

(17)

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

CONTRIBUCION AL ANALISIS CRITICO DEL
CONCEPTO DE ELECTRONEGATIVIDAD

399

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A

JOSE DE JESUS RUIZ GUILLEN

México, D. F.

1976



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CLAS. Tesis
ADQ. 1976
FECHA 11.1
PROC. 378



QUINDÍO

JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE SEGUN EL TEMA:

PRESIDENTE : FRANCISCO ESPARZA HERRADA
VOCAL : YOLANDA PLIEGO BRAVO
SECRETARIO : RAYMUNDO CEA OLIVARES
1er.SUPLENTE : JUAN MANUEL FERNANDEZ
2o. SUPLENTE : IGNACIO RODRIGUEZ ROBLES

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

FACULTAD DE QUIMICA

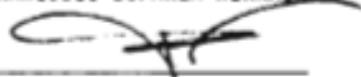
NOMBRE COMPLETO Y FIRMA DEL SUSTENTANTE:

JOSE DE JESUS RUIZ GUILLEN



NOMBRE COMPLETO Y FIRMA DEL ASESOR DEL TEMA:

FRANCISCO ESPARZA HERRADA



AGRADECIMIENTOS

La realización del presente trabajo de tesis alcanzó el éxito deseado gracias a la cooperación decidida y desinteresada de un grupo de colaboradores amigos a quienes quiero manifestar mi mas sincero reconocimiento a su labor.

* Agradezco al Dr. Francisco Esparza Herrada, el haberme proporcionado tanto la bibliografía necesaria para la realización de este trabajo - como también aquella que es indispensable para la mejor comprensión de los diferentes tópicos a los que se relaciona el concepto estudiado. Asimismo, mi reconocimiento por su labor de crítica constructiva y por el apoyo brindado en la realización de la presente tesis.

* Agradezco al Ing. Ignacio Rodríguez Robles, su colaboración valiosa e irrestricta brindada principalmente en los momentos mas arduos y complicados que se me presentaron en el desarrollo de ciertos temas incluidos en este trabajo. De igual manera, mi mas profundo reconocimiento a su capacidad de análisis crítico manifestada a lo largo de la elaboración y revisión de cada línea del manuscrito de este tema de tesis, motivo por el cual tengo la plena confianza de haber realizado una verdadera contribución al análisis crítico del concepto de electronegatividad y de sentirme plenamente satisfecho con lo que he escrito.

* Agradezco finalmente, a todas aquellas personas que con gran pa-

ciencia y generosidad colaboraron en la elaboración final de este arduo y extenso trabajo.

CONTRIBUCION AL ANALISIS CRITICO DEL CONCEPTO DE
ELECTRONEGATIVIDAD

INTRODUCCION.

- CAPITULO I - La Electronegatividad como concepto auxiliar en la explicación de algunas propiedades fisico-químicas de la materia.
- 1) Antecedentes
 - 2) Linus Pauling y La Electronegatividad
- CAPITULO II - Métodos de determinación de la Electronegatividad:
- A) Métodos Termoquímicos.
 - B) Métodos basados en Potenciales de Ionización.
 - C) Métodos basados en Características Geométricas.
 - D) Métodos Espectroscópicos.
 - E) Métodos basados en otras propiedades fisico-químicas.
- CAPITULO III - Las escalas de Electronegatividad y su relación con algunas propiedades fisico-químicas:
- A) Aplicaciones del concepto de Electronegatividad.
 - B) Diferencias focales y experimentales en el estudio de la Electronegatividad.
 - C) Ataques al concepto de Electronegatividad.
 - D) ¿Evolución conceptual de la Electronegatividad?
 - E) La Electronegatividad ante la alternativa de un con-

tenido conceptual mas definido.

CAPITULO IV - Conclusiones.

CAPITULO V - Bibliografía.

INTRODUCCION

En el presente tema de tesis se intenta hacer una recopilación adecuada de aquellos trabajos de investigación, tanto teórica como empírica, acerca del concepto de ELECTRONEGATIVIDAD, mismo que desde su formulación hasta nuestros días, ha sido una herramienta fundamental en la interpretación de ciertas propiedades físico-químicas que exhibe la materia. Asimismo, dado que en cualquier ciencia, los conceptos no surgen aisladamente, sino que están íntimamente relacionados tanto con las circunstancias que favorecieron su formulación, como al uso que suele hacerse de ellos -en la comprensión de otros hechos, propiedades o fenómenos-, en este tema de tesis, se presentan aquellos trabajos que han intentado realizar un análisis crítico del concepto de ELECTRONEGATIVIDAD, basados en la revisión de: a) aquellas circunstancias que le dieron origen, b) la relación que existe entre su contenido y su medición a partir de propiedades físico-químicas, y c) el uso que se ha hecho de dicho concepto en la estimación de otras propiedades físico-químicas.

Finalmente, considerando que, si bien en cualquier trabajo de investigación es de gran utilidad el tener una compilación bibliográfica, con los aspectos más sobresalientes del tema, el no emitir juicios explícitos que reflejen la interpretación general o particular que el recopilador adquirió en su investigación, indica que el trabajo ha sido incompleto. Por tal razón, se pretenden además, hacer una contribución al análisis

sis crítico del concepto ya mencionado.

Por otra parte, dado que en el presente trabajo la parte medular consiste esencialmente en el análisis de un concepto dentro de una de las ciencias, es de especial interés el que analicemos previamente y en forma general, ¿cómo surgen los conceptos en la ciencia? ¿de qué manera es posible verificar la validez de su contenido conceptual? ¿en qué forma se van relacionando la realidad y otros conceptos, al concepto en cuestión? ¿en qué medida dichas relaciones -entre concepto y realidad y entre concepto y concepto- sirven para la modificación y evolución de los mismos conceptos? ¿en qué medida la modificación de uno o varios conceptos proporcionan una herramienta de evolución para la ciencia?

Al incluir este análisis previo y general, en relación a las preguntas antes formuladas, se espera lograr una mayor visualización del alcance y enfoque en los objetivos propuestos para el presente trabajo.

LOS CONCEPTOS EN LA CIENCIA

El desarrollo de la ciencia se ha caracterizado por la modificación y replanteamiento radical, de aquellas experiencias comunes, de formas comunes de comprensión y de formas comunes de hablar y pensar. Este replanteamiento radical constituye la etapa fundamental en la que se apoya básicamente el desarrollo, crecimiento y evolución de la ciencia, y por tanto dicha etapa es la que ha asegurado su continuidad histórica.

En íntima relación con su desarrollo, crecimiento y evolución, se encuentra el empleo de Lenguajes Artificiales que la propia ciencia ha creado, con gran rigor y elegancia, a fin de relacionar la realidad con el mundo de nuestras percepciones. De tales relaciones (entre la realidad y nuestras percepciones), surge la concepción que se tiene del mundo (o partes de él). Asimismo, el estudio de esas relaciones representa el ámbito donde se desarrolla el trabajo del científico. Y mientras que nosotros, por medio de nuestra experiencia sensorial ordinaria nos enfrentamos con una realidad cotidiana, generalmente en actitud pasiva o acrítica, el científico la estudia en función de estructuras, de leyes, de relaciones (entre parte y parte y entre la parte y el todo), de origen y desarrollo, de cambio y de sus consecuencias en forma ordenada.

Sin embargo, esta actividad del científico no es un hecho intrascendente, sino que "su estudio conduce a la formulación de conceptos, por medio de los cuales queda expresada su diferente y cada vez mayor comprensión de las cosas, lo cual le permitirá ordenar y comunicar los rasgos más complejos de su análisis" (1) pág. 21

Por consiguiente, de esta actividad del científico surgen los conceptos, los Lenguajes Artificiales, los cuales se constituyen en la herramienta que le permite impulsar el desarrollo, crecimiento y evolución de la Ciencia, "son los modos en que el científico ha aprendido a comprender los fenómenos complejos, a darse cuenta de sus relaciones mutuas y a representar-

los en forma comunicable" (1) pág. 21

Por otra parte, el alcance de su trabajo -tanto en su actividad teórica como su investigación y experimentación-práctica- no está reducido exclusivamente a la formulación de conceptos, sino que dicho alcance se amplía cuando, a partir de los conceptos, logra construir una estructura o escurma conceptual, mediante el ordenamiento o sistematización tanto de los conceptos, como de sus relaciones con otros y/o con la realidad misma.

Conviene señalar que, tanto en nosotros como en el científico, el desarrollo y evolución de nuestro pensamiento es "un proceso de formación de conceptos y de elaboración de estructuras mas o menos sistemáticas dentro de las cuales estos conceptos se relacionan entre sí, pero una vez que articulamos dichos conceptos podemos estudiar estos significados y sus relaciones por sí mismos; es decir, podemos reflexionar críticamente acerca de nuestra comprensión y estudiar no solo aquello a lo que nuestros conceptos se refieren, sino los propios conceptos" (1) pág. 23

Sin embargo, en el momento en que se logra reflexionar críticamente sobre el contenido de los propios conceptos, surge la posibilidad de que estos sean considerados como no representativos o poco representativos de su contenido y en consecuencia, tengan que ser desechados, reemplazados por otros nuevos o modificados; o bien, en el mas afortunado de los casos, que sean confirmados por corresponder ampliamente a su contenido.

Las posibilidades enumeradas surgen constantemente, debido a que en nuestro pensamiento existe una gran tendencia a integrar los conocimientos -derivados de los conceptos- en un todo armónico, y por otro lado, a que con frecuencia el uso sistemático de los conceptos, nos conduce a resultados que están de acuerdo con nuestro sentido común, pero no en concordancia total con el análisis científico.

Nuestros conceptos ordinarios parecen ser, a primera vista, bastante concretos y prácticos, y quizás sea difícil aislarse y hacerse críticamente concientes de los conceptos más comunes, porque los damos por sentados. Por tal motivo, el resultado de un análisis conceptual bajo el sentido común no siempre concuerda con el resultado de un análisis científico. En dicho análisis científico se estudia el campo de aplicación de los conceptos y sus relaciones mutuas en forma exhaustiva y con la mayor información posible, de tal modo que, a menudo nos revela lo sistemático que son nuestros conceptos y esquemas conceptuales, así como también nos pone de manifiesto en qué medida el uso acrítico de los mismos nos lleva a resultados no válidos en su totalidad, a pesar de que están en completo acuerdo a nuestro sentido común. (En la mayoría de los casos el uso acrítico tiene como causa una información incompleta o mal interpretada).

En relación al párrafo anterior, es pertinente mencionar que el científico no está exento de incurrir en actitudes acríticas. Ciertamente la ciencia ha alcanzado un rigor notable en la construcción de sus esquemas conceptuales que van más allá de las necesidades del sentido común, de un lenguaje

común y de una actividad común, pero también ha desarrollado el análisis de sus conceptos de trabajo en un grado muy elevado, adoptando una precisión adecuada a cada tema y sometiendo dichos conceptos a constante crítica y contrastación con los hechos de la experiencia. Sin embargo, los conceptos del trabajo científico son, con frecuencia, muy especializados y se desarrollan en dominios limitados: "El científico ha sido capaz de aislar o abstraer ciertos rasgos del mundo para su investigación intensiva y ha adaptado sus conceptos a su uso especial" (1) pág. 25

En realidad, el científico es un ser pensante como el resto de nosotros, y el esquema general de conceptos del sentido común que ha adquirido sirve de soporte a su esquema conceptual especial y, por tanto en su trabajo, a veces, lo que es suficientemente bueno para el sentido común, no lo es para el análisis científico. Cabe aclarar que, el científico, y no en menor medida que nosotros, arrastra consigo la herencia del sentido común, de una educación común y de un lenguaje común.

No obstante que en mayor o en menor medida existen limitaciones al trabajo científico, el proceso de reflexión crítica, sobre el contenido de los propios conceptos, es una actividad constante y fructífera que conduce a las posibilidades de rechazo, confirmación, reemplazo o modificación de los mismos. En esta forma, al surgir todas estas posibilidades el sentido común se va transformando por la ciencia.

En casos extremos, cuando tiene lugar una revolución conceptual, y la diferencia entre nuestro punto de vista común

de las cosas y el que la ciencia presenta llega a ser muy grave, se hace necesario replantear los conceptos y/o los esquemas conceptuales.

Este replanteamiento, no es una necesidad fortuita, sino que se constituye en una necesidad perene, condición indispensable para la evolución de la ciencia. Y en la medida en que el replanteamiento de los conceptos y/o los esquemas conceptuales se haga bajo una actitud reflexiva y crítica, con la claridad suficiente para deslindar entre el dominio del sentido común y el dominio del trabajo científico, tanto mayor será la evolución en el significado intrínseco de los conceptos, en las relaciones existentes de éstos dentro de un esquema conceptual y finalmente en la evolución de la ciencia misma.

LA ELECTRONEGATIVIDAD, UN CONCEPTO DENTRO DE LA QUÍMICA

A finales del siglo XIX y a principios del presente siglo, las ciencias experimentales han tenido en desarrollo y evolución inesperado y difícilmente medible. Los mayores éxitos se han logrado en el terreno de la Física y la Química, y han tenido una trascendencia infinita en las demás ciencias experimentales.

Asimismo podríamos hablar heterodoxamente, de trascendencia en el dominio de la ciencia pura y trascendencia en el dominio de la ciencia aplicada.

A pesar de que sería imposible cuantificar las apor-

taciones que se han derivado de la evolución de la Física y la Química, consideramos que el desarrollo de un solo sistema de conceptos, común para ambas ciencias, es el punto de partida para la evolución de esquemas conceptuales en las demás ciencias. Dicho sistema de conceptos, podríamos denominarlo como "Sistema Conceptual Atómico", es decir, que a raíz de concepciones sobre el mundo microscópico y de continuos replanteamientos y modificaciones conceptuales, se fue edificando un "Sistema Conceptual Atómico", o Sistema de conceptos sobre la estructura de la materia, haciendo uso de modelos a fin de relacionar la realidad con el mundo de nuestras percepciones.

En la actualidad, el "Sistema Conceptual Atómico" día a día está siendo replanteado, modificado y complementado en su totalidad.

Mas aún, dentro de dicho "Sistema" cada uno de los conceptos también están sujetos a revisión constante, reflexiva y crítica.

Particularmente en el campo de la Química, existen conceptos (pertenecientes al "Sistema Conceptual Atómico") que están siendo cuestionados seriamente, dentro de los cuales, se encuentra el concepto de ELECTRONEGATIVIDAD.

En relación al mismo, varios investigadores de diferentes países, han realizado análisis críticos llegando a conclusiones que aún no han sido universalmente aceptadas. Tales conclusiones se pueden clasificar como conclusiones sobre su rechazo, sobre su modificación, sobre su reemplazo y conclusio-

nes sobre su confirmación, las cuales representan cada una de las posibilidades que surgen cuando se realiza un análisis de contenido conceptual.

Por consiguiente, la ELECTRONEGATIVIDAD como concepto, también está sujeta al proceso de análisis de contenido conceptual, que la ciencia ha creado en función de su propio desarrollo, crecimiento y evolución.

Ubicando el concepto en cuestión dentro de dicho proceso de análisis, se tiene la confianza plena de que las conclusiones obtenidas a través del presente trabajo, constituyan una verdadera y objetiva contribución al análisis crítico de la ELECTRONEGATIVIDAD, y proporcionen un elemento más de juicio que permita la evolución de la Química tanto en sus concepciones y esquemas conceptuales, como en la propia evolución de la Química, como ciencia que es.

CAPITULO I

LA ELECTRONEGATIVIDAD COMO CONCEPTO AUXILIAR EN LA EXPLICACION DE ALGUNAS PROPIEDADES FISICO-QUIMICAS DE LA MATERIA.

1 - Antecedentes

Al hacer el análisis del surgimiento de un concepto, es preciso, conocer objetivamente y con la profundidad adecuada, las circunstancias que le antecedieron, a fin de tener los elementos de juicio necesarios y suficientes que permitan hacer un balance crítico y en esta forma encontrar el grado de validez del concepto en cuestión.

A partir del descubrimiento del electrón y en consecuencia de la naturaleza eléctrica de la materia, se realizaron estudios químicos tendientes a explicar las propiedades físico químicas de la misma, relacionandolas en general con la naturaleza de la fuerza química o de la estructura química resultante de la formación de un enlace entre los diferentes átomos.

De especial importancia fué la contribución hecha en 1811 por Berzelius (2), quien estableció la primera hipótesis acerca de la naturaleza eléctrica de las fuerzas químicas, dividiendo todos los átomos en electropositivos y electronegativos.

Estudios posteriores a Berzelius, que esencialmente consistían en métodos de investigación de naturaleza química relacionando la existencia de isómeros, naturaleza de las reacciones químicas, etc. con la composición química de las sustancias,

fueron realizados por:

- Frankland, en 1852, (3) - propuso el concepto de valencia
- Kekulé, (4) y Kolbe (5), en 1857 y Couper (6), en 1858 - extendieron el concepto de valencia al carbono asignándole valencia de 4 y la capacidad para formar cadenas.
- Butlerov, en 1861, (7) - usó por primera vez el término - "Estructura Química" y estableció que es esencial expresar la estructura por una sola fórmula que debe mostrar cómo se unen los átomos de la molécula en sí.
- Van't Hoff (8), y Le Bell (9), en 1874, dieron forma final a la estereoquímica clásica.
- Werner (10), en 1893, desarrolló la teoría de la estereoquímica de las sustancias inorgánicas complejas.

No obstante, que estas investigaciones aportaron bastante al conocimiento de la naturaleza eléctrica de la fuerza química y que el término "estructura molecular" fue empleado cualitativamente, la naturaleza de la unión permanecía desconocida.

En 1912 una gran cantidad de información sobre la estructura de los cristales fué obtenida por Max Von Laue, mediante la difracción de Rayos X. Poco después V.L. Bragg descubrió la ecuación que lleva su nombre y en 1913 él y su madre, W.H. Bragg, publicaron las primeras determinaciones de estructuras de cristales, lo cual permitía conocer valores de distancias interatómicas de ángulos de unión.

Luego del descubrimiento del electrón se hicieron muchos intentos para desarrollar una teoría electrónica sobre la unión

química. En 1916, Gilbert N. Lewis (11) dió las bases para la teoría electrónica moderna de la valencia, afirmando que no solo existe la formación de iones al completar una capa estable de electrones, sino también la formación de una unión química ahora llamada unión covalente, por la participación de 2 electrones entre 2 átomos. Introduce además el concepto de Polaridad, el cual lo consideró como un resultado del desplazamiento del centro de gravedad de la nube electrónica del enlace hacia uno de los átomos, el cual es de hecho electronegativo, en una molécula dada.

Estas ideas fueron luego desarrolladas por muchos investigadores, y el trabajo de Langmuir (12) fué especialmente valioso al mostrar que los fenómenos de la química podían coordinarse y aclararse en su grado mediante la aplicación de estas nuevas ideas.

Casi al mismo tiempo que Lewis desarrolló, junto con Langmuir, el concepto de covalencia, Kossel (13) observó que los enlaces en muchos de los compuestos, que se disuelven en agua para formar iones, podían ser explicados en términos de una transferencia de electrones. De este modo los iones resultantes tendrían estructuras electrónicas análogas a aquellas que tienen los átomos inertes. Una atracción electrostática entre iones con carga opuesta daba origen a lo que Kossel llamó como enlace iónico. En posteriores estudios, los efectos de polarización de estos iones sobre otros son tomados en consideración.

A partir de estas investigaciones fué comunmente aceptada la clasificación de las uniones químicas en iónicas y covalentes principalmente. Sin embargo, de tratamientos mecánico-cuánticos

sobre la estructura real del estado normal de un sistema, surge la necesidad de crear un nuevo concepto el cual Heisenberg (14) en 1926, a raíz de su estudio del átomo de "elio llamo RESONANCIA". Debido a su importancia en el presente trabajo, lo describiremos someramente.

"La estructura real del estado normal de un sistema es aquella que, de todas las concebibles, da al sistema la máxima estabilidad". (L. Pauling - [15] Pág. 9)

Si consideramos dos estructuras I y II, que pueden, razonablemente, representar el estado normal del sistema, entonces la función de onda para el sistema será:

$$\Psi = a\Psi_I + b\Psi_{II} \quad (1-1)$$

donde Ψ_I y Ψ_{II} representan la función de onda respectiva a cada una de las estructuras mencionadas y a y b son coeficientes numéricos arbitrarios. Por tanto la contribución de Ψ_I y Ψ_{II} al valor de Ψ será dependiente de la relación de sus coeficientes, es decir b/a . Si este valor no es muy grande ni de valor muy pequeño sino del orden de magnitud de la unidad, entonces la mejor función de onda Ψ estará formada en parte por Ψ_I y en parte por Ψ_{II} y se dirá que el estado normal del sistema estará descrito comprendiendo ambas estructuras, I y II.

Convencionalmente, se ha acentado decir de tal sistema que es RESONANTE entre las estructuras I y II, o que es un "HÍBRIDO POR RESONANCIA" de las estructuras I y II.

A pesar de esto la estructura de tal sistema no es exactamente intermedia entre las estructuras I y II, debido a que, como consecuencia de la resonancia, es estabilizada por una cifra

ta cantidad de energía: LA ENERGIA DE PESONANCIA.

Debe señalarse que hay un elemento de arbitrariedad en el uso del concepto de RESONANCIA, introducido por la elección de las estructuras iniciales I, II... etc., como bases para la discusión del estado normal de un sistema.

Haciendo uso de la resonancia, Lewis, Sidgwick (15) y London (17) hablaron de las posibles transiciones de uno a otro extremo en los tipos de unión en forma continua, es decir, puede existir una resonancia entre el extremo covalente y el extremo iónico, resonancia entre 2 estructuras la cual estabilizaría a la molécula.

Posteriormente Pauling (18), (1931-32) establece que también hay transiciones discontinuas en el tipo de unión, observando este fenómeno en moléculas y iones complejos y menciona las condiciones que deben satisfacerse para que ocurra la resonancia.

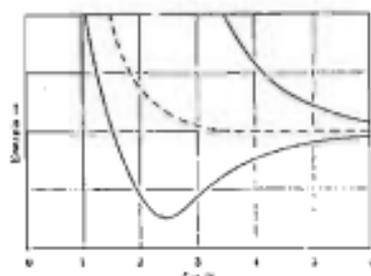
"Si las dos estructuras en consideración comprenden distinto número de electrones no apareados, la transición entre ellos debe ser discontinua, asociándose la discontinuidad con el apareamiento o no apareamiento de los electrones" (Ref. 15-pág - 69).

Casi al mismo tiempo que estos últimos investigadores, desarrollaban sus estudios acerca de la resonancia, y por otra parte, se afinaban cada vez mas los métodos de medición experimental de distancias interatómicas en estructuras químicas, mediante difracción de rayos X, en 1927 Born y Oppenheimer (19) hicieron un tratamiento teórico de la estructura de la molécula.

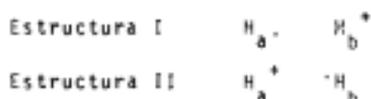
la-ión de Hidrógeno, H_2^+ considerando primero el movimiento del electrón (o de los 2 electrones, en el caso de que haya varios) en el campo del núcleo atómico que se considera fijo en una configuración definida. La energía electrónica de la molécula se obtiene así como función de la configuración nuclear. La configuración para el estado normal de la molécula es la que corresponde al mínimo valor de esta función de energía y que da, por lo tanto, su máxima estabilidad a la molécula.

En dicho tratamiento teórico, valoraron la energía como una función de la distancia R_{AB} entre los 2 núcleos A y B. Para valores grandes de R_{AB} el sistema en su estado normal consiste en un átomo normal de Hidrógeno (el núcleo A), que mantiene una interacción recíproca muy débil. Si se supone que la misma estructura " + " se mantiene a medida que los núcleos se aproximan, por cálculos se encuentra, que la energía de interacción tiene la forma de la curva de rayas de la Fig 1-1, sin un mínimo. Por lo tanto, diríase que un átomo de Hidrógeno y un ión Hidrógeno se repelen, en vez de atraerse, para formar una molécula - ión estable.

FIGURA 1-1



En 1928, Pauling (20) y Finkelstein & Horowitz (21) repiten el trabajo de Born y Oppenheimer introduciendo la resonancia entre dos posibles estructuras. Aquellos consideran que la estructura supuesta, en el trabajo inicial, es demasiado simple para representar el sistema satisfactoriamente, por lo que, suponen las sigs. estructuras:



consideran la posibilidad de resonancia entre estas 2 estructuras.

"Estas estructuras son equivalentes y les corresponde separadamente la misma energía; los principios de la mecánica cuántica indican que en tales casos las dos estructuras contribuyen igualmente al estado normal del sistema" (Ref. 14-Pág. 16)

Al repetir los cálculos de la curva de energía, mediante el empleo de la función de onda correspondiente, formada por la suma de las funciones de onda para las estructuras I y II, obtuvieron una curva con un mínimo muy pronunciado alrededor de $R_{ab} = 1.06 \text{ \AA}$ - Dicha curva se observa en la Fig 1-1 (curva inferior de trazo continuo) -.

De esta forma, mostraron que como resultado de la resonancia del electrón entre los dos núcleos, se ha formado una unión estable monoeléctronica, cuya energía es de aproximadamente 50 kcal/mol - Puede decirse que la unión debe su estabilidad a la resonancia.

La curva superior de trazo continuo de la Fig. 1-1 repre-

senta otra forma en la que pueden actuar recíprocamente un átomo normal de hidrógeno y un ión hidrógeno. Las estructuras I y II también contribuyen igualmente a esta curva, pero la energía de resonancia, en este caso, hace al sistema menos estable. Hay iguales probabilidades de que al acercarse un átomo de hidrógeno y un ión hidrógeno, se repelan mutuamente como indica esta curva, o de que se atraigan para formar la molécula normal.

Años después Dickinson (22), en 1933, complementó este tratamiento incluyendo otro tipo de acción mutua entre el átomo de hidrógeno y el ión hidrógeno, es decir, la deformación (polarización) del átomo en el campo eléctrico del ión. Un tratamiento más exacto fué realizado por Currau (23) sobre este tipo de acción mutua.

La concordancia de los valores calculados con los valores experimentales es excelente, llenando a una distancia internuclear en el equilibrio de 1.06 \AA .

Por otra parte, en 1927 Condon (24), realizó un tratamiento similar sobre la teoría de la unión covalente en la molécula de hidrógeno, basando su tratamiento en el trabajo de Currau para la molécula - ión de hidrógeno.

Condon introdujo para ello 2 electrones en el orbital del estado normal descrito por Currau para el electrón de H_2^+ . La energía total de la molécula H_2 para esta estructura consta de 4 partes: la energía de repulsión de los 2 núcleos, la energía del primer electrón moviéndose en el campo de los dos núcleos, la energía del segundo electrón igual a la anterior, y la energía de repulsiones electrostáticas mutuas de los dos electrones.

Condon no trató de valorar, por integración, el último de estos términos, sino que lo supuso igual a la fracción de la energía de interacción entre los dos electrones y el núcleo, que en el átomo normal de Helio, el cual corresponde al caso límite de la molécula de Hidrógeno, cuando los dos protones se han fusionado en un solo núcleo. De esta manera obtuvo una curva de energía para H_2 con un mínimo en R_{ab} de 0.73 \AA y con una energía de unión de 100 Kcal/mol , en excelente acuerdo con la experiencia. A este acuerdo no se le puede asignar gran significado, debido a la inseguridad en la exactitud de la estimación de la energía de repulsión del electrón.

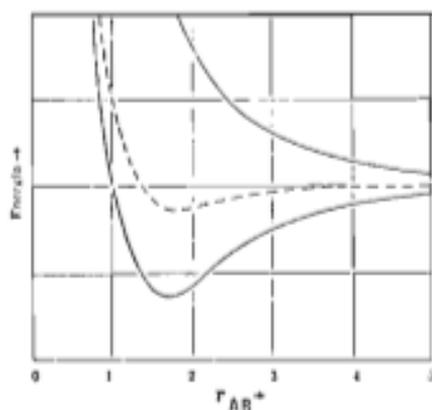
El Tratamiento de Condon es el prototipo del método de los orbitales moleculares, MO, para discutir la estructura electrónica de las moléculas. En este método se formula una ecuación de onda que comprende la introducción de un par de electrones en un orbital electrónico que se extiende alrededor de dos núcleos atómicos.

A diferencia de Condon, Heitler y London (25) en el mismo año, efectuaron un tratamiento sobre la molécula de Hidrógeno un poco diferente, usando una función de onda de tal naturaleza que los dos electrones de la unión por un par de electrones entre dos átomos, tienden a permanecer en los dos átomos diferentes. Este tipo de tratamiento es llamado generalmente método de unión valencia, VD.

Considerando que la molécula consta de dos núcleos A y B, y de dos electrones, 1 y 2, cuando los dos núcleos están alejados, el estado normal del sistema comprende dos átomos normales

de Hidrógeno. Heitler y London suponen que uno de los electrones, el 1, por ejemplo, esté asociado con el núcleo A, y que el electrón 2 esté asociado al núcleo B. Al calcular la energía de interacción como una función de la distancia internuclear, encuentran que para grandes distancia existe una débil atracción que se convierte rápidamente en una fuerte repulsión a medida que R_{AB} disminuye (curva punteada en la Figura 1-2). De acuerdo con este cálculo, los dos átomos no se unirían para formar una molécula estable.

F I G U R A 1-2



Pero en este cálculo se ha despreciado el fenómeno de resonancia, pues la estructura en la que el electrón 2 está unido al núcleo A y el electrón 1 al núcleo B, es tan estable como la estructura del párrafo anterior y, de acuerdo con los principios de la mecánica cuántica, es indebido considerar como una representación del estado normal del sistema a una u otra de las es-

estructuras, sino a una combinación, a la cual ambas contribuyen igualmente; es decir, debemos hacer el cálculo considerando la posibilidad del intercambio de lugares entre los dos electrones:

Estructura I $H_a^1 \quad 2^1 H_b$

Estructura II $H_a^2 \quad 1^1 H_b$

De esta consideración se obtienen dos curvas de energías de interacción, la curva inferior de trazo continuo en la Figura 1-2, que tiene un mínimo pronunciado, correspondiente a la formación de una molécula estable y la curva superior de trazo continuo en la misma Figura, que no tiene un mínimo y que corresponde a la repulsión mutua entre los dos átomos, en los cuales la resonancia no contribuyó a la estabilidad.

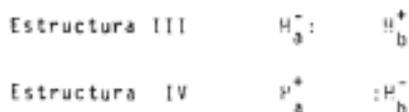
La energía de formación de la molécula a partir de átomos separados, calculada por Heitler, London y Sugiyara, es un 67 % del valor experimental de 102.6 Kcal/mol, y la distancia entre los núcleos calculada en el equilibrio es de 0.05 Å mayor que el valor observado, 0.74 Å. Más aún, la función de onda de Heitler y London no corresponde al Teorema Virial (no hace el valor medio de la energía potencial igual a menos dos veces el valor medio de la energía cinética) y por lo tanto es una aproximación pobre a la correcta función de onda para la molécula.

En 1928, Yang (26) mejoró la función de onda en forma sencilla. En lugar de las funciones de ondas para el átomo normal de Hidrógeno 1s, alrededor del núcleo A y del núcleo E, con una dependencia radial correspondiente a la carga nuclear unitaria, él usó funciones similares, con una carga nuclear efectiva Z^* ,

que se hizo variar hasta llevar la energía a un mínimo. Este tratamiento concuerda con el Teorema Virial. La distancia internuclear en el equilibrio, calculada con esta función de onda, es de 0.75 \AA , que concuerda con la experiencia, y la energía de unión calculada es el 80 % del valor correcto. La carga nuclear efectiva Z^* es de 1.17, lo que corresponde a una contracción significativa de la función de distribución del electrón en la región cercana a los dos núcleos.

Por consiguiente, en la formación de una molécula estable de Hidrógeno, la energía de la unión por un par de electrones es en su mayor parte la energía de resonancia correspondiente al intercambio de los dos electrones entre los dos orbitales atómicos.

Hasta estas investigaciones, los tratamientos de la molécula de Hidrógeno se desarrollaron considerando únicamente la posibilidad de una unión covalente en dicha molécula. En 1939, Weinbaum (27) realizó estudios de la molécula de Hidrógeno considerando dos estructuras iónicas:



en las que ambos electrones están unidos al mismo núcleo. Estas estructuras comprenden un ión Hidrógeno positivo H^+ y otro negativo $:\text{H}^-$ con la estructura completa del Helio (cama K completa).

A grandes distancias internucleares las estructuras III y IV carecen de importancia. La energía de la reacción:



es de -295.6 Kcal/mol calculada a partir de la diferencia entre la afinidad electrónica del Hidrógeno



y la energía de ionización del Hidrógeno



Este valor de la energía de la reacción hace a las estructuras III y IV tan inestables, con relación a I y II, que no efectúan ninguna contribución. Pero a medida que R_{ab} decrece, la atracción de Coulomb de H^{+} y H^{-} estabiliza las estructuras III y IV. La correspondiente energía de resonancia iónica es alrededor de 5.5 Kcal/mol.

En 1938, Pauling (15) y posteriormente en 1952, Coulson (28) hacen una recopilación de los diferentes tratamientos de la molécula de Hidrógeno y hacen comparaciones de los valores calculados con los valores experimentales.

En el caso del tratamiento de Weinbaum, Pauling en su trabajo, menciona que cada una de las dos estructuras iónicas contribuyen con el 2 % al estado normal de la molécula en la distancia de equilibrio $R_{ab} = 0.74 \text{ \AA}$. Asimismo, que la energía de resonancia iónica (5.5 Kcal/mol) corresponde a un 5 % de la energía total de la unión.

En el mismo trabajo de Pauling, menciona que el 80 % del valor correcto de la energía total de la unión lo obtuvo Wang (mejorando el tratamiento de Heitler y London); el 5 % fué obtenido por Weinbaum, y el 15 % restante de la energía de unión puede atribuirse a la deformación, usándose este término para cubrir

todas las complicadas interacciones no tomadas en cuenta en los tratamientos simples ya mencionados.

Un tratamiento teórico satisfactorio y exacto fué dado por James y Coolidge (29). Encontraron un valor para la energía de unión de la molécula de 102.62 Kcal/mol, en completo acuerdo con la experiencia, y con una coincidencia similar para la distancia internuclear en el equilibrio.

En el análisis que Pauling hace ((15) págs. 20 y 25) en la secuencia de tratamientos de la molécula-ión de Hidrógeno y la molécula de Hidrógeno, destaca la importancia de la inclusión de la resonancia al discutir las condiciones para la formación de una unión monoeléctronica (caso del H_2^+) y de una unión por par electrónico (caso del H_2). Sobre esta última añade que es de especial interés la resonancia con las estructuras iónicas A^+B^- y A^-B^+ , tanto en átomos diferentes como iguales, y que es de gran importancia y magnitud la contribución de la estructura iónica cuando se trata de átomos diferentes.

Tal como habíamos mencionado en la página 18, Condon inició un tratamiento bajo el método de orbitales moleculares, MO, y que Heitler y London, así como también los que hemos mencionado a continuación de éstos, realizaron tratamientos bajo el método de unión valencia, VB. Sobre tratamientos bajo el método de orbitales moleculares solo hemos mencionado a Condon, sin embargo, también hubo mas investigaciones, entre ellas las de Pauling (20) y de Coulson (30), que llegaron a resultados cuya concordancia con los datos experimentales es ampliamente satisfactoria..

A pesar de la gran importancia de los tratamientos por el método de orbitales moleculares, no sería de interés, para el presente capítulo, hacer un análisis de los mismos, debido a que el surgimiento del concepto de ELECTRONEGATIVIDAD estuvo más íntimamente ligado al desarrollo de tratamientos bajo el método de unión valencia.

A fin de ubicar adecuadamente aquellos hechos significativos que condujeron a Pauling a establecer su concepto, haremos una breve síntesis del empleo del método de unión valencia, a través de los diferentes tratamientos de la molécula de Hidrógeno y que son presentados en la Tabla 1-1. Asimismo en la Figura 1-3 están graficadas las energías asociadas a cada una de las funciones de onda resultantes en cada tratamiento.

En dicha Figura se ha representado también la curva experimental (e), así como también la curva (f) que representa la posibilidad de que no exista el enlace entre los dos átomos de Hidrógeno por tener sus electrones con espines paralelos.

Otro análisis comparativo de los resultados obtenidos por los diversos tratamientos y los valores experimentales, es presentado por Coulson -(28) pág. 125-, de donde tomamos los datos que se incluyen en la Tabla 1-2.

Obviamente, existen más investigaciones en un gran número que antecedieron al concepto de ELECTRONEGATIVIDAD y que de algún modo influyeron en su formulación; sin embargo, considero que éstas son las más importantes, por lo cual sería abrumante incluir en detalle las antes mencionadas, así como enumerar todas las demás, en detrimento de un análisis objetivo, motivo del

T A B L A 1-1

FUNCIONES DE ONDA PARA LA MOLECULA DE HIDROGENO
Método de Unión Valencia

Función de Onda No Corregida

$$\text{(Curva a, Ffg. 1-3)} \quad \Psi_{\text{cov}} = \Psi_{A(1)} \Psi_{B(2)}$$

1927 - Heitler-London .- Introducen resonancia covalente
(Curva b)

$$\Psi_{\text{cov}} = \Psi_{A(1)} \Psi_{B(2)} + \Psi_{A(2)} \Psi_{B(1)}$$

1928 - Wang .- Heitler-London + Z*
(Curva c)

$$\Psi_{\text{cov}} = \Psi_{A(1)}^* \Psi_{B(2)}^* + \Psi_{A(2)}^* \Psi_{B(1)}^*$$

1933 - Weinbaum = Wang + Resonancia entre estructuras iónicas
(Curva d)

$$\Psi_{\text{iónica}} = \lambda \Psi_{A(1)} \Psi_{A(2)} + \lambda \Psi_{B(1)} \Psi_{B(2)}$$

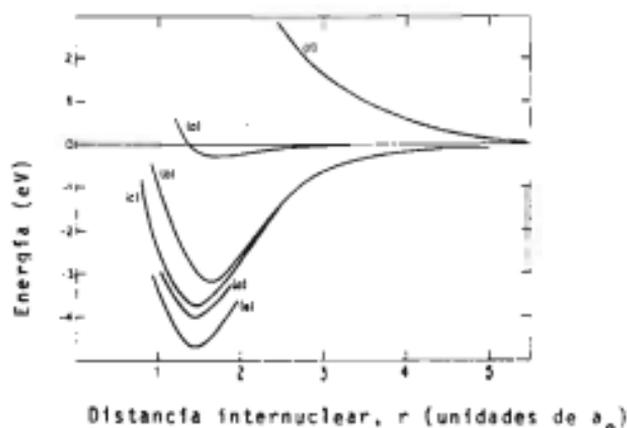
$$\Psi_{\text{tot}} = \Psi_{A(1)}^* \Psi_{B(2)}^* + \Psi_{A(2)}^* \Psi_{B(1)}^* + \lambda \Psi_{A(1)} \Psi_{A(2)} + \lambda \Psi_{B(1)} \Psi_{B(2)}$$

1933 - James-Coolidge y Pauling = Weinbaum + interacción entre
electrones (*)

$$\Psi_{\text{tot}} = \Psi_{\text{cov}}^* + \Psi_{\text{iónica}}^*$$

$$\Psi_{\text{tot}} = \Psi_{A(1)}^* \Psi_{B(2)}^* + \Psi_{A(2)}^* \Psi_{B(1)}^* + \lambda \Psi_{A(1)} \Psi_{A(2)} + \lambda \Psi_{B(1)} \Psi_{B(2)}$$

F I G U R A 1-3



T A B L A 1-2
 ENERGÍAS Y DISTANCIAS DE EQUILIBRIO PARA FUNCIONES DE ONDA - TEORÍA UNIÓN VALENCIA - DE LA MOLECULA DE HIDROGENO

Tipo de Función de Onda	Energía [eV]	Distancia [Å]
NO CORREGIDA $\Psi = \Psi_A \Psi_B$	0.25 **	0.9 **
"HEITLER-LONDON"	3.14	0.869
ADICION DE APANTALLAMIENTO	3.78	0.743
ADICION DE CONTRIBUCIONES IONICAS	4.02	0.749
ADICION DE INTERACCION *	4.72	0.740
ADICION DE INTERACCION **	4.747	0.741
VALORES EXPERIMENTALES	4.747	0.741

**Tomado de Hakeey (32) pág. 96

* Interacción evaluada con una función de 13 términos

** Interacción evaluada con una función de 50 términos

presente tema de tesis.

2.- Linus Pauling y la ELECTRONEGATIVIDAD

A partir del tratamiento mecánico-cuántico de la molécula de Hidrógeno, otros intentos fueron realizados por calcular teóricamente la naturaleza de las uniones, tanto en las moléculas de los Halógenos, como en las moléculas diatómicas de los halógenuros.

A pesar de que el tratamiento mecánico-cuántico de la molécula de Hidrógeno había indicado que las estructuras iónicas H^+H^- y H^-H^+ entran en resonancia con la estructura covalente ex-

tema H:H en pequeña proporción, y que los resultados obtenidos teóricamente concordaban con los datos experimentales, al hacer un tratamiento similar de los Halógenos y los halogenuros, los resultados no fueron tan completos, ya que no hay mucha evidencia sobre la proporción del carácter iónico, como lo es el caso de la molécula de cloro, Cl_2 . La consideración de los valores de energía hace probable, sin embargo, que las estructuras iónicas Cl^+Cl^- y Cl^-Cl^+ contribuyan en esta molécula al estado normal en una proporción aún menor que las estructuras correspondientes a la molécula de Hidrógeno.

En 1932. Pauling (33) (34), analiza la naturaleza del enlace químico y en especial el tipo de enlace que presentan las moléculas de los Halógenos y sus principales Halogenuros (34), haciendo consideraciones interesantes que fundamentan su análisis. Dentro de éstas, señala que, de las aplicaciones de la mecánica-cuántica se ha confirmado, que las propiedades de un enlace entre dos átomos a menudo están determinadas principalmente por una función de onda de un "orbital de un electrón" para cada átomo, y que no son fuertemente afectadas por los demás átomos de la molécula; por otra parte, cuando la función de onda de una molécula, conteniendo enlaces covalentes simples, establecida mediante el uso de funciones de onda de "orbitales de un electrón", se encuentra que cada función de enlace tiende a traslaparse al máximo con la otra función involucrada en el enlace, y evitar traslapiamientos con todas las demás, de tal modo que las otras integrales de resonancia son mas pequeñas que las resonancias características de los enlaces.

Afirma que las evidencias empíricas de distancias interatómicas han confirmado la validez de estas consideraciones: "ha sido posible formular un conjunto de radios covalentes para uso en moléculas covalentes puras (en las cuales cada átomo forma enlaces covalentes hasta un número determinado por su posición en el sistema periódico) las cuales explican satisfactoriamente las distancias observadas en moléculas a las que se les asignó una estructura electrónica de Lewis simple. También se ha encontrado que al cambiar la covalencia de un átomo, y por tanto la naturaleza del enlace, se produce un cambio en el radio" (34).

Como resultado de sus consideraciones, plantea la posibilidad de estimar a los enlaces en una molécula como independientes, para lo cual se requeriría que la energía total de formación de la molécula, a partir de átomos separados, se expresase como la suma de las características de los términos de la energía constante de las diferentes uniones (Postulado de Aditividad). Al efectuar esto, encontró que es aproximadamente cierto para moléculas a las cuales se les puede asignar una estructura electrónica de Lewis simple, y que las desviaciones raramente excedían el 2 ó 3 %. De acuerdo a esto, usó los calores de formación y los calores de combustión de moléculas gaseosas para evaluar las energías de varios enlaces. Muestra además que las energías de los enlaces -discutidas con la ayuda del Postulado de la Aditividad de las energías de los enlaces covalentes normales- proporcionan claridad acerca de la naturaleza de dichos enlaces, en particular sobre la cantidad del carácter iónico que poseen.

Tal como se había mencionado al principio de este inciso,

la dificultad principal en el cálculo teórico de las energías de unión en las moléculas de los Halógenos consistía en el conocimiento exacto de la proporción del carácter iónico, y Pauling vino a presentar una posibilidad de estimar dicho carácter iónico, haciendo uso del Postulado ya mencionado.

Ahora bien, ¿en que consiste el Postulado de la Aditividad?

Si se considera una unión simple en una molécula simétrica A-A, la función de onda que representa a la unión será:

$$\Psi = a\Psi_{A:A} + b\Psi_{A^+A^-} + b\Psi_{A^-A^+} \quad (1-2)$$

Puede escribirse una función similar para otra molécula B-B. La razón b/a que determina las contribuciones de las estructuras iónicas es pequeña, siendo probable que sea aproximadamente la misma para todas las uniones entre átomos iguales.

Ahora considérese una molécula A-B, que comprende una unión simple entre dos átomos diferentes. Si los átomos son de carácter diferente, entonces la función de onda que representa la unión será:

$$\Psi = a\Psi_{A:B} + c\Psi_{A^+B^-} + d\Psi_{A^-B^+} \quad (1-3)$$

Siendo los mejores valores de c/a y d/a aquellos que hacen máxima la energía de unión (es decir, hacen mínima la energía total de la molécula). En general, estos valores resultarán diferentes de b/a de la ecuación (1-2), siendo uno menor y otro mayor. Ya que ellos dan un máximo para la energía de unión, vemos que la energía de unión real entre átomos diferentes es mayor (o igual) que la energía de una unión covalente normal entre esos dos átomos.

El cálculo de la energía de unión covalente mencionada puede hacerse por métodos mecánico-cuánticos, pero estos métodos llevarían a cálculos complicados, por lo que Pauling (33) propone que es más sencillo enunciar un postulado y después probarlo empíricamente. De aquí surge el Postulado de la Aditividad de las Uniones Covalentes Normales.

Pauling considera que "dado que una unión covalente normal A-B es de carácter similar a las uniones A-A y B-B, esperamos que los valores de la energía de unión sean intermedios entre los valores para A-A y B-B" (15) pág. 80....."Es decir, suponemos que la media aritmética de los dos valores de las energías de unión $D(A-A)$ y $D(B-B)$ es la energía de la unión covalente normal entre los átomos diferentes A y B" (15) pág. 81. Por lo tanto

$$D(A-B) = 1/2 (D(A-A) + D(B-B)) \quad (1-4)$$

En su artículo (34), a partir de las energías de unión para H:H, F:F, Cl:Cl, Br:Br, y I:I, predice por la Aditividad las energías de enlace para los halogenuros de Hidrógeno y los halogenuros de Halógeno. A su vez compara los valores obtenidos por la Aditividad con aquellos obtenidos de datos termoquímicos, y encuentra que en su mayoría, la diferencia entre las energías termoquímicas y las energías predichas es mayor o igual a cero, por lo que considera válido su postulado y en concordancia con lo que esperaba. Estos valores están en la Tabla 1-3.

De aquí concluye que esa diferencia es debida a la energía de unión adicional con que contribuyen las estructuras de ca-

T A B L A 1-3

	H:H	F:F	Cl:Cl	Br:Br	I:I
Energía de Enlace	4.44	2.80	2.468	1.962	1.535 eV.
		HF	HCl	HBr	HI
Valor tetraquímico		6.39	4.38	3.74	3.07
Valor Predictivo (Aditividad)		3.62	3.45	3.20	2.99
		2.77	0.93	0.54	0.08
		CF	BrCl	IBr	ICl
Valor tetraquímico		3.82	2.231	1.801	2.143
Valor Predictivo (Aditividad)		2.63	2.215	1.748	2.001
		1.19	0.016	0.053	0.142

rácter iónico, la cual define como ENERGÍA DE RESONANCIA IÓNICA

$$\Delta = D(A-B) - 1/2 (D(A-A) + D(B-B)) \quad (1-5)$$

Esta Δ proporcionará, por tanto, la cantidad del carácter iónico del enlace en la molécula.

Debido a que la ENERGÍA DE RESONANCIA IÓNICA, para cada uno de los casos, fue variando conforme a la diferencia en carácter entre los átomos que formaban el enlace, y como dicha variación entre los átomos, de algún modo se podría considerar que tenía relación alguna con las características del átomo en sí, Pauling pensó en que la naturaleza de la ENERGÍA DE RESONANCIA IÓNICA, y en consecuencia la naturaleza del enlace, se podía relacionar a una cierta propiedad o capacidad intrínseca de cada átomo, es entonces cuando, Pauling ve la necesidad de crear un concepto que describa esa cierta capacidad del átomo, que necesaria-

mente tenía que relacionarse bastante con los electrones que le circundan.

Por consiguiente, Pauling define el concepto de ELECTRO-NEGATIVIDAD como "la capacidad de un átomo en una molécula de atraer electrones hacia él" (33), (34), (15).

Dicha ELECTRONEGATIVIDAD, por tanto, debía ser característica para cada átomo, y relacionada de inmediato con el enlace de un átomo en una molécula. Asimismo, además de tener una expresión cualitativa, pensó en que debería tener una expresión cuantitativa y, en un intento por encontrar una relación adecuada, estableció que la ENERGÍA DE RESONANCIA IÓNICA estaba íntimamente ligada a la diferencia de electronegatividades entre los dos átomos que forman un enlace. La relación que encontró (34) es:

$$\Delta_{A-B} = (\chi_A - \chi_B)^2 \quad (1-6)$$

donde Δ_{A-B} = Energía de resonancia iónica

χ_A = Electronegatividad del átomo A

χ_B = Electronegatividad del átomo B

De los 21 valores de Δ , presentados en su artículo (34), 20 son mayores o iguales a cero - (Tabla 1-4). La excepción, Cl-I. Pauling considera que puede deberse a errores experimentales y que por lo tanto no es un valor real.

Al asignar valores de electronegatividad a los elementos, encontró los valores que se presentan en la Tabla 1-5; éstos son los que publicó inicialmente (34).

Tales valores de χ conducen a valores de Δ los cuales

T A B L A 1-4

	H	C	N	O	F	Cl	Br	I
H	4.44	4.34	2.80	4.75	6.20	4.38	3.74	3.07
		4.05	2.96	2.99	2.62	3.45	2.71	2.73
		0.27	0.92	1.76	2.77	0.93	0.64	0.98
			.57	.98	1.35	1.67	.97	.74
C		3.00	2.88	3.55	3.49	3.41	2.93	2.45
			2.52	2.55	2.20	2.02	2.76	2.57
			0.20	1.00	3.50	0.18	0.65	-0.12
			.50	1.00	1.48	.63	.22	
		N	1.44		3.29	1.95		
					2.12	1.95		
					1.17	0.00		
					1.06	.00		
			O	1.40	3.48	2.12		
					2.15	1.98		
					0.33	0.14		
					.58	.37		
					Energía de Enlace Observada F	2.80	3.80	
					Energía de Enlace Covalente Normal	2.60	2.60	
					Δ	1.19		
					$\Delta^{1/2}$	1.09		
					Cl	3.468	2.201	2.143
							2.215	2.001
							0.016	0.142
							.13	.38
						Br	1.982	1.901
								1.748
								0.053
								.23
							I	1.536

están en concordancia con los presentados en la Tabla 1-4, con un error promedio de 0.009 eV., excluyendo al H:F. Sobre éste último, Pauling escribe: "La Δ calculada para H:F es 4.00 eV.,

T A B L A 1-5

COORDENADAS DE LOS ELEMENTOS EN LA ESCALA DE ELECTRONEGATIVIDAD

H	0.00	P	0.10	I	0.40	S	0.43	C	0.55
Br	0.75	Cl	0.94	N	0.95	O	1.40	F	2.00

1,23 eV. mayor que el observado; esto indica que la Ecuación 1 (Ec. 1-5 en este trabajo) es inexacta cuando $X_A - X_B$ llega a ser tan grande como 2" (34).

De estos datos de electronegatividad y de la Ec. 1-5 propone que es posible predecir las energías de enlace, tanto para aquellas moléculas en las que se conocen los datos de energía, como para aquellas en las cuales no hay datos experimentales, con un amplio grado de confiabilidad.

Finalmente, hace una aclaración importante sobre que "la ELECTRONEGATIVIDAD no es análoga a la afinidad electrónica de los átomos, pero está íntimamente relacionada a la concepción intuitiva de electronegatividad adquirida por los químicos. Su relación al sistema periódico es la esperada". (34).

Los trabajos acerca de la ELECTRONEGATIVIDAD continuaron, en especial sobre los métodos de determinación de la misma, ajustes a los valores obtenidos, ampliación de datos en la escala asignada y aplicaciones importantes. Sin embargo, en este capítulo solo deseamos presentar las circunstancias bajo las cuales ha surgido el concepto en cuestión.

Cabe mencionar, que Pauling en este trabajo inicial establece un aspecto cualitativo y un aspecto cuantitativo. El aspecto cualitativo es aquel en que de una manera muy amplia define la ELECTRONEGATIVIDAD como "la capacidad de un átomo en una molécula de atraer electrones hacia él", y recalamos que es muy amplia, en el sentido en que Pauling nunca expresó si se trataba de electrones propios del átomo o ajenos al mismo o ambos casos, si se trataba de electrones internos o de electrones externos, y

por otra parte, que si alguna restricción da a esta capacidad del átomo, es justamente el que esté dentro de una molécula.

En el aspecto cuantitativo, trató de asignar valores a la ELECTRONEGATIVIDAD y su primer intento fue realizado, relacionándola con la ENERGÍA DE RESONANCIA IÓNICA.

Sobre este último aspecto, se han presentado otros tratamientos diferentes, así como críticas tanto al trabajo de Pauling como al de sus partidarios y sucesores en este tema, lo que ha venido a dar como resultado, corrientes a favor y corrientes en contra de tal concepto, así como también puntos oscuros y confusos, y puntos de claridad satisfactoria. El análisis de estas contradicciones así como el origen de las mismas, es desarrollado en los siguientes capítulos del presente tema de tesis.

Después de haber presentado los hechos más relevantes que dieron origen al concepto de ELECTRONEGATIVIDAD, y también haber analizado adecuadamente cada uno de los mismos, se espera que lo escrito en este capítulo sean bases suficientemente objetivas, a partir de las cuales sea posible realizar una verdadera aportación al análisis crítico de tal concepto.

METODOS DE DETERMINACION DE LA ELECTRONEGATIVIDAD

En la década en que Pauling publicó su trabajo dando origen a un nuevo concepto dentro de la química, no tan sólo hubo una gran aceptación de dicho concepto sino que otros investigadores, y aún el mismo Pauling, se dedicaron al estudio de nuevas relaciones entre la electronegatividad y otras características físico-químicas, en su afán por encontrar una correspondencia entre el mundo de las percepciones y la realidad, es decir una interrelación entre los estudios teóricos y los estudios empíricos de ciertas propiedades físico-químicas exhibidas por la materia.

Los estudios realizados por Malone (35) en 1933, Mulliken (36) en 1934, Pauling & Sherman (37) en 1937, Schomaker & Stevenson (38) en 1941, y Gordy (39) en 1946, condujeron a nuevas relaciones de la electronegatividad con otras propiedades físico-químicas, especialmente en la forma en que la electronegatividad podía determinarse cuantitativamente. A excepción del trabajo de Malone (35), el cual fué considerado posteriormente como poco apropiado en la estimación cuantitativa de la electronegatividad y con un campo de aplicación muy reducido, los otros 4 trabajos dieron origen a una gran cantidad de estudios los cuales completan, modifican, cuestionan, reemplazan y/o rechazan la electronegatividad y sus relaciones con otras propiedades, de tal modo que, en general, se pueden clasificar tales estudios en cuatro grandes ramas, mismas que fueron originadas por los diferentes enfoques que en la determinación de la elec

tronegatividad tienen cada uno de los cuatro últimos trabajos citados.

Por consiguiente, en el presente capítulo se analizarán los --- trabajos realizados sobre métodos de determinación de la electronegatividad, clasificándolos en la siguiente forma:

- A. Métodos Termoquímicos.
- B. Métodos basados en Potenciales de Ionización.
- C. Métodos basados en Características Geométricas.
- D. Métodos Espectroscópicos.
- E. Métodos basados en otras propiedades físico-químicas.

En cada uno de los trabajos, se hace una breve descripción del método y de los resultados obtenidos, así como algunas observaciones que permitan hacer un balance crítico en el capítulo siguiente de este tema - de tesis.

A. Métodos Termoquímicos.

La mayoría de los trabajos realizados bajo este enfoque, en --- esencia continúan con la formulación original de Pauling, haciendo ligeras modificaciones que complementan y ajustan tanto el método de determinación de la electronegatividad, así como la escala y los valores propios de la electronegatividad, tanto de átomos como de grupos de átomos (radicales).

Tal como se señaló en el capítulo anterior, Pauling estableció

una relación entre la energía de resonancia iónica, calculada por el postulado de aditividad de la media aritmética, y la diferencia de electronegatividad entre dos átomos diferentes que forman una molécula por enlaces sencillos. La relación empleada es:

$$(X_A - X_B) = 0.208 \sqrt{\Delta} \quad \text{-----} \quad (1-6a)$$

$$= \sqrt{\frac{\Delta}{23.06}}$$

donde:

23.06 Kcal/mol = 1 eV por lo que la expresión 1-6a, puede también escribirse como:

$$23.06 (X_A - X_B)^2 = \Delta \quad \text{-----} \quad (1-6b)$$

ya que la Δ tiene unidades de eV, emplea el factor de conversión a Kcal/mol.

Ahora bien:

$$\Delta = D(A-B) - 1/2 (D(A-A) + D(B-B)) \quad \text{-----} \quad (1-5)$$

donde:

D(A-B) = Energía de unión de la molécula A-B

D(A-A) = Energía de unión de la molécula A-A

D(B-B) = Energía de unión de la molécula B-B

Si se considera a la reacción de formación



al calcular el calor de reacción se obtiene

$$Q = \text{calor de reacción} = \Delta H \text{ productos} - \Delta H \text{ reactivos}$$

$$Q = D(A-B) - \left\{ \frac{1}{2} D(A-A) + \frac{1}{2} D(B-B) \right\}$$

$$\underbrace{\hspace{1.5cm}}_{\text{PRODUCTOS}} \quad \underbrace{\hspace{1.5cm}}_{\text{REACTIVOS}}$$

$$Q = D(A-B) - 1/2 (D(A-A) + D(B-B)) \quad \text{----- (2-2)}$$

Por consiguiente, al comparar el 2º miembro de las ecs. 1-5 y 2-2 obtenemos que:

$\Delta = Q = \text{calor de reacción} = \text{calor de formación} = \Delta H$ y por lo tanto la ec. 1-6a, se puede escribir:

$$(X_A - X_B) = 0.208 Q^{1/2} \quad \text{----- (2-3)}$$

Mediante el empleo de la ecuación 2-3 y de datos termoquímicos, Pauling en 1932 calcula valores de electronegatividad, asignando arbitrariamente un origen a su escala de 0.00, valor de la electronegatividad -- del Hidrógeno, $X_H = 0.00$, mismos que conservó hasta antes de 1939, año en que se realizó la primera edición del libro "The Nature of Chemical Bond" (40) calculando valores de electronegatividad para 33 elementos.

En dicho libro Pauling realiza un cambio en el origen de la escala asignando un valor para $X_H = 2.05 + 0.05$. En la Tabla 2-1 se presentan los valores originales y las modificaciones hechas a la electronegatividad de los elementos.

T A B L A 2-1

H	0.00	2.05	2.1	Br	0.75	2.80	2.9
P	0.10	2.15	2.1	Cl	0.91	2.99	3.0
I	0.40	2.45	2.5	N	4.05	3.10	3.0
S	0.47	2.48	2.5	O	3.40	3.45	3.5
C	0.55	2.60	2.5	F	3.90	4.05	4.0

En el aumento de los valores de electronegatividad para más elementos, contribuyeron especialmente el trabajo realizado por Haissinsky - (41) en 1946, quien extiende los valores de electronegatividad para 73 -- elementos (algunos por extrapolación), y el trabajo de Huggins (42), realizado en 1953, extendiendo los cálculos de electronegatividad para 17 -- elementos. Ambos investigadores realizan un refinamiento y extensión de la tabulación original de Pauling, basadas en $\chi_H = 2.1$ y con la ayuda de datos termoquímicos nuevos y más exactos.

HAISSINSKY - (41, 43)

A partir de datos termoquímicos, principalmente de cloruros, -- bromuros y yoduros de los metales calcula electronegatividad pasando por alto la tabulación original de Pauling. En el cálculo de los valores de electronegatividad observa que para un metal dado con más de un estado de valencia estable, la electronegatividad del elemento tiende a aumentar al aumentar su valencia. Los datos son presentados en la Tabla 2-2.

T A B L A 2-2

$\chi_{V^{III}}$ 1.35	$\chi_{Cr^{II}}$ 1.5	$\chi_{Mn^{II}}$ 1.4
$\chi_{V^{IV}}$ 1.65	$\chi_{Cr^{III}}$ 1.6	$\chi_{Mn^{III}}$ 1.6
χ_{V^V} ~1.6	$\chi_{Cr^{IV}}$ ~2.1	$\chi_{Mn^{IV}}$ ~2.3
χ_{Cu^I} 1.8	$\chi_{Fe^{II}}$ 1.65	$\chi_{Ti^{II}}$ 1.5
$\chi_{Cu^{II}}$ 2.0	$\chi_{Fe^{III}}$ 1.8	$\chi_{Ti^{III}}$ 1.9
$\chi_{Se^{II}}$ 1.65	$\chi_{Pb^{II}}$ 1.8	$\chi_{Sb^{III}}$ 1.8
$\chi_{Se^{IV}}$ 1.8	$\chi_{Pb^{IV}}$ 1.8	χ_{Sb^V} 2.1

El trabajo de Haissinsky, es el primero que aprecia que la electronegatividad de un elemento no es constante, sino que varía en función de sus diferentes estados de valencia.

El trabajo original de Pauling se restringió al cálculo de -- electronegatividad para átomos que forman moléculas diatómicas mediante -- enlaces sencillos. Haissinsky hace una extensión para metales capaces de formar moléculas poliatómicas con los halógenos, del tipo $M X_n$. Por consiguiente en base a la suposición que también fué hecha por Pauling, considera que la energía de unión promedio para cada uno de los enlaces formados es $1/n$ éximo de la energía de unión total o calor de formación de -- la molécula $M X_n$ a partir de sus elementos en el estado basal, y se encuentra que la Δ se expresa como:

$$\Delta = 1/n Q = 1/n (- \Delta H_f) \text{ ----- (2-4)}$$

donde:

$$\Delta = \bar{E} (M-X) - 1/2 (\bar{E} (M-M) + D(X-X)) \text{ ---- (2-5)}$$

$\bar{E} (M-X)$ = Energía de enlace promedio en esta molécula definida como ----
 $1/n$ éximo del calor de ruptura de MX_n en sus átomos en estado basal.

$\bar{E} (M-M)$ = Energía de enlace para una unión M-M enlace sencillo.

$D (X-X)$ = Energía de disociación en X_2

Debido a que para la mayoría de los elementos $\bar{E} (M-M)$ son desconocidos, los valores de Δ no pueden obtenerse a través de la ecuación -- 2-5, por lo que se hizo necesario emplear la ecuación 2-4.

Tal parece que Pauling al hacer la suposición de que $\Delta = (1/n)Q$ y no

emplearla para el cálculo de electronegatividad, preparó el uso de Q_f , en caso de que fuera necesario, relacionándolos al estado sólido de $M X_n$ en este método puramente "termoquímico"; posteriormente Haissinsky lo reconsideró argumentando que los valores de Q_f para el estado sólido preferentemente deberían ser empleados para la mayoría de haluros de metal y óxidos. Aunque el método es reconocidamente imperfecto (en relación a la -- definición de la energía de resonancia iónica de la ecuación 1.5), Pauling justifica su uso en base a que los términos que se desprecian, al hacer -- grandes mediciones se cancelan mutuamente. No obstante, se verificó, tal vez insuficientemente, que la mayoría de los valores de electronegatividad de Pauling se derivaron por el uso de este método imperfecto comparativamente.

Ahora bien, ya que los valores de $E(M-M)$ no se conocían, el -- cálculo por la ecuación 2-4, debería concordar con el que se debiera -- calcular por la ecuación 2-5; en esta última ecuación los datos era posible estimarlos: $\bar{D}(X-X)$ y $E(M-X)$, el término $E(M-X)$ se consideró igual a la energía promedio de disociación del enlace $\bar{D}(M-X)$.

Por consiguiente, si al aumentar la valencia del metal, aumenta la electronegatividad, entonces la energía de resonancia iónica debe disminuir y por consiguiente también la energía de disociación del enlace. A fin de ilustrar los razonamientos de Haissinsky presentamos el siguiente ejemplo.

VALENCIA DEL METAL	VALENCIA DEL HALOGENO	COMPUESTO FORMADO MHal _n	n	DIFERENCIA DE ELECTRONEGATIVIDAD
Sn ^x	Cl ⁻¹	SnCl ₂	2	$X_{Cl} - X_{Sn^x} = a$
Sn ^x	Cl ⁻¹	SnCl ₄	4	$X_{Cl} - X_{Sn^x} = b$

Si $X_{Cl} = \text{Constante}$

y $X_{Sn^x} > X_{Sn^y}$ (por suponer que la X aumenta al aumentar la valencia)

por consiguiente

$$\left(X_{Cl} - X_{Sn^x} \right) > \left(X_{Cl} - X_{Sn^y} \right)$$

es decir $a > b$

pero como

$$X_{Cl} - X_{Sn^x} = a = 0.208 \left(\Delta_{Sn^x} \right)^{1/2}$$

$$X_{Cl} - X_{Sn^y} = b = 0.208 \left(\Delta_{Sn^y} \right)^{1/2}$$

Si $a > b$ entonces $\left(\Delta_{Sn^x} \right)^{1/2} > \left(\Delta_{Sn^y} \right)^{1/2}$

y por lo tanto

$$\Delta_{Sn^x} > \Delta_{Sn^y}$$

Ahora bien

$$\Delta_{Sn^x} = \bar{D}_{Sn^x} (Sn-Cl) - 1/2 (E (Sn-Sn) + \bar{D}(Cl-Cl))$$

$$\Delta_{Sn^y} = \bar{D}_{Sn^y} (Sn-Cl) - 1/2 (E (Sn-Sn) + \bar{D}(Cl-Cl))$$

Haissinsky supuso que para ambos casos $\bar{E}(\text{Sn-Sn})$ era la misma a pesar del cambio de valencia y como además $\bar{D}(\text{Cl-Cl})$ tiene el mismo valor - para ambos, entonces al sustituirlas por sus valores respectivos en la --- desigualdad, el valor de $1/2 \{ \bar{E}(\text{Sn-Sn}) - \bar{D}(\text{Cl-Cl}) \}$ se calcula y solamente resulta

$$\bar{D}_{\text{Sn}^{2+}}(\text{Sn-Cl}) > \bar{D}_{\text{Sn}^{4+}}(\text{Sn-Cl})$$

Lo cual indica que la energía por medio de disociación del enlace $\bar{D}(\text{M-X})$ en el compuesto MX_n disminuirá cuando n aumenta (o sea aumentando la valencia de M).

Hay cierta evidencia en los razonamientos de Haissinsky ya que para SnCl_2 se encontró que $\bar{D}(\text{Sn-Cl})$ es de 91.3 Kcal/mole y para ---- SnCl_4 es de 76.7 Kcal/mole; para SnBr_2 $\bar{D}(\text{Sn-Br})$ es de 77.6 Kcal/mole y - para SnBr_4 es de 64.4 Kcal/mole; para ClF , $\bar{D}(\text{Cl-F})$ es de 60.4 Kcal/mole y para ClF_3 es de 41.4 Kcal/mole; para IF , $\bar{D}(\text{I-F})$ es de 66.3 Kcal/mole, para IF_3 62.2 Kcal/mole y para IF_5 es de 53.9 Kcal/mole. Datos encontrados por Slutsky & Bauer (44).

Estas tendencias en los valores de $\bar{D}(\text{M-X})$ fundamentarían la -- generalización de Haissinsky, en las que las "energías de resonancia iónica" calculadas, Δ , disminuirían al aumentar n en MX_n , si se supone que $\bar{E}(\text{M-M})$ es invariable con los cambios de valencia de M , lo cual es muy cuestionable. Sin embargo, el trabajo de Haissinsky no carece de mérito alguno.

HUGGINS - (42)

De los valores de electronegatividad asignados por Pauling a 33

elementos solo 14 fueron obtenidos a partir de las ecuaciones 1-6 y 1-5. Huggins realizó una re-evaluación de las X's de estos 14 elementos y 3 más. En base a una considerable cantidad de datos termoquímicos, calculó la electronegatividad del Hidrógeno y de los elementos de las familias IV, V, VI, VII, hasta el 5o. período. Da una discusión detallada de los valores de energía de unión con relación a las diferencias de X. Los valores obtenidos coinciden en su mayoría con los de Pauling dentro de un rango de + 0.1 unidades; las diferencias más grandes se encuentran en los valores del Ge, Sn, Sb, Te y I. Los datos de X obtenidos por Huggins comparados con los de Pauling son presentados en la Tabla 2-3.

T A B L A 2-3

	H	C	N	O	F	Si	P	S	Cl
Huggins	2.20	2.60	3.05	3.50	3.90	1.90	2.15	2.60	3.15
Pauling	2.1	2.5	3.0	3.5	4.0	1.8	2.1	2.5	3.0
Gordy	2.13	2.55	2.98	3.45	3.95	1.8	2.1	2.53	2.97
Sanderson		2.68	3.04	3.42	3.66	1.70	2.20	2.74	3.35
	Ge	As	Se	Br	Sn	Sb	Te	I	
Huggins	1.90	2.10	2.55	2.95	1.90	2.05	2.30	2.65	
Pauling	1.7	2.0	2.4	2.0	1.7	1.8	2.1	2.4	
Gordy	1.7	2.0	2.4	2.75	1.7	1.8	2.1	2.45	
Sanderson				3.22				2.89	

En los cálculos realizados por Huggins se emplea la ecuación 1-6 y se adopta una temperatura estandar de 25°C. Las contribuciones de energía de enlace no polar son calculadas inicialmente, de los datos de energía obtenibles para uniones entre átomos iguales. Para aquellos elementos en los que no hay datos, éstos se estimaron. Con la ayuda de los datos de energía de enlace no-polar y de la ecuación 1-6, las diferencias de electro

negatividad fueron calculadas, usando todos los datos apropiados de energías de enlace entre elementos diferentes. Aquellos valores de $E(A-A)$ en los cuales el valor de X_A cambiaba muy poco, fueron considerados como representativos del valor más adecuado de X_A . Asimismo, con el auxilio del artículo siguiente de Huggins (45) sobre la relación entre energía de unión y distancia interatómica, se determinó el valor más adecuado para X_A .

Aprovechando las aportaciones hechas por Haissinsky, Huggins y -- por Pauling, quien en 1960 hace una revisión de su escala (15), Allred (52) en 1961, mediante el empleo de datos termoquímicos más exactos realiza una re-evaluación de los datos de electronegatividad para 69 elementos. Los cálculos se basan en las relaciones establecidas por Pauling del postulado de aditividad de la media aritmética, de la relación de éste con la diferencia de electronegatividad y de la relación con el calor de formación (ecuaciones 1.5, 1.6 y 2.4 respectivamente).

En lugar de las energías de disociación del enlace, emplean las energías de unión promedio. A través de las ecuaciones 1-5 y 1-6 realizaron cálculos para los elementos de los grupos IV B, VB, VI B y VII B, en los cuales las energías de unión simple homotómicas son obtenibles. Todas las energías de unión, excepto $E(O-O)$ y $E(N-N)$, fueron obtenidas de los datos de entalpía para elementos y compuestos binarios teniendo un solo tipo de enlace para evitar el hacer la suposición de que la energía de la unión entre un par de elementos en particular tiene el mismo valor en diferentes compuestos. De esta forma unas cuantas energías de unión que pueden ser estimadas, incluyendo $E(C-S)$, no fueron usadas. Las energías de los enlaces P-P, As-As y --

Sb-Sb son consideradas como 1/6 de la energía de disociación, corregidas - al máximo, de las moléculas M_6 respectivas. $E(C-C)$ y $E(Sn-Sn)$ son tomadas como 1/2 de los calores de atomización del diamante y del estaño gris.

Los cálculos que involucran el uso de las ecuaciones 1-6 y 2-4 fueron hechas con los valores de la entalpía de formación de haluros, ΔH_f , en sus estados estandar a $198^\circ K$ partiendo de sus elementos también en sus condiciones estandar.

Los resultados obtenidos son presentados en las Tablas 2-4, 2-5, 2-6, 2-7 y 2-8.

En las Tablas 2-4 y 2-5, los valores de electronegatividad para los elementos a la izquierda fueron obtenidos considerando un valor promedio de electronegatividad del elemento unido químicamente ubicado en el renglón superior. Por la ecuación 1-5 se obtuvieron los valores encerrados en paréntesis y el resto por la ecuación 2-4. En la Tabla 2-5, los valores de electronegatividad para los halógenos en los compuestos con los metales, fueron calculados a partir de Δ y X_M (promedio) y de estos valores así obtenidos, se determinó una X promedio para los halógenos.

En la Tabla 2-6, se incluyen los valores promedio de electronegatividad de los elementos, además en el primer renglón (parte superior) - se presenta el No. de oxidación exhibido por los elementos en los compuestos.

Los valores de electronegatividad de algunos elementos relacio-

TABLA 2-4

	H	C	Si	Ge	Sn	Pb	N	P	As	Sb	Bi	O	S	Se	F	Cl	Br	I
H		(2-11)					(2-07)					(2-11)	(2-17)		(2-31)	(2-18)	(2-22)	(2-42)
C	(2-64)		(2-44)												2-44 (2-44)	2-56 (2-63)	(2-65)	
Si		(2-01)										(1-78)	(1-74)			1-87 (1-92)	1-93 (1-93)	2-08 (1-96)
Ge																1-97 (2-02)	2-02 (2-02)	2-08 (1-88)
Sn																1-96 (2-04)	1-92 (1-93)	
Pb															2-43	2-24		
N	(3-17)														(2-90)			
P												(2-19)			(2-22)	2-08 (2-19)	2-12 (2-20)	2-26
As												(2-22)			(2-21)	2-14 (2-19)	2-13 (2-13)	2-21 (2-16)
Sb												(2-16)				2-01 (2-04)	2-00 (1-95)	2-08 (1-99)
Bi																2-02		
O	(3-55)		(3-56)					(3-44)	(3-40)	(3-33)					(3-34)	(3-50) 2-38		
S	(2-61)		(2-74)															
Se																(2-55)		
F	(3-87)	4-09 (4-09)				3-88	(4-12)	(3-95)	(3-95)			(4-08)				(3-92)		
Cl	(3-18)	3-15 (3-08)	3-19 (3-14)	3-20 (3-15)	3-16 (3-08)	3-25		3-27 (3-16)	3-20 (3-15)	3-20 (3-17)	3-16	(3-10)	3-36	(3-16)	(3-22)			(3-04)
Br	(2-93)	(2-86)	2-92 (2-93)	2-95 (2-95)	2-99 (2-98)			3-02 (2-94)	3-00 (3-00)	3-00 (3-05)								
I	(2-44)		2-48 (2-60)	2-59 (2-69)				2-59	2-63 (2-68)	2-63 (2-72)						(2-78)	(2-70)	(2-91)

nados a otros estados de oxidación también fueron calculados, considerando un valor promedio y son presentados en la Tabla 2-7.

Finalmente, en la Tabla 2-7 se hace una comparación entre los valores de Δ obtenidos por las ecuaciones 1-5 y 2-4 para 18 uniones. La diferencia promedio entre estos dos valores de Δ para cada unión es de 1.9 Kcal, por lo que Allred concluye que los resultados obtenidos por estas -- ecuaciones son mutuamente consistentes.

Al igual que Pauling (15) encuentra una correlación entre las variaciones de los valores de electronegatividad de los elementos y el sistema periódico. Los valores de electronegatividad decrecen monotónicamente de los grupos, Li-Na-K-Rb-Bi, O-S-Se, F-Cl-Br-I. Sin embargo, encuentra alternaciones en los grupos B-Al-Ga-In-Tl y C-Si-Ge-Sn-Pb, las cuales considera explicables en términos de la contracción de los metales de --- transición y de la contracción de los lantánidos.

Sobre esta contracción, Allred ha publicado trabajos en los -- que bajo un enfoque electrostático fundamenta las alteraciones menciona-- das; por consiguiente el inciso C son analizados.

A pesar de ciertas diferencias entre los valores obtenidos por Pauling y aquellos obtenidos por Haissinsky y Allred, se apreció en general, una gran concordancia entre los mismos, lo cual ha venido a confir-- nar en cierto modo la validez de la relación establecida originalmente pa-- ra la determinación de la electronegatividad.

T A B L A 2-7

Mn ^{II}	2.18	Ni ^{II}	2.27	Ti ^{II}	1.62
Mg ^{II}	2.19	Na ^{II}	2.35	Sr ^{II}	1.80
Mg ^{II}	2.24	Fe ^{II}	1.96	Pb ^{II}	1.87

T A B L A 2-8

	(Eq. 1) (kcal)	(Eq. 2) (kcal)		(Eq. 1) (kcal)	(Eq. 2) (kcal)
CF ₄	54.7	54.5	SrBr ₂	24.0	24.3
CCl ₄	6.5	8.5	PCl ₄	21.8	27.0
SiCl ₄	35.5	29.2	PBr ₄	32.4	15.4
S-Br ₂	24.5	23.8	AsCl ₃	21.8	25.8
Si ₂	11.5	7.9	AsBr ₃	15.7	15.5
GeCl ₄	29.6	32.5	AsI ₃	5.7	4.6
GeBr ₄	20.5	20.4	SrCl ₂	29.0	30.4
GeI ₄	10.5	7.6	SrBr ₂	23.0	20.7
SrCl ₂	29.1	32.6	SrI ₂	10.0	7.7
			Average:	21.5	22.0

Es pertinente mencionar la existencia de cuatro trabajos, los -
cuales por carecer de bases teóricas y experimentales suficientemente con-
vincentes han sido considerados -años más tarde- como poco trascendentes
y aceptables en la opinión de otros investigadores (Pritchard & Skinner --
(51) y Batsanov (60)). Dichos trabajos fueron realizados por Daudel & Dau-
del (61), Bellugue & Daudel (62) ambos en 1946, Finemann (63) en 1950 y -
Finemann & Daignault (64) en 1959.

Daudel & Daudel hicieron modificaciones al método termoquímico
de Pauling. Consideran que los valores empíricos de Δ deberían ser rela-
cionados a la diferencia de electronegatividades no de átomos neutrales, -

sino más bien de átomos que ya llevan cargas formales parciales, las cuales surgen en virtud de la ionicidad en el enlace inherente a la diferencia de electronegatividad. Para una molécula binaria AB, reemplazan la ecuación 1-6 por:

$$(X_A^o - X_B^o) = 0.208 \sqrt{\Delta} + m(\zeta_A^+ + \zeta_B^-) \quad \text{--- (2-6)}$$

donde X_A^o , X_B^o son electronegatividades de átomos neutrales, m es el grado de carácter iónico en el enlace AB, y ζ_A^+ , ζ_B^- mide el cambio de electronegatividad en A y B cuando ellos adquieren una unidad positiva y una unidad negativa de carga formal, respectivamente.

La ventaja de las electronegatividades de átomos neutrales de Daudel es, según ellos mismos, que sirven como punto de partida del cual la distribución de carga y la "diferencia efectiva de X " puede ser determinada en una molécula poliatómica, por ejemplo AB_n . Empiezan calculando -- las distribuciones de carga apropiada a las electronegatividades X_A^o , X_B^o ; después la influencia de la ionicidad al cambiar estas electronegatividades del "átomo neutral" es determinada; y así en adelante, por un proceso iterativo, hasta que la convergencia de los valores es obtenida.

Aunque puede decirse que Daudel & Daudel han establecido un punto útil en sugerir que la X de un átomo es variable con respecto a los átomos a los cuales está unido, Pritchard & Skinner (51) consideran que es difícil aceptar que el método que proponen sea congruente. "En primer lugar ni las cantidades ζ , ni el grado de carácter iónico m , puede ser medido más -- que por formas muy incompletas. Pero tal vez la principal crítica es que -- la ecuación intenta añadir un refinamiento a un punto de partida (es decir

la ecuación de Pauling) el cual por sí mismo no es más que aproximado y empírico. (Pritchard & Skinner (51).)

Bellugue & Daudel intentan dar una escala extensiva de valores de X basadas en la modificación propuesta por Daudel & Daudel.

En los dos trabajos restantes, de Finemann (63) y Finemann & --- Daignault (64), se sugiere que el método termoquímico de Pauling (ecuación 1-6) puede aplicarse al cálculo de electronegatividades de grupos de átomos o radicales, únicamente reemplazando el átomo B por el radical R. Es necesario tener presente que la energía de uno de los enlaces covalentes en la forma $E(R-R)$, debe ser incluido en el cálculo. En algunos estudios esto es despreciado y se obtuvieron valores incorrectos. Sin embargo, la aporta--- ción principal de estos dos últimos trabajos es que señalan la posibilidad de calcular la electronegatividad de grupos de átomos o radicales, la cual fué analizada posteriormente por Pritchard & Skinner (51) quienes por tratamientos diferentes llegan a resultados más aceptables y que son analizados más adelante dentro de este mismo inciso.

Existen otros trabajos realizados por Mulliken (46) en 1935 y - por Warhurst (47), los cuales se restringen únicamente a tratar de dar bases teóricas a la escala que estableció Pauling mediante el postulado de aditi--- vidad empleando la media aritmética. El trabajo de Mulliken considera ade--- más las bases teóricas para la escala de electronegatividad postulada por el mismo, la cual se analiza en el inciso siguiente. Sin embargo debido a que en ambos trabajos no se mencionan nuevas relaciones de la electronega-

tividad con otras propiedades, sino que se concretan a justificar teóricamente las ya establecidas; en el Capítulo III, se analizarán sus aportaciones.

En virtud de que los trabajos siguientes no tan solo se relacionan a la media aritmética, sino también a la media geométrica, antes de -- continuar se analizará en qué consiste la media geométrica.

MEDIA GEOMETRICA.

Quando Pauling (34) emplea la media aritmética en el cálculo en las energías de resonancia iónica, encuentra que hay una concordancia aceptable entre los valores estimados y los valores experimentales. Sin embargo, cuando se intentó extender su uso a otro tipo de moléculas diatómicas con unión mono-electrónica, dicha media aritmética no dió resultados satisfactorios. Tal es el caso de los hidruros de los metales alcalinos, en -- los cuales los valores de Δ resultan negativos.

Los metales alcalinos forman moléculas dobles, M_2 , que están -- presentes en sus vapores en pequeña concentración. Las uniones en estas -- moléculas son covalentes, formadas por los electrones de valencia de los -- átomos, por ejemplo, el electrón 2s de cada átomo de Litio se usa en la -- formación de una unión en la molécula Li: Li. Debido a la gran extensión espacial de los orbitales y la pequeña energía ligante de los electrones -- de valencia, estas uniones en las moléculas de los metales alcalinos son -- débiles, con energías de unión entre 26.5 (en Li_2) y 10.7 Kcal/mol (en Cs_2).

En los cristales de los hidruros alcalinos, que tienen el ordenamiento del cloruro de sodio, el hidrógeno forma los aniones, H^- , y los álcalis los cationes. Por lo tanto, se puede esperar que las uniones en las moléculas gaseosas de los hidruros alcalinos haya algo de carácter iónico $M^+ H^-$, teniendo una energía de resonancia iónica y valores positivos de Δ . Sin embargo, se ve en la Tabla 2-9 que los valores de Δ son negativos.

Este resultado indica que el postulado de aditividad de las uniones covalentes normales no es válido para esas moléculas. Un tratamiento mecánico-cuántico de las uniones monoeléctricas, realizado por Pauling & Sherman, en 1937 (37), ha llegado a la conclusión de que el postulado de aditividad debe ser reemplazado por otro similar que comprenda la media geométrica de las energías de unión $D(A-A)$ y $D(B-B)$, (esto es, la raíz cuadrada de sus productos), en vez de la media aritmética.

T A B L A 2-9

	H-H	Li-Li	Na-Na	K-K	Hu-Rb	Cs-Cs
Energía de unión	104,2	26,5	-18,0	13,2	12,4	10,7
		Li-H	Na-H	K-H	Rb-H	Cs-H
Energía de unión		58,5	48,2	43,6	40	41,9
$\frac{1}{2}(D(M-H) + D(H-H))$		43,4	41,7	51,7	46,4	47,6
Δ		-6,9	-13,5	-15,1	-18	-15,6
$(D(M-H)D(H-H))^{1/2}$		52,8	48,4	47,7	44,0	45,4
Δ'		5,9	4,8	6,5	4	8,5

Este postulado de la media geométrica establece que la energía de unión covalente entre átomos A y B es igual a:

$$\{ D(A-A) D(B-B) \}^{1/2}$$

y que, en consecuencia, la cantidad Δ' definida así:

$$\Delta' = D(A-B) - \{ D(A-A) D(B-B) \}^{1/2} \quad (2-7)$$

debe ser siempre mayor o igual a 0. Con el nuevo postulado Δ' reemplaza a Δ como energía de resonancia de uniones asimétricas.

Si los valores de las energías de unión $D(A-A)$ y $D(B-B)$, no difieren mucho, hay una diferencia pequeña entre sus medidas aritmética y -- geométrica. Pero para los hidruros alcalinos, el nuevo postulado lleva a resultados muy diferentes de los dados en el primero, ya que la energía de unión de la molécula de Hidrógeno es mucho mayor que las de las moléculas alcalinas y, por lo tanto, las medias aritméticas y geométricas son distintas. En la Tabla 2-9, se ve que los valores de Δ' son positivos, tal como lo requiere el teorema fundamental de resonancia.

Sin embargo, el postulado de la media geométrica es más difícil de aplicar que el de aditividad, ya que los valores de Δ pueden obtenerse directamente a partir de los calores de reacción tal como se indica en la ecuación 2-2, mientras que para el cálculo de Δ' es necesario el conocimiento de los valores individuales de la energía de unión $D(A-A)$ y $D(B-B)$, los cuales son escasos en la literatura.

- LA ELECTRONEGATIVIDAD Y LA MEDIA GEOMETRICA -

Curiosamente aún cuando Pauling (37) establece en 1937 el postulado de la media geométrica, en las dos primeras ediciones de su libro (40) efectuadas en 1939 y 1940, no hace uso de este postulado en el cálculo de -- la diferencia de X , sino hasta 1960, año en que se realiza la tercera edición (15). En esta última, propone que la diferencia de electronegatividad

se puede determinar mediante la media aritmética (ecuación 1-6) y también por la media geométrica, para la cual establece la siguiente relación:

$$(X_A - X_B) = \sqrt{\frac{\Delta^T}{-30}} = 0.18 \sqrt{\Delta^T} \text{ ----- (2-8)}$$

donde ahora establece como unidad de conversión 30 Kcal/mol, a fin de obtener valores acordes a su escala anteriormente propuesta.

Las diferencias de electronegatividad ($X_A - X_B$) calculadas a partir de los valores que a cada elemento se le asigna en la escala que propuso Pauling, son presentados en la Tabla 2-10, así mismo, los valores de $0.18 \sqrt{\Delta^T}$ que de acuerdo a la ecuación 2-8 representan dicha diferencia en X de los elementos.

T A B L A 2-10

Unión	Δ^T	$0.18 \sqrt{\Delta^T}$	$X_A - X_B$	Unión	Δ^T	$0.18 \sqrt{\Delta^T}$	$X_A - X_B$
C-H	5.8	0.4	0.4	Si-S	7.8	0.6	0.7
Si-H	4.8	0.4	0.3	Si-F	96.0	1.7	2.2
N-H	30.1	1.0	0.9	Si-Cl	36.3	1.1	1.2
P-H	3.3	0.3	0.0	Si-Br	25.0	0.9	1.0
As-H	0.8	0.2	0.1	Si-I	11.8	0.6	0.7
O-H	41.8	1.2	1.4	Ge-Cl	30.8	1.2	1.2
S-H	8.3	0.6	0.4	N-F	27.0	0.9	1.0
Se-H	- 1.6	—	0.3	N-Cl	6.5	0.1	0.0
Te-H	- 1.0	—	0.0	I-Cl	24.5	0.9	0.9
H-F	72.9	1.5	1.9	P-Br	16.7	0.7	0.7
H-Cl	25.4	0.9	0.9	P-I	8.3	0.5	0.4
H-Br	18.2	0.8	0.7	As-F	77.0	1.6	2.0
H-I	10.1	0.6	0.4	As-Cl	25.8	0.9	1.0
C-Si	10.0	0.6	0.7	As-Br	18.0	0.8	0.8
C-N	13.2	0.7	0.5	As-I	5.5	0.5	0.5
C-O	31.5	1.0	1.0	O-F	6.3	0.5	0.5
C-S	- 2.4	—	0.0	O-Cl	4.6	0.4	0.5
C-P	53.2	1.3	1.5	S-Cl	3.3	0.4	0.5
C-Cl	9.1	0.5	0.5	S-Br	2.2	0.3	0.3
C-Br	4.0	0.4	0.3	Cl-P	14.5	0.7	1.0
C-I	2.9	0.3	0.0	Br-Cl	6.6	0.1	0.2
Si-O	50.7	1.3	1.7	I-Cl	4.5	0.4	0.5
				I-Br	1.7	0.3	0.3

Si la energía iónica extra $\Delta^i(A-B)$ fuera dada con exactitud por la ecuación:

$$\Delta(A-B) = 30(X_A - X_B)^2 \text{ ----- (2-9)}$$

y la energía de unión (en Kcal/mol) por la ecuación:

$$D(A-B) = \{ D(A-A) D(B-B) \}^{1/2} + 30(X_A - X_B)^2$$

los valores en las columnas encabezadas $0.18 \sqrt{\Delta}$ y $X_A - X_B$ serían iguales. Se ve que esto es aproximadamente cierto, siendo la desviación media entre ambas de 0.1 para 42 pares.

Solo tres de las 45 uniones dan valores negativos de Se-H, --- Te-H, y C-S. Al respecto Pauling escribe (15): "Estos valores negativos - pueden ser atribuidos en parte a desviaciones reales de nuestros postulados, que se supone tienen validez aproximada, y en parte, tal vez, a pequeños errores en los valores de la energía de unión".

Pauling encuentra que existe una relación congruente entre los valores de electronegatividad y el sistema periódico. El flúor y el oxígeno son los más electronegativos, siendo el flúor más electronegativo que el Oxígeno. Además el Nitrógeno y el Cloro tienen la misma electronegatividad, y también esto ocurre con el Carbono, Azufre y Iodo. Ver Tabla 2-11.

T A B L A 2-11			
H 2.1			
C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0
Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0
Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8
			I 2.5

En esta forma, Pauling proporciona un método más para la determinación de la diferencia de electronegatividad, o bien a partir de la diferencia de electronegatividad, se puede estimar la energía de resonancia iónica de aquellas moléculas en las que este valor es desconocido, por medio de:

- a) Δ ó Δ' (ec. 1-6b y ec. 2-9) para compuestos tipo AB y,
- b) por Δ ó Δ' y además $\Delta = (1/n)Q$ (ec.2-4) para compuestos del tipo AB_n .

- Δ Y/O Δ' Y SU RELACIÓN CON LA ELECTRONEGATIVIDAD DE ATOMOS O GRUPOS DE ATOMOS (RADICALES). -

En 1955, Pritchard & Skinner (51) al hacer una recopilación sobre los trabajos publicados acerca del concepto de electronegatividad, efectúan una re-evaluación de Δ y de la diferencia de electronegatividad (según las ecuaciones 1-6, 1-5, 2-3 y 2-4), para moléculas diatómicas y poliatómicas empleando los datos termoquímicos y espectroscópicos más actualizados de esa época. Los resultados obtenidos son presentados en las Tablas 2-12 y 2-13.

La Tabla 2-12 está restringida a moléculas diatómicas para las cuales cada una de las cantidades $D(A-B)$, $D(A-A)$ y $D(B-B)$ es observable directamente. Las energías de disociación citadas están referidas a la temperatura "estandar" de 25°C. La columna final de la tabla indica los valores de $(X_A - X_B)_P$ de la escala de Pauling. De la comparación de estas últimas con los valores obtenidos en la columna $0.208 \sqrt{\Delta}$, Pritchard & Skinner

TABLA 2-12

Enlace	$D(A-B)$	Δ	$0.208\sqrt{\Delta}$	$ x_A - x_B _p$
Li-H	38.5	-6.9	---	1.1
Na-H	48.2	-12.9	---	1.2
K-H	43.6	-14.6	---	1.3
Rb-H	39.6	-18.2	---	1.3
Cs-H	41.9	-15.6	---	1.4
F-H	135.0	64.2	1.67	1.9
Cl-H	103.1	22.1	0.98	0.9
Br-H	87.4	12.3	0.73	0.7
I-H	71.4	1.24	0.23	0.3
Li-F	136	104	2.12	3.0
Na-F	113	85	1.92	3.1
K-F	119	94	2.02	3.2
Rb-F	119.5	95	2.02	3.2
Cs-F	120	96	2.04	3.3
Cl-F	61.2	13.4	0.76	1.0
Br-F	$\begin{cases} 50.8 \\ 60.5 \end{cases}$	$\begin{cases} 9.0 \\ 18.7 \end{cases}$	$\begin{cases} 0.62 \\ 0.90 \end{cases}$	1.2
I-F	$\begin{cases} 46.3 \\ 66.8 \end{cases}$	$\begin{cases} 9.5 \\ 36.0 \end{cases}$	$\begin{cases} 0.64 \\ 1.14 \end{cases}$	1.6
Li-Cl	115	73	1.78	2.0
Na-Cl	98	60	1.61	2.1
K-Cl	102	67	1.70	2.2
Rb-Cl	102	67.3	1.71	2.2
Cs-Cl	101.7	67.4	1.71	2.3
Br-Cl	52.2	0.15	0.08	0.2
I-Cl	50.3	3.25	0.37	0.6
Li-Br	102	66	1.69	1.8
Na-Br	87	55	1.54	1.9
K-Br	91.4	62.2	1.64	2.0
Rb-Br	91	62.1	1.64	2.0
Cs-Br	91.4	63	1.65	2.1
I-Br	42.5	1.4	0.25	0.4
Li-I	78.5	47	1.43	1.4
Na-I	69.5	42.5	1.36	1.5
K-I	77.2	53	1.51	1.6
Rb-I	77.2	53.4	1.52	1.6
Cs-I	75.5	52.1	1.50	1.7

TABLA 2-13

Molécula	Enlace	E* (observada)	Δ	$0.208\sqrt{\Delta}$	$ x_A - x_B /p$
BH ₃	B-H	93.3	0.1	0.06	0.1
BF ₃	B-F	154.8	95.0	2.02	2.0
BCl ₃	B-Cl	108.5	38.4	1.29	1.0
BBr ₃	B-Br	90.2	26.1	1.06	0.8
B(CH ₃) ₃	B-CH ₃	89.0	5.2	0.47	0.5
B(OC ₂ H ₅) ₃	B-OC ₂ H ₅	119.3	62.2	1.64	1.5
B(N(CH ₃) ₂) ₃	B-N(CH ₃) ₂	104.3	(38)	(1.24)	1.0
AlCl ₃	Al-Cl	100.7	49.8	1.47	1.5
AlBr ₃	Al-Br	85.9	40.9	1.33	1.3
AlI ₃	Al-I	67.7	27.7	1.09	0.9
Al(CH ₃) ₃	Al-CH ₃	61.6	-3.0	----	1.0
CH ₄	C-H	99.5	4.6	0.45	0.4
CF ₄	C-F	116.1	54.6	1.54	1.5
CCl ₄	C-Cl	78.3	6.5	0.53	0.5
C(CH ₃) ₄	C-CH ₃	85.4	0	0	0
SiH ₄	Si-H	78.3	3.7	0.40	0.3
SiF ₄	Si-F	133.7	92.4	2.00	2.2
SiCl ₄	Si-Cl	87.9	36.4	1.25	1.2
SiBr ₄	Si-Br	70.5	25.0	1.04	1.0
SiI ₄	Si-I	51.4	10.8	0.68	0.6
Si(CH ₃) ₄	Si-CH ₃	72.3	7.1	0.55	0.7
Si(OC ₂ H ₅) ₄	Si-OC ₂ H ₅	91	53	1.51	1.7
GeCl ₄	Ge-Cl	81.8	30.5	1.15	1.3
GeBr ₄	Ge-Br	65.8	20.5	0.94	1.1
GeI ₄	Ge-I	50.4	10.1	0.56	0.8
SnCl ₄	Sn-Cl	76.7	30.3	1.14	1.3
SnBr ₄	Sn-Br	64.4	24.2	1.02	1.1
MnH ₃	M-H	93.4	22.0	0.98	0.9
NF ₃	N-F	65.4	27.3	1.09	1.0
NCl ₃	N-Cl	46.2	-2.2	----	0.0
N(CH ₃) ₃	N-CH ₃	71.3	9.3	0.64	0.5
PH ₃	P-H	76.4	0.4	0.13	0.0
PCl ₃	P-Cl	76.2	23.3	1.00	0.9
PBr ₃	P-Br	61.9	14.9	0.80	0.7
PI ₃	P-I	48.9	6.9	0.55	0.3
P(OC ₂ H ₅) ₃	P-OC ₂ H ₅	81.7	41.7	1.34	1.4
AsH ₃	As-H	58.7	-10.6	----	0.1
AsF ₃	As-F	111.7	75.7	1.81	2.0
AsCl ₃	As-Cl	73.0	26.8	1.08	1.0
AsBr ₃	As-Br	57.6	17.3	0.86	0.8
AsI ₃	As-I	42.6	7.3	0.56	0.4
As(OC ₂ H ₅) ₃	As-OC ₂ H ₅	64.5	31.2	1.16	1.5
SbCl ₃	Sb-Cl	74.3	29.1	1.12	1.2
SbBr ₃	Sb-Br	61.3	22.0	0.98	1.0
OH ₂	O-H	110.5	41.9	1.35	1.4
OF ₂	O-F	45.5	10.2	0.66	0.5
OCl ₂	O-Cl	49.4	3.9	0.41	0.5
O(CH ₃) ₂	O-CH ₃	84.2	25.0	1.04	1.0

no se manifiesta muy convencidos de la validez empírica del método de Pauling, a pesar de ciertas concordancias satisfactorias en los ioduros alcalinos y en los ácidos clorhídrico bromhídrico y iodhídrico, y a pesar de - que no consideran en estas comparaciones a los hidruros alcalinos, en los cuales ya tenían conocimiento de que el método falla. Sin embargo en la - Tabla 2-13 (para molécula poliatómica) consideran que el peso de la evidencia empírica favorece a los planteamientos expresados por Pauling.

En el trabajo mencionado de Pritchard & Skinner, además efectúan una recopilación adecuada de métodos de determinación de la electronegatividad de grupos de átomos o radicales, y al mismo tiempo calculan electronegatividades para ciertos grupos de átomos o radicales. A continuación se presentan los puntos que al respecto contiene el citado trabajo.

Como un aspecto curioso e importante señalan que el concepto de electronegatividad antes de Pauling, surgió originalmente de un intento por comprender el mecanismo de un número de reacciones simples en química orgánica, y bajo este contexto, fué natural asignar la cualidad de electronegatividad a grupos y radicales mejor que a átomos individuales. Sin embargo, a partir del establecimiento de una escala de electronegatividad para átomos, la tendencia ha sido discutir el problema de radicales en términos -- que lo constituyen más bien que como entidades individuales.

Una satisfactoria escala cualitativa de electronegatividad para radicales puede ser establecida a partir de una comparación de las reactividades de moléculas conteniendo los radicales en cuestión, o de las reac-

tividades relativas de los radicales dentro de una molécula particular. Por ejemplo, la variación de constantes de ionización de ácidos benzoicos para sustituidos puede ser adjudicada a la variación en electronegatividad del sustituyente; o también, el curso de los dos radicales R y R' en la reacción:



puede ser discutido en términos de electronegatividades relativas de R y R'. Ante estas posibilidades, Pitchard & Skinner adoptan dos criterios para conceder validez a la comparación cualitativa de electronegatividad de radicales, los cuales son:

- 1) El método debe involucrar una técnica capaz de tener un alto grado de precisión cuantitativa y de conducir a resultados reproducibles sin mucha diferencia.
- 2) Debe ser capaz de verificarse internamente y ser completamente auto-consistente.

Quando se aplicaron a los datos experimentales obtenibles, se encontró que estos dos requerimientos son extremadamente rigurosos y eliminan todos los métodos excepto aquellos basados en la fisión hidrolítica de alquilos metálicos tales como:



En estas reacciones el más electronegativo de los dos radicales cambia predominante a hidrocarburo como RH, mientras que el menos electronegativo permanece unido al átomo de metal. La validez de este método ha sido cuestionado por Adkins (53) basado en que no hay equilibrio entre los productos y por lo tanto la relación de las cantidades de productos no es una medida de la diferencia de electronegatividad entre R y R' sino que es tan solo una medida de las velocidades relativas de dos reacciones competitivas. Sin embargo, la posición fué defendida convincentemente por Kharasch Reinmuth & Mayo (54); postularon que en éter y en solventes similares, las moléculas de alquilo de mercurio son ionizadas débilmente en la siguiente forma:



y que cuando R es considerablemente más electronegativo que R', las concentraciones de RHg^+ y R'^- son despreciables, considerando que para el resultado cuantitativo prácticamente hay un conjunto sencillo de productos de la reacción el cual es obtenido por la adición de ácido clorhídrico; cuando R y R' difieren ligeramente en electronegatividad, habrá un equilibrio de ionización doble, como se muestra en la ecuación 2-13, el cual sin embargo, se desplazará definitivamente a la derecha si R es el más electronegativo, llegando así a la preponderancia de RH cuando se adiciona ácido clorhídrico.

El método, el cual fué usado inicialmente por Kharasch & Marker (55), está limitado en su uso a radicales saturados o aromáticos, pero aún así una escala cualitativa con aproximadamente 50 radicales ha sido establecida (194 - 202).

La escala es mostrada en la Tabla 2-14, encabezada por el radical más electronegativo; los radicales del lado derecho son aquellos cuyas posiciones son conocidas únicamente con respecto a otros radicales determinados y aún no pueden ser ubicados en la secuencia principal.

T A B L A 2-14

1.- Cyanide	a. Mesityl	1>x>6
2.- <i>o</i> -Thenyl	b. <i>p</i> -Hydroxyphenyl	x>4
3.- <i>p</i> -Anisyl	b. <i>p</i> -Aminophenyl	
4.- <i>o</i> -Anisyl	c. <i>B</i> -Naphthyl	5>x
5.- <i>o</i> -Naphthyl	d. <i>p</i> -Diphenyl	x>8
6.- <i>d</i> -Tolyl	e. <i>p</i> -Fluorophenyl	x>8
7.- <i>p</i> -Tolyl	f. (CH ₃) ₂ SiCH ₃	8>x>13
8.- Phenyl	g. <i>o</i> -bromophenyl	9>x
m-Fluorophenyl	h. <i>m</i> -Bromophenyl	9>x
9.- <i>p</i> -Chlorophenyl	i. <i>p</i> -CF ₃ -Phenyl	11>x
<i>p</i> -Bromophenyl	j. <i>o,m'</i> -Dichlorophenyl	11>x>18
10.- <i>o</i> -Chlorophenyl	k. Isopropyl	15>x>18
11.- <i>m</i> -Chlorophenyl	l. 2-Methylbutyl-(4)	
12.- <i>o,o'</i> -Dichlorophenyl	m. <i>sec</i> -Butyl	16>x
13.- Methyl	n. 2,2'-Dimethylbutyl-(3)	1>x
14.- Ethyl	o. Cyclohexyl	18>x
15.- <i>n</i> -Propyl	p. <i>n</i> -Hexadecyl	
<i>n</i> -Butyl	q. <i>o</i> -Chlorobenzyl	10>x
<i>n</i> -Hexyl	r. <i>m</i> -Chlorobenzyl	
16.- 2,2'-Dimethylbutyl-(4)	s. <i>p</i> -Chlorobenzyl	
2,2'-Dimethylpentyl-(5)	t. <i>p,m</i> -Phenylethyl	18>x
17.- <i>n</i> -Heptyl	u. Vinyl *	x>7
18.- Benzyl	v. <i>B</i> -Methylvinyl *	x>q
19.- <i>tert</i> -Butyl	w. <i>B</i> -Phenylvinyl *	x>r
Neopentyl	x. Phenylethynyl *	x>s
20.- Diphenylmethyl	y. Isopropyl *	16>x>18
21.- Triphenylmethyl	z. Allyl *	x = 18

En relación a esta estimación cualitativa de las electronegatividades de radicales, surge la duda ¿hasta qué límite los métodos empleados para la determinación cuantitativa de electronegatividades de átomos - puede ser utilizados para los radicales y de los resultados que se obtengan se confirme la secuencia mostrada en la Tabla 2-14?

En base a las observaciones hechas inicialmente por Pritchard & Skinner, respecto a la determinación de la electronegatividad de radicales, es sorprendente que el uso de momentos dipolo, sugerido por H.C. Brown (56) parece ofrecer el panorama más alentador. Expresando el momento del enlace C-Cl, en RCl como el vector suma ($\nu_{RC1} - \nu_{RH}$), mostró que existía una -- gran correlación entre los momentos de enlace y las electronegatividades de los radicales derivados de la ecuación 2-11; de hecho, no encontró discrepancias. Las electronegatividades (por el Método de Brown) de un número de radicales los cuales no pueden ser estudiados por el método de Kharasch han sido incluidos en la Tabla 2-14 (estos son señalados por medio de un asterisco).

Se podría esperar que de la aplicación del método de Pauling -- pudieran ser derivados valores de electronegatividad absolutos, pero aquí las perspectivas no son alentadoras. Suficientes datos termoquímicos son obtenibles para hacer un estudio detallado de los valores de Δ para un número de haluros orgánicos, los cuales tomaron en cuenta Pritchard & Skinner (51). Estos datos son presentados en la Tabla 2-15

TABLA 2-15

R	X = F	Cl	Br	I	H	R	X = F	Cl	Br	I	H
H	64.2	22.1	12.3	1.2	0.0	CH ₂ CH ₂ CH ₂	--	11.1	2.4	-6.8	4.8
CH ₃ CO	65.4	20.2	11.4	0.3	0.9	CH ₂ =CHCH ₂	--	9.8	2.0	-4.2	5.5
C ₆ H ₅ CO	----	18.0	7.5	-2.2	(0.3)	CH ₃	--	9.5	2.2	-7.0	7.8
(CH ₃) ₂ C	----	16.0	7.6	-3.3	4.4	C ₆ H ₅	48	8.8	(1.8)	(-7.4)	1.5
(CH ₃) ₂ CH	----	14.9	6.3	-3.4	3.0	CN	--	5.2	2.8	-8.2	5.6
C ₂ H ₅	----	11.6	3.9	-5.0	5.2						

En todos los casos el comportamiento de los valores para los haluros siguen muy cerca la secuencia de los haluros de Hidrógeno salvo que un término de corrección, característico del radical particular R, tiene que ser aplicado; éste término de corrección presumiblemente tiene su origen en las cantidades que diferencian la conjugación o hiperconjugación, o las interacciones no enlazantes, en las moléculas correspondientes de R₂ y R_X. Las variaciones de Δ en los haluros son regulares. Sin embargo, los hidruros presentan una imagen completamente diferente, para los valores de Δ de moléculas RH parecen no tener relación alguna de aquella observada en las moléculas de haluros. Los hidruros son invariablemente más estables - que pueden ser expresados en términos de electronegatividad, posiblemente a causa de los efectos de hiperconjugación.

Un caso favorable aplicando el método de Pauling, es proporcionado por los alquilo de mercurio y los haluros mercurícos de alquilo. Aquí los dos grupos son separados por una distancia considerable y las interacciones no enlazantes son pequeños probablemente; ya sea que la haya o no, cualquier conjugación significativa a través de los orbitales vacantes 6p del mercurio no es conocida. Experimentalmente se encontró que D(R-HgX),

donde X es un halógeno, es mayor que $D(R-HgR)$ por una cantidad la cual se relaciona bien con las electronegatividades de ambos R y X, de tal modo que para la mayor diferencia entre las electronegatividades de R y X la diferencia $D(R-HgX) - D(R-HgR)$ también es la mayor. Por analogía con -----
 $A_2 + B_2 \rightarrow 2AB$, podemos escribir para la reacción de redistribución la fase gaseosa:



donde: $\Delta = 23.06 (X_X - X_R) (X_{XHg} - X_{RHg}) \quad \text{-----} \quad (2-15)$

Graficando los valores observados de Δ vs. X_X se obtienen una serie de líneas rectas paralelas de pendiente $0.325 \cdot 23.06$; esto significa que la cantidad $(X_{XHg} - X_{RHg})$ puede ser tomada efectivamente como una constante, 0.325, por consiguiente fué sencillo, para Pritchard & Skinner, calcular los valores de X que son presentados en la Tabla 2-16. Para estos cálculos usaron los datos termo químicos obtenidos anteriormente por Pritchard (57) y los valores de $X_{Cl} = 3.00$, $X_{Br} = 2.76$, y $X_I = 2.56$.

En virtud de las incertidumbres que están presentes en los datos, térmicos (algunos calores de vaporización no son suficientes bien conocidos), la consistencia de los valores de X es satisfactoria.

T A B L A 2-16

Alkyls de mercurio	R e a c t i v o s			Valor medio De X_R
	HgCl ₂	HgBr ₂	HgI ₂	
Hg(α -thienyl) ₂	2.73	2.74	----	2.73
Hg(C ₂ H ₅) ₂	2.33	2.36	2.46	2.38
Hg(CH ₃) ₂	2.12	2.13	2.13	2.13
Hg(C ₂ H ₅) ₂	2.03	2.07	2.20	2.10
Hg(α -C ₃ H ₇) ₂	2.07	2.09	2.20	2.12
Hg(iso-C ₃ H ₇) ₂	2.00	1.90	2.01	1.97

Pritchard & Skinner consideran que la validez o no de estos valores de electronegatividad de grupos, en relación a las mismas bases en que obtienen electronegatividades para átomos, sería objeto de otra investigación.

Sin embargo, hacen una breve estimación que indica la consistencia del método empleado: "El valor de electronegatividad para un átomo de carbón aislado con hibridación sp^3 es 2.63, y puede parecer, por comparación, que los valores en la Tabla (Tabla 2-16 de este trabajo) son todos muy bajos. Pero la secuencia de variación en ellos siguen el orden dado por Kharasch, y los valores altos comparativamente en el caso de los dos radicales aromáticas son consistentes con el hecho de que aquí los orbitales sp^2 son empleados en el enlace".

R. F. BROWN.

Años más tarde R. F. Brown (56), en 1961, presenta un trabajo en el cual propone una modificación en el cálculo de las energías de disociación de los compuestos y a su vez reevalúa la electronegatividad de cinco elementos considerando la modificación mencionada.

Brown considera que tanto los tratamientos de Pauling, Haisinsky y Huggins sobre las energías de disociación son inadecuadas debido a -- que no toman en cuenta las contribuciones debidas a las repulsiones de los electrones no enlazantes. Al hacer correcciones de las energías de disociación experimentales para una serie de moléculas diatómicas por la inter

acción no-enlazantes y usando el método de Pauling para calcular un conjunto de diferencias de electronegatividad obtuvo un conjunto de electronegatividades reevaluadas. Propone además el establecimiento de una nueva escala de electronegatividad basada en la energía de ionización del hidrógeno.

A fin de calcular las contribuciones debidas a la repulsión establece que la energía de repulsión es:

$$R_{AB} = D_{AB} A/r_{AB}^n \text{ ----- (2-16)}$$

donde A = constante.

D_{AB} = energía experimental de disociación de la sustancia AB

r_{AB} = distancia inter atómica

n = exponente análogo al exponente de Born (que se usa para expresar las energías de repulsión en las energías de cristales).

n se calcula por:

$$n = n_{AB} = 2 + \sqrt{Z_A + Z_B} + \sqrt{Z_A - Z_B}; Z_A > Z_B \text{ (2-17)}$$

donde Z = número atómico.

Por otra parte, si se considera que D es positivo y R negativo y si N es la energía normal del enlace, establece que se puede definir la relación siguiente:

$$D_{AB} = N_{AB} + R_{AB} \text{ ----- (2-18)}$$

En este modo la energía normal del enlace N se puede considerar como aquella que podría ser calculada de las formas canónicas covalente y iónica, todos los otros efectos fueron eliminados. Si se consideran dichos

efectos, tales como repulsión de no-enlazantes (R), Híbridaación (H), conjugación (C), etc., entonces:

$$D = N + R + H + C + \dots$$

Sin embargo como en su trabajo analiza solamente moléculas diatómicas, únicamente toma en cuenta R, despreciando los demás términos.

Para simplicidad en sus cálculos, define además:

$$\rho_{AB} = (N/D)_{AB} = \left[\frac{D-R}{D} \right]_{AB} = 1 - (R/D)_{AB} \quad (2-19)$$

$$(\rho - 1)_{AB} = - (R/D)_{AB} \quad (2-20)$$

A continuación, introduce una innovación que califica como re-definición de la Δ' de Pauling. En lugar de las energías experimentales de disociación D en el cálculo de la media geométrica, propone el uso de las energías de enlace normales N, a través de:

$$\begin{aligned} \Delta'_{AB} &= N_{AB} - \sqrt{N_{AA} N_{BB}} \\ &= \rho_{AB} D_{AB} - \sqrt{\rho_{AA} \rho_{BB} D_{AA} D_{BB}} \quad (2-21) \end{aligned}$$

Debido a que Pauling relacionó la raíz cuadrada de Δ' a la diferencia de electronegatividad entre dos elementos, y como además Coulson -- (2B), señaló que cuando las electronegatividades de una serie de elementos que siguen el orden $X_A > X_B > X_C$, la raíz cuadrada de Δ' es aproximadamente aditiva, es decir:

$$\sqrt{\Delta'_{AC}} = \sqrt{\Delta'_{AB}} + \sqrt{\Delta'_{BC}} \quad (2-22)$$

Brown emplea la ec. 2-21 como relación auxiliar que le permite calcular la Δ' que propone, y en base a los valores que obtiene calcula valores de electronegatividad.

Para obtener el valor de Δ'_{AB} efectúa iteraciones bajo el siguiente orden:

1. Por la ec. 2-17 calcula: n_{AB}
2. Con r_{AB} y n_{AB} calcula: r_{AB}^n
3. De la ec. 2-16 despeja: $-(R/D)_{AB} = \frac{A}{r_{AB}^n}$
y de la ec. 2-20 observa que $(p-1)_{AB} = -(R/D)_{AB}$
 $(p-1)_{AB} = \frac{A}{r_{AB}^n}$ ----- (2-23)

Luego:

$$P_{AB} = \frac{A}{r_{AB}^n} \text{ ----- (2-24)}$$

4. Con r_{AB}^n y suponiendo un valor de A calcula P_{AB}
5. Empleando los pasos 1,2,3 y 4 calcula P_{AA} y P_{BB}
6. Con los datos obtenidos de P_{AB} , P_{AA} y P_{BB} y los datos experimentales de D_{AB} , D_{AA} y D_{BB} calcula Δ'_{AB} por la ecuación 2-21.
7. Mediante los pasos anteriores calcula Δ'_{BC} y Δ'_{AC}
8. Con Δ'_{AC} , Δ'_{AB} y Δ'_{BC} verifica si se cumple la ecuación 2-22 $\sqrt{\Delta'_{AC}} = \sqrt{\Delta'_{AB}} + \sqrt{\Delta'_{BC}}$
9. En caso de que se cumpla el paso 8, entonces el valor supuesto de A es correcto.
- En caso de no cumplirse, entonces se selecciona otro va-

lor de A y se efectúan los 9 pasos señalados hasta obtener - por iteraciones el valor adecuado de A.

En la Tabla 2-17 se presentan los resultados obtenidos para --- n_{AB} y $(p - 1)_{AB}$ con un valor de $A = 1,9741$.

T A B L A 2-17

M	N	O	P	Q
FF	6.243	1.418	8.852	0.223000
FC1	9.927	1.628	126.31	0.015629
FBr	13.732	1.759	2334.0	0.000846
F1	16.507	1.915	45482	0.000043
C1C1	7.831	1.988	217.24	0.009087
C1Br	13.454	2.138	27533	0.000072
C11	16.367	2.324	986500	0.000002
BrBr	10.367	2.283	5206.3	0.000379
Br1	15.623	2.478	1,436,100	0.000001
11	12.296	2.667	172760	0.000011

M: Compuesto AB

N: n_{AB}

O: r_{AB}, A

P: r_{AB}

Q: $(p - 1)_{AB} = -(R/D)_{AB}$

En el caso de los haluros de Hidrógeno, en los que se usó $D_{HH} = N_{HH}$ y $D_{HX} = N_{HX}$, se encontraron ciertas discrepancias. Brown considera que esto significa que una estimación de error necesario debe ser hecho para la mayoría de los valores de $\sqrt{\Delta}_{AB}$. Para tal efecto, invirtió el procedimiento y los valores de las energías de disociación necesarias para obte

ner discrepancias en la aplicación de la ecuación 2-22 fueron calculadas - suponiendo que los valores de D_{AB} de todos los elementos (excepto el hidrógeno) y compuestos estaban sujetos a errores experimentales del orden de - 0.4 Kcal. Lo anterior fué hecho suponiendo que el error experimental δ en D_{FF} es de 0.2 Kcal, y por lo tanto $D_{FF}^* = 38.006$ Kcal. en lugar de ---- $D_{FF} = 37.006$ usando el resto de valores de D_{AB} tal como fueron obtenidos experimentalmente, los valores de δ ó discrepancias son calculados para -- los 3 compuestos Flúor con los otros halógenos a través de la ecuación 2-22. A continuación lo hace con el cloro para el cual $D_{ClCl}^* = 58.084$ en lugar de $D_{ClCl} = 57.884$, considerando $D_{FF} = 37.806$ Kcal., y conservando los otros valores de D_{AB} tal como fueron obtenidos experimentalmente. Luego los valores de δ para los 3 compuestos de cloro con los halógenos son calculados. Lo mismo se hace para los valores de D de Br Br y I-I y finalmente cada haluro de hidrógeno es incrementado en 0.2 Kcal/mol y los valores de δ determinado para los compuestos de inter-halógeno correspondiente. Los resultados obtenidos son recopilados en la Tabla 2-18, en los cuales encontró que al asignar valores de δ a los valores de D_{AB} para los halógenos y los haluros de hidrógeno y calculando los valores de δ para los compuestos de inter-halógeno, el más grande valor de δ fué de 0.45 para FI. Puesto que una precisión superior a 0.4 Kcal. raramente es requerida para las determinaciones de D_{AB} , Brown considera que la concordancia es excelente bajo el propósito de obtener un conjunto consistente de diferencias proporcionales a las diferencias en electronegatividad, particularmente a $\sqrt{\Delta_{AB}^*}$.

Con este conjunto de valores de $\sqrt{\Delta^*}$, considera que si Pauling - arbitrariamente estableció $\sqrt{\Delta_{F_2}^*}$ y lo relacionó a la diferencia de elec--

tronegatividad, entonces propone una escala donde Δ' sea dividido entre la energía de ionización del átomo de hidrógeno antes de efectuar la raíz cuadrada. Justifica su propuesta, suponiendo que la diferencia en electronegatividades se vuelve igual a la carga q_{AB} y por consiguiente:

$$X_B - X_A = q_{AB}/q_H = \sqrt{\Delta'}/I_H = 0.5645 \sqrt{\Delta'} \quad \text{--- (2-25)}$$

donde q_H = carga del hidrógeno.

I_H = energía de ionización del hidrógeno.

Trata de demostrar que numéricamente y dimensionalmente es consistente su propuesta, por lo que presenta lo siguiente:

elevando al cuadrado la ec. 2-25 se obtiene

$$q_{AB}^2 / q_H^2 = \Delta' / I_H$$

pero como $I_H = - e^2 q_H^2 / 2r_H = 313.85 \text{ Kcal}$.

sustituyendo I_H se obtiene

$$q_{AB}^2 / q_H^2 = - 2 \Delta' r_H / e^2 q_H^2$$

$$\text{de donde } \Delta' = - e^2 q_{AB}^2 / 2r_H$$

lo cual corresponde a la energía necesaria para separar a una distancia in finita las cargas q_{AB} y $-q_{AB}$ desde un centro común de densidad pero a un radio covalente al radio de Bohr, $r_H = 0.5292 \text{ \AA}$. De aquí que, la división de Δ' entre I_H es una forma de comparar X_{AB} y X_H bajo condiciones idénticas. Puesto que q_H es la carga electrónica, con valor 1, la relación q_{AB}/q_H es numéricamente igual a la carga, q_{AB} , en un átomo en el enlace - pero adimensionalmente Brown considera que en consecuencia, la ec. 2-25 -- representa una normalización de las diferencias de electronegatividad tales que, si el origen de la escala es escogido apropiadamente, ningún valor de

X excederá la unidad.

En la Tabla 2-18 se presentan comparativamente los valores de electronegatividad para 5 elementos obtenidos por Pauling, Huggins, Mulliken y Moffitt, y Brown. En las columnas 2, 3, 4 y 5 los resultados son expresados a la escala convencional de Pauling, para lo cual Brown multiplicó los valores que obtuvo por 4.05119 a fin de obtener $X_F = 4.00$. En las columnas restantes se presentan los valores basados en la escala de Brown, para lo cual los valores de las columnas 2, 3 y 4 Brown las multiplicó por un factor de conversión tal que de cada una se obtuviese $X_H = 0.5287$

T A B L A 2-18

	Pauling	Huggins	M y M	Brown	Pauling	Huggins	M y M	Brown
F	4.0	3.90	3.91	4.000	1.01	0.94	0.907	0.9872
Cl	3.0	3.15	3.00	3.285	0.76	0.76	0.696	0.8107
Br	2.8	2.95	2.76	3.129	0.70	0.71	0.640	0.7722
I	2.5	2.65	2.56	2.844	0.63	0.64	0.594	0.7018
H	2.1	2.20	2.28	2.142	0.53	0.63	0.529	0.5287

En 1864, Constantínides (59) aplicó un procedimiento similar -- para obtener electronegatividades de grupos, sin embargo, los datos termoquímicos obtenibles son limitados.

Constantínides sugiere que:

$$X_R = X_H \pm 0.183 (D(R-H) - D(R-R) D(H-H)^{1/2})^{1/2} \quad (2-26)$$

donde la media geométrica aproximada ha sido adoptada.

Dobrotin (65, 66) en 1964/65, calcula los valores de diferencia de electronegatividad para los compuestos de las tierras raras, empleando las electronegatividades de grupos de átomos o radicales evitando mediante estos procedimientos empíricos el que tengan que desarrollarse tratamientos teóricos que consideren el tipo y grado de hibridación de los átomos - (los cuales no son completamente aceptables a priori, salvo el caso del -- carbón) que necesariamente están relacionados a la electronegatividad de - los átomos.

En 1966, Batsanov (67) efectúa cálculos para determinar las --- electronegatividades de átomos polivalentes o radicales libres, por méto-- dos termoquímicos proponiendo la siguiente relación:

$$\Delta x_{A^*-B}^2 = \Delta x_{A-B}^2 + 0.433 ((E_{A^*-B} - E_{A-B}) + 1/2(E_{A-A} - E_{A^*-A^*})) \quad (2-27)$$

la cual, según el autor, puede ser derivada fácilmente de la ecuación básica de Pauling para una molécula normal y un radical libre. Los resultados de estos cálculos son presentados en la Tabla 2-19 la cual incluye una comparación de las electronegatividades de metales en el estado covalente empleados en los cálculos, dicha tabla muestra que las diferencias entre las electronegatividades decrecen en la formación de radicales libres.

Batsanov atribuye este descenso a razones físicas consistentes en el efecto de los electrones libres sobre las energías de enlace.

Así la presencia de un par electrónico libre disminuye la electronegatividad del átomo como consecuencia de la repulsión entre este par y los electrones de valencia (tal es el caso de los elementos del Grupo III);

un electrón aislado tiene un efecto dual, por una parte repele a los electrones de valencia y por lo tanto disminuye la electronegatividad y por otra aumenta la contribución a la energía de enlace debida al apareamiento del electrón. Evidentemente el efecto de repulsión del electrón libre predominará en átomos pequeños (Berilio por ejemplo) y gradualmente disminuirá con el aumento de las distancias interatómicas (magnesio, etc.); la interacción spin-spin no depende de la longitud del enlace y por lo tanto empieza predominar en átomos grandes (Calcio, Estroncio y Bario).

T A B L A 2-19

Átomo	X_{A^*}	X_A	Átomo	X_{A^*}	X_A
Be	1.3	1.5	B	1.6	2.0
Mg	1.2	1.2	Al	1.3	1.5
Ca	1.2	1.0	Ga	1.2	1.6
Sr	1.2	1.0	In	1.2	1.7
Ba	1.2	0.9			
Zn	1.5	1.6			
Cd	1.5	1.7			

Batsanov al estudiar en particular el átomo de carbón encuentra una dependencia de la electronegatividad a la multiplicidad del enlace.

Por cálculos aproximados mostró (68) que la electronegatividad del carbón disminuye en la dirección de la multiplicidad del enlace ---- ($X_{C=}$ =2.1, $X_{C\equiv}$ =2.0), aumentando en la dirección opuesta ($X_{>C-}$ = 2.9, $X_{=C-}$ =3.6).



Al calcular la electronegatividad promedio del átomo de carbón se obtiene $X = 2.5$ para el carbón etilénico y $X = 2.4$ para el carbón acetilénico. De este modo, en la formación de un enlace múltiple, la capacidad del átomo para atraer a los electrones de valencia cambia.

En 1968, Wells (69) realiza un estudio sobre electronegatividades de grupos, y en la parte que dedican a la determinación por métodos termoquímicos propone las siguientes relaciones:

$$\Delta_{RH}^{1/2} = \left[D(R-H) - \{D(R-R) D(H-H)\}^{1/2} \right]^{1/2} \text{-----(2-28)}$$

$$\Delta_{RCH_3}^{1/2} = \left[D(R-CH_3) - \{D(R-R) D(H_3C-CH_3)\}^{1/2} \right]^{1/2} \text{---(2-29)}$$

Para $R = F, OH, Cl, Br$ y I , estas dos cantidades están relacionadas linealmente con una pendiente esencialmente unitaria, aunque hay pequeñas desviaciones en las intersecciones correspondientes a $R=H$ y CH_3 , y algunas desviaciones mayores cuando $R=NH_2, SH$ y CN .

Usando los valores de Pauling por F, Cl, Br, I y H , se encontró que:

$$X_R = 0.36 \Delta_{RH}^{1/2} + 1.55 \text{ para } X_R > 2 \text{----- (2-30)}$$

$$X_R = 0.385 \Delta_{RCH_3}^{1/2} + 1.15 \text{ para } X_R > 2.5 \text{----- (2-31)}$$

La relación 2-30 es lineal entre los valores de X_F y X_I , pero enseguida la pendiente es casi cero igualmente la relación 2-31 tiene una región lineal entre los valores de X_F y X_{Br} y después es paralela a la re-

lación 2-30, con pendiente casi cero.

Estas observaciones sugieren a Wells que el método termoquímico es de validez dudosa; no obstante, las electronegatividades de grupos las obtuvo en esta forma y las compara con los valores reportados por Yingst (70) quien se basó únicamente en las aproximaciones que da la media aritmética. En la Tabla 2-20 se incluyen estos dos tipos de valores y además -- los valores calculados bajo el método Mc Daniel & Yingst (71).

T A B L A 2-20

Grupo	x_C^a	x_Y^b	x_{HY}	Grupo	x_{HY}
OH	3.5	3.53	3.6	OC ₆ H ₅	3.5
SH	2.3	----	3.2	OCOCH ₃	3.6
NH ₂	3.0-3.3	3.17	---	OH ₂ ⁺	3.8
NO ₂	3.3-3.4	----	3.2	N ₃	3.3
CH ₃	2.2-2.4	2.64	---	NH ₃ ⁺	3.3
CF ₃	2.8	3.10	---	SCN	3.1
CN	2.7-2.9	----	3.3	S ⁻	2.7

^a $x_{SiH_3} = x_H$; ^b Todos los grupos alquilo $x_Y = 2.66 \pm 0.03$

Un método termoquímico, en cierto modo diferente a los anteriores, para la determinación de electronegatividades de átomos y grupos de -- átomos, fué realizado en 1964 por Mc Daniel & Yingst (71), en esencia está basado en la determinación que hace Pauling por el empleo de la media aritmética.

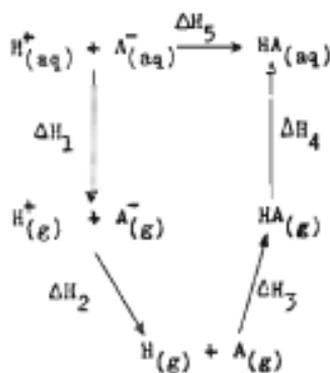
Los autores consideran un ciclo termoquímico para la disociación de un ácido y uno para su oxidación en solución acuosa y por suposiciones razonables y llegan a la siguiente expresión:

$$0.059 \text{ p}K_a - E = (x_A - x_H)^2 \text{ ----- (2-32)}$$

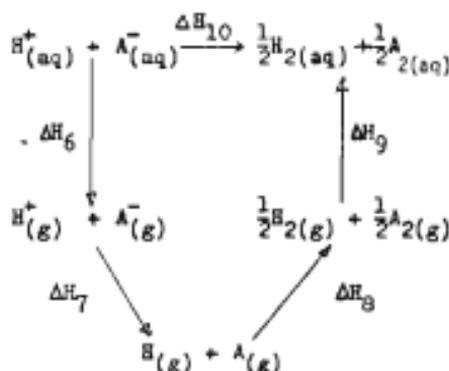
donde E es la fuerza electromotriz de la media celda en la oxidación del residuo ácido A (llamando posteriormente potencial de acoplamiento oxidativo); $\text{p}K_a$ es el valor $-\log K_a$ determinando para el ácido HA a la temperatura de 25°C.

Los razonamientos y simplificaciones que efectúan para llegar a la ecuación 2-32 son las siguientes:

CICLO PARA EL ACIDO HA §



CICLO PARA EL ACOPLAMIENTO OXIDATIVO DEL ANION A.



§ Nótese que el ciclo no es propiamente la disociación del ácido, tal como dice el artículo, sino más bien es la asociación o el proceso inverso a la disociación del ácido.

Para ambos ciclos se puede escribir:

$$\Delta H_5 = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 \quad \text{-----} \quad (2-33)$$

$$\Delta H_{10} = \Delta H_6 + \Delta H_7 + \Delta H_8 + \Delta H_9 \quad \text{-----} \quad (2-34)$$

Al observar los dos ciclos se encuentra que $\Delta H_1 = \Delta H_6$ y $\Delta H_5 = \Delta H_7$, y si se resta la ecuación 2-34 de la 2-33 se obtiene:

$$\Delta H_5 - \Delta H_{10} = \Delta H_3 - \Delta H_8 + \Delta H_4 - \Delta H_9$$

Nótese que el ciclo no es propiamente la disociación del ácido, tal como dice el artículo, sino más bien es la asociación o el proceso inverso a la disociación del ácido.

donde $\Delta H_5 - \Delta H_{10} =$ Disociación-Acoplamiento Oxidativo.

$$\Delta H_3 - \Delta H_8 = \Delta (HR_{(aq)}) - \Delta (1/2 H_2(g) + 1/2 A_2(g))$$

$$\Delta H_4 - \Delta H_9 = \Delta (HR_{(aq)}) - \Delta (1/2 H_2(aq) - 1/2 A_2(aq))$$

Si los términos de la solvatación para las moléculas neutras -- (ΔH_4 y ΔH_9) son despreciados, entonces:

$$\Delta H_5 - \Delta H_{10} = \Delta H_3 - \Delta H_8 \\ = \Delta (HR_{(g)}) - \Delta (1/2 H_2(g) + 1/2 A_2(g)) \quad \text{--} \quad (2-35)$$

como $\Delta H = T \Delta S + V \Delta P$

entonces:

$$\Delta H_5 = T \Delta S_5 + V \Delta P_5 ; \Delta H_{10} = T \Delta S_{10} + V \Delta P_{10}$$

los autores consideran despreciables los términos $T \Delta S_5$ y $T \Delta S_{10}$ por lo que la ecuación 2-35 se reduce a:

$$V \Delta P_5 - V \Delta P_{10} = \Delta (HR_{(g)}) - \Delta (1/2 H_2(g) + 1/2 A_2(g)) \quad \text{--} \quad (2-36)$$

Donde:

Va P₅ = Disociación del ácido = 2.303 RT (-log K_a) = 2.303 RTpK_a

Va P₆ = Acoplamiento oxidativo = 23.06 E°

y el 2o. miembro de la ecuación equivale a:

$$D_{HR} - 1/2 (D_{H_2} + D_{R_2})$$

por lo tanto la ecuación 2-36 se puede escribir:

$$2.303 RT pK_a - 23.06 E^\circ = D_{HR} - 1/2 (D_{H_2} + D_{R_2})$$

y como el valor de pK_a es tomado a 25°C., resulta:

$$1.364 pK_a - 23.06 E^\circ = D_{HR} - 1/2 (D_{H_2} + D_{R_2}) \quad \text{----- (2-37)}$$

Ahora bien, como Pauling estableció según las ecuaciones 1-5 y 1-66

$$23.06 (X_A - X_B)^2 = D(A-B) - 1/2 (D(A-A) + D(B-B)) \text{ si } B=H$$

igualando esta última con la ecuación 2-37 obtenemos:

$$1.364 pK_a - 23.06 E^\circ = 23.06 (X_A - X_H)^2 \quad \text{----- (2-38)}$$

y arreglando se obtiene:

$$0.059 pK_a - E^\circ = (X_A - X_H)^2 \quad \text{----- (2-32)}$$

En la Tabla 2-21 se dan los valores de electronegatividades para átomos y grupos de átomos obtenidos por este procedimiento. Los cálculos fueron basados en una X_H = 2.2; en el caso del yodo se encontró que no es posible calcularlo ya que la diferencia 0.059 pK_a - E° resulta negativa.

Los autores señalan dos restricciones para el empleo de su método, 1) el átomo al cual el protón está unido en HR debe ser el mismo p_a

ra cuando ocurra el acoplamiento R-R; 2) el enlace R-R debe ser un enlace simple.

T A B L A 2-21

Grupo	χ	Grupo	χ
F-	4.0 ^a	Cl-	3.2 ^a
H ₂ O ⁺ -	3.8	HS-	3.2 ^a
O ₂ NO-	3.7	NCS-	3.1
-O ₂ SO-	3.7	(CH ₃ O) ₂ POS-	3.0
2,4,6-(NO ₂) ₃ C ₆ H ₂ O-	3.6 ^a	(C ₆ H ₅ O) ₂ POS-	3.0
O ₂ CH ₂ (CO)O-	3.6	I ₂ -	2.9 ^a
CH ₂ (CO)O-	3.6	(H ₂ N) ₂ *CS-	2.8
HO-	3.6		
C ₆ H ₅ N ⁺ -	3.5	-S-	2.7
C ₆ H ₅ O-	3.5	-O ₂ SS-	2.6
*HO ₂ PO-	3.4 ^a	C ₆ H ₅ SO ₂ S-	2.6
H ₂ O ₂ CO-	3.4 ^a	CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₂ S-	2.4
H ₂ N ⁺ -	3.3	I-	2.4
N ₂ -	3.3		
NC-	3.3 ^a		
C ₆ H ₅ NH ₂ ⁺ -	3.2		
O ₂ N-	3.2		

Finalmente, una correlación entre los valores de electronegatividad de los metales y los valores de su función trabajo fué encontrada -- por Sordy & Orville Thomas (203). La función trabajo ϕ de los metales es la cantidad de energía requerida para sacar un electrón del metal, dada -- por la frecuencia límite de la luz, en el efecto fotoeléctrico o por el -- término de energía en el factor de Boltzman de la expresión teórica para -- la emisión termiónica. Al graficar la función trabajo ϕ versus la electro -- negatividad χ de los metales observaron una relación lineal entre ambas -- cantidades. La curva que obtuvieron es mostrada en la figura 2-1 la rela -- ción lineal obtenida es la siguiente:

$$\begin{aligned}
 X &= a \phi + B \\
 &= 0.44 \phi - 0.15 \text{ ----- (2-39)}
 \end{aligned}$$

donde ϕ es la función trabajo en electrón-volts, y X es la electronegati -- vidad en unidades de Pauling.

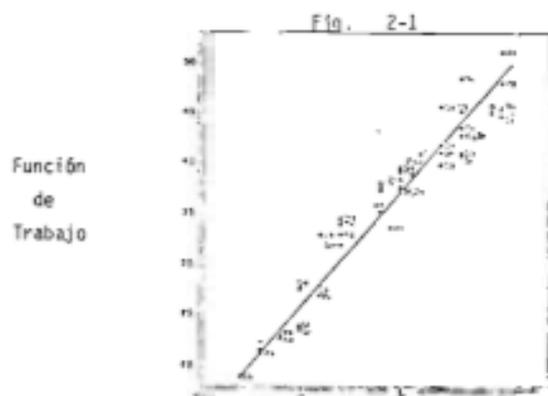
TABLE 2-22

Atomic number	Element	Work reference*	Maximum activities in defined doses			Reference value, $\mu\text{Ci/g}$
			From radon and its decay products	From radon and its decay products	From radon and its decay products	
1	H	---	2.17	2.17	2.1	2.1
2	He	---	---	---	---	---
3	Li	0.9	0.96	0.95	1.0	0.95
4	Be	1.3	1.31	1.33	1.3	1.3
5	B	2.0	1.91	1.9	2.0	2.0
6	C	(1.3)	2.32	2.35	2.1	2.3
7	N	---	2.01	2.06	2.0	2.0
8	O	---	2.47	2.45	2.1	2.3
9	F	---	2.94	2.95	2.0	2.9
10	Ne	---	---	---	---	---
11	Na	0.9	0.90	0.90	0.9	0.9
12	Mg	1.4	1.16	1.2	1.2	1.2
13	Al	1.5	1.48	1.5	1.5	1.5
14	Si	1.7	1.82	1.8	1.8	1.8
15	P	---	2.19	2.1	2.1	2.1
16	S	---	2.58	2.53	2.5	2.5
17	Cl	---	3.09	2.97	3.0	3.0
18	A	---	---	---	---	---
19	K	0.8	0.82	0.80	0.8	0.80
20	Ca	1.1	1.03	1.0	1.0	1.0
21	Sc	---	1.3	---	1.3	1.3
22	Ti	1.7	1.5	1.6	1.6	1.6
23	V	1.7	1.4	1.4	1.4	1.4
			1.7	1.7	1.6	1.7
			1.9	---	~1.8	1.9
24	Cr	---	Cr ^{III} 1.3	---	Cr ^{III} 1.3	1.4
			Cr ^{VI} 1.5	---	Cr ^{VI} 1.6	1.6
			Cr ^{IV} 2.2	---	Cr ^{IV} ~2.1	2.2
25	Mn	---	Mn ^{II} 1.5	---	Mn ^{II} 1.4	1.4
			Mn ^{III} 1.5	---	Mn ^{III} ~1.5	1.5
			Mn ^{IV} 2.6	---	Mn ^{IV} ~2.3	2.5
26	Fe	1.8	---	---	Fe ^{II} 1.65	1.7
			---	---	Fe ^{III} 1.8	1.8
27	Cu	1.7	---	---	---	1.7
28	Ni	2.0	---	---	---	1.8
29	Cu	1.8	---	---	Cu ^I 1.8	1.8
			---	---	Cu ^{II} 2.0	2.0
30	Zn	1.5	---	Cd ^{II} 2.0	Cd ^{II} 1.5	1.5
31	Ga	1.6	1.48	1.4	1.4	1.5
32	Ge	1.9	1.57	1.7	1.7	1.8
33	As	2.1	2.01	2.0	2.0	2.0
34	Se	(1.9)	2.31	2.4	2.4	2.3
35	Br	---	2.68	2.75	2.8	2.5
36	Kr	---	---	---	---	---
37	Rb	0.8	0.79	0.75	0.8	0.8
38	Sr	0.9	0.98	1.0	1.0	1.0
39	Y	---	1.21	---	---	1.2(1.3)
40	Zr	1.5	1.45	1.6	1.6	1.6(1.6)
41	Nb	1.6	1.7	---	---	1.7
42	Mo	1.7	Mo ^{IV} 1.6	---	Mo ^{IV} ~1.6	1.6
			Mo ^{VI} 2.1	---	Mo ^{VI} ~2.1	---
43	Tc	---	Tc ^{IV} 1.9	---	---	1.9
			Tc ^{III} 2.3	---	---	2.3
44	Ru	1.8	---	---	Ru ^{III} 2.05	2.0
45	Rh	1.9	---	---	---	2.1
46	Pd	2.0	---	---	---	2.0

TABLA 2-22 (...CONTINUACION)

Atomic number	Element	Weak interaction	Electric charges of decay from:				Selected event
			Atomic nucleus initially formed	Atomic nucleus intermediate	Atomic nucleus final	Final energy	
47	Ag	1.7			1.9	1.8	1.8
48	Cd	1.6		U ²³⁸	1.1	1.5	1.5
49	In	1.6	1.25		1.5	1.6	1.6
50	Sn	1.7	1.04	Sn ¹¹⁴	1.7	Sn ¹¹⁶ Sn ¹¹⁸ Sn ¹²⁰	1.6(1.7) 1.8 1.8
51	Sb	1.7	1.82	Sn ¹¹⁴		Sn ¹¹⁶ Sn ¹¹⁸	1.8(1.8) 2.1 2.1
52	Te	1.9	2.04		2.1	2.1	2.1
53	I	...	2.38		2.5	2.6(2.5)	2.5
54	Xe
55	Cs	0.7	0.75		0.71	0.7	0.71
56	Ba	0.9	0.93		0.9	0.93(0.9)	0.9
57	La	1.3	1.2			1.3	1.1
58	Ce	1.0	1.2			1.03	1.1
59	Pr	1.0	1.2			1.1	1.1
60	Nd	1.3	1.2			1.1	1.1
61	Pm	...	1.2			1.1	1.1
62	Sm	1.3	1.2			1.1	1.1
63	Eu	...	1.1			1.1	1.1
64	Gd	...	1.2			1.1	1.1
65	Tb	...	1.2			1.1	1.1
66	Dy	...	1.2			1.1	1.1
67	Ho	...	1.2			1.1	1.1
68	Er	...	1.2			1.1	1.1
69	Tm	...	1.2			1.1	1.1
70	Yb	...	1.1			1.1	1.1
71	Lu	...	1.2			1.1	1.1
72	Hf	1.4	1.4			~1.2	1.4
73	Ta	1.7	Y ₂ ²³⁰ Y ₂ ²³²	1.5		~1.4	1.5
74	W	1.8	W ¹⁸² W ¹⁸⁴ W ¹⁸⁶	1.7 1.8 2.0	W ¹⁸² W ¹⁸⁴	~1.6 ~2.1	1.6 2.0 2.2
75	Re	2.1	Re ¹⁸² Re ¹⁸⁴	1.8 2.2			1.8 2.2
76	Os	1.9				2.1	2.0
77	Ir	1.9				2.1	2.1
78	Pt	2.2				2.1	2.1
79	Au	1.9			2.1	2.2	2.2
80	Hg	1.8		Hg ²⁰⁰	1.8	Hg ²⁰⁰ Hg ²⁰² Hg ²⁰⁴	1.8 1.9 1.9
81	Tl	1.3	1.34	Tl ²⁰³	1.5	Tl ²⁰³ Tl ²⁰⁵	1.5 1.9
82	Pb	1.6	1.56		1.5	Pb ²⁰³ Pb ²⁰⁵	1.6 1.8 1.8
83	Bi	1.7	1.5		1.8	1.8	1.8
84	Po	...	2.0			2.0	2.0
85	At	...	2.2			~2.4	2.2
86	Rn
87	Fr	...	0.70			~0.7	0.7
88	Ra	...	0.92			~0.8	0.9
89	Ac	...	1.1			1.0	1.1
90	Th	1.4	Th ²³⁰ Th ²³²	1.0 1.4		1.1	1.0 1.4
91	Pa	...	Th ²³⁰ Th ²³²	1.3 1.7		~1.4	1.3 1.7
92	U	1.5	U ²³⁴ U ²³⁸	1.5 1.9	U ²³⁴	1.5	1.4 1.9
93	Np	...	1.1				~1.1
94	Pu	...	1.3				~1.3
95	Am	...	1.3				~1.3
96	Cm	...	1.3				~1.3
97	Bk	...	1.3				~1.3
98	Cf	...	1.3				~1.3

En la Tabla 2-22, en la columna 3, se incluyen las electronegatividades calculadas por el uso de la ecuación anterior y los valores promedio de ϕ ; reportados por Michaelson (204). La concordancia es bastante buena considerando la posibilidad de inexactitudes de las funciones trabajo y de la incertidumbre en muchos de los valores de electronegatividad. Para C y Se, los cuales no son clasificados como metales, el desacuerdo parece estar fuera de los límites del error. La ecuación 2-39 la emplearon para estimar las funciones trabajo de aquellas cuyo valor experimental no es obtenible, y los resultados son presentados en la Tabla 2-23. Debe hacerse mención de que Michaelson (204) ha encontrado correlaciones de la función trabajo con los primeros potenciales de ionización y con los potenciales estándar de electrodo.



Elemento	Electronegatividad	
	ϕ	calculada
V	3.8	3.8
Fe	3.4	3.4
Ni	3.7	3.7
Zn	3.2	3.2
Sc	3.2	3.2
Ti	3.4	3.4
Ba	3.3	3.3
Na	3.3	3.3
Ag	3.3	3.3

← TABLA 2-23

En la Tabla 2-22 (elaborada por Gordy & Orville - Thomas), -- se presentan además los valores de electronegatividad calculados por:

- Pauling a partir de energías de enlace y extendidos a más elementos por Haissinsky - (columna 6).
- Gordy (113), a partir de características geométricas y cuyo método de evaluación es analizado en el inciso C, en la pág.127 ecuación 2-88, columna 4.
- Gordy (39), a partir de datos espectroscópicos, y cuyo método se analiza en el inciso D, en la pág.160 ecuación -- 2-109.

Posteriormente, a través de la ecuación 2-39, Allred & Hochow - (178) y Allred & Hensley (185) calcularon las electronegatividades de los elementos del grupo IV y del grupo V respectivamente, a fin de poner de -- manifiesto alteraciones en los valores de electronegatividad de los elemen- tos pertenecientes a los grupos mencionados. En la Tabla 2-24 se presen- tan los valores obtenidos por éstos últimos investigadores. (Ver inciso D pág.200).

T A B L A 2-24

	Si	Ge	Saigyo	Saizawa	Pb
Work function (eV)	4.1	4.56	4.75	4.71	4.02
Electronegativity	1.65	1.25	1.73	1.61	1.62
		As	Sb	Bi	
Work function ¹⁰ (eV)		5.11	4.28	4.25	
Electronegativity		2.09	1.65	1.73	

B. Métodos basados en Potenciales de Ionización.

Poco después de describir Pauling su escala de electronegatividad, Mulliken (36) propuso una nueva escala basada en el potencial de ionización, I , que es la energía necesaria para separar un electrón de un átomo gaseoso y la afinidad electrónica, E , que es la energía requerida para adicionar un electrón a un átomo gaseoso, estableciendo una relación más exacta al indicar que la electronegatividad "Absoluta" de un átomo es el promedio de su potencial de ionización y afinidad electrónica.

$$X_M = 1/2 (I + E) \text{ ----- (2-40)}$$

La elección de esta función se puede explicar cualitativamente si se tiene en cuenta, que cuando A es más electronegativo que B, la energía requerida para formar el enlace iónico $A^- - B^+$ a partir de los átomos neutros es menor que la necesaria para formar un enlace iónico $A^+ - B^-$, ya que si el átomo A tiene mayor afinidad electrónica es más fácil transferir el electrón desde el átomo B a A que en sentido inverso. La energía necesaria para formar los iones A^- y B^+ , a partir de A y B, viene dado por $I_B - E_A$; análogamente la energía necesaria para producir A^+ y B^- , viene dado por $I_A - E_B$.

De lo que se deduce que si,

$$I_A - E_B < I_B - E_A$$

la electronegatividad de los átomos A y B debe ser la misma. Por otra parte, A será más electronegativo que B si,

$$I_A - E_B > I_B - E_A$$

es decir,

$$I_A + E_A > I_B + E_B$$

Un examen cualitativo más riguroso de la derivación de Mulliken, ha sido analizado por él mismo (72) y por Moffit (73), cuya versión abreviada es la siguiente:

Considerando un enlace A-B en una molécula, en la cual el orbital enlazante del átomo A es ψ_A y la del átomo B es ψ_B . Por el principio de igualación de electronegatividad, (cuando al cambiar dos o más átomos de electronegatividad diferente, se produce un reajuste hasta que cada uno alcanza en el compuesto el mismo valor intermedio de la electronegatividad) en la ecuación:

$$\Psi = a \psi_{A:B} + c \psi_{A^+B^-} + d \psi_{A^-B^+} \quad \text{----- (1-3)}$$

los coeficientes c y d iguales. Pero en el enlace actual, la mezcla de -- coeficientes debe ajustar de forma que la integral de energía debe ser mínima.

$$\int \Psi H \bar{\Psi} d\tau$$

Moffit encontró que la energía se minimiza cuando c=d, para todos los valores de r(A-B) si, y solamente si:

$$e(\psi_A) - 1/2 J(\psi_A; \psi_A) = e(\psi_B) - 1/2 J(\psi_B; \psi_B). \quad \text{-----(2-41)}$$

donde:

$e(\psi_A)$, es la energía de Hartree-Fock de ψ_A (en el estado de valencia).

$J(\psi_A; \psi_A)$, es la integral de Coulomb

es decir,

$$I_A + E_A > I_B + E_B$$

Un examen cualitativo más riguroso de la derivación de Mulliken, ha sido analizado por él mismo (72) y por Moffit (73), cuya versión abreviada es la siguiente:

Considerando un enlace A-B en una molécula, en la cual el orbital enlazante del átomo A es ψ_A y la del átomo B es ψ_B . Por el principio de igualación de electronegatividad, (cuando al cambiar dos o más átomos de electronegatividad diferente, se produce un reajuste hasta que cada uno alcanza en el compuesto el mismo valor intermedio de la electronegatividad) en la ecuación:

$$\psi = a \psi_{A:B} + c \psi_{A^+B^-} + d \psi_{A^-B^+} \quad \text{----- (1-3)}$$

los coeficientes c y d iguales. Pero en el enlace actual, la mezcla de -- coeficientes debe ajustar de forma que la integral de energía debe ser mínima.

$$\int \psi H \bar{\psi} \psi$$

Moffit encontró que la energía se minimiza cuando $c=d$, para todos los valores de $r(A-B)$ si, y solamente si:

$$e(\psi_A) - 1/2 J(\psi_A; \psi_A) = e(\psi_B) - 1/2 J(\psi_B; \psi_B). \quad \text{-----(2-41)}$$

donde:

$e(\psi_A)$, es la energía de Hartree-Fock de ψ_A (en el estado de valencia).

$J(\psi_A; \psi_A)$, es la integral de Coulomb

Es posible demostrar que:

$$\epsilon(\psi_A) = I_A \text{ y que, } \epsilon(\psi_A) - J(\psi_A; \psi_A) = E_A$$

De tal manera que, reemplazando valores de la ecuación 2-41, se tiene:

$$\frac{I_A + E_A}{2} = \frac{I_B + E_B}{2} \text{ ----- (2-42)}$$

como una condición básica para la igualación de la electronegatividad de $\psi_A \psi_B$. Sin embargo, las aproximaciones hechas son severamente perfectas y hay limitaciones precisas para la validez de la definición de Mulliken.

Las cantidades I y E de la ecuación (2-42), se refieren a los potenciales de ionización y afinidades electrónicas en el estado de valencia de los orbitales $\psi_A \psi_B$.

Un análisis de las electronegatividades de Mulliken, para los elementos de la primera y segunda fila de la tabla periódica, ha sido realizado por Skinner & Pritchard (74) en 1953 y dos años más tarde (Pritchard & Skinner (51)) la publican con algunos valores más y modificada en parte, los cuales son presentados en la Tabla 2-25.

Mulliken se refirió a las cantidades $(I+E)/2$, en donde ambos I y E están expresados en electrón-volts, como las "electronegatividades absolutas", y empíricamente relacionó sus valores X_M , con la escala de valores de Pauling (X_p) mediante

$$\frac{X_M(A) - X_M(B)}{2.78} = (X_A - X_B)_p \text{ ----- (2-43)}$$

donde $X_M(A)$ y $X_M(B)$ son las electronegatividades de los átomos A y B.

Una representación de las electronegatividades de Mulliken frente a los valores de Pauling, da una recta por el origen y cuya pendiente -- viene dada por la ecuación que propusieron Skinner & Pritchard (74).

$$X_p = X_M / 3.15 \text{ ----- (2-44)}$$

Esta correspondencia está calculada en la Tabla 2-25 y se muestra en la figura 2-2.

En la escala de electronegatividad de Mulliken, tiene la ventaja de que se puede obtener diferentes valores para elementos teniendo en cuenta estados iónicos diferentes y cambios en la hibridación.

En la actualidad se dispone de series extensas de electronegatividad orbital, para átomos en diferentes estados de valencia basados en la definición de Mulliken, Coulson (28) ha expresado que las electronegatividades de Mulliken son mejores y más precisas que las de Pauling, pero que está limitada por la dificultad de conseguir valores de confianza para las -- afinidades electrónicas.

En relación al método propuesto por Mulliken, Pritchard & Skinner (51) señalan: "Ciertamente, está apoyado en bases teóricas más firmes, y el reconocimiento de una dependencia de la electronegatividad con las características orbitales de un átomo en una molécula, añade una flexibilidad muy necesaria al concepto de electronegatividad como tal".

T A B L A 2-25

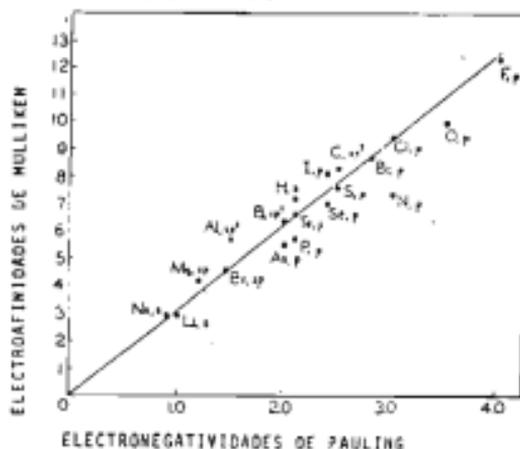
Atomo	Valencia	I (eV.)	E (eV.)	X_M (eV.)	$X_M/2.78$	X_p
H	s, V ₁	13.595	0.747	7.17 s	2.28 s	2.1
Li	s, V ₁	5.39	0.54	2.96 s	0.94 s	1.0
Na	s, V ₁	5.14	0.74	2.94 s	0.93 s	0.9
Cu	s, V ₁	7.72	0.9	4.31 s	1.36 s	---
Be	sp, V ₂	5.96	-0.24	2.86 p	0.91	---
	sp, V ₂	9.92	2.76	6.34 s	2.01	---
				4.60*	1.46*	1.5
Mg	sp, V ₂	4.52	0.42	2.47 p	0.78	---
	sp, V ₂	8.95	2.82	5.89 s	1.87	---
				4.18*	1.32*	1.2
Zn	sp, V ₂	4.90	-0.31	2.30 p	0.73	---
	sp, V ₂	10.95	3.29	7.12 s	2.26	---
				4.71*	1.49*	---
B	s ² p, V ₁	8.30	-0.65	3.83 p	1.22 p	---
	sp ² , V ₁	8.53	0.12	4.33 p	1.37	---
	sp ² , V ₂	15.15	5.58	10.36s	3.29	---
				6.34*	2.01*	2.0
Al	s ² p, V ₁	5.98	-0.05	2.97 p	0.94 p	---
	sp ² , V ₁	6.67	1.45	4.06 p	1.29	---
	sp ² , V ₂	12.74	5.14	8.94 s	2.84	---
				5.69*	1.81*	1.5
C	s ² p ² , V ₂	10.94	0.28	5.61 p	1.78 p	---
	sp ³ , V ₁	11.42	0.58	6.00 p	1.90	---
	sp ³ , V ₂	21.43	9.26	15.20 s	4.83	---
				8.30*	2.63*	2.5
Si	s ² p ² , V ₂	7.94	0.75	4.35 p	1.38 p	---
	sp ³ , V ₁	8.99	3.02	6.00 p	1.90	---
	sp ³ , V ₂	17.93	7.53	12.73 s	4.04	---
				7.68*	2.44*	1.8
N	s ² p ³ , V ₂	13.83	0.85	7.34 p	2.33 p	3.0
	sp ³ , V ₂	14.40	1.58	8.03 p	2.55	---
	sp ³ , V ₃	27.5	13.70	20.64 s	6.55	---
P	s ² p ³ , V ₂	10.15	1.29	5.72 p	1.81 p	2.1

T A B L A 2-25 (CONTINUACION)

Atomo	Valencia	I (eV.)	E (eV.)	X_M (eV.)	$X_M/2.78$	X_p
P	sp^3, V_3	11.94	2.42	7.18 p	2.28	---
	sp^3, V_3 (24)		8.60	16.3 s	5.17	---
As	s^2p^3, V_3	9.62	1.37	5.50 p	1.75 p	2.0
	sp^3, V_3	12.24	2.02	7.13 p	2.26	---
	sp^3, V_3 (24)		8.32	(16.2 s)	5.14	---
O	s^2p^3, V_2	17.23	2.70	9.99 p	3.17 p	3.5
	sp^3, V_2	17.76	4.85	11.30 p	3.59	---
	sp^3, V_2	35.30	19.85	27.57 s	8.75	---
S	s^2p^3, V_2	12.50	2.70	2.80 p	2.41 p	2.5
Se	s^2p^3, V_2	11.67	2.38	7.02 p	2.23 p	2.4
Te	s^2p^3, V_2	10.6	2.62	6.61 p	2.10 p	2.1
F	s^2p^3, V_1	20.98	3.65	12.32 p	3.91 p	4.0
Cl	s^2p^3, V_1	15.00	3.82	9.45 p	3.00 p	3.0
Br	s^2p^3, V_1	13.72	3.69	8.70 p	2.76 p	2.8
I	s^2p^3, V_1	12.61	3.55	8.08 p	2.56 p	2.4

Los valores de X_M son designados s ó p, a excepción de los valores - que tienen un asterisco (*), los cuales son aplicados a orbitales híbridos.

F I G U R A 2-2



Experimentalmente, es evidente la importancia de la hibridación y la carga parcial, sobre la electronegatividad. Muchos investigadores -- han intentado mejorar la teoría de la electronegatividad al incluir estos factores. Mulliken fué capaz de incluir la hibridación en su método basado en el potencial de ionización y la afinidad electrónica. El cálculo de electronegatividad para varias hibridaciones, implica el cómputo de las energías de ionización y afinidades electrónicas en el estado de valencia, por ajuste de la energía de promoción del estado fundamental. Como los -- electrones s son más penetrantes y cerrados que los electrones p , la --- electronegatividad aumenta con el carácter s . Por ejemplo, para los átomos de C y N se tiene:

	sp^3	sp^2	sp
C	2.48	2.75	3.29
N	3.68	3.94	4.67

El valor comúnmente aceptado para la electronegatividad del C, es 2.5, basado en la hibridación sp^3 , tetraédrica. El valor usual para - el N es 3.0 para la hibridación entre sp^3 y un p puro.

Por consideraciones similares, Skinner & Sumner (75) aplicando el método de Mulliken encontraron que la electronegatividad del cobre es 1.36 en el estado s y 3.32 en el estado d . Usando la electronegatividad (termoquímica) calcularon que el cobre está presente en el estado d en un porcentaje límite del 23%. Para el níquel se realizaron cálculos similares.

Posteriormente Pilcher & Skinner (76) calcularon las electrone-

gatividades de Mulliken para átomos del Segundo Período en varios estados de hibridación, los cuales están en gran concordancia con las electronegatividades derivadas por otros procedimientos para enlaces sencillos y múltiples. La Tabla 2-26 presenta los datos correspondientes convertidos a la escala de Pauling.

T A B L A 2-26

ELEMENTO	O R B I T A L E S				
	p	sp ³	sp ²	sp	s
Be	----	----	----	1.43	----
B	----	----	1.91	----	----
C	----	2.50	2.74	3.20	----
N	2.46	3.51	3.74	4.40	----
O	3.32	4.66	----	----	2.19

Un avance significativo en el desarrollo de un método de estudio de la ionización y de la afinidad electrónica para las determinaciones de electronegatividades fué realizado por Iczkowski & Margrave (77), quienes observaron la Energía total, c , de todos los electrones alrededor de un núcleo de un átomo puede ser representada una función de la carga, q :

$$c(q) = a q + b q^2 + c q^3 + d q^4 \text{ ----- (2-45)}$$

donde a, b, c, \dots son coeficientes y q representa el número de electrones presentes, n , alrededor del núcleo menos el número atómico, z ; es decir:

$$q = n - z \text{ ----- (2-46)}$$

Dada la dificultad por obtener datos de afinidades electrónicas,

éstas fueron obtenidas a partir de extrapolación de los datos de potenciales de ionización, mediante el empleo de ecuación (2-45) la cual representa la energía del átomo en varios estados de ionización. De esta manera se puede obtener por extrapolación datos de afinidades electrónicas para el Flúor, Nitrógeno y Oxígeno.

Las gráficas que representan la ecuación (2-45) para cada elemento son presentadas en la figura 2-3. En ellas los valores mostrados -- representan la energía del estado de valencia de cada átomo o ión y el valor de la afinidad electrónica es un punto experimental que fué usado para construir la curva.

FIGURA 2-3



Al analizar la figura 2-3, se ve que cuando la carga q es cero, el valor de la energía total es igual a cero, y que corresponde al átomo neutro F ; para $q = +1$, la energía es la correspondiente a la formación del ión negativo F^- ; para $q = -1$, la energía corresponde a la formación del átomo ionizado, F^+ ; etc.

En esta forma:

para $q = 1$	$\epsilon = -$ (Afinidad electrónica del estado de valencia).
$q = 0$	$\epsilon = 0$ (Átomo neutro)
$q = 1$	$\epsilon = 1^{\text{er.}}$ Potencial de ionización
$q = 2$	$\epsilon = 1^{\text{er.}}$ Potencial de ionización + 2^{o} Potencial de ionización.

Mulliken ha señalado la importancia del uso del potencial de ionización correspondiente al estado de valencia apropiado del átomo en la molécula.

En una molécula, la carga de un átomo aumenta o disminuye debido al incremento o decremento neto del tiempo que los electrones emplean - cerca de dicho átomo (algunos de estos electrones originalmente pertenecen a otro átomo). Así para un átomo en una molécula la cantidad $\{-q\}$ representa la carga neta en el átomo, expresada en términos de fracciones de una carga electrónica. Si una curva, en la figura 2-3 es interpolada para valores fraccionales, como también para valores enteros de q , entonces puede considerarse que representaría que cantidad de la energía de un átomo en una molécula variaría si gana o pierde carga electrónica fraccional con el otro átomo, suponiendo que, salvo el caso de un cambio de valencia, los átomos retienen las mismas propiedades que poseen en su estado aislado.

Un átomo, para el cual la gráfica de ϵ vs q tiene una pendiente en el origen $(-d\epsilon/dq)_{q=0}$ tomará electrones extra de cualquier átomo - que tenga una pendiente menor, debido a que en el momento de hacerlo, la -

energía del sistema como tal será disminuída. Puesto que este es el comportamiento de un átomo más electronegativo hacia un átomo menos electronegativo, se puede identificar al término de electronegatividad con esta pendiente.

$$X = (-d \epsilon/dq)_{q=0} \text{ ----- (2-47)}$$

De manera similar, la electronegatividad de un ión sería dada por la pendiente de la curva correspondiente a dicho ión, por ejemplo:

$$X_{C^+} = (-d \epsilon/dq)_{q=1}$$

Los coeficientes a,b,c,d, de la ecuación 2-45 fueron determinados a partir de los potenciales de ionización sucesivos y la afinidad electrónica. Los valores obtenidos para algunos elementos son presentados en la Tabla 2-27.

T A B L A 2-27

Elemento	a	b	c	d
P	-12.86	8.70	0.40	-0.083
O	-8.28	7.65	-.32	.032
N	-7.16	6.21	-.46	-.01
C	-5.00	5.59	.37
Cl	-9.52	6.65	.36	-.0433
S	-7.40	5.08	-.605	-.052
P	-6.37	4.47	.36	-.032
Si	-4.25	3.26	-.25

En la Tabla 2-28, las electronegatividades determinadas por la ecuación 2-47 son comparadas con las electronegatividades calculadas por el método de Mulliken, para el mismo estado de valencia.

Para C, N, O, F, y los otros elementos presentados (que corresponden a las hileras superiores), la curva ϵ vs q puede ser definida para un rango apreciable de q , debido a que representa una región correspondiente a la ionización sucesiva de varios electrones, los cuales todos son del mismo tipo, es decir, electrones p . La curva ϵ vs. q tiene una discontinuidad en la pendiente en el punto que representa una transición de la ionización de electrones p a la ionización de electrones s , por ejemplo: el punto $q = -1$, para los átomos de los metales alcalinos. Como resultado, para los metales alcalinos, hay solo 3 puntos en la curva ϵ vs q para el último orbital s , $\epsilon(1)$, $\epsilon(0)$ y $\epsilon(-1)$, los cuales son obtenidos en la primera ionización y la afinidad electrónica. Con estos únicos 3 puntos, y considerando solo los 2 primeros términos de la ecuación 2-45, se tiene:

$$\epsilon(q) = a q + b q^2 \quad \text{-----} \quad (2-48)$$

donde para encontrar el valor de las constantes a y b , se tiene que:

$$\text{Para } q = +1 \quad \epsilon(1) = a + b \quad \text{-----} \quad (2-49)$$

$$\text{Para } q = 0 \quad \epsilon(0) = 0 \quad \text{-----} \quad (2-50)$$

$$\text{Para } q = -1 \quad \epsilon(-1) = -a + b \quad \text{-----} \quad (2-51)$$

Por otra parte de la figura 2-2 se observa que:

$$\epsilon(-1) - \epsilon(0) = I \quad \text{-----} \quad (2-52)$$

$$\epsilon(0) - \epsilon(+1) = E \quad \text{-----} \quad (2-53)$$

donde:

I = potencial de ionización

E = afinidad electrónica

Si se sustituyen los valores obtenidos en las ecuaciones 2-49,

2-50 y 2-51, en las ecuaciones 2-52 y 2-53 resulta:

$$-a + b = I$$

$$-a - b = E$$

resolviendo para a y b se obtiene:

$$a = 1/2 (I + E) \text{ ----- (2-54)}$$

$$b = 1/2 (I - E) \text{ ----- (2-55)}$$

de acuerdo a la definición de Izckowski & Margrave (ec. 2-47) y la ecuación 2-48.

$$X = (- dc/dq) = - (a + 2bq) \text{ ----- (2-56)}$$

para el átomo neutral $q = 0$

$$X = (- dc/dq)_{q=0} = - a$$

sustituyendo el valor de a, resulta:

$$X = 1/2 (I + E)$$

que corresponde exactamente a la fórmula de Mulliken (ecuación 2-40).

Los valores de electronegatividad que presenta Izckowski & Margrave, son iguales a aquellos que presenta Mulliken, en las que se refieren únicamente a los estados de valencia más bajos del átomo.

Izckowski & Margrave, afirman que el mismo procedimiento podía ser aplicado a estados de valencia superiores si hubiese datos obtenibles de los potenciales de ionización superiores.

Sin embargo, a pesar de esta carencia de datos, Klopman (78) realiza un tratamiento semi-empírico, aprovechando el trabajo de Izckowski & Margrave e intentando aplicarlo para estados de valencia superiores.

T A B L A 2-28

Elemento	Estado de Valencia	Iczkowski ($d\epsilon/dN$) _{N=0}	Mulliken 1/2 (I _A + I _A ⁻) en eV./electron
F	s ² x ² y ² z, V ₁	12.66	12.26
O	s ² x ² yz, V ₂	9.26	9.58
N	s ² xyz, V ₃	7.16	7.62
C	s ² xy, V ₂	5.00	5.58
Cl	s ² x ² y ² z, V ₁	9.83	9.47
S	s ² x ² yz, V ₂	7.40	7.43
P	s ² xyz, V ₃	6.37	6.2
Si	s ² xy, V ₂	4.28	4.56

Por un procedimiento similar al presentado por Iczkowski & Margrave, Klopman encuentra que cuando se considera $q = 1$ y $q = 2$ se obtiene:

$$X_A = (-d\epsilon/dq)_{q=1} = 1/2 (I_A^V + E_A^V) \text{ -----(2-57)}$$

donde I_A^V = potencial de ionización del átomo A en estado de valencia.

E_A^V = afinidad electrónica del átomo A en su estado de valencia.

En relación a las constantes a y b , Huheey (87) les ha atribuido un significado.

Para la constante a , la electronegatividad inherente o del átomo neutro; la constante b , coeficiente de carga que mide la velocidad de cambio de la electronegatividad. Átomos grandes tienen valores bajos de b

y viceversa. Un átomo con gran coeficiente de carga (b), cambia más rápidamente su electronegatividad en comparación a aquel en que el valor de b , es bajo. (Ver pags. 114 y 117).

El trabajo de Iczkowski & Margrave fué utilizado por Hinze & Jaffé (79, 80, 81, 82) quienes determinaron electronegatividades como dc/dq , calculando las energías de ionización para ciertos estados de valencia químico-cuánticos, usando potenciales de ionización experimentales o interpolados para el estado basal.

Dichos investigadores dedujeron la energía requerida para promover al átomo en su estado basal, P_A^0 , al catión P_A^+ , y al anión P_A^- , hasta el estado de valencia apropiado y por consiguiente a las cantidades de su estado de valencia que se requieren para obtener las electronegatividades de su estado de valencia.

$$I_A^V = I_A + P_A^+ - P_A^0 \quad \text{-----} \quad (2-58)$$

$$E_A^V = E_A + P_A^0 - P_A^- \quad \text{-----} \quad (2-59)$$

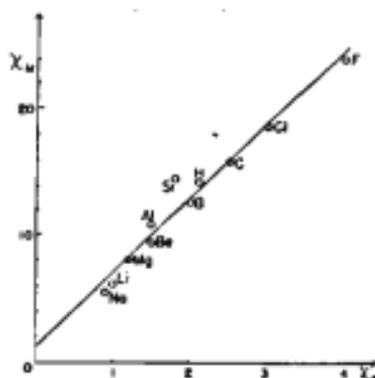
$$X_A^V = 1/2 (I_A^V + E_A^V) \quad \text{-----} \quad (2-57)$$

Los resultados que obtuvieron están incluidos en la Tabla 2-29 como X^V , junto con los valores que se obtienen en la escala de Pauling X_p .

Se encontró una correlación altamente satisfactoria entre los valores obtenidos y los correspondientes en la escala de Pauling. Esta es mostrada por la figura 2-4 con los valores obtenidos por ambos métodos, de tal modo que:

$$\chi_p = 0.336 (\chi^V - 0.615) \text{ ----- (2-60)}$$

FIGURA 2-4



Basados en las consideraciones enunciadas, los autores señalan que "es posible definir la electronegatividad como una propiedad únicamente de los orbitales enlazantes o de otros orbitales ocupados por un solo electrón. Los pares solitarios y los orbitales vacantes (o carentes de -- electrones) no pueden ser tratados en la misma forma, puesto que en estos la afinidad electrónica y el potencial de ionización, respectivamente pierden su significado".

Una aportación importante de Hinze & Jaffé lo es la aproximación fundamental que hicieron al concepto de electronegatividad no como una propiedad de un átomo en abstracto sino como una propiedad de sus orbitales -- electrónicos específicos en un compuesto químico dado.

Introducen el concepto de "electronegatividad orbital" la cual

caracteriza la capacidad de un átomo en una molécula de atraer un electrón en un orbital dado. De manera similar a Iczkowski & Margrave, definen la "electronegatividad orbital" como la derivada de la energía del átomo con respecto a la carga en el orbital, es decir, el número de electrones en el orbital.

$$X_j = \partial E / \partial n_j \quad \text{-----} \quad (2-61)$$

donde n_j es el número de ocupación del j -ésimo orbital, y X es la electronegatividad de orbital en cuestión. (n_j es equivalente a q en la definición de Iczkowski, salvo que n_j tiene restricciones).

Esta definición implica dos suposiciones:

- A) que el número de ocupación n_j puede tener tantos valores enteros como no-enteros, entendiéndose que representa la carga promedio residiendo en un orbital y puede ser usada como una variable continua entre un rango de valores de 0 a 2 (excediendo el valor de 2, se violaría el principio de exclusión de Pauling).
- B) que la energía ϵ es una función continua y diferenciable con respecto a n_j .

Los autores reconocen que estrictamente hablando dichas suposiciones no son válidas. Sin embargo, se encuentra justificación a las mismas al referirse a la distribución determinada experimentalmente de los electrones entre los enlaces que unen a los átomos en moléculas y cristales lo cual condujo a cargas fraccionales en los átomos para el caso de --

TABLA 2-29

		X_1	X_2	X_3	X_4								
H (3)		12.00	0.75	11.24	2.21*	div	v 7.30	0.76	8.08	1.15			
	Li (3)	5.39	.82	4.21	0.81*		v 5.89	.80	5.32	0.65			
Be (2)	p	3.54	.56	4.10	0.17	trr	6.58	.52	7.66	.88			
	sp	v 9.92	3.18	13.10	2.15	trv	v 6.75	.88	7.52	.89			
B (2)	pp	v 5.96	0.11	6.07	0.42	trrr	v 8.27	.82	8.88	.80			
	pp	6.11	.26	6.37	0.95	trrr	6.28	.82	6.98	.80			
Al (3)	diid	8.58	.00	0.57	1.10*	ppp	v12.37	4.92	17.19	2.69			
	div	v 8.02	.02	8.04	1.24	ppv	p 6.47	1.37	7.93	1.81			
Si (4)	trrr	7.61	.03	8.29	1.17	diidv	v 6.61	4.90	11.20	1.71			
	trv	v 7.38	.63	8.01	1.32	divv	v 6.30	1.45	7.81	1.11			
C (4)	trrr	v 6.06	.24	6.05	0.80	trrrv	v 6.69	3.65	13.05	1.99			
	trrr	7.18	.61	7.00	1.00	trrrv	8.83	2.11	10.94	1.64*			
N (2)	ppp	v14.91	6.70	20.61	3.25	trrrv	v 6.65	2.94	11.50	1.74			
	pp	p 6.42	0.34	8.74	1.25	trrrv	v 6.42	2.58	9.01	1.31			
O (2)	ppv	8.40	3.46	11.94	1.70	trrrv	8.17	2.58	10.72	1.59			
	diidv	v12.58	2.12	14.08	2.27	trrrv	v17.24	6.50	24.24	3.88			
F (3)	div	v 8.23	0.44	8.04	1.26	ppp	p 9.19	2.82	12.01	1.62			
	trrr	v11.56	2.50	11.21	2.19	diidv	v14.06	4.87	18.12	2.86			
Ne (2)	trrr	v 8.41	1.89	10.70	1.51	trrrv	v 9.18	3.20	12.28	1.71			
	trrr	11.29	1.38	10.67	1.92*	trrrv	v12.61	3.20	15.80	2.33			
Ar (2)	trrr	v10.87	1.87	12.54	1.96	trrrv	v 9.17	2.60	11.17	1.87			
	trrr	v 8.33	1.42	9.75	1.44	trrrv	11.82	2.78	14.50	2.22*			
Kr (2)	trrr	10.43	1.32	11.87	1.81	trrrv	10.73	1.42	12.15	1.81			
	trrr	v21.01	9.91	29.92	4.81	ppp	v20.50	8.48	28.68	4.62			
Xe (2)	ppp	v11.27	0.34	11.61	1.25	ppp	p12.49	1.08	14.45	2.23			
	diidv	v17.42	3.34	20.77	3.29	diidv	v17.62	4.05	22.45	3.58			
Rn (2)	trrr	v11.19	0.19	11.29	1.69	diidv	v11.61	1.98	13.29	2.03			
	trrrv	v10.72	1.95	17.58	2.78	diidv	v16.76	4.77	21.65	3.42			
Fr (2)	trrr	v11.10	0.10	11.10	1.48	trrrv	v11.89	2.62	13.01	1.71			
	trrrv	14.91	1.31	15.95	2.49*	trrrv	v15.59	3.74	19.33	3.03			
Ra (2)	s'ppp	13.04	0.81	14.78	2.28	trrrv	v11.89	2.62	13.01	1.71			
	sp'pp	v26.02	14.65	40.68	6.70	trrrv	v15.18	2.75	18.94	2.08			
Ac (2)	diidv	v14.42	2.61	15.95	2.62	trrrv	v14.57	3.28	17.80	2.73			
	diidv	v23.91	7.45	31.35	5.07	trrrv	v12.28	2.28	14.77	2.29			
Th (2)	diidv	v14.18	1.60	15.61	2.49	trrrv	v20.98	11.94	31.62	5.12			
	trrrv	v22.10	6.81	28.94	4.67	trrrv	p13.32	3.50	16.83	2.69			
Pa (2)	trrrv	v14.11	2.14	16.25	2.61	trrrv	v12.29	2.23	14.78	2.28			
	trrrv	v20.80	5.10	25.74	4.13	trrrv	v12.76	4.26	24.74	3.95			
U (2)	trrrv	v14.12	1.79	15.91	2.47	trrrv	v12.80	2.81	15.80	2.45			
	trrrv	v9.72	4.90	21.62	3.91	trrrv	v17.42	6.80	24.22	3.87			
Np (2)	trrrv	v8.90	4.15	20.88	3.58	trrrv	v10.31	5.43	21.70	3.46			
	s'ppp	v7.24	2.01	18.29	3.04	trrrv	v12.70	2.76	15.41	2.40			
Pu (2)	sp'pp	v20.67	18.44	54.51	8.56	trrrv	v15.27	5.10	21.76	3.46			
	sp'pp	p18.50	3.40	21.94	3.49	trrrv	v15.59	4.77	20.27	3.21			
Am (2)	diidv	v17.28	2.41	19.29	3.04	trrrv	v15.91	3.72	18.70	2.95*			
	diidv	v9.17	10.33	40.40	6.60	trrrv	v24.07	14.45	29.47	6.18			
Cm (2)	diidv	v17.51	2.71	20.64	3.26	trrrv	v17.20	2.76	15.41	2.40			
	trrrv	v8.71	0.51	79.22	6.23	trrrv	v15.27	5.10	21.76	3.46			
Bk (2)	trrrv	v25.45	7.01	34.34	5.51	trrrv	v15.59	4.77	20.27	3.21			
	trrrv	v17.70	2.47	19.17	3.03	trrrv	v15.91	3.72	18.70	2.95*			
Cf (2)	trrrv	v26.14	7.32	35.17	8.43	trrrv	v15.91	3.72	18.70	2.95*			
	trrrv	v14.29	6.11	24.54	5.91	trrrv	v15.91	3.72	18.70	2.95*			
Es (2)	sp'pp	v29.86	3.20	34.74	1.94*	trrrv	v15.91	3.72	18.70	2.95*			
	sp'pp	v28.21	21.07	62.64	10.21	trrrv	v15.91	3.72	18.70	2.95*			

NOTA: En esta Tabla no calcularon $X = 1/2 (1 + E)$, sino como $X_{m}^{V} = 1^{V} + E^{V}$.
 Para encontrar X_p emplearon la siguiente correlación $X_p = 0.168$
 $(X_{m}^{V} - 1.23)$.

enlaces polares. Otra justificación puede ser proporcionada por la similitud de las electronegatividades calculadas por este método y aquellas que se calcularon por métodos independientes.

La posibilidad de determinar electronegatividades de grupos por este método, es también propuesta por los autores (80). Estos valores son calculados partiendo de la suposición de que hay un cierto grado de hibridación y polaridad del enlace en los radicales. De aquí inmediatamente se llega a que la electronegatividad del grupo dependiera en gran medida del átomo radical con el que el grupo dado está unido. En la Tabla 2-30 se -- presentan electronegatividades de grupo para radicales covalentes (es decir, para radicales unidos a grupos de su mismo tipo) y para radicales combinados con Hidrógeno y Flúor. En dicha tabla se muestra que el curso tomado en los cambios de los valores de electronegatividad para radicales -- permanece constante en los 3 casos, pero si se incluye, por ejemplo, el Hidrógeno ($X = 2.2$) en estas series de radicales, entonces se ve que su posición relativa diferirá apreciablemente, dependiendo del átomo con el cual está combinado.

T A B L A 2-30

Grupo R	R(-R)	R(-F)	R(-H)	Grupo R	R(-R)	R(-F)	R(-H)
CH ₃	2.30	1.93	2.33	NH ₂	2.82	2.61	2.96
CH ₂ Cl	2.47	2.13	2.55	PH ₂	2.06	1.76	2.04
CHCl ₂	2.63	2.32	2.77	OH	3.53	3.45	3.82
CCl ₃	2.79	2.50	2.98	SH	2.35	2.11	2.38

En relación a las electronegatividades de grupos, se han presentado ligeras variaciones. Una de ellas lo es la de Whitehead & Jaffe (86) quienes al considerar una molécula del tipo $Y_nA - B$ y al calcular la electronegatividad del radical $R = Y_nA$, emplean un método simple de corregir la electronegatividad del átomo enlazante A por $1/6$ de la diferencia entre esta cantidad y las electronegatividades de los grupos unidos Y, es decir:

$$\begin{aligned} X_R &= X_A + (n/6) (X_Y - X_A) \\ &= ((6-n)/6) X_A + (n/6) X_Y \end{aligned} \quad (2-62)$$

Otra variación es presentada por Huheey (87) quien empleando el principio de igualación de electronegatividades ha calculado valores de electronegatividad para un gran número de grupos. Los argumentos que presenta el autor se describen a continuación.

Si el átomo neutral es definido con energía igual a cero, la ecuación (2-48) (postulada por Iczkowski & Margrave), puede escribirse en términos de carga parcial como:

$$e = a \delta + \frac{b}{2} \delta^2 \quad (2-63)$$

donde δ es la carga parcial que resulta de la pérdida o ganancia de electrón y donde

$$a = \frac{1 + E}{2} \quad (2-64)$$

$$b = 1 - E \quad (2-65)$$

La electronegatividad orbital se definió como

$$X = de/d\delta = a + b\delta \quad (2-66)$$

La estimación de la transferencia de carga ahora simplemente se resuelve o se obtiene al establecer que la función de la electronegatividad de un átomo es igual a aquella función para el otro átomo, y así resolver para el valor de δ . Por ejemplo, las cargas principales en los átomos de la molécula de Acido Clorhídrico, pueden calcularse como:

$$x_H = 7.17 + 12.85 \delta_H \text{ ----- (2-67)}$$

$$x_{Cl} = 9.38 + 11.30 \delta_{Cl} \text{ ----- (2-68)}$$

$$\delta_H + \delta_{Cl} = 0 \text{ ----- (2-69)}$$

$$7.17 + 12.85 \delta_H = 9.38 - 11.30 \delta_H$$

$$\delta_H = \frac{2.21}{24.15} = 0.092$$

Los valores obtenidos por este método son generalmente más bajos que aquellos estimados previamente. En el ejemplo dado, el estado de valencia escogido para el cloro fue, $s^2p^2p^2p^1$. Indudablemente, el orbital enlazante contiene algo de carácter s lo cual incrementará la electronegatividad del cloro.

La suposición de la igualación de la electronegatividad ignora las energías que surgen de las interacciones electrostáticas [Iczkowski (88)] "ión - ión" y los cambios en el traslape [Pritchard (89)]. Para los enlaces que tienen un alto grado de carácter iónico esto es serio, pero para enlaces predominantemente covalentes los errores en que se incurre son pequeños. Los errores que resultan al despreciar los cambios en los términos electrostáticos y de traslape tienen efectos opuestos y tienden a cancelarse mutuamente; ambos se aproximan a cero cuando δ se aproxima a cero.

La electronegatividad de un átomo aumentará cuando la densidad de carga disminuye debido a la reducción del apantallamiento y puesto que esto afectará a todos los orbitales del átomo, se puede calcular la electronegatividad de un grupo si es posible calcular la carga inducida en -- átomo central por los grupos sustituyentes.

Bajo estas consideraciones, Huheey calcula las electronegatividades de grupos, ilustrando sus cálculos con el grupo metil, de la manera siguiente:

"...La electronegatividad de este grupo no es aquella del carbón tetrahédrico no-enlazado ($X_{C_{te}}$) per se sino la electronegatividad ajustada de un átomo de carbón en la cercanía de tres hidrógenos sustituyentes"...

" No únicamente la electronegatividad inherente (es decir, el término a, de la ecuación 2-63), diferirá de la del carbón, sino que la -- habilidad de los átomos de hidrógeno periféricos para absorber o repartir la carga causará una gran diferencia en el coeficiente de carga (término b, de la ecuación 2-63) del grupo".

Los cálculos para el grupo metil involucran 2 pasos:

(A). Cálculo de la distribución de la carga y de la electronegatividad ajustada resultante de un grupo metilo neutro (radical libre).

$$X_{C_{te}} = 7.97 + 13.27 \cdot \delta_C = X_H = 7.17 + 12.85 \cdot \delta_H \quad (2-70)$$

$$\delta_C + 3 \delta_H = 0 \text{ ----- (2-71)}$$

$$7.97 - 3 (13.27) \delta_H = 7.17 + 12.85 \delta_H$$

$$\delta_H = \frac{0.80}{52.66} = 0.015$$

$$X_{\text{CH}_3} = 7.37 = A_{\text{CH}_3} \text{ ----- (2-72)}$$

(B). Cálculo de la distribución de carga del metil-cation, o del metiluro o metil-anión. Para el caso del metilcación se emplea la ecuación (2-70) y la ecuación:

$$\delta_C + 3\delta_H = + 1 \text{ ----- (2-73)}$$

Resolviendo se obtiene:

$$\delta_H = + 0.27$$

$$X_{\text{CH}_3^+} = 10.63 \text{ ----- (2-74)}$$

De modo similar, se tiene para el metil-anión.

$$\delta_C + 3\delta_H = - 1 \text{ ----- (2-75)}$$

y resulta $\delta_H = - 0.24$

$$X_{\text{CH}_3^-} = 4.05 \text{ ----- (2-76)}$$

Ahora, estos 3 valores de X para el grupo metilo pertenecen a la línea recta que resulta de graficar X vs. Carga y que está representada por:

$$X_{\text{CH}_3} = 7.37 + 3.24 \delta_{\text{CH}_3} \text{ ----- (2-77)}$$

Para casos más generales Huheey emplea el conjunto de ecuacio-

nes presentado en la Tabla 2-31.

T A B L A 2-31

CALCULO DE ELECTRONEGATIVIDADES DEL GRUPO POR EL METODO DE HUNEY

I.- Grupo - W X

usando las ecuaciones

$$a_w + b_w \delta_w = a_x + b_x \delta_x$$

$$\delta_w + \delta_x = 0 \text{ (radical)}$$

$$\delta_w + \delta_x = 1 \text{ (catión)}$$

$$\delta_w + \delta_x = -1 \text{ (anión)}$$

se obtiene:

$$X_{-WX} = \frac{a_w b_w + a_x b_w + b_w b_x \delta_{wx}}{b_x + b_w} \quad (2-78)$$

II.- Grupo - W $\begin{matrix} X \\ Y \end{matrix}$

usando las ecuaciones

$$a_w + b_w \delta_w = a_x + b_x \delta_x + a_y + b_y \delta_y$$

$$\delta_w + \delta_x + \delta_y = 0 \text{ (radical)}$$

$$\delta_w + \delta_x + \delta_y = 1 \text{ (catión)}$$

$$\delta_w + \delta_x + \delta_y = -1 \text{ (anión)}$$

se obtiene

$$X_{-WXY} = \frac{a_w b_x b_y + a_x b_w b_y + a_y b_w b_x + b_w b_x b_y \delta_{wxy}}{b_x b_y + b_w b_x + b_w b_y} \quad (2-79)$$

T A B L A 2-31 (CONTINUACION)

III.- Grupo - $N \begin{cases} X \\ Y \\ Z \end{cases}$

usando las ecuaciones

$$a_w + b_w \delta_w = a_x + b_x \delta_x = a_y + b_y \delta_y = a_z + b_z \delta_z \quad (2-7^o)$$

$$\delta_w + \delta_x + \delta_y + \delta_z = 0 \quad (\text{radical})$$

$$\delta_w + \delta_x + \delta_y + \delta_z = 1 \quad (\text{catión})$$

$$\delta_w + \delta_x + \delta_y + \delta_z = -1 \quad (\text{anión})$$

se obtiene

$$X_{-wxyz} = \frac{a_w b_x b_y b_z + b_x h_w h_y h_z + a_y h_w b_x b_z + a_z b_w h_x b_y + b_w h_x h_y h_z}{b_x b_y b_w + h_x h_z h_x + h_x h_y h_z + h_y h_z h_w}$$

Los resultados que obtuvo Huheey se encuentran en la Tabla 2-32 donde son comparados con los valores de:

X_H = electronegatividad inherente a calculada por Huheey en unidades de -- Pauling, para poder comparar los valores dados en la literatura en -- las demás columnas de la tabla.

X_J = electronegatividad calculada por Hinze & Jaffé.

X_C = electronegatividad calculada por el método de Clifford usando los valores de electronegatividad de Hinze & Jaffé, a excepción de los correspondientes a los elementos de los grupos V y VI.

X_S = electronegatividad calculada por el método de Sanderson.

En la Tabla 2-32 que elaboró Huheey, se emplearon el método de Clifford y el de Sanderson. En relación al método de Sanderson (132, 137) se hace un análisis del mismo en el inciso C.

El método que propuso Clifford (92) es simple; con valores de electronegatividad de los átomos individuales que constituyen a un grupo de átomos, promedia los valores individuales y obtiene la electronegatividad del grupo.

En el análisis y discusión que Huheey realiza en el mismo trabajo, encuentra que la electronegatividad de un grupo de más de un elemento no tiene un coeficiente de carga b , similar al que tiene un átomo simple. Tal coeficiente aproximadamente disminuye inversamente proporcional al número de átomos en el grupo. Esto último lo demuestra al considerar el cálculo de electronegatividad de un grupo del tipo XYZ. X_{xyz} se calcularía

TABLE 2-32

Group	% ^a	α	β	α'	β'	α''	β''	Other
BeH	50	3.57	4.77	1.94		1.74	1.70	
BeF	50	7.01	5.25	2.19		2.13	2.21	
BeCl	80	6.85	4.34	2.02		2.15		
TeBr	30	6.43	4.20	1.91		2.11		
BrI	50	6.39	4.13	1.91		1.96		
ArCH ₃	50	6.20	2.37	2.01		2.40		
MgH	50	5.07	4.40	1.91		1.40	1.41	
MgF	50	6.17	4.47	1.67		2.14	2.11	
MgCl	30	5.91	2.91	1.79		2.06		
MgBr	50	5.77	3.47	1.72		1.99		
MgI	50	5.64	3.43	1.70		1.53		
MgCH ₃	50	6.22	2.11	1.51		2.04		
BH ₃	33	6.52	3.73	2.03		2.12	2.11	
BF ₃	33	9.31	4.42	2.02		3.21	3.05	
BCl ₃	33	6.70	3.47	2.24		2.61		
BB ₃	33	7.63	3.00	2.23		2.29		
BI ₃	33	7.46	3.63	2.39		2.32		
B(CH ₃) ₃	33	7.26	1.33	2.22		2.24		
CH ₄	25	7.37	3.24	2.27	2.30	2.25	2.27	2.34 ^b 2.63 ^b
CH ₃ CH ₃	25	7.40	1.83	2.25		2.22		
(CH ₃) ₂ CF	25	7.41	1.30	2.25		2.22		
(CH ₃) ₃ C	25	7.42	1.00	2.29		2.29		
CHF ₃	25	5.74	2.46	2.41	2.41	2.70		
CHF ₂	25	9.55	3.73	2.09	2.04	2.12		
CF ₄	25	10.90	4.79	2.76	3.20	2.75	3.40	
CF ₃ CF ₂	25	10.73	2.38	3.10		2.49		
(CF ₃) ₂ CF	25	10.47	1.50	3.21		3.17		
(CF ₃) ₃ C	25	10.65	1.21	3.37		3.46		
CF ₃ CH ₃	25	9.33	2.07	2.90		3.01		
(CF ₃) ₂ CH	25	10.11	1.31	2.19		3.31		
CH ₂ Cl	25	7.97	2.15	2.47	2.37	2.46	2.41	2.49 ^b 2.73 ^b
CHCl ₂	25	8.54	2.61	2.74	2.62	2.62	2.63	2.67 ^b 2.53 ^b
CCl ₄	25	9.07	2.23	2.81	2.79	2.57	2.32	2.26 ^b 2.73 ^b
CH ₂ Br	25	7.74	2.05	2.40	2.30	2.34		2.44 ^b
CHBr ₂	25	8.69	2.71	2.50	2.49	2.48		2.55 ^b
CBr ₄	25	6.32	2.51	2.30	2.37	2.30		2.53 ^b
CH ₂ I	25	7.05	2.06	2.37	2.26	2.34		
CHI ₂	25	7.50	2.49	2.41	2.45	2.41		
CI ₄	25	5.05	2.45	2.21	2.20	2.21		
CNFCI	25	8.99	2.24	2.73		2.82		
CHClBr	25	8.28	2.87	2.35		2.37		
CHBrI	25	7.96	2.71	2.47		2.48		
CFCI ₂ Br	25	9.23	3.03	2.50		2.99		
CCl ₂ BrI	25	8.45	2.61	2.74		2.64		
CICl ₃	25	6.77	2.74	2.74		2.52		
SiF ₄	25	7.20	3.14	2.21		2.29	2.29	
SiF ₃	25	10.35	2.54	2.35		2.19	3.40	
SiCl ₄	25	5.89	2.74	2.35		2.74		
SiBr ₄	25	8.17	2.48	2.54		2.52		
SiI ₄	25	7.04	2.22	2.48		2.45		
Si(CH ₃) ₄	25	7.36	0.90	2.27		2.29		

T A B L A 2-32 (....CONTINUACION.)

Group	ΣP^*	Σ	Σ	ΣP^*	Other				
GeH ₄	25	7.53	2.63	2.33		2.25	2.25		
GeF ₄	25	10.79	3.13	3.35		3.55	3.49		
GeCl ₄	25	8.91	2.42	2.79		2.61			
GeBr ₄	25	8.51	2.15	2.36		2.59			
GeI ₄	25	5.99	2.11	2.31		2.33			
PH ₃	5.4	6.95	3.67	2.13	2.06	2.16	2.16		
P(CH ₃) ₃	13.7	7.25	1.49	2.23		2.25			
P(C ₂ H ₅) ₃	(13.7)	7.43	0.55	2.29		2.27			
OP	13.6	12.96	5.70	4.14'		3.70	3.70		
OO	28.3	11.12	7.06	3.73		3.22			
OBe	(22)	10.23	5.25	3.49		3.06			
OHe	20.0	10.21	7.44	3.51	3.53	2.86	2.75	2.2'	1.6'
OCH ₃	25.4	5.39	2.73	2.69		2.53	2.44	3.0'	3.80'
OC ₂ H ₅	(25.4)	5.15	1.68	3.03		2.41	2.41	3.0'	
OCF ₃	(25.4)	11.73	3.30	3.74		3.54			
BB	3.7	7.33	5.68	2.33	2.36	2.33	2.33	2.46'	3.1'
BCH ₃	20.0	7.91	2.48	2.48		2.31	2.31	2.67	
BCl ₃	(20.0)	7.74	1.56	2.29		2.24			
B(C ₂ H ₅) ₃	25	7.47	0.80	2.19		2.29			
BaH ₂	25	7.34	2.31	2.33		2.27	2.27		
BaF ₂	25	9.69	2.03	3.11		3.51	3.46		
BaCl ₂	25	5.74	2.13	2.73		2.53			
BaBr ₂	25	5.21	1.93	2.51		2.59			
BaI ₂	25	6.07	1.99	2.49		2.50			
Ba(CH ₃) ₂	23	7.47	0.59	2.30		2.29			
HF	17.8	11.46	5.40	3.64		3.62	3.66		
NC ₂	(23)	9.98	4.01	3.14		2.99			
NH ₃	22.9	5.39	4.47	2.61	2.33	2.50	2.47	1.7'	2.20'
NHCH ₃	(22.9)	7.41	2.20	2.43		2.40		2.0'	3.40'
NiCR ₃	33.0	7.75	1.46	2.49		2.37		3.0'	
NiBC ₂ H ₅	(33.0)	7.75	1.46	2.49		2.37		3.0'	
NiC ₂ H ₅	(33.0)	7.64	0.37	2.36		2.34		3.0'	
NiFON	(33.0)	10.05	3.56	3.16		2.75			
NiINH ₂	(33.0)	5.45	2.63	2.63		2.55			
PF ₃	19.5	10.42	4.53	3.29		3.29	3.10		
PCl ₃	14.5	8.70	3.67	2.71		2.55	2.61		
PF ₅	15.6	5.24	3.25	2.16		2.43			
		Group*	Σ	Σ	ΣP^*				
NH ₂ ⁻			5.15	3.32	11.47	3.61	1.2		
NH(CH ₃) ⁻			7.82	1.89	9.73	3.06			
NH(C ₂ H ₅) ⁻			7.72	1.49	9.26	2.94			
Si(CH ₃) ₄ ⁻			7.65	1.01	8.66	2.20			
Ni(C ₂ H ₅) ₂ ⁻			7.96	0.22	9.18	2.53			
Ni(CH ₃) ₂ ⁻			7.32	0.47	7.82	2.46			
Ni(Ba) ₂ ⁻			7.52	0.33	7.85	2.43			
OH ₂ ⁻			9.27	4.75	14.02	4.81	3.5		
OHCH ₃ ⁻			9.31	2.26	10.57	3.13			
O(C ₂ H ₅) ₂ ⁻			8.01	1.49	9.50	2.19			
O(C ₂ H ₅) ₃ ⁻			7.36	0.85	8.64	2.79			

por la ecuación 2-80 (indicada en la Tabla 2-32). Si se supone que:

$$b_w = b_x = b_y = b_z = b$$

la ecuación 2-79 se reduce a:

$$X_{wxyz} = \frac{a_w + a_x + a_y + a_z + b\delta}{4} \text{ -----(2-81)}$$

por lo que al generalizar para un grupo con n , átomos se obtendría:

$$X = \frac{\sum a}{n} + \frac{b}{n} \delta \text{ ----- (2-82)}$$

donde $\frac{b}{n} = b_{\text{rad}}$, es decir, el coeficiente de carga del radical, b_{rad} , disminuye cuando el número de átomos en el grupo aumenta. Por consiguiente, tal como se había señalado en la pág. 103 sobre el significado de las constantes a y b , el coeficiente de carga b , mide la velocidad de cambio de la electronegatividad de un grupo de átomos, cuando varía el tipo y/o el número de los átomos que constituyen al grupo.

Huheey reconoce una dificultad inherente a su método para el caso de grupos isoméricos en los cuales se obtendrá igual valor de electronegatividad (suponiendo que la hibridación no difiere). Esto está en contradicción a la observación empírica ya que un grupo como $\text{FCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ tiene una electronegatividad diferente del grupo $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHF}$. Al respecto, establece que debido a los cambios en los efectos polares inducidos por la diferente posición del átomo de F, en los dos grupos isoméricos mencionados, la electronegatividad no se iguala en un 100%, por lo que se considera que al incluir un factor de corrección que considere estos efectos, es posible obtener mejores valores de electronegatividad de grupos. Anteriormente a Huheey, Pritchard (93) ya había señalado que estos efectos no se consideraban. Cuando Hinze & Jaffé postularon inicialmente una iguala-

ción en la electronegatividad de orbitales, Pritchard afirma que por el hecho de que despreciaron los efectos de traslape los resultados que obtienen Hinze & Jaffé contienen un cierto margen de error, y como prueba de su afirmación, calcula la electronegatividad del grupo >C=N- encontrando que --- cuando se toman en cuenta los efectos de traslape se obtiene un valor menor en un 10% al valor obtenido cuando se desprecian.

Por consiguiente, el cálculo de la electronegatividad de grupos por el método de igualación de electronegatividad no es más que una buena aproximación.

Tomando en cuenta las consideraciones mencionadas, en un trabajo posterior Huheey (94) calcula las electronegatividades de 97 grupos que contienen enlaces múltiples por el mismo método de igualación de electronegatividades. Los resultados que obtuvo son presentados en la Tabla 2-33.

Otro trabajo dentro del mismo tipo fué realizado por Whitehead, Baird & Kaplansky (95) quienes tomaron como punto de partida el trabajo de Kinze, en donde se examinó la variación de los parámetros a y b para un orbital tetrahédrico de carbono al calcular I^V y E^V para varios valores de la carga total q_t en el carbono, surgiendo de la ocupación de los otros orbitales atómicos. Se encontró que:

$$I^V = a + bq_t + \gamma q_t^2 \text{ ----- (2-83)}$$

$$E^V = \delta + cq_t + \zeta q_t^2 \text{ ----- (2-84)}$$

para varios átomos y a partir de estas relaciones es posible expresar la -

T A B L A 2-33

- 119 -

Group	Hybridization ^a	s	p	sp	sp ²	sp ³	Lit. values
Isorganic groups							
GN-	d	12.06	7.47	3.84	4.17	4.08	3.11, ^c 3.22 ^d 3.22, ^e 3.37 ^f 3.17, ^g 3.30 ^h
CO	tr	11.70	7.94	3.72	4.14	3.90	2.78 ⁱ 3.30 ^j
C(O)H	tr	9.07	4.57	3.14			
C(O)Cl ₂	tr	8.63	2.30	2.60			
C(O)OH	tr ^k	11.09	3.87	3.52			2.97, ^l 3.98 ^m
	tr ⁿ	10.92	3.85	3.40			2.84, ^o 3.30 ^p
C(O)OCl ₂	tr	9.38	2.04	2.94			2.54 ^q
C(O)O	*	12.86	8.50	4.11			2.58, ^{r,s} 2.81 ^t 2.92 ^u 3.60 ^v 3.38 ^w 3.6, ^x 3.32 ^y
O(O)O	*	13.43	4.58	4.32			
O(O)H	*	11.16	3.82	3.54			
O(O)CH ₃	*	9.40	2.05	2.95			
O(O)OCl ₂	*	10.02	1.84	2.17			
N ₂	†	13.77	5.20	4.42	4.21	4.17	
NO	tr	14.45	8.56	4.65			
	te	13.35	8.34	4.25			
	tr	14.96	5.91	4.80			3.2, ^z 3.45 ^{aa} 3.02 ^{ab}
	te	13.83	5.65	4.30			
NO ₂	te	14.80	6.02	4.42			
ONO ₂	te	14.24	4.23	4.58			3.7 ^c
NCO	tr	13.90	6.38	4.46			
OCN	*	14.50	5.91	4.66			
NCS	*	13.04	4.28	4.17			
SCN	*	12.27	4.20	3.91			3.1 ^d
PO	tr, tr	11.94	7.12	3.8	4.2	3.9	
Cl ₂ PO	te	9.95	3.52	3.1			
C ₂ H ₅ PO	te	8.40	1.63	2.7			
FPO	te	12.61	5.05	3.8			
ClPO	te	10.90	4.37	3.1			
BrPO	te	10.41	4.02	3.3			
(Cl) ₂ PO	te	8.22	1.52	2.8			
(Cl) ₂ NPO	te	8.23	0.55	2.6			
FPO	te	12.65	3.91	3.8			
Cl ₂ PO	te	10.52	3.18	3.3			
Br ₂ PO	te	9.80	2.64	3.1			
IPO	te	11.53	3.64	3.7			
(Cl) ₂ NPO	te	11.37	2.41	3.6			
PO ₂	te	11.72	3.64	4.5			
SO	te	12.53	6.85	4.0			
Cl ₂ SO	te	9.65	2.50	2.8			
C ₂ H ₅ SO	te	8.75	1.63	2.7			
CBO	te	11.40	4.27	3.6			
SO ₂	te	12.80	5.16	4.4			
Cl ₂ SO ₂	te	9.88	1.97	2.1			
C ₂ H ₅ SO ₂	tr	9.14	0.98	2.9			
SO ₂ O	te	12.70	3.91	4.1			
HSO ₂	te	12.88	2.29	4.1			
SO ₃	te	14.32	3.96	4.0			3.7, ^e 3.70 ^f
OCl	tr ^g	12.60	4.95	4.4			
OClO	tr ^h	14.20	3.98	4.0			
OCl ₂	tr ⁱ	14.84	3.26	4.8			
OCl ₃	tr ^j	15.10	2.78	4.9			
Substituted phenyl groups							
C ₆ H ₅	tr	8.52	1.21	2.49			3.16, ^k 3.01, ^l 3.17 ^m

T A B L A 2-33 (...CONTINUACION.)

Group	Hybridization*	s	h	sp	sp ²	sp ³	Ref. values
Substituted phenyl groups							
C ₆ H ₅ Cl	tr	7.80	0.94	2.44			
(C ₆ H ₅) ₂ Cl	tr	7.82	0.77	2.43			
(C ₆ H ₅) ₂ Cl ₂	tr	7.76	0.96	2.49			
(C ₆ H ₅) ₃ Cl	tr	7.72	0.57	2.58			
(C ₆ H ₅) ₃ C	tr	7.68	0.51	2.37			
FC ₆ H ₅	tr	8.41	1.21	2.25			
FC ₆ H ₄	tr	8.31	1.27	2.75			
FC ₆ H ₃	tr	9.23	1.30	2.69			
OC ₆ H ₅	tr	8.25	1.19	2.56			
OC ₆ H ₄	tr	8.47	1.19	2.14			
OC ₆ H ₃	tr	8.68	1.16	2.71			
BC ₆ H ₅	tr	8.15	1.17	2.52			
BC ₆ H ₄	tr	8.27	1.13	2.57			
BC ₆ H ₃	tr	8.58	1.00	2.61			
IC ₆ H ₅	tr	8.17	1.17	2.52			
IC ₆ H ₄	tr	8.29	1.12	2.55			
IC ₆ H ₃	tr	8.37	1.04	2.57			
ONC ₆ H ₅	tr	9.49	1.07	2.90			
(ON)C ₆ H ₅	tr	10.03	0.96	3.36			
(ON)C ₆ H ₄	tr	11.57	0.87	3.68			
C ₆ H ₅ O	*	8.50	1.13	2.68			
Vinyl groups							
CH ₂ =CH	tr	7.79	2.63	2.41			3.13, 3.67, 3.69*
CH ₂ =CH-CH ₃	tr	7.66	1.94	2.37			
CH ₂ =CH-CH=CH	tr	7.66	1.54	2.37			
C ₆ H ₅ CH=CH	tr	8.01	0.99	2.48			
C ₆ H ₅ CH ₂ CH=CH	tr	7.90	0.55	2.45			
(C ₆ H ₅) ₂ CH-CH=CH-	tr	7.84	0.52	2.43			
(C ₆ H ₅) ₂ CH ₂ CH=CH-	tr	7.79	0.73	2.41			
(C ₆ H ₅) ₂ CHCH=CH-	tr	7.75	0.49	2.40			
(C ₆ H ₅) ₂ CC ₂ H=CH-	tr	7.71	0.44	2.38			
(ON)C ₆ H ₄ CH=CH	tr	9.11	0.69	2.65			
(ON)C ₆ H ₄ CH ₂ CH=CH-	tr	10.62	0.74	3.16			
(ON)C ₆ H ₃ CH=CH-	tr	10.62	0.81	3.56			
OC ₆ H ₄ CH=CH-	tr	8.17	0.86	2.54			
OC ₆ H ₃ CH=CH-	tr	8.33	0.57	2.50			
OC ₆ H ₂ CH=CH-	tr	8.50	0.60	2.65			
Acryloyl groups							
H-C ₆ H ₄ C-	tr	9.25	4.22	2.90			3.13, 3.29*
C ₆ H ₄ C ₆ H ₄ C-	tr	8.22	2.23	2.55			
C ₆ H ₃ C ₆ H ₃ C-	tr	8.38	1.03	2.41			
(ON)C ₆ H ₄ C ₆ H ₄ C-	tr	9.51	0.53	3.62			
(ON)C ₆ H ₃ C ₆ H ₃ C-	tr	10.60	0.84	3.35			
(ON)C ₆ H ₂ C ₆ H ₂ C-	tr	11.44	0.77	3.64			
C ₆ H ₅ C ₆ H ₄ C-	tr	8.18	0.83	2.57			
(C ₆ H ₅) ₂ C ₆ H ₄ C-	tr	8.07	0.69	2.50			
(C ₆ H ₅) ₂ C ₆ H ₃ C-	tr	7.99	0.64	2.48			
(C ₆ H ₅) ₂ C ₆ H ₂ C-	tr	7.99	0.53	2.45			
(C ₆ H ₅) ₃ C ₆ H ₄ C-	tr	7.80	0.45	2.41			
C ₆ H ₅ C ₆ H ₃ C-	tr	8.56	1.02	2.67			

electronegatividad del carbono, x_C como una función de q_C . En una molécula particular se hizo una estimación razonable de la distribución de carga y se aplicaron las ecuaciones 2-83 y 2-84 a la estimación de las electronegatividades. Por medio de un proceso iterativo basado en la igualación de la electronegatividad, se obtuvieron la distribución de carga en el equilibrio y las electronegatividades.

El uso de potenciales de ionización para el cálculo de electronegatividades parece ser un procedimiento muy atractivo y ha sido empleado ampliamente por varios investigadores. Dentro de las investigaciones soviéticas se puede hacer mención a los trabajos realizados por Nekresov (83) y Povarennykh (84) así como trabajos no soviéticos como el de Chang (85), quienes realizan cálculos extensivos de electronegatividades de átomos en varios estados de hibridación a partir de fórmulas que por su origen se relacionan a la ecuación de Mulliken.

Otro trabajo de especial interés es el realizado por Batsanov (60), quien considera que la mejor forma de aplicar el método de Mulliken a problemas moleculares consiste en comparar la suma de los potenciales de ionización y las afinidades electrónicas para las moléculas y para los átomos aislados y entonces introducir correcciones basadas en esta comparación. En un tratado anterior, Batsanov (68) demuestra que la electronegatividad de un átomo aislado A, es mayor en un 20% que el valor de la molécula A_2 . La razón del incremento de la electronegatividad al ir de un átomo unido covalentemente a un átomo libre, consiste precisamente en la presencia de la valencia libre, la cual conduce a una ganancia de energía adicional en

la formación del enlace debido a la energía de apareamiento del electrón.

En forma similar, Batsanov (98) probó que también es posible de terminar electronegatividades atómicas para soluciones acuosas (Tabla 2-35). Es interesante observar que las electronegatividades de metales son justamente reducidas como un resultado de la hidratación de los cationes en soluciones acuosas (Tabla 2-34).

T A B L A 2-34

H	0.32	Li	0.0	Be	0.13
F	3.87	Na	0.11	Mg	0.17
Al	0.18	S	2.28	Cl	3.15
K	0.06	Ca	0.09	Sc	0.14
Tl	3.00 + 0.16	Mn	2.00 + 0.18	Fe	2.00 + 0.28
					3.00 + 0.35
Co	2.00 + 0.28	Ni	2.00 + 0.34	Cu	1.00 + 0.32
Zn	0.38	Ga	0.25	Br	2.71
Rb	0.04	Sr	0.08	Y	0.07
Ag	0.55	Cd	0.46	In	0.60
Sn	2.00 + 0.64	I	2.34	Cs	0.02
Ba	0.06	La	0.06	Hg	0.56
Tl	0.11	Pb	2.00 + 0.41	Ra	0.09

Usando los potenciales de ionización y las afinidades electrónicas del átomo de carbón en varios estados de hibridación, Batsanov (68) demostró que $X_{C^+} = 2.0$, $X_{C^-} = 2.8$ y $X_{C=C} = 3.1$, es decir, que es posible obtener un resultado similar al derivado por todos los otros métodos para la determinación de electronegatividades.

Finalmente, un caso especial de cálculo de electronegatividades por el método de Mulliken, se presentó para los gases nobles, ya que no se conocen sus compuestos. Cuando se tuvo conocimiento de la formación de fluoruros y óxidos de los gases nobles, dos investigadores Weiding (99) y

Rundie (100), se dedicaron a calcular las electronegatividades por el método de Mulliken.

Como se podrá ver, el empleo del método de Mulliken y con todas las variantes propuestas es amplio, sin embargo debe puntualizarse que los potenciales de ionización tienen que ser usados muy cuidadosamente tomando en cuenta las peculiaridades de esta propiedad. Un caso en el cual se debería analizar cuidadosamente si es adecuado su uso, sería el trabajo que realizan Pritchard & Skinner (51) quienes usaron valores de potenciales de ionización y afinidades electrónicas del estado basal y del estado de valencia, y cuando desean expresar sus resultados en la escala de Pauling, emplean para ambos estados un mismo factor de conversión. Hinze & Jaffé al calcular la electronegatividad de Mulliken para estados de valencia, y convertirla a la escala de Pauling, encontraron:

$$X_p = 0.336 (X_m - 0.615) \text{ ----- (2-60)}$$

Batsanov (60) señala que cuando se calcule la electronegatividad de Mulliken para el estado basal la fórmula sería un poco diferente:

$$X_p = 0.4 (X_m - 0.5) \text{ ----- (2-85)}$$

Sin embargo, el mismo Batsanov señala que aún cuando se use la ecuación 2-85, persiste el cuestionamiento a si fué adecuado el uso de los potenciales de ionización y de las afinidades electrónicas, ya que para un radical son determinados esencialmente para componentes diferentes, es decir, átomos diferentes. Como una simplificación, se puede postular que el primer potencial de ionización del radical correspondiente a la remoción -

de un electrón del componente cargado negativamente. En forma similar la afinidad electrónica del radical corresponde a la adición de un electrón - al componente cargado positivamente. Por consiguiente, Batsanov (60) con- sidera no estar justificada la combinación del potencial de ionización de- terminado para el radical con su afinidad electrónica. La ecuación de --- Mulliken puede ser usada solamente cuando se pueda determinar para el mis- mo átomo en el radical ambos, el potencial de ionización y la afinidad --- electrónica.

C. METODOS BASADOS EN CARACTERISTICAS GEOMETRICAS

Debido a que "la capacidad de un átomo en una molécula, para -- atraer electrones" está íntimamente relacionada con la carga nuclear y con el número de electrones que tiene cada átomo, las distancias interatómicas que hay en una molécula pueden relacionarse a esa capacidad que Pauling -- definió.

Por consiguiente, la electronegatividad de un átomo puede ser -- determinada tomando en cuenta la fuerza de atracción de sus electrones de valencia por la carga efectiva del núcleo. Es completamente razonable emplear las características geométricas (distancias interatómicas) de los -- átomos y moléculas para el cálculo de la electronegatividad.

La primera aplicación del concepto de electronegatividad en el cálculo de distancias interatómicas fué realizada por Schomaker & Stevenson (38), quienes sugirieron que la longitud de enlace puede calcularse por:

$$R_{ab} = R_a + R_b - 0.09 \Delta X_{ab} \text{ ----- (2-86)}$$

donde R_a, R_b = radios covalentes.

Mediante el empleo de esta fórmula, obtuvieron mejores valores de radios para el Hidrógeno, Flúor, Oxígeno y Nitrógeno, que aquellos que obtuvieron Pauling & Huggins (101) para estos átomos.

En relación a la ecuación 2-86, sus autores escriben:

"La ecuación 1 (ec. 2-86 en este trabajo) no tiene la forma --

que es característica de la mayoría de las ecuaciones que representan las propiedades de la materia, en que las derivadas de R_{ab} con respecto a ΔX_{ab} no son continuas, y de hecho no existe cuando $\Delta X_{ab} = 0$, pero creemos que esto no tiene importancia. La ecuación 1, debería ser considerada desde el punto de vista práctico como una simple representación la cual es exacta en la medida que los datos la justifiquen. Por supuesto, no es de esperarse que cualquier ecuación involucrando propiedades atómicas únicamente debería dar una representación exacta de las longitudes de enlace".

"Encontramos que la concordancia con la ecuación 1, no puede ser mejorada apreciablemente por el uso de valores de electronegatividad diferentes de aquellos que Pauling derivó de las energías de enlace. Por consiguiente, se puede notar que de acuerdo a la ecuación 1 y la relación de Pauling entre las energías de enlace y la diferencia de electronegatividad, la desviación de la aditividad de las longitudes de enlace está relacionada a la desviación de la aditividad de las energías de enlace por una proporcionalidad simple $(\Delta R_{ab})^2 = \Delta D_{ab}$. Debe enfatizarse que este resultado no implica una relación general entre la energía de enlace y la longitud del enlace, ya que los radios covalentes y las energías de enlace covalente normal no parecen estar relacionadas en forma simple".

Considerando el punto de vista práctico señalado por Schomaker & Stevenson, posteriormente se realizaron varios trabajos de aplicación en los que se encontraron resultados satisfactorios que confirmaron la validez de la ecuación 2-86, pero también resultados que no concordaron con la misma. Dentro del primer caso están los trabajos realizados por Hanic (102),

Akshin & Spiridonov (103), Zvonkova (104), Wilmshurst (105), y Plinsky & Deflinger (106); y en el segundo caso están aquellos que efectuaron Burawoy (107), Skinner & Sutton (108), y Wells (109).

Gordy, Smith & Trambarulo (110) sugieren que la ecuación 2-86 se mejora asignando al coeficiente de ΔX_{ab} un valor de 0.06 en lugar de -- 0.09, pero dicha mejora es pequeña y por tal motivo, quienes consideran que la relación de Schomaker & Stevenson es errática, emiten el mismo juicio en torno a su modificación. No obstante, la ecuación 2-86 modificada fue empleada por Gordy (111) para enlaces dobles, A=B.

La aportación importante de Schomaker & Stevenson consiste en que su relación condujo a la posibilidad de la solución del problema inverso, el cálculo de electronegatividades a partir de radios atómicos, lo --- cual dió origen a nuevos métodos para la determinación de electronegatividades. Dichos métodos en su mayoría relacionan la electronegatividad con dos parámetros principales, las distancias interatómicas y las cargas de -- los átomos.

En 1943, Liu (112) propone empíricamente la siguiente relación

$$X = 0.313 (n + 2.6)/r^{2/3} \text{ ----- (2-87)}$$

donde n = número de electrones en la capa de valencia

r = radio covalente en enlaces simples

Posteriormente Gordy (113) establece una relación similar:

$$X = 0.31 (n + 1)/r + 0.50 \text{ ----- (2-88)}$$

donde n = número de electrones en la capa de valencia

r = radio covalente en enlaces simples medido en Angstroms.

Gordy aplicó la ecuación 2-88 para obtener una escala de electro-
negatividad cubriendo un total de 52 elementos. Hay una buena concordancia
entre estos valores y los que obtuvo Pauling. (ver los valores obtenidos -
por esta ecuación en la Tabla 2-22, inciso A).

La ecuación 2-88 tiene su origen en consideraciones bastante sim-
ples. En esencia, Gordy ha identificado la electronegatividad de un átomo
con el potencial, Z^*/r , en el límite covalente del átomo (Z^* es la carga -
nuclear "efectiva" del átomo actuando en la capa de valencia a una distan-
cia r del núcleo; r es el radio covalente en un enlace simple). Gordy ---
procedió a obtener Z^* basándose en la suposición simplificada de que todos
los electrones en las capas llenas anteriores a la capa de valencia, ejer-
cen un apantallamiento completo y que la constante de apantallamiento de un
electrón de valencia hacia otro es de 0.5, por lo que

$$Z^* = n - 0.5(n - 1) = 0.5(n + 1) \text{ ----- (2-89)}$$

donde n = número de electrones en la capa de valencia.

A partir de una gráfica de X_D versus $(n + 1)/r$ obtuvo una línea
recta, cuya ecuación es la expresada por la ecuación 2-88. Los valores de
electronegatividad calculados por Gordy empleando esta ecuación son presen-
tados en la Tabla 2-35 y comparados con los valores obtenidos por otros --
métodos.

Una objeción a la ecuación 2-88 lo constituye el hecho de que -

se haga una sobre-simplificación de la carga nuclear "efectiva", Z^* (ecuación 2-89), y por consiguiente, la identificación de la electronegatividad con el potencial de superficie electrostático del átomo es tal vez exagerado. Ciertamente, Gordy escogió un método no ortodoxo para evaluar los valores de Z^* , y es curioso que no considerara los resultados que se pueden obtener de Z^* por métodos más adecuados, ya conocidos en su época, tales como el de Pauling & Sherman (114) y en particular el de Slater (115).

Un refinamiento de las ecuaciones 2-88 y 2-89 se obtiene si se calcula Z^* por el método de Slater, de tal modo que para

Hidrógeno	$Z^* = 1$
Átomos del 2º Período	$Z^* = 0.65(n + 1)$
Átomos del 3er. Período	$Z^* = 0.65(n + 1) + 0.90$
Átomos del 4º y 5º Período con d^0	$Z^* = 0.65(n + 1) + 0.90$
Átomos del 4º y 5º Período con d^{10}	$Z^* = 0.65(n + 1) + 1.20$
	} Ecuaciones (2-90)

Como en cada caso se obtendrían expresiones similares a la ecuación 2-88, se puede expresar dicha ecuación en una forma más general:

$$X = a(Z^*/r) + b \text{ ----- (2-91)}$$

Una re-investigación de la suposición de Gordy, basada en que $X = Z^*/r$, con Z^* calculada por el método de Slater, es realizada por Pritchard & Skinner (51) quienes obtuvieron relaciones (del tipo de la ecuación 2-91) que se presentan a continuación

T A B L A 2 - 35

ATOMO	TERMOQUIMICA		POR CTE. DE FUZRA	COMO POT. ELECTRICO	POR A.E. Y P. I.	VALOR OPTIMO
	Pauling	Hafssinsky	Gordy	Gordy	X _p	
Ag	---	1.8	1.9	0.91	1.36 s	1.7
Al	1.5		1.5	1.48	1.81 sp ²	1.5
As	2.0		2.0	2.04	1.75 p	2.0
Au	---	2.3	3.1	0.92	{1.78 s}	2.1
B	2.0	---	1.9	1.91	2.01 sp ²	1.8-2.0
Ba	0.9	0.85	0.9	0.93	----	0.9
Be	1.5		1.45	1.38	1.46 sp	1.4-1.5
Bi	---	1.8	1.8	1.83	----	1.8
Br	2.8		2.75	2.68	2.76 p	2.8
C	2.5		2.55	2.52	2.63 sp ²	2.5-2.6
Ca	1.0		1.0	1.03	----	1.0
Cd	---	1.5	1.1	1.13	{1.4 sp}	1.4
Cl	3.0		2.97	3.00	3.00 p	3.0
Co	---	1.7	---	---	----	---
Cs	0.7		0.75	0.78	----	0.7
Cu	---	1.8	2.2	0.96	1.36 s	1.7
F	4.0		3.95	3.94	3.91 p	3.9
Ga	---	1.6	1.4	1.48	1.95 sp ²	1.6
Ge	1.7		1.7	1.77	----	1.8-1.9
H	2.1		2.13	2.17	2.28 s	2.1
Hg	---	1.9	1.0	1.12	1.94 sp	1.9
I	2.5		2.45	2.36	2.56 p	2.5
In	---	1.6	1.4	1.36	{1.80 sp ² }	1.5
Ir	---	2.1	---	---	----	---
K	0.8		0.80	0.82	0.80 s	0.8
Lf	1.0		1.0	0.96	0.94 s	1.0
Mg	1.2		1.2	1.16	1.32 sp	1.2-1.3
N	3.0		3.0	3.01	2.33 p	3.0
Na	0.9		0.9	0.90	0.93 s	0.9
Ni	---	1.7	---	---	----	---
O	3.5		3.45	3.47	3.17 p	3.5
P	2.1		2.1	2.19	1.81 p	2.1
Pb	---	1.8	1.5	1.56	----	1.8
Pd	---	2.0	---	---	----	---
Pt	---	2.1	---	---	----	---
Rb	0.8		0.78	0.79	----	0.8
Rh	---	2.1	---	---	----	---
Ru	---	2.05	---	---	----	---
S	2.5		2.53	2.50	2.41 p	2.5-2.6
Sb	1.8		1.8	1.82	{1.65 p}	1.9
Sc	1.3		---	1.3	----	1.3
Se	2.4		2.4	2.35	2.23 p	2.4
Si	1.8		1.8	1.82	2.44 sp ²	1.8-1.9
Sm	1.7	1.8	1.7	1.61	----	1.0-1.9
Sr	1.0		1.0	0.98	----	1.0
Te	2.1		2.1	2.08	2.10 p	2.1-2.2
Ti	1.6		1.6	1.57	----	1.6
Tl	---	1.5	1.3	---	----	1.4
Y	1.3	1.2	---	---	----	1.3
Zn	---	1.5	1.2	1.21	1.49 sp	1.5
Zr	1.6	1.4	1.6	1.48	----	1.5

Átomos del 2º Período	$X_{ps} = 0.478 Z^*/r + 0.50$
Átomos del 3er. Período	$= 0.44 Z^*/r + 0.28$
Átomos del 4º Período	$= 0.42 Z^*/r - 0.07$
Átomos del 5º Período	$= 0.46 Z^*/r - 0.12$
	} Ecuaciones (2-92)

Los valores de electronegatividad que obtuvieron son presentados en la Tabla 2-36 los cuales son comparados con los que obtuvo Pauling.

Una relación con cierta similitud, fue obtenida por Cottrell & Sutton (116)

$$X = (n + 1) / \sqrt{2r} \quad \text{-----} \quad (2-93)$$

la cual es particularmente aceptable para elementos del 2º período. Sin -- embargo, dicha relación tuvo su origen en bases completamente diferentes a las de Gordy.

Empleando valores de electronegatividad de las escalas de Pauling y Gordy, para los elementos de los Grupos IV, V, VI, y VII, Williams (117) -- también obtiene una relación con cierta similitud a las anteriores

$$X = 0.761 (n/r)^{0.70} \quad \text{-----} \quad (2-94)$$

donde n = número de electrones de valencia

r = radio covalente

La ecuación 2-94 fue obtenida al graficar $\text{Log } X$ versus $\text{Log } (n/r)$ La figura 2-5 muestra que Williams encontró una relación aproximadamente -- lineal, y que la ecuación de la recta que contiene a la mayoría de los pun-

tos corresponde a

$$\text{Log } X = 0.70 \text{ Log } (n/r) - 0.1186$$

de donde resulta la ecuación 2-94

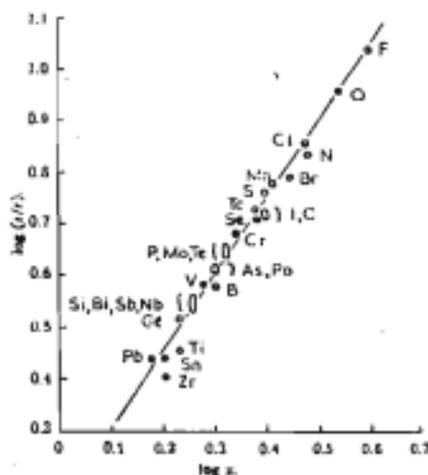
T A B L A 2-36

Elementos del 2o. periodo : $X = 0.478 \frac{Z^*}{r} + 0.50$					Elementos del 3er. periodo : $X = 0.44 \frac{Z^*}{r} + 0.28$				
Atomo	r_{cov}	Z^*/r	X (calcu lada)	X_p	Atomo	r_{cov}	Z^*/r	X (calcu lada)	X_p
Li	1.336	0.973	0.973	1.0	Na	1.54	1.43	0.91	0.9
Be	(1.00)	1.95	1.43	1.5	Mg	(1.38)	2.07	1.19	1.2
B	(0.83)	3.13	2.00	2.0	Al	1.26	2.78	1.50	1.5
C	0.772	4.21	2.51	2.5	Si	1.173	3.55	1.84	1.8
N	0.74	5.27	3.02	3.0	P	1.10	4.36	2.20	2.1
O	0.73	6.23	3.48	3.5	S	1.04	5.24	2.58	2.5
F	0.71	7.32	4.00	4.0	Cl	0.994	6.14	2.98	3.0
Elementos del 4o. periodo : $X = 0.42 \frac{Z^*}{r} - 0.07$					Elementos del 5o. periodo : $X = 0.40 \frac{Z^*}{r} - 0.12$				
Atomo	r_{cov}	Z^*/r	X (calcu lada)	X_p	Atomo	r_{cov}	Z^*/r	X (calcu lada)	X_p
Cu	1.352	2.74	1.07	---	Ag	1.528	2.42	1.11	---
Zn	1.309	3.32	1.32	---	Cd	1.485	2.93	1.23	---
Ga	1.266	3.97	1.60	---	In	1.443	3.47	1.48	---
Ge	1.223	4.62	1.87	1.8	Sn	1.399	4.04	1.74	1.7
As	1.21	5.21	2.12	2.0	Sb	1.41	4.47	1.93	1.8
Se	1.17	5.94	2.42	2.4	Te	1.37	5.07	2.21	2.1
Br	1.142	6.655	2.73	2.8	I	1.333	5.70	2.50	2.5

Al igual que la relación de Cottrell & Sutton, la de Williams -- tuvo bases diferentes a las de Gordy, no obstante que empleó los valores - de electronegatividad obtenidos por este último autor.

Bajo la consideración de que la electronegatividad debería ser

FIGURA 2-5



medida no por el potencial, como propuso Gordy, sino por la fuerza que actúa en el límite covalente

$$\text{Fuerza} = e^2 Z^* / r^2 \quad \text{-----} \quad (2-95)$$

donde e = carga del electrón

Z^* = carga nuclear efectiva calculada por las reglas de Slater (115)

r = radio covalente

y en consecuencia, que tal electronegatividad debería ser proporcional a $-Z^*/r^2$, Allred & Rochow (118) proponen esta nueva relación

$$\chi = 0.359 Z^* / r^2 + 0.74 \quad \text{-----} \quad (2-96)$$

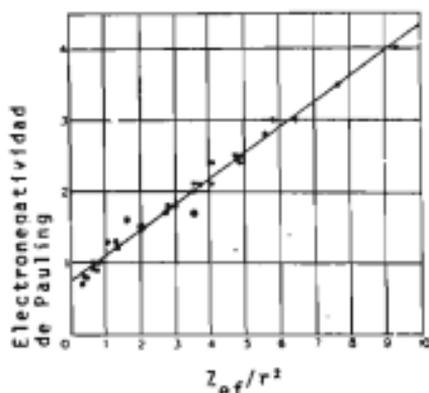
Mediante el empleo de la ecuación 2-96, calculan valores de -- electronegatividad para 44 elementos los cuales son presentados en la Tabla 2-37. En la misma Tabla hacen una comparación con los valores obtenidos por Pauling, Gordy y Pritchard & Skinner.

T A B L A 2-37

	Z_{eff}	$\frac{Z_{\text{eff}}}{r^2}$	$0.119 \frac{Z_{\text{eff}}}{r^2} + 0.244$	Pauling	Covey Z_1	Pritchard and Schmidt
Li	0.95	0.655	0.97	1.0	0.96	0.965
Na	1.55	0.765	1.01	0.9	0.90	0.91
K	1.85	0.451	0.91	0.8	0.82	—
Rb	1.85	0.197	0.89	0.8	0.79	—
Cs	1.85	0.115	0.86	0.7	0.78	—
Hf	1.60	2.024	1.27	1.5	1.28	1.43
Ni	2.50	1.114	1.23	1.2	1.10	1.19
Cu	2.50	0.819	1.04	1.0	1.05	—
Sr	2.50	0.682	0.99	1.0	0.98	—
Ba	2.50	0.617	0.97	0.9	0.93	—
Se	2.65	1.280	1.20	1.10	1.27	—
Y	2.65	1.015	1.11	1.10	1.21	—
La	2.65	0.918	1.08	—	1.17	—
Ti	2.80	1.397	1.32	1.6	1.37	—
V	2.95	1.968	1.45	—	1.51	—
Cr	3.10	2.267	1.56	—	2.24	—
Mn	3.25	2.382	1.60	—	2.60	—
Fe	3.40	2.355	1.64	—	—	—
Co	3.55	2.652	1.70	—	—	—
Ni	3.70	2.803	1.75	—	—	—
Cu	3.85	2.788	1.75	—	0.96	1.07
Ag	3.35	1.668	1.42	—	0.91	1.11
Zn	4.00	2.564	1.66	—	1.21	1.32
Cd	4.00	2.093	1.46	—	1.15	1.25
Hg	3.25	3.516	2.01	2.0	1.91	2.00
Al	3.15	2.027	1.47	1.5	1.48	1.50
Ga	4.65	1.050	1.82	—	1.48	1.60
In	4.65	2.075	1.49	—	1.36	1.48
C	2.90	4.678	2.50	2.5	2.52	2.51
Si	3.00	2.762	1.74	1.8	1.82	1.84
Ge	5.30	1.541	2.02	1.7	1.77	1.87
Sn	5.50	2.700	1.72	1.7	1.61	1.74
N	3.55	6.413	3.07	3.0	3.01	3.02
P	4.45	3.676	2.06	2.1	2.19	2.20
As	5.05	4.064	2.20	2.0	2.04	2.12
Sb	5.05	2.951	1.82	1.8	1.82	1.93
O	4.20	7.670	3.50	3.5	3.47	3.48
S	5.10	4.715	2.44	2.5	2.55	2.58
Se	6.60	4.825	2.48	2.4	2.35	2.42
Te	6.60	3.317	2.01	2.1	2.05	2.21
F	4.86	9.756	4.10	4.0	3.94	4.00
Cl	5.75	5.650	2.83	3.0	3.00	2.98
Br	7.25	5.359	2.74	2.8	2.60	2.73
I	7.25	4.074	2.21	2.4	2.36	2.50

La ecuación 2-96 fue obtenida después de graficar valores de -- electronegatividad de Pauling contra los valores de Z^*/r^2 para 31 elementos. Los radios que Pauling (144) había reportado fueron usados por ---- Allred & Rochow. En la Figura 2-6 se muestra que hay una relación lineal entre los valores graficados, y mediante el método de mínimos cuadrados - obtienen la ecuación de la recta que ajusta los puntos, la cual corresponde a la ecuación 2-96.

F I G U R A 2-6



Puesto que la capacidad de un átomo en una molécula para atraer electrones depende de la combinación de orbitales usados en el enlace, y ya que la mayoría de los elementos exhiben mas de un tipo de hibridación - en sus compuestos, Allred & Rochow afirman que es mas adecuado hablar de - electronegatividad orbital y asignar un rango de valores de electronegatividad a un elemento, que considerar la electronegatividad como una propiedad atómica invariable. Ponen como ejemplo la electronegatividad del ---

carbón, la cual en el enlace carbón-hidrógeno se sabe que depende de la hibridación del carbón. En la serie etano-eteno-etino, el carbón se vuelve más electronegativo al aumentar el carácter s en el enlace carbón-hidrógeno. Esta secuencia de variación es predicha por la escala de electronegatividad de Allred & Rochow, por la disminución del radio covalente debida al aumento del carácter s , y el aumento en la carga nuclear efectiva en el electrón del hidrógeno debida a un apantallamiento menor por los electrones del carbono.

Los valores de electronegatividad de la 4a. columna de la Tabla 2-37 están basados en los radios covalentes más comunes.

Tal como se observa en la columna 3 de la misma Tabla, en los grupos III-B, IV-B, V-B y VI-B las electronegatividades de los elementos en el 4o. período son mayores que las correspondientes a los elementos en el 3er. período. Por ejemplo, las electronegatividades del Carbono, Silicio y Germanio son 2.50, 1.74 y 2.02 respectivamente. Este orden no es consistente ni con los valores de electronegatividad asignados originalmente, ni con la interpretación acostumbrada de la Tabla periódica. A pesar de estos resultados, Allred & Rochow (119) hacen una recopilación extensa donde mediante datos termoquímicos y cálculos de valores de electronegatividad por otros métodos confirman la existencia de las alternaciones en la electronegatividad de los elementos del Grupo IV-B en su estado de valencia sp^3 . El orden decreciente de electronegatividades que encuentran es $C > Pb > Ge > Sn > Si$. Consideran que este ordenamiento es explicable en términos de la contracción de los metales de transición y la contracción

de los lantánidos, y que es consistente con muchas observaciones físicas y químicas. Los valores de electronegatividad que se consideran mas probables para estos elementos son C = 2.60, Si = 1.90, Ge = 2.00, Sn = 1.93 y Pb = 2.45.

Posteriormente, Allred & Hensley (120) realizan un estudio similar para los elementos del Grupo V-B llegando al siguiente orden -----
 $N > P = As > Sb < Bi$ para los estados trivalentes. Los valores de electronegatividad que estiman mas adecuados son los siguientes $N = 3.04$, $P = 2.19$, $As = 2.18$, $Sb = 2.06$ y $Bi = 2.16$. Sin embargo, en este último trabajo concluyen que "es muy difícil obtener electronegatividades relativas, aun -- cualitativamente, a partir del comportamiento químico, especialmente del comportamiento ácido-base (criterio que emplearon en su estudio) & , puesto que la solubilidad, solvatación, longitud de enlace, estabilización de la resonancia, mecanismos, entropía, electronegatividad y muchos otros -- factores influyen en las reacciones químicas".

Dentro de los métodos de determinación de electronegatividad -- que Allred et al. consideraron que confirmaban las alternaciones existentes, en los valores de electronegatividad, de los elementos de los Grupos mencionados, se encuentra principalmente el método de Sanderson, quien a través de un gran número de trabajos propone una relación indirecta entre la electronegatividad y el radio covalente. Dicho método se analiza al -- final de este inciso, debido al carácter especial de las premisas en que fundamentó sus proposiciones.

NOTA ACLARATORIA del que realiza la presente tesis

Basado en el método propuesto por Allred & Rochow, dos investigadores, Little & Jones (127) hacen una re-evaluación de las electronegatividades de los elementos y elaboran una Tabla completa de electronegatividades que es presentada en la Tabla 2-38.

T A B L A 2-38

H																	He
2.1																	—
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
0.97	1.47											2.01	2.50	3.07	3.50	4.19	—
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	A
0.91	1.73											1.47	1.74	2.00	2.44	2.93	—
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
0.91	1.01	1.30	1.37	1.43	1.56	1.70	1.64	1.79	1.75	1.73	1.56	1.82	2.02	2.20	2.46	2.74	—
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
0.89	0.99	1.11	1.25	1.33	1.39	1.35	1.43	1.43	1.25	1.42	1.40	1.49	1.73	1.57	2.01	2.21	—
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
0.79	0.97		1.25	1.33	1.40	1.46	1.52	1.35	1.44	1.42	1.44	1.44	1.53	1.47	1.74	1.90	—
Fr	Ra	**															
0.70	0.97																
* La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Th	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
1.05	1.04	1.07	1.07	1.07	1.07	1.01	1.11	1.10	1.16	1.16	1.11	1.11	1.06	1.14			
** Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	Nc				
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)				

En dicha tabla, el valor del H fue tomado de la escala de Pauling; valores subrayados los calcularon Little & Jones; los valores encerrados en paréntesis los estimaron, al asignar un valor aproximado de radio covalente basados en los radios de los elementos vecinos; y el resto de los valores fueron tomados del trabajo de Allred & Rochow. Para el caso de los gases inertes, los autores escriben "mientras que es posible ob-

tener números (reales o complejos) de datos en especies espectroscópicamente observables, es más razonable regresar al significado original del término electronegatividad: "la capacidad de un átomoetc." . Puesto que los gases nobles forman moléculas no estables es mejor dejar los espacios en blanco. En principio, un valor de cero puede parecer apropiado. Tal elección conduciría a una ambigüedad considerable en el uso de las ecuaciones usuales para definir valores numéricos. Por estas razones no se han asignado valores a los gases inertes".

Sin embargo, como se verá al final del inciso, Sanderson sí asigna valores a los gases inertes.

Los datos de cargas nucleares efectivas y radios atómicos que emplearon Little & Jones se presentan en la Tabla 2-39.

T A B L A 2-39

Elemento	Z_{ef}	$r(\text{Å})$	Elemento	Z_{ef}	$r(\text{Å})$
Zr	2.89	1.354	Hf	2.85	1.357
Nb	2.45	1.310	Ta	2.95	1.343
Mo	2.60	1.291	W	2.89	1.329
Tc	2.33	1.267	Ru	2.35	1.279
Ru	2.90	1.311	Rh	2.40	1.251
Rh	3.05	1.317	Pd	2.55	1.265
Pd	2.70	1.278	Ag	2.70	1.275
Ce	2.50	1.617	Au	2.35	1.318
Pr	2.90	1.648	Hg	2.35	1.340
Nd	2.90	1.648	Tl	2.00	1.440
Sm	2.50	1.65	Pb	2.65	1.519
Pm	2.50	1.65	Bi	2.30	1.578
Eu	2.50	1.65	Po	2.60	1.52
Gd	2.65	1.614	At	2.25	1.50
Tb	2.50	1.640	Fr	1.95	2.40
Dy	2.75	1.559	Ra	2.75	2.50
Hs	2.75	1.550	Ac	2.65	1.58
Er	2.50	1.567	Th	2.80	1.650
Tm	2.50	1.567	Pa	2.85	1.55
Yb	2.50	1.599	U	2.65	1.42
Lu	2.65	1.557	Np	2.65	1.42
			Pu	2.65	1.42

Volviendo a los métodos de determinación propuestos anteriormente, es posible encontrar una similitud entre los trabajos de Liu, Gordy, Pritchard & Skinner, Williams, y Allred & Rochow, si expresamos la electro negatividad mediante la siguiente relación general

$$X = aZ^*/r^e + b \quad \text{-----} \quad (2-97)$$

Cada uno de los investigadores obtuvo valores diferentes para las constantes a y b, para el exponente e, del radio covalente r, y diferentes formas de evaluar la carga nuclear efectiva Z*. En la Tabla 2-40 se presentan cada una de las diferencias en las relaciones propuestas por tales investigadores.

T A B L A 2-40

	a	b	e	Z*	Fórmula
Liu (ec.2-87)	0.313	0	2/3	n+2.6	$X=0.313(n+2.6)/r^{2/3}$
Gordy (ec.2-88)	0.62	0.50	1	0.5(n+1)	$X=0.31(n+1)/r + 0.50$
Pritchard & Skinner (ecs. 2-92)	0.478	0.50	1	Z*(Per.2) ^{1/2}	$X=0.478Z^*/r + 0.50$
	0.44	0.28	1	Z*(Per.3) ^{1/2}	$X=0.44 Z^*/r + 0.28$
	0.42	-0.07	1	Z*(Per.4) ^{1/2}	$X=0.42 Z^*/r - 0.07$
	0.46	-0.12	1	Z*(Per.5) ^{1/2}	$X=0.46 Z^*/r - 0.12$
Williams (ec.2-94)	0.761	0	0.70	(n) ^{0.70}	$X=0.761(n/r)^{0.70}$
Allred & Rochow (ec.2-96)	0.359	0.74	2	Z* ^{1/2}	$X=0.359Z^*/r + 0.74$

§ Calculadas por medio de las reglas de Slater (Ver pag.129)

El resultado principal de la aplicación de estas expresiones es que, para átomos que tienen la estructura electrónica de un gas inerte, -- las electronegatividades "geométricas" están en concordancia a los valores obtenidos termoquímicamente, pero, para átomos que contienen electrones -- d y f en la última o penúltima capa, las electronegatividades "geométricas" son significativamente más pequeñas que los valores generalmente aceptados. Por ejemplo, las electronegatividades termoquímicas de los subgrupos del cobre y del zinc, reportadas por Allred (122) son:

Cu = 0.96	Ag = 0.94	Au = 0.92	Zn = 1.24	Cd = 1.13	Hg = 1.12
1.75	1.42		1.66	1.46	

La razón de esta diferencia se relaciona a ciertas inexactitudes de las reglas de Slater, las cuales fueron empleadas para calcular la carga nuclear efectiva. Un sistema más exacto para calcular los valores de Z^* , - propuesto recientemente por Batsanov (123), hizo posible que existiera una mayor concordancia de las electronegatividades termoquímicas, permaneciendo, no obstante, una diferencia virtual entre las dos series de valores a lo largo del sistema periódico. Por ejemplo, las electronegatividades geométricas promedio que obtuvo Batsanov (124) para los metales de los subgrupos del cobre y del zinc son:

Cu = 1.74	Ag = 1.66	Au = 1.97	Zn = 1.76	Cd = 1.68	Hg = 1.80
-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------

Una desventaja del método geométrico para el cálculo de electronegatividades, en algunos casos, es el estado indeterminado de valencia del elemento en un número simple de compuestos de los cuales se tomaron las distancias interatómicas. Sin embargo, en la mayoría de los casos no hay duda acerca del estado de valencia de los átomos para los cuales la electronega-

tividad geométrica se calcula, y por lo tanto este último caso puede ser usado en la recopilación de electronegatividades de los elementos.

Empleando el método geométrico, es posible determinar las electronegatividades de los átomos de carbón involucradas en enlaces múltiples. Estos cálculos fueron realizados por Batsanov (68, 124, 125), y sus resultados son bastante similares a los datos obtenidos por el método termoquímico. Cuando se toma en cuenta el hecho de que la carga efectiva nuclear del átomo de carbón también depende, de algún modo, del estado de hibridación y cuando los potenciales de ionización apropiados se usan para calcular Z^* , entonces, tomando como base $Z^* = 3.25$ para la hibridación sp^3 , --- Batsanov muestra que en la dirección del enlace múltiple $Z^* = 3.09$, ---- $Z^* = 3.39$, para la hibridación sp^2 , y $Z^* = 3.64$ para la hibridación sp . -- De aquí, empleando la ecuación de Allred & Rochow y la fórmula de Gordy -- (modificada por Batsanov), y además las características geométricas de los enlaces múltiples tomadas de los trabajos de Batsanov (68, 124), este investigador llega a las siguientes electronegatividades: 2.5 para la hibridación sp^3 , 2.7 para la hibridación sp^2 , 3.1 para la hibridación sp , 2.2 para el doble enlace, y 2.1 para el triple enlace.

De este modo, si en la formación de un enlace la electronegatividad del átomo disminuye en la dirección del enlace, en el lado opuesto - del átomo, la carga nuclear efectiva del núcleo atómico y su electronegatividad llegan al máximo, como resultado del aumento de la atracción de -- los electrones.

El método geométrico también ha sido aplicado en el cálculo de

electronegatividades de radicales. El primer intento fue llevado a cabo por Wilmshurst (126) quien aplicó en esencia el método de Gordy con ciertas modificaciones.

Para un grupo de átomos o radical B_nA^- , el radio covalente empleado es aquel que tiene el átomo enlazante A de dicho radical, pero el número de electrones de valencia modificado n^* lo obtuvo como suma de:

1) los electrones no enlazados del átomo enlazante A del radical, los cuales se obtienen tomando en cuenta los electrones de valencia totales n -que tiene el átomo A en estado libre-, y restandole los electrones m que tiene unidos a los átomos B.

2) los electrones unidos m , de acuerdo a una fracción que se considera asociada al átomo enlazante A, y

3) los electrones de "resonancia" o aquellos deslocalizados ya sea hacia o desde el átomo enlazante de acuerdo a c , que es el número de estructuras contribuyentes $A^- B^+$ o $A^+ B^-$.

Así para B_nA^-

$$n^* = (n-m) + 2mX_A/(X_A-X_B) + cX_A/(X_A-X_B) \text{ ----- (2-98)}$$

Con los valores de radios covalentes, de número de electrones de valencia modificado n^* , de electronegatividades de elementos de la escala de Gordy y de la relación propuesta por Gordy, Wilmshurst calculó electro-

negatividades de grupos que son presentados en la Tabla 2-41, X_w , junto con los valores atómicos de Gordy X_G que empleó.

T A B L A 2-41

Grupo	X_w	Grupo	X_w	Atomo	X_G
CH ₃	2.63	CO ₂ H	2.84	H	2.17
CH=CH ₂	3.08	CO ₂	2.92	C	2.52
C=CH	3.29	OH	3.89	N	3.01
C ₆ H ₅	3.13	NH ₂	3.40	O	3.47
CH ₂ Cl	2.74	NC	3.49	F	3.94
CHCl ₂	2.88	NO ₂	3.45	Si	1.82
CCl ₃	3.03	SIF ₃	2.15	P	2.19
CN	3.17	PH ₂	2.20	S	2.58
		SH	2.61	Cl	3.00

Aunque los resultados son aceptables en la práctica, Betsanov (60) considera que son incorrectos desde un punto de vista formal.

Un intento con mas éxito fue hecho por Yan (21), quien calculó electronegatividades de radicales con la ayuda de la ecuación

$$X = an^*/r^* + b \quad (2-99)$$

donde r^* = radio efectivo del átomo central del radical

n^* = No. efectivo de electrones de valencia calculado por el método de Sanderson.

Esta última relación tiene una gran similitud con las presentadas en la Tabla 2-40 y con la ecuación 2-97.

Al inicio del presente inciso se mencionó que, Schomaker & Stevensen hicieron una aplicación de la electronegatividad en el cálculo de -

distancias interatómicas, mas no realizaron lo contrario, es decir, que a partir de las distancias interatómicas se evaluará la electronegatividad de los elementos. Un trabajo con un enfoque similar fue realizado por Huggins (45) en un intento por relacionar las distancias interatómicas con las energías de enlace para enlaces simples en elementos y compuestos con valencia normal. A pesar de que dicho investigador no calculó electronegatividades a partir de distancias interatómicas, sino mas bien el caso contrario, se presenta aquí la fórmula a que llegó, por considerarse en esencia una correlación entre electronegatividad y radio covalente. Huggins propone que:

$$R_{AB} = R_A + R_B - \frac{1}{2} \text{Log} \left(\frac{D_{AB}}{(1/2)(D_{AA} + D_{BB})} \right) \quad (2-100)$$

donde D_{AB} = Energía de enlace en AB

D_{AA} = Energía de enlace en AA

D_{BB} = Energía de enlace en BB

Haciendo uso de la ecuación 1-5 se obtiene

$$D_{AB} = \Delta + \frac{1}{2} (D_{AA} + D_{BB}) \quad (2-101)$$

por la ecuación 1-6b obtenemos el valor de Δ , el cual al sustituirlo en la expresión anterior se obtiene

$$D_{AB} = 23.06 (X_A - X_B)^2 + \frac{1}{2} (D_{AA} + D_{BB}) \quad (2-102)$$

Si D_{AB} de la ecuación 2-102 se sustituye en la ecuación 2-100, resulta

$$R_{AB} = R_A + R_B - \frac{1}{2} \text{Log} \left(1 + \frac{23.06(X_A - X_B)^2}{(1/2)(D_{AA} + D_{BB})} \right) \quad (2-103)$$

Huggins encontró que los radios covalentes calculados por la ecuación 2-103 concuerdan en su mayoría con los radios observados experi-

mentalmente. Ciertamente, Huggins no empleó la ecuación 2-103 para calcular electronegatividades, pero sí para verificar valores de electronegatividad que termoquímicamente calculó en un trabajo anterior (42), que fue analizado en el inciso A.

Finalmente, basado en argumentos muy especiales, Sanderson propone y emplea un método de determinación de electronegatividad, a través de un gran número de trabajos (referencias de la 128 a la 140).

A partir del método empírico para corregir la aditividad de radios covalentes mediante el empleo de diferencias de electronegatividad -- propuesto por Schomaker & Stevenson (38), y de las objeciones empíricas -- halladas por Wells (109), así como también, del hecho de que las "anomalías" halladas en las longitudes de los enlaces simples y múltiples son atribuidas comúnmente a la "resonancia" entre las estructuras iónica y covalente (Pauling (15), Wells (141) y Syrkin & Dyatkina (142)), Sanderson (128) -- considera que esta explicación es artificial en muchas de sus aplicaciones, y no logra ser útil ni permite aclarar la naturaleza de las estructuras moleculares satisfactoriamente. Por consiguiente propone un método que "permite una visualización rápida y el cual ha sido completamente exitoso, no solamente para estimar las longitudes de enlace sino también para clasificar los tipos de unión de acuerdo a la longitud".

Como argumentación principal en la que basa sus proposiciones, menciona que las esferas electrónicas de los átomos se expanden cuando éstos adquieren electrones para formar iones negativos, y se contraen cuando

los electrones son removidos para formar iones positivos. "Parece perfectamente razonable suponer que tal cambio en el tamaño no está restringido a la formación del ión sino que ocurre muy generalizadamente, que cada vez que los electrones involucrados en un enlace covalente, emplean mas de la mitad del tiempo mas cerca a un átomo que al otro. Esto debería ser en cualquier enlace covalente polar".

"La posición de equilibrio en un tiempo promedio de dos electrones que forman un enlace covalente debe ser tal que la atracción de ambos átomos hacia los electrones es igual. Si la atracción era desigual inicialmente, esto significa que ha ocurrido un ajuste. En la posición de equilibrio, los electrones de valencia deben estar mas cercanamente asociados con el átomo que inicialmente los atrajo mas. En efecto, este átomo ha asumido una carga parcial negativa. Esto causa que su esfera electrónica se expanda de tal modo que su radio aumenta, la atracción hacia los electrones de valencia disminuye. El otro átomo simillarmente ha asumido una carga parcial positiva, causando una contracción de su esfera electrónica, disminuyendo su radio. Como su radio disminuye, la atracción de este átomo hacia los electrones de valencia aumenta. Este ajuste de los radios de los átomos cesa cuando su atracción hacia los electrones ha llegado a ser igual. La longitud del enlace es la suma de los radios ajustados".

"En un enlace covalente, la atracción de un átomo hacia los --- electrones de valencia es la electronegatividad". (128). Por consiguiente, Sanderson considera que si una relación cuantitativa entre la electronegatividad y el radio atómico fuera conocida, podría servir como una base para

calcular los radios ajustados y por lo tanto, las longitudes de enlace, -- suponiendo que las electronegatividades llegan a ser iguales en el proceso de formación del enlace.

A continuación el autor establece que una función del radio atómico, la cual parece ser una medida de la electronegatividad, ha sido encontrada. Esta función la llamó "Relación de Estabilidad" (SR), que usó en el cálculo de prácticamente todas las longitudes de enlace en la fase gaseosa que se encontraban reportadas empíricamente en la literatura, llegando a una gran concordancia a excepción de los enlaces con el hidrógeno. Para el 95% de estos enlaces, la desviación media de las longitudes calculadas con las longitudes reportadas fue menor que 0.03 Å. La deducción que hizo para establecer la relación de estabilidad es la siguiente:

"El número promedio de electrones/ A^3 de un átomo o ión puede ser calculado usando la expresión

$$ED = Z/V = 3Z/4\pi r^3 = Z/4.19r^3 \text{ ----- (2-104)}$$

donde ED = densidad electrónica promedio

Z = número de electrones

V = Volumen = $4\pi r^3/3 = 4.19r^3$

r = Radio covalente no-polar o el radio iónico

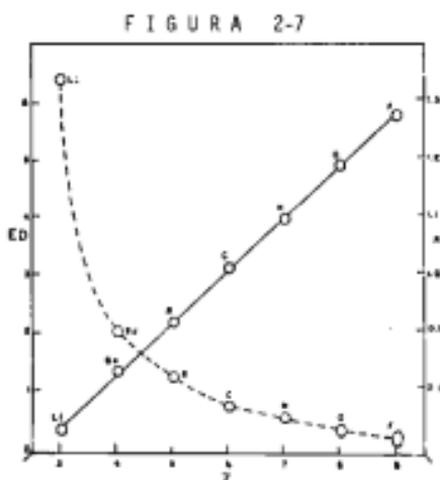
Las ED's de los elementos inertes, calculadas a partir de los radios sugeridos por Pauling (143), son: He 0.61, Ne 1.70, Ar 1.18, Kr 1.78, Xe 1.87, Rn 1.96. Se ha observado que estos valores son diferentes de aquellos de todos los elementos activos y sus iones".

La ED es una representación del grado de "Compacidad Promedio" de la esfera electrónica alrededor del núcleo atómico; es decir, es la media del empaquetamiento medio de los electrones. Las diferencias existentes en el empaquetamiento de electrones en los átomos de los distintos elementos es altamente significativa.

En un nivel cuántico principal, la densidad electrónica media cambia mas uniformemente con el número atómico que con el radio atómico.

En la Figura 2-7 se observa que para el primer periodo de elementos, el ED aparece ser lineal con respecto al número atómico, por la adición de electrones s y p en el nivel cuántico principal.

En la Tabla 2-42 se especifican los valores de ED para un buen número de elementos.



T A B L A 2-42
 DENSIDAD ELECTRONICA MEDIA DE LOS ELEMENTOS

IA											VIA	VIIA	VIIIA	0																				
1	H 1.00											He 1.98																						
2	Li 0.87	Be 1.21											B 1.19	C 1.11	N 1.14	O 1.21	F 1.18	Ne 1.98																
3	Na 1.07	Mg 1.36	Al 1.20	Si 1.13	P 1.17	S 1.24	Cl 1.29	Ar 1.98	K 0.85	Ca 1.17	Sc 1.28	Ti 1.29	V 1.31	Cr 1.33	Mn 1.35	Fe 1.37	Cu 1.39	Zn 1.41	Ga 1.43	Ge 1.45	As 1.47	Se 1.49	Br 1.51	Kr 1.98										
4	K 0.85	Ca 1.17	Sc 1.28	Ti 1.29	V 1.31	Cr 1.33	Mn 1.35	Fe 1.37	Cu 1.39	Zn 1.41	Ga 1.43	Ge 1.45	As 1.47	Se 1.49	Br 1.51	Kr 1.98	Rb 0.82	Sr 1.14	Y 1.25	Zr 1.26	Nb 1.27	Mo 1.28	Tc 1.29	Ru 1.30	Rh 1.31	Pd 1.32	Ag 1.33	Cd 1.34	In 1.35	Sn 1.36	Sb 1.37	Te 1.38	I 1.39	Xe 1.98
5	Rb 0.82	Sr 1.14	Y 1.25	Zr 1.26	Nb 1.27	Mo 1.28	Tc 1.29	Ru 1.30	Rh 1.31	Pd 1.32	Ag 1.33	Cd 1.34	In 1.35	Sn 1.36	Sb 1.37	Te 1.38	I 1.39	Xe 1.98	Ba 1.12	La 1.23	Hf 1.24	Ta 1.25	W 1.26	Re 1.27	Os 1.28	Pt 1.29	Au 1.30	Hg 1.31	Tl 1.32	Pb 1.33	Bi 1.34	Po 1.35	At 1.36	Rn 1.98
6	Cs 1.11	Ba 1.19	La 1.23	Hf 1.24	Ta 1.25	W 1.26	Re 1.27	Os 1.28	Pt 1.29	Au 1.30	Hg 1.31	Tl 1.32	Pb 1.33	Bi 1.34	Po 1.35	At 1.36	Rn 1.98	Fr 0.79	Ra 1.11	Ac 1.22	Th 1.23	Pa 1.24	U 1.25	Np 1.26	Pu 1.27	Am 1.28	Cm 1.29	Bk 1.30	Cf 1.31	Es 1.32	Fm 1.33	Mendelevium 1.34	Nobelium 1.35	Lanthanum 1.98

Del estudio de los valores relativos de las densidades electrónicas medias de los átomos, Tabla 2-42, y de su comparación con los hechos químicos conocidos se pueden deducir las generalidades siguientes:

1. Los átomos más compactos son los elementos de mayor capacidad de atracción de electrones, reteniéndolos más firmemente.
2. Los átomos menos compactos son los elementos que poseen menor

tendencia a atraer electrones y los que mantienen con menor fuerza sus propios electrones externos. (Tienen las mas bajas energías de ionización).

3. Todos los electrones inertes son análogos en cuanto a la baja compacidad relativa de sus átomos, si bien sus densidades electrónicas medias no son exactamente iguales.

De acuerdo a la generalización 1, los halógenos y el oxígeno tienen densidades electrónicas relativamente altas, siendo la del flúor la mas elevada. Según la generalización 2, los átomos de densidad electrónica mas bajas son los alcalinos y luego los alcalino térreos.

Por tanto parece deducirse, en general, que el grado medio de compacidad de los electrones es un índice de su reactividad química.

Aunque la reactividad química y la densidad electrónica siguen en general una tendencia, su estudio detallado pone de manifiesto que no siempre guardan entre sí una relación completamente racional. Un ejemplo de esta disconformidad es el Br y el I que, como se indica en la Tabla 2-42 se desvían del comportamiento de los halógenos por tener una densidad electrónica media alta, que indica erróneamente una capacidad para atraer electrones superior a la del Oxígeno o del Cloro. De la misma forma el Hg, Tl, Pb y Bi tienen valores tan altos o mayores que el F. Estos hechos ponen de manifiesto la generalización 3, según la cual los valores de ED son distintos para los diferentes elementos. En otras palabras los valores de ED no

constituyen por sí solos un criterio absoluto de la reactividad química, ni una base que permita la comparación de los elementos. Es necesario introducir correcciones para los cambios que se producen al variar el número atómico sin afectar a la reactividad, como se desprende de las diferencias de capacidad entre átomos inertes. Parece que el camino más sencillo y directo es relacionar la densidad electrónica media del átomo y la densidad electrónica más estable correspondiente al mismo número de electrones.

Por tanto, para comparar los elementos en cuanto a su capacidad de atracción de electrones, se define un nuevo número, que representa la relación entre la densidad electrónica relativa del átomo y la de un elemento hipotético isoelectrónico inerte. Esta relación Sanderson la denomina "Relación de Estabilidad" (SR)

$$SR = ED/ED_i \text{ ----- (2-105)}$$

donde ED_i se determina para cualquier número atómico de un elemento activo, por interpolación lineal entre los valores de ED de los elementos inertes que inmediatamente le preceden y le siguen. Ver la Figura 2-8.

La configuración ED_i es la que corresponde a la mayor simetría interna, o a la máxima inercia frente a las fuerzas eléctricas exteriores, y solo se produce en los elementos inertes. Este concepto es puramente imaginario para corregir ED.

En la Tabla 2-43 se encuentran valores de SR de los elementos así como valores de ED_i usados en el cálculo.

En la Tabla 2-44 se muestra la variación periódica de SR con el

FIGURA 2-8

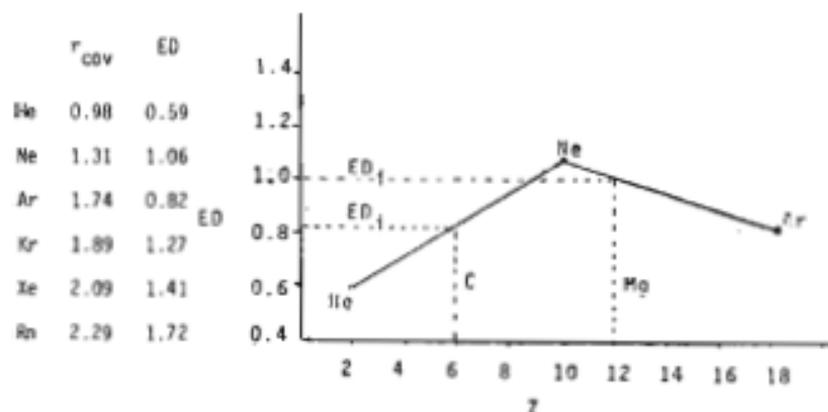


TABLA 2-43

DENSIDAD ELECTRONICA IDEAL Y RELACIONES DE ESTABILIDAD

	r	ED	ED, PH		r	ED	ED, PH
H	0.37			Mo	1.31	1.15	1.42
Li	1.31	0.30	0.65	Ga	1.26	1.20	1.11
Be	0.90	1.41	0.20	Ge	1.22	1.29	0.67
B	0.82	2.96	0.76	As	1.09	1.67	0.89
C	0.77	3.31	0.82	Se	1.06	1.69	0.22
N	0.73	3.55	0.88	Br	1.12	1.62	0.29
O	0.71	3.90	0.94	Kr	1.11	1.94	1.26
F	0.72	4.25	1.00	Rb	1.02	1.26	1.00
Na	1.34	0.72	1.42	Y	1.02	2.26	1.29
Mg	1.30	1.30	1.00	Zr	1.03	2.94	1.30
Al	1.15	1.86	0.97	Ni	1.51	1.13	1.20
Si	1.11	2.40	0.94	Cd	1.44	1.14	1.20
P	1.06	3.04	0.91	In	1.41	1.12	1.17
S	1.02	3.62	0.88	Hg	1.41	1.12	1.15
Cl	0.99	4.19	0.82	Tl	1.38	1.15	1.17
K	1.36	0.66	0.83	Pb	1.35	1.17	1.14
Ca	1.24	0.91	0.87	Bi	1.33	1.15	1.14
Sc	1.44	1.05	0.81	Po	2.25	1.15	1.12
Ti	1.36	2.01	0.92	At	1.98	1.12	1.11
V	1.25	2.93	0.93	Fr	1.69	2.07	1.11
Cr	1.25	2.97	0.97	Ra	1.59	2.01	1.11
Mn	1.29	1.12	0.88	Ac	1.49	1.11	1.07
Fe	1.25	1.11	1.02				
Co	1.22	1.11	1.11				
Cu	1.17	2.66	1.09				

* Estimated (approx.) values.

número atómico, quedando eliminadas en gran parte algunas de las anomalías de los valores de ED mencionados anteriormente; al mismo tiempo se pone de manifiesto una variación más acorde con las propiedades químicas de los elementos. Del examen de esta Tabla se desprende que, de acuerdo con los conocimientos generales, los valores más elevados corresponden a los elementos de mayor capacidad de atracción de electrones, tales como F, O y Cl, que encabezan la serie. En correspondencia, los valores de SR más bajos son los de los alcalinos, en los cuales la atracción de electrones es muy pequeña, de acuerdo a todas las indicaciones experimentales.

T A B L A 2-44
ELECTRONEGATIVIDAD (RELACION DE ESTABILIDAD) DE LOS ELEMENTOS

IA											VIIA	O				
1 H 0.9											1 F 3.98	2 Ne				
2 Li 0.97	IIA Be 1.57											IIIA B 2.04	IVA C 2.55	VIA N 3.04	VIIA O 3.44	8 Ne
3 Na 0.93	Mg 1.31	IIIB Sc 1.36	IVB Ti 1.35	VB V 1.63	VIB Cr 1.66	VIIA Mn 1.55	VIIIA Fe 1.83	IIIB Co 1.88	IIIB Ni 1.91	IIIA Al 1.61	IIIA Si 1.90	IVA P 2.19	IVA S 2.58	VIA Cl 3.16	6 Ar	
4 K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.35	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.91	Ga 1.91	Ge 2.02	As 2.18	Se 2.55	
5 Rb 0.82	Sr 1.00	Y 1.36	Zr 1.35	Nb 1.63	Mo 1.66	Tc 1.55	Ru 1.83	Rh 1.88	Pd 1.91	Ag 1.90	Cd 1.91	In 1.91	Sn 2.10	Sb 2.05	Te 2.10	
6 Cs 0.79	Ba 1.02	La 1.10	Hf 1.36	Ta 1.63	W 1.66	Re 1.55	Os 1.83	Ir 1.88	Pt 1.91	Au 2.40	Hg 2.00	Tl 1.80	Pb 2.33	Bi 2.02	Po 2.00	

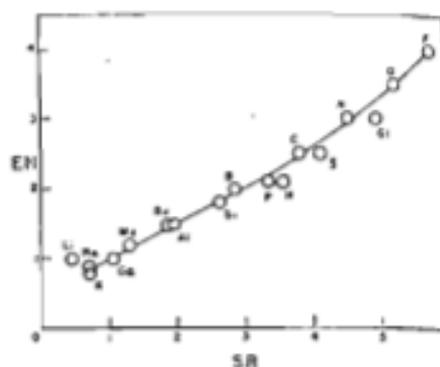
Sanderson encontró una buena correlación entre el poder de atracción de los electrones y la capacidad relativa de sus átomos. En consecuencia es interesante discutir hasta que punto los valores de SR representan las electronegatividades relativas de los elementos.

Para permitir una comparación numérica más exacta entre las electronegatividades de Pauling y las relaciones de estabilidad, se ha llegado a la relación empírica siguiente:

$$\chi_p = (0.21 \text{ SR} + 0.77)^2 \text{ ----- (2-106)}$$

En la Figura 2-9 se muestra esta relación.

FIGURA 2-9



En la Tabla 2-47 se comparan cualitativamente y cuantitativamente estos valores, cuya concordancia es aceptable, salvo algunas anomalías no mostradas por Pauling.

El trabajo de Sanderson no se restringió únicamente al cálculo -

de electronegatividades (SR según el autor) de los elementos, sino que también las evaluó para algunos cationes y aniones [132]. Los valores que obtuvo se presentan en las Tablas 2-45 y 2-46.

Anteriormente se mencionó la existencia de alteraciones en los valores de electronegatividad, estudiada por Allred & Rochow. En uno de sus trabajos Sanderson [130] también encuentra evidencias de tales alternaciones e intenta dar explicación a las mismas.

Según Sanderson, la razón por la cual las electronegatividades de los átomos pertenecientes a la capa de 18 elementos es mayor a las de la capa de 8 elementos (es decir, $X_{Ga} X_{Al}; X_{Ge} X_{Si}; X_{As} X_{P}; X_{Se} X_{S}$) es que los átomos de la capa de 18 son más compactos y por lo tanto tienen -- una mayor tendencia a emplear electrones, parcial o completamente, proceso por el cual sus esferas electrónicas se expanden hacia una mayor estabilidad.

En la Figura 2-10 se muestran las variaciones de electronegatividad de Sanderson (SR) versus las diferencias en número atómico.

Debido a que Sanderson obtiene valores de SR basado en una comparación de las ED's de los elementos con las ED's de los gases inertes, -- Pritchard & Skinner [51] cuestionan la validez de sus resultados ya que -- consideran que los radios de los gases inertes que emplea Sanderson para -- el cálculo de las ED's no son lo suficientemente exactos. Sin embargo, -- Sanderson [136] encuentra reforzada su argumentación ante la aparición del

T A B L A 2-45

Ion	(a)	(b)	Ion	(a)	(b)
Li ⁺	1.6	2.2	Rb ⁺	2.2	1.8
Be ⁺⁺	6.5	6.7	Sr ⁺⁺	1.5	1.9
B ⁺	10.7	11.6	Y ⁺⁺	8.9	8.4
C ⁺	17.1	17.1			
Na ⁺	2.2	2.0	Ag ⁺	4.9	5.1
Mg ⁺⁺	2.1	6.0	Cd ⁺⁺	8.2	8.7
Al ⁺⁺	9.4	11.9	In ⁺⁺	11.8	12.0
Si ⁺⁺	14.2	14.5	Sn ⁺⁺	10.7	11.9
P ⁺	19.6	19.2	Sb ⁺⁺	19.4	19.8
K ⁺	2.2	1.4	Cs ⁺	2.4	1.2
Ca ⁺⁺	4.8	5.2	Ba ⁺⁺	5.1	1.7
Sc ⁺	5.2	8.9			
Ti ⁺	13.1	13.5	Au ⁺	6.6	6.6
V ⁺	13.8	16.6	Hg ⁺⁺	10.9	10.2
			Tl ⁺	13.3	13.4
Cu ⁺	5.1	5.1	Pb ⁺⁺	17.2	17.2
Zn ⁺⁺	8.8	8.9	Bi ⁺⁺	21.2	20.6
Ga ⁺⁺	12.7	12.3			
Ge ⁺⁺	16.7	16.3	H ⁺	6.3	6.5
As ⁺	21.0	20.9	NH ₄ ⁺	4.4	
			H ₂ O ⁺	4.8	
			NO ⁻	6.8	
Cu ⁺⁺	7.9		SO ⁺⁺	8.4	

(a) Calculada a partir de SR's atómicas

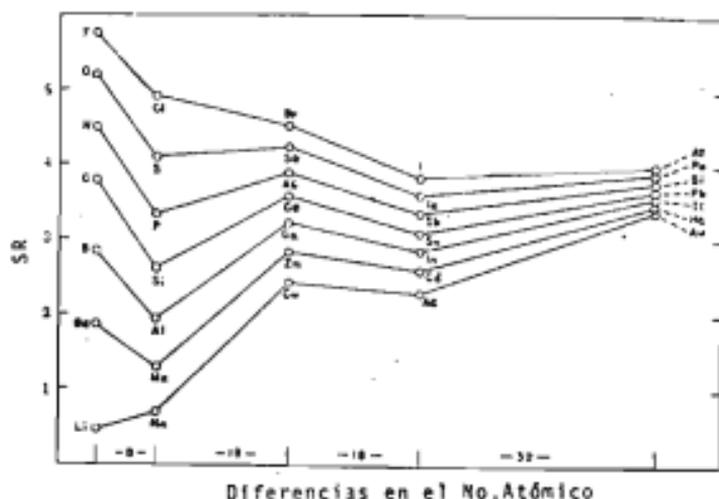
(b) Calculada a partir de Potenciales de Ionización

T A B L A 2-46

Ion	EN	Ion	EN	Ion	EN	Ion	EN
O ⁻⁻	Neg.	F ⁻	1.59	SO ₃ ⁻⁻	3.01	H ₃ PO ₄ ⁻	3.87
S ⁻⁻	Neg.	SH ⁻	2.20	HPO ₄ ⁻⁻	3.32	H ₂ O	4.04
H ⁻	0.29	CN ⁻	2.37	SO ₄ ⁻	3.45	NO ₂ ⁻	4.06
I ⁻	0.42	OH ⁻	2.50	C ₂ O ₄ ⁻⁻	3.45	HSO ₄ ⁻	4.09
(S ⁻)	0.58	PO ₄ ⁻⁻⁻	2.50	HCOO ⁻	3.48	ClO ₂ ⁻	4.17
Br ⁻	0.84	BH ₄ ⁻	2.76	NO ₂ ⁻	3.48	BF ₄ ⁻	4.23
Cl ⁻	1.03	CO ₃ ⁻	2.92	HCO ₂ ⁻	3.81	ClO ₃ ⁻	4.39
(O ⁻)	1.23	SCN ⁻	2.95	HSO ₃ ⁻	3.87		

trabajo de Allred & Rochow sobre tales alternaciones de los valores de -- electronegatividad, evaluados por otro método diferente, mismo que ya fue descrito anteriormente.

FIGURA 2-10



Una comparación de valores de electronegatividad calculadas por los métodos de Sanderson (A), Pauling (B), Ruggins (C) y Mulliken (D), se presenta en la Tabla 2-47, que fue elaborada por Sanderson (137).

Como se puede ver, el trabajo de Sanderson es bastante rico y - con una concordancia aceptable en relación a los demás valores por procedimientos diferentes, aun cuando las bases teóricas de las que partió su estudio no sean del todo convincentes en la opinión de otros investigadores.

TABLA 2-47

	A	B	C	D		A	B	C	D
H	2.31	2.1	2.21	2.31	Ge	2.31	1.7	1.90	
Li	0.86	1.0	-	0.95	As	2.53	2.0	2.10	--
Be	1.37	1.3	--		Se	2.76	2.4	2.55	--
B	1.88	2.0			Br	2.96	2.8	2.95	2.76
C	2.47	2.5	2.60		Rh	0.77	0.8		0.74
N	2.93	3.0	3.05		Sr	1.00	1.0		--
O	3.46	3.5	3.50		Y	1.30	1.3		--
F	3.92	4.0	3.91	4.06	Zr	1.54	1.6		--
Na	0.85	0.9		0.91	Ag	1.57	1.7		--
Mg	1.21	1.2			Cd	1.75	1.8		--
Al	1.39	1.5			In	1.88	1.5		--
Si	1.74	1.8	1.89		Sn	2.02	1.7	1.90	
P	2.16	2.1	2.15		Sb	2.19	1.8	2.05	
S	2.66	2.5	2.60		Te	2.34	2.1	2.30	
Cl	3.28	3.1	3.15	3.01	I	2.50	2.5	2.65	2.66
K	0.81	0.8		0.77	Es	0.76	0.7		0.69
Ca	1.06	1.0			Ba	0.96	0.9	--	
Sc	1.35	1.3			Au	1.89	2.1		
Ti	1.56	1.6			Hg	1.92	1.9	--	
Cu	1.64	1.7			Pb	1.96	1.9		
Zn	1.64	1.5			Ph	2.01	1.8		
Ga	2.01	1.6			Bi	2.06	1.8		

Sanderson realizó además aplicaciones en la estimación de distancias interatómicas como resultado del manejo algebraico de las ecuaciones 2-104 y 2-105, obteniéndose la expresión siguiente:

$$r = \sqrt[3]{2/4.19ED_1SR_n} \text{ ----- (2-107)}$$

donde r = Radio efectivo atómico en la molécula

SR_n = Relación de estabilidad en la molécula

Otras aplicaciones del concepto de electronegatividad son analizadas, junto con las aplicaciones realizadas por otros investigadores en el siguiente capítulo.

D. METODOS ESPECTROSCOPICOS

El primer trabajo que describió una relación entre la electronegatividad y las características espectroscópicas fue publicado por Gordy -- (39) en 1946, quien llegó al establecimiento de una relación empírica, basada en un análisis de las relaciones que entre las constantes de fuerza o -- frecuencias vibracionales y las distancias interatómicas, que en un número limitado de moléculas, habían sido encontradas por varios investigadores.

Gordy considera que en general, tales relaciones tienen dos o -- mas parámetros que dependen de los átomos que forman el enlace, o de su posición en la Tabla periódica. "La mas ampliamente usada de éstas parece -- ser la de Badger (145, 146)

$$k_e = (c_{ij}/r_e)^{3/2} + d_{ij} \text{ ----- (2-108)}$$

donde c_{ij} y d_{ij} son los parámetros y r_e y k_e son la distancia del enlace en el equilibrio y la constante de fuerza del alargamiento (stretching) del -- enlace, respectivamente*.

"En una unión vibratoria A-B, ambos A y B son desplazados con -- respecto al centro de gravedad de la nube electrónica enlazante y parece -- que la constante de fuerza del alargamiento del enlace k variaría con las electronegatividades de ambos A y B, y podría ser expresada como una función de su producto,

$$k = f(x_A x_B)$$

Es sabido que k aumenta con el orden de enlace, que, un doble --

enlace es mas fuerte que un enlace simple, un triple enlace mas fuerte que un doble enlace; y el orden de enlace, el cual designaré como N , puede ser considerado como una medida relativa de la nube electrónica efectiva que mantiene a los dos átomos juntos."

"Así k varía con las cantidades N , $X_A X_B$, y d , y por lo tanto sería posible expresarla como una función combinada

$$k = f(N, X_A X_B, d)$$

aunque la suposición de tal relación puede ser justificada por consideraciones cualitativas, una deducción teórica de la función no es posible. En el presente estudio la función es evaluada empíricamente, por una correlación de las cantidades involucradas, para un gran número de moléculas en sus estados basales. No es posible checarla para los diferentes estados excitados debido a que los valores de N y X son obtenibles solamente para los estados basales." (39).

Bajo tales planteamientos Gordy llegó a establecer

$$k = aN(X_A X_B / d^2)^{0.75} + b \text{ ----- (2-109)}$$

donde a y b son constantes para ciertas clases extensas de moléculas; N , k , y d son el orden de enlace (en otros artículos llamado multiplicidad de enlace), la constante de fuerza del alargamiento, y la distancia de unión, respectivamente; y X_A y X_B son las electronegatividades de los átomos A y B .

Las constantes a y b tienen los mismos valores para enlaces estables de átomos en sus covalencias normales, excepto aquellos en los cuales ambos átomos tienen un simple electrón en la capa de valencia. La mayoría

TABLA 2-48

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
AsH ₃	AsH	1.00	2.81	2.84	1.1	2.47	12.1
B ₂ H ₆	BH	1.00	3.9	4.0	2.6	3.1	20.5
BeO	BeO	2.00	7.50	7.57	.9	6.75	10.0
Br ₂	BrBr	1.00	2.46	2.50	1.6	2.48	.8
CN ₂ Br	CBr	1.00	3.13	3.03	3.2	2.04	34.8
C ₂ H ₂	CC	3.00	15.7	15.7	.0	13.0	17.2
C ₂ H ₄	CC	2.12	9.79	9.70	.9	6.78	30.8
C ₂ H ₆	CC	1.11	4.50	4.21	6.4	2.87	36.2
CH ₃ CCH	CC	2.89	15.6	15.1	3.2	12.5	19.8
CH ₃ CCN	C* C	1.23	5.18	5.28	1.9	3.92	24.3
C ₂ H ₄	CC	1.78	7.58	7.69	1.5	5.20	31.4
CN ₂ Cl	CCl	1.00	3.64	3.54	2.7	2.68	26.4
CH ₂ F	CF	1.00	5.96	6.02	1.0	5.07	14.9
CN ₂	CH	1.00	5.45	5.51	1.1	4.27	21.6
HCN	C*H	1.00	6.20	6.22	.3	4.94	20.3
C ₂ H ₂	C*H	1.00	6.24	6.22	.3	4.94	20.8
CH ₃ NH ₂	CN	1.00	4.86	4.60	5.3	3.78	22.2
HCN	CN	3.00	18.1	18.0	3.9	17.5	3.3
N ₂ CO	CO	2.00	13.4	13.1	2.2	12.5	6.7
CH ₃ OH	CO	1.00	5.00	5.28	5.6	4.44	11.2
C ₂ H ₄ S	CS	1.00	3.05	3.05	.0	2.25	26.2
C ₂ S ₂	CS	2.00	7.47	7.37	1.3	7.09	5.1
C ₂ H ₄ Se	CSe	1.00	2.59	2.70	4.2	1.84	29.0
Cl ₂	ClCl	1.00	3.29	3.35	1.8	2.92	11.2
GeH ₄	GeH	1.00	2.78	2.73	1.8	3.26	17.3
HBr	HBr	1.00	4.11	4.06	1.2	4.24	3.2
HCl	HCl	1.00	5.15	4.94	4.1	5.66	9.9
HF	HF	1.00	9.67	9.70	.3	9.43	2.5
HI	HI	1.00	3.14	3.14	.0		
IBr	IBr	1.00	2.07	2.10	1.9		
ICl	ICl	1.00	2.39	2.39	.0	2.17	9.2
I ₂	I ₂	1.00	1.72	1.77	2.9	1.58	8.1
EBr	EBr	1.00	(.83)	.90	(8.4)	.42	(49.4)
KCl	KCl	1.00	(.85)	.99	(16.6)		
KI	KI	1.00	.79	.78	1.3		
KaBr	KaBr	1.00	1.04	1.07	2.9		
NaCl	NaCl	1.00	1.18	1.18	.0	.59	50.0
NaI	NaI	1.00	.94	.91	3.2	.45	52.1
N ₂	NN	3.00	22.9	22.7	.9	26.0	13.6
NH ₃	NH	1.00	6.86	6.81	.7	5.94	13.3
N ₂ O	OH	1.00	8.23	8.24	.1	7.69	6.5
OF ₂	OF	1.00	7.67	7.38	3.8	4.79	37.6
OC ₂	OC ₁	1.00	4.82	4.69	2.7	3.76	21.6
PH ₃	PH	1.00	3.33	3.24	2.7	2.87	13.8
H ₂ S	SH	1.00	4.25	4.14	2.6	4.43	4.2
H ₂ Se	SeH	1.00	3.37	3.30	2.1	2.73	19.0
H ₂ S ₂	SS	1.00	2.52	2.59	2.8	2.30	8.7
SiH ₄	SiH	1.00	2.95	2.92	1.0	2.88	2.4
			% de desviación promedio		% de desviación promedio		
					2.0		17.8

I.- Molécula ; II.- Enlace ; III.- Orden de Enlace, N ;

IV.- Constante de fuerza, k, observada en dinas/cm 10

V.- k calculada por la ecuación 2-109A

VI.- % de desviación de la k calculada a la k observada

VII.- k calculada por la regla de Padoer

VIII.- % de desviación de la k calculada por Badger a la k observada

de las moléculas simples con enlaces de este tipo, para las cuales k , N y d son conocidas con exactitud razonable, son presentadas en la Tabla 2-48. (Ver también la Tabla 2-22, inciso A). Sus valores de k observados experimentalmente son comparados con los calculados por la ecuación

$$k = 1.67N \left(X_A X_B / d^2 \right)^{0.75} + 0.30 \quad \text{-----} \quad (2-109A)$$

Aquí k es medida en dinas/cm por 10^{-5} y d en \AA . Los valores específicos de N , k y d empleados en los cálculos son presentados en la Tabla 2-48. Los valores de electronegatividad que usó Gordy se incluyen en la columna 3 de la Tabla 2-49.

Basado en un examen de los tipos de moléculas de la Tabla 2-48, Gordy estima a que otro tipo de moléculas sería posible aplicar la ecuación 2-109A. "No puede ser aplicada a moléculas poliatómicas en las cuales hay interacciones apreciables entre los átomos no-unidos, ya que se supone una constante de alargamiento de enlace característica que depende completamente de las propiedades de los dos átomos que forman el enlace. Las moléculas poliatómicas para las cuales la función de campo de fuerza de valencia es inadecuada, en general, puede esperarse que no satisfaga esta ecuación. Las moléculas raras o enlaces moleculares de átomos con valencias no satisfechas parecen ser las excepciones."

No obstante, ciertas clases de estas moléculas pueden aproximarse a la relación mas general (ecuación 2-109) con una elección adecuada de los valores de a y b .

T A B L A 2-49

Atomo	Valor de Pauling	Valor Empleado	Atomo	Valor de Pauling	Valor Empleado
Ag	---	1.9	K	0.8	0.80
Al	1.5	1.5	Li	1.0	.95
As	2.0	2.0	Mg	1.2	1.2
Au	---	3.1	N	3.0	2.98
B	1.9	1.9	Na	.9	.90
Ba	.9	.9	O	3.5	3.45
Be	1.5	1.45	P	2.1	2.1
Bi	---	1.8	Pb	---	1.5
Br	2.8	2.75	Rb	.8	.78
C	2.5	2.55	S	2.5	2.53
C*	---	2.83	Sb	1.8	1.8
Ca	1.0	1.0	Sc	1.3	---
Cd	---	1.1	Se	2.4	2.4
Cl	3.0	2.97	Si	1.8	1.8
Cs	.7	.75	Sn	1.7	1.7
Cu	---	2.2	Sr	1.0	1.0
F	4.0	3.95	Te	2.1	2.1
Ga	---	1.4	Tl	1.6	1.6
Ge	1.7	1.7	Tl	---	1.3
H	2.1	2.13	Y	1.3	---
Hg	---	1.0	Zn	---	1.2
I	2.4	2.45	Zr	1.5	1.6
In	---	1.4			

*Enlace simple al carbon acetilénico

Para moléculas diatómicas de los metales alcalinos, Na_2 , NaK , etc., Gordy encontró que la ecuación 2-109 se transforma en

$$k = 1.18 \left(\chi_A \chi_B / d^2 \right)^{0.75} - 0.013 \text{ ----- (2-109B)}$$

En la Tabla 2-50 se incluyen los valores que obtuvo Gordy para este caso.

Para los hidruros atómicos que tienen un electrón en la capa de valencia, Gordy encontró la siguiente relación

$$k = 1.18 \left(\chi_A \chi_B / d^2 \right)^{0.75} + 0.040 \text{ ----- (2-109C)}$$

T A B L A 2-50

I	II	III	IV	V	VI	VII
Cs ₂	0.069	4.50	0.067	2.9	4.44	1.3
K ₂	.099	3.923	.096	3.0	3.845	2.0
Li ₂	.254	2.672	.238	(6.3)	2.558	(4.3)
LiCs	.109	3.75	.113	3.7	3.83	2.1
LiK	.148	3.30	.147	.7	3.29	.3
LiRb	.129	3.50	.131	1.6	3.53	.9
Na ₂	.172	3.079	.173	.6	3.096	.6
NaCs	.108	3.76	.108	.0	3.75	.3
NaK	.130	3.50	.128	1.5	3.47	.9
NaRb	.120	3.59	.120	.0	3.59	.0
Rb ₂	.081	4.22	.081	.0	4.22	.0
RbCs	.075	4.36	.074	<u>1.3</u>	4.31	<u>1.1</u>
			% de desviación promedio 1.39		% de desviación promedio 0.86	

I.- Molécula
 II.- Constante de Fuerza, k, observada en dinas/cm x 10⁻⁵
 III.- Distancia de Enlace, d, observada en Angstroms
 IV.- k calculada por la ecuación 2-109B
 V.- % de desviación de la k calculada a la k observada
 VI.- d calculada por la ecuación 2-109B
 VII.- % de desviación de la d calculada a la d observada

En la Tabla 2-51 se muestran los valores obtenidos.

Para los hidruros diatómicos de elementos que tienen de 2 a 4 electrones en la capa de valencia encontró que pueden ser agrupados y que cumplen con la relación

$$k = 1.42 \left(\frac{\chi_A \chi_B}{d^2} \right)^{0.75} + 0.08 \text{ ----- (2-109D)}$$

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 2-52

Hasta aquí Gordy empleó los valores de electronegatividad para estimar valores de k. Sin embargo, en el mismo estudio el autor propone -

T A B L A 2-51

I	II	III	IV	V	VI	VII
CsH	0.467	2.494	0.466	0.2	2.488	0.2
RbH	.514	2.368	.514	.0	2.368	.0
K ₂	5.759	.741	5.791	.6	.744	.4
KH	.560	2.244	.564	.7	2.254	.4
LiH	1.026	1.596	1.033	.7	1.602	.4
NaH	.779	1.888	.781	.3	1.892	.2
			% de desviación promedio 0.42		% de desviación promedio 0.27	

I.- Molécula

II.- Constante de Fuerza, k, observada en dinas/cm $\cdot 10^{-9}$

III.- Distancia de Enlace, d, observada en Angstroms

IV.- k calculada por la ecuación 2-109C

V.- % de desviación de la k calculada a la k observada

VI.- d calculada por la ecuación 2-109C

VII.- % de desviación de la d calculada a la d observada

T A B L A 2-52

I	II	III	IV	V	VI	VII
AlH	1.82	1.646	4.69	4.3	1.693	2.9
BH	3.04	1.233	3.04	.0	1.233	.0
BaH	.81	2.232	.78	3.7	2.184	2.1
BeH	2.26	1.343	2.20	2.7	1.321	1.6
CH	4.37	1.120	4.34	.7	1.115	.4
CaH	.98	2.002	.97	1.0	1.978	1.1
MgH	1.28	1.731	1.34	4.7	1.789	3.3
SiH	(2.48)	1.521	2.15	(13.3)	(1.380)	(9.3)
SrH	.85	2.146	.88	3.5	2.195	2.3
			% de desviación promedio 2.58		% de desviación promedio 1.71	

I.- Molécula

II.- Constante de Fuerza, k, observada en dinas/cm $\cdot 10^{-9}$

III.- Distancia de Enlace, d, observada en Angstroms

IV.- k calculada por la ecuación 2-109B

V.- % de desviación de la k calculada a la k observada

VI.- d calculada por la ecuación 2-109B

VII.- % de desviación de la d calculada a la d observada

T A B L A 2-53

I	II	III	IV	IVa
AgCl	1.83	2.42	1.76	(2-109A)
AgBr	1.68	2.59	1.89	(2-109A)
AgI	1.45	2.81	1.96	(2-109A)
AuCl	2.56	2.48	3.10	(2-109A)
AlCl	2.08	2.12	1.53	(2-109E)
AlBr	1.71	2.29	1.53	(2-109E)
AlI	1.31	2.50	1.50	(2-109E)
BCl	3.40	1.77	1.91	(2-109E)
BBr	2.69	1.94	1.90	(2-109E)
BiH	1.70	1.809	1.83	(2-109E)
CdH	1.21	1.762	1.07	(2-109D)
CuCl	2.29	2.24	2.14	(2-109A)
CuBr	2.03	2.42	2.24	(2-109A)
CuI	1.72	2.63	2.28	(2-109A)
GaCl	1.83	2.11	1.31	(2-109E)
GaBr	1.52	2.28	1.33	(2-109E)
GaI	1.24	2.50	1.41	(2-109E)
HgH	1.14	1.741	0.97	(2-109D)
InCl	1.58	2.29	1.29	(2-109E)
InBr	1.36	2.46	1.35	(2-109E)
InI	1.11	2.69	1.44	(2-109E)
PbH	1.45	1.839	1.51	(2-109D)
TlCl	1.45	2.31	1.19	(2-109E)
TlBr	1.26	2.48	1.39	(2-109E)
TlI	1.07	2.71	1.40	(2-109E)
TlH	1.15	1.87D	1.13	(2-109D)
ZnH	1.51	1.595	1.20	(2-109D)

I.- Molécula AB

II.- Constante de fuerza k observada en $\text{din/cm} \times 10^{-5}$

III.- Longitud de enlace d observada en Å

IV.- X_A : Relación de Electronegatividad

IVa.- Ecuación usada : Relación de Electronegatividad.

que a partir de los valores observados empíricamente de k se pueden calcular los valores de electronegatividad.

La ecuación 2-109 la empleó para determinar un número de valores de X no dados por Pauling. Estos también son enlistados en la Tabla 2-49. Las constantes moleculares y la forma particular de la ecuación 2-109 que se usaron para el cálculo de electronegatividades son mostradas en la Tabla 2-53.

Las únicas moléculas que contienen Ga e In, y en las que las -- constantes de fuerza son obtenibles, son ciertos haluros diatómicos. Cuando Gordy realizó su estudio encontró que éstos tienen valencias no satisfechas lo que hace que la relación 2-109A sea inaplicable, y además que las distancias interatómicas no habfan sido medidas. Por consiguiente, el autor escogió los parámetros a y b para la relación 2-109, de tal modo que se ajustaran lo mas posible a los valores similares del B y Al (elementos de la misma valencia), con distancias interatómicas evaluadas por la ecuación de Schomaker & Stevenson (ecuación 2-86) y obtuvo la siguiente relación

$$k = 2.25 \left(\frac{X_A X_B}{d^2} \right)^{0.75} - 0.20 \quad \text{-----} \quad (2-109E)$$

y de esta forma determinó los valores para Ga, In y Tl. Gordy considera que la consistencia de los resultados parece justificar su procedimiento. En la Tabla 2-53, se incluyen estos valores.

Las electronegatividades "espectroscópicas" (también conocidas como "ópticas" por emplearse frecuencias cercanas o de la región visible)

de Gordy concuerdan bastante con los valores termoquímicos y geométricos. Sin embargo, el uso de coeficientes dinámicos proporcionales, en los cálculos de electronegatividad, reduce el valor del método de Gordy, debido a que la determinación de las constantes de fuerza del enlace frecuentemente constituye un problema independiente y difícil. Por lo tanto, los trabajos que siguieron el desarrollo de la determinación espectroscópica de las electronegatividades de los átomos y radicales, involucraron el establecimiento de una relación directa entre las electronegatividades y las frecuencias características de vibración.

Años más tarde, Gordy analiza el trabajo de Townes & Dailey -- [147], quienes afirmaron que los electrones p en una capa incompleta de valencia eran los principales responsables de un campo eléctrico asimétrico en la vecindad del núcleo, y haciendo uso de esta información Gordy [148], determina que la distribución de los electrones en las moléculas ahora puede ser obtenida del espectro de radiofrecuencia. La cantidad experimental, en esta analogía, es conocida como el "acoplamiento nuclear cuadrupolar" o "constante de acoplamiento nuclear cuadrupolar", lo que dió origen a una nueva determinación espectroscópica conocida como Resonancia Magnética Cuadrupolar Nuclear (NMQR). Los núcleos con espines mayores que 1/2 poseen un momento eléctrico cuadrupolar el cual puede interactuar con el campo eléctrico debido a los electrones y a otros núcleos en una molécula con una energía de interacción, la cual cambia cuando la orientación del espín es alterada. Esta interacción cuadrupolar da origen a una estructura hiper-fina en las transiciones de energías rotacionales observadas en la región de las micro-ondas (ν 25,000 Mc/seg); alternativamente, las transiciones entre los niveles cuadrupolares individuales pueden ser observadas

a un rango de mucha menor frecuencia (~ 100 Mc/seg). El acoplamiento nuclear cuadrupolar puede ser determinado de la división hiper-fina, y da -- una medida de la divergencia del campo potencial (con respecto a los ejes de enlace) en la vecindad inmediata de un núcleo particular.

La constante de acoplamiento es cero para una distribución electrónica completamente esférica alrededor del núcleo, de tal modo que todos los electrones ocupando capas completas alrededor del núcleo no contribuirán a la estructura hiper-fina. Los electrones en la capa de valencia que tienen carácter s no contribuirán debido a la simetría esférica que poseen. Los electrones en los orbitales d o en otros superiores tienen poca penetración y no pueden influir fuertemente en el núcleo; de aquí que al igual que Townes & Dailey (147), se concluya que los electrones p en una capa in completa de valencia sean los principales contribuyentes a la asimetría -- del campo eléctrico en la vecindad del núcleo.

Estos últimos investigadores sugirieron que las constantes de - acoplamiento para un átomo en una molécula pueden dar una valiosa información de la naturaleza del enlace hacia este átomo particular.

Antes de que Gordy (110) propusiera una relación entre la electronegatividad e indirectamente con el "acoplamiento nuclear cuadrupolar", Livingston (150) al realizar un estudio sobre los espectros cuadrupolares puros de los compuestos sólidos del Cloro, encontró una relación entre el acoplamiento y la diferencia de electronegatividad. Mediante una gráfica, la cual se presenta en la Figura 2-11, observa que el acoplamiento disminu

ye cuando aumenta la diferencia de electronegatividad lo que refleja un -- aumento del carácter iónico en el enlace del halógeno. Acerca de la dispersión de los puntos de la gráfica, Livingston considera que "pueden representar algunas complicaciones tales como la variación del carácter del doble - enlace, hibridación s, etc. Por ejemplo, los compuestos orgánicos son re-- portados con una diferencia de electronegatividad de 0.5, implicando el mis-- mo carácter iónico para todos ellos. Este no es el caso puesto que la dis-- cusión previa ha indicado que hay una variación en el carácter iónico en -- muchos de los compuestos. Una diferencia efectiva de electronegatividad -- algo diferente que 0.5 podría haber sido empleada para muchos a fin de to-- mar en cuenta la carga formal en los átomos en las estructuras resonantes - apropiadas que uno podría escribir."

Basado en ciertas suposiciones al considerar el grado de hibri-- dación en los enlaces formados principalmente hacia los átomos del Cloro y Bromo, Gordy (149) sugiere una relación lineal entre $(1 - U_p)$ y $(X_A - X_B)$, donde U_p = el número de electrones p desbalanceados, determinados experi-- mentalmente. Mas específicamente, postula

$$(1 - U_p) = (X_A - X_B)/2 = \text{grado de carácter iónico} \quad \text{--(2-110)}$$

La Tabla 2-54, elaborada por Gordy, muestra una comparación de los valores observados y teóricos de U_p en cloruros; los valores teóricos fueron basados en la suposición de un enlace p puro para el átomo de Cloro en cada caso. Gordy señala que una concordancia total mejor entre los va-- lores observados y calculados de U_p , se obtendrían partiendo de una consi-- deración inicial de que hay de 5 a 10% de carácter s en los orbitales enla

que lo lleva a una contribución iónica de solamente el 9%. Este ejemplo ilustra la dificultad actual, no hay una forma clara de desligar los dos efectos.

T A B L A 2-54

I	II	III	IV	I	II	III	IV
Cl ₂	1.00	0.90	0	CF ₃ Cl	0.75	0.71	25
BrCl	0.90	0.94	10	SiH ₃ Cl	0.40	0.36	60
ICl	0.75	0.75	25	SiF ₃ Cl	0.40	0.39	60
TiCl	0.20	0.14	80	GeH ₃ Cl	0.35	0.42	65
NaCl	0	0.01	100	CH ₃ HgCl	0.40	0.38	60
CH ₃ Cl	0.75	0.69	25				

I.- Molécula ; II.- μ_p teórico ; III.- μ_p observada ;
IV.- Por ciento de caracter iónico (ecuación 2-110)

Es pertinente hacer mención de otro campo de estudio que promete añadir mas información al conocimiento de la distribución de electrones en el enlace químico; dicho campo es conocido como espectroscopía por Resonancia Magnética Nuclear (NMR). Todos los núcleos con espín diferente de cero tienen un momento magnético y, por consiguiente, dan un espectro a -- frecuencias del orden de los 10 Mc/seg cuando se colocan en campos magnéticos de algunos 5000 a 10,000 gauss, debido a la reorientación del momento magnético nuclear con respecto a la dirección del campo magnético aplicado. Sin embargo, el campo magnético en el núcleo no es exactamente aquel que se aplica a la muestra macroscópica, ya que el campo interacciona ligeramente con el movimiento de los electrones en el sistema; el resultado comúnmente se reduce al campo magnético efectivo en el núcleo, y de aquí a menudo es llamado como apantallamiento magnético nuclear o diamagnetismo atómico in-

terno. Así para un núcleo dado, la magnitud de este efecto pantalla es relacionado al medio electrónico en el cual el núcleo está situado. Tales estudios de medios electrónicos son llevados a cabo principalmente para núcleos F^{19} , P^{31} y H^1 , los cuales tienen un espín de $1/2$, de tal modo que los efectos complicados de las interacciones cuadrupolares no se presentan, y hasta 1955, la mayoría de los trabajos habían sido hechos en resonancias de fluoruros y protones (152, 153, 154, 155). En la práctica, por así decirlo, en una serie de fluoruros, se mide el campo magnético requerido para causar absorción de la resonancia a alguna frecuencia establecida; entonces, usando el flúor como una sustancia de referencia, los resultados se expresan como una serie de parámetros de apantallamiento δ , que se definen como

$$\delta = 10^5 \times (H_r - H_c) / H_r \quad \text{-----} \quad (2-111)$$

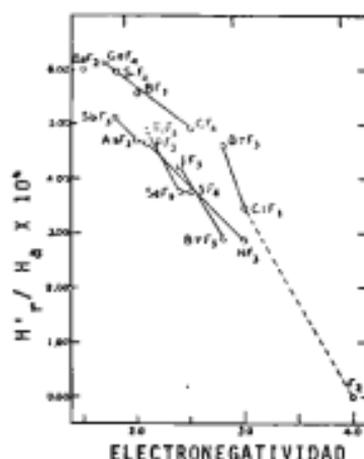
donde H_r es el campo magnético aplicado para la resonancia de la sustancia de referencia (en este caso F_2^{19}) y H_c el correspondiente al compuesto que contiene a la referencia (ejemplo MF^{19}). Este parámetro δ también es llamado como "desplazamiento químico".

Como una primera aproximación, se podría esperar que los parámetros de apantallamiento estén relacionados a la cantidad de carga electrónica alrededor del núcleo de Flúor, y si los resultados obtenidos por Gutowsky & Hoffman (152) para fluoruros inorgánicos son graficados vs. la electronegatividad del átomo al cual está unido el Flúor, se observa una correlación congruente pero burda entre estos valores. La Figura 2-12 muestra la correlación que obtuvieron estos investigadores.

Por otra parte, Shoolery (157) ha medido los valores de δ_{CH_2} en

una serie de etanos sustituidos, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{X}$, donde $\text{X} = \text{H}, \text{SH}, \text{I}, \text{Br}, \text{NH}_2, \text{Cl}, \text{OH}$ y OCOCH_3 , y encontró que estos valores varían en forma lineal con las electronegatividades de Pauling de los sustituyentes X .

F I G U R A 2-12



Basado en el análisis de estos últimos trabajos, Pritchard & Skinner (51) señalan que de esta nueva posibilidad, se pueden obtener datos cuantitativos para otros radicales, por una interpretación adecuada del espectro de resonancia magnética nuclear (NMR) exhibido por las moléculas orgánicas, y en consecuencia, la electronegatividad de dichos radicales. Como ejemplo mencionan que los valores de δ_F para la serie CH_3F , CH_2F_2 , CHF_3 y CF_4 y los valores de δ_H para la serie CH_4 , CH_3F , CH_2F_2 y CHF_3 , reportados por Meyer & Gutowsky (154), son consistentes con el aumento de la electroneg

gatividad del radical metilo con la sustitución sucesiva del Flúor; afirman que el radical CF_3 es altamente electronegativo sostenido por el hecho de que, aparte de la presencia del Flúor mismo, CF_3 es la otra entidad singular suficientemente electronegativa (a excepción del oxígeno, tal vez), que lleva al azufre a su estado hexavalente, como en $(CF_3)_2SF_4$.

Los trabajos que se realizaron posteriormente a los ya mencionados, directa o indirectamente relacionan la electronegatividad ya sea con:

- a) la constante de fuerza, k , de alargamiento (stretching) del enlace, o bien con la frecuencia de vibración, ν , del mismo; o con
- b) las constantes de acoplamiento nuclear cuadrupolar, de la -- espectroscopía por resonancia magnética cuadrupolar nuclear (NMQR); o con
- c) el parámetro de apantallamiento magnético nuclear o "desplazamiento químico" δ , de la espectroscopía por resonancia magnética nuclear (NMR).

Los datos espectroscópicos obtenidos por el caso a) se obtienen con frecuencias de la región visible o cercana a ella, y en los otros dos -- casos, b) y c), en la región de las ondas de radio, por lo que ciertos autores emplean los términos de espectroscopía "óptica" para referirse al primer caso y espectroscopía de "ondas de radio" para los otros casos citados.

A partir de los estudios realizados sobre los órgano-compuestos

del fósforo pentavalente, VZPO , y de sus espectros Raman e infra-rojos, - Bell et al. [158] encontraron:

- a) Una correlación lineal entre el desplazamiento Raman de la vibración del fosforilo en los haluros de fosforilo y la suma de las electronegatividades de Pauling de los halógenos (Figura 2-13).
- b) Que los efectos de varios sustituyentes en las longitudes de onda infra-roja de las vibraciones de alargamiento del $\text{P} = \text{O}$, en muchos tipos de compuestos del fosforilo, son constantes y aditivos.
- c) Que el efecto del sustituyente en la longitud de onda infra-roja puede ser un valor numérico dado, comparable en magnitud a la electronegatividad de Pauling, llamado como una "constante de desplazamiento de la absorción del fosforilo"
- d) Que la correlación entre la constante antes mencionada y la posición de la banda de infra-rojo es muy similar a la correlación entre las electronegatividades de Pauling y el desplazamiento Raman.

Basados en los hechos mencionados, deducen que para ambas correlaciones, los desplazamientos de banda observados son determinados principalmente por el efecto eléctrico del sustituyente sobre la constante de fuerza, mas bien que por efectos de masa, y de aquí concluyen que las constantes de desplazamiento de la absorción del fosforilo representa una medida aproximada de la electronegatividad de Pauling del sustituyente.

A la correlación que llegan entre electronegatividad y despla-

miento Raman es

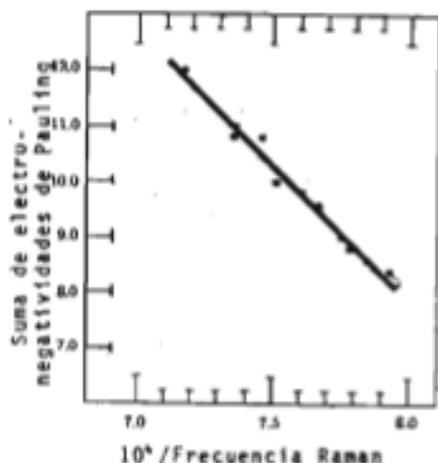
$$\lambda (\mu) = (47.31 - \Sigma X)/4.9333 \quad \text{-----} \quad (2-112)$$

donde $\lambda (\mu) = 10^4 / \text{frecuencia Raman}$

$\Sigma X = \text{Suma de las electronegatividades de Pauling de los halógenos}$

La cual fue obtenida al graficar los datos Raman versus la suma de electronegatividades de Pauling, y mediante mínimos cuadrados encontraron la ecuación de la recta que se observa en la Figura 2-13. En la Tabla 2-55 se -- presentan los datos Raman que emplearon.

FIGURA 2-13



A través de una inspección de los datos de absorción infrarroja para F_3PO , Cl_3PO , y Br_3PO , los únicos 3 compuestos para los cuales la electronegatividad de Pauling era conocida, encontraron una correlación similar de éstos con los datos infra-rojos. Dibujaron una curva preliminar -

basada en estos 3 compuestos. Puesto que los valores de electronegatividad de Pauling, para la mayoría de los otros sustituyentes en un número de compuestos de fosforilo no los conocían, consideraron que para ellos se podían derivar constantes comparables en magnitud a las electronegatividades de Pauling y referidas como constantes de desplazamiento de la absorción del fosforilo.

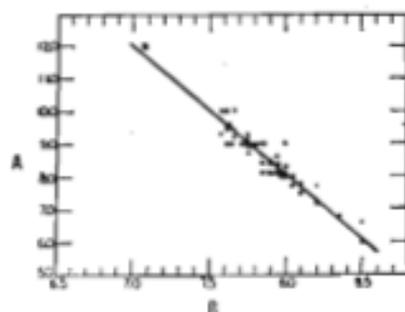
T A B L A 2-55

Sustituyentes			Σx	l	ll
V	Y	Z			
F	F	F	12.0	7.16	1395
F	F	Cl	11.0	7.36	1358
F	F	Br	10.6	7.35	1360 §
				7.46	1340 §
F	Cl	Cl	10.0	7.51	1331
F	Br	Br	9.6	7.67	1303
Cl	Cl	Cl	9.0	7.75	1290
Cl	Cl	Br	8.8	7.78	1285
Cl	Br	Br	8.6	7.84	1275
Br	Br	Br	8.4	7.93	1261
F	Cl	Br	9.8	7.61	1319

Σx, Suma de las constantes de Electronegatividad de Pauling
 l.- 10^4 /frecuencia Raman en μ
 ll.- Frecuencia Raman en cm^{-1}
 §.- Ambos puntos se graficaron el -
 la Figura 2-13

El procedimiento que emplearon para obtener valores desconocidos de constantes de desplazamiento de absorción del fosforilo causadas por los sustituyentes V, Y, y Z, en dihaluros y monohaluros de fosforilo es el siguiente:

FIGURA 2-14



A: Suma de las constantes de desplazamiento de la absorción de fosforilo.
 B: Longitud de onda en microns.

a) Definen $\Sigma X = X_V + X_Y + X_Z$ ----- (2-113)

donde X_V , X_Y , X_Z son las constantes de desplazamiento de la absorción del fosforilo de los sustituyentes V, Y y Z respectivamente, y comparables en magnitud a las electronegatividades de Pauling. ΣX es la suma de las constantes anteriores

b) Para el caso de dihaluros, por ejemplo

V = Cl Y = Cl Z = otro sustituyente (ejemplo C_6H_5)

donde conoce la longitud de onda observada, $\lambda(\nu)$, de absorción del fosforilo $\lambda(\nu) = 7.85$, empleando la curva preliminar, evalúa ΣX , para el ejemplo $\Sigma X = 8.4$

c) Ya que las constantes de desplazamiento para V y Y son comparables con la electronegatividad de Pauling

$$X_v = X_{Cl} = 3.0 \quad X_y = X_{Cl} = 3.0$$

luego, mediante la ecuación 2-113 y el valor de ΣX , calcula el valor de la constante de desplazamiento para el tercer - sustituyente

$$X_z = X_{C_6H_5} = 8.4 - 3.0 - 3.0 = 2.4$$

- d) Para el caso de monohaluros, en donde los otros sustituyentes Y y Z son iguales, el valor de la constante de desplazamiento de éstos, $X_y = X_z$, fue calculado siguiendo los pasos b) y c) y empleando finalmente la ecuación 2-113 que ahora resulta $X_y = X_z = (\Sigma X - X_v) / 2$ donde X_v fue tomado como la electronegatividad de Pauling - del halógeno sustituyente V.

Para otros compuestos se realizaron cálculos similares.

Los autores notaron que los valores para un mismo sustituyente en compuestos diferentes no siempre concordaron, pero que reduciendo gradualmente la pendiente y la ordenada al origen de la curva preliminar, obtuvieron una relación final que concordó bastante con las constantes de -- desplazamiento de la absorción de los sustituyentes. La curva final es -- mostrada en la Figura 2-14 cuya ecuación es:

$$\lambda (\mu) = (39.96 - \Sigma X) / 3.9995 \quad \text{-----} \quad (2-114)$$

donde $\lambda(\mu)$ es la longitud de onda de la absorción del fosforilo en microns y ΣX es la suma de las constantes de desplazamiento de la absorción del - fosforilo de los sustituyentes.

A partir de las ecuaciones 2-112, 2-113 y 2-114, y con los datos

mas actualizados Wells (69) pudo obtener valores de electronegatividad que son presentados en la Tabla 2-56. En la misma por medio de un número encerrado entre paréntesis, se indica el número de estimaciones hechas para cada valor de electronegatividad, así como los valores iniciales y aquellos que fueron considerados como los valores "mas apropiados" a estos átomos.

T A B L A 2-56

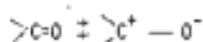
Valores Iniciales		χ_x	
F	3.95	CH ₃	2.06 ± 0.13
Cl	3.04	C ₆ H ₅	2.43 ± 0.09
Br	2.79	CF ₃	3.31
		CN	3.34 ± 0.05
Valores "óptimos"		OCH ₃	2.89 ± 0.02
F	3.95 ± 0.02	OC ₂ H ₅	2.91 ± 0.07
Cl	3.06 ± 0.03	OC ₆ H ₅	3.20 ± 0.09
Br	2.81 ± 0.02	SC ₂ H ₅	2.83 ± 0.05
H	2.55 ± 0.12	SC ₆ H ₅	2.56
		NH ₂	2.3 ± 0.2
		N(CH ₃) ₂	2.96 ± 0.17
		NHC ₆ H ₅	3.13 ± 0.17

Una relación entre la frecuencia de alargamiento del grupo carbonilo y las electronegatividades de los átomos Y y Z en moléculas del tipo $\overset{Y}{Z}>C=O$ fue encontrada por Kagarise (159). Dicha relación tuvo como -- punto de partida ciertos hechos teórico-experimentales dentro de los cuales destacan los siguientes:

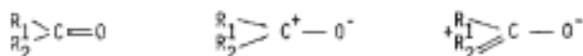
- a) Que átomos sustituyentes (Y y Z) altamente electronegativos tienden a aumentar la frecuencia del carbonilo, por ejemplo en la urea CO (NH₂)₂ tiene una frecuencia de 1655 cm⁻¹, en -

el formaldehído COH_2 1745 cm^{-1} y en el fosgeno COCl_2 1827 cm^{-1}

- b) Que Margoshes, et al. [160] mostró una relación entre la longitud del enlace y la frecuencia del alargamiento del grupo carbonilo.
- c) Que Walsh [161] había señalado que las longitudes del enlace C=O en una serie de compuestos carbonilos no es constante, que dicha longitud aumenta al aumentar la polaridad del enlace C=O. Asimismo, este aumento en la longitud de enlace con disminución en el potencial de ionización (e inversamente, aumento de la carga negativa en el átomo de oxígeno) ocurre debido a un aumento en el tamaño efectivo del átomo de oxígeno o en el carácter de enlace sencillo de acuerdo al siguiente esquema

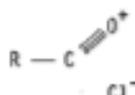


- d) Que Hartwell, Richards & Thompson [162] consideran el cambio de las frecuencias del carbonilo en términos de las estructuras electrónicas involucradas. Estos investigadores postulaban la existencia de 3 configuraciones electrónicas

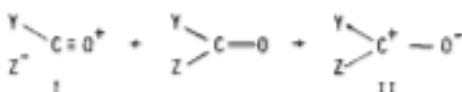


- e) Que Pauling [15] y otros sugirieron que la alta frecuencia del carbonilo observada en fosgeno y cloruros de ácido es de

bida al carácter parcial de triple enlace introducido en el doble enlace de acuerdo a la siguiente configuración resonante



Basados en lo señalado anteriormente, consideran que en la configuración molecular una unión C-O puede considerarse con carácter de enlace sencillo o triple de acuerdo al siguiente esquema



y que la magnitud de las estructuras I y II es determinada por el carácter de atracción o repulsión de electrones de Y y Z. Así, si Y o Z son fuertemente electronegativos tenderán a jalar un electrón del doble enlace por un efecto inductivo a través del átomo de carbón, y resultará una contribución mayor a la estructura I con el consiguiente aumento en la frecuencia del carbonilo. Si, por otra parte, Y o Z tienden a ejercer repulsión sobre el electrón, el átomo de oxígeno ganará un electrón y el doble enlace se verá debilitado debido a la contribución de la estructura II.

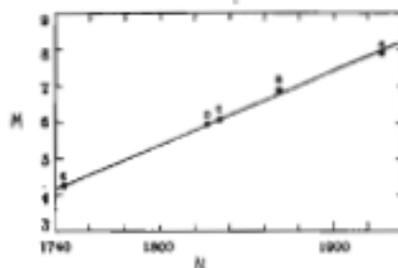
Bajo estas consideraciones, relacionaron las diferentes frecuencias observadas en una serie de compuestos conteniendo el grupo carbonilo y la suma de electronegatividades de Gordy para los átomos sustituyentes - Y y Z. En la Tabla 2-57 se muestran los valores de ambas cantidades que -

emplearon para obtener la gráfica que se presenta en la Figura 2-15, en la cual se observa una correlación lineal.

T A B L A 2-57

COMPUESTO	$\nu(\text{C}=\text{O}), \text{cm}^{-1}$	$X_x + X_y$ (escala de Gordy)
F-CO-F	1928	7.90
F-CO-Cl	1868	6.92
F-CO-H	1834	6.08
Cl-CO-Cl	1827	5.94
H-CO-H	1745	4.26

F I G U R A 2-15



$N: \nu(\text{C}=\text{O}), \text{cm}^{-1}$

$M: X_x + X_y$ (escala de Gordy)

Kagarise señala que sería deseable aplicar esta relación a compuestos que tienen una amplia variedad de sustituyentes Y y Z pero que los

datos experimentales obtenibles se reducen a sustituyentes tales como ---
 -CH₃, -CCl₃, -CF₃, -CHCl₂, etc. Por otra parte, se enfrentó con el pro-
 blema de asignar electronegatividades efectivas a grupos de átomos, el ---
 cual trató de resolver aproximándose al valor respectivo a partir de datos
 empíricos de grupos del tipo $\begin{matrix} & V \\ & \diagdown \\ -C & - \\ & \diagup \\ & Z \end{matrix}$ donde V, Y y Z son átomos de hidróge-
 no o halógeno. Buscó una relación que permitiera calcular valores efecti-
 vos de electronegatividad de tal modo que, al calcular la suma de electro-
 negatividades efectivas se conservara la misma relación lineal que hay en
 la Figura 2-15, con la frecuencia observada para el grupo carbonilo corres-
 pondiente. La relación que encontró es la siguiente:

$$X_{ef} = \frac{X_C}{2} + \frac{1}{8} (X_V + X_Y + X_Z) \text{ ----- (2-115)}$$

donde X_C = electronegatividad del carbón (2.55)

y X_V, X_Y, X_Z = electronegatividades de los sustituyentes V, Y, Z.

En la Tabla 2-58, se incluyen las electronegatividades efecti-
 vas de grupos metil sustituidos evaluados por la ecuación 2-115.

Las frecuencias observadas del carbonilo para un grupo de halu-
 ros de ácido y aldehdos junto con los datos de la suma de electronegativi-
 dades de los sustituyentes se incluyen en la Tabla 2-59.

Grupo	X_{eff} .
-CH ₃	2.34
-CH ₂ Cl	2.48
-CHCl ₂	2.62
-CCl ₃	2.76
-CH ₂ Br	2.44
-CHBr ₂	2.55
-CBr ₃	2.65
-CF ₃	3.20

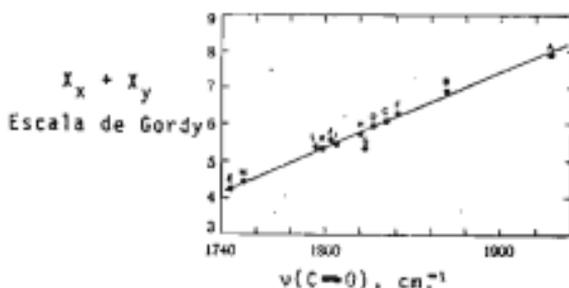
T A B L A 2-58

T A B L A 2-59

Compuesto	$\nu(\text{C}=\text{O}), \text{cm}^{-1}$	$X_x + X_y$
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{F}$	1840 (líquido)	6.29
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$	1822	5.31
$\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$	1820	5.73
$\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$	1806 (líquido)	5.45
$\text{CHCl}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$	1803 (líquido)	5.59
$\text{CHCl}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{Br}$	1799 (líquido)	5.37
$\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$	1794 (líquido)	5.41
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{H}$	1752	4.47

Una gráfica elaborada con los valores de las Tablas 2-57 y 2-59 es mostrada en la Figura 2-16. De los 13 compuestos estudiados por Kagari se, solamente $\text{CH} \cdot \text{COCl}$ no está en acuerdo con la relación propuesta.

F I G U R A 2-16



De los datos de las Tablas 2-57 y 2-59 por medio del método de mínimos cuadrados, obtiene la ecuación siguiente

$$\nu(\text{C}=\text{O}) \text{ cm}^{-1} = 1536.5 + 48.85 (X_y + X_x) \quad \text{-----(2-116)}$$

La desviación estandar entre los valores observados y los calculados por esta ecuación es de 4.27 cm^{-1} .

Un caso especial de moléculas del tipo Y-CO-Z se presenta cuando el sustituyente Z es igual a -O-R, por lo que el nuevo tipo de molécula Y-CO-O-R será el correspondiente a las de un éster. Kagarise estudió este tipo de moléculas, observando que los datos de frecuencia para el carbonilo, presentaban una correlación con la suma de electronegatividades de los sustituyentes, y que se ajustaba a la expresada en la ecuación 2-116. En la Tabla 2-60 se muestran los datos de frecuencia del carbonilo en los ésteres que estudió. Asimismo en el renglón final de la misma se incluye la electronegatividad efectiva que estimó para el sustituyente Y; la electronegatividad del otro sustituyente, Z = -O-R, la supuso constante e igual a 1.81, por lo que al elaborar la gráfica de frecuencia del carbonilo vs. la suma de electronegatividades ($X_Y + X_Z$), que es mostrada en la Figura 2-17, solo emplea en el eje de electronegatividades a X_Y , ya que $X_Z = 1.81 = \text{constante}$.

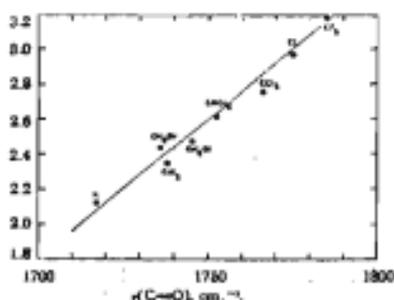
T A B L A 2-60

R	X=H	X=	X=	X=	X=	X=	X=Cl
		CH ₃	C ₆ H ₅				
CH ₃	1717	1738	1760	1745	1755	1764	1780
C ₆ H ₅	1715	1735	1753	1747	1750	1761	1772
C ₆ H ₅	1719	1739	1756	1742	1749	1764	1775
C ₆ H ₅	1718	1737	1752	1739	1751	1765	1773
C ₆ H ₅	1716	1735	—	1744	1756	1769	1774
Ave.	1717	1738	1756	1745	1752	1766	1775
σ^*	2.13	2.35	2.44	2.48	2.62	2.76	2.97

La desviación estandar entre la frecuencia observada del carbonilo del éster y la que predijo por la ecuación 2-116, es de $\pm 6.0 \text{ cm}^{-1}$

Nuevamente Wells (69) obtuvo valores de electronegatividad para átomos y grupos, empleando la ecuación 2-116 y los datos espectroscópicos

FIGURA 2-17



reportados por Lagowski (163). En la Tabla 2-61 se presentan los valores que reporta Wells acompañados del número, encerrado entre paréntesis, de estimaciones realizadas.

TABLA 2-61

Valores Iniciales		χ_x	
F	3.95	CH ₃	2.34 ± 0.17 (3)
Cl	3.04	CH ₂ Br	2.64 (1)
H	2.20	CH ₂ Cl	2.73 (1)
Valores "óptimos"		CHCl ₂	2.76 ± 0.07 (2)
F	3.90 ± 0.03 (3)	CCl ₃	2.95 (1)
Cl	2.99 ± 0.05 (3)	CF ₃	3.4 ± 0.2 (4)
Br	2.86 ± 0.07 (2)	I	2.72 (1)
H	2.28 ± 0.08 (3)		

Posteriormente a Bell, et al., y Kagarise otras correlaciones entre la electronegatividad y las frecuencias de vibración de los grupos metilo, metileno, metino y de los hidruros HX , donde X puede ser un átomo, fueron estudiadas por Wilshurst (162, 166, 167).

Para el caso del grupo metilo (164), realizó estudios principalmente en los haluros de metilo CH_3X , de los cuales graficó la frecuencia de "rocking" ν_r y de deformación simétrica ν_d , cada una al cuadrado, ν_r^2 y ν_d^2 versus la electronegatividad del átomo del halógeno, obteniendo una correlación lineal, que es mostrada en la Figura 2-18. Milshurst considera que cualquier relación entre ν_r y X_X para una molécula CH_3X debe ser tal que si $X_X \rightarrow 0$, $\nu_r \rightarrow 0$ puesto que, como $X_X \rightarrow 0$ la longitud del enlace debería disminuir a cero y la vibración correspondiente a la frecuencia ν_r se recorre, entonces, a una rotación.

En la misma Figura 2-18, se graficaron ν_r^2 y ν_d^2 versus la electronegatividad del átomo de halógeno para los haluros de sililo, SiH_3X , encontrándose nuevamente una relación lineal entre estas cantidades.

Para otros metil compuestos, diferentes a los haluros (por ej. - CH_3NO_2), la electronegatividad del átomo unido directamente al grupo metilo depende de sus inmediaciones, es decir, de los otros átomos a los que está unido, y por consiguiente, al no conocerse la electronegatividad del grupo de átomos, ν_r^2 y ν_d^2 no pudieron ser graficados directamente vs. la electronegatividad. Sin embargo, a partir de datos de ν_r y ν_d de tales compuestos y de la gráfica elaborada con los haluros, Figura 2-18, se construyó otra similar, Figura 2-19, en donde con los datos de ν_r^2 y ν_d^2 y recurriendo a la gráfica se estimaron los valores de la electronegatividad del átomo o grupo que está directamente unido al grupo metilo. Milshurst considera importante el que de este procedimiento se obtenga $X_O - X_S = 0.94$ para OH y SH, lo cual está de acuerdo con la diferencia $X_O - X_S = 0.89$ para

los átomos libres O y S, empleando para esto último los valores de electronegatividad reportados por Gordy (113). Además, que los efectos inductivos de los átomos del halógeno siguen el mismo orden que sus electronegatividades y, puesto que es posible determinar, efectivamente la "electronegatividad de un grupo", a partir de las frecuencias del metilo, le parece razonable asociar el efecto inductivo con esta electronegatividad. De este modo, "el efecto inductivo, $-I_s$, de los grupos disminuye de derecha a izquierda a lo largo de la abscisa en la Figura 2 (en este trabajo, Fig 2-19), de acuerdo con los datos obtenibles del efecto $-I_s$. El orden del efecto inductivo determinado en esta forma a partir de frecuencias del metilo, es independiente de cualquier efecto mesonérico." (164).

FIGURA 2-18

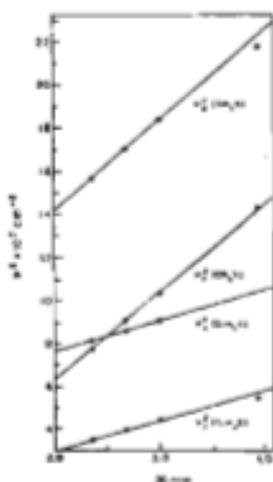
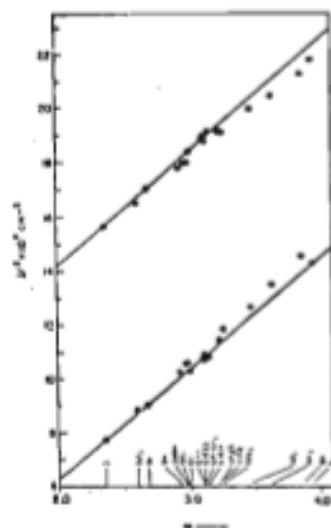


FIGURA 2-19



Las gráficas de ν_r^2 y ν_d^2 versus X son aproximadamente paralelas tanto en los haluros de silil como en los haluros de metilo y esto no es sorprendente ya que ν^2 es esencialmente una constante de fuerza. Por lo tanto, Wilmshurst considera que

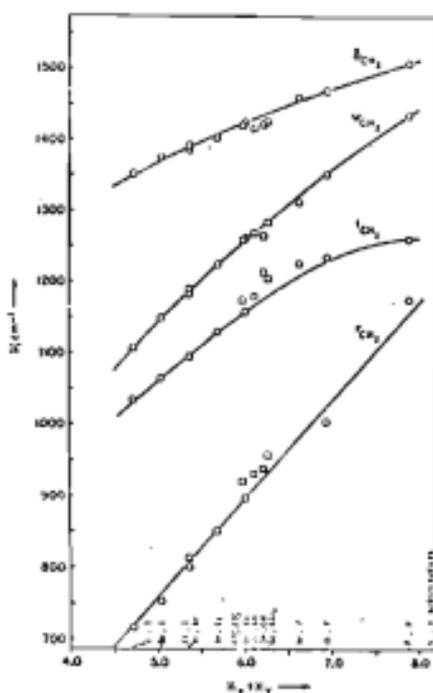
$$\nu_r^2 = C_1 k_{\text{HCX}} + C_2 k_{\text{HCH}}$$

$$\text{y } \nu_d^2 = C_1 k_{\text{HCX}}$$

"son aproximaciones para los haluros de metilo. Ahora bien, k_{HCH} es constante a través de los haluros de metilo, mientras que k_{HCX} varía conforme a X, de hecho, linealmente con la electronegatividad del halógeno, X_X . De este modo, las gráficas de ν_d^2 y ν_r^2 vs. X deberían ser lineales, paralelas, y separadas por una distancia $C_2 k_{\text{HCH}}$ correspondiente a ν_d^2 para el ión CH_3^+ , como se observó."

Para el caso del grupo metileno [166], graficó las frecuencias vibracionales de "deformación simétrica" (d), "wagging" (w), "twisting" (t) y "rocking" (r) de dicho grupo en una serie de dihalometanos y compuestos metilénicos, versus la suma de las electronegatividades de Gordy (113) de los sustituyentes. Cuando tales sustituyentes eran halógenos, obtuvo curvas aproximadamente lineales, Figura 2-20. Para sustituyentes diferentes a los halógenos, por ej. $\text{CH}_2(\text{CN})_2$, los puntos de la gráfica, (Figura 2-20) los obtuvo de la manera siguiente: calculó los valores de la "electronegatividad de grupo" tal como lo hizo en su trabajo anterior [164], a partir de frecuencias del metilo; una vez conocida dicha electronegatividad, le emplea junto con las frecuencias del metileno para obtener la gráfica, Fig. 2-20. Algunos valores de "electronegatividad de grupo" que determinó, se -

FIGURA 2-20



presentan en la Tabla 2-62. La gráfica obtenida la sobrepuso a la gráfica que anteriormente obtuvo con los dihaluros. En la Tabla 2-63 se muestran los valores observados y los calculados, por este procedimiento, de las -- frecuencias del metileno. La concordancia es buena.

Cuando graficó las frecuencias de "bending" del metino, CH , de una serie de trihalometanos versus la suma de electronegatividades de los átomos de halógeno, obtuvieron una curva lineal que se muestra en la Figu-

ra 2-21. Con otras moléculas del tipo general HCXYZ, donde al menos uno de los sustituyentes X, Y o Z, no era un halógeno, al graficar la frecuencia de "bending" del CH versus la suma de electronegatividades, calculada por el procedimiento empleado en el trabajo inicial, Wilmshurst encontró - que se ajustaban a la curva de la Figura 2-21, por lo que también empleó - el procedimiento inverso, es decir, a partir de los datos de frecuencia, - por medio de la gráfica obtuvo valores de electronegatividad del grupo. Basado en la poca diferencia entre los valores observados y los calculados, que incluyen en la Tabla 2-64, Wilmshurst sugiere que de la electronegatividad de los sustituyentes, se podrá predecir la frecuencia del metino con gran confiabilidad.

T A B L A 2-64

	Acta obs.	Acta calc.
CHFC(CCl ₃) ⁺	$\begin{matrix} 1227 \\ 1262 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 1262 \\ 1269 \end{matrix}$
CHCl ₂ (CCl ₃) ⁺	$\begin{matrix} 1225 \\ 1236 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 1224 \\ 1224 \end{matrix}$
CHCl ₂ CN ⁺	$\begin{matrix} 1238 \\ 1260 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 1229 \\ 1227 \end{matrix}$

Finalmente, tomando en cuenta el trabajo de Walsh (168), quien consideró que la constante de fuerza de alargamiento (stretching) k_{HX} de la molécula diatómica HX es una medida de la electronegatividad de X, ---- Wilmshurst (167) con datos corregidos de k_{HX} y los valores de electronegatividad de Pauling para X, elabora una gráfica de k_{HX} versus X_X^2 y obtiene una correlación lineal, que se muestra en la Figura 2-22.

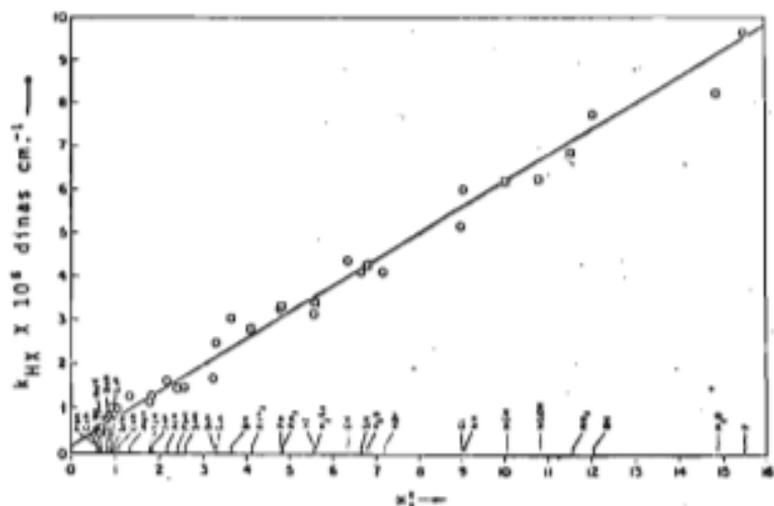
Puesto que k_{HX} es proporcional a $(1 + M_H/M_X)^{-1} v_{HX}^2$, la gráfica -

de ν_{HX} vs. X_x será lineal y la ecuación de esta curva será

$$X_x = 1.104 \times 10^{-3} (1 + M_H/M_X)^{-1/2} \nu_{HX} - 0.24 \quad \text{---(2-117)}$$

La cual Wilmshurst considera adecuada para predecir electronegatividades atómicas.

FIGURA 2-22



Para moléculas poliatómicas HX, donde X es ahora un grupo, por ejemplo CH, OH, si se sustituye el valor de ν_{HX} en la ecuación 2-117, se obtiene la electronegatividad del grupo X. En la Tabla 2-65, se incluyen valores de electronegatividad de un número de grupos, que Wilmshurst obtuvo mediante el empleo de la ecuación 2-117, junto con los valores que obtuvo en los dos trabajos que realizó a partir de datos espectroscópicos ---

[164, 166] y con los valores que obtuvo mediante un método diferente (126) descrito en el inciso C de este capítulo, pag. 143.

T A B L A 2-65

RADICAL	Ref. 164	Ref. 166	Ec. 2-117	Ref. 126
HO-	3.86	3.72	3.86
CH ₃ O-	3.70	3.84
HCOO-	3.58	3.61
OCN-	3.52	3.59
H ₂ N-	3.63	3.36	3.40
HC≡C-	3.15	3.29	3.29
N≡C-	3.11	3.22	3.27	3.17
≡-	3.18	3.02	3.13
H ₂ C=CH-	3.12	2.97	3.08
Cl ₃ C-	3.25	3.25	2.99	3.03
s-triazina-	2.99	3.01
⁻ O ₂ C-	2.98	2.98	2.81	2.92
OCH-	2.78	2.91
HOOC-	2.97	2.88	2.84
HS-	2.54	2.61
HSe-	2.33	2.37
H ₂ P-	2.29	2.20
H ₂ As-	2.08	2.03

La ecuación 2-117 es adecuada para la determinación de electronegatividades, pero el mismo autor reconoce que hay pequeñas incertidumbres en los valores de electronegatividad calculadas, lo que hace que la estimación de las frecuencias de alargamiento (stretching) de HX a partir de tales electronegatividades no sea muy aceptable. Aún así, los valores calculados de ν_{HX} para hidruros diatómicos y poliatómicos se desvían en un 4% de los valores observados.

Posteriormente a los trabajos de Wilmshurst sobre los grupos ne-

tilo, metileno, metino y los hidruros, se realizó otro estudio acerca del grupo metileno en donde se encontraron correlaciones diferentes a las obtenidas por Wilmshurst. Este estudio basado en las frecuencias de vibración del metileno en moléculas del tipo CH_2XY y el producto de la electronegatividad de los sustituyentes X y Y fue efectuado por Jones & Orville-Thomas (169).

Al igual que Wilmshurst, estos investigadores no establecen una relación cuantitativa sino mas bien cualitativa entre las frecuencias de vibración (bending, b, wagging, w, twisting, t, rocking, r,) y la electronegatividad a través de gráficas entre estos dos parámetros, con la única diferencia que Wilmshurst graficó vs. la suma de electronegatividades $(X_x + X_y)$ de los sustituyentes, y Jones & Orville-Thomas vs. el producto de las electronegatividades $X_x X_y$. Por otra parte, estos últimos al postular cualitativamente que

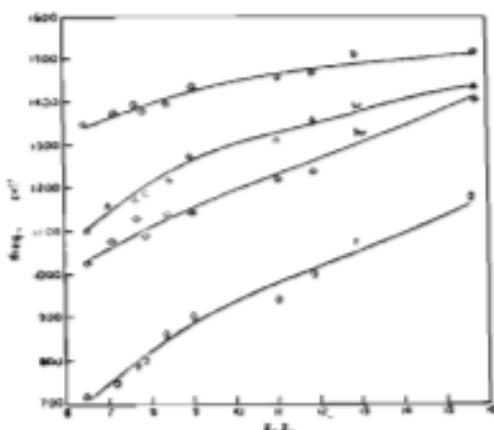
$$v(\text{CH}_2) \propto X_x X_y$$

en realidad, realizan una extensión del trabajo efectuado por Gordy (39, -170) (descrito al inicio del presente inciso), quien mostró una proporcionalidad entre las constantes de fuerza y el producto de las electronegatividades

$$k = X_x X_y$$

La gráfica que obtuvieron se muestra en la Figura 2-23. En las curvas de la gráfica se observa que cuando aumentan las frecuencias b, w, t, y r del CH_2 también aumenta el producto de las electronegatividades, y además que son aproximadamente paralelas, por lo que el efecto es casi el mismo en cada serie.

FIGURA 2-23



A partir de tales curvas, los autores predijeron las electronegatividades efectivas de "grupo" cuando se tenían datos de frecuencias del CH_2 , y viceversa, es decir, predijeron frecuencias a partir de electronegatividades conocidas de X y Y. En la Tabla 2-66 se presentan las electronegatividades y en la Tabla 2-67 las frecuencias predichas por los autores, bajo el procedimiento descrito.

Dentro de los trabajos que relacionan la electronegatividad y la frecuencia de vibración o la constante de la fuerza de enlace, se encuentra un último estudio realizado por Sonayajulu (171) quien sugiere la siguiente correlación

$$k_{AB} = (k_{AA} \cdot k_{BB})^{1/2} + \Delta \quad (2-118)$$

donde las k 's son las constantes de fuerza de los enlaces del tipo AA, BB, y AB y Δ es el término de la contribución o resonancia iónica. En el caso

de enlaces sencillos el valor para $\sqrt{\Delta}$ corresponde a la diferencia de electronegatividad de los átomos unidos en sus estados de valencia.

T A B L A 2-66

X	Y	Frecuencia. (cm ⁻¹)				z(X)	z(Y)	Average
		b	w	fw	r			
CN	CN	1473	1373	1225	936	3.20	3.20	3.20
Cl	O-CH ₃	1483	1321	1270	998	3.40	3.78	3.58
CN	O-CH ₃	1480	1364	1290	1017	3.20	3.75	3.48
Cl	S-CH ₃	1404	1270	1155	838	3.60	2.83	3.23
F	CO-Cl	1433	1367	1225	—	3.95	2.99	—
Cl	CO-Cl	1413	1270	1197	—	3.60	3.07	3.05
Br	CO-Cl	1392	1244	1145	—	2.80	3.08	—
F	CO-Br	1430	1368	—	—	3.95	2.78	—
Cl	CO-Br	1421	1270	1174	—	3.60	2.99	3.01
Br	CO-Br	1386	1232	1151	—	2.80	2.99	—
F	CO-NH ₂	1444	1347	1218	—	3.95	2.77	—
Cl	CO-NH ₂	1425	1351	1202	924	3.00	2.94	2.94
Br	CO-NH ₂	1393	1224	1100	—	2.90	2.88	—

T A B L A 2-67

X = F	Frecuencia. (cm ⁻¹)			X = Cl	Frecuencia. (cm ⁻¹)		
	Modo	Calc.	Obs.		Modo	Calc.	Obs.
b	1480	1483		b	1436	1457	
w	1370	1384		w	1286	1278	
fw	1290	1245		fw	1174	1187	
r	1037	1021		r	916	908	
X = Br	Frecuencia. (cm ⁻¹)			X = I	Frecuencia. (cm ⁻¹)		
	Modo	Calc.	Obs.		Modo	Calc.	Obs.
b	1425	1429		b	1428	1424	
w	1361	1324		w	1319	1369	
fw	1145	1173		fw	1114	1166	
r	881	861		r	820	808	

Las constantes de fuerza son expresadas en unidades de 10^5 dinas por cm. Los valores de electronegatividad que usaron para la comparación -

con los valores de $\sqrt{\Delta}$ corresponden a los obtenidos por Pauling (40b). Para aquellos elementos a los cuales Pauling no les asignó valor de electronegatividad, seleccionaron los valores obtenidos por Gordy & Orville-Thomas (170).

En la Tabla 2-68 se presentan los valores que obtuvo de diferencias de electronegatividad a partir de los valores de las constantes de --

T A B L A 2-68

Molécula	k_{AB}	$(k_{AA} - k_{BB})^{1/2}$	Δ	$\sqrt{\Delta}$	$x_A - x_B$
HF	9.66	6.42	3.24	1.8	1.9
HCl	5.16	4.35	0.81	0.9	0.9
HBr	4.12	3.76	0.36	0.6	0.7
HI	3.14	3.146	-0.006		0.4

fuerza de los haluros de hidrógeno; para HF, HCl y HBr existe una concordancia satisfactoria, lo que no ocurre para el HI. Al respecto el autor considera que, "parecería que a partir de la concordancia que hemos obtenido en el caso de los haluros de hidrógeno, una nueva escala de electronegatividad, y de algún modo mas absoluta, puede ser establecida con la ayuda de los valores de $\sqrt{\Delta}$. Sin embargo tal intento ha sido abandonado en virtud del hecho de que las constantes de fuerza de tipos definidos de enlaces covalentes no son conocidos. Una investigación de la literatura ha mostrado que las constantes de fuerza de unas cuantas moléculas diatómicas son -- los únicos valores conocidos con precisión. Las constantes de fuerza de -- las moléculas poliatómicas obtenibles de la literatura estan comunmente en un serio error, ya que los tipos de vibraciones responsables de varias líneas raman e infrarrojas han sido identificadas incorrectamente. Además --

de esto, el número de frecuencias observadas son usualmente insuficientes para determinar todas las constantes de fuerza. Sin embargo, cuando las vibraciones han sido identificadas correctamente, pueden calcularse valores razonables para las constantes de fuerza suponiendo fuerzas de valencia simples, fuerzas generales, o las fuerzas centrales.*

Algunos de estos valores fueron empleados por Somayajulu para verificar la ecuación 2-118 y también para el cálculo de las constantes de fuerza de varios enlaces covalentes.

En la Tabla 2-69 se presentan los valores de constantes de fuerza para los enlaces covalentes entre átomos iguales AA, los cuales empleó en la ecuación 2-118 y calculó las constantes de fuerza de varios enlaces sencillos. Para enlaces múltiples calculó las constantes de fuerza usando el valor apropiado de Δ , proporcionado por el carácter iónico del enlace en cuestión. Dicho carácter iónico lo obtuvo a partir del momento dipolo u otras mediciones. Algunos de estos valores son presentados en la Tabla 2-70.

Finalmente dentro de sus conclusiones, el autor señala que tal parece que las electronegatividades, obtenidas a partir de las constantes de fuerza, están mucho más relacionadas a los momentos de enlace que a las energías de unión.

Los cálculos de electronegatividades a partir de datos espectros cónicos electrónicos es muy interesante. Aquí la masa no juega un papel --

T A B L A 2-70

Molécula	Orbital Atómico del C	k_{CC} (calculada)	k_{CH}	$(k_{CC}k_{HH})^{1/2}$	Δ	$\sqrt{\Delta}$	$X_A - X_B$
CH	p	3.24	4.40	4.32	0.16	0.4	
CH ₂ O	{p}	3.6	4.72{4.37}	4.55	0.17	0.4	
CH ₄	sp ³	4.5	5.25{4.86}	5.09	0.16	0.4	
C ₂ H ₄	sp ²	4.9	5.47{5.07}	5.31	0.16	0.4	
C ₂ H ₂	sp	6.6	6.33{5.86}	6.17	0.16	0.4	

Enlace	Molécula	k_{AB}	$(k_{AA}k_{BB})^{1/2}$	Δ	$\sqrt{\Delta}$	$X_A - X_B$
MH	MH	(6.03)	5.22	0.81	0.9	0.9
NH	NH ₃	6.32	5.22	1.10	1.05	0.9
C-N	CH ₃ NH ₂	4.86	4.61	0.25	0.5	0.5
C=H	RHC=NR'	10.62	9.53	1.09	1.04	---
C≡N	CN	15.83	14.97	0.91	0.95	---
C≡N	HCN	18.10	14.97	3.22	1.77	---
C≡N	RCN	17.73	14.97	2.76	1.66	---
P=H	PH	10.16	8.83	1.28	1.13	---
As=H	AsH	7.93	7.60	0.33	0.57	---
Sb=H	SbH	6.56	6.09	0.47	0.69	---
PH	PH ₃	3.26	3.266	-0.006		0
PH	PH ₃	3.32	3.27	0.05	0.22	0
AsH	AsH ₃	2.81	2.80	0.01	0.1	0.1
SbH	SbH ₃	2.35	2.24	0.09	0.3	0.3
BiH	BiH ₃	1.69	1.59	0.10	0.31	0.3
Sb=Bi	SbBi	2.19	2.19	0	0	0

OH	OH	7.76	5.80	1.96	1.4	1.4
FO	F ₂ O	7.67	6.46	1.21	1.1	0.5
ClO	Cl ₂ O	4.82	4.37	0.45	0.67	0.5
BrO	BrO	3.99	3.78	0.21	0.46	0.7
IO	IO	3.95	3.15	0.80	0.9	1.0
C-O	CH ₃ OH	5.77	5.11	0.66	0.81	1.0
C=O	H ₂ CO	13.40	10.63	2.77	1.66	---
C=O	CO	19.01	16.82	2.19	1.48	---
S=O	SO	7.93	7.64	0.29	0.54	---
Se=O	SeO	6.17	6.52	-0.05	----	---
Te=O	TeO	5.30	5.30	0	0	0
H=O	H ₂ O	11.06	10.52	0.52	0.72	---
SH	SH	4.10	3.94	0.16	0.4	0.4
SH	H ₂ S	4.14	3.94	0.20	0.45	0.4
SeH	H ₂ Se	3.40	3.317	0.083	0.29	0.3
TeH	H ₂ Te	2.68	2.68	0	0	0

Molécula	k_{AA}	k_{AB}	$(k_{AA}k_{BB})^{1/2}$	Δ	$\sqrt{\Delta}$	$X_A - X_B$
SiH	1.00	(2.48)	2.40	0.08	0.28	0.3
SeH	0.33	1.47	1.38	0.09	0.3	0.3
PbH	0.31	1.44	1.34	0.10	0.31	0.3
SiF	1.00	4.93	2.67	2.26	1.50	2.2
SiCl	1.00	2.55	1.81	0.71	0.84	1.2
BH	1.836	3.26	3.25	0.01	0.10	0.1
AlH	0.27	1.62	1.26	0.36	0.6	0.6
InH	0.15	1.28	0.93	0.35	0.6	0.6
TlH	0.10	1.13	0.76	0.37	0.6	0.6

T A B L A 2-70 (Continuación)

Molécula	k_{AB}	$(k_{AA}k_{BB})^{1/2}$	Δ	$\sqrt{\Delta}$	$X_A - X_B$
CF ₄	9.14	5.67	3.47	1.86	1.5
CCl ₄	4.38	3.85	0.53	0.73	0.5
CBr ₄	3.36	3.33	0.03	0.17	0.3
SiH ₄	2.95	2.86	0.09	0.3	0.3
SiF ₄	7.16	3.19	3.97	1.99	2.2
SiCl ₄	3.75	2.15	1.59	1.26	1.2
SiBr ₄	2.79	1.87	1.05	1.03	1.0
GeH ₄	2.82	2.74	0.08	0.28	0.3
GeCl ₄	3.27	2.06	1.21	1.1	1.2
GeBr ₄	2.58	1.78	0.80	0.9	1.0
SnH ₄	2.20	1.81	0.47	0.69	0.3
SnCl ₄	2.80	1.37	1.43	1.20	1.2
SnBr ₄	2.20	1.18	1.10	1.05	1.0
LiK	0.148	0.121	0.027	0.16	0.2
LiRb	0.129	0.110	0.019	0.14	0.2
LiCs	0.109	0.101	0.008	0.09	0.3
NaK	0.130	0.130	0	0	0.1
NaRb	0.120	0.119	0.001	0.03	0.1
NaCs	0.105	0.109	-0.001	0	0.2
RbCs	0.075	0.075	0	0	0.1

Este desarrollo en el cálculo de electronegatividades atómicas es prometedor; cálculos de esta especie pueden probablemente detectar efectos tales como el efecto trans y otras formas de interacción atómica en la esfera interna de los compuestos complejos.

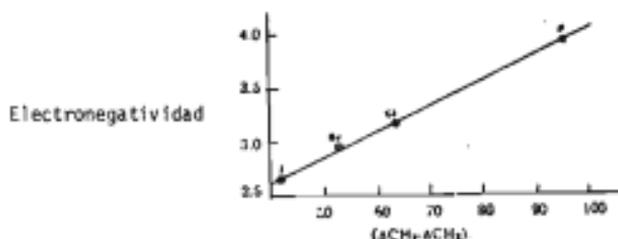
Aparte de la relación entre las electronegatividades y los espectros de vibración, tal como se mencionó anteriormente, se han observado relaciones definidas entre las electronegatividades de los átomos y radicales, con las características espectroscópicas en la región de las ondas de radio del espectro. Este campo fue iniciado cualitativamente por Gutowsky & Hoffman - de quienes se habló en la página 174 sin embargo, el estudio cuantitativo fue iniciado por Dolev & Shoolery [175], quienes establecieron que

el desplazamiento químico δ de la frecuencia de resonancia magnética nuclear del átomo de hidrógeno en los derivados de alquilo está relacionado linealmente a las electronegatividades de los radicales unidos al átomo de carbono

$$\chi = 0.02315 \delta + 1.71 \text{ ----- (2-119)}$$

donde δ es el desplazamiento químico interno en el grupo etilo entre los protones α y β . En la Figura 2-24, se graficaron los valores de δ para los haluros de etilo vs. los valores de las electronegatividades del halógeno correspondiente; la relación lineal que existe es la expresada por la ecuación 2-119.

F I G U R A 2-24



Usando los valores observados de δ y la ecuación 2-119 pudieron derivar valores de electronegatividades relativas de grupos sustituyentes, los cuales se presentan en la Tabla 2-71. Para obtener estos valores fue necesario que los autores consideraran que una relación lineal establecida para los halógenos sustituyentes, Figura 2-24, se mantendría también para otros grupos sustituyentes.

Posteriormente Allred & Rochow (177) realizaron un trabajo sobre

la absorción de la resonancia magnética nuclear del hidrógeno en los grupos metilo de 25 compuestos, empleando soluciones diluidas de los mismos - en tetracloruro de carbono, en benceno, en 2,2 dimetilpropano, y en disulfuro de carbono. En este trabajo, además relacionan la electronegatividad de los sustituyentes al desplazamiento químico observado para el hidrógeno en los grupos metilo. En la Figura 2-25 se presenta la curva que obtuvieron al graficar los valores de electronegatividad (calculados por Huggins ref. 42) vs. los valores del desplazamiento químico del hidrógeno en los haluros de metilo en el estado líquido (obtenidos por extrapolación a dilución infinita), por lo que estos valores son expresados como $(\text{CH}_3-\text{H}_2\text{O})$ ciclos en dicha gráfica.

T A B L A 2-71

I	II	III	IV
-SH	32	2.45	2.6
-CN	33	2.82	2.6
-COOH	37	2.37	2.6
-CHO	39	2.43	2.6
-CO-	39	2.81	2.6
-S-	40	2.64	2.6
-I	42	2.88	2.85
-SCN	43	2.70	2.6
-C ₆ H ₅	43	2.70	2.6
-Br	53	2.94	2.85
-NH ₂	55	2.69	2.05
-Cl	64	3.19	3.15
-OH	77	3.51	3.5
-OCO-	89	3.83	3.5
-SO ₂ -	89	3.83	3.5
-SO ₂ -	89	3.83	3.5
-NO ₂	95	3.81	3.5
-F	96	3.83	3.90

I.- Grupos.

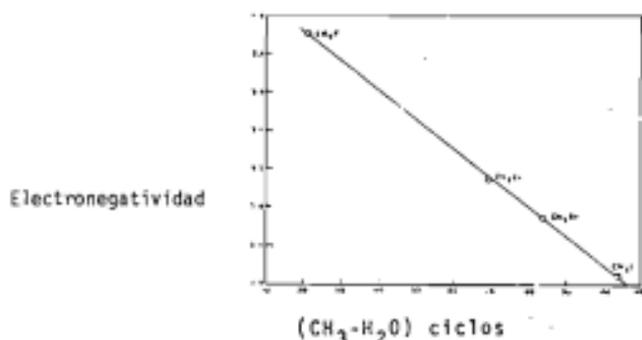
II.- $(\Delta\text{CH}_2-\Delta\text{CH}_2)$ Ciclos para derivados cíclicos.

III.- Electronegatividad calculada.

IV.- Electronegatividad del primer átomo.

Los valores obtenidos de los desplazamientos químicos por extrapolar a dilución infinita en los cuatro solventes mencionados, fueron graficados versus los valores de electronegatividad de Huggins, resultando líneas rectas casi paralelas, como se observa en la Figura 2-26. De estos resultados, Allred & Rochow, concluyen que "mientras que los valores del desplazamiento químico a dilución infinita varía con el solvente empleado, el orden relativo permanece igual y una relación del desplazamiento químico y la electronegatividad es obvia."

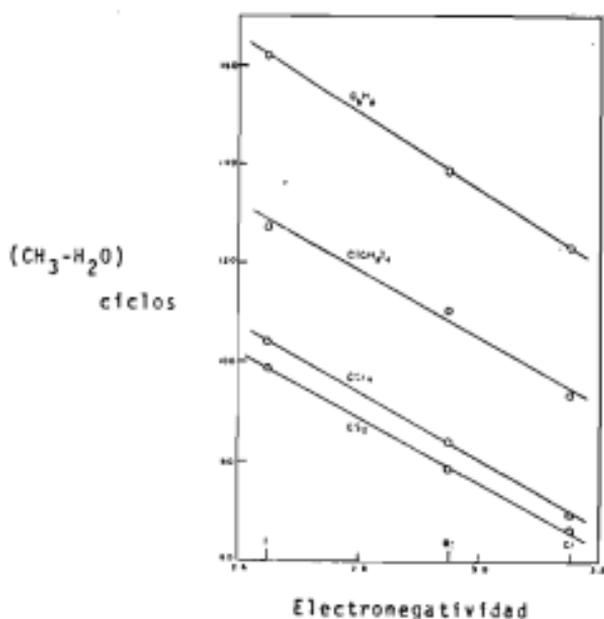
FIGURA 2-25



Basado en el trabajo de Allred & Rochow, y además, debido a que las mediciones realizadas por Dailey & Shoolery fueron hechas en solución de benceno, Cavanaugh & Dailey (176) consideraron que en este último solvente se exhibían efectos anómalos de dilución, por lo que repitieron las mediciones en solución de tetracloruro de carbono y obtuvieron datos más confiables, los que son descritos por la ecuación

$$\chi = 0.0114 \delta + 1.78 \text{ ----- (2-120)}$$

FIGURA 2-26



Por ecuaciones similares, Hammond (179) calcula las electronegatividades de radicales que contienen oxígeno, McCoy & Allred (180) las electronegatividades de los metales del grupo II-B, Allred & Rochow (176) las electronegatividades de los elementos del grupo IV, y Allred & Hensley (185) las electronegatividades de los elementos del grupo V, (Véase la Tabla 2-24, inciso A, pág. 88). En la Figura 2-27 se muestra la curva que obtuvieron Allred & Rochow al graficar el desplazamiento químico vs. la electronegatividad de los elementos del grupo IV. Una gráfica similar para los elementos del grupo V fue obtenida por Allred & Hensley, la cual es presentada en la Figura 2-28.

FIGURA 2-27

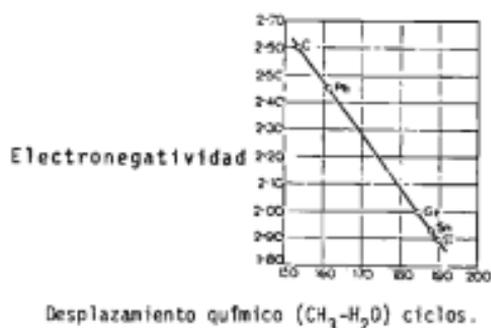
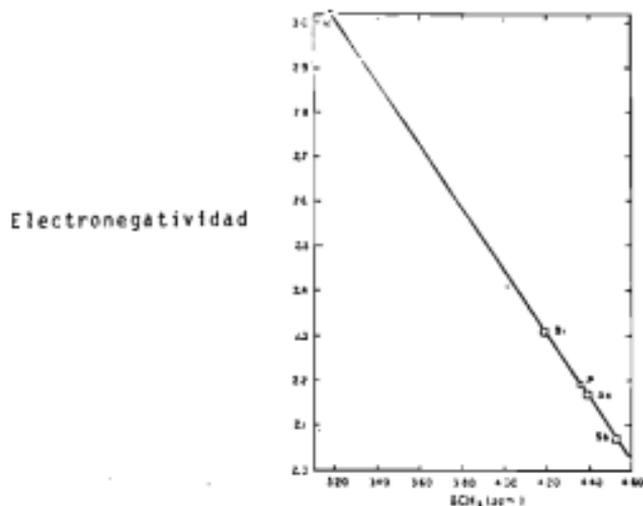


FIGURA 2-28



Una comparación de las electronegatividades obtenidas por espectroscopía de "ondas de radio" con aquellas que se derivaron a partir de espectroscopía "óptica", muestra que en la mayoría de los casos la concordan-

cia es buena. Sin embargo, las electronegatividades de ciertos radicales y en particular del CN, son apreciablemente mas pequeñas que los valores - generalmente aceptados. Batsanov (60) opina que la razón de esta diferencia está ligado a que el método de cálculo de electronegatividades por una ecuación del tipo de la ecuación 2-120, es inadecuado.

Heel & Zeil (181, 182) mostraron, como una primera aproximación, que el desplazamiento químico medido experimentalmente consta aditivamente de un término el cual depende del enlace químico y de términos que caracterizan únicamente la geometría de la molécula, de tal modo que

$$\delta = a + b + c + d \text{ ----- (2-121)}$$

donde a es determinado por la diferencia química entre los protones, b es una corrección diamagnética la cual depende de la forma de arreglo adoptada, c depende de la interacción intramolecular, y d caracteriza la anisotropía magnética de los átomos y radicales dentro de la molécula. El valor bajo de la electronegatividad a partir de espectroscopía de "onda de radio" se debe a que el factor d fue despreciado por Dailey & Shoolery.

Para evitar errores, Heel & Zeil sugieren que un método comparativo sea usado para establecer la relación entre el desplazamiento químico y la electronegatividad. Con los datos obtenibles de la resonancia magnética de los dos protones en posiciones a y b, es posible derivar una ecuación de diferencia en la cual los factores b y c desaparezcan. Al escoger un par apropiado de compuestos, es posible también escribir otra ecuación de diferencia, luego, la combinación de ésta con la ecuación previa conduce a una expresión de doble diferencia, involucrando únicamente la relación entre el factor a y la electronegatividad.

Una idea similar fue desarrollada por Thompson & Davis (183) -- quienes sugieren que en compuestos del tipo AB_3 , donde B es un halógeno o un radical orgánico, el desplazamiento químico depende únicamente de la -- polaridad de enlace y no de la presencia de enlaces múltiples. Por consiguiente la ecuación para los cálculos toma la forma siguiente

$$\delta = a + bX + c \delta_n \text{ ----- (2-122)}$$

donde la multiplicidad de enlace δ_n es determinada independientemente. -- Como resultado, es necesario sustraer el término 1.796 δ_n a fin de obtener el componente polar del desplazamiento químico a partir del valor medido -- de δ .

Muller & Pritchard (184) obtuvieron resultados muy interesantes, al establecer una relación entre la constante cuadrupolar de enlace en hidrocarburos sustituidos (CH_3A), como una función de la electronegatividad, y la distancia interatómica R_{C-A} :

$$X_{C-H} = 22.6 X + 40.1 R_{C-A} + 5.5 \text{ ----- (2-123)}$$

Los datos presentados en este inciso no son la totalidad de los que se han obtenido por la aplicación de métodos espectroscópicos para la determinación de electronegatividades de átomos y radicales, sino que se ha tratado de presentar los estudios mas representativos realizados hasta el -- momento. Algunos de estos estudios son presentados por Wells (69), quien -- al hacer una recopilación de métodos para determinar electronegatividades -- de grupos analiza cuales son mutuamente consistentes, mismos que no se han incluido por la razón antes expuesta.

E. MÉTODOS BASADOS EN OTRAS PROPIEDADES FÍSICO QUÍMICAS

En este inciso se presentarán aquellos métodos que relacionan - la electronegatividad con otras propiedades físico-químicas diferentes a - las mencionadas en los incisos anteriores, y que debido a que su aplicabilidad es muy restringida, han tenido poca aceptación. Por esta última razón, estos trabajos tal vez carezcan de importancia. Sin embargo, ya que el propósito del presente tema de tesis consiste en hacer una contribución al análisis crítico del concepto de electronegatividad, y que para el efecto se ha intentado realizar un estudio de cómo ha surgido y qué correlaciones se han contado entre el concepto en cuestión y ciertas propiedades físico-químicas, es necesario analizar también las circunstancias bajo las cuales surgieron aquellas correlaciones no muy exitosas, a fin de tener una visión mas amplia del ámbito en que se ha desarrollado el concepto.

El primero de estos trabajos fue presentado por Malone (35, 190), el cual se mencionó al inicio del presente capítulo, y en este inciso se -- presente la correlación que propuso.

Al analizar los datos de momento dipolo, μ , del enlace AB y la diferencia de electronegatividad de A y B, tomando valores de la escala de Pauling, formula que

$$\mu \sim |X_A - X_B| \rho \quad (2-124)$$

donde μ es el momento de enlace medido en Debyes y el subíndice ρ se refiere a que se emplearon valores de la escala de Pauling. La ecuación 2-124, es bastante satisfactoria para unos cuantos casos bien conocidos (por ej. -

los haluros de hidrógeno), pero falla considerablemente en otros, y por consiguiente no puede ser aceptado como una medida realizable. Algunos ejemplos, obtenidos principalmente de moléculas diatómicas y moléculas poliatómicas del tipo MX_3 , se presentan en la Tabla 2-72

T A B L A 2-72

Enlace	ub Debyes	$ x_A - x_B _p$	Enlace	ub Debyes	$ x_A - x_B _p$
H-F	1.91	1.9	Cs-F	7.85	3.3
H-Cl	1.03	0.9	K-Cl	10.40	2.2
H-Br	0.78	0.7	K-Br	10.41	2.0
H-I	0.38	0.4	N-H	1.32	0.9
Cl-F	0.88	1.0	P-H	0.34	0.0
Br-F	1.29	1.2	As-H	0.13	0.1
Cl-Br	0.57	0.2	Sb-H	0.07	0.3
Cl-I	0.65	0.5	N-F	0.18	1.0
O-H	1.51	1.4	P-F	0.77	1.9
			As-F	2.13	2.0

Podría esperarse una proporcionalidad entre el momento dipolo y la diferencia de electronegatividad en el caso donde la función "covalente pura" (ψ_{AB} de la ecuación 1-3) describe un estado de momento dipolo cero. Sin embargo parece que esta última condición se obtiene raramente, de tal modo que el momento dipolo neto no se determina simplemente por el peso relativo de la estructura iónica pura en el híbrido de resonancia.

Al escribir en detalle, la función covalente pura ψ_{AB} se necesita especificar los orbitales atómicos empleados ambos por A y por B en la formación del enlace; en general, estos no serán s puro o p puro sino híbridos. Coulson (186) ha mostrado que dichos híbridos no poseen simetría central y por consiguiente tienen un dipolo (el "dipolo atómico") el cual, en ciertos casos, podría ser muy grande. Además, la hibridación de un ---

orbital enlazante afecta a los no-enlazantes, con el resultado de que los electrones de un par libre puede poseer distribuciones de carga marcadamente asimétricas. En un análisis del momento dipolo de la molécula del agua Coulson (187) concluyó que la resonancia covalente-iónica representa no -- mas de 1/4 del momento total, y que el término dominante es el momento del par libre. A una conclusión similar llegó Pople (188), quien establece -- que "una contribución muy considerable (al momento dipolo) surge de la --- orientación de los pares libres en el lado del núcleo de oxígeno distante de los núcleos de hidrógeno".

Coulson (28) cita, como evidencia de la importancia de los pa-- res de electrones libres en la determinación de momentos dipolo, una compa-- ración de las moléculas de NH_3 y de NF_3 . Puesto que, en base a la electro negatividad, se podría esperar que los enlaces σ de N-F deberían ser dife-- rentemente polares, el momento pequeño (0.20) del NF_3 implicaría un momen-- to grandemente compensante de los electrones del par libre del Nitrógeno. En NH_3 los enlaces σ del N-H no son lo suficientemente polares para contra-- rrestar el momento del par libre, y el momento neto permanece muy grande - (1.50). De hecho Moffit (73) ha calculado que las electronegatividades de los orbitales atómicos híbridos de nitrógeno, oxígeno e hidrógeno, tal co-- mo ocurre en los enlaces de NH_3 y OH_2 , son casi iguales.

Aunque es posible que los cálculos cuantitativos han exagerado los efectos de hibridación en los momentos dipolo, no han determinado mas efectivamente el punto de vista largamente sostenido de que las caracteris-- ticas polares reflejan el grado de carácter iónico. La medida que Malone

hizo para la electronegatividad, tal parece, debe ser rechazada no única-- mente por sus fallas ocasionales; las bases teóricas han sido cuestionadas y sus aciertos pueden ser mas aparentes que reales.

Otro método para determinar electronegatividad fue propuesto -- por Walsh (168), quien sugiere que la constante de fuerza de los enlaces -- de hidrógeno, por ejemplo, $k(A-H)$, suministra una medida simple de la elec-- tronegatividad. Walsh grafica $k(A-H)$ para un cierto número de hidruros -- diatómicos versus los valores de electronegatividad de Pauling y resulta -- una curva sencilla con la mayoría de los puntos. El punto A-H y, en menor medida, aquellos para los cuales A=Cl, Br y I, se desvían seriamente de la curva. Walsh considera que estas anomalías pueden ocurrir cuando A perte-- nece a un grupo que es mayor al cuarto grupo, en el que la k observada es influenciada (de hecho disminuida) por repulsiones entre los pares electró-- nicos libres en A y los electrones enlazantes en A-H. Notó que empírica-- mente las $k(A-H)$ son rudimentariamente proporcionales al cuadrado del primer potencial de ionización de A, de los cuales sugiere además que los po-- tenciales de ionización por sí mismos proveen una medida burda de la elec-- tronegatividad. Sin embargo, esta última sugerencia carece de mérito, espe-- cialmente al considerar el contenido teórico de la relación mas sólidamente establecida por Mulliken, a la cual puede ser comparada.

Finalmente se hará mención de dos relaciones derivadas de la -- fórmula empírica establecida por Liu (112), quien antes que Gordy propuso una relación similar a la que este último; ambas relaciones de Liu y Gordy son descritas en el inciso C, pág. 127. Basados en razonamientos similares

dos químicos chinos, Sun (192) y Li (193) obtuvieron fórmulas empíricas un poco diferentes, pero menos exitosas que la de Liu. Las relaciones que proponen son

$$X = 2.1 \sqrt{NZ} / n^2 \text{ ----- (2-125)}$$

para elementos del 1er. y 2o. período

$$X = 2.1 \sqrt{NZ} / n(n-1) \text{ ----- (2-126)}$$

para elementos del 3o. y 4o. período, y

$$X = Z^{2/3} (N - 2.6) / kn^2 \text{ ----- (2-127)}$$

En estas ecuaciones N es el número de electrones de la capa de valencia, Z es el número atómico, y n el número cuántico principal del grupo de valencia; la constante k en la ecuación 2-127 tiene el valor de 2.1 cuando n = 2, y el valor de 2.3 cuando n = 3, 4, 5 y 6.

III.- LAS ESCALAS DE ELECTRONEGATIVIDAD Y SU RELACION CON ALGUNAS PROPIEDADES FISICO-QUIMICAS.

Tal como se ha mencionado en la introducción de la presente tesis, la electronegatividad, como un concepto dentro de la ciencia, esta sujeta a un proceso de análisis de contenido conceptual que la propia Ciencia ha creado en función de su propio desarrollo, crecimiento y evolución; asimismo, en la misma introducción se formulaban una serie de preguntas, a las cuales se intenta dar respuesta a través del presente trabajo. A fin de establecer con claridad los objetivos a cubrir en el presente capítulo, es necesario hacer previamente un breve balance entre dichas preguntas y el trabajo desarrollado hasta el capítulo II. Las preguntas formuladas son las siguientes:

- a).- ¿Cómo surgen los conceptos en la Ciencia?
- b).- ¿De qué manera es posible verificar la validez de su contenido conceptual?
- c).- ¿En qué forma se van relacionando la realidad y otros conceptos, al concepto en cuestión?
- d).- ¿En qué medida dichas relaciones - entre concepto y realidad y entre concepto y concepto - sirven para la modificación y evolución de los mismos conceptos?
- e).- ¿En qué medida la modificación de uno o varios conceptos proporcionan una herramienta de evolución para la ciencia?

En relación a la pregunta a).-, en el capítulo I, se ~~trata~~

lizaron las circunstancias bajo las cuales surgió el concepto de electronegatividad; en el capítulo II, al mismo tiempo en que se han presentado las diferentes relaciones entre la realidad y otros conceptos, al concepto de electronegatividad, se han mostrado los diferentes elementos de juicio que son necesarios para verificar su contenido conceptual, es decir se ha intentado responder a las preguntas b) y c).

En el presente capítulo, básicamente se intenta dar respuesta a la pregunta d), pero como ésta de ninguna manera es completamente ajena a las preguntas b) y c), se intenta además completar la respuesta que a estas últimas se hizo en el capítulo II. En relación a la pregunta e), se desarrollará el capítulo IV.

Por consiguiente en el presente capítulo, al realizar un estudio de las escalas de electronegatividad y su relación con algunas propiedades físico-químicas, se analizan las aplicaciones que ha tenido el concepto en cuestión, en la estimación semiempírica de los valores de ciertas propiedades diferentes a las que fueron empleadas para formular los métodos de determinación. Asimismo, puesto que se han propuesto una gran variedad de estos últimos, es pertinente analizar ahora las diferencias de enfoque y experimentales que hay entre los mismos. Obviamente las diferencias mencionadas han provocado el surgimiento de opiniones a favor y opiniones en contra, no tan solo a los métodos en sí, sino al propio concepto. Por esta razón se incluye además un inciso dedicado al análisis de los ataques que se han formulado, para que de esta manera se pueda realizar un balance en torno a si estos replanteamientos han logrado o no la evolución concep-

tual de la electronegatividad. Finalmente, del análisis funcional de dicho concepto y las propiedades fisicoquímicas se propone una alternativa de que exista un contenido conceptual más definido para el mismo. Por los motivos expuestos en este párrafo, este capítulo se ha dividido en los siguientes incisos:

- A).- Aplicaciones del Concepto de Electronegatividad
- B).- Diferencias Focales y Experimentales en el estudio de la electronegatividad
- C).- Atributos al concepto de electronegatividad
- D).- ¿Evolución conceptual de la electronegatividad?
- E).- La electronegatividad ante la alternativa de un contenido conceptual más definido.

A - APLICACIONES DEL CONCEPTO DE ELECTRONEGATIVIDAD

Del análisis de los diferentes métodos para determinar la electronegatividad, se aprecia el empleo de un procedimiento general en todos ellos, a saber: a partir de la observación de una cierta secuencia de variación en una propiedad determinada para un conjunto limitado de átomos y de otra secuencia de variación en el "carácter" de los mismos, se establecieron correlaciones semi-empiricas, las cuales una vez que se les verificó su validez dentro de cierto rango, se recurrió, ante la carencia de valores experimentales de esa propiedad determinada para otros átomos, a la interpolación o a la extrapolación tomando como base el valor de electronegatividad obtenido para dichos átomos pero en circunstancias en cierto modo similares. Es decir, este procedimiento consta de dos pasos, el primero que consiste

en calcular valores de electronegatividad a partir de las propiedades físico-químicas determinadas, y el segundo que es inverso al anterior, consiste en estimar dichas propiedades a partir de los valores de electronegatividad. Este último paso es en sí la primera aplicación generalizada del concepto de electronegatividad.

Sin embargo, una segunda aplicación general lo constituye el hecho de que, a pesar de no existir una relación directa entre la electronegatividad y otras propiedades físico-químicas, se han realizado estudios en los que partiendo de la electronegatividad se han estimado valores para esas propiedades y corroborados en cierta medida por los datos experimentales hallados posteriormente a dicha estimación.

Por consiguiente, este inciso será dedicado a este último caso de aplicaciones del concepto de la electronegatividad, es decir, se examinará el uso del concepto de electronegatividad en el tratamiento de propiedades químicas exclusivamente de sustancias (principalmente inorgánicas) y de varias manifestaciones de la naturaleza del enlace químico en moléculas y cristales. Sin embargo, antes de presentar las principales aplicaciones, se harán varios comentarios preliminares.

El concepto de electronegatividad no es una teoría en el sentido de que no explica hechos experimentales basados en hipótesis nuevas. Permite únicamente la estimación o medición de la asimetría de la nube electrónica del enlace, en otras palabras, es posible decir cuales de las especies involucradas en el enlace tienen una carga negativa y cual una carga positiva y

cual es la magnitud aproximada de estas cargas. Habiendo obtenido dicha información el investidor puede establecer, basado en una teoría familiar o en una relación, una hipótesis concerniente a la ley que gobierna la variación de la propiedad físico-química escogida de las sustancias, como una función de la polaridad de su enlace. Así, para una aplicación con éxito del concepto de electronegatividad, es necesario conocer en qué medida el carácter iónico del enlace químico influye en una característica dada y entonces introducir un criterio cuantitativo iónico.

Las limitaciones anteriores no disminuyen el campo de aplicación del concepto de electronegatividad, puesto que millones de moléculas y cristales tienen estructuras que involucran enlaces polares y el número total representativo de tipos extremos de enlace, solamente llega a varios cientos. Por lo tanto, el estudio de enlaces polares es de gran importancia teórica y práctica.

Una simple comparación de las electronegatividades de dos átomos permite decir cuales de ellos se comportan como donadores o aceptores de electrones en la formación de enlace. Sin embargo, se deben usar datos teóricos adicionales y experimentales para establecer una relación cuantitativa.

La primera relación funcional entre el enlace iónico y la diferencia entre electronegatividades atómicas fue establecida por Pauling (49a) en 1930. Adoptó como punto de referencia las cargas atómicas efectivas en moléculas de haluro de hidrógeno, calculadas a partir de la simple fórmula

$$f = \frac{\text{momento dipolo}}{\text{longitud de enlace}} \quad \text{--- (3-1)}$$

y las electronegatividades termoquímicas, y obtuvo una curva sencilla, la cual satisface la siguiente ecuación:

$$f = 1 - e^{-0.235\Delta X^2} \quad \text{--- (3-2)}$$

Después de que el momento dipolo de fluoruro de hidrógeno fue conocido, Pauling modificó la ecuación anterior:

$$f = 1 - e^{-0.19\Delta X^2} \quad \text{--- (3-3)}$$

La Tabla 3-1 presenta los valores calculados por esta fórmula.

La validez de la ecuación anterior ha sido confirmada teóricamente por muchos investigadores (ver la monografía de Datsanov Ref. 43, para una descripción más detallada), quienes obtuvieron por métodos independientes valores similares para el carácter iónico de las moléculas de haluro de hidrógeno, y otros casos simples. Es significativo que cuando Parinskii y Pózhakov (265) por espectroscopia de rayos X, obtuvieron cargas atómicas muy exactas, éstas fueron también muy acordes a los datos de Pauling. Los porcentajes experimentales de carácter iónico del enlace (calculado a partir de cargas atómicas) a continuación son mostrados (primera fila) junto con los valores teóricos (segunda fila) obtenidos a partir de una comparación de los datos de las tablas 3-1 y 3-2.

CS_2	GeH_4	H_2S	$GeBr_4$	IBr	HCl	$ZnBr_2$
0	5	5	17	10	20	25
0	4	5	20	5	20	32

Cronológicamente el siguiente estudio importante en el uso de las electronegatividades para el cálculo de carácter iónico de los enlaces y las moléculas es el de Sanderson (128, 134, 138). De acuerdo a Sanderson la relación de estabilidad, es decir la electronegatividad en su terminología, de cualquier átomo en una molécula, es igual a las relaciones de estabilidad de todos los átomos remanentes, es decir, en la formación del enlace las relaciones de estabilidad en los átomos llegan a ser igualadas. Este postulado es casi autoevidente, puesto que es claro que en una molécula estable o enlace, el par electrónico estará localizado a tal distancia de cada una de las especies involucradas, que la atracción que las mismas ejercen es equilibrada y esto hace que las relaciones de estabilidad sean igualadas. Sanderson sugiere que en la práctica la media geométrica de la relación de estabilidad sea calculada como el valor correspondiente a la molécula AB:

$$\frac{SR}{AB} = \sqrt{\frac{SR}{A} \cdot \frac{SR}{B}} \quad (3-4)$$

Al postular además que el carácter iónico del enlace en la molécula del fluoruro de sodio aumenta a un 75%, Sanderson pudo calcular las electronegatividades iónicas de los átomos de sodio y fluor y entonces de todos los elementos restantes en el siste-

T A B L A 3-1

ΔX	f	ΔX	f	ΔX	f	ΔX	f	ΔX	f
0.0	0	0.6	9	1.2	26	1.8	44	2.8	75
0.1	1	0.7	11	1.3	29	1.9	47	3.0	80
0.2	2	0.8	14	1.4	32	2.0	51	3.2	84
0.3	3	0.9	17	1.5	35	2.2	58	3.4	88
0.4	5	1.0	20	1.6	38	2.4	64	3.6	91
0.5	7	1.1	23	1.7	41	2.6	70	3.8	93

ma periódico. Cuando el conjunto de relaciones de estabilidad iónicas y covalentes se obtiene, es fácil calcular el carácter iónico del enlace a partir de la ecuación

$$i = \frac{SP_{AB} - SR_{A^+}}{SR_A - SP_{A^+}} \quad (3-5)$$

La comparación de los valores del carácter iónico del enlace obtenido por Sanderson y Pauling demuestra que la discrepancia estadística promedio aumenta a un 10%.

Sin embargo, una extensión del método de Sanderson a compuestos más complejos (incluyendo los complejos) conduce a resultados incorrectos (206). Esto es razonable, puesto que por ejemplo en el sulfato de potasio hay dos sistemas de enlace independientes (como una primera aproximación) K-O y S-O, y no hay necesidad de los requerimientos de que las relaciones de estabilidad, por los átomos de potasio y azufre, deberían ser igualadas en la formación de este compuesto.

1a	2a	3a	4a	5a	6a	7a	8a			1b	2b	3b	4b	5b	6b	7b	8b	
																H	He	
																2.2	2.8	
L1	Be											B	C	N	O	F	Ne	
1.0	1.6											2.0	2.6	3.0	3.5	4.0	4.4	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
0.9	1.2											1.6	1.9	2.2	2.6	3.2	3.5	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
0.8	1.0	1.3	II 1.4 IV 1.6	III 1.5 IV 1.7 V 1.9	II 1.5 III 1.6 VI 2.4	II 1.4 III 1.5 IV 2.1 VII 2.5	1.8 1.6 1.9 1.9			I 1.8 II 2.0	1.6	1.7	2.0	2.1	2.5	3.0	3.0	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
0.8	1.0	1.2	II 1.3 IV 1.5	1.6	IV 1.7 VI 2.3	V 1.9 VII 2.1	II 2.0 2.1 2.1 IV 2.1			1.9	1.7	1.8	II 1.8 V 2.0	1.9 2.2	2.3	2.6	2.6	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
0.7	0.9	1.1	1.4	1.5	IV 1.6 VI 2.2	V 1.9 VII 2.1	III 2.0 2.1 III 2.1 IV 2.1 VII 2.4		IV 2.2 VI 2.6	2.3	2.0		1.4 1.9	II 1.9 IV 2.1	III 2.0 V 2.2	2.2	2.3	2.3
Fr	Ra	Ac																
0.7	0.9	1.1																
			Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
			1.1	1.1	1.2	1.2	1.1	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.1	1.2			
			Th	Pa	U	Np	Pu + Cf											
			1.2	1.3	1.4	1.4	1.3											
			1.5	1.7	1.9	1.9												

TABLE 3-2

Batsanov (207) propone una modificación al método de Sanderson basado en el postulado de que la electronegatividad del átomo es una característica de un estado de valencia (ver también la definición de Iczkowski y Margrave de electronegatividad, Ref. 77). Por lo tanto el método de cálculo de la relación de estabilidad para un compuesto, fue modificado de tal modo que bajo el signo de la raíz las relaciones de estabilidad de las especies involucradas en el enlace, fueron elevadas cada una a una potencia igual al producto de la valencia del átomo y el número de tales átomos en la molécula dada:

$$SR_{A_n B_m} = \sqrt[np + mk]{SR_A^{np} SR_B^{mk}} \quad \text{--- (3-6)}$$

donde p = la valencia del átomo A, k = la valencia del átomo B, y n y m = los números de átomos A y B en la molécula respectivamente. Puesto que en moléculas neutrales $np = mk$, la ecuación anterior se transforma a

$$SR_{A_n B_m} = \sqrt{SR_A SR_B} \quad \text{--- (3-7)}$$

Así en la formación de cualquier molécula compleja solamente las relaciones de estabilidad de los átomos unidos son igualadas y las relaciones de estabilidad de la molécula deben ser igual a la media geométrica de los valores de las especies involucradas en el enlace químico.

Esta modificación sugerida del método hace posible evitar las contradicciones que surgen en los cálculos de relaciones de

estabilidad de moléculas conteniendo átomos polivalentes. Por ejemplo, de acuerdo a Sanderson la relación de estabilidad del átomo de sodio en el óxido de sodio Na_2O es menor que en el sodio mismo y por lo tanto, el carácter iónico en el primer caso, es menor que en el segundo, lo cual es incorrecto. El método de Sanderson modificado puede ser aplicado también en el cálculo de las relaciones de estabilidad de iones complejos, por ejemplo el ión sulfato:

$$SR_{\text{SO}_4} = \sqrt{SR_S^2 SR_O^2} \quad \text{--- (3-8)}$$

Comparando la relación de estabilidad del átomo de azufre en el ión sulfato con los valores para azufre neutro y cargado positivamente, se puede ver rápidamente que la relación de $SR_{\text{SO}_4} = 4.48$ corresponde a una carga de +0.15 en el átomo de azufre. Las relaciones de estabilidad de un número de aniones conteniendo oxígeno, son incluidas en la Tabla 3-3 junto con las cargas de sus átomos centrales, las que fueron calculadas en forma similar. Una comparación de los datos de la tabla 3-3 y 3-4 muestra que la secuencia de electronegatividades experimentales y teóricas calculadas de los radicales son las mismas.

Un procedimiento para la determinación del carácter iónico en el enlace, similar al método de Sanderson, fue desarrollado por Lakatos (208-210) quien sugirió, que en la formación de la molécula AB las fuerzas que las cargas efectivas de los núcleos de los átomos A y B ejercen en los electrones de valencia deberían ser igualadas. Esta hipótesis hizo posible que Lakatos

obtuviera resultados diferentes en promedio de un 7% a partir de las cantidades de carácter iónico calculadas por el método de Pauling.

T A B L A 3-3

Ion	SR	Z para el átomo central	Ion	SR	Z para el átomo central
BO_3^{3-}	4.05	+0.42	SeO_4^{2-}	4.63	+0.11
CO_3^{2-}	4.49	0.17	TeO_4^{2-}	4.28	0.21
NO_3^-	4.80	0.04	CrO_4^{2-}	4.30	0.20
VO_3^-	4.15	0.22	MoO_4^{2-}	4.19	0.24
ClO_3^-	4.91	0.03	WO_4^{2-}	4.74	0.08
BrO_3^-	4.79	0.06	ClO_4^-	4.91	0.03
IO_3^-	4.44	0.15	BrO_4^-	4.78	0.06
SiO_4^{4-}	3.82	0.82	IO_4^-	4.43	0.15
PO_4^{3-}	4.10	0.32	MnO_4^-	4.28	0.18
AsO_4^{3-}	4.42	0.23	ReO_4^-	4.99	0.01

Simultáneamente con Lakatos, Ferreira (211) usó la idea de la igualación de electronegatividades en la formación del enlace. Particularmente él se avocó a la relación entre la electronegatividad del átomo y su carga efectiva σ .

T A B L A 3-4

Radical	X	Radical	X	Radical	X	Radical	X
CF ₃	3.1	C≡CH	3.3	NCS	3.1	BO ₃	3.4
CCl ₃	2.8	CHO	2.9	SCN	2.8	SO ₃	3.5
CBr ₃	2.7	COOH	3.0	NH ₂	3.0	CO ₃	3.6
CI ₃	2.6	CN	3.3	PH ₂	2.2	NO ₃	3.8
CH ₃	2.5	NF ₂	3.4	OH	3.5	PO ₄	3.6
C ₂ H ₅	2.6	NC	3.3	SH	2.6	SO ₄	3.7
C ₆ H ₅	2.8	NO ₂	3.2	SeH	2.4	ClO ₄	3.9
CH=CH ₂	2.9	N ₃	3.2	PO ₃	3.4		

Al expresar la electronegatividad del átomo real por una serie de potencias, como lo sugirió Daudel (61, 62)

$$X(q) = X(0) + a \left[\frac{\delta X}{\delta q} \right] + \dots \quad (3-9)$$

y habiendo conservado únicamente el primero y segundo término de la expansión Ferreira pudo calcular, en base a los postulados de la igualación de $X_A(q)$ y $X_B(q)$ en el enlace AB las cantidades de carácter iónico en los enlaces de los haluros de hidrógeno, están de acuerdo con los datos de Pauling, 32% para HF, 16% para HCl, 10% para HBr y 5% para HI.

El principio de igualación también ha sido usado en el método de electronegatividades orbitales (80, 87 y 212) puesto que en este método la electronegatividad del átomo es representada también como una función lineal de carga, la fórmula y el resultado son muy similares a los que obtuvo Ferreira.

rior en la práctica es completamente aceptable. Pritchard (93) tomó en cuenta el efecto del cambio en el traslape de orbitales para el enlace carbono nitrógeno y demostró que las electronegatividades de los átomos no se igualan sino que sus valores se aproximan uno a otro después de la formación del enlace la diferencia entre las electronegatividades de las especies en el enlace aumentan únicamente un 10% de ΔX para estos átomos antes de las interacción. Este cálculo proporciona una estimación característica del grado de aproximación en el método de la "igualación de electronegatividad".

El carácter iónico en el enlace puede ser calculado también con la ayuda de integrales de traslape (91, "Overlap Integrals"). Esto último caracteriza la densidad electrónica del enlace y en una serie de moléculas similares varía completamente en forma continua, particularmente la integral de traslape disminuye al aumentar ΔX , es decir la polaridad del enlace. Sin embargo, para una solución cuantitativa del problema, fue necesario normalizar las integrales de traslape, es decir ajustarlas a una escala simple. Para este propósito, Batsanov sugiere (123, 214, 215) que la integral de traslape de un enlace sea comparada con la integral de traslape de un enlace covalente puro entre los mismos átomos, al ser esto último definido como un enlace cuya longitud es igual a la suma de los radios covalentes y cuya polaridad es cero (la segunda condición significa que las cargas efectivas citadas para los átomos A y B sean iguales). Así el radio de las integrales de traslape de enlaces reales y covalentes puros representan el carácter covalente del enlace AB. Los cálculos mostraron que los resultados están de acuerdo a los da-

tos de Pauling y son descritos por la misma ecuación:

$$f = 1 - e^{-0.12 \Delta X^2} \quad \text{--- (3-10)}$$

En la monografía elaborada por Batsanov (68) se presentan otros estudios teóricos para el cálculo del carácter iónico de enlaces iónicos en moléculas las cuales han sido desarrollados hasta 1960; para tratar de dar una descripción de los métodos en los cuales usaron datos empíricos, Batsanov menciona que el primer método en que se usaron datos experimentales para el cálculo del carácter iónico es el de los momentos dipolo (ver la ecuación 3-1). Posteriormente se mostró que el momento dipolo es una función compleja, la cual depende del carácter iónico y de la hibridación de los enlaces y también de los efectos de los pares electrónicos aislados o libres.

Actualmente estos otros factores no pueden ser tomados en cuenta aún cuando ciertos avances se han hecho en estos momentos (216). Por lo tanto el empleo de los datos de momento dipolo pueden ser justificados únicamente en aquellos casos donde todos los factores, excepto el carácter iónico del enlace, son bajos o se cancelan. Esta condición se obtiene en los haluros del hidrógeno.

El segundo método está basado en la aplicación de datos radioespectroscópicos, por ejemplo datos de interacción cuadrupolar, los cuales inicialmente parecieron muy prometedores, pero fallaron posteriormente al tratar de justificar estas esperanzas, puesto que para una determinación clara del carácter iónico del enlace es necesario de nuevo conocer con exactitud

el grado de hibridación de enlace. En aquellos casos donde ésta última característica es desconocida, se hicieron ciertas suposiciones concernientes al tipo y grado de hibridación (69) y por lo tanto los datos finales no son de mayor valor que las suposiciones iniciales. Los datos de interacción cuadrupolar pueden ser usados directamente solo para propósitos cualitativos, al comparar moléculas similares relacionadas o genéticamente. Fundamentalmente los resultados importantes fueron obtenidos recientemente por Mikhallov (217), (218) y Gilson (219) quienes usaron electronegatividades orbitales para establecer una relación entre el carácter iónico del enlace y las constantes de acoplamiento cuadrupolar. Puesto que las electronegatividades orbitales son funciones por sí mismas de la hibridación de enlace, es posible establecer relaciones menos ambiguas entre el carácter iónico del enlace.

El tercer método por el cual los datos experimentales se usaron para calcular el grado del carácter iónico del enlace está basado en las energías de enlace. La idea principal de este procedimiento consiste en la representación de la energía de enlace por un conjunto de términos covalentes y iónicos (complementados por una componente de polarización o de la multiplicidad del enlace cuando es tomada en cuenta), y al minimizar un sistema tal por variación de las contribuciones relativas de estos términos o por comparación de los valores calculados y experimentales, es posible tener información acerca del carácter iónico de los enlaces químicos. En una forma elemental esta idea es contenida aún en la ecuación básica de Pauling (ecuación

1-6a), y por consiguiente únicamente el cálculo de dos términos de la energía de enlace fue formulado en forma concreta. En la monografía de Matsunov la componente covalente de energía de enlace fue calculada con ayuda de las integrales de traslape, mientras que Pearson y Gray (213) usaron las integrales coulombicas y de intercambio. Para moléculas complejas éstas últimas fueron calculadas con la ayuda de datos empíricos de las energías de enlace covalente y potenciales de ionización.

En una serie de estudios de Ferreira (220-222) el carácter iónico del enlace fue calculado por la ecuación:

$$E(A-B) = E_{cov} + E_{coul} + \Delta E_A(\eta) + \Delta I_B(\eta) \dots (3-11)$$

donde ΔE y ΔI son la afinidad electrónica parcial y el potencial de ionización parcial. Estos conceptos reflejan las energías que deben ser empleadas al remover parte del electrón (en el significado estadístico de este término) o las cuales son transformadas en la adición parcial del electrón al átomo. A continuación Ferreira modificó los dos primeros términos de la ecuación 3-11; particularmente estableció una relación entre el término de energía covalente y el carácter iónico del enlace, tomado en cuenta la hibridación, y varió no solamente la polaridad sino también la longitud del enlace químico a fin de minimizar la energía.

Este método de energía puede ser aplicado, sin embargo, solamente en casos simples de moléculas di o triatómicas. En moléculas más complejas es difícil tomar en cuenta la interacción interatómica de no valencia y la hibridación del enlace.

Esta es la razón por la cual es casi imposible calcular el carácter iónico del enlace. Por lo tanto, para sistemas claramente complejos, el único método experimental satisfactoriamente útil hasta el momento, es la espectroscopía de rayos X. La tabla 3-5 compara los resultados de estudios espectroscópicos de rayos X en las moléculas de ferroceno y sus análogos (223-225) con los valores calculados por Datsanov (226) usando el método de electronegatividad.

T A B L A 3-5

Molécula	Usando Espectros		Usando X	Molécula	Usando Espectros		Usando X
	Refs.223 y 224	Ref.225			Refs.223 y 224	Ref.225	
$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	0.4	0.73	0.70	$\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	-	0.65	0.55
$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+$	-	0.68	0.76	$\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+$	1.0	-	0.76
$\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	0.4	-	0.70	$\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	1.5	1.6	1.25
$\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+$	1.2	0.8	0.94	$\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$	1.1	1.5	1.44

De la tabla 3-5 se observa que el método de electronegatividad puede ser usado para describir la distribución de las cargas en las moléculas, en buena concordancia con el experimento.

Antes de concluir la descripción de los métodos de cálculo de cargas en las moléculas, se analizará el problema de como tomar en cuenta el efecto de las polaridades de enlace en las electronegatividades atómicas. Con una molécula de tipo MA, for-

mada por la combinación de los átomos M y A, este último adquiere cargas δ debido al carácter iónico del enlace. La apariencia de una carga positiva δ aumenta la electronegatividad, mientras la apariencia de la carga negativa se reduce. Como consecuencia a fin de calcular el carácter iónico del segundo enlace MA, es necesario comparar la electronegatividad del átomo A con $X_M + \delta p$, donde p es un coeficiente constante igual al cambio en X en apariencia de una carga entera. Teniendo presente la equivalencia de ambos enlaces MA en moléculas MA_2 , los caracteres iónicos del primero y segundo enlace MA deben ser promediados. Este es el esquema general del cálculo del carácter iónico de enlaces en moléculas complejas (para otros ejemplos, ver la monografía de Batsanov, ref. 68).

El coeficiente p puede ser determinado usando una ecuación similar a la ecuación 2-97. Para este propósito, se debe sustituir en la fórmula un valor variable del radio atómico, que varía como un resultado de la ionización, (ver la monografía de Batsanov pág. 176), por lo que

$$X = \alpha Z^* / r + 0.54 \quad (2-97a)$$

y Z^* debe ser cambiada apropiadamente como una función de i . Los cálculos para todos los elementos electropositivos del sistema periódico muestran que $p = 0.4$ para los períodos del III al VI y $p = 0.8$ para los elementos del período II. Para los elementos electronegativos $p = 0.4$ (calcógenos) y $p = 0.8$ (halógenos). Así el valor $p = 0.4$ postulado por Pauling ha sido confirmado en general. Sin embargo, fundamentalmente se obtienen resultados

diferentes para el hidrógeno.

La fórmula para el cálculo de X_H es de la forma

$$X = 0.602^*/r + 0.54 \text{ - - - - - } (2-97b)$$

Suponiendo que el radio del átomo de hidrógeno varía de acuerdo a la misma ley que hay para cationes divalentes (227), es fácil calcular que la electronegatividad aumenta en forma anómala con el aumento de carga:

Carga = 0	+0.1	+0.2	+0.3	+0.4	+0.5
X	2.1	2.5	3.0	3.6	4.4

De aquí se observa que después de la formación de un enlace, por ejemplo C-H, donde el átomo de hidrógeno adquirirá una carga de +0.06, que la electronegatividad del hidrógeno aumenta a 2.4, es decir se aproxima significativamente a la electronegatividad del grupo metilo. Si, como un resultado de la influencia mutua de los átomos en los hidrocarburos sustituidos, el carácter iónico del enlace C-H aumenta aún más, las electronegatividades relativas de los átomos de carbono e hidrógeno pueden ser invertidas. Esto puede explicar el descubrimiento no usual de que en muchos hidrocarburos el grupo metilo frecuentemente se comporta como un donador de electrones muy poderoso o más poderoso que el hidrógeno. Esta variación anómala de la electronegatividad del átomo de hidrógeno con el aumento de la carga positiva puede constituir también las bases para explicar las contradicciones que ocurren en la determinación de la dirección del mo-

mento en el enlace C-H.

Volviendo nuevamente a la determinación del carácter iónico de enlaces en sólidos, las siguientes características fundamentales de los cristales de los compuestos de coordinación inorgánicos, pueden ser enfatizadas: particularmente la valencia de los átomos es como una regla menor que el número de coordinación (CN). Si por simplicidad, se considera al cloruro de sodio, es evidente que en el estado cristalino, donde cada átomo de sodio está circundando por seis átomos de cloro, allí solamente puede existir un enlace químico normal NaCl debido a que los átomos de cloro y sodio son univalentes, y la interacción entre el ión sodio y el resto de los cinco iones cloruro solamente puede ser del tipo coulombico ión-dipolo. El carácter iónico de un enlace electrostático, es decir, el grado de interacción ión-dipolo, puede ser calculado adecuadamente por una fórmula similar a aquella propuesta por Mekerzov (83):

$$i_{\text{el-stat}} = \frac{I_B - X_A}{I_B + X_A} \quad \text{--- (3-12)}$$

Esta fórmula refleja los efectos relativos de dos fuerzas en la nube electrónica del átomo B (en este caso, Cl), su atracción por el átomo A (en este caso sodio), caracterizada por su electronegatividad, y la resistencia por el átomo B a la remoción de los electrones, caracterizada por su potencial de ionización.

Puesto que de hecho todos los seis enlaces NaCl dentro del poliedro de coordinación son equivalentes, el carácter ióni-

co del enlace electrostático, y el carácter iónico del enlace químico normal deben ser promediados:

$$i_{\text{crist}} = \frac{i_{\text{mol}} + (\text{CN} - 1) i_{\text{el-stat}}}{\text{CN}} \quad - - - - (3-13)$$

Generalizando, para el caso de compuestos que contienen átomos polivalentes, se tiene que

$$i_{\text{crist}} = \frac{i_{\text{mol}} + (\text{CN} - Z) i_{\text{el-stat}}}{\text{CN}} \quad - - - - (3-14)$$

donde Z es la valencia. En las dos ecuaciones anteriores i_{mol} representa el carácter iónico del enlace, determinando a partir de una comparación de las electronegatividades de los átomos, es decir en la misma forma que para las moléculas.

Las fórmulas propuestas para el cálculo del carácter iónico son por supuesto aproximadas, en particular donde es importante tomar en cuenta la interacción del ión-dipolo en la polarización. Su validez puede ser complementada al comparar los datos calculados con los resultados experimentales. Para estos últimos Batsanov usó los resultados obtenidos por el método de Szigeti, por investigación espectroscópica de rayos X en los cristales, y a partir de datos termoquímicos de los compuestos cristalinos.

Si profundizar en la teoría del método Szigeti Batsanov cita nuevamente una fórmula final donde por sí misma es posible calcular la carga efectiva por enlace, es decir el carácter iónico del enlace expresado en términos de fracciones de un electrón:

$$(e^*)^2 = \frac{\pi(\epsilon - n^2) M \omega_0^2}{\left(\frac{n^2 + 2}{3}\right)^2 (Ze)^2 N_0} \quad \text{--- (3-15)}$$

donde e^* es la carga efectiva del átomo (dividida por la valencia Z) en términos de fracciones del electrón, n el índice de refracción, ϵ la constante dieléctrica, M la masa reducida del par de átomos $M-A$, M la masa absoluta de los átomos, N_0 el número de moléculas (mas adecuadamente el número de unidades por centímetro cúbico de la fórmula), y ω_0 la frecuencia de las vibraciones del arreglo. En algunos casos (para cristales del tipo M/A_n) los datos de Batsanov difieren de los valores de la literatura (90, 91 y 149) debido a que la masa reducida es expresada a través de la forma.

$$M = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B} \quad \text{--- (3-16)}$$

como se hace en espectroscopía (ver también las referencias 165 y 249).

Las cantidades de carácter iónico (en fracciones del electrón) determinadas por el método de electronegatividad fueron encontradas a partir de la ecuación 3-14 y de las tablas 3-2 y 3-1; los valores del carácter iónico de los enlaces electrostáticos fueron tomados de la monografía de Batsanov. La tabla 1-6 muestra que el acuerdo entre los valores teóricos y experimentales del carácter iónico del enlace están dentro de un promedio de 4%.

El siguiente método más exacto para la determinación de

cargas atómicas en compuestos cristalinos es la espectroscopía de rayos X. Aquí dos diferentes aproximaciones han sido formuladas. En una de ellas (ver el trabajo de Urusov (250) y Hefedov (251)) el desplazamiento de las líneas de rayos X en la ionización de los átomos es examinada y se establece una relación por métodos mecánicos cuánticos entre la magnitud del desplazamiento y la carga efectiva. Los investigadores antes mencionados no especifican a que tipos de cargas se refieren sus valores pero es evidente, a partir de consideraciones desarrolladas en sus trabajos y de la normalización empleada (252), que las cargas obtenidas son del mismo tipo que aquellas que siguen la ecuación de Szioeti y las cantidades de carácter iónico en fracciones de electrón son referidas a una valencia sencilla. Batsanov (68) cree que tal carga atómica, la cual es asociada con la pérdida o adquisición de una carga electrostática entera o una fracción de la última, pueden ser llamadas útilmente la carga atómica intrínseca; la carga está distribuida dentro de los límites del esqueleto atómico, es decir opera dentro de una esfera descrita por un radio extendiéndose desde el núcleo hasta los orbitales electrónicos completos exteriores. Suchet (253) sugiere que las cargas intrínsecas también pueden ser llamadas "cargas físicas".

Además de las cargas atómicas intrínsecas, es necesario introducir el concepto de cargas de coordinación las cuales representan la colección de electrones recibidos por un átomo dado, a partir de átomos en la primera esfera de coordinación y las cargas positivas adquiridas por un átomo dado como resultado de la

TABLA 3-6

CRISTAL	e*	f	CRISTAL	e*	f	CRISTAL	e*	f
LiCl	0.73	0.81	AgCl	0.71	0.66	InAs	0.19	0.19
LiBr	0.68	0.79	AgBr	0.66	0.63	InSb	0.11	0.17
NaBr	0.70	0.80	TlCl	0.80	0.76	Gd ₂ O ₃	0.71	0.70
NaI	0.71	0.77	TlBr	0.82	0.73	Y ₂ O ₃	0.66	0.70
KF	0.96	0.90	BeO	0.63	0.62	Ho ₂ O ₃	0.68	0.70
KCl	0.81	0.84	HgO	0.73	0.75	Er ₂ O ₃	0.66	0.70
KBr	0.78	0.81	CaO	0.75	0.78	Tu ₂ O ₃	0.76	0.70
KI	0.71	0.79	CrO	0.75	0.78	Yb ₂ O ₃	0.74	0.72
RbF	0.93	0.90	ZnO	0.58	0.62	Lu ₂ O ₃	0.73	0.70
RbCl	0.87	0.85	ZnS	0.52	0.46	Y ₂ O ₃	0.73	0.70
RbBr	0.84	0.82	BN	0.38	0.32	Ca ₂	0.82	0.86
RbI	0.81	0.79	AlSb	0.16	0.19	SrF ₂	0.85	0.86
CsF	0.88	0.91	GaP	0.19	0.23	BaF ₂	0.87	0.87
CsCl	0.85	0.86	GaAs	0.14	0.21	EuF ₂	0.84	0.84
CsBr	0.78	0.84	GaSb	0.10	0.18	TiO ₂	0.56	0.54
CsI	0.74	0.81	InP	0.20	0.21	SiO ₂	0.37	0.35

pérdido de su valencia hacia los enlaces con otros átomos (FB). Suchet sugiere que tales cargas pueden ser llamadas "cargas químicas" (253) (ver también Cochran (254)). Estas formulaciones verbales son idénticas con las ecuaciones

$$Z^*_{intr} = iZ ; Z^*_{coord} = iZ - (1-i)C^V \quad \dots \quad (3-17)$$

Es evidente a partir de estas fórmulas que la carga intrínseca del átomo será siempre positiva para cationes y negativa para aniones. La carga de coordinación efectiva puede ser de ambos signos para cationes y aniones y en la mayoría de los casos es pequeña de una magnitud absoluta (regla de la electroneutralidad de Pauling (255, 256)). Es significativo que, Z^* coord para metales en compuestos puede ser negativa, cuando el enlace tiene una gran proporción de carácter covalente y el número de coordinación es igualmente grande. El problema será discutido más adelante.

Los valores de Z^*_{intr} calculado con la ayuda de las electronegatividades y determinando por datos espectroscópicos de rayos X son comparados en la tabla 3-7 (250-251). De los datos de la tabla se observa que la diferencia promedio entre las cargas efectivas aumenta hasta 0.12 por enlace. Aquí se puede hacer mención además de los cálculos de cargas de hidratos de sales de hierro (II). Es sabido a partir del análisis estructural que en la estructura de dichas sales el átomo de hierro está circundado por seis moléculas de agua arregladas octaédricamente, es decir aquí la situación es la misma que en soluciones acuosas de las sales de hierro. De acuerdo a la química del cristal (257, 258), las distancias interatómicas y de la naturaleza de interacción entre los iones en soluciones acuosas y en hidratos es la misma. Por lo tanto en los cálculos el carácter iónico de tales hidratos las electronegatividades de los átomos en soluciones acuosas pueden ser usadas (tabla 2-34, Cap. II).

Los resultados de los cálculos de las cargas efectivas de átomos en cristales por la ecuación 3-17, usando electronegatividades y los datos de Barinskii (205, 223, 224), los cuales él

TABLA # 3-7

CRISTAL TOS X	Z* POR RA	Z* POR ELEC- TROMEG.	CRISTAL	Z* POR RA- TOS X	Z* POR ELEC- TROMEG.
HgF ₂	1.25	1.62	FeF ₂	1.91	1.48
HgSO ₄	1.15	1.56	FeSO ₄ ·7H ₂ O	1.78	1.84
HgCO ₃	1.10	1.52	FeCl ₂ ·4H ₂ O	1.63	1.74
HgO	1.00	1.50	FeC ₂ O ₄	1.65	1.32
			FeS	0.69	1.02
Al ₂ O ₃	1.15	1.89	FeF ₃	1.72-2.23	1.95
AlCl ₃	1.45	0.71	Fe(NO ₃) ₂ ·9H ₂ O	1.70	1.83
AlP	0.60	0.72	Fe ₂ (SO ₄) ₃ ·2H ₂ O	1.71	1.77
SiO ₂	1.30-1.50	1.40	Fe ₂ O ₃	1.58	1.65
P ₂ O ₅	0.75	1.30	FeCl ₃	0.90	1.47

TABLA # 3-8

METAL	COMPUESTO	Z* POR RA TOS X	f (S)	Z* COORD.
Cr	CrSO ₄ ·7H ₂ O	1.8	95	1.7
	Cr(NO ₃) ₂ ·nH ₂ O	1.2	68	1.1
	K ₂ CrO ₄	0.1	29	0.3
Mn	Mn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	1.5	95	1.7
	K ₃ Mn(CN) ₆	0.9	62	0.7
Fe	(NH ₄) ₂ Fe(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	1.9	93	1.6
	K ₃ Fe(CN) ₆	1.0	54	0.2
Co	Co(NO ₃) ₃	1.2	63	0.8
Os	K ₄ Os(CN) ₆	1.5	59	-0.5
	OsO ₂	0.8	44	0.6
	K ₂ OsCl ₆	0.8	38	0.3
	K ₂ OsO ₄	0.8	38	1.0
	K ₂ O ₃ NCl ₃	0.7	38	1.6
	KOsO ₃ N	1.0	25	1.2

obtuvo por el método espectroscópico de rayos X son comparados en la tabla 3-8. Este grupo de investigaciones fueron llevadas a cabo para estudiar el comportamiento del electrón por rayos X dentro de la primera escala de coordinación. Los cálculos del tamaño de la esfera en la cual el electrón se mueve conduce a un valor el cual es intermedio entre el radio iónico y el radio covalente en el metal estudiado por el método espectroscópico de rayos X, el cual demuestra la dependencia del comportamiento del electrón precisamente en la carga efectiva. Este descubrimiento fue mencionado anteriormente (68) y de nuevo fue demostrado recientemente en la dependencia de la posición de los límites de la absorción, del espectro K de rayos X del manganeso, en la carga efectiva y no en la carga atómica intrínseca en los compuestos cristalinos (259).

Es evidente que a partir de los datos presentados aquí que con la excepción del hexacianuro de osmio, la concordancia entre los datos experimentales y los datos calculados pueden ser considerados buenos: la discrepancia promedio hasta 0.3e ó 5% del carácter iónico. Por otra parte, en el $K_4Os(CN)_6$ puede haber un efecto trans, a menos que se proceda con un simple error experimental. De hecho en las series de hexacianuros de manganeso, hierro y osmio hay un incremento sistemático de la carga experimental en el átomo central con el aumento de su electronegatividad. Si se recuerda que los efectos trans incrementarían las mismas series y que esto produce un aumento en el carácter iónico del enlace ligado al átomo central, uno puede entender el porqué la carga del átomo de metal aumenta a pesar de un aumento de su elec-

tronegatividad.

Este último método para estimar las cargas atómicas efectivas en compuestos cristalinos está basado en datos termoquímicos. Al representar la energía de los enlaces entre átomos y cristales como una suma de términos covalentes e iónicos, es posible estimar el carácter iónico del enlace, partiendo de que las distancias interatómicas son conocidas. La dificultad de este método consiste en el hecho de que el componente covalente de la energía de enlace disminuye con el aumento del carácter iónico de acuerdo a una ley la cual es estrictamente hablando, desconocida.

Las cargas atómicas efectivas obtenidas por el método de energía (260, 261, 262 y 228) están en acuerdo con los valores de Z^*_{intr} calculada por la ecuación 3-17. Como una ilustración de los valores "termoquímicos" (228) Z^*_{therm} y los valores teóricos calculados para una valencia simple, es decir la calidad de carácter iónico de los enlaces (i), son comparados en la tabla 3-9. La discrepancia promedio aumenta hasta 0.08e para cada valencia.

Así, cuando se toma en cuenta la estructura de los cristales y la interacción ión dipolo, los métodos de electronegatividad dan valores para el carácter iónico de los enlaces entre átomos y en compuestos cristalinos, los cuales difieren de aquellos determinados experimentalmente por el método de Szineti, espectroscopía de rayos X y el método termoquímico por cantidades que varían en un rango de 5 a 12%. Tal precisión es ampliamente satisfactoria para la mayoría de los problemas fisicoquímicos.

Antes de concluir esta sección, en relación con la determinación de las cargas atómicas se considerará principalmente otro parámetro de enlace químico, particularmente su multiplicidad, la cual puede ser calculada por el método de electronegatividad.

TABLA 3-9

CRISTAL	Z* TERMO QUIMICA	ρ	CRISTAL	Z*TERMO QUIMICA	ρ	CRISTAL	Z*TERMO QUIMICA	ρ
NaF	0.97	0.89	MgO	0.74	0.75	Na ₂ S	0.62	0.73
NaCl	0.90	0.82	MgS	0.58	0.63	K ₂ S	0.65	0.75
NaBr	0.86	0.80	CaO	0.81	0.78	Cu ₂ S	0.54	0.56
NaI	0.82	0.77	SrO	0.80	0.78	MgF ₂	0.89	0.82
KCl	0.98	0.84	ZnO	0.60	0.62	MgCl ₂	0.70	0.67
KBr	0.96	0.81	ZnS	0.42	0.46	MgBr ₂	0.70	0.67
KI	0.96	0.81	CdS	0.36	0.44	AlF ₃	0.82	0.72
CuCl	0.45	0.64	MnS	0.44	0.50	AlCl ₃	0.62	0.57
CuBr	0.42	0.60						

Existen dos métodos fundamentales para la determinación experimental de la multiplicidad de enlace, el geométrico y el espectroscópico. Ambos métodos están basados en un simple principio, un aumento en la multiplicidad del enlace aumenta su energía y conduce la correspondiente disminución de la distancia in-

teratómica o a un aumento en la frecuencia de la vibración de enlace. El primer método fue propuesto inicialmente por Pauling (40a) y desarrollado por Hanic (112), el segundo es debido a Siebert (229). Sin embargo, en ambos métodos no se toma en cuenta el efecto del carácter iónico del enlace en su energía y por lo tanto, solamente para enlaces de poca polaridad, ellos dan resultados no ambiguos. Es de interés desarrollar un método independiente para la determinación de la multiplicidad de enlaces, incluyendo enlaces polares significativos.

La formulación más simplista del concepto de multiplicidad de enlace N es

$$N = \frac{Z}{CN} \quad \text{--- (3-18)}$$

En los compuestos de coordinación o cristales $CN > Z$ y el espacio interatómico contiene además de la nube electrónica del enlace, también electrones removidos de sus átomos como un resultado de la interacción ión dipolo. Por lo tanto el número total de electrones por átomo de metal en cristales de coordinación es evidentemente

$$Z = Z + (CN - Z) (1 - f_{el-stat}) \quad \text{--- (3-19)}$$

De aquí se obtiene la fórmula siguiente para el cálculo de la multiplicidad de enlace en cristales de coordinación conteniendo aniones univalentes:

$$N = \frac{Z}{CN} \quad \text{--- (3-20)}$$

En aniones polivalentes el número total de electrones en el espacio interatómico es

$$Z = Z_{\text{cat}} + (CN Z_{\text{an}} - Z_{\text{cat}}) (1 - f_{\text{el-stat}}) \quad (3-21)$$

y la multiplicidad de enlace puede ser también determinada a partir de la ecuación 3-20.

Los resultados de los cálculos de la ecuación (3-19 y 3-20), son comparados en la tabla 3-10 con la determinación espectroscópica de la multiplicidad de enlace en cristales de coordinación y iones complejos.

TABLA 3-10

COMPUESTO	REF.230	REF.229	ION	REF.230	REF.229
LiH	0.28	0.38	$(ZnCl_4)^{2-}$	0.61	0.75
NaH	0.27	0.27	$(ZnBr_4)^{2-}$	0.62	0.76
KH	0.26	0.26	$(CbCl_4)^{2-}$	0.62	0.70
CuH	0.42	0.68	$(CdBr_4)^{2-}$	0.62	0.86
BeH ₂	0.60	0.69	$(CdI_4)^{2-}$	0.64	0.86
MgH ₂	0.41	0.45	$(AlCl_4)^-$	0.80	0.99

La aplicación de la ecuación 3-20, en los cálculos de multiplicidad de enlace en cristales de coordinación del tipo AB conduce a los siguientes resultados:

para A ^I	B ^{VII}	r varfa en el rango	0.2 - 0.5
A ^{II}	B ^{VI}	varfa en el rango	0.4 - 0.7
A ^{III}	B ^V	varfa en el rango	0.6 - 0.8

Es claro a partir de esta ecuación que un aumento en el número de coordinación ocasiona un decremento de r , lo cual implica un aumento en la longitud del enlace. Puesto que al ir de un enlace sencillo a un doble enlace, la longitud generalmente cambia por un rango de 0.15 a 0.24 Å, puede mostrarse que en los cambios de r al ir desde $CN=4$ a $CN=6$, son consistentes con las diferencias en distancias interatómicas observadas usualmente en la química de los cristales.

Los resultados obtenidos por las ecuaciones 3-21 y 3-20 son comparados en la tabla 3-11, usando aniones que contienen oxígeno como un ejemplo. La concordancia entre los resultados de los diferentes métodos puede ser considerada como satisfactoria.

TABLA 3-11

ION	REF.230	REF.102	REF.229	ION	REF.230	REF.102	REF.229
(ClO ₄) ⁻	1.84	1.49	1.75*	(PO ₄) ³⁻	1.45	1.41	1.41
(SO ₄) ²⁻	1.66	1.53	1.53	(AsO ₄) ³⁻	1.44	1.28	1.37
(SeO ₄) ²⁻	1.65	1.45	1.52	(VO ₄) ³⁻	1.44	1.37	1.49
(CrO ₄) ²⁻	1.65	1.59	1.53	(SiO ₄) ⁴⁻	1.25	1.21	1.19

* Para Cl₂O₇

Hasta aquí se han incluido trabajos que relacionan la electronegatividad con las cargas atómicas en moléculas y cristales, por lo que a continuación se presentarán las aplicaciones de la electronegatividad en relación a otras propiedades fisico-químicas y al comportamiento de sustancias inorgánicas.

El conocimiento del carácter iónico del enlace es importante para la comprensión y cálculos teóricos de muchas propiedades fisicoquímicas de los compuestos químicos.

Ejemplos del uso del concepto de electronegatividad para el cálculo de distancias interatómicas y polarizaciones electrónicas de sustancias inorgánicas fueron dadas en la monografía de Batsanov (68). Lokatos (231) en su trabajo cita ejemplos interesantes de la solución del problema inverso. Sin profundizar en estas cuestiones, las cuales son descritas completamente en los papeles citados y también en la referencia 227, se examinarán ciertos nuevos aspectos de la aplicación del concepto de electronegatividad en la química general.

El problema de la interpretación de las propiedades de los semiconductores de ciertos compuestos cristalinos fue escogido como un primer ejemplo. Hasta el momento no existe un libro de texto sobre la química de los semiconductores en la cual la relación entre la electronegatividad y la amplitud del espacio o intersticio prohibido (forbidden gap) no sea considerada (232, 233). Esto es completamente natural puesto que la transición de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción es inevitablemente asociada con la naturaleza de los enlaces químicos y la movilidad de los electrones en el espacio interató-

mico, es decir, en otras palabras, con el carácter iónico y metálico (234, 235). Teniendo presente que la energía del espacio prohibido por sí misma es una consecuencia de la estructura total del sólido, de su estructura total del sólido, de su estructura de banda, no hay bases para buscar una relación entre ΔE y ΔX exclusivamente, lo cual sería indudablemente incapaz de reflejar el conjunto completo de hechos específicos del compuesto químico. Es mucho más correcto introducir ΔX en una ecuación la cual contiene ya los valores de ΔE para los componentes del compuesto determinado para un estado covalente puro (es decir, para los elementos correspondientes), de tal modo que la desviación del carácter del enlace en el compuesto dado se siga únicamente a partir del estado covalente puro. La ecuación de Schomaker-Stevenson (30), es un ejemplo clásico de tal aplicación de electro-negatividad:

$$r_{AB} = r_A + r_B - 0.09 \Delta X_{AB} \quad (2-86)$$

En total acuerdo en este principio, Batsanov (236) ha propuesto la relación siguiente entre ΔE y ΔX :

$$\Delta E_{AB} = \Delta E_A + \Delta E_B + a \Delta X_{AB} - b \bar{n}_{AB} \quad (3-22)$$

Donde ΔE_A y ΔE_B son las anchuras de los espacios prohibidos para los elementos A y B (determinadas para los elementos puros correspondientes), \bar{n} el valor promedio del número cuántico principal, y a y b son constantes. Varias pruebas de esta ecuación, usando todos los valores de ΔE_{AB} conocidos en 1964,

demostraron que el error promedio es de 0.2 eV. Por supuesto la ecuación constituye el método más simple de tomar en cuenta los efectos del carácter iónico y metálico del enlace en la energía del espacio prohibido y requiere mejoras particularmente si se considera una determinación más correcta de la regla del carácter metálico del enlace. Sin embargo, el principio de la deducción de la ecuación por sí misma parece correcto (ver también Hooge ref. 237). La comparación de las electronegatividades ΔX de los átomos formando cristales que tienen la misma estructura con sus puntos de fusión revela una relación diferente, mientras más grande sea el carácter covalente del enlace, menor es el punto de fusión (238). La tabla 3-12 presenta varios pares de compuestos con las mismas estructuras (nos. de coordinación) y distancias interatómicas similares, las cuales difieren considerablemente en sus electronegatividades. Los geólogos (239) creen que esta relación es la responsable de la secuencia de cristalización magmática y los procesos involucrados en la sustitución de cationes en los cristales. La explicación de esta relación es que la energía de interacciones coulombicas es mucho más alta que la energía de la componente covalente del enlace, y por lo tanto un aumento de ΔX asegura un incremento en la energía total del enlace (para mayores detalles, ver la ref. 68). Este hallazgo también juega un papel importante en la determinación de la forma de las reacciones de doble descomposición las cuales ocurren con la formación de combinaciones de los compuestos más iónicos y los más covalentes (240) (sin embargo, aquí se podría mencionar que el método de la electronegatividad puede ser aplicado directamente solo a casos puramente moleculares y tomar

en cuenta el número de coordinación, etc., cuando los cristales son considerados).

TABLA 3-12

Cristal	Distancia Interatómica	CN	ΔX	P. Fu-sión °C	Cristal	Distancia Interatómica	CN	ΔX	P. Fu-sión °C
AgCl	2.77	6	1.2	455	CaF ₂	2.36	8	3.0	1378
NaCl	2.81	6	2.2	800	CdO	2.35	6	1.8	1400
LiI	3.00	6	1.6	450	CaO	2.40	6	2.5	2570
KaBr	2.98	6	2.0	766	Al ₂ O ₃	1.91	6	2.0	2050
ZnCl ₂	2.60	6	1.5	365	MgO	2.10	6	2.3	2800
MgCl ₂	2.63	6	1.9	712	SiSi	2.34	4	0	1420
CdF ₂	2.34	8	2.3	1100	ZnS	2.35	4	1.0	1850

El uso del concepto de electronegatividad para caracterizar las propiedades ácido-base de los compuestos químicos ha sido probado con gran éxito. En las bases de la teoría de Lewis-Bronsted, se puede ver rápidamente que un aumento de la carga negativa del átomo de oxígeno en un óxido, asegurará un aumento en sus propiedades básicas. Por lo tanto, es posible establecer una proporcionalidad entre ΔX y la acidez del medio establecido, por la combinación dada de los átomos. Como una aproximación es interesante debido a que no se necesita considerar los hechos específicos del medio y se pueden caracterizar objetivamente las propiedades ácido-base de las sustancias. Un examen de las propiedades ácido-base de los silicatos a partir del punto de vista del concepto de electronegatividad también es útil debido a que los métodos químicos clásicos son inaplicables a es-

te caso (241). Recientemente se encontró que en la sustitución usual de los grupos hidroxil en aluminio-silicatos por átomos de flúor, hay un aumento en el carácter ácido del compuesto.

Los métodos de electronegatividad hacen posible comprender y predecir los cambios en las propiedades ácido-base de los compuestos orgánicos, como un resultado de los cambios en su estructura o en la introducción dentro del esqueleto molecular de sustancias definidas. El principio general, el cual puede ser usado aquí, es aquel que como consecuencia de una alta electronegatividad del carbón combinada con el hidroxil, el átomo de oxígeno del grupo OH es forzado a saturar la electroafinidad en el lado del átomo de hidrógeno hasta el máximo, como un resultado de que este último llega a ser más polar, es decir un ácido. De aquí, se puede concluir que los ácidos halógeno-sustituídos serán más fuertes que los ácidos normales, y que el aumento en la fuerza del ácido será mayor si mayor es la electronegatividad del halógeno. Sin embargo, debería hacerse mención que en comparaciones de este tipo por supuesto deben seleccionarse moléculas relacionadas en las cuales el mismo número de átomos de H son reemplazados en el mismo carbón, ya que de otra manera el efecto estructural puede competir con el efecto inductivo (242). Así, el método de electronegatividad ha sido recientemente exitoso en la interpretación de los potenciales de ionización en compuesto de organo-mercurio flúor sustituidos y las correlaciones probaron ser tan exactas que es posible determinar electronegatividades de grupo a partir de los datos de pK (243).

Puesto que la disociación de los iones complejos depende

de la relación entre la energía de unión del átomo central ligante y la energía de hidratación del ligando, es claro que las constantes de inestabilidad de los compuestos complejos serán relacionadas funcionalmente al carácter covalente del último y de aquí las electronegatividades de los átomos. Tales relaciones, ciertamente, han sido establecidas para numerosos ejemplos y han sido usadas exitosamente en la química de los compuestos complejos (para mayores detalles, ver refs. 68 y 244). En general de acuerdo a Nyholm (245), el establecimiento de correlaciones entre las longitudes de enlace y la electronegatividad del átomo central es extremadamente prometedor para la química de los compuestos complejos. En este punto es interesante examinar el efecto trans de Chernyaev. La esencia de éste último es que, cuando ciertos átomos y radicales interactúan con ligandos localizados en posición trans con respecto a ellos, ellos ionizan el último y los vuelven más capaces de sustituciones más rápidas (y algunas ocasiones iónicas). Una relación directa entre la magnitud del efecto trans y el carácter covalente del enlace entre el ligando dado y el átomo central es un hecho firmemente establecido. Es completamente claro que la ionización de las especies en la transposición conduce a un cambio en la energía y en la mayoría de los casos a un incremento en la longitud de su enlace, pero la carga efectiva aumentada en el ligando resulta también en un aumento pronunciado en su energía de hidratación, la cual facilita la disociación de este átomo.

Bajo las bases descritas anteriormente, la variación paralela de la posición de los ligandos en las series de efecto

trans y sus electronegatividades es evidente (246) y es claro, porque los mismos ligandos, por ejemplo los grupos tiocianato y nitro, pueden ocupar diferentes posiciones en las series de efecto trans dependiendo del átomo vía por el cual ellos se combinaron con el metal formador del complejo.

El caso más interesante es la combinación del átomo central del complejo con un grupo nitro y un átomo de cloro. La electronegatividad de ambos ligandos es 3.2 y por lo tanto al ser iguales otras condiciones, sus actividades trans serían las mismas. Sin embargo, los cálculos de la carga de coordinación efectivas en complejos de platino di o tetra valente por la ecuación 3-17 muestra que en el primer caso $Z^*_{Coord} = 0$ y en el segundo $Z^*_{Coord} = 0$. Puesto que en el enlace N-O el polo positivo está localizado en átomo de nitrógeno y el negativo en el átomo de oxígeno, es fácil ver que en complejos de platino divalente con el grupo NO_2 la longitud del enlace N-O será mayor que en complejos similares de platino tetravalente. Estos cambios en la longitud de enlace son consistentes con la disminución en la multiplicidad del enlace nitrógeno-oxígeno en complejos platino II y su aumento en complejos de platino IV relacionados al estado normal del grupo nitro. Puesto que un aumento en la multiplicidad de enlace para un átomo dado es acompañado por una disminución de su electronegatividad en el lado opuesto $X_{\text{NO}_2}(\text{Pt}^{\text{II}})$ será menor que X_{Cl} y $X_{\text{NO}_2}(\text{Pt}^{\text{IV}})$ será mayor que X_{Cl} . De acuerdo con lo que ha dicho anteriormente, este hallazgo implica que el efecto trans del grupo nitro en compuestos de platino II será mayor que el efecto trans del cloro y que la relación inversa se

obtendrá en compuestos de platino IV. Es sabido (247) que ciertamente hay una diferencia entre los efectos trans de NO_2 y Cl pero la diferencia postulada entre las propiedades de los grupos nitro en complejos de platino di y tetra valente requiere, aún pruebas experimentales (40,248).

Teniendo presente que en complejos de cobalto y oro trivalente con el grupo nitro los átomos centrales tienen cargas de coordinación positivas efectivas, como se puede observar a partir de las tablas 3-1 y 3-2 y las ecuaciones 3-17 el comportamiento del grupo NO_2 será el mismo como en los complejos de platino (IV). Por otra parte en los complejos de nitrito de metales trivalentes del grupo del platino los átomos centrales tienen una carga de coordinación negativa efectiva y por lo tanto el efecto trans del grupo NO_2 será mayor que el del cloro.

Si estas predicciones prueban ser válidas y las consideraciones basadas en cargas ciertamente juegan un papel importante en la determinación del efecto trans del grupo nitro, entonces se puede postular la posibilidad de un cambio en la actividad trans de NO_2 aún para la misma valencia del átomo central por ejemplo platino. Así en los complejos de iodo de platino tetravalente el grupo nitro exhibiría un efecto trans mayor que el cloro debido a que aquí Z^*_{coord} es menor que cero (68), mientras que en complejos de platino (II) conteniendo flúor las relaciones entre NO_2 y Cl pueden llegar a ser las mismas como para platino tetravalente debido a la carga positiva efectiva en el átomo central del complejo. La variación de la actividad trans de los ligandos como una función de la composición del complejo puede ser

considerada como una manifestación del efecto cis en la esfera interna del complejo.

b).- DIFERENCIAS FOCALES Y EXPERIMENTALES EN EL ESTUDIO DE LA ELECTRONEGATIVIDAD.

En el capítulo II se ha realizado una recopilación de los diferentes métodos para evaluar la electronegatividad, y de las diferentes correlaciones que surgen entre el concepto y ciertas propiedades fisicoquímicas: asimismo, se han clasificado en cuatro grandes grupos de acuerdo a la propiedad fisicoquímica en que se apoyan los diferentes estudios acerca del concepto en cuestión, y al mismo tiempo se hace una descripción y un análisis de los argumentos que cada investigador presenta para justificar la validez de su estudio.

En el presente inciso, se analizarán las similitudes o diferencias fundamentales que existen en los estudios ya presentados, en relación a:

- i).- La forma en que establecen sus premisas.
- ii).- La forma en que relacionan sus premisas con otras propiedades o conceptos.
- iii).- La forma en que obtienen sus conclusiones.

Es decir, se analizarán no los argumentos, sino el camino o procedimiento que cada uno de los investigadores siguió para la formulación de su método o de una nueva correlación, o más explícitamente, la forma en que cada uno de ellos empleó un conjunto de conocimientos teóricos y/o empíricos, no importando de si los datos eran o no correctos, o si los datos eran o no confia-

bles, o de si tenían o no relación con la electronegatividad.

Debido a la gran cantidad de métodos de evaluación de la electronegatividad, podría pensarse que existen también un gran número de caminos o procedimientos en que se emplearon los conocimientos teóricos y/o empíricos. Sin embargo, evitando caer en la sobre-simplificación, se puede afirmar que es bastante reducido, y que en general se clasifican en los tres siguientes grupos:

- 1.- Métodos basados directa o indirectamente en el cálculo de valores promedio de las propiedades fisicoquímicas.
- 2.- Métodos basados en correlaciones entre la escala de Pauling y otras propiedades fisicoquímicas.
- 3.- Métodos con otras bases.

En el análisis de cada uno de estos tres grupos, se intenta seguir la secuencia señalada en la página anterior bajo los incisos i), ii), y iii).

- 1.- Métodos basados directa o indirectamente en el cálculo de valores promedio de las propiedades fisicoquímicas.

Dentro de este grupo se encuentran la mayoría de los métodos presentados en el capítulo II (aproximadamente el 53%), los cuales a su vez han sido clasificados en tres subgrupos de acuerdo a la estimación que hacen de las propiedades fisicoquímicas a través de:

- la media aritmética
- la media geométrica

- valores promedio o valores medios.

En la Tabla 3-13, se presentan los métodos que emplean cada uno de estos procedimientos.

Puesto que en la estimación de los valores de las propiedades, se realizaron operaciones de índole matemática, se considera necesario recurrir a las bases matemáticas en que se apoya cada una de estas operaciones. Por consiguiente, previo al análisis de la tabla 3-13, es conveniente hacer mención de los siguientes teoremas:

TEOREMA I.- Teorema de Valor Intermedio.- Sea F una función continua en el intervalo $a \leq x \leq b$. Si k es un número entre $f(a)$ y $f(b)$, entonces hay al menos un punto c en el intervalo en que $f(c) = k$.

TEOREMA II.- Teorema de la división de un segmento en el punto medio.- Si $P_1(a, f(a))$ y $P_2(b, f(b))$ son los extremos de un segmento P_1P_2 las coordenadas del punto P_c que divide a este segmento en dos partes iguales son:

$$c = \frac{a + b}{2}, \text{ y } f(c) = \frac{f(a) + f(b)}{2}$$

(ver Fig. 3-1)

TEOREMA III.- Teorema de la relación entre la media aritmética y la media geométrica.- Si a y b son dos números positivos, la media aritmética de los mismos será

siempre mayor o igual que su media geométrica, es decir: $1/2 (a+b) \geq \sqrt{ab}$

TEOREMA IV.- Teorema del valor medio.- Si f es continua en el intervalo cerrado $a \leq x \leq b$ y es diferenciable en el intervalo abierto $a < x < b$, entonces existe un punto x , siendo $a < x_0 < b$ tal que

$$\frac{f(b) - f(a)}{b - a} = f'(x_0)$$

(ver fig. 3-2)

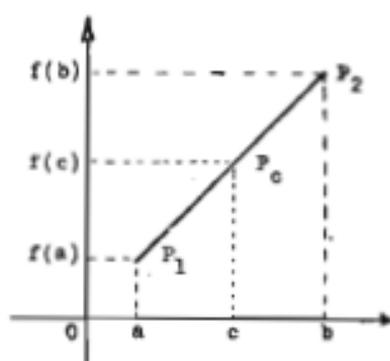


FIGURA 3-1

Teorema II

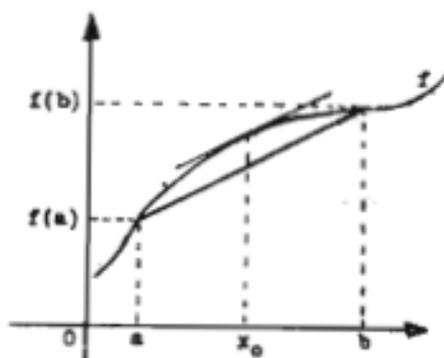


FIGURA 3-2

Teorema IV

El contenido geométrico de este último teorema, ilustrado

por la fig. 3-2, establece que, cuando menos, hay un punto en el intervalo abierto $a < x < b$, donde la tangente a la curva $y = f(x)$ es paralela a la secante que une los puntos $(a, f(a))$ y $(b, f(b))$.

Ahora bien, si iniciamos el análisis de las relaciones presentadas en la tabla 3-13, observamos que aquellas que emplean la media aritmética para estimar la energía de resonancia iónica, de hecho están tomando en cuenta los teoremas I y II, es decir, que consideran que dos sistemas independientes, A y B, varían sus propiedades específicas, $f(A)$ y $f(B)$, cuando se forma un nuevo sistema AB, de tal modo que para dar origen a las propiedades $f(AB)$, es necesario que $f(A)$ y $f(B)$ varíen en forma lineal y monotónica. Desde luego que esta variación corresponde exactamente a una función lineal que es descrita por el Teorema II e ilustrada por la fig. 3-1. Por otra parte, se considera que también es una función continua en el intervalo (A, B) , por lo que se considera la existencia necesaria de un valor intermedio, que sea representativo de la (s) propiedad (es) del nuevo sistema AB.

Si bajo este punto de vista analizamos cada una de las ecuaciones del inciso A) de la tabla 3-13, encontramos que implícitamente están de acuerdo con los teoremas I y II, mismos que fundamentan a la media aritmética, la cual es empleada inicialmente por Pauling para definir a la energía de resonancia iónica Δ , y que el resto de los investigadores que son presentados en este inciso de la tabla emplean implícita o explícitamente. En el caso de Halssinsky, Daudel & Daudel, Pritchard y Somayajulu es claro su uso a través del término Δ ; en el caso de Batsanov y Huggins la media aritmética está incluida explícitamente: y fi-

T A B L A 3-13

MÉTODOS DE DETERMINACION DE ELECTRONEGATIVIDAD BASADOS DIRECTA O INDIRECTAMENTE EN EL CALCULO DE VALORES PROMEDIO DE PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS.

A) Empleo de la media Aritmética.- $\frac{1}{2} (A + B)$

Autor	Relacion(es) que propone	Observaciones
Pauling	$\Delta_{AB} = D_{AB} - \frac{1}{2} (D_{AA} + D_{BB})$ $(X_A - X_B) = 0.208\sqrt{\Delta}$ $(X_A - X_B) = 0.208 Q^{1/2}$	ec. 1-5 ec. 1-6a ec. 2-3 Donde: $Q = -\Delta H_f = \Delta$
Haissinsky	$\Delta = (1/n) Q = (1/n)(-\Delta H_f)$	ec. 2-4 Para moléculas poliatómicas.
Daudel & Daudel	$(X_A^* - X_B^*) = 0.208\sqrt{\Delta} + \mu(\zeta_A + \zeta_B)$	ec. 2-6
Pritchard	$\Delta = 23.06(X_X - X_R)(X_{XHg} - X_{RHg})$	ec. 2-15 Para radicales.
Batsanov	$\Delta = X_{A-B}^2 + \left\{ E_{A-B} - E_{A-B} + \frac{1}{2}(E_{A-A} + E_{A^*-A^*}) \right\}$	ec. 2-27
McDaniel & Yingst	$0.059pK_a - E^* = (X_A - X_H)^2$	ec. 2-32 Uso implícito de Δ .
Schowaker & Stevenson	$R_{ab} = R_a + R_b - 0.09(X_A - X_B)$	ec. 2-86 Uso de valores de Pauling para X.
Huggins	$R_{ab} = R_a + R_b - 1/2 \log \left[\frac{D_{AB}}{\frac{1}{2}(D_{AA} + D_{BB})} \right]$	ec. 2-100
Somayaajulu	$k_{AB} = (k_{AA} k_{BB})^{1/2} + \Delta$	ec. 2-118 Los valores de Δ son obtenidos por la ec. 1-5.

T A B L A 3-13 (CONTINUACION).

B) EMPLEO DE LA MEDIA GEOMETRICA.- (A B)^{1/2}

Autor	Relacion(es) que propone	Observaciones
Pauling	$\Delta' = D_{AB} - (D_{AA} D_{BB})^{1/2}$	ec. 2-7
	$(X_A - X_B) = 0.18\sqrt{\Delta'}$	ec. 2-8
Brown	$A_{AB}^2 = N_{AB} - \sqrt{N_{AA} N_{BB}}$	ec. 2-21
	$(X_A - X_B) = q_{AB}/q_H = \sqrt{\Delta'/I_H}$ $= 0.05645/\sqrt{\Delta'}$	ec. 2-25
Constantinides	$X_R = X_H \pm 0.183 \left[D_{RH} - (D_{RR} D_{HH})^{1/2} \right]^{1/2}$	ec. 2-26
Wells	$\Delta_{RH}^{1/2} = \left[D_{RH} - (D_{RR} D_{HH})^{1/2} \right]^{1/2}$	ec. 2-28
	$\Delta_{RCH_3}^{1/2} = \left[D_{RCH_3} - (D_{RR} D_{H_3CCH_3})^{1/2} \right]^{1/2}$	ec. 2-29
	$X_R = 0.36\Delta_{RH}^{1/2} + 1.55$	ec. 2-30
	$X_R = 0.385\Delta_{RCH_3}^{1/2} + 1.15$	ec. 2-31
Somayajulu	$k_{AB} = (k_{AA} k_{BB})^{1/2} + \Delta$	ec. 2-118 Los valores de Δ son obtenidos por la media aritmética ec. 1-5.

C) ESTIMACION DE VALORES PROMEDIO O MEDIOS DE LA PROPIEDAD RELACIONADA A LA ELECTRONEGATIVIDAD.

Autor	Relacion(es) que propone	Observaciones
Mulliken	$X = \frac{I + E}{2}$	ec. 2-40
Iczkowski & Margrave	$c(q) = aq + bq^2 + cq^3 + dq^4$	ec. 2-45
	$X = (-d/dc/dq)$	ec. 2-47
Klopman	$X_A = (-d/dc/dq)_{q=1} = \frac{1}{2}(I_A^Y + E_A^Y)$	ec. 2-57

T A B L A 3-13(CONTINUACION)

Autor	Relacion(es) que propone	Observaciones
Hinze & Jaffé	$I_A^V = I_A + P_A^+ - P_A^0$	ec. 2-58
	$E_A^V = E_A + P_A^0 - P_A^-$	ec. 2-59
	$X_A^V = \frac{1}{2} (I_A^V + E_A^V)$	ec. 2-57 Uso de la ec. de Klop- man.
	$X_j = dc/dn_j$	ec. 2-61 Electro negatividad orb ital.
Huheey	$c = a\delta + \frac{b}{2}\delta$	ec. 2-63
	$X = dc/d\delta = a + b\delta$	ec. 2-66

nalmente en el caso de Mc Daniel & Yinnst, el uso de la media fué llevado a cabo en la deducción de su fórmula (ver capítulo II inciso A) y en el de Schonaker & Stevenson a través del término $-0.29(X_A - X_B)$ donde deben emplearse valores de X 's calculados por el método de Pauling.

En esencia, el empleo de dicha media aritmética en las ecuaciones del inciso A), corresponde al Postulado de la Aditividad de las Uniones Covalentes Normales formulado inicialmente por Pauling.

Ciertamente, estas ecuaciones contienen otros términos, los cuales fueron introducidos para hacer una adaptación del postulado de aditividad a cada uno de los casos, después de comparar el valor calculado con el valor experimental.

En realidad, podríamos afirmar que bajo este tipo de análisis, ninguno de los investigadores presentados en este inciso A), realizó un estudio completamente diferente al de Pauling, sino que apoyados en éste, buscaron nuevas relaciones teórico-empíricas, a través del empleo del postulado de aditividad, de la media aritmética y en ocasiones en algunos valores de electronegatividad de la propia escala de Pauling. Lograron ampliar el ámbito del concepto en cuestión, haciendo los ajustes necesarios para llegar al establecimiento de "nuevas" relaciones.

Sin embargo, cuando en ciertos casos los ajustes necesarios no disminuyen la magnitud de la desviación de los valores calculados a los valores empíricos, intentaron seguir otro camino señalado por el propio Pauling: el empleo de la media geométrica.

Si analizamos el teorema III, observamos que dicha media geométrica es menor o igual que la media aritmética, pero que también corresponde al teorema I, en donde se sigue considerando una función continua y la existencia de un valor intermedio dentro del intervalo (A,D). Por consiguiente, se puede considerar que el uso de dicha media geométrica no constituye la creación de un camino diferente, sino más bien un ligero ajuste al señalado por la media aritmética.

Por otra parte, recordemos que la postulación de la media geométrica surgió cuando, al aplicar la media aritmética al caso de los hidruros alcalinos ésta proporcionó valores que no fue posible emplearlos en el cálculo de electronegatividades, y que no hubo la argumentación suficiente que justificara su empleo, sino única y exclusivamente el hecho de que con la media geométrica las desviaciones del valor calculado al valor experimental eran mínimas.

En el inciso B) de la Tabla 3-13, se muestran aquellas relaciones que emplearon la media geométrica a partir del trabajo de Pauling. Brown, Constantinides, Wells y Somayajulu, solo hacen una readaptación de los argumentos de Pauling a casos muy particulares. Probablemente Brown fue el único que intentó desprestigiar la herencia científica de Pauling, sin embargo, al final cae en argumentaciones muy similares. En el caso de Somayajulu, la media geométrica la emplea para calcular la contribución que harían las propiedades k_a y k_b , a la propiedad k del sistema AB y la complementa añadiéndole el valor de la energía de resonancia iónica, la cual involucra el empleo de la media aritmética.

Finalmente en el análisis de las ecuaciones del inciso C) de la tabla 3-13, encontramos la aplicación de los teoremas I, II y IV. En primer lugar, en todas las ecuaciones se intenta encontrar un valor intermedio que sea representativo de la electronegatividad, (Teorema I), como si ese valor intermedio que debe existir en el rango (I, E) fuese equiparable al concepto en cuestión: en segundo lugar, se considera que en ocasiones dentro de ese rango se presenta una función lineal (Teorema II) y que el valor más apropiado para la electronegatividad es justamente el valor del punto medio, es decir, si I y E se consideran dos casos opuestos que delimitan el intervalo de variación de una función atómica, entonces la media aritmética $= \frac{I + E}{2}$, nos dará una medida representativa de dicha función: y en tercer lugar, se considera que esta función atómica no es lineal sino que puede ser representada matemáticamente por un polinomio de grado n. Sin embargo, dada la complejidad de los cálculos que se tienen que realizar, solo se considera un polinomio de segundo grado, mismo que si es derivado, se obtendrá un valor más aproximado de la electronegatividad: en otras palabras, si se deriva dentro del intervalo [a,b], entonces se está buscando el valor medio de dicha función, el cual pertenece a una recta tangente a la curva y que es paralela a la secante que une a los puntos (a, f(a)) y (b, f(b)). (Teorema IV).

Por supuesto que hay diferencias en cada una de las ecuaciones, pero en esencia se ajustan a los teoremas antes señalados, obteniéndose al final de cuentas un comportamiento lineal de la función atómica, ya sea a través de la media aritmética o

a través del valor medio.

Obviamente en el inciso C), se emplean propiedades en cierto nodo diferentes a las de los incisos A) y B), más sin embargo, puede decirse que el enfoque matemático es casi el mismo, lo que representaría el empleo de caminos o procedimientos iguales para llegar al establecimiento de 'nuevas' relaciones.

2.- Métodos basados en correlaciones entre la escala de Pauling y otras propiedades fisicoquímicas.

Cuando se estudian los valores de una propiedad en particular y se comparan con los valores de otra propiedad, y se observa que entre ambas existe una proporcionalidad que puede ser interpretada como una correlación lineal, entonces se grafican los valores de una de las propiedades versus los valores de la otra propiedad.

Si después de graficar estos datos se observa que los puntos de la gráfica se aproximan a una línea recta, entonces se intenta obtener la ecuación que representa matemáticamente a esta proporcionalidad.

El procedimiento antes descrito es uno de los más usuales y simples dentro de los estudios que se realizan en las ciencias experimentales. La forma en que se puede determinar la ecuación que describe a la recta puede ser de manera gráfica (obteniendo la ordenada al origen y el ángulo de inclinación de la recta, para después determinar la pendiente) o bien a través del método ampliamente conocido como el de mínimos cuadrados.

En este inciso se presentan aquellos métodos que fueron desarrollados bajo el procedimiento ya mencionado, y que son presentados en la Tabla 3-14.

Autor	T A B L A 3-14 Relacion(es) que propone	Observaciones
Pritchard	$\Delta = 23.06(X_X - X_R)(X_{XHg} - X_{RHg})$	ec. 2-15 El segundo paréntesis fue evaluado como la pendiente de la recta que resultó al graficar ----- Δ vs. X_X
Wells	$X_R = 0.36 \Delta_{RH}^{1/2} + 1.55$	ec. 2-30
	$X_R = 0.385 \Delta_{RCH_2}^{1/2} + 1.15$	ec. 2-31
Gordy	$X_p = a\phi + b = 0.44 \phi + 0.15$	ec. 2-39 Obtenida al graficar X_p (- Pauligg) vs. ϕ ec. 2-88 Obtenida al graficar X vs. el potencial eléctrico, ----- $Z^*/r = (n+1)/r$.
Pritchard & Skinner	$X = aZ^*/r + b$	ecs. 2-92 Obtenidas al aplicar -- las reglas de Slater a la ecuación 2-88 de Gordy.
Cottrell & Sutton	$X = (n + 1)/\sqrt{2r}$	ec. 2-93 Relación únicamente cualitativa.
Williams	$X = 0.76 (n/r)^{0.78}$	ec. 2-94 Obtenida al graficar Log X vs. Log (n/r) , -- donde X es tomada de la escala de - Gordy.

T A B L A 3-14 (CONTINUACION)

Autor	Relacion(es) que propone	Observaciones
Allred & Rochow	$X = 0.359 Z^*/r^2 + 0.744$	ec. 2-96 Obtenida al graficar los valores X_p (Pauling) vs. Z^*/r^2 .
Gordy	$k = aN(X_A X_B/d^2)^{0.75} + b$	ec. 2-109 En donde se usan los valores de X obtenidos por la ecuación 2-88, que dependen de X_p (Pauling).
Bell	$\lambda(\mu) = (47.31 - IX)/4.9333$	ec. 2-112 Obtenida al graficar $\lambda(\mu)$ vs. IX de la escala de Pauling.
Kagarise	$v(CO) = 1536.5 + 48.85(X_y + X_z)$	ec. 2-116 Obtenida al graficar v vs. IX de la escala de Gordy.
Wilmshurst	$X_x = 1.104 \times 10^3 (1 + M_H/M_X)^{-1/2} v_{HX} - 0.24$	ec. 2-117 Obtenida al graficar v_{HX} vs. X de la escala de Pauling.
Dalley & Shoolery	$X = 0.02315 \delta + 1.71$	ec. 2-119 Obtenida al graficar δ vs. X de la escala de Huggins, que sigue el método de Pauling.
Cavanaugh & Dalley	$X = 0.0114 \delta + 1.78$	ec. 2-120 Obtenida al seguir el mismo procedimiento que el autor anterior.
Malone	$\mu \sim X_A - X_B _p$	ec. 2-124 Obtenida al analizar comparativamente los valores de μ y la diferencia de X 's de la escala de Pauling.

Del análisis de la tabla, se observa que todos los métodos siguieron una misma secuencia, la cual se describe a continuación:

- 1^o.- Analizaron comparativamente los valores de la electronegatividad de Pauling (o de otro investigador, que en última instancia derivó sus valores de la escala de Pauling), con los valores de una propiedad físico-química determinada, a la cual pensaron que debería estar relacionada.
- 2^o.- Mediante una gráfica de los valores de electronegatividad de Pauling, X_p , versus los valores de la propiedad en cuestión, precisaron comparativamente la relación que podría existir entre ambos.
- 3^o.- De la observación de la gráfica obtenida, trataron de encontrar una relación cuantitativa de la electronegatividad de Pauling y la propiedad en cuestión, obteniendo así la relación más sencilla que es la ecuación de una recta.
- 4^o.- A través de la relación cuantitativa obtenida intentaron calcular otros valores ya sea de electronegatividad o bien de la propiedad involucrada, que no había sido evaluados anteriormente, por consiguiente, consideran que dicha relación proporciona un "nuevo" método de determinación y una "nueva" escala de electronegatividad.

Dentro de la misma tabla, solo dos métodos se pueden considerar como casi - independientes de la escala de Pauling, que

son el de Gordy cuando define la electronegatividad como el potencial eléctrico del átomo en el límite covalente, Z^*/r , y el de Allred que la define como la fuerza eléctrica, Z^*/r^2 ; y afirmamos que son casi independientes, porque ambos investigadores no propusieron categóricamente que la electronegatividad correspondiera al potencial eléctrico o a la fuerza eléctrica, respectivamente, sino que la trataron de relacionar a la escala de Pauling, cuando podían crear otras escalas independientes.

El resto de las ecuaciones obtenidas por los demás investigadores y que son presentadas en la Tabla 3-14, son completamente dependientes directa o indirectamente de la escala formulada por Pauling. En algunos casos se observa que simplemente señalaron la proporcionalidad, sin llegar a la determinación de las constantes que proporcionarían una medida cuantitativa de dicha proporcionalidad.

3.- Métodos con otras bases.

En este último grupo se analizarán los únicos métodos que, de una manera sui géneris, establecen relaciones independientes a la escala de electronegatividad de Pauling y que son mostrados en la Tabla 3-15. De éstas, la única que se puede considerar como más importante es la relación establecida por Sanderson, quien si propuso tomar como nueva base para la electronegatividad a su Relación de Estabilidad, SR., pero como los argumentos que presentó no fueron muy convincentes para la mayoría de los investigadores, fué necesario que Sanderson ajustara su electronegatividad a la escala de Pauling, a través de una ecuación de conversión.

T A B L A 3-15

Autor	Relación(es) que proponen	Observaciones
Liu	$X = 0.313(n + 2.6)/r$	ec. 2-87
Sanderson	$ED = Z/4.19r^2$	ec. 2-104
	$SR = ED/ED_1$	ec. 2-105
Sun	$X = 2.1 \sqrt{Z}/n^2$	ec. 2-125
	$X = 2.1 \sqrt{Z} / n(n-1)$	ec. 2-126
Li	$X = Z (N - 2.6)/kn^2$	ec. 2-127

Si nos detenemos a analizar brevemente a la relación de estabilidad de Sanderson, $SR = ED/ED_1$, observamos que matemáticamente realiza una estandarización de ciertos valores, ED, en relación a otros, ED_1 , que considera como los puntos más representativos de las variaciones, que a lo largo del sistema periódico tiene la densidad electrónica de los átomos. De esta manera, trata de ajustar estas variaciones a una función que sea demasiado sencilla, y que lo ideal es que sea una función lineal, tal y como lo consideró al hacer las interpolaciones para estimar el valor ED_1 para cada átomo. (Ver Cap. II inciso C, fig. 2-8).

Finalmente, se presentan en la Tabla 3-16, las ecuaciones de conversión de una escala a otra, las cuales fueron obtenidas después de graficar los valores de X_1 versus los valores de las demás escalas, en donde generalmente resultó una línea recta.

En realidad, podemos afirmar que sólo existen dos escalas

de electronegatividad diferentes explícitamente a la escala de Pauling, que son la de Mulliken y la de Sanderson, y dos escalas que implícitamente son diferentes a Pauling, que son la de Gordy y la de Allred, con las salvedades antes mencionadas.

T A B L A 3-16

Mulliken	$\frac{ X_A - X_D _M}{2.70} = X_A - X_D _P$	ec. 2-43
Pritchard & Skinner	$\frac{ X_A - X_D _M}{3.15} = X_A - X_D _P$	ec. 2-44
	$X_D = X_M / 3.15$	
Hinze & Jaffé	$X_D = 0.336 \left[X_D^Y - 0.615 \right]$	ec. 2-60
Ratsanov	$X_D = 3.4 \left[X_M - 0.5 \right]$	ec. 2-85
Sanderson	$X_D = (0.21 SR + 0.77)^2$	ec. 2-106

Desde luego que no es sorprendente que en la mayoría de los casos se haya considerado un comportamiento lineal de las propiedades que sirvieron para estimar los valores de electronegatividad, sino que más bien corresponde a la afirmación hecha por Pauling en el sentido de que, a fin de evitar los problemas de cálculo que traen consigo los desarrollos puramente teóricos, es más fácil enunciar un postulado y tratarlo de probar empíricamente.

No es la intención de este análisis el considerar que los estudios realizados no tienen valor alguno, por el hecho de que se hayan incluido una gran cantidad de supuestos que aún están en tela de juicio, sino más bien obtener una información adicional acerca de las características fundamentales de enfoque y de experimentación que hicieron posible la realización de dicho estudio, y que por lo tanto esto amplía la posibilidad de conocer con mayor objetividad el ámbito en que se ha desarrollado el concepto en cuestión.

C) ATAQUES AL CONCEPTO DE ELECTRONEGATIVIDAD

Los datos presentados anteriormente acerca de las aplicaciones de la electronegatividad, tanto en el terreno teórico (estimaciones de valores desconocidos de ciertas propiedades) como en el empírico, muestran que el concepto puede ser aplicado en la determinación de cargas atómicas en moléculas y cristales; hasta el momento, a cualquier grado de comparación, no hay otro método para la determinación del carácter iónico del enlace tan universal y tan simple como el método de la electronegatividad. Sin embargo, este método muestra que la carga sería determinada si y sólo si, se hace por los enlaces de valencia normal entre los átomos: cuando los enlaces de hidrógeno, los efectos trans de los átomos, o cualquier otra interacción adicional está presente, las cargas atómicas determinadas por el método de electronegatividad pueden diferir de los valores reales, pero la diferencia por sí misma puede servir como una característica del tipo

dado de interacción.

Las fórmulas y las magnitudes de las electronegatividades de los átomos permiten el cálculo de las propiedades fundamentales de la materia, energías de enlace, y longitudes, potenciales de ionización, características ópticas, y la distribución de la densidad electrónica. Esta es la razón del porque la electronegatividad conservará por largo tiempo su importancia en la química estructural, dentro del marco de referencia que emplea la aproximación aditiva a la solución de los problemas de estructura molecular. Por consiguiente, a pesar del descubrimiento de nuevas propiedades y efectos del enlace químico, el concepto en cuestión no será rechazado completamente.

Esta última apreciación no implica que el concepto esté libre de desventajas y que al mismo tiempo, esto sea capaz de reflejar todos los hechos conocidos de la estructura atómica y electrónica de la materia. En este aspecto es útil considerar ampliamente la controversia que en relación al papel y los límites de aplicabilidad del concepto de electronegatividad se ha presentado recientemente.

El concepto de electronegatividad, al igual que otros métodos de la química teórica, tiene sus críticos como también sus partidarios. Los primeros pueden ser divididos en dos grupos, algunos investigadores que critican esnuemas particulares para el cálculo o la aplicación de la electronegatividad y proponen uno nuevo con más éxito (desde su propio punto de vista); y otros que ven fundamentalmente defectos en el concepto de electronegatividad y sugieren que sea completamente excluido del arsenal de la

nómica teórica. El primer grupo es el más numeroso e incluye a muchos investigadores que han ido desarrollando favorablemente el concepto, de cuyos trabajos ya se ha hablado en el capítulo II.

Las críticas se iniciaron a un nivel informal, es decir, fueron surgiendo a nivel de simples comentarios y apreciaciones, principalmente en torno a la forma en que Pauling definió a la electronegatividad, pero poco a poco se fueron reuniendo más argumentos hasta que fue posible integrarlos en críticas formales. Dentro de los investigadores que como comentarios expresaron sus observaciones se encuentran Remick (191), Moffit (189), y Coulson (187).

Remick señala que el concepto, definido en los términos de Pauling, lleva consigo ambigüedad que da origen a muchas dificultades y a confusión. Sugiere que debería ser mantenido como lo definió Pauling, e introducir además los términos de "rico en electrón" y de "deficiente en electrón". Ante esta sugerencia, Bykov (275) afirma lo siguiente: "Claramente, esto no resuelve la dificultad, puesto que involucra la sugerencia de atribuir al término electronegatividad un significado el cual contradice su etimología, puesto que en el sentido estricto de la palabra es 'llevar una carga eléctrica negativa'."

Moffit opina en relación a la "posición muy delicada en la cual se encuentra la teoría de la electronegatividad"; y finalmente Coulson considera que "el concepto de la electronegatividad está comenzando a derrumbarse".

La primera crítica negativa al concepto de electronega-

tividad fue hecha en el trabajo de Fajans (263), quien revisó el libro de Pauling. Fajans notó que al asignar a cada elemento del Sistema Periódico un valor de electronegatividad constante, no se puede llegar a una comprensión correcta, aún cualitativamente, de los fenómenos químicos y de las propiedades físicas de las sustancias. Por ejemplo, en el cloroacetileno el átomo de cloro tiene una carga positiva, en cloroetileno una carga cero, y en cloroetano una carga negativa, mientras que $X_{Cl} > X_C$. Ahora se sabe que la electronegatividad de los átomos de carbón varía con el grado de hibridación de sus enlaces y que puede asumir valores que varían de 2.0 a 3.3. La comparación de estas electronegatividades del carbón con la electronegatividad constante del cloro muestra que el signo de la carga en el átomo de cloro ciertamente debía cambiar al ir desde el cloroacetileno al cloroetano.

La segunda crítica sería al concepto de Pauling fue hecha por Huckel (264), quien verificó el principio de aditividad en los cálculos de electronegatividad y comparó las cantidades del carácter iónico calculada a partir de los momentos dipolo de hidrocarburos halógeno sustituidos y de compuestos de los halógenos entre sí. En el mismo artículo, Huckel formuló por vez primera la pregunta de las dimensiones de la electronegatividad y expresó su perplejidad en relación al significado físico de la dimensión "energía^{1/2}". No muy convencido de los cálculos realizados por Huckel, Gatsanov (265) los verifica y encuentra ciertas inexactitudes en los datos empleados, por lo que posteriormente éste último investigador afirma: "podemos mencionar que su compa-

ración de los momentos dipolo de varias moléculas, con la ayuda de la determinación del carácter iónico de los enlaces no tiene fundamentos, puesto que, al cambiar la composición las contribuciones de los diferentes componentes del momento dipolo también pueden cambiar. Los grandes errores relativos observados por Huckel en los cálculos aditivos involucrando la electronegatividad son únicamente un efecto aritmético, el cual surge cuando un error absoluto constante (0.1 unidades de electronegatividad) es comparado con la diferencia pequeña $X = 0.3 - 0.9$, y casi no tiene influencia en la exactitud del cálculo de las energías de enlace químico" (Satsanov, ref. 60).

Las dimensiones del concepto de electronegatividad fueron discutidas anteriormente, y, en relación a los valores de Pauling de X , se puede agregar únicamente que Pauling por sí mismo calculó el carácter iónico de los enlaces por las ecuaciones 3-2 ó 3-3, las cuales involucran Δx^2 . Satsanov (265) considera que hay una analogía definida entre Δx y la función de onda, teniendo en mente que es precisamente $|\psi|^2$ la que tiene significado físico.

Posteriormente Lakatos (266) cita los argumentos de Fajans y de Huckel y enfatiza que la electronegatividad no es un valor constante, puesto que debe tener un cierto rango de valores dependiendo del estado de valencia, del carácter iónico, hibridación, etc. Señala también que las cantidades de carácter iónico de los enlaces son determinadas a partir de varias propiedades atómicas y por consiguiente, con frecuencia es difícil hacerlas consistentes.

iczkowski & Margrave (77) de nuevo ponen atención a las

diferencias en las dimensiones en la electronegatividad determinada por diferentes métodos y creen que la representación más correcta de la electronegatividad es la forma de un potencial. Junto con Huckel, creen que la principal razón para la aplicación afortunada de la electronegatividad en la química es, que esta cantidad refleja la variación periódica en las propiedades en el sistema de Mendeleev.

En 1962, Syrkin (267) publicó un artículo en el que critica al concepto, y basado en un análisis de la etapa inicial del mismo, considera que su desarrollo constituyó un avance, pero que en el momento actual no puede ser usado ampliamente para una interpretación satisfactoria de hechos experimentales y menos aún para su predicción. Esta última parte de su análisis la basa en el estudio de las cargas efectivas a través de diferentes métodos que emplean datos de constantes de acoplamiento cuadrupolar nuclear, del espectro de absorción de rayos X, de la polarización atómica, de los momentos dipolo, de los orbitales vacantes y de los pares electrónicos libres.

Posteriormente Batsanov (268) considera que desafortunadamente Syrkin no está exento de inexactitudes procedentes de los datos empíricos que empleó, además de aquellas que proceden del empleo de un sistema de electronegatividades que, según la opinión de Batsanov, no es el más adecuado (usó las electronegatividades reportadas por Little & Jones, Tabla 2-39). Sin embargo, Batsanov (60) considera que "fundamentalmente su formulación es válida".

Sin profundizar en los argumentos que cada uno de estos

dos últimos investigadores tuvieron para criticar al concepto en cuestión, presentaremos aquellos aspectos mas importantes que fueron postulados por ambos.

- Syrkin (267) -

Considera que "la fórmula de Pauling (ec. 1-6a de la presente tesis) es empírica y evidentemente no puede pedirse que tenga cualquier fundamento teórico"....."La utilidad de esta fórmula empírica está determinada, por supuesto, únicamente por el límite hasta el cual reproduce los resultados experimentales."

En relación al trabajo de Mulliken, considera que es una definición mas racional de la electronegatividad, "así la suma de $I + E$ puede ser una medida de la electronegatividad", sin embargo, "esto es cierto únicamente para los átomos aislados e iones en sus estados basales. La situación es incomparablemente mas complicado en el caso de moléculas, para lo que es necesario conocer no únicamente la energía de conversión de un átomo A en un ión A^+ en el estado basal, sino también la energía de conversión en un ión que tiene la misma configuración electrónica que el átomo en el estado iónico en la molécula."....."Mulliken puntualizó correctamente la inaplicabilidad de los valores usuales de I y E , pero en efecto no proporcionaron algo a cambio, puesto que la energía del enlace de valencia no es observable experimentalmente."

En relación al concepto en sí, considera que "la idea de la electronegatividad evidentemente fue originada a partir del hecho de que, hace treinta años, cualquier enlace era considerado rudimentariamente como un resultado de la superposición de un

enlace covalente y de un enlace iónico. Este fue un intento por considerar cualquier enlace de algún modo intermedio entre dos tipos, covalente (H_2 , como prototipo) y iónico (LiF , como prototipo); el concepto de electronegatividad fue considerado por sus autores para dar alguna idea de la distribución de la densidad electrónica, más correctamente de la asimetría de la nube electrónica asociada al enlace y una estimación por medio de una ecuación empírica".

"En la actualidad tal punto de vista del enlace químico es demasiado simple, y en la mayoría de los casos insostenible. Debemos tomar en cuenta, junto con la posibilidad de dos orbitales moleculares localizados en el centro y los enlaces iónicos, además la posibilidad de la presencia de orbitales vacantes, de pares electrónicos libres, enlaces donador-aceptor y enlaces dativos, varios tipos de hibridación, la posibilidad de la formación de complejos, enlaces deslocalizados, los cuales aseguran la necesidad de considerar el movimiento de muchos electrones en muchos campos centrales, etc. Considerando estas posibilidades, el concepto de electronegatividad sobresimplifica la imagen de un enlace químico a excepción de un número pequeño de casos simples comparativamente. Aunque muchos artículos han aparecido sobre la electronegatividad, son principalmente triviales y no aumentan nuestro conocimiento del enlace químico."

Considera que en el momento presente, el análisis del concepto de electronegatividad no debería consistir en la aplicación de fórmulas empíricas y semi-empíricas y de sus ilustraciones por distancias interatómicas, energías, etc. "La necesidad ur-

gente ahora es la investigación física de las cargas efectivas". Y en base a esto realiza un análisis de los diversos métodos para determinar dichas cargas efectivas, para lo cual emplea en cada caso un cierto número de ejemplos. Con los diferentes valores obtenidos, trata de encontrar relación algunas con sus respectivos valores de electronegatividad, llegando finalmente a la conclusión de que no es posible encontrar una correspondencia entre las secuencias de variación de las cargas efectivas y la electronegatividad, es decir, que los hechos que se han acumulado hasta el momento no van más allá de las electronegatividades constantes y que requieren correcciones sucesivas para el carácter iónico, la multiplicidad, y otras características del enlace químico, las cuales frecuentemente son desconocidas a priori, por lo que las numerosas correcciones y adiciones se hacen bajo un criterio empírico, al no ser una característica ni cualitativa ni cuantitativa del enlace químico."

- Batsanov (268) -

El motivo del artículo de Batsanov es el de comentar ciertas "inexactitudes del artículo de Syrkin". En este artículo Batsanov considera finalmente que las numerosas correcciones y adiciones mencionadas en el párrafo anterior, son justificadas por los resultados que pueden ser obtenidos con la ayuda de la electronegatividad.

Batsanov escribe: "El artículo de Syrkin está basado en una comparación de resultados experimentales sobre la naturaleza del enlace químico y las conclusiones correspondientes del

método de electronegatividad. Por lo tanto la elección de valores numéricos de las electronegatividades y las características físicas al ser comparadas, es de significancia decisiva al resolver el problema de la discrepancia entre la teoría y el experimento. No obstante, el artículo de Syrkin ignora los artículos y monogramas sobre el concepto (refs: 51, 52, 15, 120, 170) los cuales contienen en particular la mayoría de los conjuntos fidedignos de las electronegatividades obtenidas hasta el presente, y usa la tabla completamente incorrecta de Little & Jones (127) "....."Por otra parte, la mayoría de los datos físicos para las moléculas citadas en el artículo de Syrkin son dadas sin la referencia de la fuente original, lo cual hace difícil una valoración objetiva."

Pese a que Batsanov detalla lo que considera errores de interpretación de los datos originales, errores por omisión y errores en la forma en que llevan a cabo análisis comparativos de ciertos parámetros que miden las cargas efectivas y los valores de electronegatividad, Syrkin (269) en un artículo posterior defiende y aclara su posición no aceptando en realidad los comentarios de Batsanov.

No obstante, Batsanov (268) aclara que, "la anterior crítica al artículo de Syrkin, por supuesto, no implica de cualquier manera que el método de la electronegatividad sea considerado como el mejor procedimiento teórico de la química estructural, tiene sus ventajas y sus desventajas, su campo de aplicación. Mi positivo punto de vista ha sido establecido en un monograma (68) y aquí solo quiero prevenir en contra del excesivo entusiasmo

por este método en el sentido de considerarlo como una panacea, y pretender con su ayuda explicar directamente la reactividad y las propiedades fisicoquímicas de compuesto químicos complicados. Puede hacerse una investigación para generalizaciones apropiadas, pero entonces debe recordarse firmemente que, estrictamente hablando, el método de electronegatividad hace posible resolver un único problema, el cual es el determinar la falta de simetría en la nube electrónica que forma el enlace."

-Syrkin (269) -

Finalmente, a fin de tener un panorama más completo del curso seguido por la crítica iniciada por Syrkin, citaremos ciertas afirmaciones importantes que en respuesta al comentario de Batsanov hace Syrkin (269): "Batsanov me reprocha el uso de la tabla de Little & Jones, "incorrecta". Estoy imposibilitado para usar los valores correctos de electronegatividad ya que no existen. La tabla de Little & Jones no es mejor ni peor que otras." "Para la crítica de la electronegatividad como un concepto, no es importante a qué escala está vinculado; así que no hay razón en criticar la escala actual de Little & Jones. Esto se aplica a cualquier escala"..... "En mi artículo hice uso de potenciales de ionización y de electroafinidades. Por supuesto, estas cantidades experimentales, las cuales tienen un significado físico definido, pueden y deben ser usadas, pero no para calcular electronegatividades, para las cuales de acuerdo a Mulliken, otros parámetros deben ser conocidos." "Las contribuciones más recientes, posteriores a los trabajos de Pauling y

de Mulliken, complican el concepto de la electronegatividad, pero no le atribuyen un significado físico claro." "Es cierto que Pauling empleó comparaciones entre las energías de enlace experimentales y aquellas calculadas a partir de las electronegatividades para enlaces *normales* en compuestos estables, pero no veo las razones para no aplicar este procedimiento a otros casos si el concepto de electronegatividad tiene cualquier significado físico. Es precisamente el hecho de que las energías de enlace, por ejemplo en la molécula de $TiCl$ y la energía media del enlace $Ti-Cl$ en $TiCl_4$, difieren marcadamente debido al cambio en el estado de valencia, hibridación, etc., lo cual muestra que no existe una electronegatividad del titanio la cual sea aplicable a $TiCl$ y a $TiCl_4$. Por otra parte, al considerar que el enlace $Ti-Cl$ en $TiCl_4$ como *normal*, en lugar del enlace de la molécula $TiCl$, es completamente arbitrario."

En los últimos años Spiridonov & Tatevskii (270-274) publicaron una serie de artículos en los cuales repitieron las objeciones concretas de Huckel y de Iczkowski pero, en contraposición a los otros autores, sugieren una contradicción fundamental entre el concepto de electronegatividad y la mecánica cuántica y por consiguiente rechazan el concepto por sí mismo. Consideran imprescindible la aplicación de los métodos rigurosos de la mecánica cuántica en cualquier estudio dentro de la química. Sin embargo, las dificultades son tales que hasta el momento dichos métodos no existen y no hay claridad en torno a que, para problemas que involucran átomos con muchos electrones se pueda emplear, en principio, una forma general para llegar a una solución rigurosa.

Por esta razón, ningún investigador, incluyendo a Spiridonov & Tatevskii, emplea métodos mecánico cuánticos rigurosos en su trabajo práctico.

Posteriormente Bykov (275-277) publica tres artículos en donde analiza el significado del término electronegatividad, (275), y además en respuesta al criticismo de Spiridonov & Tatevskii, hace un análisis detallado de sus comentarios y muestra con ejemplos concretos que su preferencia por soluciones más rigurosas no son realistas hasta el momento. Ante la aparición de dos artículos más de Spiridonov & Tatevskii (278, 279) refutando las críticas que les hiciera Bykov, y ante la confusión que originó esta polémica, Batsanov (280) realiza un balance final entre los argumentos de cada una de las partes, llegando a la conclusión general de que los puntos de vista de Spiridonov & Tatevskii son refutados indirectamente por el uso y desarrollo del método de electronegatividad por especialistas prominentes en el campo de la química cuántica, tales como Pauling, Mulliken, Hinze & Jaffé, y finalmente por Coulson (28).

Dada la imposibilidad de hacer una descripción detallada de los argumentos que presenta cada uno de los participantes en este debate en torno al concepto de electronegatividad, se presentarán únicamente los puntos más sobresalientes de cada uno de ellos.

- Spiridonov & Tatevskii (270-274) -

1.- Consideran no válido aplicar el método de "átomos en moléculas" en química y sugieren que para postulados teóricos se

use únicamente la mecánica-cuántica, es decir, teoría rigurosa en lugar de métodos aproximados.

2.- Del análisis de las definiciones de electronegatividad dadas por diferentes autores encuentran que: "la definición de Pauling como *la capacidad de los átomos en una molécula para atraer electrones* está exenta de contenido físico y es inconsistente con la mecánica-cuántica."

3.- Analizan que relación existe entre la definición del concepto y la ecuación que se postula para determinarlo. En relación a la ecuación de Pauling $\left[(X_A - X_B) = 0.208\sqrt{\delta} \right]$, ec. 1] escriben: "de acuerdo con este postulado, él interpreta la cantidad Δ como una *porción iónica* adicional de la energía de enlace, debido al comportamiento desigual de los electrones entre los átomos que forman el enlace, y luego asume que es una medida de la diferencia entre las *electronegatividades* de los átomos, como está indicada por la ec. 1 (la ecuación antes escrita). De hecho la ec. 1 es la definición inicial de las *electronegatividades* de los átomos, las cuales entonces son empleadas únicamente por Pauling. Sin embargo, es imposible probar que cualquiera de las cantidades X_A , X_B en esta ecuación signifiquen realmente la capacidad de los átomos en la molécula para atraer electrones." "Es imposible determinar valores no ambiguos de X_A y X_B a partir de ecuaciones del tipo de la ec. 1 para diferentes moléculas (estas cantidades al ser calculadas como invariables al pasar de una molécula a otra), debido a que el número de ecuaciones es insuficiente para una solución única. Esta dificultad es fundamental. Pauling trató de evitarla al considerar

un valor arbitrario para X_A . De hecho, él consideró X_H para el átomo de Hidrógeno como 2.1, calculando que los elementos del primer período desde C hasta F tendrían *electronegatividades* desde 2.5 hasta 4.0. Con esta hipótesis adicional arbitraria fue imposible determinar valores de *electronegatividades* por medio de la ec. 1, donde Δ (o D_{AA} , D_{BB} , D_{AB}) es determinada directamente del experimento, para la mayoría de los elementos en el Sistema Periódico, puesto que no todos forman moléculas del tipo A_2 o del tipo AB , o bien que los datos de energía para tales moléculas no se tienen. A fin de encontrar valores de Δ en estos casos, por consiguiente, Pauling utilizó las *energías medias de enlace* de D_{AA} , D_{BB} , y D_{AB} , determinadas a partir de los calores de formación de las moléculas poliatómicas correspondientes. Luego, no obstante, el significado directo de Δ , como un calor de reacción, se pierde, y la pregunta surge de que hasta qué grado es justificable el identificar cantidades determinadas a partir de energías de formación de moléculas con la *energía media de enlace*."

4.- Verifican el postulado de la aditividad a través de los valores de $\sqrt{\Delta}$ con los haluros de hidrógeno, llegando a la conclusión de que: "Este ejemplo, muestra convincentemente de que la ecuación de Pauling no representa leyes experimentales."

5.- Analizan las dificultades involucradas en la elección de $\sqrt{\Delta}$ como base para la escala de "electronegatividades".

"Habiendo escogido $\sqrt{\Delta}$ para la determinación de *electronegatividades*, Pauling naturalmente se restringió asimismo a las

reacciones exotérmicas. Puesto que es bien conocido que con los hidruros de los metales alcalinos, los átomos que poseen, de acuerdo a Pauling, varias *electronegatividades*, las reacciones correspondientes son endotérmicas, los valores de $\sqrt{\Delta}$ no tienen significado en este caso. Pauling reconoció este hecho como una dificultad fundamental en su teoría de la *electronegatividad*, la cual trató de redondear al reemplazar el postulado de la media aritmética por el de la media geométrica, reemplazando el valor de Δ en la ec. 1 por $\Delta' = D_{AB} - (D_{AA} D_{BB})^{1/2}$."

"Habiendo seleccionado $\sqrt{\Delta}$ como la base para establecer una escala de *electronegatividades*, Pauling, por supuesto, no pudo evitar las dificultades ocasionadas por la ausencia de aditividad en estas cantidades y al uso de valores de *energías medias de enlace*. Esto lo presionó a cambiar arbitrariamente los valores numéricos obtenidos a partir de la ec. 1 a fin de obtener una variación ligera en las *electronegatividades* dentro de los grupos y series de la tabla periódica, lo cual hasta un límite considerable priva a la escala de Pauling de una base experimental". . . . "La cantidad X_A determinada en esta forma obviamente tiene un único significado, el cual es la fracción (además del coeficiente de proporcionalidad) de la raíz cuadrada del calor de reacción arbitrariamente asignada a un átomo A en una molécula diatómica, y es imposible identificarla con cualquier propiedad del átomo en la molécula. Sin embargo, el valor de $\sqrt{\Delta}$ asignado al átomo A (es decir X_A aparte del coeficiente de proporcionalidad) claramente no es una medida numérica de esta *capacidad*. Por consiguiente la definición de Pauling del concepto de *elec-

tronegatividad* por medio de la ec. 1 reduce en esencia a la introducción de un nuevo nombre para la proporción de la raíz cuadrada de algún calor de reacción asociado con un átomo."

6.- Critican la definición mecánica-cuántica de la electronegatividad al afirmar que la representación de la función de onda

$$\Psi = a\Psi_{A-B} + b\Psi_{A+B-} + c\Psi_{A-B+}$$

es absolutamente arbitraria y que las funciones del lado derecho de la ecuación "hace referencia a estados ficticios de la molécula los cuales no existen en la realidad".

7.- Analizan las bases teóricas que Mulliken (46) trató de dar a la escala de Pauling, llegando a la conclusión de que "el intento de Mulliken por introducir teóricamente la *electronegatividad* como cantidad y proporcionar una base teórica para la ecuación de Pauling es defectuoso, puesto que la función que él usa como *electronegatividad* no tiene el significado de la *capacidad de un átomo en una molécula para atraer electrones*, como es requerido por la definición de Pauling de *electronegatividad*."

8.- Examinan las fórmulas para el cálculo de la electronegatividad usando potenciales de ionización, radios covalentes, constantes de fuerza, o funciones trabajo de los electrones. Todas las fórmulas citadas en su artículo son declaradas incapaces de caracterizar la "capacidad de los esqueletos atómicos" en una molécula para atraer los electrones de valencia, por dos razones:

primero, debido a que las características de los átomos aislados son usados en las ecuaciones, y segundo, debido a que la fórmula contiene coeficientes de proporcionalidad.

9.- Encuentran que las "dimensiones de la cantidad o función física que caracterizan a la propiedad desconocida (se refieren a la electronegatividad) no han sido determinadas".

10.- Propocnen una solución ante el problema de que hacer con aquellas ecuaciones y relaciones que han sido acumuladas en la ciencia en el curso del desarrollo del concepto de electronegatividad. Su sugerencia es muy simple: mantener las ecuaciones y rechazar el concepto de electronegatividad. Entonces la ecuación de Schomaker & Stevenson $R_{AB} = R_A + R_B - \beta(X_A - X_B)$ se escribirá en la forma $R_{AB} = R_A + R_B - \beta[(I_A + E_A)/2 - (I_B + E_B)/2]$ ó bien $R_{AB} = R_A + R_B - \beta(Q_A^{1/2} - Q_B^{1/2})$ "por eliminación de las electronegatividades de dos ecuaciones cualquiera en las cuales esté presente, es posible obtener una relación empírica dentro de las cantidades fisicoquímicas las que pueden ser usadas para calcular las propiedades de las moléculas".

11.- Basados en que la electronegatividad es sólo un "conjunto de números" que está determinado por la posición de los elementos en el Sistema Periódico, señalan que no es necesario el empleo de las electronegatividades.

"Estos números son aproximadamente una función lineal de Z. De aquí que no hay razón para introducir en cualquiera de las ecuaciones las cantidades físicamente indeterminadas llamadas electronegatividades, puesto que la dependencia directa de las

cantidades fisicoquímicas correspondientes con Z , puede ser determinada. Cuando la valencia del átomo en una molécula, la distribución de los enlaces entre el átomo y sus vecinos, y la influencia de las inmediaciones se toman en cuenta, se pueden introducir en las ecuaciones los parámetros adicionales apropiados".

- Bykov (275-277)

1.- En su primer artículo (275), analiza el término de electronegatividad y lo equipara con la "electrofilidad" (electrophilicity) de los átomos en las moléculas.

"Sin embargo el término de electronegatividad por sí mismo, el cual no es muy consistente con su definición, da origen a objeciones bien fundamentadas"....."Parecería que una objeción basada en la ambigüedad podría hacerse al término *electrofilidad* puesto que en la amplia teoría electrónica familiar de la reactividad de compuestos orgánicos esta palabra indica la *afinidad* de los átomos en las moléculas, radicales, o iones *para los electrones exteriores*. Sin embargo, la naturaleza electrostática de la electrofilidad intramolecular (electronegatividad) de los átomos en las moléculas y de la electrofilidad exomolecular es la misma.".....

Bykov concluye afirmando que "estos argumentos demuestran el deseo, o más precisamente, la necesidad de abandonar el término "electronegatividad" y reemplazarlo por el término de "electrofilidad" como lo propuso Izmail'kin (281)."

2.- En los dos artículos siguientes (276, 277) examina el trabajo de Spiridonov & Tatevskii, acerca del cual intenta

mostrar que hasta los postulados iniciales de estos investigadores son en cierto modo contradictorios y deducidos inadecuadamente.

"Hasta cierto punto ellos no están en lo cierto ya que la relación de los átomos en las moléculas hacia los electrones externos no es considerada, aunque es claro que a partir del trabajo de Pauling y otros teóricos que la electronegatividad de los átomos en una molécula caracteriza una cierta relación de tales átomos hacia los electrones internos, llamados de valencia. Como se considera a las diferentes capacidades de los átomos en las moléculas para atraer los electrones externos, Spiridonov & Tatevskii obviamente rechazan también la posibilidad de que un establecimiento tal del problema exista, puesto que en su punto de vista la capacidad para atraer electrones externos puede caracterizada únicamente para la *molécula como un todo*. No obstante, el concepto de electroafilidades diferentes de los átomos del mismo elemento en moléculas, cuando están presentes en posiciones estructurales diferentes, en relación a los iones cargados negativamente, ha sido usada con gran éxito en la química orgánica teórica por espacio de 40 años. Lógicamente, de la afirmación de Spiridonov & Tatevskii se sigue que el concepto de electrofilidad y aun una gran porción de la teoría moderna de la reactividad de los compuestos orgánicos de los cuales este concepto constituye un componente indisoluble, no son válidos. Esta conclusión por sí misma arroja duda sobre la validez de los postulados de Spiridonov & Tatevskii."

"La energía de interacción de los residuos atómicos con

las especies cargadas negativamente externas está referida en la química teórica como la electrofilidad de los átomos en la molécula, mientras que la energía de su interacción con los electrones internos, de valencia es llamada electronegatividad. Spiridonov & Tatevskii en esencia objetan únicamente al término por sí mismo, contradiciendo a ambos por sí mismos y a otros químicos teóricos, como hemos visto. Ellos escriben que "la cantidad $\bar{V}_a(1,2,\dots)$ tiene un significado físico claro que el de la energía coulombica promedio \bar{a} de la interacción entre un núcleo efectivo y los electrones de valencia (nota bene: !! - G. Sykov) y el nuevo término (electronegatividad) el cual no posee relación alguna a su significado físico real (de los electrones? G. S.), es innecesario." "....."Primeramente, la definición verbal de la cantidad $\bar{V}_a(1,2,\dots)$ es tan larga y tales casos una palabra adecuada (término) es seleccionada como un nombre corto. En semejante lugar, la "electronegatividad" no es un nombre nuevo para esta cantidad o para otra cantidad formulada de manera similar; de hecho es vieja."

3.- Sykov reconoce que en el trabajo de Spiridonov & Tatevskii hay algo de verdad, en particular al considerar el método de cálculo de las electronegatividades por el método de Pauling, pero no está de acuerdo en que el "conjunto de "números", las electronegatividades, sean eliminadas"En general, sin embargo, la crítica de métodos particulares de cálculos parece de algún modo no sustancial puesto que Spiridonov & Tatevskii en su primer artículo rechazaron el concepto de la electronegatividad. Mas tarde ellos encontraron conveniente desde su punto de

vista rechazar conceptos tales como el radio covalente (y al mismo tiempo los radios iónicos y de van der Waals) y el concepto mecánico cuántico del estado de valencia de un átomo, el cual ha sido probado exitosamente en la química teórica."

"Finalmente, Spiridonov & Tatevskii concluyeron que la escala de electronegatividades promedio constituye un *conjunto de números* los cuales *son aproximadamente consistentes con la Ley Periódica de Mendeleev. Estos números son aproximadamente una función lineal de Z,* (las cargas nucleares de los átomos). Parece que como consecuencia de este hecho sería conveniente usar electronegatividades como un *conjunto de números* para el cálculo de varias propiedades y para deducir una propiedad a partir de otra. Spiridonov & Tatevskii, mientras que admiten esta posibilidad, sugieren, sin embargo, que las electronegatividades sean eliminadas de las ecuaciones pertinentes, por medio de lo cual se obtendrían relaciones empíricas directas entre las mismas propiedades. Sin embargo, en primer lugar estas relaciones no pueden ser obtenidas como una regla omitiendo la ecuación con la electronegatividad y de aquí que el concepto de electronegatividad no puede ser esquivado y, en segundo lugar, a partir del punto de vista de los cálculos prácticos puros tales relaciones son mucho menos convenientes al usarlas que un *conjunto de números* tabulados, las electronegatividades. De aquí que, aún cuando las bases físicas del concepto de electronegatividad son cuestionadas, uno no puede negar la gran utilidad de la escala de la electronegatividad en varios tipos de cálculos de las propiedades moleculares y del concepto de la electronegatividad por

sf mismo en la nufmica te6rica."

-Batsanov (280) -

Por 6ltimo, para redondear el debate suscitado entre Spiridonov & Tatevskii y Bykov, presentaremos aquellos aspectos mas importantes que Batsanov menciona despu6s de hacer un balance entre los argumentos de ambas partes. Es pertinente aclarar que Batsanov comparte muchos puntos de vista con Bykov y por consiguiente, su artfculo se torna en un comentario a los errores que tuvieron Spiridonov & Tatevskii al formular su crftica; asimismo, se podrfa afirmar que Batsanov busc6 mostrar la contradicci6n en Spiridonov & Tatevskii haciendo alusi6n a artfculos que ellos habfan publicado con anterioridad a su crftica, y en los cuales expresaron puntos de vista contrarios a los sefialados en aquellos en que atacan al concepto de electronegatividad, es decir, Batsanov trata de evidenciar las contradicciones que hay en sus artfculos que son producto de una actitud crftica y aquellos que publicaron antes de que surgiera en ellos el criticismo.

Los aspectos mas sobresalientes del trabajo de Batsanov, se presentarn siguiendo la misma secuencia en que se presentaron los argumentos de Spiridonov & Tatevskii, es decir, se presentarn las objeciones que tiene Batsanov a cada uno de los puntos en que se desglos6 la crftica de Spiridonov & Tatevskii

1.- OBJECCION AL PUNTO 1 - (Empleo de teorfa rigurosa en lugar de m6todos aproximados)

"...es generalmente conocido que la mec6nica-cu6ntica no es a6n capaz de dar una soluci6n para 6tomos claramente complejos y mol6culas y, de acuerdo a los principales te6ricos, las di-

ficultades involucradas en la mecánica-cuántica al considerar problemas químicos son frecuentemente fundamentales. Esta es la razón de porque métodos aproximados se han tenido que usar tan ampliamente en la química cuántica."

"Uno de tales métodos aproximados en la química estructural es asociado con el concepto de electronegatividad, el cual condujo a la generalización de un gran número de resultados experimentales dentro del marco de referencia de las hipótesis de los átomos en las moléculas."

2.- OBJECION AL PUNTO 2 - (La ecuación no corresponde al concepto)

"...la definición verbal establece: la electronegatividad caracteriza la capacidad de un átomo (mas precisamente esqueleto atómico) en una molécula para atraer electrones de valencia (mas preciso de enlace). De esta definición se deduce que la energía de la interacción de los electrones de valencia con los núcleos efectivos ciertamente pueden ser correlacionadas con los valores de electronegatividad; además, existen artículos (78, 113) dedicados actualmente a tales cálculos de electronegatividad."

"Como una afirmación de Spiridonov considera que *la energía coulombica de la interacción de un núcleo efectivo con los electrones de valencia no requiere de un nuevo nombre* (270), es apropiado recordar que el concepto de electronegatividad surgió mucho antes que la mecánica cuántica y que esta última reveló sólo el significado de este concepto".

3.- OBJECION AL PUNTO 4 - (rechazo del Postulado de Aditividad)

"...el error relativo promedio en $\chi^{1/2}$ para ambos miembros de la ecuación para seis posibles combinaciones es de 19 % y el error máximo realmente alcanza un 38 %. Spiridonov & Tatevskii escriben *este ejemplo demuestra convincentemente que la ecuación de Pauling no refleja relaciones experimentales*. Sin embargo, aún esta conclusión es incorrecta."

"De hecho la exactitud de la determinación de la electronegatividad por el método de Pauling no excede de 0.1. Además a fin de calcular la electronegatividad, $\chi^{1/2}$ debe ser multiplicado por 0.208. La última operación reduce en un factor de 5 a las diferencias absolutas entre los valores de $\chi^{1/2}$ en el segundo artículo de Spiridonov & Tatevskii. Si hacemos una corrección para el *olvido* de los críticos y multiplicamos la discrepancia máxima (1.79) por 0.208, encontramos que, en términos de las electronegatividades, la diferencia para la reacción $HI + ICl + HCl$ llega a solo 0.36 unidades, y para una molécula simple en esta combinación el error es de 0.12, es decir, dentro de los límites de exactitud de la ecuación de Pauling. En general, los grandes errores relativos en los ejemplos citados por Spiridonov & Tatevskii son debidos a diferencias muy pequeñas entre las electronegatividades de los átomos unidos. Si uno recuerda además que la aplicación del principio de la media geométrica en el cálculo de las energías de enlace (esto es más justificado teóricamente) resulta en una disminución del error relativo en los mismos casos a un 3 %, la falta de bases de la discusión concerniente a la debilidad empírica del método de Pauling, se vuelve más evidente".

4.- OBJECCIÓN AL PUNTO 6 - (la forma de la función de onda es

arbitraria por referirse a estados ficticios de la molécula)

"...[Esto es incorrecto puesto que cientos de moléculas covalentes y cristales iónicos (o moléculas) son conocidas las cuales ocurren en estos estados. El método de unión valencia, usado exitosamente en la química cuántica, está basado precisamente en tales hechos fundamentales. Yo entraré en los detalles de la justificación teórica o experimental de este método, pero puntualizaría que los estados A^+B^- o A^-B^+ pueden ser obtenidos en principio también para una molécula aislada por la aplicación de un campo electromagnético o de una radiación poderosa. La teoría de Mulliken-Moffit ha sido desarrollada más exitosamente en el momento actual y ya ha producido importantes resultados prácticos. El método del orbital molecular no necesita ser definido y la "arbitrariedad" de la elección de las funciones de onda atómicas, sobre lo cual Spiridonov & Tatevskii escribieron, puede afectar únicamente el aspecto cuantitativo pero no así el cualitativo de la definición de la electronegatividad."

5.- OBJECION AL PUNTO 7 - (Bases teóricas propuestas por Mulliken para la escala de Pauling)

"...En su refutación a la justificación de Mulliken de la ecuación de Pauling, Spiridonov & Tatevskii se refieren al Hamiltoniano "el cual en el caso general contiene términos correspondientes a la interacción de los electrones con todos los núcleos y de todos los electrones y los núcleos con otro"; aquí ellos caen en el mismo error que antes, ellos ignoran el hecho gene-

ralmente conocido de que la interacción entre los electrones de valencia y los esqueletos atómicos juegan el papel principal en el enlace químico."

6.- OBJECION AL PUNTO B (Otras ecuaciones para la electronegatividad son incapaces de caracterizar el concepto)

"...los potenciales de ionización de los átomos son usados en química cuántica para caracterizar a los enlaces químicos, por ejemplo para calcular las energías de enlace. La justificación física de esta aplicación de los potenciales de ionización consiste en el hecho de que los potenciales de los átomos aislados y unidos están correlacionados (78, 168). Este hecho probablemente es conocido por Spiridonov & Tatevskii, puesto que en el mismo artículo ellos escriben que, "el radio covalente determinado por el método anterior a partir de las distancias internucleares R_A y R_B depende de las dimensiones efectivas de los átomos aislados A y B". Habiendo llegado a esta conclusión, ellos manifiestan, en contra de toda lógica, que las ecuaciones que emplean radios covalentes definen "no una constante física sino una cierta cantidad convencional, la densidad electrónica promedio de un átomo aislado (!) a una distancia igual a su radio covalente". Es completamente evidente que esto es incorrecto."

7.- OBJECION AL PUNTO 9 - (Dimensiones de la electronegatividad)

"...De hecho el concepto de "electronegatividad" ha sido definido no tan rigurosamente como otros conceptos químicos tales

como "ácido", "molécula", "compuesto químico", "metal", y otros. No hay probable justificación para el requerimiento de que los términos químicos tengan una definición física exacta, una dimensión única, y otros atributos de los términos físicos. La multiplicidad de dimensiones, por ejemplo, no es específico a la electronegatividad únicamente sino que se aplica a todas las características de la naturaleza del enlace químico, la química de los fenómenos. Así el concepto de "ácido" citado anteriormente puede ser caracterizado cuantitativamente por el número de iones de hidrógeno, el color del líquido indicador, la carga del átomo pertinente, la conductividad eléctrica de la solución, etc. El concepto de "metal" puede ser caracterizado por la posición en el Sistema Periódico, el radio atómico, la energía de ionización, el espectro de absorción, la conductividad térmica, la conductividad eléctrica, y otras. Es posible examinar otros conceptos químicos, pero es evidente que a partir de los citados anteriormente que en el estudio de un fenómeno químico por métodos físicos diferentes, se obtienen inevitablemente dimensiones diferentes de los mismos conceptos químicos. De acuerdo con la terminología de Spiridonov & Tatevskii, todos los conceptos enumerados anteriormente no tienen una definición rigurosa y una dimensión singular sin embargo la razón de esto consiste en la gran complejidad de la forma química del movimiento comparada con la forma física."

- 8.- OBJECION AL PUNTO 10 - (Mantener las ecuaciones pero sustituir la electronegatividad por su equivalente en otras propiedades)

"...es esencialmente equivalente a sugerir que el símbolo de velocidad en todas las fórmulas pertinentes debería ser reemplazado por la relación de trayectoria y tiempo. Naturalmente surge la pregunta porqué?. Es por lo menos inconveniente. Aunque los críticos no están interesados en cuestionar la conveniencia, ellos concluyen con pesar: *no obstante debe hacerse mención de que las ecuaciones en esta forma, conteniendo electro-negatividades, han sido usadas muy raramente*. Agregaré de mi parte que los críticos por sí mismos no han usado las ecuaciones propuestas sino que han preferido la formulación normal."

9.- OBJECCION AL PUNTO 11 - (propiedades fisicoquímicas reducir las a una función de Z y eliminar el "conjunto de valores", electronegatividades)

"...Postulados de este tipo son conocidos como pertenecientes a la época pasada del desarrollo de la química y por supuesto ellos no pueden reemplazar el concepto de electronegatividad. La carencia de bases de este postulado de Spiridonov & Tatevskii es particularmente evidente a partir de una comparación de las propiedades fisicoquímicas, por ejemplo de los hidrocarburos conteniendo enlaces sencillos y múltiples, con el número atómico del carbono y del hidrógeno o una comparación similar de las sustancias inorgánicas con sus diferentes estructuras, etc."

A continuación presentaremos aquellas partes en que Satsanov da evidencias de la contradicción en que caen Spiridonov & Tatevskii con sus propios artículos, escritos con anterioridad a

los ya mencionados.

Primera Evidencia.-

"Una prueba muy importante pero indirecta de la impracticabilidad del procedimiento propuesto es el hecho de que los mismos críticos de la hipótesis de *átomos en las moléculas* usan estos conceptos. Así, en su examen del enlace C-X, Tatevskii (282) escribe: *No podemos determinar a priori a cual átomo de un enlace polar corresponderá el polo negativo y a cual el polo positivo de un dipolo*, y posteriormente *es de esperarse a partir de consideraciones físicas que, a medida que el número de enlaces C-X aumenta, la carga efectiva del átomo de carbono cambia, es decir el átomo de carbono adquiere una carga positiva muy alta*. Finalmente, al hacer un resumen de su construcción empírica, él escribe: *Hemos introducido hipótesis de los tipos de enlaces químicos entre los átomos, los cuales son determinados por la multiplicidad del enlace y la individualidad química y el estado de valencia de los átomos que se unieron*.

Segunda Evidencia.-

"En los artículos conjuntos de Tatevskii & Spiridonov (283, 284) los postulados de las propiedades de los átomos en una molécula son también usados, en particular los radios atómicos que son determinados y la sugerencia para usar la ecuación de Schonaker & Stevenson (la cual incluye valores de electronegatividad) para el cálculo de distancias interatómicas. Con la ayuda de esta ecuación Spiridonov calculó realmente los radios covalentes de los metales del grupo II. Finalmente, Tatevskii

(286) calculó las polarizabilidades iónicas de las moléculas de los haluros de los metales alcalinos. La lista de citas podía ser mayor, pero es evidente que a partir de que se han dicho las objeciones críticas de Spiridonov & Tatevskii al concepto de electronegatividad, caen en contradicción con su propio trabajo."

Tercera Evidencia.-

"Debido a la falta de espacio, citaré únicamente dos postulados del cuarto artículo para caracterizar al criticismo mecánico-cuántico de Spiridonov & Tatevskii: *El atributo a los átomos en una molécula de propiedades cualquiera sea la que fuere estrictamente hablando contradice los principios fundamentales de la mecánica cuántica* y, posteriormente a la mitad de la página,* ...la posibilidad de un tratamiento aproximado de cantidades cualesquiera, como cantidades referidas a átomos individuales en una molécula no está completamente excluida*. Un comentario adicional sería superfluo. Aunque los críticos estipulan que el último postulado requiere justificación especial teórica o experimental, ellos al mismo tiempo niegan este derecho al concepto de electronegatividad (o ignoran la existencia de justificaciones)."

Finalmente hace observaciones generales a los dos últimos artículos de Spiridonov & Tatevskii (278, 279), escritos en réplica a la nota crítica que les hizo Bykov, y también observaciones acerca del criticismo de estos investigadores: "El análisis concreto de su criticismo, el cual ha sido hecho anteriormente, ha mostrado que el criticismo es puramente formal y frecuentemente irracional, puesto que ellos contradicen sus propios trabajos

útiles. El criticismo de Spiridonov & Tatevskii es esencialmente infructuoso, puesto que ellos no proponen nada mejor a cambio. Ellos no pueden resolver los problemas, los cuales el concepto de electronegatividad trata exitosamente. Todos los casos de "fallas", señalados por Spiridonov & Tatevskii, prueban ser, en un examen más profundo, un resultado de un mal entendido o de una aplicación incorrecta del concepto de electronegatividad".

... "Así en su último artículo (279) las constantes de disociación de los ácidos halogenoacéticos son comparados con las electronegatividades de los halógenos; el ácido fórmico es incluido en la misma serie *para comparación*, y es comparado con la electronegatividad del hidrógeno. Es evidente que esta inclusión es incorrecta, puesto que a partir de la fórmula estructural de los ácidos halogenoacéticos $F-CH_2COOH$, $Cl-CH_2COOH$, $Br-CH_2COOH$, y $I-CH_2COOH$ se deduce que el análogo del hidrógeno en esta serie es el ácido acético $H-CH_2COOH$ y no el ácido fórmico $HCOOH$. La comparación de los valores de electronegatividad generalmente aceptados de los halógenos y el hidrógeno con las constantes de disociación conduce a una relación monotónica la cual puede ser completamente explicada teóricamente. No he usado el término *aceptado generalmente* fortuitamente, puesto que en su artículo Spiridonov & Tatevskii toman la electronegatividad del flúor del sistema de Bykov, donde este valor es más pequeño que la electronegatividad del cloro (este es el único sistema en donde se presenta el caso). Este último ejemplo puede servir como otra demostración de la naturaleza tendenciosa del criticismo de Spiridonov & Tatevskii."

A pesar de los hechos enumerados anteriormente, Datsanov considera que el concepto de electronegatividad "no puede ser considerado como una teoría universal de la química general, la cual pueda ser empleada en todos los casos". Y nuevamente recalca que "el concepto de electronegatividad fue introducido en la química únicamente para la determinación del grado de asimetría de la nube electrónica en el enlace y que es posible solamente calcular directamente a partir de la electronegatividad el grado de carácter iónico del enlace."

Posteriormente, cuando Datsanov hace un estudio más completo del concepto en cuestión (60), considera al criticismo del concepto de electronegatividad como un todo, y llega a la conclusión paradójica de que cada uno es correcto, ambos, partidarios y opositores del concepto: "...Evidentemente la cuestión es saber cuales son los límites de aplicabilidad por este método. El presente autor lo ha establecido anteriormente y cree que es superfluo repetir que, con la ayuda de la electronegatividad, uno puede determinar directamente el signo y la magnitud de la carga únicamente para átomos en moléculas y cristales. En todos los casos restantes es necesario determinar ya sea o no que la propiedad dada depende de la polaridad del enlace químico y sólo si la respuesta es afirmativa puede uno proceder a considerar la aplicación concreta de los valores de electronegatividad en ecuaciones familiares o derivadas recientemente."

Hasta aquí se han descrito los argumentos más sobresalientes que han presentado los diferentes investigadores en su intento por realizar un análisis crítico del concepto de electronegati-

vidad, como también los argumentos mas sobresalientes de aquellos investigadores que se han pronunciado como defensores del concepto en cuestión. Del análisis global de dichos argumentos de una y otra parte, podemos mencionar que en realidad no existen partidarios plenamente convencidos de que el concepto se haya formulado correctamente, sino mas bien investigadores que están en contra de todas aquellas críticas, cuando éstas no han sido formuladas con los argumentos y la claridad suficiente, que permitan hacer un balance crítico que conduzca a una mayor comprensión del objeto de la crítica, y no a una confusión que solo produce efectos negativos.

De esta manera, observamos que Bykov y Batsanov no están en contra del cuestionamiento del concepto de electronegatividad, sino más bien en contra de la insuficiencia en las argumentaciones presentadas por los críticos tales como Syrkin y Spiridonov & Tatevskii. A través de sus propios artículos, quienes han aparecido como defensores del concepto, Bykov y Batsanov, han manifestado estar de acuerdo con ciertos planteamientos y cuestionamientos generales realizados por quienes critican el concepto.

Por medio de la descripción de los diferentes artículos que tanto atacan como defienden al concepto, solo se han presentado los argumentos de ambas partes, por lo que, esta ha sido únicamente una recopilación y presentación ordenada de artículos relacionados a cuestionamientos críticos del concepto. Por consiguiente, es necesario que se efectúe un balance acerca de las argumentaciones antes presentadas de tal modo que nos permita tener los elementos de juicio necesarios y suficientes, para poder

hacer un análisis del posible proceso evolutivo de la electronegatividad, el cual será tratado en el inciso siguiente.

Por lo tanto, al realizar dicho BALANCE señalaremos:

1.- Tal y como mencionamos en el capítulo II, en donde se analiza el surgimiento del concepto de electronegatividad, dicho concepto surgió de una manera completamente empírica. En dicho capítulo se hace alusión a la afirmación de Pauling en el sentido de que "es más sencillo enunciar un postulado y después probarlo empíricamente". Por esta razón, no podemos esperar el que la electronegatividad sea un concepto que represente a un cúmulo de conceptos teóricos, más bien representa un puente entre la teoría y la experiencia, entre el estudio riguroso (o el estudio mecánico cuántico) de las propiedades químicas y su relación con los datos experimentales tales como la energía de unión, la distancia de unión, la polaridad de enlace, etc.

2.- En el mismo capítulo II, (pág. 34) señalamos que Pauling definió a la electronegatividad de una manera muy amplia, puesto que al hablar de "la capacidad de un átomo en una molécula para atraer electrones", nunca precisó de si se trataban de electrones que intervienen en el enlace, o de los que no intervienen, ó de todos a su vez. Además la única restricción que le da a esta "capacidad" del átomo, es justamente el que está dentro de una molécula. Mas sin embargo, Pauling no precisa contenido físico alguno de la palabra "capacidad", la cual es una de las traducciones de la palabra "power" que emplea para definir a la electronegatividad en su idioma nativo, es decir, no le atribuye nin-

guna de las posibles interpretaciones físicas como podrían ser el carácter de fuerza, de energía, de potencia, de campo, o de potencial. Por consiguiente, no existe en realidad un contenido físico que se le pueda asignar a la electronegatividad, puesto que su surgimiento no tuvo un planteamiento de tipo físico; en realidad el único planteamiento bajo el cual surgió fue el de crear un concepto auxiliar que permitiese eliminar o simplificar o evadir los cálculos engorrosos procedentes de la complejidad de las expresiones mecánico cuánticas.

3.- En relación a la arbitrariedad del concepto de electronegatividad Spiridonov & Tatevskii mencionan con la claridad adecuada, argumentos en los que Pauling se vio precisado a establecer una escala arbitraria, la cual por sí misma se enfrentó ante la necesidad de tener sus ajustes. Por otra parte si se hace realmente un estudio de los términos que contiene la ecuación postulada por Pauling no existe en realidad una identificación explícita de la electronegatividad como está expresada en la ecuación, con la definición dada. Para poder aclarar este punto sería necesario definir que es lo que se entendería como "capacidad" para atraer electrones, es decir, como se cree conveniente caracterizar a esa "capacidad", si como una fuerza, como una energía, como un campo, como una potencia, o como un potencial, etc.

4.- Obviamente si fué un concepto auxiliar, el cual no tuvo requerimientos acerca del significado físico o de su correspondencia por lo que se entiende por capacidad, las dimensiones no pueden ser fijadas.

5.- Las dificultades para elegir como base para la escala de la electronegatividad a la raíz cuadrada de la energía de resonancia iónica limita su empleo real a moléculas o grupos de átomos en los que su formación haya sido por una reacción de tipo exotérmica: desde luego que Pauling se enfrentó ante reacciones endotérmicas en las que no fué posible calcular la raíz cuadrada de la energía de resonancia iónica, por tratarse de la raíz cuadrada de un número negativo. Por consiguiente al hacer uso de su ecuación, Pauling encuentra que empíricamente existe una mayor concordancia con la energía de resonancia iónica calculada por medio de la "media geométrica", por lo que sin mayores bases la propone como "otra posibilidad".

6.- Del análisis de las bases teóricas dadas por Mulliken y Moffit podríamos decir que siempre serán consideradas como no representativas del concepto de electronegatividad. La razón por la cual afirmamos esto, es que primero surgió el concepto y posteriormente se trató de buscarlo las bases mecánico cuánticas que corresponden al mismo.

7.- El hecho de que se considere que otras fórmulas no corresponden al concepto de electronegatividad es cierto bajo determinados aspectos. Spiridonov & Tatevskii objetan el hecho de que se emplean características de átomos aislados y se extrae a la circunstancia de átomos en la molécula. En verdad, si se consideran estrictamente la no conveniencia de la extrapolación, y además el empleo de métodos mecánico-cuánticos puede conceder-

seles la razón, sin embargo, existen las evidencias ya presentadas ampliamente por Batsanov de que un tratamiento mecánico cuántico riguroso no es representativo ni funcional para la solución de los problemas dentro de la física y dentro de la química; pero, por otra parte no deja de ser una hipótesis, que en ningún momento ha pasado a la categoría de ley, es decir, es una hipótesis que ha servido y que ha sido probada, y que en ningún momento se puede asegurar que, en un futuro próximo o remoto, ya no se formulen otras que sean más representativas de lo que realmente ocurre en el mundo de la realidad. En relación al empleo de los coeficientes proporcionales, al cual se refiere Spiridonov & Tatevskii, es el procedimiento más común, tal como lo hemos analizado en el inciso anterior, y por lo cual es una manera demasiado sencilla de relacionar dos cantidades que dimensionalmente no son equiparables; sin embargo, es ampliamente conocido dentro de la física y de la química el que, ecuaciones en las que ambos miembros de la misma contienen términos con dimensiones completamente diferentes, son relacionadas entre sí por medio de coeficientes proporcionales (o constantes de proporcionalidad) a los cuales se les confieren las dimensiones necesarias, para que, después de ser multiplicado dicho coeficiente por los otros términos, se obtenga la dimensión deseada para la medición de cierta propiedad, por ejemplo:

$$E = h\nu$$

donde h = cte. de Planck

$$F = k \frac{q_1 q_2}{r^2}$$

k = cte. de Coulomb

$$F = G \frac{M_1 M_2}{d^2}$$

G = cte. gravitacional

$$PV = n RT \quad R = \text{cte. de los gases}$$

$$U_t = \frac{3}{2} nk_B T \quad k_B = \text{cte. de Boltzman}$$

$$C_p = aT + b T^2 + cT^3 + \dots \quad \text{donde } a, b, c, \dots = \text{constantes.}$$

8.- En relación a que la electronegatividad solo es un "conjunto de números" que siguen la Ley Periódica de Mendeleev, esto no es realmente nada nuevo; sin embargo no tan solo la electronegatividad sino también el radio atómico, el peso atómico, las energías de ionización, siguen la periodicidad antes mencionada. Por consiguiente el concepto de electronegatividad no es sino un indicador mas de esta periodicidad por lo que en ningún momento se puede eliminarlo, a través de relaciones directas entre las propiedades y el número atómico, ya que la electronegatividad, pese a que su origen ha sido como un concepto auxiliar ha sido debidamente demostrada a través de una gran cantidad de artículos.

D) EVOLUCION CONCEPTUAL DE LA ELECTRONEGATIVIDAD?

A través de un balance general de todo lo escrito anteriormente podríamos afirmar a priori que el concepto en cuestión, ciertamente está en una "posición muy delicada" (Moffit, 189) mas sin embargo no compartíamos la opinión de Coulson al considerar que "esta comenzando a derrumbarse".

Ahora bien, en el momento en que se realizan un balance crítico sobre el contenido conceptual de cualquier concepto, - "surge la posibilidad de que sea considerado como no representativo o poco representativo de su contenido, y en consecuencia, tenga que ser desechada, reemplazado o modificado; o bien que sea confirmado" (página 4 de la presente tesis).

Por otra parte, surge también la pregunta de si el concepto ha estado sujeto a un proceso de evolución conceptual, y hasta que grado se ha alcanzado dicha evolución.

En el presente inciso, no se pretende dar una respuesta categórica en relación a la pregunta del párrafo anterior, sino mas bien, contribuir con otros elementos y análisis de contenido que nos permita apreciar si existe o no un proceso evolutivo y estimar en que etapa evolutiva se encuentra el concepto.

Por consiguiente, partiendo del hecho de que Pauling estableció que la electronegatividad es una capacidad de un "átomo en una molécula," observamos que:

1.- La electronegatividad, a través de sus diferentes métodos de determinación y de sus aplicaciones, está referida a pro-

iedades que se pueden dividir en tres grupos:

- a) de los átomos aislados
- b) de la interacción átomo- átomo
- c) de la molécula ya formada

Las propiedades a las que se les ha relacionado dentro del inciso a) son:

Carga nuclear efectiva Z^*	Relación de Estabilidad SR
Distribución de la Carga Q	Función trabajo ϕ

Dentro del inciso b) se encuentran:

Potencial de ionización PI	Afinidad Electrónica AE
Radio (covalente o iónico) r	Fuerza de Atracción F
Potencial Eléctrico ϕ	V

Y dentro del inciso c) se encuentran:

- Constante de Fuerza de la molécula k
- Frecuencia de vibración del enlace ν
- Calor de reacción (formación o disociación) ΔH_r
- Tipo de Enlace y μ : Estructura molécula (% de carácter iónico)
- Polaridad
- No. de Coordinación
- Hibridación
- Valencia

En la Figura 3-3, considerando que la condición estable-

cida para la electronegatividad es de "átomo en una molécula", se presenta esquemáticamente la formación de una molécula AB, a partir de sus átomos aislados A y B. En dicha figura se han incluido todas aquellas propiedades que son o se han considerado inherentes a cada uno de los estados que preceden a la formación de la molécula. Así, al considerar a los ÁTOMOS AISLADOS (A y B), a cada uno de ellos les corresponde una carga nuclear efectiva y una distribución de la carga, y una relación de estabilidad, ocasionadas por la presencia de un núcleo y de los electrones. Como consecuencia de lo anterior, en cada átomo en su estado basal existe un campo eléctrico (E^0), el cual da origen a un radio atómico, a una fuerza eléctrica y a un potencial eléctrico para el mismo estado basal; del potencial eléctrico podemos considerar que se origina la función trabajo de la emisión termiónica de ese átomo. Cuando los átomos A y B se aproximan y empieza a existir una INTERACCIÓN ÁTOMO-ÁTOMO, cada uno de ellos pasa a su estado de valencia, para lo cual el campo eléctrico atómico (E^*) varía para dar origen a un radio atómico, a una fuerza de atracción y a un potencial eléctrico. De éste último se derivan el potencial de ionización y la afinidad electrónica de cada átomo. Como resultado de la interacción se obtiene una distancia de unión r_{AB} , una fuerza de unión F_{AB} , y un potencial eléctrico V_{AB} . Una vez que se tiene a la MOLECULA FORMADA se puede afirmar que la Energía de la molécula está caracterizada por el calor de reacción (de formación o disociación del enlace), por la constante de fuerza o por la frecuencia de vibración del enlace, y por el tipo de enlace o de estructura mo-

lecular, esto último con el conocimiento de factores tales como la polaridad, el no. de coordinación, la hibridación, la valencia, etc.

De esta manera, en la figura 3-3 se han incluido mediante un diorama secuencial las relaciones que hay entre todas aquellas propiedades a las que se ha relacionado la electronegatividad. En la figura 3-4 se muestran mediante líneas discontinuas las relaciones entre estas propiedades y la electronegatividad.

2.- Los métodos de determinación de la electronegatividad se pueden clasificar en dos grupos: métodos teóricos y métodos empíricos. En la figura 3-5 se observa que la mayoría de aquellos métodos que emplean procedimientos teóricos se encuentran dentro de una región en donde los átomos son considerados aisladamente y de donde, a partir de las propiedades aisladas, se predice un comportamiento teórico de la molécula que se forma. Por otra parte, los métodos que en su mayoría emplean procedimientos empíricos se encuentran en la región en donde es posible determinar el comportamiento de la molécula a partir de determinaciones no teóricas sino obviamente empíricas.

3.- En base a las figuras mencionadas en los puntos 1 y 2, así como del hecho de que existe una correlación interna entre las diversas propiedades a las que está relacionada la electronegatividad, observamos que dicha electronegatividad ha desempeñado el papel de punto de enlace entre el comportamiento teórico

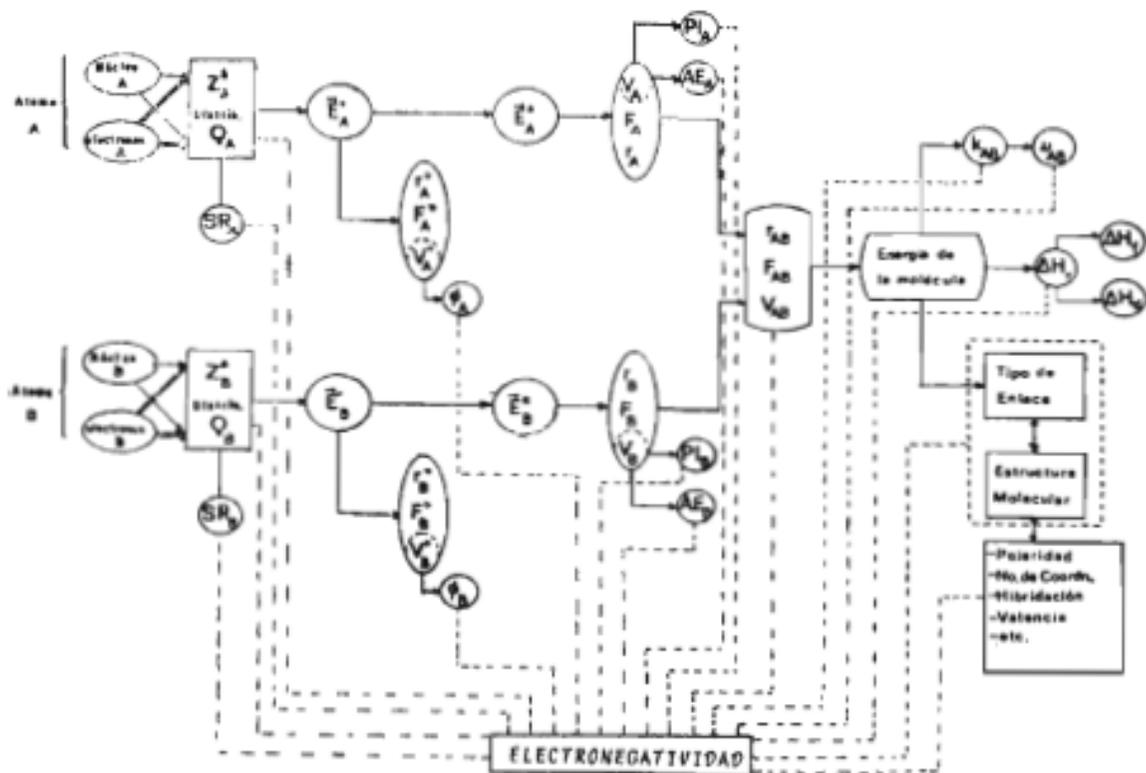
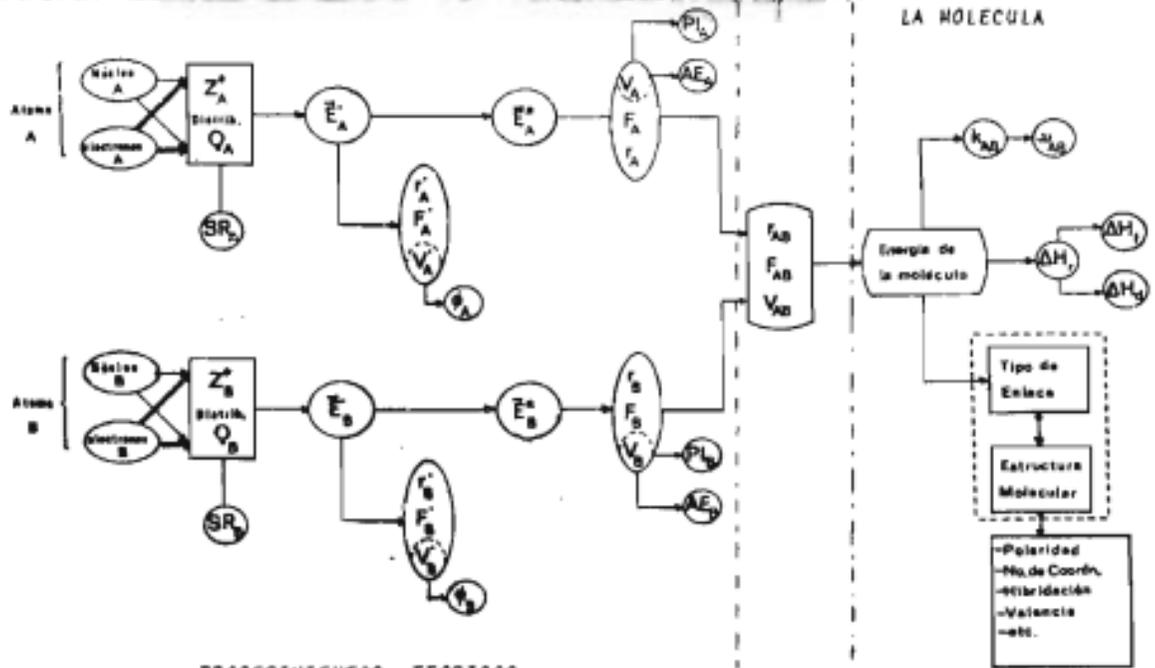


FIGURA 3-4

COMPORTAMIENTO TEORICO DE LA MOLECULA

COMPORTAMIENTO EXPERIMENTAL DE LA MOLECULA



ELECTRONEGATIVIDAD

FIGURA 3-5

y el comportamiento empírico de las moléculas (heteronucleares principalmente), y que ha permitido la formulación de relaciones sencillas, lineales básicamente, por medio de las cuales es posible estimar valores de una cierta propiedad no conocida para un elemento aislado o dentro de una molécula.

4.- Si se consideran cada una de las propiedades descritas en las figuras 3-3, y se analiza cual es la causa común de las mismas, evitando caer en la sobre-simplificación, podemos afirmar que todas y cada una de ellas son una consecuencia directa de una carga nuclear efectiva y de una distribución de la carga en el átomo que forma parte de una molécula. Por consiguiente, la electronegatividad ha tenido la función de "indicador" de la carga nuclear efectiva o de la distribución de la carga, y otras propiedades de los átomos que están aislados o formando una molécula. Por esta razón, a pesar de que se formularon diferentes maneras de evaluar la electronegatividad, existe una concordancia general entre los valores de las diferentes escalas. Por otra parte, esto dió origen a la diversidad de las dimensiones.

Por lo tanto, en base a las observaciones mencionadas, podemos afirmar que el concepto de electronegatividad, a través de sus diferentes relaciones, a través de los ataques concernientes a su no-correspondencia a su contenido conceptual, y a través del éxito que ha tenido en la química como un concepto auxiliar en la determinación de relaciones empíricas con ciertas propiedades físicoquímicas, ha estado sujeto a un proceso evolutivo dentro del cual, mediante los cuestionamientos constantes tanto

a nivel teórico como empírico, dicho concepto se encuentra, si no en una "posición muy delicada", si en un momento en que requiere ser re-definido, modificado y complementado de tal forma que continúe siendo una de las herramientas más útiles dentro de la química y que pueda estar cimentada en bases teóricas con mayor solidez. Por otra parte, debe reconocerse que hasta la actualidad existe una gran cantidad de relaciones y datos empíricos con los cuales se ha comprobado su validez dentro de los ciertos límites, lo que asegura que la electronegatividad no tendrá un rechazo total como concepto, mientras no exista un modelo atómico más completo y funcional a nivel de soluciones teóricas.

Anteriormente habíamos señalado que Pauling definió la electronegatividad en un sentido muy amplio, y que uno de los principales problemas de interpretación lo representa el término "capacidad" por lo que, si se espera que su proceso evolutivo tenga continuidad, es necesario una re-definición del concepto. El primer aspecto que debe ser tratado es precisamente el aclarar el que se entiende por "capacidad", por lo que en el siguiente y último inciso de este capítulo será discutido.

E) LA ELECTRONEGATIVIDAD ANTE LA ALTERNATIVA DE UN CONTENIDO CONCEPTUAL MAS DEFINIDO.

Al final del inciso anterior mencionamos que para que la electronegatividad continúe dentro de un proceso evolutivo, es necesario que se realice una re-definición de la misma. Esto no significa que el concepto deba ser rechazado, puesto que se han dado las evidencias suficientes como para garantizar su aplicabilidad, aceptable pero en cierto modo restringida, dentro de la química; mas bien, esta re-definición debe hacerse complementando y/o modificando adecuadamente al concepto, de tal modo que se amplíe el campo de acción del mismo y en consecuencia, lograr que se convierta cada vez más en una de las herramientas mas confiables dentro de la química teórica y empírica.

Por consiguiente, en este inciso se presentará una alternativa de re-definición del concepto en cuestión, la cual pretende ser el resultado de un análisis crítico llevado a cabo en las páginas anteriores y del deseo por contribuir modestamente al proceso evolutivo del multicitado concepto.

Previamente a la presentación de la alternativa mencionada, es necesario mostrar cuales fueron las causas que la originaron: por lo que se incluye la siguiente

EXPOSICION DE MOTIVOS

- a) De acuerdo a lo que se indicó en el inciso C) del presente capítulo, (pág. 313 punto no. 2 del balance), la elec-

tronegatividad no surgió con un contenido fisicoquímico definido: se le asignó el carácter de "capacidad", misma a la que Pauling nunca le delimitó su significado.

- b) De acuerdo a lo presentado en el capítulo II y a la fig. 3-4, existen un gran número de relaciones empíricas entre la electronegatividad y ciertas propiedades fisicoquímicas en donde se presentan diferentes dimensiones y diferentes relaciones de proporcionalidad, lo que dificulta la construcción de una teoría congruente acerca de las relaciones que entre sí pudieran guardar todas esas propiedades.
- c) De acuerdo a lo señalado en el inciso D) de este capítulo (pág. 314, punto no. 4) la electronegatividad ha servido como "indicador" del resultado de la interacción de dos - propiedades atómicas fundamentales que son la carga nuclear efectiva y la distribución de la carga.

Por los motivos antes expuestos, consideramos que es necesario:

- 1.- Proporcionarle un contenido fisicoquímico a la electronegatividad mediante la delimitación del significado de la palabra "capacidad" empleada en su definición.
- 2.- Otorgarle a dicha electronegatividad la característica de ser un "indicador" del resultado de la interacción entre la carga nuclear efectiva y la distribución de la carga.
- 3.- Mantener la forma de las diferentes relaciones empíricas

entre la electronegatividad, re-definida en base a los puntos 1 y 2, y las diferentes propiedades, mediante el empleo de coeficientes proporcionales que tengan implícitas las dimensiones que sean necesarias a fin de obtener ecuaciones congruentes dimensionalmente.

Por consiguiente, de acuerdo al punto 1, tratando de proporcionarle un contenido fisicoquímico a la "capacidad" del átomo dentro de una molécula para atraer electrones hacia él, únicamente podemos pensar en cuatro posibilidades: una energía, una fuerza, un campo o un potencial.

Por otra parte, de acuerdo al punto 2, puesto que esa "capacidad" debe ser un "indicador" del resultado de la interacción entre la carga nuclear efectiva y la distribución de la carga, tal "capacidad" tendrá básicamente un carácter eléctrico, por lo que las cuatro posibilidades mencionadas serán ahora:

$$\text{Energía Potencial Eléctrica} = \vec{F} \cdot \vec{r} = \left| \frac{Z^*e^2}{|r^2|} \cdot \frac{\vec{r}}{|r|} \right| \cdot \vec{r} = \frac{Z^*e^2}{|r|}$$

$$\text{Fuerza Eléctrica} = \frac{Z^*e^2}{|r^2|} \cdot \frac{\vec{r}}{|r|}$$

$$\text{Potencial Eléctrico} = \frac{Z^*e}{|r|}$$

$$\text{Campo Eléctrico} = \lim_{q \rightarrow 0} \frac{\vec{F}}{q} = \frac{\vec{F}}{e} = \frac{\left| \frac{Z^*e^2}{|r^2|} \cdot \frac{\vec{r}}{|r|} \right|}{e} = \frac{Z^*e}{|r^2|} \cdot \frac{\vec{r}}{|r|}$$

En la última de estas fórmulas, ya que q debe ser infinitamente pequeña ($q \rightarrow 0$), y como en la actualidad la carga más pequeña conocida es la del electrón (e), se consideró que $q = e$.

Ahora bien, si analizamos que relación existe entre cada

una de estas cuatro posibilidades, observamos que de hecho, las dos últimas son simplemente una consecuencia de las dos primeras, es decir, que el Campo Eléctrico es la medida de la Fuerza Eléctrica que actuaría sobre una carga de prueba infinitamente pequeña, cuando esta carga es colocada a diferentes distancias y en diferentes direcciones, y que el Potencial Eléctrico es la medida de la Energía Potencial Eléctrica por unidad de carga, cuando esta carga es traída desde el infinito hasta diferentes distancias, en las proximidades del átomo.

Por consiguiente, el número de posibilidades para caracterizar a la "capacidad" en cuestión puede reducirse a dos, bajo dos modalidades, es decir, elegir entre la Energía Potencial Eléctrica y la Fuerza Eléctrica (primera modalidad), o bien entre el Potencial Eléctrico y el Campo Eléctrico (segunda modalidad).

Por otra parte, mencionaremos que para que se manifieste una fuerza de atracción o repulsión por parte del átomo, es necesaria la presencia de otra partícula cargada y del conocimiento de la magnitud de la carga de esta partícula, mientras que por medio del campo eléctrico se está midiendo esa "capacidad" del átomo sin necesidad de considerar a alguna otra partícula cargada ajena al propio átomo. De igual manera, para que se manifieste una Energía Potencial Eléctrica se requiere de la presencia de una partícula cargada (traída desde el infinito hasta la distancia r) y del conocimiento de la magnitud de la carga de esta partícula, mientras que por medio del Potencial Eléctrico se puede medir otro aspecto de la "capacidad" del átomo prescindiendo de partículas cargadas ajenas al mismo.

Por la razón antes expuesta, consideramos que es mas conveniente describir esa "capacidad" del átomo a través de cantidades tales como el Campo Eléctrico y el Potencial Eléctrico.

Si analizamos las expresiones de estos últimos, observamos que ya han sido empleadas para describir a la electronegatividad. La expresión correspondiente al Potencial Eléctrico fué empleada por Gordy (Cap. II pág. 127), y la correspondiente al Campo Eléctrico por Allred & Rochow (Cap. II pág. 133), sólo que ninguno de los dos las emplearon para describirlas como la electronegatividad sino que buscaron una correlación entre estas cantidades con la escala de Pauling, es decir, se ajustaron al concepto inicial.

Sin embargo, esto no significa el que necesariamente nos tengamos que decidir entre Gordy y Allred & Rochow, sino mas bien entre como sería mas conveniente describir a la "capacidad" de átomo si como un Campo Eléctrico o como un Potencial Eléctrico.

Continuando con el análisis de las relaciones que existen entre las posibilidades mencionadas, observamos que existe una relación entre el Campo Eléctrico (E) y el Potencial Eléctrico (V), que puede ser expresada bajo cualquiera de las siguientes ecuaciones:

$$V = - \int \vec{E} \cos \theta \, d\vec{r} \quad \text{y} \quad \nabla V = - \vec{E}$$

A través de la primera expresión, podemos interpretar que el Potencial Eléctrico en un punto, es el resultado (con signo cambiado) de la suma (o integral) de todas las variaciones que se presentan en el Campo Eléctrico, cuando se ha recorrido una dis-

tancia desde el infinito hasta el punto. Por medio de la segunda expresión, diremos que el Campo Eléctrico en un punto determinado es de signo contrario e igual al gradiente del Potencial Eléctrico, donde dicho gradiente es la medida de las variaciones infinitesimales que en relación a los ejes X, Y, y Z, ha tenido una función escalar, en este caso el Potencial Eléctrico.

Debido a que hay una inter-relación entre ambas, podemos afirmar que cualquiera de las dos nos podría describir la "capacidad" del átomo, ya que por otra parte, ambas dependen de una carga nuclear efectiva $Z \cdot e$, e implícitamente de una distribución de la carga, por medio del término r . Sin embargo, es conveniente recordar que dentro de la física y por consiguiente, también en la fisicoquímica, existen dos tipos de cantidades denominadas como cantidades escalares y cantidades vectoriales, y además que las cantidades vectoriales contienen implícitamente a las cantidades escalares, o bien que un campo vectorial lleva implícitamente a un campo escalar. Por consiguiente, debe recordarse que el Campo Eléctrico es de origen vectorial, mientras que el Potencial Eléctrico es de origen escalar. Por lo tanto, a partir de estas características se puede aseverar que el Campo Eléctrico es el más adecuado para representar a la "capacidad" mencionada.

Desde luego que en esta elección acerca de la forma de caracterizar a la "capacidad" de un átomo en una molécula para atraer electrones, se ha buscado proporcionarle un contenido fisicoquímico adecuado, pero también no limitarlo de tal modo que se reduzcan las posibilidades de seguir empleando el concepto en

cuestión, dentro de su propio ámbito.

Por lo tanto, si consideramos a la electronegatividad como una cantidad vectorial, observamos que debe tener además de una magnitud, una dirección. Esto último podemos interpretarlo como la representación de las variaciones que tiene la electronegatividad en la medida en que se varíe la dirección y el sentido del Campo, es decir, que a pesar de medir el campo a una misma distancia con respecto del núcleo, pero en diferentes direcciones, el valor del campo no será necesariamente el mismo, lo que nos pone de manifiesto que no siempre habrá una distribución uniforme de la carga atómica.

Por consiguiente, observamos que al identificar a la electronegatividad con el Campo Eléctrico de los átomos, cumple con las necesidades planteadas en los puntos 1 y 2 de la pág. 328 de este inciso que son:

- Proporcionarle un contenido fisicoquímico definido, y
- Ser un "indicador" de la carga nuclear efectiva y la distribución de la carga

En base al artículo de Allred & Rochow, se mencionó en el cap. II que dichos investigadores habían considerado a la electronegatividad como una propiedad relacionada con la Fuerza Eléctrica, por lo que calcularon el valor de la misma en el límite covalente y posteriormente la compararon gráficamente con los valores de electronegatividad de Pauling. No obstante, regresando al artículo de Allred & Rochow, lo que ellos calcularon no fué el valor de la Fuerza Eléctrica, sino más bien el Campo Eléctri-

co con una modificación especial, es decir, no tomaron en cuenta a la carga del electrón, e , que contiene en la expresión del Campo el módulo (Z^*e/r^2), sino únicamente Z^*/r^2 . Finalmente estos investigadores llegaron al establecimiento de una nueva relación.

$$\chi_p = 0.359 Z^*/r^2 + 0.74 \quad \text{--- (2-96)}$$

la cual obtuvieron después de graficar Z^*/r^2 versus la electronegatividad de la escala de Pauling χ_p para cada uno de los elementos.

A pesar de que el trabajo de estos investigadores pudiera ser considerado como satisfactorio para las necesidades planteadas en este inciso, consideramos que cuenta con un ligero inconveniente, que es el hecho de ajustarse a los valores arbitrarios de la escala de Pauling, cuando pudieron establecer una escala independiente, y de acuerdo a nuestro punto de vista, mas representativa de su contenido conceptual.

No obstante, por medio de la presente tesis presentamos la alternativa de que la ELECTRONEGATIVIDAD, definida como "la capacidad de un átomo en una molécula para atraer electrones hacia él", sea identificada única y exclusivamente con el Campo Eléctrico del átomo en el límite covalente. Por consiguiente, la fórmula correspondiente a esta re-definición es

$$\text{ELECTRONEGATIVIDAD} = \frac{Z^*e}{|r^2|} \frac{\vec{r}}{|r|} \quad \text{--- (3-23)}$$

en donde $\frac{\vec{r}}{|r|}$ es el radio vector unitario y el término restante es el módulo del vector Campo Eléctrico.

Por supuesto que, Allred & Rochow obtuvieron el módulo de esta Electronegatividad empleando valores de Z^* calculados por las reglas de Slater, y valores de los radios covalentes calculados por Pauling. Sin embargo al no multiplicar por el valor de la carga del electrón, e , en nuestra opinión, este último aspecto no influye decisivamente en los valores obtenidos por las siguientes razones:

- 1.- Si el módulo de esta Electronegatividad es equivalente al módulo del Campo Eléctrico, entonces de hecho debe ser

$$\text{Módulo de Electronegatividad} = kZ^*e/|r^2|$$

donde k es la constante de Coulomb que en este caso es equivalente a $1 \text{ dina-cm}^2/\text{ues}^2$, o mas adecuadamente $1 \times 10^{18} \text{ dina-Angstrom}^2/\text{ues}^2$, razón por la cual no se incluye en la fórmula 3-23, ya que su intervención es implícita.

- 2.- De la fórmula 3-23, los únicos valores que varían son Z^* y r : por consiguiente los valores de k y de e permanecen constantes para cualquier átomo al que se le evalúe su Campo Eléctrico.
- 3.- Dado que el valor de e es de $4.80223 \times 10^{-10} \text{ ues}$, entonces al multiplicarlo por el valor de Z^*/r^2 correspondiente a cada uno de los elementos se obtienen valores muy pequeños ya que estarán multiplicados por 10^{-26} . Por lo tan-

to el no tomar en cuenta a e equivale a una normalización de la escala que resulta favorable. En realidad no se desprecia el valor de e, sino más bien corresponde a una normalización que puede plantearse de la manera siguiente:

$$E = k_e Z^*/r^2 \quad \text{donde } k_e = \text{constante} = A$$

$$\text{Por lo tanto } E = A Z^*/r^2 \quad \text{como } k = 1 \times 10^{-16} \text{ dina-Angstrom}^2/\text{ues}^2 \\ e = 4.80223 \times 10^{-18} \text{ ues}$$

$$\text{Por lo que } A = 4.80223 \times 10^{-26} \text{ dina-Angstrom}^2/\text{ues}$$

Si $A = 1$, esto implica que $k_e = 1$ lo cual es posible si a k se le asigna ahora el valor del recíproco de la carga e, y por consiguiente $k' = 2.08 \times 10^9$ dina-Angstrom²/ues² para obtener finalmente $E = 1 \times Z^*/r^2$

Por las razones antes expuestas, podemos considerar que los valores de Allred & Rochow corresponden a la re-definición que se propone por medio de la ecuación 3-23. En la Tabla 3-17 se presentan los valores de Z^*/r^2 que obtuvieron y que de acuerdo a la alternativa presentada, serían los nuevos valores de Electronegatividad, la nueva escala a la cual deberán de ajustarse las otras escalas, tales como la de Pauling, la de Gordy, la de Sanderson, la de Mulliken y la de Linze & Jaffé.

Por otra parte, cabe aclarar que Allred & Rochow realizaron estos cálculos en 1958, empleando los valores de los radios covalentes más actualizados en esa época, por lo que consideramos que pueden existir ciertas inexactitudes en los valores cal-

culados de Z^*/r^2 , motivo por el cual mencionaremos aquí a un trabajo realizado en el año de 1973 por Esnarza-Oñegas (287). En dicho trabajo, se calculan los valores del módulo de la Electronegatividad para 86 elementos neutros siguiendo esencialmente la fórmula de Allred & Rochow, salvo las modificaciones siguientes:

- 1.- Calculan la carga nuclear efectiva Z^* por el método del campo auto consistente y evaluada por Clementi y Raimondi (288-291), en lugar de los parámetros de Slater empleados por Allred & Rochow, y
- 2.- Emplean los valores máximos de los radios de los orbitales máximos de valencia, r_{OMV} , calculados por Haber y Cromer (292) en base a las funciones de onda no relativísticas de Hartree-Fock, en lugar de los radios covalentes de Pauling empleados por Allred & Rochow

Por lo tanto

$$\text{Módulo de la Electronegatividad} = Z^*/r_{\text{OMV}}^2 \quad (3-24)$$

T A B L A 3-17

	Z_{eff}	$\frac{Z_{\text{eff}}}{r^2}$						
Li	0.95	0.631	Cr	3.10	2.357	Gc	5.70	3.943
Na	1.85	0.749	Mn	3.25	2.382	Sr	5.30	2.708
K	1.85	0.354	Fe	3.40	2.505	N	3.55	6.403
Rb	1.85	0.197	Co	3.55	2.632	F	4.45	3.676
Cs	1.83	0.110	Ni	3.70	2.802	As	5.95	4.054
Rc	1.60	2.925	Cu	3.85	2.798	Sb	5.95	2.993
Ni ₂	2.50	1.244	Ag	3.35	1.966	O	4.20	3.670
Ca	2.30	0.629	Zn	4.00	2.654	S	3.10	4.713
Sr	2.50	0.882	Cd	4.00	2.601	Se	6.60	4.821
Ba	2.50	0.637	H	2.23	3.516	Te	6.60	3.517
Sc	2.65	1.350	Al	3.85	2.022	F	4.86	9.356
Y	2.65	1.015	Ga	4.65	3.090	Cl	5.75	5.820
La	2.65	0.938	In	4.65	2.075	Br	7.25	3.359
Ti	2.80	1.597	C	2.90	4.676	I	7.25	4.076
V	2.95	1.969	Si	3.60	2.162			

Esta Electronegatividad, o mas bien dicho, este módulo del vector Electronegatividad, al cual Esparza-Armas lo han designado como Electronegatividad del Orbital Máximo de Valencia, se basa en las fuerzas de atracción entre el núcleo de un átomo y el electrón en el orbital máximo de valencia. "La habilidad de un átomo, en una molécula, para atraer electrones depende de la combinación de los orbitales usados en el enlace."....."El valor de Z^*/r_{omv}^2 es la medida aproximada de la extensión a la cual un átomo, en una molécula, atrae electrones del orbital máximo de valencia hacia si mismo..."

En la Tabla 3-18 se presentan los valores que obtuvo. A través de regresión lineal obtuvo una ecuación para relacionarlos a la escala de Pauling, la cual es

$$X_p = 0.098 Z^*/r_{omv}^2 + 1.250 \text{ - - - - - (3-25)}$$

En la misma Tabla 3-18, se incluyen los valores que obtiene a través de la ec. 3-25, y son comparados con los de la escala de Pauling.

Consideramos que el trabajo realizado por estos investigadores, representa en sí la primera alternativa que tendrá el concepto de la electronegatividad para probar la validez del replanteamiento que de su contenido conceptual se ha realizado en la presente tesis. Obviamente que podrán existir ciertas "irregularidades" en algunos de los valores de esta escala, mas sin embargo, creemos en que a través de valores cada vez mas confiables de las cargas nucleares y de los radios de los orbitales máximos de valencia, se podrán salvar estas aparentes dificultades

T A B L A 3-18

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
1	H	1s ¹	1s ¹	1.0000	0.36	0.1296	7.716	2.00	2.20
2	He	1s ²	1s ²	1.6875	0.291	0.0845	19.928	3.30	
3	Li	2s ¹	2s ¹	1.2792	1.586	5.5154	0.508	1.30	0.98
4	Be	2s ²	2s ²	1.9120	1.040	1.0816	1.768	1.42	1.57
5	B	2s ² 2p ¹	2p ¹	2.6214	0.776	0.6022	4.021	1.64	2.04
6	C	2s ² 2p ²	2s ¹	3.2166	0.620	0.3844	8.378	2.07	2.55
7	N	2s ² 2p ³	2s ²	3.8474	0.521	0.2714	14.174	2.64	3.04
8	O	2s ² 2p ⁴	2s ²	4.4916	0.450	0.2025	22.181	3.42	3.44
9	F	2s ² 2p ⁵	2s ²	5.1276	0.396	0.1568	32.702	4.45	3.98
10	Ne	2s ² 2p ⁶	2s ²	5.7584	0.354	0.1253	45.957	5.74	
11	Na	3s ¹	3s ¹	2.5074	1.713	2.9343	0.855	1.33	0.93
12	Mg	3s ²	3s ²	3.3975	1.279	1.6358	2.022	1.44	1.31
13	Al	3s ² 3p ¹	3p ¹	4.0656	1.312	1.7213	2.362	1.48	1.61
14	Si	3s ² 3p ²	3p ²	4.2852	1.068	1.1406	3.757	1.62	1.90
15	P	3s ² 3p ³	3p ³	4.8064	0.919	0.8446	5.786	1.82	2.19
16	S	3s ² 3p ⁴	3p ⁴	5.4019	0.810	0.6561	8.355	2.07	2.58
17	Cl	3s ² 3p ⁵	3p ⁵	6.1161	0.725	0.5256	11.640	2.39	3.16
18	Ar	3s ² 3p ⁶	3p ⁶	6.7614	0.659	0.4343	15.575	2.79	
19	K	4s ¹	4s ¹	3.4952	2.162	4.6742	0.748	1.32	0.82
20	Ca	4s ²	4s ²	4.3980	1.690	2.8561	1.784	1.42	1.00
21	Sc	3d ¹ 4s ²	4s ²	1.6324	1.570	2.4649	1.879	1.43	1.36
22	Ti	3d ² 4s ²	4s ²	4.8168	1.477	2.1815	2.208	1.46	1.54
23	V	3d ³ 4s ²	4s ²	4.982	1.401	1.9628	2.538	1.50	1.63
24	Cr	3d ⁵ 4s ¹	4s ¹	5.1332	1.453	2.1112	2.430	1.49	1.66
25	Mn	3d ⁵ 4s ²	4s ²	5.2832	1.278	1.6333	3.235	1.57	1.55
26	Fe	3d ⁶ 4s ²	4s ²	5.4340	1.227	1.5055	3.609	1.60	1.83
27	Co	3d ⁷ 4s ²	4s ²	5.5764	1.181	1.3948	3.998	1.64	1.88
28	Ni	3d ⁸ 4s ²	4s ²	5.7108	1.139	1.2973	4.402	1.68	1.91
29	Cu	3d ¹⁰ 4s ¹	4s ¹	5.8424	1.191	1.4185	4.119	1.65	1.90
30	Zn	3d ¹⁰ 4s ²	4s ²	5.9652	1.065	1.1342	5.259	1.76	1.65
31	Ga	4s ² 4p ¹	4p ¹	6.2216	1.254	1.5725	3.956	1.64	1.81
32	Ge	4s ² 4p ²	4p ²	6.7804	1.090	1.1881	5.707	1.81	2.01
33	As	4s ² 4p ³	4p ³	7.4492	1.001	1.0020	7.434	1.93	2.18
34	Se	4s ² 4p ⁴	4p ⁴	8.2872	0.918	0.8427	9.834	2.21	2.55
35	Br	4s ² 4p ⁵	4p ⁵	9.0280	0.851	0.7242	12.470	2.47	2.96
36	Kr	4s ² 4p ⁶	4p ⁶	9.7692	0.795	0.6320	15.457	2.76	2.90

T A B L A 3-18 (CONTINUACION)

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
37	Rb	5s ¹	5s ¹	4.9845	2.287	5.2304	0.953	1.34	0.82
38	Sr	5s ²	5s ²	6.0705	1.836	3.3709	1.801	1.43	0.95
39	Y	4d ¹ 5s ²	5s ²	6.2560	1.693	2.8662	2.183	1.46	1.22
40	Zr	4d ² 5s ²	5s ²	6.4455	1.593	2.5376	2.540	1.50	1.33
41	Nb	4d ⁴ 5s ¹	5s ¹	6.6960	1.589	2.5249	2.652	1.51	1.60
42	Mo	4d ⁵ 5s ¹	5s ¹	6.9760	1.520	2.3104	3.019	1.54	2.16
43	Tc	4d ⁵ 5s ²	5s ²	7.2265	1.391	1.9349	3.735	1.61	1.90
44	Ru	4d ⁷ 5s ¹	5s ¹	7.4525	1.410	1.9881	3.748	1.61	2.20
45	Rh	4d ⁸ 5s ¹	5s ¹	7.6430	1.364	1.8605	4.108	1.65	2.28
46	Pd	4d ¹⁰	4d ¹⁰	7.8375	0.567	0.3215	24.378	3.63	2.20
47	Ag	5s ¹	5s ¹	8.0285	1.286	1.6538	4.855	1.72	1.93
48	Cd	5s ²	5s ²	8.1920	1.184	1.4918	5.844	1.82	1.69
49	In	5s ² 5p ¹	5p ¹	8.4700	1.382	1.9099	4.435	1.68	1.78
50	Sn	5s ² 5p ²	5p ²	9.1020	1.240	1.5376	5.920	1.87	1.80
51	Sb	5s ² 5p ³	5p ³	9.9945	1.193	1.4232	7.023	1.94	2.05
52	Te	5s ² 5p ⁴	5p ⁴	10.8085	1.111	1.2343	8.757	2.11	2.10
53	I	5s ² 5p ⁵	5p ⁵	11.6151	1.044	1.0899	10.660	2.29	2.66
54	Xe	5s ² 5p ⁶	5p ⁶	12.4245	0.986	0.9722	12.780	2.50	2.60
55	Cs	6s ¹	6s ¹	6.3630	2.518	6.3403	1.004	1.35	0.79
56	Ba	6s ²	6s ²	7.5750	2.060	4.2436	1.788	1.42	0.89
57	La	5d ¹ 6s ²	6s ²	9.3120	1.915	3.6672	2.539	1.50	1.10
58	Ce	4f ² 6s ²	6s ²	10.7964	1.978	3.9125	2.759	1.52	1.12
59	Pr	4f ³ 6s ²	6s ²	7.7466	1.942	3.7714	2.054	1.45	1.30
60	Nd	4f ⁴ 6s ²	6s ²	9.3066	1.912	3.6557	2.546	1.50	1.14
61	Pm	4f ⁵ 6s ²	6s ²	9.3954	1.882	1.5419	2.652	1.51	
62	Sm	4f ⁶ 6s ²	6s ²	8.0118	1.854	3.4373	2.331	1.48	1.17
63	Eu	4f ⁷ 6s ²	6s ²	8.1216	1.826	3.3343	2.435	1.49	
64	Gd	4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	6s ²	8.2146	1.713	2.9344	2.799	1.52	1.20
65	Tb	4f ⁹ 6s ²	6s ²	8.3004	1.775	3.1506	2.634	1.51	
66	Dy	4f ¹⁰ 6s ²	6s ²	8.3436	1.750	3.0625	2.724	1.52	1.22
67	Ho	4f ¹¹ 6s ²	6s ²	8.4390	1.727	2.9825	2.829	1.53	1.23
68	Er	4f ¹² 6s ²	6s ²	8.4762	1.703	2.9002	2.923	1.54	1.24
69	Tm	4f ¹³ 6s ²	6s ²	8.5842	1.681	2.8258	3.038	1.55	1.25
70	Yb	4f ¹⁴ 6s ²	6s ²	8.5932	1.658	2.7489	3.126	1.56	
71	Lu	5d ¹ 6s ²	6s ²	8.8044	1.553	2.4118	3.650	1.67	1.27
72	Hf	5d ² 6s ²	6s ²	9.1644	1.476	2.1786	4.209	1.66	1.30
73	Ta	5d ³ 6s ²	6s ²	9.5250	1.403	1.9966	4.771	1.72	1.50
74	W	5d ⁴ 6s ²	6s ²	9.8544	1.360	1.8496	5.328	1.77	2.36

T A B L A 3-18 (CONTINUACION)

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
75	Re	5d ⁵ 6s ²	6s ²	10.1160	1.310	1.7161	5.898	1.83	1.90
76	Os	5d ⁶ 6s ²	6s ²	10.3230	1.266	1.6628	6.441	1.88	2.20
77	Ir	5d ⁷ 6s ²	6s ²	10.5666	1.227	1.5055	7.018	1.94	2.20
78	Pt	5d ⁹ 6s ¹	6s ¹	10.7514	1.221	1.4900	7.212	1.96	2.28
79	Au	6s ¹	6s ¹	10.9380	1.187	1.4089	7.763	2.01	2.54
80	Hg	6s ²	6s ²	11.1534	1.126	1.2679	8.777	2.11	2.00
81	Tl	6s ² 6p ¹	6p ¹	12.2538	1.319	1.7398	7.043	1.94	1.62
82	Pb	6s ² 6p ²	6p ²	12.3920	1.215	1.4762	8.395	2.07	1.87
83	Bi	6s ² 6p ³	6p ³	13.3358	1.295	1.6770	7.954	2.03	2.02
84	Po	6s ² 6p ⁴	6p ⁴	14.2206	1.212	1.4689	9.681	2.20	2.00
85	At	6s ² 6p ⁵	6p ⁵	15.1632	1.146	1.3133	11.550	2.38	2.20
86	Rn	6s ² 6p ⁶	6p ⁶	16.0758	1.090	1.1881	13.530	2.59	

SIMBOLOGIA

I.- Z = Carga nuclear

II.- ELEMENTO =

III.- ORBITALES DE VALENCIA

IV.- ORBITAL MAXIMO DE VALENCIA

V.- Z* = CARGA NUCLEAR EFECTIVA DEL ORBITAL MAXIMO DE VALENCIA

VI.- r_{OMV} = RADIO DEL ORBITAL MAXIMO DE VALENCIAVII.- r_{OMV}²VIII.- $\frac{Z^*}{r_{OMV}^2}$ IX.- X_{p; OMV} = 0.0978 $\frac{Z^*}{r_{OMV}^2}$ + 1.2496X.- X_p

de esta nueva escala. Y aseveramos que son "dificultades aparentes" debido a que las "irregularidades mencionadas están referidas a la comparación con los valores de la escala de Pauling, sin embargo, porqué no hacer la afirmación contraria, es decir, que las "irregularidades" no son de la escala propuesta, sino más bien de la escala de Pauling.

Este último aspecto nos conduce a proponer el que la escala de Pauling en lo futuro ya no sea el punto de comparación de cualquier otro estudio sobre valores de electronegatividad, puesto que ya vimos anteriormente que es en cierto modo arbitraria y que no tiene un contenido fisicoquímico definido. A cambio, proponemos que el nuevo punto de comparación sea la escala de electronegatividad que esté basada en la evaluación del campo eléctrico de los átomos, ya sea en el estado neutro o basal, o bien en el estado de valencia: es decir, que por el momento para los átomos en el estado neutro, el punto de comparación será la escala de Esparza-Armas, mientras no exista otra que bajo el mismo planteamiento de Campo Eléctrico demuestre ser más adecuada.

Por consiguiente, queda abierta la posibilidad de construir una escala que sea el punto de referencia para las electronegatividades de los átomos en el estado de valencia.

Ante esta proposición puede surgir la pregunta acerca de cual será el destino de las otras relaciones empíricas que hasta la fecha han demostrado tener una aplicación aceptable. Recordando que en el punto 3, cuando señalamos las necesidades que debía cubrir una electronegatividad re-definida, mencionamos que es conveniente mantener la forma de las diferentes relaciones empí-

ricas de la electronegatividad con otras propiedades fisiconómicas, para lo cual se deben emplear coeficientes proporcionales.

Pues bien, al proponer un nuevo punto de referencia, la escala de electronegatividad basada en el Campo Eléctrico, las otras relaciones empíricas deberán ajustarse a esta escala mediante el empleo de los coeficientes adecuados. En este renglón, - presentaremos cuál podría ser la forma de las ecuaciones de conversión de las escalas de Pauling, Mulliken, Gordy, Sanderson, y Allred & Rochow, a la escala de Esparza-Armas la cual será nuestro punto de referencia. En la Tabla 3-19 se presentan las relaciones obtenidas.

T A B L A 3-19

$\chi_{\text{omv}} = 10.204 \chi_{\text{P}}$	-	12.755	- - - -	(3-26)
$\chi_{\text{omv}} = 6.819 \chi_{\text{M-H}}$	-	6.202	- - - -	(3-27)
$\chi_{\text{omv}} = 5.521 \chi_{\text{A-R}}$	-	3.243	- - - -	(3-28)
$\chi_{\text{omv}} = 5.588 \chi_{\text{G}}$	-	4.107	- - - -	(3-29)
$\chi_{\text{omv}} = 1.31 (\text{SR})$			- - - -	(3-30)

χ_{P} = electronegatividad de Pauling

$\chi_{\text{M-H}}$ = electronegatividad de Mulliken-Minze

$\chi_{\text{A-R}}$ = electronegatividad de Allred-Rochow

χ_{G} = electronegatividad de Gordy (función trabajo)

SR = electronegatividad de Sanderson (Relación de Estabilidad)

Las ecuaciones presentadas en la Tabla 3-19, fueron obtenidas al considerar que entre los valores de la electronegatividad del orbital máximo de valencia, X_{OMV} , y los valores de otra escala, por ejemplo Mulliken-Hinze X_{M-H} , existe aproximadamente una correlación lineal, por lo que se empleó el método de mínimos cuadrados. Ciertamente que este procedimiento es una forma demasiado sencilla de relacionar matemáticamente dos conjuntos de valores, tal como se discutió en el inciso B) del presente capítulo, y probablemente la ecuación que representase más adecuadamente una relación funcional entre estos conjuntos de valores (X_{OMV} y X_D , X_{M-H} , X_{A-R} , X_G , y SR) es un polinomio de grado n ; sin embargo, debido a que al tratar de obtener dichas correlaciones por medio de polinomios de grado n requiere de un estudio mucho muy minucioso, empleando procedimientos matemáticos más elaborados que pertenecen al campo del Análisis Numérico, consideramos que un estudio de esta naturaleza esté más allá del límite de los objetivos señalados para la presente tesis.

No obstante que se reconoce que las ecuaciones de la Tabla 3-19 tienen una forma que no es del todo satisfactoria, se presentan a manera de ejemplificación para señalar que existen muchos otros aspectos por estudiar en relación a la re-definición, que del concepto de electronegatividad, se ha propuesto en el presente trabajo.

Con respecto a cada una de las ecuaciones de la Tabla 3-19, es necesario aclarar que:

- 1.- La ecuación 3-26 fué obtenida a partir de la ecuación

- 3-25 por un simple desdaje algebraico de X_{omv} .
- 2.- Las ecuaciones 3-27, 3-28, y 3-29 fueron obtenidas por mínimos cuadrados, empleando los valores que Mulliken-Hinze, Allred-Rochow, y Gordy obtuvieron para los elementos en el estado neutro, y que son presentados en la Tabla 3-20
- 3.- La ecuación 3-30 fué obtenida por mínimos cuadrados considerando $Y = \text{Log } X_{omv}$ y $X = \text{Log SR}$, por lo que al encontrar la pendiente, m , y la ordenada al origen, b , resultó la ecuación.

$$\text{Log } X_{omv} = 1.373 \text{ Log SR} + 0.26785$$

la cual al sacar el antilogaritmo adquirió la forma de ecuación 3-30. Los valores de SR empleados son incluidos en la Tabla 3-20.

Finalmente, a fin de realizar la comparación de las escalas antes mencionadas con la de Esparza-Armas, X_{omv} , (nuestro punto de referencia), en la Tabla 3-21 se presentan los valores de esta última escala y aquellos que obtienen por medio de las ecuaciones de la Tabla 3-19.

En la misma Tabla 3-21 se observa que en general existe cierta concordancia entre las diferentes escalas, más sin embargo hay un número no despreciable de desviaciones lo cual es un indicio fehaciente de que las correlaciones de la Tabla 3-19 son en cierto modo representativas tal como se indicó anteriormente. Por otra parte debemos señalar que los valores negativos que hay

T A B L A 3-20

Z	Elemento	X_p	X_{M-H}	X_{A-R}	X_g	SR
1	H	2.20	2.21	2.20	----	3.55
2	He	----	3.00	3.20	----	----
3	Li	0.98	0.84	0.97	0.90	0.74
4	Be	1.57	1.40	1.47	1.30	1.91
5	B	2.04	1.93	2.01	2.00	2.84
6	C	2.55	2.48	2.50	1.80	3.79
7	N	3.04	2.28	3.04	----	4.49
8	O	3.44	3.04	3.50	----	5.21
9	F	3.98	3.90	4.10	----	5.75
10	Ne	----	----	5.10	----	----
11	Na	0.93	0.74	1.01	0.90	0.70
12	Mg	1.31	1.17	1.23	1.40	1.56
13	Al	1.61	1.64	1.47	1.50	1.94
14	Si	1.90	2.25	1.74	1.70	2.62
15	P	2.19	1.84	2.05	----	3.34
16	S	2.58	2.28	2.44	----	4.11
17	Cl	3.16	2.95	2.83	----	4.93
18	Ar	----	----	3.30	----	----
19	K	0.82	0.77	0.91	0.80	0.56
20	Ca	1.00	0.99	1.04	1.10	1.22
21	Sc	1.36	1.58	1.20	----	1.88
22	Ti	1.54	1.32	1.32	1.70	2.27
23	V	1.63	1.19	1.45	1.70	----
24	Cr	1.66	2.72	1.56	1.80	----
25	Mn	1.55	1.29	1.60	1.60	----
26	Fe	1.83	1.38	1.64	1.80	----
27	Co	1.88	1.96	1.70	1.70	----
28	Ni	1.91	----	1.75	2.00	----
29	Cu	1.90	1.36	1.75	1.80	2.43
30	Zn	1.65	1.49	1.66	1.50	2.84
31	Ga	1.81	1.82	1.82	1.60	3.23
32	Ge	2.01	2.50	2.02	1.90	3.59
33	As	2.18	2.58	2.18	2.10	3.91
34	Se	2.55	2.18	2.48	1.90	4.25
35	Br	2.96	2.62	2.74	----	4.53
36	Kr	2.90	----	3.10	----	----
37	Rb	0.82	0.50	0.89	0.80	0.53
38	Sr	0.95	0.85	0.99	0.90	1.10
39	Y	1.22	----	1.11	----	1.75
40	Zr	1.33	----	1.22	1.50	2.26
41	Nb	1.60	----	1.23	1.60	----
42	Mo	2.16	----	1.30	1.70	----
43	Tc	1.90	----	1.36	----	----
44	Ru	2.20	----	1.42	1.80	----
45	Rh	2.28	----	1.45	1.90	----
46	Pd	2.20	----	1.35	2.00	----
47	Ag	1.93	1.36	1.42	1.70	2.30
48	Cd	1.69	1.40	1.46	1.60	2.59
49	In	1.78	1.57	1.49	----	2.86
50	Sn	1.96	2.44	1.72	1.70	3.10

T A B L A 3-20 (Continuación)

Z	Elemento	X_p	X_{M-H}	X_{A-R}	X_{θ}	SR
51	Sb	2.05	2.64	1.18	1.70	3.37
52	Te	2.10	2.08	2.01	1.90	3.62
53	I	2.66	2.52	2.21	----	3.84
54	Xe	2.60	----	2.40	----	----
55	Cs	0.79	----	0.86	0.70	0.49
56	Ba	0.89	----	0.97	0.90	1.02
57	La	1.10	----	1.02	1.30	1.90
58	Ce	1.12	----	1.08	1.00	----
59	Pr	1.13	----	1.07	1.00	----
60	Nd	1.14	----	1.07	1.30	----
61	Pm	----	----	1.07	----	----
62	Sm	1.17	----	1.07	1.30	----
63	Eu	----	----	1.01	----	----
64	Gd	1.20	----	1.11	----	----
65	Tb	----	----	1.10	----	----
66	Dy	1.22	----	1.10	----	----
67	Ho	1.23	----	1.10	----	----
68	Er	1.24	----	1.11	----	----
69	Tm	1.25	----	1.11	----	----
70	Yb	----	----	1.06	----	----
71	Lu	1.27	----	1.14	----	----
72	Hf	1.30	----	1.23	1.40	----
73	Ta	1.50	----	1.33	1.70	----
74	W	2.36	----	1.40	1.80	----
75	Re	1.90	----	1.46	2.10	----
76	Os	2.20	----	1.52	1.90	----
77	Ir	2.20	----	1.55	1.90	----
78	Pt	2.28	----	1.44	2.20	----
79	Au	2.54	1.78	1.42	1.90	2.88
80	Hg	2.00	1.94	1.44	1.80	2.93
81	Tl	1.62	----	1.44	1.50	3.02
82	Pb	2.33	----	1.55	1.60	3.08
83	Bi	2.02	----	1.67	1.70	3.16
84	Po	2.00	----	1.76	----	----
85	At	2.20	----	1.90	----	----
86	Rn	----	----	----	----	----

T A B L A 3-21

Z	Elemento	X_{Ouv}	SR	$X_{\text{M-H}}$	$X_{\text{A-R}}$	X_p	X_d
1	H	7.774	7.46	8.86	8.90	9.69	----
2	He	19.928	----	14.25	14.42	----	----
3	Li	0.508	0.866	-0.47	2.11	-2.75	0.92
4	Be	1.768	3.185	3.34	4.87	3.26	3.15
5	B	4.021	5.49	6.95	7.85	8.06	7.06
6	C	8.378	8.16	10.70	10.56	13.26	5.95
7	N	14.174	10.29	9.34	13.54	18.26	----
8	O	22.181	12.63	14.52	16.08	22.34	----
9	F	32.702	14.46	20.39	19.39	27.85	----
10	Ne	45.957	----	----	24.91	----	----
11	Na	0.855	0.80	-1.15	2.33	-3.26	0.92
12	Mg	2.022	2.41	1.77	3.64	0.61	3.71
13	Al	2.562	3.25	4.98	4.87	3.67	4.27
14	Si	3.757	4.91	9.14	6.76	6.63	5.39
15	P	5.786	6.86	6.34	8.07	9.59	----
16	S	8.355	9.12	9.34	10.22	13.57	----
17	Cl	11.640	11.70	15.34	12.38	19.48	----
18	Ar	15.575	----	----	14.97	----	----
19	K	0.748	0.59	-0.95	1.78	-4.38	0.36
20	Ca	1.784	1.72	0.54	2.99	-2.55	2.03
21	Sc	1.879	3.11	4.57	3.38	1.12	----
22	Ti	2.208	4.03	2.79	4.04	2.95	5.39
23	V	2.538	----	1.91	4.76	3.87	5.39
24	Cr	2.430	----	12.34	5.36	4.18	5.95
25	Mn	3.235	----	2.59	5.59	3.06	4.83
26	Fe	3.689	----	3.20	5.81	5.91	5.95
27	Co	3.998	----	7.16	6.14	6.42	5.39
28	Ni	4.402	----	----	6.41	6.73	7.06
29	Cu	4.719	4.43	3.07	6.41	6.63	5.95
30	Zn	5.259	5.49	3.95	5.92	4.88	4.27
31	Ga	5.956	6.55	6.20	6.80	5.71	4.83
32	Ge	5.787	7.57	10.84	7.90	7.75	6.51
33	As	7.434	8.52	11.79	8.79	9.48	7.62
34	Se	9.234	9.55	8.86	10.44	13.26	6.51
35	Br	12.470	10.43	11.66	11.88	17.44	----
36	Kr	15.457	----	----	13.87	16.83	----
37	Rb	0.953	0.55	-2.79	1.67	-4.38	0.36
38	Sr	1.801	1.49	-0.40	2.22	-3.06	0.92
39	Y	2.183	2.82	----	2.88	-0.30	----
40	Zr	2.540	4.01	----	3.49	0.81	4.27
41	Nb	2.652	----	----	3.54	3.87	4.83
42	Mo	3.079	----	----	3.93	9.28	5.39
43	Te	3.735	----	----	4.26	6.63	----
44	Ru	3.748	----	----	4.59	9.62	5.95
45	Rh	4.108	----	----	4.76	10.51	6.51
46	Pd	24.378	----	----	4.21	9.69	7.06
47	Ag	4.855	4.11	3.07	4.59	6.93	5.39
48	Cd	5.244	4.84	3.34	4.81	4.48	4.83
49	In	4.435	5.54	4.50	4.98	5.40	----
50	Sn	5.920	6.19	10.43	6.25	7.24	5.39

T A B L A 3-21 (Continuación)

Z	Elemento	X_{Oxy}	SR	$X_{\text{M-H}}$	$X_{\text{A-R}}$	X_{p}	X_{d}
51	Sb	7.073	6.94	11.00	6.74	8.16	5.39
52	Te	7.757	7.65	7.95	7.85	8.67	6.51
53	I	10.660	8.31	10.98	8.95	14.38	-----
54	Xe	12.780	-----	-----	10.00	13.77	-----
55	Cs	1.004	0.49	-----	1.50	-4.69	-0.19
56	Ba	1.700	1.34	-----	2.11	-3.67	0.92
57	La	2.539	3.16	-----	2.71	-1.53	3.15
58	Ce	2.759	-----	-----	2.71	-1.32	1.48
59	Pr	2.054	-----	-----	2.66	-1.22	1.48
60	Nd	2.546	-----	-----	2.66	-1.12	3.15
61	Pm	2.652	-----	-----	2.66	-----	-----
62	Sm	2.331	-----	-----	2.66	-0.81	3.15
63	Eu	2.435	-----	-----	2.33	-----	-----
64	Gd	2.799	-----	-----	2.88	-0.51	-----
65	Tb	2.634	-----	-----	2.82	-----	-----
66	Dy	2.724	-----	-----	2.82	-0.30	-----
67	Ho	2.829	-----	-----	2.82	-0.20	-----
68	Er	2.925	-----	-----	2.88	-0.10	-----
69	Tm	3.034	-----	-----	2.88	0.00	-----
70	Yb	3.126	-----	-----	2.60	-----	-----
71	Lu	3.650	-----	-----	3.05	0.20	-----
72	Hf	4.209	-----	-----	3.54	0.51	3.71
73	Ta	4.771	-----	-----	4.09	2.55	5.39
74	W	5.324	-----	-----	4.48	11.32	5.95
75	Re	5.898	-----	-----	4.81	6.83	7.62
76	Os	6.441	-----	-----	5.15	9.69	6.51
77	Ir	7.074	-----	-----	5.31	9.69	6.51
78	Pt	7.272	-----	-----	4.70	10.51	8.18
79	Au	7.763	5.59	-----	4.60	13.16	6.51
80	Hg	8.777	5.73	5.93	4.70	7.65	5.95
81	Tl	7.043	5.97	7.02	4.70	3.78	4.27
82	Pb	8.395	6.13	-----	5.31	11.02	4.83
83	Bi	7.954	6.35	-----	5.97	7.86	5.39
84	Po	9.681	-----	-----	6.47	7.65	-----
85	At	11.550	-----	-----	7.24	9.69	-----
86	Rn	13.530	-----	-----	-----	-----	-----

en la Tabla 3-21, de ninguna manera representa que la electronegatividad del orbital máximo de valencia, X_{omv} , (obtenida por una correlación con otra escala) que está definida como "la capacidad de atraer electrones ...etc.." se convierta en estos casos en una repulsión; antes bien, es el resultado nuevamente de considerar una correlación funcional tan simple como lo es la correlación lineal, lo cual podría ser "solucionado" por una simple normalización de las escalas, procedimiento que no se ha empleado por requerirse un análisis matemático más detallado.

Pese a las observaciones hechas en el párrafo anterior, nótese que los valores de X_{omv} y aquellos que se obtienen por medio de los valores de SR son los que presentan una mayor concordancia, lo que puede ser significativo ya que la SR es también una medida de la distribución de la carga a través de una densidad electrónica (relacionada a la densidad electrónica de los gases inertes) con un planteamiento en cierto modo similar al de un Campo Eléctrico creado en un átomo.

Obviamente, existen una gran cantidad de relaciones que habría que ajustar a la escala que se propone, como también una gran posibilidad de que bajo este nuevo enfoque del concepto de la electronegatividad surjan otras relaciones y criterios que permitan una mayor comprensión de los fenómenos fisicoquímicos. Sin embargo, debido a que el objetivo del presente tema de tesis fue el de hacer una contribución al análisis crítico del concepto de la electronegatividad, consideramos que tratar de profundizar sobre los puntos expuestos en los párrafos anteriores, es motivo de otros estudios más especializados y minuciosos, lo cual

escapa a nuestras posibilidades actuales de tiempo y espacio.

IV.- CONCLUSIONES

En base a lo presentado en los Capítulos anteriores, únicamente nos resta realizar un balance final, que nos permita obtener los elementos de juicio necesarios para responder a la distinta pregunta que tanto en la introducción como en las primeras páginas del Capítulo III se formuló y que es la siguiente:

¿En qué medida la modificación de uno o varios conceptos proporcionan una herramienta de evolución para la ciencia?

Por consiguiente, al realizar dicho balance final, es preciso mencionar las siguientes CONCLUSIONES:

1. El concepto de electronegatividad surgió ante la necesidad de estimar valores de ciertas propiedades físico-químicas que no se conocían o bien que existían dificultades serias para obtenerlas experimentalmente, o por otra parte, que si era posible predecirlas teóricamente, los cálculos que se debían de realizar eran demasiado complicados (sobre todo si se consideraban cálculos mecánico-cuánticos), y por consiguiente, se trataron de encontrar correlaciones entre dichas propiedades y el concepto ideado que permitieron -por extrapolación o interpolación- obtener los valores desconocidos con cierto margen de error, eliminando así a las dificultades mencionadas.

2. La formulación del concepto de electronegatividad se realizó en una forma demasiado amplia, con la única limitación de que es una propiedad de un átomo "en una molécula", asimismo fue hecho en ausencia total de un fundamento mecánico-cuántico (aún cuando posteriormente se intentó justificarlo en este aspecto), y sin ningún contenido físico-químico explícito.
3. Los valores de electronegatividad asignados por Pauling a cada uno de los elementos son completamente arbitrarios, además de que el rango de su escala, de 0.7 a 4.0, estuvo limitado por la forma de la ecuación que propuso para su evaluación. Este último aspecto podría considerarse como una ventaja o desventaja según el punto de vista que se adopte. En el primer caso se consideraría como una ventaja debido a que la diferencia en el carácter "electronegativo" de elementos, con comportamiento químico o reactividad química en cierto modo similar, es muy pequeña o en algunos casos nula, y además que la dispersión observada entre los diferentes valores de la escala no es muy apreciable, mas sin embargo hacemos hincapié en que esta ventaja en última instancia es una consecuencia de la forma de la ecuación establecida por Pauling. En relación al caso de la desventaja puede presentarse a aquella que se deriva del empleo de un rango de valores pequeño que no permite apreciar con mayor claridad las posibles diferencias que existan entre elementos

a los que se les han asignado valores de electronegatividad iguales o similares.

4. Las otras escalas que se obtuvieron por métodos "diferentes" al de Pauling, incurrían de alguna manera en los aspectos señalados por los puntos 2 y 3, ya que como lo mencionamos en el capítulo III, todas tienden a ajustarse en última instancia a la escala de Pauling, a excepción hecha de la de Sanderson y la de Esparza-Armas.
5. El éxito del concepto en cuestión, en la estimación de ciertas propiedades físico-químicas y en la aplicación del mismo dentro de otros conceptos que están relacionados principalmente a la distribución de la carga electrónica, tanto en átomos aislados como en los compuestos que forman, mediante el análisis de las características inherentes a la energía de la(s) molécula(s) formada(s), podemos afirmar que se debe a que, tanto las propiedades o características mencionadas de los átomos y de las moléculas como la electronegatividad, siguen en general, una misma secuencia de variación que en cierta medida representan a la Ley Periódica de Mendeleev. Por consiguiente, dicha electronegatividad ha servido como nudo de enlace entre las consideraciones teóricas y las experimentales a través del empleo de relaciones empíricas o semi-empíricas, no obstante que en algunas ocasiones su campo de aplicación está restringido.
6. Este último aspecto del punto 5, puede atribuirse a tres

factores principales: a) las deficiencias que acarrea el establecimiento de relaciones empíricas demasiado simplistas, que son producto de un análisis funcional limitado tanto por la carencia de datos experimentales más adecuados como por la cantidad restringida de los mismos; b) el que no se empleen procedimientos matemáticos más elaborados con el auxilio del Análisis Numérico, ya que como se ha mostrado en el capítulo III, inciso B), la mayoría de los métodos para evaluar a la electronegatividad, o para relacionarla a otras propiedades una correlación lineal simple, lo cual en ciertos casos puede ser poco adecuado. No obstante se reconoce que para llevar a cabo un análisis funcional más completo se presentan limitaciones serias en las que el factor tiempo tiene una influencia preponderante; y c) la falta de un contenido conceptual físico-químico definido de la propia electronegatividad.

7. Aquellos caminos en los que el concepto no ha alcanzado el éxito deseado y los ataques que se le han formulado, han contribuido decisivamente a un proceso de cuestionamiento crítico, el cual indudablemente se ha empezado a transformar en un proceso de evolución de la electronegatividad, sobre todo porque, en nuestra opinión, se ha planteado con argumentos de peso la necesidad de una redefinición de la misma, capaz de no invalidar los logros obtenidos desde su formulación hasta la fecha y que prin-

principalmente amplíe su aplicabilidad tanto en los campos donde no se han obtenido resultados favorables, como en otros más.

- B. La alternativa presentada en el capítulo III, inciso E), para dar a la electronegatividad un contenido conceptual más definido y de carácter físico-químico, no es únicamente una posibilidad para que el concepto en cuestión continúe dentro de un proceso evolutivo, sino además una oportunidad para que se logre perfeccionar a una de las herramientas más empleada dentro de una de las Ciencias como lo es la Química.
9. La nueva escala que se propone como representante de la alternativa mencionada, puede tener -al igual que la de Pauling- sus ventajas o desventajas. Consideramos que la ventaja principal que ofrece esta alternativa se debe a que su rango de valores no es tan cerrado, de 0.508 hasta 45.957, lo cual posiblemente permitirá en lo futuro detectar diferencias más pronunciadas del carácter "electronegativo" entre elementos que de acuerdo a la escala de Pauling adquieren valores iguales o muy semejantes. Por otra parte, la única desventaja que por el momento nos parece significativa hasta cierto punto, lo constituye el hecho de que habrá reticencias por parte de aquellos investigadores que se han acostumbrado a manejar los valores de la escala de Pauling o cualquiera de las otras escalas que se ajustaron a esta última. En reali-

dad, pese a que inicialmente las desventajas rehasen a las ventajas mencionadas, confiamos que en lo futuro esta circunstancia adversa puede ser superada.

17. Tal como se mencionó en el capítulo anterior, la alternativa que proponemos no está del todo agotada, sino que hay todavía bastante por investigar acerca de su funcionalidad, por lo que es nuestro deseo que en cualquier análisis que, bajo este y otros aspectos, se realice en torno a la electronegatividad podamos continuar contribuyendo, aún cuando sea en forma por demás modesta, al proceso evolutivo de la química, en aras de una mayor comprensión entre el mundo de la realidad y el mundo de nuestras percepciones.

Finalmente, queremos hacer hincapié en que deseamos colaborar con todas aquellas personas que se interesen en continuar con el trabajo que, a través del presente tema de tesis, hemos iniciado, para lo cual de antemano ponemos a la disposición de las mismas la bibliografía de que disponemos. Por otra parte, estamos en la mejor disposición de recibir todas aquellas críticas que sobre nuestro trabajo se realicen, ya que esta sería la única forma capaz de mantenernos hasta qué grado hemos logrado contribuir al análisis crítico del concepto de la electronegatividad, el cual, junto con todos aquellos conceptos que han surgido dentro de las ciencias experimentales, nos presenta una evidencia más de la naturaleza dialéctica de la materia.

V.- BIBLIOGRAFIA

- 1.- Wartofsky, Marx M. - *Intr. a la Fil. de la Ciencia* -Alianza Editorial- Madrid, 1973
- 2.- Berzelius, J. - *J.Phys.Chim.*, 73, 253 (1811)
- 3.- Frankland, E. - *Phil.Trans.Roy.Soc.London* 142, 417 (1852)
- 4.- Kekulé, F.A. - *Ann.Chem.* 104, 129 (1857); *Ibid.* 106, 219 (1858)
- 5.- Kolbe, A.W.H. - *Ann.Chem.* 101, 257 (1857)
- 6.- Couper, A.S. - *Compt.rend.* 46, 1157 (1858); *Ann.Chim.phys.* 53, 469 (1858)
- 7.- Butlerov, A.M. - *Z.Chem.Pharm.* 4, 549 (1861)
- 8.- Van't Hoff, J.H. - *Arch.neerland.Sci.* 9, 445 (1874)
- 9.- Le Bell, J.A. - *Bull.Soc.Chim. France* 22, 337 (1874)
- 10.- Werner, A. - *Z.anorg.Chem.* 3, 267 (1893)
- 11.- Lewis, G.N. - "The Atom and the Molecule", *J.A.C.S.* 38, 762 (1916)
- 12.- Langmuir, I. - *J.A.C.S.* 41, 868, 1543 (1919)
- 13.- Kossel, W. - *Z.Physik* 1, 395 (1920)
- 14.- Heisenberg, W. - *Z.Physik* 39, 499 (1926)
- 15.- Pauling, L. - "The Nature of Chemical Bond". Cornell University Press, Ithaca, New York, 3rd ed. (1960)
- 16.- Sidgwick, H.V. - *Some Physl.Props.of the Cov.link in Chem.* Cornell Univ. Press, 1933, pag. 42 y las sigs.
- 17.- London, F. - *Naturwissenschaften* 17, 525 (1929)
- 18.- Pauling, L. - *J.A.C.S.* 53, 1367 (1931); 54, 988 (1932)
- 19.- Born, M. & Oppenheimer, J.R. - *Ann.Physik* 84, 457 (1927)
- 20.- Pauling, L. - *Chem. Revs.* 5, 173 (1928)
- 21.- Finkelstein, B.N. & Horowitz, G.E. - *Z.Physik* 48, 118 (1928)
- 22.- Dickinson, B.N. - *J.Chem.Phys.* 1, 317 (1933)
- 23.- Burrau, O. - *Kgl.Danske Videnskab, Selskab.* 7, 1 (1927)
- 24.- Condon, E.U. - *Proc.Nat.Acad.Sci. U.S.* 13, 466 (1927)
- 25.- Hettler, W. & London, F. - *Z.Physik* 44, 455 (1927)
- 26.- Wang, S.C. - *Phys.Rev.* 31, 579 (1928)
- 27.- Weinbaum, S. - *J.Chem.Phys.* 1, 593 (1933)
- 28.- Coulson, C.A. - "Valence", 1st ed., Oxford Univ.Press, London (1952), 2nd ed. (1961)
- 29.- James, H.M. & Coolidge, A.S. - *J.Chem.Phys.* 1, 825 (1933)
- 30.- Coulson, C.A. - *Proc.Camb.Phil.Soc.* 34, 264 (1938)
- 31.- Cotton, F.A. & Wilkinson, G. - "Advanced Inorg.Chem.", 2nd ed. Wiley, N.Y. 1966

- 32.- Huheey, J.E. - "Inorganic Chemistry" Harper & Row Pubs. N.Y. 1972
- 33.- Pauling, L. & Yost, D.M.- Proc.Nat.Acad.Sci U.S. 18, 414 (1932)
- 34.- Pauling, L. - J.A.C.S. 54, 3579 (1932)
- 35.- Malone, J.G. - J.Chem.Phys. 1, 197 (1933)
- 36.- Mulliken, R. - J.Chem.Phys. 2, 782 (1934)
- 37.- Pauling, L. & Sherman, J. - J.A.C.S. 59, 1450 (1937)
- 38.- Schomaker, V. & Stevenson, D. - J.A.C.S. 63, 37 (1941)
- 39.- Gordy, W. - J.Chem.Phys. 14, 305 (1946)
- 40.- a) Pauling, L. - "The Nature of Chemical Bond".Cornell Univ.Press
Ithaca, N.Y. 1st Ed. 1939
b) Pauling, L. - Iden 2nd Ed. 1940
- 41.- Haissinsky, M. - J.Phys.Radium 7, 7 (1946)
- 42.- Huggins, M.L. - J.A.C.S. 75, 4123 (1953)
- 43.- Slutsky, L. & Bauer, S.H.- J.A.C.S. 76, 270 (1954)
- 44.- Huggins, M.L. - J.A.C.S. 75, 4126 (1953)
- 46.- Mulliken, R.S. - J.Chem.Phys. 3, 573 (1935)
- 47.- Warhust, E. - Proc.Roy. Soc. (London) A207, 32 (1951)
- 48.- Cottrell, T.L. & Sutton, L.E.-Proc.Roy.Soc.(London) A207, 49 (1951)
- 49.- Hurley, A.C. - Proc.Roy.Soc.(London) A218, 333 (1953)
- 50.- Lennard-Jones, Sir John, & Pople, J.A. - Proc.Roy.Soc.(London)
A210, 190 (1951) .
- 51.- Pritchard, H & Skinner, H. - Chem.Rev., 55, 745 (1955)
- 52.- Alfred, A. L. - J. Inorg.Nucl.Chem. 17, 215 (1961)
- 53.- Adkins, H. - J.Chem.Educ. 9, 1865 (1932)
- 54.- Kharash, M.S., Refnuth, O. & Mayo, F.R. - J.Chem.Educ. 11, 82(1934)
- 55.- Kharash, M.S. & Marker, R - J.A.C.S - 48, 3130 (1926)
- 56.- Brown, H.C. - J.A.C.S. 61, 1483 (1939)
- 57.- Pritchard, H.O. - Chem.Revs. 52, 529 (1953)
- 58.- Brown, R.F. - J.A.C.S. 83, 36 (1961)
- 59.- Constantinides, E. - Proc.Chem.Soc. 290, 1964
- 60.- Satsanov S.S. - Russ.Chem.Rev. 37(5), 332, (1968)
- 61.- Daudel, P. & Daudel R. - J.Phys.Radium 7, 12 (1946)
- 62.- Bellugue, J. & Daudel R. - Rev.Sci. 84, 541 (1946)
- 63.- Finemann, M. - J.Phys.Chem. 62,947 (1958)
- 64.- Finemann, M. & Daignault, R. - J.Inorg.Nucl.Chem. 10, 205 (1959)
- 65.- Dobrotin, R.B. - Symposium, "Khimiya Redkikh Elementov" [The Chemistry of rare elements), Izd.Leningrad.Gos.Univ., 1964

- 66.- Dobrotin, R.B. - Symposium, "Khimiya Tverdogo Tela" (The Chemistry of The Solid State), Izd.Leningrad.Gos.Univ., 1965
- 67.- Batsanov, S.S. - Zhur.Fiz.Khim., 40,2479 (1966) (Russ.J.Phys.Chem. 1331 (1966))
- 68.- Batsanov, S.S. - "Elektrootrit satel'nost' Elementov i Khimicheskaya Suyaz" (Electronegativities of the elements and the - Chemical Bond), Izd.Sibir.Otd.Akad.Nank. SSSR. Novosibirsk, 1962
- 69.- Wells, P.R. - Progr.Phys.Org.Chem. 6, 111(1968)
- 70.- Yingst, A. - Chem.Commun., 480,1965
- 71.- McDaniel, D.H. & Yingst, A. - J.A.C.S., 86, 1334(1964)
- 72.- Mulliken, R. - J.Chim.Phys., 46, 497(1949)
- 73.- Moffit, W. - Proc.Roy.Soc., A202, 548(1950)
- 74.- Skinner, H.A. & Pritchard, H.O. - Trans Faraday Soc. 49, 1254(1953)
- 75.- Skinner, H. & Sumner, F. - J.Inorg.Nucl.Chem. 4, 245(1957)
- 76.- Pilcher, G. & Skinner, H. - J.Inorg.Nucl.Chem. 24, 937(1962)
- 77.- Iczkowski, R. & Margrave J. - J.A.C.S., 83, 3547(1961)
- 78.- Klopman, G. - J.A.C.S., 86, 1463(1964)
- 79.- Hinze, J. & Jaffé, H. - J.A.C.S. 84, 540(1962)
- 80.- Hinze, J.; Whitehead, M. & Jaffé, H. - J.A.C.S. 85, 148,(1963)
- 81.- Hinze, J. & Jaffé, H. - Canadian Jov. of Chem. 41, 1315(1963)
- 82.- Hinze, J. & Jaffé, H. - J.Phys.Chem. 67, 1501(1963)
- 83.- Nekrasov, B.V. - Zhur.Obshch.Khim. 16, 1797(1946)
- 84.- Povarennykh, A.S. - Zap.Min.Obrazovaniya, 84,469(1955)
- 85.- Chang, K.Y. - Acta Chim.Sinica 30, 500 (1964)
- 86.- Whitehead, M.A. & Jaffé, H. - Theoret.Chim.Acta 1, 209 (1963)
- 87.- Huheey, J.E. - J.Phys.Chem. 69, 3284 (1965)
- 88.- Iczkowski, R.P. - J.A.C.S. 86, 2329 (1964)
- 89.- Pritchard, H.P. - J.A.C.S. 85, 1876 (1963)
- 90.- Szigeti, B. - Trans.Faraday Soc. 45, 155 (1949)
- 91.- Jones, G.; Martin, D.; Namer, P. & Perry, C.-Proc.Roy.Soc. 261, 10 (1961)
- 92.- Clifford, A.F. - J.Phys.Chem. 53, 1227 (1959)
- 93.- Pritchard, H.O. - J.A.C.S. 85, 1876 (1963)
- 94.- Huheey, J.E. - J.Phys.Chem. 70, 7,2086 (1966)
- 95.- Whitehead, M.A.; Baird, N.C. & Kaplansky, M.-Theoret.Chim.Acta 3, 135 (1965)
- 96.- Bakulina, I.N. & Ionov, N.I. - Zhur.Fiz.Khim. 39, 157 (1965)
- (Russ.J.Phys.Chem. 78, (1965))

- 97.- Jortner, J. & Sukołov, U. - Nature 190, 1003 (1961)
- 98.- Batsanov, S.S. & Mikhailov, V.A. - Zhur.Strukt.Khim. 1, 140 (1960)
- 99.- Neiding, A.V. - Uspekhi Khim. 32, 501 (1963)
- 100.- Rundle, R. - J.A.C.S. 85, 113 (1963)
- 101.- Pauling, L. & Huggins, M.L. - Z.Krist. 87, 205 (1934)
- 102.- Hanic, F. - Chem.Zvesti 10, 268 (1956)
- 103.- Akishin, P.A. & Spiridonov, V.P. - Kristallografiya 2, 475 (1957)
- 104.- Zvonkova, Z.A. - Kristallografiya 4, 668 (1959)
- 105.- Wilmshurst, J. - J.Chem.Phys. 33, 813 (1960)
- 106.- Polansky, O. & Oeflinger, G. - Theor.Chim.Acta 1, 308 (1963)
- 107.- Burawoy, A. - Trans.Faraday Soc. 39, 79 (1943)
- 108.- Skinner, H.A. & Sutton, L.E. - Trans.Faraday Soc. 40, 164 (1944)
- 109.- Wells, A.F. - J.Chem.Soc. 55 (1949)
- 110.- Gordy, W.; Smith, W.V. & Tranbarulo, R.F. - Microwave Spectroscopy
John Wiley & Sons, Inc., New York (1953)
- 111.- Gordy, W. - J.Chem.Phys. 15, 81 (1947)
- 112.- Liu, Tsun-Hsie - J.Chinese Chem.Soc. 10, 167, 169 (1943)
- 113.- Gordy, W. - Phys.Rev. 69, 604 (1946)
- 114.- Pauling, L. & Sherman, J. - Z.Krist. 81, 1 (1932)
- 115.- Slater, J.C. - Phys.Rev. 35, 57 (1930)
- 116.- Cottrill, T.L. & Sutton, L.E. - Proc.Roy.Soc.(London) A207, 49 (1951)
- 117.- Williams, R.J. - J.Phys.Chem. 60, 1016 (1956)
- 118.- Allred, A. & Rochow, E. - J.Inorg.Nucl.Chem. 5, 264 (1958)
- 119.- Allred, A. & Rochow, E. - J.Inorg.Nucl.Chem. 5, 269 (1958)
- 120.- Allred, A. & Hensley, A. - J.Inorg.Nucl.Chem. 17, 43 (1961)
- 121.- Yan, H.C. - Acta Chim.Sinica 31, 536 (1965)
- 122.- Allred, A.L. - J.Inorg.Nucl.Chem. 17, 215 (1961)
- 123.- Batsanov, S.S. & Zvyagina, R.A. - "Integraly Perekrvaniya i Problema Effektivnykh Zaryadov" (Overlap Integrals and the Problem of Effective Charge), Izd.Nauka, Novosibirsk, 1966
- 124.- Batsanov, S.S. - Zhur.Strukt.Khim. 5, 293 (1964)
- 125.- Batsanov, S.S. - Izv.Sibir.Otd.Akad.Nauk.SSR, 1960, No.1 p-68
- 126.- Wilmshurst, J. - J.Chem.Phys. 27, 1129 (1957)
- 127.- Little, E.J. & Jones, M.M. - J.Chem.Educ. 37, 231 (1960)
- 128.- Sanderson, R. - Science 114, 670 (1951)
- 129.- Sanderson, R. - J.A.C.S. 74, 272 (1952)
- 130.- Sanderson, R. - J.A.C.S. 74, 4792 (1952)

- 131.- Sanderson, R. - J.Chem.Educ. 29, 539 (1952)
- 132.- Sanderson, R. - J.Chem.Educ. 31, 2 (1954)
- 133.- Sanderson, R. - J.Chem.Educ. 31, 238 (1954)
- 134.- Sanderson, R. - J.Chem.Phys. 23, 2467 (1955)
- 135.- Sanderson, R. - J.Chem.Educ. 33, 443 (1956)
- 136.- Sanderson, R. - J.Inorg.Nucl.Chem. 7, 157 (1958)
- 137.- Sanderson, R. - "Chemical Periodicity" Reinhold, Publishing Co.,
N.Y. (1960)
- 138.- Sanderson, R. - J.Inorg.Nucl.Chem. 27, 989 (1965)
- 139.- Sanderson, R. - J.Inorg.Nucl.Chem. 28, 1553 (1966)
- 140.- Sanderson, R. - J.Inorg.Nucl.Chem. 30, 375 (1968)
- 141.- Wells, A.F. - Structural Inorganic Chemistry, 2nd ed.London,
Oxford Univ.Press (1950)
- 142.- Syrkin, Y.K. & Dyatkina, M.E.-Structure of Molecules and the Che-
mical Bond, London, Butterworths Scientific Pub.1950
- 143.- Pauling, L. - General Chemistry. San Francisco - Freeman 145
(1948)
- 144.- Pauling, L. - J.A.C.S. 69, 542 (1947)
- 145.- Badger, R.M. - J.Chem.Phys. 2, 128 (1934)
- 146.- Badger, R.M. - J.Chem.Phys. 3, 710 (1935)
- 147.- Townes, C.H. & Dailey, B.P. - J.Chem.Phys. 17, 782 (1949)
- 148.- Gordy, W. - J.Chem.Phys. 19, 792 (1951)
- 149.- Hass, M. - J.Phys. and Chem.Solids, 24, 1159 (1963)
- 150.- Livingston, R. - J.Phys.Chem. 57, 496 (1953)
- 151.- Dailey, B.P. - J.Phys.Chem. 57, 490 (1953)
- 152.- Gutowsky, H.S. & Hoffman, C.J. - J.Chem.Phys. 19, 1259 (1951)
- 153.- Gutowsky, H.S.; McCall, D.W.; McBarvey, B.R. & Meyer, L.H. -
J.A.C.S. 74, 4809 (1952)
- 154.- Meyer, L.H. & Gutowsky, H.S. - J.Phys.Chem. 57, 481 (1953)
- 155.- Meyer, L.H.; Saika, A. & Gutowsky, H.S.- J.A.C.S.75, 4567 (1953)
- 156.- Saika, A. & Slichter, C.P. - J.Chem.Phys. 22, 26 (1954)
- 157.- Shoolery, J.N. - J.Chem.Phys. 21, 1899 (1953)
- 158.- Bell, J.V.; Heisler, J.; Tannenbaum, H & Goldenson, J.- J.A.C.S.
76, 5185 (1954)
- 159.- Kagarise, R.E. - J.A.C.S., 77,1377 (1955)
- 160.- Margoshes, M.; Filtwalk, F.; Fassel, V.A. & Rundle, R.E.- J.Chem.
Phys. 22, 381 (1954)
- 161.- Walsh, A.D. - Trans. Faraday Soc. 42, 561 (1946)

- 162.- Hartwell, E.T. ; Richards, R.E. & Thompson, H.W.-J.Chem.Soc.
1436 (1948)
- 163.- Lagowski, J.J. - Quart.Rev. [London] 13, 233 (1959)
- 164.- Wilmshurst, J.K. - J.Chem.Phys. 26, 426 (1957)
- 165.- Axe, J. & Pettit, G. - J.Phys. and Chem. Solids 27, 621 (1966)
- 166.- Wilmshurst, J.K. - Can.J.Chem. 35, 937 (1957)
- 167.- Wilmshurst, J.K. - J.Chem.Phys. 28, 733 (1957)
- 168.- Walsh, A.D. - Proc.Roy.Soc. [London] A207, 13 (1951)
- 169.- Jones, R.G. & Orville-Thomas, W.J.-Spectrochimica Acta 20,291(1964)
- 170.- Gordy, W. & Orville-Thomas, W.J.-J.Chem.Phys. 24, 439 (1956)
- 171.- Somayajulu, G.R. - J.Chem.Phys. 28, 814 (1958)
- 172.- Carrington, A. & Jorgensen, C. - Mol.Phys. 4, 395 (1961)
- 173.- Jorgensen, C. - Mol.Phys. 6, 43 (1963)
- 174.- Ryan, J. & Jorgensen, C. - Mol.Phys. 7, 17 (1963-64)
- 175.- Dailey, B. & Shoolery, J. - J.A.C.S. 77, 3977 (1955)
- 176.- Cavanaugh, J. & Dailey, B.- J.Chem.Phys. 34, 1099 (1961)
- 177.- Allred, A.L. & Rochow, E.G. - J.A.C.S. 79, 5361 (1957)
- 178.- Allred, A.L. & Rochow, E.G. -J.Inorg.Nucl.Chem. 5, 269 (1958)
- 179.- Hammond, P. - J.Chem.Soc. 1370 (1962)
- 180.- McCoy, C. & Allred, A. - J.Inorg.Nucl.Chem. 25, 1219 (1963)
- 181.- Heel, H. & Zell, W. - Z.Elektrochem. 64, 962 (1960)
- 182.- Zell, W. & Buchert, H. - Z.Phys.Chem.(Frankfort) 38, 47 (1963)
- 183.- Thompson, R. & Davis, J. - Inorg.Chem. 4, 1464 (1965)
- 184.- Muller, N. & Pritchard, D. - J.Chem.Phys. 31, 1471 (1959)
- 185.- Allred, A.L. & Hensley, A.L.-J.Inorg.Nucl.Chem. 17, 43 (1961)
- 186.- Coulson, C.A. - Trans.Faraday Soc. 38, 433 (1932)
- 187.- Coulson, C.A. - Proc.Roy.Soc.(London) A207, 63 (1951)
- 188.- Pople, J.A. - Proc.Roy.Soc. (London) A202, 323 (1950)
- 189.- Hoffitt, W. - Proc.Roy.Soc. (London) A207, 74 (1951)
- 190.- Malone, H.G. & Ferguson, A.L. - J.Chem.Phys. 2, 99 (1934)
- 191.- Reerick, A.M. -"Electronic Interpretations of Organic Chemistry"
(Translated into Russian) Inostr.Lit.,Moscow 1950,p-41
- 192.- Sun, Cheng E. - J.Chinese Chem.Soc. 10, 77 (1943)
- 193.- Li, Shih-Tsin - J.Chinese Chem.Soc. 10, 167 (1943)
- 194.- Bobasinskaja, C.S. & Kocheskhov, K.A.-J.Gen.Chem.(USSR) 8,1850
(1938)
- 195.- Kherasch, M.S. & Flenner, A.L. - J.A.C.S. 54, 674 (1932)

- 196.- Kharasch, M.S.; Legault, R.R. & Sprouls, W.R. - J.Org.Chem. 3, 409 (1938)
- 197.- Kharasch, M.S. & Marker, R. - J.A.C.S. 48, 3130 (1926)
- 198.- Kharasch, M.S.; Pines, H. & Levine, J.H.-J.Org.Chem. 3, 347 (1938)
- 199.- Kharasch, M.S. & Swartz, S. - J.Org.Chem. 3, 405 (1938)
- 200.- Nesmeyanov, A.M. & Kocheshkov, K.A.-Uchenye Zapiski (Miss.Ber. Moskau Staats-Univ.) 3, 283 (1934)
- 201.- Whitmore, F.C. & Berstein, H.I. - J.A.C.S. 60, 2626 (1938)
- 202.- Whitmore, F.C. & Sommer, L.H. - J.A.C.S. 68, 481 (1946)
- 203.- Gordy, W. & Orville-Thomas, W.J.-J.Chem.Phys. 24, 439 (1956)
- 204.- Michaelson, H.B. - J.Appl.Phys. 21, 536 (1950)
- 205.- Barinskii, R.L. & Natzhakov, E.G.-Izv.Akad.Nauk SSSR, Serv.Fiz, 24, 407 (1960)
- 206.- Urusov, V.S.-Zhur.Neorg.Khim. 6, 2436 (1961) (Russ.J.Inorg.Chem. 1234 (1961))
- 207.- Batsanov, S.S.-Zhur.Neorg.Khim. 9, 1323 (1964) (Russ.J.Inorg. Chem. 722 (1964))
- 208.- Lakatos, B. - Z.Elektrochem. 61, 944 (1957)
- 209.- Lakatos, B.; Bohus, J. & Medgyesi, G.-ActaChim.Acad.Sci.Hung. 20, 1 (1959)
- 210.- Lakatos, B.; Bohus, J. & Medgyesi, G.-Acta Chim.Acad.Sci.Hung. 21, 293 (1959)
- 211.- Ferreira, R. - Trans. Faraday Soc. 59, 1064 (1963)
- 212.- Baird, N. & Whitehead, M. -Theoret.Chim.Acta 2, 259 (1964)
- 213.- Pearson, R. & Gray, H. - Inorg.Chem. 2, 358 (1962)
- 214.- Batsanov, S.S. & Durakov, V.I.-Zhur.Strukt.Khim. 1, 353 (1960)
- 215.- Durakov, V.I. & Batsanov, S.S.-Zhur.Strukt.Khim. 2, 456 (1961)
- 216.- Lakatos, B. - Acta Phys.et Chem.Szeged 6, 47 (1960)
- 217.- Mikhallov, B.M.-Izv.Akad.Nauk SSSR, Otd.Khim.Nauk 1379 (1960)
- 218.- Mikhallov, B.M.- Dokl.Akad.Nauk SSSR 162, 1097 (1965)
- 219.- Gilson, D. - J.Chem.Phys. 43, 312 (1965)
- 220.- Ferreira, R. - Trans.Faraday Soc. 59, 1075 (1963)
- 221.- Ferreira, R.- J.Phys.Chem. 68, 2240 (1964)
- 222.- Hofer, O. & Ferreira, R. - J.Phys.Chem. 70, 85 (1966)
- 223.- Barinskii, R.I. - Zhur.Strukt.Khim. 1, 200 (1960)
- 224.- Wainshtein, E.E. & Kopelev, Yu.F.-Zhur.Strukt.Khim. 3, 448 (1962)
- 225.- Batsanov, S.S. & Ovsyannikova, I.A.-Dokl.Akad.Nauk SSSR 165, 855 (1965)
- 226.- Batsanov, S.S.-Izv.Sibir.Otd.Akad.Nauk SSSR,No. 8, 110 (1962)

- 227.- Batsanov, S.S. - "Strukturnaya Refraktometriya" (Structural Refractometry), Izd. Moskov. Gos. Univ., Moscow, 1959
- 228.- Gutbier, H. - Z. Naturforsch., 19a, 1154 (1964)
- 229.- Siebert, H. - Z. anorg. Chem. 274, 24, 34 (1953); 275, 225 (1954)
- 230.- Batsanov, S.S.; Kazakov, V.P. & Derbeneva, S.S. - Zhur. Neorg. Khim. 12, 1417 (1967) [Russ. J. Inorg. Chem. 749, (1967)]
- 231.- Lakatos, B. - Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 39, 53 (1963)
- 232.- Zhuze, V.P. (Editor) - "Semiconductors" (Translated into Russian) Inostr. Lit., Moscow, 1960
- 233.- Hannay, N.B. (Editor) - "Semiconductors" (Translated into Russian) Inostr. Lit., Moscow, 1962
- 234.- Goodman, H. - J. Phys. and Chem. Solids 6, 305 (1958)
- 235.- Mooser, E. & Pearson, W. - Acta Cryst. 12, 1015 (1959)
- 236.- Batsanov, S.S. - Zhur. Strukt. Khim. 5, 927 (1964)
- 237.- Hooge, F. - Z. phys. Chem. (Frankfurt) 24, 275 (1960)
- 238.- Povarennykh, A.S. - Symposium, "Elektrootritsatei'nost" (Electronegativity), Novosibirsk, 1965, p-30
- 239.- Ringwood, A. - Geochim. Cosmochim. Acta 7, 189, 242 (1955)
- 240.- Urusov, V.S. - Geokhimiya 668 (1965)
- 241.- Bokif, G.B. & Batsanov, S.S. - Zap. Min. Obrazovaniya 85, 137 (1956)
- 242.- Batsanov, S.S. - Zhur. Fiz. Khim. 41, 2402 (1967) [Russ. J. Phys. Chem. 1290 (1967)]
- 243.- Powell, H. & Lagowski, J. - J. chem. Soc. 1392 (1965)
- 244.- Lodzinska, A. - Roczniki. Chem. 39, 811, 1357 (1965)
- 245.- Nyholm, R. - Proc. Chem. Soc. 263 (1961)
- 246.- Batsanov, S.S. - Zhur. Neorg. Khim. 4, 1715 (1959) [Russ. J. Inorg. Chem. 773, (1959)]
- 247.- Bokif, G.B. & Batsanov, S.S. - Dokl. Akad. Nauk SSSR 95, 1205 (1954)
- 248.- Bokif, G.B. & Batsanov, S.S. - Zhur. Strukt. Khim. 4, 80 (1963)
- 249.- Batsanov, S.S. & Dulepov, E.V. - Fiz. Tverd. Tela 7 1239 (1965)
- 250.- Urusov, V.S. - Dokl. Akad. Nauk, SSSR 166, 660 (1966)
- 251.- Nefedov, V.I. - Zhur. Strukt. Khim. 7, 549 (1966)
- 252.- Nefedov, H. - Phys. Stat. Sol. 2, 904 (1962)
- 253.- Suchel, J. - "Chemical Physics of Semiconductors" London, 1965
- 254.- Cochran, W. - Nature 191, 60 (1961)
- 255.- Pauling, L. - J. Chem. Soc. 1461 (1948)
- 256.- Pauling, L. - J. Phys. Chem. 56, 361 (1952)
- 257.- Malenkov, G.G. - Zhur. Strukt. Khim. 4, 102 (1963)
- 258.- Drakin, S.I. - Zhur. Strukt. Khim. 4, 514 (1963)

- 259.- Batsanov, S.S. & Ovsyannikova, I.A.-Simposium, "Trudy III Soveshchaniya po Probleмам Khimicheskoi Svyazi v Poluprovodnikakh"(Proceedings of the Third Conference on - the Problems of the Chemical Bond in Semiconductors), Minsk, 1965
- 260.- Esin, O.A.-Izv.Vys.Ucheb.Zaved, Chernaya Met., No.8, 5 (1960)
- 261.- Rakhimbaev, Sh.M.-Zhur.Fiz.Khim. 39, 352 (1965){Russ.J.Phys.Chem. 181 (1965)}
- 262.- Urusov, V.S. - Zhur.Strukt.Khim. 7, 439 (1966)
- 263.- Fajans, K. - J.Phys.Chem. 55, 1107 (1951)
- 264.- Huckel, W. - J.prakt.Chem. 5, 105 (1957)
- 265.- Batsanov, S.S.-Zhur.Fiz.Khim. 34, 937 (1960){Russ.J.Phys.Chem. 444, (1960)}
- 266.- Lakatos, B. - Acta Phys.et Chem.Szeged 6, 47 (1960)
- 267.- Syrkin, Ya.K.-Uspekhi Khim. 31, 397 (1962){Russ.Chem.Rev. 197 (1962)}
- 268.- Batsanov, S.S.-Zhur.Fiz.Khim. 37, 1418 (1963){Russ.J.Phys.Chem. 761 (1963)}
- 269.- Syrkin, Ya.K.- Russ.J.Chem.Rev. 764 (1963)
- 270.- Spiridonov, V.P. & Tatevskii, V.M.-Zhur.Fiz.Khim. 37,(1963){Russ. J.Phys.Chem. 522 (1963)}
- 271.- Spiridonov, V.P. & Tatevskii, V.M.-Zhur.Fiz.Khim. 994 (1963){Russ. J.Phys.Chem. 661 (1963)}
- 272.- Spiridonov, V.P. & Tatevskii, V.M.-Zhur.Fiz.Khim. 1236(1963){Russ. J.Phys.Chem. 848 (1963)}
- 273.- Spiridonov, V.P. & Tatevskii, V.M.-Zhur.Fiz.Khim. 1583(1963){Russ. J.Phys.Chem. 1070 (1963)}
- 274.- Spiridonov, V.P. & Tatevskii, V.M.-Zhur.Fiz.Khim. 1973(1963){Russ. J.Phys.Chem. 1177 (1963)}
- 275.- Bykov, G.V. - Zhur.Fiz.Khim. 39, 1283 (1965) {Russ.J.Phys.Chem. 683 (1965)}
- 276.- Bykov, G.V. - Zhur.Fiz.Khim. 39, 1289 (1965) {Russ.J.Phys.Chem. 688 (1965)}
- 277.- Bykov, G.V. - Russ.J.Phys.Chem. 388 (1967)
- 278.- Spiridonov, V.P. & Tatevskii, V.M.-Russ.J.Phys.Chem. 684 (1965)
- 279.- Spiridonov, V.P. & Tatevskii, V.M.-Russ.J.Phys.Chem. 689 (1965)
- 280.- Batsanov, S.S. - Russ.J.Phys.Chem. 1298 (1967)
- 281.- Izmail'skii, V.A. - "Sbornik Trudov VIII Soveshchaniya po Anilingo

krasochnoi Khimii i Tekhnike, 8-11 Dek., 1947 g. (Transactions of the Eighth Conference on the Chemistry and Technology of Aniline Dyes, 8th-11th Dec., 1947), Izd. Akad. Nauk SSSR, Moscow, 1950, p. 111.

- 282.- Tatevskii, V.M.-Vestnik Moskov.Univ., Ser.Khim., No.1, 11 (1961)
- 283.- Tatevskii, V.M.; Spiridonov, V.P. & Akishin, P.A.-Dokl.Akad.Nauk SSSR 138, 621 (1961)
- 284.- Tatevskii, V.M. & Spiridonov, V.P.-Vestnik Moskov.Univ., Ser.Khim. No.4, 3 (1962)
- 285.- Akishin, P.A. & Spiridonov, V.P.-Kristallografiya 2, 475 (1957)
- 286.- Koryazhkin, V.A. & Tatevskii, V.M.-Vestnik Moskov.Univ., Ser.Khim. No.1, 21 (1962)
- 287.- Esparza F.H., Armas C. - Cálculo de Electronegatividad del Orbital Máximo de Valencia para 86 elementos. Trabajo presentado en el IX Congreso Mexicano de Química Pura y Aplicada., Mayo de 1974.
- 288.- Clementi, E. - J.Chem.Phys. 38, 996 (1963)
- 289.- Clementi, E. - J.Chem.Phys. 38, 1001 (1963)
- 290.- Clementi, E. y Rainondi, D.L.-J.Chem.Phys. 38, 2686 (1963)
- 291.- Clementi, E. et al. - J.Chem.Phys. 47, 1300 (1967)
- 292.- Waber, S.T. & Cromer, D.T.-J.Chem.Phys. 42, 4116 (1965)