

Elektronegativität

Elektronegativität nach Pauling

Advanced

Die Elektronegativität der Elemente wurde von verschiedenen Wissenschaftlern in verschiedener Weise definiert. Am bekanntesten ist die Definition von Linus **Pauling**. Sie nutzt eine allgemeine Beobachtung:

- Die Dissoziationsenergie E_D , die benötigt ist, um die Atome **A** und **B** in dem Molekül **AB** mit einer polaren Atombindung voneinander zu trennen, ist größer als die "mittlere" Dissoziationsenergie E_D der Moleküle **A₂** und **B₂**, oder

$$E_D(AB) < 1/2\{E_D(A_2) + E_D(B_2)\}$$

- Anders geschrieben heißt das

$$E_D(AB) = 1/2E_D(A_2) + 1/2E_D(B_2) + \Delta$$

- Δ hängt von der Polarität der Bindung ab. Je polarer die Bindung, desto grösser ist Δ .

Pauling postulierte, daß Δ dem **Quadrat** der Elektronegativitäts-**Differenz** $X_A - X_B$ proportional sei.

- Mit dem willkürlichen "Nullpunkt" $X(\text{Fluor}) = X_F = 4$, und um für die Dissoziationsenergien die Einheit **kJ/mol** zu bekommen, ergibt sich (mit etwas Willkür) die Formel

$$\Delta = 96 \text{ kJ/mol} \cdot (X_A - X_B)^2$$

- Edelgase haben damit **keine** Elektronegativität, da sie keine Bindungen eingehen und somit auch keine Dissoziationsenergien haben.

Es gibt aber auch eine ganze Reihe von andern Definitionen, die dann etwas andere Zahlenwerte liefern. Hier noch zwei weitere Definitionen in Kurzform; wer mehr wissen will, kann zur Quelle gehen mit folgendem Link: <http://www.vcs.ethz.ch/chemglobe/general/chembindung/en.html#definition>

EN-Skala von Allred und Rochow

Angenommen wird, daß **X** proportional zur elektrostatischen Anziehungskraft **F** ist, die von der Kernladung **z** auf die Bindungselektronen ausgeübt wird.

- Da die Kernladung aber für die Bindungselektronen nur teilweise "sichtbar" ist (sie wird ja von den inneren Elektronen abgeschirmt), bleibt nur **z_{eff}** als effektive Kernladung. Damit gilt

$$F = \frac{z_{\text{eff}} \cdot e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot r^2}$$

- Für die Elektronegativität folgt bei bestmöglicher Anpassung an die "Pauling" Werte

$$X = \frac{3590 \cdot z_{\text{eff}}}{r^2} + 0,744$$

- Wobei der Atomradius **r** in **pm** und **z_{eff}** als entsprechende Zahl an Elementarladungen einzusetzen ist.

EN Skala von Mulliken

▶ Mulliken fand, dass die **EN** eines Atoms der Differenz seiner Ionisierungsenergie I und seiner Elektronenaffinität A proportional ist.

- In anderen Worten: Die Tendenz eines gebundenen Atoms, die Bindungselektronen an sich zu ziehen steigt mit Fähigkeit dieses Atoms, sein eigenes Elektron festzuhalten *und* zusätzlich ein neues aufzunehmen.
- Bei Anpassung an die Pauling Werte erhält man

$$X = 0,168 \cdot (I - A) - 0,207$$

- Wobei für I und A die Zahl für die Dimension [**eV**] einzusetzen ist.

▶ Man kann die Pauli-Skala natürlich auch ignorieren und die Mulliken-Elektro negativität in absoluten [**eV**] Einheiten angeben via

$$X_{\text{abs}} = \frac{I - A}{2}$$

▶ Man fragt sich natürlich, ob diese recht verschiedenen Definitionen halbwegs identische Zahlen liefern - und falls ja, warum? Aber wir wollen das nicht weiter vertiefen (Das heißt im Klartext: Ich weiß es auch nicht).