

La incomprendida electronegatividad (trilogía).

Parte I. El pensamiento en la electronegatividad cualitativa

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

ABSTRACT (The misunderstood electronegativity –Trilogy. I. Thought in the qualitative electronegativity)

Electronegativity (X) is one of the important basic concepts in chemistry, and it has a centennial history. It represents the enormous experimental and intellectual efforts of many compromised people that derivates in qualitative scales. Presenting the essential aspects of this history allows us to appreciate how the thought around X has evolved, and to recognize that history has a non-linear evolution. It is possible to observe how these sufficiently understood antecedents were used by Linus Pauling as an intellectual foundation to settle his proposal and his ingenious way to fix a quantitative X scale.

KEYWORDS: electronegativity, electroaffinity, history, atomic properties, bonding

¿Es la electronegatividad un artificio teórico arbitrario?
V. P. Spiridonov y V. M. Tatevskii (Jensen, 1996)

Introducción

La electronegatividad (X en este trabajo; X , EN , S , \bullet , χ en otros) ha sido uno de los conceptos más útiles en la química y también uno de sus problemas más difíciles. A tal grado lo ha sido, que algunos científicos han llegado a cuestionar su solidez, validez y hasta su existencia. Se han publicado algunas decenas de escalas de X atómica y ninguna ha logrado obtener un éxito de 100% en cualquier aplicación, por lo que X se puede apreciar, todavía, como un problema-reto. La pregunta planteada arriba representa la inquietud de varios científicos que han trabajado con la X y que se han decepcionado por sus limitados alcances; sin embargo, para intentar contestarla se hace necesario entender los orígenes del concepto conocido como X , así como su desarrollo e implicaciones. De cualquier modo, de antemano se sabe que, como todo en la ciencia, no habrá respuestas verdaderas y únicas. Los autores de esta triada establecimos como foco principal el poder dar una interpretación a lo que se ha hecho en el campo de la X , dándole nuestro particular significado, en el ánimo de entenderla mejor. De allí el nombre de la presente trilogía: *La incomprendida electronegatividad*.

En esta primera parte, *El pensamiento en la electronegati-*

dad cualitativa, se presentan los avances, retrocesos, vueltas en círculos, intentos fallidos y coincidencias que se dieron durante la conceptualización de la X ; son las actividades realizadas —usando habilidades de observación, imaginación, argumentación, intuición, reconocimiento de supuestos, inferencia y deducción, obtención de conclusiones, interpretación de datos, reconocimiento y formación de pautas, establecimiento de analogías, modelación y síntesis— durante el trabajo químico experimental, que deriva en la organización de un método ingeniosamente pensado para obtener la primera propuesta de definición formal, de cuantificación y de aplicación para la X , la de Linus Pauling.

En la segunda parte: *La evolución de la electronegatividad cuantitativa*, se ofrecen, explican y comparan los principales resultados de los trabajos más originales —con las diversas definiciones propuestas— realizados para tratar de mejorar y universalizar la definición y la cuantificación de la X .

Por último, en la tercera parte, *Comprendiendo a la electronegatividad*, se compilan los diferentes trabajos publicados en los siglos pasado y actual que, en conjunto y a nuestro juicio, dan una visión global de lo realizado sobre la X y es posible valorar: la concepción de visiones, el planteamiento de fundamentos, las diferentes definiciones, los métodos propuestos y los altibajos —en el tiempo— en la valoración de los conceptos, así como con cuál(es) escala(s) los autores decidieron comparar su trabajo, por qué y su significado. Esto sirvió de base para encontrar los puntos en los que hay desacuerdos, así como las ideas sobresalientes, que llamamos *pasaporte*, porque nos llevaron a apreciar algunas implicaciones y a considerar al concepto de la X con un criterio diferente a los comúnmente usados en el contexto de la química, permitiéndonos otorgarle un significado particular.

Consideramos que el trabajo es válido porque las preguntas originales siguen siendo vigentes; por ejemplo, Murphy *et al.* (2000) afirman que la X enfrenta el mismo problema desde hace 50 años (ahora 60): *¿puede ser útil y rigurosamente*

* Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Química. Universidad Nacional Autónoma de México. Av. Universidad 3000, 04510 México, DF.

Teléfono: + 52(55) 5622 5243.

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

Fecha de recepción: 8 de febrero de 2010.

Fecha de aceptación: 3 de julio de 2010

definida? o más esencial aún, como lo plantea Mullay (1987): *¿Qué es la electronegatividad?*

Por otro lado, los mismos Murphy *et al.* afirman que los libros de texto hacen creer, cada vez más, que la *X* es menos importante de lo que es realmente y que incluyen las antiguas definiciones de Pauling y Mulliken. Sólo para corroborar esto, tomamos al azar 11 libros introductorios de química, nueve de los cuales tienen por título “Química” (Brescia *et al.*, 1980; Daub y Seese, 1996; Garritz y Chamizo, 1994; Chang, 1992; Choppin, 1990; Gillespie, 1990; Morris, 1992; Mortimer, 1983; Moore *et al.*, 2000; Sienko y Plane, 1982; y Whitten, 1992); encontramos que todos usan la misma definición, la expresada por Linus Pauling hace 70 años: “Es el poder de un átomo, en una molécula, para atraer electrones hacia sí” (1939) sólo que lo hacen cambiando palabras y frases por otras que tienen el mismo sentido: en vez de *poder* utilizan *tendencia, capacidad, habilidad* o *fuerza*, siempre referidas a un átomo; mantienen la frase “atraer electrones” y, para dar la idea de que esta acción se refiere al átomo en una molécula utilizan frases como: *en un átomo enlazado, en un enlace covalente, de un enlace, en una combinación química o en un enlace químico*. Uno de los revisores sugirió añadir como referencia el libro *Estructura Atómica* (Cruz, Chamizo y Garritz, 1986) en el que se encontró un tratamiento más detallado, profundo y amplio sobre la *X*, al presentar y comparar el trabajo de cinco pensadores, así como una sugerencia de uso para algunas de las escalas presentada.

La conveniencia de esta trilogía radica, también, en ofrecer a los pensadores y maestros de la química de la región iberoamericana, la esencia de la información publicada sobre la *X* atómica, para reflexionar sobre ella y rescatarla del reducto en que se encuentra. Así, será más fácil para los maestros estipular qué impartir y de qué manera; es decir, definir claramente los conceptos que se consideren importantes y el cómo relacionarlos entre sí para darle un sentido —o varios— a este pedazo de la realidad. Con ello, le quedaría más claro a los alumnos el papel útil que juega esta pieza básica en el rompecabezas de la química y que son varios los caminos que ayudan a resolver los problemas de la ciencia. Consideramos que otro de los aspectos prácticos importantes de la *X* está en la educación de los alumnos de preparatoria y licenciatura, porque les ayuda a entender los fundamentos esenciales de la química y lo que le interesa a los químicos —teóricos o experimentales— en su trabajo, así como a apreciar sus variadas aplicaciones y aun sus limitaciones, aspectos importantes para el desarrollo de nuevo conocimiento.

Las aplicaciones de la electronegatividad

Los textos que hablan sobre la *X*, sean de divulgación o de enseñanza, afirman que es muy importante, si bien muy pocos indican específicamente el porqué. De la literatura revisada, sólo en cuatro trabajos está explícito:

1) Chintamani Mande *et al.* (1977) indicaban que la escala de Pauling había sido ampliamente usada por los quími-

cos debido a su éxito, parcialmente satisfactorio, para explicar resultados experimentales; que otras escalas reportadas, como las de Mulliken, Gordy, Allred y Rochow, y Sanderson, habían tenido un éxito parcial en la estimación del carácter iónico, la medición de las longitudes de los enlaces químicos y la valoración de sus energías de disociación; la de Pritchard y Skinner en su aplicación en los orbitales moleculares; las de Siegbahn *et al.* y Carver *et al.* en la espectroscopía fotoelectrónica, y la de Deshmukh en la espectroscopía de rayos *X*.

- 2) Leland Allen (1994) comentaba que la *X* era parte del patrón de pensamiento de la mayoría de los químicos prácticos; que había llenado ampliamente las necesidades del estado de oxidación, y que continuaba jugando un papel, complementario, en particular para los elementos de la banda metaloide.
- 3) Keyan Li y Dongfeng Xue (2006) exponían que la dependencia de muchas propiedades físicas y químicas de átomos y moléculas sobre la *X* había favorecido muchas correlaciones y que, así, se habían propuesto algunas escalas; que la *X* no solamente era útil para entender los enlaces y explicar muchos fenómenos químicos, sino que también tenía gran relevancia para la ciencia de los materiales, en la que se aplicaba para racionalizar las geometrías y propiedades de sistemas complejos; decían que se había encontrado que la diferencia de *X* entre los elementos constituyentes, era un factor importante en la estabilidad de aleaciones metálicas vidriadas líquidas superenfriadas y que se habían sintetizado nuevos materiales, mediante fotocatalisis con luz activa visible, a través de la sustitución química de iones metálicos. Concluían que estos descubrimientos indicaban que la *X* había estado jugando un papel importante en la predicción de propiedades y en el diseño de nuevos materiales.
- 4) Salas y Ramírez (2010) presentaron los trabajos de los científicos que afirmaban que utilizar dos de las variables de la electronegatividad —valores, diferencias, medias aritméticas o geométricas— servía para: a) catalogar los compuestos por su carácter predominante como iónicos, metálicos o covalentes, con un éxito, en algunos casos, hasta del 96%, y b) señalar el carácter intermedio en los enlaces de esos compuestos.

A pesar de esos triunfos incompletos —o más bien debido a ellos— la *X* sigue siendo objeto de trabajos y discusiones. Lo cierto es que ésta ha sido el principal hilo conductor del pensamiento químico durante muchos años, que “segregó a los químicos de los otros científicos físicos” (Mullay, 1987), que sigue siendo una herramienta importante en el trabajo de los químicos, físicos, biólogos, científicos de materiales y otros profesionales y que ha sido fundamental en el aprendizaje de los principios básicos de la química. Sin embargo, lograr un éxito completo en su conceptualización y aplicación parece más un ideal.

Desarrollo del concepto de la electronegatividad atómica

Linus Pauling (1901-1994) es, a nivel mundial, el pensador más famoso entre los estudiantes y profesores relacionados con la química; esta fama tiene su origen en sus propuestas: a) del primer método para cuantificar la X de los elementos químicos, y b) de la primera definición de X . Sin duda, este logro se debió a sus excelentes competencias, aunque también al trabajo y pensamiento de muchas personas que pusieron los cimientos, acertando y equivocándose, durante los más de 250 años anteriores.

Los primeros registros escritos de los antecedentes de la X datan de la segunda mitad del siglo XVII. Es el irlandés Robert Boyle (1627-1691) quien, en 1675, en su trabajo *Reflections upon the Hypothesis of Alkali and Acidum* con su claridad mental y pluma representativa, interpreta y concreta las ideas y las labores desarrolladas por varios de los últimos alquimistas y primeros químicos, entre ellas las suyas, para establecer el concepto de afinidad entre las sustancias —antecedente de la X — al plantear tres hipótesis químicas:

1. La existencia de dos principios salinos contrarios (la separación entre sustancias ácidas, alcalinas y neutras, al observar las diferencias en sus propiedades, aisladas y en contacto);
2. La presencia de un conflicto entre ellas (la intensidad al juntarlas), y
3. La anulación de las propiedades originales (la diferencia en propiedades entre las sustancias originales y el producto).

Para los primeros tres cuartos del siglo XVIII, lo comúnmente aceptado era que las sustancias que se unían perdían algunas de sus propiedades, mientras que los compuestos resultantes tomaban algo de esas propiedades originales; sin embargo, el concepto de afinidad se entendía no en el aspecto químico sino en el físico, como la preferencia de las sustancias similares a unirse (agua con agua). Estas ideas se encuentran en el *Diccionario de Química*, escrito en 1766 por el francés Pierre J. Macquer (1718-1784), aunque fueron expresadas primero en francés (1749) en su *Elemens de Chymie Theorique*.

En el último cuarto del mismo siglo, la afinidad se comprendía como la atracción (se le llamaba de composición) entre cuerpos¹ de especie diferente, que sería más fuerte en cuanto los cuerpos fueran más diferentes; que, por ella, los cuerpos podían combinarse y formar un compuesto, y que las propiedades del compuesto resultante serían diferentes a las de los cuerpos originales. Estas ideas fueron plasmadas en 1789 por el médico francés Antoine Fourcroy (1755-1809), colaborador de Antoine Lavoisier, en su libro de texto *Elemens de Chymie et Histoire Natural*.

Con el descubrimiento de la corriente eléctrica en 1786 y el entendimiento de sus propiedades, durante las partes final

del siglo XVIII e inicial del XIX, el inglés Humphry Davy (1778-1829) pudo sugerir, en la publicación *On some Chemical Agencies of Electricity* (1806), que la afinidad química se debía a las energías eléctricas de los cuerpos. Comentó que si se juntaban dos tipos de partículas con cargas muy opuestas, éstas se adherirían tan fuerte que formarían un compuesto estable; señaló que la afinidad entre los cuerpos se podía aumentar, reducir o invertir artificialmente, al cambiar la naturaleza y magnitud de sus energías eléctricas —usando una pila voltaica o calentándolos— ya que había notado que durante las neutralizaciones química y eléctrica se producían distintas intensidades de calor. Indicó, que usando experimentos eléctricos de contacto (potenciales de Volta), era posible medir la energía eléctrica necesaria para descomponer una sustancia o para establecer su energía eléctrica normal (su carácter positivo o negativo) y, como consecuencia, una escala de afinidad química relativa. Apuntó la existencia de una relación entre la acidez y la electricidad negativa y de la alcalinidad y la electricidad positiva, con la que se podría especificar el lugar de cada sustancia en esa escala, difícil de hacer considerando sólo las propiedades químicas.

Fue el italiano Amedeo Avogadro (1776-1856) quien aplicó, en el campo de la química, la comparación de Davy entre ácido-alcalino y electricidad negativa-electricidad positiva. Partiendo de la observación de las inconsistencias existentes al aplicar la definición de acidez absoluta de Antoine Lavoisier (1743-1794) y con los puntos de vista de Claude Berthollet (1748-1822) sobre la acidez y la afinidad, de 1801, Avogadro sugirió (1809), en su trabajo *Idées sur l'acidité et l'alcalinité*, que los conceptos de acidez y alcalinidad deberían de generalizarse a todas las interacciones químicas. Postuló una acidez o alcalinidad relativa para cada sustancia, con lo que obtuvo la visión para ubicar todas las sustancias simples en una escala universal de acidez, facilitando el reconocimiento de la acidez o alcalinidad de una sustancia respecto a otra. Avogadro situó al oxígeno a la cabeza de su escala y sugirió usar el término “oxigenidad”, en vez del de acidez, que se reservaría sólo para describir los valores de la oxigenidad relativa entre dos sustancias que interactuaran, entendiendo que a mayor separación entre dos de las sustancias en la escala, mayor era el antagonismo entre ellas y más grande sería su afinidad química. No obstante, la verdadera oxigenidad de un material sólo se manifestaba para ciertos estados de agregación, como lo había hecho notar Berthollet en el trabajo mencionado renglones arriba.

Tomando en cuenta la comparación expresada por Humphry Davy, la escala de oxigenidad sería una manifestación de la habilidad para asumir una electrificación negativa, con lo que la afinidad química estaría en función del grado de separación de las sustancias en la escala; con ello se obtenía una escala simple de X , aunque con el nombre de oxigenidad. El problema para obtenerla residió en la escasa cantidad de datos recabados y en la falta de reproducibilidad experimental, debida a la imposibilidad para controlar varios de los parámetros del proceso: la pureza de los materiales y su oxida-

¹ Boyle los definió como los que no son susceptibles de una descomposición ulterior.

ción superficial, entre otros. Avogadro obvió una debilidad en su teoría: no podía explicar las uniones entre átomos iguales, pues la repulsión entre las dos cargas iguales impediría su unión. Avogadro correlacionó varias cantidades obtenidas de los calores específicos —que consideraba como medidas de la afinidad de las sustancias por el calor— con la oxigenidad, que al final resultó en una correlación de esta última con los volúmenes atómicos relativos de los elementos. Esto le permitió concluir que los elementos fuertemente oxigénicos estaban caracterizados por tener volúmenes atómicos grandes, lo que coincide con la actual relación entre la X y el tamaño atómico.

Quien propuso una teoría electroquímica para la afinidad química fue el sueco Jöns Berzelius (1779-1848), contemporáneo de Avogadro. Ubicó, en su libro *Lehrbuch der Chemie*, a las sustancias simples en una escala que llamó de electronegatividad, similar a la de oxigenidad, donde el antagonismo ácido-alcalino —correspondiente a las posiciones relativas ocupadas por dos reactantes cualesquiera en esta escala cualitativa— tenía su reciprocidad en un antagonismo electronegativo-electropositivo. La escala le permitió separar con una línea a las especies (los cuerpos de Boyle) predominantemente electronegativas de las predominantemente electropositivas. Berzelius pudo incluir en su escala a los 54 elementos conocidos en su época, sin haber realizado mediciones caloríficas cuantitativas. Lo verdaderamente novedoso de su teoría está en haber explicado que la cantidad de calor producido o la cantidad de fluido eléctrico neutralizado (notadas por Humphry Davy, entre otros), podrían dar una medida de la afinidad química entre los dos reactantes. Así, los calores de reacción dependían del carácter electroquímico específico de los reactantes con lo que, a mayores diferencias de carga iniciales en los reactantes, más grande sería su potencial para reaccionar, obteniéndose menor carga remanente en el producto y, por ende, mayor estabilidad.

Posteriormente sugirió que calentar a los reactantes aumentaba su carga eléctrica —lo que explicaba el aumento en la aceleración de la reacción— y que el calor producido por la reacción se debía a la destrucción de sus cargas durante la formación del producto; pensó que los productos se descomponían al ser calentados porque se restauraban las cargas iniciales en las sustancias originales. Para racionalizar esta situación, tuvo que imaginar un modelo en el que el átomo de cada elemento tenía una carga positiva y otra negativa en cada polo (polaridad), con una relación específica de cargas eléctricas que determinaba su reactividad y que no alteraba su predominancia positiva o negativa. Pero, si las cargas de los reactantes se destruían al formar el producto ¿qué mantenía unidos a los átomos? Esta pregunta representaba una debilidad en la teoría de Berzelius; otra, era que su teoría no permitía explicar la existencia de las reacciones endotérmicas de asociación y exotérmicas de descomposición.

Cabe señalar que el interés de Berzelius por establecer una escala de electronegatividad para sustancias simples tenía el objetivo de establecer la unipolaridad o la polaridad predomi-

nante —y de allí el carácter ácido-base relativo de los componentes de los compuestos químicos— para nombrarlas y clasificarlas, y no en la forma en que los químicos de hoy usan los valores de X , como una forma para asignar estados de oxidación. El trabajo de Berzelius, menos rigorista pero más exitoso que el de Lavoisier, opacó la contribución más fundamental de éste. Este párrafo está basado en un artículo escrito como un tributo a Linus Pauling (Jensen, 1996).

Ya en 1870, según el libro *Elementary Chemistry* del norteamericano George F. Barker (1835-1910) —cuya décima edición seguía funcionando como libro de texto en 1970— los químicos eran capaces de determinar tres diferentes propiedades atómicas:

1. El peso atómico, que permitió medir la cantidad de materia presente, calcular las fórmulas de composición de los materiales y cuantificar las reacciones químicas;
2. La valencia atómica, que evaluó el poder de combinación de un átomo, permitiendo racionalizar la estructura química y predecir el número de isómeros posibles para una composición dada, y
3. La electronegatividad atómica, que expresó —también— el poder de combinación de un átomo. Existían tablas publicadas para cada una de las propiedades; la tabla de las electronegatividades era la misma que la publicada por Berzelius en 1836, pero con nueve elementos añadidos.

En su libro, Barker ejemplifica la forma en la que la X permitía a los químicos racionalizar la reactividad de las moléculas isotópicas o isoestructurales, usando ácidos, bases y sales. En el contexto de la vieja teoría dualista, los ácidos correspondían a los óxidos de los no metales o átomos electronegativos (SO_3); las bases consistían en los óxidos de los metales o átomos electropositivos (K_2O), mientras que las sales eran vistas como las uniones evidentes entre los óxidos básicos y los óxidos ácidos ($K_2O \cdot SO_3$ o K_2SO_4).

Por otro lado, la teoría de tipo había adoptado la teoría de acidez del hidrógeno (defendida primero por Humphry Davy a principios del siglo); esto es, que todos los ácidos, bases y sales se derivaban sustituyendo uno o más átomos de hidrógeno en la molécula de agua, con el adecuado átomo o radical monovalente (con valores de valencia idénticos para poder preservar la estructura “tipo” del agua). Así, siendo la molécula del agua $H-O-H$, se le podía intercambiar uno de los átomos de hidrógeno por un grupo o átomo monovalente negativo, produciendo un ácido, $R-O-H$; intercambiándole un átomo positivo se produciría una base, R^+-O-H , y al reemplazarle ambos átomos de hidrógeno, por un átomo positivo y uno negativo, daría una sal, $R-O-R^+$.

Josiah Cooke (1827-1894), al igual que Barker, marcó las polaridades relativas en sus fórmulas químicas con signos negativos y positivos; para el caso del oxígeno bivalente usó dos polos de valencia de signo opuesto ($H^{-}O^{-}K^{+}$). En su libro de texto de 1874, *The New Chemistry*, hizo notar que la reciente teoría de la estructura (tipo) no podía explicar las características distintivas de los ácidos, bases y sales, sin re-

currir a la **X** —o carácter electroquímico— de los átomos usados para obtener esos compuestos a partir del simple tipo del agua, lo que implicaba la existencia de un listado continuo de los derivados posibles de agua (hidratos) cuyas acideces y alcalinidades aumentaban desde el centro hacia los extremos.

Cuando surge la teoría iónica de disociación, durante 1887, fue posible una mayor precisión al definir los caracteres electropositivo y electronegativo en términos de la tendencia de un átomo a formar iones positivos o negativos; un problema era que no siempre se mantenía la distinción entre la tendencia o facilidad para formar un ión y las propiedades del ión resultante, en parte por referirse ambiguamente a la **X** usando como sinónimos las palabras “elemento” o “carácter” para lo positivo y negativo. Para la década de los 80 del siglo XIX, ya existían bastantes datos sobre los pesos atómicos y las valencias que permitían a los químicos encontrar suficientes pautas que, al unirlos, culminaron con la propuesta de la ley periódica; así, la importancia de la clasificación de las sustancias por **X** disminuyó respecto al nuevo orden. Ante esto, Lothar Meyer (1830-1895) unió las dos clasificaciones al hacer notar que la **X**, como las otras propiedades atómicas, era periódica.

El primer quinto del siglo XX estuvo marcado por dos acciones precedentes: se publicó el tercer volumen de *Lectures on Theoretical and Physical Chemistry* (1899), de Jacobus van't Hoff, y Joseph Thomson (1856-1940) descubrió el electrón (1897).

La primera acción propició la búsqueda de correlaciones entre la entalpía de reacción y la **X**. Al contrastar las entalpías de reacción del sodio y del cloro con cantidades equivalentes de azufre, cloro, yodo, hidrógeno y sodio, van't Hoff notó que la máxima generación de calor y la mayor facilidad para asociarse habían ocurrido cuando la diferencia de **X** entre dos elementos era la máxima, es decir, entre el sodio y el cloro. Un trabajo similar fue reportado por Robert M. Caven (1870-1934) y George D. Lander en su libro de texto de 1907, *Systematic Inorganic Chemistry from the Standpoint of the Periodic Law*. Ellos indicaron que, en general, los valores térmicos de reacción serían mayores cuando los elementos a unirse estuvieran separados más ampliamente en su carácter electroquímico. También Otto Sackur (1880-1914) informaba, en su *A Text Book of Thermo-Chemistry and Thermodynamics*, de 1912, que los elementos ubicados en los extremos opuestos del sistema periódico se combinaban con gran generación de calor; que en la producción de compuestos similares (óxidos, cloruros, sulfuros, etc.) el calor de formación generalmente disminuía conforme el peso atómico aumentaba; que esto ocurría paralelo a la tendencia de formar iones negativos (la electroafinidad) y que los elementos con una tendencia fuerte a formar cationes (potasio y sodio) o aniones (cloro) daban grandes calores de formación al unirse con elementos opuestos a ellos en el carácter eléctrico.

Los resultados de la segunda acción tenían ya un antecedente: la explicación sobre la estructura del átomo ofrecida por Hermann von Helmholtz (1821-1894), en los apuntes de su curso: *On the Modern Development of Faraday's Conception*

of Electricity, de 1881. Usando la teoría dualística de la electricidad, propuso un átomo neutro que estaba compuesto de igual número de partículas eléctricas en movimiento —positivas y negativas— adheridas a un núcleo central, que podían ser desprendidas para crear iones positivos o negativos, dependiendo de su preferencia para ganarlas o perderlas, con lo que el carácter electropositivo o electronegativo de ese átomo estaría en su habilidad para atraer y retener ambos tipos de partículas eléctricas. Cuando se descubrió el electrón, se incitó el pensamiento de los científicos y, con él, el planteamiento de dos modelos. Johannes Stark (1874-1957), en su monografía de 1903, *Die Diessoziierung und Umwandlung chemischer Atome*, decía que existía una tendencia de los elementos químicos para llegar a saturarse con respecto a los electrones negativos y que esta difería de un elemento a otro de acuerdo con la magnitud de su energía de ionización, con lo que cuanto mayor era la fuerza con la que un átomo mantenía sus electrones, mayor era la energía de ionización. Midiendo estas energías, decía Stark, se podría construir una escala de **X** cuantitativa.

El químico inglés Geoffrey Martin (1881-?), en su libro *Researches on the Affinity of the Elements* (1905), planteó que sólo un tipo de electrón causaba el fenómeno de la valencia química y que los electrones podían provocar que un átomo pudiera presentarse como electropositivo o como electronegativo, de acuerdo con si estaban débil o firmemente retenidos por el átomo. Norman R. Campbell (1880-1949) escribió en su monografía de 1907, *Modern Electrical Theory*, que la diferencia en la facilidad con la que los átomos perdían o ganaban electrones dependía de su tamaño; que los pequeños tendían a ganar electrones a expensas de los grandes, y que cuanto mayor fuera el volumen atómico de los elementos del mismo grupo, mayores serían el peso atómico y la “electropositividad” del elemento. En 1911, Walter Nernst (1864-1941) presentó un trabajo en la Conferencia Solvay, en Bruselas, donde proponía que los elementos y los radicales tenían diferentes afinidades químicas, debidas a los electrones positivos y negativos; los que tenían la tendencia a combinarse con electrones positivos formaban grupos de elementos positivos, mientras que los negativos estaban caracterizados por su afinidad hacia los electrones negativos.

Con estas ideas se planteaban los dos modelos mencionados, uno dualístico y otro unitario, aunque muchos científicos sintieran que eran equivalentes. Para 1913, la idea de un electrón unitario en la interpretación de la electronegatividad ya estaba bastante difundida por lo que Kasimir Fajans pudo escribir, sin necesidad de plantear una justificación, que el carácter electronegativo de un átomo estaba definido como su inclinación para soltar o tomar electrones negativos. Párrafo basado en Jensen (2003).

Pauling y su idea de la **X cuantificada**

La dinámica en el trabajo sobre la **X** atómica cambia durante el 2° tercio del siglo XX, pues se proponen las primeras escalas cuantitativas; la primera, la de Linus Pauling.

Pauling entendió bien lo que sus antecesores habían estado imaginando, intuyendo y haciendo, con lo que plasmó la esencia de las ideas en una experimentación que lo llevó a consolidar, con el tiempo, la primera escala de X cuantitativa y una definición. Para empezar, él y Don M. Yost (1932) presentaron evidencias que apoyaban la hipótesis de que la energía de un enlace sencillo covalente normal, entre dos átomos diferentes (enlace heteronuclear), era muy cercana al promedio aritmético de las energías de los enlaces entre los átomos iguales (enlace homonuclear); este hecho es conocido como el postulado de la aditividad: $(AB) = \frac{1}{2} [(AA) + (BB)]$, siendo (AB) la energía de un enlace covalente normal entre los átomos A y B (*v. gr.*: H, Cl, C). Pauling pensó que si existía la presencia de un carácter iónico en ese enlace covalente, la energía del mismo se incrementaría de tal manera que, cuanto más diferentes fueran A y B mayores serían la energía y el carácter iónico; al encontrar que esto era verdadero experimentalmente —midiendo calores de formación— propuso que la diferencia (Δ) entre esas dos energías sería $(X_A - X_B)^2$; X_A y X_B son las electronegatividades de los átomos A y B . Esto quiere decir que las electronegatividades de los átomos A y B están relacionadas a $\sqrt{\Delta}$, por lo que esta escala mide la raíz cuadrada de una energía (Mullay, 1987). Pauling explicó (1932) que los valores de Δ observados *sugieren la posibilidad* de asignar posiciones a los átomos, de manera burda, a lo largo de una escala que representaría el grado de electronegatividad, suponiendo que Δ estaba en función del grado de separación lineal de los lugares geométricos de dos átomos en la escala. Por este camino, Pauling sólo pudo definir diferencias de electronegatividad por lo que necesitaba establecer un punto de referencia para construir su escala; éste fue el H, porque forma enlaces covalentes con una gran variedad de elementos; Pauling tomó el valor de 2.1, obtenido por Mulliken en 1934 (Bergmann y Hinze, 1996) y con él relativizó los valores de los otros elementos, con lo que pudo construir una escala (1939) para 10 elementos (C, N, O, Cl, F, Br, H, I, P y S) a la que se añadieron más de 50 (1960). El valor de 2.1 del H, cambió a 2.2 cuando Allred (1961) revisó los valores de Pauling, cosa que también hizo Fung en (1965), al existir mayor disponibilidad y exactitud de los datos termodinámicos; estos se conocen como los valores de Pauling revisados, los comúnmente usados. Bergmann y Hinze (1996) opinaron que, cuando Pauling tomó el valor de la X del H calculado por Mulliken en 1934 y lo aplicó a su escala, esta se volvió absoluta. La escala de Pauling (X_p) fue el resultado del desarrollo de la teoría del enlace de valencia, de la que Pauling fue uno de los sus defensores.

Basándose en los argumentos de la mecánica cuántica y de su propio método —que indicaban que la presencia del carácter iónico (compartir electrones de manera desigual) en el enlace, incrementaba su energía por encima de su valor covalente— Pauling dedujo que los dos tipos de enlace, el iónico y el covalente, eran en realidad casos extremos, pues consideró que la mayoría de los enlaces eran una combinación de ambos. Fue en este terreno donde la noción de electrone-

gatividad le resultó más útil, ya que la diferencia entre las electronegatividades de los dos átomos participantes en un enlace, resultaba una medida para predecir el grado de polaridad, o ionicidad, (el carácter iónico parcial) del enlace: $(I = 1 - e^{1/4(X_A - X_B)^2})$ con la que fijó un valor de diferencias de electronegatividades de 1.7 —o su correspondiente 50% de ionicidad— como un límite para separar a los compuestos iónicos (valores arriba de 1.7) de los covalentes (Pauling, 1960). Esta idea entró en desuso al no ajustarse bien a la realidad. Por otro lado, cabe mencionar que Pauling y Sherman sugirieron usar un promedio geométrico (1937), en vez del aritmético, para superar el problema de las energías extras de resonancia iónica negativas de los hidruros alcalinos, que no fue muy utilizada; tal vez porque, como dice Derek Smith (2002), no ayudaba mucho. Al fin (1939), Pauling propuso una definición: “*la electronegatividad es el poder de un átomo, en una molécula, para atraer electrones hacia él*”. No obstante, con el tiempo la proposición de Pauling fue objeto de críticas; por ejemplo, Sanderson (1986) expresó “la derivación *errónea* de la electronegatividad de Pauling”, comentario que provocó una respuesta aclaratoria defensiva (Pauling, 1988); o la calificación a la primera propuesta de valores de electronegatividad de Pauling, por parte de Allen (1990), como “...un grupo de valores *semicuantitativos* para átomos libres, cuyas diferencias daban estimaciones numéricas aproximadas de polaridades...”, entre otras.

A manera de corolario, deseamos señalar que —de acuerdo con la relación de hechos realizada por Jensen (1996, 2003), así como por sus comentarios— podemos apreciar que ningún investigador, antes de Pauling, tuvo la posibilidad de cuantificar la X , sólo de obtener escalas cualitativas que permitían, de alguna forma, realizar predicciones durante el trabajo experimental; esto puede tener varias posibles explicaciones: la primera, porque los sistemas de experimentación existentes no permitían una confiabilidad suficiente, con lo que, al menos, percibir la posibilidad de cuantificar, era difícil; la segunda, la cantidad de cuerpos o sustancias con las que se contaba era pequeña, comparada con la de nuestro tiempo, por lo que una escala cualitativa daba suficiente información para la predicción, cosa que impedía la visualización de una cuantificación que, en algún momento, se hizo necesaria; la tercera, porque seguramente se intuía que las características de la electronegatividad impedían su medición y, la cuarta, dada la cantidad y el nivel de conocimientos químicos de la época, entre ellos la inexistencia de un modelo atómico adecuado para ampliar las ideas sobre su estructura y funcionamiento, se limitaba la posibilidad de pensamiento sobre los alcances e implicaciones de la X .

Al tomar en cuenta los antecedentes históricos de la X , es decir, los diversos productos del pensamiento que apuntaban al mismo concepto, pero expresado con diferentes lenguajes, niveles y matices —origen de las escalas cualitativas— se entiende la aceptación general que tuvieron las propuestas de Pauling. Estas necesitaron de una evolución paulatina; primero, Pauling trabajó con las energías del enlace, lo que lo llevó

a cuantificar el carácter iónico del mismo, que hábilmente utilizó para exhibir un mapa de X , usando la Δ , “la desviación observada desde la aditividad en los enlaces, atribuida a su carácter iónico”; esto sólo le permitió relacionar las electronegatividades de los pares de los elementos usados, no asignar sólo un valor por elemento. No fue sino hasta años después, cuando utilizó el valor asignado por Mulliken al hidrógeno, que llegó a su propuesta de escala cuantitativa para, seguramente después de mucho pensar, lograr su definición. No sabemos con certeza si Pauling, desde un inicio, estaba en búsqueda de la cuantificación de la electronegatividad de los elementos o si sus circunstancias le permitieron ver la oportunidad de hacerlo, lo que sí sabemos es que fue un proceso gradual. Los trabajos analizados en este artículo nos permiten afirmar que, dependiendo de las circunstancias, existen tiempos o momentos para la especulación, otros para realizar pruebas empíricas y otros, como veremos en el siguiente artículo, para racionalizar, establecer hipótesis, de manera más fundamentada, y verificarlas para, tal vez cambiando las circunstancias, en algunos otros tiempos y momentos, reiniciar el ciclo a un nivel superior.

Bibliografía

- Allen, L. C., Electronegativity Scales, *Accounts of Chemical Research*, **23**, 175-176, 1990.
- Allen, L. C., Chemistry and Electronegativity, *International Journal of Quantum Chemistry*, **49**, 253-277, 1994.
- Allred, A. L., Electronegativity Values from Thermochemical Data, *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry*, **17**, 215-221, 1961.
- Bergmann, D., and Hinze, J., Electronegativity and Molecular Properties, *Angewandte Chemie International Edition in English*, **35**, 150-163, 1996.
- Brescia, F. et al., *Fundamentos de química*, México, D.F., México: CECSA, 159-165, 1980.
- Chang, R., *Química*, México, D.F., México: McGraw-Hill, 361-365, 1992.
- Choppin, G.R. y Summerling, R.L., *Química*, México, D.F., México: Cultural, 231-238, 1990.
- Cruz, D., Chamizo, J. A. y Garritz, A., *Estructura atómica. Un enfoque químico*, México: Fondo Educativo Interamericano, 1986.
- Daub, G. W. and Seese, W. S., *Química*, México, México, D.F.: Prentice Hall, 123-131, 1996.
- Garritz, A. y Chamizo, J. A., *Química*, México, D.F., México: Addison-Wesley, 436-463, 1994.
- Gillespie, R. J., *Química*, Barcelona, España: Reverté, 189-195, 1990.
- Jensen, W. B., Electronegativity from Avogadro to Pauling. Part I: Origins of the Electronegativity Concept, *Journal of Chemical Education*, **73** (1), 11-20, 1996.
- Jensen, W. B., Electronegativity from Avogadro to Pauling. Part II: Late Nineteenth- and Early Twentieth-Century Developments, *Journal of Chemical Education*, **80**(3), 279-287, 2003.
- Keyan, L. and Xue, D., Estimation of Electronegativity Values of elements in Different Valence States, *Journal of Physical Chemistry A*, **110**, 11332-11337, 2006.
- Mande C., Desmukh, P. and Desmukh, P., A new scale of electronegativity on the basis of calculations of effective nuclear charges from X-ray spectroscopic data, *Journal of Physics B*, **10** (12), 2293-2300, 1977.
- Moore, J. W. et al., *El mundo de la química: conceptos y aplicaciones*, México, D.F., México: Addison Wesley Longman, 380-383, 2000.
- Morris, H., *Química*, México, D.F., México: Grupo Editorial Iberoamericana, 272-281, 1992.
- Mortimer, C. E., *Química*, México, D.F., México: Grupo Editorial Iberoamericana, 151-155, 1983.
- Mullay, J., Estimation of Atomic and Group Electronegativities. En: Sen, K. and Jørgensen, C. K. (editores), *Electronegativity*, 1-26, Heidelberg, Germany: Springer-Verlag, 1987.
- Murphy, L.R. et al., Evaluation and Test of Pauling's Electronegativity Scale, *Journal of Physical Chemistry*, **104**, 5867-5871, 2000.
- Pauling, L. and Sherman, J., A Quantitative Discussion of Bond Orbitals, *Journal of the American Chemical Society*, **59**(8), 1450-1456, 1937.
- Pauling, L. and Yost, D. M., The additivity of the Energies of Normal Covalent Bonds, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **18**, 414-416, 1932.
- Pauling, L., *The Nature of Chemical Bond and the structure of molecules and crystals: an introduction to modern structural chemistry*, Ithaca, USA: Cornell University Press, 1939.
- Pauling, L., *The Nature of Chemical Bond*, Ithaca, USA: Cornell University Press, 1960.
- Pauling, L., The Nature of the Chemical Bond. IV. The Energy of Single Bonds and the Relative Electronegativity of atoms., *Journal of the American Chemical Society*, **54**, 3570-3582, 1932.
- Pauling, L., The Origin and Nature of the Electronegativity Scale, *Journal of Chemical Education*, **65**(4), 375, 1988.
- Salas, G. y Ramírez, J., Iónico, Covalente y Metálico, *Educ. quim.*, **21**(2), 118-125, 2010.
- Sanderson, R. T., Is the Theoretical Emperor Really Wearing Any Clothes?, *Journal of Chemical Education*, **63**(10), 845-846, 1986.
- Sienko, M. J. y Plane, R. A., *Química*, Madrid, España: Aguilar, 78-79, 1982.
- Smith, D. W., Comment on “Evaluation and Test of Pauling's Electronegativity Scale”, *Journal of Physical Chemistry A*, **106**, 5951-5952, 2002.
- Whitten, K.W., *Química general*, México, D.F., México: McGraw-Hill, 130-140, 1992.