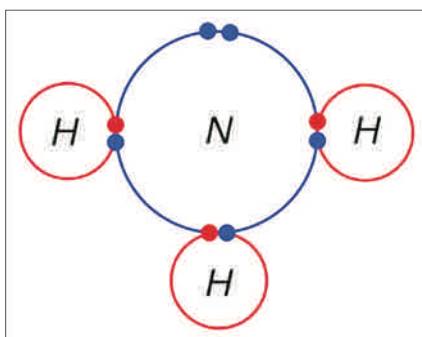


# UN LEGAME LUNGO UN SECOLO

Dal modello di atomo cubico è trascorso un secolo ma la definizione di Lewis del legame covalente come condivisione di coppie di elettroni sopravvive largamente nella pratica e nella teoria chimica.



Uno dei paradigmi della chimica è quello di legame, e qualsiasi studente di chimica concorderà che in condizioni normali - e trascurando il legame metallico - sono solo due i modi in cui gli atomi si legano. Il primo, quello covalente, che serve per formare molecole, ioni poliatomici o strutture estese, consiste nel condividere elettroni. L'altro, quello che chiamiamo ionico, è il risultato di un trasferimento di elettroni da un atomo all'altro e porta a un'attrazione coulombiana tra gli ioni risultanti. Ma per capire l'uno e l'altro bisogna tornare indietro di cento anni.

## Gli anni di Lewis

Nel maggio del 1916 sul *Journal of the American Chemical Society* appariva un articolo [1] destinato a influenzare profondamente la storia della chimica, e quindi della scienza. Il titolo era assolutamente ambizioso e per niente programmatico, *The Atom and the Molecule*, ed il suo autore era Gilbert Newton Lewis (Fig. 1), un talentuoso professore di chimica dell'Università della California a Berkeley. In un quadro e con un linguaggio ancora di stampo ottocentesco (gli elettroni di valenza considerati atomi dell'elemento Elettricità, E), Lewis poneva le basi della moderna teoria del legame associandone la stabilità e l'esistenza alla cosiddetta regola dell'8 (o del 2, nella sua versione più ridotta valida per l'idrogeno), una regola già parzialmente nota come regola di Abegg (dal chimico tedesco Richard Abegg) e di cui Lewis rivendicava la cogenitorialità.

Nella prima parte del lavoro di Lewis si può leggere una descrizione dell'atomo in cui si distinguono un nocciolo (*kernel*) che porta una carica positiva e un guscio esterno (*shell*) in cui si trovano elettroni scambiabili (cioè quelli che poi sarebbero stati definiti di valenza) in numero pari alla carica positiva del nocciolo. Ancor più importante, Lewis prevede che durante un processo chimico il numero di elettroni esterni possa variare tra 0 e 8 (e mai più di 8), e stabilisce che, in barba al modello di Bohr-Rutherford, il guscio di valenza è cubico e gli elettroni si collocano ai vertici del cubo.

La seconda parte del lavoro affronta il problema della struttura delle molecole, e quindi del legame, nel tentativo di dare una spiegazione definitiva all'esistenza di molecole polari e non polari. Ed è qui che viene introdotta l'idea che, a differenza del legame elettrostatico (o ionico), un altro tipo di legame chimico corrisponde alla condivisione di almeno una coppia di elettroni appartenenti al guscio di valenza di atomi uguali o diversi, che quindi possono rispettare la regola dell'otto senza perdere elettroni. La presenza di un legame di questo tipo dovrebbe corrispondere

alla condizione nella quale i due cubi di due gusci atomici condividono un lato (struttura C, Fig. 2). Non essendo questa l'unica possibilità ammissibile, Lewis prevede l'esistenza di legami doppi quando due cubi condividono gli elettroni di due facce. Mancando le condizioni geometriche per prevedere i legami tripli con il modello cubico, deve essere previsto un secondo tipo di atomo, quello con guscio tetraedrico. Ad esempio, per il carbonio la formazione di legami singoli, doppi o tripli corrisponde a tetraedri che condividono un vertice (cioè una coppia di elettroni), un lato o una faccia.

Senza mai usare il termine covalenza, Lewis prevede l'esistenza di molecole completamente polari (cioè formate da ioni), non polari, o parzialmente polari. Per tenere conto delle sue caratteristiche chimiche, una specie molecolare potrebbe essere spiegata mediante forme tautomeriche (come nel caso della molecola di un alogeno  $X_2$ , Fig. 2) che abbracciano i due estremi del legame, quello covalente e quello ionico.

Sebbene la teoria di Lewis avesse ambizioni generali, la spiegazione del legame ionico era quasi assente. Una spiegazione molto più estesa ed elegante di questa fondamentale forma di legame era invece apparsa solo un mese prima del lavoro di Lewis [2], e di cui probabilmente il chimico americano non era a conoscenza. L'autore di questo lavoro era il fisico teorico tedesco Walther Kossel, allievo di von Lenard (Nobel per la Fisica nel 1905) ad Heidelberg e poi di Sommerfeld a Monaco. La spiegazione aveva tutt'altro rigore rispetto a quella di Lewis, e si inquadrava già in un'interpretazione quantomeccanica dei fenomeni a livello atomico (sebbene secondo la cosiddetta *vecchia* quantomeccanica). Come dichiarato dallo stesso Kossel la sua spiegazione

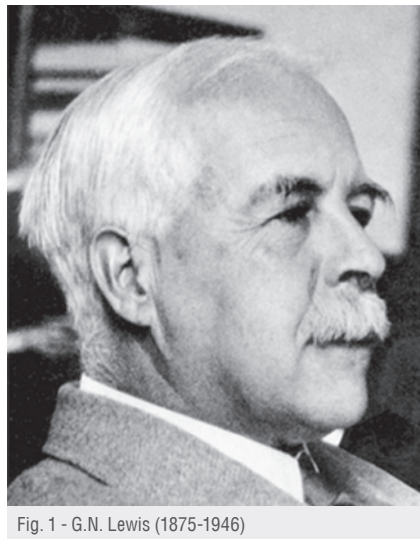


Fig. 1 - G.N. Lewis (1875-1946)

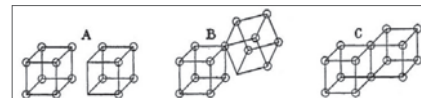


Fig. 2 - Forme tautomeriche di  $X_2$ , illustrate mediante il modello di Lewis di atomo cubico

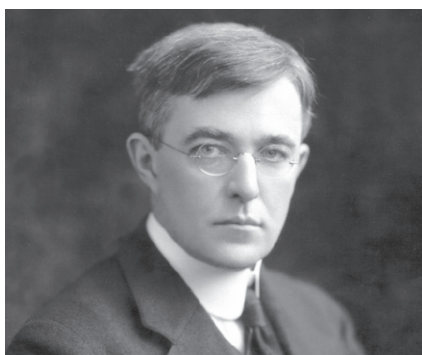


Fig. 3 - I. Langmuir (1891-1957)

non si poteva però applicare al comportamento chimico di elementi come il carbonio, e questo lo ha consegnato quasi all'oblio [3].

#### Da Langmuir a Pauling

La teoria di Lewis ebbe un successo enorme ma il merito non fu interamente suo. Ben presto il chimico-fisico americano Irving Langmuir (all'epoca ricercatore presso la General Electric Company) (Fig. 3) cominciò ad elaborare le idee di Lewis e a promuovere (ed espandere) l'idea del legame come coppie di elettroni condivise tra due atomi. Fu infatti Langmuir ad introdurre i termini covalente e regola dell'ottetto che ancora oggi usiamo. Il suo primo importante lavoro su

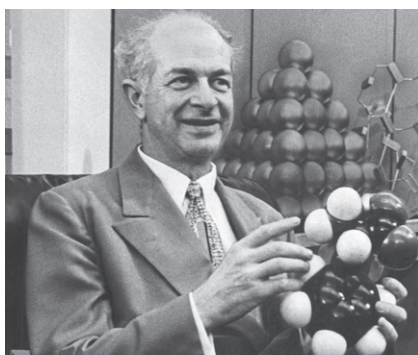


Fig. 4 - L. Pauling (1901-1994)

questo tema apparve già nel 1919 e si intitolava *The Arrangement of Electrons in Atoms and Molecules* [4]. Quello fu l'inizio di una rivalità tra i due scienziati che durò fino alla morte di Lewis. Successivamente, la necessità di spiegare le configurazioni elettroniche di tutti gli elementi conosciuti fino all'uranio (e cioè ben oltre i 35 presi in considerazione da Lewis) portò Langmuir a prevedere e formulare nel 1921 la cosiddetta regola dei 18-elettroni applicata per la prima volta a complessi carbonilici di elementi di transizione come  $Ni(CO)_4$  o  $Fe(CO)_5$  [5]. Quasi a rivendicare la paternità più autentica sulla teoria del legame covalente, Lewis scrisse un volume che ne riassumeva i principi e che pubblicò nel 1923 [6].

Ma lo scienziato che più contribuì alla diffusione e al miglioramento della teoria del legame di Lewis fu certamente Linus Pauling (Fig. 4). Di ritorno dal suo viaggio in Europa dove aveva scoperto e imparato la meccanica quantistica direttamente da quelli che la stavano costruendo (inclusi Sommerfeld e Bohr), alla fine degli anni Venti Pauling cominciò a costruire le basi della cosiddetta teoria del legame di valenza, sforzo poi sfociato nella pubblicazione nel 1939 di quel capolavoro che è *The Nature of the Chemical Bond*. Ma già nel 1928 Pauling rendeva omaggio a Lewis e alla sua teoria in un lavoro dal titolo *The Shared-Electron Chemical Bond* [7].

#### BIBLIOGRAFIA

- [1] G. N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.*, 1916, **38**, 762.
- [2] W. Kossell, *Ann. Physik.*, 1916, **49**, 229.
- [3] M. Sutton, *Chemistry World*, 2016, **13**(1), 58.
- [4] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, 1919, **41**, 868.
- [5] I. Langmuir, *Science*, 1921, **54**, 59.
- [6] G.N. Lewis, *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*, ACS Monograph Series, 1923.
- [7] L. Pauling, *PNAS*, 1928, **14**, 359.



Il Presidente  
Roma, 27/6/2016 Prot. n. 2016-60

## AI SOCI DELLA SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA AI MEMBRI DEL CONSIGLIO CENTRALE AL COLLEGIO DEI REVISORI DEI CONTI

L'Assemblea Generale dei Soci della Società Chimica Italiana è convocata per il giorno giovedì 6 Ottobre 2016, alle ore 7:00 in prima convocazione e alle ore 15:30 in seconda convocazione, presso l'Aula "La Ginestra" del Dipartimento di Chimica dell'Università degli Studi di Roma "La Sapienza" (P.le A. Moro), per discutere e deliberare sul seguente

#### Ordine del Giorno:

1. Comunicazioni
2. Relazione del Consiglio Centrale sull'attività dell'anno corrente
3. Attività 2015
4. Bilancio consuntivo 2015
5. Programma di attività 2017
6. Quote sociali ed abbonamenti 2017
7. Bilancio preventivo 2017
8. Designazione di quattro candidati alla vice-presidenza SCI per il triennio 2017-2019
9. Proposte di modifica del Regolamento Generale di attuazione dello Statuto
10. Nomina del Collegio dei Revisori dei Conti per il triennio 2017-2019
11. Soci Onorari
12. Varie ed eventuali

Il Presidente  
prof. Raffaele Riccio