

# 9

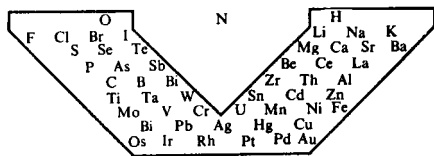
## El comportamiento periódico de los elementos

Li	Mg	Ca	Be	B	P	?	S	F	Cl
Na	?	Sr	Al	Si	As	Sb	Se	?	Br
K	?	Ba	?	?	Bi	Te	?	?	I
Y	Zr	Fe	Ni	Ru	Pt	Ag	?	?	?
Ce	Ti	Co	Cu	Rh	Ir	Pb	?	?	?
?	Sn	Mn	Zn	Pd	Os	Hg	Cd	W	Ta

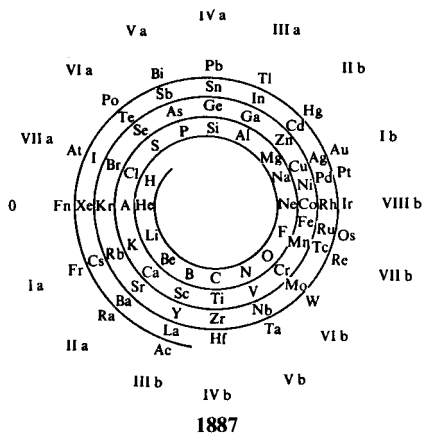
1829

La tabla periódica es la estrella orientadora para la exploración en el campo de la química, la física, la mineralogía y la técnica.

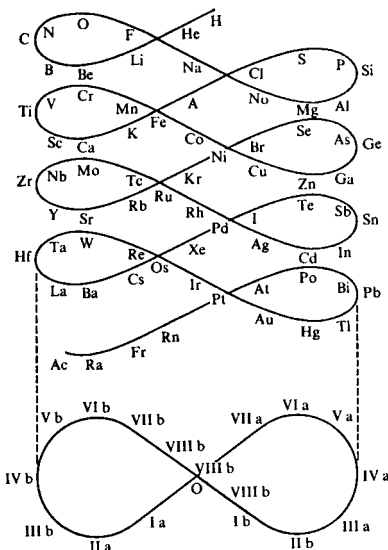
NIELS BOHR



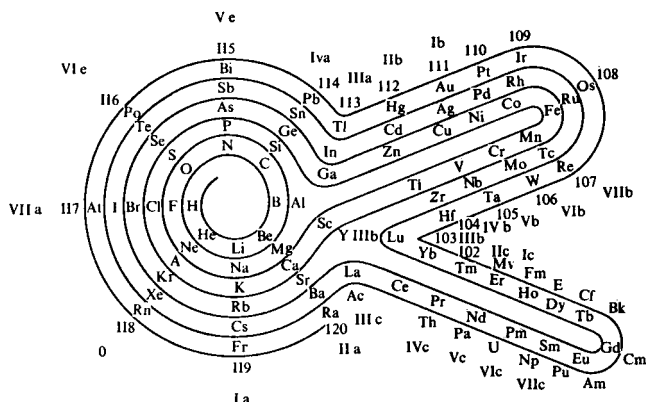
1843



1887



1898



1928

## 9.0 INTRODUCCION

La periodicidad, encontrada por Mendeleief en 1869, va más allá de la apariencia similar de los elementos en cada familia y de su comportamiento químico semejante. Existen multitud de otras propiedades de los elementos y sus compuestos que muestran un comportamiento periódico. Unas son de estricto carácter atómico, como la afinidad electrónica y la energía de ionización, de las que nos ocupamos en la primera sección. Otras son atribuibles a los átomos combinados.

Los químicos han introducido el concepto de «tamaño iónico» para analizar con él una multitud de fenómenos. En la segunda sección presentamos las diversas escalas de radio atómico generadas. Algunas se han obtenido mediante la correlación de un enorme número de experimentos donde se determina la distancia internuclear en compuestos. Otras, de carácter más fundamental, han hecho uso de los resultados de la mecánica cuántica aplicada al estudio de los átomos aislados.

En la tercera sección abordamos un concepto fundamental para el químico: la electronegatividad. Con ella han intentado explicarse una gran cantidad de hechos relacionados con la reactividad y estructura de las sustancias. Es increíble cómo el asignar un solo número a cada átomo ha permitido al químico ser predictivo de tal número de manifestaciones de los átomos, sus enlaces, las estructuras de sus compuestos y varios aspectos de su comportamiento químico. Desde luego, no toda explicación usa una escala de electronegatividad, por lo que se debe ser cauteloso en extrapolaciones peligrosas. Sin embargo, no por ello debemos restarle la enorme importancia que ha tenido.

Finalmente, en la cuarta sección, se discuten varios aspectos particulares de la periodicidad, entre ellos las contracciones (lantánida, escándida y boránida), varias propiedades termoquímicas y una discusión breve sobre los elementos de alto número atómico, incluso las de aquellos que aún no han sido sintetizados artificialmente.

## 9.1 PROPIEDADES ELECTRONICAS

La regularidad de ciertas propiedades físicas de los elementos se refleja en una correspondiente regularidad de su comportamiento químico. Aquí analizaremos la periodicidad de dos importantes propiedades físicas de naturaleza electrónica: por una parte, la energía de ionización, que expresa la facilidad con la que un elemento pierde electrones; por la otra, la afinidad electrónica, relacionada con la aceptación de electrones por los átomos neutros.

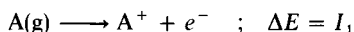
Debido a que, finalmente, el enlace químico tiene un origen electrónico, estas dos propiedades permiten hacer estimaciones preliminares sobre la reactividad de las especies químicas. De ahí su gran importancia.

### 9.1.1 Energía de ionización

La energía de ionización es uno de los parámetros más importantes de un átomo. La mayor o menor facilidad con la que un átomo neutro puede perder un electrón es un factor que habla, aunque parcialmente, de su mucha o poca reactividad frente a otras especies. De aquí su importancia para el químico.

Para la energía de ionización emplearemos el símbolo  $I$ . Su definición formal sería la siguiente:

En el proceso



donde el electrón que sale es el menos ligado al átomo A, la energía desarrollada se define como energía de ionización. En particular, *primera energía de ionización*,  $I_1$ .

Así, llamando  $E^+$  a la energía total de ion unipositivo y  $E^0$  a la del átomo neutro en estado gaseoso, la primera energía de ionización puede expresarse como

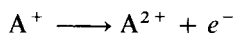
$$I_1 = E^+ - E^0 \quad (9-1)$$

Este concepto es generalizable para sistemas moleculares, donde A representaría una molécula neutra.

Ambas energías,  $E^+$  y  $E^0$ , se refieren a los estados basales del ion y el átomo neutro.

*Las energías de ionización son siempre positivas.* Es decir, siempre es más estable la especie neutra que la catiónica. Hay que emplear energía para eliminar un electrón.

Cuando, una vez ionizado el primer electrón, se extrae el segundo, la energía de este proceso se conoce como *segunda energía de ionización*,  $I_2$ . O sea, para la reacción



la energía necesaria es

$$I_2 = E^{2+} - E^+$$

y así sucesivamente se definen  $I_3, I_4, \dots, I_n$ .

Cuando el primer electrón abandona el átomo desaparece el efecto pantalla que ejercía sobre los demás electrones, de tal forma que los electrones remanentes son atraídos con mayor fuerza por el núcleo. Debido a ello, las sucesivas energías de ionización son crecientes. Es decir:

$$I_1 < I_2 < I_3 < \dots < I_n$$

donde  $n$  es el número total de electrones de la especie atómica bajo consideración.

Debe enfatizarse el hecho de que, por ejemplo,  $I_3$  representa la energía para

extraer el tercer electrón *una vez que se han eliminado otros dos*. Así, la energía necesaria para quitar tres electrones no es  $I_3$ , sino la suma  $I_1 + I_2 + I_3$ .

En la tabla 9.1 se muestran los valores experimentales para las energías de ionización. Se han dado en unidades de MJ/mol. En este capítulo, después de haber usado unidades atómicas en los dos anteriores, se retoman las unidades del sistema internacional. El factor de transformación para unidades de energía es el siguiente:

$$1 \text{ hartree} = 2.624 \text{ MJ/mol} \quad (9-2)$$

**Ejemplo 9.1** Utilice los valores de la tabla 9.1 para calcular la energía desarrollada en los siguientes procesos:

- a)  $B^{2+} \longrightarrow B^{3+} + e^-$   
 b)  $B(g) \longrightarrow B^{3+} + 3e^-$

*Solución*

- a) La reacción es la tercera ionización del boro, por lo que la energía involucrada es

$$I_3 = 3.6598 \text{ MJ/mol}$$

- b) Aquí hay que sumar los tres primeros valores de energía de ionización, como se demuestra en la siguiente «suma» de reacciones:



**PROBLEMA 9.1** ¿Cuáles son los procesos de ionización que pueden ocurrir al proporcionar a un mol de átomos de boro una energía de 3.7 MJ?

*Respuesta* Pueden ocurrir todos los procesos de ionización, ya que no se especifica en el enunciado cuánta energía absorbe cada átomo. Así, es posible la mono, di, ..., pentaionización de los átomos, siempre que la energía total absorbida no exceda de los 3.7 MJ adicionados.

**PROBLEMA 9.2** ¿Qué ionizaciones pueden ocurrir sobre un átomo de boro cuando se le adicionan 1.4 hartrees?

*Respuesta* 1.4 hartrees resultan suficientes para provocar una primera ionización ( $I_1 = 0.305$  hartrees). Incluso es factible que en el átomo se ionicen los primeros dos electrones ( $I_1 + I_2 = 1.23$  hartrees).

La energía de ionización es uno de los pocos parámetros fundamentales de los átomos que puede determinarse directamente. Sobre ello hemos discutido en varias ocasiones a lo largo del texto. Baste con recordar los experimentos de Franck y Hertz (Sec. 3.5.1) o las series espectroscópicas de los átomos hidrogenoides (Sec. 3.3.1), o alcalinos (Sec. 4.3.1), donde el límite de la serie da una medida de  $I_1$ . Sin embargo, en los últimos 25 años se ha desarrollado una

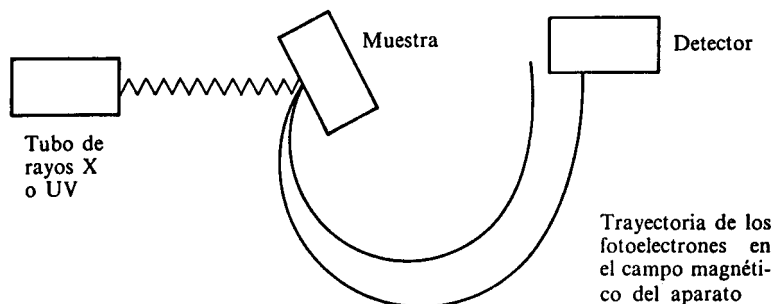


Figura 9.1 Esquema simplificado de un aparato ESCA.

nueva técnica, denominada ESCA<sup>1</sup> (espectroscopia electrónica para análisis químico), que ha resultado de extrema utilidad en la determinación de energías de ionización de átomos y moléculas.

**Ejemplo 9.2** ¿En qué consiste la técnica ESCA, también conocida como PES<sup>2</sup> (espectroscopia fotoelectrónica)?

*Solución* La espectroscopia fotoelectrónica es la aplicación del efecto fotoeléctrico (Sec. 2.9.1) al estudio de las estructuras electrónicas de átomos y moléculas.

Sobre un átomo o molécula que posee un electrón (entre otros) unido con su energía  $I$ , se hacen incidir fotones de alta energía. Si éstos son de rayos X, se habla de XPS, y si pertenecen al ultravioleta, UPS, donde la X o la U indican el origen de la radiación.

Siempre que la energía del fotón,  $h\nu$ , sea mayor o igual que la energía de ionización,  $I$ , del electrón, éste se emitirá adquiriendo una energía cinética residual,  $E_c$ . Por un balance simple de energía<sup>3</sup>

$$h\nu = E_c + I$$

Así, cuando la energía de la radiación alcanza el valor  $I$ , se fotoemite el electrón. Su energía cinética residual le permite llegar al detector. Un espectro ESCA consiste entonces en el número de cuentas por unidad de tiempo (número de electrones que llegan al detector en ese intervalo) contra la energía de la radiación incidente. Se presentan máximos a las energías donde se emiten gran cantidad de electrones, las que coinciden con las energías de ionización de los electrones en los diferentes niveles atómicos o moleculares.

Cada fotón incidente ioniza un electrón de un átomo neutro de la muestra. Es muy poco probable una doble ionización. Así, todos los máximos en el espectro corresponden a primeras ionizaciones, pero de electrones que ocupan diferentes orbitales en el átomo. Para ejemplificar esto presentamos en la figura 9.2 el espectro fotoelectrónico del neón.

El primer pico a la derecha corresponde a la ionización del electrón menos enlazado del neón: el electrón de valencia. La energía a la que aparece ese pico es la primera energía de ionización,  $I_1$ . Es decir,  $I_1$  corresponde a la ionización, pero del

<sup>1</sup> Siglas de *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*.

<sup>2</sup> Siglas de *Photoelectron Spectroscopy*.

<sup>3</sup> En el balance se ha despreciado la energía de retroceso del átomo cuando emite el electrón.



Z	ELE- MENTO	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI	XVII	XVIII	XIX	XX	XXI
52	Te	0.8693	1.79	2.698	3.610	5.669	6.82	13.2														
53	I	1.0084	1.8459	3.2																		
54	Xe	1.1704	2.046	3.10																		
55	Cs	0.3757	2.23																			
56	Ba	0.5029	0.96526																			
57	La	0.5381	1.067	1.8503	4.820																	
58	Ce	0.528	1.047	1.949	3.543																	
59	Pr	0.523	1.018	2.086	3.761	5.552																
60	Nd	0.530	1.034	2.13	3.900	5.790																
61	Pm	0.536	1.052	2.15	3.97	5.953																
62	Sm	0.543	1.068	2.26	4.00	6.046																
63	Eu	0.547	1.085	2.40	4.11	6.101																
64	Gd	0.592	1.17	1.99	4.24	6.249																
65	Tb	0.564	1.112	2.11	3.84	6.413																
66	Dy	0.572	1.126	2.20	4.00	5.990																
67	Ho	0.581	1.139	2.20	4.10	6.169																
68	Er	0.589	1.151	2.19	4.11	6.282																
69	Tm	0.5967	1.163	2.284	4.12	6.313																
70	Yb	0.6034	1.175	2.415	4.22	6.328																
71	Lu	0.5235	1.34	2.022	4.36	6.445																
72	Hf	0.654	1.44	2.25	3.21	6.596																
73	Ta	0.761																				
74	W	0.770																				
75	Re	0.760																				
76	Os	0.84																				
77	Ir	0.88																				
78	Pt	0.87	1.7911																			
79	Au	0.8901	1.98																			
80	Hg	1.0070	1.8097	3.30																		
81	Tl	0.5893	1.9710	2.878																		
82	Pb	0.7155	1.4504	2.0815	4.083	6.64																
83	Bi	0.7033	1.610	2.466	4.37	5.40	8.62															
84	Po	0.812																				
85	At																					
86	Rn	1.0370																				
87	Fr																					
88	Ra	0.5094	0.97906																			
89	Ac	0.49	1.17																			
90	Th	0.59	1.11	1.93	2.78																	
91	Pa	0.57																				
92	U	0.59																				
93	Np	0.60																				
94	Pu	0.585																				
95	Am	0.578																				
96	Cm	0.581																				
97	Bk	0.601																				
98	Cf	0.608																				
99	Es	0.619																				
100	Fm	0.627																				
101	Md	0.635																				
102	No	0.642																				

**Tabla 9.1** Energías de ionización de los átomos (MJ/mol). (Tomada de J. E. Huheey, Química inorgánica. Principios de estructura y reactividad, México, Harla, 1977, págs. 42 y 43.)

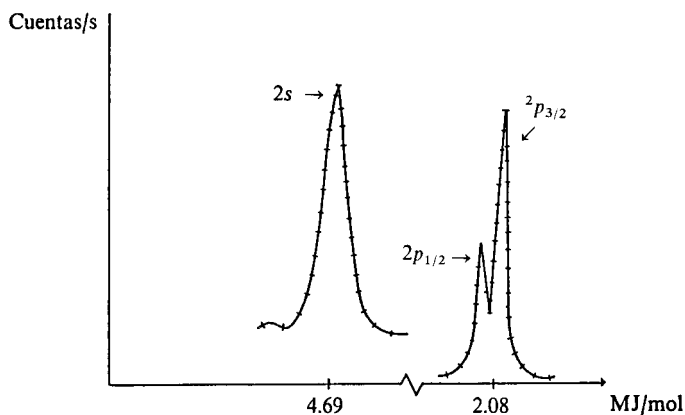


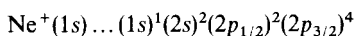
Figura 9.2 Espectro fotoelectrónico del neón.

electrón menos ligado del átomo. Como vemos en la figura 9.2, la técnica ESCA permite ionizar no sólo a un electrón de valencia, sino también a los del core.

Para que el espectro del neón quede bien entendido, escribimos a continuación las reacciones de ionización que ocurrieron en el experimento y dieron lugar a cada uno de los cuatro picos presentes:

	Energía (MJ/mol)
$\text{Ne(g)} \longrightarrow \text{Ne}^+(1s) + e^-$	83.65
$\text{Ne(g)} \longrightarrow \text{Ne}^+(2s) + e^-$	4.69
$\text{Ne(g)} \longrightarrow \text{Ne}^+(2p_{1/2}) + e^-$	2.090
$\text{Ne(g)} \longrightarrow \text{Ne}^+(2p_{3/2}) + e^-$	$\dots I_1 = 2.081$

Como es claro, todas corresponden a primeras ionizaciones, pero el ion de neón que se obtiene es diferente, en cada caso. Por ejemplo, el primero, que hemos llamado  $\text{Ne}^+(1s)$ , tiene la configuración electrónica siguiente:



El fotoelectrón emitido ocupaba el orbital  $1s$ ; por ello fue necesaria tanta energía para eliminarlo.

Desde luego, en el espectro es visible que el acoplamiento espín-órbita (véase Sec. 7.5.3) ha desdoblado el nivel  $2p$  del neón unipositivo en sus componentes con  $j = 1/2$  y  $j = 3/2$ . La separación entre estos dos picos es apenas de 0.0094 MJ/mol. Para los otros gases nobles, al aumentar el número atómico, aumenta también este acoplamiento  $L \cdot S$ . Su desdoblamiento experimental es de 0.017 (Ar), 0.064 (Kr) y 0.100 MJ/mol (Xe).

**PROBLEMA 9.3** Escriba las otras tres configuraciones de los iones monopositivos del Ne, así como sus términos basales.

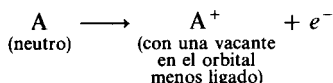
Respuesta Términos:

- a)  $\text{Ne}(1s): {}^2S$                       b)  $\text{Ne}(2s): {}^2S$   
 c)  $\text{Ne}(2p_{1/2}): {}^2P_{1/2}$                 d)  $\text{Ne}(2p_{3/2}): {}^2P_{3/2}$

**Ejemplo 9.3** Distinga claramente la diferencia que existe entre la segunda energía de ionización y el segundo pico de un espectro ESCA.

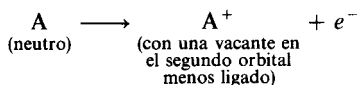


Mientras  $I_1$  y el primer pico (el de menos energía) de un espectro ESCA son la misma cosa, pues ambos corresponden a la energía de ionización del electrón menos ligado al núcleo:

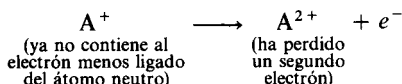


esto no sucede igual para  $I_2$  y el segundo pico ESCA.

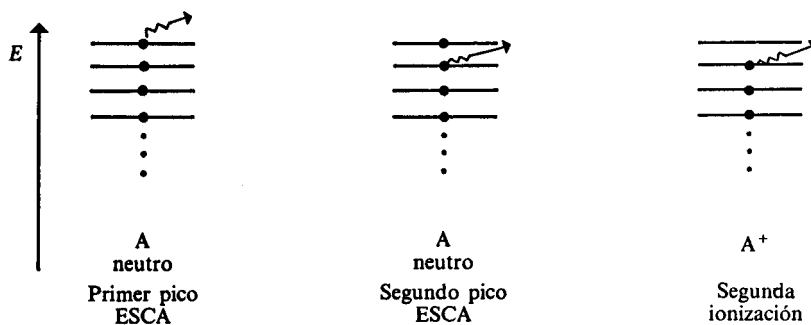
Este último corresponde a la energía de primera ionización del segundo electrón menos ligado del átomo neutro:



Por otra parte, la segunda energía de ionización es la energía necesaria para eliminar el electrón menos ligado del ion unipositivo. Es decir, es un proceso donde se elimina un segundo electrón al átomo:



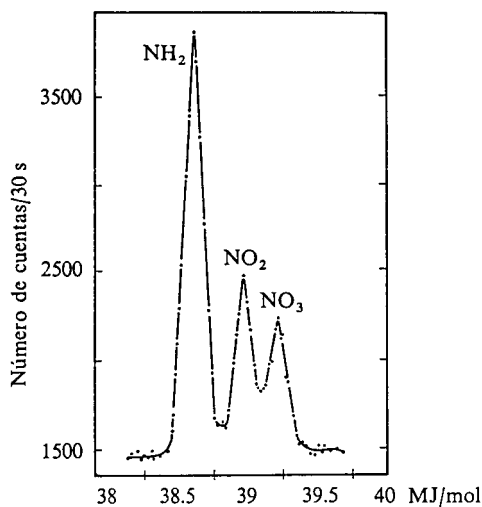
Como vemos, los estados inicial y final de ambos procesos no son los mismos y no tienen por qué coincidir sus diferencias energéticas. El siguiente diagrama resume lo discutido:



**Ejemplo 9.4** ¿Por qué un espectro ESCA es útil para el análisis químico?

*Solución* En el espectro ESCA de una molécula aparecen picos a las energías correspondientes a ionizaciones moleculares. Los electrones de valencia de los átomos que componen una molécula son los responsables del enlace químico y su distribución en el espacio es completamente diferente cuando el átomo está aislado o formando parte de una molécula. Sin embargo, los electrones internos de los átomos casi permanecen inalterados cuando el átomo forma parte de una molécula. Por ejemplo, el electrón 1s del nitrógeno atómico, o del nitrógeno de un grupo amino, o el de un grupo nitro tienen distribuciones espaciales y energías casi idénticas, pero no iguales. De esta pequeña

diferencia se vale la técnica ESCA. En realidad, la ionización de un electrón  $1s$  del nitrógeno aislado no es exactamente igual de aquél del nitrógeno de una amina, o de un grupo nitro, o de un ion nitrato. Como el entorno químico de ese electrón  $1s$  varía, también lo hace, aunque muy ligeramente, su energía de ionización. En la figura 9.3 se tiene un ejemplo de lo que acaba de mencionarse. La energía de ionización del electrón  $1s$  de un  $-\text{NH}_2$ , un  $-\text{NO}_2$  y un  $\text{NO}_3^-$  varía entre 38.5 y 39.3 MJ/mol. Así, cuando se tome el espectro a una sustancia desconocida y aparezca un pico alrededor de los 38.9 MJ/mol, se tiene, prácticamente, la seguridad de la existencia de un  $\text{NO}_2$ . Por esta razón, el ESCA es de enorme utilidad para el análisis químico.



**Figura 9.3** Espectro ESCA del electrón  $1s$  del nitrógeno en diferentes compuestos.

Como hemos visto en el ejemplo 9.2, la espectroscopia fotoelectrónica permite obtener la energía de ionización de cada uno de los electrones de un átomo. Debido a ello, se complementa con la química cuántica. Es decir, la PES arroja una serie de datos experimentales que luego pueden ser interpretados mediante los cálculos que la química cuántica desarrolla.

Como se discutió en la sección 8.3.4, en los métodos de campo autoconsistente la aproximación de Koopmans permite predecir energías de ionización teóricamente. Basta calcular el átomo en su estado basal y obtener las energías orbitales,  $\mathcal{E}_i$ . La aproximación de Koopmans indica que éstas, cambiadas de signo, corresponden a las energías de primera ionización de los diversos electrones en el átomo:

$$I = -\mathcal{E}_i \quad (\text{Koopmans}) \quad (9-3)$$

Aunque no lo mencionamos en el capítulo anterior, la fórmula de Koopmans es válida en tanto que los orbitales de átomo y catión sean los mismos, así como la energía de correlación de ambos. Como estas condiciones no se dan en la realidad, (9-3) no deja de ser una aproximación, aunque útil en muchos casos (véase Tabla 9.2).

Orbital	Na		S		Ar	
	Koop.	Exp.	Koop.	Exp.	Koop.	Exp.
1s	102.5	103.6	236.1	238.9	305.3	309.0
2s	6.20	6.27	21.61	22.48	30.01	30.87
2p	3.50	3.67	16.58	16.26	23.90	23.73
3s	0.50	0.49	2.01	2.12	2.77	2.80
3p	—	—	0.99	1.00	1.40	1.52

**Tabla 9.2** Comparación entre las energías de ionización experimentales y las calculadas a partir del teorema de Koopmans mediante un cálculo Hartree-Fock.

Recientemente se han generado nuevas técnicas mecanocuánticas que rebasan ampliamente en precisión al teorema de Koopmans, aunque ninguna de ellas tiene la sencillez de esta aproximación.

En adelante, llevaremos a cabo el análisis del comportamiento periódico de las energías de ionización de los diferentes elementos. Nuevamente, cuando nos refiramos a  $I_1$ , estaremos hablando de la ionización del electrón menos ligado al átomo: el electrón de valencia. Para facilitar el análisis, separaremos a los elementos en dos grandes bloques: representativos y transicionales.

### Elementos representativos

La figura 9.4 muestra los valores de  $I_1$  e  $I_2$  para los elementos representativos hasta  $Z = 20$ . De su observación es importante hacer notar:

- (1) Ambas gráficas presentan, básicamente, la misma forma, aunque la de  $I_2$  está corrida un elemento a la derecha.
- (2) Los mayores valores de  $I$  corresponden a elementos o iones cuya configuración electrónica es  $(1s)^2$ , que son He y  $\text{Li}^+$ .
- (3) Siguen en importancia los de configuración  $(1s)^2(2s)^2(2p)^6$  (Ne y  $\text{Na}^+$ ) y después los de configuración  $[\text{Ne}](3s)^2(3p)^6$  (Ar y  $\text{K}^+$ ).

De (2) y (3) es claro que los elementos o iones con configuración electrónica de gas noble difícilmente perderán un electrón, por el alto valor de energía de ionización. Por ello, los gases nobles casi no reaccionan químicamente y los metales alcalinos presentan un estado de oxidación de +1.

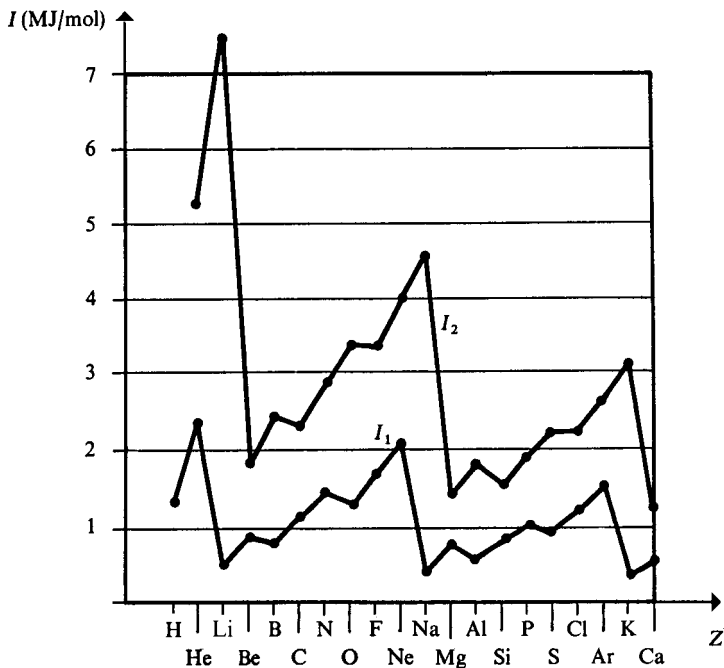
- (4) Los valores más pequeños de  $I$  corresponden a elementos o iones con configuración  $[\text{Ar}](4s)^1$  (K y  $\text{Ca}^+$ ), seguidos por los correspondientes a  $[\text{Ne}](3s)^1$  (Na y  $\text{Mg}^+$ ) y los de  $[\text{He}](2s)^1$  (Li y  $\text{Be}^+$ ). De aquí la extrema reactividad de los metales alcalinos, dada la relativa facilidad con la que pierden su electrón  $s$  solitario.
- (5) Las energías de ionización en una familia generalmente disminuyen al crecer el número atómico. Por ejemplo,

$$I_1(\text{He}) > I_1(\text{Ne}) > I_1(\text{Ar})$$

$$I_2(\text{Li}) > I_2(\text{Na}) > I_2(\text{K})$$

(6) *A lo largo de un periodo, la energía de ionización tiende a aumentar, aunque existen irregularidades que analizaremos en el ejemplo 9.5.*

**PROBLEMA 9.4** Con los datos de la tabla 9.1, grafique  $I_3$  contra  $Z$ , hasta  $Z = 20$ , y compare con la figura 9.4. Observe si se cumplen los comentarios anteriores.



**Figura 9.4** Primera y segunda energías de ionización (MJ/mol) para los átomos del H al Ca.

**Ejemplo 9.5** Empleando el modelo de carga nuclear efectiva,  $Z^*$ , de Slater, pueden estimarse energías orbitales mediante la ecuación (8-100), así como energías totales, mediante la suma (8-101). Demuestre, tomando como ejemplo el berilio, que el cálculo de las energías de ionización siguiendo la definición (9-1) no siempre conduce a la aproximación de Koopmans (9-3).

*Solución* Denominando  $E^0$  a la energía total electrónica del berilio,  $E^+$  a la del catión  $Be^+$  (donde se ha eliminado un electrón 2s) y  $\mathcal{E}_{2s}^0$  la energía orbital del electrón extraído al átomo, lo que desea demostrarse es que

$$E^+ - E^0 \neq -\mathcal{E}_{2s}^0$$

Las expresiones para  $E_0^+$  y  $E^0$  en el berilio son:

$$E^0 = 2\mathcal{E}_{1s}^0 + 2\mathcal{E}_{2s}^0 = 2\left(\frac{-Z_{1s}^{*2}}{2n^{*2}}\right)^0 + 2\left(\frac{-Z_{2s}^{*2}}{2n^{*2}}\right)^0$$

$$E^+ = 2\mathcal{E}_{1s}^+ + \mathcal{E}_{2s}^+ = 2\left(\frac{-Z_{1s}^{*2}}{2n^{*2}}\right)^+ + \left(\frac{-Z_{2s}^{*2}}{2n^{*2}}\right)^+$$

Como las cargas nucleares efectivas calculadas siguiendo las reglas de Slater son

$$\text{Be: } \begin{matrix} Z_{1s}^* = 3.7 \\ Z_{2s}^* = 1.95 \end{matrix} ; \text{ Be}^+: \begin{matrix} Z_{1s}^* = 3.7 \\ Z_{2s}^* = 2.3 \end{matrix}$$

las energías orbitales coinciden para los electrones 1s del átomo y del ion, pero difieren las 2s, en vista de que el electrón eliminado apantallaba 0.35 protones al electrón 2s remanente. Por ello, al sustituir las  $Z^*$  en las expresiones de energía total y restarlas, no se obtiene simplemente  $-\sigma_{2s}^0$  del átomo neutro, sino

$$E^+ - E^0 = \sigma_{2s}^+ - 2\sigma_{2s}^0 = \left( -\frac{2.3^2}{2(2)^2} \right) - 2 \left( -\frac{1.95^2}{2(2)^2} \right) = 0.289 \text{ hartrees} = 0.76 \frac{\text{MJ}}{\text{mol}}$$

De donde se demuestra que la aproximación de Koopmans no es lícita cuando la energía orbital se calcula siguiendo el procedimiento de Slater.

**Ejemplo 9.6** Empleando el modelo de carga nuclear efectiva de Slater y la definición (9-1), haga predicciones cuantitativas de la energía de ionización para los elementos de  $Z = 3$  a  $Z = 18$ . Compare sus resultados con los experimentales y haga comentarios sobre sus diferencias.

*Solución* Ya que la energía de ionización va a calcularse por diferencia de energías totales de átomo neutro y catión, es necesario obtener todas las energías orbitales de ambas especies.

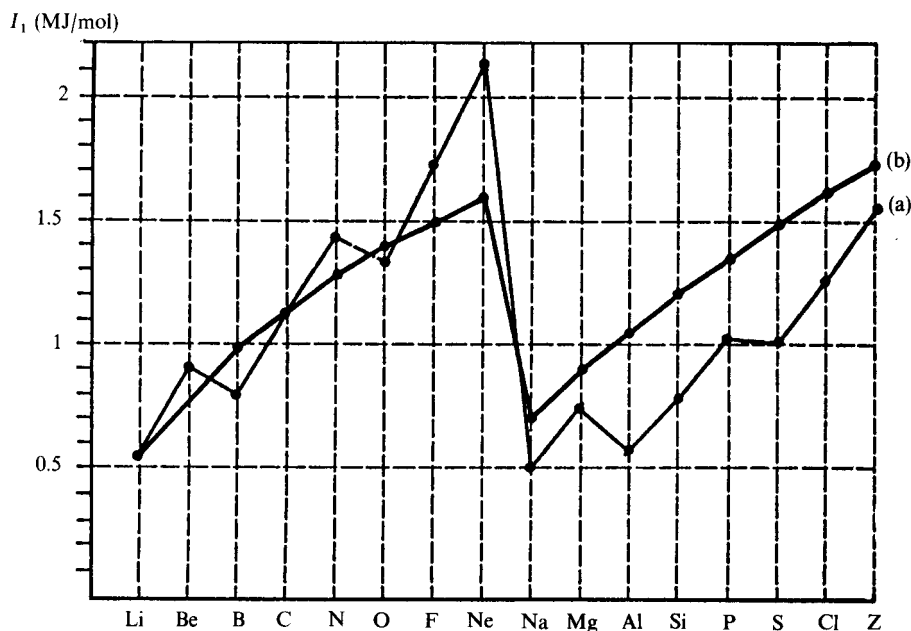
En la tabla 9.3 se muestran los resultados de cargas nucleares efectivas. Las energías totales se obtienen como suma de las energías orbitales calculadas mediante (8-100) y expresadas en MJ/mol, según (9-2).

En forma similar pueden calcularse los valores de  $I_1$  para los elementos del Na al Ar. En la figura 9.5 se han graficado los resultados obtenidos contra los valores experimentales.

Puede observarse que para ambos periodos se reproduce la tendencia del experimento: en un mismo periodo, al aumentar el número atómico, aumenta también la energía de ionización.

	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
$Z_{1s}^*$	2.7	3.7	4.7	5.7	6.7	7.7	8.7	9.7
$Z_{2s, 2p}^*$	1.3	1.95	2.6	3.25	3.9	4.55	5.2	5.85
$E^0$	-19.68	-38.42	-64.64	-99.19	-142.77	-196.36	-260.74	-336.75
	Li <sup>+</sup>	Be <sup>+</sup>	B <sup>+</sup>	C <sup>+</sup>	N <sup>+</sup>	O <sup>+</sup>	F <sup>+</sup>	Ne <sup>+</sup>
$Z_{1s}^*$	2.7	3.7	4.7	5.7	6.7	7.7	8.7	9.7
$Z_{2s, 2p}^*$	0.0	2.3	2.95	3.6	4.25	4.9	5.55	6.2
$E^+$	-19.13	-37.66	-63.67	-98.02	-141.51	-194.99	-259.27	-335.20
$I_1 = E^+ - E^0$	0.55	0.76	0.97	1.10	1.26	1.37	1.47	1.55

**Tabla 9.3** Valores de  $Z^*$ , energía total electrónica del átomo neutro y el catión y de su diferencia, la energía de ionización, para los elementos del Li al Ne.  $E^0$ ,  $E^+$  e  $I_1$  están dados en MJ/mol.

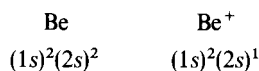


**Figura 9.5** Primera energía de ionización de los elementos del Li al Ar. (a) Datos experimentales. (b) Cálculos teóricos por diferencia de energías totales al usar la aproximación de carga nuclear efectiva de Slater.

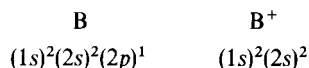
Si, en efecto,  $Z^*$  representa el número de protones que atraen efectivamente a un electrón dado, es lógico suponer que conforme  $Z^*$  aumente, debe aumentar la energía de ionización. Sin embargo, como vemos en la curva de resultados experimentales, existen excepciones a esta tendencia. La energía de ionización disminuye de Be a B y de N a O (en el segundo periodo), así como de Mg a Al y de P a S (en el tercero), a pesar de aumentar el número atómico y la carga nuclear efectiva.

En vista de que el modelo de Slater es incapaz de explicar este fenómeno, debemos emplear uno más complejo. En este caso, es necesario analizar los efectos de intercambio que estabilizan las configuraciones de capas electrónicas llenas o semillenas.

En la ionización del berilio, el fenómeno ocurre entre las configuraciones siguientes:

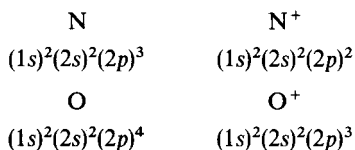


mientras que para el boro:



Por poseer capas electrónicas llenas, la configuración  $(1s)^2(2s)^2$  es muy estable. Así, el estado inicial de la ionización del berilio es estable, al igual que el estado final de la del boro. Por ello, la  $I_1$  del berilio es mayor que la prevista con el cálculo de carga nuclear efectiva, pues hay una estabilidad adicional por efecto de una configuración estable en el átomo neutro. Por otra parte, la  $I_1$  del boro resulta menor que la prevista con  $Z^*$ , pues es el ion el que adquiere la configuración estable.

En el caso de nitrógeno y oxígeno sucede algo similar:

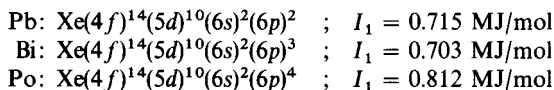


pero ahora la estabilidad adicional se debe a la presencia de un fuerte efecto de intercambio en la capa 2p semillena en N y O<sup>+</sup>.

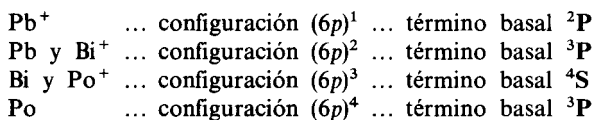
Del ejemplo anterior podemos resumir que un primer factor que afecta la magnitud de la energía de ionización es la carga nuclear efectiva sobre el electrón. Sin embargo, dependiendo de cada caso particular, existe otro tipo de efectos a considerar, como la estabilidad de la configuración electrónica debida al intercambio, o las características del orbital que ocupa el electrón que se ioniza, y, como veremos, deben considerarse otros factores, como la correlación electrónica o el acoplamiento espín-órbita y hasta efectos relativistas.

**PROBLEMA 9.5** Identifique las anomalías en las energías de ionización  $I_2$  e  $I_3$  debidas a la presencia de configuraciones estables.

**Ejemplo 9.7** Los valores de  $I_1$  para los siguientes elementos no están de acuerdo ni con el comportamiento creciente de  $Z^*$ , ni con el efecto de configuraciones estables de capas llenas o semillenas. Justifique este tipo de anomalía.



*Solución* En este caso conviene analizar los términos basales de cada átomo neutro y cada catión. Como, excepto la capa 6p, todos los demás niveles están llenos, tenemos:

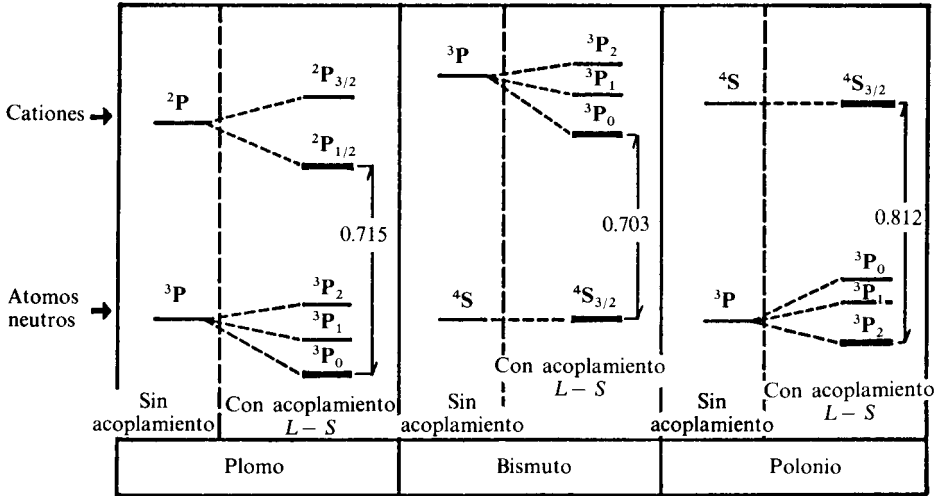


Debemos recordar que para estos átomos pesados la interacción espín-orbital es muy grande; así que conviene analizar los valores de  $J$  para cada término espectroscópico y considerar un fuerte desdoblamiento (véanse págs. 633-35 del capítulo anterior):

Término	Posibles valores de $J$
${}^2\text{P}$	1/2, 3/2
${}^3\text{P}$	0, 1, 2
${}^4\text{S}$	3/2

Así, este último término no sufrirá desdoblamiento. En la figura 9.6 se ha esquematizado la transición del estado basal del átomo neutro a aquél del catión.

De la figura vemos que existe una estabilización por acoplamiento espín-orbital para  $\text{Pb}^+$  y  $\text{Pb}$ ,  $\text{Bi}^+$  y  $\text{Po}$ , que puede asignarse como la responsable de esta aparente anomalía. Lo que sucede, ya mencionado en el capítulo anterior, es que en los átomos



**Figura 9.6** Esquema de las ionizaciones de Pb, Bi y Po, con y sin acoplamiento espín-órbita.

pesados resulta más importante el acoplamiento espín-órbita que la interacción interelectrónica. Así como un efecto de intercambio (interacción electrónica) fue el responsable de que el nitrógeno tuviera una mayor  $I_1$  que el oxígeno, el acoplamiento  $L-S$  da el ordenamiento inverso para elementos de las mismas familias: bismuto y polonio.

**PROBLEMA 9.6** Verifique, para los elementos representativos, la regla siguiente:

«La suma de las energías de ionización de un elemento del grupo 1 y del correspondiente en el 17 del mismo periodo es semejante a la suma de aquellas de los elementos en 2 y 16, así como a la correspondiente a los de 13 y 15 o al doble de la energía de ionización de los de la familia 14.»

**Metales de transición**

En los metales de transición, el análisis periódico de la energía de ionización es más complicado. Esto ocurre porque, a diferencia de los elementos representativos, en donde el catión formado posee la configuración electrónica del átomo precedente, los elementos transicionales generan iones con configuraciones completamente diferentes a la de cualquier átomo neutro.

En la tabla 9.4 hemos colocado las configuraciones y términos basales de los átomos e iones de la primera serie de metales de transición. Puede verificarse que, en todos los casos, se pierde un electrón  $4s$  y en algunos de ellos el restante electrón  $4s$  pasa a ocupar el orbital  $3d$ . Excepto para el  $Mn^+$  y el  $Zn^+$ , que tienen idéntica configuración que el Cr y el Cu, todos los demás iones tienen configuraciones especiales.

El hecho de que sea un electrón  $4s$  el que se pierda se discutió en el capítulo anterior (Sec. 8.3.6). Basta recordar que el modelo simple de cargas nucleares efectivas asigna para el hierro, por ejemplo,  $Z_{3d}^* = 6.25$  y  $Z_{4s}^* = 3.75$  (véase Ejemplo 8.23). O bien, que en el modelo de Hartree-Fock la energía

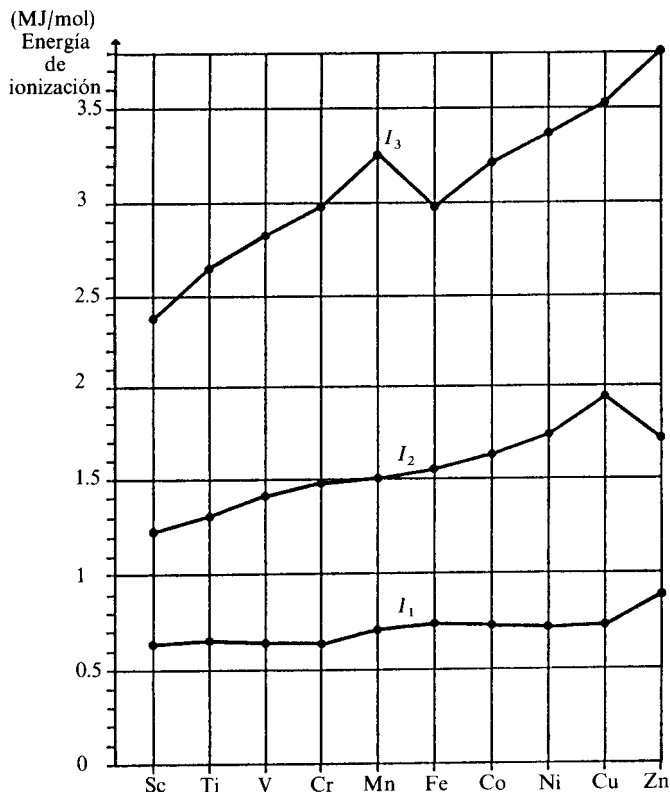


Sc: [Ar](3d) <sup>1</sup> (4s) <sup>2</sup> ... <sup>2</sup> D	Sc <sup>+</sup> : [Ar](3d) <sup>1</sup> (4s) <sup>1</sup> ... <sup>3</sup> D
Ti: [Ar](3d) <sup>2</sup> (4s) <sup>2</sup> ... <sup>3</sup> F	Ti <sup>+</sup> : [Ar](3d) <sup>2</sup> (4s) <sup>1</sup> ... <sup>4</sup> F
V: [Ar](3d) <sup>3</sup> (4s) <sup>2</sup> ... <sup>4</sup> F	V <sup>+</sup> : [Ar](3d) <sup>4</sup> ... <sup>5</sup> D
Cr: [Ar](3d) <sup>5</sup> (4s) <sup>2</sup> ... <sup>7</sup> S	Cr <sup>+</sup> : [Ar](3d) <sup>5</sup> ... <sup>6</sup> S
Mn: [Ar](3d) <sup>5</sup> (4s) <sup>2</sup> ... <sup>6</sup> S	Mn <sup>+</sup> : [Ar](3d) <sup>5</sup> (4s) <sup>1</sup> ... <sup>7</sup> S
Fe: [Ar](3d) <sup>6</sup> (4s) <sup>2</sup> ... <sup>5</sup> D	Fe <sup>+</sup> : [Ar](3d) <sup>6</sup> (4s) <sup>1</sup> ... <sup>6</sup> D
Co: [Ar](3d) <sup>7</sup> (4s) <sup>2</sup> ... <sup>4</sup> F	Co <sup>+</sup> : [Ar](3d) <sup>8</sup> ... <sup>3</sup> F
Ni: [Ar](3d) <sup>8</sup> (4s) <sup>2</sup> ... <sup>3</sup> F	Ni <sup>+</sup> : [Ar](3d) <sup>9</sup> ... <sup>2</sup> D
Cu: [Ar](3d) <sup>10</sup> (4s) <sup>1</sup> ... <sup>2</sup> S	Cu <sup>+</sup> : [Ar](3d) <sup>10</sup> ... <sup>1</sup> S
Zn: [Ar](3d) <sup>10</sup> (4s) <sup>2</sup> ... <sup>1</sup> S	Zn <sup>+</sup> : [Ar](3d) <sup>10</sup> (4s) <sup>1</sup> ... <sup>2</sup> S

**Tabla 9.4** Configuraciones y términos del estado basal de los átomos de la primera serie de metales de transición y sus iones monopositivos.

del orbital 4s es superior en todos los casos a la del 3d, siendo que para este método la aproximación de Koopmans da resultados aceptablemente predictivos de las energías de ionización.

Tomadas de la tabla 9.1, en la figura 9.7 se han graficado la primera, segunda y tercera energías de ionización para estos elementos.



**Figura 9.7** Primera, segunda y tercera energías de ionización para los metales de transición del cuarto periodo.

**PROBLEMA 9.7** En la figura 9.7 puede observarse una tendencia creciente para las tres energías de ionización. Consúltese la tabla 8.9 de cargas nucleares efectivas de Clementi y Raimondi para responder las siguientes preguntas:

- ¿Hay congruencia entre la tendencia de las energías de ionización experimentales y las  $Z^*$ ?
- La pendiente es mayor para la tercera energía de ionización que para la primera. ¿Puede predecirse este fenómeno mediante el análisis de las cargas nucleares efectivas de la tabla 8.9?

**PROBLEMA 9.8** Los siguientes comportamientos experimentales de las energías de ionización no pueden predecirse mediante argumentos de carga nuclear efectiva:

- Constancia de  $I_1$  para Ti, V y Cr, y posteriormente para Fe, Co, Ni y Cu.
- Aumentos abruptos en  $I_1$  entre Cr y Mn, así como entre Cu y Zn.
- Máximo en  $I_2$  para el Cu.
- Disminución de la energía  $I_3$  de Mn a Fe.

¿Cuáles de estas anomalías puede explicar mediante estabilización debida al intercambio en configuraciones especiales? ¿Por qué la curva de  $I_3$  se asemeja a la de  $I_1$  para elementos que llenan una capa  $p$ ?

**PROBLEMA 9.9** Grafique las tres primeras energías de ionización para los elementos de transición de la segunda y tercera series e indique si las tendencias son similares a la de los átomos de la primera serie.

**Ejemplo 9.8** La energía de ionización para los elementos transicionales del sexto periodo es mayor que para los del quinto, tendencia opuesta a la que se encuentra en los elementos representativos. ¿Puede explicar esta situación en términos de cargas nucleares efectivas?

Como para átomos pesados las reglas de Slater pierden validez, emplearemos las de Clementi y Raimondi. De la tabla 8.9 podemos tomar las de dos elementos del quinto periodo, digamos Rh y Ag, y del artículo de Clementi y colaboradores (Bibliografía, Cap. 8), las de los elementos de las mismas familias en el sexto periodo:

Quinto periodo			Sexto periodo		
	$I_1$	$Z_{5s}^*$		$I_1$	$Z_{6s}^*$
Rh	0.72	6.639	Ir	0.88	10.566
Ag	0.731	6.755	Au	0.89	10.938

Es claro que las cargas nucleares justifican el aumento de la energía de ionización para el sexto periodo. En todo caso, el hecho de que el electrón  $6s$  esté más atraído por el núcleo de los elementos del sexto periodo que el  $5s$  por aquél de los del quinto, debe tener su explicación en la presencia de la capa  $4f$ , totalmente llena en los primeros.

**PROBLEMA 9.10** ¿Puede explicarse con los argumentos dados en esta sección que el praseodimio tenga la menor energía de ionización de toda la serie de tierras raras?

### • 9.1.2 Afinidad electrónica

Este parámetro está relacionado con la energía del proceso de aceptación de un electrón por un átomo dado. En este sentido, complementa al dato de

energía de ionización, pues con ambos se tiene información sobre la facilidad relativa con la que un átomo acepta o pierde un electrón.

Como hemos visto, ambos parámetros son esenciales para determinar la estabilidad de los cristales iónicos (Secs. 4.5.3 y 4.5.4).

**Formalmente, la afinidad electrónica se define como la diferencia de energías totales del átomo A y de su ion negativo  $A^-$  en sus estados basales:**

$$AE_A = E_{\text{total}}(A) - E_{\text{total}}(A^-) \quad (9-4)$$

la que corresponde a la energía liberada en la reacción de ionización de  $A^-$ :



Las afinidades electrónicas son generalmente positivas. El nombre de esta propiedad se debe a que la reacción inversa



generalmente es exotérmica e indica la mayor o menor facilidad con la que A acepta un electrón. La razón por la que  $AE$  se define como la energía liberada en la reacción (9-5) y no en la (9-6), obedece a que correspondan a los átomos más electroafines las mayores afinidades electrónicas.

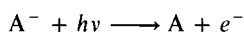
En vista de su definición como primera energía de ionización del ion uninegativo, la afinidad electrónica guarda relación con las otras energías de ionización. Por ejemplo, la afinidad electrónica del flúor (0.33 MJ/mol) representa la energía con la que el núcleo de nueve protones liga al décimo electrón. Similarmente, la primera energía de ionización del F corresponde a la energía de amarre del noveno electrón, y la segunda energía de ionización es aquella del octavo electrón remanente, y así sucesivamente. Por esta razón, también se conoce a la afinidad electrónica como la *energía de ionización cero*,  $I_0$ . En este texto emplearemos indistintamente ambos términos.

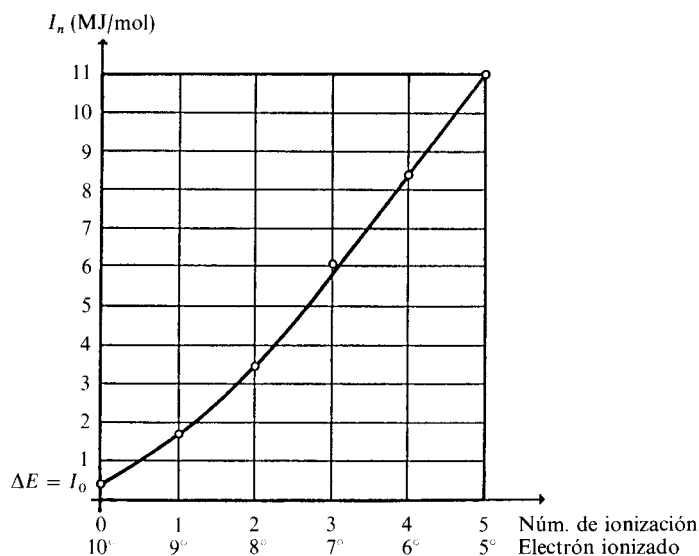
En la figura 9.8 hemos graficado las cinco primeras energías de ionización del flúor junto con su afinidad electrónica. Puede observarse una clara tendencia creciente conforme el núcleo se ve rodeado de menor cantidad de electrones.

La determinación experimental de la afinidad electrónica no es una empresa sencilla, pues los iones uninegativos son sumamente reactivos. Durante mucho tiempo sólo se la determinó indirectamente, mediante el ciclo de Born-Haber (Sec. 4.5.4), por lo que sólo se conocía para los halógenos, oxígeno y azufre. No obstante, durante los últimos veinte años se han desarrollado variadas técnicas experimentales gracias a las cuales contamos ahora con un buen número de determinaciones de esta magnitud.

**Ejemplo 9.9** ¿Cómo se determina experimentalmente la afinidad electrónica?

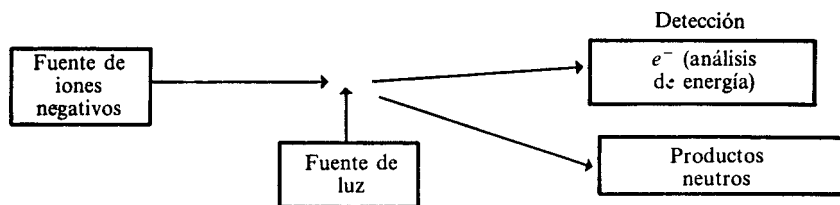
*Solución* Desde hace tiempo se había reconocido que el mejor método para determinarla sería a través del proceso





**Figura 9.8** Gráfica de  $I_0$  (afinidad electrónica) a  $I_5$  para el átomo de flúor. Cada uno de los electrones ionizados ocupa el orbital  $2p$ , por lo que se observa una tendencia suave.  $I_5$  corresponde a la ionización del último electrón  $2p$  e  $I_0$  a aquélla de un electrón de los de la capa  $2p$  llena.

o sea, la fotoionización del ion  $A^-$ . Se requería, por tanto, de *a*) una fuente de iones negativos; *b*) una fuente de luz, y *c*) un sistema de detección adecuado. Sólo recientemente han podido vencerse las dificultades técnicas enormes que suponen *a*) y *c*). Un esquema del aparato es el representado en la figura 9.9.



**Figura 9.9** Diagrama de componentes necesarios para la determinación de energías de ionización cero.

La fuente de luz es un rayo láser, cuya frecuencia (fija) es tal que la energía de los fotones supera a la afinidad electrónica por determinar.

La técnica recibe el nombre de *espectroscopia de fotoeliminación electrónica por láser* (EFEL), o por sus siglas en inglés, LPES<sup>4</sup>.

La energía del fotón,  $h\nu$ , logra ionizar el ion negativo y da al electrón una energía cinética residual, con la que alcanza el detector. Al igual que en la técnica PES, el balance de energía es simple:

$$h\nu = AE + E_c \quad (9-7)$$

<sup>4</sup> Laser Photodetachment Electrom Spectroscopy.

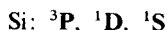
Sin embargo, ahora la frecuencia del fotón es constante; así que cuanto mayor sea la afinidad electrónica, menor será la energía cinética del fotoelectrón emitido.

A continuación presentamos un ejemplo de interpretación de un espectro LPES.

**Ejemplo 9.10** En la figura 9.10 se presenta el espectro de fotoeliminación electrónica por láser del silicio. El pico de mayor intensidad corresponde a la transición del estado basal del Si<sup>-</sup> al del Si. Los demás corresponden a otras ionizaciones entre estados excitados. Dé usted una interpretación global a este espectro.

*Solución* La fuente de iones negativos no necesariamente los produce a todos en su estado basal. Asimismo, después de la fotoeliminación, el silicio puede estar excitado. Por tanto, conviene analizar primero cuáles son los términos posibles en los que el ion y el átomo neutro pueden presentarse.

Para el silicio, con una configuración de valencia (3p)<sup>2</sup>, pueden existir los siguientes tres términos:



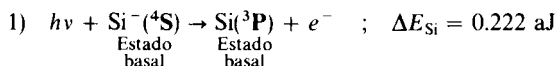
De igual forma, para el Si<sup>-</sup> con configuración (3p)<sup>3</sup> tenemos:



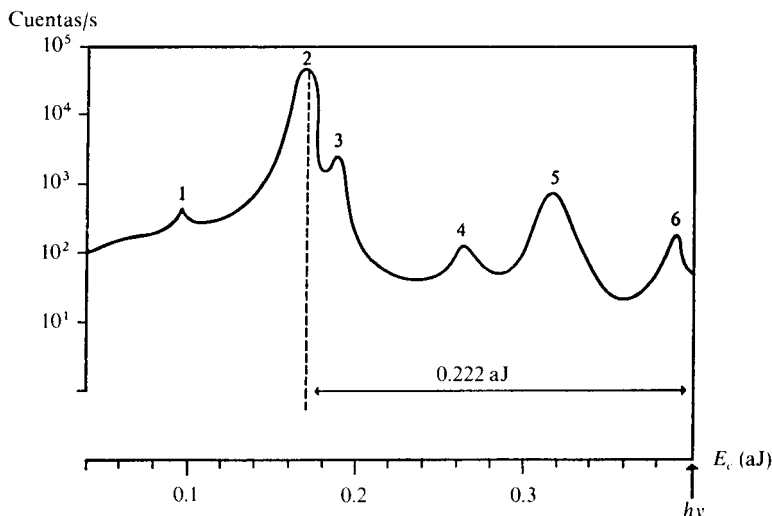
Así, tomando en cuenta que la fotoeliminación sólo ocurre cuando la diferencia de espín total entre ion y átomo es

$$\Delta S = \pm 1/2 \quad (\text{regla de selección}) \quad (9-8)$$

las posibles fotoionizaciones que pueden ocurrir son:

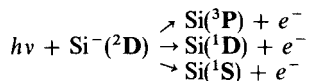


cuya energía corresponde precisamente a la afinidad electrónica del Si y aparece en el pico número 2.

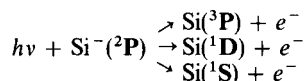


**Figura 9.10** Espectro LPES del silicio. La energía de los fotones del láser se muestra alrededor de 0.4 aJ = hν. Aparecen seis picos, correspondientes a diferentes ionizaciones del Si<sup>-</sup>. La energía entre el pico y hν corresponde a la de fotoionización.

2) A partir del término excitado  $^2D$  del  $Si^-$  pueden ocurrir tres ionizaciones congruentes con la regla de selección (9-8):



3) Finalmente, desde el  $^2P$  también son posibles otras tres fotoionizaciones:



Tomando en cuenta las reglas de Hund para situar en orden los términos del átomo neutro y el ion podemos llegar a la conclusión presentada en la figura 9.11, donde hemos asignado los seis picos a diferentes ionizaciones. Aquella del  $^2D$  del ion al  $^1S$  del Si, por ser la más energética, debe aparecer a baja  $E_c$ , pero no sale en el espectro.

PROBLEMA 9.11 Indique las ionizaciones factibles del  $N^-$ . Suponga una configuración  $(2p)^4$  para el ion y  $(2p)^3$  para el átomo de nitrógeno.

Respuesta

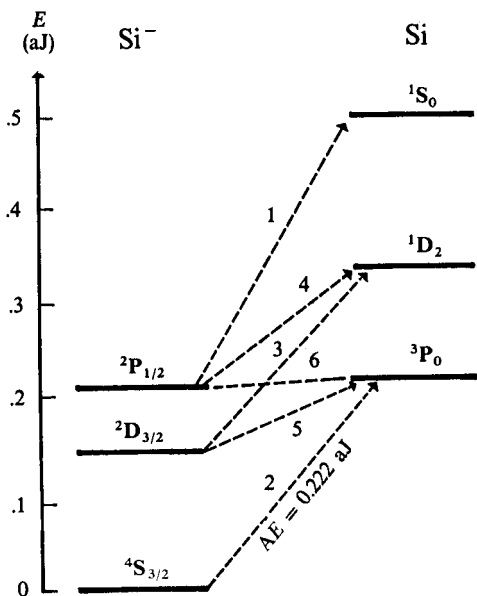
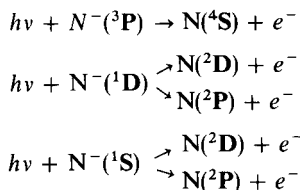


Figura 9.11 Interpretación de los seis picos del espectro de fotoeliminación del Si, mediante un diagrama energético que muestra los términos de átomo e ion.

**PROBLEMA 9.12** Indique el valor de la afinidad electrónica del silicio en kJ/mol, a partir del resultado experimental de 0.222 aJ.

*Respuesta*  $AE_{\text{Si}} = 133.7 \text{ kJ/mol}$ .

En la tabla 9.5 se muestran los valores experimentales más recientes para la afinidad electrónica, así como los términos basales del átomo neutro y el anión. Es necesario hacer notar que algunos de ellos están sujetos aún a controversia. Particularmente, para el nitrógeno, otros autores asignan una afinidad de  $-68 \text{ kJ/mol}$ , lo que indicaría gran inestabilidad del  $\text{N}^-$ , pues se ionizaría liberando energía.

Puede verse que para los elementos con configuración electrónica de capa llena no han podido determinarse las afinidades:

- a) Los gases nobles, con configuración  $(np)^6$ .
- b) Los metales alcalinotérreos, con  $(ns)^2$ .
- c) Algunos metales de transición.

En estos casos, los cálculos teóricos de afinidad ofrecen resultados menores que cero, así que el anión es inestable. La explicación de este hecho es bien simple, dada la estabilidad de intercambio presente en los átomos neutros en vista de sus configuraciones de capa llena.

En la tabla 9.5 pueden observarse comportamientos periódicos regulares para la afinidad electrónica. No obstante, son también notables variadas desviaciones que discutiremos en los siguientes ejemplos.

**Ejemplo 9.11** Grafique los valores de la tabla 9.5 para los elementos del bloque  $p$  y discuta las tendencias observadas.

*Solución* El resultado de la graficación se muestra en la figura 9.12 como un diagrama tridimensional que respeta las posiciones de los átomos en la tabla periódica.

La tendencia general de todos los periodos es que la afinidad electrónica crece, como sucede para las energías de ionización, debido al aumento de la carga nuclear efectiva a lo largo del mismo. Sin embargo, toda la decimoquinta familia presenta una pronunciada depresión. Su explicación está en la configuración  $(np)^3$  de capa semillena estabilizada por efecto del intercambio, la cual se destruye al adicionar el electrón para formar el anión. En el sexto periodo esta mencionada depresión no existe, lo que se analiza en el siguiente ejemplo.

Otro aspecto notable es que, aunque la tendencia general a lo largo de las familias es el decrecimiento de la  $AE$ , ésta presenta máximos para los elementos del tercer periodo (excepto en la decimoquinta familia). Por lo visto, para los átomos pequeños del segundo periodo, no obstante la mayor carga nuclear efectiva que siente el electrón adicional, hay un mayor efecto de repulsión electrónica.

**Ejemplo 9.12** Dé una explicación al comportamiento irregular de la afinidad electrónica del plomo.

*Solución* Se pueden esgrimir argumentos similares a los usados en el ejemplo 9.7, donde la estabilización por acoplamiento espín-órbita permitió explicar la energía de ionización de plomo, bismuto y polonio.

AFINIDADES

1 <b>H</b> $^1S_0 \rightarrow ^2S_{1/2}$ 72											
3 <b>Li</b> $^1S_0 \rightarrow ^2S_{1/2}$ 60	4 <b>Be</b> $\rightarrow ^1S_0$ —										
11 <b>Na</b> $^1S_0 \rightarrow ^2S_{1/2}$ 53	12 <b>Mg</b> $\rightarrow ^1S_0$ —										
19 <b>K</b> $^1S_0 \rightarrow ^2S_{1/2}$ 48	20 <b>Ca</b> $\rightarrow ^1S_0$ —	21 <b>Sc</b> $\rightarrow ^2D_{3/2}$ —	22 <b>Ti</b> $^4F_{3/2} \rightarrow ^3F_2$ 8	23 <b>V</b> $^5D_0 \rightarrow ^4F_{3/2}$ 51	24 <b>Cr</b> $^6S_{5/2} \rightarrow ^7S_3$ 64	25 <b>Mn</b> $\rightarrow ^6S_{5/2}$ —	26 <b>Fe</b> $^4F \rightarrow ^5D_4$ 24	27 <b>Co</b> $^3F \rightarrow ^4F_{9/2}$ 68			
37 <b>Rb</b> $^1S_0 \rightarrow ^2S_{1/2}$ 47	38 <b>Sr</b> $\rightarrow ^1S_0$ —	39 <b>Y</b> $^3F \rightarrow ^2D_{3/2}$ 0	40 <b>Zr</b> $^4F_{3/2} \rightarrow ^3F_2$ 41	41 <b>Nb</b> $^5D_0 \rightarrow ^4D_{1/2}$ 86	42 <b>Mo</b> $^6S_{5/2} \rightarrow ^7S_3$ 72	43 <b>Tc</b> $^5D \rightarrow ^6S_{5/2}$ 68	44 <b>Ru</b> $^4F \rightarrow ^5F_5$ 106	45 <b>Rh</b> $^4F_4 \rightarrow ^4F_{9/2}$ 110			
55 <b>Cs</b> $^1S_0 \rightarrow ^2S_{1/2}$ 45	56 <b>Ba</b> $\rightarrow ^1S_0$ —	57 <b>La</b> $^3F_2 \rightarrow ^2D_{3/2}$ 48	72 <b>Hf</b> $^4F \rightarrow ^3F_2$ —	73 <b>Ta</b> $^5D_0 \rightarrow ^4F_{3/2}$ 31	74 <b>W</b> $^6S_{5/2} \rightarrow ^5D_0$ 79	75 <b>Re</b> $^5D \rightarrow ^6S_{5/2}$ 14	76 <b>Os</b> $^4F \rightarrow ^5D_4$ 106	77 <b>Ir</b> $^3F_4 \rightarrow ^4F_{9/2}$ 151			

Número atómico  $\rightarrow Z$

Estado basal de  $A \rightarrow 2s'+1L'_J \rightarrow 2s+1L_J$

$Z$

$n$

**A**

$2s'+1L'_J \rightarrow 2s+1L_J$

AE

Referencia  $\rightarrow$

Símbolo  $\rightarrow$

Estado de  $A \rightarrow$

Afinidad electrónica (kJ/mol)

Tabla 9.5 Afinidades electrónicas experimentales en kJ/mol.

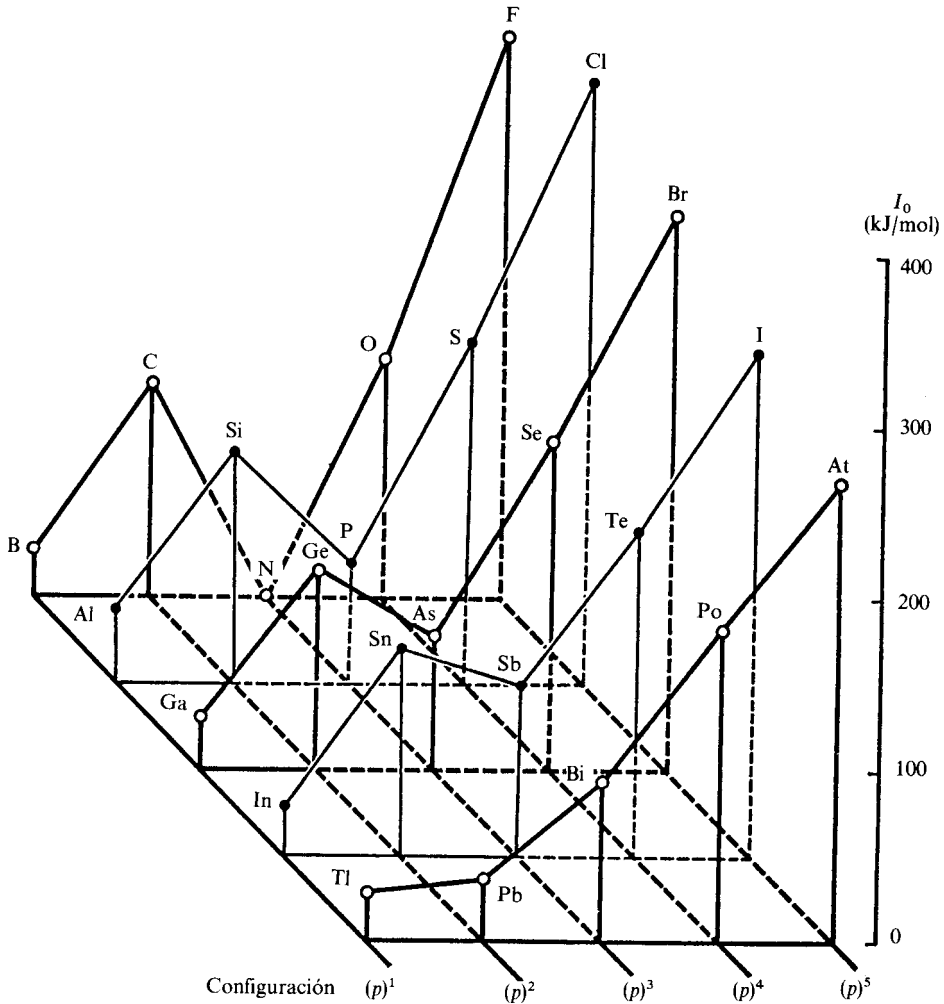
Referencias (véase Bibliografía):

- 1) Hotop y Lineberger (1975).
- 2) Feigerle y colaboradores (1981) (1).
- 3) Feigerle y colaboradores (1981) (2).
- 4) Chen y Wentworth (1975).
- 5) *Extrapolación semiempírica*, Hotop (1975).



ELECTRONICAS

								2 <b>He</b> → $^1S_0$ —					
								5 <b>B</b> 2 $^3P_0 \rightarrow ^2P_{1,2}$ 27	6 <b>C</b> 1 $^4S_{3,2} \rightarrow ^3P_0$ 123	7 <b>N</b> 1 $^2P_2 \rightarrow ^4S_{3,2}$ 0	8 <b>O</b> 1 $^2P_{3/2} \rightarrow ^3P_2$ 141	9 <b>F</b> 1 $^1S_0 \rightarrow ^2P_{3/2}$ 328	10 <b>Ne</b> → $^1S_0$ —
								13 <b>Al</b> 2 $^3P_0 \rightarrow ^2P_{1,2}$ 43	14 <b>Si</b> 1 $^4S_{3,2} \rightarrow ^3P_0$ 134	15 <b>P</b> 1 $^3P_2 \rightarrow ^4S_{3,2}$ 71	16 <b>S</b> 1 $^2P_{3/2} \rightarrow ^3P_2$ 201	17 <b>Cl</b> 1 $^1S_0 \rightarrow ^2P_{3/2}$ 349	18 <b>Ar</b> → $^1S_0$ —
28 <b>Ni</b> 1 $^2D_{5/2} \rightarrow ^3F_4$ 111	29 <b>Cu</b> 1 $^1S_0 \rightarrow ^2S_{1/2}$ 119	30 <b>Zn</b> 1 $^2S_{1/2} (?) \rightarrow ^1S_0$ 0?	31 <b>Ga</b> 4 $^3P_0 \rightarrow ^2P_{1,2}$ 29	32 <b>Ge</b> 1 $^4S_{3,2} \rightarrow ^3P_0$ 116	33 <b>As</b> 1 $^3P_2 \rightarrow ^4S_{3,2}$ 77	34 <b>Se</b> 1 $^2P_{3/2} \rightarrow ^3P_2$ 195	35 <b>Br</b> 1 $^1S_0 \rightarrow ^2P_{3/2}$ 324	36 <b>Kr</b> → $^1S_0$ —					
46 <b>Pd</b> 3 $^2D_{5/2} \rightarrow ^1S_0$ 54	47 <b>Ag</b> 1 $^1S_0 \rightarrow ^2S_{1/2}$ 125	48 <b>Cd</b> → $^1S_0$ —	49 <b>In</b> 1 $^3P_0 \rightarrow ^2P_{1,2}$ 29	50 <b>Sn</b> 1 $^4S_{3,2} \rightarrow ^3P_0$ 121	51 <b>Sb</b> 1 $^3P_2 \rightarrow ^4S_{3,2}$ 101	52 <b>Te</b> 1 $^2P_{3/2} \rightarrow ^3P_2$ 190	53 <b>I</b> 1 $^1S_0 \rightarrow ^2P_{3/2}$ 295	54 <b>Xe</b> → $^1S_0$ —					
78 <b>Pt</b> 1 $^2D_{5/2} \rightarrow ^3D_3$ 206	79 <b>Au</b> 1 $^1S_0 \rightarrow ^2S_{1/2}$ 223	80 <b>Hg</b> → $^1S_0$ —	81 <b>Tl</b> 1 $^3P_0 \rightarrow ^2P_{1,2}$ 29	82 <b>Pb</b> 2 $^4S_{3,2} \rightarrow ^3P_0$ 35	83 <b>Bi</b> 2 $^3P_2 \rightarrow ^4S_{3,2}$ 91	84 <b>Po</b> 5 $^2P_{3/2} \rightarrow ^3P_2$ 183	85 <b>At</b> 5 $^1S_0 \rightarrow ^2P_{3/2}$ 270	86 <b>Rn</b> → $^1S_0$ —					



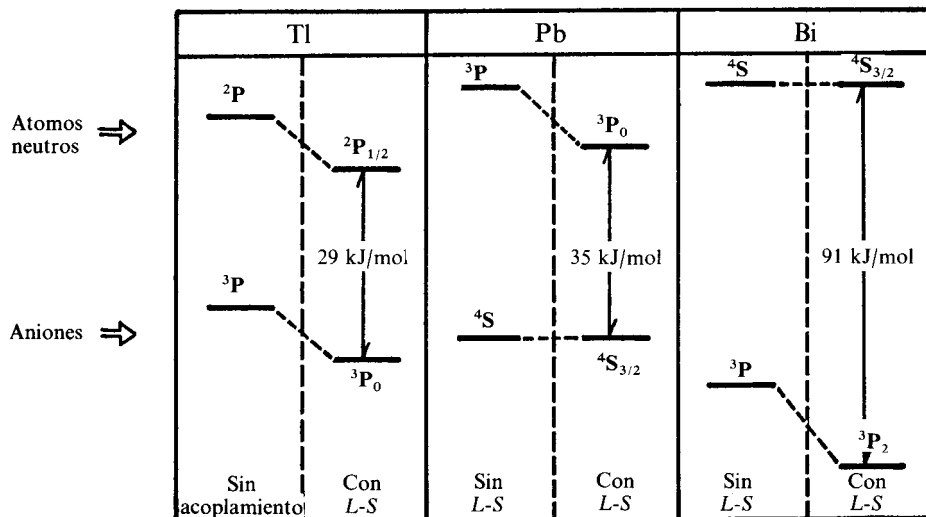
**Figura 9.12** Afinidades electrónicas (en kJ/mol) para los elementos del bloque *p*.

La figura 9.13 es enteramente similar a la figura 9.6. Allí puede observarse que la existencia del término basal  $^4S$  para el  $Pb^-$  y el Bi, para el cual no existe desdoblamiento espín-orbital, provoca la reducción relativa de la afinidad electrónica del plomo.

**PROBLEMA 9.13** Grafique conjuntamente los valores de  $I_0$  e  $I_1$  para los elementos del quinto y sexto periodos del bloque *p* y comente sus resultados.

**PROBLEMA 9.14** Aprovechando la definición (9-4) para la afinidad electrónica, calcule teóricamente su valor para el átomo de flúor empleando la aproximación de Slater para las energías orbitales (8-101). Compare el resultado con el experimental.

*Respuesta*  $AE_F = 0.368$  MJ/mol, un 12% de error respecto a la experimental.

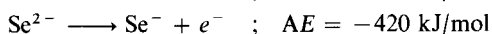
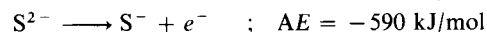
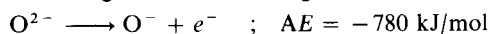


**Figura 9.13** Esquema de las ionizaciones de  $Tl^-$ ,  $Pb^-$  y  $Bi^-$ , con y sin acoplamiento espín-orbital.

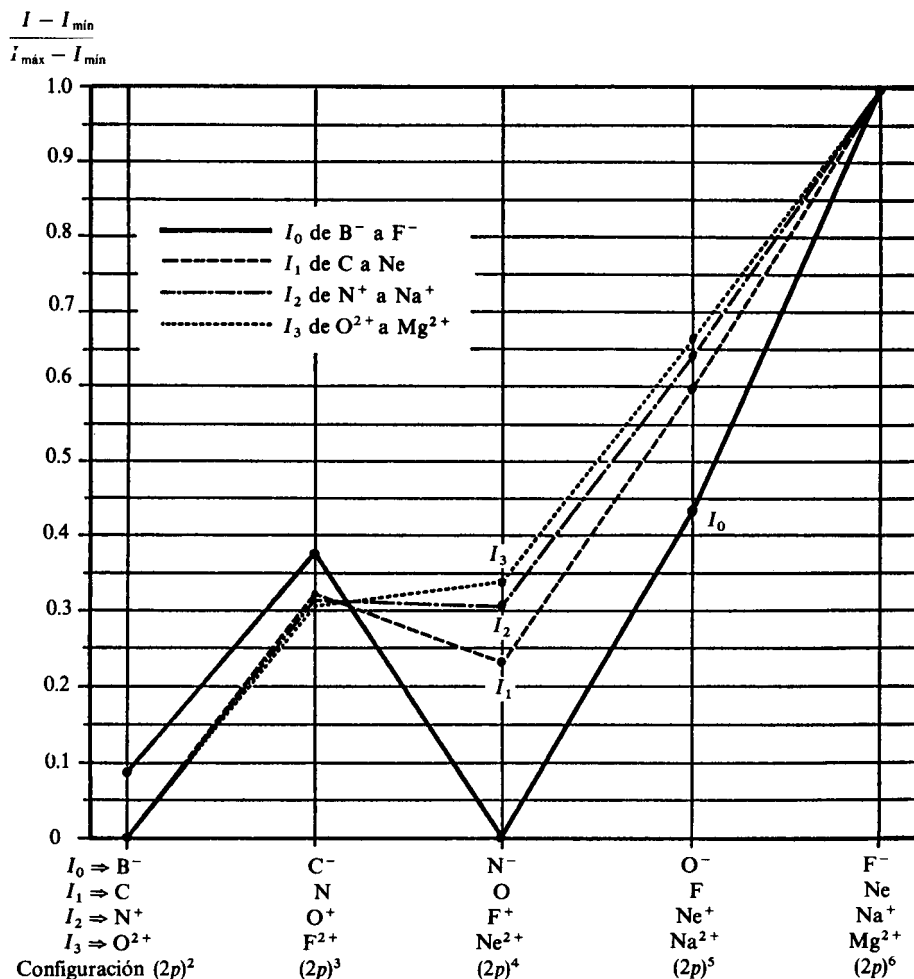
En la figura 9.14 se presenta una gráfica que justifica plenamente el nombre de energía de ionización cero dado a la afinidad electrónica. En las abscisas se tienen columnas de especies isoelectrónicas, cuyas energías de ionización se han colocado en una escala normalizada en las ordenadas, de tal forma que la menor de las  $I_n$  valga cero, y la mayor, la unidad. Así, aunque las terceras energías de ionización son mayores que las segundas, y éstas que las primeras y que la afinidad electrónica, la escala normalizada permite compararlas entre sí.

La curva de  $I_3$  para las especies del  $O^{2+}$  al  $Mg^{2+}$  es estrictamente creciente, lo que indica que el aumento progresivo de la carga nuclear efectiva domina. Sin embargo, en la de  $I_2$  ya notamos que la energía de ionización disminuye para la especie con configuración  $(2p)^4$ , debido a la ya mencionada estabilidad de intercambio para la configuración  $(2p)^3$  que resulta de la ionización. Este efecto aumenta un poco más en la curva para la primera energía de ionización, y se hace dramático para la afinidad electrónica. Ello indica que las configuraciones con capas semillenas se vuelven sumamente estables para los iones negativos, dominando este factor sobre el aumento en la carga nuclear efectiva. De cualquier forma, es clara una tendencia desde  $I_3$  hasta  $I_0$ , que justifica para la afinidad electrónica ese subíndice cero.

**PROBLEMA 9.15** Se han tomado de la literatura los siguientes valores para las afinidades electrónicas de los iones negativos de los calcógenos:



¿Puede usted dar alguna razón para la existencia de estos procesos de ionización exotérmicos?



**Figura 9.14** Energías de ionización y afinidad electrónica para varios conjuntos de especies isoelectrónicas.

**PROBLEMA 9.16** Los datos del problema anterior pueden interpretarse como energías de ionización «menos uno» del oxígeno, azufre y selenio. Esos procesos son isoelectrónicos con la ionización de  $F^-$ ,  $Cl^-$  y  $Br^-$ , así como con la de Ne, Ar y Kr. Coloque en una gráfica similar a la 9.14 los valores de  $I_{-1}$  para los calcógenos, los de  $I_0$  para los halógenos, los de  $I_1$  para los gases nobles, los de  $I_2$  para los metales alcalinos y los de  $I_3$  para los alcalinotérreos y vea si puede concluir algo sobre las tendencias del proceso de ionización a lo largo de las familias de la tabla periódica.

**Ejemplo 9.13** La mayoría de los iones uninegativos de los metales de transición adoptan la configuración basal  $(d)^k(s)^2$  en lugar de la  $(d)^{k+1}(s)^1$  o la  $(d)^{k+2}$ . ¿Predice este hecho un cálculo de energías totales usando cargas nucleares efectivas de Slater?

*Solución* Tomaremos como ejemplo el ion  $Nb^-$ . Sus tres configuraciones posibles son:  
 1)  $[Kr](4d)^6$  2)  $[Kr](4d)^5(5s)^1$  3)  $[Kr](4d)^4(5s)^2$

Como el core de kriptón es común en todas, no nos detendremos a calcular las cargas nucleares efectivas de los electrones internos. Los resultados para los externos son:

- Configuración 1)  $Z_{4d}^* = 3.25$
- Configuración 2)  $Z_{4d}^* = 3.6$      $Z_{5s}^* = 1.95$
- Configuración 3)  $Z_{4d}^* = 3.95$      $Z_{5s}^* = 2.45$

Al emplear la ecuación (8-100) para los eigenvalores, junto con el factor de transformación a MJ/mol (9-2), se obtiene:

Configuración	$n_d$	$n_s$	$\mathcal{E}_{5d}$ (MJ/mol)	$\mathcal{E}_{4s}$ (MJ/mol)	Suma de eigenvalores para los seis electrones
1	6	0	-1.069	—	-6.416
2	5	1	-1.312	-0.312	-6.872
3	4	2	-1.580	-0.492	-7.304

Vemos que la tercera configuración resulta la de menor energía, lo que es congruente con el hecho experimental.

## 9.2 EL TAMAÑO DE LOS ATOMOS

Desde que Dalton planteó la existencia de los átomos, e incluso antes, el hombre ha tratado de responder a la pregunta: «¿De qué tamaño es un átomo?» Con el tiempo nos hemos dado cuenta de que esta interrogante es muy difícil de responder, y no tenemos todavía una respuesta única y universalmente aceptada.

En la sección 1.3.3 ya vimos cómo Lothar Meyer utilizó el dato de los volúmenes atómicos para comprender el comportamiento periódico de los elementos.

**Ejemplo 9.14** Basándose en los siguientes datos del cobre, estime el volumen ocupado por un solo átomo:

$$\rho = 8.93 \text{ g/cm}^3$$

Masa molar: Cu = 63.54 g/mol.

*Solución* Con los dos datos del enunciado puede obtenerse el volumen ocupado por un mol de átomos de cobre:

$$V_{\text{molar}} = \frac{63.54 \text{ g/mol}}{8.93 \text{ g/cm}^3} = 7.115 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

Este tipo de cocientes fue el que empleó Meyer a mediados del siglo pasado, ya que el número de Avogadro se desconocía. Con él podemos estimar el volumen de un solo átomo:

$$V_{\text{átomo Cu}} = 7.115 \text{ cm}^3/\text{mol} / (6.023 \times 10^{23} \text{ átomos/mol}) = 1.181 \times 10^{-23} \text{ cm}^3/\text{átomos}$$

