

Tabla periódica y electroquímica

Luz María Torres Rodríguez*

Para conmemorar el 150 aniversario de la tabla periódica, la UNESCO declaró el año 2019 como el año internacional de la tabla periódica. Esta conmemoración ha ayudado a reflexionar sobre cómo la tabla periódica ha permitido entender conceptos de química, física y biología y ha impulsado nuevos descubrimientos en estas ramas de la ciencia. Es en este sentido que, a continuación, se analizan algunos conceptos de electroquímica relacionados con la tabla periódica.

La electroquímica es la parte de la química que estudia la relación entre las transformaciones químicas y el paso de corriente eléctrica. Dichas transformaciones tienen lugar en la interfaz electroquímica que es el área de contacto entre un conductor electrónico/conductor iónico. Los conductores eléctricos son aquellos materiales que permiten el desplazamiento de partículas cargadas; cuando éstas son electrones se denominan *conductores electrónicos* y cuando la partícula cargada es un ion se les llama *conductores iónicos*. Las reacciones electroquímicas son aquellas que involucran transferencia de electrones y tienen lugar en la interfaz electroquímica; debido a que involucran dos fases, son reacciones heterogéneas [1]. En consecuencia, un dispositivo electroquímico involucra la asociación de un conductor electrónico (típicamente un metal, una aleación metálica o un semiconductor) y un conductor iónico (p. ej. un electrolito disuelto en agua o solvente orgánico, una sal fundida, un líquido iónico).

La tabla periódica proporciona información sobre los dos componentes de la interfaz electroquímica. En lo que se refiere al conductor electrónico, por lo general se usa un metal y estos elementos están bien identificados en la tabla periódica. Por otra parte, el conductor iónico más común es un electrolito disuelto en agua. El signo y carga de los iones derivados de los diferentes elementos químicos es predecible a partir de la tabla periódica.

Metales

En la tabla periódica existe una línea divisoria diagonal en zigzag que separa los elementos metálicos de los no metálicos. Exceptuando el hidrógeno, los metales se encuentran a la izquierda de la demarcación, mientras que a la derecha se encuentran los no metales. Los elementos localizados en la zona limítrofe se denominan metaloides, ya que se comportan como metales, pero no lo son. La separación entre metales y no metales se estableció con base en las propiedades físicas y químicas de los elementos. En efecto, las características físicas que distinguen a los metales son su alta densidad, que son brillantes, maleables, dúctiles, elásticos, conductores térmicos y conductores eléctricos. En cuanto a sus propiedades químicas se ha observado que los metales en su forma iónica normalmente forman cationes y reaccionan con los ácidos. Sin embargo, algunos elementos presentan propiedades físicas

y químicas que no se ajustan a la clasificación que se les asignó de acuerdo con su posición en la tabla periódica. Por ejemplo, el sodio y el potasio se encuentran en la zona de los metales, pero tienen muy baja densidad, lo que generó polémica de si se pueden o no clasificar como metales. A fin de clasificar sin ambigüedad los elementos de la tabla periódica en metales y no metales, P. P. Edwards y M. K. Sienko [2] propusieron en 1983 asignar el carácter metálico de los elementos empleando el criterio de Godhammer-Herzfeld [3], el cual se basa en las propiedades atómicas de los elementos y no en propiedades macroscópicas.

De acuerdo con este criterio los metales deben ser conductores electrónicos tridimensionales, es decir, deben permitir el movimiento de los electrones de valencia. De acuerdo con los principios de la mecánica clásica, se considera que los electrones de valencia oscilan alrededor del núcleo. Por ello se considera que la frecuencia característica de los electrones de valencia de un átomo libre (v_0) es una medida de la fuerza con la que se mantienen fijos al átomo. Cuando los elementos se encuentran en fase condensada, los átomos se encuentran próximos entre sí, por lo que la reconfiguración de las cargas de los átomos vecinos genera un campo eléctrico adicional. De esta forma la frecuencia característica de los electrones de valencia de los átomos en fase condensada (v) será menor que v_0 . La relación entre ambos parámetros está dada por:

$$v = v_0 (1 - Rd / M)^{1/2} \quad (1)$$

donde R es la refracción molar en fase vapor, d la densidad y M la masa molar en fase condensada del elemento. En consecuencia, el volumen molar (V) corresponde a M/d y la expresión se puede cambiar a:

$$v = v_0 (1 - R / V)^{1/2} \quad (2)$$

En esta expresión se observa que cuando $R = V$, la razón R/V es uno, el valor de la diferencia en la ecuación (2) es cero, y la frecuencia es nula. Si el valor de la frecuencia es cero, implica que no existe una fuerza que mantenga unidos a los electrones de valencia, por lo que los electrones de valencia se desprenden de su átomo conduciendo la electricidad. La salida del electrón del átomo es un fenómeno que va a contracorriente de lo esperado; de ahí que a este fenómeno se le denomina *cataclismo de polarización* (*polarization catastrophe*). De modo que el criterio establece que un elemento es metálico si $R/V \geq 1$ y no metálico cuando $R/V < 1$. La relación R/V también se puede obtener de la expresión de Lorentz-Lorentz y Clausius-Mossotti:

Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí
*luzmaria@uaslp.mx

$$\frac{(n^2 - 1)}{(n^2 + 2)} = \frac{(\epsilon_{op} - 1)}{(\epsilon_{op} + 2)} = RV \quad (3)$$

En esta expresión n es el índice de refracción y ϵ_{op} es la constante dieléctrica. A partir de la ecuación se puede deducir que es imposible que el numerador y el denominador sean iguales, salvo que n y $\epsilon_{op} \rightarrow \infty$. Cuando n y ϵ_{op} tienen valores muy elevados, la polarizabilidad debe ser muy alta, lo que permite que los electrones de valencia no permanezcan fijos al átomo y se lleve a cabo el cataclismo de polarización.

La refracción molar puede ser estimada de:

$$R = \frac{4}{3} \pi \alpha N_A \quad (4)$$

donde α es la polarizabilidad y N_A es el número de Avogadro. La polarizabilidad es la medida de la facilidad con la que se distorsiona la nube electrónica por efecto de un campo eléctrico externo como la presencia de un ion o un dipolo. Esta medida se puede calcular a partir de $\alpha = p/E$, donde p es el momento dipolar y E el campo eléctrico que genera. La polarizabilidad es aproximadamente la raíz cúbica del radio atómico (r), por lo que $\alpha = r^3$; de esta forma de la ecuación 4 se deduce que la refractividad molar no es más que el volumen ocupado por un mol de átomos [4], por lo que sus unidades son $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$. Esto indica que la relación $R/V = 1$ cuando el volumen de un mol de fase condensada sea igual al volumen de un mol de átomos sin distancias que los

separen. Linus Pauling explicó que la efectividad del criterio se debe a que cuando $R \leq V$ los orbitales de los átomos se traslapan formando un enlace covalente donde los electrones de valencia se encuentran en resonancia. De esta forma, el criterio indica que un elemento no conductor puede ser transformado a conductor electrónico disminuyendo su volumen molar, como es el caso del hidrógeno que sometido a presiones de 1.4 Mbar y altas temperaturas se comporta como un fluido conductor. A su vez, y de acuerdo con este criterio, se entiende que el mercurio sea conductor debido a su alta densidad [5].

Considerando valores de R calculados o determinados experimentalmente, se aplicó este criterio a distintos elementos de la tabla periódica [2, 4, 5]. Los datos obtenidos se agrupan en la Figura 1, en la que se puede observar que los elementos de los grupos IA al IIB presentan un valor de $R/V > 1$. Estos elementos son los que se encuentran en la zona de metales de acuerdo con la línea diagonal en zigzag, incluidos el Na y el K que se ajustan al criterio sin ninguna ambigüedad. Por otra parte los elementos de los grupos VIIA y 0 tienen un valor de $R/V < 1$, por lo que pertenecen a los no metales, coincidiendo con la línea divisoria de la tabla periódica. Algunos elementos de los grupos IIIA, IVA, VA y VIA presentaron un valor de R/V muy cercano a uno, entre los que se encuentran el Ge, B, As, Sb, Te, Sn, Po que son los elementos que se comportan como metaloides. Por consiguiente, el criterio predice el comportamiento metálico de manera correcta a partir de propiedades atómicas de los elementos.

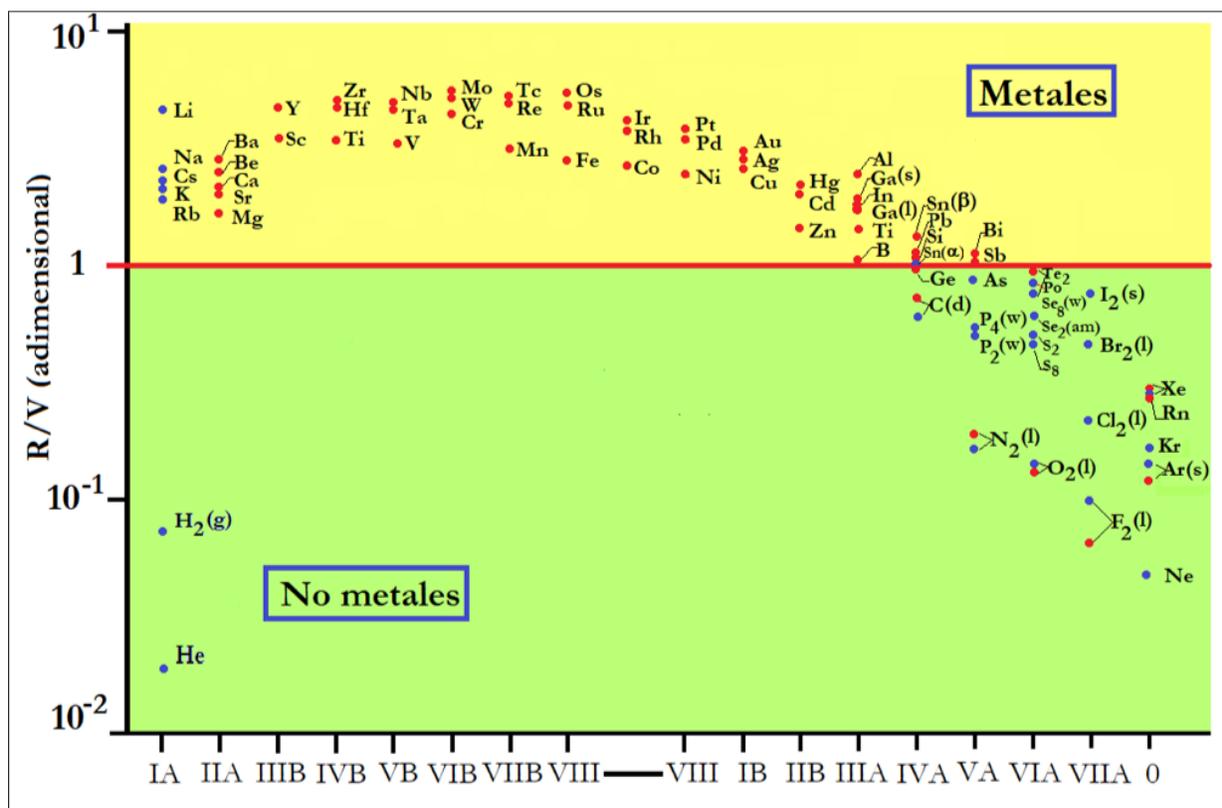


Figura 1. Relación R/V de algunos elementos de la tabla periódica. R es la refractividad molar y V el volumen molar. Los círculos azules indican que los datos fueron determinados a partir de valores experimentales de R y V , mientras que los círculos rojos fueron obtenidos de valores de R calculados y V experimentales. Adaptación del gráfico del trabajo de Edwards & Sienko [2].

Conductores iónicos: Electrolitos

Como se mencionó antes, la interfaz electroquímica tiene dos componentes: el conductor electrónico y el conductor iónico. De este último nos puede dar información la tabla periódica.

Una manera de preparar un conductor iónico es disolviendo a un compuesto iónico en un solvente (generalmente el agua). Un ion es un átomo o grupo de átomos que presenta una carga neta. En efecto, un átomo puede perder o ganar electrones los cuales tienen carga negativa. Cuando el átomo neutro pierde electrones se carga positivamente formando un catión, mientras que cuando el átomo gana electrones, adquiere una carga negativa y se denomina anión.

La electronegatividad (x) de un átomo es la propiedad que determina si éste formará un catión o un anión. Esta magnitud es una medida de la tendencia que tienen los átomos a atraer electrones de enlace en una molécula. Aunque este es un concepto definido para el estado gaseoso, es también útil aquí pues los elementos que tienen una electronegatividad muy alta no pueden ceder electrones, y por lo tanto, a partir de ellos únicamente se pueden formar aniones. En contraste, los elementos que tienen una muy baja electronegatividad cederán fácilmente electrones, a partir de los cuales se obtienen cationes.

Dado que los elementos se encuentran distribuidos en la tabla periódica de acuerdo con sus características atómicas, y de éstas dependen sus propiedades físicas y químicas, la electronegatividad de los elementos sigue una tendencia dentro de la tabla periódica. Los elementos incrementan su electronegatividad de izquierda a derecha y de abajo hacia arriba, además de relacionarse con el tamaño del átomo, pues para átomos de un mismo grupo, entre menor sea el radio atómico mayor es la electronegatividad. Esto se debe a que los electrones de valencia están más cercanos al núcleo y en consecuencia se enlazan con mayor fuerza al átomo. De esta forma, los cationes se forman a partir de los elementos menos electronegativos o más electropositivos. Por dicho motivo se puede establecer que los elementos metálicos, que se encuentran en la parte izquierda de la línea en zig-zag que separa a los metales de los no metales, siempre darán lugar a la formación de un catión. Caso contrario a los elementos no metálicos, que se localizan a la derecha de la línea divisoria y dan lugar a la formación de un anión.

Los compuestos iónicos se forman típicamente de la combinación de los elementos de los grupos IA y IIA (poco electronegativos) con los del grupo VIIA (los elementos más electronegativos), como por ejemplo el NaCl. Cuando un compuesto iónico se disuelve en un solvente como el agua, las interacciones entre el anión y el catión son reemplazadas por las interacciones entre el solvente y el ion, dando lugar así a los iones móviles que permiten el paso de la corriente eléctrica.

Potencial estándar

Para definir un potencial estándar (E°), hay que recordar que el potencial representa la energía requerida para mover una especie cargada desde un punto en el infinito hasta un punto de interés. En el caso de las reacciones electroquímicas, el potencial se puede considerar como la energía requerida para mover un electrón desde el electrodo hacia una especie química presente en un conductor iónico o viceversa. Este valor depende de varios factores como la estructura de la especie, su concentración, la

presión y la temperatura, por lo que este potencial se define como estándar cuando la concentración de la especie es 1 mol L^{-1} y la presión un bar, en una solución que contenga 1 mol L^{-1} de iones H^+ (es decir, $\text{pH} = 0$).

Si se considera un metal en contacto con una solución iónica que contiene una especie química (ver Figura 2) cuando no se aplica un campo eléctrico, la energía de los electrones en el metal es la misma que la de las especies químicas en la solución iónica, y el valor de potencial en condiciones estándar será E° . Cuando se aplica un potencial más negativo que el E° , la energía de los electrones en el metal se incrementará, y si la estructura de la especie química tiene niveles energéticos menores a los del metal, los electrones pasarán del metal a la especie química produciéndose la reducción de esta última. En contraste, si el potencial aplicado es positivo con respecto al E° , los niveles energéticos de la especie química serán mayores y los electrones pasarán de la especie química a la solución, produciéndose su oxidación. Por ello el potencial estándar se puede considerar como la energía crítica para que ocurra una reacción: a potenciales superiores a ese valor ocurre una oxidación, y a valores menores una reducción.

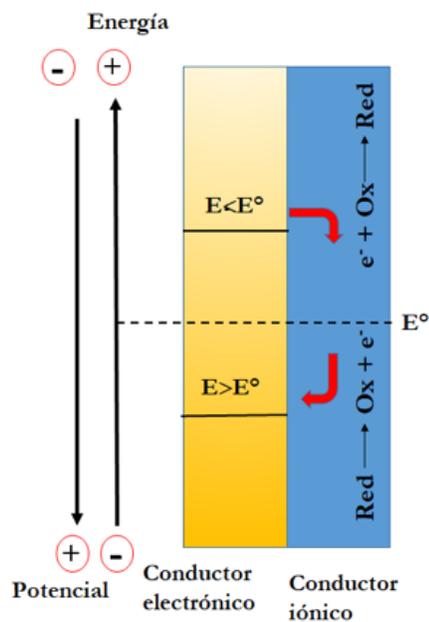


Figura 2. Representación esquemática de la interfaz conductor electrónico/conductor iónico, cuando se aplican potenciales mayores y menores a E° .

De esta forma el potencial estándar depende de la capacidad que tiene cada especie de ceder o recibir electrones, es decir de su electronegatividad. Diferentes trabajos han mostrado que hay una relación directa entre E° y la electronegatividad [6], como se muestra en la Figura 3a para los grupos IA y VIIA. Como la x presenta una tendencia en la tabla periódica y es proporcional al E° , el valor del E° de un elemento depende de su posición en la tabla periódica [7]. Al igual que otras propiedades de los elementos, el E° evoluciona periódicamente con el número atómico, como se muestra en la Figura 3b.

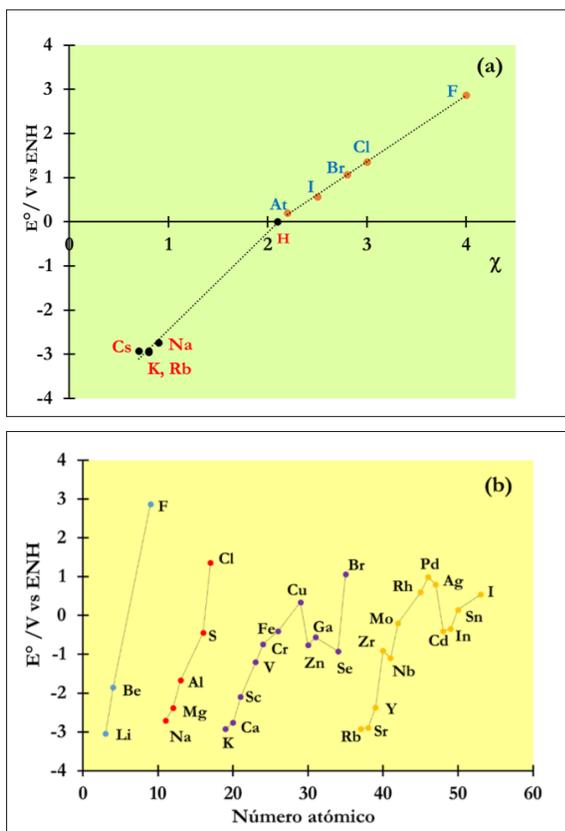


Figura 3. (a) Relación entre E° y electronegatividad de los elementos del grupo IA y VIIA. Datos tomados del trabajo de Martynov [7]. (b) Variación del E° con el número atómico.

Una de las aplicaciones para E° es predecir la espontaneidad de una reacción química. Se considera que cuando dos especies se ponen en contacto, la de potencial estándar más alto se va a reducir espontáneamente. Dado que la especie con el par redox más alto es más electronegativa, atraerá a los electrones de enlace del compuesto con el E° más pequeño. Los compuestos con los E° más altos son los del grupo VIIA que se caracterizan por ser fuertes oxidantes.

Referencias

1. Le Gorrec, B. *Thermodynamique et cinétique électrochimique expérimentale*. Université de Grenoble, 2005.
2. Edwards, P. P.; Sienko, M. J. *Chem. Educ.* **1983**, 60, 691-696.
3. Herzfeld, K. F. *Phys. Rev.* **1927**, 29, 701-705.
4. Hense, F.; Slocombe, D. R.; Edwards, P. P. *Phil. Trans. R. Soc. A* **2014**, 373, 0477.
5. Rao, C. N. R.; Edwards, P. P. *Proc. Indian Acad. Sci.* **1986**, 96, 473-498.
6. Martynov, I. V. *Russ. J. Inorg. Chem.* **2008**, 53, 579-582.
7. Deasy, C. L. *J. Chem. Educ.* **1941**, 18, 514.