

L'ELECTRONEGATIVITAT: PAULING I MOLTS D'ALTRES

JOAQUIM SALES I CABRÉ*

Departament de Química Inorgànica
Universitat de Barcelona

1. INTRODUCCIÓ

Molt possiblement *electronegativitat* és la paraula, el terme, que més i més aviat crida l'atenció als estudiants de química en el batxillerat o abans fins i tot. És una paraula nova, mai no sentida, que no té cap accepció o significat en la vida quotidiana, però que sona a coneguda. No esvera. No és com altres termes científics que impressionen, atemoreixen; difícils, ja no d'entendre, sinó de saber com s'escriuen. És un mot que té un aire científic, fins i tot més químic que físic, fàcil de recordar i d'intuir-ne el sentit sense saber-ne la definició. És una paraula contundent, convincent, gens ambigua, és una paraula que sembla definitiva, inqüestionable. És, a més, una paraula difícil d'oblidar, no cal haver estudiat molta química, amb una vegada ja n'hi ha prou, no et deixa indiferent.

No cal ni dir que tots aquells que han aprofundit en l'estudi de la química l'han sentida i emprada infinitat de vegades. No hi ha cap camp o branca de la química que no en faci un ús continuat, que no la vulgui fer seva. Tothom la vol, a tothom li és útil, és doncs, a més, una paraula agraïda.

A què és degut tot això? Què té el terme *electronegativitat* que el fa tan diferent d'altres? Per què tants anys després de la seva introducció encara continua sent, a hores d'ara, tan actual, tan «modern»? Per què és tan útil als químics?

Totes aquestes qüestions es tornen més sorprenents encara si sabem que avui, després de seixanta anys de vida, no hi ha una resposta clara i definitiva a la pregunta: *Què és l'electronegativitat?* Són molts aquells que continuen aprofundint en la idea d'electronegativitat, donant-ne noves definicions, noves maneres de mesurar-la i de calcular-la, descobrint encara nous aspectes d'aquest concepte que sembla que és inabastable.

* Membre de la Societat Catalana de Química

La raó que millor pot explicar tot això anterior està relacionada amb el fet que la idea d'electronegativitat és pràcticament una conseqüència directa dels conceptes bàsics i fonamentals de la química moderna, especialment dels tres aspectes següents:

- I) les molècules són fetes d'àtoms que es mantenen units mitjançant uns enllaços químics;
- II) els enllaços químics comporten una compartició d'electrons entre els àtoms;
- III) els electrons no estan sempre igualment compartits.

Acceptats aquests tres principis, és molt raonable suposar que hi ha alguna cosa referida als àtoms que ha de produir aquesta compartició desigual. Aquesta cosa s'anomena, és clar, *electronegativitat*. D'aquí, en surt la definició de Pauling «com el poder d'un àtom en una molècula d'atreure els electrons». Atesa la relació establerta entre dos conceptes tan bàsics, no cal ni preguntar-se per què ha estat tan útil. Sembla que almenys es pot treure una conclusió de tants anys d'esforços: hi ha alguna cosa en els àtoms que produeix una compartició desigual dels electrons.

Desafortunadament, aquest «alguna cosa» no es pot definir d'una manera precisa. Això no obstant, a causa de l'enorme utilitat de la idea se n'han fet molts intents. Així, l'electronegativitat s'ha transformat des de la idea inicial d'assignar un valor únic a un àtom fins a la situació actual, en què es proposa un interval de valors que depenen de l'estat de l'àtom en la molècula.

El concepte d'electronegativitat ha anat evolucionant, lògicament, amb els anys i es pot parlar, d'una manera molt aproximada, de tres etapes diferents. Una primera dedicada a buscar un mètode capaç de calcular i mesurar l'electronegativitat atòmica. Una segona en què els esforços es dirigiren a aclarir els efectes de la càrrega atòmica sobre l'electronegativitat, moment en què es reconegué la importància de la idea de la igualació de l'electronegativitat, i com a conseqüència d'això, els interessos es dirigiren cap al càlcul de l'electronegativitat de grup i de la càrrega atòmica parcial. Per últim, un tercer període, l'actual, en què s'ha aprofundit en el concepte d'electronegativitat mitjançant la teoria de la funcional de la densitat.

En aquest article es pretén de fer una revisió de la idea d'electronegativitat, posant especial èmfasi—òbviament—en la presentació feta per Pauling, i analitzar com ha anat evolucionant amb el temps.

2. L'ELECTRONEGATIVITAT SEGONS PAULING

Com és ben sabut, i s'acaba de dir en la introducció precedent, la idea d'electronegativitat fou introduïda per Linus Pauling els anys trenta, en el desen-

volupament de les noves idees derivades de l'aplicació de la mecànica quàntica als problemes de l'estructura de les molècules i de l'enllaç químic.¹ Pauling publicà en la revista *Journal of American Society* una sèrie d'articles amb el títol genèric *The Nature of the Chemical Bond* i en concret en el quart article, aparegut el mes de setembre de 1932, que porta el subtítol de «The Energy of Single Bonds and Relative Electronegativity of Atoms»,² introdueix la idea d'electronegativitat. Aquest conjunt d'articles és la base del posterior i transcendental llibre *The Nature of the Chemical Bond*, la primera edició del qual aparegué l'any 1939, i la tercera —de 1960— té el rar privilegi de ser, probablement, el llibre més citat en la bibliografia científica.

2.1. *L'electronegativitat a The Nature of the Chemical Bond*

En un treball d'aquestes característiques sembla apropiat i, potser, fins i tot obligat, fer un resum prou detallat dels textos originals de Pauling en els quals féu la introducció de la idea d'electronegativitat. En *The Nature of the Chemical Bond*, el tema es planteja en el segon capítol intitulat «The Partial Ionic Character of Covalent Bonds and the Relative Electronegativity of Atoms». En estudiar el canvi continu de tipus d'enllaç en molècules heteroatòmiques AB, Pauling fa el tractament que segueix.

La funció d'ona que representa l'enllaç senzill en una molècula homonuclear A–A es pot escriure com:

$$\Psi_{A-A} = a\Psi_{A:A} + b\Psi_{A^+A^-} + b\Psi_{A^-A^+} \quad [2.1]$$

i per a una molècula B–B se'n pot escriure una d'anàloga. La relació b/a que determina la contribució de les estructures iòniques és petita i probablement és la mateixa per a tots els enllaços en molècules homonuclears.

En considerar una molècula heteronuclear AB amb un enllaç senzill A–B, si els àtoms A i B són prou semblants, l'enllaç en aquesta molècula es pot representar per una funció d'ona mitjana de les corresponents a A–A i B–B, del tipus de l'anterior. Com és ben sabut, aquest enllaç es descriu com un enllaç covalent normal.

Si els àtoms A i B no són gaire semblants, es pot emprar, per representar l'enllaç, una funció d'ona més general, del tipus

$$\Psi_{A-B} = a\Psi_{A:B} + c\Psi_{A^+B^-} + d\Psi_{A^-B^+} \quad [2.2]$$

¹ Vegeu en aquest mateix volum el treball «La naturalesa de l'enllaç químic. Contribucions de Linus Pauling» de J. Puy i J. C. Paniagua.

² PAULING, L. *J. Amer. Chem. Soc.*, 54 (1932), p. 3570-3582.

en què els millors valors de c/a i d/a seran aquells que facin l'energia de l'enllaç màxima (minimitzin l'energia total de la molècula). Aquests valors seran, en general, diferents dels b/a de l'equació 2.1, un serà més gran i l'altre més petit. Ja que fan l'energia d'enllaç màxima, es veu que l'energia d'un enllaç real entre dos àtoms diferents és més gran que (o igual a) l'energia d'un enllaç covalent normal entre aquests àtoms. Aquesta energia d'enllaç addicional és deguda al caràcter iònic addicional de l'enllaç; és a dir, és l'energia de ressonància iònica addicional de l'enllaç comparada amb la d'un enllaç entre àtoms iguals. A partir d'ara no es parlarà més d'addicional, sinó de *caràcter iònic de l'enllaç* i d'*energia de ressonància iònica*.

Per tal de comprovar aquestes conclusions, calen valors d'energies d'enllaços covalents entre àtoms diferents. Com que un enllaç covalent A-B és semblant als enllaços A-A i B-B, es pot esperar que el valor de l'energia d'enllaç sigui intermedi entre els valors corresponents als enllaços A-A i B-B. Això deriva del postulat d'additivitat dels enllaços covalents normals. És a dir, se suposa que la mitjana aritmètica dels dos valors de les energies d'enllaç $D(A-A)$ i $D(B-B)$ és l'energia de l'enllaç covalent A-B. Si aquest postulat és cert, les energies reals de l'enllaç $D(A-B)$ entre àtoms diferents seran sempre més grans o iguals que la mitjana aritmètica de les energies dels enllaços simètrics, la seva diferència, Δ , mai no serà negativa,

$$\Delta = D(A-B) - 1/2[D(A-A) + D(B-B)]. \quad [2.3]$$

La taula 2.1 recull valors d'energies d'enllaç i de Δ de les molècules d'halògens, d'halurs d'hidrogen i d'alguns compostos interhalogenats.

TAULA 2.1
Energies d'enllaç d'halurs d'hidrogen i d'alguns compostos interhalogenats

Energia d'enllaç (kcal/mol)	H-H	F-F	Cl-Cl	Br-Br	I-I
	103,4	63,5	57,8	46,1	36,2
Energia d'enllaç	H-F	H-Cl	H-Br	H-I	
$1/2\{D(H-H) + D(X-X)\}$	147,5	102,7	87,3	71,4	
Δ	83,5	80,6	74,8	69,8	
	64,0	22,1	12,5	1,6	
Energia d'enllaç	Cl-F	Br-Cl	I-Br	I-Cl	
$1/2\{D(H-H) + D(X-X)\}$	86,4	52,7	42,9	51,0	
Δ	60,7	52,0	41,2	47,0	
	25,7	0,7	1,7	4,0	

S'observa que Δ és positiva en totes les molècules considerades. A més, el valor de Δ que mesura l'energia de ressonància deguda al caràcter iònic dels enllaços heteronuclears està d'acord amb les concepcions prèvies sobre la naturalesa de l'enllaç en aquestes molècules. En la sèrie HI, HBr, HCl, HF s'ha estimat un caràcter d'enllaç iònic de 5, 11, 17 i 60 %, respectivament; els valors corresponents de Δ són 1,6, 12,5, 22,1 i 64 kcal/mol i augmenten en el mateix sentit general, amb la diferència més gran en passar de HCl a HF, com calia esperar (l'únic aspecte inesperat és el valor tan petit de Δ per a HI). La molècula de BrCl encara s'acosta més al valor d'un enllaç covalent normal, amb una Δ de 0,7 kcal/mol, d'acord amb un enllaç heteronuclear entre dos àtoms tan «iguals» com el brom i el clor. Els valors de Δ per a IBr i ICl són també petits, però per a ClF són fins i tot superiors al de HCl i indiquen que el fluorur de clor és més iònic que el clorur d'hidrogen. El clor, el brom i el iode no difereixen gaire entre ells, el clor i el brom s'assemblen més que el brom i el iode, però el fluor té un caràcter clarament diferent dels altres halògens i, de fet, es pot considerar ell sol com a membre d'un altre tipus d'elements, un superhalogen.

S'ha trobat que aquest principi d'additivitat és vàlid per a un gran nombre d'enllaços senzills; hi ha, però, alguns casos en els quals aquest principi no dona bons resultats i és millor aplicar el principi anàleg anomenat *postulat de la mitjana geomètrica*, el qual defineix la Δ' com,

$$\Delta' = D(A-B) - [D(A-A)D(B-B)]^{1/2}. \quad [2.4]$$

Els compostos que no segueixen el principi d'additivitat i en què cal aplicar el principi de la mitjana geomètrica són, per exemple, les molècules dels hidrurs alcalins (vegeu la taula 2.2) i, en general, tots aquells compostos formats per elements que difereixen molt en les seves energies d'enllaç.

TAULA 2.2
Energia d'enllaç de les molècules d'halurs alcalins

	H-H	Li-Li	Na-Na	K-K
Energia d'enllaç (kcal/mol)	103,4	27,2	18,4	12,6
	Li-H	Na-H	K-H	
Energia d'enllaç (kcal/mol)	57,7	52,3	44,5	
$1/2\{D(H-H)+D(X-X)\}$	65,3	60,9	58,0	
Δ	-7,6	-8,6	-13,5	

L'energia d'enllaç de l'hidrogen, 103,4 kcal/mol, és clarament diferent de la dels elements alcalins, Li₂ (27,2 kcal/mol), Na₂ (18,4 kcal/mol), K₂ (12,6 kcal/mol).

Si s'aplica el principi de la mitjana geomètrica als halurs d'hidrogen i als compostos interhalogenats abans comentats, es troben els valors indicats a la taula 2.3, els quals no difereixen gaire dels donats a la taula 2.1. La diferència més important és per a HI, $\Delta = 1,6$ i $\Delta' = 10,2$ kcal/mol; que de fet és, però, un resultat millor, i ara les Δ' trobades per als halurs d'hidrogen es correlacionen millor amb els percentatges de caràcter iònic (4, 11, 17 i 60 %) que no pas els valors de Δ .

TAULA 2.3
Energia de ressonància iònica d'halurs d'hidrogen i de compostos interhalogenats calculades pel principi de la mitjana geomètrica

	H-F	H-Cl	H-Br	H-I
Energia d'enllaç (kcal/mol)	147,5	102,7	87,3	71,4
{D(H-H)D(X-X)} ^{1/2}	81,0	77,3	69,0	61,2
Δ'	66,5	25,4	18,3	10,2
	Cl-F	Br-Cl	I-Br	I-Cl
Energia d'enllaç (kcal/mol)	86,4	52,7	42,9	51,0
{D(H-H)D(X-X)} ^{1/2}	60,6	51,6	40,9	45,7
Δ'	25,8	1,1	2,0	5,3

És probable que, en general, el postulat de la mitjana geomètrica doni valors millors de les energies d'enllaç dels enllaços covalents que el postulat de l'additivitat. No obstant això, té una aplicació més difícil, perquè els valors de Δ es poden obtenir directament de les calors de reacció, mentre que per calcular Δ' cal conèixer les energies d'enllaç individuals.

És en aquest punt que Pauling parla per primer cop en el llibre, d'*electronegativitat*, i ho fa d'una manera sorprenentment natural, com si ja se sabés. Escriu, la diferència en el valor de l'energia d'enllaç D(A-B) i la mitjana aritmètica o geomètrica, augmenta com més difereixen els elements A i B amb relació a una propietat qualitativa que els químics anomenen *electronegativitat*, és a dir, «the power of an atom in a molecule to attract electrons to itself».

A partir dels valors de Δ obtinguts de les energies d'enllaç dels enllaços senzills, fou possible de fer l'escala d'electronegativitats dels elements (taula 2.4).

TAULA 2.4
Energia iònica extra dels enllaços i diferència d'electronegativitat dels àtoms

Enllaç	Δ	$0,208D^{1/2}$	$\chi_A - \chi_B$	Enllaç	Δ	$0,208\Delta^{1/2}$	$\chi_A - \chi_B$
C-H	6,3	0,52	0,4	Si-F	90,0	1,97	0,4
Si-H	2,1	0,30	0,3	Si-Cl	35,6	1,24	1,2
N-H	22,0	0,98	0,98	Si-Br	25,0	1,04	1,0
P-H	1,8	0,28	0,0	Si-I	11,7	0,71	0,7
As-H	-12,0	—	0,1	Ge-Cl	53,9	1,53	1,2
O-H	41,0	1,33	1,4	N-F	27,0	1,08	1,0
S-H	3,9	0,41	0,4	N-Cl	-0,5	—	0,0
Se-H	-7,5	—	0,3	P-Cl	24,4	1,03	0,9
H-F	64,0	1,67	1,9	P-Br	16,7	0,85	0,7
H-Cl	22,1	0,98	0,9	P-I	7,6	0,58	0,7
H-Br	12,5	0,74	0,7	As-Cl	23,8	1,01	1,0
H-I	1,6	0,26	0,4	As-Br	17,4	0,87	0,8
C-Si	7,0	0,55	0,7	As-I	7,4	0,57	0,5
C-N	9,3	0,64	0,5	O-F	9,4	0,64	0,5
C-O	23,2	1,00	1,00	O-Cl	2,9	0,36	0,5
C-S	6,7	0,54	0,5	S-Cl	5,3	0,48	0,5
C-F	45,9	1,41	1,5	S-Br	2,2	0,31	0,3
C-Cl	8,3	0,61	0,5	Se-Cl	9,1	0,63	0,6
C-Br	1,6	0,26	0,3	Cl-F	25,7	1,05	1,0
C-I	-1,9	—	0,0	Br-Cl	0,7	0,18	0,2
Si-O	50,6	1,48	1,7	I-Cl	4,0	0,42	0,5
Si-S	7,7	0,58	0,7	I-Br	1,7	0,27	0,3

S'observa que els valors de Δ no compleixen una relació d'additivitat, no es poden representar com a diferències de magnituds característiques dels dos àtoms de l'enllaç. No obstant això, la rel quadrada de Δ sí que satisfà, més o menys, una relació d'aquest tipus. A la taula 2.4 es donen els valors de $0,208\Delta^{1/2}$ —és a dir, els valors de la rel quadrada de Δ expressada en eV, $(\Delta/23.06)^{1/2}$. En la formulació original² de l'escala d'electronegativitats s'emprà eV com a unitat d'energia, i sembla desitjable mantenir-la ja que porta a un interval de valors de les electro- negativitats convenient. És fins i tot possible d'assignar valors d'electronegati-

tat als elements, de manera que la seva diferència sigui aproximadament igual a la rel quadrada dels valors de Δ expressats en eV.

La taula 2.5 recull les electronegativitats dels elements de la taula 2.4; les diferències s'han determinat a partir dels valors de $0,208\Delta^{1/2}$; s'ha triat una constant additiva per tal de donar als elements del primer període, de C a F, uns valors entre 2,5 i 4. Els valors es donen només amb una xifra decimal.

TAULA 2.5
Electronegativitat d'alguns elements

H				
2,1				
	C	N	O	F
	2,5	3,0	3,5	4,0
	Si	P	S	Cl
	1,8	2,1	2,5	3,0
	Ge	As	Se	Br
	1,8	2,0	2,4	2,8
				I
				2,5

La taula 2.6 (que és la taula original) recull les electronegativitats d'uns quants elements; junt amb els valors obtinguts en sumar-los la constant additiva, 2,05; la qual cosa representa només un canvi d'origen a l'escala en passar de $\chi_{\text{H}} = 0,00$ a $\chi_{\text{H}} = 2,05$.

TAULA 2.6
Electronegativitat d'alguns elements (Taula original)

H	0,00	2,05	2,1	Br	0,75	2,80	2,8
P	0,10	2,15	2,1	Cl	0,94	2,99	3,0
I	0,40	2,15	2,5	N	0,95	3,00	3,0
S	0,43	2,48	2,5	O	1,40	3,45	3,5
C	0,55	2,60	2,6	F	2,00	4,05	4,0

A la taula 2.4, les diferències d'electronegativitat es donen a la columna $\chi_A - \chi_B$. Si l'energia iònica extra $D(A-B)$ fos donada amb prou precisió per l'equació

$$\Delta(A-B) = 23,06(\chi_A - \chi_B)^2 \quad [2.5]$$

i l'energia de l'enllaç (en kcal/mol) per l'equació

$$D(A-B) = 1/2[D(A-B) + D(B-B)] + 23,06(\chi_A - \chi_B)^2 \quad [2.6]$$

els valors de les dues columnes encapçalades per $0,208\Delta^{1/2}$ i $\chi_A - \chi_B$ serien iguals. S'observa una bona aproximació amb els valors donats.

La relació dels valors de l'electronegativitat amb la taula periòdica és l'esperada; el fluor i l'oxigen són, de molt, els més electronegatius i el F, molt més electronegatiu que l'oxigen. Cal remarcar que N i Cl tenen la mateixa electronegativitat, com també la tenen C, S i I. La línia que assenyalava els elements de la mateixa electronegativitat talla la taula periòdica en diagonal, des de la part superior esquerra a la inferior dreta.

La taula 2.7 és una escala completa d'electronegativitats calculades a partir de les calor de formació de diferents compostos i els valors de la taula 2.4. Els valors d'aquesta taula es relacionen amb la taula periòdica de la manera representada a la figura 2.1.

TAULA 2.7
Valors de l'electronegativitat

	χ		χ		χ
H	2,1	Si	1,8	Br	2,8
Li	1,0	P	2,1	Rb	0,8
Be	1,5	S	2,1	Sr	1,0
B	2,0	Cl	3,0	Y	1,3
C	2,5	K	0,8	Zr	1,6
N	3,0	Ca	1,0	Sn	1,7
O	3,5	Sc	1,3	Sb	1,8
F	4,0	Ti	1,6	Te	2,1
Na	0,9	Ge	1,7	I	2,4
Mg	1,2	As	2,0	Cs	0,7
Al	1,5	Se	2,4	Ba	0,9

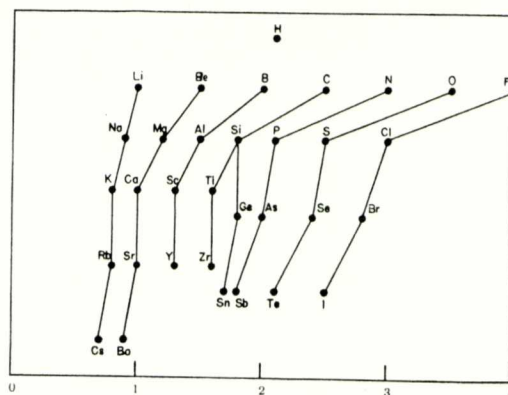


FIGURA 2.1. L'escala d'electronegativitat i la taula periòdica.

En resum, fou possible de portar una certa sistematització al camp de la termoquímica inorgànica. Ara es poden calcular valors aproximats de calors de formació a partir dels valors de l'electronegativitat donats a la taula 2.7, valors que varien de manera regular, d'un àtom a un altre, a la taula periòdica. Les calors de reacció dels elements en la formació de compostos s'atribueix principalment a l'energia de ressonància extra que apareix del caràcter iònic parcial dels enllaços formats entre àtoms diferents, la qual és més gran com més diferents siguin els elements involucrats.

Els valors de la taula 2.7 s'apliquen als àtoms neutres. Es pot estimar quin és l'efecte de la càrrega formal sobre l'electronegativitat de la manera següent. L'augment d'electronegativitat en una sèrie d'elements com C, N, O, F es pot atribuir a l'augment de la càrrega nuclear efectiva, és a dir, la càrrega nuclear disminuïda per l'apantallament dels electrons. En general, es troba que una càrrega formal positiva augmenta l'electronegativitat d'un àtom dos terços de la diferència al pròxim àtom a la dreta de la taula periòdica, i una càrrega formal negativa disminueix l'electronegativitat pràcticament el mateix.

Si un àtom forma enllaços que són majoritàriament iònics s'ha de considerar l'efecte sobre l'electronegativitat de la càrrega real sobre l'àtom; aquest tractament es fa anàlogament al de les càrregues formals.

Seria convenient de poder fer assignacions quantitatives sobre el grau de caràcter iònic o covalent d'un enllaç determinat. La magnitud de l'energia de ressonància iònica extra o la separació dels àtoms enllaçats en una escala d'electronegativitats proporciona aquesta informació només d'una manera qualitativa, si no és que es disposi d'una escala calibrada. El problema de calibrar l'escala és difícil. Fins ara, la millor cosa que es pot fer és suposar que els valors de 5 %, 11 %, 17 % i 60 % de caràcter iònic —deduïts a partir dels moments

dipolars— atribuïts a HI, HBr, HCl i HF, respectivament, són prou bons per agafar-los com a base d'una representació gràfica (figura 2.2) del caràcter iònic de l'enllaç A–B amb la diferència d'electronegativitats $|\chi_A - \chi_B|$. Aquesta gràfica s'ha dibuixat amb l'ajuda de l'equació

$$\text{quantitat de caràcter iònic} = 1 - e^{-c(\chi_A - \chi_B)^2} \quad [2.7]$$

on c val $1/4$; aquesta corba passa molt a la vora dels punts dels quatre halurs d'hidrogen i dóna un 4 %, 11 %, 19 % i 60 % de caràcter iònic per a unes diferències $\chi_A - \chi_B = 0,4, 0,7, 0,9$ i $1,9$, respectivament.

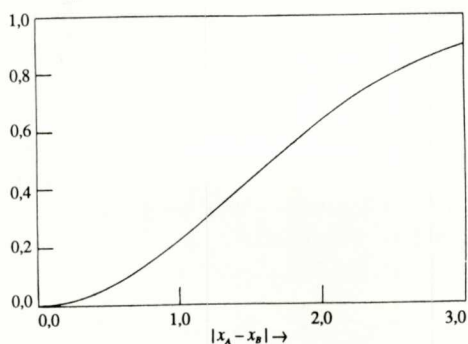


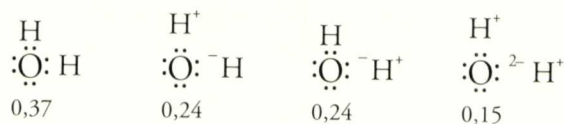
FIGURA 2.2. Caràcter iònic d'un enllaç A–B enfront de la diferència d'electronegativitats, $\chi_A - \chi_B$.

Aquesta corba dóna els següents valors:

$ \chi_A - \chi_B $	caràcter iònic (%)	$ \chi_A - \chi_B $	caràcter iònic (%)
0,2	1	1,4	39
0,4	4	1,6	47
0,6	8	1,8	55
0,8	15	2,0	63
1,0	22	2,2	70
1,2	30	2,4	76

Segons això, una diferència d'electronegativitats d'1,7 vol dir un enllaç amb un 50 % de caràcter iònic i un 50 % de caràcter covalent; per tant, enllaços entre el fluor i qualsevol metall o elements com H, B, P, As, Te —amb unes electronegativitats de prop de 2— formaran enllaços essencialment iònics, i els enllaços entre l'oxigen i qualsevol element metàl·lic tindran més d'un 50 % de caràcter iònic.

L'enllaç d'una molècula de fluorur d'hidrogen amb un enllaç senzill es descriu en termes de ressonància entre H^+F^- i $\text{H}:\text{F}$. Les molècules poliatòmiques requereixen una discussió més complexa. Així, per exemple, en l'aigua l'enllaç $\text{O}-\text{H}$ té un 39 % de caràcter iònic, corresponent a una $\chi_{\text{O}} - \chi_{\text{H}} = 1,4$. La molècula d'aigua es pot descriure, doncs, per les quatre estructures electròniques ressonants següents



una completament covalent, dues amb un enllaç entre l'hidrogen i l'oxigen covalent i un altre d'iónic, i una amb dos enllaços iònics. Si els enllaços fossin independents, les estructures contribuirien a l'estat normal de la molècula amb els següents valors: un 37 % la forma completament covalent, un 24 % cadascuna de les estructures meitat iònica meitat covalent i un 15 % la completament iònica. No obstant això, és probable que les interaccions electrostàtiques de la forma completament iònica, la qual conté un anió oxigen amb dues càrregues, tinguin una contribució molt petita i que la contribució de la forma completament iònica i de les altres dues pugin a un 44 % i 28 %, respectivament.

2.2. *L'electronegativitat a J. Amer. Chem. Soc., 54 (1932), 3570-3582*

Fins aquí s'ha «recordat» com Pauling presentà l'electronegativitat en el seu llibre, plantejament que s'ha recollit tradicionalment en tots els textos de química que s'ocupen del tema. Fem ara un breu «recordatori» de com Pauling introduí l'electronegativitat en l'article original² de l'any 1932.

En la introducció planteja el tema de les energies d'enllaç de molècules diatòmiques heteronuclears, AB , en comparació amb les energies de les molècules homonuclears, A_2 i B_2 , és a dir, el problema de la contribució de l'enllaç covalent normal i de l'enllaç iònic a l'enllaç real d'aquestes molècules.

L'energia total de formació d'una molècula, a partir dels seus àtoms separats, s'ha d'expressar com la suma d'uns termes constants característics dels diversos enllaços presents. Aquesta suposició resulta correcta, almenys, per a les molècules que se poden descriure per una sola estructura de Lewis. Les calors de formació i de combustió permeten de calcular les energies d'enllaç. A partir del principi d'additivitat de les energies dels enllaços covalents, es pot avaluar el caràcter iònic de l'enllaç i es poden localitzar els àtoms en un *mapa d'electronegativitats*.

Aplica el principi d'additivitat abans descrit i construeix la taula 2.8, que és la predecessora de les taules 2.1 i 2.2 anteriors, i en observar les regularitats en els

valors de Δ suggereix que és possible assignar, d'una manera aproximada, els àtoms en una escala, l'escala d'electronegativitats, amb el supòsit que Δ és funció de la separació lineal dels setis que ocupen els àtoms en aquesta escala, de la mateixa manera com els gens se situen en el mapa d'un cromosoma [sic]. Cal remarcar que els valors de $\Delta^{1/2}$ són aproximadament additius i, per tant, es pot escriure,

$$\Delta_{A:B} = (\chi_A - \chi_B)^2. \quad [2.8]$$

L'electronegativitat havia estat definida!

TAULA 2.8

	H	C	N	O	F	Cl	Br	I
H	4,44	4,34	3,89	2,75	6,39	4,38	3,74	3,07
		<u>4,02</u>	<u>2,94</u>	<u>2,99</u>	<u>3,62</u>	<u>3,45</u>	<u>3,20</u>	<u>2,99</u>
		0,32	0,95	1,76	2,77	0,93	0,54	0,08
		0,57	0,98	1,33	1,67	0,97	0,74	0,28
	C	3,60	2,88	3,55	5,40	3,41	2,83	2,45
			<u>2,52</u>	<u>2,55</u>	<u>3,20</u>	<u>3,03</u>	<u>2,78</u>	<u>2,57</u>
			0,36	1,00	2,20	0,38	0,05	-0,12
			0,60	1,00	1,48	0,62	0,22	
		N	1,44		3,29	1,95		
					<u>2,12</u>	<u>1,95</u>		
					1,17	0,00		
					1,08	0,00		
			O	1,49	2,48	2,12		
					<u>2,15</u>	<u>1,98</u>		
					0,33	0,14		
					0,58	0,37		
				F	2,80	3,82		
						<u>2,63</u>		
						1,19		
						1,09		
					Cl	2,468	2,231	2,143
							<u>2,215</u>	<u>2,001</u>
							0,016	0,142
							0,13	0,38
						Br	1,962	1,801
								<u>1,748</u>
								0,053
								0,23
							I	1,355
Energia d'enllaç observada								
Energ. enll. covalent normal								
Δ								
$\Delta^{1/2}$								

Les figures 2.3 i 2.4 reproduïxen els primers mapes d'electronegativitat i la taula 2.9, els primers valors (coordenades) d'electronegativitat.

TAULA 2.9
Coordenades dels elements en l'escala d'electronegativitats

H	0,00	Br	0,75
P	0,10	Cl	0,94
I	0,40	N	0,95
S	0,43	O	1,40
C	0,55	F	2,00

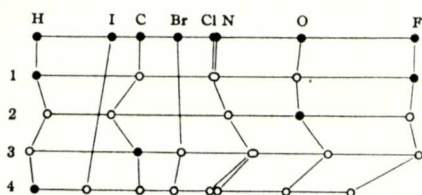


FIGURA 2.3. Construcció del mapa d'electronegativitats.

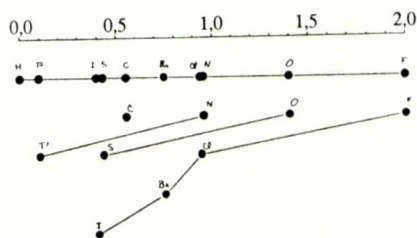


FIGURA 2.4. Mapa que representa el grau relatiu d'electronegativitat dels àtoms.

Aquest mapa d'electronegativitats es pot usar per a la predicció d'energies d'enllaç, especialment d'enllaços formats per àtoms que cauen a la vora en aquest mapa.

La figura 2.5 mostra l'extensió en què és vàlida l'equació 2.8 i el grau de precisió del mapa; les línies verticals, que representen els valors de Δ , haurien d'augmentar de pes amb el quadrat de la seva distància a la diagonal.

En les conclusions del treball, Pauling destaca que aquesta *electronegativitat* definida per l'equació 2.8, no és anàloga a l'afinitat dels àtoms, però està molt relacionada amb la concepció intuïtiva d'electronegativitat que posseeixen els químics. A més, la seva relació amb la taula periòdica és l'esperada; així, el fluor i l'oxigen són, de molt, els elements més electronegatius i el fluor és molt més electronegatiu que l'oxigen. La sèrie C, N, O, F és quasi uniforme. Com que el fluor és molt més electronegatiu que els altres halògens, pot ser classificat com un superhalogen. Per tant, OF_2 és el fluorur d'oxigen i Cl_2O és l'òxid de clor.

És clar que Pauling no creà la paraula *electronegativitat* i, de fet, no féu cap esforç en justificar-ne l'elecció. Suposà que, a més de conegut, era un terme prou

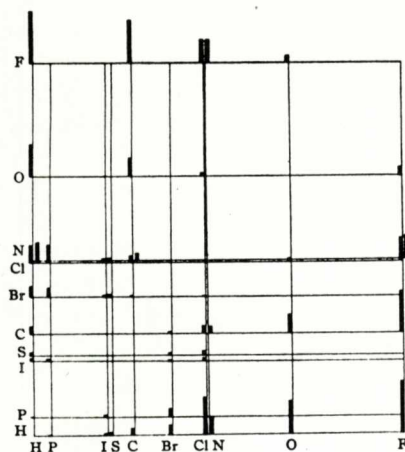


FIGURA 2.5.

evident i clar, que era emprat d'una manera intuïtiva pels químics en un sentit semblant. Com s'ha vist, Pauling escriví: «The property of electronegativity is not analogous to the electron affinity of atoms, but is closely related to the intuitive conception of electronegativity possessed by the chemist».

El terme *electronegativitat* fou encunyat per Jöns Jacob Berzelius (1779-1848) en proposar la seva famosa teoria electroquímica l'any 1819; la base d'aquesta teoria era el *dualisme*. Berzelius havia observat que en fer passar un corrent elèctric per la solució d'una sal es produïa la seva descomposició en *bases*, que anaven a l'elèctrode negatiu —i per tant, devien contenir càrregues positives— i els *àcids* que anaven a l'elèctrode positiu eren portadors de càrrega negativa. Berzelius creia en la teoria dual de l'electricitat i que l'electricitat era una substància; així quan una sal es descomponia per acció de l'electricitat, l'electricitat negativa es combinava amb el component positiu de la sal mentre que l'electricitat positiva ho feia amb el negatiu; això en mantenia la neutralitat elèctrica. Quan no hi ha electricitat, els components positiu i negatiu de la sal es neutralitzen entre si. En seu llibre *Essai sur la théorie des proportions chimiques* aparegut l'any 1819 escriví: «cada combinació química és un tot i només depèn de dues forces oposades, electricitat positiva i electricitat negativa, i cada compost químic ha d'estar format de dues parts combinades mitjançant una reacció electroquímica, ja que no hi ha una tercera força. Per tant se'n pot deduir que cada compost, sigui quin sigui el nombre dels seus constituents, es pot dividir en dues parts, una de les quals és elèctricament positiva i l'altra, negativa».

Aquesta aproximació «dualística» no era completament original de Berzelius. De fet, Lavoisier ja considerava l'oxigen com a constituent universal dels àcids,

els quals es definien com a compostos formats per oxigen i un radical (un no-metall); posteriorment, Davy demostrà que les bases també contenien oxigen i les definí com a compostos de l'oxigen i un metall. Berzelius combinà aquestes dues observacions en un sistema que considerava les sals com a combinacions d'un àcid (un òxid àcid) i una base (un òxid bàsic). Ja que l'electricitat presentava un dualisme similar i com que l'electricitat descomponia les sals en els constituents àcids i bàsics, Berzelius cregué que una combinació química es podia explicar suposant que els àtoms tenien una polaritat elèctrica. Com que l'oxigen es combinava amb tot i s'alliberava en l'elèctrode positiu era, evidentment, l'element més *electronegatiu* i el potassi resultà ser el més electropositiu. Així doncs, tots els elements es podien ordenar en una llista —«d'electronegativitats»— amb l'oxigen en un extrem i el potassi a l'altre.

3. ALTRES ESCALES D'ELECTRONEGATIVITAT

Es disposa actualment de diferents maneres de tractar l'electronegativitat i de diferents escales de valors numèrics. A més de l'escala de Pauling, les escales importants que ja es poden considerar clàssiques són, entre d'altres, les de Mulliken, d'Allred-Rochow, de Gordy i de Sanderson. Aquestes escales vistes en conjunt ofereixen una bona perspectiva dels diferents significats d'aquest concepte.

3.1. Escala de Mulliken

L'escala de Pauling fou el primer intent de donar uns valors quantitius a l'electronegativitat; el segon fou formulat per Mulliken l'any 1934.³ Mulliken proposà simplement fer la mitjana entre el primer potencial d'ionització (I_A) i l'afinitat electrònica (A_A):

$$\chi_A^M = \frac{I_A + A_A}{2} \quad [3.1]$$

encara que aquest mètode té molt suport teòric, l'escala de Pauling continua sent la més acceptada. Això és així perquè fins als anys seixanta no es disposava —per a molts elements— de prou dades per calcular l'electronegativitat de Mulliken, fins i tot avui dia encara en falten, en especial d'elements de transició i, per tant, aquesta mesura de l'electronegativitat actualment no és gaire útil.

³ MULLIKEN, R. S. *J. Chem. Phys.*, 2 (1934), p. 782.

Això no obstant, hi ha un suport notable a aquesta idea en el sentit de considerar-la com la millor representació del concepte d'electronegativitat. De fet, la major part dels treballs teòrics que es fan sobre l'electronegativitat es poden considerar derivats de les idees de Mulliken. A part d'aquesta base teòrica, aquesta escala és raonable i intuïtiva. Un enllaç es pot veure com la competència entre dos àtoms per un parell d'electrons; l'electronegativitat representarà, doncs, la capacitat real de cada àtom de competir per aquests electrons. Cada àtom tracta de quedar-se un electró, és a dir, es resisteix a convertir-se en un catió, i simultàniament a adquirir el segon electró. Aquests dos processos involucren el potencial d'ionització i l'afinitat electrònica, respectivament. Per tant, és raonable emprar la mitjana d'aquests valors per mesurar la competència entre els dos àtoms, és a dir, l'electronegativitat.

Els valors de I_A i de A_A es poden calcular en qualsevol estat de l'àtom (fonamental, excitat, valència); així, el mètode és bastant versàtil i capaç de representar els àtoms tal com existeixen en una molècula. A més, poden ser dependents de la càrrega i obtenir, simplement, els valors de I_A i de A_A de les espècies carregades. De fet, però, només es disposa de valors per als elements normals i per als de la primera sèrie de transició. Aquests valors de Mulliken, χ^M , es poden relacionar amb els de Pauling, χ^P , mitjançant:

$$\chi^P = 0,336(\chi^M - 0,615) \text{ (en eV)}; \text{ o } \chi^P = 3,48(\chi^M - 0,062) \text{ (en MJ/mol)}.$$

Si es té en compte que l'afinitat electrònica d'un àtom X es pot veure com el potencial d'ionització de l'anió ($X^- \rightarrow X + e$), aproximació que destaca la relació entre aquestes dues propietats, en representar el potencial d'ionització i l'afinitat electrònica enfront del grau d'oxidació s'obtenen unes corbes (figura 3.1)

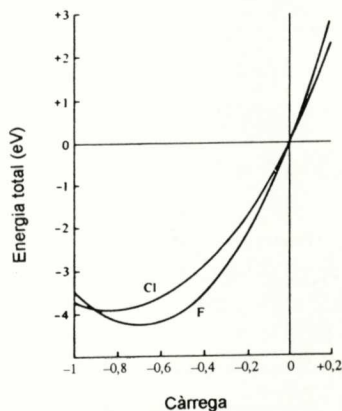


FIGURA 3.1.

que es poden descriure per l'equació quadràtica:

$$E = \alpha q + \beta q^2. \quad [3.2]$$

on E és l'energia total de l'ió (ΣI o ΣA) i q és la càrrega iònica. Aquest tractament s'anomena *aproximació Mulliken-Jaffé*. S'hi observa que el guany d'electrons per a àtoms no metàl·lics és inicialment un procés exotèrmic, però un cop els àtoms s'han saturat —fet que es produeix ràpidament— l'energia passa per un mínim i després el procés es torna endotèrmic. A partir d'aquesta definició s'ha fet notar que l'electronegativitat de Mulliken és, de fet, el pendent —de la corba (figura 3.1)— a l'origen

$$\chi = \delta E / dq = \alpha + 2\beta q. \quad [3.3]$$

Aquesta formulació dóna una perspectiva intuïtiva i clara, mostra que un àtom serà molt electronegatiu si allibera molta energia (la corba d'energia té un pendent pronunciat) en guanyar densitat electrònica, i l'àtom serà menys electronegatiu si la corba és més plana, i quan es combini amb un àtom més electronegatiu, no caldrà tanta energia per pujar la seva pròpia corba d'energia; una molècula de ClF existirà com a $\text{Cl}^\delta + \text{F}^{\delta-}$ i serà més estable que com una molècula hipotètica apolar, ClF.

Si en l'equació [3.2] es fa $q = +1$, se sap que l'energia, E , del sistema serà la del catió $+1$ o el primer potencial d'ionització; anàlogament per a $q = -1$, l'energia serà l'afinitat electrònica amb signe negatiu, per tant:

$$IE_v = E_{+1} = \alpha(+1) + \beta(+1)^2 \quad [3.4]$$

$$-EA_v = E_{-1} = \alpha(-1) + \beta(-1)^2 \quad [3.5]$$

restant-les s'obté,

$$IE_v + EA_v = 2\alpha, \quad [3.6]$$

que fa α igual a l'electronegativitat de Mulliken (equació 3.1).

En aquestes equacions, el subíndex v fa referència a l'estat de valència; anàlogament a la definició de Pauling que es refereix a un àtom en una molècula, ara en la definició Mulliken-Jaffé, per a diverses hibridacions, involucra el potencial d'ionització a l'estat de valència i l'afinitat electrònica també a l'estat de valència. Aquest potencial d'ionització i l'afinitat electrònica a l'estat de valència no són valors experimentals sinó els calculats per a l'àtom en el seu estat de valència com

existeix en una molècula. Per exemple, en el beril·li divalent, amb uns orbitals híbrids sp , el potencial d'ionització no és el de l'estat fonamental $1s^2 2s^2$, sinó la mitjana de les energies necessàries per arrancar els electrons de l'estat de valència:

$$\begin{aligned} 1s^2 2s^1 2p^1 & \text{ ——— } 1s^2 2s^1 2p^0 (IE_p) \text{ i} \\ 1s^2 2s^1 2p^1 & \text{ ——— } 1s^2 2s^0 2p^1 (IE). \end{aligned} \quad [3.7]$$

Així és possible calcular l'energia hipotètica necessària per arrancar un electró d'un orbital híbrid sp ; aquests valors es poden emprar en el càlcul de l'electronegativitat d'un orbital sp .

Un dels mèrits d'aquesta aproximació és la seva capacitat de tractar l'electronegativitat dels àtoms parcialment carregats. No s'ha d'esperar que un àtom que ha perdut densitat electrònica tingui la mateixa electronegativitat que un àtom anàleg que no n'hagi perdut, el primer atreu els electrons amb més intensitat. Contràriament, quan un àtom guanya una càrrega parcial negativa, l'atracció sobre la densitat de càrrega disminuirà. Això es pot veure escrivint ara l'equació 3.3 com a

$$\chi = dE/d\delta = \alpha + b\delta \quad [3.8]$$

on la càrrega parcial δ substitueix la càrrega iònica; les constants s'han canviat per conveniència ($a = \alpha$; $b = 2\beta$).

La importància d'aquesta equació està en què il·lustra el gran efecte que té la càrrega sobre l'electronegativitat d'un àtom. Intuïtivament, cal esperar que un àtom amb una càrrega positiva serà més electronegatiu que el mateix àtom amb una càrrega negativa. L'equació 3.8 en quantifica aquest fet; un àtom de iode amb una càrrega parcial de +0,4 és tan electronegatiu com un àtom de F neutre. El significat dels paràmetres a i b és clar: l'electronegativitat d'un àtom neutre —l'electronegativitat inherent— és donada per a . Aquest valor és l'electronegativitat d'un àtom en un estat de valència determinat estimat per Mulliken, i correspon a les estimacions similars fetes per Pauling, Allred i Rochow i d'altres. Es pot emprar sola, per dir, per exemple, que l'àtom d'hidrogen en el HLi ($a = 2,25$) és molt més electronegatiu que el Li ($a = 0,97$) i es pot, per tant, escriure com $\text{Li}^{\delta+}\text{H}^{\delta-}$ o fins i tot Li^+H^- .

El paràmetre b és el coeficient de càrrega, i mesura la velocitat de canvi de l'electronegativitat amb la càrrega. Des d'un punt de vista matemàtic, b és la segona derivada de l'energia (la primera n'és l'electronegativitat) en relació amb la càrrega,

$$b = d^2E/d\delta^2 = d\chi/d\delta = IE_v - EA_v \quad [3.9]$$

i defineix, per tant, la curvatura de la paràbola energia-càrrega. Químicament, és la inversa de la capacitat de càrrega (κ) o polaritzabilitat,

$$b = 1/\kappa. \quad [3.10]$$

Els àtoms grossos, tous i polaritzables tenen valors de b baixos i els àtoms petits, durs i poc polaritzables tenen valors de b més grans. Un àtom amb un coeficient de càrrega elevat canviarà la seva electronegativitat molt més de pressa que un altre àtom amb un valor de b més baix. D'aquesta manera, un àtom petit (amb un valor de κ baix i de b gran) té només una habilitat limitada a guanyar o donar densitat electrònica. Un bon exemple n'és el F, un àtom molt electronegatiu però molt petit; encara que inicialment és molt electronegatiu, en acceptar densitat electrònica ràpidament se satura (noteu com el pendent s'aplana entre $-0,4$ i $-0,6$) i més enllà de $-0,7$, cal «empènyer-lo» per tal de fer-li agafar més densitat electrònica. Aquest efecte de capacitat de càrrega és el responsable dels efectes inductius del grups alquilícs i és també important en el model d'àcids i bases durs i tous (HSAB); de fet, és un efecte de polarització en què els àtoms i grups grossos poden donar o perdre quantitats grans de densitat electrònica sense experimentar uns canvis d'energia desfavorables.

3.2. Escala d'Allred-Rochow

Deixant a banda el mètode de Pauling, l'escala d'Allred-Rochow,⁴ proposada l'any 1958, és probablement la més emprada a l'hora de mesurar electronegativitats. Parteix d'una suposició ben senzilla, l'electronegativitat d'un àtom és donada per la força d'atracció entre el nucli apantallat i l'electró a una distància igual al radi covalent; s'expressa per,

$$\chi_A = 0,36 Z_{ef} / r^2 + 0,74 \quad [3.11]$$

on la càrrega nuclear efectiva, Z_{ef} , es calcula per les regles de Slater, r és el radi covalent i s'introdueixen els coeficients numèrics per tal de donar els valors en l'escala de Pauling.

Aquesta escala és important per diferents motius. En primer lloc, introdueix una idea tan senzilla i coneguda com la de força en el concepte d'electronegativitat, el qual sembla que és bastant consistent amb la definició original de Pauling. En segon lloc, permet de calcular numèricament d'una manera molt senzilla i útil

⁴ ALLRED, A. L.; ROCHOW, E. G. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 5 (1958), p. 264.

l'electronegativitat; de fet, tant la Z_{ef} com els radis covalents són coneguts per a molts elements.

Recentment aquest mètode ha estat modificat i ampliat. Huhey suposa que el radi és inversament proporcional a la càrrega nuclear efectiva i que aquesta Z_{ef} varia linealment amb la càrrega atòmica parcial, δ . Ho expressa mitjançant,

$$\chi_A = 0,36(Z_{ef} - 3\delta)/r^2 + 0,74 \quad [3.12]$$

encara que aquest mètode és simple, es troba que dona lloc a resultats semblants als obtinguts a partir de mètodes de càlcul molt més sofisticats i llargs. Una altra extensió d'aquestes idees consisteix a emprar la càrrega nuclear efectiva obtinguda per espectroscòpia de raigs X; com que aquests valors són més fiables que els obtinguts per les regles de Slater, els valors d'electronegativitat obtinguts són més fiables i presenten molt bona correlació amb els valors de Pauling.

3.3. Escala de Gordy

Gordy⁵ considera l'electronegativitat com un potencial electrostàtic en el radi covalent creat per la càrrega nuclear apantallada; de fet, escriu:

$$\chi_A = 0,62(Z'/r) + 0,50 \quad [3.13]$$

on Z' és la càrrega apantallada, calculada per un mètode proposat pel mateix Gordy, consistent a suposar que els electrons dels nivells plens estan totalment apantallats i que els electrons de valència tenen un factor d'apantallament de 0,5; així, si un àtom té V electrons de valència, $Z' = V - 0,5(V - 1) = 0,5(V + 1)$, i s'obté la relació:

$$\chi_A = 0,31(V + 1)/r + 0,50. \quad [3.14]$$

Aquesta escala no és gaire emprada, llevat de l'ús que en fa el mateix Gordy, però presenta alguns aspectes importants, com el fet d'introduir la idea de potencial en el món de l'electronegativitat. És interessant de comparar-la amb l'escala d'Allred-Rochow, perquè tenen formes matemàtiques molt semblants i representen magnituds físiques diferents.

⁵ GORDY, W. *Phys. Rev.*, 69 (1946), p. 604.

3.4. Escala de Sanderson

R. T. Sanderson proposà una aproximació a l'electronegativitat diferent de les anteriors, molt personal i peculiar. Fou, a més, el primer a introduir la idea de la igualació de l'electronegativitat dels àtoms quan es combinen en la formació de compostos. Fa també una interpretació diferent de Pauling del component iònic d'un enllaç covalent, a partir de la seva escala d'electronegativitats i mitjançant aquesta explicació particular de l'enllaç que recull en una teoria anomenada *de la covalència polar*, calcula l'energia d'enllaç i les calors de formació de milers de molècules gasoses i de compostos sòlids; la concordança amb els valors experimentals és realment prodigiosa. Encara que aquesta teoria no ha tingut gaire ressò i pràcticament cap seguidor, s'ha de reconèixer el caràcter pioner de Sanderson ja que el principi de la igualació de l'electronegativitat, com es comenta més endavant, sí que ha estat desenvolupat molt en especial després de la «comprovació» teòrica mitjançant tractaments mecanicoquàntics, feta per R. G. Parr trenta anys després que Sanderson l'enunciés d'una manera purament intuïtiva.

Com que la major part de les característiques dels àtoms depenen de l'estructura atòmica no és estrany que hi hagi moltes relacions quantitatives entre les propietats atòmiques, una d'aquestes és l'electronegativitat, la qual ha estat deduïda de moltes maneres. L'electronegativitat és, de fet, «la tendència a agafar càrrega negativa»; potser la manera menys controvertida de definir-la és dient que és la propietat de cada àtom que determina quan dos àtoms formen un enllaç per compartició d'electrons, si els electrons estan igualment compartits o si bé un àtom se'n queda més de la meitat i deixa l'altre amb menys de la meitat. Direm que els dos àtoms tenen la mateixa electronegativitat si els electrons de l'enllaç són compartits de la mateixa manera; i si no ho estan, aquell àtom que se'n quedi es diu que, inicialment, té una electronegativitat més gran.

Cal esperar que els valors d'electronegativitat dels diferents àtoms permetin de predir la direcció i l'extensió de la polaritat de l'enllaç. L'enllaç no serà polar si els àtoms involucrats tenien inicialment la mateixa electronegativitat, seran lleugerament polars si un àtom és una mica més electronegatiu que l'altre, i molt polars si la diferència d'electronegativitats entre si és molt gran. El cas extrem de la no compartició d'electrons existirà si un dels àtoms és capaç de monopolitzar tots els electrons de l'enllaç, adquireix una càrrega negativa i deixa l'altre àtom amb una càrrega positiva: els àtoms s'hauran convertit en ions, i l'atracció electrostàtica entre aquests ions de càrrega oposada s'anomena *enllaç iònic*.

Contràriament a una opinió majoritàriament acceptada, no hi ha cap compost de només dos elements en què hi hagi una transferència d'electrons total. L'enllaç més polar conegut és el del CsF amb un 97 % d'enllaç iònic, el

clorur de sodi —presentat sovint com a prototipus d'enllaç iònic— és, de fet, només un 60 % iònic.

L'electronegativitat es pot veure com la força coulombiana d'atracció exercida entre la càrrega nuclear efectiva i un electró que ocupa l'orbital més extern de l'àtom. Una força coulombiana, segons la llei de Coulomb, és proporcional al producte de les dues càrregues i inversament proporcional al quadrat de la distància que les separa. En un àtom aquesta distància és el radi covalent no polar.

Sanderson⁶ proposà la seva escala d'electronegativitats, que anomena *de la compacitat relativa*, al començament dels anys cinquanta. Es basa en la idea de la relació d'estabilitat (SR), la qual, de fet, és la relació entre la densitat electrònica mitjana (DE) d'un àtom determinat i la d'un àtom isoelectrònic inert (DE⁰); la densitat electrònica (DE) és donada per,

$$DE = Z/4/3 \pi r^3 = Z/4,19r^3 \quad [3.15]$$

on Z és el nombre d'electrons de l'àtom i r és el radi covalent. En el cas de l'àtom isoelectrònic inert, r és un valor obtingut per interpolació i, per tant, és una ficció. La relació d'estabilitat (SR) així obtinguda és una mesura de la compacitat de l'àtom, és a dir, de quant fortament atrets estan els electrons. Sanderson proposa que aquesta magnitud està relacionada amb l'electronegativitat. La seva argumentació és la següent: SR dóna una mesura de com un àtom pot mantenir els seus electrons; com més compacte sigui més fortament els atreu. Si un àtom A atreu les electrons millor que un altre àtom B, també els atraurà més en un enllaç. De fet, la SR es pot relacionar amb l'escala de Pauling per l'expressió,

$$\chi_A = (0,21(SR) + 0,77)^2 \quad [3.16]$$

Aquesta escala de Sanderson està basada en la densitat relativa dels núvols electrònics al voltant d'un nucli atòmic. La idea bàsica està en què si un àtom, com per exemple un àlcali, és incapaç de mantenir el seu núvol electrònic de manera compacta al voltant del nucli, no hi ha raó per esperar que atregui altres electrons extra encara que hi hagi prou espai —orbitals vacants— on allotjar-los; un àtom d'aquestes característiques serà molt poc electronegatiu. En canvi, si un àtom és capaç de mantenir els seus electrons units d'una manera compacta, encara que la repulsió entre si pugui augmentar, i si té orbitals vacants atraurà altres electrons; és a dir, un àtom d'aquestes característiques, com per exemple els halògens, tindrà una electronegativitat elevada.

Aquesta idea de la densitat electrònica és consistent amb la tendència del clor a guanyar electrons i la del sodi a perdre'n. L'addició de càrrega electrònica a l'àtom

⁶ SANDERSON, R. T. *J. Chem. Educ.*, 29 (1952), p. 539.

de clor crea un excés d'electrons que augmenta les repulsions, incrementa l'apantallament del nucli i, per tant, augmenta el radi i disminueix l'electronegativitat. La pèrdua de càrrega electrònica d'un àtom de sodi el deixa amb un defecte de càrrega, que disminueix les repulsions entre els electrons, augmenta la càrrega nuclear efectiva, i permet, per tant, un augment de l'electronegativitat. Els àtoms reaccionen, doncs, per reduir la densitat electrònica de l'àtom inicialment més dens i augmentar la de l'àtom inicialment més difós i fan que els dos àtoms assoleixin una densitat electrònica més semblant entre si. Encara que la densitat electrònica mitjana s'assembli a l'electronegativitat, hi ha discrepàncies notables que es poden eliminar notant que determinats canvis de la densitat electrònica estan relacionats amb el nombre atòmic i no amb l'electronegativitat. Tot això requereix una correcció consistent a agafar com a electronegativitat, la relació entre la mitjana de la densitat electrònica d'un àtom i la d'un altre àtom hipotètic inert que tingui el mateix nombre d'electrons. Els valors d'aquestes compacitats relatives resulten prou satisfactoris. Agafant com a valor per al F, 4,000, s'obtenen els valors —molt contrastats— de la taula 3.1 i la figura 3.2.

TAULA 3.1

Electronegativitat dels elements per ordre creixent. (Els superíndex indiquen l'estat d'oxidació.)

Cs	0,22	Zr ⁴	0,90	Al ²	1,63	Hg	2,20	Cr ⁵	2,83
Rb	0,31	Ca ²	0,95	Fe ²	1,64	Fe ³	1,64	S	2,96
Y ²	0,40	W ³	0,98	Cr ³	1,66	Mn ³	2,20	Se	3,01
K	0,45	Tl ¹	0,99	Mn ²	1,66	Mo ⁶	2,20	Co ⁴	3,10
Zr ²	0,52	Sc ³	1,02	W ⁶	1,67	Zn	2,23	N	3,10
Ge ²	0,56	Ti ³	1,09	Al ³	1,71	Tl ³	2,25	Br	3,12
Sc ²	0,64	Ca ¹	1,13	Mo ⁵	1,73	B ³	2,18	Ni ⁴	3,27
Y ³	0,65	Mo ³	1,15	Be ²	1,81	Cr ⁴	2,29	Mn ⁵	3,28
Ba	0,68	W ⁴	1,23	Ag	1,83	Bi	2,34	Cr ⁶	3,37
V ²	0,69	Nb ⁴	1,25	Pb ²	1,92	Ga ³	2,42	Cl	3,48
In ¹	0,71	Mg ²	1,32	Ni ²	1,94	V ⁵	2,51	O	3,65
Sr	0,72	V ³	1,39	Co ²	1,96	P	2,52	Ni ⁵	3,81
W ²	0,73	Mo ⁴	1,40	Cd	1,98	Co ³	2,56	Mn ⁶	3,82
Ti ²	0,73	Nb ⁵	1,42	Cu ²	1,98	H	2,59	F	4,00
Nb ²	0,77	W ⁵	1,48	Si ³	1,99	Ge ⁴	2,62	(Mn ⁷	4,36?)
Zr ³	0,79	Sn ²	1,49	Cu ¹	2,03	Te	2,62		
Al ¹	0,84	Ti ⁴	1,50	Si ¹	2,08	Mn ⁴	2,74		
Ga ¹	0,86	B ¹	1,53	In ³	2,14	C	2,75		
Li	0,89	Be ¹	1,53	B ²	2,19	I	2,78		
Mo ²	0,90					As	2,82		

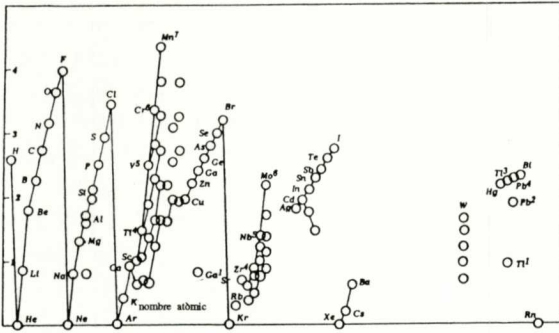


FIGURA 3.2. Relacions entre electronegativitat i nombre atòmic.

En relació amb l'escala de Pauling, Sanderson fa les consideracions següents. Pauling diu que dues molècules diatòmiques A_2 i B_2 estan unides per enllaços covalents no polars, anomenats *enllaços homonuclears* perquè es troben entre dos àtoms iguals; raona que si es forma la nova molècula AB , l'energia d'enllaç a AB serà la mitjana de les energies dels enllaços homonuclears A_2 i B_2 suposant que l'enllaç continuï sent no polar. Però com que reconeix que l'energia de l'enllaç AB és considerablement més gran que aquesta mitjana, adscriu aquest excés d'energia a una compartició desigual dels electrons que generen un cert caràcter d'enllaç iònic a l'enllaç entre A i B . Empra aquesta diferència, «l'energia iònica», com a base per avaluar les electronegativitats atòmiques.

L'energia covalent total només es pot donar si els electrons de l'enllaç estan compartits de la mateixa manera durant tot el temps. Això genera la pregunta, com poden els electrons de l'enllaç compartir-se exactament de la mateixa manera tot el temps i estar desigualment compartits durant un cert temps? L'enllaç no pot ser —tal com Pauling proposa— 100 % covalent i simultàniament X % iònic. Si és X % iònic, aleshores només pot ser $100 - X$ % covalent. En unes altres paraules, l'energia iònica que apareix com a conseqüència de la diferència d'electronegativitats no es pot addicionar a l'energia covalent màxima, sinó que ha de substituir una part d'aquesta energia covalent. Així, la contribució real de la covalència ha de ser inferior a la proposada per Pauling i la contribució real del caràcter iònic corresponentment més gran.

(Pauling) : ENERGIA COVALENT	ENERGIA IÒNICA
(Sanderson) : ENERGIA COVALENT	ENERGIA IÒNICA

FIGURA 3.3. Noteu que en el model de Pauling, l'energia iònica s'afegeix a l'energia covalent no polar màxima, mentre que en el model de Sanderson una part de l'energia covalent se substitueix per l'energia iònica, la qual és sempre més gran que la part covalent substituïda.

Si bé les electronegativitats de Pauling han estat molt útils des d'un punt de vista qualitatiu, no ho són tant quantitativament. Una altra objecció, encara que menor, que fa a Pauling és que no es considera la possibilitat que la llargada d'un enllaç covalent no sigui igual a la suma dels radis covalents.

Pel que fa a l'escala de *Mulliken*, Sanderson fa notar que si bé la idea és atractiva, malauradament tant el potencial d'ionització com l'afinitat electrònica depenen de factors que no tenen res a veure amb l'electronegativitat com són, per exemple, l'existència de capes ocupades, semiocupades, etc.

3.5. Comparances numèriques

A la taula 3.2 es compara els valors d'electronegativitat d'alguns elements calculats pels cinc mètodes clàssics; s'ha calculat també un factor de correlació per als quatre en relació amb els valors de Pauling. S'observa una bona correlació en tots els casos i es troben els resultats pitjors amb l'escala de Mulliken-Jaffé, a causa probablement de la incertesa introduïda en triar la hibridació dels orbitals. D'aquestes comparances es desprèn, però, que les escales són raonablement consistents entre si; això no obstant, els valors numèrics no semblen intercanviables entre les diferents escales.

TAULA 3.2
Comparació d'alguns valors d'electronegativitat

Àtom	Pauling	Mulliken-Jaffé	Allred-Rochow	Gordy	Sanderson
H	2,2	2,21(<i>s</i>)	2,20	2,17	2,31
Li	0,98	0,84(<i>s</i>)	0,97	0,96	0,86
Be	1,57	1,40(<i>sp</i>)	1,47	1,38	1,61
B	2,04	1,93(<i>sp</i> ²)	2,01	1,91	1,88
C	2,55	2,48(<i>sp</i> ³)	2,50	2,52	2,47
N	3,04	2,28(<i>p</i>)	3,07	3,01	2,93
O	3,44	3,04(<i>p</i>)	3,50	3,47	3,46
F	3,98	3,90(<i>p</i>)	4,10	3,94	3,92
Na	0,93	0,74(<i>s</i>)	1,01	0,90	0,85
Si	1,90	2,25(<i>sp</i> ³)	1,74	1,82	1,74
Cl	3,16	2,95(<i>p</i>)	2,83	3,00	3,28
Ge	2,01	2,50(<i>sp</i> ³)	2,02	1,77	2,31
Br	2,96	2,62(<i>p</i>)	2,74	2,68	2,96
Sn(IV)	1,96	2,44(<i>sp</i> ³)	1,72	—	2,50
I	2,66	2,52(<i>p</i>)	2,21	2,36	2,50
Coefficient de correlació	0,926	0,983	0,993	0,989	

Encara que no s'ha comentat tot el treball fet, sí que es pot, a partir d'aquestes cinc escales, copsar els esforços teòrics desenvolupats. A més, es poden fer, a partir d'aquestes escales, algunes observacions generals que tenen una validesa universal.

— Es constata que tots els mètodes són conceptualment senzills i intuïtius. Els mètodes de més èxit —Pauling i Allred-Rochow— permeten obtenir valors per a molts àtoms. Es confirmen així les característiques inicials de simplicitat conceptual i de facilitat d'ús de la idea d'electronegativitat.

— Cap de les escales té les mateixes unitats, les quals es recullen a continuació:

Pauling	(energia) ^{1/2}
Mulliken	energia
Allred-Rochow	força
Gordy	energia/electró
Sanderson	adimensional

És obvi, doncs, que no hi ha acord a l'hora d'especificar el sentit físic de l'electronegativitat. S'ha suggerit, fins i tot, que de fet no en té cap, de sentit físic i, per tant, s'hauria de rebutjar; però la contrastada utilitat d'aquest concepte i la falta de mètodes mecanico quàntics rigorosos i fàcils d'emprar deixen aquesta proposició totalment fora de lloc. Des de l'any 1961 s'observa una tendència a acceptar un potencial electrostàtic (energia/electró) com a mesura de l'electronegativitat; la situació, però, no és encara del tot clara; si es resol la qüestió de les unitats —i per tant la del sentit físic— aquest concepte continuarà sent útil. Això és així, perquè la idea d'electronegativitat es troba en un mateix pla que les idees d'«un àtom en una molècula» i «enllaç químic»; quan aquests conceptes ja no siguin necessaris, tampoc no ho serà el d'electronegativitat.

— L'escala de Mulliken és probablement la més correcta ja que té un millor fonament teòric, però pateix de la necessitat d'especificar la hibridació dels orbitals emprats. Les altres escales d'electronegativitat són més fàcils d'emprar quan no es coneix la hibridació ja que, d'alguna manera, ja consideren els efectes de la hibridació en els paràmetres empírics usats. Cal remarcar, un cop més, que no s'han de barrejar les diferents escales, perquè mitjançant una elecció apropiada de diferents valors de diferents escales es pot arribar a obtenir qualsevol resultat que es vulgui.

— Encara que s'han fet esforços en altres direccions, l'objectiu principal és donar un valor numèric per a l'electronegativitat de cada element. Així, cap de les escales tracta explícitament del tema de la càrrega i només Mulliken maneja la hibridació dels orbitals d'una manera natural. És cert però, que durant aquest període inicial es va reconèixer que calia considerar altres efectes i, de fet, s'observa una evolució des de Pauling d'un únic valor numèric per element a la idea d'un

interval de valors per element. Tanmateix, això va ser tractat pels investigadors del període següent.

4. ALTRES DEFINICIONS

Des dels anys seixanta fins ara han estat proposats diversos mètodes de determinació de l'electronegativitat. Entre aquests s'han triat els següents per tal d'il·lustrar la varietat i diversitat de les aproximacions fetes a la idea d'electronegativitat.

En primer lloc, comentarem una escala purament teòrica que, de fet, és el primer intent de deduir l'electronegativitat d'un àtom sense necessitat de valors empírics. Aquest mètode⁷ obté l'electronegativitat a partir de les funcions d'ona gaussianes esfèriques flotants (FSGO). Defineixen un multiplicador orbital, f_{AB} , com:

$$f_{AB} = R_A / (R_A + R_B) \quad [4.1]$$

on R_A i R_B són les distàncies dels àtoms A i B al centre de l'orbital. Si $f_{AB} = 0,5$, A i B atreuen de la mateixa manera els electrons; si $f_{AB} < 0,5$, A atreu els electrons més que B. La definició d'electronegativitat pel que fa a la diferència més senzilla és:

$$\chi_A - \chi_B = K(f_{AB} - 0,5). \quad [4.2]$$

Els resultats obtinguts usant $\chi_{Li} = 1$ i $\chi_F = 4$ són molt consistents amb els donats per Pauling i Allred-Rochow.

Una altra escala⁸ està basada en el model del potencial de força de Pauli. Defineixen l'electronegativitat orbital, X_i , com,

$$X_i = 1/r_i \quad [4.3]$$

on r_i és el radi de l'orbital de valència de nombre quàntic l , deduït del potencial de Pauli ajustat als valors experimentals. Noteu que X_0 , X_1 i X_2 corresponen a l'electronegativitat dels orbitals s , p i d , respectivament. L'electronegativitat atòmica és donada per

$$\chi_A = 0,43 \sum X_i + 0,24. \quad [4.4]$$

⁷ FROST, A. A. *J. Chem. Phys.*, 47 (1967), p. 3707.

⁸ ST. JOHN, J.; BLOCH, A. N. *Phys. Rev. Lett.*, 33 (1974), p. 1095.

Igual que les altres escales, els coeficients numèrics posen els valors en l'escala de Pauling. Igual, també, que l'escala de Gordy treballa amb la idea de potencial electrostàtic, si bé ara s'introdueix d'una manera explícita la idea d'hibridació.

C. K. Jorgensen⁹ proposà una escala d'*electronegativitat òptica* empírica amb el propòsit de racionalitzar els espectres electrònics dels complexos de metalls de transició. Se suposa que una diferència lineal en χ_{op} representa l'energia de la primera banda permesa per Laporte en el complex, mitjançant la següent relació,

$$h\nu = [\chi_{op}(X) - \chi_{op}(M)]30.000 \text{ cm}^{-1} \quad [4.5]$$

la constant $30.000 \text{ cm}^{-1} = 3,7 \text{ eV}$ es posa per tal de normalitzar els valors de χ_{op} dels halògens en l'escala de Pauling. Aquest mètode no és gaire senzill, en el sentit que en resulten valors diferents per a un mateix metall segons la geometria del complex i valors diferents per a un mateix lligand segons que la transició es produeixi des d'un orbital σ o π . La relació lineal entre χ_{op} i la diferència en els valors propis trobada per Jorgensen són una bona idea que es pot racionalitzar pel que fa a l'aproximació a l'electronegativitat de la funcional de la densitat.

L'*electronegativitat espectroscòpica* ha estat proposada per C. Allen¹⁰ i es defineix segons la mitjana de les energies dels orbitals s i p d'un àtom a l'estat fonamental; aquestes energies es poden obtenir espectroscòpicament,

$$c_{espec} = \frac{mE_p + nE_s}{m + n} \quad [4.6]$$

on E_p i E_s i m i n són les energies i el nombre d'electrons en els orbitals de valència s i p , respectivament. Aquest sistema d'electronegativitat ha estat emprat amb èxit en diverses propietats periòdiques dels elements. Com que aquestes energies no es refereixen a l'estat de valència, ni en el càlcul d'aquesta electronegativitat intervé l'afinitat electrònica, no és possible d'aplicar-la en l'avaluació de la càrrega atòmica ni de l'efecte de la hibridació. D'altra banda, però, en emprar determinacions espectroscòpiques permet de calcular l'electronegativitat dels gasos nobles, fet difícil en altres escales en no disposar de gaires dades termodinàmiques d'aquests elements.

5. PRINCIPI DE LA IGUALACIÓ DE L'ELECTRONEGATIVITAT

Si es considera l'electronegativitat com una espècie de potencial que estima la tendència —més gran o més petita— al flux d'electrons, es podrà emprar, com

⁹ JORGENSEN, C. K. *Progress. Inorg. Chem.*, 12 (1970), p. 101.

¹⁰ ALLEN, L. C. *J. Amer. Chem. Soc.*, 111 (1989), p. 9003-9014.

ja s'ha vist, en la interpretació de la polaritat dels d'enllaços. En formar-se l'enllaç entre dos àtoms d'electronegativitat diferent, el més electronegatiu agafarà més de la meitat dels electrons a compartir en l'enllaç. Si bé els àtoms eren inicialment neutres, la compartició desigual dels electrons trencarà la neutralitat i farà que l'àtom més electronegatiu agafi una càrrega parcial negativa i que el menys electronegatiu quedi amb una densitat electrònica incapaç de compensar la càrrega nuclear i, per tant, agafi una càrrega parcial positiva. Si considerem que l'electronegativitat representa la força d'atracció entre un electró extern i la fracció de càrrega nuclear que els altres electrons no arriben a apantallar, quan un àtom adquireix una densitat electrònica extra, augmentaran les repulsions interelectròniques i el núvol s'expandirà, augmentarà l'apantallament del nucli i disminuirà la càrrega nuclear efectiva. L'àtom amb càrrega negativa tindrà un radi més gran i una càrrega nuclear efectiva més petita d'acord amb la disminució d'electronegativitat. L'àtom inicialment menys electronegatiu queda amb un dèficit de densitat electrònica i disminueixen les repulsions interelectròniques i l'apantallament del nucli; apareix ara una càrrega nuclear efectiva més gran que actua a distàncies més curtes, ja que el núvol electrònic és més compacte al voltant del nucli: tot això correspon a un augment de l'electronegativitat. Aquests canvis fan que l'àtom inicialment més electronegatiu se'n torni menys i que l'àtom inicialment menys electronegatiu se'n torni més. El procés d'ajustament de les electronegativitats acabarà quan aquestes s'igualin. Aquest concepte de la igualació de l'electronegativitat fou proposat per Sanderson,¹¹ fa més de quaranta-cinc anys, i ha estat demostrat recentment per la mecànica quàntica¹² en reconèixer l'electronegativitat com «el potencial químic» amb signe negatiu. Aquesta idea es formula mitjançant l'anomenat *principi de la igualació de l'electronegativitat*, el qual es pot enunciar de la manera següent: «quan dos o més àtoms s'uneixen en la formació d'una molècula o radical, la seva electronegativitat canvia fins a arribar a un valor intermedi en el compost, igual per a tots els àtoms; com a valor intermedi final agafa la mitjana geomètrica» (figura 5.1).

Així, per exemple, les electronegativitats del fluor i de l'hidrogen en la molècula de fluorur d'hidrogen s'igualen al valor de l'electronegativitat de la molècula que val,

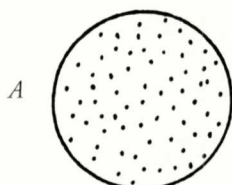
$$S_{\text{HF}} = \sqrt{S_{\text{F}} S_{\text{H}}} = \sqrt{4,00 \cdot 2,592} = 3,22$$

i en el cas de la sacarosa, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, serà,

$$S_{\text{sacarosa}} = [S(\text{C})^{12} S(\text{H})^{22} S(\text{O})^{11}]^{1/45} = 2,863.$$

¹¹ SANDERSON, R. T. *Science*, 114 (1951), p. 670-672.

¹² PARR, R. G.; DONNELLY, R. A.; LEVY, M.; PALKE, N. E. *J. Chem. Phys.*, 68 (1978), p. 3801.



L'àtom A té relativament pocs electrons externs i, en conseqüència:

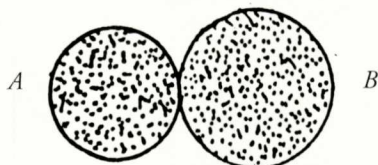
- 1) una càrrega nuclear efectiva relativament petita;
- 2) un radi covalent no polar relativament gran;
- 3) un núvol electrònic relativament difús i, per tant,
- 4) una electronegativitat petita.

L'àtom B té quasi ple l'octet i, en conseqüència:

- 1) una càrrega nuclear efectiva relativament gran;
- 2) un radi covalent no polar relativament petit;
- 3) un núvol electrònic relativament compacte i, per tant,
- 4) una electronegativitat gran.



Quan els dos àtoms s'uneixen i formen un enllaç covalent, A-B, els electrons de l'enllaç són atrets inicialment amb més intensitat per l'àtom B, li produïeix així una càrrega parcial negativa i deixa l'àtom A amb una certa deficiència electrònica (una càrrega parcial positiva).



Amb una disminució de la densitat electrònica,

- a) la càrrega nuclear de l'àtom A augmenta;
- b) el núvol electrònic es contrau i el radi disminueix;
- c) l'àtom A es torna més electronegatiu.

Amb un increment de la densitat electrònica,

- a) la càrrega nuclear de l'àtom B disminueix;
- b) el núvol electrònic s'expandeix, i el radi augmenta;
- c) l'àtom B es torna menys electronegatiu.

Aquestes modificacions s'acaben quan els dos àtoms, en adquirir una càrrega parcial, igualen la seva electronegativitat.

FIGURA 5.1. Igualació de l'electronegativitat dels àtoms que formen una molècula o radical.

Aquest principi permet d'abandonar la idea d'electronegativitats «fixes» i redefinir els valors de les taules d'electronegativitat com a quantitats característiques d'un àtom *aïllat abans de* formar un enllaç. Aquest mètode permet, també, calcular la càrrega parcial atòmica, aspecte molt important ja que són moltes les propietats físiques i químiques de les substàncies que estan determinades per la càrrega parcial dels àtoms constituents; l'avaluació d'aquestes càrregues parcials és una aplicació important, de fet una més, de l'electronegativitat.

Sanderson defineix la càrrega atòmica parcial com «la relació entre el canvi d'electronegativitat experimentat en formar-se un compost —i passar a tenir l'electronegativitat igualada— amb el canvi d'electronegativitat que es produiria en cada element si arribés a tenir una càrrega positiva o una de negativa»; aquest canvi d'electronegativitat per unitat de càrrega (ΔSR) és donat per l'expressió,

$$\Delta SR = 1,57(SR)^{1/2} \quad [5.1]$$

i la càrrega parcial es pot calcular segons,

$$\delta_A = S_m - S_A / 1,57 S_A^{1/2}. \quad [5.2]$$

Així, en la molècula de HF, la càrrega parcial del F és:

$$\delta_F = \frac{3,22 - 4,00}{1,57\sqrt{4}} = -0,25$$

i la del H és

$$\delta_H = \frac{3,22 - 2,592}{1,57\sqrt{2,592}} = 0,25.$$

A la sacarosa, les càrregues parcials dels diferents elements seran,

$$\delta_C = \frac{2,863 - 2,746}{1,57\sqrt{2,746}} = 0,045$$

$$\delta_H = \frac{2,863 - 2,592}{1,57\sqrt{2,592}} = 0,107$$

$$\delta_O = \frac{2,863 - 3,654}{1,57\sqrt{3,654}} = -0,264$$

La suma de les càrregues negatives és $-2,904$ i la de les positives $2,894$ i la suma total $-0,01$, és a dir, zero.

Han estat proposats altres mètodes per calcular les càrregues parcials dels àtoms constituents d'un determinat compost.

Treballant amb les electronegativitats de Mulliken, s'ha trobat¹³ que l'electronegativitat d'un element pràcticament es duplica si agafa una càrrega positiva, i que pràcticament s'anul·la si n'agafa una de negativa. Això s'expressa per,

$$X_{eq} = X_A + \delta_A X_A \quad \text{o} \quad \delta_A = \frac{X_{eq} - X_A}{X_A} = \frac{X_{eq}}{X_A} - 1 \quad [5.3]$$

on X_{eq} és l'electronegativitat del grup calculada pel principi de Sanderson, X_A és l'electronegativitat inicial de l'àtom A i δ_A és la càrrega parcial d'aquest àtom A. El principi de la conservació de la càrrega, que —òbviament— s'ha de complir sempre, així, en una substància amb una càrrega global igual a q , tindrem que $\sum (v\delta) = q$; per tant, l'expressió general per determinar X_{eq} és:

$$X_{eq} = \frac{N + q}{\sum \frac{v}{X}} \quad [5.4]$$

on $N = \sum (v)$ és igual al nombre total d'àtoms en la fórmula del grup; en aquesta aproximació s'utilitzen els valors d'electronegativitat donats per Pauling.

Si ho apliquem al HF, s'obté una electronegativitat igualada de,

$$\chi_{HF} = \frac{2}{\frac{1}{3,98} + \frac{1}{2,20}} = 2,86$$

i unes càrregues parcials de,

$$\delta_F = \frac{2,86 - 3,98}{3,98} = -0,28 \quad \text{i} \quad \delta_H = \frac{2,86 - 2,20}{2,20} = 0,3.$$

Per al sulfur d'hidrogen s'obté una electronegativitat del compost,

$$X_{H_2S} = \frac{3}{\left(\frac{2}{2,20} + \frac{1}{2,58}\right)} = 2,31$$

¹³ BRATSCH, S. G. *J. Chem. Educ.*, 61 (1984), p. 588-589.

i unes càrregues parcials de,

$$\delta_{\text{H}} = \frac{2,31 - 2,20}{2,20} = +0,05 \quad \text{i} \quad \delta_{\text{S}} = \frac{2,31 - 2,58}{2,58} = - = 0,10 .$$

Aquest mètode permet de calcular també càrregues parcials en ions. Per al cas del $[\text{SiF}_6]^{2-}$ tenim,

$$X_{\text{aq}} = \frac{7 - 2}{\left(\frac{1}{1,90} + \frac{6}{3,98}\right)} = 2,46$$

i unes càrregues parcials atòmiques de,

$$\delta_{\text{Si}} = \frac{2,46 - 1,90}{1,90} = +0,29 \quad \delta_{\text{F}} = \frac{2,46 - 3,98}{3,98} = -0,38$$

amb una suma de càrregues igual que $\delta_{\text{Si}} + 6\delta_{\text{F}} = -1,99$, molt pròxima a $-2,0$.

6. ELECTRONEGATIVITAT DE GRUP

El principi de la igualació de l'electronegativitat i el càlcul de càrregues parcials porta d'una manera natural a la determinació de les electronegativitats de grup. Aquesta és una idea prou clara i intuïtiva, ja que és obvi, per exemple, que no es pot emprar el mateix valor per representar l'electronegativitat del carboni al CH_3 i al CF_3 . L'electronegativitat d'aquests dos grups serà l'electronegativitat del carboni un cop ajustat per la presència dels tres àtoms d'hidrogen o de fluor. L'estimació de l'electronegativitat de grup es pot fer de diferents maneres; en química orgànica, per exemple, s'ha desenvolupat un mètode basat en dades cinètiques, que és útil, fins i tot a vegades, en sistemes inorgànics. Altres valors s'ha obtingut a partir de mesures físiques d'efectes electrònics i calculades directament de les electronegativitats atòmiques.

En el càlcul d'aquestes electronegativitats de grup hi ha dues regles generals a complir sempre: que l'electronegativitat de grup sigui aproximadament la mitjana de les electronegativitats atòmiques i que la càrrega parcial sigui també una mitjana, però inversament proporcional al nombre d'àtoms en el grup.

És intuïtiu el fet que aquests valors han de ser la mitjana sobre els n valors dels n àtoms, i que la càrrega parcial ha de ser inversament proporcional (és a dir,

la capacitat de càrrega ha de ser directament proporcional) al nombre, n , d'àtoms sobre els quals la càrrega es reparteix. Aquesta és la propietat més important de l'electronegativitat de grup: els grups són «superàtoms» capaços d'absorbir una gran quantitat de càrrega positiva o negativa. Això vol dir que els grups poden donar o acceptar càrregues millor que el que indicaria l'electronegativitat dels àtoms. Per exemple, el grup metil es considera un donador millor, encara que no significativament, que l'àtom d'hidrogen. La capacitat de càrrega més gran, conseqüència de la capacitat de repartir la càrrega, és la responsable d'aquest fet.

En aplicar les aproximacions comentades en l'apartat anterior, s'obté que l'electronegativitat d'un grup d'àtoms és donada per,

$$X_G = \frac{N_G}{\sum \left(\frac{v}{x} \right)} \quad [6.1]$$

on N_G és el nombre d'àtoms que constitueixen el grup. L'electronegativitat igualada, X_{eq} , es calcula igual que abans (equació 5.4) però X_G s'ha de ponderar segons N_G i el nombre de grups per fórmula. La càrrega del grup és donada per,

$$\delta_G = N_G \left(\frac{X_{eq} - X_G}{X_G} \right) \quad [6.2]$$

Emprant els valors de l'escala de Pauling, per a l'àcid bòric $B(OH)_3$, s'obté:

$$X_{OH} = \frac{2}{\left(\frac{1}{3,44} + \frac{1}{2,20} \right)} = 2,68 \quad X_{eq} = \frac{7}{\frac{1}{2,04} + 3 \left(\frac{2}{2,68} \right)} = 2,57$$

i les càrregues parcials seran,

$$\delta_B = \frac{2,57 - 2,04}{2,04} = 0,26 \quad \delta_{OH} = 2 \left(\frac{2,57 - 2,68}{2,68} \right) = -0,09$$

Per al metanol, CH_3OH , s'obté:

$$X_{CH_3} = \frac{4}{\frac{1}{2,55} + \frac{3}{2,20}} = 2,28 \quad X_{eq} = \frac{6}{\frac{4}{2,28} + \frac{2}{2,68}} = 2,40$$

amb unes càrregues parcials

$$\delta_{\text{CH}_3} = 4 \left(\frac{2,40 - 2,28}{2,28} \right) = +0,21 \quad \delta_{\text{OH}} = 2 \left(\frac{2,40 - 2,68}{2,68} \right) = -0,21 .$$

Una diferència important entre àtoms i grups és la capacitat d'aquests últims de «repartir» la càrrega sobre diversos àtoms, capacitat que augmenta amb el nombre d'àtoms, N_G , que componen el grup. Els grups poliatòmics es poden veure com a magatzems d'una capacitat de càrrega, capaços, potencialment, de donar o atreure quantitats importants de càrrega amb només una petita variació de l'electronegativitat. Així, un grup no es pot tractar com un «pseudoàtom» a l'hora de discutir-ne els aspectes relacionats amb l'electronegativitat.

La importància de la capacitat de càrrega s'il·lustra pel comportament dels grups alquilícs. Encara que aquests, abans d'enllaçar-se, siguin una mica més electronegatiu que l'hidrogen, normalment es considera que un grup alquílic és un donador d'electrons, en relació amb l'hidrogen. Això és així, perquè la comparació s'acostuma a fer quan el grup alquílic o l'hidrogen estan units inicialment a un substrat electronegatiu, com N, O, un halogen o un grup fenil; en aquestes condicions, X_{eq} és gran i δ_G supera δ_H .

Una observació mínimament pausada de les electronegativitats de grup porta, en qualsevol de les aproximacions comentades, a una paradoxa: els àtoms d'un mateix element tindran la mateixa càrrega parcial en una determinada molècula encara que no siguin químicament equivalents. Així, per exemple, a l'àcid acètic, els hidrògens del grup metil i l'hidrogen àcid tindran la mateixa càrrega parcial, com també la tindran els dos àtoms d'oxigen. A més, és clar, hi ha totes les «dificultats» que apareixen com a conseqüència del tema de la isomeria; no s'obtenen diferències en l'electronegativitat de grup de, per exemple, $-\text{CH}_2\text{CFH}_2$ i $-\text{CFHCH}_2$, o de $-\text{NCS}$ i $-\text{SCN}$.

Aquesta paradoxa es pot resoldre, en part, distingint acuradament entre electronegativitat *atòmica* (la de Pauling, Sanderson, etc.) i electronegativitat *orbital*.

En qualsevol cas, l'electronegativitat —com ja s'ha vist— es pot definir com la derivada de l'energia en relació amb la càrrega, dE/dq ; si l'electronegativitat es veu com una propietat atòmica, és a dir, com una funció de la càrrega parcial les constants de la qual només depenen de la naturalesa de l'element, la igualació completa de l'electronegativitat és una proposició dubtosa si no és que es pugui acceptar que tots els àtoms del mateix element en la molècula tinguin la mateixa càrrega. No obstant això, la igualació de l'electronegativitat orbital porta a una distribució de càrregues que no és intuïtiva però que es correlaciona prou bé amb diferents dades experimentals.

En el tractament que es discuteix a continuació¹⁴ es prefereix d'emprar el terme *equilibració d'electronegativitats* en lloc del d'*igualació* usat fins ara.

Ja s'ha indicat que d'una manera aproximada l'energia, E , d'un àtom, A , es pot expressar per

$$E_A = c_A q_A + 1/2 c_a q_A^2 \quad [6.3]$$

i l'electronegativitat,

$$\chi_A = dE_A/dq_A = c_A + c_a q_A. \quad [6.4]$$

Quan $q = 0$, l'electronegativitat és igual que c_A , que a partir d'ara anomenarem χ_A^0 i s'identifica amb l'electronegativitat de Pauling; aquesta relació és igual que la ja coneguda,

$$\chi_A = \chi_A^0 + q_A \chi_A^a. \quad [6.5]$$

Ara es proposa que l'electronegativitat, χ_A , d'un àtom A en una molècula sigui la mitjana aritmètica dels valors de χ^a de l'àtom A , dels àtoms units directament a A i, quan calgui, dels àtoms col·locats a dos enllaços de l'àtom A . La ponderació ve determinada per la necessitat de complir amb la conservació de la càrrega i de reconèixer alhora, que el canvi en l'electronegativitat de l'àtom A , quan s'enllaça a altres àtoms, depèn majoritàriament de les electronegativitats d'aquesta àtoms.

Si es considera una molècula diatòmica, AB , l'equilibració de l'electronegativitat de l'àtom A és donada per

$$\chi_A = 1/2(w_A \chi_A^a + w_B \chi_B^a) \quad [6.6]$$

on la suma dels coeficients de ponderació, $w_A + w_B$, és igual a dos. Segons la conservació de la càrrega, $q_A = -q_B$, i la dependència de q en relació amb χ (equació 6.5) s'obté,

$$w_A/w_B = \chi_A^a / \chi_B^a; \quad [6.7]$$

$$w_A = 2\chi_B^a / (\chi_A^a + \chi_B^a) \quad w_B = 2\chi_A^a / (\chi_A^a + \chi_B^a) \quad i$$

$$\chi_A = \chi_B = 2\chi_A^a \chi_B^a / (\chi_A^a + \chi_B^a). \quad [6.8]$$

¹⁴ SMITH, D. W. *J. Chem. Educ.*, 67 (1990), p. 559-562.

Per a una molècula poliatòmica, AB_n , tindrem,

$$\chi_A = (n + 1)^{-1}(w_A \chi_A^a + n w_B \chi_B^a) \quad [6.9]$$

ja que $w_A + n w_B = n + 1$ i que $w_A/w_B = \chi_B^a/\chi_A^a$, s'obté,

$$w_A = (n + 1)\chi_B^a/(\chi_B^a + n\chi_A^a) \quad [6.10]$$

$$w_B = (n + 1)\chi_A^a/(\chi_B^a + n\chi_A^a) \quad [6.11]$$

$$\chi_A = (n + 1)\chi_A^a \chi_B^a/(\chi_B^a + n\chi_A^a). \quad [6.12]$$

Per tal de calcular χ_B , AB_n es considera des de la perspectiva dels àtoms B com una molècula quasidiatòmica de tipus B- AB_{n-1} . L'àtom B està influenciat principalment per l'àtom central A, però no és insensible als altres àtoms B. En expressar χ_B com a mitjana aritmètica de χ_A^a i de χ_B^a , es dóna un pes doble a l'àtom central A, en comparació amb els altres $(n - 1)$ àtoms B, en el grup AB_{n-1} , és a dir,

$$\chi_B = 1/2(w_B \chi_B^a + a w_A \chi_A^a + b w_B \chi_B^a) \quad [6.13]$$

on $a/b = 2/(n + 1)$ i $a + b = 1$. Substituint w_A i w_B , segons les equacions 6.10 i 6.11, s'obté,

$$\chi_B = (n + 1)\chi_A^a \chi_B^a/(\chi_B^a + n\chi_A^a). \quad [6.14]$$

Així, χ_A és igual a χ_B i l'electronegativitat igualada és la mitjana harmònica de χ_A^a i χ_B^a . Les equacions 6.12 i 6.14 —una mica arreglades— són iguals que les de Bratsch comentades abans. Cal notar que en aquest tractament la igualació d'electronegativitats prové de la suposició inicial de la mitjana aritmètica ponderada i de la conservació de la càrrega.

Per a una molècula més general de tipus $AB_1B_2B_3 \cdots B_n$, en què els àtoms B són químicament diferents, es poden deduir les equacions 6.15 i 6.16 següents,

$$\chi_A = \frac{(n + 1)\chi_A^a \sum (\chi_B^a / n)}{\sum (\chi_B^a / n) + (n + 1)^{-1} \chi_A^a \left[2n + \sum_{i \neq j} (\chi_{B_i}^a / \chi_{B_j}^a) \right]} \quad [6.15]$$

$$\chi_{B_i} = \frac{2\chi_A^a \chi_{B_i}^a + \sum_{i \neq j} \chi_A^a \chi_{B_j}^a}{\sum_i (\chi_{B_i}^a / n) + (n + 1)^{-1} \chi_A^a \left[2n + \sum_{i \neq j} (\chi_{B_i}^a / \chi_{B_j}^a) \right]} \quad [6.16]$$

Suposant que els valors de χ_{Bi}^a no siguin gaire diferents, el denominador de les equacions 6.15 i 6.16 es pot aproximar al de les equacions 6.12 i 6.14, amb la substitució de $\sum (\chi_{\text{Bi}}^a/n)$ per χ_{B}^a .

Així, per a la molècula de HOCl, emprant els valors de l'escala de Pauling de 2,1, 3,0 i 3,5 per a χ_{H}^a , χ_{Cl}^a i χ_{O}^a , respectivament, tindrem:

$$\chi_{\text{O}}^0 = \frac{3(3,5)(2,1 + 3,0) / 2}{1/2(2,1 + 3,0) + 3^{-1}(3,5)[4 + (2,1/3,0) + (3,0/2,1)]} = \frac{26,775}{9,70} = 2$$

$$\chi_{\text{H}} = \frac{2(2,1)(3,5) + (3,5)(3,0)}{9,70} = 2,60$$

$$\chi_{\text{Cl}} = \frac{2(3,0)(3,5) + (2,1)(3,5)}{9,70} = 2,92$$

De fet, no s'obté una igualació completa de l'electronegativitat. Les càrregues parcials dels àtoms es poden obtenir a partir de l'equació 6.5, i resulten ser $q_{\text{O}} = -0,21$; $q_{\text{H}} = +0,24$ i $q_{\text{Cl}} = -0,33$; emprant el mètode de Bratsch, per al HOCl, es troba que l'electronegativitat igualada per als tres elements és 2,74, valor que implica una càrrega parcial de l'oxigen quasi igual al valor aquí deduït, però valors més positiu i més negatiu per a l'hidrogen i el clor, respectivament.

Si l'àtom central està unit a grups poliatòmics, és convenient de definir les electronegativitats de grup i emprar-les com els valors de χ_{B} en les equacions 6.12 i 6.13. Ara, un grup és tractat com un quasiàtom, i una molècula AB, on A és un àtom i B un grup poliatòmic, és tractat com una molècula quasi-diatòmica. Així, per a la molècula triatòmica d'aigua, H_2O , s'obté —mitjançant l'equació 6.12— una electronegativitat igualada de 2,42. Si es considera la molècula quasi-diatòmica $\text{H}(\text{OH})$ i una $\chi_{\text{H}} = 2,42$, l'equació 6.8 dóna una electronegativitat de 2,86 per al grup OH. A partir de la molècula $\text{Cl}(\text{OH})$, també quasidiatòmica, s'obté una $\chi_{\text{OH}} = 2,84$. Encara que en aquest cas s'aconsegueix un valor amb molt bona concordança amb el que s'ha obtingut a partir de l'aigua, les electronegativitats de grup no són sempre tan constants. Per a un valor de χ_{A}^0 donat, es pot determinar, a partir de l'equació 6.8, l'electronegativitat de grup de B tractant la molècula AB com una molècula quasidiatòmica. La figura 6.1 mostra alguns resultats obtinguts. Es pot veure que el valor de χ_{OH} és pràcticament constant per a un interval relativament gran de χ_{A}^0 i se'n pot deduir un valor de 2,9. Per a grups amb tres i quatre àtoms, els valors varien molt més. El cas típic del CH_3 és particularment interessant; quan aquest metil està unit a un àtom o grup relativament electronegatiu, $\chi_{\text{A}}^0 > 2,8$, el metil és menys electronegatiu que l'hidrogen ($\chi_{\text{H}} = 2,1$), mentre que unit a grups menys electronegatius ho és més que l'hidrogen.

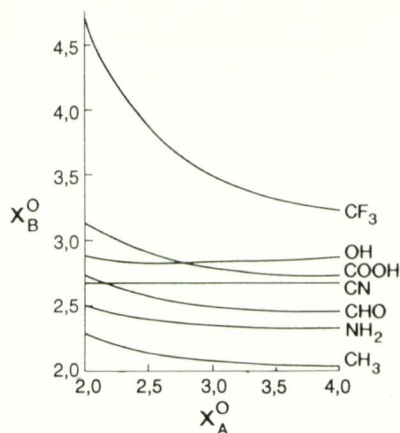


FIGURA 6.1.

En buscar relacions quantitatives entre dades termodinàmiques de compostos moleculars inorgànics, Benson¹⁵ va «descobrir» una escala d'electronegativitats proposada els anys seixanta per l'investigador xinès H. Yuan. Algunes modificacions d'aquesta escala —una occidentalització— ara anomenada *potencial covalent*, permeté d'establir correlacions entre les calors de formació de compostos organometàl·lics i derivats halogenats d'elements normals.

Yuan¹⁶ havia definit la seva escala d'electronegativitat atòmica com,

$$X_Y = n_X / r_X \quad [6.17]$$

on n_X és el nombre d'electrons de valència (*s* i *p*) de l'àtom X, i r_X n'és el radi covalent; posteriorment va definir una electronegativitat de grup més complicada, com la relació entre el nombre d'electrons de valència, n_X^* , de l'àtom X de radi efectiu, r_X , de l'àtom central X en el grup. El radi r_X , el determina pel mètode Sanderson i n_X^* és donat per,

$$n_X^* = n_X + 2 \sum m \frac{X_A}{X_A + X_B} + P \sum \alpha \frac{X_A - X_B}{X_A - X_B} \quad [6.18]$$

on n_X és el nombre d'electrons de valència en l'àtom X lliure, menys el nombre d'electrons que prenen part en l'enllaç a l'àtom B; X_A i X_B són l'electronegativitat dels àtoms A i B, respectivament, calculats per la definició inicial de Yuan; *m* i α

¹⁵ LUO, Y. R.; BENSON, S. W. *Acc. Chem. Res.*, 25 (1992), p. 375-381.

¹⁶ YUAN, H. *Acta Chim. Sin.*, 30 (1964), p. 341.

representen el nombre d'electrons enllaçats i no enllaçats, respectivament, de l'àtom B, i P és el propagador de l'efecte inductiu al llarg de l'enllaç químic i li és assignat un valor de $P = 1/2,7$. Aquesta escala no havia estat mai comprovada ni tan sols en els treballs originals de Yuan.

Atès que aquesta escala no era gaire convenient per a grups com OH, OCH₃, CH₂C₆H₅, etc., Benson la modificà en el sentit següent: en defineix una de nova basada en el potencial del nucli desapantallat de l'àtom, V_x ,

$$V_x = n_x/r_x \quad [6.19]$$

on n_x és el nombre d'electrons de valència de l'àtom, i $r_x(A)$ el seu radi covalent. Aquesta definició difereix de la de Yuan, si bé r_x es manté igual. S'ha de notar també una altra diferència important, que ara no cal parlar d'electronegativitats de grup; no s'usa l'electronegativitat d'un àtom de carboni o d'un grup metil, sinó l'electronegativitat d'un àtom de carboni amb una hibridació sp^3 , sp^2 o sp . L'electronegativitat d'un àtom de carboni amb una hibridació sp^3 és 4/0,771; 4 representa els quatre electrons de valència de l'àtom de carboni i 0,771 és el radi covalent —en Å— d'un àtom de carboni amb hibridació sp^3 . La relació 4/0,771 representa l'electronegativitat dels àtoms de carboni amb hibridació sp^3 , a l'estat de valència, en grups alquilics. Si es multiplica V_x per la càrrega, l'escala agafa valors d'energia. Anàlogament, l'àtom d'oxigen en grups com OH, OCH₃ i d'altres grups alcoxi tenen una electronegativitat igual a 6/0,74; ara, 0,74 és la meitat de la llargada de l'enllaç HO—OH, és a dir, el radi covalent de l'oxigen enllaçat.

Aquesta nova escala d'electronegativitats V_x , l'anomenaren inicialment *el potencial nuclear no apantallat de X en el radi covalent de X*, però posteriorment s'ha escurçat a *potencial covalent*, que és el nom que emprà Benson en les publicacions més recents.

Atès que els electrons de valència són, per definició, els que participen en els enllaços, i les propietats químiques d'un àtom són fonamentalment les d'aquests electrons a la distància d'enllaç, no ha de sorprendre que el potencial covalent sigui un paràmetre bàsic en la interpretació de propietats moleculars.

Diversos autors han palesat el suport teòric d'aquesta escala a partir de les idees de Parr i Pearson.¹⁷ En aquest sentit es poden destacar les coincidències següents, a) les dimensions de V_x són l'energia dividida per la càrrega, igual que el model de Parr i Pearson; b) el valor n_x/r_x és una propietat atòmica global, consistent també amb Parr i Pearson; c) el valor n_x/r_x depèn de l'estat de valència, la càrrega, i el nombre de lligands de l'àtom central; d) hi ha una bona correlació lineal entre V_x i el potencial químic electrònic, μ , de Parr.

¹⁷ Vegeu la secció següent.

Aquesta escala de potencial covalent ha resultat la més senzilla i apropiada en la correlació d'energies dels compostos químics. V_x és una mesura de l'electronegativitat a l'estat de valència i sembla descriure molt bé la contribució dels àtoms a les propietats moleculars quan es consideren d'una manera adequada les interaccions no enllaçants. Les calors de formació de molècules, radicals i cations, els potencials d'ionització de molècules i les energies d'enllaç homolítiques i heterolítiques es poden reproduir bastant bé. Aquesta escala resulta també una bona mesura de la força àcida de Lewis.

7. EL MODEL D'ÀCIDS I BASES DURS I TOUS (HSAB) I L'ELECTRONEGATIVITAT

Si hi ha alguna idea que es pot acostar una mica a l'electronegativitat pel que fa al seu caràcter senzill, intuïtiu, fàcil d'entendre i que, si més no a nivell qualitatiu, explica molts i diversos fets experimentals, és el model d'àcids i bases durs i tous (*Hard and Soft Acids and Bases*; HSAB) proposat per R. G. Pearson els anys seixanta,¹⁸ i que, de fet, aprofitava i incorporava classificacions prèvies dels cations metàl·lics en cations *a* i *b*, segons la seva tendència a unir-se a determinats lligands. Com el mateix Pearson explica, les primeres observacions sobre la «duresa química» foren fetes pel mateix Berzelius, quan s'adonà que en la naturalesa alguns metalls es troben en forma de sulfurs i altres com a òxids o carbonats.

L'objecció més seriosa que des de sempre s'ha fet a aquest model HSAB ha estat la falta d'una definició exacta de duresa, η . La qüestió es va resoldre quan Parr¹⁹ l'any 1983, que ja havia introduït la idea de potencial químic electrònic, μ , la va definir com l'electronegativitat de Mulliken amb el signe canviat. No podia ser d'una altra manera(!).

Les definicions operatives proposades són:

$$\mu = \left(\frac{\delta E}{\delta N} \right)_v \approx \frac{(I + A)}{2} = -\chi \quad [7.1]$$

$$n = \frac{1}{2} \left(\frac{\delta \mu}{\delta N} \right)_v = \frac{1}{2} \left(\frac{\delta^2 E}{\delta N^2} \right) \approx \frac{(I - A)}{2} \quad [7.2]$$

$$\chi = \frac{I + A}{2} \quad [7.3]$$

$$\eta = \frac{I - A}{2} \quad [7.4]$$

¹⁸ PEARSON, R. G. *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963), p. 3533.

¹⁹ PARR, R. G.; PEARSON, R. G., *J. Amer. Chem. Soc.*, 105 (1983), p. 7512.

el factor 1/2 es posa a l'equació anterior per tal de mantenir l'analogia amb la definició d'electronegativitat de Mulliken.

Hi ha diverses raons per considerar encertada aquesta definició de duresa, la més immediata és que sembla que està d'acord amb els coneixements previs d'allò que és dur i d'allò que és tou i, de fet, a partir dels valors de A i de I es troba que els àcids de Lewis durs tenen valors de η grans i els tous els tenen petits. Aquesta fórmula, a més, no dona tan sols una definició *exacta* de la duresa sinó que també en dona una d'operativa, és a dir, es poden obtenir valors numèrics sense gaire dificultat. Finalment, si s'escriu com a $2\eta = (\delta\mu/\delta N)_v$, s'hi observa un significat de resistència al canvi en el nombre d'electrons, N . Això implica que es pot escriure també de la manera següent,

$$2\eta = \left(\frac{\delta\mu}{\delta\rho} \right)_v \quad [7.5]$$

que indica la dependència funcional del potencial químic electrònic, μ , amb la funció de la densitat electrònica, ρ ; situació que expressa una resistència al canvi o a la deformació del núvol electrònic, que de fet és la idea de duresa.

Aquesta propietat de la duresa es veu millor si s'aplica a dues molècules, C i D, prou pròximes per interaccionar entre si; els electrons passaran des del sistema menys electronegatiu al d'electronegativitat més gran fins que s'igualin els potencials químics electrònics, μ ; el nombre (fraccionari) d'electrons transferits, ΔN , és donat per,

$$\Delta N = \frac{(\chi_C - \chi_D)}{2(\eta_C - \eta_D)} \quad [7.6]$$

és a dir, la diferència d'electronegativitats marca la transferència electrònica i la suma de les dureses s'hi oposa. Aquesta equació es refereix només a la interacció inicial entre les dues molècules i no dona cap informació directa sobre el caràcter iònic o covalent de l'enllaç format. Això no obstant, un valor gran de ΔN òbviament indica una interacció forta entre les dues molècules; fet que produeix, a vegades, un enllaç més fort o una disminució de l'energia d'activació de la reacció, en altres.

És interessant de veure com aquesta idea de la duresa es pot interpretar dins un context de la teoria de l'orbital molecular. Dins de la validesa del teorema de Koopman, l'energia dels orbitals frontera, HOMO i LUMO, corresponen al potencial d'ionització i a l'afinitat electrònica, respectivament,

$$I = -E_{\text{HOMO}} \quad A = -E_{\text{LUMO}}$$

i, per tant, es pot identificar, fàcilment, en un diagrama típic d'energies (figura 7.1) els valors de l'electronegatiu, χ , i de la duresa, η .

Una molècula amb $I = 10 \text{ eV}$ i $A = -2 \text{ eV}$, tindrà una $\chi = 4 \text{ eV}$ i una $\eta = 6 \text{ eV}$. Aquesta figura dona la manera més concisa i gràfica de definir la duresa, *les molècules dures tenen una diferència d'energia HOMO-LUMO gran i les molècules toves tenen una diferència d'energia HOMO-LUMO petita*. Segons la teoria mecanicoquàntica de la polaritzabilitat, un sistema amb una diferència d'energia HOMO-LUMO petit és molt polaritzable i si aquesta diferència és gran, el sistema és molt poc polaritzable. Les conclusions anteriors donen suport, una vegada més, a la definició de duresa; un sistema tou —amb una diferència HOMO-LUMO petita— serà fàcilment polaritzable.

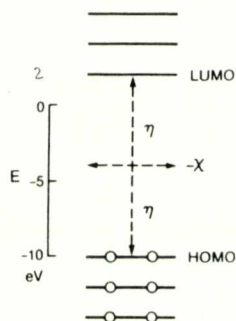


FIGURA 7.1. Diagrama d'OM i definició de duresa.

Aquesta relació entre duresa i electronegativitat és molt interessant i obre moltes perspectives a l'hora d'interpretar diversos fets químics; a més, s'ha de fer notar, però, que s'ha «creat» una nova electronegativitat: ara ja no es refereix a un àtom en una molècula, sinó a tota la molècula, radical o ió. Pearson proposa, fins i tot, de canviar-li el nom i substituir-lo pel de *potencial químic electrònic*. En qualsevol cas, les quantitats $(I + A)$ i $(I - A)$ sembla que són les dues propietats d'un sistema químic que poden donar, *a priori*, la màxima informació sobre aquest sistema.

8. COMENTARIS FINALS

En comparar els diversos mètodes proposats per calcular l'electronegativitat, les electronegativitats de grup i les càrregues atòmiques, es poden deduir les conclusions següents:

- a) La definició d'electronegativitat atòmica de Mulliken sembla la millor.
- b) L'electronegativitat d'un àtom és dependent del seu entorn. Específicament, depèn de la càrrega induïda a aquest àtom pels altres àtoms que hi són

enllaçats. A més, hi ha el convenciment que la hibridació dels orbitals emprats en l'enllaç té també un gran efecte sobre l'electronegativitat, com també el té el grau d'oxidació. Aquesta importància de l'entorn ja fou reconeguda de bell antuvi, però no ha estat fins que s'ha disposat dels mètodes més moderns que s'ha pogut calcular.

c) En general s'accepta la validesa del principi de la igualació de l'electronegativitat. Els treballs recents de Parr suggereixen que les electronegativitats dels àtoms i els orbitals estan completament igualades en una molècula o grup; d'acord amb les suposicions inicials de Sanderson. Tanmateix, si bé el treball de Parr és contundent pel que fa als àtoms a l'estat fonamental, no ho és tant en altres situacions; per tant, la situació encara no és clara del tot i hi ha autors que continuen emprant mètodes d'igualació parcial i obtenen bons resultats.

d) La simplicitat conceptual i la facilitat d'ús continuen sent unes característiques importants a l'hora d'aprofundir en l'estudi de l'electronegativitat.

En resum, s'ha vist que la teoria de l'electronegativitat ha progressat molt des del treball original de Pauling. Les tendències generals sembla que es dirigeixen cap a una apreciació gradual de la complexitat del concepte. Així, s'ha passat d'una escala que assignava un sol valor a cada element a mètodes que donen un interval de valors per a cada àtom, incloent-hi els treballs més recents sobre l'estat de valència i la càrrega sobre l'àtom.

Val a dir, però, que Pauling no acceptà mai el principi de la igualació de l'electronegativitat, es mantingué escèptic fins al final,²⁰ i el considerà sempre contradictori amb la mateixa definició d'electronegativitat «com el poder d'un àtom en una molècula d'atreure electrons cap a ell mateix».

A través de tot aquest procés, s'ha mantingut, però, el desig d'una clara simplicitat i, d'acord amb això, sembla que el concepte d'electronegativitat es tracta millor en un esquema senzill. És encara aviat per poder predir si els estudis sobre *electronegativitat molecular* i la idea del potencial químic modificaran aquestes tendències generals. En la perspectiva actual sembla que una combinació d'aquests punts de vista permetrà d'avançar clarament en el coneixement de la química.

9. LECTURES RECOMANADES

A continuació es dóna una llista de llibres, revisions i d'altres treballs on es poden trobar diferents tractaments i aproximacions a l'immens «món» de l'electronegativitat.

²⁰ PAULING, L.; HERMAN, SZ. S. «*Molecular Structure and Energetics*» editat per J. F. Liebman i A. Grennberg. Volum 1, pàg. 1-15. VCH, 1986.

- La major part de textos de química inorgànica s'ocupen, amb diferent extensió, de l'electronegativitat; entre els que en fan un tractament més detallat cal destacar,
J. E. HUEHEEY, E. A. KEITER; R. L. KEITER. *Inorganic Chemistry* 4a ed. Harper Collins, 1993.
W. W. PORTERFIELD. *Inorganic Chemistry* 2a ed. Academic Press, 1993.
- Dels llibres publicats per Sanderson podem citar els tres últims on es troba, amb molt de detall la gènesi, la gestació, el desenvolupament i l'aplicació dels seus models:
R. T. SANDERSON. *Chemical Bonds and Bond Energy*, Academic Press, 1976.
R. T. SANDERSON. *Polar Covalence*, Academic Press, 1983.
R. T. SANDERSON; R. E. KRIEGER. *Simple Inorganic Substances*, Publishing Company, 1989.
- L'any 1987 la col·lecció *Structure and Bonding* dedicà un volum monogràfic al tema de l'electronegativitat.
K. D. SEN; C. K. JORGENSEN [ed.]. *Structure and Bonding*, volum 66. 1987.
- W. B. Jensen ha fet una revisió històrica del terme *electronegativitat*, que apareixerà en tres articles en el *Journal of Chemical Education*. En el moment de l'edició d'aquest manuscrit ha aparegut ja el primer, *J. Chem. Educ.*, 73 (1996), p. 11, intitulat «Electronegativity from Avogadro to Pauling. Part I: Origins of the Electronegativity Concept».