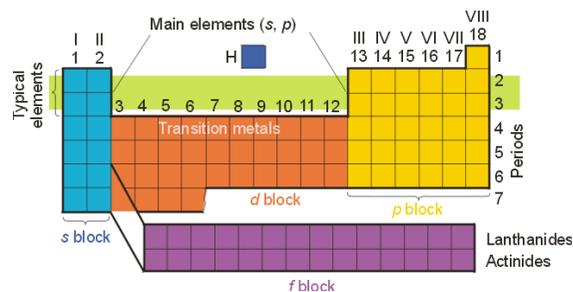




Módulo 12555- Química Inorgánica
Título: Ingeniería Química
Responsable: Juan José Borrás
<http://www.uv.es/~borrasj>



Tema 1: Tabla Periódica y Propiedades Periódicas

Contenido

1. La Tabla Periódica
 1. Antecedentes históricos
 2. Tabla Periódica moderna: organización
2. Algunos aspectos sobre los elementos químicos:
 1. Isótopos y radiactividad
 2. Abundancia y relevancia
 3. Clasificación de los elementos: metales y no metales
3. Propiedades periódicas
 1. Carga nuclear efectiva
 2. Radio atómico y radio iónico
 3. Energía de ionización
 4. Afinidad electrónica
 5. Comportamiento global

La Tabla Periódica es el marco que sirve como base a gran parte de nuestra comprensión de la Química Inorgánica. En este tema ofrecemos la información básica para el estudio detallado posterior de los elementos químicos y su reactividad

Los elementos químicos: la búsqueda de regularidades

- Durante los primeros años del s.XIX se descubrían nuevos elementos con una inusitada rapidez
 - 1807 Davy utilizó la electrolisis para aislar Na y K
 - 1808 Davy aislo Ca, Sr y Ba
 - 1810 Davy mostró que el Cl era un elemento semejante al I

La Tabla Periódica. Antecedentes históricos

Antecedentes

- J. Döbereiner (1817)
 - Similitudes entre conjuntos de tres elementos (Triadas): Ca, Sr, Ba; Cl, Br, I; S, Se, Te.
 - No encontró suficientes triadas para construir un sistema convincente
- J. Newlands (1863)
 - Ordenó los elementos por su **masa atómica**, y observó que se repite un ciclo de propiedades comunes cada 8 elementos. **Ley de las octavas** (escala musical).
 - sus ideas fueron ridiculizadas por la Chemistry Society (Londres) <http://www.rsc.org/>
- Mendeleev y Meyer (1869)
 - Sugieren el mismo patrón organizando los elementos conocidos en grupos de 8 elementos en orden de masa atómica creciente.



J. Döbereiner
(1780-1849)



J. Newlands
(1837-1898)
químico jefe en
en una refinería de
azúcar T-6

Clasificación de los elementos. La ley periódica

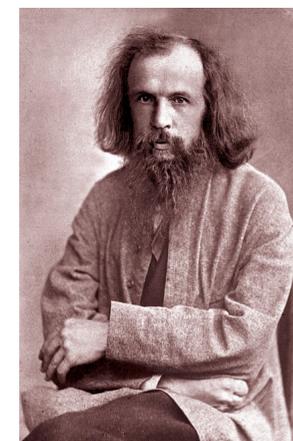
- 1869, Dimitri Mendeleev
Lothar Meyer



La ley periódica: Cuando los elementos se organizan en orden creciente de sus masas atómicas, algunos conjuntos de propiedades se repiten periódicamente

Un apunte bibliografico sobre Mendeleev

- Nació en Siberia en 1834
- Menor de 14 hermanos
- Se divorcio de su primera esposa y se caso con una estudiante de arte
- Acusado de bigamo, el zar Alejandro II dijo de el que "Mendeleev puede que tenga dos mujeres pero yo solo tengo un Mendeleev"



Problemas

- Siguiendo el orden de masas atómicas crecientes los elementos no siempre encajaban en el grupo con propiedades coincidentes.
 - Tuvo que invertir el orden de Ni y Co, Y y Te
- Se estaban descubriendo elementos nuevos como **holmio** y **samarium** para los que no había hueco previsto.
- En algunos casos elementos del mismo grupo eran muy diferentes en cuanto a su reactividad química.
 - Grupo 1: contiene metales **alcalinos** (muy reactivos) y metales de **acuñación** (Cu, Ag y Au; muy poco reactivos)

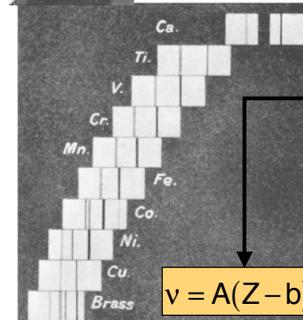
Para establecer un grupo, al menos se tenía que conocer un elemento :
No se conocían los gases nobles y no se dejó espacio para ellos

Tabla Periódica Moderna

Contribución de Moseley



H. Moseley 1913 (1887-1915) murió a los 28 años



- Llevó a cabo experimentos con Rayos X, descubriendo que:
 - Al incidir un haz de RX en un elemento, los átomos de éste emiten rayos X de una **frecuencia característica** de cada elemento.
 - Las frecuencias están correlacionadas con las cargas nucleares Z.
- Permitted predecir nuevos elementos [Z=43 (descubierto en 1937), 61(1945), 75(1925)].
- Probó la bondad de la ley periódica entre Z=13 y 79 afirmando que NO podría haber otros elementos nuevos en esta región.
 - todos los numeros atomicos disponibles habian sido asignados

Encontró que al ordenar los elementos con respecto a Z se eliminaban las irregularidades de la tabla de Mendeleiev basada en la masa atómica y se definían con exactitud los huecos para los que era necesario encontrar nuevos elementos

Tabla periódica de los elementos

Los elementos químicos se ordenan según su **número atómico**. Los elementos de una columna constituyen un **grupo**. Los elementos de una fila horizontal constituyen un **periodo**

	1	2																	18	
																				He
1	Li	Be												B	C	N	O	F	Ne	
2	Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar		
3	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
4	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
5	Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pr	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
7	Fr	Ra	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub								

<http://www.webelements.com/>

Lantánidos

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

Actínidos

Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No
----	----	----	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

Tabla periódica moderna

- Organiza los elementos en orden de su número atómico
- Los elementos se disponen en grupos verticales (1-18) y en periodos horizontales (1-7)
- La mayor parte de los elementos son metales
- Los no metales se localizan hacia la parte derecha superior de la TP
- En la zona diagonal frontera entre metales y no metales se sitúan los metaloides
 - Los seis elementos metaloides son: Si, Ge, Sb, Se y Te

Tabla Periódica Moderna

Forma extra larga

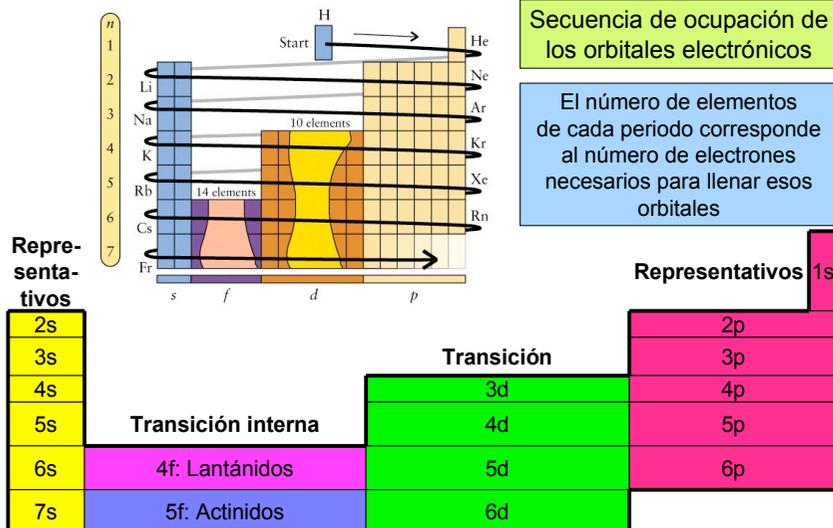
Diagrama de la tabla periódica en su forma extra larga, donde los elementos lantánidos y actínidos se insertan directamente en la línea de los elementos de los periodos 6 y 7, respectivamente.

Forma larga

Diagrama de la tabla periódica en su forma larga, donde los lantánidos y actínidos se muestran en bloques separados debajo de la tabla principal.

Lantánidos: La Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb
 Actínidos: Ac Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No

Estructura de la Tabla Periódica



Grupos de elementos

Los elementos de una columna constituyen un **grupo**.

grupo 1 : Alcalinos

grupo 2: Alcalinotérreos

grupos 3-11: Transición

grupos 12, 13, 14, 15, 16

grupo 17: Halógenos

grupo 18: Gases nobles

Diagrama de la tabla periódica con los grupos numerados del 1 al 18.

Lantánidos: La Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb
 Actínidos: Ac Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No

Los elementos lantánidos y actínidos no utilizan designaciones numéricas.

La IUPAC recomienda utilizar los términos **lantánoides** y **actínoides** para referirse a estos grupos

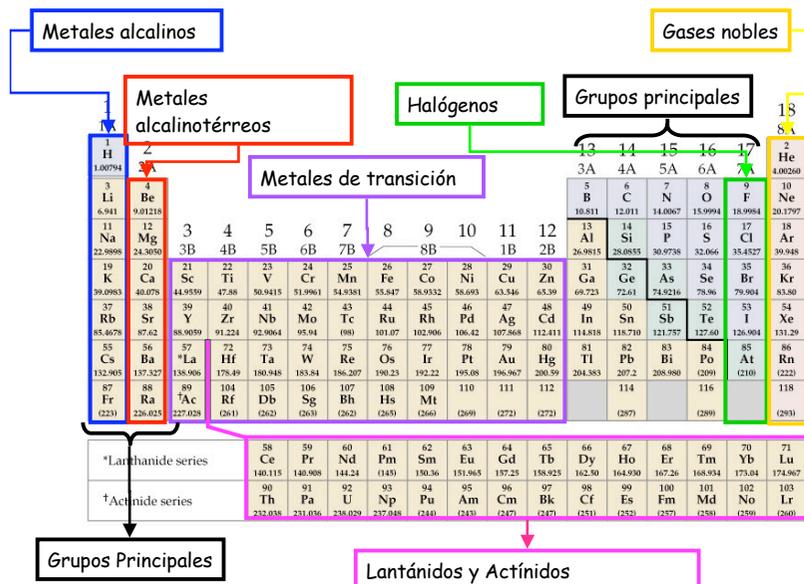
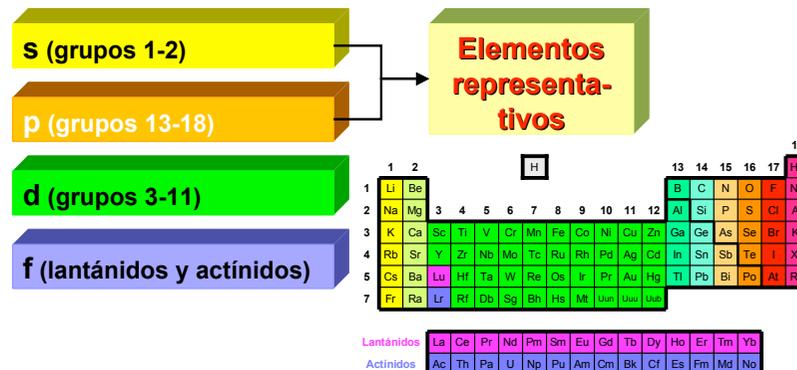
Los elementos de un grupo

- Los elementos de un grupo tienen configuraciones electrónicas similares
- Aunque tienen propiedades químicas parecidas, cada elemento tiene sus peculiaridades:
 - N: $2s^2 2p^3 \rightarrow N_2$ es una molécula inerte
 - P: $3s^2 3p^3 \rightarrow P_4$ es una molécula muy reactiva

TABLE 9.2 Electron Configurations of Some Groups of Elements

Group	Element	Configuration
1	H	$1s^1$
	Li	$[He]2s^1$
	Na	$[Ne]3s^1$
	K	$[Ar]4s^1$
	Rb	$[Kr]5s^1$
	Cs	$[Xe]6s^1$
	Fr	$[Rn]7s^1$
17	F	$[He]2s^2 2p^5$
	Cl	$[Ne]3s^2 3p^5$
	Br	$[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^5$
	I	$[Kr]4d^{10} 5s^2 5p^5$
	At	$[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^5$
18	He	$1s^2$
	Ne	$[He]2s^2 2p^6$
	Ar	$[Ne]3s^2 3p^6$
	Kr	$[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^6$
	Xe	$[Kr]4d^{10} 5s^2 5p^6$
	Rn	$[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^6$

Bloques de elementos



Algunas precisiones sobre la TP

- He:** $1s^2$. En vez de colocarlo en el grupo ns^2 se ubica sobre los demás gases nobles ($ns^2 np^6$).
Similitud química
- H:** $1s^1$ ¿alcalinos? ¿halógenos? Se le suele colocar en medio para enfatizar su singularidad respecto de ambos grupos

Nombres para nuevos elementos

- Z=109: Mt (Meitnerio)
- Z=110: Uun (ununilio). Ds (Darmstadtio)
- Z=111: Uuu (unununio). Rg (Roentgenio)
- Z=112: Uub (ununbio)
- Z=113: Uut (ununtrio)
- Z=114: Uuq (ununquadio)
- Z=115: Uup (ununpentio)
-

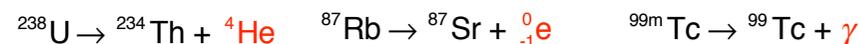
Algunos aspectos sobre los elementos químicos

Isótopos y radiactividad

- Las propiedades químicas de los elementos dependen de los electrones de la corteza y de la carga nuclear.
- Propiedades nucleares marcan:
 - existencia de diversos isótopos
 - inestabilidad radiactiva de determinados núcleos
- Definición de isótopo (Chadwick, 1931): **es un elemento con idéntico número atómico pero con diferente masa atómica. Diferente número de neutrones.**
 - ^{12}C (abundancia 98.9%)
 - ^{13}C (1.1%) Isótopo radiactivo

Radiactividad

- Consecuencia de la inestabilidad de ciertos núcleos de modo que decaen en átomos más estables emitiendo partículas de alta energía
- Emisión:
 - Alfa: (α) Consiste en la emisión de núcleos de ^4He (2 prot. + 2 neu.): cargadas positivamente
 - Beta (β) Electrones: cargadas negativamente
 - Gamma (γ). Radiación de alta energía que suele acompañar a las desintegraciones alfa y beta. $^{99\text{m}}\text{Tc}$: uso en radiodiagnóstico ($t_{1/2}=6$ horas). No tienen carga



Periodo de semivida

- El decaimiento es un **proceso estadístico** determinada por la ley: $N(t) = N(0)e^{-kt}$
 - k: es una constante que da la probabilidad de decaimiento por unidad de tiempo
- Periodo de semivida** $t_{1/2}$: tiempo necesario para que se reduzca a la mitad los átomos iniciales
- Todos los elementos químicos tienen isótopos radiactivos pero la mayoría de ellos tienen $t_{1/2}$ tan pequeños que no los encontramos en la naturaleza.

$$t_{1/2} = \ln 2 / k$$

Elementos radiactivos

Table I.6 Some radioactive elements in the environment, classified in the last column as follows: L, long-lived isotope present in significant natural abundance; S, short-lived isotope produced naturally in radioactive decay or by cosmic-ray bombardment; A, artificially produced isotope. Only a selection of the most important isotopes in each category is included

Element	Isotope	Decay mode	Half-life	Class
H	^3H (T)	β	12.3 years	S, A
C	^{14}C	β	5730 years	S, A
K	^{40}K	β , EC	1.25×10^9 years	L
Co	^{60}Co	β	5.3 years	A
Kr	^{85}Kr	β	10.8 years	A
Rb	^{87}Rb	β	4.9×10^{10} years	L
Sr	^{89}Sr	β	51 d	A
	^{90}Sr	β	28 years	A
Tc	^{99}Tc	β	2.1×10^5 years	A
I	^{129}I	β	1.7×10^7 years	A
	^{131}I	β	8.0 d	A
Xe	^{133}Xe	β	5.2 d	A
Cs	^{137}Cs	β	30 years	A
Rn	^{222}Rn	α	3.8 d	S
Ra	^{226}Ra	α	1600 years	S
Th	^{232}Th	α	1.4×10^{10} years	L
U	^{235}U	α	7.0×10^8 years	L
	^{238}U	α	4.5×10^9 years	L
Pu	^{239}Pu	α	2.4×10^4 years	A
	^{240}Pu	α	6.6×10^3 years	A
Am	^{241}Am	α	433 years	A
Cm	^{244}Cm	α	18 years	A

Estabilidad de los elementos

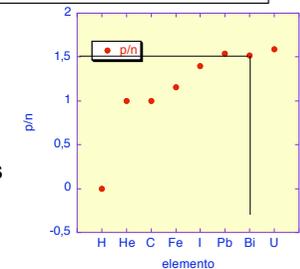
- En el Universo sólo hay 81 elementos estables:
 - al menos poseen un isótopo que no sufre desintegración radiactiva espontánea
- U y Th son radiactivos pero muy abundantes. Su periodo de semivida es de 10^8 - 10^9 años (casi la antigüedad de la Tierra)
- El Tc no se encuentra en la naturaleza. Todos sus isótopos tienen periodos de vida muy corta (^{99}Tc : 2.1×10^5 años, $^{99\text{m}}\text{Tc}$: 6 horas).

radiactivos

Lantánidos													
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
Actínidos													
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No

Estabilidad de los elementos

- A medida que aumenta el número de protones, aumenta más el de neutrones.
 - los neutrones contribuyen a la estabilidad del núcleo repleto de cargas positivas que se repelen
 - cuanto mayor sea el número de protones mucho mayor debe ser el de neutrones
- Después del Bi**, el número de cargas positivas es demasiado grande para mantener la estabilidad del núcleo y predominan las fuerzas de repulsión



ele.	prot.	neutr.
H	1	0
He	2	2
C	6	6
Fe	26	30
I	53	74
Pb	82	126
Bi	83	126
U	92	146

Abundancia en el Sistema Solar

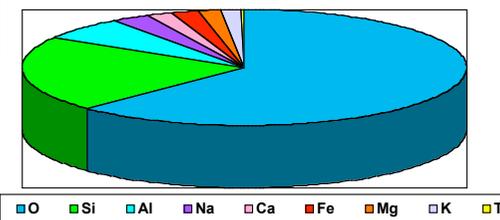
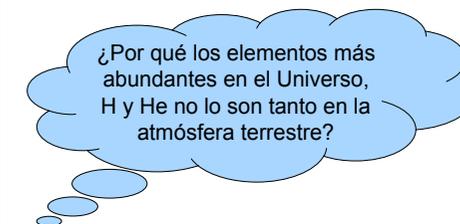
- Correlación entre la abundancia de los elementos en el sistema solar y la estabilidad de los núcleos
- Son más abundantes los elementos con números pares de protones Regla de Oddo-Arkin.
- Además tienen un mayor número de isótopos



Figura 2.6 Abundancias de los elementos en el sistema solar, como porcentajes en una escala logarítmica. (Adaptado de P. A. Cox, *The Elements* [Oxford: Oxford University Press, 1989], pág. 17.)

Elementos más comunes en la corteza

Elemento	% n°. átomos	% peso
O	62.6	46.6
Si	21.2	27.7
Al	6.47	8.1
Na	2.64	2.8
Ca	1.95	3.6
Fe	1.94	5.0
Mg	1.84	2.1
K	1.42	2.6
Ti	0.2	0.44
F	0.09	0.08



Elementos más comunes

- Oxígeno
 - O₂ atmosférico (21%)
 - Litosfera: multitud de compuestos (óxidos, carbonatos, nitratos, etc.).
 - En la naturaleza se combina con todos los elementos **excepto F y Cl**.
 - O₃. Ozono estratosférico. Papel crucial en la protección de la radiación ultravioleta.
 - O₂ Uso industrial en tratamiento de aguas y en la fabricación de acero.
- Nitrógeno
 - N₂ atmosférico, muy abundante (78%).
 - Poco abundante corteza terrestre.
 - Fijación del nitrógeno. Bacterias y proceso Haber-Bosch
 - Industrialmente: Fertilizantes, explosivos, propelentes
 - Óxidos de nitrógeno. Motores de combustión y actividades industriales. Problema medioambiental.

Elementos más comunes

- Silicio
 - El elemento mas importante en la corteza. Rocas sedimentarias. Sílice (SiO₂), Silicatos.
 - Elemento crucial para la microelectrónica.
 - Otros usos industriales:
 - fabricación de cementos y ladrillos
 - industria del vidrio
 - industria de las telecomunicaciones: fibras ópticas
 - materiales de alta tecnología: refractarios, siliconas, etc.
- Aluminio
 - Combinado con O y Si forma los aluminosilicatos.
 - Zeolitas: catalizadores para la industria petroquímica
 - Metal muy abundante pero muy disperso. Principal mena industrial es la bauxita
 - Es el metal preferido en la industria aeronautica por su ligereza y resistencia
 - Sales de Al: industria alimentaria (levadura química), fijador de colorantes en la industria textil
 - Al₂O₃. Material refractario y soporte para catálisis

Elementos más comunes

- **Sodio**
 - Se obtiene fundamentalmente de los océanos, donde el Na⁺ es el catión más abundante, y de minas de sal.
 - Compuestos como NaCl, NaHCO₃, Na₂CO₃, Na₂SO₄, NaOH tienen multitud de usos en la industria química.
- **Calcio**
 - Esencial para la formación de dientes y huesos
 - Se obtiene de CaCO₃, CaSO₄·2H₂O (yeso), CaF₂ (fluorita)
- **Hierro**
 - Presencia en forma de rocas: hematita (Fe₂O₃), magnetita (Fe₃O₄) o goetita (FeO(OH)).
 - Fundamental para la fabricación de acero
 - Es el metal fundamental para el desarrollo de la sociedad industrial. Metal estructural esencial.

Elementos más comunes

- **Magnesio**
 - Se obtiene normalmente del agua de mar (1300 mg·kg⁻¹) o minerales como MgCO₃.
 - El metal se utiliza para fabricar aleaciones ligeras
 - MgO: material refractario y adsorbente (tratamiento de aguas)
- **Potasio**
 - Es el 4º elemento más abundante en el mar (390 mg·kg⁻¹)
 - El principal uso: Fertilizantes
- **Titanio**
 - Menas principales: rutilo (TiO₂) e ilmenita (FeTiO₃)
 - Metal abundante pero muy caro de obtener. Proceso Kroll
 - Metal de propiedades ideales:
 - ligero
 - extraordinariamente inerte químicamente
 - alta resistencia mecánica

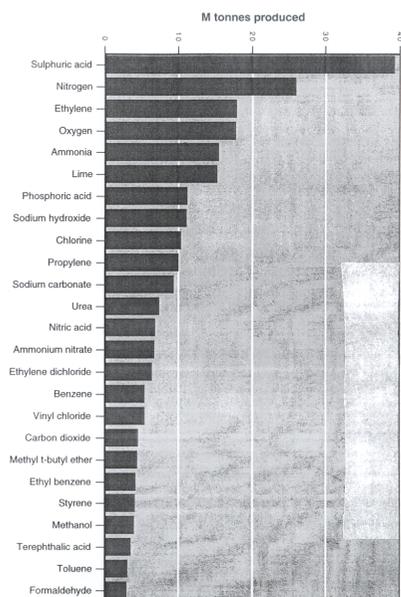


Figure 6.1 Top 25 chemicals in the USA market, 1991.

Productos químicos más producidos

Orden	Producto	Prod
1	H ₂ SO ₄	40,5
2	N ₂	30,6
3	O ₂	22,5
5	CaO (<i>lime</i>)	17,4
6	NH ₃	17,2
8	NaOH	11,7
9	H ₃ PO ₄	11,5
10	Cl ₂	11,0
11	Na ₂ CO ₃	9,3
13	HNO ₃	8,0
14	NH ₄ NO ₃	8,0
21	CO ₂	5,0

Datos USA
Chem. & Eng. News, Junio 26, (1995)

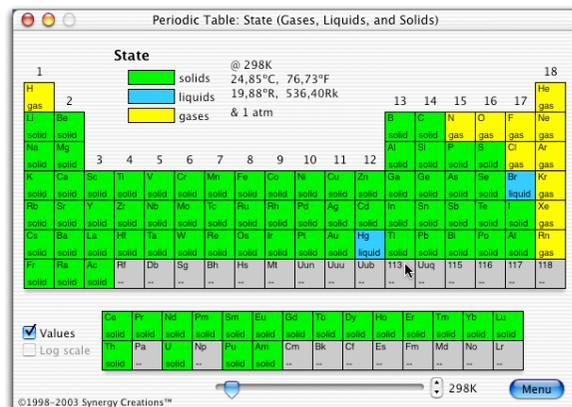
Clasificación de los elementos

Criterios de clasificación

1. Estado físico a P y T estándares (25°C y 100 KPa)
2. Metales y no metales

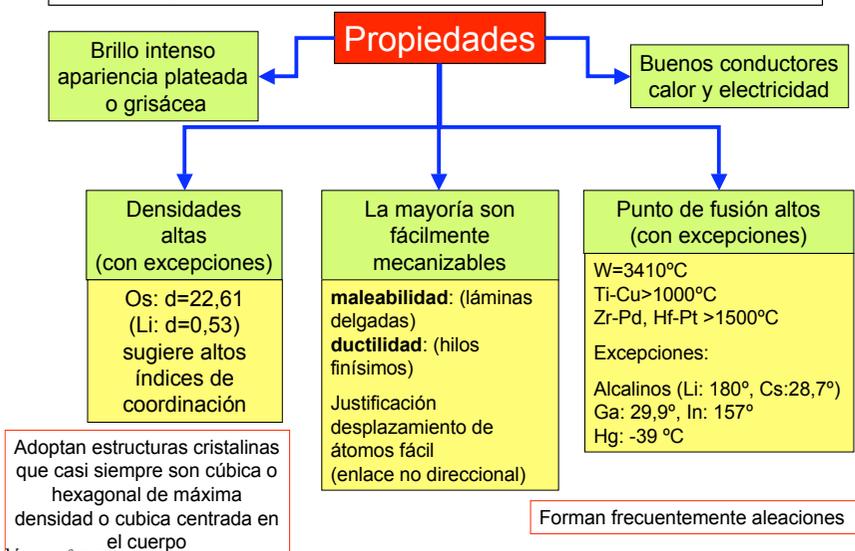
1.- Estado físico

Hg y Br son líquidos
11 elementos gaseosos
Resto son sólidos



2.- Clasificación en metales y no metales

Propiedades físicas de los metales



Metales frente a no metales

Metales	No metales
Propiedades físicas	
Buenos conductores de la electricidad	Malos conductores de la electricidad
Dúctiles (facilidad para ser estirados)	No son dúctiles
Maleables (facilidad para ser aplanados)	No son maleables
Brillo metálico	Sin brillo
Sólidos	Sólidos, líquidos o gaseosos
Altos puntos de fusión	Bajos puntos de fusión
Buenos conductores del calor	Malos conductores del calor
Propiedades Químicas	
Reaccionan con ácidos	No reaccionan con ácidos
Forman óxidos básicos	Forman óxidos ácidos
Forman cationes	Forman aniones
Forman haluros iónicos	Forman haluros covalentes

¿Definen estas propiedades de modo unívoco un metal?

¿Qué es un metal?

Propiedad

Brillo metálico

Densidad elevada

Dureza elevada

Maleabilidad y Ductilidad

Alta conductividad térmica

Contraejemplo

Si y I tienen superficies muy brillantes y no son metales
Minerales como la pirita (FeS_2) también tienen brillo metálico

Enorme variabilidad:
La densidad del Li es la mitad de la del agua y la del Os es 40 veces la del Li

Los metales alcalinos son muy blandos

Algunos metales de transición son quebradizos

Aún siendo común entre los metales, sin embargo el C (diamante) tiene la conductividad térmica más alta conocida

Definición estricta de metal

¿Qué es un metal?

La propiedad que mejor define un metal es la **elevada conductividad eléctrica tridimensional**

El C (grafito) tiene una elevada conductividad bidimensional

$T < 18^\circ\text{C}$ el Sn no conduce la electricidad

A presiones fáciles de alcanzar, el I es conductor de la electricidad

Criterio físico

Dependencia de la conductividad con la temperatura:

Metales: la conductividad eléctrica disminuye con la temperatura

No metales: la conductividad eléctrica aumenta con la temperatura

Conductividad eléctrica

- La conductividad eléctrica es consecuencia del **movimiento de los electrones** en el seno del metal
- Gran diferencia entre la conductividad de los metales y otros tipos de sólidos (iónicos o moleculares)

Table 5.1 Electrical conductivity of various solids

Substance	Type of bonding	Conductivity (ohm cm^{-1})
Silver	Metallic	6.3×10^5
Copper	Metallic	6.0×10^5
Sodium	Metallic	2.4×10^5
Zinc	Metallic	1.7×10^5
Sodium chloride	Ionic	10^{-7}
Diamond	Covalent giant molecule	10^{-14}
Quartz	Covalent giant molecule	10^{-14}

Conductividad eléctrica

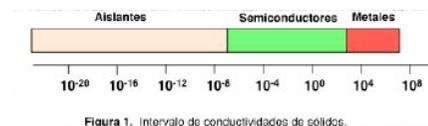
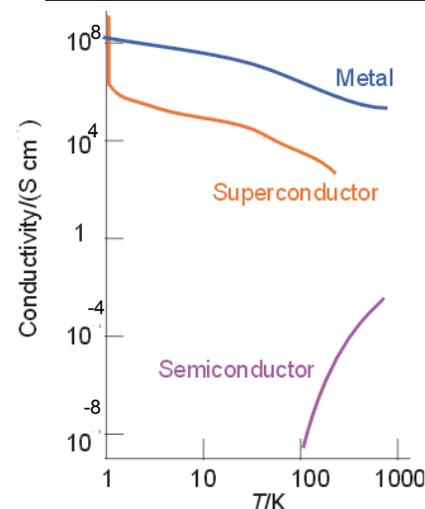


Figura 1. Intervalo de conductividades de sólidos.

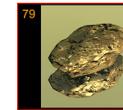
- Los materiales sólidos exhiben un asombroso intervalo de conductividad que se extiende sobre 27 órdenes de magnitud
- La conductividad de la mayoría de los semiconductores y aislantes aumenta rápidamente con la temperatura, mientras que la de los metales muestra una gradual disminución

Tabla de resistividades

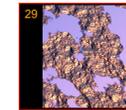


Lustre Metálico

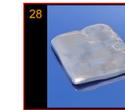
- Todos los metales tienen apariencia brillante
 - Reemiten toda la luz que absorben (fabricación de espejos)
- Solo Cu y Au tienen un color diferente
 - no reemiten todas las frecuencias absorbidas



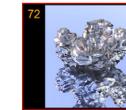
Au



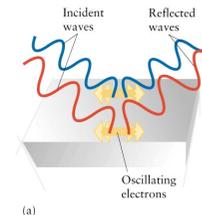
Cu



Ni



Mn



Maleabilidad y fuerzas cohesivas



- Los metales son dúctiles y maleables:
 - **DUCTILES**: no presentan gran resistencia a la deformación. El cobre se puede procesar en forma de hilos finos y flexibles.
 - **MALEABLES**: pueden adoptar cualquier forma que deseemos. El oro se puede reducir a láminas casi transparentes
- Correlación entre la **entalpía de atomización** y las temperaturas de fusión y ebullición

Table 5.5 Melting and boiling points and standard enthalpies of atomization for the third row elements

	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co
m.p./ °C	64	845	1539	1675	1900	1890	1244	1535	1495
b.p./ °C	774	1487	2727	3260	3400	2480	2097	3000	2900
$\Delta_{at}H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	90	177	390	469	502	397	284	406	439
	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	
m.p./ °C	1453	1083	419	30	937	817	217	-7	
b.p./ °C	2732	2595	907	2403	2830	subl.	685	59	
$\Delta_{at}H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	427	341	130	277	376	287	207	111	

Criterio químico

Patrones de comportamiento químico

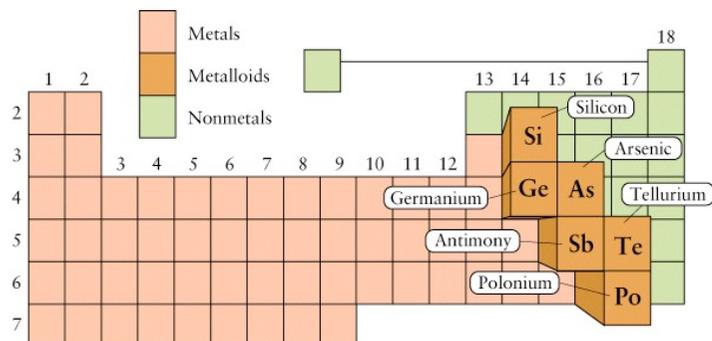
Metales: tienden a perder electrones para formar especies catiónicas

No metales: tienden a ganar electrones para formar especies aniónicas

	1	2	13	14	15	16	17	18
H ⁺	H							He
He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
Ar	K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Kr	Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe

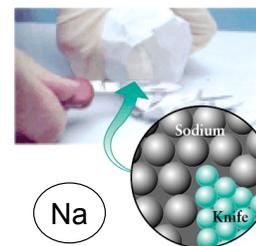
	1	2	13	14	15	16	17	18
H								He
Li	Be		B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg		Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca		Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr		In	Sn	Sb	Te	I	Xe

Clasificación en metales, no metales y semimetales



Sea cual sea el criterio elegido siempre quedan algunos elementos en la región limítrofe: **semimetales** (B, Si, Ge y Te)

Aspecto de algunos elementos

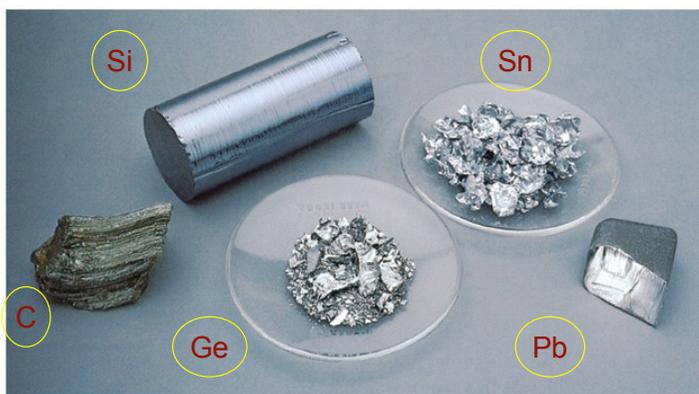


Los metales alcalinos son muy blandos. El Na es tan reactivo que debe ser protegido de la acción atmosférica



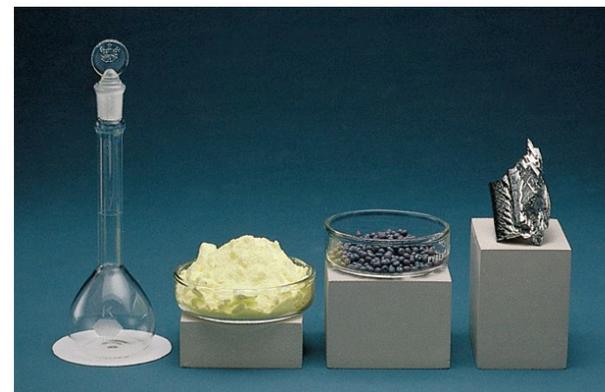
El B y el Si son elementos no metálicos frágiles y con altos puntos de fusión

Aspecto de algunos elementos



Elementos del grupo 14

Aspecto de algunos elementos



Elementos del grupo 16: O, S, Se y Te

Paso gradual de no metal a metaloide

Aspecto de algunos elementos



Elementos de la 1ª ST:

Sc, Ti, V, Cr, Mn
Fe, Co, Ni, Cu, Zn

todos ellos de claro
comportamiento metálico

Propiedades Periódicas

- Radios atómicos e iónicos
- Energías de ionización
- Afinidad electrónica

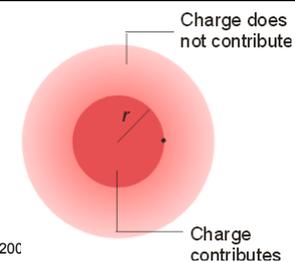
Todas las propiedades
periódicas dependen de algún
modo de la carga nuclear
efectiva y de la distancia del
electrón al núcleo

Carga nuclear efectiva

- **Carga nuclear efectiva:**
es la que realmente siente
el electrón como
consecuencia de la
presencia de electrones
más internos y por tanto de
su efecto apantallante (σ)
sobre la carga real del
núcleo Z

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

Effective Nuclear Charge



Reglas de Slater $Z_{\text{ef}} = Z - \sigma$

- Reglas empíricas propuestas en 1930 por J.C. Slater para la determinación de la **constante de apantallamiento σ** :
 - Escribir la configuración electrónica completa y agrupar los orbitales ns y np, disponer separadamente de los demás:
[1s] [2s 2p] [3s 3p] [3d] [4s 4p] [4d] [4f] [5s 5p] [5d 5f] ...
 - Todos los electrones de orbitales con n mayor (los situados a la derecha) no contribuyen al apantallamiento
 - Para electrones s o p:
 - Los electrones en el mismo grupo [ns np] apantallan 0,35 unidades de carga nuclear.
 - Los electrones en los niveles n-1 apantallan 0,85 unidades
 - Los electrones en niveles n-2 o inferiores apantallan completamente (1,0 unidades)

Reglas de Slater $Z_{\text{ef}} = Z - \sigma$

- Para electrones d o f:
 - Los electrones en el mismo (nd nf) apantallan 0,35 unidades de carga nuclear.
 - Los electrones en los grupos situados a la izquierda apantallan completamente (1,0 unidades)
- Para obtener la carga nuclear efectiva experimentada por un electrón dado: **restaremos a la carga nuclear verdadera Z, la suma de la constantes de apantallamiento obtenidas al aplicar las reglas 2-4**

Ejemplos de Regla de Slater

- N: [1s²][2s²2p³]
 - Z_{ef} para un electrón 2p = $7 - [(4 \times 0.35) + (2 \times 0.85)] = 3.90$
- Ge: [1s²][2s²2p⁶][3s²3p⁶][3d¹⁰][4s²4p²]
 - Z_{ef} para un electrón 4p = $32 - [(3 \times 0.35) + (18 \times 0.85) + 10] = 5.65$
- Zn: [1s²][2s²2p⁶][3s²3p⁶][3d¹⁰][4s²]
 - Z_{ef} para un electrón 3d = $30 - [(9 \times 0.35) + 18] = 8.85$

Ejercicio

Calcula la carga nuclear efectiva que siente uno de los electrones 2p del átomo de oxígeno (Z=8).

Configuración electrónica O: [1s²][2s²2p⁴]

Los 5 electrones ([2s²2p⁴]) restantes del nivel n=2 apantallan con 0,35.
Los 2 electrones [1s²] del nivel n=1 apantallan con 0,85 cada uno

La constante de apantallamiento $\sigma = 5 \times 0,35 + 2 \times 0,85 = 3,45$

$$Z_{\text{ef}} = Z - \sigma = 8 - 3,45 = 4,55$$

Ejercicio

Calcula la carga nuclear efectiva sobre un electrón 3d y otro 4s del manganeso ($Z=25$)

Configuración electrónica Mn: $[1s^2][2s^2 2p^6][3s^2 3p^6][3d^5][4s^2]$

4s	Electrones	contribución
n=4	1 (s)	$1 \times 0,35 = 0,35$
n=3	13 (s, p, d)	$13 \times 0,85 = 11,05$
n<=2	10 (s o p)	$10 \times 1,0$
apantallamiento		21,4
carga nuclear efectiva		$25 - 21,4 = 3,6$

3d	Electrones	contribución
n=3	4(d) + 8(s, p)	$4 \times 0,35 + 8 \times 1,0 = 9,4$
n=2	8 (s, p)	$8 \times 1,0$
n=1	2(s)	$2 \times 1,0$
apantallamiento		19,4
carga nuclear efectiva		$25 - 19,4 = 5,6$

Z_{ef} según Clementi y Raimondi

Cargas nucleares efectivas

Z		1s	2s	2p	3s	3p
1	H	1,00	----	----	----	----
2	He	1,69	----	----	----	----
3	Li	2,69	1,28	----	----	----
4	Be	3,68	1,91	----	----	----
5	B	4,68	2,58	2,42	----	----
6	C	5,67	3,22	3,14	----	----
7	N	6,66	3,85	3,83	----	----
8	O	7,66	4,49	4,45	----	----
9	F	8,65	5,13	5,10	----	----
10	Ne	9,64	5,76	5,76	----	----
11	Na	10,63	6,57	6,80	2,51	----
12	Mg	11,61	7,39	7,83	3,31	----
13	Al	12,59	8,21	8,96	4,12	4,07
14	Si	13,57	9,02	9,94	4,90	4,29
15	P	14,56	9,82	10,96	5,64	4,89
16	S	15,54	10,63	11,98	6,37	5,48

Evolución de Z_{ef}

- En un periodo aumenta de izquierda a derecha
- En un grupo permanece bastante constante tras un ligero aumento inicial

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

El tamaño de los átomos: Radio atómico

- Se supone que los átomos son esferas rígidas, lo cual no es cierto: **Polarizabilidad**
- Concepto de **radio atómico** carece de sentido estricto en el ámbito de la mecánica cuántica
 - La función de distribución radial disminuye gradualmente al aumentar la distancia al núcleo ($\psi \rightarrow 0$, cuando $r \rightarrow \infty$)
 - "No es posible determinar el radio atómico en átomos aislados"
 - Se habla de radio **covalente** o de **radio metálico**

Unidades

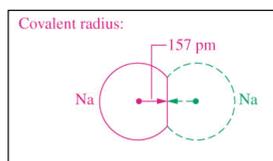
Picómetro: $1 \text{ pm} = 1 \cdot 10^{-12} \text{ m}$

Ángstrom: $1 \text{ \AA} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ m}$

Habitual en Química

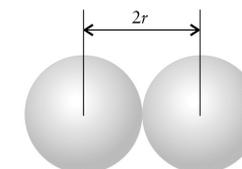
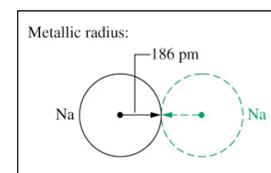
Radio covalente

- Moléculas diatómicas: H_2 , Cl_2
 - Radio covalente es la **mitad de la distancia internuclear**.
 - Los datos de radios atómicos se refieren a enlaces sencillos (ni dobles ni triples)
 - Limitación:
 - Se obtienen radios covalentes diferentes para diferentes órdenes de enlace ya que los átomos no son esferas indeformables
 - O_2 : $d(O-O)=1,21\text{Å}$
 - H_2O_2 : $d(O-O)=1,47\text{Å}$
 - Se conocen valores de radio covalente razonablemente buenos de casi todos los elementos químicos



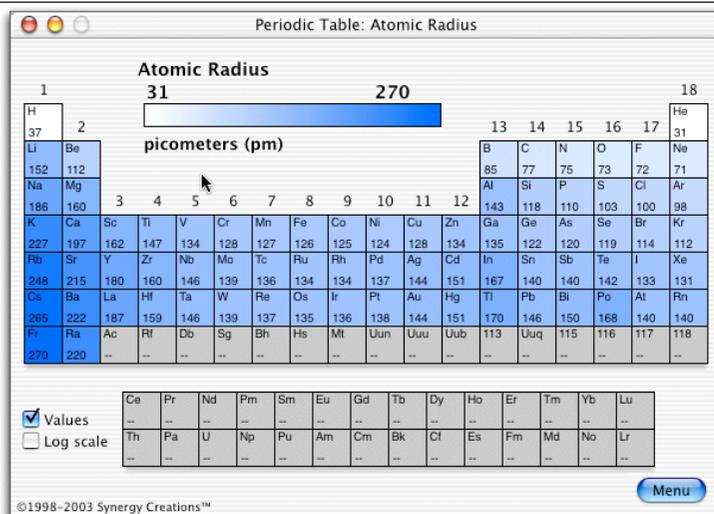
Radio metálico

- La mayor parte de los metales son sólidos cristalinos formados por empaquetamiento, más o menos compacto, de átomos.
 - La mitad de la distancia internuclear entre dos átomos contiguos en el cristal es el radio metálico.

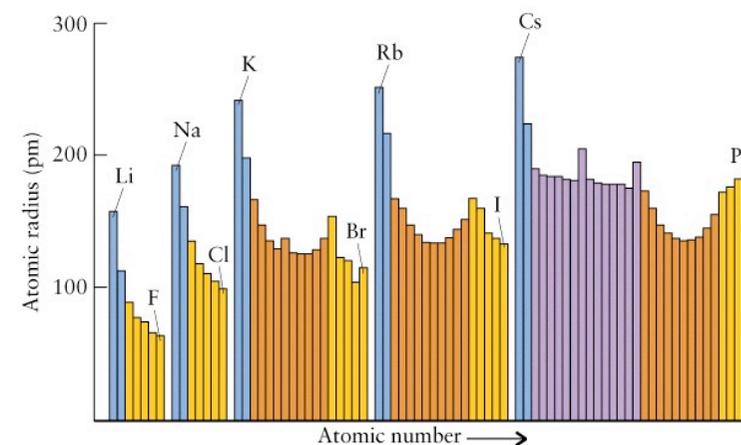


17 Atomic radius

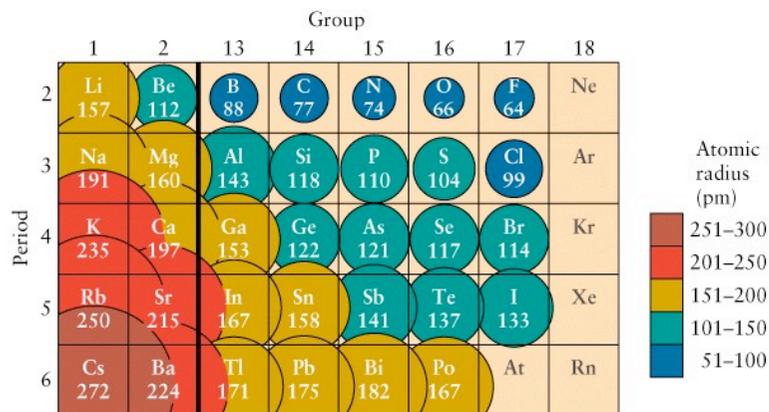
Variación de los radios atómicos



Variación de los radios atómicos



Variación de los radios atómicos



Variación de los radios atómicos

Li 157	B 80	C 77	N 74	O 74	F 71	Ne 71
Na 191						
K 235						
Rb 250						
Cs 272						

• Periodo

– Disminución gradual de izquierda a derecha (bloques s y p), como resultado del aumento progresivo de la **carga nuclear efectiva** Z_{ef} .

- En cada periodo, el elemento alcalino tiene el mayor radio y el gas noble, el más pequeño.
- En las series de transición, el radio disminuye de izquierda a derecha, con ligeros repuntes al final.

• Grupos s y p

- Aumenta al descender en un grupo
- ¿Razón?: Los electrones de valencia se encuentran en orbitales de número cuántico principal cada vez mejor apantallados y por tanto percibiendo menos la carga nuclear

Variación de los radios atómicos

• Variación en los grupos del bloque d: **Contracción lantánida**

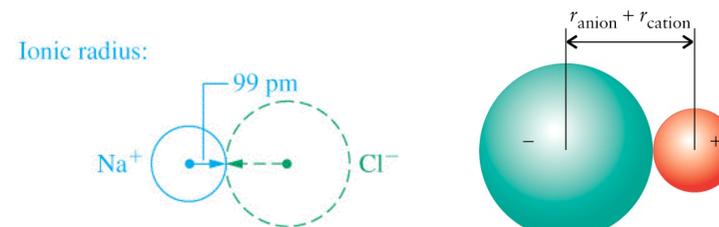
- Se observa el aumento esperado al pasar del elemento de la 1ª ST a la segunda
- Los elementos de la 2ª y 3ª ST tienen radios muy semejantes
 - Mo: 1,40 Å — W: 1,41 Å
- ¿Razón? Previamente a la 3ª ST se han llenado los **orbitales f** de bajo efecto de pantalla

Sc 164	Ti 147	V 135	Cr 129	Mn 137	Fe 126	Co 125	Ni 125	Cu 128	Zn 137				
Y 182	Zr 160	Nb 147	Mo 140	Tc 135	Ru 134	Rh 134	Pd 137	Ag 144	Cd 152				
La* 188	Hf 159	Ta 147	W 141	Re 137	Os 136	Ir 136	Pt 144	Au 144	Hg 155				
Ce 183	Pr 182	Nd 181	Pm 181	Sm 180	Eu 199	Gd 179	Tb 176	Dy 175	Ho 174	Er 173	Tm 173	Yb 194	Lu 172

Radio iónicos

• La carga influye notablemente en el tamaño de la especie.

• Es una magnitud difícil de medir ya que, aunque se puede medir con exactitud la distancia entre los núcleos, no hay una regla universal para dividir esta distancia entre los dos iones



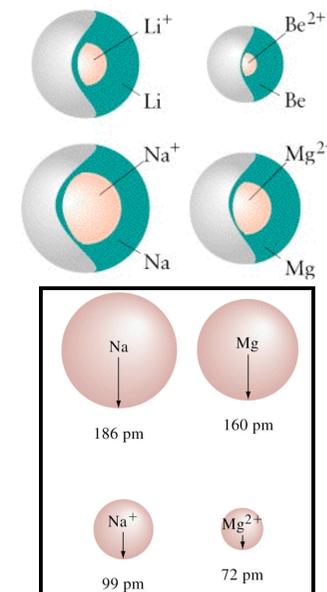
Radios iónicos

	Covalent radius / pm	+2 ionic radius / pm	+4 ionic radius / pm
Ge	122	90	
Sn	140	93	74
Pb	154	132	84

Radios de los cationes

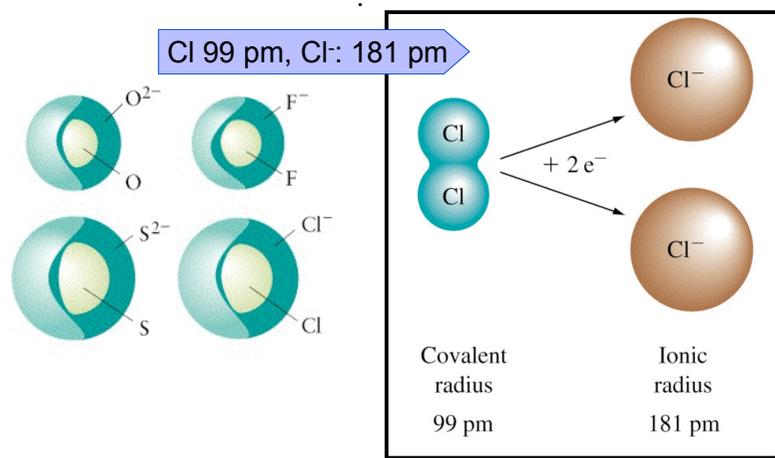
- Los radios de **los cationes son más pequeños** que los de los átomos neutros por dos razones:

- normalmente se ioniza la capa exterior más externa de forma completa
- cuando se forma un catión, la carga nuclear efectiva que sienten los electrones más externos aumenta notablemente; dichos electrones están más fuertemente atraídos por el núcleo comprimiendo el volumen del catión



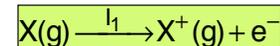
Radios de los aniones

Los **aniones son mayores** que los átomos neutros:



Energía de Ionización

Definición: Cantidad de energía necesaria para separar el electrón más externo de un átomo en estado fundamental, en gaseosa y a presión y temperatura estándar. Son siempre valores positivos. La ionización es un **proceso endotérmico**.

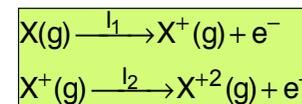


Determinación: mediante análisis de los espectros atómicos. Se determinan con gran precisión. Diferencia de energía entre el nivel ocupado más externo y el correspondiente a $n=\infty$

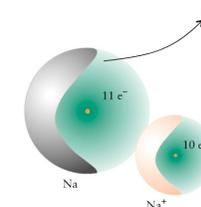
$$\Delta E = R_H \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

Unidad: Electron-volt (eV) o $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $1\text{eV}=96,49 \text{ kJ/mol}$

Energías de ionización sucesivas: aumento del valor de I_p



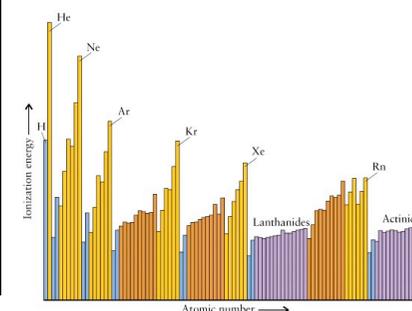
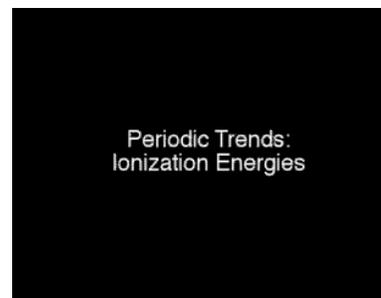
$\text{Mg}(g) \rightarrow \text{Mg}^+(g) + e^-$	$I_1 = 738 \text{ kJ}$
$\text{Mg}^+(g) \rightarrow \text{Mg}^{2+}(g) + e^-$	$I_2 = 1451 \text{ kJ}$



Energía de Ionización

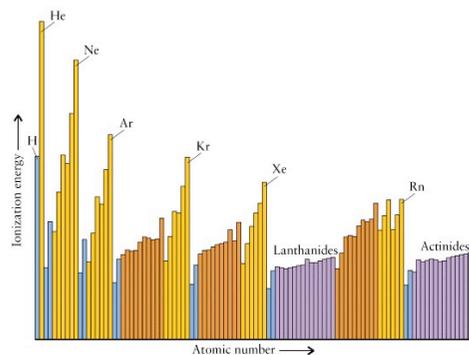
- Factores que influyen en la EI
 - El tamaño del átomo: distancia del núcleo al electrón
 - La carga del núcleo
 - El tipo de electrón que se ioniza
 - Cómo de eficazmente apantallan las capas internas la carga nuclear
- Estos factores están inter-relacionados: **carga nuclear efectiva**

Evolución de la Energía de Ionización



- Variación de I_1 en un grupo o familia
 I_1 Disminuye al descender en un grupo
 efecto combinado del aumento de tamaño (aumenta n) y aumento del del apantallamiento
- Variación de I_1 en un período
 I_1 Aumenta gradualmente a lo largo de un período
 aumento progresivo de la carga nuclear efectiva Z_{ef} .

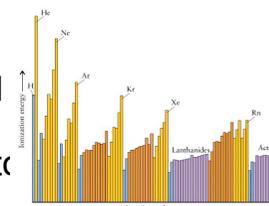
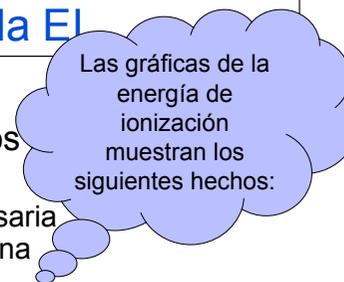
Variación de la 1ª EI



H	I_1 (eV): Elementos representativos						He
13,6							24,58
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
5,39	9,32	8,30	11,26	14,53	13,61	17,42	21,56
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
5,14	7,64	5,98	8,15	10,48	10,36	13,01	15,76
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
4,34	6,11	6,00	8,13	9,81	9,75	11,84	14,00
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
4,18	5,69	5,79	7,34	8,64	9,01	10,45	12,13
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
3,89	5,21	6,11	7,42	7,29	8,43	10,75	10,74

Variación de la EI

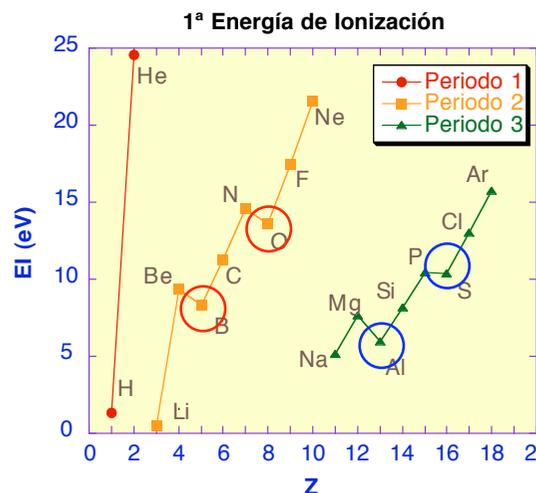
- Los gases nobles tienen la máxima EI de sus respectivos periodos
 - debido a la gran energía necesaria para arrancar un electrón de una capa completa.
- El grupo 1 (alcalinos) tienen la EI más baja de sus respectivos periodos
- Hay un aumento general en la EI conforme nos movemos en el grupo. Sin embargo este aumento no es continuo



Variación en los periodos

1: Aumento sustancial al pasar de H al He

Variación poco uniforme



Cada electron 1s del He apantalla escasamente al otro. Por tanto el electrón que se ioniza tiene que vencer una atracción casi dos veces superior a la experimentada por el electrón ionizable del H.

2: Descenso Be → B

Cambio del tipo de orbital (2s → 2p)

Los electrones s apantallan eficazmente al p. El Be tiene una configuración de capa llena

Be: [He]2s² B: [He]2s² 2p¹

3: Descenso N → O

El 4º electrón del oxígeno genera repulsiones interelectrónicas que facilitan su ionización

Capas semillenas (N) confieren una especial estabilidad. **Energía de canje**

N: [He]2s²2p³ O: [He]2s² 2p⁴

TABLE 10.4 Ionization Energies of the Third-Period Elements (in kJ/mol)

	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
<i>I</i> ₁	495.8	737.7	577.6	786.5	1012	999.6	1251.1	1520.5
<i>I</i> ₂	4562	1451	1817	1577	1903	2251	2297	2666
<i>I</i> ₃		7733	2745	3232	2912	3361	3822	3931
<i>I</i> ₄			11580	4356	4957	4564	5158	5771
<i>I</i> ₅				16090	6274	7013	6542	7238
<i>I</i> ₆					21270	8496	9362	8781
<i>I</i> ₇						27110	11020	12000

*I*₂ (Mg) vs. *I*₃ (Mg)

*I*₁ (Mg) vs. *I*₁ (Al)

*I*₁ (P) vs. *I*₁ (S)

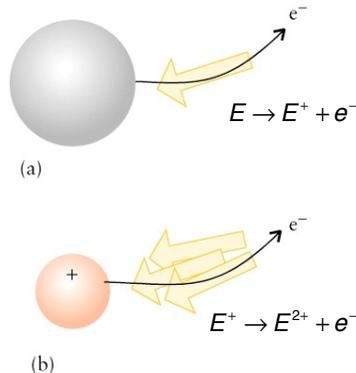
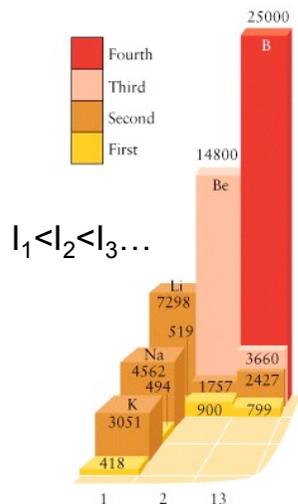
Mg: [Ne]3s²
Mg²⁺: [Ne]

Al: [Ne]3s²3p¹

S: [Ne]3s²3p⁴

Energías de ionización sucesivas

Se produce un gran incremento en la energía de ionización al arrancar electrones de la capa interna que sienten una Z_{ef} cada vez mayor



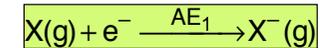
H	Energías de ionización sucesivas (eV)							He							
13,6								24,58 54,40							
Li	5,39	Be	9,32	B	8,30	C	11,26	N	14,53	O	13,61	F	17,42	Ne	21,56
	75,62		18,21		25,15		37,92		259,30						
			153,85												
Na	5,14	Mg	7,64	Al	5,98	Si	8,15	P	10,48	S	10,36	Cl	13,01	Ar	15,76
	47,29		15,03		18,82		28,44								
			80,12		28,44		119,96								
K	4,34	Ca	6,11	Ga	6,00	Ge	8,13	As	9,81	Se	9,75	Br	11,84	Kr	14,00
	31,81		11,87												
			51,21												
Rb	4,18	Sr	5,69	In	5,79	Sn	7,34	Sb	8,64	Te	9,01	I	10,45	Xe	12,13
	27,5		11,03												

Energía de ionización y carácter metálico

- Las mayores EI se presentan en los elementos situados a la derecha del SP (gases nobles), y las menores EI en los de la izquierda (alcalinos).
- Los elementos de baja EI presentan comportamiento **metálico** (grupos 1, 2 y bloques *d* y *f*, así como algunos elementos más pesados del bloque *p*).
- Los elementos con elevada energía de ionización se les denomina **no metales** (los más ligeros del bloque *p*).

Afinidad electrónica

Definición: Energía mínima necesaria para la formación de un ion uninegativo a partir el átomo neutro en su estado fundamental, en fase gaseosa y a P y T estándar



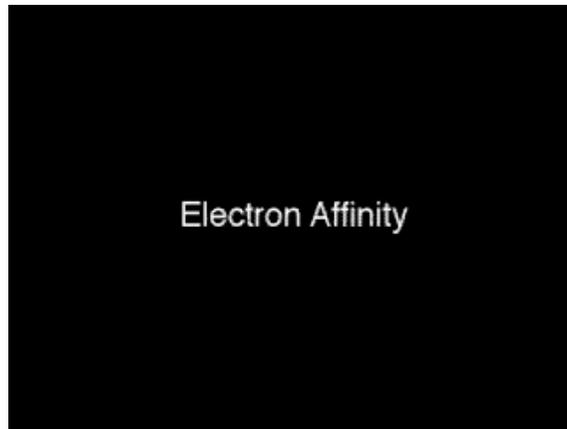
Unidades: Electron-volt (eV) o kJ/mol

1eV=96,49 kJ/mol

Determinación: Es una magnitud difícil de determinar experimentalmente. Se suele calcular indirectamente a partir de ciclos termodinámicos (por ejemplo Born-Haber). Por tanto tiene una menor precisión que la energía de ionización

Fatores de los que depende: De la distancia al núcleo (número cuántico *n*) y de la carga nuclear efectiva

Afinidad electrónica



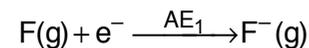
Criterio de signos para la AE

Criterio de signos: La formación de un ión uninegativo, a partir de un átomo neutro puede ser un proceso exotérmico o endotérmico.

En la mayoría de los casos, el electrón que se incorpora resulta fuertemente atraído por el núcleo siendo por tanto un proceso exotérmico.

En algunos textos se adopta un criterio de signos opuesto. Nosotros adoptamos el **criterio termodinámico** (signo negativo cuando se libera energía)

Los átomos de haluros se transforman en halogenuros exotérmicamente



$$\Delta H = -328 \text{ kJ / mol}$$

$$AE = -328 \text{ kJ / mol} = -3,4 \text{ eV}$$

H								He
-72,8								--
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	
-59,6	--	-26,7	-153,9	-7	-141,0	-328,0	--	
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	
-52,9	--	-42,5	-133,6	-72	-200,4	-349,0	--	
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
-48,4	--	-28,9	-119,0	-78	-195,0	-324,6	--	
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
-46,9	--	-28,9	-107,3	-103,2	-190,2	-295,2	--	
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
-45,5	--	-19,2	-35,1	-91,2	-186	-270	--	

Afinidad electrónica

El flúor gana muy fácilmente un electrón adicional

$F(g) + e^- \rightarrow F^-(g)$	AE = -328 kJ/mol
$F(1s^2 2s^2 2p^5)$ $F^-(1s^2 2s^2 2p^6)$	Exotérmico

Átomos metálicos como el Li también tienen AE negativas.

$Li(g) + e^- \rightarrow Li^-(g)$	EA = -59.6 kJ/mol
$Li(1s^2 2s^1)$ $Li^-(1s^2 2s^2)$	Exotérmico

Este dato es sorprendente para un metal

Evolución de la 1ª AE

Es difícil hacer generalizaciones sobre las tendencias de las energías de ionización

Afinidades electrónicas AE ₁ (eV)							
H							He
-0,754							0,5
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
-0,618	0,5	-0,277	-1,263	0,07	-1,461	-3,399	1,2
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
-0,548	0,4	-0,441	-1,385	-0,747	-2,077	-3,617	1,0
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
-0,502	0,3	-0,30	-1,2	-0,81	-2,021	-3,365	1,0
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
-0,486	0,3	-0,3	-1,2	-1,07	-1,971	-3,059	0,8

Afinidades electrónicas secuenciales

El electrón adicional se acerca a un ion negativo, lo cual genera una fuerte repulsión. Son siempre valores negativos. **Procesos endotérmicos**

$O(g) + e^- \rightarrow O^-(g)$	AE = - 144 kJ/mol	Exotérmico
$O^-(g) + e^- \rightarrow O^{2-}(g)$	AE = + 744 kJ/mol	Endotérmico

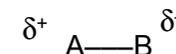
Aniones como $O^{2-}(g)$ no deberían existir....



... a menos que se estabilicen en una red cristalina, o por solvatación, etc.

Electronegatividad

- En 1931, Pauling definió la electronegatividad como **la tendencia de un átomo a atraer sobre sí los electrones cuando se combina con otro formando un compuesto químico.**
- La electronegatividad es un concepto relativo, no una magnitud mensurable de forma directa. La escala de Pauling es una escala arbitraria en la que se asigna el máximo valor (4,0) al F.
- La consecuencia de la diferente electronegatividad es la **polarización del enlace**

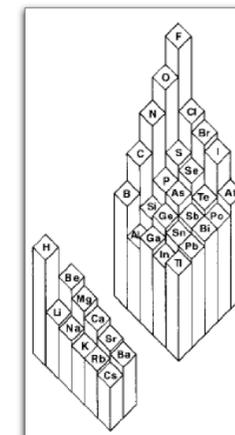


Escalas de electronegatividad

- La electronegatividad se ha cuantificado según diferentes escalas:
 - **Pauling**: basadas en datos de fuerza de enlace
 - **Allred-Rochow**: tamaño y la carga nuclear efectiva
 - **Mulliken**: basada en EI y AE
 - **Allen**: basadas en datos espectroscópicos

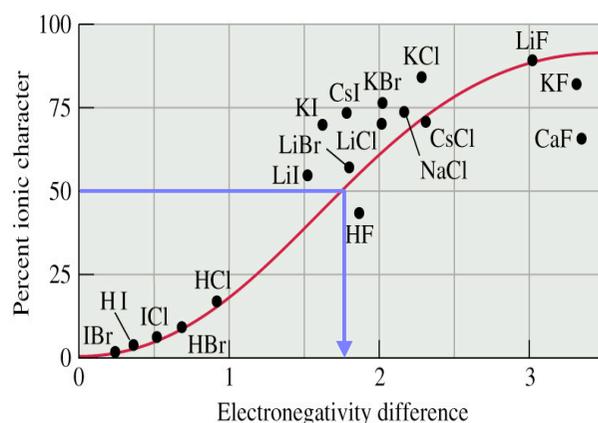
Valores de electronegatividad de Pauling

1																	13	14	15	16	17
H 2.1																	B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0
Li 1.0	Be 1.5															Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0	
Na 0.9	Mg 1.2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8					
K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.5	Fe 1.8	Co 1.8	Ni 1.8	Cu 1.9	Zn 1.6	In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5					
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.4	Nb 1.6	Mo 1.8	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.2	Pd 2.2	Ag 1.9	Cd 1.7	Hg 1.9	Tl 1.8	Pb 1.8	Bi 1.9	Po 2.0					
Cs 0.8	Ba 0.9	La [†] 1.1	Hf 1.3	Ta 1.5	W 2.4	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.2	Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.8	Pb 1.8	Bi 1.9	Po 2.0	At 2.2					
Fr 0.7	Ra 0.9	Ac [†] 1.1	Lanthanides: 1.1–1.3 Actinides: 1.3–1.5																		



Electronegatividad y carácter iónico

Pauling introdujo la idea de que **el carácter iónico de un enlace varía con la diferencia de electronegatividad** de la forma mostrada en la figura. Con una $\Delta\chi=1.7$ el porcentaje de ionicidad es del 50%.



Electronegatividad y propiedades químicas

- Ayuda a predecir la dirección de la polaridad eléctrica de los enlaces covalentes heteronucleares.
 - Ejemplo: el enlace C–H de un hidrocarburo es polar en el mismo sentido que el del enlace O–H en el agua pero de mucha menor intensidad
 - La polaridad del enlace Si–H en los silanos (análogos a los alcanos) está cambiada

