

**Giovanni Villani**

Istituto di Chimica dei Composti OrganoMetallici (UOS Pisa) – CNR

✉ villani@pi.iccom.cnr.it

# Il legame chimico: dalla complessità quantistica alla modellizzazione didattica

## Introduzione

Il legame chimico è uno dei concetti fondanti della Chimica, ciò nonostante esso resta un concetto polivalente, complicato, se non complesso. In esso, infatti, confluiscono varie componenti di difficile, se non impossibile, sintesi. Da un lato, rappresenta il punto d'arrivo dei concetti del XIX secolo che i chimici avevano elaborato per spiegare che cosa tenesse insieme gli atomi, con successiva rivisitazione nell'ottica quantistica; dall'altro, tale concetto si deve rapportare con l'approccio fisico al mondo microscopico e con le problematiche "non classiche" della sua descrizione. In mezzo, abbiamo la didattica della Chimica, la necessità di "tradurre" questa complessità per studenti di differenti età e cognizioni scientifiche.

Non è questo il posto per trattare dettagliatamente tali problematiche che richiederebbero ben altro spazio. Qui ci poniamo lo scopo di accennare a tale complessità affinché i professori di ogni ordine e grado possano trasporre tale concetto nel loro lavoro, tenendo presente le sue difficoltà intrinseche e dosando e motivando i differenti modelli che utilizzano.

## Il legame tra gli atomi nella prospettiva chimica

Come abbiamo detto, il legame chimico può essere visto come l'approdo finale di un lavoro durato più di un secolo. Che gli atomi avessero bisogno di una "colla" per stare insieme era una problematica evidente dagli arbori dell'atomismo. I primi tentativi di spiegare questo legame furono fatti nell'ottica di agganci di origine meccanica, nella "materializzazione" del legame. In seguito, quando Newton impose in meccanica l'interazione a distanza, il legame tra gli atomi poté essere smaterializzato e diventare un'interazione come quella gravitazionale.

Restavano aperte varie questioni. Per prima cosa non era possibile "matematizzare" il legame non essendo note né la massa né la distanza tra gli atomi. Questo non era un problema da poco per una scienza moderna che aveva fatto della matematica il suo linguaggio. Inoltre, l'universalità newtoniana cozzava con l'esperienza chimica della selettività delle reazioni tra sostanze chimiche. Con gli occhi di oggi, possiamo dire che tali tentativi non potevano funzionare perché facendo interagire meccanicamente alcuni atomi non si poteva spiegare la novità della molecola. Questo è ben noto ai chimici ed esemplificato nella differenza tra due concetti chimici, quello di miscuglio e di composto. Mettendo insieme meccanicamente idrogeno e ossigeno gassosi si ottiene un miscuglio omogeneo gassoso, miscibile in tutte le proporzioni, con proprietà intermedie tra quelle dei due gas costituenti. Solo quando si "supera" questa mescolanza meccanica, solo quando i due gas reagiscono, si ottiene un nuovo composto, un qualcosa con proporzioni definite e con proprietà completamente differenti dalla media ponderata dei costituenti.

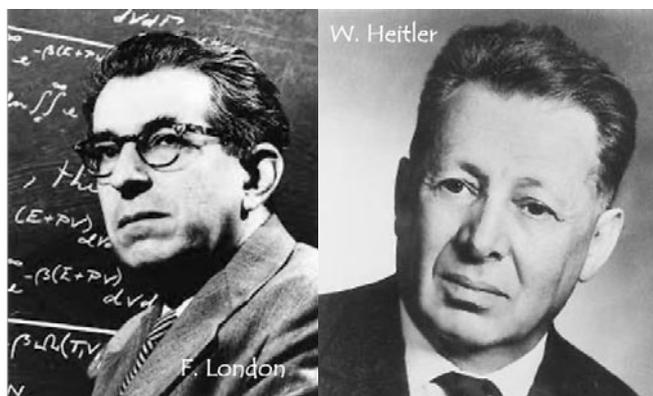
Per superare queste difficoltà i chimici svilupparono due concetti: quello di *affinità* e quello di *valenza*. Il primo cercava di dare una spiegazione della non universalità dell'interazione interatomica: non tutti gli atomi avevano una reciproca affinità e solo quelli affini reagivano. Il secondo concetto, quello di valenza, cercava di dare ordine al fatto che c'erano atomi che interagivano con un solo altro atomo (monovalenti), altri che necessitavano di due partner (bivalenti), ecc. Questa strada chimica al legame portò al concetto di molecola e relativa struttura. La struttura molecolare, la quale identificava chi era legato a chi e con la quale stabilire il trinomio:

una struttura → una sostanza → un set di proprietà

La successiva disposizione nello spazio degli atomi interagenti e la possibilità di differenti tipi di isomeri, cioè differenti molecole con gli stessi costituenti e a volte anche con la stessa struttura ma proprietà differenti, raffinarono il concetto di interazione interatomica e della strutturazione microscopica. L'esistenza di interazioni tra molecole (cioè l'interazione tra atomi di differenti molecole), l'esistenza di interazioni interatomiche meno energetiche, ma che avevano la possibilità di essere sia inter- che intramolecolare (come il legame idrogeno), e la necessità di tener conto degli aspetti dinamici della struttura molecolare hanno complicato l'immagine chimica del legame, ma non ha eliminato questo concetto.

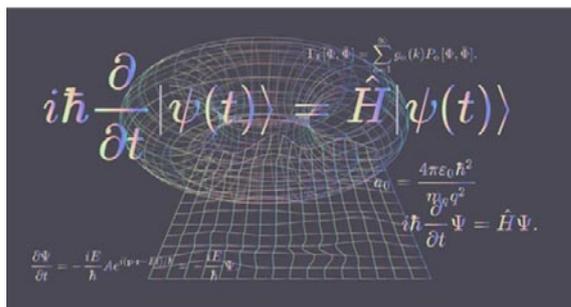
### Il legame chimico nella meccanica quantistica

La Meccanica Quantistica, cambiando il concetto di atomo, ha anche dato un senso differente al concetto di legame chimico, all'esplicitazione della "colla" che tiene insieme gli atomi. Il primo sistema chimico studiato con la nuova Meccanica Quantistica fu, come era ovvio, la molecola di idrogeno. Nel 1927 F. London [1900-1954] e W. Heitler [1904-



1981] determinarono l'energia di  $H_2$ . In questo sistema due elettroni tengono insieme due nuclei, costituiti ognuno da un protone.

Quando i due nuclei sono distanti e ognuno ha con sé un elettrone, l'energia del sistema è quella di due atomi di idrogeno isolati e solo la forza tra l'elettrone ed il protone nei due atomi va considerata. Quando i due nuclei sono vicini, quattro forze di interazione sono coinvolte. Con l'aiuto del teorema che Lord Rayleigh [1842-1919] aveva usato per stimare l'energia minima della vibrazione di una campana e dell'indistinguibilità degli elettroni, essi trovarono una semplice funzione da inserire nell'equazione di Schrödinger per avere la funzione



Erwin Schrödinger

d'onda collegata alla distribuzione elettronica. Dal procedimento venne fuori un'energia di legame molto simile a quella trovata sperimentalmente per via spettroscopica.

Era questo il primo passo di una nuova branca chimica: la Chimica Quantistica. Il soggetto di studio di questa branca è l'applicazione della Meccanica Quantistica alle molecole. L'esistenza di sostanze composte, realmente "nuove", è diventata, quindi, più "comprensibile". L'appartenenza degli elettroni all'intera molecola e non più ai singoli atomi rende impossibile una visione molecolare nei termini di aggregato non strutturato di atomi, differenziando i miscugli dai composti. Ovviamente la situazione è tutt'altro che semplice. Anche volendo trascurare le enormi difficoltà "tecniche" dello studio delle molecole in Meccanica Quantistica che hanno portato all'introduzione di numerose approssimazioni e a una pletora di sigle per identificarle, l'ottica fisica degli elettroni "molecolari" si scontra con l'ottica chimica dei legami come una relazione privilegiata tra coppie di atomi.

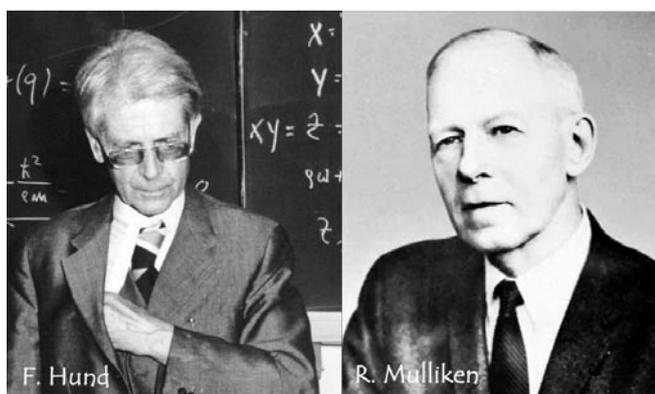
Senza volerci addentrare nella problematica, in buona parte ancora irrisolta, dell'applicazione della Meccanica Quantistica ai sistemi chimici, accenniamo al concetto di orbitale che sostituì il concetto di orbita negli atomi e nelle molecole. Sul finire degli anni Venti del XX secolo, due tipi di orbitali atomici, denominati *s* e *p*, erano ormai noti. Si era trovato che in coordinate polari la soluzione dell'equazione di Schrödinger per un solo elettrone e un nucleo atomico era una funzione simmetrica, detta orbitale *s*, e che il successivo stato elettronico era tre volte degenere, aveva una simmetria assiale e fu chiamato orbitale *p*. Il legame chimico tra due atomi veniva spiegato qualitativamente come sovrapposizione di questi orbitali atomici. La regola di Hund della *massima molteplicità* stabiliva che gli elettroni occupavano negli atomi quanti più orbitali possibili per evitare la loro mutua repulsione.

Nel caso dell'acqua, L. Pauling [1901-1994] diceva che poiché l'ossigeno aveva quattro elettroni nell'ultimo guscio elettronico occupato, quello di valenza, per la regola di Hund uno degli orbitali  $p$  era doppiamente occupato e gli altri due davano due legami con l'orbitale  $s$  dell'idrogeno. Il problema era che l'acqua in questo caso avrebbe dovuto formare un angolo di  $90^\circ$  tra i due legami O-H; tale problema veniva risolto aggiungendo una repulsione tra i due legami che allargava l'angolo tra di loro, portando verso quello sperimentale. Sfortunatamente questa schematizzazione dei legami chimici nelle molecole non sembrava andare bene per l'atomo di carbonio. Quest'atomo con due elettroni in meno dell'ossigeno aveva solo due elettroni  $p$  nel guscio di valenza e, quindi, la sua tetravalenza restava un problema. Nel 1928, Pauling per risolvere questo problema creò il concetto di *orbitale ibrido*. Diceva Pauling che se avessimo supposto che uno dei due elettroni  $2s$  fosse stato promosso in un orbitale  $p$ , allora avremmo avuto quattro elettroni spaiati nel guscio di valenza. Pauling mostrò che l'energia per promuovere l'elettrone da un  $2s$  ad un  $2p$  era ampiamente ricompensata dal permettere al carbonio di formare quattro legami anziché due. Affinché i quattro legami fossero equivalenti, tuttavia, occorre che i quattro orbitali atomici (un orbitale  $2s$  e tre orbitali  $2p$ ) si combinassero tra di loro dando vita a quattro orbitali ibridi atomici  $sp^3$ , ibridazione che poi Pauling estese per spiegare altre molecole e relative geometrie. Dopo qualche anno questa trattazione fu matematizzata da J. Slater [1900-1976]. Per questa ragione negli anni Trenta del secolo scorso questo approccio fu chiamato metodo di Heitler-London-Slater-Pauling e poi Valence Bond (VB).

Un metodo alternativo di descrizione del legame chimico come combinazione globale di orbitali atomici, noto come l'approccio degli orbitali molecolari (MO), era stato introdotto nel 1927-28 da F. Hund [1896-1997] e R. Mulliken [1896-1986]. Questo metodo, negli anni Quaranta e Cinquanta

del secolo scorso, con gli apporti di C. Coulson [1910-1974], C. Longuet-Higgins [1923-2004] e E. Hückel [1896-1980], si impose in chimica teorica per una maggiore semplicità di calcolo. Esso si basava sulla fondamentale idea che, come si poteva descrivere un elettrone nell'atomo con i suoi orbitali atomici, allo stesso modo era possibile descrivere un elettrone nella molecola con l'aiuto di un'altra funzione chiamata orbitale molecolare. La sola differenza tra l'orbitale atomico e quello molecolare era che il primo era monocentrico, cioè era centrato su di un solo atomo, mentre il secondo era multicentrico, poiché ciascun elettrone era soggetto all'azione simultanea di tutti i nuclei. L'obiettivo del metodo MO era di determinare l'orbitale molecolare per ogni elettrone della molecola e, in particolare, la sua energia. Come nel caso di un atomo, il modulo quadro di questa funzione d'onda rappresentava la probabilità di trovare il corrispondente elettrone in un dato punto dello spazio e del tempo e, in modo più immediato e globale, la forma della nuvola elettronica associata. Ancora, come nel caso dell'atomo, ogni orbitale poteva "ospitare" (e su questa "rappresentazione spaziale" dell'orbitale evitiamo di dilungarci e per queste problematiche faccio riferimento a un mio lavoro [1]) al massimo due elettroni di spin opposto; come nell'atomo gli orbitali erano riempiti in funzione dell'energia fino all'esaurimento degli elettroni e i restanti orbitali, chiamati virtuali, potevano essere occupati in processi di eccitazione di elettroni. Inoltre, nella sua forma standard, gli orbitali molecolari erano assunti essere una combinazione lineare degli orbitali atomici (approssimazione MO-LCAO). Gli orbitali molecolari presentavano delle simmetrie e venivano, sempre in analogia con gli orbitali atomici, classificati come  $\sigma$ ,  $\pi$ , ecc.

Iniziò una "battaglia" tra il metodo VB e quello MO per determinare quale fosse quello più adatto per descrivere le molecole. Una delle principali difficoltà del metodo VB era il problema delle formule di risonanza. L'analogia con il caso classico, in cui il concetto di risonanza era legato alla separazione tra due sistemi con la stessa frequenza e che interagivano, fece pensare che esistessero realmente degli elettroni che fluttuassero tra due possibili configurazioni di equilibrio. Lo stesso Pauling [2] incoraggiò la visione in cui il legame A-B si ottenesse dalla reale sovrapposizione delle forme ioniche e di quella covalente. Questo fu sicuramente il modo in cui la Scuola Marxista interpretò il pensiero di Pauling ed iniziò ad attaccarlo per la deformazione che aveva creato nel concetto di struttura molecolare, che si rifaceva al chimico russo A. Butlerov





[1828-1886] [3], e per avere creato “molecole fittizie”. M. J. S. Dewar [1918-1997] espresse bene l’idea che predominò nel campo della chimica teorica: perché complicarsi la vita con il rappresentare il benzene come la mescolanza di tante formule di struttura per non parlare dei composti più complessi dove ne sarebbero servite un numero enorme? Il metodo MO era molto più semplice e, quindi, era questo metodo che andava usato.

### Caratteristiche odierne dei legami chimici e didattica

Riassumiamo ora le principali caratteristiche dei legami interatomici (detti legami chimici), come sono concepiti dall’attuale chimica quantistica.

1. Tutti i legami tra gli atomi sono di natura elettrica perché tra le quattro forze fisiche fondamentali (gravitazionale, forte, debole ed elettromagnetica) l’ultima è responsabile quasi completamente dei legami chimici. Tuttavia, si distinguono due grosse classi di legami interatomici: ionici e covalenti, ma queste due classi sono connesse da tutti i casi intermedi. Anche storicamente, è stato presente questo duplice tipo di legami chimici. I primi sono più abbondanti nella chimica inorganica; i secondi nella chimica organica. I legami ionici si formano per trasferimento, praticamente completo, di un elettrone da un atomo all’altro e per successiva reciproca attrazione tra queste due unità cariche di segno opposto. I legami covalenti si formano, invece, per una condivisione, in maniera simmetrica o no, di una coppia di elettroni. I punti seguenti si applicano principalmente ai legami covalenti.
2. Esistono vari tipi di legami:  $\sigma$ ,  $\pi$ , ecc., differenziati per simmetria. Come per gli orbitali atomici, gli orbitali molecolari che danno vita ai legami chimici hanno caratteristiche ricollegabili alla simmetria spaziale.
3. La formazione dei legami chimici può essere

vista in termini di interazione tra particolari combinazioni monocentriche di orbitali atomici (ibridi) più che tra semplici orbitali atomici. A volte, l’ibridazione viene quasi considerata come una sorta di “preparazione” dell’atomo alla formazione dei legami tra gli atomi. Ovviamente, questa visione “temporale” non è corretta e l’orbitale ibrido, se si vuole utilizzare questo modello, si forma gradualmente all’avvicinarsi degli atomi che si devono legare.

4. Esistono legami sostanzialmente localizzati, nei quali è coinvolta una coppia di atomi, e legami delocalizzati che coinvolgono molti atomi. Il benzene con l’orbitale  $\pi$  delocalizzato sui sei atomi di carbonio è un esempio di legame delocalizzato, mentre, sempre nel benzene, i legami C-H sono localizzati.
5. Generalmente un legame coinvolge due elettroni; vi sono casi in cui coinvolge un solo elettrone ( $H_2^+$ , per esempio) o più di due elettroni. In pratica, anche un solo elettrone in un orbitale legante dà una stabilizzazione energetica alla molecola e ci sono legami, come quello del benzene, che coinvolge sei elettroni, anche se in differenti orbitali.
6. Nei metalli gli elettroni sono delocalizzati in tutte le direzioni, trasformando i livelli discreti di energia delle molecole in un intervallo continuo di energia (bande).
7. Esistono dei tipi di interazioni di energia intermedia tra i comuni legami chimici e le forze fisiche di attrazione elettrostatiche. Un esempio è costituito dal legame a idrogeno che si forma tra un idrogeno, legato ad un atomo elettronegativo, ed un altro atomo elettronegativo della stessa molecola o di un’altra molecola. Tali legami sono responsabili della “liquidità” dell’acqua a temperatura ambiente e di molte proprietà biochimiche.

Dopo aver sgrossato le problematiche sottese al concetto di legame chimico, resta il problema didattico di come trasporre questa complessità. Ovviamente, non c’è una ricetta unica. La soluzione che il docente deve ricercare risente, infatti, sia delle problematiche generali, come il “pubblico” a cui si rivolge (tipo di scuola ed età degli studenti per la scuola secondaria e tipo di corso e a chi è indirizzato per l’università) sia dall’adattamento a quella particolare classe o allo specifico corso. Esistono, ovviamente, delle regole generali da tenere presente. Ne elenchiamo un paio importanti. Per prima cosa bisogna ricordare che l’atomo quantistico odierno è un concetto scientifico difficile

da visualizzare e, quindi, difficile da rendere “usuale”, tanto all’università quanto a scuola. L’idea di rifugiarsi nella “formalizzazione”, nella “matematica”, può sembrare una scorciatoia applicabile all’università, ma non è esente da rischi. La formalizzazione, infatti, senza una comprensione concettuale alla base lascia ben poche competenze con il passare del tempo. Tale scorciatoia non è, ovviamente, praticabile a scuola, ma forse proprio questa difficoltà non aggirabile dovrebbe spingere il professore ad un approccio storico e modellistico chiaro ed un approccio qualitativo/concettuale semplificato, ma non banalizzante. La complessità, in pratica, non è semplificabile con la semplice eliminazione, ma con la problematizzazione, quando e nella misura in cui gli studenti la rendono possibile.

Esiste un problema di interdisciplinarietà per il concetto di legame chimico. Abbiamo visto che in tale concetto coesistono l’approccio chimico e quello fisico, abbiamo accennato alle difficoltà in-

trinseche di visualizzazione di questo concetto. Se aggiungiamo che nello stesso periodo di inizio XX secolo la “rivoluzione” non avvenne solo nelle scienze naturali, ma anche nell’arte (si pensi al romanzo *Ulisse* di Joyce [1882-1941] o ai quadri astratti), nella filosofia, nella musica, ecc. forse un approccio interdisciplinare potrebbe, in ambito scolastico, aiutare lo studente a farsi un’idea “moderna” del mondo contemporaneo. ■

### Riferimenti

- [1] G. Villani, E. Ghibaudi, L. Cerruti, The orbital: a pivotal concept in the relationship between chemistry and physics? A comment to the work by Fortin and coauthors, in *Foundations of Chemistry*, 2018, 20, p. 89 – 97.
- [2] L. Pauling, *The nature of the chemical bond*, Cornell University Press, Ithaca (New York), 1939.
- [3] G. Villani, *La Chiave del Mondo. Dalla filosofia alla scienza: l’onnipotenza delle molecole*, CUEN, Napoli, 2001, Capitolo VII.