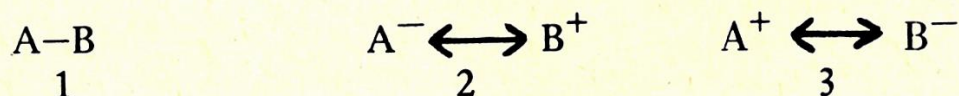


ELECTRONEGATIVIDAD

por Armando José Namís

COMO FUE ORIGINALMENTE DEFINIDA por Linus Pauling^{1, 2} en 1932, Electronegatividad es "el poder de un átomo en una molécula de atraer electrones hacia si".

Vamos a suponer que consideramos la unión A-B en que A y B son dos átomos desiguales. Desde el punto de vista de la Teoría de Unión de Valencia, ésta será un híbrido de resonancia de este tipo:



Si A es mucho más electronegativo que B, la forma canónica 3 puede ignorarse. La contribución de la forma canónica 2 está relacionada a la magnitud de la diferencia en electronegatividad de modo tal que si la contribución y la relación fueren conocidos nosotros pudiéramos calcular la diferencia en electronegatividad.

Pauling propuso el uso de datos termoquímicos de energía de unión (en K cal/mole) para calcular la electronegatividad:

A	B	D_{A-A}	D_{B-B}	$\sqrt{D_{A-A} \cdot D_{B-B}}$	D_{A-B}	Δ^*	$\Delta^{1/2}$
F	B_r	37	46	41	57	16	4.0
Si	F	42	37	40	129	89	9.3

Si Br 42 46 44 69 25 5.0

$$\Delta = D_{A-B} \sqrt{D_{A-A} - D_{B-B}}$$

Nótese que en cada caso D_{A-B} es mayor que la media geométrica de D_{A-A} y D_{B-B} .

Esta energía media se toma como la energía de unión hipotética A-B, considerando la unión como pura covalente, esto es, representada por la forma canónica I.

Las diferencias representadas por las Δ^S son las llamadas "energías de resonancia iónica" debido a la resonancia entre las formas canónicas 1 y 2, y se asume que a medida que sea mayor la diferencia de la Electronegatividad mayores serán las contribuciones de las formas iónicas, y por lo tanto más grande los valores de las Δ^S .

Sin embargo, Δ no es proporcional a las diferencias en la Electronegatividad de $X_A - X_B$. Por lo tanto:

$$(X_F - X_{Si}) - (X_{Br} - X_{Si}) = (X_F - X_{Br})$$

pero $89 - 25 \neq 16$

Por otro lado y en general, las cantidades $\Delta^{1/2}$ si son aditivas o aproximadamente aditivas, así que en el presente caso:

$$9.3 - 5.0 = 4.3 \cong 4.0$$

En consecuencia, Pauling elaboró su tabla de Electronegatividad usando la siguiente relación:

$$X_A - X_B = K \Delta^{1/2}$$

La constante K se tomó como igual a $23^{-1/2}$ (esto es, los valores de Δ fueron expresados en ev).

Para el caso de moléculas que contienen átomos de N y O, se usó

la siguiente corrección:

$$X_A - X_B = K \Delta^{1/2} - 54 nN - 26 nO$$

en la cual n = número de átomos de Nitrógeno y de Oxígeno en la molécula respectivamente.

La razón para esta corrección es debida a la gran estabilidad del Nitrógeno y el Oxígeno molecular en sus estados standards. La molécula de Nitrógeno con su triple ligadura $N \equiv N$ es más estable que la molécula hipotética para la cual la energía de unión se calcula multiplicando 3 veces la energía de unión $N - N$ (39K cal/mole). Esta estabilidad "extra" es de $225 - 3 \times 39 = 108$ K cal/mole o 54 K cal/mole por átomo de N.

El mismo argumento se aplica a la molécula de Oxígeno.

Algunos años después, en 1934-35, Mulliken^{3, 4, 5}, usando argumentos teóricos demostró, que la tendencia de un átomo en una molécula a competir con otro átomo al cual está unido, por atraer los electrones compartidos, debería ser proporcional a: $\frac{I + A}{2}$ en donde I = potencial de ionización y A es la afinidad electrónica.²

Para usar la definición de Mulliken rigurosamente, uno debe tomar los valores de I y A correspondientes al estado de valencia del átomo en el compuesto particular, y estos variarán de acuerdo a la naturaleza del estado de valencia.

Por ejemplo, si el Nitrógeno está en estado de valencia s^2p^3 , la Electronegatividad de Mulliken es igual a 2.33, mientras que si el estado de valencia es sp^4 el valor es 2.55. Más adelante volveremos sobre este punto.

De modo pues, que como se ha visto, Pauling define la Electronegatividad como una propiedad atómica y cree que es constante aún para estados de oxidación diferentes de cualquier elemento.

De acuerdo con la definición de Mulliken sin embargo, esta conclusión es sorprendente ya que difícilmente el potencial de

ionización y la afinidad electrónica o la suma de ambos permanece constante cuando cambian los estados de oxidación. Por lo tanto, los valores del potencial de ionización y de la afinidad electrónica en el tratamiento de Mulliken no son los del átomo en su estado basal, sino los correspondientes a la misma condición en la cual los átomos están en una molécula.

El átomo en la molécula fue definido por Van Vleck⁶ como estados de valencias.

El estado de valencia es un promedio estadístico de estados estacionarios elegidos de forma que tengan, tanto como sea posible, la misma interacción de los electrones del átomo unos con otros, tal y como ellos la tienen cuando el átomo es parte de la molécula. El estado de valencia, tal y como lo describieron Longuet y Higgins⁷ puede ser considerado como estar formado de una molécula, removiendo de un átomo en ella todos los demás átomos con sus electrones de forma adiabática, esto es, sin permitir rearrreglos electrónicos.

El potencial de ionización y la afinidad electrónica del estado de valencia se obtienen combinando las energías de promoción del estado de valencia del átomo P_0 y los iones positivos y negativos P^+ y P^- respectivamente, con el potencial del estado basal:

$$I_v = I_g + P^+ - P_0$$

$$E_v = E_g + P_0 - P^-$$

La energía de promoción del estado de valencia representa la energía requerida para llevar un átomo o un ión al estado de valencia.

Sanderson⁸ propuso una escala de Electronegatividad o de radios de estabilidad (RE) basada en la compactación del átomo.

El RE del átomo se define como:

$$RE = \frac{D}{D_i}$$

En donde D es la densidad electrónica (calculada usando el radio covalente) del átomo y D_i es su "densidad electrónica ideal". D_i se determina, para un elemento activo, por interpolación lineal entre los valores D para los elementos inmediatamente debajo e inmediatamente por encima del elemento en estudio.

Los valores RE de Sanderson son muy similares a los de la Electronegatividad de Pauling, la diferencia mayor es que en RE ocurre la "alternación" de los grupos periódicos IIIA, IVA, VA y VIA, mientras que la "alternación" no ocurre en los valores de Pauling.

En 1942 T. H. Lin^{9, 10} reportó la siguiente ecuación para la Electronegatividad.

$$X = 0.313 \frac{(n+2.6)}{r^{2/3}} \quad \text{adonde}$$

n = número de electrones de valencia

r = radio covalente.

Otra escala de Electronegatividad está dada por W. Gordy^{11, 12} usando esta expresión:

$$K = a N \frac{X_a - X_b}{d^2} + b \quad \text{adonde}$$

a = 1.67 (excepto para hidruros y metales alcalinos)

b = 1.30 (excepto para hidruros y metales alcalinos)

a y b son constantes determinadas espectroscópicamente.

N = orden de unión

d = distancia interatómica en Å

K = constante de fuerza de la unión A-B ó constante de fuerza

del estiramiento de la unión A-B en dinas/cm $\times 10^{-5}$.

La siguiente relación existe entre las escalas de Pauling y la de Gordy:

$$X_P = 0.62 (X_G + 0.80)$$

En el método empírico descubierto por Allred y Rochow^{13, 14} la definición cualitativa de Electronegatividad dada por Pauling, se interpreta de esta forma: un electrón en una unión es atraído por uno de los dos núcleos siguiendo la Ley de Coulomb:

$$\text{Fuerza} = \frac{Z_{\text{eff}}^* e^2}{r^2} \quad \text{adonde}$$

e = carga del electrón

r = radio covalente del átomo, y

Z_{eff}^* = la carga nuclear efectiva que el átomo "siente".

El valor de Z_{eff}^* se obtiene usando una serie de parámetros derivados

por Slater¹⁵ de la siguiente forma:

$$Z_{\text{eff}}^* = Z - S, \text{ adonde}$$

Z = número atómico

S = constante de "pantalla" calculada siguiendo estas reglas:

1) Los electrones se agrupan en el orden 1s;2s;3s; 3p; 3d; 4s, 4p, 4f, etc., siendo n_s y n_p considerados como un solo grupo.

2) Los electrones de un grupo que yacen encima de los de un electrón particular no se consideran para los fines de "apantallamiento".

3) Cada electrón de un mismo grupo contribuye con un

“apantallamiento” de 0.35 (excepto para el electrón 1s que contribuye 0.30 al “apantallamiento” del otro 1s electrón).

4) Para los electrones d y f el “apantallamiento” del grupo inmediatamente debajo es 1.00 para cada electrón en ese grupo. Para los electrones s, p el “apantallamiento” de la órbita inmediata (por ejemplo, $n - 1$) es 0.85 para cada electrón. El “apantallamiento” para grupos más lejanos es 1.00 para cada electrón.

Vamos a ilustrar como esto se calcula para el cristal de fluoruro de sodio (Na F).

Ambos átomos de Na y F tienen una configuración de gas Neón $1s^2 2s^2 2p^6$ para la cual la constante de “pantalla de Slater S”, es igual a $(8 \times 0.35) + (2 \times 0.85) = 4.5$

Luego para el Na, $Z = 11$ y $Z_{\text{eff}}^* = 11 - 4.5 = 6.5$

y para el F^- , $Z = 9$, y $Z_{\text{eff}}^* = 9 - 4.5 = 4.5$

Ahora bien, a fin de correlacionar las fuerzas calculadas, (que son electronegatividades absolutas) con los valores relativos de Pauling, Allred y Rochow graficaron estas fuerzas “versus” los valores de la Electronegatividad de Pauling, la inclinación y la intercepción de la línea más recta dió los valores deseados para la Electronegatividad:

$$X_{\text{AR}} = 0.359 \frac{Z_{\text{eff}}^*}{r^2} + 0.744$$

Como la habilidad de un átomo en una molécula para atraer electrones depende de la combinación de orbitales usados en la unión química, y como la mayoría de los elementos usan más de un tipo de hibridización en sus compuestos, es más preciso hablar de Electronegatividad de orbitales y asignar por lo tanto un rango de valores de Electronegatividad, que considerar la Electronegatividad como una propiedad fija. Por ejemplo, la Electronegatividad de la unión C—H depende de la hibridización del carbono.

En la serie etano, eteno, etino, el carbón es más electronegativo cuando el carácter s del carbono aumenta.

Los valores son los siguientes:

Híbrido	X
sp ³	2.1
sp ²	2.2
sp	2.3

Esta tendencia es precedida por los valores de la Electronegatividad dada a través de las constantes de fuerzas electrostáticas de Allred y Rochow, debido a que el radio covalente disminuye al aumentar el carácter s y la carga nuclear efectiva del electrón del Hidrógeno disminuye debido a un menor "apantallamiento" de los electrones del carbono.

Basado en este tratamiento Little y Jones¹⁶ calcularon la Electronegatividad para todos los elementos, (excepto para los gases inertes) los que aparecen en la siguiente tabla:

H																		He
2.1																		-
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
0.97	1.47											2.01	2.50	3.07	3.50	4.10	-	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	A	
1.01	1.23											1.47	1.74	2.06	2.44	2.83	-	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
0.91	1.04	1.20	1.32	1.45	1.56	1.60	1.64	1.70	1.75	1.75	1.66	1.82	2.02	2.20	2.48	2.74	-	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	Ir	Sn	Sb	Te	I	Xe	
0.89	0.99	1.11	1.22	1.23	1.30	1.36	1.42	1.45	1.35	1.42	1.46	1.49	1.72	1.82	2.01	2.21	-	
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
0.86	0.97		1.23	1.33	1.40	1.46	1.52	1.55	1.44	1.42	1.44	1.44	1.55	1.67	1.76	1.90	-	
Fr	Ra	**																
0.86	0.97																	
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
1.08	1.08	1.07	1.07	1.07	1.07	1.01	1.11	1.10	1.10	1.10	1.11	1.11	1.06	1.14				
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No?					
1.00	1.11	1.14	1.22	1.22	1.22	(1.2)	(1.2)	(1.2)	(1.2)	(1.2)	(1.2)	(1.2)	(1.2)					

Como se puede apreciar la Electronegatividad aumenta de

izquierda a derecha en un mismo período Li, Be, N, O, F y disminuye de arriba a abajo en un mismo grupo.

La alternación ocurre en los grupos IIIA y IVA y puede ser explicada en términos de la contracción de los Metales de Transición y la de los Lantánidos.

Estas contracciones llevan a un aumento de las fuerzas de atracción entre el núcleo y los electrones, en los límites del radio covalente del átomo.

En el cuarto período del Sistema Periódico, la carga nuclear aumenta con la población de los orbitales 3d y hace que el Galio y el Germanio sean más compactos que el Aluminio y el Silicio.

Igualmente para los elementos del sexto período con sus electrones llenando la órbita 4f.

En los grupos IIIB, IVB, VB, VIB y VIIB, este efecto es menos pronunciado, debido a los electrones adicionales en las últimas órbitas s y p.

La variación en Electronegatividad del Ca al Zn refleja el aumento en la carga nuclear y la energía de estabilización del cristal (CFSE).

La Electronegatividad de los Lantánidos aumenta al aumentar el número atómico.

En el siguiente cuadro se pueden observar algunos valores de Electronegatividades comparativos, obtenidos usando los diferentes tratamientos:

	Li	Be	B	C	N	O	F
1	0.97	1.47	2.01	2.50	3.07	3.50	4.10
2	0.98	1.57	2.04	2.55	3.04	3.44	3.98
3	0.94	1.46	2.01	2.63	2.33	3.17	3.91

4	0.86	1.37	1.88	2.47	2.93	3.46	3.92
5	1.00	1.4-5	2.1	2.5-6	3.0	3.5	3.9

1 Allred-Rochow; 2 Pauling; 3 Mulliken; 4 Sanderson; 5 Gordy

J. Hinze y H. H. Jaffe^{17, 18, 19} calcularon la Electronegatividad de los orbitales para una gran variedad de estados de valencia de los elementos de los primeros períodos de la Tabla Periódica usando el tratamiento de Mulliken.

Los valores obtenidos fueron graficados “versus” los reportados por Pauling, y de la línea recta resultante, se dedujo la siguiente expresión:

$$0.168 (X_M - 1.23) = X_P$$

en la que X_M = Electronegatividad de Mulliken y X_P = Electronegatividad de Pauling.

Basado en estas y otras consideraciones, los antes mencionados autores llegaron a las siguientes conclusiones:

1) La Electronegatividad es una propiedad no de un átomo, sino de un orbital en un átomo en su estado de valencia.

2) El valor de la Electronegatividad del orbital, depende fundamentalmente del estado de valencia considerado, y en el caso de los híbridos entre los electrones s y p, aumenta linealmente con el aumento del carácter s del orbital híbrido en cuestión.

3) La Electronegatividad del orbital tiene significado solamente antes de que el orbital haya formado unión. Para aquellos orbitales que ya han formado uniones y han intercambiado carga, se debe usar el término “Electronegatividad de unión”.

En la definición de Mulliken, la Electronegatividad del orbital en un orbital vacante o la de los orbitales doblemente ocupados, no están incluidas. Sin embargo, en 1963 Hinze y Jaffe dieron una nueva

definición de Electronegatividad la que incluye la definición de Mulliken como un caso especial de orbital ocupado por un solo electrón.

Esta definición es la siguiente:

$$K_J = \frac{E(n_j)}{E(n_j)} \dots\dots\dots 1$$

adonde n_j = números de electrones en el orbital j

y E = energía del átomo como función de esa población electrónica.

La relación de energía postulada para esta función es:

$$E = a + b n_j + c n_j^2 \dots\dots\dots 2$$

en la que a, b y c pueden ser determinadas del potencial de ionización y la afinidad electrónica del estado de valencia respectivamente conocidos. La combinación de 1 y 2 da:

$$X = \frac{I + E}{2}, \text{ para un orbital con un electrón } n = 1 \text{ por ejemplo.}$$

En la tabla siguiente podemos observar algunos de los valores obtenidos para los Metales de Transición:

Elemento	Híbrido	X	Elemento	Híbrido	X
Cr	sp	2.72	Fe	sp	2.56
	dp	0.96		dp	1.57
	p^2	2.24		p^2	3.69
	d^2p	1.04		d^2sp	3.13
	d^3s	0.93		d^2sp^3	9.68
	dsp^2	4.72			
			Co	sp	1.96

Mn	$d^2 sp^3$	7.29	dp	1.38
	sp	2.75	p^2	1.95
	dp	1.60	$d^2 sp$	2.49
	p^2	4.83	$d^2 sp^2$	2.97
	$d^2 sp$	2.74	$d^2 sp^3$	4.57
	$d^2 sp^3$	10.06		

La relación entre el carácter s, p y d de los orbitales híbridos y la Electronegatividad está dada por:

$$X_h = aX_s + bX_p + cX_d \quad \text{adonde}$$

X_h , X_s y X_p son las Electronegatividades de los orbitales híbridos (s, p, y d) y a, b, c dan las cantidades de carácter s, p y d del híbrido considerado respectivamente.

La Electronegatividad de los iones positivos de los elementos de los períodos I y II fueron igualmente determinados. A continuación aparecen algunos de los valores dados:

Ion	orbital	X
S^+	s	9.26
	p	5.50
		7.80
	\overline{II}	5.71
C^+	s	8.60
	p	5.48
		7.04
	\overline{II}	5.45

CONCLUSIONES

1) La escala de Electronegatividad de Pauling está basada en el supuesto de que la Electronegatividad de un átomo es la misma en cualquier tipo de molécula, este supuesto constituye su punto más débil.

Por otro lado en la escala de Electronegatividad de Mulliken, se usan los valores de la afinidad electrónica que no son fáciles de obtener.

J. Hinze y H. H. Jaffe están en acuerdo con Mulliken, mientras que Sanderson, Gordy, Lin, Allred y Rochow, Little y Jones en acuerdo con Pauling, excepto con la salvedad hecha por Mulliken y seguida por Allred y Rochow, de que se debe hablar de Electronegatividad del orbital, en vez de Electronegatividad del átomo, y de que la alternación ocurre en los grupos IIIA, IVA y VIA (de acuerdo a Sanderson), en los grupos IIIA y IVA (de acuerdo a Allred y Rochow) y en ninguno de ellos de acuerdo a Pauling.

De todos modos, la Electronegatividad es un concepto empírico, sin sostén teórico hasta la fecha, y los mejores valores son los reportados por Allred y Rochow, debido a que usa datos fáciles de obtener o de estimar.

Finalmente, queremos puntualizar algunos de los usos más importantes del concepto Electronegatividad en la interpretación y/o cálculo de datos químicos sobre el comportamiento atómico y molecular.

- a) En el cálculo del % de carácter iónico de las uniones químicas²¹.
- b) En el cálculo de las energías de disociación de las uniones polares²².
- c) En la teoría del Orbital Molecular²³
- d) Explica cualitativamente la formación de agregados moleculares en CHCl_3 y CF_3I .
- e) En el cálculo de la longitud de unión de las uniones polares²².

REFERENCIAS:

- ¹L. Pauling, Nature of Chemical Bond (Ithaca University Press, 1960) p. 93-98
- ²L. Pauling, J. Amer. Chem. Soc., *54*, 3570 (1932).
- ³R. S. Mulliken, J. Chem. Phys., *2*, 782 (1934).
- ⁴R. S. Mulliken, *Ibid*, *3*, 573 (1935).
- ⁵R. S. Mulliken, Chem. Rev., *55*, 745 (1945).
- ⁶J. H. Van Vleck, J. Chem. Phys., *2*, 20 (1934).
- ⁷H. C. Longuet-Higgins, 18th International Congress of Pure and Applied Chemistry, Montreal, Canada, August 1961.
- ⁸R. T. Sanderson, Chemical Periodicity (Reinhold Corporation, N. Y. 1960) p.32-72.
- ⁹T. H. Liu, J. Chinese Chem. Soc., *9*, 119 (1942).
- ¹⁰T. H. Liu, Chem. Abs. Vol., *37*, p. 6187 (1943).
- ¹¹W. Gordy, Phys. Rev., *69*, 130-31 (1946).
- ¹²W. Gordy, J. Chem. Phys., *14*, 305-08 (1946).
- ¹³A. L. Allred and E. G. Rochow, J. Inorg. Nucl. Chem., *5*, 264-68 (1958).
- ¹⁴A. L. Allred and E. G. Rochow, *ibid*, *17*, 215 (1961).
- ¹⁵C. A. Coulson, Valence (Oxford: Clarendon Press 1952) p. 141.
- ¹⁶E. Little Jr., and M. M. Jones, J. Chem. Ed., *37*, 231 (1960).
- ¹⁷J. Hinze and H. H. Jaffe, J. Amer. Chem. Soc., *84*, 540 (1962).
- ¹⁸J. Hinze and H. H. Jaffe, *ibid*, *85*, 148 (1963).
- ¹⁹J. Hinze and H. H. Jaffe, Canadian J. Chem., *41*, 1315 (1963).
- ²⁰J. Hinze and H. H. Jaffe, J. Phys. Chem., *67*, 1501 (1963).
- ²¹L. Pauling, Nature of Chemical Bond (Ithaca University Press, 1960) p.97-102
- ²²V. Schomaker and D. P. Stevenson, J. Amer. Chem. Soc., *63*, 37 (1941).
- ²³M. Polanyi, E. E. Baughan and M. G. Evans, Trans. Faraday Soc., *37*, 377 (1941).
- ²⁴F. A. Cotton and G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, Second Edition (Interscience Publishers) p. 100-104.
- ²⁵E. B. Douglas and D. H. McDaniel, Concepts and Models in Inorganic Chemistry, (Blaisdell Publishing Company) p. 84-88.