

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

Download English Version:

<https://daneshyari.com/en/article/7565619>

Download Persian Version:

<https://daneshyari.com/article/7565619>

[Daneshyari.com](https://daneshyari.com)