

# La incomprendida electronegatividad (trilogía)

## II. Evolución en la cuantificación de la electronegatividad

Guillermo Salas-Banuet; José Ramírez-Vieyra; y Ma. Eugenia Noguez-Amaya\*

### ABSTRACT (The misunderstood electronegativity —Trilogy. II. Evolution in the electronegativity quantification)

The work of Linus Pauling has inspired a great diversity of ideas, works, and proposals in order to define a universal electronegativity ( $X$ ) concept and its corresponding scales. The earlier methods for proposing atomic  $X$  scales, which exhibit novel ideas, are introduced here. In doing so, the development of each method and how it was intellectualized from the previous ones is shown: This result in different  $X$  definitions having both diverse units and different physical meaning. The differences of authors' points of view are remarked through the contrast between their own opinions.

**KEYWORDS:** electronegativity, electroaffinity, history, scales, definition

### Introducción

La motivación para realizar esta trilogía sobre la electronegatividad atómica ( $X$ ), radicó en la existencia de opiniones, propuestas y contrapropuestas muy diversas al respecto; en los extremos, algunos autores confían totalmente en ella y otros la califican de ficticia. Nuestro foco principal fue encontrarle una interpretación al conjunto de visualizaciones individuales, para proporcionar un significado particular. Con la revisión presentada sobre los trabajos más originales de la  $X$ , se proporciona una visión amplia y sintetizada que puede ser usada por los pensadores interesados en el tema y por los profesores que lo imparten, lo que deberá traducirse en un enriquecimiento de su labor. Durante el tratamiento de la información y al evaluar sus resultados se decidió, por la conveniencia que da la historia a nuestro objetivo, presentar cronológicamente el trabajo derivado y dividirlo en las partes que integran esta trilogía. Cabe señalar que este trabajo se ha restringido al estudio de la  $X$  atómica, pues ampliarlo —con el material recopilado para contener a la grupal— requeriría de una tetra o pentalogía. Así, en la parte I (Salas, Ramírez y Noguez, 2011), se fundamentó la utilidad y se estableció la finalidad de nuestra empresa, al tiempo que se delimitó; se expusieron cronológicamente los esfuerzos realizados por los pensadores de la  $X$ , a lo largo de más de tres siglos, para pro-

poner formas de entender, definir, medir y aplicar la  $X$ , lo que dio lugar al planteamiento de algunas escalas cualitativas. Esto motivaría un pensamiento verdaderamente integrado en las personas que posteriormente se dedicaron a definir el concepto de lo que ahora designamos como electronegatividad ( $X$ ). Como corolario de la parte I y liga para la parte II, se presentó la evolución del trabajo de Linus Pauling, quien concretó la primera escala de  $X$  cuantitativa, una aplicación y una definición para ella. Los comentarios finales apuntan a entender que obtener una escala cuantitativa antes de Pauling, no fue una cuestión de falta de pensamiento.

En esta parte II de la trilogía, se presentan los primeros métodos planteados, los más originales y divulgados, con el objetivo de universalizar la definición, cuantificación y aplicación de la  $X$ ; se buscaba proponer una definición, a través de un modelo, para obtener una escala universal. Los argumentos usados por algunos de esos mismos pensadores para discutir el trabajo de sus colegas, esto es criticar, valorar, descalificar o aplaudir las diversas propuestas, sirven para explicar y comparar los principales resultados. También se incluye una sección dedicada a la electronegatividad de los elementos en diferentes estados de oxidación, que es parte de la  $X$ , pero que difiere de los modelos para los elementos en su estado basal.

En la parte III de la trilogía, se ofrecerá una tabla que compendia al resto de las propuestas de definiciones, modelos y escalas de  $X$  —menos divulgadas que las de la parte II— y las características (de estructura y de propiedades) en que se fundamentan; se presentarán las diversas propuestas publicadas para evaluar o reglamentar las escalas de  $X$ , y se realizará un análisis global de las propuestas relativas a la  $X$  señalando las coincidencias y diferencias, éxitos y fallos, acuerdos y discrepancias, así como las ideas específicas (llamadas por nosotros pasaporte) pensadas por algunos autores, que nos permitirán establecer observaciones, comentarios y consideraciones y po-

\* Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.

Av. Universidad 3000, México, D.F.

Tel.: +52 (55) 5622 5243.

**Correos electrónicos:** salasb@unam.mx; jgrv@unam.mx; nogueza@unam.mx

**Fecha de recepción:** 8 de febrero de 2010.

**Fecha de aceptación:** 3 de julio de 2010.

ner en tela de juicio a la  $X$  como una propiedad, para arribar a una visión diferente, con el objeto de mejor entender la significación de todo aquello a lo que se ha dado en llamar  $X$ .

Esto se hace, además, con varios objetivos: 1) ampliar el conocimiento del lector respecto a la historia de las propuestas y sus correspondientes racionalizaciones; 2) mostrar que las propuestas de escalas, aunque diferentes, están concatenadas; que el método favorito para validar cada una de ellas ha sido la comparación de los valores obtenidos con los de Pauling; 3) que existen criterios diferentes —entre los químicos teóricos y los prácticos— para legitimar las escalas de  $X$ ; 4) que se ha privilegiado el uso del pensamiento crítico —al menos eso muestran las publicaciones— dejando fuera al pensamiento creativo, como si no tuviera valor; 5) que ha sido posible plantear un concepto equivocado y aceptarlo como nuevo paradigma por la comunidad durante muchos años, promoviendo gran cantidad de trabajo novedoso, sin causar mucho conflicto y escándalo al descubrirse la equivocación, y 6) que se ha seguido tratando de definir rigurosamente a la  $X$  y su utilidad, sin lograr un éxito total.

### La $X$ cuantificada. Después de Pauling

Uno de los problemas básicos al que se han enfrentado los autores de las diferentes escalas de  $X$  atómica, es a proveer un grupo de números, o una manera de conseguirlos, que prediga o explique la distribución de carga en una molécula (Mullay, 1987).

Robert Mulliken (1934) redefinió la electronegatividad de Pauling ( $X_P$ ). Propuso un método para cuantificarla —intuitivo, razonable y simple— usando el promedio aritmético entre dos cantidades atómicas: el primer o más bajo potencial de ionización ( $I$ ) y la afinidad electrónica ( $A$ ) (la energía de ionización correspondiente al ión negativo), las cuales no pueden ser medidas directamente, sino que tienen que ser derivadas restándole al valor de la energía del estado ionizado el valor de la energía en estado basal, obtenidos por espectroscopía atómica. Con ello, la electronegatividad (o electroafinidad, como la nombra Mulliken) del átomo B quedaría definida como  $X_B = \frac{1}{2} (I_B + A_B)$ ; de este modo, la electronegatividad de Mulliken ( $X_M$ ) se expresa como la energía necesaria para jalar o soltar un electrón. Comentó que su escala era “en algún grado empírica” y que su definición era “aproximada”, aunque la calificó de “absoluta”, porque no dependía de una escala relativa arbitraria, como la de Pauling; sus unidades son kilojoules por mol o electrón volts por átomo. Calculó los valores de  $X$  de 11 elementos para los que existían datos de  $A$ : H, Li, B, C, N, O, F, Cl, Br, Be y I. Parr y Pearson (1983) los recalculan con datos más precisos y presentarían los valores de 25 más. Mullay hace notar (1987) que con el método de Mulliken es posible calcular los valores de la  $X$  para los átomos en cualquier estado deseado: neutro, excitado, o con cualquier valencia, por lo que se puede representar al átomo tal como existe en la molécula. Pearson advirtió (1990) que tanto  $I$  como  $A$  no eran valores de los átomos en estado neutro, sino en un estado de valencia “conveniente” que le permitió a Mu-

lliken igualar su escala a la de Pauling y que el interés inicial de Mulliken estaba en la polaridad del enlace.

El trabajo de Mulliken tiene una base teórica mayor que el de Pauling, por lo que sus ideas sirvieron para sustentar muchas de las propuestas e interpretaciones teóricas posteriores. El uso de esta escala se vio limitado durante casi 30 años, porque existían pocos elementos con datos de  $A$ ; aun en el año 2006 se conocían sólo los de 57. Mulliken comparó su escala con la de Malone y con la de Pauling, encontrándolas equivalentes; para esta última  $X_P = 0.168 (X_M - 1.23)$ , aunque sus valores son 2.8 veces más grandes que los de Pauling. Por otro lado, Allen señala (1994) “desórdenes obvios severos” en los valores de  $X_M$ , tales como que  $X_H > X_C$ ,  $X_H > X_S$ ;  $X_{Cl} > X_O$ ; y  $X_{Br} > X_O$ , que ninguna otra escala de  $X$  tiene; indica que la principal falla de  $X_M$  es que los valores de los metales de transición están determinados solamente sobre la base de los electrones  $s$  más externos, mientras que se sabe que todas las discusiones se centran alrededor del número y comportamiento de los electrones  $d$ , y critica que  $A$  e  $I$  estén considerados al mismo nivel, cuando realmente tienen magnitudes diferentes, lo que sobreenfatiza la contribución aniónica, pues considera que las moléculas están formadas de átomos neutros que experimentan sólo una perturbación relativamente pequeña desde su estado libre, suponiendo que ningún átomo adquiere totalmente una carga negativa.

Walter Gordy examinó (1946) la posibilidad de definir la electronegatividad de un átomo neutro, en una molécula estable, como el potencial:  $(Z_{eff})e/r$ , que es la carga nuclear efectiva del átomo actuando sobre un electrón de valencia, a una distancia igual al radio covalente desde el núcleo (un potencial de superficie en los enlaces atómicos covalentes); con esa definición, Gordy propuso una escala de electronegatividad. Boeyens (2008) hace notar que, al separar la capa de valencia del núcleo, se asume que su carga positiva efectiva es igual, en magnitud, a la carga electrónica de la capa de valencia. Gordy asumió que cualquier electrón de valencia está apantallado del núcleo —debido a los electrones de no valencia— por un factor constante  $k$  (con un valor de 0.5), para cada uno de los otros electrones de valencia. Por ello,  $Z_{eff} = n - k(n - 1) = k(n + 1)$ , donde  $n$  es el total de los electrones en la capa de valencia. Al sustituir  $0.5(n + 1)$  por  $Z_{eff}$ , en su propuesta de definición, queda que la  $X = k(n + 1)/r$ , donde  $k = 0.5e$ . En el mismo trabajo, Gordy indicó que su ecuación definía la electronegatividad de un elemento en un sentido absoluto y que la electronegatividad de un átomo dado sería mayor para enlaces dobles o triples, por tener un radio covalente menor. Para igualar su ecuación con la escala de Pauling, obtuvo una gráfica que muestra una gran desviación para los valores de la plata, el oro y el cobre; Gordy puntualizó que estos elementos contribuían con más de un electrón al formar enlaces covalentes en compuestos, por lo que supuso que las constantes de apantallamiento eran de 1 para todos los electrones, excepto para el electrón de la capa final. Hacemos notar que el valor de la carga ( $Z$ ) —en relación al radio en la ecuación de Gordy— da como resultado un potencial, mientras que la

misma carga —en relación al cuadrado del radio— da como resultado una fuerza; creemos que esto fue distinguido y tomado en cuenta por Allred-Rochow (1958), en su propuesta. Gordy comparó los valores de su escala con Mulliken y con Pauling:  $X_P = 0.31X_G + 0.50$ .

El siguiente método, para la obtención de una escala de electronegatividad (Sanderson, 1952), se basó en la idea de una relación de estabilidad (*SR*, por sus siglas en inglés). *SR* es una propiedad que está en función del radio y del número atómicos; más específicamente, es la relación de la densidad electrónica promedio (*ED*, por sus siglas en inglés) —del átomo de un elemento activo— a la densidad electrónica de un átomo inerte (un gas inerte, isoelectrónico con el átomo real) (*ED<sub>i</sub>*).  $ED = Z/4.19r^3$ ; esto es, el número electrónico entre el volumen atómico, covalente o iónico. *ED* representa el grado promedio de compactación de la esfera electrónica respecto al núcleo atómico, mientras que *SR* es una medida de la compactación del átomo o, dicho de otra manera, de qué tan cercanos y firmemente unidos están los electrones en el átomo.

Para Sanderson, *ED* era sólo un número útil que tenía propósitos de comparación. Fundamentó su propuesta en dos ideas: la primera, que todo átomo o ión que posee electronegatividad tiene una atracción inherente por los electrones y, la segunda, que ese átomo o ión se vuelve más estable químicamente después de tomar los electrones; consideró que una explicación de la electronegatividad debería de considerar ambas ideas. Así, si los átomos de todos los elementos son electronegativos, en alguna medida, están en la posibilidad teórica de atraer a los electrones de otros átomos; esto, dijo, es proporcional a la carga nuclear e inversamente proporcional al radio atómico y a la repulsión de la esfera electrónica del átomo. Entonces, si *SR* es una medida de la densidad electrónica promedio, puede dar una idea de la magnitud de esa atracción; en otras palabras, la electronegatividad es aproximadamente proporcional a la densidad electrónica promedio y es medida por la relación de estabilidad.

Sanderson definió el concepto de estabilidad máxima con  $SR = 1$ , que ayuda a explicar el incremento en la estabilidad del átomo cuando los electrones son atraídos, ya que al adquirir una carga negativa parcial se obtiene una expansión de la esfera electrónica, lo cual es considerado como “una mejora en el balance de fuerzas” dentro del átomo, lo que reduce la electronegatividad. Para Sanderson las aplicaciones más importantes de la *X* estaban en la naturaleza de los enlaces y en las propiedades de sus compuestos; en 1983 propondría otra escala de electronegatividad, y en 1988b definiría a la *X*, “de manera menos controversial”, como la propiedad que determina la forma en que se distribuyen los electrones enlazantes entre uno y otro átomo. La comparación con la escala de Pauling viene dada por la ecuación:  $X_P = (0.2 (SR) + 0.77)^2$  (Mullay, 1987), una hipérbola tan abierta que es casi una recta. Allred y Rochow (1958) comentaron que la escala de electronegatividad de Sanderson mostraba una alternancia con el número periódico; que esta escala y la de ellos (basada en la fuerza electrostática) eran acordes, en general, y que sus

cálculos indicaban que podía ser posible explicar la alternancia en electronegatividad hacia abajo en los grupos cercanos al centro de la Tabla Periódica en términos del empaquetamiento electrónico negativo, para los diferentes periodos. La escala de Sanderson fue muy poco aceptada y usada, posiblemente por su aparente oscuridad (Mullay, 1987) o porque sus argumentos no fueron considerados convincentes (Pritchard y Skinner, 1955). Sanderson (1951) había presentado una idea para calcular el valor de la *X* de un compuesto (desde una molécula diatómica hasta un sólido polimolecular), a la que llamó la igualación de la electronegatividad; con ella establece que todos los átomos, inicialmente diferentes, se ajustan a la misma electronegatividad intermedia al formar el compuesto. Para fundamentar su método, explica que los átomos, antes de formar un enlace, son eléctricamente neutros; que mientras se forma el enlace, el átomo inicialmente más electronegativo adquiere más de la mitad de los electrones compartidos en él y con ello obtiene una carga parcial negativa, con lo que queda menos electronegativo que al principio; que el otro átomo, inicialmente el menos electronegativo, queda con una carga parcial positiva, haciéndose más electronegativo, al final; y que estos ajustes cesan cuando la *X* se iguala en el compuesto.; la eualización quiere decir que al alcanzarse el equilibrio en el enlace, ya no habrá más cambio de energía. Según Sanderson, la prueba para este principio está en que la *X* del compuesto es la media geométrica de las *Xs* originales de los átomos (1988a); proporciona un ejemplo usando las *X<sub>M</sub>*: la *X* del  $\text{CH}_3\text{COCl}$  será la raíz séptima del producto:  $(X_C)^2 * (X_H)^3 * (X_O) * (X_{Cl}) = (2.746 * 2.5923 * 3.654 * 3.475)^{1/7} = 2.886$ .

Este formalismo tampoco tuvo mucha aceptación durante varios años, pese a las pruebas y argumentos que insistentemente ofreció Sanderson, hasta que Robert Parr y coautores publicaron un trabajo (1978), comentado más abajo, donde establecieron la hipótesis de que la *X* era igual al negativo del potencial químico electrónico ( $-\mu$ ); sin embargo, cuando se encontró que eran similares pero no iguales (Allen, 1990), perdió popularidad. Adicionalmente, Allen (1994) presentó cinco objeciones, severas califica él, a la hipótesis de la igualación de la electronegatividad y a otros postulados establecidos por Sanderson, que quedan alejados de los objetivos de este trabajo. No obstante, algunos autores siguen aceptando el formalismo de Sanderson; por ejemplo, Siamak Noorizadeh (2008), último en proponer una escala de *X*, basada en los valores calculados de electrofilicidad (que está en términos del potencial químico,  $\mu$ , y de la dureza,  $\eta$ ), informa que su escala obedece al principio igualador de Sanderson.

La ampliamente reconocida y multicitada escala de Albert L. Allred (1931– ) y Eugene G. Rochow (1909–2002), establecida en 1958, tiene la misma base que la de Gordy (1946). Ellos consideran que la *X* debería de estar relacionada a la carga experimentada por un electrón en la superficie de un átomo, por lo que cuanto mayor sea la carga por unidad de superficie atómica, mayor será la tendencia del átomo para atraer electrones, esto expresado como una fuerza de atracción;

con ello plantearon que  $F = e^2 Z_{\text{eff}} / r^2$ , donde  $r$  es la distancia entre un electrón y el núcleo de su átomo (el radio covalente) y  $eZ_{\text{eff}}$  la carga efectiva debida al núcleo y a los electrones que lo rodean (la carga nuclear efectiva). Propusieron esta fuerza de atracción como una medida aproximada con la que un átomo en una molécula atraía electrones hacia él y que fuera llamada  $X$  absoluta del átomo. Explicaron que la carga nuclear efectiva experimentada por los electrones de valencia se estimaba usando las reglas de Slater y que el área superficial del átomo en una molécula podía ser tomada como proporcional al cuadrado del radio covalente, si se expresaba en ångströms. Hicieron notar que la habilidad de un átomo para atraer electrones en una molécula dependía mayormente de la combinación de los orbitales usados para el enlace y que la mayoría de los elementos exhibían más de un tipo de hibridación en sus compuestos, por lo que señalaron que sería más adecuado hablar de una  $X$  orbital, asignando un rango de valores a un elemento, que considerarla como una propiedad atómica invariante. Los autores señalaron que el uso de la fuerza electrostática para evaluar  $X$  era completamente consistente con la definición de Pauling, porque medía la tendencia a atraer electrones. En esta escala, el valor de  $X$  del Ge es mayor que la del Si, lo que difiere de la de Pauling (1947); esta situación ya había sido observada (Sanderson, 1952); Compararon su escala con la de Gordy, la de Pritchard y la de Pauling ( $X_P = 0.359 X_{A-R} + 0.744$ ). Mullay comenta (1987) que la comparación entre esta escala y la de Gordy es subjetiva porque, aunque representan dos parámetros físicos interesantes, son similares en forma.

Raymond Iczkowski y John Margrave (1961) usaron la energía atómica —tomada como las energías de los iones positivo y negativo relativas a los átomos neutros— expresada en una serie de potencias en  $N$  (cuyos coeficientes son determinados por potenciales de ionización sucesivos), en la forma de  $N = n - Z$ , donde  $n$  es el número de electrones alrededor del núcleo en un estado de ionización dado y  $Z$  es el número atómico del núcleo. Definieron la electronegatividad de un átomo neutro en fase gaseosa:  $X = (-dE/dN)_{N=0}$  donde  $dE$  es el cambio de energía que acompaña al cambio en la carga,  $dN$ , expresada en unidades de energía por electrón. Indicaron que, con el primer potencial de ionización y la afinidad del primer electrón,  $X = (-dE/dN)_{N=0}$  es equivalente a la relación de Mulliken; así enfatizaron la relación cercana con ese método y asentaron que las unidades de la  $X$  deberían ser de energía por electrón; compararon exitosamente su escala con la de Mulliken.  $X = (-dE/dN)$  quiere decir que después de juntarse dos átomos se obtendrá una disminución en la energía, si los electrones se transfieren al átomo para el cual el descenso de energía total ( $dE$ ) excede al incremento en la energía total del átomo del que se remueven esos electrones; ese descenso de energía total se debe a la ganancia de una carga electrónica fraccional,  $dN$ , (Mortier, 1987). Allen (1994) subrayó que con esto se estableció a la  $X$  como un concepto de transferencia de carga.

En un trabajo que llegó a ser clásico, Robert Parr *et al.*

(1978) revisaron el concepto de  $X$  desde el punto de vista de la teoría de la densidad funcional. Ésta viene de dos teoremas de Hohenberg y Kohn; el primero establece que la densidad electrónica,  $\rho$ , determina todas las propiedades de un átomo o una molécula en estado neutro no degenerado y que, además, determina la energía de un átomo para un estado neutro degenerado. La teoría establece que el potencial químico electrónico  $\mu = (\partial E / \partial N) \nu$ , donde  $\nu$  es una constante del potencial externo, debido a las cargas nucleares fijadas (el potencial del núcleo); tanto la cantidad  $E$  (la energía electrónica) como la  $N$  (el número de electrones) son funcionales de  $\rho$ . Parr y sus compañeros comentaron que encontraron que la  $X$  era la misma para todos los orbitales naturales en un átomo o molécula en sus estados neutros (potencial químico); precisaron el concepto de  $X$  como el potencial químico negativo, por lo que  $X = -\mu = (\partial E / \partial N) \nu = \frac{1}{2} (I + A)$ ; como la conexión con la definición de Mulliken era inmediata, se le calificó de absoluta. Esto significa que cuando dos átomos A y B, con un  $\mu_A$  diferente a  $\mu_B$  se unen químicamente, el sistema se equilibrará a un nuevo valor común de  $\mu$ , diferente a los de A y B. Con  $X = -\mu$  y la analogía existente entre  $\mu$  y la energía libre de Gibbs, se implicaba una igualdad de la  $X$  para cualquier cantidad de átomos enlazados, con lo que se validó el principio igualador de Sanderson, y explican: la diferencia de electronegatividad en los estados de valencia produce la transferencia de electrones entre los átomos de la molécula en formación, así, los electrones se distribuyen entre los orbitales para igualar el potencial químico de orbital a orbital.

Allen (1994) comenta que el trabajo de Parr *et al.* (1978) había sido citado en más de 300 artículos; en algunos se cita también a Sanderson. Bartolotti (1987) subraya que con el trabajo de Parr *et al.* se conectó a  $X$  con la mecánica cuántica y que  $\mu$  fue introducido en la teoría de la densidad funcional como un multiplicador de Lagrange, para asegurar que el número de partículas sería conservado al minimizarse la energía. En un comentario, Ralph Pearson (1990) hace notar que  $\mu$  es una cantidad que caracteriza a cualquier sistema químico, átomo, radical, ión o molécula, que es constante en cualquier parte del sistema; que mide la tendencia de los electrones a escapar, en el sistema, y que, como es una propiedad sólo de sistemas al equilibrio, lo es de estados neutros. Señala que la  $X_P$  —y las otras similares— difiere bastante de la absoluta de Parr, ya que, para esta última, es una propiedad de un átomo libre en el estado neutro y no de uno en su estado de valencia excitado, adecuado para tomar parte en una molécula. Indica que la aplicación de la escala de Pauling es útil para estimar las polaridades de los enlaces y, en algún grado, las resistencias de los enlaces entre átomos diferentes; mientras que la absoluta es una medida de la reactividad química del átomo, radical, ión o molécula, cuya aplicación típica está en: a) estimar la interacción inicial entre dos de ellos; b) dar la dirección del flujo electrónico, y c) proporcionar un estimado de la cantidad inicial de la densidad electrónica transferida, relacionada a su vez a las barreras de energía para la reacción y, en algunos casos, a la resistencia del enlace coordinado formado; pero

que no es una medida confiable de la polaridad final del enlace. También advierte que la  $X$  absoluta no satisface la definición de  $X_p$ , como la propiedad de un átomo en una molécula, pero sí en la idea esencial de atraer y mantener electrones y que no existe una razón que obligue a restringir su aplicación a átomos combinados. Continúa comentando que se ha mostrado que las escalas pueden ser comparables y que sólo sus aplicaciones son diferentes, por lo que el asunto no es preguntarse cuál escala es la más correcta porque cada escala es más apropiada en su propia área de uso. También apoya el principio igualador de Sanderson al decir que, aunque no está probado por ninguna teoría, es intuitivamente interesante.

En otro comentario (1990), Allen menciona que usando la Figura 6 y su texto correspondiente (Allen, 1989) —publicación donde Allen presenta su electronegatividad espectroscópica,  $X_{\text{espec}}$  mencionada más abajo— se contrastó la energía de la expresión  $(I + A)/2$ , de Mulliken, usada por Parr *et al.* (1978) para hacer la aproximación del potencial químico electrónico ( $\mu$ ) con el comportamiento de la  $X_{\text{espec}}$ , encontrando que son muy diferentes. Por otro lado, calcula y presenta los valores de las diferencias, en promedio, de las energías (hartree) de la capa de valencia entre los átomos libres de F, O y N y el átomo de H, para los átomos relativos al H y referidos a cero, obteniendo:  $-0.450$ ,  $-0.162$  y  $-0.630$ , respectivamente, y los de los mismos átomos en sus hidruros relativos al H en el  $H_2$  y referidos a cero, FH,  $OH_2$  y  $NH_3$ , obteniendo:  $-0.055$ ,  $-0.028$  y  $-0.010$ , respectivamente; Allen explica que si el potencial químico,  $\mu$ , fuese calculado de la misma forma, los valores obtenidos para los átomos libres serían aproximadamente los mismos, mientras que los de los hidruros estarían todos en un solo punto (el del  $H_2$ ), contrariando la observación empírica que indica que los átomos mantienen su identidad cuando se combinan en moléculas o sólidos. Así, concluye, la igualación de la  $X$  no acontece y el potencial químico electrónico,  $\mu$ , tal como fue desarrollado por Parr, Pearson, y otros, resulta una cantidad química totalmente diferente a la  $X$ . Sin embargo, en otro trabajo (1994), Allen presenta la idea que con  $X = -\mu = (\partial E/\partial N)_v$ , en la formulación de la densidad funcional, se implica la frase “la tendencia de los electrones a escapar” (describiendo la  $X_M$ ) y que, más que una transferencia de carga o esa “tendencia a escapar”, la electronegatividad es un concepto de enlazamiento estático, tal como los potenciales de ionización que la definen: la energía de un electrón en un átomo o, más precisamente, la energía promedio de los electrones de valencia en un átomo. Afirma que esta interpretación no destruye para nada la idea coloquial de la  $X$  como “atraer” o el “poder de jalar” electrones, ya que si la energía promedio de los electrones en el átomo A es más baja que la energía promedio de los electrones en el átomo B, entonces el átomo A atraerá los electrones del átomo B, cuando A y B se unan.

Lelan Allen (1989) establece que la  $X$  es una propiedad íntima de la Tabla Periódica y que su definición es el resultado de esta relación: “la energía promedio de un electrón, de los de la capa de valencia, para átomos libres en su estado basal” e

indica que las energías del electrón pueden ser determinadas directamente de datos espectroscópicos, de ahí su nombre; que esta descripción lleva a una definición mejorada de la  $X$  de grupo (o de sustituyentes), así como a la extensión y refinamiento en el uso de las perturbaciones de la  $X$  en la teoría orbital molecular cualitativa y semicuantitativa y al entendimiento del orden de las reglas de la  $X$  orbital híbrida, tales como que  $sp > sp^2 > sp^3$ . Establece la electronegatividad espectroscópica  $X_{\text{espec}}$  como  $(m\varepsilon_p + n\varepsilon_s)/(m + n)$ , para elementos representativos, en donde  $\varepsilon_p$  y  $\varepsilon_s$  son las energías de ionización  $s$  y  $p$ ;  $m$  y  $n$  son el número de electrones de  $p$  y  $s$ . Afirma que los valores de la  $X_{\text{espec}}$  se ajustan (comparando gráficas) bastante a los de las “ampliamente aceptadas escalas de Pauling (1960) y de Allred y Rochow” (1958), lo que para él, asevera, es de primera importancia. Precisa que la  $X_{\text{espec}}$  permite racionalizar: a) la separación diagonal de la Tabla Periódica entre metales y no metales, estableciendo a los elementos B, Si, Ge, As, Sb, Te, Bi y Po como los metaloides y b) la formación de moléculas a partir de los gases nobles. Para él, estos gases son el punto capital de la Tabla Periódica porque su  $X$  presenta dos caras: tienen altos valores de  $X$  que muestran su capacidad para *retener* a sus electrones, pero ningún valor para *atraer* a otros. Afirma que  $X$  es la energía de activación para el enlace y que: 1) Con la diferencia de las electronegatividades espectroscópicas,  $\Delta X_{\text{espec}}$ , entre dos átomos diferentes, es posible sistematizar las propiedades de un amplio grupo de materiales conocidos: sólidos iónicos, moléculas covalentes, metales, minerales, polímeros inorgánicos y orgánicos, semiconductores, etc. e identificar el carácter iónico (la polaridad del enlace) de esos átomos, y 2) La  $X$  de los metales de transición no puede ser determinada de manera simple debido a la naturaleza de las distribuciones radiales del orbital  $d$  y que esto se ve en su infrecuente uso entre los químicos de los metales de transición. Comparó su escala con las de Allred y Rochow, Boyd y Edgecombe, Mulliken y Pauling:  $X_p = 1.75 \times 10^3 X_{\text{espec}}$  (Kj/mol) o  $X_p = 0.69 X_{\text{espec}}$  (eV). En su escala, el mayor valor de electronegatividad la tiene el Ne = 4.783, seguido por los elementos: F = 4.193, He = 4.16, O = 3.61 y Ar = 3.242. Su método tiene la ventaja de poder estimar las electronegatividades de elementos que no pueden ser obtenidas por otros, como la del Fr, al que Allen asigna un valor de 0.67.

### Escalas de $X$ para los elementos en sus diferentes estados de valencia u oxidación

Existen tres antecedentes: a) Mulliken determinó la  $X$  de sólo 11 elementos en diferentes estados de valencia (1934) usando valores de  $I$  y  $A$ , porque no existían valores de  $A$  para el resto de los elementos; encontró que la electronegatividad de un átomo se incrementaba al incrementarse la valencia; b) Allred (1961) usó el método de Pauling para calcular las electronegatividades en diferentes estados de oxidación, para un puñado de elementos de los que existían datos disponibles: Mo, Fe, Tl, Sn y Pb, y c) Sanderson (1986) propuso un método para calcular la  $X$  de elementos en diferentes estados de

valencia, basado en las cargas parciales y las energías de enlace; su método estaba limitado a los metales de transición.

Keyan Li y Dongfeng Xue (2006) estimaron los valores de  $X$  para proponer una escala para 82 elementos, en diferentes estados de valencia y con los números de coordinación más comunes. Los calcularon basándose en el potencial químico efectivo, definido por la energía de ionización y el radio iónico, es decir, en términos del potencial iónico efectivo ( $\varphi$ ),  $\varphi = n^*(I_m/R)^{1/2}/r_i$ , donde  $n^*$  es el número cuántico principal efectivo,  $I_m$  es la energía de ionización última (numéricamente igual a la de la afinidad electrónica de un catión dado),  $R = 13.6$  eV (la constante de Rydberg) y  $r_i$  es el radio iónico. Ellos explicaron que, para el momento de escribir su trabajo, la  $X$  era una propiedad invariante, que no dependía del ambiente químico del átomo (v.gr: el estado de la valencia y el número de coordinación), y que, hasta donde sabían, no existía esta información completa, por lo que decidieron construirla. Encontraron que para un catión determinado, la  $X$  se incrementa de acuerdo con el aumento del estado de oxidación, disminuye con el aumento del número de coordinación y que existe una perfecta correlación lineal con la escala de Luo y Pacey (1991) basada en el potencial covalente, debido a que el soporte teórico de ambas es el mismo: la teoría de la  $X$  absoluta de Parr *et al.* Se compararon con Pauling:  $X_P = 0.105X_{LX} + 0.863$ .

### Observaciones y comentarios

Es notorio que cada método propuesto se estructura en función de los anteriores; qué se hizo y en qué se pensó o qué se dejó de hacer y en qué no se pensó, esto es, cuál puede ser un aporte novedoso es la tónica que marca la dinámica de cada trabajo sobre la  $X$ . Los autores de la diversas escalas de  $X$  han tenido una actitud contradictoria respecto al trabajo de Pauling, ya que, por un lado, desprecian el empirismo de su método y rechazan su origen pero, por otro, la reconocen, pues la mayoría de ellos compara su propia escala con la de Pauling; en el mismo sentido los químicos prácticos reconocen su utilidad (es muy usada); los mismos autores aplauden la conceptualización teórica de la proposición de Mulliken y generan varias propuestas de métodos basándose en su idea, a pesar de los problemas que presenta (la existencia de pocos datos para el cálculo de los valores y algunos de ellos contradictorios) y la falta de reconocimiento a su utilidad (es poco usada). Llama la atención que, al resultar equivocada la definición propuesta por Parr (1978), de  $X = -\mu$  —lo que provocó el desarrollo de tantos trabajos teóricos, durante varios años— por ser el potencial químico una cantidad totalmente diferente a la  $X$ , no haya habido mayor escándalo entre la comunidad química. Por último, es evidente que no existe un acuerdo sobre el significado físico de la  $X$ , lo que lleva a que cada definición de  $X$  propuesta tenga diferentes unidades (de fuerza, energía, energía/electrón, etc.) o no las tenga, como la de Sanderson.

### Bibliografía

- Allen, L. C., Electronegativity Scales, *Accounts of Chemical Research*, **23**, 175–176, 1990.
- Allen, L. C., Chemistry and Electronegativity, *International Journal of Quantum Chemistry*, **49**, 253–277, 1994.
- Allen, L. C., Electronegativity Is the Average One-Electron Energy of the Valence-Shell Electrons in Ground-State Free Atoms, *Journal of the American Chemical Society*, **111**, 9003–9014, 1989.
- Allred, A. L. and Rochow, E. G., A Scale of Electronegativity Based on Electrostatic Force, *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry*, **5**, 264–268, 1958.
- Allred, A. L., Electronegativity Values from Thermochemical Data, *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry*, **17**, 215–221, 1961.
- Bartolotti, Absolute Electronegativities as Determined from Khon–Sham Theory. In: Sen, K. and Jørgensen, C. K., *Electronegativity*, 27–40, Heidelberg, Germany: Springer-Verlag, 1987.
- Boeyens, J. C. A., The Periodic Electronegativity Table, *Zeitschrift für Naturforschung*, **63b**, 199–209, 2008.
- Gordy, W., A New Method of Determining Electronegativity from Other Atomic Properties, *Physical Review*, **69**, (11 and 12), 604–607, 1946.
- Li, K. and Xue, D., Estimation of Electronegativity Values of Elements in Different Valence States, *Journal of Physical Chemistry A*, **110**, 11332–11337, 2006.
- Luo, Y. and Pacey, P. D., Theoretical support for a new electronegativity scale, *Journal of the American Chemical Society*, **113**(4), 1465–1466, 1991.
- Mortier, W. J., Electronegativity Equalization and its Applications. In: Sen, K. and Jørgensen, C. K. (editors), *Electronegativity*, 125–143, Heidelberg, Germany: Springer-Verlag, 1987.
- Mullay, J., Estimation of Atomic and Group Electronegativities. In: Sen, K. and Jørgensen, C.K. (editors), *Electronegativity*, 1–26, Heidelberg, Germany: Springer-Verlag, 1987.
- Mulliken, R. S., A New Electroaffinity Scale; Together with Data on Valence States and on Valence Ionization Potentials and Electron Affinities, *Journal of Chemical Physics*, **2**, 782–793, 1934.
- Noorizadeh, S. and Shakerzadeh, E., A New Scale of Electronegativity Based on Electrophilicity Index, *Journal of Physical Chemistry*, **112**, 3486–3491, 2008.
- Parr, R. G. and Pearson, R. G., Absolute Hardness: Companion Parameter to Absolute Electronegativity, *Journal of the American Chemical Society*, **105**, 7512–7516, 1983.
- Parr, R. G. *et al.*, Electronegativity: The density functional viewpoint, *Journal of Chemical Physics*, **68**(8), 3801–3807, 1978.
- Pauling, L., Atomic Radii and Interatomic Distances in Metals, *Journal of the American Chemical Society*, **69**(3), 542–553, 1947.
- Pauling, L., *The Nature of Chemical Bond*, Ithaca, USA: Cornell University Press, 1960.

- Pearson, R. G., Electronegativity Scales, *Accounts of Chemical Research*, **23**(1), 1–2, 1990.
- Pritchard, H. O. and Skinner, H. A., The Concept of Electronegativity, *Chemical Reviews*, **55**, 745–786, 1955.
- Salas, G., Ramírez, J. y Noguez, M., La incomprendida electronegatividad (Trilogía). I. El pensamiento en la electronegatividad cualitativa, *Educ. quím.*, **22**(1), 38–44, 2011.
- Sanderson, R. T., An Explanation of Chemical Variations within Periodic Major Groups, *Journal of the American Chemical Society*, **74**(19), 4792–4794, 1952.
- Sanderson, R. T., An Interpretation of Bond Lengths and a Classification of Bonds, *Science, New series*, **114**(2973), 670–672, 1951.
- Sanderson, R. T., Electronegativities in Inorganic Chemistry, *Journal of Chemical Education*, **29**, 539–544, 1952.
- Sanderson, R. T., *Inorganic Chemistry*, **25**, 3518–3522, 1986.
- Sanderson, R. T., Principles of Electronegativity. II. Applications, *Journal of Chemical Education*, **65**(3), 227–231, 1988a.
- Sanderson, R. T., Principles of Electronegativity. Part I. General Nature, *Journal of Chemical Education*, **65**(2), 112–118, 1988b.