

RENDICONTI
DELLA
ACCADEMIA NAZIONALE
DELLE SCIENZE
DETTA DEI XL

MEMORIE DI SCIENZE
FISICHE E NATURALI

COMITATO SCIENTIFICO

† A. GRANITI - E. MANELLI - G. MARINO
A. MOTTANA - E. PORCEDDU - G. SETTI



SERIE V, VOL. XLIII, PARTE II, TOMO II, 2019
137° DALLA FONDAZIONE (1782)
ROMA

ACCADEMIA NAZIONALE DELLE SCIENZE
detta dei XL

Atti del XVIII Convegno Nazionale

Storia e Fondamenti della Chimica

Organizzato da

Gruppo Nazionale di Fondamenti e Storia della Chimica

Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL

Patrocinio

Società Chimica Italiana

Società Italiana di Storia della Scienza

a cura di

Marco Taddia



Roma, 8-10 ottobre 2019

© Copyright 2019

ACCADEMIA NAZIONALE DELLE SCIENZE DETTA DEI XL

ROMA

ISBN 978-88-98075-36-2

ISSN 0392-4130

ACCADEMIA NAZIONALE DELLE SCIENZE DETTA DEI XL
00161 Roma - Via L. Spallanzani, 7



Rendiconti

Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL

Memorie di Scienze Fisiche e Naturali

137° (2019), Vol. XLIII, Parte II, Tomo II, pp. 45-50

GIULIANO MORETTI*

Elettronegatività dei gas nobili secondo i modelli di calcolo di Pauling, Mulliken e Allen

Abstract – Electronegativity is one of the most important concepts in chemistry. It is of interest to know the electronegativity of the noble gases because at first, due to the filled s^2 (He) and s^2p^6 (Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) valence electron shells, no matter the electronegativity scale employed, chemical intuition would suggest that it should be much lower with respect to the electronegativity of all the other atoms in the periodic table.

On the contrary, according to all the electronegativity scales, He and Ne are the most electronegative atoms in the periodic table. These elements are also the less polarizable (the most harder) and therefore chemical compounds could be synthesized only under very high pressure, as suggested by recent literature data.

Keywords: electronegativity scales of Pauling, Mulliken and Allen, electronegativity of noble gases, DFT, absolute electronegativity, absolute hardness.

Riassunto – Il concetto di elettronegatività gioca un ruolo fondamentale in chimica. È 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 nella tavola periodica.

Contrariamente a questa aspettativa He e Ne sono 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, come suggerito da recenti lavori riportati in letteratura.

Parole chiave: Scale di elettronegatività di Pauling, Mulliken e Allen, elettronegatività dei gas nobili, DFT, elettronegatività assoluta, durezza assoluta.

* Dipartimento di Chimica, Sapienza Università di Roma, Piazzale A. Moro 5, 00185 Roma.
E.mail: giuliano.moretti@uniroma1.it

Introduzione

L'elettronegatività rappresenta uno dei più importanti concetti della chimica e la sua variazione con il numero atomico dimostra che anch'essa rappresenta una proprietà periodica degli elementi come lo sono il raggio atomico, il raggio ionico, il volume atomico, l'energia di prima ionizzazione, etc. È di interesse sia storico sia didattico chiedersi: quale valore di elettronegatività può essere assegnato ai gas nobili in accordo con le diverse scale di elettronegatività oggi utilizzate? A causa della configurazione elettronica degli orbitali di valenza s^2 (He) e s^2p^6 (Ne, Ar, Kr, Xe, Rn), l'intuito chimico suggerisce che l'elettronegatività dei gas nobili dovrebbe essere molto inferiore rispetto all'elettronegatività di tutti gli altri atomi nella tavola periodica.

Contrariamente a quanto aspettato vedremo invece che He e Ne sono gli atomi più elettronegativi della tavola periodica. Questi elementi sono anche i meno polarizzabili (i più «duri») e quindi potrebbero formare dei composti chimici solo sotto pressioni molto grandi, come suggerito da recenti lavori riportati di letteratura.

La letteratura riguardante lo sviluppo storico del concetto di elettronegatività è ampia. Utili e dettagliate informazioni possono essere ottenute da una serie di lavori divulgativi dello storico della chimica William B. Jensen pubblicati nel *Journal of Chemical Education* (Jensen 1996, 2003, 2011).

Relazione tra la scala di Pauling e le altre scale proposte in letteratura

L'elettronegatività (χ) è stata definita da Linus Pauling come la proprietà dell'atomo in una molecola di attrarre la coppia di elettroni del legame covalente verso di sé (Pauling 1932, 1960). La scala delle elettronegatività di Pauling è basata sul confronto dell'energia del legame chimico tra due atomi (D_{AB}) con la media geometrica delle energie del legame covalente puro tra gli stessi atomi (D_{AA}) e (D_{BB}). La differenza tra queste quantità rappresenta l'energia di stabilizzazione del legame chimico a causa del contributo del legame ionico tra gli stessi atomi:

$$\Delta' = D_{AB} - \sqrt{D_{AA} \times D_{BB}}$$

La differenza di elettronegatività tra gli atomi A e B è stata definita da Pauling secondo l'equazione

$$|\chi_A - \chi_B| = \sqrt{\Delta'}$$

Tale differenza di elettronegatività è grande se uno dei due atomi possiede una spiccata tendenza ad attrarre a sé la coppia degli elettroni del legame. La scala di Pauling, in unità $eV^{1/2}$, fissa per l'idrogeno $\chi_H = 2.1$ da cui segue che l'elemento più elettronegativo è il fluoro con $\chi_F = 4.0$. Sono state proposte altre scale di elettronegatività basate su misure spettroscopiche, e noi descriveremo l'elettronegatività assoluta di Mulliken, in unità eV,

$$\chi_{(\text{Mulliken})} = (I_1 + A)/2$$

dove I_1 e A rappresentano l'energia di prima ionizzazione e l'energia di affinità elettronica degli atomi isolati nello stato fondamentale (Mulliken 1934), e l'elettronegatività di Allen, in unità eV, definita come l'energia media degli elettroni di valenza

$$\chi_{(\text{Allen})} = (aI_s + bI_p)/(a + b)$$

dove a e b rappresentano il numero di elettroni negli orbitali atomici s e p , con energie di ionizzazione I_s e I_p (Allen 1989). La letteratura sull'elettronegatività, come si può immaginare, è vastissima. Per avere informazioni sulle altre scale di elettronegatività proposte si può consultare la collezione di lavori curata da Sen e Jørgensen (Sen e Jørgensen 1987). Tutte le scale proposte risultano, con buona approssimazione, correlate tra di loro ed i valori di elettronegatività possono essere riportati nella scala di Pauling. Il contributo pionieristico di Pauling è riconosciuto dal fatto che in generale la sua scala è l'unica ad essere riportata nei manuali di Chimica generale. Sorprendentemente negli stessi manuali il valore dell'elettronegatività dei gas nobili non è mai riportata. La ragione di ciò va attribuita al valore elevato dell'elettronegatività che i gas nobili presentano secondo tutte le diverse scale (Fung 1965, Sen e Jørgensen 1987), in netto contrasto con la loro inerzia chimica. Nei manuali di chimica generale infatti, semplificando troppo, si correla l'elevata reattività chimica degli alogeni, del fluoro in particolare, con la loro elevata elettronegatività. Come chiarito dalla teoria del funzionale della densità elettronica l'elettronegatività non è legata alla reattività chimica. La reazione chimica che porta alla formazione di una molecola a partire dagli atomi isolati, comporta l'equalizzazione dell'elettronegatività di tutti gli atomi nella molecola. Inoltre un secondo parametro, la durezza, l'inverso della polarizzabilità atomica, sempre definita utilizzando l'energia di prima ionizzazione e l'energia di affinità elettronica dell'atomo nello stato fondamentale, giuoca un ruolo importante insieme all'elettronegatività nel determinare la reattività chimica.

Elettronegatività assoluta e durezza assoluta nella teoria del funzionale della densità (DFT)

L'elettronegatività assoluta di Mulliken ha trovato una giustificazione teorica nella teoria del funzionale della densità: essa rappresenta il potenziale chimico dell'elettrone con il segno cambiato. Inoltre è di notevole importanza anche la quantità denominata durezza assoluta, in unità eV,

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

con I_1 e A che rappresentano l'energia di prima ionizzazione e l'energia di affinità elettronica degli atomi isolati nello stato fondamentale. Si dimostra che l'inverso della durezza rappresenta una quantità legata alla polarizzabilità elettronica dell'atomo, cioè grande durezza è sinonimo di bassa polarizzabilità elettronica, che potremmo in prima approssimazione collegare alla scarsa reattività della specie atomica (Parr e Pearson 1983).

Le scale dell'elettronegatività assoluta e della durezza assoluta sono le scale importanti da considerare oggi, sia dal punto di vista teorico (DFT) sia dal punto di vista didattico. Infatti elettronegatività e durezza assolute sono concetti che si possono introdurre in un corso di Chimica generale dopo poche lezioni, a differenza della scala di Pauling. L'elaborazione di tale scala, basata sulle energie dei legami chimici, può essere discussa solo in una fase avanzata del programma didattico, e in ogni caso nei manuali di Chimica generale non è mai spiegata in dettaglio lasciando agli studenti solo una vaga nozione qualitativa del concetto di elettronegatività.

Nelle Figure 1 e 2 riportiamo elettronegatività e durezza assolute per tutti gli atomi della tavola periodica. I dati necessari per la costruzione di tali grafici (I_1 e A in eV) sono stati presi dall'Handbook of Chemistry and Physics (Lide 2006). Nei casi in cui le specie atomiche non amano accettare elettroni (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn, Hg, Zn, Be, Cd, Mg, N, Mn, Hf, Yb) le energie di affinità elettronica risultano negative e valutabili solo mediante calcoli quantomeccanici (Cárdenas *et al.* 2011, Furtado *et al.* 2015). Per questi ioni metastabili in accordo con Cárdenas *et al.* abbiamo fissato l'energia di affinità elettronica a zero. Infatti sia l'elettronegatività sia la durezza sono poco influenzate dal piccolo valore calcolato per l'energia di affinità elettronica che risulta in ogni caso dipendente dal livello di teoria utilizzato.

La Figura 1 dimostra che contrariamente a quanto ci suggerisce l'intuito chimico le elettronegatività dei gas nobili He e Ne sono le maggiori della tavola periodica. Il neon è più elettronegativo del fluoro. A partire dal terzo periodo vediamo che l'elettronegatività degli alogeni è leggermente superiore a quella del gas nobile che chiude il periodo ($\chi_{\text{Cl}} > \chi_{\text{Ar}}; \chi_{\text{Br}} > \chi_{\text{Kr}}; \chi_{\text{I}} > \chi_{\text{Xe}}$).

La Figura 2 dimostra che i gas nobili sono gli elementi più duri (i meno polarizzabili) della tavola periodica. He e Ne sono allo stesso tempo gli atomi più elettronegativi ed i più duri della tavola periodica. Notiamo che fino a tempi recentissimi, vedi *infra*, si conoscevano solo composti dei gas nobili Ar, Kr e Xe (Grochala 2007).

Due recenti lavori di letteratura supportano la formazione di composti dell'elio stabili termodinamicamente sotto pressioni molto elevate e ampi intervalli di temperatura, suggerendo un numero di ossidazione -2 o -1 per l'elio. La struttura elettronica dei composti è complessa, la presenza di He causa una forte localizzazione elettronica rendendo tali materiali degli isolanti.

Il solido Na_2He , con la struttura della fluorite, è stato sintetizzato sotto una pressione > 113 GPa ($> 1.12 \times 10^6$ atm). È stata inoltre prevista l'esistenza di Na_2HeO con struttura simile per pressioni > 15 GPa (Dong *et al.* 2017).

Nella parte interna del mantello terrestre potrebbe esistere sotto una pressione > 120 GPa il composto FeO_2He con struttura cubica Fm-3m (Zhang *et al.* 2018). L'elio presente nel composto dovrebbe essere in maggioranza ^3He primordiale rispetto al radiogenico ^4He prodotto dal decadimento radioattivo delle famiglie dell'uranio e del torio.

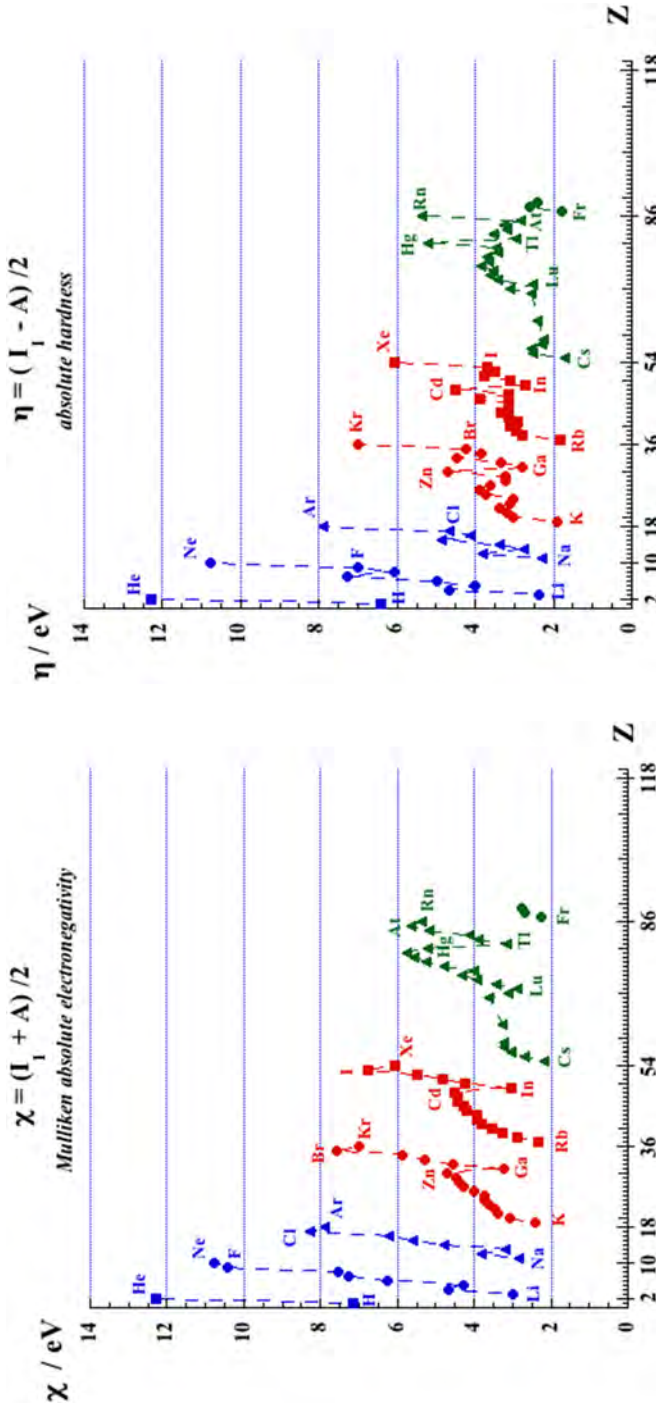


Fig. 1. Elettronegatività assoluta di Mulliken degli atomi nel loro stato fondamentale in funzione del numero atomico.

Fig. 2. Durezza assoluta degli atomi nel loro stato fondamentale in funzione del numero atomico.

BIBLIOGRAFIA

- Allen L.C., 1989. *Journal of the American Chemical Society*, 111, pp. 9003-9014.
- Cárdenas C, Ayers P, De Proft F, Tozer D.J., Geerlings P., 2011. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13, pp. 2285-2293.
- Dong X., *et al.*, 2017. *Nature Chemistry*, 9, pp. 440-445.
- Fung , B.-M., 1965. *The Journal of Physical Chemistry*, 69, pp. 596-600.
- Furtado J., De Proft F, Geerlings P., 2015. *The Journal of Physical Chemistry A*, 119, pp. 1339-1346.
- Grochala W., 2007. *Chemical Society Review*, 36, pp. 1632-1655.
- Jensen, W.B., 1996. *Journal of Chemical Education*, 73, pp. 11-20.
- Jensen, W.B., 2003. *Journal of Chemical Education*, 80, pp. 279-287.
- Jensen, W.B., 2011. *Journal of Chemical Education*, 89, pp. 94-96.
- Lide D.R. (Editor), 2006. *Handbook of Chemistry and Physics*, 87th Edition 2006-2007, CRC Taylor & Francis, Boca Raton.
- Mulliken R.S., 1934. *Journal of Chemical Physics*, 2, pp. 782-793.
- Parr R.G., Pearson R.G., 1983. *Journal of the American Chemical Society*, 105, pp. 7512-7516.
- Pauling L., 1932. *Journal of the American Chemical Society*, 54, pp. 3570-3582.
- Pauling L., 1960. *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, 1960, p. 88.
- Sen K.D., Jørgensen C.K. (Editors), 1987. *Electronegativity, Structure and Bonding* , 66, pp. 1-190. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Zhang J., *et al.*, 2018. *Physical Review Letters*, 121, 255703-1-5.

Ringraziamenti

Ringrazio Franco Calascibetta per aver portato alla mia attenzione l'articolo di Furtado *et al.* e per le interessanti e stimolanti discussioni.