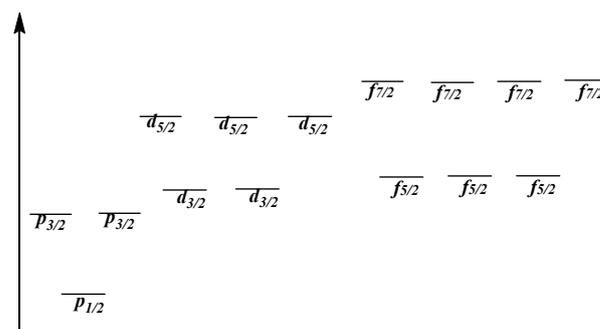


Figura 5. Desdoblamiento espín-orbital de los orbitales p , d y f

2.3 Efecto del par inerte

Los elementos pesados del bloque p que contienen una capa de valencia con valores de $n = 4, 5$ y 6 , a diferencia de los elementos ligeros de su grupo, forman iones más estables con un número de oxidación bajo. Por ejemplo, los elementos del grupo 13 como Ga, In y Tl al oxidarse forman primordialmente los iones Ga^+ ($4s^2$), In^+ ($5s^2$) y Tl^+ ($6s^2$) a expensas de los iones Ga^{3+} ($3s^2 3p^6 3d^{10}$), In^{3+} ($4s^2 4p^6 4d^{10}$) y Tl^{3+} ($5s^2 5p^6 5d^{10}$). Lo anterior es una consecuencia de la estabilidad de la capa de valencia (ns^2) que adquieren con la primera pérdida electrónica, en donde los electrones de valencia se encuentran contenidos en un orbital lleno s que, al no ionizarse, es llamado *par inerte*. Este *par inerte* como se mencionó, por efecto relativístico es de mayor carácter penetrante y de menor energía, figura 4b. La estabilidad de este orbital (ns^2) ($n = 4, 5$ y 6) origina que la siguiente pérdida electrónica I_2 sea más energética y, explica la formación de un número mayor de compuestos derivados de estos elementos con bajo estado de oxidación (Ceroni-Galoso, 2005; Norrby, 1991).

Otra pérdida de la periodicidad en elementos pesados del bloque p atribuida a la contracción del *par inerte* y del orbital $p_{1/2}$, figura 4b, es la que se encuentra en los valores de I_1 de Pb ($6s^2 6p^2$) y Bi ($6s^2 6p^3$). De acuerdo con el aumento de la Z^* de izquierda a derecha en un periodo, Bi debería tener un mayor I_1 comparado con Pb. Sin embargo, debido al efecto relativístico, la capa de valencia de Pb es $6(s_{1/2})^2 6(p_{1/2})^2$ y la de Bi es $6(s_{1/2})^2 6(p_{1/2})^2 6(p_{3/2})^1$, por lo anterior, la pérdida de un electrón de la subcapa $(6p_{1/2})^2$ en Pb, es más energética (Pitzer, 1979).

El efecto del par inerte es importante para explicar la reactividad química de algunos compuestos como el $SnCl_2$. De acuerdo con el modelo de la repulsión de los pares

electrónicos de la capa de valencia, este compuesto muestra una geometría angular del tipo AX₂E (A = Sn, X = Cl y E = par libre), en donde el Sn²⁺ tiene un par de electrones libres (Gillespie, 2008), figura 6.

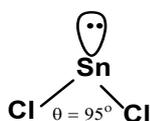


Figura 6. Estructura molecular del SnCl₂

La existencia de este par de electrones libres permite predecir en teoría, el comportamiento del SnCl₂ como una base de Lewis. Sin embargo, experimentalmente se ha demostrado que el SnCl₂ presenta esta reactividad química solamente hacia ácidos de Lewis fuertes como algunos compuestos derivados de boro (BX₃) y de metales de transición. Además, el SnCl₂ en presencia de cloruros actúa como un ácido de Lewis (Ceroni-Galoso, 2005).

Y entonces... ¿cómo se relaciona el *par inerte* con esta reactividad química poco esperada en el SnCl₂? La respuesta se sustenta con datos estructurales. Considerando que el SnCl₂ es de tipo AX₂E, los orbitales del átomo de estaño deberían tener una hibridación sp² y su ángulo de enlace debería ser ligeramente menor a 120° (Pauling, 1931). Sin embargo, se ha reportado que en fase gas este compuesto presenta un ángulo de enlace (θ) de 95°. Con este dato se determina que los orbitales híbridos del Sn²⁺ tienen un considerable carácter *p* y, utilizando las ecuaciones 7 y 8, se comprueba la mayor contribución de los orbitales *p* en el mezclado de los orbitales, así como la participación de orbitales híbridos del tipo s^xp^y en el enlace químico del SnCl₂ ($x = 0.08$ y $y = 0.92$), (Huheey, Keiter, & Keiter, 2010).

$$\%s = \left(\frac{\cos\theta}{\cos\theta - 1} \right) 100 \quad (7)$$

$$\%p = \left(\frac{1}{1 - \cos\theta} \right) 100 \quad (8)$$

La mayor participación de los orbitales *p* en el mezclado de orbitales es una consecuencia de la penetrabilidad y estabilidad del orbital 5s² del Sn²⁺ y, por lo tanto, de su poca disponibilidad para participar en el mezclado. Lo anterior modifica la geometría en el SnCl₂ y origina que el par libre contenido en el átomo de estaño actúe como un par inerte estereoquímicamente activo.

2.4. Limitaciones del efecto del par inerte

Para los metales de transición que no tienen electrones en orbitales *s*, el efecto del *par inerte* es poco (o nada) relevante, y la contracción del bloque *d* es el factor que se utiliza para los valores de *r* y de *I_f*.

En los elementos de transición, a diferencia de los pesados del bloque *p* en donde los orbitales *d* y *f* están parcialmente ocupados, el efecto relativístico poco significativo favorece la degeneración de sus orbitales. Por lo anterior, la débil *S* de estos orbitales origina la formación de iones estables con

altos número de oxidación a diferencia de los elementos pesados del bloque *p*, en donde predomina el efecto del *par inerte*.

Otra excepción al efecto del *par inerte* es la entalpía de formación de los iones Ga³⁺ e In³⁺. Con el efecto relativístico, la contracción radial del orbital 6(s_{1/2})² debe originar que los elementos del sexto periodo del bloque *p* tengan valores altos de *I_n*. Sin embargo, al comparar la entalpía de ionización para la formación de los iones M³⁺ del bloque *p* del tercer y cuarto periodo (que se obtiene sumando los valores de *I₂* + *I₃*), se observa que Ga³⁺ (4941 kJ.mol⁻¹) tiene una mayor entalpía de ionización con respecto a Tl³⁺ (4848 kJ.mol⁻¹) (Teja, 2022). Si al aumentar *Z* la contracción del orbital *n*(s_{1/2})² aumenta, la formación del ion Ga³⁺ debería ser de menor energía con respecto a la formación de Tl³⁺. Por lo anterior, la mayor entalpía de ionización de Ga³⁺ se atribuye a un efecto diferente al del *par inerte* que es la contracción del bloque *d*.

3. Conclusiones

El efecto del par inerte se utiliza para explicar la reactividad de los elementos pesados del bloque *p* en relación con la no participación de los electrones de la capa de valencia ns² (*n* = 4, 5 y 6) en la formación de enlaces químicos. También se utiliza para explicar los valores altos del *I_f* de estos elementos y su relación con la estabilidad de los electrones contenidos en el orbital *s* atribuido al efecto relativístico.

Agradecimientos. JGAR agradece al CONACYT el financiamiento del proyecto A1-S-12381.

4. Referencias

- Ceroni-Galoso, M. (2005). Efectos relativísticos aplicados a la química. *Revista de la Sociedad Química de Perú*, 71, 54-63.
- Gillespie, R. (2008). Fifty years of the VSEPR model. *Coordination Chemistry Reviews*, 252, 1315-1327.
- Huheey, J., Keiter, E., & Keiter, R. (2010). Estructura y reactividad de las moléculas. *Química Inorgánica: Principios de estructura y reactividad*. Oxford University Press, México, Cap. 6, 234.
- Norby, L. (1991). Why is Mercury Liquid? or Why Do Relativistic Effects Not Get into Chemistry Textbooks? *Journal Chemical Education*, 68, 110-113.
- Pauling, L. (1931). The nature of the chemical bond. Application of results obtained from the quantum mechanics and from a theory of paramagnetic susceptibility to the structure of molecules. *Journal of the American Chemical Society*, 53, 1367-1400.
- Pitzer, K. (1979). Relativistic Effects on Chemical Properties. *Accounts of Chemical Research*, 12, 271-276.
- Porterfield, W. W. (1993). *Porterfield, W. W. Inorganic Chemistry: A Unified Approach*.
- Rayner, C. G., & Overton, T. (2010a). *Periodic Trends. Descriptive Inorganic Chemistry*. W.H. Freeman & Company. New York. USA. Ch 9, 191-202.
- Rayner, C. G., & Overton, T. (2010b). *An Overview of the Periodic Table. Descriptive Inorganic Chemistry*. W.H. Freeman & Company. New York. USA. Ch 2, 19-40.
- Slater, J. C. (1930). Atomic Shielding Constant. *Physical Review*, 36, 57-64.
- Teja, H. S. (9 de septiembre de 2022). *Protonstalk*. Obtenido de Inert Pair Effect: <https://protonstalk.com/p-block-elements/inert-pair-effect/>
- Waldron, K., Fehring, E., Streeb, A., Trosky, J., & Pearson, J. (2001). Screening Percentages Based on Slater Effective Nuclear Charge as a Versatile Tool for Teaching Periodic Trends. *Journal of Chemical Education*, 78, 635-639.