

AFINIDADES ELECTRÓNICAS Y PERIODICIDAD

Elba Ortiz y Annik Vivier Bunge*

RESUMEN

En los últimos años han ocurrido cambios importantes en el conocimiento de las afinidades electrónicas de los átomos, algunos de ellos en contradicción con los datos reportados en los libros de texto. En este trabajo se discuten estos casos, en particular el de los aniones de los elementos alcalinotérreos, y se señalan excepciones a las reglas de llenado de los orbitales que ocurren en las configuraciones de ciertos iones negativos. También se enfatiza la falta de periodicidad de los valores de las afinidades electrónicas.

ABSTRACT

In the last years, important changes have taken place in our knowledge of atomic electron affinities, some of them in contradiction with data reported in textbooks. These cases are discussed here, in particular those of the alkali-earth negative ions, together with exceptions to the aufbau principle that occur in atomic anions. Also, emphasis is placed on the lack of periodicity of the values of the electron affinities.

DEFINICIÓN

La mayoría de los átomos son capaces de aceptar un electrón adicional y formar un ión negativo. La energía liberada en el proceso:



se denomina afinidad electrónica (AE) y se define como la diferencia entre las energías del átomo neutro y del ión negativo:

$$AE = E(A) - E(A^-) \quad (2)$$

Si el ión negativo es estable, el diagrama de niveles de energía tiene la forma que se ilustra en la Figura 1 para el caso particular del hidrógeno. La AE también se puede ver como el trabajo que es necesario realizar para arrancar el electrón del ión negativo, y en el caso del ión H^- , corresponde al proceso:

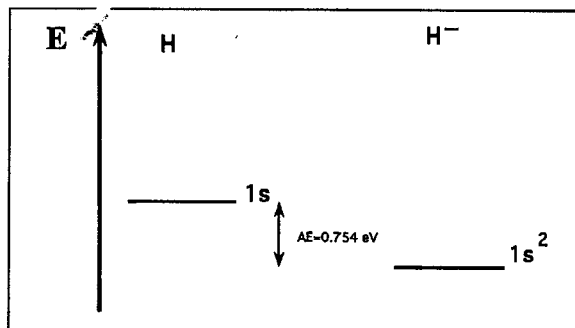
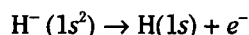


Figura 1. Niveles fundamentales de H y H^- .

Existe discrepancia en la manera de definir la AE. Según la ecuación (2), la AE es positiva cuando el átomo acepta un electrón formando un estado ligado del ión negativo, lo cual está de acuerdo con la noción de lo que es una "afinidad". Por motivos históricos, sin embargo, muchas tablas utilizan la convención de signos inversa.

También es importante notar que la AE correspondiente al proceso indicado en la ecuación (1) se refiere a la formación de un ión negativo atómico aislado. En estas condiciones, ningún átomo es capaz de aceptar dos electrones. Iones como O^{2-} y N^{3-} existen en cristales o en solución, pero no aislados. A pesar de algunos reportes anunciando la observación del ión H^{2-} , se ha desmentido su existencia tanto experimental como teóricamente.

Las AE de los átomos son energías relativamente pequeñas. Aunque la del cloro es:

$$AE(Cl) = 3.617 \text{ eV} = 83 \text{ kcal/mol}$$

comparable a la energía de un enlace químico, para la mayoría de los átomos de la tabla periódica la AE es inferior a 1eV, o sea inferior a 20 kcal/mol.

TENDENCIAS PERIÓDICAS

El hecho de que un átomo pueda retener un electrón adicional se explica en términos de la carga nuclear efectiva y de la deformación de la nube electrónica. Está pues íntimamente relacionado con la configuración

*Departamento de Química, UAM-Iztapalapa, Apartado 55-534, México, D.F., 09340

Recibido: 12 de abril de 1993

Aceptado: 18 de junio de 1993

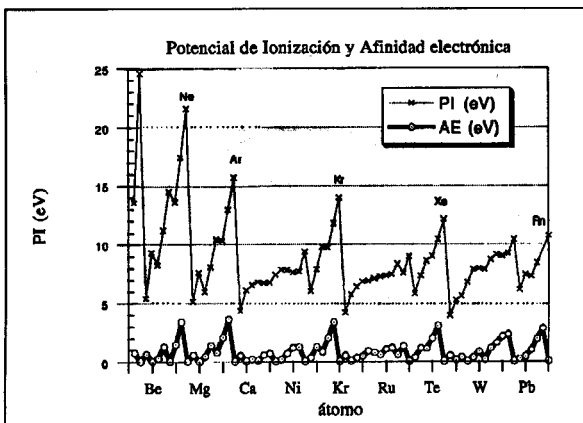


Figura 2. Potenciales de ionización y afinidades electrónicas de He a Rn en eV.

electrónica de la capa de valencia. Se espera que los átomos con capas de valencia llenas o semillenas tengan AE cero o muy pequeñas (los metales alcalinotérreos, el N, los gases nobles y ciertos metales de transición: Sc, Y, Mn, Zn, Cd, Hg), mientras que átomos con capas casi llenas o semillenas (halógenos, familia del carbono, familia del cromo y del cobre) deberían tener AE grande. En la Figura 2 se representan los potenciales de ionización (PI) y las afinidades electrónicas de He a Rn, observándose un comportamiento global periódico en ambos casos. Sin embargo, como las AE son, en promedio, diez veces menores que los potenciales de ionización, en ellas las irregularidades en la periodicidad se hacen mucho más patentes (Figura 3). Por ejemplo, es de llamar la atención el hecho de que, después de los halógenos, las AE más grandes de la tabla sean la del oro y de otros metales nobles. Además, en algunas familias, como la de los metales alcalinos, las AE disminuyen bastante regularmente al aumentar el número atómico. En varias otras, como los halógenos, las familias del oxígeno, del carbono y del boro, hay primero un aumento, y luego una disminución en los valores de las AE. Finalmente, en las familias del nitrógeno y de varios metales de transición, las AE aumentan al aumentar el

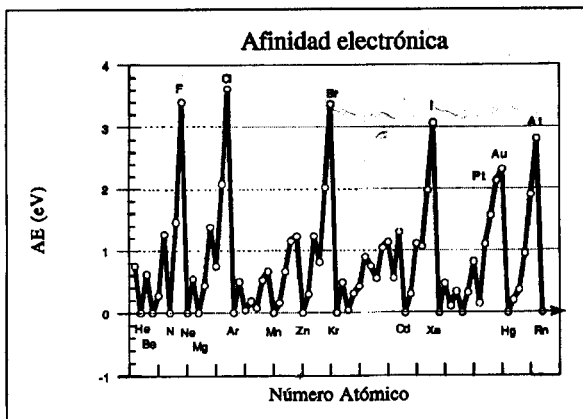


Figura 3. Afinidades electrónicas de He a Rn en eV.

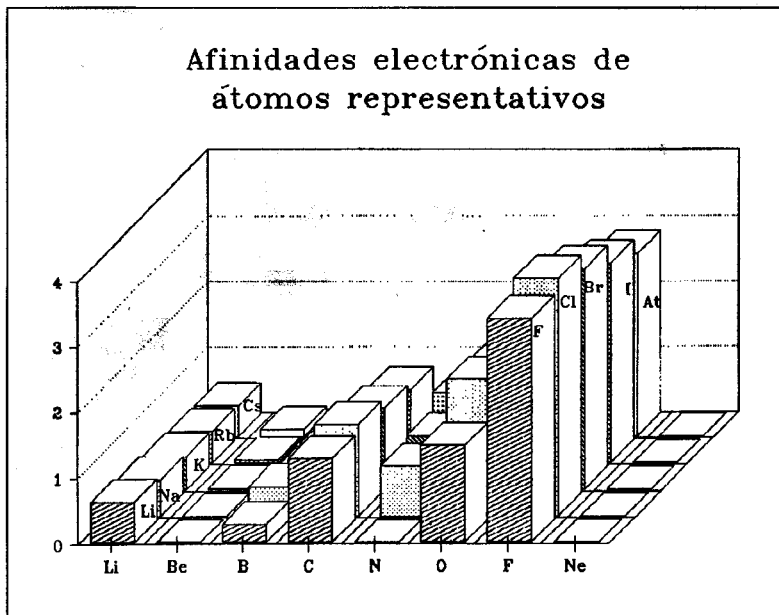


Figura 4. Representación de las AE de los elementos de los grupos principales (en meV).

número atómico. Lo anterior se puede observar gráficamente en las figuras 4 y 5.

ALGUNOS ANIONES SORPRENDENTES

Hasta 1987 se pensaba que átomos como el calcio, con configuración electrónica en su estado fundamental



deberían formar un ión negativo, con la configuración

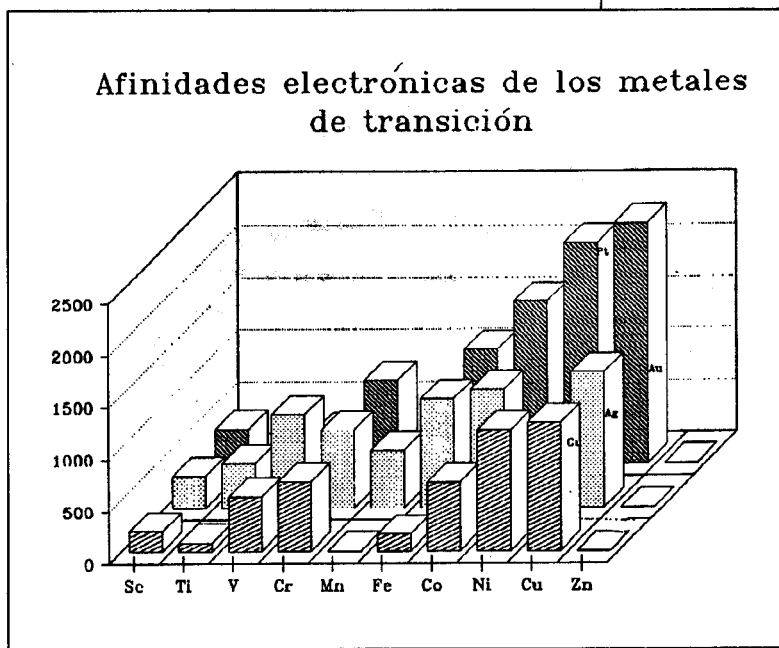
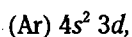


Figura 5. Representación de las AE de los elementos de transición (en meV).

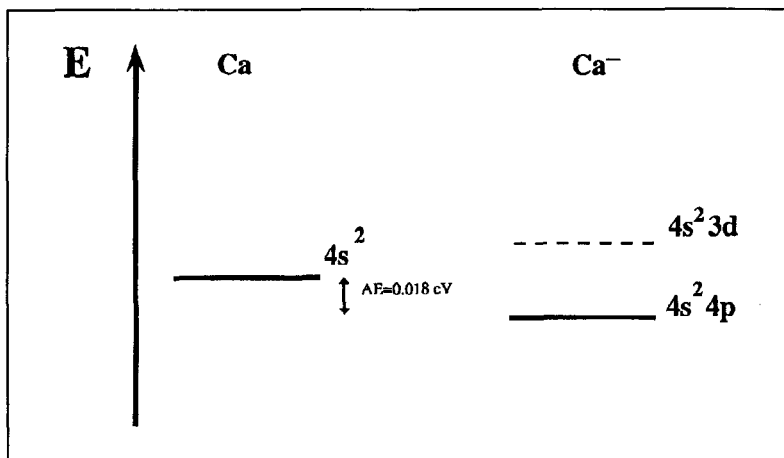
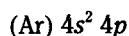


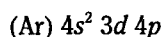
Figura 6. Diagrama de niveles de Ca y Ca⁻.

ya que de acuerdo con el principio de construcción de *aufbau*, después de la subcapa 4s se debería ocupar la capa 3d (en analogía con la configuración del escandio que es isoelectrónico con Ca⁻). Numerosos cálculos por diferentes métodos siempre indicaban que la energía del ión negativo en ese estado era mayor que la del neutro (Figura 6) y por lo tanto se creía que la AE del calcio era negativa. En 1986, sin embargo, Pegg *et al.* detectaron la presencia de Ca⁻ en un estado que tenía que ser un estado *estable*, es decir, con energía menor que la de Ca (4s²). Aunque sorprendente, sólo podía tratarse de la configuración



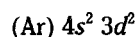
en la que el electrón adicional ocupa la subcapa 4p en vez de la 3d. Froese-Fischer *et al.* (1987) llevaron entonces a cabo un estudio teórico de Ca⁻ en esa configuración y efectivamente, encontraron que la energía del ión negativo era 0.045 eV menor que la de la configuración 4s² de Ca neutro. Pegg *et al.* rediseñaron entonces su experimento y confirmaron el resultado teórico, obteniendo para la AE de Ca un valor de 0.043 ± 0.007 eV. Nuevos experimentos indican que este valor es demasiado alto: Walter y Peterson (1992) y Nadeau *et al.* (1992) reportan para el calcio una AE de sólo 0.0184 y 0.0175 eV respectivamente. En la actualidad, el ión Ca⁻ en su estado fundamental ha sido estudiado por muchos de los métodos teóricos y experimentales utilizados para determinar afinidades electrónicas, ya que por ser ésta tan pequeña, es una prueba muy sensible de la precisión de los métodos empleados. Los resultados oscilan, en su mayor parte, alrededor de 0.05 eV, y parece estar claro que Ca⁻ es un ión estable.

De hecho, la posibilidad de que un electrón de un ión negativo ocupe un orbital *np* fuera de una capa cerrada *ns*² ya se había verificado en el caso del nivel fundamental de Sc⁻, identificado experimentalmente en la configuración



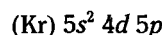
por Feigerle *et al.* en 1981, y posteriormente confirmado teóricamente por Jeung (1985). Sin embargo, este resultado importante no llamó mucho la atención, y por varios años no se pensó en extenderlo al caso del calcio.

Cálculos más recientes de AE de los elementos Ca, Sc y Ti (Bauschlicher *et al.*, 1989) muestran que el orbital 3d se estabiliza rápidamente con respecto al 4p al aumentar la carga nuclear, y que, a partir del Ti⁻, la configuración es la esperada:

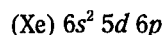


A la luz de los resultados para el calcio, las AE de los demás metales alcalinotérreos han sido estudiadas en detalle, llegándose a la conclusión de que el Be y el Mg tienen, definitivamente, una AE negativa, mientras que el Sr y el Ba forman iones negativos en donde el electrón adicional ocupa la subcapa *np*, de manera análoga a la del Ca⁻.

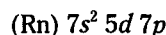
Lo mismo ocurre con el Y⁻ en la configuración:



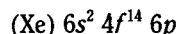
con el La⁻ (Vosko *et al.*, 1991a):



y con el Ac⁻ (Vosko *et al.*, 1991a):



ambas análogas a la del Sc⁻, y con el ión negativo de otro lantánido, el Yb⁻, cuya configuración



ha sido identificada tanto experimental (Litherland *et al.*, 1991) como teóricamente (Vosko *et al.*, 1991b).

GASES NOBLES

Existe controversia acerca de la estabilidad de los iones negativos de los gases nobles. Siempre se ha pensado que los gases nobles no pueden aceptar un electrón en su estado fundamental. De hecho, se pueden producir haces de He⁻ pero en un estado metaestable, 1s2s2p, formado a partir de un estado excitado del átomo neutro (Bunge *et al.*, 1982) como se representa en la Figura 7. La evidencia experimental (Haberland *et al.*, 1989) sugiere la existencia de Xe probablemente también en un estado metaestable análogo al de He⁻, y con una vida media mayor que 0.1 ms. Por lo pronto, parece que los gases nobles no forman iones negativos estables.

NITRÓGENO Y FÓSFORO

Se acepta, en general, que N⁻ no existe en un estado estable y que, en los haces de N⁻, éste se encuentra en el estado metaestable ¹D correspondiente a un estado excitado del multiplete de la configuración fundamental.



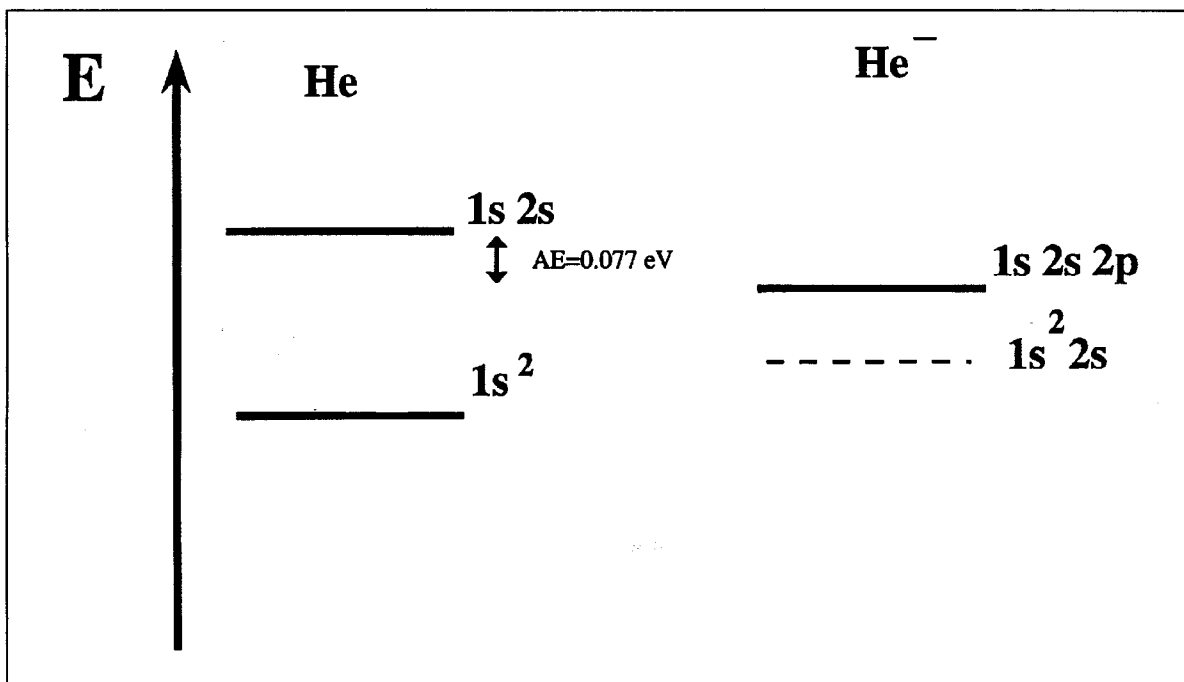


Figura 7. Diagrama de niveles de He y de He⁻.

Sin embargo P⁻ es bien estable y no es evidente por qué hay tanta diferencia en el comportamiento de estos dos iones que son vecinos en la misma familia.

CONCLUSIONES

A lo largo de filas y columnas de la tabla periódica, las tendencias de las AE no son claras; nuevos cálculos y experimentos continúan modificando las tablas de valores aceptados. Esto se debe a que se trata de energías

relativamente pequeñas que se ven afectadas por efectos no tomados en cuenta en el modelo de configuraciones, en particular, los efectos relativistas. Cálculos teóricos de las AE de los halógenos, por ejemplo, muestran que todos tendrían aproximadamente la misma AE si no fuera por estos efectos. Además, en estos aniones poco ligados, el principio de *aufbau* no se cumple para los de los elementos correspondientes a las familias IIA y IIIB de la tabla periódica, ya que *en todos*

Tabla 1. Afinidades electrónicas en el estado basal para átomos de los elementos representativos (en meV).

H 754.209							He 0
Li 617.6	Be 0	B 278	C 1,262.9	N 0	O 1,461.12	F 3,399	Ne 0
Na 547.93	Mg 0	Al 442	Si 1,385	P 746.5	S 2,077.12	Cl 3,617	Ar 0
K 501.47	Ca 18	Ga 300	Ge 1,233	As 810	Se 2,020.69	Br 3,365	Kr 0
Rb 485.92	Sr 44	In 300	Sn 1,112	Sb 1,070	Te 1,970.8	I 3,059.04	Xe 0
Cs 471.630	Ba 110	Tl 200	Pb 365	Bi 946	Po 1,900	At 2,800	Rn 0
Fr ?	Ra 148						

Tabla 2. Afinidades electrónicas en el estado basal para metales de transición (en meV).

Sc 188	Ti 79	V 525	Cr 666	Mn 0	Fe 163	Co 661	Ni 1,156	Cu 1,228	Zn 0
Y 307	Zr 426	Nb 893	Mo 746	Tc 550	Ru 1,050	Rh 1,137	Pd 557	Ag 1,302	Cd 0
La 340	Hf 0	Ta 322	W 815	Re 150	Os 1,100	Ir 1,565	Pt 2128	Au 2,308.63	Hg 0
Ac 340									

los casos, la energía del nivel np resulta ser menor que la del $(n - 1)d$.

En resumen, es posible enunciar algunas proposiciones:

1) No hay una regla general acerca de un aumento o disminución al aumentar el número atómico dentro de una misma familia.

2) Los elementos con mayor AE son, de lejos, los halógenos (AE > 3 eV). Le siguen dos metales nobles, el oro (AE = 2.30) y el platino (AE = 2.13), y luego los elementos del grupo del oxígeno. Los demás metales nobles y seminobles Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, tienen también AE altas.

3) Los gases nobles en su estado fundamental no aceptan un electrón adicional. Lo mismo ocurre con Be, Mg y N.

4) Todos los metales de transición salvo Zn, Cd, Hg, Mn y Hf tienen AE positivas.

5) En los iones negativos de los metales alcalinotérreos, Ca, Sr, y Ba, y en los de la primera columna de metales de transición (Sc e Y), así como en La, Ac e Yb, el electrón adicional ocupa el orbital np antes que el $(n - 1)d$.

Los valores de AE aceptados a la fecha se indican en las tablas 1 y 2. Una descripción de los métodos de obtención de iones negativos y de medición de AE, así como una explicación de la estructura de los iones metaestables, se puede encontrar, por ejemplo, en Vivier-Bunge, 1983.

BIBLIOGRAFÍA

- Bauschlicher, C.W., Langhoff, S.R. & Taylor, P.R., *Chem. Phys. Lett.* **158**, 245 (1989).
- Bunge, C.F., Galan, M., Jauregui, R. & Vivier-Bunge, A., *Nucl. Instrum. Methods* **202**, 299 (1982).
- Feigerle, C.S., Herman, Z. & Lineberger, W.C., *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **23**, 441 (1981).
- Froese-Fischer, C., Lagowski, J.B. & Vosko, S.H., *Phys. Rev. Lett.* **59**, 2263 (1987).
- Haberland, H. Kolar, T. & Reiners, T., *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1219 (1989).
- Litherland, A.E., Kilius, L.R., Garwan, M.A., Nadeau, M.J. & Zhao, X.L. *J. Phys. B* **24**, L233 (1991).
- Nadeau, M.J., Zhao, X.L., Garwan, M.A. & Litherland, A.E., *Phys. Rev. A* **46**, R3588 (1992).
- Pegg, D., Thompson, J.S., Compton, R.N. & Alton, G.D. *Phys. Rev. Lett.* **59**, 2267 (1987).
- Vosko, S.H., Lagowski, J.B., Mayer I.L. & Chevary J.A. *Phys. Rev. A* **43**, 6389 (1991).
- Vosko, S.H., Chevary, J.A. & Mayer, I.L. *J. Phys. B* **24**, L225 (1991b).
- Vivier-Bunge, A. *Contactos* **1**, 63 (1983).
- Walter C.W. & Peterson J.R. *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2281 (1992).

EDUCACION QUIMICA

¿Ha vencido con este número tu suscripción?

Envía giro postal o cheque por:

N\$ 40.00 (un año)

N\$ 70.00 (dos años)

a nombre de la

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO a:

Dr. Andoni Garritz

Director de Educación Química

Facultad de Química, UNAM

Ciudad Universitaria, Apdo. Postal 70-197,

04510, México D.F.

EQUIPAR S.A. de C.V. presenta...

Cole-Parmer Instrument Company Catálogo General Edición 1993-1994



35,000 productos técnicos en 1500 páginas a todo color!

El nuevo catálogo Cole-Parmer ofrece una amplia selección de equipos para científicos, ingenieros y técnicos en la industria y el laboratorio en todo el mundo. El catálogo incluye 92 categorías de productos, organizados para facilitar la selección de los artículos que se adapten mejor a sus aplicaciones. También se incluye una extensa información técnica básica de bombas y medición de temperatura, así como las cartas de compatibilidad de más de 600 fluidos con 36 metales, plásticos, elastómeros y materiales cerámicos. Usted puede recibir el catálogo Cole-Parmer 1993-1994 sin cargo alguno de nuestro representante exclusivo Equipar. Solo llame o solicítelo a la dirección que abajo se menciona.

Las categorías de productos incluyen entre otros:

Artículos de plástico
Balanzas
Bombas
Cromatógrafos
Filtración
Hornos e incubadoras
Manejo y prueba de materiales
Medición y muestreo de aire
Medidores eléctricos
Muestreadores, probadores y purificadores de agua
Registadores
Sistemas de adquisición de datos

Baja temperatura
Baños y Circuladores
Calentadores y parrillas
Dispensadores
Flujómetros
Humedad
Medición y control de temperatura
Medidores de pH/Ion
Mezcladores y agitadores
Presión y Vacío
Seguridad
Sistemas de bombeo y tubería Masterflex



Representante exclusivo en la República Mexicana

Equipar S.A. de C.V.

Juan Sanchez Azcona 1447

Delegación Benito Juárez Mexico D.F. 03100

Teléfono: 6.05.74.00 con 20 líneas

Fax: 6.05.56.71

Apartado Postal: 44-038