



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 más 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 más 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 más 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°C) y $SnCl_2$, (pf: 247°C) y los pares $CdCl_2$, (pf: 568°) y $PbCl_2$, (pf: 500°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°C y $TlNO_3$ lo hace a 206°C; otras sales reportadas son: $AgCl$ (pf: 455°C) y $TlCl$, (pf: 430°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 mimetizan a un elemento o grupos de elementos o algunas veces se trata de iones poliatómicos que mimetizan 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.