

### III.

## ΔPROXIMACIONES, CLASICIDAD Y ELECTRONEGATIVIDADES: LA REDUCCIÓΝ VÍA QUÍMICA CUÁNTICA

**Olimpia Lombardi<sup>1</sup> y Juan Camilo Martínez González<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> CONICET – UBA. [olimpiafilo@arnet.com.ar](mailto:olimpiafilo@arnet.com.ar)

<sup>28</sup> CONICET – UBA. [olimac62@hotmail.com](mailto:olimac62@hotmail.com)

#### **Resumen**

La discusión acerca de la relación entre química y física ha sido tan relevante durante las últimas décadas que ha constituido en sí misma una fuerte línea de investigación en la filosofía de la química moderna. Los argumentos contra el reduccionismo epistemológico han sido de vital importancia para consolidar la defensa de la autonomía de la química como una disciplina científica. Gran parte del proyecto reduccionista está relacionado con la interacción entre teorías físicas y químicas con respecto de la estructura interna de los átomos y

las moléculas. Asimismo, puede afirmarse que hay una conjunción entre los dominios de ambas disciplinas respecto del comportamiento de los electrones y su relación con el comportamiento macroscópico de las sustancias. Es gracias a esta intersección que los debates referidos a la posibilidad de reducción se han esgrimido en el espacio interdisciplinar denominado química cuántica. Dentro de esta subdisciplina, los conceptos de orbital y enlace, así como el sistema periódico han sido ampliamente estudiados; las posiciones referidas a estos estudios son variopintos configurando en ocasiones posiciones contradictorias. Aquí presentamos un estudio acerca del concepto electronegatividad en sus dos variantes más conocidas (Pauling y Mulliken), con algunas notas acerca de métodos de cuantificación vigentes desde una perspectiva anti-reduccionista. Desarrollaremos los siguientes argumentos: (i) las descripciones formales de las electronegatividades de Pauling y Mulliken están basadas en los modelos orbitales de enlace, y estos modelos se construyen gracias a una aproximación incompatible con la mecánica cuántica, donde reside la clasicidad de la química cuántica; y (ii) la electronegatividad en química cuántica no es derivable de las leyes de la mecánica cuántica, sino que requiere supuestos como los provenientes de la teoría estructural química de Lewis.

### III. 1. Introducción

La relación entre química y física ha sido uno de los tópicos fundamentales de la filosofía de la química desde sus inicios en la década de 1990. En este marco, los vínculos entre ambas disciplinas han sido explorados con gran detalle desde diferentes perspectivas (ver, por ejemplo, Primas 1983, Scerri y McIntyre 1997, Vemulapalli y Byerly 1999, van Brakel 2000, Scerri 2000, 2004, 2006, Lombardi y Labarca 2005, 2006). A pesar de ello, no existe aún acuerdo entre los especialistas respecto de cuál es la relación interteórica que mejor describe los vínculos entre teorías provenientes de ambas disciplinas.

Con la aplicación de las leyes de la mecánica cuántica a sistemas químicos en 1927, se instauró el programa reduccionista en el campo de la química. En el famoso párrafo introductorio de su artículo de 1929, Paul Dirac describía con gran detalle la hoja de ruta a manera de promesa dentro de lo que posteriormente se conocería como química cuántica: “La teoría general de la mecánica cuántica está ahora casi completa, las imperfecciones todavía permanecen en conexión con la adaptación exacta de la teoría a las ideas relativistas [...] las leyes físicas subyacentes necesarias para la teoría matemática de una gran parte de la física y la totalidad de la química son completamente conocidas y la dificultad sólo reside en que la aplicación exacta de esas leyes conduce a ecuaciones demasiado complicadas para ser resolubles. Por lo tanto es deseable que *se desarrollen métodos prácticos*

*aproximados de aplicar la mecánica cuántica*, los cuales puedan conducir a una explicación de las principales características de sistemas atómicos complejos sin demasiados cálculos” (Dirac 1929, p. 714, énfasis nuestro). En este nuevo espacio teórico se intenta utilizar de manera explícita el marco conceptual de la mecánica cuántica para explicar hechos químicos. De este modo, la química cuántica se presenta como uno de los mejores casos para estudiar relaciones interteóricas, ya que se utilizan teorías y conceptos provenientes de las dos disciplinas vinculadas. En particular, los métodos prácticos aproximados a los que Dirac se refiere constituyen el dominio donde la discusión acerca de la reducción cobra su mayor relevancia. En efecto, la aplicación de las leyes de la mecánica cuántica a sistemas químicos exige una serie de aproximaciones que conforman el núcleo central de la química cuántica. En el presente trabajo abordaremos el problema de la relación entre química y física focalizándonos en los métodos aproximados utilizados para la cuantificación de la electronegatividad en los primeros días de la química cuántica, métodos que continúan siendo utilizados sin modificación en la práctica química actual.

Para emprender nuestra labor, consideraremos, en primera instancia, algunas razones por las cuales el debate acerca del reduccionismo ha suscitado tal interés en la filosofía de la química moderna respecto de la autonomía disciplinar de la química. Una imagen amplia del reduccionismo como relación interteórica y sus alcances

para la práctica científica está asociada a la supuesta jerarquización de las disciplinas científicas. Esta jerarquización en términos modernos pudo justificarse gracias al éxito predictivo de la mecánica cuántica, que ya se manifestó poco después de su postulación. Uno de los hitos de este poder predictivo fue la aplicación de la mecánica cuántica a sistemas químicos por parte de Walter Heitler y Fritz London en 1927 y su descripción de sistemas homopolares, dificultad insuperable para la teoría clásica de enlace de Gilbert Newton Lewis descrita en mayor medida en su libro *Valence and the structure of atoms and molecules* de 1923. Este éxito del formalismo de la mecánica cuántica para describir el enlace de la molécula de hidrógeno ( $H_2$ ) produjo una suerte de optimismo reductivo enmarcado en la *promesa* de Dirac: los fenómenos químicos serían, en última instancia, fenómenos físicos, que son estudiados por una disciplina diferente a la física exclusivamente debido a su alta complejidad.

El mismo enfoque reductivo fue defendido desde el principio por el mismo Walter Heitler en una comunicación personal a Fritz London después de su exitoso artículo de 1927: “podemos, entonces, comer la química con una cuchara” (citado en Gavroglu y Simões 2012, p. 22). Sin embargo, tales afirmaciones en favor de la reducción no son sólo un hecho proveniente de la aproximación fiscalista respecto de sistemas químicos en el formalismo de la mecánica cuántica; incluso fisicoquímicos reconocidos

por sus trabajos en química clásica, como Irving Langmuir, consideraban que “...dentro de unos pocos años seremos capaces de *deducir* el 90 por ciento de todo lo que hay en cada libro de química, deducirlo como sea necesario, desde principios ordinarios simples, sabiendo hechos definidos con respecto a la estructura de los átomos” (Langmuir 1921, p. 553, citado en Jensen 1984). Parece, entonces, que el debate acerca de la reducción tiene fuertes implicaciones respecto de la estructura del conocimiento científico en general; y si hay algo como una teoría más fundamental representada por la mecánica cuántica, parece natural que los intentos reductivos se efectúen sobre teorías químicas, para después proceder en la misma dirección sobre teorías biológicas, psicológicas y sociológicas. Esta unificación del conocimiento científico a través de la reducción ha sido una hipótesis que ha excedido los ámbitos científicos. Incluso filósofos bien reconocidos, como Paul Oppenheim y Hilary Putnam (1959, p. 9), han defendido tales aspiraciones bajo la tesis de la “unidad de la ciencia como hipótesis de trabajo”. Una de las conclusiones indeseables que se obtiene dentro de este mismo marco reductivo es que los problemas filosóficos de la química no serían más que problemas filosóficos de la física; en este sentido el debate en contra del reduccionismo epistemológico se ha esgrimido también como una defensa de la labor de la filosofía emergente de la química de los últimos años.

Para consolidar los argumentos en contra de la reducción, presentaremos un estudio acerca del concepto

electronegatividad en sus dos variantes químico-cuánticas más conocidas, la de Pauling y la de Mulliken, con algunas notas acerca de métodos de cuantificación vigentes desde una perspectiva anti-reduccionista. Desarrollaremos los siguientes argumentos: (i) las descripciones formales de las electronegatividades de Linus Pauling y Robert Mulliken están basadas en los modelos orbitales de enlace, y estos modelos se construyen gracias a una aproximación incompatible con la mecánica cuántica; y (ii) la electronegatividad en química cuántica no es derivable de las leyes de la mecánica cuántica, sino que además requiere supuestos provenientes de la teoría estructural química de Gilbert Newton Lewis.

### III. 2. La “clasicidad” de la química cuántica

En química cuántica el problema central consiste en encontrar los valores de energía de un sistema molecular. Estos valores están asociados a energías de orbitales en átomos aislados o energías de enlace en sistemas de más de un átomo. Para ello, formalmente se utiliza la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo o ecuación de Schrödinger del estado estacionario:

$$H_{tot}\psi = E_i\psi$$

donde  $H_{tot}$  es el operador Hamiltoniano total, que permite calcular los valores de la energía total del sistema, los valores  $E_i$  representan los valores posibles de la energía, y  $\psi$  es la función de onda, magnitud central de la mecánica cuántica en tanto representa el estado cuántico del sistema.

Las soluciones de la ecuación de Schrödinger determinan de qué manera los electrones se distribuyen en los diferentes niveles de energía alrededor de un núcleo cargado positivamente. Esta información es de vital importancia para describir el comportamiento de sustancias macroscópicas. Es en este sentido que se ha diagnosticado la posibilidad de reducción: las soluciones de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo nos dirían cuál es el comportamiento de los electrones, en qué orbitales se encuentran y cómo esos orbitales se llenan. Y, a su vez, la distribución de los electrones en los átomos y moléculas es la responsable de las macro propiedades de las sustancias, como, por ejemplo, la valencia de los elementos. El trabajo de los químicos sería, entonces, resolver esa ecuación para cualquier sistema molecular.

Sin embargo, al analizar el modo en que la mecánica cuántica se aplica a sistemas químicos en la práctica, se puede concluir que hay algo de errado en el argumento reductivo, en tanto que todo intento por comenzar a proponer una función de onda y resolverla para un átomo o molécula está mediado por un sinnúmero de aproximaciones que descansan fuera del ámbito cuántico.

Una de ellas, y tal vez la más básica en química cuántica, es la denominada aproximación de Born-Oppenheimer (BO) (Born y Oppenheimer 1927).

Dado un sistema molecular, el Hamiltoniano total del sistema, sin aproximación alguna, se expresa como:

$$H_{tot} = T_n(P_\alpha) + V_{nn}(R_\alpha) + T_e(p_i) + V_{ee}(r_i) + V_{en}(r_i, R_\alpha)$$

donde  $T_n$  es la energía cinética de los núcleos (función de los momentos  $P_\alpha$  de los núcleos),  $V_{nn}$  es la energía potencial debida a las interacciones entre los núcleos (función de las posiciones  $R_\alpha$  de los núcleos),  $T_e$  es la energía cinética de los electrones (función de los momentos  $p_i$  de los electrones),  $V_{ee}$  es la energía potencial debida a las interacciones entre los electrones (función de las posiciones  $r_i$  de los electrones), y  $V_{en}$  es la energía potencial debida a las interacciones entre los electrones y los núcleos (función de las  $r_i$  y las  $R_\alpha$ ). Sin embargo, la dificultad de resolver la ecuación de Schrödinger con este Hamiltoniano hace necesario introducir aproximaciones. En la BO, también conocida como aproximación del “núcleo fijo”, el Hamiltoniano se construye sobre la base de una estructura molecular determinada, en la cual los núcleos atómicos se encuentran fijos en el espacio. Este Hamiltoniano aproximado gracias a

la BO se utiliza para construir una superficie de energía potencial (PES), que brinda el “paisaje” en el cual se mueven los electrones. Con esta superficie de potencial, las ecuaciones nucleares pueden ser resueltas si se considera que esa superficie representa el potencial en el Hamiltoniano nuclear.

Formalmente, se dice que la aproximación BO se basa en la separabilidad de las coordenadas nucleares y electrónicas del Hamiltoniano. La idea detrás de BO es que el Hamiltoniano es divisible en su componente nuclear y electrónica. De esta manera, se asume los núcleos como “fijos” en el espacio para proceder a eliminar la energía cinética asociada al movimiento nuclear. Cuando la energía cinética correspondiente a los núcleos se ignora, el término  $T_n(P_\alpha)$  se elimina del Hamiltoniano total. El Hamiltoniano resultante correspondiente a los electrones será:

$$H_e = V_{mn}(R_\alpha) + T_e(p_i) + V_{ee}(r_i) + V_{en}(r_i, R_\alpha)$$

donde las posiciones  $R_\alpha$  de los núcleos ya no se consideran variables, sino que juegan el papel de parámetros. Sobre esta base, la ecuación de Schrödinger ya no se plantea con el Hamiltoniano total  $H_{tot}$  sino con el Hamiltoniano electrónico  $H_e$ .

Así descrita, la aproximación BO es el primer paso para la descripción mecánico-cuántica de átomos y moléculas. Pero debe recordarse que, en su desarrollo, los núcleos son tratados como partículas clásicas en reposo en posiciones definidas, de modo que suministran el marco clásico que produce el potencial eléctrico en el cual se mueven los electrones. Sin embargo, tal supuesto se encuentra reñido con un principio fundamental de la mecánica cuántica. Según el principio de indeterminación de Heisenberg, no es posible adjudicar simultáneamente a una partícula cuántica una posición definida y un momento (masa por velocidad) definido (para la relación entre el principio de indeterminación y la contextualidad cuántica, ver Hughes 1989). Alguien podría replicar que, en realidad, la aproximación de Born-Oppenheimer es tan inocua como las aproximaciones por límite que se utilizan en mecánica clásica, ya que formalmente surge de hacer que las masas de los núcleos tiendan a infinito, de modo que pueda aplicarse el límite  $m/M \rightarrow 0$  (donde  $M$  es la masa nuclear y  $m$  es la masa electrónica): un cuerpo con masa  $M$  infinita tendría energía cinética  $T = P^2/2M$  nula y, en consecuencia, se encontraría en reposo en una posición definida. Pero esa intuición mecánica sólo tiene sentido en el ámbito clásico; en un marco cuántico, conduce a conclusiones contradictorias con la teoría. Incluso puede mostrarse que, desde un punto estrictamente cuántico, la posición definida de los núcleos no se infiere sólo haciendo tender las masas de los núcleos a infinito, sino que requiere la aceptación del llamado “vínculo autoestado-autovalor”, el

cual, a su vez, muestra ser inadecuado cuando se lo utiliza en otras explicaciones mecánico-cuánticas (para una discusión detallada de este punto, *cf.* Lombardi y Castagnino, 2010).

Tomando en cuenta esta característica de la BO, el argumento más fuerte en contra de la reducción epistemológica es que, desde el inicio, la aplicación de la mecánica cuántica para explicar sistemas químicos requiere el uso de conocimiento químico acerca de la estructura molecular en su descripción geométrica. Este conocimiento, que ha sido desarrollado de manera previa a la postulación de la mecánica cuántica, ha sido el pilar para las explicaciones químicas por excelencia y poco o nada cambiaría si la mecánica cuántica en la forma de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo fuera reemplazada por otra teoría física. Incluso, además de fijar los núcleos, se debe conocer en qué posiciones esos núcleos se encuentran en un espacio tridimensional y cuál de esas configuraciones es la de menor energía; generalmente esta configuración más estable corresponde con las estructuras moleculares de la química estructural. Información sin la cual resulta imposible siquiera comenzar a formular el problema químico cuántico. Esta dificultad notoria de la mecánica cuántica para dar cuenta de estructuras moleculares ha sido ampliamente estudiada en el caso de los isómeros ópticos (una descripción del problema se puede encontrar en Wolley 1976, 1978, 1998, Suttcliffe y Wolley 2012). Sin embargo, el problema de la

clasicidad en química cuántica es extrapolable a modelos más básicos usados en las soluciones del átomo de hidrógeno. Es claro, entonces, que cualquier estudio químico cuántico contiene desde el principio un conjunto de aproximaciones que permiten hablar de sistemas reales que contiene un alto grado de “clasicidad” en tanto que hablan de partículas con posición y velocidad definida, en conflicto con el principio de indeterminación al igual que la BO. A pesar de que la aproximación BO pueda ser un fuerte argumento en contra de la reducción epistemológica, en este trabajo consideraremos además, un concepto químico que ha sido ampliamente estudiado por la química cuántica desde la década de 1930: la electronegatividad.

### **III. 3. ¿Electronegatividad o electronegatividades?**

Si la química fuera reducible a la física vía la química cuántica, ello se debería a la existencia de una base químico-cuántica estable desde la cual los conceptos químicos puedan ser derivados. En particular, esto debería suceder con el concepto de electronegatividad. Pero, por el contrario, en química cuántica hay múltiples electronegatividades con diferentes descripciones teóricas que impiden tener un concepto unificado. Más aún: responder a la pregunta “¿qué es la electronegatividad?” es una cuestión que comienza a ganar terreno en el ámbito de la filosofía de la química. A continuación, mostraremos cómo, en general, la electronegatividad desde sus orígenes en química cuántica ha sido objeto de una pluralidad de

enfoques que no establecen una base estable que permita la reducción.

Desde la segunda mitad del siglo XIX y hasta la actualidad, la electronegatividad ha sido uno de los conceptos químicos más usados para explicar relaciones entre sustancias químicas y sus posibles combinaciones. Históricamente, el nacimiento de la electronegatividad se puede rastrear en los trabajos de Avogadro y Berzelius. De acuerdo con Jensen (1996), el concepto probablemente debe su nombre a este último, en particular, a la cuarta edición de su *Lehrbuch der Chemie*, que contiene una tabla que incluye 54 elementos ordenados en una escala. Desde un punto de vista general, la electronegatividad es una medida de la capacidad de un átomo para atraer electrones cuando forma un enlace químico en una molécula. Bajo cualquiera de sus formas, la electronegatividad manifiesta importantes correlaciones con otras propiedades químicas. En particular, es una propiedad periódica, cuya periodicidad se manifiesta en la tabla periódica. Las electronegatividades de los elementos representativos aumentan de izquierda a derecha a lo largo de los períodos y de abajo a arriba dentro de cada grupo.

El concepto moderno de electronegatividad es solo posible dentro de una teoría de enlace químico que contenga electrones. Fue el químico americano Gilbert Newton Lewis (1875-1946) el primero en discutir enlaces químicos como estructuras que consisten en uno o varios pares de electrones compartidos. En su texto fundacional de la

química moderna, Lewis utiliza los términos “grupo electropositivo” y “elemento negativo” o “radical negativo” para referirse a la tendencia de estas entidades para atraer o repeler un par de electrones (Lewis 1916, pp. 781-782). En su libro *Valence and the Structure of Atoms and Molecules* de 1923, el término “electronegativo” es usado sin definición concreta alguna (probablemente porque el concepto ya era común para Lewis). Obviamente el uso del término era ampliamente extendido alrededor de 1920<sup>2</sup>.

En términos modernos la primera definición cualitativa es usualmente atribuida a Linus Pauling “un número que representa el poder [que poseen los elementos] de atraer los electrones en un enlace covalente, por medio del cual la cantidad de carácter iónico parcial de un enlace puede ser estimado” (Pauling, 1950, p. 236). En esta definición, Pauling aclara que este concepto es sólo aplicable a enlaces covalentes y que la electronegatividad es una propiedad de los elementos relacionada con el poder de sus átomos de atraer electrones en situaciones específicas de unión química; en su artículo de 1932, su escala de electronegatividades contenía 19 elementos. Dos años más tarde, Robert Mulliken (1934) llamó a esta propiedad

---

<sup>2</sup> Incluso en otros ámbitos disciplinares, físicos como Max Born (1882-1970, premio Nobel de 1954) lo usaron. En un interesante artículo acerca del puente entre física y química (mucho antes de su famoso artículo acerca de la aproximación Born-Oppenheimer). Born escribió: “Regrettably, no method is known to measure electron affinities of the *electronegative* elements directly or to calculate these from conceptions about the atomic structure” (Born 1920, p. 380, énfasis nuestro).

“electroafinidad”. A diferencia de la descripción de Pauling de electronegatividad para elementos, el enfoque de Mulliken, definido como “la suma o promedio del potencial de ionización más la afinidad electrónica” (Mulliken, 1934, p. 783), es una descripción explícita para átomos aislados.

Es relevante mencionar que aunque la electronegatividad está relacionada con el concepto de enlace covalente (objeto de estudio del presente artículo), las descripciones cualitativas exceden la descripción de sistemas moleculares, y pueden ser descritas sin utilizar noción de enlace alguna. Por ejemplo, Walter Gordy define la electronegatividad de un átomo neutro en una molécula estable como “el potencial a una distancia  $r$  (radio covalente) desde su núcleo que es causado por la carga nuclear efectiva a esa distancia” (Gordy 1946, p. 604). Esta es la primera definición que usa un potencial para definir electronegatividad de átomos en moléculas y muestra que el enlace químico deja de tener un rol determinante en la descripción de la electronegatividad. Este es un patrón bien definido en la descripción químico-cuántica de la electronegatividad: de ser una propiedad de átomos vinculados a través de enlace químico, se transforma en una propiedad intrínseca de átomos aislados asociada a la relación núcleo/electrones de valencia.

Con el desarrollo de los métodos *ab initio*<sup>3</sup> en química cuántica en la década de 1950, la electronegatividad entró en un ámbito mucho más complejo, dentro del cual su descripción cualitativa como poder de atracción por los electrones se alejó de la unidad que gozaba anteriormente. En un artículo reciente, la electronegatividad es definida como “una cantidad que puede ser calculada directamente por métodos mecánico-cuánticos (al menos, en principio). [...] es un parámetro formal que no tiene sentido físico pero puede ser usada en análisis correccional de propiedades físicas y reactividad de varias clases de compuestos” (Zueva et al. 2000, p. 613). Pero incluso, si aceptamos que la electronegatividad es un “parámetro formal” más que una propiedad, no hay claridad acerca de cómo describir este parámetro.

En el ámbito de la teoría del funcional de la densidad (DFT)<sup>4</sup> es posible encontrar diversas descripciones no

---

<sup>3</sup> Parr y sus colaboradores (1959, p. 1561) introdujeron el término ‘*ab initio*’ para dar nombre a los cálculos exactos en los cuales los únicos parámetros permitidos son constantes fundamentales. Qué es una constante fundamental continua siendo objeto de discusión

<sup>4</sup> DFT es un enfoque reciente en química cuántica acerca de estados fundamentales. Este método se basa en adoptar la densidad  $\rho(r)$  electrónica como variable básica, en lugar de la función de onda  $\psi(r_1, s_1, r_2, s_2, \dots, r_n, s_n)$ . La densidad es solamente la densidad tridimensional de una partícula evidenciada en experimentos de difracción. El estado basal es descrito en términos de ésta. Los electrones en un átomo o molécula son tratados estadísticamente en forma análoga a las partículas de un gas. En este enfoque, el potencial químico mide la fuerza de “escape” de la nube electrónica. Ésta es una constante en todo el espacio para el estado basal de un átomo, molécula o sólido.

equivalentes. En su libro *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (1989), Robert Parr y Weitao Yang, por ejemplo definen electronegatividad como un concepto que puede ser reducido al potencial químico: “el concepto de electronegatividad es el mismo que el de potencial químico” (Parr y Yang, 1989, p. 74). Hay otros enfoques que se presentan como descripciones completamente teóricas acerca de qué es la electronegatividad. La definición de Leland Allen, por ejemplo, es: “Electronegatividad es el promedio de la energía microelectrónica de los electrones de la capa de valencia en el estado basal de un átomo libre” (Allen 1989, p. 9003).

Incluso desde esta revisión breve y preliminar de algunas de las diferentes descripciones de la electronegatividad en el contexto de los métodos más modernos en química cuántica, podemos afirmar que la unidad del concepto está lejos de ser saldada. Esto se debe a la pluralidad de formas y métodos de hacer química cuántica. Es esperable que, en tanto la pluralidad de formas y métodos de hacer química cuántica se mantenga, que dicha disciplina pueda servir como base para la reducción de la química a la física resulta altamente cuestionable.

### **III. 4. Cuantificando electronegatividades**

Podría pensarse que, si bien existe una amplia variedad de modos de caracterizar el concepto de electronegatividad en un sentido cualitativo, el consenso se logra respecto de lo cuantitativo, es decir, cuando se trata de cuantificar las

medidas de electronegatividad. Sin embargo, como veremos, tampoco éste es el caso.

En general, la primera cuantificación de la electronegatividad se atribuye al artículo de 1932 del Premio Nobel Linus Pauling, aunque las primeras mediciones empíricas fueron realizadas por Worth Rodebush en 1925 y Groves Cartledge en 1928, siete y cinco años antes que Pauling respectivamente. La emergencia de la química cuántica trajo consigo un sinnúmero de escalas y conceptualizaciones que incorporaron el concepto de electronegatividad a un complejo y diverso campo teórico. En efecto, es posible encontrar más de cinco formas de calcular, medir y aplicar este concepto (Pauling 1932, Mulliken 1934, Gordy 1946, Sanderson 1952, Allen 1989). Esta diversificación ha traído consigo una amplia variedad de perspectivas dirigidas a poner de manifiesto incompatibilidades entre las diferentes descripciones conceptuales y, a su vez, a proponer la elección de una de estas escalas (*cf.*, por ejemplo, Batsanov y Batsanov 2012) basándose generalmente en su habilidad para obtener valores numéricos de electronegatividad y, a partir de ello, suponer que tiene un mejor respaldo teórico.

Sin embargo, como señalamos en la sección anterior, la búsqueda de un concepto unificado de electronegatividad parece ser un proyecto poco exitoso, y gran parte del motivo de los desacuerdos reside en la imposibilidad de la determinación empírica *directa* de la electronegatividad. Si nos tomamos en serio esta limitación, la discusión acerca

de la electronegatividad y su estatuto epistemológico pasa a ser una problemática asociada al campo de la conceptualización, esto es, el contenido explícito de los conceptos necesarios para construirla formalmente. Veremos en qué sentido el estudio del modelado de la electronegatividad puede ser utilizado como un argumento en contra de la reducción de un concepto químico a la mecánica cuántica. Para ello, examinaremos su historia reciente detallando la manera cómo en química cuántica existe una proliferación de electronegatividades tomando como objeto de estudio el modelo de enlace de valencia, que es el precursor moderno de las descripciones formales de electronegatividad.

### III. 4.1. La electronegatividad de Pauling

Como ya fue señalado, Pauling definió la electronegatividad como el poder que poseen los elementos de atraer electrones en un enlace covalente. Para cuantificar esta descripción cualitativa, Pauling desarrollo una metodología de determinación empírica basada en la aditividad de los enlaces covalentes *normales*<sup>5</sup>, donde un enlace covalente normal es un enlace simple entre dos átomos iguales ( $H_2$ ,  $I_2$ ,  $Cl_2$ ). Un postulado de aditividad similar ya se había usado en química teórica para describir longitudes de enlace. Bajo la forma en la cual Pauling lo utilizó, el postulado asume

---

<sup>5</sup> El término 'normal' refiere aquí a que no hay ningún tipo de componente iónica en ese tipo de enlaces, son de carácter completamente covalente.

que “la independencia de los enlaces en una molécula requeriría que la energía de formación total de una molécula desde sus átomos separados pueda ser expresable como la suma de la energía constante característica de varios enlaces” (Pauling 1932, p. 3570). Pauling estaba al tanto del carácter *ad hoc* del postulado de aditividad, pero las mediciones termodinámicas de energías de enlace en moléculas diatómicas altamente covalentes ( $H_2$ ,  $F_2$ ,  $I_2$ ) justificaban su uso. Pauling y Yost consideraban que la información de los calores de reacción para moléculas diatómicas sería la justificación empírica para su propio postulado: “reconocemos que las energías de enlace dependen de diversos factores, y que la aditividad de las energías de enlace covalentes normales no tiene una justificación teórica rigurosa y no se puede esperar que se mantenga en todos los casos; pero sentimos que la evidencia empírica muestra que, para un número de compuestos de diverso tipo, la regla se cumple bien y consideramos que puede ser útilmente aplicada en la discusión de la naturaleza del enlace químico, en particular como un criterio para determinar la aproximación de un enlace a un enlace covalente normal y como un medio para mapear átomos dentro de una escala de electronegatividad” (Pauling y Yost 1932, p. 416.).

Formalmente, el postulado de aditividad tiene la siguiente forma:

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

donde  $A:B$  normal es la energía de enlace entre  $A$  y  $B$  normal (reitero, sin componente iónica) obtenida como promedio de la energía de enlace covalente normal entre  $A:A$  y  $B:B$  respectivamente. La manera como la electronegatividad puede ser modelada usando este postulado de aditividad se basa en el supuesto de que todos los enlaces químicos en moléculas diatómicas son covalentes y que su energía puede ser calculada como el promedio de la energía de los enlaces entre las moléculas diatómicas de sus átomos constituyentes. La componente iónica de los enlaces en moléculas diatómicas, inicialmente ignorada, es después recuperada cuando se sustrae la energía calculada con el postulado de aditividad de los valores de las mediciones termodinámicas, generalmente usando el calor de formación de la molécula  $A:B$ . De este modo, se obtiene el carácter iónico parcial  $\Delta$  como diferencia entre la energía de enlace real y la predicha usando el postulado de aditividad.

Es notable que, en muchos aspectos, las consideraciones introducidas por Pauling para modelar la electronegatividad a partir de información termodinámica son, hasta este punto, completamente independientes de las leyes de la mecánica cuántica. Sin embargo, dentro del mismo artículo Pauling intentó brindar un respaldo teórico a su estrategia utilizando para ello su modelo del enlace de valencia. Utilizando conceptos provenientes del formalismo de la mecánica cuántica, argumentó que la energía de enlace de un enlace covalente real  $A:B$  tiene que

ser mayor o igual que la energía del enlace covalente normal correspondiente. Para Pauling, si el postulado de aditividad es verdadero, “la diferencia ( $\Delta$ ) entre la energía de enlace real y la predicha usando el postulado de aditividad tiene que ser cero o positiva, y cuanto más grande es el carácter iónico del enlace, mayor será el valor de  $\Delta$  [...] los valores de  $\Delta$  son usualmente conocidos más adecuadamente que las energías de enlace en sí mismas porque pueden ser medidos directamente a partir de los calores de reacción” (Pauling 1932, p. 3572).

De este modo, puesto que las uniones iónicas (a diferencia de las covalentes) se dan entre elementos con una alta diferencia de electronegatividad, las regularidades asociadas con los valores de la componente iónica  $\Delta$  le permitieron a Pauling asignar valores para elementos en una escala que representa su grado de electronegatividad. Asumiendo que  $\Delta$  es una función de la distancia de los puntos de los elementos en una escala, es posible construir un mapa de electronegatividades. Asimismo, los valores de  $\Delta$  son aditivos; sobre esta base, la diferencia de electronegatividad  $\chi_A - \chi_B$  fue formalmente calculada como:

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

### III. 4.2. La electronegatividad de Mulliken

El siguiente intento por determinar una escala cuantitativa de electronegatividad fue el llevado a cabo por Mulliken en

1934. En su trabajo de ese año se acepta que “el fundamento físico de esto [electronegatividad] se ha mantenido oscuro, aunque ha sido evidente que la electronegatividad de un átomo tiene que estar relacionado de alguna manera su afinidad electrónica o a su potencial de ionización o a ambos” (Mulliken 1934, p. 782). La descripción del concepto de electronegatividad por parte de Mulliken ( $\chi_M$ ) parte de la descripción de una molécula en el formalismo del método del enlace de valencia de Pauling. Esto es, la función de onda de una molécula puede ser aproximada usando una combinación lineal de orbitales atómicos:

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

En esta función de onda aproximada, se encuentran los posibles estados de la molécula: el coeficiente  $a$  está asociado a la componente covalente  $A:B$  y los coeficientes  $b$  y  $c$  a las componentes iónicas  $A^+B^-$  y  $A^-B^+$  respectivamente. Si  $b=c$ , entonces este enlace es no polar a pesar de contener términos polares: ambos átomos tienen la misma electronegatividad. Esto obviamente se cumple cuando  $A$  y  $B$  son átomos iguales. Pero el caso interesante es el de igual electronegatividad cuando  $A$  y  $B$  no son átomos iguales: en este caso también se cumple la condición  $b=c$ . Según Mulliken, para átomos distintos esta condición se cumple cuando la energía necesaria para

formar los iones  $A^+B^-$  y  $A^-B^+$  desde sus átomos neutros  $A+B$  es igual. Y esto, a su vez, implica que la diferencia entre el potencial de ionización ( $I$ : la tendencia de un átomo a adquirir carga positiva) y la afinidad electrónica ( $A$ : la tendencia de un átomo a adquirir carga negativa) es la misma en las dos situaciones  $A^+B^-$  y  $A^-B^+$ :

$$I_A - A_B = I_B - A_A \quad \Rightarrow \quad I_A + A_A = I_B + A_B$$

Para Mulliken, entonces, “dos átomos univalentes tienen la misma electronegatividad si la suma –o promedio– del potencial de ionización más la afinidad electrónica es la misma para cada uno” (Mulliken 1934, p. 783). Esta definición permite describir una electronegatividad atómica puesto que es independiente de la cercanía con otros átomos. Esto es así gracias a que  $I_A$  y  $A_A$  son el potencial de ionización y la afinidad tanto de  $A$  como de  $A^-$ . La electronegatividad  $\chi_M$  se describe formalmente de la siguiente manera:

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

### III. 5. El papel de la mecánica cuántica

A pesar de que tanto la electronegatividad de Pauling y Mulliken están basadas en el formalismo de la mecánica cuántica y que en su corazón resida la aproximación BO, el problema que representa ésta propiedad excede la clasicidad intrínseca de la química cuántica implícita en dicha aproximación. Para obtener un valor de electronegatividad, es necesario modelar esta propiedad

mediante la función de onda tal como se propone desde el modelo del enlace de valencia (EV). Esta descripción de la estructura de una molécula en el formalismo de la mecánica cuántica incorpora uno de los conceptos químicos más relevantes de la química estructural de Lewis y su teoría de enlace: la función de onda EV contiene tanto términos iónicos como covalentes para describir un enlace para una molécula del tipo AB. Este supuesto fue recuperado por Linus Pauling, y es usado tanto en el argumento del postulado de la aditividad como en la derivación de la electronegatividad de Mulliken. Lewis fue certero al dejar clara la distinción entre los dos tipos de enlace químico, polar (iónico) y no polar (covalente), al señalar: "...de acuerdo con la teoría que estoy presentando, no es necesario considerar los dos tipos extremos de combinación química correspondiente a los compuestos polar o no polar, como diferentes en tipo, sino sólo como diferentes en grado" (Lewis 1916, p. 771). De esta manera, cabe afirmar que el postulado más básico desde el cual se modela la electronegatividad proviene de la idea de Lewis de que cualquier enlace químico contiene tanto una componente iónica como una componente covalente, y que la diferencia entre los enlaces químicos es una diferencia de peso (coeficientes  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ) entre ambas componentes. Este supuesto no es derivable de la mecánica cuántica en ningún sentido.

Por otra parte, los supuestos conceptuales siguientes que se usan en el proceso de modelado de la electronegatividad

de Pauling poco y nada tienen que ver con la mecánica cuántica como tal. Por el contrario, el requerimiento de la aditividad de la energía de los enlaces covalentes normales en el caso de la electronegatividad de Pauling y de que la energía necesaria para formar los iones  $A^+B^-$  y  $A^-B^+$  desde sus átomos neutros  $A + B$  sea igual en el caso de Mulliken son supuestos conceptuales que tampoco pueden ser derivados de la mecánica cuántica. Esta condición de derivabilidad es un requerimiento fundamental para la reducción nageliana (1961). Pero para la aplicación de las leyes de la mecánica cuántica a sistemas moleculares es necesario agregar tanto conceptos químicos cualitativos acerca de los átomos y las moléculas como información empírica proveniente del ámbito propio de la química que, en el caso de la electronegatividad de Pauling, proviene de la termodinámica asociada a las mediciones de calores de reacción, y en la electronegatividad de Mulliken, proviene de los potenciales de ionización medidos estereoscópicamente. En otras palabras, la obtención de conocimiento químico a partir de la mecánica cuántica no es posible sin la introducción de datos específicamente químicos.

Es interesante notar, entonces, que la única manera de construir y cuantificar los conceptos de electronegatividad en química cuántica es (i) utilizando los modelos orbitales de enlace que involucran el problema asociado a la BO y, además, (ii) introduciendo un conjunto de supuestos necesarios pero que no provienen de la mecánica cuántica;

en efecto, incluso para comenzar siquiera a determinar cuál es la forma que debe tener una función de onda, es necesario recurrir a la teoría clásica de enlace de Lewis.

A estas consideraciones se agrega otro factor que no hemos mencionado aquí pero que resulta claro a la luz de lo presentado en las secciones anteriores: la electronegatividad en química cuántica está lejos de ser un concepto unificado. Si bien los resultados empíricos de las diferentes escalas tienden a converger, incluso utilizando diferentes dominios de medida, en el ámbito teórico la electronegatividad es abordada desde diferentes aproximaciones químico-cuánticas que generalmente configuran descripciones conceptualmente incompatibles. En el ámbito espectroscópico, la electronegatividad de Mulliken se presenta como una propiedad intrínseca de los átomos aislados, mientras que en el dominio termodinámico, la electronegatividad de Pauling es una propiedad relacional de los átomos en moléculas. Esta multiplicidad de modelos en química cuántica hace difícil decidir cuál es el concepto de electronegatividad que puede ser reducido a la supuesta teoría más fundamental. En definitiva, la ambigüedad respecto del propio concepto de electronegatividad es en sí misma un obstáculo para los intentos reductivos.

### **III. 6. Conclusiones**

La relación interteórica de reducción ha sido generalmente estudiada en el ámbito de la intersección disciplinar entre

física y química dentro del ámbito de la química cuántica. En el presente trabajo presentamos dos argumentos en contra de la reducción epistemológica del concepto electronegatividad a las leyes de la mecánica cuántica, representada por la ecuación de Schrödinger del estado estacionario, haciendo puntual énfasis en el conjunto de aproximaciones que permiten aplicar la mecánica cuántica a sistemas químicos.

En primer lugar, la química cuántica, a través de la aproximación de Born-Oppenheimer, contiene en su núcleo mismo conceptos clásicos provenientes de la teoría estructural química previa a la postulación de la mecánica cuántica. Estos conceptos clásicos son necesarios para poder describir y estipular la forma del Hamiltoniano de Coulomb que se usa para obtener los valores de energía de la función de onda que representa el estado cuántico de un átomo aislado o una molécula. En el corazón de esta aproximación reside la concepción del núcleo atómico como una partícula clásica con posición y velocidad definida, descripción que contradice el principio de incerteza de Heisenberg. Las posiciones de estos núcleos clásicos corresponden a las estructuras químicas desarrolladas con anterioridad a la formulación y el establecimiento de la mecánica cuántica como teoría. Esto significa que la única manera para describir átomos y moléculas en química cuántica requiere conocimiento específicamente químico que no es derivable de la mecánica cuántica.

Por otro lado, la descripción cualitativa de la electronegatividad y su cuantificación representan problemas para el argumento reductivo. Desde una perspectiva cualitativa, no hay consenso en química cuántica acerca de un concepto único que sirva de base estable para ser reducido: la imposibilidad de medición directa de la electronegatividad ha traído consigo una pluralidad de definiciones y cuantificaciones, tornando altamente problemático el estatuto de esta propiedad. Asimismo, los modelos de electronegatividad más utilizados en la práctica de la química, como la electronegatividad de Pauling y la de Mulliken, modelan electronegatividades utilizando supuestos conceptuales que proviene de ámbitos que residen fuera del dominio cuántico. Generalmente, estos supuestos pertenecen a la teoría estructural de Lewis, teoría que aún sigue siendo la base conceptual de cualquier desarrollo químico cuántico en el cual están involucrados los modelos orbitales de enlace de valencia.

### III. 7. Referencias

Allen, L. C. (1989). "Electronegativity Is the Average One-Electron Energy of the Valence-Shell Electrons in Ground-State Free Atoms". *Journal of the American Chemical Society*, 111: 9003-9014.

Batsanov, S. y Batsanov, A. (2012). *Introduction to Structural Chemistry*. New York: Springer.

Born, M. (1920). "Die Brücke Zwischen Chemie und Physik". *Die Naturwissenschaften*, 8: 373-382.

- Cartledge, G. H. (1928). "Studies in the Periodic System: I. the Ionic Potential". *Journal of the American Chemical Society*, 50: 2855-2863.
- Dirac, P. A. M. (1929). "Quantum Mechanics of Many-Electron Systems". *Proceedings of the Royal Society of London A*, 123: 714-733.
- Gavroglu, K. y Simões, A. (2012). *Neither Physics nor Chemistry: A History of Quantum Chemistry*. Cambridge MA: MIT Press.
- Gordy, W. (1946). "A New Method of Determining Electronegativity from Other Atomic Properties". *Physical Review*, 69: 604-607.
- Heitler, W. y London, F. (1927). "Wechselwirkung Neutraler Atome und Homöopolare Bindung Nach der Quantenmechanik". *Zeitschrift für Physik*, 44: 455-472.
- Hughes, R. I. G. (1989). *The Structure and Interpretation of Quantum Mechanics*. Cambridge MA: Harvard University Press.
- Jensen, W. B. (1984). "Abegg, Lewis, Langmuir and the Octet Rule". *Journal of Chemical Education*, 61: 191-200.
- Jensen, W. B. (1996). "Electronegativity from Avogadro to Pauling. Part I: Origins of the Electronegativity Concept". *Journal of Chemical Education*, 73: 11-20.
- Lewis, G. N. (1916). "The Atom and the Molecule". *Journal of the American Chemical Society*, 38: 762-785.
- Lewis, G. N. (1923). *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*. New York: The Chemical Catalog Company.
- Lombardi, O. y Castagnino, M. (2010). "Matters Are Not So Clear On the Physical Side". *Foundations of Chemistry*, 12: 159-66.
- Lombardi, O. y Labarca, M. (2005). "The Ontological Autonomy of the Chemical World". *Foundations of Chemistry*, 7: 125-148.
- Lombardi, O. y Labarca, M. (2006). "The Ontological Autonomy of the Chemical World: A Response to Needham". *Foundations of Chemistry*, 8: 81-92.
- Mulliken, R. (1934). "A New Electronaffinity Scale; together with Data on Valence States and on Valence Ionization Potentials and Electron Affinities". *Journal of Chemical Physics*, 2: 782-793.

Nagel, E. (1961). *The Structure of Science*. New York: Harcourt, Brace & World.

Oppenheim, P. y Putnam, H. (1958). "Unity of Science as a Working Hypothesis". Pp. 3-36, en H. Feigl, M. Scriven, y G. Maxwell (eds.), *Concepts, Theories, and the Mind-Body Problem*. Minneapolis: University of Minnesota Press

Parr, R. G., Craig, P. D y Ross, I. G. (1950). "Molecular Orbital Calculations of Lower Excited Electronic Levels of Benzene, Configuration Interaction Included". *Journal of Chemical Physics*, 18: 1561–1563.

Parr, R. G. y Yang, W. (1989). *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. New York: Oxford University Press.

Pauling, L. (1932). "The Nature of the Chemical Bond. IV. The Energy of Single Bonds and the Relative Electronegativity of Atoms". *Journal of the American Chemical Society*, 54: 3570-3582.

Pauling, L. (1950). *College Chemistry: An Introductory Textbook of General Chemistry*. Second Edition. San Francisco: W. H. Freeman & Company.

Pauling, L. y Yost, D. (1932). "The Additivity of Energies of Normal Covalent Bonds". *Proceedings of the National American Society*, 18: 414-416.

Primas, H. (1983). *Chemistry, Quantum Mechanics and Reductionism*. Berlin: Springer.

Rodebush, W. H. (1925). "Compact Arrangement of the Periodic Table". *Journal of Chemical Education*, 2: 381-383.

Sanderson, R. (1952). "Electronegativity in Organic Chemistry". *Journal of Chemical Education*, 29: 539-544.

Scerri, E. R. (2000). "Realism, Reduction and the 'Intermediate Position'". Pp. 51-72, en N. Bhushan y S. Rosenfeld (eds.), *Of Minds and Molecules. New Philosophical Perspectives on Chemistry*. New York: Oxford University Press.

Scerri, E. R. (2004). "Just How Ab Initio Is Ab Initio Quantum Chemistry?". *Foundations of Chemistry*, 6: 93-116.

- Scerri, E. R. (2006). "Normative and Descriptive Philosophy of Science and the Role of Chemistry". Pp. 119-128, en D. Baird, E. Scerri y L. McIntyre (eds.), *Philosophy of Chemistry: Synthesis of a New Discipline (Boston Studies in the Philosophy of Science)*. Dordrecht: Springer.
- Scerri, E. R. y McIntyre, L. (1997). "The Case for the Philosophy of Chemistry". *Synthese*, 111: 213-232.
- Sutcliffe, B. T. y Wolley, R. G. (2012). "Atoms and Molecules in Classical Chemistry and Quantum Mechanics". Pp. 387-426, en R. F. Hendry, P. Needham y A. Woody (eds), *Handbook of Philosophy of Science. Vol. 6, Philosophy of Chemistry*. Oxford: Elsevier.
- van Brakel, J. (2000). *Philosophy of Chemistry. Between the Manifest and the Scientific Image*. Leuven: Leuven University Press.
- Vemulapalli, G. K. y Byerly, H. (1999). "Remnants of Reductionism". *Foundations of Chemistry*, 1: 17-41.
- Wolley, R. G. (1976). "Quantum Theory and Molecular Structure". *Advances in Physics*, 25: 27-52.
- Wolley, R. G. (1978). "Must a Molecule Have a Shape?". *Journal of the American Chemical Society*, 100: 1073-1078.
- Wolley, R. G. (1998). "Is There a Quantum Definition of a Molecule?". *Journal of Mathematical Chemistry*, 23: 3-12.
- Zueva, E. M., Galkin V. I., Cherkasov, R. A. y Cherkasov, A. R. (2000). "Physical Interpretation of the Electronegativity". *Russian Journal of Organic Chemistry*, 38: 613-623.