

Las relaciones interteóricas en química: el caso de la electronegatividad

Mariana Córdoba

Juan Camilo Martínez González

Grupo de Investigación en Filosofía de la ciencia

Universidad de Buenos Aires

Electronegativity is an important part of the intuitive approach to understanding nature that sets chemists off from other physical scientists. Its modern history spans about 50 years. But even to this day there is no definite answer to the question, “What is electronegativity?”. This fact leads naturally to the following additional questions: Why is electronegativity so useful to chemists? And why has it had such a long existence?

Mullay (1987)

Electronegativity is an important part of the intuitive approach to understanding nature that sets chemists off from other physical scientists. Its modern history spans about 50 years. But even to this day there is no definite answer to the question, “What is electronegativity?”. This fact leads naturally to the following additional questions: Why is electronegativity so useful to chemists? And why has it had such a long existence?

Mullay (1987)

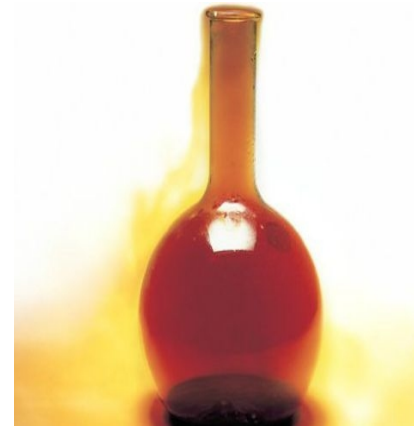
Electronegativity is an important part of the intuitive approach to understanding nature that sets chemists off from other physical scientists. Its modern history spans about 50 years. But even to this day there is no definite answer to the question, “What is electronegativity?”. This fact leads naturally to the following additional questions: Why is electronegativity so useful to chemists? And why has it had such a long existence?

Mullay (1987)



Yoduro de Bario

Sustancias Polares



Bromo

Sustancias No- Polares



Yoduro de Bario



Cloruro de Potasio



Bromuro de Magnesio

Sustancias Polares



Bromo



hidrógeno

Sustancias No- Polares

Polaridad del Enlace

- Cuando dos átomos iguales se enlazan, el par electrónico que los une se comparte de manera simétrica. (enlace covalentes)

Polaridad del Enlace

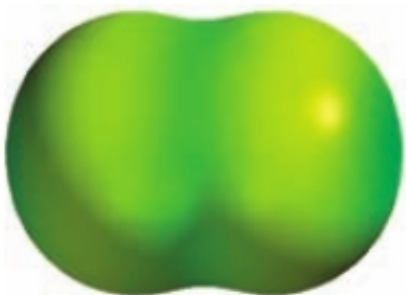
- Cuando dos átomos iguales se enlazan, el par electrónico que los une se comparte de manera simétrica. (enlace covalentes)
- Si los átomos pertenece a los extremos del sistema periódico hay una simetría en la distribución electrónica, generalmente con transferencia completa. (Enlaces iónicos)

Polaridad del Enlace

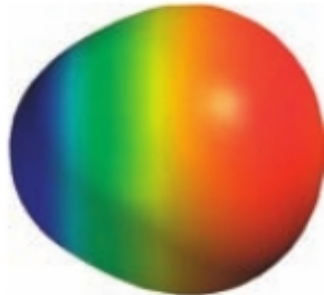
- Cuando dos átomos iguales se enlazan, el par electrónico que los une se comparte de manera simétrica. (enlace covalentes)
- Si los átomos pertenece a los extremos del sistema periódico hay una simetría en la distribución electrónica, generalmente con transferencia completa. (Enlaces iónicos)
- La mayoría de las sustancias químicas residen en un lugar entre ambos extremos. (enlaces covalentes polares)

Low electron density

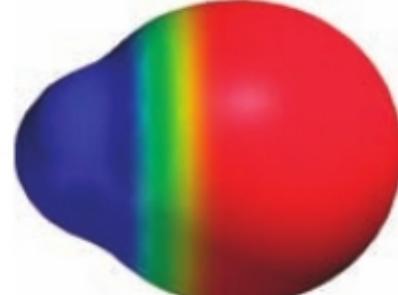
High electron density



F₂

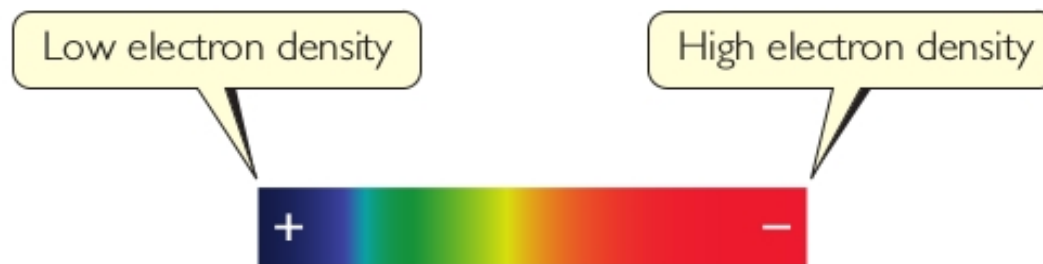


HF

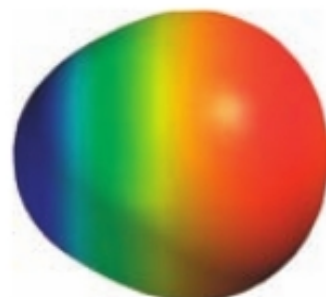


LiF

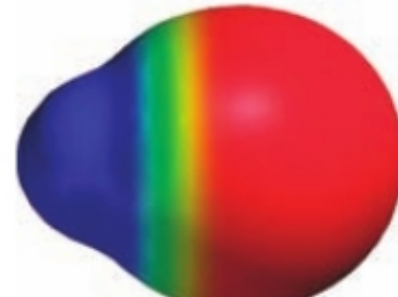
	F_2	HF	LiF
Electronegativity difference	$4.0 - 4.0 = 0$	$4.0 - 2.1 = 1.9$	$4.0 - 1.0 = 3.0$
Type of bond	Nonpolar covalent	Polar covalent	Ionic



F_2



HF

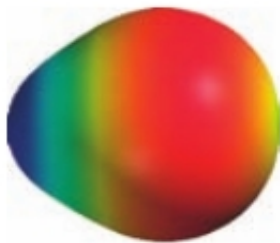


LiF

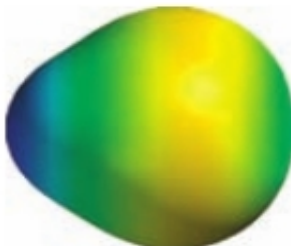
H
2.1



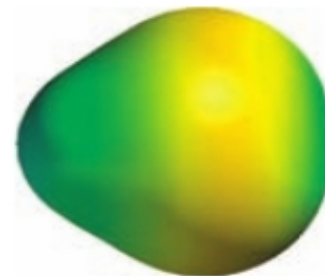
HF



HCl



HBr



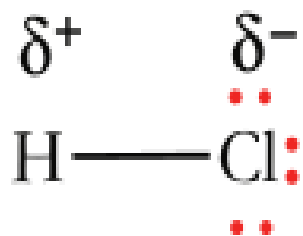
HI

F
4.0
Cl
3.0
Br
2.8
I
2.5
At
2.2

Difference in Electronegativity Between Bonded Atoms	Type of Bond
Less than 0.5	Nonpolar covalent
0.5 to 1.9	Polar covalent
Greater than 1.9	Ions formed

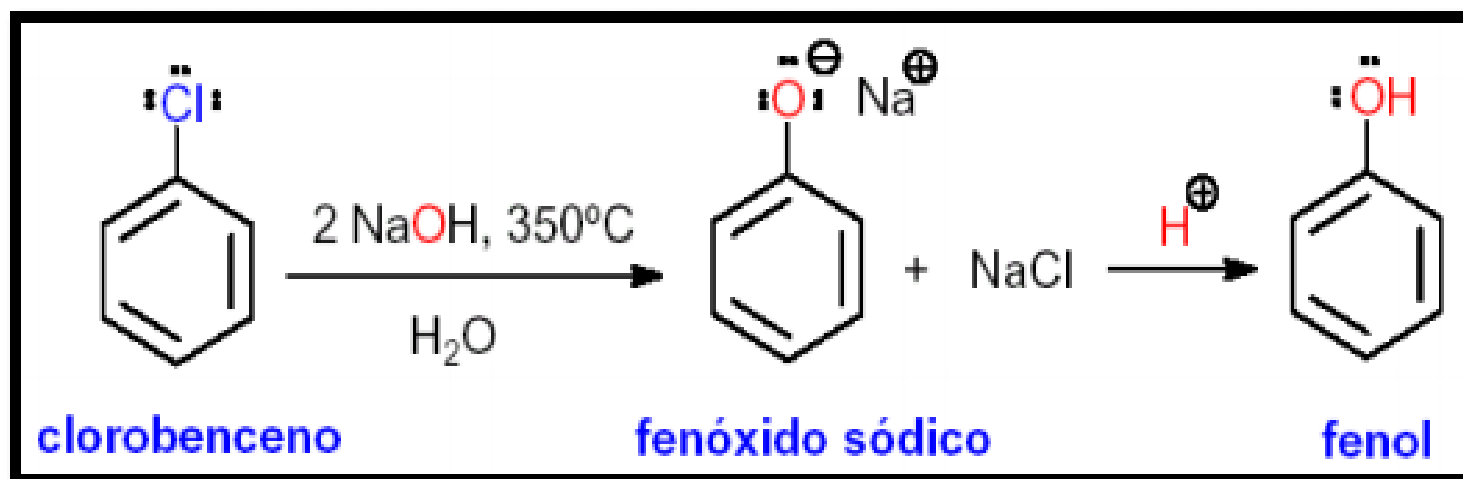
Difference in Electronegativity Between Bonded Atoms	Type of Bond
Less than 0.5	Nonpolar covalent
0.5 to 1.9	Polar covalent
Greater than 1.9	Ions formed

Bond	Difference in Electronegativity	Type of Interaction
(a) O—H	$3.5 - 2.1 = 1.4$	Polar covalent
(b) N—H	$3.0 - 2.1 = 0.9$	Polar covalent
(c) K—Br	$2.8 - 0.8 = 2.0$	Ions formed
(d) C—Mg	$2.5 - 1.2 = 1.3$	Polar covalent



Cargas Parciales

Sustitución Electrofílica en Aromáticos



Electronegatividad

“El poder de un átomo en una molécula para atraer electrones”

Electronegatividad

“El poder de un átomo en una molécula para atraer electrones”



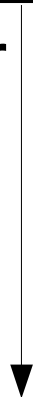
Tendencia
Habilidad
Capacidad
Fuerza

Electronegatividad

“El poder de un átomo en una molécula para atraer electrones”




Tendencia
Habilidad
Capacidad
Fuerza




Grupo de átomos.
Orbital
Radical

Electronegatividad


“El poder de un átomo en una molécula para atraer electrones”



Tendencia
Habilidad
Capacidad
Fuerza



Grupo de átomos.
Orbital
Radical



Átomo enlazado
Enlace covalente
Combinación química
Enlace

Electronegatividad

“El poder de un átomo en una molécula para atraer electrones”

Tendencia
Habilidad
Capacidad
Fuerza

Grupo de átomos.
Orbital
Radical

Átomo enlazado
Enlace covalente
Combinación química
Enlace

There is something about the atoms that causes unequal electron sharing. Unfortunately, the "something" apparently cannot be defined very precisely. However, because of the potential usefulness of the idea many attempts have been made. (Batsanov-Batsanov 1992)

Electronegatividad

“El poder de un átomo en una molécula para atraer electrones”

Tendencia
Habilidad
Capacidad
Fuerza

Grupo de átomos.
Orbital
Radical

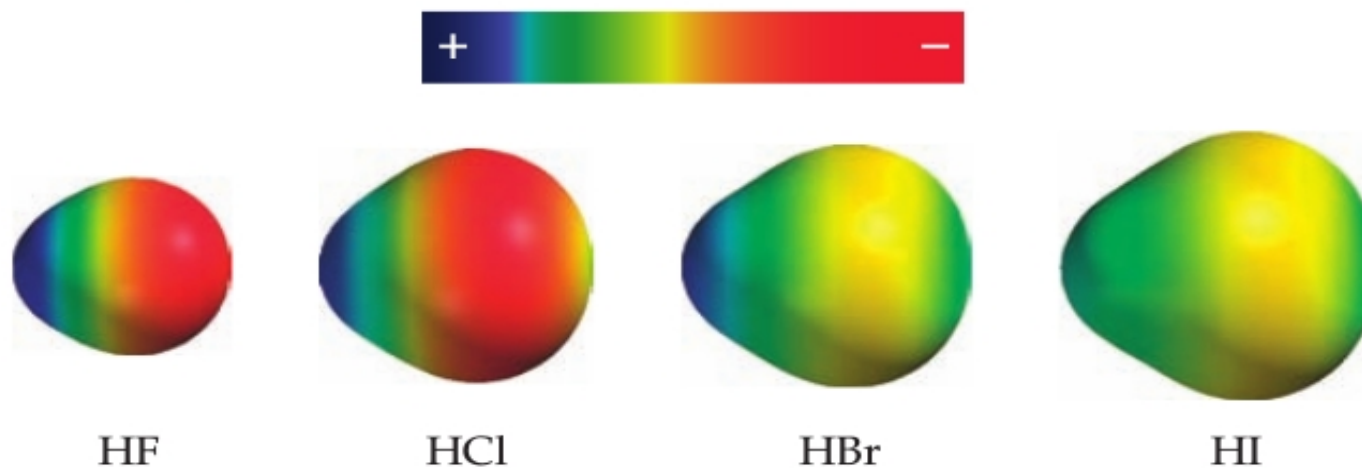
Átomo enlazado
Enlace covalente
Combinación química
Enlace

There is something about the atoms that causes unequal electron sharing. Unfortunately, the "something" apparently cannot be defined very precisely. However, because of the potential usefulness of the idea many attempts have been made. (Batsanov-Batsanov 1992)

Acidity: The Persistence of the Everyday in the Scientific Chang (2012)

- What does the degree of Lewis acidity mean, even theoretically? It would have to be something like the propensity to accept electron pairs, but there would be several different theoretical ways of making that notion properly quantitative, not to mention linking those ways to performable measurement operations. (p. 696)

Compound	Bond Length (Å)	Electronegativity Difference	Dipole Moment (D)
HF	0.92	1.9	1.82
HCl	1.27	0.9	1.08
HBr	1.41	0.7	0.82
HI	1.61	0.4	0.44



$$\mu = Qr$$

Momento Dipolar químico
(Malone 1932)

Método Termodinámico (1932 Pauling)

¿Como obtener valores de Electronegatividad?
Energía de enlace: Entalpia de Formación

Método Termodinámico (1932 Pauling)

¿Como obtener valores de Electronegatividad?
Energía de enlace: Entalpia de Formación

HF	F-F	H-H	HF (Covalente)	HF (medida)
Φ_{EN}	155 kJ/mol	436 kJ/mol	296 kJ/mol	556 kJ/mol

Método Termodinámico (1932 Pauling)

¿Como obtener valores de Electronegatividad?
Energía de enlace: Entalpia de Formación

HF	F-F	H-H	HF (Covalente)	HF (medida)
Φ_{EN}	155 kJ/mol	436 kJ/mol	296 kJ/mol	556 kJ/mol

Energía Actual (termodinámica) - Energía de enlace covalente NORMAL = Δ

$$\Delta_{A:B} = (\chi_A - \chi_B)^2$$



Electronegatividad de Pauling (1932)

Enlace Homopolar AA: H₂; Cl₂; etc...

$$\psi_{AA} = a\psi A:A + b\psi A^+A^- + c\psi A^-A^+$$

Enlace Covalente AB (tienen la misma electronegatividad) b = c

$$\psi_{AB} = a\psi A:B + b\psi A^+B^- + c\psi A^-B^+$$

La energía de estos enlace covalentes NORMALES (b=c) se calcula usando el **Postulado de aditividad**.
No hay ningún tipo de componente ionica.

$$A:B = \frac{A:A + B:B}{2}$$

Energía Actual (termodinámica) – Energía de enlace covalente NORMAL = Δ

$$\Delta_{A:B} = (\chi_A - \chi_B)^2$$

La electronegatividad de Pauling es una propiedad relacional de los átomos en moléculas

Electronegatividad de Pauling (1932)

Enlace Homopolar AA: H₂; Cl₂; etc...

$$\psi_{AA} = a\psi A:A + b\psi A^+A^- + c\psi A^-A^+$$

Enlace Covalente AB (tienen la misma electronegatividad) b = c

$$\psi_{AB} = a\psi A:B + b\psi A^+B^- + c\psi A^-B^+$$

La energía de estos enlace covalentes NORMALES (b=c) se calcula usando el **Postulado de aditividad.**
No hay ningún tipo de componente ionica.

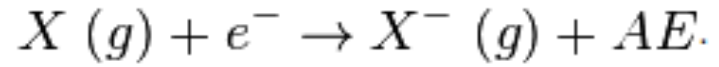
$$A:B = \frac{A:A + B:B}{2}$$

Energía Actual (termodinámica) – Energía de enlace covalente NORMAL = Δ

$$\Delta_{A:B} = (\chi_A - \chi_B)^2$$

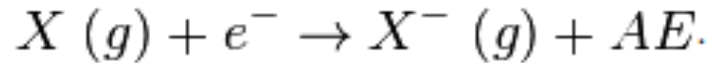
La electronegatividad de Pauling es una propiedad relacional de los átomos en moléculas

Método Espectroscópico (Mulliken 1934)



Afinidad Electrónica

Método Espectroscópico (Mulliken 1934)

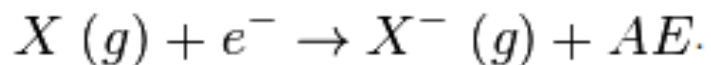


Afinidad Electrónica

Grupo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Periodo																		
1	H -73																	He 21
2	Li -60	Be 19											B -27	C -122	N 7	O -141	F -328	Ne 29
3	Na -53	Mg 19											Al -43	Si -134	P -72	S -200	Cl -349	Ar 35
4	K -48	Ca 10	Sc -18	Ti -8	V -51	Cr -64	Mn	Fe -16	Co -64	Ni -112	Cu -118	Zn 47	Ga -29	Ge -116	As -78	Se -195	Br -325	Kr 39
5	Rb -47	Sr	Y -30	Zr -41	Nb -86	Mo -72	Tc -53	Ru -101	Rh -110	Pd -54	Ag -126	Cd 32	In -29	Sn -116	Sb -103	Te -190	I -295	Xe 41
6	Cs -45	Ba	Lu	Hf	Ta -31	W -79	Re -14	Os -106	Ir -151	Pt -205	Au -223	Hg 61	Tl -20	Pb -35	Bi -91	Po -183	At -270	Rn 41
7	Fr -44	Ra	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo

Tabla periódica de afinidades electrónicas, en kJ/mol

Método Espectroscópico (Mulliken 1934)



Afinidad Electrónica

Grupo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Periodo																		
1	H -73																	He 21
2	Li -60	Be 19											B -27	C -122	N 7	O -141	F -328	Ne 29
3	Na -53	Mg 19											Al -43	Si -134	P -72	S -200	Cl -349	Ar 35
4	K -48	Ca 10	Sc -18	Ti -8	V -51	Cr -64	Mn	Fe -16	Co -64	Ni -112	Cu -118	Zn 47	Ga -29	Ge -116	As -78	Se -195	Br -325	Kr 39
5	Rb -47	Sr	Y -30	Zr -41	Nb -86	Mo -72	Tc -53	Ru -101	Rh -110	Pd -54	Ag -126	Cd 32	In -29	Sn -116	Sb -103	Te -190	I -295	Xe 41
6	Cs -45	Ba	Lu	Hf	Ta -31	W -79	Re -14	Os -106	Ir -151	Pt -205	Au -223	Hg 61	Tl -20	Pb -35	Bi -91	Po -183	At -270	Rn 41
7	Fr -44	Ra	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo

Tabla periódica de afinidades electrónicas, en kJ/mol





Potencial de Ionización



Potencial de Ionización

H 13,6																He 24,59	
Li 5,39	Be 9,32											B 8,3	C 11,26	N 14,53	O 13,62	F 17,42	Ne 21,56
Na 5,14	Mg 7,65											Al 5,99	Si 8,15	P 10,49	S 10,36	Cl 12,97	Ar 15,76
K 4,34	Ca 6,11	Sc 6,56	Ti 6,83	V 6,75	Cr 6,77	Mn 7,43	Fe 7,9	Co 7,88	Ni 7,64	Cu 7,73	Zn 9,39	Ga 6	Ge 7,9	As 9,79	Se 9,75	Br 11,81	Kr 14
Rb 4,18	Sr 5,69	Y 6,22	Zr 6,63	Nb 6,76	Mo 7,09	Tc 7,28	Ru 7,36	Rh 7,46	Pd 8,34	Ag 7,58	Cd 8,99	In 5,79	Sn 7,34	Sb 8,61	Te 9,01	I 10,45	Xe 12,13
Cs 3,89	Ba 5,21	*	Hf 6,83	Ta 7,55	W 7,86	Re 7,83	Os 8,44	Ir 8,97	Pt 8,96	Au 9,23	Hg 10,44	Tl 6,11	Pb 7,42	Bi 7,29	Po 8,41	At 9,32	Rn 10,75
Fr 4,07	Ra 5,28	**	Rf 6	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo
*	La 5,58	Ce 5,54	Pr 5,47	Nd 5,53	Pm 5,58	Sm 5,64	Eu 5,67	Gd 6,15	Tb 5,86	Dy 5,94	Ho 6,02	Er 6,11	Tm 6,18	Yb 6,25	Lu 5,43		
**	Ac 5,17	Th 6,31	Pa 5,89	U 6,19	Np 6,27	Pu 6,03	Am 5,97	Cm 5,99	Bk 6,2	Cf 6,28	Es 6,42	Fm 6,5	Md 6,58	No 6,65	Lr 4,9		



Potencial de Ionización

H 13,6																He 24,59	
Li 5,39	Be 9,32											B 8,3	C 11,26	N 14,53	O 13,62	F 17,42	Ne 21,56
Na 5,14	Mg 7,65											Al 5,99	Si 8,15	P 10,49	S 10,36	Cl 12,97	Ar 15,76
K 4,34	Ca 6,11	Sc 6,56	Ti 6,83	V 6,75	Cr 6,77	Mn 7,43	Fe 7,9	Co 7,88	Ni 7,64	Cu 7,73	Zn 9,39	Ga 6	Ge 7,9	As 9,79	Se 9,75	Br 11,81	Kr 14
Rb 4,18	Sr 5,69	Y 6,22	Zr 6,63	Nb 6,76	Mo 7,09	Tc 7,28	Ru 7,36	Rh 7,46	Pd 8,34	Ag 7,58	Cd 8,99	In 5,79	Sn 7,34	Sb 8,61	Te 9,01	I 10,45	Xe 12,13
Cs 3,89	Ba 5,21	*	Hf 6,83	Ta 7,55	W 7,86	Re 7,83	Os 8,44	Ir 8,97	Pt 8,96	Au 9,23	Hg 10,44	Tl 6,11	Pb 7,42	Bi 7,29	Po 8,41	At 9,32	Rn 10,75
Fr 4,07	Ra 5,28	**	Rf 6	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo
*	La 5,58	Ce 5,54	Pr 5,47	Nd 5,53	Pm 5,58	Sm 5,64	Eu 5,67	Gd 6,15	Tb 5,86	Dy 5,94	Ho 6,02	Er 6,11	Tm 6,18	Yb 6,25	Lu 5,43		
**	Ac 5,17	Th 6,31	Pa 5,89	U 6,19	Np 6,27	Pu 6,03	Am 5,97	Cm 5,99	Bk 6,2	Cf 6,28	Es 6,42	Fm 6,5	Md 6,58	No 6,65	Lr 4,9		



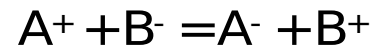
Electronegatividad de Mulliken (1934)

$$\psi_{AB} = a\psi A:B + b\psi A^+B^- + c\psi A^-B^+$$

Es necesario determinar las condiciones de A y B tienen la misma electronegatividad ($b = c$)



Condición de la **misma energía** para obtener los iones de sus átomos separados.



$I_A - A_B = I_B - A_A$ donde I es el potencial de ionización y A la afinidad electrónica

$$I_A + A_A = I_B + A_B$$

La electronegatividad de Mulliken se define como

$$\chi_A = \frac{1}{2}(I_A + A_A)$$

Es una propiedad de átomos aislados medida a través de l potencial de ionización.

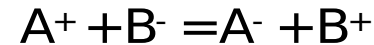
Electronegatividad de Mulliken (1934)

$$\psi_{AB} = a\psi A:B + b\psi A^+B^- + c\psi A^-B^+$$

Es necesario determinar las condiciones de A y B tienen la misma electronegatividad ($b=c$)



Condición de la **misma energía** para obtener los iones de sus átomos separados.



$I_A - A_B = I_B - A_A$ donde I es el potencial de ionización y A la afinidad electrónica

$$I_A + A_A = I_B + A_B$$

La electronegatividad de Mulliken se define como

$$\chi_A = 1/2 (I_A + A_A)$$

Es una propiedad de átomos aislados medida a través de l potencial de ionización.

La propiedad de la electronegatividad de un átomo en una molécula es diferente del potencial de ionización del átomo y de su afinidad electrónica... aunque está relacionada a esas propiedades de una manera general.” (Pauling 1960)

It is clear that absolute EN differs substantially from Pauling EN. It applies to molecules, ions, and radicals, as well as to atoms. For the latter, it is a property of a free atom in the ground state and not an atom in an excited valence state, suitable for its appearing in a molecule. Pearson (1990)

La propiedad de la electronegatividad de un átomo en una molécula es diferente del potencial de ionización del átomo y de su afinidad electrónica... aunque está relacionada a esas propiedades de una manera general.” (Pauling 1960)

It is clear that absolute EN differs substantially from Pauling EN. It applies to molecules, ions, and radicals, as well as to atoms. For the latter, it is a property of a free atom in the ground state and not an atom in an excited valence state, suitable for its appearing in a molecule. Pearson (1990)

Table 1. Comparison of selected electronegativity values^a

Atom	Pauling	Mulliken-Jaffe (Orbital)	Allred-Rochow	Gordy	Sanderson
H	2.2	2.21 (s)	2.20	2.17	2.31
Li	0.98	0.84 (s)	0.97	0.96	0.86
Be	1.57	1.40 (sp)	1.47	1.38	1.61
B	2.04	1.93 (sp ²)	2.01	1.91	1.88
C	2.55	2.48 (sp ³)	2.50	2.52	2.47
N	3.04	2.28 (p)	3.07	3.01	2.93
O	3.44	3.04 (p)	3.50	3.47	3.46
F	3.98	3.90 (p)	4.10	3.94	3.92
Na	0.93	0.74 (s)	1.01	0.90	0.85
Si	1.90	2.25 (sp ³)	1.74	1.82	1.74
Cl	3.16	2.95 (p)	2.83	3.00	3.28
Ge	2.01	2.50 (sp ³)	2.02	1.77	2.31
Br	2.96	2.62 (p)	2.74	2.68	2.96
Sn(IV)	1.96	2.44 (sp ³)	1.72	–	2.02
I	2.66	2.52 (p)	2.21	2.36	2.50
Correlation coefficient	–	0.926	0.983	0.993	0.989

^a All from Ref. 5 except Gordy which is from: Gordy, W., Cook, R. L.: Microwave Molecular Spectra: In: Technique of Organic Chemistry 9, 2, 2nd E. (West, W., Ed.), Wiley (Interscience) 1970

Una definición correcta de la X debe ser totalmente compatible y hacer una conexión directa con los métodos de investigación de la mecánica cuántica, usados por los científicos profesionales para sus predicciones y explicaciones detalladas sobre la química contemporánea y los problemas de la física del estado sólido. (Allen 1994)

Una definición correcta de la X debe ser totalmente compatible y hacer una conexión directa con los métodos de investigación de la mecánica cuántica, usados por los científicos profesionales para sus predicciones y explicaciones detalladas sobre la química contemporánea y los problemas de la física del estado sólido. (Allen 1994)

Una definición correcta de la X debe ser totalmente compatible y hacer una conexión directa con los métodos de investigación de la mecánica cuántica, usados por los científicos profesionales para sus predicciones y explicaciones detalladas sobre la química contemporánea y los problemas de la física del estado sólido. (Allen 1994)

Of all of the many concepts developed in the past to provide a theoretical foundation for chemistry, electronegativity is one of the more enduring. Purportedly introduced two centuries ago by Berzelius, it still features in many theories, albeit like the concepts [valence, bond and structure], without 'first-principle underpinning'. This means that they are not represented by quantum-mechanical observables, have served a noble purpose in the past and are now obsolete. (boeyens 2003)

Una definición correcta de la X debe ser totalmente compatible y hacer una conexión directa con los métodos de investigación de la mecánica cuántica, usados por los científicos profesionales para sus predicciones y explicaciones detalladas sobre la química contemporánea y los problemas de la física del estado sólido. (Allen 1994)

Of all of the many concepts developed in the past to provide a theoretical foundation for chemistry, electronegativity is one of the more enduring. Purportedly introduced two centuries ago by Berzelius, it still features in many theories, albeit like the concepts [valence, bond and structure], without 'first-principle underpinning'. This means that they are not represented by quantum-mechanical observables, have served a noble purpose in the past and are now obsolete. (boeyens 2003)