

Dalle formule di struttura di Lewis ai concetti di numero di ossidazione, carica formale e carica effettiva di un atomo in una molecola

Giuliano Moretti e Ida Pettiti

Dipartimento di Chimica, Sapienza Università di Roma

Piazzale A. Moro 5, 00185 Roma

(giuliano.moretti@uniroma1.it)

Riassunto

I concetti di elettronegatività assoluta e di durezza assoluta degli atomi liberi, nel loro stato elettronico fondamentale, e il principio di equalizzazione dell'elettronegatività degli atomi nelle molecole, sono qui utilizzati insieme alle formule di struttura di Lewis e al modello di Gillespie (VSEPR) per determinare la probabile geometria molecolare, per una didattica della Chimica generale coerente ed efficace che a partire da una semplice formula analitica, permette di introdurre i concetti di *numero di ossidazione*, di *carica formale* e di *carica effettiva* per ogni atomo in una molecola.

Abstract

The concepts of absolute electronegativity and absolute hardness of the free atoms, in their electronic ground state, and the principle of the electronegativity equalization for the atoms in molecules, are used together with the Lewis structures and the Gillespie model (VSEPR) for the definition of the molecular geometry, to present in the General chemistry course the concepts of *oxidation number*, of *formal charge* and *effective charge* for the atom in a molecule by means of a simple analytical formula.

Introduzione

Secondo la teoria del funzionale della densità elettronica (DFT) [1] l'elettronegatività, introdotta da Pauling nel 1932 [2], può essere equiparata al potenziale chimico degli elettroni negli orbitali di valenza dell'atomo in una molecola. Il potenziale chimico dell'elettrone è collegato all'*elettronegatività assoluta* (χ), introdotta da Mulliken nel 1934 [3], e quindi indirettamente al concetto di elettronegatività di Pauling utilizzato nell'insegnamento della Chimica generale. Dall'esame dei manuali di Chimica generale oggi in commercio risulta evidente che la scala dell'elettronegatività di Pauling viene introdotta in modo empirico, senza mai descriverne la derivazione, essendo basata sui concetti di natura ed energia del legame chimico tra atomi, introdotti solo dopo diverse ore di lezioni. Notiamo che l'*elettronegatività assoluta* (χ), calcolabile dall'energia di prima ionizzazione (I_1) e

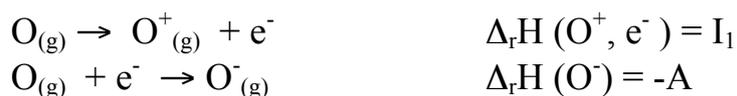
dall' affinità elettronica (A) per gli atomi isolati nel loro stato fondamentale, $\chi = (I_1 + A)/2$, rappresenta oggi il modo migliore di introdurre il concetto di elettronegatività, già dopo le prime lezioni del corso di Chimica generale.

Gli andamenti di I_1 ed A in funzione del numero atomico sono riportati rispettivamente nelle **Figure 1 e 2**. Risulta evidente che I_1 ed A variano in modo periodico essendo fortemente influenzate dalla struttura elettronica a strati degli atomi, dal principio di Pauli e dalla regola di Hund.

L'applicazione del principio di equalizzazione dell'elettronegatività degli atomi nelle molecole, insieme alle formula di struttura di Lewis e alla geometria molecolare determinata secondo il modello di Gillespie (VSEPR), possono contribuire molto a porre su una base più razionale la didattica della Chimica generale in quanto a partire da una semplice formula analitica, si possono introdurre i concetti di *numero di ossidazione*, di *carica formale*, e di *carica effettiva* per l'atomo in una molecola. Nella prima parte di questo lavoro, pubblicata nel 2017 [4], sono stati riportati per tutti gli atomi della tavola periodica i grafici dell'elettronegatività assoluta χ e della durezza assoluta definita come $\eta = (I_1 - A)/2$, in funzione del numero atomico Z. Nel caso dei gas nobili - He, Ne, Ar, Kr, Xe e Rn – i dati riportati devono essere corretti poichè l'affinità elettronica era stata calcolata a partire dall'energia del primo stato eccitato degli atomi, invece che nel loro stato fondamentale come richiesto dalla teoria. I grafici χ vs. Z e η vs. Z nella loro versione definitiva sono importanti per la didattica della Chimica generale in quanto ci ricordano che il concetto di elettronegatività assoluta non è legato alla reattività chimica (l'elio risulta essere più elettronegativo del fluoro) e che per valutare quest'ultima è importante considerare anche il concetto di durezza assoluta di un atomo. I gas nobili, e in particolare He e Ne, risultano essere gli atomi più duri - cioè i meno polarizzabili - rispetto a tutti gli altri atomi della tavola periodica.

Elettronegatività assoluta di Mulliken degli atomi isolati

Per definire l'elettronegatività assoluta di un atomo, ad esempio l'atomo di ossigeno, dobbiamo considerare le variazioni di entalpia necessarie per le reazioni di ionizzazione positiva e negativa



Nella variazioni di entalpia trascuriamo la quantità $5/2k_B T$, circa 0.064 eV a 298 K, che si dovrebbe sommare a I_1 e sottrarre ad A ($k_B = 8.617 \times 10^{-5} \text{ eV K}^{-1}$).

Per strappare l'elettrone più debolmente legato ad un atomo si deve spendere l'energia di prima ionizzazione e la reazione risulta endotermica ($\Delta H > 0$). Si noti che l'affinità elettronica positiva ($A > 0$) comporta una reazione esotermica ($\Delta H < 0$). Sottraendo la seconda equazione dalla prima otteniamo la reazione



L'energia coinvolta in questa reazione normalizzata *per elettrone emesso* è direttamente collegata con l'elettronegatività assoluta definita da Mulliken

$$\chi = (I_1 + A)/2$$

Tale definizione si applicata all'atomo libero nello stato fondamentale, in accordo con la DFT [1].

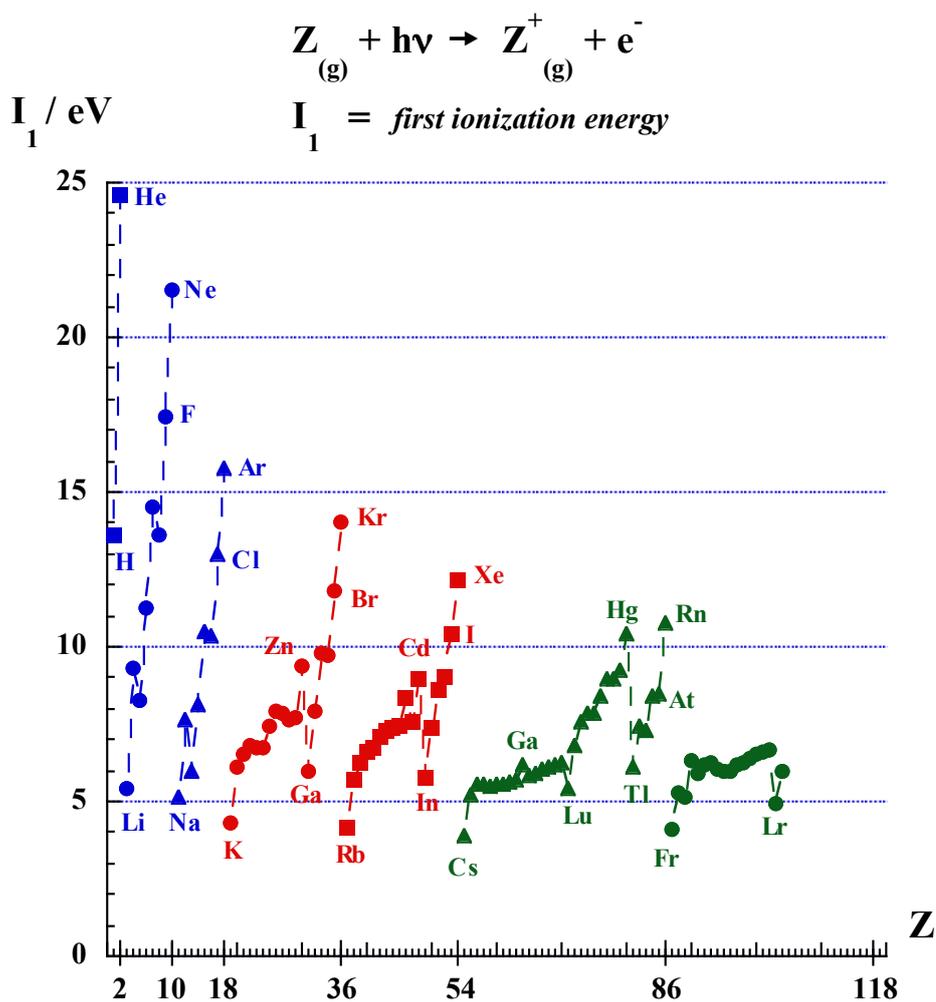
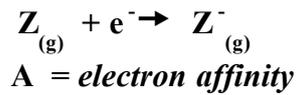


Figura 1. Energia di prima ionizzazione degli atomi liberi nel loro stato fondamentale in funzione del numero atomico. (Dati dal Rif.[5].)



A / eV

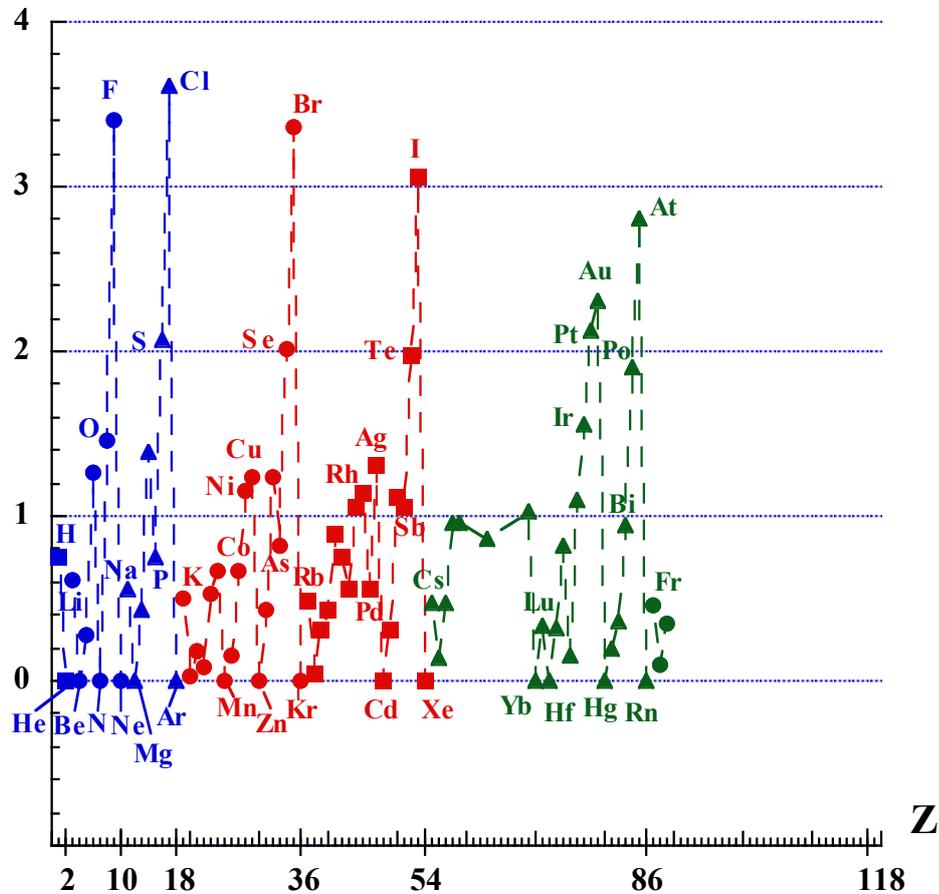


Figura 2. Affinità elettronica degli atomi liberi nel loro stato fondamentale in funzione del numero atomico. (Dati dal Rif.[5]. Gli elementi con $A=0$ presentano effettivamente valori $A<0$, cioè possono trattenere l'elettrone in uno stato metastabile con tempi di vita dell'ordine di 10^{-13} - 10^{-16} s. Per tali elementi Cárdenas et al.[9] riportano i seguenti valori ottenuti mediante calcoli quantomecanici: Be 0.295 eV; N -0.1809 eV; Mg 0.5414 eV; Mn -0.498 eV; Zn -0.67 eV; Cd -0.27 eV; Yb -0.02 eV; Hf not stable; Hg 0.42 eV. Furtado et al. [10] propongono per i gas nobili i seguenti valori di affinità elettronica ottenuti a partire dall'anione stabilizzato in solventi con diversa costante dielettrica per estrapolazione al valore della costante dielettrica del vuoto: He -2.70 eV; Ne -4.88 eV; Ar -3.14 eV; Kr -2.41 eV; Xe -1.76 eV; Rn -1.27 eV.)

Per gli atomi di ossigeno e idrogeno, abbiamo i seguenti valori elettronegatività assoluta calcolati dai valori sperimentali I_1 e A riportati in letteratura [5]

$$\chi_O = 7.540 \text{ eV}$$

$$\chi_{\text{H}} = 7.176 \text{ eV}$$

Notiamo che elevati valori di elettronegatività assoluta sono caratteristici di atomi che presentano elevati valori sia di energia di prima ionizzazione sia di affinità elettronica e che l'elettronegatività assoluta è una proprietà periodica come risulta evidente dalla **Figura 3**.

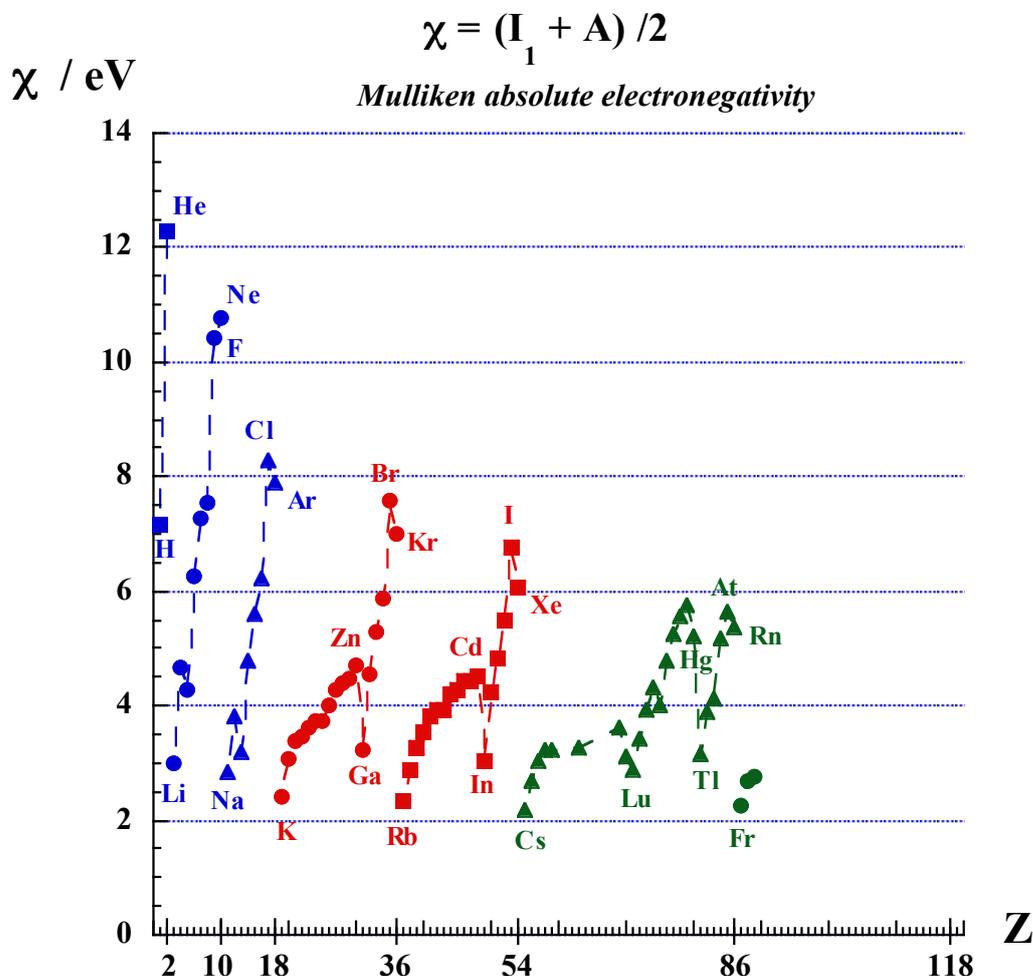


Figura 3. Elettronegatività assoluta di Mulliken degli atomi liberi nel loro stato fondamentale in funzione del numero atomico. (Considerando i dati di affinità elettronica per i gas nobili di Furtado et al. [10], riportati nella didascalia della Figura 2, il Ne risulterebbe meno elettronegativo del F ma comunque più elettronegativo del Cl.)

Durezza assoluta degli atomi isolati

Per definire la durezza assoluta di un atomo [1], sempre considerando come esempio l'atomo di ossigeno, dobbiamo sommare le due reazioni di ionizzazione sopra riportate, per ottenere la reazione



Se normalizziamo l'energia della reazione *per atomo di ossigeno* otteniamo la durezza assoluta dell'atomo di ossigeno. In generale per ogni atomo la durezza è definita dalla relazione

$$\eta = (I_1 - A)/2$$

Per gli atomi di ossigeno e idrogeno abbiamo i seguenti valori di durezza calcolati dai valori sperimentali I_1 e A [5]

$$\eta_{\text{O}} = 6.078 \text{ eV}$$

$$\eta_{\text{H}} = 6.422 \text{ eV}$$

Notiamo che piccoli valori di durezza sono caratteristici di atomi che presentano bassi valori di energia di prima ionizzazione ed elevati valori di affinità elettronica, infatti la durezza di un atomo tende a zero quando $I_1 \approx A$, cioè per atomi con grande raggio atomico e nube elettronica dello strato valenza facilmente deformabile (atomi molto polarizzabili). Al contrario elevati valori di durezza sono caratteristici di atomi con elevati valori di I_1 e valori di A vicini o prossimi a zero. (Fissiamo a zero l'affinità elettronica degli atomi che formano anioni metastabili con $A < 0$.)

Notiamo che anche la durezza è una proprietà periodica degli elementi come risulta dalla **Figura 4**. Il grafico mostrato nella **Figura 4** riporta nuovi valori per i gas nobili e corregge lo grafico riportato erroneamente nel Rif.[4] dove l'affinità elettronica era stata calcolata a partire dall'energia del primo stato eccitato degli atomi, invece che nel loro stato fondamentale come richiede la teoria [1]. Questa correzione verrà descritta nel paragrafo finale di questo contributo.

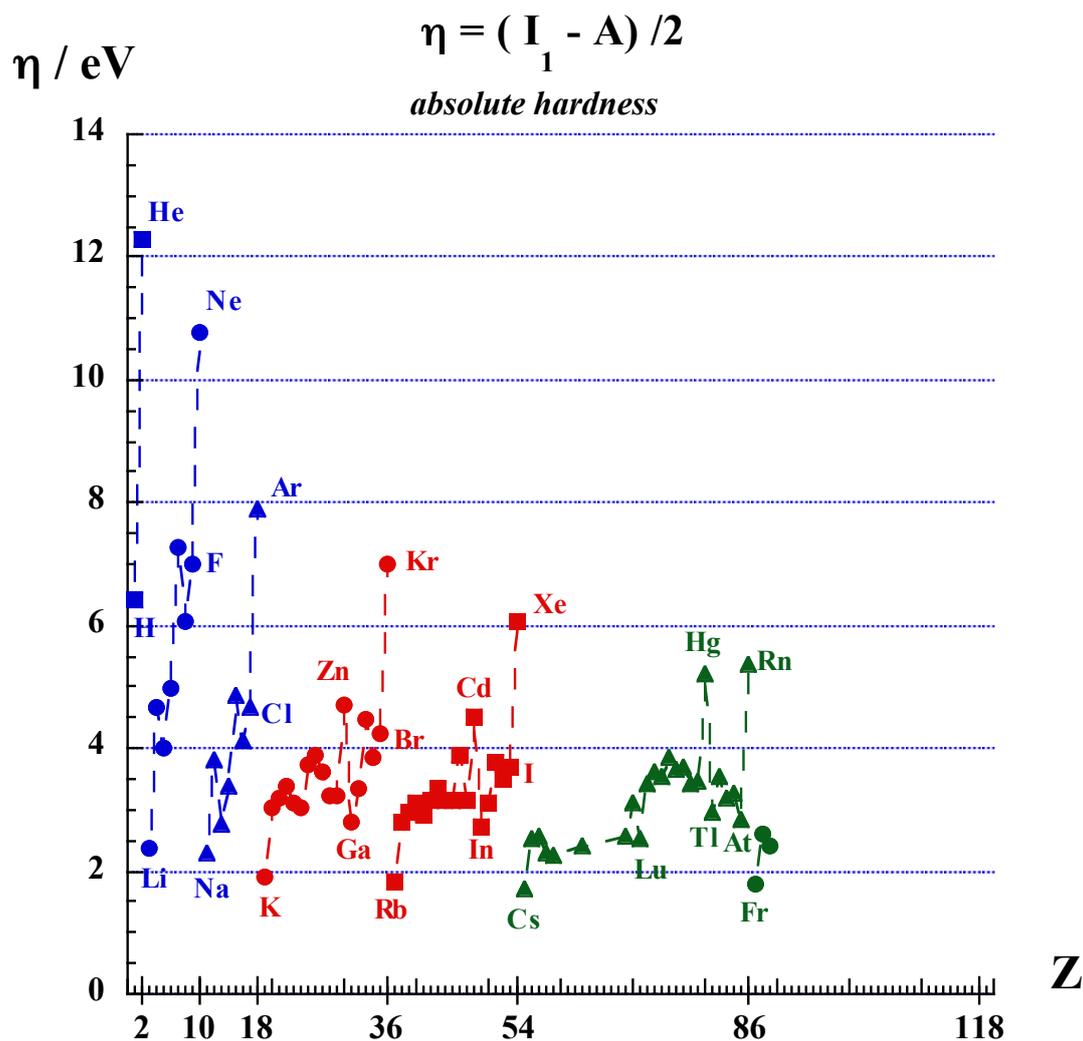


Figura 4. Durezza assoluta degli atomi liberi nel loro stato fondamentale in funzione del numero atomico.

Un semplice modello per stimare l'elettronegatività degli atomi in una molecola

Dalla definizione di elettronegatività assoluta appare evidente che le differenze di elettronegatività sono responsabili del trasferimento elettronico tra gli atomi nella molecola.

Il numero di elettroni presenti nel guscio di valenza di ogni atomo in una molecola può essere stimato considerando la formula di struttura di Lewis per la molecola e il *principio dell'equalizzazione dell'elettronegatività* [1] che, per la molecola d'acqua che prendiamo come esempio per la nostra discussione, comporta

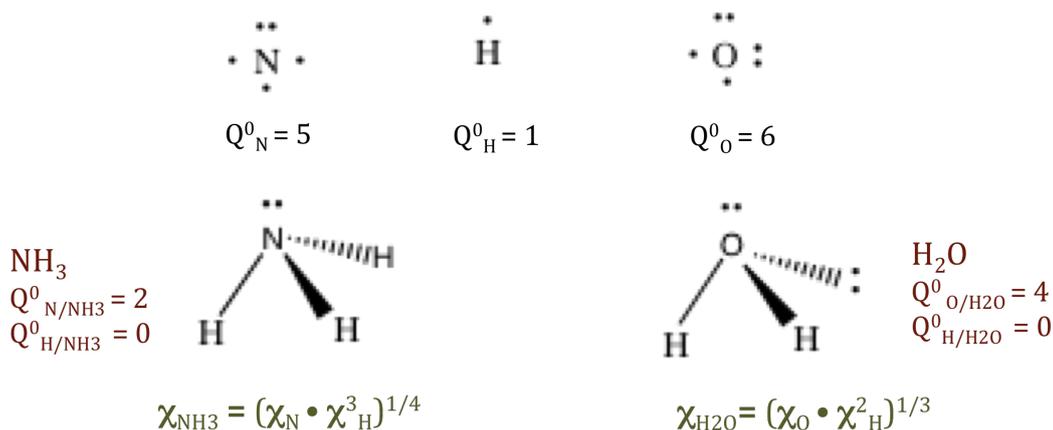
$$\chi_{\text{H}_2\text{O}} = \chi_{\text{H}/\text{H}_2\text{O}} = \chi_{\text{O}/\text{H}_2\text{O}} = (\chi_{\text{O}} \cdot \chi_{\text{H}}^2)^{1/3} = 7.295 \text{ eV}$$

L'elettronegatività dell'atomo di ossigeno e degli atomi di idrogeno nella molecola ($\chi_{\text{H}/\text{H}_2\text{O}}$ e $\chi_{\text{O}/\text{H}_2\text{O}}$) è la stessa ed è uguale all'elettronegatività della molecola ($\chi_{\text{H}_2\text{O}}$) calcolata come media geometrica dell'elettronegatività degli atomi isolati (χ_{O} e χ_{H}). Nella formazione della molecola, a partire dagli atomi isolati, gli atomi più elettronegativi tenderanno a diminuire la loro elettronegatività acquistando elettroni, mentre gli atomi meno elettronegativi tenderanno ad aumentare la loro elettronegatività perdendo elettroni. Nello stato finale la molecola adotterà distanze di legame ben definite e una particolare geometria al fine di minimizzare l'energia totale. Ogni atomo nella molecola avrà una carica parziale ben definita, positiva o negativa, e un determinato valore di elettronegatività, lo stesso per tutti gli atomi ed uguale all'elettronegatività della molecola nel suo stato fondamentale [1]. Riportiamo per H_2O le formule che correlano le cariche effettive sugli atomi ($Q_{\text{O,eff}}$ e $Q_{\text{H,eff}}$), le cariche di valenza negli atomi isolati (Q_{O}^0 e Q_{H}^0) e le cariche sugli atomi nella molecola ($Q_{\text{O}/\text{H}_2\text{O}}$ e $Q_{\text{H}/\text{H}_2\text{O}}$)

$$Q_{\text{O,eff}} = Q_{\text{O}}^0 - Q_{\text{O}/\text{H}_2\text{O}} = 6 - Q_{\text{O}/\text{H}_2\text{O}}$$

$$Q_{\text{H,eff}} = Q_{\text{H}}^0 - Q_{\text{H}/\text{H}_2\text{O}} = 1 - Q_{\text{H}/\text{H}_2\text{O}}$$

L'elettronegatività della molecola dipenderà dalle distanze di legame e dalla geometria molecolare, e la somma delle cariche effettive sugli atomi deve ovviamente risultare uguale alla carica netta (per H_2O : $Q_{\text{O,eff}} + 2 Q_{\text{H,eff}} = 0$).



χ_{H}	χ_{NH_3}	χ_{N}	χ_{H}	$\chi_{\text{H}_2\text{O}}$	χ_{O}
7.176 eV	7.198 eV	7.267 eV	7.176 eV	7.295 eV	7.540 eV

$$Q_{\text{eff,N}} = Q_{\text{N}}^0 - Q_{\text{N}/\text{NH}_3}^0 - 3 \cdot 2 \cdot f_{\text{N}}(\chi_{\text{N}}, \chi_{\text{H}}, \chi_{\text{NH}_3}) \quad Q_{\text{eff,O}} = Q_{\text{O}}^0 - Q_{\text{O}/\text{H}_2\text{O}}^0 - 2 \cdot 2 \cdot f_{\text{O}}(\chi_{\text{O}}, \chi_{\text{H}}, \chi_{\text{H}_2\text{O}})$$

$$Q_{\text{eff,H}} = Q_{\text{H}}^0 - Q_{\text{H}/\text{NH}_3}^0 - 2 \cdot f_{\text{H}}(\chi_{\text{N}}, \chi_{\text{H}}, \chi_{\text{NH}_3}) \quad Q_{\text{eff,H}} = Q_{\text{H}}^0 - Q_{\text{H}/\text{H}_2\text{O}}^0 - 2 \cdot f_{\text{H}}(\chi_{\text{O}}, \chi_{\text{H}}, \chi_{\text{H}_2\text{O}})$$

$$f_{\text{N}}(\chi_{\text{N}}, \chi_{\text{H}}, \chi_{\text{NH}_3}) = [1 - \frac{1}{2} \cdot (\chi_{\text{NH}_3} - \chi_{\text{H}}) / (\chi_{\text{N}} - \chi_{\text{H}})] \quad f_{\text{O}}(\chi_{\text{O}}, \chi_{\text{H}}, \chi_{\text{H}_2\text{O}}) = [1 - \frac{1}{2} \cdot (\chi_{\text{H}_2\text{O}} - \chi_{\text{H}}) / (\chi_{\text{O}} - \chi_{\text{H}})]$$

$$f_{\text{H}}(\chi_{\text{N}}, \chi_{\text{H}}, \chi_{\text{NH}_3}) = \frac{1}{2} \cdot (\chi_{\text{NH}_3} - \chi_{\text{H}}) / (\chi_{\text{N}} - \chi_{\text{H}}) \quad f_{\text{H}}(\chi_{\text{O}}, \chi_{\text{H}}, \chi_{\text{H}_2\text{O}}) = \frac{1}{2} \cdot (\chi_{\text{H}_2\text{O}} - \chi_{\text{H}}) / (\chi_{\text{O}} - \chi_{\text{H}})$$

Schema 1

Carica effettiva su ossigeno e idrogeno in H₂O e su azoto e idrogeno in NH₃

Il modello di calcolo basato sulle formule di struttura di Lewis è riportato nello **Schema 1** dove, come esempi, prendiamo in considerazione le molecole H₂O e NH₃. Il numero di elettroni nel guscio di valenza dell'ossigeno e dell'idrogeno nell'acqua, in accordo con la formula di struttura di Lewis, può essere rappresentato dalle seguenti equazioni

$$Q_{O/H_2O} = Q^0_{O/H_2O} + 2 \cdot 2 \cdot f_O(\chi_O, \chi_H, \chi_{H_2O})$$

$$Q_{H/H_2O} = Q^0_{H/H_2O} + 2 \cdot f_H(\chi_O, \chi_H, \chi_{H_2O})$$

I termini Q^0_{O/H_2O} e Q^0_{H/H_2O} , rappresentano gli elettroni di valenza non utilizzati dagli atomi O e H nei legami (2 coppie elettroniche sull'atomo di ossigeno e nessun elettrone per l'atomo di idrogeno). Il fattore $2 \cdot 2$ nella prima equazione deriva dalla presenza di 2 legami O-H, ognuno dei quali coinvolge 2 elettroni. Nella seconda equazione il fattore 2 rappresenta i due elettroni del legame O-H.

Per il principio di equalizzazione dell'elettronegatività il numero di elettroni nel guscio di valenza dell'ossigeno deve evidentemente aumentare rispetto all'atomo libero proprio per arrivare all'equilibrio del potenziale chimico degli elettroni di valenza ($\chi_{O/H_2O} = \chi_{H/H_2O} = \chi_{H_2O}$).

Le funzioni $f_O(\chi_O, \chi_H, \chi_{H_2O})$ e $f_H(\chi_O, \chi_H, \chi_{H_2O})$ possono essere semplicemente rappresentate dalle seguenti equazioni

$$f_O(\chi_O, \chi_H, \chi_{H_2O}) = [1 - 1/2 \cdot (\chi_{H_2O} - \chi_H) / (\chi_O - \chi_H)]$$

$$f_H(\chi_O, \chi_H, \chi_{H_2O}) = 1/2 \cdot (\chi_{H_2O} - \chi_H) / (\chi_O - \chi_H)$$

dove, in accordo con il principio di equalizzazione dell'elettronegatività l'elettronegatività dell'acqua viene presa come media geometrica delle elettronegatività degli atomi isolati: $\chi_{H_2O} = (\chi_O \cdot \chi_H^2)^{1/3}$.

Il bilancio delle cariche $Q_{O,eff} + 2 Q_{H,eff} = 0$ risulta ovviamente verificato in quanto

$$f_O(\chi_O, \chi_H, \chi_{H_2O}) + f_H(\chi_O, \chi_H, \chi_{H_2O}) = 1$$

Il concetto di *numero di ossidazione* prevede di considerare per l'atomo meno elettronegativo, l'idrogeno, il limite $(\chi_{H_2O} - \chi_H) \rightarrow 0$. Questo comporta che

$$f_O(\chi_O, \chi_H, \chi_{H_2O}) \rightarrow 1$$

$$f_H(\chi_O, \chi_H, \chi_{H_2O}) \rightarrow 0$$

L'atomo di ossigeno tenderà a prendersi tutti gli elettroni impegnati nei legami chimici con gli atomi d'idrogeno, quindi il numero di elettroni nel guscio di valenza dell'ossigeno diventa

$$Q_{O/H_2O} = Q^0_{O/H_2O} + 2 \cdot 2 \cdot f_O(\chi_O, \chi_H, \chi_{H_2O}) = 4 + 4 = 8$$

Perciò il *numero di ossidazione* (N.O.) dell'ossigeno nell'acqua risulta essere

$$N.O._{O/H_2O} = Q^0_O - Q_{O/H_2O} = 6 - 8 = -2$$

Il concetto di *carica formale* prevede di assumere per gli atomi nella molecola la stessa elettronegatività degli atomi isolati. Questa situazione si raggiunge per $(\chi_{H_2O} - \chi_H) \rightarrow (\chi_O - \chi_H)$, cioè per $\chi_H \rightarrow \chi_O$. In questo caso abbiamo

$$f_O(\chi_O, \chi_H, \chi_{H_2O}) \rightarrow 1/2$$

$$f_H(\chi_O, \chi_H, \chi_{H_2O}) \rightarrow 1/2$$

che equivale a scrivere $\chi_{H_2O} = (\chi_O \cdot \chi_H^2)^{1/3} \rightarrow \chi_H \rightarrow \chi_O$.

Se si realizzasse questa condizione gli atomi di ossigeno e di idrogeno acquisterebbero ognuno un elettrone per legame tendendo alla configurazione elettronica dell'atomo isolato:

$$Q_{O/H_2O} = Q^0_{O/H_2O} + 2 \cdot 2 \cdot f_O(\chi_O, \chi_H, \chi_{H_2O}) = 4 + 2 = 6$$

$$Q_{H/H_2O} = Q^0_{H/H_2O} + 2 \cdot f_H(\chi_O, \chi_H, \chi_{H_2O}) = 0 + 1 = 1$$

Si evince che la *carica formale* (C.F.) dell'ossigeno e dell'idrogeno in H₂O saranno

$$C.F._{O/H_2O} = Q^0_O - Q_{O/H_2O} = 6 - 6 = 0$$

$$C.F._{H/H_2O} = Q^0_H - Q_{H/H_2O} = 1 - 1 = 0$$

in accordo con le formule di struttura di Lewis di H₂O e NH₃ mostrate nello **Schema 1**. E' evidente che il *numero di ossidazione* e la *carica formale* rappresentano solo dei numeri convenzionali che assegniamo agli elementi quando si combinano, ciononostante ricordiamo che il concetto di numero di ossidazione svolge un ruolo di primaria importanza nel bilanciamento delle reazioni di ossido-riduzione (redox) [6]. Il concetto di *carica effettiva* sull'atomo di ossigeno e sugli atomi di idrogeno dà invece una rappresentazione realistica della distribuzione della carica nella molecola. Tale carica può essere stimata, in prima approssimazione, con le seguenti equazioni

$$Q_{O,eff} = Q^0_O - Q^0_{O/H_2O} - 2 \cdot 2 \cdot [1 - 1/2 \cdot (\chi_{H_2O} - \chi_H) / (\chi_O - \chi_H)]$$

$$Q_{H,eff} = Q_H^0 - Q_{H/H_2O}^0 - 2 \cdot 1/2 \cdot (\chi_{H_2O} - \chi_H) / (\chi_O - \chi_H)$$

Sostituendo i valori numerici otteniamo

$$Q_{O,eff} = 6 - 4 - 2 \cdot 2 \cdot [1 - 1/2 \cdot (7.295 - 7.176) / (7.540 - 7.176)] = -1.35$$

$$Q_{H,eff} = 1 - 0 - 2 \cdot 1/2 \cdot (7.295 - 7.176) / (7.540 - 7.176) = +0.673$$

e la somma delle cariche effettive sugli atomi risulta ovviamente nulla

$$Q_{O,eff} + 2 Q_{H,eff} = -1.35 + 2 \cdot 0.673 = 0$$

La stessa procedura applicata alla molecola NH₃ determina le seguenti cariche effettive sugli atomi di azoto e di idrogeno ($\chi_N = 7.267$ eV, $\chi_H = 7.176$ eV, $\chi_{NH_3} = (\chi_N \cdot \chi_H^3)^{1/4} = 7.198$ eV)

$$Q_{N,eff} = Q_N^0 - Q_{N/NH_3}^0 - 3 \cdot 2 \cdot [1 - 1/2 \cdot (\chi_{NH_3} - \chi_H) / (\chi_N - \chi_H)]$$

$$Q_{H,eff} = Q_H^0 - Q_{H/NH_3}^0 - 2 \cdot 1/2 \cdot (\chi_{NH_3} - \chi_H) / (\chi_N - \chi_H)$$

$$Q_{N,eff} = 5 - 2 - 3 \cdot 2 \cdot [1 - 1/2 \cdot (7.198 - 7.176) / (7.267 - 7.176)] = -2.27$$

$$Q_{H,eff} = 1 - 0 - 2 \cdot 1/2 \cdot (7.198 - 7.176) / (7.267 - 7.176) = +0.758$$

Certamente è fuori discussione ogni confronto con i calcoli quantomeccanici (*vedi infra*) comunque, secondo la nostra esperienza, il modello proposto è didatticamente utile per il suo valore euristico: a partire da una semplice formula analitica è possibile introdurre i concetti di *numero di ossidazione*, di *carica formale*, e di *carica effettiva* per l'atomo in una molecola.

E' di interesse ricordare che tutte le diverse scale di elettronegatività proposte fino ad oggi sono tra loro collegate e, in particolare, tutte le nuove scale sono state sempre linearmente correlate con la scala di Pauling [8].

In **Figura 5** presentiamo il confronto tra la scala dell'elettronegatività assoluta di Mulliken e la scala di Pauling. Di seguito ripetiamo i calcoli delle cariche parziali in H₂O e NH₃ utilizzando i dati di elettronegatività della scala di Pauling, che ricordiamo essere nell'unità di misura (eV)^{1/2}.

Le elettronegatività di Pauling, $X_H = 2.20$, $X_N = 3.04$ e $X_O = 3.44$, inserite nelle equazioni sopra riportate danno i seguenti valori di cariche parziali ($X_{NH_3} = 2.39$; $X_{H_2O} = 2.55$):

$$H_2O : Q_{O,eff} = -1.44 ; Q_{H,eff} = +0.718$$

$$NH_3 : Q_{N,eff} = -2.59 ; Q_{H,eff} = +0.862$$

in buon accordo con i valori calcolati utilizzando le elettronegatività di Mulliken.

Absolute electronegativity, χ / eV

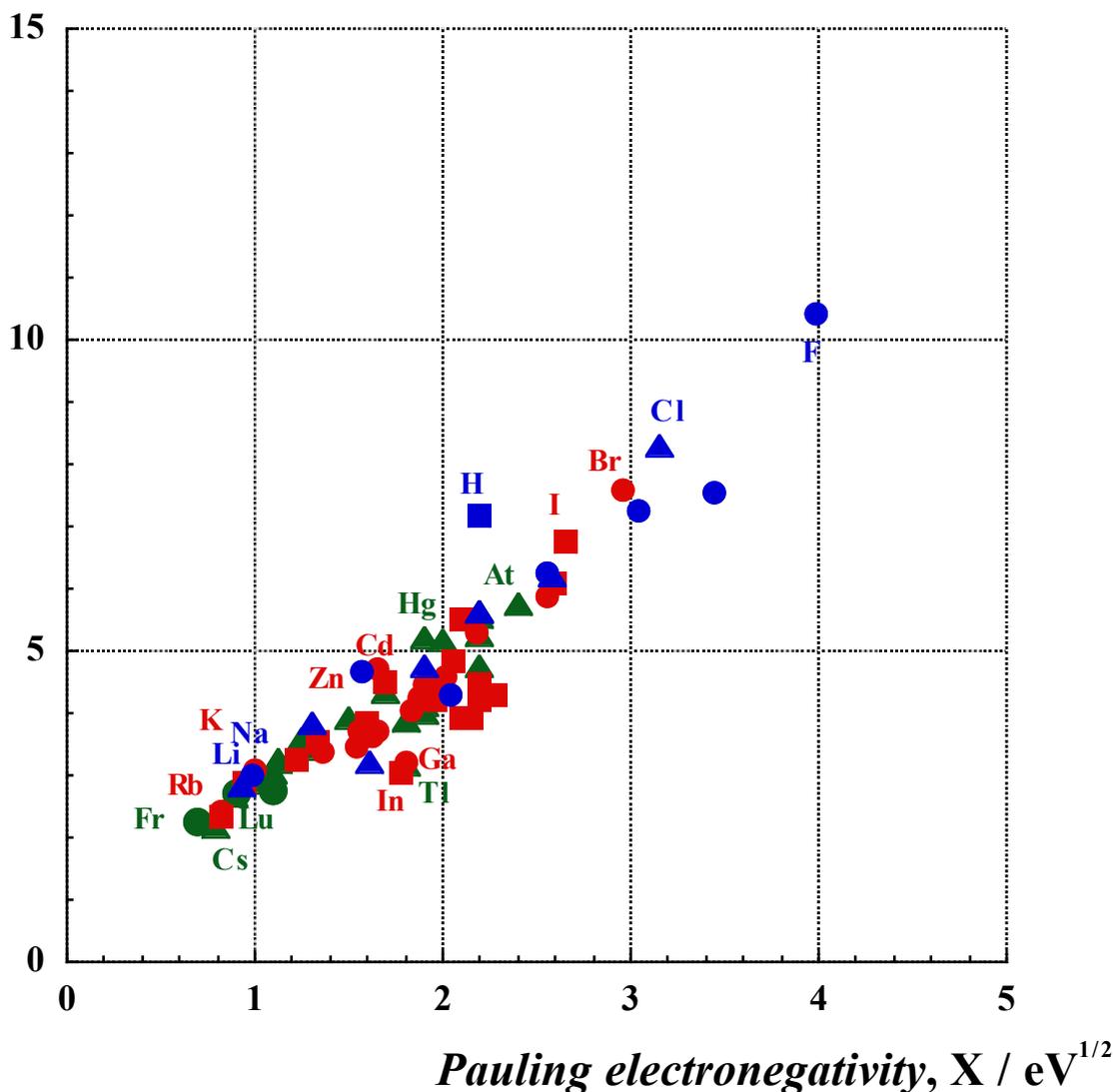
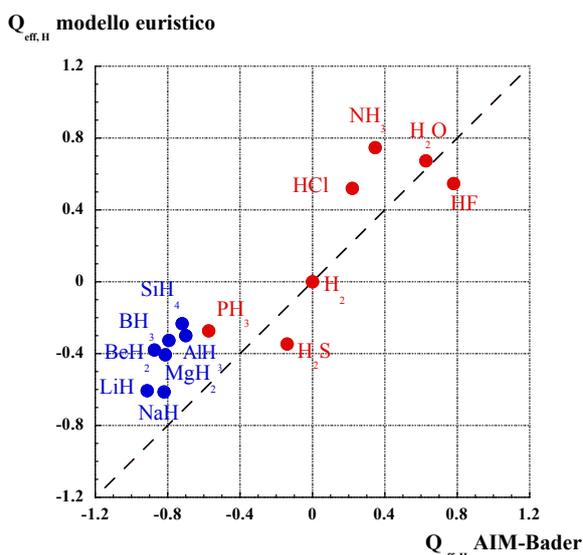


Figura 5. Confronto tra la scala dell'elettronegatività assoluta di Mulliken per gli atomi liberi nel loro stato fondamentale con l'elettronegatività di Pauling ottenuta per gli stessi atomi coinvolti in un legame chimico. In prima approssimazione vale la relazione $\chi_{(\text{Mulliken})} = \chi^0 + s X_{(\text{Pauling})}$ che possiamo specificare meglio riportando per i periodi della tavola periodica (n) i valori (χ^0, s, R^2) , dove R^2 è il quadrato del coefficiente di correlazione: ($n=2, 2.26, 0.53, 0.93$), ($n=3, 2.43, 0.22, 0.94$), ($n=4, 2.22, 0.27, 0.87$), ($n=5, 1.78, 0.90, 0.70$), ($n=6, 1.96, 0.86, 0.84$), ($n=7, 1.23, 1.46, 0.85$).

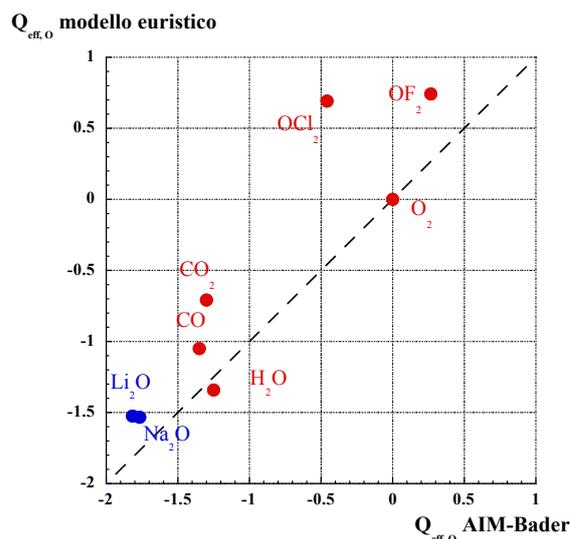
Come sopra ricordato è fuori discussione ogni confronto tra le cariche ottenute con il nostro modello e quelle ottenute con calcoli quantomeccanici in quanto lo scopo del nostro modello è solo didattico. Risulta comunque di interesse un confronto tra le cariche calcolate con il nostro modello, che definiamo *modello euristico*, e le cariche calcolate con un modello *ab initio* basato sulla DFT e la partizione elettronica secondo la teoria *AIM* di Bader [7]. L'equazione del modello euristico è stata

applicata a numerose di molecole contenenti H, O, F e Cl per cui sono note le cariche atomiche effettive ottenute con il modello AIM [7]. I relativi confronti tra le cariche atomiche calcolate sono riportati nelle **Figure 6 a-d**. Il modello euristico segue in generale gli andamenti descritti dal modello AIM senza ovviamente riprodurre i risultati del calcolo *ab initio*. Le **Figure 6 a-d** rafforzano in ogni caso il valore didattico del modello euristico e ne suggeriscono l'utilizzazione nell'insegnamento della Chimica generale in quanto permette di introdurre su una base razionale i concetti di numero di ossidazione, di carica formale e di carica effettiva di un atomo in una molecola.

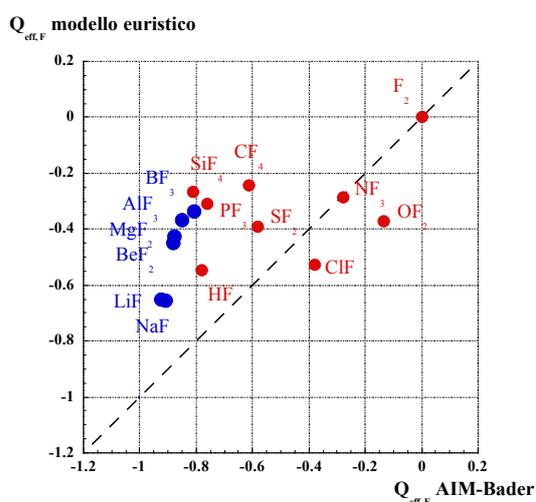
a) molecole contenenti H



b) molecole contenenti O



c) molecole contenenti F



d) molecole contenenti Cl

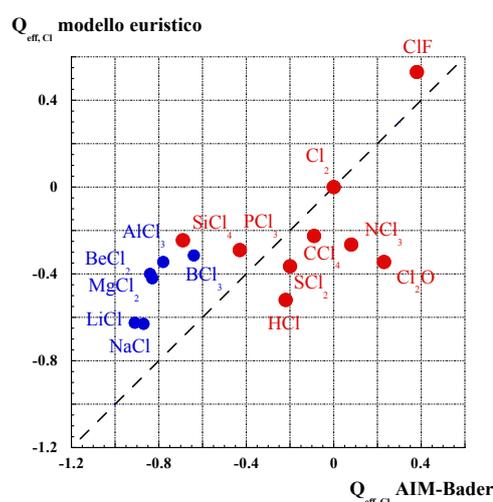


Figura 6. Confronto tra le cariche calcolate con il modello euristico e il modello quantomeccanico AIM di Bader [7] per gli atomi di a) H ; b) O ; c) F e d) Cl in diverse molecole.

Durezza dei gas nobili: un commento sull'affinità elettronica dei gas nobili

E' di interesse conoscere l'elettronegatività dei gas nobili poiché, a causa della configurazione elettronica degli orbitali di valenza s^2 (He) e s^2p^6 (Ne, Ar, Kr, Xe, Rn), a prescindere dalla scala di elettronegatività utilizzata, l'intuito chimico suggerisce che essa dovrebbe essere molto inferiore rispetto all'elettronegatività di tutti gli altri atomi della tavola periodica [4, 9-11]. In un nostro precedente contributo [4] avevamo proprio ottenuto questo risultato considerando la formula dell'elettronegatività assoluta di Mulliken in cui l'affinità elettronica dei gas nobili era stata calcolata per gli atomi nel loro primo stato eccitato, come risulta dai dati riportati nella **Tabella 1**.

Il grafico χ vs. Z del Rif.[4], riportato per chiarezza in **Figura 7**, mostra effettivamente che mediante tale calcolo i gas nobili risulterebbero essere gli atomi meno elettronegativi della tavola periodica, in accordo con l'intuito chimico che, erroneamente, ci fa collegare l'elettronegatività degli atomi alla loro reattività chimica.

L'approccio utilizzato nel Rif.4 non è comunque in accordo con la DFT, in quanto sia I_1 sia A nella definizione dell'elettronegatività assoluta, devono essere riferiti all'atomo libero nel suo stato elettronico fondamentale.

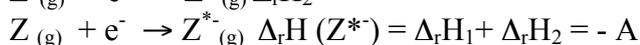
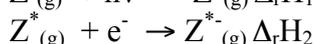
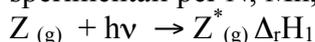
In accordo con la regola di Hund, oltre ai gas nobili (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn), anche altri elementi della tavola periodica (Be, N, Mg, Mn, Zn, Cd, Yb, Hf, Hg) presentano nello stato fondamentale configurazioni elettroniche particolarmente stabili. Tutti questi atomi non sono stabili come ioni negativi ($A < 0$) e per calcolarne sia l'elettronegatività assoluta sia la durezza assoluta si possono seguire due diversi approcci come suggerito da Cárdenas et al. [9] e da Furtado et al. [10].

Secondo Cárdenas et al. invece di affidarsi a valori di affinità elettronica ottenuti con calcoli quantomeccanici fortemente dipendenti dal livello di teoria utilizzato conviene assumere per questi atomi $A = 0$ eV.

In accordo con l'approssimazione di Cárdenas et al. abbiamo riportato i grafici χ vs. Z e η vs. Z rispettivamente nelle **Figure 3 e 4**. I grafici costruiti utilizzando dati sperimentali presi dai riferimenti [5, 9, 10], comprendono la quasi totalità degli elementi della tavola periodica e mostrano chiaramente che elettronegatività e durezza sono entrambe proprietà periodiche.

E' di interesse anche il confronto tra elettronegatività e durezza per gli atomi liberi riportato in **Figura 8**.

Tabella 1. Energia di affinità elettronica per i gas nobili calcolata a partire dal primo stato elettronico eccitato. Vengono anche riportate per confronto le energie di affinità elettronica sperimentali per N, Mn, Zn, Cd, Yb, Hf.



(Questi dati sono stati ottenuti con la gentile collaborazione di Amedeo Palma e Mauro Satta dell'Istituto CNR-ISMN.)

Atomo / Ione	Stato fondamentale dell'atomo Z ^(a)	Livello energetico per l'atomo nello stato eccitato Z* $\Delta_r H_1$ ^(a)	Livello energetico per lo ione Z ^{*-} $\Delta_r H_2$ ^(b,c)	Energia di affinità elettronica A = - $\Delta_r H$
He / He ^{*-}	1s ² ¹ S J = 0	1s2s ³ S J=1 $\Delta_r H_1 = 19.81961$ eV	1s2s2p ⁴ P $\Delta_r H_2 = - 0.077$ eV	- 19.743 eV
N / N ⁻	2s ² 2p ³ ⁴ S ⁰ J = 3/2	$\Delta_r H_1 = 0$	2s ² 2p ⁴ (³ P) $\Delta_r H_2 = 0.070$ eV	- 0.070 eV
Ne / Ne ^{*-}	2s ² 2p ⁶ ¹ S J = 0	2s ² 2p ⁵ (² P _{3/2} ⁰)3s ² [3/2] ⁰ J = 2 $\Delta_r H_1 = 16.619069$ eV	2s ² 2p ⁵ (² P _{3/2} ⁰)3s ² (¹ S) $\Delta_r H_2 = - 0.508$ eV	- 16.111 eV
Ar / Ar ^{*-}	3s ² 3p ⁶ ¹ S J = 0	3s ² 3p ⁵ (² P _{3/2} ⁰)4s ² [3/2] ⁰ J = 2 $\Delta_r H_1 = 11.548354$ eV	3s ² 3p ⁵ (² P _{3/2} ⁰)4s ² (¹ S) $\Delta_r H_2 = - 0.450$ eV	- 11.098 eV
Mn / Mn ⁻	3d ⁵ 4s ² ⁶ S J = 5/2 (Landé-g = 2.00152)	$\Delta_r H_1 = 0$	3d ⁵ 4s ² 4p (² P) $\Delta_r H_2 = 0.498$ eV	- 0.498 eV
Zn / Zn ⁻	3d ¹⁰ 4s ² ¹ S J = 0	$\Delta_r H_1 = 0$	3d ¹⁰ 4s ² 4p (² P ⁰) $\Delta_r H_2 = 0.49$ eV	- 0.49 eV
Kr / Kr ^{*-}	4s ² 4p ⁶ ¹ S J = 0	4s ² 4p ⁵ (² P _{3/2} ⁰)5s ² [3/2] ⁰ J = 2 $\Delta_r H_1 = 9.915232$ eV	4s ² 4p ⁵ (² P _{3/2} ⁰)5s ² (¹ S) $\Delta_r H_2 = - 0.431$ eV	- 9.484 eV
Cd / Cd ⁻	4d ¹⁰ 5s ² ¹ S J = 0	$\Delta_r H_1 = 0$	4d ¹⁰ 5s ² 5p (² P ⁰) $\Delta_r H_2 = 0.33$ eV	- 0.33 eV
Xe / Xe ^{*-}	5s ² 5p ⁶ ¹ S J = 0	5s ² 5p ⁵ (² P _{3/2} ⁰)6s ² [3/2] ⁰ J = 2 $\Delta_r H_1 = 8.315316$ eV	5s ² 5p ⁵ (² P _{3/2} ⁰)6s ² (¹ S) $\Delta_r H_2 = - 0.42$ eV	- 7.90 eV
Yb / Yb ⁻	4f ¹⁴ 6s ² ¹ S J = 0	$\Delta_r H_1 = 0$	4f ¹⁴ 6s ² 6p ¹ (² P ⁰) $\Delta_r H_2 = 0.02$ eV	- 0.02 eV
Hf / Hf ⁻	5d ² 6s ² ³ F J = 2	$\Delta_r H_1 = 0$	5d ³ 6s ² (⁴ F) $\Delta_r H_2 \approx 0$ eV	≈ 0 eV
Rn / Rn ^{*-}	6s ² 6p ⁶ ¹ S J = 0	6s ² 6p ⁵ (² P _{3/2} ⁰)7s ² [3/2] ⁰ J = 2 $\Delta_r H_1 = 6.772060$ eV	6s ² 6p ⁵ (² P _{3/2} ⁰)7s ² (¹ S) $\Delta_r H_2 \approx - 0.40$ eV (extrapolated value)	$\approx - 6.37$ eV

^(a) Kramida, A.; Ralchenko, Yu.; Reader, J. and NIST ASD Team (2015)

NIST Atomic Spectra Database (ver.5.3) [online].

<https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database> [2016, September 13].

National Institute of Standards and Technology. Gaithersburg.MD.

^(b) Buckman, S.J.; Clark, C.W. Atomic negative-ion resonance. *Rev. Mod. Phys.* 66, 539-655 (1994).

^(c) Andersen, T. Atomic negative ions: structure, dynamics and collisions. *Phys. Rep.* 394, 157-313 (2004).

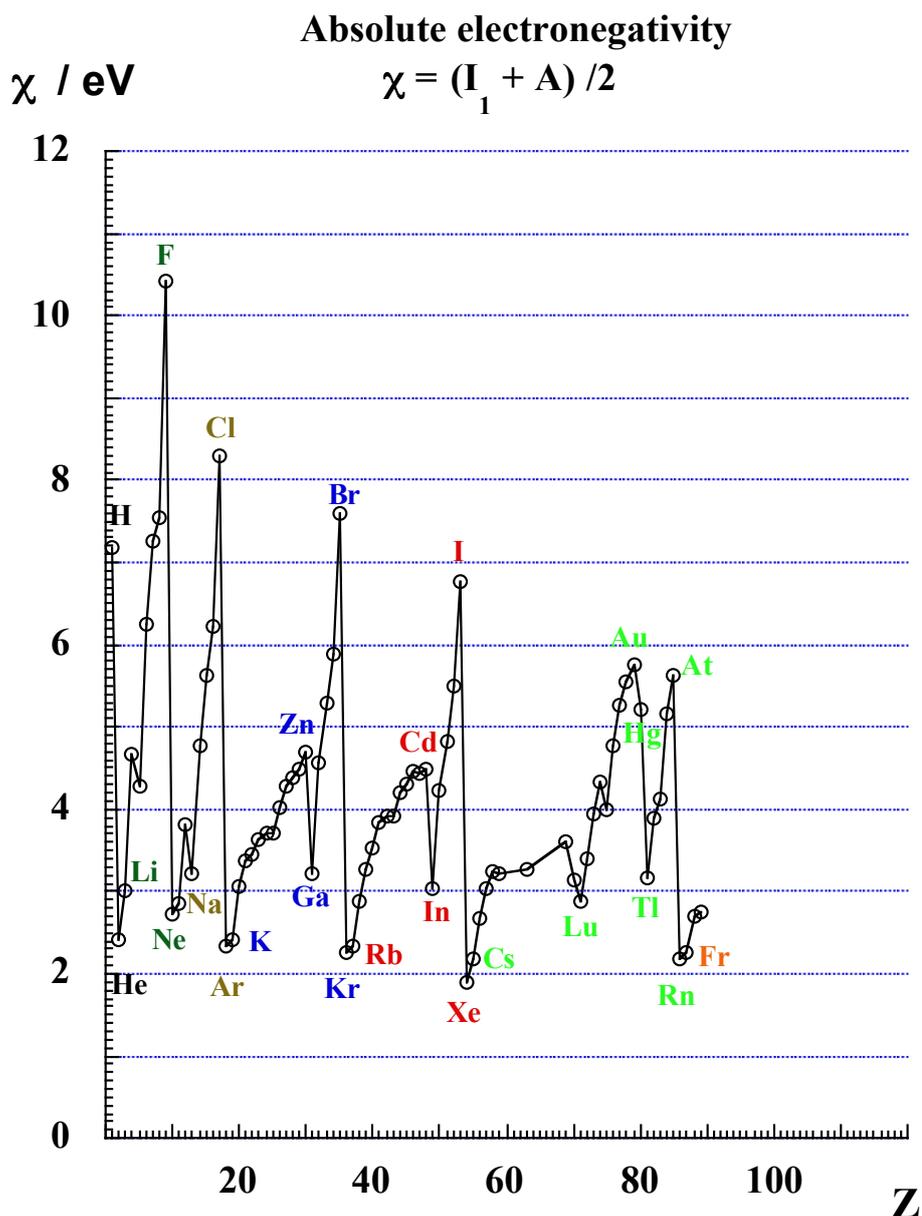


Figura 7. Elettronegatività assoluta di Mulliken in funzione del numero atomico per gli atomi liberi dal Rif. [4]. Per i gas nobili l'elettronegatività è stata calcolata utilizzando i valori di energia di affinità elettronica riportati in Tabella 1, cioè a partire dagli atomi nel loro primo stato elettronico eccitato. Tale approccio non è coerente con la teoria del funzionale densità (DFT) secondo cui le energie coinvolte nei processi di perdita e acquisto di elettroni devono essere riferite all'energia dell'atomo nello stato elettronico fondamentale.

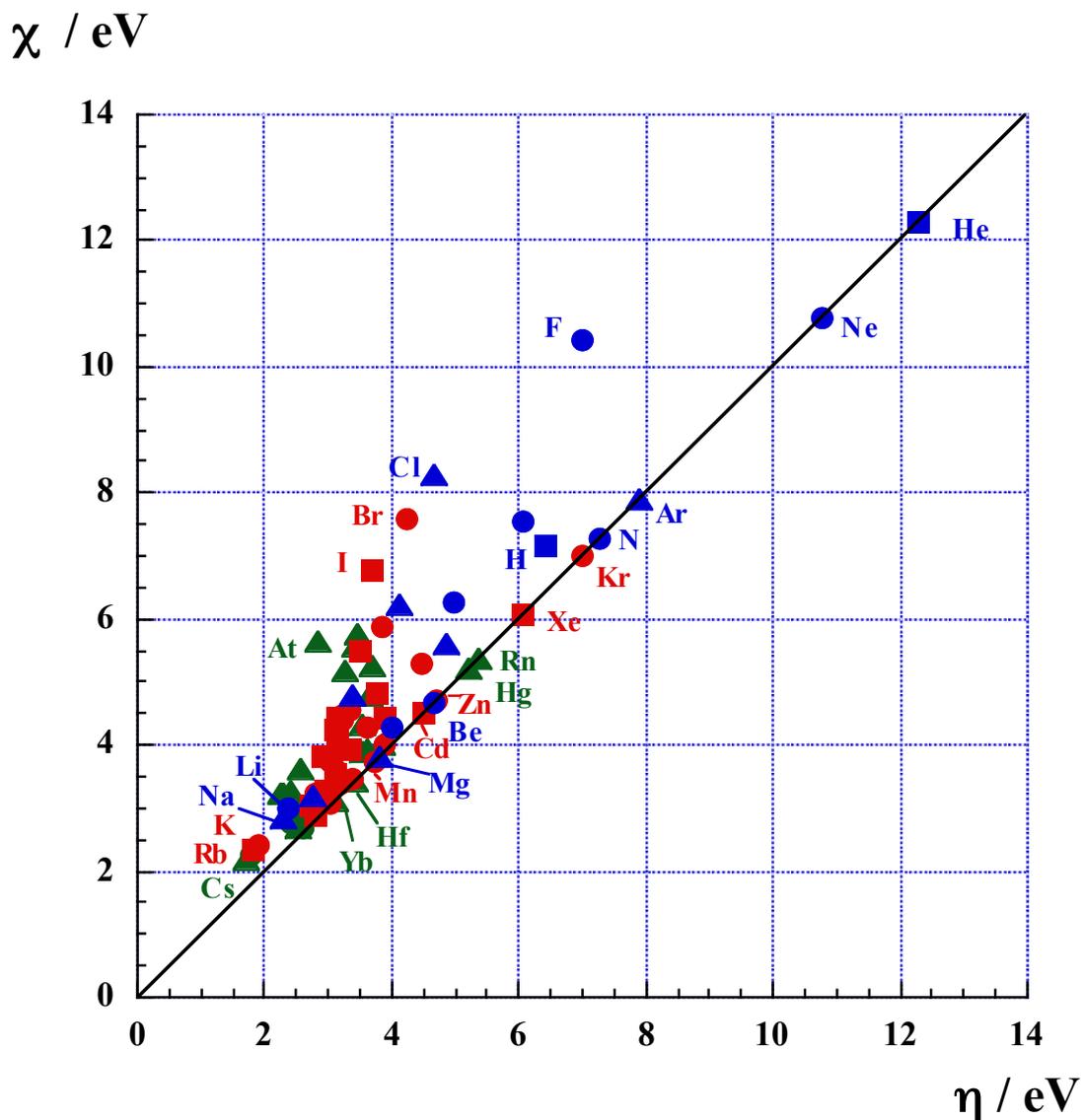


Figura 8. Elettronegatività assoluta di Mulliken in funzione della durezza assoluta per gli atomi nello stato libero. La maggiore reattività degli atomi può essere correlata in prima approssimazione ad elevati valori di elettronegatività e bassi valori di durezza. (Considerando i dati di affinità elettronica di Furtado et al. [10] riportati nella didascalia della Figura 2 abbiamo per i gas nobili le seguenti coppie di dati χ, η : He 11.1, 13.8; Ne 8.41, 13.3; Ar 6.31, 9.45; Kr 5.86, 8.26; Xe 5.34, 7.10; Rn 5.24, 6.01.)

Contrariamente a quanto suggerito dall'intuito chimico He e Ne risultano essere gli atomi più elettronegativi della tavola periodica. Questi elementi sono anche i meno polarizzabili (i più "duri") e quindi potrebbero formare composti chimici solo sotto pressioni molto grandi (dell'ordine di milioni di atmosfere), come suggerito da recenti lavori riportati in letteratura [11]. La reattività chimica dipende non solo dall'elettronegatività dell'atomo ma ancor di più dalla sua durezza, cioè dalla resistenza dell'atomo a scambiare elettroni, cioè a dare la reazione di dismutazione così da variare il suo stato di ossidazione da 0 a +1 e -1. Risultano invece reattivi gli

atomi di cui è facile polarizzare la nube elettronica di valenza in presenza di un campo elettrico. Notiamo che la durezza assoluta è correlata alla classificazione degli acidi e delle basi *hard* e *soft* (principio HSAB) [1]. Secondo il principio HSAB per acidi e basi di forza paragonabile c'è preferenza per reazioni acido-base del tipo *soft - soft* e *hard - hard*. Gli acidi *hard* legano nell'ordine $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$, mentre gli acidi *soft* legano nell'ordine $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$. Risulta quindi che *hard* e *soft* sono concetti che possono essere rappresentati da grandezze fisiche inversamente proporzionali tra loro. Una specie di piccole dimensioni, grande elettronegatività e bassa polarizzabilità elettronica sarà classificata *hard*, al contrario una specie classificata *soft* avrà grandi dimensioni, bassa elettronegatività ed alta polarizzabilità elettronica. La durezza di una specie può essere rappresentata dalla sua durezza assoluta η e la sua *softness* da $1/\eta$.

Bibliografia

- [1] R. G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford Science Publications, 1989.
- [2] L. Pauling, D.M. Yost, Proc. Nat. Acad. Sci. 18, 414-416 (1932); L. Pauling, J. Am. Chem. Soc. 54, 3570-3582 (1932); L. Pauling, J. Sherman, J. Am. Chem. Soc. 59, 1450-1456 (1937); L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, 1960, p. 88.
- [3] R. S. Mulliken, J. Chem. Phys. 2, 782-793 (1934).
- [4] G. Moretti, CnS La Chimica nella Scuola 3, 25-38 (2017).
- [5] *Handbook of Chemistry and Physics*, D.R. Lide, Editor-in-Chief, 87th Edition, 2006-2007, CRC Press Taylor & Francis, 10-156 : Electron Affinities, Table 1 edited by T. M. Miller; 10-203 : Ionization Energies of Atoms and Atomic Ions.
- [6] G. Moretti, I. Pettiti, CnS La Chimica nella Scuola 3, 13-22 (2019).
- [7] R. J. Gillespie, P. L. A. Popelier, *Chemical Bonding and Molecular Geometry*, p.192, Oxford University Press, 2001.
- [8] J. Mullay, in *Electronegativity*, Sen K.D., Jørgensen C.K. (Editors) Structure and Bonding, vol. 66, pp.1-25. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1987.
- [9] C.Cárdenas, P. Ayers, F. De Proft, D. J. Tozer, P. Geerlings, Phys. Chem. Chem. Phys. 13, 2285-2293 (2011).
- [10] J. Furtado, F. De Proft, P. Geerlings, J. Phys. Chem. A 119, 1339-1346 (2015).
- [11] G. Moretti, "Elettronegatività dei gas nobili secondo i modelli di calcolo di Pauling, Mulliken e Allen" Atti del XVIII Convegno Nazionale di Storia e Fondamenti della Chimica, Roma, 8-10 ottobre 2019, Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL, in stampa.