



ULA

QUÍMICA INORGÁNICA I

CQQ261

**AFINIDAD ELECTRÓNICA
Y
SINGULARIDADES DE LA TABLA PERIÓDICA**

Por Trino Suárez B

AFINIDADES ELECTRONICAS DE LOS ELEMENTOS REPRESENTATIVOS (kJ/mol)

| 1 | 2 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
|-----------|------------|-----------|------------|------------|------------|------------|-----------|
| H -77 | | | | | | | He +21 |
| Li -58 | Be +241 | B -23 | C -123 | N 0 | O -142 | F -328 | Ne +29 |
| Na -53 | Mg +230 | Al -44 | Si -120 | P -74 | S -200 | Cl -348 | Ar +35 |
| K -48 | Ca +154 | Ga -35 | Ge -118 | As -77 | Se -195 | Br -325 | Kr +39 |
| Rb -47 | Sr +120 | In -34 | Sn -121 | Sb -101 | Te -190 | I -295 | Xe +40 |
| Cs -45 | Ba +52 | Tl -48 | Pb -101 | Bi -100 | Po -183 | At -270 | |

La **afinidad electrónica** es la energía involucrada cuando un átomo aislado en fase gaseosa captura un electrón; este proceso lo podemos representar como sigue: $X_{(g)} + e^{-1}_{(g)} \longrightarrow X^{-1}_{(g)}$

Aunque la afinidad electrónica parece variar de forma caótica y desordenada a lo largo de la tabla periódica es posible apreciar algunos patrones en sus valores. Las afinidades electrónicas de los no metales son mas exotérmicas que la de los metales a excepción de los gases nobles que muestran valores indicativos de que el proceso es endotérmico y esto es debido a su estabilidad en su configuración electrónica.

Los elementos del grupo 1 tienen tendencia a ganar un electrón y formar aniones -1 completando de esa manera el subnivel **s**, mientras que los elementos del grupo 2 que ya tienen este subnivel completo no presentan esta tendencia además de mostrar valores mayores a lo de los gases nobles. Igualmente sucede en el bloque **p**, donde las afinidades electrónicas se van haciendo mas negativas a medida que nos acercamos a los gases nobles.

1) Similaridades entre los grupos n y (n+10)

Hay similitudes en las fórmulas químicas y estructura para un mismo estado de oxidación entre un miembro del grupo **n** de la primera fila de metales de transición y el miembro **(n+10)** de la tercera fila de los elementos representativos o principales.

Por ejemplo: Fósforo(V) y Vanadio(V)

Existen el fosfato $[\text{PO}_4]^{-3}$ y el vanadato, $[\text{VO}_4]^{-3}$; ambas especies son bases fuertes.

Tanto fósforo como vanadio forman un gran número de aniones poliméricos incluyendo el $[\text{P}_4\text{O}_{12}]^{-4}$ y $[\text{V}_4\text{O}_{12}]^{-4}$.

Fósforo y vanadio forman oxocloruros análogos estructuralmente: POCl_3 y VOCl_3 como también fluoroaniones similares: $[\text{PF}_6]^{-1}$ y $[\text{VF}_6]^{-1}$

Otro ejemplo a considerar son los compuestos de azufre(VI) y cromo (VI).

Sulfato $[\text{SO}_4]^{-2}$ y cromato $[\text{CrO}_4]^{-2}$ son aniones isomorfos; paralelamente, los aniones diméricos $[\text{S}_2\text{O}_7]^{-2}$ y $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{-2}$ también existen.

Ambos elementos forman oxocloruros volátiles: cloruro de sulfurilo, SO_2Cl_2 , (pf: -54°C ; pe: 69°C) y cloruro de cromilo CrO_2Cl_2 (pf: -96°C ; pe: 117°C). Tanto SO_3 como CrO_3 son ácidos fuertes que reaccionan con el agua.

Otro ejemplo lo constituyen cloro(VII) y manganeso(VII).

Sus oxoaniones, perclorato $[\text{ClO}_4]^{-1}$ y permanganato $[\text{MnO}_4]^{-1}$, son agentes oxidantes muy fuertes. Sus óxidos Cl_2O_7 y Mn_2O_7 son líquidos altamente explosivos a temperatura ambiente.

Cloro y manganeso muestran otro parecido al formar óxidos con estado de oxidación +4 el cual es muy raro en ambos; aunque ClO_2 es un gas y MnO_2 es un sólido, resulta curioso que ambos elementos posean este mismo estado de oxidación raro en cada uno de ellos.

Las sales de magnesio (grupo 2) y zinc (grupo 12) tienen varias propiedades físicas comunes como son: sus sulfatos son solubles en agua, los carbonatos e hidróxidos insolubles, sus cloruros son higroscópicos y esencialmente predomina en estos últimos, el enlace covalente.

Aluminio (grupo 13) y escandio (grupo 3), tienen también muchas similitudes, algunos autores piensan que el aluminio debería estar en el grupo 3. Las tendencias en las energías de ionización, puntos de ebullición y electronegatividades del aluminio calzan mejor en el grupo 3 que en el grupo 13. En solución, ambos cationes, Al^{+3} y Sc^{+3} hidrolizan significativamente para producir soluciones ácidas que contienen especies hidroxipoliméricas. Tanto los hidróxidos de aluminio como los de escandio se producen como precipitados gelatinosos, agregando iones hidróxido a su respectivo catión; estos precipitados se disuelven en exceso de base y así producir especies aniónicas; aluminio forma el fluoración $[\text{AlF}_6]^{-3}$, igualmente escandio forma el $[\text{ScF}_6]^{-3}$.

Ti^{+4} es mas parecido a Sn^{+4} que a Si^{+4} ; así por ejemplo TiO_2 es isomorfo a SnO_2 y también $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$ y $\text{Sn}(\text{NO}_3)_4$ son isomorfos; los cloruros de $\text{Ti}(\text{IV})$ y $\text{Sn}(\text{IV})$ se comportan como ácidos Lewis, sus puntos de ebullición y fusión son comparables, forman aductos con éteres e hidrolizan en agua.

2) Movimiento de la navaja.

| | | | | |
|----|----|----|----|----|
| Cu | Zn | Ga | | |
| Ag | Cd | In | Sn | Sb |
| | | Tl | Pb | Bi |

Se muestra entre los últimos elementos de los grupos 11 al 15 donde se observan similitudes entre los puntos de fusión. Se define como la similitud entre un elemento del grupo **n** y fila **m** con el elemento en el grupo **(n+2)** y fila **(m+1)** en el mismo estado de oxidación. Ejemplos: $ZnCl_2$, (pf: $275^\circ C$) y $SnCl_2$, (pf: $247^\circ C$) y los pares $CdCl_2$, (pf: 568°) y $PbCl_2$, (pf: $500^\circ C$); también se observa que CdI_2 y PbI_2 tienen estructuras cristalinas poco usuales.

Las sales con los cationes $Ag(I)$ y $Tl(I)$ también muestran cierta similitud en algunas de sus propiedades físicas; así por ejemplo, $AgNO_3$, funde a $212^\circ C$ y $TlNO_3$ lo hace a $206^\circ C$; otras sales reportadas son: $AgCl$ (pf: $455^\circ C$) y $TlCl$, (pf: $430^\circ C$). También se observa que los cromatos de ambos cationes son de color rojo-brillante e insolubles como también haluros insolubles (excepto los fluoruros solubles).

El catión $Tl(I)$ es más parecido en comportamiento químico al catión $K(I)$; así por ejemplo, $Tl(OH)$ es muy soluble en agua y al igual que el KOH , reacciona con CO_2 para producir Tl_2CO_3 . Es de destacar $Tl(I)$ es muy tóxico ya que tiene la capacidad de sustituir al $K(I)$ en las diferentes reacciones biológicas.

3) Relaciones con los primeros elementos de los actínidos

| | | |
|----|----|----|
| Ti | V | Cr |
| Zr | Nb | Mo |
| Hf | Ta | W |

| | | |
|----|----|---|
| Th | Pa | U |
|----|----|---|

Los primeros elementos que pertenecen a los actínidos, se comportan como los primeros elementos de la serie de transición, mostrando similitudes entre el torio, protactinio y uranio con titáneo, vanadio y cromo. Así por ejemplo el ion diuranato, $[U_2O_7]^{2-}$ de color amarillo y el ion dicromato, $[Cr_2O_7]^{2-}$ de color anaranjado; existe el cloruro de uranilo, UO_2Cl_2 al igual que el cloruro de cromilo, CrO_2Cl_2 , y el cloruro de moligdenuro, MoO_2Cl_2 , los tres son isoestructurales. Uranio y tungsteno (pero no moligdeno y cromo) forman hexacloruros estables UCl_6 y WCl_6 . Protactinio y Torio se parecen a los elementos del grupo 5 y 4 respectivamente.

4) Otras Relaciones

Aluminio(III) y Fe(III) tienen un interesante parecido: ambos al hidrolizar forman cationes ácidos; en fase gaseosa, sus cloruros existen como dímeros (Al_2Cl_6 y Fe_2Cl_6). Los cloruros anhídridos de ambos, pueden ser usados como catalizadores Friedel-Krafts donde las especies activas son $[\text{AlCl}_4]^-$ y $[\text{FeCl}_4]^-$ y los dos elementos forman sulfatos de amonio hidratados tales como $(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ y $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Lantano es similar al calcio; ambos metales reaccionan con agua para dar el respectivo hidróxido y desprender hidrógeno; sus óxidos reaccionan vigorosamente con agua; para ambos, los fluoruros, hidróxidos, sulfatos y fosfatos son insolubles, no así para los cloruros que resultan solubles.

Una inusual relación es entre la combinación del boro y nitrógeno ($3 + 5 = 8$ electrones de valencia) y la combinación carbono – carbono ($4 + 4 = 8$ electrones de valencia). Así por ejemplo nitruro de boro, BN tiene una estructura similar a la del grafito; a altas presiones y temperaturas se obtiene a partir del BN un material parecido al diamante. Borazina, $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ tiene la misma estructura y reactividad que la del benceno por lo que se le llama benceno inorgánico.

5) Compuestos o iones poliatómicos que imitan elementos o iones monoatómicos.

Son compuestos cuyo comportamiento químico mimetisan a un elemento o grupos de elementos o algunas veces se trata de iones poliatómicos que mimetisan a iones monoatómicos. Así por ejemplo el ion amonio, NH_4^+ es similar al ion potasio, K^+ . El gas cianógeno $(\text{CN})_2$ se comporta como un pseudohalógeno.