

Michele Antonio Floriano <sup>a</sup>, Mariano Venanzi <sup>b</sup>, Giovanni Villani <sup>c</sup>

a) Dipartimento di Scienze e Tecnologie Biologiche Chimiche e Farmaceutiche, Università degli Studi Palermo;

b) Dipartimento di Scienze e Tecnologie Chimiche, Università degli Studi di Roma “Tor Vergata”;

c) Istituto di Chimica dei Composti OrganoMetallici - CNR, Pisa

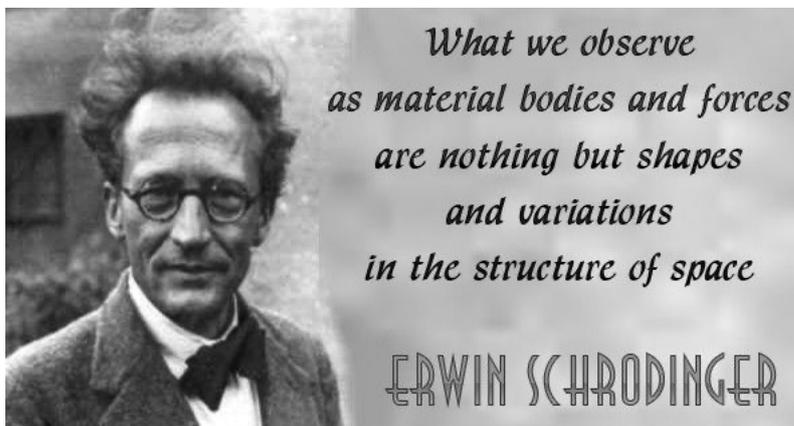
✉ michele.floriano@unipa.it; venanzi@uniroma2.it; villani@pi.iccom.cnr.it

# La natura del legame covalente e i moderni metodi computazionali

Il concetto di legame chimico, e di quello covalente in particolare, nasce nell'Ottocento e, quindi, prima della formulazione della Meccanica Quantistica. Esso, tuttavia, è stato notevolmente modificato dall'introduzione di questa teoria fisica e collegato principalmente alla componente elettronica della molecola. Nello studio teorico degli stati elettronici molecolari, generalmente le componenti nucleari ed elettroniche del moto vengono separate. Alla base di questa separazione, nota come Approssimazione di Born-Oppenheimer, c'è la semplice considerazione fisica che la massa nucleare è circa 2000 volte più grande della massa di un elettrone. Il moto degli elettroni, in questa approssimazione, è risolto tramite un'equazione di Schrödinger, in cui i nuclei sono considerati fermi. È possibile in questo modo generare una superficie di energia potenziale costituita dalle energie elettroniche calcolate per ogni possibile posizione dei nuclei, considerati in posizione fissata. Questa energia potenziale è poi impiegata nella equazione di Schrödinger che descrive il moto nucleare. È questo passaggio che lega il concetto di legame chimico (densità elettronica) alla struttura molecolare (posizione dei nuclei all'equilibrio). Dato che il calcolo quantistico della densità elettronica di molecole complesse non è risolvibile analiticamente, e che anche la soluzione numerica richiede tempi di calcolo proibitivi, la Chimica Quantistica ha introdotto approcci differenti a livelli diversi di approssimazione.

In questa Scuola, dopo una breve introduzione generale di Antonio Floriano, gli aspetti essenziali del legame chimico sono stati mostrati da Mariano Venanzi

su due semplici sistemi,  $H_2^+$  e  $H_2$ . Il primo è il più semplice sistema molecolare, con una stabilizzazione di circa 40 kcal/mol rispetto ai due atomi separati. La soluzione quantistica di questo sistema è analitica, e permette di quantizzare separatamente le coordinate spaziali, associando ad ogni coordinata un numero quantico. Dalla soluzione di questa equazione a singola particella si ottengono autofunzioni (orbitali molecolari) e autovalori (energie molecolari). La molecola di  $H_2$ , un sistema a due elettroni, permette di introdurre i concetti fondamentali della energia di correlazione elettronica (responsabile della stabilizzazione del legame chimico) e di spin-orbitale (principio di Pauli). Questi due sistemi, pur nella loro semplicità, permettono quindi di affrontare e chiarire i termini fondamentali della origine fisica del legame chimico e la sua natura puramente quantistica. Questi temi potrebbero essere affrontati in un corso universitario successivo all'insegnamento di Chimica Generale, ma comunque erogato nei primi anni del corso di studio (secondo o terzo semestre).



La relazione di Giovanni Villani, che è seguita, ha trattato gli aspetti più generali del legame chimico nella moderna Chimica Quantistica. In particolare, dopo aver identificato i principali aspetti quantistici (l'indistinguibilità degli elettroni, per esempio) e alcune modellizzazioni (come la scelta di una funzione matematica per ogni elettrone o il modello idrogenoide), ha esaminato la definizione di spin-orbitale e ad alcune sue concezioni difformi: lo spin-orbitale è stato definito come lo stato quantistico di un elettrone nel modello idrogenoide. Si sono considerate, infine, le tre principali teorie per studiare i legami chimici, mostrandone i rispettivi punti di forza e di debolezza: quella del Valence Bond (VB), quella dell'orbitale molecolare (MO) e quella che utilizza il

collegamento tra la densità elettronica e il potenziale globale del sistema (DFT) per evitare di utilizzare gli orbitali atomici nella descrizione della parte elettronica della molecola.

#### Video



Per il video del contributo completo di Venanzi, clicca il seguente link:  
<https://youtu.be/Ch30be532AA>



Per il video del contributo completo di Villani, clicca il seguente link:  
<https://youtu.be/9t9RyGlnq7Q>



#### Luigi Fabbrizzi

Professore emerito del Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Pavia

✉ [luigi.fabbrizzi@unipv.it](mailto:luigi.fabbrizzi@unipv.it)

## Oltre la molecola: le forze intermolecolari da van der Waals alla doppia elica del DNA

L'interesse per le interazioni intermolecolari si sviluppò nei primi decenni del XIX secolo con gli studi sulla liquefazione dei gas. Si dovette però arrivare al 1869 perché Thomas Andrews, chimico nord-irlandese, con accurate e ingegnose indagini sperimentali, chiarisse quantitativamente la dipendenza dello stato dei fluidi dalla pressione, la temperatura e il volume, definendo in particolare la temperatura critica  $T_c$ : sotto  $T_c$  il vapore sottoposto a un aumento di pressione diviene liquido, sopra  $T_c$  il gas rimane gas, quale che sia la pressione imposta.

Nella parte **a** della figura 1 sono riportate le isoterme di Andrews per la  $\text{CO}_2$ . L'isoterma a  $31^\circ\text{C}$  identifica la temperatura critica, alla quale non esiste discontinuità tra vapore e liquido e sotto la quale invece liquido e vapore saturo coesistono in fasi separate. Nel 1873 Johannes Diderik van der Waals, nella sua tesi di dottorato in Fisica presso l'Università di Leiden, ricavò un'equazione di stato personalizzata per ciascun gas attraverso le costanti **a** e **b**.

Nell'equazione (1) la costante **a** corregge la pressione, sperimentalmente determinata, per l'attrazione tra le molecole, mentre la costante **b** corregge il volume del recipiente per la parte effettivamente occupata dalle molecole, intese come sfere dure.

$$\left(p + \frac{n^2}{V^2} a\right)(V - nb) \quad (1)$$

$$p = \frac{nRT}{(V - nb)} - \frac{n^2 a}{V^2} \quad (2)$$

Le isoterme  $p$  vs  $V$  calcolate attraverso l'equazione (2) non interpretano completamente quelle di Andrews (parte **b** della figura 1). In particolare, non presentano sotto  $T_c$  la discontinuità (segmento piatto) che corrisponde alla coesistenza liquido-vapore saturo. Tale discontinuità, tuttavia, può essere empiricamente ottenuta tracciando un segmento a un valore di pressione tale che le aree sottese dagli archi