

Practico N° 3

Halógenos

Objetivos:

Estudio comparativo del comportamiento de los haluros frente a una solución de nitrato de plata

Estudio cualitativo de la totalidad relativa de oxidación de los halógenos

Fundamento teórico:

Periodicidad

Propiedades periódicas de los elementos:

Tamaño de los átomos

- A partir del modelo propuesto por la mecánica cuántica, llegamos a la conclusión de que el átomo no tiene límites claramente definidos que determinen su tamaño.
- Se define radio atómico como el radio de una esfera que tiene las longitudes de enlace observados cuando las esferas se tocan apenas una a la otra (es difícil de definir).
- En cada grupo o columna, el radio atómico tiende a aumentar de arriba hacia abajo, es decir, a medida que crece el número atómico Z
- En cada periodo el radio atómico tiende a disminuir de izquierda a derecha, es decir, a medida que crece el valor de Z.
- En el caso de los compuestos unidos por enlace iónico, hablamos de radio atómico, es decir el radio que tendrá cuando haya perdido o ganado los electrones que corresponden.
- El tamaño de los iones desempeña un papel fundamental en la determinación de la estructura y la estabilidad de los sólidos iónicos y en el comportamiento de los iones en disolución.
- El tamaño de un ion depende de su carga nuclear, del número de electrones que tiene y de los orbitales en los que se encuentran los electrones de valencia.

Electronegatividad

- La electronegatividad constituye una medida de la atracción que ejerce un átomo por los electrones del enlace que ha formado con otro átomo
- El valor máximo le corresponde al fluor con un valor de 4.0 y el mínimo al cesio y al francio con un valor de 0.7
- Observando como varia la electronegatividad dentro de la tabla periódica podemos hacer las siguientes generalizaciones:
 - Dentro de un período la electronegatividad crece de izquierda a derecha.
 - Dentro de una familia la electronegatividad crece de abajo hacia arriba, es decir, al disminuir Z
 -

Energía de ionización

- Es la energía necesaria para remover un electrón de un átomo gaseoso o Ion. La primera energía de ionización, es la energía requerida para sacarle un electrón a un átomo gaseoso y se puede ejemplificar mediante la siguiente ecuación:
 - $M(g) \rightleftharpoons M^{+}(g) + 1e^{-}$

- Donde M representa un átomo gaseoso
- La segunda energía de ionización (e. F2) es la energía requerida para la remoción de un segundo electrón:
- $M^+(g) \rightleftharpoons M^{2+}(g) + 1e^-$
- Las energías de ionización sucesivas pueden ser definidas de un modo enteramente semejante.
- Todos los átomos cumplen con esta regla, las sucesivas energías de ionización son cada vez mayores
- Si se estudia la primera energía de ionización para diferentes elementos dentro de un mismo grupo o periodo, se pueden establecer las siguientes regularidades

Dentro de cada periodo, la primera energía de ionización aumenta con el número atómico: creciente

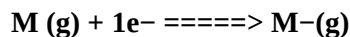
Dentro de cada grupo, disminuye al aumentar el número atómico Z

•

Afinidad electrónica

Se define afinidad electrónica, al cambio de energía que ocurre cuando un electrón se adiciona a un átomo gaseoso o Ion

El proceso para un átomo neutro sería el siguiente:



Para la mayor parte de los átomos neutros y para los iones con carga positiva se desprende energía cuando se adiciona un electrón, por lo tanto la afinidad electrónica será negativa. En cambio, en los elementos del grupo IIA y los del grupo VIII A son positivos

No se pueden establecer tendencias generales de la afinidad electrónica dentro de la tabla periódica, aunque sí se pueden plantear algunas generalizaciones

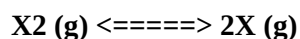
Dentro de un periodo, los halógenos son los que tienen la afinidad electrónica más elevada

Los gases monoatómicos tienen una afinidad electrónica negativa debido a que el nuevo electrón debe al nivel siguiente, de número cuántico principal superior

Dentro de los grupos no se puede establecer ninguna tendencia definida

Halógenos

El fluor, cloro, bromo y yodo existen en forma de moléculas diatómicas. A altas temperaturas se produce su disociación, tal como lo indica lo siguiente



En donde X_2 y X representan una molécula de halógeno y el correspondiente átomo de halógeno. Los resultados de las medidas espectroscópicas y de PVT se han usado para el cálculo de las constantes de equilibrio de las reacciones. Se han representado los valores de $\log K$ a varias temperaturas en función de $1/T$. Las pendientes de las líneas resultantes dan los valores de ΔH° de disociación de los halógenos

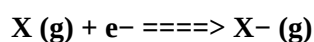
Todos los halógenos son agentes oxidantes, ya que pueden ser reducidos a iones haluros en estado de -1 , representados en general por X^- . Generalmente los halógenos se preparan por oxidación de los iones haluros, electrolíticamente en el caso del fluor o química o electrónicamente, en el caso de los demás

El yodo se produce también por reducción de los compuestos que contengan al yodo en un estado de oxidación positivo

PROPIEDADES DE LOS HALÓGENOS					
	P.F	P.eb	ΔH° dis	E.A. de los átomos	
Halógeno	(° C)	(° C)	(Kcal. / mol)	(Kcal. / mol)	color
Fluor	-223	-188	37.7	-83.5	amarillo pálido
Cloro	-102	-35	58	-87.3	amarillo
Bromo	7	58	46.2	82	rojo pálido
Yodo	113	183	36.1	-75.7	violeta

Los puntos de fusión y de ebullición de los halógenos aumentan al pasar del F₂ al I₂ como puede predecirse dado al aumento de las fuerzas de Van der Waals, a consecuencia del aumento de electrones por molécula. Además y como consecuencia de que la parte externa de la nube electrónica queda retenida con menos fuerza (como se manifiesta por la disminución de las energías de ionización), cuando pasamos del fluor al yodo, el aumento resultante de la polarización contribuye también al aumento de las fuerzas intermoleculares de Van der Waals.

Las electro afinidades de los alógenos son los valores de ΔH° para procesos del tipo



Los colores de los halógenos nacen como consecuencia de la absorción de la luz visible que excita uno o más electrones hasta niveles energéticos más altos. Las energías necesarias para la excitación de los electrones en las moléculas de alógenos siguen una marcha paralela a la de las energías necesarias para la eliminación de electrones de los correspondientes átomos de yodo que de cualquier otro átomo de halógeno y también se necesita menos energía para excitar un electrón desde un estado de energía a otro superior en una molécula de yodo que en cualquier otra molécula de halógeno. El yodo, por lo tanto, absorbe una energía relativamente baja (baja frecuencia, larga longitud de onda) luz de color violeta y aparece un color amarillo.

El valor de ΔH correspondiente a la disociación del fluor es considerablemente mas bajo que el de los demás halógenos. Se ha sugerido que el enlace F=F es mas debil que los enlaces Cl=Cl, Br=Br o I=I. como consecuencia de la considerable repulsión que existe entre los electrones no enlazantes en la molécula F₂ y posiblemente también a causa de que los enlaces de las moléculas de Cl₂, Br₂ e I₂ se encuentran fortalecidos por tener carácter de doble enlace debido al uso de orbitales d. En cualquier caso la gran reactividad del F₂ puede atribuírsele parcialmente a la debilidad relativa del enlace F=F.

El cloro, bromo e yodo son agentes oxidantes de uso frecuente, muchas veces en disolución acuosa. Como el fluor oxida al agua, no se usa mucho en química en disoluciones acuosas. Las pependenciasen los potenciales de oxidación de los halógenos pueden comprenderse en función de ciclos termodinámicos.